ResearchGate

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: https://www.researchgate.net/publication/338980744

Chemistry with the foundations of Biogeochemistry (In UKRAINIAN)

Book · February 2020

CITATIONS
0

READS
301

1 author:

Larissa Voitenko
National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine
34 PUBLICATIONS **53** CITATIONS

SEE PROFILE

All content following this page was uploaded by Larissa Voitenko on 01 February 2020.

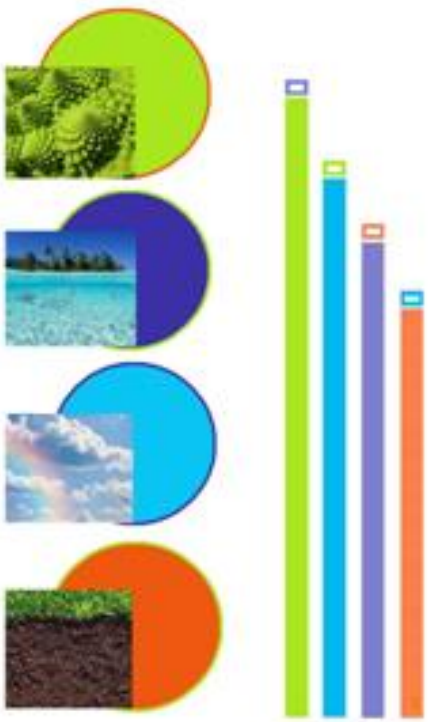
The user has requested enhancement of the downloaded file.

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
БІОРЕСУРСІВ І ПРИРОДОКОРИСТУВАННЯ
УКРАЇНИ

НАВЧАЛЬНЕ ВИДАННЯ

ВОЙТЕНКО Л.В.

ХІМІЯ З ОСНОВАМИ БІОГЕОХІМІЇ



Київ - 2019

Войтенко Л.В.

ХІМІЯ З ОСНОВАМИ БІОГЕОХІМІЇ

Навчальний посібник

Рекомендовано вченою радою Національного університету
біоресурсів і природокористування України
для освітнього ступеня «бакалавр»
Галузь знань – 10 Природничі науки
Спеціальність - 101 Екологія

Київ 2019

УДК 550.47(075)
ББК 28.080.3я73
В 654
Рекомендовано вченою радою Національного університету біоресурсів і природокористування України (протокол № __ від 26 листопада 2019 р.).

Рецензенти:
доктор хімічних наук, професор кафедри неорганічної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка *Нагорний П. Г.*;
доктор хімічних наук, професор кафедри технології жирів, хімічних технологій харчових добавок та косметичних засобів Національного університету харчових технологій *Манк В. В.*;
доктор хімічних наук, професор кафедри екології агросфери та екологічного контролю Національного університету біоресурсів і природокористування України *Максін В. І.*

Відповідальний за випуск: Войтенко Л.В.
За авторським редагуванням

Войтенко Л.В.
В 654 Хімія з основами біогеохімії : Навч. посібник / Л.В. Войтенко. – Київ: Наукова столиця. – 2019. – 400 с., іл.

ISBN

У навчальному посібнику викладено сучасні уявлення хімії в розрізі хімічної архітектури біосфери, теорій виникнення життя на Землі, біогеохімічних законів функціонування біосфери, біогеохімічного районування та біогеохімічних функцій живої матерії. Розглянуто основні поняття біогеохімічних циклів, розглянуто особливості циклів ряду органогенів. Особливу увагу приділено питанню оцінювання ризиків антропогенного впливу на біогеохімічні процеси.

УДК 550.47(075)
ББК 28.080.3я73

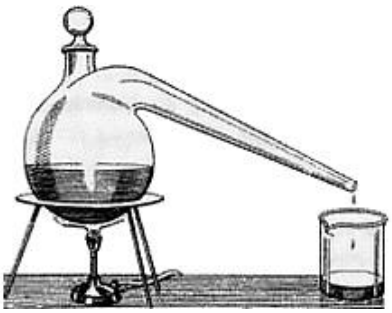
© Л.В.Войтенко, 2019
© Видавництво «Наукова столиця», 2019

ЗМІСТ

ВСТУП 6
Список джерел літератури 31
РОЗДІЛ 1 ПРЕДМЕТ І ЗАДАЧІ БІОГЕОХІМІЇ 32
Список джерел літератури 36
РОЗДІЛ 2 ГЕНЕЗИС БІОГЕОХІМІЇ 38
2.1 Історія зародження науки 38
2.2 Структура біогеохімії 40
2.3 Зв’язки біогеохімії зі спорідненими дисциплінами 42
2.4 Прикладні аспекти БГХ 44
Список джерел літератури 50
РОЗДІЛ 3 ХІМІЧНА АРХІТЕКТУРА БІОСФЕРИ 53
3.1 Історія терміну «біосфера» 53
3.2 Наукові підходи до вивчення біосфери 56
3.3 Хімічна структура біосфери 57
Список джерел літератури 83
РОЗДІЛ 4 ТЕОРІЇ ПОХОДЖЕННЯ ЖИТТЯ НА ЗЕМЛІ 86
4.1 Класична термодинаміка та ентропійний фактор 86
4.2 Реалізація принципів нерівноважної термодинаміки на передбіологічному рівні самоорганізації матерії 92
4.2.1 Фізичний рівень 92
4.2.2 Хімічний рівень 95
4.2.3 Хіральність та життя 108
4.2.4 Хіральність в фармакопеї 113
4.2.5 Хіральність та екологічна безпека біосфери 117
4.2.6 Геохімічний рівень 119
4.3 Фізико-хімічні аспекти гіпотез появи життя на Землі 125
4.3.1 Креаціонізм 125
4.3.2 Гіпотеза стаціонарного стану 127
4.3.3 Гіпотеза панспермії 128
4.3.4 Моделі, які пояснюють хіральну неоднорідність біосфери 152
4.3.5 Теорія абіогенезу 154
4.3.5.1 Етап формування первинної атмосфери 155
4.3.5.2 Етап синтезу простих низькомолекулярних органічних сполук 156
4.3.5.3 Етап утворення біополімерів 165
4.3.5.4 Етап утворення систем органічних речовин, фазово відділених від зовнішнього середовища мембранами 166
4.3.6 Гіпотеза РНК-світу 169
4.3.7 Альтернативні варіанти біохімії в умовах первинної Землі 176
4.3.7.1 Ксенонуклеїнові кислоти 176
4.3.7.2 Життя без полімерних структур 183
4.4 Хімічні основи створення синтетичного життя 187
ЗАКЛЮЧЕННЯ 189

Список джерел літератури 192
РОЗДІЛ 5 БІОГЕОХІМІЧНІ ФУНКЦІЇ ЖИВОЇ МАТЕРІЇ 201
5.1 Класифікація біогеохімічних функцій живої речовини за В.І. Вернадським 201
5.2 Проблема оцінки кількості біомаси на Землі 203
5.2 Класифікація біогеохімічних функцій живої речовини за А.В. Лапо . 205
5.2.1 Енергетична функція 206
5.2.2 Газова функція 212
5.2.3 Окисно-відновна функція 216
5.2.4 Концентраційна функція 219
5.2.5 Деструктивна функція 224
5.2.6 Транспортна функція 226
5.2.7 Функції формування та регулювання середовища 227
5.2.8 Інформаційна функція 227
5.2.9 Функція сепарації ізотопів 234
5.3 Принципи відбору хімічних елементів для побудови живої матерії ... 236
5.4 Геохімічна робота живої матерії 244
5.5 Види міграції хімічних елементів 258
5.5.1 Механічна міграція 260
5.5.2 Фізико-хімічна міграція 265
5.5.3 Біогенна міграція 274
5.5.4 Техногенна міграція 277
5.6 Геохімічні та біогеохімічні бар'єри 286
ЗАКЛЮЧЕННЯ 310
Список джерел літератури 311
РОЗДІЛ 6 БІОГЕОХІМІЧНЕ РАЙОНУВАННЯ, ЕНДЕМІЧНІ ХВОРОБИ .. 316
6.1 Концепція БГХ районування 316
6.2 Принципи БГХ районування 316
6.3 Ендемічні хвороби (мікроелементози) рослин, тварин та людини 322
6.4 БГХ провінції та ендемічні хвороби на території України 356
ЗАКЛЮЧЕННЯ 366
Список джерел літератури 367
РОЗДІЛ 7 БІОГЕОХІМІЧНІ ЦИКЛИ 370
7.1 Загальні поняття 373
7.2 Експериментальні доказ БГХ циклічності та ключової ролі біоти в них 378
7.3 Типізація, джерела енергії та спряження БГХ циклів 385
7.4 Приклад БГХ циклів елементів, які надійшли в біосферу в результаті дегазації мантії 392
7.4.1 Цикл водню та кисню 392
7.4.2 Цикл вуглецю 395
7.4.3 Цикл азоту 397
Список джерел літератури 399

ВСТУП



Спочатку було слово «***ал хемі***» або «***алхімія***». Вважають, що воно походить від єгипетського ієрогліфа «хмі», що мав значення «чорний» і асоціювався з родючим чорним ґрунтом, що залишався після розливу Нілу. Цим же ієрогліфом позначали і сам Єгипет, на території якого, як вважають, виникла попередниця хімії, яку назвали «єгипетським мистецтвом». В перший раз цей термін вжито в рукописі латинянина Юлія Фірміка в IV ст. (лат. Julius Firmicus Maternus). Німецький науковець Ю. Лібіх (нім. Justus von Liebig) писав про алхімію, що вона «…ніколи не була нічим іншим, як хімією».

Наступним терміном стало слово «***ятрохімія***» – напрям природничих наук та медицини, який сформувався в XVI ст. Її ідея полягала в тому, що основною причиною хвороб є порушення нормального протікання хімічних процесів в організмі. Вперше висловлено ідею про пошук хімічних препаратів для лікування. Виникнення та розвиток ятрохімії, яка одержала найбільше розповсюдження в Німеччині та Нідерландах, пов'язані з діяльністю швейцарського алхіміка та лікаря Парацельса (1493-1541) (лат. Paracelsus) та голландського лікаря, анатома і хіміка Ф. Бое (1614-1672) (лат. Franciscus Sylvius Boe). Останній сформулював основну концепцію хімії та організував першу аналітичну лабораторію при університеті м. Лейден (Нідерланди). В межах цієї концепції досліджувалися процеси метаболізму, дії фізіологічних рідин організму; розрізняли хвороби «кислотного» та «лужного» типів. Проте ятрохімія наприкінці XVIII ст. втратила своє значення в медицині, проте започаткувала експериментальну хімію.

Більшість хіміків XVI-XVIII ст. за освітою були медиками та заробляли на життя як фармацевти. На відміну від сучасних фахівців, аптекарі не мали у своєму розпорядженні методів фармацевтичної хімії. Активні субстрати для ліків добували із природних об'єктів (мінералів, рослин, тварин). Тому з'явилась потреба розробки методів екстракції, концентрування, очищення цих речовин. Це був початок аналітичної хімії. Подальший розвиток військової справи, запити металургії, паперової, фарбувальної, ювелірної, харчової промисловості дали початок стрімкому розвитку «дерева» хімічних наук.

Наразі хімія включає 5 основних підрозділів: аналітичну, неорганічну, органічну, біохімію, фізичну та прикладну хімію. Подальша спеціалізація

привела до утворення десятків підсекцій. Така ж ситуація і у викладанні хімічних наук та видавництві наукових журналів.

Якщо розглянути основні спеціалізації в алфавітному порядку, то він виглядає наступним чином:

Аналітична хімія займається розробкою методів визначання хімічного складу речовин чи сумішей. Строго кажучи, вона виділилася в окремий напрям раніше інших. До кінця XVIII ст. хімією власне вважали наукову галузь знань, що вивчала склад речовин.

Агрохімія – переважно прикладна галузь, об'єктом вивчення якої є хімічні процеси в ґрунтах та рослинах, оптимізація мінерального живлення рослин, обґрунтування використання органічних та мінеральних добрив, меліорантів. Агрохімічний аналіз спеціалізується на визначенні в ґрунтах, продукції землеробства вмісту білків, амінокислотного складу, жирів, вуглеводів, окремих хімічних мікроелементів, вітамінів; визначенні мінералогічного складу ґрунтів, вмісту органічної речовини ґрунту, гумусу, мінеральних компонентів ґрунтового розчину тощо. Прийоми агрохімії відомі людству з давніх часів. До відносно нових напрямів слід віднести хімію отрутохімікатів, стимуляторів росту рослин. Багатократний ріст врожайності основних сільськогосподарських культур протягом останніх 30-50 років завдячує не тільки успіхам селекції, генної інженерії, біотехнології, а й агрохімії та хімії засобів захисту рослин та стимуляторів.

Аналітична хімія елементів спеціалізується на узагальненні кількісних методів визначення окремих хімічних елементів в різних об'єктах – сплавах, технологічних сумішах, мінеральній та природній сировині, біосубстратах, природних, стічних водах тощо. Значну увагу приділяється питанням пробопідготовки, концентрування елементу, розділення, маскування домішок, що зважають визначенню, тощо. Наразі Інститут геохімії та аналітичної хімії РАН ім. В.І. Вернадського видає серію монографій (видано 52) з детальним висвітленням вказаних проблем (наприклад, [1-10]).

Астрохімія – відносно нова наука**,** вивчає хімічні реакції при екстремально низьких температурах космічного простору, а також у фазі утворення зірок та планетних тіл. Так, термоядерний синтез Не можна вважати початковою ланкою решти реакцій утворення хімічних елементів Всесвіту, першим етапом зародження життя на Землі. Синтез інших елементів, аж до заліза Fe, відбувався в надрах зірок внаслідок злиття ядер. Далі, починаючи з кобальту Co, хімічні елементи синтезувалися при вибухах наднових зірок через ядра, що містять надлишок нейтронів, з подальшими серіями β-розпадів. Радіоастрономічні спостереження, а в останні роки – і прямі вимірювання на космічних тілах – показали наявність у міжзоряному

пилу та в складі кометної речовини складних органічних молекул. Молекулярна радіоастрономія дозволила ідентифікувати ці молекули за їх спектрами в мікрохвильовій області.

Біонеорганічна хімія досліджує синтетичні та природні біополімери та низькомолекулярні природні речовини, в яких активними центрами ферментних систем являються катіони металів-мікроелементів, регуляцію електрохімічних процесів за участю йонів Na^{+}, K^{+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, Mo^{5+}, Co^{2+} та ін. в тканинах живих організмів. Практичне застосування пов'язано із синтезом металовмісних фармакологічних субстратів.

Біоорганічна хімія вивчає зв'язок між будовою органічних сполук та їх функціональними біологічними властивостями; сформувалася на перетині біохімії та органічної хімії. До їх об'єктів дослідження відносяться вітаміни, гормони, антибіотики, біополімери тощо. До сфери прикладних досліджень у цій галузі відносяться медичні, біотехнологічні, сільськогосподарські проблеми, область харчової промисловості.

Біохімія досліджує хімічні сполуки в складі живої матерії, їхню структуру, розподіл, функціональні можливості, перетворення, розподіл та процеси, які протікають в живому організмі. Ця наука виділилася із органічної хімії. Німецький хімік Ф. Велер (нім. Friedrich Wöhler), який в 1828 р. вперше синтезував сечовину в 1828 р., зруйнував уявлення про «життєву силу», яка бере участь в синтезі речовин живим організмом. Впровадження в біологію фізичних та хімічних методів, спроби пояснити через будову та властивості біополімерів таких явищ, як спадковість, мінливість або скорочення м'язових волокон, обмеженість циклів ділення клітини, хронобіологічних явищ, привело в середині XX ст. до відділення із біохімії науки молекулярної біології. Потреби виробництва привели до появи технічної біохімії. В останню декаду біохімія стала лідером серед хімічних наук. На доказ цього слугує той факт, що більшість Нобелівських премій з хімії в XXI ст. було присуджено саме за роботи в області біохімії.

Вуглехімія вивчає походження, склад, будову, властивості, методи переробки твердих горючих копалин. Основна задача – розробка технологій одержання із вугілля та продуктів його переробки та іншого вуглевмісної сировини нових вуглецевих матеріалів та адсорбентів. Одним із популярних напрямків вуглехімії є дослідження природних та штучних фулеренів. Вуглехімія – теоретична основа коксохімії.

Галургія – розділ хімічної технології виробництва мінеральних солей, які найчастіше виділяють із сировини природного походження – морської води, озерних, підземних розсолів, шахтних вод. Задачі – проектування калійних, соляних, сульфатних, фосфоритних виробництв тощо.

Геохімія досліджує хімічний склад нашої планети, процеси первинного розподілу та міграції хімічних елементів і їхніх ізотопів в геосфері; закономірності геологічного кругообігу з урахуванням природних та техногенних процесів. Історично геохімію започатковано роботами А.Є. Ферсмана та В.І. Вернадського як хімію елементів в геосферах. Наразі фокус цієї науки змістився, виходячи з того, що властивості речовин напряму пов'язані з їх фазовим станом. В XX ст. з'явилися методи аналізу фазового розподілу, тому сучасний геохімічний тренд – хімічні дослідження фазового розподілу елементів в геосферах. Очевидно, що в польових умовах елементний аналіз геологічних проб супроводжується аналізом фазового складу. Це дає цінну інформацію щодо структурного рівня організації речовини: від хімічного елементу, через його мінеральну фазу, потім – його порода, і, нарешті, геологічне тіло.

Гідрохімія вивчає хімічні характеристики складу прісних та мінералізованих вод та закономірності їх варіабельності завдяки впливу природних та антропогенних чинників. Задачею науки є встановлення вмісту основних елементів екосистем океанів та морів, процесів їх біогеохімічної трансформації та еволюції.

Гістохімія є підрозділом гістології, де вивчають розподіл органогенних хімічних речовин та метаболітів в тканинах. Так, ряд методів забарвлення з використанням специфічних барвників, які диференціально забарвлюють включення окремих сполук (жирів, нуклеопротеїдів, глікогену, ряду ферментів тощо). Розвиток гістохімії стимулює пошук нових барвників, зокрема, флуорохромів, ферментних препаратів. Внаслідок взаємодії цих специфічних реагентів з певними імуноглобулінами (антитілами) стає можливою ідентифікація клітинних структур, що є предметом вивчення імуногістохімії. Використання імунологічних маркерів в світловій та електронній мікроскопії дозволяє вивчити біологію клітини, а також підвищити якість медичної діагностики.

Газохімія – галузь хімічної технології та промисловості, яка вивчає теоретичні та прикладні аспекти процесів переробки природного, технологічного та супутнього газів.

Еволюційна хімія по суті є концептуальною системою, яка включає до хімічної науки принцип дарвінівської теорії або принцип історизму. У цих межах розробляється теорія процесів самоорганізації речовини від атомів та молекул до живого організму або хімічної еволюції неорганічної матерії. Перший крок в цій області – відкриття в 1958-1960 рр. американськими хіміками А. Гуотмі (A. T. Gwathmey) та Р. Каннінгем (R.E. Cunningham) явища самовдосконалення каталізаторів у реакціях. Професор МГУ О.П. Руденко в 1969 р. сформулював основні положення теорії хімічної еволюції.

По суті, вона є обґрунтуванням теорії біохімічної еволюції походження життя (Опаріна-Холдейна). В основі – ідея про те, що самозародження життя відбувалося із неорганічної матерії через саморозвиток каталітичних систем. Каталізатори самоудосконалюються за принципами еволюції живого, тобто еволюційні зміни каталізатору відбуваються у тому напрямку, де проявляється його максимальна активність. Нобелівську премію за 2018 р. з хімії присуджено саме в цій галузі. Одна із лауреатів, американський хімік Ф. Арнольд (Frances H. Arnold) одержала половину нагороди за дослідження направленої еволюції ферментів. Ф. Арнольд експериментувала із ферментом субтілізином, який розщеплює молочний білок казеїн. Ідея полягала в тому, щоб змусити його функціонувати не у водному розчині, а в органічному розчиннику диметилформаміді (ДМФА C_3H_7NO). На час проведення дослідження вже було розроблено технологію вирощування білків у бактеріях. Задача полягала в тому, щоб методами генної інженерії ввести у бактерію потрібний білок. Ф. Арнольд з співробітниками вносили до гену субтілізину випадкові мутації та вводили мутантні гени у бактерію. Активність одержаних білків тестували в 35 %-ному розчині ДМФА. Для наступної ітерації відбирали ті білки, які проявили вищу активність, до яких знову вносили нові різновиди мутацій і так далі. Фактично це шлях класичної еволюції за Дарвіном, тільки у випадку з ферментом, на відміну від мишей у природі, умови задавав експериментатор, він же вносив зміни у білок та відбирав кращі варіанти. Через три ітерації («третє покоління») дослідники одержали такий варіант ферменту, який проявляв активність в ДМФА в 256 разів вищу, ніж вихідний білок. В цьому продукті біохімічної еволюції виявилося 10 мутацій, які повинні виявитися саме у єдиному ансамблі, бо одиночні мутації не дають такого результату.

Екологічна хімія – наука про хімічні процеси, які визначають став та властивості довкілля – атмосфери, гідросфери та ґрунтів, екологічні явища та проблеми, пов’язані із хімічним забрудненням. Завдяки досягненням цієї галузі широко застосовуються хімічні технології поглинання антропогенного CO_2, конверсії та знезараження відходів, очищення повітря та стоків, ремедіації (відновлення) ґрунтів, природних вод що суттєво зменшує хімічне навантаження на довкілля. В деяких випадках екологічну хімію вважають тотожною хімії навколишнього середовища, але це не зовсім вірний підхід. Екологічна хімія досліджує розповсюдження, метаболізм та розподіл в об’єктах навколишнього середовища полютантів як природного, так і штучного походження внаслідок дії кислотних дощів, фотохімічного смогу, руйнування озонового шару, атмосферних аерозолів тощо. Прикладом може бути моделювання розповсюдження забруднення нафтою після однієї з найбільших техногенних катастроф на нафтодобувній платформі Deepwater

Horizon в Мексиканській затоці 20.04.2010 р., коли площа розливу нафти склала біля 75 тис. км^2. Для боротьби з нафтою використовували розпилення диспергаторів, контрольоване випалювання і штучно виведені бактерії-деструктори. Зокрема, у якості диспергаторів використовували серію розчинників Коректсіт – Corexit 9527 та 9500. Нафта, яка піднімається на поверхню води та утворює плівку, розчиняється диспергентом та невеликі краплини, які утворюють у воді завислі колоїди.

Електрохімія досліджує властивості систем, що містять мігруючі йони, а також явища електричної природи, які спостерігаються на границі двох фаз внаслідок переносу заряджених частинок. Результати електрохімічних досліджень втілені в технологіях електролізу, гальванотехніки, електрохімічного антикорозійного захисту металів, хімічних джерел струму. Електричні акумулятори, хімічні джерела струму багатократної дії – це побутові втілення досягнень електрохімії. Так, лімітуючим чинником розвитку електромобільної техніки є ємність батарей, де хімічна енергія оборотних окисно-відновних процесів перетворюється на електричний струм. В свою чергу, виробництво акумуляторів лімітується доступністю сполук хімічних елементів, необхідних для їх виготовлення. Так, у зв'язку із бурхливим розвитком електромобілів вживаються терміни «літієвий» та «кобальтовий» голод. Справа в тому, що типова літій-йонна оксидна батарея включає катод, що складається на 73 % Ni, 14 % Co, 11 % Li, 2 % Al, та графітовий анод. Так, в 2017 р. батарея для Tesla містить 4,8 кг кобальту, ціна якого стрімко зростає. Тому мейнстрімом електрохімічних досліджень є пошук нових типів джерел хімічної енергії – з високим к.к.д., екологічно безпечних та дешевих.

Зелена хімія, яка виникла в 90-ті роки XX ст., – напрям, до якого можна віднести будь-яке удосконалення хімічних процесів, яке мінімізує негативний вплив виробництва на довкілля.

Предметом дослідження **імунохімії** є хімічний базис та функціонування механізму імунітету: будова та властивості білкових антитіл, антигенів, в тому числі синтетичних, закономірності імунологічних реакцій різних організмів на хімічному рівні. Методи імунохімії використовують при розв'язанні практичних проблем. Наприклад, це виділення та очищення діючих речовин вакцин та сироваток, їх консервація та проблеми інактивації.

Квантова хімія базується на квантово-механічних уявленнях, розглядаючи будову та властивості хімічних сполук, їх реакційну здатність, кінетику та механізми хімічних процесів. Внаслідок складності багатоатомних об'єктів застосовують, як правило, наближені методи розрахунків. Прикладним втіленням квантової хімії є **комп'ютерна хімія,** задача якої – розрахунок та моделювання властивостей молекул

математичними методами. Наприклад, це визначення амплітуди ймовірності знаходження електронів в атомах, моделювання утворення хімічних зв'язків тощо.

Колоїдна хімія – наука про дисперсні системи та поверхневі явища. Оскільки частинки дисперсної фази та дисперсійного середовища мають значну площу поверхні розподілу, то саме поверхневі явища мають визначальний вплив на властивості системи в цілому. Предметом цієї хімічної дисципліни є дослідження процесів утворення, властивостей, руйнування дисперсних систем та приграничних шарів за рахунок регулювання міжмолекулярних взаємодій на границі поділу фаз за допомогою, наприклад, поверхнево-активних речовин, здатних самодовільно концентруватися на поверхні міцели дисперсної фази.

Саме з колоїдної хімії відокремилася **нанохімія**, яка вивчає окремий різновид дисперсних систем нанорозміру. Саме слово утворено від грецького *πάνος* – карлик. По суті, нанохімія базується на так званому розмірному ефекті що полягає у якісній зміні фізико-хімічних властивостей системи, її реакційної здатності при зменшенні кількості атомів чи молекул в міцелі. Як правило, цей ефект виявляється, коли розміри міцели стають меншими за 100 нм, хоча ця величина досить умовна. Під наносистемами розуміють тіла, оточені газовою або рідкою фазою, розмір яких не виходить за межі 0,1-100 нм: багатоатомні кластери та молекули, так звані «нанокраплі» та «нанокристали», які займають за розмірами проміжне положення між атомами та макроскопічними тілами. Особливі властивості зумовлені тим, що частки дисперсної фази мають розміри одного порядку з радіусом дії міжатомних сил. Саме тому нанотіла взаємодіють між собою інакше порівняно з макротілами. Суттєво, що маса наночастинок достатньо мала для того, щоб кожна частинка могла приймати участь в тепловому русі як єдине ціле. Ця обставина об'єднує всі різновиди наночастинок, маючи принципове значення для того, щоб стала можливим самозбирання наночастинок у відповідні наноструктури до знаходження в кінці кінців термодинамічної рівноваги.

Наноструктури існують в природних тілах. Найбільш цікавим є їх утворення в білкових тілах, де саме в наностуктурах живої клітини протікають найбільш важливі біологічні реакції. Приклад – пігментно-білковий комплекс реакційного центру фотосинтезу, в якому 6 молекул хлорофілової природи вбудовано в білкову матрицю в повторюваною до десятих часток ангстрема точністю. Цей комплекс здійснює енергії квантів з енергію розділених зарядів з квантовою ефективністю, близькою до 100 %, за рахунок виключно швидкого переносу електрону між молекулами пігментів

– порядку 20 фемтосекунд ($20 \cdot 10^{-15}$ с). Така ефективність невідома навіть для фізичних процесів.

Предметом вивчення **косметичної хімії** (від грецьк. *κοσμητική* – мистецтво прикрашати) є засоби та методи покращення зовнішності людини з використанням засобів лікувальної та декоративної косметики. Сучасна косметична хімія використовує дані фізики, хімії природних та синтетичних сполук, біохімії, медицини тощо. Прикладна задача – створення та виробництво косметичних засобів. Наразі в косметиці використовується біля 20000 природних компонентів, основна проблема використання яких є нестабільність складу та проблеми зберігання. Синтетична сировина відрізняється високим ступенем чистоти та стабільність фізико-хімічних властивостей.

Космохімія досліджує хімічний склад інших тіл Всесвіту, закони розповсюдження та розподілу хімічних елементів у Всесвіті; процес утворення космічної матерії. Вивчаються переважно так звані «холодні» процеси на рівні атомно-молекулярних взаємодій. Стан плазми, нуклеогенез – «гарячі» ядерні процеси всередині зірок та в космосі вивчає астрофізика. Перші кроки зроблено при відборі реголіту Місяця, речовини комети Чурюмова-Герасименко, марсіанських порід.

Кріохімія вивчає хімічні процеси за умов низьких чи навіть наднизьких температур. Її задачі – одержання сполук, які за звичайних умов хімічно нестійкі, встановлення нижньої температурної межі хімічної активності матерії, розроблення низькотемпературних хімічних технологій. Продукти кріохімії – аналітичні реактиви, каталізатори, пориста кераміка, монокристали, адсорбенти, імуноферменти, електроди, композитні матеріали, п’єзоматеріали, композиції для скловаріння.

Кристалохімія вивчає закони розташування атомів та типи симетрії в кристалічних тілах, дефекти їх будови. Наразі описано біля 120000 кристалічних структур, з них біля 40000 – неорганічних, понад 80000 – органічних, в тому числі білки, віруси. Дані про структуру одержують за допомогою дифракційних методів: рентгеноструктурного аналізу, електронографії, нейтронографії, мессбауерграфії (ядерної резонансної флуоресценції). Утворення кристалічних структур визначається загальним принципом термодинаміки: найбільш стійкою є структура, яка за даних умов (тиск, температура) має мінімальну вільну енергію. В 1892 р. кристалограф, математик Є.С.Федоров строго довів існування 230 просторових структур симетрії, встановивши фундаментальний закон природи, що по аналогії з Періодичною таблицею Д.І.Менделєєва не має математичного виразу.

Лазерна хімія вивчає хімічні процеси під дією лазерного випромінювання**.** Завдяки високій монохроматичності лазерного

випромінювання вдається селективно переводити у збуджений стан строго окремого виду, при тому інші молекули залишаються у основному стані. Можливість фокусування лазерного випромінювання дозволяє діяти на реакційний об'єм локально. Цей тип випромінювання може діяти на реакційну суміш шляхом теплового чи фотохімічного впливу.

Предмет дослідження **лісохімії** - хімічні властивості деревини та технології її промислової обробки. В лісопереробній промисловості на першому місці за об'ємами сировини, яка переробляється, та готовою продукцією – виробництво паперу та суміжних продуктів. Продукти переробки - целюлоза, деревна маса, з якої одержують папір, картон. Нітруючи целюлозу сумішшю концентрованих HNO_3 і H_2SO_4, одержують тринітроцелюлозу – основу вибухівки піроксиліну. Відходи деревообробки – сировина для гідролізних виробництв. Наприклад, із 1000 кг сухої маси відходів хвойних порід одержують біля 170 л етанолу C_2H_5OH, а з післяспиртової барди можна отримати 30-40 кг кормових дріжджів. До комплексу підприємств з переробки деревини відносять також фурфурольно-дріжджове виробництво. З 1000 кг сухої деревної сировини синтезують 70-80 кг альдегіду фурфуролу $C_5H_4O_2$ – реагенту для нафтохімічних та органічних синтезів та одержують біля 100-120 кг дріжджів. Гідролізний лігнін, що є відходом такого виробництва, знаходить використання у вигляді палива, наповнювача органо-мінеральних добрив, меліорант, наповнювача полімерів. З нього виділяють оцтову та щавлеву кислоти, феноли. Деревина та відходи її переробки (кора верби, ялини, модрини, тирса дуба, листя бадану, каштану) є цінною сировиною для екстракції дубильних речовин, а із смоли хвойних порід виділяють каніфоль. Деревне вугілля одержують шляхом піролізу деревини.

Магнетохімія досліджує взаємозв'язок між хімічними і магнітними властивостями хімічних сполук, як впливає магнітне поле на протікання хімічних процесів. **Спінова хімія** (окремий підрозділ магнетохімії) розглядає магнітні взаємодії на рівні хімічних речовин. Хоч енергія магнітних взаємодій і незначна, проте магнітні взаємодії можуть контролювати хімічну реакційну здатність. Одержання молекулярних магнетиків, магнітних рідин, багатоспінових молекул, що містять неспарені електрони, «спінових міток» – область використання досягнень спінової хімії. Наприклад, магнітні рідини – колоїдні дисперсії з частинками розміром від 5 нм до 10 мкм феромагнетиків (феритів, магнетитів), що мають розмір частинок 5-10 мкм, стабілізованих у полярному (водному чи спиртовому) або неполярному (вуглеводні, силоксани) середовищах шляхом додавання поверхнево-активних речовин (ПАР). Стабільність таких рідин достатньо висока, вони зберігають магнітні властивості у вигляді рідини протягом 2-5 років.

Медична хімія поєднує біологічні, медичні та фармацевтичні дослідження. Це область хімії, в якій вивчають методи виявлення, синтезу, ідентифікації, модифікування структури біоактивних сполук, вивченням шляхів їхнього метаболізму, перебудови структури на молекулярному рівні та дослідженням взаємозв'язків «структура-активність». Хімія частково народилася із фармацевтики в XVI ст., і знову повертається до медицини, незважаючи на скепсис медиків. Достатньо відмітити, що 70 % лікарських препаратів – продукти синтетичної хімії, решта 30 % – фітохімії. Саме ця галузь хімії повинна поставити крапку в дискусії щодо ефективності гомеопатії (грецьк. μοιος – «подібний», πάθος – «хвороба»). Це так звана «альтернативна медицина», яка практикує лікування сильно розбавленими препаратами, які, на переконання її апологетів, викликають у здорових людей симптоми, подібні до симптомів хвороби, на яку страждає пацієнт. Ця концепція формулюється як «подібне виліковується подібним». Гомеопатичні препарати мають ступінь розбавлення 12С і більше, які готуються наступним чином: вихідний розчин активного субстрату 12 разів розбавляють в пропорції 1:100, тобто кінцевий розчин має концентрацію 10^{-12} вихідного і вище. По суті, таких кількості активного субстрату неможливо виявити сучасними методами хімічного/фізичного аналізу. По суті, це чиста вода, лактоза, мальтоза чи етанол. Тобто, якщо порівняти з величиною числа Авогадро ($6{,}02 \cdot 10^{-23}$ моль$^{-1}$), гомеопатичні засоби практично не містять жодної молекули діючої речовини. Тому біохімічний механізм дії таких препаратів неможливо пояснити з точки зору атомно-молекулярної теорії.

Металургія – синтез науки та техніки, що вивчає процеси одержання металічних елементів із руд та іншої сировини, зміну хімічного складу, механохімічних властивостей, структури сплавів. Аналогічні дослідження стосуються й виробництва напівпровідників. Окремо виділяють пірометалургію (високотемпературні процеси), гідрометалургію (виділення металів за допомогою хімічних реакцій з водних розчинів), електрометалургію (електроліз розплавів та розчинів).

Механохімія вивчає хімічні процеси при механічній обробці – деформації, терті, ударному стисканні. Шляхом пластичної деформації тіла у твердому стані можна збільшити кількість дефектів кристалічної ґратки, що, в свою чергу, збільшує реакційну здатність таких речовин. Таким способом вдається ефективно прискорювати реакції, знизити температуру синтезу. Так, при простому механічному перетиранні при кімнатній температурі відбувається реакція між дрібнодисперсною металічною міддю та карбонатом амонію.

Механохімічні методи використовують для деструкції полімерів, синтезу феритів, інтерметалідів, одержання аморфних сплавів, активації порошкових матеріалів.

Нафтохімія досліджує хімічні трансформації складових нафти, природного газу в процесах їх переробки. До цього підрозділу хімічної науки відносяться хімічні технології нафтохімічного синтезу з використанням різних типів реакцій для переробки вуглеводневої сировини в цільові продукти (ректифікація, піроліз, риформінг, крекінг, коксування, ізомеризація, алкілування, гідрування/дегідрування, гідратація, амоноліз, нітрування окислення, тощо).

Нейрохімія являється складовою частиною біохімії, яка наразі бурхливо розвивається, в якій хімічні процеси функціонування нервової системи досліджуються на клітинному рівні. Виділяють загальну нейрохімію, предметом дослідження якої є хімічні процеси без врахування їхнього зв'язку з певною фізіологічною активністю; та функціональну, де вивчаються хімічні трансформації при виконанні нервовими клітинами конкретної фізіологічної ролі. В межах цієї парадигми з'явилися такі нетривіальні напрямки як «хімія кохання», де вивчаються людські поведінкові стереотипи через призму хіміко-гормональної регуляції нейрохімічних процесів. Очевидно, що нейрохімія споріднена з молекулярною біологією та генетикою, нейрофізіологією та нейроморфологією, і дотична до прикладних наук (невропатології, психіатрії).

Неорганічна хімія досліджує окремі хімічні елементи, прості та складні сполуки, утворені ними (за виключенням органічних сполук карбону). Перелік неорганічних речовин, що мають прикладне застосування, наближається до 400000. В Періодичній системі Д.І. Менделєєва уже майже зникли «застійні» зони, практично всі елементи активно застосовуються в нових матеріалах. Приклад – використання самих «молодих» за часом відкриття хімічних елементів ренію Re, технецію Tc, францію Fr, не кажучи вже про плутоній Pu, америцій Am та інші актиноїди. Так, в останні роки дуже затребуваним став такий елемент, як лантаноїд неодим Nd, який використовують в таких різнорідних областях, як легування сплавів та сталі (наприклад, введення 1,5 % Nd в 1,5 рази підвищує міцність металічного титану Ti; виробництво надпотужних магнітів (Nd-Y-Co; Nd-Fe-B); неодимового скла, що проявляє ряд специфічних властивостей пропускання різних областей видимого спектру (торгівельна марка Неофан); виробництво оптоволоконних світловодів, що містять фторид неодиму; в агрохімії – для обробки насіння перед висіванням обробляють неодимовими магнітами з метою прискорення схожості та врожайності; відділення насіння злаків від насіння бур'янів.

Перехід від окремих хімічних елементів до матеріалів виключно складний, в цьому навіть не можна покладатися на методи комбінаторної хімії, так як можливо безліч поєднань різних хімічних елементів. Наприклад, тільки для хімічних елементів, що мають стабільні ізотопи, таких комбінацій може бути більше $7 \cdot 10^{23}$. Ця кількість збільшиться на багато порядків, якщо врахувати, що більшість сучасних матеріалів синтезують, використовуючи метастабільні стани речовин. Справа тому, що 99,9 % неорганічних матеріалів знаходяться в нерівноважному стані, тобто вони змінюються з часом – наприклад, метали окислюються, скло кристалізується. Ці процеси можуть відбуватися дуже повільно, тому здається, що матеріал стабільний. Різниця між метастабільним і стабільним станом полягає в тому, що при фіксації всіх параметрів, які характеризують стан системи, то тільки одне буде термодинамічно стабільним, а всі інші – метастабільними. Таких метастабільних безліч навіть для однієї речовини, що має фіксований склад, а властивості цих станів різні.

Дослідженням ізотопного та хімічного складу органічних сполук, які міститься в літосфері, їх еволюцію і перерозподіл протягом геологічної історії займається **органічна геохімія**. Вона вивчає ролі органічних форм в міграційних процесах хімічних елементів в біосфері, формування покладів корисних копалин органічного походження, зокрема тих, що містять метали (U, Cu, V, Ge, Mo, Au).

Органічна геохімія документує свідчення походження життя на Землі (див. розділ 4), вивчає біохімічні сполуки, які є прекурсорами органічної складової геосфери (вуглеводів, білків, лігніну) та продукти їх мікробіологічної трансформації (детрит, гумус, донні відклади, сапропель, нафта, горючі сланці, кам’яне та буре вугілля) тощо. Органічна геохімія включає органічну космохімію в частині вивчення органічної складової космічних об’єктів.

Органічна хімія - наука про сполуки вуглецю у поєднанні з обмеженим рядом інших елементів (переважно воднем, киснем, сіркою, фосфором). Наприкінці XX ст. кількість описаних індивідуальних органічних речовин перевищила 10 млн. Потреба в численних органічних продуктах синтезу привела до появи ряду галузей промисловості – синтетичних органічних барвників, високомолекулярних сполук, штучного рідкого палива, харчових продуктів, біоактивних сполук (вітамінів, гормонів, ферментів). Численність органічних сполук зумовлена переважно ізомерією – властивістю сполук однакового якісного складу та маси мати різну просторову будову, містити різні функціональні групи, внаслідок чого відрізняються їх фізичні та хімічні властивості. Сама органічна хімія

поділяється на чисельні підрозділи – хімія вуглеводнів, хімія високомолекулярних сполук, хімія полімерів тощо.

Органічний синтез – прикладний аспект органічної хімії, вивчає шляхи та методи штучного створення органічних сполук. Сучасні можливості його надзвичайно широкі, постійно розширюються за рахунок залучення різних технологічних прийомів та апаратних засобів.

Хімічні механізми патологічних процесів в організмах людей та тварин вивчає **патохімія**. Наприклад, це біохімічний механізм відторгнення органів при їх трансплантології. Вона вивчає проблеми патологічної фізіології метаболізму, включаючи типові порушення обміну білків, нуклеїнових кислот, ліпідів, вуглеводів, води та мінеральних речовин. Крім того, досліджуються хімічні механізми патології енергетичного обміну, вітамінологію, обміну мікроелементів.

Петрохімія вивчає розподіл хімічних елементів в гірських породах та породоутворюючих мінералах, хімічні аспекти процесів формування гірських порід. Як правило, виділяють три головних напрямків петрохімії: 1) вивчення співвідношення між хімічним складом різних гірських порід та їх природних асоціацій; 2) оцінювання усередненого хімічного складу всіх видів гірських порід; 3) вивчення хімізму породоутворюючих процесів за допомогою емпіричних даних про хімічний склад гірських порід. Поняття петрохімії введено радянським геохіміком О.М. Зарницьким в 1944 р. Першочергово петрохімія вивчала тільки магматичні породи, зокрема, закономірності будови і еволюції речовини літосфери Землі, пов’язані з утворенням магми – силікатного розплаву, її міграцією у верхні шари твердої оболонки, кристалізацією, диференціацією та твердненням. В подальшому до сфери науки потрапили й метаморфічні, метасоматичні та осадкові гірські породи.

Петрургія – область хімічної технології з виробництва склокристалічних матеріалів та виробів із розплавів гірських порід (наприклад, базальтів та діабазів) та промислових відходів (наприклад, шлаків та золи) методом лиття. Петрургічні матеріали мають ряд переваг перед продуктами металургії, так як стійкі в окислювальній атмосфері Землі та напряму використовують природну сировину без енергоємної стадії виділення чистих компонентів. Петрургічне виробництво у якості продукції випускає труби, плити для захисту робочих поверхонь бункерів, вузлів гірсько-збагачувальних, металургійних та енергетичних установок, кислотостійкі плитки та фасонні деталі для хімічної промисловості, футеровка кульових млинів та інших виробів, які працюють в екстремальних умовах – дії кислот, лугів, абразивних сипучих середовищ та пульпи, а також базальтове (мінеральне) волокно.

Пегніохімія – область хімічного фольклору.

Плазмохімія досліджує хімічні процеси в плазмі, де температура знаходиться в діапазоні $10^3 \div 10^5$ К (так звана «низькотемпературна» плазма), в якій ступінь іонізованості складає $10^{-1} \div 10^{-6}$. Такі умови створюють умовах електродугового, високочастотного і надвисокочастотного газового розряду, установках адіабатичного стиснення, в ударостійких трубках малого діаметру тощо. Виділяють такі види умов синтезу в низькотемпературній плазмі: *квазірівноважні* за умов атмосферного тиску і вище; *нерівноважні*, коли тиск нижче 30 кПа. За таких умов температура одиночних електронів набагато вища за температуру молекул чи йонів. Кінетичні закономірності квазірівноважних процесів детермінуються лише температурою власне самих частинок, а нерівноважні процеси вивчають реакції, які активуються «гарячими» електронами. Приклад плазмохімічної технології – одержання ацетилену C_2H_2 в електророзрядній установці при 1600 °С із природного газу:

$2CH_4 = C_2H_2 + 3H_2$.

Прикладна хімія – в основному об'єднує ті напрямки, що мають пряме чи опосередковане відношення до потреб військово-промислового комплексу.

Радіохімія вивчає міграцію, властивості радіоактивних елементів, методи їх виділення, концентрування, розділення. Це наукова основа технологій одержання високоактивних матеріалів та регенерації ядерного палива, розробки методів використання радіонуклідів.

Сонохімія вивчає хімічні реакції під дією ультразвуку; це різновид механохімії, який вивчає процеси у рідині. Пружні хвилі діють на речовини з метою зміни їх структури та властивостей. Головний інструмент сонохімії – кавітація, утворення маси пульсуючих пухирців у рідкому середовищі, тиск в яких зростає до 800 МПа, температура, за теоретичними оцінками, до 7400 К. При цьому спостерігаються електричні розряди, відбувається іонізація, виникає явище сонолюмінісценції – звук перетворюється на світло. Дослідження показують, що при сонолюмінісценції відбувається концентрація енергії в 10^{12} разів. Цей факт є потенціальною можливістю для використання ультразвуку у важкій воді (D_2O+T_2O) для реалізації так званого «пухирцевого термояду».

Стереохімія вивчає просторову будову молекул та її вплив на хімічні властивості сполук (статична стереохімія) або на кінетику хімічних реакцій (динамічна стереохімія).

Судова (криміналістична) хімія – підструктура переважно аналітичної хімії. Це дуже широка область стосовно задач, які вирішуються. Фактично будь-яке хімічне дослідження може бути різновидом хімічно-судової експертизи. Об'єктами дослідження цього підрозділу хімії є повітря, вода, ґрунт, харчові та смакові продукти, предмети повсякденного вжитку,

фізіологічні субстрати людини та тварин, технічні препарати, рукописи та друковані матеріали, сировина та оброблені лікарські препарати. Початок судова хімія бере з аналітичних досліджень отрут. Очевидно, що криміналістична хімія тісно пов'язана з токсикологією, фармакологією, терапією, фізіологією.

Супрамолекулярна хімія – відносно нова, швидко прогресуюча складова хімії. Її назва та основні поняття, сформульовані в 1978 р. французьким хіміком Ж.-М. Леном (фр. Jean-Marie Lehn), ще не стали загальновизнаними. За його визначенням, цей різновид хімічної науки вивчає процеси «поза молекулою», а саме структуру та функції асоціацій двох і більше молекул, які утримуються міжмолекулярними зв'язками. Часто складові супрамолекулярних структур можна розглядати як аналоги структур в молекулярній біології: як молекулярний рецептор і субстрат, причому останній має менші розміри і саме його слід зв'язати з рецептором. Умовно супрамолекулярна хімія включає: 1) хімію супермолекул, об'єктом дослідження якої є стабільні олігомолекулярні конгломерати, що формуються міжмолекулярною асоціацією рецептору та його субстрату; вони формуються відповідно до принципу «молекулярного розпізнавання» («ключ-замок»); 2) хімія «молекулярних ансамблів» – полімолекулярних систем, продуктів самодовільної асоціації змінної кількості складових. Після цього утворюється специфічна фаза, яка має чітко визначену мікроскопічну організацію, зумовлену її природою. Це міцели різної будови, клатратні ансамблі, мембранні коацервати, везикули тощо.

В супрамолекулярній хімії визначальну роль мають розмір та просторова форма молекул, а не їх хімічна природа. Так, аналогами з точки зору так званої клатратної хімії являють ксенон Xe, сірководень H_2S, хлор Cl_2, метан CH_4, сірчистий газ SO_2, фосфін PH_3. Незважаючи на різну хімічне походження, молекули цих речовин певною мірою відповідають за розміром та формою геометрії порожнин у так званому гідратному каркасі. Ці речовини можуть бути «гостями» в клатратах гідрохінону (крім хлору, який його окислює).

Тому з точки зору клатратної хімії можна пояснити існування структур типу $Xe \cdot 6H_2O$, $C_3H_8 \cdot 17H_2O$, $CCl_4 \cdot 17H_2O$, адуктів сечовини n-$C_{14}H_{30} \cdot 10{,}9(NH_2)_2CO$ або $Ar \cdot 8{,}8C_6H_6O_2$.

Практичне застосування явища клатратоутворення – розділення нормальних та вторинних алкіламінів, алканів тощо.

Термохімія вивчає теплові явища, які супроводжують хімічні процеси. Термохімічні константи (значення теплоти утворення та згоряння хімічних сполук, теплові ефекти реакцій) використовують в хімічній технології, при складанні теплових балансів. Вони є основою розрахунків хімічної

термодинаміки. За допомогою термохімічних даних ідентифікують сполуки та суміші, особливо у органічній хімії.

Технічна хімія включає текстильну хімію, хімію обробки матеріалів, хімію скла, хімічні аспекти економіки. Елементи технічної хімії зустрічалися вже в XV-XVII ст. Так, в середині XV ст. було розроблено технологію повітрянодувних горнів для виплавляння металів. Потреби військової промисловості стимулювали роботи з покращення технології виробництва пороху. Тоді з почалася розробка хімічних технологій консервації продуктів харчування, фарбування текстилю, будівельних матеріалів, скла, обробки шкіри, виробництва етилового спирту та алкогольних напоїв. Видатним хіміком-технологом того часу був Ванноччо Бірінгуччо (італ. Vannoccio Biringuccio), його класична праця в 10 томах «Про піротехніку» було надруковано у Венеції в 1540 р. Вона являлася енциклопедією відомих на той час технологій добування руд, випробовування мінералів, виділення металів, перегонки, військових технологій та феєрверків. Інший відомий трактат, що дійшов до наших часів, що містив початки технічної хімії, написав німецький науковець Георг Агрікола (лат. Georgius Agricola, справжнє ім'я Георг Павер, нім. Georg Pawer) «Про гірську справу та металургію» (1556 р.).

Топохімія вивчає твердофазні реакції, які протікають в твердих тілах або їхніх окремих частинах. Історично топохімія пройшла шлях від вивчення процесів кальцинації мінеральної сировини до молекулярно-променевої епітаксії – орієнтованого росту одного кристалу на поверхні іншого, яку активно застосовують в мікроелектроніці. Орієнтований ріст одного кристалу всередині іншого називають ендотаксією. Її спостерігають, наприклад, при спонтанній кристалізації, в процесах корозії

Фармакологічна хімія (фармацея) (от др.-грец. φάρμακον – лікарські засоби) – наука про хімічні властивості та перетворення лікарських речовин, методах їх розробки та синтезу, хімічних перетворень при зберіганні, якісного та кількісного аналізу. Перевірка безпечності фармпрепаратів також відноситься до задач фармакологічної хімії. В середньому, із 400 хімічних сполук, які проявляють фармакологічний ефект, після випробовувань до виробництва приймається тільки одне.

Фемтохімія вивчає протікання елементарних актів хімічних реакцій у фемтосекундному діапазоні ($10^{-15} \div 10^{-12}$ с). Він значно менший, ніж період коливання атомів у складі молекул ($10^{-13} \div 10^{-11}$ с). Завдяки сучасним технологіям фемтохімія «бачить» протікання хімічної реакції – зміщення атомів в часі та просторі а процесі «переформатування» реагентів у продукти, як відбувається активація молекул. По суті, цей підхід дозволяє спостерігати хімічну реакцію *in situ* (безпосередньо на місці), а, значить,

розробляти шляхи управління нею. Успіхи, досягнути при використанні фемтосекундних імпульсів, мали наслідком появу фемтобіології.

Фізична хімія вивчає загальні закони будови та хімічних перетворень речовин при зміні зовнішніх умов. Є така сентенція: хіміки працюють чистими методами із забрудненими речовинами, фізики – «брудними» методами з чистими речовинами, а фізичні хіміки – «брудними» методами із забрудненими речовинами, тобто досліджують хімічні процеси фізичними методами. Спочатку це були органолептичні методи (смак, запах, температура, забарвленість, консистенція), потім з'явилися спектральні методи. Переломним моментом в розвитку фізичної хімії стало розуміння того факту, що світ речовин скоріше за все нерівноважний, тому використовувати усталені термодинамічні закони для рівноважного стану некоректно. Піонерські роботи бельгійського фізико-хіміка І. Пригожина (фр. Ilya Prigogine) вперше показали, що існують нерівноважні термодинамічні системи. Їх принципова відмінність від «класичних» термодинамічно замкнених рівноважних систем у тому, що вони, поглинаючи енергію та речовину із довкілля за певних умов, можуть здійснити якісний стрибок до іншого рівня організації (так звані «дисипативні структури»). Принципово, що такий якісний перехід неможливо передбачити на базі класичних законів термодинаміки і статистики. Такі системи пізніше назвали «пригожинськими». Ці підходи дозволили по-новому розглянути проблему походження життя на Землі (див. розділ

4). Фізична хімія пояснює, наприклад, чому порушуються традиційні уявлення при таких, на перший погляд, простих процесах змішування етанолу і води, коли сумарний об'єм суміші менший, ніж сума об'ємів вихідних рідин (50 мл C_2H_5OH+ 50 мл H_2O = 96 мл суміші + тепло).

Фізична органічна хімія вивчає механізми органічних реакцій, кількісні взаємозв'язки між хімічною будовою органічних сполук, їхніх властивостей та реакційною здатністю. Одно із досягнень цієї галузі хімії – відкриття та подальше практичне використання стабільних радикалів. У другій половині XX ст. почався різкий стрибок інтересу хіміків до стабільних нітроксильних радикалів (НР) – органічних молекул, що складу яких входить нітроксильна група N-O, на якій локалізовано неспарений електрон. Радянські хіміки О.Л. Лебедєв та С.М. Казарновський вперше спостерігали цей дуже стабільний радикал, який міг існувати у розчині необмежено довгий час. Спінова густина в цьому радикалі делокалізується на двох атомах N та O, і цього достатньо для його хімічної стійкості, рекомбінація цього стану енергетично невигідна, бо приводить до утворення вкрай нестійкого ланцюгу N-O-O-N. Стійкість радикалу ще більше зростає, якщо НР знаходиться в тетраалкільному оточенні. Синтез нових НР розширив

можливості спектроскопії електронного парамагнітного резонансу (ЕПР), який став універсальним дослідницьким інструментом хіміків, біологів, медиків. За допомогою НР (так званих «спінових міток») можна вимірювати в біологічних тканинах концентрацію оксиду азоту(II) NO, який в 1992 р. журнал Science назвав «молекулою року». Ця речовина, незважаючи на просту формулу, виконує в живому організму ряд важливих функцій: зокрема, помітно впливає на стан судин, гладкої мускулатури тощо. В 1998 р. за виявлення ролі цієї молекули, яка сама по собі являється найпростішим НР, група американських науковців одержали Нобелівську премію в області фізіології та медицини. Деякі критики стверджували, що насправді премію присуджено та створення препарату «Віагра», принцип дії якого як раз і полягає в регулюванні концентрації NO.

Задача **фітохімії** – створення ефективних ліків на основі рослинної сировини. Інший напрямок – безпечні засоби захисту рослин, методи фіторемедіації. Щоб виявити біологічно активні сполуки в природній сировині, використовують два методи. Перший – скрінінг або «просіювання» – перебирання всіх присутніх речовин без уявлення про те, яка саме її структура, тобто «сліпе» тестування. Вперше цей метод застосував на початку XX ст. німецький лікар та хімік, засновник хіміотерапії, лауреат Нобелівської хімії (1908 р.) Пауль Ерліх (нім. Paul Ehrlich). Він апробував скрінінг шляхом дослідження органічних сполук миш'яку As для виявлення ефективного засобу проти сифілісу. Другий напрям – направлений синтез, коли науковець поступово накопичує дані щодо кореляції складу активних хімічних субстратів та прояву їх біологічної дії. Молекули речовин, виділених із природних об'єктів, виконують роль «праобразів» для синтезу цільових сполук. Таких прикладів багато: 2-гідроксибензойна або фенольна кислота $C_6H_4(OH)COOH$ названа саліциловою, бо її вперше виділено із кори верби (лат. *Salix*), знайшла застосування як харчовий консервант; піретрини – від назви персидської ромашки, піретруму рожевого *Pyrethrum roseum (Adam) Bieb., Pyrethrum carneum Bieb., Chrysanthemum roseum Adam.*, суцвіття та трава якої містить 0,2-1,2 % піретринів та цінеринів (складні ефіри кетоспирту піретролону або цинеролону відповідно з хризантеновими кислотами). Ці сполуки являються контактними отрутами, які руйнують клітини центральної нервової системи комах (нейтротоксини). Синтетичні піретроїди в масових кількостях надійшли на ринок пестицидів в 1976 р. Наразі їх асортимент нараховує біля 40 препаратів. Проте виробництво природного піретруму не припинилося, їх виробляють біля 20 тис. т/рік – далматську ромашку вирощують і Кенії, Уганді, Танзанії. Природні піретрини та синтетичні піретроїди успішно використовують для захисту бавовнику, овочевих та плодових культур, винограду, кукурудзи, для захисту

лісів. Використовують їх і в санітарії, для боротьбі з екзопаразитами тварин, шкідниками продовольчих запасів, шкідниками хутра, шкіри, тканин тощо.

Незважаючи на досягнення синтетичної фармацевтичної хімії, із рослин одержують біля третини лікарських субстратів. Вартість синтезу та очищення їхніх синтетичних аналогів настільки висока, що природна сировина ще довго буде слугувати єдиним джерелом виділення таких поширених препаратів, як вінбластин (цитостатик, одержаний із алкалоїдів барвінку *Vinca*), кардіоглікозидів, колхіцину, пілокарпіну, резерпіну, хініну тощо.

Фотохімія вивчає реакції, які збуджуються світлом. Прикладна фотохімія – фотографічні процеси, фотолітографічні технології виготовлення друкованих плат, мікросхем, фотохімічний синтез (наприклад, капролактаму). До предмету дослідження цієї галузі хімії відноситься фотосинтез. Інтенсивно розробляються технології штучного фотосинтезу. Поки ці дослідження знаходяться на стадії лабораторних розробок. Наприклад, напівпровідники та живі бактерії поміщують у фотосинтетичну біогібридну систему (штучний листок), на яку діють сонячним світлом. Напівпровідники збирають його енергію, генеруючи електрони, потрібні для реакції у розчині води та вуглекислого газу. Бактерія використовує електрони для перетворення молекули CO_2, виробляючи водень H_2, метан CH_4, етанол C_2H_5OH. А вода в той же час окислюється на поверхні іншого напівпровідника, в процесі чого виділяється кисень O_2.

Метою **харчової хімії** є забезпечення високої якості продуктів харчування, розробка методів аналізу харчових продуктів. Харчову хімію започатковано на початку людської цивілізації з появи дріжджових технологій.

Найбільш активно розвивається хімія харчових добавок, застосування досягнень якої часто викликає негативну реакцію суспільства. Проте слід розуміти, що введення в продукти харчових добавок, консервантів – це плата людства за те, що воно звільнилося від ведення власноручного натурального господарства. Хімічні добавки мають метою поліпшення технології виробництва, структури, термінів зберігання, органолептичних властивостей продуктів, збільшення їх поживної цінності.

Область досліджень цієї галузі хімії – створення синтетичної чи штучної їжі, де вже досягнуто певних успіхів. Це продукти, синтезовані із білків, жирів, вуглеводів, попередньо виділених у чистому вигляді із рослинної чи тваринної сировини або синтезованих із мінеральних реагентів. Як вихідну сировину використовують відходи тваринництва та птахівництва, переробки молока, рослинництва, біомасу мікроорганізмів, наприклад, дріжджів, гідробіонти – водорості, мікрофлору. Освоюється асиметричний

синтез хіральних ізомерів. Розрізняють синтетик-їжу, одержану із синтетичної сировини; комбіновані продукти із натуральних продуктів та штучних добавок, а також імітацію натуральних продуктів (наприклад, червоної чи чорної ікри, курячих яєць).

Хімічна технологія вивчає методи хімічної переробки природної сировини, прекурсорів, побутових та промислових відходів. Неорганічна хімічна технологія має предметом дослідження способи переробки мінеральної сировини (за винятком металічних руд), методи синтезу оксидів, кислот, лугів, солей, мінеральних добрив. Методи органічної хімічної технології застосовують для переробки горючих копалин (нафта, вугілля, природний газ тощо), синтезу полімерів, барвників, фармацевтичних субстратів, харчових добавок, люмінофорів, засобів захисту рослин, парфумерних композицій тощо.

Хімічна фізика досліджує електронні структури молекул і твердих фаз; молекулярні спектри поглинання та випромінювання, елементарні акти хімічних реакцій тощо. Назву цій галузі науки запропонував німецький фізико-хімік А. Ейкен (нім. Arnold Eucken) в 1930 р., який запропонував використати поняття квантової механіки для розуміння хімічних явищ. Границя між хімічною фізикою і фізичною хімією досить умовна. Найбільші досягнення цієї науки – теорія ланцюгових хімічних реакцій, створена видатним радянським хіміком М.М. Семеновим, який в 1956 р. одержав Нобелівську премію з хімії за це відкриття. Механізм ланцюгових реакцій став ключем для розуміння різноманітних явищ – горіння, вибуху, біохімічних реакцій автокаталітичного типу (див. розділ 4.2.2).

Хімічне озброєння – галузь прикладної хімії, яка займається технологіями виробництва бойових отруйних речовин, засобами їх застосування, нейтралізації та захисту. Застосування хімічної зброї заборонено Женевським протоколом 1925 р., який ратифікували більше 100 держав. Проте її розробка, виробництво та накопичення в деяких країнах подовжується і зараз.

Історія застосування сучасної хімічної зброї розпочалася 22 квітня 1915 р. із застосування газоподібного хлору на західному фронті німецькою стороною під м. Іпр (Бельгія). Жертвами першої атаки стали біля 15 тис. чоловік, з них 5000 померли. Перший ефективний армійський протигаз в 1915 р. розробив видатний російський хімік М. Д. Зелінський за участю інженера-технолога М.М. Кумманта. Він ефективно захищав від широкого спектру отрут за рахунок високої неспецифічної сорбції на поверхні активованого березового або липового вугілля. З морально-етичних міркувань Зелінський не запатентував винахід, передавши його союзникам. Вже до кінця 1916 р. було вироблено більше 5 млн. протигазів. Наразі

фільтруючі та ізолюючі протигази використовуються для захисту не тільки військовими, а й для екстремальними службами, у будівництві та побуті.

Найбільш масштабним застосуванням хімічної зброї стало використання США під час війни з В'єтнамом. Починаючи з 1963 р., США із літаків обробили аерозолями дефоліанту (засобу, який викликає опадання листя рослин) ««Agent Orange» лісові території та безпосередньо населені пункти при бомбардуванні. В сумішах був присутній діоксин. Численні вроджені каліцтва є наслідком тератогенної дії дефоліанту. В результаті від хімічної атаки постраждало біля 4,8 млн. людей, причому отруєння продовжується до сьогодні. Використання хімічної зброї привело до екологічної катастрофи - майже повністю знищено унікальні древні мангрові ліси на території В'єтнаму, загинуло біля 140 видів птахів, у водоймах різко скоротилася кількість риби, проте надмірно розмножилися щури – носії чуми та з'явилися кліщі – носії енцефаліту.

Радіаційна хімія або хімія високих енергій досліджує хімічні процеси під дією нетеплової енергії, а саме прискорених електронів та йонів, швидких та повільних нейтронів, α- та β-частинок, позитронів, мюонів, піонів, атомів і молекул, розігнаних до надзвукової швидкості, квантів електромагнітного випромінювання, а також імпульсних електричних, магнітних та акустичних полів. Такі процеси класифікують за тривалістю, поділяючи на *фізичні*, які протікають протягом фемтосекунд і навіть швидше (див. Фемтохімія), причому протягом цього часу нетеплова енергія розподіляється в середовищі нерівномірно з утворенням так званої «гарячої плями», та *фізико-хімічні*, протягом яких виявляється нерівноважність та негомогенність процесів в «гарячій плямі», і *хімічні*, в яких перетворення відбуваються відповідно до закономірностей загальної хімії. В результаті утворюються збуджені йони, атоми і молекули, які за звичайних умов не можуть взаємодіяти внаслідок неможливості зміщення стану рівноваги.

Розділ органічної хімії, що вивчає **високомолекулярні сполуки (ВМС),** має значні досягнення в синтезі та дослідженні будови синтетичних чи природних макромолекул, які складаються із повторюваних мономерних ланок. Хімія ВМС досліджує також гетероатомні сполуки, що містять в головному полімерному ланцюгу, крім атомів вуглецю, також кисень, азот, сірку. Новітні функціональні матеріали на основі ВМС (полімерів), в тому числі так звані «інтелектуальні», широко впроваджуються в сучасне життя.

Хімія каталізу досліджує речовини, які впливають на швидкість реакцій. Каталіз і наразі залишається основним чинником регуляції хімічних виробництв, де відносна частка каталітичних процесів складає до 90 %, хоча зараз з'явилися нових методи активації реакцій (плазмохімія, радіаційний, акустичний, лазерний чинники тощо), Особливою увагою зараз користується

пошук каталізаторів асиметричних синтезів, коли органічні продукти представляють собою суміш оптичних ізомерів, де тільки один з них є цільовим продуктом (*див. розділ 4.2.4*). Універсальної теорії каталізу наразі не існує, в цілому вважається, що каталітичні реакції протікають через утворення проміжних сполук, утворення яких знижує енергію активації. Проте існування букету теорій каталізу (мультиплетна, теорія ансамблів, напівпровідникова, ланцюгова, компенсаційна тощо) свідчить про те, що механізми каталітичних реакцій різноманітні. В біологічній хімії центральним питанням є вивчення механізмів дії ферментів, які по суті є каталізаторами біохімічних процесів.

Хімія силікатів вивчає теорію та практику одержання та застосування солей кремнієвої кислоти. У ролі катіонів в складі силікатів виступають елементи II, III, IV періодів Періодичної таблиці Д.І. Менделєєва. В природі силікати представлено у вигляді мінералів, які входять до складу більшості гірських порід, на кремній припадає 25 % маси земної кори до глибини 15 км. Тому логічно, що силікати стали одними із основних мінеральних ресурсів для людства. Кераміка, вироби та матеріали, які одержують спіканням глини та їх сумішей з мінеральними добавками (оксидів та інших неорганічних сполук) стала носієм не тільки матеріальної культури, а й інформаційним носієм самої древньої системи писемності людства (найдревніша клинописна табличка шумерського письма із Кіша датується біля 3500 років до н.е.).

Хімія природних сполук – розділ органічної хімії, що вивчає методи одержання, будову та властивості природних біоорганічних сполук класу вуглеводів та їхніх синтетичних аналогів. Наприклад, такий привабливий запах кави зумовлений біля виділенням при заварюванні біля 500 летких компонентів. Роботи німецького хіміка-органіка А. Байера (нім. J. F. W. A. von Baeyer), який вивчав будову та синтез індигових похідних (індол та синтез природного барвника синього індиго – це колір класичних джинсів), привели до створення хімії синтетичних барвників та Нобелівської хімії 1905 р. за ці роботи, які дали початок цілій галузі виробництва анілінових барвників. З останніх досягнень можна відмітити розроблену в 90-х роках XX ст. оригінальну технологію добування природних біологічно активних сполук із рослинної і тваринної сировини за допомогою надкритичної флюїдної екстракції, наприклад, алкалоїду кофеїну із кавового зерна рідким CO_2. Незважаючи на розробку синтетичного методу одержання різних видів каучуку, до наших часів не втратило свого значення добування натурального каучуку – природного полімеру 1,4-цис-поліізопрену, який одержують із натурального латексу коагуляцією (осадженням) кислотами. Природними джерелами латексу є гевея бразильська (*Hevea brasiliensis),* тау-сагиз (*Scorzonera tau-saghyz*), кок-сагиз (*Taraxacum kok-saghyz*), крим-сагиз

(*Taraxacumhybernum Stev.*). В трьохрічних культурах останніх трьох представників молочаєвих в коренях накопичується до 10-15 % каучуку тв. 2-3 % смол. Всупереч прогнозам, добування натурального каучуку продовжує розвиватися, якщо в 1963 р. його виробництво склало 2,17 млн. т, в 1981 р. – біля 4 млн. т, в 2017 р. – 12,4 млн. т. Так, в Китаї за 2017 р. попит на цей продукт склав 4,896 млн. т, причому основна галузь застосування – виробництво радіальних шин.

Технології хімії природних сполук мають ряд принципових відмінностей від класичної хімічної технології. Справа у тому, що багато природних сполук досить чутливі до незначних коливань температури, їхня концентрація в природній сировини часто дуже низька, інколи це 10^{-3}-10^{-6} %. Тому такі технології пов'язані з переробкою великих мас вихідної сировини. Одержані продукти доводиться вивчати з використанням специфічних методик роботи з мікроконцентраціями. Складно також розділяти суміші, які, як правило, одержують на першій стадії переробки сировини.

Хімія твердого тіла вивчає реакції, в яких приймає участь одна чи кілька речовин у твердому стані. Її досягнення знаходять застосування в мікроелектроніці, синтезі нових матеріалів (керметів – гетерогенних металокерамічних композицій; надпровідників). Один із найбільш прогресивних методів хімії твердого тіла – високотемпературний синтез, який саморозпосвюджується (СВС). Прикладом може бути екзотермічний процес горіння, який протікає в автохвильовому режимі у сумішах порошків. Він приводить до утворення конденсованих продуктів, які мають корисні властивості. СВС – режим протікання екзотермічної реакції, в якому виділення тепла локалізовано у вузькому шарі та передається пошарово шляхом теплопередачі. В 1967 р. група радянських науковців (І.П. Боровинська, В.М. Шкіро, О.Г. Мержанов) при дослідженні експериментальних моделей горіння конденсованих систем відкрила нове явище, яке одержало назву «твердого полум'я». В основу СВС покладено принцип максимального використання хімічної енергії реагентів для одержання неорганічних сполук, матеріалів та виробів різного призначення, а також оптимізації високоефективних технологічних процесів. У якості реагуючих систем використовують суміші металів з неметалами; металів з металами; неметалів з неметалами; солей, які при взаємодії виділяють значну кількість енергії. СВС-продуктами, що мають практичне застосування, являються неорганічні сполуки різних класів: тугоплавкі карбіди, бориди, нітриди, силіциди, оксиди металів; гідриди металів; халькогеніди (сульфіди, селеніди, телуриди); інтерметаліди (алюмініди, нікеліди, германіди); фосфіди металів та неметалів; однофазні тверді розчини та гетерогенні багатокомпонентні системи. Продукти СВС синтезу використовують для

виробництва твердих сплавів та абразивів, високотемпературної конструкційної та жаростійкої кераміки, матеріалів електроніки та електротехніки, надпровідних матеріалів, корозійностійких захисних та зносостійких покриттів; каталізаторів в хімічній промисловості; матеріалів з пам'яттю форми для медицини.

Хімія елементоорганічних сполук досліджує будову та перетворення речовин, де існують хімічні зв'язки будь-яких елементів (за винятком H, O, S, Cl, Br) з вуглецем. Основні їх класи – металоорганічні, фосфороргані́чні, бороргані́чні, кремнійорганічні, фторорганічні. Металоорганічні сполуки (МОС) містять зв'язок «метал-вуглець». Слід відмітити, що традиційно ціаніди, карбіди, карбоніли металів, які також містять такий зв'язок, відносять до неорганічних сполук. В ряді випадків до МОС відносять органічні сполуки B, Al, Si. Найбільш відомі металоорганічні сполуки природного походження – гем, який переносить кисень в організмі людей та тварин, гемоціанін («голуба кров») – дихальний пігмент групи металопротеїнів, Cu-вмісний функціональний аналог гемоглобіну, що зустрічається у крові молюсків, оніхофор; вітамін B_{12} – Co-вмісна МОС; хлорофіл – зелений пігмент, Mg-вмісна МОС.

Функції елементоорганічних сполук в живих організмах ще до кінця не з'ясовано, хоча очевидно, що елементоорганічні сполуки Si, P, Se важливі для організмів, що стоять на високих рівнях еволюційного розвитку.

Наразі проводяться експериментальні синтези полімерів із 45 хімічними елементами. Встановлено, що B, Si, Ti, Sn, Al, Sb, Fe, Pb, P, As у комбінації з киснем та азотом утворюють полімерні ланцюги з бічними органічними та органо-силоксановими групами ($R\text{-}(SiO)_n$, де R – органічний радикал).

Прикладні аспекти вказаної науки пов'язані із створенням нових фармацевтичних субстратів, матеріалів для протезування, шовного матеріалу для хірургії, фото- та світлочутливих матеріалів, напівпровідників, феромагнетиків, стимуляторів росту рослин, пестицидів, гербіцидів, каталізаторів, присадок до моторних масел та палива; засобів будівельної хімії та оздоблювальних матеріалів.

Хімія навколишнього середовища об'єднала проблематику геохімії, гідрохімії, хімії ґрунтів, атмосфери, природних органічних сполук, біогеохімії. Вона вивчає хімічні процеси у сукупності всіх складових біосфери, літосфери, гідросфери, атмосфери, кріосфери, акцентуючи увагу на хімічних перетвореннях при фазових переходах, дії факторів довкілля (температури, вологості, атмосферного тиску тощо). Окремо розглядається хімізм трансформації антропогенних полютантів. Арсенал засобів хімії навколишнього середовища включає як класичні методи хімічного, фізико-

хімічного та фізичного аналізу, так і високочутливі сучасні методи – хронопотенціометрію з різними модифікаціями фіксації електрохімічного сигналу, високоефективну рідинну хроматографію, газову хроматографію в комбінації із мас-спектрометрією та інші. Необхідність таких дорогих методів детекції зумовлена потребою визначання мікро- та ультрамікроконцентрацій широкого асортименту полютантів. Окремо вивчається проблема аналітичної хімії довкілля – концентрування та розділення полютантів близької хімічної природи (наприклад, тригалометанів у питній воді).

Цитохімія застосовує хімічні методи для вивчення будови та функцій живих клітин, внутрішньоклітинних структур та продуктів їх життєдіяльності – препаратах крові та інших фізіологічних рідин, кісткового мозку, ракових пухлин тощо. Основний прийом цитохімії – використання специфічних якісних тестів з використанням барвників, що селективно забарвлюють певні речовини в цитоплазмі. Аналізуючи інтенсивність та характер забарвлення, оцінюють кількість чи активність речовин, які досліджуються. До переваг цих аналізів відноситься їх невисока вартість, простота та швидкість проведення порівняно з кількісними біохімічними визначеннями. Напівкількісна оцінка результатів цитохімічних досліджень базується на принципі, запропонованому італійським біохіміком Дж. Асталді (іт. G. Astaldi). Відповідно до інтенсивності специфічного забарвлення, яке проявляється при взаємодії досліджуваних елементів з індикаторами, виділяють чотири групи елементів: що дають негативну (-), слабкопозитивну (+), позитивну (++) та різко позитивну (+++) реакцію. Найчастіше проводять цитохімічні дослідження активності ферментів (лужної чи кислої фосфатази, мієлопероксидази, цитохромоксидази, неспецифічних естераз, дегідрогеназ), ліпідів, глікогену, негемоглобінового заліза, ДНК та РНК, катіонного білку, тест відновлення нітросинього тетразолію.

Ядерна хімія виникла на стику ядерної фізики, радіаційної хімії, хімічної фізики. Предмет дослідження – закономірності перетворень атомних ядер у зв’язку з перебудовою електронних оболонок атомів та молекул. Ядерна хімія не тотожна радіаційній хімії. Радіохімія вивчає звичайні хімічні реакції під впливом випромінювання, тоді як ядерна хімія вивчає перетворення молекул чи атомів радіоактивних ізотопів та їх реакційну здатність. Так, ця наука досліджує ядерні реакції та їх хімічні наслідки на прикладі «нових атомів» – позитронію (Ps), мюонію (Mu), нові види радіоактивних розпадів [11, 12]. Досягнення ядерної хімії дуже перспективні, наприклад, вони є основою створення так званих «вічних» ізотопних елементів живлення.

Список джерел літератури

1. Волынец В.Ф. Аналитическая химия азота / В.Ф. Волынец, М.П. Волынец. – М.: Наука, 1977. – 307 с.
2. Тихонов В. Н. Аналитическая химия алюминия / В.Н. Тихонов. – М. : Наука, 1971. – 266 с.
3. Фрумина Н.С. Аналитическая химия бария / Н.С. Фрумина, Н.Н. Горюнова, С.Н. Еременко. – М. : Наука, 1977. – 199 с.
4. Бусев А.И. Аналитическая химия золота / А.И. Бусев, В.М. Иванов. – М. : Наука, 1973. – 264 с.
5. Немодрук А.А. Аналитическая химия бора / А.А. Немодрук, З.К.Каралова. – М.: Наука, 1964. – 283 с.
6. Пятницкий И.В. Аналитическая химия серебра / И.В. Пятницкий, В.В. Сухан. – М.: Наука, 1975. – 264 с.
7. Фрумина Н.С. Аналитическая химия кальция / Н.С. Фрумина, Е.С. Кручкова, С.П. Муштакова. – М. : Наука, 1974. – 252 с.
8. Коренман И.М. Аналитическая химия калия / И.М. Коренман. – М. : Наука, 1964. – 256 с.
9. Аналитическая химия урана / Под ред. М.П.Волынца. – М. : Наука, 1962. – 431 с.
10. Аналитическая химия фосфора / Федоров А.А., Черняховская Ф.В., Вернидуб А.С. [и др.]. – М.: Наука, 1974. – 220 с.
11. Аблесимов Н.Е. Синопсис химии: Справочно-учеб. пособие по общей химии / Н.Е. Аблесимов. – Хабаровск: Из-во ДВГУПС, 2005. – 84 с.
12. Аблесимов Н.Е. Сколько химий на свете? / Н.Е. Аблесимов. // Химия и жизнь - XXI век. 2009. № 5. - С. 49-52; № 6. - С. 34-37.

РОЗДІЛ 1 ПРЕДМЕТ І ЗАДАЧІ БІОГЕОХІМІЇ

Біогеохімію (БГХ) як самостійну науку визнали відносно недавно – наприкінці 80-х років XX ст. До того вона розглядалася як складова геохімії. Вона виникла завдяки фундаментальним працям В.І. Вернадського, який вперше сформулював ідею про роль живої речовини як основної рушійної сили у планетарних геохімічних процесах [1, 2].

БГХ як складова підготовки фахівців у галузі екології, повинна інтегрувати навчальні дисципліни природничого циклу з метою вироблення цілісного уявлення про біогеохімічні закономірності функціонування біосфери. Практичне значення вивчення БГХ полягає у тому, що вона повинна дати теоретичну та практичну основу виконання основної функції фахівця природоохоронного профілю – зниження антропогенного тиску на біосферу шляхом створення біогеохімічних бар'єрів на шляху міграції полютантів, санації довкілля методами біологічної ремедіації з використанням біогеохімічних функцій живої матерії, моніторингу міграції природних сполук та ксенобіотиків. Крім того, закони та принципи БГХ є основою системного аналізу в екології, математичного моделювання хімічних та енергетичних потоків екосистем, прогнозування у області екології та збалансованого природокористування (наприклад, [3-7]).

Викладання БГХ у вищих навчальних закладах України проводиться як складова нормативної дисципліни «Хімія з основами БГХ» У більшості університетів США та ЄС ця дисципліна вивчається окремо на заключному етапі підготовки фахівців із екологічної інженерії, охорони довкілля, моніторингу екосистем. Часто її диференціюють, викладаючи окремо біогеохімію річкових та морських екосистем, атмосфери, ґрунту, ґрунтових вод тощо, залежно від спеціалізації. Викладання теоретичних основ БГХ супроводжується лабораторним практикумом, що включає в основному хімічні аналізи із визначення природних та антропогенних компонентів у складі води, добрив, продуктів харчування, побутової хімії тощо.

Слід відмітити, що БГХ – багатогранна наука. Тому залежно від специфіки університету її можуть викладати фахівці різного профілю - геологи, екологи, хіміки. У НУБіП України при її вивченні акцент зроблено на хімічній компоненті, бо вона входить до блоку хімічних дисциплін підготовки бакалавра в галузі знань 10 – Природничі науки зі спеціальності 101 – Екологія.

Біогеохімія (БГХ) – самостійна наукова дисципліна, що вивчає живу матерію як основний чинник міграції та перерозподілу хімічних елементів на

нашій планеті в цілому. Крім того, предметом вивчення БГХ являються питання виникнення життя на Землі, процеси масо- та енергообміну між живою матерією та її оточенням. Особливу увагу БГХ приділяє оцінюванню та попередженню негативного антропогенного впливу на хімічний та ізотопний склад біосфери. БГХ – міждисциплінарна наука, що виникла на стику біології, геології, фізики і хімії (рис. 1.1).

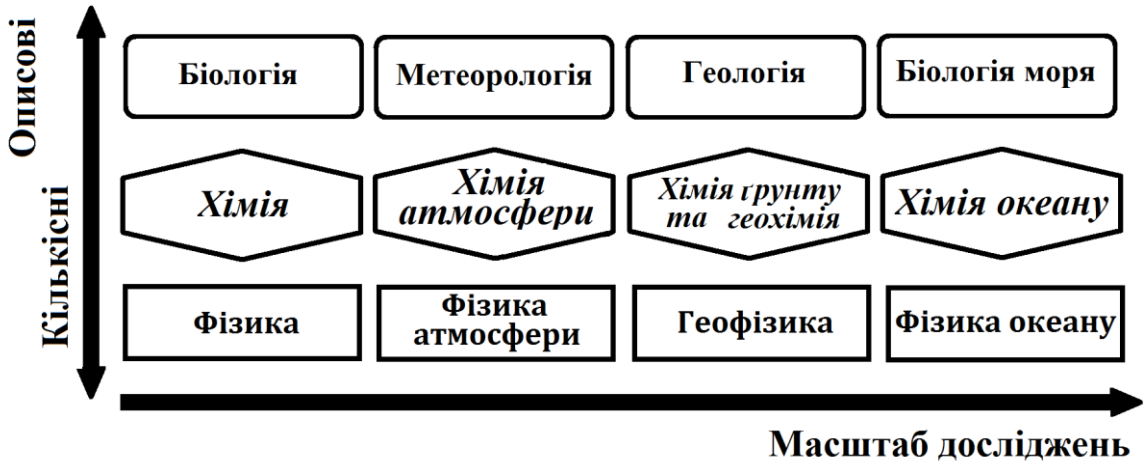


Рис. 1.1. Схема міждисциплінарних сфер біогеохімії та інших природничих наук

Основна задача БГХ – вивчення життя та геохімічного середовища в їхній єдності як системи організованості розвитку, будови та функцій біосфери.

На відміну від екології, БГХ не розглядає окремі угрупування живих організмів, а розглядає їхню сукупну діяльність як *живої речовини* (за термінологією В.І. Вернадського) з точки зору хімічних трансформацій геохімічного середовища. Отже, методологічна основа БГХ – дослідження життя як біосферного явища із залученням методів та даних широко спектру природних наук. Слід чітко розуміти, є **принципова різниця** предметів вивчення **БГХ** – взаємодії живої та неживої природи в масштабі ландшафту (біоценозу, екосистеми), біогеохімічної провінції, країни, континенту, суші та всієї біосфери Землі; та **геохімії,** яка фактично вивчає **абіотичний** аспект міграції та зміни хімічного складу речовини літосфери під впливом тектонічних процесів, вулканічної діяльності, процесів вивітрювання, ерозії, фізичного масопереносу тощо.

Біогеохімічний метод дослідження живої речовини з врахуванням біогенних циклів елементів базується на кількісних даних про елементний склад організмів, їхній метаболізм та процеси регулювання складу біогенної речовини. Тому БГХ перетинається із біохімією та фізіологією. Але БГХ при цьому перетворює біологічне, геохімічне дослідження трансформацій органогенів, макро- та мікроелементів у біогеохімічне, біосферне та вводить його до переліку проблем екологічної будови біосфери.

Проблеми БГХ живої речовини слід розглядати в тісній взаємодії з локальними властивостями біосфери, у яких розвивалося даний біогеоценоз, так же як локальні властивості біосфери слід розглядати у зв'язку з її глобальними властивостями, а характеристику всієї біосфери Землі – у процесі її взаємодії з космічним оточенням.

Слід відмітити, що взаємовідносини ідей В.І.Вернадського з біологічними науками склалися конфліктно. Він вважав, біологи допускають принципову методологічну помилку, вивчаючи організм без зв'язку з середовищем його проживання, залишаючи при цьому без уваги функціональні взаємодії з довкіллям, а використовують спрощені моделі.

В той же час представники фізико-хімічної біології критично ставилися до БГХ, бо не вбачали смислу у визначанні кількісного вмісту хімічних елементів у організмі. Їхня точка зору полягала у тому, що потрібно вивчати вміст, молекулярну структуру, взаємозв'язки та розподіл в організмах конкретних органічних сполук. Проте варто акцентувати увагу на принциповий момент: основна задача БГХ – вивчення шляхів міграції та масообміну хімічних елементів між живою речовиною як сукупності живих організмів на Землі та довкіллям, що її оточує. Очевидно, що з така точка зору не вивчається комплексом біологічних чи хімічних наук (біофізикою, біохімією, біонеорганічною, біоорганічною, молекулярною хімією), проте близька до систематологічного напрямку природознавства, який вивчає зв'язки організмів та середовища їх існування (системна екологія, геоботаніка, медична екологія, біоценологія, географічна медицина тощо).

Ілюстрацією цієї точки зору можуть бути глобальні геохімічні наслідки діяльності мікроорганізмів, які, незважаючи на коротку тривалість їх життєвого циклу, мають зримі результати у вигляді утворення осадових порід, біогенних рудних тіл. Це свідчить на користь базової ідеї БГХ про глибокий взаємозв'язок складу навколишнього природного середовища та живої матерії. Слід відмітити, що ця основний принцип БГХ був однозначно визнаний мікробіологічною наукою. Так, наприклад, мікробіологічні дослідження виявили факт закономірної трансформації вмісту основних неорганічних компонентів у воді замкнених басейнів внаслідок життєдіяльності мікробіоти та її провідну роль у глобальному газовому циклі Землі. З іншого боку, виявлено, що мікроорганізми донних відкладів та ґрунтів, представлені актиноміцетами, бактеріями, здатні легко призвичаїтися до значних коливань концентрацій токсинів (Co, Mo, Cu, V, U, Se, B), причому ця властивість передається генетично. Внаслідок такої адаптації відбувається перебудова популяцій мікроорганізмів [8].

При вивченні біогеохімічних процесів масштаби лабораторного експерименту (*in vitro*) неможливо екстраполювати напряму на всю

біосферу. Проте для моделювання функціонування деяких природних екосистем (*in vivo*) вдало застосовують натурний експеримент. Цікавий приклад – оригінальний еко-сувенір «Акваекосфера»: модель замкненої міні-біосфери, із близькою до ідеалу збалансованістю матеріальних та енергетичних потоків. В запаяну скляну ємність різного об'єму поміщено бурі водорості, креветки, камінці та певні штами мікроорганізмів (рис. 1.2). Ці компоненти моделюють живу матерію різного рівня організації, літосферу, атмосферу та гідросферу. Для попередження надмірного розвитку мікроорганізмів передбачено такий прийом: серед камінців є шматочок магнетиту. Якщо піднести зовні магніт, цей шматочок притягується до скляної поверхні зсередини. Рухаючи зовнішнім магнітом, можна зчистити зсередини бактеріальний наліт.

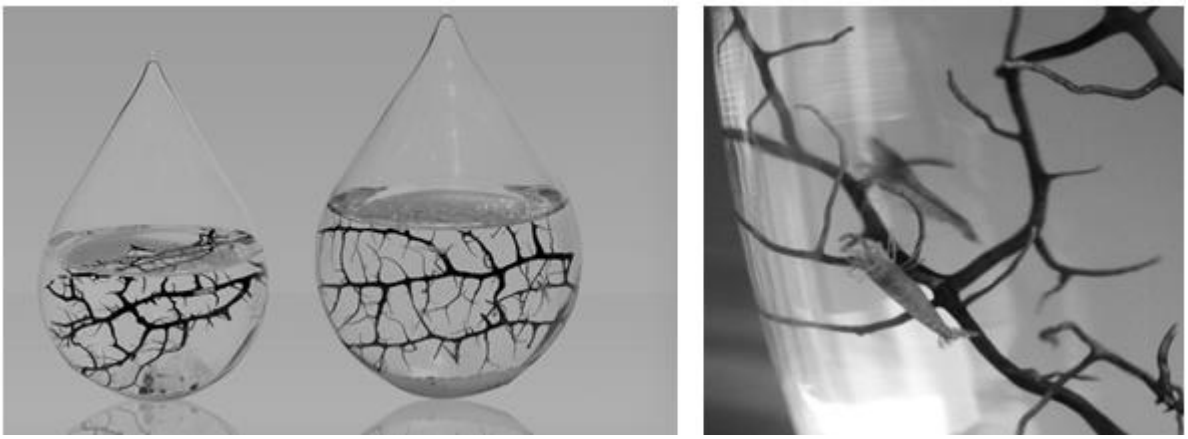


Рис. 1.2. «Екосфера» – модель стійкої водної біосистеми, яка функціонує автономно протягом років

Ця модель розроблена науковцями Лабораторії реактивного руху Клер Фолсом (C. E. Folsome) і Джо Хенсоном (J. A. Hanson) [9]. Цей об'єкт став продуктом досліджень зі створення замкнених акваекосистем для дальніх космічних перельотів, де потрібно підтримувати матеріальний баланс, бо ззовні у корабель може поступати лише енергія. Так було створено оригінальну автономну герметично замкнену сферу, гарантійний термін існування якої рівний 3-років. Лімітуючий чинник – життєвий цикл креветок. Проте кілька перших екземплярів функціонують протягом 18 років, хоча креветки вже загинули, але існують мікроорганізми та водорості, які переробили відмерлу матерію.

Наразі розроблено численні польові прийоми, що дозволяють дослідити біогеохімічні процеси у модельних природних умовах. Наприклад, це невеликі водойми, експериментальні ділянки в природних агроекосистемах тощо. Такі приклади наведено у розд. 7 «Біогеохімічні цикли». Наприклад, таким широкомасштабним експериментальним полігоном в Україні з відомих причин стала зона відчуження Чорнобильської АЕС, де вивчається динаміка біогеохімічних процесів

міграції радіоактивних нуклідів у складових біосфери та одночасно процеси трансформації біогеоценозів при зниженні антропогенного навантаження [10, 11].

Девід Броуер (David Ross Brower), дорадник руху захисників довкілля, написав настанову щодо експлуатації Землі, використавши стиль інструкцій до побутових приладів:

1. Планета поставлена споживачеві у повністю робочому стані та не підлягає обміну на нову;

2. Будь-ласка, не регулюйте температуру та склад атмосфери, вони попередньо виставлені виробником;

3. Біосфера ретельно збалансована, перевірена та удосконалена протягом 3 млрд. років тестування і оснащена термоядерним реактором, який не потребує обслуговування, і буде постачати планету енергією протягом наступних 5 млрд. років;

4. Повітря і вода наявні в обмеженій кількості та не підлягають обміну; їх кругообіг та очищення відбувається автоматично, якщо навантаження не перевищує допустимих норм;

5. Кожному експлуатанту планети надано тільки одне життя, і до неї слід відноситися з повагою. Інструкції щодо народження, діяльності, обслуговування та видалення кожної живої істоти ретельно продумані та втілені у життя комп'ютером, який функціонує повністю в автоматичному режимі. Якщо ці інструкції буде втрачено або пошкоджено, виконання повторних замовлень буде вимагати значного часу;

6. Якщо кількість експлуатантів буде надто великою та умови їх існування стануть критичними, читайте керівництво про поведінку в аварійному режимі та ретельно слідкуйте, щоб ніякі чужорідні або токсичні речовини не потрапляли у повітря, їжу та воду [12].

При деякій пародійності стилю настанови слід відмітити, що вона відображає істину. При критичних навантаженнях єдиний суперорганізм – наша планета – може вийти з ладу. Споживач побутової техніки, як правило, не має уявлення, як вона влаштована всередині та за якими принципами функціонує. Наука БГХ має метою визначити хімічні закони функціонування біосфери та використовувати їх для попередження незворотних «пошкоджень», що можуть зробити нашу планету непридатною до життя.

Список джерел літератури

1. Вернадский В.И. Проблемы биогеохимии. – М. : Наука, 1980. – 320 с. (Тр. Биогеохим. лаб.; № 16).

2. Вернадский и современность / Акад. наук СССР, Секц. наук о Земле, Ин-т геохимии и аналит. химии им. В.И. Вернадского; ред. Б.С. Соболев, А.Л. Яншин. - М. : Наука, 1986. – 226 с.

3. Авдин В.В. Математическое моделирование экосистем : Учебное пособие. / В.В. Авдин. – Челябинск: Из-во ЮУрГУ, 2004. – 80 с. – *[Електронний ресурс]. – Режим доступу: http://window.edu.ru/resource/630/47630/files/susu37.pdf.*

4. Чернышенко С.В. Применение методов информатики в биогеоценологии: экстремальные принципы и управление экологическими системами / С.В. Чернышенко // Екологія та ноосферологія. – 2004. – Т.15, № 1-2. – С. 84-95. – *[Електронний ресурс]. – Режим доступу: http://www.uenj.cv.ua/15_tom-1_2/Chernyshenko.pdf.*

5. Математическое моделирование и информационные технологии в экологии и природопользовании : монография / Л.А. Хворова, В.М. Брыксин, Н.В. Гавриловская, А.Г. Топаж. – Барнаул : Из-во Алт. ун-та, 2013. – 277 с. – *[Електронний ресурс]. – Режим доступу: http://elibrary.asu.ru/xmlui/bitstream/handle/asu/436/read.7book?sequence=1*

6. Башкин В.Н. Экологические риски: расчет, управление, страхование : Учеб. пособие. / В.Н. Башкин. – М. : Высшая школа, 2007. – 360 с.

7. Dave Bice Exploring the Dynamics of Earth Systems a guide to constructing and experimenting with computer models of Earth systems using STELLA. Modeling the Carbon Cycle - *[Електронний ресурс]. – Режим доступу: http://www3.geosc.psu.edu/~dmb53/DaveSTELLA/Carbon/c_cycle_models.htm.*

8. Добровольский В.В. Основы биогеохимии: учебник / В.В. Добровольский. - М. : Академия, 2003. - 400 с.

9. Folsome C. E. The emergence of materially closed system ecology / C. E. Folsome, J. A. Hanson. In: Polunin N. (Ed.). – Ecosystem Theory and Application. New York : Wiley, 1986. – P. 269-288.

10. Щеглов А.И. Биогеохимия техногенных радионуклидов в лесных екосистемах: По материалам 10-летних исследований в зоне влияния аварии иа ЧАЭС. – М.: Наука, 2000. – 268 с.

11. Пути миграции искусственных радионуклидов в окружающей среде. Радиоэкология после Чернобыля: Пер. с англ. / Под ред. Ф. Уорнера и Р. Харрисона. – М. : Мир, 1999. – 510 с.

12. Brower David. Let the Maintains Talk, Let the Rivers Run : A Call to Those Who Would Save the Earth / D.R. Brower, and Steeve Shaplle. - New York: HarperCollins Publishers, 1995. – 208 pp.

РОЗДІЛ 2 ГЕНЕЗИС БІОГЕОХІМІЇ

2.1 Історія зародження науки

БІОГЕОХІМІЯ - самостійна наука, яка відгалузилася від геохімії, остаточно сформувалася в 80-х рр. XX ст., у тому числі з появою міжнародних наукових журналів Biogeochemistry (БГХ, 1984) та Global biogeochemical cycles (Глобальні біогеохімічні цикли, 1987).

Термін БГХ був запропонований В.І. Вернадським (1926) [1]. Спочатку це був один із напрямів геохімії. З 1916 р. з'являються перші роботи В.І. Вернадського, присвячені «живій речовині». В грудні 1918 р. в лабораторії технічної хімії Київського університету В.І. Вернадський розпочав дослідження живої речовини з метою визначення середнього хімічного складу рослин та тварин, їхньої біомаси і продуктивності для наступної кількісної геохімічної оцінки, яку продовжив наступного року на Старосельській біостанції. В Тавридському університеті на Салгірській помологічній станції Вернадський продовжив біогеохімічні дослідження протягом 1920 р. За його ініціативи в університеті створюється проблемна лабораторія «Роль живих організмів в мінералогенезисі». В структурі Академії наук СРСР в 1928 р. було організовано Біогеохімічну лабораторію (БІОГЕЛ), яку очолив В.І. Вернадський і керував нею до кінця життя в 1945 р.

Перша задача дослідження біосфери, за Вернадським, полягала у вивченні хімічного складу живої матерії, тобто сукупності живих організмів. Заступником Вернадського у БІОГЕЛ було призначено молодого хіміка О.П. Виноградова. Важко оцінити всі складнощі, як методологічні, так і організаційні, що виникли при виконанні цієї піонерської роботи. Наприклад, такі проблеми: при вивченні складу рослин їх слід висушувати до аналізу чи ні; чи апробувати їх цілими, чи окремі органи рослини; коли відбирати зразки – до цвітіння, після чи після дозрівання плодів; які саме рослини апробувати, адже їх сотні видів. Ще складнішою була справа з комахами та тваринами. Вже в кінці 1920-х – на початку 1930-х рр. з'явилися перші повідомлення співробітників БІОГЕЛа про накопичення марганцю комахами та багато інших. Далі побачило світ фундаментальне дослідження О.П. Виноградовим біогеохімії морської флори та фауни, потім – сенсаційне виявлення причин уровської хвороби в Сибіру (*див. розділ 6.3*) та розробка концепції БГХ провінцій.

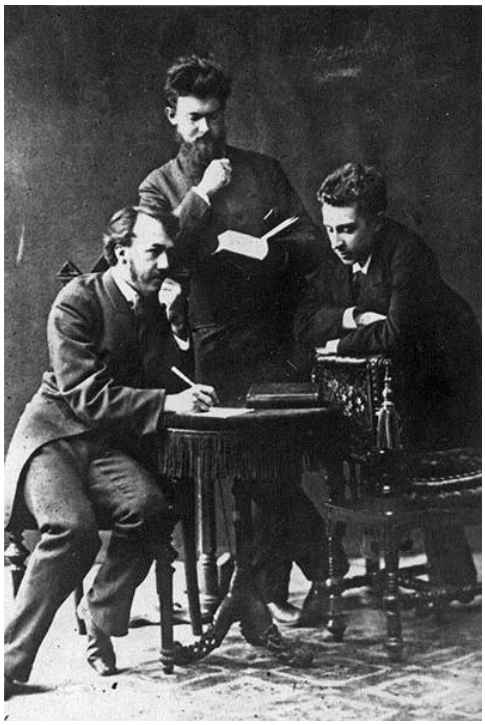


Рис. 2.1. Студенти природничого відділення фізико-математичного факультету Петербурзького університету В.І. Вернадський (стоїть), А.М. Краснов, Є.І. Ремезов після складання іспиту з хімії, який приймав Д.І.Менделеєв (1882 р.).

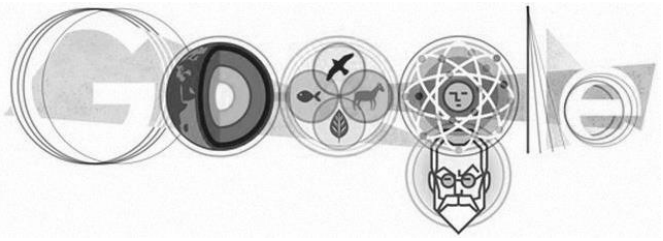


Рис. 2.2. 12 березня 2013 р. Google відзначив 150-ту річницю з дня народження В. І. Вернадського

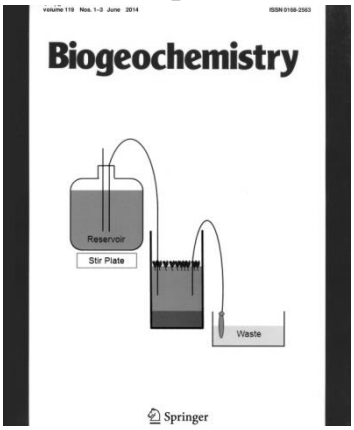


Рис. 2.3. Міжнародний журнал Biogeochemistry (видавництво Springer, імпакт-фактор 3,488, сайт *http://link.springer.com/journal/10533)*

Рис. 2.4. Генезис наукових інтересів В.І. Вернадського

Наукова програма лабораторії з кількісної оцінки складу живої речовини, розпочату в 1930-х рр., у повному обсязі не було завершено. Проте вона дала старт широким біогеохімічним дослідженням як в СРСР, так і в багатьох інших країнах [2-7]. З ініціативи В.І. Вернадського в цей же час розпочато розробку БГХ методу пошуку родовищ.

2.2 Структура біогеохімії

Відповідно до рівня організації біосфери та задач виділяють наступні розділи БГХ:

- ***Глобальна БГХ*** – вивчає характер взаємодії земних оболонок на рівні Землі та питання їхнього еволюційної взаємодії. На сучасному етапі наукового пізнання цей розділ тісно пов'язаний з питаннями техногенезу та явищ, що мають всепланетний характер [8];
- ***БГХ континентів*** – вивчає походження континентів, їхнім сучасним біогеохімічним станом та особливостями не тільки літологічного стану, а й рослинного покриву який відображає особливості клімату та характеру біогеохімічної циклічності;
- ***БГХ регіонів*** – розглядає особливості окремих значних територій, більш-менш однорідних у біогеохімічному відношенню. Типовий приклад – роботи В.А. Ковди [9], де запропоновано гіпотетичну схему розвитку Руської рівнини в післяльодовиковий період;
- ***БГХ біомів*** – одна із найбільш детально розроблених в біогеохімічному відношенні систем – класифікація біологічного кругообігу, запропонована Н. І. Базилевич [10, 11]. В межах БГХ це дає принципово важливу основу для аналізу особливостей біогеохімічних процесів у межах біомів;
- ***БГХ геохімічних ландшафтів*** – її основу складає вчення про геохімічні ландшафти за Б.Б. Полиновим [12, 13]. Найважливіша біогеохімічна ідея для геохімічних ландшафтів реалізована О.І. Перельманом [14], який продовжив значення біологічного кругообігу до логічного завершення, підкреслюючи, що біологічний кругообіг є одним із найважливіших законів геохімії ландшафтів. Виходячи з цього, О.І. Перельман запропонував групування біогенних ландшафтів на основі характеристик процесу біогенної продукції. БГХ процесів на цьому рівні зумовлена використанням систематики біогеоценозів та самого цього поняття за В.М. Сукачовим [15]. Для різних видів біогеоценозів розроблено численні моделі [16, 17];
- ***БГХ окремих блоків біогеоценозів*** – дослідження здійснюються залежно від ступеня розділення біогеоценозів на складові, за умови, що дана підсистема має певні рівні цілісності та може бути виділена не тільки як компонент біогеоценозів, а й визначена в точних дискретних межах, які зумовлюють її мінімальну емерджентність (*емержентність* – особливі властивості будь-якої системи, яких не мають її елементи окремо, неможливість виразу властивостей системи через суму властивостей її компонентів (одне дерево – не ліс), синонім - «системний ефект»). При

подальшій деталізації мова може йти, наприклад, про БГХ лісового покриву [18], природних вод [19, 20], окремих видів рослин тощо;

- ***БГХ ізотопів*** – прикладом може бути використання в ґрунтознавстві співвідношення $^{12}C/^{14}C$ з метою визначення віку ґрунтів. І.П. Герасимов так сформулював положення про дві форми вуглецю [21, 22]: перша форма – та, що активно циркулює в кругообігу, а друга частина – яка випала з кругообігу та відносно накопичилася в ґрунті. Наразі важливим є дослідження БГХ таких полютантів, як ^{137}Cs, ^{90}Sr [23] тощо;
- ***Історична БГХ;***
- ***БГХ техногенних ландшафтів*** – останніми роками значення досліджень в цій області значно зросло [24]. Досить часто проблеми техногенних зон досить специфічні, бо зумовлені специфікою полютантів. Так, широко відомі зони забруднення важкими металами (Hg, Cd, Pb) навколо Трипільської ТЕС, розташованої в густонаселеному Обухівському районі під Києвом [25], території навколо Бортницької станції аерації [26] (мікробіологічне, радіоактивне, сольове забруднення ґрунтів, ґрунтових вод і навіть артезіанських горизонтів), території під м. Васильковом Київської обл. на місці масштабної пожежі нафтобази в 2015 р. (забруднення нафтопродуктами, закислення ґрунтів) тощо. В цій області індикаційна роль живих організмів є особливо важливою;
- ***БГХ ендемічних районів*** – частково перекривається з географічною медициною, де вивчають вплив аномальних природних чи техногенних концентрацій хімічних елементів на обмежених географічних територіях. В цьому відношенні фундаментальні ідеї було закладено В.В.Ковальським та реалізовано у вигляді концепції так званих біогеохімічних провінцій (див. *розділ 6.2*);
- ***Експериментальна БГХ*** – людство фактично в масштабах планети проводить експеримент з біогеохімічної трансформації біосфери. Розорювання значних територій, внесення добрив, зміна одних ценозів та інші, масштабне осушування чи зрошення великих територій – приклади деформації циклів органічної речовини, біогенних елементів.

В роботі «Перспективи в біогеохімії» (1989) видатного німецького біогеохіміка Е. Дегенса (нім. E. T. Degens) запропоновано оригінальну, послідовну історичну ретроспективу розвитку наукових біогеохімічних шкіл, зокрема, дослідження БГХ циклів. На першому місці – безумовно за російською/радянською школою (В. І. Вернадський, О. Є. Ферсман, М. М. Кононова, О. І. Опарін, О. В. Ронов), представники якої ще 80 років назад змогли вірно оцінити внесок БГХ циклів в екзогенний кругообіг речовин. Другою згадана німецька школа, представлена В. М. Голдшмідтом (нім. V. M. Goldsmidt), Р. Брікманном (нім. R. Brinkmann) і А. Трейбсом (нім. A. E.

Treibs). Далі слід відмітити представників британської та американської шкіл: Г. Хатчинсона (G. E. Hutchinson), Л. Полінга (L. C. Pauling), Г. Бріндлі (G. W. Brindley) та Дж. Бернала (J. D. Bernal). Сильний поштовх подальшому розвитку БГХ в другій половині XX в. і до нашого часу дали видатні дослідження Б. Г. Розанова, В. В. Ковальського, О. П. Лісіцина, В. В. Єрмакова, Г. О. Заварзіна, А. Редфільда (A. C. Redfield), Дж. Лавлока (J. E. Lovelock), А. Р. фон Гернера (A. R. von Gaerner), С. Міллера (S. L. Miller), Г. Юрі (H. C. Urey), І. Брегера (I. A. Breger), Ф. Абелона (Ph. H. Abelson), П. Альбрехта (P. Albrecht), Д. Харта (J. M. Hart), М. Тейчмюллера (M. Teichmuller), Т. Нелема (T. Hallam), Д. Аткінсона (D. R. Atkinson), Дж. Еглінгтона (G. Eglington), Б. Ticco (B. Tissotand), М. Блюміера (M. Blumer), У. Шлезінгера (W. H. Schlezinger), Р. Ховарта (R.H. Howarth), Р. Ейслера (R. Eisler) та інших.

Предмет БГХ - дослідження масообміну між живими організмами та довкіллям, що є ближчою до мети біологічних наук, що вивчають зв'язки між організмом та середовищем їхнього існування: геоботаніки, біоценології і особливо екології.

2.3 Зв'язки біогеохімії зі спорідненими дисциплінами

Генетичний зв'язок БГХ із спорідненими науками та її місце в системі понятійного апарату наук про біосферу показано на рис. 2.5.

Принциповим є питання про різницю між предметом і об'єктом дослідження БГХ і геохімії, її попередниці. Проблема полягає в тому, що ці академічні дисципліни досліджують принципи просторово-часового розподілу в довкіллі окремих хімічних елементів, появу та перетворення різних форм їхнього існування, міграційні процеси, явища дисперсії, накопичення в різних складових довкілля. Принципові відмінності між цими науками:

- ***Геохімія*** в основному досліджує перетворення як окремих хімічних елементів та їх сполук у розплавленому стані, в процесах кристалізації мантійної речовини, природних водних розчинах тощо; для опису цих процесів використовуються закони *рівноважної термодинаміки, кристалохімії, фізичної хімії, колоїдної хімії;*

- ***БГХ*** також досліджує міграцію та перерозподіл хімічних елементів у біосфері, проте основним рушієм являється *діяльність живої матерії.*

Ця різниця настільки ж глибока, як, наприклад, як відмінності предмету та методів дослідження біохімії та неорганічної хімії. Зрозуміло, що існують області перекривання інтересів геохімії та БГХ, які взаємно збагачують одна одну. Прикладом може бути ідея, яку вперше висловив В.І. Вернадський, про всепланетарну роль живої матерії. Ця концепція природно

ввійшла до теоретичного базису геохімії, пояснивши природу базових геологічних процесів (осадоутворення, гіпергенезу тощо).

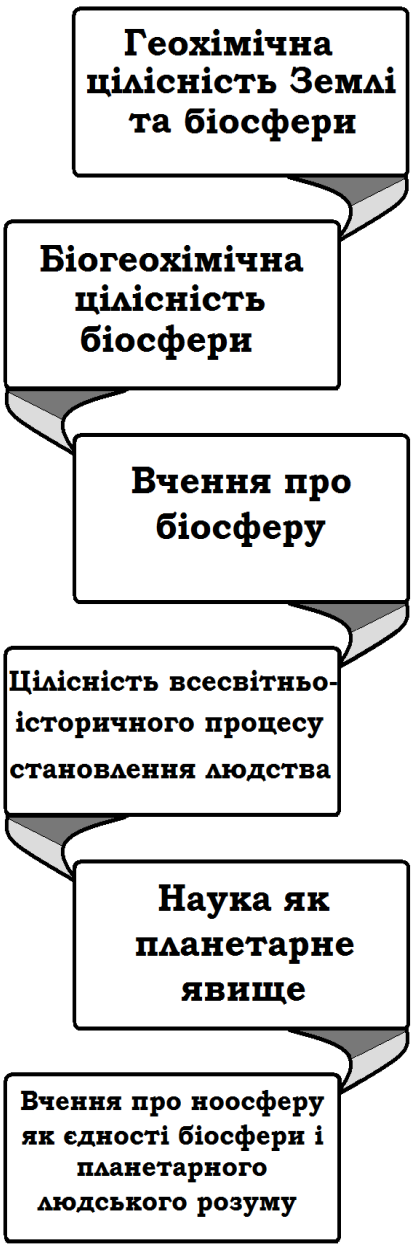


Рис. 2.5. Динаміка наукових уявлень про біосферу та її місце в сучасному природознавстві та БГХ

Роботи В. І. Вернадського в області **геохімії ґрунтів** сприяли розвитку вчення про живу матерію та її роль у функціонуванні біосфери. Напевне, в жодному з біосферних компонентів не існує такого тісного взаємозв'язку живої речовини та мінеральної компоненти, як в ґрунтах, тому Вернадський назвав їх *біокосним тілом*. На його думку, ґрунти – головний елемент біосфери, де перекриваються цикли міграції основних органогенів. В.І. Вернадський запропонував виділити ґрунтову оболонку Землі в окрему складову біосфери – *педосферу*. На його думку, хімічний склад вод Світового океану напряму залежить від процесів міграції та трансформації хімічних елементів в педосфері та з планетарним масопереносом в послідовності ґрунти – поверхневі води – океанічні води. Ця гіпотеза Вернадського була пізніше експериментально підтверджена при вивченні динаміки масопереносу аерозолів.

Принципи БГХ застосовуються і в **генетичному ґрунтознавстві**. Використовуючи їх, радянський ґрунтознавець та геохімік Б.Б. Полинов започаткував науку – геохімію ландшафту [12]. Ділення на БГХ, еколого-геохімічні, ґрунтово-геохімічні та ландшафтно-геохімічні дослідження є досить умовним. Напрямки сучасної БГХ показано на рис. 2.6.

Рис. 2.6. Сучасні напрямки БГХ

2.4 Прикладні аспекти БГХ

1. Геологічні пошуки родовищ корисних копалин з використанням біогеохімічних закономірностей. Ідея методу геологорозвідки полягає у пошуку ділянок з високими концентраціями рудоутворюючих елементів на основі хімічного аналізу рослин, продуктів їх деструкції, метаболітів. На поверхні нашої планети є ділянки підвищених концентрацій металів в ґрунтах, які далі в ланцюгах живлення концентрують рослини, це так звані *біогеохімічні аномалії* (*див. розділ 6*). Їхнє виявлення дає підставу допустити наявність близьких виходів рудних тіл. Ці аномалії можна інтерпретувати як ореоли розсіяння рудних акумуляцій, які утворюються в процесі залучення металів у біологічний кругообіг та накопичення їх ґрунтах і рослинах. Пошуки родовищ корисних копалин на основі біогеохімічних уявлень включають наступні етапи:

- Кількісний аналіз хімічного складу живих організмів (переважно рослин);
- Визначання видового складу рослин;
- Дослідження морфологічних особливостей рослин.

Застосування БГХ методу пошуку родовищ в геології скорочує їх тривалість та знижує вартість робіт, особливо на важкодоступних територіях. Вперше схильність до біоакумуляції металів виявлено в 1948 р. у рослини роду бурачок *Alyssum bertolonii*, яка росте в Італії. Як правило, до таких акумуляторів відносять види, для яких концентрація металів сягає 1000 мг/кг сухої біомаси. Наразі перелік таких рослин включає більше 7000 видів,

які концентрують різні елементи (Ni, Cu, Co, Cr, Mn, Zn, Se, Tl, As, Pb). Цікаво, що стійкість до токсичних металів передається генетично. Нещодавно у вцілілих куточках дощових лісів Нової Каледонії виявили унікальне дерево *Pychandra acuminata,* сік якого незвичного синьо-зеленого кольору, так як на 25 % складається із аквакомплексів нікеля Ni. Одна рослина містить до 5 кг цього металу.

Досвід застосування описаного методу пошуку руд узагальнили О. П. Виноградов, Д. П. Малюга, О. Л. Ковалевський [27-28].

Кількісна характеристика геологічної ролі біогенної міграції хімічного елемента – відношення його вмісту в золі рослин до концентрації в ґрунтовому покриві, на якому вони ростуть. Цю величину називають коефіцієнтом біологічного поглинання БП:

$БП=C_{зола}/C_{грунт}$,

де $C_{зола}$ – вміст елементу в озоленому залишку рослин, % (мас.) або г/т;

$C_{грунт}$ – вміст елементу в ґрунті, % (мас.) або г/т.

БГХ методи використовують за умови, коли вони ефективніші за літохімічні чи гідрогеологічні. Встановлено, що їх доцільно застосовувати в наступних кліматичних зонах з таким ландшафтно-геохімічним оточенням:

1. Гумідна зона за умов сповільненої денудації (сукупності процесів руйнації гірських порід за рахунок дії фізико-хімічних чинників), якщо відбуваються процеси вилуговування індикаторних хімічних елементів із кори вивітрювання та відкладів (елювіально-делювіальних);

2. Гумідна та помірно зволожена зона, де вторинні літохімічні ореоли перекрито принесеними здалеку відкладами, потужність шару яких сягає 40 м, інколи – до 80 м;

3. Пустелі/напівпустелі азидної кліматичної зони з малою кількістю опадів, де вторинні літохімічні ареоли чи рудні зони перекрито принесеними здалеку відкладами, потужність яких складає 20-40 м;

4. Заболочені рівнини та торф’яники, які промерзають взимку, де корінні потенційно рудоносні породи залягають неглибоко (2-10 м);

5. Ділянки, вкриті суцільним мохом чи щільним рослинним покровом, на яких важко відібрати літохімічні проби;

6. Ділянки, перекриті крупними брилами з курумових осипань, які до того ж густо поросли високою рослинністю.

Прикладом може слугувати накопичення золота в стовбурах дерев, що багатократно фіксувалося в районах розвитку золотих руд та розсипів. В бурому та кам’яному вугіллі нерідко фіксують аномально високий вміст золота, платини, срібла. Це свідчить про вибіркове накопичення цих елементів, що відбувалося протягом попередніх геологічних епох. Відомі численні випадки збагачення золи дерев та трав кольоровими та рідкими

металами поблизу родовищ. Торф'яники – ефективні концентратори урану [29].

БГХ пошуки, залежно від мети, поділяються за масштабом на:

- Регіональні (1:200 000 – 1 :100 000);
- Безпосередньо пошукові (1:50000 – 1:25000);
- Деталізовані (1:10000).

Регіональний пошук призначено для визначання загальної геохімічної/біогеохімічної характеристики району, при їх проведенні можна оконтурити біогеохімічні ореоли розсіювання. Первинні дані деталізуються при проведенні власне пошукових робіт, де очікується точне виявлення родовища та закономірності його розміщення. Детальні дозволяють визначати контури окремих невеликих рудних зон. БГХ пошук часто комбінують з ботанічними обстеженнями.

При проведенні БГХ пошуків значну увагу слід приділяти наявності біологічних бар'єрів сорбції певних елементів, або так званим «бар'єрним» та «безбар'єрним» видам рослин.

Дослідження БГХ проб свідчить про те, що існує фізіологічний бар'єр накопичення йонів металів, які часто являються маркерами оруднення. Цей бар'єр починає діяти після того, як рослина одержить таку кількість рудного елементу, яка перевищує нормальний вміст цього елементу в рослинному організмі даної природно-кліматичної зони. Тому для кожного виду рослин слід встановити попередньо фоновий/аномальний вміст в конкретному геохімічному ландшафті.

При відборі проб рослин необхідно приділяти увагу морфологічним ознакам, що сигналізують про те, що вони зростають у зоні виходу рудних тіл чи їх ареалів розсіювання. Такі ознаки добре досліджено на індикаторних видах (рис. 2.7 та 2.8).

На територіях рудних аномалій проявляються фізіологічні й морфологічні зміни рослинних організмів, з'являються локальні чи універсальні рослини-індикатори. Також можлива зміна видового складу рослин, яку не можна пояснити лише динамікою змін умов довкілля. Зустрічаються суттєві аномалії онтогенезу – раннє/пізнє цвітіння чи опад листя, кількість насіння тощо. Діагностичною ознакою може бути локальне пригнічення або відсутність рослинності.

Обробка проб при проведенні БГХ пошуків включає такі етапи:

- Зібрані в польових умовах зразки сушать, подрібнюють;
- У випадку суттєвого запилення проби для попередження спотворення результатів елементного аналізу її водою;
- Озолюють проби в лабораторних умовах (у муфелі при 400-600 °С) до повної деструкції органічної речовини;

- Зола аналізується методами спектрального аналізу.

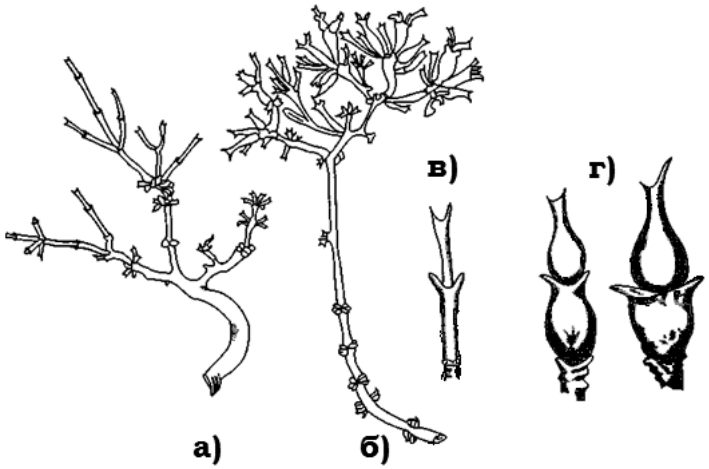


Рис. 2.7. Морфологічні зміни біюргуну (єжовник солончаковий) (*Anabasis salsa*) під впливом високої концентрації бора В [4]:
а) – нормальна рослина;
б) – мутовчасте (кільчасте) розгалуження стебла на ділянках ґрунту, збагачених бором;
в) – нормальна форма зчленування; г)– спотворена форма зчленування на ділянках, збагачених бором.

Рис. 2.8. Зміна форми ягоди лохини *(Vaccinium uliginosum)* на території родовища урану в районі Черчіль, Манітоба (по Х. Шаклетту, 1962) [30]

При визначанні кількісного вмісту летких елементів (Hg, As, Sb та ін.) пробопідготовка проводиться методом «мокрого озолення» шляхом розчинення в нітратній кислоті HNO_3 (кваліфікації о.с.ч.). Наразі розповсюдження одержав рентген-радіометричний експрес-аналіз проб рослин, що використовується для пошуку хромітів, силікатно-оксидних нікель-кобальтових руд та ін.

Методику пошуку рудних тіл, що не виходять на поверхню, шляхом визначання кількісного вмісту металів у рослинних організмах запатентував шведський геолог Н. Брундін (N. H. Brundin) [31, 32].

В результаті застосування БГХ методу відкрито ряд родовищ цінних елементів. Так, після кількісного аналізу золи органів хвойних порід на території Британської Колумбії (Канада) знайдено молібденове родовище молібдену Mo (Ендако); міді Cu та молібдену Mo (Бетлехем). На південному сході США відкрито ряд невеликих родовищ урану U в результаті аналізу золи гілок чагарників, дерев, астрагалів (рід бобових лат. *Astrāgalus*).

Відомий біогеохімік О. Л. Ковалевський розробив методику БГХ пошуку родовищ берилію Be. На основі комплексних БГХ досліджень він дійшов до висновку, що слід шукати не за будь-якими, а тільки за певними, так званими безбар'єрними видами та частинами рослин, і не всіх, а тільки тих, що є мінералогічно сприятливими для БГХ пошуків мінеральних типів руд. На основі вивчення біо- та літогеохімії Be, F, Mo, Pb, Zn, Ag, Li, Zr та інших елементів-індикаторів генетичного типу та рівня ерозійного зрізу первинних ореолів берилієвої мінералізації, ним розроблена оригінальна методика безбар'єрних БГХ пошуків берилієвих родовищ. Вона дозволяє виявляти й супутні поліметалічні, молібденові та деякі інші рудні родовища. Важливо, що в польових умовах експресний аналіз рослин на вміст елементів-індикаторів можна проводити з неозолених проб та їх концентратів з використанням флуоресцентних рентгеноспектральних індикаторів [33].

2. Вивчення **впливу розподілу хімічних елементів в навколишньому середовищі на організми людей, тварин (геохімічна екологія)**. Слід підкреслити, що досліджуються рівні природних фонових концентрацій. В окремих регіонах світу, в тому числі й в Україні, геохімічні аномалії (БГХ провінції, див. розділ 6) бувають настільки значними, що викликають патологічну реакцію організму людей і тварин. Так, В. В. Ковальський із співробітниками (1974) виявили кореляцію між продуктивністю свійської худоби та надлишком/дефіцитом B, Co, Cu, Mo, Se на територіях їх проживання. Аналогічні дані одержав в США Дж. Уебб (J. Webb), пізніше – Р. Ебенс (R. Ebens) в Англії та Ірландії. Біогеохімік із Канади Г. Уоррен (H.V. Warren, 1961) був піонером досліджень впливу вмісту мікроелементів у питній воді та продуктах харчування на здоров'я людей на регіональному рівні. Широкий соціальний резонанс мають відомі приклади йододефіциту як прояв БГХ аномалій. Слід відмітити дослідження, проведене в 1970 р. в штаті Джорджія (США) Х. Шеклеттом (H.T. Shacklette), про наявність чіткої кореляції між вмістом мікроелементів у рослинах і ґрунтах та рівнем захворювань серцево-судинного типу. Аналогічно геохімік М. Сальмі (M. Salmi) з Фінляндії вв 1963 р. виявив статистично достовірну кореляцію

вмісту свинцю Pb в гірських породах та рівнем розповсюдженості розсіяного склерозу. Дані українських науковців щодо розповсюдження та причини ендемічних захворювань проаналізував акад. І. М. Трахтенберг [34].

Наукові колективи під керівництвом В. А. Ковди та М. Г. Зиріна в другій половині XX ст. поглиблено вивчали проблематику геохімічної екології. Значним кроком вперед стала публікація в 1991 р. монографії А. Л. Ковалевського «Биогеохимия растений» [35], де систематизовано численні експериментальні дані про хімічний склад рослин в зонах БГХ аномалій, що важливо як для пошуку рудних родовищ, так і для дослідження БГХ механізмів міграції хімічних елементів ланцюгами живлення. Ця робота стала основою для розробки принципів екологічного нормування з точки зору БГХ та фізіології рослин [36].

3. Поява техногенних БГХ аномалій стимулювала дослідження у області природи та практичного використання так званих **біогеохімічних бар'єрів,** які попереджають розповсюдження хімічних полютантів у ґрунтах, природних водах. Під БГХ бар'єрами розуміють складові геосистем, де на коротких відстанях внаслідок специфічної комбінації біологічних, фізико-хімічних, механічних чинників відбувається селективна акумуляція певних хімічних елементів або видалення інших. Причиною являється різка зміна умов міграції сполук, що містять певні елементи, що приводить до їх накопичення в обмежених областях. В природі найбільш розповсюдженими є такі види БГХ бар'єрів – рослинність, ґрунти, проникні водоненасичені гірські породи, застійні області підземних вод. БГХ бар'єрами можна до певної межі управляти (посилювати або послаблювати послаблюючи їхню дію), створюючи штучні бар'єри [37]. Наприклад, зменшуючи промивання ґрунту та верхніх горизонтів осадових порід, можна досить ефективно захистити підземні водні горизонти. Навпаки, посиливши промивність ґрунтів, можна вимити з них, наприклад, сорбовані радіонукліди. Для локалізації області забруднення, наприклад, нафтопродуктами, можна облаштувати гідрофізичний бар'єр у вигляді системи нагнітально-відкачувальних свердловин, які не дозволять забрудненим підземним водам потрапити до водотоків та водозаборів. Дуже ефективним є одночасне використання бар'єрів різного типу (біологічних, механічних, хімічних тощо) (див. *розділ 5.6*).

4. «**Мікробна» БГХ** – прикладний напрям, що базується на використанні швидкого метаболізму та розмноження мікроорганізмів для підвищення нафтовіддачі свердловин; попередження утворення метану CH_4 в шахтах; мікробної екстракції металів із в малопотужних родовищах (*біометалургія*). В даній області відомі роботи М. В. Іванова та його учнів А. Ю. Леін, С. С. Біляєва, В. Ф. Гальченко та інших.

Отже, зараз БГХ відома як продуктивна пріоритетна наукова дисципліна, що об'єднує ряд природничих наук, використовує математичний апарат та фізичні методи, медицину та соціальні науки за сферою застосування наукових результатів та практичних висновків [38]. БГХ, що вивчає міграцію та масообмін хімічних елементів за участю живої матерії, трансформацію їх сполук у довкіллі, зв'язує в єдине геологічне оточення та живі організми, являється теоретичним підґрунтям масштабних комплексних досліджень біосфери, що проводяться в Україні та світі. Її результати використовуються для рішення актуальних екологічних проблем сучасної цивілізації.

Список джерел літератури

1. Vernadsky Vladimir. Etudes biogeochimiques. 1: Sur la vitesse de la transmission de la vie dans la biosphere / Vladimir Vernadsky // Изв. АН СССР. Сер. 6. – 1926. – Т. 20, N 9. – С. 727-744.
2. Перельман А. И. В. И. Вернадский – основоположник биогеохимии / А. И. Перельман // Биосфера : (избр. тр. по биогеохимии). – М., 1967. – С.3-23.
3. Лавренко Е. М. Значение биогеохимических работ акад. Вернадского для познания растительного покрова Земли / Е. М. Лавренко // Природа, 1945. – № 5. – С.40-44.
4. Добровольский В. В. Биогеохимия – поиски и проблемы / В.В. Добровольский // Природа, 1988. – № 2. – С.68-73.
5. Коробова Е. М. Из истории постановки В. И. Вернадским биогеохимических исследований / Е. М. Коробова // Природные и антропогенноизмененные биогеохимические циклы. – М., 1990. – С.162-173.
6. Быховский А. В. Естественнонаучный гуманизм : [обсуждение кн. В. И. Вернадского "Проблемы биогеохимии"] / А. Быховский, И. Быховская, Л. Зайвая // Знание – сила, 1983, № 4. – С.44-45.
7. Eville Gorham. Biogeochemistry: Its Origins and Development / Gorham Eville. - Biogeochemistry, 1991. – Vol. 13, No 3. – P. 199-239.
8. William H. Schlesinger. Biogeochemistry: An Analysis of Global Change [Electronic source] / W.H. Schlesinger, E.S. Bernhardt / Elsevier, 2013. – 665 pp. *Available at: http://sites.duke.edu/biogeochemistry2015/files/2015/08/3rd-edition-BGC-through-Ch-2.pdf.*
9. Ковда В. А. Биогеохимия почвенного покрова [Електронный ресурс]. / В. А. Ковда. - М.: Наука, 1985. – 264 с. – *Режим доступа: http://www.pochva.com/?content=3&book_id=0368.*
10. Базилевич Н. И. Методы изучения биологического круговорота в различных природных зонах [Електронный ресурс]. / Н. И. Базилевич, А. А. Титлянова, В. В. Смирнов и др. - М.: Мысль, 1978. – 185 с.– *Режим доступа: http://www.pochva.com/?content=3&book_id=0194*
11. Базилевич Н. И. Биологическая продуктивность экосистем Северной Евразии / Н. И. Базилевич. – М.: Наука, 1993. – 293 с.
12. Полынов Б. Б. Учение о ландшафтах / Б. Б. Полынов // Вопр. географии, 1953, Сб. 33. – С. 30-44.

13. Полынов Б. Б. Избранные труды / под ред. И.В. Тюрина, А.А. Саукова, со вступ. ст. А.И. Перельмана. – М. : Изд-во АН СССР, 1956. – 751 с.
14. Перельман А. И. Геохимия ландшафта : Учеб. пособие для студентов географ. и геолог. специальностей ун-тов [Електронный ресурс] / А. И. Перельман. – М. : Высш. школа, 1975. – 342 с.– *Режим доступа: http://www.geokniga.org/books/4454.*
15. Сукачёв В.Н. Биогеоценоз как выражение взаимодействия живой и неживой природы на поверхности Земли: соотношение понятий «биогеоценоз», «экосистема», «географический ландшафт» и «фация» / Под ред. В.Н. Сукачёва, Н.В. Дылиса. – М.: Наука, 1964.– С. 5-49.
16. Флоренсов А.Н. Математическая модель компонентной динамики для биогеоценозов и социумов [Електронный ресурс] / А. Н. Флоренсов // SWorld, 2014. – *Режим доступа: http://www.sworld.com.ua/index.php/uk/physics-and-mathematics-114/informatics-and-cybernetics-114/21647-114-506.*
17. Ризниченко Н. Ф. Математические модели биологических продукционных процессов / Ризниченко Н.Ф., Рубин А.Б. – М.: Изд-во МГУ, 1993. – 300 с.
18. Щербов Б. Л. Роль лесной подстилки в миграции химических элементов и искусственных радионуклидов при лесных пожарах в Сибири [Електронный ресурс] / Б. Л. Щербов // Сибирский экологический журнал. - 2012, Т. 2. – С. 253-265.– *Режим доступа: http://www.sibran.ru/upload/iblock/7e6/7e69f2255bf25 a6a1b685d0fc125d3b5.pdf.*
19.Лобачёва Г.К. Предотвращение загрязнения подземных вод путем создания искусственных биогеохимических барьеров [Електронный ресурс] / Г.К. Лобачёва, Н.В. Колодницкая, В. И. Сметанин и др. // Вестник ВолГУ, Серия 11. – 2012, Т. 1, № 2. – С. 48-57.– *Режим доступа: - http://ns.jvolsu.com/index.php/ru/component/attachments/download/38.*
20. Герасимов И.П. Абсолютный и относительный возраст почв, определяемый по радиоактивному изотопу углерода гумуса // Генетические, географические и исторические проблемы современного почвоведения. М.: Наука, 1976. С. 269–283.
21. Чичагова О.А. Радиоуглеродное датирование: прошлое, настоящее, будущее – развитие идей И.П. Герасимова [Електронный ресурс] / О. А. Чичагова, Э. П. Зазовская // Бюллетень Почвенного института им. В.В. Докучаева. – 2015, Вып. 15. – С. 160-176.– *Режим доступа: https://yadi.sk/i/poM7GGwrkYmRZ.*
22. Щеглов А. И. Биогеохимия техногенных радионуклидов в лесных экосистемах: по материалам 10-летних исследований в зоне влияния аварии на ЧАЭС [Електронный ресурс] / А. И. Щеглов. – М. : Наука, 2000. – 268 с.– *Режим доступа: http://ecoradmod.narod.ru/rus/publication2/Shcheglov2000.pdf.*
23. Протасова Н.А. Геохимия техногенных ландшафтов : Учеб. пособие для вузов [Електронный ресурс] / Н.А. Протасова. – Воронеж : Полиграф.-изд. центр Воронежского гос. ун-та, 2009. – 36 с.– *Режим доступа: http://www.bio.vsu.ru/soil/Геохимия%20техногенных%20ландшафтов.pdf.*
24. Задира С. Вплив забруднення довкілля важкими металами на процеси перекисного окиснення ліпідів клітин печінки природних популяцій жовтогорлої миші [Електронний ресурс]/ С. Задира, Д. Лукашов // Вісник Львівського університету. Серія біологічна. 2013. - Випуск 62. – С. 196-202. – *Режим доступу: http://irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis_nbuv/cgiirbis_64.exe?c21com= 2&i21dbn=ujrn&p21dbn=ujrn&image_file_download=1&image_file_name=pdf/vlnu_biol_2013_62_27.pdf.*

25. Бондар О.І. Екологічний стан накопичених осадів стічних вод м. Києва [Електронний ресурс]. / О.І. Бондар, П. С. Лозовіцький, О. А. Машков та ін. // Екологічні науки. – 2015, Т. 7, № 1. – С. 38-54.– *Режим доступу: http://ecoj.dea.gov.ua/wp-content/uploads/2015/02/Журнал-№-7-_-на-просмотр-1.pdf#page=20.*
26. Ковалевский А.Л. Биогеохимические поиски рудных месторождений / А. Л. Ковалевский. – М. : Недра, 1974. – 144 с.
27. Ковалевский А.Л. Особенности формирования рудных биогеохимических ореолов / А. Л. Ковалевский. – Новосибирск : Наука, 1975. – 116 с.
28. Ковалевский А.Л. О минеральных формах серебра в растениях / А.Л. Ковалевский, А.М. Огурцов, С.И. Прокопчук и др. // Доклады РАН, 1992. – Т. 327, № 2. – С. 253-255.
29. Арбузов С.И. Соединения урана и тория в углях и торфах Северной Азии / С.И. Арбузов, С.Г. Маслов, А.В. Волостнов [и др.] // Химия твердого топлива, 2012. – Т. 46, №1 . – С. 52-66.
30. Brooks R.R. Geobotany and biogeochemistry in mineral exploration / R. R. Brooks. – Harper & Row, 1972. – 290 p.
31. Brundin N.H. Biogeochemical studies of plants from stream banks in Northern Sweden / N.H. Brundin, J.I. Ek, O.C. Selinus // Journal of Geochemical Exploration. – 1987. – Vol. 27. – pp. 157–188.
32. Brundin N. H. Method of locating metals and minerals in the ground / N.H. Brundin. – U.S. Patent 2158980. – 1939.
33. Ширкин Л.А. Рентгенофлуоресцентный анализ объектов окружающей среды: учебное пособие [Электронный ресурс] / авт.-сост.: Л.А. Ширкин; Владим. гос. ун-т. – Владимир: Изд-во Владим. гос. ун-та, 2009. – 65 с. *Режим доступа: http://window.edu.ru/resource/344/77344/files/Rengen_analiz.pdf*
34. Трахтенберг И.М. Нарушение химического равновесия как причина болезней. К проблеме геохимических аномалий и эндемических заболеваний [Електронний ресурс] / И.М. Трахтенберг // Здоров'я України. – 2009, № 18. – С. 63-64. -– *Режим доступу: http://health-ua.com/pics/pdf/18/63-64.pdf.*
35. Ковалевский А.Л. Биогеохимия растений / А.Л. Ковалевский, В.М. Корсунов. – Новосибирск : Наука, СО, 1991 . – 293 с.
36. Биогеохимические основы экологического нормирования / В.Н. Башкин, Е.С. Евстафьева, В.В.Снакин и др. – М. : Наука, 1993. – 304 с.
37. Лобачёва Г. К. Предотвращение загрязнения подземных вод путем создания икусственных биогеохимических барьеров / Г. .К. Лобачева, Н. В. Колодницкая, В. И. Сметанин и др. // Весник ВолГУ, Серия 11, 2012, № 1 (3). – С. 48-57.
38. Заварзин Г. А. Анти-Рынок в природе / Г. А. Заварзин // Экология и жизнь. – 2012, № 4 (125). – С. 18-23.

РОЗДІЛ 3 ХІМІЧНА АРХІТЕКТУРА БІОСФЕРИ

3.1 Історія терміну «біосфера»

Термін «**біосфера**» вперше ввів у наукову літературу в 1875 р. австрійський геолог Е. Зюсс (нім. Eduard Suess) [1]. Слід звернути увагу на те, що, на думку Зюсса, життя існує лише на суші і верхньому шарі океану, а океанські глибини позбавлені життя. Проте цей новий термін залишився без пояснення, що й призвело до його різних тлумачень.

Останній із енциклопедистів Ф.О. Гумбольт (нім. F. H. A. von Humboldt) в роботі «Космос» наблизився до сучасного трактування біосфери, сформулювавши концепцію Землі як єдиного цілого та висловивши ідею про повсюдне розповсюдження життя та його зв'язок з неорганічним світом.

Інтегральний підхід до природознавства розвинув вчитель В.І. Вернадського В.В. Докучаєв, який вивів на перший план процеси взаємодії живої та неживої (косної) матерії, які утворюють єдність, названу ним «вищою принадністю природознавства». Така взаємодія породжує природні тіла нової якості. Таким якісно новим біокосним утвором Докучаєв вважав ґрунт.

В багатьох підручниках [2-5] вказується, що поняття і термін «біосфера» були вперше введені в науку біологом Ж.Б. Ламарком (фр. J.-B. de Lamarck). Цієї точки зору дотримувався й В. І. Вернадський. Виявляється, це не зовсім вірно. Так, А.В. Лапо [6, с. 13] вважає, що Ламарк ввів термін «біологія», а не «біосфера». Проте ідейно Ламарк був дуже близьким до цього, коли писав в роботі «Гідрологія» (1802): «Складні мінеральні речовини всіх видів, що утворюють зовнішню кору земної кулі, … являються виключно продуктами тварин та рослин, які існували на цих ділянках поверхні земної кулі».

Сучасне формулювання змісту терміну «біосфера» дав В.І. Вернадський у роботі «Біосфера» (1926) – переробленій версії курсу лекцій, який він прочитав протягом 1922-23 рр. у Сорбоні (Париж). Він дав різні визначення біосфери, із яких найбільш відомі два:

Біосфера являє собою оболонку життя - область існування живої речовини;

Біосфера – область земної кори, "зайнята трансформаторами, які переводять енергію космічного випромінювання в діючу земну енергію – електричну, механічну, теплову тощо.

В.І. Вернадський поділяв біосферу ще на чотири «геосфери», які охоплюють *тропосферу*, *гідросферу*, поверхневу *частину суші континентів та островів* та «області *підземного життя*».

За В.І. Вернадським [7], біосфера включає сім «різнорідних частин»:

1. Сукупність живих організмів – *живу речовину*, маса якої в біосфері складає всього 0,25 %, однак вона насичена енергією є геологічною силою біогенної міграції хімічних елементів;

2. *Безпосередні продукти біосфери*, матеріалізовані в стратисфері, тобто створені «бувшими біосферами». Це біогенні осадкові породи – *біоліти*, наприклад, викопне вугілля чи карбонатні породи;

3. Речовина, «… утворена процесами, в яких жива речовина не приймає участі: *косна* речовина, тверда, рідка і газоподібна»;

4. Суміш живої і косної речовини, яка утворює єдині системи, в яких трансформується біогеохімічна енергія живої матерії;

5. *Радіоактивні елементи* та продукти їхнього розпаду;

6. *Розсіяні атоми*, продукти ядерного синтезу під впливом космічного випромінювання;

7. *Космогенна речовина* в атомній, і, можливо, молекулярній формі.

При цьому «жива і біокосна речовина зустрічається на нашій планеті тільки і біосфері, біогенна речовина панує в стратисфері».

Критичний аналіз даної класифікації свідчить про її логічні протиріччя. Очевидно, що біокосна речовина – не однорідна, а складена субстанція, а, отже, не індивідуальна; космогенна речовина – косна тощо. Напевно, причина в тому, що В.І. Вернадський не дотримувався принципу єдиної основи при одному поділі, а завжди використовував кілька класифікаційних ознак, не турбуючись про їх ієрархію: у нього був системний, синтетичний підхід.

Свій варіант класифікації наводить А.В. Лапо (табл. 3.1). Аналіз даних, представлених в табл. 3.1, свідчить про те, що біогенна речовина – не синонім речовини органічної, як вважали в XIX ст. Наприклад, наразі відомо про існування абіогенних органічних сполук у складі метеоритної речовини вуглистих хондритів (див. п. 4.3.3), тоді як на нашій планеті є маса неорганічних речовин біогенного походження (наприклад, карбонатні чи кремнієві мушлі). Можливо, більш правильно назвати органічні речовини *вуглеводневими*.

Слід відмітити виключне значення, яке В.І. Вернадський надавав шостій формі речовини біосфери, а саме космічному випромінюванню, особливо вибухам наднових зірок, падінням космічних тіл. Він відмічав [7, с. 270]:

«… енергія проникаючих космічних випромінювань … - сама потужна енергія, відома у біосфері. Можна вважати якщо не встановленим, то більш ніж ймовірним її зв'язок із нашою галактикою – Чумацьким Шляхом, із «загорянням» в ньому певних зірок, «нових» зірок – Nova і Supernova Zwikki. Це явище тільки щойно входить до нашого світогляду, і воно, очевидно, не являється постійним та якісно незмінним чинником, який впливає на живу речовину. Воно має початок, зазвичай триває кілька днів, рідко років, і змінює всю обстановку живої речовини біосфери. Дуже може бути, що з цією енергією потрібно рахуватися дял пояснення походження типів тваринного царства. Треба мати на увазі цю заяву при обговоренні будови біосфери».

Таблиця 3.1. Типи речовини біосфери Землі [6, с. 40]

Характер речовини	**Походження речовини**	**Місце зародження речовини**	
		Земля	**Космос**
Жива	Біогенне	Жива речовина (біос, біота)	Невідоме
	Абіогенне	Невідоме	Невідоме
Нежива	Біогенне	а) Необіогенне	Невідоме
		б) Палеобіогенне*	Органічна речовина***
		в) Косне**	Є, але дуже мало

Примітки:

** В тому числі органічна речовина осадових порід (ОР), як розсіяна (РОР), так і концентрована (КОР);*

*** В тому числі і вуглеводнева ОР мантійного походження (наприклад, метан);*

**** В тому числі ОР космічного походження (вуглиста речовина хондритів).*

Наразі з такими космічними явищами ряд науковців пов'язують біотичні кризи на Землі [8, 9]. Приклад – імпактна гіпотеза, що базується на виявленому на стику крейдяного періоду і палеогену глобально розповсюдженої «іридієвої аномалії», пізніше – ударно-метаморфізованих зерен кварцу та польового шпату, мікротектитів-сфероїдів, а також сажі. Це однозначно свідчать про те, що на цій межі відбулася екстраординарна імпактна подія – зіткнення Землі з крупним космічним тілом (астероїдом чи кометою) [10, p. 246-250]. Найбільш аргументовано на користь реальності існування в історії біосфери Землі гігантських імпактних подій, які за своїми масштабом могли дати поштовх біотичним кризам, розглянуто в роботі М.А. Назарова [11].

3.2 Наукові підходи до вивчення біосфери

Виділяють 5 основних наукових підходів:

– *Енергетичний* – вивчає взаємозв'язки біосферних явищ із космічною радіацією (переважно з сонячним випромінюванням) та радіоактивними процесами у надрах планети;

– *Біогеохімічний* – вивчає роль живої матерії в перерозподілі атомів хімічних елементів та їх ізотопів у біосфері;

– *Інформаційний* – досліджує закономірності організації та управління у природі;

– *Просторово-часовий*, предметом дослідження якого є формування та еволюція складових біосфери;

– *Ноосферний* – досліджує глобальні закони впливу людини на довкілля.

Для біосфери характерні кругообіг атомів – циклічні процеси. Різні цикли мають різну тривалість: від годин та діб до багатьох мільйонів років. Наприклад, встановлено таку тривалість циклів оновлення: біомаси в океані – 33 дні; фітомаси суші – 14 років; CO_2 в атмосфері – 6,3 років; всієї живої речовини – 8 років; води в гідросфері – 2800 років; кисню в атмосфері – кілька тисяч років.

Для цих кругообігів характерні три особливості – **три біогеохімічні принципи Вернадського**.

Перший, названий А.І. Перельманом «Законом Вернадського»: «*біогенна міграція атомів хімічних елементів в біосфері завжди прагне до максимального свого прояву*» [7, с. 248].

Другий принцип, що стосується біологічної еволюції: «Еволюція видів у ході геологічного часу, що приводить до утворення форм життя, стійких у біосфері, іде у напрямку, який збільшує біогенну міграцію атомів біосфери».

Третій принцип доповнює перший: «протягом всього геологічного часу, з криптозою, заселення планети повинно бути максимально можливим для всієї живої речовини, яка тоді існувала» [7, с. 265].

Біосферні цикли замкнені неповністю (на 90-99 %). Якщо б цього не було – тоді б в стратосфері не було б органогенних гірських порід, атмосферного повітря – *біолітів*. Саме В.І. Вернадський вперше відмітив, що між кількістю органічного вуглецю ($C_{орг}$), захороненого в стратосфері, та кількістю фотосинтетичного кисню, що надійшов в атмосферу, існує функціональна залежність. Чим більше захоронювалося органічного вуглецю, тим більше кисню надходило у атмосферу. Тому періоди масового утворення вугілля та чорних сланців були, як виявляється, і періодами

посиленого надходження в атмосферу кисню, вміст якого в деякі епохи навіть перевищував сучасний [12, с. 59; 13].

3.3 Хімічна структура біосфери

Для оцінювання геохімічної роботи живої речовини слід визначитися із її хімічним складом – кількісним та якісним, власне з чого розпочав біогеохімію В.І. Вернадський.

Все живе на Землі побудовано з шести хімічних елементів (органогенів): вуглецю (18 %), водню (10,5 %), кисню (70 %), азоту (0,3 %), фосфору (0,3 %) та сірки (0,05 %), які складають в сумі 98,85 % мас., причому 2/3 цієї маси припадає на воду. Інші хімічні елементи присутні у вигляді незначних домішок, хоча, звичайно, назвати їх «другорядними» не можна. Наприклад, без Mg, середній вміст якого складає 0,04 %, неможливе існування зеленого пігменту хлорофілу, за допомогою якого здійснюється фотосинтез – основа всього живого на Землі. *Тому вся різноманітність органічних сполук досягається не зміною набору хімічних елементів (він практично однаковий), а майже виключно їхнім розташуванням – структурою молекул.*

Базове запитання БГХ – а чому все живе складається зі сполук вуглецю з обмеженим набором інших органогенів (O, N, H, C, S, P – "Big Six" – так званої «великої шістки») ?

Стандартна відповідь – бо тільки атоми карбону здатні утворювати полімерні ланцюги, кільця, створювати необмежену архітектуру органічних молекул. А вода – універсальний полярний розчинник, стабілізує температуру за рахунок високої теплоємності, теплоти замерзання та теплоти випаровування. Екзобіологічні пошуки (пошуки життя поза Землею) зосереджуються на пошуку тих планет, де температурний режим допускає перебування води у рідкому стані. Видатний астроном К. Саган (C. Sagan) в книзі «Космічний зв'язок» ("The Cosmic Connection", 1973 р.) критикував цю позицію, називаючи її «водно-вуглецевим шовінізмом». Аналогічно висловилися астрофізики К. Сілбер (K. Silber), В. Стінджер (V. J. Stenger) [14]. Стінджер ризикнув допустити, що вважати аксіомою існування в складі живого виключно молекул – «молекулярний шовінізм». Він допустив, що у Всесвіті можливо існування ядер атомів чи інших немолекулярних структур з принципово іншими властивостями, які могли б комбінуватися зовсім незвіданими сучасній науці способами.

Найчастіше альтернативними вуглецевому вважають кремнійорганічне або бороргані чне життя, а в якості розчинників – аміак NH_3 чи гідроген фторид HF. Чому ж все таки реально існує тільки вуглецевий тип, пояснення дає ядерна фізика та хімія.

Аналіз розповсюдженості хімічних елементів у Всесвіті свідчить про те, що легкі елементи – Li, Be, B – досить рідкі (рис. 3.1).

Рис. 3.1. Розповсюдженість хімічних елементів в Галактиці [15]

Ступінь розповсюдженості ядер у Всесвіті зумовлена процесами їх утворення. Найбільш розповсюджена термоядерна реакція – перетворення водню в гелій за схемами протон-протонного циклу (де p – протон, D – дейтерій, e^+ – позитрон, ν_e – електронне нейтрино, γ – фотон):

$$p + p \rightarrow {}^2D + e^+ + \nu_e + 0{,}4\ \text{МеВ},$$
$${}^2D + p \rightarrow {}^3He + \gamma + 5{,}49\ \text{МеВ},$$
$${}^3He + {}^3He \rightarrow {}^4He + 2p + 12{,}85\ \text{МеВ}$$

Літій Li, берилій Be, бор B утворюються інакше – в магнітних полях величезної інтенсивності під дією електронів, які рухаються дуже швидко. Наразі вважається, що такі екстремальні умови можуть виникати виникають при утворенні наднових зірок чи в так званих «зіркових плямах». Ці елементи розпадаються при бомбардування ядрами водню, тому в реакціях термоядерного синтезу вони «вигорають», перетворюючись на He. Саме тому розповсюдженість Li, Be, B низька не тільки в земній корі, а й у Всесвіті в цілому. Тому існування життя на основі бору B суперечить даним ядерної фізики. Хоч хімія бору B досить різноманітна, а в парі з азотом N він може утворювати близькі аналоги органічних сполук вуглецю C (рис. 3.2):

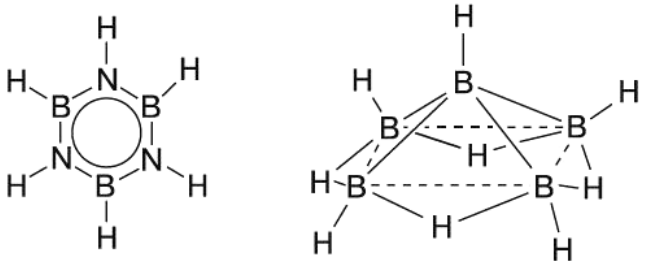
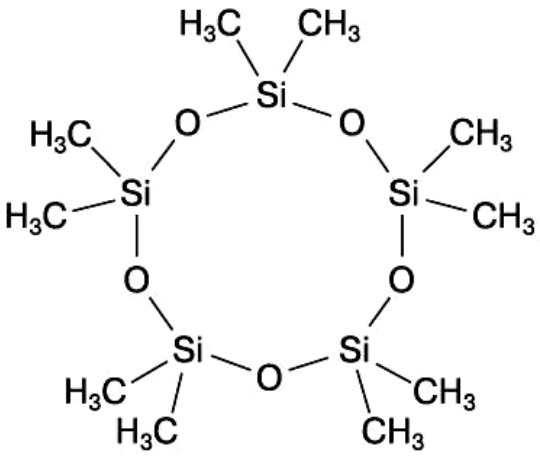


Рис. 3.2. Боразол $B_3H_6N_3$ (аналог бензолу) і пентаборан B_5H_9

Із кремнієвим життям ситуація складніша. Si знаходиться на другому місці за розповсюдженням в земній корі (за різними даними, 27,6-29,5 % мас.), у морській воді його вміст складає 3 мг/дм$^{3.}$ Проте в присутності кисню і води він схильний утворювати дуже стійкі, тугоплавкі нерозчинні силікати. На відміну від вуглецю C, кремній Si не утворює делокалізовані π-зв'язки, які зв'язують більше двох атомів, – а тільки завдяки ним органічні молекули здатні до складних взаємодій із світлом, необхідних для фотохімічних реакцій, закінчуючи фотосинтезом (рис. 3.3). Крім того, довжина зв'язків Si-C та Si-Si більша, а енергія – менша, ніж C-C.

Рис. 3.3. Структура декаметилцикло-пентасилоксану – однієї із стійких кремнійорганічних сполук, що знаходить широке застосування (наприклад, в косметичних засобах як інертний компонент D5, для хімічного чищення одягу).



Так, для алканів енергія зв'язку C-C складає 347-356 кДж/моль; а Si-Si – 226 кДж/моль. В молекулі метану CH_4 довжина зв'язку C-H – 109 пм, енергія – 415 кДж/моль, тоді як в молекулі силану SiH_4 – відповідно 148 пм та 320 кДж/моль.

Синтез більшості кремнійорганічних речовин проводиться у безводному середовищі, бо у воді вони гідролізують. Найбільш придатний розчинник - фтороводень HF. Однак єдиний стійкий ізотоп фтору ^{19}F утворюється в зоряних ядерних реакціях з досить низьким виходом, томі вміст фтору F у Всесвіті приблизно в 10000 разів нижчий, ніж кисню O. Кисень O та вуглець C є найбільш розповсюдженими елементами Всесвіту після водню H та гелію He (рис. 3.1), тому не дивно, що живі організми складаються саме з них.

Отже, з точки зору сучасної хімії та ядерної фізики, поява невуглецевої форми живої матерії малоймовірна.

Проте можна допустити, що на основі тих же елементів можлива інша біохімія, несхожа на земну. Можливо уявити, наприклад, планетарні середовища з іншими розчинниками, в яких біохімічні реакції будуть відбуватися інакше. Перша їх відмінність від води буде пов'язана із тим, що тільки вода має унікальну властивість меншої густини льоду порівняно з рідиною. У резервуарах, заповнених іншими розчинниками, замерзла фаза

буде тонути, і повне замерзання наступить швидко. Крім того, лід на поверхні озер та морів має значно вище альбедо А (відношення потоку відбитого (розсіяного) поверхнею у всіх напрямках випромінення до потоку випромінення, що надходить): для водної поверхні воно складає біля 5%, для льоду – 30-40%. Тому лід відбиває сонячне світло значно краще, ніж водна поверхня, що приводить що швидкого остигання планети. Тому наступання льодовиків – процес, який самопідтримується. Якби рідиною буда інша сполука, клімат планети був би значно більш стійким.

Очевидна альтернатива воді – *зріджений аміак* NH_3, молекули якого також полярні та схильні до утворення водневих зв'язків. Ця сполука знаходиться у рідкому стані у досить широкому температурному діапазоні: від -78 до -33 ^oC при атмосферному тиску, добре розчиняє багато полярних речовин. Перша відмінність біохімії в рідкому аміаку полягає в тому, що карбонільні групи C=O в ньому швидко трансформуються в іміногрупи C=NH. У аміачному середовищі іміногрупа забезпечувала такі ж перебудови карбонового скелету, як і карбонільна група у воді. Друга відмінність рідкого аміаку від води – у ньому значно вища розчинність неполярних молекул. Внаслідок цього функції ліпідних мембран відокремлення клітини від довкілля у в такому середовищі неможливі.

За наявними даними, у Сонячній системі NH_3 у вільному стані не зустрічається, а лишу в суміші з водою чи метаном. Це – океани Урану та Нептуну, льодові комети, супутники дальніх планет та об'єкти поясу Койпера. На Титані (супутник Сатурну) під замерзлим шаром води, який містить 10-15% аміаку, знаходиться глибокий океан із водного аміаку. У водно-аміачному розчині біохімічні процеси за деякими ознаками можуть відбуватися навіть краще, ніж у чистому аміаку. Так, суміш H_2O-NH_3 замерзає при ще нижчих температурах порівняно із чистим NH_3 (до-96 ^oC) і не розчиняє вуглеводні. Завдяки цьому ліпідні мембрани можуть виконувати свої функції аналогічно до водного середовища. В такому середовищі може відбуватися більше різноманіття біохімічних процесів за участю одночасно двох функціональних груп C=O, C=NH.

Іще один можливий варіант розчинника – H_2SO_4, температура замерзання якої +10 ^oC, кипіння +290 ^oC. Сірчана кислота, як відомо, добре розчиняє речовини різної природи та зустрічається у Всесвіті у вільному стані (наприклад, в хмарах Венери). На поверхні планет, які остигли до більш низької температури, ніж на сучасній Венері, можливо існування H_2SO_4 у рідкому стані. В такому середовищі досить легко протікають хімічні реакції різної природи. У сірчанокислому середовищі властивості, аналогічні до карбонільної групи C=O, може проявляти група $C=CH_2$ (рис. 3.4).

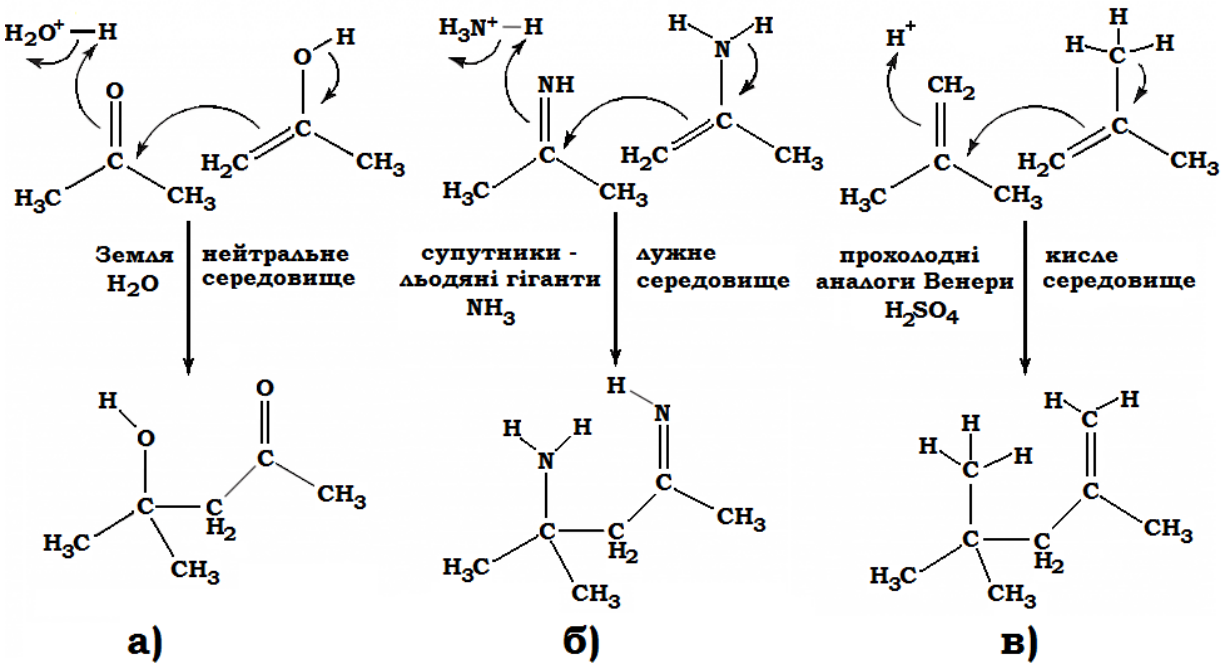


Рис. 3.4. Механізми формування полімерного зв'язку С-С у середовищах різних розчинників [16]:

а) реакція у водному середовищі між глікольальдегідом і ацетоном відбувається завдяки групам С=О (альдольна конденсація, лежить в основі реакції Бутлерова);

б) в рідкому аміаку аналогом функціональної групи С=О можуть виступати група С=NH;

в) аналогічна реакція в середовищі H_2SO_4 відбувається в місці зв'язка С=С.

Неможливо дати однозначний прогноз, які саме молекули можуть використати природа для формування живої матерії в аміачному чи сірчанокислому середовищах. Очевидно лише, що існуючі на Землі азотисті основи будуть непридатними у якості полімерних носіїв спадкової інформації. Причина в тому, що вони утворюють пари лише при pH середовища від 6 до 9. У сірчанокислому середовищі до аміногрупи NH_2-аденіну та цитозину приєднується протон з утворенням позитивно зарядженого йону NH_3^+-. Навпаки, в лужному аміачному середовищі гуанін та урацил втратять протони, і карбонільна група С=О одержить негативний заряд. Внаслідок цього буде порушиться конфігурація водневих зв'язків між амінокислотами, і передача спадкової інформації стане неможливою. Тому, наприклад, земні мікроорганізми мають механізм підтримання у внутрішньоклітинному середовищі нейтрального значення pH, навіть якщо вони мешкають в сильно кислому чи лужному середовищі. Слід відмітити, що процеси нейтралізації потребують значних витрат енергії.

Ще можна уявити заміну води як середовища життя на *рідкий діоксид вуглецю CO_2*. Звичайно, він не існує в рідкому вигляді в земних умовах при

атмосферному тиску, бо із твердого стану («сухий лід») зразу ж випаровується (сублімується). Але при 70 атм в температурному діапазоні від -50 до +31 °С CO_2 перетворюється на рідину. Вище критичної точки (тиск 74 атм, температура +31 °С) CO_2 переходить у надкритичний стан (рис. 3.5).

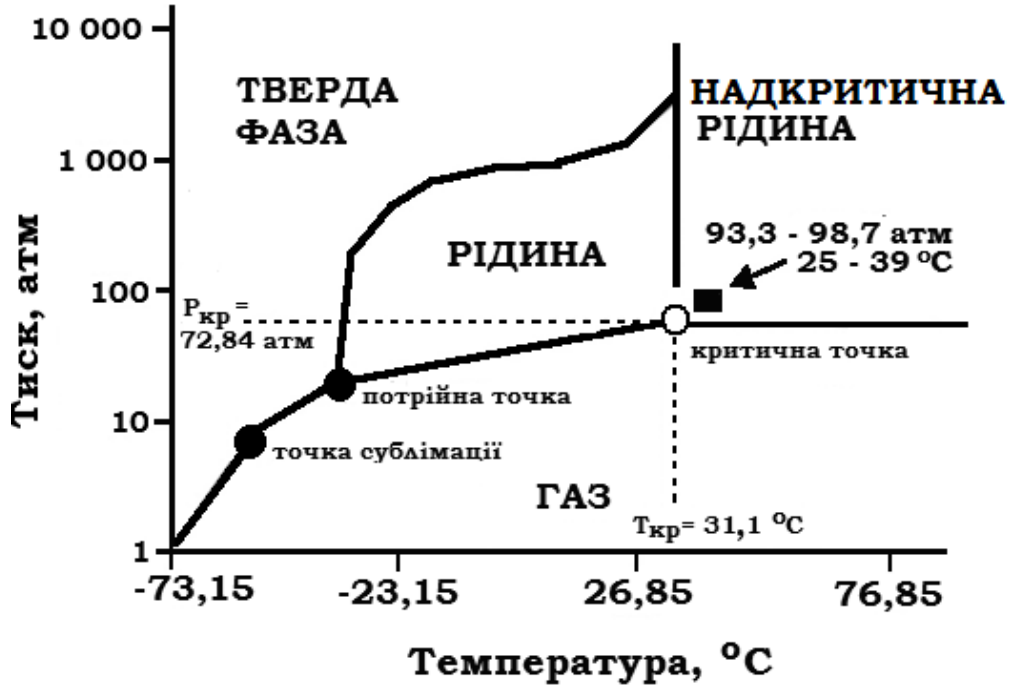


Рис. 3.5. Фазова діаграма CO_2 [17]

Для води ці параметри складають + 374 °С та 218 атм. У такому стані речовина поєднує густину рідини з рухливістю газу і розчинює різні речовини значно активніше, ніж звичайна рідина. Як приклад практичного застосування CO_2 в такому стані можна навести технологічний процес добування кофеїну із кавових зерен. Для цього зерна прямо у мішках поміщають в автоклав, подають газоподібний CO_2, підвищують тиск до 120 атм. Рідкий CO_2 після екстракції, яка на 99 % видаляє кофеїн із сировини, зливають у відкриту ємність. При атмосферному тиску CO_2 звітрюється, і в ємності залишаються кристали чистого кофеїну, який не потрібно додатково очищувати та звільняти від решток розчинника. З екологічної точки зору надкритичний CO_2 – ідеальний розчинник.

Рідкий діоксид вуглецю CO_2, подібно до води, розчиняє багато речовин. Одна з них – водень H_2. Більше того, цей розчинник багато в чому сумісний з основними біохімічними процесами в живій матерії. Наприклад, в надкритичному CO_2 ліпази й деякі інші ферменти демонструють вищу активність, ніж у воді. Ця особливість використовується в біотехнології. Так, надкритичний CO_2 – м'який стерилізатор харчових продуктів, його антибактеріальна дія проявляється шляхом розчинення мембран клітин, але ні білки, ні нуклеїнові кислоти при цьому не пошкоджуються.

Існує ряд штамів мікроорганізмів (наприклад, *Pseudomonas putida*), ліпіди яких завдяки особливостям будови проявляють стійкість у середовищі

деяких органічних розчинників. Їхня життєздатність зберігається також в середовищі надкритичного CO_2.

Виявлено природні мікробні біоценози, які адаптувалися до існування в рідкому CO_2. Так, в 2006 р. на дні Окінавського жолобу в Східнокитайському морі знайдено кілька гідротермальних полів, де на поверхню із надр виходить рідка вуглекислота. Дослідження японських океанологів показали, що на полі, названому Йонагуні Кнолл IV, на глибині 1380 м в товщі осадів на морському дні існує ціле озеро рідкого CO_2 [18]. Його діаметр – 200 м, товщина шару CO_2 – біля 20 см, температура – в діапазоні від +3 до +10 ^oC. В глинистих відкладеннях над озером, просочених рідким CO_2, існує мікробне співтовариство, де чисельність організмів в 1 $см^3$ об'єму сягає 1 млрд. Живиться воно за типом хемоавтотрофів за рахунок окислення метану CH_4 та сірководню H_2S, який надходить знизу. В товщі озера із CO_2 мешкають ті ж організми, тільки в меншій чисельності. Отже, факти свідчать про те, що середовище рідкого CO_2 придатне для існування життя земного типу.

Якщо змоделювати умови планети, більш масивної за Землю, до поверхні якої доходить слабший світловий потік, що вкрита океанами рідкої вуглекислоти у надкритичному стані з певним вмістом води, то життя на ній може мати аналогічну до земної структуру нуклеїнових кислот та білків, тільки мембрани клітин повинні мати іншу будову.

Інший варіант альтернативного розчинника – достатньо безпечний для живих клітин *формамід* NH_2CHO. Він входить до складу сумішей для кріоконсервації тканин та клітинних культур у якості кріопротектора, який захищає клітинні мембрани від розриву при замерзанні води. NH_2CHO виділяється при гідратації ціановодню:

$HCN + H_2O = NH_2CHO$.

Формамід – рідина при температурі від +3 до +220 ^oC, його питома теплота випаровування близька до води. В ньому розчиняється більшість водорозчинних сполук. Можливо, і життя на Землі зароджувалося не у чисто водному середовищі, а у водно-формамідних сумішах. Тому можна допустити, що на планеті, ще рідка оболонка складається із формаміду, життя може базуватися на таких же азотистих основах, проте мати інших набір амінокислот та інші клітинні мембрани.

Які ж органічні речовини є **основними функціональними групами живої речовини**? На думку Е. Дегенса [19, с. 189-190], основними компонентами тканин всіх рослин та тварин являються органічні сполуки чотирьох груп: *аміносполуки, вуглеводи, ліпіди та пігменти*. Крім того, в тканинах вищих рослин присутні сполуки п'ятої групи – *лігніни*. Всі інші є другорядними (наприклад, вуглеводні рідко складають більше 0,005 % сухої

маси живої речовини). В табл. 3.2 наведено приблизні дані про компонентний склад живої речовини (переважно рослинної).

Таблиця 3.2. Компонентний (біохімічний) склад організмів та деяких тканин (% маси сухої речовини) [20]

Організми чи тканини	Білки	Вуглеводи	Лігнін	Жири, воски, смоли
Бактерії	50-80	5-20	-	10-30
Водорості	20-30	20-40	-	20-30*
Мохи	15-20	30-50	8-12	7-12
Хвойні, листяні	10-15	40-50	20-30	3-5
Папороті, хвощі, плауни	1-7	50-70	20-30	1-3
Деревина	1	60-75	20-50	2-3
Листя	8	65	20	5-8
Кора	2	70	10	10-15
Екзина спор та пилку	5	5	-	90
Фітопланктон	10-61	10-20	-	8-10

** Смоли відсутні*

Аналізуючи дані, наведені в табл. 3.2, з точки зору поживної цінності (вміст жирів та білків), можна відмітити, що найбільш багаті білками бактерії, а жирів особливо багато у водоростях та бактеріях. Цікаво, що в мохах і папоротях також достатньо багато білків – набагато більше, ніж у вищих деревних рослинах. Порівнюючи з даними про високу поживну цінність морського планктону, зрозуміло, чому найбільші на Землі ссавці – сині кити – живляться саме ним.

Живі організми розподілені у межах біосфери нерівномірно. Життя зосереджено головним чином на межі літосфери, гідросфери, атмосфери, тобто на поверхні суші та океану. Із сукупної біомаси Землі, яка складає приблизно $2{,}4 \cdot 10^{12}$ т, 97 % припадає на рослини, лише 3 % - на тварин. Біомаса океану складає приблизно 0,13 % біомаси суші. Це пов’язано з нижчою ефективністю фотосинтезу в рослинах Світового океану: засвоєння світлової енергії Сонця поверхнею Світового океану складає 0,04 %, тоді як суші – 0,1 %.

В табл. 3.3 наведено усереднені приблизні дані про валовий хімічний склад основних біохімічних компонентів живої речовини.

Аналіз даних, наведених в табл. 3.3, свідчить про те, що ліпіди збагачені воднем. Тому, наприклад, походження нафти слід розглядати у зв’язку з високим вмістом в ній цього елементу (9-15 %), що вкладається у парадигму гідридної теорії В.В. Ларіна (*див. розділ 7*). Також важливим є

присутність у білках азоту, сірки та фосфору. При розпаді білків утворюється аміак NH_3 (важливий чинник підвищення pH середовища), сірководень H_2S, який зв'язує у нерозчинні сполуки йони ряду металів (Hg, Pb, Cd, Cu, Zn), фосфати, які є причиною утворення покладів фосфоритів. Зрозуміло, небілкові речовини не можуть бути суттєвими джерелами вказаних елементів.

Таблиця 3.3. Середній хімічний склад (% мас.) основних компонентів живої речовини [21, с. 27-28]

Компонент	**C**	**O**	**H**	**N**	**S**	**P**
Білки	50,6-54,5	21,5-23,5	5,6-7,3	15,0-17,6	0,3-0,25	0,5-0,6
Ліпіди	75-85	4-14	9-14	-	-	-
Вуглеводи*	44,4	49,4	6,2	-	-	-
Лігнін	63,8	29,7	6,0	-	-	-

* *целюлоза*

1. ***Аміносполуки: вільні амінокислоти, пептиди та білки; небілкові полімери, що містять амінокислоти.*** Спільна риса всіх сполук цього ряду - наявність аміногрупи NH_2- та карбоксильної групи –COOH. Якщо молекулярна маса амінокислотного полімеру менше 10000, він називається *пептидом*, а якщо більше – *білком*. В свою чергу, білки ділять на *прості* (протеїни), молекули яких складаються тільки із поліпептидних ланцюгів, та *складні* – протеїди, що містять й інші структурні елементи.

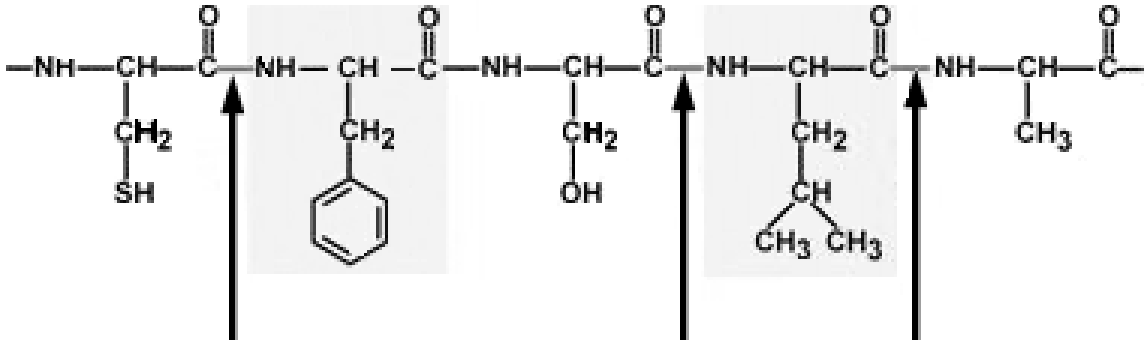
Властивості *пептидів* і *білків* визначаються трьома чинниками:

- Довжиною полімерних ланцюгів і, відповідно, молекулярною масою;
- Різновидами складових амінокислот;
- Послідовністю амінокислот в пептидному ланцюгу.

Внаслідок цього 20 амінокислот, що входять до складу тваринних білків, можуть утворювати більше 2 500 000 органічних речовин з різними хімічними, фізичними та біологічними властивостями.

Особлива група білків – *ферменти (ензими)*. Це біологічні каталізатори, які багатократно прискорюють протікання біохімічних реакцій. Вони високоспецифічні – одні забезпечують процеси фотосинтезу, інші – протікання окисно-відновних реакцій тощо. Найбільш відомі серед них – пероксидаза, харчові ферменти (пепсин, трипсин). Дію каталази можна спостерігати візуально при обробці рани розчином пероксиду водню H_2O_2. Фермент каталізує реакцію розкладу, що супроводжується виділенням атомарного кисню $O^{\cdot}$, який власне і є дезінфектантом: $H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O^{\cdot}$.

Пепсин входив до початкового рецепту відомого напою. Його роль – каталіз розщеплення білків до поліпептидів у процесі травлення. Оптимальне значення pH для дії пепсину 1,5-2,0. Пепсин не проявляє високої специфічності, тому може гідролізувати пептидні зв'язки, утворені аміногрупами ароматичних амінокислот (тирозину, фенілаланіну, триптофану) та карбоксильними групами лейцину, глютамінової кислоти та ін.



Зв'язки, що розщеплюються пепсином

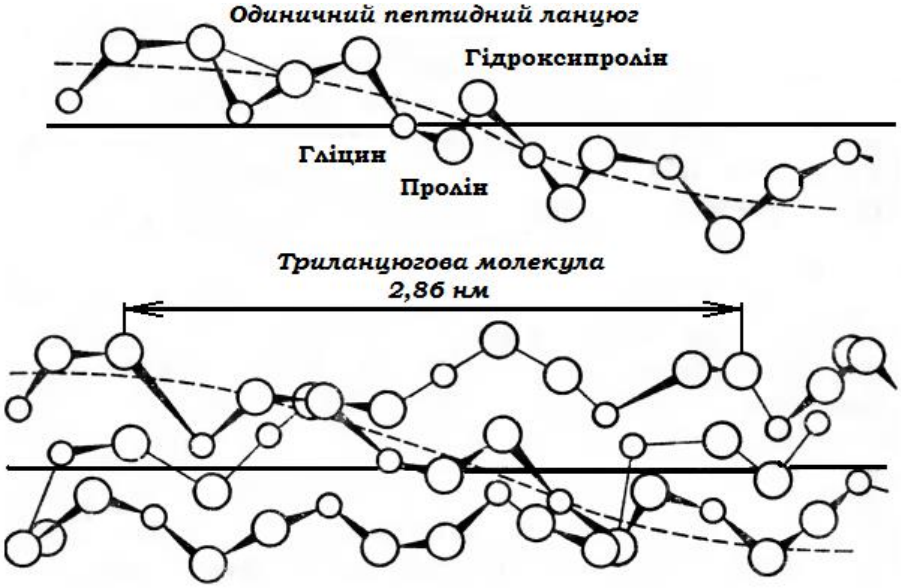
Ще одну групу утворюють *колагени* – матричні білки, які управляють процесами біомінералізації. Е. Дегенс [19] вказує, що роль матричних структур можуть виконувати й інші речовини – вуглеводи, аміноцукри, можливо, ліпіди та лігніни. Зазвичай молекула колагену включає три поліпептидні ланцюги різних типів (так званих α-спіралі), закручені у вигляді правої потрійної спіралі.

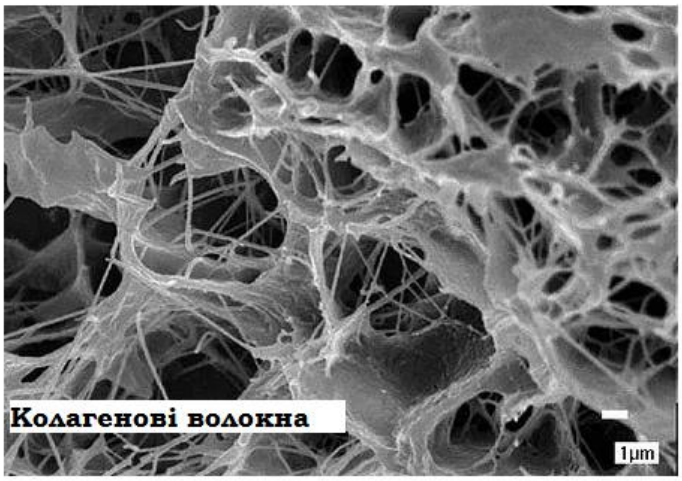
Поліпептидні ланцюги, в свою чергу, побудовано із фрагментів, які періодично повторюються, та включають характерну послідовність амінокислотних залишків -X-Y-Gly- (кожен третій – гліцин). У положенні X часто стоїть пролін (Pro), у положенні Y може знаходитися знову пролін або 4-гідроксипролін (4Hyp). Молекула колагену також включає залишки 3-гідроксипроліну (3Hyp) і 5-гідроксилізину (5Hyl).

Наявність у складі поліпептидного ланцюга залишків гідроксоамінокислот – характерна риса колагену. Лізинові та пролінові залишки гідроксилюються посттрансляційно, тобто після їхнього включення до складу поліпептидного ланцюга. Один із кінців молекули колагену зшито ковалентними поперековими зв'язками, які утворюють бічні ланцюги лізинових залишків.

На рис. 3.6 зображено схему біосинтезу колагену. Про-α-ланцюги синтезуються на полірибосомах, ці ланцюги мають кінцеві неспіральні ділянки, які не містять типової для колагену послідовності Gly-X-Y. Про-α-ланцюги об'єднуються в клітинах в потрійну спіраль проколагену за рахунок утворення водневих зв'язків, а потім виділяються у міжклітинний матрикс. Специфічні пептидази видаляють з обох кінців проколагену пропептиди, в

результаті чого утворюється мономер колагену. Лізинові залишки модифікуються ферментами та утворюють ковалентні зв'язки між ланцюгами. Мономери колагену об'єднуються в мікрофібрили. Мономери утримуються поряд за рахунок ковалентного поперекового зшивання між модифікованими лізиновими залишками.





За допомогою колагенів організми будують свої внутрішні (кістки) та зовнішні (мушлі, панцири) скелети, які складаються з фосфатів чи карбонатів, зрідка – з більш специфічних мінералів: аморфного гідратованого кварцу (по суті, полімерів кремнієвої кислоти), депонованого навколо білкової основи (наприклад, так звані скляні губки родини *Euplectellidae* («кошики Венери») (рис. 3.7а) або сульфату стронцію – мінералу целестину (радіолярії) (рис. 3.7б).

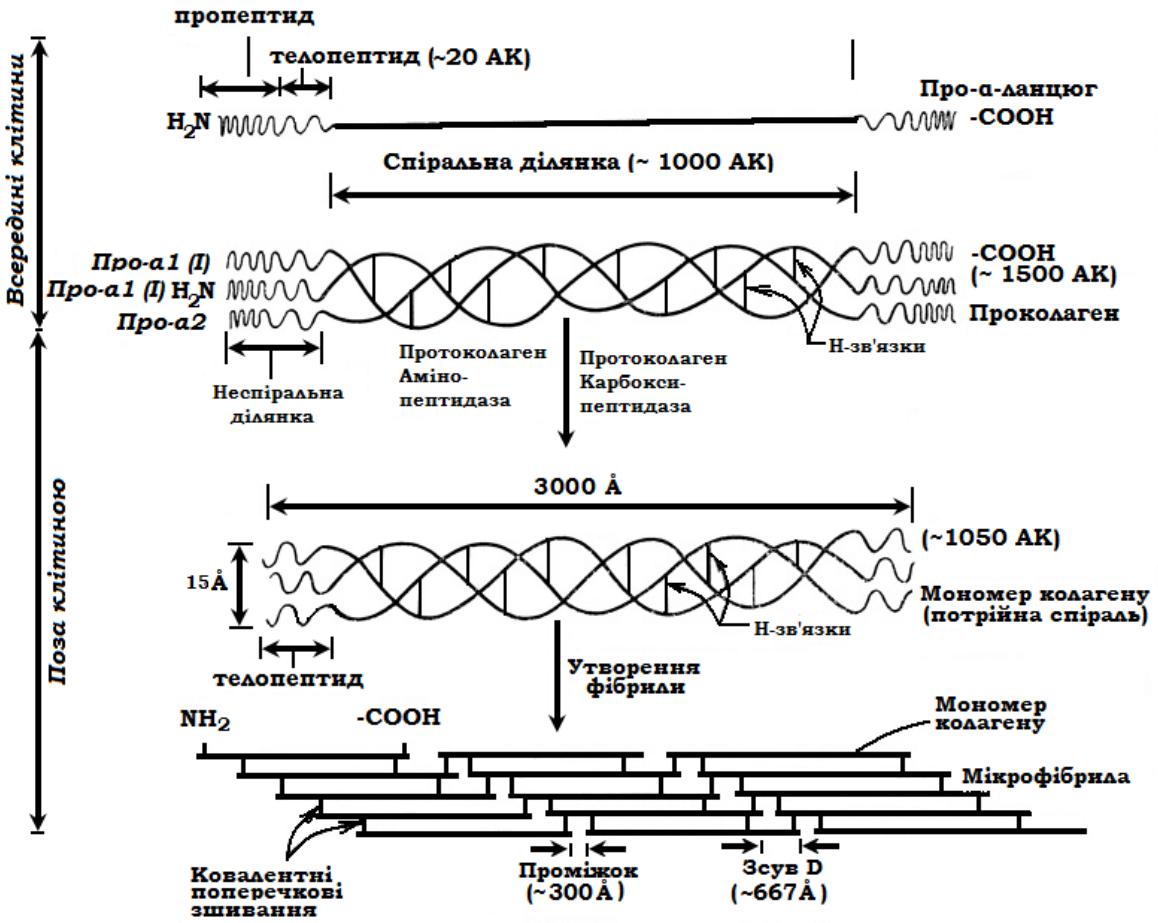


Рис. 3.6. Схема біосинтезу колагену (АК – амінокислота)

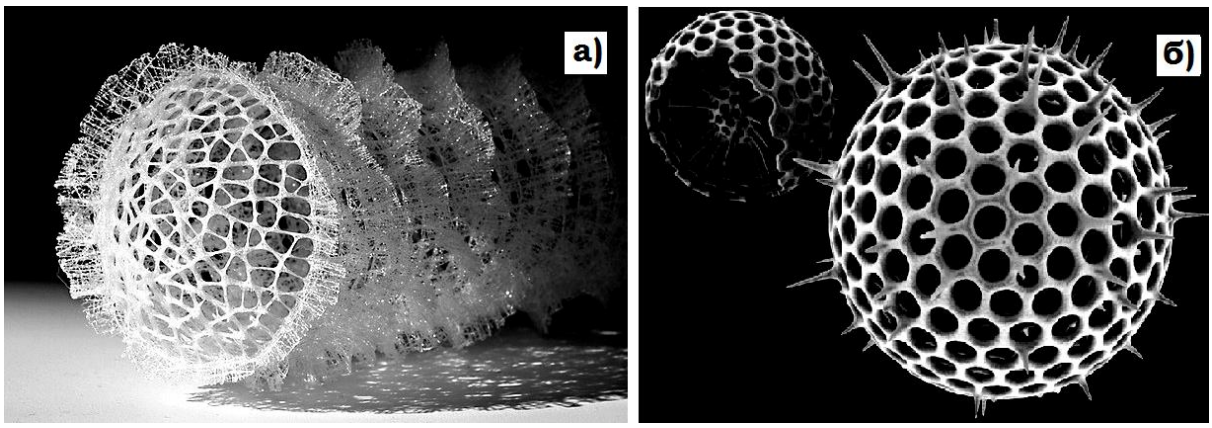


Рис. 3.7. Кремнієвий скелет ($SiO_2 \cdot nH_2O$) скляної губки (а) та целестиновий ($SrSO_4$) радіолярії (б)

Крім того, до процесів біомінералізації відноситься утворення таких мінеральних різновидів як *фітоліти* – «кістки» рослин, які також складаються із кремнезему. Інколи їх приймають за сліди «позаземної» чи «древньої високотехнологічної цивілізації», бо вони мають вигляд регулярних фракталоподібних (гвинтоподібних, фестончатих, віялоподібних) структур (рис. 3.8). Фітоліти вивчають палеоботаніки, ці мікрофосилії органосилікатного походження зберігаються у ґрунті та осадових породах мільйони років. Аналіз фітолітів цікавить археологів та істориків, бо вони

достовірно свідчать про розвиток людської цивілізації – види вирощуваних культурних рослин, швидкість освоєння земель, шляхи міграції людства, зміни клімату тощо.

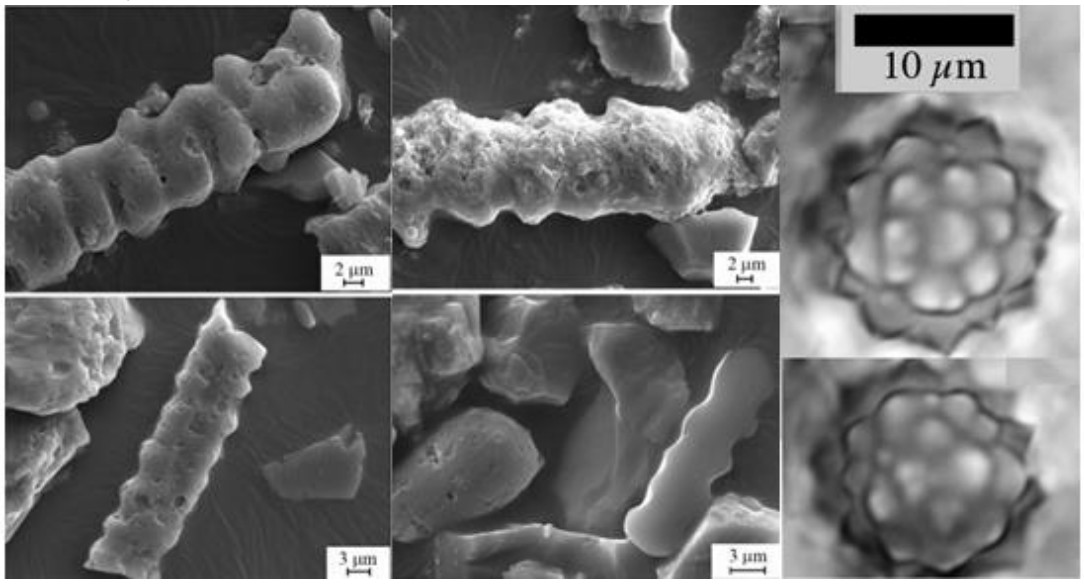
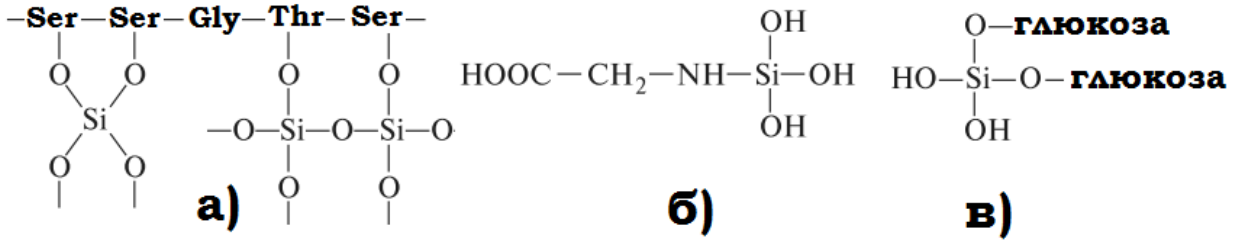


Рис. 3.8. Мікрофотографії фітолітів злаків, пальми [22, 23]

Хімічна структура органосилікатних сполук в складі рослинних тканин наступна:



а) «силіконова оболонка» білкового шару клітинної мембрани, утворена ортокремнієвою та олігокремнієвою кислотами (зв'язки Si-O з оксогрупами амінокислот, де Ser, Gly, Thr – амінокислоти серин, гліцин, треонін);

б) утворення зв'язку Si-N з аміногрупою амінокислоти;

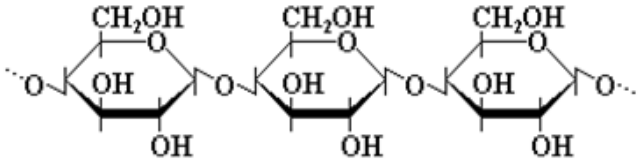
в) Si як «зшиваючий місток» в полісахаридах (зв'язок Si-O-C із залишками цукрів).

2. ***Вуглеводи*** – поліоксисполуки, що містять альдегідні (значно рідше – кетонові) групи, або які утворюють ці групи в результаті гідролізу. У природі серед них переважають прості цукри – моносахариди (пентози чи гексози). Через глікозидний зв'язок (-O-) цукри формують полімери – низькомолекулярні (*олігосахариди*), що містять 2-9 молекул цукрів (частіше два або три), або високомолекулярні – *полісахариди*. Найбільш розповсюджені полісахариди – целюлоза та крохмаль.

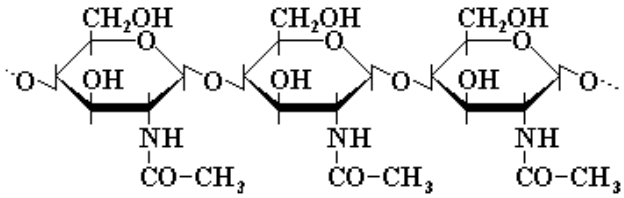
Особливо важливим з точки зору організації живого є явище оптичної ізомерії вуглеводів, яке детально викладено в розд. 4.2.3.

Целюлоза являє собою ланцюг із 2000-3000 шестичленних кільцевих структур, сполучених через кисень, які тільки зовні схожі на бензольні. Ці полімери стійкі, бо при їх поліконденсації виділилася вода. Зворотний процес гідролізу – ендотермічний, тому целюлоза стійка у водних розчинах. Ступінь полімеризації сягає 10^5, молекулярна маса – від 220000 до кількох мільйонів. Так утворюються нитки *клітковини*, що є основою рослинної тканини.

Крім цукрів, велике значення мають іхні похідні – *аміноцукри*, полімери яких, наприклад, складають основу хітину – важливого компоненту оболонки грибів, тіл ряду безхребетних (членистоногих, молюсків, червів, нематод).



Целюлоза



Хітин

Зазвичай саме глюкозу представляють у якості основного продукту в надзвичайно складній, багатоступінчатій реакції фотосинтезу:

$6CO_2 + 6H_2O + \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6H_2O + 6O_2$,

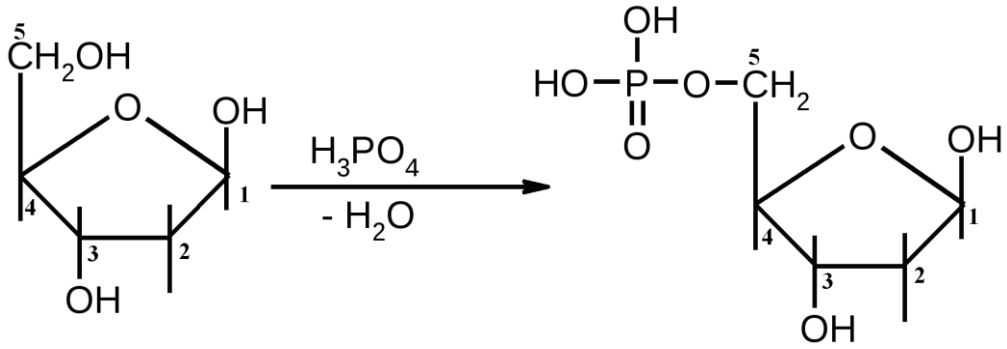
де ε_1 та ε_2 – кванти енергії світла з довжинами хвилі λ_1=670 нм та λ_2=700 нм, необхідні для роботи хлорофілу та НАД – нікотин-аденіну (за складом це дифосфоропіридиннуклеотид) – сполуки, яка здійснює окисно-відновну функцію шляхом переносу водню,.

Слід відмітити, що в англомовній екологічній та біологічній літературі часто використовують спрощений запис реакції фотосинтезу, де замість глюкози вказують її найпростішу формулу – CH_2O (наприклад, [23]):

$CO_2 + H_2O = [(CH_2O] + H_2O) + O_2$

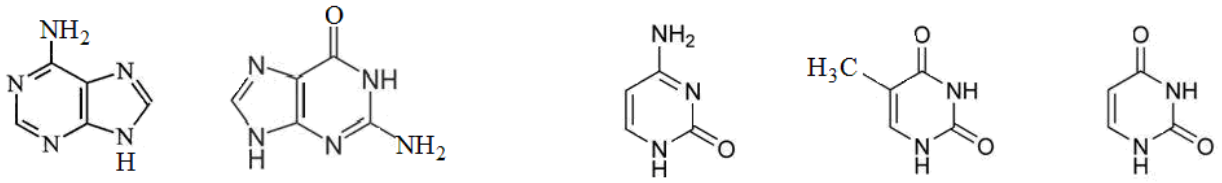
На наш погляд, з точки зору формальної хімічної логіки це нонсенс, бо формула CH_2O відповідає метаналю (мурашиному альдегіду) – речовині, яка відноситься до іншого класу органічних сполук з принципово іншими хімічними властивостями порівняно з цукрами.

Другим найважливішим вуглеводом є *рибоза* – цукор, що містить п’ять атомів вуглецю. Один із його різновидів, α-дезоксирибоза, може утворювати стійкі сполуки з фосфатною кислотою, утворюючи дезоксирибофосфат, в якому фосфатна група приєднується до четвертого атому вуглецю в кільці C_4:



Головна особливість такого естеру – здатність до полімеризації шляхом приєднання фосфату (через групу –ОН) до гідроксидної групи третього атому вуглецю (C_3) наступного кільця. Таким чином, виникає довгий полімерний ланцюг, що утворює просторову багатовиткову спіраль. Атоми C_1 і C_2, незадіяні в утворенні полімерного спірального ланцюга, можуть зв'язуватися із атомом азоту N. Важливість цього явища – в тому, що дві спіралі, де атоми C_1 та C_2 сполучено з так званими азотистими основами (аденіном А, гуаніном G, тиміном Т та цитозином С), при з'єднанні містками компліментарних пар основ (аденін-тимін, гуанін-цитозин), утворюють речовину, яка є носієм спадковості, – *подвійну спіраль Уотсона-Кріка*. При зміні порядку розташування азотистих основ з'являється інформаційна основа генетичного коду, варіабельність якого практично невичерпна. Це відкриття широко відомого зараз факту про те, що основні принципи кодування спадкової інформації в живих організмах надзвичайно прості – одне з найважливіших відкриттів людства [24].

РНК виконує роль «посередника» в синтезі білків із амінокислот 20 видів відповідно до послідовності триплетів в ланцюгах ДНК. Відомою відмінністю РНК від ДНК є те, що стандартний набір азотистих основ її триплетів містить замість тиміну (Т) дуже схожий та споріднений з ним урацил (U), а тому кодовий алфавіт РНК складається з набору A, C, G, U (*див. розділ 4*).



Аденін **Гуанін** **Цитозин** **Тимін** **Урацил**

ПУРИНОВІ АЗОТИСТІ ОСНОВИ **ПІРИМІДИНОВІ АЗОТИСТІ ОСНОВИ**

Азотисті основи в ДНК та РНК відносяться до різних хімічних класів – піримідиновому та пуриновому. Піримідиновими основами являються цитозин С та урацил U або тимін Т, пуриновими – гуанін G й аденін А.

Науковий співробітник фірми IBM Ж.-К. Перес (фр. J.-C. Perez) в 1990 р. зробив відкриття в далекій, на перший погляд, від області програмування галузі науки – генетичного кодування. Він виявив математичну

закономірність, яка управляє всередині ДНК самоорганізацією азотистих основ TCAG: послідовні множини нуклеотидів ДНК організовано в структури дального порядку, названі «резонансами». Це – особлива пропорція, що ділить ДНК на структуровані фрагменти, довжина яких описується рядом чисел Фібоначчі (1, 2, 3, 5, 8, 13 …) (рис. 3.9) - послідовністю, де кожен наступний член є сумою двох попередніх.

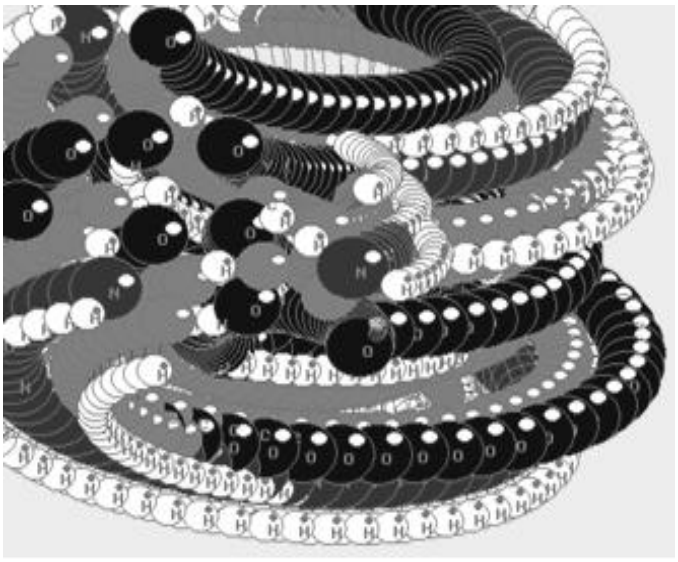


Рис. 3.9. Художній образ динамічної молекулярно-генетичної структури «резонансних» ділянок ДНК дальнього порядку [25]

Цікаво відмітити, що це та ж пропонція «золотого перетину», яка визначає морфологію в природі: наприклад, соснової шишки, цвітної капусти, ананасу, квітки соняшнику (рис. 3.10).

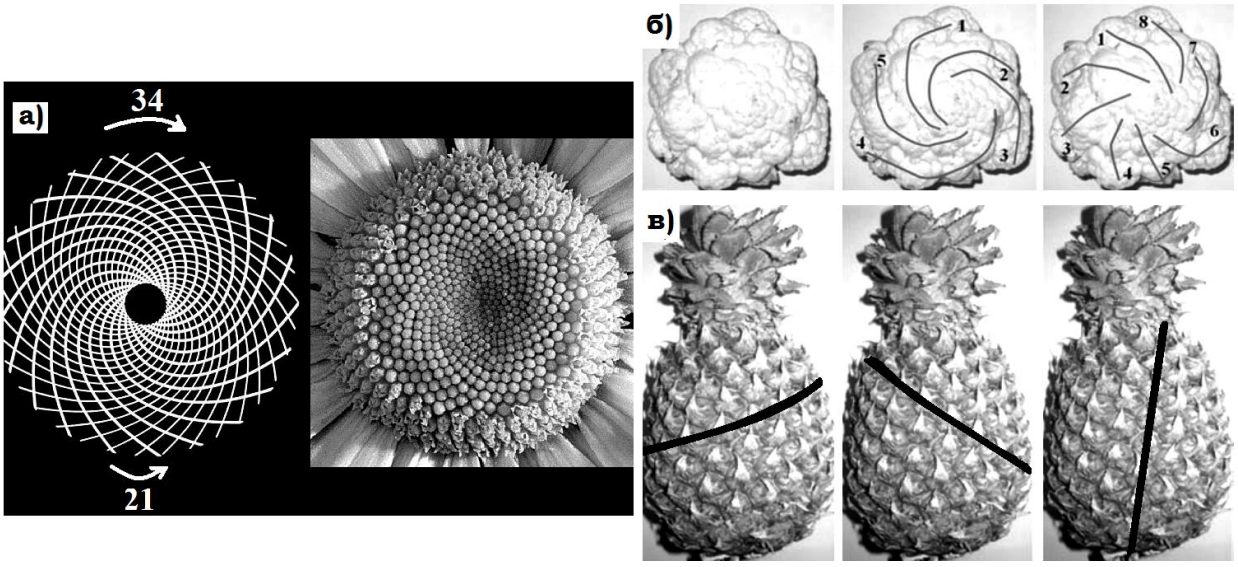


Рис. 3.10. Ряд Фібоначчі в спіралях квіток, овочів та фруктів:

а) Квітка соняшника містить 55 спіралей, 34 - за годинниковою стрілкою та 21 – проти;

б) Цвітна капуста містить 5 спіралей за годинниковою стрілкою та 8 – проти;

в) Ананас містить 3 типи спіралей – 8 – за годинниковою стрілкою, 13 – проти та 21 – у майже перпендикулярному напрямку [26]

Починаючи з 1990 р., вказана закономірність було багатократно перевірено та підтверджено багатьма видатними біологами, зокрема

професорами Л. Монтаньє (фр. L. A. Montagnier) та Ж.-К. Шерманном (фр. J.-C. Chermann), які досліджували вірус СНІДу [27].

Що ж лежить в основі біологічного обґрунтування вказаного закону? Автор відкриття Перес дав наступне пояснення феномену. Дослідження чутливості ДНК до шумів та незначних зовнішніх впливів показує,щ о такий принцип побудови ДНК являється суперчутливим до незначних змін. В результаті виникає парадоксальна погодженість між стабільністю та чутливістю. Без сумнівів, це видатне відкриття, що знайде використання в генній інженерії. SUPRA-код, на думку автора винаходу, є універсальним біо-математичним законом, який вказує на найвищий рівень самоорганізації нуклеотидів в ДНК відповідно до принципу «золотого перетину».

Отже, серед органічних сполук в біосфері переважає саме целюлоза, яка утворює клітинні стінки вищих рослин. Якщо фітомаса суші оцінюється в $1{,}058 \cdot 10^9$ т, то зоомаса – всього $10{,}5 \cdot 10^6$ т. Фітомаса – переважно ліси, а деревина – це на 40-50 % целюлоза, ще 20-30 % припадає на лігнін. Розподіл біомаси в океані має протилежний характер (зоомаса приблизно в 20 разів перевищує фітомасу), проте сама біомаса набагато менша (відповідно 35,8 та 1,9 млрд. т). Отже, біомаса океану складає приблизно 0,13 % біомаси суші. Це пов’язано з більш низькою ефективністю фотосинтезу в океанічних умовах: використання променевої енергії Сонця на одиницю площі Світового океану складає 0,04 %, тоді як суші – 0,1 %. Отже, целюлоза є переважаючою сполукою фітомаси біосфери.

Іншим важливим похідним цукрів являються *глікозиди*, де вуглевод зв'язаний з різними оксисполуками (агліконами). За свідченням Дегенса [19, с. 215], глікозидами є ряд природних пігментів, фенолів, стероїдів, які зустрічаються частіше у рослинному світі, подекуди - в тваринному світі. Ця група речовин одержала назву від грецьких термінів *glykys* – солодкий та *eidos* – вид, завдяки тому, що гідролізують з утворенням цукристої (вуглевод чи кілька вуглеводів) та нецукристої (аглікон) складових. Часто глікозиди токсичні чи проявляють значні фізіологічні ефекти: наприклад, глікозиди наперстянки (*Digitális)*, строфанту (*Strophanthus)* та ін. Ці властивості використовуються в фармацевтиці.

Гідролізуюча активність ферменту, як правило, пов’язана із хіральною ізомерією глікозиду та асиметричним оточенням атомів вуглецю у складі цукрів (див. *розділ 4.2.3*).

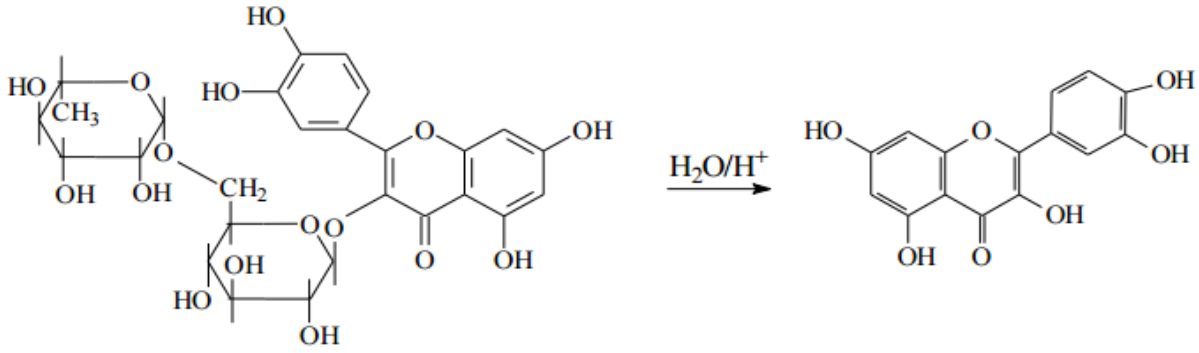
Так, наприклад, правообертаючий α-метилглюкозид гідролізує під впливом інвертину (ферменту, що розщеплює сахарозу на глюкозу і фруктозу), тоді як лівообертаючий ізомер при цьому залишається незмінним. Дія емульсину (ферменту гіркого мигдалю), навпаки, викликає розщеплення

β-метилглюкозиду, тоді як α-ізомер не гідролізується. Природні глікозиди, що розщеплюються емульсином, лівообертаючі.

В самій рослині відбувається часткове розщеплення глікозидів, так як ензим, який в ній знаходиться, інколи вступає з ними в контакт, незважаючи на те, що входять до складу різних клітин. За певних обставин гідроліз може відбуватися в процесі висушування рослини або екстракції глікозидів із неї. Тому склад та вміст глікозидів у висушеній та свіжій рослинній сировині можуть значно відрізнятися. Після зневоднення ферменти втрачають активність, але при зволоженні та нагріванні до 35-50 °С їх гідролітична дія інтенсифікується. Ферменти інактивуються за температури вище 70 °С і руйнуються. При заморожуванні рослинної сировини, навіть у вологому вигляді, ферментативна гідролітична активність практично не проявляється.

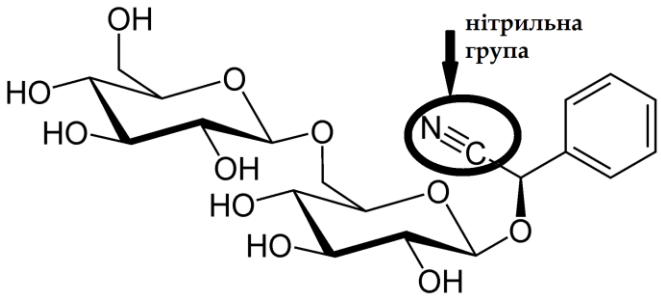
Близькі до глікозидів *пентозиди* та *рамнозиди*, які, гідролізуючись, утворюють аглікони та рамнозу (кверцетин, франгулін), *рамноглюкозиди*, ящо розпадаються на глюкозу, рамнозу, інші цукри (рутин, несперидин).

Прикладом може бути реакція кислотного гідролізу рутину з утворенням кверцетину:



рутин **кверцетин**

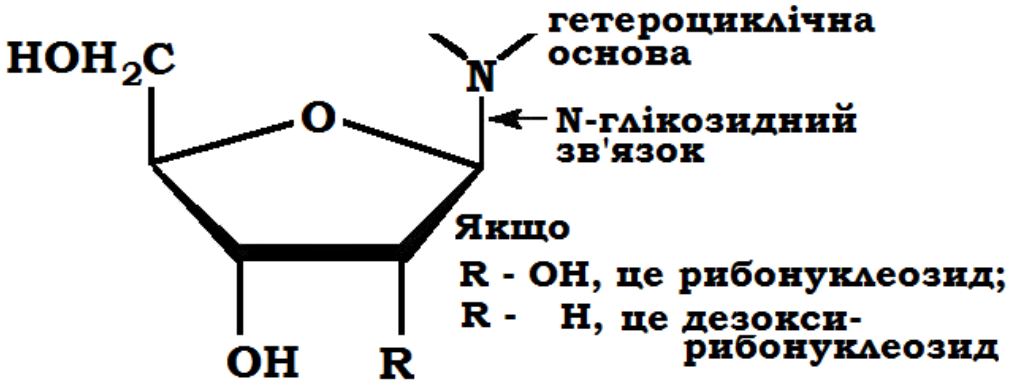
Слід відмітити, що кверцетин входить до складу багатьох біологічно активних добавок (БАДів), альтернативна медицина вважає його антиоксидантом і протизапальним засобом. Проте Управління з санітарного нагляду за якістю харчових продуктів та медикаментів США (US FDA) багатократно попереджувало, що кверцетин не являється незамінним нутрієнтом. Для нього не визначено рекомендовані денні норми споживання, він не зареєстрований як окремий лікувальний засіб.



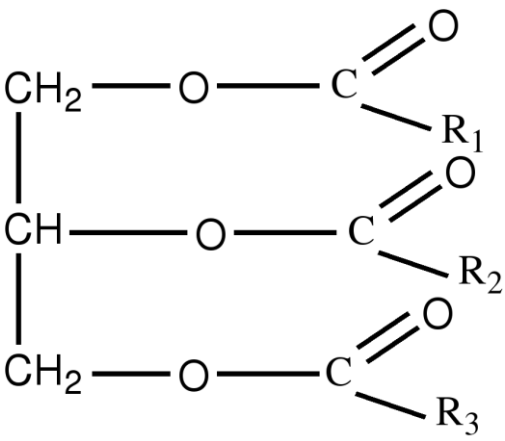
Приклад глікозиду, який містить нітрильну групу N≡, є генцибіозид нітрилу мигдальної кислоти *амігдалин* (від грец. ἀμυγδάλη – мигдаль) $C_{20}H_{27}NO_{11}$. Гіркий на смак, він міститься в ядрах кісточок багатьох рослинних видів роду Слива (*Prunus*). Амігдалин та

його похідні під торговими назвами «лаетрил» і «вітамін В17» рекламують як протиракові засоби. Однак серйозні клінічні докази користі їх вживання для онкологічних хворих відсутні. Існує високий ризик побічних ефектів при їх вживанні, зокрема, внаслідок отруєння синильною (ціанідною) кислотою HCN, яка утворюється при його розкладі. Національний інститут раку США (National Cancer Institute) повідомляє пацієнтам, що лаетрил не схвалений US FDA (дані на 17 березня 2017 р., [28]).

Особливо важливі такі N-глікозиди, як *рибонуклеозиди* та *дезоксирибонуклеозиди*:



3. ***Ліпіди та ліпоїди***. В широкому розумінні – це речовини, нерозчинні у воді, але розчинні в неполярних розчинниках. До власне ліпідів відносять жири та воски, до ліпоїдів – різноманітні жироподібні речовини – як відносно прості (ізопреноїди, стероїди), так і дуже складні суміші (смоли). Якщо білки та протеїни – речовини, що відповідають за метаболізм живої матерії, вуглеводи – в основному будівельний матеріал клітин та основа для ДНК, то ліпіди в процесі еволюції живого стали акумуляторами енергії, а в складі комплексів з білками – матеріалом клітинних мембран (*ліпопротеїнові комплекси*). Ліпіди та ліпоїди повільніше піддаються мікробіологічній деструкції порівняно з білками та вуглеводами, що має важливо для органічної геохімії. З точки зору формальної систематики органічної хімії, жири – естери гліцерину і карбонільних насичених/ненасичених кислот з довгим, як правило, нерозгалудженим ланцюгом (де R_1, R_2, R_3 – залишки жирних кислот). Найчастіше зустрічаються залишки насичених кислот – пальмітинової $C_{15}H_{31}COOH$, стеаринової $C_{17}H_{35}COOH$, і ненасичених – лінолевої $C_{17}H_{31}COOH$ та ліноленової $C_{17}H_{29}COOH$. Таким чином, функціональними групами в складі жирів є гідроксидна група (як в складі вуглеводів) і



карбоксильна група (як в амінокислотах). В табл. 3.4 наведено хімічний склад вершкового масла, пальмової та соняшникової олії [23].

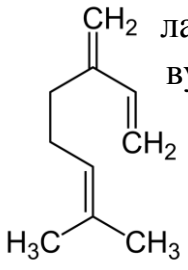
Таблиця 3.4. Хімічний склад природних масел (усереднений)

Жирна кислота	Прийняте позначення*	Вид жиру чи масла		
		Вершкове масло вологістю 33%	Пальмове масло	Соняшникова олія
Насичені				
Масляна	С 4:0	3,0		
Капронова	С 6:0	1,0		
Капрілова	С 8:0	1,5		
Капріонова	С 10:0	3,0		
Лауринова	С 12:0	4,0	0,1	
Міристинова	С 14:0	12,0	0,1	Сліди
Пальмітинова	С 16:0	25,0	44,3	6,4
Стеаринова	С 18:0	9,0	4,5	4,6
Арахінова	С 20:0	1,0	0,3	0,3
Бегенова	С 22:0			0,7
Лігноцеринова	С 24:0			0,3
Мононенасичені				
Лауроолеїнова	С 12:1	0,4		
Міристоолеїнова	С 14:1	1,5		
Пальмітоолеїнова	С 16:1	4,0	0,2	
Олеїнова	С 18:1		38,7	20,4
Гадолеїнова	С 20:1	1,0		0,1
Поліненасичені				
Лінолева	С 18:2		10,5	67,1
Триненасичені				
Ліноленова	С 18:3		0,3	Сліди

** Співвідношення показує кількість атомів вуглецю в ланцюгу/кількість подвійних зв'язків в ньому.*

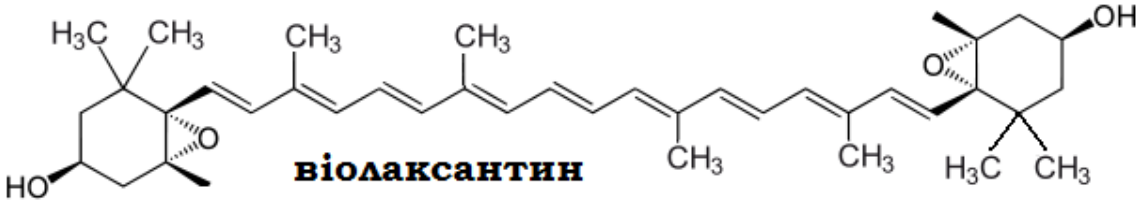
Порівняння складу жирів різного походження свідчить про принципову різницю з точки зору їх хімічного складу – у рослинних оліях значно більше залишків ненасичених кислот, чим у молочному жирі (вершковому маслі).

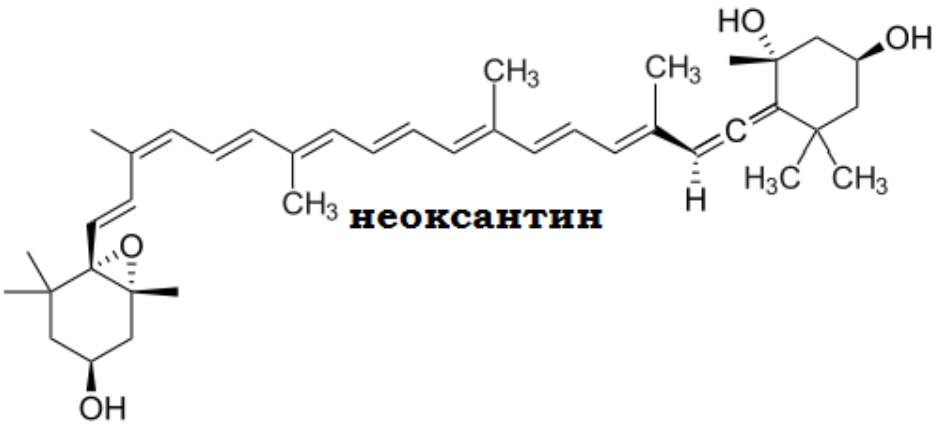
Ізопреноїди – це вуглеводні-ізоалкани, тобто алкани з розгалуженим ланцюгом. Це похідні ізопрену, п'ятичленного ненасиченого вуглеводню C_5H_8 та складаються із цих ланок, маючи загальну формулу $(C_5H_8)_n$, де n – 2, 3, 4, 6 і 8. Іноді в літературі зустрічається назва «*терпенові вуглеводи*» замість ізопреноїдних. Але це не зовсім точно, насправді терпеном слід називати конкретний вуглеводень монотерпен $C_{10}H_{16}$ (дві ізопренові ланки):

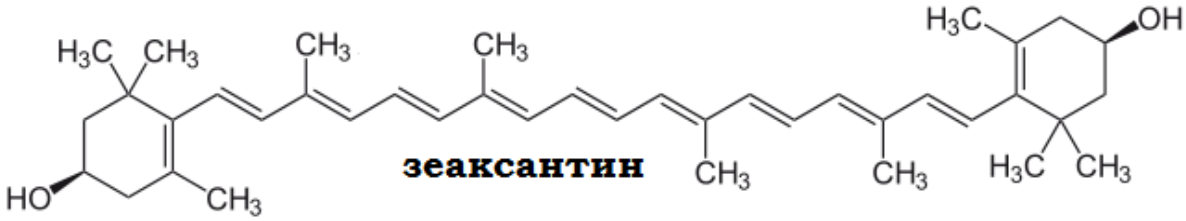


Важливим представником ізопреноїдів являються *каротиноїди* (ксантофіли, каротини). Дегенс [19] вказує, що рослинні тканини містять приблизно 0,1% каротиноїдів в перерахунку на суху масу. Ізопреноїди в тканинах рослин зумовлюють їх *запах* (ефірні масла) та *забарвлення* (каротиноїдні пігменти).

Фотосинтетики містять численні різновиди каротиноїдів. Їх роль – поглинання випромінювання у високоенергетичній короткохвильовій області видимого спектру (400-550 нм), захищаючи фотосинтезуючий апарат від ушкодження в результаті фотоокиснення [29]. В реакціях фотосинтезу каротиноїди діють також як хімічні буфери. Зараз ідентифіковано біля 600 їх представників (*неоксантин, віолаксантин, зеаксантин* та ін.).

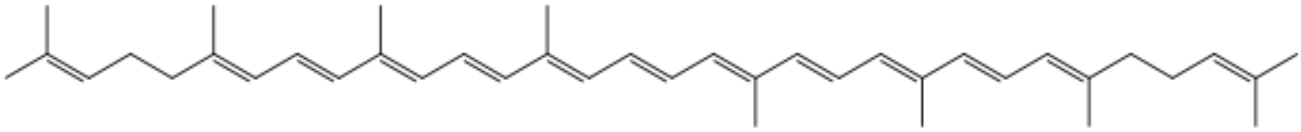






Каротиноїди, по аналогії з хлорофілами, містяться в мембранах, причому вони їх зв'язок з мембранними білками слабкий, без ковалентної складової. Модель механізму захисту наступна: каротиноїд забирає надлишкову енергію від фотозбудженого хлорофільного комплексу, запобігаючи його фотоокисненню. Перенесена енергія виділяється у вигляді тепла, хлорофільна молекула повертається в незбуджений стан. На додаток каротиноїди виконують досить специфічну функцію в регулюванні фотосинтетичного апарату. Відомо, що в клітині енергію для переміщення хлоропласти отримують від синього випромінювання, яке також поглинають каротиноїди. Крім енергорегуляторної функції у функціонуванні

фотосинтетичного апарату, каротиноїди транспортують активний кисень, приймають участь в окисно-відновних процесах за рахунок наявності численних зв'язків С=С, як, наприклад, в лікопені:



Вільні пероксидні активні радикали можуть приєднуватися в місці кратного зв’язку в складі молекули каротиноїду:

ROO• + Кар → •Кар-OOR.

Інша реакція - перенесення атома водню Н від молекули каротиноїдів до пероксидного радикалу:

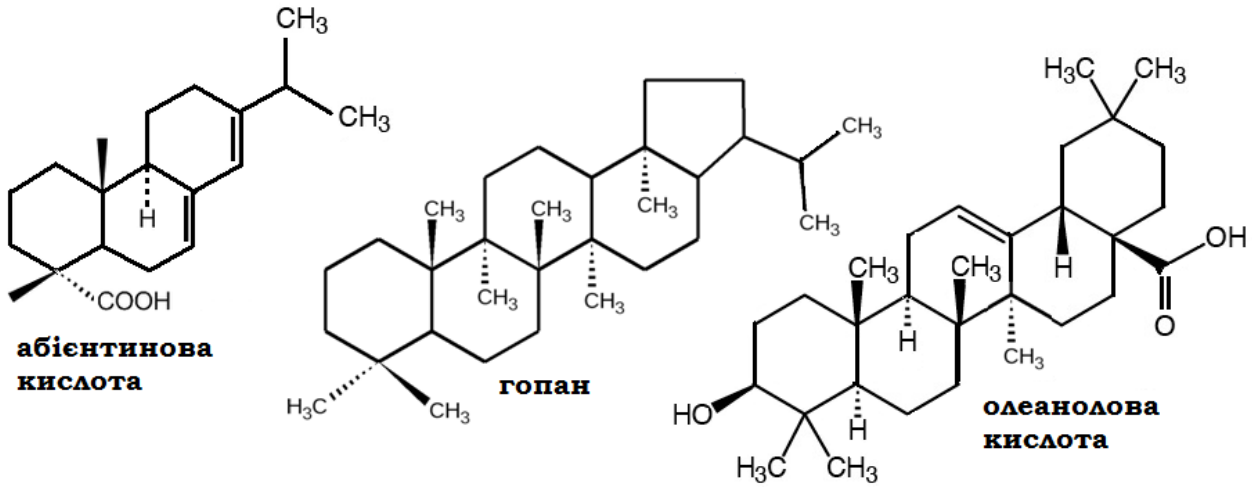
ROO• + Кар → Кар• + ROO-H.

Ці реакції описують механізм антиоксидантних властивостей каротиноїдів.

Основні функції каротиноїдів наведено в табл. 3.5.

Вітамін А є дитерпеном (С=20), натуральний *каучук* – політерпеном. Похідне сесквітепрена *фарнезол* $C_{15}H_{23}OH$ входить до складу бактеріохлорофілу; похідне дитерпена *фітол* $C_{20}H_{41}OH$ входить до складу хлорофілу рослин; похідне терпену *сквален* $C_{30}P_{50}$ – проміжний продукт біосинтезу стероїдів а компонент жирів багатьох морських організмів.

До циклічних похідних терпенів відносяться смоляні кислоти $C_{19}H_{29}COOH$, наприклад, *абієтинову*, що входить до складу бальзамів хвойних дерев; три терпени ряду *гопана*, які синтезуються бактеріями та синьо-зеленими водоростями та ряду *олеанана,* наприклад, олеанолова кислота, що входить до складу восків вищих рослин.

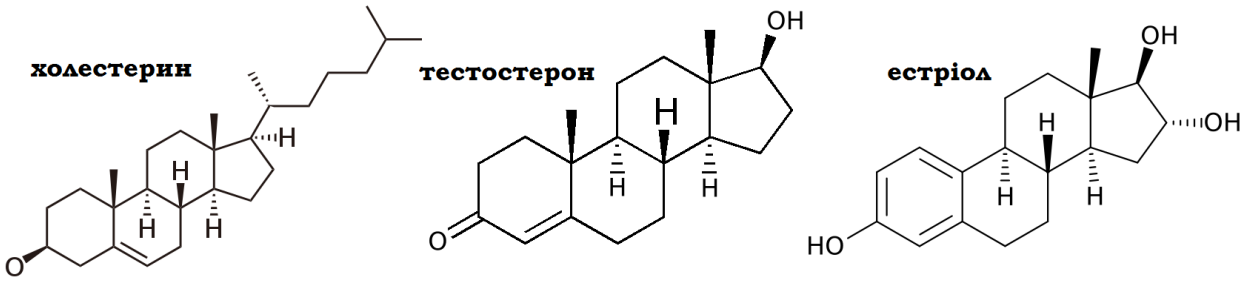


Таблиця 3.5. Узагальнена характеристика функцій каротиноїдів для живої матерії [24]

Рослини	Тварини

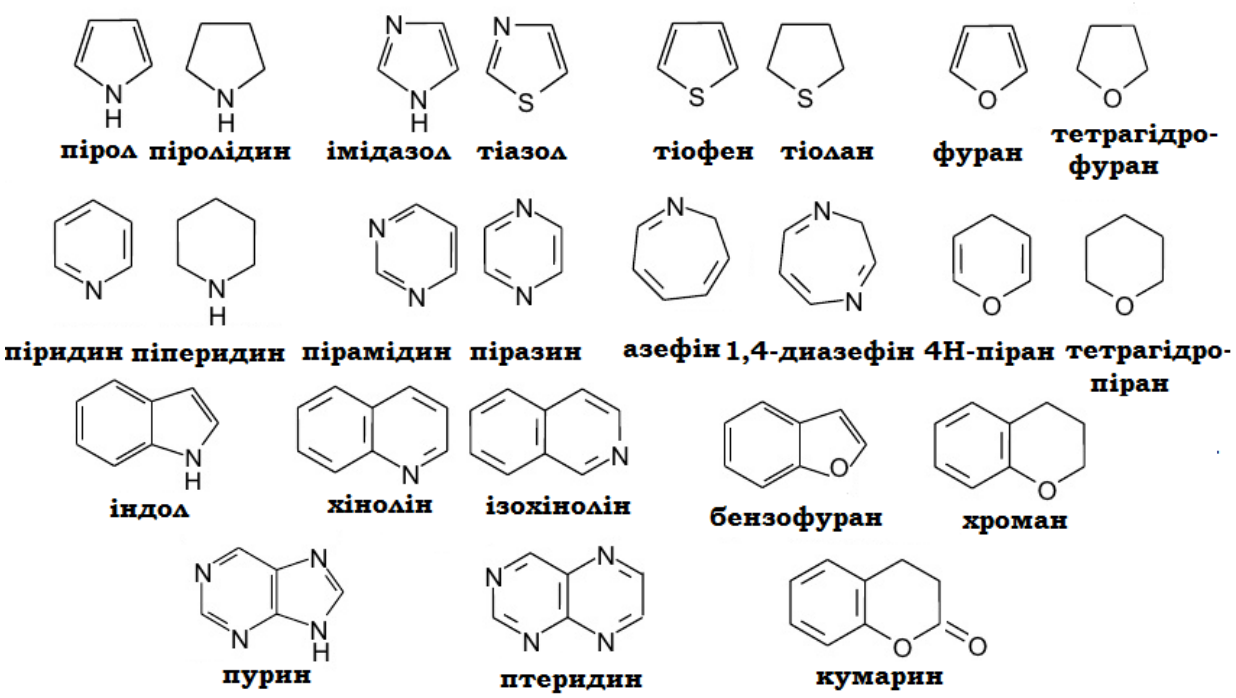
Світопоглинач або допоміжний антенний пігмент (збираючий світло)	А-провітамінна активність
Провідники енергії світла	Впливають на роботу ендокринної системи
Захист від несприятливих факторів довкілля	Оберігає від несприятливих факторів довкілля
Мембраностабілізуюча функція	Мембраностабілізуюча функція
Сигнальна функція при забарвлюванні	Стабілізація протеїнів Запах кисню в нейтрональному дихальному ланцюгу Сприяє транспорту кальцію через мембрани Імуностимулююча роль Сигнальна функція при забарвлюванні

Стероїди – сполуки, що мають циклопентанфенантреновий вуглецевий скелет, найчастіше це спирти – *стероли*. Вони відіграють важливу біохімічну і фізіологічну роль, наприклад, до них відносяться статеві гормони (тестостерон, екстрогени – естрон, естрадіол, естріол). Добре відомим представником стероїдів являється *холестерин* $C_{27}H_{45}OH$, вітамін D_2 (*кальційферол)*, який, як вважають, відіграє значну роль в процесах біологічної мінералізації [19, с. 222].

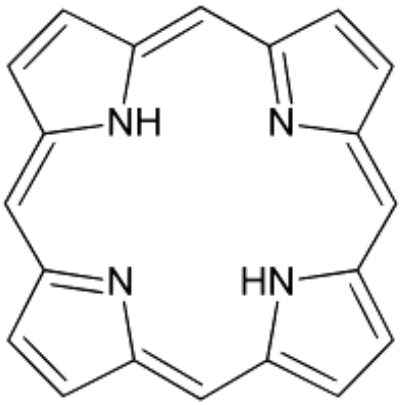


4. ***Пігменти*** – у хімічному відношенні під цим збірним найменуванням розуміють так звані гетероциклічні сполуки, в яких разом із вуглецем в утворенні циклів приймають участь «гетероатоми» - частіше за все кисень, азот і сірка. Формально до гетероциклів відносяться також деякі ароматичні амінокислоти та вуглеводи.

Гетероцикли можуть містити від 3 до 10 членів, найбільш важливі п’яти- та шестичленні цикли. До перших відносяться, наприклад (в дужках вказано гетероатом): *пірол* (N), *тіофен* (S), *фуран* (O), до других – *піридин*, *піримідин* (N). Поєднання п’яти- та шестичленних кілець утворює *індол* та *пурин* (N), *бензофуран* (O), а поєднання двох шестичленних – *кумарин* (O), *хінолін* та *птеридин* (N).



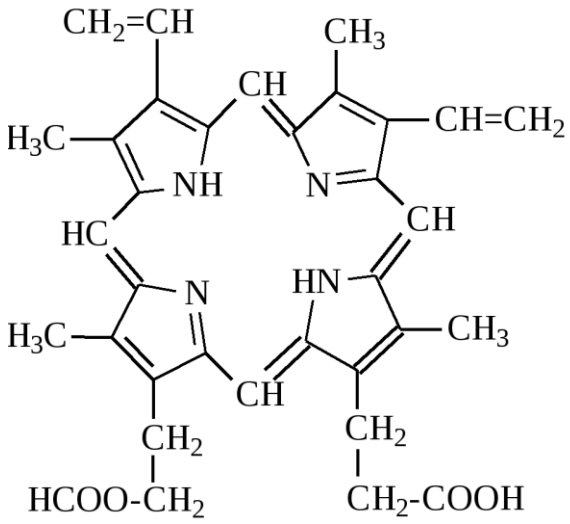
За свідченням Дегенса [19, с. 223-224], багато природних речовин споріднені до цих простих гетероциклічних сполук: пірролу (гемоглобін, хлорофіл, вітамін B_{12}), індолу (трипрофан, деякі алкалоїди, стрихнін, індиго), пурину (аденін, гуанін, деякі алкалоїди та кофеїн), піримідину (тимін, цитозин, урацил, тіамін), піридину, хіноліну та ізохіноліну (вітамін B_6 та ряд алкалоїдів – нікотин, хінін, морфін), пірану (деякі рослинні ферменти, такі як флавони та антоціани), птеридину (вітамін B_{10}).



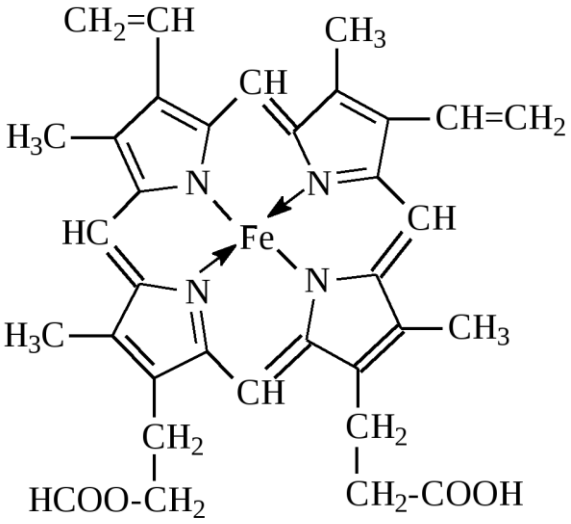
найпростіший порфірин - порфін

Вже тільки цей перелік свідчить про важливість гетероциклічних сполук (пігментів) у біосфері. Особливо важливо, що деякі із цих пігментів, а саме похідні пірролу – порфірини – мають тетрапіррольне ядро, що характеризується виключно високою стійкістю не тільки у мікробіологічних, а й у геологічних процесах. Тому порфірини зберігаються як в молодих осадах, так і у древніх осадових породах, виконуючи, таким чином, роль індикаторів біогенної діяльності живої матерії.

Так, в 1934 р. німецький хімік-органік А. Трейбс (Alfred E. Treibs) відкрив в нафтах порфірини. Пізніше їх виявили в нафтах самого різного походження. Вони близькі за будовою до геміну (який надає забарвлення крові) і хлорофілу.

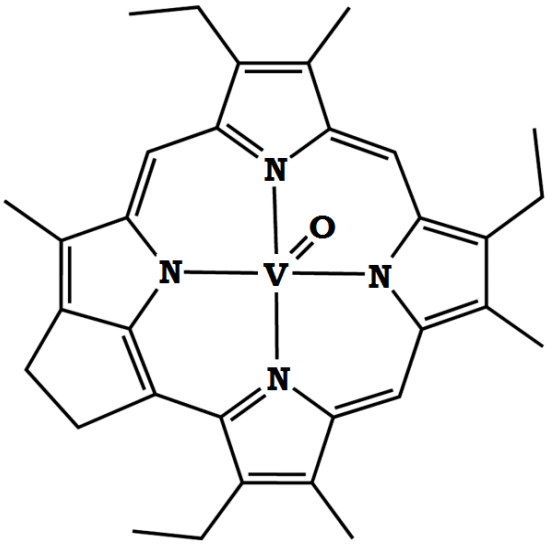


Протопорфірин нафти

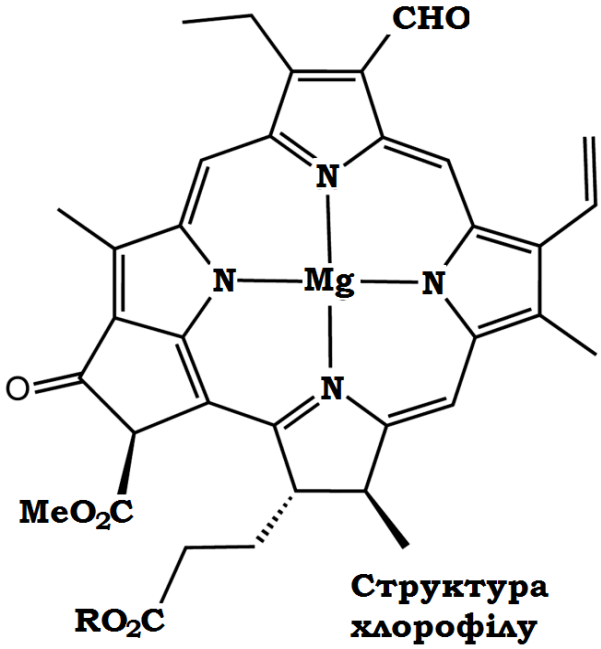


Гем гемоглобіну

Порфірини схильні до утворення комплексних сполук з металами. В нафтах вони знаходяться як у вільному стані, так і у вигляді комплексів з ванадієм V, нікелем Ni та залізом Fe:



Структура комплексної сполуки порфірину з V, виділеної А. Трейбсом із нафти



Структура хлорофілу

Наявність порфіринів у складі нафт вважається експериментальним доказом гіпотези органічного походження нафти. Подальшими дослідженнями було виявлено сполуки порфіринової будови складі сучасних та древніх прісноводних та морських осадів [30, с. 37-38].

5. ***Лігніни та споріднені речовини***. Хімічною основою лігнінів та споріднених з ними дубильних речовин є ароматичні сполуки – *феноли* та *хінони*, продукти окислення фенолів. Лігнін – це інкрустуюча речовина, яка разом із целюлозою (клітковиною) утворює деревину вищих рослин. Деякі дослідження [31] показали присутність різновидів лігнінів у пилку, спорах, а також в бурих водоростях.

У хімічному відношенні лігнін – складний полімер (рис. 3.11).

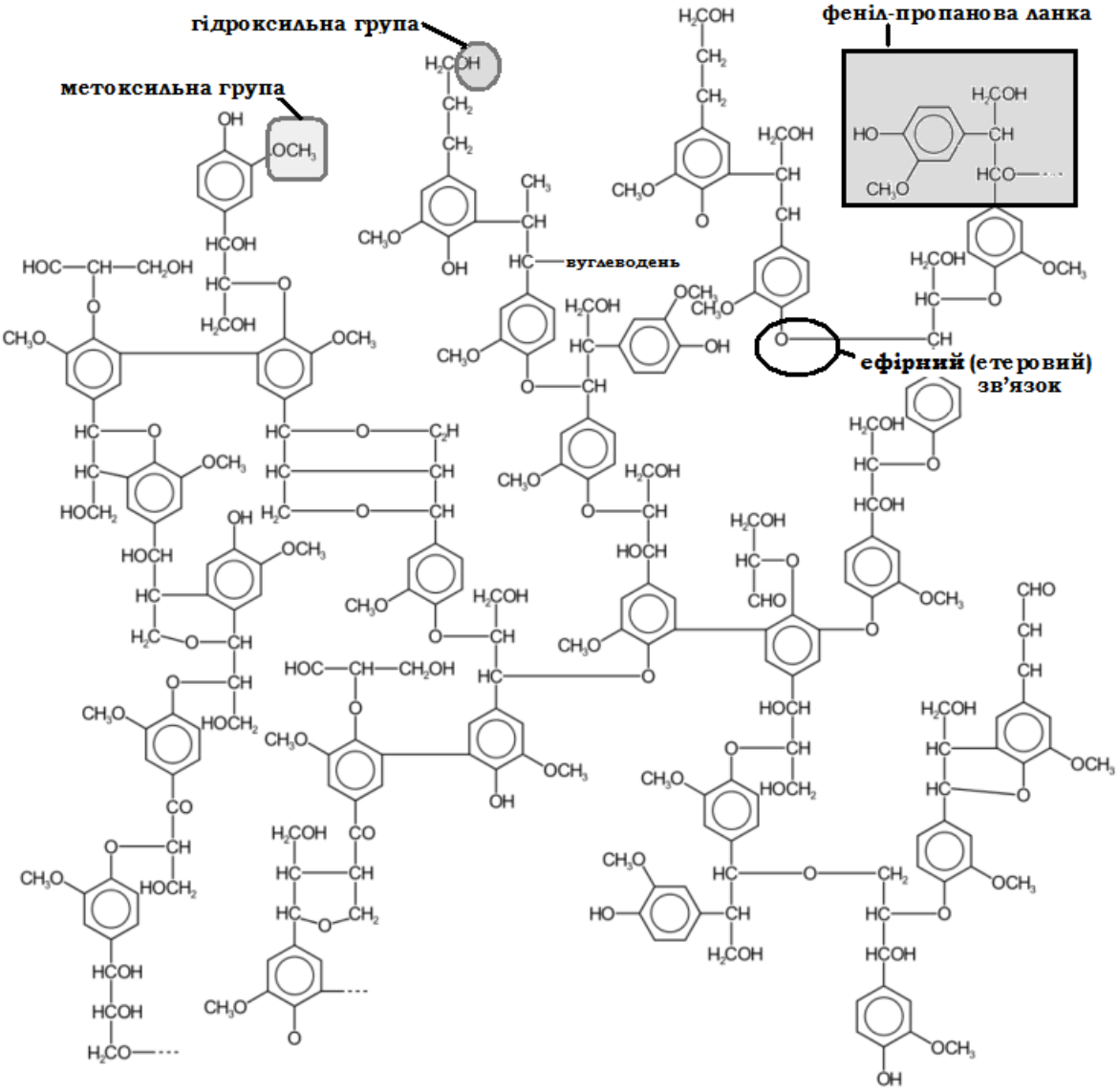


Рис. 3.11. Структура полімеру лігніну

Основним структурним елементом лігніну є феніл-пропанові ланки, з'єднані простими ефірними (етеровими) зв'язками; крім гідроксильних, вони містять метоксильні групи – OCH_3 (10-20 %) та карбонільні групи =CO. Останні групи характерні для кетонів та альдегідів. Разом із ліпідами та порфіри новими ядрами, лігнін відноситься до числа найбільш сталих компонентів живої речовини. Дегенс відмічає, що присутність в клітинах живих організмів пропілфенолів, які відіграють роль дихальних хромогенів, можуть вважатися найбільш ймовірними попередниками лігнінів. В результаті сучасних біохімічних досліджень виникла навіть ідея про те, що лігніни не просто фізичні включення у клітині, яка дозріває, - вони тісно пов'язані з її диханням [19, с. 230].

Таким чином, біохімічна та біогеохімічна архітектура живої матерії вивчена на сьогодні достатньо детально, завдяки зусиллям цілого ряду наукових дисциплін – геохімії, біологічної хімії, біохімії, біонеорганічної та

біоорганічної хімії. Проте ці дані не дають відповіді на два принципових питання:

- Чим жива матерія відрізняється від неживої;
- Яке походження життя на Землі?

Список джерел літератури

1. Suess Eduard. Die Entstehung der Alpen [Elektronische Ressource] / Wien : W. Braumüller. – 1875. – 188 s. Verfügbar um: *https://archive.org/details/dieentstehungde00suesgoog.*

2. Мейсон Б. Основы геохимии / Б. Мейсон. – М. : Недра, 1971. – С. 229.

3. Тугаринов А. И. Общая геохимия : краткий курс : [для геол. специальностей вузов] / А.И. Тугаринов.– М. : Атомиздат, 1973. – С. 176.

4. Барабанов В.Ф. Геохимия: учебное пособие / В. Ф. Барабанов. – Л.: Недра, 1985. – 284 с.

5. Чернова Н.М., Былова А.М. Общая экология. Учебник. – М.: Дрофа, 2004. – *[Электронный ресурс] - Режим доступа : http://ekolog.org/books/26/11_1.htm.*

6. Лапо А. В. Следы белах биосфер, или Рассказ о том, как устроена биосфера и что осталось от біосфер геологического прошлого / А. В. Лапо. - М.: Знание, -1987. - 205 с.

7. Вернадский В.И. Химическое строение биосферы Земли и её окружения / В.И. Вернадский. – М. : Наука, 2001. – 376 с.

8. Мокий В.С., Лукьянова Т.А. Трансдисциплинарные аспекты массовых вымираний в биосфере земли (логика и прогнозы) // Universum: Химия и биология : электрон.научн. журн. 2015. № 5 (13) . URL: *http://7universum.com/ru/nature/archive/item/2127.*

9. Raup, D. M. Periodicity of extinctions in the geologic past / David M. Raup, J. John Sepkovski, Jr. // Proc. Nati. Acad. Sci. USA, 1984. - Vol. 81. - Pp. 801-805. *[Electronic source] – Available at: http://www.pnas.org/content/81/3/801.full.pdf*

10. Analytical Biogeography : an integrated approach to the study of animal and plant distributions / Editors, A.A. Myers and P.S. Giller. - London, New York : Charman and Hall, 1988. – 578 pp.

11. Назаров М.А. Геохимические свидетельства импактных событий. Автореф. докт. дисс. – М. : ГЕОХИ РАН, 1996. – 47 с.

12. Юдович Я. Э. Геохимия осадочных пород (избранные главы) : учебное пособие / Я.Э. Юдович. – М.-Берлин: Директ-Медиа, 2015. – 254 с.

13. Будыко М.И. История атмосферы / М.И. Будыко, А.Б. Ронов, А.Л. Яншин. – Л. : Гидрометеоиздат, 1985. – 207 с.

14. Silber Kenneth. Is Cod in the Details? From Cosmic Coincidence to Conservative Cosmopolitics / Kenneth Silber. – Reason, July 1999. – Pp. 22-29. - *[Electronic source] - Available at: https://www.unz.org/Pub/Reason-1999jul-00022..*

15. Добровольский В.В. Геохимическое землеведение: Учебное пособие / В.В. Добровольский. – М. : Владос, 2008. – 208 с.

16. Никитин М. Происходжение жизни. От туманности до клетки / М. : Альпина нон-фикшн. – 2016. – 542 с.

17. Budisa N. Supercritical Carbon Dioxide and Its Potential as a Life-Sustaining Solvent in a Planetary Environment *[Electron source]* / N. Budisa, D. Schulze-Makuch // Life. – 2014. – Vol. 4, Issue 3. – P. 331-340. Available at: *http://www.mdpi.com/2075-1729/4/3/331/htm.*

18. Inagaki F. Microbial community in a sediment-hosted CO_2 lake of the southern Okinawa Trough hydrothermal system [Electron recource] / F. Inagaki, M.M.M. Kuypers, U. Tsunogai [et al.] // PNAS. – 2006. – Vol. 103, No 38. – P. 14164-14169. Available at: *http://www.pnas.org/content/103/38/14164.full.*

19. Дегенс Э.Т. Геохимия осадочных образований / Э. Т. Дегенс. – М.: Мир, 1967. - 299 с.

20. Войткевич Г.В. Роль органического вещества в концентрации металлов в земной коре / Г.В. Войткевич, Л.Я. Кизильштейн, Ю.И. Холодков. – М.: Недра, 1983. – 160 с.

21. Кизильштейн Л.Я. Роль органического вещества земной коры в образовании месторождений урана / Л.Я. Кизильштейн, Б.А. Черников. – Ростов-на-Дону : Из-во Рост. Ун-та, 1999. – 145 с.

22. Гольева А.А. Фитолиты в луговых почвах Серднеамурской низменности / А.А. Гольева, Л.А. Матюшкина, Г.В. Харитонова и др. // Тихоокеанская геология, 2014. – Т. 33, № 5. – С. 101-109.

23. Campbell Biology / 9th edition by Jane B. Reece et al. *[Electron source]*. – *Available at: http://m-learning.zju.edu.cn/G2S/eWebEditor/uploadfile/ 20120925133308427.pdf.*

24. Березов Т. Т. Коровкин Б. Ф. Б 48 Биологическая химия: Учебник / Т.Т. Березов, Б.Ф. Коровкин. - М.: Медицина, 1998.– 704 с. *[Электронный ресурс] - Режим доступа : http://biochem.vsmu.edu.ua/biochem_common_u/ berezov_korovkin_biochem.pdf.*

25. Perez, Jean-Claude. Chaos, DNA and neuro-computers: golden ratio / Jean-Claude Perez // Speculations in Science and Technology. – 1991, V. 14, N 4. – Pp. 336-347. *[Electron source]*. – *Available at: http://s3.amazonaws.com/academia.edu.documents/32308129/jcPerezinSpeculationsinScienceandTechnology1991.pdf?AWSAccessKeyId=AKIAJ56TQJRTWSMTNPEA&Expires=1466330350&Signature=e4xZssdfSgvVTGOH0dGDZKkxzEE%3D&response-content-disposition=inline%3B%20filename%3D1991_Jean-claude_Perez_published_the_fir.pdf* (Accessed19 June 2016).

26. Parvathy, Sujatha T. The golden mathematics of life / Sujatha T.Parvathy // Science Reporter, 2015. – Vol. 52 (01). – Pp. 20-25. – *[Electron source]*. – *Available at: http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/30355/1/SR%2052%281%29% 2020-25.pdf* (Accessed 19 June 2016).

27. 2008 Nobel Lecture Presentation. Luc Montagnier at Karolinska Institutet in Stockholm. – *[Electron source]*. – *Available at: http://www.nobelprize.org/mediaplayer/index.php?id=1055*

28. NIH (National Cancer Institute). Laetrile/Amygdalin (PDQ®)–Health Professional Version. *[Electron source]*. – *Available at: https://www.cancer.gov/about-cancer/treatment/cam/hp/laetrile-pdq* (Accessed 05 July 2017).
29. Кардаш О.В. Пігменти синьозелених водоростей та їх використання / О.В. Кардаш, А.В. Курейшевич, О.А. Васильченко // Проблеми екологічної біотехнології. - 2012. - № 2. - С. 16-29. – *[Електронний ресурс]*. - *Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/peb_2012)2_4.*
30. Манская С.М. Геохимия органического вещества / С.М. Манская, Т.В. Дроздова. – М. : Наука, 1964. – 315 с.
31. Манская С.М. Геохимия лигнина / С.М. Манская, Л.А. Кодина. – М. : Наука, 1975. – 232 с.

РОЗДІЛ 4 ТЕОРІЇ ПОХОДЖЕННЯ ЖИТТЯ НА ЗЕМЛІ

4.1 Класична термодинаміка та ентропійний фактор

На думку акад. Е.М. Галімова [1], не існує однозначного визначення поняття «життя». Енциклопедія Britannica [2] дає наступне визначення: «… *це стан матеріального комплексу чи індивідууму, що характеризується здатністю виконувати певні функціональні дії, включаючи метаболізм, ріст, відтворення та деякі форми реагування та адаптації*». Енциклопедія, однак, визнає, що цими властивостями можуть бути наділено й штучно створені механізми. Часто цитують визначення, що належить французькому мікробіологу та генетику Франсуа Джекобу (фр. F. Jacob) [3] – «*Живі організми представляють собою об'єкти, де зустрічаються три потоки: речовини, енергії та інформації*». Однак воно цілком підходить і для токарного верстату з числовим програмним управлінням.

Тому, ймовірно, не можна визначити життя через властивості або стан живих організмів та систем. Принципова відмінність організму від машини полягає не в різниці їх властивостей, а в історії, що передує їх появі. Тому слід віддати перевагу визначенню життя, яке включає фактор еволюції. Наприклад, на думку відомого американського біолога Джеральда Джойса (G.F. Joyce), життя – це саморегульована система молекул, яка може піддаватися дарвінівській селекції і еволюції. Однак визначення не може, як правило, містити характеристику, яку спостерігають, без її довільної інтерпретації. Наприклад, «дарвінівська селекція» або будь-який інший механізм еволюції – це питання інтерпретації явища, а не його характеристика.

Очевидною та найбільш загальною характеристикою життя є *зростання ступеня впорядкування матеріалу*, залученого в процесі життєдіяльності, як протягом життя індивідууму (онтогенезу), так і протягом еволюції життя, починаючи від її зародження.

Тому слід розглянути сутність явища впорядкування, для чого потрібно звернутися до термодинаміки.

Бельгійський цитолог та біохімік Де Дюве (фр. C. R. de Duve) з гумором відмітив, що «Життя – це те, що є спільним для всіх живих створінь». З точки зору хімії, спільним для всіх живих організмів є те, що в своїй основі вони представляють собою сполуки вуглецю, який має такий набір хімічних властивостей, що забезпечує будову та функції живих

організмів, включаючи біополімерні структури, ферментативний каталіз та здатність до реплікації (див. розділ 3).

Тому, на думку Галімова, найбільш загальним визначенням життя є наступне: «**життя – це явище зростаючого впорядкування, яке передається спадково, властиве за певних умов хімічній історії сполук вуглецю».**

В 1847 р. видатний німецький фізик Г. Гельмгольц (нім. H. L. F. von Helmholtz) дав визначення закону збереження енергії (ЗЗЕ), який із точки зору доказової концепції, являється лише емпіричним узагальненням. Чому енергія незнищувана, але не виникає сама по собі – наразі невідомо, це просто висновок із експериментів та спостережень. Дилема відносно цього закону виникла при необхідності пояснити світність Сонця. Але цей факт пояснив відкритий Ейнштейном закон еквівалентності маси й енергії. Базуючись на ЗЗЕ, жодний патентний орган у світі не приймає до розгляду проекти приладів, які виробляють більше енергії, ніж споживають у явному чи неявному вигляді. Такі гіпотетичні пристрої прийнято називати «вічним двигуном першого роду».

Історично першим механізмом перетворення тепла в механічний рух стала парова машина, вперше побудована в XVII ст. Робота в ній виконується через переміщення теплової енергії від резервуару з гарячим паром в холодний, заповнений водою. В термодинаміці – розділі фізики, що вивчає такі перетворення, парова машина довго залишалася єдиною моделлю. На основі експериментів з цим видом трансформації енергії та роботи сформульований інший варіант ЗЗЕ (**перше начало термодинаміки ПНТ):** *парова машина не зможе виконати роботи більше, ніж запас цієї енергії в її резервуарі.*

Крім того, енергію водяної пари також неможливо трансформувати у роботу на 100 %, якщо навіть допустити ідеальні умови за відсутності тертя в механізмі перетворення. В 1924 р. С. Карно (фр. N. L. Sadi Carnot) експериментально встановив, пряму залежність між часткою теплової енергії, що можна перетворити на роботу, та градієнтом температури резервуарів. Максимально можливий к.к.д. (коефіцієнт корисної дії) розраховується як:

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2}, \qquad (4.1)$$

де T_2 іT_1 – температура гарячого та холодного резервуарів (в Кельвінах).

Наприклад, T_2=500 К (227 °С), а T_1=350 К (77 °С). Тоді $\eta = \frac{500-350}{500} = 0{,}30$. Значить, навіть ідеальних умовах відсутності втрат при трансформації лише менше третини енергії можна бути перетворити в енергію, а решта – дві третини – пропадають без користі.

За наявності лише одного резервуару віддача енергії рівна нулю. Описані принципи відносяться не тільки до перетворення тепла у роботу. Наприклад, механічна робота каменю при падінні його з вершини гори залежить від її висоти, тобто градієнту потенційної енергії каменя на вершині та внизу після падіння. Зрозуміло, що нерухомий камінь на якій завгодно висоті ніякої роботи виконати не може. Базуючись та таких міркуваннях, з'явилося **друге начало термодинаміки (ДНТ)**: *із системи жодним способом не можна добути роботу, якщо вона перебуває на одному рівні потенційної енергії,* Спроби побудувати пристрій, що порушує ДНТ (так званий вічний двигун другого роду) в межах сучасної фізичної картини світу не можуть мати успіху. Неможливо, наприклад, перетворити на роботу енергію броунівського руху молекул води. Це можна зробити тільки за умови появи в системі градієнту енергетичних рівнів: потік електронів рухається від аноду до катоду за умови різниці напруги, тепло переходить від нагрітого тіла до холодного тощо.

Після створення статистичної термодинаміки, яка базувалась на молекулярних уявленнях, ДНТ одержало своє пояснення. Виявилося, що перехід тепла від холодного до більш нагрітого тіла принципово можливе, проте надзвичайно малоймовірна подія, тоді як в природі реалізуються найбільш ймовірні події.

Якщо уявити парову машину як абсолютно замкнену систему в тому розумінні, що ні матерія, ні енергія не можуть ні проникнути всередину, ні залишити її, то а холодний резервуар буде постійно нагріватися, а нагрітий – охолоджуватися. Іншими словами, різниця температур резервуарів буде постійно зростати протягом всього часу здійснення роботи системою. Очевидно, що та частка енергії системи, яка є доступною для перетворення на роботу, буде знижуватися, а частина «змертвілої» енергії, яку неможливо трансформувати в роботу, – незворотно збільшуватися. Виходячи із таких міркувань, ДНТ можна сформулювати інакше: *при протіканні будь-якого самодовільного процесу, коли енергія може вільно перетікати з більш високого рівня на нижчий, кількість енергії, недоступної для перетворення у роботу, збільшується.*

В 1965 р. Р. Клаузіс (нім. R. J. E. Clausius), розглядаючи енергію, яка незворотно втрачається (дисипується, розсіюється), запропонував

характеризувати цю складову спеціальною величиною, назвавши її **ентропією** (S). Так як S являється відношенням теплової енергії до температури, то вимірюється в кал/град (Дж/град). Будь-який процес перетворення енергії супроводжується зростанням ентропія зростає. За ідеальних умов (наприклад, якщо уявити ідеальний теплоізолятор, що розділяє гарячий та холодний резервуари; протікання електричного струму через надпровідник, опір якого рівний нулю тощо) ентропія залишається сталою величиною. Тому ДНТ можна назвати законом **неубування ентропії.**

Клаузіус сформулював об'єднане визначення обох начал термодинаміки: *повна енергія в будь-якій замкненій системі залишається величиною постійною, а повна ентропія з часом зростає.*

Розглянемо два резервуари – нагрітий та холодний. Їх з'єднали, і через певний період часу їхня температура, яка виражає середню кінетичну енергію частинок теплоносія, урівнюється. Цей процес можна описати наступним чином: на старті система була структурованою, розділеною на нагріту та холодну частини. Після з'єднання структура руйнується, переходячи із впорядкованого стану у хаотичне, невпорядковане. Важко дати строге визначення поняттям «хаос» і «порядок». Проте зрозуміло на рівні інтуїції, що порядок виникає тоді, коли предмети розташовано у певному порядку, з повторенням структурних фрагментів, а хаос – відсутність систематизації за будь-якою ознакою. Отже, якщо енергія (наприклад, теплова) перетікає у сторону, визначену ДНТ, хаотичність системи збільшується. Як описано вище, при цьому зростає ентропія. Виникає наступне запитання: чи можна вважати терміни «хаос» і «ентропія» синонімами?

Відповідь в 1872 р. дав Л. Больцман (нім. L. E. Boltzman), який довів, що ентропію S, запропоновану Клаузіусом, дійсно можна вважати мірилом хаотичності стану системи:

$$S = k \cdot \ln L, \qquad (4.2)$$

де k – стала Больцмана ($1{,}38 \cdot 10^{-23}$ Дж·К$^{-1}$);

L – кількісний вираз невпорядкованості, або кількість мікростанів, що відповідають даному макростану, визначається досить складно, але зараз це не має принципового значення.

Це співвідношення, назване *принципом порядку Больцмана*, формулюється наступним чином: необоротні термодинамічні зміни стану системи завжди мають напрям зміни у сторону її більш ймовірних станів, та в кінці-кінців приводять до абсолютного хаосу – стану максимальної однорідності та симетричності.

Оскільки в будь-якій замкненій системі ентропія неперервно та незворотно зростає, логічно прийти до висновку, що з часом у Всесвіті повинна зникнути будь-яка структурованість і настане абсолютний хаос. Зокрема, температура в всіх частинах набуде постійного значення, незначно вищого від абсолютного нуля. Таку гіпотетичний сценарій називають «тепловою смертю Всесвіту». Яким же чином можна «обійти» ДНТ при поясненні виникнення життя шляхом зменшення ступеня хаосу? Можна розглянути життя як **порушення, локальне відхилення** від закону незменшення ентропії. Фундатор квантово-механічної теорії Е. Шредінгер (нім. E. Schrödinger) саме таким чином визначає життя [3]: це **робота** упорядкованої певним чином системи, що приводить до **локального зниження свого запасу ентропії за рахунок зростання ентропії оточуючого систему середовища.** Цю парадоксальну, на перший погляд, ідею розвинув бельгійський фізико-хімік Ілля Пригожин (фр. Ilya Prigogine), розділивши ентропію Больцмана на зовнішню та внутрішню:

$$S = S_e + S_i, \qquad (4.3)$$

де S_e – зовнішня ентропія (індекс е – від слова exchage, external, тобто обмінна, та, що ззовні);

S_i – внутрішня ентропія (індекс і – від слова – внутрішній).

Тобто в реальності зростає тільки внутрішня ентропія замкненої системи, а зовнішня може й зменшуватися за рахунок обміну з іншими системами. Так, в XX ст. астрофізики відкрили «чорні дірки», які без залишку поглинають речовину та випромінювання. Отже, разом з цим дірки повинні поглинати й ентропію – тобто збільшувати впорядкованість Всесвіту.

Цей підхід – достатньо традиційний, хоча і приховує ряд неявних проблем скоріше філософського а не наукового плану. Деякі науковці називають ДНТ фізичним принципом, що постулює існування екзистенціального зла. Його протилежністю для рівноваги повинно виступати добро у якості анти-ентропійного, системотворчого начала. З цієї миті, строго кажучи, весь комплекс термодинамічної тематики виходить за межі парадигми науки. Життя протидіє законові неубування ентропії. В цьому розрізі питання, сформульоване французьким філософом Р. Кайуа (фр. R. Caillois) (1973) – «Можливо, і Карно, і Дарвін були праві?» дійсно здається невирішуваним.

Слід відмітити одне фундаментальне розходження між термодинамічною теорією, пов’язаною «кровними зв’язками» з фізичною хімією, та іншими розділами фізики, основою яких є ньютонівська механіка. З погляду класичної динаміки Галілея, Гюйгенса, всі процеси у Всесвіті

повинні мати зворотний характер, тому в цілому картина світу має детерміністичний характер. Нехай деяка гіпотетична сутність (гумористично названа у середовищі фізиків «демоном Лапласа») матиме інформацію про **всі** параметри стани Всесвіту в **певний момент** часу. Це означатиме, що вона зможе як однозначно вирахувати **майбутнє** Всесвіту, так і точно відтворити **минулі події**. Виходячи з зворотного характеру фізичного процесу, очевидно, що в об'єктивній реальності **часу** не існує. Це поняття придумали люди для описання послідовності подій. Так, відповідно до законів класичної ньютонівської механіки, планети навколо Сонця рівно ймовірно можуть і вперед, і назад, на картину світу це не впливає.

Революційна теорія Ейнштейна у фізиці (нім. A. Einstein) також не дала відповіді на питання про природу часу, стверджуючи, що час, як і незворотність, - просто ілюзія.

Таким чином, квантово-механічна теорія вважає час зворотною величиною. Так, в рівнянні Шредінгера (4.4), що лежить в її основі, час *t* може приймати як позитивні, так і негативні значення:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi + U(x, y, z, t)\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}\ , \qquad (4.4)$$

де функція U (x, y, z, t) описує просторово-часові параметри частинки у силовому полі.

Термодинамікою було запропоновано принципово інакшу картину світу. Аналог Всесвіту в ній є не годинник, що має нескінченний запас ходу, а парова машина, в якому незворотно згоряє паливо. Відповідно до ДНТ, цей глобальний механізм невпинно збавляє обороти, поступово наближаючись до теплової смерті. В такому сенсі кожен наступний момент не тотожний попередньому. Отже, розвернути послідовність подій у іншому напрямку неможливо. Інакше кажучи, час має однонаправлену природу, або, відповідно до образного вислову англійського астрофізика А. Еддінгтона (A. Eddington), він описується «**стрілою часу**» [4, с. 40]. Отже, термодинаміка чітко проводить диференціацію двох типів процесів – зворотних, здійснення яких не залежать від напрямку течії часу, і незворотних, реалізація яких однонаправлена по часовій шкалі. Поняття ентропії власне й потрібно для того, щоб відрізняти зворотні і незворотні процеси: ентропія зростає тільки при реалізації **незворотних** сценаріїв. Ілля Пригожин сформулював цю ідею наступним чином [5]: «стріла часу» виявляє себе лише у комбінації з випадковістю, тобто якщо тільки система змінюється рандомно, в її історії виникає реальна відмінність між минулим та майбутнім, а отже,

незворотність послідовності подій. Система поводить себе стохастично, тому передбачити **точно** її майбутнє принципово неможливо.

Фізика XIX ст. досліджувала найпростіші термодинамічно замкнені системи, для яких постулювалася відсутність обміну речовиною та енергією із довкіллям. При цьому об'єктом дослідження була заключна стадія процесів, коли система знаходиться у близькому до термодинамічно рівноважного стані. Так, наприклад, в аналітичній хімії користуються величинами добутків розчинності важкорозчинних електролітів (ДР), визначеними за умови, що електроліт знаходиться у стані динамічної рівноваги з осадом.

Наприклад, Больцмана при дослідженні рівноважного стану в розріджених газах спіткала творча невдача. Сприйнявши з ентузіазмом ідеї дарвінівської еволюції живого, він витратив масу зусиль та часу строге фізичне обґрунтування теорії дарвінізму, але робота не досягла успіху. Іронія долі полягає в тому, що «**принцип порядку»,** запропонований Больцманом, прямо забороняє виникнення організованих, і внаслідок цього тому менш ймовірних, структур із хаотичних, тобто на заперечує саму можливість прогресивної еволюції. На той час нерівноважні фізичні процеси практично не згадувалися, бо вважалося само-собою зрозумілим, що вони це непринципові короткочасні перехідні стадії до встановлення термодинамічної рівноваги.

4.2 Реалізація принципів нерівноважної термодинаміки на передбіологічному рівні самоорганізації матерії

4.2.1 Фізичний рівень

Наразі ситуація в розділі термодинаміки докорінним чином змінилася: термодинамічно ізольовані системи вважаються скоріше виключенням, ніж правилом. Достовірно відомо, що саме у відкритих системах за умов значного віддалення від рівноваги існує можливість **самодовільного** виникнення таких типів структур, які самоорганізуються, переходячи від невпорядкованого «теплового хаосу» у структуровані фрагменти. Розробник теорії нерівноважної термодинаміки, Нобелівський лауреат із хімії за 1977 р. Ілля Пригожин [5] назвав такі структури *дисипативними*. Парадокс в тому, що процес розсіювання**,** незворотних втрат енергії («дисипації») відіграє роль «творця» у створенні порядку. Особлива роль належить *флуктуаціям* – випадковим відхиленням від середнього значення деякої величини, яка характеризує систему із великої кількості складових. Одна із книг Книга І. Пригожина, де викладено основи нерівноважної термодинаміки, носить назву

– «Самоорганізація в нерівноважних системах. Через дисипативні структури до впорядкованості шляхом флуктуацій» [6].

Прикладом спонтанної механічної самоорганізації теплового руху молекул являється *нестійкість Бенара* (фр. H. C. Benard). Її можна спостерігати в такому нескладному експерименті. Слід повільно рівномірно прогрівати, розташувавши нагрівальний елемент знизу, в'язку рідину, налиту в невисоку ємність. Тепловідведення від нижнього до верхнього шару до певного моменту часу здійснюється за рахунок теплопровідності, без перемішування шару рідини (конвекції). Після досягнення порогового значення градієнта температур шарів рідини рівноважний стан системи порушується і починається конвекція. При цьому окремі групи молекулярних ансамблів одномоментно розпочинають **погоджено** рухатися, формуючи конвективні комірки у вигляді гексагонів (рис. 4.1, 4.2). З точки зору «принципу порядку» Больцмана та класичної молекулярно-кінетичної теорії такого не може бути, бо явище появи комірок з упорядкованою структурою означатиме, що більшість молекул рухаються з практично рівною швидкістю.

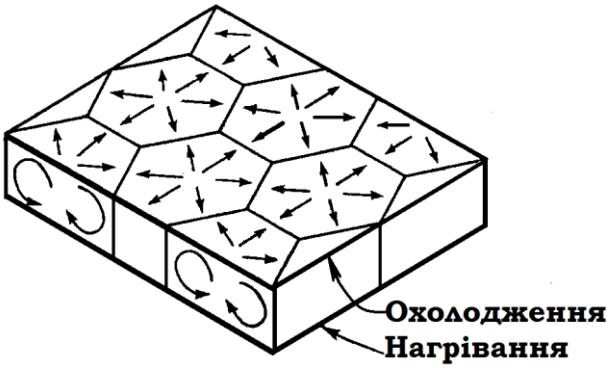


Рис. 4.1. Схема механізму формування комірок Бенара у випадку природної конвекції в горизонтальному шарі рідини

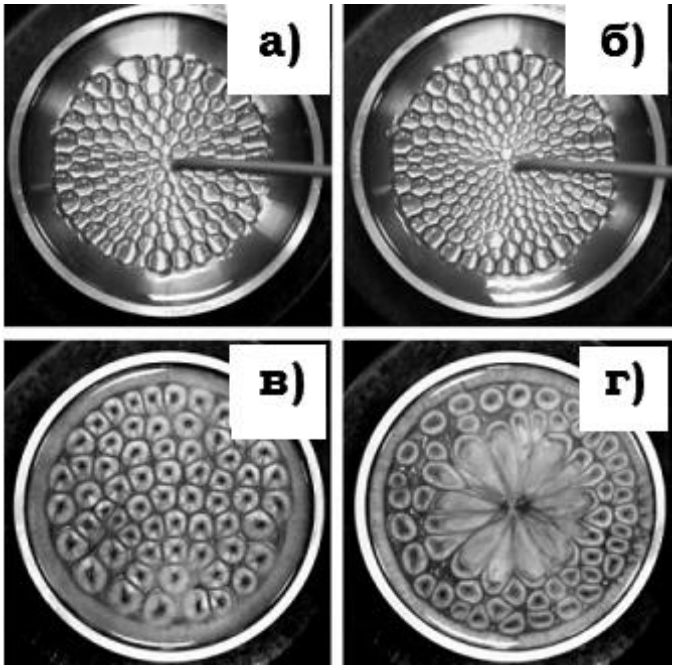


Рис. 4.2. Комірчаста структура на поверхні рослинної олії:
а, б) в полі коронного розряду;
в) конвективні комірки Бенара;
г) формування системи комірок Бенара при введенні краплі холодної олії [7].

Отже, класична термодинаміка трактує тепловий рух як чинник збільшення ентропії, джерело втрат, але «комірки Бенара» демонструють, що, навпаки, конвекція стає рухомою силою зростання структурованості системи. І.Р. Пригожин трактував це явище як «суперфлуктуацію», стабілізація якої відбувається завдяки тому, що система обмінюється енергією із зовнішнім світом.

Так, нещодавно встановлено, що над сумнозвісним «Бермудським трикутником» утворюються хмари гексагональної форми (рис. 4.3*а*). в Україні такі структури можна побачити у геологічному заказнику «Базальтові стовпи» (рис. 4.3*б*), розташованому поблизу села Новий Берестовець Костопільського району Рівненської області. Очевидно, що нерівномірно прогріта вивержена магма, остигаючи, кристалізувалася у вигляді комірчастих структур переважно шестикутної форми. На дні висохлого озера Рестрік-Плайя в Долині Смерті в США знамениті «повзаючі камені» самостійно рухаються по поверхні, вкритій тими ж шестикутниками (рис. 4.3*в*).

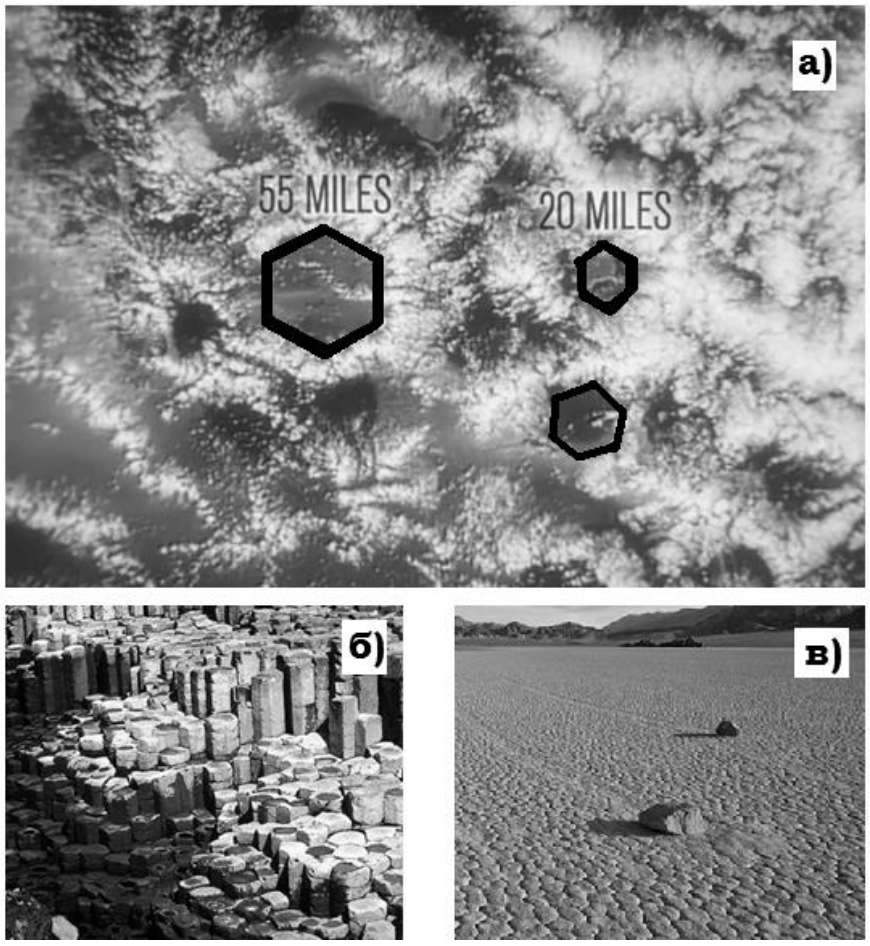


Рис. 4.3. Комірки Бенара в природі:
а) форма хмар над «Бермудським трикутником»;
б) базальтові стовпи на Рівненщині;
в) дно висохлого озера Рестрік-Плайя в Долині Смерті в США.

Вони утворюються наступним чином. Протягом двох дощових сезонів (влітку та особливо взимку) вода утворює на дні тонкий шар. Влітку м'яка мокра глина, нерівномірно нагріваючись, висихає та тріскається у формі шестикутників. Більш інтенсивні зимові дощі стирають цей візерунок, який знову з'являється лише навесні, коли сонце та сильні вітри, нерівномірно прогріваючи верхній шар колоїдної суміші, висушують землю.

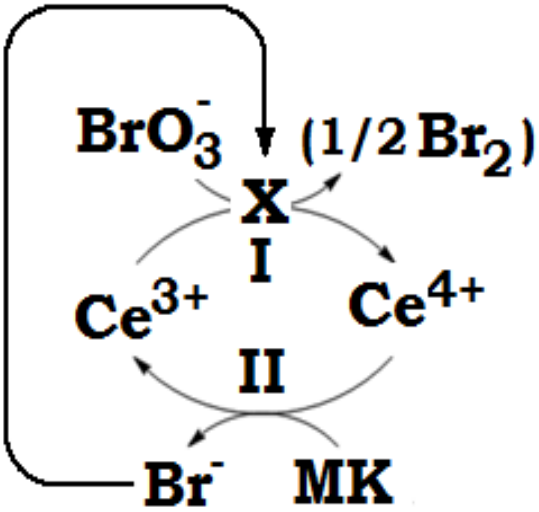
4.2.2 Хімічний рівень

На хімічному рівні явища самоорганізації спостерігаються в нерівноважних хімічних процесах. Типовий приклад – автоколивальні процеси - так звані **хімічні годинники.** Механізм їх дії можна описати на такій моделі: нехай є ємність з молекулами, забарвленими в червоний та синій кольори. Тепловий рух молекул носить хаотичний характер, тому в будь-якій області ємності будуть відбуватися рандомні незначні відхилення концентрації червоних і синіх молекул від усередненої величини в різні сторони. Проте спостерігач сприйматиме забарвлення реакційної суміші як фіолетове з градієнтними переходами в бік червоного чи синього забарвлення.

В реакціях, названих «хімічними годинниками», спостерігається принципово інша ситуація: забарвлення всієї реакційної маси в момент початку взаємодії – синє, потім миттєво змінюється на червоне, потім – повторно на синє і так далі. Такі зміни можуть тривати протягом годин і навіть днів. Як відмічав І. Р. Пригожин, що така висока впорядкованість через погоджену поведінку макрокількостей молекул здається неможливою, і якби хімічний годинник не можна було виготовити із простих реактивів і спостерігати в реальному вигляді в будь-якій хімічній лабораторії, навряд хтось повірив би, що це реальність [8]. Видається так, що молекули, розташовані в різних областях реакційної маси, можуть певним чином «передавати сигнали» одна одній. Очевидно, що когерентність (погодженість) поведінки молекул у системі, що дуже далека від стану рівноваги, неясним чином одномоментно зростає. В стані рівноваги молекула може «спілкуватися» лише з безпосередніми сусідами і «бачить» лише їх. А в описаній системі раптом вдалині від рівноваги молекула «бачить» всю систему як ціле.

Тому, на думку Пригожина, подібні унікальні події та флуктуації можуть відбуватися лише в нерівноважному стані, який і є їхнім «організатором». За нерівноважних умов відбувається масштабування системи, збільшення її чутливості до зовнішніх подразнень. Як підсумок, з'являється можливість появи більш досконалих форм організації матерії, історична однонаправленість. При цьому виникає феномени нової природи, Пригожин назвав «*аттракторами*» [8]. Простий атрактор – це область

притягання фазових траєкторій, тобто місце, куди стягуються «вільні частинки». Наприклад, розглянемо маятник, який коливається. Аттрактором для нього є нижня точка його траєкторії, тобто він поколивається і зупиниться в ній. Якщо ж маятник поставити «з ніг на голову», прогнозувати траєкторію його руху неможливо, він може рухатися в будь-який бік. Тобто для цьому випадку Пригожин ввів поняття «дивного» аттрактору, бо система може потрапити в принципово непрогнозовану точку.



Автору відкриття «хімічного годинника» Б.П. Бєлоусову протягом багатьох років довелося доводити, що явище, який він демонструє, – не «фокус», а автоколивальна хімічна реакція. В 1951 р. при дослідженні окисно-відновної реакції між малоновою кислотою (МК) та бромат-йоном BrO_3^- у кислому середовищі в присутності каталізатору сульфату церію $Ce(SO_4)_2$ Бєлоусов виявив коливання концентрацій йонів церію. Реакція одержала міжнародну назву «BZ reaction» [9], де друга літера – скорочення прізвища А.М. Жаботинського, який розробив математичну модель процесу. Теорію дисипативних структур І. Пригожин розпочав саме із вивчення BZ реакції.

Цикл складається із двох стадій. Перша стадія (I) - окислення тривалентного церію броматом:

$$Ce^{3+} \xrightarrow{BrO_3^-} Ce^{4+} \text{ (I);}$$

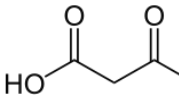
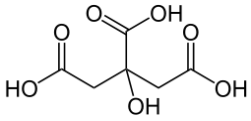
Друга стадія (II) – відновлення чотирьохвалентного церію бромідом МК:

$$Ce^{4+} + CHBr(COOH)_2 \rightarrow Ce^{3+} + Br^- + \text{інші продукти (II)}$$

Продукти відновлення бромату, який утворюється на стадії І, бромують МК. Бромопохідні МК, які утворилися, руйнуються з виділенням Br^-. А бромід, в свою чергу, є сильним інгібітором реакції. Схема автоколивальної реакції може бути якісно описана наступним чином: в системі присутні йони $[Ce^{4+}]$. Вони каталізують утворення $[Br^-]$ (стадія II), який взаємодіє з частинками X реакції I і виводиться із системи. Якщо концентрація $[Br^-]$ достатньо висока, реакція I повністю блокована. Коли концентрація йонів $[Ce^{4+}]$ в результаті реакції II зменшиться до порогового значення, концентрація $[Br^-]$ падає, тим самим розблоковуючи реакцію I. Швидкість реакції I зростає, і зростає концентрація $[Ce^{4+}]$. При досягненні верхнього порогового значення $[Ce^{4+}]$ концентрація $[Br^-]$ також сягає великих значень, і

це знову приводить до блокування реакції I і все повторюється спочатку. На рис. 4.4 показано зовнішній ефект BZ реакції, якщо її проводити в чашці Петрі.

Рис. 4.4. Реакція Бєлоусова-Жаботинського у вигляді макроскопічних хвиль хімічної активності

Автори відкриття показали, що реакцію можна проводити, використовуючи у якості відновника не тільки МК  , а й лимонну кислоту  чи іншу, де є активна метиленова $–CH_2–$ група. Окисно-відновну пару Ce^{4+}/Ce^{3+} можна замінити на системи Mn^{3+}/Mn^{2+} або феррін/фероїн (використовується як редокс-індикатор).

Після відкриття BZ реакції розпочався інтенсивний пошук в даній галузі, відкрито багато схожих процесів, їх кількість щороку збільшується. Наприклад, в монографії [10] описано математичні моделі десятків схожих процесів.

Описані вище приклади самоорганізації систем у термодинамічно нерівноважному стані передбачають, ці системи попередньо виведено із стану рівноваги. У комірках Бенара цей зовнішній поштовх, що виводить систему із рівноваги, має механічну природу, коли у нижньому шарі рідини при нагріванні зменшується густина, внаслідок чого центр ваги зміщується вгору. Після досягнення критичної точки різниці густин система «перевертається», за рахунок чого й виникає конвекція.

В хімічних реакціях вивести систему із положення рівноваги, коли швидкість прямої й зворотної реакції урівнялися між собою, значно складніше. Для цього зовнішня дія повинна бути такою, щоб подолати межі дії принципу Ле-Шательє (фр. H. L. Le Châtelier), коли рівноважна система на зовнішні впливи реагує зміщенням положення рівноваги. Можливо, саме тому процеси самоорганізації на хімічному рівні (типу BZ реакції) було відкрито відносно недавно, хоча італійський математик Віто Вольтерра (італ.Vito Volterra) передбачив їх теоретично ще в 1910 р.

Для порушення рівноважного стану стаціонарної системи існує одна обов'язкова умова, хоча вона й не дає повної гарантії: в ланцюгу хімічних перетворень у системі повинні входити автокаталітичні цикли. Це – такі стадії, коли продукт реакції каталізує власне утворення. Життя власне і має основою автокаталітичні реакції, типу матричного синтезу білків тощо [11].

Для розуміння принципів функціонування живої матерії слід дослідити неорганічні системи, які самоорганізуються. Так, у реакції Бєлоусова-Жаботинського використано зовсім прості неорганічні сполуки, хоча механізм її протікання дуже складний і включає біля 30 інтермедіатів [12]. Тоді як каскадних ферментативних процесах, які є процесах самоорганізації на біологічному рівні [13], навпаки, схема реакції досить проста, але молекули, що приймають участь в них (білки, нуклеїнові кислоти), складні та специфічні. Як приклад нижче наведено схему біохімічного процесу взаємодії субстрату з ферментом хімотрипсином, що являє собою автоколивальну реакцію (рис. 4.5).

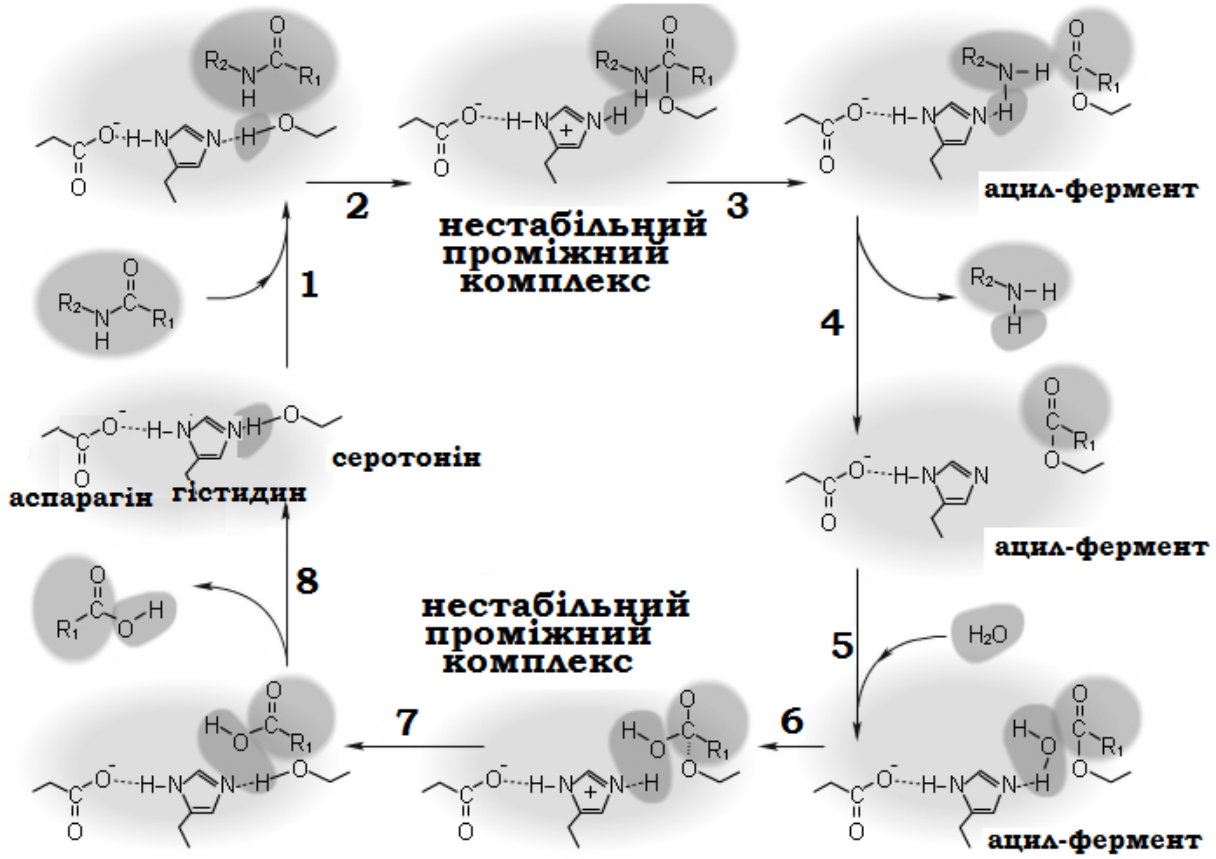


Рис. 4.5. Схема автоколивальної реакції хімотрипсину з субстратом [13]

І. Р. Пригожин акцентував увагу саме на цій різниці, вважаючи її надзвичайно важливою, що відповідає фундаментальній відмінності між біологією та фізикою: «У біологічних систем (на відміну від фізичних) є **минуле**. Молекули, що їх утворюють, – підсумок попередньої еволюції, вони були **відібрані** для участі в автокаталітичних механізмах». Цей

висновок напряму погоджується із дослідженнями німецького фізико-хіміка М. Ейгена [14] (нім. M. Eigen) про самоорганізацію молекул на основі матричної репродукції та природного відбору – по суті теорії **абіогенного походження** життя.

Гіперцикл – це спосіб об'єднання самовідтворюваних макромолекул в замкнені автокаталітичні хімічні цикли. По суті, гіперцикли, які самі по собі все же чиста хімія, мають вже деякі ознаки живого:

- Кругообіг речовин та енергії;
- Відтворення з наслідуванням інформації;

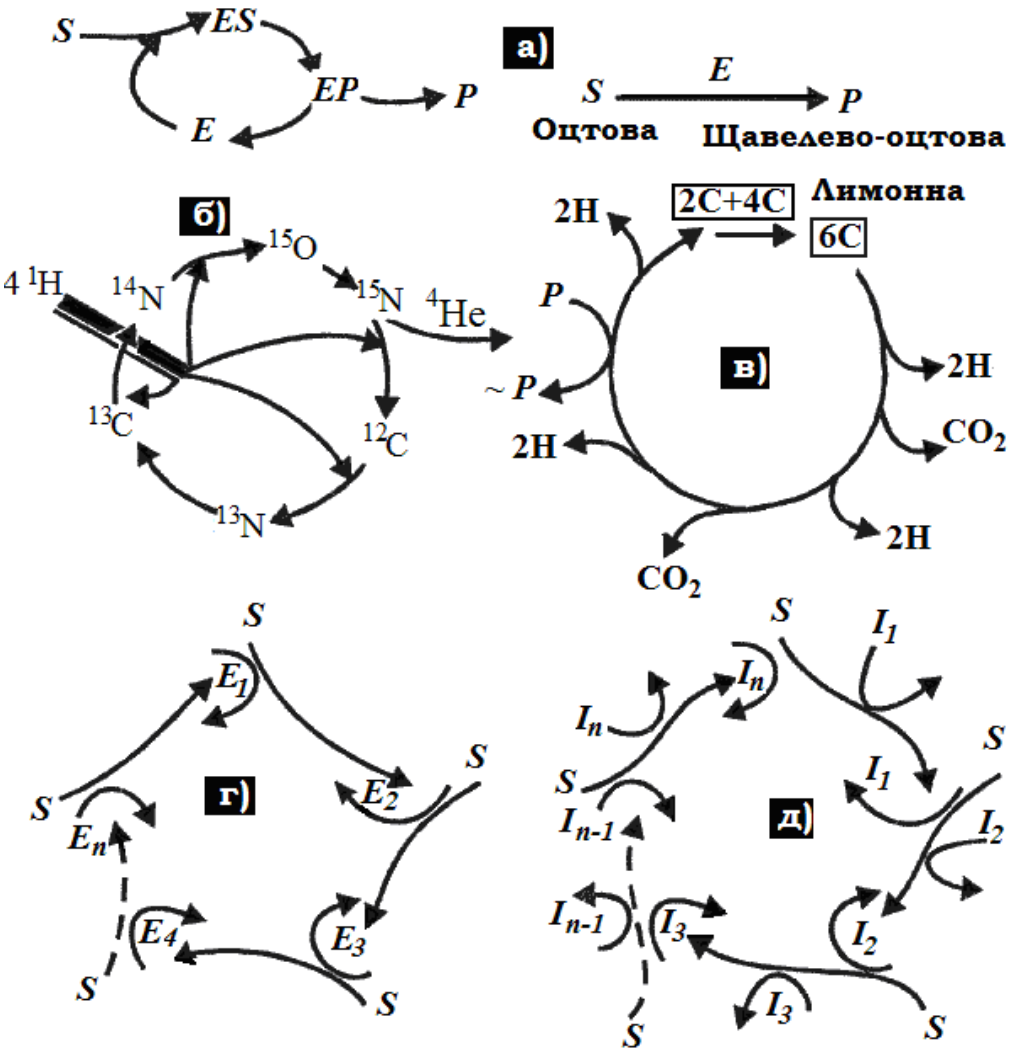
Пристосовність до умов, які змінюються.

Гіперцикли функціонують за принципом дарвінівського природного відбору, але не на рівні видів, а на рівні молекул. Інакше кажучи, це гіпотеза **молекулярної еволюції (**див. *Еволюційна хімія*)**,** що привела до утворення першої живої клітини, яка використовувала генетичний код для матричного синтезу білка.

Для розуміння принципової різниці між типами каталітичних реакцій розглянемо наступне порівняння (рис. 4.6).

Найпростіший варіант каталітичної реакції - є перетворення вихідного субстрату S в продукт P під дією одиничного ферменту E. Навіть такий нескладний механізм потребує як мінімум тричленної структури реакційного циклу (рис. 4.6*а*). Існують набагато складніші цикли, такі, наприклад, як цикл Кребса (рис. 4.6*б* – 12-членний цикл, що реалізує процес клітинного дихання шляхом окислення за один цикл ацетильних залишків CH_3CO^- до двох молекул CO_2, трьох молекул NADH (нікотинамілдиаденіндинуклеотиду), одну молекулу $FADH_2$ (протонованого фламінаденіндинуклеотиду) та одну молекулу ГТФ (гуанозинтрифосфату) або АТФ (аденозинтрифосфату). Електрони, що знаходяться на динуклеотидах, далі переносяться на дихальний ланцюг, де в ході реакцій окислювального фосфорилювання утворюється АТФ.

Але всі ці різновиди – не повторення старого у новому вимірі. Такі процеси відбуваються ще на стадії ядерних реакцій. Прикладом може слугувати карбоновий цикл Бете-Вайцзекера (рис. 4.6*б*), завдяки якому на Сонці реалізується протон-протонний цикл. Незважаючи на принципові відмінності між вказаними реакціями (перша – хімічна, друга – ядерна), вони схожі в своїй основі – в обох речовина з високим запасом енергії перетворюється на менш енергоємні продукти через збереження (циклічне відтворення) проміжних складових – інтермедіатів.



а) однонаправлена, абстрактний тричленний цикл;
б) ядерний цикл Бете-Вайцзекера;
в) цикл Кребса;
г) каталітичний цикл;
д) гіперцикл [14].

Рис. 4.6. Типи хімічних реакцій

Наступний за рівнем організації є каталітичний цикл (рис. 4.6*г*), де окремі або всі інтермедіати являються автокаталізаторами для однієї з ряду наступних реакцій. Кожний із них (E_{n+1}) формується із субстрату з високим запасом енергії (S) шляхом каталітичної підтримки попереднім інтермедіатом E_n. Таким чином, такий каталітичний цикл у сукупності являє автокаталізатор.

Якщо ж такі окремі автокаталітичні (самовідтворювані) одиниці зв'язуються між собою через циклічний зв'язок, то виникає *гіперцикл* (рис. 4.6*д*). Він базується на нелінійному автокаталізі мінімум 2-го порядку, який описується кінетичним рівнянням $v=k\cdot C^2$ і являє собою наступний, ще вищий рівень ієрархії автокаталітичних систем. Він включає одиниці, які самостійно виявляють подвійні каталітичні функції: у якості автокаталізатору інтермедіат I_i може прискорювати своє власне відтворення, і при цьому ще

каталізує відтворення із високоенергетичного субстрату (*S*) наступного в ланцюгу інтермедіату (I_{i+1}).

Найпростішу автокаталітичну реакцію можна представити так:

$I + S \rightarrow 2I$.

Після реакції автокаталізатору I з субстратом S утворюються дві молекули автокаталізатора. При достатній кількості субстрату починається лавиноподібний процес.

Як буде поводити себе така реакція у відкритій системі, коли кількість субстрату обмежена? Розрахунки показують, що існують два стаціонарних стани: в першому нестійкому – кількість автокаталізатору на старті точно дорівнює нулю. Для того, щоб його концентрація зросла, у якості «затравки» потрібна хоча б одна молекула попередника автокаталізатору. В другому випадку – концентрація автокаталізатора лінійно зростає із зростанням кількості субстрату S. Але при цьому концентрація S повинна перевищувати деякий мінімальний рівень, який залежить від властивостей конкретного автокаталізатора. Якщо ж субстрату менше, то кількість автокаталізатора поступово знизиться до нуля. Таким чином, для автокаталітичних реакцій існує критична межа, при якій субстрат ще є, але автокаталізатор вже зник. Причому повністю, до останньої молекули. Тепер припустимо, що структура чи склад молекули можуть якимось чином мінятися що приводить до зміни її властивостей. Кожній трансформованій молекулі буде відповідати своя величина критичної концентрації субстрату S. Якщо концентрація S буде зменшуватися до рівня, нижчого за критичний, то спочатку зникнуть ті автокаталізатори, для яких критичний рівень S найвищий. Навіть якщо концентрація субстрату збільшиться, то зниклі типи автокаталізаторів вже не відновляться, бо вони не існують більше в системі (рис. 4.7). Описаний процес – аналог природного відбору в біологічних популяціях.

Як приклад автокаталітичної реакції з мутаціями автокаталізатору та елементами «природного відбору» можна навести так звану «формозну» реакція Бутлерова, відкриту 150 років назад. Це синтез цукрів з молекул формальдегіду:

$n CH_2O \rightarrow (CH_2O)_n$.

Реакція протікає в присутності катіонів Ca^{2+} чи Mg^{2+} при кімнатній температурі у водних розчинах. Автокаталізаторами в цій реакції являються продукти реакції – цукри, які в ній же й синтезуються.

Цю реакцію активно вивчали в середині 70-х років XX ст., так як з її допомогою намагалися вирішити проблему синтезу штучної їжі для забезпечення харчовими продуктами гіпотетичної експедиції на Марс, проте поступово інтерес до неї зійшов нанівець.

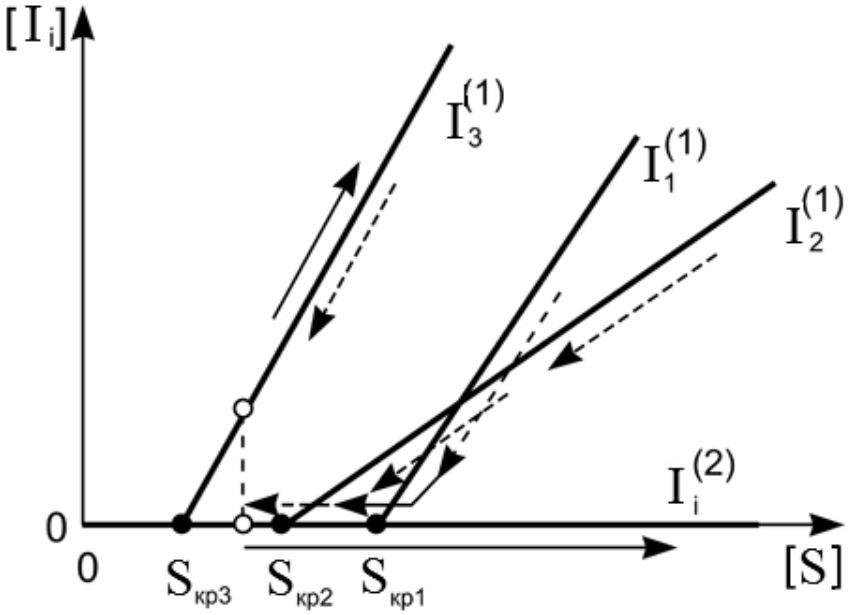


Рис. 4.7. «Природний» відбір автокаталізаторів I_i при зменшенні та наступному збільшенні концентрації субстрату S. «Виживає» тільки автокаталізатор I_3, для якого критична концентрація субстрату $S_{кр3}$ виявилася нижчою, ніж мінімально необхідний рівень концентрації субстрату (позначено ○) [15]

Проблема полягала в тому, що реакція Бутлерова приводить до одержання суміші продуктів різної будови, до того ж ряд із них були нестабільними (рис. 4.8):

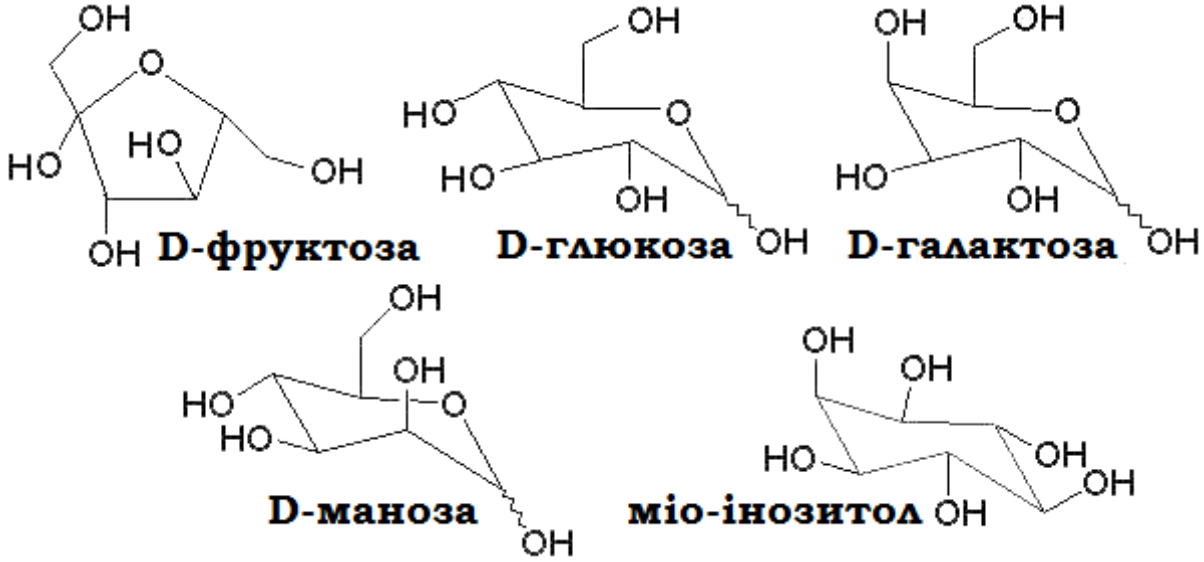


Рис. 4.8. Структура моноцукрів складу C_6, які утворюються в реакції Бутлерова

Цей набір ізомерних цукрів – не що інше, як прототип мутацій. Всі моноцукри мають однаковий кількісний склад, але різні за властивостями. Тому різними повинні бути й критичні концентрації формальдегіду, при яких

можна очікувати «вимирання» цукрів через 12 год. Пошуки чинників стабілізації продуктів цієї реакції привели до висновку, що вона відбувається більш впорядковано, а продукти стають стабільними, якщо в реакцію ввести силікат натрію Na_2SiO_3. На виході утворювалися в основному цукри, що містили 4, 5 та 6 атомів вуглецю. Їх асортимент був значно меншим порівняно з умовами без додавання силікатів, а кінцеві продукти були достатньо стабільні. В «звичайних» умовах продукти реакції Бутлерова через 30 хв. та 12 год. від початку синтезу принципово різні. В присутності силікатів ця різниця радикально нівелювалася [15].

Виявлені ефекти пояснюються тим, що силікати вибірково приєднують до себе деякі цукри (по дві молекули цукру на один атом кремнію), причому утворені комплекси вже не приймають участі в подальших перетвореннях (рис. 4.9): молекули глікольальдегіду, що містять два атоми вуглецю (зліва) в присутності силікату натрію об'єднуються попарно в молекули з чотирма атомами вуглецю – треози чи еритрози, які, в свою чергу, утворюють стійкі комплекси із силікатом (в центрі).

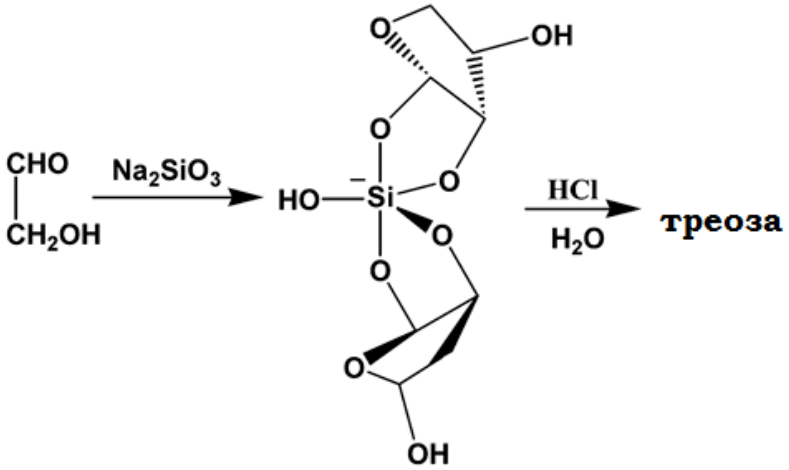
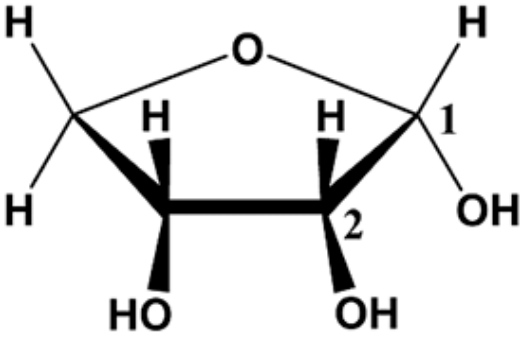


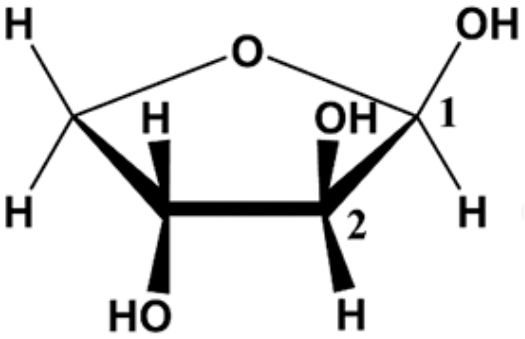
Рис. 4.9. Селективна реакція димеризації глікольальдегіду в присутності силікату натрію [15]

Ті молекули цукрів, структура яких не дозволяє приєднатися до силікатів, продовжують модифікації до тих пір, поки не матимуть можливості утворити комплекси з SiO_3^{2-}. Таким чином, силікати «селекціонують» цукри, «обрані» молекули при цьому стабілізуються.

В результаті в розчині накопичуються молекули цукрів певного типу. Їх можна відділити від силікатів, знизивши pH середовища і одержати таким чином «чисті» цукри в строго визначений момент, наприклад, такі:



α-D- **ерітрофураноза**



β-D- **треофураноза**

Ще більш цікаві результати одержано при дослідженні реакції Бутлерова в стаціонарних умовах [16]. Виявлено, що «затравкою» цього автокаталітичного циклу може бути цукор, для синтезу якого достатньо обробити УФ-випромінюванням формальдегід CH_2O. При дослідженні ролі йонів Ca^{2+} і Mg^{2+} в цій реакції виявилося, що всі її учасники утворюють інтермедіати аналогічно до силікатних – спочатку утворюється комплекс йонів Ca^{2+} і Mg^{2+} з однією молекулою цукру, а потім до нього приєднується ще одна молекула субстрату CH_2O. Пізніше виявили, що у разі використання у якості джерела кальцію природного апатиту в реакції формальдегіду з найпростішими цукрами майже селективно утворюється рибоза – прекурсор для синтезу РНК. Також більш селективно синтез цукрів відбувається в присутності ціанаміду CH_2N_2, сполук бору та фосфору.

Простим прикладом гіперциклу може бути розмноження вірусу, який містить РНК, в клітині бактерії. Унікальні властивості гіперциклу породжують поведінку системи, яка тотожна еволюції Дарвіна (див. *Еволюційна хімія*).

Конкуренція між гіперциклом та будь-якою іншою самовідтворюваною одиницею, яка не входить до його складу, відбувається жорсткіше, ніж у природі між видами за Дарвіном. Цикл нижчого порядку «виживає» лише тоді, якщо об’єднується з гіперциклом в автокаталітичний цикл більш високого наступного порядку. Гіперцикл, який сам складається із окремих самовідтворюваних одиниць, зберігає фіксовану кількість інформації та передає її від «предків» до «нащадків», тобто проявляє інформаційну функцію. Інакше кажучи, гіперцикл інтегрує окремі одиниці в систему, здатну погоджено еволюціонувати. При цьому переваги структури нижчої ієрархії використовують всі учасники більш високої ієрархії. Причому цей процес протікає в умовах інтенсивної конкуренції системи, яка самоорганізується, з будь-якими іншими одиницями.

Отже, на біохімічному рівні виникають «*квазівиди*», відбір яких здійснюється за принципами, аналогічними біологічної еволюції. Ейген так відповідав на критичні зауваження про те, що гіперцикли в реальних умовах

зараз не зустрічаються. Можливо, в ході еволюції гіперцикли можуть «вимирати», внаслідок конкуренції з ферментними системами наступного ієрархічного рівня, які більш точно репродукують себе, зуміли індивідуалізувати інтегральну систему в формі клітини.

Як противагу моделі гіперциклів Ейгена було запропоновано більш просту гіпотезу біохімічної еволюції у вигляді самовідтворюваної системи, до складу якої входять полінуклеотидна матриця та ферменти. Її на початку 1980-х рр. XX ст. запропонували кілька авторів незалежно один від одного: В.А. Ратнер і В.В. Шамін (Новосибірськ) [17] та Д. Уайт (Каліфорнія) (D.H. White) [18]. В.А. Ратнер і В.В. Шамін назвали її *«моделлю сайзеру»* (від англ. Syser – system of self-reproduction), а Д. Уайт назвав *«автогеном»* (autogen). В подальшому виявилося, що та версія моделі, яку запропонував Уайт, не витримує критики з математичної точки зору [19]. Пізніше модель сайзерів була повторно відкрита Р. Файстелем (нім. R. Feistel) [20], який провів більш чіткий математичний аналіз цієї моделі. Деякі деталі моделі сайзерів уточнив В.Г. Редько [21].

Сайзер складається із ряду ферментів (реплікації E_1; трансляції E_2;допоміжних ферментів/білків E_3, E_4,..., E_n) і полінуклеотидної матриці I (рис. 4.10). В останній зберігається «генетична» інформація, закодована у вигляді послідовності амінокислот ферментів.

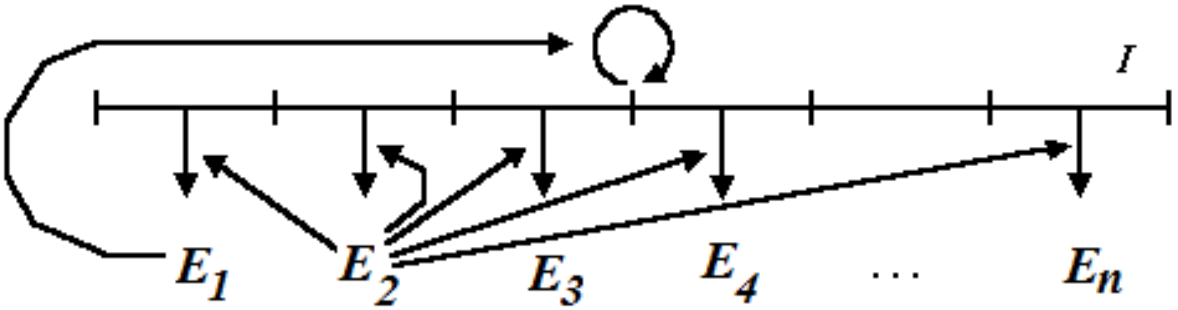


Рис. 4.10. Загальна схема сайзеру: I – полінуклеотидна матриця, E_i – ферменти/білки. Кругова стрілка над матрицею символізує процес реплікації. Стрілки, направлені вертикально вниз, ілюструють процеси трансляції. Стрілки від ферментів E_1 та E_2 означають, що ці ферменти каналізують процеси трансляції та реплікації.

Відповідно, відтворення матриці забезпечується ферментом реплікації E_1, синтез відбувається за участю ферменту трансляції E_2 відповідно до інформації, закодованої у матриці. Отже, сайзер багато в чому подібний до живої клітини. Слід відмітити, що початкові схеми сайзерів включали кілька матриць. Автори назвали їх сайзерами із незчепленими матрицями. Наприклад, Д. Уайт [18] розглянув самовідтворювану систему, яка складається із двох матриць та двох ферментів: в цій схемі перша матриця кодує фермент реплікації, а друга – фермент трансляції. Д. Уайт назвав цю

систему «автогеном» (рис. 4.11). Однак існує проблема структурної нестійкості сайзерів з кількома матрицями. Зокрема, було показано, що автоген структурно нестійкий [19]: для його існування швидкості реплікації полінуклеотидних матриць повинні бути точно рівними одна одній, інакше концентрація однієї з матриць буде весь час зменшуватися порівняно з іншою – в результаті автоген просто «вимре».

Розглядаючи шляхи ускладнення системи, слід згадати висновки одного із фундаторів сучасної кібернетики Дж. фон Неймана (J. von Neumann), який вирішував проблему самовідтворення автоматичних пристроїв [22]. На його думку, складність організації системи визначає її здатність до самовідтворення. На нижчому рівні організації автомат може відтворювати тільки більш прості механізми, тобто відбувається виродження складності. Існує однозначно ідентифікований рівень критичного рівня організації системи, вище якого складність починає самопідтримуватися або зростати.

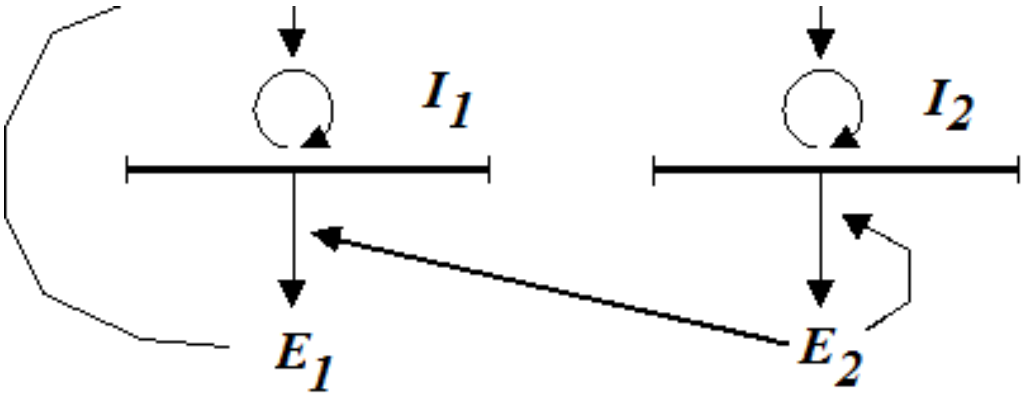


Рис. 4.11. Система «автогену» за Д. Уайтом – сайзеру з незчепленими полінуклеотидними матрицями I_1 (кодує фермент реплікації E_1) та I_2 (кодує фермент трансляції E_2)

Ці автомати складаються із наступних основних компонентів (рис. 4.12):

1. Стрічка **L**, що зберігає інформацію;
2. Автомат **A**, призначений для виготовлення довільного автомату відповідно до інформації, закодованої в стрічці **L**;
3. Автомат **B** для копіювання стрічки **L**;
4. Автомат **C,** який координує процес відділення нового виготовленого автомату-нащадку від автомату-предку.

Крім цих необхідних компонент, самовідтворювані автомати можуть включати додаткові автомати, конструкція яких кодується стрічкою **L**.

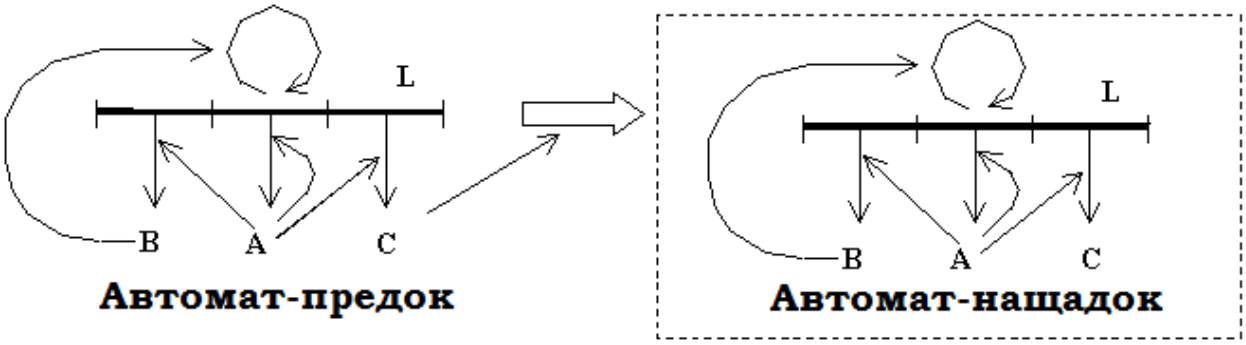


Рис. 4.12. Схема самовідтворюваних автоматів за Дж. фон Нейманом [22]

Отже, архітектура та принцип функціонування сайзерів подібні до самовідтворюваних автоматів. Аналогія між ними представлена в табл. 4.1. Модель сайзерів характеризує достатньо загальну кібернетичну схему самовідтворюваних автоматів. Модель гіперциклів, як і модель сайзерів, потрібні для пояснення механізму макромолекулярної самоорганізації на передбіологічному рівні. Модель сайзерів, скоріш за все, ближча до найпростіших біологічних організмів, ніж модель гіперциклів. Співвідношення між квазівидами, гіперциклами та сайзерами можна представити як послідовний ланцюг удосконалення гіпотетичних макромолекулярних схем:

Квазівиди → Гіперцикли → Сайзери → Протоклітини → Найпростіші організми.

Таблиця 4.1. Порівняння архітектури автоматів Дж. фон Неймана та сайзерів

Самовідтворювані автомати Дж. фон Неймана	**Сайзери**
Запам'ятовуюча стрічка ***L***	Полінуклеотидна матриця ***I***
Автомат **A**, призначений для виготовлення автомату відповідно до інформації, закодованої в стрічці **L**	Фермент трансляції E_2
Автомат **B**, який копіює стрічку **L**	Фермент реплікації E_1
Автомат **C**, який координує процес відділення автомату-нащадку від автомата-предка	Ділення коацерватів (праклітин) в процесі росту сайзерів

Цей механізм описує механізм вирішальної події в теорії РНК-світу виникнення життя на Землі (*див. розділ 4.3.6*) через взаємний каталіз системи «нуклеїнова кислота – білок».

В межах даної моделі вдалося навіть вирішити так звану ***«проблему хіральної чистоти»*** за рахунок селективної сорбції окремих ізомерів цукрів. Так, встановлено, що селекцію молекул вуглеводів з певними оптичними властивостями можуть здійснювати алюмосилікати, що входять до складу

глини [23]. Більше того, експериментально доведено, що у поверхневому шарі водної товщі за рахунок нерівноважних умов на стику фаз вода-газова фаза та наявності йонів одно- та двовалентних металів, відбувається процес фракціонування енантіомерів [18].

4.2.3 Хіральність та життя

Оптична ізомерія – чисто хімічне явище, пов'язане з оптичною активністю молекул в складі живих організмів. *«Оптично активними»* називають органічні молекули, у яких до одного атому вуглецю приєднано чотири різні функціональні групи. Оскільки зв'язки атому вуглецю направлено до вершини піраміди, можливі два способи розміщення чотирьох груп навколо такого атому, які являються дзеркальними відображеннями один одного, подібно до правої та лівої руки, звідки і походить назва цієї властивості – хіральність (від древньогрецького χειρ — «рука») (рис. 4.13).

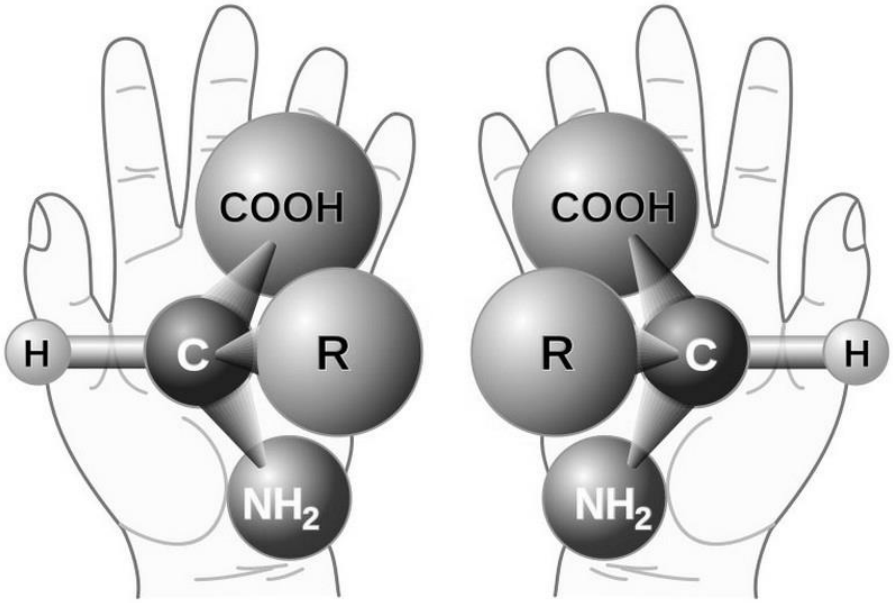


Рис. 4.13. Візуалізація поняття хіральності

Вперше здатність речовин повертати площину поляризації помітив французький фізик та астроном Домінік Араго (фр. Dominique F. J. Arago) в 1811 р. Через 17 років шотландський геолог і фізик Уїльям Ніколь (W. Nikol) сконструював призму Ніколя – поляриметр, який і до наших часів використовується для вимірювання куту повороту площини поляризації. Він складається із двох кристалів ісландського шпату, через які пропускають поляризоване світло. Між ними, на оптичній осі приладу, знаходиться досліджувана речовина (рис. 4.14). Якщо в кювету поляриметра налити розчин, що містить правий чи лівий ізомер, то можна спостерігати, як площина поляризації світла, що пройшло через кювету, повернулася. Обертаючи аналізатор, експериментатор знаходить кут, при якому кількість

світла, яке пройшло через прилад, буде максимальним. Якщо цей кут відрізняється від нуля, речовина проявляє оптичну активність. За напрямом цього кута (вліво чи вправо) і прийнято розрізняти ізомери.

Фізики пояснюють оптичну активність кристалів асиметричністю їхньої структури. При ідеальній симетричності (наприклад, у штучно вирощених кубічних кристалів галіту NaCl) оптична активість відсутня. Для інших варіантів причину оптичної активності тривалий час пояснити не вдавалося.

Рис. 4.14. Схема поляриметра Ніколя

Перше відкриття (1848 р.) в цьому напрямку належить французькому мікробіологу та хіміку Луї Пастеру (фр. Louis Pasteu). Ще у студентські роки він зацікавився хімією і кристалографією, працюючи після закінчення Вищої нормальної школи Пастер лаборантом в Антуана Балара (фр. A.-J. Balard), першовідкривача хімічного елементу брому Br. У ході дослідження Пастер приготував розчин гідротартрату натрію HOOC–CHOH–CHOH–COONa, наситив розчин аміаком і, повільно випаривши воду, одержав призматичні кристали подвійної солі амоній-натрій тартрату тетрагідрату $NaNH_4C_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$.

Ці кристали виявилися асиметричними, у одних характерна грань знаходилася справа, у других – зліва, причому за формою обидва кристали були дзеркальними відображеннями один одного (рис. 4.15).

Кількість кристалів обох форм виявилася однаковою. Знаючи, що в подібних випадках кристали кварцу обертають площину поляризації видимого світла в різні сторони, Пастер вирішив перевірити, чи буде проявлятися це явище у розчинах синтезованих солей. Озброївшись мікроскопом та пінцетом, Пастер розділив кристали, це було нескладно, так як одні виглядали темними, а інші – світлими. Із розчину кожного типу

кристалів він осадив нерозчинну барієву чи свинцеву сіль, а потім, подіявши сірчаною кислотою, витіснив слабку органічну кислоту:

$NaNH_4C_4H_4O_6 + Ba^{2+} = BaC_4H_4O_6\downarrow + Na^+ + NH_4^+$;

$BaC_4H_4O_6\downarrow + H_2SO_4 = H_2C_4H_4O_6 + BaSO_4\downarrow$.

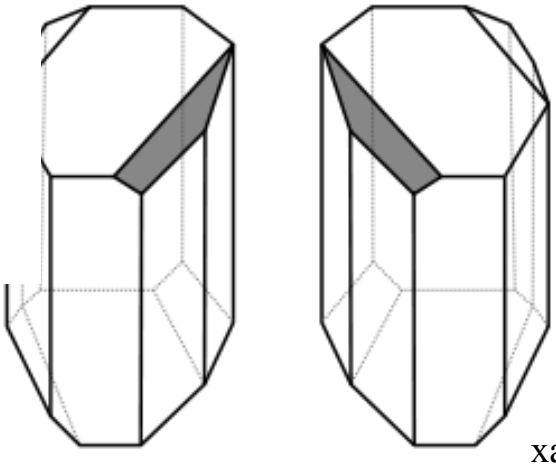


Рис. 4.15. Енантіоморфні кристали право- та лівообертаючого тартратів (сірим кольором забарвлено характерну грань)

Слід було очікувати, що в обох випадках утвориться вихідна виноградна (тартратна) кислота, яка була оптично неактивною. На подив Пастера, виявилося, що із одного розчину солі утворилася зовсім не виноградна, а відома правообертаюча винна кислота, а з іншого – також винна, тільки обертаюча світло вліво. Ці кислоти одержали назви ***D*-винної** для правообертаючого різновиду (від лат.*dexter*– правий) і ***L*-винної** для лівообертаючого ізомеру (від лат. *laevus*– лівий) (рис. 4.16). Наразі існує й інша, так звана R, S- номенклатура оптичних ізомерів, яка дозволяє більш точно описати конфігурацію речовини..

Рис. 4.16. Стереоізомери винної кислоти

Відкриття полягало в тому, що давно відома оптично неактивна виноградна кислота виявилася сумішшю рівних кількостей також відомої «правої» винної кислоти та раніше невідомої «лівої». Саме тому їхня еквівалентна суміш в кристалі чи в розчині не проявляє оптичної активності. Для таких сумішей стали використовувати назву *рацемат* (від лат. *racemus*– виноград, латиною *acidum racemicum* – виноградна кислота). Два антиподи, які дають при змішуванні в рівних кількостях оптично неактивну суміш, назвали *енантіомерами* (від грецького νάντιος + μέρος – протилежний +

частина). Пізніше Пастер відкрив ще одну форму винної кислоти, яка не була оптично активною, але не являлась рацематом. Він назвав її мезовинною кислотою, від грецького μέσος – середній, проміжний. Пастер виявив біохімічний метод розділення рацематів, який базується на вибірковій здатності деяких мікроорганізмів засвоювати тільки один із ізомерів. Він одержав від аптекара склянку із виноградною кислотою, в якій з'явилася зелена пліснява. Провівши вимірювання, Пастер виявив, що оптично неактивна кислота стала лівообертаючою. Зелений пліснявий грибок *Penicillum glaucum* в розчині розбавленої виноградної кислоти чи її солей «з'їдає» тільки правий ізомер. Таким же чином ця пліснява діє на оптично неактивну мигдальну кислоту, тільки там вона поглинає лівообертаючий ізомер, залишаючи у розчині правообертаючий. Таких випадків стало відомо чимало. Наприклад, дріжджі цукроміцету еліпсоїдального (*Saccharomyces ellipsoideus*), на відміну від *Penicillum glaucum*, «спеціалізуються» на правому ізомері мигдальної кислоти, залишаючи у розчині лівообертаючий.

Інший спосіб розділення – хімічний. Для цього треба попередньо отримати оптично активну речовину, яка при взаємодії з рацемічною сумішшю «обирає» з неї тільки один етантіомер. Наприклад, оптично активна основа дає з виноградною кислотою оптично активну сіль, із якої можна було виділити відповідний енантіомер винної кислоти. Після відкриття ряду подібних ізомерів потрібна була теорія для пояснення цього явища, яку створив голландський хімік Вант-Гофф (нідерл. J. Henricus «Henry» van't Hoff), започаткувавши основи стереохімії.

Відповідно до стереохімічної теорії, молекули та кристали можуть бути «правими» та «лівими» – дзеркальним відображеннями одне одного. Німецький хімік В. Мейер (нім. V. Meyer) розповсюдив поняття хіральності на сполуки азоту, англійський хімік У. Дж. Поуп (W. J. Pope) – сірки, селену та олова. Хіральність комплексних сполук металів дослідив автор теорії комплексних сполук швейцарський хімік А. Вернер (нім. A. Werner). Він синтезував більше 40 оптично активних координаційних сполук. Наприклад, октаедричний комплекс рутенію з біпіридином $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ являється хіральним, оскільки три біпіридинових ліганди в ньому займають хіральне положення у формі пропелеру (рис. 4.17).

Багато біологічно активних молекул характеризуються хіральністю, причому природні амінокислоти та цукри представлені переважно у вигляді одного із енантіометрів: амінокислоти в складі білків в основному мають *L*-конфігурацію, а цукри в складі ДНК та РНК – *D*-конфігурацію [25]. Ця властивість хімічних сполук називається **гомохіральністю («хіральною чистотою»).** Дві енантіомерні форми однієї молекули, як правило, мають різну біологічну активність. Це пов'язано з тим, що рецептори, ферменти,

антитіла також проявляють хіральність, і структурна невідповідність між цими елементами та хіральними молекулами субстратів перешкоджає їх взаємодії. Інколи різні енантіомери можна розрізнити і без всяких приладів – коли вони по-різному взаємодіють з асиметричними рецепторами в організмі людини.

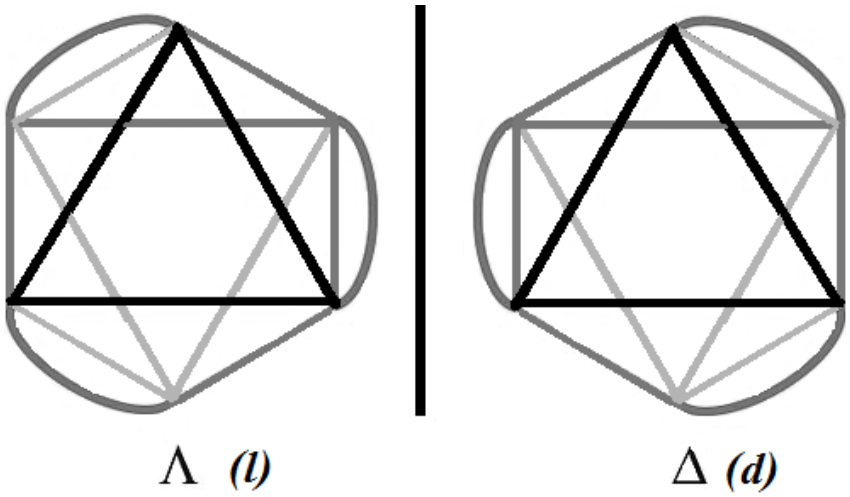
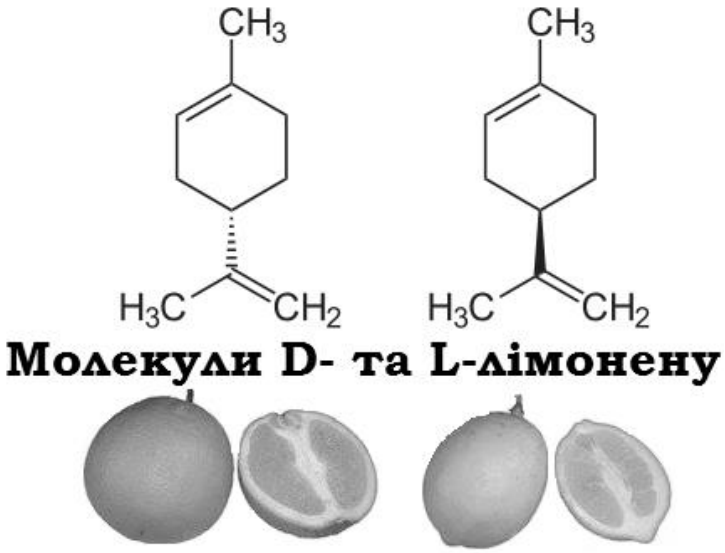


Рис. 4.17. Хіральні ізомери комплексного йону $[Ru(bipy)_3]^{2+}$



Наприклад, лімонен (1-метил-4-ізопропенілциклогекс-1-ен) у природі зустрічається у вигляді двох окремих енантіомерів та як рацемічна суміш, яку раніше вважали однією речовиною (дипентеном). Ці оптичні ізомери та їх суміш входять до складу ефірних масел – наприклад, у цитрусових (до 90 % D-лимонену). В скипидарі, виділеному із сосни звичайної *Pinus silvestris*, міститься 4-6% рацематної суміші (дипентену).

Аналогічно до запаху, смакові рецептори людини легко відрізняють солодкий смак правообертаючого ізомеру амінокислоти лейцину від гіркого, який проявляє лівообертаючий аналог.

Гомохіральність – необхідна та обов'язкова умова для всіх учасників всіх метаболітичних шляхів всіх живих організмів. Довгий час вважалося, що «хіральна чистота» біосфери має абсолютний характер, за рідкими винятками. Проте є виключення, зумовлені еволюційно, що по традиції підтверджують це правило.

Так, гомохіральність амінокислот не є абсолютною в природі: *D*-амінокислоти також зустрічаються у природі, хоча й рідше, чим амінокислоти *L*-ряду. Перші присутні переважно в світі нижчих організмів – наприклад, в пептидних антибіотиках, оболонці деяких бактерій. В антибіотиках вони синтезуються без участі рибосом, за допомогою специфічних ферментних систем (так званий S-матричний синтез олігопептидів), який з'явився значно пізніше, ніж виник рибосомальний синтез білків. Деякі термофільні мікроорганізми, які зустрічаються в термальних джерелах, використовують високі концентрації *D*-аланіну для регуляції осмотичного тиску. Плазма крові та сеча вищих організмів також містить *D*-амінокислоти. Цей факт пояснювали присутністю бактерій-симбіонтів. Наприклад, в організмі людини як нейромедіатор синтезується *D*-серин, в нервових клітинах вищих організмів – *D*-аланін, *D*-аспарагін і *D*-серин. *D*-ізомер цистеїну входить до складу люциферину, який при дії ферменту люциферази викликає біолюмінесценцію світлячків (*Photinus*). При заміні його на *L*-форму біолюмінесценція не спостерігається [24]. Відомо також, що порушення співвідношення між енантіомерами пов'язано із виникненням деяких хвороб та старінням організмів.

Дослідження модифікованих білків, що включають *D*-амінокислоти, показало, що для одержання первинної структури білка з природною функціональністю, побудованого із *D*-енантіомерів, достатньо десяти *D*-амінокислот – вдвічі менше, ніж існуючих *L*-енантіомерів [26].

4.2.4 Хіральність в фармакопеї

Образно кажучи, людина – істота хіральна, бо хіральність, яка є як невід'ємною властивістю біополімерів, лежить в основі клітинного синтезу, високоспецифічних ферментативних та імунних реакцій. Прикладом є взаємодія між клітинного рецептору та ліганду – речовини, здатної селективно зв'язуватися виключно з конкретним рецептором. Останній має строго визначену просторову будову, яка містить локалізовану ділянку взаємодії з лігандом. Взаємодія цих структур описується принципом «ключ-замок». Так, фармакологічна активність молекул напряму залежить від їхньої стереоконфігурації, яка визначає здатність взаємодіяти лише з певним рецептором. Отже, природі властива хіральна специфічність, тому для забезпечення максимальної фармакологічної активності «ідеальні» лікарські засоби повинні бути хірально чистими [27].

Традиційно сучасні технології виробництва ліків забезпечують одержання рацематних сумішей. Однак наразі накопичено значний об'єм інформації щодо різної фармакологічної активності енантіомерів. Як правило, один із них забезпечує основну активність, а другий – або

неактивний, або проявляє інші фармакологічні властивості. Яскравою ілюстрацією впливу просторової конфігурації препарату на його активність є морфін – сильний анальгетик для людини та тварин. В природній рослинній сировині міститься його L-ізомер, який і проявляє аналгетичну дію, тоді як D-ізомер знеболюючого ефекту не дає.

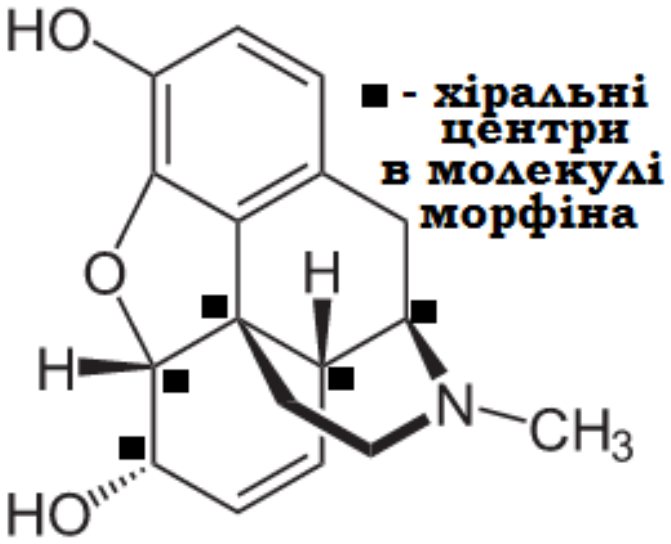
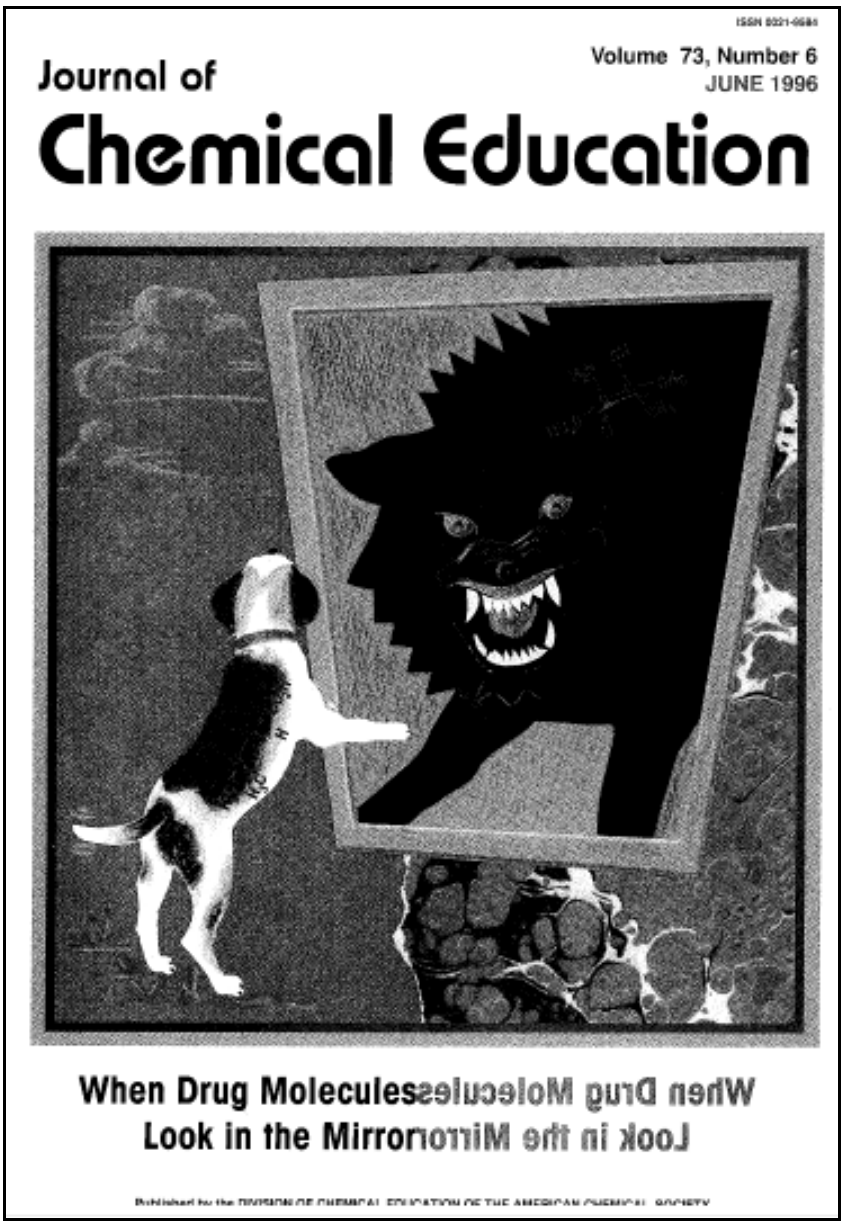


Рис. 4.18. Конфігурація оптичних центрів в молекулі морфіну

Строго кажучи, енантіомер та оптичний ізомер – не тотожні поняття. Так, формально молекула морфіну має п’ять оптично активних центрів, тому кількість оптичних ізомерів складає теоретично 2^5=32. Аналогічна ситуація – з інсуліном, фізіологічно активний лише лівообертаючий ізомер. Відомі приклади використання рацематів, коли один із ізомерів проявляв виражену токсичність, що приводило до трагічних наслідків. Найбільш драматичний випадок в історії фармакології XX ст. стосується транквілізатора *талідоміда* – сильного седативного засобу, який в 60-х рр. рекомендували вагітним жінкам як ефективний знеболюючий та заспокійливий засіб, що знімає нудоту. Після різкого зростання кількості немовлят з вродженими каліцтвами кінцівок лише в кінці 80-х рр. з’ясували, що талідомід являв собою рацемічну суміш, один із енантіомерів проявляв тератогенну дію (тобто діяв на плід).

Журнал хімічної освіти (J. of Chemical Education) в 1966 р. виніс на обкладинку ілюстрацію, що характеризує ризики таких ситуацій – «коли молекула лікувального засобу подивиться в дзеркало»: зображення мирного песика віддзеркалюється чудовиськом (підпис – коли молекула лікувального препарату подивиться на себе у дзеркало).



На сьогодні 15% лікарських засобів випускаються у вигляді гомохіральних сполук, які одержують описаними вище трьома методами: розділенням рацематних сумішей, модифікацією природних оптично активних сполук (амінокислот, вуглеводів, терпенів, молочної, винної кислот тощо) і прямим синтезом. Останній потребує наявності вихідних чистих енантіомерів. Це одна з причин високої вартості деяких ліків, тому із багатьох синтетичних хіральних препаратів, що випускаються у світі, тільки незначна частка оптично чистих, решта – рацемати. Для позначення хіральності лікувальних препаратів використовують згадану вище S/R систему позначення абсолютної конфігурації оптичних ізомерів. Це пов’язано із можливостями рентгеноструктурного аналізу, який дозволяє встановити точне просторове положення окремих атомів у молекулі. Деякі виробники використовують для подібних випадків торгові назви-паліндроми,

наприклад, “Darvon” для наркотичного анальгетику та “Novrad” – для препарату проти кашлю.

Приклади таких ліків:

- Лівообертаючий S-тироксин (препарат *лівотроїд, лівотироксин*) – природний гормон щитовидної залози Т4. Його антипод - правообертаючий R-тироксин («*декстроїд*») знижує вміст холестерину в крові;

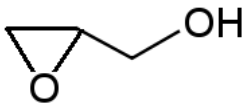
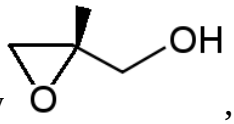
- Антиаритмічний препарат *S-анаприлін* діє в 100 разів сильніше, ніж R-форма;

- Антигельмінтний препарат *левомізол* містить в основному активний S-ізомер, тоді як його R-антипод викликає нудоту.

В 60-ті роки XX ст. одним із прекурсорів адреналіну – диоксифенілаланіном (*L-ДОФА*) - спробували лікувати хворобу Паркінсона. За це відкриття шведського нейрофізіолога А. Карлссона (Arvid Carlsson) в 2000 р. нагородили Нобелівською премією в області медицини та фізіології. При цьому з’ясувалося, що ця речовина, а також споріднені з ним дофамін і метилдофамін, ефективні тільки у вигляді S-ізомеру. Було виявлено, що R-ДОФА викликає серйозні побічні ефекти, в тому числі захворювання крові. Фірма “Merck” розробила спосіб виробництва препарату для зниження кров’яного тиску «метилдофа» шляхом самодовільної кристалізації одного енантіомера при введенні в розчин невеликої затравки саме цього ізомеру. Ще один приклад – пеніциламін (3,3 диметилцистеїн) – відносно просте похідне амінокислоти цистеїну, яке застосовують при гострих та хронічних отруєннях міддю, ртуттю, свинцем, іншими важкими металами, оскільки воно утворює міцні комплекси з йонами цих металів, які виводяться із організму нирками. При цьому діюча речовина містить S-форму препарату, так як R-ізомер токсичний і може привести до сліпоти.

Для одержання хіральних енантіомерів проводиться пошук хіральних каталізаторів. Перший хіральний каталізатор для реакції гідрогенізації (відновлення) одержав в 1968 р. американський хімік, співробітник компанії “Monsanto” У. Нойлес (William S. Knowles). Пізніше значних успіхів у цьому напрямку досяг японський хімік Р. Нойорі (Ryoji Noyori).

Американський хімік Баррі Шарплесс (B. Sharpless) застосував схожий прийом для процесу окислення в присутності каталізатору на основі оксиду осмію (VIII) OsO_4. Шарплесс синтезував хіральний енантіомер гліколю із застосуванням комплексної сполуки осмію Os з природним алкалоїдом асиметричної будови хініном $C_{20}H_{24}N_2O_2$. В хірально селективній реакції одержано ряд енантіомерних *сінтонів* – молекул, які використовують у так званому *молекулярному конструюванні* гетероциклічних структур. Дослідження Шарплесса стали основою створення багатотоннажного н

широкого асортименту хіральних алільних спиртів – гліцидолу (2,3-епоксіпропанолу)  та метилгліцидолу  , які являються прекурсорами для виробництва β-адреноблокаторів – розповсюджених препаратів для лікування серцевої недостатності.

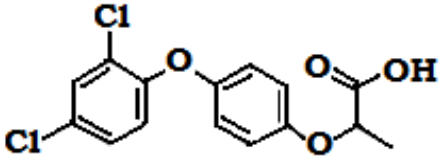
За дослідження в області хімії хіральних сполук Шарплесс, Нойлес і Нойорі одержали в 2001 р. Нобелівську премію з хімії. Цей факт свідчить про те, що біохімія вийшла на принципово новий рівень.

Тому, з точки зору стереохімії, напис на продуктах харчування, напоях «ароматизатор, барвник, ідентичний натуральному» – неправда, бо хіральна чистота синтезованих аналогів малоймовірна, на відміну від природних гомохіральних сполук.

4.2.5 Хіральність та екологічна безпека біосфери

Хіральна асиметрія живого закріпилася в ході біологічної еволюції. В результаті техногенезу в біосферу потрапляє зростаючий потік антропогенних оптично активних сполук – продуктів хімічної, фармацевтичної, аграрної, харчової промисловості. Як вказано вище, потенційно вони можуть мати мутагенну, тератогенну, канцерогенну дію. Проблема «хіральної чистоти біосфери» по суті відноситься до області біогеофізичної та біогеохімічної проблематики.

Хіральні сполуки складають біля половини всіх органічних сполук, які синтезуються у промисловому масштабі. Із всього їх асортименту не більше 30 % фармакопейних субстратів та 25 % агрохімікатів контролюються на «хіральну чистоту». Лише 15 % хіральних синтетичних препаратів в країнах ЄС виробляється у вигляді окремих ізомерів, останні 85% - рацематні суміші. Від 20 до 30 % всього сукупного викиду антропогенних забрудників у світі припадає на сільське господарство, і в ньому постійно зростає частка хіральних сполук. Зокрема, сучасні методи захисту рослин базуються на використанні хіральних нейропептидів, напівсинтетичних сполук або одного стереоізомеру традиційного пестициду [28].



Наприклад, дихлофоп-метил (DM) – широко розповсюджений хіральний пестицид (торгівельні назви – іллоксан, продифокс, хоеграсс, хоелон), який в процесі застосування швидко гідролізує до основного метаболіту – кислоти (DC). Молекула препарату містить хіральний вуглецевий центр, що зумовлює гербіцидну дію, але має довгий період напіврозпаду в ґрунті. Активність рацематного DM досліджено тільки для цільових рослин, його

енантиселективну фітотоксичність для інших рослин не вивчали. Дослідження впливу цього пестициду на окисний стрес та активність ключового ензиму системи синтезу жирних кислот ACC-азу модельної рослини – резуховидки Таля (*Arabidopsis thaliana*) показало, що є суттєва різниця відносно фітотоксичності енантіомерів, що проявляється у пригніченні росту рослин, посиленні окисного стресу та зниженні активності ензимів. Встановлено, що фітотоксичність R-енантіомеру дихлопу набагато вища порівняно з S-енантіомером (рис. 4.19) [29].

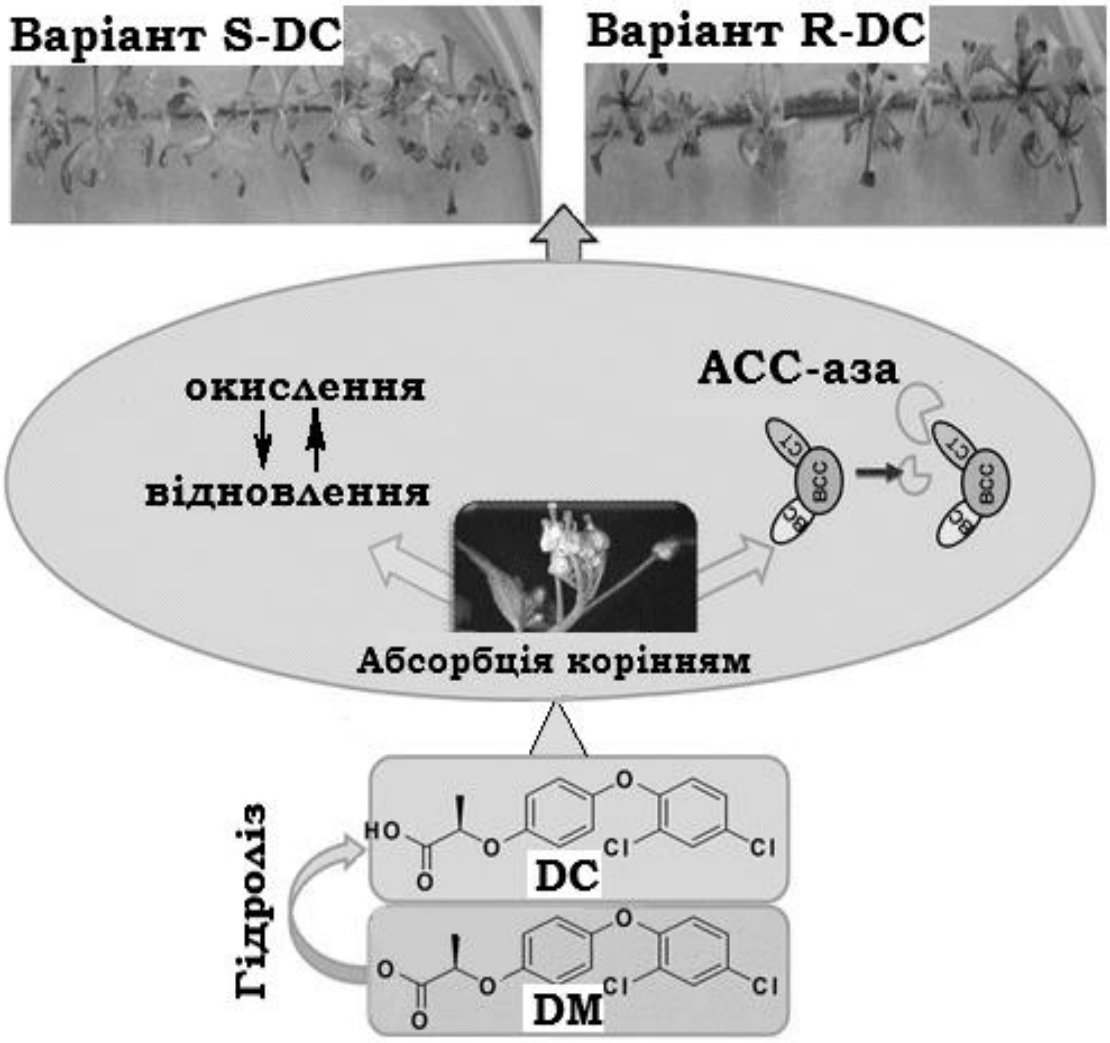


Рис. 4.19. Прояв хіральної фітотоксичності енантіомерів гербіциду дихлофоп-метилу [29]

Нелеткі хіральні пестициди знаходять застосування в БГХ дослідженнях в якості специфічних міток обмінних процесів в системах повітря-поверхня, повітря-вода [30]. Це дає можливість дослідити шляхи атмосферної міграції пестицидів до озер, океанів та ґрунтів, а також дослідити швидкість їхньої деградації. Справа в тому, що біотрансформація хіральних сполук приводить, як правило, до порушення балансу між стереоізомерами. Переніс продуктів біотрансформації хіральних сполук з

водних поверхонь та із ґрунтів в атмосферу також викликає порушення балансу: приповерхневі повітряні шари збагачуються одним із енантіомерів. Так, відновлення 2,4'-ізомеру ДДТ до 2,4'-ізомеру ДДД рослинами і культурами анаеробних прісноводних бактерій не супроводжується порушенням балансу енантіомерів [24]. В той же час у мозку деяких видів тварин виявлено значний надлишок (+)-α-гексахлорциклогексану, причина була не в енантоселективності метаболізму, а в вибірковій проникності гематоенцефалічного бар'єру для одного з ізомерів.

Оцінка вмісту стереоізомерів в різних районах океану та суші показала суттєві відмінності їх розподілу. В окремих випадках спостерігалося селективне накопичення одного стереоізомера, в інших – його антипода [31]. Причина цього явища поки що не зрозуміла, але вважають, що різниця пов'язана з видовим складом біоти та особливостями місцевих умов (вологість, температурний режим, мінеральний склад тощо). Крім того, для фракціонування енантіомерів характерні сезонні коливання.

Більшість хіральних полютантів, які повільно розкладаються у довкіллі, являються гідрофобними сполуками. Тому при потраплянні в організм вони накопичуються в структурах, що містять ліпіди. Процеси біоакумуляції стереоізомерів хіральних речовин, що надходять в організм всіма можливими шляхами (з повітрям, їжею, водою тощо), відрізняються не тільки для різних видів, але й для організмів одного виду залежно від віку, статті, стану здоров'я тощо. При переносі хіральної сполуки трофічним ланцюгом частіше спостерігається значне посилення (рідше – послаблення) фракціонування його стереоізомерів [24].

У складі водних аерозолів хіральні полютанти можуть переноситися водними та вітровими потоками із зон емісії на відстані континентального масштабу. На сьогодні не існує норм їхнього граничного вмісту в довкіллі, немає загальної картини міграції та перетворень, відсутня система їх глобального біосферного моніторингу. Враховуючи стрімкий розвиток фармацевтичної, хімічної, переробної галузей промисловості та біотехнологій, слід прогнозувати, що проблема хіральної безпеки скоро набуде глобального масштабу. Наукову значимість цієї області досліджень підтверджує поява в 1989 р. спеціалізованого наукового журналу *Chirality*, присвяченого всім аспектам явища хіральності.

4.2.6 Геохімічний рівень

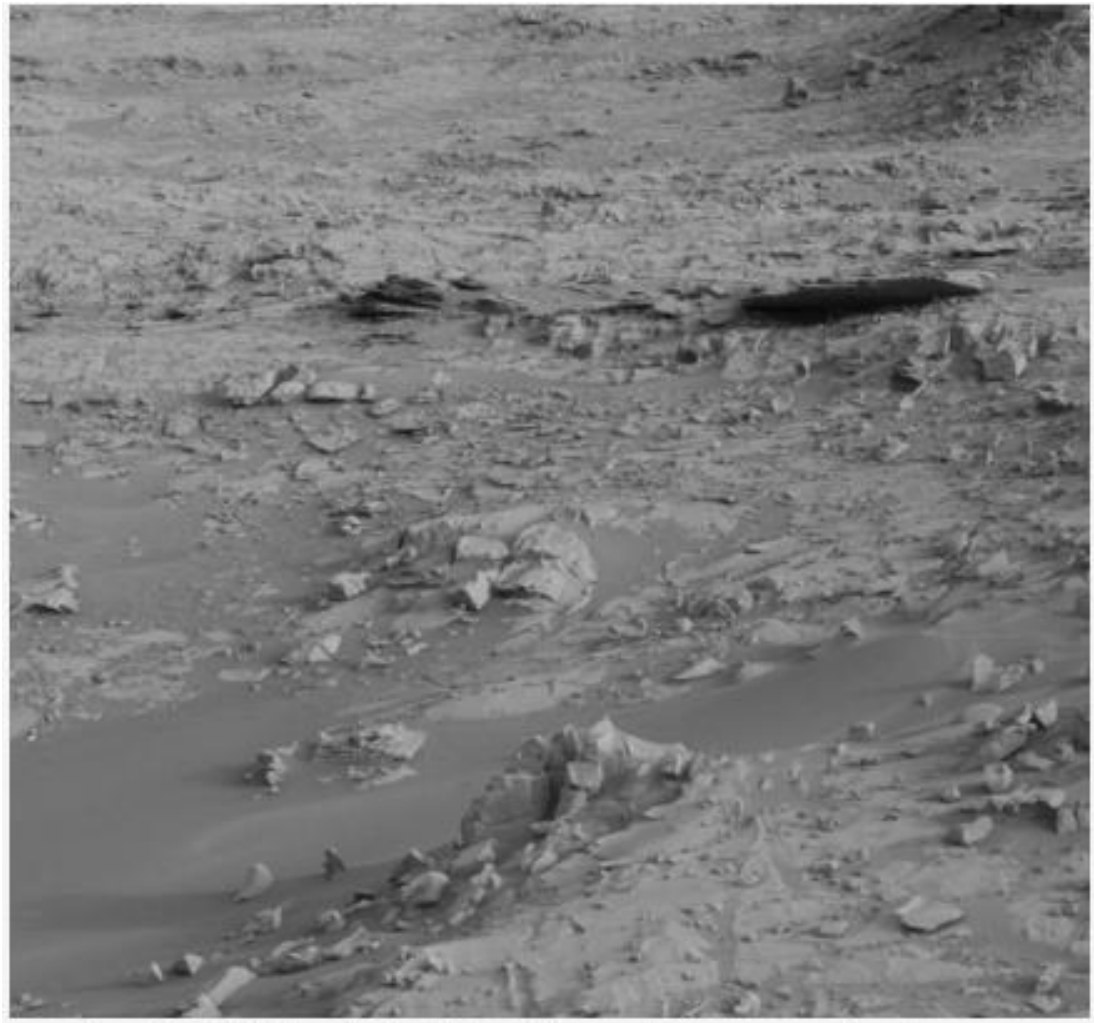
Геохімічний рівень самоорганізації був наступним після хімічного в процесі виникнення життя на Землі [11]. Його можна охарактеризувати як загальнопланетний рівень упорядкування геохімічних процесів на Землі за

участю живого, який проявляється у вигляді геохімічного кругообігу. Механізм його функціонування описується наступним чином.

Відомо, що температура у відкритому космосі на 4 К вища за абсолютний нуль. Щільність речовини у ньому надзвичайно мала ($3 \cdot 10^{-31}$ г/см^3). Таким чином, випромінювання зірок практично не поглинається матерією, тому Всесвіт оптично прозорий, і можливо спостерігати галактичні зоряні структури, віддалені на мільярди світлових років від Землі. Щільна планетна речовина, навпаки, абсорбує частину енергії випромінювання центрального світила, планетна поверхня нагрівається. Виникає градієнт температур між планетою та космічним оточенням. Якщо є планета має рухливі газову та рідку оболонки, за рахунок перепаду температур виникає фізико-хімічний кругообіг газів чи рідин. Так, геохімічний цикл води існував на Землі з моменту появи гідросфери. Одночасно літосфера неминуче залучається до цього кругообігу за рахунок процесів газової та водної ерозії. Доказом може бути наявність кори вивітрювання на Марсі (рис. 4.20), Венері, а не тільки Землі.

Таким чином, геохімічний кругообіг є попередником біогеохімічних циклічних процесів. Його рушійна сила – енергія, яку планета одержує від світила, і яка створює градієнт температур. Певну частку дають внутрішньопланетні процеси. Отже, геохімічні цикли, попередники біогеохімічного кругообігу, існували в умовах коливального характеру надходження енергії. Сепарація циклів, очевидно, відбулася за ознакою їх стабільності, а основа останньої – вироблення «акумуляторів», які запасають енергію в одній фазі, щоб витратити в протилежній. Другий критерій відбору – швидкість кругообігу. У виграші будуть такі з циклів, що мають максимальну швидкість завдяки максимально ефективним каталізаторам. Таким чином, біологічне життя через прояв хімічних та фізичних перетворень виступає стабілізатором та каталізатором функціонування вже існуючих геохімічних циклі, які функціонують завдяки зовнішньому джерелу енергії.

Отже, опис геохімічного циклу є аналогом автокаталітичної системи (рис. 4.6), яка потенційно має можливість саморозвитку, найперше через удосконалення каталізаторів-інтермедіатів. Описані міркування привели англійського фізика Дж. Бернала (J. D. Bernal) [32] та радянського біолога М.М. Камшилова [33] (незалежно один від одного) до парадоксального висновку: **життя як функція повинно виникнути раніше за появу живих істот** (див. розд. 4.3.7.2).



(архів НАСА, файл http://mars.jpl.nasa.gov/msl-raw-images/msss/00787/mcam/0787ML0034320000400491E01_DXXX.jpg)

Рис. 4.20. Поверхня Марса із слідами водної ерозії

Геохімічний кругообіг виник з появою первинної атмосфери за рахунок дегазації мантійної речовини, конденсації водяної пари. Космічна матерія привносила важкі елементи – потенційні каталітичні центри. Хімічний реактор планетарного масштабу дав старт «конкуренції» між хімічними реакціями у вигляді «боротьби» за вихідну сировину, де переможцем є найбільш кінетично швидка реакція. Очевидна аналогія з біологічним природним відбором (рис. 4.7), коли повільні реакції поступово «вимирають», витісняючись більш швидкими. Як показано вище, абсолютну перемогу повинні одержати автокаталітичні циклічні процеси, в ході яких відбувалося не тільки відновлення каталізаторів, а й часткове відновлення субстратів. Таким чином можна пояснити тезу про виникнення життя до

появи живої матерії, тобто геохімічний аналог природного відбору до виникнення найпростішого живого організму.

Сама планета, з цієї точки зору, є елементом автокаталітичної системи. За В.І. Вернадським, фундаментальна властивість живого – здатність кондиціювати, тобто трансформувати у сприятливому для себе напрямку середовище існування. Розповсюдивши цю властивість на всю планету, англійський хімік Дж. Лавлок (J. E. Lovelock) в 1980-х рр. сформулював **концепцію (гіпотезу) Геї** [34. Суть полягала в тому, що будь-яка планета як астрономічне тіло, заселена живими істотами, в певному сенсі є живим об'єктом. Назву Геї Лавлок взяв із грецької міфології, де Гея – богиня, що втілює Землю.

Ілюстрацією гіпотези Геї є математична модель «Daisyworld» («маргаритковий світ»), яка у спрощеному вигляді демонструє саморегулюючу роль біоту в планетарному масштабі. Модель має спільні риси з класичною екологічною моделлю Лоткі-Вольтерра, в якій описується поведінка системи із двох популяцій – жертви та хижака. По суті, ця модель ілюструє *принцип Ле-Шательє,* який описує змішення стану динамічної рівноваги системи при дії дію зовнішніх факторів.

Вихідні дані моделі наступні:

- Розглядається планета земного типу;

- Планета обертається навколо світила, аналогічного за спектральним класом до Сонця;

- Світність світила, відповідно до за астрофізичних моделей, зростає по мірі її «вигорання», внаслідок чого температура поверхні планети лінійно зростає;

- Поверхня планети – обводнена суша, де можливо існування життя;

- Єдиною формою життя на планеті є маргаритки (*Bellis*) (англ. Daisy) темного та світлого кольору (ТМ та СМ);

- Ці рослини можуть існувати в температурному діапазоні від 5 до 40 ºС, найбільш комфортною є 20 ºС.

На старті моделювання приймемо, що екваторіальна область прогрілася до 5 ºС (точка 1, рис. 4.21). На цей момент на поверхні планети з'являються СМ та ТМ в пропорції 1:1. Якщо на деякій ділянці частка ТМ рандомно виявиться вище середньої, то локальне альбедо поверхні (коефіцієнт відбиття сонячного потоку) дещо знизиться, бо темна поверхня поглинає більшу частку сонячної енергії. В результаті цього ґрунт прогріється до більш високої температури, наближаючись до комфортної (ділянка 1-2 на рис. 4.21). В результаті ТМ одержать локальну перевагу над СМ, і частка останніх знизиться.

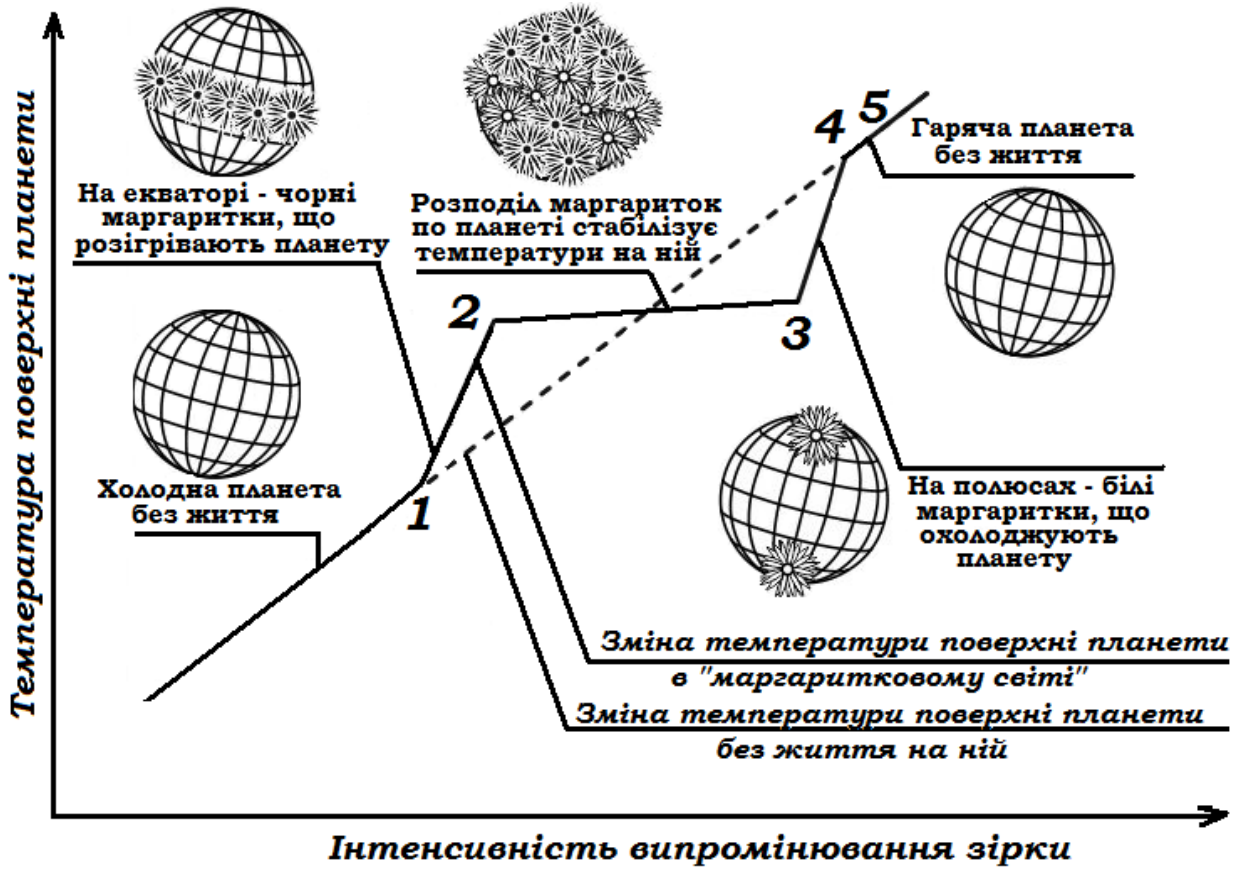


Рис. 4.21. Динаміка температури та світності зірки в «маргаритковому світі» Дж. Лавлока

З цього часу в системі починає діяти зворотний зв'язок позитивного знаку: відбувається зниження альбедо планети за рахунок того, що ТМ поглинають більшу частку енергії випромінювання зірки. Площа прогрітої поверхні, придатної для життя, поступово збільшується у напрямку від екватору до полюсу, що знову знижує загальне альбедо. Проте наступить момент, коли температура на екваторі планети, повністю заселеної ТМ, через збільшення світності світила перевищить оптимальну величину, рівну 20 ºС (точка 3, рис. 4.21). І тепер селективні переваги вже на стороні СМ, які збільшують локальне альбедо, відбиваючи більшу частку випромінювання, внаслідок чого локальна температура знижується. Розповсюдження СМ за рахунок витіснення ТМ, відбувається аналогічно – від екватора до полюсів, проявляючи ідентичний попередньому позитивний зворотний зв'язок. Світність зорі продовжує лінійно зростати, і наступає момент, коли можливості СМ стабілізувати температуру вичерпуються (ділянка 3-4, рис. 4.21) Вона перевищує тепловий поріг життя (за умовою моделі 40 ºС) і планета втрачає життя (точка 5, рис. 4.21).

Наразі розроблено кілька цифрових варіантів таких моделей, що базуються на гіпотезі Геї. Так, на рис. 4.22 наведено скрін такої програми, де

можна обирати варіанти різної кількості забарвлення маргариток – у два, чотири і навіть шістнадцять кольорів.

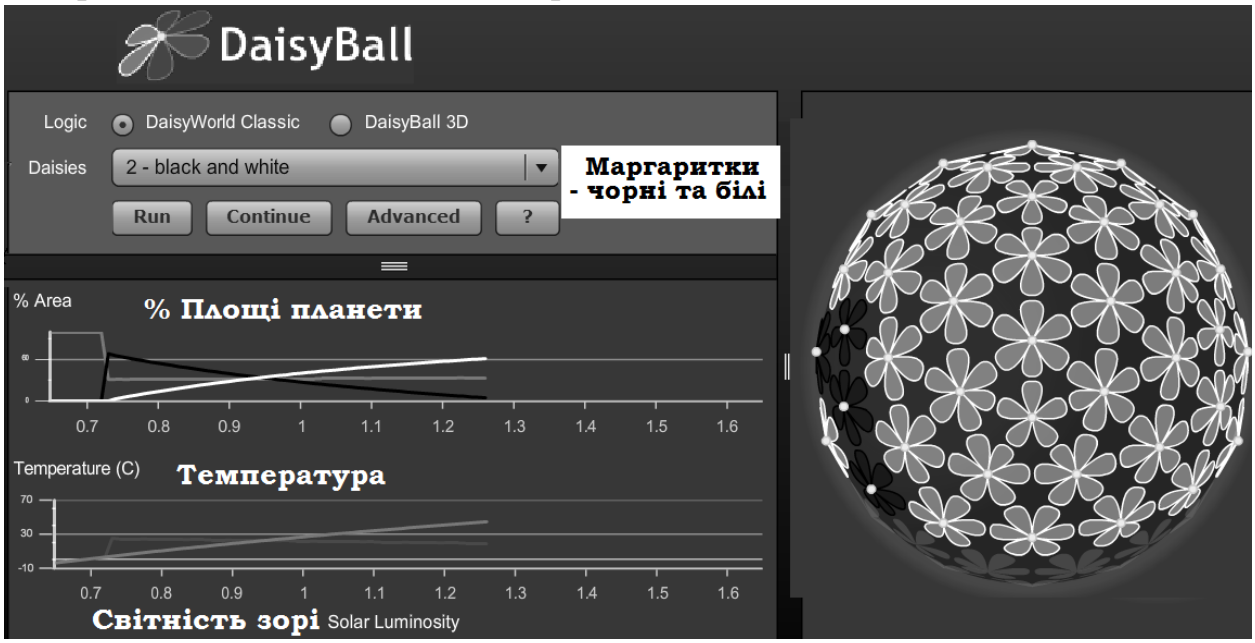


Рис. 4.21. Скрін флеш-програми візуалізації моделі «Маргариткового світу» [35]. Обрано два види маргариток – білі та чорні.

За розрахунками моделі, протягом тривалого періоду лінійного зростання світлового потоку від зорі, тим не менше температура поверхні планети буде майже постійною між двома критичними точками 2 і 3 – біля 20 ºС (рис. 4.21). Хімік побачить у «маргаритковому світі» пряму аналогію з буферними розчинами, що стабілізують показник pH за рахунок аналогічного зворотного зв'язку.

Отже, навіть найпростіша модель біосфери тільки з одного виду рослин, які відрізняються лише за одним параметром – забарвленням пелюсток, показує, що навіть у такому вигляді жива матерія здатна глобально регулювати температуру поверхні планети. Це – ефект космічного масштабу. Причому найважливішим є не сам факт терморегуляції за рахунок функціонування живої матерії, а перетворення планети в термодинамічну рівноважну систему, та підтримує гомеостаз всупереч зміні зовнішніх умов (в даному випадку – світності зірки).

Система в цілому функціонує через негативний зворотний зв'язок, хоча кожен її елемент має позитивний зворотний зв'язок, що характерне саме для живих систем.

4.3 Фізико-хімічні аспекти гіпотез появи життя на Землі

Багато провідних наукових журналів природничого спрямування донедавна остерігалися приймати до опублікування статті щодо цього питання, аналогічно до того, як журнали в галузі фізики відмовляються мати справу з дослідженнями на тему вічного двигуна. Наука як спосіб пізнання має справу з відтворюваними явищами, які періодично повторюються, виділяючи закономірності та часткові особливості. Наприклад, теорія біологічної еволюції є предметом наукового пізнання лише тому, що вона представлена сукупністю окремих стадій. Виникнення життя та розуму – унікальна подія, яка відбулася однократно в умовах, характерних тільки для Землі. Наразі зусилля земної науки (наприклад, довготривалий проект SETI) з пошуку позаземних цивілізацій не досягли успіху. Тому, строго кажучи, поки життя не виявлено на інших планетах чи до тих пір, поки штучно не створено живу матерію на принципово іншій хімічній основі (наприклад, іншої хіральності порівняно з існуючими природними формами) – походження життя є предметом вивчення філософії, фантастики, гносеології, але не хімічної науки. Неможливо будувати графік за одною точкою. Тому біохіміки, еволюційні біологи рідко виносили ці питання у площину наукової дискусії. М.В. Тимофеєв-Ресовський, видатний генетик і еволюціоніст, на відповідав на питання про походження життя у гумористичному ключі: «…я нічого не пам’ятаю, бо був тоді ще дуже маленьким. Запитайте краще про це академіка Опаріна…».

Протягом останніх 10 років одержано значний масив нових наукових даних, включаючи революційні результати астробіологічних досліджень, що змусило наукову спільноту ґрунтовно переглянути існуючі гіпотези.

Гіпотези появи життя на Землі, побудовані як на доказовій, так і культурологічній базі, прийнято класифікувати наступним чином:

- Креаціонізм;
- Теорія стаціонарного стану;
- Спонтанне самозародження;
- Панспермія;
- Біохімічна еволюція (теорія абіогенезу) в різних варіаціях;
- Теорія РНК-світу.

Розглядаються також комбіновані підходи, наприклад, панспермія з подальшою біохімічною еволюцією.

4.3.1 Креаціонізм

Креаціонізм (із англ. перекладається як «наука про творення» – *creation science*) стверджує, що існують наукові докази буквального трактування акту

творення життя вищою силою, описаного в Книзі Буття Старого Заповіту та інших джерел. Нещодавно виник новий його різновид – «*науковий*» (*scientific creationism*). Апологети відкидають наукові дані космології, геології, біологічної еволюції. Тому цю концепцію формально не можна розглядати з позицій доказової науки. Її слід згадати лише тому, що в 1990-х рр. з'явилася нео-креаціоністська концепція *«розумного задуму»* (ID – Intelligent design), автори якої стверджують, що наразі одержано наукове обґрунтування креаціонізму. Найбільш розповсюдженим є так званий аргумент «місячного пилу» ("*moondust argument"*), який стверджує, що вік Землі складає всього біля 10000 років, а не 3-4 млрд. років. Якщо Місяць виник одночасно чи пізніше Землі, його вік можна розрахувати за товщиною шару метеоритного пилу. За 3-4 млрд. років існування природного супутника Землі шар пилу на його поверхні повинен мати товщину в кілька десятків метрів. Реальні дані, одержані шляхом прямих вимірювань, здійснених в межах програм дослідження Місяця , в тому числі найновішої китайської місії Чан'е-3 (січень 2019 р.), свідчать про те, що шар пилу не перевищує 2-5 см. Отже, вік Місяця складає порядку тисячоліття. Вперше Г. Слашер (H. S. Slusher) в 1971 р. навів цей аргумент у роботі, оприлюдненій в журналі наукового товариства креаціоністів "Creation Research Society Quarterly". Критики вказали, що автор використав хибні дані вимірювань шведського геофізика Г. Петтерсона (H. Petterson), які одержано в межах земної атмосфери в 1957 р. [36], хоча на той час вже було оприлюднено більш достовірні дані, одержані поза атмосферою Землі. Аргумент став популярним після виходу книги американського креаціоніста Г. Морріса (H. M. Morris) «Науковий креаціонізм» (1974 р.).

Наразі ця концепція визнана псевдонауковою [37], бо вона вступає в протиріччя з рядом достовірних наукових даних [38], а також не відповідає критеріям верифікованості (перевірки), фальсифікованості та принципу Оккама, який звучить наступним чином: не слід множити сутності більше необхідного.

Цю теорію слід згадати ще й тому, що у світовому суспільстві склалася унікальна ситуація, коли креаціонізм став предметом дискусій щодо викладання природничих наук. Найбільш гостро питання стоїть в школах США. Так, екс-президент США Дж. Буш-молодший (George Walker Bush) запропонував теорію креаціонізму включити до шкільної програми поряд з теорією Дарвіна. Але не всі згодні з такою позицією. Так, в 2005 р. суддя Дж. Джойс III (U.S. District Judge John E. Jones) виніс вердикт, що ID теорія являється ненауковою релігійною концепцією. Тому в школах м. Дувр штату Пенсільванія теорія Дарвіна повинна викладатися у якості наукового факту, а не як одна з наукових гіпотез. Однак суперечки ведуться до сьогодні. 42

лауреати Нобелівської премії у галузі хімії, фізики та медицини в 2011 р. звернулися з відкритим листом із закликом відмінити так званий «Луїзіанський акт про викладання навчальних дисциплін» (*Louisiana Science Education Act*), відповідно до якого фактично дозволяється в навчальних закладах викладати креаціонізм замість наукових концепцій. Більше того, в 2007 р. комітет з культури, науки та освіти Парламентської Асамблеї Ради Європи (ПАСЕ) випустив резолюцію «Небезпека креаціонізму в освіті» [39], де сказано: «… Рада Європи звертає увагу на важливість навчання культурі та релігії. Заради свободи слова та особистих вірувань креаціоністські ідеї, як і будь-які інші теологічні постулати, можуть бути представлені як доповнення до культурної та релігійної освіти. Однак вони не можуть претендувати на визнання їх науковими».

4.3.2 Гіпотеза стаціонарного стану

Ця гіпотеза, яку ще називають *етернізмом* (від лат. *eternus* – вічний) запропонована, за деякими даними, в 1880 р. німецьким фізіологом Т.В. Прейєром (Thierry William Preyer). Суть гіпотези – життя не виникало, а існує вічно, це фундаментальна властивість Всесвіту. Аналогічно види живого існували завжди, кожен із них має можливість або зростати, або вимерти. Прибічники цієї точки зору виходять із так званого «принципу Реді»: живе походить лише від живого. Наукові дані, одержані нещодавно, за якими вік існування Землі складає 4,5 млрд. років, також трактують на користь даної гіпотези. Як аргументи використовуються розриви у палеонтологічному літопису життя. Найбільш популярний приклад – виявлення живих викопних представників кистеперих риб *латимерій,* які, за палеонтологічними даними, вимерли в кінці крейдяного періоду. Наразі описано два їх види: *Latimeria chalumnae* (відкрита в 1938 р., виявлено біля східного та південного узбережжя Африки) та *Latimeria menadoensis,* яку виявлено поблизу о. Сулавесі в Індонезії і описано протягом 1990-1999 рр. І це не єдиний приклад, коли види минулих геологічних епох виявляють у «заповідниках» планети: не змінилися протягом мільйонів років існування землерийка *солендон*, ящірка *туатара*. Так, палеобіологія вважає перехідною формою від рептилій до птахів викопний вид *археоптерикс*. Ця концепція «посипалася», коли 1977 р. в Колорадо (США) виявили скам'янілі пташині рештки, вік яких перевищував вік решток археоптерикса. Значить, останній не є перехідною формою, це – окремо існуючий суб'єкт. Один із найбільш часто повторюваних аргументів на користь гіпотези стаціонарного стану – начебто відсутність перехідної ланки між неандертальцем та сучасною людиною. На жаль, в цьому питанні репутацію антропопалеонтологів зіпсувала гучна історія із підробкою – знайденим в 1912 р. так званим

«пілтдаунським черепом», яку викрили в 1953 р. Виявилося, що він належить сучасній людині, а нижня щелепа – орангутангу з підпиляними зубами. Насправді на сьогодні знахідки «проміжних ланок» нараховують вже тисячі експонатів. Із свіжих прикладів можна згадати публікацію в авторитетному журналі Science від 20.06.2014 р., про нові знахідки в печері Сіма де лос Уелос (Іспанія), де виявлено рештки 28 осіб, у тому числі 17 черепів, серед яких – практично цілий дитячий. Вік цих гомінід оцінено в 430000 років. В роботі [40] (станом на 2015 р.) найбільш послідовно викладено останні дані по еволюцію людини та спростування міфів в цій області.

Дані астрофізиків також прямо суперечать даній гіпотезі. Вік Всесвіту оцінюють в 17 млрд. років, Сонця та Землі – біля 4,5-4,6 млрд. років.

Слід відмітити, що прихильником даної гіпотези часто вважають В.І. Вернадського, посилаючись на його слова:

> «…початку життя у тому Космосі, який ми спостерігаємо, не було, так як не було початку цього Космосу. Життя вічне, оскільки вічний Космос» [41, с. 35].

Можливо, В.І. Вернадський поєднував версії стаціонарного життя та панспермії у своєму баченні проблеми походження земного життя.

Ідея незмінності біологічних видів зближує гіпотезу етернізму з креаціонізмом, прихильники якого вважають життя незмінним з моменту його творення вищою силою.

Отже, принципово теорія стаціонарного стану власне не пояснює виникнення цього самого життя, просто детермінується сам факт його існування. Тому дати конструктивний внесок на шляху пошуку витоків життя ця гіпотеза не може.

4.3.3 Гіпотеза панспермії

Назва гіпотези походить від древньогрецького πανσπερμία (суміш різних насінин), складеного зі слів παν (pan) - «все» та σπέρμα (sperma) - «насіння». За нею, життя на Землі з’явилася в результаті занесення із космосу так званих «зародків життя», які переносяться з небесними тілами штучного чи природного походження або у складі космічного пилу, який переміщується під тиском світлового потоку. Коли вони потрапляють в сприятливі умови, то розвиваються у складні організми. Існують кілька різновидів теорій у межах цієї гіпотези. Слід відмітити, що власне походження життя вона не пояснює, а переносить питання про виникнення життя на інші небесні тіла чи навіть у космічний простір.

У вигляді сформульованої ідеї гіпотезу висунув німецький медик Г. Е. Ріхтер (нім. Hermann Eberhard Friedrich Richter) в 1865 р. Її підтримали Г. Гельмгольц та шведський фізико-хімік С. Арреніус (швед. S. A. Arrhenius),

британський фізик У. Томсон, лорд Кельвін (W. Thomson, 1st Baron Kelvin). Арреніус, зокрема, розрахунковим шляхом довів принципову можливість переносу бактеріальних спор в міжпланетному просторі під дією тиску світла. Він показав, що світло спричиняє механічний тиск на частинки діаметром біля 15 мкм. Це відповідає розмірам спор більшості бактерій. Під тиском фотонів сонячного випромінювання спори за 20 діб можуть, подолати відстань від Землі до Марса, а за 80 – до Юпітера. Слід нагадати, що до прихильників гібриду теорії стаціонарного стану та панспермії відносять і В.І. Вернадського.

Із сучасних науковців послідовну позицію відносно цієї теорії займає палеонтолог академік РАН А.Ю. Розанов, голова комісії з астробіології [42, 43]. Він посилається на реально зафіксовані факти виявлення в метеоритній речовині скам'янілих утворів, схожих на найпростіші мікроорганізми. Крім того, він стверджує, що знайдені в Гренландії бактерії віком 3,8 млрд. років, свідчать про те, що за такий короткий проміжок часу виникнути еволюційним шляхом і досягти такого рівня організації життя не могло. Прихильником теорії панспермії є відомий британський астрофізик Стівен Хокінг (Stephen Hawking), судячи із його позиції, висловленої під час серії лекцій НАСА в Університеті Дж. Вашингтона в 2008 р. «Чому ми повинні вийти в космос» [44].

З точки зору сучасної науки, гіпотеза біологічної та передбіологічної панспермії (відповідно – потрапляння на Землю спор живих організмів чи сполук органічної природи для зародження життя) пояснює два абсолютно достовірних факти:

- Непропорційно короткий період передбіологічної хімічної еволюції;
- Неочікувано швидке виникнення механізму фотосинтезу.

Якщо провести лінійну апроксимацію, то виявляється, що тривалість хімічної еволюції на Землі повинна складати не менше $6 \cdot 10^9$ років. Проте є свідчення, що її тривалість дуже мала – порядку $0{,}2 \cdot 10^9$ років – від 4,1 до 3,9 млрд. років [45]. Доказом є свіжі дані (від 1.03.2017 р.) про знахідку фосилій, вік яких, за оцінками, перевищує 3,7 млрд. років, виявлених у супракрустальному поясі Нуввуагіттук, провінція Квебек (Канада). Ця геологічна формація є однією з найстаріших на Землі: вважається, що її вік досягає 4,28 млрд. років. Знайдено сліди скам'янілостей містяться в кварцових шарах на місці, що колись було гідротермальним джерелом. За допомогою методики лазерного формування зображень дослідники виключили небіологічне пояснення походження фосилій (наприклад, кристалізацію гематиту під дією тиску та температури). Судячи із вигляду мікрошліфу (рис. 4.23), скам'янілі нитки і трубки гематиту – продукти метаболізму аналогів сучасних залізистих анаеробних бактерій. Важливо, що

поряд розташовано включення апатиту та карбонату, які часто асоціюються із фосиліями.

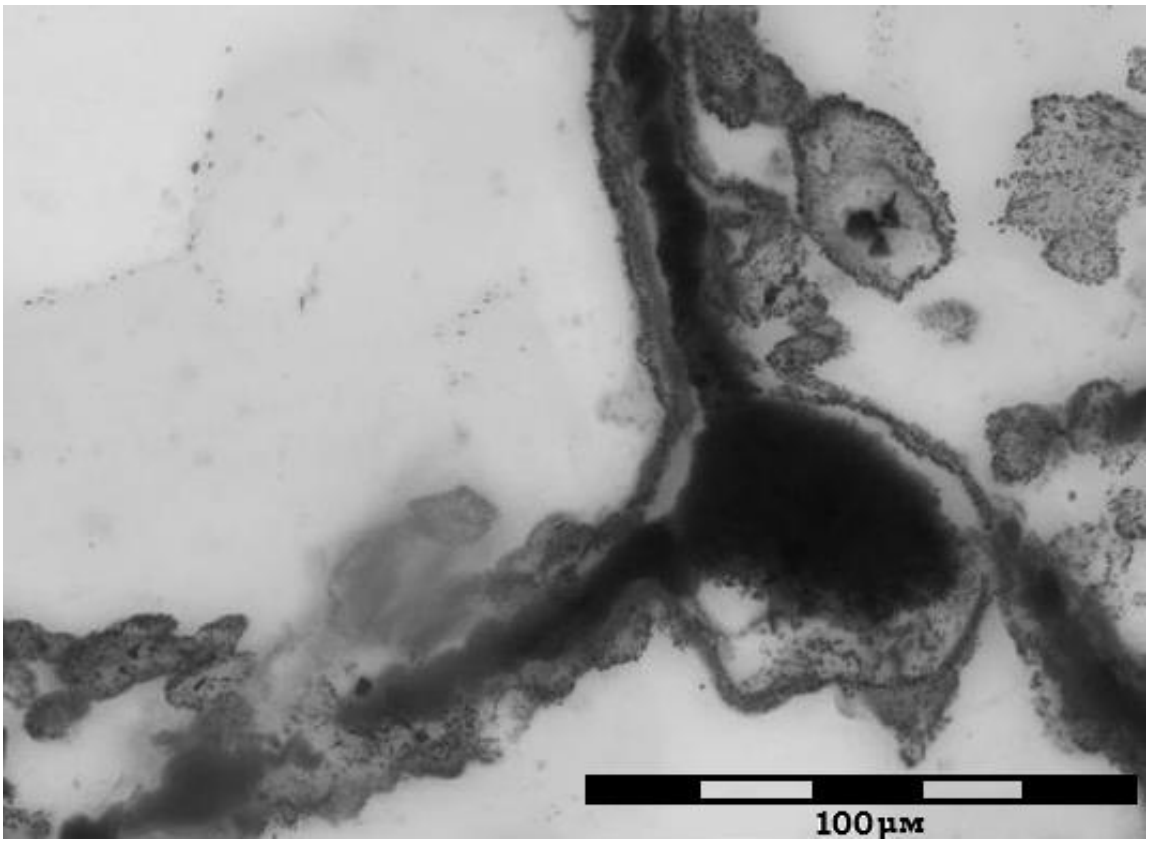


Рис. 4.23. Філаменти (внутрішньоклітинні ниткоподібні утвори), вкриті наноскопічними кристалами гематиту із супракрустального поясу Нуввугітук [46]

Інакше кажучи, стисліcть передбіологічної еволюції виглядає аномалією в масштабно-інваріантному характері біологічної еволюції. Це показано на рис. 4.24, де показані фазові переходи еволюції біосфери разом із прогнозним моментом початку передбіологічної еволюції на Землі.

Прихильники теорії панспермії пояснюють цей факт так: хімічна передбіологічна революція могла тривати прогнозовані 6 млрд. років чи навіть більше, тільки відбувалася вона не на Землі, а на іншій/інших планетах земного типу біля зірок, старших за Сонце. Ідея панспермії підтримується відкриттям метеоритів, вибитих з поверхні інших планет та виявленням в них органічних сполук [42]. Панспермія може також пояснити несподівано швидку появу механізму фотосинтезу (фазовий перехід 0 на рис. 4.24). Земля постійно «заражалася спорами» із космосу. Як тільки температура на Землі знизилася до прийнятного рівня, ці «спори» негайно дали «сходи» – з’явилися фотосинтезуючі ціанобактерії.

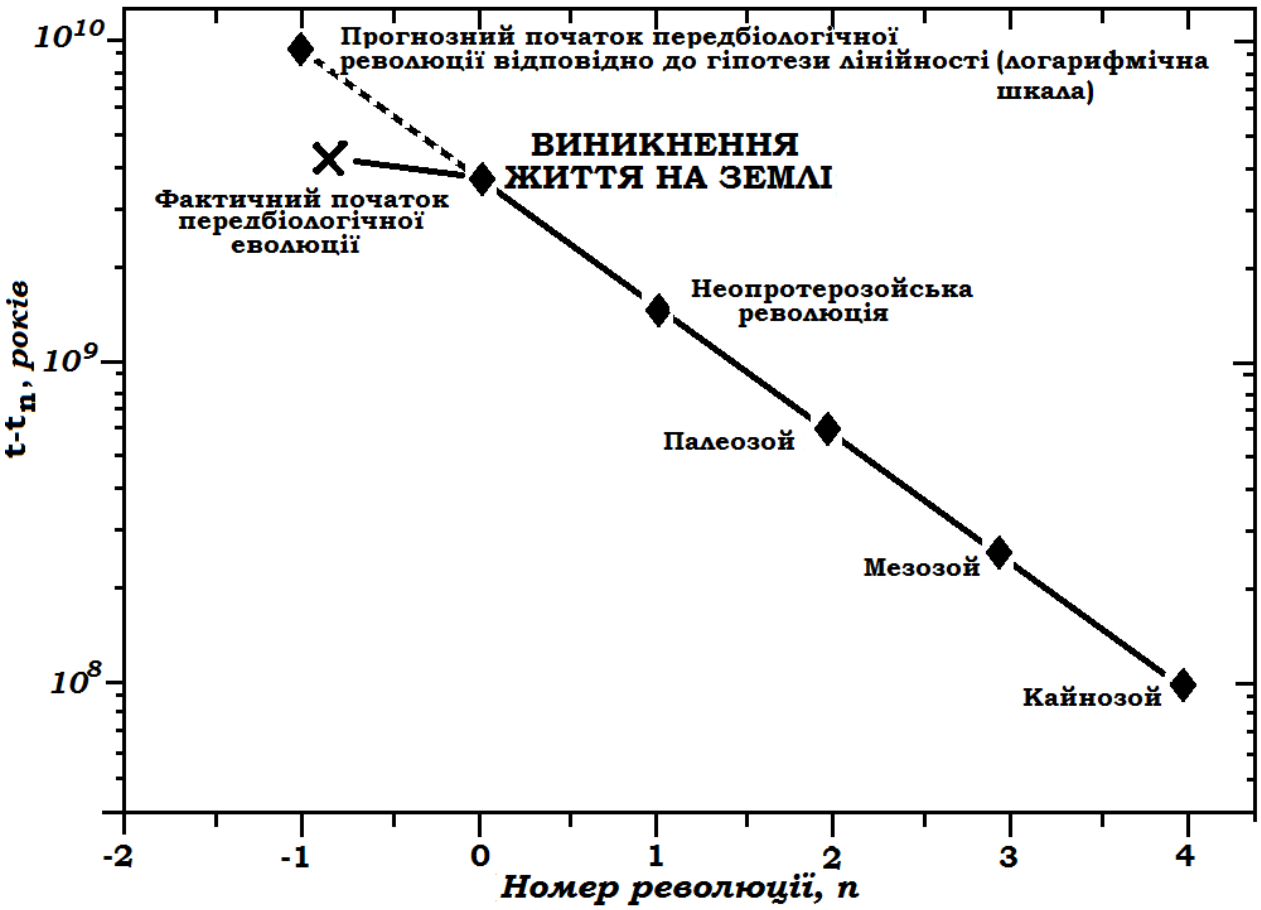


Рис. 4.24. Надзвичайна стисліть передбіологічної хімічної еволюції на Землі приводить до «аномалії» у загальній масштабно-інваріантній еволюції біосфери [45].

Виникнення фотосинтезу на Землі є критичним моментом оцінки тривалості передбіологічної еволюції. Якщо фотосинтез виник в дійсності природним еволюційним шляхом, в результаті подолання певної ендо-екзогенної кризи, то це означає різке порушення масштабу на початковому етапі біологічної еволюції. Отже, наведена екстраполяція масштабно-інваріантної залежності в минуле виявляється некоректною.

Має право на життя і гіпотеза, що спершу еволюція життя на Землі могла бути не зовсім «природною» і визначалась переважно інфікуванням із космосу. Однак в певний момент складність життя на Землі починає перевищувати максимальну, яка переноситься шляхом панспермії. Еволюція на Землі «відривається» від свого початкового космічного джерела та набуває самостійності. Навіть самі примітивні еукаріоти, напевне, надто складно організовані для того, щоб витримати тривалу космічну подорож. Тому перші еукаріоти з’являються на Землі більш ніж через мільярд років після появи життя, як результат вже природної земної еволюції.

Таким чином, варіантів гіпотези панспермії є декілька, але об’єднує їх початковий момент – чи «цеглинки» життя, чи вже живі організми занесено на Землю із космічного простору.

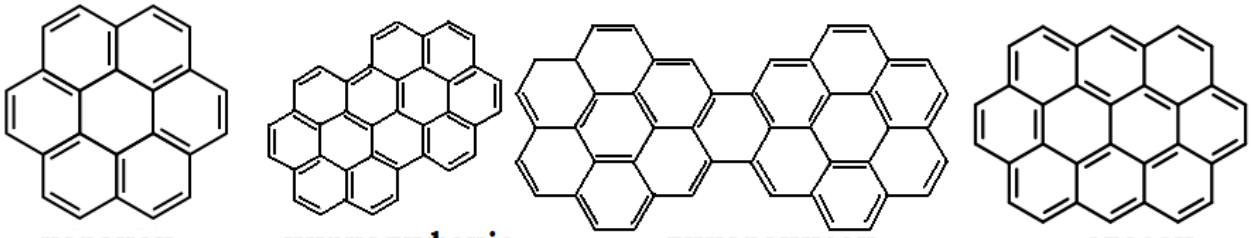
Наразі розглядають кілька теорій, які описують процеси розсіювання спор життя або його попередників – органічних сполук.

Радіаційна панспермія. Цей напрям пов'язаний із іменами британського астронома Ф. Хойла (F. Hoyle) та його учня, засновника астробіології Н. Вікрамасінгха (N. Chandra Wickramasinghe). Їхні роботи [47, 48], де досліджено ІЧ спектр міжзоряного пилу, є обґрунтуванням даного напрямку і являються доказовою базою гіпотези Арреніуса. Дослідники виявили, що зоряний пил рівномірно заповнює Всесвіт і складається з певних частинок незрозумілої природи. Пізніше виявилося, що розсіяння світла в області космічних частинок ідеально співпадає з розсіюванням в біологічних середовищах. Хойл і Вікрамасінгх дослідили власне не біологічні, а фізичні властивості бактерій, їхню здатність розсіювати та відображати світло в ІЧ діапазоні.

В 40-х рр. XX ст. Хойл довів, що «хімічними заводами», що виробляють хімічні елементи у Всесвіті, є зірки. Вікрамасінгх допускає, що життя, можливо, запрограмовано у хвильовій функції атома. Жива матерія формується навколо вуглецю, який виробляють зірки., але частина його синтезується особливим чином. За Хойлом, деяка частина вуглецю повинна знаходитися в особливому збудженому стані, його валентний електрон повинен обертатися на більш високій орбіталі, ніж у звичайного земного вуглецю. Саме такий «зоряний» вуглець здатний утворювати органічні ланцюжки. Цю гіпотезу назвали «енергетичним рівнем резонансу Хойла». В 60-х роках XX ст. цю гіпотезу блискуче підтвердив американський фізик і астроном У. Фаулер (William Alfred Fowler), за що одержав Нобелівську премію з фізики (1983 р). Такого «особливого» вуглецю у Всесвіті біля 4 % і він присутній всюди. Чому тоді тільки Земля могла стати колискою життя?
Наступним кроком у розвитку цієї гіпотези були дані, одержані на ІЧ телескопі Австралійського національного університету. Вони показали, що центр Галактики містить пил, спектр розсіювання якого надзвичайно точно співпадає з спектром розсіювання бактеріальних середовищ. Опираючись на ці факти, Вікрамасінгх допустив, що протожиття виникло в перші миті після Великого Вибуху. Із остигаючих згущень плазми виникали протопланетні утвори, на яких осаджувалися хімічні елементи, утворені в результаті вибуху наднових зірок, – O, N, P, і на них була рідка вода. Нескінченна кількість протопланет несе «первинний бульйон» – розплідник життя.

Гіпотеза допускає, що космічний пил в міжзоряному просторі та в кометах є частково органічною речовиною. Виявилося (рис. 4.24), що пік поглинання на ІЧ спектрах випромінювання міжзоряним пилом Галактики добре погоджується із положенням піку, який спостерігається в ІЧ спектрі суміші пустотілих бактеріальних зерен, поліциклічних ароматичних

вуглеводнів поліядерної будови: коронену, циркодифенілу, дикоронилену, овалену та ін.



Базуючись на дослідженні ІЧ спектрів Всесвіту (наприклад, Малої та Великої Магеланових хмар) та стандартних ІЧ спектрів неорганічних та органічних молекул (рис. 4.25), Вікрамасінгх в узагальнюючій роботі [49] навів дані про склад речовин, присутніх у міжзоряному просторі за даними ІЧ спектроскопії (табл. 4.2).

Таблиця 4.2. Формули молекул речовин та радикалів, присутніх у міжзоряній речовині [48]

Кількість атомів	Формули молекул, йонів та радикалів
2	H_2, OH, SO, SO^+, SiO, SiS, NO, NS, HCl, NaCl, AlCl, AlF, PN, SiN, NH, SH, HF, CN, CO, C_2, SiC, CP, CO^+, CH^+, CH, N_2
3	H_2O, H_2S, SO_2, HN_2^+, HNO, SiH_2, NH_2, H_3^+, N_2O, HVO, OCS, CCH, HCS^+, цикло-SiCC, CCO, CCS, C_3, MgSN, CH_2, MsCN, HOC^+, HCN, HNC, CO_2, SiCN, AlCN, SiNC
4	NH_3, H_3O^+, H_2CO, H_2CS, HNCO, HNCS, CCCN, HCO_2^+, цикло-CCCH, CCCS, HCCH, $HCNH^+$, HCCN, H_2CN, цикло-SiC_3, CH_3, CH_3D^+, AlNC
5	SiH_4, CH_4, CHOOH, HC≡CCN, CH_2CN, H_2CCO, цикло-C_3H_2, CH_2CN, SiC_4, H_2CCC, HCCNC, HNCCC, H_3CO•
6	CH_3OH, NH_2CHO, CH_3CN, CH_3SH, C_5H, HC_2CHO, CH_2=CH_2, H_2CCCC, HC_3NH•, HC_4H, HC_4H, C_5S, C_4H_2, HC_4N, цикло-H_2C_3O
7	CH_3CHO, CH_3NH_2, CH_3CCH, CH_2CHCN, C_6H, цикло-CH_2OCH_2, CH_2CHOH_2
8	$HCOOCH_3$, CH_2OHCHO, CH_3C_2CN, C_7H, H_2C_6, HC_6H, CH_3CO_2H, H_2C_3HCN, CH_2CHCOH
9	CH_3CH_2OH, $(CH_3)_2O$, CH_3CH_2CN, H $(C≡C)_3CN$, $CH_3(C≡C)_2H$, C_8H
10	CH_3COCH_3, $CH_3(C≡C)_2CN$, $HOCH_2CH_2OH$, CH_2CH_2CHO
11	$H(C≡C)_4CN$, CH_3C_6H
12	Цикло-C_6H_6
13	$H(C≡C)_5CN$

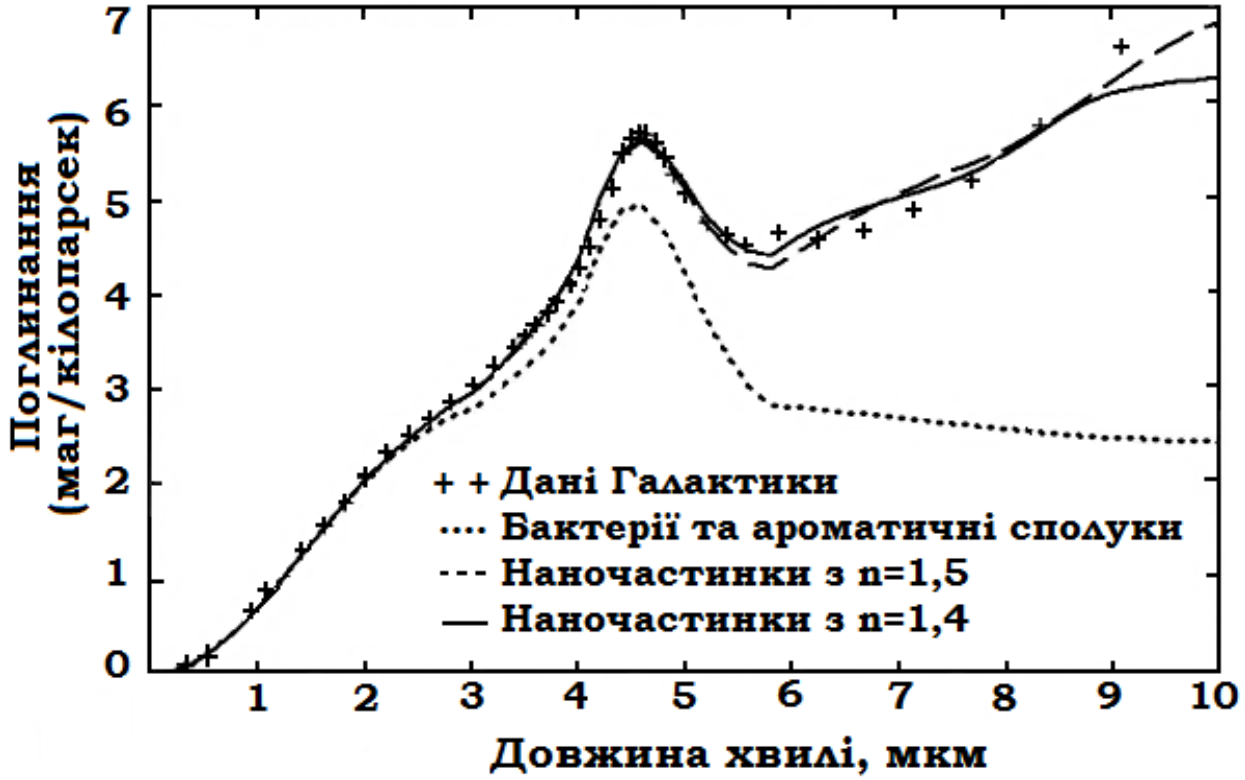


Рис. 4.25. Погодженість між поглинанням міжзоряного простору та біологічними моделями (наночастинки представляють собою суміш висушених бактерій з відповідними значеннями середнього значення коефіцієнту оптичного заломлення *n*) [48]

В табл. 4.3 та рис. 4.26 наведено порівняльні дані про розподіл центральних довжин хвиль (в мкм) смуг поглинання від астрономічних джерел та лабораторних зразків біоматеріалу.

Таблиця 4.3. Розподіл довжин хвиль центрів смуг поглинання (мкм) астрономічних об'єктів [49]

Неідентифіковані смуги поглинання	Протопланетарні хмари	Водорості	Трава	Бітумінозне вугілля	Антрацитове вугілля
3,3	3,3	3,3	-	3,3	3,3
6,2	6,2	6,0	6,1	6,2	6,2
-	6,9	6,9	6,9	6,9	6,9
-	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2
7,7	7,7	-	7,6	-	7,7
-	8,0	8,0	8,0	-	-
8,6	8,6	8,6	-	-	-
11,3	11,3	11,3	11,1	11,5	11,3
-	12,2	12,1	12,05	12,3	12,5
-	13,3	-	-	-	13,4

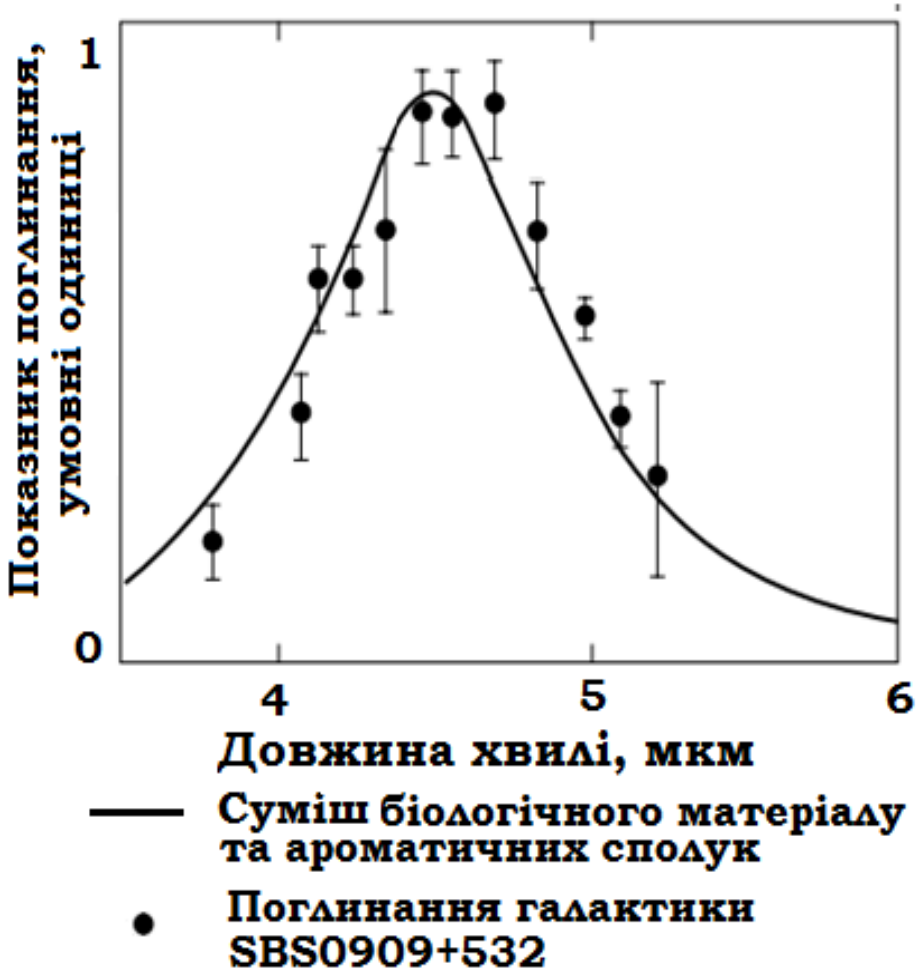


Рис. 4.26. Крива нормалізованого коефіцієнта поглинання суміші 115 біологічних об'єктів та ароматичних сполук [49]

Як доказ валідності даної гіпотези можна навести результати опублікованого в 2015 р. в журналі Nature дослідження [50] про те, що в лабораторних умовах виявлено присутність смуг поглинання, які відповідають катіону C_{60}^+ – позитивно зарядженого фулерену C_{60}, молекула якого має низький потенціал поляризації і легко іонізується.

Підсумовуючи описані експериментальні дані, автори гіпотези відмічають наступне:

- Широка смуга поглинання у спектрі міжзоряного пилу в області 2,5-3,8 мкм відповідає поглинанню зв'язків С–Н, С–О–С, С–С, аналогічних до смуг поглинання ІЧ спектру зневоднених бактерій;

- Нерозділені (неідентифіковані) смуги поглинання в області 3,3-22 мкм відповідають поглинанню суміші поліциклічних ароматичних вуглеводнів (ПАВ);

- Крива поглинання міжзоряного пилу та пік поглинання з центром при 0,21 мкм також відповідає спектру поглинання суміші біологічно активних ароматичних молекул;

- Широка смуга поглинання міжзоряного пилу в області 9,7-18 мкм характеризує поглинання біополімерів – таких, як полісахариди, але може також відповідати силікатам, судячи із порівняння із спектрами поглинання висушених бактерій;

- Широка смуга випромінювання в червоній області, що відповідає довжині хвилі 0,50-0,75 мкм, відноситься до ПАВ – біологічних пігментів;

- Дифузні смуги поглинання міжзоряного пилу, включаючи смугу при 0,443 мкм, також відноситься до біомолекул.

Логічні зв'язки космічної біології та різноманітних астрономічних даних показано на рис. 4.27.

Рис. 4.27. Спектри поглинання космічного пилу як аргумент на користь гіпотези [48]

Ідентифікація ПАВ та органічних молекул разом із частинками біологічної природи та продуктами їх розпаду є основою цього різновиду теорії панспермії. За даними [48, 49], біля 25-30% вуглецю в міжзоряній речовині представлено поліароматичними сполуками та складними органічними полімерами.

Узагальнюючи одержані дані, автори цієї гіпотези наводять наступні аргументи на користь гіпотези радіаційної панспермії:

- Мікроорганізми можуть надходити до атмосфери Землі із космічного простору, бо вони у висушеному вигляді присутні в міжзоряному просторі;

- Бактерії демонструють високу радіаційну стійкість та здатність до виживання в умовах космічного простору;

- Комети посилюють та розповсюджують життя в галактиці;

- Гіпотеза про зв'язок між епідеміями на Землі та надходженням кометної речовини на планету є неоднозначною;

- Процес еволюції на Землі свідчить про те, що життя на нашій планеті – відкрита система, що потребує періодичного внесення позаземного генетичного матеріалу для попередження виродження; він додається по аналогії як підпрограма в комп'ютерну програму. За астрономічними даними, раз в 40 млн. років Сонце проходить в безпосередній близькості від галактичної хмари, насиченої складними молекулами органічного походження. За рахунок гравітації комети із цієї хмари змінюють траєкторію та потрапляють до Сонячної системи. Разом з ними в нашу систему потрапляє й новий генетичний матеріал;

- Міжзоряний пил демонструє властивості, які можна пояснити тільки тим, що до його складу входять молекули біологічного походження, бактерії та продукти їх деструкції;

- Метеорити містять мікрофосилії – скам'янілі рештки мікроорганізмів;

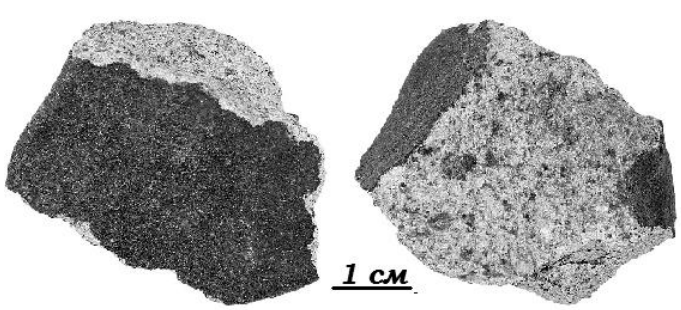
- Походження життя – поняття невловиме.

Органічна метеоритна речовина. Вперше факт наявності вуглецю в метеоритах встановив французький хімік Луї Тенар (фр. L. J. Thénard). Об'єктом дослідження був метеорит, який впав 15 березня 1806 р. поряд з французьким містом Алаїс (фр. Alais). Наступні аналізи через чверть сторіччя після його падіння виконав шведський хімік Йонс Берцеліус (швед. Jöns Jakob Berzelius). Цей зразок настільки був несхожий на відомі на той час метеорити, що науковець ледь не викинув Метеорит Алаїс – перший знайдений представник дуже рідкісних так званих *вуглистих хондритів* – складався із глинистої, частково розчинної у воді, речовини, містив досить багато зв'язаної води та темну субстанцію, яка на 12 % (мас.) складалася із вуглецю. При нагріванні його частинки буріли та обвуглювалися, що є явною ознакою присутності органічної речовини.

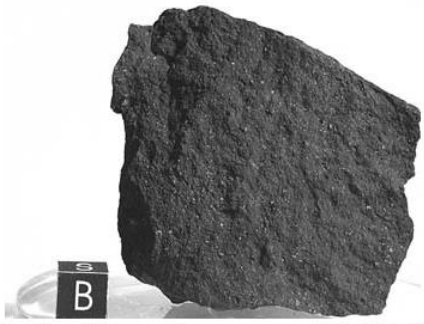
Вуглисті хондрити досить крихкі – їх легко розтерти у порошок навіть пальцями, при цьому з'являється характерний запах нафти. Навіть вцілівши після польоту через атмосферу, ці метеорити безслідно зникають, змішуючись із земними породами. Наразі відомо біля 40 таких небесних тіл (рис. 4.28).

В 1838 р. в Південній Африці впав ще один вуглистий хондрит, досліджений німецьким хіміком Ф. Велером (нім. F. Wöhler). Він виділив із нього нафтоподібну маслянисту речовину «з сильним бітумінозним запахом» і допустив, «спираючись на сучасний рівень знань», що ця субстанція може бути продуктом діяльності живих організмів.

В 1864 р. поблизу селища Оргейль (фр. Orgueil) (Франція) випав метеоритний дощ із вуглистих хондритів – унікальне явище в історії астрономії. Французький хімік Ф. Клец (фр. F. S. Cloez) довів, що нерозчинна у воді чорна речовина метеориту Оргейль являє собою органічні сполуки, а не графіт чи аморфний вуглець. Його здивувала схожість цих сполук з органічною речовиною торфу чи бурого вугілля.



Пномпень (Phnom Penh), впав в 1868 р., маса 0,9кг



Мигія (Mugei), впав в 21.09.1898 р., маса 7,948 кг

Рис. 4.28. Вуглисті хондрити

Доповідаючи в Паризькій академії наук, Клец стверджував, що органічні речовини в метеоритах, «напевне, можуть вказувати на існування організованої матерії на небесних тілах». Схожі результати одержав російський геохімік Г.П. Вдовкін, який дослідив вуглисті метеорити Грізна та Мигія. В першому він знайшов схожу на вазелін речовину з характерним запахом ароматичних вуглеводнів, а в другому – бітуми, за складом близькими до озокериту (природного вуглеводню із нафти чи нафтових бітумів). Раніше, зразу ж після падіння в 1889 р. поблизу села Мигія (Мигея) на Миколаївщині метеориту, російський зоолог Ю.І. Симашко виявив в пробі з нього 0,23 % бітумної речовини, названої *ерделітом*.

Астрономи вважають, що органічна речовина, присутня в метеоритах, не пов’язана безпосередньо з біологічним життям. На їх погляд, в умовах космосу постійно відбувається синтез органіки, навіть амінокислот. Така можливість доведена експериментально американським фізиком Р. Берджером (C. R. Berger), який у прискорювачі елементарних частинок провів бомбардування протонами суміші метану CH_4, аміаку NH_3 та води H_2O, при 77 К (-230 ºС) [51]. Через декілька хвилин в середовищі було виявлено сечовину $(NH_2)_2CO$, ацетамід CH_3CONH_2, ацетон CH_3COCH_3. Потік протонів імітував первинні космічні промені, а суміш метаново-аміачного та водяного льоду моделювала кометне ядро. Аналогічно у дослідах американського біохіміка М. Калвіна (M. Calvin) із співробітниками [52] проводилося бомбардування суміші водню H_2, метану CH_4, аміаку NH_3 та водяних парів потоком швидких електронів, в результаті чого одержано аденін – одну із азотистих основ, що входять до складу нуклеїнових кислот.

Отже, в космосі із неорганічних сполук абіогенним шляхом відбувається синтез органічних сполук – «напівфабрикатів» можливого наступного життя. Так, в 1951-1953 рр. англійський біохімік Дж. Мюллер (G. Mueller) виділив із вуглистого хондриту бітумінозні сполуки, повторивши роботи Берцеліуса, Велера та Клеца, але на новому рівні [53]. Він виявив, що в метеоритних бітумах значно сірки, хлору та азоту, чим у схожих земних сполуках. На основі цього він прийшов до висновку, що бітуми мають абіогенне походження.

З інших позицій до тієї ж проблеми підійшли М. Калвін та С. Вон (S.K. Vaughn). В 1960 р. на Міжнародному симпозіумі із вивчення космічного простору у доповіді «Позаземне життя. Деякі органічні складові метеоритів та їх значення для можливої біологічної еволюції поза Землею» вони доповіли про результати аналізу леткої фракції, виділеної із вуглистого хондриту. Її пропускали через мас-спектрометр, досліджували ІЧ та УФ спектри екстрактів вуглецевмісних сполук, визначали відносні маси молекул. Результати показали, що виділено цитозин та суміш вуглеводів, схожу на нафту земного походження.

В 1961 р. наукова спільнота активно обговорювала результати роботи трьох американських хіміків Б. Надя (B. Nagy), Д. Хенессі (D. J. Hennessy) та У. Майнтайна (W. G. Meinschein) [54]. Із вуглистих хондритів вони виділили набір парафінів, дуже схожий на той, що входить до складу шкірки яблука або бджолиного воску. У зв’язку з цим загострилися суперечки відносно походження нафти – органічного чи абіогенного.

Зараз найбільш жваві дискусії наукової спільноти ведуться відносно так званих «організованих елементів» або «наноглобул» у складі вуглистих хондритів – пустотілих, сферичної форми включень діаметром 5-50 мкм, які вперше виявили Б. Надь та Д. Клаус (G. Claus) в 1961 р. в метеоритах Івуна та Оргейль [55]. Зовні вони нагадували земні викопні мікроскопічні водорості (рис. 4.29).

Серед них виділено за морфологічними ознаками п’ять типів об’єктів, причому деякі із них виявилися спареними, начебто такими, що загинули в процесі ділення. Загальна кількість цих елементів досить велика. За даними Д. Клауса, в маленькому шматочку метеориту Оргейль (~ 1 мг) знайдено 1534 «організовані елементи». Їх розподіл за розмірами не характерний для мінеральних утворів.

В 1964 р. Б. Надь експериментально довів, що органічна речовина метеориту Оргейль проявляє оптичну активність. Пізніше було доведено оптичну активність із значним переважанням лівообертаючих амінокислот в складі органічної речовини метеориту Мерчисон.

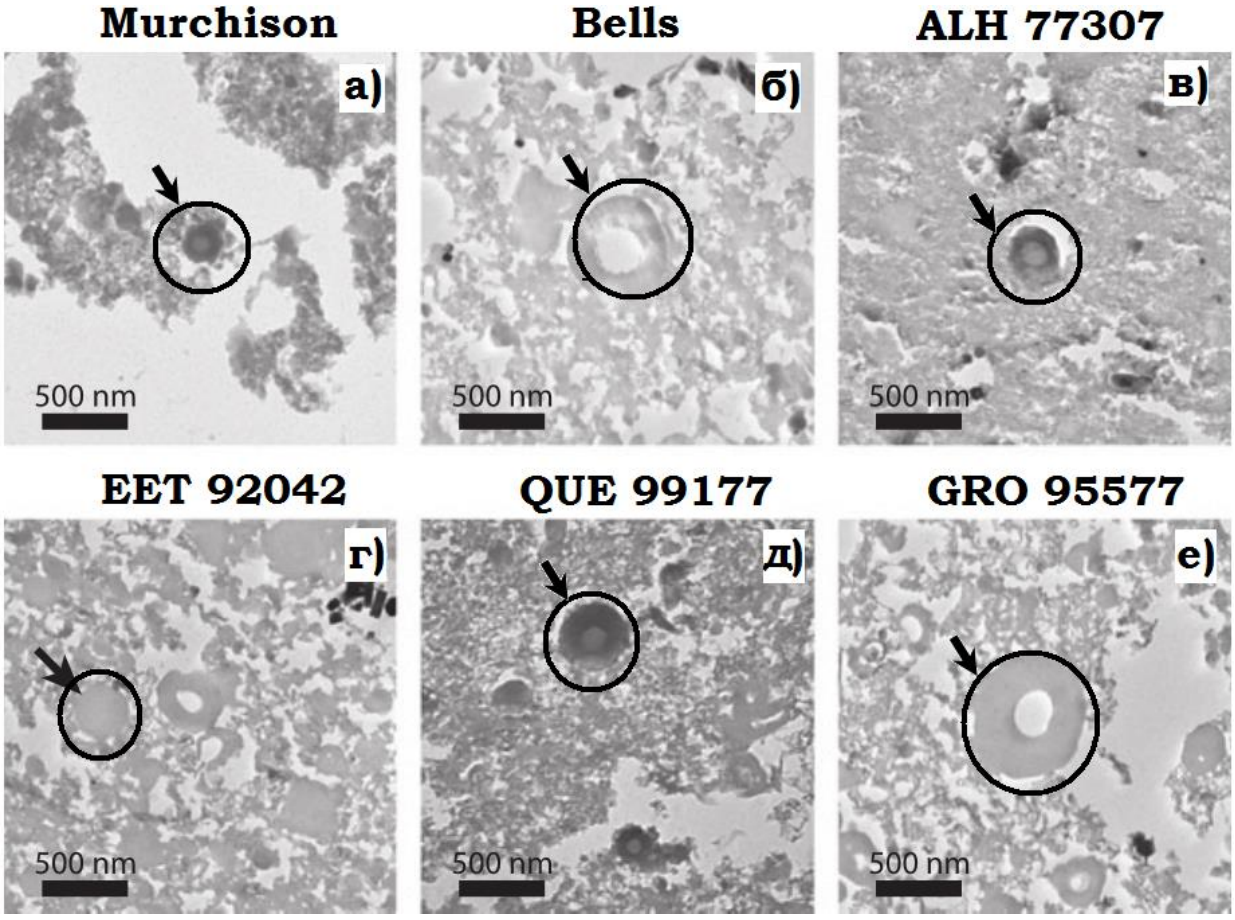


Рис. 4.29. «Наноглобули» вуглистих хондритів Мерчисон (а), Беллс (б), знайдених в Антарктиді метеоритів Аллан Хіллс ALH 77307 (в), Елефант Морена EET 92042 (г), в області королеви Александри QUE 99177 (д), горах Гросвенор GRO 95577 (е) [56]

В 1962 р. радянський геолог Б.В. Тимофеєв із метеоритів Саратов та Миген виділив спороподібні утвори, схожі, на його думку, на викопні одноклітинні водорості *Profosphaeridae* [57, с. 84]. Ряд дослідників скептично відносяться до таких даних, вважаючи, що так звані «організовані елементи» – неорганічні включення, кристали або земні організми, які випадково потрапили в метеорити або навіть є результатами свідомої підробки. Так, у зразку метеориту Оргейль, що зберігався в музеї м. Монтобан (Франція) з моменту падіння в 1864 р., майже через сто років в тілі метеориту було виявлено насіння ситнику – трави, що росте на півдні Франції. Хтось зволожив глинисту поверхню, заховав всередину насіння, дав висохнути та за допомогою клею замазав це місце, імітуючи кору плавлення.

Ще одним доказом на користь метеоритної органічної речовини позаземного похождення є її ізотопний склад. Так, дебати щодо метеориту Мерчисон тривали 27 років, поки М. Енгель (M.H. Engel), С. Мако (S. A. Macko) та Дж. Сілфер (J.F. Silfer) не провели вирішальні експерименти [58, 59]. Вони встановили, що амінокислоти метеориту збагачені ізотопом ^{13}C у порівнянні із земними аналогами, що вказує на їх позаземне походження.

Крім того, аланін метеориту Мерчисон не являвся рацематом, на відміну від земного аналогу. Так як обидва його енантіомери однаково збагачені ізотопом ^{13}C, це означає, що вони мають позаземне походження, а не є забрудненням земного походження. Крім того, автори дослідили розподіл ізотопів азоту в метеоритних амінокислотах – аланіні та глютаміні. Виявилося, що співвідношення ізотопів ^{14}N:^{15}N відрізняється від характерного для всіх земних об'єктів: в метеоритній речовині значно більше важкого ізотопу, що знову ж таки вказує на відсутність земного забруднення. Зразки містили вдвічі більше *L*-аланіну і втричі більше *L*-глютаміну, чим відповідних *D*-енантіомерів, на відміну від земних аналогів, виключно *L*-енантіомерів.

Після цих досліджень ізотопні відмінності вважаються однією з основних ознак позаземого походження метеоритної органіки. Справа в тому, що внаслідок особливостей міжзоряної хімії, молекули в дозоряній речовині переважно включають в свій склад більш важкі ізотопи: дейтерій D замість протію H, азот ^{15}N замість ^{14}N, вуглець ^{13}C замість ^{12}C тощо. Наприклад, в складі формальдегіду частка молекул HDCO в молекулярних хмарах може сягати десятків процентів, тоді як загальне відношення D/H за числом атомів складає порядку 10^{-5}. Саме такий підвищений вміст більш важких атомів в молекулах властиве метеоритній органічній речовині.

Ще одним носієм органічних сполук в Сонячній системі є комети. Можливості їх дослідження невпинно прогресують. Так, міжнародна група науковців в 2015 р. вперше доповіла про виявлення в складі кометної речовини комети C/2014 Q2, відомої як комета Лавджоя, етанолу C_2H_5OH та 21 іншу сполуку вуглецю [60] (табл. 4.4, рис. 4.30), в тому числі моносахариди глікольальдегіду CH_2OHCHO, яких раніше не зустрічалося в кометах. Це космічне тіло являється одним із самих «активних» серед тих, протягом останніх двадцяти років з'явилися поблизу Землі. Вперше виявив цю комету любитель астрономії із Австралії Т. Лавджой в 2014 р. Її період обертання навколо Сонця біля 10 000 років. Більша частина її траєкторії проходить через хмару Оорта – сферичну периферійну область Сонячної системи, звідки до Землі прилітають більшість довгоперіодичних комет.

Органічні речовини неодноразово виявляли й в інших кометах. Так, в 2014 р. за допомогою зонду «Розетта» (Rozetta) із посадочним модулем Філи (Philae) на кометі Чурюмова-Герасименко виявлено молекули 16 органічних сполук, чотири із яких – метилізоціанат CH_3NCO, ацетон $CH_3C(O)CH_3$, пропаналь CH_3CH_2COH та ацетамід $CH_3C(O)NH_2$ – раніше в складі кометної речовини не зустрічалися. Важливо відмітити, що в цьому дослідженні аналізи виконувалися безпосередньо на небесному тілі, а не дистанційно,

спусковий апарат було обладнано двома платиновими піролізерами, які нагрівали речовину до 180 та 800 ºС.

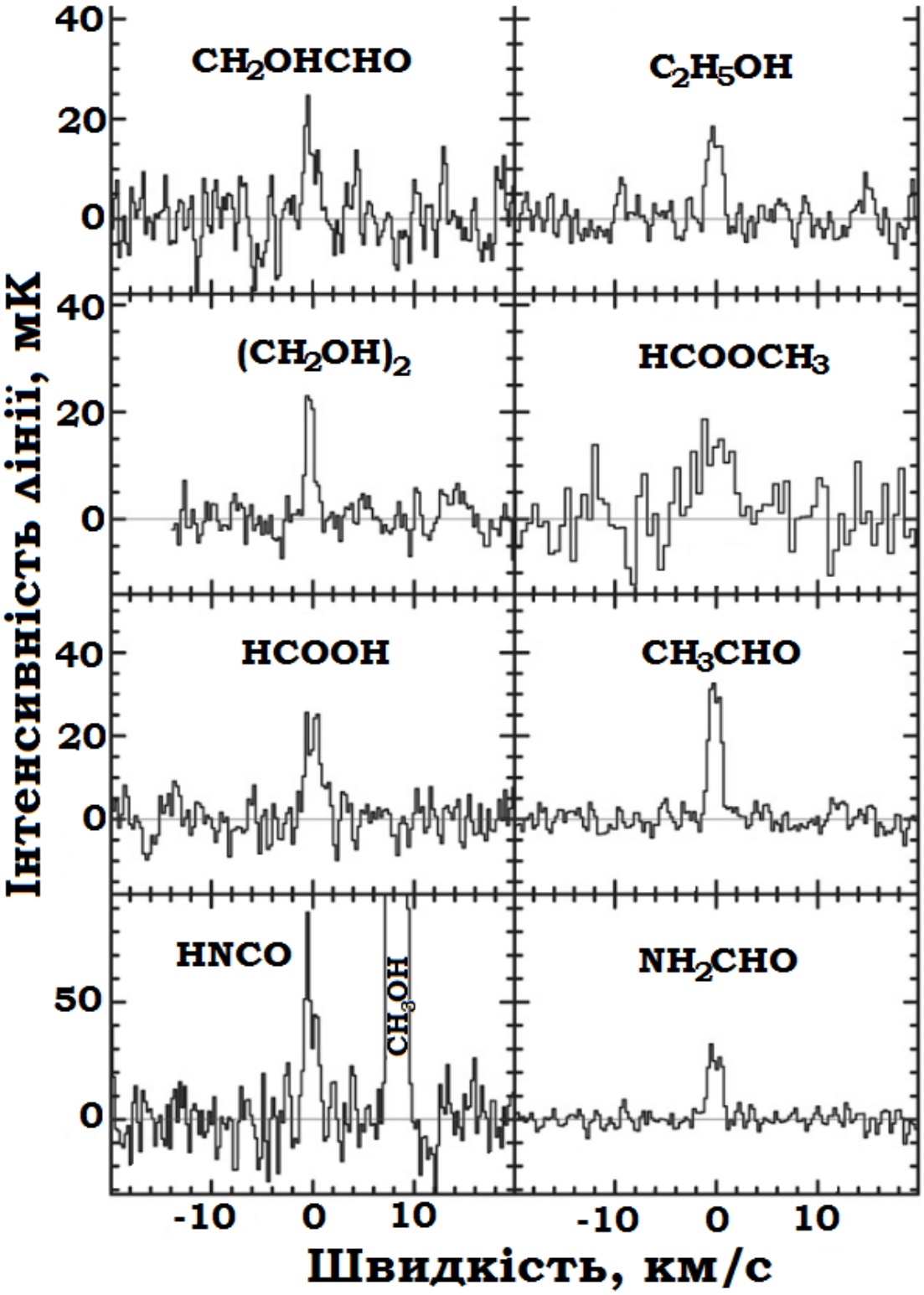


Рис. 4.30. Спектри органічних речовин в складі речовини комети C/2014 Q2 (Lovejoy-Лавджоя) [60]

4

Таблиця 4.4. Розповсюдженість молекул, виявлених в кометі Лавджоя [60] (погрішність – 20% відн.)

Вміст відносно води, %					
CHO молекули		***Азотвмістні молекули***		***Сірковмісні молекули***	
CO	1,8	HCN	0,09	H_2S	0,5
H_2CO	0,3	HNC	0,004	OCS	0,034
CH_3OH	2,4	HNCO	0,009	H_2CS	0,013
HCOOH	0,028	CH_3CN	0,015	CS	0,043
$(CH_2OH)_2$	0,07	HC_3N	0,002	SO	0,038
$HCOOCH_3$	0,08	NH_2CHI	0,008	NS	0,006
CH_3CHO	0,047				
CH_2OHCHO	0,016				
C_2H_5OH	0,12				

За допомогою газового хроматографа та мас-спектрометра аналізували склад виділених газів та їх об'єм. Одночасно проводився аналіз ізотопного складу речовини комети. Виявлено, що по аналогії з органічною речовиною метеоритів, він суттєво відрізняється від земного. В 2015 р. в журналі Science опубліковано унікальну статтю, що має 32 автори: «67P/Churyumov-Gerasimenko, a Jupiter family comet with a high D/H ratio» («Комета родини Юпітера 67P/Чурюмова-Герасименко, що має високе співвідношення D/H») [61]. В ній відмічено більш високий порівняно із земними океанами вміст важкої води у льоді комети – більш ніж в 3 рази. Цей результат суперечить розповсюдженій теорії щодо кометного походження води на Землі [62].

Коли мова йде про склад води на різних космічних тілах, користуються характеристикою, яка практично не змінилася протягом часу існування Сонячної системи (за винятком Сонця), тобто близько 4,6 млрд. років. Це – значення відношення двох ізотопів водню – дейтерію (D) з атомною масою 2 (його також називають важким воднем) та водню (H) з атомною масою 1 (протію): D/H. Для океанічної води Землі офіційно прийнятий стандарт значення D/H= $1{,}56 \cdot 10^{-4}$; він позначається як SMOW. Крім абсолютного значення D/H, в геології часто користуються відносними значеннями (відносно SMOW), які позначаються як dD або *f*.

На доказ відмінностей земної та кометної води показано, що відношення вмісту дейтерію до гідрогену D/H у воді на Землі суттєво відрізняється як від більшості комет, що мають походження з хмари Оорта та

з родини Юпітера, як й інших планет Сонячної системи та протозоряних туманностей (рис. 4.31). Якщо прийняти земне співвідношення за 9 (величина *f*), то у більшості комет (крім комети Хартлі 2 з родини Юпітера) це співвідношення значно вище і коливається від 5 до 30. Величина *f* для планет Юпітера, Нептуна, Урана та протозоряної туманності, навпаки, близька до 1.

В цілому можна погодитися, що певна частка міжзоряної органічної речовини Земля одержала з метеоритами. Складно сказати лише, чи мала вона відношення до зародження життя на Землі, враховуючи, наприклад, той же фактор хіральності.

Літопанспермія. Автором цього різновиду гіпотези панспермії вважають Мелвіна Калвіна, лауреата Нобелівської премії з хімії 1961 р. за вивчення фотосинтезу. Він вважав, що біологічний матеріал міг потрапити на Землю в мікрометеоритах. Хоча схожі думки ще в XIX ст. висловлювали ряд науковців, в тому числі Гельмгольц [63].

Рис. 4.31. Відношення D/H в різних об'єктах Сонячної системи. Знаком ◊ позначено дані, одержані прямими (натурними) вимірюваннями методом мас-спектрометрії, знаками ○ та ● – дані, одержані астрономічними методами [61]

Вперше спробу пошуку слідів біологічного матеріалу в метеоритній речовині зробив американський фізик та фізико-хімік Г. Юрі, лауреат Нобелівської премії з хімії 1934 р. за відкриття дейтерію. В 1962 р. він опублікував в авторитетному журналі Nature статтю [64], в якій стверджував, що виявив сліди мікробоподібних організмів в метеориті. Багато фахівців скептично віднеслися до його даних. Лише наприкінці XX ст. почали з'являтися достовірні результати в даного напрямку. Слід відмітити наступні:

1. В 2001 р. геолог Бруно Д'Аргеніо (Bruno D'Argenio) і молекулярний біолог Джузеппе Джерасі (Giuseppe Geraci) із університету Неаполя "Federico II" (Італія) заявили, що знайшли живі позаземні бактерії всередині метеориту [65]. Їх виявлено у вигляді включень до кристалічної структури мінералів. Їх «воскресили», помістивши у сприятливі умови. Крім того, автори показали, що кристали, гірські породи та руди земного походження містять живі клітини мікроорганізмів. Вони активно рухалися в полі мікроскопу після подрібнення та суспендування твердих зразків у поживному середовищі. Ці мікроорганізми виявлено в геологічних зразках будь-якого віку – від $2{,}8 \cdot 10^9$ років до молодих геологічних порід. Автори вважають, що бактерії мали позаземне походження, бо вони вижили після стерилізації зразку метеориту при 500 ºС та промивки етанолом. Ряд представників мікроорганізмів, добутих із гірських порід та метеоритів, було інкубовано, клоновано та класифіковано на основі аналізу їх 16S-рРНК. Автори довели, що ізоляти принципово не відрізняються від сучасних аналогів. Вказано, що всі клоновані мікроорганізми були чутливими до антибіотиків.

2. Досліджено бактерію *Deinococcus radiodurans* як приклад організму, резистентного до екстремальних факторів довкілля, у тому числі умов відкритого космічного простору. Можлива причина такої стійкості полягає в дублюванні молекул ДНК її геному, у вигляді кільцевих переплетених структур. Встановлено, що *D. Radiodurans* аномально стійка до іонізуючого випромінювання, виживаючи при його дозі аж до 10 000 Грей (Гр), Для порівняння: для кишкової палички *E. coli* летальна доза рівна 2000 Гр; для людського організму – 5 Гр. Припускають, що ця властивість виникла внаслідок природного відбору організмів, генетично стійких до висушування, так як механізм пошкодження ДНК при цьому подібний до дії іонізуючого випромінювання. Крім того, *D. radiodurans* синтезує специфічні LEA-білки, функція яких - попередження агрегації (злипання) білкових структур при висушуванні. Причина такої стійкості полягає саме в дублюванні геному. Після численних одно- чи дволанцюгових розривів структури ДНК внаслідок дії радіації їхні додаткові копії дозволяють абсолютно точно провести реплікацію [66]. Наразі відомо ще кілька радіорезистентних бактерій, подібних до *D. radiodurans*, включаючи деякі види *Chroococcidiopsis*

(ціанобактерії), *Rubrobacter* (актиноміцети), серед архей подібні властивості має *Thermococcus gammatolerans*.

Отже, непрямим доказом позаземного походження життя можна вважати той факт, що на нашій планеті є організми, пристосованість яких до екстремальних умов довкілля перевищує потреби адаптації до існуючих зараз і в минулому умов довкілля.

3. Метеорит марсіанського походження ALH 84001, знайдений в Антарктиді, як було показав в 1996 р. Девід Маккей (David S. McKay) із співробітниками [67], містить еліптичні, нитковидні та червоподібні мікроскопічні структури, схожі на скам'янілі земні бактерії (рис. 4.32). Доказом марсіанського походження метеориту є рівень концентрацій радіоізотопів Ar, N та Xe, характерні саме для атмосфери Марсу. Викид метеору із надр планети відбувся біля 15 млн. років назад внаслідок падіння астероїда. На поверхню Землі він впав приблизно 13000 років назад, в останній льодовиковий період. Ці відомості отримано методом аналізу глибини проникнення космічного випромінювання у метеорит під час його перебування в міжпланетному просторі, і за результатами радіометричного аналізу співвідношення маркерних ізотопів Sm-Nd, Rb-Sr, K-Ar та вуглецю-14 ^{14}C.

Це повідомлення викликало бурхливу наукову та суспільну дискусію [68]. Зокрема, критика полягала в тому, що утвори мають надто малий розмір для бактерії – 20-200 нм, тоді як найменші з відомих земних бактерій мають розміри 0,3 мкм (300 нм).

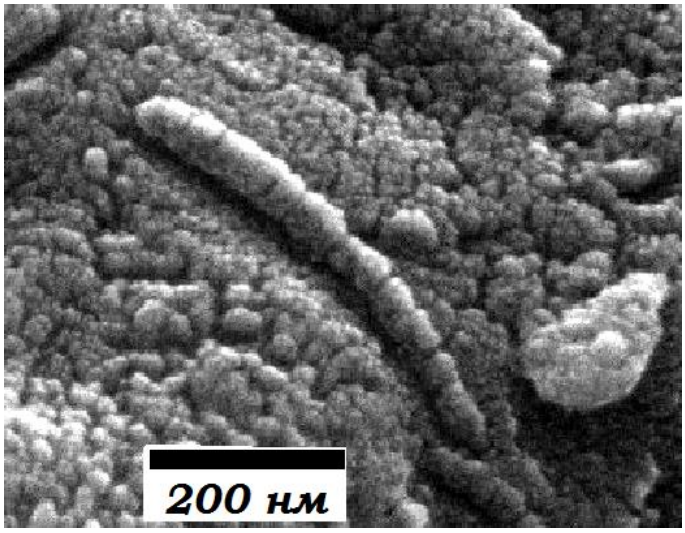


Рис. 4.32. Фосилії в метеориті Аллан Хіллс ALH 84001, зовні подібні до бактерій [67]

Крім того, відмічалося, що ці форми можуть бути результатом розщеплення матеріалу кристалів піроксенової підкладки. Мікроскопічні червоподібні форми на фотографіях, зроблених за допомогою польового емісійного скануючого електронного мікроскопу, можуть бути артефактом,

який виникає при випаровуванні токопровідного золото-паладієвого покриття, яке наносять на поверхню зразку при скануванні. Також вказується на той факт, що аналогічних утворів не було знайдено в інших карбонатних метеоритах. Ці зерна надто малі для проведення прямого хімічного чи бактеріального аналізу.

Деякі скептики підозрювали фальсифікацію результатів, інші критики висловили гіпотезу, що виявлені мікроорганізми являються невідомою раніше формою земного життя. Їх запропонували назвати н*анобактеріями (nanos)*. Проте термінологія виявилася не дуже вдалою. Нанобактерії (з однією літерою н) – це не нова форма життя, а форма мікроорганізмів, менша за розмірами, ніж звичайно вважалося (біля 200 нм). Це не ультрамікробактерія, а звичайна для земної біосфери форма життя, наприклад, у морських екосистемах. Їх виділили в нову різновидність бактерій та археїв (наприклад, *Pelagibacter, Opitutus, Nanoarchaeum*) [69].

Показано [70], що аргументи на користь наявності живої матерії в марсіанському метеориті – наявність поліароматичних вуглеводнів, кристалів магнетиту, карбонатних глобул та структур, названих нанобактеріями, – в кращому випадку неоднозначні. Хоча присутність цих сполук може бути результатом життєдіяльності організмів, проте появу кожної із них можна описати і як результат процесів без участі живого. Дотримуючись, наприклад, певної послідовності процесів кристалізації аморфної фази гідроксилапатиту, можна отримати форми, дуже схожі на ті, що знайдено у метеоритній речовині.

Р. Фолк [71] в 1989 р. ввів поняття «наннобактерій» (з двома літерами *нн*), віднісши до них форми мікроорганізмів розміром 30-300 нм, представлених переважно *Coccі*, виявлених у вапняному туфі травертині із дна гарячих джерел (рис. 4.33) [72].

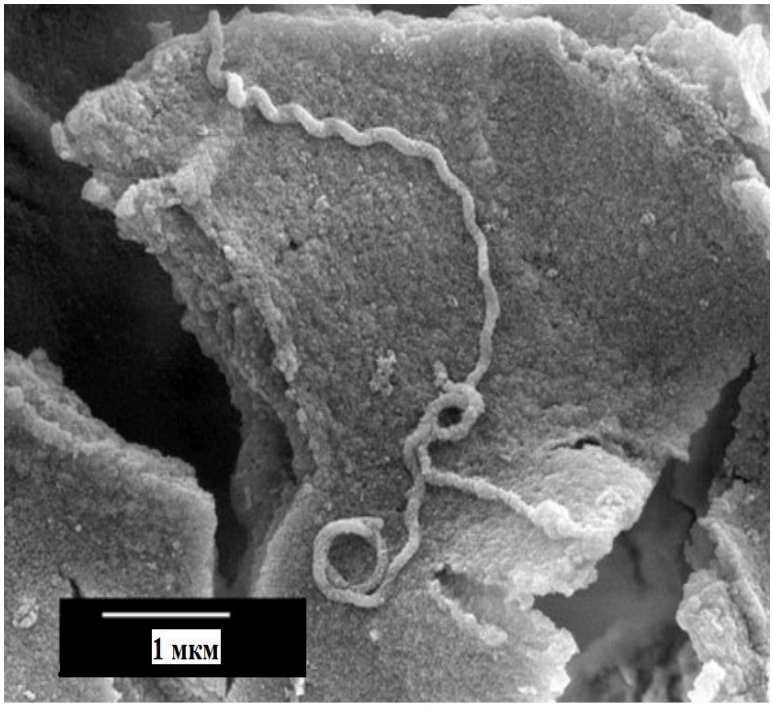


Рис. 4.33. Мікробні спіральні форми на кристалі кальциту в зразку, одержаного із карбонатного гарячого джерела Хот Спрінгс в Національному парку (Арканзас, США) (1 мкм – 1000 нм) [72]

Фолк вважав, що нанобактерії широко розповсюджені у всіх середовищах. Вони окислюють метали, осаджують карбонати в деякі органо-мінеральні комплекси.

Автори роботи [72] вважають, що результати вивчення мікробної флори гарячих джерел, результатів їхньої життєдіяльності у вигляді біологічного вивітрювання карбонатних порід можна використати у якості фізичних мікроскопічних біомаркерів для виявлення слідів життя на марсіанських метеоритах. Для порівняння можна навести, наприклад, мікроскопічні дослідження зрізів метеоритів групи вуглистих хондритів Івуна, Оргейль (рис. 4.34), виконані астробіологом Р. Гувером (R. Hoover) та із космічного центру Маршалла (США) [73].

Вигляд включень свідчить про явно біологічне походження. Вони відрізняються від компонентів ціанобактеріальних матів, відомих на Землі. Дехто вважає, що так ці фосилізовані (скам'янілі) бактерії насправді є біоплівками земної природи. Це структуровані скупчення бактерій, занурені в синтезовану ними ж біополімерну матрицю. Біоплівки схильні "приклеюватись" до різних поверхонь, в тому числі метеоритних. Аналіз виявив у їх складі амінокислоти, поліциклічні ароматичні вуглеводні. Цей факт викликав активні суперечки, адже гіпотетично органіка могла забруднити поверхню метеориту вже на Землі. Проте місце падіння метеориту – Антарктида, де космічне тіло зберігалося у льодовому покриві, де малоймовірно утворення біоплівок при низьких температурах. Тому питання про походження схожих на біологічні об'єкти структур на поверхні метеориту марсіанського походження залишається відкритим.

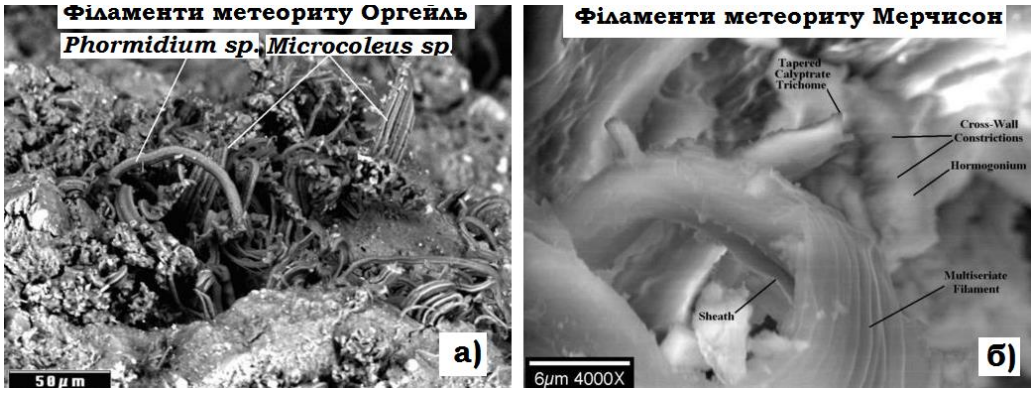


Рис. 4.34. Мікрофосилії:

а) в метеориті Оргейль за морфологією та розміром відповідають Microcoleus sp. та Phormidium sp. – ціанобактеріям, які часто ростуть разом, утворюючи бактеріальні мати на дні льодяних озер та вічної мерзлоти в Сибіру та Антарктиді;

б) ціанобактеріальні нитки в метеориті Мерчисон CM2 в метеориті [73]

4. На доказ стійкості біологічних об'єктів до умов космічного простору наводять результати ряду експериментів, наприклад, «Метеорит», в якому досліджено вплив радіації на мікроорганізми на борту російського супутника «Біон-М1» в 2013 р. В базальтову оболонку супутника було вмонтовано таблетки зі спорами бактерій (рис. 4.35).

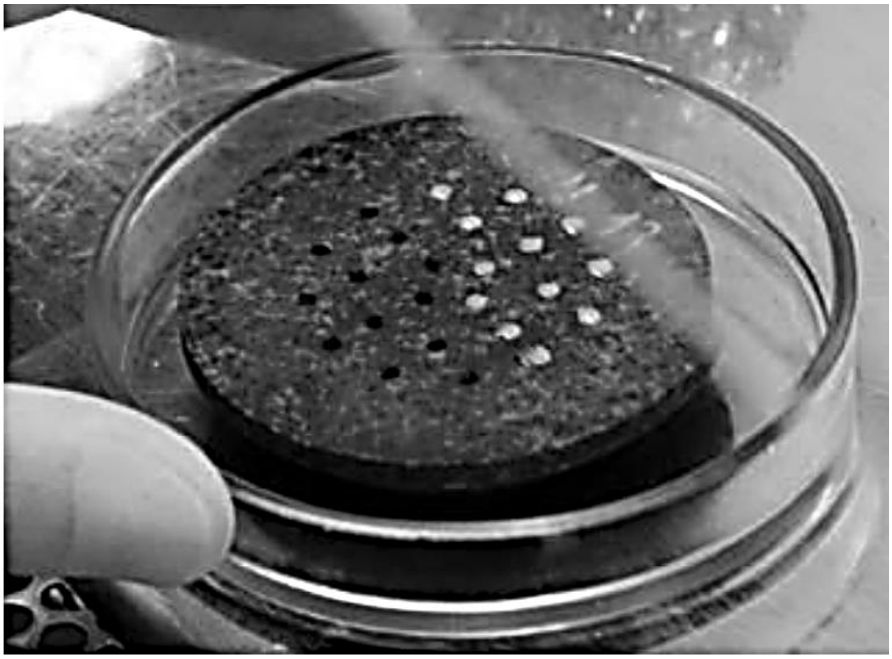


Рис. 4.35. Експеримент «Метеорит» – базальтова матриця з біоматеріалом всередині, що була вмонтована в зовнішню оболонку космічного апарату

Експеримент тривав 30 діб. Коливання температури зовнішньої поверхні оболонки апарату – в межах від –150 ºС до 125000 ºС. Протягом періоду входження в атмосферу обшивка апарату плавилася. Виявилося, що як мінімум один штам термофільних бактерій вижив. Експеримент був повторно проведений на біосупутнику «Фотон М №4» в 2014 р. Із всіх мікроорганізмів достовірні дані про можливість виживання було одержано для спороутворюючих бактерій *Carboxydocella ferrireduca* та *Bacillus umilus*, які помістили зовні обшивки апарату на мінералі глауконіті (залізистий силікат, продукт вивітрювання граніту). Щоб оцінити, які умови повинні були витримати зразки, в табл. 4.5 наведено фізичні характеристики відкритого космосу, земної орбіти та модельних контрольних експериментів, що виконувалися на Землі.

В експериментах, де імітувалися умови відкритого космосу (табл. 4.5), в якому перебували марсіанські метеорити, було вивчено виживання спор *B. Subtilis* в умовах прискорення, поштовхів та ударних хвиль. Встановлено (табл. 4.6), що значна частина спор змогла витримати піковий ударний тиск

32 ± 1 ГПа та нагрівання до 250 ºС. Ці дані підтверджують гіпотезу про те, що бактеріальні спори можуть витримати умови міжзоряного простору, і стати зародками життя на інших планетах. Якщо припустити, що середня щільність заселення спорами складає 10^8 одиниць в 1 г, наприклад, ґрунту пустелі або гірської породи, то 1 кг субстрату буде містити ~ 10^{11} спор, із яких до 10^7 одиниць може вижити навіть при надзвичайно високих значеннях тиску, температури при ударі метеориту об поверхню планети.

Ще вищим був відсоток виживання у тому випадку, коли спори поміщали в поживне середовище, наприклад, глюкозу. Наприклад, 67% спор *B. subtilis* витримали умови космічного вакууму протягом майже 6 років в шарі глюкози. Було висловлено гіпотезу, що цукор чи поліатомний спирт стабілізує структури клітинних макромолекул, особливо у момент зневоднення під дією вакууму. У контрольних дослідах на Землі виживання було вищим, проте різниця була незначною.

Направлена панспермія. В 1973 р. Ф. Крік і американський біохімік Леслі Оргел (L. E. Orgel) висловили припущення, що походження життя на Землі – наслідок направленої діяльності позаземної цивілізації шляхом направлення апаратів із зародками життя на нашу планету. Існують аргументи як на користь, так і проти цієї гіпотези. З однієї сторони, це наявність в живих організмах рідкісних металів та розсіяних елементів (наприклад, Mo, V, I).

Проте в межах цієї парадигми залишаються непоясненими явища хіральної асиметрії біомолекул, єдність амінокислотного набору, генетичного «алфавіту» та коду, «енергетичного акумулятору» у вигляді АТФ. Як вважає Ф. Крік [73], комплекс фундаментальних загадок походження земного життя завершується відсутністю прямих доказів передбіологічної еволюції. Але ці проблеми легко пояснити при допущенні цілеспрямованого занесення першоклітин на Землю ззовні. Автор в своїй роботі навіть деталізував таке питання, яким способом краще здійснити «заселення» Землі і які засоби доставки елементів життя (конструкція «ракети») були в оптимальними для цього – мікроорганізми повинні були б подорожувати у головній частині безпілотного космічного корабля. По суті, експерименти, описані вище, і є експериментальною перевіркою цієї гіпотези.

Слід відмітити ще один аргумент на користь гіпотези панспермії, встановлений радянським фізико-хіміком В.І. Гольданським. В 1970-1973 рр. він виявив, що класичний закон Арреніуса щодо швидкості хімічної реакції, порушується для процесів, які протікають при низьких температурах.

Таблиця 4.5. Умови відкритого космосу та модельних експериментів на Землі [70]

Параметри космічного простору	**Міжпланетний простір**	**Земна орбіта (≤ 500 км)**	**Умови моделювання**
Космічний вакуум: - Тиск (Па) - Залишковий газ (атомів/см^3)	10^{-14} 1 H	$10^{-7} – 10^{-4}$ 10^4–10^5 H 10^4–10^6 He 10^3–10^6 N 10^3–10^7 O	10^{-7}–10^{-4} Різні умови[1]
Сонячне електромагнітне випромінювання: - Інтенсивність (Вт/м^2) - Спектральний діапазон (нм)	Різні величини[2] Неперервний від $2\cdot10^{-12}$ до 10^2 м	1380 Неперервний від $2\cdot10^{-12}$ до 10^2 м	Різні величини[3] Різні спектри[3]
Космічне іонізуюче випромінювання: - Доза (поглинута) (Гр) - Температура (К) - Мікрогравітація (г)	$\leq 0{,}1$[4] > 4[2] $< 10^{-6}$	0,1-0,3[5] Широкий діапазон[2] 10^{-3}-10^{-6}	Широкий діапазон[3] Широкий діапазон[3] 0-1000

[1] *Залежно від системи насосної та вимог експериментатору;*
[2] *Залежно від положення та відстані до Сонця;*
[3] *Залежно від джерела випромінювання та системи фільтрів;*
[4] *Залежно від екранування, найбільші величини при екрануванні маси 0,15 г/см^2;*
[5] *Залежно від висоти та екранування, найбільші величини при високих рівнях та екранування 0,15 г/см^2.*

Навіть поблизу абсолютного нуля, тобто в умовах відкритого космосу, хімічні реакції можуть протікати за рахунок явища тунелювання, тобто енергія активації може знижуватися майже до нуля [73] Інакше кажучи, і в умовах відкритого космосу можуть відбуватися процеси синтезу досить

складних сполук, присутність яких у зоряному пилу доведено в роботах Ф. Хойла та Н. Вікрамасінгха.

Таблиця 4.6. Частка виживання спор *B. subtilis* після витримування у космічному вакуумі (10^{-6}-10^{-4} Па) на борту космічних апаратів SL 1, EURECA та LDEF [71]

Місія	**Тривалість експозиції у вакуумі**	**Відсоток виживання у тонкому шарі (%)**		**Відсоток виживання у тонкому шарі з глюкозою (%)**	
		У космосі	Контроль на Землі	У космосі	Контроль на Землі
SL 1	10 днів	69,3±15,8	85,3±2,6	Не визначалося	Не визначалося
EURECA	327 днів	32,1±16,3	32,7±5,6	45,5±0,1	62,7±8,2
LDEF	2107 днів	1,4±0,8	5,4±2,9	67,1±10,1	77,1±6,1

4.3.4 Моделі, які пояснюють хіральну неоднорідність біосфери

Загальновизнаної теорії, яка пояснює вказаний факт, наразі не існує. Є кілька гіпотез (моделей), більшість із яких працює в межах нерівноважної термодинаміки за Пригожиним, описаної в розділі 4.2.2. Виділимо наступні:

- *Модель В.І. Гольданського* [74] – «холодної передісторії життя» та «спонтанного порушення симетрії». Автор розглядав два принципово відмінних сценарії порушення дзеркальної симетрії: сценарій асиметричного зародження, відповідно до якого порушення відбулося на ранньому хімічному етапі еволюції. Другий допускає можливість біогенного порушення на більш пізньому біологічному етапі. Біогенний сценарій малоймовірний, так як, на думку автора, апарат самореплікації, необхідний для самозародження та розвитку життя, не зміг би сформуватися в рацематному середовищі. В сценарії асиметричного зародження також розглянуто дві причини: дія фізичних полів та спонтанне порушення симетрії. Гольданський В.І. також висловив прихильність до ідеї зв'язку хіральної асиметрії живого та фізичної асиметрії Всесвіту (незбереження парності при слабких взаємодіях);

- *Гіпотеза «флуктуаційної плазмохімії»* Г.Г Манагадзе [75]. Базуючись на експериментальних результатах дії плазмового факелу, утвореного під дією лазерного випромінювання, автор показав, що при дії лазерної та ударної природи виникають неоднорідні електромагнітні поля. Ці фактори можуть привести до порушення симетрії ізомерів в процесі їх хімічного синтезу при надшвидкісному ударі метеориту об поверхню планети;

- *Модель гіперциклів М. Ейгена* [14] (див. розд. 4.2.2). Хіральність могла закріпитися в процесі селекційного відбору конкуруючих гіперциклів після його стабілізації. Після проходження області осциляції (нелінійності) полімеризуючі функції циклу повинні були обрати одну стереохімічну конфігурацію за принципом «все або нічого», і цей відбір буде зберігатися та еволюціонувати до досягнення досконалості, яка потребує однорідної стереоспецифічності. Строго кажучи, вибір стереоізомерів відбувся випадково. На користь цього сценарію свідчить той факт, що для тих функцій, які не приймають участі в нелінійному зв'язку, можлива присутність ізомерів протилежного знаку. Так, олігопептиди, які не відтворюються біосинтетичним апаратом, що використовують кодовані повідомлення, можуть містити також D-амінокислоти (наприклад, граміцидин S – циклічний декапептид синтезується тільки за участю ферменту, без участі коду нуклеїнових кислот).

Отже, всі перелічені гіпотези по-різному трактують механізм сепарації хіральних ізомерів, проте мають спільною рисою допущення, що асиметрія виникла на стадії хімічної еволюції, в умовах нерівноважної термодинаміки. Донедавна вважалося, що доказом на користь цього є встановлений більше 30 років назад експериментальний факт, що неферментативна полімеризація активованих мононуклеотидів легко відбувається у монохіральному середовищі, але інгібується в присутності протилежного ізомеру. Забігаючи наперед, цей факт принципово важливий для критики теорії РНК-світу.

Інакше до проблеми асиметрії підійшли два американських біохіміки Джонатан Щепанські (Jonathan T. Sczepanski) та Джеральд Джойс (автор визначення життя) [76]. Вони піддали сумніву постулат хіральної сепарації на хімічному етапі еволюції. Автори експериментально довели, ліво- та право обертаючі ізомери можуть взаємодіяти. А саме певний фермент рибозим (крос-хіральна полімераза) швидко та точно відтворює свою дзеркальну праву копію, а права копія так же точно відтворює ліву. Вказана полімераза, одержана авторами, являється досить простим ферментом, але сенсаційним відкриттям є те, що реплікація, яку вона здійснює, навіть не потребує, щоб D- і L-ферменти мали однакову послідовність нуклеотидів (рис. 4.36).

Висновки із результатів цього експерименту кардинально змінюють підхід до проблеми гомохіральності:

1. Хіральна асиметрія не являється неодмінним атрибутом життя, можливий шлях біохімічної еволюції із рацематної суміші. При цьому відпадає необхідність сепараційного процесу розділення енантіомерів. Напевне, ключова еволюційна подія виникла за участю одного із енантіомерів;

2. Хіральна асиметрія – наслідок, а не причина біологічної еволюції. Можна уявити таку ситуацію, коли в результаті мутації лізіполімерази одержали перевагу у швидкості порівняно з правими, наприклад, у гіперциклі (рис. 4.6*д*). Після чого «переможці» вижили, а праві ізомери практично вимерли в результаті «дарвінівського відбору» (див. рис. 4.7).

Таким чином, наразі питання хіральності біосфери наблизилось до логічного пояснення, яке узгоджується з існуючими фактами та доведено експериментально.

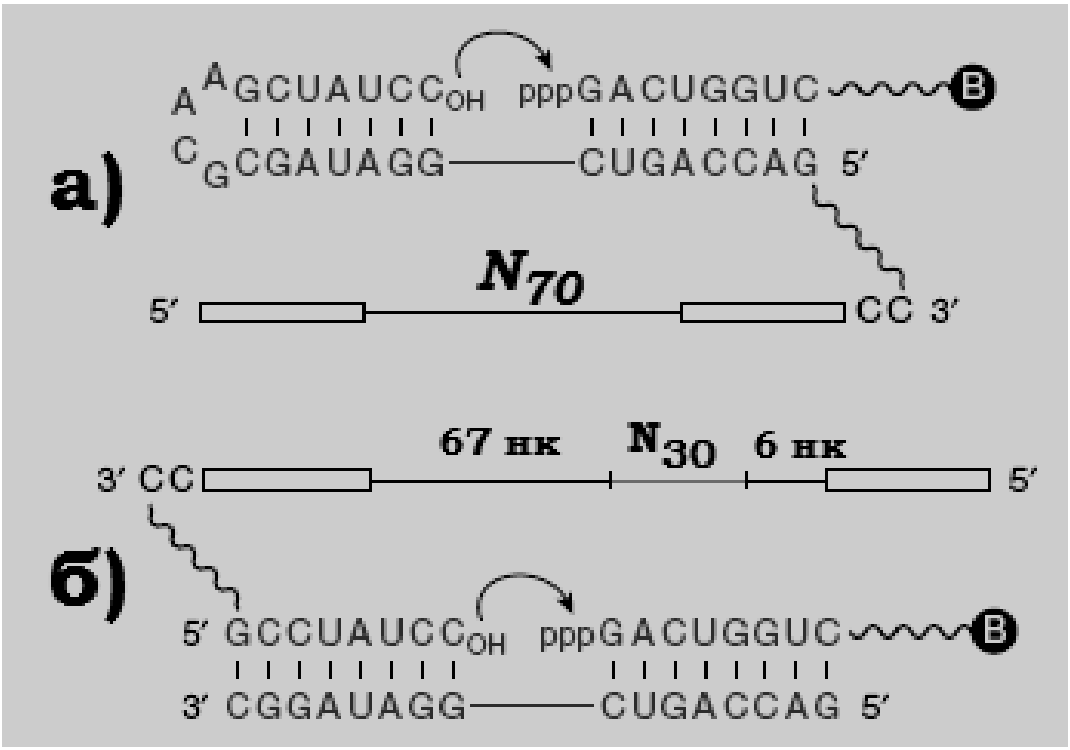


Рис. 4.36. Еволюція крос-хіральної РНК-лігази [76]:

а) формат реакції протягом перших десяти циклів селективної ампліфікації з D-ферментом, зв'язаним з комплексом L-шаблона-праймера з L-субстратом (вихідна популяція містила 70 нуклеотидів з довільною послідовністю);

б) формат реакції протягом 11-16 циклів селективної ампліфікації.

4.3.5 Теорія абіогенезу

Ця теорія має кілька синонімічних назв:

- За авторством: теорія Опаріна-Холдейна;
- За механізмом: біохімічної революції;
- За структурною ознакою: теорія коацерватів.

О.І. Опарін Дж. Холдейн

Цю теорію в більшості викладають в курсі біології, хоча вона має

пряме відношення до хімії. На початку XX ст. загальновизнаним стало допущення про можливість переходу від хімічної до біологічної еволюції. За певних умов хімічні процеси приводили до появи живої матерії. В 1924 р. радянський біохімік О.І. Опарін виступив з доповіддю «Про виникнення життя» на засіданні ботанічного товариства Росії, де виклав теорію виникнення життя із первинної суміші органічних речовин. В роботі [77] він деталізував механізм самодовільного зародження життя Землі шляхом хімічної, а потім – біохімічної еволюції. Незалежно від О.І. Опаріна, до подібних міркувань про самозародження життя прийшов англійський біолог Дж. Холдейн (J. B. S. Haldane), який в 1929 р. опублікував статтю «Походження життя на Землі» [78].

4.3.5.1 Етап формування первинної атмосфери

Відповідно до цієї теорії (рис. 4.37), поява життя включала кілька етапів. Першим було *формування відновлювальної (первинної) атмосфери* Землі, що містила CH_4, H_2, NH_3, HCN, H_2S, H_2O (пароподібну) тощо. Поява її є по суті хімічною передумовою виникнення життя. Посилаючись на дані В.І. Вернадського, О.І. Опарін стверджує, що весь азот сучасної земної атмосфери – біогенний, і не міг існувати в первинній атмосфері (це важливо для експериментальної перевірки теорії). Посилаючись на результати Д.І. Менделєєва, можна допустити існування в первинній атмосфері навіть вуглеводнів, утворених при взаємодії карбідів металів з перегрітим водяним паром:

$3Fe_mC_n = 4mH_2O = mFe_3O_4 + C_{3n}H_{8m}$.

Доказом справедливості такого твердження Опарін вважає дані щодо складу атмосфери інших планет Сонячної системи. Так, дані космічного апарату Messenger (2008 р.) засвідчили про наявність метану в атмосфері Меркурію. Присутність метану, етану, ацетилену, метилацетилену, диацетилену виявлено в атмосфері Урану методом спектроскопії.

Аміак міг утворитися за рахунок високотемпературного гідролізу нітридів та ціанамідів металів:

$FeN + 3H_2O = Fe(OH)_3 + NH_3$;

$CaCN_2 + 3H_2O = CaCO_3 + 2NH_3$.

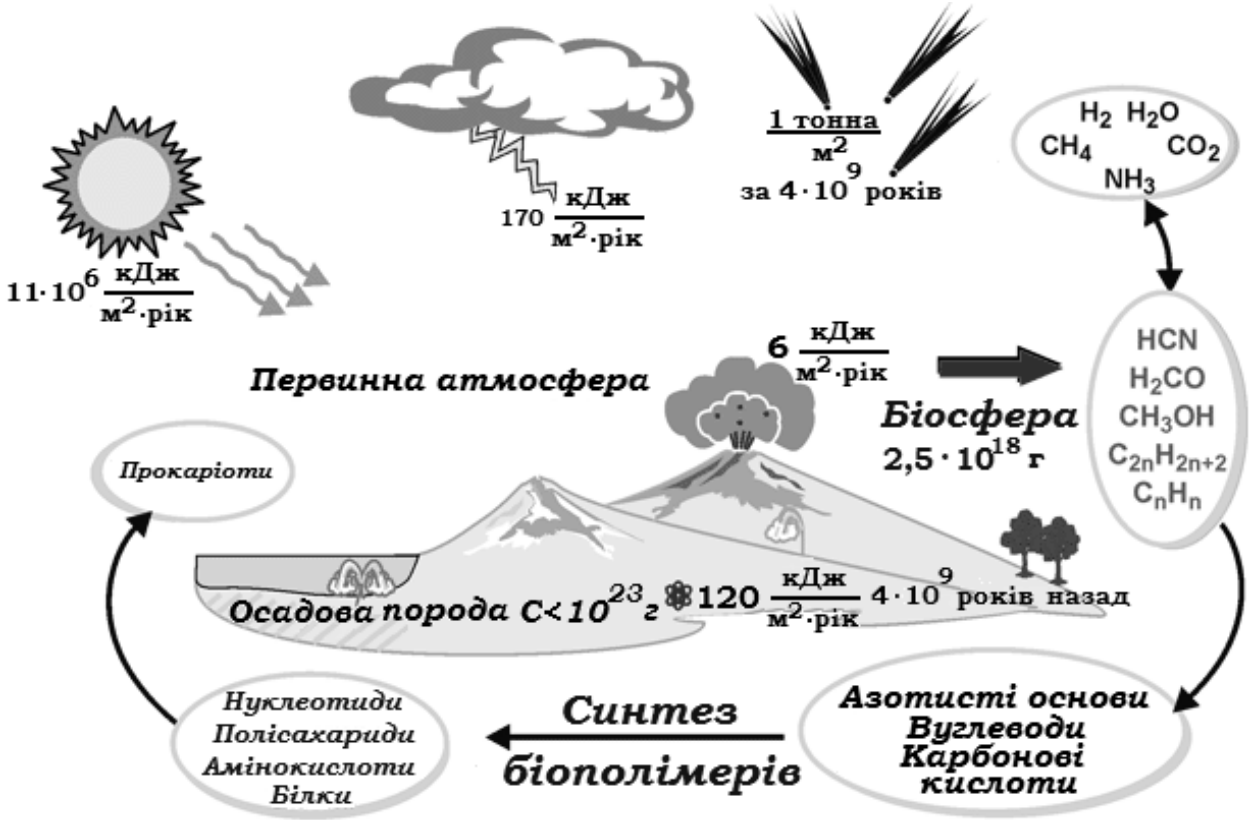


Рис. 4.37. Зародження життя в потоках енергії та хімічних речовин за теорією Опаріна-Холдейна

4.3.5.2 Етап синтезу простих низькомолекулярних органічних сполук

Опарін відмічає, що в умовах високої температури та жорсткого УФ випромінювання можливе утворення ненасичених вуглеводнів (переважно етиленового та ацетиленового ряду):

$2\ CH_4 \leftrightarrow C_2H_2 + H_2$;

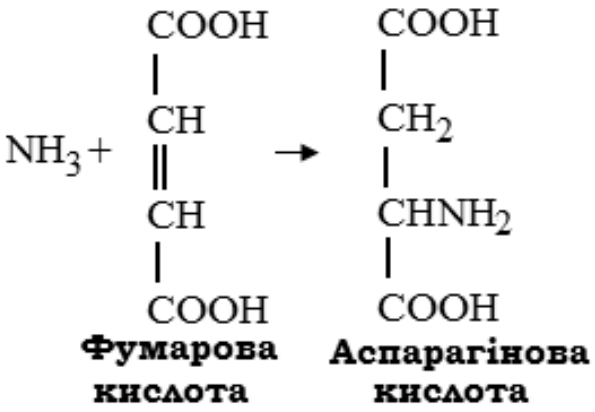
$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2$.

В свою чергу, ненасичені вуглеводні мають схильність до екзотермічних реакцій гідратації, тобто таких, що самодовільно протікають. Прикладом є реакція утворення ацетальдегіду із ацетилену:

$$CH{\equiv}CH + 2H_2O \rightarrow CH_3CH(OH)_2 \rightarrow CH_3CHO + H_2O + 33{,}8\ кДж.$$

В результаті на земній поверхні повинні утворитися значні кількості продуктів окислення вуглеводнів – альдегідів, спиртів, кетонів, карбонових кислот. На думку Опаріна, саме ацетальдегід повинен відігравати унікальну роль в процесі зародження життя, порівнюючи із функцію цієї сполуки в сучасній біохімії. Опарін відмічає, що значну роль в протіканні таких реакцій могли відігравати каталізатори різної природи.

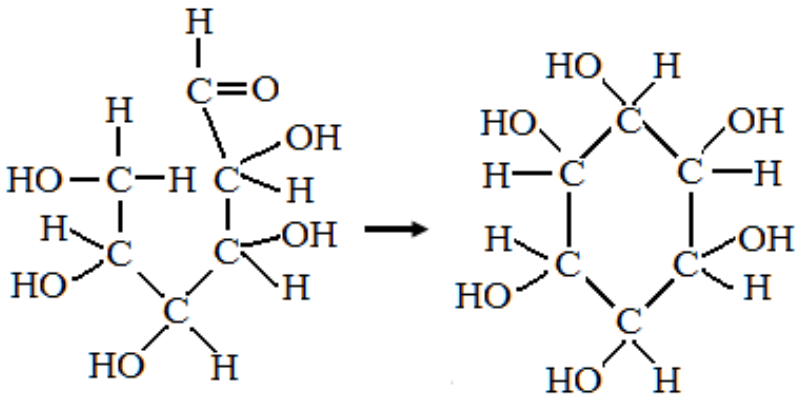
Первинні ненасичені вуглеводні при утворенні могли зустрітися на земній поверхні не тільки з водою, а й з аміаком. Наприклад, якщо провести реакцію гідратації ацетилену в присутності аміаку, то візуально можна спостерігати утворення кристалічного осаду альдегіду. Приєднання аміаку до кисневмісних похідних ненасичених вуглеводнів у області подвійного зв'язку приводить до утворення амінів. Як приклад, можна навести реакцію приєднання аміаку до фумарової кислоти з утворення аспарагінової кислоти. Ця реакція відіграє ключову роль в утворенні амінокислот.



Фумарова кислота **Аспарагінова кислота**

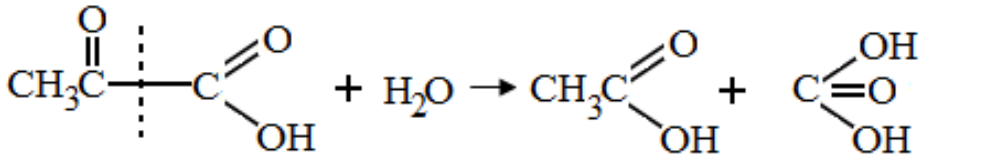
Опарін відмічає, що при всьому колосальному різноманітті сполук, що входять до складу живої матерії, всі вони виникли в результаті трьох типів відносно простих реакцій:

- *Конденсації* (подовження вуглецевого ланцюга) і зворотний процес *розриву* зв'язку між двома атомами вуглецю. Приклад – перетворення глюкози на інозит:



Глюкоза **Інозит**

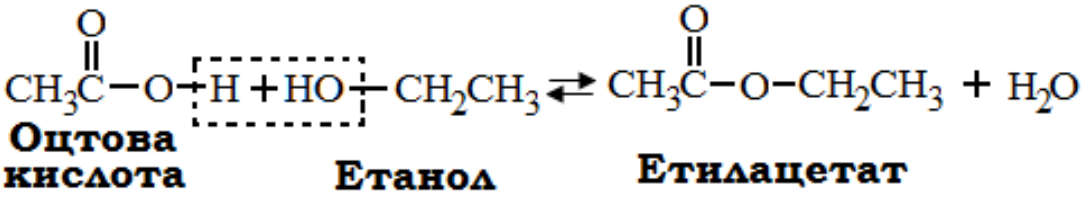
Приклад протилежного процесу – гідроліз піровиноградної кислоти з утворенням оцтової та вугільної кислот:



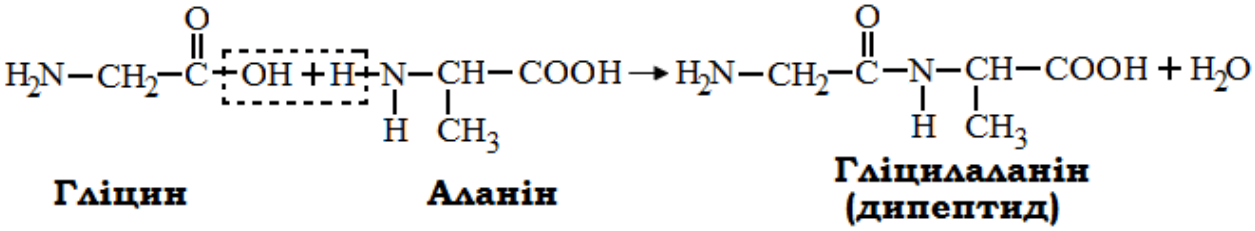
Піровиноградна кислота **Оцтова кислота** **Вугільна кислота**

Ця реакція має велике біологічне значення. Саме таким або аналогічним способом утворюється вуглекислий газ при диханні або бродінні.

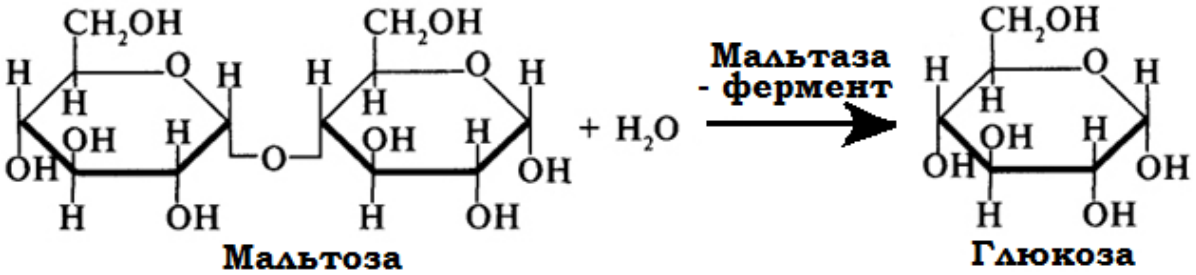
- *Полімеризації (поліконденсації)* – з'єднання двох і більше органічних молекул через кисневий чи азотний місток та зворотний процес *гідролізу*. Приклад – реакція естерифікації, коли взаємодіє оцтова кислота та етанол:



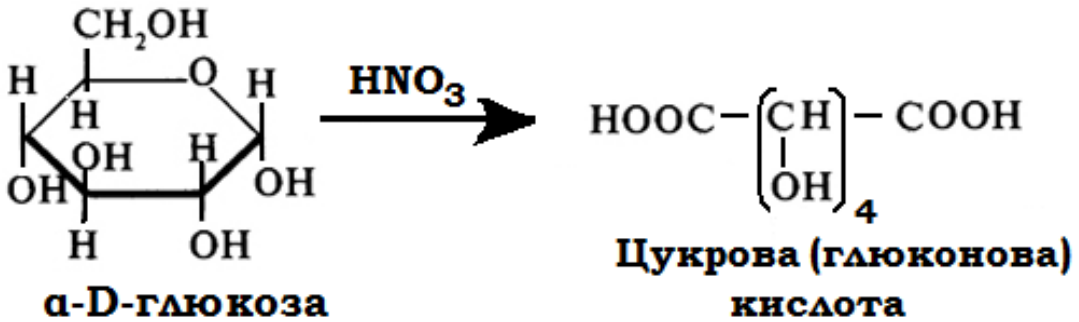
В живих організмах таким чином синтезуються жири із гліцерину та жирних кислот. Через азотний місток з'єднуються амінокислоти, наприклад, дві молекули амінооцтової кислоти (гліцину) утворюють димер:



Гідроліз складних органічних сполук детально вивчений біологічною хімією, так як він лежить в основі процесів одержання енергії живими організмами при розкладі запасних речовин, у кишково-шлунковому тракті тварин тощо. Такі реакції відбуваються й поза живою клітиною, значно прискорюючись ферментами чи неорганічними каталізаторами. Приклад – ферментний гідроліз мальтози:



- *Окисно-відновні* реакції. Модельним процесом може бути реакція окислення глюкози азотною кислотою до двохосновної цукрової (глюконової) кислоти:



О.І. Опарін відмітив, що складність та різноманітність речовин, що виникають у живій клітині, зумовлено лише складністю та різноманіттям

комбінацій найпростіших реакцій трьох вказаних типів. Спільним для всіх них є те, що вони протікають при безпосередній участі води. Тому, маючи набір найпростіших органічних речовин та воду, в принципі можливе все різноманіття процесів, необхідних для функціонування живої матерії.

Реальність цього етапу пізніше було підтверджено рядом модельних експериментів так званої «пребіотичної» хімії, найбільш відомим з яких є експеримент американських біохіміків С. Міллера та Г. Юрі, проведений в 1953 р. (рис. 4.38) [79].

Схема досліду наступна: в замкнений стерильний контур вводилася газова суміш, що імітувала склад первинної атмосфери Землі (водень H_2, метан CH_4 та аміак NH_3). Контур включав скляну колбу з водою, яку підігрівали на бунзенівському пальнику. Вода випаровувалась і за допомогою циркуляційного вакуумного насосу поступала в колбу із сумішшю газів, в яку було вмонтовано вольфрамові електроди, що генерували електричний розряд – аналог блискавки поблизу вулкану, розташованого на узбережжі моря. Після цього газова суміш проходила через ділянку охолодження за рахунок зовнішнього водяного холодильника, конденсат надходив у «пастку», де знаходився пробовідбірник. Після першого тижня циркуляції рідина в колбі стала набувати червоно-коричневого відтінку. Виявлено, що 10-15% вуглецю перейшло в органічну форму. Аналіз зразків, відібраних після закінчення синтезу, виявив 5 амінокислот – аспарагінову кислоту, гліцин, α-аміномасляну кислоту, два оптичних ізомери аланіну.

Можливі реакції, що привели до утворення амінокислот, можна представити наступним чином. Після перших взаємодій утворилися ціанід HCN, CH_2O, інші похідні (ацетилен C_2H_2, ціаноацетилен C_3HN тощо) :

$CO_2 \rightarrow CO + [O]$ (атомарний кисень);

$CH_4 + 2[O] \rightarrow CH_2O + H_2O$;

$CO + NH_3 \rightarrow HCN + H_2O$;

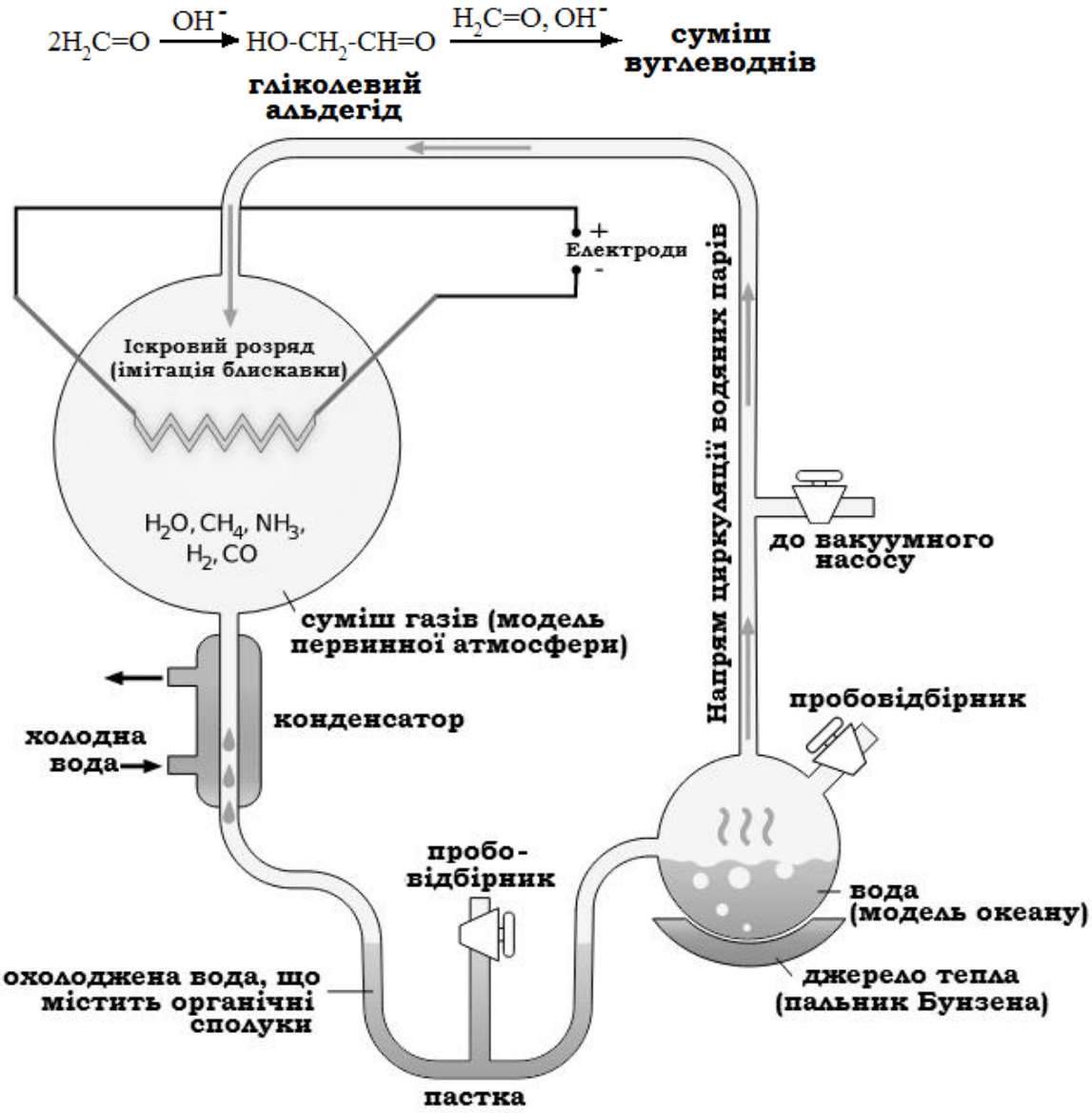
$CH_4 + NH_3 \rightarrow HCN + 3H_2$.

Наступний етап включав взаємодію формальдегіду CH_2O, аміаку NH_3, ціаністого водню HCN з утворенням амінокислоти та інших органічних молекул:

$CH_2O + HCN + NH_3 \rightarrow NH_2\text{-}CH_2\text{-}CN + H_2O$;

$NH_2\text{-}CH_2\text{-}CN + 2\ H_2O \rightarrow NH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$ (гліцин) + NH_3 (*синтез Штрекера*).

В подальшому можуть реагувати вода та формальдегід, утворюючи цукри (за реакцією Бутлерова). Наприклад, відбувається самоконденсація в присутності гідроксидів лужних металів, Pb, Sn:



Стенлі Міллер біля лабораторної установки (1953 р.)

Рис. 4.38. Схема досліду Мюллера-Юрі

Через два роки Міллер повторив експерименти за інших умов. В одній із модифікацій використано струменевий насос із соплом, який під тиском вприскував насичені водяні пари у колбу. Таким чином автор намагався

максимально наблизитися до умов виверження підводного вулкану під час грози. В третій модифікації замість іскрового розряду був тліючий. Авторам вдалося довести наявність ще кількох додаткових амінокислот, карбонових та оксикислот. Всі оптично активні сполуки було представлено рацематними сумішами, як і слід очікувати за законами статистичного розподілу.

В 2008 р. бувший співробітник Міллера Дж. Бейд (Jeffrey L. Bada) провів повторне дослідження архівних зразків Міллера, ряд яких до цього не аналізували [80, 81] на найновішому аналітичному обладнанні. Зразки виявили в лабораторних архівах Міллера незадовго до його смерті в 2007 р. Особливо цікавими були зразки, де у вихідній газовій суміші містився H_2S. Аналіз виявив понад 40 амінокислот і амінів. Це свідчить про потенційно високу стійкість синтезованих біомолекул (рис. 4.39) [80].

Знову до досліду Міллера-Юрі в 2016 р. повернулася група чеських дослідників під керівництвом С. Цивіша (S. Civiš) [82]. Всі умови було витримано, тільки додатково опромінювали систему потужним лазером. На думку експериментаторів, він мав імітувати плазмові розряди в атмосфері Землі, що виникали через ударні хвилі при падінні на планету крупних метеоритів. Крім амінокислот, продукти синтезу містили всі азотисті основи РНК. Механізм реакції автори описали наступним чином (рис. 4.40).

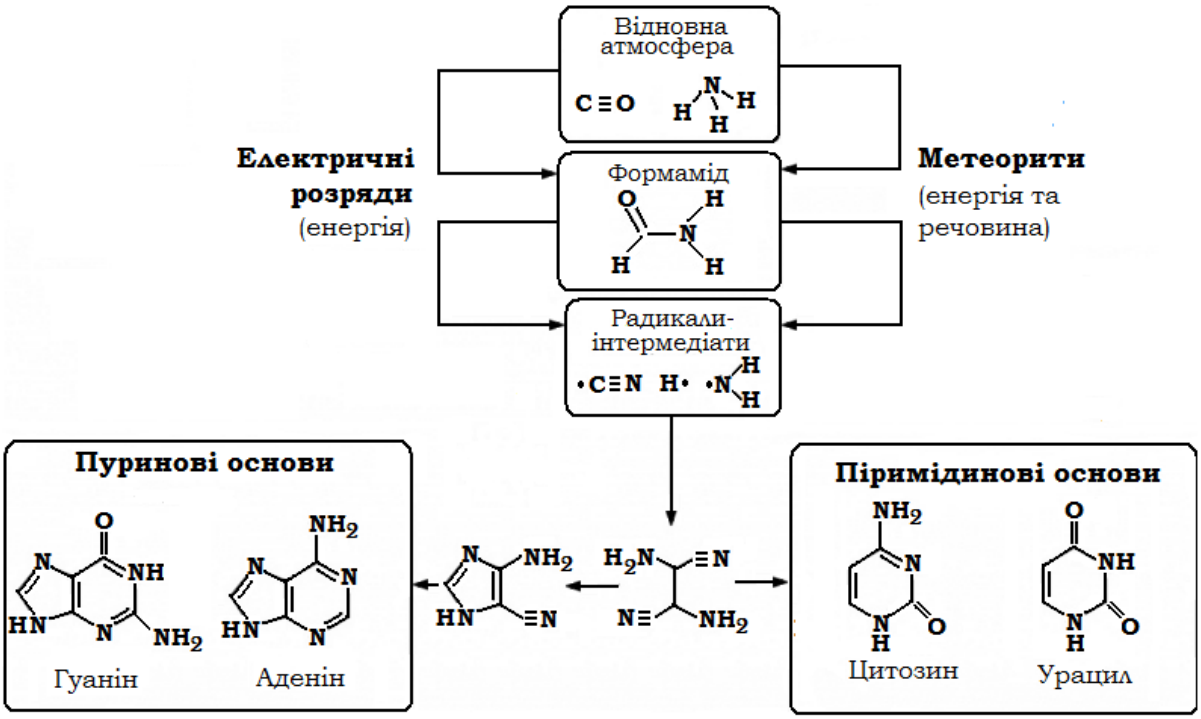


Рис. 4.40. Схема хімічних процесів у модифікованому досліді Міллера-Юрі [82]

Рис. 4.39. Мольні відношення (відносно гліцину=1) різних амінокислот, виявлених у апараті, що імітував умови вулканічної діяльності. *Підкреслено ті амінокислоти, які не було виявлено у експерименті з електричним розрядом. Вміст амінів був мінімальним, так як вони втрачалися внаслідок леткості.*

Дослідники підкреслили, що своїм експериментом вони не прагнули заперечити альтернативні теорії абіогенезу, а показати, що компоненти РНК могли утворитися різними способами.

Хімічні процеси, які могли відбуватися у первинній атмосфері Землі, було досліджено методом комп'ютерного моделювання експерименту [83]. Результати виявилися непрогнозованими. Як вказано вище, формування амінокислот у досліді Міллера-Юрі відбувалося через утворення формальдегіду. Проте у комп'ютерній симуляції авторам із Інституту П'єра і Марії Кюрі (Париж, Франція) вдалося спостерігати те, що неможливо

зафіксувати у лабораторному експерименті. Утворення амінокислот могло відбуватися більш складно, через проміжний ланцюг не формальдегіду, а формаміду $HCONH_2$, якщо зовнішнім джерелом енергії є не електричний розряд, а електричне поле (рис. 4.41). Цікавою властивістю формаміду є те, що саме ця речовина могла виникнути в результаті дії альтернативних джерел енергії – удару метеориту, УФ випромінювання, дії електричного поля. Іншими словами, формамід є «кращим» джерелом початку життя не тільки на Землі, а й за її межами.

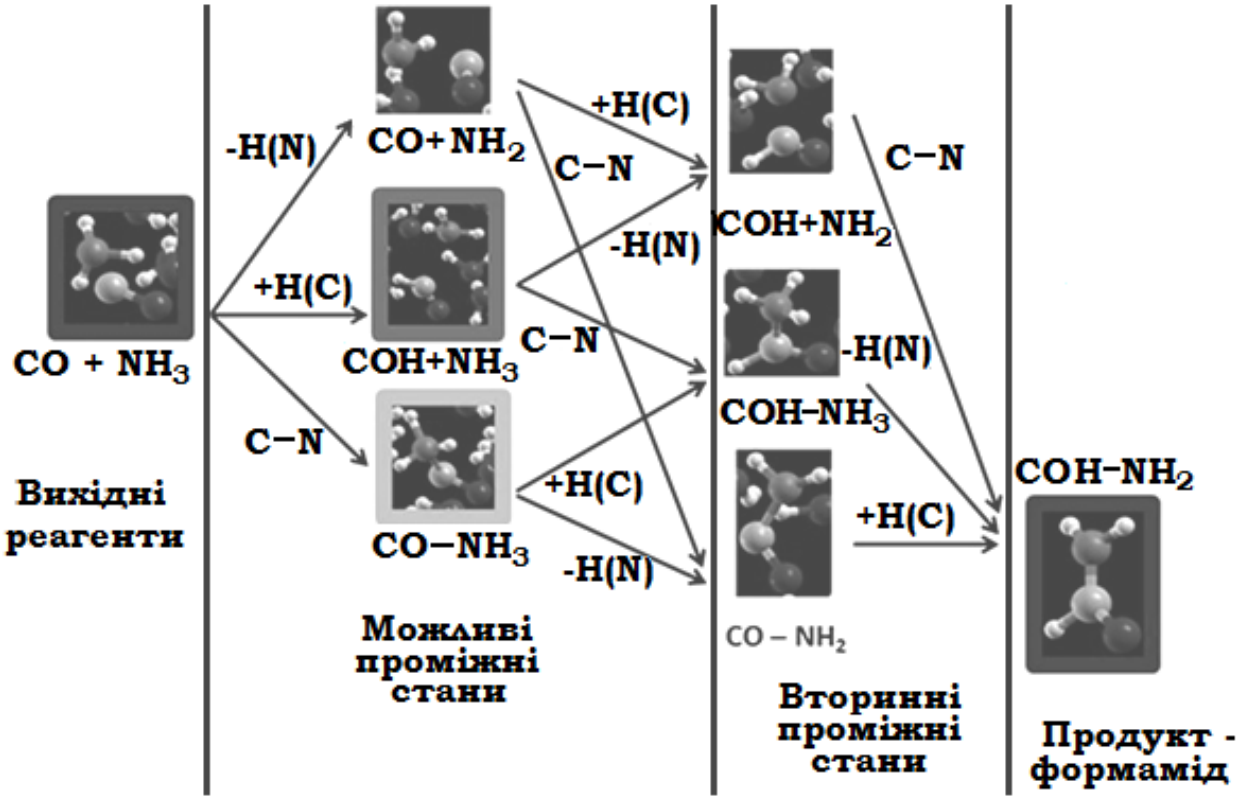


Рис. 4.41. Метадинамічний аналіз утворення формаміду – представлення можливих хімічних шляхів та проміжних/перехідних станів. C-N, + H(C) та -H(N) вказують на утворення зв'язку CN, CH або розрив NH-зв'язку відповідно [83]

Існування формаміду у міжзоряній речовині можна вважати доведеним, базуючись на даних астробіології (див. табл. 4.3), його виявили як у кометних тілах, так і в протозорях. Проте не було зрозуміло, як він утворюється. Даний модельний дослід показав, що утворення формаміду може відбуватися на поверхні мінералів (так звана мінеральна гіпотеза), де електричні поля в 10-20 разів сильніші, ніж ті, які розглядалися в моделі.

Відповідно до «каталітичної гіпотези», розробленої в Інституті каталізу СВ РАН [84], процеси, які спостерігалися в досліді Міллера-Юрі, могли відбуватися ще на стадії формування планетного тіла Землі із пило-газової хмари. Каталітична активність космічного матеріалу – ключовий момент в

цій гіпотезі. Кам'яні та залізо-кам'яні метеорити, що падають на Землю, було використано у якості каталізаторів. Частинки реальної метеоритної речовини мають непористу поверхню, проте в молекулярних хмарах міжзоряний пил складався із часток нанорозмірів. Схема експерименту була наступною – метеоритну речовину випаровували за допомогою лазера, одержавши порошок з розміром частинок 3-4 нм. Потім пропускали через шар такого каталізатору суміш чадного газу CO, водню H_2 та гелію He при атмосферному тиску і 500 °C. виявилося, що в цих умовах з достатньо високим виходом синтезували етилен C_2H_4 та інші вуглеводні. Таким чином, на думку авторів, первинні органічні сполуки могли утворитися ще на допланетній стадії еволюції Сонячної системи (рис. 4.42).

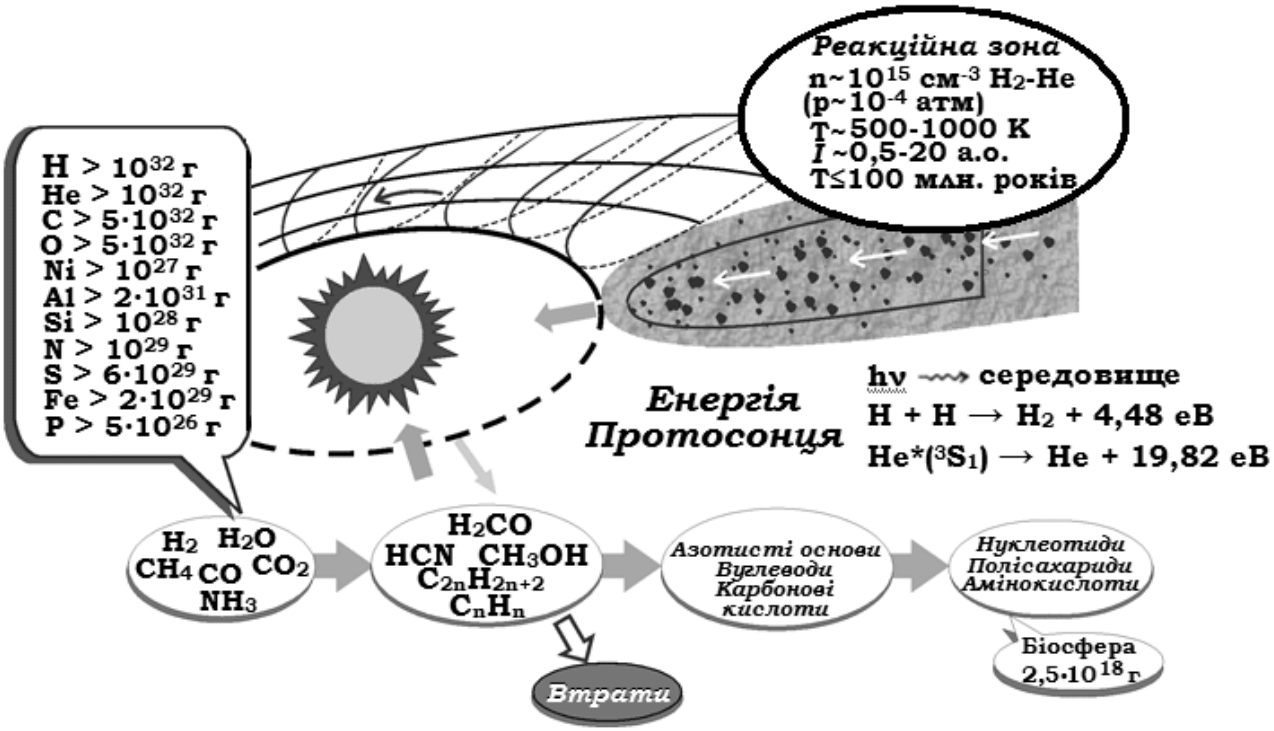


Рис. 4.42. Схема дії космічного каталітичного реактору в момент утворення Землі [84]

Самоорганізація в умовах каталітичного синтезу відбувається в одному напрямку. Місце появи локальної хвилі підвищеної густини і формування планети на певній відстані від Сонця – величина випадкова. Проте, якщо така хвиля виникне на відстані орбіти Венери, то всі леткі компоненти (вода, водень, органічні сполуки) випаруються, тому планета виникне, а життя – ні. На орбіті Марса надто холодно, як і на орбіті Сатурна – недавно виявлено, що поверхня Титана (супутника Сатурна) складається в основному із зріджених легких вуглеводнів (метану, етану). Отже, тільки на Землі склалися унікальні фізико-хімічні умови, які привели до виникнення життя.

Обнадійливі результати одержав в 2003 р біохімік М. Владіміров, який перевірив в лабораторному експерименту можливість утворення органічних сполук, моделюючи умови глибоководного гідротермального джерела, що сформувався у зоні геологічного розлому, – так званого «чорного курця» [85]. В автоклав, заповнений сольовим розчином, було поміщено диск із піриту (FeS_2), який виступав катодом. В систему вводили вуглекислий газ CO_2 та пропускали електричний струм. Через добу в автоклаві виявили мурашину кислоту HCOOH – найпростішу органічну сполуку, яка може бути матеріалом для абіогенного синтезу більш складних речовин.

Отже, цей етап гіпотези Опаріна-Холдейна можна вважати цілком реалістичним та експериментально підтвердженим.

4.3.5.3 Етап утворення біополімерів

Коли температура первинної атмосфери знизилася до 100 °С, на Землю полилися гарячі дощі та з'явився первинний океан. З потоками води до нього надходили абіогенно синтезовані органічні речовини, перетворюючи, за образним висловом Дж. Холдейна, на розбавлений «первинний бульйон». Напевне, саме в первинному океані розпочалися процеси полімеризації простих органічних молекул. Однак це – реакції конденсації, які протікають з відщепленням води. Значить, у водному середовищі повинен відбуватися протилежний до полімеризації процес гідролізу біополімерів.

Можлива гіпотеза – біополімери, зокрема білкової природи, утворювалися не у водному середовищі, а в атмосфері, де температура не перевищувала 180 °С, звідки вони змивалися в океан з атмосферними опадами. Крім того, амінокислоти могли концентрувалися у водоймах, які пересихали, і полімеризувалися у сухому вигляді під дією УФ випромінювання та тепла лавових потоків.

Досліди С. Флокса (S. Fox), проведені в 1961 р., показали реальність такого сценарію [86]. У ємностях, виготовлених із вулканічної лави, при 130 °С із сухої суміші амінокислот утворювалися білки (поліпептиди).

Проте відомо, що в живій клітині синтез біополімерів відбувається саме у водному середовищі. Цей процес каталізують ферменти, а необхідна енергія поступає від реакції розпаду АТФ. За гіпотезою англійського кристалографа С. Рамос-Бернала (S. Ramos-Bernal) [87], «матрицею», на якій відбувалася полімеризація амінокислот на етапі абіогенезу, могла бути звичайна глина, якою вкрите дно будь-якої водойми. Глинисті мінерали сприяли утворенню біополімерів та появі механізму спадковості. З часом ця гіпотеза набула все більше прихильників. Так, виявилося, що при опроміненні ультрафіолетом глинисті частинки зберігають одержаний запас енергії, який в подальшому використовується в реакції полімеризації. В

присутності глини мономери збираються в молекули, здатні до само реплікації, тобто подібні до РНК [88].

Більшість глинистих мінералів схожі на полімерні структури, складаючись із алюмосилікатних шарів, з'єднаних слабкими хімічними зв'язками. Причому при збільшенні довжини мінеральної «доріжки» кожен наступний шар повторює структуру попереднього, проте інколи виникають «дефекти» - мутації, подібні до тих, що виникають в генних структурах живих клітин. Виходячи із цієї ідеї, шотландський хімік А. Дж. Кернс-Сміт (Alexander Graham Cairns-Smith) сформулював гіпотезу «глиняного гену» [89]. В межах цієї теорії вдається пояснити виникнення хіральної асиметрії. На думку автора гіпотези, глинисті мінерали могли виконувати дві функції – як матриці полімеризації, так і колоїдного сорбенту, який селективно поглинає із водного середовища органічні речовини, одночасно захищаючи їх від руйнуючої дії ультрафіолету. Останні, сконденсувавшись на поверхні колоїдної міцели, могли звільнитися від глинистого ядра и зняти першу «копію» первинної неорганічної структури глини і далі передавати її наступним поколінням. Крім того, глини могли виступати і в якості каталізаторів полімеризації мономерів, так як містять включення ряду d-металів (наприклад, Fe, Zn, Mn, V тощо).

На доказ можливості полімеризації в присутності глинистих мінералів вказує експеримент А. Качальсского [90], який показав, що у водному розчині, що містить монтморилоніт (один із розповсюджених глинистих мінералів), можливий синтез білків з довжиною ланцюга більше 50 амінокислот з майже 100 %-вим виходом.

Головний аргумент «проти» такого механізму полягає в тому, що білкові та нуклеїнові макромолекули структурно та функціонально надто сильно різняться, вони не могли з'явитися одночасно в ході хімічної еволюції, тому їхнє співіснування в протобіологічній структурі малоймовірно.

4.3.5.4 Етап утворення систем органічних речовин, фазово відділених від зовнішнього середовища мембранами

Органічні полімери, які накопичувалися у воді первинного океану, товщі водойм, розподілялися в ній нерівномірно. Вони утворювали окремі згущення, своєрідні молекулярні «рої». Разом з цими згущеннями утворені полімери в процесі зростання їхньої концентрації об'єднувалися в багатомолекулярні глобули у вигляді колоїдних крапель – *коацерватів* (coacervatus (лат.) – накопичений, зібраний) або *мікросфер*. Коацервати

можна одержати експериментально у розчині як органічного, так і неорганічного походження (рис. 4.43).

Коацервати можна одержати із комплексних солей кобальту, силікату натрію та водного розчину аміаку, в розчині ацетилцелюлози, в хлороформі та бензолі, при змішуванні розчинів різних білків. Така суміш зазвичай розділяється на два шари – шар, збагачений колоїдами, та рідину, майже позбавлену колоїдів. В ряді випадків коацервати видно у оптичному мікроскопі. Основна умова утворення коацерватів – одночасна присутність у розчині двох або більше протилежно заряджених високомолекулярних речовин, яка, очевидно, була характерною для первинного океану.

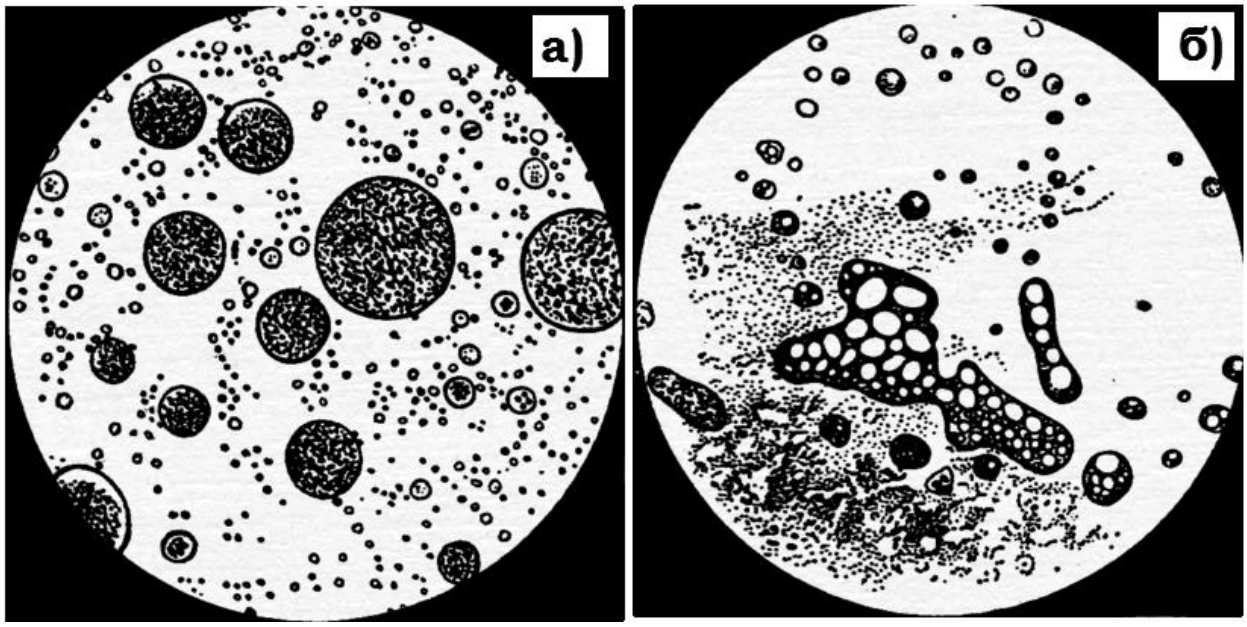


Рис. 4.43. Штучно синтезовані коацерватні краплі [91]:
а) Двохкомпонентна система;
б) трьохкомпонентний коацерват із желатини, гуміарабіку та РНК (збільшення в 320 разів)

Для коацервації характерні такі особливості:

- Вони є системами, відокремленими від навколишнього оточення;
- Концентрація високомолекулярних сполук (ВМС) в коацерватах сягає значних величин. Так, при коацервації в 1% розчині желатини понад 90% цієї речовини входить до складу коацервату;
- Стан коацервату визначається не тільки особливостями речовин, що входять до їх складу, а й зовнішніми умовами. Йони H^+, одно- та двовалентних катіонів, температура, впливаючи на взаємну розчинність речовин, які утворюють коацерват, визначають ступінь його стійкості;
- В результаті утворення поверхневої плівки на межі поділу коацервату та рівноважної рідини коацерват сорбує із розчину органічні та неорганічні речовини. Вибіркова адсорбція спостерігається вже тоді, коли

рівноважна суміш містить 10^{-3} % розчиненої речовини. По суті, це – праобраз обміну речовин.

В результаті поглинання розчинених сполук внутрішня будова та хімічний склад коацервату змінювався. Це могло вести як до його розпаду, так і до збільшення розмірів та стійкості. О.І. Опарін відмічав, що в масиві коацерватів повинен відбуватися відбір найстійкіших за даних умов.

Сягнувши певного критичного розміру, материнський коацерват міг розпадатися на дочірні похідні. Ті із останніх, які мало відрізнялися від материнської краплі, збільшувалися у розмірах. Ті, які різко відрізнялися від вихідного коацервату, розпадалися. Якщо схожість із складом навколишнього середовища спершу забезпечувала можливість існування коацерватної краплі, то відносна спадкоємність організації «материнської» та «дочірньої» крапель дозволяла зберегти структуру материнської краплі і після її розпаду на дочірні. Інакше кажучи, в процесі еволюції коацервати набули властивостей, характерних для відкритих живих систем – гомеостаз, здатність до обміну матерією та енергією з довкіллям, спадковість, здатність до поділу.

4.3.5.5 Етап біологічної еволюції

На етапі виникнення коацерватів закінчився етап хімічної еволюції та почався біологічний відбір - виникнення пробіонтів та протоклітин первинних живих організмів, які характеризувалися кодовими відношеннями між внутрішньоклітинною ДНК та білком, який синтезується за її планом в клітині. Наступний крок – виникнення перших одноклітинних гетеротрофних організмів, які характеризуються всіма властивостями живого, в тому числі розмноження та передачею спадкової інформації. Такі одноклітинні організми мали генетичний та білок-синтезуючий апарати, використовували для життєдіяльності лише органічні речовини. Як показано вище, такі організми з'явилися 3,5-3,8 млрд. років назад. Однак із зменшенням з часом концентрації вільної органічної речовини в первинному океані перевагу одержали організми, здатні синтезувати органічні сполуки із неорганічних. Таким шляхом біля 3 млрд. років назад виникли перші фотосинтезуючі клітини типу ціанобактерій, здатні до засвоєння вуглекислого газу та води з утворенням органічної речовини, використовуючи енергію світла. При цьому принципово змінилася природа атмосфери – із первинної відновної вона перетворилася за досить короткий в геологічному масштабі у кисневмісну окислювальну («киснева катастрофа»). Таким чином, життя, яке виникло на Землі, змінило умови, які сприяли його виникненню. В цьому полягає відповідь на питання, чому зараз неможливе виникнення живих організмів відповідно до гіпотези Опаріна-Холдейна.

4.3.5.6 Критика гіпотези Опаріна-Холдейна

На думку О.І. Опаріна, саме білки стали сполуками такого рівня складності та функціональності, з яких почалося життя. Проте сучасні дані свідчать про те, що білки – це молекули-інженери клітинної структури. Саме у цьому сенсі біохіміки, описуючи найважливішу – каталітичну - функцію білків, вживають терміни «білок працює», «фермент проводить реакцію». Проте білки, які існують наразі, не мають головної функції живого – *самовідтворюваності та передачі спадкової інформації*. Цю функцію проявляють лише **нуклеїнові кислоти** – «молекули-комп'ютери», в яких записана інформація не про всі сполуки, що формують клітину, а лише про білки. Достатньо реплікувати в дочірній клітині білки, аналогічні материнській клітині, щоб вони абсолютно точно «сконструювали» всі її хімічні та структурні особливості, а також характер та темп метаболізму. Отже, із точки зору сучасного стану природничих наук, гіпотеза Опаріна-Холдейна критикується саме за те, що запропонований ними хід хімічної і біохімічної еволюції виходить із основної ідеї про те, що саме білки є початком живого.

4.3.6 Гіпотеза РНК-світу

Отже, гіпотеза походження життя повинна пояснити механізм взаємодії білків та нуклеїнових кислот. Цей момент у межах існуючої парадигми абіогенезу пояснює так звана гіпотеза РНК-світу. Вона описує етап зародження життя, коли функцію зберігання та передачі спадкової інформації і одночасно каталізу синтезу білків стали виконувати агломерати, що складалися з молекул РНК. В подальшому із них виникла сучасна форма ДНК-РНК-білкового життя, відмежованого від довкілля напівпроникною мембраною (рис. 4.44).

Цю ідею вперше сформулював американський мікробіолог К. Везе (Carl Woese). Пізніше до її розвитку приєднався Л. Оргел, один із авторів гіпотези направленої панспермії. В сучасному вигляді в 1986 р. її представив американський фізик, біохімік і молекулярний біолог, лауреат Нобелівської премії з хімії У. Гільберт (W. Gilbert) [92].

Основою гіпотези стали експериментальні дані, одержані в 1944 р. під керівництвом американського бактеріолога О. Евері (O. Th. Avery) про те, що саме нуклеїнові кислоти відповідають за передачу спадкових властивостей. Сам принцип передачі спадкової інформації в 1953 р. відкрили американський біолог Дж. Уотсон (J. D. Watson), Ф. Крік та британський фізик і біолог М. Уїлкіс (M. H. F. Wilkins).

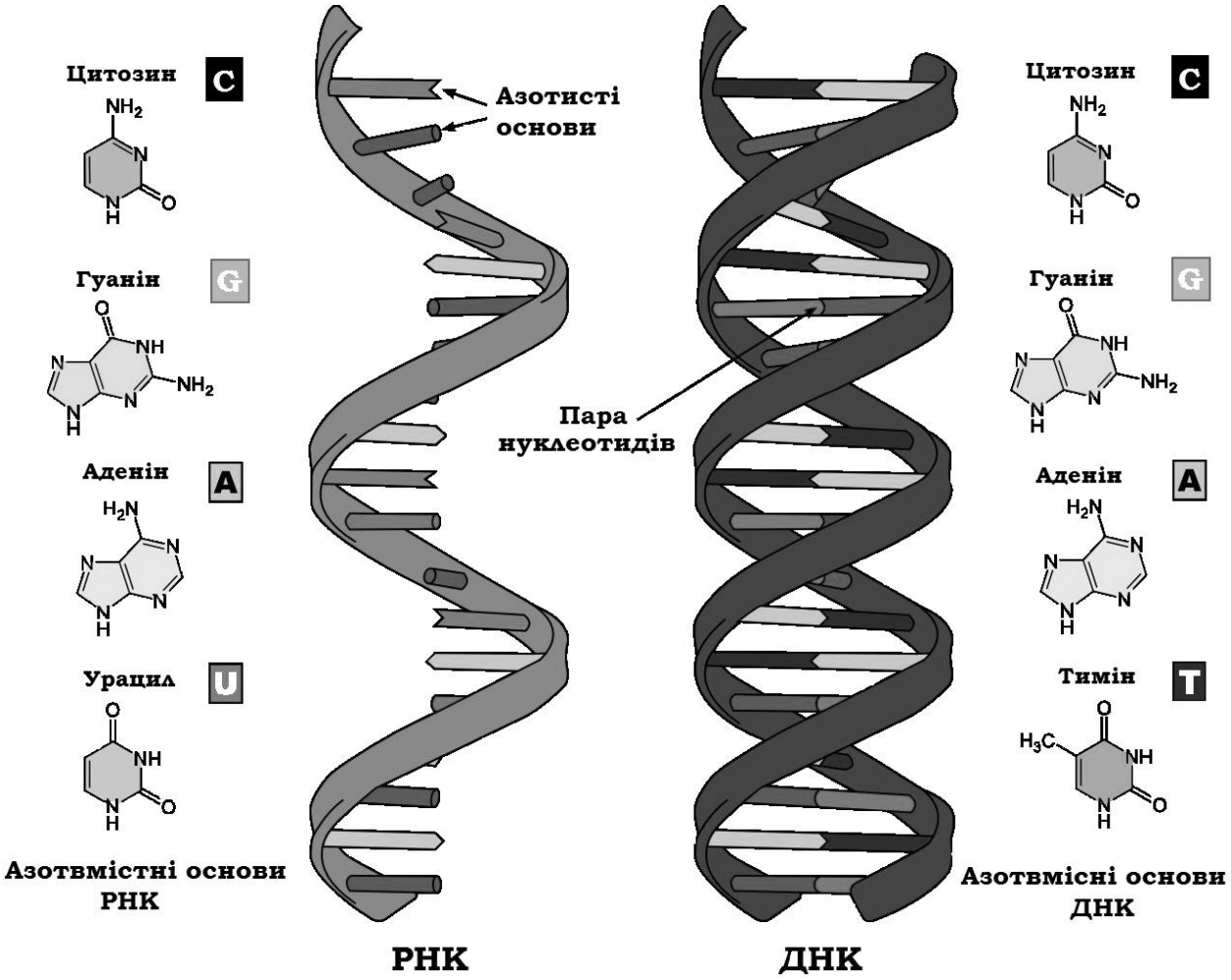


Рис. 4.44. Порівняння структури РНК та ДНК

Молекула ДНК виявилася довгою двонитчастою спіраллю, закрученою навколо своєї осі. При діленні дві нитки ДНК розходяться, і на кожній з них, як на копіювальній матриці, збирається дочірня нитка, яка точно копіює ту, яка була з'єднана з даною ниткою в материнській клітині. Отже, ДНК відповідає «мінімальному набору критеріїв живого» – збереження та передачі інформації про свою структуру і змін, які в ній відбуваються, в ряді генерацій (поколінь).

Досліди Евері показали, що за допомогою ДНК можна передати нову, нехарактерну для даного організму властивість. Було зрозуміло, що в ДНК записана інформація про білки, основним місцем збирання білків слугують рибосоми – спеціалізовані структури в цитоплазмі клітини. Рибосоми, як стало відомо, не зв'язуються з ДНК напряму. Для того, щоб інформація з ДНК потрапила до рибосомів, повинна існувати інша молекула-посередник. В 60-х роках XX ст. було встановлено, що цю роль виконує споріднена з ДНК молекула рибонуклеїнової кислоти – РНК. Обидві молекули (ДНК і РНК) було відкрито швейцарським фізіологом і гістологом Ф. Мішером (нім. F. Miescher) в 1869 р., задовго до з'ясування їхньої ролі в передачі спадкової

інформації. Найбільш повну інформацію про хімічну будову РНК та ДНК одержав російський біолог, який працював в США, Фабус Арон Теодор Левін. Американський мікробіолог Сідні Олтмен (A. Sidney), лауреат Нобелівської премії з хімії 1989 р., присвятив свою промову на врученні премії саме гіпотезі РНК світу. Його експериментальні результати свідчать на користь цієї гіпотези. Він і незалежно від нього американський біохімік Т. Чех (T. R. Cech) встановили, що природна та синтетична РНК проявляють каталітичні властивості, які у здатності розривати чи з'єднувати фосфор-ефірні зв'язки [93]. Такі РНК назвали рибозимами (ribozymes) (англ. *ribo(se)* – рибоза, від перестановки букв в англ. *arabinose* – арабіноза та грец. *zyme* – закваска, дріжджі). Вперше в 1980 р. рибозими виявив Т. Чех при вивченні автокаталітичної реакції сплайсингу попередника рибосомної РНК у виду інфузорій роду тетрахімен (*Tetrahymena*).

«Кістяком» конструкції обох кислот є так звана «цукрофосфатна основа», яка в ДНК схожа на поручні закручених сходів (рис. 4.45). Вона складається із залишків цукрів, з'єднаних між собою у ланцюг за допомогою залишків фосфорної кислоти. Саме ця конструкція скріплює на підтримує структуру молекули нуклеїнової кислоти. До молекул цукрів кістяку прикріплено азотисті основи, розташовані як сходинки сходів (всередині від «поручнів»). Саме завдяки взаємодії між атомами водню, азоту і кисню азотистих основ ланцюги ДНК можуть об'єднуватися в дволанцюжкові структури (рис. 4.44). Нуклеїнові кислоти синтезуються в клітині із нуклеотидів – комплексів азотистої основи, цукру та залишків фосфорної кислоти, які є універсальними блоками для побудови РНК та ДНК (рис. 4.45). Існують 5 видів азотистих основ – аденін (A), тимін (T), гуанін (G), цитозин (C) та урацил (U). Особливістю взаємодії основ, завдяки яким вони можуть формувати дволанцюжкові нитки, є їх строга специфічність: A може взаємодіяти лише з T, а G – з C (властивість комплементарності).

Відмінності між хімічною будовою РНК та ДНК полягають в тому, що в складі цукрово-фосфатного кістяку РНК входить вуглевод рибоза, тоді як в ДНК рибоза «втрачає» один атом кисню та перетворюється в дезоксирибозу. Крім того, замість тиміну (T) до складу РНК входить урацил (U). Урацил відрізняється від тиміну так же незначно, як рибоза від дезоксирибози: у нього відсутня бічна метилова група $–CH_3$.

Однак такі мінімальні відмінності будови РНК і ДНК приводять до суттєвої різниці в структурі та функціях цих молекул. Одна із найбільш очевидних відмінностей полягає в тому, що РНК більшості організмів, на відміну від ДНК, існує у вигляді однієї нитки. Пояснюється це двома причинами:

- У всіх клітинних організмів відсутній фермент для каталізу реакцій утворення РНК на матриці РНК; такий фермент є лише у деяких вірусів, гени

яких записані у вигляді двонитчастої РНК. Решта організмів можуть синтезувати РНК лише на ДНК-матриці;

- Внаслідок втрати метильної групи урацилом зв'язок між ним та аденіном втрачає стійкість, тому утримання другої (комплементарної) нитки для РНК стає проблематичним.

Внаслідок вимушеної однонитчастості РНК, на відміну від ДНК, не закручується у спіраль, а завдяки внутрішньомолекулярним водневим зв'язкам утворює структури типу «шпильок», «головки молотка», петель, хрестів, клубків тощо.

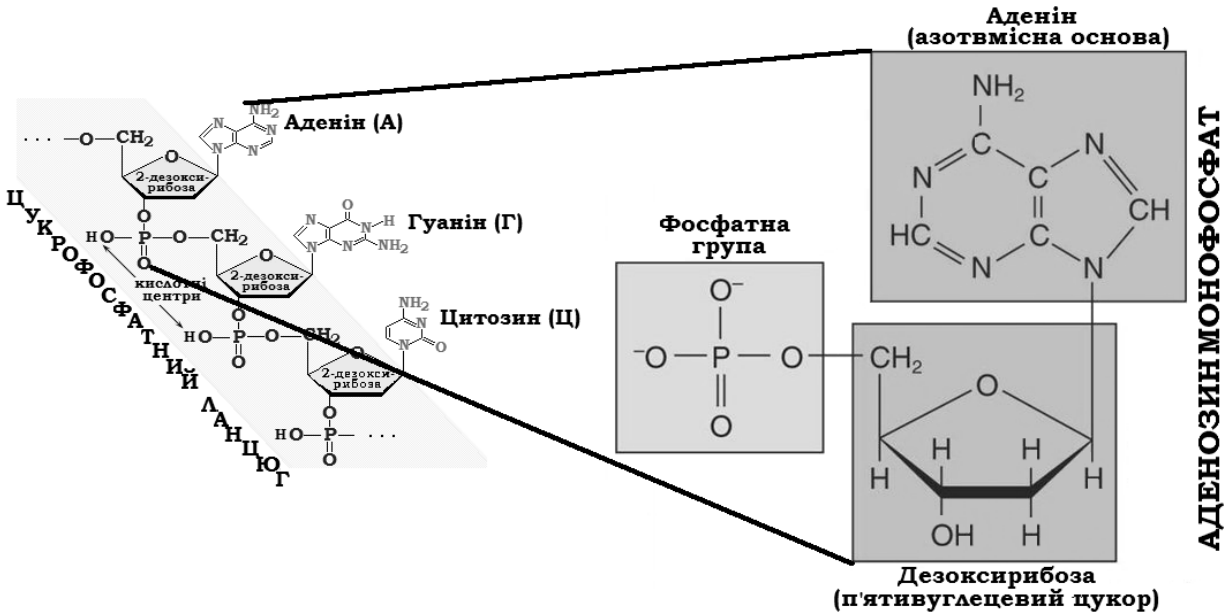


Рис. 4.45. Будова фрагменту молекули ДНК

Копіювання РНК відбувається за такими ж законами, що й ДНК: кожній основі РНК відповідає строго компліментарна основа в молекулі РНК, яка будується. Однак, на відміну від ДНК, коли копіюється (реплікується) вся молекула, РНК копіює лише певні ділянки, які в більшості включають гени, що кодують білки. Тому при такому вибірковому копіюванні РНК завжди значно коротші. Ніж ДНК. Також важливо, що ДНК у водних розчинах більш стійка, ніж РНК, різниця періоду їх напівжиття (тривалості часу, за який руйнується половина вихідної кількості молекул) складає кілька порядків. Отже, механізм зберігання та передачі спадкової інформації в РНК та ДНК в цілому досліджений. Гіпотеза РНК власне пропонує механізм утворення тріади молекул, які співпрацюють, даючи початок життю – ДНК, РНК та білків. Схему цього показано на рис. 4.46.

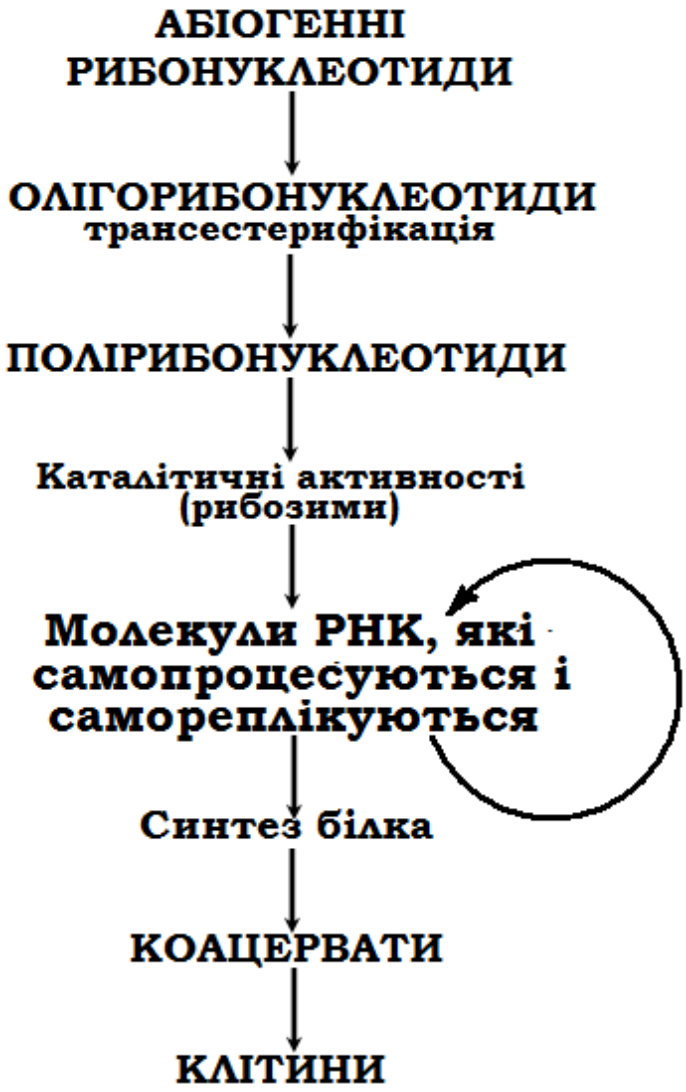


Рис. 4.46. Схема механізму переходу від абіогенних форм до клітини відповідно до гіпотези РНК-світу

Отже, спочатку, в умовах молодої Землі, спонтанно абіогенним шляхом утворились короткі ланцюжки молекул РНК. Деякі з них, знову ж таки спонтанно, набули здатності до каталізу реакції власного відтворення (реплікації). Внаслідок помилок при реплікації деякі із дочірніх молекул відрізнялися від материнських, могли, наприклад, каталізувати інші реакції, з'єднуючи амінокислоти у білкові молекули.

Нещодавно (2002 р.) виявили ще один феномен – виявляється, РНК, крім каталітичних властивостей, ще й захищає клітини рослин та нижчих тварин від вірусів. Цю функцію виконує особливий клас РНК – так звані короткі, або малі РНК. Їх названо так тому, що їх довжина звичайно не перевищує 21-25 ланки нуклеотидів [94]. Можна допустити їх некаталітичне утворення в умовах зародження життя на Землі. Складно виявити шлях, яким чином виникла самодостатня та самовідтворювана ключова молекула РНК-

репліказа. На допомогу прийшла ідея дарвінівського відбору автокаталізаторів (див. рис. 4.7). Піонером в цьому напрямку досліджень став американський молекулярний біолог Сол Шпігельман (Sol Spiegelman), який шляхом штучного відбору *in vitro* одержав організм, що був зовсім не схожий на свого «батька». Вихідним організмом був вірус, який складався з ланцюжку РНК та кількох білків. В пробірці, це вірусу було надано всі необхідні компоненти для синтезу РНК, він через деякий час повністю змінився. Продукт одержав назву «монстра Шпігельмана», так разюче він відрізнявся він предку. В результаті мутації вірусна РНК, що містила 4500 нуклеотидів, через 74 цикли переносу скоротилася до 218, втративши всі ділянки, що відповідали за кодування білків. Цей відрізок РНК і був тим «монстром», який накопичився у пробірці в результаті надзвичайно високої швидкості копіювання, адже чим коротший геном, тим швидше він розмножується. Пізніше було показано, що в ході подальшої еволюції він ще більше скорочувався. Його геном редукується до 48 або 54 нуклеотидів, які просто являються місцями, де відбувається зв'язування ферменту РНК-реплікази [95]. Тому виникає закономірне питання: яким же чином в ході ранніх стадій еволюції міг бути подоланий самодовільно протікаючий процес редукції спадкового матеріалу, тобто як відбувалася самоорганізація матерії проти дії ентропійного фактору (див. розділ 4.2)?

На це питання спробували відповісти німецькі дослідники на солі з Д. Брауном (нім. D. Braun) [96]. Вони допустили, що в основі моделі виживання довших молекул РНК можуть лежати досить прості фізичні процеси, які зустрічаються в природних умовах в пористих гірських породах поблизу гідротермальних джерел («чорних курців»). Модель (рис. 4.47) включала пористий матеріал, що імітував геологічні тріщини (скляні капіляри), де тепловий потік створює всередині пор температурний градієнт. Зовнішній потік приносить у відкриту пору молекули полімерів різної довжини. Підігрів з однієї сторони трохи зменшує густину рідини, вона починає підніматися за рахунок теплового насосу. Молекули полімерів ростуть, одержуючи будівельний матеріал із зовнішнього потоку, переміщуючись в результаті дифузії до більш холодної частини пори і там осаджуються низхідним потоком рідини (це явище називається *термофорезом*). В результаті виникає мікроциркуляція води, яка й утримує більш довгі молекули полімерів, а більш короткі молекули вимиваються із пори.

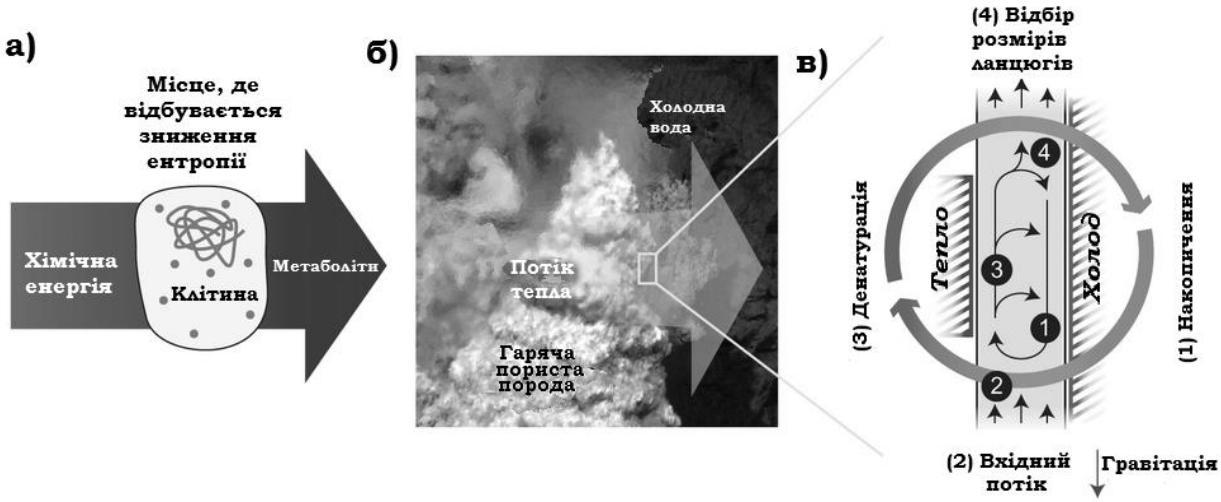


Рис. 4.47. Модель селекції більш довгих молекул полімерів в умовах гідротермальних джерел у контакті з пористими мінералами [96]:

а) *сучасна клітина – об'єкт, що за рахунок хімічної енергії знижує власну ентропію;*

б) *потік теплової енергії через геологічні тріщини поблизу джерела тепла;*

в) *(1) температурний градієнт в межах тріщини міліметрового розміру індукує накопичення більш довгих молекул полімерів за рахунок термофорезу і конвекції; (2) зовнішній потік приносить поживні речовини у відкриту пору; (3) експоненціальна реплікація полегшується місцевою конвекцією, яка постійно переносить молекули між холодною та теплою зонами, викликаючи циклічну денатурацію нуклеотидів; (4) поєднання зовнішнього притоку, термофорезу та конвекції вибірково уловлює довгі молекули і вимиває короткі. Швидкість притоку визначається максимальний розмір молекул в результаті відбору за їх довжиною.*

В модельних дослідах ланцюги, що містили менше 80 пар нуклеотидів, вимивалися із пор, а довші – утримувалися. Таким чином, Брауну з колегами вдалося підібрати такі експериментальні умови, в яких стабільно зберігалися ланцюжки нуклеїнових кислот, в 4 рази довші, ніж монстр Шпігельмана. Можна підібрати такі умови, за яких будуть виживати ще більш довгі молекули полімерів. Іншою цікавою особливістю проведеного експерименту є процес «розселення» полімерів. Коли реплікація та захоплення молекул всередині пори сягають рівноваги, то репліковані молекули покидають пастку-пору разом із «поживним» потоком. Цим забезпечується ефективна передача генетичних полімерів до сусідніх пор. Автори [96] відмічають, що при введенні до системи мутагенного фактору експерименти дадуть широкі можливості дослідження механізмів дарвінівської еволюції в умовах ранньої Землі.

Критика теорії РНК-світу. Основні аргументи «проти» зводяться до наступних положень:

1. Низька ймовірність самодовільного синтезу найпростішої молекули РНК (за висловом британського астронома Ф. Хойла, вона така ж низька, як ймовірність того, що торнадо, пролітаючи над звалищем, із сміття побудує літак Боїнг-747). Проте з точки зору сучасних поглядів на автокаталіз цей аргумент можна вважати несуттєвим;

2. Свідоцтва палеонтологів, що виявили рештки примітивних ДНК-організмів в породах віком більше 4 млрд. років (рис. 4.23). Зважаючи на період існування Землі, тривалість еволюції доклітинного рівня РНК молекул надто коротка (рис. 4.24). З цим аргументом погодилися згадані вище відомі прихильники гіпотези РНК світу Томас Чек і Леслі Оргел.

4.3.7 Альтернативні варіанти біохімії в умовах первинної Землі

Щоб пояснити вказані протиріччя теорії РНК світу та теорії Опаріна-Холдейна, ряд дослідників висунули ідею, що замість досить складних азотистих основ сучасних нуклеїнових кислот їх попередники могли використовувати трохи змінені варіанти молекул, більш схильні до нематричного синтезу. Можливо, Існують також експериментальні дані про те, що древні проторибозими могли складатися не із чотирьох, а з двох типів нуклеотидів, що значно підвищило б ймовірність їх спонтанного утворення. Більше того, прототипи сучасних азотистих основ могли бути і не циклічними молекулами, що спростило б їх синтез, взаємодію з рибозою.

4.3.7.1 Ксенонуклеїнові кислоти

Світ РНК по суті являється альтернативою до нині існуючого варіанту біохімії живого, так як не використовує білків. Як показано вище, РНК має низьку стійкість, одержати її цілком абіогенним шляхом, не залучаючи РНК, ферменти білкової або іншої природи малоймовірно.

Логічно допустити, що передувала появі РНК інша простіша форма життя, побудована на таких молекулах, які проявляли більшу стійкість та могли більш легко синтезуватися абіогенним способом. Для того, щоб зберегти спадкову інформацію, і в подальшому поступитись місцем РНК, такі молекули повинні включати такі ж азотисті основи, як і РНК, або хоча б суміщатися з ними відповідно до принципу компліментарності. Кістяк цих молекул повинен мати таку конфігурацію, щоб можна було утворити з РНК подвійну спіраль, яка складалася б із двох хімічно гетерогенних ланцюгів (таку конструкцію називають «гетеродуплексом»). Такі молекули одержали назву «гетеронуклеїнових кислот» [96].

Висловлювалися ідеї про заміну азотвмісних основ, проте вони не одержали широкого визнання. Справа в тому, що азотисті основи легко синтезуються абіогенним шляхом, що продемонстровав дослід Міллера-Юрі. Як правило, альтернативні варіанти не суміщалися із стандартними азотистими основами, а сумісні не демонстрували глобальних переваг у порівнянні із звичайним набором. Крім того, існуючі основи дуже стійкі до дії УФ випромінювання, що робить їх унікальними і чого не демонструють аналоги.

З вказаних причин наразі розглядаються два варіанти розширення переліку, я не кардинальної заміни набору існуючих основ. Перший кандидат на включення до переліку першооснов життя є ***нікотинамід***, що є похідним вітаміну РР, який являється компонентом коферменту НАД (нікотинамідаденіндинуклеотиду). Він зв'язаний з рибозою та фосфатом аналогічно до звичайної азотистої основи, надаючи рибозам нових корисних властивостей. Нікотинамід може бути аналогом гуаніну, створюючи пару з цитозином.

Інша можливість – група сполук-прекурсорів аденіну і гуаніну. Серед них першим претендентом може бути так званий ***AICAR (амінімідазол-карбоксамід-риботид***) - проміжний продукт в синтезі гуаніну та аденіну. До складу цієї молекули входить п'ятичленне кільце імідазолу з двома гетероатомами азоту (рис. 4.48), У складі РНК формує компліментарну пару з аденіном. AICAR в слідових кількостях утворюється при нагріванні і опроміненні формаміду. Ця сполука є попередником як пуринів, так і важливої амінокислоти – гістидину. Останній часто містить активні ферментні центри. AICAR, близький за будовою, міг би виконувати аналогічні функції в первісних структурах. Тому розширення набору азотистих основ може мати сенс завдяки посиленню каталітичних можливостей РНК. Проте внаслідок можливості обертання групи $-CO-NH_2$ в складі AICAR і нікотинаміду вони можуть утворювати комплементарні пари і з іншими азотистими основами, тому не задовольняють принципу однозначності кодування спадкової інформації. Тому, очевидно, існуючий набір аденіну, гуаніну, цитозину та урацилу – найкращий із всіх наборів азотистих основ для зародження життя.

Ще одне закономірне питання – чому цей набір включає саме 4 види, а не 2, 6 чи 10? Відомо [16], що, використання штучних азотистих основ дозволяє розширити алфавіт ДНК до шести літер. Одержано, більше того, штучні аналоги, які можуть утворити пару лише самі з собою, тому можна передбачити алфавіт з непарною кількістю літер (3 або 5). Можливо, той факт, що реальна кількість основ включає лише чотири представники,

зумовлена їхньою стійкістю до дії ультрафіолетового випромінювання. Чому ж тоді не обмежитися двома літерами?

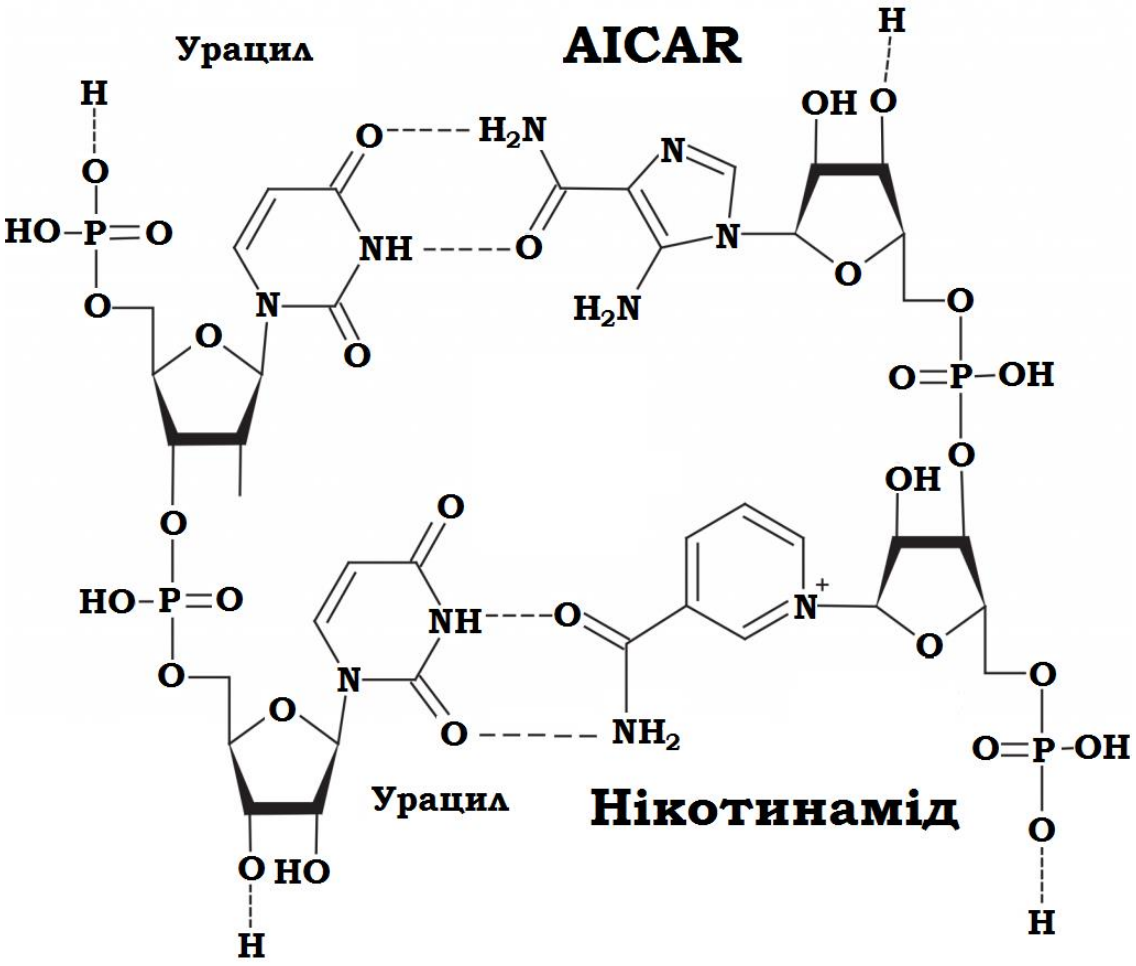


Рис. 4.48. Структури можливих додаткових нуклеотидів первинних РНК – AICAR і нікотинаміду, які утворюють компліментарні пари з урацилом [100]

Наприклад, в роботі угорського теоретика еволюційної біології Йорса Шатмарі (E. Szathmáry) [98], показано, що алфавіт з двох літер копіюється більш точно, ніж з чотирьох. Існуючі азотисті основи відрізняються одна від одної за двома параметрами: розміром (Т і Ц – менші, А і Г – більші) і кількістю водневих зв'язків (А-Т – два зв'язки, Ц-Г – три), причому відмінність за розміром більш важлива. Доказом є той факт, що заміна основи на іншу аналогічного розміру (Г на А або Т на Ц) відбувається в геномах більшості організмів в 2-5 разів частіше, ніж така, що супроводжується зміною розміру (наприклад, Г на Т). Ще один аргумент - синтез 4 нуклеотидів потребує більшої кількості ферментів, ніж двох. Оптимальною умовою синтезу ДНК є близькість концентрації, щоб концентрації всіх нуклеотидів в клітині. Зрозуміло, що для 2 сполук досягти цього простіше, ніж для 4. Тобто з вказаних міркувань алфавіт із 4 нуклеотидів надмірно складний, порівняно із двонуклеотидним. Чотиринуклеотидна комбінація є оптимумом тоді, коли розглядається

утворення так званої «шпилькової» структури РНК. Математичне моделювання показало, що подібна до РНК молекула з двома видами основ, як правило, демонструє багатоваріантність утворення «шпилькових структур» при скручуванні, тоді як РНК з чотирьох видів основ утворює лише одну або дві стійкі структури [99]. Експерименти створення рибозимів із РНК з обмеженим набором нуклеотидів (трьох або двох із чотирьох) підтверджують цей висновок: менше різноманіття ланок приводить до зниження ймовірності утворення рибозимів, їхня ефективність нижча, ніж чотиринуклеотидних аналогів [100].

Треонуклеїнові і гліконуклеїнові кислоти

«Слабкою ланкою» РНК є рибоза, тому дослідники альтернативних біохімічних моделей більше уваги приділяють пошуку альтернативи цукрофосфатному кістяку РНК. Рибоза є менш стійкою і швидше розкладається у порівнянні з іншими цукрами (глюкозою, етиртозою, гліцеральдегідом). В складі ланцюгу РНК проблемним місцем є гідроксильна група ОН- на другому атомі вуглецю кожної молекули рибози, бо саме там відбувається розрив молекули РНК. Внаслідок відсутності таких груп в молекулі ДНК вона демонструє стійкість у лужному середовищі, на відміну від РНК. Її не руйнують йони Fe, вона має вищу термостійкість. В цілому різниця стійкості до самодовільних розривів ДНК та РНК сягає десятків тисяч разів. Тому цікавими є дві ксенонуклеїнові кислоти, де рибоза замінена на молекулу вуглеводу з 4 атомами вуглецю (треозу) чи двохатомний спирт гліцерин: треонуклеїнова кислота (ТНК) та гліконуклеїнова кислота (ГНК) (рис. 4.49).

Молекули *треозонуклеїнової кислоти* (ТНК) формують подвійні спіралі завдяки компліментарним парам азотистих основ як одна із одною , так і з РНК. Міцність зв’язку в таких структурах близька існуючої в двоспіральній ДНК [100]. В одержаних мутантних формах РНК-полімерази виявлено цікаву особливість - здатність конструювати ТНК на матриці ДНК. Завдяки цьому вдалося адаптувати для цієї молекули методику штучного відбору для синтезу нових рибозимів, названу SELEX. Таким чином із ТНК одержали аптамери – специфічні біомолекули для селективного зв’язування конкретної речовини (на прикладі білку тромбіну [101]).

Гліконуклеїнова кислота (ГНК), досліджена пізніше [102], аналогічно до ТНК може утворювати подвійну спіраль як сама із собою, так і з РНК. Завдяки особливостям геометрії нитки ГНК, пари нуклеотидів утворюють більш міцні зв’язки, ніж в РНК, завдяки чому на початковому етапі формування механізму спадковості копіювання ГНК могло проходити точніше, ніж РНК. Недоліком цієї молекули є те, що зворотний процес

роз’єднання подвійної спіралі на її основі для наступного копіювання проходить при більш високій температурі.

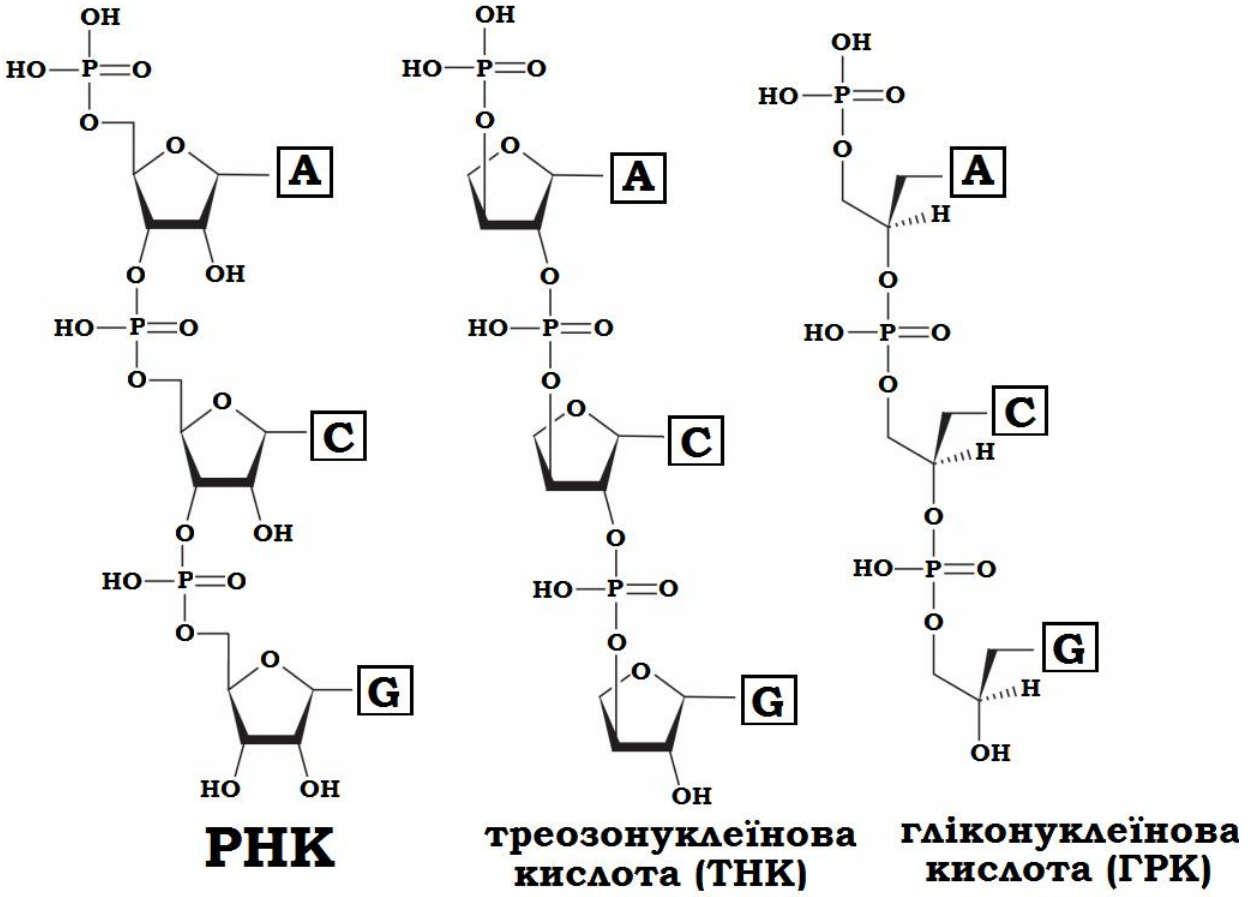


Рис. 4.49. Порівняння структури РНК з аналогами, що містять інші цукри (літерами позначено азотисті основи) [100]

Аналогічно до ДНК, ТНК та ГНК не містять вільних груп гідроксогруп поряд з фосфор-естерним зв’язком, тому вони стійкі до дії лугів, сполуку заліза та високої температури. Проте мінус полягає в тому, що відсутність ОН-груп негативно впливає на каталітичні властивості цих кислот порівняно з РНК. Спроби одержати дезоксирибозими із ДНК показали, що ймовірність їхньої присутності в суміші молекул з випадковою послідовністю на один-три порядки нижча, ніж аналогічних за функціоналом рибозимів із РНК [100]. Тому описані два кандидати в першоелементи життя суттєво поступаються РНК за каталітичною активністю.

Недоліками ТНК та ГНК як кандидатів на роль молекул-носіїв інформації є проблематичність утворення міцного зв’язку їх азотистих основ з рибозою чи іншими цукрами без залучення ферментів. Всі недавно відкриті способи вирішити дану проблему без участі ферментів до стадії завершення синтезу азотистої основи строго зав’язані на хімічних властивостях рибози і не дозволяють одержати нуклеотиди ТНК та РНК. Тому гіпотеза про те, що

вказані ксенонуклеїнові кислоти могли бути задіяні в процесі зародження життя, а потім вимерли, бо їм на заміну прийшла більш складна структура ДНК, викликає сумнів, бо досвід еволюції свідчить на користь того, що прості вдалі рішення рідко поступаються більш складним.

Пептидо-нуклеїнові кислоти (ПНК) – інші, ще більш радикальні альтернативи РНК [103], вони складаються із пептидного ланцюга, схожого на білковий, до який приєднано азотисті основи (рис. 4.50).

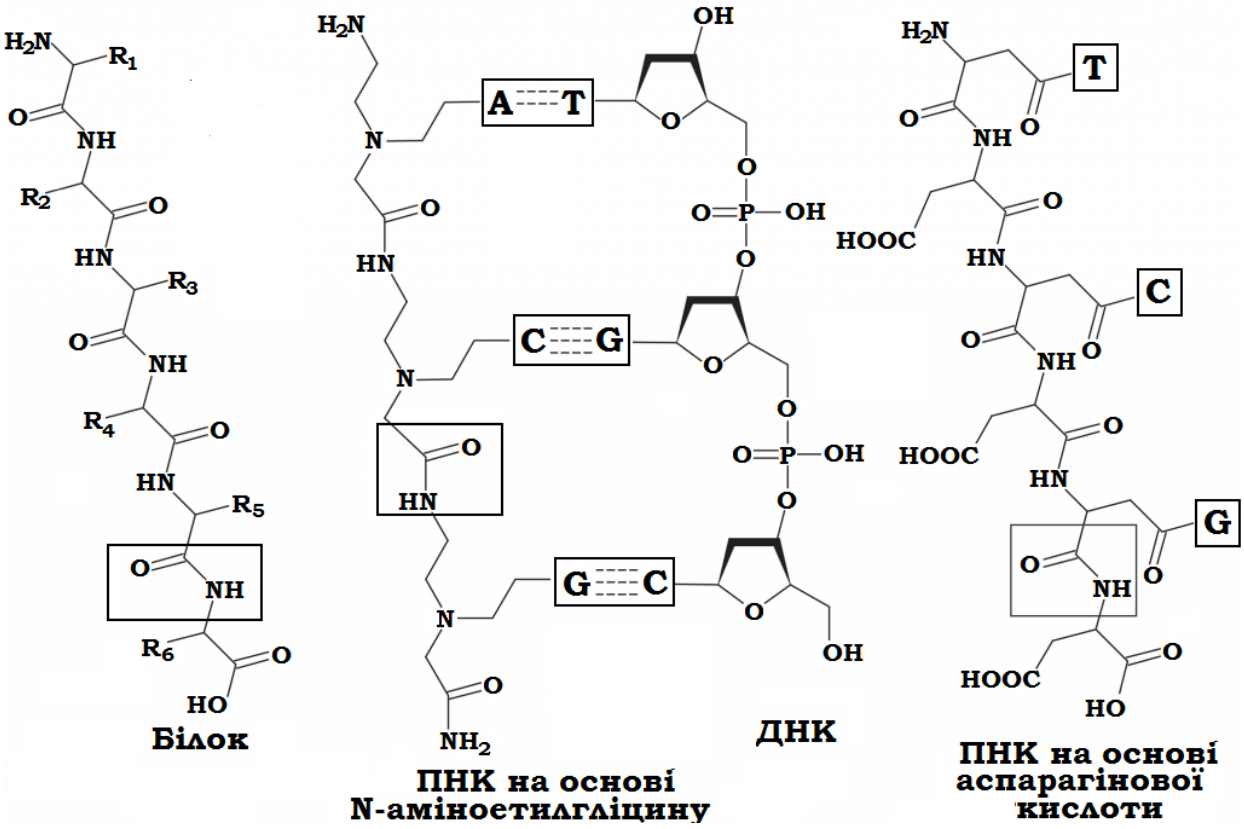


Рис. 4.50. Структура пептидо-нуклеїнових кислот (ПНК) у порівнянні з ДНК та білком. N-аміноетил-гліцинова ПНК (aeg-ПНК) показана в складі гетерокомплексу з ДНК. Пептидні зв'язки обведено прямокутником. Великими літерами позначені азотисті основи [100]

Можна допустити, що до складу пептидного ланцюга входять різні амінокислоти, не обов'язково із стандартного набору двадцяти видів. Основна перевага цього варіанту полімеру полягає в тому, що пептидний кістяк буде більш стійким порівняно з будь-яким варіантом цукрово-фосфатного.

Найбільш вивченим є варіант ПНК, кістяк якого включає ланцюги N-аміногліцину (*aeg-ПНК*). Аналогічно до ТНК та ГНК, ПНК також утворює з ДНК та РНК стійкі гетеродуплекси. Принципова відмінність aeg-ПНК від існуючих в природі нуклеїнових кислот та більшості ксено-нуклеїнових - відсутність хіральних центрів (асиметричних атомів вуглецю, див. розд. 4.2.3), тобто ці молекули не можуть мати ліво- та правообертаючих ізомерів,

хоча спіраль має праву та ліву форми. Одинарна нитка aeg-ПНК в гетеродуплексах може набувати і право-, і лівоспіральну форми з лівою і правою (існуючою в природі) ДНК. Двониткова aeg-ПНК може легко поміняти свою власну хіральність залежно від виду хіральності молекул, які приєднуються до її кінців. Отже, в процесі виникнення життя на основі альтернативної aeg-ПНК на цьому етапі ще не з'явилася б дилема хірального вибору, а явище хіральної асиметрії тоді повинно виникнути на більш пізніх етапах.

Компоненти aeg-ПНК достатньо просто синтезується абіогенним шляхом [104]. Шляхом опромінення розчинів ціаністої кислоти з додаванням гліцину і формальдегіду синтезується одночасно N-аміноетилгліцин для кістяку та чотири азотисті основи з бічними ацетатними групами, які необхідні для з'єднання із пептичним кістяком (рис. 4.51).

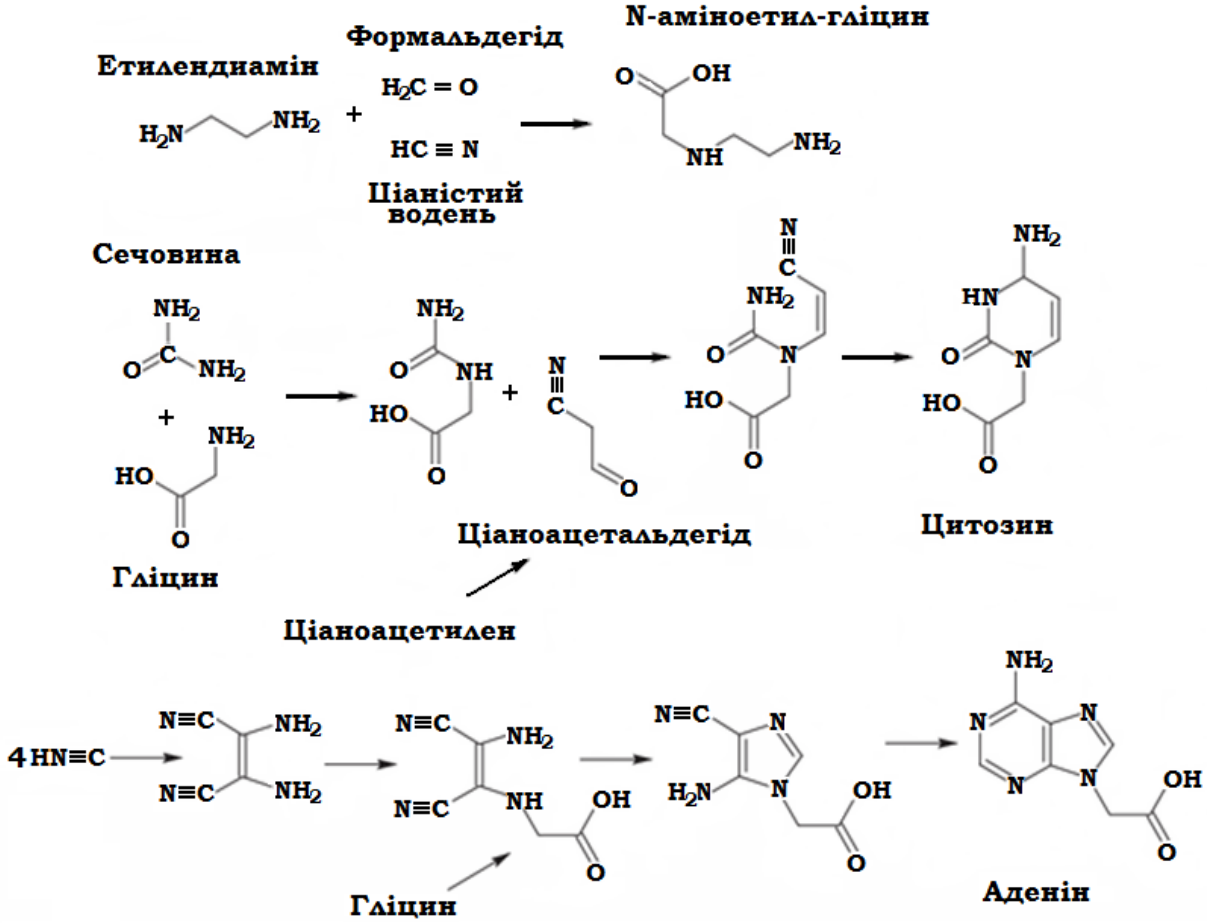


Рис. 4.51. Схема абіогенного синтезу компонентів для aeg-ПНК [100].

Отже, переваги ПНК головної молекули життя полягають у можливості абіогенного синтезу та відсутності хіральної ізомерії. Проте є суттєвий недолік, що стає на заваді. Справа в тому, що для зберігання генетичної інформації краще, щоб молекули-носії мали розподілений по всій їх довжині електричний заряд, який перешкоджає їх згортанню у клубки. З однієї

сторони, aeg-ПНК не несе заряду, тому її довгі ланцюги повинні мати схильність до згортання у компактну структуру. Довести це експериментально не вдалося, так як було досліджено тільки короткі, менше 20 ланок, молекули ПНК. З іншої сторони, саме у компактному вигляді каталітичні властивості ПНК можуть проявлятися краще, ніж у РНК.

Більш придатним для зберігання генетичної інформації варіант ПНК має кістяк із залишків аспарагінової або глютамінової кислот, сполучених пептидними зв'язками аналогічно до білків. Азотисті основи приєднуються до бічних груп – COOH через одну (рис. 4.51). Половина карбонільних груп, не задіяних у зв'язуванні, забезпечує негативний електричний заряд на всій довжині молекули [105]. Проте наразі шляхи абіогенного синтезу таких ПНК невідомі.

Тому в цілому, не можна вказати жодного конкретного полімеру, який міг би бути попередником РНК і жодних слідів таких полімерів в біохімії живого не збереглося.

4.3.7.2 Життя без полімерних структур

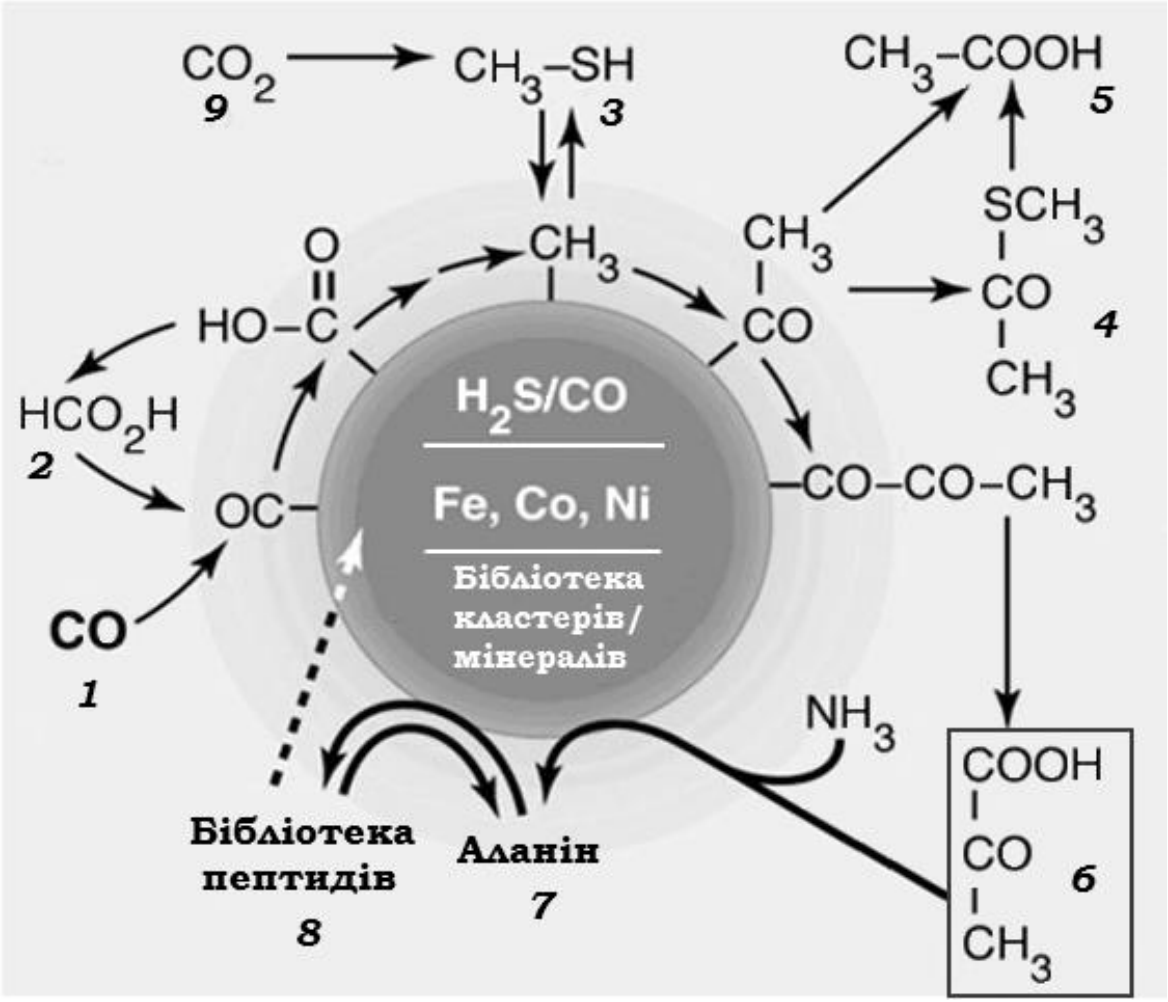
Ще більш радикальною альтернативою теорії РНК-світу є так звана **гіпотеза протометаболітичних циклів**. Вона постулює, що спочатку виник метаболізм, а лише потім з'явився реплікатор як носій інформації. За нею, при зародженні життя спочатку склалася система хімічних реакцій між малими молекулами, як аналог системи обміну речовин у клітинах. Каталізаторами могли бути мінерали (наприклад, пірит, глини). Тобто до появи механізму реплікації існував комплекс молекул, що містив необхідну інформацію, тільки не суцільним текстом, як і ДНК чи РНК, а у вигляді набору окремих слів [106].

Теорія зародження життя у світі, де є тільки малі молекули, потребує наявності ізольованого простору, зовнішнього джерела енергії, спряження процесів вироблення енергії та її споживання, що в принципі могли забезпечити умови первинної Землі. Теоретичне дослідження такого шляху виникнення життя проводяться вже тривалий час, але повної картини немає Експериментально показана ймовірність тільки окремих фрагментів замкненого циклу. Так, група дослідників із Мюнхенського технічного університету, очолювана патентознавцем, який став в подальшому хіміком, Г. Вехтерсхойзером (нім. Günter Wächtershäuser) [107], створили модель частини процесу, що включає поєднання та розділення амінокислот в присутності сульфідів металів як каталізаторів, де джерелом енергії являлася енергія окислення CO в CO_2 (рис. 4.52). Власне амінокислоти синтезувалися як побічні продукти таких гіперциклів, які надали їх стійкості та прискорили цикли. На думку авторів, такі умови могли існувати в оточенні

гідротермальних зон навколо «чорних курців». Весь ланцюг поки не відтворений, не виявлено також його здатність до самовідтворення та еволюції.

Принципова відмінність гіпотези протометаболітичних циклів та гіпотези РНК-світу, включаючи ПНК та інші полімери, здатні компліментарно з'єднуватися в подвійну спіраль (в англомовній літературі ці групи гіпотез називаються «metabolism-first» та «replication-first») полягає в наступному. «Безполімерна» гіпотеза виходить з того, що сукупність хімічних реакцій між відносно простими молекулами здатна еволюціонувати та самоусклюднюватися, тобто може бути багатоваріантною і при цьому самовідтворюватися. Такий варіант, коли хімічний склад суміші реагуючих речовин зберігається (гіперцикл Ейгена, див. рис. 4.6 та 4.7), було названо *композиційним* або *концентраційним геномом*. А гіпотеза РНК-світу передбачає, що передача спадкової інформації та еволюція можливі лише на основі полімерних молекул.

Експериментально так і не вдалося провести описані реакції настільки ефективно, щоб запрацював механізм автокаталізу із зростанням продуктивності циклу. Так, у відновлювальниму циклі Кребса вдалося реалізувати на практиці лише 6 реакцій із 11 [100]. Ряд дослідників ставляться із скепсисом до гіпотези виникнення життя без полімерів не лише через те, що її не вдалося відтворити експериментально. Сумнів викликає сама ідея концентраційного геному – можливості зберігання інформації, закодованої у вигляді якісного та кількісного хімічного складу суміші речовин. Навіть в одній бактеріальній клітині об'ємом $1 \cdot 10^{-9}$ мм^3 міститься ~10^{10} атомів, які утворюють 10^8 молекул-мономерів – амінокислот та нуклеотидів. В метаболізмі звичайної бактерії задіяно декілька сотень низькомолекулярних сполук (амінокислот, цукрів, ліпідів, нуклеотидів, вітамінів, проміжних продуктів тощо). Значить, у вказаному об'ємі клітини міститься 10^3-10^6 молекул індивідуального складу, їхня концентрація буде варіюватися з кроком в 0,01% і нижче. Для біохімічних процесів такий масштаб практично не має значення. Випадкові коливання, зумовлені, наприклад, температурним фактором, легко зітруть інформацію, закодовану через концентрації. По аналогії із системою передачі звукового сигналу, це приблизно так, як при аналоговому способі передачі звукового коливання (аналог концентраційного геному) при стрибках напруги в мережі сигнал спотворюється. Якщо ж звук відтворюється з цифрового носія (аналог ДНК), то він кодується строгою послідовністю одиниць та нулів, слабкі стрибки напруги не вносять збоїв у передачу сигналу. Ймовірність помилки при копіюванні ДНК існує, але ферменти дозволяють знизити її до 1 випадку на 100 000 000 нуклеотидів.



Умови для реакцій, представлених на рисунку			
Реакція	Каталізатор	Температура	Тиск
(1) → (2)	(Fe, Ni) S	100 °C	0,2 МПа
(1) → (3)	(Fe, Ni) S	100 °C	0,2 МПа
(9) → (3)	FeS	100 °C	0,2 МПа
(1) → (5)	(Fe, Ni) S	100 °C	0,2 МПа
(3) → (4)	(Fe, Ni) S	100 °C	0,2 МПа
(2) → (6)	FeS	250 °C	200 МПа
(6) → (7)	FeS	100 °C	0,2 МПа
(7) → (8)	(Fe, Ni) S	100 °C	0,2 МПа

Рис. 4.52. Модель гіперциклу в залізо-сульфідному (піритному) світі [107]. *Сульфіди заліза і нікелю виконують роль каталізатору в синтезі піровиноградної кислоти (пірувату) (6) – ключового продукту біосинтезу. Схема включає наступні реакції конверсії оксиду вуглецю(II) в пептиди: утворення метилтіоацетату, піровиноградної кислоти, аланіну шляхом відновлювального амінування піровиноградної кислоти.*

Цікаво, що Е. Шредінгер висловив ідею про надійне зберігання генетичної інформації в цифровому вигляді ще в 1944 р. в статті «Що є життя?» [3]. На той час вже було відомо, що спадкова інформація зберігається у великій молекулі, яка займає малий об'єм, і що одиничний високоенергетичний квант може викликати збій запису - мутацію. Таким шляхом Шредінгер сформулював поняття «аперіодичного кристалу».

Англійський еволюційний біолог Р. Докінз (C. R. Dawkins) набагато пізніше, в 1996 р., допустив, що надійне збереження спадкової інформації можливе лише як послідовність мономерів в молекулі полімеру, незалежно від хімічної природи останнього[108]. В 2008 р. цю гіпотезу строго довів російський математик С. Вакуленко [109].

Малу ймовірність існування «концентраційного геному» можна продемонструвати на прикладі радіаційної дії на звичайні геноми. Відомо, що доза випромінювання 10 Гр смертельна для людини, вона приводить до летального наслідку через 2-3 тижні. Одиниця поглинутої дози вимірюється в греях (Гр), вона рівна 1 Дж випромінювання, поглинутого 1 кг маси тіла. В перерахунку для людини масою 70 кг смертельна доза радіації складає всього 700 Дж (160 кал). Якщо поглянути на цю величину з точки зору енергетичного балансу людського тіла, це просто мізерна величина, бо вона менша за енергію, яку людина одержує, випивши чашку чаю, що має температуру 40 °С. Чому ж тоді еквівалентна за величиною енергії доза радіації смертельно небезпечна?

Різниця полягає в тому, що теплова енергія розподіляється через тепловий рух як мінімум $6{,}02\cdot10^{24}$ молекул (вважаючи, що склянка чаю містить 10 моль=180 г води),тоді як радіація - значна величина енергії, зосереджена в малому об'ємі (наприклад, нейтрони, γ-кванти). Коли така частинка діє на молекулу ДНК або білка, велика порція енергії локально, в одній точці діє на міжатомний зв'язок, розриваючи його. Теплові удари молекул води із чаю на кожен атом ДНК відбуваються в мільярди разів частіше, але їх енергія така, що не перевищує енергію зв'язку. Інша аналогія – тіло людини одержує при падінні з висоти одного метра 700 Дж механічної енергії, Точно така порція енергії надходить від двох пістолетних пострілів впритул. Очевидно, що небезпека від цих енергетично еквівалентних подій не являється однаковою.

Концентраційний геном не має такого запасу міцності, як хімічні зв'язки між атомами ДНК, тому тепловий рух молекул буде руйнувати його за будь-яких температур, вищих за абсолютний нуль, аналогічно до руйнування ДНК при радіаційній дії. Якщо кодування відбувається не через концентраційний чинник, а через присутність/відсутність певної сполуки у суміші, тоді інформаційна ємність системи занадто мала, бо для кожного біта

інформації, яка зберігається, повинен функціонувати окремий автокаталітичний цикл. Обмеження кількості автокаталітичних циклів також може бути пов'язано їх антагонізмом, тому в одному об'єкті навряд їх буде більше десяти. А щоб записати 10 біт інформації, достатньо послідовності із 3 нуклеотидів. Тому потрібно визнати ненадійність та низьку ємність концентраційного геному у порівнянні з найпростішими варіантами молекул РНК.

Отже, наразі немає переконливих доказів на користь іншої системи для кодування спадкової інформації, ніж РНК.

4.4 Хімічні основи створення синтетичного життя

«Штучне життя» - це напрям у науці та техніці, яке займається дослідженням та моделюванням загальних закономірностей життя, створенням штучних істот, здатних імітувати поведінку живих та діяти так же ефективно. Цей напрям виділився в 1987 р., коли американський комп'ютерщик К. Ленгтон (англ. C.G. Langton) організував перший міждисциплінарний семінар із питань синтезу та імітаційного моделювання живих систем [112].

Виділяють **кілька форм** штучного життя:

- Комп'ютерне моделювання еволюційних, життєвих та біологічних процесів – «***м'яке штучне життя***» (англ. soft alife); приклади – комп'ютерні програми Framsticks, OpenWorm, GenePool3, «Ліс еволюціонуючих рослин» (Карл Сімс); «Птахоїди» (Крейг Рейнольдс) та ін.;

Створення організмів із деталей окремих існуючих технологій – «***тверде штучне життя***» (англ. hard alife). Проте технічні та живі системи не можуть бути повністю ідентичними. Вважається, що коли система дає аналогічний ефект поведінки, то структурною повнотою живого можна знехтувати. Вже створено штучну, вільно плаваючу «медузу» ("medusoid", рис. 4.53) на основі силікону та живих клітин міокарду щура [112].

Самі автори «медузоїда» були шоковані, коли їхня конструкція, поміщена у солону морську воду, почала рухатися, повністю повторюючи динаміку руху живої медузи.

Чи зможе машина мати здатність до самовідтворення? Це можливо, адже вже існує 3D-принтер, здатний надрукувати всі деталі, з яких він сам складається.

- - Створення нових біологічних форм за допомогою комп'ютерних та біотехнологій – «***вологе штучне життя***» (англ. damp alife). Перший відомий приклад – роботи американського генного інженера К. Вентера (C. Venter) із співробітниками, які в 2010 р. доповіли, що із простих хімічних реактивів синтезували геном бактерії *Mycoplasma mycoides*

та вмонтували його в клітину іншого організму - *Mycoplasma capricolum*, із якого попередньо видалили всі гени. Синтетичний організм («синтія») повів себе як звичайна бактерія *Mycoplasma mycoides*. «Синтія не була повноцінним представником штучного життя, бо по суті Вернер з колегами створили не всю бактерію, а лише її хромосому. З цієї причини, а також через спроби Вентера додати «копірайти» в ДНК, багато науковців відмовилися визнати «синтію» синтетичною бактерією.

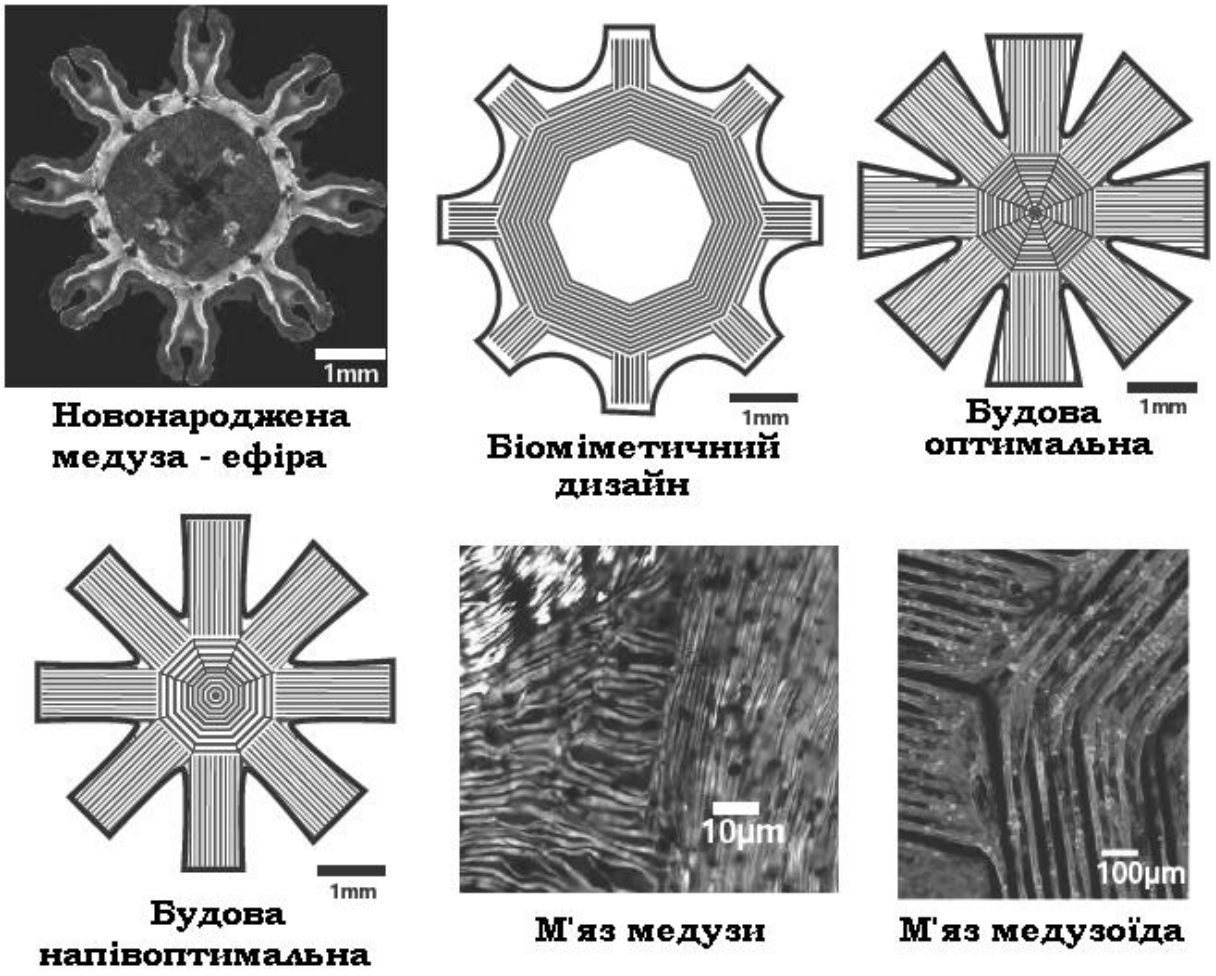


Рис. 4.53. Біоміметичне моделювання штучного життя: на силіконовій підкладинці, яка імітує форму ефіри (новонародженої медузи), нарощено клітини серцевого м’язу щура [112]

В подальшому ця група дослідників поставила метою створити не копію, а повноцінний організм, який, базуючись на «вихідному коді» *Mycoplasma mycoides*, містив би мінімальний набір генів, при якому організм нормально функціонував. Перші спроби були невдалими, коли із комбінації відомих на той час критично важливих генів не вдалося зібрати життєздатну бактерію. Шляхом проб та помилок, видаляючи окремі гени і спостерігаючи, чи не втратила бактерія життєздатність, вдалося скоротити геном «синтії» із природного набору в 900 генів до 473 (що відповідає інформаційній ємності

531 кБ). Видалення кожного із цієї колекції приводить до загибелі організму. Після цього гени переставили таким чином, щоб зв'язані одна із іншою ділянки розташовувалися поряд, що дозволило скоротити довжину геному до 531 тисячі нуклеотидів. Це приблизно на 70 тисяч «букв» менше, ніж довжина геному бактерії *Mycoplasma genitalium*, яка має самий короткий геном серед всіх живих істот на Землі [113].

На подив дослідників, достатньо значна частка генного коду (149 генів, рис. 5.54), ніколи не вивчалася раніше та їх функції та роль в роботі організму неясна. Найближчим часом Вентер з колегами сподіваються з'ясувати, які задачі виконують ці гени і чи можна їх видалити без шкоди для організму, якщо певним чином модифікувати роботи клітини.

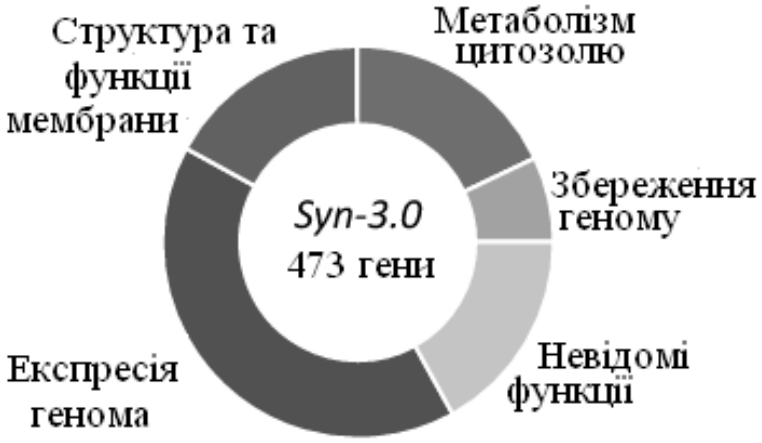


Рис. 5.54. Розподіл функцій генів у геному «синтії 3.0» [113]

ЗАКЛЮЧЕННЯ

Отже, аналіз даних про походження життя на Землі можна узагальнити наступним чином:

1. Немає однозначного визначення життя. Різні підходи виходять із різних парадигм. Так, за результатами роботи експертних рад екзобіологічних програм Національного аерокосмічного агентства США (NASA) було прийнято таке робоче визначення: *«Життя – хімічна система, здатна до дарвінівської еволюції»* [110].

2. Деталі живих систем – органічні молекули складної будови. Між ними відбуваються впорядковані хімічні процеси, в сукупності названі обміном речовин. Останній регулюється та прискорюється ферментами – біологічними каталізаторами. Структуру ферментів закодовано у спадковій інформації – геномі організму. Геном являє собою особливу молекулу – ДНК або РНК.

3. Чому важливим у визначенні є слово «хімічна»? Бо існують нехімічні системи, здатні до дарвінівської еволюції. Прикладом може бути комп'ютерна програма еволюційного типу (наприклад, DEAP [110]).

4. Для еволюції по Дарвіну шляхом випадкових мутацій та природного відбору необхідні та достатні чотири умови:

- *Еволюціонуючі одиниці (організми або програми)* повинні створювати свої копії (розмноження);

- *Копіювання* спадкової інформації повинно бути *не абсолютно точним*, а мати випадкові помилки (мутації);

- Помилки копіювання повинні *передаватися наступним копіям* (спадковість);

- Помилки копіювання повинні *впливати на ймовірність наступного копіювання* даної програми або організму (відбір).

Ці умови повинні виконуватися в сукупності, а не окремо. Так, відомі хімічні системи, що можуть розмножуватися. Якщо кристал, що росте в насиченому розчині, розбити, то уламки стануть центрами росту нових кристалів. При цьому можливо виникнення дефектів кристалічної структури, тобто мутації. Але ці дефекти не унаслідуються. Тому така система не вважається живою. Автокаталітичні хімічні системи також мають здатність до розмноження своїх структурних одиниць (наприклад, молекул цукрів в реакції Бутлерова [16]), але при цьому не виникає механізм спадковості.

5. На рис. 4.55 представлено узагальнену схему абіогенезу в комбінації з панспермією, яку наразі вважають загальновизнаною.

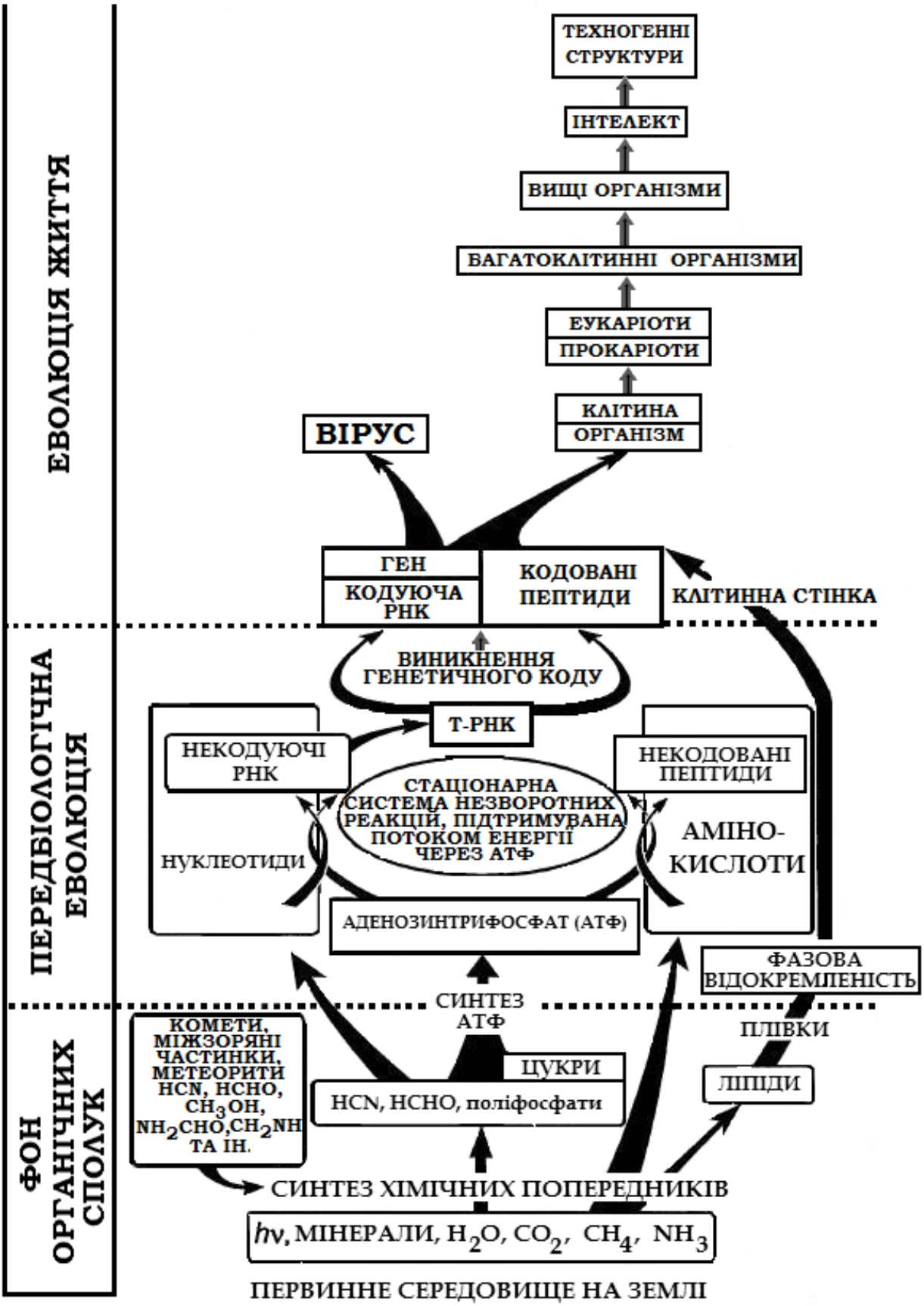


Рис. 4.55. Схема хімічної, біохімічної і техногенної еволюції життя [1]

Список джерел літератури

1. Проблемы зарождения и эволюции биосферы / Под ред. Э. М. Галимова. М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2008. - 552 с.
2. Encyclopedia Britannica. Life (biology). [Electronic resource]. – Access mode: *https://www.britannica.com/topic/life* (last access: 17.05.16). - Title from the screen.
2. Jacob, François. The logic of life: a history of heredity / François Jacob. - Penguin, 1989. – 430 pp.
3. Шредингер Эрвин. Что такое жизнь с точки зрения физика? / Эрвин Шредингер. – М. : РИМИС, 2009. – 176 с. Электрон. аналог печат. изд.: режим доступа: *http://www.samomudr.ru/d/Shredinger%20E.%20_Chto%20takoe%20zhizn'%20s%20tochki%20zrenija%20fizika.pdf* (дата обращения 04.05.16). – Название с экрана.
4. Arthur S. Eddington. The Nature of the Physical World. Gifford Lectures of 1927: An Annotated Edition, by H. G. Callaway. – Cambridge Scholars Publishing, 2014. – 80 p. [Electronic resource]. – Access mode: *http://www.cambridgescholars.com/download/sample/61833* (last access: 17.05.16). - Title from the screen.
5. Пригожин И., Стенгерс И. Порядок из хаоса: Новый диалог человека с природой: Пер. с англ. / Общ. ред. В. И. Аршинова, Ю. Л. Климонтовича и Ю. В. Сачкова. - М.: Прогресс, 1986.- 432 с. – Электрон. аналог печат. изд.: режим доступа: *http://yanko.lib.ru/books/betweenall/prigogine-stengers_ru.htm* (дата обращения 02.05.16). – Название с экрана.
6. Николис Г. Самоорганизация в неравновесных системах: От диссипативных структур к упорядоченности через флуктуации / Г. Николис, И. Пригожин. – М. : Мир, 1979. – 512 с.
7. Майер В.В. Простые лекционные демонстрации неустойчивости и самоорганизации / В. В. Майер, Е. И. Вараксина, В. А. Саранин // Успехи физических наук. – 2014, Т. 184, № 11. – С. 1249-1254.
8. Пригожин И. Философия нестабильности / И. Пригожин // Вопросы философии. – 1991, № 6. – С. 46-52.
9. Белоусов Б.П. Периодически действующая реакция и ее механизмы. В: Сборник рефератов по радиационной медицине за 1958 год, с. 145-147. М., Медгиз, 1959. Перепечано в: Греховая М.Т. (ред.) Автоволновые процессы в системах с диффузией. – Горький, ИПФ АН СССР, 1981. – С. 176-189.
10. Гарел Д., Гарел О. Колебательные химические реакции: Пер. с англ. – М.: Мир, 1986. – 148 с. Электрон. аналог печат. изд.: режим доступа: *http://stu.alnam.ru/book_chr.php*. (дата обращения 02.05.16). – Название с экрана.
11. Еськов К.Ю. История Земли и жизни на ней : Экспериментальное пособие для старших классов. / К.Ю. Еськов. – М. : МИРОС, 1999. – 266 с. Электрон. аналог печат. изд.: режим доступа: *http://www.twirpx.com/file/111596/* (дата обращения 02.05.16). – Название с экрана.
12. Муштакова С.П. Колебательные реакции в химии / С.П. Муштакова // Соросовский образовательный журнал (химия). – 1997, № 7. – С. 31-36. Электрон.

аналог печат. изд.: режим доступа: *http://sins.xaoc.ru/pdf/articles/articles_r026.pdf* (дата обращения 02.05.16). – Название с экрана.

13. Атауллаханов Ф.И. Каскады ферментативных реакций и их роль в биологии / Ф. И. Атауллаханов // Соросовский образовательный журнал (биология). – 2000, Т. 6, № 7. – С. 2-10. Электрон. аналог печат. изд.: режим доступа: *http://fazly.ru/files/fazly_articles/ataullakhanov_Soros_2000.pdf* (дата обращения 02.05.16). – Название с экрана.

14. Эйген М. Гиперцикл. Принципы самоорганизации молекул / М. Эйген, П. Шустер // М. : Мир, 1982. – 272 с. Электрон. аналог печат. изд.: режим доступа: *http://www.tnu.in.ua/study/books.php?do=file&id=3740* (дата обращения 02.06.16). – Название с экрана.

15. Joseph B. Lambert. The Silicate-Mediated Formose Reaction: Bottom-Up Synthesis of Sugar Silicates / Joseph B. Lambert, Senthil A. Gurusamy-Thangavelu, Kuangbiao Ma // Science. – 2010, V. 327, Issue 5968. – P. 984-986.

16. Симонов А. Н. Природа возникновения автокатализа в реакции Бутлерова / А. Н. Симонов, О. П. Пестунова, Л. Г. Матвиенко, В. Н. Пармон // Кинетика и катализ. – 2007, Т. 48, № 2. – С. 261-270.

17. Ратнер В. А., Шамин В. В. Сайзеры: моделирование фундаментальных особенностей молекулярно-биологической организации. Соответствие общих свойств и конструктивных особенностей коллективов макромолекул / В.А. Ратнер, В.В. Шамин // Журн. общ. биологии, 1983. - Т.44, №1. - С. 51-61.

18. White, D. H. A theory for the origin of a self-replicating chemical system. Natural selection of the autogen from short random oligomers / D.H. White // Journal of Molecular Evolution, 1980. – V.16, N.2. – P. 121-147.

19. Joyce, G.F. The instability of the autogen / G.F. Joyce // Journal of Molecular Evolution, 1983. – V.19, N.2. – P.192-194.

20. Файстель Р., Романовский Ю.М., Васильев В.А. Эволюция гиперциклов Эйгена, протекающих в коацерватах // Биофизика, 1980. – Т.25, №5. – С. 882-887.

21. Редько В.Г. Поведение каталитически взаимодействующих макромолекул (сайзеров) в коацерватах / В.Г. Редько // Биофизика, 1986. – Т.31, Вып. 4. –С.705-707.

22. Фон Нейман Дж. Теория самовоспроизводящихся автоматов / Дж.фон Нейман. – М.: Мир, 1971. – 382 с.

23. Hazen, R. M. Chiral selection on inorganic crystalline surfaces / R. M. Hazen, D. S. Sholl // Nature Materials. – 2003, V. 2. – P. 367-374.

24. Твердислов В.А. Хиральность как проблема биохимической физики / В.А. Твердислов, Л.В. Яковенко, А. А. Жаворонков // Рос. Хим. Журн. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2007, L1, № 1. – С.13-22. Электрон. аналог печат. изд.: режим доступа: *http://www.chem.msu.su/rus/jvho/2007-1/13.pdf* (дата обращения 13.07.16). – Название с экрана.

25. Овчинников Ю. А. Биоорганическая химия / Ю. А. Овчинников. - М.: Просвещение, 1987. – С. 27.

26. Марков И. В. Дмитриев А.В. Предсказание первичной и третичной структуры D-изомеров модельных белков функционально эквивалентных природным мембранным белкам // Международная конференция «Ломоносов-2005». Тезисы докладов. - Москва, 2005. – С.42-44.
27. Patil P.A., Kothekar M.A. Development of safer molecules through chirality // Ind. J. Med. Sci. – 2006. – Vol. 60. – P. 427-437.
28. Jing Ye. Enantioselective environmnetal toxicology of chiral pesticides / Ye Jing, Zhao Mairong, Niu Lili, and Liu Weiping // Chem. Res. Toxicol. – 2015, Vol. 28, N 3. – P. 325-338.
29. Zhang, Quing. Enentioselective damage of diclofop acid mediated by oxidative stress and acrtyl-CoA carboxylaze in nontarget plant *Arabidopsis thaliana* / Quing Zhang, Meirong Zhao, Haifeng Qian [et al.] // Environ. Sci. Technol. – 2012, Vol. 46, Issue 15. – Pp. 8405-8412.
30. Bidleman T.F. Chiral pesticides as tracers of air surface exchange / T.F. Bidleman, T. Harner, K. Wiberg et al. // Environment. Pollut. – 1998, V. 102, N 1. – C. 43-49.
31. Lewis, Dawid L. Influence of environmental changes on degradation of chiral pollutants in soils / David L. Lewis, A. Wayne Garrison, K. Eric Wommack, Alton Whittemore, Paul Steudler and Jerry Melillo // Nature. – 1999, Vol. 401, Issue 6756. – P. 898-901.
32. Бернал, Дж. Д. Визникновение жизни : монография / Дж. Д. Бернал. – М. : Мир, 1969. – 391 с.
33. Камшилов М.М. Эволюция биосферы / М.М. Камшилов. – М. : Наука, 1974. – 254 с. Электрон. аналог печат. изд.: режим доступа: *http://www.twirpx.com/file/482216/* (дата обращения 09.07.16). – Название с экрана.
34. Lovelock James. Gaia: A New Look at Life on Earth. - 3rd ed. - Oxford University Press, 2000. – 171 p. [Electronic resource]. – Access mode: *http://selfdefinition.org/science/25-greatest-science-books-of-all-time/25.%20James%20Lovelock%20-%20Gaia%20-%20A%20New%20Look%20at%20Life%20on%20Earth%20(1979)(2000).pdf* - Title from the screen.
35. DaisyWorld & Gaia Hypothesis [Electronic resource]. – Access mode: *http://gingerbooth.com/flash/daisyball/* last access: 09.07.16). - Title from the screen.
36. Pettersson, Hans. Rate of Accretion of Cosmic Dust on the Earth / Hans Pettersson // Nature, 1958. – Vol. 181, N 4605. – P. 330.
37. Mark Perakh. Is Intelligent Design Science? / Ed. Matt Young, Taner Edis. – Why Intellegent Design Fails. – Rutgers University Press, 2004. – P. 185-196. – 238 p.
38. Science and Creasionism: A View from the National Academy of Sciences, Second Edition. – Washington DC: National Academy Press, 1999. – 36 p. [Electronic resource]. – Access mode: *http://www.nap.edu/catalog/6024/science-and-creationism-a-view-from-the-national-academy-of* (last access: 17.05.16). - Title from the screen.
39. The Council of Europe. Human Rights Information Bulletin No 72 (July-October 2007). – P. 59. [Electronic resource]. – Access mode: *https://rm.coe.int/CoERMPublicCommonSearchServices/DisplayDCTMContent?docume*

ntId=0900001680096d92#search=creationism%20education (last access: 10.06.16). - Title from the screen.

40. Соколов А. Мифы об эволюции человека / Александр Соколов. — М.: Альпина нон-фикшн, 2015. – 390 с. Электрон. аналог печат. изд.: режим доступа: *http://files.alpinabook.ru/iblock/eb9/eb97764d74ab952d9c6cfb7afc3905aa.pdf* (дата обращения 09.07.16). – Название с экрана.

41. Вернадский В.И. Изучение явлений жизни и новая физика (1931 г.) // Труды по биогеохимии и геохимии почв. - М. : Наука, 1992. – С. 193.

42. Проблемы происхождения жизни и становления биосферы / Отв. ред. А.Ю. Розанов, С.В. Рожнов, А.В. Лопатин, Л.М. Мельникова, В.В. Суслов. Рос. акад. наук, Палеонтологический ин-т, Ин-т цитологии и генетики СО РАН. – Москва, ПИН РАН, 2014. – 272 с. Электрон. аналог печат. изд.: режим доступа: *http://evol.paleo.ru/files/Biosphere-Origin-and-Evolution-report-2013.pdf* (дата обращения 09.07.16). – Название с экрана.

43. Розанов А.Ю. Псевдоморфозы по микробам в метеоритах: В сб. : Проблемы происхождения жизни. Российская академия наук. Сборник научных статей. – М. : ПИН ПАН, 2009. – С. 158-165.

44. Stephen Hawking: Why We Should Go Into Space (video) / [Electronic resource]. – Access mode: *http://www.nss.org/resources/library/spacepolicy/hawking.htm* (last access: 01.07.16). - Title from the screen.

45. Панов А.Д. Универсальная эволюция и проблема поиска внеземного разума (SETI) / А.Д. Панов. – М. : Издательство ЛКИ, 2008. – 208 с.

46. Evidence for early life in Earth’s oldest hydrothermal vent precipitates / Dodd Mattew S., Papineau Dominic, Grenne Tor [et al.] // Nature. – 2017. – Vol. 543. – P. 60-64. doi:10.1038/nature21377

47. Hoyle, Frenk. Evolution from space / Fred Hoyle, Sandra Wickramasinghe. – New York : Simon & Schuster, 1981. – 176 p.

48. Wickramasinghe, N. Chandra. Spectroscopic Evidence of Cosmic Life / N. Chandra Wickramasinghe // J. of Cosmology, 2010. – Vol. 11. – P. 3476-3488. [Electronic resource]. – Access mode: *http://journalofcosmology.com/Panspermia12.htm* (last access: 10.06.16). - Title from the screen.

49. Chandra Wickramasinghe. The astrobiological case for our cosmic ancestry [Electronic resource]. // International Journal of Astrobiology. 2010. – Vol. 9, Issue 2. – P. 119–129. – Access mode: *http://www.panspermia.org/cosmicancestry.pdf* (last access: 23.07.16). - Title from the screen.

50. Campbell, E. K. Laboratory confirmation of C_{60}^{+} as the carrier of two diffuse interstellar bands / E. K. Campbell, M. Holz, D. Gerlich & J. P. Maier // Nature, 2015. – Vol. 523, Issue 7560. – P. 322-323.

51. Berger, Rainer. The proton irradiation of methane, ammonia, and water at 77°K / R. Berger // Proc Natl Acad Sci USA, 1961. – Vol. 47, No 9. – P. 1434-1436. [Electronic resource]. – Access mode: *http://www.pnas.org/content/47/9/1434.full.pdf* (last access: 23.07.16). - Title from the screen.

52. Cyril Ponnamperuma. Formation of Adenine by Electron Irradiation of Methane, Ammonia, and Water / Cyril Ponnamperuma, Richard M. Lemmon, Ruth Mariner and Melvin Calvin // Proc Natl Acad Sci USA, 1963. – Vol. 49, No 5. – P. 737-740. [Electronic resource]. Access mode: *http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC299966/pdf/pnas00172-0159.pdf.* (last access: 23.07.16). - Title from the screen.
53. Mueller G. The properties and theory of genesis of the carbonaceous complex within the Cold Bokkeveld meteorite / G. Mueller // Geochem. Cosmochim. Acta. – 1953, Vol. 4, No 1-2. – P. 1-10.
54. Nagy, Bartholomew. Mass-spectroscopic analysis of the Orgueil meteorite: evidence for biogenic hydrocarbons / Bartholomew Nagy, Warren G. Meinschein, Douglas J. Hennessy // Annals of the New York Academy of Sciences. - 1961, Vol. 93 (Art. 2). – P. 25-35.
55. Claus G. A microbiological examination of some carbonaceous chondrites / Claus G., Nagy B. // Nature, 1961. – Vol. 192. – P.594-596.
56. De Gregorio, Bradley T. Isotopic and chemical variation of organic nanoglobules in primitive meteorites / Bradley T. De Gregorio, Rhonda M. Stroud, Larry R. Nittler et al. //Meteorites & Planetary Science. – 2013, Vol. 48, Issue 5. – P. 904-928.
57. Engel, M. H. Carbon isotope composition of individual amino acids in the Murchison meteorite / M. H. Engel, S. A. Macko, J. A. Silfer // Nature. – 1990, Vol. 348. - P.47-49.
58. Зигель В.Ф. Вещество Вселенной. – М.: Химия, 1982. – 176 с.
59. Engel, M. H. Isotopic evidence for extraterrestrial non-racemic amino acids in the Murchison meteorite /M. H. Engel, S. A. Macko // Nature. – 1997, Vol. 389. – P. 265-268.
60. Biver, N. Ethyl alcohol and sugar in comet C/2014 Q2 (Lovejoy) /[Electronic resource]. N. Biver, D. Bockelée-Morvan1, R. Moreno1, et al. / Sci. Adv. – 2015, Vol. 1, No. 9. – P.1-5. Access mode*:* *http://authors.library.caltech.edu/63122/1/e1500863.full.pdf.* (last access: 11.08.16). - Title from the screen.
61. Altwegg, K.67P/Churyumov-Gerasimenko, a Jupiter family comet with a high D/H ratio / K. Altwegg, H. Balsiger, A. Bar-Nun et all. // Nature. – 2015, Vol. 347, Issue 6220. – P. 387-450. [Electronic resource]. Access mode: *https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01346024/document* (last access: 11.08.16). - Title from the screen.
62. Баренбаум А.А. Галактика. Солнечная система. Земля. Соподчиненные процессы и эволюция / А. А. Баренбаум. - М.: ГЕОС, 2002. − 394 с.
63. Tobias Cornelius A. Space radiation and related topics / Cornelius A. Tobias, Paul Todd. – New York and London : Academic Press, 1974. – P. 262.
64. Urey H.C. Life-forms in meteorites: origin of life-like forms in carbonaceous chondrites. Introduction / H. C. Urey // Nature, 1962. – Vol. 193. – P. 1119-1123.
65. D'Argenio, Bruno. Microbes in rocks and meteorites: a new form of life unaffected by time, temperature, pressure / Bruno D'Argenio, Giuseppe Geraci, Rosanna del Gaudio // Rendiconti Lincei. - 2001, Vol. 12, Issue 1. – P. 51-68.

66. Makarova, Kira S. Genome of the extremely radiation-resistant dacterium *Deinococcus radiodurans* viewed from the perspective of comparative genomics / Kira S. Makarova, L. Aravind, Yuri I. Wolf et all. [Electronic resource]. // Microbiol Mol Biol Rev. – 2001, Vol. 65, No 1. – P. 44-79. Access mode: *http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC99018*/ (last access: 19.08.16). - Title from the screen.

67. McKay, David S. Search for past life on Mars: possible relic biogenic activity in martian meteorite ALH84001 / David S. McKay, Everett K. Gibson Jr., Kathie L. Thomas-Keprta et all. // Science, New Series, - 1996, Vol. 273, No. 5277. - P. 924-930. [Electronic resource]. Access mode: *http://www.es.ucsc.edu/~rcoe/eart290C/McKay_ALH84001-PossibleBiogenic_Science96.pdf* (last access: 19.08.16). - Title from the screen.

68. Yockey, Hubert P. Life on Mars From ALH84001? Revisited / Hubert P.Yockey //Origins & Design. – 1998, Vol. 19, No.1. – P. 4-5.

69. Raoult, Didier. Nanobacteria are mineralo fetuin complexes / Didier Raoult, Michel Drancourt, Saïd Azza et all. // PLoS Pathog. – 2008, Vol,4 (2): e41. – [Electronic resource]. Access mode: *https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2242841/?tool=pmcentrez* (last access: 19.08.16). - Title from the screen.

70. Folk, R. L. Nannobacterial Alteration of Pyroxenes in Martian meteorite Allen Hills 84001[Electronic resource]. / R. L. Folk and L.A. Taylor // Meteor. & Plan. Sci. – 2002, Vol. 37. – P.1057-1070. Access mode: *http://articles.adsabs.harvard.edu//full/2002M%26PS...37.1057F/0001057.000.*html (last access: 19.08.16). - Title from the screen.

71. Hoover R. B. Perspectives in astrobiology / R. B. Hoover, A.Yu. Rozanov, R, Paepe. - IOS Press. 2005. – 219 p.

72. Крик Ф. Жизнь как она есть: ее зарождение и сущность [Электронный ресурс] / Москва: Институт компьютерных исследований. – 2002. – 160 с. Режим доступа: *http://evolution.powernet.ru/library/crick_life_itself.html* (дата обращения 22.07.17). – Название с экрана.

73. Гольданский, В.И. Туннельные явления в химической физике / В.И. Гольданский, Л.И. Трахтенберг, В.Н. Флеров. – М. : Наука. – 1986. – 296 с.

74. Аветисов В.А. Физические аспекты нарушения зеркальной симметрии биоорганического мира [Электронный ресурс] / В.А. Аветисов, В.И. Гольданский // Успехи физических наук. – 1996. – Т.166, № 8. – С. 873-891. Режим доступа: *http://ufn.ru/ru/articles/1996/8/d/.*

75. Манагадзе, Г.Г. Плазма метеоритного удара и добиологическач эволюция / Г. Г. Манагадзе. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. – 352 с.

76. Sczepanski, J. N. A cross-chiral RNA polymerase ribozyme / J. N. Sczepanski, G.F. Joyce // Nature. – 2014. – Vol. 515. – P. 440-442.

77. Опарин А. И. Возникновение жизни на Земле [Электронный ресурс] / А.И. Опарин. – М.-Л. : Из-во АН СССР. – 1941. – 262 с. Режим доступа: *biology.krc.karelia.ru:8080/.*

78. Haldane, J.D.S. Origin of Life / J.D.S. Haldane // The Rationalist Annual. – 1929. – Vol. 148. – P. 3-10.
79. Miller, Stanley J. A production of amino acids under possible primitive Earth conditions / Stanley J. Miller // Science. – 1953. - Vol. 117, Issue 3046. - P. 528-529 DOI: 10.1126/science.117.3046.528.
80. Johnson, A. P. Cleaves HJ, Dworkin JP, Glavin DP, Lazcano A, Bada JL The Miller volcanic spark discharge experiment / A.P. Johnson, H.J. Cleaves, J.P. Dworkin [et al.] // Science. – 2008. - Vol. 322, Issue 5900. – P. 404 doi:10.1126/science.1161527
81. Bada, J. L. New insights into prebiotic chemistry from Stanley Miller's spark discharge experiments / J. L. Bada // Chem. Soc. Rev. – 2013. – Vol. 42, Issue 5. – P. 2186-2196. doi: 10.1039/c3cs35433d.
82. Ferus, M. Formation of nucleobases in a Miller-Urey reducing atmosphere / M. Ferus, F. Pietrucci, A.M. Saitta [et al] // Proc. Natl Acad Sci USA. – 2017. – Vol. 114, Issue 17. – P. 4306-4311.
83. Saittaa, A.M. Miller experiments in atomistic computer simulations [Electron source] / A.M. Saittaa, F.Saijac // PNAS. – 2014. – Vol. 111, No. 38. – P. 13768-13773. Access mode: *http://www.pnas.org/content/111/38/13768.full.pdf.*
84. Снытников В. Н. Астрокатализ как стартовый этап геобиологических процессов. Жизнь создает планеты? / В кн.: Эволюция биосферы и биоразнообразия. К 70-летию А.Ю.Розанова. - М.: КМК, 2006.- С. 49-59.
85. Владимиров М.Г. Экспериментальное моделирование электровосстановления двуокиси углерода на пирите в условиях подземных гидротермальных источников / Владимиров М.Г. Рыжков Ю.Ф., Алексеев В.А. [и др.] // Доклады Академии наук - 2002. - Т. 385. - С. 685-688.
86. Fox S.W. Synthesis of uracil under conditions of a thermal model of prebiological chemistry / S.W. Fox, K. Harada // Science. – 1961. – Vol. 133, no. 3468. – P. 1923-1924.
87. Negron-Mendoza, A. The Role of Clays in the Origin of Life / A. Negron-Mendoza, S. Ramos-Bernal // in book: Cellar Origin, Life in Extreme Habitats and Astrobilogy. – 2005. – Vol. 6. – P. 181-194.
88. Hashizume, Hideo. Role of Clay Minerals in Chemical Evolution and the Origins of Life. Chapter 10. In book : "Clay Minerals in Nature - Their Characterization, Modification and Application" [Electron source] (Edited by Marta Valaškova and Gražyna Simha Martynkova). – Rijeka : Intech. – 2012. – P. 191-201. – Access mode: *https://ru.scribd.com/document/257167249/Clay-Minerals-in-Nature-Their-Characterization-Modification-and-Application.*
89. Кернс-Смит А. Дж. Первые организмы // В мире науки. – 1985. – №8. – С. 46-56.
90. Paecht-Horowitz, M. Synthesis of amino acyl-adenylates under prebiotic conditions / M. Paecht-Horowitz, A. Katchalsky // Journal of Molecular Evolution. – 1973. – Vol. 2, Issue 2-3. – P. 91-98.
91. Трофимов Б.А. Жизнь в глубине веков / Б.А. Трофимов. – М.: Госкультпросветиздат, 1957. - 150 с.

92. Gilbert, W. Origin of Life: The RNA world / W. Gilbert // Nature. – 1986. – Vol. 319, Issue 6055. – P. 618. doi: 10.1038/319618a0.
93. Altman, S. The RNA world [Electron source] / S. Altman, T. S. Cech. – Assess mode: *Nobelprize.org. Nobel Media AB 2014. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1989/altman-article.htm*
94. Hannon, G.J. RNA interference / G. J. Honnon // Nature. – 2002. – Vol. 418, Issue 6894. – P. 244-251.
95. Oehlenschläger F., Eigen M. 30 Years Later - a New Approach to Sol Spiegelman's and Leslie Orgel's in vitro evolutionary studies Dedicated to Leslie Orgel on the occasion of his 70th birthday // Origins of Life and Evolution of Biospheres. - 1997. - V. 27, Issue 5-6. - P. 437–457.
96. Kreysing M. Heatflux across an open pore enables the continuous replication and selection of oligonucleotides towards increasing length / M. Kreysing, L. Keil, S. Lanzmich & D. Braun // Nature Chemistry. – 2015. – Vol. 7. – P. 203-208.
97. Cleaves, H. J. II. Views of RNA: In RNA unique in its chemical isomer space? / H. J. Cleaves, II, M. Meringer, J. Coodvin // Astrobiology. – 2015. – Vol. 15, No 7. – P. 538-558.
98. Szathmáry, E. (2003) Why are there four letters in the genetic alphabet? / E. Szathmáry // Nat. Rev. Genet. – 2003. – Vol. 4. – P. 995-1001.
99. Nechaev, S.K. Statistics of noncoding RNAs: alignment and secondary structure prediction / S.K. Nechaev, M.V. Tamm, O.V. Valba // Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical. – 2011. – Vol. 44, No 19. – P. 195001.
100. Никитин М. Происходжение жизни. От туманности до клетки / М. : Альпина нон-фикшн. – 2016. – 542 с.
101. Yu, H. Darwinian evolution of an alternative genetic system provides support for TNA as an RNA progenitor / H. Yu, Zh. Su, J.c. Chaput // Nature Chemistry. – 2012. - Vol. 4. – P. 183-187.
102. Zhang, L. A Simple Glycol Nucleic Acid / L. Zhang, A. Peritz, E. Meggers // J. Am. Chem. Soc. – 2005. – Vol. 127, Issue 12. – P. 4174-4175.
103. Nelson K. E. Peptide nucleic acids rather than RNA may have been the first genetic molecule / K.E. Nelson, M. Levvy, S.L. Miller // PNAS. – 2000. – Vol. 87, No 8. – P. 3868-3871.
104. Ghidini, A. Synthesis of PNA Oligoether Conjugates / A. Ghidini, P. Steunenberg, M. Murtola [et al.] // Molecules. – 2014. – Vol. 19, No 3. – P. 3135-3148.
105. Mittapalli, G.K. Mapping the landscape of potentially primordial informational oligomers: oligodipeptides tagged with 2,4-disubstituted 5-aminopyrimidines as recognition elements / G.K. Mittapalli, Y.M. Osornio, M.A. Guerrero [et al.] // A. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 2007. – Vol. 46. – P. 2478–2484.
106. Segred, D. / D. Segred, B. Shenhav, R. Kafri, D. Lancet // J. theor. Biol. – 2001. – Vol. 213. – P. 481-491.
107. Wächtershäuser, G. Origin of life. Life as We Don't Know It / G. Wächtershäuser // Science. – 200. – Vol. 289, No 5483. – P. 1307-1308.

108. Losch, A. What is Life? On Earth and Beyong / A. Losch. – Cambridge : Cambrige University Press. – 2017. – P. 102.
109. Vakulenko, S. Istability, compexity, and evolution // S. Vakulenko, D. Grigoriev // J. Math. Sci. – 2009. – Vol. 158, Issue 6. – P. 787-808.
110. The Limits of Organic Life in Planetary Systems [Electron source] / Committee on the Limits of Organic Life in Planetary Systems Committee on the Origins and Evolution of Life Space Studies Board Division on Engineering and Physical Sciences Board on Life Sciences Division on Earth and Life Studies / Washington, D.C. – The National Academies Press. – 2007. – 116 p. Available at: *http://www.nap.edu/catalog/11919.html.*
111. deap 1.0.2 Distributed Evolutionary Algorithms in Python / Available at: *https://pypi.python.org/pypi/deap.*
112. Белая, Е.А. Исскуственная жизнь: понятие и проблематика [Электронный ресурс] / Е.А. Белая // Международный студенчнеский научный вестик. – 2015. - № 4 (часть 4). – Режим доступа: *https://www.eduherald.ru/ru/article/view?id=13667.*
113. Nawroth, J.C. A tissue-engineered jellyfish with biomimetic propulsion / J.C. Howroth, H. Lee, A.W. Feinberg [et al] // Natural Biotechnology. – 2012. – Vol. 30. – P. 792-797.
114. Gibson, D.G. Creation of a bacterial cell controlled by a chemically synthesized genome / D.G. Gibson, J.I. Glass, C. Lartigue [et al] // Science. – 2010. – Vol. 329. – P. 52-56.

РОЗДІЛ 5 БІОГЕОХІМІЧНІ ФУНКЦІЇ ЖИВОЇ МАТЕРІЇ

5.1 Класифікація біогеохімічних функцій живої речовини за В.І. Вернадським

Предметом біогеохімії являється дослідження ролі живої матерії в перетворенні планети. Всю діяльність організмів в біосфері з певною часткою умовності можна класифікувати за кількома базовими функціями, які дозволяють описати їх біосферно-геологічну роль.

В.І. Вернадський в статті «Про умови появи життя на Землі» [1] виділив 9 основних біогеохімічних функцій біосфери (табл. 5.1).

Таблиця 5.1. Класифікація БГХ функцій біосфери за Вернадським [1]

Функція	Опис	Які організми виконують функції
1. Газова	Всі гази біосфери утворилися біогенним шляхом і ним же змінюються. Ефект життя у газовому режимі біосфери настільки значний, що всю сукупність газових реакцій слід виділити в одне ціле, як самостійну функцію, важливу частину газового режиму планети: N_2-O_2-CO_2-CH_4-H_2-NH_3-H_2S	Всі
2. Киснева	Утворення вільного кисню: із CO_2 та H_2O*, можливо, нітратів NO_3^-	Хлорофільні
3. Окиснювальна	Окислення збіднених киснем сполук ($FeCO_3$, $MnCO_3$, нітритів $Me^{n+}(NO_2)_n$, дітіонатів $Me^{n+}(S_2O_3)_{n/2}$; H_2S, N_2, S тощо. Цей тип характерний для сполук елементів, що мають змінну валентність та тих, що можуть утворювати кілька сполук із киснем (Fe, Mn, S, Se, Cu, N, C, H). Ймовірно також для елементів P, V, Cr, Ni, Co, As, Sb, Pb, I, Bi, U, Ti.	Бактерії, переважно автотрофні
4. Кальцієва	Виділення кальцію у вигляді чистих солей (простих чи складних) – карбонатів, оксалатів, фосфатів (апатитів) тощо.	Водорості (хлорофільні), бактерії, мохи (хлорофільні), одноклітинні тваринні організми

		(корененіжки, частково радіолярії), хребетні, водні – переважно морські – організми, що утворюють кальцієві скелети (ракоподібні, молюски, голкошкірі, корали тощо)
5. Відновна	Найбільше проявляється для сульфатів – утворення H_2S, FeS_2 та інших сульфідів металів (ZnS, CuS тощо), частково безпосередньо, частково через біогенний H_2S	Бактерії
6. Концентраційна	Накопичення окремих елементів із їхнього розсіяння в довкілля. Це характерно для вуглецю – основного біоелементу та інших елементів. По мірі поглиблення вивчення геохімічних процесів значення життя в цих процесах все збільшується. Є ряд окремих видів організмів: 1. Якщо в загальній масі живої речовини яких менш звичні елементи складають більше 1% маси живого організму (наприклад, Si, Fe, K тощо) – *кремнієві, залізні, калієві організми* відповідно; 2. Якщо в організмах різних рівнів організації кількість вказаних елементів більше середнього їх вмісту в біосфері – це *організми, збагачені певним елементом.* Такі явища відомі для C, Ca, N, Fe, Mn, Cu, Ba, Sr, I, V, K, Na, Si.	Рослинні і тваринні організми різних родин – одноклітинні і багатоклітинні
7. Згорання органічних сполук	Розкладення органіки з виділенням H_2O, CO_2 и N_2	Переважно бактерії
8. Відновлювального розкладу органічних сполук	В результаті розкладу органіки в безкисневих умовах приводить до утворення H_2S, CH_4, H_2 тощо	Бактерії
9. Метаболізму і	Функція зв'язана з поглинанням O_2 і H_2O, з виділенням CO_2, з міграцією органічних	Всі організми

дихання організмів	елементів	

* *Методом мічених атомів встановлено, що молекулярний кисень в процесі фотосинтезу утворюється із кисню H_2O, а не CO_2 [2]*

В.І. Вернадський відмітив наступні особливості стосовно БГХ функцій:

1. Всі без виключення геохімічні функції живої речовини в біосфері можуть виконати найпростіші одноклітинні організми;

2. Немає організму, який міг би один виконувати всі перелічені геохімічні функції;

3. В ході геологічного часу відбувалася зміна різних організмів, що заміщували один одного у виконанні даної функції без зміни самої функції;

4. Лише з появою людини в біосфері один організм зміг викликати всю сукупність хімічних процесів, але не фізіологічною роботою свого організму, а за допомогою технічних засобів.

БГХ функції живої речовини можна поділити на дві частини:

- Пов’язані із живленням, дихання, розмноженням організмів;
- Пов’язані із руйнуванням відмерлої живої речовини та її переходу в косний стан.

5.2 Проблема оцінки кількості біомаси на Землі

Ріст і розмноження хімічно виражаються в формі зростання кількості живої речовини, що приводить до закономірного збільшення її маси (див. с. *39, БГХ принципи Вернадського*). На думку В.І. Вернадського, БГХ енергія росту та розмноження – наслідок газового обміну живої речовини з довкіллям. «Навколо йде між живими істотами, нерухомими рослинами жорстока боротьба за існування, … перш за все боротьба за газ, за дихання” [3]. В першу чергу, боротьба за біологічно активні гази, перш за все CO_2 – первинним і найбільш активним споживачем якого являється бактеріальна мікрофлора та рослинність.

Розповсюдження бактеріальної мікрофлори (і в цілому – всієї живої речовини) та біомаси, яку вона виробляє, обмежується головним чином наявністю достатньої кількості речовин для функціонування трофічних ланцюгів. Як вважав В.І. Вернадський, «… теоретично .. є межа кількості поколінь за добу, пов'язана з тим, що організми мають ту чи іншу форму газового обміну» [3].

Положення, які висловив В.І. Вернадський, до нашого часу викликають ряд сумнівів. Зокрема, до таких слід віднести твердження про постійність біомаси протягом геологічної історії Землі: «Кількість життя на земній поверхні незмінне в геологічні періоди (від архею до теперішнього часу) [3, с. 46], «кількість живої речовини залишається незмінним протягом

геологічного часу [3, с. 47]. Навіть учень та послідовник В.І. Вернадського, відомий геохімік О.П. Виноградов у передмові до V тому вибраних праць свого вчителя відмічає, що «з деякими твердженнями В.І. Вернадського не можна погодитися, наприклад при постійність маси живої речовини на Землі протягом всієї геологічної історії». Під «геологічною історією» В.І. Вернадський мав на увазі період існування Землі від появи на ній життя.

І в наш час існують прихильники ідеї як постійності біомаси, так і збільшення її кількості протягом періоду еволюції життя. Більшість біологів вважає, що загальна маса живої речовини збільшується, про що свідчить зростаюча кількість різновидів організмів, заповнення нових екологічних зон та диференціація екологічних ніш. Ряд геологів, біогеохіміків скептично відносяться до можливості кількісної оцінки динаміки біомаси Землі, вважаючи, що її маса знаходиться в прямій залежності від кількості доступних хімічних елементів та умов їх засвоєння в межах земної кори. На їх думку, рішення проблеми залежить від можливості оцінки біомаси в сучасній біосфері та в біосферах минулих геологічних епох. Радянський геолог В.О. Успенський [4], виходячи із постійності коефіцієнту фосилізації (скам'яніння) органічного вуглецю (0,8 % якого захоронюється із осадовими породами) і показників його вмісту в осадових породах, зробив спробу розрахувати сумарну біомасу біосфери за весь час її існування (приблизно 600 млн. років). Навіть при такому, явно заниженому віці, виявилося, що річна продуктивність органічного вуглецю в сучасній біосфері перевищує цей показник для минулих біосфер в 29,5 разів. Цей результат добре погоджується із даними про вміст вуглецю в осадових породах періодів палеозою, мезозою і кайнозою. Його дані достовірно свідчили про те, що відбувалося поступове збільшення вмісту органічного вуглецю в сумарній біомасі, з якої утворювалися скам'янілі форми цього біогенного елементу. Так, середній вміст вуглецю в палеозойських відкладах складає 0,62 %, в мезозойських – 0,68, кайнозойських – 1,32 %.

Відповідно до висновку радянського геохіміка О.Б. Ронова [5], факт збільшення вмісту органічного вуглецю в більш пізніх відкладах пояснюється збільшенням біомаси та продуктивності біомаси, посиленим переходу рослинних решток у викопний стан, а також втрату летких сполук із більш ранніх відкладів.

Радянські геологи і геохіміки М.М. Страхов [6] і М.Б. Вассоєвич [7] вказують, що невідомо, яка саме частка відмерлої частини рослинної біомаси трансформується у викопний стан. Наприклад, за їхніми даними, в еволюційному ряду хвойні ліси-листяні ліси-трав'янисті співтовариства відбувається зменшення відсотку органічного вуглецю, який захоронюється.

Фітоценози останніх етапів розвитку біосфери характеризуються збільшенням ступеня замкненості кругообігу, органіка із ґрунтів мігрує все швидше.

Виходячи з того, що тривалий геологічний час область життя обмежувалася гідросферою, можна оцінити дані по біомасі океану і суші. За даними радянського ґрунтознавця Н. І. Базилевич [8] і радянського ботаніка Л.Є. Родіна [9], порівняння продукції океану та суші показує, що продуктивність біосфери при переході життя на сушу збільшилася як мінімум в 3-4 рази. Біомаса океану, структура якого сформувалася наприкінці палеозою, оцінюється в $3{,}4 \cdot 10^9$ т в перерахунку на суху масу. Біомаса більш молодих екосистем складає, за даними різних авторів, від $1{,}8 \cdot 10^{12} \div 1{,}0 \cdot 10^{13}$ т [10]. Навіть при такій варіабельності оцінки зрозуміло, що біомаса океану в сучасному балансі Землі відіграє меншу роль. Чинником, який знизив продуктивність океанічної біомаси, могло стати утримання хімічних елементів в біогеохімічному кругообігу біогеоценозів суші.

Крім абсолютної величини біомаси в еволюції життя і біосфери, значну роль має зміна продуктивності екосистем. Біомаса трав'янистих співтовариств майже повністю мінералізується за 1-2 роки, тоді як метаболізм в стовбурах, корінні, гілках дерев триває десятки та сотні років. Тому акумулятивне значення трав'янистого покрову в біосфері не менше, ніж лісової рослинності. Особливо це стосується явищ гумусоутворення, БГХ кругообігів C, N, Si, Ca, K, P.

Продукування CO_2 в результаті біохімічних процесів в непорушених екосистемах оцінено в $13{,}5 \cdot 10^{10}$ т/рік [4]. Інтенсивність циклічних процесів утворення живої речовини протягом існування біосфери, на думку В.О. Успенського [4], зросла в 29 разів. Причини різні, в тому числі і та обставина, що протягом еволюції мінялося співвідношення між продуцентами, консументами та редуцентами. Так, у океані на продуценти припадає 1/16 частина, тоді як на суші біомаса рослин майже в сто разів перевищує біомасу тварин та мікроорганізмів. Багато біологів вважають, що жива речовина розвивається за принципом «самокерованого розширеного відтворення» біомаси (чисельності організмів, їх різноманіття та зростаючої складності) завдяки неперервності надходження сонячної енергії [11].

5.2 Класифікація біогеохімічних функцій живої речовини за А.В. Лапо

Наразі класифікація БГХ функцій за В.І. Вернадським дещо змінена, в зв'язку з накопиченням нових даних про БГХ роль живої матерії. Радянський геолог А. В. Лапо [12], модифікував деякі з них.

5.2.1 Енергетична функція

Основна біосферна функція живої матерії – **енергетична**, пов'язана із запасанням енергії в процесах фотосинтезу і хемосинтезу, передачі її ланцюгами живлення та розсіюванням.

Відомо, що більша частина сонячної енергії, що надходить на Землю, втрачається безповоротно:

- 47 % - розсіюється хмарним покровом;
- 22 % - поглинається атмосферними газами;
- 24 % - поглинається ґрунтовим покровом.

Лише 1 % засвоюється фотосинтетиками и трансформується в енергію хімічних зв'язків макромолекул. В результаті виробляється біля $2{,}32 \cdot 10^9$ т органічної речовини та $2{,}48 \cdot 10^9$ т кисню щороку.

Порівняно із Сонцем, енергетичний внесок інших енергетичних джерел – внутрішнього тепла Землі та вулканізму, припливної енергії – у функціонування біосфери дуже незначний (біля 0,5 %). Очевидно, що *біосфера сама енергії не виробляє, а лише акумулює її, перерозподіляє та втрачає при розсіюванні тепла.*

Для проблем людства, пов'язаних з виробництвом продуктів харчування, біопалива, слід знати ефективність фотосинтезу, тобто частку світлової енергії, яка перетворюється в хімічну. Поняття **продуктивності фотосинтезу** залежить від того, як облікується енергія – чи все поглинуте світло, чи тільки обмеженої частини – фотосинтетично активної радіації.

За рівнянням фотосинтезу, для фіксації молекули вуглекислого газу потрібно 8-10 фотонів. Енергія Гіббса, потрібна для трансформації 1 моль CO_2 в $C_6H_{12}O_6$ складає 447,3 кДж. При цьому 8 моль фотонів (довжиною хвилі 600 нм) мають енергію 1595,2 кДж. Отже, номінальний к.к.д. фотосинтезу складає біля 28 %. Однак в реальних умовах використовується енергія випромінювання в тільки діапазоні 400-720 нм. В сонячному світлі на цей діапазон припадає лише біля 45 % спектру, тому теоретичний к.к.д. знижується до 12,6 %. Однак в дійсності рослина не поглинає енергію на 100 %. Тому фактично к.к.д. фотосинтетичної ефективності трансформації сонячної енергії у запас енергії біомаси складає 3-6 % [13]. Крім того, для попередження пошкодження фотосинтетичного апарату через надлишок надходження енергії,частина її розсіюється у вигляді тепла (нефотохімічне затухання) чи перевипромінюється як флуоресценція самого хлорофілу.

К.к.д. типових рослин складає 0,2-2 %, типового врожаю культурних рослин 1-2 % [13]. В 1965 р. [14] було показано, у цукрової тростини, яка демонструє один із найвищих к.к.д. - до 7%, пояснюється тим, що першими продуктами фотосинтезу являються кислоти, що містять 4 атоми вуглецю

(цикл Хетча-Слека) – яблучна, щавелевооцтова, аспарагінова (так звані C_4-кислоти та відповідно C_4-організми), а не C_3-кислота, яка містить 3 атоми вуглецю (3-фосфогліцеринова кислота і відповідно C_3-організми), як у хлорели та більшості рослин помірної кліматичної зони (рис. 5.1). Пізніше було виявлено багато інших C_4-рослин, головним чином тропічних (в тому числі тих, що мають важливе господарче значення), їх назвали. З однодольних до них кукурудза (*Zed*), сорго (*Sorghum*), просо (*Eleusine*), а з дводольних – щириця роду *Amaranthus* та деякі види молочайних *Euphorbia* [13].

C_3-рослини зазвичай добре розвиваються в областях помірного температурного режиму, помірної інтенсивності сонячного світла, надлишковою кількістю підземних вод та концентрацією CO_2 від 200 ppm і вище. Такі рослинні організми з'явилися в мезозої і палеозої, набагато раніше до появи C_4-рослин. Вони й зараз складають 95 % біомаси земної рослинності (наприклад, ячмінь (*Hórdeum*), рис (*Oryza*)).

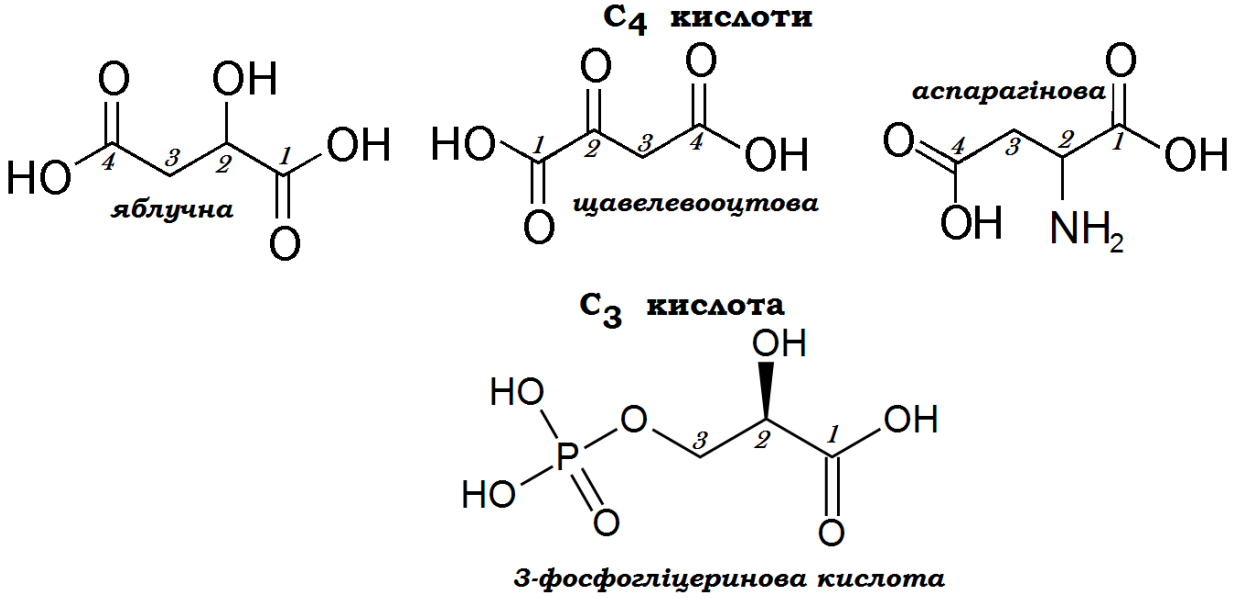


Рис. 5.1. Класифікація C_4 та C_3 кислот

Особливу групу з парадоксальним метаболізмом складають рослини дуже посушливих районів, які одержали назву САМ-рослини, за назвою родини *Crassulaceae.* Це переважно сукуленти пустель, ананас. Вони засвоюють атмосферний CO_2 також з утворенням C_4-кислот (переважно яблучної), але їхній синтез відбувається в темряві. Кислота запасається у вакуолях. Вдень, коли хлорофіл активується світлом, яблучна кислота втрачає карбоксильну групу з утворенням 3-атомного ланцюгу та CO_2, із яких потім синтезуються вуглеводні в циклі Кальвіна. Основна перевага такого способу засвоєння фотоенергії – економія води, що є дуже важливим чинником для сукулентів.

На рис. 5.2 наведено схему ефективності розподілу світлової енергії у фотосинтезі рослинами різних типів. Мінімальні втрати енергії розраховано на 1000 кДж світлового потоку на кожний дискретній стадії процесу фотосинтезу рослин від перехвату випромінювання до утворення біомаси як акумулятору хімічної енергії. Розрахунки проведено при температурі листка 30 °С та концентрації CO_2 у повітрі 380 ppm. Теоретичне максимальне значення к.к.д. фотосинтезу складає 4,6 % для C_3 та 6 % для C_4 рослин. Розрахунок проведено як відношення повної початкової сонячної енергії та кінцевої енергії, накопиченої в біомасі.

Слід відмітити, що недавнє дослідження [17] показало, що було недооцінено внесок фотосинтезуючих ціанобактерій у засвоєнні енергії, оцінений у 20-30 % від загальної акумуляції з інтенсивністю біля 450 тераватт в рік. Загальну фотосинтетичну продуктивність біосфери оцінено в $1{,}50\text{-}2{,}25\cdot10^{15}$ Вт або $4{,}73\text{-}7{,}10\cdot10^{22}$ Дж, враховуючи, що потужність сонячної радіації, оцінка к.к.д. фотосинтезу коливається від 0,84 % до 1,60 %, що погоджується з даними роботи [13].

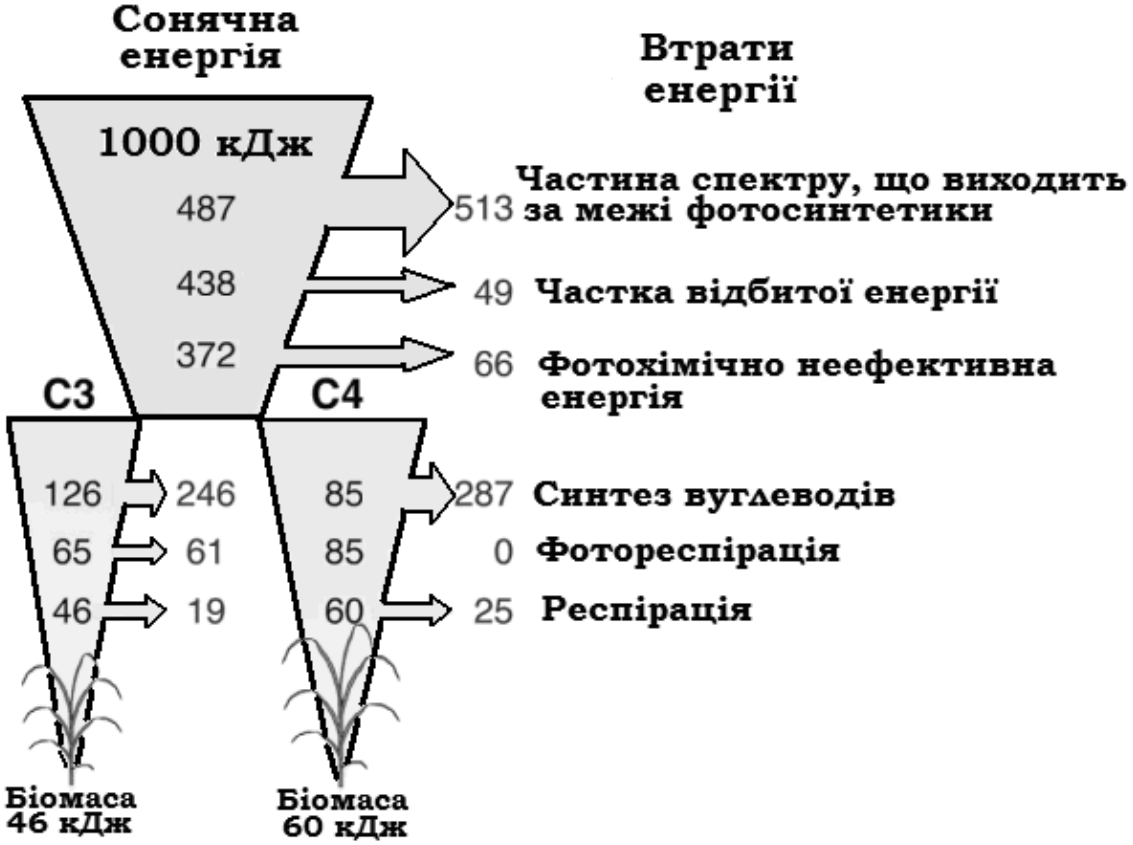


Рис. 5.2. Порівняльна характеристика розподілу, втрат та засвоєння сонячної енергії в процесі фотосинтезу рослинами C_3 та C_4 типів [15]

Оцінка енергетичної функції живого важлива для прикладних питань, наприклад, оцінки рентабельності одержання біопалива порівняно, наприклад, з фотоелектричною установкою. Слід відмітити, що порівняння

не на користь біотехнології. Частка засвоєної сонячної енергії на реальній плантації гавайської пальми (Бригаму) була рівною 0,3 %, тоді як фотоелемент засвоїв біля 10% сонячної інсоляції [13].

Тому одним із перспективних напрямків сучасної біотехнології, генної інженерії є пошук способів підвищення к.к.д. фотосинтезу. Група біотехнологів із Массачусетського технологічного інституту (США) [18] розробила технологію збільшення к.к.д. фотосинтезу в 3 рази за допомогою наночастинок на основі вуглецевих нанотрубок. Введення їх невеликої кількості в клітини рослин привело до значного покращенню роботи хлоропластів. Побічні ефекти від такої операції вдалося усунути завдяки приєднанню до нанотрубок наночастинки із оксиду церію CeO_2 і молекули поліакрилової кислоти $(-CH_2-CH-COOH)_n$. Введена система вбудовується в стінки хлоропластів, збільшуючи їх робочий «діапазон» та прискорюючи обмін електронами між різними складовими системи фотосинтезу.

Наукова думка пішла далі, активно розробляючи штучні системи, що імітують процеси засвоєння світлової енергії в процесі фотосинтезу [19]. Так, хіміки із Національної лабораторії Міністерства енергетики США Брукхейвен і Virginia Tech розробили два фотокаталізатори у вигляді єдиної «супрамолекули», спеціалізованої для поглинання світла, перенесення електрона і наступного каталізу. В обох молекулярних системах центри фокусування світла містять йони рутенію Ru, сполучені з іонами родію Rh через молекулу-місток, яка забезпечує переніс електронів із центрів Ru в Rh-каталізатор, де утворюється водень.

Хоча **хемосинтез** як метод одержання енергії для функціонування живої матерії в сучасній біосфері дає незначний внесок в загальний енергобаланс, він важливий тим, що очевидно був еволюційно першим способом автотрофного живлення (тільки бактерії та археї) шляхом синтезу органічних речовин з CO_2 за рахунок окислення H_2, NH_3, H_2S, Fe^{n+}, Mn^{n+} та інших речовин.

Явище хемосинтезу в 1887 р. відкрив видатний російський мікробіолог С.М. Виноградський [20]. Його особливість в тому, що енергія реакцій окислення неорганічних сполук не може напряму засвоюватися у процесах асиміляції. Спочатку вона повинна трансформуватися в енергію зв'язків АТФ, а тільки потім використовується для синтезу органічних сполук (рис. 5.3).

Окислюючи неорганічні речовини, *хемосинтетики* (хемолітотрофи) одержують відновні еквіваленти (у вигляді НАД·Н), а також енергію, яку запасають у вигляді АТФ завдяки процесу переносу електронів через ланцюг дихальних ферментів, вбудованих в мембрану клітини бактерій.

Хемосинтетичний біосинтез органіки відбувається в результаті автотрофної асиміляції CO_2 у циклі Кальвіна аналогічно до фотосинтезу. Бактерії, які використовують хемосинтез, не відносяться до єдиної в таксономічному відношенні групи, їх систематизують залежно від неорганічного субстрату, який вони окислюють.

Наприклад, це:

- *Водневі* бактерії – одержують енергію від реакції окислення водню: $2H_2 + O_2 = 2H_2O + 235$ кДж. Вони відносяться до самої численної і різноманітної групи хемосинтетиків, це аероби. Вони окислюють водень, який утворюється при анаеробному розкладі різних органічних решток. Порівняно з іншими автотрофами вони мають високу швидкість розмноження та росту, тому можуть утворювати значну біомасу. Найбільш вивчена *Hydrogenomonas eutropha* – широко поширена в ґрунті дрібна рухлива, з полярним джгутиком паличка.

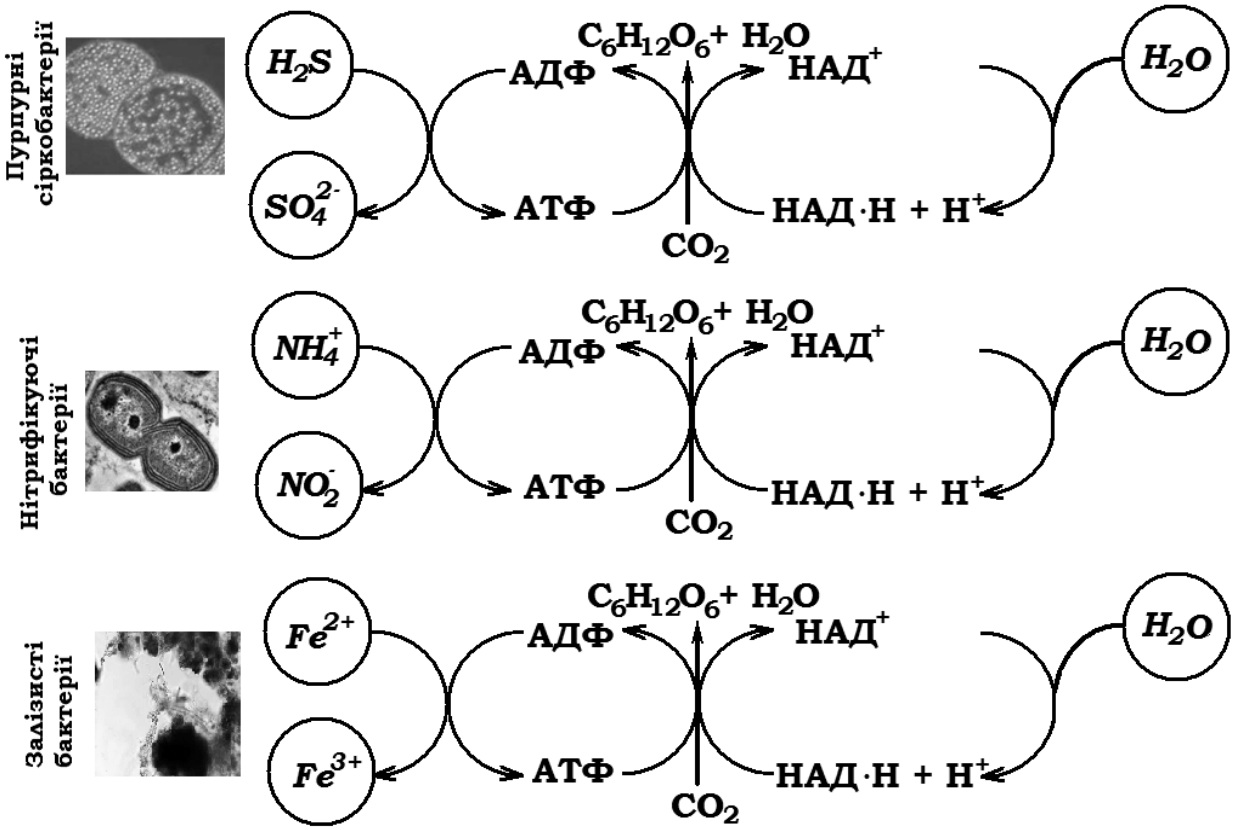


Рис. 5.3. Схеми хемосинтезу *(АДФ – аденозинтрифосфат, АТФ – азенозинтрифосфат, НАД$^+$, НАД·Н - кофермент нікотин амідаденіндинуклеотид депротонований і протонований відповідно)*

- *Бактерії, які окислюють сірку* – одержують енергію від реакції окислення водню: $2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2\ S + 272$ кДж. В клітинах бактерій у вигляді дрібних включень накопичується вільна сірка, що з часом утворює

значні її поклади. Середовищем існування цих бактерій є водойми, у воді яких міститься H_2S, вулканічних виходів. При недостачі сірководню бактерії цієї групи продовжують окислення сірки до сірчаної кислоти: $2S + 3O_2 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + 636$ кДж. Енергія, яку одержують при окисленні цими мікроорганізмами відновлених сполук сірки, використовується ними для синтезу органічних сполук із CO_2. Кислота, яка утворюється як побічний продукт метаболізму, є діючим началом хімічного вивітрювання. Здатність деяких сірчистих бактерій розкладати сульфіди металів використовують в бактеріальній гідрометалургії для бактеріального вилуговування металів із руд [21];

- *Нітрифікуючі бактерії* – перетворюють аміак та амонійні солі в нітрати. Середовище їх проживання – ґрунт та водойми. Життєдіяльність цих бактерій – один із основних чинників родючості ґрунтів. Реакції нітрифікації відбуваються в дві стадії:

$2\ NH_3 + 3\ O_2 = 2\ HNO_2 + 2\ H_2O + 272$ кДж;

$2\ HNO_2 + O_2 = 2HNO_3 + 142$ кДж.

- *Залізисті бактерії* – одержують енергію за рахунок окислення йонів Fe^{2+} до Fe^{3+}:

$$4\ FeCO_3 + O_2 + 6H_2O = 4\ Fe(OH)_3 + 4CO_2 + 324 \text{ кДж}.$$

Одні із представників цього класу хемоавтотрофів – одноклітинні бактерії виду *Thiobacillus ferrooxidans* – накопичують гідроксид Fe(III) в зовнішньому бактеріальному чохлі, при цьому йони заліза не потрапляють через клітинну мембрану до цитоплазми. Вони не можуть перетворювати атмосферний CO_2 і тому являються строгими (облігатними) хемотрофами. Поява електродного потенціалу і синтез АТФ здійснюється за рахунок різниці pH всередині і зовні клітини.

Отже, хемосинтетичним бактеріям належить провідна роль в БГХ циклах хімічних елементів в біосфері.

За способом одержання енергії та типом донорів електронів у процесах трансформації енергії всі живі організми можна поділити на:

- *Фотолітотрофи* – живляться сонячним світлом, джерело електронів – неорганічні сполуки;
- *Хемолітотрофи* – енергію одержують із окисно-відновних реакцій, донори електронів – неорганічні сполуки;
- *Хемоорганотрофи* – використовують енергію окисно-відновних реакцій, джерелами електронів є органічні сполуки, синтезовані іншими організмами, до них відносяться більшість патогенних мікроорганізмів(наприклад, стафілококи).

Порівняння енергетичних ефектів реакцій хемосинтезу та фотосинтезу пояснює, чому хемосинтетики не піднялися вище бактеріального рівня організації:

Сумарні рівняння хемосинтезу:

$2S + 3O_2 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + 636$ кДж;

$2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S + 272$ кДж;

$2NH_3 + 3O_2 = 2HNO_2 + 2H_2O + 662$ кДж;

$2HNO_2 + O_2 = 2HNO_3 + 101$ кДж;

$4FeCO_3 + O_2 + 6H_2O = 4Fe(OH)_3 + 4CO_2 + 324$ кДж;

$2H_2 + O_2 = 2H_2O + 235$ кДж.

Сумарне рівняння фотосинтезу:

$6CO_2 + 6H_2O = C_6H_{12}O_6 + 6O_2 + 2920$ кДж.

Отже, причина полягає в тому, що енергетичні ефекти хемосинтетичних реакцій у кілька разів менші, ніж реакції фотосинтезу.

5.2.2 Газова функція

Вона полягає у здатності підтримувати та змінювати певний газовий склад довкілля і атмосфери. За В.І. Вернадським, всі гази сучасної атмосфери пов'язані з функціонуванням живої матерії. Це положення стало загальновизнаним. Зокрема, залучення вуглецю у процес фотосинтезу з подальшою інкорпорацією у ланцюг живлення зумовили його накопичення в біогенній речовині. В результаті вміст вуглецю та його сполук поступово зменшувався, перш за все в атмосфері, від десятків до сучасних 0,0038 %. Паралельно відбувалося акумуляція атмосферного кисню, синтезування озону тощо.

Газову функцію диференціюють залежно від хімічної сполуки/сполук, задіяних при її реалізації:

- *Киснево-вуглекисла,* прояв якої полягає у створенні основної маси вільного O_2. Її учасниками є всі фотосинтезуючі організми;

- *Вуглекисла,* незалежна від кисневої: утворення біогенного CO_2 внаслідок процесів дихання грибів, бактерій, тварин. Вона особливо важлива для підземної біосфери, позбавленої контакту з атмосферою (наприклад, в артезіанських водах);

- *Озонна та пероксидноводнева* проявляється в утворенні озону O_3 і, напевно, H_2O_2, які формують озоновий захисний шар;

- *Азотна,* що полягає у створенні основної кількості молекулярного N_2 внаслідок його виділення азотобактером в процесі розкладу органічної речовини як на суші, так і в океані;

- *Вуглеводнева* – перетворення ряду біогенних газів (природного газу, терпенів природних ефірних масел, меркаптанів тощо).

Зараз в атмосфері міститься $1{,}2 \cdot 10^{21}$ г O_2 (21 % об.) і $0{,}0002 \cdot 10^{21}$ г CO_2 (0,038 %). Якщо врахувати, що в процесах фотосинтезу щорічно виділяється біля $2 \cdot 10^{17}$ г O_2 [22], то весь кисень, що міститься в атмосфері, утворився протягом кількох тисяч років. Це тривалість повного кругообігу кисню біосфери.

Відомо, що дві критичні точки еволюції біосфери напряму пов'язані з газовою функцією живої речовини. Вважається, що перша трапилася біля 2,4 млрд. років назад, коли концентрація атмосферного O_2 сягнула 1 % сучасного рівня внаслідок того, що ціанобактеріям вдалося освоїти фотосинтез (так звана «*перша точка Пастера», «киснева катастрофа чи киснева революція»)* (рис. 5.4).

За гіпотезою «кисневого контролю» американських науковців Беркнера і Маршалла (L. V. Berkner, L.C. Marshall) [23], вміст атмосферного O_2 до початку фанерозою (біля 540 млн. років назад) був нижчим, ніж у точці Пастера, внаслідок чого не могли виникнути форми життя, більш високоорганізовані, ніж водорості. Пізніше цю гіпотезу переглянули, і було визнано, що цю точку біосфера пройшла значно раніше – за 1 млрд. років раніше за появу перших багатоклітинних. До неї повернулися, коли виявили, що при вмісті нижче 1 % O_2 від сучасного аеробний метаболізм в принципі неможливий. Так як для функціонування макроскопічних організмів потрібно значно більше кисню, тому і виник розвив у мільярд років.

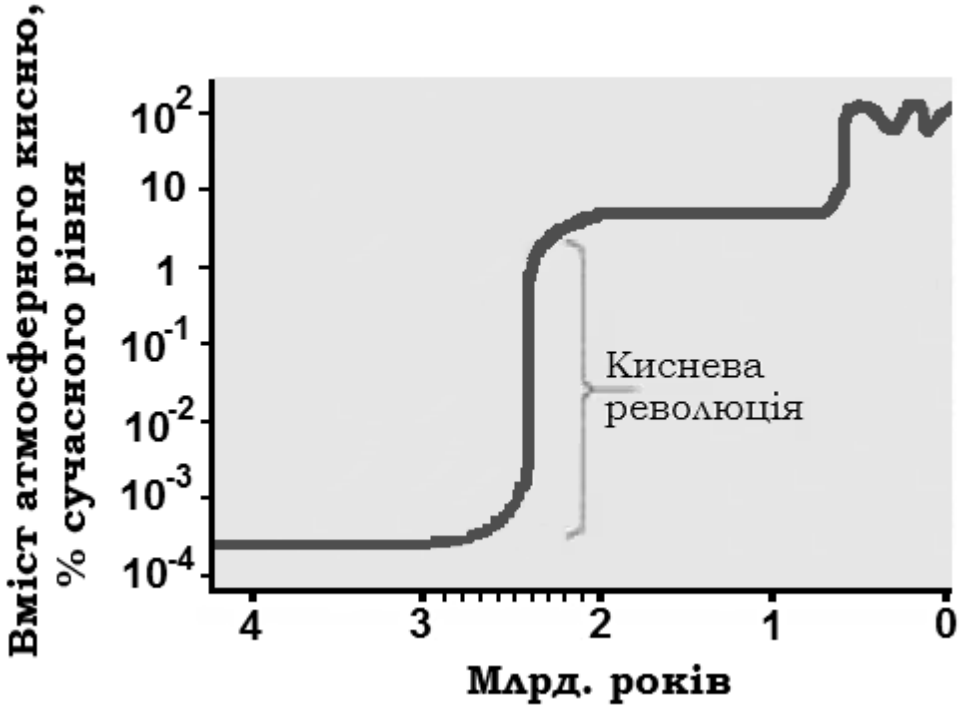


Рис. 5.4. Динаміка вмісту O_2 в земній атмосфері [28]

Таку «паузу» еволюції пояснюють низькою доступністю для живого металів, потрібних для функціонування ферментів. З появою кисню і виникненням аеробів в біосфері (біля 1,2 млрд. років тому назад) відновлювальні процеси почали супроводжуватися окиснювальними. Це принципово змінило геохімію літосфери Землі.

Другий переломний момент стосовно вмісту O_2 стався біля 800 млн. років назад, коли його концентрація сягнула 10 % від сучасного («*друга точка Пастера»*). Така концентрація стала достатньою для створення озонового шару. Наслідок – виникла можливість для живих організмів покинути водне середовище, яке захищало від УФ випромінювання, та вийти на сушу.

Проте навіть після другої точки Пастера еволюційний двигун не запрацював на повну силу. Пройшло ще біля 260 млн. років, поки не стався «кембрійський вибух», коли за короткий проміжок часу утворилося величезне різноманіття нових форм життя. Можливо, що за проміжок часу між цими подіями відбувалися завершальні молекулярно-генетичні зміни, що дозволили життю використати всі переваги кисневої атмосфери.

Як змінилася природа біохімічних процесів після виникнення кисневої атмосфери? Накопичення молекулярного кисню в ній призвело врешті до встановлення термодинамічної рівноваги процесів фотосинтезу-дихання. Змістити її можливо тільки шляхом виведення із сфери реакції одного із продуктів. Збільшити вихід кисню можна через незворотне виведення із реакції сполук відновленого вуглецю у формі цукрів та їх деривативів. Отже, продукування O_2 живою речовиною біосфери починає перевищувати його споживання нею ж тільки за умови захоронення в осадах неокисленої органіки. На перший погляд, це парадоксальний висновок, який викликає когнітивний дисонанс із звичним твердженням «ліси – легені планети». Проте в реальності тропічний ліс споживає рівно стільки O_2, скільки й виробляє в стані рівноваги – швидкості прямої та зворотної реакції рівні між собою. Якщо й можна вказати «легені планети», то це – болота та відкритий океан (рис. 5.5). Саме в болотах відбувається процес захоронення неокисленої органічної речовини, за рахунок чого невикористаний кисень накопичується в атмосфері.

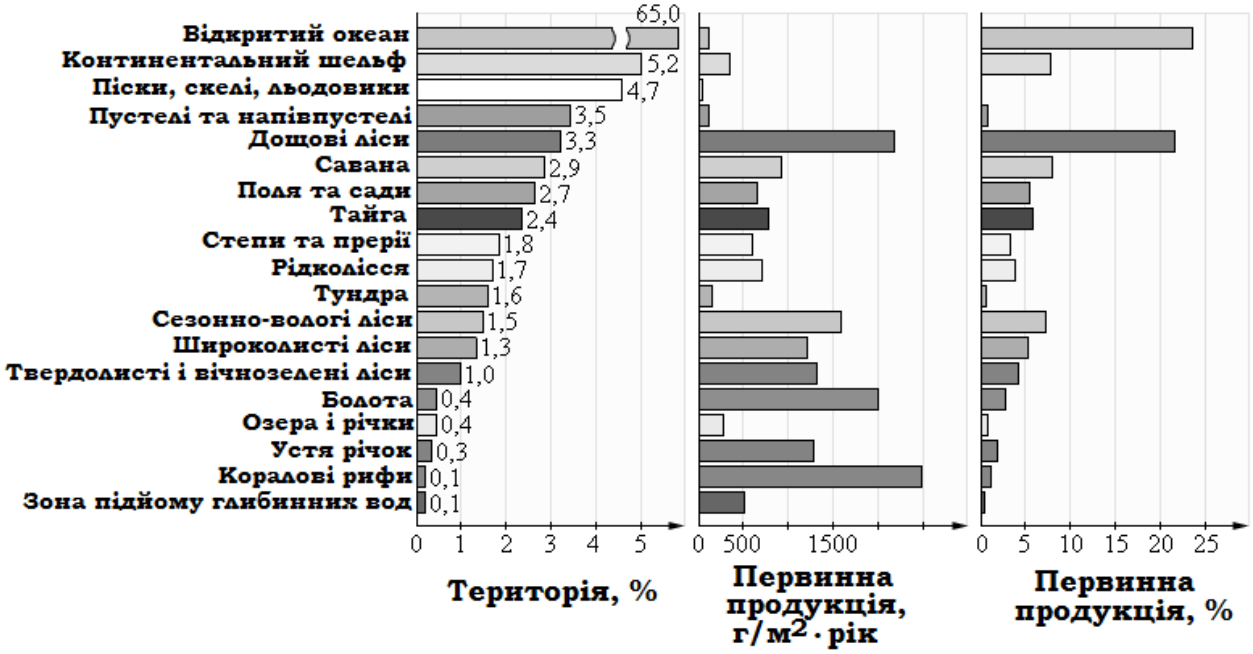


Рис. 5.5. Співвідношення між територією, зайнятою біоценозами, та продуктивністю їх фотосинтезу [29]

Інтенсивність накопичення кисню можна визначити за опосередкованим показником – геологічними даними щодо ізотопного співвідношення $^{12}C/^{13}C$ в органічних відкладах [30]. Нещодавно на території архіпелагу Шпіцберген було відкрито унікальну за цілісністю та повнотою послідовність пізньопротеозойських відкладів, які сформувалися протягом періоду 850-600 млн. років назад [31]. Вивчивши співвідношення ізотопів карбону в них, американський палеобіолог Е. Кнолль (A.H. Knoll) встановив, що протягом цього періоду швидкість захоронення органічного вуглецю була найвищою протягом всієї геологічної історії Землі [32]. Дослідження пізньопротерозойських осадів в інших регіонах світу (Канада, Австралія, Південна Африка) підтвердили висновок Кнолля. Таким чином, різке збільшення вмісту вільного O_2 в атмосфері відбулося раніше, ніж з'явилася макроскопічна фауна, і навряд чи це випадковий збіг.

Головна перевага кисневого фотосинтезу – необмежений запас вихідної речовини-відновника – води. Головним недоліком є висока токсичність одного із продуктів – кисню O_2. Саме тому спочатку цей тип обміну не був «популярним». Проте із зростанням дефіциту інших відновників фотосинтетики одержали конкурентну перевагу завдяки необмеженості вихідної сировини. З цього часу почалася епоха, що тривала біля 1 млрд. років, протягом якої біосферу Землі складали переважно ціанобактерії. Нещодавно цей період запропонували навіть так і назвати - «ціанозой» [33].

Ціанобактерії 2,4 млрд. років назад власне й започаткували «кисневу революцію» (або Велику окиснювальну подію, «кисневу катастрофу», англ. Great Oxidation Event, GOE). Звичайно, це не була миттєва унікальна подія,

короткі спалахи зростання концентрації кисню траплялися і раніше, що зафіксували палеонтологи [34]. Однак за короткий в масштабах геологічного часу період у кілька десятків мільйонів років концентрація O_2 зросла в 1000 разів (рис. 5.4) і стабілізувалася на цьому рівні. Біосфера стала окиснювальною вже необоротно.

Для більшості первісних прокаріот така концентрація кисню стала смертельно токсичною, тому в «новому кисневому світі» сталося їхнє масове вимирання за період протягом 100-200 млн. років. Вижили ті з них, які встигли створити протекторні ферменти, які захищали від кисню, та додатково збільшити товщину клітинних мембран. Біосфера відповіла на «кисневий виклик» появою бактерій, які включили O_2 в послідовність реакцій розкладу глюкози, тобто стали використовувати кисень в процесах одержання енергії. Виявилося, що окислення глюкози киснем (дихання) в енергетичному плані набагато вигідніше за безкисневий шлях диспропорціонуваннння вуглецю (бродіння). При цьому початкові етапи розпаду глюкози в процесах дихання та бродіння залишилися однаковими. Кисневий механізм по суті став надбудовою над існуючим первісним безкисневим біохімічним механізмом.

Група мікроорганізмів, яка освоїла ризиковану, проте ефективну процедуру одержання енергії за використанням кисню, названа *протеобактеріями*. Відповідно до сучасних поглядів, саме вони дали початок формуванню дихальних органел еукаріотичних клітин – мітохондрій. З точки зору генетики, найближчий сучасний аналог мітохондрій – спіральна пурпурна альфа-протеобактерія *Rhodospirillum rubrum* [35]. В неї є можливості одержання енергії і шляхом дихання, і бродіння, і безкисневого фотосинтезу. В останньому замість води використовується сірководень. Ця бактерія може переключати три типи обміну в залежності від зовнішніх умов. Такий симбіоз виявився дуже корисним для попередника еукаріот.

Два видатних сучасних американських науковців - палеонтолог П. Уорда (P. D. Ward) та геолог і геофізик Дж. Кіршвінк (J. L. Kirshvink) [36] так сформулювали грандіозність виникнення фотосинтезу для життя на Землі: «Всі погоджуються з твердженням, що еволюція синьо-зелених водоростей стала найвизначнішою біологічною подією на нашій планеті (навіть більш значною, ніж розвиток еукаріотичних клітин та появу багатоклітинних організмів».

5.2.3 Окисно-відновна функція

Ця функція тісно пов’язана із газовою, бо здійснюється через процеси окислення молекулярним киснем та відновлення (за участю H_2, CO, CH_4,

H_2S) за участю живої матерії. По суті, це метаболітичні прояви життєдіяльності хемосинтезаторів.

Окисна функція проявляється через «доокислення» всіх сполук, які містять хімічні елементи в нижчих ступенях окиснення, які заходяться у ґрунтах, корі вивітрювання та гідросфері, за участю бактерій та грибів. Поклади заліза у вигляді болотних залізних руд, бурих залізистих конкрецій, озалізнених горизонтів утворено саме таким шляхом.

Так, на Марсі зонт «Opportunity» в лютому 2004 р. виявив характерні утвори, названі «ягодами чорниці» (рис. 5.6), які приурочені до гіпотетичних водойм, які існували раніше на цій планеті. Вони разюче схожі на круглі конкреції оксидів заліза, що зустрічаються на Землі як результат метаболізму хемо- та фототрофів.

Завдяки протилежній відновлювальній функції в нижній частині профілю заболочених ґрунтів, практично позбавлених кисню, утворюються оксидні форми заліза як побічний продукт життєдіяльності анаеробних бактерій. Відновлювальні процеси супроводжуються утворенням сірководню та метану.

Рис. 5.6. Форми залізних руд, утворення яких є проявом окисно-відновної функції

Хімізм утворення метану при анаеробному відновленні органічної речовини показано на рис. 5.7.

Приблизні підрахунки показують, що 1-1,5 % вуглецю, який надходить в результаті мінералізації органічних речовин у вигляді CO_2, спочатку потрапляє до атмосфери у вигляді метану, і тільки під дією гідроксидних радикалів ОН´ в СО, а лише потім – в CO_2.

Екосистеми, де відбувається виділення метану, займають значні площі. Це тундра та болота (звідси друга назва метану – болотний газ), рисові поля, донні відклади озер та ставків, лимани, естуарії, відстійники очисних споруд. Значні обсяги метану утворюються в шлунках жуйних тварин. Біохімічні процеси метаногенезу включають гідроліз, ацидогенез (утворення органічних

кислот, спиртів), ацетогенез (утворення CH_3COOH), і власне метаногенез. Продукти метаболізму первинних та вторинних деструкторів використовуються метаногенними бактеріями.

Рис. 5.7. Біохімічний механізм метаногенезу [24]

Утворення сірководню при відновленні сульфатів. Майже всі бактерії, гриби та зелені рослини можуть використовувати сульфати як джерело сірки [25]. Спеціалізована різнорідна група сульфатредукуючих еубактерій одержує енергію в аеробних умовах за рахунок окислення водню, використовуючи у якості кінцевого акцептора електронів сульфат. Вони вважаються одними із найстаріших організмів на Землі (приблизний вік їх – до 3,5 млрд. років). Вважають, що саме ці бактерії були домінуючою формою життя в океанах на межі пермського та нижнього тріасового періодів (біля 250 млн. років назад). Вони перетворюють SO_4^{2-} на S^{2-} (HS^-), необхідний для синтезу амінокислот, що містять сірку, шляхом «асиміляційної сульфатредукції».

Перша реакція в цій схемі є спільною і для дисиміляційного, і асиміляційного відновлення SO_4^{2-}. Далі при дисиміляції відбувається пряме

відновлення активованого сульфат-йону, а при асиміляції – ще одна стадія активації. Відновлення сульфату в клітині розпочинається з активації йону за рахунок енергії АТФ під дією ферменту АТФ-сульфурилази, при цьому дифосфатний залишок АДФ обмінюється на сульфат:

$АТФ + 2H^+ + SO_4^{2-} \rightarrow P_2O_7^{4-} + АФС,$

де АФС – аденозинфосфосульфат.

АФС активується ще раз шляхом форфорилювання з участю АТФ з утворенням фосфоаденозинфосфосульфату (ФАФС) чи його фосфорильованого гомологу. Потім АФС відновлюється до сульфіт-йону SO_3^{2-} за участю відповідного ферменту-редуктази:

$АФС + 2e^- \rightarrow АМФ + SO_3^{2-}.$

Наступний етап відновлення SO_3^{2-} до S^{2-} здійснюється за участю асиміляційної сульфітредуктази – каталізатору процесу прямого переносу 6 електронів до SO_3^{2-}:

$SO_3^{2-} + 6e^- + 6H^+ \rightarrow S^{2-} + 3H_2O.$

Основна відмінність дисиміляційної сульфатредукції від асиміляційної – в тому, що дисиміляційний механізм характерний тільки для обмеженої групи високоспеціалізованих еубактерій. Активність цього механізму багатократно вища, чим асиміляційного. Наслідком є накопичення в довкіллі значних кількостей біогенного H_2S.

Так як такий процес відновлення сульфатів має формальну схожість з диханням, при якому акцептором водню є вода, вживається термін «*сульфатне дихання»* або «*дисиміляційна сульфатредуктація»*, який описується сумарними рівняннями:

$2\ C_{орг} + SO_4^{2-} \rightarrow S^{2-} + 2CO_2;$

$4H_2 + SO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2S + 4H_2O$ або

$8\ [H] + SO_4^{2-} \rightarrow H_2S + 2H_2O + 2OH^-.$

Переважна кількість сірководню, який утворюється в біосфері, утворюється завдяки вказаним реакціям. Сульфатредукуючі бактерії, на відміну від, наприклад, нітратредукуючих, являються облігатними анаеробами, тобто потребують строго анаеробних умов.

5.2.4 Концентраційна функція

Полягає у здатності організмів вилучати із навколишнього середовища та накопичувати в своєму тілі як біогенні, так і розсіяні елементи (табл. 5.1). Результатом дії такої функції в масштабі біосфери є поклади викопного палива (так звані *каустобіоліти,* від грец. καυστός - «горючий», βίος - «життя» и λίθος - «камінь»), вапняків, корисних копалин. Скелети та панцирі – прояв концентраційної функції живої речовини).

В.І. Вернадський цю функцію назвав *кальцієвою* [37], яка, на його думку, стала важливою еволюційною стадією геологічної зміни біосфери. На першому місці за ступенем концентрування живою матерією по відношенні до вмісту в довкіллі знаходиться вуглець С, на другому – кальцій Са. З хімічної точки зору ця функція полягає в накопиченні органо-мінеральних сполук кальцію у вигляді карбонатів $CaCO_3$, фосфатів $Ca_5(PO_4)_3OH$, оксалатів CaC_2O_4.

В.І. Вернадський виділив два види організмів залежно від елементів, які вони накопичують:

- *концентраційні функції І роду* – живою речовиною із довкілля концентруються ті хімічні елементи, які містяться у всіх без винятку організмах (H, C, N, O, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Fe);

концентраційні функції ІІ роду, коли відбувається специфічне накопичення елементів, які в більшості організмів не виявляються або присутні в дуже низьких концентраціях. Приклад: голонтурії («морські огірки» або трепанги) здатні накопичувати ванадій V; дощові черви – цинк Zn, мідь Cu, свинець Pb, кадмій Cd; водорості типу ламінарії – йод І.

Таблиця 5.1. Приклади організмів, що виконують концентраційні функції І роду відносно різних хімічних елементів [6, с. 40]

Елемент	**Тип концентратору**	**Приклади**
Водень Н	Водно-кисневі організми. До 99 % води при її звичайному вмісту в тілі 70-90 %.	Водні безхребетні організми (медузи – до 99,9% води)
Вуглець С	Вуглисті організми, в яких вміст С сягає 48 % при звичайному вмісті в довкілля 8-18 %.	Лишайники, насіння, багато організмів у латентному стані
Натрій Na	Натрієві організми, концентрують до 5 % при звичайному вмісті в середовищі 0,02-0,5 %	Флора солончаків, солянки, солероси, полини, більшість морських водоростей
Магній Mg	Магнієві організми, концентрують до 10 % при фоновому вмісті 10^{-1}-10^{-2} %.	Форамініфери
Кремній Si	Кремнієві організми, концентрують до 10 % при фоновому вмісті 10^{-1}-10^{-3} %.	Діатомові водорості, піщані форамініфери, радіолярії, кремнієві губки, хвощі
Сірка S	Сірчисті організми. Концентрують до 10 % при	Сірчисті бактерії, що виділяють вільну сірку.

	фоні 10^{-1}-10^{-2} %.	
Залізо Fe	Залізисті організми, які концентрують до 20 % при фоновій концентрації в довкіллі 10^{-1}-10^{-3} %.	Залізисті бактерії, деякі форамініфери, десмідієві водорості, деякі лишайники, багато водних рослин
Кальцій Ca	Кальцієві організми, до концентрують до 40 % кальцію при фоновому значенні 10^{-1}-10^{-2} %.	Лишайники, багато квіткових рослин, позбавлені раковини молюски, більшість водоростей (кладофора)

Для вивчення даної функції створено окрему наукову галузь – *біомінералогію*. Як приклад, формування твердого скелету (панциру) – прояв концентраційної функції живої речовини (див. рис. 3.7, 3.8, 5.8).

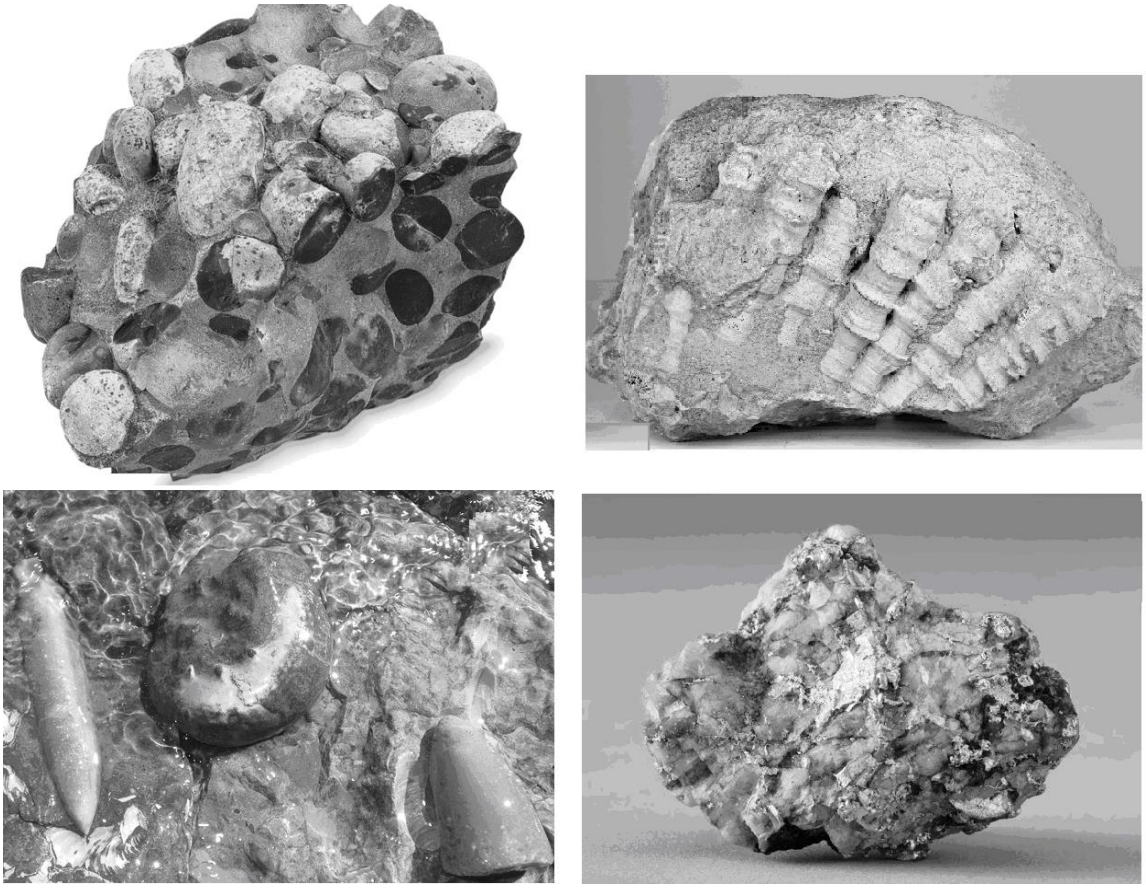


Рис. 5.8. Формування осадових порід як прояв концентраційної функції живої матерії

Мікроорганізми – найбільш активні концентратори. Наглядним прикладом їхньої біохімічної активності є утворення *поліметалічних конкрецій* (рис. 5.9).

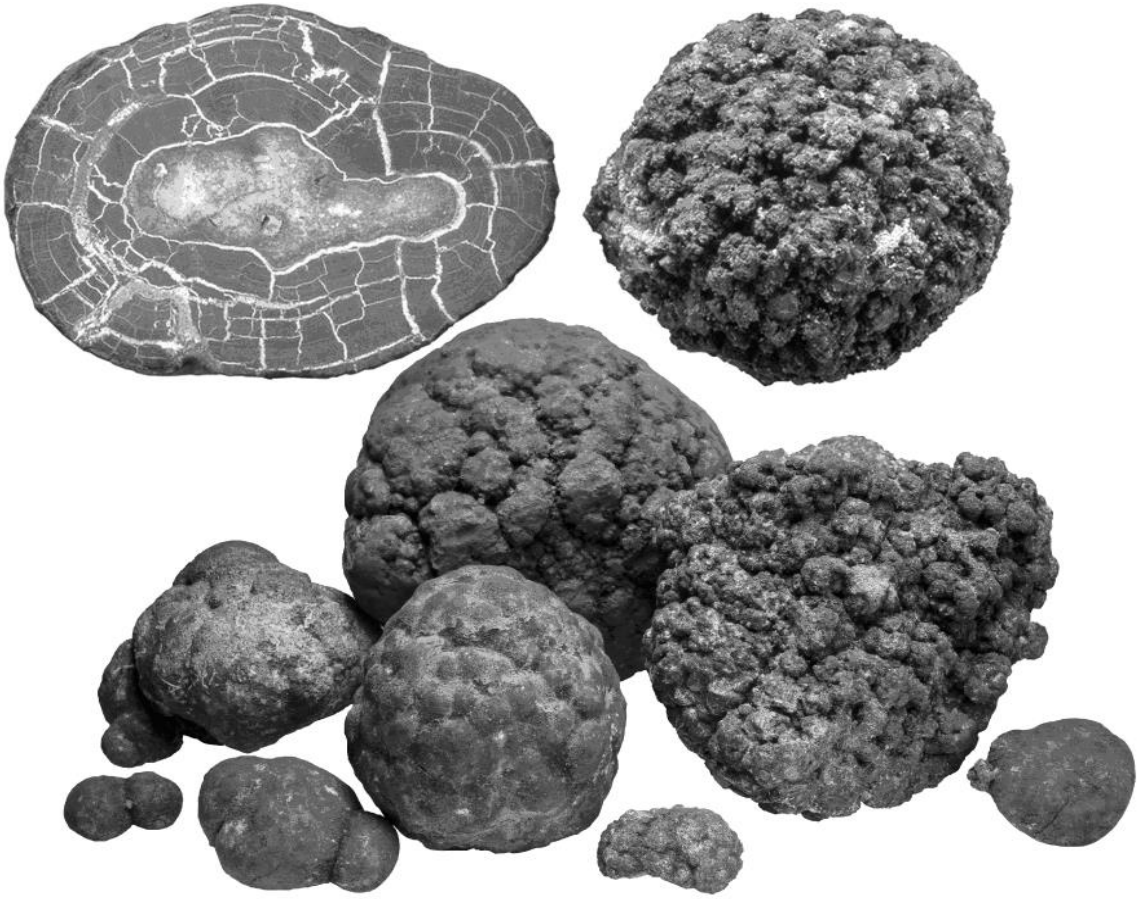


Рис. 5.9. Зовнішній вигляд залізо-марганцевих конкрецій

Коефіцієнт концентрації ряду елементів порівняно з навколишнім середовищем в продуктах життєдіяльності деяких мікробів складає: марганцю Mn: до 1200 000 разів, ванадію V – до 420 000, срібла Ag – до 240 000. заліза Fe – до 65 000. Конкреції являють собою агрегат рудних та нерудних мінералів, що включають тодорокіт, бернессит, вернадит, гідроксиди Fe(III), філіпсит. До нерудної частини відносяться включення базальтів та їхніх скловидних форм, органічних решток тощо [26]. Нерудна частина конкрецій зосереджена, як правило, у ядрах. Менша частина нерудного матеріалу входить до складу власне рудних оболонок.

Рудні оболонки складаються з гідрооксидів Mn^{4+} та Fe^{3+}, представлених двома фазами – кристалічною та аморфною. Кристалічна в основному складена двома мінералами марганцю – тодорокітом $(M^{2+}Mn^{4+})_3O_7 \cdot (2\text{-}x)H_2O$; де M^{2+} = Mn, Zn, Mg, Ba, Cr, Ca, Pb, 2Na, 2K, та бірнесситом $(Na_{0,3}Ca_{0,1}K_{0,1})(Mn^{4+}, Mn^{3+})_2O_4 \cdot 1{,}5H_2O$. В складі аморфної фази присутні як мінерали заліза (початкова стадія – гетит FeOOH), так і марганцю (вернадит $(MnO_2)(Mn,Fe,Ca)(O,OH)_2 \cdot nH_2O$).

Хімічний склад конкрецій нестабільний, вміст навіть основних компонентів коливається в широких межах. В конкреціях різних регіонів Світового океану їхній вміст складає (в % мас.): Mn 0,07-50,3; Fe 0,3-50,0; Ni

0,08-2,48; Cu 0,003-1,90; Co 0,001-2,53; Zn 0,01-9,0; Pb 0,01-0,75. У Тихому океані середній склад описується наступним чином (% мас.): Mn – 24; Fe – 14; Si – 9,4; Al – 2,9; Na – 2,6; K – 1,9; Mg – 1,7; Ni – 0,99; Ca – 0,18; Ti – 0,67; Cu – 0,53; Co – 0,35; Ba – 0,18; Pb – 0,09; Sr – 0,081; Zr – 0,063; V – 0,054; Mo – 0,052.

Елементи, що входять до складу конкрецій, ділять на три категорії:

- головні рудні (Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn і Pb);
- головні нерудні (K, Na, Mg, Ca, Ba, Si, Al, Ti, P, S);
- рідкісні та розсіяні.

Таблиця 5.2. Хімічний склад різних типів залізо-марганцевих конкрецій Китайського району [27]

Вміст металів	**Генотип**		
	1	**2**	**3**
Mn, %	22,20	27,19	26,11
Fe, %	11,14	6,13	6,16
Відношення Mn/Fe	1,99	4,44	4,24
Ni, %	0,19	1,14	1,13
Co, %	0,13	0,12	0,12
Cu, %	0,16	1,12	1,10

Промисловий інтерес представляють 33 елементи, 4 основних – Mn, Ni, Cu, Co, та 29 супутніх – благородні метали (Au, Ag, метали платинової групи), розсіяні елементи (Mo, Te, Tl, Bi, Rb, Hf), рідкі (V, Zr) та деякі рідкоземельні елементи групи церію Ce та ітрію Y.

Присутність у конкреціях так званих акцесорних (додаткових) мінералів вулканічного походження свідчить про те, що їх формування супроводжувалося вулканічними виверженнями, бурхливою поствулканічною гідротермальною активністю, утворенням сульфідних сполук. Отже, в область формування конкрецій постійно надходить значна кількість вулканогенних сполук, що слід вважати вулканізм важливим джерелом рідної речовини залізо-марганцевих конкрецій.

В конкреціях за допомогою електронного скануючого мікроскопу виявлено численна кількість біоморфних осадів – спікули губок (дрібні голчасті утвори – решки їх мінеральних скелетів), залишки радіолярій, діатомей тощо. На рис. 5.10 показано шліф конкреції із зубом акули всередині, який, очевидно, відіграв роль центру кристалізації.

Рис. 5.10. Зуб акули в ядрі конкреції [26]

Для екотоксикології важливим є здатність морських організмів акумулювати радіоактивні елементи, важкі метали і токсиканти (Pb, Hg, As), концентрація яких може на кілька порядків перевищувати вміст у морській воді. (*Важкими металами, як правило, вважають такі хімічні елементи, атомна маса яких перевищує 50 а.о.м*). Тому, з однієї сторони, аквакультура може бути корисним джерелом мікроелементів, а з іншої – її вживання може привести до отруєння важкими металами та радіоізотопами.

Протилежною до концентраційної є функція *розсіювання*. Її прояв реалізується при трофічній та транспортній діяльності живої матерії. Так, при загибелі організмів, виділенні екскрементів, зміні покровів, при різного роду просторових переміщеннях відбувається розсіювання концентрованих елементів. Наприклад, комахи-кровоси розсіюють залізо, яке міститься у гемоглобіні.

5.2.5 Деструктивна функція

Вона полягає в руйнуванні організмами та продуктами їхньої життєдіяльності як самих решток органічної природи, так і косної речовини. Її виконує спеціалізована група організмів – редуцентів (представлена переважно грибами і бактеріями) [38]. Найбільш детально цю функцію вивчено стосовно процесу гумусоутворення у ґрунтах (рис. 5.11, 5.12) [39-41].

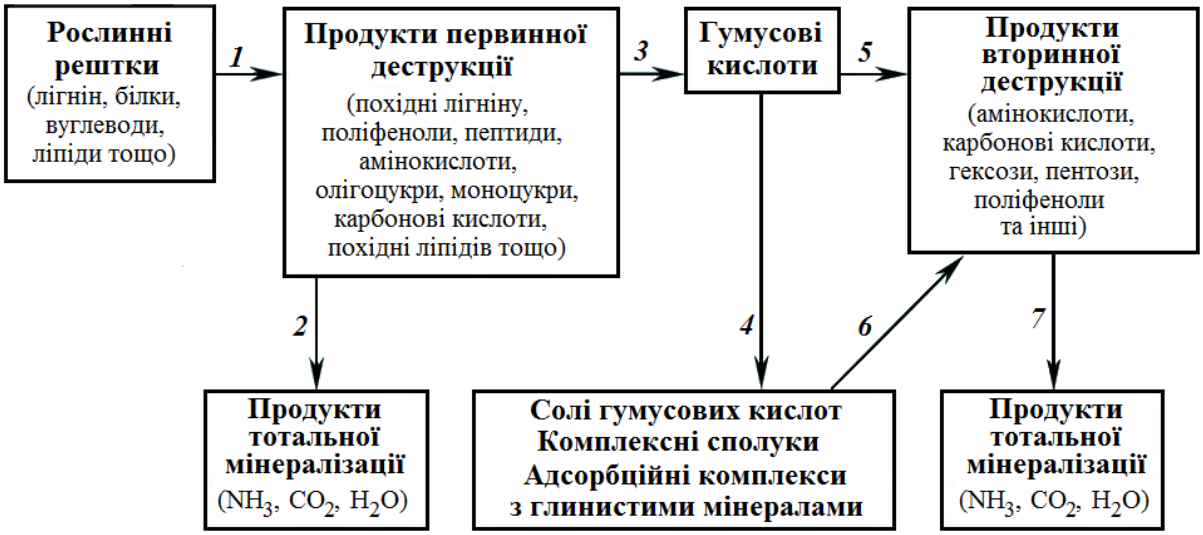


Рис. 5.11. Схема трансформації органічних речовин рослинного походження за І. Д. Комісаровим [40]:
1, 2, 5-7 – гідроліз та окислення; 3 – гуміфікація (конденсація, співполімеризація, комплексоутворення з нейтральними молекулярними лігандами); 4- утворення солей, комплексоутворення з нейтральними молекулярними лігандами

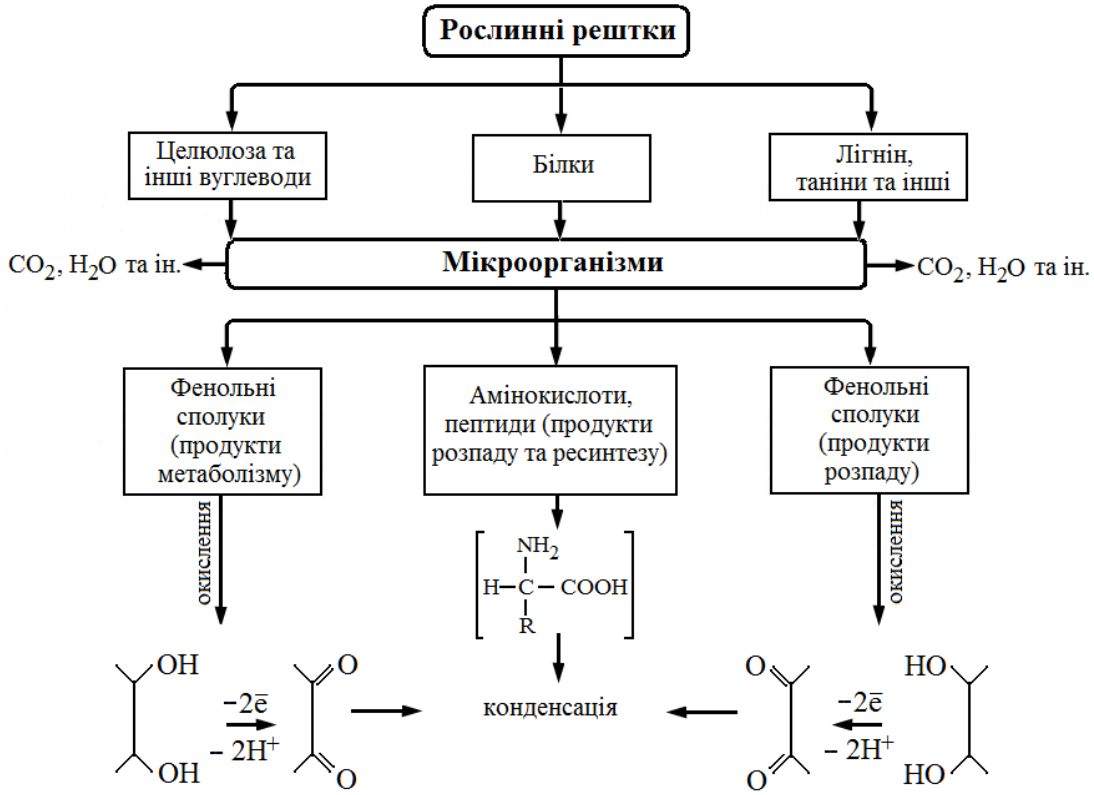


Рис. 5.12. Схема трансформації рослинних залишків за конденсаційною гіпотезою М. М. Кононової [41]

Завдяки деструкційній функції ґрунтової флори та фауни сформувалася родючість ґрунтів.

Незалежно від складності процесів деструкції, остаточно органічна матерія, яка відмерла, трансформується у прості неорганічні речовини (CO_2, H_2S, H_2O, CH_4, NH_3).

Завдяки хімічній деструкції гірських порід під дією продуктів метаболізму живої матерії до біотичного кругообігу залучаються прості неорганічні та комплексні йони, які десорбуються із літосфери. Так, у лабораторних умовах грибок плісняви протягом тижня вилучив із вулканічної метаморфічної породи 3 % Si, 11 % Al, 59 % Mg, 64 % Fe. Відчутний ефект хімічного вилуговування із гірських мінералів здійснюють продукти метаболізму біоти: кислоти H_2CO_3, HNO_3, H_2SO_4; комплекс гумінових та фульвокислот. Біоплівки на поверхні мінералів включають синьо-зелені водорості, бактерії, лишайники, гриби (рис. 5.13). Щорічно до біотичного кругообігу залучаються тільки на суші залучається до 8 млрд. тонн зольних елементів, що в декілька разів більше щорічної маси всіх вулканічних продуктів виверження у світі. Завдяки деструкційній функції ґрунтової флори та фауни формується *родючість ґрунтів*.

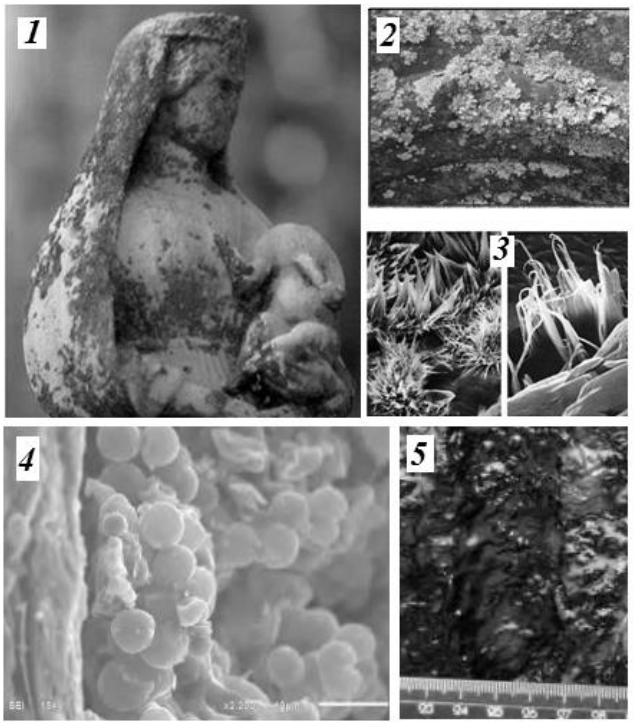


Рис. 5.13. Так виглядають процеси біологічного вивітрювання мінералів:

1 – Колонії на архітектурній формі із вапняку;

2 – Мох на поверхні граніту;

3 – Мікро-фотобіоплівки;

4 – Грибна мікроколонія на поверхні граніту рапаківі;

5 – Біоплівка на граніті з переважанням ціанобактерій.

5.2.6 Транспортна функція

Вона представляє собою сукупність процесів переносу матерії та енергії в результаті активного руху живих організмів. Жива матерія – єдина сила на Землі, за винятком поверхневого натягу, яка може переміщувати матерію проти дії гравітації.

Переніс маси та енергії (міграція) є суттю БГХ циклів. Переміщення здійснюється як під впливом фізичних факторів (тиску, температури), так і безпосередньо у вигляді фізичного переміщення живих організмів.

5.2.7 Функції формування та регулювання середовища

По суті, це інтегральна функція, яка об'єднує попередні, результат сумісної дії інших функцій живого. Її наслідки можна прослідкувати протягом тривалих проміжків часу у вигляді зміни фізико-хімічних параметрів довкілля – зміни складу та властивостей атмосфери, утворення педосфери (ґрунтової оболонки Землі). Отже, у широкому розумінні навколишнє середовище, яке існує на даний час, є продуктом діяльності живого, яке підтримує у достатньо стабільному стані склад всіх геосфер Землі.

Локальна активність живого у створенні середовища, особливо біогеоценозів у цілому, проявляється через трансформацію метеорологічних умов довкілля. Наприклад, мікроклімат лісових біоценозів суттєво відрізняється від відкритого простору, на їхніх територіях фіксуються значно менший діапазон добових та річних коливань температури, вищою є вологість повітря, нижчим - вміст CO_2 в атмосфері на висотах, де розташована крона дерев (як результат фотосинтезу). Проте у приґрунтовому шарі повітря концентрація вуглекислого газу вища за середнє значення внаслідок прояву деструкційної функції – розкладу органічної речовини на поверхні ґрунту та у його верхніх шарах. Виключна чистота води озеру Байкал є результатом життєдіяльності ендемічного організму – веслоногого рачка епішури байкальського (лат. *Epischura baicalensis)*, на якого припадає 80 % маси зоопланктону озера. За розрахунками, протягом року вода Байкалу в процесі кругообігу тричі проходить через організм рачка.

Функція формування складу довкілля тісно пов'язана із функцією його *біотичного регулювання*. У всепланетному масштабі жива матерія протягом тривалого часу підтримує на постійному рівні ключові параметри довкілля з великою точністю.

5.2.8 Інформаційна функція

Ця функція виражається в накопиченні, збереженні та передачі наступним поколінням молекулярної (у вигляді генетичного коду, речовин-регуляторів) та сигнальної (в тому числі нервової та інтелектуальної) інформації, необхідної для існування видів та підтримання рівноваги у екосистемах.

Поява живої матерії супроводжувалася проявом «активної» інформації, принципово відмінної від «мертвої» інформації, зафіксованої, наприклад, у просторовій будові кристалів мінеральних речовин. Організми здатні одержувати інформацію, поєднуючи потік енергії та активну молекулярну структуру, яка виконує роль «програми-скріпту». Тому здатність до

сприймання, збереження та переробки молекулярної інформації – основа еволюції в природі, системотворчий фактор.

Загальний запас генетичної інформації біосфери оцінено в 10^{15} біт, а потужність потоку молекулярної інформації, що передається в процесах обміну речовини та енергії, складає 10^{36} біт/с (рис. 5.14) [42].

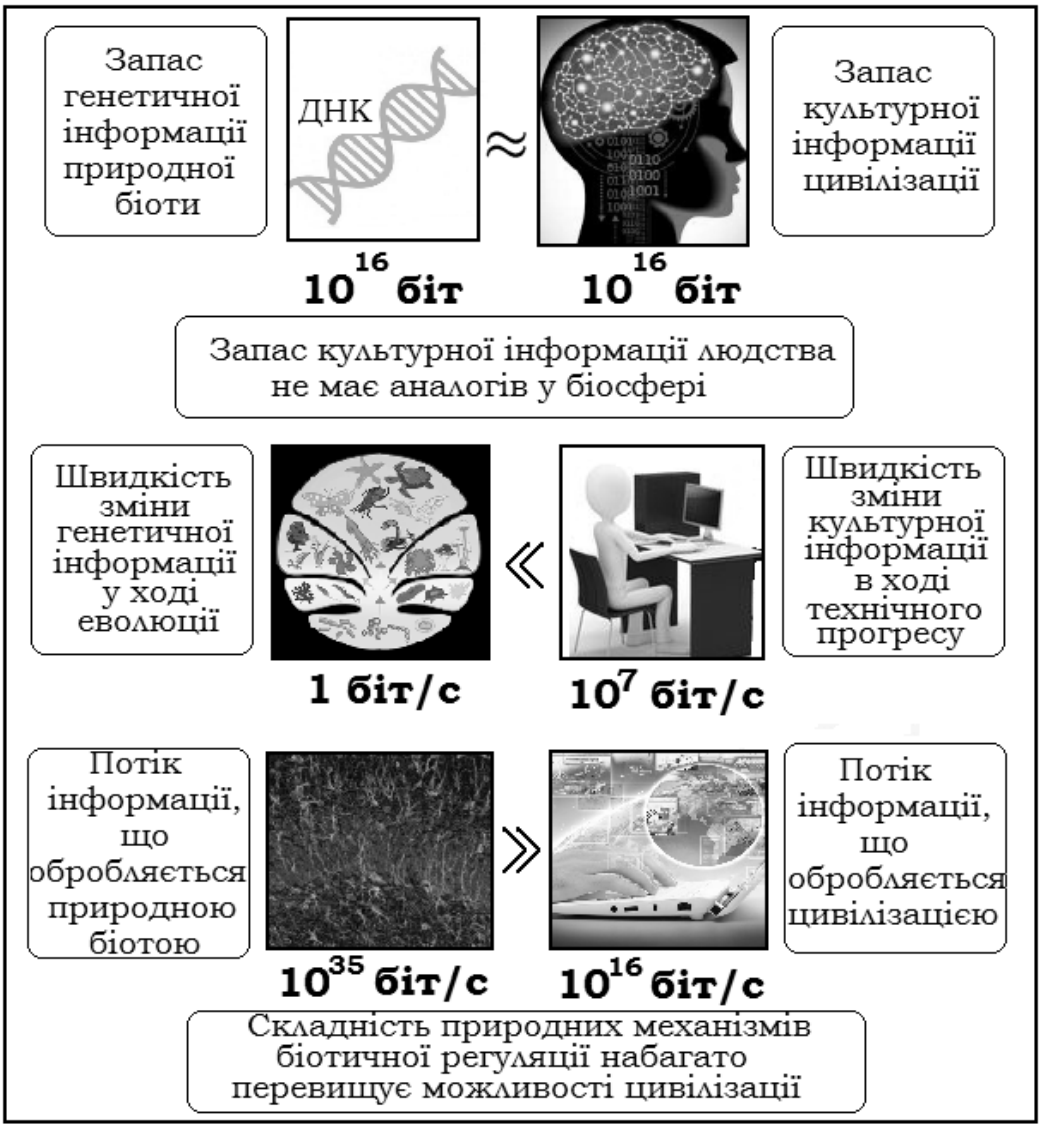


Рис. 5.14. Найважливіші інформаційні характеристики біоти та сучасної цивілізації [42]

Можливо, здатність сприймати, накопичувати та використовувати інформацію є однією з головних особливостей живої речовини. Ця здатність нерозривно пов’язана з побудовою упорядкованих структур, тобто здатністю живої природи, використовуючи зовнішнє джерело енергії, зменшувати свою ентропію.

В процесі біохімічної еволюції живі організми виробили механізми адаптації: першим повинен самоорганізуватися той, що дозволяв відрізнити молекули, які можна асимілювати, від інертних або небезпечних. Так виникли *хеморецептори*, які збереглися у рослин та вищих тварин у вигляді

смаку та здатності сприймати запах. Це – перший рівень інформаційного зв'язку з довкіллям. Далі, по мірі виникнення клітини із спеціалізованими органелами, сформувалася потреба обміну інформацією між ними. Спочатку обмін речовин та енергії всередині клітини був одночасно й інформаційним обміном. Пізніше нуклеїнові кислоти (ДНК та інформаційна РНК) стали виконувати переважно інформаційні функції. По мірі ускладнення органічних структур з'явилися *гормони та гормоноподібні речовини*, які виконували виключно інформаційно-командні функції. Концентрації гормонів у живому організмі надзвичайно низькі ($10^{-12} \div 10^{-9}$ моль/л) [43], проте цієї кількості достатньо для управління найважливішими внутрішніми потоками.

Із збільшенням розмірів організмів хімічної інформаційної мережі стало недостатньо, і сформувалася *нервова система*, яка використовує не тільки хімічний, але й фізичний механізми (зміна електричного потенціалу) передачі управляючих сигналів, зорові й слухові рецептори, які дають інформацію про навколишнє середовище. Синхронізацію функціонування нервової та гормональної систем став проводити мозок, точніше, його залози внутрішньої секреції (гіпоталамус та гіпофіз).

Ще до утворення нервової системи, напевне, виник механізм передачі інформації між окремими особинами через *хімічні сигнали* (феромони), які виробляють екзогенні залози. Чутливість рецепторів до таких сигналів вкрай висока: реакцію може викликати кілька молекул феромонів на значних відстанях; око кішки чи сови реагує на окремий квант світла; гострота слуху багатьох тварин така, що вловлює молекулярні шуми.

Накопичена живим організмом інформація ділиться на вроджену, передану хімічним шляхом від предка через послідовності амінокислот в хромосомах; та набуту в процесі навчання та набуття власного досвіду.

Особливістю обробки інформації в людському мозку, який принципово відрізняється від машинної обробки через послідовність виконання програм (так звана *фон-Неймановська архітектура*), є **паралельність процесів**. Для ілюстрації цієї відмінності можна навести результати експерименту, проведеного в 2013 р. з використанням найпотужнішого на той час К комп'ютеру виробництва Fujitsu. В моделюванні використано 82944 процесори загальним об'ємом пам'яті 1 петабайт (тисяча терабайт), а тривалість процесу склала 40 хв. [44]. Ця операція відтворила роботу 1 % людського мозку протягом 1 секунди, в процесі якого задіяно 1,73 млрд. нервових клітин та 10,4 трлн синапсів, які їх зв'язують. Цей експеримент продемонстрував не стільки переваги біологічної еволюції над технічним процесом, скільки концептуальні відмінності традиційних обчислювальних

систем та систем, в основі яких лежать нейронні мережі. Традиційними вважаються обчислювальні потужності, побудовані за принципами, сформульованими математиком Дж. фон Нейманом (при народженні – угорськ. Neumann János Lajos) в 1944 р. У відповідності до них, інструкції та дані зберігаються в лінійному просторі єдиної машинної пам'яті за адресами, де одному числу (або одній адресі) відповідає певна комірка пам'яті. Конструкцію сучасних комп'ютерів зумовлено саме цією концепцією, що накладає обмеження на їх функціонування (наприклад, реалізацію паралельних розрахунків). Процесори сучасних комп'ютерів містять кілька обчислювальних ядер, вони обладнані допоміжними пристроями (наприклад, «кешем» – високошвидкісною пам'яттю вільного доступу для тимчасового зберігання інформації; блоком прогнозування переходів у ланцюгу інструкцій для мультипотокового оброблення даних). Незважаючи на це, в своїй основі вони мають фон-Нейманівську архітектуру, скомпоновану на монокристалі кремнію. Другий обмежувальний принцип такої архітектури – двійкове кодування, яке відповідає нулю та одиниці двійкової системи числення. Слід відмітити, що були спроби використати троїсте кодування (мала ЕОМ «Сетунь», яку розроблено в 1969 р. в МГУ).

Відносно недавно з'явилися обнадійливі результати стосовно обробки інформаційних потоків на основі чипів, які працюють по принципу нейронних мереж. Слід відмітити наступні досягнення:

1. Групи під керівництвом *Дхармендра Модха* (Dharmendra S. Modha), що працює під егідою DAPRA (Управління перспективних дослідницьких проектів Міністерства оборони США). В 2011 р. було реалізовано структуру так званих мікроколонок, де на шматку кремнію розміром із голівку шпильки (3х2 мм) розмістилося 256 нейронів і блок пам'яті, який програмував властивості 262000 можливих синаптичних зв'язків між нейронами (рис. 5.15).

В одному із тестів чіп зміг розпізнати рукописні цифри від 0 до 9, показав задовільні результати при роботі у якості автопілоту. Наразі розробляється нова програмна архітектура, що базується на модульних блоках коду – *корлетах*. Їхня перевага в тому, що їх використання створює таке робоче середовище, для якого не потрібно щоразу програмувати фрагменти коду для нейросинаптичної мережі, а використовувати готові блоки корлетів для різних вузлів. Цей принцип нагадує дитячі конструктори, де з готових блоків можна зібрати різні конструкції. Наразі вже є 150 корлетів, що в процесі функціонування нейромереж виконують різні задачі: розпізнавання людських образів у відеороликах, автоматичну ідентифікацію музичних творів тощо.

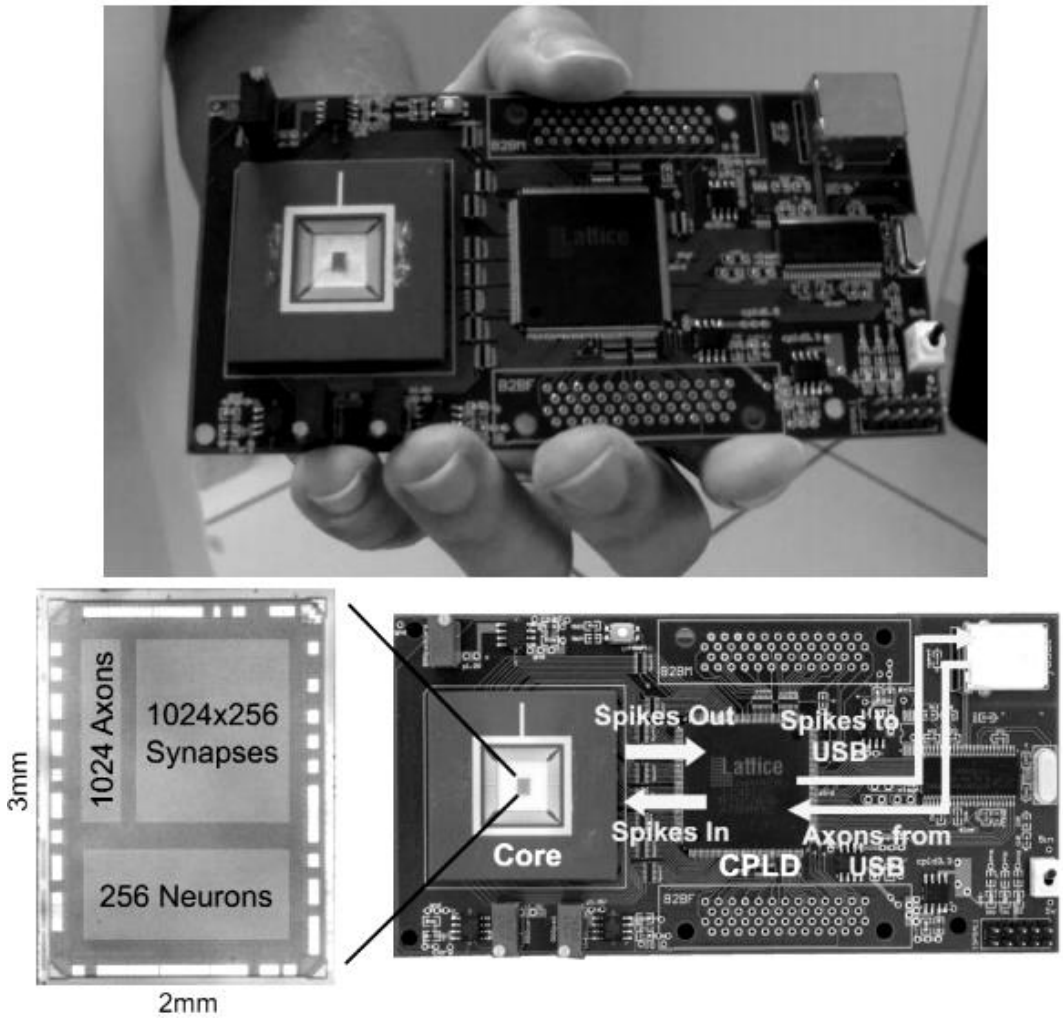


Рис. 5.15. Нейросинаптичне ядро (core) та плата

2. Дослідження групи із лабораторії HLR (сумісна власність Боїнг і Дженерал Моторс), яку очолює Н. Шрініваса (Narayan Srinivasa). Її досягнення – чіп, що складається із 576 нейронів, при цьому він може модифікувати власні синаптичні зв’язки залежно від типу даних, які обробляються, тобто «напрацьовувати досвід».

Функціонування чіпу імітує два феномени навчання живого організму:

- Модифікація чутливості до дії сигналів окремого нейрону від його сусідів залежно від частотності проходження імпульсу: синаптичний зв'язок тим міцніший, чим частіше проходить сигнал;

- Синхронізація у часі дендритної чутливості із масштабами дендритних спайок, або потенціалами взаємодії. Зміст цього явища полягає в тому, що синаптичний зв'язок посилюється саме з тими нейронами, які функціонували аналогічно до власної активності в недалекому минулому. Це приводить до посилення зв’язків між нейронними угрупуваннями, які

активно працюють над спільною задачею, а випадкові, малоактивні зв’язки поступово згасають.

Досягнення такої архітектури вразили самих розробників – чіп HLR навчився самостійно грати в гру «Понг», продемонструвавши широкі можливості самовдосконалення та модифікації умов гри. Таким чином, з’явилися реальні можливості до самоосвіти та самовдосконалення роботосистем.

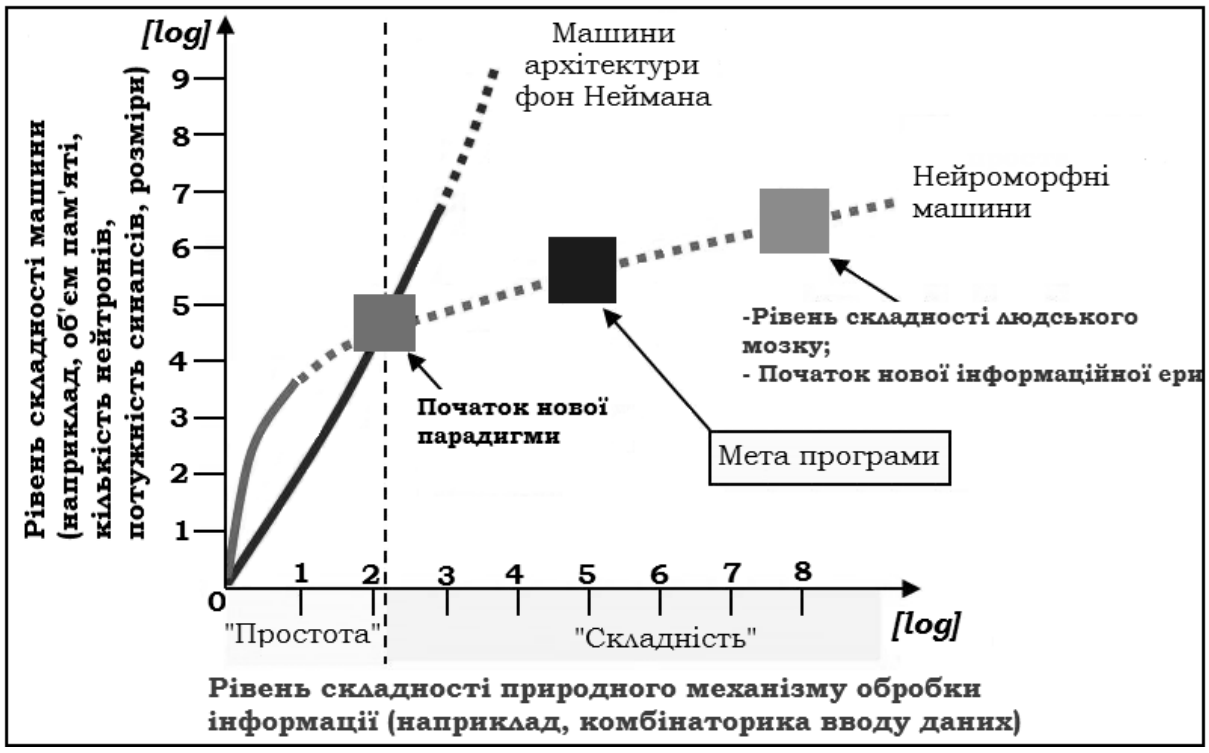


Рис. 5.16. Системні ресурси, що потрібні для моделювання нейромереж різного рівня складності за програмою *SyNAPSE DAPRA. Вважається, що при п’ятикратному рівні складності (в логарифмічних одиницях) дана програма впритул наблизиться до рівня складності людського мозку (8-кратна складність)*

3. Розробка нового носія пам’яті – *мемристору* (від англ. memory – пам’ять і resistor – опір) (рис. 5.17), теоретичну базу для якого розроблено в 1971 р. у роботах фізика Леона О. Чуа (Leon O. Chua). Спрощено принцип його роботи виглядає так: встановлюється взаємозв’язок між магнітними потоками і електричними зарядами. Це супроводжується виникненням явища гістерезису, інакше кажучи, існує залежність між опором мемристору та кількістю заряду, який пройшов через нього. Завдяки цьому явищу мемристор може функціонувати як елемент пам’яті. Внаслідок зниження опору зв'язок між логічними елементами, в формуванні яких приймає участь чіп, посилюється – елемент «самонавчається». Аналогічно працюють нейросинаптичні біологічні зв’язки: «нетренований» нейронний зв’язок нестабільно передає слабкий сигнал. Проте якщо такий сигнал передається

повторно, то в нейронному ядрі активуються гени, що ініціюють синтез молекул-трансміттерів для утворення більш міцного асоціативного зв'язку.

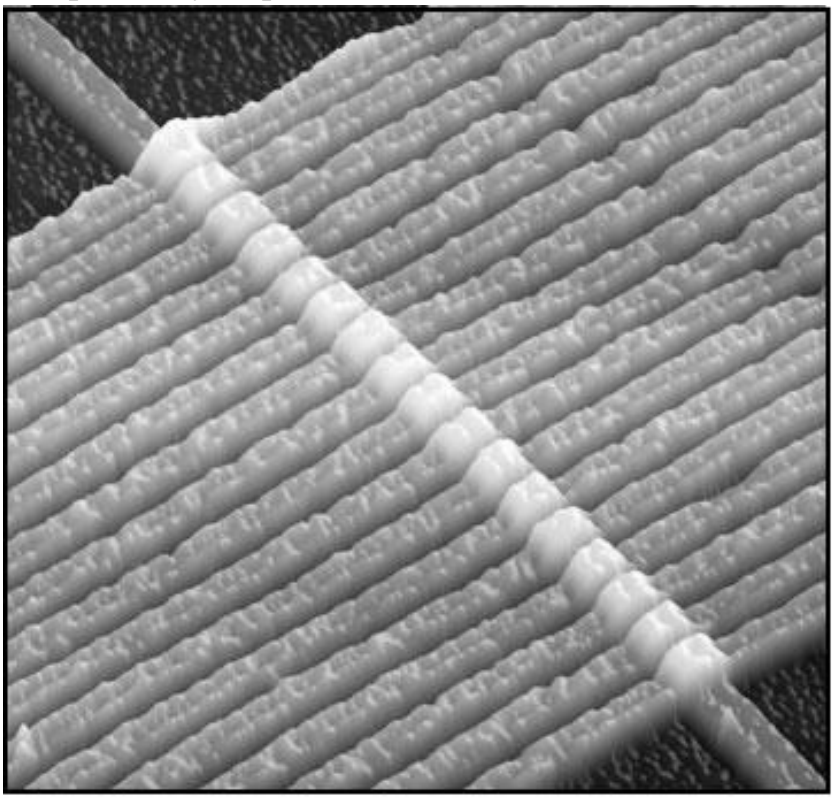


Рис. 5.17. Підкладинка з 17 мемристорами під електронним мікроскопом. Кожний мемристор складається з двох шарів оксиду титану(IV) TiO_2, з'єднаних провідниками

Основні переваги мемристору порівняно з типовими кремнієвими чіпами:

- Повна енергонезалежність;
- Його властивості зберігаються не у вигляді електричного заряду, тому він не боїться витоку заряду, який є причиною втрати інформації при переході до мікросхем нанорозмірів.

Інакше кажучи, інформація у мемристорі буде зберігатися до того моменту, поки він фізично існує. Для порівняння – звична пам'ять флеш-накопичувачу вже через рік зберігання без доступу до джерела електрики починає поступово втрачати інформацію.

Тому мемристори, як вважається, будуть основою майбутніх когнітивних систем, проте може ефективно використовуватися і для класичної електроніки. В 2010 р. група дослідників під керівництвом Р. С. Уїльямса (R. Stanley Williams) лабораторії HP (Hewlett-Packard) створила мемристори зі лінійними розмірами в 3 нм та швидкістю перемикання біля $1 \cdot 10^{-9}$ с. Ймовірно, що в 3D-масиві мемристорів у об'ємі 1 $см^3$ можна розмістити 20 Гбайт даних.

В цілому, обчислювальні можливості людства зростуть багатократно з використанням технологій, що використовує жива матерія.

5.2.9 Функція сепарації ізотопів

Відносно недавно біогеохімія зайнялася проблемою дослідження процесів поведінки ізотопів біогенних елементів в біологічних системах, при цьому виник новий науковий напрям – **ізотопна біогеохімія**.

Як відомо, ізотопи (ізос – однаковий, топос – місце) – нукліди з різним масовим числом A_r (атомною масою) та кількістю нейтронів (n^0), але які мають однаковий заряд ядра (кількість протонів p^+), тобто це різновиди одного й того ж хімічного елементу. Приклади: ${}^{16}_{8}O$–${}^{18}_{8}O$; ${}^{235}_{92}U$–${}^{238}_{92}U$.

Найбільша кількість ізотопів відмічено у парних елементів середини Періодичної таблиці хімічних елементів Д.І. Менделєєва (Xe – 9 ізотопів, Sn – 10 ізотопів). Ізотопи з масовим числом, кратним 4, найбільш стійкі (їх ще називають *геліконами*):

${}^{16}_{8}O$; ${}^{24}_{12}Mg$; ${}^{28}_{14}Si$; ${}^{12}_{6}C$; ${}^{40}_{20}Ca$

та інші. Ці елементи зосереджені і основному у верхній частині літосфери.

Біологічне фракціонування ізотопів – це фракціонування ізотопів живими організмами в процесах метаболізму, в результаті якого вони набувають такого ізотопного складу, який відрізняється від ізотопного складу неорганічного довкілля, яке їх оточує. При цьому всередині організму ізотопи розподіляють нерівномірно між різними молекулами та структурними групами окремих молекул.

Це явище було відкрито в 1939 р. американськими фізиками А. Ніром (Alfred O.N. Nier) та Е. Гульбрансеном (E.A. Gulbransen), які виявили, що живі організми та органічні сполуки містять меншу концентрацію ізотопу ^{13}C, чим природні карбонати. Пізніше американські геохіміки Г. Крейг (G. Creig) (1953 р.), С. Епстайн (S. Epstein) (1960 р.), Ф. Абельсон (P. H. Abelson) (1961 р.) та німецький геохімік Е. Дегенс (1967 р.) показали, що розділення ізотопів, яке приводить до збіднення автотрофних організмів ізотопом ^{13}C відносно його вмісту у вихідному CO_2 середовища, у якому відбувається фотосинтез [45].

На Землі спостерігаються широкі варіації співвідношення стабільних ізотопів для органічної речовини в цілому та його компонентів. Так, рослинність суші збіднена на вміст ізотопу ^{13}C більшою мірою, чим морський планктон. Існує відмінність між біологічним фракціонуванням ізотопів у вищих рослин з різни типом фотосинтезу (див. C_3 та C_4 рослини).

Відмінності в ізотопному складі проявляються також між ліпідами, білками, вуглеводами тощо.

Експериментальні дослідження школи російського геохіміка Е.М. Галімова [46] в 1970-80-х роках виявили тонкі відмінності в ізотопному складі сполук одного й того ж класу, а також різних структурних груп всередині сполук (наприклад, молекули хлорофілу) – так звані внутрішньо- та міжмолекулярний ізотопний ефекти. Встановлено, що співвідношення ізотопів вуглецю у молекулах біологічного походження, незважаючи на суттєву термодинамічну нерівновагу біологічних систем, відповідають такому співвідношенню, яке б існувало при ізотопній рівновазі. Висловлена гіпотеза, що цей факт зумовлений ферментативним характером біологічних процесів. Природа цього явища залишається предметом дискусій.

Ізотопна органічна біохімія в основному вивчає саме розподіл ізотопів вуглецю: органічна речовина, включена до складу мінеральних залишків, осадових породах, горючих корисних копалин, у цілому успадковує ізотопний склад своїх біопопередників. Завдяки цьому факту ізотопний аналіз є найбільш інформативним методом при вирішенні проблем генетичного характеру в геохімії нафти, при пошуку родовищ.

Ізотопна функція живого лежить в основі поняття «***ізотопного підпису***» (або «ізотопної сигнатури») – специфічного співвідношення нерадіоактивних ізотопів або відносно стабільних радіоактивних ізотопів або нестійких ізотопів певних хімічних елементів у матеріалі, який досліджується. Це поняття знайшло широке використання у екології для визначання екологічних ніш проживання певних видів, в археології - для дослідження процесів розселення народів тощо [47].

На основі результатів експериментальних досліджень розподілу ізотопів C, Mg, Fe в тканинах людського організму встановлено, що їх варіації можуть відображати зміни фізіологічного стану організму, розвиток певних захворювань [48]. Гіпотеза базується на тому, що ізотопи, які відрізняються за масою та величиною магнітного моменту (спіну ядра), модифікують механізми реакцій, у яких приймає участь певний хімічний елемент. Перевагу одержують ті з них, в результаті яких максимально знижується ентропія системи чи які потребують найменших енерговитрат. Прикладом може бути збільшення стійкості ферментних систем. Тому автори роботи [48] запропонували термін «*ізотопна адаптація*» як результат прояву біологічної функції сепарації ізотопів.

Це сукупність змін внутрішніх співвідношень вмісту стабільних ізотопів біогенних елементів в клітинних біохімічних реакціях, які підтримують пристосованість певного виду живих організмів до умов

існування, які змінюються. Зокрема, є гіпотеза про те, що конфірмація (геометричне розташування) біологічно активних молекул залежить від активності цих молекулярних структур. В такому випадку молекулярна ізотопія конфірмаційних взаємодій може контролювати реакційну здатність біологічних процесів. Це допущення було підтверджено в дослідженні, де методом полімеразно-ланцюгової реакції (ПЛР) синтезували два типи ДНК. Один складався із звичайних нуклеотидів (до складу яких входили легкі ізотопи), а другий – із ізотопно важких. Якщо ізотопи дійсно приймають участь у фундаментальних біологічних процесах, то всі відомі форми життя повинні однозначно реагувати на зміну ізотопного складу середовища.

Найпростіший доказ ізотопної сепарації описано в роботі [49]. Термодинамічний та кінетичній ізотопні ефекти прогнозують збіднення суміші, поглинутої рослиною, на важкі ізотопи. Як виявилося, у осоки вміст ^{57}Fe в коренях складало 1,9%, тоді як у верхній частині рослини – 1,3 %. Це дуже значний ефект, якщо зважити на те, що усереднений вміст вказаного ізотопу в земній корі складає 2,2 %.

Збіднення зеленої частини рослини ізотопом ^{57}Fe пов’язано з наявністю мембран у коренях рослин, які слабко пропускають більш важкий ізотоп у верхню частину рослини. Подальше збіднення на ізотоп ^{57}Fe пов’язано з різною швидкістю переміщення по капілярам ізотопу ^{57}Fe порівняно з ізотопом ^{56}Fe та відмінністю констант процесів сорбції-десорбції ізотопів у складі функціональних груп сполук, що містяться у стеблах рослини.

Отже, фракціонування ізотопів хімічних елементів за величиною магнітного моменту ядра в біологічних процесах – фундаментальна властивість живої матерії.

5.3 Принципи відбору хімічних елементів для побудови живої матерії

В.І. Вернадський вперше висловив ідею про те, що елементний склад живої речовини нерозривно пов'язаний із хімічним елементним складом земної кори. Він вказав, що всі хімічні елементи таблиці Д.І. Менделєєва закономірно залучені до побудови живої речовини, узагальнивши всі дані, відомі на той час (1922 р.), у вигляді середнього хімічного складу живої речовини.

Закон Кларка-Вернадського про розсіювання хімічних елементів: в будь-якому природному об’єкті Землі (в будь-якій геохімічній системі) містяться всі хімічні елементи, присутні в земній корі.

В.І. Вернадський диференціював хімічні елементи за їх складом у довкіллі, в тому числі й в косній речовині, на декади (табл. 5.4), а О.П. Виноградов (в 1933-1935 рр.) – на макро-, мікро- та ультрамікроелементи.

Таблиця 5.4. Розподіл хімічних елементів у земній корі за декадами за В.І. Вернадським (з доповненнями А.Е. Ферсмана)

Декади	Елементи	Маса, т	% (мас.)
I	O, Si	$>10^{18}$	>10
II	Al, Fe, Ca, Na, Mg, K, H	$10^{17} \div 10^{18}$	$1 \div 10$
III	Ti, C, Cl, P, S, Mn	$10^{16} \div 10^{17}$	$10^{-1} \div 1$
IV	F, Ba, N, Sr, Cr, Zr, V, Ni, Zn, B, Cu	$10^{15} \div 10^{16}$	$10^{-2} \div 10^{-1}$
V	Rb, Li, Y, Be, Ce, Co, Th, Nd, Pb, Ga, Mo, Br	$10^{14} \div 10^{15}$	$10^{-3} \div 10^{-2}$
VI	U, Yb, Dy, Gd, Er, Sm, La, Sn, Sc, W, Cs, Cd, As, Pr, Hf, Ar, Lu, Hg, Tm, Ho, Tb, I, Ge	$10^{13} \div 10^{14}$	$10^{-4} \div 10^{-3}$
VII	Se, Sb, Nb, Ta, Eu, In, Bi, Tl, Ag	$10^{12} \div 10^{13}$	$10^{-5} \div 10^{-4}$
VIII	Pd, Pt, Ru, Os, Po, Au, Rh, Te, He	$10^{11} \div 10^{12}$	$10^{-6} \div 10^{-5}$
IX	Ne, Re, Tc	$10^{10} \div 10^{11}$	$10^{-7} \div 10^{-6}$
X	Kr	$10^{9} \div 10^{10}$	$10^{-8} \div 10^{-7}$
XI	Xe	$10^{8} \div 10^{9}$	$10^{-9} \div 10^{-8}$
XII	Ra	$10^{7} \div 10^{8}$	$10^{-10} \div 10^{-9}$
XIII	Pa	$10^{6} \div 10^{7}$	$10^{-11} \div 10^{-10}$

За даними [50], в живих організмах виявлено біля 80 елементів Періодичної таблиці (табл. 5.5). Напевне, в живому, залежно від чутливості аналітичних методик, можна виявити всі елементи та їх ізотопи, присутні на Землі.

Загальні закономірності розподілу хімічних елементів в земній корі

В Періодичній таблиці Д.І. Менделєєва елементи з парним числом протонів та з парною атомною масою являються більш розповсюдженими, чим розташовані поряд елементи з непарною кількістю протонів.

Цю залежність названо правилом Оддо-Гаркінса за іменами було встановлено італійського хіміка Дж. Оддо (G. Oddo) і американського хіміка В. Гаркінса (W. D. Harkins). Всього ж масові кларки порядкових елементів складають в сумі більше 86 %.

Особливо переважають в земній корі елементи, атомна маса яких кратна чотирьом: O (16); Mg (24), Si (28), Ca(40). Базуючись на цій закономірності, можна допустити, що, якби не постійне видалення із Землі, кларки He (4), Ne (20), Ar (40) повинні бути набагато більшими, ніж реально існуючі.

Таблиця 5.5. Усереднений вміст хімічних елементів в живій речовині [50]

Макроелементи (n·10^{-3}%... n·10 %) мікроелементи (<n·10^{-3}%)*				**Мікроелементи (<n·10^{-3}%)**			
Елемент	% (мас.)	Елемент	% (мас.)	Елемент	% (мас.)	Елемент	% (мас.)
O	70	Mn	$9{,}6\cdot10^{-3}$	Ni	$8\cdot10^{-5}$	Ga	$2\cdot10^{-6}$
C	18	Al	$5\cdot10^{-3}$	Cr	$7\cdot10^{-5}$	Se	$2\cdot10^{-6}$
H	10,5	Zn	$2\cdot10^{-3}$	V	$6\cdot10^{-5}$	Ag	$1{,}2\cdot10^{-6}$
N	$3\cdot10^{-1}$	Sr	$1{,}6\cdot10^{-3}$	Li	$6\cdot10^{-5}$	W	$1\cdot10^{-6}$
Ca	$5\cdot10^{-1}$	Ti	$1{,}3\cdot10^{-3}$	Co	$4\cdot10^{-5}$	U	$8\cdot10^{-7}$
K	$3\cdot10^{-1}$	B	$1\cdot10^{-3}$	La	$3\cdot10^{-5}$	Hf	$5\cdot10^{-7}$
Si	$2\cdot10^{-1}$	Ba	$9\cdot10^{-4}$	Y	$3\cdot10^{-5}$	Sb	$2\cdot10^{-7}$
Na	$2\cdot10^{-1}$	Cu	$3{,}2\cdot10^{-4}$	Mo	$2\cdot10^{-5}$	Cd	$2\cdot10^{-7}$
P	$7\cdot10^{-1}$	Zr	$3\cdot10^{-5}$	I	$1{,}2\cdot10^{-5}$	Hg	$<n\cdot10^{-7}$
S	$5\cdot10^{-2}$	Rb	$2\cdot10^{-4}$	Sn	$1\cdot10^{-5}$	Au	$n\cdot10^{-8}$
Mg	$4\cdot10^{-2}$	Br	$1{,}6\cdot10^{-4}$	As	$6\cdot10^{-6}$	Ra	$n\cdot10^{-12}$
Cl	$2\cdot10^{-2}$	F	$1{,}4\cdot10^{-4}$	Cs	$6\cdot10^{-6}$		
Fe	$1\cdot10^{-2}$	Pb	$1\cdot10^{-4}$	Be	$4\cdot10^{-6}$		

* підкреслено елементи, які мігрують переважно повітряним шляхом, решта – водні мігранти

Серед ізотопів одного елементу зазвичай переважають ті, масове число яких кратне 4. Особливо наглядно це виглядає на прикладі кисню та сірки:

- ^{16}O – 99,76 %; ^{17}O – 0,04 %; ^{18}O – 0,20 %;
- ^{32}S – 95,10 %; ^{33}S – 0,75 %; ^{34}S – 4,22 %; ^{34}S – 0,02 %.

Серед непарних та парних елементів на початку таблиці найбільші кларки характерні для шостих за порядковим номером елементів, причому пояснення цього явища поки немає:

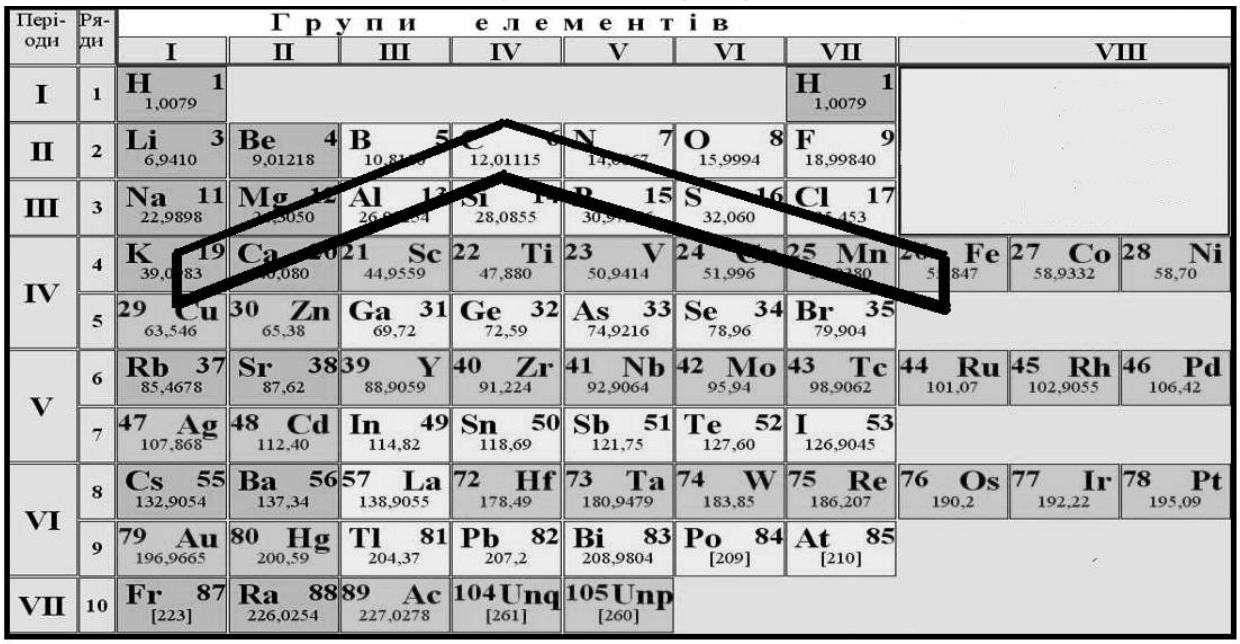
- Серед парних – H (1), N (7), Al (13), K (39), Mn (25);
- Серед непарних – O (8), Si (14), Ca (20), Fe (26).

Таким чином, із розгляду закономірностей розподілу елементів в літосфері слідує, що в ній різко переважають легкі елементи із парними порядковими номерами, представлені ізотопами типу *4n*, із стійкими ядрами та які утримуються гравітаційним полем Землі.

Процес еволюційного розвитку організмів відбувався у середовищі із всіма відомими хімічними елементами, деякі із них (радіоактивні) до

теперішнього часу зникли із літосфери. *При цьому в середовищі існування живого суттєво переважають легкі хімічні елементи з парними порядковими номерами та атомними масами, особливо тих, атомна маса яких кратна чотирьом.*

Розглянуті особливості розповсюдження хімічних елементів у земній корі прямо визначили склад живої матерії. Так, хімічні елементи, потрібні в значній кількості для розвитку організмів, розташовані на «лінії життя» або поблизу від неї (рис. 5.18). Ця лінія (ще названа «лінією поживних елементів») являє собою ламану, яка з'єднує вуглець із залізом та калієм.



Періоди	Ряди	Групи елементів							
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
I	1	H 1 1,0079						H 1 1,0079	
II	2	Li 3 6,9410	Be 4 9,01218	B 5 10,81[illegible]	C 6 12,01115	N 7 14,[illegible]067	O 8 15,9994	F 9 18,99840	
III	3	Na 11 22,9898	Mg 12 [illegible]5050	Al 13 26,[illegible]24	Si 14 28,0855	P 15 30,9[illegible]	S 16 32,060	Cl 17 [illegible],453	
IV	4	K 19 39,0[illegible]83	Ca 20 [illegible],080	Sc 21 44,9559	Ti 22 47,880	V 23 50,9414	Cr 24 51,996	Mn 25 [illegible]80	Fe 26 5[illegible]847 / Co 27 58,9332 / Ni 28 58,70
	5	Cu 29 63,546	Zn 30 65,38	Ga 31 69,72	Ge 32 72,59	As 33 74,9216	Se 34 78,96	Br 35 79,904	
V	6	Rb 37 85,4678	Sr 38 87,62	Y 39 88,9059	Zr 40 91,224	Nb 41 92,9064	Mo 42 95,94	Tc 43 98,9062	Ru 44 101,07 / Rh 45 102,9055 / Pd 46 106,42
	7	Ag 47 107,868	Cd 48 112,40	In 49 114,82	Sn 50 118,69	Sb 51 121,75	Te 52 127,60	I 53 126,9045	
VI	8	Cs 55 132,9054	Ba 56 137,34	La 57 138,9055	Hf 72 178,49	Ta 73 180,9479	W 74 183,85	Re 75 186,207	Os 76 190,2 / Ir 77 192,22 / Pt 78 195,09
	9	Au 79 196,9665	Hg 80 200,59	Tl 81 204,37	Pb 82 207,2	Bi 83 208,9804	Po 84 [209]	At 85 [210]	
VII	10	Fr 87 [223]	Ra 88 226,0254	Ac 89 227,0278	Unq 104 [261]	Unp 105 [260]			

Рис. 5.18. «Лінія поживних елементів» в Періодичній таблиці хімічних елементів Д.І. Менделєєва

Вважається, що чим далі та нижче від «лінії життя» розташовано елементи, тим більш вони небезпечні при високій їхній концентрації в середовищі існування для більшості живих організмів, включаючи людину. З іншої сторони, дефіцит тих елементів, які розташовано в першу чергу поблизу від «лінії життя», має негативний вплив на більшість організмів, в тому числі людини.

Знайдено, що елементарний склад живої матерії пропорційний елементному складу навколишнього середовища з поправкою на розчинність сполук у цьому середовищі.

Головну масу організмів складають ті хімічні елементи, які:

- ***Легко утворюють гази;***
- ***Утворюють водорозчинні сполуки з високим ступенем рухливості в умовах біосфери.***

Спроби з’ясувати причини вибору певних хімічних елементів для побудови живої матерії та їх метаболізму здійснювалися багатократно. Одна із найбільш ґрунтовних – дослідження американського біогеохіміка В. Шау (W.H.R. Shaw) [51]. Виходячи із загальновизнаного твердження, що періодична система хімічних елементів Д.І. Менделєєва є найбільш досконалою системою класифікації всіх відомих у природі атомів, Шау співставив їхню електронну структуру, атомну масу та нуклонне число з фізико-хімічними властивостями (електронегативність, здатність утворювати комплексні сполуки, стабільність комплексів, степінь окислення, радіуси – йонний, квантовий; іонний потенціал, стандартний електродний потенціал, спорідненість до електрону, потенціал іонізації) та здатністю живої речовини використовувати втоми у життєвих процесах. Мета – віднайти фізико-хімічні параметри, які визначають біоактивність та біодоступність атомів. Вирішальне значення при цьому має сукупність різних властивостей атомів, їх доступність для організмів в довкіллі, здатність атомів вибірково їх поглинати та концентрувати.

Як один із можливих критеріїв біодоступності (міграційний фактор) можна використати так званий іонний потенціал Картледжа (рис. 5.19), який розраховують за формулою:

$$ПК=\frac{Z}{n}, \qquad (5.1)$$

де Z – заряд йона;

n – йонний радіус, $\overset{o}{A}$.

За цим показником хімічні елементи можна розділити на 3 групи (рис. 5.20):

1. *ПК нижче 3*. Елементи з такими значеннями потенціалу зазвичай легко переходять в природні води у вигляді йонів і не утворюють комплексних сполук (K, Na, Ca, Li, Rb, Cs, Ba, Cl, Br);

2. *ПК від 3 до 12.* Такі елементи утворюють, як правило, важкорозчинні продукти гідролізу, наприклад, Fe, Al, Ti, Zr, C, Cr, Si тощо;

3. *ПК вище 12*. Елементи цієї групи в окисленому стані утворюють комплексні розчинні сполуки (приклади – B, C, N, P, S).

Доказом того, що критеріями доступності елементів являються розчинність та леткість їхніх сполук, є дані щодо розподілу хімічних елементів в складових біосфери (табл. 5.6).

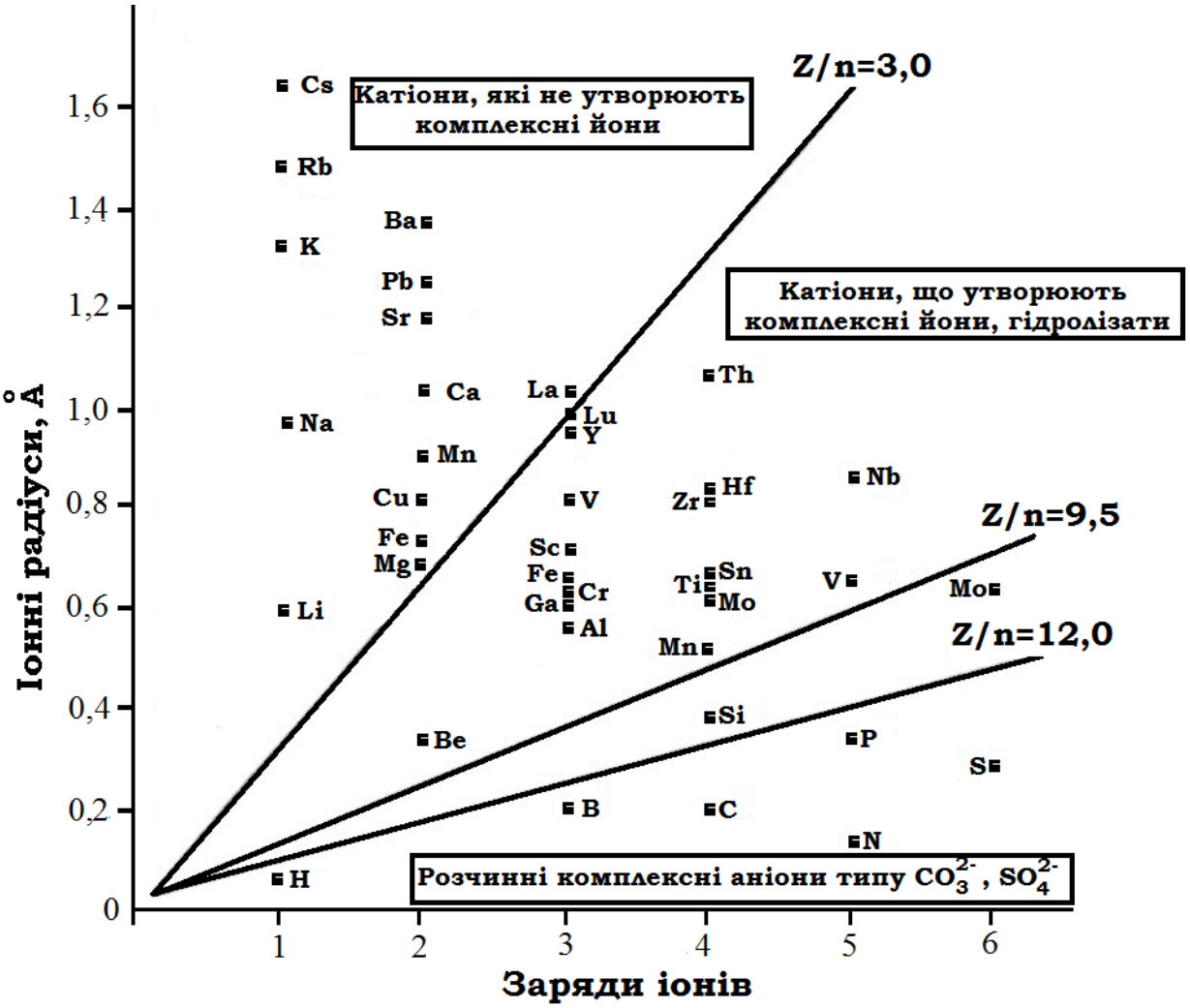


Рис. 5.19. Класифікація хімічних елементів за величиною йонного потенціалу Картледжа [52]

Таблиця 5.6. Вміст хімічних елементів (% мас.) в земній корі, ґрунтах, морській воді, рослинах і тваринах (за О.П. Виноградовим) [52]

Хімічний елемент	Земна кора (осадкові породи)	Ґрунт	Морська вода	Рослини	Тварини
O	49,4	49,0	85,82	70,0	62,4
Si	27,6	33,0	$5\cdot10^{-5}$	0,15	$1\cdot10^{-5}$
Al	7,45	7,12	$5\cdot10^{-6}$	0,02	$1\cdot10^{-5}$
Fe	5,0	3,8	$5\cdot10^{-6}$	0,02	0,01
C	0,15	2,0	$2\cdot10^{-3}$	18,0	21,0
Ca	3,5	1,37	0,04	0,3	1,9
K	2,5	1,36	0,038	0,3	0,27
Na	2,6	0,63	1,06	0,02	0,1
Ti	0,6	0,46	$1\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-6}$

N	0,02	0,1	$1\cdot10^{-5}$	0,3	3,1
P	0,08	0,08	$5\cdot10^{-6}$	$7\cdot10^{-2}$	0,95
S	0,05	0,05	0,09	0,05	0,16
Mn	0,09	0,085	$4\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-5}$
Zr	0,04	0,62	-	$5\cdot10^{-4}$	-
Cr	0,02	0,019	-	$5\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-5}$
V	0,03	0,01	$5\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-5}$
Cl	0,048	0,01	1,89	$1\cdot10^{-2}$	0,08
Cu	$1\cdot10^{-2}$	$2\cdot10^{-3}$	$2\cdot10^{-6}$	$2\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-3}$
Pb	$1,5\cdot10^{-4}$	$5\cdot10^{-4}$	$5\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-6}$
I	$3\cdot10^{-5}$	$5\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-5} \div 1\cdot10^{-4}$

Хімічний склад живого у сумарному вираженні суттєво відмінний від складу атмосферного повітря та твердої оболонки планети (рис. 5.20). В цілому від більш схожий на хімічний склад гідросфери, в якій абсолютно переважають водень H та кисень O. Проте є відмінність: в організмах значно вищим є вміст вуглецю C, кальцію Ca та азоту N. Жива речовина складається переважно із елементів, які мігрують через водне та повітряне середовище, тобто які утворюють газоподібні та розчинні сполуки (рис. 5.21). Підтвердженням цього факту є високий вміст таких елементів, як Si, Al, Fe, Zr, Mn, Zn у земній корі, водночас їх концентрації в прісній, морській воді та в атмосфері мінімальні (табл. 5.6). У живій речовині вони виконують функції мікроелементів.

Як показано вище (п. 5.2.4), в біосфері концентруються O, K, S, C, P, Cl, N, Sn, As, відносно високим є вміст Ca, B, Zn, Ba, Sr, Rb, Cu, Pb.

Залежно від середовища існування суттєво відрізняються концентрації хімічних елементів у морських та наземних рослинах та тваринах. Морська флора та фауна концентрує Ca, K, Na, Mg, S, Cl, O, Zn, Cu, Mn, Fe, I, Ni, Ti, Sr, Zr, Cr, Li, B, La. Наземні організми в цілому містять менше макро- та мікроелементів, проте слід виділити N, C, F, Mn, A1, вміст яких в наземних рослинах вищий, чим у морських, на порядок.

Як вказують автори роботи [54], в процесі еволюції від неорганічних речовин до біоорганічних основою використання тих чи інших елементів при створенні біосистеми є природний відбір. Таким чином, за даними табл. 5.6, очевидно, що більшу частку живих організмів складають елементи, які широко розповсюджені у земній корі. Немає кореляції для кремнію Si (вміст у земній корі 27,6 %), тоді як в живих організмах його мало (від 0,15 в рослинах до $1\cdot10^{-5}$ % в тваринних організмах).

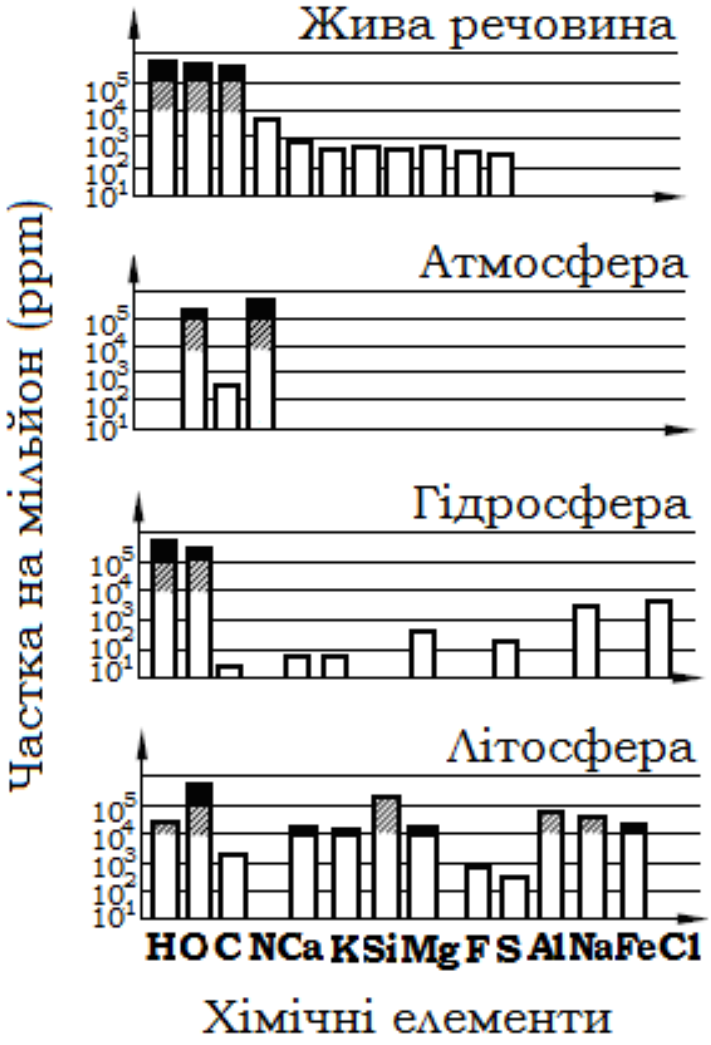


Рис. 5.20. Розподіл різних хімічних елементів у складі живої речовини, атмосфери, гідросфери та літосфери (відносні числа атомів) [53]. Виділено найбільш розповсюджені елементи

Аналогічна ситуація з алюмінієм Al, титаном Ti, залізом Fe, хромом Cr. Непропорційний їх вміст в організмах та середовищі їх існування пов'язаний з тим, що засвоєння практично нерозчинних оксидів SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 не відбувається. Проте спостерігається інша картина для вуглецю C, коли його вміст у земній корі всього 0,15 %, тоді як у складі живого за розповсюдженістю він на другому місці (18 % – у складі рослин; 21 % – тварин). Біологічне концентрування вуглецю відбувається у ланцюгу живлення, починаючи із його засвоєння фотосинтетиками із атмосфери у вигляді CO_2.

Йонний склад плазми крові ссавців, цитоплазми корелює із вмістом основних йонів у морській воді (табл. 5.7). Цей факт є опосередкованим доказом зародження життя у морській воді.

Таблиця 5.7. Вміст йонів (% мас.) в морській воді, плазмі крові та цитоплазмі [52]

Йони	Морська вода	Плазма крові	Цитоплазма
Na^+	0,4	0,14	0,01
K^+	0,01	0,005	0,1
Ca^{2+}	0,01	0,002	0,001
Mg^{2+}	0,05	0,001	0,01
Fe^{3+}	$1\cdot10^{-8}$	$1\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-3}\div1\cdot10^{-4}$
Mn^{2+}	$1\cdot10^{-8}$	$1\cdot10^{-8}$	$1\cdot10^{-6}$
Zn^{2+}	$1\cdot10^{-9}$	$1\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-3}\div1\cdot10^{-4}$
Cu^{2+}	$1\cdot10^{-9}$	$1\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-5}$
Cl^-	0,5	0,1	0,1
PO_4^{3-}	$1\cdot10^{-6}\div1\cdot10^{-9}$	$1\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-2}$

Аналіз даних, представлених в табл. 5.7, свідчить про аномальний розподіл калію, вміст якого на порядок вищий у цитоплазмі порівняно із морською водою, і більш низький, ніж у морській воді, вміст натрію у плазмі крові та цитоплазмі. У водоймах суші, як прісних, так і солоних, таке «клітинне» співвідношення калію та натрію також не зустрічається. Найближчим до такого співвідношення калію та натрію виявилися води геотермальних джерел. Інша особливість йонного складу клітин – висока концентрація йонів перехідних металів, перш за все Fe, Zn, Mn, Cu. Концентрація Zn в мільйон разів вище, ніж у морській воді. Збагачення цими металами характерне для одного різновиду геотермальних джерел – «чорних курців».

5.4 Геохімічна робота живої матерії

В.І. Вернадський вказував, що жива матерія – сама активна форма матерії у Всесвіті, геохімічна робота якої повністю трансформувала верхні оболонки Землі протягом терміну свого існування. Основна планетарна функція – зв'язування та запасання сонячної енергії, яка далі використовується на інших геохімічних трансформацій.

Накопичення енергії відбувалося неоднорідно протягом геологічної історії. Наприклад, поклади вугілля та інших фосилізованих органічних решток утворилися переважно в палеозої, мезозої та кайнозої. Очевидно, що геохімічна робота живого має циклічний характер, що залежить від зовнішніх умов (зокрема, циклів сонячної активності, тектонічних процесів).

Внутрішня енергія, створювання життям, проявляється у перерозподілі хімічних елементів та створенні нових тіл.

Геохімічна енергія живого проявляється у розмноженні живих організмів, яке неперервно відбувається у біосфері із дивовижною математичною правильністю. Внаслідок цього жива речовина «розтікається» по всій поверхні Землі, включаючи водну оболонку та тропосферу. Виникає «*всюдність*» життя, за висловом В.І. Вернадського. Він обчислив час, необхідний різним організмам для повної окупації поверхні Землі – так звану «*швидкість передачі життя*»:

- Для холерної бактерії – 1, 25 доби;
- Діатомеї (зеленого планктону) – 1,83 доби;
- Комара – 203 доби;
- Домашньої мухи – 366 доби;
- Тріски – 4 роки;
- Квітковими рослинами (наприклад, конюшиною) – 11 років;
- Щура та домашньої свині – 8 років;
- Дикої свині – біля 56 років;
- Слона – понад 1000 років.

Аналіз цих даних свідчить про те, що дрібні організми внаслідок більш швидких темпів розмноження перемагають крупних, а домашні тварини розмножуються швидше диких.

Доказом висновків В.І. Вернадського є незапланований експеримент у Чорнобильській зоні, де за відсутності антропогенної регуляції передача життя відбулася небаченими до цього темпами [55].

Очевидно, що для життя на розмноження кожному організму потрібна різна площа: слону – до 30 км^2, бджолі – 200 м^2, злаку – 26 см^2, для тріски – площа її тіла.

Питома поверхня рівна відношенню поверхні тіла до його об’єму. Чим менше об’єм тіла, тим більша його питома поверхня. Тому висновок наступний: чим більша дисперсність системи та менше її об’єм, тим більш інтенсивним є геохімічний вплив організмів. Тому найбільш інтенсивним є вплив мікроорганізмів.

Накопичення енергії та передача її живими організмами при розмножені приводить до її розтікання, створюючи, за словами В.І. Вернадського, «*тиск життя*» або «*напір життя*». В свою чергу, тиск життя обмежує розмноження внаслідок боротьби за існування - за площу, їжу, кисень для дихання. Внаслідок цього відбувається природний відбір. Утворення видів та в цілому розвиток живої матерії Землі.

Якщо в біосфері неперервно з'являються нові особини, а умови для їх існування обмежені, то до біологічного кругообігу залучаються нові ресурси, вони багатократно переробляються організмами різного ступеня організації.

Доказом на користь положення В.І. Вернадського про всюдність життя є значний масив інформації, одержаний, починаючи з 1980-х років, про так званих «екстремофілів» (від лат. *extremus* – екстремальний та грец. *φιλια* – любов) - переважно мікроорганізмів, які демонстрували фантастичні властивості до виживання в екстремальних умовах довкілля. За словами астрофізика С. Сігурдссона (S. Sigurdsson), на нашій планеті виявлено життєздатні спори бактерій віком 40 млн. років, які надзвичайно сильно захищені від радіації [56].

Бактерії виявлено в холодних та темних умовах, у озері на глибині 0,5 км під льодом в Антарктиді, в Маріанській западині. Ключ до екстремофільної адаптації – амінокислотний склад таких організмів, що впливає на їхню здатність до деструкції білка в екстремальних умовах. В табл. 5.8 наведено класифікацію та приклади екстремофільних організмів.

Таблиця 5.8. Екстремофільні організми та умови їх існування

Тип естремофіла	**Умови довкілля**	**Приклади**
Ацидофіл	pH 3 і нижче	Десмідієві водорості (в болотах), флора сфагнумних боліт, бактерії *Acidobacterium Acidithiobacillale,Thiobacillus prosperus, Thiobacillus acidophilus, Thiobacillus organovorus, Thiobacillus cuprinus, Acetobacter aceti*
Алкаліфіл	pH 9 і вище	Організми, що мешкають у плаєвих озерах та карбонатних ґрунтах: *Geoalkalibacter ferrihydriticus, Bacillus okhensis, Alkalibacterium iburiense*
Анаероб	Відсутність кисню O_2	Організми, яким не потрібен кисень для росту (*Spinoloricus Cinzia*). Існують два підвиди - факультативні та облігатні анаероби. Факультативні можуть існувати і в аеробних, і анаеробних умовах; облігатні – гинуть при наявності незначної кількості кисню.
Ендоліт	Обмежений об'єм	Живуть у мікроскопічних просторах між кристалічними зернами скельних порід, заселяють тріщини, водоносні горизонти та розломи, заповнені підземними водами глибоко під поверхнею землі: гриби-ендоліти - *Ostracoblabe implexis* і *Lithopythium gangliiform;* ціанобактерії

Галофіл	Високий солевміст (25-30 % NaCl)	Морські тварини – радіолярії, рифоутворюючі корали, рачок *Artemia salina*, личинка комара *Aedes togoi*; бактерії родів *Halobacterium, Halococcus; Halobacteriaceae, Dunaliella salina;* рослини курай содовий, анабазис безлистий (їжачник), гребінник колючий.
Гіпертермо-філ	Температура 80-122 ºС	Найвищу відому наразі температуру 122 ºС витримує вид бактерій *Methanopyrus kandleri*, при цьому зберігаючи здатність до росту та розмноження
Гіполіт	Холодні пустелі, під камінням	Фотосинтезуючі організми, живуть під камінням і мінеральними породами, в тому числі в умовах пустель в Арктиці (острів Корнуолл, острів Девон). 95-97 % доломітових порід із проб, взятих на цих островах, виявилися заселеними гіполітами.
Капнофіл	Атмосфера з концентрацією CO_2 10-15 %	Бактерії *Mannheimia succiniciproducens*, *Aggregatibacter actinomycetemcomitans* (збудник парадонтальної інфекції)
Літоавтотроф	Джерело енергії – CO_2 та екзергонічна неорганічна сполука	*Calderobacterium* – облігатні літоавтотрофи; нітробактер *Nitrosomonas europaea*
Метало-толерантні організми	Високі концентрації розчинених важких металів (Cu, Cd, As, Zn)	Бактерії *Ferroplasma Sp., Cupriavidus metallidurans* та *GFAJ-1*
Оліготроф	Обмеженні ресурси живлення	Ґрунтові бактерії родин *Spirillaceae, Hyphomicrobiaceae;* рослинність боліт (вереск, багно звичайне), сосна звичайна, береза повисла
Осмофіл	Дуже висока концентрація осмотично активних речовин, високий осмотичний тиск	Дріжджі, мікроскопічні грибки, що у якості субстрату використовують мед: *Saccharomyces rouxii*; *Saccharomyces bailii*; *Debaryomyces*
П’єзофіл (барофіл)	Високий тиск (в надрах землі, океанічні западини)	Глибоководні бактерії *Barotolerant, Halomonas;* деякі археї

Поліекстремофіл	Більш ніж одна екстремальна категорія	Бактерії *Deinococcus Radioduran; Thermoanaerobacterium aotearoense, Thermoanaerobacterium aciditolerans; Natranaerobius thermophilus*
Психрофіл (кріофіл)	Температура 10 ºС і нижче протягом тривалого періоду	Деякі штами бактерій роду *Arthrobacter;* псевдомонади; морські бактерії, що світяться та прокаріоти *Bacillus psychrophilus*
Радіорезистентні організми	Високі рівні іонізуючого випромінювання, ультрафіолету	Тихохідка *Milnesium tardigradum; бактерії Deinococcus radiodurans; Thermococcus gammatoleran (див. с. 146).*
Термофіл	Температура 45-122 ºС	Термофільні бактерії гарячих джерел *Thermus aquaticus, Sulfolobus acidocaldarius,* а також представники родів *Thermoplasma* і *Thermoproteus*
Термоацидофіл	Поєднання високої температури (70-80 ºС) та pH 2-3	Екстремальні археї (наприклад, *Metallosphaera sedula)*
Ксерофіл	Зневоднені умови	Флора та фауна пустель та напівпустель (гризуни, верблюди, ряд ящірок, мурахи, кактуси, ешольція каліфорнійська)

Географічним наслідком боротьби за ресурси існування є розповсюдження життя на всі доступні ділянки з самими екстремальними умовами, які займають різні види екстремофілів.

Прикладами можуть бути такі біогеоценози:

1. **«Чорні» та «білі» курці** – гідротермальні джерела на дні океанів, які було відкрито в 1977 р. при зануренні батискафу «Алвін» Океанічного університету Вудсхола (США) до Східно-Тихоокеанського підняття. Найглибше їх виявили на дні Каймановой западини на глибині 5000 м в 1970-х роках. Наразі описано біля 200 районів їх розташування, в тому числі поблизу Антарктиди, на дні Байкалу. Умови їх функціонування вкрай екстремальні – глибина від 2 до 5 км (тиск – від 200 до 500 атм), температура води сягає 300-400 ºС (яка не кипить внаслідок високого тиску), вона містить високі концентрації H_2S, сульфідів (FeS, CuS), оксидів важких металів (Pb, Zn, Cd). Свою назву ці джерела отримали через те, що перегріті потоки води, виходячи із літосфери, виносять зважені частинки чорного або білого

кольорів, залежно від їх хімічного складу (рис. 5.21).

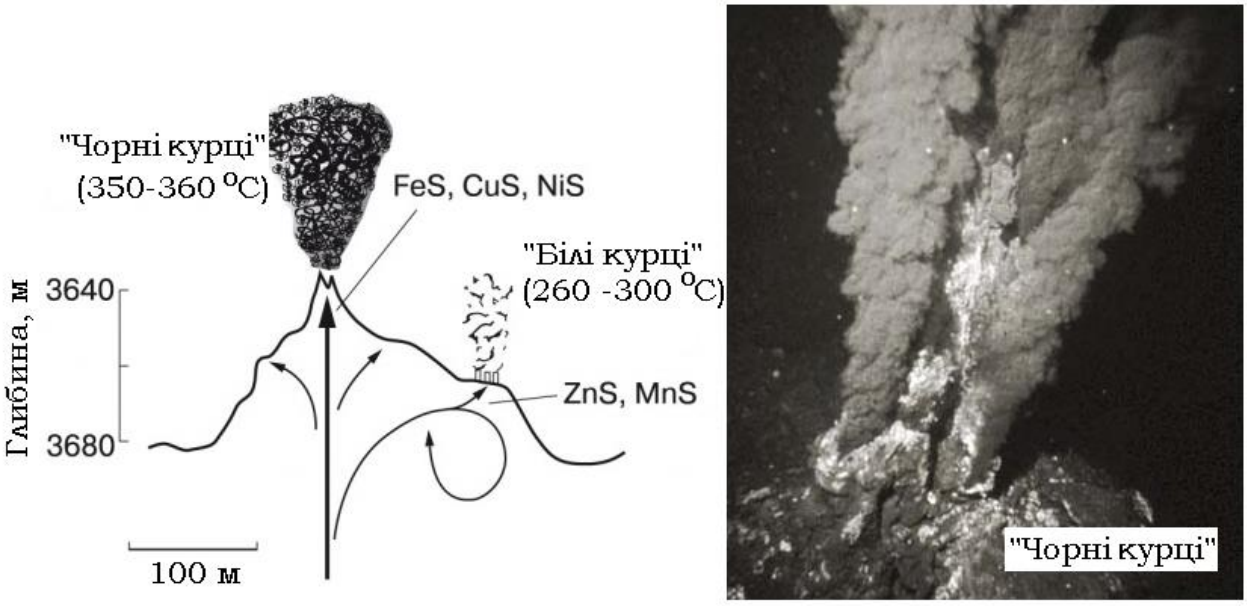


Рис. 5.21. Будова та вигляд глибоководних геотермальних джерел

Виходячи із труби, «чорний дим», що містить зважені частинки піротину Fe_nS_{n+1}, аморфного кремнезему SiO_2 з домішками сульфідів Zn, Cu, охолоджується, і в осад спочатку випадають сульфіди темного кольору (FeS, CuS, NiS). Із них складається труби «чорних курців», висота яких сягає 2,5 м. Пейзаж нагадує фабрику на океанічному дні, з труб якої валить чорний дим. «Білий дим» містить аморфний кремнезем, ангідрит $CaSO_4$, барит $BaSO_4$. При подальшому охолодженні до 200-300 ºС осаджуються ZnS, MnS, випадаючи у вигляді білого шару навколо труби курця. Геотермальна вода збагачена H_2S, K^+, Na^+, має кисле середовище (табл. 5.9).

Дані хімічних аналізів (колонки 3 і 4, табл. 5.9) демонструють, що в більшості досліджених геотермальних джерел головні йони морської води, Cl^- і Na^+, незначно змінюють свою концентрацію.

В результаті взаємодії з базальтами із морської води практично повністю видаляються Mg^{2+} і SO_4^{2-}, а також сполуки U, P. При цьому первинні базальні мінерали розкладаються, з них у водне середовище в значних кількостях переходять гідратовані форми SiO_2, Ca, Sr, K, Fe, Mn, розчиняються гази CO_2, H_2 CH_4, H_2S, He і комплексні сполуки Sb, Zn, Cu, Pb, Au, Ag. Міграційні процеси K і Li більш складні – при низьких температурах вони зв’язуються глинистими мінералами у вигляді смектитів, а при високих, навпаки, вимиваються. В результаті гідролітичних процесів з мінеральним оточенням морська вода, яка від початку мала нейтральну реакцію та позитивний редокс потенціал. Перетворюється в кислий відновлювальний розчин. При дослідженні кількох гідротермальних систем було виявлено, що

загальний солевміст в них суттєво (в 2-3 рази) відрізняється від морської води, причому як у більшу, так і в меншу сторону (табл. 5.9, колонки 5 і 6).

Таблиця 5.9. Хімічний склад води навколо підводних геотермальних джерел в різних районах світового океану [57]

Хімічний елемент	Морська вода	Східно-Тихоокеанське підняття		Хребет Хуан-де-Фука	
		21° сх. ш.	11° сх. ш.	45° сх. ш.	Осьова гора
	Температура, °С				
	2	273	354	262	299
	pH (при 25 °С)				
	7,8	3,8	3,1	2,8	4,4
	Вміст, г/кг				
Cl^-	19,18	20,53	25,24	44,1	6,24
Na^+	10,67	11,72	12,67	16,00	3,40
SO_4^{2-}	2,68	-	-	-	-
Mg^{2+}	1,293	-	-	-	-
Ca^{2+}	0,383	1,009	1,075	2,295	0,273
K^+	2,5	1,36	0,038	0,3	0,27
SiO_2	0,0096	1,172	1,166	1,442	0,811
CO_2	0,101	0,252	-	-	12,543
	Вміст, мг/кг				
H_2S	-	225	279	63,8	613
Fe	-	48,6	579	916	0,67
Mn	-	55	161	233	7,8
Zn	-	2,6	0,33	34,0	0,144
Cu	-	0,0013	-	0,089	0,025
Pb	-	0,038	0,0056	0,203	0,021

Наразі доведено, що це наслідок закипання гідротермального розчину в надрах гідротермальної системи, яке супроводжується розділенням газопарової суміші на більш мінералізовану відкипілу ропу та пару. Остання при охолодженні і дає опріснений конденсат. Слід вказати, що кипіння супроводжується помітним збагаченням розчинів металами (колонка 5, табл. 5.9).

На основі комплексу цих фактів одна із сучасних теорій зародження життя на Землі вважає, що в області «курців» могло з'явитися перші організми. Доказом є існування незвичайної екосистеми в таких екстремальних умовах. Протягом перших 20 років (1977-1997) дослідження гідротермальної фауни виявлено біля 450 видів тварин, 97 % з яких були раніше невідомі. Відкриття нових форм відбувається до наших днів.

Біомаса гідротермальних тварин сягає 52 кг/м^2 або 520 т/га. Це в 10000-10000 разів перевищує біомасу на прилеглому до серединно-океанічних хребтів океанічному ложі.

На поверхні конусів, колон та башт, складених із шлакоподібної речовини, розташовані, як нарости на березі, бактеріальні мати – скупчення бактерій, прикріплених до субстрату, та досить незвичайні організми - вестиментифери у вигляді крупних та довгих (1,5-2 м) трубок білого, червоного та жовтого кольору. Це трубчасті черви *Riftia pachyptila,* Їхня будова виявилася настільки незвичною, що їх зразу виділили у окремий клас *Vestimentifera* у складі типу *Pogonophora*. У дорослому стані вони не мають ні роту, ні кішківнику. Виявилося, що в їхньому тілі є особливий орган – трофосома, заселений симбіотичними хемоавтотрофними бактеріями, які синтезують органічну речовину із H_2S і CO_2:

$3H_2S + 6CO_2 + 6H_2O = C_6H_{12}O_6 + 3H_2SO_4$.

Забарвлення султанів трубок виду *Ridgeia piscesae* (від світлого до коричневого) зумовлена присутністю та концентрацією солей Fe, Ni, Ti, Cr, V у воді. Деякі симбіотичні бактерії мають здатність до нітратного або сульфатного дихання, тобто використання NO_3^- або SO_4^{2-} у якості акцептора водню у безкисневому середовищі:

$5C_6H_{12}O_6 + 24KNO_3 = 24\ KHCO_3 + 18\ H_2O + 12N_2 + 6CO_2$;

$C_6H_{12}O_6 + 3K_2SO_4 = 3K_2CO_3 + 3\ H_2O + 3CO_2 + 3H_2S$.

Ця здатність симбіонтів вестментифер дає можливість червам заселяти збіднені киснем біотопи. Вони витримують перепади температур до 60 ºС. Аналогічно до вестментифер, симбіотичними бактеріями живляться двостулкові молюски родів *Archivesica, Bathymodiolus, Calyptogena* і *Ectenagena,* розмірами 18-25 см, які живуть у тріщинах ґрунту, та крупні молюски із *Alviniconcha*, у яких також повністю відсутній кишківник.

Частково за рахунок симбіонтів живуть і колоніальні багатощетинкові помпейські черви із родів *Alvinella* і *Paralvinella,* які суцільним покровом вкривають поверхню зовнішніх стінок кратерів гідротермів. Дослідники «курців» спостерігали, як помпейські черви плавали біля своїх трубок, де температурний датчик показував 105 ºС. Експериментально підтверджено, що різниця температури між головою та хвостом черв'яка довжиною 6-8 см сягала 60 ºС. Вони віддалялися від пустих трубок на відстань до 1 м, де температура води знижувалася до +2 ºС. Який механізм такої термостійкості, до сих пір невідомо.

Таким чином, в гідротермах синтез органічної речовини базується виключно на використанні енергії хімічних зв'язків в окисно-відновних реакціях хемосинтезу.

2. Біотоп «кривавого водоспаду» в Антарктиді. Унікальне природне явище у вигляді рідини насиченого червоного кольору, що водопадом із товщі льодовика, відкрив в Антарктиді в 1911 р. австралійський геолог Г. Тейлор (T.G. Taylor) (рис. 5.22). Водопад витікає із тріщини у льодовику, названого ім'ям Тейлора, у озеро Бонней.

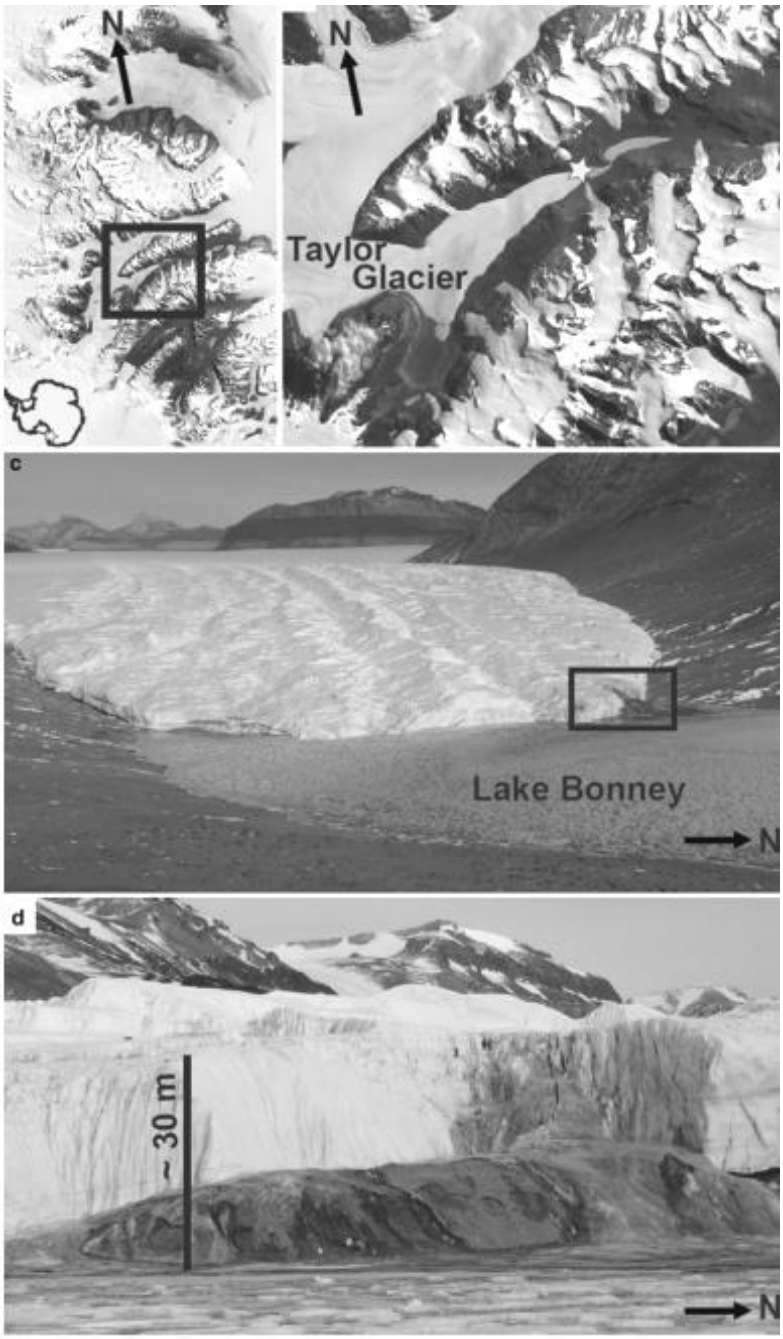


Рис. 5.22. Розташування (a) льодовика Тейлора (Taylor Glacier) та озера Бонней у сухій долині МакМюрдо на землі Вікторії у Антарктиді; (b) розташування Кривавого водопаду (☆) в долині Тейлора; (c) центральна третина льодовика Тейлора, з якої напряму у озеро Бонней стікає водопад; (d) Скеля із льоду на кінцева морена, вкриті замерзлим фартухом відкладів Кривавого водопаду; менші тріщинуваті структури зледенілих розсолів на урвищах навколишніх скель.

Помилково першовідкривачі зробили висновок, що забарвлення води завдячує присутності червоних водоростей. Пізніше встановлено, що забарвлення – результат присутності оксидів заліза, що є продуктами реалізації унікального метаболітичного циклу. В 2014 р. група дослідників, яку очолювала геомікробіолог Д. Мікуккі (J. Mikucki), провела аналіз хімічного та ізотопного складу води, що витікає із озера. Виявилося, що в озері під льодовиком Тейлора мешкають мікроорганізми, які за умов відсутності світла та поживних речовин функціонують як хемолітотрофи.

Малорозчинні оксиди Fe^{3+} осаджуються на поверхні льоду після того, як йони Fe^{2+}, присутні у незамерзлій ропі в досить високій концентрації (до 3,4 ммоль/кг), окислюються на виході із тріщини при контакті з киснем повітря. Підльодовикове озеро утворилося як ізолят води Атлантичного океану в період міоцену, біля 5 млн. років назад, коли рівень океану був вищим, ніж зараз. Вода озера не промерзає до корінної породи внаслідок високого солевмісту, хоч температура води в ньому нижча 0 ºС (до -7 ºС). Вміст солей в 2-3 рази (до 8 % NaCl при середньо океанічному 3,5 %) перевищує середній у океанічній воді внаслідок кріоконцентрування. Як хімічний, так і мікробний аналіз свідчить, що виникла унікальна субгляціальна екосистема автотрофних бактерій (рис. 5.23). Проби води із Кривавого водопаду містили не менше 17 типів мікробів при практично повній відсутності розчиненого кисню. Мікроби використовують сульфат SO_4^{2-} у якості каталізатора для дихання йонами Fe^{3+}, які являються акцепторами електронів. Такого типу метаболізму раніше ніде не спостерігали. Мікроорганізми відносилися до галофітів, психрофітів, вони являються гетеротрофами із роду *Marinobacter*. Інші виділені види – *Thiomicrospira sp*. і *Desulfocapsa sp*.

3. Мікробні співтовариства «місячного молока» карстових печер. У різних кліматичних умовах Землі виявлено специфічні утвори – патьоки (спелеотема), які одержали назву «місячне молоко» (“moonmilk”) (рис. 5.24). Вони формуються в різних мінеральних структурах - вертикальних і горизонтальних карстових печерах. Вони зустрічаються як високо в горах в альпійських печерах з великою кількістю льоду, так і в тропіках з постійною температурою біля 25°С. Ці утвори були відомі ще за часів середньовіччя. Їх використовували для загоєння інфікованих ран.

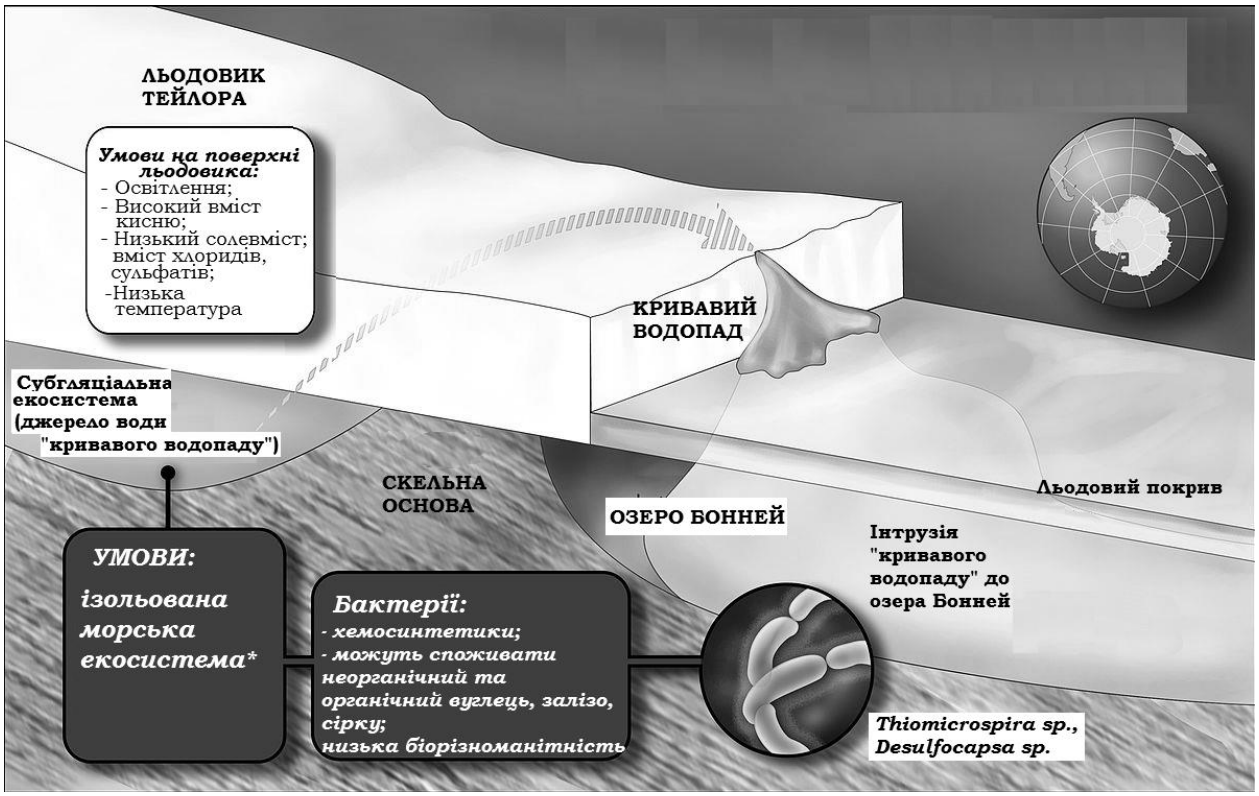


Рис. 5.23. Умови існування ізольованого субгляціального мікробного біоценозу в Антарктиді (*відсутнє світло, немає розчиненого кисню, високий солевміст, високий вміст хлоридів та сульфатів, відновленого заліза Fe^{2+}, дуже низькі температури).

«Місячне молоко» зовні являє собою гомогенну сирнисту желеподібну маса у вигляді плівок чи напливів на стінах і підлозі печер. Характерна особливість – здатність розріджуватися, якщо пом’яти шматочок між пальцями. Ця властивість називається криптопластичністю або мікротиксотропією – субстрат зменшує в’язкість (розріджується) від механічної дії, і збільшувати в’язкість (згущуватися) в стані спокою.

Вважалося, що цей субстрат – вторинно відкладений пластинчатий мінерал білого (рідше палево-кремового) забарвлення, представлений мікрокристалічними кальцитами з високим вмістом води (60-90 %). Проте наразі стали приділяти увагу мікробіологічному чиннику, використовуючи фізіолого-геохімічний підхід. Дослідники спелеотем печери Altamira (Іспанія) експериментально довели, що у формуванні «місячного молока» активно приймають участь мікроміцети-ендоліти.

Основним мікроорганізмом, виділеним із субстрату, виявилася бактерія *Macromonas bipunctata* – грамм-негативна, безбарвна і гетеротрофна сірчана бактерія роду Macromonas. Вона зазвичай зустрічається також в аеротенках для очищення стічних вод. Цей мікроорганізм також зустрічається як вільноживуча бактерія, адаптована до високо-кальцієвих і сильно лужних

(алкаліфіл) середовищ прісної води. Подальші дослідження показали обґрунтованість використання «місячного молока» у медичних цілях.

Macromonas bipunctata також важлива у біогеохімії як основна ланка біогеохімічного циклу сірки. Ця бактерія здатна осаджувати нанокристали кальциту – побічного продукту своєї життєдіяльності, які входять також у кількості до 50 % до складу його клітини. Цим, очевидно, зумовлена тиксотропність субстрату.

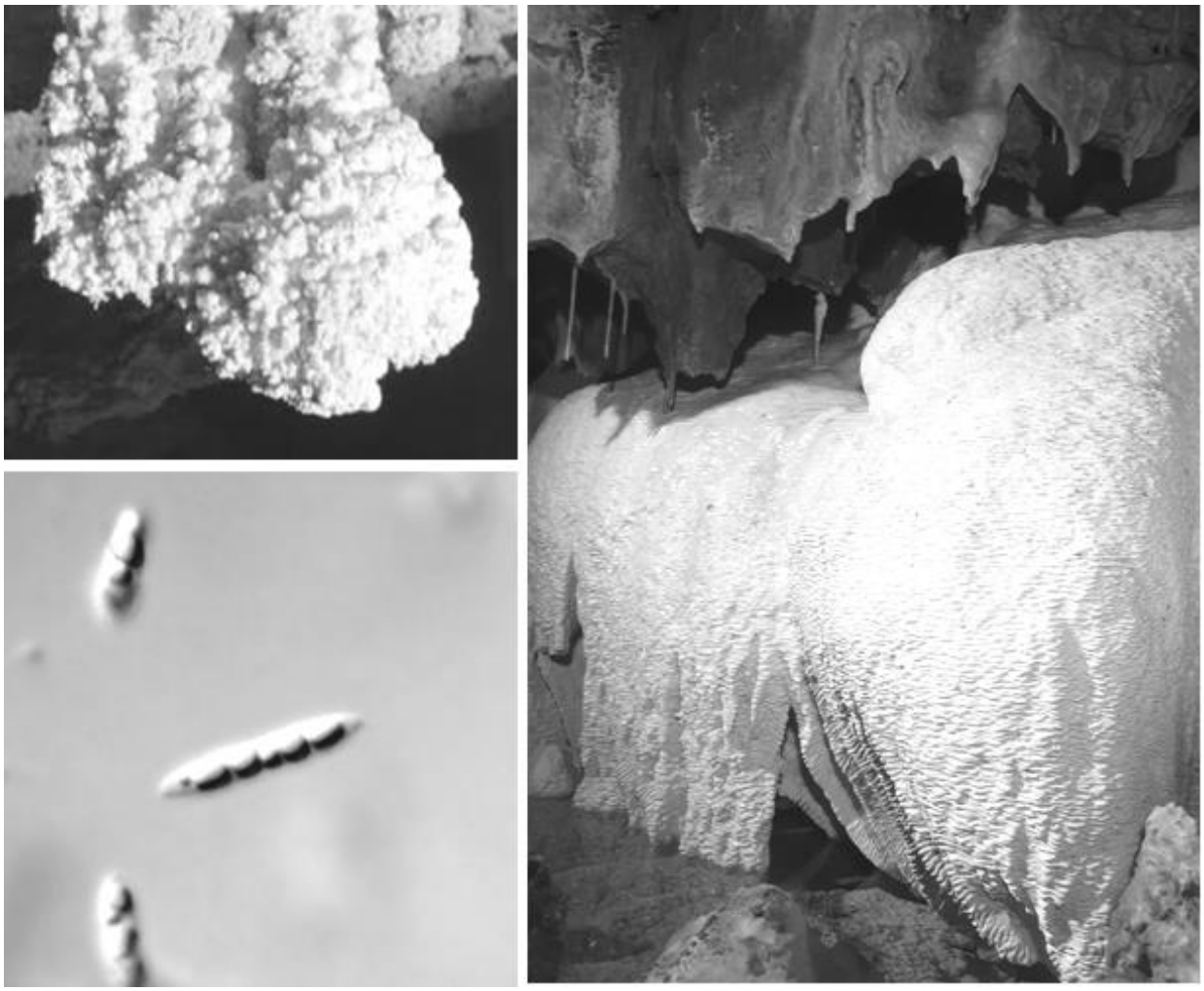


Рис. 5.24. «Місячне молоко» на стінках карстових печер та мікрознімок бактерії *Macromonas bipunctata* [58]

Описані біотопи, які заселяють організми-екстремофіли, ілюструють тезу В.І. Вернадського про всюдність життя. Очевидно, що виявлення та дослідження таких екологічних ніш обіцяє ще багато відкриттів.

Одним із механізмів, який дозволяє екстремофілам існувати за нетипових хімічних умов середовища існування, є, наприклад, **безхлорофільний фотосинтез**. В 1971 р. американські біохіміки Остерхельт (D. Osterhelt) і В. Стохеніус (W. Stohenius) відкрили незвичайний світлочутливий білок у мембранах фіолетових бактерій (екстремально галофільної бактерії *Halobacterium halobium*), які мешкають у солоних озерах

каліфорнійських пустель. Цей білок, подібний до зорового пігменту ока тварин родопсину, містив похідне вітаміну А – ретіналю, за що й був названий бактеріородопсином. Об'єднуючи в фосфор ліпідній мембрані цей світлочутливий білок з АТФ-синтазою, автори відкриття одержали молекулярний ансамбль, який синтезував АТФ при значно меншою за інші протонні генератори. Це - білковий генератор електричного струму, який направлено транспортує протони у відповідь на квант світла. Величина фотопотенціалу на мембрані перевищувала 0,3 В, що достатньо, навіть із запасом, для енергетичного забезпечення синтезу АТФ. Його стабільність вражає: він продовжував працювати при нагріванні до 100 ºС і навіть в 0,1 N розчині HCl. Цей білок локалізований в особливих областях цитоплазматичної мембрани *H. halobium* – так званих пурпурних бляшках, розміром до 0,5 мкм в діаметрі. Інших білків у цих утворах немає, тобто бактеріородопсин функціонує без участі додаткових білків.

Бактерії, як виявилося, працюють і в морській воді, причому у присутності кисню вони синтезують АТФ у ході окислювального фосфорилюванні, а при недостачі – переключаються на фотосинтетичний механізм. Питання про походження безхлорофільного фотосинтезу не вирішено. Більшість дослідників вважають, що фотосинтез галобактерій – сформоване у кисневу епоху захисна реакція до існування в умовах недостачі кисню. В той же час не можна виключити можливість, що це – збережена древнього попередника фотосинтезу, що базується на світлочутливих перетвореннях каротиноїдних пігментів. Тому ці екстремальні галофіти віднесено до групи археобактерій – можливо, особливої древньої гілки еволюції.

Отже, екстремофіли-археобактерії одержують енергію за рахунок безхлорофільного фотосинтезу, бродіння, аеробного та анаеробного дихання, при якому кінцевими рецепторами електронів можуть бути CO_2 та інші C_n-сполуки, молекулярна сірка S, NO_3^-, Fe^{2+}, Mo^{5+} (рис. 5.26). Екстремофіли отримують енергію з використанням електронного транспорту, де у якості компонентів, які переносять електрони, виявлено ферродоксини, хінони, цитохроми. Механізм окислювального фосфорилювання археобактерій відповідає хеміосмотичному принципу енергетичного спряження, сформульованого англійським біохіміком, лауреатом Нобелівської премії з хімії (1978) П. Мітчелла (P. D. Mitchell), відповідно до якого первинною подією в окислювальному фосфорилюванню являється транслокація протонів (H^+) на зовнішню сторону спряженої мембрани (внутрішньої мітохондральної мембрани), яка здійснюється за рахунок процесу окислення у дихальному ланцюгу.

Рис. 5.25. Процеси одержання енергії шляхом окислювального фосфорилювання в аеробних та анаеробних умовах («аеробне» та «анаеробне» дихання)

Таким чином, можливо, існують інші різновиди способів живлення екстремофілів, що дозволяють їх адаптуватися до самих незвичних середовищ довкілля. Ці питання наразі активно вивчаються, в тому числі із огляду на перспективи можливої колонізації інших небесних тіл (наприклад, Марсу, супутників Юпітера).

5.5 Види міграції хімічних елементів

Типи міграції хімічної речовини на Землі поділяють на:

1. Механічну;
2. Фізико-хімічну;
3. Біогенну;
4. Техногенну.

Можна умовно виділити зовнішні та внутрішні чинники міграції (рис. 5.26).

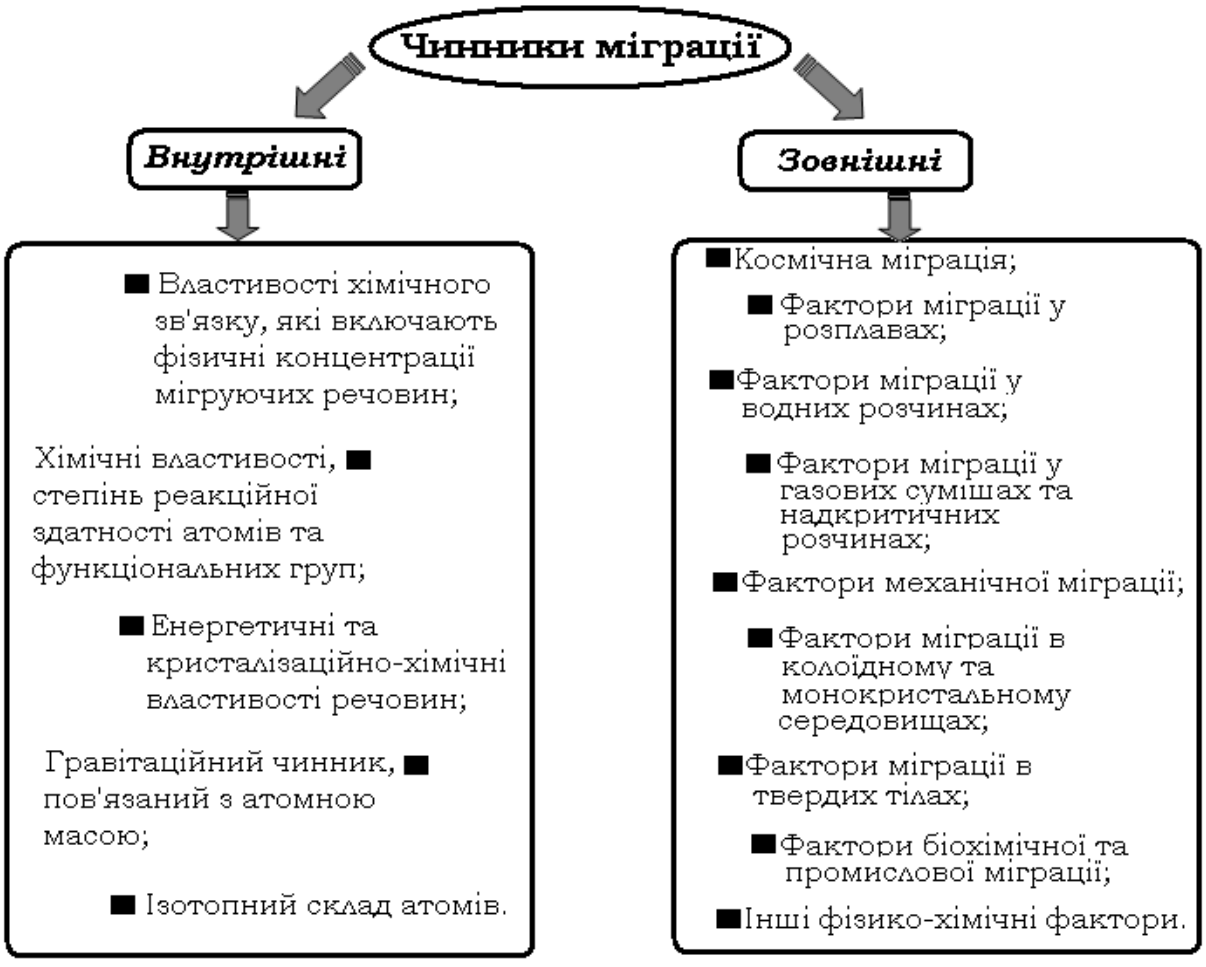


Рис. 5.26. Класифікація чинників міграції

Кількісно інтенсивність міграції оцінюється за різними методиками. Одним із варіантів є *показник інтенсивності міграції* I:

$$I = \frac{m}{t \cdot C_k - 1}, \qquad (5.2)$$

де I – інтенсивність міграції;

m - маса мігруючого елемента;

t – проміжок часу, протягом якого здійснюється міграція;

C_k – кларкове або місцеве фонове значення вмісту хімічного елемента у частині біосфери, яка вивчається.

Класифікація міграційних процесів може базуватися на різних критеріях. Найбільш повний варіант, який базується на принципах механізму, фазового складу мігруючої речовини, типом рухомої сили показано в табл. 5.10.

Таблиця 5.10. Різні види класифікації міграції косної речовини у довкіллі

ЗА МЕХАНІЗМОМ		
Механічна міграція	**Механічна денудація**	
	Еолові процеси	- ***Локальний*** переніс; горизонтальна відстань переносу – десятки-сотні км; - ***Тропосферний*** переніс: вертикальна висота - до 12 км; горизонтальна відстань – сотні-тисячі км; - ***Стратосферний*** переніс: вертикальна висота – до 60 км; горизонтальна відстань – частинки можуть багатократно огинати Земну кулю.
Фізико-хімічна міграція	Дифузія	
	Конвекція	
	Сорбція	- ***Адсорбція***: поглинання поверхнею; поділяється на *фізичну* та *хімічну*; - ***Абсорбція***: поглинання всім об'ємом; - ***Десорбція***: процес, який перешкоджає розвитку фізичної адсорбції.
ЗА ФАЗОВИМ СТАНОМ МІГРУЮЧОЇ РЕЧОВИНИ		
- *Міграція газів*		
- *Міграція йонів у водному середовищі*		
- *Міграція пилової фази*		
ЗА ТИПОМ РУХОМОЇ СИЛИ		
Біогенна міграція		
Техногенна міграція	- ***Перша група:*** успадкована від природних біосферних процесів; - ***Друга група***: виключно антропогенна, яка не існувала до початку промислової, хімічної та біотехнологічної революції.	
Соціальна міграція		

5.5.1 Механічна міграція

Механогенез (механічна міграція) здійснюється через механічне транспортування матерії завдяки роботі річок, течій, вітру, при таненні льодовиків, тектонічних процесів тощо. Ці види детально вивчаються у відповідних розділах геології, геоморфології, океанології тощо. Характерний прояв механогенезу – подрібнення мінералів, гірських порід, що приводить до збільшення їх поверхні, ступеня дисперсності, розвитку сорбційних процесів. Внаслідок диспергування зростає сумарна поверхня частинок, а, значить, й вільна енергія поверхні. Розчинність мінералів зростає, посилюється гідроліз розчинених фаз. Наприклад, диспергування сульфідів супроводжується їхнім частковим розкладом до вільного металу та сірки: $HgS \rightarrow Hg + S$. Гідратовані мінерали втрачають воду: $CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O + 1{,}5\ H_2O$.

При механогенезі щільні мінерали поводять себе як частинки більш крупного розміру, тобто важливе значення має густина твердої фази. Інші фактори – твердість, шаруватість, механічна міцність. Тверді мінерали (наприклад, алмаз, циркон, каситерит) добре зберігаються у осадах, бо внаслідок високої твердості їхній механічний переніс практично не викликає стирання.

Механічна міграція безпосередньо не залежить від хімічних чинників. Визначальну роль відіграють розміри та щільність частинок, які мігрують завдяки «роботі» річкової мережі, морських та океанічних течій, вітру, руху льодовиків, активності вулканів. В результаті механічної міграції утворюються делювій, алювій, морени, леси та інші осадові породи. Цей різновид міграції суттєвий для елементів – пасивних мігрантів, таких як Si, Ti, Zr, Hf, та не має суттєвого впливу на міграцію Ni, Co, Mg, Cl, Na.

Механічна міграція відбувається у водному та повітряному середовищах.

Міграція з атмосферними осадами. В атмосферних осадах переважають ті є йони, що і у поверхневих водах: HCO_3^-, SO_4^{2-} , Cl^-, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+. Вони надходять за рахунок розчинення газів повітря, переносу вітром солей з моря, розчинення солей та пилу континентального походження, вулканічних викидів.

В атмосфері є розпилені частки твердих та рідких речовин - аерозолі різної природи. Вони надходять із суші та моря і потрапляють знову до складу атмосферних осадів або зсідаються у вигляді сухого пилу. Над океаном у складі аерозолів переважають розчинні у морській воді солі, домінують йонні форми Na, Mg, Ca, Sr, підвищено вміст важких металів, а також As, Sb, Bi. На суші з атмосферою у обмінні процеси вступає тверда

речовина літосфери. Частинки пилу, порід, вулканічного попелу мігрують на десятки тисяч кілометрів.

Позапланові дослідження повітряної міграції речовини було проведено на прикладі наслідків аварії на АЕС «Фукусіма» (Японія) в 2011 р. На рис. 5.27 наведено результати аналізу динаміки вмісту радіоактивних штучних ізотопів I та Cs в повітрі навколо станції (вираженої через їхню гамма-активність) та природних та радіоактивних ізотопів та вмісту аерозолів у повітря м. Владивосток за той же період. Прослідковується чітка залежність із регулярним часовим зсувом концентрації I-131 в повітрі над станцією та в над м. Владивосток (положення характерних піків вказано у вигляді →). При цьому синхронно змінювався вміст аерозолів у повітрі над містом, а вміст природних нуклідів (K-40, Be-7) змінювався в межах природного фону.

Це однозначно свідчить про міграцію штучних радіонуклідів з аерозолями повітря. Більше того, аналіз динаміки розподілу аерозолів показав, що їх розповсюдження відбувалося у напрямку Японія – Аляска – Гавайї – західне узбережжя США – східне узбережжя США – Фінляндія – Далекий Схід Росії. Радіонукліди I-131, Cs-137, Cs-134 в момент вибуху на АЕС, ймовірно, адсорбувалися на ядрах аерозолів субмікронного розміру. Вони переносилися західними вітрами від Японії у Тихий океан, перетнули США і Канаду, а потім через Атлантичний океан, Європу і Сибір були доставлені повітряними масами в район Владивостоку. Поява радіонуклідів на 14-21 добу після аварії в атмосфері м. Владивосток відповідає періоду глобальної атмосферної циркуляції і підтверджує вказаний маршрут руху радіоактивної хмари.

За приблизними оцінками, з континентів у океан надходить від 600 млн. до 1,6 млрд. т ***еолового пилу***, проте всю масу мігруючих частинок ще не оцінено.

В аерозолях суші містяться на рівні їхніх кларків у літосфері Si, Al, Fe, Ti, Zr, La. В той же час концентрація деяких елементів (Cd, Pb, Zn) при формуванні аерозолів збільшується в 10-100 разів порівняно з кларками гранітної оболонки літосфери. Вітром піднімаються не тільки дрібні уламки скель, а й пухкі продукти вивітрювання та ґрунтоутворення; у гумусі, органічних рештках, на поверхні глинистих мінералів акумульовано ряд елементів. Крім того, в тропосфері аерозолі збагачуються металами, присутніми у парогазовій формі. Цю форму мають не тільки ті елементи, які легко сублімуються (I, As, Hg), а й важкі метали (Cu, Zn, Pb).

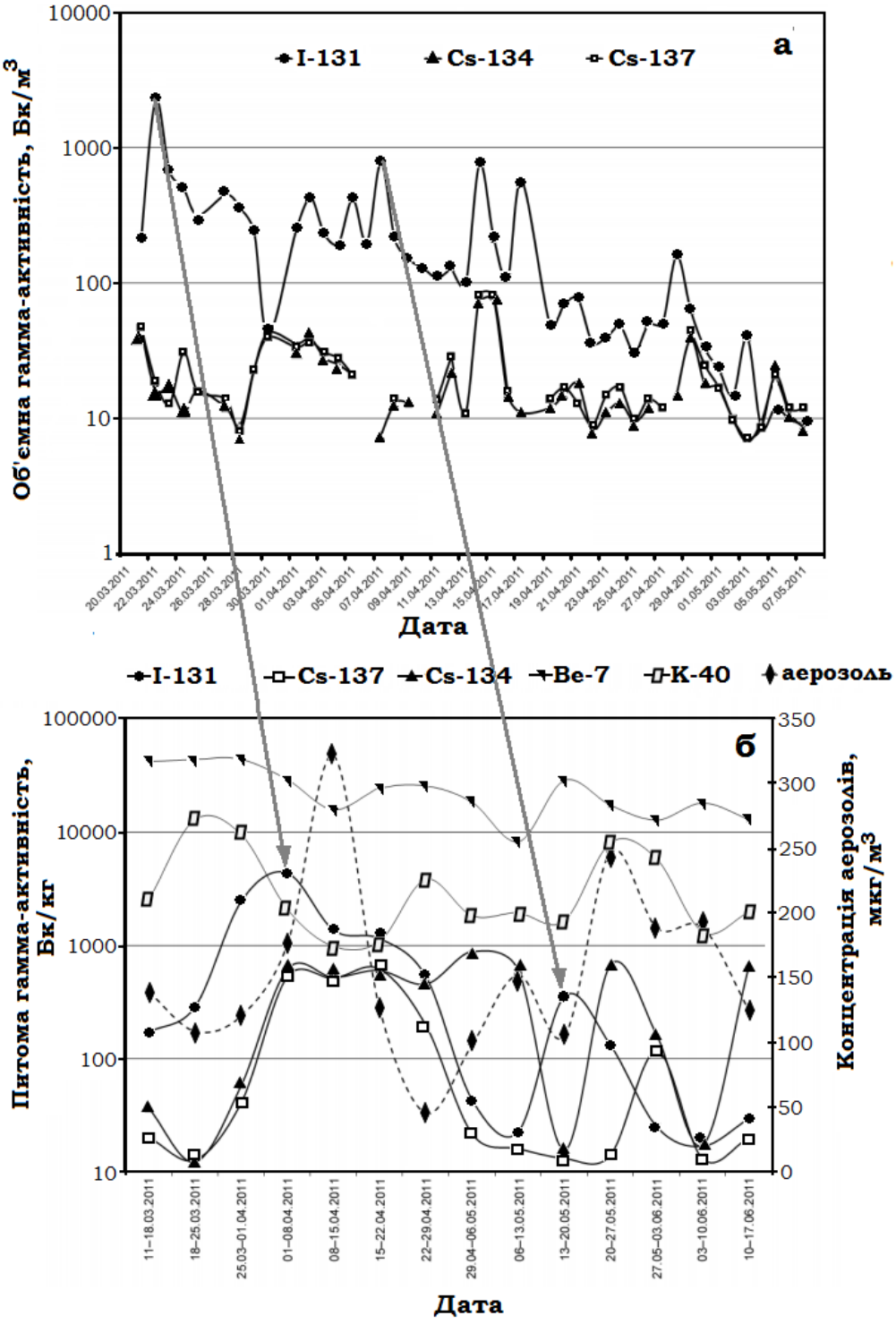


Рис. 5.27. (**а**) Об’ємна гамма-активність атмосферного повітря поблизу АЕС «Фукусіма-1», за даними TEPCO-Tokvo Power Company (http:www.tepco.co.in/en/index-e.html);

(**б**) Динаміка питомої гамма-активності природних та антропогенних радіонуклідів в атмосферних аерозолях і концентрацій аерозолів в районі м. Владивосток [59]

Дрібні частинки аерозолів фіксують на поверхні елементи в газопаровій формі, які шляхом випадання потім виводяться із тропосфери. Цей механізм добре вивчено на ртуті, яка випаровується за будь-якої

температури поверхні планети. В однокілометровому стовпі повітря площею 1 км^2 міститься 0,8÷2 г ртуті Hg, а всього в тропосфері кількість оцінюється в 100÷250 т ртуті. Цей елемент потрапляє в атмосферу із поверхні океану, із надр, через ґрунт. Термін її життя в атмосфері – біля 10 днів.

Важкі метали надходять в атмосферу з вулканів; у їх викидах вміст металів знаходиться на рівні їхньої концентрації в мантійних породах.

Окремий міграційний потік в атмосфері створюється за рахунок розсіювання ***пилку*** рослин. Одне листяне дерево продукує біля $100 \cdot 10^6$ частинок пилку, сосна – $350 \cdot 10^6$. Загальна кількість пилку, який виробляє рослинність суші, оцінюється в $1{,}6 \cdot 10^9$ т, з ним до атмосфери в рік надходить $80 \cdot 10^6$ т мінеральних речовин.

Лісові пожежі – значне джерело надходження металів в атмосферу, внаслідок яких до неї потрапляє $3{,}5 \cdot 10^5$ т заліза Fe, 250 000 т цинку Zn, 35000 т міді Cu, 6700 т свинцю Pb. Можливо, ці цифри завищено, але не викликає сумнівів факт надходження металів у атмосферу при таких подіях.

Міграція з природними водами. Значний вплив на механічну міграцію здійснюють **поверхневі води суші**. Середня мінералізація річкових вод світу – 120 мг/л. Щорічно із суші виноситься $5{,}3 \cdot 10^9$ т розчинених сполук. Кількість зважених частинок вище – 500 мг/л, тому виніс зважених частинок за рік оцінюється в $22 \cdot 10^9$ т/рік, тобто в 4,2 рази більше, ніж розчинених речовин. Річкові завісі складаються переважно із високодисперсних глинистих частинок, дрібних уламків кварцу, суспензії гідроксидів Fe(III); частка вмісту кремнію, алюмінію, заліза помітно вища у завісях. Саме у зваженому стані річковий стік переносить біля 98 % маси елементів з дуже низькими коефіцієнтами водної міграції – Si, Fe, Al, Pb, Sc, Ti. Навіть елементи з високими коефіцієнтами (Na, Ca, Mg, S) мігрують переважно в нерозчинному стані. Відносний вміст елементів у завісях не корелює із їхнім вмістом у земній корі.

Таким чином, зважені речовини річкового стоку (що визначають показник каламутності) – це не механічно подрібнений матеріал літосфери, а результат його трансформації.

Відносно низькою у завісях є частка Ca, Na, Sr, Ba, Li. Пропорційним кларкам земної кори є вміст Ti, Ga, Fe, Mn. Помітно вищим за них – концентрація у завісях важких металів (Cu, Zn, Co, Ni, Pb, Cr, Cd, V). Через водну міграцію подорожують елементи, не включені у біологічний кругообіг, тому посилений виніс важких металів, зафіксованих на глинистих частинках, є одним із механізмів попередження поглинання живою речовиною суші надлишкових мас токсичних елементів [60]. 92 % речовин, що надходять із річковими водами, осаджується у морях, спряжених із береговою лінією,

особливо у естуаріях та гирлах річок; глибоководних частин досягає лише 8 %. Разом із зваженими речовинами та сполуками макроелементів осаджуються також розсіяні елементи, які утворюють крупні родовища. Значна частина рудних запасів Mn, Cu, V та інших елементів має таке осадове походження. Органічні сполуки заліза у лужному середовищі морської води (pH 8,5-9,5) швидко руйнуються, відбувається сорбційне поглинання гідроксидами заліза таких елементів, як Sc, Co, Ni, Cu, V. Осадження фосфатів проводить до формування осадів з іншим набором розсіяних елементів.

Як правило, загальний вміст розчинених солей в атмосферних опадах не перевищує 100 мг/л, pH коливається від 5 до 7. В результаті розбризкування морської піни та випаровування крапель води повітря збагачується Na, Cl, B, I, Li. Середній показник мінералізації осадів над океаном 10-20 мг/л, сумарний вміст солей, що міститься у атмосфері над океаном – не менше $4{,}6 \cdot 10^9$ т. Частина йонів переноситься з вітром на сушу, вони випадають із осадами, і з гідрохімічним стоком повертаються у море. На відстані десятків кілометрів вглиб континентів вміст морських солей в опадах зменшується, починають переважати континентальні йони Ca^{2+}, SO_4^{2-}. Особливо багато їх на степами та пустелями. Мінералізація осадів над сушею – біля 25 мг/л, загальна сума солей, що міститься в цих атмосферних опадах оцінюється в $1{,}73 \cdot 10^6$ т.

В табл. 5.11 представлено дані щодо діапазону концентрацій розсіяних елементів у дощових осадах над континентами [52].

Таблиця 5.11. Концентрація слідових елементів у дощових водах над континентами [52]

Хімічний елемент	Діапазон концентрацій, мкг/л	Хімічний елемент	Діапазон концентрацій, мкг/л
Fe	16,0÷4020,0	**Cd**	0,05÷17,7
Ti	3,0÷220,0	**V**	3,7÷9,0
Zn	10,0÷260,0	**Mn**	1,7÷7,7
Br	0,8÷460,0	**Ni**	1,0÷7,2
Cr	0,5÷82,0	**Co**	0,04÷7,2
Pb	0,3÷53,0	**Hg**	0,01÷1,3
As	0,2÷31,0	**Se**	0,2÷0,9
Sb	0,3÷4,6		

5.5.2 Фізико-хімічна міграція

В біосфері кругообіг води зв’язує сушу та океан. Цей кругообіг здійснюється через гідрохімічний стік та повернення елементів з атмосферними осадами та аерозолями на сушу. Існують також кругообіг всередині континентів, де геохімічний зв'язок здійснюється водним шляхом із поверхневим, ґрунтовим та підземним стоком. Зворотний гідрохімічний зв'язок реалізується переважно через повітряні маси та наступне випадання мігрантів з атмосферними осадами і у вигляді маси пилу.

Таким чином, фізико-хімічна міграція відбувається або в природних водах, або в атмосфері, тому її ділять на *водну* та *повітряну*.

Водна міграція. Хімічні елементи мігрують у вигляді гідратованих йонів, молекул та колоїдних частинок. Гази мігрують у розчиненому у водному середовищі стані (O_2, CO_2, H_2S). Переважна частина іонних мігрантів представлена Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, HCO_3^-, SO_4^{2-}, Cl^-. В прісних водах, як правило, серії йонів за концентраціями розподіляються наступним чином: $Ca^{2+} > Mg^2 > Na^+ > K^+$; в мінералізованих водах домінують Na^+, Cl^-, SO_4^{2-}. Води містять йони H_3O^+ і OH^- ($10^{-5} – 10^{-8}$ г/л). Порівняно мало мігрує через водне середовище сполук K, Al, Ti, P, Si, а також рідких та розсіяних елементів ($10^{-5} – 10^{-14}$ г/л).

Експериментальне дослідження шляхів та інтенсивності водної міграції – складне завдання. Проте воно знаходить практичне застосування у дослідженні водних ресурсів. Так, наприклад, щоб дослідити швидкість та напрям міграції водорозчинних полютантів до підземних водоносних горизонтів із розташованого поряд із підземним водозабором звалища, пробурюють кілька контрольних свердловин на території звалища, куди закачують концентрований розчин солі NaCl. Далі проводять моніторинг вмісту хлоридів у водоносному горизонті. Коли їх концентрація починає зростати, значить, забруднення із контрольної свердловини досягло водозабору.

Оцінка швидкості міграції та зниження концентрації полютантів за рахунок розбавлення чистою водою при водній міграції – широко розповсюджена екологічна задача, яка об’єднує розуміння хімізму процесів, гідрологічних, гідрохімічних даних. На рис. 5.28 показано результати моделювання процесу водної міграції водорозчинних форм ^{137}Cs водами світового океану після аварії на АЕС «Фукусіма» протягом 1,5 року.

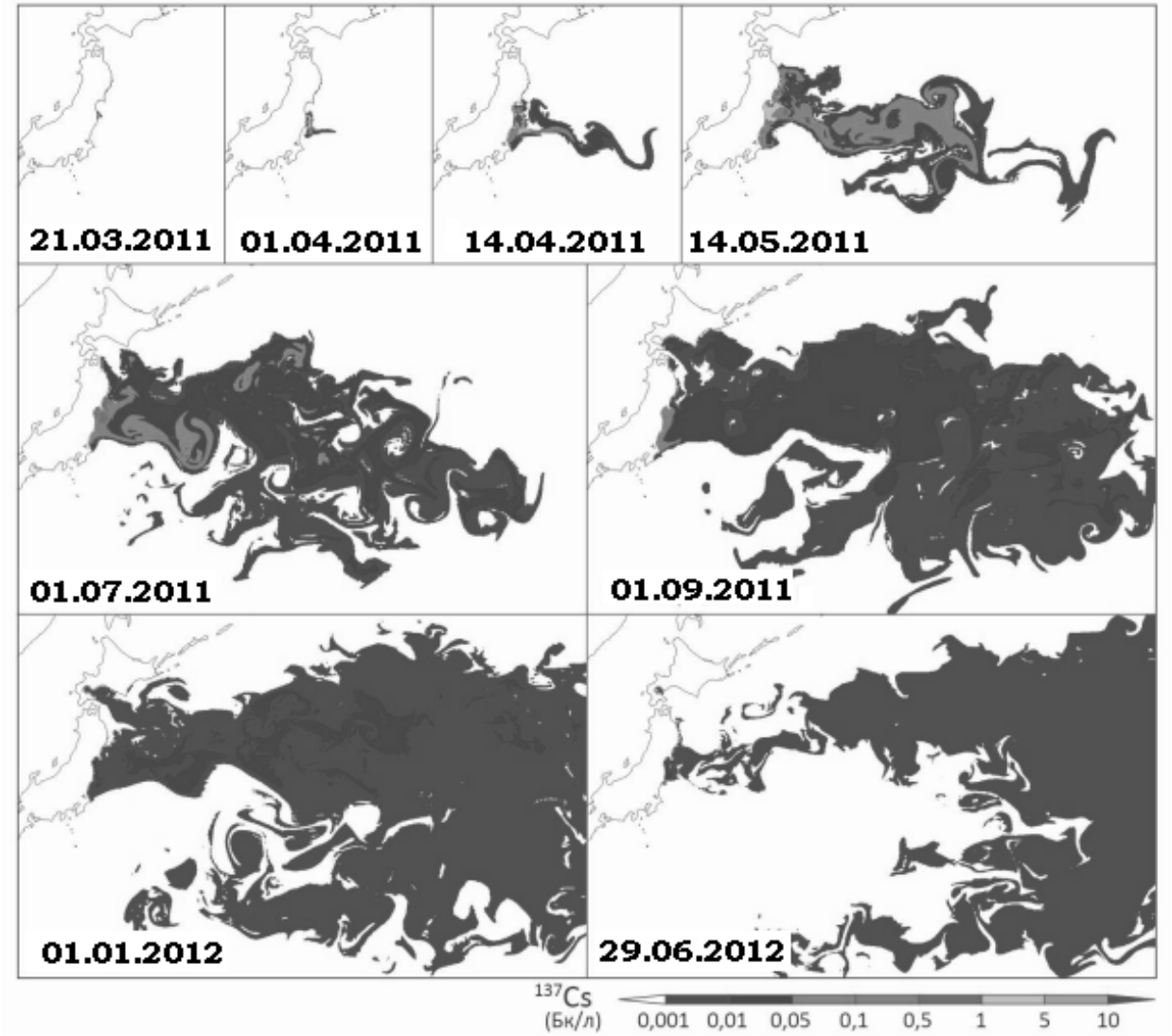


Рис. 5.28. Модель міграції водорозчинного ^{137}Cs (Бк/л) у водах світового океану після аварії на АЕС «Фукусіма-1»

Органічні речовини мігрують у вигляді недисоційованих молекул або у вигляді колоїдних розчинів. Інтенсивність водної міграції хімічних елементів залежить від фізико-хімічних характеристик вод: кислотно-основної рівноваги (величини pH) та співвідношення концентрації окисників та відновників (окисно-відновного потенціалу ОВП).

Катіоногенні елементи (Ca, K, Ba, Cu, Zn, Cd) більш рухомі у кислих водах, а аніоногенні елементи (Mo, Si, As, V, Ge) – у лужних. Всі елементи – малорухомі в нейтральному середовищі. Міграція сполук I, B, Li, Na практично не залежить від показника pH.

Фізико-хімічна водна міграція хімічних елементів може відбуватися в колоїдній формі. Колоїди – частинки розміром менше 0,0002 мм, мають значну поглинальну здатність та несуть електричний заряд, можуть переходити із розчину в осад (коагуляція) і назад (пептизація). Колоїдні властивості проявляють глинисті матеріали, гідроксиди Si, Fe, Al, Mn,

гумусові речовини. В колоїдному стані існують деякі карбонати, сульфати, фосфати, ванадати. Колоїди мігрують у вигляді колоїдних розчинів – золів. Осаджуються у вигляді драглистих осадів – гелів. Колоїди утворюються в процесі біогеохімічного вивітрювання гірських порід та ґрунтоутворення. Первинні мінерали руйнуються під дією хімічно активних продуктів життєдіяльності (біогенних кислот, лугів, комплексоутворювачів, гумусових кислот, вільного кисню). Із продуктів розкладу синтезуються колоїдні мінеральні і органо-мінеральні сполуки.

Сумарна поверхня 1 г колоїдних частинок в 10^6 разів більша поверхні 1 г частинок, які видно неозброєним оком. З великою поверхнею пов'язані велика енергія поверхні та значна поглинальна здатність. Колоїди сорбують цілі молекули газів, парів, органічних речовин. Вони зворотно сорбують йони із ґрунтових вод. Тому з колоїдами мігрують різноманітні речовини в біосфері. Фізичний стан колоїдів у формі золю чи гелю залежить від pH. Так, в кислих водах збільшується розчинність колоїдних гідроксидів заліза $FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$; а в лужних – колоїдного кремнезему $SiO_2 \cdot nH_2O$. У водах, насичених кальцієм Ca^{2+}, міграція колоїдів менш активна, так як кальцій сприяє їх коагуляції та осадженню.

Більшість природних вод біосфери містять органічні колоїди. Ріки та озера в умовах вологого клімату містять до 100 мг/л гумусових сполук. Середній вміст органічного вуглецю у ґрунтових водах вологого клімату сягає 35, а в сухих ступах та пустелях – 20 мг/л.

Кількість розчиненої органічної речовини в океанах та морях в кілька разів більше за масою, чим живої речовини, яка населяє океан. Органічні колоїди значно впливають на міграцію елементів шляхом утворення комплексів з Fe, Al, Ti, Mn, V, Ni, Cu та інших елемент. Відомий факт, що навіть золото Au мігрує у вигляді органо-мінеральних комплексів. Так, на рис. 5.29 показаний розподіл форм золота у ґрунтовому профілі, причому водорозчинна форма представлена саме у вигляді органо-мінеральних комплексів.

Інтенсивність водної міграції характеризується коефіцієнтом водної міграції К:

$$K = \frac{m \cdot 100}{a \cdot n}, \qquad (5.3)$$

де

m – вміст елементу у водах, г/л;

n – його вміст у породах, %;

a – мінералізація води, г/л.

К являється відношенням вмісту елементу в мінеральному залишку води до його вмісту в породі, в якій чи по якій переміщуються води. Чим

більший коефіцієнт водної міграції, тим більш інтенсивно елемент вилуговується із порід, тим інтенсивніша його водна міграція. За величиною К О.І. Перельман розділив на 4 групи:

1. Дуже рухомі елементи (К = n·10÷n·100);
2. Легко рухомі елементи (К = n÷n·10);
3. Рухомі елементи (К = 0,1·n÷n);
4. Слабко рухомі та інертні (К = 0,01 і нижче).

Для поверхневих вод помірних широт, де переважають силікатні породи, в першу групу дуже рухомих мігрантів входять S, Cl, B, Br, I; В другу – Ca, Na, Mg, F, Sr, Zn, U, Mo, S; в третю – Si, K, Mn, P, Ba, Rb, Ni, Cu, Li, Co, As, Cs, Ra; в четверту – Al, Fe, Ti, Zr, Y, Nb, Be, Ta, Sn, Hf, Pt.

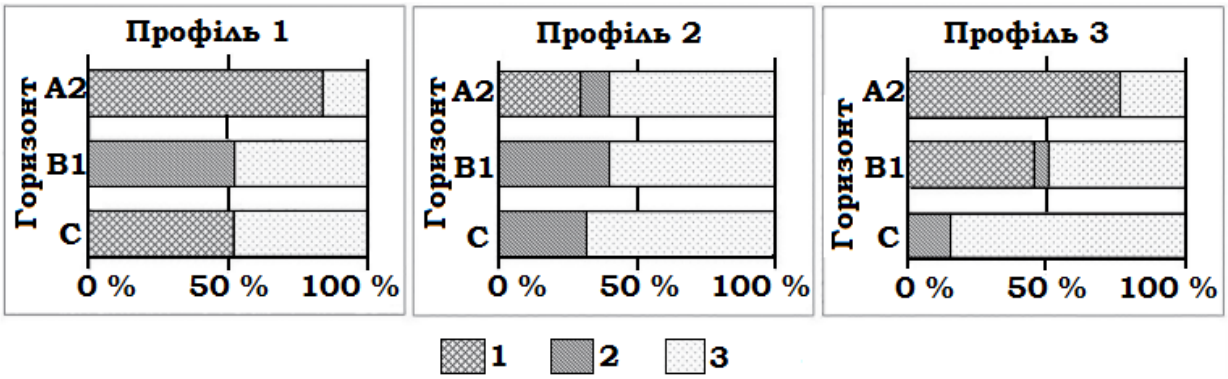


Рис. 5.29. Розподіл рухомих форм золота у ґрунтових профілях (% мас.) [61]:

1 – водорозчинна (органо-мінеральні комплекси);

2 – форма, зв’язана з оксидами і гідроксидами Fe, Mn;

3 – решта форм.

Міграція газів. Фізико-хімічна міграція у повітряному середовищі включає міграцію газів. Першоджерелом газів атмосфери Землі являється дегазація мантії Землі. Існує гелієве, аргонове, неонове, ксенонове «дихання». Сучасна атмосфера містить (% об.): N_2 –78,1; O_2 – 20,95; Ar – 0,93; CO_2 – 0,03. Крім того, у слідових кількостях містяться газоподібні NO, CH_4, NO_2, NH_3, H_2O, SO_3, SO_2, H_2, CO, пари йоду, ртуті, фітонциди, пил, мікроорганізми. У приземному шарі атмосфери в деяких ландшафтах зростає вміст мікрокомпонентів (CH_4, H_2S, N_2O, NH_3). В підземній атмосфері (ґрунтова атмосфера) міститься більше CO_2 (2 % та більше), водяного пару, але менше кисню O_2.

Осадкові породи містять у вигляді включень до $2{,}14 \cdot 10^{14}$ т газів. Переважають метан CH_4 (39 %), вуглекислий газ CO_2 (27,4 %), азот N_2 (26 %). Особливо багато газів міститься в глинах (порівняно з пісками) та в органогенних осадах.

Особливий інтерес викликають газові гідрати, відносно недавно відкриті у великій кількості в надрах Землі та на дні Світового океану (рис. 5.30).

Наразі запаси вуглеводневої сировини (в основному метану) у вигляді газогідратів оцінюються, за різними даними, величиною порядку $2 \cdot 10^{16}$ м^3 (для порівняння: запаси кисню в атмосфері складають $\sim 8 \cdot 10^{17}$ м^3). Це помітно перевищує всі запаси конденсованого органічного карбону у всіх його видах на Землі (рис. 5.31). Є підстави передбачити широке розповсюдження газогідратів у Всесвіті.

За своєю будовою це клатратні сполуки (рис. 5.32а), в яких молекули гідрофобних та близьких до них газів включено в порожнини кристалічного каркасу, побудованого із водневих зв'язків із молекул води. Їх властивості та будову вивчає супрамолекулярна хімія. Здатність утворювати гідрати мають такі гази та легколеткі органічні речовини, молекули яких мають розміри в межах 3,8÷9,2 Å (Ar, N_2, O_2, CH_4, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_8, ізо-C_4H_{10}, Cl_2, CS_2, галогенопохідні вуглеводнів C_1-C_4 тощо), а також деякі гідрофільні сполуки (CO_2, SO_2, оксид етилену, тетрагідрофуран, ацетон), взаємодія яких з водою досить слабка і не перешкоджає клатратоутворенню.

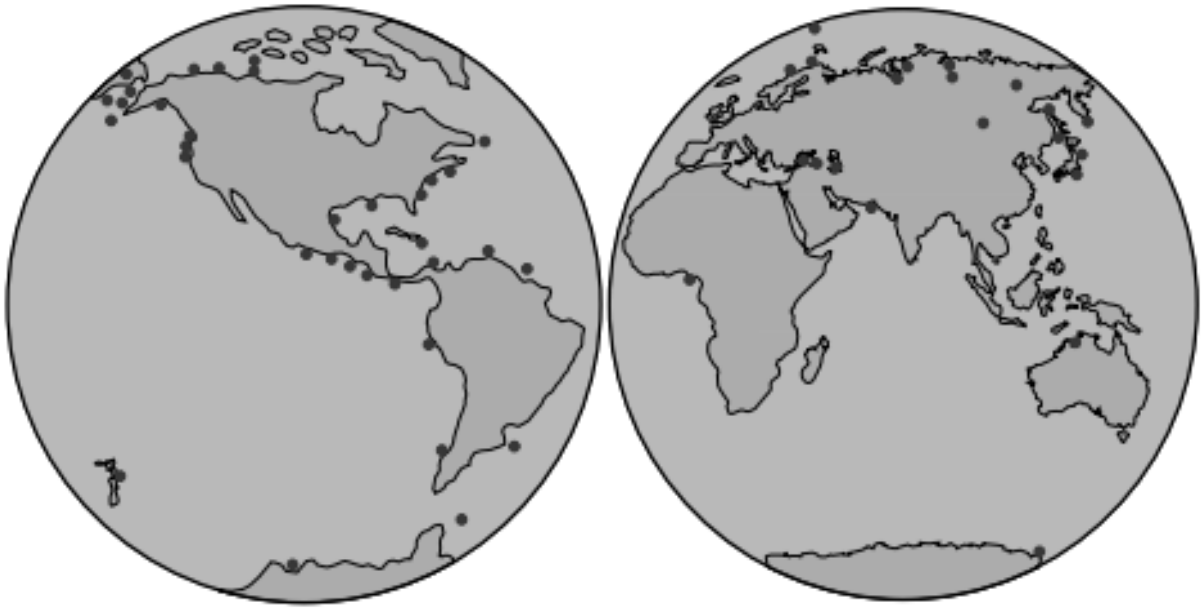


Рис. 5.30. Розвідані родовища природних газових гідратів на Землі [62]

Рис. 5.31. Розподіл органічного вуглецю на землі (за винятком розсіяного у вигляді бітуму та керогену) [62]

Зовні включення клатратогідратів нагадують пухкий сніг (рис. 5.32б, в). 1 об'єм газогідрату може виділити до 160 об'ємів метану CH_4 (за н.у.). Зовні горіння метану, який вивільняється із газового гідрату, нагадує горіння снігу (рис. 5.32г).

Як і всі сполуки такого типу, газові гідрати – метастабільні мінерали, вони мають відносно малу стійкість, тому дуже чутливі до зміни зовнішніх умов (температури, тиску, хімічного складу газу та води, властивостей пористого середовища тощо). Природні термобаричні умови дуже близькі до межі стійкості газогідратів, тому мінімальні зміни рівноважних умов приводять до посилення їхньої міграції із надр чи глибин океану, Байкалу. Наприклад, підвищення температури та танення вічної мерзлоти, де акумульовано значні кількості метаногідратів, приводить до їхньої міграції у атмосферу. Процеси швидкої дегазації газогідратів метану супроводжуються часто самозайманням та вибухами, після яких залишаються воронки характерного вигляду (рис. 5.33).

Обмін газами між компонентами біосфери відбувається шляхом *дифузії*. Виділяють такі механізми утворення газів у біосфері:

- *Фізико-хімічні реакції* утворення CO_2, H_2O, H_2S відбуваються в глибоких шарах літосфери, але й широко розповсюджені в біосфері. Сюди відносять радіоактивний розпад з виділенням Ar, He, радіоліз води, утворення оксидів азоту NO_x при грозових розрядах тощо;

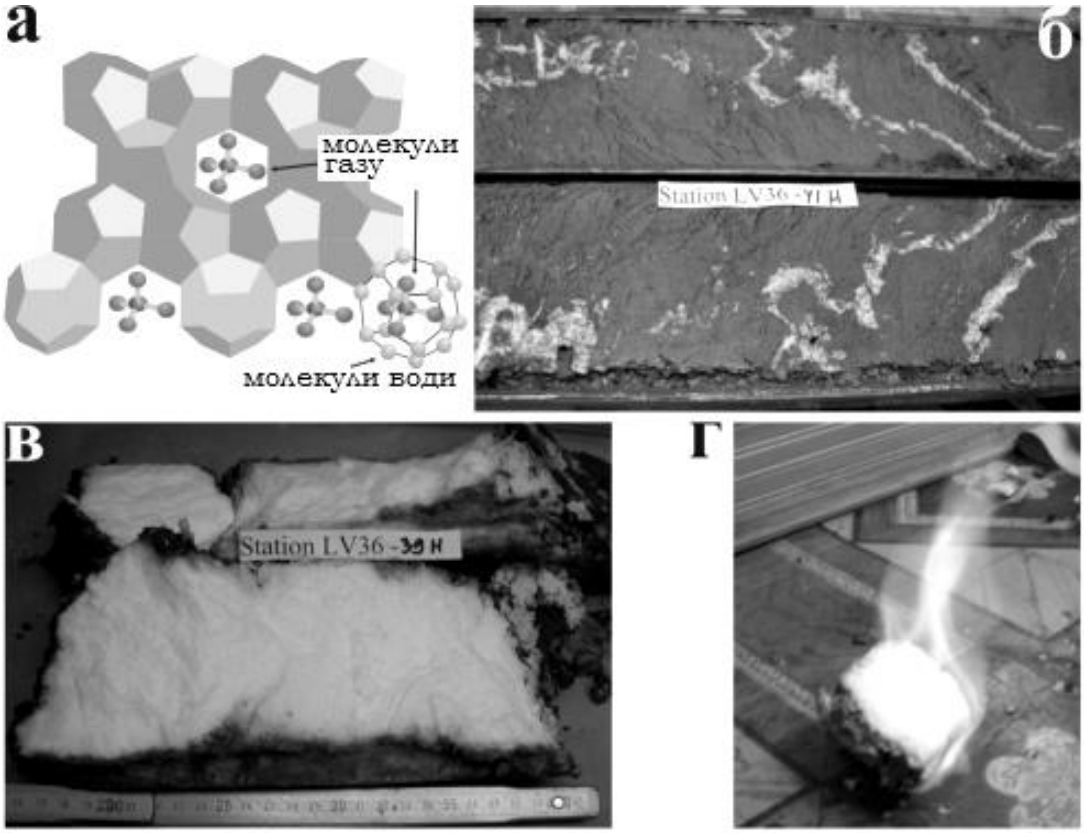


Рис. 5.32. Структура клатрату газогідрату (а), зовнішній вигляд включень газогідрату (б, в) та горіння газогідрату (г) [62]

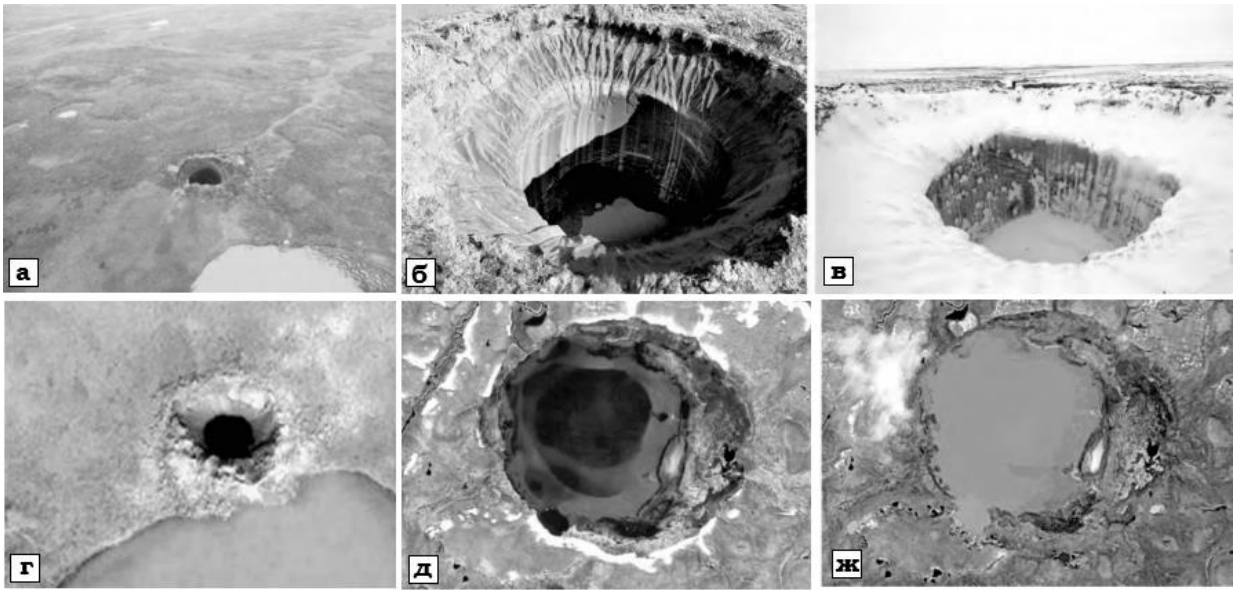


Рис. 5.33. Вид воронок-колодязів (Ямало-Ненецький автономний округ, РФ) після вибухової дегазації метанових газогідратів:

а) вид Бованенківської воронки з висоти пташиного польоту; б) Бованенківська воронка в 2014 р. влітку та в) взимку 2014 р.; г) кратерний канал та вивали гірських порід Дерябинської воронки, фрагмент космічного знімку, 2015 р.; д) озеро «Кратерне» діаметром 600 м з каналами дегазації; ж) те ж озеро, яке втратило прозорість після газового викиду та скаламутніння мулистих осадів, 2015 р. [63]

- Сукупність *біогенних процесів* утворення газів характерна для біосфери, де майже весь O_2, CO_2, N_2, H_2S, CH_4, H_2 та інші гази утворюються в результаті метаболізму. Додатково слід віднести до цієї категорії газоподібні продукти горіння горючих копалин, гази в промислових викидах, продукти окислення ґрунтів. В утворенні приземного шару атмосфери значний внесок належить ґрунтам та рослинному покрову. Крім традиційних біогенних газів (O_2, CO_2, H_2S, CH_4, H_2), біота виділяє *леткі органічні сполуки*: рослинний гормон етилен C_2H_4, фітонциди, леткі естери. Відомо, що аромат квітучих рослин – Це «хімічна зброя» рослин. Молекули запахів відносяться до летких вторинних метаболітів. Ідентифіковано більше 100 тисяч таких сполук, багато з яких людина сприймає як запах рослини. Найчастіше ці речовини виконують «екологічні» функції, тобто захищають рослину від шкідників і патогенів, приймають участь у розмноженні, забезпечують взаємодію рослин між собою та з іншими організмами в екосистемі.

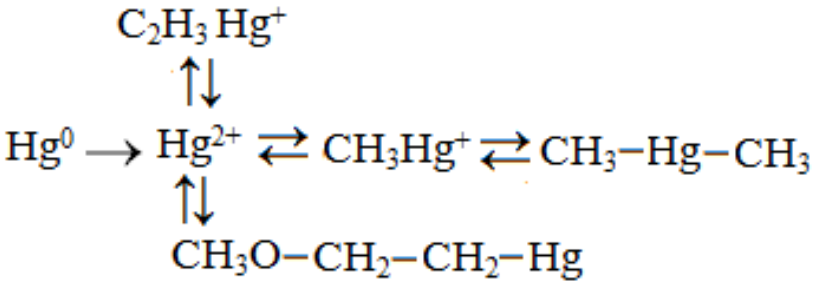
За хімічним складом вторинні метаболіти рослин – алкалоїди, ізопреноїди (терпеноїди) та фенольні сполуки. Вони мають відносно малу молярну масу, синтезуються із невеликого набору вихідних сполук і, як правило, проявляють біологічну активність. Багато летких сполук синтезуються у відповідь на пошкодження рослини і токсичні для патогенів, грибів. Феноли виконують захисну функцію, підвищуючи стійкість до захворювань. При механічному пошкодженні тканини у клітинах накопичуються феноли, які утворюють захисний шар. Деякі специфічні леткі сполуки рослини синтезують у відповідь на стрес – наприклад, в умовах засухи чи підвищеного вмісту солей у ґрунтах. Саме в стресових умовах в рослинах накопичуються феноли, що приводить до інгібірування ростових процесів та збільшенню стійкості до несприятливих факторів.

В летких виділеннях хвойних лісі виявлено біля 25 хімічних елементів (Li, Be, B, Na, Mg, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Zr, Mo, Pb та ін.). Утворення газоподібних органічних сполук оцінюється в $1{,}5 \cdot 10^9$ т/рік. 1 га листяного лісу продукує 2 кг летких сполук за добу, 1 га хвойного лісу - 4÷30 кг за добу. Хвойні дерева при цьому виділяють ряд металів. У залишку після озолення конденсатів концентрація Cu, Mo, Ni та ряду інших металів вища, ніж у залишку після оголення хвої. Скоріше за все. Метали виносяться у формі легколетких комплексних сполук з терпенами, ізопреном тощо. В конденсатах транспіраційних випарів вищих рослин встановлено наявність не тільки солей лужних та лужноземельних металів, а й летких комплексів металів з органічними лігандами. Транспіраційна волога характеризується мінералізацією 40 мг/л, тоді загальна маса мінеральних речовин, що

виносяться рослинністю суші через випаровування, оцінюється в $1{,}2 \div 1{,}4 \cdot 10^9$ т/рік.

Потужний фактор надходження металів в тропосферу в газопаровій формі є діяльність мікроорганізмів. Так, значна частина ртуті Hg мігрує в атмосфері у вигляді летких органічних сполук, які є продуктами мікробіологічних процесів. Трансформація металічної самородної ртуті та її сульфідних мінералів відбувається в аквальних та субаквальних ландшафтах.

У воді, збагаченій органічною речовиною та розчиненим киснем O_2, відбувається серія біохімічних перетворень з утворенням леткої сполуки - диметилртуті CH_3HgCH_3. Ця ж сполука утворюється і у відновних умовах під впливом анаеробних бактерій:



Мікробіологічні процеси металізації та утворення летких органічних сполук мають ще більше значення для тих хімічних елементів, які не утворюють летких сполук – Zn, Pb, Cd. Їхня міграція є наслідком взаємодії із компонентами газових вулканічних викидів, які містять Cl_2, H_2S, HF, HCl, NH_3. Кислотні дощі розчиняють та переносять їх сполуки у вигляді розчинних солей та колоїдів.

Наявні дані свідчать про те, що диференціація хімічних елементів у системі: поверхня суші – атмосфера – поверхня океану є результатом тривалої дії живої матерії, а динаміка циклічних процесів міграції елементів в газопаровій формі зумовлена головним чином біогеохімічними процесами.

В узагальненому вигляді геохімічна класифікація хімічних елементів за особливостями механізмів та форм міграції у довкіллі за О.І.Перельманом представлено в табл. 5.12.

В основі класифікації – ділення на водні та повітряні мігранти. Перші не мігрують або мігрують слабко у газоподібному стані. Другі мігрують і в газоподібному стані, так і через водне середовище. В класифікації враховано міграційні властивості хімічних елементів залежно від окисно-відновного потенціалу та кислотності середовища.

Ця класифікація досить умовна, і зрозуміло, що загальні тенденції можуть не виконуватися у локальних специфічних умовах довкілля. Проте вона достатньо точно описує закономірності міграції хімічних елементів в межах основних концепцій біогеохімії.

5.5.3 Біогенна міграція

Цей вид міграції є одним із найбільш складних, бо реалізується всією сукупністю процесів функціонування живої матерії. Хоч біомаса утримує незначну частку мінеральних речовин порівняно із масою земної кори, проте її міграція багатократно перевищує геохімічні масштаби. Чим більше біогенна значимість хімічних елементів, тим більше їх ступінь зв'язування у тканинах живих організмів, ступінь захищеності від прямого вимивання річковими та ґрунтовими водами. Очевидно, що елементи із високим ступенем біогенності (P, Ca, K, S, C, N) мають нижчий міграційний потенціал порівняно із елементами, які у хімічному складі живої речовини представлені незначними кількостями (Mg, Na,Cl).

Таблиця 5.12. Класифікація хімічних елементів за природою їх міграції у довкіллі за О.І. Перельманом [64]

Повітряні мігранти	
Активні (утворюють хімічні сполуки)	Пасивні (не утворюють хімічних сполук)
O, H, C, N, I	**Ar, He, Ne, Kr, Xe, Rn**
Водні мігранти	
Катіоногенні	Аніоногенні
Дуже рухомі	
Ca, Na, Mg, Sr, Ra	**Cl, Br, S, F, B**
Слабко рухомі	
K, Ba, Rb, Li Be, Cs, Tl	**Si, P, Ge, Sn, Sb, As**
Рухомі та слабко рухомі в окислювальному середовищі та інертні в середовищі H_2S, осаджуються у лужному середовищі, мігрують у окислювальному середовищі	
Zn, Cu, Ni, Pb, Cd	**Hg, Ag, Bi**
Рухомі та слабко рухомі в окислювальному середовищі та інертні у відновлювальному середовищі, осаджуються у присутності H_2S та глеєвому бар'єрі	
V, Mo, Se, U, Re	
Рухомі та слабко рухомі у відновлювальному глеєвому середовищі, інертні у окислювальному та відновлювальному середовищі в присутності H_2S	
Fe, Mn, Co	
Малорухомі у всіх видах середовища	
Слабка міграція з органічними комплексами. Частково мігрують в сильно кислому середовищі	Частково мігрують в лужному середовищі
Ti, Cr, Ce, Nb, Y, La, Ga, Th, Sc, Sm, Gd	**Zr, Nb, Ta, W, Hf, Tb, Ho, Eu, Yb, In, Lu**
Не утворюють хімічних сполук (стан самородків)	
Os, Pd, Ru, Pt, Au, Rh, Zr	

Хімічні елементи з низьким ступенем біогенності проходять транзитом або мало фіксуються живими організмами. Як наслідок, вони характеризуються високим міграційним потенціалом і виносяться далеко за межі областей свого утворення, приймають участь у процесах накопичення осадових солей (карбонати, гідрокарбонати, сульфати, хлориди Na, Mg).

Жива речовина інтенсивно трансформує оточуюче геохімічне середовище, визначає процеси сепарації, відтоку та утримування хімічних елементів через ланцюги живлення, інтенсивність та склад метаболітів, постмортальних решток.

Вперше кларки живої речовини було підраховано В.І. Вернадським, пізніше їх більш уточнили біогеохіміки О.П. Виноградов та В.В. Добровольский (табл. 5.13).

На основі даних, наведених в табл. 5.13, можна зробити наступні висновки:

- Із збільшенням атомної маси хімічних елементів їх кларки у складі живого зменшуються;

- Жива матерія на землі представлена виключно кисневмісними істотами;

- Історію живої речовини можна описати як формування із газів та повернення до газоподібних сполук після смерті;

- Активно мігруючі в земній корі хімічні елементи легко захоплюються живими організмами; малорухомі – навпаки.

Для оцінювання вибіркового поглинання елементів використовують коефіцієнт біологічного поглинання

$$A=\frac{l}{n} \qquad (5.3)$$

де l – вміст елемента в зольному залишку;

n – вміст елемента у середовищі живлення (мінеральному оточенні, воді, ґрунті).

За інтенсивністю поглинання рослинами суші О.І. Перельман виділив чотири групи елементів (по аналогії з оцінкою рухомості елементів у довкіллі):

1. $A = n \cdot 10 \div n \cdot 100$ – дуже інтенсивне накопичення (P, S, Cl, I, Br);

2. $A = 1\ n \div n \cdot 10$ – середнє та інтенсивне накопичення (B, Ge, Zn, Ca, Mg, K, Na);

3. $A = 0{,}1 \cdot n \div 1\ n$ – середнє накопичення та сильний захват (Mo, Cu, Ag, Mn, Ni, As та ін.);

4. $A = 0{,}1 \cdot n \div 0{,}01n$ та менше – слабкий та дуже слабкий захват (V, Be, Li, Al, Fe, Cd, U, Zr).

Крупні систематичні групи рослин відрізняються специфікою накопичення тих чи інших хімічних елементів: мохи інтенсивно накопичують залізо Fe (A=1); хвощі – кремній Si (A=1); гриби – фосфор P (A=206); родина лободових – хлор Cl та натрій Na; діатомові водорості - кремній Si (холодні озера, де вони мешкають, стають біогеохімічний бар'єром для кремнію, який осаджується у донний мул. Зола злаків збагачена кремнієм Si, в бобових багато кальцію Ca, в картоплі та соняшнику – калію K.

Специфіка хімічного складу організмів зумовлена геохімічними умовами того середовища, в якому фони сформувалися чи ростуть рослини даної систематичної групи. Так. Мохи – мешканці заболочених гуртів, де інтенсивно мігрує залізо. Лобода росте на засолених ґрунтах. В тундрі та тайговій зонах лишайники інтенсивно поглинають Ba, Sr, Pb, Cu, Zn (A = n·10÷n·100). І навпаки, утворення живої речовини впливає на склад природних вод та приземного шару атмосфери. Із повітря поглинається CO_2 і виділяється O_2, надходять фітонциди, що проявляють бактерицидну дію. З транспіраційною вологою рослини виділяють мікрокількості сполук P, K, S, Cu, I, Zn тощо. Різноманітні сполуки вимиваються із наземної частини рослин, надходять у ґрунтовий розчин. Поглинання елементів із ґрунтових та інших вод відбувається за іонообмінним механізмом: йони Ca^{2+}, K^+ обмінюються на H^+, аніон NO_3^- – на HCO_3^{2-} і кислотні залишки органічних кислот.

В природних водах завжди більше кальцію, чим магнію, так як Ca^{2+} має значно більший коефіцієнт біологічного поглинання, він концентрується організмами і вивільняється при мінералізації в більшій кількості. Фосфор P та калій K після мінералізації органічних сполук зразу ж поглинаються повторно. Тому, як правило, їхня концентрація в природних водах незначна (порядку 0,1-0,5 мг/л та 1-5 мг/л відповідно).

Процеси біогенного утворення та розкладу органічної речовини утворюють біогенний кругообіг хімічних елементів (див. розділ 7). Однак частина речовин надовго вилучається із міграційних процесів, закріплюючись у ґрунті, частково видаляється в гідросферу після мінералізації. Однак частина речовин надовго випадає із міграційних потоків, закріплюючись у ґрунті, частина видаляється в гідросферу, атмосферу чи літосферу. Тому біогенна міграція хімічних елементів включає не тільки циклічні, а й однонаправлені процеси, з часом вона приводить до зміни хімічного складу компонентів біосфери, її переходу у новий стан.

Таблиця 5.13. Кларки хімічних елементів живої речовини [64]

Група елементів	Представники, кларк
Повітряні мігранти (98,8 %)	O-70; C-18; H-10,5; N-0,3
Водні мігранти (1,2 %) - Макроелементи	Ca-0,5; K-0,3; Si-0,2; Mg-0,04; P-0,07; S-0,05; Na-0,02; Cl-0,02; Fe-0,01
- Мікроелементи	Mn-9,6·10^{-3}; Al-5·10^{-3};Zn-2·10^{-3}; Sr-1,3·10^{-3}; Tl-1,3·10^{-3};B-1,0·10^{-3}; Ba-9,0·10^{-4}; Cu-3,2·10^{-4}; Zr-3,0·10^{-4}; Rb-2,0·10^{-4}; Br-1,6·10^{-4}; F-1,4·10^{-4}; Pb-1,0·10^{-4}; Ni -8,0·10^{-5}; Cr-7,0·10^{-5}; V-6,0·10^{-5}; Li-6,0·10^{-5}; Co-4,0·10^{-5}; Y-3,0·10^{-5}; La-3,0·10^{-5}; Mo-2,0·10^{-5}; I-1,2·10^{-5}; Sn-1,0·10^{-5}; As-6,0·10^{-6}; Be-4,0·10^{-6}; Ga-2,0·10^{-6}; Se-2,0·10^{-6}; Ag-1,2·10^{-6}; W-1,0·10^{-6}; U-8,0·10^{-7}; Hg-5,0·10^{-7}; Sb-2,0·10^{-7}; Cd-2,0·10^{-7}; Au-1,0·10^{-8}; Ra-n·10^{-12}
Елементи, виявлені в живій речовині, проте їх кларки не встановлено	He, Ne, Ar, Sc, Kr, Nb, Rh, Pd, In, Te, Xe, Ta, Tl, Bi, Th
Не виявлено наразі у живій матерії	Ru, Hf, Re, Os, Ir, Po, Ac, Tc, At, Fr (три останніх відсутні у земній корі)

5.5.4 Техногенна міграція

В результаті господарчої діяльності людини з'явилася нова форма міграції атомів, яку А.Е. Ферсман запропонував назвати **техногенною.** Вважають, що вже в середини XX ст. масштаби техногенної міграції не тільки зрівнялися з природними, а й подекуди значно їх перевищили.

Масштаби техногенного кругообігу оцінюють в 100 млрд. т/рік. Ця оцінка базується на кількості продукції промислового та аграрного виробництва, яка транспортується щороку всіма видами транспорту Землі. Основна риса техногенної міграції, яка відрізняє її від природної, - низький коефіцієнт замкненості. Добута із довкілля неорганічна матерія утримується певний час у виробах, спорудах, машинах обмежений термін, повертаючись рано чи пізно назад у довкілля.

Масштаби техногенної міграції можна показати на прикладі даних щодо добування сполук Cu, Zn, Mo, U (рис. 5.34). Очевидно, що, починаючи із останньої третини XX ст., спостерігається експоненціальний ріст добування корисних копалин, що містять вказані техногенні метали.

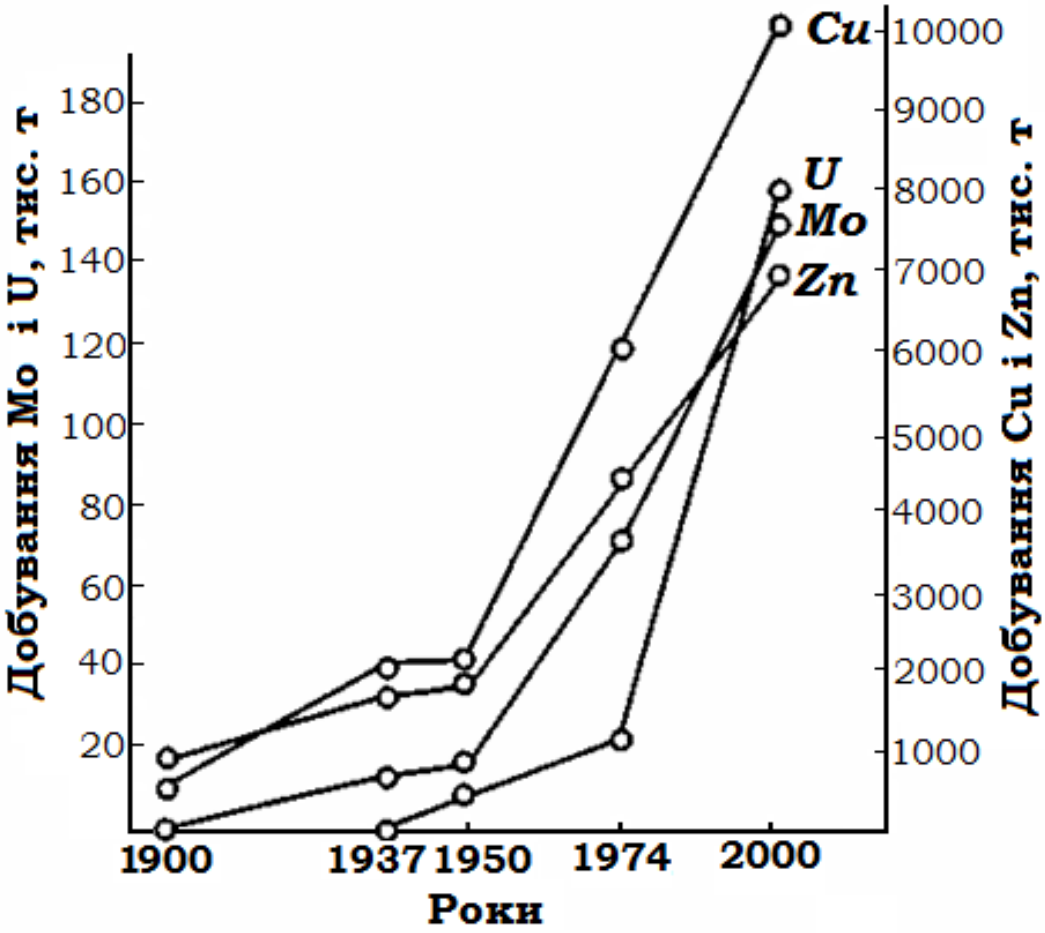


Рис. 5.34. Масштаби добування викопних руд, що містять Mo, U, Cu, Zn [65]

Із даних, представлених на рис. 5.34, слідує, що зростання добування мідних руд, які розроблялися із давніх часів, та руд молібдену та урану, промислова розробка яких почалася в XX ст., непропорційні їхньому вмісту у земній корі та в педосфері. Наприклад, кларк алюмінію Al в цих металів близький, відрізняючись у кілька разів, а не на три порядки. Вміст молібдену Mo у земній корі майже на два порядки менший за вміст ванадію V, проте виробництво молібдену Mo значно переважає виробництво ванадію V.

На перший погляд, найбільшим парадоксом використання металів у світовому господарстві є їх добування, концентрування, а потім – активне розсіювання у довкіллі. Шляхи техногенного розсіювання різноманітні. Так, із внесенням мінеральних фосфатних добрив на аграрних територіях інтенсивно розсіваються ртуть Hg, кадмій Cd, свинець Pb. Це відбувається внаслідок переходу цих металів із фосфатної сировини у добрива в процесі виробництва.

Найвища інтенсивність процесу розсіювання металів – із викидами в атмосферу при металургійній переробці руд. Значний відсоток втрачається ще раніше – при транспортуванні, подрібненні, збагаченні, сортуванні руди.

За оцінками [65], протягом 1965-1975 рр. у всьому світі було розсіяно 600000 т Cu, 500000 т Zn, 300000 т Pb, 50000 т Mo.

Отже, після виділення металів у вільному стані вся їх подальша хімічна історія – це процес розсіювання в довкіллі за рахунок:

- Переходу у кінцеві вироби, які транспортуються в інші місця;
- Втрат із промисловим пилом, стічними водами., відходами виробництва.

Маса важких металів, яка щорічно надходить у довкілля в результаті господарської діяльності людини, має той же порядок величин, як і та, що приймає участь у глобальних природних процесах масообміну. Річний видобуток ряду металів, перш за все Cu, Zn, значно перевищує як вилуговування водорозчинних форм, так і річне поглинання рослинністю [66].

Приклади:

1. **Виробництво алкідів свинцю** (зокрема, ТЕС – тетраетилсвинцю $Pb(C_2H_5)_4$), який використають як добавку до бензину для підвищення потужності двигуна. З вихлопами автомобілів Pb виноситься у формі дрібних твердих частинок оксидів, хлоридів, фторидів, нітратів, сульфатів. Близько 20 % частинок мають розмір більше 0,005 мм. Вони осідають безпосередньо вздовж дороги. Більш дрібні частинки, які складають біля 60 % викидів Pb, осідають не так швидко в межах досить широкої смуги Решта 20 % підхоплюються повітряними потоками і переносяться на значні відстані. Ширина придорожніх аномалій у ґрунті сильно змінюється залежно від місцевих умов, і за даними досліджень, проведених в Бельгії, Швейцарії, Німеччини, сягають 100 м (рис. 5.35).

До прийняття законів про регулювання добавок Pb в бензин в країнах ЄС його концентрація в травах у зоні забруднення автомагістралей, складала 40-50 мкг/г. Найбільше забруднена рослинність на відстані 5-10 м від краю дороги та рослинність газонів, які розділяють смуги руху. Зона більш низьких концентрацій розповсюджується до 50-100 м від краю шосе, хоча відомі й більш широку аномалії.

При дослідженні концентрацій Pb в деревних посадках вздовж доріг припадає на висоту 1-2 м від поверхні, а вище починає швидко зменшуватися.

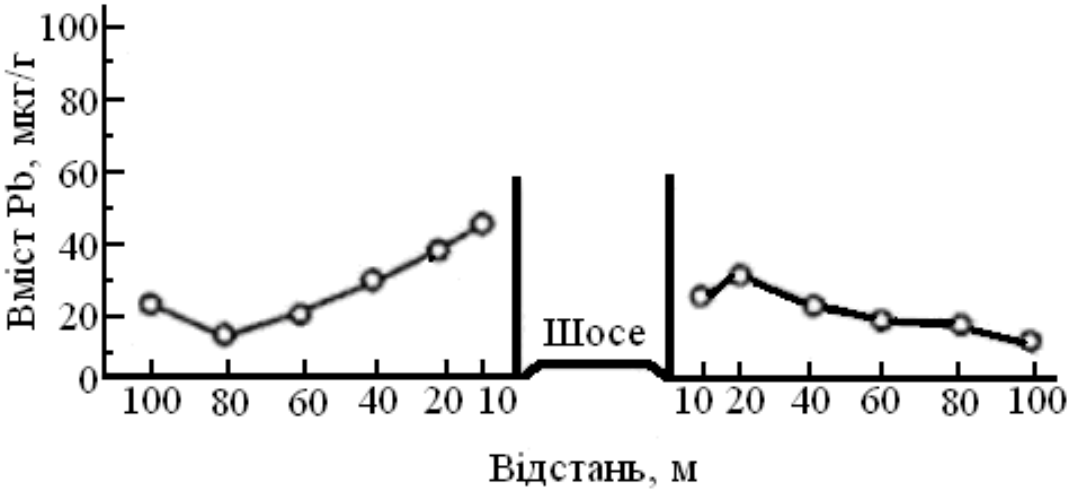


Рис. 5.35. Розподіл сполук рухомого свинцю Pb у ґрунтовому покриві у поперечному напрямку до шосе Намюр-Марш (Бельгія) [65]

2. **Електрохімічні та хімічні виробництва**, які використовують ртуть. Так, на території м. Києва зафіксовано ряд локальних областей забруднення ртуттю (рис. 5.36).

3. **Спалювання мінерального палива**, головним чином кам'яного вугілля. Основну роль у розсіюванні відіграють тропосферні аерозолі, через які мігрують хімічні елементи, що надходять туди з вулканічними та техногенними викидами. Фінальним сорбентом цього потоку важких металів є донні відклади річних дельт та озер, С. Рамамурті [67], концентрація важких металів в мулі Рейну, який протікає через промислово розвинуті регіони Західної Європи, з кінця XIX ст. до 1875 р. зросла: хрому Cr - у 9; Cu, Pb – в 13, Zn – в 19; Hg – в 50 і Cd - в 100 разів.

Після активних дій з обмеження забруднення важкими металами після 1972 р. рівень забруднення різко пішов на спад (рис. 5.37). Дані, наведені на рис. 3.58, свідчать про те, що є позитивні практичні результати з реалізації програм із зниження техногенної міграції та ремедіації забруднених об'єктів (рис. 5.37).

Отже, головна особливість техногенної міграції в тому, що основна маса техногенних полютантів випадає у безпосередній близькості від джерела емісії. В результаті живі організми відбувають імпактні (ударні) навантаження і навколо підприємства-забруднювача формуються техногенні БГХ аномалії. До металів-забруднювачів також відносять Mn, Sn, Mo, Cr, Ni, Co.

В межах техногенних БГХ аномалій виділяють дві зони:

- *Зона сильного ураження*, яка прилягає безпосередньо до об'єкту забруднення; характеризується сильним пригніченням природної екосистеми – відсутня рослинність, зруйнована біокосна система ґрунту, майже знищено ґрунтову біоту;

- *Зона пригнічення*: зникають окремі складові біоти, на периферії зони природна система зберігається без зовнішніх змін, але в її складових виявляються високі концентрації полютантів, які, можливо, вплинуть на наступні покоління.

Отже, головна особливість техногенної міграції в тому, що основна маса техногенних полютантів випадає у безпосередній близькості від джерела емісії. В результаті живі організми відбувають імпактні (ударні) навантаження і навколо підприємства-забруднювача формуються техногенні БГХ аномалії. До металів-забруднювачів також відносять Mn, Sn, Mo, Cr, Ni, Co.

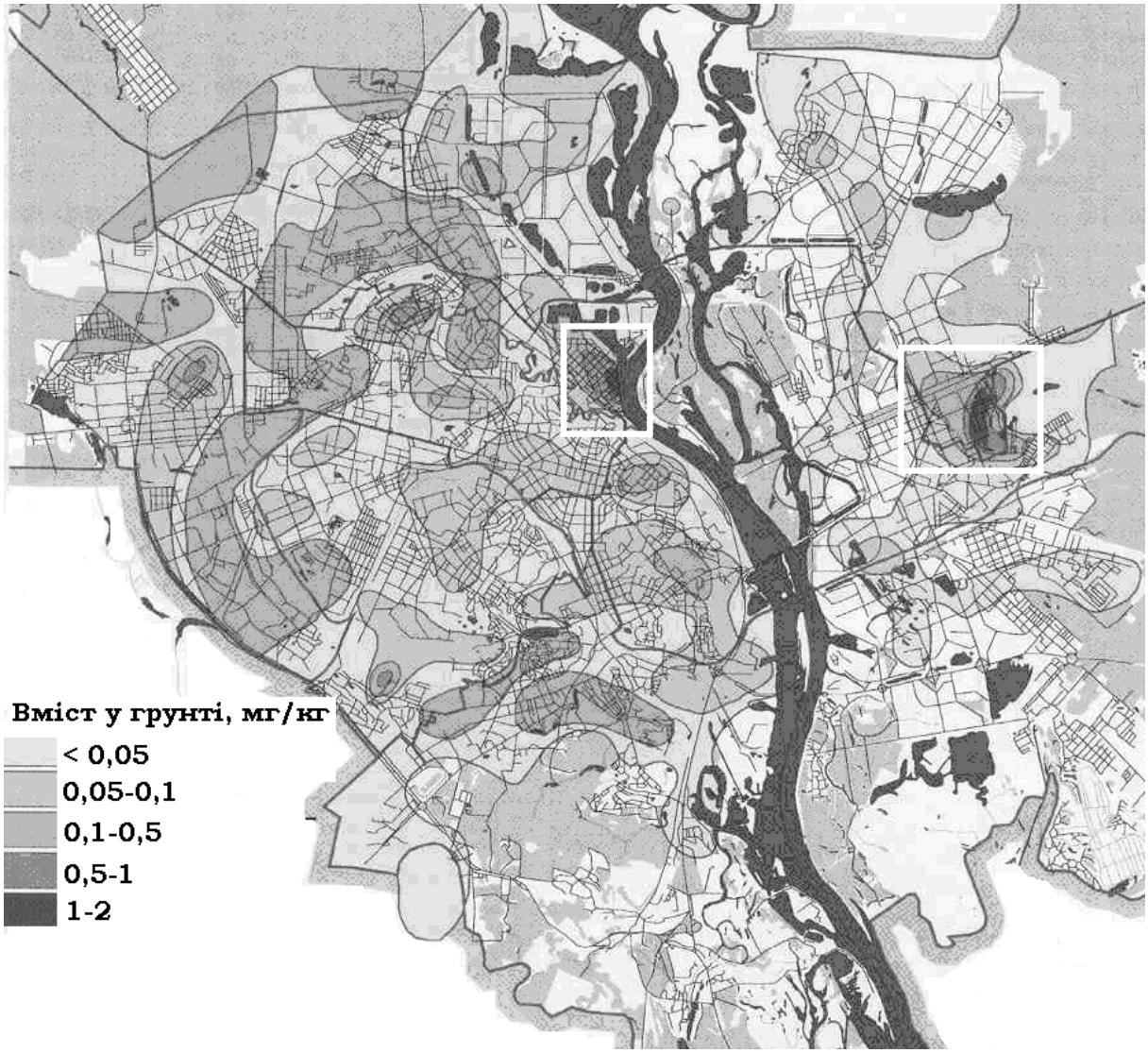


Рис. 5.36. Забруднення ґрунтів ртуттю Hg на території міста Києва (прямокутниками показано локації найбільш високого забруднення): – на місці занедбаного заводу «Радикал» в Дарниці (концентрація ртуті коливається від 0,5 до 2 мг/кг, подекуди – до 10 мг/кг, перевищуючи фонові значення в 100 разів; в районах бувших заводі: склотарного, «Арсеналу»,

«Більшовик», «Київгума», електровагоноремонтного, «Аверс» та ін.) [https://www.imbf.org/karty/images/zagr-gruntov-rturi.jpg]

В межах техногенних БГХ аномалій виділяють дві зони:

- *Зона сильного ураження*, яка прилягає безпосередньо до об'єкту забруднення; характеризується сильним пригніченням природної екосистеми – відсутня рослинність, зруйнована біокосна система ґрунту, майже знищено ґрунтову біоту;

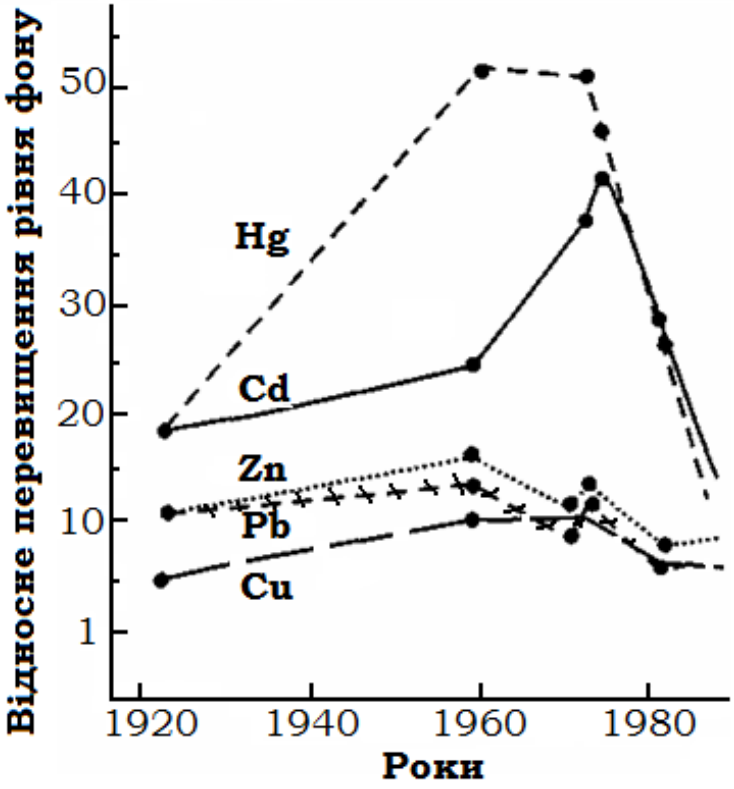


Рис. 5.37. Динаміка зміни вмісту важких металів у заплавних відкладах низов'я річки Рейн протягом XX ст. (цит. за даними [65])

- *Зона пригнічення*: зникають окремі складові біоти, на периферії зони природна система зберігається без зовнішніх змін, але в її складових виявляються високі концентрації полютантів, які, можливо, вплинуть на наступні покоління.

Приклад: навколо мідно-нікелевого комбінату в м. Садбері (Канада) перша зона має розмір 3-5 км, друга – до 20 км. А першій біота і ґрунт практично знижені, концентрація Cu, Ni 100-1000 разів перевищує глобальний фон. Концентрація Ni убуває у напрямку від заводу по експоненті. На території другої зони убування концентрації Ni відбувається у лінійній залежності до рівня місцевого геохімічного фону. В ній спостерігається часткове пригнічення окремих видів рослин та тварин.

В степових ландшафтах протяжність техногенних БГХ аномалій збільшується – заводи кольорової металургії оточені ореолами розсіювання Pb, Zn, Cu, As радіусом від 5 до 20 км. Приклад: навколо Шимкентського

свинцевоплавильного заводу в умовах сухих степів Південного Казахстану ореол розсіювання розповсюджується на 25-30 км. Вміст металів-забруднювачів від джерела до фону зменшується у експоненціальній залежності незалежно від того, чи є метал основною складовою руди чи міститься як домішка (рис. 5.38).

Теоретично БГХ аномалії техногенного походження повинні представляти собою систему концентричних кіл, де від джерела забруднення до периферії концентрація елемента, який розсіюється, убуває в рослинах і ґрунті. В реальних умовах, під впливом пануючих вітрів, особливостей рельєфу та рослинності, режиму опадів концентричність порушується, ширина зон значно змінюється. Внаслідок цього БГХ аномалії важких металів можуть бути витягнутими і мати неправильні обриси.

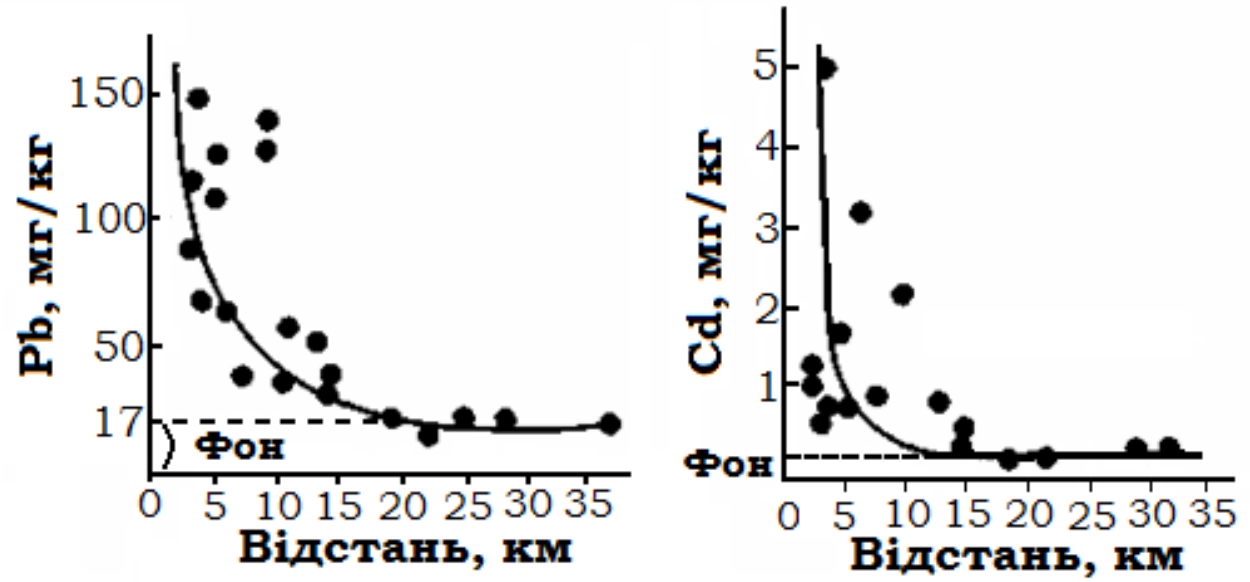


Рис. 5.38. Розподіл мас металів, які випадають на площі імпактної БГХ аномалії, утвореної свинцевоплавильним заводом у м. Шимкент (Казахстан) [65]

На узбережжі затоки в м. Порт-Пірі з 1989 р. діє плавильний завод, який являється єдиним в регіоні промисловим підприємством і джерелом забруднення. Австралійські геохіміки Б. Картрайт (B. Cartwright), Р. Меррі (R. Merry) та К. Тіллер (K. Tiller) [68] вивчили вміст металів у ґрунтовому покриві та встановили, що можна оконтурити дві БГХ аномалії (рис. 5.39). Одна із них оточує плавильний завод, друга – приурочена до залишкового плато. В породах, із яких складені рівнина та плато, концентрація Pb не перевищує $25 \cdot 10^{-4}$ % (рис. 5.39, а).

Аномалія навколо заводу утворена осадженням із атмосфери продуктів викиду із труб заводу та витягнута на південь-південний схід під дією внаслідок впливу пануючих вітрів. Аномалія Pb, приурочена до залишкового плато, напевно, зумовлена випаданням рясних атмосферних опадів, які

вимивають значну частину форм свинцю, які мігрують повітрям. На додаток до свинцевої аномалії, у ґрунтовому покриві утворилися аномалії цинку та кадмію, які відрізняються своїми параметрами (рис. 5.39 б, в).

Ще один промовистий приклад – техногенна трансформація ландшафтів пустельної зони Північного Прибалхашшя в результаті сорокарічного функціонування Балхаського мідно-нікелевого комбінату [66].

В результаті технологічних процесів в атмосферу та у воду надходять значні кількості високотоксичних речовин, небезпечних як для людини, так і для ландшафту в цілому (рис. 5.40). Ареал найбільш високих концентрацій полютантів – 4-5 км.

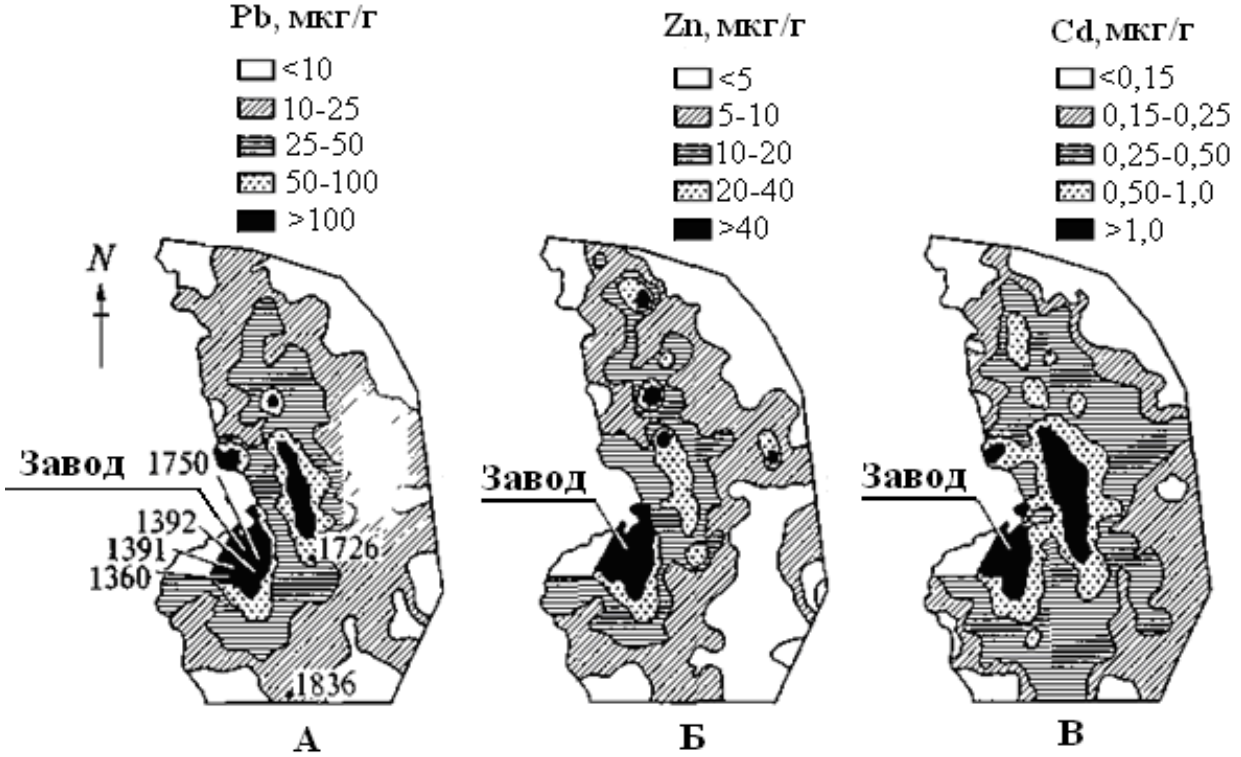


Рис. 5.39. Техногенні аномалії свинцю Pb (а) кадмію Cd (б) та цинку Zn (в) [68]

В умовах слабко лужної реакції, та також засолення йонами Ca^{2+}-Na^{+}-Cl-SO_4^{2-} верхніх горизонтів пустельних гуртів і солончаків інтенсивно накопичувалися катіоногенні елементи повітряних викидів комбінату – Cu, Pb, Ag, Cr та ін., утворюючи своєрідну техногенну аномалію. Однак з глибиною їх вміст різко знижується, що пов’язано із слабкою рухливістю вказаних катіонів у лужному середовищі та їх концентрацією переважно на випарювальному та БГХ бар’єрах (див. табл. 5.14). Одночасно, менш інтенсивно у верхніх горизонтах накочувалися Mo і As, більш рухомих у лужному середовищі. Із зростанням засолення сіро-бурих пустельних ґрунтів вміст рухомих форм важких металів збільшується, сягаючи максимальних значень в солончакових гуртах і солончаках.

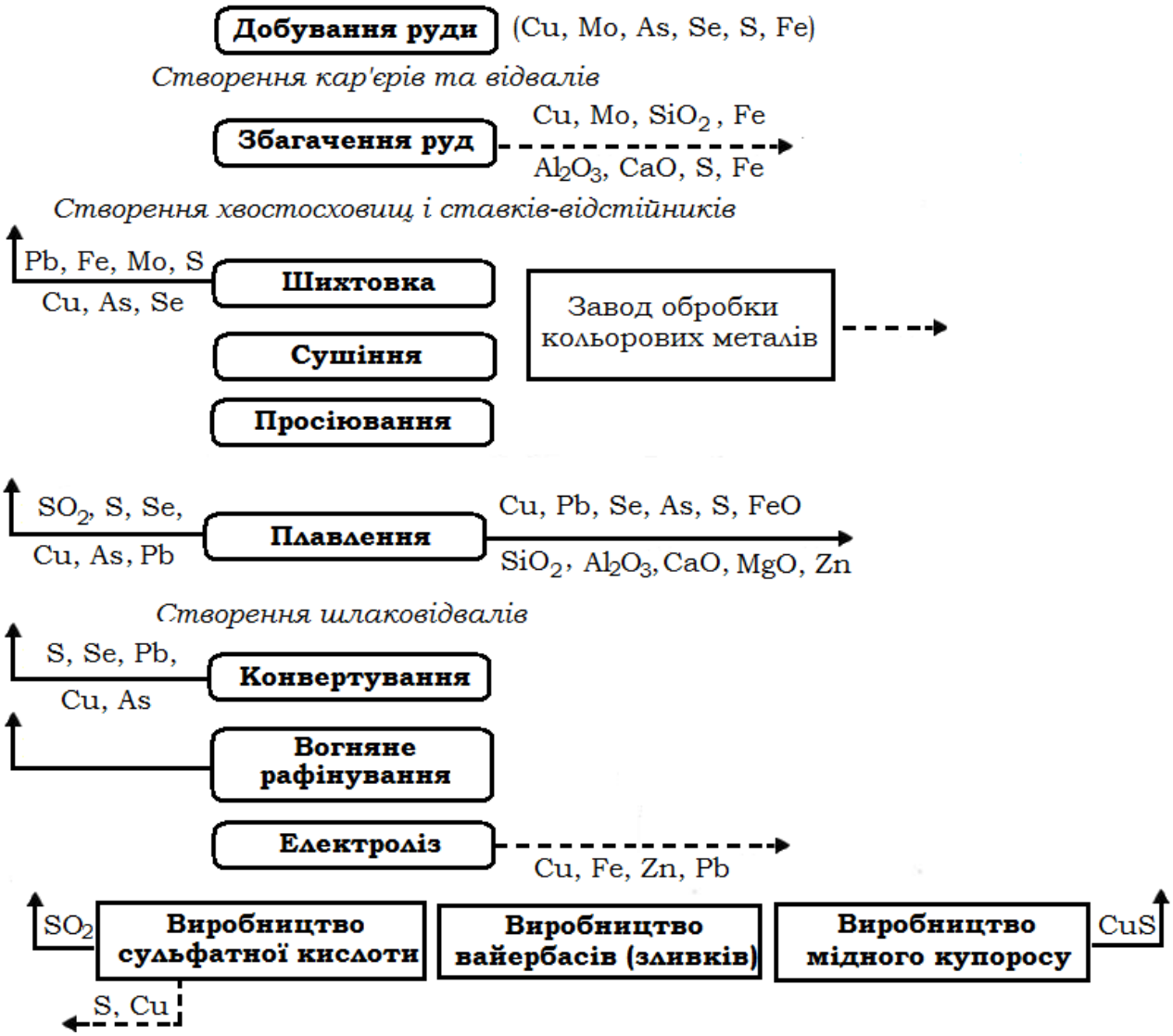


Рис. 5.40. Шляхи надходження та види полютантів при функціонуванні мідно-нікелевого комбінату [66]

Розсіювання металів здійснюється не тільки металургійними та металообробними заводами. Так, наприклад, сировина для виготовлення фосфорних добрив містить домішки Cu, Zn, Cd, Hg, U та інших елементів, ці елементи розсіюються навколо виробничих потужностей. Виробництво паперу супроводжується розсіюванням ртуті Hg. Крупні теплові електростанції - наприклад, Трипільська ТЕС під Києвом (рис. 5.41) - створюють ареали розсіювання оксидів сірки та важких металів у радіусі 10-20 км.

Отже, сучасні мегаполіси та промислові урбанізовані агломерації являють собою дуже масштабні антропогенні БГХ аномалії. Парадоксальність ситуації полягає в тому, що абсолютна та відносна чисельність населення міст невпинно зростає, в той же час як емісія всіх видів відходів промислової цивілізації найбільш інтенсивно відбувається саме в містах. БГХ аномальне середовище відображається не тільки на стані

здоров'я населення наразі, а й мати непередбачувані наслідки для наступних поколінь. БГХ міст повинна стати однією із пріоритетних наукових напрямків в XXI ст.

5.6 Геохімічні та біогеохімічні бар'єри

Області біосфери, де на короткій відстані міграційного потоку хімічних елементів швидко зменшується інтенсивність міграції, внаслідок чого збільшується їхня концентрація, називають **геохімічними бар'єрами**. В 1961 р. цей термін запропонував О.І. Перельман (рис. 5.42) [64].

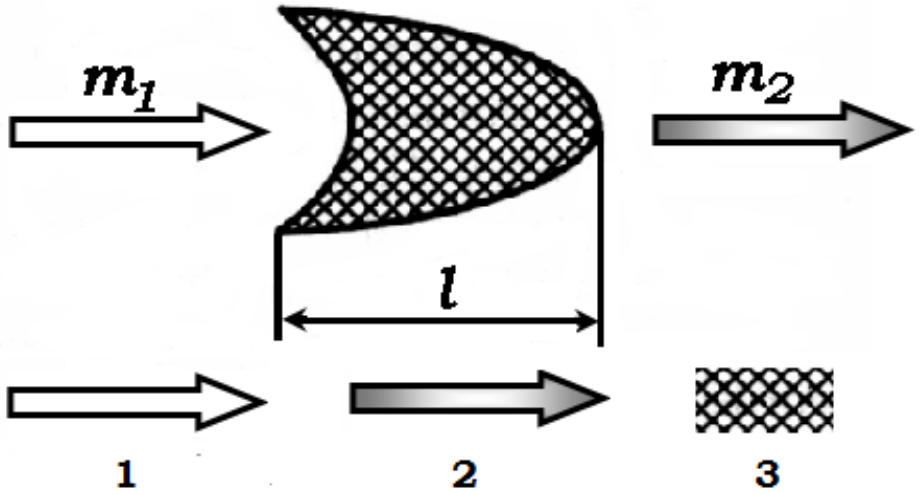


Рис. 5.42. Параметри геохімічного бар'єра: 1 – напрям міграції хімічних елементів до бар'єра; 2 – після бар'єра; 3 – область концентрування елементів на бар'єрі (рудні тіла, аномалії тощо); m_1 – геохімічні характеристики середовища до бар'єра; m_2 – після бар'єра; l – довжина бар'єру.

Ефективність геохімічних бар'єрів визначається його градієнтом і контрастністю.

Градієнт бар'єра G – швидкість наростання зміни параметрів середовища за напрямом міграційного потоку:

$$G = \frac{m_1 - m_2}{l}, \qquad (5.4)$$

Де m_1 – будь-які геохімічні характеристики середовища до бар'єра (кислотність, окисно-відновний потенціал тощо);

m_2 – після бар'єра;

l – довжина бар'єру.

Контрастність бар'єру S – відношення величин геохімічних параметрів у напрямку потоку до бар'єра та після нього:

$$S = \frac{m_1}{m_2}. \qquad (5.5)$$

Інтенсивність накопичення хімічних елементів на бар'єрі збільшується зі зростанням контрастності та градієнта.

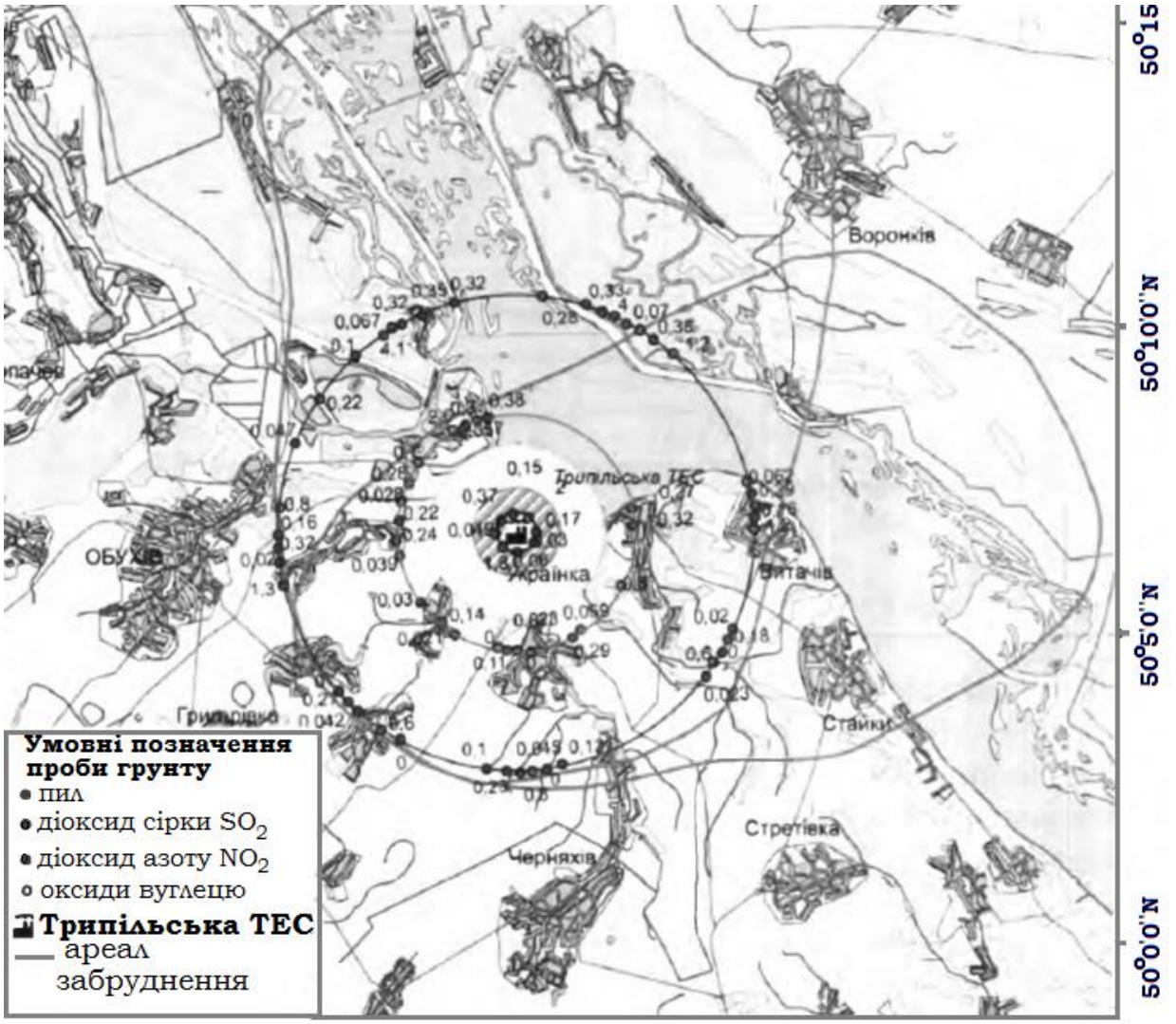


Рис. 5.41. Ареали розсіювання полютантів навколо Трипільської ТЕС

За *стабільністю* бар'єри поділяють на рухомі та нерухомі. Нерухомі займають фіксоване положення у просторі, вони найбільш розповсюджені, так як зазвичай зміна параметрів середовища пов'язана із зміною певних характеристик ландшафту, які займають фіксоване положення. Рухомі можуть виникати тоді, коли сам міграційний потік є причиною зміни хімічної природи середовища. Наприклад, потік ґрунтових вод, збагачених киснем, потрапляє в глибокі шари, де існує відновне середовище за величиною окисно-відновного потенціалу (ОВП). Зона поділу цих середовищ і є геохімічним бар'єром, і з часом бар'єр буде все більше зміщуватися у напрямку руху водного потоку.

Специфічний різновид – *двосторонні* бар'єри. Вони виникають у випадках, коли через межу розділу областей з різними параметрами

середовища міграція здійснюється по черзі то в одну, то в іншу сторону, і тоді бар'єр може діяти в обох напрямках.

Залежно від розташування у просторі бар'єри поділяють на *латеральні* (міграція по горизонталі) та *радіальні* (вертикальна міграція).

За масштабами прояву існують виділяють *макро-, мезо- та мікро бар'єри*. Приклад макробар'єру – зона змішування річкової та морської вод в естуаріях. Тут відбувається коагуляція та осадження колоїдів внаслідок різкого збільшення йонної сили морської води порівняно із річковою. Інший приклад – зони *апвелінга* – підйому глибинних холодних вод у океані, збагачених CO_2, та їх змішування з теплими прибережними водами.

Мезобар'єр можна описати як крайові частини боліт, де у болотне відновлювальне середовище надходять із найближчих височин збагачені киснем поверхневі та ґрунтові води.

Приклад мікробар'єру – місце виходу на поверхню джерела із водою, що характеризується від'ємним ОВП (відновлювальним середовищем).

Геохімічні бар'єри у біосфері ділять на:

- *Природні;*
- *Техногенно-природні;*
- *Техногенні* (рис. 5.43).

Рис. 5.43. Класифікація геохімічних бар'єрів

В першому випадку зміни факторів міграції викликані дією природних чинників, в другому – як результат антропогенної активності.

В свою чергу, ці типи поділяють на 3 класи, названі:

- Механічними;
- Фізико-хімічними;
- Біогеохімічними.

Механічні бар'єри – області, різкого зниження інтенсивності механічного перенесення речовин і відповідного зростання їхньої акумуляції. Такий вид бар'єрів в основному корелює з міграційними потоками твердих

або колоїдних форм матерії, а середовищем міграції є атмосфера, гідросфера або межі поділу фаз.

Приклади:

- *Природні:* гірські системи являються собою механічні бар'єри при транспортуванні повітряними потоками водяної пари; лісосмуги виконують роль механічних бар'єрів для твердих дрібнодисперсних частинок, які переміщуються у нижніх шарах атмосфери. Вони затримують багато пилу, який утворюється внаслідок повітряної ерозії ґрунтів при механічній обробці угідь. У якості механічних бар'єрів слід розглядати різнойменно заряджені повітряні аерозолі, які утворюються над територіями міської забудови. При цьому відбувається перекривання сорбційного і механічного бар'єрів, які сумарно різко знижують відстань міграції полютантів в атмосфері та погіршують екологічну обстановку на селітебних територіях;

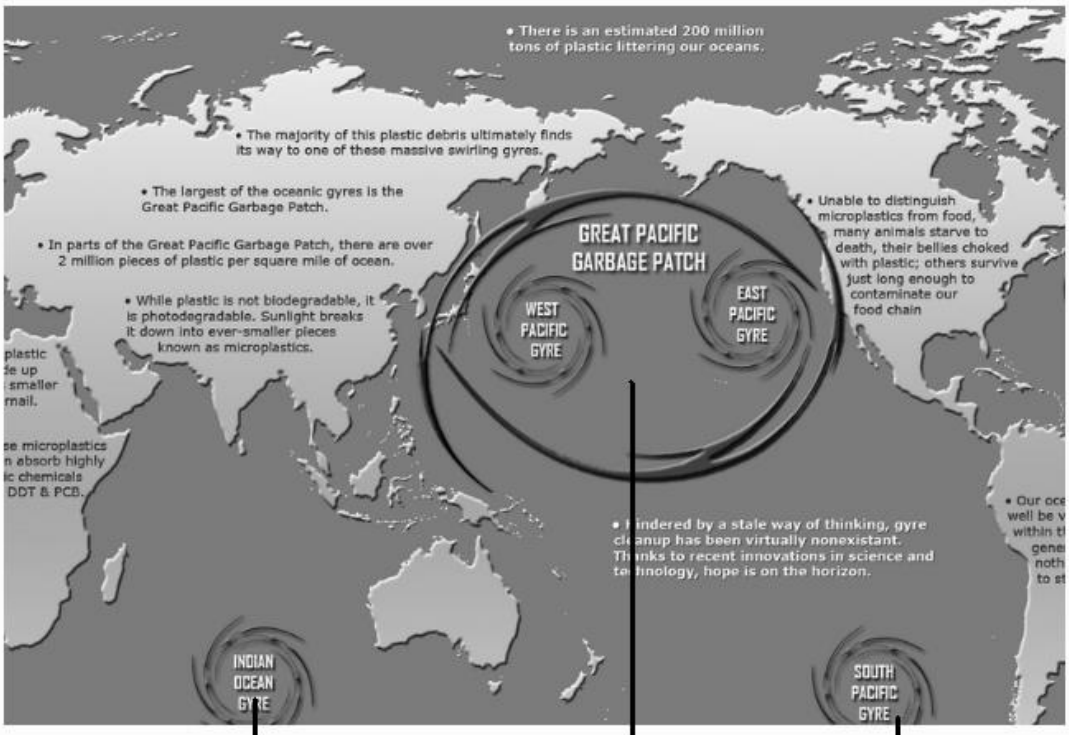
- *Природно-техногенні* (кар'єри, дренажі, меліоративні системи). Досить часто антропогенні зміни геохімічного оточення і формування техногенних бар'єрів являються своєрідним поштовхом для подальшого формування природних бар'єрів.

- *Техногенні* (греблі проти розливу річок чи сходження селів).

Виходячи із природи провідного зовнішнього фактору міграції, виділяють наступні класи механічних бар'єрів:

- *Гідродинамічні* – формуються у річищах річок, на берегах озер, морів, океанів, де різко падає швидкість течії. Тут осаджуються мінерали із ізоморфними домішками, колоїдні частики з сорбованими на них сполуками, живі та відмерлі тваринні та рослинні організми, техногенні об'єкти. Диференціація на цьому бар'єрі відбувається залежно від маси та густини мігруючого матеріалу. Внаслідок цього формуються ділянки із високою концентрацією певних мінералів – наприклад, сердолікові, бурштинові бухти на берегах Чорного, Балтійського морів. У випадку їх промислових запасів утворюються розсипчасті родовища самородних Ag, Au, Pt, алмазів, гранатів, цирконів. Інколи промислову цінність мають ізоморфні домішки, що містяться в основних мінералах розсипів (наприклад, гафній Hf, який добувають із циркону).

Прикладом дії гідродинамічного механічного бар'єру є утворення «сміттєвих плям» у Світовому океані, коли за рахунок зміни швидкості на напрямку океанічних течій утворюються колосальні скупчення полімерного сміття (рис. 5.44).



"Сміттєва пляма " в Індійському океані

"Велика тихоокеанська сміттєва пляма"

Південна тихоокеанська "сміттєва пляма"

Зовнішній вигляд ділянки "великої тихоокеанської сміттєвої плями"

Рис. 5.44. «Сміттєві плями» із пластикового сміття у світовому океані як приклад дії гідродинамічного механічного бар'єру

- *Аеродинамічні* механічні бар'єри виникають при зниженні швидкості повітряного потоку. Так осаджуються частинки мінералів, тверді

колоїдні частинки, розчинені газові суміші та пари, техногенні сполуки. Осадження уламків мінералів (піску), які переносяться повітряними потоками, часто відбувається на мезобар'єрах. Прикладом може бути утворення дюн, швидкість руху яких коливається від 18 до 35 м/рік. Результатом дії цього типу бар'єрів в субарідних та арідних територіях є еолові акумуляції піску, лесу, кальцинація верхніх горизонтів, еолові розсипи золота, алмазів. Для перенесення водяної пари аеродинамічним бар'єром являються горні масиви. Одночасно з неорганічною матерією осаджуються спори та пилок рослин.

- *Фільтраційні* механічні бар'єри виникають на глинистих відкладах, через які фільтруються йонні розчини, а крупні частинки затримуються.

- *Денситометричний* – проявляється при наявності щільних порід на шляху вертикальної міграції уламкових частинок. В результаті утворюються підвищені концентрації важких мінералів (алювіальні розсипи золота, платиноїдів, каситериту).

- **Фізико-хімічні** бар'єри утворюються при різкій зміні фізико-хімічних умов середовища. Наразі детальну класифікацію розроблено саме для цього різновиду геохімічних бар'єрів, а, точніше, для описання причин осадження хімічних елементів, мігруючих в йонній формі у водах з різними окисно-відновними та кислотно-лужними умовами. Враховуючи ці два параметри (ОВП та pH вод) як основні, виділяють 12 класів вод. Мігруючи в ландшафті, ці води можуть потрапляти в таке оточення, де параметри змінюються. Якщо параметри вихідних вод розмістити у вигляді стовпчиків (арабські цифри від 1 до 12), а можливі напрямки змін у середовищі їхньої міграції – по горизонталі (латинські літери, що позначають тип геохімічного бар'єра), то це буде систематика фізико-хімічних бар'єрів у формі таблиці (матриці). Цю класифікацію розробив О.І. Перельман [64]. Пізніше цю таблицю доповнив А.І. Летувнінкас, запропонувавши виділити бар'єри, існування яких неможливе за визначенням («заборонені бар'єри»). Також окремо він позначив бар'єри, існування яких теоретично можливе, але поки в природі вони не виявлені («ймовірні бар'єри») (табл. 5.14).

1. ***Відновні*** геохімічні бар'єри виникають при різкому пониженні величини ОВП. Якщо на таких бар'єрах осадження хімічних елементів відбувається за участю H_2S у вигляді газу або водного розчину, то бар'єр називають сірководневим. В цих областях внаслідок утворення вкрай малорозчинних сульфідів осаджуються метали із розчинів їх солей чи у самородному стані. Очевидно, що саме на таких бар'єрах формуються родовищу сульфідних руд Pb, Zn, Fe, Cu, Ag, Hg, As, Mo, Sb, Bi, Ni.

У водах з відновлюваним потенціалом також легко мігрують метали, які утворюють органо-мінеральні комплекси.

2. В біосфері широко розповсюджені ***кисневі (окислювальні)*** бар'єри, які утворюється у областях, де зустрічаються міграційні потоки з безкисневими водами (глеєвими або сірководневими) із зонами, де міститься вільний кисень.

Так як такими зонами являються практично вся атмосфера та верхні горизонти більшості природних вод, то формування кисневих бар'єрів зумовлене лише наявністю міграційного потоку безкисневих вод. Такий бар'єр може виникати і в області негативних значень ОВП при зміні різко відновних на слабко відновні (наприклад, коли ОВП змінюється від -350 мВ до -20 мВ) та аналогічно - у області позитивних значень ОВП (наприклад, від +100 мВ до +450 мВ).

У таких умовах відбувається накопичення катіоногенних елементів із змінною валентністю – осаджуються Fe, Mn, рідше співосаджується з ними Co. Збільшується розчинність аніоногенних елементів – V, Mo, Se, U, Re. Окислювальне середовище в біосфері сформували фотосинтетичні організми, окисні реакції відбуваються перш за все в присутності O_2. Cr, V, S, Se у вищих ступенях окислення утворюють добре розчинні і міграційно активні аніони з катіонами лужних металів чи амонію (хромати K_2CrO4, сульфати Na_2SO_4, ванадати $NaVO_3$, селенати Na_2SeO_4. Катіони Fe^{3+}, Mn^{4+} у при позитивних значеннях ОВП утворюють важкорозчинні сполуки та слабко мігрують.

3. ***Глеєві*** бар'єри виникають тоді, коли в область з відновлювальною, але без сірководню, обстановкою потрапляє потік вод, що містять кисень або глеєві води.

Глеєві умови виникають тоді, коли органічна речовина розкладається без доступу кисню або при його дефіциті, а також в зонах надходження молекулярного водню H_2 через глибинні розломи із глибинних шарів. Ознакою глеєвого оточення може бути присутність вуглеводнів (переважно метану CH_4), у водному середовищі – розчинених органічних сполук, водню H_2, йонів відновленого заліза Fe^{2+}. Гірські породи глеєвого оточення, як правило, мають біле, сіре або зелене забарвлення. При окисленні Fe^{2+} в Fe^{3+} при контакті з киснем супроводжується різкою зміною забарвлення до буро-жовтої.

Таблиця 5.14. Класифікація фізико-хімічних геохімічних бар'єрів [64]

Склад вод, які надходять до геохімічного бар'єру												
Тип води за ОВП		Кисневмісні				Глеєві				Сірководневі			
Тип вод за показником pH		1. Сильнокислі < 3	2. Кислі та слабокислі 3-6,5	3. Нейтральні та слабколужні 6,5-8,5	4. Сильнолужні > 8,5	5. Сильнокислі < 3	6. Кислі та слабокислі 3-6,5	7. Нейтральні та слабколужні 6,5-8,5	8. Сильнолужні > 8,5	9. Сильнокислі < 3	10. Кислі та слабокислі 3-6,5	11. Нейтральні та слабколужні 6,5-8,5	12. Сильнолужні >8,5
Геохімічні бар'єри	Окисноювальний (кисневий) A	**A1** Fe	**A2** Fe, Mn, Co	**A3** Mn	**A4**	**A5** Fe	**A6** Fe, Mn, Co	**A7** (Fe), Mn, Co	**A8** (Mn)	**A9** S, Se, (Fe)	**A10** S, Se	**A11** S, Se	**A12** S, Se
	Сульфідний (сірководневий) B	**B1** Tl, Cu, Hg, Pb, Cd, Bi, Sn, As, Sb, Mo, W, U	**B2** Tl, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, Sn, Cr, Mo, U	**B3** Tl, Cr, Mo, U, Se, Re, V	**B4** Cu, Ag, Zn, V, As	**B5** Tl, Pb, Cd, Bi, Sn	**B6** Tl, Fe, Co, Ni, Pb, Cu, Zn, Cd, Hg, U	**B7** Tl, Fe, Co, Ni, Pb, Cu, Zn, Cd, Hg, (Mo), (U)	**B8** Tl, Cu, Zn, Cd, Hg, Mn, (Fe, Co, Ni, U)				
	Глеєвий C	**C1** Cu, U, Mo	**C2** Cu, U, Mo	**C3** Cu, Cr, U, Mo, Re, Se, V	**C4** Cu, Ag, Cr, Mo, U, Re, Se, V, As	**C5** Cu, U, Mo	**C6** Cu, U, Mo	**C7** Mo, U	**C8** Mo, U	**C9**	**C10**	**C11**	**C12**

Геохімічні бар'єри													
	Лужний D	**D1** Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Y, Mn, Fe, U, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, P, Hg, Be, Al, Ga, Cr, As	**D2** Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, Be, (U)	**D3**		**D5** Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Y, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, Be, Al, Ga, P, Cr, As, (U)	**D6** Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, Be, Al, Ga, Y, P, Cr, As, (U)	**D7** Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Mn, Co, Ni		**D9** Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Pb, Cd, Be, Al, Ga, Y, Cr, P, As	**D10** Mg, Ca, Sr, Ba	**D11**	
	Кислий E		**E2**	**E3** Si, Mo	**E4** (Cu), (Zn), Ag, Be, Al, Ga, Sc, Y, Si, V, (Ge), Zr, (Ti), Mo, Cr		**E6**	**E7** Si, Mo	**E8** (Cu, Zn), Be, Al, Ga, Sc, Y, Si, Zr, (Ti), Mo		**E10**	**E11** Si, Ge	**E12** Be, Al, Ga, Sc, Y, Si, Ge, Zr, (Ti)
	Випаровальний F	**F1** Na, K, Rb, Tl, Cl, Mg, Ca, Sr, S, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Al, Mo, U	**F2**	**F3** Li, Na, K, Rb, Tl, N, B, F, Cl, Br, Mg, Ca, Sr, S, Zn, Mo, U, V, Se, I	**F4** Li, Na, K, Rb, Tl, N, B, F, Cl, Br, I, Cu, Zn, Mo, U, V, Se	**F5** Na, K, Rb, Tl, Cl, Mg, Ca, Sr, S, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Al, Mo, U	**F6**	**F7** Li, Na, K, Rb, Tl, N, B, Cl, Br, I, Ca, Sr, S, Zn	**F8** Li, Na, K, Rb, Tl, N, B, F, Cl, Br, I, Zn	**F9** Li, Na, K, Rb, F, Cl, Br, I, Mg, Ca, Sr, S	**F10**	**F11** Li, Na, K, Rb, F, Cl, Br, I, Mg, Ca, Sr, S	**F12** Li, Na, K, Rb, N, B, F, Cl, Br, I

Геохімічні бар' єри													
	Сорбційний G	**G1** Al, Sc, Ga, Si, Ge, P, V, As	**G2** Si, Ba, Zn, Cd, Ni, Co, Pb, Cu, U, Cl, Br, I, F, S, P, V, Mo, As	**G3** Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Zn, (Cl, Br, I, F, B, S, P, V, Mo, As)	**G4** Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, (Cl, Br, I, F, B, S, P, V, Mo, As)	**G5** Al, Sc, Ga, Si, Ge, P, V, As	**G6** Si, Ba, Zn, Cd, Ni, Co, Pb, Cu, U, Cl, Br, I, F, S, P, Fe, Mn	**G7** Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Zn, (Cl, Br, I, F, B, S, P)	**G8** Li, Na, K, Rb, Tl, (Cl, Br, I, B, F, S, P)	**G9** Al, Sc, Ga, Si, Ge, P, V, As	**G10** Ba, Sr, (Cl, Br, I, F, B, S, P)	**G11** Li, Na, K, Rb, Cs, (Cl, Br, I, F, B, S, P)	**G12** Li, Na, K, Rb, Cs, (Cl, Br, I, B, F, P)
	Термодинамічний H	**H1**	**H2** Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Zn, Pb, Co, Ni	**H3** (Li), Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Pb	**H4** Zn, (Cu), (U)	**H5**	**H6** Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Zn, Pb, Co, Ni, Fe	**H7** (Li), Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Pb, Mn	**H8** Zn, (Cu), (U)	**H9**	**H10** Mg, Ca, Sr, Ba	**H11** Mg, Ca, Sr, Ba	**H12**

Позначення:

Встановлені та вивчені

Ймовірні, але невивчені

Заборонені

Так як такими зонами являються практично вся атмосфера та верхні горизонти більшості природних вод, то формування кисневих бар'єрів зумовлене лише наявністю міграційного потоку безкисневих вод. Такий бар'єр може виникати і в області негативних значень ОВП при зміні різко відновних на слабко відновні (наприклад, коли ОВП змінюється від -350 мВ до -20 мВ) та аналогічно - у області позитивних значень ОВП (наприклад, від +100 мВ до +450 мВ).

У таких умовах відбувається накопичення катіоногенних елементів із змінною валентністю – осаджуються Fe, Mn, рідше співосаджується з ними Co. Збільшується розчинність аніоногенних елементів – V, Mo, Se, U, Re. Окислювальне середовище в біосфері сформували фотосинтетичні організми, окисні реакції відбуваються перш за все в присутності O_2. Cr, V, S, Se у вищих ступенях окислення утворюють добре розчинні і міграційно активні аніони з катіонами лужних металів чи амонію (хромати K_2CrO_4, сульфати Na_2SO_4, ванадати $NaVO_3$, селенати Na_2SeO_4. Катіони Fe^{3+}, Mn^{4+} у при позитивних значеннях ОВП утворюють важкорозчинні сполуки та слабко мігрують.

Глеєві бар'єри виникають тоді, коли в область з відновлювальною, але без сірководню, обстановкою потрапляє потік вод, що містять кисень або глеєві води.

Глеєві умови виникають також, коли органічна речовина розкладається без доступу кисню або при його дефіциті, а також в зонах надходження молекулярного водню H_2 через глибинні розломи із глибинних шарів. Ознакою глеєвого оточення може бути присутність вуглеводнів (переважно метану CH_4), у водному середовищі – розчинених органічних сполук, водню H_2, йонів відновленого заліза Fe^{2+}. Гірські породи глеєвого оточення, як правило, мають біле, сіре або зелене забарвлення. При окисленні Fe^{2+} в Fe^{3+} при контакті з киснем супроводжується різкою зміною забарвлення до буро-жовтої.

4. На ділянках зміни кислого середовища на лужне, або слабколужного на сильнолужне, або сильнокислого на слабкокисле формуються ***лужні*** бар'єри. Ознакою є різка, стрибкоподібна зміна pH. В таких умовах із водного середовища осаджуються ряд сполук – карбонати, гідроксиди, фосфати, арсенати, ванадати, молібдати, селенати, розчинність яких контролюється показником pH.

5. ***Кислі*** бар'єри формуються за умови, коли лужне або нейтральне середовище стрибкоподібно змінюється на слабкокисле або кисле, а також при різкій зміні слабкокислого оточення та сильнокисле. За таких змін найчастіше осаджуються сполуки тих хімічних елементів, які утворюють аніони (As, Si, Mo, W, Ge та інші).

Так, на лужних бар'єрах осаджуються катіони металів:

$Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow$;

на кислих – аніоногенні елементи:

$SiO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2SiO_3\downarrow$;

$MoO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2MoO_4\downarrow$.

Деякі елементи – пасивні мігранти (U, Cu, Ag, Be, Zr) – утворюють рухомі водорозчинні комплекси у содових водах у вигляді аніонних комплексів:

$UO_2^{2+} + 3CO_3^{2-} \rightarrow [UO_2(CO_3)_3]^{4-}$.

Зміна кислотно-основних параметрів природних вод часто залежать від активності різних груп гідробіонтів. Так, сірчанокислі води з pH<3 утворюються в результаті окислення сірки та сульфідів:

$2S + 3O_2 + H_2O \rightarrow 2H_2SO_4$;

$2FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O \rightarrow 2FeSO_4 + 2H_2SO_4$.

Цей процес розвивається за участю тіонових бактерій на ділянках виходу та окислення сірчаних, сульфідних, піритоносних глин, сланців. Кислі та слабкокислі води мають pH 3,0-6,5, їхня кислотність зумовлена присутністю розчиненого CO_2, гумінові кислоти. Сильнолужні води з pH>8,5 містять високі концентрації солей, які при гідролізі утворюють лужне середовище ($NaHCO_3$, Na_2CO_3). Утворення соди частково є результатом метаболізму сульфатредукуючих бактерій.

6. ***Випарювальні*** бар'єри утворюються на поверхні, де збільшення концентрації хімічних елементів відбувається внаслідок інтенсивного випаровування води. Очевидно, що вони зустрічаються в районах із посушливим кліматом проте зустрічаються подекуди навіть в чорноземних степах та у лісостепу. Наслідком утворення випарювальних бар'єрів є засолення ґрунтів, що наносить значної шкоди сільськогосподарському виробництву.

7. ***Сорбційні*** бар'єри утворюються, коли водний або газовий потік з мігруючими елементами зустрічається із речовинами, що проявляють сорбційні властивості – колоїдними осадами (рис. 5.45 а). Так, Ca, Mg, K, Zn, Ni, Co, Pb, U осаджуються на бар'єрах із негативно зарядженими міцелами колоїдів (глини, органічні сполуки) (рис. 5.45 б). P, S, V, Mo, Cr осаджують сорбційні бар'єри, створені позитивно зарядженими колоїдами Fe, Al (рис. 5.45 в). Сорбційні бар'єри характерні для всіх зон біосфери, збагачених органічною речовиною: крайових зон боліт (торф), гумусових горизонтів ґрунтів, морських та озерних донних мулових шарів тощо.

Приклад утворення уранового оруднення на сорбційному геохімічному бар'єрі показано на рис. 5.46.

8. ***Термодинамічні*** геохімічні бар'єри виникають за умов різкої зміни тиску та температури в геохімічному оточенні. Так, баричний проявляється на ділянках із різким падінням тиску. В місцях різкого зниження тиску CO_2 в підземних водах у області такого бар'єру осаджується кальцит та інші карбонати:

$Ca^{2+} + 2HCO_3^- = CaCO_3\downarrow + H_2O + CO_2$.

Так утворюються кальцитові гідротермальні жили, травертини у місцях виходу на поверхню вуглекислих джерел, кальцитові горизонти у ґрунтах та осадових породах. Причина зниження тиску CO_2 – тектонічні зрушення, розкриття порожнин на глибині, розвантаження вод на поверхні тощо.

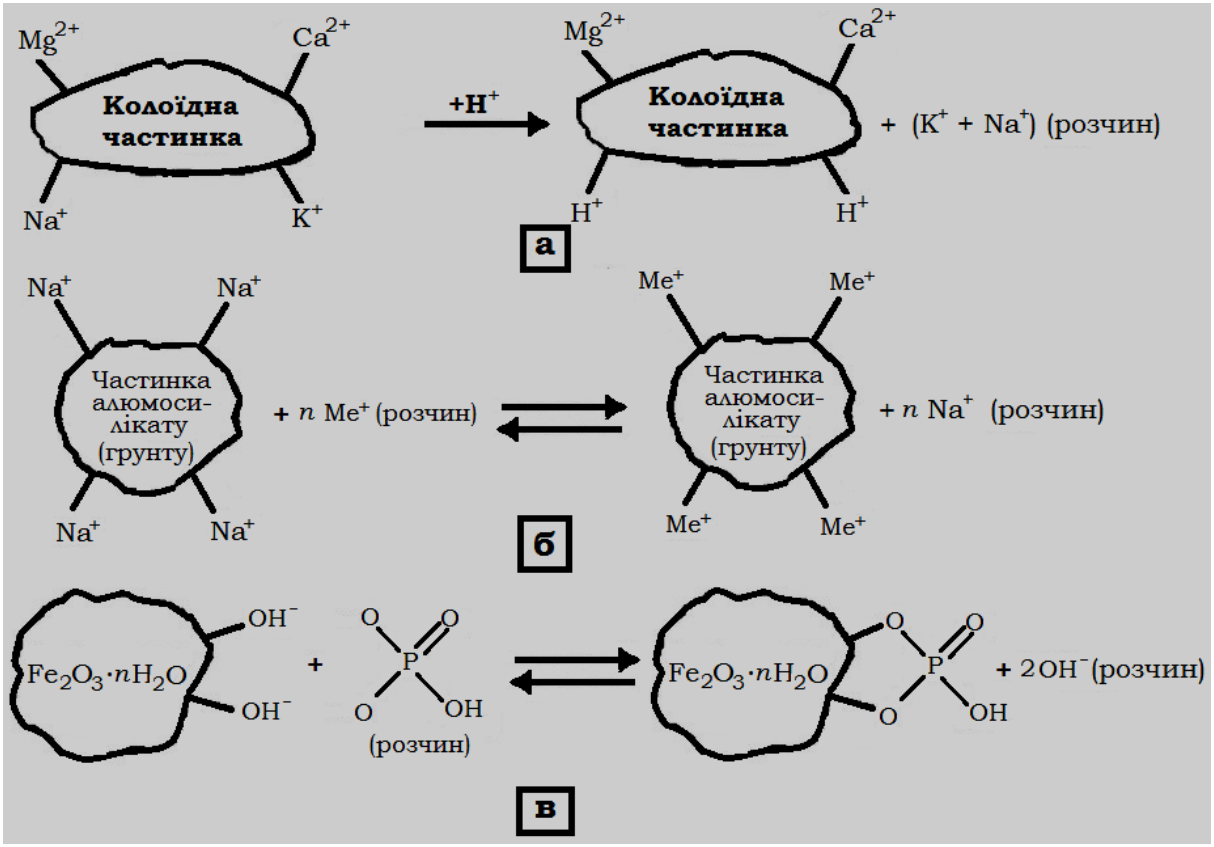


Рис.5.45. Види сорбційних бар'єрів: а – йонообмінна сорбція колоїдних частинках; б – сорбція йонів металів на алюмосилікатах ґрунтової матриці; в – сорбція аніонів на колоїдах гідрату оксиду заліза(III)

Приклад утворення уранового орудnення на сорбційному геохімічному бар'єрі показано на рис. 5.46.

Температурний проявляється на ділянках із різким підвищенням чи зниженням температури. Класичний приклад – кристалізація мінералів із магматичного розплаву при формуванні магматичних порід.

Термобаричний формується на ділянках з одночасним різкими змінами тиску та температури. Приклад – утворення покладів фосфоритів на морському шельфі. При піднятті із значної глибини холодних вод, насичених йонами PO_4^{3-} та CO_2, у зоні шельфу відбувається одночасне падіння

гідростатичного тиску та підвищення температури, що приводить до випадіння у осад фосфатних та карбонатних мінералів.

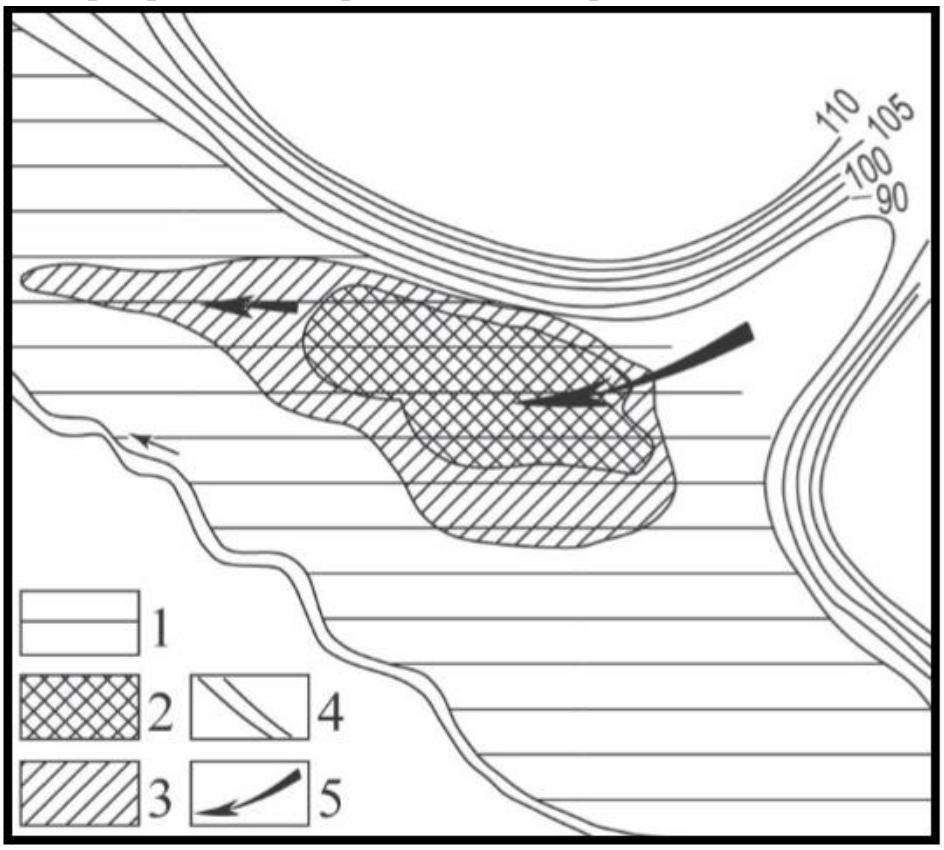


Рис. 5.46. Схема розміщення уранового оруднення у торф'яному масиві – сорбційному бар'єрі: 1 – торф; 2 – багате оруднення; 3 – ореол розсіювання; 4 – ізогіпси рельєфу; 5 – напрямки основних потоків ґрунтових вод всередині покладів [69]

8. *Термодинамічні* геохімічні бар'єри виникають за умов різкої зміни тиску та температури в геохімічному оточенні. Так, баричний проявляється на ділянках із різким падінням тиску. В місцях різкого зниження тиску CO_2 в підземних водах у області такого бар'єру осаджується кальцит та інші карбонати:

$$Ca^{2+} + 2HCO_3^- = CaCO_3\downarrow + H_2O + CO_2.$$

Так утворюються кальцитові гідротермальні жили, травертини у місцях виходу на поверхню вуглекислих джерел, кальцитові горизонти у ґрунтах та осадових породах. Причина зниження тиску CO_2 – тектонічні зрушення, розкриття порожнин на глибині, розвантаження вод на поверхні тощо.

Температурний проявляється на ділянках із різким підвищенням чи зниженням температури. Класичний приклад – кристалізація мінералів із магматичного розплаву при формуванні магматичних порід.

Термобаричний формується на ділянках з одночасним різкими змінами тиску та температури. Приклад – утворення покладів фосфоритів на морському шельфі. При піднятті із значної глибини холодних вод, насичених

йонами PO_4^{3-} та CO_2, у зоні шельфу відбувається одночасне падіння гідростатичного тиску та підвищення температури, що приводить до випадіння у осад фосфатних та карбонатних мінералів.

БГХ бар'єри, на відміну від інших різновидів, пов'язані головним чином із зміною форми знаходження хімічних елементів без значного переміщення його у просторі. Їхня дія полягає у накопиченні тих чи інших сполук в живих організмах. Як і чисто геохімічні, БГХ бар'єри можуть бути природними та техногенними. Концентрація хімічних елементів на БГХ бар'єрах є частиною біологічного кругообігу цих елементів. БГХ бар'єри являються проявом концентраційної функції живої матерії.

Ще у роботах В.І. Вернадського встановлено, що для певних видів рослин та тварин характерні відповідні, конкретно для кожного виду, концентрації елементів. Середній вміст одного й того ж елемента для рослин різних видів, які ростуть в однакових умовах, можуть розрізнятися в 2-5 разів. Ця особливість у рослин зберігається, а часто навіть посилюється в умовах сильного забруднення ґрунтів – нормальний вміст зростає в десятки і сотні разів.

Наглядна ілюстрація – дослідження розподілу у ґрунті та накопичення різними видами рослинності важких металів Pb, Cu, Zn, Cd на території та певному віддаленні від заводу із добування свинцю ЗАТ «Южполіметал» (м. Шимкент, Казахстан). Безпосередньо на території заводу концентрація свинцю у ґрунті сягала 946 мг/кг, що перевищує ГДК в 48 разів, а фонове значення – в 45 разів (рис. 5.47), тоді як вміст решти полютантів незначно перевищував фонові значення, за винятком Zn безпосередньо на території заводу - 171,3 мг/кг, що перевищує ГДК в 2рази, а фонове значення – в 14 разів.

Акумуляція Pb рослинністю відбувається неоднаково. Як слідує із даних, наведених на рис. 5.48, акація біла (*Robinia pseudoacacia*) безпосередньо на території виробництва накопичила 293 мг/кг (перевищення ГДК в 58 разів), тоді як для порівняння у клені ясенелистому (*Acer negundo*) – 91 мг/кг (18 ГДК), тонконозі лучному (*Poa ptatensis*) - 67 мг/кг (13 ГДК).

Отже, важко передбачити зарані, який таксон в біоценозі буде діяти як найбільш ефективний елемент біогеохімічного бар'єру. Визначаються такі види живої матерії виключно експериментальним шляхом.

Відповідно до теорії еволюції, наявність у середовищі проживання стресового фактору приводить до того, що організми, що його заселяють, відчувають тиск відбору, який приводить до послаблення дії фактору. Якщо тварини можуть мігрувати із забрудненої території, то рослини закріплені, тому безпосередньо контактують із забрудненою територією.

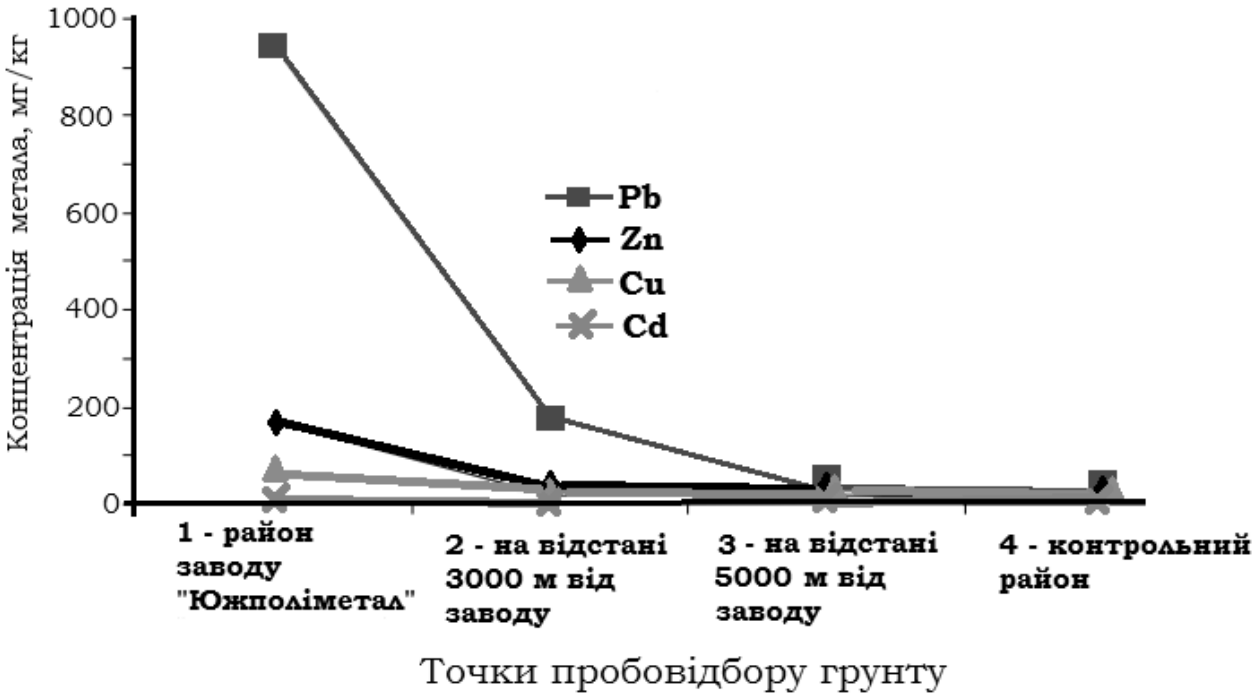


Рис. 5.47. Розподіл важких металів в ґрунті на території ЗАТ «Южполіметал» та на віддаленні навколо нього [70]

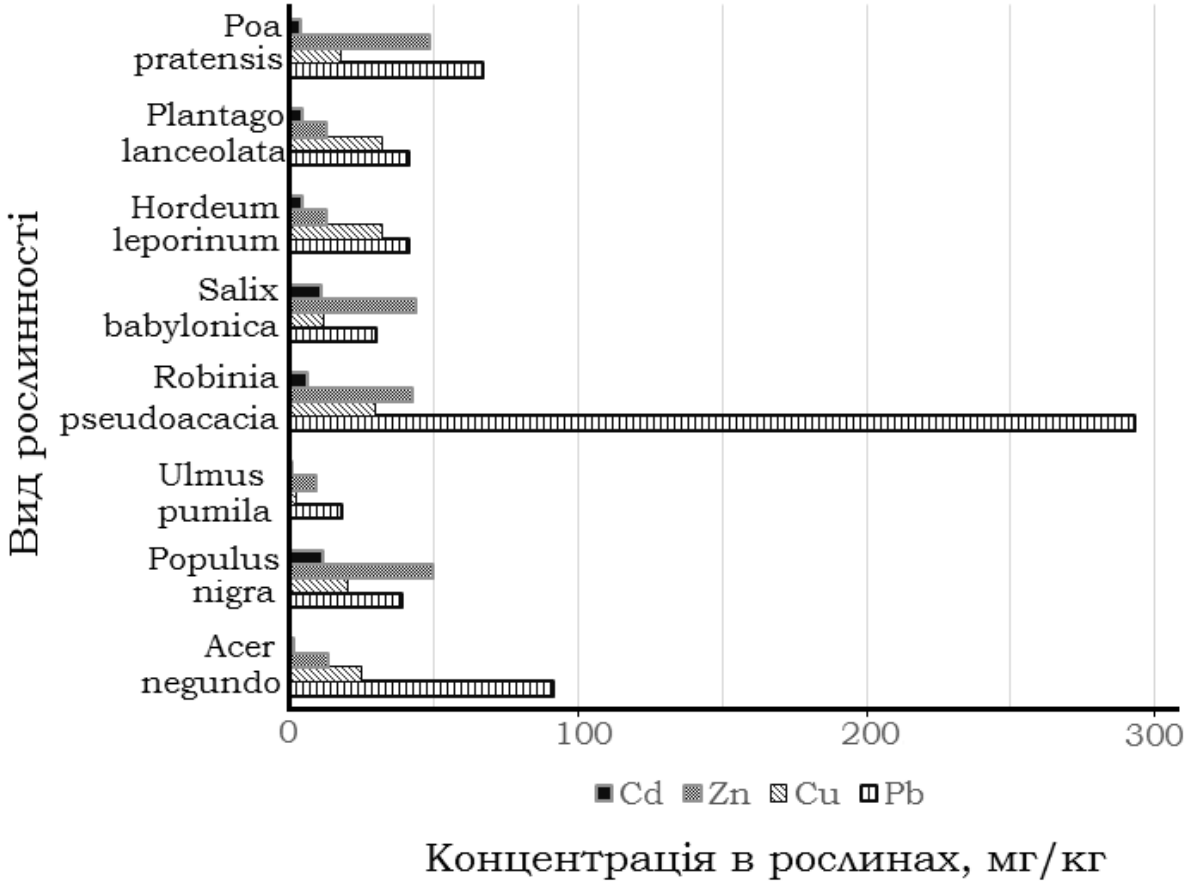


Рис. 5.48. Вміст важких металів (мг/кг) у рослинах в районі ЗАТ «Южполіметал» [70]

Відповідно, формування БГХ бар'єру відбувається наступним чином: з часом території, що містять підвищену концентрацію певного елементу,

повинні заселятися видами рослин, мікроорганізмів, які виробили стійкість до стресів. Існує дві стратегії: перша – «уникнення» – розвиток механізмів, направлених на недопущення потрапляння токсикантів у внутрішнє середовище організму; друга – «стійкість» – розвиток специфічних механізмів, до дозволяють організму функціонувати у присутності цих речовин у внутрішньому середовищі організму. Так, на забруднених важкими металами територіях можна спостерігати таку картину: перетворені практично на пустелю, вони поступово колонізуються стійкими расами різних видів рослин (рис. 5.49).

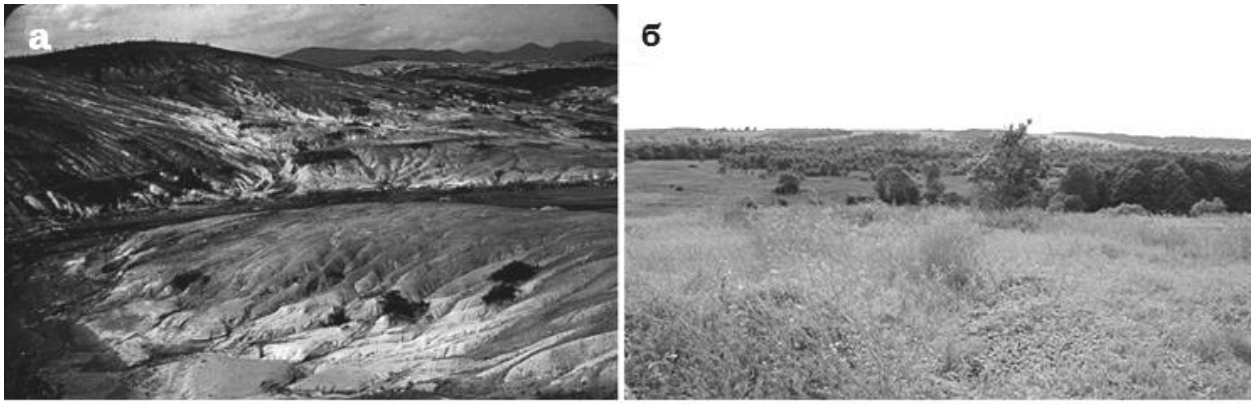


Рис. 5.49. Наслідки забруднення природних ландшафтів важкими металами: а – вид району розробки мідної руди і Коперхіллі (США, штат Теннессі), рослинність практично відсутня, хоча раніше там росли ліси; б – вид долини Тайслоу Рейк (Великобританія, графство Дербішир), де 200 років назад добували свинець; наразі вона колонізована стійкими до металів расами широкого діапазону рослинних видів [71].

Приклад БГХ бар’єру – мікробіологічні співтовариства, які накопичують розсіяне золото в районах виходу розсіяних поліметалічних руд. Концентруюча функція хемолітотрофів полягає в тому, що мікроорганізми виробили навіть особливий фермент – Au-редуктазу, включивши йони Au^{+}, Au^{3+} у процес мінерального дихання (рис. 5.50). В результаті функціонування цього БГХ бар’єру утворюються поклади колоїдних частинок золота бактеріального походження.

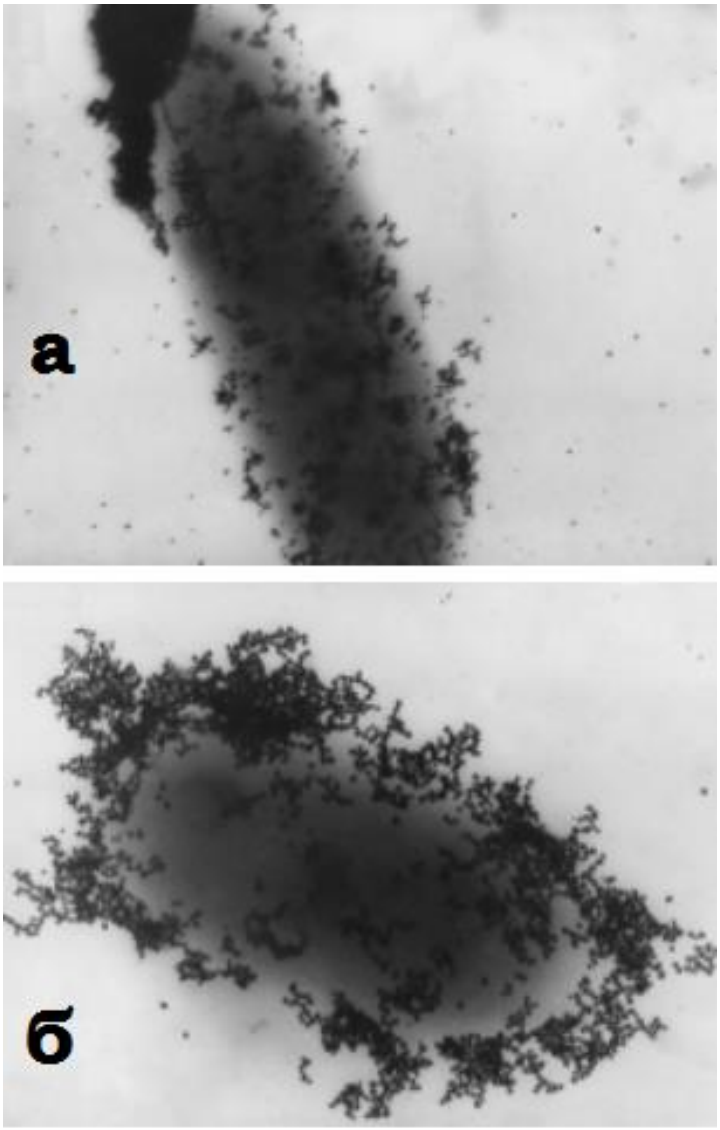


Рис. 5.50. Електронна мікрофотографія клітин *Pseudomonas stutzeri* (а) і *Bacillus cereus* (б) (види ґрунтових бактерій) з адсорбованими частинками (розмір 10-20 нм) колоїдного золота (а – збільшення 45 000; б – 64 000) [72]

Концентраційна функція реалізується в результаті дії двох біохімічних механізмів взаємодії золота із клітинами – активної та пасивної акумуляції. У першому випадку вона проявляється на молекулярному рівні завдяки функціональному різноманіттю і гетерогенності клітинних стінок мікроорганізмів – неспецифічних йонообмінників. При пасивній біосорбції поверхня мікроорганізму слугує матрицею, реалізуючи структуроутворюючу функцію мікроорганізму. Золото залучається в енергетичний метаболізм клітини, вступаючи у окисно-відновні реакції (рис. 5.51).

Активна біосорбція приводить до новоутворення золота через формування центрів нуклеації, ріст нанокристалів та подальшого їх зрощування, що врешті закінчується утворенням частинок самородного золота бактеріального походження. Виявлення аурумредуктази у клітинах Archea, Bacteria пояснює механізм дії БГХ бар'єру в розуміння БГХ генезису рудоутворення золота пояснює механізм дії БГХ бар'єру в розуміння БГХ генезису рудоутворення золота [38].

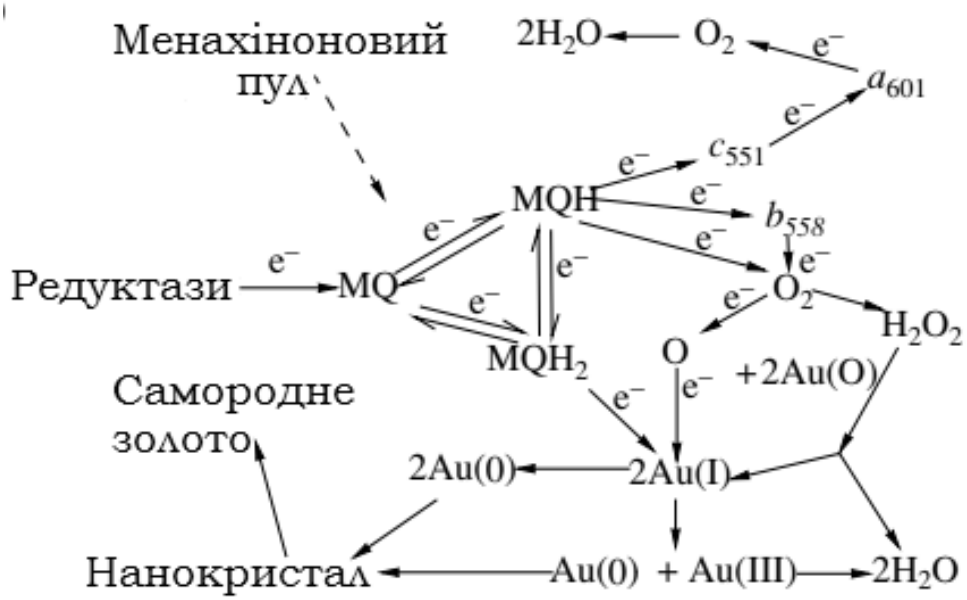


Рис. 5.51. Схема переносу електронів до термінальних оксидаз (цит. a_{601} і цит. *o* (b_{558})) та наступного редокс перетворення Au (c_{551}, a_{601}, b_{558} – цитохроми з вказаними максимумами α-смуги поглинання; MQH_2 – повністю відновлений менахінон (менахінол – похідне вітаміну K_2); MQH – напівокислений менахінон; MQ – окислений менахінон) [72]

Геохімічні бар'єри **техногенного** типу (рис. 5.43) також поділяють на механічні, фізико-хімічні та біогеохімічні. Вони мають місце на шляху техногенної міграції хімічних елементів.

В 1997 р. В.А. Алексеєнко запропонувала [73] виділити ще один клас – **соціальні** бар'єри. Наразі в науковій літературі широко використовується термін «соціальна міграція хімічних елементів»; «соціальний геохімічний бар'єр». Під цими термінами розуміють зони складування та захоронення промислових і побутових відходів.

На соціальних бар'єрах, як на природних і техногенних, зупиняється міграція частини мігруючих речовин. Різниця полягає в тому, що соціальні бар'єри утворюються за способом утворення (вивіз та складування); за специфікою концентрування речовин та способом утворення вони не мають аналогів серед природних чи техногенних; речовини, що концентруються, не мають спільних фізичних чи хімічних властивостей (це – обов'язкова умова природних та техногенних бар'єрів); всі речовини, які гальмуються на цьому виді бар'єрів, об'єднує одне – непотрібність суспільству наданому етапі його розвитку; склад накопичених речовин є відображенням конкретного рівня розвитку як певного співтовариства людей, так і всього людства.

Серед техногенних геохімічних бар'єрів виділяють групу *комплексних*, практична значимість яких постійно зростає. Типовий прояв таких бар'єрів – просторове накладення одна на іншу (як правило, при неконгруентності

кордонів) кількох груп геохімічних бар'єрів, які генетично пов'язані між собою.

Так, дуже розповсюдженими, особливо у гірських районах, є кисневі бар'єри, представлені джерела із виходом на поверхню глеєвих вод. Гідроксиди Fe^{3+}, які осаджуються із них, є ефективними сорбентами цілого ряду металів із джерельних вод. Процес осадження цих колоїдів є початком формування нового сорбційного бар'єру. Тому аналіз «іржавої каламуті», осілої на дні джерел, дає інформацію про концентрацію металів у джерельній воді, а, очевидно, і про загальну гідрогеохімічну обстановку в районі розповсюдження глеєвих вод, які виходять на поверхню. Про масу речовин, які концентруються на *комплексних* геохімічних бар'єрах, про їхню розповсюдженість у просторі та в часі можна судити хоча б по тому, що переважна більшість родовищ корисних копалин утворилися саме на комплексних геохімічних бар'єрах.

У якості своєрідних техногенних БГХ бар'єрів можна розглядати *сільськогосподарські ландшафти*, засаджені певними культурами. Як правило, кожен вид сільськогосподарських культур переважно накопичує певні хімічні елементи в підвищених кількостях. Речовини, сконцентровані на техногенному БГХ бар'єрі, на відміну від інших видів бар'єрів, зразу ж вивозяться у формі аграрної продукції щорічно а то й частіше, що являє собою не природну, а техногенну міграцію.

Бар'єрні властивості природного середовища можна цілеспрямовано використовувати для зниження міграції забрудників. Відомі випадки геохімічних та БГХ бар'єрів, які стихійно утворювалися на шляху полютантів.

Так, відомі випадки нейтралізації кислих розчинів при взаємодії з породами, при цьому виник **стихійний лужний** бар'єр. Такий приклад будо досліджено на території Кізелівського вугільного басейну (Пермський край РФ), де в гідрографічну мережу – річку Кам'янку - скидали кислі шахтні води шахти Нагорна з pH 2-3, із загальною мінералізацією 2000-3000 мг/л, що містили також багато сульфатів SO_4^{2-} – до 1940 мг/л, Al – 140 мг/л, Fe (загального) - 320 мг/л. Вище точки скиду води річок Кам'янки та Берестянки, куди вона впадає, характеризуються типовими для всього регіону гідрокарбонатно-сульфатно-кальцієвим складом з мінералізацією біля 250 мг/л та pH біля 7. Нижче скиду шахтних вод pH річкових вод падає до 2,6-2,9. Далі на окремих ділянках р. Берестянка поглинається закарстваними карбонатними породами, а потім річка знову виходить на поверхню. Внаслідок цього pH зростає з 2,9 до 7,6-7,8, вміст SO_4^{2-} знижується в 92 рази, Fe – в 1060 разів, Al – більше ніж в 100 разів. Мінералізація води наближається до фонової [74]. Нейтралізація кислих вод

відбувається завдяки взаємодії з карбонатними породами, в які врізані річища річок та змішуванню з більш лужними водами. Крім лужного бар'єра, утворення гідроксидів Fe і Al формує **сорбційний гідроксидний** бар'єр, який сприяє осадженню катіоногенних елементів, відбувається випадіння їх у осад як у руслі річок, так і в підруслових карстових пустотах. Заповнення осадами цих каверн поступово веде до зменшення підземного стоку річок і збільшення поверхневого. Таким чином, стихійно сформовані лужний і сорбційний геохімічні бар'єри значно зменшили зону розповсюдження кислих шахтних вод вугільного басейну.

Ще один приклад створення штучного осаджувального хімічного бар'єру – зниження вмісту сульфатів в технічних водах на Холбольджинському вугільному розрізі, розташованому в арідній зоні Бурятії (РФ) [74]. Кар'єр, який залишився після добування вугілля, заповнений водою, вкрай необхідною для поливу. Проте пряме використання води для зрошення неможливе внаслідок високого вмісту SO_4^{2-} – до 1200 мг/л. Для зниження їхнього вмісту використано сполуки барію. В результаті дослідних натурних робіт із застосування осаджувального бар'єру вдалося досягти зниження вмісту сульфатів до 440 мг/л (ГДК – не більше 500). Вміст інших компонентів не перевищив ГДК.

Аналогічним чином вдалося за допомогою штучного осаджувального бар'єру знизити вміст сульфатів у технологічній воді вугільного розрізу, яка проявляє високу агресивність до бетону. Зниження вмісту сульфатів у підземних водах проводилося з використанням реактивів, що містили барій:

$Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4\downarrow$

На рис. 5.52 показано схему досліду та його результати при виконанні планувальних робіт на промисловій площадці Губахінського хімічного заводу (Пермська область, РФ), де використовувалися породи відвалів вугільних шахт Кизелівського басейну, які характеризуються високим вмістом сполук сірки, які руйнують бетон:

$CaCO_3 + SO_4^{2-} + 2H^+ = CaSO_4 + CO_2 + H_2O$.

Показано, що в результаті застосування методики створення штучного осаджувального бар'єру в підземні води, які проявляли середню та сильну сульфатну агресивність, ставали неагресивними до бетону. Крім того, виявився корисний побічний ефект підвищення міцності ґрунтів [74].

Складування відходів Пашийського металургійно-цементного заводу в Пермській області РФ привело до забруднення підземних вод у районі діючого шламосховища. У пульпі, що має лужну реакцію, виявлено значні перевищення вмісту Cu, Cd, Pb, Zn, Ni, Mo, As, Ti, які значно перевищують ГДК (рис. 5.53). Було розроблено **комплексний багатошаровий**

геохімічний бар'єр для зниження рівня забруднення підземних вод протягом всього періоду експлуатації шламосховища [74].

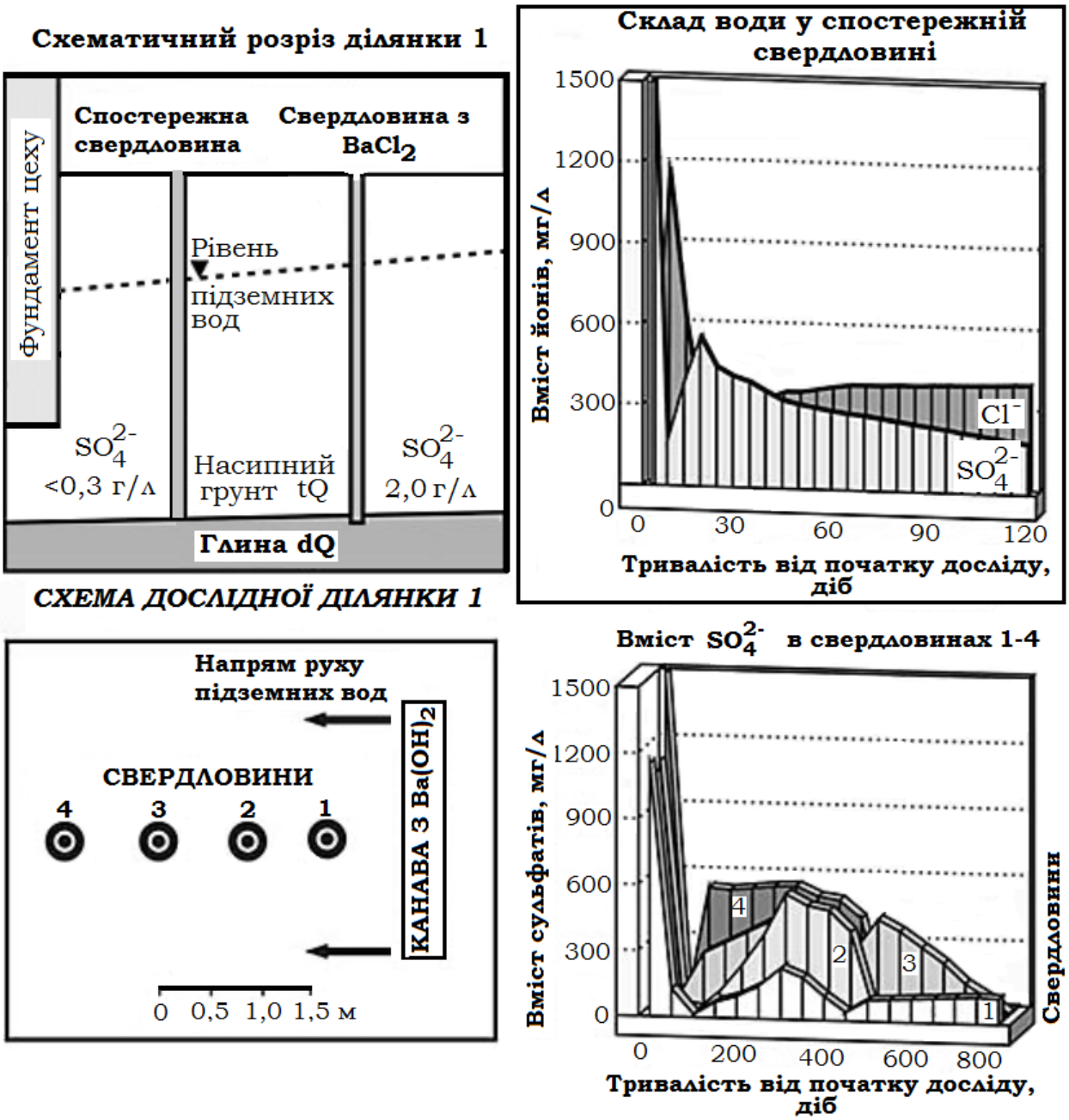


Рис. 5.52. Зниження сульфатної агресивності підземних вод через створення осаджувального геохімічного бар'єру із застосуванням сполук барію [74]

Цей бар'єр комбінує сорбційні та нейтралізуючі властивості, судячи із зниження до рівнів ГДК вмісту катіоногенних та аніоногенних полютантів (за винятком Ті), показника загальної мінералізації, pH, вмісту органічних речовин у річці Пашійка, куди відбувається розвантаження підземних водних горизонтів.

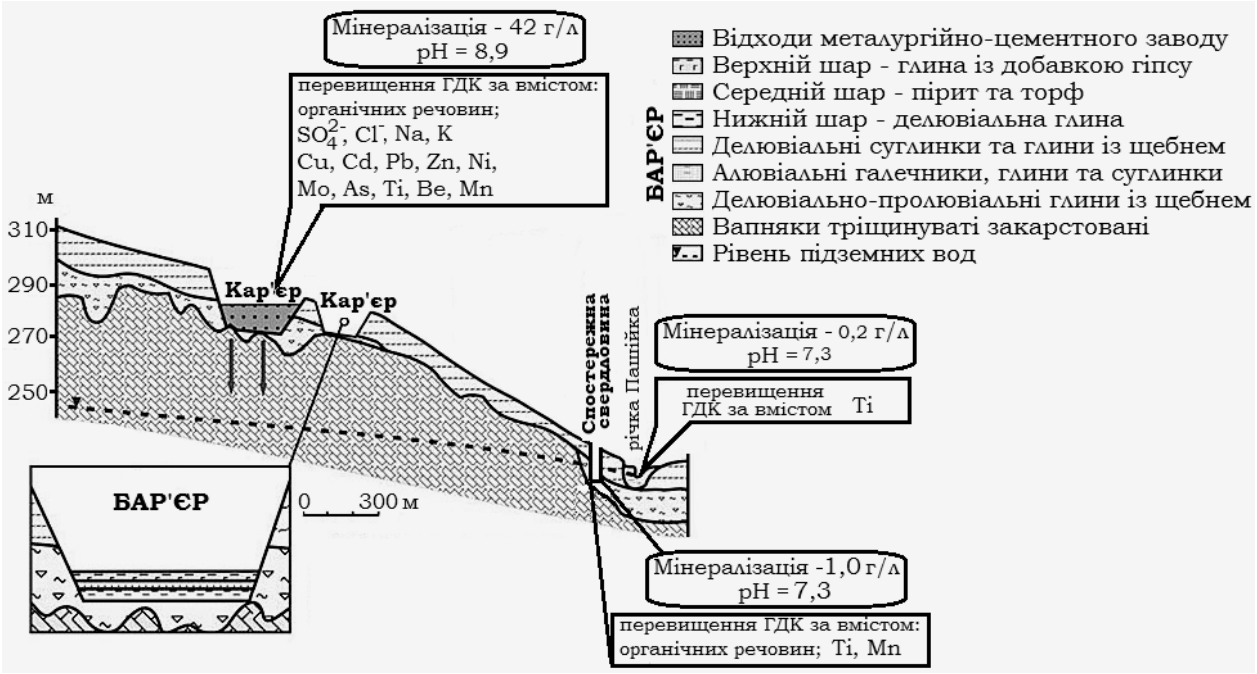


Рис. 5.53. Схема функціонування штучного геохімічного комплексного бар'єру для захисту підземних вод від просочування із шламосховища [74]

Розливи нафтопродуктів при аваріях на нафтопроводах, нафтодобувних платформах наносять суттєву шкоду довкіллю. Для ліквідації їх наслідків потрібні штучні **сорбційні та біологічні бар'єри**.

Яскравий приклад – ліквідація наслідків катастрофи в Мексиканській затоці, яка трапилася в 2010 р. через вибух та пожежу на нафтодобуваючій платформі Deepwater Horizon. Там апробувалися різні варіанти бар'єрів – механічний, сорбційний та БГХ. Механічний – це збір нафти з поверхні, контрольоване випалювання самих великих плям. Доочищення відбувалося з використанням диспергентів Corexit, які виявилися мутагенними та високотоксичними.

Проте природа створила стихійний біологічний бар'єр у вигляді бурхливого росту популяції невідомих раніше науці мікроорганізмів, які активно харчуються вуглеводнями. Фахівці із Національної лабораторії Лоуренса Берклі в США (Lawrence Berkeley National Laboratory) ідентифікували цей новий вид так званої протеобактерії, який активно розкладає вуглеводи, затонулі на значних глибинах, в анаеробних умовах набагато швидше, ніж це вважалося раніше. Як відмітили автори [75], у нафтових плямах на глибинах біля 1-1,5 км виявлено популяції мікроорганізмів, які на 95 % складалися із некультивованих клонів *Oceanospirillales BM580104-10* (95 % чисельності у одній плямі) та н *Oceanospirillales OV01102/03-20* (90 % чисельності у другій плямі). Статистичний аналіз показав, що мікробний функціональний склад та структура корелюють із ключовими нафтовими забруднювачами, включаючи

ізопропілбензол, н-пропілбензол, трет-бутилбензол, 1,2,4-триметилбензол, н-ізопропілтолуол, н-бутилбензол та нафталін. Результати дослідження показали, що в глибоководних районах при температурі біля +5° при низьких концентраціях розчиненого кисню існує популяція, що швидко розкладає вуглеводні і що мікробні співтовариства швидко адаптуються у відповідь на нафтове забруднення. Це дає гарні перспективи для розроблення методів біоремедіації нафтових забруднень. Аналіз показав, що період напіврозпаду алканів нафти складає всього 1,2-6,1 доби. Допускають, що ці мікроорганізми постійно мешкають у районах природних витоків нафти у глибоководних областях Світового океану.

ЗАКЛЮЧЕННЯ

Отже, жива матерія в біосфері:

- Здатна займати, освоювати весь вільний простір;
- Здійснювати не тільки пасивне, а й активне переміщення;
- Стійка та життя та швидко розкладається після смерті;
- Має високу адаптабельність до різних умов, завдяки чому освоїла всі середовища, в тому числі при вкрай екстремальних фізико-хімічних умовах;
- Феноменально висока швидкість протікання реакцій біохімічного типу, що на кілька порядків вища, ніж у косній матерії;
- Висока швидкість оновлення.

Всі перелічені та інші властивості живої матерії зумовлюють концентрування в ній великих запасів енергії. За В.І. Вернадським, за енергонасиченням із живою матерією може конкурувати тільки лава, яка утворюється при виверженні вулканів.

В узагальненому вигляді роль живої речовини сформулював геохімік О.І. Перельман:

«Міграція хімічних елементів на земній поверхні і в біосфері в цілому здійснюється або за безпосередньої участі живої речовини, або є вона відбувається в середовищі, геохімічні властивості якого зумовлені живою речовиною».

Список джерел літератури

1. Вернадский В.И. Об условиях появления жизни на Земле [Электронный ресурс] / В.И. Вернадский // Известия Академии наук СССР. VII серия. Отделение математических и естественных наук. - 1931. – Вып.5. – С. 633-653. Режим доступа: *http://www.mathnet.ru/links/4fd54c213208fa1060c287a11f2acb09/im5222.pdf.*

2. Вернадский В.И. Вернадский, А.П. Виноградов, Р.В. Тейс // Докл. АН СССР. – 1941. – Т. 31, № 6. – С. 574-577.

3. Вернадский В.И. Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. - М.: Наука, 1965. – 374 с.

4. Успенский В.А. Баланс углерода в биосфере в связи с вопросом о распределении углерода в земной коре. – Л. : Гостоптехиздат, 1956. – 101 с.

5. Ронов А.Б. Общие тенденции в эволюции состава земной коры, океана и атмосферы / А.Б. Ронов // Геохимия. – 1964. - № 8. – С. 397-409.

6. Вассоевич Н.Б. Основные закономерности, характеризующие органическое вещество современных и ископаемых осадков / Н.Б. Вассоевич // Природа органического вещества современных и ископаемых осадков. – М. : Наука, 1973. – С. 11-59.

7. Страхов Н.М. Этапы развития внешних геосфер и осадочного породообразования в истории Земли / Страхов Н.М. // Изв. АН СССР. Сер. Геол. 1962. – № 12. – С. 3-17.

8. Базилевич Н. И. Биологическая продуктивность экосистем Северной Евразии. – М.: Наука, 1993. – 293 с.

9. Базилевич Н. И., Родин Л. Е. Динамика органического вещества и биологический круговорот азота и зольных элементов в основных типах растительности земного шара. – М.- Л.: Наука, 1965. – 223 с.

10. Геворкьян В.Х. Геологическое значение закона В.И. Вернадского о постоянстве биомассы в биосфере Земли [Электронный ресурс] / В.Х. Геворкьян // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. – 2013. - № 4. – С. 112-125. Режим доступа: *https://cyberleninka.ru/article/n/geologicheskoe-znachenie-zakona-v-i-vernadskogo-o-postoyanstve-biomassy-v-biosfere-zemli*

11. Еремченко О. З. Учение о биосфере: Учеб. Пособие [Электронный ресурс]. – Изд. 2-е, доп./ Перм. ун-т. – Пермь, 2004. – 251 с. Режим доступа: *http://www.psu.ru/files/docs/fakultety/bio/uchenie-o-biosfere.pdf* .

12. Лапо В.А. Следы былых биосфер, или Рассказ о том, как устроена биосфера и что осталось от биосфер геологического прошлого. – . М: Знание, 1987. – 208 с.

13. Hall D.O. Phothosynthesis. 6th Edition / D.O. Hall, K.K. Rao. – Cambridge : Cambridge University Press. – 214 p.

14. Hunsigi G. Production of Sugarcane. Theory and Practice. – Berlin: Springer-Verlag. – 1993. – 245 p.

15. Zhu Xin-Guang. What is the maximum efficiency with which photosynthesis can convert solar energy into biomass? / Xin-Guang Zhu, S.P. Long, D.R. Ort // Current Opinion in Biotechnology. - 2008. – Vol. 19. – P.153–159.

16. Raven J. A. Roots: evolutionary origins and biogeochemical significance // J.A. Raven, D. Edwards // J. Exp. Botany. – 2001. – Vol. 52, Roots special issue. – P. 381-401.
17. Pisciotta J.M. Light-dependent electrogenic activity of cyanobacteria [Electron source] / J.M. Pisciotta, Yo. Zou, I.V. Baskakov // PloS One. – 2010. – Vol. 5, Issue 5. e10821. Available at*: http://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0010821*.
18. Giraldo J.P. Plant nanobionics approach to augment photosynthesis and biochemical sensing / J.P. Giraldo, M.P. Landry, S.M. Faltermeier [et al.] // Nature Materials. – 2014. – Vol. 13. – P. 400-408.
19. Manbeck G. F. Tetra- and Heptametallic Ru(II),Rh(III) Supramolecular Hydrogen Production Photocatalysts /G.F. Manbeck, Etsuko Fujita, Karen J. Brewer // Journal of the American Chemical Society. – 2017. – Vol. 139, no 23. – P. 7843-7854.
20. Виноградский С.Н. Летопись нашей жизни / Архив РАН, Институт микробиологии им. С.Н.Виноградского РАН; Редкол.: Афиани В.Ю., Гальченко В.Ф., Пименов Н.В и др. – М.: МАКС Пресс, 2013. – 808 с.
21. Каравайко Г.М. Биогеотехнология металлов: Практическое руководство / Г.М. Каравайко, Дж. Росси, А. Агате [и др.]. – М.: Центр международных проектов ГКНТ, Москва. – 1989. – 375 с.
22. Шипунов Ф.Я. Организованность биосферы. – М.: Наука, 1980. – 290 с.
23. Berkner L. V. On the origin and rise of oxygen in the Earth's atmosphere / L. V. Berkner, L.C. Marshall // J. Atmosph Sci. – 1965. - Vol. 22. - P. 225-261.
24. Миндубаев А.З. Метаногенез: биохимия, технология, применение [Электронный ресурс] / А.З. Миндубаев, Д.Е. Белостоцкий, С. Я. Минзанова [и др.] // Ученые записки Казанского государственного университета. Естественные науки. – 2010. – Т. 152, кн. 2. – С. 178-191. Режим доступа: *http://kpfu.ru/portal/docs/F600790578/152_2_est_17.pdf.*
25. Гусев М.В. Микробиология [Электронный ресурс] / М.В. Гусев, Л.А. Минеева. 4-е изд., стер. – М.: Академия, 2003. – 464 с. Режим доступа: *http://www.alleng.ru/d/bio/bio092.htm.*
26. Люй Шихуэй. Биоморфные остатки в железомарганцевых конкрециях океанского дна под сканирующим микроскопом // Изв. вузов, Геология и разведка. - 2007. - №5. - С. 84-85.
27. Xu Dongyu, Jin Qinghuan, Liang Dehua. A study of polymetallic nodules in the Central Pacific ocean //Geology, 1994. - 418 p.
28. Campbell Biology / 9th edition by Jane B. Reece et al. *[Electron source]*. – *Available at: http://m-learning.zju.edu.cn/G2S/eWebEditor/uploadfile/ 20120925133308427.pdf.*
29. Stiling P. D. Ecology: theories and applications. – New Jersey: Prentice Hall, 2002. – 403 p.
30. Еськов К.Ю. История Земли и жизни на ней : Экспериментальное пособие для старших классов. / К.Ю. Еськов. – М. : МИРОС, 1999. – 266 с. Электрон. аналог печат. изд.: режим доступа: *http://www.twirpx.com/file/111596/* (дата обращения 02.05.16). – Название с экрана.

31. Климат в эпохи крупных биосферных перестроек / Гл. редакторы: М.А. Семихатов, Н.М. Чумаков. - М: Наука, 2004. - 299 с. (Тр. ГИН РАН; Вып. 550). Электрон. аналог печат. изд.: режим доступа: *http://zoology.univer.kharkov.ua/lit/atemzgeogrlit/klimat-epokhi-2004.pdf.*
32. Knoll A.H. Paleobiology of the Neoproterozoic Svanbergfiellet Formation, Spitsbergen / Butterfleld N.J., Knoll A.H., Swett K. // Fossil and Strata. –1994. – N 34. – P. 1-84.
33. Barbieri M. Code Biology. A New science of life. – Springer, 2015. – P. 75-91.
34. Lyons, T.W. The rise of oxygen in Earth's early ocean and atmosphere // T.W. Lyons, C.T. Reinhard, and N.J. Planavsky // Nature. – 2014. – Vol. 506, Issue 7488. – P. 307-315.
35. Esser C. A genome phylogeny for mitochondria among α-proteobacteria and a predominantly eubacterial ancestry of yeast nuclear genes / C. Esser, N. Ahmadinejad, C. Wiegand [et al] // Molecular Biology and Evolution. – 2004. – Vol. 21, Issue 9. – P. 1643-1660.
36. Киршвинк Дж. Новая история происхождения жизни на Земле / Дж. Киршвинк, П. Уорд. – Санкт-Петербург: Питер. – 2016. – 438 с.
37. Вернадский В.И. Несколько слов о ноосфере / В.И. Вернадский // Успехи современной биологии. – 1944. - N. 18, Вып. 2. – С. 113-120.
38. Егорова Т.А. Основы биотехнологии: Учеб пособие для высш. пед. учеб. заведений / Т.А. Егорова, С.М. Клунова, Е.А. Живухина. – М.: Издательский центр «Академия», 2003. – 208 с.
39. Марчик Т.П. Почвоведение с оновами растениеводства : учеб. пособие / Т.П. Марчук, А.Л. Ефремов. – Гродно: ГрГУ, 2006. – 249 с.
40. Комиссаров И.Д. Структурная схема и моделирование макромолекул гумусовых кислот / И.Д. Комиссаров, Л.Ф. Логинов // Гуминовые препараты. Научные труды ТСХИ. Тюмень. – 1971. – Т. XIV. – С. 131-143.
41. Кононова М.М. Проблема почвенного гумуса и современные задачи его изучения / М. М. Кононова. – М.: Из-во АН СССР. – 1951. – 440 с.
42. Макарьева,А.М. Информация в живой и неживой природе [Электронный ресурс]/А.М. Макарьева, В.Г. Горшков // Актуальный проблемы современной экологии. – 2001. - № 1-2. – С. 12-18. – Режим доступа: *https://www.bioticregulation.ru/offprint/eo01.pdf.*
43. Гальперин М.В. Экологические основы природопользования: Учебник / м.В. Гальперин. – М,: ФОРУМ: ИНФРА-М, 2003. – 256 с.
44. Press-release (August 2, 2013).. Largest neuronal network simulation achieved using K computer [Electron source]. – Available at: http://www.riken.jp/en/pr/press/2013/20130802_1/
45. Holland H.D. Isotope geochemistry: A derivative of the treatise on geochemistry / H.D. Holland, K.K. Turekian. – Elsevier, 2012. – 740 p.
46. Галимов Э.М. Природа биологического фракционирования изотопов / Э.М. Галимов. – АН СССР, Ин-т геохимии и аналит. химии им. В.И.Вернадского, - М.: Наука, 1981. – 247 с.

47. Журавлев А. Сотворение Земли: как живые организмы создали наш мир [Электронный ресурс] / А. Журавлев. – Москва: АНФ, 2018. – 272 с. – Режим доступа:
https://batrachos.com/sites/default/files/pictures/Books/Zhuravlev_2018_Sotvorenie%20Zemli.pdf
48. Соботович Э.В. Поведение изотопов, углерода, магния и железа в биологических системах / Э.В. Соботович, Н.А. Скульський, О.Б. Лысенко // Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища. — К. : ІГНС, 2009. - Вип. 17- С. 27-35.
49. Галимов Э. М. Природа биологического фракционирования изотопов. - М.: Наука, 1981. - 247 с.
50. Коломийцева М. Г. Микроэлементы в медицине / М. Г.Коломийцева, Р. Д. Габович. – М.: Медицина,. 1970. – 288 с.
51. Shaw W.H.R. Studies in biogeochemistry. I. A biogeochemical periodical table. The data / W.H.R. Shaw // Geochim. et cosmochim. Acta. – 1960. – Vol. 19, No. 3. – P. 196-207.
52. Чертко Н.К. Геохимия и экология химических элементов: Справочное пособие / Н.К. Чертко, Э.Н. Чертко. – Мн.: Издательский центр БГУ, 2008. – 140 с.
53. Лархер В. Экология растений / В. Лархер. – М.: Мир, 1978. – 384 с.
54. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов : учебник для бакалавров / В. А. Попков [и др.] ; под ред. Ю. А. Ершова. – 9-е изд., стер. – М. : Издательство Юрайт, 2011. - 560 с.
55. Buntova O. G. Ecological state of the forests in the exclusion zone in 25 years after the accident at CHNPP // Bulletin of Ecological State of Exclusion Zone and the Zone of Absolute (Mandatory) Resettlement – No 1 (37). – 2011.– P. 73-78.
56. BBC Staff. Impacts “more likely” to have spread life from Earth [Electron source] / BBC (23 August 2011). – Available at: *https://www.bbc.com/news/science-environment-14637109.*
57. Короновский Н.В. Гидротермальные образования в океанах [Электронный ресурс] / Н.В. Короновский. – Соросовский образовательный журнал. – 1999. - № 10. – С. 55-62. – Режим доступа*:* *http://paleostratmuseum.ru/files/Koronovsky1999.pdf.*
58. Riviere L.A. Morphologically Conspicuous Sulfur-Oxidizing Eubacteria / L.A. Riviere, W.M. Jan, K. Schmidt // Springer Science. – 2006. – Vol. 7. – P. 290–297.
59. Нерода А.С. Изменение концентрации искусственных радионуклидов в аэрозолях над г. Владивосток после аварии на АЭС «Фукусима-1» / А.С. Нерода, В.Ф. Мишуков, В.А. Горячев // Весник ДВО РАН. – 2012. - № 3. – С. 49-57.
60. Добровольский В.В. Роль органического вещества почв в миграции тяжелых металлов [Электронный ресурс] / В.В. Добровольский // Природа. – 2004. - № 7. – С. 34-39. – Режим доступа: *http://vivovoco.astronet.ru/VV/JOURNAL/NATURE/07_04/35-39-0704.PDF.*
61. Коршунова В.А. Металлоорганические формы золота и элементов-спутников в подзолистых почвах на территории золотого месторождения Новые Пески (Южная

Карелия) / В.А. Коршунова, М.В. Чарыкова // Вестник Санкт-Петербургского университета. Науки о Земле. - 2018. - Т. 63, Вып. 1. - С. 22-35.
62. Дядин Ю.А. Газовые гидраты [Электронный ресурс] / Ю.А. Дядин. А.Л. Гущин // Соросовский образовательный журнал. – 1998. - № 3. – С. 55-64. – Режим доступа: *http://www.pereplet.ru/nauka/Soros/pdf/9803_055.pdf.*
63. Епифанов В.А. Взрывные воронки-колодцы и актуальность изучения роли дегазации недр в климатических событиях и ландшафтних преобразованиях четвертичного периода / В.А. Епифанов // Бюллетень комиссии по изучению четвертичного периода. – 2018. - № 76. – С. 5-40.
64. Перельман А.И. Геохимия / А.И.Перельман. – М.: Высшая школа, 1979. – 423 с.
65. Добровольский В.В. Основы биогеохимии: учебник / В.В. Добровольский. - М. : Академия, 2003. - 400 с.
66. Реймерс Н. Ф. Экология (теория, законы, правила, принципы и гипотезы) / Н. Ф. Реймерс // – М., 1994. – 367 с.
67. Мур Дж. В. Тяжелые металлы в природных водах / Дж. В. Мур, С. Рамамурти. – М.: Мир, 1987. - 286 с.
68. Cartwright B. Heavy metal contamination of soils around a lead smelter at Port Pirie, South Australia / B. Cartwright, R. Merry, K. Tiller // Aust. J. Soil Res. -1977. – Vol. 15 (1). – P. 69-81.
69. Коченов А. В., Зиновьев В. В., Ковалева С.А. Некоторые особенности процесса накопления урана в торфяниках //Геохимия. – 1965. – №1. – С. 97-103.
70. Накопление тяжелых металлов в растениях в зависимости от уровня загрязнения почв / Н.М. Байсеитова, Х.М. Сартаева, М.У. Сарсенбаева [и др.] // Молодой ученый. – 2014. - № 2 (61). – С. 379-382.
71. Barnatt J. and Penny R. The lead legacy / London: Peak district national park authority, English heritage and English nature, 2004. - 132 p.
72. Маракушев С.А. Микробиологическая трансформация золота в биогеохимическом цикле элементов // Успехи современной биологии. – 2005. – Т. 125, № 3. – С. 291-309.
73. Алексеенко В.А., Алексеенко Л.П. Геохимические барьеры: Учеб. пособие. – М.: Логос, 2003. – 144 с.
74. Максимович Н. Г., Хайрулина Е. А. Техногенные геохимические барьеры как основа природоохранных технологий // Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий. Современное минералообразование: Труды Всеросс. симпоз. с междунар. участием и VIII Всеросс. чтения памяти А. Е. Ферсмана, 24-27 ноября 2008 г.Чита, Россия. – Чита, 2008 – С. 16-20.
75. Deep-Sea Oil Plume Enriches Indigenous Oil-Degrading Bacteria [Electron source] / Terry C. Hazen, Eric A. Dubinsky, Todd Z. DeSantis [et al] // Sciencexpress. – Available at: www.sciencexpress.org / 24 August 2010 / Page 1-4 / 10.1126/science.1195979 *https://pdfs.semanticscholar.org/cd95/41ad2d5b86b7171f8d178415931c7acbbfc8.pdf*

РОЗДІЛ 6 БІОГЕОХІМІЧНЕ РАЙОНУВАННЯ, ЕНДЕМІЧНІ ХВОРОБИ

6.1 Концепція БГХ районування

Мозаїчність хімічного складу літосфери приводить до локальних аномалій розподілу хімічних елементів на обмежених територіях. Очевидно, що жива матерія та середовище існування – взаємозв'язана система. Добре відомо, що геохімічне оточення є визначальним чинником гетерогенності популяцій. Самий простий приклад – у прісній воді морські організми жити не можуть через інший сольовий склад, йонну силу, осмотичний тиск води.

Тому, за пропозицією В.В. Ковальського [1], при обговоренні проблеми рівнів організації біосфери введено додаткові категорії, пов'язані із хімічним складом БГХ середовища: регіони (БГХ зони) та субрегіони (БГХ провінції).

6.2 Принципи БГХ районування

БГХ районування базується на спеціальних біосферних таксонах різного порядку [1]:

- БГХ регіони біосфери (таксони I порядку);
- БГХ субрегіони біосфери (таксони II порядку);
- БГХ провінції (таксони III порядку).

Основні ознаки біосферних таксонів – характеристики ланцюгів БГХ ланцюга (рис. 6.1). Починаючи із хімічного складу виверженних та осадових порід, геохімічні аномалії розподілу хімічних елементів транслюються через ґрунти, воду, повітря на мікрофлору ґрунтів, хімічний склад рослин, кормів, харчових продуктів, раціони людини та тварин. Проте ці аномалії відіграють визначальну роль не самі по собі, взяті окремо, а у функціонуванні БГХ циклів хімічних елементів та форм їх сполук.

Отже, кожен регіон біосфери поділяють на субрегіони – менші за територією площі, які, в свою чергу, включають кілька БГХ провінцій. Розрізняють субрегіони, у яких комбінуються ознаки регіону з концентраціями, які сягають порогових величин, співвідношеннями хімічних елементів та можливому прояву специфічних біологічних реакцій, та субрегіони, ознаки яких не відповідають загальній характеристиці регіону. Вони, як правило, утворюються над рудними тілами при розсіюванні концентрованих в них хімічних елементів, у безстічних регіонах, в районах вулканізму, три техногенному забрудненні. В екстремальних умовах

субрегіонів є чітко виражені ознаки біологічних реакцій організмів, викликаних надлишком чи недостачею елементів.

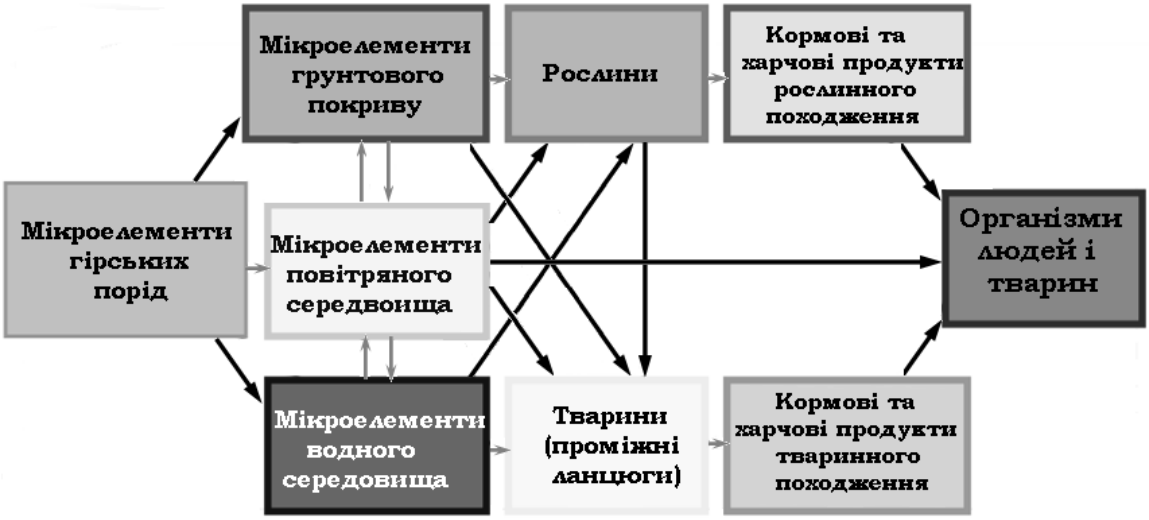


Рис. 6.1. БГХ ланцюги живлення за В.В. Ковальським [1]

БГХ провінції – це області на поверхні Землі, в яких у відповідь на геохімічні фактори (недостачу чи надлишок певних хімічних елементів у довкіллі) у живих організмів виникають певні біологічні реакції.

Наразі описано БГХ провінції з аномальним розподілом більш ніж 30 хімічних елементів (Se, P, B, F, C, N, Si, Li, Mg, Ca, Al, Hg, As, Pb, Cu, Zn, Fe та ін.).

Найгостріші прояви біологічних реакцій на геохімічні аномалії називають **ендемічними хворобами** (від грец. *endemos* – місцевий). Це неінфекційні захворювання, якими тривалий час хворіють люди на конкретній обмеженій території, зумовлені природними умовами.

На основі таксонометричного БГХ поділу територій в 1954 р. В.В. Ковальський створив першу схему-карту БГХ районування території СРСР, яка удосконалювалася з часом по мірі одержання нових даних аж до 1982 р. Вона включає понад 30 субрегіонів біосфери і 130 БГХ провінцій. Спрощений авторський варіант карти представлено на рис. 6.2. На карті позначено: знаком «мінус» – недостача елемента в харчовому ланцюгу; знаком «плюс» – надлишок; похилою лінією – аномальне співвідношення кількох елементів.

Уявлення про БГХ провінції наразі трансформувалися. Відповідно до сучасних поглядів, вони є таксонами біосфери, складовими частинами субрегіонів, тому розглядаються не географічно ізольовані БГХ провінції, а типові первинні та вторинні у зв’язку з потенційними та фоновими, завдяки чому у межах субрегіонів біосфери районування проводиться по принципу географічної неперервності.

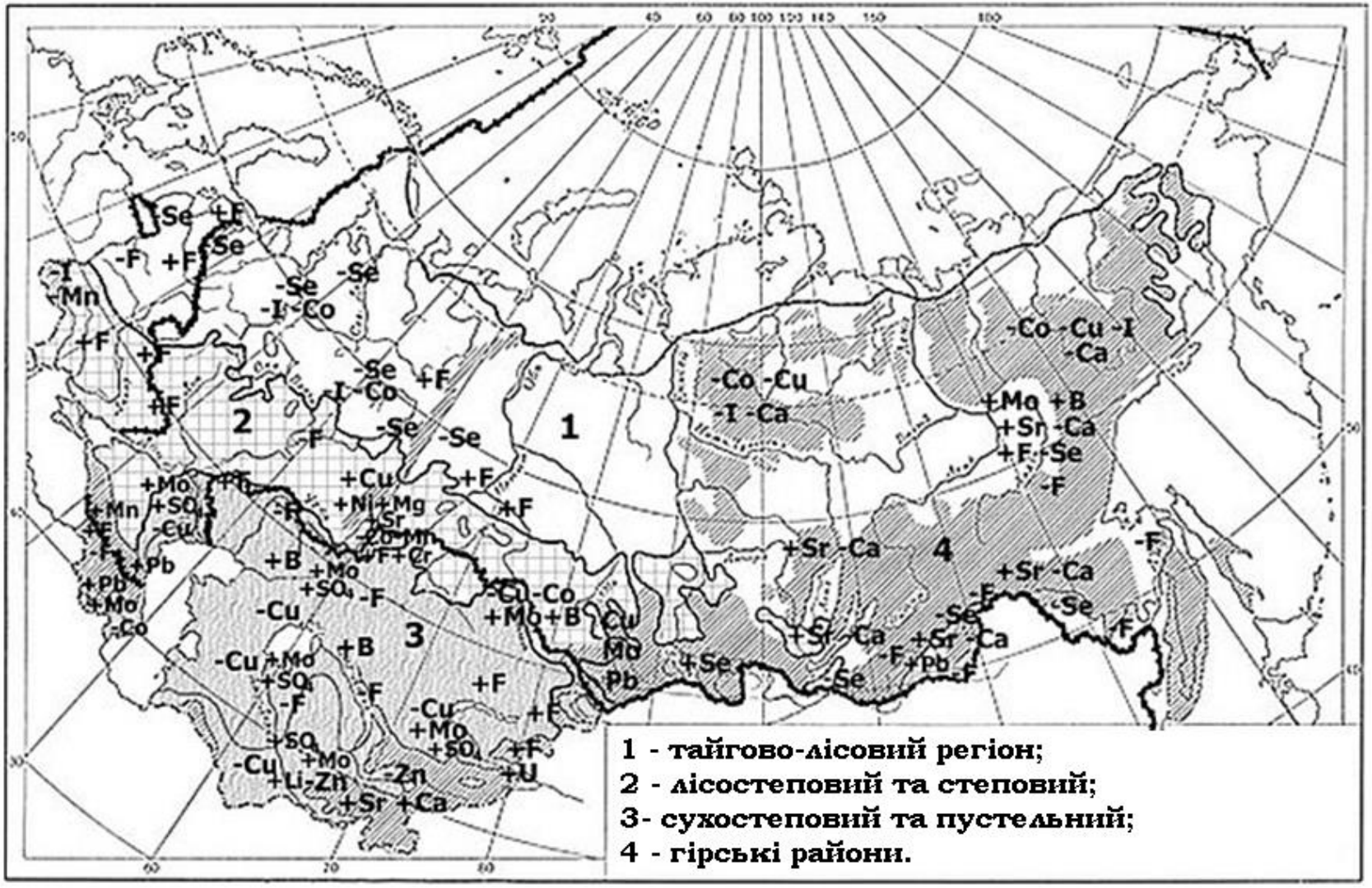


Рис. 6.2. БГХ районування території СРСР за В.В. Ковальським [2]

Об’єднання за цим принципом субрегіонів біосфери в регіони дає конкретне уявлення про БГХ гетерогенність, мозаїчність біосфери.

Це явище добре ілюструється картами чи картосхемами БГХ районування, які показують відмінності в межах субрегіонів біосфери відмінності характеристик типових БГХ провінцій, первинних і вторинних, а також потенційних і фонових. Так, в межах субрегіону біосфери може бути більше однієї типової провінції, як потенційної, так і фонової.

Прикладом може слугувати карта геохімічних аномалій на території Європи, представлена на рис. 6.3. Вона одержана із застосуванням програмного комплексу Пангея®. Такі карти є як інструментом пошуку рудних копалин, так і дослідження БГХ аномалій на території рудних виходів.

Крім того, при БГХ районуванні використовують дані геохімічної екології, яка базується на уявленні про єдність середовища та життя, за принципом видатного російського природознавця, фізіолога І.М. Сєченова: «до поняття життя входить поняття середовища». Ця концепція абсолютно ідентична уявленню В.І. Вернадського про будову біосфери. Вона є основною методологічною умовою для аналізу системної організації біосфери на всіх рівнях її еволюції.

В.В. Ковальський [2] запропонував таку систему визначання БГХ регіонів на території колишнього СРСР, які в основному збігаються із ґрунтово-кліматичним зонуванням:

1. ***Тайгово-лісовий нечорноземний*** – біологічні аномалії реакцій живої матерії зумовлено:

- відносним *дефіцитом* Ca, P, Co, Cu, I, B, Mo, Zn;
- *достатньою кількістю*, подекуди *надлишком*, Mn;
- *підвищеним вмістом* Sr, особливо у гирлі річок.

Недостача Ca та P викликає виснаження домашніх тварин та птиці, хвороби кістково-суглобової системи; Co – зниження репродукції, продуктивності м’яса і вовни; Cu – анемію великої рогатої худоби та овець; дефіцит I та Co – ендемічний зоб людей та тварин;

2. ***Лісостеповий, степовий чорноземний*** – фізіологічні та морфологічні ознаки живих організмів визначаються:

- відносним *дефіцитом* в окремих регіонах, K, рухомих форм Mn, досить часто - P;
- *достатньою кількістю*, подекуди *надлишком*, Ca, Co, Cu, I.

Чітко виражених ендемічних захворювань у цьому субрегіоні, у порівнянні з нечорноземним, не описано.

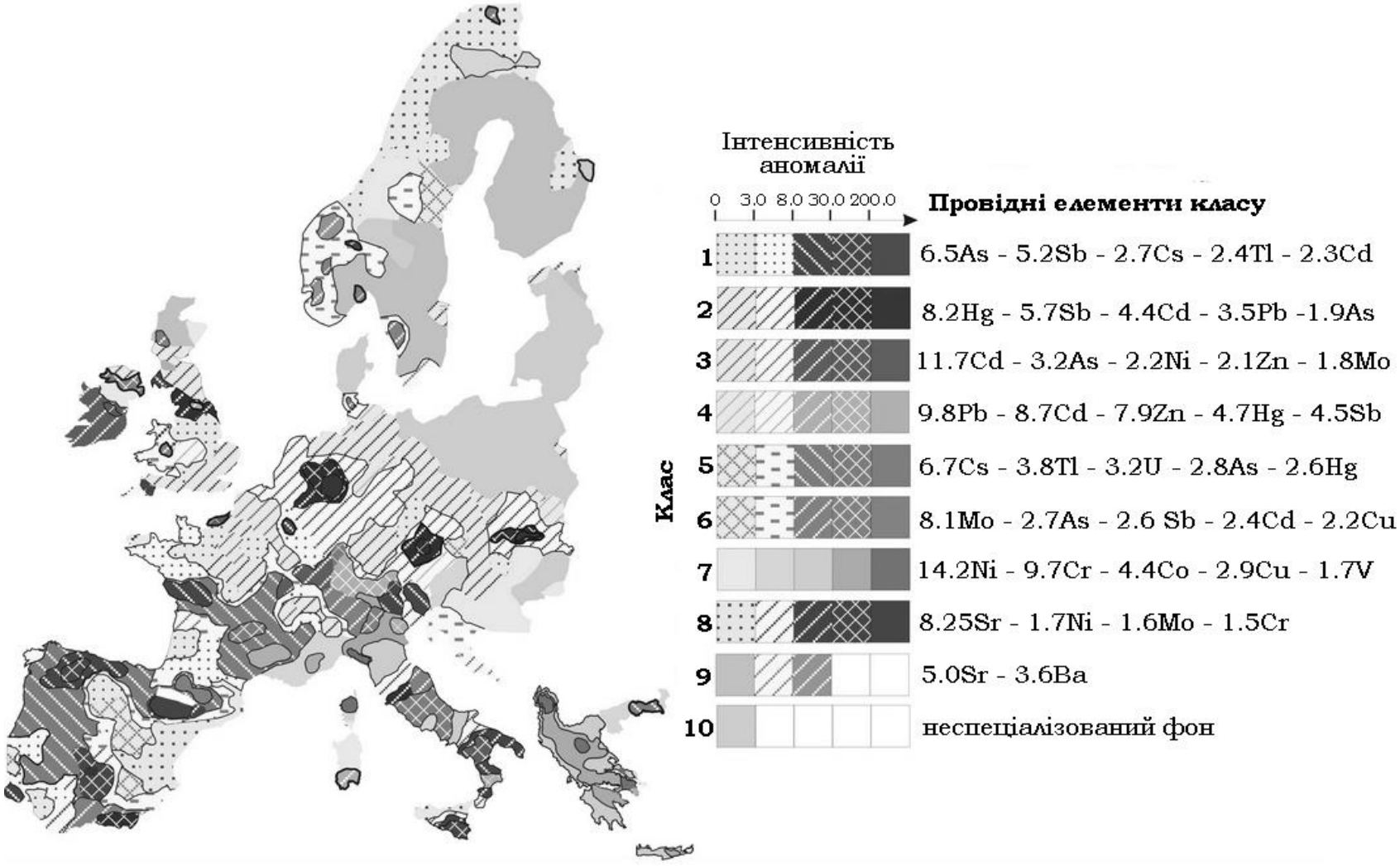


Рис. 6.3. Комп'ютерна модель (система Пангея®) геохімічних аномалій Європи

3. ***Сухо-степовий, напівпустельний, пустельний*** – біологічні реакції пов'язані з:

- *підвищеним вмістом* Na, Cl^-, SO_4^{2-}, часто B; інколи – Mo, NO_3^-;
- відносним *дефіцитом* Cu, I, Mn.

Дефіцит Cu у комбінації з надлишком Mo та SO_4^{2-} викликають розлади центральної нервової системи, порушення координації рухів молодняку домашніх тварин. Надлишок B спричиняє деякі хвороби людей, овець та верблюдів;

4. ***Гірський*** – біологічні реакції організмів найбільш різноманітні у порівнянні з іншими БГХ регіонами. Це наслідок різноманітних геохімічних локальних аномалій розподілу ряду елементів вивержених порід чи кліматичних умов (кількості опадів, температурного режиму).

Серед захворювань описані різні ендемічні хвороби, хімічна та морфологічна мінливість організмів, ендемічний зоб, гіпо- та гіпермікроелементози.

За генезисом виділяють два типи БГХ провінцій:

- *Зональні;*
- *Азональні.*

Зональні корелюють з певними зонами у вигляді окремих ареалів чи областей ґрунтового покриву. Цей тип виникає через дефіцит певного елемента порівняно з його середнім вмістом в літосфері. Так, зони дерново-підзолистих та підзолистих ґрунтів, які смугою простяглися практично через всю Євразію, конгруентні БГХ провінціям із недостатнім вмістом I, Cu,Co, Ca та ін. Схожі БГХ провінції з характерними ендеміями відсутні в суміжній чорноземній зоні. Це наслідок високої міграційної рухомості йонів I, Ca, Co, Cu та ін., які легко вимиваються із підзолистих ґрунтів. Схожі провінції спостерігаються в зоні залягання аналогічних ґрунтів Південної півкулі.

Азональні БГХ провінції та зв'язані з ними ендемічні райони зустрічаються в будь-яких зонах; виникають вони на фоні первинних чи вторинних областей розсіювання родовищ рудних копалин, сольових відкладів, вулканогенних порід тощо. Прикладом можуть слугувати:

- *Борні* БГХ провінції та ендемії тварин та рослин у безстічних областях;
- *Фторні* БГХ провінції та ендемії людей та тварин в областях вулканічної активності, покладів фторапатиту $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ флюориту CaF_2;

- *Молібденові* БГХ провінції та ендемії (молібденозіс) – в районах молібденових родовищ тощо.

Цей тип провінцій переважно корелює із надлишком хімічних елементів у середовищі.

За походженням БГХ провінції поділяють на **первинні** та **вторинні.** Первинні відповідають елементним аномаліям, які виникли в період формування верхнього шару літосфери; вторинні – як результат масопереносу хімічних елементів під впливом деяких факторів. Приклад – Чіатурський марганцевий БГХ субрегіон біосфери (Казахстан), який включає як первинну, так і вторинну БГХ провінції. При добуванні та перероблюванні марганцевих руд в Чіатурському басейні (первинна БГХ провінція) значна кількість марганцю скидалася в річку Квірілу, виносилася водами вниз за течією та відкладалася у заплаві річки, утворюючи значно більшу вторинну БГХ провінцію.

БГХ провінції також ділять на **природні** та **техногенні**. В першому випадку вони зумовлені мозаїчністю розподілу хімічних елементів за в компонентах екосистем, у другому – результатами антропогенної діяльності.

За ступенем вираженості БГХ провінції поділяють на:

- *Типові;*
- *Потенційні (приховані);*
- *Передбачувані;*
- *Фонові.*

Такі градації пов’язані із вмістом аномально розподіленого хімічного елемента в природних об’єктах провінції, направленістю та інтенсивністю процесів його концентрування в довкіллі або зниження вмісту. Вказана класифікація досить умовна. Прикладом може слугувати борний субрегіон біосфери на території півночі та сходу від Каспійського моря, який включає всі перелічені вище різновиди БГХ провінцій за ступенем вираженості.

6.3 Ендемічні хвороби (мікроелементози) рослин, тварин та людини

Серед прикладних проблем БГХ та геохімічної екології, які з різних сторін вивчають одне й те ж явище – БГХ провінції та їх вплив на стан біоти – є вивчення ендемічних хвороб неінфекційного характеру,

пов’язаних з мікроелементним статусом територій та організмів, які в них мешкають.

Наявність реакцій рослин, тварин та людини та геохімічні фактори середовища – експериментально доведений факт [1-3]. Розвиваючи ідеї еволюційної адаптації живих організмів до умов довкілля, керуючись законом Лібіха про обмежувальну дію кожного із основних біогенів, В.В. Ковальський встановив діапазон оптимальних концентрацій мікроелементів для сільськогосподарських тварин [2]. На основі цих досліджень біологічних реакцій-відповідей він запропонував нові, біологічно верифіковані, критерії надлишковості та дефіциту хімічних елементів у культуральних середовищах, харчових раціонах, ґрунтах. Особливе значення в реакціях організмів набуває близькість вмісту хімічних елементів у компонентах довкілля до нижніх або верхніх порогових концентрацій (рис. 6.4).

Вчення про порогові концентрації передбачає існування нижніх та верхніх порогових концентрацій в геохімічному оточенні, у харчових раціонах, рідинах організму, в органах та тканинах. В БГХ використовується складна система, яка визначається даними геохімічної екології: концентрація хімічних елементів в середовищі, з однієї сторони, та порогові концентрації (нижня та верхня), що визначаються адаптаційно-екологічними властивостями організму та, як наслідок, живої речовини, з іншої.

Якщо концентрація в середовищі одного, двох чи кількох спряжених хімічних елементів, потрібних для регуляції процесів життя, менша нижнього порогу, то порушуються обмінні процеси, активність ферментів, погодженість шляхів обміну, морфогенезу, виникають дисфункції та ендемічні захворювання (рис. 6.5).

Схожі порушення життєдіяльності спостерігаються при надлишкових концентраціях елементів. Вище порогових значень, що також приводить до ендемічних захворювань. Між нижнім та верхнім пороговими концентраціями (діапазон $x–x_1$ на рис. 6.4) відмічається нормальна регуляція гомеостатичних станів, Гомеостаз – здатність організму або системи організмів підтримувати стійку (динамічну) рівновагу за умов мінливості довкілля. По мірі наближення до нижнього чи верхнього порогів (точки 4 та 5, рис. 6.4) все більше ризик зриву гомеостатичної регуляції.

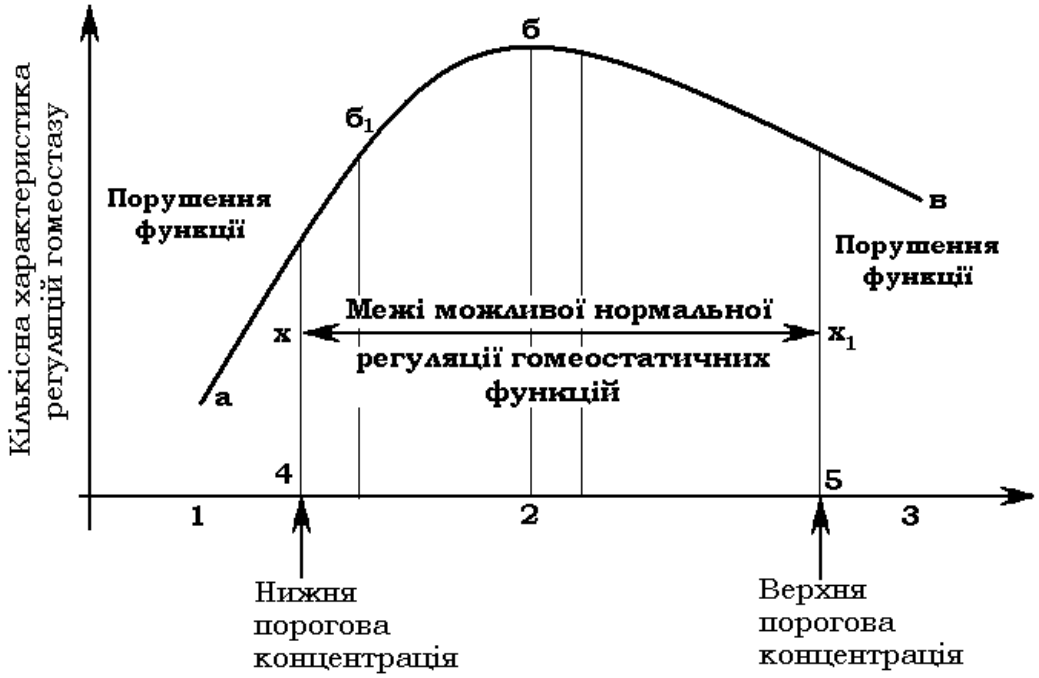


Рис. 6.4. Принципова БГХ модель гомеостатичних регуляторних процесів організму залежно від недостатнього (1), нормального (2) та надлишкового (3) вмісту мікроелементів в культуральному середовищі, у харчовому раціоні тварин або у внутрішніх середовищах в умовах БГХ провінцій. Найбільш ймовірні: оптимальна (б) та фізіологічно мінімальна ($б_1$) потреби [1]

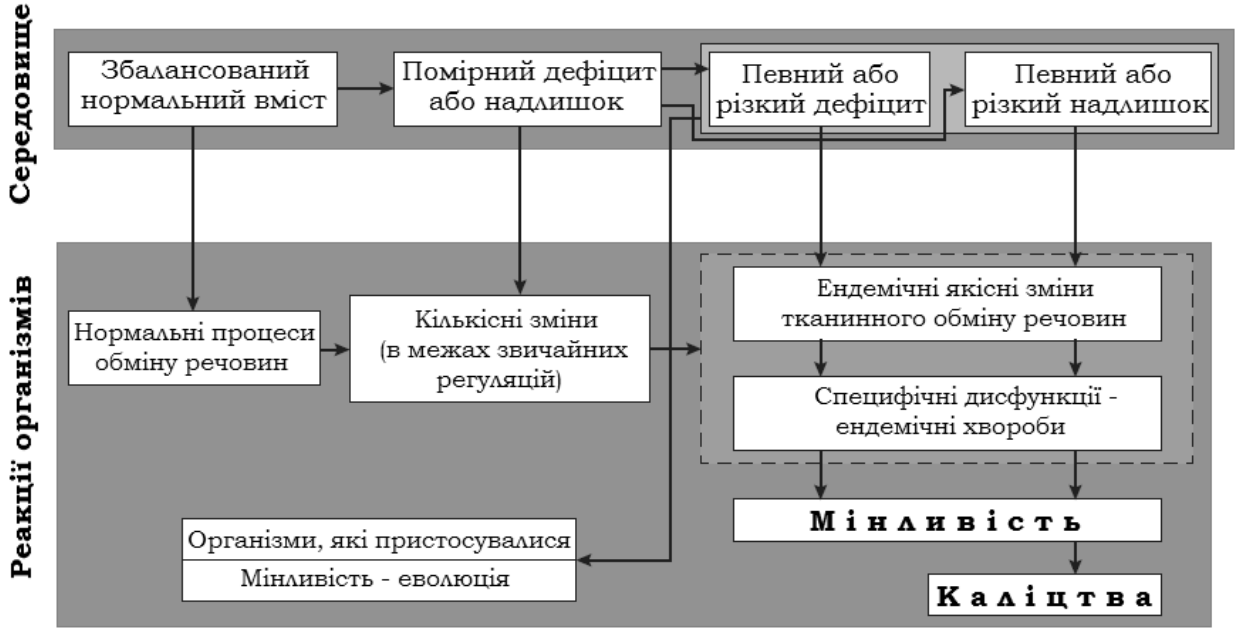


Рис. 6.5. Схема реакцій організмів, які викликаються різним вмістом хімічних елементів у середовищі [4]

Є дані, що між нижніми та верхніми пороговими концентраціями вміст хімічних елементів у ґрунтах та кормах, які відповідають нормі, можуть змінюватися в кілька разів. Наприклад, діапазон вмісту йоду у ґрунтах може складати до 8-кратного, в кормах розмах може сягати 17 разів, вміст молібдену в ґрунтах – в 3 рази, в кормах – 12 разів тощо [3]. При зміні в кілька разів в кормах концентрація окремих мікроелементів організм в багатьох випадках може регулювати процеси обміну речовин, проте напруження регуляторних механізмів в такому випадку постійно зростає по мірі наближення до порогового значення, коли є ймовірність зриву нормальної функції при подальшому зниженні чи підвищенні вмісту у кормах хімічних елементів.

Тому при розробленні БГХ районування потрібно знати такі характеристики живої речовини, які потрібно визначити шляхом дослідження фізіологічних функцій організмів, які складають живу матерію.Видово однорідна жива речовина не у всіх випадках придатна для такої мети, хоча й широко використовується сучасною фізіологією та біохімією. Популяція – система гетерогенна, що включає організми з різною чутливістю до однакової концентрації чи форм сполук хімічного елементу в геохімічному оточенні.

Межі концентрацій хімічних елементів між нижніми та верхніми порогами у зовнішньому та внутрішньому середовищах являють собою *ємність гомеостатичних регуляторних систем*.

Фізіологічна мінімальна потреба в мікроелементах та реальне їх поглинання та засвоєння організмом, величина середньої оптимальної потреби, які визначає ємністю гомеостатичних регуляторних процесів та здатності до депонування, утворюють складну динамічну систему взаємопов’язаних адаптаційно-екологічних властивостей організму.

В природних умовах БГХ процеси, які призводять до якісних змін довкілля, протікають повільно, і тому людський організм, часто проявляючи вибіркову здатність до певних хімічних елементів або речовин, встигає адаптуватися. Проте в наш час, коли БГХ середовище змінюється темпами, які раніше ніколи не спостерігалися протягом еволюції живого, тому живі організми не завжди можуть пристосуватися та реагує патологічними станами. БГХ регіони, субрегіони та провінції, які характеризуються дефіцитом ессенціальних мікроелементів, виявляються найбільш вразливими при антропогенному забрудненні важкими металами.

Співставлення картограм вмісту мікроелементів у ґрунтах з даними розповсюдження мікроелементозів не завжди характеризує степінь благополуччя того чи іншого району. В більшості випадків такі неспівпадання пояснюються антагоністичними чи синергічними ефектами. Так, наприклад, вміст валового йоду у ґрунтах району Закам'я (РФ) при порівнянні з проявами ендемічного зобу засвідчує [5], що фізіологічна дія йодного дефіциту проявляється не ізольовано, а фоні надлишку або дефіциту макро- або мікроелементів (Ca, Mn, Co та ін.), що впливають на метаболізм йоду у щитовидній залозі та синтез її гормонів. Однак у всіх випадках спостерігається кореляція між БГХ особливостями території та тяжкості ендемії.

Прояв хворобливих станів тварин та людини можуть спостерігатися і в таких умовах середовища, коли у більшості рослин немає проявів аномального мінерального живлення. Явища конкурентної та неконкурентної взаємодії лежать в основі антагонізму та синергізму елементів, що потрібно враховувати при створенні оптимальних систем живлення рослин та для подолання впливу різних токсикантів (рис. 6.6).

Відомо, що прояв токсичності важких металів залежить не тільки від концентрації мікроелемента, а й від забезпеченості всіма елементами живлення (рис. 6.6). Однак у випадку відсутності у середовищі одного або елементів живлення токсичність елементу, присутнього у надлишку, проявляється вже при значно менших його концентраціях. Підвищений фон ессенціальних елементів підвищує стійкість організмів до токсичної дії Cd, Ni, Cr, в концентраціях, які за інших умов викликають патологічні зміни [6].

Приклад – токсичність важких металів у водному середовищі для риб, яка демонструє антагоністичну взаємодію із сполуками кальцію та магнію, які визначають твердість води [7]. У дослідженні Д. Алабастера [8] наведено такі експериментальні дані щодо токсичності сульфаті міді(II) для форелі райдужної: при експозиції 96 год. летальна концентрація ($СК_{50}$) йону Cu^{2+} у м'якій воді складала 0,02-0,1 мг/л; у твердій – 0,5-1,0. Очевидно, це є прояв антагонізму дії вказаних вище йонів. Ці дані погоджується із тенденціями, що Ca проявляє односторонній антагонізм по відношенню до Cu.

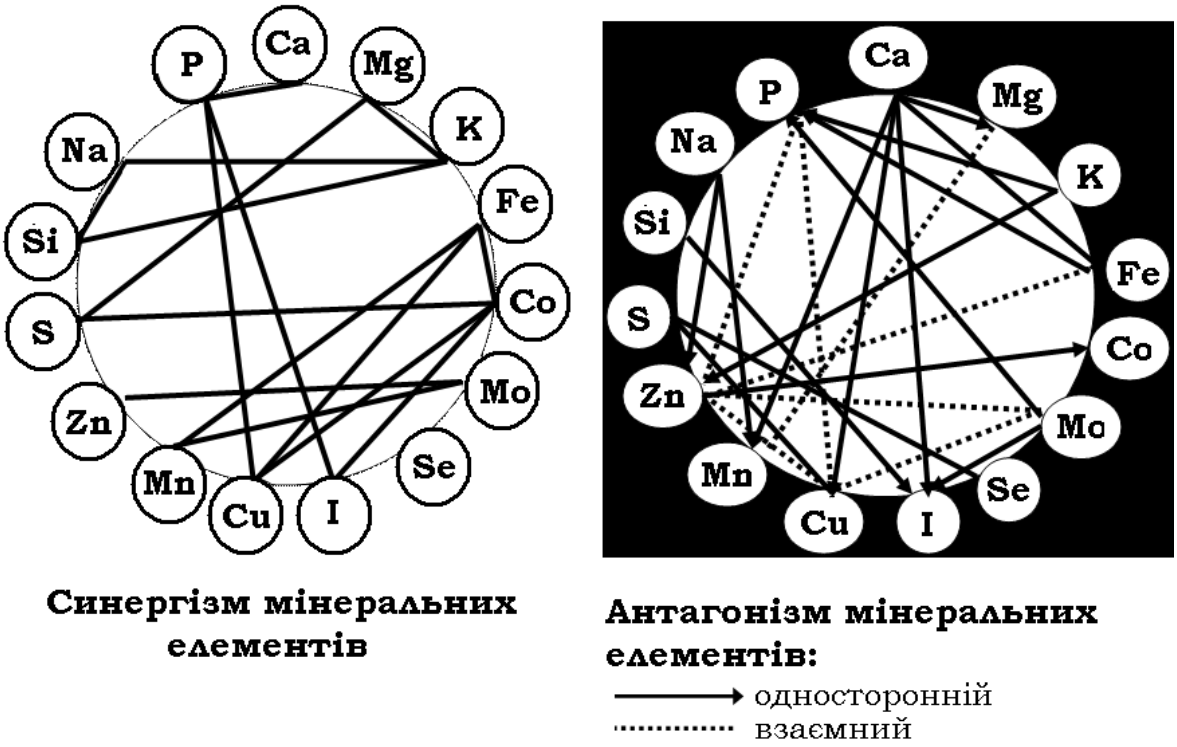


Рис. 6.6. Основні тенденції синергічної та антагоністичної дії елементів живлення [6]

Цей факт відображено навіть у нормуванні вмісту важких металів залежно від показника загальної твердості води [9, 10].

Для інших випадків можливі синергічні ефекти. Так, в експериментах із концентрацією фенолу C_6H_5OH 50 мг/л на карасях показано, що середня тривалість життя у такій воді прямо пропорційно залежала від твердості води, причому у твердій вона в середньому складала 6,8 год., тоді як у м'якій – 52,2 год., тобто відрізнялася майже в 7 разів (рис. 6.7), причому ця різниця – статистично достовірна.

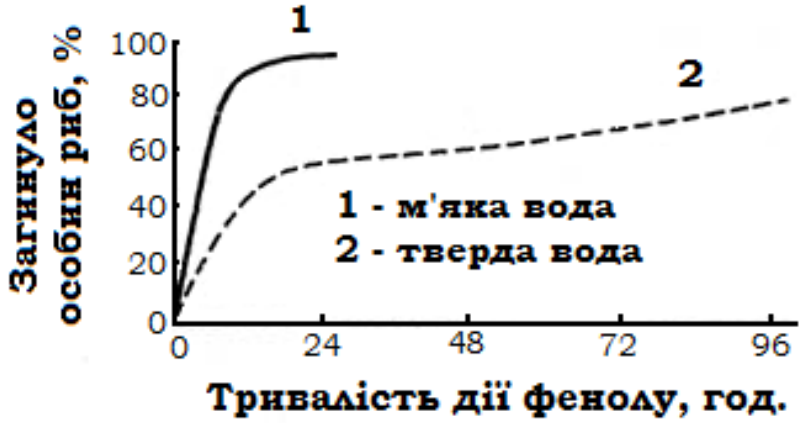


Рис. 6.7. Динаміка загибелі карасів у розчині фенолу 50 мг/л [11], приготованого на м'якій (1) та твердій (2) воді

В табл. 6.1 наведено узагальнені дані щодо найбільш розповсюджених різновидів ендемічних хвороб [12].

Таблиця 6.1. Зв'язок між природними геохімічними аномаліями та розповсюдженістю ендемічних захворювань людини та тварин [12]

Хімічний елемент, сполука	**Складові біосфери**	**Території, де виявлено геохімічні аномалії (біогеохімічні зони)**	**Симптоми ендемічних захворювань**	**Класифікаційна назва хвороби**
Території із відносним дефіцитом елементу в складових біосфери				
Se	Ґрунти, рослини, харчові продукти, питна вода	Нова Зеландія, Скандинавія, США, Туреччина, Естонія, Бурятія (РФ), деякі райони Китаю	У ВРХ – аліментарна м'язова дистрофія; дистрофія міокарду у підлітків	Гіпоселеноз, «білом'язова хвороба» - у тварин; У комбінації із вірусом Коксакі – хвороба Кешана; ендемічний кретинізм (у поєднанні з дефіцитом I)
I	Питна вода, ґрунтовий покрив, харчові продукти	Гірські території США, Індії, Австрії, Швейцарії, України	Дисфункції щитовидної залози, аномальне збільшення її у розмірах	Ендемічний зоб
Ca з*а умови надлишку Sr*	Питна вода, ґрунтовий покрив, харчові продукти	Приангар'я, Прибайкалля, Іркутська область (РФ), Північний Китай, Північна Корея	Дегенеративні деформації суглобів (особливо плечового поясу та тазу), обмеження їх рухомості, деформація та вкорочення фаланг пальців рук («медвежа лапа»)	Хвороба Кашина-Бека («уровська»), стронцієвий рахіт
Ca з*а умови надлишку Ba та Sr*	Ґрунтовий покрив, питна вода, рослинні продукти харчування	Швеція	Збільшення концентрації Sr при зниженні вмісту Ca у кістках тварин	

Co	Ґрунтовий покрив, рослинні корми	Прибалтика, РФ (Ярославська обл.)	Дисфункція щитовидної залози. Гіпо- і авітаміноз B_{12}, анемія, акобальтози, «сухотка» ВРХ	Акобальтоз
Cu	Ґрунти, рослини (трава пасовищ)	Європейська частина РФ, Західний Сибір, Латвія, Північна Естонія, північно-східні регіони України	Профузна діарея, анемія, спастичний параліч, знебарвлення вовни у тварин	«Лизуха» у тварин, ензоотична атаксія
F	Питна вода	Захід РФ, Киргизія, Туркменістан, Південна Африка, Індія, США, Узбекистан	Порушення структури зубної емалі	Карієс
Mn	Ґрунти, рослини	Чувашія (РФ)	Затримка росту і деформація скелету тварин, інколи – анемія, гіпохолестеринемія	Гіпоманганоз
Cr	Ґрунти	Північ Уельсу	Збільшення смертності від раку шлунку	Гіпохромотоз
Zn	Ґрунти, рослинні харчові продукти	Єгипет, Іран	Синдром карликовості. гіпогонадизму, цукровий діабет	Синдром Прасана-Коула (гіпоцинкоз)
Території із відносним надлишком елементу в складових біосфери				
Se	Ґрунти, рослини (трава пасовищ)	Райони Тибету, штат Південна Дакота (США)	Запалювальні процеси суглобів, втрата волосяного покриву	Гіперселеноз алкалоз
F	Питна вода, ґрунти, рослини	Місця залягання фторапатиту, флюориту – Україна (Полтавська, Чернігівська обл.), Молдова, Естонія, Таджикистан, Підмосков'я (РФ)	Порушення структури зубної емалі (коричневі плями), затримка росту, деформація нижніх кінцівок, затримка внутрішньоутробного розвитку плоду	Флюороз, екзостози і артрити неспецифічного походження

Si	Вода, ґрунти, рослини	Чувашія (РФ), придунайські райони Болгарії та колишньої Югославії	Підвищена захворюваність сечокам'яною хворобою, розсіяним склерозом, хронічним холециститом і гастритом, раком шлунку та сечових шляхів, ендемічним зобом та цукровим діабетом	Кремнієва ендемічна нефропатія та сечокам'яна хвороба, часто рак сечових шляхів
B	Вода, ґрунти, рослини, продукти харчування	Арало-Каспійська низина (РФ), арабські країни	Ендемічні ентерити, діарея, зниження маси тіла. Загальна слабкість	Борний (ендемічний ентерит)
Mo	Вода, ґрунти, рослини (пасовища)	Україна – Полісся, Вірменія, Тайвань	Діарея у великої рогатої худоби, депігментація волосяного покриву. Відкладення уратів натрію в суглобах, особливо великих пальців ніг та рук	Пасовищний молібденоз, молібденова подагра
Cu	Ґрунти, рослини	Урал, Алтай (РФ), східні регіони України, Узбекистан	Анемії гіпсохромного типу, відставання у масі тіла, затримка розвитку	Гіперкупроз
Fe	Рудні тіла	В місцях добування залізної руди (у шахтарів)	Бронзове забарвлення шкіри, гастроентерит, надлишковий вміст вільного заліза у крові, відкладення заліза в органах, зокрема, у легенях, очному яблуку	Гемосидероз гемо-хроматоз

NO_3^-	Питна вода	Якутія (долина річки Вілюй), пустелі Середньої Азії	Ціаноз, слабкість, задишка, тахікардія, втрата свідомості	Водо нітратна метгемо-глобінанемія
As	Питна вода	Острів Тайвань, райони Бангладеш, Індії, Чилі	Гіперпігментація шкіри ніг» приводить до утворення ракових хвороб	Хвороба «чорних стоп»
Антропогенно забруднені території із надлишком елементу чи сполуки в складових біосфери				
F	Питна вода, ґрунти, рослини	Ареали розсіювання фтору навколо алюмінієвих виробництв тощо	Порушення структури зубної емалі (коричневі плями), затримка росту, деформація нижніх кінцівок, затримка внутрішньо-утробного розвитку плоду	Флюороз
Pb	Питна вода, ґрунти, рослини	Ареали розсіювання свинцю навколо свинцево-плавильних виробництв тощо	«Свинцева кайма» на яснах	Свинцева енцефало-патія та нефропатія
Cd	Води річки Дзіндзя, харчові продукти (рис, який зрошували річковою водою, риба)	Префектура Тояма (Японія)	Нестерпні болі у суглобах та хребті, остеомаляція, ниркова недостатність	Хвороба Ітай-ітай
Mo	Вода, ґрунти, рослини (пасовища)	Вірменія (Горно-Акванський район), Сербія	Порушення пуринового обміну, підвищення вмісту сечової кислоти у крові, відкладення	Молібденова подагра

			кристалів уратів натрію у суглобах великих пальців рук та ніг	
Co	Вода, ґрунти, рослини (пасовища)	Локальні ореоли навколо підприємств кольорової металургії	«Пивна» кардіоміопатія - дифузний фіброз тощо	Кобальтова міокардіопатія
CH_3Hg+ - катіон метил ртуті(II)	Море-продукти	Японія, місто Мінамата, префектура Кумамото	Ураження центральної нервової системи, висока летальність	Хвороба Мінамата
Поліхлор-біфеніли та діоксини	Продукти харчування	Провінція Юшо (Японія, 1968 р.); провінція Ю-Ченг (Південна Корея, 1979 р.)	Шкірні прояви (хлоракне), важкі ураження печінки, внутрішніх органів, нервової системи	Хвороба Юшо («масляна хвороба»)
NO_3^-	Питна вода, овочі, фрукти	Аграрні райони всіх країн світу, де застосовуються масовані кількості азотних добрив, відсутня каналізація	Ціаноз, слабкість, задишка, тахікардія, втрата свідомості; синдром «blue baby»; летальні випадки серед немовлят	Водо-нітратна метгемоглобін-анемія

1. **БГХ провінції з надлишком селену**. Симптоматика ендемічних захворювань була відома людству з давніх часів. Першим письмово зафіксованим описом були записи середньовічного купця-мандрівника Марко Поло. Під час подорожі у Китай в 1275 р. його експедиція досягла китайської провінції Кублай Кхан. Через деякий час коні, вивезені їм з Європи, загинули. У журналі мандрівника описано, що в'ючні тварини страждали від уражень ніг та копит при поїданні деяких трав, які росли на кордоні Туркестану та Тібету. Як з'ясувалося через кілька століть, це було зумовлено високим вмістом у ґрунтах даної провінції сполук селену, що викликають хронічну інтоксикацію та загибель тварин, не адаптованих до такої локальної геохімічної аномалії.

В 1860 р. військовий хірург Т. Медісон описав характерне захворювання коней, які паслися в деяких степах Південної Дакоті (США). Хвороба починалася приблизно через 10 днів після початку випасу тварин та припинялася при заміні фуражу. Крім запальних процесів у ногах, спостерігалася втрата гриви та хвоста. В 1931 р. описано нові симптоми, пов'язані із отруєнням селеном великої рогатої худоби, свиней та домашньої птиці, які реєструвалася на деяких пасовищах Великих Рівнин північного заходу – «алкалоз», «сліпа кульгавість». Селен був присутній у пасовищних рослинах, особливо деяких видів астрагалів, та у зерні, вирощеному на таких ґрунтах [3].

2. **БГХ провінції з надлишком селену.** Спостерігається переважно у нечорноземній зоні, в тому числі Європи. Дефіцит Se часто корелює з дефіцитом І. Найбільш чітко проявляється у молодняка – в телят, ягнят у вигляді так званої «білом'язової хвороби», що супроводжується порушенням серцевої діяльності, деформацією скелетної мускулатури, морфологічних змін внутрішніх органів [12].

У комбінації із вірусом Коксакі дефіцит селену викликає так звану хворобу Кешана – селенодефіцитну ендемічну кардіоміопатію. Вперше зареєстровано в 1935 р. у окрузі Кешан провінції Хейлундзян на півночі Китаю. Захворювання характеризувалося тяжким ураженням серця з кардіомегалією та розвитком серцевої недостатності, з високою летальністю (до 7 %). Зв'язок із дефіцитом селену встановлено в 1973 р. В колишньому СРСР як ендемічне захворювання вперше описано в 1987 р. у Читинській області РФ.

Для лікування використовують селеновмісні препарати. Найнижча біодоступність – у селенату натрію Na_2SeO_4, найвища – селеноамінокислот (селенметіоніну, селенцистеїну, де атом сірки S заміщено на Se). Є приклади терапії селенодефіциту при вживанні збагачених селеном дріжджів [13].

3. **БГХ провінції з дефіцитом йоду**. Йод – розсіяний елемент, надходить до організму людей та тварин переважно з рослинною їжею. Дефіцит цього елементу спостерігається у багатьох регіонах світу (рис. 6.8).

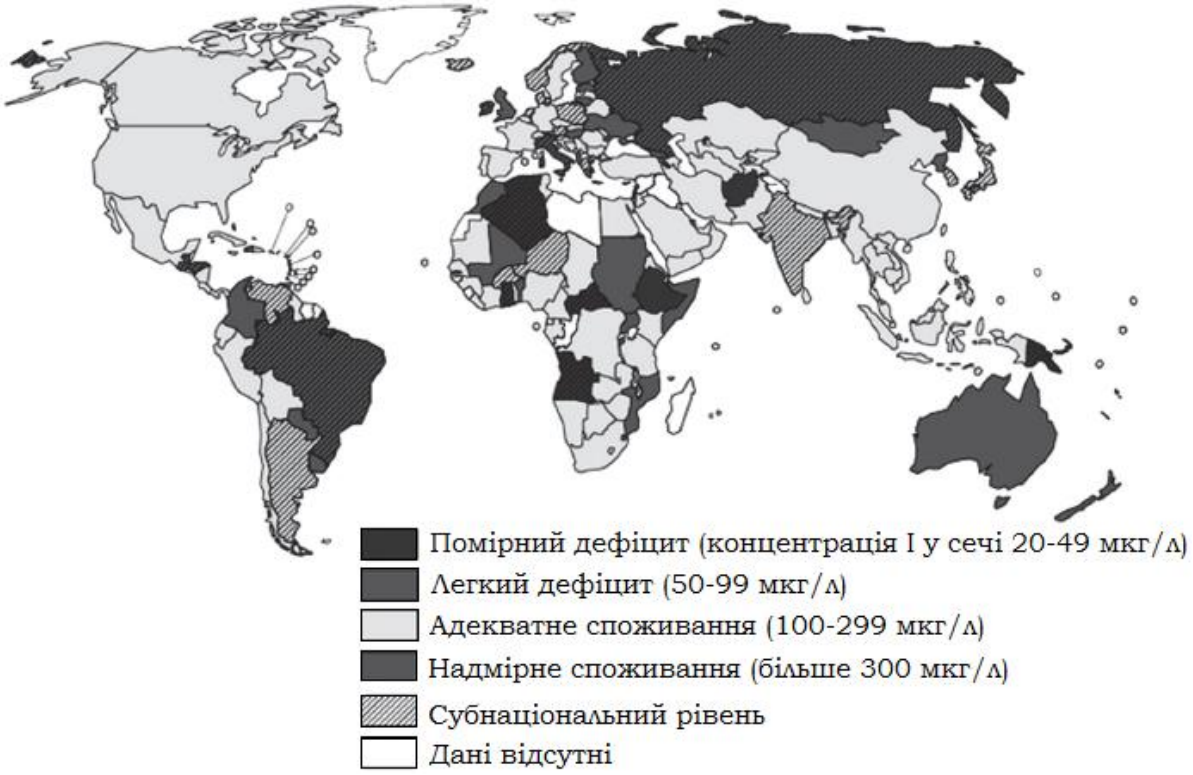


Рис. 6.8. Національний статус забезпеченості йодом I станом на 2013 р. [15]

У кислому середовищі I має вищу міграційну активність порівняно із лужним. У ґрунтах, збагачених Fe^{3+}, Mn^{4+} та іншими окисниками, відбувається втрату йоду у процесі вивітрювання та ґрунтоутворення.

Накопиченню йоду в ґрунтах сприяє близькість до океанів та морів, сухий жаркий клімат, акумуляція органічних речовин та мулу, високий вміст бромідів та хлоридів, тонкої та колоїдної фракцій, нейтральне та лужне середовище (pH>7) [16]. Низький вміст йоду спостерігається у областях, віддалених від моря, із значною кількістю опадів, у областях недавнього зледеніння, гірській місцевості.

Значна частина I надходить в ґрунтовий покрив із атмосферними опадами, куди, в свою чергу, він надходить із океану. Так, в 1 $м^3$ повітря над океаном міститься до 1 мг I. За рік на 1 га ґрунту надходить від 9 до 50 г I. За О.П. Виноградовим, усереднений вміст цього елементу складає (мг/кг):

- Ґрунти тундри, торф’яники – 0,20-4,22;
- Підзолисті – 0,56-4,40;
- Сірі лісові – 0,30-6,73;

- Чорноземи степові та каштанові – 2,0-9,8;
- Сіроземи – 1,3-3,8;
- Червоноземи субтропіків – 6,4-12,0.

Отже, підзолисті та сірі лісові ґрунти найменш забезпечені йодом, більше його у чорноземах та сіроземах. Розподіляється він по ґрунтовому профілю нерівномірно: верхній гумусовий шар збагачений, а материнська порода – збіднена. Породи, що мають морське осадове походження, є винятком, вони зазвичай містять високі концентрації І у силу походження. Ступінь утримання І ґрунтом залежить від його механічного складу: глинисті та суглинки сорбують його більше порівняно із піщаними та супісками. Органічна речовина ґрунту також утримує йод: чим вищий вміст гумусу, тим більше йоду.

За даними В.В. Ковальського [16], дерново-підзолисті ґрунти містять від 0,01 до 7,5 мг І на 1 кг ґрунту. У нечорноземній зоні 80 % ґрунтів містили йоду менше 1 мг/кг, а зустрічаються й такі, де його ще на порядок менше. В чорноземах йоду в 5-50 разів більше, ніж у нечорноземній зоні. Подекуди торф’янисті ґрунти містять досить багато йоду, проте він ковалентно зв’язаний із органічною речовиною і характеризується низькою біодоступністю. Так, наприклад, у Латвії ґрунти містять:

- дерново-підзолисті, глинисті та суглинисті - 0,23÷1,86 мг І/кг;
- піщані та супіщані – 0,23÷0,98 мг І/кг;
- дерново-карбонатні - 0,38÷3,47 мг І/кг;
- низовинні торф’яники – 0,85÷7,83 мг І/кг;
- верхові торф’яники - 0,25÷2,54 мг І/кг [16].

Низький вміст йоду в питній воді – також одна із причин ендемічних захворювань. Існує прямий зв'язок між вмістом йоду в ґрунті та у природній воді. У регіонах, де ґрунти збіднені на І, поверхневі води містять 10^{-9}÷10^{-7} % цього елементу. У ґрунті йод зустрічається у різних формах. Значна його частина (від 5 до 50 %) може мігрувати у водні розчини та рухатися по горизонту разом із ґрунтовою вологою. Вилуговування йонної форми I^- та комплексних йонів $[AlF_6]^{3-}$; $[FeF_6]^{3-}$ відбувається переважно із легких ґрунтів. Якщо ж йод входить до кристалічної решітки алюмосилікатів, переходить у розчин лише після деструкції мінералів.

Ендемічне захворювання в БГХ провінціях із дефіцитом йоду відоме із давніх часів. Це – ендемічний зоб, морфологічними ознаками якого є збільшення у розмірах щитовидної залози, яке діагностується візуально.

Найчастіше такою формою зобу страждали мешканці гірських районів, де ґрунти та вода дуже збіднені на йод.

В часи середньовіччя недоумкуватих дітей із аномаліями розвитку часто підкидали у монастирі, де вівся їх облік та була встановлена закономірність – кількість таких дітей зростає із висотою над рівнем моря. Крім того, з висотою збільшувалася кількість аномалій, характерних для кретинів – товста шия, карликовість, язик, який не поміщується у роті.

В альпійських селах Австрії, Франції, Німеччини, Швейцарії такі відхилення спостерігались у в більшості населення. Географічний характер розповсюдження неінфекційного захворювання отримав діагностичний термін – альпійський кретинізм (рис. 6.9).

Рис. 6.9. Ознаки ендемічного зобу (виділені овалами) на зображенні жебраків у Швейцарії (зліва) та у традиційних альпійських дерев'яних ляльках XIX ст. (справа)

Найважча ситуація описана у швейцарському кантоні Валле – 90 % мешканців мало симптоми збільшеного зобу, рекрути навіть не заходили у деякі села для набору солдат до армії, бо там жили виключно кретини. Причини були невідомі, висловлювалися гіпотези про погану воду, повітря, яке застоюється у долинах тощо. Проте ще в XVI ст. випадково було виявлено, що при захворюванні допомагає порошок із спалених морських губок, але він був надто дорогим. В XIX с. вперше висловлено припущення, що причиною може бути дефіцит йоду. В 1910 р. австрійський психіатр Ю. Вагнер-Хаурегг (нім. J. W.R. von Jauregg) довів науково, що причина альпійського кретинізму – дефіцит йоду в харчовому раціону, а в 1922 р. альпійські солеварні випустили у продаж йодовану сіль.

За даними ВООЗ, зараз понад 15 млрд. землян проживають на територіях, де ґрунти збіднені на йод. На ендемічний зоб страждають 655

млн. людей, в 43 млн. мають порушення функції мозку та розумову відсталість внаслідок йодного дефіциту. Кретинізм як наслідок діагностовано у понад 5 млн. людей.

В США смуга територій, які прилягають з півдня до Великих озер, та тягнуться до заходу до узбережжя Тихого океану вздовж кордону США та Канади, внаслідок розповсюдження йододефіциту та ендемічного захворювання на зоб одержала назву «зобного поясу» (рис. 6.10).

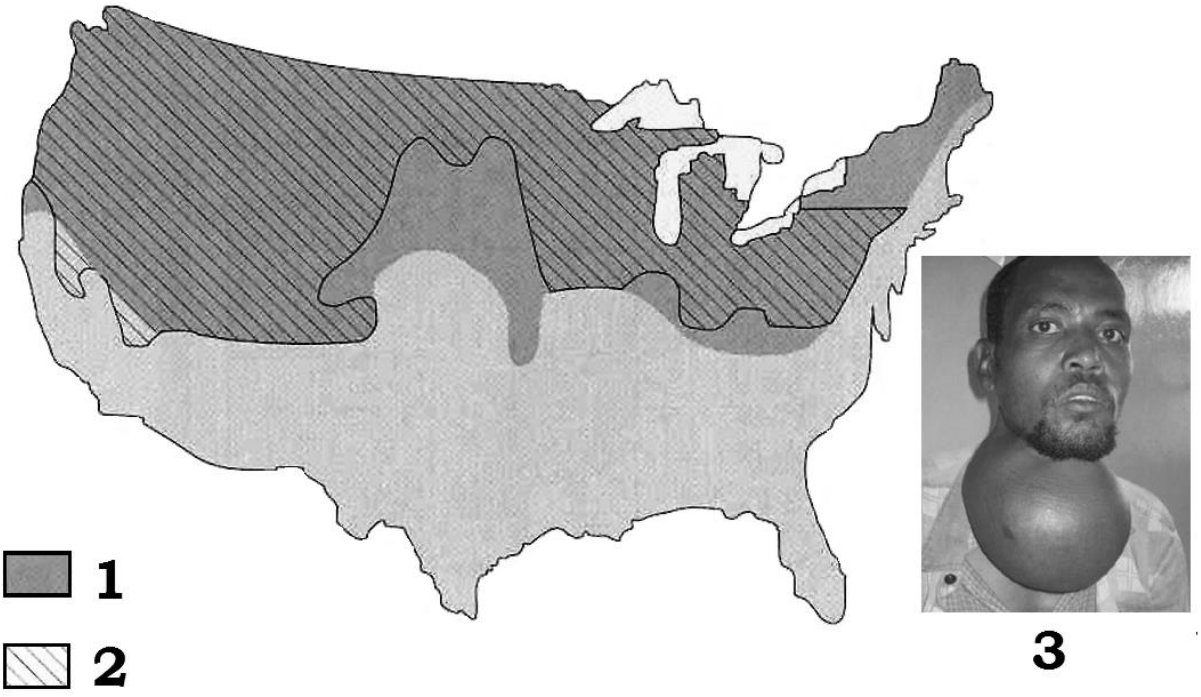


Рис. 6.10. «Зобний пояс» в США: 1 – території, де виявлено дефіцит йоду в питній воді; 2 – території, де частота захворювання на зоб становить 5 і більше випадків на 1000 населення; 3 – морфологічні ознаки ендемічного зобу

В Білорусії протягом 1996-1999 рр. після аварії на Чорнобильській АЕС було проведено масштабне обстеження 11 000 дітей та підлітків (віком від 6 до 18 років) щодо йодного статусу. Розповсюдженість йодного дефіциту склала 80,9 %. Розповсюдженість зобу в середньому склала 17.2 %, а в ряді регіонів (Брестська, Мінська області) – 25-28 %.

Зважаючи на загально планетну важливість цієї проблеми, ВООЗ пропонує для лікування та профілактики дифузного ендемічного зобу неорганічні солі як добавки до харчової солі – йодид калію KI та йодат калію KIO_3. Рекомендована концентрація KIO_3 складає 40±15 мг/кг.

В 96 країнах (станом на початок 2013 р.) законодавчо впроваджено обов’язкове йодування столової солі. В ряді країнах йодування є

добровільним для роздрібної торгівлі та/або промислового виробництва харчових продуктів. При цьому у ряді країн (США, Швейцарія, Німеччина), незважаючи на формально добровільний характер йодування, практично вся сіль (70-90 %) надходить споживачам у йодованому вигляді [17].

Проте йодована сіль не може вважатися глобальним рішенням проблеми. Причин декілька: вживання NaCl для ряду категорій людей обмежується з ряду причин: люди, які страждають на підвищений тиск, вагітні жінки, малюки, хворі з нирковою недостатністю тощо. Крім того, йод в організмі не акумулюється, так як щодоби із сечею його виводиться 95-98 %, а ще 2-3 % - із екскрементами. Виходячи із рекомендованої експертами ВООЗ щодобової дози 1000 мкг I (1 мг) при концентрації KIO_3 у харчовій солі 40 мкг/кг, слід щодня споживати 25 г NaCl (1,5 столової ложки). А як ця цифра корелює із рекомендаціями того ж ВООЗ для профілактики підвищення кров'яного тиску обмежити вживання кухонної солі кількістю 6 г на добу?

Проблема йододефіциту – не **медична чи хімічна, а соціальна**. Чому йододефіциту не відчувають мешканці приморських країн? Бо в їхньому раціоні достатньо морепродуктів, багатих на легкозасвоюваний йод. Так, добове споживання йоду мешканцями Японії сягає 20 мг (20 000 мкг) завдяки специфічному харчовому раціону (морські водорості, морепродукти, морська риба тощо). Тому люди із низьким доходом не можуть собі дозволити природній спосіб подолання йододефіциту – їсти достатньо натуральної морської продукції.

Ендемічний зоб фіксується також у свійських тварин (рис. 6.11).

Захворювання реєструється на територіях із таким вмістом I: у ґрунтах – менше 10^{-5} %, рослинних кормах – менше 5,0 мг/кг, у питній воді – менше 10 мкг/дм^3. У коней відмічається, крім розростання щитоподібної залози, низькорослість, розтягнутість тулубу, посилення оволошення голови, шиї, зниження працездатності, порушення статевого розвитку, народження тварин без волосяного покриву, збільшеним зобом. Протікання хвороби у дорослих – хронічне, тоді як у молодих частіше – гостре. Діагностують це ендемічне захворювання на основі аналітичних визначень вмісту йоду в ґрунтах, питній воді, кормах, молоці. Так, в благополучних зонах в 1 л молока міститься понад 60 мкг I. До складу премікслів для годівля тварин потрібно вводити KI із розрахунку 3-10 мкг/кг маси тіла тварини.

4. **БГХ провінції з дефіцитом кальцію та надлишком Sr.** В першій половині XIX ст. на річці Уров (ліва притока Аргуні, яка бере початок у відрогах Нерчинського хребта) було засновано поселення забайкальських козаків. Скоро серед поселенців виявилися симптоми невідомої хвороби – викривлення кісток, їх ламкість, болі у суглобах. Місцеве населення назвало хворих «коряжними», а хворобу – «корчуватою». Хворі швидко ставали інвалідами, нездатними самостійно рухатися.

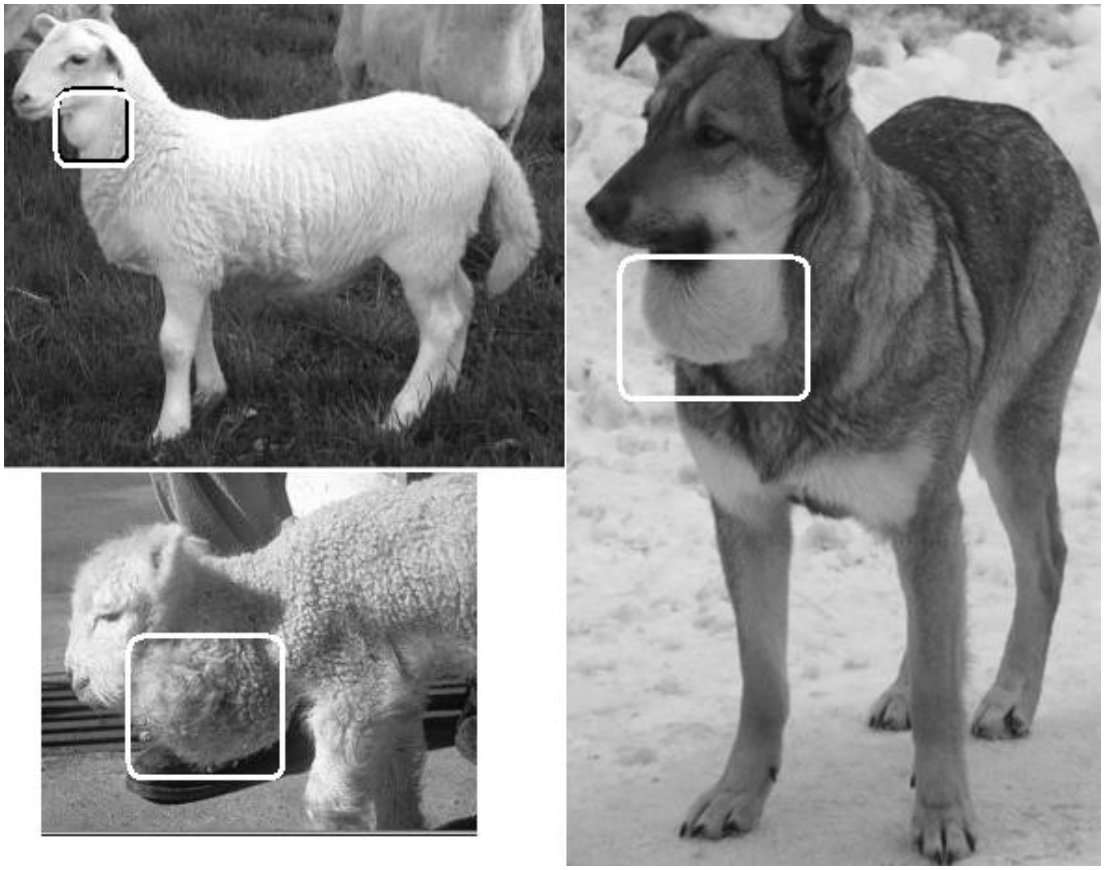


Рис. 6.11. Симптоми ендемічного зобу у тварин (прямокутником показано збільшення у розмірі щитовидної залоза)

Хвороба вражала не тільки людей, а й домашніх тварин. Перший опис хвороби в 1849 р. дав І. Юренський, де відмітив, що привезені із інших місць здорові люди через деякий час починали хворіти. Висновок напрошувався сам по собі – хвороба пов’язана із місцевими природними умовами. Інтуїтивно І. Юренський висловив припущення, що причиною може бути місцева вода. У козаків нового підрозділу, сформованого в 1852 р. та розселеного у долині річки Уров, вже через рік виявлено симптоми хвороби, що деформує кістки. Лікар Н.І. Кашин обстежив понад 8000 людей та у половини виявив явні ознаки захворювання невідомої етіології. В деяких селах хвороба вражала до 85 % населення, яке з часом покинуло

цю територію. Проте через деякий час завдяки родючим ґрунтам територія була заселена знову та історія з хворобою повторилася. Висувалися ряд гіпотез: інтоксикація Pb, Cd, авітаміноз, грибкове захворювання, дія колоїдного золота, фтору, недостача кальцію тощо. Всі ці гіпотези не підтвердилися.

Вже в 30-х роках XX ст. було засновано Уровську науково-дослідну станцію Академії медичних наук, працювало кілька біогеохімічних експедицій. Наразі однозначно встановлено, що захворювання викликано підвищеною концентрацією в природних водах Sr при недостачі Ca. Експеримент показав, що симптоми уровської хвороби (хвороби Кашина-Бека) проявлялися у тварин, харчовий раціон яких відрізнявся від контрольної групи надлишком Sr при дефіциті Ca. Хімічна природа уровської хвороби пов’язана із схожістю хімічних властивостей цих лужноземельних металів. Sr при надлишковому надходженні займає позиції Ca при побудові мінеральної основи кісткової тканини. Проте внаслідок більшого діаметру стронцій розрихлює кристалічну решітку, внаслідок чого кісткова тканина втрачає міцність, деформується. Симптоми уровської хвороби – характерне укорочення пальців, поява остеофітів (кісткових наростів) – так звана «ведмежа лапа» (рис. 6.12).

Рис. 6.12. «Ведмежа лапа» - морфологічний прояв уровської хвороби

Ендемічне захворювання розповсюджене у Читинській, Амурській областях РФ, північних районах Китаю, Північній Кореї. Хворіють в основному діти, рідше – дорослі. Захворювання максимально прогресує в період росту скелету, потім призупиняється.

5. **БГХ провінції з дефіцитом кобальту Co**. Дефіцит кобальту в межах БГХ провінцій транслюється ланцюгами живлення, починаючи із

ґрунту, якщо в ньому міститься менше 2,0-2,5 мг Со/кг. Це приводить до зниження вмісту мікроелементу у рослинних кормах, що, в свою чергу, викликає ендемічне захворювання тварин, які живляться такими кормами. Знижений вміст кобальту - менше 0,07 мг/кг сухої маси – приводить до розвитку хвороби, яка одержала у різних місцевостях кілька назв – «озерна, прибережна, болотна, чагарникова хвороба». Наукові назва – кобальтова анемія, гіпокобальтоз. Прояви її наступні: різке зниження продуктивності сільськогосподарських тварин, зменшення удоїв, приросту живої маси. Причина в тому, що при недостатньому надходження Со знижується синтез вітаміну B_{12}, що веде до малокрів'я. Найбільш чутливі молоді тварини (вівці, кози, молодняк ВРХ). У овець шерсть стає схожою на вату, корови різко знижують удої, очі тварин втрачають блиск, вони худнуть, стають в'ялими.

БГХ провінції із зниженим вмістом Со – Ярославська, Смоленська, Московська області, Сибір, Далекий Схід (РФ), Білорусія, прибалтійські країни, Австралія, Нова Зеландія, Англія, ряд штатів США [16, 18]. Зняти симптоми ендемічного акобальтозу та провести його профілактику можна, додаючи до кормів премікси, що містять Со (наприклад, коровам та коням – 10-20 мг/добу $CoCl_2$).

6. **БГХ провінції з дефіцитом міді Cu.** Збіднені міддю легкі кислі, піщані, підзолисті, торф'яні та меліоровані ґрунти. Вони зустрічаються в європейській частині РФ, Латвії, Естонії, Нідерландах, Бельгії, північно-східних регіонах України.

Страждають від дефіциту міді переважно рослиноїдні тварини. Основним депо Cu в організмі тварин є печінка, через яку надходить до всіх органів. При дефіциті міді порушується нормальний ріст та розвиток, окисно-відновні процеси, гемопоез, синтез гемоглобіну, остифікація (формування кісток), знижується молочна продуктивність. Зовнішні ознаки – анемія, ослаблення апетиту, ослаблення шерстинок, місцями – облисіння, ослаблення апетиту. У молодих тварин затримується ріст, порушується координація рухів. Кістки стоншені, крихкі. Якщо вміст міді у крові нижчий за 80-100 мкг/100 мл, а у молоці – 0,01-0,02 мг/л, то лікування включає премікси, що містять сполуки міді. Гіпокупероз часто важко відрізнити лише за клінічними ознаками від дефіциту марганцю та цинку.

7. **БГХ провінції з дефіцитом цинку Zn.** БГХ провінції з дефіцитом цинку в компонентах довкілля зустрічається в Японії (20-30 % населення),

США, Південно-Східної Азії, Європи. Різкий гіпоцинкоз зареєстрований в Єгипті, Панамі, Португалії, Туреччині. Навіть помірний дефіцит цього елементу може приводити до нервово-психічних, серцево-судинних захворювань, патологічних змін та повільного загоєння ран, ушкодження нирок, гіпоосмія та гіпогевзія (зниження відчуття запаху та смаку). Вперше ендемічні прояви цинкового дефіциту як медичну проблему було описано в 1961 р. Група дослідників вивчала в 1958 р. залізодефіцитні стани у жителів Ширазу в Ірані і звернула увагу на нетипові ознаки. У місцевих мешканців відмічалися уповільнення росту (карликовість), гіпогоданізм, анемію, значне зниження вмісту лужної фосфатази у крові. Їхня шкіра була грубою та сухою (гіперкератоз), відмічалася психічна загальмованість, геофагія – люди вживали протягом дня у їжу 0,5 кг глини (синдром Прасада-Коула). Дієта цих людей складалася лише із хліба, вони практично не вживали тваринні білки.

За різними оцінками, Zn-дефіцитними станами страждає від 17 до 25 % населення Землі. Аналогічні проблеми стосуються й тварин в цинк-дефіцитних провінціях. Для подолання дефіциту цього елементу, за рекомендаціями групи контролю за продуктами та ліками США (GRAS) якості харчових добавок застосовують водорозчинні солі неорганічної і органічної природи: сульфат $ZnSO_4$; оксид ZnO; карбонат $ZnCO_3$, ацетат $Zn(CH_3COO)_2$; глюконат $C_{12}H_{22}O_{14}Zn$. Сполуки цинку рекомендовано додавати при терапії гострої діареї людей та тварин.

У тварин ендемічне захворювання на гіпоцинкоз проявляється у вигляді паракератозу (рис. 6.13) – ураження шкіряного покрову.

Рис. 6.13. Симптоми паракератозу, викликаного дефіцитом цинку в ендемічній провінції

Діагноз ставлять за результатами аналізу вмісту цинку у сироватці крові: в нормі – не нижче 100 мкг Zn/100 мл крові, у хворих на пара кератоз – 15-20. Аналогічні симптоми можуть проявлятися при ендемічному дефіциту йоду, міді та марганцю.

8. **БГХ провінції з надлишком фтору F** зустрічаються у всьому світі. В ряді безстічних арідних районів світу, зонах вулканізму та на територіях добування та переробки фосфоритів та апатитів часто зустрічається так званий ендемічний та техногенний флюороз сільськогосподарських тварин та людей з переважним ураженням зубів та скелету. Це Мексика, країни Латинської Америки, ряд районів Африки, Італії, пустелі Китаю, Монголії, Казахстану, Австралії, Аравійського півострова (рис. 6.14). Ендемічний флюороз – захворювання людей і тварин внаслідок високого вмісту фтору у питній воді, продуктах харчування (зокрема, в чайному листі). Він виникає як в природних, так і в штучних БГХ провінціях, збагачених фтором (рис. 6.15). В штучно сформованих районах, як правило, підвищений вміст F корелює із надлишком Al, так як вони приурочені до алюмінієвих виробництв, де метал одержують методом електролізу розчину глинозему Al_2O_3 в розплавленому кріоліті Na_3AlF_6.

Рис. 6.14. Розповсюдження БГХ провінцій із надлишком фтору (темні плями) [18]

Рис. 6.15. Класифікація БГХ провінцій із надлишком фтору [18]

Першою, а інколи єдиною ознакою його є зміни твердих тканин зубів. Зовні ці зміни проявляються в порушенні нормального забарвлення емалі, а у важких випадках – порушення її цілісності (рис. 6.16). Залежно від важкості захворювання емаль змінює забарвлення від ледве помітних матово-білих плям, які не забарвлюються при обробці метиленовим голубим, до плям коричневого та темно-коричневого тону.

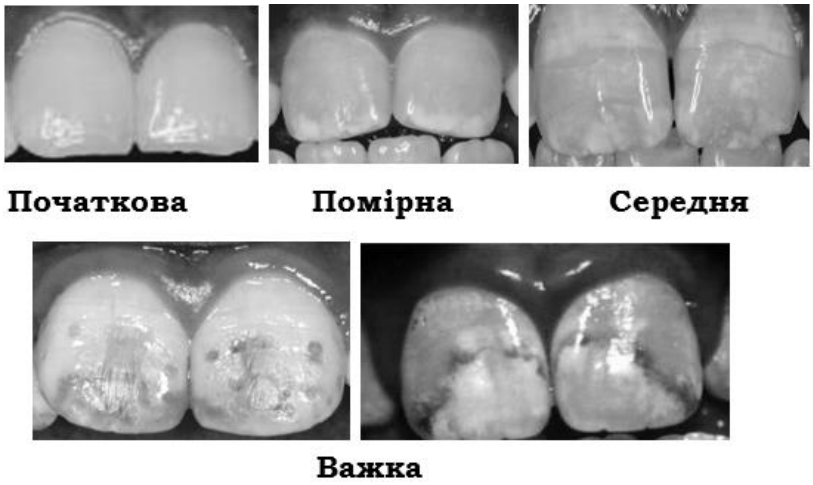


Рис. 6.16. Дентальний флюороз – різні види крапчастості зубів залежно від стадії захворювання – від ледь помітної крейдяно-білої до корозійної емалі.

Іншою формою прояву гіперфторозу є зміни кісток скелету. Існують різні його форми: кіфоз (горб) та помітні зміни у вигляді кістково-суглобового захворювання Kenhardt; «вигнутих колін» (genu valgum); аналогічні прояви скелетного флюорозу характерні для тварин рис. 6.17).

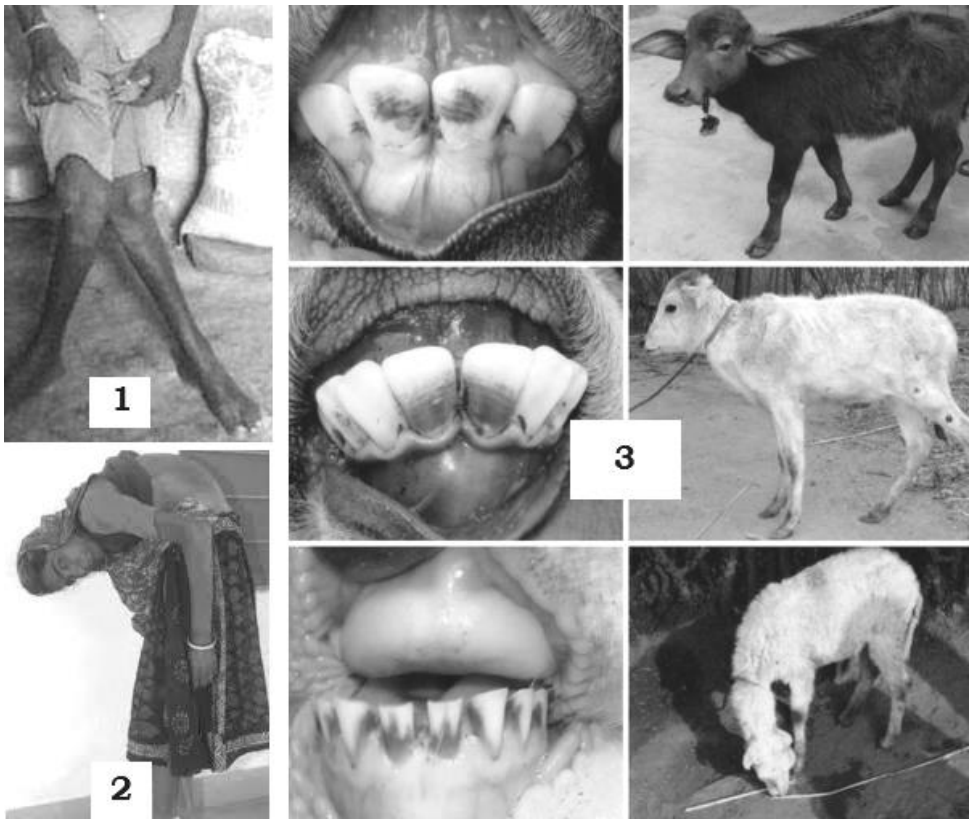


Рис. 6.17. Прояви скелетного флюорозу (1) - «вигнуті коліна»; (2) – кіфоз; (3) – прояви дентального та скелетного флюорозу у тварин.

Високий вміст фтору характерний для мінеральних вод джерел із районів вулканічної активності. Так, вода «Боржомі» місить 4,5-8,0 мг F^- /$дм^3$, тоді як прояви дентального флюорозу спостерігаються при вживанні питної води з концентрацією біля 1,0 мг F^-/$дм^3$.

Високі концентрації фтору характерні для чайного листя, особливо вирощеного у Китаї, Тибеті. Описаний випадок «чайного» флюорозу в США, коли пацієнтка, яка протягом 17 років споживала з чаєм біля 20 мг F^-/добу, страждала на суглобові болі, крихкість кісток, втрату всіх зубів. У неї було виявлено важку стадію скелетного флюорозу через зловживання чаєм. В її крові виявлено 0,43 мг F^-/л при нормі нижче 0,1 мг F^-/л.

Тому з огляду на наявність БГХ провінцій з підвищеним вмістом фтору слід обмежити на таких територіях фторування питної води, яка практикується в багатьох штатах США, вживання фторовмісних зубних паст, зловживання міцним чаєм. Проблема надлишку фтору поглиблює йодний дефіцит, так як ці два галогени – антагоністи.

Значної шкоди фториди при антропогенному забрудненні поверхневих вод в антропогенних БГХ провінціях із надлишком фтору завдають гідро біонтам, викликаючи запалювально-дистрофічні зміни у зябрах, печінці, нирках.

9. **БГХ провінції із надлишком бору B.** Надлишок цього елементу характерний для ґрунтів, сформованих на осадових породах. Високу концентрацію B виявлено у степових районах Західного Сибіру РФ, Арало-Каспійській низині. Дослідження показали, що ґрунти цієї зони порівняно з еталонними чорноземами містять такі надлишки B:

- бурі пустельні – в 2-508;
- солончакові – в 3-57;
- каштанові та лугові – до 15;
- ґрунти річкових заплав – 2,7-7,8;
- піски – в 1,6-10 разів.

В інших ґрунтах надлишок бору виникає внаслідок внесення цього елемента із поливними водами або з борними мікродобривами. Для більшості рослин концентрація бору 0,5 мг/л у ґрунтовому розчині безпечна, однак при концентрації понад 1 мг/л бор токсичний для чутливих до нього рослин. Критичні концентрації бору і рослинах коливаються від 100 до 1000 мг/кг сухої маси [16].

Токсична дія бору проявляється у пригніченні росту, збільшенню пероксидного окислення ліпідів та проникності мембран клітин рослин.

При візуальній оцінці головні симптоми отруєння наступні: жовті верхівки листів, некроз рослинних тканини, який починається із країв листя, передчасний листопад. На ґрунтах із інтенсивним борним засоленням зустрічаються ділянки, повністю позбавлені рослинності («лисини») – індикаторна ознака родовищ бору. За стійкістю до надлишку бору рослини утворюють наступний ряд: просо ≈ горох < ячмінь < пшениця < овес < буркун < люцерна. Чутливі до надлишку бору персик, виноград, інжир та квасоля.

У людини та тварин при вживанні у їжу рослин, збагачених бором (60-600 мг/кг сухої маси), порушується обмін речовин, пригнічується активність протеолітичних ферментів, з'являється характерне ендемічне захворювання кишково-шлункового тракту – борний ентерит [19]. Наприклад, вівці, яких випасають на пасовищах в борних БГХ провінціях, можуть вживати із рослинною їжею від 0,086 до 1,457 г, а в окремих випадках – до 3 г. На злаково-різнотравних пасовищах вівці споживають бору в 4 рази, а на білополинних – в 10 разів, на білополинно-соляникових – в 40 разів більше, ніж тварини на пасовищах угіддях із нормальним вмістом бору.

Бор проявляє кумулятивні властивості, тому накопичується в органах і тканинах. Встановлено, що при розвитку борного ентериту різко зменшується екскреція бору нирками і концентрація його елемента в організмі зростає. Утримування бору веде до порушення обміну міді, з якою вони є антагоністами. Якщо у здорових тварин борного району відбувається затримка міді у організмі, то при борному ентериті, навпаки, цей елемент дуже швидко виводиться.

Схожа картина – і з обміном цинку. При борному ентериті порушується співвідношення фосфору та кальцію, змінюється рівень окислювального фосфорилювання у м'язах, різко зменшується активність травних ферментів, розвивається гастроентерит. Вважають, що в розвитку патологічного процесу суттєву роль відіграє умовно патогенна мікрофлора шлунково-травного тракту, так як клінічна картина хвороби – автоінфекція та інтоксикація внаслідок порушення бар'єрної функції кішківнику та печінки. Лікування борного ентериту полягає у додаванні до корму тварин антагоніста бору – сполук міді у формі $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ у кількості 5-10 мг/добу. В.В. Ковальський рекомендував для боротьби із борними ентеритами проводити переорювання пасовищ та засівання їх злаковими, які не схильні до концентрування бору.

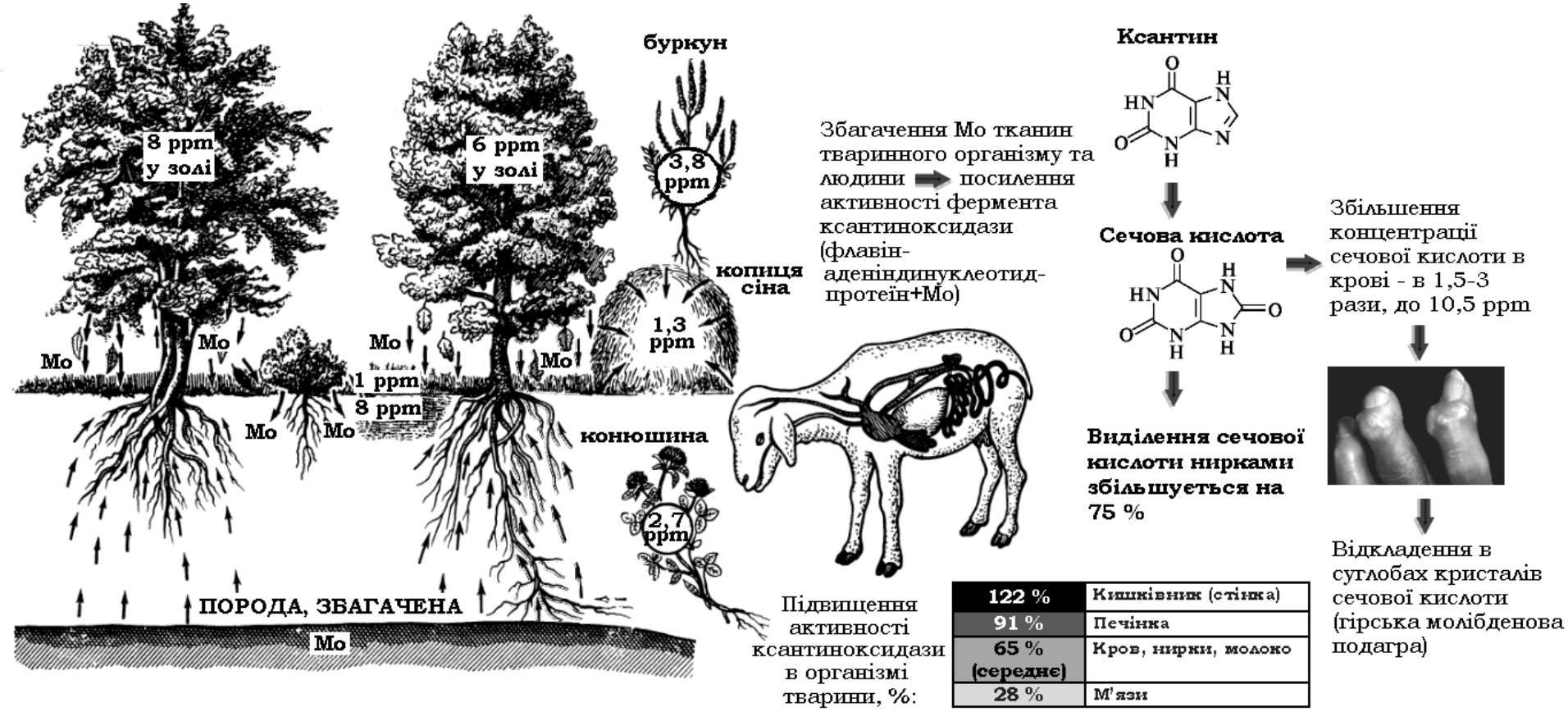


Рис. 6.18. Механізм впливу підвищеного вмісту молібдену Mo у БГХ провінціях через харчові ланцюги

10. **БГХ провінції із надлишком молібдену Mo.** БГХ провінції із надлишком Mo у ґрунтах зустрічаються у різних регіонах: Кулундинський степ, Алтай, Кавказ, західні райони США, Австралія, Нова Зеландія. Критичні концентрації Mo у рослинах коливаються у широких межах – від 0,1 до 1000 мг/кг сухої маси листя. При інтоксикації Mo лист жовтіє на набуває потворної форми.

Підвищена концентрація Mo (понад 5-10 мг/кг сухої маси) у кормових рослинах викликає у тварин, особливо жуйних, молібденовий токсикоз: розлад шлунку, виснаження, порушення обміну.

У людини при надлишку молібдену порушується обмін речовин, затримується ріст кісток, розвивається подагра (рис. 6.18). Це захворювання розвивається внаслідок підвищеної активності ферменту ксантиноксидази та посиленого утворення сечової кислоти та її солей, що приводить до гіперуринемії та відкладання солей-уратів у тканинах. В суглобах відкладаються кристали сечової кислоти, суглоб запалюється та спостерігається гіперемія (почервоніння) шкіри та набряк. Далі розвивається артрит з подагричними вузлами (тонусами). Особливо вражаються суглоби великих пальців ніг та рук. Запалення супроводжується дуже сильним больовим синдромом.

11. **БГХ провінції із надлишком марганцю Mn.** Марганець є супутником заліза внаслідок близькості хімічних властивостей, а з точки зору біологічних функцій – його конкурентом. Високі концентрації цього елемента зустрічаються у підземних водах ряду артезіанських басейнів. Відмічається нейтротоксична дія надлишку Mn [20]. У світлі гіпотези про вплив важких металів (Pb, Mn, Cu, Hg) на центральну та периферійну нервову систему, можлива їх участь у розвитку хвороби Альцгеймера та Паркінсона. З давніх часів марганець відомий як отрута для нервової системи. Так, у ряді регіонів Австралії, багатих покладами марганцю, виявлено підвищений вміст Mn в біологічних рідинах організму. Є кореляція між цими показниками та тим фактом, що 2 % популяції мають ознаки паркінсонізму одночасно із симптомами хронічної марганцевої інтоксикації. Опосередкованим доказом цього зв’язку є дані про прояви вторинної хвороби Паркінсона у осіб, які вживають наркотичні саморобні препарати, які містять залишки сполук марганцю.

Надлишок Mn порушує всмоктування заліза із кішківнику в кров’яне русло и конкурує із міддю в процесі кровотворення. Наслідком є залізодефіцитна анемія при нормальному надходженні заліза із їжею.

Аналогічні симптоми дефіциту заліза (хлороз) спостерігають у рослин, які зростають на ґрунтах, збагачених Mn.

Показано, що надлишок Mn приводить до ураження зубів. Демонстрацією природного марганцевого гіпермікроелементозу є стоматологічні аномалії зубощелепної системи. Марганець внаслідок можливості зміни ступенів окиснення має вплив на процеси окисного фосфорилювання, змінює активність ряду ферментів, що регулюють функціонування нервових клітин – моноамінoксидаз, активує обмін білків [21].

12. Штучні **БГХ провінції із надлишком кадмію Cd.** Цей елемент відноситься до розсіяних халькофільних і не утворює власних родовищ, а є супутником сульфідних та окислених руд Cu, Pb. Тому у природі БГХ провінцій з його надлишком не зустрічається. У промислових масштабах його попутно вилучають на кадмієвих установках цинк-електролітних та свинцевоплавильних заводів. Проте як елемент-домішка у рудній сировині мідно-колчеданних родовищ він ніколи не вилучався, а надходив у довкілля в процесі переробки руд. Тому більш ніж за 300-річну історію рудо переробки у ряді регіонів сформувалися техногенні кадмієві БГХ провінції та гідрохімічні аномалії. Прикладом може слугувати ореол навколо м. Єкатеринбург (РФ) площею біля 2000 км^2. За оцінками, у світі щорічно у довкілля надходить біля 5000 т Cd, а за даними ВООЗ, забруднення цим елементом продуктів харчування сягнув максимально дозволеного рівня – 2 мг/кг. Надвисокі темпи надходження Cd у довкілля та ландшафти пов’язані не тільки із широким спектром його застосування в промисловості, скільки із його хімічними властивостями: високою леткістю та здатністю утворювати ковалентні зв’язки із молекулами білків, за рахунок чого він легко проникає і тканини живого організму. Cd характеризується максимальним коефіцієнтом аерозольної концентрації серед всіх важких металів – понад 100. Виявлення значних концентрацій Cd у приземній атмосфері на ділянках, віддалених від джерел забруднення на тисячі кілометрів привело англійського хіміка П. Брімблекумба (P. Brimblecomber) до висновку, що він може випаровуватися із гірських порід та із поверхні ґрунту [22]. Аналогічну гіпотезу висловив А.Х. Остромогильський, який оцінив випаровування Cd в 200 т за рік або 3 % загального надходження в атмосферу [23]. Напевне, саме стільки кадмію надходить у глобальний кругообіг цього металу завдяки мікробіологічній та біологічній емісії. В цілому сумарний аеральний потік Cd від

антропогенних та природних джерел складає, за різними оцінками, від 7480 до 20450 т/рік. Вкрай токсичними, аналогічно до сполук ртуті, є етильовані, алкіловані та етильовані форми. В біоценозах кадмій може як проникати в зелену масу розчин зовні, так і випаровуватися із поверхні листка назад в біосферу. Ця проблема «кадмієвого дихання» біоценозів мало вивчена, проте слід відмітити, що токсичність кадмію для живих організмів має як ендогенні, так і екзогенні корені. Напевне, саме ці особливості міграції кадмію в трофічних ланцюгах пояснюють високі темпи кадмієвого забруднення природних та техногенно-змінених ландшафтів.

Урбанізація протягом XX ст. принципово змінила характер поведінки Cd в довкіллі. Щорічне світове виробництво оцінюється в 16000 т, при цьому в техногенез залучається не менше 76 %. Цю величину одержано, виходячи із факту, що у виробництві використовуються не лише природні руди (сполуки з Te, Se, S), а й техногенні сплави із понад 30 елементами (наприклад, композиція Cd з додаванням біля 1 % Ni, або 0,6 % Cu і 0,7 % Ag, з якої виробляють підшипники для важко навантажених авіаційних двигунів; «кадмієва бронза» для виробництва струмопровідних проводів, де до міді додають біля 1 % Cd тощо), кадмієво-нікелеві акумулятори. У пилових викидах заводів з переробки кольорових металів його вміст у тисячі разів перевищує природний фон.

Кадмієві мила (солі жирних кислота та Cd) – обов'язкова стабілізуюча добавка до полівінілу, яка надає прозорість та виконує світлозахисну роль. Карбоксилати Cd, Pb приводять до інгібірування дехлорування в макромолекулі полімеру і стабілізують авто окислення. Вміст Cd в виробах із ПВХ складає 0,05-0,10 % Cd [24]. При 766 ºС карбоксилати кадмію розкладаються до вільного металу, який звітрюється і, не затримуючись на фільтрах для очищення газів, надходить у атмосферу, переносячись на великі відстані.

Військово-техногенний цикл цього елементу, який застосовується у виробництві термопокриттів для інфрачервоного наведення боєприпасів, розпочався в середині XX ст. і поклав початок широкомасштабному розсіюванню та забрудненню планети в цілому. З розсіюванням Cd зв'язують швидкі темпи росту онкологічних захворювань.

На середину 80-х років XX ст. в колишньому СРСР концентрація Cd в ґрунтах перевищувала фонові значення в 10-100 разів навколо наступних населених пунктів: Алаверди, Хаджаран (обидва - Вірменія); Бєлово

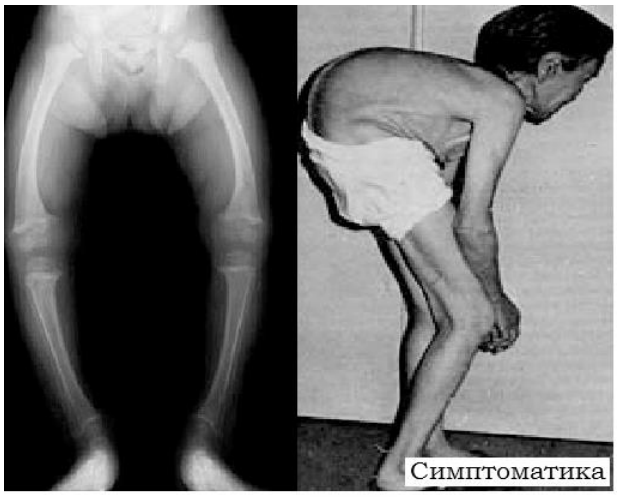
(Кемеровська обл.); Донецьк; Лисичанськ; Запоріжжя; Харків; Єреван; Зирянівськ, Усть-Кам'яногірськ (обидва - Казахстан); Константинівка (Донецька обл.); Москва; Орджонікідзе; Ревда, селище Глибоке (обидва - Свердловська обл.).

Таким чином, більшу частку Cd людина отримує із рослинною їжею, так як до 70 % сполук цього металу переходить у рослинність із ґрунту, а 30 % - із повітря. Особливо інтенсивно акумулюють Cd гриби: у лугових шампіньйонах було виявлено до 6 мг Cd/кг, максимум – 170. До того ж, одночасно накопичується Pb, Hg. Цей прояв концентраційної функції грибів відносно важких металів дав підстави ряду країн ЄС (Німеччині, Нідерландах, Італії та ін.) рекомендувати не їсти дикоростучі гриби.

Найбільш відомим прикладом техногенної БГХ провінції із підвищеним вмістом Cd став випадок у префектурі Тояма (Японія). Цинковий рудник забруднив сполуками Cd річку Дзінцу, з якої здійснювалося питне водопостачання та вода якої використовувалася для зрошення рисових полів та плантацій сої. Починаючи з 1912 р., на даній території виявлено захворювання невідомої раніше етіології та вкрай болючих симптомів, внаслідок чого хвороба отримала назву «Ітай-ітай» (боляче-боляче). В 1955 р. лікар Хагіно висловив гіпотезу про причину хвороби – хронічне кадмієве отруєння. Основний симптом – остеомаляція – сильні болі у кістках, суглобах та хребті, гіпотонія та гіпотрофія м'язів, патологічні переломи та деформації кісток, кашель та анемія. До смертельного наслідку призводить ниркова недостатність. Причину хвороби доведено експериментально на тваринах в 1986 р., де показано, що ключову роль відіграє пошкодження мітохондрій ниркових клітин.

Так звані «кадмієві скандали» в ФРН, що мали місце в 1970-х рр., відбувалися внаслідок того, що ***донний мул,*** який містив кадмій, протягом багатьох років вивозився на сільськогосподарські угіддя для покращення ґрунту. Причому одного разу це був мул, вичерпаний із русла річки Неккар та безкоштовно переданий фермерам для «структурування ґрунту», іншого – мул із міських очисних споруд. Врешті це привело до сильного забруднення кадмієм вирощуваних рослин (цукрового буряка, селери, картоплі), і в 1979 р. влада змушена була заборонити будь-які види рослинництва в районі Середнього Неккара на площі 30 га. Джерелом кадмію у донних відкладах річки були стічні води одного підприємства в м. Безінгхейм, яке виробляло кадмієві пігменти (червоний та жовтий - ізоморфні суміші $CdS \cdot nCdSe$, де n – від 0,25 до 0,60). Стоки надходили

спочатку в річку Енц, а потім – в Неккар [25]. Аналогічна ситуація спостерігалася в і мулі очисних споруд Мюнхена, де джерелом кадмію були підприємства із виробництва ПВХ.



Пам'ятник загиблим від хвороби Ітай-ітай

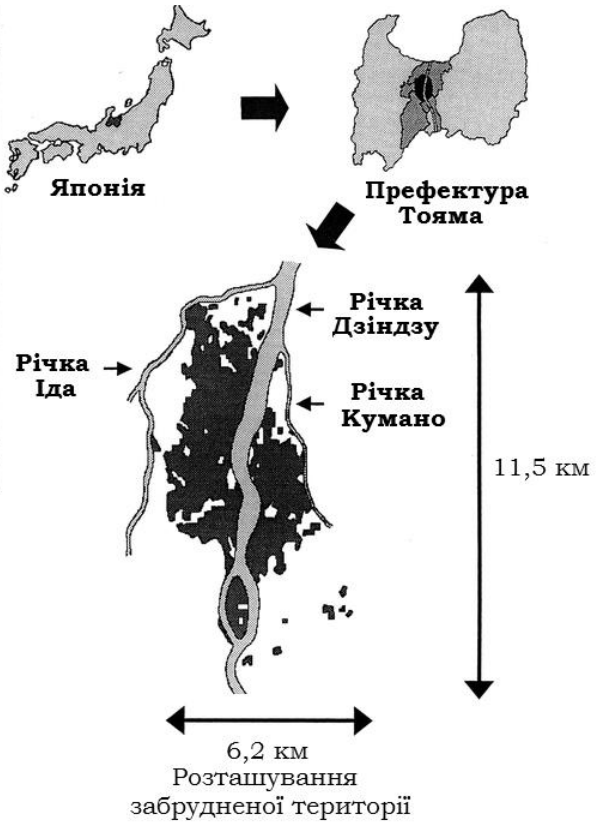


Рис. 6.19. Техногенна БГХ провінція із надлишком кадмію **в** префектурі Тояма (Японія) та симптоми ендемічного захворювання «Ітай-ітай» як результат хронічного кадмієвого отруєння

В місці впадіння річки Енц в Неккар у риб порівняно із рибами із Неккара в районі міста Гейдельберг максимальне перевищення вмісту Cd було 50-кратним; а в печінці риб – ще більші величини. Небезпека отруєння загрожувала перш за все плотиці (*Rutilus rutilus*), бо ця риба частково живиться мулом.

В ФРН в шламах із очисних споруд знаходили від 275 мг/кг Cd (в середньому 70 мг/кг) [26]. В інших країнах зустрічалися величини до 1500 мг/кг. Переробка шламів методом біоконверсії не очищає їх від важких металів. Тому в ФРН з метою охорони довкілля від забруднення кадмієм та іншими полютантами обмежується використання перероблених мулів очисних споруд.

Виявлено синергічні ефекти токсичності кадмію та цинку на молоді проростки пшениці [26].

БГХ провінції із підвищеним вмістом кадмію антропогенного походження утворюються навколо теплоцентралей, де спалюється вугілля. Кожна тонна ***кам'яного вугілля*** містить біля 2 г Cd (в нафті і природному газі його набагато менше). Протягом останніх 10-20 років зменшення споживання кам'яного вугілля вже значно знизило забруднення повітря кадмієм. Є ще один спосіб знизити забруднення повітря – потрібно спалювати не прямо саме вугілля, а рідкі продукти його сухої перегонки.

Наразі важливим джерелом забруднення значних територій кадмієм являються ***фосфатні добрива***, з якими у ґрунти, а, значить, у продукцію рослинництва та тваринництва, завжди потрапляє певна кількість кадмію. Відповідно до даних науково-дослідного інституту продуктів харчування у Відні, середній вміст кадмію в продуктах харчування вже сягнуло максимально дозволених концентрацій за нормативами ВООЗ – 2 мг/кг. Біля 40 % цієї кількості припадає на житній (чорний) хліб. Тому необхідно слідкувати за шляхами міграції кадмію в ланцюгу ґрунти – рослина – тварина.

З огляду на проблему із розсіюванням кадмію у складі фосфатних добрив, в 2018 р. Європарламент прийняв обмеження на його вміст. Протягом найближчих 6 років буде заборонено використання добрив із вмістом Cd понад 60 мг/1 кг P_2O_5. Виробникам добрив, що містять менше 20 мг/1 кг P_2O_5, дозволено додатково маркувати свою продукцію написом «низький вміст кадмію».

Високий вміст кадмію характерний для добрив, вироблених із осадових фосфоритів і апатитів, які добуваються у Єгипті, Того, Алжирі, Сенегалі, Ізраїлі, Тунісі, та найбільшого поставника – Марокко. Технологія видалення кадмію із апатитового концентрату не знайшла застосування у промислових масштабах, так як її впровадження збільшить вартість кінцевого продукту на 10-20 %,

Джерелом надходження кадмію в організм людини є тютюновий дим, одна цигарка містить у середньому 2 нг Cd, так як тютюн концентрує цей метал.

Виявлено цікавий феномен – споживання кофеїну суттєво, в 2 і більше рази, знижує вміст Cd в крові, тканинах піддослідних щурів [27]. На думку дослідників, кофеїн утворює комплексні сполуки із кадмієм, не допускаючи його засвоєння організмом.

13. **Антропогенні БГХ провінції із надлишком поліхлорбіфенілів (ПХБ) та діоксинів.** Восени 1964 р. ВВС США приступили до масованих

військових дій проти в'єтнамських партизан, застосувавши гербіцидні дефоліанти для обробки джунглів (операція Ranch Hand). Ліси були оброблені біля 96000 т гербіцидів, які містили, за різними оцінками, від 170 до 500 кг діоксинів. Постраждало не тільки мирне населення, а й американські солдати, які проводили цю «екологічну» операцію. У людей, які відчули дію високих доз ПХБ, розвивалися чіткі ознаки гострої інтоксикації та ендокринних захворювань, вроджені каліцтва дітей та онкологія.

Відомі приклади масових отруєнь людей внаслідок порушення герметичності теплообмінної апаратури в процесі рафінування рисового масла. Один випадок, який одержав назву «**хвороба Юшо**», стався на південному заході Японії в 1968 р., коли більше 1500 осіб отруїлися в результаті вживання у їжу рисового масла, забрудненого ПХБ та діоксинами (рис. 6.20).

Рис. 6.20. Симптоми «хвороби Юшо»

Другий аналогічний випадок, названий «**хворобою Ю-Ченг**», або «масляною хворобою», трапився в 1978-1979 рр. на Тайвані, коли протягом 9 місяців біля 2000 осіб вживали у їжу масло із рисових висівок, забруднених сумішшю ПХБ та фуранів в результаті витікання палива, яке використовувалося для приготування їжі. Ознаками отруєння були зміна забарвлення шкіри, збільшення та гіперсекреція молочних залоз, блювання, збільшення печінки, патологічні зміни периферійної нервової системи та складу крові, порушення функції надниркових. Рівень хронічних захворювань печінки у жертв хвороби Ю-Ченг в 2,7 рази вища, чим у контрольної групи. Діти у жертв цієї хвороби мали недостатній розумовий та фізичний розвиток, часті інфекції вух та верхніх дихальних шляхів.

6.4 БГХ провінції та ендемічні хвороби на території України

На території України зустрічаються як природні, так і техногенні БГХ провінції [28]. Відповідно до результатів моніторингу рухомих форм ряду мікроелементів у ґрунтовому покриві України, поведеному Інститутом фізіології рослин НАН України, на території країни виділяють чотири геохімічні зони:

- *Західну*, що включає наступні області: Волинську, Івано-Франківську, Закарпатську, Львівську, Рівненську, Тернопільську, Чернівецьку. Виявлено дефіцит таких елементів, як I, Co, Zn, Mn, в деяких місцевостях Рівненської і Волинської – Cu. У джерелах питного водопостачання, особливо в Закарпатті, дуже сильно збіднені на I;

- *Північно-Східну* – північні регіони Сумської, Київської, Вінницької, Чернігівської областей, Хмельницька, Житомирська області. Де зона із недостачею в ґрунтах рухомих форм Zn, Co, Mn, Cu. Йододефіцит у воді та ґрунтах виявлено в Чернігівській, Житомирській областях, на півночі Київської, Сумської областей;

- *Центральну* – південь Чернігівської, Сумської, Вінницької, Київської областей, Полтавська, Черкаська області, північ Одеської, Харківської, Кіровоградської областей;

- *Південну* - Миколаївська, Херсонська, Дніпропетровська, Запорізька, Донецька, Луганська області, південь та центр Одеської й Кіровоградської областей.

Центральна та південна зони достатньо забезпечені мікроелементами, за винятком локальних областей з дефіцитом Zn, Co, а подекуди – надлишок Mn, B.

Серед них слід відмітити такі різновиди:

1. **Природні БГХ провінції зі зниженим вмістом I.** Вище описана закономірність, що ендемічний зоб як наслідок дефіциту йоду зустрічається у високогірних районах та у лісовій зоні із підзолистими ґрунтами. Тому зрозуміло, що осередками йододефіциту є територія Західної України та зона Полісся (Волинська, Рівненська, Тернопільська, Львівська, Чернівецька, Житомирська, Київська області) (рис. 6.21).

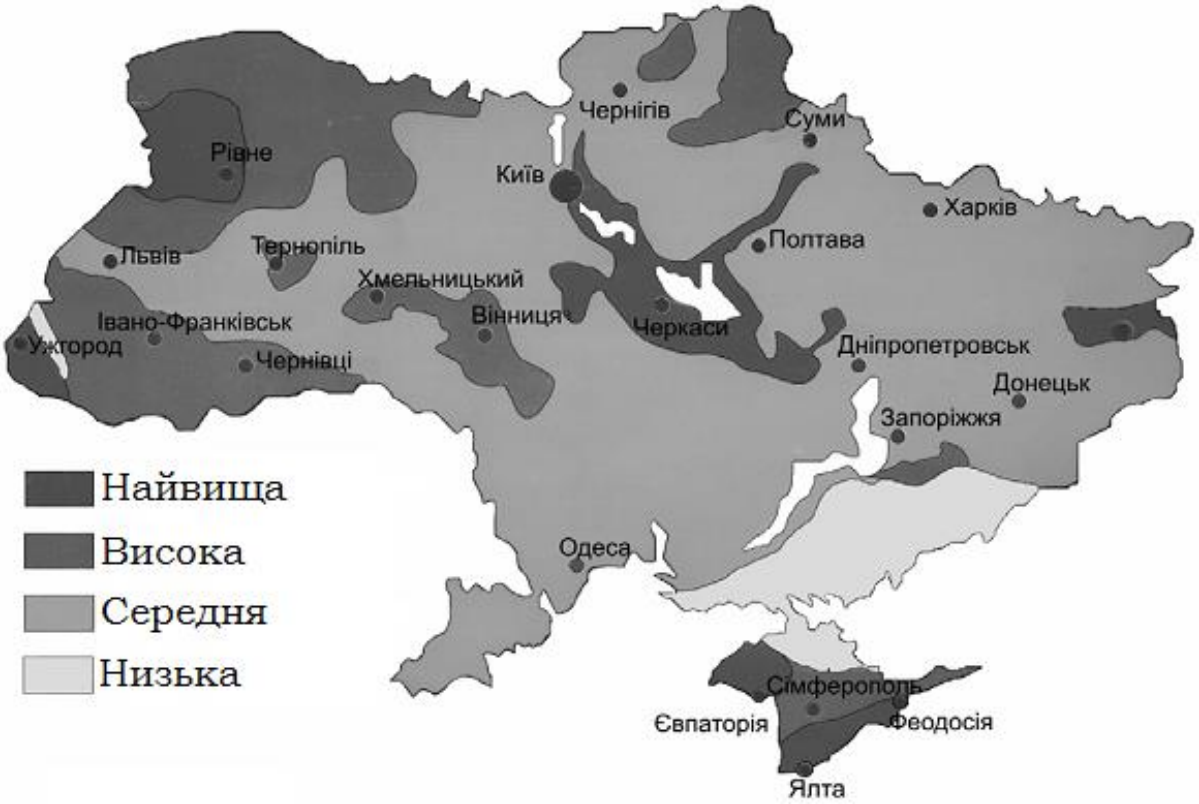


Рис. 6.21. Ступінь ризику розвитку йододефіцитних станів в населення України [29]

Симптоми цієї ендемічної хвороби виявлено в понад 10 % населення.

Станом на 2013 р. в Україні нараховувалося 35185 випадків дифузно-токсичного зобу, 431788 – ендемічного зобу серед дорослого населення. Якщо зважити на те, що відсутність загальної диспансеризації привела до різкого зниження кількості діагностованих випадків, ці цифри можна сміливо збільшувати як мінімум на порядок.

Ступінь тяжкості ендемії оцінюється за такою шкалою вмісту йоду в питній воді: 0,001-0,002 мг/л – важка; 0,002-0,003 мг/л – середня; а 0,003-0,004 мг/л – легка. За вимогами ДСанПіН 2.2.4-171-10, у фізіологічно повноцінній питній воді повинно міститися 0,020-0,030 мг I/л. На територіях із різким йододефіцитом України надходження йоду складає всього 0,02-0,08 мг за добу при потребу в 0,20-0,22 мг.

Дефіцит йоду поглиблюється іншими чинниками, що підвищують ризики ендемічного зобу: високий вміст фтору (Чернігівська обл.), надлишок розчиненої органічної речовини у питній воді – гумітів, фульватів, дефіцит Cu, Se, Zn, Co, який поєднується із надлишком Hg, Mo, Ca. Йододефіцит є причиною зростання випадків жіночого безпліддя в Україні, кількості випадків розумової відсталості у дітей. Смертність дітей

у регіонах, ендемічних по йоду, значно вища, ніж у районах із нормальним забезпеченням.

На рис. 6.22 наведено дані, що підтверджують залежність між рівнем ендемічності йододефіциту та частотністю морфологічних змін щитовидної залози у дітей різних регіонів України.

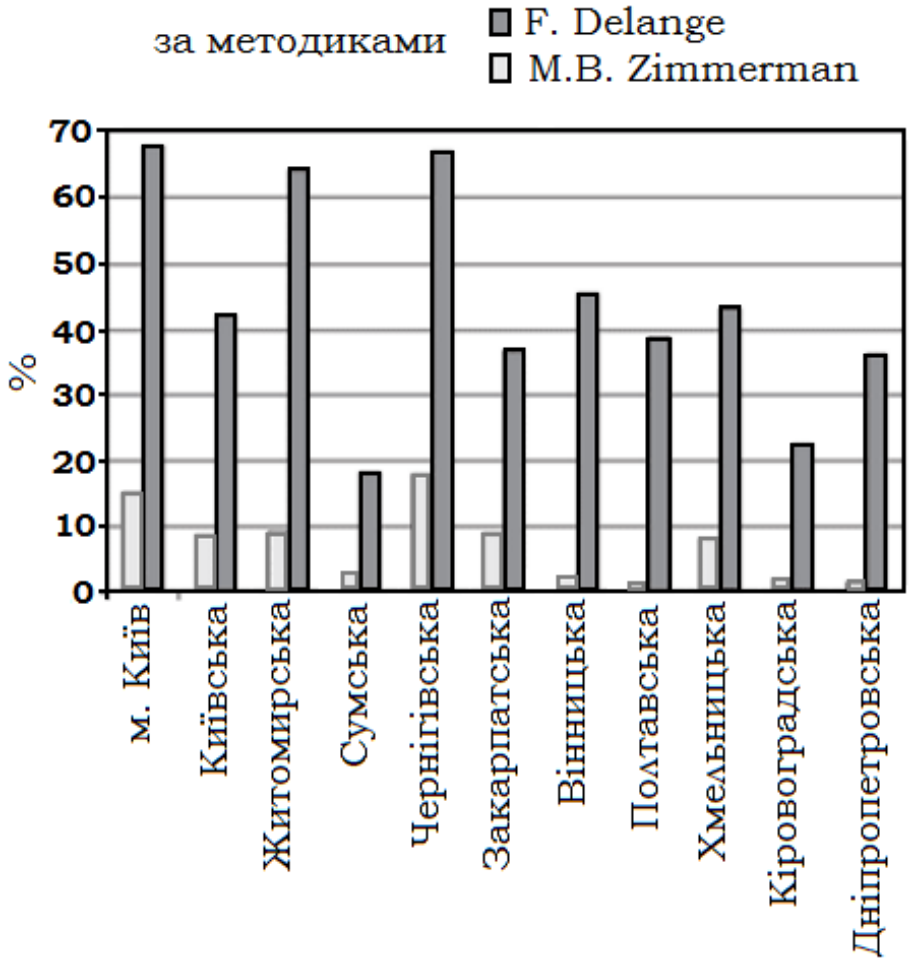


Рис. 6.22. Частота дифузного збільшення щитовидної залози у дітей за нормами, рекомендованими F. Delange et al та M. Zimmerman et al, дослідження 2005-2007 рр. [30]

Державна цільова соціальна програма із запобігання виникнення захворювань, спричинених йодною недостатністю на 2010-2014 роки, не привела до очікуваних результатів, а наразі взагалі не виконується внаслідок відсутності фінансування.

2. **Природні БГХ провінції із надлишком F.** За результатами медико-географічних та геохімічних досліджень вмісту F в питній воді, ґрунтах та харчовій продукції виокремлено 4 біогеохімічних провінції:

- *Перша* – концентрація F у природних водах, які використовують

для питного водопостачання, нижча межі визначення або вкрай низький фіксується в Закарпатті, Львівщині, Волині, Івано-Франківській, Чернівецькій, Рівненській областях;

- *Друга* – концентрація F нижча за фізіологічну норму (менше 0,5 мг/л) – характерна для Хмельницької, Житомирської, Миколаївської, Вінницької, Запорізької, Одеської, Херсонської, Київської областей;

- *Третя* - концентрація F в межах показників фізіологічної повноцінності питної води (0,5-1,2 мг/л) виявлена у більшості вододжерел Сумської, Чернігівської, Харківської, Луганської, Черкаської областей;

- *Четверта* – концентрація F в питній воді перевищує фізіологічну норму (понад 1,2 мг/л): виявлено у Полтавській, Донецькій, Дніпропетровській, Кіровоградській областях.

Розподіл F в природних водах, які використовуються для питних цілей, зумовлений наступними чинниками (рис. 6.23, 6.24):

- Характер водоносного горизонту;
- Хімічний склад води та порід, що оточують водоносний горизонт;
- Приуроченість вододжерел до зон тектонічних розломів;

Техногенне забруднення (добування руд, менше – агропромислових комплексів). Так, зміна хімічного складу води у сторону більш мінералізованої, лужної, натрій-хлоридної супроводжується зменшенням вмісту солей кальцію і збільшенням концентрації фтору.

Типовим чинником, що зумовлює високий вміст фторидів, є розвантаження глибинних підземних мінералізованих вод у зоні тектонічних розломів, соляних куполів. На рис. 6.24 показано розподіл F у підземних водах Полтавщини. Області з найвищим вмістом (7 і більше мг/л) приурочені до областей тектонічних порушень (у вигляді смуги меридіонального розлому через Хорольський, Лубенський та Миргородський райони) та виходів соляних куполів у Полтавському. Решетилівському, Карлівському, Чугуївському районах). Очевидно, це наслідок гідродинамічного зв’язку між водоносними горизонтами верхніх зон із глибокозалягаючими мінералізованими водами зон тектонічних порушень. Відбувається змішення хімічної рівноваги між фторвмісними породами та природними розчинами. Низький вміст кальцію сприяє розвиненню фторвмісних мінералів, бо за його наявності саме добуток розчинності CaF_2 ($4 \cdot 10^{-11}$) контролює концентрацію F^- в природних водах.

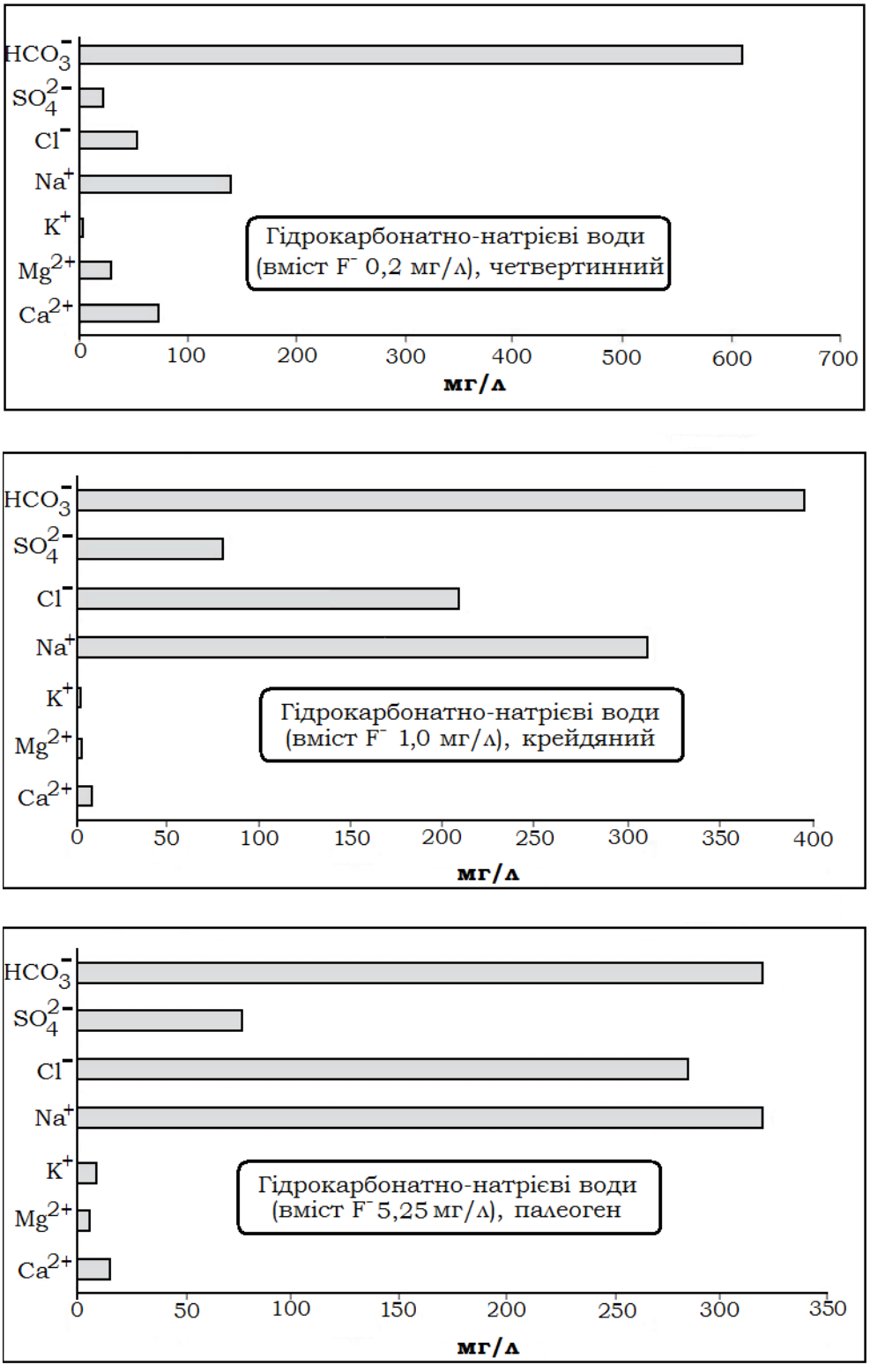


Рис. 6.23. Вплив хімічного складу води, періоду і формування на вміст фтору [31]

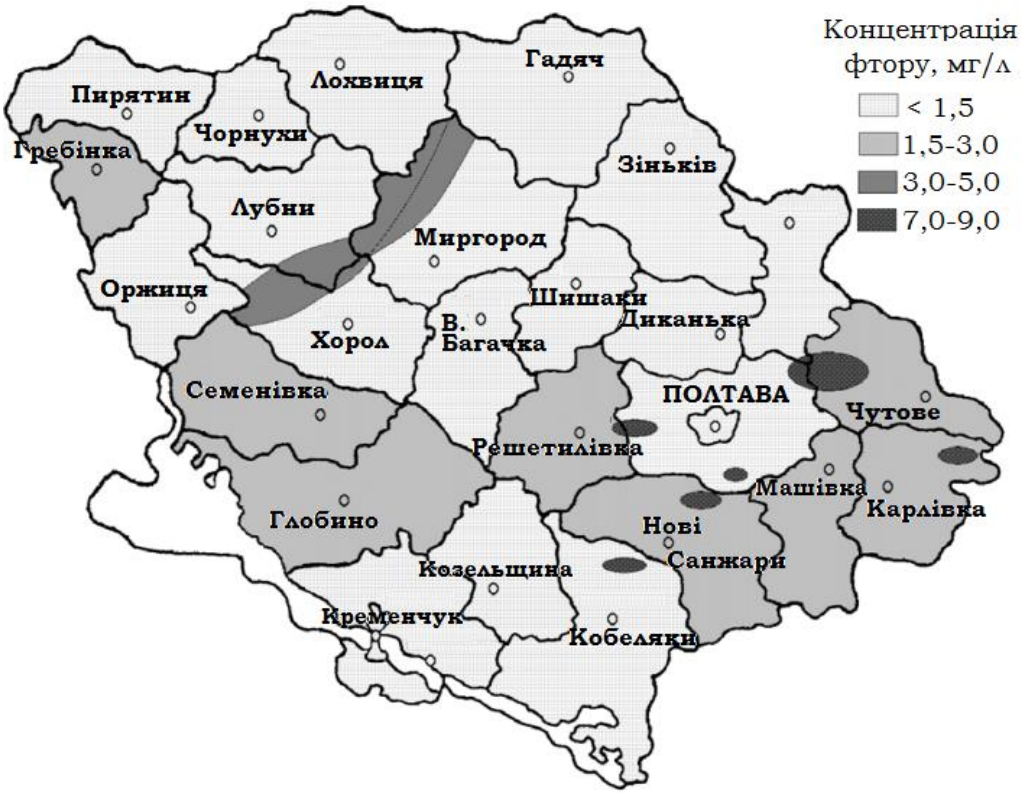


Рис. 6.24. Вміст фтору у підземних водах Полтавської області в межах Бучацької фтороносної БГХ провінції [31]

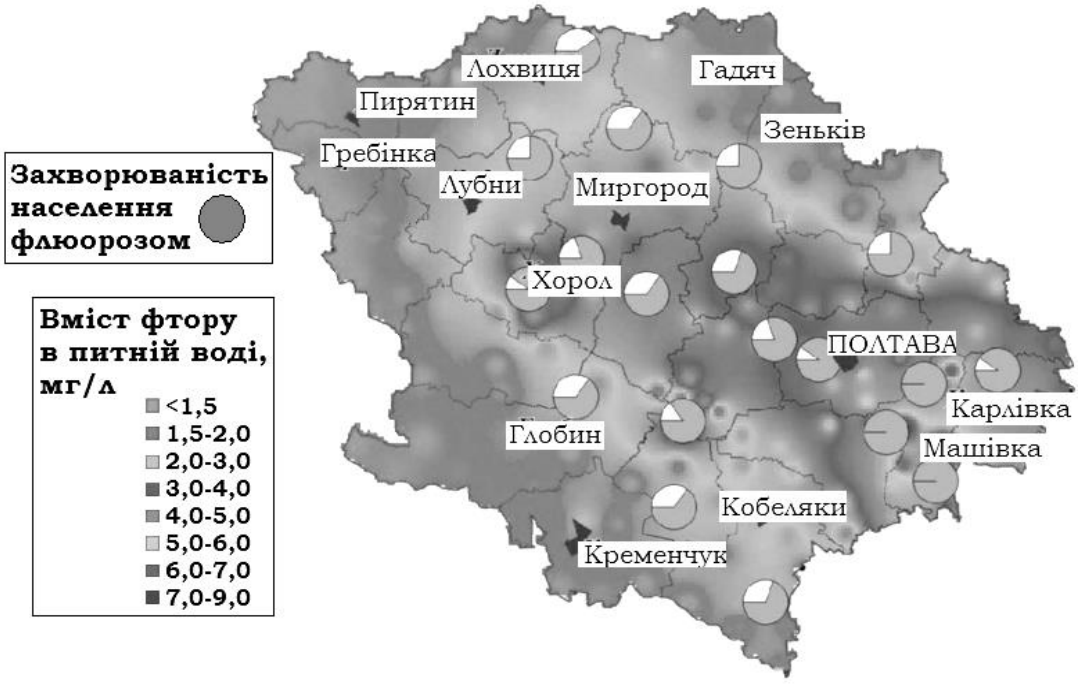


Рис. 6.25. Карта зв'язку вмісту фтору у питній воді в межах Бучакської фтороносної БГХ провінції (Полтавська обл.) та рівнем захворюваності та дентальний флюороз [32]

Таким чином, максимальна кількість фтору міститься у підземних водах, що містять мало Ca^{2+}, а мінеральна матриця представлена йонами HCO_3^-, Cl^-, Na^+, причому переважна кількість фтору існує у вигляді простого йону F^- (понад 98 %). Ендемічне захворювання на флюороз є наслідком споживанням питної води з високим вмістом F^-, високим вмістом Sr^{2+} та низьким вмістом Ca^{2+}. Тому визначальним критерієм слід вважати або співвідношення F^-/Ca^{2+} або коефіцієнт БГХ активності фтору у вигляді співвідношення $F^-/ (CaF^+ + MgF^+)$. При наявності йонів Fe^{n+} слід включати до розгляду комплексну сполуку с фтором, і співвідношення прийме вигляд: $F^-/ (CaF^+ + MgF^+ + Fe_nF_m^{n-m})$.

Судячи із даних, наведених на рис. 6.25, у регіонах з максимальною концентрацію фтору ступінь захворюваності на флюороз сягає майже 100 % (Полтавський, Карлівський, Машівський райони). В середньому в цій БГХ провінції спостерігається зубний флюороз в 90 % населення. Ураженими виявляються кісткова система, м'язи, печінка, шлунково-кишковий тракт, ендокринна система. Виходячи із викладених вище міркувань щодо хімічної природи міграції фтору, для профілактики цього ендемічного захворювання слід рекомендувати населенню вживати більше продуктів, що містять антагоніст фтору – сполуки Са. Також можна проводити де фторування питної води, для чого розроблено багато способів.

Окремі локальні БГХ провінції з підвищеним вмістом F в підземних водах існують в ***Чернігівській*** області. Там для централізованого питного водопостачання використовують нижньо- та верхньокрейдяний, харківський і бучацький горизонти. Внаслідок проникання більш глибоких високомінералізованих вод в крейдяному горизонту вміст фтору вищий за рекомендовану норму. Непрямим підтвердженням є наявність родовищ розсолу сульфату магнію – бішофіту, який добувають на глибинах понад 500 м на Чернігівщині. Так, у м. Прилуки вміст F сягає 2,8 мг/л, в Ніжині – до 3,5 мг/л, в Мені -2,2 мг/л. У цих містах виявлено досить високий рівень захворюваності на зубний флюороз. Так, за власними даними, у школярів у віці 6-14 років м. Ніжина його виявлено в 48 % школярів (від середнього до тяжкого ступеня ураження зубної емалі). У цьому місті намагаються знизити вміст F у питній воді шляхом змішування із водами інших горизонтів. Слід відмітити, що, як і у Полтавській обл., вода містить дуже мало Са і Mg – показник загальної твердості 0,5-0,7 ммоль/л.

Збільшення вмісту F в підземних водах встановлено на локальних

ділянках в ***Одеській*** області. Це так званий Арацизький розлом - зона тектонічно-магматичної активізації та локальні області інших тектонічних порушень. При цьому, аналогічно до Полтавської та Чернігівської областей, фтор надходить до горизонтів, які використовують для питного водопостачання, із глибинних вод із високою мінералізацією. В містах Тарутіно, Татарбунари вміст фтору в питній воді сягає 7 мг/л.

3. **Техногенна БГХ провінція зі підвищеним вмістом F.** Для водопостачання Львівської області використовують води крейдяних, карбонових та девонських відкладів з досить низьким вмістом F, які відносяться до Волино-Подільського артезіанського басейну. Проте підземні водозабори питного водопостачання у районі розташування Червоноградського гірничопромислового комплексу характеризуються підвищеним вмістом цього елементу. Так, у воді шахтних колодязів міст Сокаль, Червоноград, Соснівського, Бендюзького, Межирічанського, Борятинського, Правдинського районів вміст фтору становить до 3,5 мг/л, зафіксований максимум на Сосновському сягав 4 мг/л [33]. Факт антропогенного впливу на вміст фтору підтверджується тим, що його концентрація досить непостійна в часі і коливається від 1,0 до 3,5 мг/л. Найменший вміст кальцію у воді крейдового водоносного горизонту виявлено в межах Соснівського водозабору. Такий склад питної води, зокрема відношення концентрації кальцію і фтору, призвів до 178 захворювання дітей м. Соснівки наприкінці XX ст. на флюороз [33]. Нині вода з Соснівського водозабору використовується лише для технічних потреб.

Ендемічним по фтору є також район с. Топорів Буського району Львівської області, де вміст фтору у воді централізованого водопостачання коливається від 5,3 до 7,0 мг/л. Для порівняння – у воді шахтних криниць його всього лише 0,08 мг/л. Аномально висока концентрація F в артезіанських горизонтах викликана, скоріше за все, природним фактором – надходженням глибинних підземних вод до експлуатаційного горизонту в зоні тектонічних розломів. Нині для питних потреб населення с. Топорів використовує воду джерел децентралізованого водопостачання (шахтні колодязі) [33].

4. **Техногенна БГХ провінція зі підвищеним вмістом важких металів.**

До переліку 25 найбільших забруднювачів навколишнього середовища в Україні входить Луганська ТЕС внаслідок того, що вона

щодня спалює 4,5 і більше тис. т вугілля. Найбільш проблемними з точки зору транспорту полютантів із газовими видиками у атмосферу є тверді аерозолі із розмірами частинок більше 10 мкм, які відносно швидко осідають на поверхню. Частинки розмірами від 4 до 10 мкм мігрують з повітряними потоками на висоті понад 1 км на відстані до тисячі кілометрів. Зважені частинки діаметром менше 4 мкм можуть перебувати в атмосфері роками [34].

Результати дослідження зон забруднення території навколо Луганської ТЕС, представлено на рис. 6.26. Виявлений масштаб забруднення у горизонтальній площині склав 45-50 км. Проведені дослідження 11 агроценозів у зоні впливу станції, розташованих на однаковому віддаленні у напрямку на північний захід, який відповідає переважаючому напрямку вітрів, та такої ж кількості напрямку на північний схід.

Область локальної антропогенної БГХ провінції простягається на відстань як мінімум 25-30 км. Перевищення фонового вмісту валових форм у ареалах, розташованих у північно-західному напрямку, складає (разів):

- Zn – 1,18÷1,97;
- Ni – 1,12÷1,95;
- Pb – 1,03÷1,44;
- Co – 1,36÷3,18;
- Mn – 1,42÷1,74.

У протилежному північно-східному напрямку рівні забруднення за вмістом валових форм важких металів значно нижчі, майже не відрізняючись від фонових.

Вміст рухомих форм полютантів починає зменшуватися на відстані 10-15 км від місця розташування ТЕС. Перевищення локальні, в основному зосереджені Що стосується рухомих форм важких металів, то вже на відстані 10-15 км відбувається помітний спад рівнів забруднення. заплавах річок, балках, ярах.

Зони забруднення грунтів навколо Луганської ТЕС № зони	Відстань від ТЕС, км	Перевищення вмісту важких металів по відношенню до фону, разів
1 Охоронна зона навколо підприємства		100
2 Зона 1	2,5 - 5,0	200-50
3 Зона 2	4,0 - 8,0	10-20
4 Зона 3	8,0 - 15,0	5-10
5 Зона 4	12,0 - 25,0	2-5
6 Фон	25,0 - 45,0	1,0
7 Буферна зона	45,0 - 60,0	1,0
8 Зелена зона	60,0 - 75,0	1,0

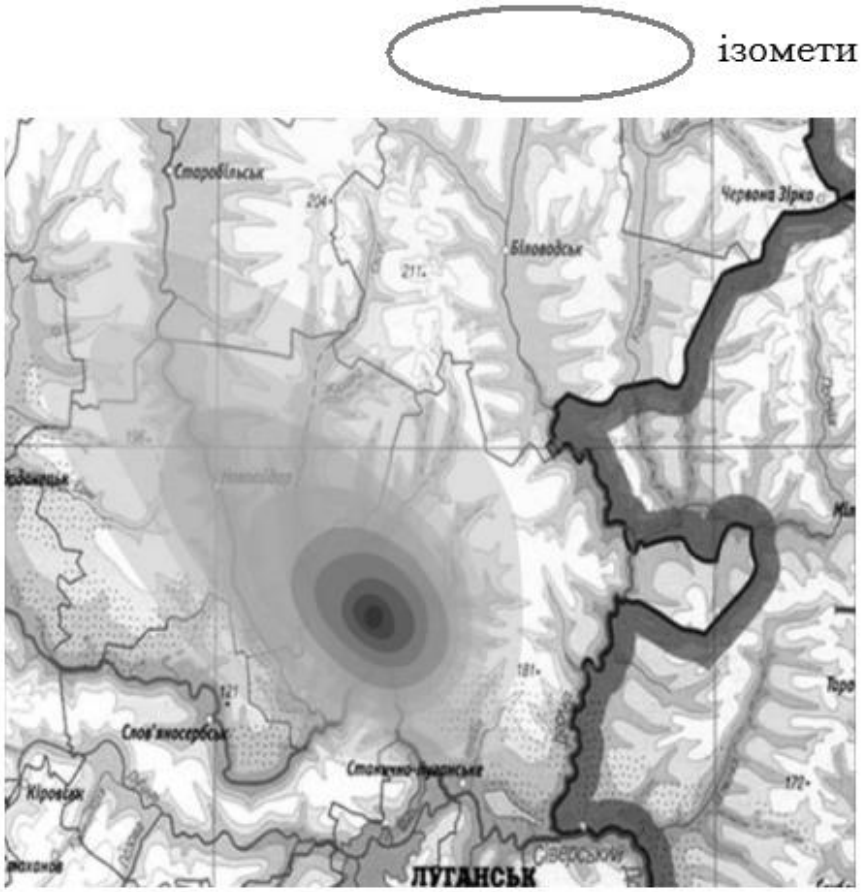


Рис. 6.26. Техногенна БГХ провінція із підвищеним вмістом важких металів навколо Луганської ТЕС [34]

Незважаючи на досить високу самоочищувальну здатність грунтового покриву на даній території, представленого черноземами звичайними малогумусними важкосуглинковими, де вміст адсорбенту – глинистої фракції складає від 51 до 69 %, антропогенне навантаження перевищує сорбційну ємність, тому важкі метали виявлено і в рослинному покриві. Ареал забруднення рослин точно повторює контури зони забруднення грунтів, витягнутої у північно-західному напрямку. Концентрація важких металів навіть на відстані 5 км від станції перевищує ГДК у сіні, пшеничному зерні, кукурудзі на зерно, ячмені [34].

ЗАКЛЮЧЕННЯ

Розуміння основ вчення про БГХ районування та БГХ провінції необхідне для вивчення проблем ряду суміжних дисциплін, таких як медична екологія та медична географія, геохімія ландшафтів, грунтознавство, екологічна хімія. Ідея про трансляцію аномального розподілу хімічних елементів у земній корі, ґрунтовому покриві, природних водах на організм людей та тварин є практичною основою для прогнозування, діагностики та лікування ендемічних захворювань, зумовлених надлишком, недостачею чи незбалансованістю вмісту хімічних елементів у довкіллі.

Список джерел літератури

1. Ковальский В.В. Геохимическая экология. – М.: Наука, 1974. – 302 с.
2. Ковальский В.В. Геохимическая среда и жизнь. - М., 1982. - 78 с.
3. Торшин С.П. Биогеохимия радионуклидов: Учебник [Электронный ресурс] / Торшин С.П., Смолина Г.А. - М.: НИЦ ИНФРА-М, 2016. - 320 с. – Режим доступа: *https://studref.com/315165/ekologiya/biogeohimiya_radionuklidov.*
4. Бабенко Г.А., Решеткина Л.П. Применение микроэлементов в медицине. – Киев: «Здоров'я», 1971.– 468 с.
5. Хакимова А. М., Юнусова А. Н. Эндемический зоб и его профилактика. – Казань: Казанское книжное издательство, 1979. – 81 с.
6. Авцын А.П. Микроэлементозы человека: этиология, классификация, органопатология. – М.: Медицина, 1991. – 496 с.
7. Сніжко С. І. Оцінка та прогнозування якості природних вод.– К.: Ніка-Центр, 2001. – 264 с.
8. Alabaster J.S., Lloyd R. Water Quality Criteria for Freshwater Fish. – London: Butterworths. – 1982. – 361 pp.
9. Directive 2006/44/EC of The European Parliament and of the Council of 6 September 2006 on the quality of fresh waters needing protection or improvement in order to support fish life (codified version) (Text with EEA relevance) [Electronic resource]. – Available at: *http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:264:0020:0031:EN:PDF*
10. Council Directive 76/464/EEC of 4 May 1976 on pollution caused by certain dangerous substances discharged into the aquatic environment of the Community [Electronic resource]. – Available at: *http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A31976L0464).*
11. Лукьяненко В.И. Токсикология рыб /В.И. Лукьяненко. - М.: Пищ. пром-сть, 1967.- 216 с.
12. Ермаков В.В. Вопросы биогеохимии селена в связи с проявлением селензависимых эндемических заболеваний животных и человека / Ермаков В.В., Алексеева С.А., Дегтярев А.П. [и др.] // Матер. Второй российской школы "Геохим. экология и биогеохим. районирование биосферы", М., 25-28 янв. 1999 г. М., 1999. - С. 50-53.
13. Мерецька В.В., Капрельянц Л.В. Показники якості селеновмісних дріжджів // Розробка нових видів харчових продуктів з нетрадиційних видів сировини. - Наук. праці ОДАХТ. - Одеса, 1999. - Вип. 20. - С. 178-180.
14. Ермаков В.В., Карпова Е.А., Корж В.Д., Остроумов С.А. Инновационные аспекты биогеохимии / Отв. ред. М.А. Федонкин, С.А. Остроумов. – М.: ГЕОХИ РАН, 2012. – 360 с.

15. Йодный дефицит: где мы теперь? (Эффективность белорусской стратегии ликвидации йодного дефицита:15-летний опыт) [Электронный ресурс] / Т.В. Мохорт, Н.Д. Коломиец, Е.В. Федоренко [и др.] // Международный эндокринологический журнал. – 2015. – Т. 2 (66). – Режим доступа: *http://www.mif-ua.com/archive/article_print/40541.*
16. Анспок П.И. Микроудобрения: Справочная книга. – Л.: Колос, Ленингр. От-ние, 1978. – 272 с.
17. Zimmermann M.B, Andersson M. Update on iodine status worldwide // Curr. Opin Endocrinol Diabetes Obes. - 2012. – Vol. 19. – P.392-397.
18. Ermakov V.V. A.P. Vinogradov's Concept of Biogeochemical Provinces and Its Development / Geochemistry International. – 2017. - Vol. 55, No. 10. – P. 872-886.
19. Рустамбекова С.А., Барабошкина Т.А. Микроэлементозы и факторы экологического риска / Под ред. В.В. Горшкова. – М.: Университетская книга: Логос, 2006. – 112 с.
20. Петринич В.В, Петринич О.А. Марганець: токсикологічні, гігієнічні та біологічні аспекти // Клінічна та експериментальна патологія. – 2017. – Т. XVI, № 1 (59). – С. 182-184.
21. Горбачев А.Л., Добродеева Л.К., Теддер Ю.Р., Шацова Е.Н. Биогеохимическая характеристика северных регионов. Микроэлементный статус населения Архангельской области и прогноз развития эндемических заболеваний // Экология человека. – 2007. - № 1. – С. 4-11.
22. Brimblecombe Peter. Air composition and Chemistry: the 2d Edition. – Cambridge University Press, 1996. – 268 p.
23. Остромогильский А. Х., Петрухин В. А. Тяжелые металлы в атмосфере: источники поступления и методы оценки их влияния. / Мониторинг фонового загрязнения природных сред. – Л.: Гидрометеоиздат, 1984. – Вып. 2. – С. 56 – 70.
24. Стабилизаторы поливинилхлорида Наука и эпоха: монография / Г. К. Аминова [и др.]; под общ. ред. проф. О.И. Кирикова. - М.-Воронеж, 2012. - С. 277-297.
25. Эйхлер В. Яды в нашей пище: пер. с нем. – М.: Мир, 1986. – 202 с.
26. Kastori R., Petrović M., Petrović N. Effect of excess lead, cadmium, copper, and zinc on water relations in sunflower // Journal of Plant Nutrition. – 1992. – Vol. 15, Issue 1. – P. 2427-2439.
27. Caffeine reduces cadmium accumulation in the organism and enhances the levels of antioxidant protein expression in the epididymis / Lacorte L.M., Seiva F.R., Rinaldi J.C. [et al] // Reproductive Toxicology. – 2013. – Vol. 35. – P. 137-143.
28. Трахтенберг И.М. Нарушение химического равновесия как причина болезней. К проблеме геохимических аномалий и эндемических болезней / И.М. Трахтенберг // Охорона здоров'я. – 2009. - № 18 (223). – С. 63-64.

29. Pearce E.N., Andersson M., Zimmermann M.B. The global situation with the provision of iodine in 2013 // Zdorov"ya Ukrayiny. Tematychnyy nomer «Endokrynolohiya». - Cherven' 2013 r. - S. 34-35.

30. Кравченко В.І. Йододефіцит триває – здоров'я населення України погіршується [Електронний ресурс] / Международный эндокринологический журнал. – 2008. – Т. 6(18). – Режим доступу: *http://www.mif-ua.com/archive/article_print/7743.*

31. Бойко І. А. Моніторинг фтору – одного з пріоритетних елементів підземної питної води Полтавської гідрохімічної провінції [Електронний ресурс] / Вісник Полтавської державної аграрної академії. – 2012. – № 2. – С. 212-216. – Режим доступу: *https://www.pdaa.edu.ua/sites/default/files/visnyk/2012/02/212.pdf.*

32. Жовинский Э.Я., Крюченко Н.О. Полтавская фтороносная провинция [Электронный ресурс]. – Режим доступа*: https://cleanwater.org.ua/poltavskaya-ftoronosnaya-provyntsyya/.*

33. Рудько Г.І., Маційовська О.О. Розподіл фтору в природних водах [Електронний ресурс] // Вісн. Нац. ун-ту "Львів. політехніка". – 2010. - № 664. – С. 171-178. – Режим доступу: *http://ena.lp.edu.ua:8080/bitstream/ntb/8043/1/29.pdf.*

34. 34. Гаврилюк Ю.В., Тохтарь К.І. Рівні забруднення важкими металами агроландшафтів Луганської області [Електронний ресурс] //Біологія та валеологія. – 2018. - № 20. – С. 29-34. – Режим доступу: *http://journals.hnpu.edu.ua/index.php/biology/article/view/1614.*

РОЗДІЛ 7 БІОГЕОХІМІЧНІ ЦИКЛИ

Явище кругообігу речовин в природі описано ще в середині XIX ст. засновником агрохімії, німецьким науковцем Ю. Лібіхом (нім. J. Von Liebig) та французьким хіміком Ж. Б. Буссенго (фр. J. B. Boussingault). Термін «біогеохімічний цикл» введений в 1910 роках В.І. Вернадським, який розробив теоретичні основи БГХ циклічності у вченні про біосферу та роботах з біогеохімії. Головною геохімічною особливістю живої речовини є те, що вона, пропускаючи через себе атоми хімічних елементів земної кори, гідросфери та атмосфери, здійснює у процесі життєдіяльності їх закономірну диференціацію. Завершуючи свій життєвий цикл, організми повертають природі все, що взяли у неї протягом життя. В. І. Вернадський підрахував, що за час існування на Землі біосфери було створено $3{,}5 \cdot 10^{19}$ т біомаси, що майже в 2 рази перевищує масу всієї земної кори, яка становить $2 \cdot 10^{19}$ т.

Спершу процеси обміну хімічними елементами мали циклічний характер завдяки добовим, сезонним, річним та більш тривалим циклам коливань потоку енергії, яка надходить віл Сонця. Циклічність цих процесів змінювалася протягом геологічної історії Землі, в результаті чого змінювався хімічний склад всіх складових планети. Жива матерія вбудовувалася в існуючі геологічні цикли та продукувала різні продукти життєдіяльності, накопичення яких кардинально змінило кількісні на якісні показники міграційних потоків.

Природно, що функціонування БГХ циклів зумовлено коливальними процесами сонячної активності, так як основним джерелом енергії для руху біосфери є енергія Сонця. Геологічні ж цикли можуть реалізуватися за рахунок внутрішньої (хтонічної) енергії Землі. Фізичний механізм передачі потоку сонячної енергії у біосферу показано на рис. 7.1. Очевидно, що енергетичні потоки передаються у вигляді коливань всього частотного діапазону.

Тому як першопричину функціонування БГХ циклів розглянемо циклічність енергетичних процесів на Сонці. Їх природу сучасна наука пояснити не може, проте достатньо повно вивчено їх прояви.

Австрійський астроном Р. Вольф (нім. J. R. Wolf) запропонував оцінювати сонячну активність у вигляді комбінованого індексу сонячних плям, який названо числом Вольфа, які позначають першою літерою його прізвища - W. Він вперше побудував графік інтенсивності плямоутворення на Сонці, починаючи з 1700 до 1848 р. В подальшому цей графік постійно доповнювався, наразі – навіть щоденними даними.

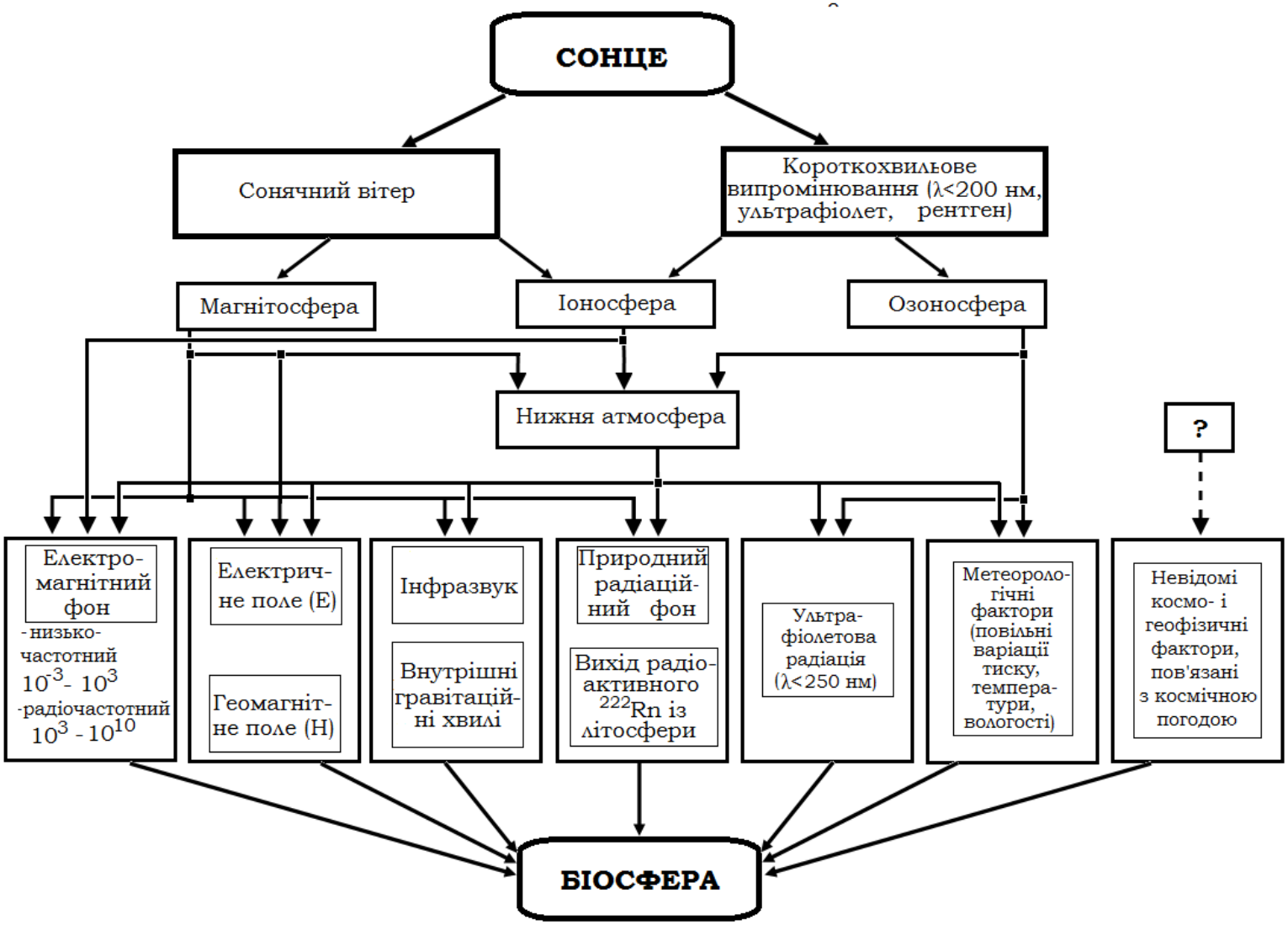


Рис. 7.1. Схема енергетичних взаємодій Сонця та біосфери Землі [1]

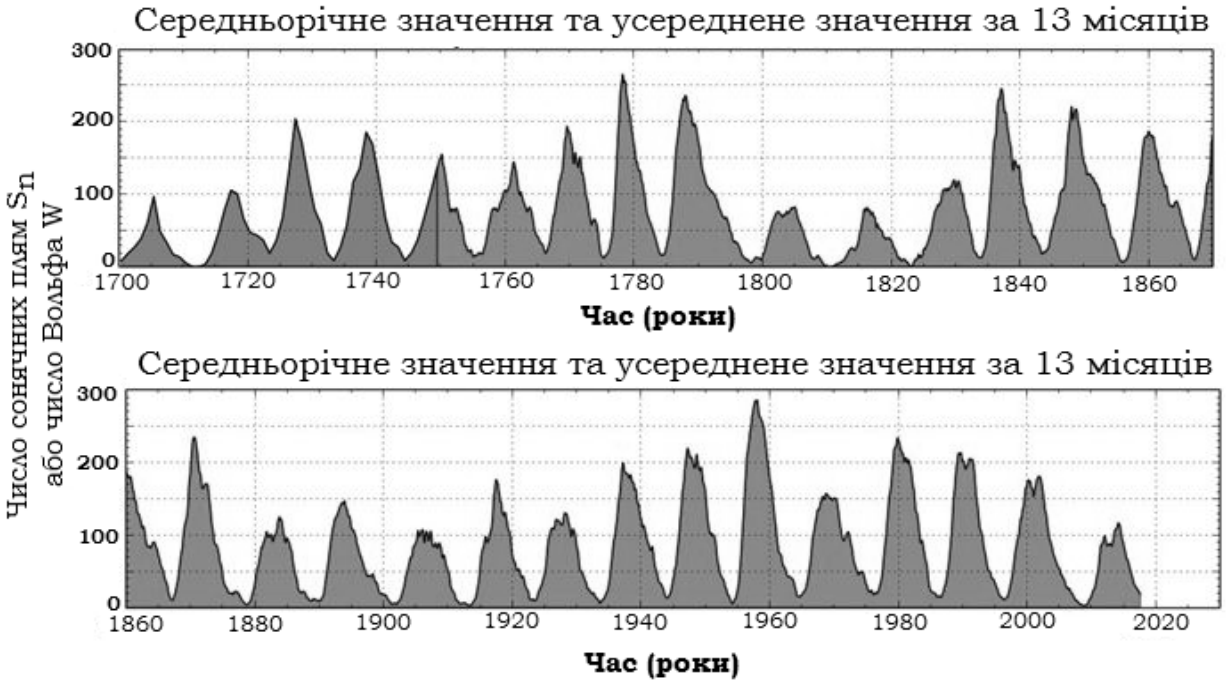


Рис. 7.2.Відслідковані цикли сонячної активності [2]

Як правило, у роки мінімумів варіація W– в межах від 0 до 10, а в роки типових максимумів – від 50 до 100. Графік, який демонструє динаміку коливання рівня сонячної активності через показник кількості плям, показаний на рис. 7.2.

Відповідно до прогнозів, наступний цикл сонячної активності розпочнеться в 2019-2020 роках. В 2018 р. крива сповзла майже до нуля (W=10), це був найнижчий показник за весь період спостережень

Крім відкритого Вольфом 11-річного циклу, відомі також відкриті в кінці XIX ст. 72-річний (2 по 36 років) цикл Ганського та відкритий в середині XX ст. більш ніж 600-річний цикл Рубашева, 22-річний парний цикл Гневишева-Оля, де другий у парі 11-річний цикл порівняно з попереднім в 1,4 рази вищий за величиною сонячної активності, та інші [3].

Таким чином, коливальний характер міграційних процесів хімічних елементів являється наслідком загального руху матерії у всесвіті.

Циклічні процеси обміну речовиною між компонентами біосфери трансформувалися протягом геологічної історії Землі, що приводило до зміни хімічного складу атмосфери, гідросфери, літосфери. Жива речовина втручалась в існуючу систему геологічних циклів та накопичувала продукти своєї життєдіяльності. Їх накопичення сильно змінювало циклічні міграційні потоки.

Розрахунки розподілу мас хімічних елементів у біосфері в цілому та мас, які мігрують, - нетривіальна задача. Оцінки різних авторів часто мають значні розходження, загальновизнаних даних наразі немає.

Ці розрахунки базуються на двох групах даних:

- Про середні значення концентрацій елементів у компонентах біосфери: масі флори та фауни, воді річок, морів та океанів, у педосфері тощо;

- Про масу кожного компоненту біосфери окремо.

Тому у ряді випадків буде наведено кілька варіантів схем кругообігу, якщо вони значно не співпадають в основних оцінках.

7.1 Загальні поняття

Біогеохімічний цикл - це сукупність відносно замкнених шляхів переміщення речовин через живі організми та середовище їх проживання

Назва базується на тому факті, що в їх забезпеченні приймають участь як біологічні, так і геохімічні процеси.

Зовсім необов'язково, щоб елементи у прямому фізичному сенсі цього слова рухалися по колу. Однак по мірі переходу із складу однієї молекули до іншої у складі організмів та довкілля один і той же атом може раз за разом повертатися у якийсь певний стан. В цьому – прояв циклічності.

На рис. 7.3 представлено запропонований американським біологом, засновником системної екології Ю. Одумом (E.P. Odum) варіант поєднання БГХ циклу із потоками енергії, який рухає кругообіг речовин. В природі не зустрічаються випадки, коли хімічні елементи рівномірно розподілені по всій екосистемі, до того ж вони часто знаходяться у різній хімічній формі (ступенях окиснення) та агрегатному стані.

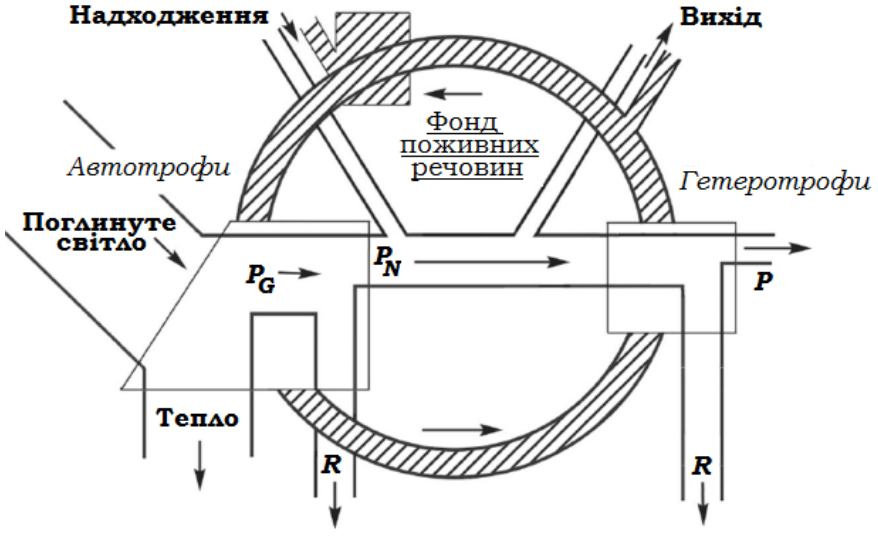


Рис. 7.3. БГХ кругообіг (заштриховане коло) на фоні спрощеної схеми потоку енергії: P_G–валова продукція; P_N–чиста первинна продукція, яку можуть спожити гетеротрофи в самій системі або та продукція, що може бути експортована; P – вторинна продукція; R – дихання [4]

На шляху між гетеротрофами і автотрофами хімічні елементи потрапляють у так званий ***резервний фонд*** (рис. 7.4). Це – частина колообігу, яку можна умовно вважати відділеною від живої матерії у фізичному чи хімічному вигляді. Він являє собою велику масу речовин, які повільно рухаються, в основному у неорганічній формі. Однак приймати до уваги, що між доступним і недоступними фондами існує динамічна рівновага.

На відміну від резервного, ***обмінний фонд*** являє собою швидкий обмін речовин між організмами та їхнім безпосереднім оточенням (рис. 7.4).

Рис. 7.4. Поняття резервного та обмінного фондів БГХ циклів

Резервні фонди в атмосфері та гідросфері легкодоступні, тому такі БГХ цикли відносно стійкі. Осадові цикли, в яких приймають участь, наприклад, фосфор та залізо, значно менш стабільні. На них значно більший вплив здійснюють локальні зміни, так як основна маса речовини зосереджена в

малоактивному та малорухомому резервному фонді земної кори. Таким чином, «захоронення», тобто надходження речовин із обмінного фонду в резервний, здійснюється швидше, чим «підйом», тоді частина матеріалу, який обмінюється, випадає із кругообігу.

Обмінний фонд утворюється за рахунок речовин, які надходять у кругообіг різними шляхами. Два із них ведуть безпосередньо від продуцентів і консументів, які входять до складу екосистеми. При цьому поповнення фонду відбувається за рахунок речовин, які утворюються або у результаті первинної екскреції тваринами, або при розкладі детриту мікроорганізмами. Якщо ж обидва шляхи замикання обмінного фонду реалізуються в одній екосистемі, то перший із них домінує, наприклад, в планктоні та інших співтовариствах, де основний потік енергії іде через пасовищний харчовий ланцюг; другий шлях переважає у степах, лісах помірної зони та інших співтовариствах, в яких основний потік енергії відбувається через детритний харчовий ланцюг.

Крім цих двох основних шляхів, існує ще можливість надходження речовин у обмінний фонд завдяки *життєдіяльності організмів, які живуть у симбіозі* з рослинами – бактерій, мікроскопічних грибів, водоростей, лишайників, інших рослин. Вони передають поживні елементи безпосередньо рослинам, як це роблять бульбочкові бактерії. Цей шлях поповнення обмінного фонду важливий для екосистем із низьким вмістом поживних речовин.

Надходження в кругообіг елементів та речовин можливе також в результаті **фізичних процесів**, які рухає сонячна енергія, тобто в результаті вітрової та водневої ерозії, випаровування тощо. Таким способом елементи із осадових порід виносяться із абіотичного резервуару і потрапляють в обмінний фонд.

Орієнтовні розміри резервуарів біосфери у її різних складових наведено в табл. 7.1.

Таблиця 7.1. Розміри резервуарів хімічних елементів у біосфері

Резервуари	**Маса**	
	Геграми (10^{20} г)	**% (відн.)**
Гідросфера	14100	99,62000
Атмосфера	52	0,36700
Океанічні донні відклади	1	0,00707
Ґрунти континентів	0,5	0,00353
Жива речовина	0,041	0,00029
Біосфера в білому	14513,541	100,00000
Для порівняння: Земна кора	*284600*	

Існують наступні варіанти класифікації БГХ циклів:

- **Газові** – цикли тих елементів, які надійшли в біосферу в результаті дегазації мантії. До них відносяться цикли таких органогенів, як H, O, N, S, C. Характерні риси цих циклів – обмінні фонди їх знаходяться в гідросфері та атмосфері, вони швидкі. Головні джерела органогенів – атмосфера та океан (розчинені у воді гази); процеси циркуляції відбуваються швидко, бо переніс відбувається через повітряні потоки та випаровування;
- **Осадові –** до них відносять цикли тих елементів, які надходять у біологічний кругообіг у вигляді твердої фази, яка утворилася в процесі кристалізації мантійної речовини. До них відносять P, Si, Fe, практично всіх інших металів.

Не викликає сумнівів той факт, що антропогенний вплив на функціонування БГХ циклів постійно зростає, проте оцінювання його масштабів та ступеня впливу не має однозначного трактування. Це пов'язано із проблемою кількісного оцінювання матеріальних та енергетичних потоків, які є результатом людської діяльності[5].

За В.І. Вернадським [6], робота живої речовини в біосфері проявляється в двох основних формах:

- Хімічній (біохімічній) – I рід геологічної діяльності;
- Механічній – II рід геологічної діяльності.

I рід – побудова тіла, перетравлювання їжі, є більш значимим. Саме тому класичним вважається визначення життя за Ф. Енгельсом (нім. F. Engels) як способу існування білкових тіл, які постійно обмінюються із навколишнім середовищем; коли припиняється цей обмін, то припиняється й життя.

Наразі є надійні кількісні дані для оцінювання швидкості метаболізму. Так, за даними Л.М. Тюрюканова [7], в пшениці, наприклад, повна зміна атомів відбувається протягом 15 діб для фосфору, а для кальцію – за 1,5 доби. Інший приклад – за розрахунками біолога П.Б. Гофмана-Кадошнікова [8], протягом життя людини через її тіло проходить 75 т води, 17 т вуглеводів, 2,5 т білків, 1,3 т жирів. Причому за масштабом геохімічного ефекту своєї фізіологічної діяльності людина далеко не найбільш важливий вид живої речовини біосфери. Геохімічний ефект фізіологічної діяльності організмів, очевидно, зворотно пропорційний їхнім розмірам. Тому найбільш масштабною виявляються масштаби впливу діяльності прокаріотів – бактерій та ціанобактерій.

Вагомий внесок в геохімічну роботу має кількість речовини, що проходить через організм. У цьому відношенні максимальний геохімічний ефект на суші мають ґрунтоїди, а в океані – мулоїди та фільтратори. Іще Ч.

Дарвін підрахував, що шар екскрементів, виділений дощовими черв'яками на родючих землях Англії, складає 5 мм за рік. Таким чином, ґрунтовий шар потужністю 1 м дощові черв'яки повністю пропускають через свій кишківник за 200 років. В океані аналогічною потужністю характеризуються близькі родичі ґрунтоїдів – кільчасті черв'яки – поліхети, а також ракоподібні. Досить 40 особин поліхет на 1 $м^2$ морської поверхні, щоб поверхневий шар донних відкладів потужністю в 20-30 см щорічно проходив через їх кишковий тракт. Субстрат при цьому суттєво збагачується кальцієм, залізом, магнієм, калієм та фосфором порівняно із їхнім вмістом у вихідному мулі.

Копроліти (викопні рештки екскрементів) відомі у геологічних відкладах, починаючи із ордовикського періоду (448-444 млн. років назад), однак при геологічних описах їхня присутність не враховується у більшості внаслідок слабкого вивчення питання та відсутності чітких діагностичних однак таких фосилізованих (скам'янілих) решток. Проте наразі відомі значні поклади копролітів морських птахів (гуано) на морських островах, на берегах Північного моря донні відклади товщиною до 8 м являють собою екскременти мідій тощо.

II рід чітко проявляється в наземних екосистемах з більш розвинутим ґрунтовим покривом, який дозволяє тваринам створювати глибокі укриття (гніздові камери термітів, наприклад, розташовані на глибині 2-4 м від поверхні). Завдяки викидам землерийних тварин, у верхні шари ґрунту потрапляють первинні невивітрені мінерали, які залучаються бо біологічного кругообігу. Так, відомий геолог Г.Ф. Мірчинк назвав бабака-тарбагана «найкращим геологом Забайкалля» - його нори оточені колекціями гірських порід, добутих із глибин кількох метрів.

Поняття «нора» або «гніздо» асоціюється із наземними організмами. Проте біогенна міграція II роду розповсюджена і в морських екосистемах, де її роль навіть більш вагома. Мешканці моря будують укриття не тільки в м'яких донних відкладах, але й в скальних породах. Так, молюски соленіди та міа риють нору глибиною кілька метрів. У зоні прибою для закріплення таким же чином з скельній породі закріплюються водорості, губки, бактерії, молюски, поліхети, морські їжаки, рачки. Ці свердлильники з'явилися у далекому геологічному минулому – сточені ними породи знаходять навіть у докембрійських відкладах. Масштаби цієї діяльності стають в наш час катастрофічними. Наприклад, у Західній Європі випадково завезений із Китаю мохнорукий краб, потрапивши до багатьох річок, будуючи укриття, підриває береги, руйнує греблі.

До біогенної міграції II роду відноситься й механічне просторове організмів – сезонна міграція птахів, переміщення у пошуках корму, масові міграції тварин та комах.

В.І. Вернадський класифікував процеси міграції в біосфері, виходячи із природи самих процесів [9]. Інший підхід запропонував його сучасник геолог М.І. Андрусов, який вважав, що хімічна діяльність організму взагалі, як має геологічне значення, зводиться до двох категорій:

- Утворенню на зовнішній поверхні чи всередині твердих виділень, здатних зберігатися;

- Утворенню рідких чи газоподібних виділень, які можуть вступати у хімічні взаємодії з неорганічним навколишнім оточенням.

Аналогічний підхід висловила мікробіолог Т.В. Арістовська, що міграція атомів хімічних елементів може бути як прямим, так і опосередкованим результатом життєдіяльності організмів, в першу чергу бактерій.

Отже, для якісної і кількісної характеристики БГХ циклу слід знати:

- Величини потоків (як швидко речовина/енергія переміщується з однієї фонду, резервуара, складової біосфери до іншого);

- Тривалість перебування (скільки часу речовина / енергія залишається в фонді (тобто, який розмір фонду).

Основне питання: Як живі істоти (у сукупності, біосфера) впливають на потік, проживання та перенесення поживних речовин та інших речовин.

7.2 Експериментальні доказ БГХ циклічності та ключової ролі біоти в них

Експериментальні докази циклічного характеру руху поживних елементів одержано ще в кінці XIX ст. на прикладі лісових екосистем [11]. Авторам дослідження [11], залучивши складний комплекс досліджень, вдалося скласти повний матеріальний баланс органічної речовини та основних макроелементів для типового евкаліптового лісу (табл. 7.2). Вони довели, що циркуляція поживних елементів описується законом збереження мас і що синтез органічної речовини лімітує азот.

З появою методу радіоізотопних міток Дж. Візерспун (J. Witherspoon) [12] в 1960 р. провів кількісне дослідження екзогенного БГХ циклу шляхом вивчення міграції ізотопу ^{134}Cs через 12 експериментальних дерев білого дубу протягом вегетаційного періоду. Було показано основні шляхи проходження поживних елементів через рослину та їх цикл (рис. 7.5).

Обидва експерименти продемонстрували таку особливість БГХ циклів як **неповну замкненість**. Біосферні цикли замкнені неповністю (на 90-99 %).

Якщо б цього не було – тоді б в стратосфері не було б органогенних гірських порід, атмосферного повітря – біолітів.

Таблиця 7.2. Маса органічної речовини та кількостей поживних елементів у фондах та потоках масопереносу в типовому евкаліптовому лісі високої продуктивності віком 50 років [11]

Складова	Органічна речовина, т/га	N	P	Ca	Mg	K
		кг/га				
Частина дерева над поверхнею ґрунту	500	500	50	500	250	400
Шар листової підстилки	30	150	10	110	30	25
Повернення з рослини у ґрунт, за 1 рік						
- З листовим опадом	8	60	2	60	20	10
- Вилуговування	0,05	5	<0,1	5	5	2
Надходження та втрати, за 1 рік						
Дощові опади	0,01	5	<0,1	5	3	2
Русловий стік		5	0,01	0,2	3	2
Загальний цикл, за 1 рік*		105	6	75	32	53
Повернення із рослини до ґрунту		65	2	65	22	35
Зовнішнє розсіювання		30	3	0	5	10
Баланс вхід-вихід		7	<0,1	5	2	0
Абсолютна величина надходження з ґрунту, за 1 рік		10	1	5	3	8
Інші шляхи надходження, за 1 рік: - За рахунок азотфіксації, асимбіотичної та симбіотичної; - Вивітрювання гірських порід		7 0	0,1	3	1	8

*«Загальний цикл» - це сума всіх потоків між рослиною та ґрунтом плюс ті речовини, що потрібні рослині для росту

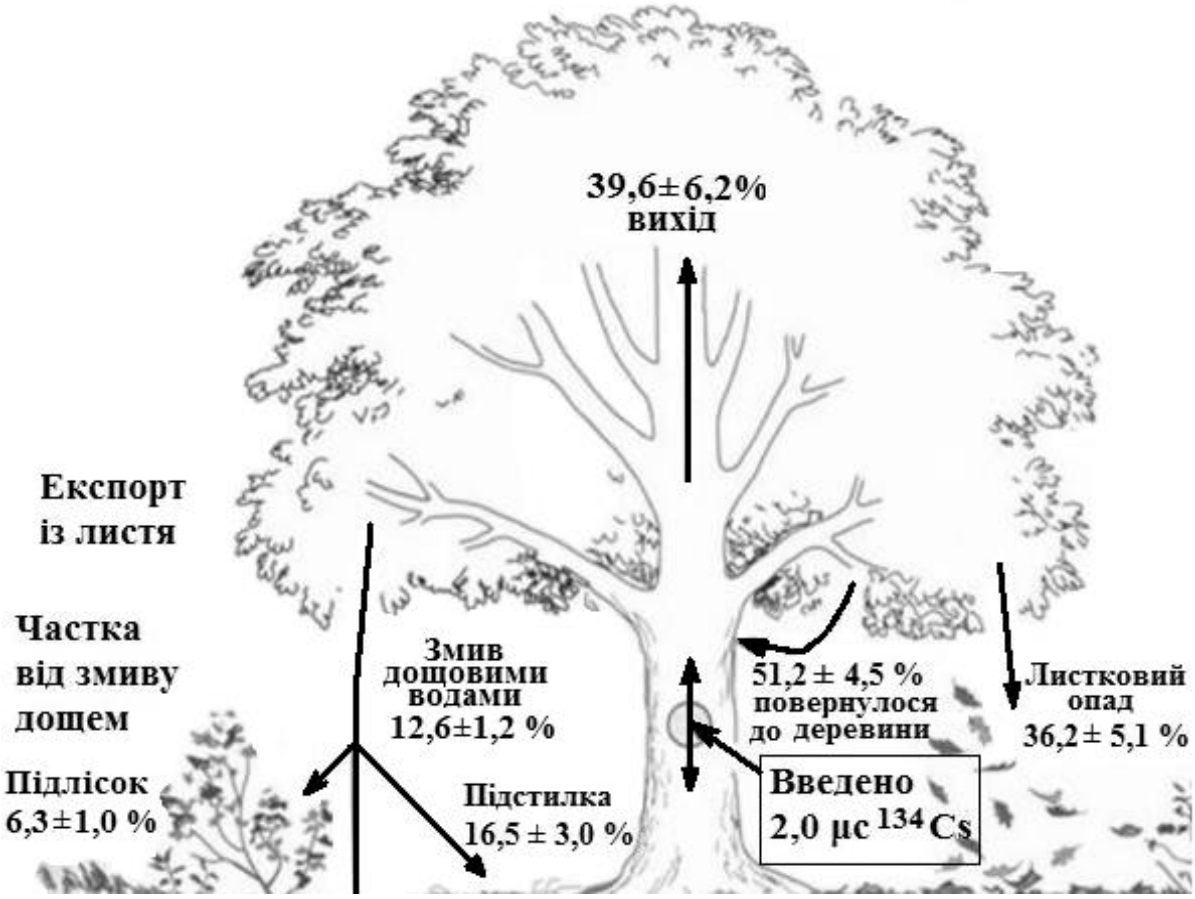


Рис. 7.5.Кількісні результати дослідження циклу Cs-134 (усереднені дані для 12 дерев в кінці вегетаційного періоду) [12]

Саме В.І. Вернадський вперше відмітив, що між кількістю похованого в стратосфері органічного вуглецю ($C_{орг}$) та кількістю фотосинтетичного кисню, що надійшов в атмосферу, – існує функціональна залежність. Чим більше було захоронено органічного вуглецю, тим більше кисню надходило у атмосферу. Тому періоду масового утворення вугілля та чорних сланців були, як виявляється, і періодами посиленого надходження в атмосферу кисню, вміст якого в деякі епохи навіть перевищував сучасний[9, с. 59; 10]. В періоди, коли відбувалися масштабні тектонічні зміни (геосінклінальний період), вміст вуглекислого газу зменшувався падав з одночасним зростанням вмісту кисню та захороненням органічного вуглецю. В орогенні періоди (рудоутворення) тенденції були прямо протилежними (рис. 7.6).

На стадії **первинного розвитку** Землі відбувалася диференціація та кругообіг хімічних елементів між рідкою, твердою та газовою фазами за рахунок **фізичних, хімічних та фізико-хімічних процесів** (заморожування, танення та кипіння; поверхнева сорбція, оклюзія тощо). Прикладом колообігу, який може здійснюватися за рахунок геологічних процесів, є цикл води.

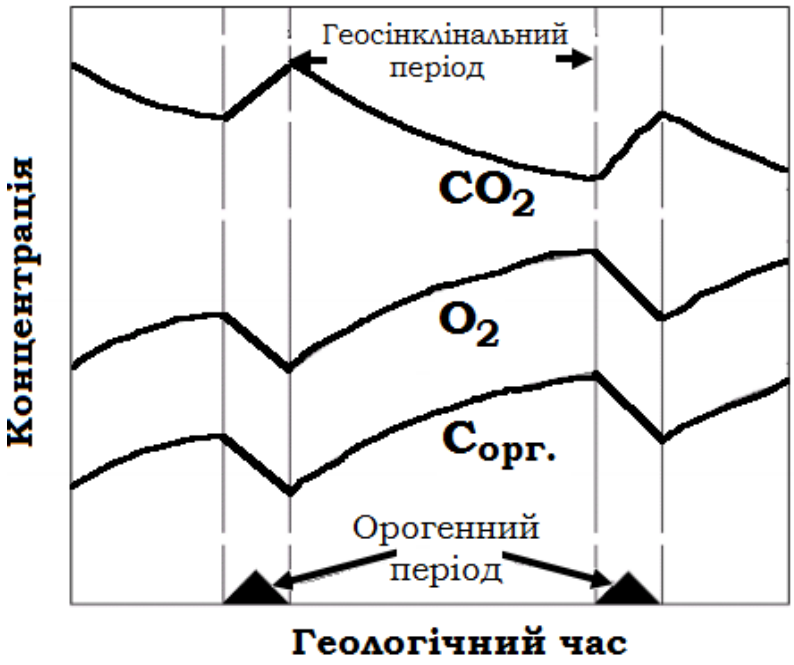


Рис. 7.6. Схема ймовірних змін концентрацій CO_2 і O_2 в атмосфері і вмісту органічної речовини в осадкових породах у ході тектонічних циклів. Трикутниками показано орогенні періоди (утворення покладів руд). Зміни CO_2та O_2 в атмосфері відбуваються в протифазі, зміни концентрації O_2 і органічної речовини в осадах відбуваються синфазно [13]

Кількісні та якісні описи БГХ циклів не являються усталеними, загальновизнаними науковими фактами. Вони постійно трансформуються по мірі одержання нових фактичних даних. Так, наприклад, щойно з'явилося без перебільшення сенсаційне дослідження [14] про виявлення неврахованого раніше потоку надходження у атмосферу абіогенного метану, маса якого набагато перевищує ту, що має антропогенне надходження. Джерело його – глибоко під поверхнею Землі, між мантією та нижньою океанічною корою. «Абіогенний» CH_4 виявлено у вигляді включень у гірських породах (рис. 7.7а). Важливо відмітити, що це не локальне явище, зразки відібрано в гідротермальних ділянках різних районів світу (серединно-Атлантичний хребет, басейн Гуаймас, Східно-Тихоокеанський хребет, Середній Кайман). Факт присутності метану та водню доведено методом раманівської спектроскопії (комбінаційного розсіювання) (рис. 7.7б). Послідовність хімічних процесів, які приводять до утворення абіотичного метану, описується наступним чином:

1. $2H_2O \xrightarrow{<400^\circ C} 2H_2 + O_2$

2. $(Mg,Fe)_2[SiO_4]$ (олівін) + H_2O + $CO_2 \xrightarrow{<340^\circ C} Mg_3[Si2O_5](OH)_4$ (серпентін) +$(Mg,Fe)[CO_3]$ (брайнеріт); (серпентизація);

3. $CO_2 + 4H_2 \xrightarrow{25-340^{\circ}C} CH_4 + 2H_2O$.

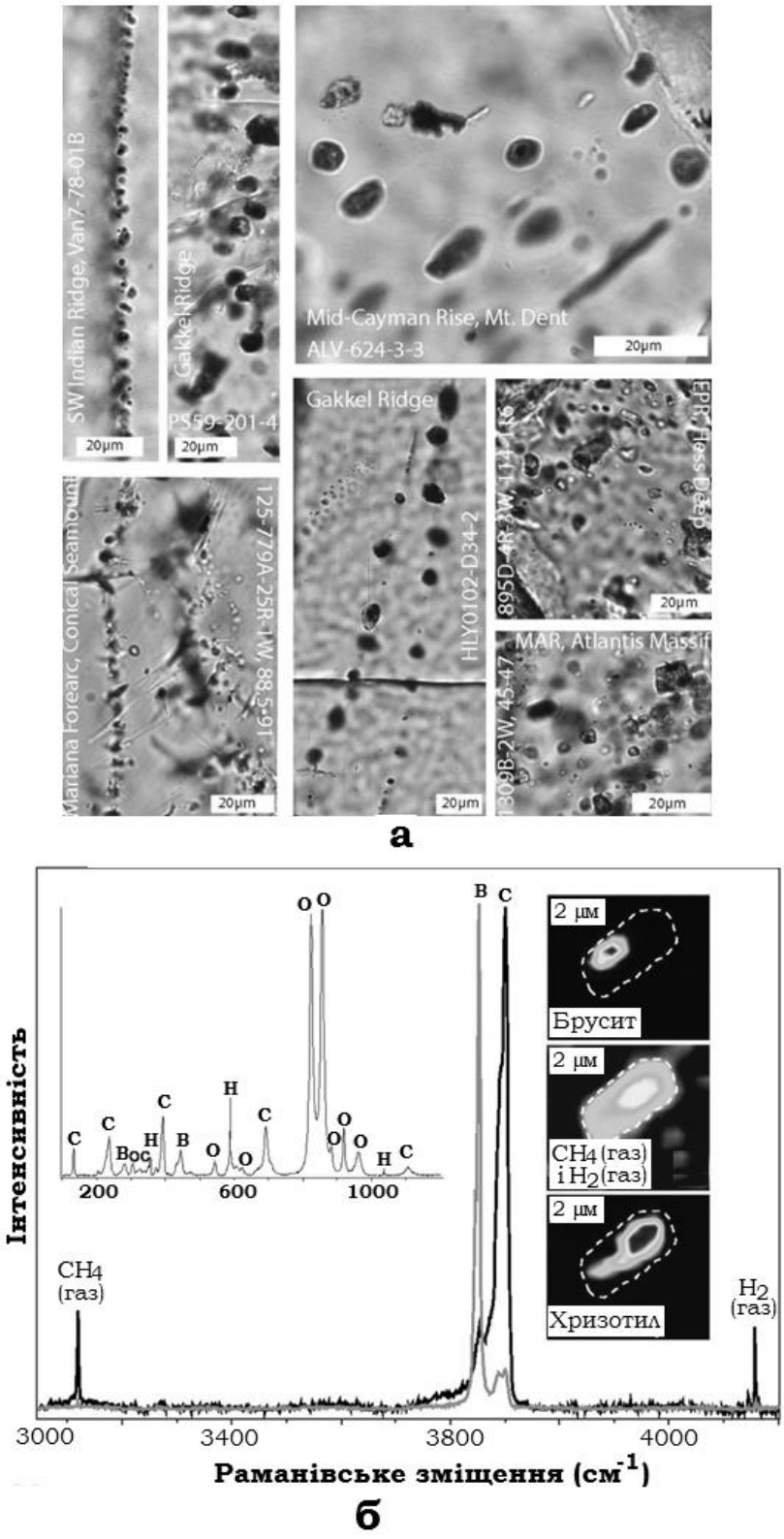


Рис. 7.7. Докази наявності абіогенного метану у гірських породах:

а) мікрофотознімки тонких зрізів включень у олівіні (зразки містять включення серпентину, бруситу, магнетиту та газоподібних H_2 та/чи CH_4);

б) спектри комбінаційного розсіювання та гіперспектральні карти включення в олівін із зразку, відібраного у Тірренському морі (позначення: С – хризотил; В – брусит; О – олівін; Н – водень) [14]

Як стверджують автори дослідження, цей фонд абіотичного метану перевищує за розміром ту кількість, що містилася в атмосфері Землі в доіндустріальну епоху.

Традиційно вважається, що метан – потужний парниковий газ – утворюється при руйнуванні органічної речовини у безкисневій атмосфері. Однак ця теорія не може пояснити існування метану на морському дні. Він виходить через геотермічно нагріті тріщини у земній корі. Так, в 2016 р. науковцями експедиції Ocean Exploration Trust було виявлено більше 500 викидів CH_4 біля західного узбережжя США [15]. Тому це відкриття має фундаментальне значення для опису біогеохімічного циклу вуглецю, так як пояснює існування потужного потоку цього елементу та геохімічного механізму утворення в океанічній корі та мантії.

Роль біоти у циркуляції хімічних елементів в біосфері було показано у широкомасштабному експерименті на дослідній станції Хаббард-Брук (Вайт Маунайнс, Нью Хампшір, США). Його мета - дослідити баланси мас у екосистемах протягом тривалого періоду.

Дослід розпочато в 1965 р., а закінчено в 1995 р. Було обрано дві ділянки ландшафту на схилі пагорбу, схожі за розмірами та рельєфом, які являються водозбірною площею двох приблизно рівноцінних водотоків. На одній з них повністю видалили рослинність. З обох ділянок V-подібної форми здійснювався дренаж поверхневого стоку, підстеленого водонепроникними породами (рис. 7.8а).

Встановлено, що загальна швидкість виносу розчинених неорганічних сполук з ділянки, де видалено рослинність, збільшилася в 13 разів. Причиною стали два чинники:

- Різко скоротилася поверхня транспірації (листків), що привело до надходження спочатку в ґрунтові води, а потім у річку на 40 % більше осадів, чим до видалення рослинності; збільшення стоку прискорило вилуговування біогенних елементів, вивітрювання гірських порід та ерозію ґрунтів;
- Видалення лісу фактично припинило кругообіг біогенних елементів всередині екосистеми, чим повністю розбалансувало процеси розкладення органічної речовини та споживання мінеральних компонентів рослинами. За відсутності такого споживання навесні, коли листопадні породи повинні були почати синтезувати біомасу, біогенні елементи, вивільнені внаслідок активності редуцентів, вимилися водами, які дренують ділянку.

Особливо сильно вирубка лісу відобразилася на нітратному азоті (рис. 7.8б), що ще раз свідчить про його провідну роль у циркуляції біогенного азоту. Після знелісснення виніс NO_3^-зріс в 60 разів протягом перших двох

років. Інші біологічно активні йони в результаті руйнування механізму циркуляції також стали вимиватися значно швидше калій – в 14, кальцій – в 7, магній – в 5 разів. Разом з тим втрати натрію, менш значимого біологічного елементу, змінилася після знеліснення не так помітно – збільшилися в 2,5 рази. Напевно, Na^+ менш активно залучається до кругообігу біогенних елементів лісового біогеоценозу. Виключенням стала сірка – після знеліснення швидкість її вимивання у вигляді йонуSO_4^{2-} знизилася (рис. 7.8в).

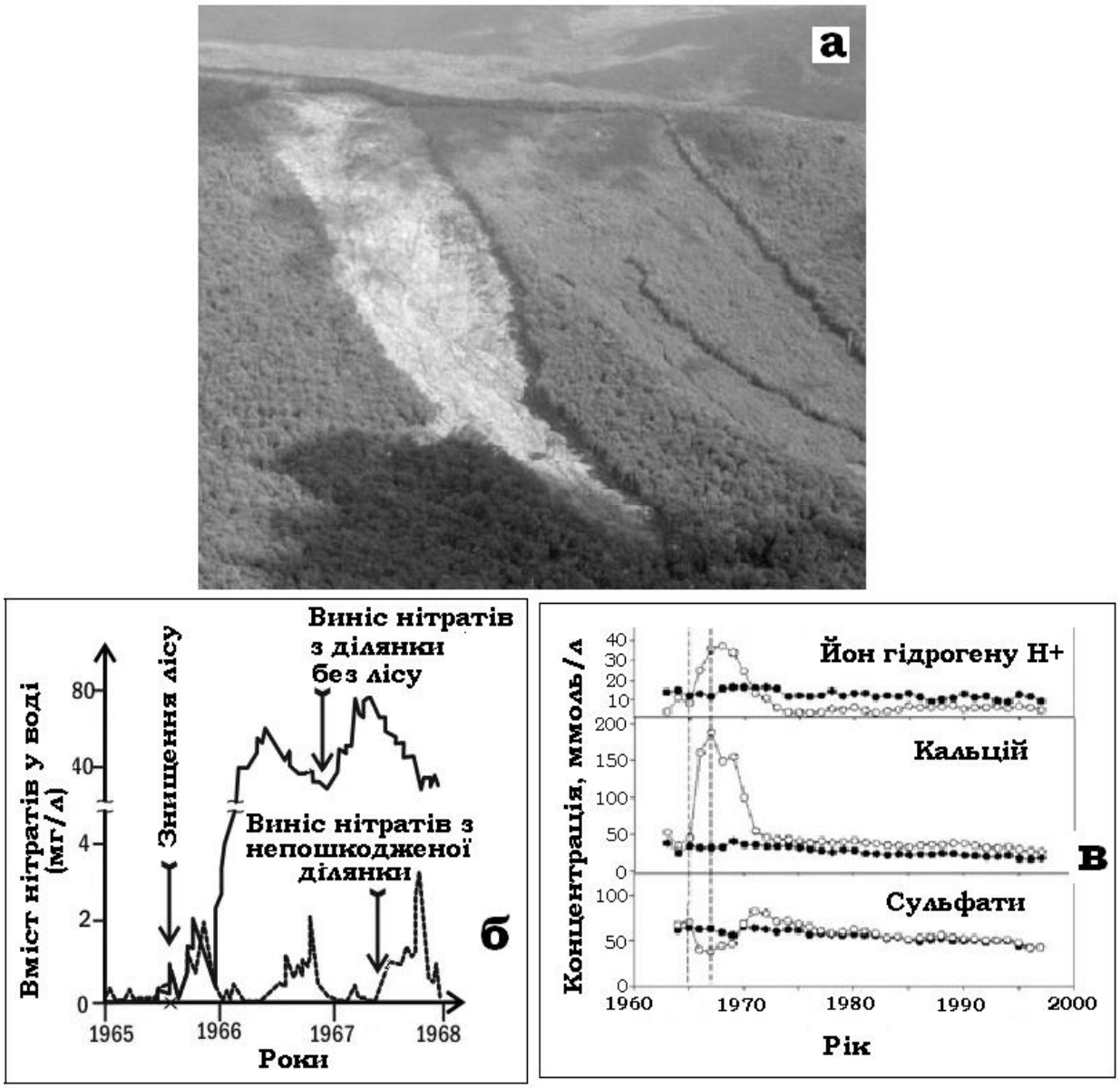


Рис. 7.8. Експериментальні ділянки досліду із балансу біогенних елементів на станції Хаббард Брук (а); результати моніторингу виносу нітратного азоту із поверхневим стоком (б) та інших біогенних йонів (в) [16]

Пояснення цьому явищу не знайдено. Загальний висновок з цього детального дослідження – біота являється основним регулятором БГХ циклів основних біогенних елементів.

7.3 Типізація, джерела енергії та спряження БГХ циклів

Сонячна енергія викликає на Землі два кругообіги речовин: ***великий (або геологічний)***, який найбільш чітко прослідковується у колообігу води та циркуляції атмосфери; та ***малий (біотичний)***, який виявляється у життєвому процесі. Малий кругообіг розвивається на основі великого геологічного. Взаємодія абіотичних факторів та живих організмів екосистеми супроводжується неперервним переходом хімічних елементів із мінеральної форми у органічну та навпаки.

Виділяють:

- Ендогенні БГХ цикли, які відбуваються переважно в літосфері; вони є предметом вивчення переважно геохімії (рис. 7.9). В основі великого геологічного кругообігу лежить процес переносу неорганічних сполук у масштабі планети.

- Екзогенні БГХ цикли – протікають переважно в біосфері; вивчаються БГХ (рис. 7.10).

Резервні фонди в атмосфері та гідросфері легкодоступні, тому такі БГХ цикли відносно стійкі. Осадові цикли, в яких приймають участь, наприклад, фосфор та залізо, значно менш стабільні. На них значно більший вплив здійснюють локальні зміни, так як основна маса речовини зосереджена в малоактивному та малорухомому резервному фонді земної кори. Таким чином, «захоронення», тобто надходження речовин із обмінного фонду в резервний, здійснюється швидше, чим «підйом», тоді частина матеріалу, який обмінюється, випадає із кругообігу.

Обмінний фонд утворюється за рахунок речовин, які надходять у колообіг різними шляхами. Два із них ведуть безпосередньо від продуцентів і консументів, які входять до складу екосистеми. При цьому поповнення фонду відбувається за рахунок речовин, які утворюються або у результаті первинної екскреції тваринами, або при розкладі детриту мікроорганізмами. Якщо ж обидва шляхи замикання обмінного фонду реалізуються в одній екосистемі, то перший із них домінує, наприклад, в планктоні та інших співтовариствах, де основний потік енергії іде через пасовищний харчовий ланцюг; другий шлях переважає у степах, лісах помірної зони та інших співтовариствах, в яких основний потік енергії відбувається через детритний харчовий ланцюг.

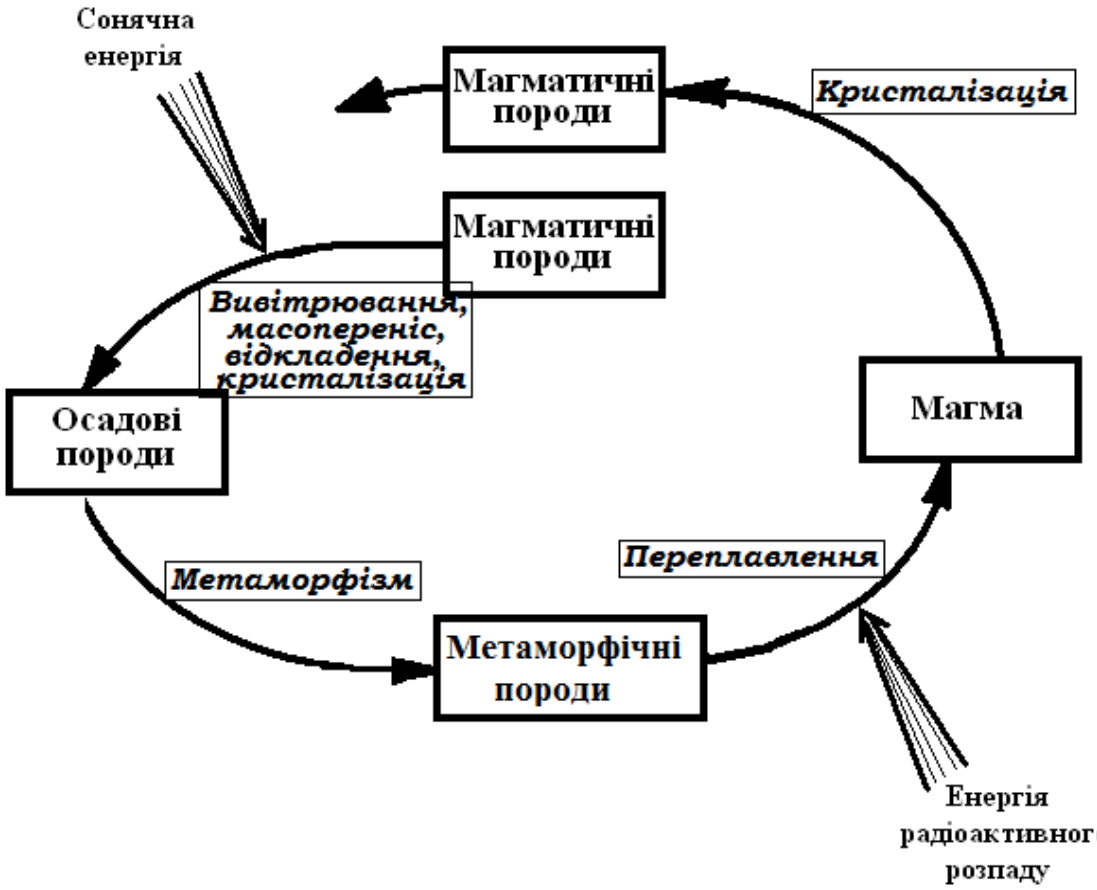


Рис. 7.9. Загальна схема абіогенного (геохімічного) циклу, що включає фізичні, фізико-хімічні перетворення та джерела енергії для його функціонування

Рис. 7.10. Загальна схема БГХ циклів

Крім цих двох основних шляхів, існує ще можливість надходження речовин у обмінний фонд завдяки життєдіяльності організмів, які живуть у симбіозі з рослинами – бактерій, мікроскопічних грибів, водоростей, лишайників, інших рослин. Вони передають поживні елементи безпосередньо рослинам, як це роблять бульбочкові бактерії. Цей шлях поповнення обмінного фонду важливий для екосистем із низьким вмістом поживних речовин.

Реалізація БГХ циклів як термодинамічно відкритих систем потребує енергії, яка надходить з наступних джерел:

- *Сонячна енергія у вигляді електромагнітного випромінювання* широкого діапазону (рис. 7.1). Ця енергія акумулюється у гідросфері та атмосфері у гідрологічному циклі (рис. 7.11);

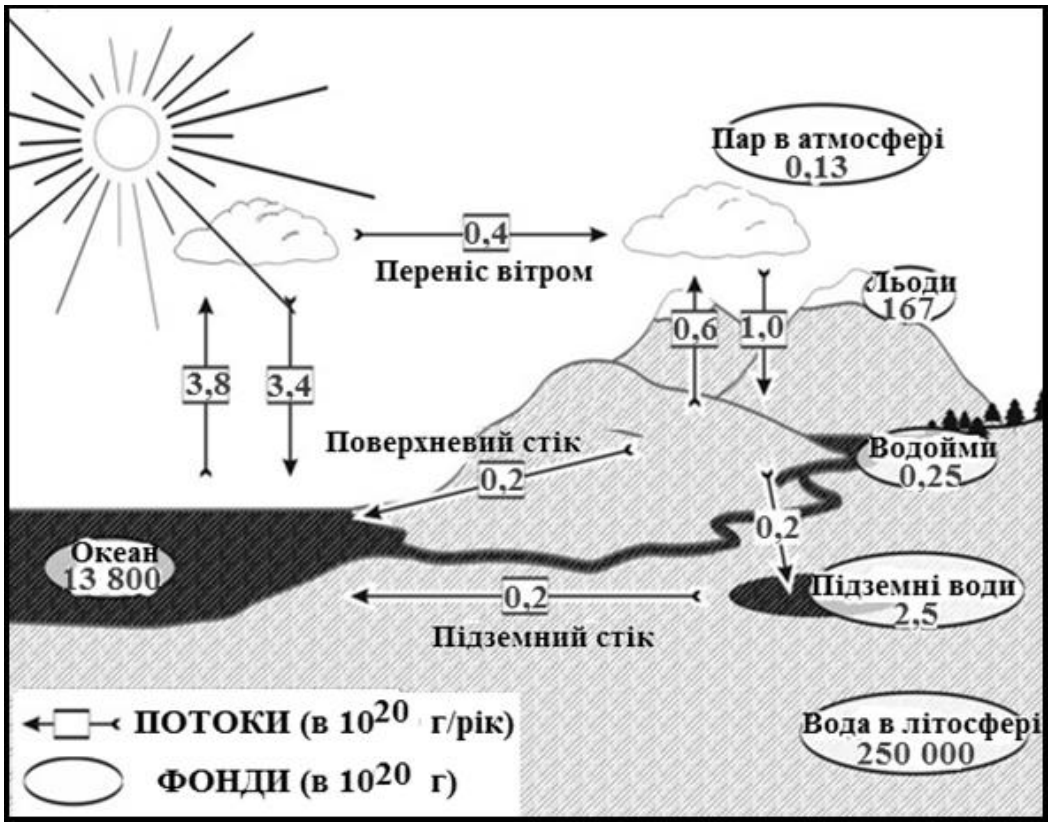


Рис. 7.11. Схема глобального гідрологічного циклу, в якому акумулюється сонячна енергія (величини потоків в геограмах (10^{20} г) вказано за рік; величини фондів – усереднені)

- *Сонячна енергія, накопичена фотосинтетиками* у вигляді енергії хімічних зв'язків органічних сполук. На рис. 7.12 наведено дані, які дозволяють оцінити відносну інтенсивність продукції біосинтезу продуцентами різних біогеоценозів.

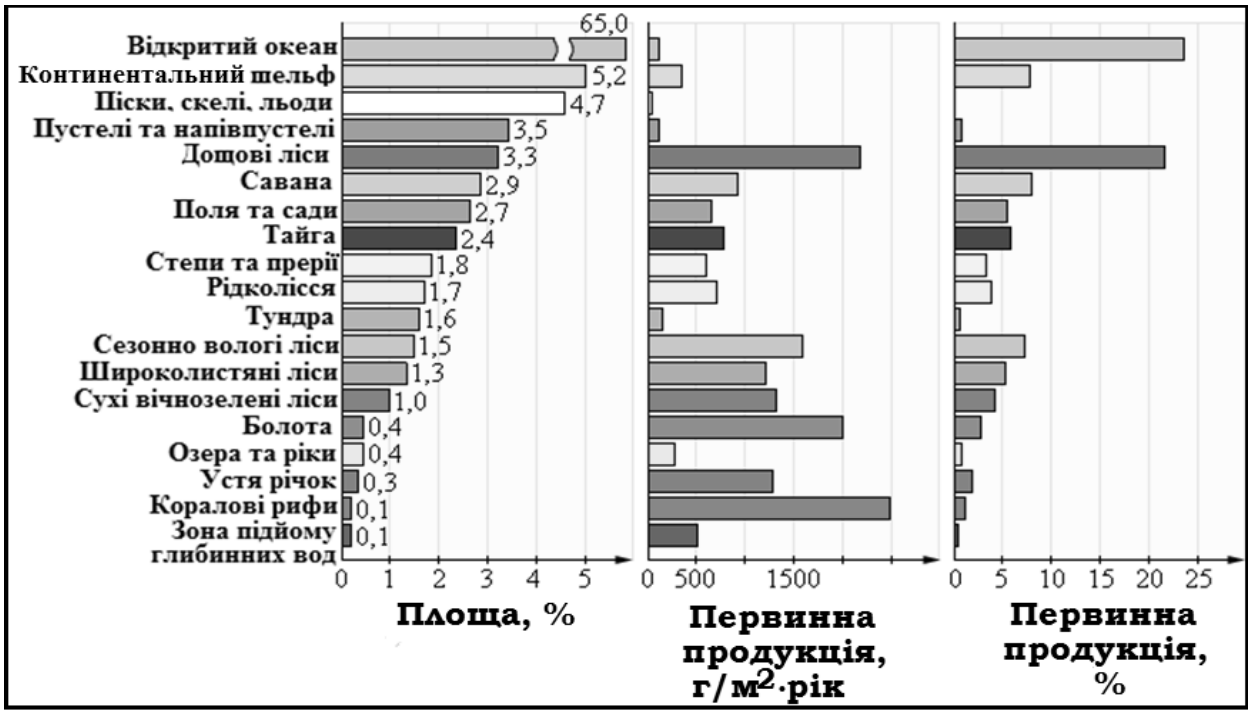


Рис. 7.12. Порівняння продуктивності біогеоценозів Землі

Очевидно, при тому, що світовий океан займає 65 % площі, інтенсивність накопичення первинної продукції в ньому на одиницю площі – одна із найменших, хоча відносна кількість – найбільша. Найбільш інтенсивно біосинтез у розрахунку на одиницю площі відбувається в біоценозах дощових лісів, боліт та коралових рифів. За відносною величиною первинної продукції (21 %) дощові ліси, площа яких в 20 разів менша за поверхню океанів, майже не поступаються океану

- *Хтонічна енергія* – материнська енергія Землі - енергія переміщення тектонічних плит, а також піднімання порід при гороутворенні та вулканічних виверженнях, що робить їх доступними для водної, вітрової та біологічної ерозії; вона рухає осадовий цикл (рис. 7.13).

Функціональні зв’язки в системі геосфера-біосфера видатний мікробіолог, геохімік Г.О. Заварзін показав у вигляді схеми спряження БГХ циклів [17] (рис. 7.14).

Центральним у ньому є цикл органічного вуглецю. На першому етапі асиміляції вуглекислого газу ($CO_2+H_2O=[CH_2O] + O_2$) відбувалося спряження циклу вуглекислого газу, кисню та органічного вуглецю у молярному співвідношенні 1:1:1. Судячи з величин ізотопних співвідношень, органічний вуглець формувався таким же шляхом в найбільш древніх осадових породах Землі. На другому етапі в результаті дихання органотрофів протікає зворотна реакція та кисень видалявся. Якщо б не було деструкції органічної речовини, то система зупинилася б внаслідок надлишку кисню, що і спостерігається при культивуванні ціанобактеру у замкнених ємностях, коли концентрація кисню перевищує 20%. Циклічний характер біосферних процесів –

універсальна необхідність для геосферо-біосферної системи, на думку Г.О. Заварзіна, інакше накопичення побічних продуктів метаболізму протягом геологічного часу зупинило б біогенний цикл.

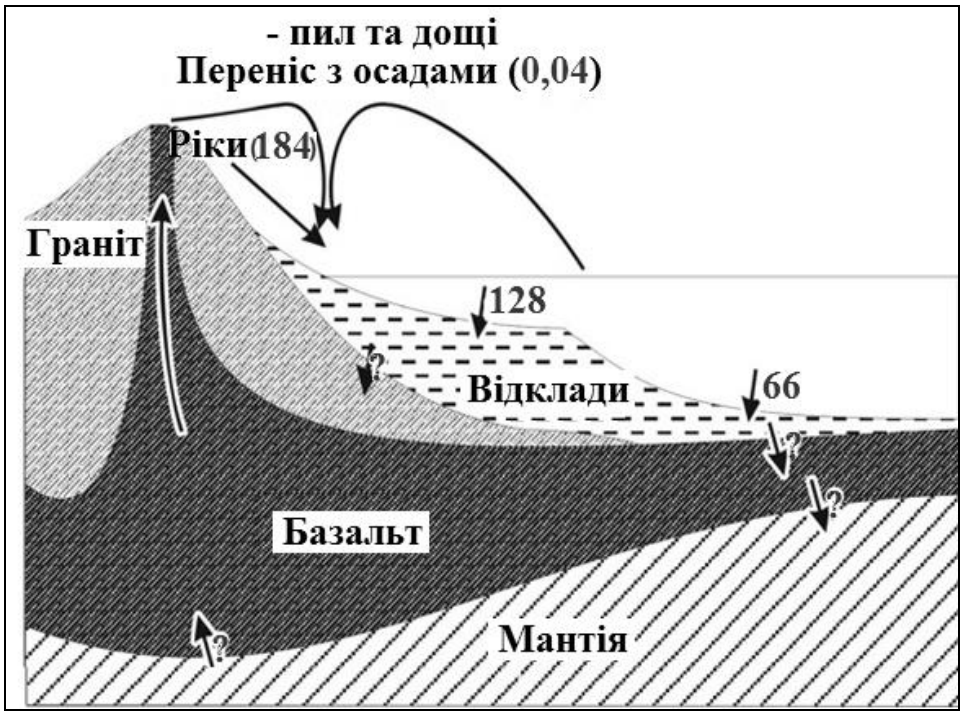


Рис. 7.13. Загальна схема осадового циклу (цифри – геограми (10^{20} г) за мільйон років. Материки – покриті відкладами гранітні блоки, що плавають на шарі базальту, який підстилає океани.

Підйом порід відбувається завдяки вулканічній діяльності та гороутворенню при стиканні континентів.

Цикл органічного вуглецю не має 100 % рівня замкненості внаслідок неповного розкладу органічної речовини, яка виявляється недоступною деструкторам, і захоронюється в осадових породах у вигляді керогену. Це – основний фонд відновленого вуглецю на Землі.

Дисбаланс циклу $C_{орг}$ в циклі призводить до накопичення кисню в атмосфері та його стоку в окисленні форми заліза та сульфати Світового океану. В атмосфері, за даними Заварзіна, залишилося лише біля 5 % кисню, утвореного за весь період існування біосфери.

Незамкненість циклів веде до так званої *БГХ сукцесії*. Це основна рухома сила еволюції геосферо-біосферної системи із ключовим процесом осадження (седиментогенезом).

З циклом органічного вуглецю спряжений неорганічний вуглець. В результаті вуглекислотної дегазації планети він виявляється у вигляді карбонатних відкладів – вапняків та доломітів. Вони – кінцеві продукти хімічного вивітрювання глинистих мінералів, які утворюються у еквівалентних кількостях:

$CaSiO_3 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + SiO_2$.

Саме у глинах переважно відбувається захоронення керогену.

З циклом органічного вуглецю стехіометрично зв'язані цикли азоту і фосфору співвідношенням Редфільду, тобто *атомним співвідношенням* цих біогенних елементів в біомасі:

[100÷116] C: [10÷6]N:[1]P.

Для організмів із органічними опорними структурами (наприклад, вищі рослини) співвідношення C:P може сягати 500. Очевидно, що це жорстке спряження циклів зумовлена складом біомаси.

З циклом органічного вуглецю пов'язані катаболітичні цикли S, Fe. Вважається, що цикл заліза домінував біля 2 млрд. років назад в залізорудну епоху, наразі він має вторинне значення.

Цикл сірки сформувався пізніше за 2 млрд. років назад та являє собою найважливіший цикл деструкції у морі. Ці два цикли – антагоністи, так як при одночасній реалізації приводять до осадження сульфідів заліза:

$x\ Fe^{(2+/3+)} + y\ S^{2-} = Fe_xS_y\downarrow$

Цикл органічного вуглецю може, на думку Г.О. Заварзіна, повністю самостійно реалізуватися ціанобактеріальним співтовариством за певними правилами. У існуючих на сьогодні умовах післясилурійської біосфери роль первинних продуцентів у морі відіграють фототрофні водорості та протисти, а на суші – судинні рослини. Роль деструкторів на морі виконують безхребетні, а на суші – гриби.

Цикли N, S, Fe, за твердженням Г.О. Заварзіна, знаходяться під повним контролем бактерій. Як наслідок – БГХ система Землі сформувалася в прокаріотній біосфері та наразі контролюється кооперативною бактеріальною системою. Функціональне різноманіття бактерій достатнє для того, щоб каталізувати БГХ машину Землі.

Отже, виходячи із провідної ролі мікроорганізмів в БГХ циклах, можна зробити наступний висновок: організми, які виникають в процесі філогенетичного ускладнення, повинні пристосовуватися до уже існуючої системи, в чому і полягає роль природного відбору. «Творча» його роль полягає не у витісненні шляхом конкуренції, а у «вбудованості» елементу в загальну систему БГХ зв'язків.

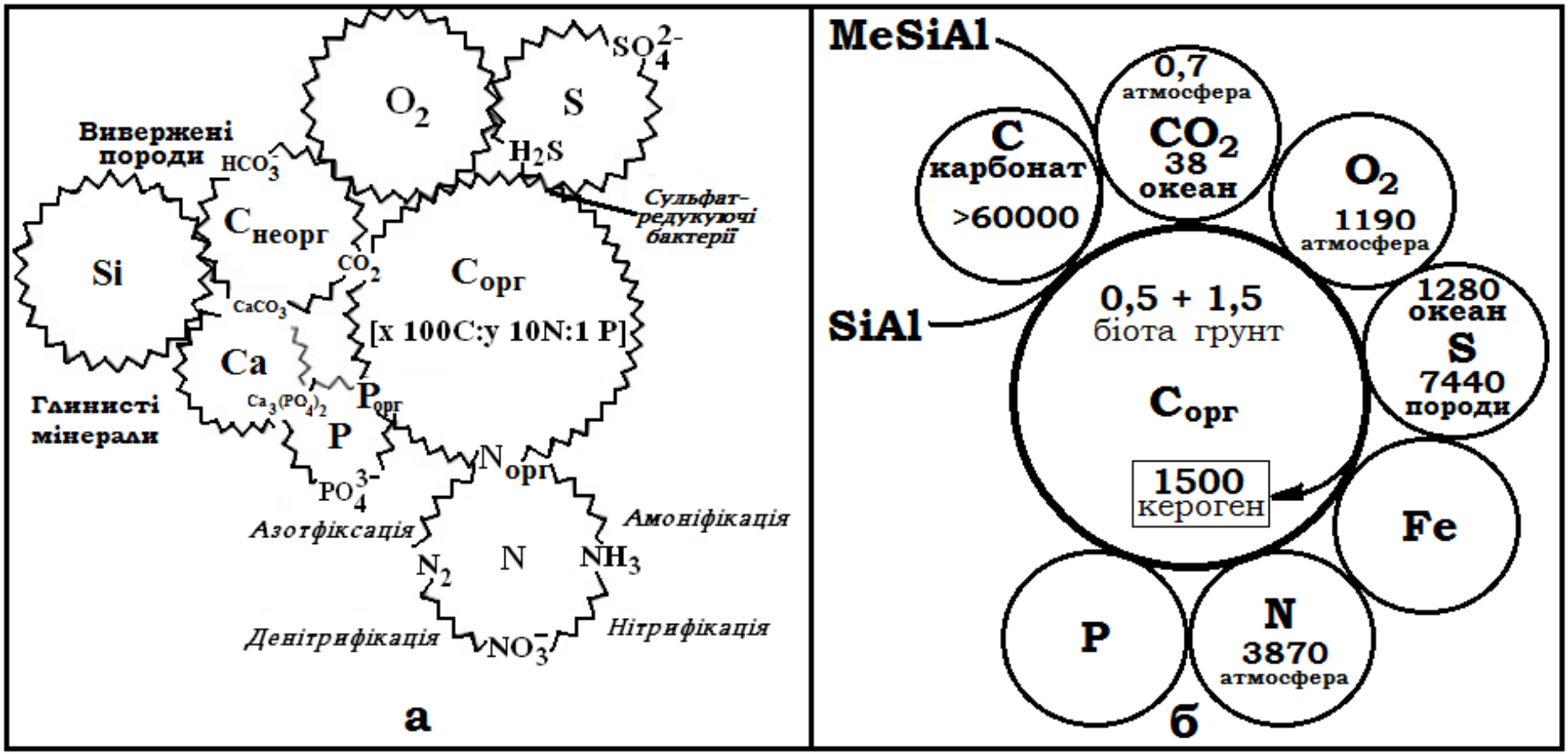


Рис. 7.14. Схема спряження БГХ циклів за Заварзіним [17]**:** а) якісні зв’язки; б) кількісні параметри (всі величини дано в 10^{18} г) [17]

7.4 Приклад БГХ циклів елементів, які надійшли в біосферу в результаті дегазації мантії

7.4.1 Цикл водню та кисню

Як правило, цикли цих елементів не розглядаються окремо, а вивчаються у складі гідрологічного циклу. Проте ряд важливих моментів, які стосуються біогенних та абіогенних трансформацій водню, слід описати з точки погляду сучасних гіпотез.

Вміст водню у земній корі відносно незначний, на відміну від вмісту кисню. Переважно від входить до складу зв'язаної у кристалогідрати чи сорбованої мінералами води, нафти, горючих газів. Кларк водню гідросфери – 2,72, а живої речовини – 10,5 [18].

Молекулярний водень – активний відновник, тому у відчутних кількостях в атмосфері Землі він не може затримуватися. Внаслідок своєї найменшої з існуючих хімічних елементів маси він легко звітрюється (дисипує). Проте його фонд у атмосфері Землі оцінюється в $2{,}5 \cdot 10^9$ т. Щорічні втрати за рахунок видалення у космічний простір складають $2{,}5 \cdot 10^5$т/рік. Очевидно, що стабільність вмісту водню H_2 в атмосфері свідчить про постійне поповнення цих втрат.

Найбільше за розмірами джерело надходження водню – абіогенне, наслідок процесу дегазації мантії Землі. Так, склад вулканічних газів вулкану Етна описується наступним чином: 34,5 % з SO_2, 28,8 % з CO_2, 16,5 % H_2, 1 % CH_4, 0,5 % CO, решта – азот N_2та інертні гази.

Біогенні джерела молекулярного водню – це в основному результати різних видів бродіння:

- Результати бродіння змішаного типу (характерне для бактерій родів *Escherichia, Salmonella, Shigella, Citrobacter, Yersinia);* схожий тип метаболізму здійснюється облігатно анаеробними термофільними археями *Thermococcus kodakaraensis* за умови відсутності у середовищі вільної сірки:

органічні речовини → суміш продуктів, в тому числі H_2;

- Анаеробне окислення оксиду вуглецю (II) (*Carboxydothermus hydrogenoformans)*:

$CO + 2H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$;

- Продукт фотосинтезу деяких мікроорганізмів; за допомогою ферменту гідрогенази деяких мікроскопічних водоростей (*Chlamydomonas*

reinhardtii, Scenedesmus obliquus, Chlorococcum litorale, Chlorella fusca) та ціанобактерій (*Anabaena cylindrica*):

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ \rightarrow H_2.$$

Біогенне окислення водню, так як і його утворення, пов'язано з участю ферментів *гідрогеназ*, які можуть бути зв'язаними із мембранами або розчинними, тобто цитоплазматичними.

Здатністю окислювати водень в аеробних умовах володіють бактерії родів *Alcaligenes, Pseudomonas, Aquaspirillum, Paracoccus*, *Aquifex,* археї сімейства *Sulfolobaceae*.

Екстремальні термофільні водневі бактерії (*Calderobacterium, Hydrogenobacter, Aquifex):*

- *Calderobacterium* – являються облігатними літоавтотрофами, тобто вони нездатні використовувати органічні речовини у якості джерела енергії;
- *Hydrogenobacter* – засвоюють вуглекислий газ не в циклі Кальвіна, а в автокаталітичному циклі Арнона.

Організми фіксують водень у біосфері, зв'язуючи його у органічну речовину та переводячи у мінеральну матрицю ґрунту. Це можливо внаслідок дисоціації та наступного гідролізу кислих продуктів метаболізму із утворенням йону H^+. Останній утворює із молекулою води йон гідроксонію H_3O^+ за рахунок водневого зв'язку: $H^+ + H_2O \leftrightarrow H_3O^+$. В результаті сорбції йону гідроксонію деякими силікатами відбувається їхня трансформація у глинисті мінерали:

$$R_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \text{ (польовий шпат)} + H_3O^+ + HCO_3^- \rightarrow$$

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \text{ (каолініт)} + R_2CO_3 + 4SiO_2$$

Таким чином, на думку біогеохіміка В.В. Добровольського [19], інтенсивність продукування кислотних продуктів метаболізму являється провідним фактором гіпергенних трансформацій кристалічних гірських мінералів та формування кори вивітрювання.

Найбільш потужний за величиною потоку процес на поверхні Землі за участю водню – гідрологічний цикл – переносить щорічно 520 000 км^3 води, яка на 11 % складається із водню. За даними [19], для створення фітомаси, яка мешкає на суші, до втручання людини, було використано біля $1{,}8 \cdot 10^{12}$ т води, яка містила $0{,}2 \cdot 10^{12}$ т водню.

У процесі кругообігу води в біосфері відбувається фракціонування ізотопів водню та кисню. Пари води в процесі випаровування збагачуються легкими нуклідами, тому атмосферні опади, поверхневі та ґрунтові води

також збагачені легкими нуклідами порівняно із океанічними водами, які мають практично стабільний ізотопний склад.

Водень існує у вигляді двох стабільних нуклідів – протію ^{1}H (99,984 %) та дейтерію $^{2}H(D)$ (біля 0,0156 %).

Нуклідний склад водню природних вод виражають у вигляді показника δ відносного приросту. У якості міжнародного стандарту використовують середній ізотопний склад океанічної води, для якої δD=0.

У гідрологічному циклі відбувається однонаправлене фракціонування нуклідів водню: зростання вмісту дейтерію, яке супроводжується зростанням вмісту важкого нукліду ^{18}O відповідно за рівняння лінійної залежності Крейга [20]:

$$\delta D = 8 \cdot \delta^{18}O + 10 \qquad (7.1)$$

Однією із дискусійних теорій, які пояснюють постійність вмісту водню в атмосфері Землі, є гіпотеза В.М. Ларіна [21, 22]. Джерело поповнення водню – дегазація ядра, що містить не залізо та нікель, а гідрид заліза FeH.

На основі емпірично зібраних даних В.М. Ларін виявив, що розподіл хімічних елементів у Сонячній системі функціонально залежить від їх потенціалів іонізації. Ця залежність дозволила встановити, що початкова Земля була складена переважно гідридними сполуками металів $Me^{n+}H_n$. Дослідження особливостей взаємодії водню з металами дозволила авторові наступним чином запропонувати геохімічну модель сучасної Землі:

Сфера		Інтервал глибин, км	Склад
Літосфера		0-150	Силікати та оксиди
Металосфера		150-2900	Сплави та сполук на основі Si, Mg, Fe
Ядро	Зовнішнє	2900-5000	Метали з розчиненими в них воднем H_2 та гідриди металів $Me^{n+}H_n$
	Внутрішнє	5000-6371	гідриди металів $Me^{n+}H_n$ (Me – Fe, Ni)

Ця модель відрізняється від традиційної моделі Ферсмана, за якою ядро Землі – залізо-нікелеве, а мантія складається із силікатів, перш за все обмеженням розповсюдженості кремній-кисневої оболонки в глибину. Під континентами її потужність складає біля 150 км, а під океанами – суттєво менше.

Докази: вулкани та земні розломи викидають водень саме так, як вимагає гідридна теорія, та всупереч тому, що постулює залізна.

На основі гідридної теорії В.Ларін правильно передбачив появу у базальтових породах самородних металів. Вона легко пояснює загадкові стрибки и густини земної мантії на глибинах в 400, 670 та 1050 км.

7.4.2 Цикл вуглецю

БГХ цикл вуглецю базується на атмосферному резервному фонді, яке утримує цей елемент у вигляді CO_2 в кількості приблизно 700 млрд. тонн (рис. 7.15).

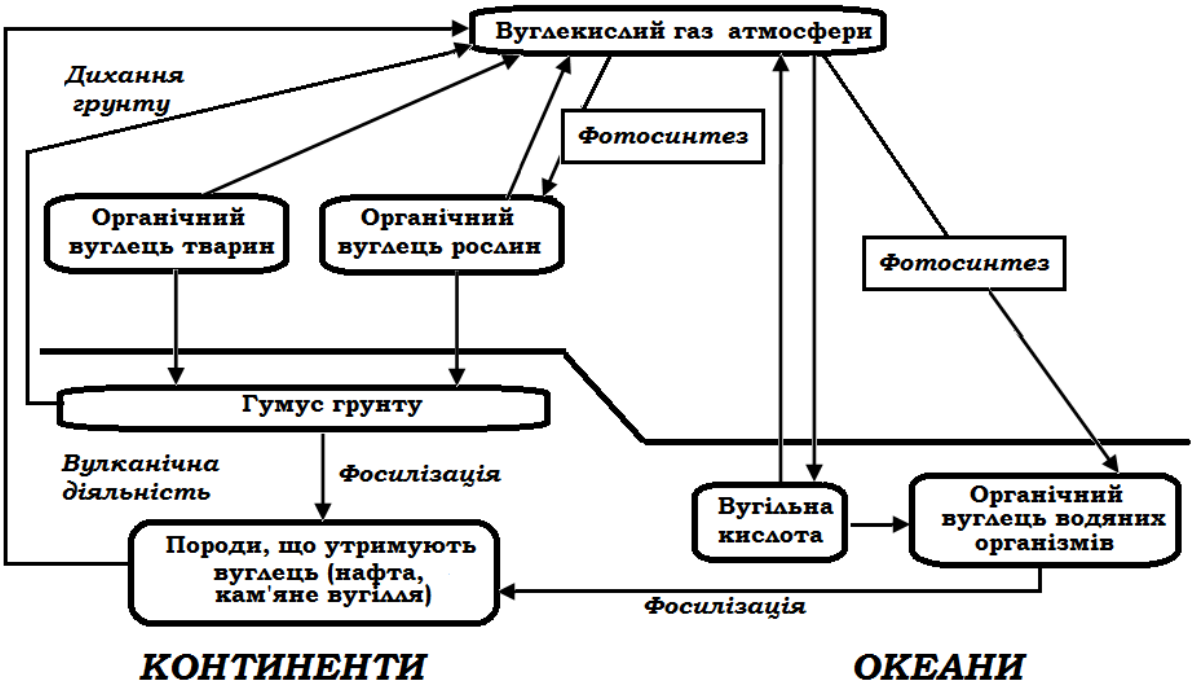


Рис. 7.15. Схема БГХ циклу вуглецю

Це самий інтенсивний БГХ цикл, хоча загальний вміст вуглецю в земній корі складає всього біля 0,1 %. У природі вуглець існує в двох основних формах – в карбонатах (вапняках) та вуглеуислому газі. Вільний вуглець зустрічається у вигляді алмазів, графіту та вугілля.

Основні фонди вуглецю зосереджено у вигляді:

- Карбонатів на дні океану;
- Кристалічних порід літосфери;
- Кам’яного вугілля, нафти та природного газу.

Міграція CO_2 в біосфері Землі відбувається двома шляхами:

1. Поглинання оргнаічних речовин та їх наступне захоронення в літосфері у вигляді торфу, вугілля, гірських сланців, розсіяної органіки,

осадових гірських порід. В надрах Землі знаходяться значні скупчення нафти, яка пресдавляє собою складну суміш сполук, що містять вуглець, переважно вулеводнів. Всі ці речовини вироблено фотосинтезуючими рослинами протягом різного часу: вік лісів – десятки і сотні років; торфяників – тисячі років; вугілля, нафти, газів – сотні мільйонів років;

2. Створення карбонатної системи в різних водоймах, де CO_2 переходить в H_2CO_3, HCO_3^-, CO_3^{2-}. Потім за участю розчиненого у воді кальцію Ca (рідше магнію Mg) відбувається осадження карбонатів біогенним і абіогенним шляхами.

Вміст вуглецю (атомне співвідношення) складає:

літосфера : гідросфера : атмосфера = 285570 : 57 : 1.

Вуглекислий газ атмосфери та гідросфери обмінюється та оновлюється живими організмами за 395 років.

Хімічні процеси, що супроводжують поглинання CO_2 із повітря:

- В процесі фотосинтезу: $6CO_2 + 6H_2O \leftrightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2$;
- В реакціях з карбонатами в океані: $CO_2 + H_2O + CaCO_3 \rightarrow Ca(HCO_3)_2$;
- При вивітрюванні гірських порід: $Fe_2S_3 + 6CO_2 + 6H_2O \rightarrow 2Fe(HCO_3)_2 + 3H_2S$;
- Осадові гірські породи: $CO_2 + H_2O + CaCO_3 \rightarrow Ca(HCO_3)_2$.

Цей цикл ініціюється фотосинтезом та диханням. Обидва процеси відбувається так інтенсивно, що у рослин та тварин частка вуглецю сягає 40-50 % загальної маси. Залишки відмерлих рослин та тварин сприяють утворенню гумусу. Аналогічно утворюється торф. Ці дві форми містить до 99 % вуглецю планети Земля.

Швидкість кругообігу вуглецю оцінюється в середньому від 300 до 1000 років.

Низький вміст CO_2 та високі концентрації O_2 в атмосфері наразі являються лімітуючи ми факторами для фотосинтезу, а зелені рослини та карбонати океану являються регуляторами цих газів, які підтримують відносно стабільне їх співвідношення (0,03 % та 21 %) (рис. 7.16). Утворення техносфери суттєво змінило цей цикл. Наразі антропогенне надходження CO_2 в атмосферу, за неупередженими оцінками, зросло порівняно із природним на 6-10 % [23]. Це пов’язано в основному із вирубкою лісів та заміною їх менш продуктивними агроценозами. Певний внесок дає й промисловість, особливо ті її галузі, що пов’язані із спалюванням палива, та транспорт.

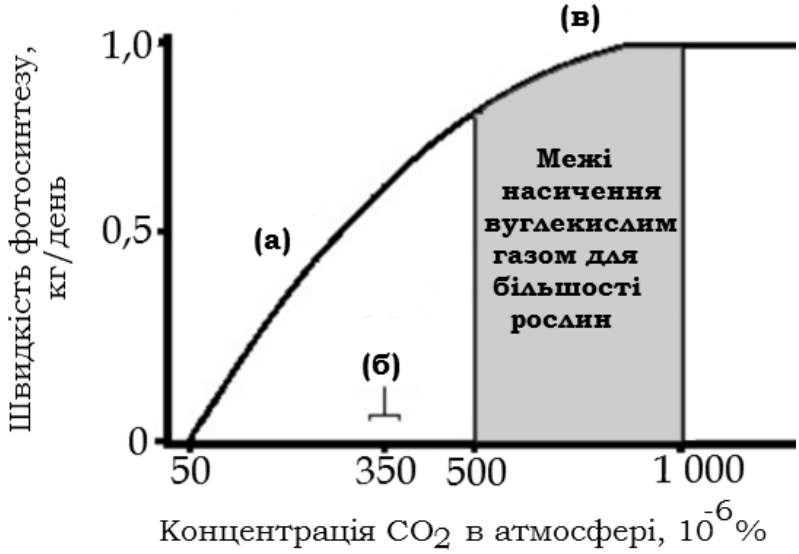


Рис. 7.16. Концентрація вуглекислого газу в атмосфері як лімітуючий фактор фотосинтезу: (а) область зростання швидкості фотосинтезу із збільшенням концентрації CO_2; (б) сучасний рівень концентрації CO_2 в атмосфері Землі; (в) область насичення та стабілізація

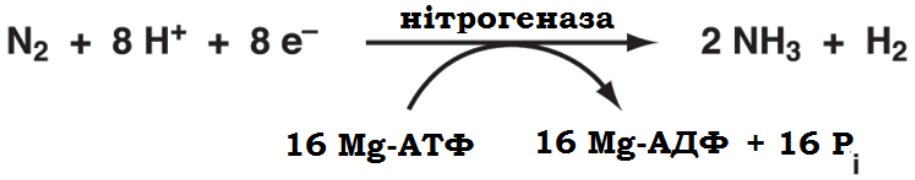
На думку автора [24], максимальний внесок в швидкість переходу вуглекислого газу в атмосферу за рахунок виробничої діяльності людини не перевищує 5%. Звідси випливає, що збільшення глобальної температури за рахунок виробничої діяльності людини при подвоєнні концентрації вуглекислого газу в атмосфері становить приблизно 0,02 градуса. Це набагато нижче похибки, яка можлива при сучасних вимірах глобальної температури.

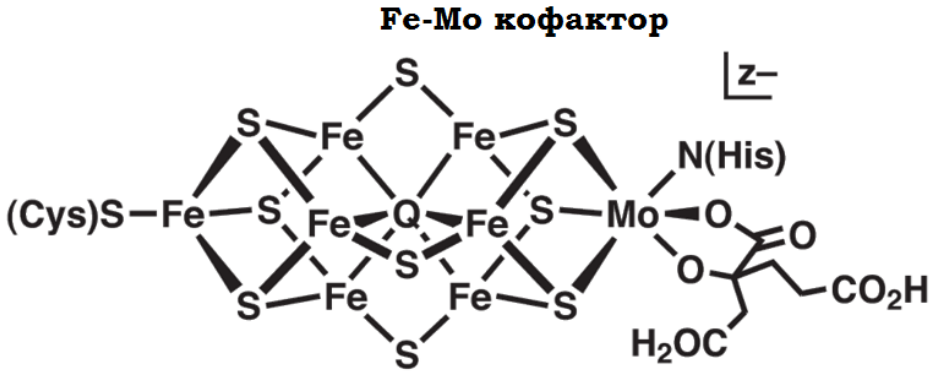
7.4.3 Цикл азоту

Це самий швидкий кругообіг, який практично повністю реалізується за рахунок життєдіяльності мікроорганізмів. З хімічної точки зору, цей цикл являє собою реалізацію окисно-відхідних реакцій - надходження або приєднання 8 електронів до інших хімічних елементів: основних органогенів - вуглецю (С), водню (Н) та кисню (О). Так як окисно-відновні реакції циклу азоту протікають у всіх чотирьох складових біосфери, перетворення та потоки N всередині та між сферами протікають із різною швидкістю та переміщують потоки різної маси. Наприклад, із $5{,}8 \times 10^9$ т / рік біосферного циклу N, який міститься у верхньому 1 м шарі ґрунту, повністю восьмиелектронний цикл трансформації проходить лише трохи більше 100 млн. т/рік – біля 2 %.

Основний резервний фонд азоту – газоподібний N_2 атмосфери. Зв'язування здійснюється вільно існуючими азотфіксаторами (*Azotobacter, Clostridium, Nostoc, Rhizobium*) та симбіотичними бульбочковими бактеріями.

Проблема фіксації атмосферного азоту пов'язана з тим, що це вкрай енергоємний процес. Так, для фіксації одного моля N_2 потрібна енергія, яку надають 16 молів АТФ. Фермент нітрогеназа, яка контролює цей процес, включає кофактор, каталітичними центрами в якому є йони Fe та Mo:





Органічні речовини, що містять зв'язаний азот, мінералізуються за рахунок амоніфікації та нітрифікації, внаслідок чого для вищих рослин стає доступний амонійний та нітратний азот. Загальні оцінки фіксації атмосферного N_2 не одностайні та складають від 100-170 мг/м^2/рік до 1000-20000 мг/м^2/рік. В середньому це відповідає 126 млн. т азоту за рік.

В антропогенну епоху цикл азоту ґрунтовно порушений внаслідок виробництва синтетичних азотних добрив. Промислова фіксація атмосферного азоту відбувається наступним чином:

- Синтез аміаку: $3H_2 + N_2 \leftrightarrow 2\ NH_3$;
- Конверсія аміаку до NO_2: $4\ NH_3 + 5\ O_2 \rightarrow 4\ NO + 6H_2O$;
  $2NO + O_2 \rightarrow 2\ NO_2$;
- Синтез нітратної кислоти: $4\ NO_2 + O_2 + 2\ H_2O \rightarrow 4HNO_3$;
- Синтез аміачної селітри: $NH_3 + HNO_3 \rightarrow NH_4NO_3$.

Цей процес став широкомасштабним та включив у БГХ цикл азоту значні кількості азоту із атмосферного фонду. Масштаб залучення антропогенного азоту в його БГХ цикл оцінюється в $6{,}4\times10^7$ т/рік.

Із всіх синтетичних мінеральних добрив азотні добрива потребують найбільших енергозатрат при їх виробництві. Однак в аграрній практиці не розробленого технології безпечного використання азотних добрив. Нітрати не повністю засвоюються рослинами та суттєво забруднюють ґрунтові води та водойми. Проблема нітратного забруднення довкілля наразі для України стала однією із найбільш актуальних.

Список джерел літератури

1. Проблемы эволюции биосферы. Отв. ред. С.В. Рожнов. Серия «Гео-биологические процессы в прошлом». – Москва: ПИН РАН, 2013. - 340 с.
2. Мартынюк, В. С., Темурьянц Н. А. Экспериментальная верификация электромагнитной гипотезы солнечно-биосферных связей // Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. Серия «Биология, химия». – 2007. – Т. 1, № 20. – С. 8-27.
3.Логинов В.Ф., Микуцкий В.С. Изменения климата: тренды, циклы, паузы. – Минск: Беларуская навука, 2017. – 179 с.
4. Одум Ю. Экология: В 2 т.: Т. 1. М.: Мир, 1986. – 325 с.
5. Замолодчиков Д.Г. Современные антропогенный модификации глобальных биогеохимических циклов // Известия Самарского научного центра РАН. – 2013. – Т. 15, № 3. – С. 23-32.
6. Вернадский В.И. Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. – Москва: Наука, 1987. – 348 с.
7. Тюрюканов А.Н. О чем говорят и молчат почвы. – М.: Агропромиздат, 1990. – 224 с.
8. Биология с общей генетикой : Учебник для мед. ин-тов / П. Б. Гофман-Кадошников, Д. Ф. Петров. - Москва : Медицина, 1966. - 512 с.
9. Вернадский В.И. Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. - М.: Наука, 2001. - 376 с.
10. Вернадский В.И. Избранные сочинения. - М.: Изд-во АН СССР, 1960. - Т.V. - 423 с.
11. Attiwill P.M., Adams M.A. Tansley Review 50. Nutrient Cycling in Forests Source [Electron source] // New Phytologist. - 1993. - Vol. 124, No. 4. – P. 561-582. – Available at: https://nph.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1111/j.1469-8137.1993.tb03847.x
12. Witherspoon J. P. Cycling of Cesium-134 in White Oak Trees on Sites of Contrasting Soil Type and Moisture [Electron source] /In Proceedings of the First International Symposium on Radioecology. V. Schultz and A. W. Klement (Eds). -

Reinhold Publishing, NY. – 1963. - P. 127-132. – Available at: https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc1034734/m1/77/
13. Ивлев А.А. Глобальный природный редокс-цикл биосферного углерода. I. Модель природного редокс-цикла биосферного углерода и цикличность биосферных процессов [Электронный ресурс] // The scientific heritage. – 2016. – No 6 (6). – С. 16-26. – Режим доступа: http://tsh-journal.com/wp-content/uploads/2016/12/VOL-1-No-6-6-2016.pdf.
14. Klein F., Grozeva N. G., Seewald J. S. Abiotic methane synthesis and serpentinization in olivine-hosted fluid inclusions [Electron source] // PNAS. – 2019. – Available at: https://www.pnas.org/content/early/2019/08/13/1907871116.
15. Ocean Exploration Trust. 2016 expedition [Electron source]. – Available at: https://www.oceanexplorationtrust.org/2016-expedition.
16. Likens, G.E., Bormann F.H. Biogeochemistry of a forested ecosystem. - N.Y. Springer-Verlag, 1995. –162 p.
17. Заварзин Г.А. Становление биосферы // Вестник РАН. – 2001. – Т. 71, № 11. – С. 988-1001.
18. Перельман А.И. Геохимия природных вод. – М.: Наука, 1982. – 154 с.
19. Добровольский В.В. Основы биогеохимии. – М.: Издательский центр «Академия», 2003. – 400 с.
20. Craig H. Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1957. – Vol. 12, Issue 1-2. – P. 133-149.
21. Ларин В.Н. Наша Земля (происхождение, состав, строение и развитие изначально гидридной Земли). – М.: Агар, 2005. – 248 с.
22. Суханова Н.И., Трофимов С.Я., Полянская Л.М., Ларин Н.В., Ларин В.Н. изменение гумусного состояния и структуры микробной биомассы в местах водородной эксгаляции. Почвоведение // Eurasian Soil Science. – 2013. – Т. 2. – С. 152-162.
23. Skeptical Science. How do human CO_2 emissions compare to natural CO_2 emissions? [Electron source]. – Available at: https://skepticalscience.com/human-co2-smaller-than-natural-emissions.htm
24. Smirnov B.M. Microphysics of Atmospheric Phenomena /Switzerland, Springer Nature: 2017. – 114 p.

Автор – Войтенко Лариса Владиславівна,
доцент кафедри аналітичної хімії та якості води, доцент, кандидат хімічних наук.

Тема кандидатської дисертації: Гідратовані аміачні фосфати міді(II), цинку і кобальту(II), Інститут загальної і неорганічної хімії НАН України, 1994

Всього має більше 370 публікацій, із них: 1 монографія (у співавторстві); 3 навчальних посібники з грифами МОН чи МінАПК; 135 статей; 54 навчально-методичні розробки; 75 патентів на винаходи та авторські свідоцтва.

View publication stats