

ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 544.723.212

ЗАГАДКА АТМОСФЕРНОГО КИСЛОРОДА: ФОТОСИНТЕЗ ИЛИ ФОТОЛИЗ?

© 2021 г. В. А. Даванков^{а,*}

^а Российская академия наук, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва, 119991, Россия

*e-mail: davank@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 18.03.2021 г.

После доработки 18.03.2021 г.

Принята к публикации 25.03.2021 г.

Стехиометрия реакции фотосинтеза требует, чтобы количества конечных продуктов – органической биоматерии и свободного кислорода – были равны. Однако корректный баланс количеств кислорода и органической материи, которые могли быть произведены зелеными растениями суши и океанов с момента появления уникальных оксигенных фотосинтетических систем (не более 2.7 млрд лет назад), практически невозможен: подавляющая часть кислорода была утрачена на окисление изначально восстановительной материи планеты, а основная масса органического углерода рассеяна в толще осадочных пород. В последние десятилетия получена убедительная информация в пользу масштабности процесса фотолиза молекул воды в верхних слоях атмосферы с рассеянием в пространство легкого водорода и сохранением гравитацией более тяжелого кислорода. Этот процесс действует постоянно с самого момента образования Земли, сопровождаясь громадными потерями воды и вызывая в первую очередь окисление солей двухвалентного железа и сульфидной серы в океанах, а затем и метана в атмосфере. С учетом параллельного протекания процессов фотосинтеза и фотолиза впервые проанализированы основные этапы эволюции атмосферы и поверхностных слоев материи Земной коры. Масштабный фотолиз воды также дает непротиворечивые объяснения основных этапов эволюции ближайших планет Солнечной системы.

Ключевые слова: эволюция атмосферы Земли, реакция фотосинтеза, фотолиз воды, происхождение кислорода, атмосфера планет

DOI: 10.31857/S0044453721100046

ВВЕДЕНИЕ

“Загадка атмосферного кислорода” – под таким названием в 1998 г. Даванков опубликовал статью [1], в которой впервые ставилась под сомнение общепринятая теория о том, что возникновение жизни на Земле и появление свободного кислорода в ее атмосфере связаны между собой как причина и следствие. Эта теория базируется на том твердо установленном факте, что клетки высших растений и водорослей, используя солнечный свет в качестве источника энергии, превращают молекулы углекислого газа и воды в молекулы органического вещества с одновременным выделением молекул кислорода. Считается, что этот процесс фотосинтеза привел как к генерированию всего (свободного и израсходованного) кислорода, так и к накоплению всей органической материи и всех запасов углеводородных ископаемых в земной коре. Однако Даванков рассмотрел процесс фотосинтеза как элементарную химическую реакцию, в которой кислород и биоматерия должны образовываться в равных количествах. Хотя реализация этого требования стехиометрии в настоящее

время не поддается корректной проверке, живого и захороненного органического вещества, по мнению автора [1, 2], меньше, чем свободного и израсходованного кислорода. Поэтому назрела необходимость рассмотреть реакцию фотолиза молекул воды в верхних слоях атмосферы как протекающий независимо от живой природы, постоянный и чрезвычайно важный источник кислорода на Земле. За последние два десятилетия в самых разных разделах естественных наук накопилось громадное количество новой информации, которая позволяет обосновать эту новую гипотезу с высокой степенью достоверности. Данная статья, в дополнение к недавно опубликованной [2], дает сравнение фотосинтеза и фотолиза как параллельных процессов генерирования кислорода и показывает исключительно важную роль фотолиза.

ПРОИСХОЖДЕНИЕ И ЭВОЛЮЦИЯ ПЕРВИЧНОЙ АТМОСФЕРЫ ЗЕМЛИ

Большой Взрыв, который, по расчетам, произошёл 13.8 миллиарда лет тому назад, должен

был породить одинаковое число фотонов высокой энергии, барионов и антибарионов. По последним представлениям, барионы и антибарионы являются собой не только частицы и античастицы, но и пары стерических энантиомеров [3–5]. В короткий срок они аннигилировали, т.е. превратились в фотоны. По какой-то причине барионов изначально оказалось немного больше, чем антибарионов, так что последние вообще не сохранились. В настоящее время фотонов в 10^6 раз больше, чем барионов, но именно они – барионы – и составляют всю “материю, данную нам в ощущение”.

Первозданная барионная материя примерно через два десятка минут после Взрыва была представлена почти исключительно водородом, гелием и литием. Некоторые другие элементы образовались позже в ядерных реакторах звезд, превращающих водород преимущественно в гелий, и дальше – в литий и в “легкие элементы” вплоть до железа с атомным номером 26. Так, слияние трех ядер гелия приводит к образованию стабильного изотопа углерода ^{12}C , четырех – кислорода ^{16}O , пяти – неона ^{20}Ne и т.д. Считается, что более тяжелые элементы возникли в результате взрывов Сверхновых. Количество каждого из химических элементов наблюдаемой материи быстро убывает с ростом их атомного веса в ряду: водород, гелий, кислород, углерод, азот, неон, кремний, сера, железо и т.д. Даже сейчас число атомов водорода во Вселенной превышает количество любого из других элементов в десятки тысяч и даже миллионы раз [6]. Эта информация об элементном составе материи Вселенной крайне важна для понимания того, что к моменту образования Солнечной системы (около 4.6 млрд лет назад) химический состав материи в первичной самоуплотняющейся туманности на обочине нашей галактики – Млечного Пути – был представлен в основном водородом, гелием и химическими соединениями легких элементов *именно с водородом*. Так, самыми распространенными многоатомными химическими соединениями в этой первичной туманности, а также и во всей современной Вселенной, являются H_2 , H_2O , CH_4 , NH_3 и в меньшей мере N_2 , CO , HCN , H_2S , SiO_2 , CO_2 , FeO и ионизованные фрагменты этих молекул. Естественно, более тяжелые элементы входили в состав твердых и тугоплавких соединений, силикатов, оксидов, сульфидов, и других. Они составляли основную массу космической пыли и малых и больших астероидов и протопланет – остатков прежних миров.

Кислород, как третий по общему количеству элемент материи, слишком активен, он полностью связан в химические соединения с другими элементами: H , C , Al , Si , Fe , Ni и др. Понятно, что при доминировании водорода в первичной ту-

манности, уплотняющейся в формирующуюся звезду – Солнце и систему ее планет, общее состояние материи было *восстановительным* [7]. Водород и сейчас составляет основную массу Солнца. Атмосфера гигантских газовых планет типа Юпитера и Сатурна также содержит более 90% водорода. Важно подчеркнуть, что свободный кислород в первичной туманности отсутствовал.

Количество планет вокруг звезд Млечного Пути оценивается в 40 миллиардов, из них обнаружено и зафиксировано документально около 3500. Считается, что 30 планет находятся в “обитаемых зонах” своих звезд. Однако ни там, ни на одной из планет Солнечной системы, кроме Земли, свободный кислород не обнаруживается. Единственным исключением является современная атмосфера нашей Земли. Понятно, что она имеет мало общего с составом газов первичной туманности, но образовалась в результате долгой специфической эволюции нашей планеты.

Изначальная светимость разгорающегося Солнца в десятки, а то и в сотни раз превышала его современную активность. Поэтому фотоны и солнечный ветер практически полностью удалили наиболее легкие компоненты – водород, гелий и неон, из внутренней части туманности и первичных атмосфер вновь сформированных планет. Гравитационные силы внутренних планет могли удержать лишь малую долю водорода, но в большей мере сохранить более тяжелые молекулы H_2O , CH_4 , NH_3 , N_2 , HCN , H_2S , CO , CO_2 , Ar .

Первые три-четыре соединения и водород, вероятно, составляли основу первичной горячей и массивной восстановительной атмосферы Земли. Значительные количества дополнительных газов внесли в атмосферу метеориты, активно бомбардировавшие Землю в первые 500–700 млн лет ее становления, а также извержения многочисленных вулканов. При падении на землю с высокими скоростями метеориты разогревались сами и вызывали сильный разогрев окружающей породы. Как показывают детальные исследования термической дегазации метеоритного материала [8], основными продуктами дегазации хондритов являются вода, водород и метан. Также подчеркивается, что взаимодействие столь же распространенных железно-никелевых метеоритов с присутствующей в избытке водой происходит с выделением водорода. И только выбросы в атмосферу современных вулканов, кроме воды (более 90%), ряда водород-содержащих газов (H_2 , CH_4 , NH_3 , H_2S , HCl , HF), азота и благородных газов, включают еще и ряд богатых кислородом соединений (CO , CO_2 , SO_2). Тем не менее, в общем *восстановительном* характере как основной массы ныне твердой материи, так и первичной атмосферы Земли, которая должна была преимущественно

состоять из *паров воды и метана*, сомнений оставаться не должно. В меньших количествах в атмосфере также присутствовали аммиак, оксиды углерода, азот и следы других газов [7, 9].

По мере охлаждения планеты вода сконденсировалась, образовала громадные океаны, а дожди вымыли из атмосферы хорошо растворимые в воде соединения — NH_3 , HCN , H_2S , CO_2 . Атмосферное давление снизилось на несколько порядков величины, парниковый эффект несколько ослаб и теперь определялся не водой, а метаном.

Из выше сказанного следует, что с чисто химической и термодинамической точек зрения из всех оказавшихся на планете Земля в значительных количествах кислород-содержащих соединений — воды, кремнезема (SiO_2), силикатов и некоторых оксидов — *единственным потенциальным источником свободного кислорода является вода*.

Современная атмосфера Земли — примерно стокилометровый слой воздуха — содержит 78% азота, 21% (23.15 мас. %) кислорода и немного аргона. Интересно, что близкая к этой пропорция основных газовых компонентов атмосферы сохраняется уже достаточно продолжительный промежуток времени.

В изучение состава атмосферы внесли весомые вклады такие великие ученые прошлого, как Шелле, Пристли, Лавуазье, Ломоносов.

ФОТОСИНТЕЗ КАК ИСТОЧНИК КИСЛОРОДА И ОРГАНИЧЕСКОЙ МАТЕРИИ

Свободный кислород появился в атмосфере Земли далеко не сразу — где-то между 2.4 и 1.8 млрд лет тому назад, хотя окислительные процессы в атмосфере и, особенно, в водах океана активно происходили задолго до этого. В океанах окислительные процессы четко проявились в образовании и осаждении труднорастворимых гидроксидов и оксидов трехвалентного железа. (Большие количества растворимых солей двухвалентного железа выносились в океан потоками воды с выветриваемых материковых пород). Окисление ионов Fe^{2+} приводило к образованию слоистых красно-коричневых осадочных пород — железных руд, содержащих в основном магнетит (Fe_3O_4) и гематит (Fe_2O_3) [10, 11]. Формирование этих пород в океанах внезапно завершилось примерно 1.8 млрд лет назад. После этого более рассеянные массы коричневых оксидов трехвалентного железа стали образовываться непосредственно вблизи областей интенсивного выветривания горных пород, содержащих соединения двухвалентного железа. Наиболее наглядным примером таких пород являются красные скалы Большого Каньона в Аризоне (США). Очевидно, перенос процессов окисления железа из океана на материки трудно объяснить иначе, чем исчерпанием

основных запасов двухвалентного железа в океане и появлением некоторых количеств свободного кислорода в атмосфере.

Примерно к тому же периоду времени — около 2 млрд лет назад — относят и изменение изотопного состава [12, 13] серосодержащих осадочных пород. Напомним, что сера изначально была представлена в двухвалентном состоянии в виде H_2S и сульфидов металлов, а после контакта с кислородом в водной среде она переходит в шестивалентное состояние сульфатов, и именно в этом процессе окисления мог проявляться изотопный кинетический эффект.

Переход изначально восстановительного характера атмосферы в окислительное, который называют глобальной Кислородной Катастрофой, произошел в середине жизненного пути нашей планеты. Подчеркнем, что он не мог совершиться раньше завершения основных окислительных процессов в океане, а также полного окисления всего громадного количества газообразного метана в первичной атмосфере. (Здесь стоит отметить, что окончательное удаление метана из атмосферы резко ослабило парниковый эффект и способствовало наступлению длительного периода глобального оледенения). Окисление одной молекулы метана расходует четыре атома кислорода. Образующаяся при этом двуокись углерода быстро переносилась дождями в океаны и реагировала там с вынесенными с материков ионами кальция и магния, формируя массивные осадочные породы карбонатов — известняков и доломитов. Толщина формаций известняков достигает 3–5 километров, доломитов — 1 километра. Карбонаты составляют 20–25% осадочных пород (стратисферы). Они иммобилизуют основную массу углерода и заметную долю кислорода, подвергнутых химической трансформации в процессе эволюции Земли. Понятно, окисление метана и осаждение карбонатов заняло не один миллион лет. Затем накопление свободного кислорода пошло более быстрыми темпами.

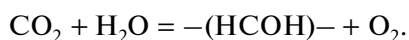
Единственным значимым двигателем окислительных процессов и источником молекулярного кислорода считается биосфера. Действительно, жизнь на Земле появилась поразительно рано — вскоре после окончания периода метеоритной бомбардировки, т.е. уже между 4.0 и 3.8 млрд лет назад. Этому знаменательному событию способствовало накопление в теплых водах малых [14] водоемов и [15] всего океана разнообразнейших органических соединений. Они в большом количестве образовывались из углерод-содержащей неорганической материи при столкновении различных космических объектов со сверхвысокими [16] скоростями. Немаловажным дополнительным стимулом для зарождения жизни должно было послужить то недавно предположенное и экс-

периментально подтвержденное обстоятельство, что прямой синтез из элементов приводит к преимущественному образованию аминокислот именно необходимой для жизни L-конфигурации [4, 5, 17].

Во всяком случае, в скальных породах восточной Австралии находят окаменелые вкрапления, напоминающие по морфологии клетки фитопланктона [18]. Их возраст — не менее 3.5 млрд лет. Появление фотосинтетических биосистем относят к этому периоду времени, а то и на 200–300 млн лет раньше, т.е. к самой заре становления биосферы. Однако, большинство групп первых бактерий археи практиковали *аноксигенный* фотосинтез [19, 20]. Для восстановления молекул CO_2 до фрагментов биоматерии они использовали энергию тепловых инфракрасных фотонов (около 1000 нм), излучаемых в районах горячих гидротермальных источников типа черных курильщиков, и ряд легко окисляемых субстратов. Так, эти бактерии окисляли молекулы H_2S , элементную серу, ионы Fe^{2+} , метан, водород, перенося на них кислород из молекул воды. Этот процесс идет *без выделения свободного кислорода*, но с обязательным накоплением биомассы. Если анаэробные бактерии действительно внесли существенный вклад в окислительные процессы в водах океана, мы должны были бы вблизи железорудных месторождений одновременно обнаруживать и захороненную органическую материю. Это предположение еще требует внимательного отношения и анализа со стороны геологов.

Хотя оценочные данные в литературе могут значительно различаться, в основном считается, что появление *оксигенного* фотосинтеза и следов кислорода на планете Земля можно отнести к периоду 2.8–2.7 млрд лет назад [21]. В последующий период (2.45–1.85 млрд лет назад) O_2 в основном расходовался на окисление растворенных в воде солей, а также пород морского дна. С появлением кислорода в атмосфере происходит кислородная катастрофа и в период 1.85–0.85 млрд лет назад кислород ускоренно поступает в воздушный океан, где ему еще предстояло ликвидировать метан и окислить поверхностные горные породы.

Генерацию кислорода в поверхностных освещенных солнцем слоях океана однозначно связывают с появлением цианобактерий или сине-зеленых водорослей. Эти одноклеточные фотосинтезирующие организмы используют два атома водорода молекулы воды для восстановления молекулы CO_2 в элементарное звено углевода — (НСОН)—, в частности, крахмала или целлюлозы, с выделением одной молекулы кислорода:



Энергию для этой эндотермической реакции поставляют поглощаемые пигментной системой

клетки фотоны — кванты видимой части (400–700 нм) спектра солнечного света.

Завершение окислительных процессов в атмосфере и на суше и накопление свободного кислорода в воздухе постепенно привело к возникновению озонового слоя атмосферы. Несмотря на крайне малое количество озона (при атмосферном давлении слой озона не превысил бы и 1 мм), озон защитил поверхность Земли от жесткого ультрафиолетового облучения. Это позволило высшим зеленым водорослям и растениям выйти на сушу и быстро заселить все континенты. Это произошло всего 500–600 млн лет назад! Скорость генерации кислорода и органической материи тогда резко выросла. Растения суши ежегодно образуют около 1.8×10^{11} т сухой биомассы; это больше количества биомассы, образуемой в Мировом океане.

Если представить в весовых пропорциях приведенную выше в самом общем виде формулу реакции фотосинтеза (в соответствии с молекулярными массами всех ее участников), то получится, что 44 весовых части двуокиси углерода и 18 частей воды превращаются в 30 частей биомассы и 32 части кислорода. Важно, что продукты реакции — биомасса и кислород — возникают в равных количествах. Также важно, что процесс фотосинтеза обратим, так как обратный процесс горения или гниения биомассы уничтожает равные количества кислорода, не нарушая весового баланса между этими двумя продуктами.

Посмотрим, какими ресурсами продуктов фотосинтеза обладает Земля в настоящее время. Атмосферное давление на уровне моря равно 1 кг/см^2 . Значит, над каждым квадратным метром поверхности Земли находится 10 т воздуха или 2.3 т свободного кислорода. Поэтому на каждом м^2 поверхности, или под ней, должно находиться не менее 2 т биомассы. И это должно быть справедливо для любой точки поверхности, в том числе, скрытой океанами и ледниками! В отношении *сухой* биомассы это количество соответствует столетнему дубу, или нескольким слонам, или двум тоннам угля, торфа, нефти, если считать последние продуктами трансформации биомассы! На каждом квадратном метре 2 тонны! А каковы оценки [22, 23] наблюдаемых в настоящее время суммарных запасов продуктов жизнедеятельности на нашей планете?

Кислород	$>1 \times 10^{15}$ т,
Горючие ископаемые	$<1 \times 10^{13}$ т,
Живая материя	$<3 \times 10^{12}$ т.

Эти оценочные количества вроде бы говорят о дефиците живой и ископаемой органической материи по сравнению с количеством атмосферного

кислорода почти на два порядка величин! Однако корректный расчет баланса должен, с одной стороны, включать рассеянный органический углерод осадочных пород, как продукт деградации органической биомассы, с другой стороны, кислород, израсходованный на окисление многих первоначальных компонентов атмосферы и поверхности материков.

К сожалению, для разнообразных осадочных пород не существует прямых и точных методов селективного определения *органического* углерода на фоне многократного избытка *неорганического* (карбонатного) углерода. Более того, мощность осадочных пород в разных точках земной поверхности колеблется от 0 до 10 км, а статистика проб, проанализированных на разных глубинах и в разных районах суши и океанов, явно недостаточна для корректного усреднения. Действительно, “цифры, приводимые разными авторами, колеблются довольно значительно. Например, по старым подсчетам Кларка и Вашингтона, общее содержание углерода в земной коре равно 0.087%. Г. Берг принимает величину 0.08%, в то время как А.Е. Ферсман и В.И. Вернадский считают, что эта величина должна быть значительно выше 0.35–0.40%.” [24].

Более того, не все ископаемое топливо и даже не весь органический углерод осадочных пород можно однозначно относить к продуктам трансформации захороненной биомассы. Первичный метан планеты находился не только в ее атмосфере, но и был захвачен уплотняющимися массами твердой материи. И сейчас обнаруживаются громадные линзы метана на глубине 10 и более км, куда не могла попасть поверхностная биомасса. Утверждается также, что на больших глубинах земной коры существуют целые слои мантии, насыщенные углеводородами *абиогенного* происхождения [24–26]. Поэтому в категорию рассеянный “органический” углерод попадают и инклюдированные или адсорбированные осадочными породами углеводороды, просачивающиеся к поверхности, и углерод, внесенный в земную кору многочисленными углистыми метеоритами (3.6% падений, до 7% углерода) и астероидами. (В метеоритах обнаруживаются сотни разнообразных органических соединений, вплоть до белковоподобных [27].

С другой стороны, атмосферный кислород составляет лишь малую долю от его количества, израсходованных на окисление металлических метеоритов, солей двухвалентного железа, серы и других элементов низкой степени окисления в земной коре, а также первичного водорода, метана, аммиака, сероводорода и др. в атмосфере. По оценкам, например, Шидловского [23], не менее 95% синтезированного растениями кислорода были безвозвратно утрачены на разнообразные

процессы окисления первичной материи планеты. Понятно, что оценка доли израсходованного кислорода столь же условна, как и доля органического углерода в коре.

Таким образом, если согласиться с наиболее оптимистической оценкой среднего содержания органического углерода в 0.5% и средней оценкой толщины осадочных пород в 2.2 км, то органической материи окажется раз в 30 больше, чем соответствовало бы свободному кислороду атмосферы, но могло бы оказаться сравнимым с количеством израсходованного кислорода.

Удивительно, что после открытия процесса фотосинтеза на рубеже XIX и XX веков кислород стал считаться простым побочным продуктом жизнедеятельности растений [9], и в литературе не поднимался вопрос о необходимости ревизии накопленных количеств кислорода и биомассы, если не считать две упомянутые выше публикации Даванкова [1, 2]. Нам представляется, что корректное рассмотрение процессов химической эволюции поверхностной материи Земли не может обойтись без учета роли других источников природного кислорода.

ФОТОЛИЗ ВОДЫ – МОЩНЫЙ ПОСТАВЩИК КИСЛОРОДА

В качестве первичного, а после появления фотосинтеза – дополнительного, источника кислорода анализу подлежит процесс фотолитического разложения молекул воды на атомы или ионы водорода и кислорода. Он всегда происходил и непрерывно происходит в верхних слоях атмосферы под действием солнечной радиации и потока корпускулярного ветра. При этом атомы или ионы водорода, как чрезвычайно легкие частицы, покидают стратосферу, тогда как в 16 раз более тяжелые атомы или ионы кислорода в большей мере удерживаются гравитационным полем Земли [28]. В результате Земля непрерывно теряет воду, но взамен имеет постоянный источник кислорода. Интенсивность этого процесса меняется в зависимости от солнечной активности, которая в первое время формирования Солнечной системы была существенно более высокой.

Надо иметь в виду, что молекулы воды и метана (молекулярные массы 18 и 16 соответственно) существенно легче молекул азота и двуокиси углерода (28 и 44 атомных единиц) и потому присутствуют в верхних слоях стратосферы в повышенных пропорциях. К тому же N_2 и CO_2 термодинамически более устойчивы и подвержены фотолизу в меньшей степени. Не подлежит сомнению, что активные атомы и ионы кислорода с самого начала частично расходовались на окисление доминирующих в первичной восстановительной атмосфере газов (CH_4 , NH_3 , H_2S , H_2). Но

в случае рекомбинации атомов О в молекулу O_2 кислород быстро вымывался дождями в океаны и на поверхность материков (кислород неплохо растворим в воде — 10 г/м^3 при 15°C). Важно, что молекулярный кислород в водной среде быстро окисляет ионы Fe^{2+} , приводя к осаждению нерастворимых гидроксидов Fe^{3+} в океанах и продуктах выветривания горных пород. Напротив, в воздушной среде при нормальных условиях кислород не взаимодействует с метаном. Даже в современной, богатой кислородом атмосфере время жизни метана составляет 8–12 лет. По-видимому, окислению способствует фотолитическая активация молекул метана и/или кислорода. Эта особенность объясняет тот факт, что, образуясь в атмосфере, кислород в первую очередь участвовал в окислительных процессах в океане. Лишь после завершения основных окислительно-восстановительных процессов в океане кислород стал накапливаться в атмосфере, завершил удаление метана и, наконец, создал озоновый слой, что и обеспечило выход зеленых растений на сушу и появление лесов — дополнительного мощного источника свободного кислорода.

Процесс фотолитиза молекул воды, как постоянный источник кислорода, недооценивался до самого последнего времени. Но интенсивное изучение физических и химических явлений в околоземном пространстве и ближнем космосе за последние десятилетия накопило массу экспериментальной информации, позволяющей формулировать и расчетными методами верифицировать новые концепции [28]. Так, фотолитиз воды в стратосфере и дифференцированная диссипация водорода и кислорода в космос неожиданно оказались очень интенсивными процессами, играющими важнейшую роль в эволюции первичной восстановительной материи планет.

Как самое распространенное химическое соединение, вода в той или иной пропорции участвовала в формировании всех без исключения планет. Однако, в случае приближенных к центральной звезде планет вода так и остается в парообразном состоянии и активно подвергается фотолитизу с частичной потерей кислорода и практически полной диссипацией водорода. На какой-то период эволюции эти процессы могут даже сформировать окислительную газовую оболочку планеты. По счастливому стечению обстоятельств Земля изначально обрела много воды и в настоящий период своей истории Земля обладает и кислородом, и водой (хотя раньше кислорода не было, а воды было гораздо больше).

Еще в 1987 году Хантен с сотр. [29] по возможным потерям водорода рассчитали, что в результате фотолитиза Земля могла потерять воду в количестве 2.8 современных объемов океана. Расчет по кислороду дает потерю воды в 1.4 объема океа-

на. Разница в 1.4 объема соответствует количеству кислорода, сохранившегося на планете. Этого количества ($1.6 \times 10^{18} \text{ т}$) вполне хватило бы для полного превращения метана первичной атмосферы в двуокись углерода (и далее в карбонаты), а также для окисления всех иных элементов атмосферы и верхних слоев континентов (N, S, Si, P, Fe и других металлов) до ныне наблюдаемых более высоких степеней окисления. Совсем свежая теоретическая модель Гуо [30] вовлекает в расчеты процесс радиационной ионизации атомов Н и О и рассматривает диссипацию четырех компонентов (Н, H^+ , О, и O^+). Эта модель приводит к еще более масштабным возможным потерям воды планетой Земля: 9.1 и 0.6 объема океана по водороду и кислороду соответственно.

Не пытаясь вдаваться в обсуждение адекватности этих расчетных моделей, мы все же обязаны признать процесс фотолитиза воды мощным и постоянным источником кислорода на планетах. С этих позиций целый ряд фактов может найти свое новое, логичное объяснение. Так, известно, что участки выхода на поверхность первичных базальтовых пород коры занимают лишь малую долю территории континентов, тогда как на большей части поверхности находят океанические осадочные породы или продукты их трансформации. Иначе и не могло быть, если принять, что раньше воды на Земле было гораздо больше, и она вполне могла покрывать почти всю поверхность.

Другой не имеющий пока удовлетворительного объяснения факт, а именно, стабилизация концентрации кислорода в атмосфере на уровне 20–30% за последние 500 млн лет, тоже плохо согласуется с представлением о том, что зеленые растения материков и океанов все это время продолжают продуцировать большие количества кислорода (порядка $3.6 \times 10^{11} \text{ т}$ в год). Приходится предполагать, что в начале этого периода мы имели дело не только с резким возрастанием скорости наращивания биомассы, но и с интенсификацией процессов окисления вновь производимой, а также ранее захороненной биомассы [31], так что накопление свободного кислорода в атмосфере было сведено к минимуму. Альтернативное логичное объяснение можно предложить, если принять во внимание обратимость процесса фотолитиза молекул воды. Действительно, возрастание общей концентрации кислорода в атмосфере до заметного уровня неизбежно привело к ускорению обратного процесса — рекомбинации атомов или ионов кислорода с потоками протонов и атомов водорода в солнечном ветре. Считается, что ежегодно Солнце теряет до одного миллиона тонн своей массы за счет испускаемых корпускулярных потоков, основную часть которых составляет водород. (На уровне Земли — это потоки про-

тонов, электронов и альфа-частиц со скоростями 300–800 км/с). Попадая в атмосферу Земли, водород не может не связываться с атомами кислорода в молекулы воды. В итоге этот масштабный процесс должен приводить к установлению стационарного состояния, положение которого в основном должно определяться *квазиравновесной* концентрацией кислорода в верхних слоях атмосферы и интенсивностью солнечного ветра.

АТМОСФЕРА ПЛАНЕТ СОЛНЕЧНОЙ СИСТЕМЫ

В отличие от фотосинтеза зелеными растениями, генерирование кислорода путем фотолиза молекул воды должно быть универсальным процессом, характерным не только для планет Солнечной системы, но и для всех иных миров. Эволюция атмосферы и поверхностных слоев коры любой из планет должна определяться целым набором факторов, важнейшими из которых следует считать

- расстояние планеты от центральной звезды,
- активность центрального светила,
- масса планеты,
- скорость вращения планеты вокруг звезды и вокруг собственной оси,
- наличие магнитного поля планеты.

Небольшие различия в значениях одного или нескольких из этих факторов приводят к принципиальным различиям в итогах эволюции планет на каждый данный момент их существования, даже тех планет, которые образовались в более или менее ограниченном объеме космического газопылевого облака. Так, Земля и ее ближайшие планеты-соседи сейчас различаются коренным образом.

Маленький Меркурий (0.55 массы Земли) расположен слишком близко к Солнцу (0.38 расстояния Земля–Солнце) и давно потерял и первичную атмосферу, и все летучие компоненты, так что обращенная к светилу сторона нагревается до 430°C (тогда как теневая сторона может охлаждаться до –180°C).

Венера наиболее близка по своим параметрам к нашей планете: масса и расстояние от Солнца для нее составляют соответственно 0.815 и 0.72 земных величин. Вероятнее всего, ее первичная атмосфера содержала и метан, и воду [32] в достаточном количестве (порядка 5 объемов земных океанов). Однако, Венера получает существенно более высокую лучевую нагрузку и потому созданный этими основными газами мощный парниковый эффект не позволял поверхности планеты охладиться до состояния, когда вода могла бы сконденсироваться и образовать океаны. Пары воды постоянно подвергались фотолизу, разлагаясь на кислород и водород. Последний улетучил-

ся в пространство, о чем свидетельствует очень высокая степень обогащения его остатков дейтерием (в 150 раз больше, чем на Земле). Кислород, парциальное давление которого могло подниматься до 10 атм, полностью израсходовался на превращение метана в тяжелую и стабильную двуокись углерода и, возможно, на частичное окисление поверхностных слоев раскаленной суши [33]. В настоящее время вокруг планеты осталось много углекислого газа – его давление достигает у поверхности 90 атм, а парниковый эффект не позволяет ему охладиться ниже 460°C. Эти параметры соответствуют состоянию сверхкритического флюида scCO_2 . Высокая подвижность и теплоемкость флюида выравнивают высокую температуру освещенной и теневой сторон поверхности Венеры. Таким образом, наша ныне очень сухая и горячая соседка Венера никогда не имела шанса стать колыбелью жизни.

Марс намного более интересен для поисков следов живой материи. Однако он слишком мал – он почти в 10 раз легче Земли и не смог сохранить существенную газовую оболочку. Остаточные количества CO_2 с примесями 3% азота и инертных газов создают у его поверхности всего 0.1 атм давления. Недостаточное освещение и очень слабый парниковый эффект позволили поверхности охладиться до –58°C. Тем не менее, в течение первого миллиарда лет истории Марса, он был гораздо более теплым и богатым водой [34, 35]. При равномерном распределении поверхность была бы покрыта не менее чем 10-метровым слоем воды. Тщательный анализ рельефа поверхности планеты указывает на существование в прошлом обширных озер, рек и даже ледников – вплоть до периода в 500 млн лет тому назад, а может быть и существенно дольше [36]. Мощные потоки воды оставили неизгладимые следы на поверхности планеты [37]. Некоторые каньоны образовались совсем недавно – всего 200 млн лет назад [38]. Вода и сейчас сохранилась в виде снежных шапок приполярных районов и, вероятно, в виде громадного озера на глубине 1.5 км под остывшей поверхностью южного полюса. Об активных процессах фотолиза и диссипации расщепленных компонентов воды говорит значительное обогащение ее остатков дейтерием [39]. Предполагают, что атмосфера в определенный период была окислительной, иначе трудно объяснить обнаружение перхлоратов в солевых отложениях высохших морей. Можно утверждать, что в этот период условия на планете были вполне пригодными для поддержания жизни, и ее следы вполне могут сохраниться под слоями поверхностной пыли. (Несмотря на малое давление атмосферы, на Марсе свирепствуют пылевые бури, чему способствует слабость гравитационного поля планеты). Новейший обстоятельный обзор [40] последних результатов изучения Марса подтверждает наличие

громадных количеств воды в прошлом и подповерхностных ледяных масс в настоящем периоде эволюции планеты. Авторы указывают на высокую вероятность существования окислительной атмосферы Марса, созданной либо примитивными фотосинтетическими живыми организмами, либо фотоллизом воды (“абиогенным фотосинтезом”). Иными словами, рассматриваемая нами дилемма фотосинтез/фотоллиз уже подхвачена и принята на вооружение исследователями космоса.

По аналогии с Землей, Марсом и Венерой, изначальное наличие больших количеств воды вполне может быть предположено для остальных планет Солнечной системы и экзопланет необъятной Вселенной [41]. На планетах, находящихся на большом расстоянии от центральной звезды, вода существует и сохраняется в виде льда. Для внутренних планет неизбежен интенсивный процесс фотоллиза и потери паров воды и окисления компонентов атмосферы и твердых приповерхностных пород образующимся кислородом [28]. Современная астрофизика предсказывает, что в предстоящий миллиард лет, еще до превращения Солнца в Красного Гиганта и поглощения им внутренних планет системы, Земля, подобно Марсу, потеряет в результате фотоллиза всю имеющуюся воду, а затем и кислород, но анаэробные бактерии еще надолго сохранят свою жизнеспособность под поверхностным слоем пыли и в ледяных линзах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В соответствии со стехиометрией процесса, фотосинтез приводит к равным количествам биоматерии и свободного кислорода. Обратный процесс биодegradации или горения уничтожает эти продукты также в равных пропорциях. Однако надежная оценка и сравнение количеств свободного и израсходованного на процессы окисления кислорода, с одной стороны, и живой и запасов ископаемой трансформированной биоматерии, с другой, в настоящее время вряд ли возможны. Все же нам представляется, что количество кислорода, принявшего участие в эволюции изначально восстановительной материи Земли, превысило те количества кислорода и биоматерии, которые были произведены фотосинтезом в клетках живых организмов. Тем более, что кислородный синтез в освещаемых солнцем поверхностных слоях океанов появился лишь в итоге 1 млрд лет эволюции живых клеток [20, 21], а ускорение генерации кислорода произошло совсем недавно — всего 500 млн лет назад с формированием озонового слоя и выходом растений на сушу.

С другой стороны, астрофизика XXI века надежно доказала наличие другого мощного и постоянного процесса генерации кислорода — фотоллиза молекул пароводяной воды с диссипаци-

ей водорода и удержанием более тяжелых молекул кислорода. Последний генерируется постоянно до тех пор, пока не будет исчерпан весь запас воды. Поэтому исследование химической эволюции живой и неорганической материи Земли не может далее игнорировать роль процесса фотоллиза воды в сравнении с результатами, полученными при изучении других планет, в особенности Марса и Венеры.

Данная работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Даванков В.А. // Химия и жизнь – XXI век. 1998. № 6. С. 76.
2. Davankov V.A. // Planetary and Space Science. 2020. V. 190. P. 105023. <https://doi.org/10.1016/j.pss.2020.105023>
3. Даванков В.А. // Журн. физ. химии. Т. 83. № 8. С. 1405.
4. Davankov V.A. // Isr. J. Chem. 2016. V. 56. P. 1036. <https://doi.org/10.1002/ijch.201600042>
5. Davankov V.A. // Symmetry. 2018. № 10. P. 749. <https://doi.org/10.3390/sym10120749>
6. Boyce J.C., Menzel D.H., Payne C.H. // Proc. Natl. Acad. Sci. Unit. States Am. 1933. № 19. № 6. P. 581. <https://doi.org/10.1073/pnas.19.6.581>
7. Zahnle K., Schaefer L., Fegley B. // Cold Spring Harb. Perspect. Biol. 2010. P. 1. <https://doi.org/10.1101/cshperspect.a004895>
8. Elkins-Tanton L.T., Seager S. // Astrophys. J. 2008. № 10. P. 1237. <https://doi.org/10.1086/591433>
9. Ashwini Kumar Lal // Space Sci. 2008. V. 317. P. 267. <https://doi.org/10.1007/s10509-008-9876-6>
10. Rosen J., Egger A.E. // Atmosphere and Oceans EAS-3. 2014. P. 2.
11. Rosen J., Egger A.E. // Atmosphere and Oceans EAS-3. 2014. P. 3.
12. Farquhar J., Bao H., Thiemens M. // Science. 2000. V. 289 (5480). P. 756. <https://doi.org/10.1126/science.289.5480.756>
13. Thiemens M.H. // Nat. Chem. 2012. V. 4 (1). P. 66. <https://doi.org/10.1038/nchem.1226>
14. Follmann H., Brownson C. // Naturwissenschaften. 2009. V. 96. P. 1265. <https://doi.org/10.1007/s00114-009-0602-1>
15. Stueken E.E., Anderson R.E., Bowman J.S. et al. // Geobiology. 2013. V. 11. P. 101. <https://doi.org/10.1111/gbi.12025>
16. Managadze G. // Planetary and Space Science. 2007. V. 55. P. 134. <https://doi.org/10.1016/j.pss.2006.05.024>
17. Managadze G.G., Engel M.H., Getty S. et al. // Planet. Space Sci. 2016. V. 131. P. 70. <https://doi.org/10.1016/j.pss.2016.07.005>
18. Schopf J.W. // Science. 1993. V. 260. P. 5108. P. 640. <https://doi.org/10.1126/science.260.5108.640>

19. *Xiong J., Fischer W.M., Inoue K. et al.* // *Science*. 2000. V. 289. P. 1724.
<https://doi.org/10.1126/science.289.5485.1724>
20. *Xiong J., Bauer C.E.* // *Annu. Rev. Plant Biol.* 2002. V. 53. P. 503.
<https://doi.org/10.1146/annurev-arplant.53.100301.135212>
21. *Des Marais D.J.* // *Science*. 2000. V. 289. P. 1703.
22. *Post W.M., Peng T.-H., Emanuel W.R. et al.* // *American Scientist*. 1990. V. 78. P. 310.
<https://www.jstor.org/stable/29774118>.
23. *Schidlowski M.* // *Nature*. 1988. V. 333. P. 313.
<https://doi.org/10.1038/333313a0>
24. *Исаев В.П.* Геохимия нефти и газа: курс лекций, Иркутск: Изд-во Иркут. гос. ун-та, 2010. 197 с. ISBN 978-5-9624-0439-4.
25. *Sugisaki R., Mimura K.* // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1994. V. 58 (11). P. 2527.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90029-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90029-9)
26. *Matjuschkin V., Woodland A.B., Yaxley G.M.* // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2019. V. 174. P. 1.
<https://doi.org/10.1007/s00410-018-1536-4>
27. *McGeoch M.W., Dikler S., McGeoch J.E.M.* // *Astrophysics and Earth and Planetary Astrophysics*. 2020. arXiv: 2002.11688 (astro-ph).
28. *Airapetian V.S., Glocer A., Khazanov G.V. et al.* // *The Astrophysical Journal Letters*. 2017. V. 836. L3.
<https://doi.org/10.3847/2041-8213/836/L3>
29. *Hunten D.M., Pepin R.O., Walker J.G.G.* // *Icarus*. 1987. V. 69 (3). P. 532.
[https://doi.org/10.1016/0019-1035\(87\)90022-4](https://doi.org/10.1016/0019-1035(87)90022-4)
30. *Guo J.H.* // *Astrophys. J.* 2019. V. 872. P. 99.
<https://doi.org/10.3847/1538-4357/aaffd4>
31. *Daines S.J., Mills B.J.W., Lenton T.M.* // *Nat. Commun.* 2017. V. 8. P. 14379.
<https://doi.org/10.1038/ncomms14379>
32. *Lichtenegger H.I.M., Kislyakova K.G., Odert P. et al.* // *J. Geophys. Res. Space Phys.* 2016. V. 121. P. 4718.
<https://doi.org/10.1002/2015JA022226>
33. *Gillmann C., Chassefière E., Lognonné Ph.* // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2009. V. 286. P. 503.
<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2009.07.016>
34. *Erkaev N.V., Lammer H., Elkins-Tanton L.T. et al.* // *Planet. Space Sci.* 2014. V. 98. P. 106.
<https://doi.org/10.1016/j.pss.2013.09.008>
35. *Dohm J.M. et al.* // *Planet. Space Sci.* 2008.
<https://doi.org/10.1016/j.pss.2008.10.008>
36. *Cabrol N.A., Grin E.A.* *Icarus*. 2001. V. 149. P. 291.
<https://doi.org/10.1006/icar.2000.6530>
37. *Burr D.M.* // *Global and Planetary Change*. 2010. V. 70. P. 5.
<https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2009.11.003>
38. *Basilevsky A.T., Neukum G., Werner S.C. et al.* // *Planetary and Space Science*. 2009. V. 57. P. 917.
<https://doi.org/10.1016/j.pss.2008.07.023>
39. *Greenwood J.P., Shouchi I., Naoya S. et al.* // *Geophys. Res. Lett.* 2008. V. 35. L 05203.
<https://doi.org/10.1029/2007GL032721>
40. *Joseph R.G., Duxbury N.S., Kidron G.J. et al.* // *Open Astronomy*. 2020. V. 29. P. 1.
<https://doi.org/10.1515/astro-2020-0020>
41. *Baker V.R., Dohm J.M., Fairen A.G. et al.* // *Hydrogeology J.* 2005. V. 13. P. 51.
<https://doi.org/10.1007/s10040-004-0433-2>