

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

II - Een hoofdrolspeler in het nieuwe scenario: pyriet

door Dr. W. Heinen

Om de weg terug te vinden naar de problematiek van het onderwerp is het zeker zinvol, om met een samenvatting van de voorafgaande aflevering (Gea, juni 1997) te beginnen.

De weg naar organische verbindingen

De reacties van Fe^0 en/of FeS met H_2S en/of sulfiden in zuur milieu leveren waterstof, die in eerste instantie gebruikt wordt voor de reductie van CO_2 , waarbij als primaire producten thiolen gesynthetiseerd worden (van methaan- tot butaanthiol). Deze kunnen verder reageren tot b.v. alcoholen of carbonzuren. Zodra deze ter beschikking staan kunnen thio-esters gevormd worden, waarbij het zuurgedeelte zowel carbonzuren alsook aminozuren kan zijn. Door met elkaar te reageren ontstaan grotere moleculen (*multimerisatie*). Naast deze routes bestaat ook de mogelijkheid dat de waterstof ertoe dient andere organische componenten te reduceren. Als één van deze componenten barnsteenzuur is, dan betekent dit de start van de omgekeerde citroenzuur-cyclus, met het resultaat dat langere koolstofketens, dus grotere moleculen, gesynthetiseerd worden. En omdat de primair gevormde waterstof eveneens voor de reductie van nitraat tot ammoniak gebruikt kan worden, is ook via deze weg de synthese van eiwitten mogelijk.

Nu staan in deze opsomming een aantal stappen die nog niet experimenteel bevestigd zijn. Dat betreft met name de omgekeerde citroenzuur-cyclus en de vorming van thio-esters. Als we deze "onzekere kandidaten" nu eens buiten beschouwing laten, en alleen de bewezen feiten op een rijtje zetten, dan blijft het volgende over (Fig. 11): De basis-reacties leveren H_2 , NH_3 en thiolen en kunnen ("reeds bestaande") organische verbindingen reduceren. De drie producten die via de basis-reacties ontstaan, nl. water-

stof, ammoniak en thiolen, leggen we in het "kastje" in Fig. 11, en op de onderplank voegen we er het kooldioxide en de waterdamp uit de atmosfeer aan toe. Dan hebben we precies het gasmengsel waaruit met behulp van elektrische ontladingen (of andere bronnen van energie) organische verbindingen gesynthetiseerd worden. De conclusie is zonder meer duidelijk: uit het gasmengsel van waterstof, ammoniak, methaan (of CH_3^+), CO_2 en H_2O worden organische componenten - vooral carbonzuren en aminozuren - gevormd, en in verdere reacties talloze componenten die als bouwstenen voor het ontstaan van het cellulaire leven van belang waren. Maar dit was alleen maar mogelijk nadat de minerale basis-reacties - door de productie van H_2 en NH_3 en de reductie van CO_2 - de primaire producten (de thiolen) geleverd hadden. Zo ontstond - althans plaatselijk - een secundaire atmosfeer die de volgreacties mogelijk maakte.

Zeer recentelijk is inmiddels aangetoond dat in reactiemengsels van FeS , NiS , H_2S en CO uit het primair gevormde methaanthiol azijnzuur gesynthetiseerd wordt (Huber en Wächtershäuser, 1997). Al eerder werd aangetoond dat met $\text{FeS}/\text{H}_2\text{S}$ onder een argon-atmosfeer de aminogroepen van toegevoegde aminozuren dusdanig geactiveerd kunnen worden dat peptide-bindingen ontstaan, wat de vorming van aminozuur-ketens (en dus uiteindelijk eiwitten) mogelijk maakt (Keller et al., 1994). In tegenstelling tot de "Miller-reacties" (deel I, p. 49) zijn deze synthesestappen onafhankelijk van een atmosfeer met gereduceerde componenten en eveneens onafhankelijk van elektrische ontladingen of andere externe energiebronnen, omdat de pyrietvorming de benodigde energie leverde. Dan hebben we, omdat het één het andere niet uitsluit, twee afzonderlijke (en toch niet gescheiden) wegen tot de vorming van steeds complexere bouwstenen van het cellulaire leven met dezelfde basis: reacties van mineralen onderling en met het CO_2 van de atmosfeer.

Daarmee hebben we dus één dilemma van de "oersoep" opgelost, namelijk het probleem dat een H_2 - en CH_4 -bevattende atmosfeer nooit heeft bestaan, en de eerste organische verbindingen dus ook niet uit dit gasmengsel gevormd kunnen zijn. Dit concept is vervangen door de mineraal/gas-reacties die zowel H_2 en NH_3 , alsook de eerste gereduceerde verbindingen produceren, die - als één consequentie - een gasmengsel leveren dat overeenkomt met hetgeen voor de zogenoemde "Miller-reacties" benodigd

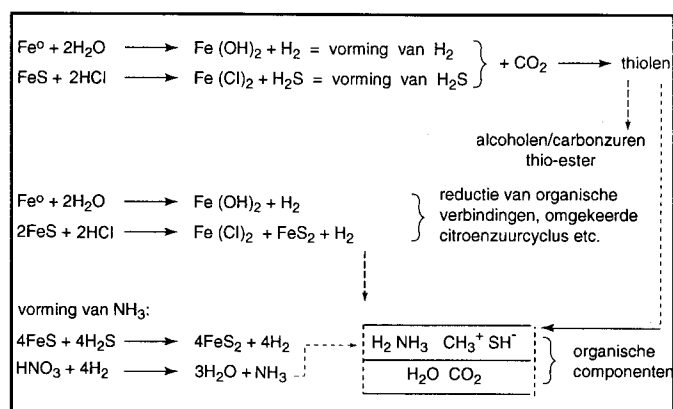


Fig. 11. Een alternatieve route om tot een grotere variëteit van organische componenten te komen: De FeS - en Fe^0 -reacties (Fig. 3 t/m 5 in deel I) produceren H_2 en thiolen. De laatstgenoemden kunnen ook in andere varianten voorkomen (b.v. $\text{CH}_3^+ + \text{SH}^-$). De beschikbare waterstof kan zowel voor de reductie van CO_2 alsook van andere componenten gebruikt worden, b.v. de reductie van nitraat (NO_3^-) tot ammoniak. Op deze manier komt het gasmengsel tot stand (in het "kastje") dat verdere synthesestappen (met behulp van elektrische ontladingen of andere energiebronnen) mogelijk maakt. Via deze secundaire reacties (die in het oersoepmodel als primaire reacties bedoeld werden) kunnen uitermate complexe producten ontstaan (b.v. aminozuren en nucleotiden).



Fig. 12.
Het de novo gevormde
pyriet:
(a) Het flesje bevat bij de
start van het experiment
FeS en HCl in water, met
een zuivere CO₂-atmosfeer.
Tijdens de reactie (bij
90 °C) ontstaat o.m. pyriet
dat een laagje aan de
oppervlakte vormt (de foto
laat het na 14 dagen
gevormde laagje zien);
(b) Het verzamelde mate-
riaal bestaat uit schilfertjes
die aan de bovenkant ster-
ker reflecteren dan aan de
onderkant (in het midden).

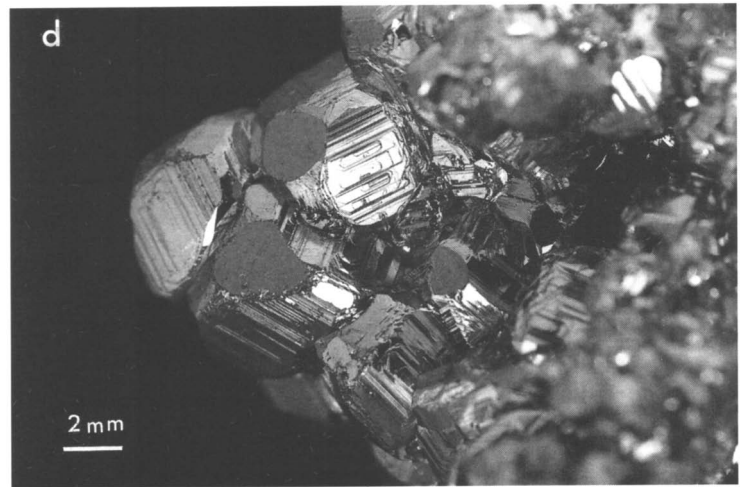
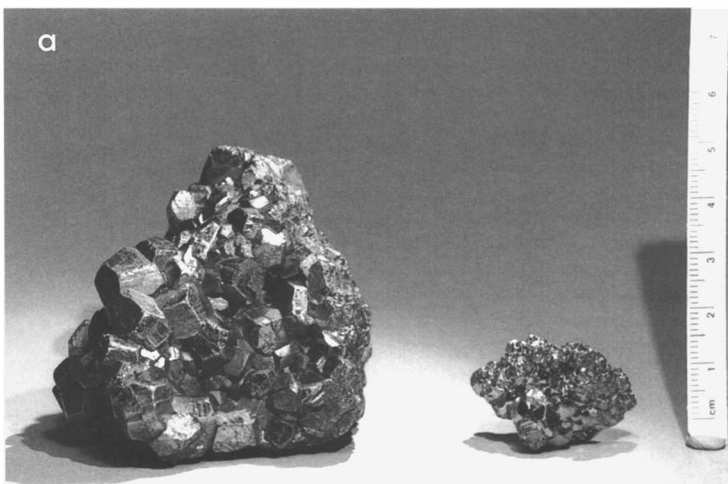
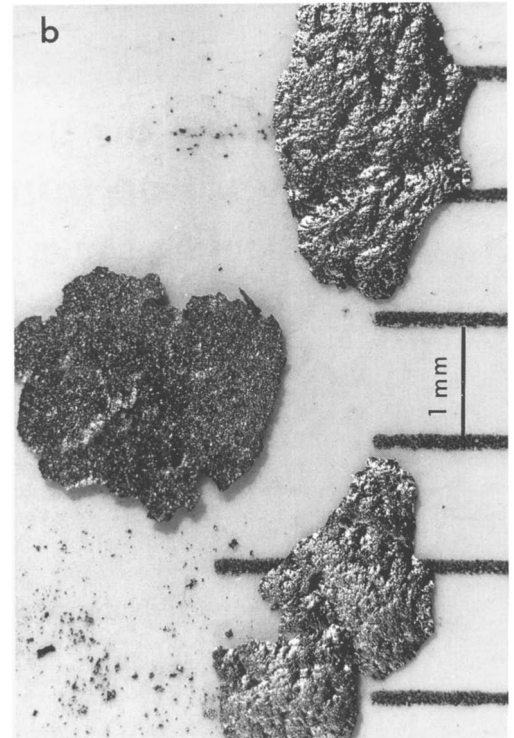


Fig. 13. Kristallen van pyrietconcreties: (a) Twee concreties, res-
pectievelijk 4.4 cm en 1.4 cm; (b) het kleinste exemplaar in

sterkere vergroting; (c) kristallen met verschillende afmetingen,
concretie (a, links); (d) idem van concretie (b).

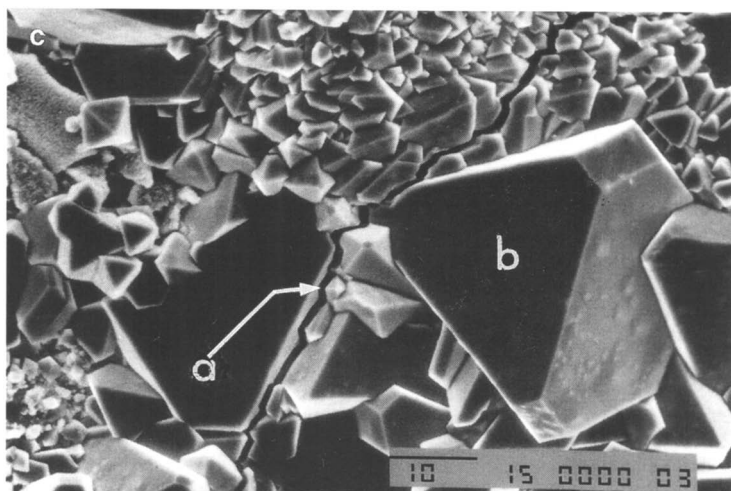
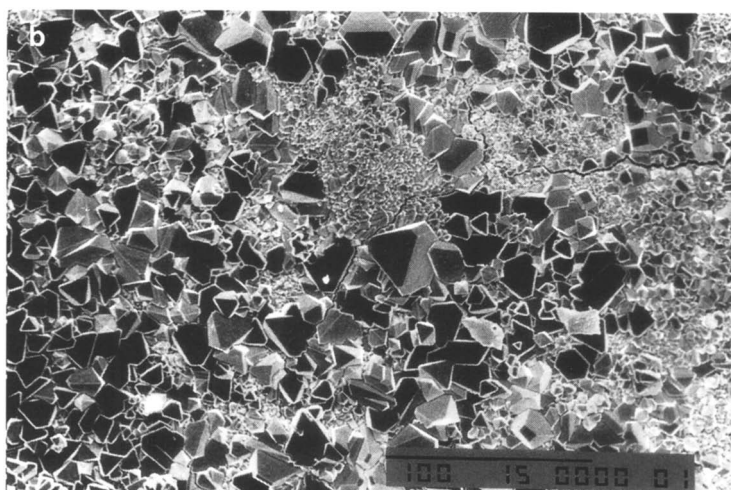
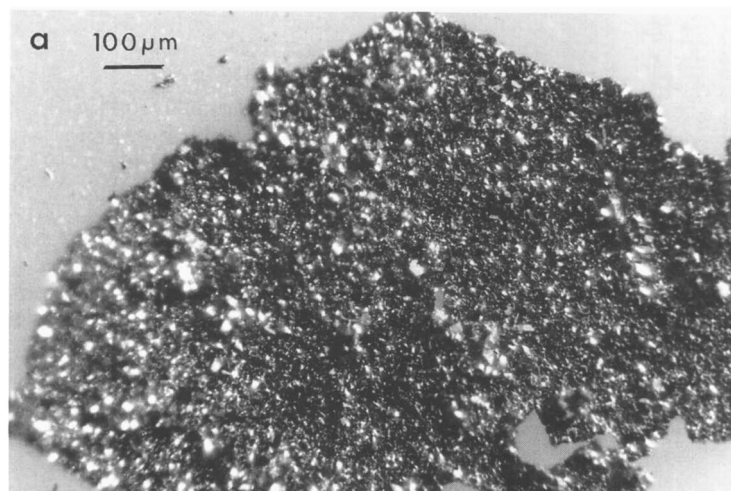


Fig. 14. Het *de novo* gevormde pyriet: (a) De vele reflecties maken duidelijk dat dit een kristallijn oppervlak is. (b en c) opnamen met een scanning elektronenmicroscop: (b) kristallen van verschillende grootte van het *de novo* gevormde FeS_2 (zie Fig. 12b); enkele grote kristallen, omgeven door gruis, zijn duidelijk te zien; (c) door de sterkere vergroting wordt herkenbaar dat ook het "gruis" in feite uit FeS_2 -kristallen bestaat; in dit materiaal is de variatie van afmetingen veel groter dan bij de twee afgebeelde concreties (vgl. Fig. 13a en b).

wordt. Deze "Miller-reacties" kunnen dan ook als secundaire reacties hun belangrijke bijdrage leveren. Blijft dus het andere punt van kritiek, namelijk dat geen structurele ontwikkelingen herkenbaar zijn. Als al de hier genoemde reac-

ties in het water gebeurd zijn, komen we dan toch niet onherroepelijk weer terug in de oersoep? Deze vraag komt voort uit het feit dat we op het minerale eindproduct van deze reacties nog niet zijn ingegaan, en dus ook niet op de mogelijke binding van de gevormde organische verbindingen aan het mineraaloppervlak. Dit eindproduct - het pyriet (FeS_2) - ontstaat bij alle hier besproken reacties, hetzij als direct product bij omzettingen waarbij FeS betrokken is, hetzij als het secundair gevormde mineraal bij de reacties met metallisch ijzer (Fe^0), die primair ijzerhydroxide of ijzeroxide ($\text{Fe}(\text{OH})_2$ of FeO) opleveren, maar die in aanwezigheid van H_2S eveneens FeS_2 vormen.

Drijvend pyriet

Vanaf het begin van het onderzoek naar de waterstof- en thiol-producerende reacties werd waargenomen, dat met toenemende reactietijd bij hoge temperatuur (meestal 90°C) zich een aan het wateroppervlak drijvende laag ontwikkelde. Het laagje had een glinsterend zilverkleurig oppervlak (Fig. 12a). Na verzamelen, wassen en drogen bleek het materiaal uit brosse schilfertjes te bestaan die makkelijk in zeer kleine partikels uiteenvallen. De bovenkant was sterk reflecterend, de onderkant iets donkerder (Fig. 12b). Uit de röntgendiffractieanalyse van het materiaal bleek onweerlegbaar, dat het zuiver ijzerdisulfide (FeS_2) was.

We moeten ons wel realiseren dat de vorming van de pyrietlaag een bijzonder snel verlopend proces is, want al na ± 10 dagen is de oppervlakte geheel bedekt, en het laagje wordt daarna steeds dikker.

De fotoserie van Fig. 13 - 14 maakt de overeenkomsten en verschillen duidelijk tussen het "synthetische", *de novo* FeS_2 , en pyriet dat onder natuurlijke condities gekristalliseerd is. De grootste van de twee hier weergegeven pyriet-concreties (Fig. 13a) is 4.4 cm hoog, de kantlengte van de grootste kristallen bedraagt 6 tot 7 mm. Het kleinste exemplaar (in een andere positie, en groter, afgebeeld in Fig. 13b) heeft een hoogte van 1.4 cm en de kantlengte van de grootste kristallen is 4 tot 5 mm. In beide gevallen is te zien dat de concreties uit kristallen van verschillende grootte bestaan. De detail-foto's (Fig. 13c en d) zien er tamelijk identiek uit, maar in het ene voorbeeld varieert de kristalgrootte met een factor 3 (Fig. 13c), in het andere met een factor 5 (Fig. 13d). Om de kristalvorming te kunnen vergelijken zijn in Fig. 14 verschillende vergrotingen van het *de novo*-pyriet weergegeven: Fig. 14a laat al duidelijk de kristallijne structuur van het synthetische materiaal herkennen. Met de volgende stap gaan we naar de dimensies die door het scanning elektronenmicroscop zichtbaar worden (Fig. 14b en c). De overzichtsfoto Fig. 14b (de streep rechtsonder komt overeen met 100 micron = 100 μm) laat zien dat ook dit materiaal uit kristallen van verschillende afmetingen bestaat, net als de pyrietconcreties (Fig. 13c en d). Met sterkere vergroting (Fig. 14c, streepje = 10 μm) wordt ook het "gruis" als kristallijn materiaal herkenbaar. Volgens de metingen op een nog sterkere vergroting is één van de kleinste hier zichtbare kristallen (a, pijl) een factor 20 kleiner dan de grootste (b). De overeenkomst tussen het *de novo* FeS_2 en de natuurlijke concreties is dus, dat bij alle duidelijke variaties van kristalgrootte voorkomen. Het verschil ligt daarin dat de variatie van de afmetingen in het *de novo* gevormde materiaal veel groter is en dat we hier met een heel andere schaal van kristalvorming te maken hebben: het grootste kristal in Fig. 13c is 250 keer zo groot als "kristal a" in Fig. 14c, en 5000 keer groter dan het kleinste kristal van dit monster.

Het wezenlijke verschil tussen de hier vergeleken FeS_2 -structuren is het feit dat het in het ene geval om typische, over zeer lange periode gegroeide FeS_2 -concreties gaat, in het andere geval daarentegen om FeS_2 dat binnen twee weken als een laagje aan de oppervlakte van het water gevormd wordt en daarop blijft drijven. Door dit laatstgenoemde feit werden we met een paradox geconfronteerd. Het is alom bekend dat FeS_2 in zijn kristalvormen pyriet

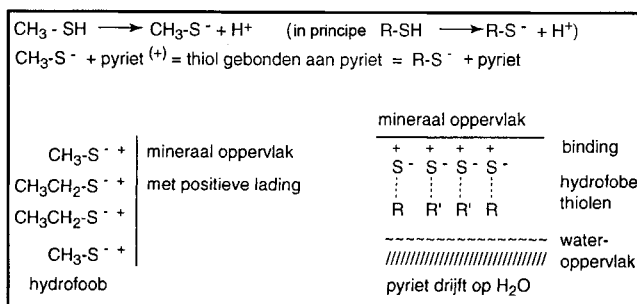


Fig. 15. Binding van thiolen aan pyriet: Thiolen met verschillende ketenlengte (R-SH , R'-SH , etc.) binden na dissociatie ($\text{CH}_3\text{-S}^-$) aan de positieve ladingen (+) van het pyrietoppervlak. De koolstofketens (CH_3 -, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ -, etc.) zijn hydrofoob (= water-afstotend) en voorkomen het induiken in het water; de schilfertjes met de hydrofobe buitenkant blijven daardoor aan het wateroppervlak drijven. (De in dit schema kort met R of R' aangeduide water-afstotende koolstofketens van de thiolen komen in feite overeen met de welbekende carbon- of vetzuurketens. Het verschil is dat deze via de zuurgroep aan het oppervlak binden, maar dat heeft geen invloed op de hydrofobe eigenschappen van het molecuul).

en marcasiëet een totaal wateronoplosbaar mineraal met een hoge soortelijke massa is. En toch moesten we constateren dat het tijdens de reactie gevormde FeS_2 als schilfertjes aan de oppervlakte dreef, net als ijsschotsjes op het water. Bij het zoeken naar mogelijke verklaringen voor dit fenomeen werden verschillende antwoorden ter discussie gesteld; uiteindelijk bleef er maar één over. Volgens de theorie van Wächtershäuser binden de gevormde organische moleculen aan het oppervlak van pyriet en beginnen daar hun oppervlakte-metabolisme door onderlinge reacties. Als dit werkelijk het geval is, dan zou het waargenomen fenomeen geen paradox meer zijn: Als de thiolen elektrostatisch of via een ionenbinding met de positieve ladingen van het mineraaloppervlak reageren, dan staan de hydrofobe (waterafstotende) gedeeltes van de moleculen naar buiten. Op deze manier ontstaat een hydrofobe film, die het afzakken in het water onmogelijk maakt of tenminste belemmert (Fig. 15).

Uit deze overwegingen konden we een vraagstelling formuleren die, (althans in principe) experimenteel te benaderen was: Kunnen organische verbindingen, met name thiolen, aan het oppervlak van pyriet gebonden worden? In principe was deze vraag al positief beantwoord, omdat bekend was dat thiolen op een typische wijze aan het oppervlak van goud kunnen binden (Fenter et al., 1994).

Maar er moest wel een methode gevonden worden om deze binding te verbreken en de vrijgekomen thiolen aan te tonen. Elektronenmicroscopisch onderzoek gaf al duidelijke aanwijzingen dat inderdaad organisch materiaal op de pyrietkristallen aanwezig was. Maar het was ook duidelijk dat dit materiaal niet zo makkelijk vrijgemaakt kon worden, met andere woorden: de organische verbindingen waren nogal vast aan het oppervlak gebonden. Dit betekende dat er heel wat energie nodig zou zijn om deze sterke bindingen te verbreken. Energie in de vorm van warmte bleek na velerlei pogingen het juiste antwoord te zijn. Experimentele gegevens maakten inderdaad duidelijk dat het verbreken van de oppervlakte-bindingen afhankelijk was van temperatuur en tijd (Fig. 16). Beneden 100°C bleven de bindingen (ook na uren) stabiel, en pas tussen 110 en 120°C begonnen de thiolen vrij te komen, bij 180°C na kortere tijd dan bijvoorbeeld bij 150°C . De gebonden componenten kwamen niet allemaal tegelijk vrij, waaruit blijkt dat er een verband bestaat tussen de ketenlengte of de configuratie van de verbindingen en de benodigde energie om de overgang naar de gasfase te laten gebeuren. Van belang was eveneens de uitkomst dat het verbreken van de oppervlakte-binding een omkeerbaar proces is.

Op grond van deze resultaten komen we tot de conclusie dat de thiolen, die in één van de vooraf beschreven reac-

ties gesynthetiseerd worden, zich aan het tegelijk gevormde pyriet kunnen binden. Daarmee staan wij aan het begin van een structurele evolutie. De rangschikking van de gebonden componenten wordt enerzijds bepaald door het ladingspatroon van het mineraaloppervlak, anderzijds door de eigenschappen van de gebonden componenten. Afhankelijk van bijvoorbeeld de ketenlengte of configuratie kunnen de verbindingen meer of minder van de beschikbare plaatsen bezetten, wat weer van invloed is op de mogelijke onderlinge reacties van de gebonden componenten. Op deze manier ontstaan basis-structurelementen, die de weg openen naar de ontwikkeling van steeds complexere structuren.

De mogelijkheden voor een structurele evolutie die deze processen bieden worden verder vergroot door de ondervinding dat de componenten behalve aan pyriet ook aan andere mineraaloppervlakken, bijvoorbeeld aan glas, dus aan een silicaat, kunnen binden. Dit bleek uit experimenten waarbij het pyriet na verhitten en afkoelen naar een ander flesje werd overgebracht (Fig. 17). Uit de analyse van het lege flesje en het overgebrachte pyriet bleek dat (afhankelijk van de temperatuur en andere condities) 35 tot 45 % van de thiolen aan de glaswand gebonden waren. Dit betekende dat de oorspronkelijk aan het pyriet gebonden componenten ook aan andere beschikbare oppervlakken konden binden. En dat opende nieuwe perspectieven, want de binding aan verschillende mineralen betekent rangschikking volgens verschillende ladingspatronen en dus een uitbreiding van de variatie van structuren. De eigenschap van "zelfordening" en "zelf-organisatie" van bepaalde organische componenten zijn daarbij van groot belang en maken verdergaande ontwikkelingen mogelijk. Dat leidt tot een heel complex van interessante vraagstellingen, die we in de laatste aflevering van dit artikel zullen trachten te beantwoorden.

Voor een voorlopige samenvatting keren we nu even terug naar het begin. Het was een handjevol wetenschappers, dat in de jaren '30 het oersoep-model ontwikkeld heeft. Twintig jaar later begon de experimentele aanpak, weliswaar uitgaande van een foutieve veronderstelling over de samenstelling van de atmosfeer van de vroege aarde. Een steeds uitgebreidere groep onderzoekers leverde bijdragen tot de oplossing van steeds complexere problemen. Inmiddels worden deze problemen uit heel verschillende

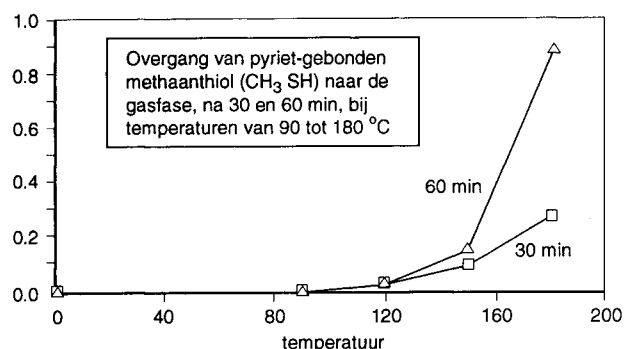


Fig. 16. Het vrijmaken van pyriet-gebonden methaanthiol: De binding van thiolen aan het pyrietoppervlak kan door verhitten van het verzamelde FeS_2 (de schilfertjes van Fig. 12) verbroken worden. Een bepaalde hoeveelheid FeS_2 wordt daartoe in een anaeroob (N_2/CO_2 -atmosfeer) flesje voor een gegeven tijd op de gewenste temperatuur gehouden; van de gasfase (waarin de thiolen zich dan bevinden) worden monsters genomen en op de gaschromatograaf kwalitatief en kwantitatief geanalyseerd. De grafiek laat zien dat het methaanthiol (CH_3SH) nogal vast gebonden is, want het begint pas bij $\pm 120^\circ\text{C}$ los te raken.

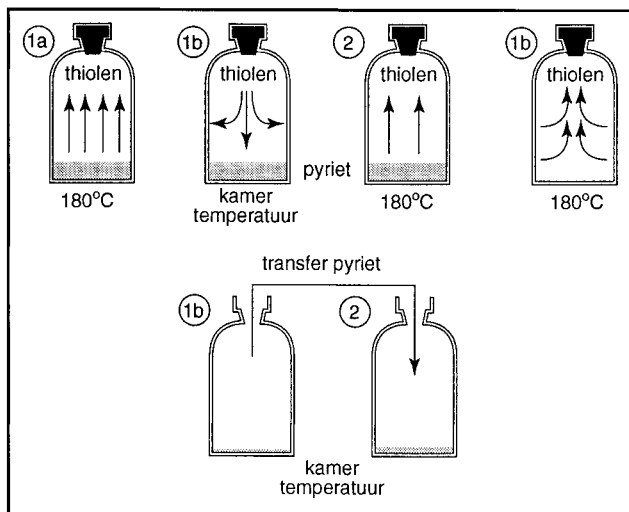


Fig. 17. Verdeling van pyriet-gebonden thiolen over twee oppervlakken.

Het de novo gevormde pyriet (vgl. Fig. 14) met de daaraan gebonden thiolen wordt als droog materiaal in een flesje (1a, links) gedaan. Door verhitten komen de componenten vrij; deze bevinden zich dan in de gasfase. In een monster van deze gasfase kunnen de verbindingen kwalitatief en kwantitatief aangetoond worden (flesje 1b) Tijdens het afkoelen hechten de organische componenten zich weer zowel aan het pyriet als aan het glasoppervlak. In de afgekoelde gasfase zijn dan geen organische componenten aantoonbaar. De oppervlaktebindingen kunnen door zuiver mechanische handelingen (bijvoorbeeld droog uitvegen van het flesje of uitspoelen met water) niet verbroken worden. Tijdens het overbrengen van het pyriet naar het lege flesje (2) gaan de aangehechte componenten zonder verlies mee. Het overgebrachte pyriet wordt weer verhit, zodat de componenten weer vrijkomen en in de gasfase aangetoond kunnen worden. Ook het lege flesje (1b) wordt weer verhit, waardoor de aan het glas gebonden componenten loslaten en aangetoond kunnen worden.

invalshoeken benaderd. Nieuwe gegevens komen zowel vanuit de meer chemisch georiënteerde richtingen als van de geologische en mineralogische kant, vooral ook uit combinaties daarvan. Met name het onderzoek naar zelf-ordening en zelf-organisatie van organische componenten aan mineraaloppervlakken - ondermeer eiwitten en andere polymeren - heeft de voorstellingen over de ontwikkeling van structuren ingrijpend veranderd, en wel in die mate dat het oersoep-model niet meer voldoet. Dit gaf aanleiding tot nieuwe benaderingen van de vraagstellingen. De daaruit voortvloeiende onderzoeksresultaten geven nu steeds duidelijker inzichten in een *chemisch-structurele co-evolutie* - dus de parallelle ontwikkeling van zeer complexe organische verbindingen, simultaan met de opbouw van structuren - die gebaseerd is op de reacties van zuiver anorganische start-componenten: *mineralen en gassen*.

Literatuur

- Fenter, P., Eberhardt, A., Eisenberger, P.: 1994, Self-assembly of n-alkyl thiols as disulfides on Au (111), Science 266, 1216-1218

Zie ook de literatuurlijst bij deel I.

Hartelijk dank aan Dr. C. Stumm, die met veel deskundigheid, toewijding en geduld de foto's voor dit artikel geleverd heeft, en aan mevr. A.M. Lauwers voor redactionele hulp. De SEM-opnamen werden gemaakt door J.W. Gerritsen, experimentele vaste stoffysica 2, KU Nijmegen.

Fossiele algen, stromatolieten en wat daarmee samenhangt

door Wim P.N. Vlasveld en
Annyta F. Vlasveld-Pijlman

De meeste mensen kennen algen alleen vanwege hun ongunstige eigenschappen, zoals het veroorzaken van gladde flagstones, troebele aquaria en dichtgegroeide vijvers, vergiftigde mossels en zwaar verontreinigde kusten.

Over het algemeen hebben amateur-geologen weinig belangstelling voor algen en evenmin voor de door deze organismen veroorzaakte kalkstructuren, zoals stromatolieten en onkoiden. Hun belangstelling gaat meer uit naar trilobieten, ammonieten en zeeëgels. In hun verzamelingen treft men dan ook meestal geen fossiele algen aan. Ook in musea vindt men bij de plantenfossielen weinig wat met algen heeft te maken.

Betekenis voor het leven op aarde en voor de geologie

Toch zijn algen van veel betekenis voor de geologie, zowel heden ten dage als in het verleden. Met name in het verre verleden, het Precambrium, is hun belang van de grootste orde. Aangenomen wordt dat de blauwgroene algen - tegenwoordig cyanobacteriën genaamd - de eerste organismen waren die door middel van fotosynthese vrije zuurstof konden ontwikkelen, waardoor een zuurstofbevattende atmosfeer kon ontstaan. Geschat wordt dat ook nu nog de algenpopulaties tezamen ongeveer de helft van de huidige zuurstofproductie voor hun rekening nemen.