隕石の海洋衝突による初期地球の有機物生成

古川 善博¹, 関根 利守², 大庭 雅寬¹, 掛川 武¹, 中沢 弘基²

2009年10月7日受領, 2009年11月9日受理.

(要旨) 生命の構成物質である,アミノ酸や核酸塩基,糖などの生物有機分子が生命誕生前の地球にどのように誕生したのかということは,生命起源解明の根幹を成す課題である.本稿では初期地球における隕石の 海洋衝突による生物有機分子の生成について解説する.地球外物質の初期海洋への重爆撃は,後期重爆撃と 呼ばれる38-40億年前に起きたと考えられている.著者らはこの現象を実験室で再現し,鉄,ニッケル,ア モルファス炭素,水,窒素から有機物が生成するかどうかを明らかにするための衝突回収実験を行った.実 験の結果,多種のカルボン酸,アミンおよびグリシンが生成することが明らかになった.この結果と衝突実 験条件および有機物生成過程から隕石の後期重爆撃による生物有機分子の生成という,生命起源物質の新た な生成過程を示唆することとなった.

1. はじめに

本論文では隕石の海洋衝突による生物有機分子の生 成実験に基づき天然の隕石海洋衝突によって起こる有 機分子生の成条件を明らかにする.はじめに第1章では, 生命はいつ誕生したのか,生命誕生に必要な有機分子 とはどのようなものか,生命起源有機分子の生成に関 してはどこまで理解されているのかなどの生命起源有 機物の生成に関する研究背景を解説し,それらを踏ま えて著者らの研究ではどのような現象に着目し研究を 行ったのかという背景を述べる.

1.1 生命とその構成物質

ある有機物複合体が,生命であると考えられる重要 な必要条件は,それが代謝機能と自己複製機能を持 ち,外界から独立した個体であることである.代謝と は、生体内の化学反応で、生命は代謝によってエネル ギーを得る.この代謝反応を引き起こす触媒が酵素で あり、酵素は主にタンパク質からできている.さらに, このタンパク質は20種類のアミノ酸の重合体が三次構 造を成したものである.一方,自己複製機能とは、細 胞分裂や生殖により自己の遺伝情報を複製することで あり、現在の生物の遺伝情報は、核酸に記録され伝え られる、核酸は、糖とリン酸、核酸塩基からなるヌク レオチドの重合体であり、糖の違いにより2種類存在 する. 糖がリボースのものはリボ核酸(RNA), 糖が デオキシリボースのものをデオキシリボ核酸(DNA) と呼ばれる.現在の生物では、遺伝情報はDNAに記 録され、RNAは生体内でDNAを鋳型にタンパク質を 合成する媒体として働いている.また、生体膜もタン パク質や核酸などの生物活動に重要な物質を包み込み, 個体を形成する重要な構成要素である. 生体膜は、主 に脂質とタンパク質から構成されている.このように、 タンパク質や核酸、生体膜などの生体高分子を構成す る、アミノ酸や核酸塩基、糖、脂肪酸などの生物有機 分子は、生命の起源において非常に重要な物質である。

1.2 生体高分子の形成過程

生物有機分子から生体高分子が生成する過程も,古くから研究が行われている.1936年,A.I. Oparinは 著書"Origin of Life"の中で,最初の生命は単純な有 機物が複雑な物質へと進化して誕生したという,化学 進化説を発表した[1]. その後,タンパク質や核酸の

^{1.} 東北大学大学院理学研究科

^{2.} 物質·材料研究機構

furukaway@m.tains.tohoku.ac.jp



図1:化学進化の概念図 単純な生物有機分子が重合し、複雑な生体高分子を形成し、生命誕生へとつながる。

構造が明らかになったことから、 生命誕生前の地球に アミノ酸,核酸塩基,糖,脂肪酸などの単純な有機物 が生成され、これらが脱水重合し、タンパク質や核酸、 生体膜が形成され、さらにはタンパク質、核酸が膜に 包まれ最古の生命が誕生したと考えられるようになっ た(図1).この化学進化説のうち、生物有機分子の重 合による生体高分子生成に関しては、現在でも多くの 研究者に支持されている. そのような重合反応を実験 的に検証するため、太古の地球で起こりうる条件のも とで、アミノ酸やヌクレオチドなどの生物有機分子の 脱水重合に関する研究が行われてきた. アミノ酸の単 量体を多量体に重合させる研究は、主に干潟や海底熱 水環境、海洋底堆積物環境を模擬して行われており、 海底熱水環境を模擬した研究ではグリシンを6量体ま で重合させた研究がある[2].海洋底堆積物環境での アミノ酸重合は中沢により提案され、これを基にした 模擬実験ではグリシンに加熱加圧を行い、グリシンが 10量体まで重合することが確かめられている [3-5]. こ の程度のペプチドはタンパク質として酵素活性を有 するにはまだ短いが、10量体程度のペプチドの中には、 水溶液中で安定な立体構造を形成できる最小のタンパ ク質として報告されているものもある[6].

一方, ヌクレオチドを重合させポリヌクレオチドを 合成しようとする研究も行われており, 特定の有機触 媒(イミダゾール)の存在のもとで単量体から40量体程 度の重合に成功した研究もある[7]. しかし, 糖が熱 に弱く不安定なため, 有機触媒なしには反応がほとん ど進まない. また, 一部のヌクレオチドは有機触媒が なければ, 核酸塩基, 糖, リン酸から合成できていな いものすらあることは重大な問題である.

1.3 生命誕生の時期に関する地質学的制約

地球はその形成時に微惑星の激しい集積により、表 層は一時的に溶融し、マグマオーシャンが形成された と考えられている [8.9].マグマオーシャンが冷え固ま り、さらに温度が下がると、大気中の水蒸気が液化し、 海洋が形成される.西オーストラリアのジャックヒル 地域から産出する、砕屑性堆積物に含まれるジルコン のU-Pb年代と酸素同位体比は、約44億年前の地球に は既に海が存在したことを示唆している [10].生命を 構成する生物有機分子が数百度の熱で分解してしまう ことから、マグマオーシャンが存在するような地球で は、生命はおろか生物有機分子も存在し得ないと考え られる. マグマオーシャンが冷えて海洋が生成された頃の地 球の大気は、マグマオーシャンから脱ガスした成分で 構成されたと考えられている.それら脱ガス組成に関 する先行研究はいくつかあるが、QFMバッファー¹を 仮定し、水素の散逸を考慮して計算した多くの先行研 究は、初期地球大気が二酸化炭素と窒素を主成分と する弱酸化的な大気となることを示唆している [11,12]. 近年はこの二酸化炭素、窒素大気に少量の水素が存在 することを示唆する研究も報告されている [13].

一方、最古の生命の痕跡を探る研究は地質学の分野 で盛んに行われてきた、生物の死骸は、地層の堆積に より地下に運ばれるとともに温度, 圧力を伴う変成を 受け、徐々に水素や酸素などの元素が離脱し、ケロジ ェンと呼ばれる物質になる. さらに深度が増すと、高 温高圧の変成を受け、やがてグラファイトさらにはダ イヤモンドになる、現在の地球上で見つかっている最 古の堆積物は、グリーンランドのイスア地域に分布す る約38億年前のタービダイト堆積物(乱泥流堆積物) である[14]. この中には生物起源を示唆する炭素同位 体比をもつグラファイトが見つかっている。オースト ラリアのピルバラ地域に産出する。約35億年前の流体 包有物を含む堆積岩から抽出した物質の炭素同位体比 は、メタン生成菌の存在を示唆している[15]、堆積岩 中から見つかる炭素様物質が生物の痕跡であるかどう かを識別するため、それらの形、炭素同位体、抽出性 有機分子による研究が行われてきた.しかし,これら の手法だけでは決定的な証拠とは言えず現在でも多く の議論がなされている。初期海洋形成の時期と最古の 生命の痕跡から、生命を構成する生体有機分子の誕生 は、約42億年前から38億年前の間、または遅くとも約 30億年前までであったと考えられる.

1.4 初期地球環境での生物有機分子の生成研究

1953年にS. L. Millerは当時,推定されていた初期地 球の大気組成であるメタン,アンモニア,水蒸気の混 合気体(還元的大気)にアーク放電を行い,数種類のア ミノ酸を合成することに成功した[16,17]. この研究を 皮切りに,多くの研究者が還元的大気に熱,紫外線, 衝撃波などのエネルギーを加える実験を行い,数種の アミノ酸や核酸塩基の生成に成功している[18-20]. し かし,現在では上述の通りマグマオーシャンからの脱 ガスと水素の散逸により,初期地球の大気は二酸化炭 素と窒素を主成分とする,弱酸化的な大気であったと 考えられている.このような弱酸化的な大気を模擬し た混合気体には,放電や衝撃波などのエネルギーを加 えても,生成物からはアミノ酸が,汚染物と区別がつ かない量しか検出されないことが分かっている[21,22].

1.5 隕石の後期重爆撃による金属鉄の供給

探査機が月面から持ち帰った月の試料の分析と,月 のクレータの年代分布から,月には38-40億年前 に隕石が激しく衝突した時期があったと考えられ ている[23,24]. この現象は後期重爆撃(Late Heavy Bombardment)と呼ばれている.地球は月に近く月よ りも重力の大きな星であるため,月で起こった後期重 爆撃は地球にも起こっていたと考えるのが自然であり, 地球にも38-40億年前に地球外物質の重爆撃が起こっ たと考えられている[23,24]. 後期重爆撃と大気組成の 関係については,いくつかの先行研究があり,鉄隕石 の衝突飛散物質の再突入現象でメタンが生成すること が示唆されている[25]. また,後期重爆撃の隕石が炭 素質隕石であったと仮定すると,後期重爆撃が大気組 成全体をやや還元的にするほどの影響をもたらしたと いう計算結果も報告されている[26].

後期重爆撃で、実際のところどのようなタイプの隕 石が衝突したのかは明らかになっていないが、現在の 地球で見つかる隕石は普通コンドライトが圧倒的に多 い(86%)[27]. 普通コンドライトは金属鉄を含む隕石 であり[28], この隕石が海洋に衝突し、鉄の酸化反応 が起これば、水素が発生し、隕石の衝突蒸気雲内に局 所還元環境が形成されるであろう(1).また、衝突蒸 気雲内には周囲の大気も取り込まれ、蒸気雲内の物質 と相互反応を起こすことが、実験と数値計算の結果に より示唆されている[29,30].さらに、衝突蒸気雲に取 り込まれた窒素が、隕石鉄により還元されれば、アン モニアを生成するということが、隕石の海洋衝突現象 を模擬した衝突実験によって、示唆されている(2)[5].

- $Fe + H_2O \rightarrow FeO + H_2$ (1)
- $3Fe + 3H_2O + N_2 \rightarrow 3FeO + 2NH_3$ (2)

QFMバッファー: Quartz (SiO₂) - Fayalite (Fe₂SiO₄) -Magnetite (Fe₃O₄)の共存により,系内の酸素分圧が緩衝され, その平衡状態が保持されること.



図2: 衝突回収実験試料容器の断面図 衝突回収実験に使用した試料容器はステンレス鋼製で、衝 突面の厚さは3 mmである.この容器は気密性を保つため、 二重のねじを持つ設計になっている.試料は衝突面側の内 壁に張り付いている.

普通コンドライトには、グラファイトやダイヤモンド などの無機炭素が1 wt% 程度含まれている[31]. こ れらのことから、無機炭素が局所還元的な衝突蒸気雲 で反応すると有機物が生成する可能性が、中沢により 「有機分子ビックバン説」として提案された[5]. しかし、 海洋衝突を模擬した無機物からの有機物生成はそれま で報告されていなかった.

2. 隕石の海洋衝突模擬実験

第2章では著者らが行った隕石の海洋衝突による生 物有機分子の生成実験の手法と結果を詳しく解説する [32].

2.1 実験および分析手法

鉄を含む隕石が,窒素に富む大気を持つ初期地球の 海洋に衝突する現象を模擬するため,一段式火薬銃(図 2)を用いて衝突回収実験を行った[33].衝突回収実験 とは、金属製の頑丈な容器に出発試料となる試料を封 入し、高速に加速した金属製の飛翔体をこの試料容器 に衝突させ、その後に、試料容器から生成物を回収す る実験である.この研究では、ステンレス製の試料容 器と飛翔体を用いた(図3).実験では、およそ0.9 km/ sに加速した飛翔体を試料容器に衝突させ、容器に平



図3:一段式火薬銃 衝突回収実験に使用した衝突装置は物質・材料研究機構に 設置されている横型の一段式火薬銃を使用した。

面衝撃波を発生させる. この衝撃波が試料に伝播し衝 突条件を再現する. この実験は, 試料を汚染すること なく回収するということを重視した実験であるため, 出発試料は, 密閉容器に封入している. このため, 天 然の衝突現象とは衝撃圧縮の持続時間, 試料の量, 衝 撃波通過後の試料室の圧力など, いくつかの異なる点 が存在する.

出発試料の量は試料容器の容量により制限されてい る、このため、この実験ではケイ酸塩鉱物を含まない 模擬隕石物質を出発試料として用意した。また、隕石 の海洋衝突現象に関わる炭素源は、隕石に含まれる無 機炭素と大気中の二酸化炭素が候補となるが、無機炭 素の方が二酸化炭素に比べ還元的であるため、隕石中 の無機炭素が有機物生成の炭素源として大きく寄与 すると考え、出発試料中のガスには二酸化炭素を含 まないものを用いた、出発試料のうち、アモルファ ス炭素は¹³C を用いた.¹³C は天然の存在量が¹²C の 約 1/100 であることから,¹³C を炭素源に用いて有機 物合成を行うと、質量分析計で検出した有機物が実験 生成物なのか汚染物なのかを明瞭に区別できる。出 発試料の詳細は表1に示す. 試料はSA007:アンモニ アを含まない海洋衝突模擬. SA004:アンモニアを含 む海洋衝突模擬,SA006:対照試料の3種類用意した。 SA004は、先行研究で隕石の海洋衝突によりアンモニ アが生成することを考慮したものである.

実験後の試料容器は、その表面を研磨し、超純水や 有機溶媒で洗浄し、液体窒素に浸して内部の物質を固 化した後、速やかに試料室まで小さな穴をあける、そ

実験番号		SA004	SA007	SA006
	Fe (mg)	200	200	200
	Ni (mg)	20	20	20
山水寺北	¹³ C (mg)	30	30	30
山宪武杆	$H_2O(mg)$	130	130	0
	NH ₃ aq (mmol)	1.95	0	0
	$N_2 (\mu mol)$	15	15	15
	衝突速度(km/s)	0.9	0.9	0.9
	¹³ C-酢酸	2200	1360	NA
	¹³ C-プロピオン酸	1020	440	NA
	¹³ C-ブタン酸	136	88	NA
	¹³ C-ペンタン酸	22	24	NA
生成物	¹³ C-ヘキサン酸	tr.	ND	NA
1.102.100	¹³ C-2-メチルプロピオン酸	D	D	NA
(pmol)	¹³ C-メチルアミン	16700	7430	ND
	¹³ C-エチルアミン	945	280	ND
	¹³ C-プロピルアミン	89	12	ND
	¹³ C-ブチルアミン	tr.	ND	ND
	¹³ C-グリシン	24	ND	ND

表1:実験条件と生成物の収率. [furukawa et al., 2009 を一部改編]

の後ただちに, 試料容器を超純水に浸し, 水溶性の 有機物を水で抽出する。抽出溶液は、カルボン酸分析 用,アミン分析用,アミノ酸分析用に3分割した.カ ルボン酸分析は、ガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS. 6890: Hewlett-Packard Co.)で行うため、生 成物を有機溶媒に溶解した状態にする必要がある. こ のため、カルボン酸分析用の抽出液にはまず、水酸 化ナトリウムを加えた後、水分を蒸発させ、カルボン 酸ナトリウム塩として回収した、次に、この塩に分析 溶媒であるジクロロメタンを加えた後、アミノ酸分析 用希塩酸を加えてカルボン酸を遊離する。この一連 の操作で、生成物中のカルボン酸はジクロロメタン に溶けた状態になり、GC/MS で測定可能となる、ア ミンは液体クロマトグラフ/質量分析計(LC/MS, 2695 separation module; Waters Corp. and Quattro micro API; Waters Corp.)を用いて分析を行う. カルボン酸 分析と同様の原理でアミン分析用抽出液を濃縮するた め、塩酸を加えてアミン塩酸塩をつくり、乾燥させた 後,少量の水酸化ナトリウム水溶液に溶解させた.ア ミノ酸は不揮発性であるため、減圧乾燥して濃縮し た. LC/MS によるアミン, アミノ酸分析において は、良い分離を得るために、AccQ-Fluor Reagent Kit (Waters Corp.)を用いてアミンとアミノ酸のアミノ基 を誘導体化した.

GC/MS 分析では, FFAPカラム(Agilent Technolo-

gies Inc)を用いて分析を行った. LC/MS 分析で は、分離カラムとしてシリカゲルカラム(Atlantis T3; Waters Corp.),溶離液として 10mM ギ酸アンモニウ ムとアセトニトリルを用いて試料を分離し、ESI法に より一価のプロトン付加陽イオンとしてイオン化し、 四重極型質量分析計で検出した.また、衝突試料容器 内の固体試料は、減圧乾燥後、回収して粉末X線回折 法(XRD)により物質同定を行った.

2.2 実験結果

アンモニアを含まない試料(SA007)のカルボン酸抽 出液分析により得られた GC/MS クロマトグラムを図 4に示す.¹³C で構成される酢酸,プロピオン酸,2× チルプロピオン酸,ブタン酸,ペンタン酸が検出された. アンモニアを出発試料に含む実験(SA004)では,上述 のカルボン酸に加え,微量のヘキサン酸の生成も確認 された.カルボン酸の生成量は,アンモニアを含む試 料の方が一様に高く,両試料で炭素数の増加に伴い指 数関数的に減少する.炭素数が最も少ないカルボン酸 であるギ酸は検出されていないが,これはギ酸の揮発 性が非常に高いために,濃縮操作中に揮発してしまっ たと考えられる.

アミン抽出液誘導体化物の分析により得られた LC/MS クロマトグラムと主要ピークのマススペクト ルを図5に示す.アンモニアを含む試料,含まない試



図4: アンモニアを含まない衝突実験生成物(SA007)のカルボン酸抽出物GC/MS分析結果 (a) GC/MSクロマトグラム. 検出された複数のピークのうち,番号を付けたものが,各種カルボン酸の保持時間と一致す るもの. (b) ピーク1のマススペクトラム.スペクトラム上の数値は¹³Cギ酸のマスフラグメント. (c) ピーク2のマススペ クトラム.スペクトラム上の数値は¹³Cプロピオン酸のマスフラグメント. (d) ピーク4のマススペクトラム.スペクトラ ム上の数値は¹³Cブタン酸のマスフラグメント. (e) ピーク5のマススペクトラム.スペクトラム上の数値は¹³Cペンタン酸 のマスフラグメント.*は¹²Cカルボン酸のマスフラグメント. [Furukawa et al., 2009 を一部改編]

料共に¹³C で構成されるメチルアミン, エチルアミン が生成していることが分かる. この他にも¹³C で構成 されるプロピルアミン, ブチルアミンが生成している ことが確認された. これらのアミンの生成量もアンモ ニアを含む試料の方が一様に高く、炭素数の増加に伴い指数関数的に減少する。

アンモニアを含む試料(SA004)の,アミノ酸抽出液 誘導体化物と標準試料誘導体化物のLC/MS分析によ



図5: 生成物のアミン抽出物GC/MS分析結果 (a) アミン標準試料誘導体化物のLC/MSクロマトグラムと各ピークのマススペクトラム. (b) アンモニアを含まない衝突 実験生成物 (SA007) のアミン標準試料誘導体化物のLC/MSクロマトグラムと各ピークのマススペクトラム. (c) アンモニ アを含む衝突実験生成物 (SA004) のアミン標準試料誘導体化物のLC/MSクロマトグラムと各ピークのマススペクトラム.

り得られた、グリシンのマスクロマトグラム(m/z = 256, 257, 258)を図6に示す. グリシンは炭素を2つ含むため、標準試料は天然の同位体比に応じて¹²C-¹²C, ¹²C-¹³C, ¹³C⁻¹³C で構成されるグリシンの順に存在量が減少するが、実験で合成したアミノ酸抽出液誘導体化物分析結果では、天然に比べ¹³C-¹³C で構成されるグリシンが極端に多く、グリシンが衝突実験で生成したことを明確に示している. 出発試料にアンモニアを含まない試料では、グリシンの生成量は確認できなかった. 対照実験として、未衝突出発試料の分析では¹³C で構成される有機物は検出されなかった.

[Furukawa et al., 2009 を一部改編]

固体試料の XRD 分析の結果を図6に示す. アンモ ニアを含む試料,含まない試料共に鉄,ニッケルの大 部分は未反応であったが,一部の鉄は酸化され磁鉄鉱 (Fe₃O₄)が生成していた.アンモニアを含まない試料 においては,磁鉄鉱(Fe₃O₄)に加えウスタイト(FeO) も生成していた.アモルファス炭素も未反応物として 両方の試料に残存していた.



図6: 生成物のアミノ酸抽出物LC/MS分析結果 (a) グリシン標準試料誘導体化物のマスクロマトグラム. (b) アンモニアを含む衝突実験生成物(SA004)のアミノ酸誘導体 化物マスクロマトグラム. [Furukawa et al., 2009 を一部改編]

温度圧力変移と有機物の生成機構を基にした実験結果の天然衝突への応用

本章では隕石衝突模擬実験結果を基に実験の温度圧 力変移,有機物生成反応過程の考察推定し,先行研究 との比較により隕石海洋衝突により有機物が生成し得 る条件を考察する.

3.1 温度および圧力の推定

一回の衝突実験の過程は、水、金属、炭素の混合物 に対する衝撃波による圧縮段階と窒素ガス中まで衝撃 波が達した開放段階の2つに分けて考えることができ る.これらの各段階における試料の温度圧力の直接測 定は困難なので、間接的に推定した.この実験の衝突 速度計測および飛翔体、試料容器材料のHugoniotを 用いて、インピーダンスマッチング法により衝撃波圧 を算出すると試料容器に発生する圧力は約 20 GPa と なり、この衝撃波が試料に伝播することにとる. 試料 は粒界が水で満たされた混合粉末で、試料容器の衝 突面側内壁に張り付いている. このような混合物の Hugoniotは報告されていないが、試料の約77 vol%が 水であるため、水のHugoniotを一次近似として用い て衝撃圧縮中の試料の圧力を算出すると約 6 GPa と なる[34]. 先行研究よりこの衝撃圧縮により水の温度 は310 Kとなることが示唆されている[34]. 実際の試 料は衝撃インピーダンスが水のそれよりかなり大きい 約 23 vol%の固体粉末を含むこと、鉄の酸化による反 応熱が加わることにより、上記の温度よりもかなり高 くなるであろう.

窒素中まで衝撃波が達すると凝縮体混合物に取って は希薄波が発生いし圧力の開放が始まる.この開放過 程の温度圧力の推定は、実験で衝突速度を大きくする と (> ca. 1 km/s), 試料容器が破裂してしまうことに 着目して行った、つまり、試料容器が破裂する現象は 試料容器の内圧が、容器の材料強度を超えたことを意 味すると考え、破壊様式をせん断破壊または引張破壊、 容器内に存在するガス(水蒸気, 窒素, 発生する水素 など)を理想気体と仮定し、破壊が起こったときの試 料室内圧と温度を計算した.この内圧、温度はそれぞ れ200-350 MPa, 2,500-4,400 Kと算出された. ただ し、これらの値は破壊様式や破壊が起こったときの 試料室の変形により大きく異なるため、最大約50%程 度の大きな誤差が見込まれるものである。このような 開放過程で試料容器を破裂させる熱源は良く分かって いないが、ガスの衝撃圧縮温度上昇だけでは説明でき ないこと、水を含まない試料では破裂が起こらないこ とから、衝撃波通過により加速された粉末試料および 水と窒素ガスとの摩擦や乱流などにより局所的に発熱 した可能性がある.この様な現象は試料容器を用いな い開放系での衝突実験においても発生が示唆されてお り[30]天然の衝突でも起こり得ると考えられる、また、 地球への高速衝突(>20 km/s)では衝突蒸気雲の温度 は10.000 Kにもなることが示唆されており、本実験の 最高到達温度は天然の衝突でも十分に到達し得る温度 である[35]. この衝突蒸気雲の発生が本実験での反応 メカニズムを考える鍵であるが、未だ不明な点が多い ので今後の研究で明らかにされるであろう.

3.2 有機物生成過程

衝突および衝突後の化学反応は短時間で非平衡であ るためグラファイトからの炭素の乖離や有機分子の生 成過程を正しく推定することは困難であるが、平衡反 応を手掛かりとして以下のように考える。衝突圧縮過 程である第一段階の反応は鉄の酸化反応とアンモニア の生成反応(反応式3)である.この反応は言わば衝撃 圧縮下でのハーバーボッシュ (Harber-Bosch)反応で ある.試料容器がステンレス製であるため、ステンレ ス鋼に含まれる鉄も還元剤として働くように思われる が、回収試料には金属鉄が酸化されずに残存している ことから、粉体より反応性が低くかつ金属鉄よりも耐 食性の高いステンレス容器中の鉄が化学反応に寄与し た可能性は低い. $9Fe + 12N_2 + 12H_2O \rightarrow 3Fe_3O_4 + 8NH_3$ (3)

炭素と水蒸気の反応により生成し得る物質はメタ ン、一酸化炭素、二酸化炭素があるが、無機炭素のガ ス化反応には大きな活性化エネルギーを必要とするた め、試料温度が310 K程度の衝撃圧縮過程では炭素の 反応は進んでいないと考えられる、一方、開放過程で は高温になるため、炭素が超臨界水と反応する、炭素 -水蒸気間反応のうち、1.000 K以上において自由エ ネルギーが負となるものは一酸化炭素生成反応だけで ある(反応式4).この反応は水蒸気改質反応として石 炭からの一酸化炭素と水素の合成法として知られて いる[36]. また、生成物中から直鎖のアミンやカルボ ン酸が見出されることから、それらに相当する炭素 鎖の生成反応の存在が示唆される. これにはFischer-Tropsch 型の反応が寄与したと考えられる. Fischer -Tropsch Process (反応式5)は鉄やニッケルを触媒と して一酸化炭素と水素から炭化水素を生成する反応で あり、ガソリンや灯油などの燃料合成法として工業化 されている.この反応では条件によりメタノールも生 成される.

$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	(4)
$(2n+1)H_2 + nCO \rightarrow C_nH_{(2n+2)} + nH_2O$	(5)

カルボン酸やアミン、アミノ酸などの極性化合物は高 温では不安定であることから, 高温で生成する活性化 炭素を含む化学種が温度の低下に伴い、数百度程度で 化合物を作るものと考えられる. 一酸化炭素は反応性 の高い物質であり、アンモニアと反応し、シアン化水 素を生成することが知られている[37].シアン化水素 も反応性の高い物質で、水素と反応するとメチルアミ ンを生成し、加水分解によりギ酸やホルムアルデヒド を生成することが知られている[38,39]. このような中 間生成物からグリシンなどのアミノ酸を合成した先行 研究は数多く存在する. 例えば、シアン化水素の重合 [38]. シアン化水素とアンモニアの反応[40]などがある. Strecker反応はシアン化水素とアンモニアの反応の一 種でアルデヒドとアンモニア、シアン化水素の反応に よりアミノニトリルが生成し、これが加水分解される ことによりアミノ酸が生成する. このように出発試料 からのアミノ酸生成反応は多種複雑であり、多くの中

間生成物を経由する.従って,検出した生成物以外に も炭化水素,アルコール,アルデヒド,ニトリルなど が生成している可能性も高い.このように,本実験で は圧力開放過程で試料が経験する高温で炭素のガス化 が進行し,温度が下がるにつれて極性有機物生成が進 行しているものと考えられる.しかし,冷却過程が急 冷であること,回収試料にアモルファス炭素と金属鉄, ウスタイト,磁鉄鉱が共存していたことを考慮すると, 反応系は熱的にも,化学的にも平衡に達しておらず, 固体炭素の反応を平衡論で議論するにはある程度の限 界がある.このような非平衡環境は実際の衝突蒸気雲 中でも必然的に発生するもので,今後は衝突に伴う非 平衡下での化学反応研究も必要となるであろう.

3.3 初期地球での隕石衝突

この実験は模擬実験であるので,現実の海洋衝突と は異なる点もいくつかあるが,そのことを踏まえても この実験結果は,鉄を含む隕石が窒素に富む大気を持 つ初期地球の海洋に衝突する現象によって,多種の有 機分子が生成することを示唆するであろう.この実験 と,現実の海洋衝突現象で異なる点の主なものは,1) 衝突速度,2)飛翔体の大きさ,3)衝突後の圧力の継 続時間,4)初期地球大気を想定した二酸化炭素を含 まないことである.

1) この実験では0.9 km/s程度の衝突速度であった が、実際の隕石の多くは脱出速度の約11 km/s以上の 高速衝突が多い.実験に用いた飛翔体の衝撃インピー ダンスと隕石のそれとの差や隕石衝突の衝突角等を考 慮しても、このことは本実験では天然の衝突に比べ反 応温度が低いことを示唆している. 有機物の生成過程 において衝突による到達温度が高いほど、活性化炭素 種が生成され無機炭素の反応が進むことが示唆される ので、この衝突速度は有機物生成の最低条件を与える と考えることができる。2) 隕石の大きさは、微小隕 石から巨大なクレータをつくるものまで幅広く存在す るが、この研究で想定している衝突蒸気雲を形成する ような隕石は、メートルサイズ以上のものである、そ れに比べ、この実験では試料室のサイズ制約によりミ リメートルサイズの試料を使用している.これにより、 衝撃波による高温高圧継続時間は 1/100 以下になっ ている。3)実験試料が密閉容器の中に封入されてい ることにより、衝撃波通過後に熱膨張しようとする水

蒸気の体積が制限され、試料室の水蒸気圧が同速度 の天然衝突による衝突蒸気雲よりも長く続く.ただし、 この水蒸気圧も試料の熱が容器に拡散すれば、すぐに 低下する、この衝突後の加圧条件は逆に、この実験が 同速度の天然衝突に比べて、高密度の反応場を生成す ることを示唆している.しかし,大規模な超高速衝突(5 km radius; >20 km/s)の場合には、飛翔体の前面物質 は約1秒程度の間.100 GPa以上に加圧されることが 示唆されており[41]、相違点2)を考慮するとむしろ天 然衝突条件に近いと考えることもできる. これらの議 論より本実験は有機分子生成の最低条件を与えている ものと考えることができ、より高エネルギー衝突が一 般的な天然では、炭素のガス化が進行しより多くの有 機物生成が起こると考えられる. ただし, 超高速衝突 (>20 km/s)の場合は、ケイ酸塩鉱物が蒸発すること が示唆されており[41]。ケイ酸塩鉱物が化学反応に寄 与した場合、衝突蒸気雲内の酸素分圧を緩衝しQFM バッファー程度にする可能性がある.この場合は、ケ イ酸塩鉱物が化学反応に寄与しない場合に比べ有機物 生成量が低下すると考えられる. このような超高速衝 突においても、衝突角度が30°以下の斜め衝突の場合 にはケイ酸塩鉱物が蒸発しない程度の温度域の存在が 示唆されており[41]. 斜め衝突の場合はこの研究結果 を適応できると考えられる.4)初期地球の大気は窒 素以上に二酸化炭素を多く含んでいたことが示唆され ている[11]. 本研究では炭素源を一つにし、反応経路 を特定するために、二酸化炭素を出発試料に使用しな かった、二酸化炭素は窒素に比べ酸化的な物質であり、 有機物生成には阻害物として働くと考えられるが、二 酸化炭素効果が有機合成をどの程度、阻害するかを明 らかにするにも今後の研究が必要となる.このように、 本実験では窒素に富む大気への金属鉄を含む隕石の衝 突で有機物が生成し得る最低条件を与えており、 超高 速衝突以下の様々な速度,衝突様式の隕石海洋衝突に よって多種の有機物が生成しうるということが示唆さ れた.

4. まとめ

隕石の海洋衝突を含め,いくつかの過程が生物有機 分子の生成過程として研究されてきた.それらは主に, 炭素質隕石の飛来,彗星の飛来,海底熱水系における 生成である.炭素質隕石は多くの有機物を含み、その 抽出物を加水分解するとアミノ酸やカルボン酸などの 生物有機分子も見つかる. このことから, 炭素質隕石 は初期地球への主要な有機物供給源と考えられてき た.また.彗星環境を模擬した実験においても、アミ ノ酸などの生物有機分子の生成が示唆されている。し かし、隕石や彗星のうち地球に高速で衝突するものは、 衝突蒸気雲の熱により生物有機分子は熱分解してしま う.炭素質隕石は金属鉄のような還元剤を含まないの で、炭素質隕石の衝突により生成する蒸気雲は二酸化 炭素大気を取り込むことで、やや酸化的になるであろ う、このような蒸気雲では、熱分解した有機物が蒸気 雲内で再び反応し、アミノ酸を生成することは難しい と考えられる。また、彗星の衝突の場合は熱分解した 有機物から二次的な有機物の再合成が起こる可能性は 否定できないが、小惑星のサイズ分布観測から後期重 爆撃は小惑星帯の隕石が降り注いだものであると示唆 されており[42],彗星が生物有機分子供給源として寄 与した可能性は低いであろう.

海底熱水環境では、カンラン石に含まれる二価鉄の 酸化により生成した水素が、二酸化炭素を還元し、有 機物が生成すると考えられており、多くの模擬実験が 行われてきた.このうち、カンラン石、水、二酸化炭 素を出発物質とした実験では炭化水素の生成が示唆 されている[43].また、現在の海底熱水の分析からも、 非生物的プロセスによる炭化水素の生成が示唆されて いる[44].しかし、このプロセスでは窒素を還元できず、 アミノ酸や核酸塩基などの含窒素有機化合物の生成は 説明できない.

一方,隕石の後期重爆撃は38-40億年前に起こった 初期地球史の特異なイベントであり,幅広い衝突条件 での生物有機分子生成が示唆される.度重なる衝突に より生物有機分子が初期海洋に蓄えられ,化学進化へ と進んだのであろう.生物の痕跡から想定される生命 発生の時期が後期重爆撃期と連続することも,本論で 推定するように隕石海洋爆撃によって生命の素である 生物有機分子が準備されたであろうことを支持してい る.

このように,生命の起源問題の根幹をなす生物有機 分子の起源問題は,近年の地球科学,分析化学の発展 により,多くの研究成果が報告され,徐々に明らか になりつつある.地球科学の中でも,特に惑星科学 の研究対象には,隕石,彗星,衝突など,生物有機分 子起源問題に深く関わるものが多いと感じられる.地 球を一つの惑星と考えると,初期地球にどのような有 機物が生成し,生命誕生へと進化したのかという問題 は,生命の起源としてだけではなく,Habitable Planet を考える観点からも重要性が増している.現在のところ, 隕石の海洋衝突,海底熱水,地球外飛来過程のうちど れも,タンパク質や核酸,生体膜の材料となる有機物 をそろえることはできていないが,今後の研究で徐々 に解明されてゆくであろう.

謝 辞

本稿を執筆する機会を与えてくださった,編集委員 長の田中秀和博士,大変有意義な査読コメントを頂い た関根康人博士に深く感謝いたします.

参考文献

- [1] Oparin, A. I., 1936, The Origin of Life (Moscow;
- [2] Imai, E., et al., 1999, Science 283, 831.
- [3] 中沢弘基, et al., 1993, Viva Orgino 21, 213.
- [4] Ohara, S., et al., 2007, Orig. Life Evol. Biosph. 37, 215.
- [5] 中沢弘基, 2008, 生命の起源地球が書いたシナリオ (東京; 新日本出版社).
- [6] Honda, S., et al., 2004, Structure 12, 1507.
- [7] Ferris, J. P., et al., 1996, Nature 381, 59.
- [8] Wetherill, G. W., 1985, Science 228, 877.
- [9] Matsui, T. and Abe, Y., 1986, Nature 319, 303.
- [10] Wilde, S. A., et al., 2001, Nature 409, 175.
- [11] Kasting, J. F., 1990, 199.
- [12] Kasting, J. F. and Howard, M. T., 2006, 1733.
- [13] Tian, F., et al., 2005, Science 308, 1014.
- [14] Rosing, M. T., 1999, Science 283, 674.
- [15] Ueno, Y., et al., 2006, Nature 440, 516.
- [16] Miller, S. L., 1953, Science 117, 528.
- [17] Urey, H. C. and Craig, H., 1953, Geochim. Cosmochim. Acta 4, 36.
- [18] Groth, W. E. and Vonweyssenhoff, H., 1960, Planet Space Sci. 2, 79.
- [19] Harada, K. and Fox, S. W., 1964, Nature 201, 335.
- [20] Barnun, A., et al., 1970, Science 168, 470.

- [21] Schlesinger, G. and Miller, S. L., 1983, J. Mol. Evol. 19, 376.
- [22] McKay, C. P. and Borucki, W. J., 1997, Science 276, 390.
- [23] Culler, T. S., et al., 2000, Science 287, 1785.
- [24] Valley, J. W., et al., 2002, Geology 30, 351.
- [25] Sekine, Y., et al., 2006, Meteorit. Planet. Sci. 41, 715.
- [26] Hashimoto, G. L., et al., 2007, J. Geophys. Res.-Planets 112, 12.
- [27] Noton, O. R., 2001 in: The Cambridge Encycropedia of Meteorites Page.
- [28] Wasson, J. T. and Kallemeyn, G. W., 1988, Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series a-Mathematical Physical and Engineering Sciences 325, 535.
- [29] Sugita, S. and Schultz, P. H., 2003, J. Geophys. Res.-Planets 108, 11.
- [30] Sugita, S. and Schultz, P. H., 2003, J. Geophys. Res.-Planets 108, 19.
- [31] Larimer, J. W. and Wasson, T. J., 1988 in: Meteorites and the Early Solar System Page.
- [32] Furukawa, Y., et al., 2009, Nat. Geosci. 2, 62.
- [33] Sekine, T., 1997, European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry 34, 823.
- [34] Rice, M. H. and Walsh, J. M., 1957, J. Chem. Phys. 26, 824.
- [35] Pierazzo, E. and Melosh, H. J., 1999, Earth Planet. Sci. Lett. 165, 163.
- [36] 神谷佳男 他, 1979, 石炭と重質油 その化学と応用 (Tokyo; 講談社サイエンティフィック).
- [37] 原田馨, 1971, 化学進化 (東京; 共立出版).
- [38] Sanchez, R. A., et al., 1967, J. Mol. Biol. 30, 223.
- [39]石井昭彦他, 2005, 実験化学講座14 有機化合物の 合成2(東京; 丸善)
- [40] Lowe, C. U., et al., 1963, Nature 199, 219.
- [41] Pierazzo, E. and Melosh, H. J., 2000, Meteorit. Planet. Sci. 35, 117.
- [42] Strom, R. G., et al., 2005, Science 309, 1847.
- [43] McCollom, T. M. and Seewald, J. S., 2007, Chem. Rev. 107, 382.
- [44] Proskurowski, G., et al., 2008, Science 319, 604.