

УДК 523.04

ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В СОЛНЕЧНОЙ СИСТЕМЕ

Б. Ю. Левин

Обзор сведений о присутствии органических и углеродсодержащих соединений в атмосферах и недрах планет, в кометах и метеоритах. Главное место занимают данные об органических соединениях, присутствующих в метеоритах. Многочисленные исследования их, выполненные за последние годы, существенно продвинули вперед наши знания об их природе. В частности были выявлены «первичные» органические соединения, сохранившиеся внутри минеральных зерен. Это оказались те соединения, которые должны были в наибольшем количестве образоваться в квазиравновесных условиях в системе $C-H-O$. Этот вывод основан как на теоретических, так и на экспериментальных данных. Данные о присутствии органических соединений в протопланетном облаке используются для суждений о возможной истории этих соединений в Земле. Библиография — 108 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	142
2. Органические соединения в планетах	143
3. Органические соединения в кометах	149
4. Органические соединения в метеоритах	150
5. Органические соединения на Земле	162

I. ВВЕДЕНИЕ

Существование органических соединений в солнечной системе является одним из важнейших вопросов космохимии, так как он теснейшим образом связан с проблемой происхождения жизни на Земле и образования на ней залежей нефти. Современные данные указывают не только на распространенность органических соединений на большинстве тел солнечной системы, но и на то, что эти соединения могли в изобилии войти в состав нашей Земли при ее формировании.

Долгое время в планетной космогонии господствовали гипотезы, согласно которым Земля и другие планеты образовались из раскаленных газовых сгустков. При температуре в несколько тысяч градусов органические молекулы существовать не могут и потому эти гипотезы приводили к представлениям об образовании органических соединений уже на сформировавшейся Земле после ее достаточного остывания. Началом этого процесса, следуя Д. И. Менделееву, зачастую считали образование метана в результате воздействия горячих водяных паров на карбиды металлов.

На протяжении последних 20 лет в планетной космогонии произошло радикальное изменение представлений о «начальном» состоянии планетного вещества: все современные космогонические гипотезы рассматривают аккумуляцию планет из холодного газово-пылевого облака, некогда окружавшего Солнце. В этом облаке должны были присутствовать и органические соединения. Более того, в самое последнее время выяснено, что в протопланетном облаке различные органические соединения — вплоть до весьма сложных — имелись практически в термодинамически равновесных концентрациях.

Поскольку необходимой составной частью «сырья», из которого образуются органические соединения, являются углеродсодержащие соединения, мы коснемся также вопроса о присутствии последних в телах солнечной системы.

2. Органические соединения в планетах

Простейшие соединения углерода входят в состав атмосфер всех планет, у которых вообще имеются атмосферы. Присутствие таких соединений выявляется путем спектроскопических наблюдений. При этом по интенсивности полос поглощения удается, хотя бы приблизительно, оценить количество того или иного газа в атмосфере. Обычно это количество выражают в виде толщины однородного слоя газа при нормальных температуре и давлении (НТД). Для газов, имеющих полосы поглощения в доступной области спектра и являющихся возможными компонентами планетной атмосферы, отсутствие заметных полос на спектрограммах планеты позволяет установить верхний предел содержания газов в атмосфере. Зачастую по мере усовершенствования аппаратуры этот верхний предел существенно снижается.

Спектроскопические данные о составе планетных атмосфер служат исходными для теоретических расчетов термодинамического равновесия подобной смеси газов и определения возможных концентраций других более сложных молекул.

Предположения о присутствии соединений углерода, в том числе органических соединений, в недрах планет основаны на косвенных соображениях. Для планет-гигантов и их спутников расчеты моделей их внутреннего строения, основанные на данных об их средней плотности и на уравнениях состояния различных веществ, указывают на значительное содержание легких веществ, среди которых одно из главных мест занимают органические и родственные им соединения. Предположения о присутствии органических соединений в недрах планет земной группы основаны на соображениях об истории их развития.

Спектроскопические наблюдения показывают, что в атмосферах планет-гигантов — Юпитера, Сатурна, Урана и Нептуна — имеется много метана, а в атмосферах первых двух — также и аммиака. Количества этих газов над облачным слоем, образующим видимую поверхность этих планет, приведены в табл. 1. Увеличение количества метана по мере перехода от Юпитера к Нептуну вызвано изменением структуры атмосфер, связанным с понижением температуры. Отсутствие аммиака в атмосферах Урана и Нептуна объясняется его замерзанием вследствие более низкой температуры облачного слоя на этих планетах.

Водород, составляющий главную или во всяком случае важную составную часть этих атмосфер почти не проявляет себя спектроскопически. Поэтому его содержание над облачным слоем плохо известно даже для Юпитера. Ошибки в определении эквивалентной ширины линий квадрупольной полосы молекулярного водорода в спектре Юпитера таковы, что даже после новых лабораторных исследований этих линий

ТАБЛИЦА 1

Состав надоблачной части атмосфер (см при НТД) планет-гигантов по спектроскопическим данным ^{1,2}

Газ	Юпитер	Сатурн	Уран	Нептун
CH ₄	15 000	35 000	~350 000	~600 000
NH ₃	700	<250		
O ₃		<0,1	<0,1	
SO ₂		<0,01	<0,01	

количество водорода над облачным слоем Юпитера получается от 30 до 200 км³,^{4*}. Соответственно различаются и модели надоблачной части атмосферы Юпитера^{4,5}. Спинрад и Трефтон⁴ при своих спектроскопических исследованиях Юпитера, не обнаружили полос поглощения CH_2 , NH_2 , O_2 , HNO , HDO , HCN , C_2H_2 , HCO и H_2O , но не привели данных о верхних пределах их содержания. Оуэн⁶, сопоставляя спектр Юпитера в близкой ИК области с лабораторными спектрами ряда молекул, получил верхние пределы их содержания, приведенные в табл. 2.

Появление временами красно-бурой окраски у некоторых деталей на Юпитере (в частности у, так называемого, красного пятна) связывают с

ТАБЛИЦА 2

Верхние пределы содержания некоторых газов в надоблачной части атмосферы Юпитера по спектроскопическим данным^{6,7}

Газ	Верхний предел содержания, см, при НТД
CH_3NH_2	800
C_2H_4	200
C_2H_6	250
SiH_4	2000
CH_3D	3000
HD	50000

начала 50-х годов с образованием в атмосфере тех или иных органических молекул⁷⁻¹¹. Юри⁷ в качестве примера приводит следующие возможные соединения: диазометан CH_2N_2 — желтый; тетразин $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2$ — красный; азометан $(\text{CH}_3)_2\text{N}_2$ — желтый; купрен $(\text{C}_2\text{H}_2)_x$ — желтый. Однако прямых спектроскопических указаний на присутствие тех или иных органических молекул на Юпитере получить не удалось.

В лабораторных экспериментах, при которых в имитированной атмосфере Юпитера создавался коронный разряд¹², наблюдалось образование следующих молекул: HCN , CH_3CN , C_2H_2 , C_2H_4 , и C_2H_6 . В других экспериментах¹³, в которых имитированная атмосфера Юпитера подвергалась облучению жестким ультрафиолетом ($\lambda 584 \text{ \AA}$), наблюдалось образование C_2H_6 , C_2H_4

и C_3H_8 . В работе¹³ обсуждались также теоретические химические модели верхней атмосферы Юпитера, предполагающие различные цепочки реакций между углеводородными молекулами и ионами. Равновесные концентрации ряда молекул в разных слоях атмосферы Юпитера, вычисленные при разных предположениях об их температуре, приведены в¹¹.

Планеты-гиганты, несмотря на огромное давление в миллионы и десятки миллионов атмосфер, господствующие в их недрах, имеют малую среднюю плотность ($0,7\text{--}2,2 \text{ г/см}^3$). Расчеты внутреннего строения этих планет показывают, что в Юпитере имеется ~80% водорода, в Сатурне ~60%, а остальная часть массы этих планет состоит из гелия, каменистых веществ и каких-то легких соединений типа CH_4 , NH_3 , CO_2 , H_2O и др. Средние плотности Урана и Нептуна указывают на то, что эти планеты содержат мало водорода и почти целиком состоят из легких соединений типа CH_4 , NH_3 , CO_2 и др. (с примесью каменистых веществ). Если учесть огромную массу планет-гигантов, то получается, что общая масса содержащихся в них легких соединений, в том числе органических, в десятки раз превосходит массу Земли. Не приходится сомневаться в том, что эти органические соединения имеют абиогенное происхождение.

Изобилие легких веществ в планетах-гигантах связано с изобилием в космосе химических элементов, входящих в состав этих легких веществ. Самым обильным элементом в космосе является водород (60% по массе, т. е. ~86% по числу атомов); на втором месте стоит химически инертный гелий (38% по массе или ~14% по числу атомов). Далее идут углерод, азот и кислород, составляющие вместе ~1,2% по массе или 0,1% по числу атомов. Общее количество атомов всех остальных химических эле-

* Согласно новому определению Оуэна¹⁸ количество водорода составляет $85 \pm 15 \text{ км}$.

ментов вместе взятых составляет всего 0,8% по числу атомов. Когда газ космического состава (или близкого к нему) попадает в условия достаточно низких температур, допускающих образование молекул, то в наибольшем количестве образуются молекулы водорода H_2 , на втором месте среди молекул оказываются соединения водорода с атомами С, N и O, такие как CH_4 , NH_3 , H_2O , и на третьем месте — соединения С, N и O между собой, такие как CO , CO_2 , CN . Таким образом, общее космическое изобилие химических элементов предопределяет изобилие углеродсодержащих и в частности органических соединений в холодных космических телах, вещество которых не подверглось сильному фракционированию.

Органические соединения, по-видимому, входят в состав не только планет-гигантов, но и их спутников. К сожалению, только для пяти крупнейших спутников планет-гигантов (для четырех Галлилеевых спутников Юпитера и наибольшего спутника Сатурна — Титана) известны, хотя бы приближенно, их средние плотности, по которым можно косвенно судить об их составе. Два спутника, ближайших к Юпитеру, имеют каменный состав, а два более далеких (из числа Галлилеевых) и Титан состоят наполовину из каменистого вещества и наполовину из легких веществ. В состав этих легких веществ, вероятно, входят различные органические соединения. Косвенным указанием на это может служить наличие у Титана метановой атмосферы (возможно, содержащей и аммиак), открытой Кейпером в 1944 г.

ТАБЛИЦА 3
Состав надоблачной части
атмосферы Венеры по
спектроскопическим
данным 1.14

Газ	Количество, см, при НТД
CO_2	200 000
CO	<3
N_2O	<100
CH_4	<20
C_2H_4	<3
C_2H_6	<1
NH_3	<4

Обратимся теперь к планетам земной группы. Еще в 30-х годах в ИК части спектра Венеры были обнаружены полосы поглощения, оказавшиеся принадлежащими молекуле CO_2 . Количество углекислоты, находящееся над облачным слоем, образующим видимую поверхность Венеры, соответствует слою ~2 км толщиной (при НТД). Для ряда других газов Кейпер, используя спектроскопические данные, нашел верхние пределы их возможного содержания (табл. 3).

До недавнего времени толща и состав атмосферы под облачным слоем оставались неизвестными. В октябре 1967 г. замечательная посадка на Венеру советской автоматической станции «Венера-4» позволила установить, что содержание углекислоты $90 \pm 10\%$ ¹⁵.

Вильдт, предполагая значительное содержание водяных паров в атмосфере Венеры, высказал гипотезу, что облачный слой этой планеты состоит из конденсатов формальдегида и его полимеров. Однако в дальнейшем эта гипотеза отпала. Во-первых, предпринятые самим Вильдтом поиски полосы формальдегида в УФ части спектра дали отрицательный результат. Во-вторых, содержание водяных паров оказалось очень малым: всего несколько десятков граммов на 1 см^2 . В настоящее время считается наиболее вероятным, что облака состоят из кристалликов обыкновенного льда.

Одно время допускали, что вся поверхность Венеры покрыта сплошным океаном, препятствующим образованию карбонатных горных пород за счет углекислоты атмосферы. Уиппл и Мензел выдвинули гипотезу об океане из «сельтерской воды», т. е. воды, насыщенной углекислым газом. Хойл, считая, что еще в протопланетном газовой-пылевом облаке под действием различных видов жесткого солнечного излучения должно было образоваться много органических соединений, допускал возможность существования океана из нефти, выделившейся из недр Венеры.

Обе эти гипотезы отпали после того, как несколько лет назад радио-астрономические измерения собственного теплового радиоизлучения Венеры показали, что ее температура составляет $\sim 600^\circ \text{K}$. Правда, некоторые исследователи допускали, что эта температура относится не к поверхности, а к горячей ионосфере Венеры. Но измерения автоматической станции «Венера-4» показали, что температура растет по мере углубления в атмосферу и у поверхности достигает $> 500^\circ \text{K}$.

Поскольку при высокой температуре атмосферы Венеры термохимическое равновесие должно устанавливаться быстро, Мюллер¹⁶ оценил

ТАБЛИЦА 4

Состав атмосферы Марса по спектроскопическим данным¹⁹

Газ	Количество, см, при НТД	Газ	Количество, см, при НТД
CO ₂ *	4500 ± 2500	NH ₃	< 0,1
H ₂ O**	(14 ± 7) · 10 ⁻⁴	NO ₂	< 1 · 10 ⁻³
O ₂	< 2	N ₂ O	< 0,08
O ₃	< 4 · 10 ⁻⁴	NO	< 20
CH ₃ CHO	< 6 · 10 ⁻³	H ₂ S	< 7,5
CO	< 1	H ₂ CO	< 0,3
CH ₄	< 0,1	COS	< 0,2

* По более новым данным Оуэна¹⁸ количество CO₂ составляет 7500 ± 1500 см.

** Осажденная вода. Количество переменнo во времени пространстве

возможное содержание в этой атмосфере различных углеводородов и нашел, что оно должно быть ничтожно малым. Недавно это было подтверждено новыми более полными расчетами^{11, 17*}.

Исследования спектра Марса долгое время не давали никаких сведений о составе его атмосферы. Лишь в 1947 г. в ИК части были обнаружены слабые полосы CO₂. По последним данным¹⁸ количество углекислоты в атмосфере Марса соответствует слою в 75 ± 15 м толщиной (при НТД). Спектроскопические

оценки верхнего предела возможного содержания других газов приведены в табл. 4. До недавнего времени считалось, что атмосфера Марса раз в 10 разреженнее земной, и в таком случае углекислота составляла бы по массе менее 10%. Основной компонентой считался молекулярный азот, который не проявляет себя в доступной наблюдениям области спектра. Однако на протяжении последних лет применение новых наблюдательных методов привело к снижению оценок плотности атмосферы Марса и соответствующему увеличению относительной роли углекислоты. Наконец, в 1965 г. исследования, выполненные при помощи американской автоматической станции «Маринер-4», показали, что марсианская атмосфера в 100 раз разреженнее земной, и потому углекислота составляет в ней не менее 50%, а возможно почти все 100%.

Вопрос о присутствии атмосферы на ближайшей к Солнцу планете Меркурий остается в значительной мере неясным. Поляриметрические наблюдения указывали на существование атмосферы с массой 3 г/см² (на Земле ~ 1000 г/см²), но спектроскопические подтверждения ее существования отсутствовали. В 1963 г. В. И. Мороз обнаружил небольшое усиление ИК полос CO₂ в спектре Меркурия по сравнению со спектром Луны (в последнем случае наличие полос углекислоты связано с ее присутствием в земной атмосфере).

Долгое время считали, что Меркурий всегда обращен к Солнцу одной стороной и тогда можно было предполагать, что на ночном полушарии

* Во всех этих расчетах использовались модели атмосферы Венеры, предполагающие слишком большое давление у поверхности и слишком большое содержание азота. Однако вывод о ничтожно малой концентрации углеводородов почти не зависит от этих предпосылок и остается в силе и для истинной атмосферы этой планеты.

планеты в условиях постоянной низкой температуры имеются замерзшие летучие вещества. Но при помощи радиолокационных наблюдений было выяснено, что Меркурий вращается вокруг оси с периодом, составляющим $\frac{2}{3}$ периода его обращения вокруг Солнца. В согласии с этим радионаблюдения, позволяющие оценить температуру поверхности на глубине порядка метров, не дают заметной разницы между дневным и ночным полушариями. Таким образом, возможность существования замерзших летучих веществ полностью исключается для большей части поверхности Меркурия, за исключением, быть может, полярных районов, температура которых остается неясной.

У нас нет никаких сведений о присутствии органических соединений на лишенной атмосферы Луне. Высказывались лишь теоретические соображения о возможности их присутствия. Так Саган²⁰, полагая, что у Луны некогда существовала восстановительная атмосфера, состоявшая в основном из CH_4 , NH_3 и H_2O , высказал гипотезу, что в поверхностном слое Луны могли сохраниться органические вещества, образовавшиеся в этой атмосфере под действием солнечных УФ лучей. В атмосфере такого состава под действием УФ лучей (и электрических разрядов) образуются довольно сложные органические молекулы с молекулярным весом до 100: аминокислоты и другие органические кислоты, пирролы, пиридины, простые углеводороды и их полимеры (см., например, ^{21, 22}). По оценке Сагана в атмосфере, непрозрачной для УФ лучей, за 10 млн. лет могло образоваться порядка 5 г/см^2 одних только аминокислот с молекулярным весом ~ 100 (при квантовом выходе 10^{-6}). Образующиеся тяжелые молекулы должны были опускаться к поверхности, а затем и на поверхность, где они были защищены атмосферой от разрушающей их коротковолновой радиации. По мере рассеяния атмосферы УФ лучи должны были частично разрушать органические молекулы, а частично — превращать их в более сложные (например, из аминокислот могли возникать полипептиды). Саган полагает, что от полного разрушения органические соединения на Луне были защищены их захоронением под слоем метеорного вещества и сохранились до наших дней на «материковых» возвышенных участках лунной поверхности, тогда как на «морских» участках они были разрушены лавовыми излияниями.

Однако картина, рисуемая Саганом, по-видимому, неверна по ряду причин. Во-первых, недавно появились серьезные сомнения в том, что первичные атмосферы планет земного типа и Луны состояли в основном из CH_4 , NH_3 и H_2O . Данные об окислительном равновесии газов с силикатными расплавами показали, что для выделения метана расплавы должны были бы содержать металлическое железо, которого в них на самом деле нет. Из базальтовых магм должны выделяться газы того же состава, как у вулканических газов²³. Следовательно, атмосфера Луны должна была состоять из H_2O , CO_2 , SO_2 , H_2 и CO . Во-вторых, плотность атмосферы у поверхности Луны едва ли когда-либо превосходила одну миллионную современной приземной плотности земной атмосферы²⁴, т. е. была такой же как плотность земной атмосферы на высоте $\sim 150 \text{ км}$. Эта плотность слишком мала как для образования достаточного числа органических молекул, так и для их защиты от УФ радиации Солнца, после того как они опустятся на лунную поверхность. В-третьих, удары метеоритов разных размеров «перепахивают» поверхностный слой Луны на глубину в несколько метров и потому там нет благоприятных условий для захоронения органического вещества.

Гилвари^{25, 26} идет значительно дальше Сагана и предполагает, что на Луне могут иметься органические вещества биогенной природы. Он является единственным астрономом, предполагающим, что на Луне

некогда были настоящие моря, в которых даже существовала жизнь. Гилвари исходит из мало правдоподобного предположения о чрезвычайно быстром выделении воды из недр Луны и сильно преувеличивает возможную длительность сохранения воды на лунной поверхности. Его гипотеза не нашла сторонников.

Существует, однако, другая теоретическая возможность присутствия в Луне значительных количеств органических соединений и, в том числе, углеводов. Она связана с присутствием этих веществ в метеоритах (см. п. 4) и, судя по всем данным, в том веществе, из которого аккумуляровались планеты земного типа и Луна. Как было отмечено Вилсоном²⁷, если принять среднее содержание углеводов в метеоритах ($\sim 0,01\%$) для первичного вещества Земли и Луны и учесть, что лишь часть из них при крекинге в недрах этих тел могла превратиться в жидкие углеводороды, то, все равно, этого достаточно для объяснения происхождения всех нефтяных скоплений на Земле. Вилсон выдвигает гипотезу, что лунные моря покрыты асфальтом, оставшимся после испарения более легких углеводородов, излившихся в виде нефти из недр Луны. Гипотеза Вилсона вызвала возражения Мюллера, являющегося сторонником гипотезы биогенного происхождения нефти. Однако количественные оценки Вилсона представляются вполне правильными. Тем не менее, есть серьезные астрономические основания для сомнений в возможности столь больших излияний нефти на поверхность Луны.

Благодаря крайне низкой теплопроводности поверхностного покрова Луны суточные колебания температуры проникают лишь на глубину $\sim 0,5$ м, глубже температура остается всегда постоянной. В экваториальной зоне эта постоянная подповерхностная температура составляет около -30° , а в полярных районах она значительно ниже. Вследствие постепенного возрастания температуры с глубиной, температура в 0° достигается на глубине 2—4 км в экваториальной зоне и на глубине 15—20 км — в полярных областях. Существование слоя отрицательных температур означает большую вероятность существования слоя вечной мерзлоты. В полярных районах Луны в этом слое смогут замерзнуть не только водяные пары, поднимающиеся из недр, но даже и углекислота. Слой вечной мерзлоты должен препятствовать излияниям на лунную поверхность абиогенных «нефтей» и вообще выделению и рассеянию летучих органических соединений; их присутствие в больших количествах во внутренних слоях Луны представляется весьма вероятным. Но свойства лунной поверхности — ее диэлектрическую постоянную и низкую отражательную способность — астрономы успешно объясняют, исходя из силикатной природы вещества, не прибегая, как Вилсон²⁷, к гипотезе об асфальте или нефтяном коксе.

Стоит добавить, что под слоем отрицательных температур должен находиться довольно толстый слой, в котором вода может существовать в жидком состоянии. Слой вечной мерзлоты (если он существует на Луне) является самозалечивающимся, т. е. все трещины в нем довольно быстро ликвидируются. Получается оболочка, не пропускающая наружу даже газы и, следовательно, позволяющая существовать некой «внутренней атмосфере»²⁸. Единственный случай выделения газов из недр Луны — это наблюдавшийся Козыревым в 1959 г. На одной из полученных им спектрограмм Луны имеется полоса излучения, чрезвычайно сходная с наиболее интенсивной полосой C_2 , наблюдающейся также в спектрах комет.

Все сказанное выше о возможности существования на Луне слоя вечной мерзлоты, содержащего и задерживающего органические соединения, в значительной мере относится и к Марсу.

3. Органические соединения в кометах

Кроме планет-гигантов в солнечной системе есть еще один тип тел, состоящих в основном из летучих веществ — это кометы. Твердые ядра комет являются небольшими телами — обычно от нескольких сот метров до нескольких десятков километров поперечником, — состоящими из «льдов» различных газов с некоторой примесью нелетучих каменных веществ (10—30% по массе). По своей структуре кометные ядра должны напоминать скорее не ледяные глыбы, а огромные снежные комья (но только не белые, а черные). Они движутся вокруг Солнца по вытянутым орбитам и большую часть своей жизни проводят вдали от него. Там температура ядра очень низка и потому не происходит выделения газов из него. При приближении к Солнцу начинается нагрев поверхностных слоев ядра и выделяющиеся газы образуют непрерывно рассеивающуюся атмосферу — голову кометы и хвост.

В головах и хвостах комет спектроскопические наблюдения выявляют присутствие C_2 , C_3 , CN , CH , OH , NH , NH_2 , CO , N_2 . До недавнего времени считалось, что все эти химически неустойчивые радикалы возникают в результате фотодиссоциации химически неустойчивых родительских молекул, выделяющихся (десорбируемых) из ядер комет. В качестве таких родительских молекул предполагались в первую очередь CH_4 , NH_3 , CO_2 , H_2O . Однако вопрос о родительских молекулах значительно сложнее.

Донн и Юри²⁹ выдвинули гипотезу о присутствии в ядрах комет значительных количеств замерзших ненасыщенных радикалов. Но потом они изменили свою точку зрения. Даже в лабораторных условиях замораживание радикалов осуществляется лишь с большим трудом, а в естественных условиях они могли только в небольшом количестве войти в состав кометных ядер. Донн³⁰ оценивал это количество приблизительно в 1%.

Дельсем и Свингс^{31, 32} считают, что весьма различные летучести перечисленных выше предполагаемых родительских молекул несовместимы с результатами наблюдений комет, указывающими на то, что отношение количеств различных молекул мало меняется с изменением расстояния кометы от Солнца, т. е. с изменением температуры поверхности ядра. Поэтому они предполагают, что молекулы в ядрах комет находятся в гидратированной форме (типа $CH_4 \cdot 6H_2O$), при которой они имеют сходные летучести. Хотя их исходный довод представляется необоснованным (различия в летучести будут в ходе испарения быстро компенсированы возникновением различных градиентов концентраций в поверхностном слое ядра) идея об изобилии воды в ядрах комет, по-видимому, верна. В последние годы было установлено, что линии атомарного кислорода, наблюдающиеся в спектрах комет, происходят не от наложения свечения земной атмосферы, а принадлежат самим кометам. Атомы кислорода образуются в результате фотодиссоциации H_2O .

Образование кометных ядер происходило при весьма низких температурах и потому можно предполагать, что первоначально они состояли из аморфного вещества с неупорядоченным расположением разнообразнейших молекул, радикалов и атомов³³. Потом радиоактивные элементы, входящие в состав нелетучей фракции, должны были разогреть центральные части ядра до температуры $\sim 50^\circ K$ или выше и вызвать испарение (сублимацию) наиболее летучих компонентов, их диффузию сквозь весьма пористое вещество ядра и конденсацию в холодных наружных слоях³⁴. В ходе этого процесса первоначальный состав и структура вещества ядра могли существенно измениться.

Для некоторых из радикалов, содержащихся в атмосферах комет, наблюдения позволяют установить время жизни их родительских молекул, считая от момента их выделения из кометного ядра до фотодиссо-

циации. В частности для молекул, порождающих C_2 и CN , это время жизни на расстоянии 1 астр. ед. от Солнца не превосходит 1—3 часов.

Между тем Поттер и Дель Дука³⁵ провели лабораторные измерения поперечных сечений поглощения УФ (в области 4000—1300 Å) для этилена, ацетилен, метана, ацетонитрила, моноцианацетилен, дицианацетилен, дициана, метиламина, гидразина, аммиака, перекиси водорода и воды и, используя данные об интенсивности УФ излучения Солнца, нашли время жизни этих молекул в межпланетном пространстве. Оказалось, что для тех молекул, распад которых может порождать C_2 и CN , время жизни на расстоянии 1 астр. ед. от Солнца составляет десятки и сотни часов, что не согласуется с астрономическими данными. Следовательно, C_2 и CN образуются путем фотодиссоциации каких-то других неисследованных молекул (например, молекул, устойчивых лишь при низких температурах), либо они образуются не путем фотодиссоциации, а в результате другого процесса, например в результате столкновений молекул в непосредственной близости от ядра.

Лабораторные исследования Стифа и Де Карло³⁶ показали, что с чисто спектроскопической точки зрения получается, что родительской молекулой для C_2 может быть ацетилен (C_2H_2) или молекула типа ацетилен, но не C_2H_4 или C_2H_6 . Однако согласно³⁵, ацетилен исключается вследствие его слишком большой продолжительности жизни в поле излучения Солнца.

Стиф и Де Карло нашли также, что NH , наблюдающийся в кометах, не может образовываться в результате фотодиссоциации аммиака (NH_3), но может образовываться в результате диссоциации гидразина (N_2H_4) или какой-либо родственной ему молекулы.

Таким образом, хотя присутствие органических молекул в ядрах комет не подлежит никакому сомнению, в установлении их точной природы пока что делаются лишь первые шаги. Достаточно полное представление об органических соединениях в ядрах комет, вероятно, будет получено в ближайшие годы путем прямого анализа вещества ядер при помощи автоматических приборов, установленных на космической ракете, посланной на перехват кометы.

4. Органические соединения в метеоритах

Падающие на Землю метеориты являются обломками астероидов, т. е. тел, расположенных на границе между зоной планет земной группы и зоной планет-гигантов. В далеких от Солнца районах планетной системы, вероятно, существуют тела метеоритных размеров, состоящие из «льдов» различных газов, т. е. родственные ядрам комет. Но тела, движущиеся в районе орбиты Земли, т. е. близко к Солнцу, состоят из тугоплавких веществ — силикатов и никелистого железа.

Все метеориты содержат хотя бы небольшое количество углерода и углеродных соединений, в том числе органических. В частности, газы, выделяющиеся при прокаливании метеоритов, содержат CO_2 , CO , CH_4 , (наряду с H_2 , H_2S и SO_2). Однако существуют хондриты редкого типа (их известно около 30), содержащие несколько процентов органических соединений. Их называют углистыми. Углистые хондриты содержат углерод, преимущественно в виде высокомолекулярных ароматических соединений, а также в виде битумообразного вещества. Кроме того, они содержат гидратированные минералы и свободную серу. Вещество углистых хондритов никогда не было нагрето до температуры выше 200—300°. Специально углистым хондритам посвящен обзор Мейсона³⁷.

Как показал Виик³⁸, углистые хондриты могут быть естественно разделены на три типа, отличающиеся содержанием летучих веществ и структурой. Среднее содержание углерода и воды (%) таково:

	I тип	II тип	III тип
C	3,5	2,5	0,5
H ₂ O	20,1	13,4	1,0

(максимальное отмеченное содержание углерода 4,83%).

Углистые хондриты I типа имеют состав, очень сходный с тем, который следует ожидать у твердого вещества, конденсировавшегося в протопланетном облаке. Даже содержание рассеянных элементов почти совпадает с «космическим» обилием, тогда как в метеоритах других типов наблюдается больший или меньший дефицит. Углистые хондриты содержат большие количества первичных инертных газов, т. е. газов, захваченных из окружающей среды при образовании метеоритного вещества, (а не выделившихся впоследствии при радиоактивном распаде). Теперь считается, что из всех доступных нам в настоящее время веществ углистые хондриты I типа ближе всего к тому первичному веществу, из которого образовались планеты земной группы.

Присутствие в углистых хондритах органических соединений было установлено еще в 1834 г. Берцеллиусом, который, однако, затруднился идентифицировать их вследствие сложности их строения и малого количества, имевшегося для анализа. В XIX веке исследования в основном состояли в выделении органических соединений возгонкой или при помощи растворителей, таких как спирт или бензин. Количество выделяемого битумообразного вещества редко превосходило 1% от веса образца. Однако большая часть углистого вещества представляет собой черный сажеобразный материал, на который растворители не действуют. Его часто называли и называют графитом или аморфным углеродом. Но еще в 1864 г. Клец, исследуя метеорит Оргей показал, что это черное вещество является органическим комплексом. Он выделил его, растворив неорганическую часть, и получил 6,4% нерастворимого остатка. Он полагал, что этот остаток является сложной смесью соединений с высоким молекулярным весом. Как теперь известно, по данным рентгенометрического анализа, черное вещество во всех углистых хондритах является аморфным и представляет собой ароматический полимер³⁹.

После более полувекового перерыва исследования органического вещества углистых хондритов были вновь начаты в 50-х годах. Мюллер⁴⁰ подверг облучению УФ лучами 20 углистых хондритов и нашел, что 19 из них не флуоресцируют. Отсюда он сделал вывод об отсутствии в них свободных углеводородов с атомным отношением H:C > 1,4. Однако дальнейшие исследования показали, что из всех углистых хондритов можно получить экстракты, обнаруживающие люминесценцию. При помощи органических растворителей Мюллер экстрагировал органические соединения из метеорита Колд Бокевелт. Экстрагированное вещество после удаления из него кристаллов серы (10—12%) оказалось следующего состава: C — 19,8%; H — 6,7%; N — 3,2%; S — 7,2%; Cl — 4,8%; O и др. 40,0%; зола — 18,3%; представляет интерес присутствие хлора. В отличие от растворов земных минералов биологического происхождения всегда оптически активных, раствор экстракта из метеорита Колд Бокевелт не дал в пределах точности прибора (0,02°) никакого вращения. Мюллер заключил, что метеоритное органическое вещество состоит из сложных органических кислот, обладающих различной растворимостью. Они возникли путем небιологического процесса полимеризации в газовой среде, содержащей азот, серу и хлор. Судя по трудности растворения силикатов, это вещество обволакивает каменные частички.

Боато⁴¹ исследовал изотопный состав углерода и водорода из 12 углистых хондритов и нашел заметные отличия между отдельными метеоритами, а в некоторых случаях и между разными частями одного и того же

метеорита. Это является результатом процессов фракционирования или химических реакций, протекавших на ранних этапах формирования метеоритов.

В начале 60-х годов Кальвин и Бриггс выяснили, что органические вещества можно экстрагировать из углистых хондритов не только органическими растворителями, но и водой^{42, 43}. Изучение Кальвиным ИК и УФ спектров экстрактов из метеоритов Оргей, Мюррей и Аль Райс показало, что они содержат разнообразные органические соединения, включая углеводороды и гетероциклические основания. В экстракте из Мюррей был найден цитозин⁴². В то же время в водных экстрактах не было обнаружено аминокислот. На основе данных ИК и УФ спектров и при помощи бумажной хроматографии Бриггс⁴⁴ предполагал присутствие в экстрактах из метеорита Мокояа пурина или родственного ему имидазольного соединения, а также сопряженных кольцевых систем. Растворимость в воде он приписывал присутствию полярных группировок, таких как карбоксил, гидроксил и амины. Он тоже не нашел указаний на присутствие аминокислот.

Толчком к огромной вспышке интереса к углистым хондритам послужили две работы Надя с соавторами, появившиеся в 1961 г.^{45, 46}. В первой из них Надь, Мейнштейн и Хеннесси приводят результаты масс-спектрометрического анализа линейных и циклических углеводородов из метеорита Оргей. Исследовался ряд фракций дистиллированных при температурах от 100 до 400°. Найдя сходство в положении максимумов на кривых распределения по углеродному числу для различных углеводородов из метеорита и из веществ биологического происхождения — масла и морских осадков, — авторы сочли это указанием на протекание биологических процессов «за пределами Земли», т. е. на родительских телах метеоритов.

Во второй работе Клаус и Надь сообщили результаты микроскопического исследования метеоритов Оргей и Ивуна. Они утверждают, что оба метеорита содержат огромное количество частиц микроскопических размеров ($\sim 10 \mu$), похожих на ископаемые водоросли, пыльцу или споры. Их имеется тысячи на миллиграмм. Эти частицы, получившие название «организованных элементов», окрашиваются биологическими красителями. Ссылаясь на предыдущую работу, в которой, как будто, были обнаружены биохимические соединения, авторы высказывают мнение, что «организованные элементы» действительно являются окаменелыми одноклеточными микроорганизмами.

Как справедливо указал Бриггс⁴⁷, для установления биологической природы органического вещества из метеоритов «надо показать, что состав этого вещества идентичен с тем, которое может получаться при разрушении земной клеточной формы жизни. Если состав другой, отсюда следует, что вещество либо имеет абиогенную природу, либо, что оно происходит от внеземной формы жизни, имеющей химический состав, отличный от известных нам земных форм. Если принять последнюю гипотезу, то становится невозможным использовать одно только присутствие органического вещества в метеоритах в качестве критерия внеземных биогенных процессов, так как, очевидно, о любом химическом веществе можно сказать, что оно составляет часть совершенно неизвестной и гипотетической чуждой нам формы жизни. Последнее соображение представляется важным, так как трудно сомневаться в том, что по ряду своих свойств метеоритные органические соединения не похожи на земные биологические остатки».

Что же касается «организованных элементов», то, поскольку попытки оживить микроорганизмы из метеоритов оказались безуспешными⁴⁸, при-

ходилось опираться лишь на их морфологию, что является весьма неопределенным и ненадежным.

Выводы Нады, Мейншейна и Хеннесси вызвали ряд возражений Андерса⁴⁹, который подчеркивал, что приведенные в работе этих авторов масс-спектры для интервала C_{15} — C_{30} , вопреки подписям к ним, не относятся к чистым углеводородам: *n*-парафинам, моно-, би- и трициклоалканам, а включают также продукты деструкции более тяжелых молекул с массами до 600. Он отметил, что кривые для масла и для морских осадков заметно отличаются друг от друга, и, следовательно, не существует стандартной кривой, присущей углеводородам биологического происхождения. Андерс указал также ряд возможностей загрязнения метеорита земными биогенными углеводородами: от прикосновения рук, в результате «дыхания» пористого метеорита, при колебаниях атмосферного давления и др. Свою статью он закончил следующими словами: «Даже если бы удалось доказать большое сходство в распределении соединений, а не продуктов их дробления, осталась бы логическая трудность: нужно еще показать, что подобное распределение не могло возникнуть в солнечной туманности в результате чисто неорганических реакций. Как и любое отрицательное доказательство, его невозможно получить. Гораздо более перспективным подходом было бы посмотреть оптическую активность метеоритных углеводородов. Оптическая активность является универсальным и неизменным свойством жизни, в том виде, в каком мы ее знаем, и обнаружение оптической активности в метеоритах было бы важным шагом на пути к убеждению таких скептиков, как я, в том, что жизнь некогда существовала на родительских телах метеоритов».

Исследователей метеоритов потому трудно убедить в возможности существования жизни на родительских телах метеоритов, что это означало бы полный пересмотр современных представлений о происхождении и истории этих тел. Между тем, со стороны астрономических и космохимических данных к такому пересмотру нет никаких оснований.

Критические замечания Андерса были опубликованы вместе с ответом Нады, Мейншейна и Хеннесси, который они заканчивают выражением надежды на то, что их дальнейшие результаты полностью подтвердят их предварительное заключение. По словам Юри⁵⁰, эти авторы были очень удивлены реакцией на их работу со стороны специалистов по метеоритам. Они считали, что сделали интересное открытие, которое будет принято без возражений.

В 1962—1963 гг. вокруг работы Нады и его соавторов развернулась активная дискуссия. В марте 1962 г., в журнале *Nature* (№ 4821) была помещена серия статей по этому вопросу (Юри; Бриггс и Китто; Фитч, Шварц и Андерс; Бернал; Надь, Клаус и Хеннесси). В мае 1962 г. в Нью-Йорке состоялась специальная конференция, посвященная «организованным элементам» (отчет о ней см. ⁵¹). Появилось много статей как сторонников биологического происхождения найденных частиц, так и их противников, объясняющих эти частицы своеобразными формами природных минералов, либо загрязнениями земными частицами биологического происхождения — пылью, спорами и др.

Клаус и Надь выявили несколько типов «организованных элементов». Фитч и Андерс^{52–54} делят эти элементы на две группы: частицы с весьма сложной структурой и частицы со значительно более простой структурой. В отношении последних не возникает никаких сомнений в том, что они принадлежат самому метеориту. Однако Фитч и Андерс, а также Мюллер^{55, 56} показали, что метеориты Оргей и Ивуна содержат микроскопические гексагональные кристаллики троилита (FeS), очень похожие на гексагональные «организованные элементы», описанные Клаусом и Надем. Центрифугируя растертые в порошок метеориты в тяжелых жидко-

стях, как это делали и Клаус и Надь для концентрации «организованных элементов», Фитч и Андерс тоже нашли сферические частицы, похожие на сферические «организованные элементы», но являющиеся, как было ими доказано, переохлажденными каплями серы и углеводов.

Что касается группы частиц со сложной морфологией, которые и по структуре и по остальным свойствам очень похожи на земные микроорганизмы, то есть основания считать их присутствие в метеорите Оргей (вероятно, лишь в отдельных кусках его) результатом загрязнения.

Опыты Имшенецкого и Абызова⁵⁷ показали, что не только каменные, но и железные метеориты насквозь проницаемы для почвенных микроорганизмов. Поэтому не удивительно, что Рою удалось обнаружить заражение ахондрита Джонстаун двумя сортами земных бактерий, а Оро и Торнабене⁵⁸ выделили из углистых метеоритов Мюррей и Мокоя три сорта земных бактерий. Эти метеориты хранились просто завернутыми в бумагу. Кусок метеорита Оргей, тоже исследованный этими авторами, хранился в музее в запечатанном стеклянном сосуде и в нем никакого заражения обнаружить не удалось. Во всех остальных случаях обнаружения бактерий в метеоритах без должных оснований утверждалось, что происходило оживление бактерий, принесенных метеоритом из космоса. Заражение метеоритов земными бактериями создает тем самым их заражения земными биогенными органическими веществами, которые могут быть ошибочно приняты за присущие самим метеоритам*.

Как Бриггс, так и Андерс и Фитч отмечали, что приписывание «организованным элементам» биологического происхождения на основании морфологических данных — неубедительно, так как оно основано в значительной мере на субъективных суждениях. Позднее Юри⁵⁰ в своем обзоре о предполагаемом присутствии биогенных веществ в метеоритах** тоже писал, что «для химика морфологические формы представляются неудовлетворительной основой для отождествления биологических остатков, потому, что очень много артефактов, размером с микроорганизмы, можно приготовить как из органических, так и из неорганических веществ». В то же время Юри отмечал, что доводы в пользу присутствия органических веществ таковы, что если бы речь шла о земных веществах, а не о метеоритах, то не возникло бы никакого сомнения в их убедительности. В случае же метеоритов, как подчеркивали и он, и Андерс и Фитч, необходимо дальнейшее объективное изучение фактических данных.

Оно действительно было необходимо как вследствие исключительной важности вопроса о существовании внеземной жизни, так и потому, что могло выявить слабые места применявшейся ранее методики установления присутствия остатков жизни в земных образцах. Чрезвычайно важный шаг был сделан в 1965 г., когда Андерсу с сотр. удалось получить доказательство того, что органические соединения, находимые в метеоритах, могли возникнуть в протопланетном облаке без всякого участия биологических процессов (см. ниже). Что же касается «организованных элементов», то теперь, как будто все признают, что та часть из них, которая присуща самому метеориту, имеет абиогенную природу и представ-

* В одном из кусков метеорита Мокоя, загрязненном при падении кусочками дерева, спорами и радиолариями, Мюллер⁶⁰ нашел рззинообразное вещество, оказавшееся, как показали дальнейшие исследования, идентичным по составу с «выпотами» из корня дерева, на который упал этот метеорит.

** Обзор Юри носит неудачное название «Биологическое вещество в метеоритах», создающее впечатление, что автор твердо признает биогенную природу органических соединений из метеоритов. Недавно Юри, Мейнштейн и Надь опубликовали специальную заметку⁵⁹, в которой подчеркивают, что они не считают доказанным биогенное происхождение этих соединений, но, в то же время, не считают доказанным и их абиогенную природу.

ляет собой сложные кристаллы и зерна минералов или капли углеводов, а другая часть является результатом контаминации метеорита земными спорами, пылью и т. д.

В 1962—1965 гг. серия исследований органического вещества углистых хондритов была выполнена Вдовыкиным⁶¹. Эти работы были посвящены как битуминозному веществу, экстрагируемому растворителями, так и высокомолекулярной нерастворимой фазе. Люминесцентный анализ экстрактов, полученных холодным экстрагированием разными растворителями по методу Флоровской, показал присутствие в них органических соединений восстановленных, нейтральных и кислого характера: масел, нейтральных и кислых смол, гуминовых компонент. Содержание масел составляет 45—75%, асфальтенов — 9—20%. Исследование квазилинейчатых спектров флуоресценции позволило установить присутствие многоядерных ароматических углеводов⁶².

Высокомолекулярная фаза, составляющая более 90% углеродистого вещества, была подвергнута исследованиями рентгенометрическим, электронографическим и микрофракционным методами. Эта фаза состоит в основном из аморфного органического вещества, в котором встречаются кристаллические полимеры, а так же мельчайшие включения, с некоторой упорядоченностью расположения атомов углерода. Отмечается постепенный переход высокомолекулярной фазы углистого вещества в черный углерод и далее в графит. Эта фаза, состоящая из высококонденсированных ароматических соединений, присутствует также в ахондритах и графитовых включениях в железных метеоритах.

Значительное количество работ появилось в эти годы и за границей и их количество продолжает расти. В этих работах исследовались ароматические и алифатические соединения в битумообразной (экстрагируемой) и высокомолекулярной фазах углистого вещества, а также соединения, содержащие серу, азот, галоиды. Систематический обзор работ, опубликованных в 1953—1966 гг., составлен Хайесом⁶³. Сведения об этих работах, включая библиографические ссылки, содержатся также в книге Вдовыкина⁶¹. Многие органические соединения обнаружены вполне уверенно, а в отношении других — существуют расхождения результатов.

Примером опасностей, с которыми приходится сталкиваться при анализе органических соединений в метеоритах, может служить история с обнаружением в них аминокислот. Так, Дегенс с сотр. сообщили об обнаружении сахаров и аминокислот в ряде углистых и обыкновенных хондритов^{64, 65}. Это дало Дегенсу⁶⁶ основание говорить о генетической связи между органическим веществом из метеоритов и из морских осадков.

Однако вскоре Оро и Скьюз⁶⁷ обнаружили на коже человеческих пальцев те же самые аминокислоты, какие были найдены в метеоритах, и даже в аналогичных относительных количествах. Оказалось, что количества аминокислот, обнаруженные в метеоритах, вполне объяснимы их присутствием в отпечатках пальцев, оставшихся после того, как метеориты трогали руками. Поэтому Оро считает, что его данные говорят в пользу результатов Кальвина⁴² и Бриггса⁴⁴, которым не удалось обнаружить аминокислот в метеоритной органике (см. также⁶⁸). По-видимому, обнаружение их в работах^{64—66} объясняется загрязнением образцов, подвергавшихся исследованию.

Опасность другого рода наглядно демонстрируется исследованием изотопного состава водорода, углерода и серы из органического вещества четырех углистых хондритов, проведенным Бриггсом⁶⁸. Он нашел обогащение дейтерием и S^{34} и обеднение C^{13} . Обогащение дейтерием и обеднение C^{13} делают это вещество похожим на земные вещества, но обогащение S^{34} противоположно тому, что наблюдается в земных веществах.

Поэтому Бриггс справедливо считает, что его результаты подтверждают внеземное происхождение изучавшегося им вещества. Но, если бы исследованию подверглись только водород и углерод, то вывод, вероятно, был бы противоположным!

Применение метода ЭПР позволило выявить присутствие свободных радикалов в углистом веществе метеоритов^{61, 69, 73}. Оказалось, что концентрация свободных радикалов 10^{16} — 10^{17} на 1 г углерода. На основании повторных измерений после облучения метеорита рентгеновскими лучами установлено, что свободные радикалы связаны с ароматическими структурами. Советские исследователи приписывают образование радикалов действию космического излучения. По мнению французских ученых, углистые составляющие метеоритного вещества имеют, по крайней мере частично, биологическое происхождение. Однако, Юри⁵⁰, обсуждая этот вывод, тоже указал, что свободные радикалы могли возникнуть в абиогенном веществе метеоритов под влиянием тех излучений, действию которых они подвергались в межпланетном пространстве. Шульц и Элофсон⁷³, исследовавшие метеорит Оргей, подвергли углистое вещество карбонизации при разных температурах и пришли к заключению, что этот метеорит никогда не прогревался до температуры выше 300° . Они отмечают, что присутствие свободных радикалов можно объяснить разными способами, в том числе возможна его абиогенная природа.

Рассмотренные выше работы, существенно продвигая вперед наши знания об органических соединениях в метеоритах, не дали и не могли дать твердого ответа на вопрос об их биогенном или абиогенном характере. В то же время экспериментальные исследования, начавшиеся еще ранее, продолжали выявлять новые возможности лабораторного абиогенного синтеза^{12, 21, 22, 42, 43, 74—84}.

Пожалуй, одну из главных трудностей представляет объяснение абиогенного происхождения парафиновых углеводородов. В метеоритах они являются преимущественно неразветвленными, тогда как абиогенный синтез дает обычно смесь разветвленных и неразветвленных соединений. В то же время парафины большинства земных организмов являются неразветвленными. Только Вилсону⁷⁴ удалось получить абиогенным путем сходные высокомолекулярные углеводороды на поверхности солевого раствора, пропуская электрический разряд через смесь метана, аммиака и водорода, находящуюся над раствором. Известно также, что тонкие слои воскообразного вещества образуются в электронных микроскопах на поверхностях, подвергающихся воздействию электронного пучка. Подобные восковые покрытия были обнаружены на поверхности космических пылинок⁸⁵; вероятно, они состоят из углеводородного полимера, образовавшегося в межпланетном пространстве под действием радиации.

Большие споры развернулись по вопросу об оптической активности у органических соединений из метеоритов^{86—90} (см. также^{61, 63}). Вращение плоскости поляризации, чрезвычайно редко наблюдается в продуктах лабораторных небиологических процессов, но является характерной чертой для всех веществ биологического происхождения, поэтому обнаружение вращения у экстрактов из углистых хондритов было бы веским доводом в пользу биогенной природы этих экстрактов, но все равно не бесспорным доказательством этого. Со времени работы Мюллера точность измерений возросла, но и более новые наблюдения привели к заключению, что оптическая активность экстрактов отсутствует. Сообщения о небольшой оптической активности некоторых метеоритных экстрактов, по-видимому, были связаны с поверхностным загрязнением образцов отпечатками пальцев.

Важным этапом исследования природы органического вещества в метеоритах явились работы Андерса и его сотрудников. Этим исследовате-

лям удалось получить данные о составе органических соединений, содержащихся внутри минеральных зерен и потому, в отличие от остальной большей части метеоритной органики, не лишившихся летучей компоненты. Состав этой части сходен с равновесным распределением в богатой углеродом смеси С—Н—О. Поэтому Студьер, Хаяцу и Андерс предположили, что органические вещества, присутствующие в метеоритах, образовались в протопланетном облаке, а затем были захвачены при образовании родительских тел метеоритов⁹¹. Первоначально эта концепция базировалась на теоретических расчетах равновесных концентраций различных соединений в системе С—Н—О, а затем была подкреплена экспериментами.

Отправная идея исследования была такова: в течение последних миллионов лет своего существования метеориты при каждом прохождении через перигелий прогревались до 250—300° К. Поэтому наиболее летучие вещества могли сохраниться лишь в немногих «укромных» уголках внутри минеральных зерен, тогда как менее летучие сохранились, кроме того, и в виде поверхностных покрытий и в промежутках между зернами. Углистые хондриты содержат следы первичных инертных газов, прочно удерживаемые внутри минеральных зерен. Эти газы были захвачены из первичной газовой фазы (из протопланетного облака или, по мнению некоторых исследователей, — из какой-то атмосферы) во время образования углистых хондритов или входящих в них минералов. Указанными выше авторами была предпринята попытка выяснить, не были ли захвачены одновременно и другие летучие вещества.

Из свежеизмельченных образцов трех углистых хондритов были выделены летучие вещества в вакууме при низких температурах. Фракции, выделявшиеся при разных температурах (до 140°), исследовали на масс-спектрометре, позволявшем изучать спектры масс до 500. Вещества, которые удалось идентифицировать на основании 28 отдельных анализов, представлены в табл. 5*.

Новые измерения подчеркнули преобладание ароматических углеводородов по сравнению с алифатическими. Важным открытием было установление того, что этана по крайней мере в 1000 раз меньше, чем метана. Анализируя эти результаты, авторы пришли к выводу, что найденные ими летучие действительно представляют собой мало измененные остатки первичной газовой среды, в которой формировались углистые хондриты, и на этой основе они стремятся выяснить происхождение органических соединений. Возможны две основных альтернативных гипотезы: а) неравновесный процесс, связанный с каким-либо источником высокой энергии (например, реакции Миллера—Юри, предполагающие облучение ультрафиолетом или заряженными частицами) или б) равновесный процесс, предполагающий реакции в газовой среде в условиях термодинамического равновесия.

Неравновесный процесс является в высшей степени неселективным в отношении образования тех или иных соединений. Во всех многочисленных экспериментах по осуществлению этого процесса получалось, что метан всегда сопровождается легкими алканами, алифатические соединения преобладают над ароматическими, сложные ароматические соединения, например коронен, вообще не удается обнаружить, разветвленных алканов получается значительно больше, чем изомеров с прямой цепью. Таким образом, этот процесс не способен объяснить данные, полученные для метеоритов: ни высокое отношение метана к этану, ни отсутствие пропана, бутана и пентана, ни преобладание ароматических

* В статье⁹¹ приведены значения m/e для нескольких десятков пиков на масс-спектрограммах, оставшихся неотожествленными.

ТАБЛИЦА 5 *

Соединения	Оргей	Колд Боке- велт	Мюррей	Соединения	Оргей	Колд Боке- велт	Мюррей
H ₂	++	+	++	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	+E		
He			+	C ₆ H ₅ Cl	+		
CH ₄	++	++	++	C ₆ H ₅ C ₃ H ₇	+		
NH ₃	—	—	—	C ₆ H ₅ CH(CH ₃) ₂	+		
H ₂ O	++	++	++	C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂ (C ₂ H ₅)		++	
CO	++	++	++	C ₆ H ₄ Cl ₂		+	
N ₂	++	++	++	Xe	++		
NO	++	++	+	C ₁₀ H ₈	+E		
C ₂ H ₆	—	—	—	C ₆ H ₄ (C ₂ H ₅) ₂	+E		
Ar ⁴⁰		++		Антрацен	} E		
C ₃ H ₈	—	—	—	Фенантрен			
CO ₂	++	+		C _n H _{2n+1} Cl (n=12 до 18)	+	+	
C ₄ H ₈	++	++	++	R—SO ₃ —CH ₃	+E		
COS	++	++		Триметилантрацен или триметилфе- нантрен	E		
SO ₂	++			Спирты	?	?	+
CS ₂	++		++	Алифатические и алициклические углеводороды	?	?	
C ₆ H ₆	++	++	++				
Kr	++						
C ₆ H ₅ CH ₃	++	+					
C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	+						

* Приблизительные обилия обозначены одним или двумя знаками +. Соединения, которые искали, но не нашли отмечены знаком —, а соединения, обнаруженные при экстрагировании растворителями, — буквой E. Вопросительным знаком отмечены предположительные соединения.

соединений, ни высокое значение отношения алканов с прямой цепью к разветвленным.

Равновесный процесс в последние годы не привлекал к себе внимания, так как термодинамические расчеты для газа космического состава, т. е. очень богатого водородом, показывали, что таким путем можно получить лишь следы сложных органических соединений. Первый шаг к демонстрации возможностей этого процесса был сделан Зюссом⁹², который указал, что в газе, в 100 раз обедненном водородом по сравнению с космическим обилием, сложные органические соединения могут образоваться путем равновесных реакций. В дальнейшем это было полностью подтверждено расчетами^{93, 94} на электронной счетной машине равновесных концентраций всех главных компонентов, образующихся в системе C—H—O, а также репрезентативной группы из более чем 100 соединений, присутствующих в малых количествах. Были рассчитаны также концентрации соединений включающих кроме C, H, O еще и N, S, Cl. При этом рассматривали широкий интервал температур и давлений: от 300 до 1000° K и от 10⁻⁶ до 300 атм. Результаты для смеси C—H—O представлены в виде тройной диаграммы на рис. 1. Прямые линии отделяют области, в которых преобладают те или иные соединения. Прямые в середине диаграммы показывают положение «асфальтового порога», выше которого концентрация ароматических соединений возрастает в 10²⁰—10³⁰ раз, пока, наконец, эти соединения не становятся главными компонентами системы (рис. 2). Кривые линии в нижней части диаграммы соответствуют равенству свободной энергии углерода в газовой смеси и свободной энергии графита (пунктирная — для 500° K, сплошная — для 700° K). Выше этой линии полное термодинамическое равновесие требует образования графита. Однако так как энергия активации, необходимая для его образования, очень велика, образованию графита предшествует накопление значительных количеств смол и асфальтов. Точки A,

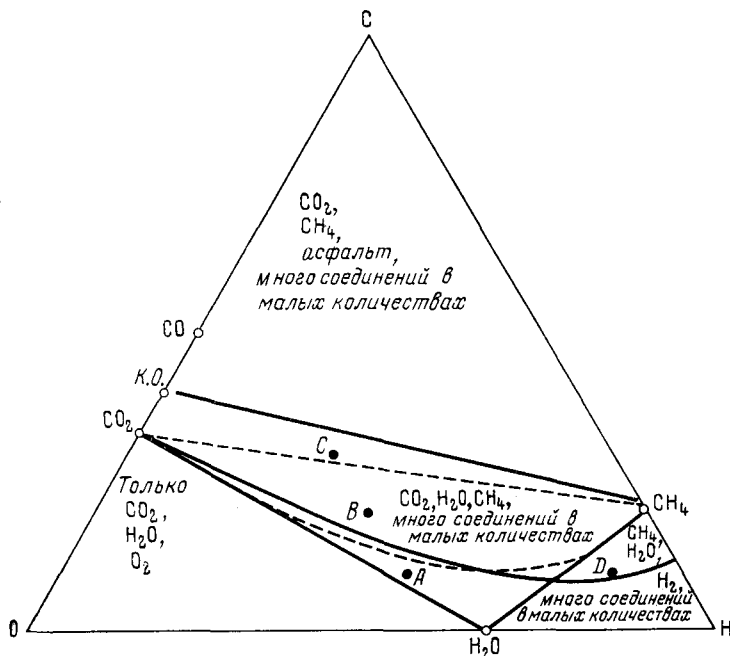


Рис. 1. Тройная диаграмма системы С—Н—О с указанием «асфальтового порога» (прямые линии в середине диаграммы) и линий, соответствующих равенству свободной энергии углерода в газовой смеси и свободной энергии графита (кривые линии в нижней части диаграммы) для 500° К (пунктирные) и 700° К (сплошные). На прямой О—С точка К. О. показывает отношение космических обилий этих элементов

В, С, D на рис. 1 показывают составы смесей, для которых в^{93, 94} опубликованы концентрации ряда соединений (500° К и 1 атм). При этих четырех составах получилось, что многие соединения, имеющие важное биологическое значение, такие как рибоза, аденины, цитозины, глицилглицины, глицерол и серины присутствуют в концентрациях, меньших 10⁻³⁵.

К сожалению, только одна из этих четырех смесей — смесь С (рис. 1) с отношениями С : Н : О = 1 : 1 : 1,33 лежит выше «асфальтового порога». Студьер, Хаяцу и Андерс⁹¹ отобрали те соединения, для которых рассчитанные концентрации больше 10⁻¹⁰ и расположив их в порядке убывания концентраций, сравнили со своими результатами (табл. 6). Оказалось, что все 9 соединений, которые в смеси С являются наиболее обильными, присутствуют в углистых хондритах. Следующие два соединения — этан и аммиак — не были найдены, несмотря на тщательные поиски. Оцениваемый отсюда верхний предел содержания этана — 10⁻² от содержания метана — на один порядок величины больше вычисленной концентрации. Из остальных 5 соединений найден только ксилол. Его обнаружение связано, вероятно, с особенностями распределения чувствительности масс-спектрометра. В общем, получается замечательное качественное согласие между теоретическим распределением и результатами экспериментального исследования летучих из метеоритов.

Установив, что по крайней мере большая часть органических соединений в метеоритах образовалась в равновесном процессе, Судьер, Хаяцу и Андерс ставят вопрос о месте и времени их образования. Поскольку метеориты являются обломками астероидов, имеются три возможности:

1) временная атмосфера астероидов (постоянной атмосферной астероиды вследствие малой массы обладают не могут), 2) «внутренняя атмосфера» (см. стр. 148) и 3) протопланетное облако. Первые две возможности отпадают, так как для объяснения того количества органических соединений, которое имеется в метеоритах, необходима неприемлемо большая масса атмосферы — 100—1000 кг $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ на 1 см^2 . В то же время образование в протопланетном облаке вполне возможно. Облако космического состава почти совпадает на рис. 1 с точкой Н, т. е. оно попадает в область, где водород, углерод и кислород почти целиком присутствуют в виде H_2 , CH_4 и H_2O . На линии С—О космическое отношение обилий этих элементов изображается точкой К.О. Селективная потеря водорода изменяет состав смеси вдоль прямой К.О. (не показанной на рис. 1) и при температуре $\sim 500^\circ \text{K}$ приводит смесь в область над «асфальтовым порогом».

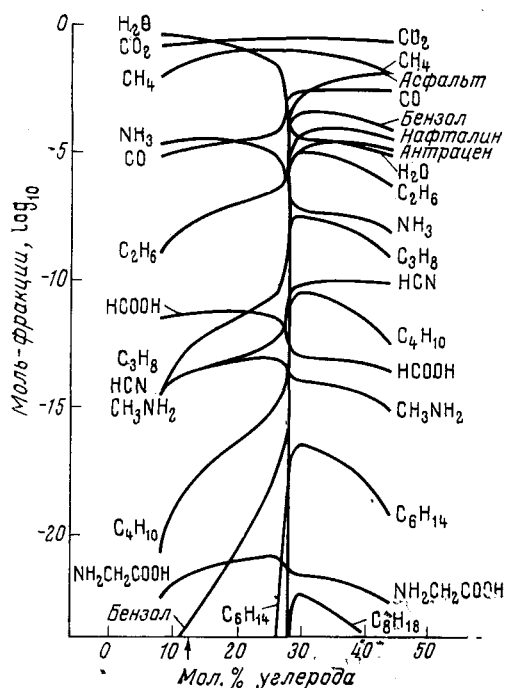


Рис. 2. Изменение концентраций ряда органических соединений при переходе через «асфальтовый порог»

Левис отрицали возможность опираться на результаты расчета равновесных концентраций, сделанные в предположении отсутствия графита. Но в своем ответе Студьер, Хаяцу и Андерс уже имели возможность подтвердить отсутствие свободного углерода своими экспериментальными результатами по исследованию установления равновесия в системе С—Н—О⁹⁸. Они использовали смеси CO и H_2 , так как при температурах в $1000\text{—}200^\circ$ и умеренных давлениях CO является доминирующей формой углерода в космическом газе. В первых 15 экспериментах использовался молекулярный водород H_2 , но затем было проделано 38 экспериментов с использованием молекулярного дейтерия D_2 во избежание опасности контаминации. Составы смесей брались от атомного

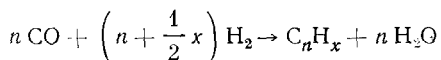
Статья Студьера, Хаяцу и Андерс вызвала весьма резкую критику со стороны Юри и Левиса, а также Бирлингэма и Шнойса, на которую, однако, был дан вполне убедительный ответ⁹⁵⁻⁹⁷. Юри и

ТАБЛИЦА 6

Соединение	Вычисленные концентрации для смеси С	Обнаружены в углистых хондритах	Соединение	Вычисленные концентрации для смеси С	Обнаружены в углистых хондритах
Углекислота	0,66	+	Антрацен	$2,9 \cdot 10^{-5}$	+
Азот	0,50	+	Этан	$2,3 \cdot 10^{-5}$	—
Метан	0,24	+	Аммиак	$1,1 \cdot 10^{-6}$	—
Оксид углерода	$5,3 \cdot 10^{-3}$	+	Ксилол	$9,4 \cdot 10^{-8}$	+
Бензол	$6,6 \cdot 10^{-4}$	+	Этилен	$5,7 \cdot 10^{-9}$	
Нафталин	$1,4 \cdot 10^{-4}$	+	Уксусная кислота	$1,2 \cdot 10^{-9}$	
Водород	$1,3 \cdot 10^{-4}$	+	Цианистый водород	$1,4 \cdot 10^{-10}$	
Вода	$7,9 \cdot 10^{-5}$	+	Бензойная кислота	$1,3 \cdot 10^{-10}$	

отношения $C:H:O=1:1:1$, что соответствует «асфальтовой» области тройной диаграммы, до $C:H:O=1:500:1$, что близко к космическому значению. Главной целью экспериментов была проверка предположения, что образование свободного углерода ингибировано кинетически так, что возникает метастабильное распределение соединений, богатое ароматическими соединениями. В одних сериях экспериментов брали чисто газовые смеси, в других рассматривали каталитическое действие порошком железного и каменного метеоритов. Температуру газовой смеси, имевшую обычно давление в 1—2 атм, увеличивали ступенчато, и образующиеся соединения изучали при помощи масс-спектрометра.

Эксперименты показали, что происходила известная реакция Фишера — Тропша:



При промышленном использовании этой реакции в качестве катализаторов применяют железо, никель и кобальт, т. е. как раз элементы, входящие в состав железных метеоритов. Поэтому не удивительно, что метеоритный порошок обладает сильным каталитическим эффектом. Без него едва заметное количество органических соединений образуется лишь после длительного нагревания, тогда как с порошком железного метеорита быстро образуются разнообразные сложные углеводороды, но не было обнаружено даже следов свободного углерода.

Распределение продуктов реакции сильно зависело от времени и температуры. При низких температурах реакция не достигала равновесия. Это проявлялось в том, что для смеси, лежащей внутри «асфальтовой» области, получалось преобладание алифатических углеводородов над ароматическими. При больших температурах и больших длительностях реакции результаты ближе приближались к равновесию, когда должны наблюдаться лишь следы алифатических соединений.

На основании своих экспериментов Студиер, Хаяцу и Андерс приходят к заключению, что органические соединения, имеющиеся в метеоритах, могут быть получены в два этапа: сперва реакция Фишера—Тропша дает в качестве метастабильных продуктов *n*-алканы, метил- и диметилалканы, алкены и легкие ароматические соединения, а затем происходит частичное установление равновесия, при котором сокращается количество легких алканов, увеличивается количество ароматических соединений и метана и образуются многоядерные ароматические соединения (но не образуется углерод!).

Этот двухэтапный процесс мог происходить в протопланетном облаке космического состава и не было нужды в его обеднении водородом, которое первоначально казалось необходимым для того, чтобы смесь $C-H-O$ оказалась в «асфальтовой» области тройной диаграммы. Как показали эксперименты, первый этап (реакция Фишера—Тропша) хорошо протекает при $H:C=500$, что близко к космическому значению этого отношения. Только во время второго этапа необходимо, чтобы состав лежал в «асфальтовой» области, т. е. в области $H:C < 4$. Но органические соединения, образующиеся на первом этапе имеют $H:C \leq 2$; когда они конденсируются и тем самым оказываются практически изолированными от богатой водородом газовой фазы, они автоматически попадают в «асфальтовую» область. Образующиеся органические соединения конденсировались на поверхности пылинок и там происходил второй этап процесса.

Как показали эксперименты Хаяцу и др.⁹⁹, органические соединения, содержащие азот, могут образовываться при том же двухэтапном процессе, если он протекает в присутствии NH_3 .

Современные представления об образовании протопланетного облака путем отделения от протосолнца на заключительном этапе его сжатия приводят к кратковременной начальной горячей стадии, во время которой углерод должен был присутствовать в форме СО. При остывании облака, конденсация металлических и силикатных пылинок создавала каталитические центры для реакции Фишера—Тропша между СО и Н₂. Благодаря присутствию в протопланетном облаке N, S и Cl могли образовываться не только углеводороды, но вообще самые разнообразные органические соединения. Эти соединения конденсировались на поверхности пылинок и вместе с ними вошли в состав родительских тел метеоритов, аккумулировавшихся из пылевой компоненты протопланетного облака. Второй этап процесса — частичное установление равновесия —, вероятно, происходил в недрах этих родительских тел — в той части их вещества, которая подверглась лишь слабому нагреву и породила углистые хондриты.

Исследователи, придерживающиеся идеи о биологическом происхождении органических соединений, присутствующих в метеоритах, почему-то не обсуждают вопрос о том, каковы были те углеродные соединения малой летучести, которые вошли в состав родительских тел метеоритов и послужили, с их точки зрения, сырьем для дальнейшего биологического синтеза. Работы Андерса с сотрудниками показывают, что основные черты метеоритных углеводородов свойственны абиогенному веществу, синтезированному из СО и Н₂.

Студьер, Хаяцу и Андерс отмечают, что зачастую преувеличивают степень сходства между метеоритными и земными углеводородами, в том числе — биогенными, а также преувеличивается значение этого сходства. В этой связи они указывают на работы Фриделя и Шарки^{100, 101}, которые показали, что обилие различных изомеров в сырой нефти из Саудовской Аравии выражается той же формулой, что и их обилие в продуктах реакции Фишера — Тропша. Эта формула содержит только два свободных параметра, подлежащих подбору, а именно вероятность удлинения и вероятность разветвления цепи. Это показывает, что распределение изомеров в сырой нефти обусловлено не биосинтезом, а каталитическими процессами, и, следовательно, сходство между земными и метеоритными углеводородами не является указанием на биологическое происхождение последних. Наоборот, это может рассматриваться как довод в пользу абиологического происхождения значительной части земной нефти.

Итак, в настоящее время не только достигнуты крупные успехи в изучении органических соединений, присутствующих в метеоритах, но и выяснены основные черты их абиогенного синтеза в протопланетном облаке.

5. Органические соединения на Земле

Присутствие абиогенных органических соединений в метеоритах, а следовательно, и в родительских телах метеоритов — астероидах, делает практически достоверным присутствие этих соединений и в том веществе, из которого аккумулировалась Земля. Судя по углистым хондритам I типа, общая масса этих «первичных» органических соединений, принесенных на Землю, могла быть в несколько раз больше массы воды в океанах^{27, 102}.

Однако лишь малая доля «первичных» органических соединений могла сохраниться в ходе формирования Земли и ее последующей эволюции. Прежде всего, «первичная» органика в значительной мере разрушалась

при нагреве, сопровождавшем удары планетезималей о поверхность аккумулярующей Земли. Правда, как считают Студьер, Хаяцу и Андерс, при разлете и остывании продуктов «взрыва», которыми сопровождался удар, могло происходить быстрое образование новых углеводов и других органических соединений (в результате реакции Фишера — Тропша и других сопутствующих реакций). Однако и вновь образующиеся соединения, и сохранившаяся часть «первичных» соединений из протопланетного облака в ходе дальнейшей аккумуляции Земли оказывались погребенными под нарастающими наружными слоями. В то же время недра Земли, начиная с глубин порядка 100 км, разогревались сперва в результате выделения энергии в связи с самим процессом аккумуляции, а затем — в результате накопления радиогенного тепла. В настоящее время температура недр составляет 2000—4000° и такой нагрев, вероятно, должен был привести к практически полному разрушению органических соединений. В большинстве типов метеоритов, вещество прогревалось до 500—1000°, и в них органические соединения присутствуют в количествах, составляющих сотые и тысячные доли процента. (Следует, однако, отметить, что хотя это содержание на два-три порядка меньше их содержания в углистых хондритах, оно в то же время одного порядка с содержанием органических соединений в земных горных породах, зачастую признаваемых в качестве нефтематеринских).

«Первичные» органические соединения и соединения, образовавшиеся при разлете вещества после ударов планетезималей, могли частично сохраниться лишь в наружных, относительно холодных слоях Земли. Кроме того, в этих слоях мог происходить синтез новых соединений из продуктов распада, просачивающихся из горячих недр к поверхности. Экспериментально показано, что глины являются хорошим катализатором для реакции Фишера — Тропша¹⁰³.

Таким образом, представляется весьма вероятным, что значительная часть добиологического органического вещества на Земле образовалась не путем реакции Миллера—Юри в земной атмосфере, а путем реакций Фишера — Тропша, протекавших как в протопланетном облаке, так и на дальнейших этапах эволюции основной массы земного вещества. Еще несколько лет тому назад ряд авторов указывал на то, что образование органических соединений должно было начаться еще в протопланетном облаке^{43, 47, 104—108}.

* * *

Исследования последних лет существенно расширили и углубили наши знания о присутствии органических соединений — от простейших до весьма сложных — в разных телах солнечной системы. Особо важное значение имеют исследования органического вещества из метеоритов, доказавшие присутствие в них весьма сложных органических соединений, зачастую встречающихся в земных биогенных органических веществах.

Современные астрономические данные с полной определенностью указывают на то, что метеориты являются обломками таких родительских тел, на которых не было условий, необходимых для возникновения жизни и, следовательно, органическое вещество метеоритов имеет абиогенное происхождение. Таким образом, присутствие сложных органических соединений в метеоритах демонстрирует широкие возможности абиогенного синтеза органических соединений в природных условиях.

Данные об органических соединениях в метеоритах, наряду с успехами лабораторного синтеза органических соединений и успехами планетной космогонии в понимании процесса образования нашей Земли, дают основания для пересмотра наших представлений о том, до какой степени сложности дошел абиогенный синтез органических соединений на Земле,

прежде, чем возникновение жизни привело к появлению биологического синтеза, а также о том, какова роль природного абиогенного синтеза в настоящее время.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. P. Kuiper, В книге *The atmospheres of the Earth and planets*, Chicago Univ. Press, 2 ed., 1952 (Русск. перевод с 1-го издания ИЛ, М. 1951).
2. T. C. Owen, *Icarus*, **6**, 108 (1967).
3. D. H. Rank, U. Fink, T. A. Wiggins, *Astrophys. J.*, **143**, 980 (1966).
4. H. Spinrad, L. H. Trafton, *Icarus*, **2**, 19 (1965).
5. J. A. Greenspan, T. Owen, *Science*, **156**, 1489 (1967).
6. T. C. Owen, *Publ. Astron. Soc. Pacific*, **75**, 314 (1963); *Icarus*, **6**, 138 (1967).
7. H. C. Urey, *The Planets*, Yale Univ. Press, New Haven, 1952; *Hdb. d. Phys.*, **52**, 363 (1959).
8. F. O. Rice, *J. Chem. Phys.*, **24**, 1259 (1956).
9. R. D. Cadle, *J. Atm. Sci.*, **19**, 281 (1962).
10. C. Sagan, E. R. Lippincott, M. O. Dayhoff, R. V. Eck, *Nature*, **213**, 273 (1967).
11. E. R. Lippincott, R. V. Eck, M. O. Dayhoff, C. Sagan, *Astrophys. J.*, **147**, 753 (1967).
12. C. Sagan, S. L. Miller, *Astron. J.*, **65**, 499 (1960).
13. W. S. Saslaw, R. L. Wildey, *Icarus*, **7**, 85 (1967).
14. G. P. Kuiper, *Commun. Lunar and Planet. Lab.*, **1**, 83 (1962).
15. А. П. Виноградов, Ю. А. Сурков, К. П. Флоренский, Б. М. Андрейчиков, *ДАН*, **179**, 37 (1968).
16. R. F. Mueller, *Nature*, **203**, 625 (1964); *Icarus*, **3**, 285 (1962).
17. M. O. Dayhoff, R. V. Eck, E. R. Lippincott, C. Sagan, *Science*, **155**, 556 (1967).
18. Т. Оуэн, Доклад на Симпозиуме по физике Луны и планет, Киев, 1968.
19. D. G. Rea, *Proc. Caltech — JPL Lunar and Planet Conf.*, 209 (1966), Pasadena.
20. C. Sagan, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **46**, 393 (1960); *Nat. Res. Council, Publ.*, 1961, стр. 757.
21. S. L. Miller, *Science*, **117**, 528 (1953).
22. S. L. Miller, H. C. Urey, *Science*, **130**, 245 (1959).
23. H. D. Holland, В книге *The origin and evolution of atmospheres and oceans*, Wiley, N. Y., 1964, стр. 86.
24. В. С. Сафронов, Е. Л. Рускол, *Вопросы космогонии*, **9**, 203 (1963).
25. J. J. Gilvarry, *Nature*, **188**, 886 (1960).
26. J. J. Gilvarry, *J. Theor. Biol.*, **6**, 325 (1964).
27. A. T. Wilson, *Nature*, **196**, 11 (1962).
28. E. R. Du Fresne, E. A. Anders, *Geochim. cosmochim. acta*, **26**, 1083 (1962).
29. B. Donn, H. C. Urey, *Astrophys. J.*, **123**, 339 (1956).
30. B. Donn, *Icarus*, **2**, 396 (1963).
31. A. H. Delsemme, P. Swings, *Ann. d'Astrophys.*, **15**, 1 (1952).
32. A. H. Delsemme, *Mem. Soc. R. Sci. Liege*, **12**, 69, 77 (1966) (*Nature et origine des cometes, Publ. 13-th Liege Astrophys. Symp.*)
33. Б. Ю. Левин, *Астрон. журн.*, **39**, 76 (1962).
34. F. L. Whipple, R. P. Stefanik, *Mem. Soc. R. Sci. Liege*, **12**, 33 (1966) (*Nature et origine des cometes, Publ. 13-th Liege Astrophys. Symp.*)
35. A. E. Potter, B. Del-Duca, *Icarus*, **3**, 103 (1964).
36. L. J. Stief, V. J. De-Carlo, *Nature*, **205**, 889, 1197 (1965).
37. B. Mason, *Space Sci. Rev.*, **1**, 621 (1964).
38. H. B. Wiik, *Geochim. cosmochim. acta*, **9**, 279 (1956).
39. А. П. Виноградов, Г. П. Вдовыкин, *Геохимия*, 1964, 843.
40. G. Mueller, *Geochim. cosmochim. acta*, **4**, 1 (1953).
41. G. Boato, Там же, **6**, 209 (1954).
42. M. Calvin, S. K. Voughn, *Space Research*, **1**, 1171 (1960).
43. M. Calvin, *Chem. Eng. News*, **39**, 96 (1961).
44. M. H. Briggs, *Nature*, **191**, 1137 (1961).
45. B. Nagy, W. G. Meinschein, D. J. Hennesy, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **93**, 25 (1961).
46. G. Klaus, B. Nagy, *Nature*, **192**, 594 (1961).
47. M. H. Briggs, *Sci. and Cult.*, **1962**, 357.
48. M. H. Briggs, G. B. Kitto, *Nature*, **193**, 1126 (1962).
49. E. Anders, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **93**, 649, 658 (1962).
50. H. C. Urey, *Science*, **151**, 157 (1966).
51. H. C. Urey, *Science*, **137**, 623 (1962).
52. E. Anders, F. W. Fitch, Там же, **138**, 1392 (1962).
53. F. W. Fitch, E. Anders, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **108**, 495 (1963).

54. F. W. Fitch, E. Anders, *Science*, **140**, 1097 (1963).
55. G. Mueller, *Nature*, **196**, 929 (1962).
56. G. Mueller, в кн. *Adv. in Org. Geochemistry*, Perg. Press. London, 1964, стр. 119.
57. А. А. Имшенецкий, *Вестник АН СССР*, **1966**, № 1, 36.
58. J. Oro, T. Tornabene, *Science*, **150**, 1046 (1965).
59. H. C. Urey, W. G. Meinschein, B. Nagy, *Geochim. cosmochim. acta*, **32**, 665 (1968).
60. G. Mueller, *Nature*, **204**, 567 (1964).
61. Г. П. Вдовыкин, *Углеродистое вещество метеоритов*, «Наука», М., 1967.
62. В. Н. Флоровская, Г. П. Вдовыкин, А. Т. Теплицкая, Р. В. Зезин, *Метеоритика*, **26**, 169 (1965).
63. J. M. Hayes, *Geochim. cosmochim. acta*, **31**, 1395 (1967).
64. E. T. Degens, M. Bajor, *Naturwiss.*, **49**, 605 (1962).
65. J. R. Kaplan, E. T. Degens, J. H. Reuter, *Geochim. cosmochim. acta*, **27**, 805 (1962).
66. E. T. Degens, *Nature*, **202**, 1092 (1964).
67. J. Oro, H. B. Skews, *Там же*, **207**, 1042 (1965).
68. М. Н. Briggs, *Там же*, **197**, 1290 (1963).
69. А. П. Виноградов, Г. П. Вдовыкин, И. Н. Марков, *Геохимия*, **1964**, 395.
70. F. Vilee, J. Duchesne, J. Depireux, *С. г.*, **258**, 2376 (1964).
71. J. Duchesne, J. Depireux, C. Litt, *С. г.*, **259**, 1891, 4776 (1964).
72. J. Duchesne, P. Cornil, M. Read, C. Deltour-Litt, *С. г.*, **260**, 2879 (1965).
73. K. F. Schulz, R. M. Eloffson, *Geochim. cosmochim. acta*, **29**, 157 (1965).
74. A. T. Wilson, *Nature*, **188**, 1007 (1960).
75. J. Oro, *Nature*, **191**, 1193 (1961).
76. J. Oro, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **108**, 464 (1963).
77. Дж. Оро, В сб. *Проблемы эволюционной и технической биологии*, «Наука», 1964.
78. Дж. Оро, В сб. *Происхождение предбиологических систем*, «Мир», 1966.
79. C. Palm, M. Calvin, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2115 (1962).
80. R. Berger, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **108**, 482 (1963).
81. S. W. Fox, S. Yagata, *Там же*, **108**, 487 (1963).
82. С. Роннапрегута, *Icarus*, **5**, 450 (1966).
83. G. W. Hodgson, С. Роннапрегута, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **59**, 22 (1968).
84. E. J. Zeller, G. Dreschhoff, *Препринт доклада на Симп. по исслед. метеоритов*, Вена, август 1968 (SM — 109/38).
85. D. W. Parkin, W. Hunter, A. E. Brownlow, *Nature*, **193**, 639 (1962).
86. B. Nagy, M. T. J. Murphy, V. E. Modzelski, G. Roussier, G. Claus, D. J. Hennessy, F. Gazzarrini, *Там же*, **202**, 228 (1964).
87. R. Hayatsu, *Science*, **149**, 443 (1965).
88. B. Nagy, *Там же*, **150**, 1846 (1965); *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **56**, 389 (1966).
89. R. Hayatsu, *Science*, **153**, 859 (1966).
90. W. G. Meinschein, C. Frondel, P. Laur, K. Mislow, *Там же*, **154**, 377 (1966).
91. M. H. Studier, R. Hayatsu, E. Anders, *Там же*, **149**, 1455 (1965).
92. H. E. Suess, *J. Geophys. Res.*, **67**, 2029 (1962).
93. M. O. Dayhoff, E. R. Lippincott, R. V. Eck, *Science*, **146**, 1461 (1964).
94. R. V. Eck, E. R. Lippincott, M. O. Dayhoff, Y. T. Pratt, *Там же*, **153**, 628 (1966).
95. H. C. Urey, J. Lewis, *Там же*, **152**, 102 (1966).
96. A. L. Burlingame, H. K. Schnoes, *Там же*, **152**, 104 (1966).
97. M. H. Studier, R. Hayatsu, E. Anders, *Там же*, **152**, 136 (1966).
98. M. H. Studier, R. Hayatsu, E. Anders, *Geochim. cosmochim. acta*, **32**, 151 (1968).
99. R. Hayatsu, M. H. Studier, A. Oda, K. Fuse, E. Anders, *Geochim. cosmochim. acta*, **32**, 175 (1968).
100. R. A. Friedel, A. G. Sharkey, *Science*, **139**, 1203 (1963).
101. R. A. Friedel, A. G. Shatkey, *Proc. Amer. Conf. Coal Sci.*, Penn. Univ., 1964.
102. Б. Ю. Левин, В сб. *Проблемы происхождения нефти*, «Наукова Думка», Киев, 1966.
103. Ю. И. Пиковский, А. Н. Башкиров, Ф. И. Новак, *ДАН*, **161**, 947 (1965).
104. О. Ю. Шмидт, *Четыре лекции о теории происхождения Земли*, Изд. АН СССР, М., 1957.
105. О. Ю. Шмидт, *Избранные труды. Геофизика, космогония*, Изд. АН СССР, М., 1960, стр. 203.
106. F. Hoyle, *Frontiers of Astronomy*, Heineman Ltd., London, 1955.
107. J. Lederberg, D. B. Cowie, *Science*, **127**, 1473 (1958).
108. Б. Ю. Левин, В сб. *Возникновение жизни на Земле* (Труды Междунар. симп., М., 1957), Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 70.