Mineralen en gassen: basis voor de bouwstenen en structuren van het leven III - Wat op de stenen geschreven staat

door Dr. W. Heinen

In de twee voorafgaande hoofdstukken hebben we ons oogmerk voornamelijk gericht op de vorming van de eerste organische verbindingen en de hechting van deze componenten aan het pyriet dat bij deze reacties gelijktijdig gevormd wordt. Aansluitend op het laatstgenoemde onderwerp zullen we nu iets nader ingaan op de rol van verschillende mineralen bij de opbouw van structuren, die de basis vormen voor het later ontwikkelde cellulaire leven.

Om deze problematiek te benaderen komen we even terug op de thiolen als voorbeeld voor de wisselwerking tussen organische verbindingen en mineralen, en de daaruit resulterende moleculaire en structurele evolutie. In deze samenhang moeten we eraan herinneren dat de organische zwavelverbindingen zowel aan pyriet alsook aan glas kunnen binden, en wel in ongelijke hoeveelheden. Daaraan kan nog worden toegevoegd dat naast deze kwantitatieve verschillen ook kwalitatieve variaties gevonden werden. Dat betekent bijvoorbeeld dat drie componenten A, B en C, die aan het pyrietoppervlak in de verhouding 1:3:2 aanwezig zijn, aan het glasoppervlak een andere verhouding (b.v. 3:2:1) vertonen. Afhankelijk van uit welke hoek we dit bekijken kunnen we concluderen, dat de verschillende organische componenten een voorkeur vertonen voor het ene of het andere oppervlak, of dat de oppervlakken selectief bepaalde componenten binden. In beide gevallen heeft dit natuurlijk te maken met de vrije valenties van de organische verbindingen en met het ladingspatroon van de mineralen (in dit voorbeeld FeS, en glas).

Deze selectieve binding van de componenten aan een ijzer- en een silicaat-mineraal deed de vraag rijzen, of dit verschijnsel ook voor andere mineralen zou gelden. Dit probleem werd zowel op een bredere basis als op een nauwer gedefinieerd niveau benaderd.

Wat het laatstgenoemde betreft werd uitgegaan van een zuiver thiol (en dus niet van het mengsel van componenten aan het pyrietoppervlak), en de bredere aanpak berustte op het testen



van verschillende mineralen. De vraagstelling luidde dus: kan een bepaalde organische zwavelverbinding (meestal werd methaanthiol gebruikt) aan een bepaald oppervlak binden, en zo ja, zijn er dan kwalitatieve en kwantitatieve verschillen. Uiteraard werden daarvoor mineralen gekozen die oppervlakteladingen hebben en die op de vroege aarde daadwerkelijk ter beschikking stonden. Daarom kwamen silicaat-mineralen zoals in basalt en klei, maar ook carbonaten en ijzermineralen voor dit onderzoek in aanmerking. (Voor de technisch geïnteresseerde lezer is in Fig. 18 weergegeven, hoe dergelijke experimenten uitgevoerd worden). Uit de resultaten van dit onderzoek kwam de rol van de mineralen steeds duidelijker naar voren. Dit kunnen we als volgt samenvatten:

 Bij alle onderzochte basalt- en kleimineralen, maar ook bij kalk en pyriet vindt een oppervlaktebinding plaats.
In kwantitatief opzicht gedragen alle mineralen zich verschillend.

3) Aan alle oppervlakken vinden reacties plaats die het gebonden materiaal veranderen. Uit de zuivere verbinding die primair gebonden wordt ontstaan dus verschillende producten. Welke producten gevormd worden is afhankelijk van het mineraal: op basalt en het kleimineraal illiet ontstaan iets langere ketens, maar ook dimethylsulfide (DMS); op kalkoppervlakken vinden weinig veranderingen plaats, en op montmorilloniet worden relatief veel oxidatieproducten gevormd; ijzeroxide was een zeer slechte binder.

4) Verdere verschillen werden waargenomen die te maken hebben met de bindingscapaciteit, dus de hoeveelheid organisch materiaal die aan een mineraal met een bepaald oppervlak gebonden wordt, en verder met de sterkte van de binding.

Deze resultaten bevestigen dus de eerder getrokken conclusie dat verschillende mineralen als bindende oppervlakken kwalitatieve en kwantitatieve variaties vertonen. Dat brengt ons tot de relatie tussen de eigenschappen van de in aanmerking komende organische verbindingen en het ladingspatroon van verschillende mineralen (Fig. 19): Zowel de eigenschappen van de potentiële binders (met name de ruimtelijke structuur en het aantal

Fig. 18. Experimentele bepaling van oppervlaktebinding. Het te onderzoeken mineraal wordt (onder argon of een ander edelgas) in een zeer dunwandig glasbolletje ingesmolten en in het flesje geplaatst. De lucht wordt door een N2/CO2-atmosfeer vervangen en een bepaalde hoeveelheid van het (gasvormige) methaanthiol met een naaldspuit toegevoegd. Na bepaling van de startconcentratie wordt het bolletje door schudden gebroken. Vanaf dat moment staan het mineraal en het te binden thiol met elkaar in contact en het bindingsproces kan door herhaaldelijke bepalingen van de gasfase gevolgd worden: hoe meer en hoe sneller de thiolconcentratie in de gasfase daalt, des te sneller en meer wordt aan het mineraal gebonden. Voor verder onderzoek wordt het mineraal overgebracht naar een ander flesje en na herhaaldelijke vervanging van de gasfase een bepaalde tijd verhit. De gebonden component(en) komen dan vrij (zie Fig. 17 in deel II) en kunnen worden bepaald.



Fig. 19. De relatie tussen de eigenschappen van potentiële oppervlakte-binders en het ladingspatroon van een mineraaloppervlak. In dit voorbeeld gaan we uit van (a) een oppervlak waarop de positieve ladingen zo dicht mogelijk bij elkaar staan, (b) een ladingspatroon met vrij grote afstanden (minder bindingsplaatsen per oppervlakte-eenheid) en (c) ver van elkaar staande positieve ladingen. De organische componenten A, B en C hebben alledrie één enkele negatieve lading aan het ("voet"-)einde. maar zijn verschillend van structuur: A is een gewone rechte keten, B heeft een korte zijketen rechts, C heeft twee zijketens, rechts en links. De component A kan aan alledrie oppervlakken (a t/m c) binden, maar de kans voor onderlinge reacties (oppervlakte-metabolisme) is alleen op (a) optimaal en wordt van (b) naar (c) minder, omdat de onderlinge afstand van de moleculen steeds groter wordt. Component B kan niet aan (a) binden, omdat de zijketens dit niet toelaten, ze "staan in de weg". Elke keer één bindingsplaats overslaan kan ook niet, omdat dan niet-geneutraliseerde ladingen aanwezig zijn, die "afstotend" werken en de binding zouden verzwakken. Het ideale oppervlak voor B is dus het patroon (b). Binding aan (c) is eveneens mogelijk, maar met verminderde kansen voor oppervlakte-reacties. Component C met zijn twee zijketens kan alleen maar aan het patroon (c) binden. De componenten D, E en F zijn allemaal onvertakte rechte ketens, maar met twee negatieve ladingen aan het voeteinde. Afhankelijk van de aard van deze eindgroep (bijvoorbeeld een fosfaat- of sulfaat-groep) varieert de afstand van de twee negatieve ladingen, en dat bepaalt aan welk oppervlak binding mogelijk is. In dit voorbeeld past alleen D aan (a), E aan (b) en F aan (c). Het overslaan van ladingsposities zou ook bij deze componenten de binding storen.

negatieve ladingen), alsook de ladingsverdeling en ladingsdichtheid aan een mineraaloppervlak bepalen, welke componenten aan welk oppervlak kunnen binden. Verdere variaties komen naar voren als we daarbij ook de watermoleculen betrekken, die eveneens aan positieve oppervlakken kunnen binden (Fig. 20. In dit schema zijn ze veel te groot weergegeven, want in feite passen vele watermoleculen in de ruimte tussen het gebonden organisch materiaal). Ze werken als ruimtevullers, maken grotere afstanden mogelijk, neutraliseren vrije bindingsplaatsen, en kunnen ook aan zwakke plus-ladingen van de organische componenten hechten. Verder moeten we ons realiseren dat de als voorbeelden gebruikte componenten A t/m F alleen maar bepaalde verbindings-types representeren. Er zijn dus veel meer variaties mogelijk wat de lengte van de hoofd- en zijketens betreft, en ook wat de afstand van de negatief geladen eindgroepen betreft. Uit het overzicht (Fig. 21) blijkt dan, dat de kans voor de binding van beschikbare organische componenten toeneemt als er combinaties van mineralen met verschillende ladingspatronen aangeboden worden. Verdere variaties zijn mogelijk als we er ook mengkristallen en "onzuivere" mineralen bij betrekken, want dan staan mineralen ter



Fig. 20. Combinaties van verschillende oppervlakte-bindende organische componenten en oppervlakken met verschillende ladingspatronen, en de rol van watermoleculen. Deze voorbeelden maken duidelijk dat aan oppervlak (1) de rechte ketens A en D met één of twee negatieve ladingen kunnen binden, de componenten B en E aan oppervlak (2) en C en F aan (3). Een oppervlak met een bepaald ladingspatroon kan dus tenminste twee soorten organische componenten binden. In feite is de variatie van componenten groter, want type A representeert enerzijds "een rechte keten", die weliswaar in de lengte sterk kan variëren (bijv. van 1 tot 10 C-atomen), anderzijds staat type A voor "een rechte keten met een negatieve lading", wat betekent, dat deze eindgroep zowel een thiol (R-SH) als ook een alcohol (R-OH) of een zuur (R-COOH) kan zijn. Dit verhoogt natuurlijk de kans voor onderlinge reacties van de gebonden componenten en dus de start van het oppervlakte-metabolisme. De voorbeelden 4 t/m 6 geven aan, welke rol de watermoleculen kunnen spelen: Water is weliswaar een neutraal molecuul, maar gedraagt zich op grond van zijn structuur toch als een dipool, zodat het met de zuurstofkant aan positieve ladingen kan hechten. Dit is dan wel een zwakkere binding dan de ionenbinding van de eindgroepen van organische componenten, maar niettemin wordt aan een mineraal met positieve ladingen een waterfilm gevormd, die niet zo makkelijk te verwijderen is. In dit voorbeeld gaat het er met name om dat de H2O-moleculen vrije plus-ladingen kunnen neutraliseren, en daarmee de variatie van bindingen verhogen. Als de water-dipolen de plusladingen gedeeltelijk bezetten (voorbeeld 4), dan heeft dat invloed op de onderlinge afstand van de gebonden component A, en dus op de kans voor oppervlaktereacties. Omdat de watermoleculen zowel vrije plusladingen bezetten alsook vrij grote afstanden scheppen, kunnen ook de componenten B en C (met respectievelijk één of twee zijketens) gebonden worden (voorbeeld 5). In principe kunnen ook de componenten E en F binden (voorbeeld 6) als de tussenliggende ladingen geneutraliseerd worden en dus niet meer de binding verzwakken.

beschikking waar op één en hetzelfde oppervlak verschillende ladingspatronen aanwezig zijn. De selectieve rol van de ladingspatronen, die we ook als een "codering" zouden kunnen zien, wordt hieruit bijzonder duidelijk. Omdat op de vroege aarde vele mineralen beschikbaar waren, was ook de kans dat organische componenten daaraan konden binden beslist niet gering. De "codering" op de mineraaloppervlakken had dan tot gevolg dat de best passende componenten aan deze oppervlakken gebonden werden, waar dan ook de optimale condities voor de start van onderlinge reacties gegeven waren. Het "sleutel-slot-principe", dat we van enzymatische reacties kennen, werd in feite dus hier al toegepast.

In tegenstelling tot de in de oceanen opgeloste organische verbindingen van het oersoep-model hebben de oppervlakte-gebon-



den componenten veel minder bewegingsvrijheid ("vrijheidsgraden"), en staan (afhankelijk van het ladingspatroon en de ruimtelijke structuur van de componenten) relatief dicht bij elkaar. De kansen voor de start van oppervlaktemetabolisme zijn dus goed. Volgens een fysische wet neemt de sterkte van de oppervlaktebinding toe met de grootte van de moleculen. Zo kunnen dus polymeren ontstaan, die weliswaar kleinere (en dus minder vast gebonden) moleculen van het oppervlak verdringen, maar zelf aan het oppervlak gebonden blijven en dus niet in het omgevende water verdwijnen.

Fig. 22. Vorming van polymeren uit monomeren door oppervlaktemetabolisme. In de "box" zijn de in het begin besproken reacties nog een keer samengevat, (1) de uitgangsstoffen en de basisreacties die de primaire producten (2) leveren. Verdere reacties (3) produceren een grote variëteit van organische componenten, bijvoorbeeld (a) alcoholen door vervanging van -SH, (b) verbindingen met twee negatieve ladingen door uitwisseling van de SH-groep tegen een fosfaat-groep, (c) carbonzuren door omzetting van methaanthiol naar azijnzuur. Andere componenten ontstaan via de omgekeerde citroenzuurcyclus. Al deze verbindingen kunnen aan het pyriet binden dat bij de basisreacties gevormd wordt. Gebonden aan het oppervlak kunnen (uitgaande van de primaire producten) dezelfde reacties gebeuren als in water, maar zonder de dreiging dat ze door hydrolyse weer snel

Fig. 21. De selectieve werking van verschillende ladingspatronen en/of verschillende mineraaloppervlakken. Bovenaan staan de organische componenten A t/m F en de watermoleculen, die in veelvoud ter beschikking staan. Daaronder staat het aanbod aan mineraaloppervlakken (nr. 1 t/m 8). De mogelijke combinaties kan men nagaan door het aantal oppervlakken te variëren. Als we met oppervlak (1) als het enige ladingspatroon beginnen, dan komen we tot de bindingscapaciteit die in Fig. 20, 6 is weergegeven. Het aantal componenten dat gebonden kan worden neemt af, als alleen de patronen (2) en (3) beschikbaar zijn. Daarentegen neemt de bindingscapaciteit toe, als steeds twee verschillende oppervlakken aangeboden worden (4 t/m 6), en de kans voor binding van alle componenten wordt bij aanwezigheid van drie oppervlakken (nr. 7) verder verhoogd. De kans voor binding van velerlei componenten wordt eveneens vergroot als mengkristallen tot het aanbod behoren. Als voorbeeld daarvoor kan dolomiet (Ca/Mg-carbonaat) dienen, want door het verschil van de ionenradius van Ca en Mg zijn aan hetzelfde oppervlak twee verschillende ladingspatronen aanwezig. Dit geldt eveneens voor "onzuivere" kristallen, waar nauw verwante elementen mede ingebouwd worden, biiv. een ijzermineraal met de overeenkomstige nikkel- of kobaltverbindingen. Uit de voorbeelden van dit schema kan geconcludeerd worden dat de verschillende oppervlakken bepaalde componenten binden en andere niet, en dat het aanbod aan ladingspatronen (dus verschillende mineralen) selectief bepaalt hoeveel en welke componenten gebonden worden. (De geïnteresseerde lezer kan dit stap voor stap volgen en het aantal mogelijke combinaties bepalen.)



gesplitst worden. Aan het oppervlak kunnen ook andere componenten ontstaan (bijv. dicarbonzuren en verbindingen met zijketens), die als tussenproducten voor verdere reacties dienen. Voor de verdere ontwikkelingsstappen zijn in principe twee wegen mogelijk. Volgens de theorie van Wächtershäuser (grote pijl) gebeuren alle verdere reacties aan het pyriet, maar daarvoor bestaan (nog) geen experimentele gegevens. De tweede mogelijkheid is de transfer van producten naar andere oppervlakken (mineraal 1 t/m 3) met verschillende ladingspatronen. Deze zijn geschikt om juist bepaalde reacties te laten aflopen, bijv. de vorming van aminozuren, nucleotiden of lipiden. De beschikbare experimentele gegevens wijzen in deze richting. De transfer kan

het gevolg zijn van het verdringen van componenten van het oppervlak door sterker bindende concurrenten, of door temperatuurschommelingen. In beide gevallen moeten de losgelaten componenten een ander oppervlak vinden, en dat is experimenteel aangetoond. Dat geldt ook (Ferris et al., 1996) voor de vorming van oligomeren met meer dan 50 monomeren aan kleimineralen (mineraal 4 t/m 6). Oligo-peptiden (uiteindelijk eiwitten) ontstaan aan het mineraal illiet, oligo-nucleotiden (uiteindelijk RNA) aan montmorilloniet. De vorming van lipide-films (uiteindelijk membranen) is aan verschillende mineraaloppervlakken veelvuldig aangetoond.



Fig. 23. Transfer van pyriet-gebonden organische componenten naar andere mineraaloppervlakken. De drie kleine vaatjes, waarvan één het pyriet met de daaraan gebonden componenten bevat, de twee andere elk één bepaald mineraal, worden in het flesje geplaatst (maatstaf zoals in Fig. 18). Voorzien van een anaerobe atmosfeer wordt het flesje verhit (45 min., 180 °C). Na afkoelen worden de drie vaaties

naar drie andere flesjes overgebracht (met behulp van de "hengel"). Deze drie en het lege flesje worden dan verhit (wederom onder anaerobe condities). Uit de analyse van gasfase-monsters (die bij hoge temperatuur genomen worden) blijkt dan hoeveel en welke componenten aan de drie mineralen en het glasoppervlak van het eerste flesje zijn gebonden (vgl. Fig. 17 in deel II).

Dat de synthese van grote moleculen (*oligomeren* of *polymeren*) daadwerkelijk op deze manier kan gebeuren, is kort geleden experimenteel bewezen (Ferris et al., 1996). Deze auteurs hebben aangetoond dat aan mineraaloppervlakken (in dit geval niet het pyriet, maar de kleimineralen illiet, hydroxylapatiet en montmoriil loniet), door monomeren te "voeden", polymeren ontstaan met meer dan 50 units. Simpel gezegd betekent dit dat de synthese van eiwitten en RNA (ribo nucleic acid) uit de desbetreffende monomeren aan het oppervlak van mineralen mogelijk is. Hier zouden we dan met de vraag moeten aansluiten, of op deze manier ook *lipiden* (vetten) en grotere lipide-films gevormd kunnen worden.

Maar voordat we daarop ingaan maken we eerst een tussenbalans, door de stappen van het ontstaan van monomeren en de opkomst van polymeren samen te vatten (Fig. 22). De startreacties en de vorming van de eerste organische verbindingen (links) zijn de lezer(es) inmiddels wel bekend. Aan de rechterkant staat aangegeven wat hier zojuist besproken werd, waarbij we er even van afzien dat volgens Wächtershäuser ook alle verdere ontwikkelingen alleen aan het pyrietoppervlak gebeuren. We zien dan dat de kleine componenten primair aan het pyriet binden, dat tegelijk gevormd wordt. Daar komen dan onderlinge reacties op gang, waarbij complexere verbindingen ontstaan. Bij de volgende stap veronderstellen we dat verschillende mineralen ter beschikking staan, die op grond van het specifieke ladingspatroon ("codering") de vorming van aminozuren, nucleotiden en andere verbindingen katalyseren (oppervlaktemetabolisme). Als deze dan bij een volgende stap aan oppervlakken binden die geschikt zijn voor polymerisatie (bijvoorbeeld illiet voor aminozuren en montmorilloniet voor nucleotiden), dan kunnen op deze manier eiwitten en RNA gesynthetiseerd worden. In deze samenhang moeten we dan wel de vraag beantwoorden, hoe de transfer van het ene naar het andere mineraaloppervlak zou kunnen gebeuren. En dit antwoord kennen we eigenlijk al, want net zo als de aan pyriet gebonden componenten na verhitten en afkoelen gedeeltelijk weer aan het pyriet maar ook aan het glasoppervlak binden (zie Fig. 17 van deel II), kan dit natuurlijk ook met andere mineralen gebeuren (Fig. 23). Bij de bepaling van

de transfer van pyriet naar het kleimineraal illiet en naar rhyoliet bleek bijvoorbeeld, dat 23.0% van de oorspronkelijke pyrietgebonden componenten weer aan het pyriet gebonden werden, maar 43.7% aan het illiet, 18.5% aan de rhyoliet en 14.8% aan het glasoppervlak.

In dit type experimenten berust de keuze voor de verschillende mineralen op hun specifieke eigenschappen betreffende de positieve oppervlaktelading. In dit voorbeeld hadden we te maken met vier concurrerende oppervlakken, nl. het pyriet, de (silicaat-) oppervlakte van het glas, het kleimineraal illiet, dat relatief veel water bevat, en de rhyoliet. De laatste betrof een \pm 0.5 miljoen jaar oud gesteente van vulkanische oorsprong, dat met 73 % SiO₂ (plus bij benadering 14 % aluminiumoxide, 2.5 % ijzeroxides en kleine hoeveelheden Ti-, Mn-, Mg- en Ca-oxide (Mertzman en Williams, 1981) duidelijk minder positieve oppervlaktelading biedt dan een zuiver SiO₂-mineraal.

Voordat we nu als laatste stap het voorstel van Wächtershäuser betreffende de ontwikkeling van celachtige structuren volgen, moeten we even terug naar het vraagstuk hoe een lipide-film (en dus uiteindelijk een celmembraan) gevormd zou kunnen worden. Dit is in feite geen groot probleem, want lipiden (vetten) vertonen het verschijnsel dat "zelf-ordening" (of zelf-organisatie) genoemd wordt. Dat berust op de structuur van de lipidemoleculen, die opgebouwd zijn uit een wateroplosbaar "kop"-gedeelte en een in water niet oplosbaar "staart"- gedeelte. Als lipiden in het water terechtkomen, gaan ze zich dusdanig rangschikken dat ze met de "kop" in de waterfase zitten, terwijl de "staart" in de lucht uitsteekt. Alle moleculen hebben dan dezelfde oriëntatie, typisch voor de neiging tot zelfordening. Verder bestaat tussen de moleculen onderling een sterke aantrekkingskracht, die cohesie genoemd wordt. Op grond van deze eigenschappen vormen de lipiden aan een wateroppervlak een samenhangende film (waarvoor de welbekende vetoogjes op de soep een goed voorbeeld zijn). De vorming van lipide-films is ook aan vele mineraaloppervlakken aangetoond. Verder zijn vele voorbeelden bekend van de vorming van bolvormige structuren, die ontstaan als vrij grote lipide-arealen elkaar raken, bijvoorbeeld door golfbewegingen van het water.

Als we de tendens tot zelfordening bij de lipiden mede betrekken bij de binding van polymeren aan mineraaloppervlakken, dan komen we tot het beeld dat in Fig. 24 geschetst is. In dit geval gaan we ervan uit dat alle componenten aan één en hetzelfde oppervlak gebonden zijn, namelijk het pyriet (Wächtershäuser, 1992). Als we deze schets in drie dimensies zien, dan hebben we aan de oppervlakte arealen ("domeinen") van suikers, eiwitten, RNA en lipiden of, in een grotere samenhang gezien, een areaal met wateroplosbare verbindingen en de lipide-domeinen. Als deze een bepaalde grootte bereiken, hebben ze de neiging door onderlinge cohesie een samenhangend geheel te vormen, waardoor een compartiment ontstaat dat begrensd is door een lipide-laagje. Het is een "metabolisch actief compartiment", als binnen deze besloten ruimte het oppervlakte-metabolisme verder gaat. Als dit compartiment water van buiten opneemt (en dat kan, als het staart-gedeelte van de lipiden uit korte ketens bestaat (Deamer, 1997)), dan kunnen kleinere organische verbindingen (die door de grotere van het oppervlak verdrongen worden) daarin oplossen. Binnen het compartiment komen dan dus ook reacties op gang die in de waterfase gebeuren en niet aan het oppervlak. Zo ontstaat uiteindelijk een cytosol (dit is een soort voorloper van het cytoplasma) en een compartiment waar een "hybride-metabolisme" (oppervlakte- en cytosol-metabolisme naast elkaar) gaande is. Dit is dan een verdere stap in de richting van het cellulaire leven.

De hier geschetste ontwikkelingen zijn op dit moment nog zuiver theorie, maar wel een logische voortzetting die aansluit bij de experimentele resultaten. En deze resultaten wijzen erop dat de mineralen een sleutelpositie hebben gehad in de moleculair-structurele evolutie, die \pm 4.5 tot 3.5 miljard jaar geleden heeft plaatsgevonden. Ferris en zijn medeauteurs (Ferris et al., 1996) gebruiken in dit verband de term *"the library of surfaces"*, oftewel de



verzameling van minerale ladingspatronen waarvan de mogelijke stappen in de moleculaire evolutie afgelezen konden worden.

Wat op de stenen geschreven staat - en 4 miljard jaar geleden ook al stond - was dus de wegwijzer naar het cellulaire leven.

Literatuur

Deamer, D.W., 1997. The first living systems: a bioenergetic perspective. Microbiol. Mol. Biol. Rev. **61**: 239-261 Ferris, J.P., Hill, H.R., Liu,R., Orgel, L.E., 1996. Synthesis of long prebiotic oligomers on mineral surfaces. Nature 381, 59-61 Huber, C., Wächtershäuser, G., 1997. Activated acetic acid by carbon fixation on (Fe,Ni)S under primordial conditions. Science

276: 245-247. Keller, M., Blöchl, E., Wächtershäuser, G., Stetter, K.O., 1994. Formation of amide bonds without a condensation agent and implications for origin of life. Nature **368**: 836-838.

Mertzman, S.A., Williams, J.W., 1981. Genesis of silicic magmatism in the Medicine Lake Highland, California: evidence from cognate inclusions found at Little Glass Mountain. Geochim. Cosmochim. Acta **45**: 1463-1478.

Wächtershäuser, G., 1992. Groundworks for an evolutionary biochemistry: The iron-sulphur world. Prog. Biophys. molec. Biol. 58: 85-201.

Fig. 24. De eerste stap in de richting van een cellulaire structuur. Links boven zijn de drie mineralen uit het voorafgaande schema weergegeven, waaraan eiwitten, oligonucleotiden en lipide-films gevormd kunnen worden. Rechts boven staan de symbolen voor eiwitten, suikers (met verschillende ketenlengtes), RNA, lipide-films en de (in feite natuurlijk veel kleinere) watermoleculen. Als alle componenten aan hetzelfde mineraaloppervlak gebonden zijn (en dat is volgens de theorie van Wächtershäuser het pyriet) dan komen we tot het volgende beeld:

(A) Naast elkaar zijn aan dit oppervlak suikers, eiwitten, RNA en lipiden gebonden, waarbij de laatstgenoemden tamelijk grote, samenhangende "domeinen" vormen. Tussenin en aan positieve ladingen van de grote moleculen is H₂O aangehecht. De grootte van de arealen die de verschillende componenten aan het oppervlak innemen kan natuurlijk variëren, zodat bijvoorbeeld de eiwitten een kwart, een derde of meer van het oppervlak kunnen bedekken. Het gevolg is een onderlinge competitie voor bindingsplaatsen, die mede bepaald wordt door de synthese-snelheid van de verschillende componenten. Als de synthese van lipiden sneller gaat dan die van de andere componenten dan

verandert de kwantitatieve verhouding van lipiden tot de andere componenten, en er vindt een "ontmenging" plaats: De lipidearealen laten voor een groot gedeelte los van het oppervlak en vormen door cohesie een samenhangende film die "op het water drijft", maar plaatselijk contact blijft houden met het oppervlak. (B) Het resultaat is een ruimte die begrensd is door een lipide-film (membraan), waarin de andere componenten (eiwitten, suikers, RNA, water) opgesloten zijn. Dit is een belangrijke stap in de structurele evolutie, een goed voorbeeld voor de moleculaire en structurele co-evolutie en een model voor de ontwikkeling van voorlopers van het cellulaire leven.

Nogmaals dank aan mevr. A.M. Lauwers voor de redactionele steun en aan dr. C. Stumm voor de met zoveel deskundigheid en geduld genomen fraaie foto's.

Correctie Mineralen en gassen, deel II

In het bijschrift van Fig. 17 (deel II, juli 1997) is een foutje geslopen. De aanhaling (flesje 1b) hoort niet op deze plaats, maar aan het einde van de volgende zin. Dus:

"Tijdens het afkoelen hechten de organische componenten zich weer zowel aan het pyriet als aan het glasoppervlak (flesje 1b)".

Het Fen-carbonatietcomplex, Zuid-Noorwegen

door Timo G. Nijland

Inleiding

Het Fen-carbonatietcomplex is gesitueerd aan de westzijde van het Norsjø meer, bij het stadje Ulefoss in de provincie Telemark, op ongeveer 120 km ten zuidoosten van Oslo (Afb. 1). Het complex ligt enige tientallen kilometers buiten de bekende Oslo-slenk met zijn omvangrijke Permische magmatisme.

Hoewel de aanwezigheid van 'kalksteen' hier al wel bekend was, werd het complex in feite ontdekt in mei 1918, toen Victor Moritz Goldschmidt, één van de grondleggers van de moderne geochemie en toen net benoemd tot voorzitter van het Statens Råstoff-laboratorium (het Staats Grondstoffenlaboratorium), een bezoek bracht aan het gebied om de eventuele mogelijkheden voor exploitatie van de 'kalksteen' te onderzoeken. Goldschmidt merkte de aanwezigheid op van het zeldzame niobiumhoudende mineraal pyrochloor. Naar aanleiding hiervan bracht Goldschmidt in augustus van datzelfde jaar een nieuw bezoek dat een week duurde, tezamen met zijn voormalige