Электронное научное издание Альманах Пространство и Время Т. 16. Вып. 1–2 • 2018
Electronic Scientific Edition Almanac Space and Time vol. 16, issue 1–2
Elektronische wissenschaftliche Auflage Almanach 'Raum und Zeit' Bd. 16., Ausgb. 1.–2.

УДК 553.21:576.8:577

DOI 10.24411/2227-9490-2018-11021

С.А. Маракушев

О.В. Белоногова

Ассимиляция углерода метаболическими системами до и после возникновения LUCA

Маракушев С.А.[*], **Белоногова О.В.**[**]

[*]Маракушев Сергей Алексеевич, доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник Института проблем химической физики РАН, Черноголовка

ORCID ID http://orcid.org/0000-0001-6078-4650

E-mail: marak@cat.icp.ac.ru; sergey-a-marakushev@j-spacetime.com; shukaram@yandex.ru

[**]Белоногова Ольга Васильевна, кандидат химических наук, научный сотрудник Института проблем химической физики РАН, Черноголовка

ORCID ID http://orcid.org/0000-0002-9625-7657

E-mail: ovbel@icp.ac.ru, olga-v-belonogova@j-spacetime.com

В существующих теориях автотрофного происхождения жизни источником углерода для зарождающегося метаболизма являлась двуокись углерода, ассимилирующаяся метаболическими системами, принадлежащими как последнему универсальному общему предшественнику (last universal common ancestor, LUCA), так и возникающими впоследствии организмам. Однако предковый углеродный метаболизм мог быть и метановым, если флюиды, выносящиеся из глубинных магматических очагов на поверхность Земли, были в основном углеводородными (с преобладанием метана). В различных режимах флюидной дегазации Земли фиксация углерода метаболическими системами могла осуществляться в форме CO_2 или CH_4. Несмотря на то, что метаболизм LUCA был CO_2–зависимым, предполагается и обосновывается углеродный метаболизм, который формировался на основе метана в период метановой дегазации Земли до происхождения LUCA. Предложенная модель фиксации углерода представляет собой совокупность реакций гипотетического метано-фумфратного цикла, а также других ассимилирующих метан метаболических путей в рамках представлений о преобладании углеводородного метаболизма в восстановительных условиях гидротермальных систем древней Земли.

Ключевые слова: происхождение жизни; метаболизм углерода; фиксация CO_2 и CH_4; анаэробная метанотрофия; автокаталитические циклы; древо жизни; магнетит; ацетат; сукцинат; фумарат; 2-метилсукцинат.

Фиксация углерода в форме CO_2 — метаболическая основа LUCA и его потомков

Хотя согласованного определения жизни не существует, широко признается, что в период 4,2—3,8 млрд лет (Ga) произошла эволюционная трансформация между неживой химией и живой биохимией, ведущей, в конечном счете, к организмам с поразительной способностью населять Землю (напр., *[Lineweaver, Chopra 2012]*). Последний универсальный общий предшественник всех живых организмов или LUCA обычно воспринимается как основа трех-доменного *[Woese 1998]* или двух-доменного *[Weiss et al. 2016]* происхождения ветвей жизни. LUCA является подразумеваемым эволюционным интермедиатом, связывающим абиотическую фазу истории Земли и первые следы микробной жизни (микрофоссилии), в породах с возрастом 3,7 Ga *[Nutman et al. 2016]*. Всестороннее обсуждения теорий образования LUCA здесь излишне, поэтому отсылаем читателя к другим публикациям (напр., *[Letelier et al. 2011]* и ссылки в ней).

Источником неорганического углерода в современных автотрофных прокариотах является двуокись углерода (CO_2), который, судя по реконструированному геному LUCA *[Koonin 2003; Weiss et al. 2016 и ссылки в них]*, представлял собой единственный источник углерода и для метаболизма. На этом основании наиболее существенными теориями ассимиляции углерода в виде CO_2 и происхождения автотрофного метаболизма (в рамках представлений "metabolism first") на ранней Земле являются теории первичности Ацетил-СоА пути (путь Вуда — Люндгала) *[Russell, Martin 2004; Martin, Russell 2007]*, восстановительного цитратного (ВЦ) цикла (восстановительного цикла трикарбоновых кислот, цикла Арнона) *[Wächtershäuser 1990; Morowitz et al. 2000]* и 3-гидроксипропионатного (3-ГП) цикла *[Marakushev, Belonogova 2009]*. В современных прокариотах помимо этих путей фиксации CO_2 функционируют еще 3 пути: 3-гидроксипропионатный/4-гидроксибутиратный (3-ГП/4-ГБ), восстановительный дикарбоксилатный/4-гидроксибутиратный (ВД/4-ГБ) и восстановительный пентозофосфатный (ВПФ) (Кальвина — Бенсона — Бассама) циклы.

Рассмотрены эволюционные возможности развития первичного метаболизма на базе комбинаций существующих CO_2-фиксирующих путей. Комбинация протометаболических циклов может быть описана в терминах симбиоза происходящего от древнегреческого συμβίωσις (sumbíōsis): "living together" *[King 1977]*. Например, при развитии бактериальной линии древа

жизни, симбиоз ВЦ и 3-ГП циклов (**рис. 1**) на основе объединяющих равновесий малат-фумарат-сукцинат приводит к устойчивости системы в целом и появлению возможностей развития циклов в направлениях, соответствующих изменениям окружающей среды *[Marakushev, Belonogova 2009]*. Согласно этим представлениям одними из первых форм жизни потомков LUCA были предковые таксоны Aquificae (ВЦ цикл) и Chloroflexi (3-ГП цикл).

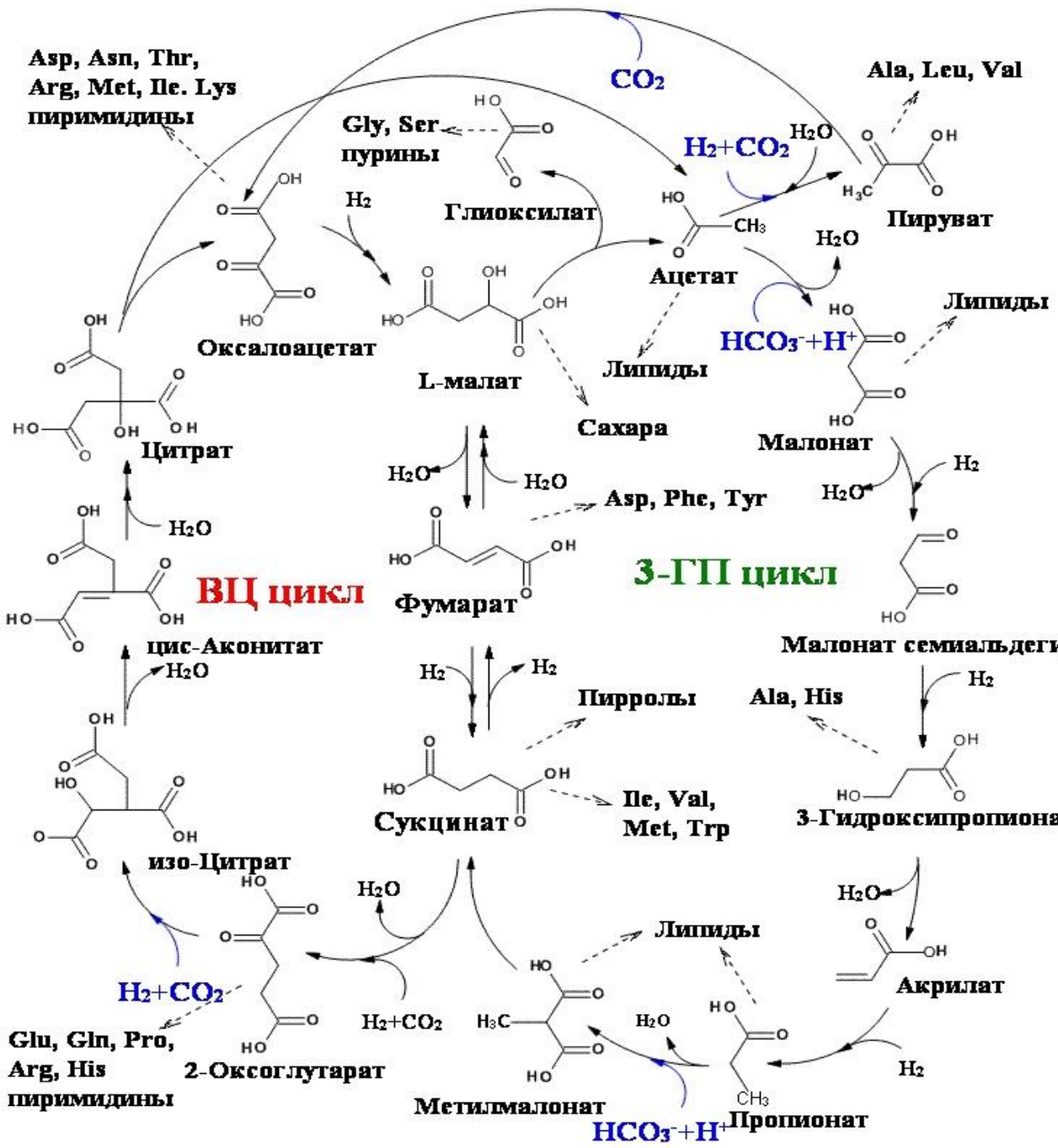

Рис. 1. Предполагаемое ядро архаического промежуточного хемоавтотрофного метаболизма (бицикл архаической фиксации CO_2) последнего бактериального общего предшественника (LBCA) в виде сопряженных автокаталитических петель восстановительного цитратного (ВЦ) и 3-гидроксипропионатного (3-ГП) циклов. Равновесия сукцинат–фумарат и фумарат–малат определяют направление потока электронов в бицикле. ВЦ цикл ассимилирует CO_2, а 3-ГП-цикл — HCO_3^- (выделены синим). Штриховыми стрелками показаны дальнейшие пути синтеза главных классов биомолекул — пуринов, пиримидинов, липидов, сахаров и аминокислот.

3-ГП/4-ГБ и ВД/4-ГБ циклы совместно с ВЦ и 3-ГП циклами также представляют собой автокаталитическую систему реакционных путей, комбинация частей которых создает конкретные автотрофные системы фиксации CO_2 (HCO_3^-) в экстремофильных прокариотах, сокращенная схема которых с добавлением всех реакций фиксации CO_2 и HCO_3^- в циклах представлена на **рис. 2**. Отдельные модули (розовый цвет) и микромодули (парагенезисы) компонентов циклов создают конкретные метаболические циклы, способные выживать и самореплицироваться в конкретных условиях. Так, например, модули I + IV создают 3ГП/4ГБ цикл, I + V — 3 ГП цикл, II + VI — ВЦ цикл и III + IV — ВД/4-ГБ цикл.

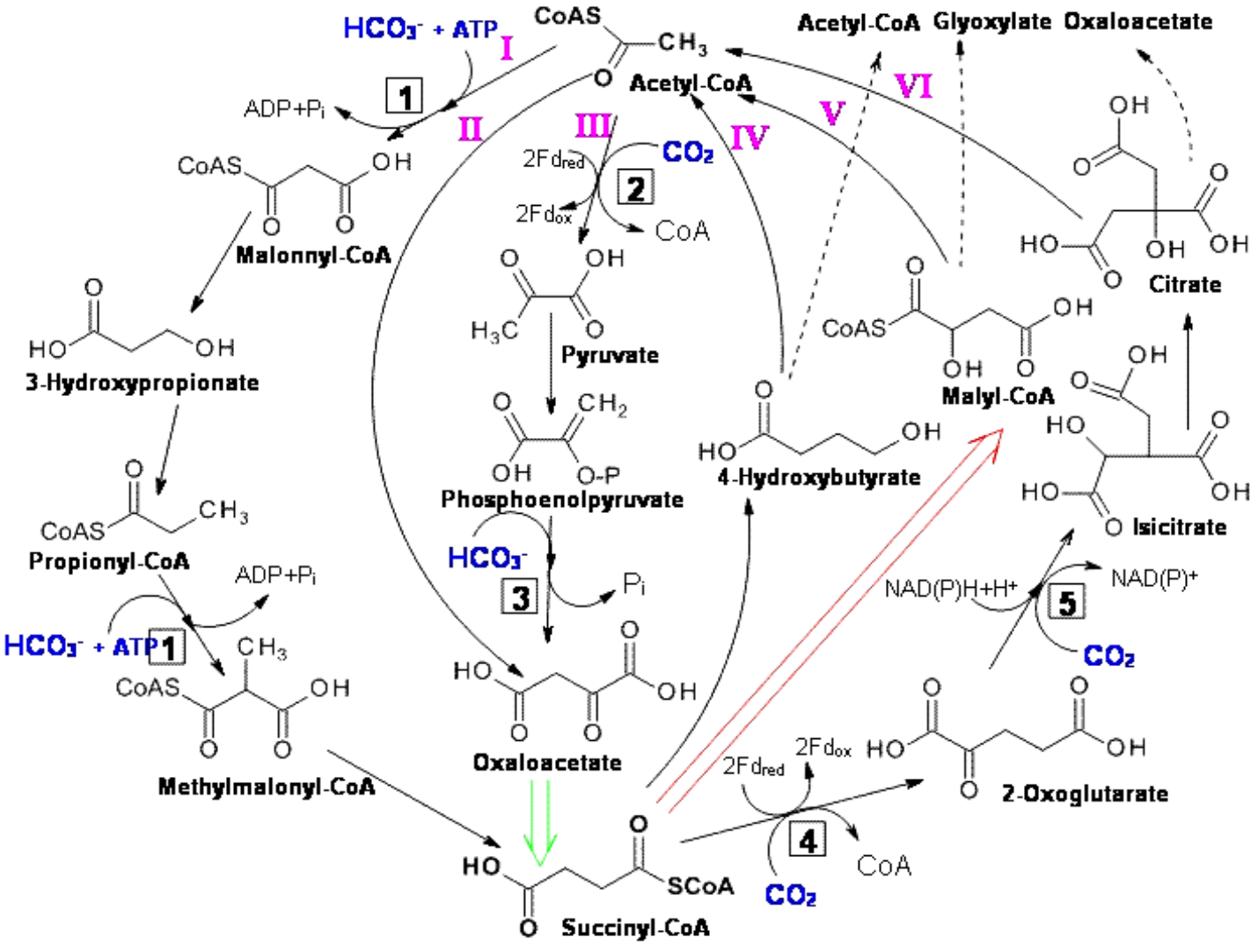

Рис. 2. Схема, представляющая возможные варианты модульного развития четырех хемоавтотрофных путей фиксации CO_2 (восстановительный цитратный (ВЦ), 3-гидроксипропионатный (3-ГП), 3-гидроксипропионатный/4-гидроксибутиратный (3-ГП/4-ГБ) и восстановительный дикарбоксилатный/4-гидроксибутиратный (ВД/4-ГБ) циклы). Римскими цифрами обозначены модули (последовательности реакций) циклов, комбинацией который создаются полные циклы фиксации CO_2. Пунктирными линиями обозначены продукты CO_2 фиксации, высвобождаемые этими циклами. Цифрами в квадратах обозначаются конкретные реакции карбоксилирования, осуществляемые ферментами. Пустая зеленая стрелка от оксалоацетата до сукцинил-CoA обозначает общую последовательность реакций малат → фумарат → сукцинат для ВЦ и ВД/3-ГБ циклов. Пустая красная стрелка от сукцинил-CoA до малонил-CoA обозначает обратную последовательность реакций сукцинат → фумарат → малат

Развитие этих идей продолжилось в работах *[Braakman, Smith 2012, 2013]*, где показана модулярно-пограничнная природа органических кислот, в особенности ацетата и сукцината, что демонстрируется пересечением различных путей фиксации CO_2

в этих соединениях (напр., **рис. 3**). Модулярность метаболических сетей благоприятствует их эволюции и разнообразию в результате комбинаций различных модулей и микромодулей (парагенезисов). Такой же комбинацией модулей м парагенезисов формировался восстановительный пентозо-фосфатный (ВПФ) цикл фиксации CO_2, в условиях высоких концентраций углекислого газа и фосфатов.

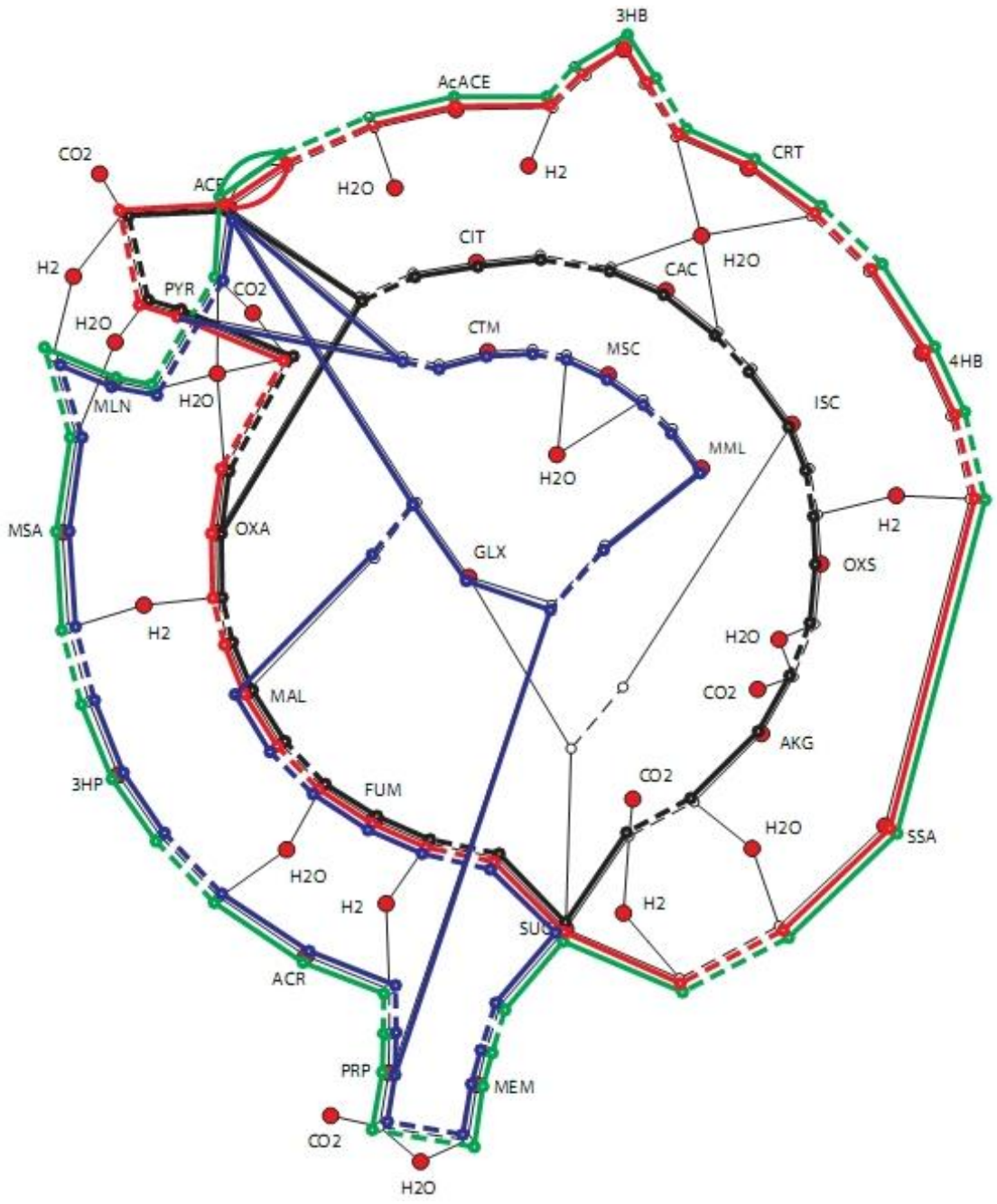

Рис. 3. Схема четырех сопряженных циклов фиксации CO_2. Эти пути охватывают почти все универсальные биосинтетические предшественники *[Braakman, Smith 2013]*. ВЦ цикл обозначен **черным**, ВД/4-ГБ — **красным**, 3-ГП — **синим**, 3-ГП/4-ГБ — **зеленым** цветом. Сокращения: ацетат (ACE); пируват (PYR); оксалоацетат (OXA); малат (MAL); фумарат (FUM); сукцинат (SUC); α-кетоглутарат (AKG); оксалосукцинат (OXS); изоцитрат (ISC); cis-аконитат (CAC); цитрат (CIT); малонат (MLN); малонат полуальдегид (MSA); 3-гидроксибутират (3HP); акролиат (ACR); пропионат (PRP); метилмалонат(MEM); сукцинат полуальдегид (SSA); 4-гидроксибутират (4HB); кротонат(CRT); 3-гидроксибутират (3HB); ацетоацетат (AcACE); бутират (BUT); гидроксиметил-глутарат (HMG); глиоксилат (GLX); метил-малат (MML); мезаконат (MSC); цитрамалат (CTM); глицерат (GLT); глицеральдегид (GLA); дегидроксиацетон (DHA); фруктоза (FRC); эритроза (ERY); седогептулоза (SED); ксилоза (XYL); рибулоза (RBL); рибоза (RIB).

Таким образом, возникающий метаболизм, ведущий к образования LUCA, использовал различные системы фиксации углерода в виде CO_2, объединяя различные модули (ассоциации последовательностей нескольких реакций циклов) органических кислот, кетокислот и их фосфорилированных соединений.

Две эры развития жизни: до LUCA и после

Считается, что LUCA эволюционно разделяется на археи и бактерии, а далее происходило симбиотическое событие, приводящее к эукариотам. На **рис. 4** приведена схема филогенетического древа с основными путями фиксации углерода на основе CO_2.

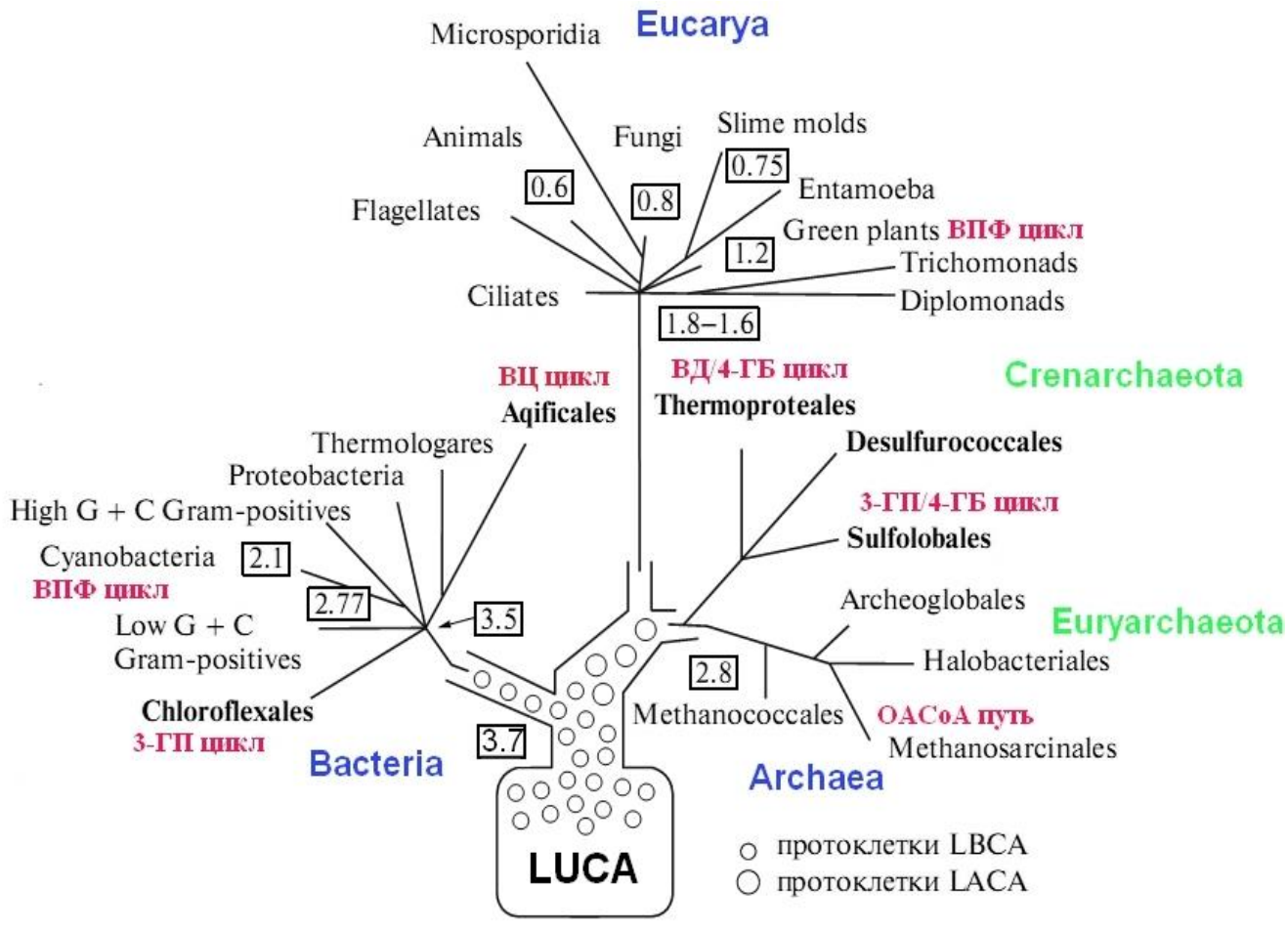

Рис. 4. Дивергенция протоклеток в таксоны доменов Bacteria и Archaea. Модифицированное универсальное древо жизни, показывающее эволюционные взаимоотношения организмов в трехдоменной модели Вэзе *[Woese 1998]*. В рамках — геологический возраст (млрд лет) согласно данным палеонтологии и филогенетическому анализу последовательностей 16S/18S рибосомальных РНК. LACA и LBCA — последние общие предшественники архей и бактерий, соответственно. Показана дивергенция LBCA с образованием бактериальных отрядов Chloroflexales и Aquificales на основе их метаболических систем 3-ГП цикл и ВЦ цикл, соответственно, а также дивергенция LACA в субдомене Archaea (Crenarchaeota) с образованием отрядов Thermoproteales и Desulfurococcales (ВД/4ГБ цикл) и Sulfolobales (3ГП/4ГБцикл). Бактериальные отряды Aquificales и Chloroflexales, а также архейские отряды Desulfurococcales, Thermoproteales и Sulfolobales выделены жирным шрифтом. ВПФ — восстановительный пентозофосфатный цикл. OACoA путь — обратный (окислительный) Ацетил CoA путь.

Главным образом температурная и редокс обстановка окружающей гидротермальной среды определяла экологические ниши, благоприятные для развития предковых таксонов — наследников LUCA. Так, предковый Aquifex (с ВЦ циклом) обосновался в восстановительных условиях глубоководных сульфидных гидротерм, тогда как предковый Chloroflexus (с 3-ГП циклом) распространился в более окислительных высокотемпературных ареалах при геодинамическом сдвиге гидротерм в фотическую зону.

LUCA часто подразумевается как начало происхождения жизни, связывающее абиотический период истории Земли с первыми следами микробной жизни. Однако эти первые клетки уже обладали способностью кодировать многие ферменты и имели некоторые из тех же биоэнергетических возможностей, что и современные организмы. Например, на **рис. 5** приведена клетка LUCA реконструированная из геномных данных *[Weiss et al. 2016]*. Она представляет собой достаточно сложную систему с клеточной мембраной (с функцией реализации натриевого и протонного градиентов для синтеза АТФ), ферментами, кофакторами и уже существующим генетическим кодом. В данной модели ассимиляция углерода в клетке происходила в виде фиксации CO_2 в Ацетил-CoA пути, хотя источник монооксида углерода (на **рис. 5** представлен как [CO]) в первичном метаболизме непонятен.

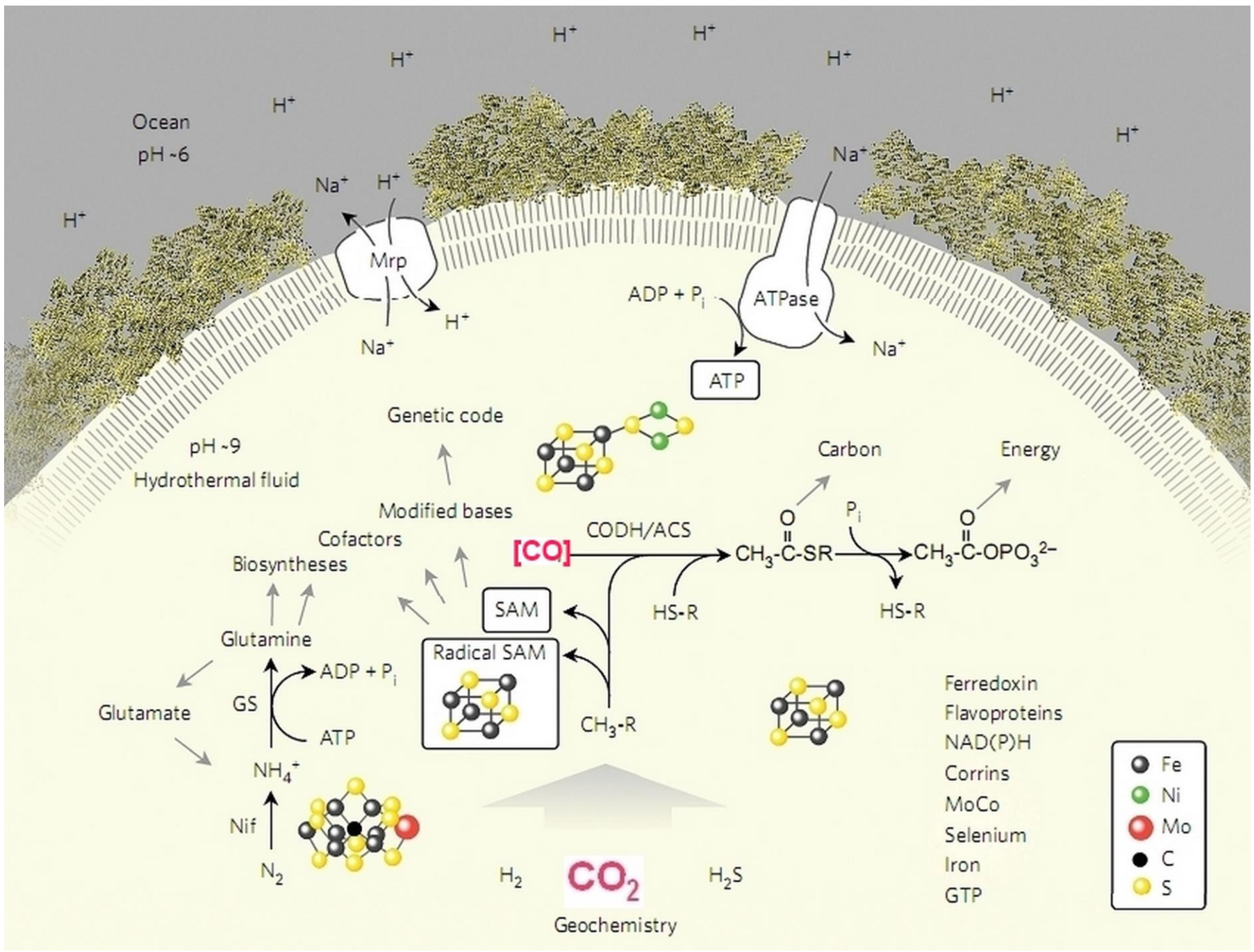

Рис. 5. CO_2-фиксирующий LUCA, реконструированный из геномных данных *[Weiss et al. 2016]* с модификациями. Взаимодействие LUCA с геохимическим гидротермальным окружением с основным источником углерода в виде CO_2, фиксирующийся в Ацетил-CoA пути. Сокращения: CODH/ACS — CO дегидрогеназа/ацетил CoA синтаза; Nif — нитрогеназа; GS — глутамин синтетаза; Mrp — MrP типы Na+/H+антипортеров; CH_3-R — метильные группы; HS-R — органические тиолы; SAM — S-аденозил метионин. Переходные металлы в виде кластеров катализировали нитрогеназу и CoA дегидрогеназу. Справа перечислены кофакторы и обозначены элементы. Na^+/H^+ антипортер мог преобразовывать геохимический pH градиент. LUCA бесспорно обладал генами и генетическим кодом, но каким в настоящее время неизвестно

Тем не менее, очевидно, что организмы при возникновении жизни должны были быть существенно проще, а фиксация углерода могла осуществляться из других молекул, например, из углеводородов и, в особенности, из метана. Предполагается, что дивергенция и расхождение бактерий и архей друг от друга, были не первыми событиями в развитии жизни после ее первоначального появления, и что автокаталитические самоподдерживающиеся системы должны были существовать гораздо раньше. В этом случае древо жизни должно иметь вид, представленный на **рис. 6**, т.к. нет никаких аргументов, что никаких живых организмов до LUCA не было *[Cornish-Bowden, Cárdenas 2017]*.

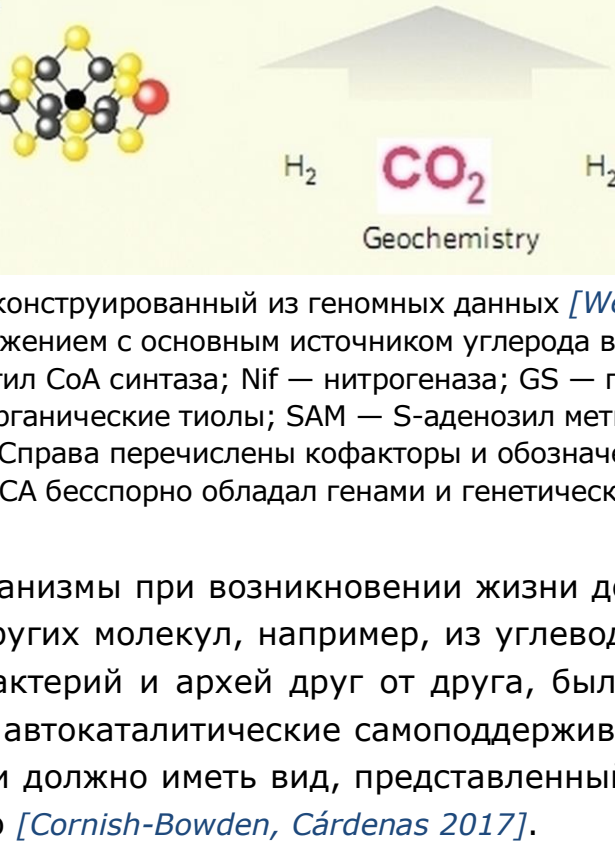

Рис. 6. Схема развития эволюционного древа жизни до LUCA и после, согласно *[Cornish-Bowden, Cárdenas 2017]* с изменениями. Вероятно, до LUCA было много ветвей древа, как указано в нижней части фигуры, но все они ранее вымерли, также как и другие ветви (верхняя часть), которые вымерли сравнительно недавно. Пунктирная линия условно разделяет восстановительные (с преобладанием CH_4) и окислительные (с преобладанием CO_2) условия окружающей среды.

Эра LUCA, очевидно, протекала при высоком парциальном давлении CO_2, тогда как пре-LUCA период протекал в более восстановительной обстановке с существенным преобладанием метана, например, подобно анаэробному метановому химическому окружению поверхности спутника Сатурна — Титана (напр., *[Lv et al. 2017]*). В истории развития Земли существовали, по крайней мере, два основных геодинамических режима флюидной импульсной дегазации богатого водородом жидкого никель-железного ядра Земли *[Милановский 2004]*, которые приводили к образованию химической системы C–H–O *[Marakushev, Marakushev 2010]*. Флюиды, выбрасывающиеся из жидкого земного ядра, изначально являются водородными, тогда как кислородные компоненты имеют подчиненное значение. Однако в процессе расширения силикатных оболочек Земли и увеличении их проницаемости происходит селективная миграция водорода (наиболее мобильного компонента) из флюидов. Этот процесс ответственен за потерю лидирующего положения водорода во флюидах и сопряжен в эволюции земной коры с развитием магматизма низкой и нормальной щелочности. При этом фракционирование компонентов приводит к образованию CO_2–богатых растворов, $H_2 + 2CO = H_2O + 0.5CO_2 + 1.5C$, $H_2O + CO_2 = H_2CO_3$ (угольная кислота), которые широко распространены во флюидных включениях в минералах всех изверженных пород низкой и нормальной щелочности. На диаграмме составов (**рис. 7**) эта область термодинамической устойчивости (фация) парагенезиса (ассоциации) H_2O — C — CO_2 обозначена римской цифрой **I**.

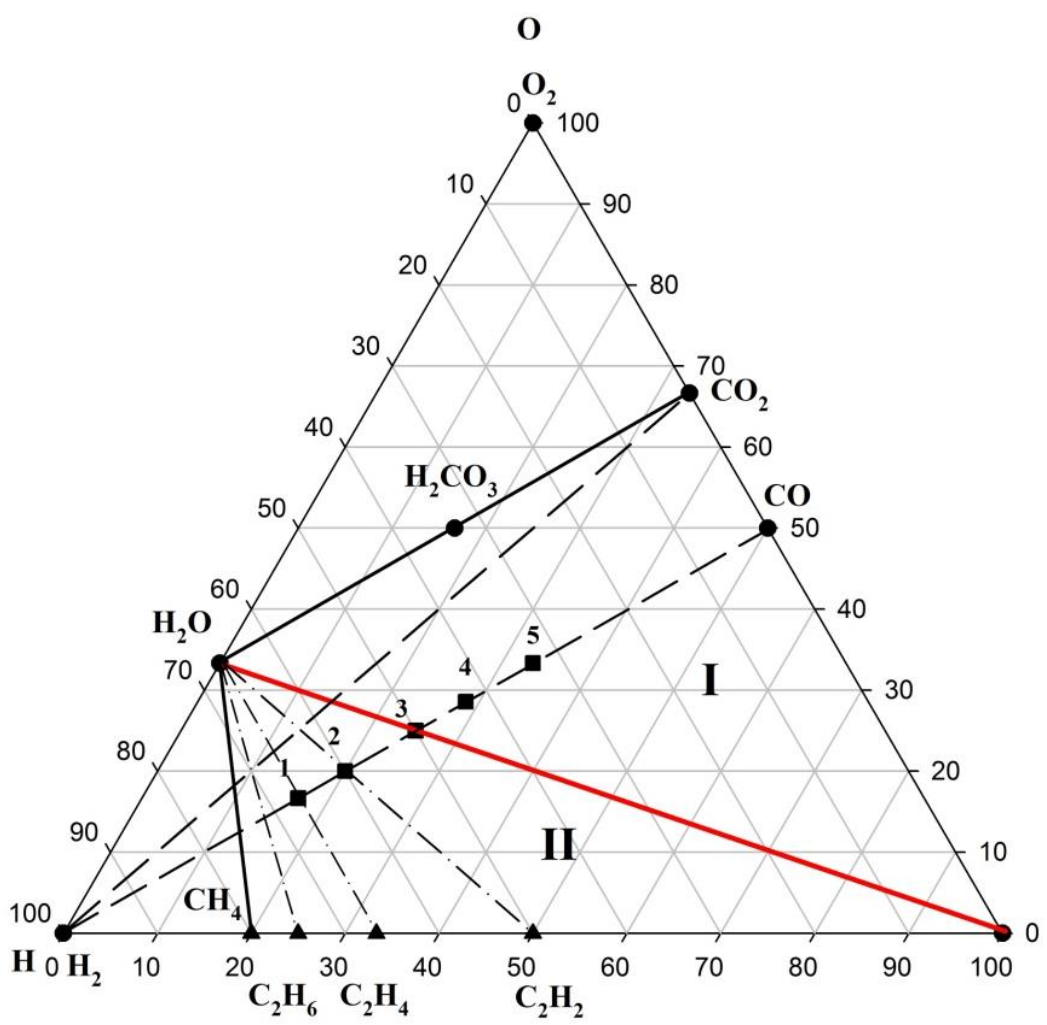

Рис. 7. Схема флюидной эволюции системы C-H-O на диаграмме ее составов. Римскими цифрами обозначены различные режимы эволюции водородных флюидов с образованием водно-углекислых (**I**) и водно-углеводородных (**II**) растворов, разделяемых равновесием H_2O – C (красная линия). Штриховыми коннодами обозначаются парагенезисы исходных веществ (H_2, CO, CO_2), а штрихпунктирными линиями — продуктов реакций образования углеводородов ($2CO + 5H_2 = C_2H_6 + 2H_2O$ и др.). Черными квадратами обозначены органические вещества внутри системы H_2 — CO: метанол (1), этиленгликоль (2), ацетат (3), сукцинат (4) и фумарат (5).

Переход к режиму сжатия предотвращает миграцию водорода из флюидов и стимулирует образование углеводородов в них: $3H_2+CO = H_2O+CH_4$, $5H_2+2CO = 2H_2O+C_2H_6$, и др. (**рис. 7**, фация **II**). Под влиянием водорода кислотные компоненты флюидов разрушаются, $4H_2+H_2CO_3 = 3H_2O+CH_4$, что определяет щелочной уклон магматизма и во флюидных включениях изверженных минералов неизменно появляются углеводородные компоненты *[Nivin et al. 2005]*. Рассмотренная модель представляет собой двух стадийное развитие системы C–H–O (**I** ↔ **II**), зависящее от флюидов, генерируемых земным ядром посредством магматических очагов.

В геодинамическом режиме **I** источником углерода для автотрофного метаболизма является двуокись углерода, выносящаяся глубинными флюидами на поверхность Земли (парагенезис CO_2 – H_2O, **рис. 7**, фация **I**). Однако в геодинамическом режиме **II** предковый углеродный метаболизм мог быть и углеводородным (напр. метановый парагенезис CH_4 — H_2O) если поток свободной энергии из геохимического окружения был сопряжен с реакциями образования биомассы. Есть многочисленные геохимические доказательства отличия условий современной Земли от условий раннего Архея. Большинство видов микроорганизмов, зависимых от анаэробного типа энергетического метаболизма, или вымерли или сильно ограничены бескислородными экологическими нишами. Мы считаем, что анаэробные геохимические условия в Архее играли важнейшую роль в процессе зарождения и развития углеродного и энергетического метаболизма, который на древней Земле далеко не соответствовал метаболизму, присутствующему на вершинах ветвей современного филогенетического древа прокариот.

Анаэробное окисление метана

Реликтовые формы анаэробной метанотрофии обнаружены в последние два десятилетия, где окислителями являлись окислы серы, азота и переходных металлов *[Hinrichs et. al. 1999; Knittel, Boetius 2009; Beal et. al. 2009; Ettwig et. al. 2010]*. Анаэробное окисление метана (АОМ) происходит в современных бескислородных окружающих условиях, ассоциированное с морскими осадочными породами, газ–гидратами, грязевыми вулканами, углеводородными сипами и др.

Возможность использования метана в качестве единственного источника углерода для альтернативного автотрофной фиксации CO_2 пути в процессе зарождения жизни показано в работе *[Nitschke, Russell 2013]*. Представлена модель анаэробного метанотрофного пути ацетогенеза, в котором источником углерода является метан вместо CO_2 в ранее изученным ими биомиметически реконструированном Ацетил-CoA пути. Окислителем метана в этом альтернативном пути (фиксации CH_4) являлась активированная окись азота (NO) в процессе трансформации нитрат/нитрит *[Russell, Nitschke 2017]* и предполагается, что этот альтернативный путь (обратный Ацетил-CoA (OACoA) путь фиксации CH_4 был первой энергетической системой метаболизма в гидротермальных выбросах ранней Земли и фундаментом возникновения LUCA. Основным источником метана авторы считают процесс гидратации оливина — серпентинизации гарцбургитов (офиолитов) в присутствии оксидов углерода, пренебрегая глобальным процессом абиогенного выноса CH_4 корово-мантийной флюидной дегазацией магматических очагов (напр., *[Kropotkin 1985; Kenney et al. 2002; Scott et al. 2004; Marakushev, Marakushev 2010; Etiope, Sherwood Lollar 2013; Mukhina et al. 2017]*).

Также вероятно, что одними из первых метаболических систем на ранней Земле были автокаталитические циклы фиксации CH_4, и в принципе возможность использования углеводородов и в частности метана в качестве источника углерода компонентами циклов не менее обоснована. Мир органических кислот универсален в качестве участников метаболизма, однако важно, отвечает ли вся система метаболизма, ассимилирующая метан интермедиатами автокаталитических циклов, фундаментальным требованиям термодинамики.

Метано-фумаратный цикл

В процессе зарождения метаболизма важнейшую функцию играли автокаталитические протометаболические циклы, в частности цитратный цикл (известный также как цикл Кребса, цикл трикарбоновых кислот). Обратный или восстановительный цитратный цикл (цикл Арнона), широко распространен среди наиболее глубоко укорененных автотрофных гипертермофильных родов бактерий и архей *[Pace 1997; Reysenbach, Shock 2002]*. Основываясь на гипотезе первичности метанотрофного метаболизма мы считаем, что некоторые компоненты цитратного цикла (карбоксильные и кето-кислоты) могли быть участниками формирования метаболических систем метанотрофного метаногенеза. Следует ожидать, что исследование АОМ сформирует новый взгляд на механизмы реакций, а также энергетические и кинетические принципы возникающего метаболизма *[Spormann, Widdel 2000]*.

Одной из немногих известных реакций фиксации CH_4 является образование 2-метилсукцината алкилированием фумарата: $C_4H_4O_4$ (фумарат) + CH_4 = $C_5H_8O_4$ (2-метилсукцинат) *[Thauer, Shima 2008]*. Регенерация фумарата происходит в метаболических циклах с участием интермедиатов, функционирующих в цитратном, 3-гидроксипропионатном, глиоксилатном и других циклах. Например, фумарат + CH_4 → 2-метилсукцинат → мезаконат + 2H → цитрамалат → цитрамалил-CoA → пируват + ацетил-CoA →→→ оксаолацетат → цитрат → изоцитрат → 2-оксоглутарат + CO_2 + 2H → сукцинил-CoA + CO_2 + 2H → сукцинат → фумарат + 2H или фумарат + CH_4 → 2-метилсукцинат → 2-метилсукцинил-CoA → 2-этилмалонил-CoA → бутирил-CoA + CO_2 → кротонил-CoA + 2H → 3-гидроксибутирил-CoA → 4-гидроксибутирил-CoA → 4-гидроксибутират → сукцуинатсемиальдегид + 2H → сукцинил-CoA + 2H → сукцинат → фумарат + 2H.

Мы предлагаем биомиметическую модель укороченного метано-фумаратного (МФ) цикла (**рис. 8**), функционирующего в условиях высокого парциального давления эндогенного метана (фация **II**, **рис. 7**) существовавшего в гидротермальных системах катархея и раннего Архея *[Dodd et al. 2017]*, признанного даже сторонниками биогенного происхождения углеводородов (напр., *[Galimov 2017]*). Ассимиляция метана происходит при присоединении метана к фумарату с образованием 2-метилсукцината, анаэробное окисление которого приводит к образованию ацетата и пирувата. Пируват окислительно ассимилирует метан с образованием воды и оксалоацетата, который трансформируется в фумарат в реакциях компонентов восстановительного цитратного цикла. Фумарат снова ассимилируя метан, начинает новый автокаталитический МФ цикл, в одном обороте которого из двух молекул метана образуется молекула ацетата. Эта модель является как системой метанотрофного ацетогенеза, так и самовоспроизводящейся автокаталитической системой окислительной фиксации углерода.

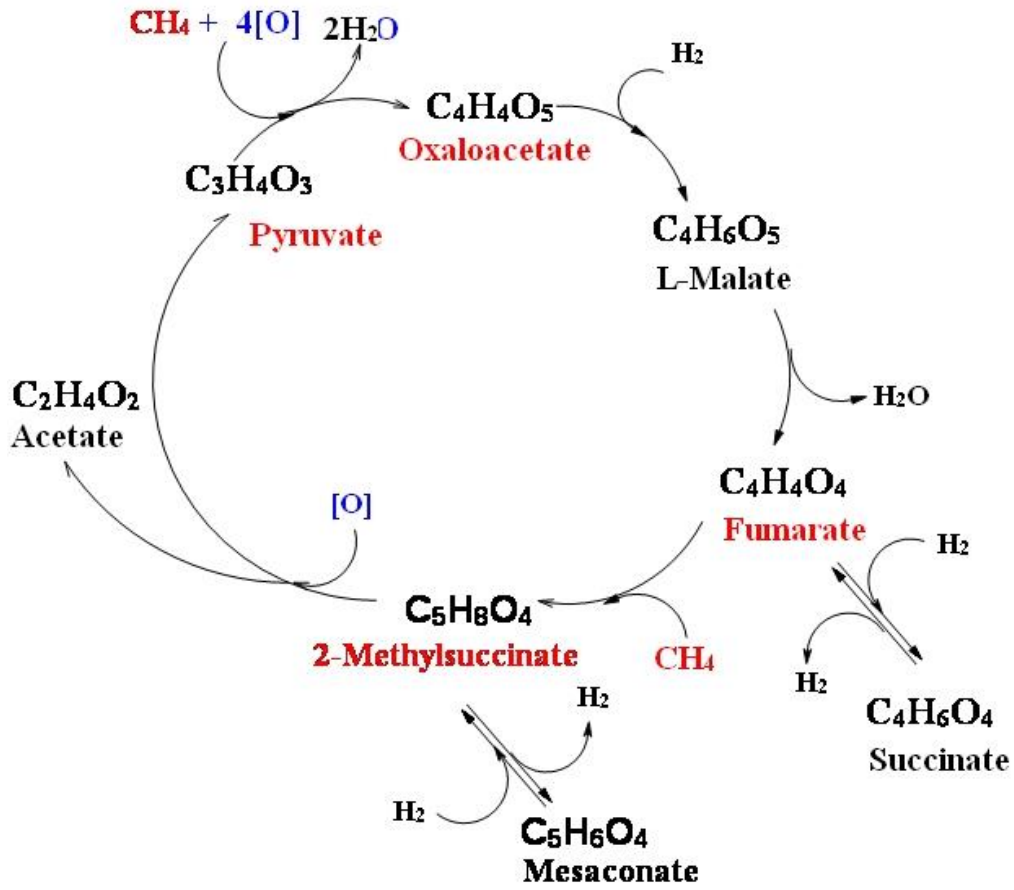

Рис. 8. Схема предполагаемого метано-фумаратного (МФ) цикла. [O] представляет собой кислород окислителя в неорганических редокс парах. Углерод метана внедряется в компоненты цикла с образованием C—C связи, а в реакции пируват → оксалоацетат атомы кислорода неорганического окислителя ассимилируются в оксалоацетате и в воде. Химический потенциал водорода регулирует смещение равновесий в реакциях 2-метилсукцинат = мезаконат + H_2 и сукцинат = фумарат + H_2.

Анаэробное окисление метана предполагает доступность окислителя, соответствующего термодинамическим и кинетическим ограничениям этого процесса. Термодинамический расчет свободных энергий реакций анаэробного метанотрофного ацетогенеза в водных гидротермальных условиях с участием окисленных соединений серы, азота и железа приведен в **табл. 1**. Например, свободная энергия реакции $CH_4 + 6Fe_2O_3 = 0.5CH_3COOH + H_2O + 4Fe_3O_4$ при 473 K равна сумме свободных энергий образования продуктов минус сумма свободных энергий образования реагентов при этой же температуре ($\Delta G_{473}^0 = (0{,}5\Delta G^0_{CH3COOH} + \Delta G^0_{H2O} + 4\Delta G^0_{Fe3O4}) - (\Delta G^0_{CH4} + 6\Delta G^0_{Fe2O3}) = -6{,}49$ кДж/моль). Очевидно, что окисление кислородом редокс пар оксидов азота термодинамически очень благоприятно особенно в отличие от сульфат-сульфитной пары.

Температурные режимы реакций показывают предпочтительность щелочных (ионизированная форма) или кислотных (неионизированная форма) гидротермальных условий. Химические реакции с отрицательной свободной энергией (т.е. экзергонические реакции) высвобождают энергию при их протекании, а их изменение с повышением температуры свидетельствует о преимущественном их протекании. Например, сульфат-оксидазная реакция самая неблагоприятная и является низкотемпературной (увеличение ΔG_r^0 с повышением T), тогда как нитрит-оксидазная реакция термодинамически выгодна и высокотемпературна (уменьшение ΔG_r^0). Кроме того, окисление сульфатом наиболее благоприятно в его неионизированной форме (кислотные условия), а окисление нитритом в ионизированной (щелочные условия). Равновесия реакции соединений железа с метаном в стандартном состоянии протекают около нулевой свободной энергии и становятся более благоприятными с увеличением температуры.

Таблица 1

Свободные энергии водных реакций (ΔG^0_T) анаэробного метанотрофного ацетогенеза в зависимости от окислителя (окисленные формы азота, серы и железа) при температурах 298 и 473 К

Реакции рассчитаны для полностью ионизированных и неионизированных форм ацетата (CH_3COOH); свободные энергии образования водных веществ по данным *[Amend, Shock 2001]*; ТР — температурный режим реакций: Н — низкотемпературный, В — высокотемпературный

Редокс пары азота	ΔG^0_{298} кДж/моль CH_4	ΔG^0_{473} кДж/моль CH_4	ТР
$CH_4 + 2NO = 0{,}5CH_3COOH + H_2O + N_2$	-586,78	-563,18	Н
$CH_4 + 2NO = 0{,}5CH_3COO^- + 0{,}5\ H^+ + H_2O + N_2$	-573,39	-538,33	
$CH_4 + 4NO = 0{,}5CH_3COOH + H_2O + 2N_2O$	-582,32	-535,87	Н
$CH_4 + 4NO = 0{,}5CH_3\,COO^- + 0{,}5\ H^+ + H_2O + 2N_2O$	-568,93	-511,02	
$CH_4 + 4HNO_2 = 0{,}5CH_3COOH + 3H_2O + 4NO$	-264,46	-320,79	В
$CH_4 + 4NO_2^- + 3{,}5H^+ = 0{,}5CH_3COO^- + 4NO + 3H_2O$	-324,71	-398,7	
Редокс пара железа (минеральные буфера)			
$CH_4 + 6Fe_2O_3 = 0{,}5CH_3COOH + H_2O + 4Fe_3O_4$	11,84	-6,49	В
$CH_4 + 6Fe_2O_3 = 0{,}5CH_3\,COO^- + 0{,}5\ H^+ + H_2O + 4Fe_3O_4$	25,23	18,36	
$CH_4 + 1{,}5FeS_2 + 0{,}5Fe_3O_4 = 0{,}5CH_3COOH + H_2O + 3FeS$	44,65	28,85	В
$CH_4 + 1{,}5FeS_2 + 0{,}5Fe_3O_4 = 0{,}5CH_3\,COO^- + 0{,}5\ H^+ + H_2O + 3FeS$	58,04	53,7	
$CH_4 + 2Fe_3O_4 + 3SiO_2 = 0{,}5CH_3\,COOH + H_2O + 3Fe_2SiO_4$	57,23	16,19	В
$CH_4 + 2Fe_3O_4 + 3SiO_2 = 0{,}5CH_3\,COO^- + 0{,}5\ H^+ + H_2O + 3Fe_2SiO_4$	70,62	41,04	
Сульфат-сульфитная редокс пара			
$CH_4 + 2H_2SO_4 = 0{,}5CH_3COOH + H_2O + 2H_2SO_3$	114,88	124,09	Н
$CH_4 + 2SO_4^{-2} = 0{,}5CH_3COO^- + 0{,}5\ H^+ + H_2O + 2SO_3^{-2}$	128,27	148,94	

В **таблице 2** приведены свободные энергии реакций фиксации углерода интермедиатами МФ цикла (**рис. 8**). В качестве окислителей наиболее термодинамически благоприятными оказались редокс пары нитрит — окись азота (HNO_2 — NO), окись азота — закись азота (NO — N_2O) и окись азота – молекулярный азот (NO — N_2). Значения свободной энергии при различных температурах (ΔG^0_{298} и ΔG^0_{473}) позволяет оценить температурный режим этих реакций. Очевидно, что редокс пары азота являются наиболее термодинамически благоприятными для ассимиляции метана интермедиатами МФ цикла, но реакции с парой HNO_2/NO — высокотемпературные, а с парами 2NO/N_2O и NO/0.5N_2 — низкотемпературными. На поверхностный взгляд редокс пары азота лучше всего подходят для окисления метана в реакциях МФ цикла, но реакции с минеральными буферами находятся ближе к состоянию равновесия, что однозначно определяет возможности функционирования цикла в прямом и обратном направлении (развитие ацетогенеза или метаногенеза).

Таблица 2

Свободные энергии реакций МФ цикла с различными окислителями при 298 and 473 K

Свободные энергии образования водных веществ по данным *[Amend, Shock 2001]*

№	Реакции цикла	ΔG^0_{298} кДж/моль	ΔG^0_{473} кДж/моль
1.	$(CH)_2(COOH)_2$ (фумарат) + CH_4 = $(CH_2)(CH_3CH)(COOH)_2$ (метилсукцинат)	-44,95	-29,97
2.	$(CH_2)(CH_3CH)(COOH)_2$ (метилсукцинат) + $0{,}5O_2$ = CH_3COOH (ацетат) + $CH_3(CO)COOH$(пируват)	-147,27	-152,56
2a.	$(CH_2)(CH_3CH)(COOH)_2$ (метилсукцинат) + $3Fe_2O_3$= CH_3COOH (ацетат) + $CH_3(CO)COOH$(пируват) + $2Fe_3O_4$	67,33	41,84
2b.	$(CH_2)(CH_3CH)(COOH)_2$ (метилсукцинат) + $0{,}75FeS_2$ + $0{,}25Fe_3O_4$ = CH_3COOH (ацетат) + $CH_3(CO)COOH$ (пируват) + 1,5FeS	83,73	61,51
2c.	$(CH_2)(CH_3CH)(COOH)_2$ (метилсукцинат) + Fe_3O_4 + $1{,}5SiO_2$ = CH_3COOH(ацетат) + $CH_3(CO)COOH$ (пируват) + $1{,}5Fe_2SiO_4$	90,03	55,18
2d.	$(CH_2)(CH_3CH)(COOH)_2$ (метилсукцинат) + 2NO = CH_3COOH (ацетат) + $CH_3(CO)COOH$(пируват) + N_2O	-229,75	-220,85
2e.	$(CH_2)(CH_3CH)(COOH)_2$ (метилсукцинат) + $2HNO_2$ = CH_3COOH (ацетат) + $CH_3(CO)COOH$ (пируват) + 2NO + H_2O	-70,82	-113,31
2f.	$(CH_2)(CH_3CH)(COOH)_2$ (метилсукцинат) + NO = CH_3COOH (ацетат) + $CH_3(CO)COOH$ (пируват) + $0{,}5N_2$	-231,98	-234,51
3.	$CH_3(CO)COOH$ (пируват) + CH_4 + $2O_2$ = $CH_2CO(COOH)_2$ (оксалоацетат) + $2H_2O$	-845,86	-803,44
3a.	$CH_3(CO)COOH$ (пируват) + CH_4 + $12Fe_2O_3$= $CH_2CO(COOH)_2$ (оксалоацетат) + $2H_2O$ + $8Fe_3O_4$	12,52	-17,84
3b.	$CH_3(CO)COOH$ (пируват) + CH_4 + $3FeS_2$ + Fe_3O_4 = $CH_2CO(COOH)_2$ (оксалоацетат) + $2H_2O$ + 6FeS	78,23	52,84
3c.	$CH_3(CO)COOH$ (пируват) + CH_4 + $4Fe_3O_4$ + $6SiO_2$ = $CH_2CO(COOH)_2$ (оксалоацетат) + $2H_2O$ + $6Fe_2SiO_4$	103,3	27,6
3d.	$CH_3(CO)COOH$ (пируват) + CH_4 + 8NO = $CH_2CO(COOH)_2$(оксалоацетат) + $2H_2O$ + $4N_2O$	-1175,72	-1076,6
3e.	$CH_3(CO)COOH$ (пируват) + CH_4 + $8HNO_2$ = $CH_2CO(COOH)_2$ (оксалоацетат) + $6H_2O$ + 8NO	-540,08	-646,44
3f.	$CH_3(CO)COOH$ (пируват) + CH_4 + 4NO = $CH_2CO(COOH)_2$ (оксалоацетат) + $2H_2O$ + $2N_2$	-1184,72	-1131,22
4.	$CH_2CO(COOH)_2$ (оксалоацетат) + H_2 = $CH_2CH(OH)(COOH)_2$ (малат)	-65,49	-55,78
5.	$CH_2CH(OH)(COOH)_2$ (малат) = $(CH)_2(COOH)_2$ (фумарат) + H_2O	5,68	-5,26
6.	$(CH)_2(COOH)_2$ (фумарат) + H_2 = $(CH_2)_2(COOH)_2$ (сукцинат)	-102,24	-88,88
7.	$(CH_3C{=}CH)(COOH)_2$ (мезоконат) + H_2 = $(CH_2)(CH_3CH)(COOH)_2$ (метилсукцинат)	-66,53	-54,85

Эволюционный отбор определяется существованием достаточно устойчивых систем находящихся близко к равновесию их основных реакций *[Parmon 2002]*, что определяет возможность развития системы в прямом или обратном направлении. Большинство исследователей считает, что самоорганизация и диверсификация протобиохимических систем является «Далеким-от-Равновесия Пребиотическим Процессом» (напр., *[Barge et al. 2017]*), несмотря на то, что в нем невозможно представить себе влияние физико-химических изменений окружающей среды на эволюционный отбор. Нами показано, что обратимость реакций в цит-

ратном цикле определяется главным образом равновесием фумарат +H_2 = сукцинат (ΔG^0_{298} = -102,24, ΔG^0_{473}= -88,88 кДж/моль) и в зависимости от химического потенциала водорода изменяется направление потока электронов в нем *[Marakushev, Belonogova 2009]*. В МФ цикле химический потенциал водорода влияет также на образование мезаконата (**рис. 8**, **табл. 2**, реакция 7), который может трансформироваться или в пируват + ацетат или в глиоксилат + пропионат. При этом существует возможность комбинации (симбиоза) различных циклов, как и в системах фиксации CO_2.

В геодинамическом режиме эндогенного потока метана на древней Земле возможность существования МФ цикла была невероятно большой, а обратимость его реакций позволяла развиваться циклу в различных направлениях, определяя формирование метаболизма различного типа и его дальнейшего эволюционного развития. Реакции рассчитывались для гидротермальных условий, в которых согласно *[Nitschke, Russell 2013]* предковые анаэробные метанотрофы оптимально использовали окислительные и углеводородные субстраты, поставляемые подводными щелочными гидротермальными флюидами. Термодинамика реакций фиксации углерода метана компонентами архаического цитратного цикла с использованием различных редокс ассоциаций минеральных Fe-буферов (**табл. 2**) демонстрирует их близость к состоянию равновесия (аналогично реакциям метанотрофного ацетогенеза в **таблице 1**), и это определяет возможности развития системы в различных направлениях, регулируемых условиями окружающей среды (температура, давление и химические потенциалы веществ).

Гидротермальная система анаэробного окисления метана

В гидротермальных условиях, также как и в целом во флюидной эволюции Земли (**рис. 7**), существует отчетливое разделение областей термодинамической устойчивости (фаций) CO_2 и CH_4. Представим гидротермальную систему в виде фазовой диаграммы химический потенциал кислорода — температура (**рис. 9**). Диаграмма рассчитана при $P_{нас}$, т.е. при температурах и давлениях ниже критических (373,9°C, 220,4 бар или 407°C, 298,5 бар (морская вода)) представляет собой двухкомпонентную систему (C-H — экстенсивные параметры), т.к. кислород, представленный химическим потенциалом или активностью O_2 в растворе ($\mu^P_{O2} = RT\ln a_{O2}$, где a_{O2} обозначает химическую активность кислорода в гидротермальных растворах), переходит в число интенсивных параметров наряду с температурой и давлением. Соответственно, при произвольном давлении нонвариантные равновесия на диаграмме (точки) состоят из четырех фаз, а трехфазные равновесия (линии) разделяют дивариантные поля устойчивости (фации) двухфазных равновесий.

Равновесие $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$ (жирная линия) разделяет диаграмму на две части, обозначенные римскими цифрами **I** и **II**. Это фации CO_2 и CH_4, соответствующие этим же фациям на диаграмме составов (**рис. 7**), которые иллюстрируют две главные возможности развития системы C–H–O — углекислую или углеводородную. Равновесие CO_2/CH_4 определяет окислительные и восстановительные условия гидротермальной системы. Рассматриваются интермедиаты МФ цикла — ацетат, сукцинат, фумарат, их метастабильные равновесия и парагенезисы. Во всем фазовом пространстве существует фация фумарата, а фации сукцината (ограниченная температурой 549 K) и ацетата, расположенные по обе стороны стабильного равновесия CH_4/CO_2 отчетливо выделяются. То есть в гидротермальном растворе парагенезисы компонентов фумаратного цикла устойчивы, как в фации CO_2, так и в фации CH_4. Таким образом в них могут развиваться системы фиксации углерода в виде CO_2 или CH_4. Минеральные буфера до температуры 549 K располагаются в фации сукцината, однако равновесие гематит-магнетит (HM) находится в области термодинамической устойчивости CO_2 (фация **I**), а пирит-пирротин-магнетит (PPM) и кварц-магнетит-фаялит (QMF) равновесия в фации **II** (устойчивость метана). Два последних пересекают фундаментальное равновесие 2Suc + 2CH_4 + O_2 = 5Acet, представляющее собой основу метанотрофного ацетогенеза автокаталитического МФ цикла. Фация магнетита (Fe_3O_4), входящая в состав минеральных редокс буферов, охватывает равновесие CH_4/CO_2 практически во всем диапазоне температур, рассматриваемой гидротермальной системы. Таким образом магнетит становится эффективным окислителем метана во всем температурном диапазоне случае HM редокс буфера, выше 396 K для PPM буфера и выше 435 K для QMF буфера. Это определяет P/T условия развития метанотрофных систем с участием магнетита как окислителя, образование которого в раннем Архейском океане было показано в работе *[Li et al. 2017]*.

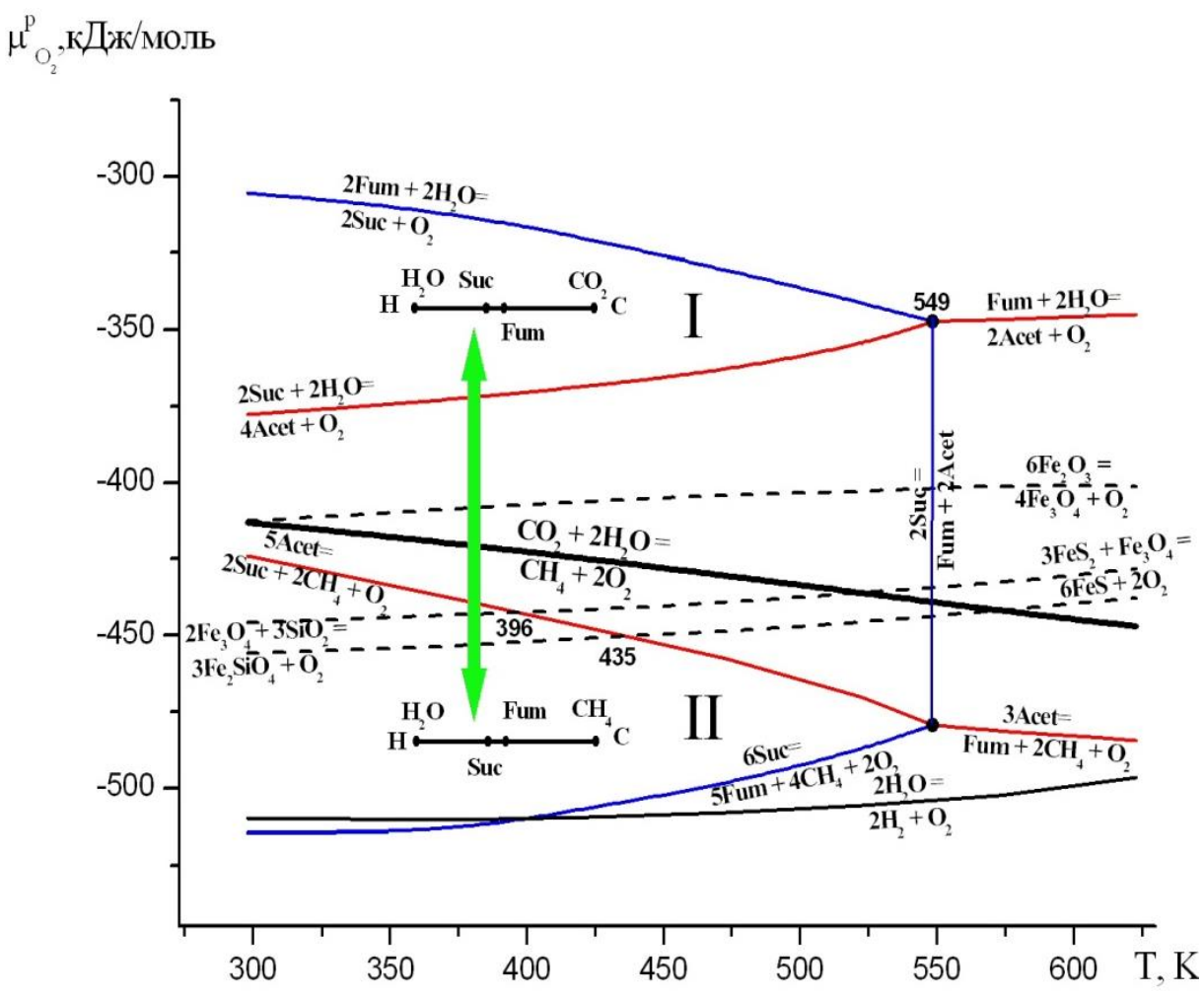

Рис. 9. Диаграмма химический потенциал кислорода (μ^P_{O2}) — температура (T, K) в гидротермальных условиях при давлении насыщения паров воды. Области термодинамической устойчивости веществ и их парагенезисы рассчитывались согласно методике *[Marakushev, Belonogova 2009]*. Жирная линия — равновесие $CO_2 \leftrightarrow CH_4$, разделяющее области их термодинамической устойчивости (**I** и **II**). Фация сукцината оконтурена синими равновесиями, а фация ацетата — красными. Штриховые линии — равновесия минеральных буферов: гематит-магнетитовый, Fe_2O_3/**Fe_3O_4** (HM), пирит-пирротин-магнетитовый, FeS_2 + **Fe_3O_4**/FeS (PPM) и кварц-магнетит-фаялитовый, SiO_2 + **Fe_3O_4**/Fe_2SiO_4 (QMF). Обозначения: Acet — ацетат, Suc — сукцинат, Fum — фумарат. Линейные парагенезисы представлены только для двух фаций и обоюдоострая зеленая стрелке показывает переходы от фации CO_2 к фации CH_4.

До великого окислительного события (GOE), произошедшего 2,2—2,4 млрд лет назад, на поверхности Земли господствовал магнетит и, видимо, его окислительный потенциал определял возможности развития метаболических путей системы C-H-O в

том или ином направлении. В работе *[Shibuya et al. 2016]* также показана необходимость редокс реакций соединений железа в процессе функционирования реликтового метаногенеза и ацетогенеза как наиболее древних форм метаболизма.

Равновесие 5Fum + 4CH_4 + 2O_2 = 6Suc (низкотемпературное), **рис. 9**, располагается в области очень низких парциальных давлений кислорода, тогда как равновесие Fum + 2CH_4 + O_2 = 3Acet (высокотемпературное) — в более высоких. Фация ацетата полностью охватывает равновесие CH_4 + O_2 = CO_2 + H_2O, а вся система при изменении химического потенциала кислорода может развиваться в двух направлениях:

1) образование низкотемпературного (Suc — H_2O) и высокотемпературного (Fum — H_2O) парагенезиса в фации CO_2 (**I**) и

2) образование низкотемпературного (Suc — CH_4) и высокотемпературного (Fum — CH_4) парагенезиса в фации CH_4 (**II**).

Стабильность парагенезиса Suc-Fum-Acet была продемонстрирована экспериментально в гидротермальной системе при 200°C (473 K) *[Estrada et al. 2017]*. Таким образом, метановая фация (**II**) — это широкая область термодинамической устойчивости систем ассимиляции CH_4 органическими кислотами и кетокислотами в водной среде.

Заключение

Геодинамические переходы от растяжения к сжатию силикатных оболочек нашей планеты должны были способствовать развитию разнообразных типов углеводородного метаболизма, в том числе и существованию метанотрофных циклов. Преимущественно метановая дегазация, проявляющаяся в ранней континентальной и океанической земной коре в виде вулканизма, выбросов гидротермальных плюмов и углеводородных сипов, приводила к зарождению метановых метаболических систем, а дальнейшее эволюционное возникновение путей фиксации CO_2 происходило благодаря адаптации существовавшего метанотрофного цикла к изменившемся (благодаря изменениям режима флюидной дегазации Земли — CH_4 → CO_2) окружающим гидротермальным условиям.

Общепринято, что автотрофный метаболизм представляет собой фиксацию (ассимиляцию) неорганического углерода исключительно в форме CO_2, однако метан также является глубинным, неорганическим и поэтому фиксация CH_4 также является проявлением автотрофного метаболизма. Многообразие современных автотрофных путей фиксации углерода, видимо, происходит в результате сочетания отдельных модулей метаболических систем, созданных предковым очень разнообразном метаболизмом *[Braakman, Smith 2012]*, создающим разнообразие потомков LUCA. В режиме углеводородной дегазации Земли первичные биохимические системы должны были образовываться при высоком парциальном давлении углеводородов, которые и являлись источником углерода для зарождающихся метаболических систем. Латеральный перенос генов и последовавшая дивергенция стерли большую часть эволюционной информации, ранее написанной в геномах, и не очевидно, какие гены среди секвенированных геномов действительно древние (не ясно, какие гены реально прослеживаются до LUCA) *[Martin et al. 2016]*. В режиме CO_2 дегазации нашей планеты реликтовые формы метанотрофии неизбежно должны были вымереть или быть отброшенными в экстремальные экологические ниши. Если рассматривать LUCA как сравнительно недавнего игрока в эволюции жизни *[Cornish-Bowden, Cárdenas 2017]*, то количество углерод-фиксирующих систем метаболизма в предполагаемых пре-LUCA организмах должно быть несоизмеримо больше, чем известно в настоящее время.

ЛИТЕРАТУРА

1. Милановский Е.Е. Геопульсация в эволюции Земли // Планета Земля. Энциклопедический справочник. Т. 1: Тектоника и геодинамика / Ред. Красный Л.И., Петров О.В., Блюман Б.Л. СПб.: ВСЕГЕИ, 2004. С. 41—55.
2. Amend J.P., Shock E.L. "Energetics of Overall Metabolic Reactions of Thermophilic and Hypertermophilic Archaea and Bacteria." *FEMS Microbiol. Rev.* 25.2 (2001): 175—243. DOI 10.1111/j.1574-6976.2001.tb00576.хю
3. Barge L.M., Branscomb E., Brucato R., Cardoso S.S.S., Cartwright J.H.E.S., Danielache O., Galante D., Kee T.P., Miguel Y., Mojzsis S., Robinson K.J., Russell M.J., Simoncini E., Sobron P. "Thermodynamics, Disequilibrium, Evolution: Far-From-equilibrium Geological and Chemical Considerations for Origin of Life Research." *Orig. Life Evol. Biosph.* 47.1 (2017): 39—56. DOI 10.1007/s11084-016-9508-z.
4. Beal E.J., House C.H., Orphan V.J. "Manganese- and Iron-dependent Marine Methane Oxidation." *Science* 325.5937 (2009): 184—187. DOI 10.1126/science.1169984.
5. Braakman R., Smith E. "The Emergence and Early Evolution of Biological Carbon-fixation." *PLoS Comput. Biol.* 8.4 (2012): 1—16. DOI 10.1371/journal.pcbi.1002455.
6. Braakman R., Smith E. "The Compositional and Evolutionary Logic of Metabolism." *Phys. Biol.* 10 (2013): 011001. Web. <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1478-3975/10/1/011001/meta>.
7. Cornish-Bowden A., Cárdenas M.L. "Life Before LUCA." *Journ. Theor. Biol.* 434 (2017) 68—74. DOI 10.1016/j.jtbi.2017.05.023.
8. Dodd M.S., Papineau D., Grenne T., Slack J.F., Rittner M., Pirajno F., O'Neil J., Little C.T.S. "Evidence for early Life in Earth's Oldest Hydrothermal Vent Precipitates." *Nature* 543.7643 (2017): 60—64. DOI 10.1038/nature21377.
9. Etiope G., Sherwood Lollar B. "Abiotic Methane on Earth." *Rev. Geophys.* 51 (2013): 276—299. DOI 10.1002/rog.20011.
10. Ettwig K.F., Butler M.K., Le Paslier D., Pelletier E., Mangenot S., Kuypers M.M., Schreiber F., Dutilh B.E., Zedelius J., de Beer D., Gloerich J., Wessels H.J., van Alen T., Luesken F., Wu M.L., van de Pas-Schoonen K.T., Opden Camp H.J., Janssen-Megens E.M., Francoijs K.J., Stunnenberg H., Weissenbach J., Jetten M.S., Strous M. "Nitrite-driven Anaerobic Methane Oxidation by Oxygenic Bacteria." *Nature* 464.7288 (2010): 543—548. DOI 10.1038/nature08883.
11. Estrada C.F., Mamajanov I., Hao J., Sverjensky D.A., Cody G.D., Hazen R.M. "Aspartate Transformation at 200 °C with Brucite [$Mg(OH)_2$], NH_3, and H_2: Implications for Prebiotic Molecules in Hydrothermal Systems." *Chemical Geol.* 457 (2017): 162—172. DOI 10.1016/j.chemgeo.2017.03.025.
12. Galimov E.M. "Role of Low Solar Luminosity in the History of the Biosphere." *Geochemistry Intern.* 55.5 (2017): 401—417. DOI 10.1134/S0016702917050068.

13. Hinrichs K.U., Hayes J.M., Sylva S.P., Brewer P.G., DeLong E.F. "Methane-consuming Archaebacteria in Marine Sediments." *Nature* 398.6730 (1999): 802—805. DOI 10.1046/j.1462-2920.2003.00454.x.
14. Kenney J.F., Kutcherov V.A., Bendeliani N.A., Alekseev V.A. "The Evolution of Multicomponent Systems at High Pressures: VI. The Thermodynamic Stability of the Hydrogen-carbon System: The Genesis of Hydrocarbons and the Origin of Petroleum." *Proc. Natl. Acad. Sci*. 99.2 (2002): 10976—10981. DOI 10.1038/ngeo591.
15. King G.A.M. "Symbiosis and the Origin of Life." *Orig. Life Evol. Biosph.* 8.1 (1977): 39—53.
16. Knittel K., Boetius A. "Anaerobic Oxidation of Methane: Progress with an Unknown Process." *Ann. Rev. Microbiol*. 63 (2009): 311—334. DOI: 10.1371/journal.pone.0074894.
17. Koonin E.V. "Comparative Genomics, Minimal Gene-sets and the Last Universal Common Ancestor." *Nature Rev. Microbiol.* 1.2 (2003): 127—136. DOI 10.1038/nrmicro751.
18. Kropotkin P.N. "Degassing of the Earth and the Origin of Hydrocarbons." *International Geol. Review* 27.11 (1985): 1261—1275. DOI 10.1080/00206818509466501.
19. Letelier J.-C., Cardenas M.L., Cornish-Bowden A. "From *L'homme machine* to Metabolic Closure: Steps towards Understanding Life." *J. Theor. Biol.* 286 (2011): 100—113. DOI 10.1016/j.jtbi.2011.06.033.
20. Li Yi-L., Konhauser K.O., Zhai M. "The Formation of Magnetite in the Early Archean Oceans." *Earth and Planetary Sci. Lett*. 466 (2017): 103—114. DOI 10.1016/j.epsl.2017.03.013.
21. Lineweaver C.H., Chopra A. "The Habitability of Our Earth and Other Earths: Astrophysical, Geochemical, Geophysical, and Biological Limits on Planet Habitability." *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 40 (2012): 597—623. DOI 10.1146/annurev-earth-042711-105531.
22. Lv K.-P., Norman L., Li Y.-L. "Oxygen-Free Biochemistry: The Putative CHN Foundation for Exotic Life in a Hydrocarbon World?." *Astrobiology* 17.11 (2017): 1173—1181. DOI 10.1089/ast.2016.1574.
23. Marakushev A.A., Marakushev S.A. "Fluid Evolution of the Earth and Origin of the Biosphere." *Man and the Geosphere.* Ed. I.V. Florinsky. New York: Nova Science Publishers, Inc. 2010. 3—31.
24. Marakushev S.A., Belonogova O.V. "The Parageneses Thermodynamic Analysis of Chemoautotrophic CO_2 Fixation Archaic Cycle Components, Their Stability and Self-organization in Hydrothermal Systems." *J. Theoret. Biol.* 257.4 (2009): 588—597. DOI 10.1016/j.jtbi.2008.11.032.
25. Martin W., Russell M.J. "On the Origin of Biochemistry at an Alkaline Hydrothermal Vent." *Phil. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* 362.1486 (2007): 1887—1925. DOI 10.1098/rstb.2006.1881.
26. Martin W.F., Weiss M.C., Neukirchen S., Nelson-Sathi S., Sousa F.L. "Physiology, Phylogeny, and LUCA." *Microbial. Cell* 3.12 (2016): 582—587. DOI 10.15698/mic2016.12.545.
27. Morowitz H.G., Kostelnik J.D., Yang J., Cody G.D. "The Origin of Intermediary Metabolism." *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 97.14 (2000): 7704—7708. DOI. 10.1073/pnas.110153997.
28. Mukhina E., Kolesnikov A., Kutcherov V. "The Lower pT Limit of Deep Hydrocarbon Synthesis by $CaCO_3$ Aqueous Reduction." *Scientific Reports* 7.1 (2017): 5749—5754. DOI 10.1038/s41598-017-06155-6.
29. Nitschke W., Russell M.J. "Beating the Acetyl Coenzyme A-pathway to the Origin of Life." *Philos.Trans. R. Soc. Lond. B* 368.1622 (2013): 20120258. DOI 10.1098/rstb.2012.0258.
30. Nivin V.A., Treloar P.J., Konopleva N.G., Ikorsky S.V. "A Review of the Occurrence, Form and Origin of C-bearing Species in the Khibiny Alkaline Igneous Complex, Kola Peninsula, NW Russia." *Lithos* 85.1–4 (2005): 93—112. DOI.org/10.1016/j.lithos.2005.03.021.
31. Nutman A.P., Bennett V.C., Friend C.R. L., Van Kranendonk M.J., Chivas A.R. "Rapid Emergence of Life Shown by Discovery of 3,700-million-year-old Microbial Structures." *Nature* 537.7621 (2016): 535—539. DOI 10.1038/nature19355.
32. Pace N.R. "A Molecular View of Microbial Diversity and the Biosphere." *Science* 276.5313 (1997): 734—740. DOI: 10.1126/science.276.5313.734.
33. Parmon V.N. "Physicochemical Driving Forces and the Pattern of Selection and Evolution of Prebiotic Autocatalytic Systems." *Russ. J. Phys. Chem.* 76.1 (2002): 126—133.
34. Reysenbach A.-L., Shock E. "Merging Genomes with Geochemistry in Hydrothermal Ecosystems." *Science* 296.5570 (2002): 1077—1082. DOI 10.1126/science.1072483.
35. Russell M J , Martin W. "The Rocky Roots of the Acetyl-CoA Pathway." *Trends Biochem. Sci.* 29.7 (2004): 358—363. DOI 10.1016/j.tibs.2004.05.007.
36. Russell M.J., Nitschke W. "Methane: Fuel or Exhaust at the Emergence of Life?." *Astrobiology* 17.10 (2017): 1—14. DOI 10.1089/ast.2016.1599.
37. Shibuya T., Russell M.J., Takai K. "Free Energy Distribution and Hydrothermal Mineral Precipitation in Hadean Submarine Alkaline Vent Systems: Importance of Iron Redox Reactions under Anoxic Conditions." *Geochim. Cosmochim. Acta* 175 (2016): 1—19. DOI 10.1016/j.gca.2015.11.021.
38. Scott H.P., Hemley R.J., Mao H., Herschbach D.R., Fried L.E., Howard W.M., Bastea S. "Generation of Methane in the Earth's Mantle: In Situ High Pressure—Temperature Measurements of Carbonate Reduction." *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 101.39 (2004): 14023—14026. DOI 10.1073/pnas.0405930101.
39. Spormann A.M., Widdel F. "Metabolism of Alkylbenzenes, Alkanes, and Other Hydrocarbons in Anaerobic Bacteria." *Biodegradation* 11.2–3 (2000): 85—105. DOI 10.1023/A:1011122631799.
40. Thauer R.K., Shima S. "Methane as Fuel for Anaerobic Microorganisms." *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 1125.1 (2008): 158—170. DOI 10.1196/annals.1419.000.
41. Wächtershäuser G. "Evolution of the First Metabolic Cycles." *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 87.1 (1990): 200—204.
42. Weiss M.C., Sousa F.L. , Mrnjava, N., Roettger M., Nelson-Sathi S., Martin W.F. "The Physiology and Habitat of the Last Universal Common Ancestor." *Nature Microbiol.* 1.9 (2016): 16116. DOI 10.1038/nmicrobiol.2016.116.

43. Woese C. "The Universal Ancestor." *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 95.12 (1998): 6854—6859.

Цитирование по ГОСТ Р 7.0.11—2011:
Маракушев, С. А., Белоногова, О. В. Ассимиляция углерода метаболическими системами до и после возникновения LUCA [Электронный ресурс] / С.А. Маракушев, О.В. Белоногова // Электронное научное издание Альманах Пространство и Время. — 2018. — Т. 16. — Вып. 1—2. — Стационарный сетевой адрес: 2227-9490e-aprovr_e-ast16-1_2.2018.21. DOI 10.24411/2227-9490-2018-11021.

ASSIMILATION OF CARBON BY METABOLIC SYSTEMS BEFORE AND AFTER LUCA OCCURRENCE

Sergey A. Marakushev, D.Sc. (Biology), Leading Researcher, Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow Region
ORCID ID http://orcid.org/0000-0001-6078-4650
E-mail: marak@cat.icp.ac.ru; sergey-a-marakushev@j-spacetime.com; shukaram@yandex.ru

Olga V. Belonogova, Ph.D. (Chemistry), Scientific Researcher, Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow Region
ORCID ID http://orcid.org/0000-0002-9625-7657
E-mail: ovbel@icp.ac.ru, olga-v-belonogova@j-spacetime.com

In the existing theories of the autotrophic origin of life, the carbon source for nascent metabolism was the carbon dioxide, assimilated by the metabolic systems belonging to both the last universal common ancestor (LUCA) and the subsequent organisms. However, the ancestral carbon metabolism could be methane if the fluids outflow from deep magma chambers on the Earth's surface were mainly hydrocarbons (with a predominance of methane). In the different regimes of fluid degassing of the Earth core the carbon fixation by metabolic systems could be in the form of CO_2 or CH_4. Despite the fact that the metabolism of LUCA was CO2-dependent, it is assumed and justified the carbon metabolism that was formed on the basis of methane during the period of methane degassing of the Earth before the origin of LUCA. The proposed model of carbon fixation is a set of reactions of hypothetical methane-fumarate and other methane cycles within the basic concept of the primacy and predominance of hydrocarbon metabolism in the reduced conditions of the ancient Earth hydrothermal systems.

Keywords: origin of life; carbon metabolism; anaerobic methanothropy; tree of life; $CH_4 \leftrightarrow CO_2$ fluid and hydrothermal regimes; CO_2 and CH_4 fixation; methane-fumarate cycle; magnetite; fumarate; succinate; 2-methylsuccinate.

References:

1. Amend J.P., Shock E.L. "Energetics of Overall Metabolic Reactions of Thermophilic and Hypertermophilic Archaea and Bacteria." *FEMS Microbiol. Rev.* 25.2 (2001): 175—243. DOI 10.1111/j.1574-6976.2001.tb00576.xю
2. Barge L.M., Branscomb E., Brucato R., Cardoso S.S.S., Cartwright J.H.E.S., Danielache O., Galante D., Kee T.P., Miguel Y., Mojzsis S., Robinson K.J., Russell M.J., Simoncini E., Sobron P. "Thermodynamics, Disequilibrium, Evolution: Far-From-equilibrium Geological and Chemical Considerations for Origin of Life Research." *Orig. Life Evol. Biosph.* 47.1 (2017): 39—56. DOI 10.1007/s11084-016-9508-z.
3. Beal E.J., House C.H., Orphan V.J. "Manganese- and Iron-dependent Marine Methane Oxidation." *Science* 325.5937 (2009): 184—187. DOI 10.1126/science.1169984.
4. Braakman R., Smith E. "The Compositional and Evolutionary Logic of Metabolism." *Phys. Biol.* 10 (2013): 011001. Web. <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1478-3975/10/1/011001/meta>.
5. Braakman R., Smith E. "The Emergence and Early Evolution of Biological Carbon-fixation." *PLoS Comput. Biol.* 8.4 (2012): 1—16. DOI 10.1371/journal.pcbi.1002455.
6. Cornish-Bowden A., Cárdenas M.L. "Life Before LUCA." *Journ. Theor. Biol.* 434 (2017) 68—74. DOI 10.1016/j.jtbi.2017.05.023.
7. Dodd M.S., Papineau D., Grenne T., Slack J.F., Rittner M., Pirajno F., O'Neil J., Little C.T.S. "Evidence for early Life in Earth's Oldest Hydrothermal Vent Precipitates." *Nature* 543.7643 (2017): 60—64. DOI 10.1038/nature21377.
8. Estrada C.F., Mamajanov I., Hao J., Sverjensky D.A., Cody G.D., Hazen R.M. "Aspartate Transformation at 200 °C with Brucite [$Mg(OH)_2$], NH_3, and H_2: Implications for Prebiotic Molecules in Hydrothermal Systems." *Chemical Geol.* 457 (2017): 162—172. DOI 10.1016/j.chemgeo.2017.03.025.
9. Etiope G., Sherwood Lollar B. "Abiotic Methane on Earth." *Rev. Geophys.* 51 (2013): 276—299. DOI 10.1002/rog.20011.
10. Ettwig K.F., Butler M.K., Le Paslier D., Pelletier E., Mangenot S., Kuypers M.M., Schreiber F., Dutilh B.E., Zedelius J., de Beer D., Gloerich J., Wessels H.J., van Alen T., Luesken F., Wu M.L., van de Pas-Schoonen K.T., Opden Camp H.J., Janssen-Megens E.M., Francoijs K.J., Stunnenberg H., Weissenbach J., Jetten M.S., Strous M. "Nitrite-driven Anaerobic Methane Oxidation by Oxygenic Bacteria." *Nature* 464.7288 (2010): 543—548. DOI 10.1038/nature08883.
11. Galimov E.M. "Role of Low Solar Luminosity in the History of the Biosphere." *Geochemistry Intern.* 55.5 (2017): 401—417. DOI 10.1134/S0016702917050068.

12. Hinrichs K.U., Hayes J.M., Sylva S.P., Brewer P.G., DeLong E.F. "Methane-consuming Archaebacteria in Marine Sediments." *Nature* 398.6730 (1999): 802—805. DOI 10.1046/j.1462-2920.2003.00454.x.
13. Kenney J.F., Kutcherov V.A., Bendeliani N.A., Alekseev V.A. "The Evolution of Multicomponent Systems at High Pressures: VI. The Thermodynamic Stability of the Hydrogen-carbon System: The Genesis of Hydrocarbons and the Origin of Petroleum." *Proc. Natl. Acad. Sci*. 99.2 (2002): 10976—10981. DOI 10.1038/ngeo591.
14. King G.A.M. "Symbiosis and the Origin of Life." *Orig. Life Evol. Biosph.* 8.1 (1977): 39—53.
15. Knittel K., Boetius A. "Anaerobic Oxidation of Methane: Progress with an Unknown Process." *Ann. Rev. Microbiol*. 63 (2009): 311—334. DOI: 10.1371/journal.pone.0074894.
16. Koonin E.V. "Comparative Genomics, Minimal Gene-sets and the Last Universal Common Ancestor." *Nature Rev. Microbiol.* 1.2 (2003): 127—136. DOI 10.1038/nrmicro751.
17. Kropotkin P.N. "Degassing of the Earth and the Origin of Hydrocarbons." *International Geol. Review* 27.11 (1985): 1261—1275. DOI 10.1080/00206818509466501.
18. Letelier J.-C., Cardenas M.L., Cornish-Bowden A. "From *L'homme machine* to Metabolic Closure: Steps towards Understanding Life." *J. Theor. Biol.* 286 (2011): 100—113. DOI 10.1016/j.jtbi.2011.06.033.
19. Li Yi-L., Konhauser K.O., Zhai M. "The Formation of Magnetite in the Early Archean Oceans." *Earth and Planetary Sci. Lett*. 466 (2017): 103—114. DOI 10.1016/j.epsl.2017.03.013.
20. Lineweaver C.H., Chopra A. "The Habitability of Our Earth and Other Earths: Astrophysical, Geochemical, Geophysical, and Biological Limits on Planet Habitability." *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 40 (2012): 597—623. DOI 10.1146/annurev-earth-042711-105531.
21. Lv K.-P., Norman L., Li Y.-L. "Oxygen-Free Biochemistry: The Putative CHN Foundation for Exotic Life in a Hydrocarbon World?." *Astrobiology* 17.11 (2017): 1173—1181. DOI 10.1089/ast.2016.1574.
22. Marakushev A.A., Marakushev S.A. "Fluid Evolution of the Earth and Origin of the Biosphere." *Man and the Geosphere.* Ed. I.V. Florinsky. New York: Nova Science Publishers, Inc. 2010. 3—31.
23. Marakushev S.A., Belonogova O.V. "The Parageneses Thermodynamic Analysis of Chemoautotrophic CO_2 Fixation Archaic Cycle Components, Their Stability and Self-organization in Hydrothermal Systems." *J. Theoret. Biol.* 257.4 (2009): 588—597. DOI 10.1016/j.jtbi.2008.11.032.
24. Martin W., Russell M.J. "On the Origin of Biochemistry at an Alkaline Hydrothermal Vent." *Phil. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* 362.1486 (2007): 1887—1925. DOI 10.1098/rstb.2006.1881.
25. Martin W.F., Weiss M.C., Neukirchen S., Nelson-Sathi S., Sousa F.L. "Physiology, Phylogeny, and LUCA." *Microbial. Cell* 3.12 (2016): 582—587. DOI 10.15698/mic2016.12.545.
26. Milanovsky E.E. "Geopulsation in Evolution of the Earth." *The Planet Earth. Volume 1: Tectonics and Geodynamics.* Eds. L.I. Krasny, O.V. Petrov, B.L. Blyuman. St. Petersburg: A.P. Karpinsky Russian Geological Research Institute Publisher, 2004. 41—55. (In Russian).
27. Morowitz H.G., Kostelnik J.D., Yang J., Cody G.D. "The Origin of Intermediary Metabolism." *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 97.14 (2000): 7704—7708. DOI. 10.1073/pnas.110153997.
28. Mukhina E., Kolesnikov A., Kutcherov V. "The Lower pT Limit of Deep Hydrocarbon Synthesis by $CaCO_3$ Aqueous Reduction." *Scientific Reports* 7.1 (2017): 5749—5754. DOI 10.1038/s41598-017-06155-6.
29. Nitschke W., Russell M.J. "Beating the Acetyl Coenzyme A-pathway to the Origin of Life." *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B* 368.1622 (2013): 20120258. DOI 10.1098/rstb.2012.0258.
30. Nivin V.A., Treloar P.J., Konopleva N.G., Ikorsky S.V. "A Review of the Occurrence, Form and Origin of C-bearing Species in the Khibiny Alkaline Igneous Complex, Kola Peninsula, NW Russia." *Lithos* 85.1–4 (2005): 93—112. DOI.org/10.1016/j.lithos.2005.03.021.
31. Nutman A.P., Bennett V.C., Friend C.R. L., Van Kranendonk M.J., Chivas A.R. "Rapid Emergence of Life Shown by Discovery of 3,700-million-year-old Microbial Structures." *Nature* 537.7621 (2016): 535—539. DOI 10.1038/nature19355.
32. Pace N.R. "A Molecular View of Microbial Diversity and the Biosphere." *Science* 276.5313 (1997): 734—740. DOI: 10.1126/science.276.5313.734.
33. Parmon V.N. "Physicochemical Driving Forces and the Pattern of Selection and Evolution of Prebiotic Autocatalytic Systems." *Russ. J. Phys. Chem.* 76.1 (2002): 126—133.
34. Reysenbach A.-L., Shock E. "Merging Genomes with Geochemistry in Hydrothermal Ecosystems." *Science* 296.5570 (2002): 1077—1082. DOI 10.1126/science.1072483.
35. Russell M J , Martin W. "The Rocky Roots of the Acetyl-CoA Pathway." *Trends Biochem. Sci.* 29.7 (2004): 358—363. DOI 10.1016/j.tibs.2004.05.007.
36. Russell M.J., Nitschke W. "Methane: Fuel or Exhaust at the Emergence of Life?." *Astrobiology* 17.10 (2017): 1—14. DOI 10.1089/ast.2016.1599.
37. Scott H.P., Hemley R.J., Mao H., Herschbach D.R., Fried L.E., Howard W.M., Bastea S. "Generation of Methane in the Earth's Mantle: In Situ High Pressure—Temperature Measurements of Carbonate Reduction." *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 101.39 (2004): 14023—14026. DOI 10.1073/pnas.0405930101.
38. Shibuya T., Russell M.J., Takai K. "Free Energy Distribution and Hydrothermal Mineral Precipitation in Hadean Submarine Alkaline Vent Systems: Importance of Iron Redox Reactions under Anoxic Conditions." *Geochim. Cosmochim. Acta* 175 (2016): 1—19. DOI 10.1016/j.gca.2015.11.021.
39. Spormann A.M., Widdel F. "Metabolism of Alkylbenzenes, Alkanes, and other Hydrocarbons in Anaerobic Bacteria." *Biodegradation* 11.2–3 (2000): 85—105. DOI 10.1023/A:1011122631799.
40. Thauer R.K., Shima S. "Methane as Fuel for Anaerobic Microorganisms." *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 1125.1 (2008): 158—170. DOI 10.1196/annals.1419.000.

41. Wächtershäuser G. "Evolution of the First Metabolic Cycles." *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 87.1 (1990): 200—204.
42. Weiss M.C., Sousa F.L. , Mrnjava, N., Roettger M., Nelson-Sathi S., Martin W.F. "The Physiology and Habitat of the Last Universal Common Ancestor." *Nature Microbiol.* 1.9 (2016): 16116. DOI 10.1038/nmicrobiol.2016.116.
43. Woese C. "The Universal Ancestor." *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 95.12 (1998): 6854—6859.

Cite MLA 7:

Marakushev, S. A., and O. V. Belonogova. "Assimilation of Carbon by Metabolic Systems Before and After LUCA Occurrence." *Electronic Scientific Edition Almanac Space and Time* 16.1—2 (2018). Web. <2227-9490e-aprovr_e-ast16-1_2.2018.21>. DOI 10.24411/2227-9490-2018-11021. (In Russian).