

УСЛОВИЯ ПЕРЕНОСА ФОСФОРА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Николаева И.Ю., Тарнопольская М.Е., Бычков А.Ю.

Фосфор является важнейшим биофильным элементом и во многих экосистемах ограничивает развитие жизни. Фосфорилированные биомолекулы играют главную роль в репликации и информации (как РНК и ДНК), метаболизме (как АТФ, НАДФН и другие коферменты) и структуре (как фосфолипиды). Несколько ключевых свойств фосфора как фосфата делают его выгодным для биологических систем, включая термодинамическую нестабильность в сочетании с кинетической стабильностью, состоянием заряда и координации и постоянным состоянием окисления в типичных окислительно-восстановительных условиях. Эти особенности особенно важны для формирования больших информационных полимеров и, следовательно, очень важны для возникновения и развития жизни на Земле. Однако в природных геохимических процессах активность фосфата определяется насыщением относительно малорастворимого фосфата кальция (апатита), что определяет низкую концентрацию этого элемента в природных водах. С точки зрения происхождения жизни, устойчивость апатита создает проблемы с объяснением появления пребиотических прокурсоров для синтеза фосфорсодержащих органических молекул [1].

В окислительно-восстановительных условиях на поверхности Земли строго доминирует ортофосфат, что определяется термодинамическими свойствами соединений фосфора [2]. Фосфаты являются основными носителями этого элемента, другие соединения с пониженной степенью окисления фосфора не являются стабильными. В железных метеоритах и изредка в результате геологических процессов возникают низковалентные соединения фосфора, но они окисляются с образованием ортофосфата в условиях поверхности Земли. Соединения низких валентных состояний фосфора могут возникать в гидротермальных процессах, в ряде современных термальных систем обнаружен фосфит-ион [3]. Изучение распределения жидкость-газ для современных гидротермальных систем дает информацию о новых малоизученных формах переноса элементов в газах. Фосфорная кислота относится к труднолетучим соединениям, однако в газовой фазе термальных источников Камчатки постоянно определяются заметные концентрации фосфора, что дает коэффициент распределения жидкость/газ близкий к 100. Такая летучесть не может быть объяснена распределением фосфора (V) и можно предположить формы с низкими валентностями. Исходя из этого предположения были сделаны термодинамические расчеты в программе HCh для всех газовых частиц фосфора имеющихся в базе данных (рисунок 1).

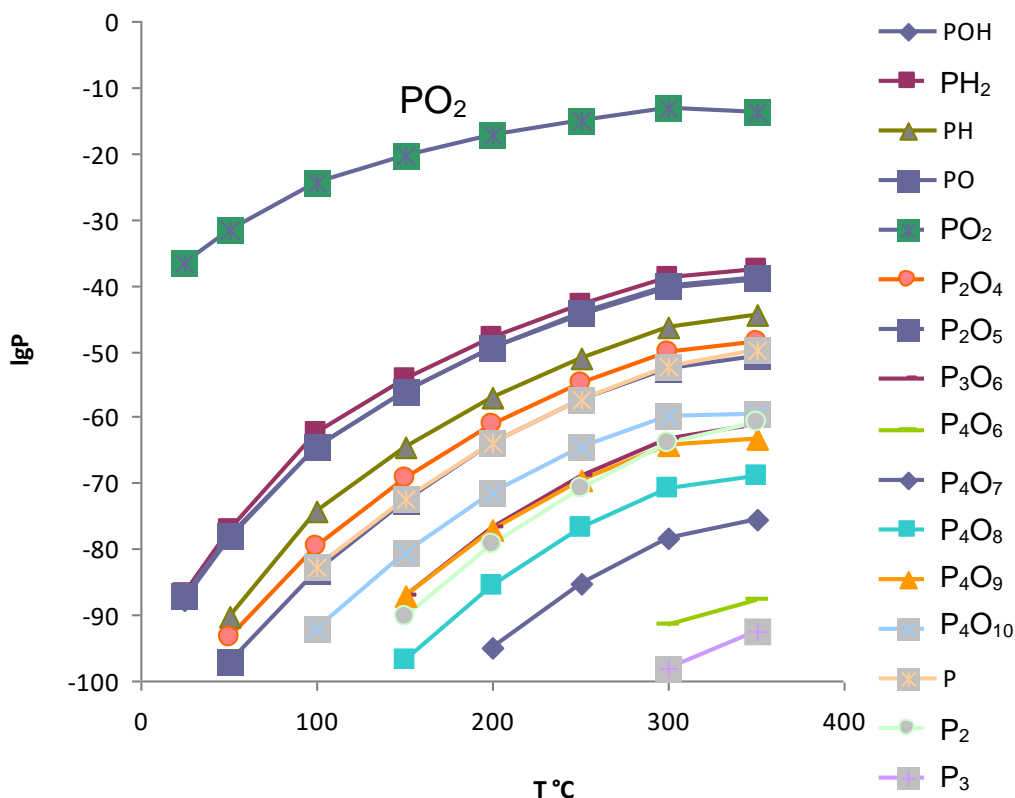


Рисунок 1. Формы переноса фосфора в газовой фазе.

Результаты показали, что преобладающей будет газовая молекула PO₂. Для проверки расчетов было проведено экспериментальное изучение переноса фосфора в газовой фазе в автоклаве с вентилем. Эксперименты проводились при температурах 200 и 250 °C и давлении насыщенного пара воды. В автоклав вводилась навеска 3% раствора фосфорной кислоты. Проба отбиралась через вентиль с капилляром в пробирку с дистиллированной водой (рис. 2). Содержание фосфора в пробах определялось колориметрическим методом. При прямом определении концентрации фосфора были крайне низкими, но после окисления результаты получались значительно выше.

Содержание фосфора в конденсате не зависит от продолжительности опыта, но зависит от температуры (рис. 3). При этом в эксперименте не удалось задать различные окислительно-восстановительные потенциалы системы при помощи добавления различных компонентов. Вероятно, в опыте титан играет существенную роль в определении степени окисления фосфора. Поэтому дальнейшее изучение проводилось в автоклавах с фторопластовыми вкладышами статическим методом с добавлением различных металлов.

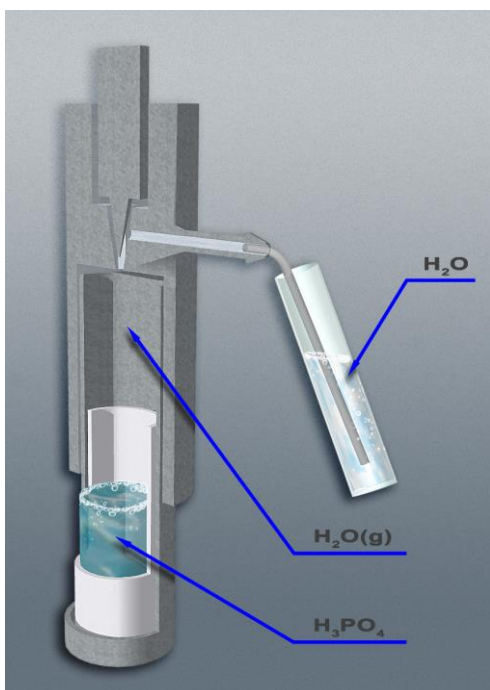


Рисунок 2. Схема автоклава с вентиляем.

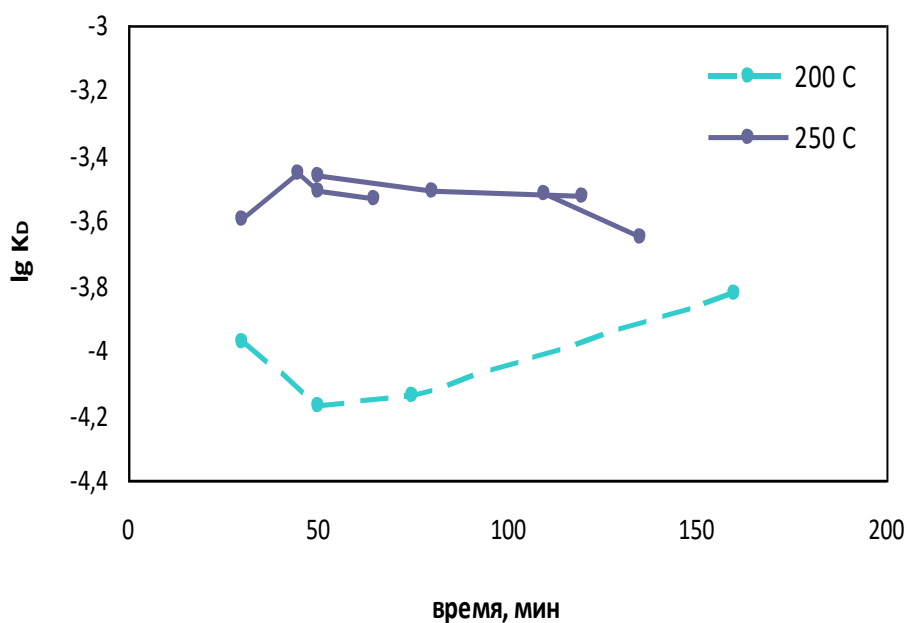


Рисунок 3. Содержание фосфора в конденсате в зависимости от времени эксперимента.

Экспериментальное изучение переноса фосфора в газовой фазе статическим методом проводилось при 150 и 200°C и давлении насыщенного пара воды. Для этого в титановые автоклавы с фторопластовыми вкладышами объемом 180 мл помещался фторопластовый стакан с концентрированной фосфорной кислотой. В объем автоклава добавлялась бидистиллированная вода для обеспечения давления насыщенного пара при температуре опыта. Непосредственно перед закрытием автоклава в фосфорную кислоту добавлялись навески различных металлов (Zn, Co, Fe, Ni, Ti, Al) (рис. 4).

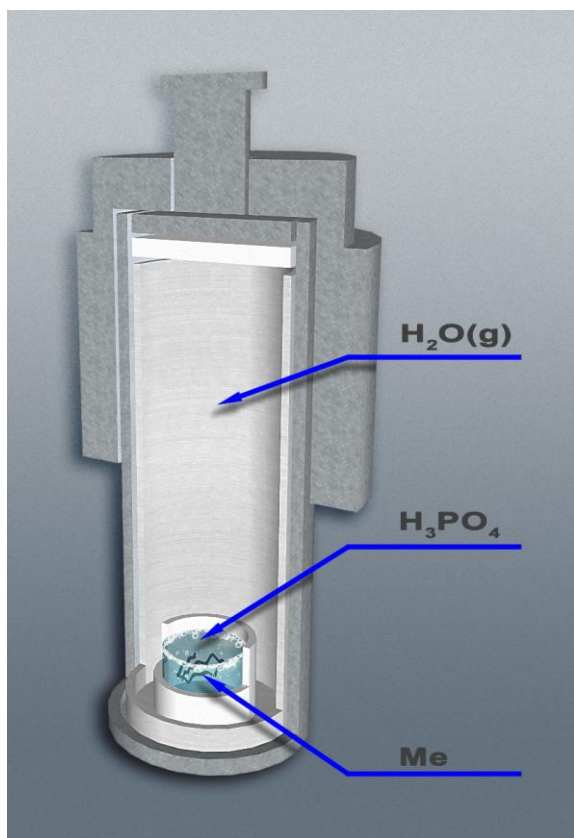


Рисунок 4. Схема автоклава в эксперименте по изучению зависимости коэффициента распределения фосфора от электроотрицательности металлов.

В конденсатах в объеме пенала обнаружено 0,1-30 мг/л фосфора (рис. 5). Добавление различных металлов способствует переходу фосфора в газовую фазу. Для титана, мы получили сходные значения с экспериментом в автоклаве с вентилем. Расставив металлы в порядке уменьшения электроотрицательности, явной зависимости не наблюдается. Однако тенденция увеличения концентрации фосфора с ростом электроотрицательности добавленного металла есть, но сравнив угол наклона с расчетным (на рисунке 5 пунктиром) очевидно, что угол наклона не совпадает.

Исходя из проведенных исследований, можно сделать следующие выводы:

Фосфор переносится в газовой фазе в восстановительных условиях в присутствии металлов. В ряду снижения электроотрицательности металлов от Co до Zn коэффициент распределения возрастает. Результаты экспериментов свидетельствуют о возможности переносе фосфора в гидротермальных газах в виде низковалентных соединений.

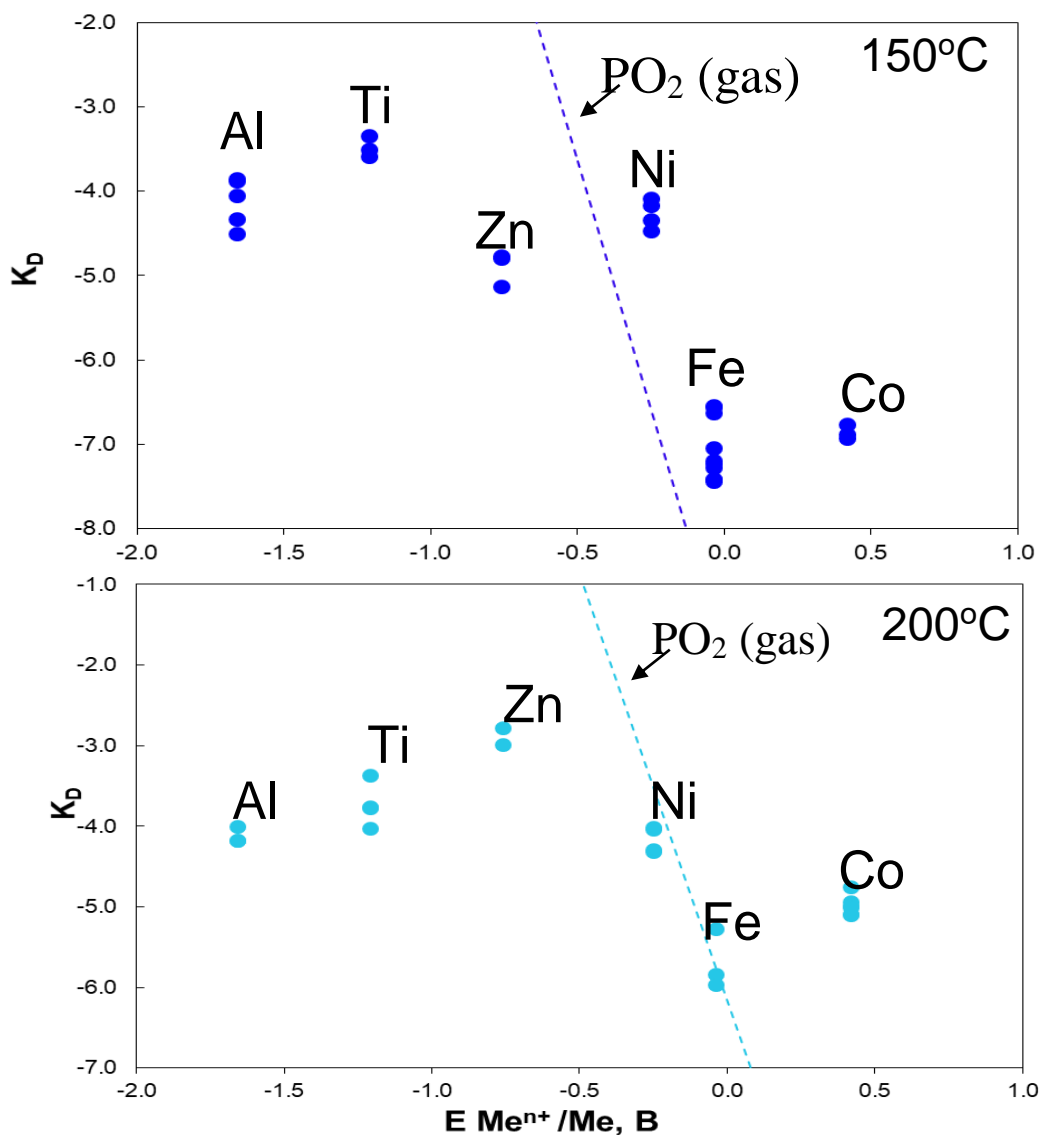


Рисунок 5. Зависимость коэффициента распределения фосфора жидкость-пар в зависимости от электроотрицательности металла.

Работа выполнена при поддержке РФФИ № 17-05-00257.

Литература

1. Pasek M.A., Harnmeijer J.P., Buick R., Gull M., Atlas Z. (2013) Evidence for reactive reduced phosphorus species in the early Archean ocean // PNAS 110 (25) 10089-10094
2. Holland H.D. (1984) Chemical Evolution of the Atmosphere and Oceans (Princeton Univ Press, Princeton)
3. Pasek M. A. (2008) Rethinking early Earth phosphorus geochemistry // PNAS, 105 (3), 853-858