

**EIS UND DIE ENTSTEHUNG DES LEBENS
(ICE AND THE ORIGIN OF LIFE)**

Hauke Trinks
Wolfgang Schröder
Technische Universität Hamburg-Harburg

Christof K. Biebricher
Max-Planck-Institut Göttingen

Vorwort

Es war im Sommer 1996, als einer der Autoren, Hauke Trinks, auf seiner Kajakfahrt im Isfjord in Spitzbergen aufgrund des immer stärker werdenden Seegangs gezwungen wurde, sich durch die aufgetürmten Eisschollen an das bizarre, scheinbar lebensfeindliche Ufer zu retten. Aus der Öffnung seines Zeltes im lebensrettend wärmenden Schlafsack, betrachtete er die Natur, in die er so jäh hineingeworfen worden war und musste zu seiner Überraschung Leben feststellen, wohin sich sein Blick auch wendete. Seevögel stürzten sich in das Wasser um mit Fischen oder anderem Getier wieder aufzutauchen. Zwischen der bewegten Masse aus Eis und Meerwasser konnte er Unmengen an kleinen Nacktschnecken, Rippenquallen und winzigen Krabben erspähen und die zerklüftete Oberflächenstrukturen der Eisfläche vor dem Zelteingang waren durchsetzt von einem Gespinst aus Algen und sich bewegenden Organismen.

Von einer lebensfeindlichen Umgebung zu sprechen, kam ihm nach diesem Erlebnis nicht mehr in den Sinn: Für ein warmblütiges, nacktes Lebewesen einer Spezies, die sich in den warmen Tropen entwickelt hat, ist die arktische Eiswüste sicherlich ein unwirtliches Habitat, ganz offensichtlich aber nicht für eine sehr große Anzahl von Arten und Organismen, die darin erstaunlich gut leben und gedeihen. Unversehrt an die TUHH zurückgekehrt, entschloss er sich, dieses Habitat, den Lebensraum zahlreicher Spezies, näher zu untersuchen.

Gemeinsam mit dem Kollegen Prof. Garabed Antranikian wurde ein langfristiges Forschungsprogramm ins Leben gerufen, um gezielt Erkenntnisse über Kälte liebende Organismen, den Psychrophilen, zu erlangen. So stach Hauke Trinks im Sommer 1999 erneut in See, diesmal mit einem gut ausgerüsteten Segelschiff, um in einem Zeitraum von einem Jahr Beobachtungen über die mikrobielle Natur am Nordrand von Spitzbergen anzustellen. Untersuchungswerkzeuge waren ein hochauflösendes Mikroskop, gemeinsam mit Sensoren zur Temperatur-, Salinität-, pH- und Sauerstoffbestimmung. Das Wichtigste war aber der langzeitige, unmittelbare Kontakt des Wissenschaftlers mit dieser bislang wenig im Detail beschriebenen Natur. Schnell war Hauke Trinks klar, dass er sich bei seinen Untersuchungen im Meereis mit einem hochkomplexen Medium beschäftigte. Bedingt durch die Aufkonzentration der Salzlösung als Folge des Gefrierprozesses entstehen fortwährend Kristalle, die sich beim Auftauen wieder zurücklösen, Gasblasen perlen an die Oberfläche und eine Vielzahl an Tierchen werden von dem stets bewegten Wasser der Eiskanälchen umstrudelt. Bakterielle Biolumineszenz, bei -20°C , ist eines der Zeichen für effektive energetische Prozesse, sogar unter derart extremen Bedingungen wie sie in der Arktis herrschen. Die ungeheure Dynamik dieses verwirrend vielfältigen Mehrphasensystems spiegelt sich in der permanenten Umstrukturierung des Eiskörpers im Großen wie auch im Kleinen wieder.

Trinks brachte dieses Szenario von Anfang an mit dem Geschehen auf der Urerde in Zusammenhang und dachte schnell daran, Abläufe, wie sie ihm aus einigen Theorien zum Lebensursprung bekannt waren, hier wieder zu finden.

Den zündenden Funken gab im März 2000 die Teilnahme von Hauke Trinks, über Funk von seinem Boot aus, an einer hochkarätig besetzten Konferenz zum Thema "Ursprung des Lebens", die in Hamburg, unter Leitung von Prof. Dietmar Wolter stattfand. Dietmar Wolter kannte Hauke Trinks mit seinen Ideen und hatte den einsamen Arktisforscher mit in der Diskussionsrunde dabei haben wollen. Besonders die Beiträge von Prof. Christof Biebricher (Max Plank Institut Göttingen) ermutigten Hauke Trinks seine Untersuchungen im Eis zuversichtlich weiterzuführen. Christof Biebricher hob besonders hervor, dass die beobachtete Kompartimentierung im Meereis, das Aufkonzentrieren von Wasser gelösten Stoffen, sowie die kalten Temperaturen durchaus günstige Bedingungen für die Entstehung der ersten primitiven Lebensformen darstellen dürften.

Nach Beendigung der ersten Expedition im Eis von Spitzbergen im Herbst 2000 fand in Hamburg eine Sichtung, Auswertung und Diskussion der Ergebnisse statt. Dabei hat sich eine für den weiteren Verlauf der Forschungsarbeiten fruchtbare Zusammenarbeit insbesondere mit zwei Wissenschaftlern ergeben. Wolfgang Schröder hat, ausgehend von den Ideen, Vermutungen und qualitativen Beobachtungen, welche im arktischen Eis gewonnen wurden, eine sorgfältige und umfangreiche Analyse der bisher zu diesem Themenkreis publizierten Arbeiten vorgenommen. Damit konnte er die bis dahin eher intuitiv beschriebene Idee zur möglichen Bedeutung von Eis als Wiege des Lebens kritisch bewerten und wesentlich präzisieren. Biebricher, als Biochemiker, vermag es, aufgrund seiner jahrzehntelangen Forschungsarbeiten auf benachbarten Tätigkeitsfeldern, neue Ideen und Gesichtspunkte biochemischer Art zu der entwickelten Hypothese beizusteuern und Vorschläge für weiterführende experimentelle Arbeiten darzulegen. Damit ist es gelungen, die Idee zur Entstehung des Lebens im Eis auf den Weg zu einem von Experten ernst genommenen Forschungsvorhaben zu führen.

Die Diskussionen und Erkenntnisse aus den Publikationen zum Thema Meereis drängten Hauke Trinks erneut, an den Ort des Geschehens zurück zu kehren. So wurde im Sommer 2002 eine weitere Expedition, diesmal zu einer verlassenen Forschungs-Station im Arktiseis gestartet. Wolfgang Schröder und Christof Biebricher befassten sich in der Zwischenzeit mit der Strukturierung des im Laufe der Zeit entstandenen gemeinsamen Gedankenwerkes, so dass diese Schrift entstehen konnte.

Grundlegende Theorien, die völlig neue Erklärungsansätze zur präbiotischen Entstehung von Leben präsentieren, wird es angesichts der vielen Monographien und Publikationen zu diesem Thema wohl kaum mehr geben. Nachdem sich jedoch Hauke Trinks in seinen ersten Experimenten in der Arktis mit Meereis beschäftigt hatte, zeigte sich, dass hier ein neuer Schauplatz für Lebensentstehung auf der Erde, bzw. auf erdähnlichen Planeten allgemein, mit außergewöhnlichen Vorbedingungen gesehen werden kann. Auffällig wurde im Rahmen der begleitenden Literaturrecherche zu diesem Buch, dass sich über den gesamten Zeitraum in dem es wissenschaftliche Publikationen gibt, kaum eine Schrift bislang aus diesem Sichtwinkel mit Meereis beschäftigt hat.

Die Detailspekte, zusammengetragen aus Physik, Chemie, Biochemie, Elektrochemie und Geologie gemeinsam mit ersten Ergebnissen der ausgeführten Experimente und mikroskopischen Beobachtungen, beschreiben dieses sehr vielseitige und unserer Meinung nach für Lebensentstehungsprozesse bedeutende Szenario in der Matrix Meereis, so dass dieses Buch zweifellos seine Berechtigung bekommt, nämlich die erstmalige Beschreibung von:

Meereis als Matrix zur Entstehung des Lebens.

Entsprechend werden hier neue Zusammenhänge aufgezeigt, mit der Absicht interessierte Wissenschaftler zu motivieren, in ihre Experimenten zur Aufklärung der Ursprünge des Lebens, in der Zukunft Überlegungen zum "Reaktor Meereis" mit einzu beziehen.

Zusammenfassung

Mannigfaltige Umgebungen wurden bisher als Ort für die Entstehung des Lebens vorgeschlagen. Ausgehend von den Ergebnissen in der Arktis durchgeführter Experimente eines der Autoren sowie weiteren Hinweisen zu besonderen Eigenschaften des arktischen Meereis in der Literatur, schlagen wir vor, dass eine für den Ursprung des Lebens bislang weitgehend unbeachtete Umgebung, nämlich das Meerwassereis der Polkappen, ausgezeichnete Bedingungen für die Entwicklung der allerfrühesten genetischen Elemente geboten haben muss. Meereis kann Substanzen durch Ausfrieren des Wassers beträchtlich aufkonzentrieren; die entstehenden flüssigkeitsgefüllten Kaviolen fördern durch die tiefe Temperatur und die hohe Ionenstärke der Salzlösung besonders stabile intra- und intermolekulare Wasserstoffbrücken. Dies ist wichtig bei Reaktionen von RNA-Molekülen, denen eine Schlüsselrolle in einer ersten Chemie des Lebens zugeschrieben wird. Speziell für die Entwicklung eines RNA-Replikationssystems sowie eine „RNA-Welt“ bietet Meereis offenbar ideale Voraussetzungen. Meereis scheint aber auch in der Sortierung, der Katalyse und für die Begünstigung synthetischer Prozessen viele, noch weitgehend unerforschte, Fähigkeiten zu haben. Dieser Artikel sammelt und präsentiert das Wissen um Meereis, gesehen aus unserer speziellen Sicht und soll Forscher unterschiedlicher Fachrichtungen anregen, Meereissysteme in ihre Überlegungen und experimentellen Untersuchungen zur Ergründung des Lebensursprunges einzubeziehen.

Abstract:

Many different locations on the primitive earth have been proposed as possible places for the origin of life. Experimental investigations of sea ice, in particular the studies of one author in the arctic and findings in the literature, incited us to propose sea ice as a matrix suitable for the evolution of living systems. This heterophasic environment, hitherto disregarded by theories dealing with the origin of life, offers in our opinion excellent conditions for the development of primitive genetic elements. Sea ice can concentrate substances considerably. The intramolecular and intermolecular base-pairing of RNA strands, reactions that are widely accepted to be crucial for the evolution of living systems, are stabilized by the low temperature and the high ionic strength of the brine formed in the liquid channels. Sea ice conditions seem to be ideal for the development of an RNA replication system and an “RNA World”. In addition, sea ice offers still widely unexplored possibilities in sorting and specific catalysis which seem to be favourable for prebiotic reactions in general. This paper presents the available informations about the sea ice environment. It wants to encourage scientists of different fields to take sea ice into consideration for theoretical and experimental studies of the origin of life.

INHALT

1. Einleitung.....	1
2. Lebensentstehung aus der Sicht wissenschaftlicher Publikationen	5
3. Eis von Spitzbergen	11
4. Einige Eigenschaften von Meereis	15
4.1 Mikrostrukturen und Oberflächeneffekte.....	15
4.2. Einflüsse dynamischer Abläufe.....	19
4.3. Energiequellen und -effekte.....	23
4.4. Begünstigung von Chiralität.....	27
5. Evolutionäre Organisation des Lebens.....	35
5.1. Einführung	35
5.2. Präbiotische Chemie	38
5.3. Nicht-enzymatische RNA-Replikation.....	41
5.4. Chemische Evolution.....	44
5.5. Darwinsche Evolution	45
5.6. Darwinsche Evolution im Reagenzglas.....	47
5.7. Die “RNA-Welt”	50
5.8. Proteinsynthese	51
5.9. Der Urogenot	53
6. Meereis als Ort zur Entstehung von Leben, ein neuer Denkansatz.....	55
6.1 Reaktionen im Eisreaktor	55
6.2. Modellvorstellung zum Meereis.....	57
7. Schlussbemerkung	61
8. Literaturverzeichnis	65

1. Einleitung

Von Sommer 1999 bis Sommer 2000 startete von der Technischen Universität Hamburg-Harburg (TUHH) eine Expedition in das Eis von Spitzbergen, um von einem als Labor ausgerüsteten Schiff Untersuchungen zur Beschreibung der speziellen arktischen Gegebenheiten durchzuführen. Ausgehend von den gewonnenen Ergebnissen aus Beobachtung und Experiment, wird vor dem Hintergrund der bislang zu Meereis publizierten Schriften, die Hypothese aufgestellt, dass Meereis aufgrund seiner besonderen Eigenschaften eine wesentliche Rolle bei der Entstehung des ersten Lebens vor 4 Milliarden Jahren auf der Erde gespielt hat. Diese Hypothese wird im Umfeld der vielen beschriebener Effekte im Meereis, der eigenen Untersuchungen und vor dem Hintergrund anderer Lebensursprungstheorien präsentiert und diskutiert.

Die Ergebnisse der ersten Expedition, veröffentlicht von Hauke Trinks im Jahre 2001⁽¹⁾, haben sich in den nachfolgenden Diskussionen mit Experten aller naturwissenschaftlichen Fachrichtungen zu einer immer detaillierteren Sichtweise der chemischen, biologischen und energetischen Abläufe im Eis verdichtet. Dabei wurde deutlich, dass weitere Untersuchungen im arktischen Eis und im Labor sinnvoll und notwendig sind, um die komplexen Vorgänge im Eis besser zu verstehen. Um entsprechende Experimente gut vorzubereiten und unter möglichst optimalen Randbedingungen ablaufen zu lassen, ist die Beschreibung von Meereis in seiner chemischen und physikalischen Konsistenz, soweit bereits bekannt, die notwendige Grundlage für ein zielgerichtetes, weiteres Vorgehen. Dies wird in Kap. 3 allgemein, in den Kapiteln 4.1 bis 4.5 im Detail und in Kap. 5 speziell aus biochemischem Blickwinkel gesehen. Die Ergebnisse erster eigener Untersuchungen ergänzen die aus der Literatur zusammengestellten Daten.

In vielfältigen Theorien (übersichtsartig in Kap. 2 zusammengestellt) wurden zahlreiche Vorschläge für physikalische und chemische Prozesse gemacht, die die Entstehung des Lebens auf der Erde, einen nach wie vor rätselhaften Prozess, in Gang gesetzt haben könnten. Es ist unter Forschern, die auf diesem Gebiet arbeiten, allgemein akzeptiert, dass die Entstehung des Lebens aus zahlreichen Stufen zusammengesetzt ist, in denen die chemischen Bausteine synthetisiert wurden und sich nach und nach immer mehr zu einem lebenden System organisiert haben. Bisher konnte nur für einige Schritte, vor allem die Synthese der Bausteine, experimentelle Evidenz für deren Ablauf beigebracht und somit plausibel gemacht werden.



Abb. 1: Panorama bei der Ankunft der ersten Expedition in Spitzbergen

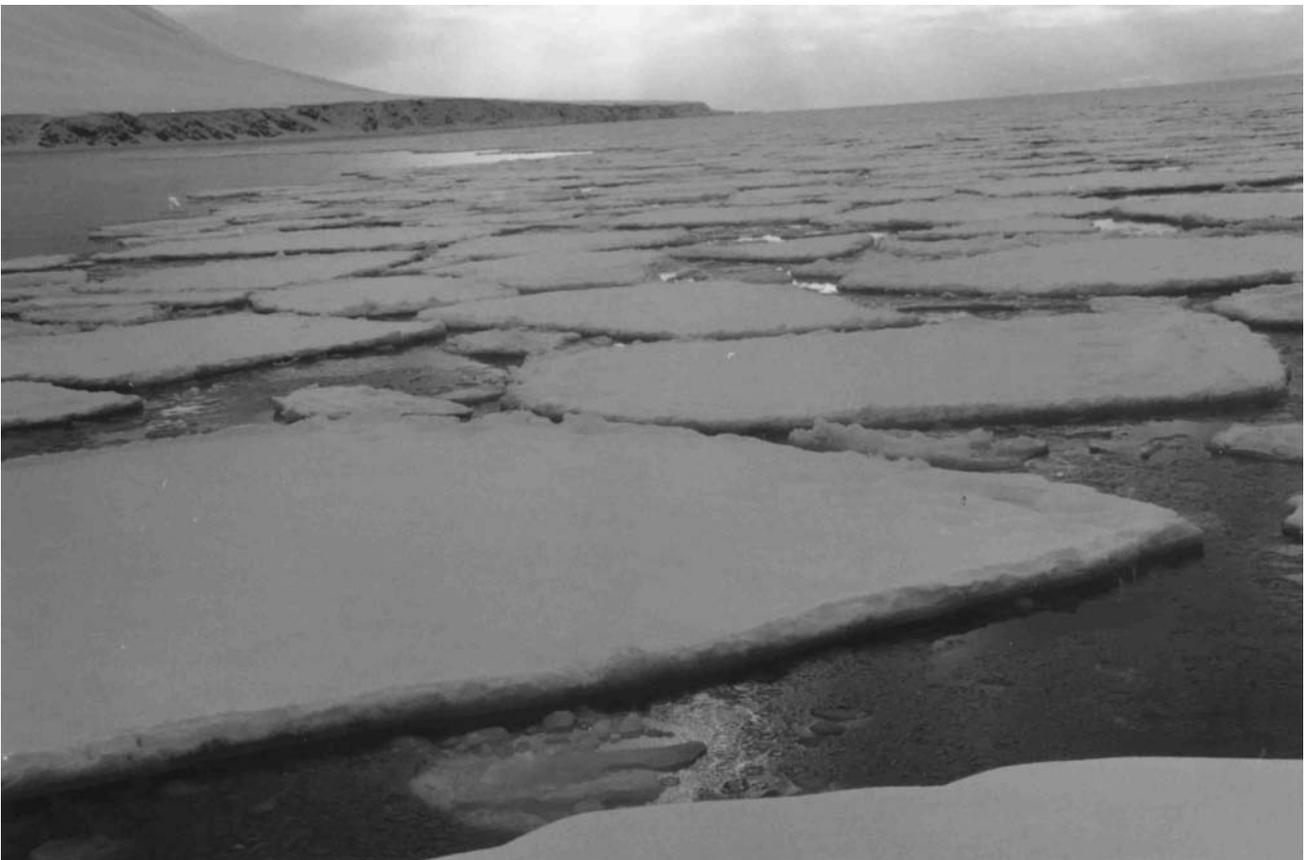


Abb. 2: Frische Neueisplatten bilden sich nach dem kurzen Sommer

In dieser Schrift möchten wir einen neuen Vorschlag zum Prozess der Entstehung des Lebens präsentieren: Meereis bietet hier für zahlreiche Schritte außerordentlich günstige Voraussetzungen. Unsres Wissens ist dieser Vorschlag bisher noch nicht gemacht worden, jedenfalls nicht im Detail. Natürlich muss dies experimentell überprüft werden. Glücklicherweise ist vieles der experimentellen Überprüfung zugänglich, und wir wollen einerseits selber dazu beitragen, andererseits andere Forschungsgruppen ermutigen, in dieser Richtung weiter zu denken und zu arbeiten.

2. Lebensentstehung aus der Sicht wissenschaftlicher Publikationen

Seit die ersten Kulturen entstanden sind, beschäftigte die Menschheit die Frage nach der Herkunft des Lebens. Religionen haben zahlreiche Erklärungen dazu beige-steuert, aber erst seit wenigen Jahrhunderten hat die Menschheit begriffen, dass Erklärungen nur für weitere Schlussfolgerungen taugen, wenn überprüft werden kann, dass sie mit der Realität, d.h. sämtlichen Beobachtungen der Natur, widerspruchsfrei in vollem Einklang sind. Ein (großer) Teil der Erklärungen ist solcher Überprüfung gar nicht zugänglich, er wird als Metaphysik bezeichnet; andere gedankliche Ansätze aber können durch gezielte Beobachtungen, Experimente genannt, überprüft werden. Da in unserer Umwelt Leben reichlich vorhanden ist, war eine plausible Vorstellung, dass es sich spontan aus unbelebter Materie bildet. Es hat Jahrhunderte an Experimenten und erbitterten Disputen gebraucht, um zu beweisen, dass diese Annahme nicht im Einklang mit den gemachten Beobachtungen steht, sondern dass alles Leben wieder von Leben abstammt. Weitere Beobachtungen, z.B. Fossilienfunde, haben gezeigt, dass außerdem die Lebensformen nicht statisch existieren, sondern im Laufe der Zeit einem steten Änderungsprozess unterliegen; seit Darwin haben wir eine Erklärung dafür, die bisher, was evolutionäre Abläufe angeht, mit allen Beobachtungen im Einklang steht.

Wie ist dann aber das Leben auf der Erde entstanden? Eine nicht-metaphysische Argumentation, die zugrunde legt, dass offenbar auf dieser Erde Leben de novo entstanden ist, geht von einem extrem unwahrscheinlichen, zufälligen Zusammentreffen einmaliger physikalisch-chemischer Voraussetzungen aus. Träfe dies zu, bräuchte sich die Wissenschaft um die Erklärung der Entstehung des Lebens nicht weiter zu kümmern: Leben hätte zwar keinen übernatürlichen Ursprung, dessen Entstehung wäre aber dennoch experimenteller Überprüfung unzugänglich. Zumindest für die Wissenschaftler, die sich mit der Entstehung des Lebens beschäftigen, ist diese Herangehensweise aber nicht befriedigend. Sie stellen eine Alternative auf: Die Entstehung des Lebens war eine in ihrer historischen Abfolge vielleicht tatsächlich mehr oder weniger wahrscheinliche Verkettung zahlreicher Prozesse, die für sich allein genommen mit zumindest messbarer, vielleicht sogar hoher Wahrscheinlichkeit abliefen. Dann und nur dann ist es sinnvoll, nach geeigneten Voraussetzungen zu suchen, die die verschiedenen Schritte zum Ablauf gebracht haben könnten. Eine vielleicht eines Tages nachprüfbare Folgerung dieser Hypothese ist, dass Leben als Erscheinung im Universum kein auf die Erde beschränktes Phänomen ist, sondern an mehreren Stellen des Alls, an denen ebenso günstige Voraussetzungen vorgelegen haben, sich mit einer bestimmten Zwangsläufigkeit bilden musste. Die derzeitige terrestrische Erscheinungsform des Lebens wird hingegen sehr wahrscheinlich einmalig sein.

Beweisen lässt sich, dass jegliche Art von Grundbausteinen, notwendig zur Synthese von Erbsubstanz, Gewebe, Zellen oder Gerüstpolymeren, durchaus bereits zu präbiotischen Zeiten vorhanden sein mussten^(2,3). Aminosäuren und andere für Leben wichtige organische Moleküle entstehen als Reaktionsprodukte der Gasmische einer

sauerstoffarmen und damit reduzierenden Uratmosphäre^(4,5), z.B. unter Einwirkung elektrischer Entladungen (Blitzen), wohl zwangsläufig⁽⁶⁾. Speziell sind Synthesewege wie die zu Zuckern⁽⁷⁾ aus Formaldehydreaktionen^(8,9), oder auch die Entstehung von Purinen und anderen Stickstoffheterocyclen⁽¹⁰⁾ und -polymeren⁽¹¹⁾ aus einer Cyanwasserstoff-Polymerisation aus den wahrscheinlichen Urszenarien auf der Erde herleitbar. Alle diese Reaktionswege erwiesen sich durchweg auch als im Labor nachvollziehbar. Selbst der Energietransfer über Phosphat/Pyrophosphat, wichtig für Peptidsynthesen⁽¹²⁾ und biochemischen Energieaustausch insgesamt, zusammen mit der Bildung von Lipiden⁽¹³⁾ als Material für Zellwände, ist unter den Bedingung zur Zeit des Lebensanfangs verstehbar und klappt sogar im Reagenzglas. (Ergänzende Ausführungen zur präbiotischen Synthese von Grundbausteinen sind in Kap. 5.2. zu finden).

Der Ort, ob Erde, All oder andere Himmelskörper (z.B. Mars oder Titan^(14,15,16,17)), an dem Urbausteine und deren Folgeprodukte entstanden sein könnten, ist für den Syntheseweg selbst unerheblich. Überlegungen, die davon ausgehen, dass ein Hauptteil präbiotischer Moleküle aus dem All kommt^(18,19,20,21) verlagern deren Synthese nur an andere Orte, die aber den gleichen physikalischen Gesetzen unterliegen. Einziger Vorteil wäre (wie unten weiter ausgeführt) ein längerer Zeitraum, um diese Syntheseleistung zu vollbringen⁽²²⁾, da im Vergleich zum Universum die Erde zu jung ist, um die postulierten Reaktionsabläufe mit ausreichender Wahrscheinlichkeit weit genug ablaufen zu lassen, um einen Einfluss auf die Lebensentstehung haben zu können.

Hauptproblem ist jedoch die Erklärung für das letzte Stück Weg vom einfachen Molekül bis zur Entstehung informationsbeladener, sich replizierender Makromoleküle. Wie konnten sich Systeme bilden, die in der Lage sind, definierte Erbinformationen zu konservieren und zu nutzen, um damit darwinistische Evolutionsvorgänge in Gang zu bringen? Was hat bewirkt, dass entgegen dem Drang von Reaktionsabläufen zu größtmöglicher Unordnung und Entropievermehrung (also scheinbar entgegen dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik⁽²³⁾), derart komplexe Moleküle wie sie in jeder Zelle üblich sind, quasi aus dem Nichts, entstanden? Um einer realistischen Energiebilanz zu genügen, beziehen deshalb die wichtigsten Theorien zum Lebensursprung immer energetisch inhomogene Zustände ein, die partiell sehr wohl die nötige Ordnung auf Kosten von Entropie-Zunahme in anderen Bereichen zulassen, also in der Gesamtbilanzierung, wie thermodynamisch gefordert, keine Ordnung aus dem Nichts produzieren.

Geordnete Strukturen aus anorganischer Substanz in Form von Kristallen und mineralischen Festkörpern gibt es logischerweise bereits seit der Abkühlung der Urerde. Die Schichtstrukturen von Tonmineralien haben einige Theorien besonders inspiriert^(24,25,26,27). Evolution direkt in Mineralien ist Gegenstand von A. Cairns-Smiths Theorie^(28,29), die bereits Vererbungsabläufe im Kristall postuliert. Unter Transkription von kristall-"geschriebenen" Informationen soll dabei eine Art anorganischen Lebens ablaufen, das schließlich organische Systeme prägt und von diesen wie durch Verer-

bung übernommen wird. Aber auch andere denkbare und vor allem weniger komplexe Reaktionsabläufe, bei denen Mineralien nur die Funktion von Stützstrukturen einnehmen, sind Gegenstand von Publikationen vieler Autoren. Allein die Stabilisierung entstandener Polymerisate durch Anlagerung an anorganisches Substrat ist eine, unter dem Aspekt des Aufbaus komplexer Moleküle, erwähnenswerte Idee. So überstehen Aminosäuren bzw. Proteine, angelagert an Calciumcarbonat-Kristalle, erheblich besser raue Umweltbedingungen, als im gelösten Zustand⁽³⁰⁾. Auch Synthesevorgänge werden durch Oberflächen günstig beeinflusst. Leslie Orgel sieht im Einfluss von Oberflächen den wesentliche Effekt zur Begünstigung von RNA Synthesen⁽³¹⁾, deren Ablauf allgemein als eine der Grundvoraussetzung zum Start des Lebens angesehen wird (Gegenstand der Theorie der RNA-Welt^(32,33,34), s. Kap. 5.7.). Veröffentlichungen über positive Einflüsse von Tonmineralien⁽³⁵⁾ oder Graphit⁽³⁶⁾ auf den UV initiierten Aufbauten von Nukleotiden stützen diese Überlegungen ebenfalls.

Gedanken zum Energietransfer in Zusammenhang mit energetisch aktiven Oberflächen (z.B. an Kristallen aus FeS/Fe₂S) sind u.a. aus der Gruppe um G. Wächtershäuser publiziert worden^(37,38,39,40,41,42). In der Nähe von heißen unterseeischen Quellen (schwarzen Rauchern) könnten die komplexen Vorgänge im Rahmen dieses Redoxsystems die Rolle eines Energielieferanten gespielt haben, der Synthesen organischer Stoffe fördert. Eine andere Theorie postuliert eine Energiequelle über die Entstehung von Pyrophosphat durch kurzzeitige Erhitzung von Meereswasser an den heißen, vom Urmeer umspülten Felsen⁽¹²⁾.

Der Aufbau komplexerer Systeme, setzt die Kompartimentierung in Form von Zellen voraus^(43,44,45), welche ein Auseinanderdriften einmal entstandener Strukturen verhindert. Erst so scheinen dauerhafte chemische Interaktionen denkbar. Grundlegende Gedanken zur Evolution im Rahmen miteinander zusammenhängender chemischer Reaktionsketten in zellulären Systemen sind in der Theorie der Hyperzyklen⁽⁴⁶⁾ formuliert. Basierend auf mathematischer Logik, lässt sich in dieser Theorie von M. Eigen beweisen, dass chemische Reaktionswege mit mehreren aufeinander folgenden Reaktionsstufen und sich wiederholenden Durchlauf-Zyklen, nahezu zwangsläufig evolutionär aufbauende Kraft besitzen und die Zunahme der Komplexität der jeweiligen molekularen Partner eindeutig begünstigt ist.

So ist die Entstehung von Makromolekülen, die (Erb)Information enthalten können, wie RNA, DNA oder möglicherweise Proteinen wohl kein "Wunder", sondern das absolut logische Ergebnis einer Kette von Abläufen, von denen bereits einige Abschnitte verstanden werden (biochemische Details werden in Kap. 5 vertieft). Wahrscheinlich ist die RNA, als reaktionsfähigere und einfachere Version eines Informationsträgers die evolutionäre Vorstufe der DNA⁽⁴⁷⁾. Die entscheidend wichtige Weitergabe einmal gebildeter Information ist eines der Hauptargumente für die Theorie der "RNA-Welt"⁽³²⁾, in der auf autarken RNA-Strängen kodierte Erbinformation die Schlüsselfunktion für jede Weiterentwicklung zu komplexeren Organismen einnimmt. Die Funktionsweise von zweifellos ebenfalls entstandenen Eiweiß-Molekülen^(48,49,50) als Werkzeug dieser RNA-Chemie (Rolle eines Ur-Enzyms⁽⁵¹⁾) oder unter

einer gedanklich völlig anderen Herangehensweise, Proteine selbst als Informationsträger^(52,53), wird konträr diskutiert. Die Argumentationswege der unterschiedlichen Autoren ähneln dabei, wegen des starken Zusammenwirkens von RNA-Erbinformation und Proteinen, realisiert in allen lebenden Systemen auf der Erde, der bekannten Fragestellung, ob die Henne oder das Ei zuerst da waren. Die RNA besitzt das Programm für die Synthese spezifischer Proteine, diese wiederum sind Werkzeug zum Funktionieren dieses Programms. In diesem Zusammenhang werden einerseits RNA-Molekülen selbst die (wenn auch primitive) notwendige Enzymleistung zugesprochen, also ein Beginn ohne einen Proteineinfluss postuliert⁽⁵⁴⁾. Andere Theorien gehen von einer Koexistenz und Kooperation von Protein und Erbinformation von Anfang an aus^(48,55). Selbst die Wirksamkeit von Proteinen allein, als Vorläufer aller "belebten Makromoleküle", ohne RNA-Einfluss (hauptsächlich in der Microsphenen-Theorie von S. Fox vertreten^(56,57)), wird vorgeschlagen.

Als eine der am wenigsten geklärten Fragen gilt die Ursache für die einseitige Chiralität der zum Leben gehörenden organischen Moleküle. In extremer Reinheit tritt hier bei Molekülen mit optisch aktiven Zentren ausschließlich die eine Form beider Enantiomere auf. Es liegt in der Natur der Chiralität (s. Kap. 4.4), dass ohne eine festgelegte enantiomere Zuordnung jedes einzelnen Bausteins im Aufbau von Erbgut keine eindeutige Informationsstruktur entstehen kann. Dies bedeutet Enantiomerenreinheit, und die zu 100%, als absolute Vorbedingung für Leben⁽⁵⁸⁾. Nur wie diese Selektion stattfand, und warum es nicht zumindest zwei Welten mit spiegelbildlichem Aufbau gibt, ist noch immer unverstanden.

Entweder gab es einen Mechanismus, der bereits vor der Lebensentwicklung alle Moleküle eines Enantiomers auf der Erde selektiv abgebaut hat^(58,59,60) oder es liefen Molekülsynthesen ab, die ausschließlich ein Enantiomer verwendeten. Für beide Versionen gibt es theoretische Ansätze (weitere Details in Kap. 4.4 und Kap. 5). Im Ergebnis aller experimentellen Erklärungsversuche zur Chiralität der Natur wird allerdings im Laborreaktor die für Lebensprozesse notwendige chirale Reinheit der Produkte bzw. die Reaktions-Selektivität chemischer Systeme bei der Verwendung von Racematen noch nicht einmal annähernd erreicht.

Störend für die zur Lebensentstehung notwendigen Sortiervorgänge und auch zum Aufbau von Makromolekülen ist mit Sicherheit erhöhte Temperatur⁽³⁾. Die Produktion von kleinen Molekülen als Bausteine, mag erstmal durchaus im Sinne einer energetisch positiven Bildungsbilanz in der Hitze von Vulkanen⁽²⁾, heißen unterseeischen Quellen^(61,40), im Zündkanal eines Blitzes^(62,63) oder unter energiereicher UV-Strahlung^(64,65,35,18) stattgefunden haben. Der Ort für das Sortieren dieses "Chemie-Zoos" sollte jedoch eher in der Kälte und in vorgeordneten Systemen z.B. mit Membran- oder Zellstrukturen^(66,67,68) liegen. Eis in Meteoriten wird in dieser Funktion in einigen Veröffentlichungen erwähnt^(69,18). Meereis als äußerst geeignete Matrix zum Start des Lebens auf der Erde (Tenor dieser Schrift) ist gemäß unserer Literaturrecherche jedoch nirgendwo ausführlich thematisiert (nur bei D. Deamer⁽⁷⁰⁾ und N. Lahav⁽⁷¹⁾ wird dieser Aspekt als weiteres Szenario kurz angeführt, aber nicht weiter

vertieft; die Untersuchungen von Miyakawa et al. ⁽⁷²⁾ weisen immerhin auf denkbare präbiotische Syntheseprozesse im Eis hin).

3. Eis von Spitzbergen

In der Arktis bedeckt Meereis eine Fläche von insgesamt 8 bis 15 Millionen Quadratkilometern. Spitzbergen ist eine arktische Inselgruppe, welche sich zwischen $76^{\circ} 26'$ und $80^{\circ} 50'$ nördlicher Breite erstreckt. Im nordöstlichen Teil ist Spitzbergen praktisch ganzjährig von Meereis eingeschlossen, während die westlich gelegenen Küstenabschnitte durch die Auswirkungen des weit in den Norden reichenden Golfstromes zumindest während einiger Sommermonate weitgehend eisfrei sind. Spitzbergen ist mit dem Flugzeug oder auch mit Schiffen problemlos erreichbar. Darüber hinaus gibt es im Umfeld von den kleinen Siedlungen Longyearbyen und Ny Ålesund auf Spitzbergen eine relativ gute Infrastruktur, wodurch die logistische Unterstützung von Forschungsexpeditionen erleichtert wird. Diese Umstände machen Spitzbergen zu einem idealen Umfeld, um die Entstehung, den Aufbau sowie das Verhalten von Meereis in seiner natürlichen Umgebung mit vergleichsweise geringem Aufwand ganzjährig zu studieren. Während in den westlich gelegenen Fjorden - z.B. im Isfjord in der Nähe von Longyearbyen - im Sommer häufig freies Wasser und zumeist nur in den Wintermonaten junges, frisch gebildetes Meereis auftritt, wird durch die Meeresströmungen im Norden und Nordosten von Spitzbergen - z.B. im Woodfjord oder insbesondere in den Fjorden von Nordaustland - mächtiges mehrjähriges Packeis aus der Nordpolregion angetrieben. Durch die Auswahl geeigneter Beobachtungsstationen auf Spitzbergen können somit alle auftretenden unterschiedlichen Formen von arktischem Meereis das ganze Jahr über kontinuierlich beobachtet und hinsichtlich ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften analysiert werden.

Die Dicke von einjährigem Eis an den Küsten Spitzbergens beträgt, abhängig von den herrschenden Lufttemperaturen bzw. Wetterbedingungen, zwischen 1 und 2 m. Mehrjähriges Packeis kann eine Mächtigkeit von bis zu 6 m erreichen.

Meereis bildet sich, wenn Meerwasser gefriert. Das arktische Meerwasser hat eine Zusammensetzung, welche sich nicht wesentlich von der Durchschnittszusammensetzung der übrigen Weltmeere unterscheidet. In Tab. 1 sind die Konzentrationen und Art des Vorkommens der wichtigsten Ionen im Meerwasser zusammengestellt.

Bestandteil		Konzentration [g/l]	Erscheinungsform
Chlor	Cl	19,87	Cl ⁻
Natrium	Na	11,05	Na ⁺
Magnesium	Mg	1,326	Mg ²⁺
Schwefel	S	0,928	SO ₄ ²⁻
Kalzium	Ca	0,422	Ca ²⁺
Kalium	K	0,416	K ⁺
Brom	Br	0,068	Br ⁻
Kohlenstoff	C	0,028	HCO ₃ ⁻
Kohlenstoff	C	0,010	CO ₂
Strontium	Sr	0,0085	Sr ²⁺
Bor	B	0,0045	H ₃ BO ₃ , B(OH) ₄ ⁻
Fluor	F	0,0014	F ⁻
Sauerstoff	O	0,0007	O ₂
Nitrat		0,0007	NO ₃ ⁻
Silikat		0,0005	SiO ₃ ²⁻
Phosphat		0,0001	PO ₄ ³⁻

Tabelle 1: Konzentrationen und Bindungsart der wichtigsten Ionen im Meerwasser nach E. Sakshaug et al. ⁽⁷³⁾. Einige der Salze zeichnen sich durch jahreszeitlich stark schwankende Konzentration aus die auch in Abhängigkeit der örtlichen Lage in der Arktis variieren kann. Dazu gehören z.B. die Nitrate (NO₃⁻), Phosphate (PO₄³⁻) und Silikate (SiO₃²⁻).

Details zu Eigenschaften von Meereis sind unter ^(74,75,76,77) nachzulesen, wurden im Folgenden aufgenommen und durch eigene Beobachtungen ergänzt.

Die Entstehung von Meereis beginnt, wenn sich das Oberflächenwasser bis auf $-1,9^{\circ}\text{C}$ abgekühlt hat. Wann dieser Zeitpunkt - z.B. im Herbst bei sinkenden Lufttemperaturen - erreicht wird, hängt hauptsächlich von der Vertikalmischung der Wassermassen ab. Meerwasser besitzt, im Unterschied zu Süßwasser, seine höchste Massendichte nahe dem Gefrierpunkt und sinkt daher bei Abkühlung in tiefere Schichten ab. Dabei werden wärmere Wassermassen nach oben an die Oberfläche befördert, wodurch das Gefrieren der Wasseroberfläche selbst bei lang anhaltendem, strengem Frost manchmal monatelang verhindert werden kann.

Wenn Meerwasser zu gefrieren beginnt, bilden sich zunächst viele kleine Eiskristalle von einigen Millimeter Länge, welche im Oberflächenwasser treiben. Daraus entwickelt sich ein zäher Eisbrei, welcher sich in leicht bewegtem Wasser zu abgerundeten kleinen Eisschollen verfestigt (s. Abb. 2). Schließlich bildet sich eine geschlossene Eisfläche, deren Dicke langsam wächst. Die Geschwindigkeit des Dickenwachstums ist abhängig davon, wie schnell die bei der Bildung von neuem Eis an der Grenze zum Wasser freigesetzte Kristallisationsenergie des Wassers von ca. 80 kcal/mol durch die immer dicker werdende Eisschicht von unten nach oben an die kalte Luft abgeführt werden kann. Gelegentlich bricht das Eis während eines Sturms auf. Die entstehenden Eisschollen türmen sich teilweise zu großen Eisbarrieren auf.

Die Prozesse im Eis zeichnen sich durch eine außerordentliche Dynamik aus. Sie modellieren ein Mehrphasensystem aus Wasser, Eis, Salzkristallen und Gasen, das eine sehr komplexe Matrix (Abb. 3 und 4) mit z. T. immer noch wenig bekannten Phänomenen darstellt. Dieser Ort permanenter Ungleichgewichte, stellt (wie später ausgeführt) die besten Voraussetzungen für chemische Reaktionsvorgänge dar. Fluktuierende Systeme dieser Art, auch Eis, werden zum Beispiel von N. Lahav et al. als äußerst günstige Voraussetzung zur Beschleunigung evolutionärer Prozesse angesehen (Zusammenfassung unter N. Lahav 1999 ⁽⁷¹⁾).

In den folgenden Kapiteln sind einige der im Eis von Spitzbergen beobachteten Einzelphänomene zusammengestellt, welche die Besonderheit von Meereis als dynamischen und statischen "Reaktor" verdeutlichen. Danach wird eine qualitative Modellvorstellung über das Material Meereis skizziert.

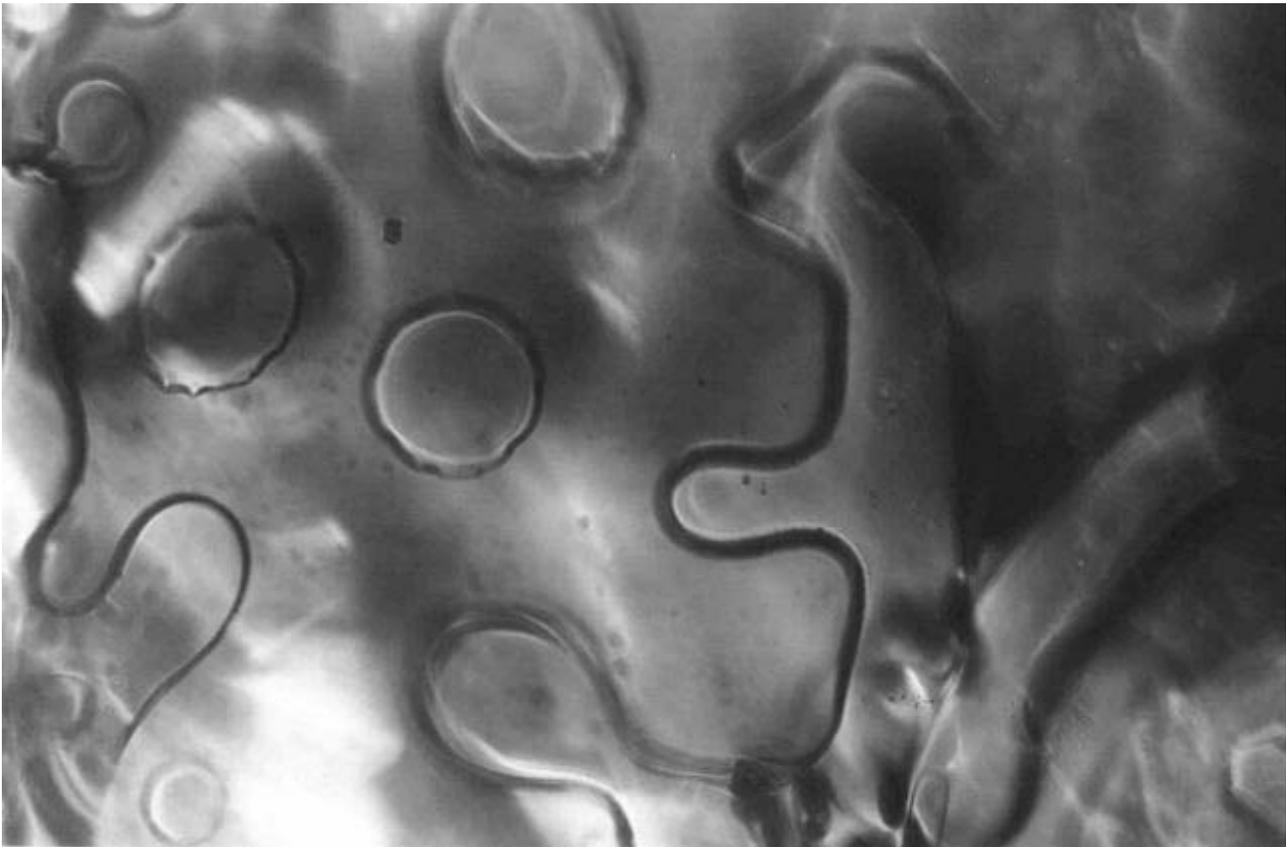


Abb. 3: Membranstrukturen im Eiskörper (Mikroskopaufnahme)

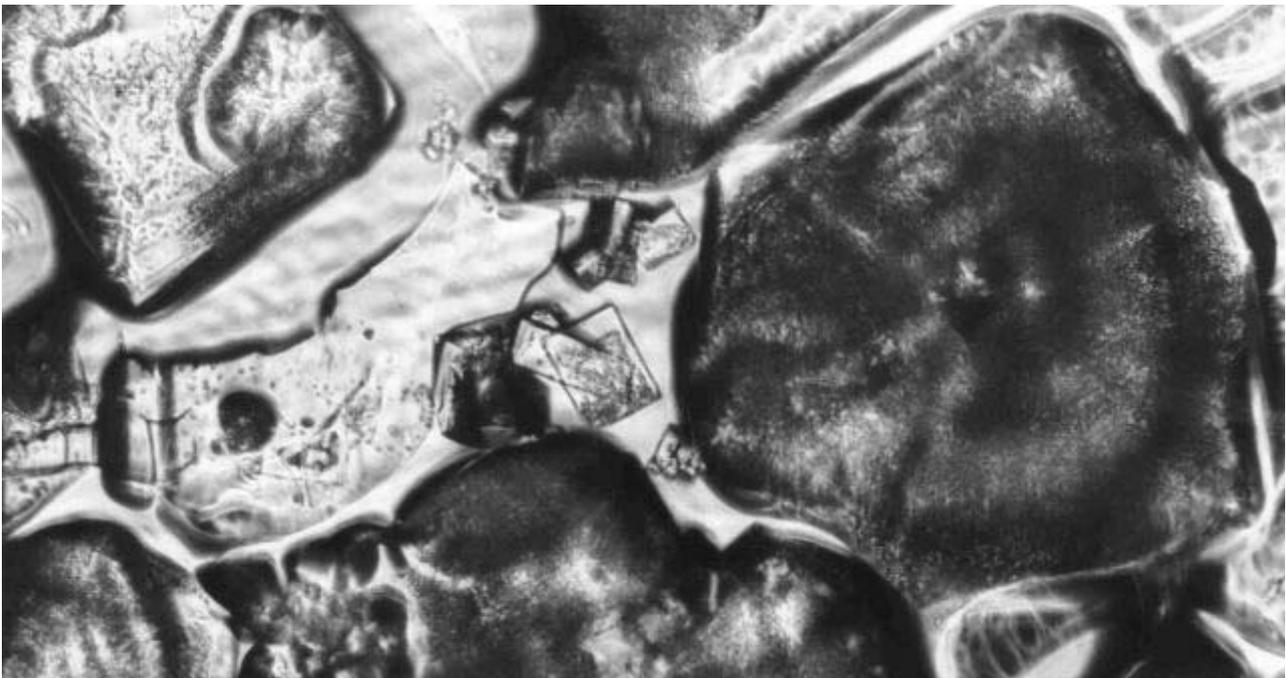


Abb. 4: Kristalline Strukturen in sehr kaltem Meereis (Mikroskopaufnahme)

4. Einige Eigenschaften von Meereis

Bei der Diskussion um die notwendigen Eigenschaften von präbiotischen Szenarien im Meereis, in denen die Entstehung des ersten primitiven Lebens auf der Erde vor 4 Milliarden Jahren von den Autoren für denkbar gehalten wird, spielen die folgenden Fragestellungen eine wesentliche Rolle:

- Sind die räumlichen und oberflächlichen Strukturen von Meereis geeignet, Stoffe zu sammeln, zu sortieren und für Reaktionsschritte vorzubereiten? Inwiefern sind die Reaktionsbedingungen günstig zur Synthese von Makromolekülen? (Kap. 4.1.)
- Wieweit tragen dynamische Vorgänge, wie Aufkonzentration durch Ausbreitung des salzarmen Eiskörpers, dichte- und temperaturbedingte Flüssigkeitsströme, Gasbildung und -lösung sowie Kristallwachstum zum Funktionieren des Eisreaktors bei? (Kap. 4.2.)
- Gibt es energetische Effekte, die in der Lage sind, chemische Bindungen zu aktivieren bzw. chemische Reaktionen zu starten? (Kap. 4.3.)
- Liefern Vorgänge im Meereis Argumente zur Entstehung der biologisch asymmetrischen Chiralität? (Kap. 4.4.)
- Sind die Bedingungen im Meereis förderlich für Reaktionsabläufe bei der Synthese bzw. Replikation von Erbgut, z.B. RNA? (Kap. 5.)

Im realen Eis von Spitzbergen wurden von einem der Autoren (H.T.) zahlreiche Experimente durchgeführt und Messergebnisse gewonnen, um Beiträge zur Beantwortung des oben gestellten Fragenkomplexes zu liefern. Die Versuchsbedingungen wurden in weitem Rahmen variiert. Dabei kam es hauptsächlich darauf an, ein gewisses Grundverständnis über die im Eis ablaufenden sehr komplexen Vorgänge in Verbindung mit gelösten organischen und anorganischen Stoffen zu erlangen.

4.1 Mikrostrukturen und Oberflächeneffekte

Meereis entsteht während des Gefrierens von Meerwasser. Die Bildung von Meereis wird im Wesentlichen durch die in Tab.1 zusammengestellten Parameter für Salzwasser, sowie durch die Besonderheiten beim Gefrieren von Salzlösungen bestimmt (vergl. auch W. Weeks et al.⁽⁷⁶⁾). Damit sind die wichtigsten Rahmenbedingungen für die Entstehung von Meereis festgelegt, unter denen sich die beobachtete, komplizierte Mikrostruktur entwickelt.

Während der ersten Bildung von Eis auf der obersten Wasserschicht werden zunächst regelmäßig geformte Eiskristalle beobachtet. Diese Kristalle besitzen Kanten, Ecken

sowie Symmetrieachsen und breiten sich bei günstigen Bedingungen auf der Wasseroberfläche rasch aus. Wenn die entstandenen Netzwerke von Eiskristallen aneinander stoßen und zusammenwachsen, bildet sich eine zelluläre Struktur. Feste Eiselemente, kleine mit konzentrierter Salzlösung gefüllte Kanälchen (Kaviolen) in einem miteinander kommunizierenden, kapillaren Flüssigkeitssystem, sowie eingelagerte Gasbläschen formen die für junges Eis charakteristische dreidimensionale Struktur⁽⁷⁸⁾. Die angewendete Beobachtungsmethode mit dem Mikroskop ermöglicht wegen der gewissen Transparenz der Eismatrix durch Variation der Scharfeinstellung ein schichtweises dreidimensionales Abtasten der Eisprobe. In einigen Fällen wurde so die Struktur in unbeeinflusstem Eis mit dem direkt auf die Eisfläche aufgesetzten Mikroskop beobachtet, um die durch eine Probenahme verursachten Störungen zu vermeiden. Die Zellen in der Eisstruktur haben Abmessungen zwischen 5 und 50 μm . Abgeschätzt befinden sich innerhalb eines Kubikmeters frischen Eises ca. 10^{15} zelluläre Strukturen.

In einigen Fällen konnte im Eis die Entstehung von Salzkristallen beobachtet werden (Abb. 4). Vermutlich handelt es sich dabei um $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, welche gemäß W. Weeks et al.⁽⁷⁶⁾ bei Temperaturen von $-2,2^\circ\text{C}$ bzw. $-3,6^\circ\text{C}$ aus der Salzlösung auszukristallisieren beginnen. Bei sehr niedrigen Temperaturen bis herab zu -40°C , sowie bei Meereis, welches an der Luft sublimiert, wurden weitere vielfältige Kristallformen beobachtet. Auffällig ist dabei die Ausbildung von charakteristischen Netzstrukturen auf einigen der Kristalloberflächen. Vermutlich werden diese Tieftemperatur-Salzformationen gemäß W. Weeks et al.⁽⁷⁶⁾ gebildet von $\text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (ab -18°C), $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ab $-22,9^\circ\text{C}$) und KCl (ab $-36,8^\circ\text{C}$).

Sofern sich die Eisproben im Temperaturbereich zwischen -2°C und -10°C befinden, wurde beobachtet, dass alle Substrukturen im Eisgefüge hauptsächlich weiche, abgerundete Formen aufweisen (s. Abb. 3). Die festen Eiselemente sowie die mit Flüssigkeit gefüllten Kaviolen und die erkennbaren Salzkristalle scheinen jeweils von Grenzschichten wie von einer dünnen Haut eingehüllt zu sein. Sofern Temperaturgradienten im Eis auftreten, sind Bewegungsvorgänge zwischen den Grenzschichten zu beobachten. Im Kapitel über dynamische Vorgänge im Eis (Kap. 4.2) werden diese Phänomene noch einmal aufgenommen.

In den festen Eiselementen ist das Meersalz stark abgereichert⁽⁷⁹⁾, während die Flüssigkeit in den Kaviolen aus einer mit abnehmender Temperatur zunehmend konzentrierter Salzlösung besteht. Der pH wurde mit einem durchschnittlichen Wert zwischen 6.8 und 7.0 gemessen (der pH kann sich aber, wie aus Publikationen zu ersehen, auch drastisch ändern, s. Kap. 4.3.). Die gemessene Salzkonzentration lag bis zu achtmal über der von normalem Meerwasser. So wurde z.B. in Eisproben bei einer Temperatur von -10°C ca. 80% festes Süßwassereis mit sehr geringen Anteilen an eingelagerten Salzkristallen und ca. 20% Salzlösung mit einem entsprechend fünffach überhöhten Salzgehalt festgestellt. Selbst bei -30°C wurden im Meereis immer noch kleine Zonen und Kanäle, gefüllt mit hochkonzentrierter Salzlösung, beobachtet.

Ähnlich wie die im Meerwasser gelösten Stoffe werden auch feste Partikel - z.B. Staubteilchen aus der Luft und im Meerwasser enthaltene Schwebteilchen gemeinsam mit Mikroorganismen - im Eisgefüge eingelagert und im Fortgang des Gefrierprozesses in den flüssigen Zonen gesammelt. Es wurden im Eis gegenüber der Meerwasser-Partikeldichte ein 10 - 100fach erhöhter Anteil an Teilchen (Größe von 1 - 20 μm) festgestellt. Meereis scheint wie ein schwammartiger Filter zu wirken, welcher die vorbeiströmenden bzw. hindurchsickernden Teilchen in seinem Gefüge anlagert und, zusätzlich zu den Effekten durch das Gefrieren, anreichert.

B. Rode⁽⁸⁰⁾ konnte Kondensationsreaktionen von Aminosäuren bis zu hepta-Peptiden allein durch Gegenwart hochkonzentrierter Kochsalzlösungen (allerdings in der Wärme) nachweisen. Cu^{2+} Komplexe⁽⁸⁰⁾ und Tonminerale^(80,81) scheinen dabei ebenfalls eine zentrale Rolle zu spielen. Obwohl B. Rode warmes Meerwasser und entsprechend eine Aufkonzentration durch Eindampfen von Pfützen auf dem heißen Urgestein als Szenario vorschlägt, sind von den Reaktionsparametern große Parallelen zu den Bedingungen in Meereis festzustellen. Die Komplexbildung durch Cu^{2+} , die schließlich verantwortlich für die Kondensation zu sein scheint, wird unter Eisbedingungen mit Sicherheit ebenfalls ablaufen, wenn auch die Reaktionsgeschwindigkeit der eigentlichen Kondensation Temperatur bedingt vermindert sein wird. Hinsichtlich Aufkonzentration ersetzt der Gefrierprozess das von B. Rode geforderte Eindampfen der Lösung.

Bei Laborversuchen zur Überprüfung von Synthesevorschlägen aus Lebensursprungs-Theorien hilft man sich (wenn nicht in der Hitze experimentiert wird) in der Regel mit der Zugabe einer chemisch aktivierenden Substanz, die die Reaktionen erzwingen soll oder setzt sogar präbiotische Moleküle mit energiereichen Reaktionsgruppen ein. Dies könnte im Meereis nicht nötig sein. Meereis scheint in dieser Hinsicht das erste bekannte nicht heiße präbiotische System zu sein, in dem aktivierende Reaktionsbedingungen bereits enthalten sind und chemische Hilfsstellungen von außen sich möglicherweise erübrigen

Nähere Untersuchungen der Grenzschicht Eis/Wasser weisen auf eine 2 - 200 μm dicke Oberflächen-Schicht hin, die wie ein zäher Film jeden Eiskristall und jede kristalline Fläche umhüllt. Diese Grenzschicht besteht aus räumlich speziell orientiert und aneinander gebundenen Wassermolekülen, die offenbar besondere Eigenschaften aufweisen^(82,83,84). Die Interpretation der Rayleigh- und Ramanstreuung deutet auf geordnete Molekülverbände hin, die weder wasser- noch eisähnlich sind und die Form einer beweglichen Membran mit hoher Anzahl an Wasserstoff-Brückenbindungen besitzen⁽⁸⁵⁾. Bemerkenswert ist, dass diese Schicht bis zu 30min autark bestehen bleiben kann, selbst wenn der Eiskörper bereits vollständig aufgetaut ist (wie auch im Mikroskop von H. T. beobachtet wurde). Es liegt eine hohe Protonenbeweglichkeit an der Oberfläche dieser Aggregate vor⁽⁸⁶⁾. Dies zeigt auch deren NMR-Darstellung, da Protonenbeweglichkeit hier eine der Voraussetzung zur Bildgebung ist und Meereis im Gegensatz zu Süßwassereis im NMR kontrastreiche Strukturen liefert^(87,88,89,90).

Oparin ⁽⁹¹⁾ und Morowitz ⁽⁹²⁾ postulieren die Existenz von Zellen und Membranen (Vesikel) als notwendige Voraussetzung für den Ablauf weiterführender Schritte bei der Entstehung des Lebens. Die Zelle als wichtiges Sortierwerkzeug und Sammelbecken für evolutionär “gelungene” Moleküle ist wahrscheinlich eine unabdingbare Voraussetzung für jede Art von Weiterentwicklung. Die derzeitige Vorstellung geht davon aus, dass Vesikel durch die spontane Bildung von Klein-Kompartimenten aus unterschiedlichsten Arten von Lipidmolekülen unter wässrigen Bedingungen und somit matrixunabhängig entstanden sind ^(67,44,93,94). Meereis liefert hier auch in diesem Fall in seiner speziellen Struktur von vornherein eine extreme Menge an bereits vorhandene Gegebenheiten mit bereits vorgeformten Vesikeln ⁽⁹⁵⁾ und hat insofern gegenüber matrixloser Umgebung, in der sich diese erst bilden müssten, entscheidende Vorteile.

Ergänzend sind Untersuchungen an Eisoberflächen (wenn auch für Tieftemperatur-Eis bei 200 K) erwähnenswert. Es kann ein “teflon-ähnliches” Oberflächen-Verhalten nachgewiesen werden ⁽⁹⁶⁾. Diese Eigenschaft mag dem oben angeführten Flüssigkeitsfilm zuzuordnen sein. Auch andere Arbeiten weisen auf die unpolaren Eigenschaften eines sog. “Protonenrasens”, erzeugt durch regelmäßig ausgerichtete Wassermoleküle in dieser Oberflächenschicht hin ⁽⁸²⁾. Die abnorm hohen Adsorptionswärmen für Kohlenwasserstoffe an Eisoberflächen ⁽⁹⁷⁾ deuten in die gleiche Richtung.

Die speziellen Strukturen, die hohe Beweglichkeit der Oberflächenmoleküle und die unpolaren Eigenschaften lassen Meereisoberflächen daher wie geschaffen für die Initiierung bzw. Katalyse chemischer Reaktionen erscheinen. Tatsächlich gibt es Publikationen (zur Untersuchung von Stratosphäreneis-Reaktionen mit gasförmigen Stoffen durchgeführt), die trotz der Versuchsdurchführung im Vakuum und bei 170-180 K, Analogschlüsse zum Meereis zulassen. Die leichte Ionisierung bzw. Dissoziation von HCl an dem im Experiment eindeutig nachgewiesenen Eisoberflächen-Wasserfilm ⁽⁹⁸⁾ und auch die katalytisch stark beschleunigte Synproportionierung zwischen HOCl und HCl zu Chlor ⁽⁹⁹⁾ in diesem Medium, sind zwar erstaunlich, aber noch mit gängigen Vorstellungen chemischer Reaktionsabläufe erklärbar. Die Chlorierung von am Eis gebundenen organischen Molekülen durch HCl unter Stabilisierung des reagierenden intermediären Carbokations, und dies in Abwesenheit jeglicher Aktivierungsenergie liefernden Prozessen, ist aber eine eher unerwartete und bemerkenswerte Reaktion im Eis. Hervorzuheben ist, dass dies außerdem unter relativ kalten Versuchsbedingungen (185K bzw. 155K ⁽¹⁰⁰⁾) beobachtet wird. In anderen Publikationen wird die Beschleunigung der enzymatischen wässrigen Labor-Synthese von Proteinen durch Einfrieren der Aminosäuren-Reaktionslösung beschrieben ^(101,102). Dies mag in der Aufkonzentration der Reaktanden begründet sein, deutet aber ebenso auf die Reaktoreigenschaften von Eis hin. Die Wahl von Aminosäuren als Ausgangsstoffe in diesem Experiment kommt dabei bereits Abläufen zur Zeit der Lebensentstehung recht nahe. Der positive Einfluss von Eisoberflächen auf chemische Reaktionen wird mit all diesen Beobachtungen eindrucksvoll dokumentiert.

Neben reinen Eisstrukturen wird im Meereis die Oberfläche der bereits erwähnten Vielzahl an mineralischen Partikeln, aus Stoffeinträgen über Mikrometeoriten⁽¹⁰³⁾ oder Stratosphären-Staub^(104,105), selbstverständlich auch eine Rolle spielen. Insofern lassen sich Theorien (ohne näher darauf einzugehen) über eine Begünstigung der Lebensentstehung aus Einflüssen von Mineraloberflächen (nachzulesen z.B. unter^(24,27,29)) als weiteren denkbaren, begünstigenden Einfluss problemlos in die Theorie vom "Meereis-Reaktor" mit einbeziehen.

4.2. *Einflüsse dynamischer Abläufe*

Zur Dokumentation der Vorgänge im Eis wurden mit Mikrosonden die lokalen Temperaturen, pH-Werte, Salinitäten, Druckwerte und Sauerstoffgehalte gemessen. Mit dem Lichtmikroskop wurden unter Verwendung von kalten Lichtquellen die Mikrostruktur und die im Eis sichtbar ablaufenden dynamischen Prozesse beobachtet.

Im Eiskörper treten aufgrund der veränderlichen äußeren Bedingungen lokal erhebliche Temperaturgradienten von bis zu $1^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ bzw. $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ auf⁽¹⁰⁶⁾. Dabei können Druckdifferenzen aufgrund der stark temperaturabhängigen Volumendichte von Eis bzw. Wasser entstehen, welche zu im Mikroskop deutlich erkennbaren Strömungen der Salzlösung in den Kanälen führen und Risse im Eiskörper zur Folge haben. Hier wurden bei Messungen von H. T. gelegentlich lokale Drücke von bis zu 15 bar festgestellt. Druckerhöhung⁽¹⁰⁷⁾, insbesondere in Gegenwart von Salz⁽¹⁰⁸⁾, ist dafür bekannt, Proteinsynthesen günstig zu beeinflussen. Insofern sind diese Besonderheiten im Zusammenhang mit möglichen Abläufen zum Aufbau von Makromolekülen wie Proteinen interessant.

Die mit dem Lichtmikroskop aufgezeichneten Filmaufnahmen im realen Eis zeigten unter verschiedenen Bedingungen Abläufe, die ähnlich wie in einem von Körperflüssigkeit durchströmten, zellulär aufgebauten, lebenden Organismus in einer verwirrenden vielfältigen Mikrostruktur stattfinden. Flexible, sich verändernde Zellstrukturen sind von einer gleichförmig strömenden oder auch pulsierenden Salzlösung durchsetzt. Weitere detaillierte Beschreibungen dieser Phänomene sind in Publikationen unter^(109,110,111) nachzulesen. Die sich gelegentlich spontan bildenden winzigen Gasbläschen wachsen, vereinigen sich oder sind auch in kleinen Kaviolen gefangen, um zu rotieren oder ebenfalls rhythmische Schwingungen zu vollführen.

Wenn natürliches Meerwasser gefriert, fallen mit abnehmender Temperatur aus der immer konzentrierter werdenden Salzlösung nacheinander unterschiedliche Salze in verschiedenen Kristallformen aus. Zunächst bei einigen Minusgraden (unter $-2,5^{\circ}\text{C}$) ist die Bildung von Calciumcarbonatpartikeln zu beobachten. Bei Temperaturen unter -10°C treten Natriumsulfate auf und schließlich folgen bei weiter abnehmenden Temperaturen Magnesium- und Kaliumsalze. Detaillierte Beschreibungen sind bei Assur⁽¹¹²⁾ veröffentlicht. Bei sehr niedrigen Temperaturen ist der Eiskörper - ähnlich

wie ein mineralischer Festkörper - durchsetzt von vielfältigen, unterschiedlichen, winzigen Mineralpartikeln von 1 - 10µm Größe. Deren Oberflächen sind selbst bei diesen Temperaturen keineswegs trocken, sondern von einem feinen flüssigen Film aus hochkonzentrierter wässriger Salzlösung umgeben. Bei -40°C beträgt der Flüssigkeitsanteil im Eiskörper immer noch 1-5 ‰⁽⁷⁶⁾.

Aufgrund der stark wechselnden Verhältnisse im Eis können lokal relativ rasche räumlich begrenzte Schmelz- bzw. Gefrierprozesse auftreten. In einem solchen Fall entstehen durch die sprunghaft veränderte Löslichkeit der Gase im Eis plötzlich kleine Glasbläschen, vermutlich CO₂. Gemeint sind hier Gasblasen, die im Verlaufe des Phasenumwandlungsprozesses aus der flüssigen Phase herausperlen. Gaseinschlüsse, die bedingt durch das ebenfalls eintretende zeitweilige Leerlaufen von oberflächennahen Kaviolen erzeugt werden, entsprechen hingegen sicherlich in ihrer Zusammensetzung der der Luft an der Oberfläche⁽¹¹³⁾. Die Gegenwart von nahezu reinem CO₂-Gas im Eis hätte beispielsweise hinsichtlich der Synthese von Makromolekülen einen äußerst begünstigenden Effekt. Kettenabbruchvorgänge bei Proteinsynthesen treten unter CO₂ weniger auf. So weist Orgel⁽¹¹⁴⁾ darauf hin, dass die Synthese von Proteinen in Gegenwart von CO₂ in höheren Ausbeuten gelingt, da die störende Aminosäuren-Cyclisierung durch reversible Blockierung der Aminogruppe an einem Ende der Kette unterbunden wird. Auch in chemischen Reaktionen in vitro, z.B. bei der Polymerisation von Aminosäureanhydriden, wurde ein ungewöhnlicher katalytischer Einfluss von CO₂ beobachtet⁽¹¹⁵⁾. Ein Reaktionssystem aus reinem gasförmigen CO₂ und flüssigen, amorphen bzw. kristallinen Grenzflächen wurde mit der Zielrichtung "Entstehung des Lebens" bislang noch nicht untersucht.

Das Grenzphasensystem Meereis/CO₂ scheint insgesamt wenig erforscht zu sein. Aktuelle Untersuchungen über eingeschlossenen Gasblasen in Eis, entstanden aus dem Schnee der Arktisoberfläche, zur Bestimmung urgeschichtlicher Atmosphärenzusammensetzung, stützen sich immer noch hauptsächlich auf Publikationen, verfasst in den dreißiger Jahren^(116,117), zitiert bei Heyke⁽¹¹⁸⁾. In letzter Zeit sind zwar einige Aufsätze erschienen zum System Schnee/CO₂^(119,120) und dem Prozess, der abläuft, wenn Schnee Atmosphärenblasen einschließt, die dann irgendwann Bestandteil von Gletschereis werden⁽¹²¹⁾. Aber CO₂-Blasen, die aus der Flüssigphase von sehr kaltem Eiswasser entstehen, werden nach unserer Recherche, nur 1925 von Tamman et al.⁽¹²²⁾ erwähnt. Immerhin heißt es hier: "Kühlt man eine bei 0°C und einer Atmosphäre gesättigten Lösung von CO₂ und O₂ ab, so werden reichliche Mengen von Gas, besonders CO₂, während der Eisbildung entwickelt". Die etwas aktuellere Publikation von Stewart et al.⁽¹²³⁾ beschäftigt sich zwar mit dem System Meereiswasser/CO₂ und der Löslichkeit von CO₂ bis -5°C (also auch in Gegenwart von Eis), nur werden die dynamischen Effekte bei der Salz Aufkonzentration - bedingt durch den wachsenden Eiskörper während des Gefriervorganges - nicht diskutiert und dargestellt. Aus den Diagrammen dieser Publikation kann jedoch geschlossen werden, dass die wie bei Gasen allgemein zu beobachten steigende Löslichkeit mit sinkender Temperatur durchaus überkompensiert werden könnte durch die Gas-austreibende Wirkung der zunehmend höher konzentrierten Salzlösung, so dass letztendlich tatsächlich reines

CO₂ ausgasen müsste. Es zeigt sich hier ein Nachholbedarf in der experimentellen Untersuchung der Löslichkeit von Gasen beim Gefrierprozess wässriger Salzlösungen.

Dementsprechend wird im Meereis CO₂, unabhängig vom Anteil in der Atmosphäre, wahrscheinlich stets in der gleichen (hohen) Konzentration auftreten. Hier handelt es sich (wenn unsere Überlegungen zutreffen), wie bei vielen Phänomenen in diesem Mehrphasensystem, um eine robuste Annahme zu den hier ausschließlich über physikalische Gesetze definierten, reproduzierbar stattfindenden Zuständen.

Durch die Ausgasung eines Teiles des CO₂ wird das Gleichgewicht zwischen Calciumcarbonat, anderen Carbonaten und Kohlensäure stark gestört und es bilden sich, aufgrund des vorübergehenden Mangels an CO₂, Kristalle mit anderen Anionen, wie z.B. Sulfat, Phosphat oder Borat. Dieser beim Gefrieren von Meereis auftretende Effekt zeigt beispielhaft, wie sich im Eiskörper durch Variation der äußeren Temperaturbedingung, zwar wohl definiert, aber doch sprunghaft und unter Umständen nicht direkt reversibel, lokal ganz unterschiedliche Erscheinungsformen und Zustände der kristallisierten bzw. im Wasser gelösten Salze einstellen können (der CO₂-Mangel durch Ausgasung wird erst langsam wieder über Rücklösung aus der Atmosphäre ausgeglichen; langfristig kommt das System dann zum Ausgangspunkt zurück, der Zyklus kann erneut beginnen).

Wird relativ kaltes Meereis von -10°C innerhalb von einigen Minuten bis zum Schmelzpunkt erwärmt, sind im Schmelzwasser zahlreiche schwer lösliche, kleine mineralische Kristalle aus Salzen erkennbar, die sich vor dem Einfrieren offensichtlich in Lösung befanden. Diese Partikel lösen sich äußerst langsam innerhalb von vielen Stunden auf, wahrscheinlich erst dann, wenn sich das durch den vorangegangenen Gefriervorgang gestörte CO₂-Gleichgewicht im Meerwasser erneut aus der Umgebungsluft eingestellt hat. Betrachtet man die Zusammensetzung der Atmosphäre zu präbiotischen Zeiten, muss grundsätzlich ein erheblich höherer Partialdruck an CO₂ (denkbar sind 20 bar⁽¹²⁴⁾) angenommen werden. Dies führte zu eher sauren Meerwasserseigenschaften⁽¹²⁵⁾ und von vorn herein zu einer mengenmäßigen Dominanz an Carbonaten in den komplex ineinander greifenden Gleichgewichtssystemen zwischen Carbonaten, Sulfaten, Boraten, Phosphaten und Kohlendioxidgas^(126,127). Mit Sicherheit wird so - gegenüber Bedingungen in der heutigen Atmosphäre - der spezielle Einfluss (s. Kap. 4.4.) der Carbonat-Kristalle verstärkt gewesen sein.

Alle wichtigen Hypothesen zur Lebensentstehung postulieren die Notwendigkeit von Trennvorgängen. Diese sind im Eis nicht nur aufgrund der Kompartimentierung durch Zellen zu beobachten. Auch schon beim Fließen eines heterogenen Gemisches treten Chromatographie-Effekte auf, wie auch unsere Experimente bestätigen konnten.

Um Trennvorgänge an Stoffgemischen zu dokumentieren, wurden Versuche durchgeführt, in denen Lösungen unterschiedlichster Art in arktischem Meereis eingebracht

wurden. Die hohe Oberflächenaktivität, Flächenkapazität und Variationen in der Weite der Kaviolen, gemeinsam mit der Salzlösung als mobile Phase führt zu einer wirkungsvollen Trennung der Kaviolenfracht. Krebs et al.⁽¹²⁸⁾ haben diese Sortierfunktion gegenüber Organismen beschrieben, jedoch sollte diese Eigenschaft auch zwanglos auf präbiotische Makromoleküle zu übertragen sein. Die flüssigchromatographischen Qualitäten von Eis sind auch für vollständig gelöste und niedermolekulare Stoffe derart ausgeprägt, dass sogar in herkömmlich aufgebauten Chromatographiesäulen, mit Eis als stationärer Phase, akzeptable Trennungen von Vielstoffgemischen in basisgetrennte Fraktionen beobachtet wurden⁽¹²⁹⁾ (hier, ähnlich wie in einem unserer Freilandexperimente, wurden Farbstoffe getrennt). Chromatographische Effekte ließen sich in Versuchen an realem Eis in der Arktis eindrucksvoll bestätigen und werden im Folgenden weiter ausgeführt.

In natürlichem Meereswasser wurden Lebensmittel-Farbstoffe aufgelöst (Azorubin, Cochenillerot, Chinolingelb, Gelborange, Patentblau, Amaranth, Brillantschwarz). Die wässrigen Farblösungen wurden auf die Oberfläche von gewachsenem natürlichem Meereis aufgebracht und bezüglich ihres Ausbreitungsverhaltens unter den natürlichen Kaviolenströmungen im Eiskörper beobachtet. Nach einigen Stunden war die Farblösung in das Eis eingesickert. Dabei haben sich die in dem Lösungsgemisch vorhandenen verschiedenen Farbstoffe voneinander getrennt und in diskreten Zonen im Eiskörper abgelagert (Details s. H. Trinks⁽¹⁾).

Ähnliche Versuche wurden mit Lösungsgemischen von Aminosäuren durchgeführt. Der mit dem Gemisch versetzte Meereiskörper wurde nach ca. 12 Stunden in einzelne Segmente zersägt und bezüglich der im Eis vorhandenen Anteile unterschiedlicher Aminosäuren per Dünnschichtchromatographie analysiert. Dabei wurde, ähnlich wie bei den Versuchen mit den Farbgemischen, eine deutliche Entmischung der unterschiedlichen Aminosäuren beobachtet. Abhängig von der Temperaturverteilung im Eiskörper, der herrschenden Schwerkraft und der Chromatographiezeit reichern sich die Aminosäuren in verschiedenen Bereichen des Eiskörpers unterschiedlich stark an.

In natürlichem Meerwasser wurde mittels Ethidium Bromid eingefärbte Hefe-RNA gelöst⁽¹³⁰⁾. Anschließend wurde das Gemisch bei -5°C bis -10°C gefroren. Mittels eines Fluoreszenzmikroskops lässt sich beobachten, dass die Hefe-RNA sich nicht im Eiskörper ablagert, sondern sich in hochkonzentrierter Form nur in den Flüssigkanälen zwischen den Eiszellen sammelt. Dort in den Kanälen bilden sich aus der RNA spiralförmige Strukturen, welche sich auch nach dem Schmelzen des gesamten Eiskörpers nicht auflösen.

In natürlichem Meerwasser wurden verschiedene Nukleinsäure-Bestandteile - z.B. Thymin, Cytosin, Adenin, Pyrimidin und D-Ribose - gelöst. Die gefilterte Lösung wurde bei -5°C bis -20°C gefroren. Unter dem Mikroskop wurden bei verschiedenen Temperaturverläufen im Labor-Kühlreaktor die entstandenen, wachsenden und verschwindenden kristallinen oder auch amorphen Partikel untersucht. Im Prinzip wurden ähnliche Effekte beobachtet, wie bei dem im Falle des bereits weiter oben disku-

tierten Verhaltens der mineralischen Partikel. Bei abnehmender Temperatur und nach Ausbildung der Eiszellen wachsen in den Flüssigkeitsbereichen im Eiskörper vielfältige Partikelstrukturen. Offensichtlich fallen dabei die im Gemisch vorhandenen, unterschiedlichen Stoffe in gewissem Maße getrennt voneinander aus.

Ein Effekt, dessen Erforschung in den letzten zehn Jahren zunehmend Beachtung gefunden hat, ist die kalte Denaturierung von Proteinen ^(131,132), bzw. insgesamt der Einfluss der Abkühlung wässriger Systeme auf darin solvatisierte Makromoleküle. Makromoleküle, die intern hydrophile und hydrophobe Strukturen besitzen und sich entsprechende in tertiären Strukturen falten, erfahren durch die Solvatisierung in wässrigen Systemen einen erheblichen Energiegewinn ⁽¹³³⁾. So macht der Aminosäuren-Bauplan eine Reihe vom im wässrigen System energetisch stark begünstigten Molekül-Strukturen möglich, bei denen jedoch meist nur eine biologische Funktionen ausübt ⁽¹³⁴⁾ (wie z.B. bei Enzymen). Werden Proteinlösungen abgekühlt, ist kalorimetrisch im Temperaturbereich um Null Grad Celsius ein Phasenübergang, der auf eine Molekülstrukturänderung hinweist, bestimmbar ^(135,136). Hier kommt es wahrscheinlich zu einer partiellen Entfaltung der Tertiär- bzw. Sekundärstruktur. Von Denaturierung zu sprechen, ist hier etwas irreführend, denn in der Regel, zumindest bei weniger komplexen Proteinen, ist dies ein absolut reversibler Prozess, der bei Erwärmung immer wieder zum Ursprungsmolekül zurückführt ^(137,138). Da extremophile Bakterien sich unter anderem dadurch auszeichnen, dass tatsächliche (irreversible) Denaturierungen der körpereigenen Proteine in heißer Umgebung bzw. in der Kälte durchweg nicht auftreten ⁽¹³⁷⁾, kann vorausgesetzt werden, dass frühe biotische Aggregate negative Auswirkungen dieses Effektes mit hoher Sicherheit ebenfalls vollständig verhindern konnten. Für Überlegungen zu Abläufen im System Meereis ist die reversible Proteinveränderung in der Kälte dennoch von größtem Interesse, da hier tiefgreifende Molekülstrukturumwandlungen ohne Bindungsbruch und das nur durch Abkühlen, stattfinden. Feine Struktur-Nuancierungen eines bereits synthetisierten Makromoleküls können so quasi bis zum energetischen bzw. auch biochemischen Optimum "ausprobiert" werden, ohne die Zerstörung des Moleküls insgesamt zu riskieren. In diesem dynamischen Szenario könnte die präbiotische Molekülevolution, z.B. bis zum ersten funktionsfähigen Enzym durch ständiges Falten und Entfalten aus einem zufällig strukturierten Protein bis zur endgültigen Gestalt forciert worden sein. Da Druck und Salzgehalt ebenfalls einen wichtigen Einfluss haben ⁽¹³⁸⁾, sind die Bedingungen im Meereis für derartige Molekülbeeinflussungen als geradezu ideal anzusehen.

4.3. Energiequellen und -effekte

Chemische Prozesse zum Aufbau höhermolekularer Aggregate verbrauchen aufgrund der notwendig ordnenden Vorgänge (Entropie-Einfluß) und der Syntheseleistung an chemischen Bindungen (Enthalpie-Einfluß) Energie. In Lebensursprungs-Theorien, die sich hauptsächlich mit Reaktionen in heißer Umgebung befassen, wird die Liefe-

rung dieser Energie logischerweise aus der hitzebedingten Anregung der Moleküle hergeleitet ^(139,40,12). Für die Synthese einfacher organischer Moleküle hat dies sicher eine wichtige Funktion und läßt sich im Labor-Experiment beweisen. Nur die bevorzugte Reaktion zu Makromolekülen tritt in der Hitze scheinbar nicht ein: Begünstigung der Zersetzung gegenüber der Synthese von Makromolekülen ⁽¹⁴⁰⁾ macht es in einer durchgängig energiereichen Umgebung offenbar eher unwahrscheinlich, dass sich Polymere akkumulieren, vor allem während der langen Zeitspannen evolutionärer Abläufe.

In heißen Systemen fehlen, nach Meinung der Autoren dieser Schrift, in unmittelbarer Nähe zum Bausteinsyntheseort, energetische Senken, in denen nach vollbrachter Reaktion, Bausteine oder erste komplexe Produkte aus dem Energiefluss ausscheren können, um dort moderat weiterzureagieren oder konserviert zu werden. Für die Synthese energiereicher Moleküle, die als chemische Träger zur Aktivierung von Reaktionen fungieren können, ist jedoch die Wärme ein durchaus geeigneter Ort. So entste-

en z.B. Cyanate ⁽¹⁴¹⁾, N-Carboxyanhydride ⁽¹⁴²⁾ oder Polyphosphate ^(12,143) aus vulkanischen Prozessen ⁽¹⁴³⁾, über den Kontakt mit heißem vulkanischem Gestein ⁽¹²⁾ oder kommen auf der Erde als Eintrag extraterrestrischer mit energiereicher UV-Strahlung beeinflusster Materie an ⁽¹¹⁾. Der Transport dieser Stoffe aus jeder Ecke der Urerde zur Weitersynthese im Meereis der Polkappen ist dabei, mit Blick auf die globalen Meeresströmungen, innerhalb akzeptabler Zeiträume problemlos vorstellbar.

Hinweise, dass im Eis für den Lebensursprung wichtige Reaktionen im Dunkeln, bei Temperaturen unter -20°C , ablaufen können, liefern beispielsweise Publikationen zur Oligomerisierung von HCN, einem wichtigen Prozess zum Aufbau von Purinbasen ^(144,72). In einem Fall handelt es sich um eine Probe die 27 Jahren bei -78°C im Kühlschrank gelagert worden war ⁽⁷²⁾. Allerdings bietet Meereis auch für Prozesse die einen energetischen Anstoß brauchen, eine Fülle an Energiequellen, die im Folgenden aufgezeigt und diskutiert werden.

Im Meereis gibt es einige lokal begrenzte und potente Energiequellen, die in unmittelbarer Nähe zu konservierenden, energiearmen Zonen Molekülsynthesen starten können. Der Stofftransfer nach der Reaktion von "heiß" nach "kalt" kann durch die stets vorhandene Kaviolenströmung, durch Schwerkraft oder Diffusion stattfinden. Als Energiequellen im Meereis kommen in Betracht:

- Lichteinstrahlung (aktiv hauptsächlich Ultraviolett),
- elektrisch/elektrochemische Potentiale aufgrund von ionischen Sortierprozessen der Phasengrenze Eis/Wasser,
- Prozesse, die durch Wärmefluktuatation unterhalten werden.

Um mit den Effekten unter Lichteinfluss zu beginnen, findet man selbst in einer aktuellen Publikation von 1998⁽¹⁴⁵⁾ noch den Hinweis, dass es nach wie vor an passenden Modellen mangelt, das System Meereis/Licht ausreichend präzise zu modellieren. Neben der Vielzahl an Publikationen über makroskopische Wechselwirkungen zwischen der Eis- bzw. Schnee-Oberfläche und Licht (z.B.^(146,147,148,149)), die weniger für Prozesse innerhalb des Eiskörpers interessant sein dürften, gibt es auch einige Hinweise auf Sonneneinflüsse, die für Eis als Reaktor von Bedeutung sein könnten.

Die hohe Reaktivität des Systems Eis/UV-Licht spiegelt sich in Untersuchungen wieder, die die Umsetzung persistenter (und damit eigentlich besonders reaktionsträger) Umweltgifte an Atmosphäreis beschreiben (Zusammenfassung bei Klan et al.⁽¹⁵⁰⁾). Viele Forschungsgruppen interessieren sich speziell für die Chemie präbiotischer Moleküle in Eis unter UV im Weltraum, also unter Bedingungen, die typischerweise in Meteoriten auftreten^(18,151). Es ist allgemein anerkannt, dass im Meteoriten-Eis (wenn auch bei Tieftemperatur und Vakuum) unter dem Einfluss der UV-Strahlung aus präbiotischen Synthesemolekülen (wie CO₂, CH₄, NH₃) Aminosäuren, Carbonsäuren und anderen z.T. polare Verbindungen entstehen^(152,64,69,153). Diese Publikationen deuten alle auf einen sehr aktiven Chemismus im Eis hin. Es ist den Autoren dieses Buches jedoch keine Publikation bekannt, in der UV bedingte Synthesen im Meereis beschrieben werden, auch wenn diese unserer Meinung nach auftreten sollten.

Da Meteoriten ebenfalls Salze in ihrem Eismantel enthalten und hier sehr ähnliche Inhomogenitäten wie im Meereis auftreten, mit fester und sogar flüssiger Phase (trotz Weltall-Bedingungen) in Kaviolen neben anorganischen Kristallen⁽¹⁵⁴⁾ können in einem Analogieschluss deren chemische Reaktionen für Meereis durchaus übernommen werden. Die oberflächennahen Eiskaviolen des Meereis sollten dabei wie Küvetten wirken, die über Rückspiegelung, Brechung und Streuung den Einfluss von UV lokal wesentlich verstärken⁽¹⁵⁵⁾, aber auch die durch UV beeinflusste Dicke der Reaktor-Eisschicht begrenzen. (Auf mögliche chirale Einflüsse dieser Strahlung wird in Kap. 4.4. eingegangen.) Durch den Transport der Reaktionsprodukte in lichtgeschützte Regionen wird ein Transfer in andere Reaktionsmilieus bewirkt. Dort sind sie nicht nur dem Synthese/Abbau-Gleichgewicht entzogen, sondern können in der energieärmeren Zone an langsameren, nur noch modifizierenden Folgereaktionen teilhaben (z.B. Einflüsse der Wärmefluktuatation - s. u. - und die oben bereits beschriebenen reversiblen Denaturierung). Vorversuche unter diesem Aspekt wurden durchgeführt und sind in Kap. 6.1 beschrieben.

Der Großteil der Moleküle, die in lebenden Organismen wichtige Funktionen haben, sind polar bzw. sogar ionisch (z.B. Aminosäuren, Nucleinsäurebausteine, Phosphate). Elektrostatische Phänomene werden einen besonderen Einfluss auf diese Moleküle haben, sowohl bei deren Synthese, als auch bei deren Verknüpfung untereinander und in der Sortierung von Reaktionsprodukten.

Derartige Prozesse gibt es in beachtenswertem Ausmaß im Meereis. Die elektrostatischen und -dynamischen Besonderheiten von Eiskristallen zeigen sich z.B. beim Zerplatzen von Hagelkörnern, bei denen in diesem Moment eine ungewöhnlich hohe Oberflächenladung erzeugt wird ^(156,157); dies ist z.B. eine der Ursachen für Blitze in Gewittern. Aufladungseffekte in gefrierenden Salzlösungen resultieren hingegen meist aus einer Ladungsumverteilung der Ionen, verursacht durch den Gefriervorgang selbst. Dieser von Workman und Reynolds erstmals beschriebene Effekt ⁽¹⁵⁸⁾, führt (allerdings nur) beim Gefrieren zu einer Ladungsumverteilung, bedingt durch Differenzen in der Ionenbeweglichkeit der vom wachsenden salzarmen Eiskörper verdrängten unterschiedlichen Ionenarten ^(159,160). Nach einer überschlägigen Berechnung von Workman und Reynolds ⁽¹⁵⁸⁾ wird durch die Eisbildung an den Polkappen ein erhebliches elektrostatisches Potential aufgebaut, denn pro gebildeten Milliliter Neueis bilden sich Ladungsflächen von ca. 10^{-5} Coulomb. Da an den Polkappen Wasser/Eis-Umwandlungen im Kubikkilometer-Maßstab typisch sind, betrifft dieser Effekt immerhin Ladungen im Bereich von einigen 10^{10} C.

Durch das oben beschriebene unterschiedliche Verhalten von Ionen an der wandern den Eisphasengrenze werden Kationen und Anionen in Lauffronten auseinander gezogen und damit sortiert. Zum zwangsläufig eintretenden Ladungsausgleich setzt eine OH^- bzw. H_3O^+ Ionen-Gegenbewegung ein. Dadurch kommt es lokal zu erheblichen pH-Änderungen in der Salzlösung (bis pH12 ⁽¹⁵⁹⁾). Die durch den Gefrierprozess bedingte Ladungsauftrennung kann elektrostatisch zu Potentialen von einigen Volt zwischen Salzlauge und Eiskörper führen ⁽¹⁶¹⁾. Bei der Abscheidung von Eisfilmen auf Alumosilikat-Mineralien wurden fluktuierende Potentiale mit Spannungsspitzen bis sogar 50V festgestellt ⁽¹⁶²⁾. Da sich im Meereis ebenfalls eine Vielzahl an mineralischen Partikeln aufhalten, sollte in Betracht gezogen werden, dass dieser Mineraloberflächen-Eis-Effekt ebenfalls einen weiteren Beitrag zu elektrostatisch induzierten Reaktionen im Eisreaktor leisten kann.

Die tatsächlichen Einflüsse derart drastischer Bedingungen auf Syntheseprozesse im Eis, lassen sich nur vage vermuten; Publikationen über genauere Untersuchungen wurden keine gefunden. Es ist davon auszugehen, dass die parallel zur Eisfläche ausgerichteten, wie Kondensatoroberflächen wirkenden, wandernden Ionenfronten zur Sortierung der Moleküle entlang ihres Weges erheblich beitragen werden. Elektrochemische Prozesse könnten unter diesen Bedingungen erleichtert ablaufen. Die pH-Schwankung wird die Reaktivität der Moleküle zusätzlich verstärken und (lebens)wichtige Reaktionen wie z.B. Kondensation bzw. Veresterung begünstigen oder vielleicht sogar erst ermöglichen.

Energieströme, im Rahmen des Wärmehaushaltes durch Sonneneinstrahlung auf die Erde, betreffen die gesamte Oberfläche des Planeten. In nicht vereisten Regionen ist von einer schwachen wärmebedingten Anregung der Moleküle und dadurch leicht beschleunigten chemischen Abläufen als Folge einer Temperaturerhöhung auszugehen, ohne dass sich ein Einfluss auf lebende Organismen nachweisen ließe; anorganische Materie bleibt ebenfalls nahezu unverändert. Im Meereis bedingt dieser Ener-

giefluss hingegen, neben dem ähnlich schwachen Effekt der Erwärmung bzw. Abkühlung des Gesamtsystems, erhebliche Auf- bzw. Abbauprozesse des Eiskörpers^(163,164) mit allen seinen Einflüssen auf Salze und Oberflächen. Nilsson et al.⁽¹⁶⁴⁾ beziehen diese Effekte ausdrücklich in ihrer Energie-Bilanzierung der Arktisoberfläche mit ein. Nach Meinung von Nilsson et al. wurden die permanenten Phasenumwandlungseffekte in ihrer Funktion als Energiequellen bzw. -senken bislang viel zu wenig berücksichtigt. Durch den Wärmefluss zwischen Meer, Eis und Atmosphäre werden in außerordentlicher Dynamik permanent neue Kristalloberflächen (aus Eis und Salzen) erzeugt oder aufgelöst. Wie bei anderen aktiven Oberflächen wäre es denkbar, dass die kristallinen Eisflächen und Kristalle matrixähnliche Unterstützung sowohl zur Katalyse chemischer Prozesse (s. Kap. 4.1.), als auch zum Aufbau von Makromolekülen (s. Kap. 5) beitragen. Im Unterschied zu Mineralien, ist hier jedoch günstigerweise eine stets frisch gebildete Matrix aktiv. Unabhängig von der Adsorptionskraft der Eisoberfläche geschieht außerdem die Desorption zwangsläufig beim Auftauen, ohne dass Adsorptionskräfte überwunden werden müssen, die in der Mineralmatrix häufig Makromoleküle unlösbar festhalten. Letzteres kann in anderer Matrix orientierten Lebensursprungstheorien anderer Autoren durchaus als ein argumentativer Schwachpunkt gesehen werden.

Bildlich gesehen könnte man Eis als eine Art Prägestempel verstehen, der beim Hineinwachsen in die angereicherte "Reaktions"-Lösung unterschiedlichsten Molekülaggregaten seine Struktur aufprägt, um dann wieder Raum zu lassen für Prozesse die oberflächenunabhängig ablaufen können. In diesem Zusammenhang sei auf die Besonderheit von Eisflächen bezüglich Struktur (Kap. 4.1) und Chiralität (Kap. 4.4.) hingewiesen. Direkt erkennbar ist dieser Präge-Prozess z.B. in strangförmigen, z. T. geschraubten Strukturen, die nach Gefrieren und Auftauen von salzhaltigen Vielstofflösungen (auch in den Versuchen von H. T.) stets beobachtet wurden.

Die thermischen Energieströme bewirken im System Eis/Kaviolenwasser/Gas sowohl statische, als auch dynamische Einflüsse, die beeinflusst durch den wechselnden, witterungsbedingten Wärmefluss, in dieser Abfolge und Vielfältigkeit in kaum einem anderen natürlichen Dreiphasensystem anzutreffen sind.

4.4. *Begünstigung von Chiralität*

Der Begriff Chiralität umfasst Struktur, Verhalten und Auswirkung von Stoffen die eine Links- bzw. Rechtshändigkeit aufweisen, d.h. Bild und Spiegelbild sind nicht durch Drehungen oder Klappung zur Deckung zu bekommen.

Gegenüber achiralen Einflüssen (z.B. unpolarisiertem Licht, Reaktionen mit nicht chiralen anderen Molekülen) ist das chemische und physikalische Verhalten der Enantiomere (Bild und Spiegelbild) gleich. In chiraler Umgebung hingegen (in polarisiertem Licht, bei Wechselwirkung mit Oberflächen chiraler Struktur oder in der

Reaktion mit anderen chiralen Molekülen) sind Enantiomere physikalisch und chemisch deutlich voneinander unterscheidbar (Details zu dem Thema finden sich bei H.C. Christen und D. Rein ^(165,166)). Im Mengenverhältnis 1:1 spricht man von einem Racemat. Hier heben sich unter einigen Versuchsbedingungen beide Einflüsse auf (z.B. scheint polarisiertes Licht unbeeinflusst). Allgemein gilt, dass nicht-chirale Syntheseprozesse chiraler Stoffe Racemate erzeugen, also weder Bild noch Spiegelbild bevorzugt werden.

Die belebte Natur zeichnet sich durch vorwiegend aus Kohlenstoffeinheiten aufgebaute Strukturen aus. Bis auf wenige Ausnahmen (z.B. der Aminosäure Glycin) sind diese Einheiten chiral, da mindestens ein Kohlenstoffatom des Moleküls mit vier unterschiedlich aufgebauten Molekülteilen verbunden ist. Mit jeder weiteren chiralen Kohlenstoffeinheit im organischen Molekül gibt es also zwei Möglichkeiten der chiralen Ausrichtung. Entsprechend gibt es bei Molekülen mit n asymmetrischen Kohlenstoffeinheiten 2^n sterische Alternativen; zusätzlich zu den Enantiomeren können natürlich auch noch diverse Diastereoisomere auftreten.

Es kann also formal eine ungeheure Vielfalt an isomeren Kohlenstoffverbindungen auftreten, allein bedingt durch die Chiralität der Bausteine. In der Natur ist dies jedoch nicht der Fall: Belebte Materie unseres Lebensraumes tritt in absoluter Enantiomeren- und Diastereomeren-Reinheit des jeweils verwendeten Bausteines auf. Z.B. kommen in der Natur ausschließlich L-Aminosäuren und D-Ribosemoleküle vor. Dies ist andererseits unter dem Aspekt einer Biosphäre, in der ein chirales Moleküle mit einem anderen chiralen Molekül reagiert, zwingend notwendig, denn chirale Moleküle untereinander "erkennen" eindeutig "rechts" und "links" (dies ist die direkte Auswirkung ihrer Chiralität) und die "Entscheidung" in der Synthese muss eindeutig für einen von beiden ausfallen, da es sich unter diesen Bedingungen um deutlich unterschiedliche Substanzen mit durchaus unterschiedlichen Reaktionsweisen handelt.

Leider gibt es noch keine schlüssige Theorie, wie die ersten chiralen Substanzen selektiert wurden. Die Idee, dass quasi durch Zufall ein Enantiomer in den ersten präbiotischen Synthesen lokal überwog und anschließend in einer Kettenreaktion andere Moleküle gleicher Chiralität koppelte, entspricht dem Prinzip eines sich selbst aufschaukelnden Automatismusses ^(167,168). Der kleine Vorsprung des "Gewinners" würde sich zu Ungunsten des erfolgloseren Enantiomers stets vergrößern. Nur erweisen sich in allen Synthese-Versuchen biotischer Moleküle (speziell im Aufbau genetischen Materials) "falsche" Enantiomere durchaus als reaktionsfreudig und werden ungeachtet ihrer Chiralität eingebaut ^(58,169). So laufen biochemische Abläufe (wie z.B. der Doppelstrangaufbau bei der Replikation) in racemischer Umgebung schnell unkontrollierbar chaotisch ab und kommen dann zum Erliegen ⁽⁶⁰⁾. Es gibt Überlegungen zu stabileren genetischen Alternativmolekülen, einer Art Prä-RNA ^(170,171) mit einem Gerüst ohne asymmetrische C-Atome, die aber sonst in ihren strukturellen Eigenarten ⁽¹⁷¹⁾ und Reaktionen ⁽¹⁷²⁾ mit RNA vergleichbar sind. Dies verschiebt jedoch die notwendige chirale Selektion auf ein späteres Entwicklungsstadium, ohne über

den letztendlich notwendigen Übergang zu chiralen Molekülstrukturen Auskunft geben zu können.

Die logische Konsequenz ist also, für den Ort des Lebensbeginns eine eindeutige Chiralität zu postulieren ⁽¹⁶⁹⁾. Nur wie kam es bis dahin zu der Diskriminierung eines Enantiomeres?

Die spontane, selektive Kristallisation enantiomerreiner Kristalle aus dem Racemat führte zur Entdeckung der Chiralität (1820, Pasteurs Beobachtungen an Weinsteinkristallen). In der Summe treten hier beide Arten Kristall zu gleichen Teilen, aber nebeneinander, auf. Der asymmetrische Impuls liegt im Sortieren der Probe, bei Pasteur manuell durchgeführt. Mikroskopisch liegt zwar Chiralität vor, makroskopisch ist der Zustand aber racemisch (trotz der Trennung unter der Kristallisation).

Da es in der unbelebten Welt durchaus anorganische chirale Stoffe gibt, liegt es nahe, in der Auswirkung chiraler mineralischer Oberflächen auf die Kristallisation den möglichen Impuls für eine Veränderung des Enantiomeren-Verhältnisses zu suchen. Bekannt für ihre chiralen Oberflächen sind Quarz, Tonminerale oder Feldspat ^(30,173,174), aber es gibt auch Kristalle, die erst durch Gitterfehler chiral werden (z.B. Eisensulfid, FeS ⁽⁴²⁾, besonders erwähnenswert, da diesem Stoff wichtige Energie-transfer-Funktionen in der von G. Wächtershäuser vorgeschlagenen Theorie zugeordnet werden). Sammelt man D- bzw. L-Addukte getrennt von den unterschiedlich ausgerichteten Kristallflächen ab, so kann (ähnlich wie bei Pasteur) lokal eine asymmetrische Induktion nachgewiesen werden ⁽³⁰⁾. Global und integral über alle existierenden Oberflächeneinflüsse gelangt man jedoch auch hier immer wieder zu dem Enantiomeren-Verhältnis 50:50%, also dem unbeeinflussten Racemat ⁽¹⁷⁵⁾.

Besonders die im Rahmen der Lebensentstehung wichtigen Aminosäuren neigen unter Laborbedingungen eher dazu, in racemischen Mischkristallen (Konglomeraten) auszukristallisieren. Neuere Veröffentlichungen weisen jedoch auf eindrucksvolle Szenarien hin, in denen gerade diese Aminosäuren-Gemische dazu bewegt werden können, chiral und sogar asymmetrisch chiral auszukristallisieren. Die Konglomeratbildung wird z.B. verhindert durch Zusätze in der Lösung (z.B. Glycin ⁽¹⁷⁶⁾) und allein die Gegenwart von Sediment-Oberflächen (mögliches Szenario der Strand der Urmeere ⁽¹⁷⁷⁾) kann Konglomerate verhindern. Asymmetrische Beeinflussung geschieht natürlich bei Zusatz reiner enantiomerer Impfkristalle ⁽¹⁷⁸⁾, aber auch, wie eine hervorhebenswerte aktuelle Publikation beschreibt, asymmetrisch, spontan und ohne Außeneinwirkungen. Hier wird die asymmetrische Kristallisation eines Isomers aus einer wässrigen Aminosäuren-Lösung beschrieben ⁽¹⁷⁹⁾. Auch zur Verwunderung der Autoren dieser Publikation erwies sich eines der Enantiomere als schwerer löslich und reicherte sich somit im Kristallkuchen an. Den Drang spezieller Systeme zu homochiralen Kompartimenten (allerdings ohne Asymmetrie) beschreiben auch Schalley et al. ⁽¹⁸⁰⁾, denen Octamere von Serin mit erstaunlicher chiraler Reinheit bei der Elektrospray-Ionisation in Massenspektrometern aufgefallen sind. Diese, z. T. gängiger Schulmeinung widersprechenden (und sicher auch noch zu verifizierenden) Er-

gebnisse, zeigen, dass hinsichtlich Kristallisationsprozessen durchaus noch neue Erkenntnisse zu erwarten sind.

Andere Theorien zur asymmetrischen Induktion von Chiralität basieren auf Energie-Einflüssen, z.B. dem winzigen Stabilitätsunterschied zwischen enantiomeren Atomstrukturen oder in Wechselwirkung mit energiereicher, elektromagnetischer, polarisierter Strahlung.

Aus minimalen Unterschieden im Elektron/Kern-Verhalten (durch Paritätsverletzung eines Elektrons der Enantiomere ⁽¹⁶⁶⁾) lässt sich eine energetische Differenz von 10^{-19} eV errechnen ⁽¹⁸¹⁾, aus der sich über statistische Überlegungen ein gewisser Aufschaukeleffekt herleiten lässt. Über den längeren Einfluss dieser chiralen Induktion auf Abbau und Synthese chiraler Stoffe soll letztendlich ein Enantiomer in 100% Reinheit erzeugen werden ^(182,181,166). Allerdings wäre der verhältnismäßig kurze Zeitraum von 300 Millionen Jahren, in dem Leben auf der Erde entstanden sein muss ⁽¹⁸³⁾, nicht ausreichend für derartige Entwicklungen. Ausweg wäre hier eine bereits weit vor der Entstehung der Erde stattfindende Synthese präbiotischer Moleküle im Welt- raum, deren chirale Selektion (wie oben vorgeschlagen) und erst dann ihr Eintrag auf den jungen Planeten ^(184,21). Diese Gedanken sind nach einem Anstoß durch Arrhenius ⁽¹⁸⁵⁾ in vielen Werken auch unter dem Titel "Panspermie" angeführt.

Die Auswirkungen der tiefen Temperaturen im Weltraum zur Zeit der chiralen Selektion sind Bestandteil ergänzender Überlegungen zur Ausnutzung dieses Energieunterschieds auf Enantiomere. Bei einer Temperatur von einigen Kelvin ist für Festkörperstrukturen hypothetisch eine Bose - Kondensation vorstellbar, in der der energetische Unterschied der gefrorenen Enantiomere sich immerhin auf 10^{-10} eV vergrößern würde ^(182,186) und somit das Überleben des stabileren Enantiomers theoretisch etwas wahrscheinlicher wäre.

Weltraumbedingungen und der Einfluß circular polarisierten Lichtes auf Meteoriten-Materie sind Gegenstand einige anderer Theorien ^(58,187,169,152,65). Das im All häufig anzutreffende circular polarisierte UV-Licht (als Strahlung von Neutronensternen) hat genau den nötigen chiralen Einfluss, der Enantiomere unterschiedlich beeinflussen kann. Es wird postuliert, dass präbiotische Ausgangsstoffe, die in Meteoritenoberflächen häufig anzutreffen sind, durch circular polarisiertes Licht asymmetrisch abgebaut werden ^(19,188). Das hieße (in Zusammenhang mit dem Postulat der Panspermie), die Erde wäre einem permanenten chiralen Stoffeintrag durch Meteoriteneinschläge ausgesetzt gewesen. An einigen Meteoritenfragmenten ist mit widersprüchlichen Ergebnissen versucht worden, chirale Asymmetrie der mitgebrachten Stoffe nachzuweisen ^(189,190,152,191). Möglicherweise sind diese Ergebnisse aufgrund der außerordentlich problematischen Analytik ⁽¹⁹²⁾, unter vollständigem Ausschluss biotischen Materials, voneinander abweichend und deshalb widersprüchlich. Dass ein sehr hoher Grad enantiomerer Reinheit durch selektive Zerstörung eines Enantiomers erreichbar sein könnte ⁽¹⁹³⁾, erscheint angesichts der Realität des Labor-Experimentes jedoch eher unwahrscheinlich, da statt der notwendigen 100% nur maximal einige

wenige Prozent chiraler Asymmetrie erreicht werden ^(169,19) und dies auch erst nach fast vollständiger Zerstörung des racemischen Ausgangsmaterials.

Dieser kurze Überblick von bislang publizierten Versuchen, Wege zur natürlichen Chiralität aufzuzeigen, soll einerseits deutlich machen, dass außer mehr oder weniger plausiblen Gedankengängen und mäßig erfolgreichen Laboruntersuchungen, keine beweisbare Chiralitäts-Theorie existiert. In diesem Zusammenhang wird eine Vielfalt an Abläufen beschrieben, die z. T. sehr wohl auch im Meereis möglich sind, bzw. durch diese Umgebung sogar mehr begünstigt werden könnten, als in anderen Medien. Im Folgenden werden einzelne Themen noch einmal aufgegriffen und unter dem Aspekt der Bedingungen im Meereis diskutiert.

Die Bildung von Kristallstrukturen in spiraler Anordnung und damit der Bild/Spiegelbild-Alternative (von Chiralität zu sprechen ist vielleicht etwas weit gegriffen), stellt ein bei der Entstehung von Kristallen häufig anzutreffendes Phänomen dar. Anschaulich zeigt sich dies schon in einem einfachen Experiment, bei dem Kugeln in einen Standzylinder gefüllt, zwangsläufig Helixstrukturen einnehmen ⁽¹⁹⁴⁾. Entsprechend trifft man in Eis häufig spirale Strukturen an ^(195,196,197), die gerade bei den dort herrschenden Temperaturgradienten im 1°C/cm Bereich (vergl. Kap. 4.2) bevorzugt gegenüber planaren oder chaotischen Strukturen gebildet werden ⁽¹⁹⁸⁾. Deshalb ist es auch plausibel, dass fädige Kristallite, die sich entlang der Kaviolen gebildet haben, Helixstruktur einnehmen ⁽¹⁾.

Weitere chirale Einflüsse durch Kristallstrukturen sind von der großen Menge an Staubpartikeln im Eis, häufig aus anisotropem Tonmaterial, zu erwarten. Zusätzlich entstehen (und vergehen), entsprechend der Änderung der Salzkonzentration innerhalb der Kaviolen, größere Mengen an Calciumcarbonat-Kristallen, deren chirale selektive Adsorptivität z.B. gegenüber L- und D-Aminosäuren bereits bekannt ist ⁽¹⁷³⁾. Die Vielfalt an Einflüssen einer mineralischen Matrix mag, ähnlich wie an den anderen Schauplätzen der entsprechenden Theorien, zur Förderung eines Isomers beitragen und ist eben auch für Reaktionen im Meereis ein interessanter Aspekt, chirale Induktion hervorzurufen.

Im Rahmen dieser Überlegungen und angesichts der neueren Publikationen zum Einfluss von Kristallisation auf Chiralität (s. o.), wird es für denkbar gehalten, dass sich die D- bzw. L-Form von z.B. Aminosäuren jeweils mit unterschiedlich starker Affinität an den verschiedenen Kristalloberflächen von Meereis anlagern. Dieser Unterschied wird hier postuliert und würde sich insofern von den bei Quarzoberflächen herrschenden Verhältnissen unterscheiden. Ein derartiges Verhalten würde zu einer lokal begrenzten Entmischung bzw. auch Diskriminierung der verschiedenen Formen der Aminosäuren führen, zusätzlich unterstützt durch die Chromatographieeffekte an den Eisoberflächen.

Im Meerwasser wurden im Versuch verschiedene Aminosäuren-Racemate gelöst. Mittels eines Polarimeters wurde der optische Drehwinkel dieser Lösung erwartungs-

gemäß mit $0,00^\circ$ Drehwinkel gemessen. Die Lösung wurde einem Gefrierprozess bis -10°C unterworfen, um anschließend wieder langsam erwärmt zu werden. Der optische Drehwinkel der während des Schmelzvorganges auftretenden, wässrigen Phase wurde im Falle der im Eis gelösten Aminosäuren Valin bzw. Serin mit ca. $0,05^\circ$ Drehwinkel als ein wenig abweichend von der zuvor gefrorenen Racemat-Lösung festgestellt. Dieser Effekt ist rel. schwach ausgebildet. Er könnte ggf. darauf zurückgeführt werden, dass während des komplizierten Eiswachstums bzw. Schmelzvorganges die beiden zu gleichen Teilen in der Lösung vorliegenden D- bzw. L-Aminosäuren unterschiedlich rasch kristallisieren oder wieder in Lösung gehen. Auch eine selektive Oberflächen-Adsorption wäre denkbar. Aufgrund derartiger denkbarer, leichter Unsymmetrien könnte unter den Bedingungen im Eiskörper eine Entmischung bzw. Diskriminierung von D- und L-Form auftreten. Es handelt sich hier um Vorversuche. Um den selektiven bakteriellen Abbau eines Enantiomers auszuschließen, sind Experimente unter sterilen Bedingungen oder Vergleiche mit Parallelproben ohne Eis geplant.

Über den Einfluss elektromagnetischer Strahlung auf chirale Stoffe sind kürzlich zwei Zusammenfassungen publiziert worden ^(199,200). Circular polarisiertes Licht scheint demnach den einzigen auch beweisbaren Beitrag zur Induktion asymmetrischer Reaktionen zu liefern. Zwar können Magnetfelder, wie im Folgenden beschrieben, ordnende Einflüsse beim Gefrieren von Eis ausüben, kommen jedoch für einen Einfluss auf Chiralität nicht in Betracht. Dies ist jedenfalls das Ergebnis einer Diskussion, die sich bereits seit einer Publikation von Pasteur 1884 immer wieder mit dem Thema des Chiralität-Einflusses elektromagnetischer Strahlung befasst (Details in Feringa et al. ⁽¹⁹⁹⁾).

Durch die Lage der Polareisflächen unmittelbar in der Nähe der magnetischen Pole der Erde, ist Meereis hier durchaus besonderer (wenn auch schwacher) magnetischer Strahlung ausgesetzt. Die Feldlinien stehen nahezu senkrecht zur Eisoberfläche. Zur Untersuchung der Wirkung von Magnetfeldern auf gefrierendes Meerwasser wurden Versuche durchgeführt. Unter der Einwirkung des statischen Magnetfeldes eines Stabmagneten wurde Wasser gefroren. Danach war unter dem Lichtmikroskop - unter Verwendung polarisierten Lichts - erkennbar, dass bei den herrschenden, relativ starken Feldern von ca. 10^{-2} T die Mikrostruktur des Eises durch die Magnetfeldlinien beeinflusst wird. Demnach kann die Ausformung geordneter Eisstrukturen in Meereis durch magnetische Felder induziert werden; dies sollte bei Überlegungen zu Einflüssen auf die Matrix Meereis berücksichtigt werden. Solche spezielle Strukturen sind prinzipiell in der Lage einen prochiralen Einfluss ⁽²⁰¹⁾ auszuüben, der durchaus Chiralität begünstigen könnte.

In polarisiertem Licht erscheint Eis farbig (s. P. Hobbs ⁽²⁰²⁾ S. 204). Licht wird im Eis circular polarisiert (s. E. Pounder ⁽²⁰³⁾ S. 18) und führt entsprechend bei der Betrachtung durch optische Analysatoren zu Farbeffekten. Somit sind Argumentationen über die chirale Auswirkung von circular polarisiertem Licht im All auf das System Meer-

eis prinzipiell durchaus übertragbar. Die Frage ist nur, ob die am Erdboden sicher erheblich geringere Lichtintensität für entsprechende Reaktionen ausreicht.

Die optischen Eigenschaften von natürlichem Meereis wurden unter linear polarisiertem Licht in Verbindung mit optischen Analysatoren untersucht. Dabei zeigte sich, dass in einigen Fällen die gefrorenen Süßwassereiszellen optisch stark doppelbrechend sind. Zum messtechnischen Nachweis dieses Effektes wurde im Experiment das Eismaterial mit weißem, linear polarisiertem Licht durchstrahlt und mittels eines Analysators betrachtet. Das Eisgefüge weist unter dem Mikroskop farbige Strukturen auf. Die Farben verändern sich beim Drehen des Analysators. Kleine Proben von natürlichem Meereis (0,1 - 1 mm große Kristalle) wurden auf circular polarisierende Wirkungen optisch untersucht. In der Tat konnte in bestimmten Winkelbereichen, relativ zu dem einfallenden Lichtstrahl, starke Polarisation bzw. gelegentlich scheinbar auch optische Aktivität beobachtet werden (s. C. Gerthsen⁽²⁰⁴⁾, S. 551-552). Möglicherweise zeigt aufgrund der angeführten physikalischen Effekte natürliches Meereis in lokal begrenzten Bereichen optische Aktivität. Auch das Einwirken von durch Eis circular polarisiertem UV-Lichts könnte eine asymmetrische Diskriminierung verschiedener optisch aktiver, organischer Moleküle zur Folge haben. (Vor 4 Mrd. Jahren, zur Zeit der Entstehung des Lebens, war die Erdoberfläche aufgrund des Fehlens von Ozon in der Atmosphäre⁽²⁰⁵⁾ und einer erheblich stärkeren UV-Strahlung der jungen Sonne⁽²⁰⁶⁾ vermutlich mehr energiereicher Strahlung ausgesetzt als heute.)

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Frage nach der Entstehung der gleichartigen Chiralität der Bausteine für alle lebenden Systeme noch keineswegs abschließend beantwortet werden kann. Allerdings scheint die Mikrostruktur von natürlich gewachsenem Eis in Zusammenhang mit elektromagnetischen Feldern eine große Vielfalt an Effekten zu bieten, welche im Rahmen weiterer Überlegungen und Experimente in Meereis zu neuen Erklärungsansätzen für natürliche Chiralität führen könnten.

5. Evolutionäre Organisation des Lebens

5.1. Einführung

Seit dem 19. Jahrhundert hat die Entstehung des Lebens die Wissenschaft fasziniert, ohne dass man bisher befriedigende Antworten auf die mannigfaltigen Fragen gefunden hätte.

Wie hat das Leben begonnen? Um das zu beantworten, bräuchte man einen Satz von notwendigen und hinreichenden Kriterien für Leben. Leider haben sich die Biologen heute aber noch nicht auf eine klare Definition für Leben einigen können. Selbst wenn das der Fall wäre, ließe sich die Frage nicht präzise beantworten: Wir müssen annehmen, dass für die zahlreichen Kriterien für Leben ebenso zahlreiche entscheidende Entwicklungsschritte notwendig waren. Hat noch Darwin von einem 'little warm pond' gesprochen, in dem das Wunder der Lebensentstehung möglicherweise stattgefunden habe, so sind wir heute der Meinung, dass die Einheit des Ortes und der Zeit bei diesem Drama keineswegs gegeben war; im Gegenteil, es war ein Drama mit vielen Akten, die an verschiedenen Orten und zu verschiedenen Zeiten stattgefunden haben, unter mannigfach verschiedenen Bedingungen ⁽²⁰⁷⁾. Es liegt in der Natur eines wissenschaftlichen Ansatzes, dass man auf einem Arbeitsgebiet mit vielen Unbekannten mit Arbeitshypothesen arbeiten muss, die notwendigerweise bei verschiedenen Wissenschaftlern verschieden ausfallen.

- Es gibt Wissenschaftler, die dafür plädieren, die Entstehung des Lebens auf einem Platz außerhalb unseres Planeten anzunehmen. Solange wir weder die Bedingungen auf der frühen Erde, geschweige denn die Bedingungen auf anderen Planeten kennen, ist ein solcher Vorschlag zwar nicht widerlegbar, aber eben darum auch wenig hilfreich. Immerhin: Man sollte sich - auch aus anderen Gründen - nicht zu eng auf bestimmte Randbedingungen festlegen.
- Manche Wissenschaftler glauben, dass wir eines Tages in der Lage sein werden, den erdhistorischen Weg der Entstehung des Lebens genau nachzuzeichnen. Andere sind skeptisch; sie wären schon vollauf damit zufrieden, irgendeinen Weg aufzuzeigen, der die Entstehung des Lebens unter den normalen Gesetzen der Chemie und Physik erklären könnte. Dieser Weg braucht nicht der historisch richtige zu sein, um zu beweisen, dass Leben aus unbelebtem Material entstehen kann. Auf die Randbedingungen, ja sogar auf den Ort der Lebensentstehung kommt es dann überhaupt nicht an, wenn wir einen lückenlosen und widerspruchsfreien Weg zeigen können, wie das Leben nach den Gesetzen der Physik und Chemie entstanden sein könnte.
- Andere Wissenschaftler (z.B. Cairns-Smith ⁽²⁸⁾) wollen den Schwierigkeiten, einen vollständigen Weg der Biogenese aufzuzeigen, dadurch ausweichen, indem sie eine andere, wesentlich einfachere Chemie vorschlagen. Diese frühe

‘Lebensform’ sei dann spurlos untergegangen, als sich das effizientere heutige System entwickelt habe. Auch das ist nicht widerlegbar; aber solange keine experimentelle Evidenz für eine halbwegs plausible chemische Alternative vorliegt, ist uns wenig damit gedient.

Es ist außerordentlich schwierig, wirkliche Alternativen zu heutigen biochemischen Abläufen zu präsentieren. Immer mehr stellt sich heraus, dass die in der Zelle ablaufenden chemischen Prozesse nicht auf einen “eingefrorenen Zufall” zurückzuführen sind, sondern unschlagbare Vorteile bieten:

- a) Ein System mit inhärenter Duplikation, wie es die Nukleinsäuren bieten, ist bisher einmalig;
- b) es gibt bisher keine konkurrenzfähigen Alternativen zu den Peptiden in der Fähigkeit zur Säuren- Basenkatalyse;
- c) die Phosphatchemie bietet enorme Vorteile für die Steuerbarkeit der Reaktion durch ihre hohe Reaktionsbarrieren.

Abb. 5 zeigt einige Evolutionsstadien; darin würde ein Eisreaktor für die Prozesse von der Chemischen Replikation bis zu den Urzellen günstige Bedingungen bereitstellen.

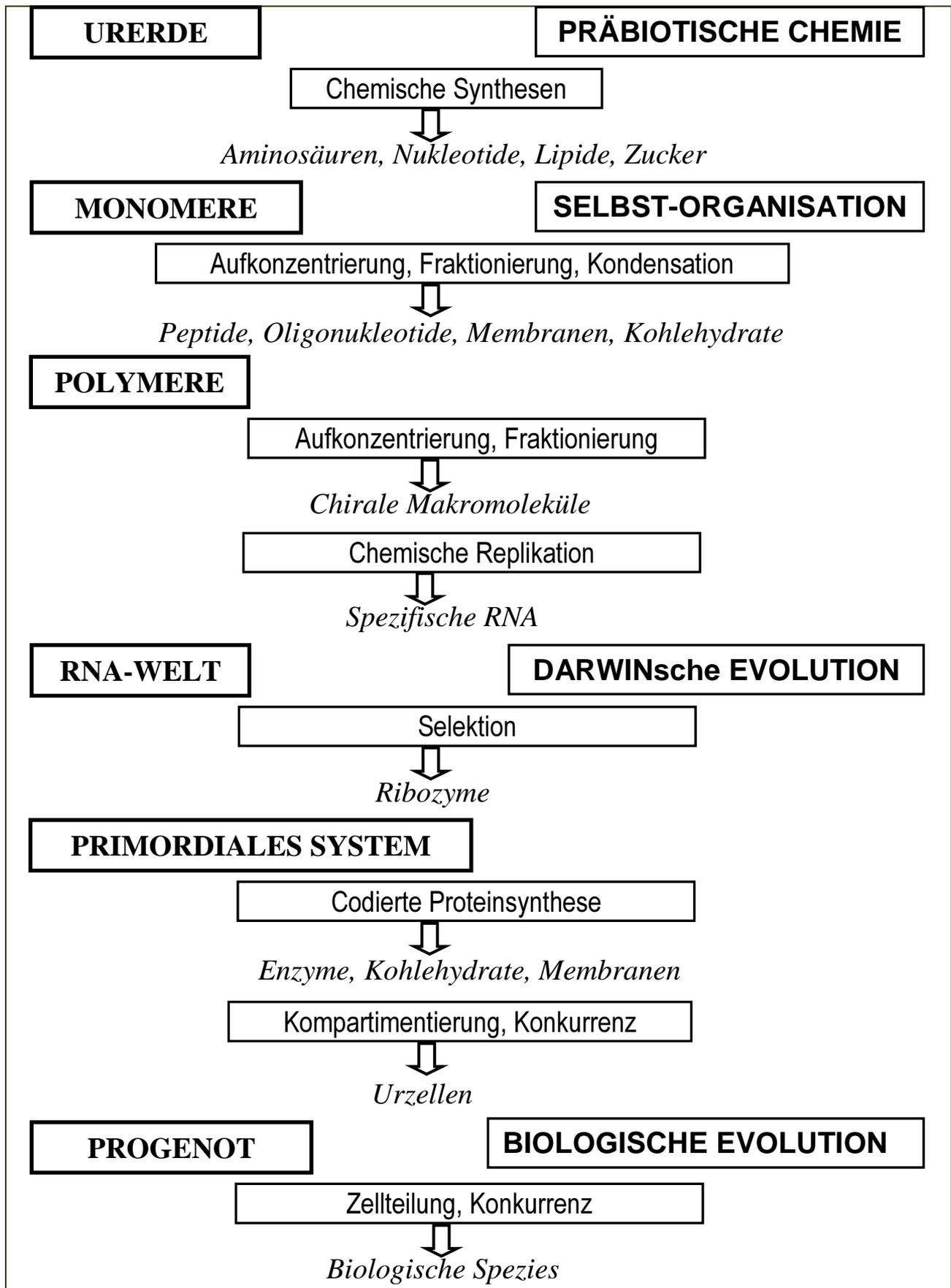


Abb. 5: Chronologie unterschiedlicher Evolutionsstadien des Lebens

5.2. Präbiotische Chemie

Die Aufklärung chemischer Vorgänge in lebenden Organismen während der letzten Jahrzehnte beweisen nicht nur, dass alles Leben aus den gleichen Bausteinen besteht, sondern zeigen auch, dass die chemischen Vorgänge in all den so verschiedenartigen Organismen im Wesentlichen nach den gleichen Gesetzen ablaufen. Auf molekularer Ebene tritt eine wundervolle Einheit des Lebens zu Tage, die sich am plausibelsten mit einem gemeinsamen Ursprung erklären lässt. Irgendwann muss das Leben auf diesem Planeten entstanden oder hierher gelangt sein, und zwar, wie wir aus Fossilienfunden schließen können, wirklich sehr kurz, nachdem die Bedingungen auf dem jungen Planeten die Chemie der Lebensvorgänge zuließen. Leider wissen wir wenig über die genauen Bedingungen auf der Urerde, aber man kann untersuchen, ob die Lebensbausteine, wie wir sie heute vorfinden, durch plausible "präbiotische Chemie" gebildet werden können.

Die präbiotische Chemie hat erstaunliche Ergebnisse geliefert. Sie nahm ihren Anfang mit grundlegenden Versuchen von Miller & Urey (zusammengefasst bei Miller et al. ⁽²⁰⁸⁾): Elektrische Entladungen einer möglichen Uratmosphäre aus Methan, Ammoniak und CO₂ erzeugen neben anderen Stoffen Aminosäuren. Die Aminosäuren lassen sich durch einfaches trockenes Erhitzen in Peptide umwandeln (zusammengefasst in Fox & Dose ⁽²⁰⁹⁾), die eine Reihe von katalytischen Eigenschaften aufweisen, aber bei weitem nicht die Effizienz von Enzymen erreichen. Das ist nicht verwunderlich: Schließlich haben ja die heutigen Enzyme eine lange Optimierungsphase durch Darwinsche Selektion hinter sich. Peptide sind amphotere Substanzen, und so überrascht es nicht, dass sich die Peptide in höherer Konzentration zu Vesikel- und Mizellen-artigen Zell-Aggregate zusammenballen, die Fox Microspheres nannte. Als Vorläufer von Zellen kann man jedoch diese schwerlich bezeichnen; es fehlt ihnen etwas Entscheidendes: Es gibt keine Möglichkeit zu einer Evolution. Leider funktioniert die Kondensation von monomeren Aminosäuren zu Oligopeptiden - auf die Foxsche oder andere Methoden - nur, wenn reine Aminosäuren vorliegen. Wir kommen auf dieses Problem später zurück.

Es verblüfft immer wieder, wie einfach sich manche präbiotischen Synthesen gestalten. Es gibt eine ganze Reihe Monographien und Übersichtsartikel über dieses populäre Thema ^(91,210,209,211,212,213), aus denen wir nur einige wichtigen Entdeckungen herausgreifen. Adenin z.B., ist als Summenformel C₅H₅N₅ formal ein Pentamer der Blausäure HCN. In der Tat kann man in einer erhitzten wässrigen HCN-Lösung Spuren von Adenin nachweisen. Sehr viel bessere Ausbeuten werden erzielt, wenn die Synthese bei -10 bis -30°C, also in einem Eis-Reaktor, wie er oben beschrieben ist, durchgeführt wird. Allerdings braucht die Reaktion einige Monate, führt aber in guten Ausbeuten zu dem HCN-Tetramer Diaminomaleonitril ⁽¹⁴⁴⁾. Dieses Tetramer wird durch Sonnenlicht in Aminoimidazolcarbonitril umgewandelt ⁽²¹⁴⁾, das weiter zu Adenin und anderen Purinen reagiert ^(215,216). Kein Wunder, dass Adenin und andere

Purine in kohlenstoffreichen Meteoriten auftreten^(217,208). Cyanoacetylen reagiert mit Cyanat zu Cytosin und anderen Pyrimidinen⁽²¹⁸⁾. Allgemein ist Blausäure eine plausible Quelle für alle Nukleobasen^(219,220,221,222).

Zucker entstehen durch alkalische Kondensation von wässrigen Formaldehydlösungen⁽⁹⁾. Dabei wird ein komplexes Zuckergemisch synthetisiert, darunter auch Ribose^(223,224). Hier sieht man allerdings deutlich, dass Purine und Zucker sich nicht gleichzeitig bilden können: Formaldehyd und Blausäure würden sofort miteinander reagieren. Fernerhin zersetzen sich die meisten Substanzen so leicht, wie sie synthetisiert werden. Damit die Substanzen weiterreagieren, müssen sie fraktioniert und konzentriert werden, bevorzugt als beständigere Festsubstanzen. Auch hier könnte Ausfrieren des Wassers und fraktioniertes Auskristallisieren hilfreich gewesen sein.

Die Kondensation von Adenin und Ribose zu Adenosin gestaltet sich einfach: Sie erfolgte spontan als Umkehrreaktion der sauren Depurinierung⁽²²⁵⁾, am besten in einer Meerwasserlösung. Durch Eintrocknen und Erwärmen von Phosphat und Harnstoff mit Adenosin bildete sich in befriedigender Ausbeute ziemlich spezifisch 5'-(Muskel)-Adenylsäure, die dann weiterreagieren kann zu 2'- oder 3'-Adenylsäure und zu verschiedenen oligo-Adenylaten⁽²²⁶⁾. Polyphosphate, z.B. Adenosin-5'-tetraphosphat lassen sich durch Eintrocknen von Adenylsäure mit Trimetaphosphat in guter Ausbeute bekommen. Bei niedrigem Feuchtigkeitsgehalt findet eine Transphosphorylierung statt, so dass auch Di- Tri- und Pentaphosphate entstehen.

Diese Synthesen, durchgeführt größtenteils im Labor von L.E. Orgel, illustrieren die Arbeitsweise erfolgreicher präbiotischer Chemiker. Es wird keineswegs versucht, in einer möglichst natürlichen Brühe, z.B. der, die bei Millers Versuchen entstand, nach langer Weiterreaktion irgendwelche Substanzen zu fischen, ohne zu wissen, wie sie entstanden sind. Im Gegenteil, die Arbeitsweise ist die eines normalen Chemikers: Man startet mit reinen Ausgangssubstanzen und versucht dann, Stufe für Stufe zu komplexeren Produkten zu kommen. Natürlich sind reine Ausgangssubstanzen unter präbiotischen Verhältnissen nicht zu erwarten, aber wir brauchen solche Experimente, um die Chemie zu verstehen, die stattfindet.

Die präbiotische Chemie hat sich mit gutem Grund fast ausschließlich auf exotherme Reaktionen konzentriert. Es gibt zwar keinen Grund, warum Reaktionen, die unter Erwärmung durchgeführt wurden, nicht auch in der Kälte stattfinden sollten, aber sie laufen eben mit geringerer Geschwindigkeit. Reaktionen in der Kälte sind zudem normalerweise spezifischer⁽¹⁴⁴⁾. Die Abneigung der Wissenschaftler gegenüber langwierigen Versuchen liegt sicher auch an deren Erfolgszwang; sie müssen ungeduldig sein, um in absehbarer Zeit Ergebnisse zu erzielen. Kälte und Experimente in eingefrorenen Systemen wurden daher bisher eher gemieden.

Ein experimentelles Problem ist auch oft die große Reaktionsträgheit einiger biologischer Substanzen. Adenosintriphosphat z.B. kann man trotz seines hohen Energieinhalts fast wie Kochsalz bei Raumtemperatur aufbewahren. Auch in Lösung

zersetzt es sich äußerst langsam, wenn die Lösung wirklich frei ist von Enzymspuren und Mikroorganismen. In der Zelle ist ATP eine synthetische Drehscheibe, die eine große Anzahl von Substanzen zu phosphorylieren oder zu adenylieren vermag. Es ist außerordentlich wichtig, dass diese Reaktionen unkatalysiert nicht mit merklicher Geschwindigkeit ablaufen, andernfalls wären die Energieverluste einer Zelle viel zu hoch. Für präbiotische Chemiker macht aber diese Reaktionsträgheit ATP im Grunde genommen zur Erprobung von Modellreaktionen unbrauchbar; denn man hat einfach nicht die Zeit für jahrelange Experimente. Erwärmen erhöht vor allem die Hydrolysegeschwindigkeit von ATP und ist darum nicht empfehlenswert. Präbiotische Chemiker helfen sich oft durch Substitution von z.B. einem Adenylsäureamidat, das erheblich schneller spontan adenyliert ⁽²²⁷⁾. In der Tat ist der erste Schritt der enzymatischen Adenylierung einer Substanz oft eine temporäre Adenylierung einer Amino- oder Hydroxylseitengruppe des Enzyms selbst. Auf der anderen Seite ist die präbiotische Entstehung von Triphosphaten plausibler als die von Phosphoamidaten.

Gangbare Synthesewege sind für fast alle Bausteine von Proteinen, Nukleinsäuren, Kohlehydraten und Lipiden gefunden worden. Die Entstehung dieser Stoffe ist auch keineswegs auf die Erde beschränkt, wie die Isolation von Aminosäuren und Nukleobasen aus Meteoriten zeigt. Wie bei der normalen präbiotischen und chemischen Synthese werden Racemate der chiralen Moleküle gefunden, was einen nicht-biotischen Ursprung beweist. Man hat auch spektroskopische Evidenz, dass manche Lebensbausteine im Weltall zu finden sind.

Die Bildung der Bausteine ist somit kein ernsthaftes Problem, auch wenn nicht für alle Bausteine bisher ein befriedigender präbiotischer Syntheseweg gefunden wurde. Auch die Kondensation von Bausteinen zu Polymeren scheint recht plausibel. In manchen Fällen, z.B. bei der Kondensation von Nukleotiden zu Nukleinsäuren, sind heterogene Katalysatoren von großem Vorteil: Aktivierte Nukleotide werden von Tonmineralien adsorbiert und polymerisieren leicht im adsorbierten Zustand ^(228,229). Wie erwähnt, ist aber nicht geklärt, wie bei den präbiotischen Synthesen inkorrekte Bausteine, z.B. solche, die Kettenabbrüche verursachen, aussortiert werden können. Bestandteile, wie sie bei den Miller-Urey-Versuchen immer als Begleitsubstanzen auftreten, wie Carbonsäuren und Aminen, bewirken bei der Verknüpfung zu Peptiden Kettenabbrüche.

Deshalb ist es klar, dass vor der Kondensation zu Peptiden eine Aufreinigung erfolgen muss, die diese Störsubstanzen beseitigt. Es ist darüber spekuliert worden, wie die Sortierung erfolgt sein kann, durch Chromatographie, fraktionierte Fällung oder Ähnliches, aber es gibt noch keine plausible experimentellen Anhaltspunkte. Es gibt nebenbei bisher auch keine befriedigende Erklärung, warum in Nukleotiden Ribose als Zuckerbestandteil gewählt wurde. Statt dessen haben Versuche gezeigt, dass man Nukleinsäuren mit verschiedenen Gerüsten bauen kann, ja noch mehr, dass diese genauso als Matrize für Ribonukleinsäuren dienen können ^(230,231,232,233,234). Ein einmal gebildetes Gerüst kann somit später gegen ein geeigneteres ausgewechselt werden, ohne dass die in der Sequenz gespeicherte Information verloren geht ^(235,236).

Die Verwendungsfähigkeit des Gerüsts drückt sich in seiner Stabilität aus, es ist aber ansonsten wahrscheinlich austauschbar.

Völlig ungelöst ist das Problem der enormen Stereospezifität der Bausteine: Wie allgemein bekannt, kommen in lebenden Organismen Glukose nur in der D-Form und die natürlichen Aminosäuren nur in der L-Form vor. Wirksame Katalysatoren, die die Lebensvorgänge steuern, lassen sich aber nur aufbauen, wenn die richtigen Enantiomere und Isomere gewählt werden. Es sind verschiedene Vorschläge gemacht worden, wie die Auftrennung und Sortierung der Enantiomere zustande gekommen sein könnte. Sie werden an anderer Stelle ausführlicher diskutiert (s. Kap. 4.4). Beispielsweise wurde postuliert, dass bestimmte Tonminerale die Bestandteile getrennt und aufkonzentriert haben könnten. Den experimentellen Nachweis ist man freilich in allen Fällen schuldig geblieben. Gezeigt wurde auch, dass bei Auskristallisieren aus übersättigten Lösungen eines Racemats, z.B. DL-Tyrosin, das ein Enantiomer bevorzugt auskristallisiert ⁽¹⁷⁹⁾. Gesichert und in der Praxis oft angewandt ist, dass chemische Reaktionen oder auch nur Wechselwirkungen mit anderen optisch aktiven Substanzen genügend energetische Differenzen zeigen, um deutliche Diskriminierung zwischen Enantiomeren zu erreichen. Die Katalyse durch Enzyme ist so stereospezifisch, dass sich die Frage der stereospezifischen Diskriminierung nur in einem frühen Stadium der Evolution, also dem präbiotischen Stadium, stellt.

5.3. *Nicht-enzymatische RNA-Replikation*

Eine zentrale Eigenschaft des Lebens ist die Fähigkeit zur Vermehrung. Sie beruht auf Duplizierung des genetischen Materials, also der Nukleinsäuren. Diese Reaktion, Replikation genannt, ist in der Chemie der Nukleinsäuren begründet: Die Nukleobasen sind planare Verbindungen, die sich gern Platte auf Platte aufeinanderstapeln. Sie paaren sich mit anderen Nukleobasen durch Bildung von Wasserstoffbrücken. Der Ordnungsgrad von monomeren Bausteinen ist gering, da eine große Anzahl verschiedener Basenpaare mit ähnlicher Bindungsenergie gebildet werden können. Werden jedoch viele Nukleotide über ein Zucker-Phosphatgerüst zu einem Polynukleotid zusammengefügt, so können sich die Wechselwirkungsenergien addieren, wenn eine regelmäßige, quasi-kristalline Struktur entstehen kann. Nur die klassischen Watson-Crick-Basenpaare sind einander in ihrer Geometrie so ähnlich, dass sie in diese Struktur hineinpassen.

Es kommen zwei Zuckerarten in natürlichen Nukleinsäuren vor, die Ribose und die Desoxyribose, so dass wir zwei Formen der Nukleinsäuren unterscheiden, die Ribonukleinsäure (RNA) und die Desoxyribonukleinsäure (DNA). Es gibt mehrere Gründe für die Annahme, dass die RNA die ältere Form des genetischen Materials darstellt:

- a) die präbiotische Synthese von Ribose ist leicht vorstellbar durch alkalische Aldolkondensation, die Synthese von Desoxyribose ist hingegen bedeutend schwieriger;
- b) die Nukleophilie der 2',3'-OH-Gruppen ist viel höher als die des 3'-Hydroxyls der Desoxyribose ⁽²²⁷⁾,
- c) noch heute werden die Desoxyribonukleotide durch Reduktion der Ribonukleotide synthetisiert;
- d) die Replikation von DNA synthetisiert bei der Initiation neuer Ketten bis heute zunächst RNA-Ketten;
- e) die Basenpaar-Wechselwirkungen von Ribonukleotiden ist viel stärker als die von Desoxyribonukleotiden. Während DNA fast ausschließlich als Doppelhelix der alpha-Form vorliegt, liegt RNA normalerweise als einzelsträngiges Polymer mit einem enormen Repertoire an Formen und Faltungen vor.

Es gehört zu den größten Erfolgen, dass sich die Bildung einer Doppelhelix unter potentiell präbiotischen Bedingungen im Labor realisieren ließ ^(230,231,237). Leslie Orgel und Mitarbeiter haben in jahrelanger Kleinarbeit gezeigt, dass eine nicht-enzymatische Matrizen-instruierte Replikation möglich ist ^(238,227,239,240,241,242,243). Die Genauigkeit dieser Reproduktion ist erstaunlich hoch, sie liegt im Bereich von etwa einem Fehleinbau auf 100–1000 korrekte Nukleotide ⁽²⁴⁰⁾. Aus den bereits erwähnten Gründen verwendeten Orgel und Mitarbeiter statt der Ribonukleotidtriphosphat-Bausteine die Imidazolide der Ribonukleotide. Durch Kondensation entstehen mit der Zeit kurze Oligonukleotide ^(227,239), aber durch die gleichzeitig ablaufende Hydrolyse der Nukleotidamide bleiben diese Ketten kurz. Setzt man eine Matrize ein, so wird vor allem bei niedrigen Temperaturen die Kondensationsreaktion stark bevorzugt gegenüber der Hydrolysegeschwindigkeit. Der Grund wird leicht durch physikochemische Messungen verständlich: Liegt ein bereits gebildeter kurzer Doppelhelixbereich der Matrize, so lagert sich ein Nukleotid durch Basenstapelung direkt an die Helix an und hat somit den optimalen Abstand zur Phosphodiesterverknüpfung ^(244,245). Wie jede Reaktion, die den Ordnungsgrad erhöht, ist das Anlagern des Nukleotids an die Helix aber entropisch ungünstig, und der 'Schmelzpunkt' dieser Struktur liegt darum, abhängig von der Stapelungsenthalpie, zwischen 0 °C und 8 °C. Purine schmelzen wegen ihrer höheren Stapelenthalpie somit bei höherer Temperatur, und so ist es erklärlich, dass bei 0 °C die Polypurinsynthese an Polypyrimidin-Matrizen, jedoch nicht die Polypyrimidinsynthese an Polypurin-Matrizen gelang. Bei normalen RNA-Matrizen, die Nukleotide in verschiedenen Kombinationen enthalten, werden zwar auch Pyrimidine eingebaut, die Reaktion wird jedoch bei einem Cluster von Polypurinen auf der Helix sehr gebremst, so dass Kettenabbrüche häufig sind, während andererseits bei Pyrimidinclustern neue Ketten begonnen werden

(243,246,247,248,249). Notwendigerweise sind die Replikketten somit kürzer als die Matrize. Je nach Bedingungen entstehen bevorzugt 2'-5' oder 3'-5'-Phosphodiesterbrücken. Zn^{2+} -Ionen bevorzugen stark die physiologischen 3'-5'-Verbindung⁽²⁵⁰⁾, während Pb^{2+} -Ionen 2'-5'-Verbindungen⁽²³⁹⁾ entstehen lassen. Interessanterweise enthalten fast alle RNA- und DNA-Polymerasen in der Tat Zn^{2+} .

Die anderen gewählten Bedingungen umfassten Temperaturen am Gefrierpunkt, um eine bessere Basenstapelung zu bekommen, und hohe Ionenstärken, um die elektrostatische Abstoßung der negativ geladenen Reaktionspartner herabzusetzen. Man hat auch an Meerwasser gedacht, das eine geeignete Mischung von Alkali- und Erdalkali-Ionen, vor allem das notwendige Mg^{2+} , zur Verfügung stellt. Allerdings ist die Ionenstärke von natürlichem Meerwasser zu gering. Unter dem Gefrierpunkt, also in Meereis, sind unsres Wissens keine Experimente berichtet, obwohl diese Bedingungen eine Aufkonzentrierung der Reaktionspartners⁽⁷²⁾, Erhöhung der Salzkonzentration und Verbesserung der Basenstapelung bewirken würden, was zweifelslos einen günstigen Einfluss auf die Reaktion haben sollte. Die Reaktion würde dann allein in den Eiskanälen des Meereiskörpers stattfinden. Wir haben mit der Untersuchung dieser Reaktion begonnen.

Im Gegensatz zur enzymatischen Replikation, die *prozessiv* Nukleotid für Nukleotid ansynthetisiert, ist die präbiotische RNA-Synthese distributiv, d.h., Nukleotide können sich unabhängig an jedes Helixstück anlagern. Bleibt die Reaktion infolge von Bausteinmangel stehen, kann sie schadlos nach längerer Wartezeit weiterreagieren, wenn Bausteine nachgeliefert werden. Das ist ein Vorteil, da die Reaktion (fast) beliebig langsam verlaufen kann. Der Nachteil ist, dass dann für jede Matrize mehrere kürzere Replikastränge gebildet werden. Soll die Kette gleich lang wie die Matrizenkette sein, müsste die Reaktion wie bei der biotischen Replikation am 3'-Terminus der Matrize beginnen und bis zum 5'-Terminus durchlaufen.

Die Reaktion wird allgemein als nicht-enzymatische, Matrizen-gesteuerte Replikation bezeichnet. Das ist jedoch nicht richtig, denn in Wirklichkeit wird nur ein Einzelstrang zu einem Doppelstrang ergänzt und das nicht einmal vollständig; dann bleibt die Reaktion stehen, da der Doppelstrang in seiner Matrizenfunktion blockiert ist. Somit ist diese Reaktion also noch weit von einer autokatalytischen Nettosynthese von RNA entfernt. Wie kann man die neu gebildete Doppelhelix reaktivieren? Es lag nahe, an zyklische Temperaturänderungen zu denken, die im Laufe eines Tages auftreten; schließlich kann man ja tatsächlich in einem Thermozykler eine autokatalytische DNA-Synthese durch die (enzymatische) Polymerase-Kettenreaktion erhalten. Allerdings wären rasche Temperaturänderungen in kurzen Zeiträumen notwendig, und die Schmelzpunkte doppelsträngiger RNA liegen oft über dem Siedepunkt, so dass natürliche Temperaturzyklen kaum in Frage kommen. Man hat daran gedacht, dass in sich zu Haarnadel-Doppelsträngen gefaltete RNA-Stränge mögliche Kandidaten für eine wirkliche Replikation darstellten^(251,252). Die enzymatische RNA-Replikation benötigt in der Tat stark strukturierte einzelsträngige RNA, wie im Abschnitt RNA-Replikation beschrieben.

Leider ist auch hier die Stereospezifität ein ungelöstes Problem. Die Reaktion wurde mit reinen Nukleotiden durchgeführt. Lange hat man angenommen, dass eine Matrize aus einer einzigen Nukleotidkonformation sich die passenden Iso- und Enantiomere, die zum Aufbau einer Doppelhelix notwendig sind, bei der Replikation selbst aus dem Gemisch herausucht, das bei der präbiotischen Synthese der Nukleotide entsteht. Leider hat das Experiment diese Hoffnung zerstört: Die falschen Konformere werden wahllos eingebaut, wenn nur die Basen korrekt sind ⁽²⁵³⁾. Die falschen Isomere zeigen mit ihren reaktiven Gruppen in die falsche Richtung, so dass die Kette nicht weiter verlängert werden kann ^(230,231). Überraschend ist dieses Verhalten nicht: Wie erwähnt, ist die Basenstapelung verantwortlich für die Anordnung des nächsten Nukleotids am 'Replikationspunkt', und der daranhängende Zuckerrest, der dann allerdings für die Verknüpfung benötigt wird, trägt nichts zu dieser Anordnung bei. Man hat deshalb gefordert, dass die Phosphodiesterbrücke ursprünglich chemisch einfachere Polyole ⁽²³³⁾ oder andere Zucker ^(235,236) umfasst oder dass Peptidbrücken auftraten. Wie bereits erwähnt, ist es kein ernsthaftes Problem, eine Matrize mit solchen Brückenmodifikationen unter Erhaltung der Basensequenz in RNA umzuschreiben.

5.4. *Chemische Evolution*

Diese Ergebnisse sind ungefähr das, was heute auf dem Gebiet der präbiotischen Chemie bekannt ist. Noch bleiben viele Grundprobleme ungelöst. Es genügt eben nicht, die Bausteine zu synthetisieren: Diese müssen in einer chemischen Evolutionsphase sortiert und konzentriert worden sein. So scheint es plausibel, dass schon vor der Entstehung des Lebens Selbstorganisationsreaktionen für die chemischen Grundvoraussetzungen für das Leben gesorgt haben müssen. Selbstorganisation ist nicht etwa ein neues Schlagwort, um unerklärliche Dinge wegzuargumentieren. Zahlreiche Selbstorganisationsreaktionen sind genau beobachtet und untersucht worden; sie sind eine überaus wichtige Erscheinung, um zu neu-entstehenden, 'emergenten' Phänomenen zu kommen ⁽²⁵⁴⁾. Sie bilden sich immer dann aus, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind: Viele Reaktionsschritte verknüpfen sich zu autonome Zyklen enthaltenden Netzwerken, bei denen mindestens ein Schritt autokatalytisch abläuft. Ein Plan des zellulären Stoffwechsels illustriert recht klar, wie ein solcher Prozess aussehen muss. Selbstorganisationsprozesse sind notwendigerweise recht komplex und schwer untersuchbar, da es nicht genügt, jeden einzelnen Schritt zu untersuchen; man muss auch die Wechselwirkung jedes Schritts mit den anderen berücksichtigen. Im atomaren-mikroskopischen Bereich darf bei jedem Schritt von einer gewissen Reversibilität ausgegangen werden, und viele Reaktionen lassen sich somit aus bestimmten Parametern berechnen. Im makroskopischen Bereich kann man mit Massenwirkungsgleichungen und Fließgleichgewichten rechnen, denn statistische Abweichungen werden soweit ausgemittelt, dass deterministische Gleichungen eine adäquate quantitative Beschreibung des Prozesses liefern.

Selbstorganisationsprozesse, übrigens auch Zellprozesse und viele Dinge der zellulären Organisation, finden aber im mesoskopischen Maßstab statt. Hier können wir leider weder von einer Reversibilität ausgehen noch können wir mit deterministischen Modellen arbeiten. Molekulare Betrachtungen sind durch den Einfluss durch die Nachbarmoleküle erschwert, auf der anderen Seite sind die Nachbarn nicht so viele, dass man von einem homogenen Molekülwechselwirkungsfeld ausgehen kann. Man hat im Experiment mit großen statistischen Schwankungen zu rechnen und aus theoretischen Modellen sind Einsichten durch die Komplexität des Systems nur schwer zu erhalten.

Selbstorganisationsprozesse spielen deshalb auch da eine Rolle, wo Strukturen aufgebaut werden, z.B. beim Kristallwachstum oder wo, wie bei der supramolekularen Chemie, komplexe Strukturen durch Polymerisation von chemischen Bausteinen erzeugt werden. Ein in der Biologie besonders wichtiges Gebiet ist die Phasenbildung bei Lipiden. Bekanntlich sind Lipide die entscheidenden Substanzen bei dem Aufbau von Zellwänden und Lipidmembranen und spielen eine enorme Rolle für das Funktionieren der Zelle. Auch die Lipide, aus denen die Zellwände aufgebaut sind, sind zumindestens in ähnlicher Form präbiotisch darstellbar. Die Strukturbildung von Lipiden in wässriger Lösung ist viel untersucht worden und ziemlich kompliziert. Abhängig von der Temperatur und der Ionenstärke bilden sich eine Vielzahl von Strukturen aus, besonders Mizellen und Vesikel. Es bilden sich Vesikel, also Bläschen, in der Größenordnung von Zellen aus, die wachsen und sich wahrscheinlich sogar teilen können, wie es richtige Zellen tun. Die Kompartimentierung ist für die Selektion von großer Bedeutung, da nur ganze, von einander getrennte Kompartimente in Konkurrenz treten können⁽²⁵⁵⁾. Biologische Membranen müssen außerdem Stoffwechselforgänge durch die Membranwände zulassen, aber bisher ist die Entstehung eines spezifischen Transportmechanismus durch die Membran unbekannt. Die Vesikel sind bisher bei physiologischen Temperaturen untersucht worden. Das hängt damit zusammen, dass auch Membranen bei relativ niedrigen Temperaturen einen Phasenübergang von einem recht geordneten in einen mehr chaotischen Zustand zeigen. Temperaturen unter dem Gefrierpunkt bringen aber das Problem mit sich, dass viele Vesikeln durch die wachsenden Eiskristalle gesprengt werden. Nach Schmelzen werden sie allerdings rasch wiederhergestellt, so dass man daran denken könnte, dass durch gezieltes Platzen und Neubildung von Vesikeln ein Austausch von Material in den Vesikeln erzielt werden könnte.

5.5. *Darwinsche Evolution*

Da wir mit der bottom up-Methode, der präbiotischen Chemie, zur Zeit in einer Sackgasse gelandet sind, aus der wir den Ausweg noch nicht gefunden haben, wollen wir uns dem Top-down Ansatz zuwenden, der vom bestehenden biotischen Abläufen ausgeht, und versuchen, von da aus so einfache und primitive Systeme wie möglich zu entwickeln. Ein solches Minimalsystem kann nicht mehr mit vollem Recht als

präbiotisch bezeichnet werden und wird darum oft “primordiales” System genannt. Ganz offensichtlich haben primordiale Systeme nicht überlebt, weil sie eben viel weniger effizient waren als das hochentwickelte molekulare System des jetzigen Lebens. Auf chemische Fossilien können wir nicht zurückgreifen. Wir haben jedoch bereits diskutiert, dass die Reaktionen in der Zelle sich nicht rein zufällig entwickelt haben, sondern dass es stringente chemische Gründe geben muß, dass gerade sie sich in der Evolution durchgesetzt haben. Die Argumentation wird sich darauf stützen müssen, welche Reaktionsprinzipien der Zelle schon früh eine Rolle gespielt haben könnten. Ferner muss berücksichtigt werden, dass eine umsturzartigen Änderung von Reaktionsprinzipien mit der Darwinschen Evolution nicht vereinbar ist: Es muss ein lückenloser Übergang der primitiven auf die hochentwickelte Organisation gewährleistet sein.

Heute ist bekannt, dass der Bauplan der Zelle, ja des ganzen Organismus im Genom digital verschlüsselt vorliegt. Die Verschlüsselung erfolgt durch die Basenfolge in den genomischen Nukleinsäuren, bei Organismen heute immer DNA. Die Genomsequenzen einer ganzen Reihe von Organismen sind bereits bestimmt worden, darunter auch die des “Wildtyps” von *homo sapiens*. Die DNA-Sequenz stellt den Genotyp eines Organismus dar, während die gesamten Eigenschaften des Organismus, sein Aussehen und seine Reaktionen, als der Phänotyp bezeichnet werden. Man spricht davon, dass der Genotyp in den Phänotyp exprimiert wird, indem die Information dekodiert und, abhängig von der Umwelt, eine Kaskade von chemischen Reaktionen in Gang gesetzt wird, die die Eigenschaften des Organismus bedingt. Leider wird aber erst ein sehr kleiner Teil der Verschlüsselung verstanden. Er ist zusammengefasst im sogenannten zentralen Dogma der molekularen Genetik: Die Erbsubstanz DNA reproduziert sich durch Replikation. Von dieser Lagerform der Information werden RNA-Arbeitskopien der benötigten Gene durch Transkription hergestellt, die dann nach den Gesetzen des genetischen Codes in Proteine übersetzt wird. Die Proteine sind hochwirksame Katalysatoren, die alle chemischen Prozesse in der Zelle steuern. Bauplan und die Entschlüsselungsmaschinerie bilden zusammen die kleinste vermehrbare Einheit, die Zelle.

Der große Vorteil ist, dass hier die kreative Selbstorganisationsreaktion bekannt ist: Es ist, wie Darwin gezeigt hat, das Zusammenspiel von Mutation und Auslese, das zu einer stetigen Evolution führt ⁽²⁵⁶⁾. Die Reproduktion erzeugt zwar Nachkommen, die den Vorfahren gleich sind, doch passieren durch Fehler Abweichungen, sogenannte Mutationen. Die Fehler bewirken völlig zufällige Änderungen der Eigenschaften. In den meisten Fällen sind die Fehler unvorteilhaft: Der geänderte Organismus hat größere Mühe, in der Umwelt zurechtzukommen und wird von seinen Konkurrenten verdrängt. In manchen Fällen ändert sich die Überlebenschance nicht wesentlich, wir sprechen dann von einer neutralen Mutation. In seltenen Fällen kann es vorkommen, dass die Mutation dem Träger unter den herrschenden Bedingungen einen Vorteil bietet, er hat höhere Überlebenschancen oder mehr Nachkommen als seine Konkurrenten und wird sich darum in der Population langsam anreichern. Das Verhalten

gegenüber den Konkurrenten in der Population hat Darwin "Fitness" genannt. Leider lässt sich die Fitness meist nur *a posteriori* aus dem Verlauf des Evolutionsverhaltens ableiten. Diese Verfahrensweise ist daher, genau genommen, ein Zirkelschluss.

Mit Hilfe der Evolutionstheorie gelang es, ungezwungen eine ganze Reihe von scheinbaren Widersprüchen in der Biologie plausibel zu erklären. Dobzhansky⁽²⁵⁶⁾ prägte den berühmten Ausspruch: "Nothing in biology makes sense except in the light of evolution". Dies kann in einer unkritischen Anwendung trotz wissenschaftlichem Anstrich Gefahren bergen. Tatsächlich kann mit Darwinscher Evolution fast alles erklärt werden. Das liegt daran, dass die Fitness nicht klar auf von der Evolution unabhängige, messbare Parameter, im besten Fall sogar auf die Änderung im Genom direkt zurückgeführt werden kann. Jedoch ist der Zirkelschluss keineswegs ein inhärenter Fehler der Theorie: Wie unten diskutiert, gelingt durchaus eine quantitative Vorherberechnung der Evolutionsereignisse in biochemisch einfacheren Modellsystemen.

Für Darwinsche Evolution kann ein Satz notwendiger und hinreichender Bedingungen definiert werden⁽²⁵⁷⁾. Benötigt werden:

- i) ein offenes System, in das Bausteine mit höherem Energieinhalt hineinfließen und hier zu Bausteinen mit niedrigerem Energieinhalt verstoffwechselt werden,
- ii) eine Reproduktion, d.h. eine autokatalytische Vermehrung, bei der die Nachkommen den Vorfahren gleichen, und schließlich
- iii) kleine und ungezielte Veränderungen der Information bei der Reproduktion.

Es ist ein Merkmal einer Theorie, dass dann und immer dann, wenn gewisse Bedingungen erfüllt sind, eine bestimmte Erscheinung auftritt. Sind in verschiedenen Systemen die Bedingungen erfüllt, so sind die beobachteten Phänomene homolog. Sind sie nicht erfüllt, dann können in Analogie ähnliche Erscheinungen auftreten, müssen es aber nicht. Darwin kann nicht für die ideologischen Entgleisungen verantwortlich gemacht werden, bei denen seine Erkenntnisse auf ungeeignete Systeme ausgeweitet wurden. Selbstorganisationsmodelle werden heute mit großer Begeisterung in Politik, Wirtschaft, Verkehrsführung, Rationalisierung usw. angewandt. Hier werden Analogieschlüsse gezogen, die keinesfalls richtig sein müssen⁽²⁵⁴⁾. Eine Anwendung naturwissenschaftlicher Theorien auf andere Systeme schafft vielen Wissenschaftlern zu Recht Unbehagen.

5.6. *Darwinsche Evolution im Reagenzglas*

Die genannten Bedingungen sind notwendig für Leben, aber da sie nicht hinreichend sind, kann es auch Systeme geben, die die Bedingungen zu Darwinistischer Evolution

erfüllen, aber nicht als lebend angesehen werden können. Dies bedeutet, dass nicht grundsätzlich ein derartiges System im biologischen Sinne leben muss. Sol Spiegelman und Mitarbeiter haben ein solch nicht-lebendes, molekulares System entwickelt, das durchaus zur Darwinschen Evolution befähigt ist. Es beruht auf der enzymatischen Replikation von RNA-Molekülen *in vitro*. RNA-Replikation ist im zentralen Dogma nicht vorgesehen und gehört nicht zum normalen Repertoire einer Zelle, da ausschließlich das DNA-Genom eines Organismus repliziert. Es gibt jedoch eine ganze Reihe von Viren, die ein RNA-Genom enthalten. Manche von ihnen codieren für ein Enzym, das spezifisch die virale RNA repliziert, die zelluläre aber ignoriert. Im Gegensatz zur nicht-enzymatischen RNA-Synthese handelt es sich um eine echte, autokatalytische Synthese, bei der die RNA rasch exponentiell verstärkt wird^(258,259). Sol Spiegelman und Mitarbeiter haben gezeigt, dass sich replizierende RNA-Moleküle im Reagenzglas an die Umweltbedingungen anpassen^(260,261,262,263). Die gefundenen phänotypischen Änderungen umfassten Resistenz gegen Nukleasen und Replikationsgiften und Effizienz in der Ausnutzung der Bausteine.

Die RNA-Replikation ist in mehreren Laboren, vor allem in dem eines Autors (C.K.B.), gut untersucht worden. Der Mechanismus der Replikation ist ziemlich genau bekannt^(264,265). Es gelang nachzuweisen, dass in diesem System der evolutionäre Ausgang exakt aus physikalisch-chemischen Parametern vorherberechnet werden kann^(265,266,267). Die Fitness setzt sich zusammen aus der Fekundität, d.h. die Geschwindigkeit der Vermehrung, aus der Konkurrenz, z.B. die Konkurrenz um Ressourcen wie das Enzym und aus Minimierung der Sterberate, deren Hauptkomponente bei der Replikation die Bildung von Doppelsträngen aus den beiden komplementären Einzelsträngen ist⁽²⁶⁸⁾. Ein Doppelstrang ist inaktiv als Matrize und es gibt auch für das Enzym keine Möglichkeit, diesen Doppelstrang zu reaktivieren. Die erstaunliche Entdeckung war, dass als Produkt der Replikation der komplementäre Einzelstrang gebildet wird, die Matrize wird am Ende der Reaktion wiedergewonnen. Sowohl die gebildete Replika als auch die Matrize können eine neue Replikationsrunde starten. Es ist nicht genau geklärt, wie dies geschieht. Jedoch beruht die hohe Matrizespezifität der Replikase darauf, dass bei der Replikation die RNA selbst einen Teil der Katalyse unternimmt⁽²⁶⁴⁾. Ganz offensichtlich wird zunächst an der Replikationsgabel ein Doppelstrang gebildet, anders wäre ja nicht zu erklären, dass der komplementäre Strang gebildet wird. Im Laufe der Replikation wird aber der Doppelstrang wieder zu Einzelsträngen auseinander gerissen. Es zeigte sich, dass optimierte Matrizen sich so stark falten, dass die energetischen Unterschiede zwischen Einzel- und Doppelstrang gering sind^(269,270). Die Faltung der beiden Einzelstränge verhindert dann, dass sich erneut spontan ein Doppelstrang bildet. Die Faltung ist entscheidend für die Fähigkeit, als Matrize wirken zu können^(271,272).

Wie kommt man zu replizierenden RNAs? Zwei generelle Methoden wurden entwickelt: Man selektiert sie aus einer großen Bibliothek von Polynucleotiden beliebiger Sequenz^(273,274), oder man setzt gar keine Matrize zu^(275,276,277,278,279,284). Dann werden zunächst langsam mehr oder weniger beliebige Oligonukleotide gebildet⁽²⁷⁷⁾.

Besitzt eines davon Matrizenaktivität, wie gering auch immer, wird es hochverstärkt und optimiert sich während der Verstärkung rasch durch Darwinsche Evolution⁽²⁸⁰⁾. Es ist hier nicht der Platz für Details, jedoch scheint es sich keineswegs um ein spezifisches Phänomen der viralen RNA-Replikasen zu handeln. DNA-abhängige RNA-Polymerasen, die normalerweise von einer DNA Matrize mRNA synthetisieren oder “transkribieren”, sind ebenfalls zu RNA-Replikation in der Lage, wenn sie von einem entsprechend gefalteten RNA-Molekül dazu instruiert werden^(273,279,274). Auch mit diesen Enzymen wurde jeweils die Synthese eines Doppelstrang vermieden, sondern es wurde als Produkt der komplementäre Strang gebildet.

Es scheint eine attraktive Idee, dass wie bei der enzymatischem RNA-Replikation auch bei der präbiotischen nicht-enzymatischen RNA-Replikation ganz spezifische Matrizen benötigt werden, die eine Abschälung der Replika von der Matrize katalysieren. Den entsprechenden Versuchsansatz müsste man, wie oben beschrieben, aus geeigneter RNA einer RNA-Bibliothek herausuchen.

Es ist außerdem auch wichtig, dass die Replikation gezielt am 3'-Terminus der Matrize startet und prozessiv bis zum 5'-Ende durchläuft; andernfalls wäre durch Anhäufung ungeeigneter RNA oder unbrauchbarer Teilstücke eine effiziente Replikation nicht möglich. Es scheint plausibel, dass wie bei der enzymatischen RNA-Synthese ein ungepaarter 3'-Terminus mit einem C-Cluster einen definierten Kettenbeginn der Replika durch die starke Basenstapelung der G-Nukleotide begünstigt. Auf der anderen Seite bringt der Verzicht auf einen Doppelstrang auch einen Nachteil mit sich: Die Reaktion kann nicht mehr rein distributiv verlaufen, sondern muss, besonders bei der Initiation, wenigstens teilweise prozessiv verlaufen, weil eine einmal vollständig abgelöste Replika nicht mehr zu einem vollständigen Strang ergänzt werden kann. Es ist denkbar, dass tiefe Temperatur in einem Eisreaktor die energetische Differenz zwischen Einzelstrang und Doppelstrang durch Bildung von zusätzlichen intramolekularen Tertiärstrukturwechselwirkungen und somit die Ablösung der Replika von der Matrize begünstigt; experimentelle Evidenz fehlt jedoch bisher. In diesem Zusammenhang sei auf Entfaltungsvorgänge hingewiesen, beschrieben bislang allerdings erst für Proteine, die in wässrigen Systemen unterhalb von 0 °C auftreten (Details in Kap. 4.2.). Eine Ausdehnung dieser Messungen auf Veränderungen der Polynukleotid-Strukturen im Kalten (z.B. in Meereis) scheint sinnvoll, denn die kalorimetrisch nachweisbaren partielle Entfaltungen verändern offenbar reversibel die Gestalt von Makromolekülen und sollten gerade bei Prozessen wie einer Replika-Ablösung vorteilhaft Einfluss nehmen.

Leider weiß man auch bei der enzymatischen Reaktion noch nicht, wie der Mechanismus der Strangtrennung verläuft. Die Strangtrennung verläuft jedoch bei der enzymatischen RNA-Replikation selbst bei Temperaturen von 0 °C ziemlich rasch (möglicherweise ein Hinweis auf den oben erwähnten Entfaltungseffekt), während das Abfallen des Enzyms von der Matrize so langsam wird, dass die Replikation nach einer Syntheserunde stehenbleibt (Luce & Biebricher, unver-

öffentlich). Aus physiko-chemischen Gründen lässt sich schließen, dass die Strangtrennung in Stufen erfolgt und mit den sogenannten Pausenstellen der RNA-Replikation korreliert ist (Biebricher, unveröffentlicht). Es scheint somit ein gangbarer experimenteller Ansatz, zu versuchen, ob sich nach dem Muster der enzymatischen Matrizengewinnung aus einer beliebigen Bibliothek von RNA-Molekülen selbst-replizierende Moleküle gewinnen lassen. Die Experimente mit enzymatischer Replikation haben gezeigt, dass sich einmal gebildete Matrizen, mag ihre anfängliche Matrizenaktivität noch so gering sein, im Laufe des Verstärkungsmechanismus rasch optimieren und die Replikation schneller und schneller wird.

5.7. Die "RNA-Welt"

Man hat schon bald festgestellt, dass das zentrale Dogma die wirklichen Vorgänge nur vergrößert wiedergibt. Zur Übersetzung der RNA in Proteine dient in allen Organismen ein kompliziertes Maschinchen, das Ribosom, zusammengesetzt aus Ribonukleinsäuren und Proteinen. Die ursprüngliche Sicht, dass die wesentlichen katalytischen Schritte allein von den ribosomalen Proteinen katalysiert werden, konnte nicht aufrecht erhalten bleiben. Francis Crick hat im Jahre 1968 ^(281,282,230) darauf hingewiesen, dass in der Proteinbiosynthese zwei Nukleinsäuren eine zentrale Rolle haben: Die bereits erwähnte rRNA und die tRNA, deren Auffindung er Jahre vorher durch die Postulierung von kleinen Nukleinsäurenadaptoren in der Proteinbiosynthese herbeigeführt hatte. Crick stellte die Hypothese auf, dass diese Nukleinsäuren Relikte aus einer Urzeit der Evolution darstellten. Dazu müssen sie selbst katalytisch wirken; denn bei der eigentlichen Entstehung des Proteinbiosyntheseapparats konnten ja noch keine definierten Proteine zur Verfügung stehen, während in dieser Zeit bereits Polynukleotide mit definierter Basensequenz durch Transkription und Replikation synthetisiert wurden. Crick postulierte, dass der ursprüngliche Proteinbiosynthese-Apparat allein von Nukleinsäuren katalysiert wurde, der zwar später durch Zufügung von Proteinen verbessert, aber nicht mehr grundlegend umgestaltet werden konnte, weil jede Ablösung der Nukleinsäure durch Proteine die bisher akkumulierte Information unlesbar gemacht hätte.

Cricks Hypothese erfuhr gewaltigen Auftrieb durch eine Entdeckung in den 80er Jahren: Die Gruppen um Thomas Cech und Sidney Altman zeigten unabhängig voneinander, dass auch RNA hochspezifische katalytische Eigenschaften besitzen kann ^(283,284). Nun konnte man sich vorstellen, dass auch vor der Schaffung des komplizierten Proteinbiosyntheseapparats Metabolismus und spezifische Katalyse möglich war. Walter Gilbert prägte die Hypothese von der RNA-Welt, die vor dem jetzigen biotischen System gelegen habe ⁽²⁸⁵⁾. Damit ist keineswegs gemeint, dass alles nur aus RNA bestand. Peptide bilden sich ebenso unter präbiotischen Bedingungen, und es wurde auch gezeigt, dass diese Peptide katalytische Eigenschaften haben können. Aber ohne Proteinsyntheseapparat mit einem genetischen Code kann eine einmal zufällig entstandene, erfolgreiche Aminosäuresequenz nicht reproduziert und auch

nicht auf die Nachkommen vererbt werden; somit wäre eine genetische Fixierung neuerworbener Eigenschaften unmöglich gewesen. Entsprechend ist davon auszugehen, dass in der RNA-Welt die ersten Schritte der Evolution allein auf die RNA beschränkt bleiben müssen.

Die Bedingungen für Ribozyme sind recht eingeschränkt und meist nicht physiologisch: Im Allgemeinen sind sehr hohe Konzentrationen von mono- und divalenten Kationen notwendig für eine messbare Katalyse, die ohnehin in keinem Fall an die Wechselzahlen heranreicht, die mit Protein-Enzymen erzielt werden. Die natürlichen Ribozyme arbeiten zwar unter physiologischen Bedingungen, aber sie benötigen dazu ein meist basisches Protein⁽²⁸⁶⁾. Die Anforderungen an dieses Protein sind nicht hoch: Das *Tetrahymena*-Ribozym ist z.B. bei Expression in Bakterien aktiv. Zwar fehlt der Protein-Wirtsfaktor, aber ein anderes basisches Protein in Bakterien kann dessen Funktion voll ersetzen. Auf der anderen Seite liefert ein Meerwasser-Eisreaktor genau die 'unphysiologischen' Bedingungen, die für eine effiziente ribozymische Katalyse benötigt werden. Versuche mit ribozymatischen Reaktionen in einem Meerwasser-Eisreaktor sind bisher noch nicht berichtet worden.

Reizvoll ist, dass Ribozyme leicht mit anderen Nucleotiden 'gedopt' werden können, z.B. mit Nicotinamid⁽²⁸⁷⁾. Es ist gut vorstellbar, dass Nucleotid-Koenzyme, die in Enzymen für die Durchführung von Redoxreaktionen zuerst gebunden werden müssen, in Ribozyme direkt inkorporiert waren. Bei gentechnisch selektierten Ribozymen sind solche Experimente erfolgreich gewesen.

Noch bleibt die RNA-Welt eine Hypothese, bis die wichtigste Grundvoraussetzung, eine Replikation der RNA, katalysiert durch ein Ribozym, experimentell nachgewiesen werden kann. Die bisherigen Modelle reichen dazu noch nicht aus.

5.8. Proteinsynthese

Die RNA-Welt gibt ein plausibles Szenario für die Entwicklung eines Sequenzspezifischen primordialen Proteinsynthese-Apparats. Da es 1968 nicht gelungen war, eine chemische Wechselwirkung zwischen Anticodon und zugehöriger Aminosäure nachzuweisen, erklärte Crick die Zuordnung im genetischen Code mit einem 'frozen accident', einem eingefrorenen Zufallsereignis; eine Änderung der zufällig entstandenen Zuordnung hätte die Entschlüsselung völlig durcheinandergebracht. In der Tat gilt (mit wenigen Ausnahmen⁽²⁸⁸⁾) der gleiche Code für alle Organismen, vom kleinsten Virus bis zum Säugetier. Leider sind die Versuche fehlgeschlagen, eine chemische Wechselwirkung zwischen Aminosäure und Anticodon nachzuweisen, obwohl der frozen accident als Erklärung nicht recht zu befriedigen vermag. Immerhin zeigt ein Blick auf den genetischen Code, dass er nicht zufällig angeordnet ist: Man kann z.B. die Codetabelle leicht in zusammenhängige Regionen teilen, die für hydrophobe oder hydrophile Aminosäuren codieren. Diese innere Ordnung kann zwei

sich nicht gegenseitig ausschließende Gründe haben: Entweder gibt es tatsächlich eine bisher noch nicht nachgewiesene chemische Wechselwirkung zwischen Aminosäure und dem zugehörigen Anticodon und/oder die tRNA war ursprünglich nicht hochspezifisch für eine Aminosäure, sondern vermochte nur bestimmte Klassen von Aminosäuren zu diskriminieren. Letzteres scheint plausibel.

Manfred Eigen ^(289,290,291) stellte fest, dass selbst die Sequenzen der heutigen tRNA noch den Schluss zulassen, aus einer Ur-tRNA hervorgegangen zu sein. Für diesen Schluss war es notwendig, die in der tRNA konservierten Nukleotide aus der Berechnung herauszulassen, weil sie durch konvergente Evolution hervorgerufen werden könnten, da es viele Enzyme gibt, die tRNA als Klasse erkennen. Die heutige Proteinbiosynthese wirft aber viele Fragen auf. Eine der schwierigsten ist die Einhaltung eines Leserasters, denn es werden nicht Einzelnukleotide, sondern Basentriplets gelesen. Mehrere Forscher hatten durch Sequenzvergleiche festgestellt, dass es noch Rudimente eines fixen Leserasters gibt ^(292,293). Manfred Eigens Argumentation postulierte ein fixes Leseraster von RNY (R=Purinbasen, Y=Pyrimidinbasen, N=beliebiges Nukleotid), wobei dem Mittelnukleotid die Diskrimination der Aminosäuren in saure, basische, neutral hydrophile und hydrophobe Aminosäuren zufällt. Eigen und Mitarbeiter konnten auch zeigen, dass es klare physikochemische Einschränkungen gibt, die nur einen Triplet-Code zulassen: Die Wechselwirkungen zwischen Codon und Anticodon wären bei einem Dublettcode zu gering, während die Schmelzgeschwindigkeit der Tetraplets die (heutige) Geschwindigkeit der Proteinbiosynthese nicht erlauben würde ⁽²⁹⁴⁾.

Es scheint außerordentlich wichtig, kinetische Argumente in Betracht zu ziehen. Die Proteinbiosynthese muss prozessiv verlaufen, da Codon für Codon an der mRNA angelagert werden müssen. Das besorgt heute das Ribosom, aber es muss schon bei einem primordialen System eine entsprechende Komponente gegeben haben, die die Anordnung bewerkstelligt hat ⁽²⁹⁵⁾. Noch heute wird ein großer Teil der Wechselwirkung von mRNA, tRNA und rRNA durch Basenpaarung bewirkt, obwohl ja nur noch Rudimente eines postulierten fixen Leserasters übrig sind. In der primordialen Proteinsynthese mit einem fixen Leseraster wären diese Wechselwirkung noch deutlich stärker. Dennoch hat ein solcher Komplex eine endliche Lebensdauer. Die Syntheserate kann somit nicht beliebig langsam werden, da es keine Möglichkeit mehr gibt, die Peptidkette weiter zu verlängern, wenn der Komplex zerfallen ist; die unvollständige Kette wäre unbrauchbar. Wenn die große Zeitspanne in der präbiotischen Chemie noch eine brauchbare Erklärung für langsame Reaktionen ergibt, so gilt dies nicht mehr für ein primordiales System: Hier gibt es einschneidende Einschränkungen. Es wird stark auf die primordialen Bedingungen ankommen, ob die Reaktion gelingen konnte. Da wieder Basenpaarung der grundlegende Mechanismus ist, braucht man Bedingungen wie bei der Replikation: Tiefe Temperaturen, hohe Ionenstärke und hohe Konzentration der Reaktanden. Zudem verlangt eine Darwinsche Evolution die Kompartimentierung; denn nur verschiedene Kompartimente können in echte Konkurrenz zueinander treten. Eiskanäle könnten durchaus

eine teilweise Kompartimentierung der Ursuppe bewirkt haben, bevor die Entwicklung einer Zellwand einsetzte, bzw., wie in Kap. 4.1 ausgeführt, mag die Schicht, die Eiskristalle umhüllt, bereits Funktionen einer Urmembran übernommen haben.

Ein großes Problem bei der Vorhersage der Evolutionmechanismen ist es, herauszufinden, welches Kriterium den entscheidenden Selektionsdruck ausgeübt hat. Es ist extrem unwahrscheinlich, dass Knall auf Fall ein hochkompliziertes System entwickelt werden kann. Die Entwicklung bedarf einer langen Serie von kleinen Schritten, die alle jeweils für sich allein einen Selektionsvorteil bieten müssen. Was mag der selektive Vorteil eines primordialen Proteinsyntheseapparats gewesen sein? Wohl kaum die Entwicklung von hochspezifischen Protein-Katalysatoren, den heutigen Enzymen; denn diese bieten wenig Vorteile, wenn man mit einfachen Peptiden verschiedener Klassen anfangen muss, zumal in Gegenwart konkurrenzfähiger Ribozyme. Man hat an Stützsubstanzen für eine primitive Zellwand gedacht; auch die bereits erwähnten, wenig spezifischen, basischen Hilfsfaktoren könnten einen solchen Vorteil geboten haben.

5.9. *Der Urogenot*

Klassische Biologen setzen an den Beginn des Lebens den Urogenoten, die Urzelle, von der alle Zellen schließlich und endlich abstammen. Wir haben bereits mehrere Stadien diskutiert, die vor dem Urogenoten liegen, und die Molekularbiologen würden den Beginn des Lebens eher mit dem Auftreten der Darwinschen Evolution in Verbindung bringen. Ein einmal herausgebildeter Vorteil ging nun nicht mehr verloren, sondern wurde durch Auslese erhalten und auf die Nachkommen vererbt. Der Urogenot war sicherlich im Vergleich zu den primordialen molekularen Systemen viel höher entwickelt. Der Zeitpunkt der Entstehung des Lebens könnte nur dann auf dem langen Entwicklungsweg von der präbiotischen Chemie bis zum Urogenoten festgelegt werden, wenn Leben genau definiert wäre. Solange keine allgemein akzeptierte Definition existiert, ist der diesbezügliche Streit unter den Forschern unsinnig. Bisher ist es aber noch nicht gelungen, ein primitives, autonomes, evolvierendes System im Reagenzglas zusammenzubauen, obwohl wir davon ausgehen können, dass die Replikation einer Nukleinsäure vor allen weiteren Exprimierungsschritten erfunden werden musste.

Aus Cricks Hypothese folgt, dass die RNA-Sequenzen, die an der Proteinbiosynthese beteiligt sind, nur schwer geändert werden konnten, sollte nicht die Entschlüsselung in Frage gestellt werden. In der Tat sind die Sequenzen der ribosomalen RNA hoch konserviert und erlauben, über die Menge der ausgetauschten Positionen Rückschlüsse auf die Verwandtschaftsverhältnisse verschiedener Organismen, Familien, Stämmen und Reiche festzustellen ^(296,297). Je ähnlicher die rRNA-Sequenzen, desto näher sind Organismen miteinander verwandt. Aus dieser Analyse konnte Carl Woese die ersten Verzweigungen, die vom Urogenoten ausgingen, bestimmen

(298,299,300). Die Zelltypen werden heute in die Erzreiche Prokarya, Archaea und Eukarya eingeteilt, wobei Eukarya "höhere" Einzeller, Tiere, Pflanzen und Pilze umfasst und die Prokarya die normalen 'Eu'bakterien. Die dritte Gruppe, die Archaea, von Carl Woese neu eingeführt, umfasst nur wenige Arten bestimmter Bakterien, die in unwirtlichen Habitats überlebt haben. Der Name Archaea impliziert, dass es sich um eine Art von überlebenden Fossilien handelt; jedoch sollte man bei dieser Interpretation vorsichtig sein: Wahrhaft primitiver sind auch diese Organismen nicht. Auch der Begriff der "höheren" Zelle entstammt unwissenschaftlichen Versuchen, eine Wertung des Entwicklungszustands der Geschöpfe, gipfelnd in der "Krone der Schöpfung", vorzunehmen. In Wirklichkeit haben aber alle heutigen Geschöpfe die gleiche Evolutionszeit hinter sich. Es gibt keinerlei Richtungszwang der Evolution zu einer höheren Komplexität, auch wenn natürlich komplexere Systeme später entstanden sind, weil sie längere Zeit bis zu ihrer Entstehung gebraucht haben.

Einige Forscher haben festgestellt, dass die meisten thermophilen Bakterien zu den Archaea gehören und haben daraus abgeleitet, dass das Leben unter heißen Bedingungen starten musste. Solche Schlüsse sind zu vordergründig. Als das Leben einmal bestand, hat es sich wahrscheinlich relativ rasch an alle möglichen Habitat-Bedingungen angepasst; so groß sind die notwendigen Änderungen nicht. Der einzige, wirklich große molekulare Entwicklungssprung nach dem Progenoten war die Entwicklung mehrzelliger Organismen. Aus diesen Gründen sollten aus der genannten Tatsache überhaupt keine Schlüsse gezogen werden, zumal die Archaea von anderen Forschern phylogenetisch ganz anders aufgeschlüsselt werden ⁽²⁹⁶⁾. Das Leben hat sich in vielen Schritten entwickelt, von denen manche bei höherer Temperatur, andere bei niedriger Temperatur vor sich gingen. Die Schritte allerdings, die zu der Entwicklung eines zu Darwinscher Evolution fähigen primordialen Expressionssystem geführt haben, müssen sich als Schlußfolgerung aus der Vielzahl der hier angeführten Gründe, bei tiefer Temperatur, entweder nahe dem Gefrierpunkt, oder, nach unserer Meinung, darunter, also in Eis, vollzogen haben.

6. Meereis als Ort zur Entstehung von Leben, ein neuer Denkansatz

Wie ausgeführt, ergeben sich viele Anreize, sich mit der außergewöhnlichen Matrix Meereis detailliert zu beschäftigen. Fasst man die bereits bekannten Eigenschaften von Meereis zusammen, spannt den Bogen von Chemie, Physik bis zur Biochemie, so wird deutlich, dass hier ein besonderes Mehrphasen-System vorliegt, welches in dieser Gesamtheit bislang kaum Beachtung gefunden hat. Ideen, im Labor Untersuchungen an Meereis durchzuführen, spiegeln sich in den Ergebnissen unserer ersten Vorversuche wider, die gemeinsam mit den bereits bekannten Daten zu der sicher noch zu ergänzenden Vorstellung von "Meereis als Reaktor" führen.

6.1 *Reaktionen im Eisreaktor*

Es wurde im Labor ein Eisreaktor aufgebaut, um die im natürlichen Meereis beobachteten Bedingungen in definierter Weise simulieren zu können. Er ist geeignet Millilitermengen an Probe typischen Arktisbedingungen auszusetzen. Vorteilhaft ist die Abgeschlossenheit der Probe; es können keine Produkte, z.B. durch aussickerndes Kaviolenwasser entweichen. Dies hat sich bei Versuchen im realen Eis, wegen der raschen Verdünnung, als hinderlich erwiesen. Zustände, die jedoch das Gesamtsystem aus Eis und Meerwasser benötigen, wie z.B. Trennvorgänge durch strömende Flüssigkeitsphasen oder Temperaturgradienten, die sich erst bei einer größeren Eismasse einstellen, sollten nach wie vor Gegenstand von Untersuchungen in natürlicher Umgebung oder in einem erheblich größeren Reaktor vorbehalten bleiben.

Der Eisreaktor besteht aus einem 50 l umfassenden, programmierbar gekühlten Behälter, in dem die unterschiedlichen Wasserproben von 10 - 100 ml Volumen mit den darin gelösten potentiellen Reaktionspartnern gekühlt, zu Eis gefroren und wieder aufgetaut werden können. Dabei werden, ausgehend von den Zuständen in natürlichem Eis, Temperaturamplituden, zwischen -1°C und -20°C jeweils mit Temperaturzyklen in Stundenzeiträumen durchgeführt. Die Temperaturen der Reaktorproben werden kontinuierlich aufgezeichnet. Die Proben können während der Temperaturzyklen mittels einer im Kühlbehälter eingebauten Hg-Dampfdrucklampe mit intensivem UV-Licht ($\lambda = 260 \text{ nm}$) bestrahlt werden, um die auf der Urerde herrschenden Einflüsse durch das Sonnenlicht zu simulieren. Die Behandlungsdauer der Reaktionsproben im Kühlbehälter beträgt zwischen 10 und 30 Tagen.

Für die Zubereitung der Reaktionsproben wurden verschiedene, technisch hergestellte Aminosäuren-Racemate im Rahmen der Vorversuche in natürlichem Meerwasser aus dem Isfjord in Spitzbergen bei $+20^{\circ}\text{C}$ in Sättigung gelöst. Ein Aliquot der Lösungen wurde mit Meerwasser zehnfach verdünnt, steril filtriert ($0,4 \mu\text{m}$ Filterporengröße) und in Probengläser abgefüllt. Anschließend wurden die Proben im Eisreaktor den

o. g. Temperaturzyklen abwechselnd in Chargen mit und ohne UV-Bestrahlung unterworfen. Identische Versuche wurden mit synthetischem Meerwasser durchgeführt.

Die Reaktionsproben wurden nach Ablauf vieler Temperaturzyklen mittels Lichtmikroskop, IR-Spektroskopie und LC-MS-Analytik analysiert und bewertet. Zur Kontrolle wurden jeweils unbehandelte Vergleichsproben herangezogen.

Die Beobachtungen per Mikroskop zeigen, dass sich in den Eiskanälen während des Gefrierens fädige, bräunliche Strukturen bilden, welche nach dem Auftauen nur sehr schwer löslich sind und erst nach vielen Stunden verschwinden. Außerdem wird beobachtet, dass sich die Reaktionsproben bei UV-Bestrahlung nach ca. 48 h gelblich-bräunlich färben. Dieser Effekt tritt allerdings auch bei einer entsprechenden Bestrahlung der nicht gefrorenen, flüssigen Vergleichsproben auf.

Um einen qualitativen Eindruck der heterogenen Systeme des Reaktionsgemisches zu bekommen, wurde unter dem Mikroskop eine orts aufgelöste Infrarot-Spektralanalyse (Verfahren wie von M. Boese und P. Lasch beschrieben ^(301,302)) von unterschiedlichen Proben-Bereichen durchgeführt (Gerät: Bruker Hyperion 3000). Dazu wurde ein Tropfen der Lösung bei Raumtemperatur langsam auf einem Objektträger eingedampft, bis eine Masse aus in der Kälte entstandenen Strukturen, zusammen mit auskristallisierten Aminosäuren und Meersalzen zurückblieb. Je Probe wurden von jeweils 4 unterschiedlichen, strukturell auffälligen Untersuchungsorten in der gerätetypischen 10 x 10 µm großen Beobachtungsfläche Spektren aufgezeichnet. Diese wurden innerhalb der jeweiligen Probe und mit den Ergebnissen von anderen Proben verglichen. Signifikante Unterschiede treten im Vergleich von Proben mit Kältebehandlung und solchen ohne Kältebehandlung auf. Besonders interessant ist, dass Proben ohne UV Bestrahlung und nur Kälteeinfluss ein ähnliches Spektralverhalten zeigen wie gefrorene Proben, die mit UV bestrahlt wurden. Beide Proben unterscheiden sich hingegen eindeutig von Proben ohne Kältebehandlung (ob mit oder ohne UV). Die spektralen Unterschiede treten in Bereichen auf, in denen speziell Protein- bzw. Amidstrukturen Infrarotlicht absorbieren (Auswertungsgrundlage: W.O. George et al. "Infrared Spectroscopy" ⁽³⁰³⁾). Alle gefrorenen Proben weisen diese spezifisch erhöhte Absorptivität auf. Dies wird als erster, wenn auch vager Hinweis auf die Bildung von Proteinen gewertet. Die Vorversuche haben die IR-Spektroskopie, und besonders orts aufgelöste Verfahren als sehr geeignete Technik zur Charakterisierung von Meereis-Strukturen ausgewiesen. Bei eindeutig positiven Ergebnissen anderer Untersuchungen, wie z.B. der LC-MS-Analyse (s. u.), soll diese Methode zukünftig regelmäßig eingesetzt werden, da sie sich als ausgezeichnet geeignet zur Charakterisierung entstandener Mikrostrukturen erweist.

Aliquote von 100 µl je Probe wurden per LC-MS-Analyse untersucht (Agilent LC/MSD Serie 1100, LC-Phase: RP18). Oligomere Proteine lassen sich nicht nachweisen. Allerdings weisen die Eisproben gegenüber nicht eingefrorenen Proben einen signifikant gesteigerten Anteil an höhermolekularen Stoffen auf. Folgt man einer aktuellen Publikation ⁽⁷²⁾, lässt sich folgern, dass Reaktionen im Eis ihre Zeit brauchen

und demzufolge in dem Reaktor-Experiment Reaktionsprodukte nach einer Behandlungszeit von nur einigen Wochen erst in sehr niedriger Konzentration aufgetreten sein können (gemäß dieser Veröffentlichung wurden in einer für 27 Jahre bei -78°C gelagerten Blausäurelösung Polymerisate nachgewiesen). In weiteren Testreihen im Eisreaktor sollen daher längere Reaktionszeiten, mit unterschiedlichen Gefrierzyklen erprobt werden. Zur Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit scheinen Proben-Anreicherungs-schritte unvermeidbar.

6.2. *Modellvorstellung zum Meereis*

Die bis jetzt vorliegenden Ergebnisse über den Aufbau von Meereis sowie den darin ablaufenden Prozessen werden in Abb. 6, S. 60 als qualitative Modellvorstellung zusammengefasst.

Meereis besteht aus einem kompliziert aufgebauten, fein strukturierten Material aus festen, flüssigen und gasförmigen Bestandteilen. Jeder räumlich begrenzte Bereich in den bis zu mehreren Metern mächtigen Eisschichten unterliegt äußeren Einflüssen, welche sich mit der Zeit stark ändern können. Hervorzuheben sind einige besondere Einflüsse, die auf Meereis wirken:

- Temperaturschwankungen zwischen -1°C bis -20°C , die im Eis Gradienten von bis zu $1^{\circ}\text{C}/\text{Min}$ und $1^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ hervorrufen,
- ein Druck von 1 bis 10 bar, der auf den Eiskörper wirkt, mit plötzlich auftretenden Druckstößen, Vibrationen und gelegentlich periodisch ablaufenden Schwingungen,
- Sonnenlicht mit, wie zu Zeiten der Urerde, starken UV-Anteilen,
- elektrostatische Potentiale,
- und schließlich schwache erdelektrische und -magnetische Felder.

Die Mikrostruktur von Meereis zeigt einen zellulären Aufbau mit typischen Abmessungen von 10 - 100 μm . Zwischen den verhältnismäßig festen, abgerundeten Eiszellen befindet sich eine hochkonzentrierte Salzlösung, welche beim Auftreten entsprechender Temperatur- und daraus folgenden Druckgradienten durch das Eiskanalsystem sickert bzw. sich darin pulsierend bewegt. Die unterschiedlichen winzigen Bereiche von festen, flüssigen und gasförmigen Phasen sind von hauchdünnen Grenzflächen durchsetzt bzw. umhüllt, die im Mikroskop wie Membranen aussehen und auch deren Eigenschaften zu haben scheinen. Je nach lokal herrschenden Temperaturen wachsen bzw. weichen Eisgrenzflächen zurück. Bei kräftiger Temperaturerniedrigung bilden sich vielfältige Salzkristalle und mineralische Partikel, welche sich nach Erwärmung z. T. nicht sofort wieder auflösen, sondern einige Zeit erhalten bleiben.

Oberflächen mineralischer Partikel, Salzkristalle oder die Eisflächen selbst scheinen sehr geeignet zu sein, um katalytische Einflüsse auf Reaktionen zwischen den im Kaviolenwasser gelösten Molekülen auszuüben. Aufgrund der sehr starken Temperatur- und Salzfrachtabhängigkeit der Löslichkeit von CO₂ im Wasser-Eis-Gemisch lassen sich bei Temperaturveränderungen das plötzliche Hervorbrechen von winzigen (1 - 10 µm) Gasbläschen beobachten.

UV-Bestrahlung der Eisoberfläche bewirkt die Bildung von energetisch angeregten Molekülen bzw. deren Bruchstücke, welche miteinander reagieren können, um dann in die tiefer gelegenen von UV-Bestrahlung geschützten Eisschichten abzusinken. In den einzelnen Mikrobereichen des Eiskörpers findet aufgrund permanenter Wärme-flüsse durch Austausch der Meereswärme mit der über dem Eis befindlichen arktischen Atmosphäre eine erhebliche Dynamik in Kristallisations- und Kondensationsprozessen statt.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass in jedem kleinen Eisbereich ein mehr oder weniger stark ausgeprägtes Aufkonzentrieren, Sortieren und räumliches Ordnen aller im Meerwasser vorhandenen Reaktionspartner stattfindet. In räumlich kleinen Abständen von nur wenigen 10 µm können sich kurzzeitig sehr unterschiedliche Zustände bezüglich Phase, Salzgehalt, pH-Wert und Temperatur einstellen bzw. auch über einige Zeit erhalten. Diese lokal gegebenen sehr verschiedenartigen Zustände können sich sprunghaft verändern - ähnlich wie beim Platzen einer mit einer Membran umhüllten Gasblase. In lokal begrenzten, winzigen Bereichen im Eiskörper gleichen sich die unterschiedlichen Oberflächenspannungen zwischen den einzelnen Zellen gelegentlich un stetig rasch aus. Dadurch können sich sprunghaft neue Randbedingungen ergeben, für die sich der dazugehörige Gleichgewichtszustand in der Konzentration der gelöster Gase und Salze erst nach längerer Zeit einzustellen vermag.

Im Eismaterial existieren somit viele lokal begrenzte, unterschiedliche Zustände, welche sich partiell nicht im Gleichgewicht befinden müssen. Es kommt zu einer Vielfalt an Prozessen, welche ständiger Veränderung unterliegen. Diese dynamischen Vorgänge lassen eine quantitative Beschreibung der im realen Eis ablaufenden Prozesse und möglichen Reaktionen als recht schwierig erscheinen. Möglicherweise schafft gerade diese Vielfalt an Zuständen und Prozessen in einigen lokal begrenzten Mikrobereichen im Eiskörper ideale Bedingungen für die Förderung des Ablaufes von präbiotisch wichtigen Reaktionen. Für den Fall, dass unter solchen günstigen Bedingungen in einem lokal begrenzten Bereich im Eis, im Sinne von biologischen Abläufen, funktionsfähige Molekülstrukturen entstehen, sind diese aufgrund der herrschenden, niedrigen Umgebungstemperaturen in einem zeitlich recht stabilen Zustand. Sie werden erst nach sehr viel längeren Zeiten zerfallen, als das in einer warmen Umgebung der Fall wäre. Somit scheint das Eis bzw. das enthaltene kalte Salzwasser besonders dazu geeignet zu sein, komplexe und für das Leben wichtige Moleküle anzureichern.

Die vorangegangenen Beschreibungen dokumentieren die energetische wie auch kinetische Dynamik des Systems "Meereis". Dabei verändert sich dieses System, im Wesentlichen gesteuert von den Parametern Temperatur und Salzkonzentration, entlang immer wiederkehrender und wohl definierter Gleichgewichtsbedingungen bzw. Fließgleichgewichte. Das System mag zwar unterschiedliche Mengen an Eisphase bzw. Flüssigkeit enthalten, weist aber als typischer robuster Zustand unabhängig von den Anfangsbedingungen vor dem Gefrieren, allein durch physikalische Gesetzmäßigkeit festgelegte immer gleiche Salz- und Gas-Konzentrationen auf. Das Meereis der Urmeere muss in weiten Bereichen unabhängig von Atmosphärenzusammensetzung und Salzgehalt nahezu gleiche Bedingungen wie sie noch heute herrschen, dauerhaft stabil eingehalten haben.

Sind die ersten Schritte zur Entstehung des Lebens vollbracht, erweist sich weiterhin Meereis als außerordentlich geeignet zur Beschleunigung von Evolution, jetzt im Sinne Darwins. Auch heute zeichnet sich dieser Lebensraum durch eine extrem dichte Besiedlung mit Kleinstlebewesen aus ^(304,305). Die Wände von Meereiskaviolen sind bis zu fast 50% mit Mikro-Organismen bedeckt ⁽¹²⁸⁾, so dass bei Temperaturenniedrigung und dem damit verbundenen Verkleinern der Kaviolenoberflächen geradezu drangvolle Enge herrschen muss, was einen äußerst günstigen Selektionsdruck ausübt, unter dem nur die Fittesten überleben können.

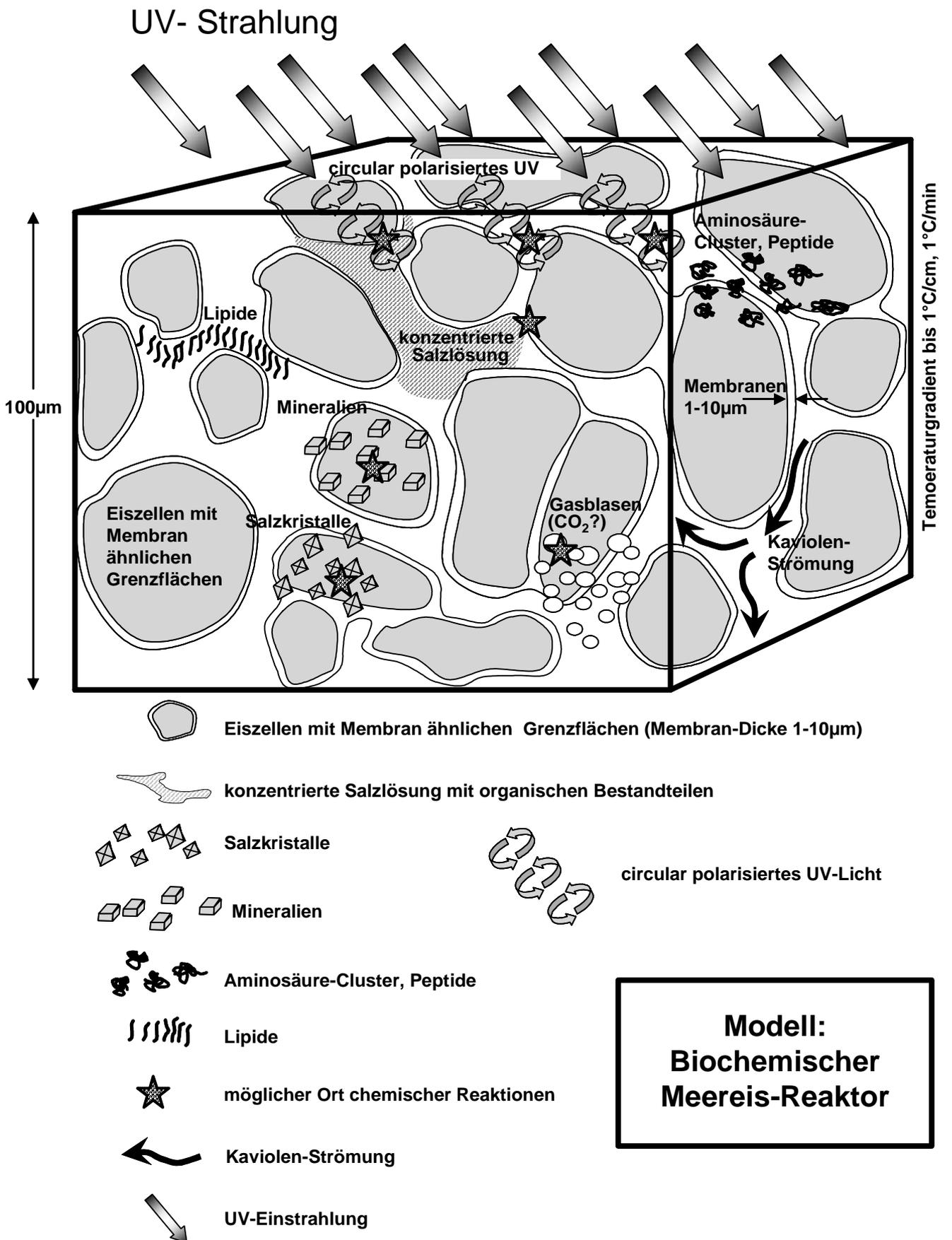


Abb. 6: Prinzipskizze mit Eigenschaften des Meereis-Reaktors

7. Schlussbemerkung

In dieser Arbeit wird dargelegt, dass gefrorenes Meereis interessante Eigenschaften aufweist, die für den Ursprung des Lebens wichtig sein können.

- a) Der stete Gefrier- und Tauprozess modelliert ein einzigartiges Medium mit diversen, aneinander gekoppelten fluktuierenden Prozessen, z.B. der Änderung der Salzkonzentration, dem Auf- und Abbau von Oberflächen und Temperatur-, pH- und Elektropotentialgradienten.
- b) Wasserlösliche Biomoleküle werden aufkonzentriert.
- c) Der äußerst hohe Anteil aktiver Oberflächen pro Eisvolumen, zwischen Eis und Salzlösung, scheint wie geschaffen, Moleküle zu ordnen und Reaktionen zu katalysieren.
- d) Es sind Prozesse im Eis denkbar, die natürliche Chiralität begünstigen können (z.B. Chromatographie, selektiver Abbau durch circular polarisiertes Licht und selektive Adsorption).
- e) Aus der übersättigten Kaviolenflüssigkeit auskristallisierende Salze können an ihrer Oberfläche Reaktanden adsorbieren, aufkonzentrieren und Einflüsse der Eisoberflächen ergänzen.
- f) Die stark erhöhte Salzkonzentration scheint ein gutes Reaktionsmedium zu sein, um über Komplexierungen und Stabilisierung von Reaktionsübergangskomplexen Aufbaureaktionen zu Makromolekülen (z.B. durch Kondensation) ablaufen zu lassen.
- g) Bei Temperaturen unter dem Gefrierpunkt laufen Reaktionen zwar langsamer als bei Normaltemperatur ab, fallen aber sehr viel spezifischer aus.
- h) Temperaturen unter dem Gefrierpunkt stabilisieren Wasserstoffbrücken und begünstigen damit frühe biotische Systeme, deren Aufbau nach heutiger Erkenntnis wesentlich durch Wasserstoffbrücken geprägt ist.
- i) Kältebedingten Strukturumwandlungen in Makromolekülen (reversible Denaturierung) können gehemmte Reaktionen wie die spontane Replikation, Doppelstrangaufftrennung, Proteinbiosynthese begünstigen bzw. in für Lebensentstehung günstige Richtungen drängen.
- j) Insgesamt halten wir die Bedingungen im Meereis für sehr geeignet, präbiotische Synthesen und den ersten Beginn Darwinscher Evolutionsvorgänge positiv zu beeinflussen.

Experimentelle Versuche sollen auf der einen Seite natürliche Verhältnisse simulieren, auf der anderen Seite verlangt der Nachweis von Prozessen am Ursprung des Lebens strikte Abwesenheit von Lebewesen, Enzymen und anderen biotischen Substanzen. Diese Bedingungen, können nur in einem kontrollierbaren Simulationsreaktor eingehalten werden. Die genaue Zusammensetzung des Meerwassers auf der Uerde ist wenig bekannt. Durch die speziellen Bedingungen im Eis werden sich aber in weiten Bereichen, unabhängig von der Ausgangssituation, immer wieder die gleichen Konzentrationen an Salz und Gas einstellen. Nur der Schwermetallgehalt, der damals signifikant höher gewesen sein soll, muß bei Variationen der Bedingungen berücksichtigt werden.

Die Reaktionen sollen in einem Eisreaktor durchgeführt werden, der zyklisch Temperaturerhöhungen und -erniedrigung ermöglicht. Zur Ausbildung der typischen Kanäle können die Volumina der Reaktionslösungen nicht beliebig klein gewählt werden, sondern sollten mindestens 1 ml betragen.

Es liegt nahe, die experimentellen Ansätze zunächst eng an bereits geglückte präbiotische Experimente anzulehnen. Die zahlreichen Versuche von Orgel und Mitarbeitern scheinen uns besonders geeignet. Sie wurden bisher bei 0 °C und etwa 1 molarer Kochsalzlösung durchgeführt, bei relativ hohen Konzentrationen von Matrize und Mononukleotiden und in Gegenwart von zweiwertigen Ionen. Wir haben bereits begonnen, eine einfache Poly(U)-abhängige Kondensation von Adenyl-2-methylimidazoliden in gefrorenem Meerwasser bei Temperaturen zwischen -7 °C und -15 °C zu untersuchen. Die Konzentrationen an Matrize und Bausteinen beträgt bei unseren Versuchen nur 1/10 der in Orgels Labor verwendeten Lösung, da bereits nachgewiesen ist, dass sich RNA und die Bausteine in der Salzlösung entsprechend anreichern. Sind die Ausbeuten an Oligo(A) denen in Orgels Labor erzielten gleich oder besser, wollen wir das Experiment auf alle vier natürlichen Nukleotide sowohl in der Matrize als auch bei den Bausteinen ausdehnen. Die Matrize soll eine zunächst beliebige Sequenzverteilung haben, aber es scheint günstig, an ihrem 5'-Ende ein G-Cluster und am 3'-Ende ein C-Cluster anzubringen, um eine möglichst effektive Initiation am 3'-Ende zu begünstigen. Wird eine Synthese erreicht, soll ein serielles Transfer-Experiment angesetzt werden, um möglicherweise auftretende selbst-replikative RNA zu verstärken. Lästig bei den geplanten Versuchen ist natürlich die reduzierte Geschwindigkeit bei tiefer Temperatur, die die Versuchsauswertung wahrscheinlich ziemlich langwierig macht. Man wird einiges parallel unter verschiedenen Bedingungen ausprobieren müssen, ohne diese vorher optimiert zu haben. Vielleicht können Schwermetallionen wie Cu^{2+} , Zn^{2+} oder Fe^{2+} und/oder organische Moleküle die Reaktion beschleunigen. Neuere Veröffentlichungen weisen auf das Auslösen von Aminosäure-Kondensationsreaktionen durch hochkonzentrierte Kochsalzlösungen hin ⁽⁸⁰⁾. Cu^{2+} -Komplexe und Tonminerale ⁽⁸¹⁾ scheinen dabei ebenfalls eine zentrale Rolle zu spielen. Erneute Versuche mit Aminosäuren sollen daher in diesem Milieu durchgeführt werden.

Die im Freiland hoffnungsvoll verlaufenden Experimente zu Dokumentation möglicher chiraler Einflüsse von Meereis sollen im Reaktor fortgesetzt werden. Besondere Sorgfalt wird hier natürlich im Ausschluss jeglicher biologischen Aktivität und beim Vergleich mit nicht eingefrorenen Vergleichsproben verwandt.

Ausdrücklich möchten wir andere Arbeitsgruppen ermutigen, bei ihren experimentellen Ansätzen den Einsatz kühlbarer Meerwasserreaktoren in Betracht zu ziehen. Es sind dazu keine teuren und komplizierten Geräte notwendig; ein billiger Haushaltstiefkühler und eine Schaltuhr genügen vollständig.

8. Literaturverzeichnis

- ¹ Trinks H.: "Auf den Spuren des Lebens (Origin of life in sea ice)" (ISBN 3-8265-8600-X), Shaker Verlag (Aachen), pp. 111, (2001), [download: http://www.et1.tu-harburg.de/de_DE/de_pht_publicationen.php]
- ² Podkletnov N.E., Markhinin E.K.: "New data on abiogenic synthesis of prebiological compounds in volcanic processes", *Origins Life* (ISSN 0302-1688), **11**, 303-315, (1981)
- ³ Miller S.L.: "The endogenous synthesis of organic compounds", in: "The molecular origins of life" (ISBN 0-521-56475-1), Ed.: Brack A., Cambridge University Press (Cambridge), 59-85, (1998)
- ⁴ Kasting J.F.: "Earths Early Atmosphere", *Science* (ISSN 0036-8075), **259**, 3091-3098, (1993)
- ⁵ Kerr R.A.: "Origin of life - New ingredients suggested", *Science* (ISSN 0036-8075), **210**, 42-43, (1980)
- ⁶ Miller S.L., "The Prebiotic Syntheses of Organic Compounds as a Step toward the Origin of Life", in: "Major Events in the History of Life" (ISBN 0-86720-268-8), Ed. Schopf J.W., Bartlett Publishers (Boston), p. 1-28, (1992)
- ⁷ Larralde R., Robertson M.P., Miller S.L., "Rates of decomposition of ribose and other sugars - implications for chemical evolution", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* (ISSN 0027-8424), **92**, 8158-8160, (1995)
- ⁸ Shapiro R.: "Prebiotic cytosine synthesis: A critical analysis", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* (ISSN 0027-8424), **96**, 4396-4401, (1999)
- ⁹ Boutlerow M.A.: "Formation synthétique d'une substance sucrée", *C.R. Acad. Sci.* (ISSN 0764-4469), **53**, 145-147, (1861)
- ¹⁰ Eschenmoser A., Kisakurek M.V.: "Chemistry and the origin of life", *Helv. Chim. Acta* (ISSN 0018-019X), **79**, 1249-1259, (1996)
- ¹¹ Matthews C.N.: "Dark matter in the solar system: hydrogen cyanide polymers", *Origins Life Evol. Biosphere* (ISSN 0169-6149), **21**, 421-434, (1992)
- ¹² Müller A.W.J.: "Were the First Organism Heat Engines? A New Mode for Biogenesis and the early Evolution of Biological Energy Conversion", *Proc. Biophys. Mol. Bio.* (ISSN 0079-6107), **63**, 193-231, (1995)
- ¹³ Oro J.: "Chemical synthesis of lipids and the origin of life", *J. Biol. Phys.* (ISSN 0092-0606), **20**, 135-147, (1994)
- ¹⁴ Oro J., Mills T.: "Chemical evolution of primitive solar system bodies", *Adv. Space Res.* (ISSN 0273-1177), **9**, 105-120, (1989)
- ¹⁵ McKay C.P., "Life on Mars" in "The molecular origins of life" (ISBN 0-521-56475-1), Ed.: Brack A., Cambridge University Press (Cambridge), 386-411, (1998)

- ¹⁶ Raulin F.: "Titan", in "The molecular origins of life" (ISBN 0-521-56475-1), Ed.: Brack A., Cambridge University Press (Cambridge), 365-385, (1998)
- ¹⁷ Raulin F., Bruston P., Coll P., Coscia D., Gazeau M.C., Guez L., de Vanssay E.: "Exobiology on Titan", *J. Biol. Phys.* (ISSN 0092-0606), **20**, 39-53, (1994)
- ¹⁸ Munoz Caro G.M., Meierhenrich U.J., Schutte W.A., Barbier B., Arcones Segovia A., Rosenbauer H., Thiemann W. H.-P., Brack A., Greenberg J.M.: "Amino acids from ultraviolet irradiation of interstellar ice analogues", *Nature* (ISSN 0028-0836), **416**, 403-406, (2002)
- ¹⁹ Cronin J.R.: "Clues from the origin of the solar system: meteorites", in "The molecular origins of life" (ISBN 0-521-56475-1), Ed.: Brack A., Cambridge University Press (Cambridge), 119-146, (1998)
- ²⁰ Delsemme A.H., "Cosmic origin of the biosphere", in "The molecular origins of life" (ISBN 0-521-56475-1), Ed.: Brack A., Cambridge University Press (Cambridge), 100-118, (1998)
- ²¹ Greenberg M. J., Mendoza-Gomez C.X., "Interstellar dust evolution: a reservoir of prebiotic molecules", (The Chemistry of Life's Origins, eds. Greenberg et al., Kluwer Academic Publishers), NATO: NATO ASI series / C. - Dordrecht [u.a.], ISSN 0258-2023, **416**, 1-32, (1993)
- ²² Aldana M., CazarezBush F., Cocho G. Martinez, Mekler G.: "Primordial synthesis machine and the origin of the genetic code", *Physica A* (ISSN 0378-4371), **257**, 119-127, (1998)
- ²³ Fratscher W.: "Ein Perpetuum Mobile II. Art ist nicht möglich", *Chem. Technik* (ISSN 0045-6519), **50**, 99-104, (1998)
- ²⁴ Orgel L.E.: "Polymerization on the rocks: Theoretical introduction", *Origins Life Evol. Biosphere* (ISSN 0169-6149), **28**, 227-234, (1998)
- ²⁵ Hill A.R., Böhler C., Orgel L.E.: "Polymerization on the Rocks: Negatively-charged amino acids", *Origins Life Evol. Biosphere* (ISSN 0169-6149), **28**, 235-243, (1998)
- ²⁶ Ferris J.P., Huang C.-H., Hagan W.J.: "Montmorillonite: A multifunctional mineral catalyst for the prebiological formation of phosphate esters", *Origins Life Evol. Biosphere* (ISSN 0169-6149), **18**, 121-133, (1988)
- ²⁷ Paecht-Horowitz M., "Clays as possible catalysts for peptide formation in the prebiotic era", *Origins Life* (ISSN 0302-1688), **7**, 369-381, (1976)
- ²⁸ Cairns-Smith A.G.: "Genetic Takeover" (ISBN 0-521-23312-7), Cambridge University Press (Cambridge), pp. 477, (1982)
- ²⁹ Cairns-Smith A.G., Hartman H.: "Clay Minerals and the Origin of Life" (ISBN 0-521-32408-4), Cambridge University Press (Cambridge), pp. 193, (1986)
- ³⁰ Hazen R.M.: "Life's Rocky Start", *Sci. Am.* (ISSN 0036-8733), **284**, 63-71, (2001)
- ³¹ Orgel L.E.: "The origin of life - a review of facts and speculations", *Trends Biochem. Sci.* (ISSN 0376-5067), **23**, 491-495, (1998)

- 32 Gesteland R.F., Cech T.R., Atkins J.F.: "The RNA World" (ISBN 0-87969-380-0), Cold Spring Harbor Laboratory Press, pp. 630, (1999)
- 33 Schwartz A.W.: "Origins of RNA world", in "The molecular origins of life", Ed. A. Brack (ISBN 0-521-56475-1), 237-254, Cambridge University Press (Cambridge), (1998)
- 34 Joyce G.F. "The rise and fall of the RNA world", *New Biologist* (ISSN 1043-4674), **3**, 399-407, (1991)
- 35 Strigunkovas T.F., Lavrentiev G.A., Otroshchenko V.A.: "Abiogenic synthesis of oligonucleotides on kaolinite under the action of ultraviolet radiation", *J. Mol. Evol.* (ISSN 0022-2844), **23**, 290-293, (1986)
- 36 Sowerby S.J., Cohn C.A., Heckl W.M., Holm N.G.: "Differential adsorption of nucleic acid bases: relevance to the origin of life", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* (ISSN 0027-8424), **98**, 820-822, (2001)
- 37 Wächtershäuser G.: "The origin of life and its methodological challenge", *J. theor. Biol.* (ISSN 0022-5193), **187**, 483-494, (1997)
- 38 Wächtershäuser G.: "Origin of life in an iron-sulfur world", in "The molecular origins of life", Ed. A. Brack (ISBN 0-521-56412-3), 206-218, Cambridge University Press (Cambridge), (1998)
- 39 Kaschke M., Russell M.J., Cole W.J.: "(FeS/FeS(2)) - a redox system for the origin of life", *Origins Life Evol. Biosphere* (ISSN 0169-6149), **24**, 43-56, (1994)
- 40 Macleod G., McKeown C., Hall A.J., Russell M.J.: "Hydrothermal and oceanic pH conditions of possible relevance to the origin of life", *Origins Life Evol. Biosphere* (ISSN 0169-6149), **24**, 19-41, (1994)
- 41 Wächtershäuser G.: "The cradle chemistry of life - on the origin of natural-products in a pyrite-pulled chemo-autotrophic origin of life", *Pure Appl. Chem.* (ISSN 0033-4545), **65**, 1343-1348, (1993)
- 42 Wächtershäuser G.: "Ground works for an evolutionary biochemistry: The iron-sulfur world", *Prog. Biophys. Mol. Biol.* (ISSN 0079-6107), **58**, 85-201, (1992)
- 43 Morowitz H.J.: "Phase separation, charge separation and biogenesis", *Bio Systems* (ISSN 0303-2647), **14**, 41-47, (1981)
- 44 Deamer D.W., Barchfeld G.L.: "Encapsulation of macromolecules by lipid vesicles under simulated prebiotic conditions", *J. Mol. Biol.* (ISSN 0022-2836), **18**, 203-206, (1982)
- 45 Tanford C.: "The hydrophobic effect and the organization of living matter", *Science* (ISSN 0036-8075), **200**, 1012-1018, (1978)
- 46 Eigen M., Winkler R., Kimber R.: "Laws of the Game: how the principles of nature govern chance" (ISBN 0-691-02566-5), Princeton Univ. Press (Princeton, NJ), pp. 347, (1993)

- ⁴⁷ Lazcano A.: "The RNA world, its predecessors, and its descendants", in "Early life on earth", Proc of the Nobel Symposium no. 84, Columbia University Press (New York) (ISBN 0-231-08088-3), p. 70-80, (1994)
- ⁴⁸ Jeffares D.C., Poole A.M., Penny D.: "Relics from the RNA world", J. Mol. Evol. (ISSN 0022-2844), **46**, 18-36, (1998)
- ⁴⁹ Ferreira R., Cavalcanti A.R.: "Vestiges of early molecular processes leading to the genetic code", Origins Life Evol. Biosphere (ISSN 0169-6149), **27**, 397-403, (1997)
- ⁵⁰ Gibson T.J., Lamond A.I.: "Metabolic complexity in the RNA world and implications for the origin of protein synthesis", J. Mol. Evol. (ISSN 0022-2844), **30**, 7-15, (1990)
- ⁵¹ Alberti S.: "The origin of the genetic code and protein synthesis", J. Mol. Evol. (ISSN 0022-2844), **45**, 352-358, (1997)
- ⁵² Guimarães R.C.: "Linguistics of biomolecules and the protein-first hypothesis for the origins of cells", J. Biol. Phys. (ISSN 0092-0606), **20**, 193-199, (1994)
- ⁵³ Shapiro R.: "A replicator was not involved in the origin of life", IUBMB Life (ISSN 1521-6543), **49**, 173-176, (2000)
- ⁵⁴ Biebricher C.K.: "Molecular evolution of RNA in vitro", Biophys. Chem. (ISSN 0301-4622), **66**, 179-192, (1997)
- ⁵⁵ Schmidt J.G., Christensen L., Nielsen P.E., Orgel L.E.: "Information transfer from DNA to peptide nucleic acids by template-directed syntheses", Nucleic Acids Res. (ISSN 0305-1048), **25**, 4792-4796, (1997)
- ⁵⁶ Fox S.W., Dose K.: "Molecular Evolution and the Origin of Life" (ISBN 0-7167-0163-4), W.H. Freeman and Company (San Fransico), pp. 359, (1972)
- ⁵⁷ Fox S.W.: "Synthesis of life in the lab? Defining a protoliving system", Q. Rev. Biol. (ISSN 0033-5770), **66**, 181-185, (1991)
- ⁵⁸ Bailey J.: "Chirality and the origin of life", Acta Astronaut. (ISSN 0094-5765), **46**, 627-631, (2000)
- ⁵⁹ Takoaka O., Yamagata Y., Inomata K.: "Dikeoterpiperazine-mediated Peptide Formation in Aqueous solutions II Catalytic effect of Phosphat", Origins Life Evol. Biosphere (ISSN 0169-6149), **21**, 113-118, (1991)
- ⁶⁰ Joyce, G.F., Schwartz A.W., Miller S.L., Orgel L.E.: "The case for an ancestral genetic system involving simple analogues of the nucleotices", Proc. Natl. Acad. Sci. USA (ISSN 0027-8424), **84**, 4398-4402, (1987)
- ⁶¹ Russell M.J., Daniel R.M., Hall A.J., Sherrigham J.A.: "A hydrothermally precipitated catalytic iron sulfide membrane as a first step toward life", J. Mol. Evol. (ISSN 0022-2844), **39**, 231-243, (1994)

- ⁶² Stribling R., Miller S.L.: "Energy yields for hydrogen cyanide and formaldehyde syntheses: The HCN and amino acid concentrations in the primitive ocean", *Origins Life Evol. Biosphere* (ISSN 0169-6149), **17**, 261-273, (1987)
- ⁶³ Chyba C., Sagan C.: "Electrical Energy Sources for Organic Syntheses on the Early Earth", *Origins Life Evol. Biosphere* (ISSN 0169-6149), **21**, 3-17, (1991)
- ⁶⁴ Huebner W.F., Boice D.C.: "Comets as a possible source of prebiotic molecules", *Origins Life Evol. Biosphere* (ISSN 0169-6149), **21**, 299-315, (1991)
- ⁶⁵ Irión R.: "Origin of life - Did twisty starlight set stage for life?", *Science* (ISSN 0036-8075), **281**, 626-627, (1998)
- ⁶⁶ Morowitz H.J., Heinz B., Deamer D.W.: "The chemical logic of a minimum protocell", *Origins Life Evol. Biosphere* (ISSN 0169-6149), **18**, 281-287, (1988)
- ⁶⁷ Bachmann P., Luisi P., Lang J.: "Autocatalytic self-replicating micelles as models for prebiotic structures", *Nature* (ISSN 0028-0836), **357**, 57-59, (1992)
- ⁶⁸ Fox S.W. et al.: "Experimental Retracement of the Origins of a Protocell: It was also a Proto-neuron", *J. Biol. Phys.* (ISSN 0092-0606), **20**, 17-36, (1994)
- ⁶⁹ Blake, D.F., Jenniskens: "The Ice of Life", *Sci. Am.* (ISSN 0036-8733), **285**, 44-51, (2001)
- ⁷⁰ Deamer D., "The first living systems: a bioenergetic perspective", *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* (ISSN 1092-2172), **61**, 239, (1997)
- ⁷¹ Lahav N.: "Biogenesis: Theories of Life's Origin" (ISBN: 0-19-511754-9), Oxford University Press (New York), pp. 349, (1999)
- ⁷² Miyakawa S.: "The Cold Origin of Life: Implications based on Pyrimidines and Purines Produced from Frozen Ammonium Cyanide Solutions", *Origins Life Evol. Biosphere* (ISSN 0169-6149), **32**, 195-218, (2002)
- ⁷³ Sakshaug E., Bjoerge A., Gulliksen B., Loeng H., Mehlum F.: "Oekosystem Barentshavet" (ISBN 82-00-03963-3), Norges Forskningsrad Universitetsforlaget (Oslo), pp. 304, (1994)
- ⁷⁴ Jeffries M.O., Worby A.P., Morris K., Weeks W.F.: "Seasonal variations in the properties and structural composition of sea ice and snow cover in the Bellingshausen and Amundsen seas, Antarctica", *J. Glaciol.* (ISSN 0022-1430), **43**, 138-151, (1997)
- ⁷⁵ Wettlaufer J.S., Dash J.G., Untersteiner N.: "Ice Physics and the Natural Environment" (ISBN 3-540-65155-1), Springer Verlag, Berlin, pp. 355, (1999)
- ⁷⁶ Weeks W.F., Ackley S.F.: "The Growth, Structure, and Properties of sea Ice" in "The Geophysics of Sea Ice" (ISBN 0-306-42465-7), Ed. Untersteiner N., Proc. of the NATO Advanced Study Institute on Air-Sea-Ice Interaction, Sept. 28 - Oct. 10 1981, Plenum Press New York, p. 1-164, (1986)
- ⁷⁷ Doronin Y.P., Kheisin D.E., Chejsin D.E.: "Sea Ice", Amerind Publ. (New Dehli), Übersetzung aus dem Russischen, pp. 321, (1977)

- 78 Wakatsuchi M., Kawamura T.: "Formation processes of brine drainage channels in sea ice", *J. Geophys. Res. - Oceans* (ISSN 0148-0227), **92**, 7195-7197, (1987)
- 79 Janzow E.F., Chao B.T.: "Salt Entrainment in Ice Crystallized from Brine", *Desalination* (ISSN 0011-9164), **12**, 141-161, (1973)
- 80 Rode B.M.: "Peptide and the origin of life", *Peptides* (ISSN 0197-9000), **20**, 773-786, (1999)
- 81 Bujdak J., Rode B.M.: "The effect of clay structure on peptide bond formation catalysis", *J. Mol. Catal. A: Chemical* (ISSN 0304-5102), **144**, 129-136, (1999)
- 82 Fletcher N.H.: "Surface structure of water and ice II. A revised model", *Philos. Mag.* (ISSN 0031-8086), **18**, 1287-1300, (1968)
- 83 Fletcher N.H.: "Surface structure of water and ice", *Philos. Mag.* (ISSN 0031-8086), **7**, 255-269, (1961)
- 84 Jellinek H.H., "Liquid-like (transition) layer on ice", *J. Colloid Interface Sci.* (ISSN 0021-9797), **25**, 192-305, (1967)
- 85 Halter P.U.: "Properties of the solid-liquid interface layer of growing ice crystals: a raman and rayleigh scattering study", *Dissertation to the Swiss Federal Inst. of Technology (Zürich)*, pp. 59, (1987)
- 86 Bullemer B., Riehl N.: "Bulk and surface conductivity of ice", *Solid State Commun.* (ISSN 0038-1098), **4**, 447-448, (1966)
- 87 Muller R.N., Petersen S.B., Rink P.A.: "Relaxation: T2, Spin-Spin-Relaxation" in "Magnetresonanz-Imaging und -Spektroskopie in der Medizin" (ISBN 3-13-664901-X), Eds. Rinck P.A., Petersen S.B., Muller R.N., Georg Thieme Verlag (Stuttgart), 18-33, (1986)
- 88 Menzel M.I., Han S.-I., Stapf S., Blümich B.: "NMR characterization of the pore structure and anisotropic self-diffusion in salt water ice", *J. Magnet. Reson.* (ISSN 0022-2364), **143**, 376-381, (2000)
- 89 Kvlividze V.I., Kiselev V.F., Kurazev A.B., Ushakova L.A.: "The mobile water phase on ice surfaces", *Surf. Sci.* (ISSN 0039-6028), **44**, 60-68, (1974)
- 90 Menzel M.I.: "Multi-nuclear NMR on contaminated Sea Ice" (ISBN 3-8285-9891-1), Shaker Verlag, Aachen, pp. 146, (2002)
- 91 Oparin A.I. "The Origin of Life", Übersetzung von Morgulis S., Publ. von The Macmillan Company (New York), pp. 270, (1938)
- 92 Morowitz H.: "Beginnings of Cellular Life" [ISBN 0-300-05483-1], Yale University Press/ New Haven (London), pp. 195, (1992)
- 93 Baeza I., Ibanez M., Lazcano A., Santiago C., Arguello C., Wong C., Oro J.: "Liposomes with polyribonucleotides as model of precellular systems", *Origins Life* (ISSN 0302-1688), **17**, 321-331, (1987)

- ⁹⁴ Segré D., Ben-Eli D., Deamer D., Lancet D.: "The lipid world", *Origins Life Evol. Biosphere* (ISSN 0169-6149), **31**, 119-145, (2000)
- ⁹⁵ Weissenberger J.: "Die Lebensbedingungen in den Solekanälchen des antarktischen Meereises" (The environmental conditions in the brine channels of Antarctic sea-ice), *Berichte zur Polarforschung*, **111**, pp. 159, (1992)
- ⁹⁶ Adamson A., Dormant L.E., Orem M.: "Physical adsorption of vapors on ice", *J. Colloid Interface Sci.* (ISSN 0021-9797), **25**, 206-207, (1967)
- ⁹⁷ Orem M.W., Adamson W.: "Physical adsorption of vapor on ice", *J. Colloid Interface Sci.* (ISSN 0021-9797), **31**, 278-286, (1969)
- ⁹⁸ Pursell C.J., Zaidi M., Thompson A., Fraser-Gaston C., Vela E.: "Acid-base chemistry on crystalline ice: HCl + NH₃", *J. Phys. Chem. A.* (ISSN 0022-3654), **104**, 552-556, (2000)
- ⁹⁹ Zhou Y.-F., Liu C.-B.: "Ab initio study of ice catalyzation of HOCl + HCl reaction", *Int. J. Quantum Chem.* (ISSN 0020-7608), **78**, 281-284, (2000)
- ¹⁰⁰ Graham J.D., Roberts J.T.: "Chemical reactions of organic molecules adsorbed at ice: 2. Chloride substitution in 2-methyl-2-propanol", *Langmuir* (ISSN 0743-7463), **16**, 3244-3248, (2000)
- ¹⁰¹ Schuster M., Ullmann G., Ullmann U., Jakubke H.-D.: "Chymotrypsin-catalyzed peptide synthesis in ice: use of unprotected amino acids as acyl acceptors", *Tetrahedron Lett.* (ISSN 0040-4039), **34**, 5701-5702, (1993)
- ¹⁰² Schuster M., Aaviksaar A., Jakubke H.D.: "Enzyme-catalyzed Peptide-synthesis in Ice", *Tetrahedron* (ISSN 0040-4020), **46**, 8093-8102, (1990)
- ¹⁰³ Maurette M.: "Micrometeorites on the early Earth", in "The molecular origins of life", Ed. Brack A., Cambridge University Press (Cambridge) (ISBN 0-521-56475-1), 147-186, (1998)
- ¹⁰⁴ Zdanowicz C.M., Zielinski GA, Wake CP, "Characteristics of modern atmospheric dust deposition in snow on the Penny Ice Cap, Baffin Island, Arctic Canada", *Tellus Series B - Chemical and Physical Meteorology* (ISSN 0280-6509), **50**, 506-520, (1998)
- ¹⁰⁵ Parungo F.: "Individual Particle Analyses of Arctic Aerosol Samples Collected During AGASP-III", *Atmos. Environ. A* (ISSN 0004-6981), **27A**, 2825-2837, (1993)
- ¹⁰⁶ Perovich D.K., Elder B.C.: "Temporal evolution of Arctic sea-ice temperature", *Ann. Glaciol.* (ISSN 0260-3055), **33**, 207-211, (2001)
- ¹⁰⁷ Alargov DK., Deguchi S., Tsujii K., Horikoshi K.: "Reaction behaviors of glycine under super- and subcritical water conditions", *Origins Life Evol. Biosphere* (ISSN 0169-6149), **32**, 1-12, (2002)
- ¹⁰⁸ Nickerson K.W.: "A Hypothesis on the role of pressure in the origin of life", *J. Theor. Biol.* (ISSN 0022-5193), **110**, 487-499, (1984)
- ¹⁰⁹ Chellaiah S., Viskanta R.: "Natural convection melting of a frozen porous medium", *Int. J. Heat Mass Transfer* (ISSN 0017-9310), **33**, 887-899, (1990)

- ¹¹⁰ Chang W.-J., Yang D.-F.: "Natural convection for the melting of ice in porous media in a rectangular enclosure", *Int. J. Heat Mass Transfer* (ISSN 0017-9310), **39**, 2333-2348, (1996)
- ¹¹¹ Kahraman R., Zughbi H.D., Al-Nassar Y.N.: "A Simplified Numerical Model for Melting of Ice with Natural Convection", *Int. Comm. Heat Mass Transfer* (ISSN 0735-1933), **25**, 359-368, (1998)
- ¹¹² Assur A.: "Composition of Sea Ice and its tensile Strength", *Arctic Sea Ice*, U.S. National Academy of Science - National Research Council, Pub. 598, 106-138, (1958)
- ¹¹³ Shokr M., Sinha N.K.: "Arctic Sea-Ice Microstructure Observations Relevant to Microwave-Scattering", *Arctic* (ISSN 0004-0843), **47**, 265-279, (1994)
- ¹¹⁴ Orgel L.E.: "The origin of polynucleotide-directed protein synthesis", *J. Mol. Evol.* (ISSN 0022-2844), **29**, 465-474, (1989)
- ¹¹⁵ Ballard D.G.H., Bamford C.H.: "Studies in polymerization: VII The polymerization of N-carboxy-alpha-amino acid anhydrides", *Proc. R. Soc. London* (ISSN 0370-1662), **223**, 495-520, (1954)
- ¹¹⁶ Kauko Y., Laitinen: "Die Kohlensäuresorption des natürlichen Schnees", *Suom. Kemistil. B* (ISSN 0371-4101), **12**, (1935)
- ¹¹⁷ L. Gmelin, "Handbuch der anorganischen Chemie" (8. Aufl.) (ISBN: 3-540-93715-3), "Kohlenstoff", **Teil C3**, S.40, Verlag Chemie (Berlin), (1995)
- ¹¹⁸ Heyke H.E.: "Zur Löslichkeit von Kohlendioxid in festem Wasser", *Erdöl & Kohle, Erdgas, Petrochemie.* (ISSN 0014-0058), **46**, 467-469, (1993)
- ¹¹⁹ Sommerfeld R.A., Musselman R.C., Reuss J.O.: "Preliminary Measurements of CO₂ in Melting Snow", *Geophys. Res. Lett.* (ISSN 0094-8276), **18**, 1225-1228, (1991)
- ¹²⁰ Jones H.G., Pomeroy J.W., Davies T.D., Tranter M., Marsh P.: "CO₂ in arctic snow cover: landscape form, in-pack gas concentration gradients, and the implications for estimation of gaseous fluxes", *Hydrol. Proc.* (ISSN 0885-6087), **13**, 2977-2989, (1999)
- ¹²¹ Delmas R.J.: "Ice Records of the Past Environment", *Sci. Total Environ.* (ISSN 0048-9697) , **143**, 17-30, (1994)
- ¹²² Tammann G., Krige G.J.R.: "Die Gleichgewichtsdrucke von Gashydraten", *Z. Anorg. Allg. Chem.* (ISSN 0044-2313), **146**, 179-195, (1925)
- ¹²³ Stewart P.B., Munual P.K.: "The Solubility of Carbon Dioxide in Distilled Water, Synthetic Sea Water and Synthetic Sea-Water Concentrates", *Sea Water Conversion Laboratory Rep. No. 69-2, Water Resource Center Desalination Rep. No. 30, Univ. California (Richmond)*, pp. 44, (1969)
- ¹²⁴ Kasting J.F., Ackerman T.P.: "Climatic consequences of very high carbon dioxide levels in the earths atmosphere", *Science* (ISSN 0036-8075), **234**, 1383-1385, (1986)

- ¹²⁵ Rubey W.W.: "Geologic History of Sea water", in "The Origin and Evolution of Atmospheres and Oceans", Eds.: Brancazio P.J., Cameron A.G.W., John Wiley and Sons (New York), 1-64, (1964)
- ¹²⁶ Millero F.J., Roy R.N.: "A chemical equilibrium model for the carbonate system in natural waters", *Croat. Chem. Acta* (ISSN 0011-1643), **70**, 1-38, (1997)
- ¹²⁷ Dickson A.G., Catharine G.: "Handbook of Methods for the Analysis of the Various Parameters of the Carbon Dioxide System in Sea Water", prep. for the U.S.Department of Energy, Schriftenreihe: ORNL/CDIAC-74 (Washington), pp. 101, (1994)
- ¹²⁸ Krembs C., Gradinger R., Spindler M.: "Implications of brine channel geometry and surface area for the interaction of sympagic organisms in arctic sea ice", *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* (ISSN 0022-0981), **243**, 55-80, (2000)
- ¹²⁹ Dasgupta P.K., Mo Y.: "Chromatography on water-ice", *Anal. Chem.* (ISSN 0003-2700), **69**, 4079-4081, (1997)
- ¹³⁰ Sano Y., Terada K., Takahashi Y., Nutman A.P.: "Origin of life from apatite dating?", *Nature* (ISSN 0028-0836), **400**, 127-128, (1999)
- ¹³¹ Caldarelli G., De Los Rios P.: "Cold and warm denaturation of proteins", *J. Biol. Phys.* (ISSN 0092-0606), **27**, 229-241, (2001)
- ¹³² Privalov P.L.: "Cold Denaturation of Proteins", *Biochem. Mol. Biol* (ISSN 1039-9712), **25**, 281-305, (1990)
- ¹³³ Covell D.G., Wallqvist A.: "Analysis of Protein-Protein Interactions and the Effects of Amino Acid Mutations on Their Energetic. The Importance of Water Molecules in the Binding Epitope", *J. Mol. Biol.* (ISSN 0022-2836), **259**, 281-297, (1997)
- ¹³⁴ Livingstone J.R., Spolar R.S., Record M.T.: "Contribution to the Thermodynamics of Protein Folding from the Reduction in Water-Accessible Nonpolar Surface-Area", *Biochemistry* (ISSN 0006-2960), **30**, 4237-4244, (1991)
- ¹³⁵ Bakk A., Hoye J.S., Hansen A., Sneppen K.: "Thermo dynamical implications of a protein model with water interactions", *J. Theor. Biol.* (ISSN 002-5193), **210**, 367-373, (2001)
- ¹³⁶ Matouschek A., Matthews J.M., Johnson C.M., Fersht A.R.: "Extrapolation to water of kinetic and equilibrium data for the unfolding of barnase in urea solutions", *Protein Eng.* (ISSN 0269-2139), **7**, 1089-1095, (1994)
- ¹³⁷ Kumar S., Tsai C.J., Nussinov R.: "Maximal Stabilities of Reversible Two-State Proteins", *Biochemistry* (ISSN 0006-2960), **41**, 5359-5374, (2002)
- ¹³⁸ Kunugi S., Tanaka N.: "Cold denaturation of proteins under high pressure", *Biochim. Biophys. Acta (BBA), Proteine Struct. Mol. Enzymol.* (ISSN 0167-4838), **1595**, 329-344, (2002)
- ¹³⁹ Holm N.G., Andersson E.M.: "Hydrothermal systems", in "The molecular origins of life" (ISBN 0-521-56475-1), Ed.: Brack A., Cambridge University Press (Cambridge), 86-99, (1998)

- ¹⁴⁰ Levy M., Miller S.L.: "The stability of the RNA bases: Implications for the origin of life", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* (ISSN 0027-8424), **95**, 7933-7938, (1998)
- ¹⁴¹ Yamagata Y.: "Prebiotic formation of ADP and ATP from AMP, calcium phosphates and cyanate in aqueous solution", *Origins Life Evol. Biosphere* (ISSN 0169-6149), **29**, 511-520, (1999)
- ¹⁴² Brack A.: "Early proteins", *The Chemistry of Life's Origins*, eds. Greenberg J.M. et al., Kluwer Academic Publishers), NATO: NATO ASI series/C. (Dordrecht), (ISSN 0258-2023), **416**, 357-388, (1993)
- ¹⁴³ Schwartz A.W., Henderson A.: "Glaciers, volcanic islands and the origin of life", *Pre-cambrian Res.* (ISSN 0301-9268), **22**, 167-174, (1983)
- ¹⁴⁴ Sanchez R., Ferris J., Orgel L.E.: "Conditions for Purine Synthesis: Did Prebiotic Synthesis Occur at Low Temperatures?", *Science* (ISSN 0036-8075), **153**, 72-73, (1966)
- ¹⁴⁵ Mobley C.D., Cota G.F., Grenfell T.C., Maffione R.A., Pegau S.W., Perovich D.K.: "Modeling light propagation in sea ice", *IEEE T. Geosci. Remote* (ISSN 0196-2892), **36**, 1743-1749, (1998)
- ¹⁴⁶ Perovich D.K.: "Observations of the polarization of light reflected from sea ice", *J. Geophys. Res. (Oceans)* (ISSN 0148-0227), **103**, 5563-5575, (1998)
- ¹⁴⁷ Onstott R.G., Gogineni P., Gow A.J., Grenfell T.C., Jezek K.C., Perovich D.K., Swift C.T.: "Electromagnetic and physical properties of sea ice formed in the presence of wave action", *IEEE T. Geosci. Remote* (ISSN 0196-2892), **36**, 1764-1783, (1998)
- ¹⁴⁸ Perovich D.K., Longacre J., Barber D.G., Maffione R.A., Cota G.F., Mobley C.D., Gow A.J., Onstott R.G., Grenfell T.C., Pegau W.S.: "Field observations of the electromagnetic properties of first-year sea ice", *IEEE T. Geosci. Remote* (ISSN 0196-2892), **36**, 1705-1715, (1998)
- ¹⁴⁹ Jezek K.C., Perovich D.K., Golden K.M., Lither C., Barber D.G., Gogineni P., Grenfell T.C., Jordan A.K., Mobley C.D., Nghiem S.V.: "A broad spectral, interdisciplinary investigation of the electromagnetic properties of sea ice", *IEEE T. Geosci. Remote* (ISSN 0196-2892), **36**, 1633-1641, (1998)
- ¹⁵⁰ Klan P., Holoubek I.: "Ice (photo)chemistry. Ice as a medium for long-term (photo)chemical transformations - environmental implications", *Chemosphere* (ISSN 0045-6535), **46**, 1201-1210, (2002)
- ¹⁵¹ Meierhenrich U.: "Molecular Parity Violation via Comets?", *Chirality* (ISSN 0899-0042), **11**, 575-582, (1999)
- ¹⁵² Sorrell W.H.: "Interstellar grains as amino acid factories and the origin of life", *Astrophys. Space Sci.* (ISSN 0004-640X), **253**, 27-41, (1997)
- ¹⁵³ Clark B.C., Baker A.L., Cheng A.F., Clemett S.J., McKay D., McSween H.Y., Pieters C.M., Thomas P., Zolensky M.: "Survival of life on asteroids, comets and other small bodies", *Origins Life Evol. Biosphere* (ISSN 0169-6149), **29**, 521-545, (1999)

- ¹⁵⁴ Deamer D.W., Pashley R.M.: "Amphiphilic components of the murchison carbonaceous chondrite: surface properties and membrane formation", *Origins Life Evol. Biosphere* (ISSN 0169-6149), **19**, 21-38, (1989)
- ¹⁵⁵ Belzile C., Johannessen S.C., Gosselin M., Demers S., Miller W.L.: "Ultraviolet attenuation by dissolved and particulate constituents of first-year ice during late spring in an Arctic polynya", *Limnol. Oceanogr.* (ISSN 0024-3590), **45**, 1265-1273, (2000)
- ¹⁵⁶ Johnson D.A., "The separation of charge due to the fracture of freezing water drops", *Bull. Am. Meteorol. Soc.* (ISSN 0003-0007), **49**, 603-610, (1968)
- ¹⁵⁷ Jindal B.K., Tiller W.A.: "On electrostatic potentials at the ice/water interface", *Surface Science*, **9**, 137-144, (1968)
- ¹⁵⁸ Workman E.J., Reynolds S.E.: "Electrical Phenomena Occurring during the Freezing of Dilute Aqueous Solutions and Their Possible Relationship to Thunderstorm Electricity", *Phys. Rev.* (ISSN 0031-899X), **78**, 254-259, (1950)
- ¹⁵⁹ Bronshteyn V.K., Chernov A.A.: "Freezing potentials arising on solidification of dilute aqueous solutions of electrolytes", *J. Cryst. Growth* (ISSN 0022-0248), **112**, 129-145, (1991)
- ¹⁶⁰ Mazzega E., del Pennino U., Loria A., Mantovani S.: "Volta effect and liquidlike layer at the ice surface", *J. Chem. Phys.* (ISSN 0021-9606), **64**, 1028-1031, (1976)
- ¹⁶¹ Steponkus P.L., Stout D.G., Wolfe J., Lovelace R.V.E.: "Freeze-induced electrical transient and cryoinjury", *Cryo-Letters* (ISSN 0143-2044), **5**, 343-348, (1984)
- ¹⁶² Bluhm H., Inoue T., Salmeron M.: "Formation of dipole-oriented water films on mica substrates at ambient conditions", *Surf. Sci.* (ISSN 0039-6028), **462**, L599-L603, (2000)
- ¹⁶³ Jordan R.E., Andreas E.L., Makshtas A.P.: "Heat budget of snow-covered sea ice at North Pole 4", *J. Geophys. Res. (Oceans)* (ISSN 0148-0227), **104**, 7785-7806, (1999)
- ¹⁶⁴ Nilsson E.D., Rannik U., Hakansson M.: "Surface energy budget over the central Arctic Ocean during late summer and early freeze-up", *J. Geophys. Res. (Atmospheres)* (ISSN 0148-0227), **106**, 32187-32205, (2001)
- ¹⁶⁵ Christen H.C., Vögtle F.: "Spiegelbildisomerie", 175-205, in "Grundlagen der Organischen Chemie" (ISBN 3-7935-5399-X), Verlag Sauerländer (Aarau), (1989)
- ¹⁶⁶ Rein D.: "Die wunderbare Händigkeit der Moleküle" (ISBN 3-7643-2754-5), Birkhäuser Verlag (Basel), pp.262, (1993)
- ¹⁶⁷ Fajsz C., Czege J., "Critical evaluation of mathematical models for the amplification of chirality", *Origins Life* (ISSN 0302-1688), **11**, 143-162, (1981)
- ¹⁶⁸ Jenkins J.K., Salam A., Thirunamachandran T.: "Discriminatory dispersion interactions between chiral molecules", *Mol. Phys.* (ISSN 0026-8976), **82**, 835-840, (1994)
- ¹⁶⁹ Bonner W.A., Dean B.D.: "Asymmetric photolysis with elliptically polarized light", *Origins Life Evol. Biosphere* (ISSN 0169-6149), **30**, 513-517, (2000)

- ¹⁷⁰ Schwartz A.W.: "Origin of life - the origin of macromolecular chirality", *Curr. Biol.* (ISSN 0960-9822), **4**, 758-760, (1994)
- ¹⁷¹ Micura R., Bolli M., Windhab N., Eschenmoser A.: "Pyranosyl-RNA Also Forms Hairpin Structures", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (ISSN 0570-0833), **36**, 870-873, (1997)
- ¹⁷² Bolli M., Micura R., Pitsch S., Eschenmoser A.: "Pyranosyl-RNA: Further Observations on Replication", *Helv. Chim. Acta* (ISSN 0018-019X), **80**, 1901-1951, (1997)
- ¹⁷³ Hazen R.M., Filley T.R., Goodfriend G.A.: "Selective adsorption of L- and D-amino acids on calcite: Implication for biochemical homochirality", *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* (ISSN 0027-8424), **98**, 5487-5490, (2001)
- ¹⁷⁴ Bonner W.A.: "The origin and amplification of biomolecular chirality", *Origins Life Evol. Biosphere* (ISSN 0169-6149), **21**, 59-111, (1991)
- ¹⁷⁵ Evgenii K., Wolfram T.: "The role of quartz in the origin of optical activity on earth", *Origins Life Evol. Biosphere* (ISSN 0169-6149), **30**, 431-434, (2000)
- ¹⁷⁶ Weisbuch I., Leiserowitz L., Lahav M.: "Spontaneous Generation of Chirality via Chemistry in Two Dimensions", in: "Chirality: Physical Chemistry" [ISBN 0-8412-3737-9], *Proc. of the Symposium on the Physical Chemistry of Chirality*, 1 (San Francisco, Calif.) 2000, Ed.: Hicks J.M., ACS Symposium Series, **810**, 242-252, (2002)
- ¹⁷⁷ Viedma C.: "Enantiomeric crystallization from DL-aspartic and DL-glutamic acids: implications for biomolecular chirality in the origin of life", *Origins Life Evol. Biosphere* (ISSN 0169-6149), **31**, 501-509, (2001)
- ¹⁷⁸ Asakura K., Kurihara K., Ikumo A., Tanaka A., Miura T., Ozawa T., Kushibe Y., Kondepudi D.K.: "Chirally autocatalytic reaction performed in highly supersaturated conditions", *Macromol. Symp.* (ISSN 0258-0322), **160**, 7-13, (2000)
- ¹⁷⁹ Shinitzky M., Nudelman F., Carda Y., Haimovitz R., Chen E., Deamer D. W.: "Unexpected Differences between D- and L-Tyrosine Lead to Chiral Enhancement in Racemic Mixtures", *Origins Life Evol. Biosphere* (ISSN 0169-6149), **32**, 285-297, (2002)
- ¹⁸⁰ Schalley C.A., Weis P.: "Unusually stable magic number clusters of serine with a surprising preference for homochirality", *Int. J. Mass. Spectr.* (ISSN 0020-7381), **221**, 9-19, (2002)
- ¹⁸¹ Brack A.: "Chirality and the origins of life", (The Chemistry of Life's Origins, eds. Greenberg J.M. et al., Kluwer Academic Publishers), NATO: NATO ASI series / C. (Dordrecht), (ISSN 0258-2023), **416**, 345-355, (1993)
- ¹⁸² Chelaflores J., "Comments on a novel-approach to the role of chirality in the origin of life", *Chirality* (ISSN 0899-0042), **3**, 389-392, (1991)
- ¹⁸³ Lazcano A., Miller S.L.: "How long did it take for life to begin and evolve to cyanobacteria", *J. Mol. Evol.* (ISSN 0022-2844), **39**, 546-554, (1994)
- ¹⁸⁴ Kerridge J.F., Matthews M.S.: "Meteorites and the early solar system (ISBN 0-8165-1063-6), The University of Arizona Press, Tucson, pp 1269, (1988)

- ¹⁸⁵ Arrhenius S.: "Das Werden der Welten", aus dem Schwedischen v. Bamberger L., Kap. 8: "Die Ausbreitung des Lebens durch den Weltraum", S.191-208, Akademische Verlagsgesellschaft (Leipzig), pp. 210, (1907)
- ¹⁸⁶ Salam A., "The role of chirality in the origin of life", *J. Mol. Evol.* (ISSN 0022-2844), **33**, 105-113, (1991)
- ¹⁸⁷ Bailey J., Chrysostomou A., Hough J.H., Gledhill T.M., McCall A., Clark S., Menard F., Tamura M.: "Circular polarization in star-formation regions: Implications for biomolecular homochirality", *Science* (ISSN 0036-8075), **281**, 672-674, (1998)
- ¹⁸⁸ Pirie N.W.: "The origins of life on earth", *Interdiscip. Sci. Rev.* (ISSN 0308-0188), **19**, 13-21, (1994)
- ¹⁸⁹ Engel M.H., Nagy B.: "Distribution and enantiomeric composition of amino acids in the Murchison meteorite", *Nature* (ISSN 0028-0836), **296**, 837-840, (1982)
- ¹⁹⁰ Cronin J.R., Pizzarello S.: "Enantiomeric excesses in meteoritic amino acids", *Science* (ISSN 0036-8075), **275**, 951-955, (1997)
- ¹⁹¹ Engel M.H., Macko S.A.: "Isotopic evidence for extraterrestrial non-racemic amino acids in the Murchison meteorite", *Nature* (ISSN 0028-0836), **389**, 265-268, (1997)
- ¹⁹² Armstrong D.W., Kullman J.P., Chen X., Rowe M.: "Composition and Chirality of Amino Acids in Aerosol/Dust from Laboratory and Residential Enclosures", *Chirality* (ISSN 0899-0042), **13**, 153-158, (2001)
- ¹⁹³ Balavoine G., Moradpour A., Kagan H.B.: "Preparation of chiral compounds with high optical purity by irradiation with circularly polarized light, a model reaction for the prebiotic generation of optical activity", *J. Am. Chem. Soc.* (ISSN 0002-7863), **96**, 5152-5158, (1974)
- ¹⁹⁴ Pickett G.T., Gross M., Okuyama H.: "Spontaneous chirality in simple systems", *Phys. Rev. Lett.* (ISSN 0031-9007), **85**, 3652-3655, (2000)
- ¹⁹⁵ Hobbs P.V., Ketcham W.M.: "The planar growth of ice from pure melt, *Physics of Ice*", *Proc. of Int. Symp. on Physics of Ice, Munich*, Eds. Riehl N. et al., 95-112, (1969)
- ¹⁹⁶ Kirkpatrick R.J.: "Crystal Growth from Melt: A Review", *Am. Mineral.* (ISSN 0003-004X), **60**, 798-814, (1975)
- ¹⁹⁷ Hillig W.B., Turnbull D.: "Theory of Crystal Growth in Undercooled Pure Liquids", *J. Chem. Phys.* (ISSN 0021-9606), **24**, 914, (1956)
- ¹⁹⁸ Kramer J.J., Tiller W.A.: "Determination of the Atomic Kinetics of the Freezing Process. II. Experimental", *J. Chem. Phys.* (ISSN 0021-9606), **42**, 257-262, (1965)
- ¹⁹⁹ Feringa B.L., van Delden R.A.: "Absolute Asymmetric Synthesis: the Origin, Control and Amplification of Chirality", *Angew. Chem. Int. Ed.* (ISSN 0570-0833), **38**, 3419-4338, (1999)

- 200 Avalos M., Babiano R., Cintas P., Jimenez J.L., Palacios J.C., Barron L.: "Absolute Asymmetric Synthesis und Physical Fields: Facts and Fiction", Chem. Rev. (ISSN 0009-2665), **98**, 2391-3404, (1998)
- 201 Sanders J.K.M.: "Prochirality and the English Beer Glass", J. Chem. Educ. (ISSN 0021-9584), **56**, 594, (1979)
- 202 Hobbs P.V.: "Ice Physics" (ISBN 0-19-851936-2), Clarendon Press (Oxford), pp. 837, (1974)
- 203 Pounder E.R.: "The Physics of Ice", Pergamon Press (Oxford), pp. 151, (1965)
- 204 Gerthsen C, Meschede D.: "Physik" (21. Aufl.) (ISBN 3-540-42024-X), Springer Verlag (Berlin), pp. 1249, (2002)
- 205 Wayne R.P.: "Atmospheric Chemistry - The Evolution of Our Atmosphere", J. Photoch. Photobio. A (ISSN 1010-6030), **62**, 379-396, (1992)
- 206 Zahnle K.L., Walker J.C.G.: "The Evolution of Solar Ultraviolet Luminosity", Rev. Geophys. Space Phys. (ISSN 0034-6853), **20**, 280-292, (1982)
- 207 Arrhenius G., Bada J.L., Joyce G.F., Lazcano A., Miller S., Orgel L.E.: "Origin and ancestor: Separate environments", Science (ISSN 0036-8075), **283**, 792, (1999).
- 208 Miller S.L., Urey H.C., Oro J.: "Origin of organic compounds on the primitive earth and in meteorites", J. Mol. Evol. (ISSN 0022-2844), **9**, 59-72, (1976)
- 209 Fox S.W., Dose K.: "Molecular evolution and the origin of life" (ISBN: 0-8247-6619-9, Dekker (New York), pp. 370, (1977)
- 210 Miller S.L., Orgel L.E.: "The origin of life on the earth" (ISBN 0-13-642082-6), pp. 229, Prentice Hall (Englewood Cliffs, N.J.), (1974)
- 211 Miller S.L.: "Which organic compounds could have occurred on the prebiotic earth?", Cold Spring Harb. Symp. Quant. Biol. (ISSN 0091-7451), **52**, 17-27, (1987)
- 212 Orgel L.E.: "The origin of life on the earth", Sci. Am. (ISSN 0036-8733), **271**, 77-83, (1994)
- 213 Orgel L.E.: "The origin of life - a review of facts and speculations", Trends Biochem. Sci. (ISSN 0968-0004), **23**, 491-495, (1998)
- 214 Ferris J.P., Orgel L.E.: "An unusual photochemical rearrangement in the synthesis of adenine from hydrogen cyanide", J. Am. Chem. Soc. (ISSN 0002-7863), **88**, 1074, (1966)
- 215 Sanchez R.A., Ferris J.P., Orgel L.E.: "Studies in prebiotic synthesis. II. Synthesis of purine precursors and amino acids from aqueous hydrogen cyanide", J. Mol. Biol. (ISSN 0022-2836), **30**, 223-253, (1967)
- 216 Sanchez R.A., Ferris J.P., Orgel L.E.: "Studies in prebiotic synthesis: IV. The conversion of 4-aminoimidazole-5-carbonitrile derivatives to purines", J. Mol. Biol. (ISSN 0022-2836), **38**, 121-129, (1968)

- 217 Oro J., Nakaparksin, Lichtenstein H., Gil-Av E.: "Configuration of amino acids in carbonaceous chondrites and a Precambrian chert", *Nature* (ISSN 0028-0836), **230**, 107-108, (1971)
- 218 Ferris J.P., Sanchez R.A., Orgel L.E.: "Studies in prebiotic chemistry. III. Synthesis of pyrimidines from cyanoacetylene and cyanate", *J. Mol. Biol.* (ISSN 0022-2836), **33**, 693, (1968)
- 219 Oro J., Kimball A.P.: "Synthesis of purines under primitive earth conditions. I. Adenine from hydrogen cyanide", *Arch. Biochem. Biophys.* (ISSN 0003-9861), **94**, 217-227, (1961)
- 220 Oro J., Kimball A.P.: "Synthesis of purines under possible primitive earth conditions. II. Purine intermediates from hydrogen cyanide", *Arch. Biochem. Biophys.* (ISSN 0003-9861), **96**, 293-313, (1962)
- 221 Ferris J.P., Joshi P.C., Edelson E.H., Lawless J.G.: "HCN: A plausible source of purines, pyrimidines and amino acids on the primitive earth", *J. Mol. Evol.* (ISSN 0022-2844), **11**, 293-311, (1978)
- 222 Schwartz A.W., Chittenden G.J.F.: "Synthesis of uracil and thymine under simulated prebiotic conditions", *Biosystems* (ISSN 0303-2647), **9**, 87-92, (1977)
- 223 Harsch G., Harsch M., Bauer H., Voelter: "Produktverteilung und Mechanismus der Gesamtreaktion der Formose-Reaktion", *Z. Naturforsch.* (ISSN 0372-9516), **38b**, 1269-1280, (1983)
- 224 Decker P., Schweer H., Pohlmann R.: "Identification of formose sugars, presumably prebiotic metabolites, using capillary gaschromatography-mass spectrometry on n-butoxime trifluoroacetate on OV25", *J. Chromatogr.* (ISSN 0021-9673), **244**, 281-291, (1982)
- 225 Fuller W.D., Sanchez R.A., Orgel L.E.: „Studies in prebiotic synthesis: VI. Synthesis of purine nucleosides”, *J. Mol. Biol.* (ISSN 0022-2836), **67**, 25-33, (1972)
- 226 Osterberg R., Orgel L.E., Lohrmann R.: "Further studies of urea-catalyzed phosphorylation reactions", *J. Mol. Evol.* (ISSN 0022-2844), **2**, 231-234, (1973)
- 227 Lohrmann R., Orgel L.E.: "Reactions of adenosine 5'-phosphorimidazolide with adenosine analogs on a polyuridylic acid template. The uniqueness of the 2'-3'-unsubstituted beta-ribosyl system", *J. Mol. Biol.* (ISSN 0022-2836), **113**, 193-198, (1977)
- 228 Ferris J.P., Hagan W.J.: "The adsorption and reaction of adenine nucleotides on montmorillonite", *Origins Life* (ISSN 0169-6149), **17**, 69-84. (1986)
- 229 Ferris J.P., Huang C.-H., Hagan W.J.: "Clays as prototypical enzymes for the prebiological formation of phosphate esters", *Origin Life* (ISSN 0169-6149), **16**, 473-474, (1986)
- 230 Orgel L.E.: "Evolution of the genetic apparatus: a review", *Cold Spring Harb. Symp. Quant. Biol.* (ISSN 0091-7451), **52**, 9-16, (1987)
- 231 Schwartz A.W., Visscher J., van der Woerd R., Bakker C.G.: "In search of RNA ancestors", *Cold spring Harbor Symp. Quant. Biol.* (ISSN 0091-7451), **52**, 3739, (1987)
- 232 Schwartz A.W., Orgel L.E.: "Template-directed synthesis of novel nucleic acid-like structures", *Science* (ISSN 0036-8075), **228**, 585-587, (1985)

- ²³³ Joyce G.F., Schwartz A.W., Miller S.L., Orgel L.E.: "The case for an ancestral genetic system involving simple analogues of the nucleotides", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* (ISSN 0027-8424), **84**, 4398-4402, (1987)
- ²³⁴ Zielinski W.S., Orgel L.E.: "Oligomerization of activated derivatives of 3'-amino-3'-deoxyguanosine on poly(C) and poly(dC) templates", *Nucl. Acid. Res.* (ISSN 0305-1048), **13**, 2469-2484, (1985)
- ²³⁵ Kozlov I.A., de Bouvere B., van Aerschot A., Herdewijn P., Orgel L.E.: "Efficient transfer of information from hexitol nucleic acids to RNA during nonenzymatic oligomerization", *J. Am. Chem. Soc.* (ISSN 0002-7863), **121**, 5856-5859, (1999)
- ²³⁶ Kozlov I.A., Politis P.K., Pitsch S., Herdewijn P., Orgel L.E.: "A highly enantio-selective hexitol nucleic acid template for nonenzymatic oligoguanylate synthesis", *J. Am. Chem. Soc.* (ISSN 0002-7863), **121**, 1108-1109, (1999)
- ²³⁷ Joyce G.F.: "Nonenzymatic template-directed synthesis of informational macromolecules", *Cold Spring Harb. Symp. Quant. Biol.* (ISSN 0091-7451), **52**, 41-51, (1987)
- ²³⁸ Orgel L.E., Lohrmann R.: "Prebiotic chemistry and nucleic acid replication", *Acc. Chem. Res.* (ISSN 0001-4842), **7**, 368-377, (1974)
- ²³⁹ Lohrmann R., Orgel L.E.: "Efficient catalysis of polycytidylic acid directed oligoguanylate formation by Pb{2+}", *J. Mol. Biol.* (ISSN 0022-2836), **142**, 555-567, (1980)
- ²⁴⁰ Inoue T., Orgel L.E.: "Oligomerization of (guanosine 5'-phosphor)-2-methylimidazolidine on poly(C): a polymerase model", *J. Mol. Biol.* (ISSN 0022-2836), **162**, 201-217, (1982)
- ²⁴¹ Inoue T., Orgel L.E.: "A non-enzymatic RNA polymerase model", *Science*, (ISSN 0036-8075), **219**, 859-862, (1983)
- ²⁴² Joyce G.F., Inoue T., Orgel L.E.: "Non-enzymatic template-directed synthesis on RNA random copolymers: Poly(C, U) templates", *J. Mol. Biol.* (ISSN 0022-2836), **176**, 279-306, (1984)
- ²⁴³ Joyce G.F., Orgel L.E.: "Non-enzymatic template-directed synthesis on RNA random copolymers: Poly(C, G) templates", *J. Mol. Biol.* (ISSN 0022-2836), **188**, 433-441, (1986)
- ²⁴⁴ Howard F.B., Frazier J., Lipsett M.N., Miles H.R.: "Infrared demonstration of two- and three-strand helix formation between poly(C) and guanosine mononucleotides and oligonucleotides", *Biochem. Biophys. Res. Comm.* (ISSN 0006-291X), **17**, 93-102, (1964)
- ²⁴⁵ Howard F.B., Frazier J., Singer M.F., Miles H.R.: "Helix formation between polynucleotides and purines, purine nucleosides and nucleotides", *J. Mol. Biol.* (ISSN 0022-2836), **16**, 415-430, (1966)
- ²⁴⁶ Haertle T., Orgel L.E.: "The template properties of some oligodeoxynucleotides containing cytidine and guanosine", *J. Mol. Evol.* (ISSN 0022-2836), **23**, 108-112, (1986)
- ²⁴⁷ Rembold H., Orgel L.E.: "Single strand regions of poly(G) act as templates for oligo(C) synthesis", *J. Mol. Evol.* (ISSN 022-2844), **38**, 205-210, (1994)

- 248 Rembold H., Robins R.K., Seela F., Orgel L.E.: "Polycytidylate and poly(7-deazaguanylate) - a pair of complementary templates", *J. Mol. Evol.* (ISSN 0022-2844), **38**, 211-214, (1994)
- 249 Hill A.R., Orgel L.E., Wu T.F.: "The limits of template-directed synthesis with nucleoside-5'-phosphoro(2-methyl)imidazolides", *Origin Life* (ISSN 0169-6149), **23**, 285-290, (1993)
- 250 Bridson P.K., Orgel L.E.: "Catalysis of poly(C)-directed synthesis of 3'-5'-linked oligoguanylates by Zn^{2+} ", *J. Mol. Biol.* (ISSN 0022-2836), **144**, 567-577, (1980)
- 251 Wu T., Orgel L.E.: "Nonenzymatic template-directed synthesis on hairpin oligonucleotides .3. Incorporation of adenosine and uridine residues", *J. Am. Chem. Soc.* (ISSN 0002-7863), **114**, 7963-7969, (1992)
- 252 Wu T.F., Orgel L.E.: "Nonenzymatic template-directed synthesis on hairpin oligonucleotides .2. Templates containing cytidine and guanosine residues", *J. Am. Chem. Soc.* (ISSN 0002-7863), **114**, 5496-5501, (1992)
- 253 Joyce G.F., Visser G.M., van Boeckel C.A.A., von Boom J.H., Orgel L.E., van Westrennen J.: "Chiral selection in poly(C)-directed synthesis of poly(G) ", *Nature* (ISSN 0028-0836), **310**, 602-604, (1984)
- 254 Biebricher C.K., Nicolis G., Schuster P.: "Self-Organization in the Physico-Chemical and Life Sciences", Office for official publications of the European Communities (ISBN: 92-827-4515-5), pp. 113, Luxembourg, (1995)
- 255 Oberholzer T., Wick R., Luisi P.L., Biebricher C.K.: "Enzymatic RNA replication in self-reproducing vesicles - an approach to a minimal cell", *Biochem. Biophys. Res. Comm.* (ISSN 0006-291X), **207**, 250-257, (1995)
- 256 Dobzhansky T., Ayala F.J., Stebbins G.L., Valentine J.W.: "Evolution" (ISBN: 0-7167-0572-9), Freeman (San Francisco), pp. 572, (1977)
- 257 Eigen M., Schuster P.: "The hypercycle - a principle of natural self-organization. Part A: Emergence of the hypercycle", *Naturwissenschaften* (ISSN 0028-1042), **64**, 541-565, (1977)
- 258 Haruna I., Spiegelman S.: "Specific template requirements of RNA replicases", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* (ISSN 0027-8424), **54**, 579-587, (1965a)
- 259 Haruna I., Spiegelman S.: "Autocatalytic synthesis of a viral RNA in vitro", *Science* (ISSN 0036-8075), **150**, 884- 886, (1965b)
- 260 Mills D.R., Peterson R.L., Spiegelman S.: "An extracellular Darwinian experiment with a self-duplicating nucleic acid molecule", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* (ISSN 0027-8424), **58**, 217-224, (1967)
- 261 Levisohn R., Spiegelman S.: "Further extracellular Darwinian experiments with replicating RNA molecules: diverse variants isolated under different selective conditions", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* (ISSN 0027-8424), **63**, 805-811, (1969)
- 262 Spiegelman S.: "An approach to the experimental analysis of precellular evolution", *Q. Rev. Biophys.* (ISSN 0033-5835), **4**, 213-253, (1971)

- ²⁶³ Kramer F.R., Mills D.R., Cole P.E., Nishihara T., Spiegelman, S.: "Evolution in vitro, Sequence and phenotype of a mutant RNA resistant to ethidium bromide", *J. Mol. Biol.* (ISSN 0022-2836), **89**, 719-736, (1974)
- ²⁶⁴ Biebricher, C.K., Eigen, M., Gardiner, W.C.: "Kinetics of RNA replication", *Biochemistry*, (ISSN 0006-2960), **22**, 2544--2559, (1983)
- ²⁶⁵ Biebricher C.K., Eigen M., Gardiner W.C.: "Kinetics of RNA replication: Competition and selection among self-replicating RNA species", *Biochemistry* (ISSN 0006-2960), **24**, 6550-6560, (1985)
- ²⁶⁶ Biebricher C.K., Eigen M., Gardiner W.C.: "Quantitative analysis of selection and mutation in self-replicating RNA", In: *Biologically inspired Physics* (Peliti, L., Hrsg.) NATO ASI Series B (ISBN: 0-306-44000-8), **263**, pp. 317, Plenum Press (New York), (1991)
- ²⁶⁷ Biebricher C.K. (1999): "Mutation, competition and selection as measured with small RNA molecules", In: *Origin and evolution of viruses* (Domingo, E., ed.) (ISBN: 0-12-220360-7), pp.65-85, Academic Press (London)
- ²⁶⁸ Rohde N., Daum H., Biebricher C.K.: "The mutant distribution of an RNA species replicated by Q-beta replicase", *J. Mol. Biol.* (ISSN 0022-2836), **249**, 754-762, (1995)
- ²⁶⁹ Biebricher C.K., Diekmann S., Luce R.: "Structural analysis of self-replicating RNA synthesized by Q-beta replicase", *J. Mol. Biol.* (ISSN 0022-2836), **154**, 629-648, (1982)
- ²⁷⁰ Biebricher C.K. (1994): "The role of RNA structure in RNA replication", *Ber. Bunsenges.* (ISSN 0005-9021), **98**, 1122-1126
- ²⁷¹ Biebricher C.K., Luce R.: "Sequence analysis of RNA species synthesized without template", *Biochemistry* (ISSN 0006-2960), **32**, 4848-4854, (1993)
- ²⁷² Zamora H., Luce R., Biebricher C.K.: "Design of artificial short-chained RNA species that are replicated by beta replicase", *Biochemistry* (ISSN 0006-2960), **34**, 1261-1266, (1995)
- ²⁷³ Biebricher C.K., Orgel L.E.: "An RNA that multiplies indefinitely with DNA-dependent RNA polymerase: Selection from a random copolymer", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* (ISSN 0027-8424), **70**, 934- 938, (1973)
- ²⁷⁴ Wettich A., Biebricher C.K.: "RNA species that replicate with DNA-dependent RNA polymerase from *Escherichia coli*", *Biochemistry* (ISSN 0006-2960), **40**, 3308-3315, (2001)
- ²⁷⁵ Sumper M., Luce R.: "Evidence for *in de novo* production of self-replicating and environmentally adapted RNA structures by bacteriophage beta replicase", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* (ISSN 0027-8424), **72**, 162-166, (1975)
- ²⁷⁶ Biebricher C.K., Eigen M., Luce R.: "Product analysis of RNA generated *in de novo* by Q-beta replicase", *J. Mol. Biol.* (ISSN 0022-2836), **148**, 369-390, (1981)
- ²⁷⁷ Biebricher C.K., Eigen M., Luce R.: "Template-free RNA synthesis by Q-beta replicase", *Nature* (ISSN 0028-0836), **321**, 89-91, (1986)

- 278 Biebricher C.K., Eigen M., McCaskill J.S.: "Template-directed and template-free RNA synthesis by Q-beta replicase", *J. Mol. Biol.* (ISSN 0022-2836), **231**, 175-179, (1993)
- 279 Biebricher C.K., Luce R.: "Template-free synthesis of RNA species replicating with T7 RNA polymerase", *EMBO J.* (ISSN 0261-4189), **15**, 3458-3465, (1996)
- 280 Biebricher C.K. (1987): "Replication and evolution of short-chained RNA species replicated by Q-beta replicase", *Cold Spring Harb. Symp. Quant. Biol.* (ISSN 0091-7451), **52**, 299-306
- 281 Crick F.H.C.: "The origin of the genetic code", *J. Mol. Biol.* (ISSN 0022-2836), **38**, 367-369, (1968)
- 282 Orgel L.E.: "Evolution of the genetic apparatus", *J. Mol. Biol.* (ISSN 0022-2836), **38**, 381-393, (1968)
- 283 Zaug A.J., Grabowski P.J., Cech T.R.: "Autocatalytical cyclization of an excised intervening sequence RNA is a cleavage-ligation reaction", *Nature* (ISSN 0028-0836), **301**, 578-583, (1983)
- 284 Guerrier-Takada C. Gardiner K., Marsh. T., Pace N., Altman S. : "The RNA moiety of ribonuclease P is the catalytic subunit of the enzyme", *Cell* (ISSN 0092-8674), **35**, 849-857, (1983)
- 285 Gilbert W.: "The RNA world", *Nature* (ISSN 0028-0836), **319**, 618, (1986)
- 286 Cech T.R., Bass B.L.: "Biological catalysis by RNA", *Ann. Rev. Biochem.* (ISSN 0066-4154), **55**, 599-629, (1986)
- 287 Liu R.H., Orgel L.E.: "Enzymatic synthesis of polymers containing nicotinamide mononucleotide", *Nucleic Acids Res.* (ISSN 0305-1048), **23**, 3742-3749, (1995)
- 288 Jukes T.H., Osawa S., Muto A., Lehman N.: "Evolution of anticodon: Variation in the genetic code", *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.* (ISSN 0091-7451), **52**, 769-776, (1987)
- 289 Eigen M., Winkler-Oswatitsch R.: "Transfer-RNA: An early gene?", *Naturwissenschaften* (ISSN 0028-1042), **68**, 282-292, (1981)
- 290 Eigen M., Winkler-Oswatitsch R.: "Transfer-RNA: The early adapter", *Naturwissenschaften* (ISSN 0028-1042), **68**, 217-228, (1981)
- 291 Eigen M.: "New concepts in dealing with the evolution of nucleic acids", *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.* (ISSN 0091-7451), **52**, 307-320, (1987)
- 292 Sheppard J.C.W.: "Periodic correlations in DNA sequences and evidence suggest their evolutionary origin in a comma-less genetic code", *J. Mol. Evol.* (ISSN 0022-2844), **17**, 94-102, (1981)
- 293 Fitch W.M., Upper K.: "The phylogeny of tRNA sequence provides evidence for ambiguity reduction in the origin of the genetic code", *Cold Spring Harb. Symp. Quant. Biol.* (ISSN 0091-7451), **52**, 759-767, (1987)

- ²⁹⁴ Pörschke D., Eigen M.: "Co-operative non-enzymic base recognition: III. Kinetics of the helix-coil transition of the oligoribouridylic : Oligoriboadenylic acid system and of oligoadenylic acid alone at acidic pH", *J. Mol. Biol.* (ISSN 0022-2836), **62**, 361-381, (1971)
- ²⁹⁵ Maizels N., Weiner A.M.: "Peptide-specific ribosomes, genomic tags, and the origin of the genetic code", *Cold Spring Harb. Symp. Quant. Biol.* (ISSN 0091-7451), **52**, 743-749, (1987)
- ²⁹⁶ Lake J.A.: "Prokaryotes and archaeobacteria are not monophyletic: Rate invariant analysis of rRNA genes indicates that eukaryotes and eocytes form a monophyletic taxon", *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.* (ISSN 0091-7451), **52**, 839-846, (1987)
- ²⁹⁷ Li W.H., Wolfe K.H., Sourdis J., Sharp P.M.: "Reconstruction of phylogenetic trees and estimation of divergence times under nonconstant rates of evolution", *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.* (ISSN 0091-7451), **52**, 847-856, (1987)
- ²⁹⁸ Woese C.R., Fox G.E.: "The concept of cellular evolution", *J. Mol. Evol.* (ISSN 0022-2844), **10**, 1-6, (1977)
- ²⁹⁹ Woese C.R., Fox G.E.: "Phylogenetic structure of the prokaryotic domain the primary kingdoms", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* (ISSN 0027-8424), **74**, 5088-5090, (1977)
- ³⁰⁰ Woese C.R. "Archaeobacteria", *Sci. Am.* (ISSN 0036-8733), **244**, 98, (1981)
- ³⁰¹ Boese M.: "IR-Spektroskopie als neues Bildgebungs-Verfahren", *GIT* (ISSN 0016-3538), **45**, 434-435, (2001)
- ³⁰² Lasch P., Chiriboga L., Yee H., Boese M., Diem M.: "A New Tool in Medical Diagnostics: Infrared Microspectroscopic Imaging", *European Microscopy and Analysis* (ISSN 0958-1952), **89**, 5-7, (2002)
- ³⁰³ George W.O., MacIntyre P.S.: "Infrared spectroscopy" (ISBN 0-471-91383-9), Wiley (Chichester), pp. 537, (1987)
- ³⁰⁴ Delille D., Rosiers C.: "Seasonal changes of Antarctic marine bacterioplankton and sea ice bacterial assemblages", *Polar Biol.* (ISSN 0722-4060), **16**, 27-34, (1995)
- ³⁰⁵ Bowman J.P., McCammon S.A., Brown M.V., Nichols D.S., McMeekin T.A.: "Diversity and Association of Psychrophilic Bacteria in Antarctic Sea Ice", *Appl. Environ. Microbiol.* (ISSN 0099-2240), **63**, 3068-3078, (1997)