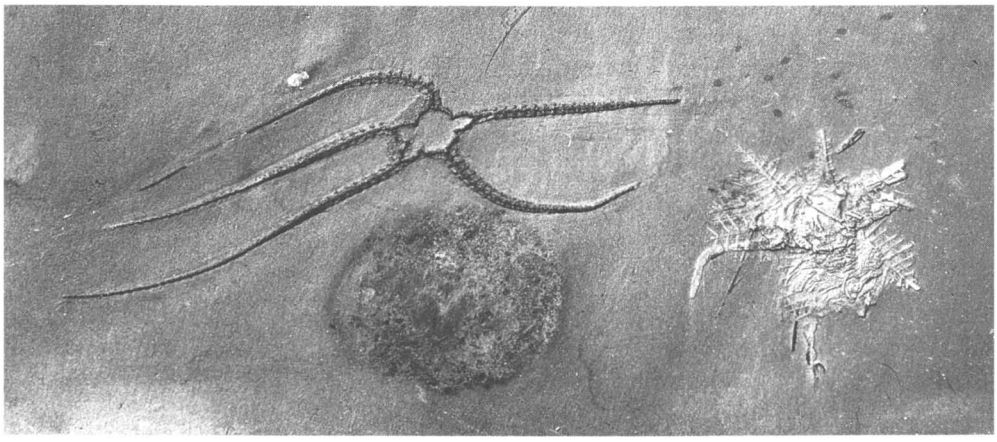


Afb. 6. De slangster ***Furcaster palaeozoicus*** *Sturtz, 1886, de ovale pyrietstructuur en* ***Mimetaster*** *(buikzijde). Armlengte van de slangster 42 mm. Collectie Humboldt-Universität, Geologisch-Paläontologisches Institut und Museum, Berlijn, nr. MB.A.50.*
Foto Frau W. Harre.

van zijn stekelige voortzettingen van het kopschild als steun voor het oprichten gebruikte. Het grote eerste potenpaar werd als anker ingezet. Een zwemfunctie is niet waarschijnlijk. Dit leiden de auteurs af uit de met röntgenfoto's zichtbaar gemaakte spierenbundels, die - mede door de ligging in de leisteen bepaald - tot een meerdimensionale levensreconstructie (zie afb. 1d) leiden. De tweede poot en mogelijk ook andere aanhangsels van het lichaam kunnen wèl voor de voortbeweging hebben gediend. Birenheides veronderstelling, dat een waterstroom wordt gecreëerd met behulp van de lichaamsaanhangsels om zo de kleine voedingsdeeltjes uit het water te filteren, wordt door andere auteurs - bij *Marrella* en sommige trilobieten - gedeeld. De voedingsdeeltjes kunnen aldus ofwel indirect door opwerveling vanuit de bodem worden opgenomen, ofwel direct doordat zij al in opgeloste vorm in het water aanwezig zijn. De afwezigheid van klauwen en stekels aan de aanhangsels en de aanwezigheid van een groot naar achteren gericht *labrum*, maakt het uit het water filteren van grotere voedingsdeeltjes onwaarschijnlijk. *Mimetaster* is dus geen rover, maar een sediment-etende bodembewoner geweest.
Helaas gaan Stürmer & Bergström niet in op de hiervoor aangeduide ovale structuren. Deze komen niet op hun illustraties voor, doch zijn wel te zien bij verscheidene exemplaren in een particuliere verzameling in Bundenbach.

Literatuur

- Birenheide, R. (1971): Beobachtungen am "Scheinstern" *Mimetaster* aus dem Hunsrück-Schiefer. In: Senckenbergiana lethaea, **52**, pp. 77-91, Frankfurt am Main.
- Briggs, Derek E.G., Douglas H. Erwin & Frederick J. Collier (1994): The Fossils of the Burgess Shale. Smithsonian Institution Press. 238 pp., Washington and London.
- Gould, Stephen Jay (1991): Zufall Mensch. Das Wunder des Lebens als Spiel der Natur. Carl Hanser Verlag, 391 pp., München und Wien (ook in het Engels en Nederlands verschenen).
- Gürich, G. (1931): *Mimetaster hexagonalis*, ein neuer Kruster aus dem unterdevonischen Bundenbacher Dachschiefer. In: Paläontologische Zeitschrift, **13**, pp. 204-238, Berlin.
- Lehmann, W.M. (1950): *Mimetaster hexagonalis* Gürich. In: Neues Jahrbuch Mineralogie usw., **91B**, pp. 101-120, Stuttgart.
- Lehmann, W.M. (1956): Kleine Kostbarkeiten in Dachschiefern. In: Sonderabdruck aus dem 3. Sonderheft des "Aufschluss", pp. 63-74, Roßdorf bei Darmstadt.
- Opitz, R. (1932): Bilder aus der Erdgeschichte des Nahe-Hunsrück-Landes Birkenfeld. 224 pp., Birkenfeld.
- Stürmer, Wilhelm & Jan Bergström (1976): The arthropods *Mimetaster* and *Vachonisia* in the Devonian Hunsrück Shale. In: Paläontologische Zeitschrift, **50**, 1/2, pp. 78-111, Stuttgart.

Mineralen en gassen: *basis voor de bouwstenen en structuren van het leven*

I - Het prille begin met ijzer, zwavel en CO_2

door Dr. W. Heinen *)

De "oersoep"

Het handjevol wetenschappers, dat zich destijds voor de nieuwe theorie over het ontstaan van het leven interesseerde, kon men op de vingers aftellen. Nu bijna 60 jaar geleden (1938) publiceerde A.I. Oparin "The origin of life" voor het eerst in het Engels. Al in 1932/33 had J.B.S. Haldane met zijn bijdrage "The Causes of Evolution" op de reeds in 1924 in het Russisch verschenen theorie attent gemaakt, maar haast niemand luisterde, en ook op Oparins publicatie in 1938 kwam maar weinig resonantie. De tijd was nog niet rijp.
Pas in het begin van de jaren '50, inmiddels dus ook zo'n 45 jaar geleden, veranderde de situatie. Uit verschillende hoeken van de natuurwetenschappen verschenen publi-

*) Dr. W. Heinen is gepensioneerd experimenteel biochemicus van de Katholieke Universiteit Nijmegen

caties over dit onderwerp (Bernal, 1951, 1954, Haldane 1954, Lanham 1952, Urey 1952), en in 1957 kwam de tweede editie van Oparins werk uit. De inmiddels "Oparin/ Haldane-theorie" geheten hypothese over het ontstaan van het leven in een "oersoep" was "in".

En toen kwam de doorbraak voor deze theorie met de eerste opzienbarende experimentele benadering van dit onderwerp. S.L. Miller was het gelukt met behulp van elektrische ontladingen als energiebron, uit een gasmengsel van CO_2, methaan, ammoniak en waterdamp organische verbindingen te laten ontstaan, met name ook aminozuren, de bouwstenen van het leven (Miller 1953). Talloze varianten op deze eerste experimenten volgden spoedig: veranderingen van de samenstelling van het gasmengsel en het gebruik van andere energiebronnen, vooral hoge temperatuur en radioactiviteit. Steeds meer, en grotere en complexere componenten werden met deze opstelling gesynthetiseerd: andere aminozuren, vetzuren en purines (om maar enkele te noemen), componenten dus, die voor het ontstaan van levende organismen nodig waren. Uitgaande van de toen beschikbare gegevens over de samenstelling van de aard-atmosfeer circa 4,5 miljard jaar geleden (methaan, ammoniak, water en CO_2, dus het door Miller gebruikte gasmengsel) bleek men de oplossing van het raadsel over het ontstaan van het leven dichtbij te zijn: Met behulp van energiebronnen zoals warmte (onder meer door de vele meteoriet-inslagen), radioactiviteit en bliksemontladingen, die op de vroege aarde rijkelijk ter beschikking stonden, werden toen uit de gassen in de atmosfeer organische verbindingen gevormd. Deze primaire producten - waaronder vetzuren, aminozuren en purines - werden vervolgens opgenomen in het water van de oer-oceanen, en reageerden bij de toendertijd heersende hoge temperaturen met elkaar. Zo werden in de "hot soup" steeds complexere moleculen gevormd, totdat uiteindelijk alle componenten voor de opbouw van de eerste levensvormen beschikbaar stonden. Het "hot soup model" met als achtergrond de "Oparin/ Haldane-theorie" werd in de vakwereld grotendeels geaccepteerd en verspreidde zich al gauw vanuit deze basis via allerlei wegen naar leerboeken, populair-wetenschappelijke tijdschriften, radio- en tv-uitzendingen. De "oersoep" is sindsdien voor de geïnteresseerde lezers en toeschouwers een vaststaand begrip geworden, dat in samenhang met "de oorsprong van het leven" als een bijbehorend beeld in het geheugen komt opdagen. Maar jammer genoeg is dit beeld in deze vorm niet helemaal correct. Waarom dat zo is, zal ik in deze bijdrage proberen uit te leggen.

Kritiek op het "oersoep"-model

In de eerste plaats moeten we constateren, dat van begin af aan naast de positieve reacties ook kritische stemmen te horen waren. En deze kritiek betrof met name twee punten.
1) In de uit kleine organische verbindingen ("monomeren") bestaande "oersoep" kunnen geen complexere en dus grotere componenten ("polymeren") ontstaan, omdat in het water juist de omgekeerde reacties gebeuren: polymeren vallen uit elkaar tot monomeren, als gevolg van de splitsing van onderlinge bindingen tussen de grotere moleculen ("hydrolyse").
2) Levende organismen (en dat betreft ook de eerste "primitieve" levensvormen) kunnen alleen dan functioneren, als aan bepaalde voorwaarden wordt voldaan. En daarbij behoren de volgende punten: (a) alle voor het leven nodige componenten moeten in verschillende maar juiste hoeveelheden ter beschikking staan, (b) metabolische basisprocessen met de nodige terugkoppelingen moeten ontwikkeld zijn, en (c) dit moet allemaal plaatsvinden in een gestructureerde ruimte, een structuur-eenheid met een "wand", die het levende "binnen" begrenst en beschermt tegen het milieu "buiten". In zijn voltooide vorm noemen we deze structuur een **cel**. Maar de evolutie volgens het oersoep-model biedt geen enkele mogelijkheid tot de ontwikkeling van dergelijke structuren. Er was nog een derde punt van kritiek, en die betrof zekere twijfels betreffende de samenstelling van de atmosfeer van de vroege aarde. Maar dat punt laat ik nu even buiten discussie, om de twee eerstgenoemde nader te kunnen toelichten.

Beginnen we met de problemen die de vorming van polymeren in de oersoep betreffen. De verdeling van 2/3 water en 1/3 land op het aardoppervlak is in de loop van de aardgeschiedenis nauwelijks veranderd. Als we de tegenwoordig bestaande hoeveelheid organisch materiaal - alle dieren, planten en micro-organismen - in de oceanen zouden kunnen oplossen, dan zou een waterige oplossing met 1% organische stoffen ontstaan. Dat is een zeer dun soepje. Toen 4,5 miljard jaar geleden de synthese van organische verbindingen op gang kwam was de hoeveelheid die in het water ging oplossen natuurlijk maar een fractie van de huidige, zodat er eerder van "water met minimale concentraties organisch materiaal" dan van een "soep" sprake zou kunnen zijn. Maar hoe dunner de "soep", deste minder kans bestond natuurlijk voor polymerisatie. Vandaar dat men van steeds verdergaande voorwaarden moest uitgaan, om polymerisatie geloofwaardig te maken. Keer op keer werden nieuwe scenario's gepresenteerd.

Hier enkele voorbeelden.
(1) Door de getijden bleef in kleine en grote kuiltjes in de rotsen van de kustgebieden water achter, dat tijdens eb door de hoge temperaturen indampte. Als dit proces herhaaldelijk gebeurde, werd de concentratie organisch materiaal steeds hoger, zodat polymerisatie makkelijk op gang kon komen. Dat klinkt wel goed, maar zou niet net zo goed bij elke vloed alles weer uitgespoeld kunnen worden?
2) Het proces ging in feite veel verder. Het water verdampte helemaal en het organische materiaal werd aan de oppervlakte van de rotsen zo vast gebonden, dat het niet meer weggespoeld kon worden. Tot zover nog goed, maar dan zouden alleen polymeren overblijven, want de monomeren, die voor de ontwikkeling van metabolische processen onmisbaar zijn, werden wèl uitgespoeld.
(3) De vetzuren, die bij de synthesen ontstonden, vormden aan de wateroppervlakte een samenhangende film; door de beweging van de golven ontstaan daaruit blaasjes waarin de opgesloten "soep" geconcentreerd werd. Maar ook hier komen we in moeilijkheden: het water zou door de omsluitende "membraan" heen moeten kunnen verdampen om tot een meer geconcentreerde oplossing te komen, en dat is niet zo eenvoudig.

De tweede vraagstelling betreft de ontwikkeling van structuren. Sommige resultaten leken in het begin hoopgevend, met name het onderzoek aan de zogenaamde "microsferen". Hierbij ging het om cel-achtige structuren met eiwit-membranen, die in oplossingen van proteïnoïden ontstonden. Bij temperatuur- en pH-veranderingen vertoonden ze groei, de vorming van dochtercellen (zoals bij gisten) en deling. Ook kon men katalytische eigenschappen aantonen: de omzetting van bepaalde substraten. De cruciale vraag was natuurlijk, of dergelijke structuren onder de condities van de vroege aarde gevormd zouden kunnen worden. En het antwoord daarop is duidelijk negatief: de microsferen ontstaan in tamelijk geconcentreerde oplossingen van proteïnoïden, en de proteïnoïden zelf worden gevormd door verhitten van **droge** aminozuur-mengsels op 120 tot 180 ^{0}C (of in aanwezigheid van polyfosfaat bij 60 ^{0}C). Helaas: het idee, dat uit de dunne oersoep een mengsel van droge aminozuren ontstaat, dat dan in een gesloten ruimte verhit wordt, om bij het afkoelen uiteindelijk de microsferen te laten uitvlokken, is absoluut onrealistisch.

Omdat ook andere pogingen om structurele ontwikkelingen aan te tonen uiteindelijk allemaal niet in overeenstemming met de mogelijkheden op de vroege aarde bleken te zijn blijven we bij het feit, dat de "oersoep" geen kansen voor een structurele ontwikkeling biedt.

Verder moet nog vermeld worden, dat de voorstellingen van de deskundigen over het ontstaan van de aarde en de vroege atmosfeer in de afgelopen 40 jaar drastisch veranderd zijn. Volgens de huidige informatie heeft de aarde nooit een reducerende atmosfeer met H_2, ammoniak en CH_4 (of C_2H_6) gehad en dus ook niet het gasmengsel dat voor de vorming van aminozuren en andere organische stoffen volgens de Miller-reacties beschikbaar moet zijn.

De opkomst van een oersoep met organisch materiaal afkomstig van reacties, die gebaseerd zijn op de aanwezigheid van een "reducerende" atmosfeer, werd dus zeer onwaarschijnlijk.

Leven uit het heelal??

Terwijl het steeds duidelijker werd, dat dit niet de primaire weg voor de vorming van organische componenten kon zijn, werden natuurlijk alternative mogelijkheden ter discussie gesteld. Nadat gebleken was dat sommige meteorieten organisch materiaal (onder meer aminozuren) bevatten en duidelijk werd dat de vroege aarde, net als de maan, blootgesteld was aan een bombardement van meteorieten, werd het idee geopperd dat de eerste organische moleculen via deze weg op de aarde terechtgekomen zijn. Maar bij de inslag van een grote meteoriet komen enorme energieën vrij, die de meteoriet zelf en ook het getroffen gesteente doen smelten en verdampen.
Het idee, dat (in laatste consequentie) het leven uit de hemel gevallen is, had geen lang bestaan. Als een variant op dit beeld werden de miljarden stofdeeltjes, die ook tegenwoordig nog jaarlijks op onze planeet terechtkomen, als de "importeurs" van organisch materiaal naar voren gebracht. Maar ook hiervoor geldt, dat we dan met een uitermate dunne oersoep zouden eindigen, en dat we het probleem van het ontstaan van de eerste organische verbindingen van de aarde naar de buitenaardse ruimte verschuiven. En dan moeten we de vraag beantwoorden, hoe deze componenten binnen ons zonnestelsel ontstaan zijn - en dan zijn we nog verder van huis.

Oppervlakte-metabolisme

Met de ontdekking van de "hydrothermal vents" en de "black smokers" nam de discussie een totaal andere koers: weg van de hemelse sferen naar de diepste diepte in de oceanen. Wat de diepzee-onderzoekers ontdekt hadden waren geysers en vulkanen op de zeebodem, op plaatsen waar de tektonische activiteiten op onze aarde hun oorsprong hebben. Het zijn de gebieden waar het magma uit het binnenste van de aarde naar boven gedrukt wordt en de zeebodem uit elkaar schuift. In het koude water, dat door spleten binnendringt en dan met temperaturen tot 300 ^{0}C omhoog geperst wordt, zijn grote hoeveelheden ijzer- en zwavelverbindingen opgelost, die voor de vorming van organische componenten in aanmerking komen. *Vele wetenschappers zien dan ook tegenwoordig de hete bronnen als de bakermat van het leven.*
De theoretische achtergrond voor deze nieuwe zienswijze is afkomstig van Günter Wächtershäuser (Wächtershäuser 1988, 1990, 1994). Inmiddels ook al weer bijna tien jaar geleden heeft hij de grondgedachten van zijn theorie van het "oppervlakte-metabolisme" (*metabolisme* = stofwisseling) gepubliceerd. Deze theorie is gebaseerd op nieuwe inzichten, die in de afgelopen jaren ontwikkeld zijn.
Al tijdens de discussies over de oersoep zijn er steeds meer experimentele gegevens gepubliceerd die duidelijk maakten, dat vele reacties van monomeren naar polymeren, dus de vorming van grote moleculen, op mineraal-oppervlaktes gebeuren, en dat deze oppervlaktes een beslissende rol hebben gespeeld in de chemisch-moleculaire evolutie. Op deze feiten heeft Wächtershäuser zijn theorie opgebouwd, maar ook heeft hij de vraag gesteld, waar de eerste kleine organische moleculen vandaan kwamen. Want met de nieuwe inzichten over de samenstelling van de toenmalige atmosfeer kon men dus niet meer uitgaan van de reacties die tot de oersoep geleid zouden hebben. Voor de beantwoording van deze vraag ging hij uit van componenten die wèl aanwezig waren, n.l. CO_2 en H_2S (of sulfiden), en verder van componenten, die aan de aardoppervlakte ter beschikking stonden. Bij een zwaarmetaalplaneet als de aarde ligt het dus voor de hand, om ijzerverbindingen in de eerste reacties mede te betrekken.
Op deze overwegingen is Wächtershäusers theorie gebaseerd, die zowel rekening houdt met de nieuwe gegevens over de daadwerkelijke samenstelling van de aardatmosfeer 4,5 miljard jaar geleden, alsook parallel met de moleculaire evolutie de opkomst van structuren verklaart, en uitgaat van een reactie van mineralen plus gassen. Het mineraal is ijzersulfide (FeS) en de gassen zijn zwavelwaterstof (H_2S) en CO_2, het toendertijd dominerende gas in de atmosfeer. Bij deze reactie ontstaan organische verbindingen (carbonzuren) door reductie van CO_2, en tegelijk wordt het wateroplosbare FeS omgezet tot het niet-oplosbare mineraal pyriet (FeS_2). De reactie verloopt in twee stappen, namelijk de omzetting van FeS met H_2S naar FeS_2 (pyriet) en de daaruit resulterende vorming van watersof (H_2), en ten tweede door de reactie van CO_2 met de nu beschikbare waterstof, waarbij een organische verbinding gevormd wordt (Fig. 1).

$$(1) \qquad FeS + H_2S = H_2 + FeS_2$$

$$(2) \qquad CO_2 + H_2 = HCOOH$$

Fig. 1: De basis-reactie van de Wächtershäuser-theorie: ijzersulfide reageert met H_2S en CO_2; het organisch eindproduct is een carbonzuur (in dit voorbeeld mierenzuur), het anorganische eindproduct is het mineraal FeS_2 (pyriet).

Het mineraal **pyriet** uit de eerste reactie heeft twee functies:
1) De onoplosbaarheid van het pyriet trekt het evenwicht van de reactie naar rechts, zodat steeds meer H_2 (reactie 1) voor de reductie van CO_2 ter beschikking staat (in de vakliteratuur wordt dit aangeduid als de *pyrite-pull*).
2) Pyriet heeft positieve ladingen aan zijn kristaloppervlak; de gevormde organische verbindingen kunnen door elektrostatische werking daaraan gebonden worden. Het pyriet heeft dus tegelijk een **structurerende functie**.
Wat volgt is dus de binding van de net gevormde organische componenten aan de mineraaloppervlakte. Daarmee ontstaat tegelijk

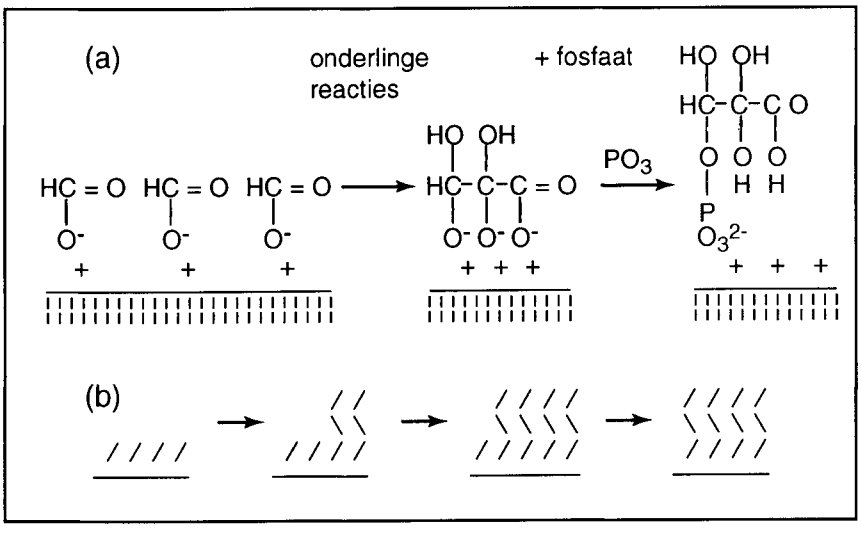


Fig. 2: Oppervlakte-metabolisme volgens de theorie van Wächtershäuser. De organische verbindingen, die volgens de reacties van Fig.1 ontstaan, binden aan het gelijktijdig gevormde pyriet. Als de rangschikking aan de mineraaloppervlakte gunstig is reageren de gebonden componenten met elkaar en vormen grotere moleculen. De bindende groepen (in dit geval de hydroxylgroep -O$^-$) kunnen door andere vervangen worden, b.v. door een fosfaatgroep $PO_3$2-). Daardoor kunnen bindingsplaatsen vrijkomen, die door andere moleculen bezet kunnen worden. De grotere moleculen zijn sterker gebonden en verdringen de kleinere moleculen (schets onderaan).

1) $H_2/H_2S/CO_2$-systeem:

$$CO_2 + H_2S \longrightarrow COS + H_2O$$
$$COS + 3H_2 \longrightarrow CH_3\text{-}SH + H_2O$$
$$3\,H_2 + H_2S + CO_2 \longrightarrow CH_3\text{-}SH + 2\,H_2O$$

$$C{=}O \longrightarrow C{=}S \longrightarrow HC\text{-}SH$$
(O) (O) (H)

2) $FeS/H_2S/CO_2$ -systeem:

vorming van waterstof (H_2):

$$3\,FeS + 3\,H_2S \longrightarrow 3\,FeS_2 + 3\,H_2$$

$$3\,FeS + 3\,H_2S \longrightarrow 3\,FeS_2 + 3\,H_2$$
$$CO_2 + H_2S \longrightarrow COS + H_2O$$
$$COS + 3\,H_2 \longrightarrow CH_3\text{-}SH + H_2O$$
$$3\,FeS + 4H_2S + CO_2 \longrightarrow 3\,FeS_2 + CH_3\text{-}SH + 2\,H_2O$$
(pyriet) (methaanthiol)

Fig. 3: Synthese van thiolen door het systeem FeS/H_2S/CO_2: Ofschoon dit de grondslag van alle andere is, kan dit systeem op de vroege aarde niet gewerkt hebben, omdat de benodigde H_2 in de toenmalige atmosfeer niet aanwezig was. Daarentegen kan de synthese van thiolen wel plaatsvinden als de benodigde H_2 door de reactie van FeS + H_2S beschikbaar wordt gesteld (het FeS/H_2S/CO_2-systeem).

een ruimtelijke structuur (als die groot genoeg was, zou men ze in de hand kunnen nemen en van alle kanten bekijken: een driedimensionale structuur). De binding van de componenten volgt een strikte wet uit de fysica: *Hoe groter een molecuul is, des te sterker is de binding aan de oppervlakte.*
Daaruit resulteert dat de binding geen statische, maar een dynamische toestand is, de basis voor de reacties, die men **oppervlakte-metabolisme** noemt. Als b.v. twee gebonden moleculen met elkaar reageren, dan wordt dit molecuul groter en voor het grotere molecuul is één binding voldoende. Dat blijkt, als b.v. één van de OH-groepen door een fosfaat-groep vervangen wordt, want van daar af aan is de grotere component alleen via deze groep aan de oppervlakte gebonden. Er komen dan plaatsen vrij die door andere moleculen bezet kunnen worden (Fig. 2).

Als men de Wächtershäuser-theorie in het kort wil weergeven, dan luidt de samenvatting als volgt. Door de reactie van ijzersulfide met zwavelwaterstof wordt waterstof gevormd, die in een tweede reactie gebruikt wordt voor de reductie van CO_2. Daarbij ontstaan organische verbindingen, die met hun negatieve lading aan de positief geladen oppervlakte van het pyriet binden, dat tijdens de reactie *de novo* ontstaat (*de novo* = tijdens de reactie gevormd). Aan de oppervlakte van het pyriet reageren de kleine organische verbindingen met elkaar, waarbij grotere componenten gevormd worden.
Daarmee komt een proces op gang, dat "oppervlakte-metabolisme" genoemd wordt; daarbij worden de kleinere moleculen door de grotere verdrongen. Zover de theorie, maar zijn er ook bewijzen voor?

Bewijzen voor de Wächtershäuser-theorie

de experimentele aanpak van deze theorie bleek al gauw, dat FeS en H_2S onder anaerobe condities (zonder vrije zuurstof) inderdaad H_2 en pyriet oplevert (Drobner et al., 1990). De eerste van de Wächtershäuser-reacties klopte dus. Maar het CO_2 had een kleine verrassing achter de hand: het reageert met H_2S tot carbonylsulfide (COS). De reductie gebeurt via deze tussenverbinding en het eindproduct is dan geen carbonzuur, maar een methaan, waar één waterstof vervangen is door -SH. Dit soort verbindingen heet **thiolen**. (Een *thiol* is een organische zwavelverbinding, verwant aan de alcoholen (b.v. methanol = CH_3-OH), waar de OH-groep vervangen is door een SH-groep. Wel zijn de fysisch-chemische eigenschappen verschillend van de alcoholen: terwijl b.v. methanol en ethanol vloeistoffen zijn, hebben we bij de overeenkomstige thiolen (methaan- en ethaanthiol) met verbindingen te maken die bij normale temperatuur gasvormig zijn).
We hebben uiteindelijk kunnen aantonen, dat de door Wächtershäuser voorgestelde reacties zo aflopen, dat drie moleculen ijzersufide met vier zwavelwaterstof plus één CO_2 enerzijds het verwachte pyriet opleveren, maar tegelijk ook één molecuul **thiol** plus twee moleculen H_2O (het systeem FeS/H_2S/CO_2).
De reactie werkt ook, als de H_2 niet door de reactie van FeS plus H_2S geleverd wordt, maar direct eraan toegevoegd wordt (het $H_2/H_2S/CO_2$-systeem, Fig. 3); deze reactie loopt echter veel langzamer.
Voor deze en alle volgende reacties geldt dat de synthese van de organische verbindingen temperatuur-afhankelijk is (dus b.v. bij 90 °C veel sneller afloopt dan bij 30 °C); de vorming van H_2 en/of H_2S is daarentegen niet temperatuur-afhankelijk.

Als men de reacties van fig. 3 met elkaar vergelijkt, dan blijkt dat in de eerste reactie zowel de H_2S alsook de H_2 ingebracht wordt. Met andere woorden, om deze reactie te laten verlopen zou er H_2

FeS/HCl/CO_2-systeem

vorming van H_2S en H_2:

$$4\,FeS + 8\,HCl \longrightarrow 4\,Fe(Cl)_2 + 4\,H_2S$$
$$3\,FeS + 3\,H_2S \longrightarrow 3\,FeS_2 + 3\,H_2$$

$$4\,FeS + 8\,HCl \longrightarrow 4\,Fe(Cl)_2 + 4\,H_2S$$
$$3\,FeS + 3\,H_2S \longrightarrow 3\,FeS_2 + 3\,H_2$$
$$CO_2 + 3\,H_2S \longrightarrow COS = H_2O$$
$$COS + 3\,H_2 \longrightarrow CH_3\text{-}SH + H_2O$$
$$7\,FeS + 8\,HCl + CO_2 \longrightarrow 4\,Fe(Cl)_2 + 3FeS_2 + CH_3\text{-}SH + 2\,H_2O$$

Fig. 4: Reacties in zuur milieu. Het benodigde H_2S kan worden vervangen door reacties waarbij H_2S wordt gevormd. In dit systeem (FeS/HCl/CO_2) dient het FeS primair voor de productie van H_2S en secundair voor de vorming van H_2 voor de CO_2 reductie.

in de atmosfeer aanwezig moeten zijn, maar dat was niet het geval.
In de tweede reactie werd wel nog H_2S toegevoegd, maar de H_2 is vervangen door de H_2-producerende reactie $FeS + H_2S = FeS_2 + H_2$. Deze reactie is dus mogelijk, ook als de atmosfeer geen waterstof bevat! De volgende variant gaat nog een stap verder in deze richting. De H_2S wordt vervangen door de H_2S-producerende reactie $FeS + 2\ HCl = Fe(Cl)_2 + H_2S$, zodat onder deze condities alleen nog maar **ijzersulfide in een zuur milieu** beschikbaar moet zijn (het $FeS/HCl/CO_2$-systeem). De synthese van de organische verbindingen (thiolen) wordt in dit geval volkomen onafhankelijk van de samenstelling van de atmosfeer, als die maar CO_2 bevat (Fig. 4). In deze vergelijking wordt zoutzuur (HCl) voor de H_2S-vorming gebruikt, maar in feite kan deze door andere zuren vervangen worden (waarbij dan wel andere ijzerzouten ontstaan, dus niet chloride, maar sulfiden, nitraten etc.)

Het kritieke punt bij al deze reacties is, dat H_2 beschikbaar moet zijn om het CO_2 te kunnen reduceren, en die was in de toenmalige atmosfeer niet aanwezig. Het lag dus voor de hand om na te gaan welke andere mogelijkheden voor de productie van H_2 in aanmerking zouden kunnen komen. De reactie $2\ Fe^0 + O_2 = 2\ FeO$, die als het roesten van ijzer in water bekend is, kan ook in afwezigheid van zuurstof aflopen (von Wolzogen Kühr en van der Vlugt, 1934). In dat geval ontstaat H_2 als reactieproduct, dat voor de reductie van CO_2 kan dienen.
In aanwezigheid van H_2S worden dan weer thiolen gevormd (het $Fe^0/H_2S/CO_2$-systeem, Fig. 5). Het ijzerhydroxide, dat daarbij als primair product ontstaat, kan in aanwezigheid van H_2S verder reageren tot pyriet.

$Fe^0/H_2S/CO_2$-systeem (Fe^0 = metallisch ijzer):
vorming van waterstof (H_2):

$$Fe^o \longrightarrow Fe^{2+} + e^- \text{ (2 electronen)}$$
$$2\ H_2O \longrightarrow 2H^+ + 2\ OH^-$$
$$2H^+ + 2\ e^- \longrightarrow 2\ H\ (H_2)$$
$$Fe^{2+} + 2\ OH^- \longrightarrow Fe(OH)_2$$
$$Fe^o + 2\ H_2O \longrightarrow Fe(OH)_2 + H_2$$

In aanwezigheid van H_2S vindt de synthese van thiol plaats:

$$3\ Fe^o + 6\ H_2O \longrightarrow 3\ Fe(OH)_2 + 3\ H_2$$

$$CO_2 + H_2S \longrightarrow COS + H_2O$$
$$COS + 3\ H_2 \longrightarrow CH_3\text{-}SH + H_2O$$

$$3\ Fe^o + 4\ H_2O + H_2S + CO_2 \longrightarrow 3\ Fe(OH)_2 + CH_3\text{-}SH$$

$Fe(OH)_2$ kan verder reageren tot
$FeO + H_2O$, of met H_2S tot FeS_2:

a) $Fe(OH)_2 \longrightarrow FeO + H_2O$

b) $Fe(OH)_2 + H_2S \longrightarrow FeS + H_2O$
$FeS + H_2S \longrightarrow FeS_2 + H_2$
$Fe(OH)_2 + H_2S \longrightarrow FeS_2 + H_2O + H_2$

Fig. 5: De ijzer-reactie. Dit is een verdere mogelijkheid om H_2 voor de reductie van CO_2 te produceren, n.l. de reactie van ijzer metaal in water (onder aerobe condities het roesten van het metaal). Het primaire anorganische eindproduct is ijzeroxyde ($Fe(OH)_2$ of FeO), maar in aanwezigheid van H_2S reageert dit verder tot FeS_2 (pyriet).

Het laatste punt was dan de vraag, of onder de condities van de vroege aarde wel voldoende H_2S ter beschikking stond. Maar als die in de atmosfeer maar beperkt aanwezig was, bestond als alternatieve mogelijkheid de vervanging van H_2S door sulfides in een zuur milieu (Fig. 6):

$$Na_2S + 2\ HCl \longrightarrow 2\ NaCl + H_2S$$
$$Na_2S + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + H_2S$$

$$FeS + 2\ HCl \longrightarrow Fe(Cl)_2 + H_2S$$

Fig. 6: De rol van de sulfiden. Als H_2S-bron kunnen alle (toen) beschikbare sulfiden dienen zover het milieu enigzins zuur is. Welke component voor de nodige zuurgraad zorgt is van minder belang.

Al deze reacties kunnen ook gecombineerd aflopen, zodat b.v. Fe^0 gebruikt wordt voor de productie van H_2 en FeS en andere sulfides voor de voorziening met H_2S. Dergelijke combinaties maken de vorming van thiolen als de eerste organische verbindingen onder de condities van de vroege aarde bijzonder aannemelijk.

Samenvattend kunnen we dus uit dit onderzoek concluderen dat het CO_2 uit de atmosfeer gereduceerd wordt tot organische verbindingen, als ijzermineralen, ijzer/zwavelmineralen en/of zwavelmineralen (bv. Fe^0, FeS, Na_2S) in een zuur mileu samen met een energiebron (b.v. hoge temperatuur) ter beschikking staan (Heinen en Lauwers 1996, 1997).

We hebben in al de voorafgaande reacties steeds maar één reactieproduct aangegeven, nl. het methaan-thiol (= methylmercaptaan). Maar we hebben al eerder gezien, dat dit primaire product natuurlijk verder kan reageren om langere koolstofketens te vormen: Twee moleculen methaanthiol geven ethaanthiol, twee ethaanthiol één butaanthiol etc., waardoor langere koolstofketens ontstaan met de SH- (thiol-) groep aan het eind. Deze groep kan uitgewisseld worden, bv. door een OH-groep, waardoor alcoholen en/of organische zuren (= carbonzuren) kunnen ontstaan (Fig. 7). We hebben dan verschillende "soorten" organische moleculen naast elkaar, die onderling verder met elkaar kunnen reageren.

Het belang van H_2

In het voorafgaande hebben we ons oog gericht gehouden op de primaire reductie van CO_2, om aan te tonen hoe de eerste organische verbindingen ontstaan kunnen zijn. Toch is deze benaderingswijze een beperkte visie, omdat de Wächtershäuser-theorie juist benadrukt, dat de gevormde H_2 voor de reductie van talloze componenten gebruikt kan worden. Als we veronderstellen dat de primaire producten, aan het pyrietoppervlak gebonden, inderdaad verder reageren tot complexere moleculen (waarop we nog nader zullen ingaan), dan moet het ook mogelijk zijn het volgende proces te initiëren en op gang te houden (Fig. 8). Dit betreft de welbekende **citroenzuurcyclus**, die in het metabolisme van tegenwoordige organismen centraal staat voor transamineringen en de afbraak van organische zuren tot CO_2. In deze cyclus wordt bepaald of een organisch zuur door aminering als aminozuur voor de eiwitsynthese gebruikt wordt, of afgebroken wordt tot CO_2 om daarmee energie te winnen. Oorspronkelijk werd de omgekeerde route gevolgd, zodat we hier dus niet met afbraak, maar in tegendeel met synthesestappen te maken hebben. De reductie en inbouw van CO_2, die tot de opbouw van grotere moleculen leidt, is afhankelijk van de H_2-producerende reacties (1) en/of (2) in fig. 8.

De cyclus begint met barnsteenzuur (a), waaruit citroenzuur ontstaat (b), die vervolgens in oxaal-azijnzuur (c) en azijnzuur (d) gesplitst wordt. Door de reductieve inbouw van CO_2 wordt daaruit een tweede oxaal-azijnzuur (c') gevormd, en uit een verdere reductieve stap barnsteenzuur. Bij elke omloop verdubbelt dus het

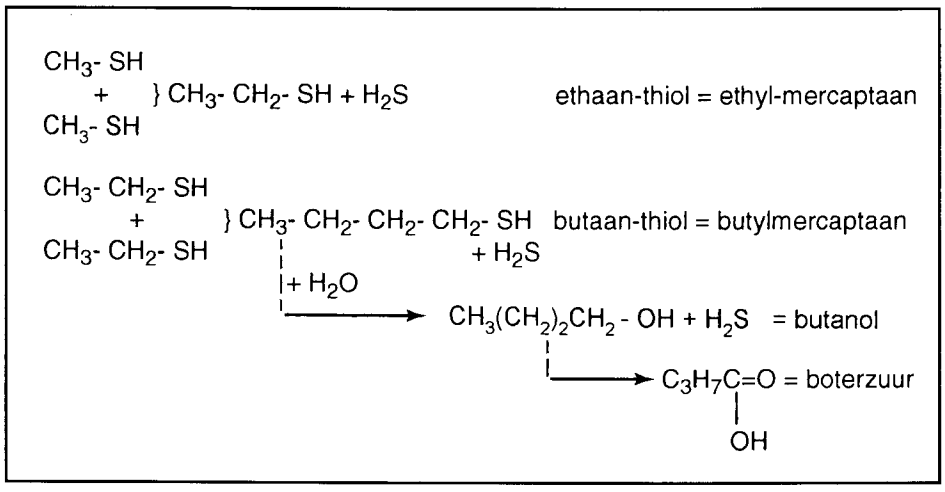


Fig. 7: Thiol-synthese. Uitgaande van methaanthiol als primair product kunnen verbindingen met langere koolstofketens gevormd worden. De thiolen worden naar de gassen genoemd waarvan ze afgeleid kunnen worden, dus methaan-, ethaan-, propaan-thiol, etc., hetgeen dus ook betekent, dat het molecuul 1, 2, 3 of meer C-atomen bevat. Principieel is het mogelijk de SH-groep door andere te vervangen, daarbij kunnen b.v. alcoholen en carbon-zuren gevormd worden.

aantal moleculen barnsteenzuur en deze "autokatalytische" reactie blijft gaande zolang de beschikbaarheid van H_2 gewaarborgd is. Zodra de hoeveelheid barnsteenzuur een bepaald niveau heeft bereikt, kan een gedeelte daarvan voor verdere omzettingen gebruikt worden, b.v. via aminering tot aminozuren (e).

De initiatie van dergelijke kringlopen is een belangrijke stap in de chemisch-metabolische evolutie. Ofschoon deze kringloop nog niet experimenteel bevestigd is, zijn er toch voldoende redenen om deze reactie-reeks niet van de hand te wijzen. Voor een behoorlijk aantal organische verbindingen bestaan namelijk wèl experimentele gegevens, die aantonen dat reducties met behulp van de H_2-producerende reactie (1) mogelijk zijn (Blöchl et al., 1992). Dezelfde auteurs hebben ook aangetoond dat nitraat (NO_3-) met het systeem FeS/H_2S tot ammoniak gereduceerd wordt. Dat is een belangrijk resultaat, waardoor de route naar de synthese van aminozuren opengaat.

Een alternatieve weg naar grotere moleculen bestaat via de vorming van thio-esters. Het principe is de reactie van een thiol met een organisch zuur of een aminozuur (Fig. 9), waarbij esterbindingen ontstaan. De vorming van deze esterbindingen vraagt energie, maar die is dan ook in deze binding vastgelegd, hetgeen door het teken (~) aangeduid wordt. Dat betekent dat bij een afsplitsing van deze groep energie vrijkomt, die voor de vorming van grotere moleculen gebruikt kan worden.

Het hier gekozen voorbeeld (Fig. 10) is de onderlinge reactie van aminozuren via de koolstof-stikstof- (-C-N-) binding. Deze "peptidebinding" maakt de vorming van aminozuurketens mogelijk en dus de synthese van eiwitten. In de "thio-ester-wereld" (zo genoemd door de Duve 1991,1992, die in deze context de term "multimerisatie" i.p.v. polymerisatie gebruikt) zijn nog talrijke andere reactiewegen mogelijk, waarbij een grote variëteit van componenten kan ontstaan, die in een (veel) later stadium van de

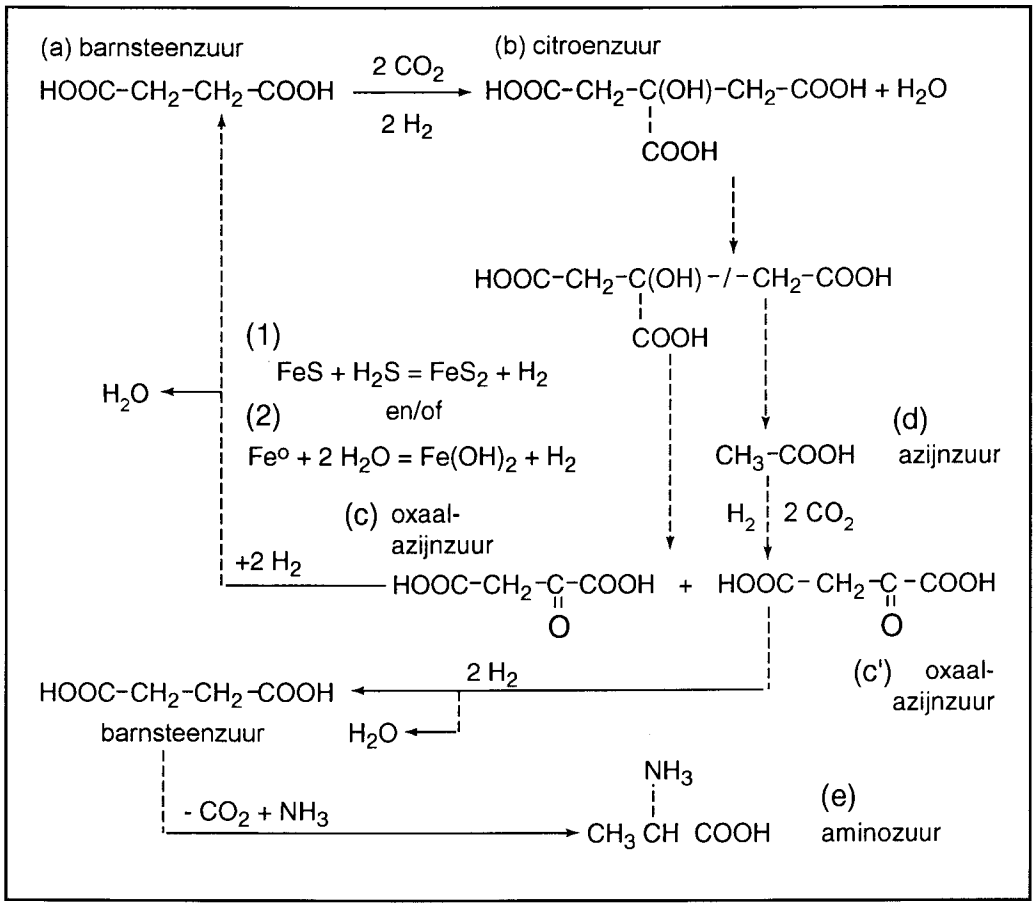


Fig. 8: De omgekeerde citroenzuur-cyclus. In de Wächtershäuser-theorie wordt verondersteld dat langere (di)carbonzuren ontstaan, en ook wij gaan ervan uit dat componenten zoals het barnsteenzuur via secundair-reacties uit de thiolen gevormd worden. Het barnsteenzuur staat hier aan het begin van de cyclus en één van de H_2-producerende systemen (zie Fig. 3 t/m 5), of een combinatie daarvan, leveren de H_2 om de cyclus te starten. Eenmaal op gang gekomen verdubbelt het barnsteenzuur bij elke doorgang, en als een voldoende overschot zich ophoopt kan het oxaal-azijnzuur (of een ander tussenproduct) voor de synthese van andere componenten gebruikt worden, b.v. de vorming van aminozuren door aminering van een (di-) carbonzuur (links onderaan).

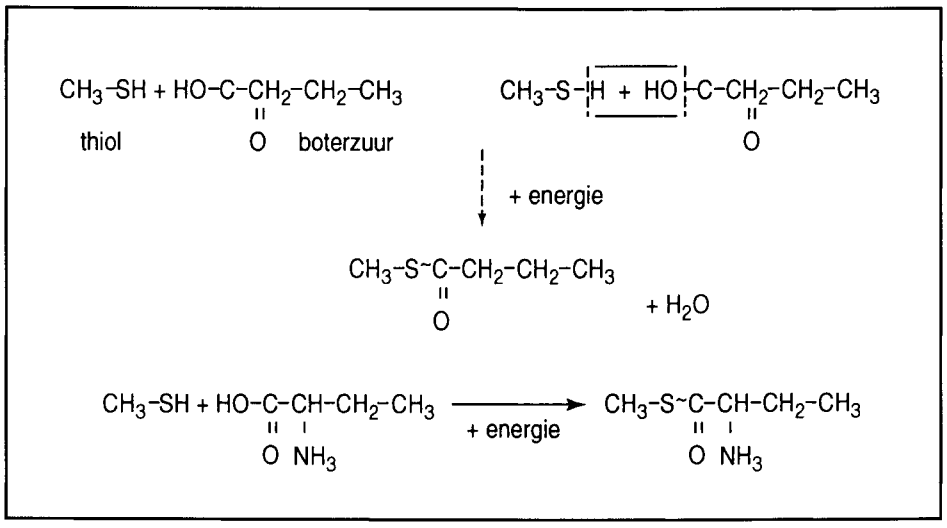


Fig. 9: Thio-ester synthese. Als thiolen en carbonzuren naast elkaar aanwezig zijn kunnen thio-esters gevormd worden. De esterbinding ontstaat door het onttrekken van een molecuul water. In plaats van carbonzuren kunnen ook aminozuren als reactiepartners dienen. Voor de vorming van de esterbinding is energie nodig, die dan in zekere zin in deze "energierijke binding" geïnvesteerd is en weer gebruikt kan worden.

evolutie als de bouwstenen dienen voor het cellulaire leven met zijn metabolische processen.
Verder moet hier nog opgemerkt worden, dat de primair gevormde thiolen naast hun betekenis als grondbouwstenen ook het uitgangsproduct voor de ontwikkeling van ijzer/zwavel co-enzymen zijn, die met name in de vroegste levensvormen een centrale rol spelen.

Samenvattend kunnen we dus zeggen dat de ijzer/zwavel-reacties de reductie van CO_2 mogelijk maken en dus de vorming van de eerste organische (zwavel-)verbindingen en reactie-cycli van de organische verbindingen op gang brengen. Daarmee wordt de weg geopend naar complexere componenten, waarbij tegelijk verbindingen met katalytische functies ontstaan.
Maar dit gebeurt allemaal nog steeds in het waterig milieu en om daar uit te komen hebben we het anorganische product van deze reacties nodig: **pyriet**.
Daarop zullen we in de volgende aflevering ingaan.

Literatuur

- Bernal, J.D., The Physical Basis of Life. London (1951) Routledge and Kegan
- Bernal, J.D., The origin of life in: New Biology. London (1954) Penguin Books, 28-40
- Blöchl, E., Keller, M., Wächtershäuser, G., Stetter, K.O. Reactions depending on iron sulfide and linkunggeochemistry with biochemistry Proc. Natl. Acad. Sci. 89, 8117-8120 (1992)
- Drobner,E., Huber, H.,Wächtershäuser, G., Rose, D. & Stetter, K.O.: Pyrite formation linked with hydrogen evolution under anaerobic conditions. Nature 346, 742-744 (1990)
- de Duve,C.: Blueprint for a cell: The nature and origin of life. (The thioester world pp.113-116 and 150-156). Neil Patterson Publishers, Burlington, North Carolina 1991.
- de Duve,C.: The thioester world, in: Frontiers of life, pp.1-20, Tran Thanh Van, J.and K., Mounolou,J.C., Schneider, J., McKay, C. (edts.), Editions Frontieres, Gif-sur-Yvette, France (1992)
- Haldane, J.B.S., The Causes of Evolution. London (1932) Longmans, Green and Co.
- Haldane, J.B.S., The origin of life, in Science and Life New York (1933) Harper and Bros.
- Haldane, J.B.S., The origins of life, in New Biology, London 1954, Penguin books, 12-27.
- Heinen, W., Lauwers, A.M, (1996), Organic sulfur compounds resulting from the interaction of iron sulfide, hydrogen sulfide and carbon dioxide in an anaerobic aqueous environment. Origins of Lifeand Evolution of the Biosphere 26: 131-150
- Heinen, W., Lauwers, A.M, (1997) The iron-sulfur world and the origins of live: Abiotic thiol synthesis from metallic iron, H_2S and CO_2; a comparison of the thiol generating FeS/HCl/(H_2S)/

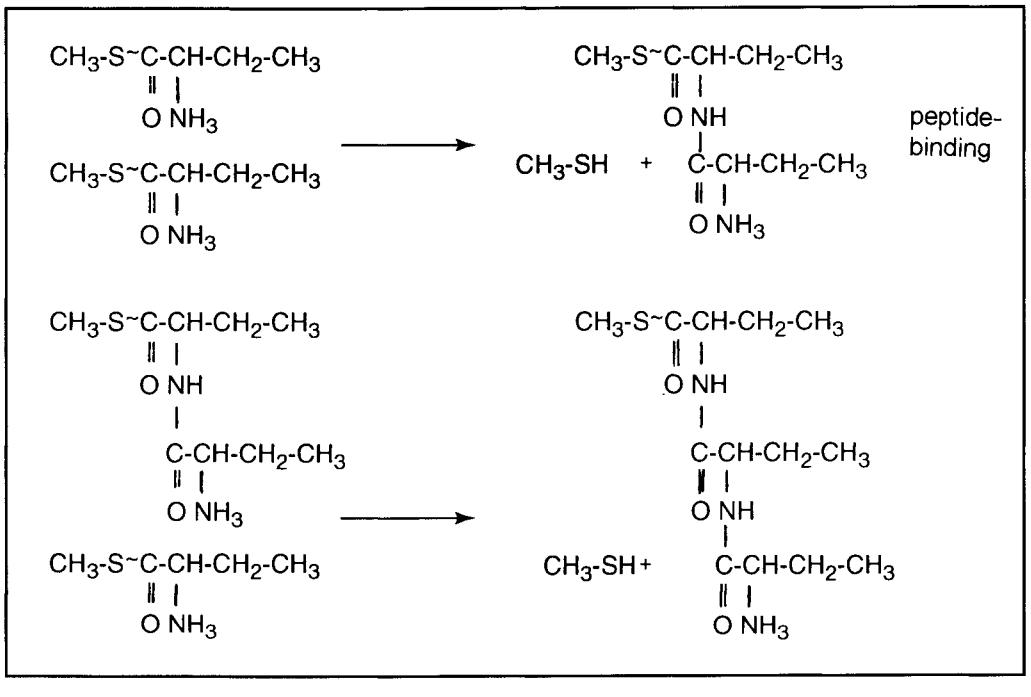


Fig. 10: Multimerisatie. Thio-esters kunnen met elkaar reageren en grotere moleculen vormen. In dit voorbeeld is het zuurgedeelte van de esters een aminozuur. De multimerisatie (of polymerisatie) gebeurt via de vorming van peptid-bindingen, de reactie van de NH_3-groep van één aminozuur met de carboxylgroep (= zuurgroep) van een tweede aminozuur. De opbouw van de grotere moleculen vergt energie, die beschikbaar komt door het verbreken van een "energierijke" thio-ester-binding (door het teken [~] aangeduid).

CO_2-system and its $Fe^0/H_2S/CO_2$-counterpart. Proc. R. Dutch Acad. Sci., in press.
- Lanham, U.N., Oparin's hypothesis and the evolution of nucleoproteins. Am.Naturalist (1952), 86: 213-218
- Miller, S.L., A production of amino acids under possible primitive earth conditions. Science (1953) 117: 528-529
- Oparin, A.I., The Origin of Life. New York (1938) Macmillan 2nd edition (1957) New York, Academic Press.
- Urey, H.C., On the early chemical history of the earth and the origin of life. Proc.Nat.Acad.Sci.(US) (1952) 38:351-363.
- Wächtershäuser, G. Before enzymes and templates: Theory of surface metabolism. Microbial Rev. 52, 452-484 (1988).
- Wächtershäuser, G. Evolution of the first metabolic cycles.Proc. Natl. Acad. Sci. 87, 200-204 (1990).
- Wächtershäuser, G., 1994, Life in a ligand sphere, Proc. Natl. Acad.Sci. USA 91: 4283-4287.
- von Wolzogen Kühr, C.A.H, van der Vlugt, L.S. (1934) The graphitization of cast iron as an electrochemical process in anaerobic soils. Water 18: 147-165.

"Mudstone concretions"

Goed bewaarde ammonieten in het Boven-Kimmeridgien bij Kimmeridge, Zuid-Engeland

door Nico Taverne

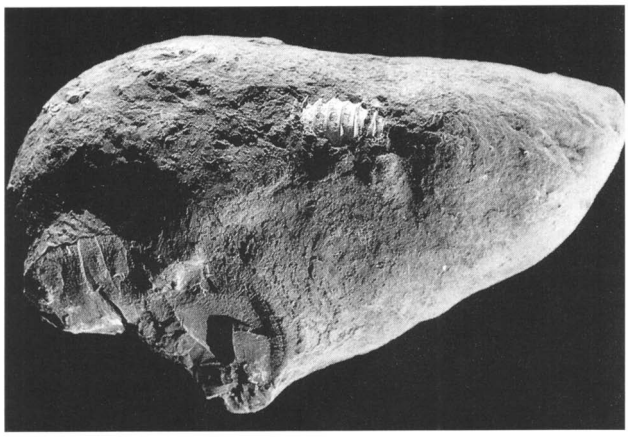
Over de zuidkust van Dorset (Engeland) is al een hoop geschreven en volgens deze boeken is het een eldorado voor verzamelaars van fossielen. In 1933 schreef Arkell in zijn boek "The Jurassic System in Great Britain" dat in het Rotunda nodule Bed honderden ammonieten voor het oprapen lagen. In 1978 schreef Cope, dat door oververzameling er zelfs geen halve ammonieten meer te vinden waren, maar in juli 1996 waren er weer wel ammonieten te vinden. In het algemeen is het echter zeker in de zomer zo, dat de fossielen niet meer voor het oprapen liggen en alleen wanneer je weet waar je moet zoeken zijn er nog redelijke vondsten te doen.

Aan de kust van Dorset zijn vrijwel alle etages van de Onder-Jura tot het Boven-Krijt wel ergens ontsloten en met name rond Kimmeridge vinden we prachtige ontsluitingen uit de Boven-Jura (House, 1993). Het Kimmeridgien in dit deel van Engeland heeft een totale dikte van 530 meter en de zonering van deze lagen is gedaan aan de hand van het voorkomen van ammonieten, maar de ammonieten die in deze zwarte schalie *(shale)* voorkomen zijn vrijwel altijd platgedrukt. Soms worden deze schalies echter afgewisseld door lagen met een ander sedimentatiepatroon.
Het Rotunda nodule Bed uit het bovenste deel van de Kimmeridge Clay is zo'n laag die geen schalie is maar een zgn. *mudstone*. Hierin worden de ammonieten in een veel betere bewaartoestand gevonden. Deze laag heeft zijn naam te danken aan de *mudstone concretions* (nodules) die erin voorkomen (zie afb. 1).

Wat zijn *mudstones*?

Letterlijk vertaald betekent *mudstone* moddersteen, een niet helemaal verhard kleiig sediment, maar in de Engelse literatuur komen we meer benamingen tegen voor kleiige sedimenten.

"Lutite" is een algemene term voor alle gesteenten die bestaan uit klei of silt, onafhankelijk van de samenstelling. *"Claystone"* en *"mudstone"* wordt gebruikt voor kleihoudende gesteenten die de gelaagdheid en splijtbaarheid missen die zo kenmerkend is voor schalie, waarbij *claystone* hoofdzakelijk bestaat uit deeltjes kleiner dan 4 µm, en *mudstone* tot 50 % deeltjes kan bevatten tussen 4 en 62 µm. *Argillite* is een meer verharde en compacte *mudstone* of *claystone*.
Bij de omzetting van jong sediment tot een gesteente spelen er twee processen een belangrijke rol, nl. het compacteren en het verkitten van het sediment. Het compacteren is het gevolg van het dikker worden van het sediment naar boven, waardoor de druk op de onderste lagen toeneemt en het water uit het sediment geperst wordt. Dit water dat tussen het sediment zit is vaak verzadigd met mineralen als bijvoorbeeld calciumcarbonaat, ijzeroxides, siliciumverbindingen of sulfides. Met het toenemen van de druk op het sediment treedt ook een temperatuurverhoging op, wat leidt tot een verlaagde oplosbaarheid van calciumcarbonaat. Dit mineraal kristalliseert uit tussen het sediment en kit zo de deeltjes aan elkaar. Het verkitten van het sediment kan in sommige gevallen ook al gebeuren voordat het sediment compacteert. Als dit plaatselijk gebeurt ontstaan er concreties, ronde tot ovale bollen steen, die los in het moedergesteente lijken te liggen. Deze concreties worden in de Engelse literatuur veelal *nodules* genoemd.



Afb. 1. "Mudstone concretion" uit het Rotunda nodule Bed. Lengte 19 cm, hoogte 10 cm.