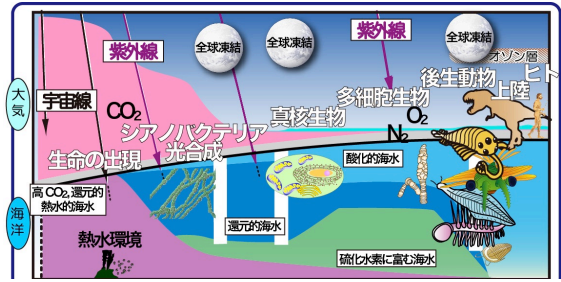


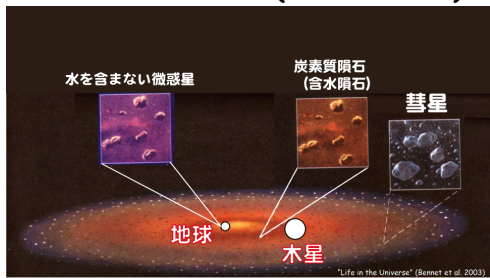
広島大学集中講義 2015

16日： 10:30~12:00
地球史：表層環境・生命進化

小宮 剛
東京大学、駒場

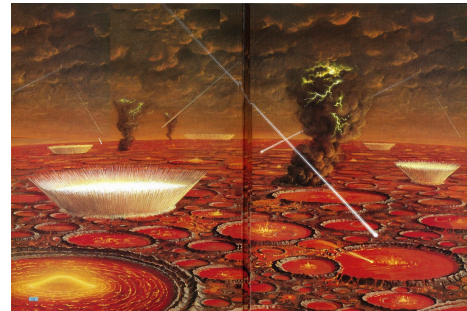


水（海）の起源 二次大気モデル(衝突脱ガス)

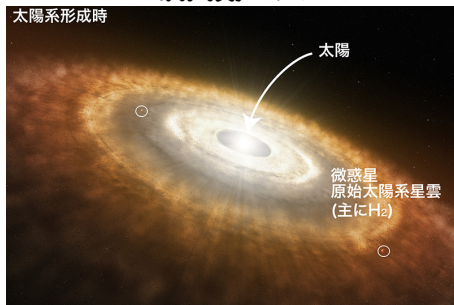


太陽-地球(1AU) 太陽-火星(1.5AU)
太陽-含水隕石(>2AU) 太陽-木星(5AU)

衝突した微惑星から大気成分が揮発性物質(大気成分)が放出され、大気・海洋が形成



地球型惑星大気の形成過程 一次大気モデル



CH₄, H₂, NH₃を主体とした大気(ガス惑星)

地球型惑星大気の形成過程 一次大気モデル



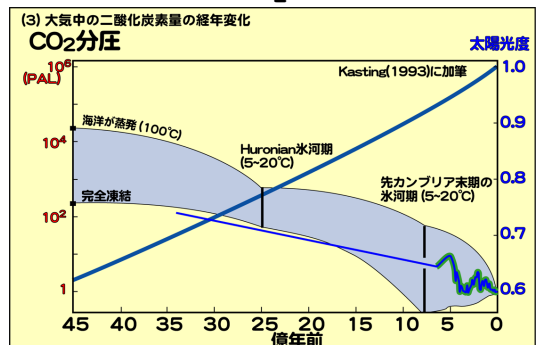
太陽系星雲ガス(H₂)とマグマオーシャン(O)が反応してH₂Oを生じる。
H₂ + O(岩石中)=H₂O

②他の地球型惑星の大気の組成

	成分	濃度 (bars)	存在比 (%)
金星 (Venus) 90 bar	CO ₂	86.4	96
	N ₂	3.2	3.5
	H ₂ O	0.009	1×10 ⁻²
	Ar	0.0063	7×10 ⁻³
地球 (Earth) 1 bar	N ₂	78	77
	O ₂	21	21
	H ₂ O	0.01	1
	Ar	0.0094	0.93
火星 (Mars) 6~8×10 ⁻³ bar	CO ₂	0.0062	95
	N ₂	0.00018	2.7
	Ar	0.00010	1.6
	H ₂ O	3.9×10 ⁻⁷	6×10 ⁻³
	CO, O ₂ , CH ₄		<1

他の惑星はCO₂が多い。地球大気はO₂が特徴的
火星にもCH₄とO₂が存在することが分かった

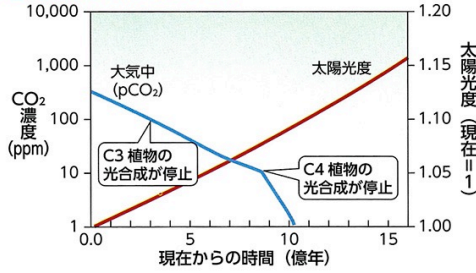
惑星の大気-CO₂の減少と気温-



温室効果ガス(CO₂)と太陽光度の上昇が相補的

惑星の大気-CO₂の減少と気温-

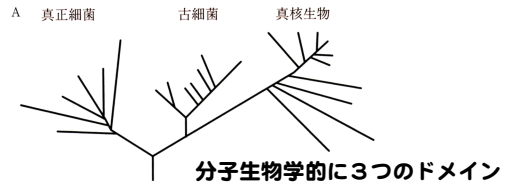
■ 植物絶滅のシナリオ



温室効果ガス(CO₂)と太陽光度の上昇が相補的

生命とは

- (1) 細胞膜の存在
→半開放的な境界膜に包まれている
- (2) 自己複製/自己増殖
- (3) 自己維持機能をもつ(代謝をする)
- (4) 進化をする

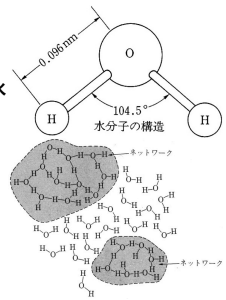


生命が生まれる為の三つの条件

- (1) 表面温度が適当であること
c.f. 金星: 470°C, 火星(現在):最低温度-139°C
- (2) 液体の水が存在すること
- (3) 利用できるエネルギー源があること
- (4) 必要な原材料(NH₄, CH₄/CO₂, H₂, 無機元素, 有機物)があること
- (5) 高分子化が可能

なぜ水

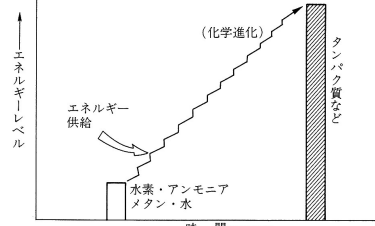
- (1) 水分子の構造
→極端な電荷の偏り→水素結合, 結合水



- ① 水素結合
→軽分子なのに常温で液体で存在: 著しく高い沸点(c.f. H₂S: -60.7°C)
→比熱が大きく、大きな潜熱
外界の温度が変わっても細胞内は急激に変化しない
- ② 結合水の形成
→水分子は帯電しているの、溶質と静電的に結合し易い
→融点が高い
(2) いろいろなものを溶かす→物質を拡散で移動させる媒体に。
- (3) 粘性があまり高くない: ものを運ぶのに好都合
- (4) 生命の高温限界: 約120°C(疎水性相互作用がなくなる)
- (5) 解離し、水素イオンを生成: pHの変化と膜内外で電位を生

生命が生まれる為の三つの条件

- (3) 利用できるエネルギー源があること



化学進化: 生命出現以前に、生命に必須な生体分子(タンパク質、核酸等)を無機的に合成(prebiotic synthesis, chemical evolution)
紫外線、火山熱、稲妻などの空中放電、放射線、宇宙線

エネルギー源

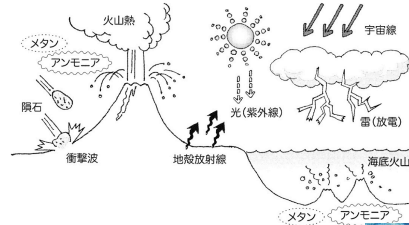
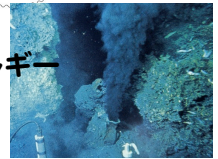


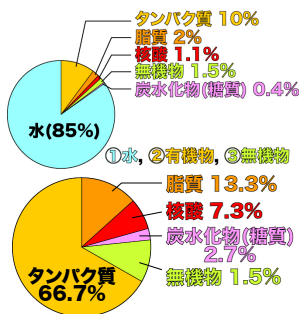
図3 原始地球上での化学進化のエネルギー源

熱+酸化還元+pHのエネルギー
Fe²⁺, Fe²⁺S, Fe²⁺S₂
Fe³⁺O(OH), SO₄²⁻



生物の組成を作る組成

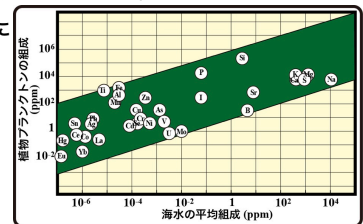
- ① 水
- ② タンパク質(アミノ酸)
- ③ 脂質(細胞膜)
- ④ 核酸(DNA, RNA)
- ⑤ 炭水化物(糖質, DNA, RNA, エネルギー)
- ⑥ 無機物



生物と海水組成の比較

- ① 生物組成と海水組成には相関が見られる。
- ② P, Si, Fe, Mn, Znなどが多い。
- ③ KがNaに比べて多い。

(Komiya et al., 2008)

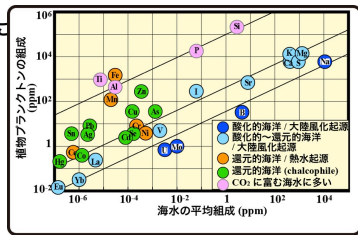


- ① なぜ、生命は海水に少ないPを核酸など重要な部分に使ったのか?
- ② なぜ、生命のK/Naは低いのか? (cf. ナトリウムポンプ)

生物と海水組成の比較

- ①生物組成と海水組成には相関が見られる。
- ②P, Si, Fe, Mn, Znなどが多い。
- ③KがNaに比べて多い。

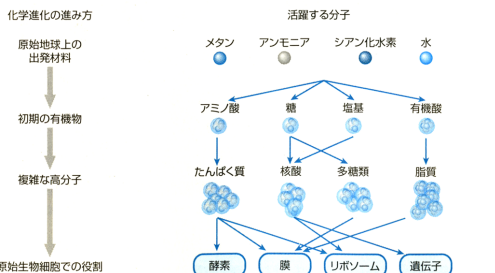
(Komiya et al., 2008)



- ①植物プランクトンなど生物の組成は、還元的な海洋やCO₂に富む海水に多い元素に富む。
- 植物の組成は過去の海水の特徴を残す??
- +海水組成の変化には生物鉱化作用など元素を取り込むメカニズムの改良で対応?

族	原子番号	微量元素	含有金属酵素	含有化合物
5	23	バナジウム(V)	ニトログナーゼ, プロモベロキシゲナーゼ	ヘモバロジン
6	24	クロム(Cr)		細胞因子
7	25	マンガン(Mn)	ヒルビン酸カルボキシラーゼ, アルギナーゼ, グリコシルトランスフェラーゼ, スーパーオキシドジスムターゼ, カタラーゼ, アルコールデヒドログナーゼ	ヘモグロビン, ミオグロビン, シトクロムc
8	26	鉄(Fe)	スーパーオキシドジスムターゼ, ヒドログナーゼ	トランスフェリン, アブガロラン(ビタミンB ₁₂)
9	27	コバルト(Co)		B ₁₂
10	28	ニッケル(Ni)	ウレアーゼ, デヒドログナーゼ, セルロプラスミン, モノアミンオキシゲナーゼ	
			シトクロムオキシゲナーゼ	
11	29	銅(Cu)	アスコルビン酸オキシゲナーゼ, 炭酸脱水酵素, ペプチダーゼ, アルコールデヒドログナーゼ, アルガリホスファターゼ	ヘモシアニン
12	30	亜鉛(Zn)	DNAポリメラーゼ, RNAポリメラーゼ	
15	33	ヒ素(As)		アルセバタイン
16	34	セレン(Se)	グルタチオンペルオキシゲナーゼ, キサンチンオキシゲナーゼ, アリルオキシゲナーゼ, キサンチンデヒドログナーゼ	メチルアルソニン酸, セルシシステイン
6	42	モリブデン(Mo)	ニトログナーゼなど	
6	74	タングステン(W)	ホルメートデヒドログナーゼ(好熱性古細菌)	

生命の起源—化学進化—

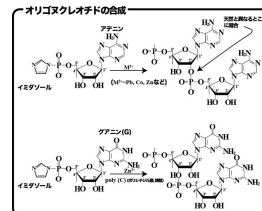


メタン、アンモニア、シアン化水素、水から、アミノ酸、糖、塩基、有機酸が合成される。これらからたんぱく質、核酸、多糖類、脂質がつくられ、酵素、膜、リボソーム、遺伝子といった生命体をつくる物質になる。

無機物質→生命へ

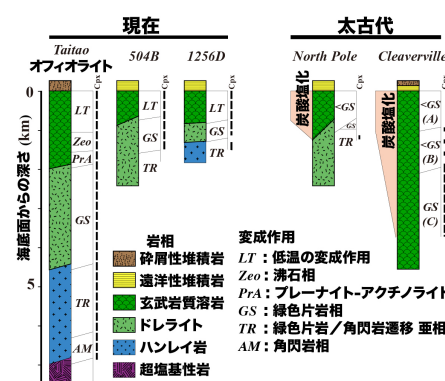
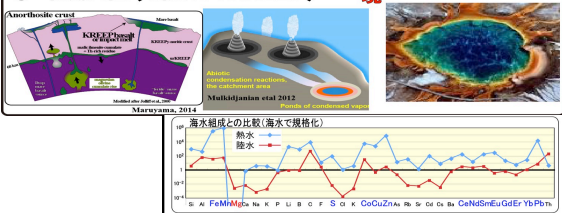
脱水縮合反応を促進させる

- (1) 「活性化アミノ酸」や「活性化ヌクレオチド」にする。
- (2) 反応を触媒する金属元素(Mg, Zn, Pb, Co, B)を加える。
- (3) 粘土鉱物や有機物の鋳型を加える。
- (4) 高温にする。加熱乾固する。

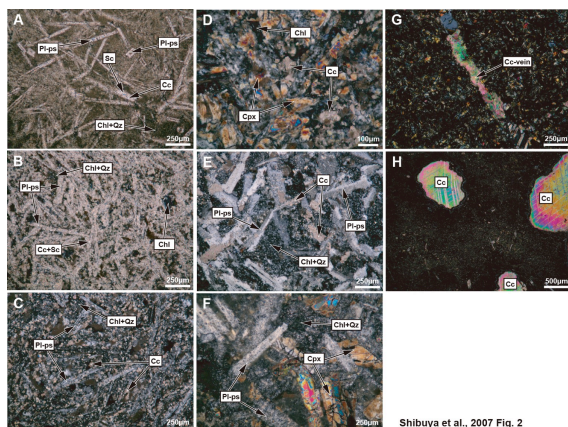


生命出現の場所

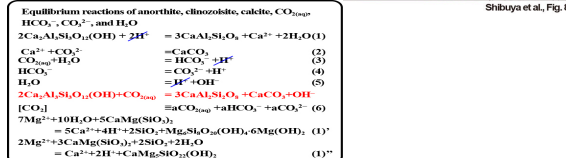
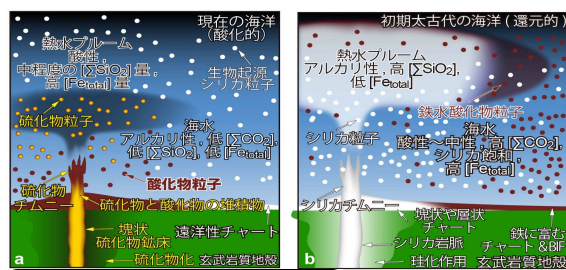
- ① 深海・熱水環境
- ①' 海底の粘土層
- ② 干潟→prebiotic moleculeの形成(粘土鉱物, 脱水縮合)
- ③ 陸上の熱水環境 (Yellowstone)
- ③' 陸上の熱水環境 + 気液分離 & 気相濃集泥湖沼
- ④ 初期大陸(斜長岩 + KREEP)



Shibuya et al. 2007

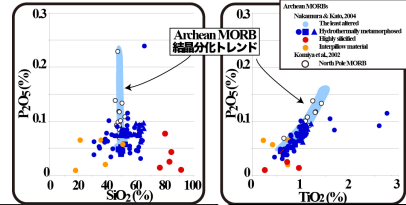
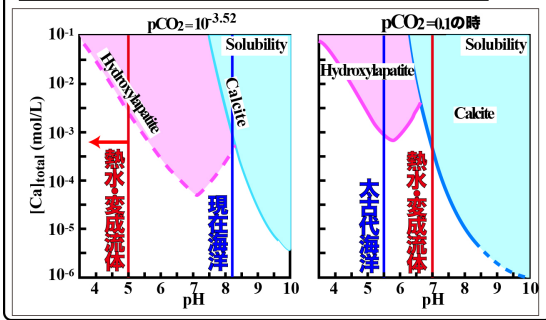


Shibuya et al., 2007 Fig. 2



Shibuya et al., Fig. 8

リン酸塩と炭酸塩の形成とその排他性



①宇宙線照射によるアンモニアと有機化合物合成

窒素分子の解離
 $N_2 \rightarrow N+N$ 945 (kJ/mol, 127 nm, 真空紫外〜極端紫外)

アンモニア分子の解離
 $NH_3 \rightarrow NH_2+H^+$ 386 (kJ/mol, 310nm 紫外線)

イオン化
 $N_2 \rightarrow N_2^++e^-$

化学進化のエネルギー源

アンモニア雲に着目

宇宙線 陽子 中性子 電子 ガンマ線

メタン アンモニア

隕石 隕鉄 コンドライト中の金属鉄 衝撃波

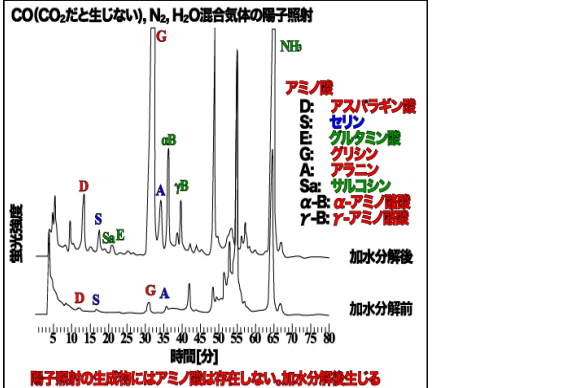
光(紫外線) 雷(放電) 高温のH₂ or CH₄が必要

地球の熱線 海洋火山 熱水噴出物

フィッシュアトロブシュ反応 メタン アンモニア

ハーバー・ボッシュ反応

①宇宙線照射によるアンモニアと有機化合物合成



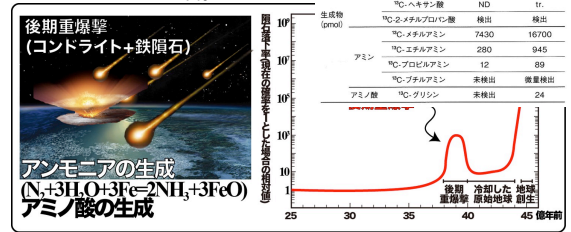
①宇宙線照射によるアンモニアと有機化合物合成

種々のエネルギーによる還元型原始大気(CO, N₂, H₂O大気)からのアミノ酸生成率

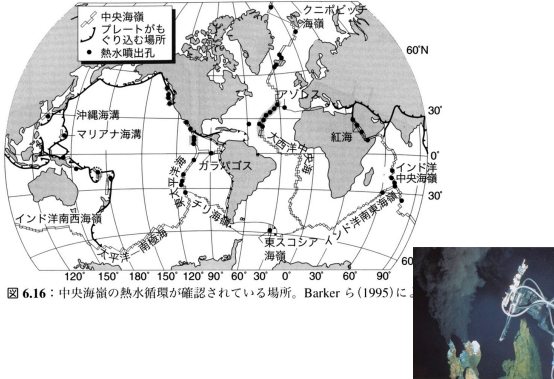
エネルギー源	エネルギー推定値 [eV/m ² /yr]	グリシンのエネルギー収率 [分子/eV]	グリシンの生成率 [分子/m ² /yr]
太陽からの輻射全体	6.8x10 ²⁸	0	0
λ<200nm(真空紫外線)	2.2x10 ²⁵	0	0
λ<150nm(真空紫外線)	9.1x10 ²³	0	0
λ<110nm(真空紫外線)	4.2x10 ²²	0	0
λ<10nm(X線)	4.2x10 ²²	8x10 ⁻⁵	3x10 ¹⁷
雷	1.8x10 ²² ~1.0x10 ²⁴	7x10 ⁻⁹	1x10 ¹³ ~7x10 ¹⁵
火山熱	3.4x10 ²²	0	0
宇宙線	2.9x10 ²¹	2x10 ⁻⁴	6x10 ¹⁷
隕石衝突	1.0x10 ²²	2x10 ⁻⁷	2x10 ¹⁵

②隕石衝突モデル

- ①衝撃波によるアミノ酸合成
- ②還元物質(Fe)の供給によるアンモニア合成

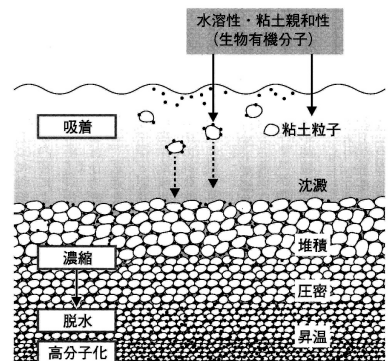


(3) 熱水について



②高分子化(多くは脱水縮合反応)

- ①地下(高温 高圧下+粘土鉱物の役割)での合成





有機物の微生物による分解

好熱的分解
 $(CH_2O)_n(NH_2)_mH_2PO_4 + 2S_8 \Rightarrow 106CO_2 + 16NH_3 + H_2PO_4 + 106H_2O$

嫌気的分解
メタン生成 (厭酸菌)
 $(CH_2O)_n(NH_2)_mH_2PO_4 + 2(2n+2)CO \Rightarrow 33CO_2 + 12nH_2O \Rightarrow 48SiHCO_3 + 16NH_3 + HPO_4^{2-} + 212Me^+$
 $(CH_2O)_n(NH_2)_mH_2PO_4 + 424e(OH)_2 + 756CO \Rightarrow 862HCO_3 + 16NH_3 + HPO_4^{2-} + 424e^- + 304H_2O$
硫酸還元
 $(CH_2O)_n(NH_2)_mH_2PO_4 + 2S_8 \Rightarrow 39CO_2 + 14HCO_3 + 53CH_4 + 16NH_3 + H_2PO_4^{2-}$
 $(CH_2O)_n(NH_2)_mH_2PO_4 + 424e(OH)_2 + 756CO \Rightarrow 862HCO_3 + 16NH_3 + HPO_4^{2-} + 424e^- + 304H_2O$
メタン生成 (厭酸菌)
 $(CH_2O)_n(NH_2)_mH_2PO_4 + 14H_2O \Rightarrow 39CO_2 + 14HCO_3 + 53CH_4 + 16NH_3 + H_2PO_4^{2-}$

嫌気的
 $6(CH_2O)_n(NH_2)_mH_2PO_4 \Rightarrow 106CH_3COOH + 106CH_3COOH + 212CH_3COOH + 318CO_2 + 102H_2 + 192NH_3 + 12H_2PO_4$

イオウを含む代謝系
 $2HS + 2CO \Rightarrow 3HS + SO_2 + 2H^+$
 $2S + CO_2 + H_2O \Rightarrow 2CH_2O + SO_2 + 2H^+$
 $2S + 2CO_2 + H_2O \Rightarrow 2CH_2O + SO_2 + 2H^+$
メタンを含む代謝系
 $CH_3COO + H_2O \Rightarrow CH_4 + HCO_3^-$
メタン生成 (酢酸還元型メタン生成)

微生物による有機物の固定

炭素固定
光合成菌 (Fe²⁺) 酸化
 $4Fe^{2+} + HCO_3^- + 10H_2O \Rightarrow 4Fe(OH)_3 + (CH_2O) + 7H^+$
 $4Fe^{2+} + CO_2 + 11H_2O \Rightarrow (CH_2O) + 4Fe(OH)_3 + 8H^+$
イオウを含む代謝系
 $2HS + CO_2 \Rightarrow CH_2O + H_2O + 2S^0$
 $H_2S + 2CO_2 + H_2O \Rightarrow 2CH_2O + SO_2 + 2H^+$
 $2S^0 + 3CO_2 + 5H_2O \Rightarrow 3CH_2O + 2SO_4^{2-} + 4H^+$
メタンを含む代謝系
 $CO_2 + 4H_2 \Rightarrow CH_4 + 2H_2O$
メタン生成 (炭酸還元型メタン生成)

化学合成菌 (鉄酸化)
 $4Fe^{2+} + 9/4O_2 + 2H^+ \Rightarrow 2Fe_2O_3 + H_2O$
 $Mn^{2+} + 9/4O_2 + 2H^+ \Rightarrow Mn_2O_3 + 2H_2O$
 $CH_4 + 9/4O_2 \Rightarrow HCO_3^- + 19/4H_2O$

嫌気的光合成-鉄酸化
嫌気的光合成-鉄酸化
嫌気的光合成-硫化物酸化
嫌気的光合成-硫化物酸化
嫌気的光合成-イオウ酸化
メタン生成 (炭酸還元型メタン生成)
メタン生成 (酢酸還元型メタン生成)
嫌気的共生光合成

有機物の微生物による分解

好熱的分解
鉄還元
 $(CH_2O)_n(NH_2)_mH_2PO_4 + 424e(OH)_2 + 756CO \Rightarrow 862HCO_3 + 16NH_3 + HPO_4^{2-} + 424e^- + 304H_2O$
メタン生成 (厭酸菌)
 $(CH_2O)_n(NH_2)_mH_2PO_4 + 14H_2O \Rightarrow 39CO_2 + 14HCO_3 + 53CH_4 + 16NH_3 + H_2PO_4^{2-}$

嫌気的
 $6(CH_2O)_n(NH_2)_mH_2PO_4 \Rightarrow 106CH_3COOH + 106CH_3COOH + 212CH_3COOH + 318CO_2 + 102H_2 + 192NH_3 + 12H_2PO_4$

イオウを含む代謝系
 $2HS + 2CO \Rightarrow 3HS + SO_2 + 2H^+$
イオウ不活化反応
 $2S + CO_2 + H_2O \Rightarrow 2CH_2O + SO_2 + 2H^+$
 $2S + 2CO_2 + H_2O \Rightarrow 2CH_2O + SO_2 + 2H^+$
メタンを含む代謝系
 $CH_3COO + H_2O \Rightarrow CH_4 + HCO_3^-$
メタン生成 (酢酸還元型メタン生成)

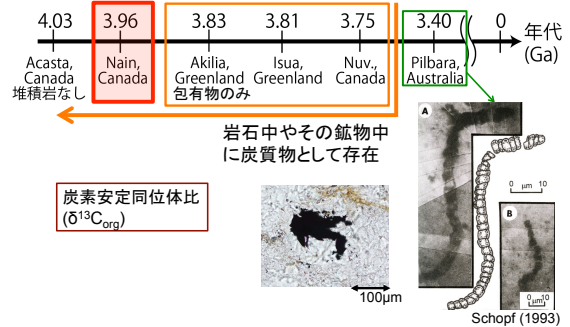
微生物による有機物の固定

炭素固定
光合成菌 (Fe²⁺) 酸化
 $4Fe^{2+} + HCO_3^- + 10H_2O \Rightarrow 4Fe(OH)_3 + (CH_2O) + 7H^+$
 $4Fe^{2+} + CO_2 + 11H_2O \Rightarrow (CH_2O) + 4Fe(OH)_3 + 8H^+$
イオウを含む代謝系
 $2HS + CO_2 \Rightarrow CH_2O + H_2O + 2S^0$
 $H_2S + 2CO_2 + H_2O \Rightarrow 2CH_2O + SO_2 + 2H^+$
 $2S^0 + 3CO_2 + 5H_2O \Rightarrow 3CH_2O + 2SO_4^{2-} + 4H^+$
メタンを含む代謝系
 $CO_2 + 4H_2 \Rightarrow CH_4 + 2H_2O$
メタン生成 (炭酸還元型メタン生成)

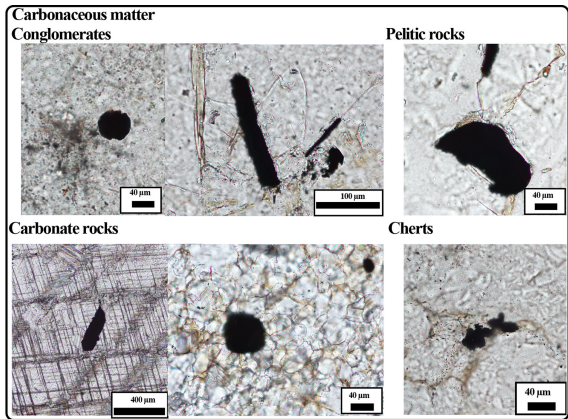
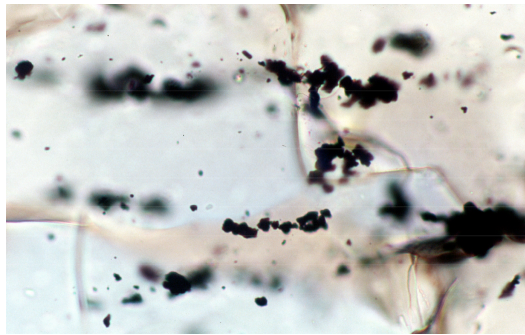
化学合成菌 (鉄酸化)
 $4Fe^{2+} + 9/4O_2 + 2H^+ \Rightarrow 2Fe_2O_3 + H_2O$
 $Mn^{2+} + 9/4O_2 + 2H^+ \Rightarrow Mn_2O_3 + 2H_2O$
 $CH_4 + 9/4O_2 \Rightarrow HCO_3^- + 19/4H_2O$

嫌気的光合成-鉄酸化
嫌気的光合成-鉄酸化
嫌気的光合成-硫化物酸化
嫌気的光合成-硫化物酸化
嫌気的光合成-イオウ酸化
メタン生成 (炭酸還元型メタン生成)
メタン生成 (酢酸還元型メタン生成)
嫌気的共生光合成

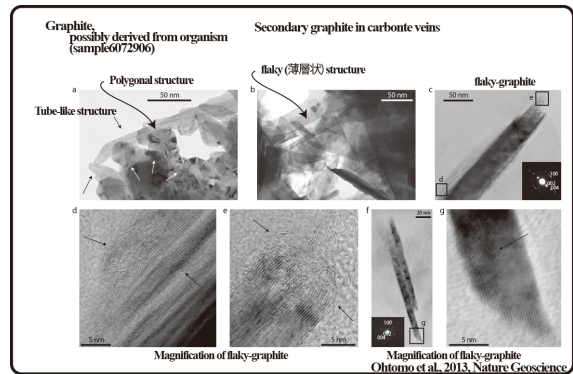
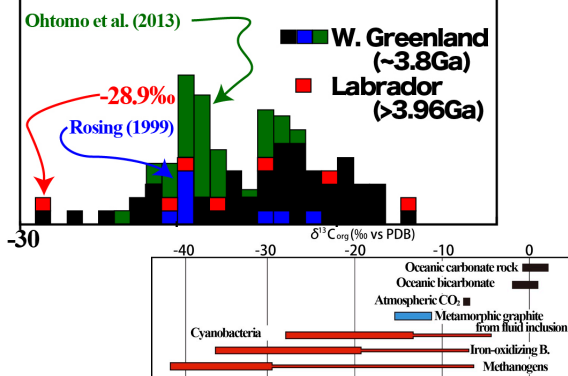
初期生命体の痕跡

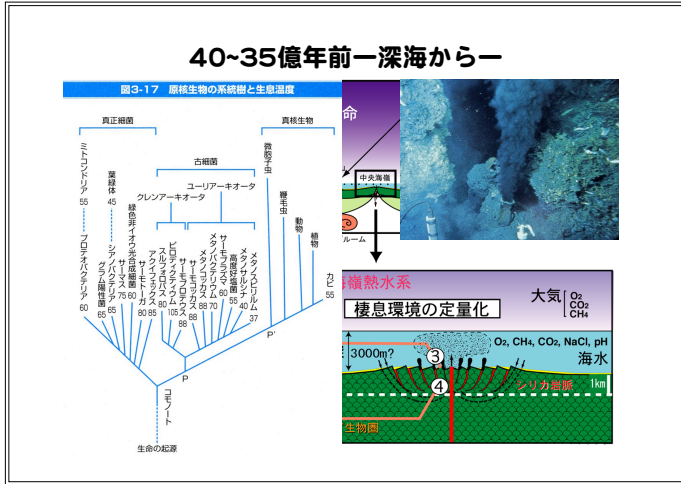
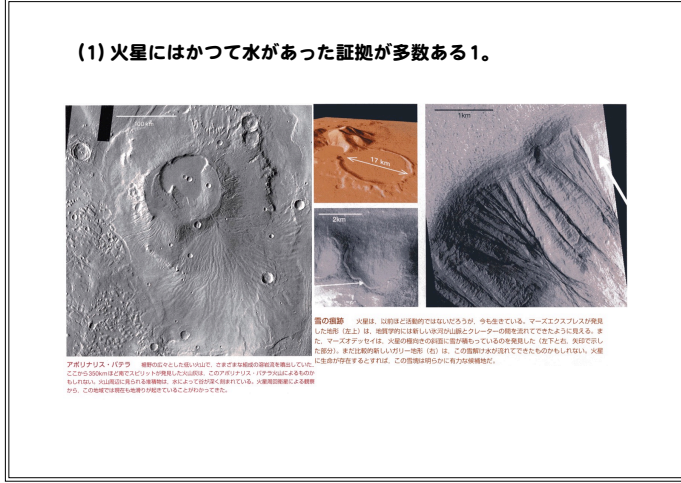
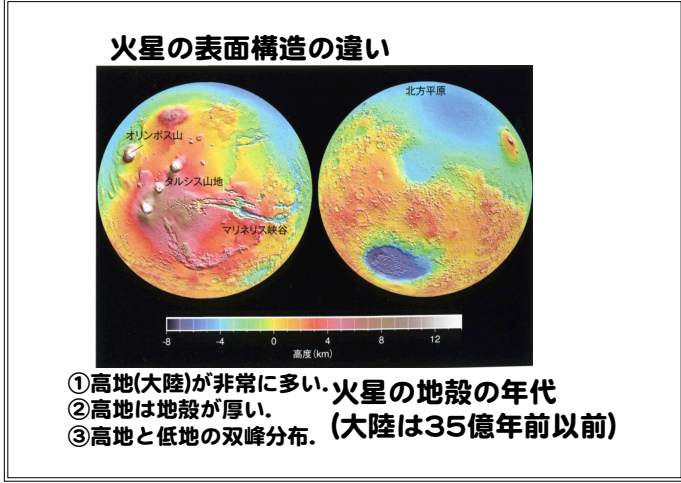
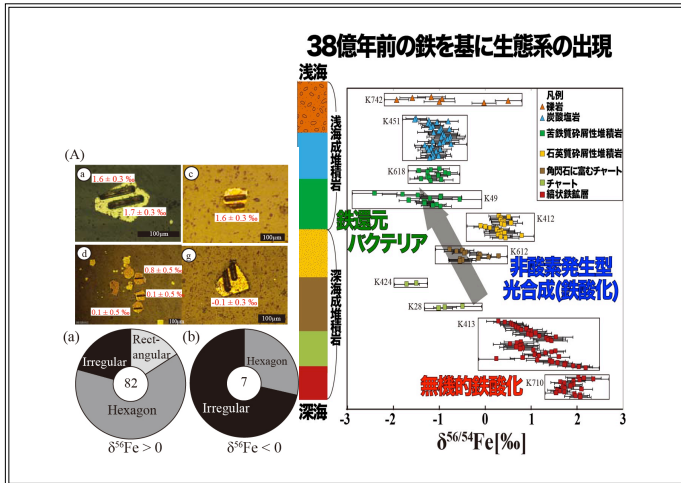
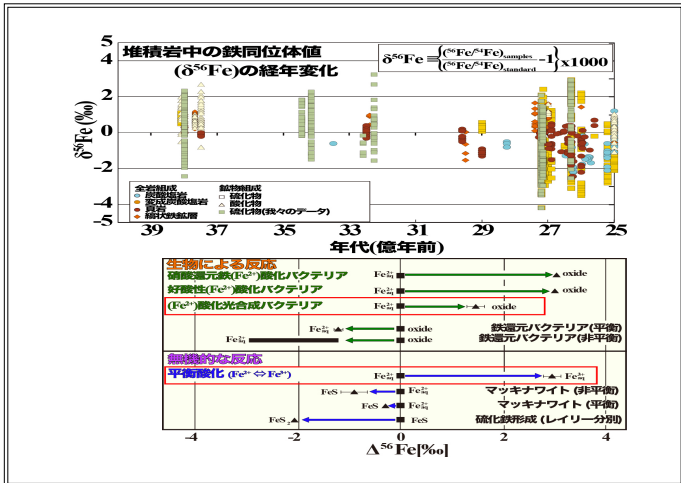


最古生命の痕跡

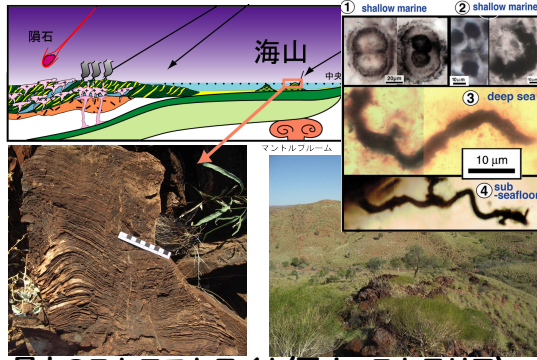


The oldest evidence for life





35億年前—生命の多様化, 光合成の開始—

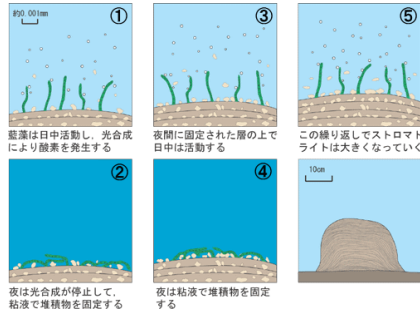


最古のストロマトライト(西オーストラリア)

ストロマトライト —酸素発生型光合成細菌：シアノバクテリア—



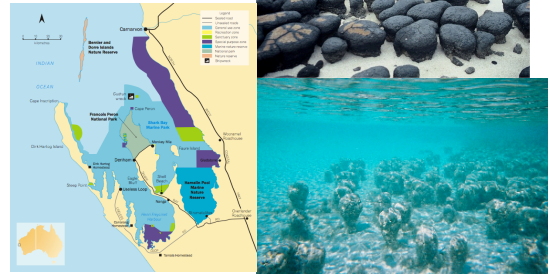
ストロマトライトの成長



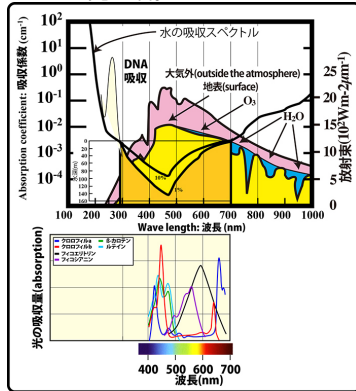
酸素発生型光合成の開始と大気酸素の増加

現在の地球にある“太古”の海

(1) 高塩分濃度
—シアノバクテリア
ストロマトライト—

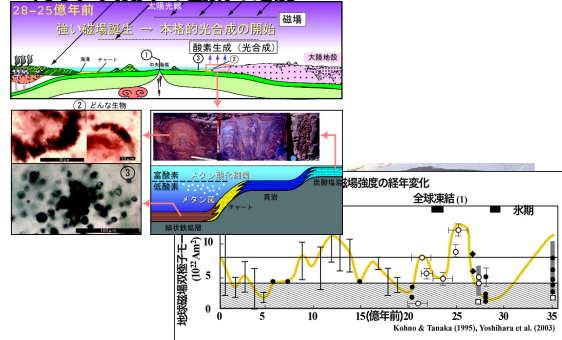


(4) 植物プランクトンと光合成

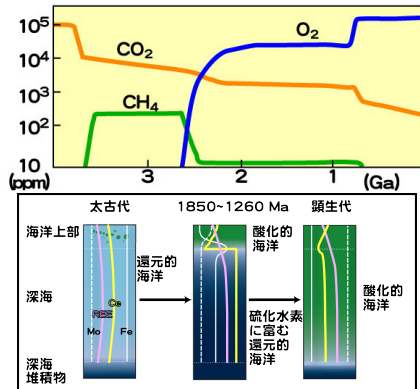


27億年前頃の地球磁場の発達

浅海域に大規模に光合成生物(シアノバクテリア)が出現
→海水/大気中の酸素の増加



大気・海洋の酸素濃度の上昇



(3) 縞状鉄鉱層型

(1) 鉄



縞状鉄鉱層

18億年前以前に見られる

海水中の Fe^{2+} が酸化されて、 Fe^{3+} になり、沈殿($FeO(OH)$)

縞状マンガン層

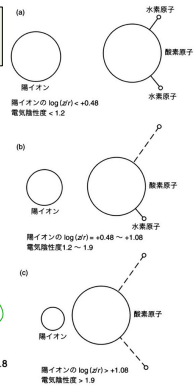
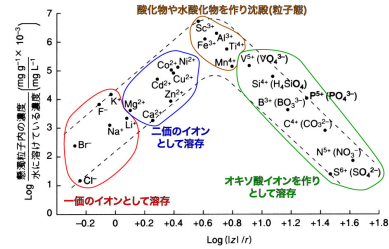
23億年前

海水中の Mn^{2+} が酸化されて、 Mn^{3+} または Mn^{4+} になり、沈殿

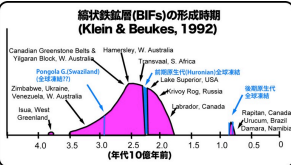
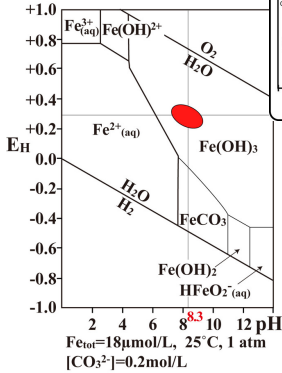


(1)堆積性鉱床: Fe, Mn, U, Pについて

→水溶液(海水, 河川, 地下水)への溶け易さと、そこからの沈殿

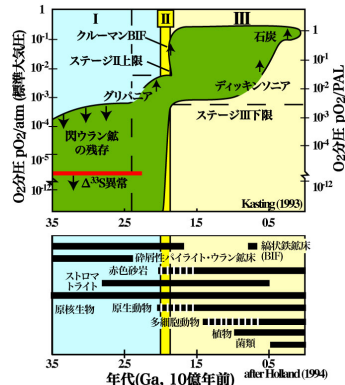


Feについて



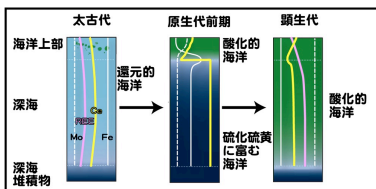
鉄は Fe^{2+} だと可溶,
 Fe^{3+} だと不溶
錯体 $Fe(H_2O)_6^{2+}$, $Fe(H_2O)_6^{3+}$
 $Fe(HCO_3)_2(aq)$

大気・海洋の酸素濃度の上昇

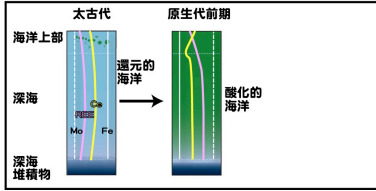


大気・海洋の酸素濃度の上昇

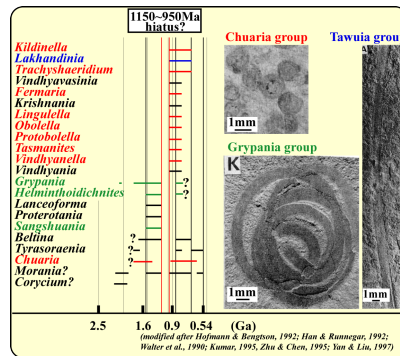
Canfieldモデル



Cloud モデル



19億年前、macrofossilsの出現。

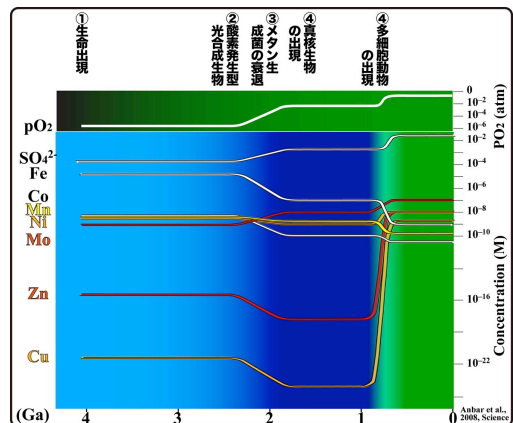


大きき的にも真核生物

最古の多細胞生物は？

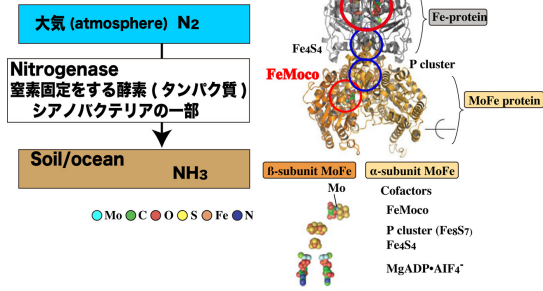


These fossils of *Bangiomorpha pubescens* are 1.2 billion years old. 1250- to 750-million-year-old Hunting Formation, Somerset Island, arctic Canada: modern bangiophyte red algaに似ている(Butterfield, 2000).



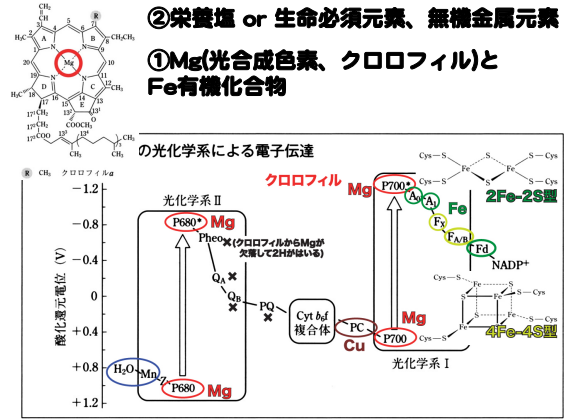
② 栄養塩 or 生命必須元素、無機金属元素

②Mo(Nitrogenase, 窒素固定に使われる酵素(タンパク質))



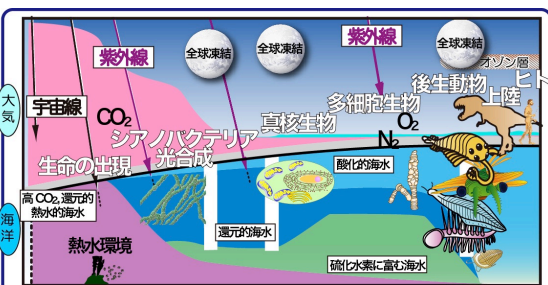
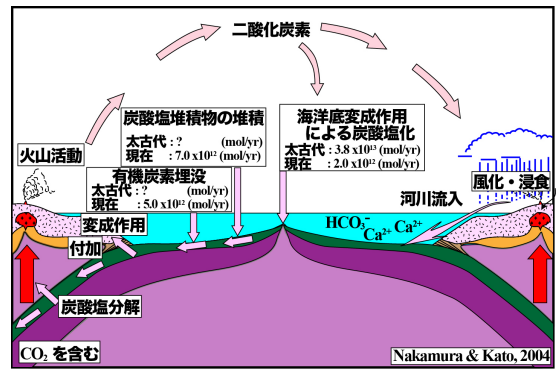
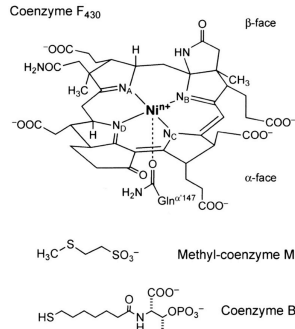
② 栄養塩 or 生命必須元素、無機金属元素

①Mg(光合成色素、クロロフィル)と Fe有機化合物

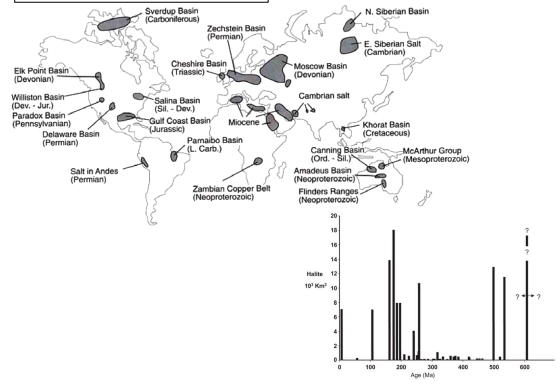


③ 栄養塩 or 生命必須元素、無機金属元素

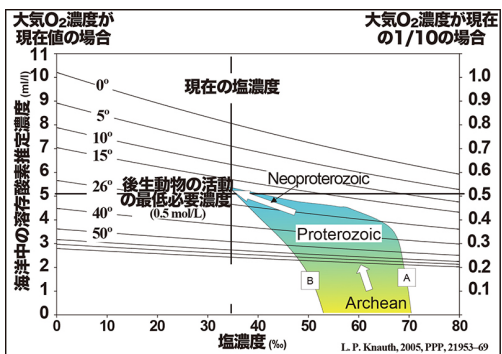
③Ni(メタン生成菌やメタン酸化菌(タンパク質))



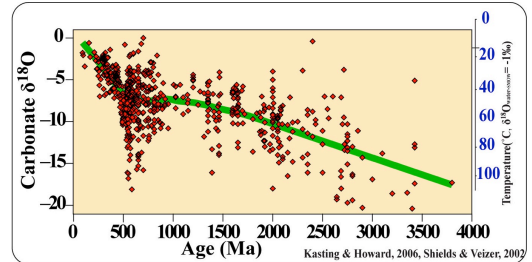
地球史と蒸発岩



古海水の塩濃度組成の変化



Carbonateの酸素同位体と温度



- (0) 昔は海水温が高かった?
- (1) 海水の酸素同位体の経年変化?
(Veizer et al., 1999; Wallmann, 2001)
⇨ 海洋地殻の酸素同位体 (Muehlenbachs 1998 など)
- (2) 炭酸塩の二次的な酸素同位体移動