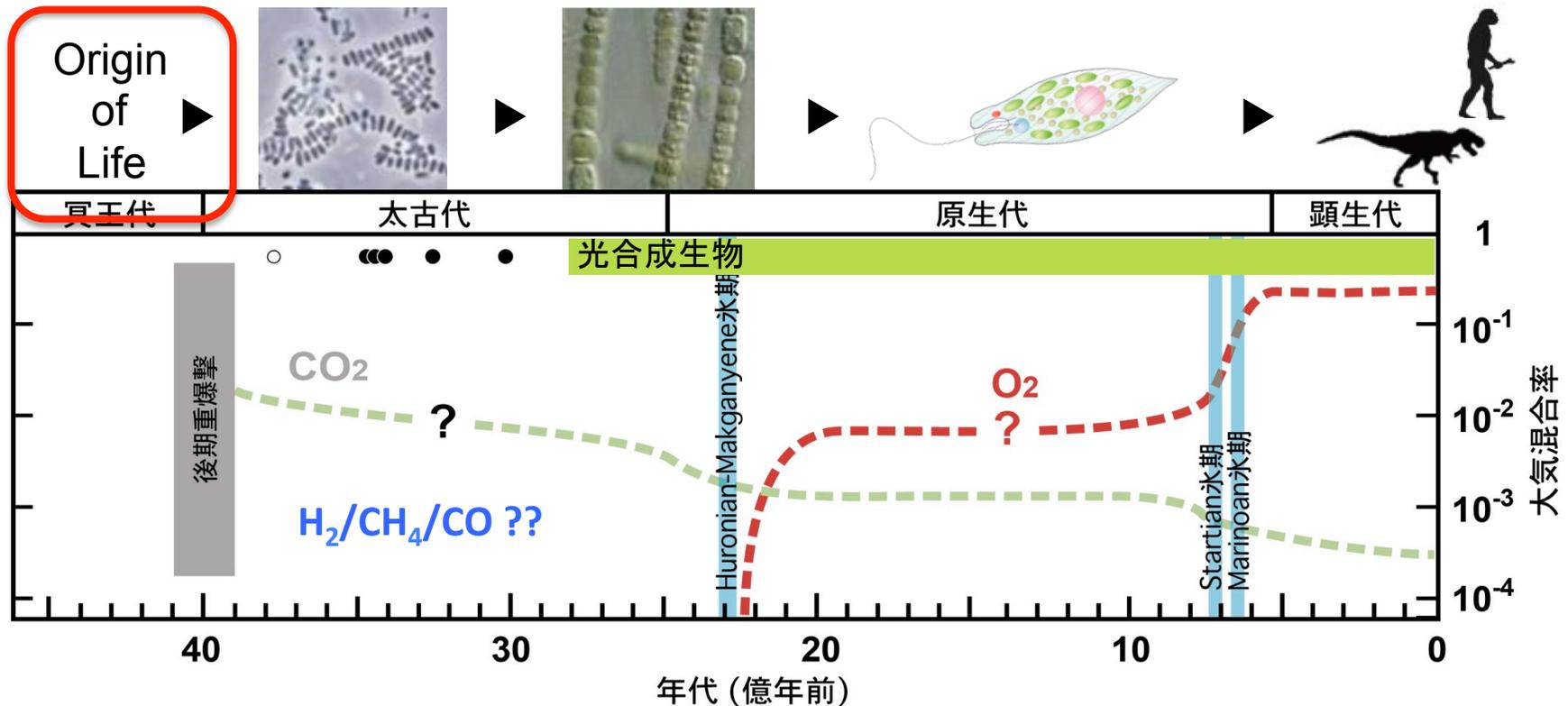


# 初期地球環境と生物進化

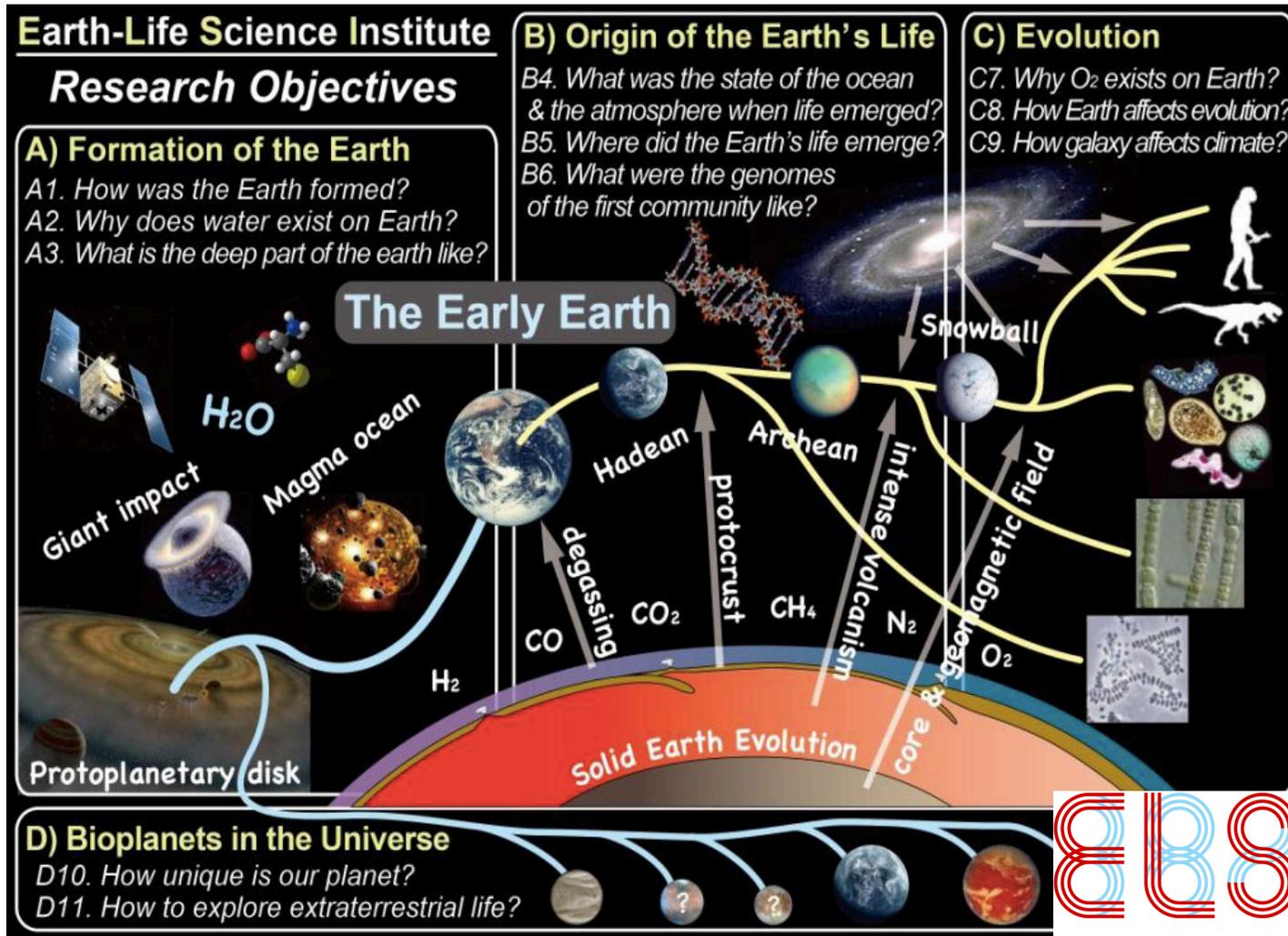
上野 雄一郎 (東工大・地惑専攻准教授 / 地球生命研究所API)

- 1日目午後 (1) 地球形成と初期大気 (冥王代)
- 2日目午前 (2) **地球生命の起源**
- 2日目午後 (3) 光合成と酸素上昇 (太古代/原生代)
- 3日目午前 (4) カンブリア爆発 (原生代/顕生代)



# はじめに

ELSI (エルシー) = 地球生命研究所は、  
地球と生命の起源を研究する国際研究所です。



# Thanks to ELSI members !



Eric Smith



Jim Cleaves



Joe Kirschvink



Shige Maruyama



Masashi Aono



Norio Kitadai



Alexis Gilbert



Masa Kameya



Tokyo Tech



EARTH-LIFE SCIENCE INSTITUTE  
TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY

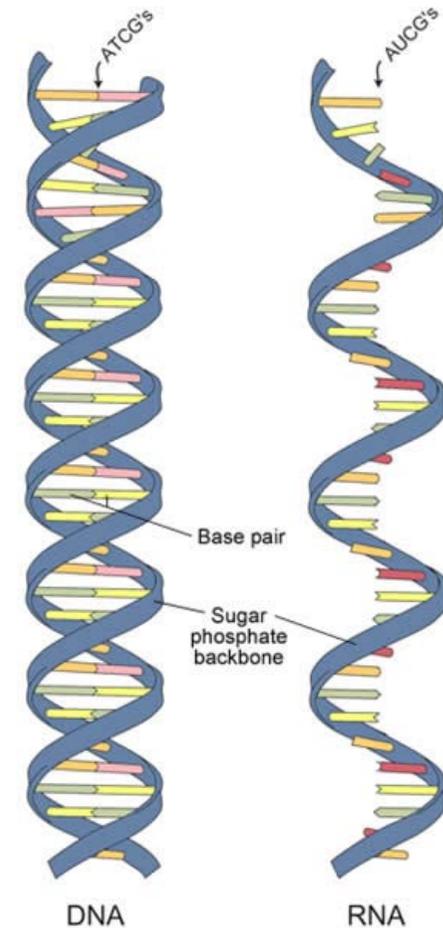
# 目次

## 1) これまでの生命起源シナリオと問題点

- 原始スープ/化学進化
- RNA world 仮説
- 4つの壁
  1. Tar Problem
  2. Water Problem
  3. Dilution Problem
  4. CO<sub>2</sub> Problem

## 2) 地球生命起源: いまやっていること

- 初期地球再考
- Proto-metabolism
- モノ作りからプロセス作りへ



そのまえに、、、

## 「生命の起源」

The Origin of Life ← 地球生命の起源

Origins of Life (C→Si / A-Life / 人工生物)

## 「生命」の定義

- ・ 膜 + 代謝 + 自己複製 (+ 進化)

- ・ NASAの定義 Joyce (1994)

“A self-sustaining system capable of Darwinian evolution”

(ダーウィン進化が可能な自己保存システム)





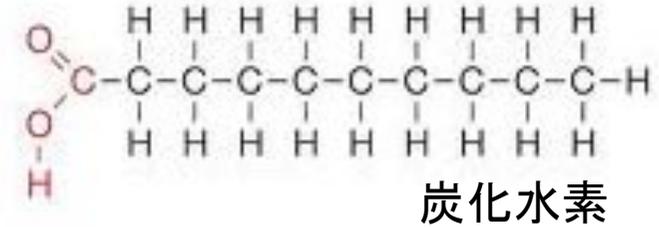
# 生物なしに、生物の構成要素 (building block) が作られたはず

惑星にありふれた無機物

$N_2 / H_2O / CO_2$

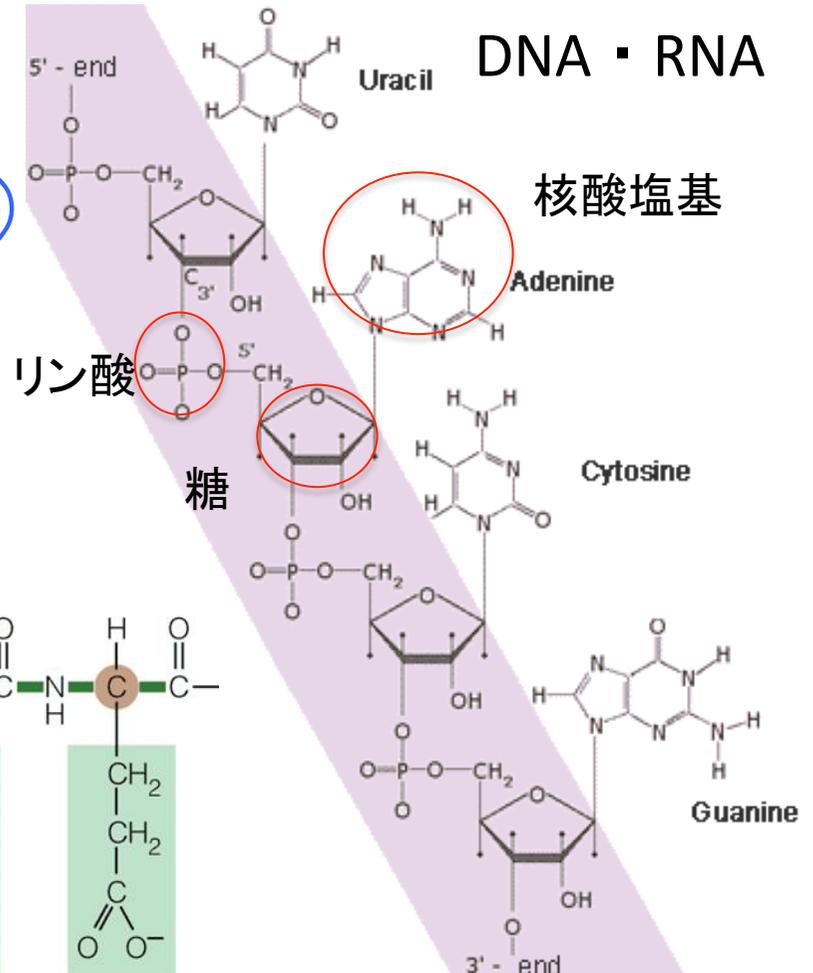
$H_2 / CH_4 / NH_3 / CO$

膜



?

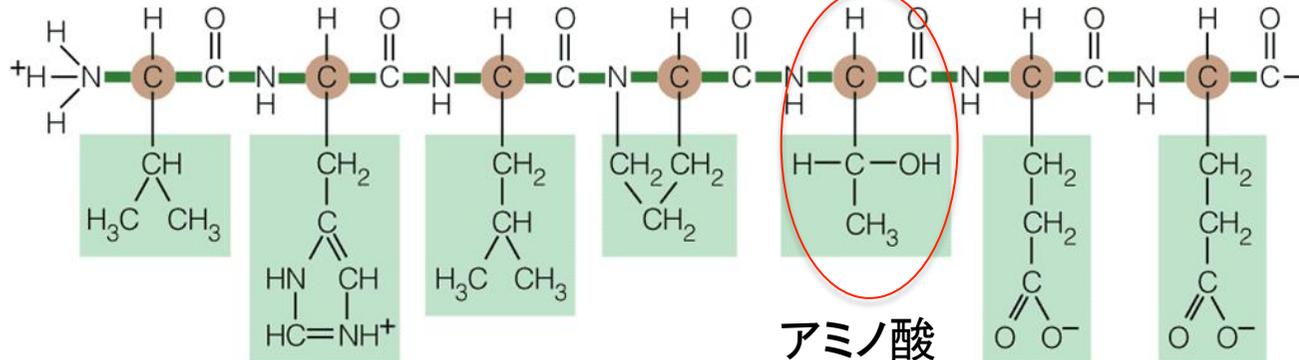
複製 (遺伝)



?

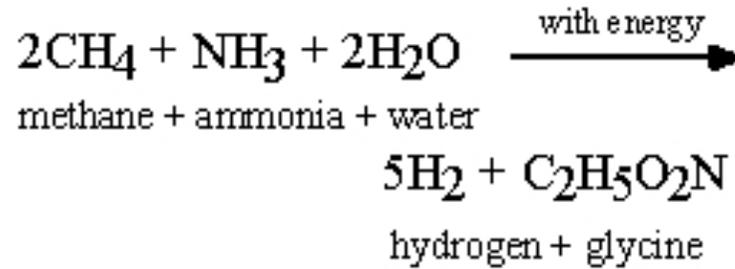
代謝(酵素)

© 2003 Brooks/Cole - Thomson Learning

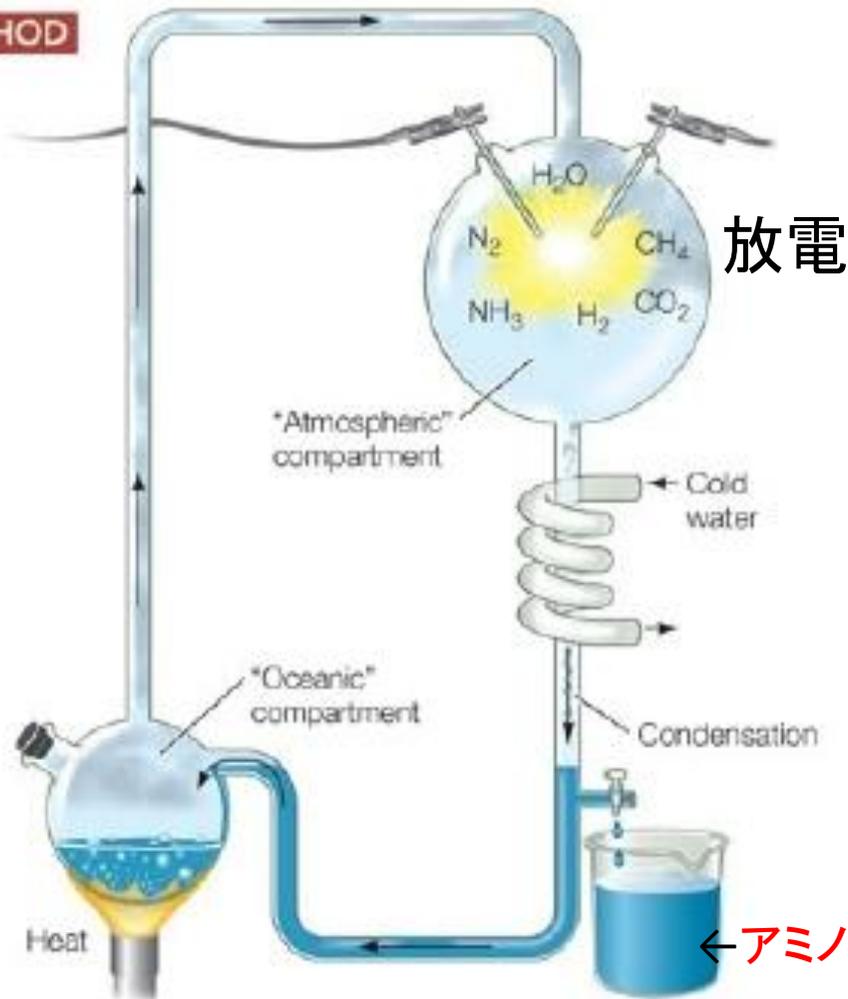


# Prebiotic Chemistry (前生物化学)

## Miler & Urey 実験

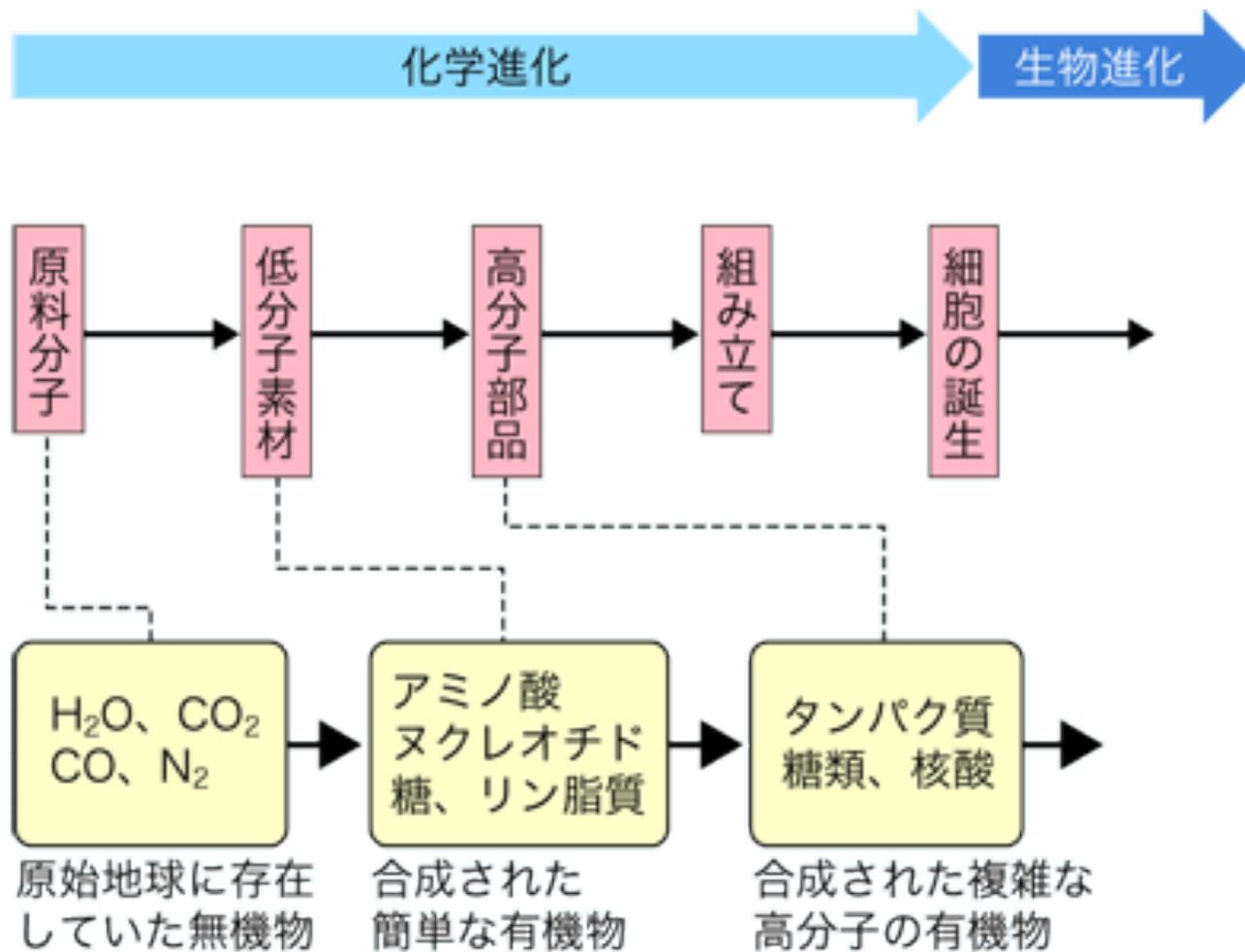
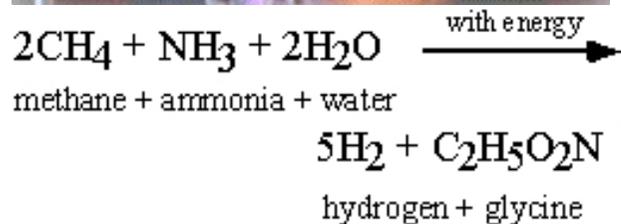
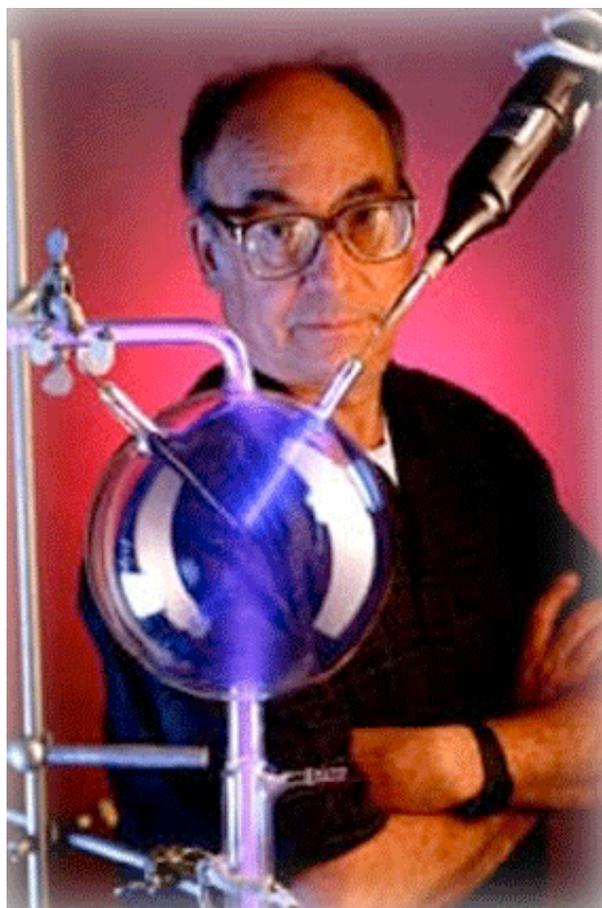


METHOD



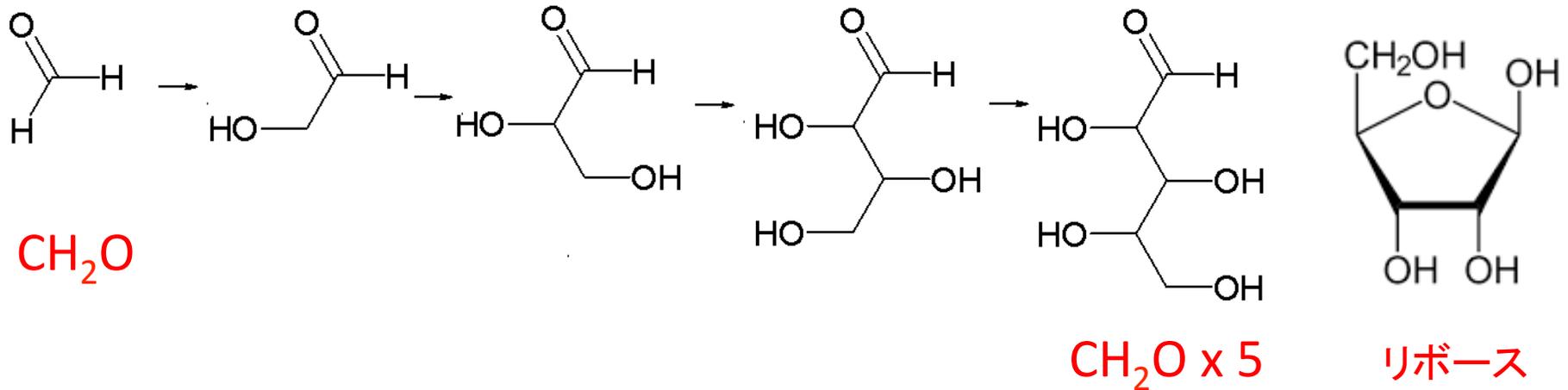
← アミノ酸・核酸塩基・糖・有機酸(炭化水素)

# 化学進化 (単純な化合物から複雑な分子へ)

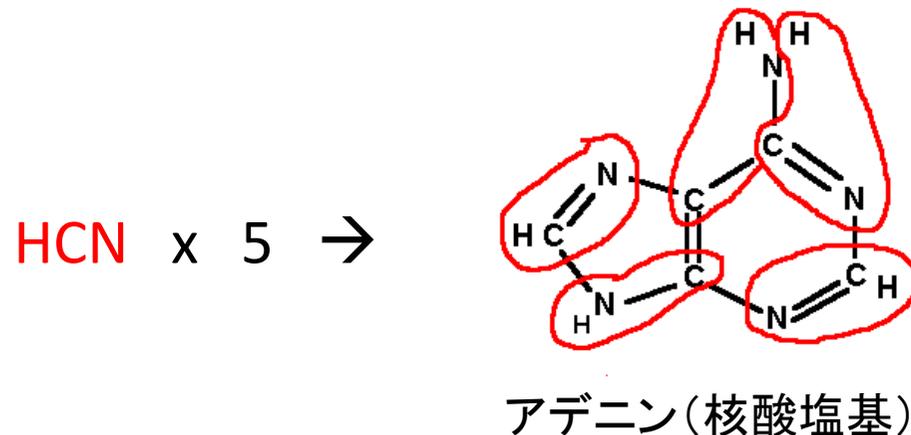


# 化学進化（単純な化合物から複雑な分子へ）

## 例1: ホルムアルデヒドから糖へ（ホルモース反応）



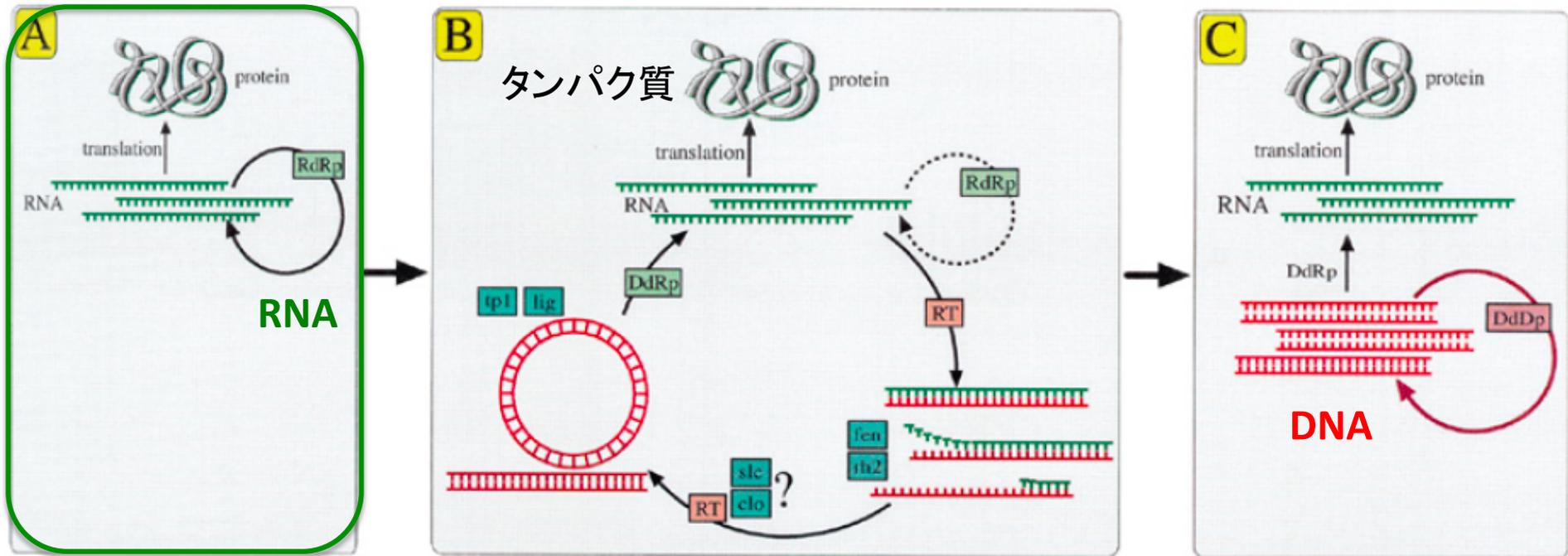
## 例2: シアン化水素から核酸塩基へ





# RNA world

情報も酵素活性もRNAが担う時代（はじめにDNAは無かった）



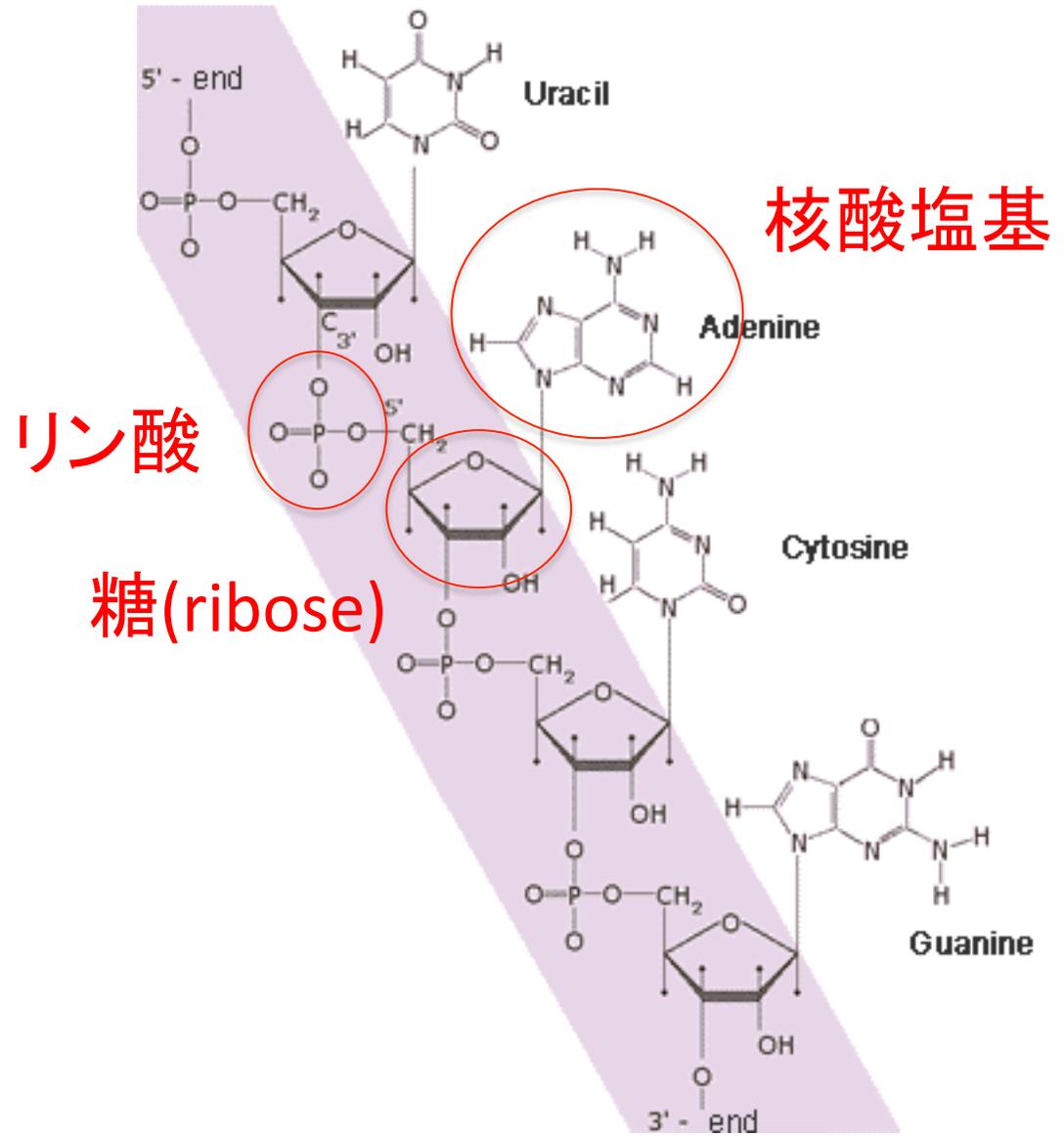
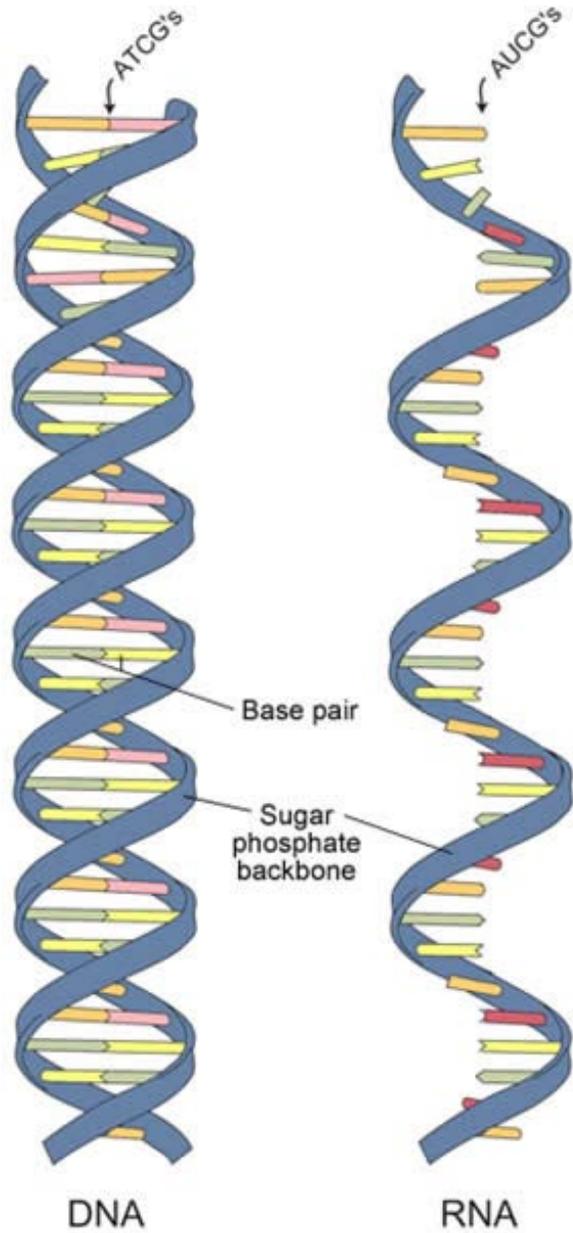
Leipe et al. (1999)

- ・リボザイムの発見（酵素活性のあるRNA）
- ・逆転写酵素の発見（RNAからDNAを合成できる）

But...

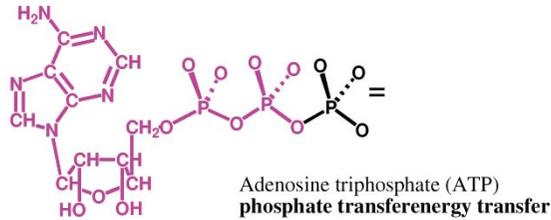
RNAを複製するRNAはまだ仮説（発見されていない）  
RNAは不安定な化合物（なぜ生き残れた？）

# RNA: リボ核酸

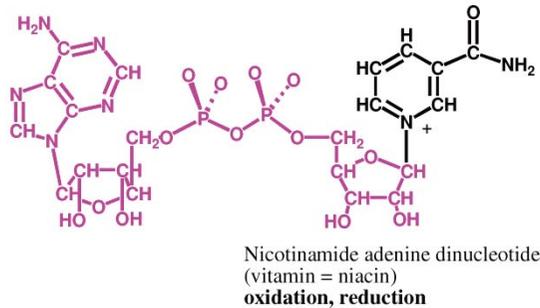


# RNA worldのなごり

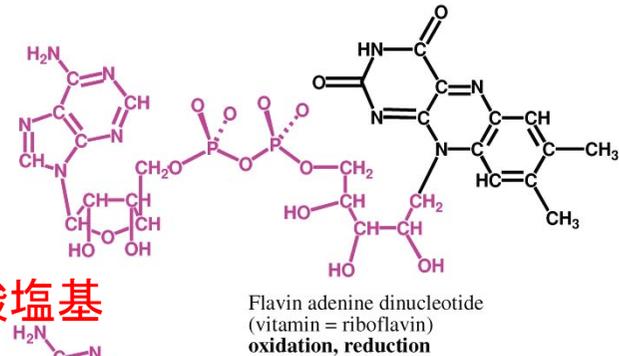
# 代謝はタンパク質(酵素) + 補酵素



ATP エネルギー代謝の基本

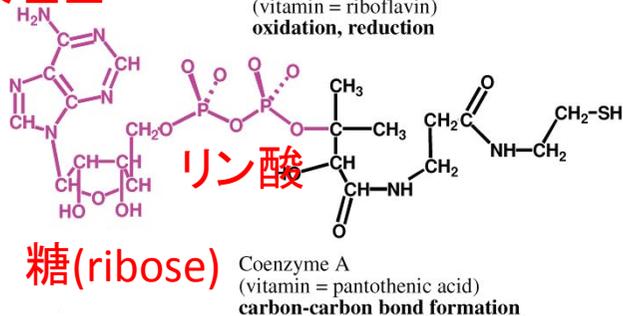


NAD 酸化還元反応



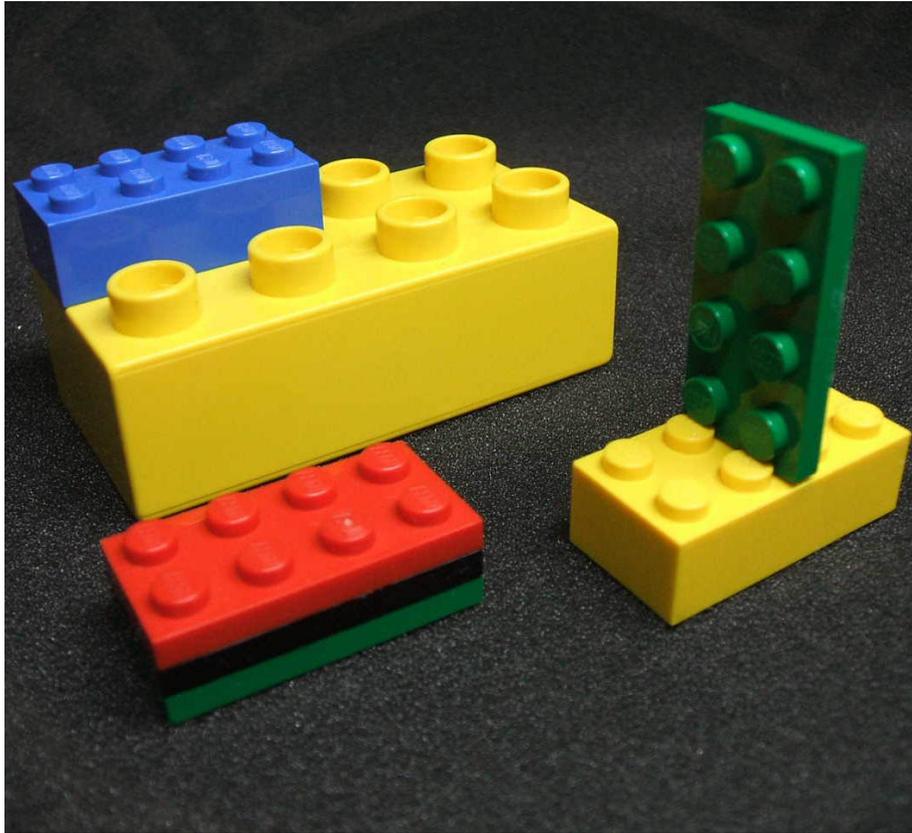
FAD 酸化還元反応

核酸塩基



CoA(補酵素A) C-C結合形成

“限られたモジュール”の組み合わせ  
で無数の可能性を生み出す。



アミノ酸: 20種 (L型)  
核酸塩基: 5種 ATGC(U)  
糖: ribose/deoxyribose  
⋮



# ポイント

## 1) これまでの生命起源シナリオ

- 化学進化:  
低分子から高分子を作る非生物過程は存在する  
生命起源のある段階では **RNA world** があった。
- 遺伝**情報**と複製**機能**を備えた分子群の登場:  
\* その後は進化でより複雑なものができる。  
より高機能の分子群が選択される(ダーウィン進化)
- 選択性:  
生命は数種の基本分子をつなげて多様な機能をもたせることの可能なシステム

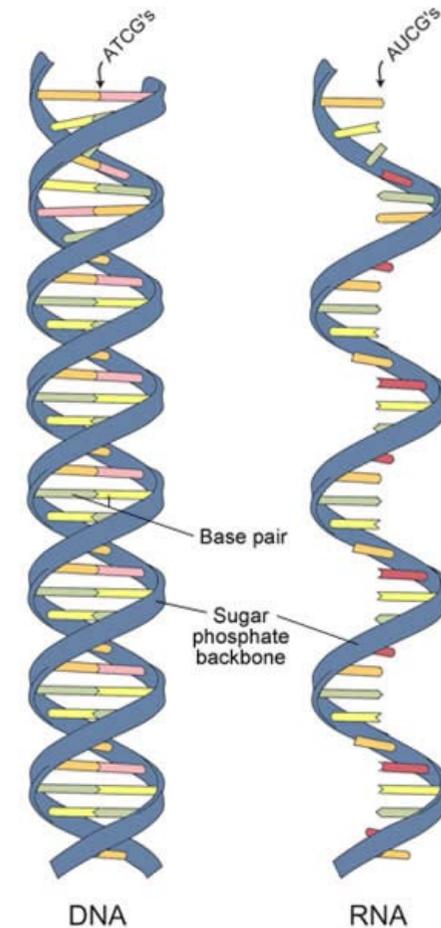
# 目次

## 1) これまでの生命起源シナリオと問題点

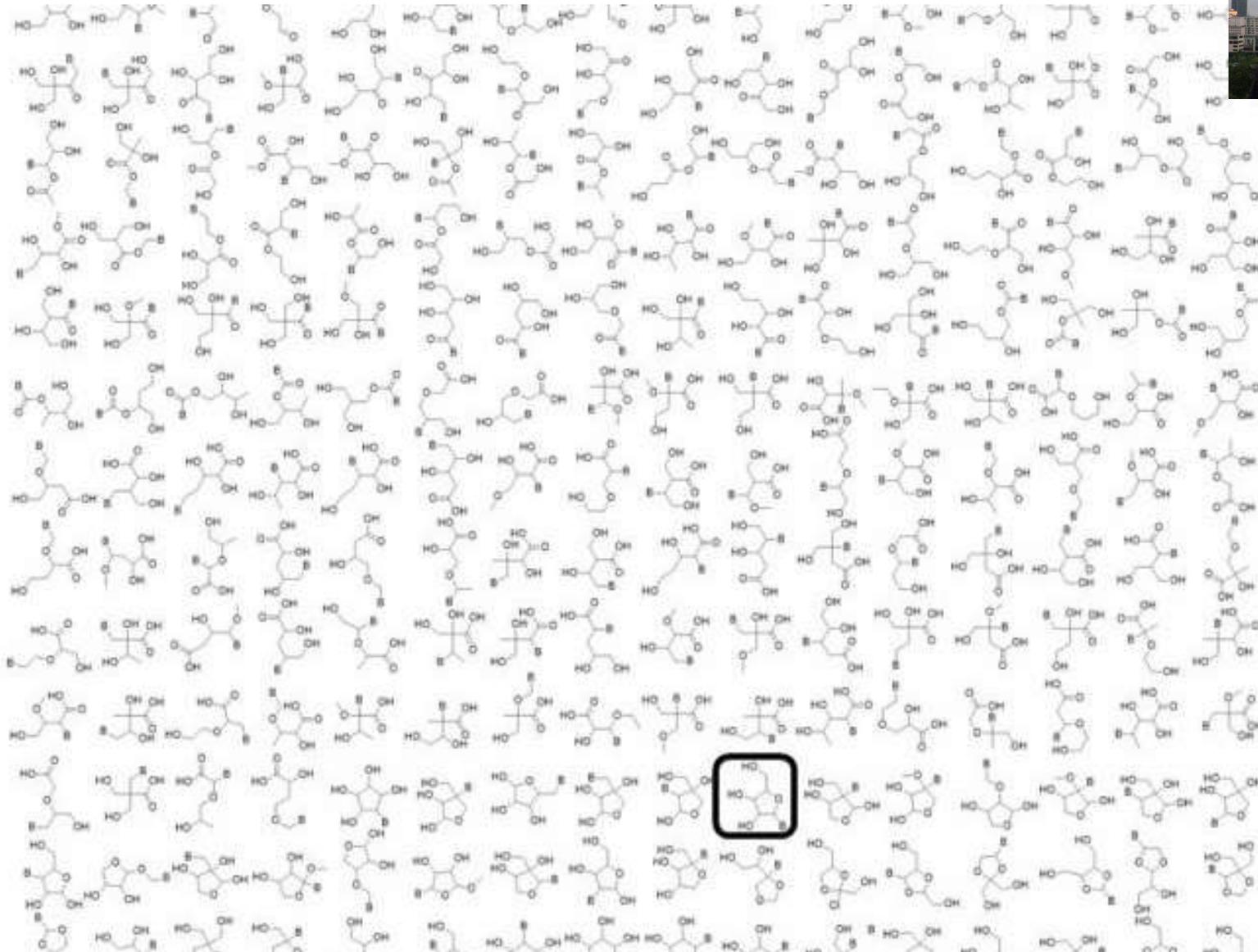
- 原始スープ/化学進化
- RNA world 仮説
- **4つの壁**
  1. Tar Problem
  2. Water Problem
  3. Dilution Problem
  4. CO<sub>2</sub> Problem

## 2) 地球生命起源: いまやっていること

- 初期地球再考
- Proto-metabolism
- モノ作りからプロセス作りへ



# 生物分子の選択性



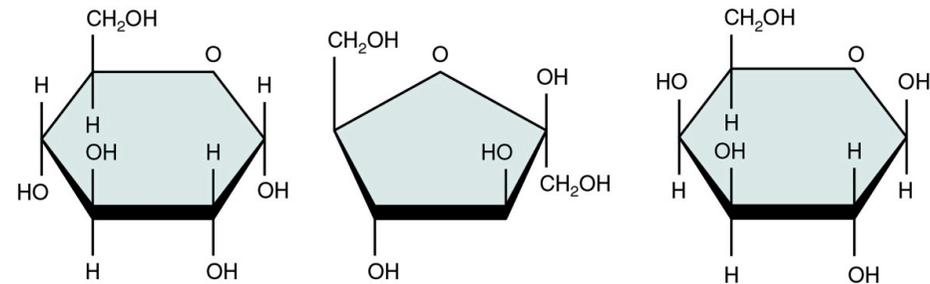
The 227 isomers of RNA computed by Cleaves et al. (2015).  
The biological isomer is highlighted with a black cartouche.

# 生命起源の壁(1): “Tar Problem”

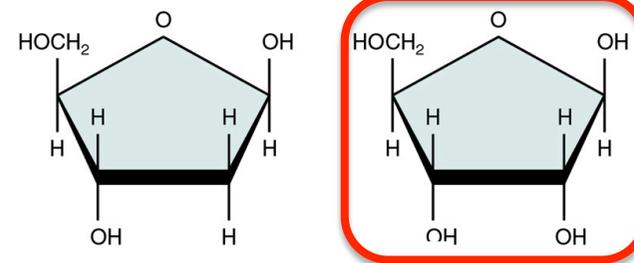
目的の化合物(だけ)をどう作るか？(RNAのriboseの場合)

- ・無機的に糖を作るのはある意味簡単(例:ホルモース反応)

HCHO (アルカリで200°C加熱) ↓



(a) Hexoses



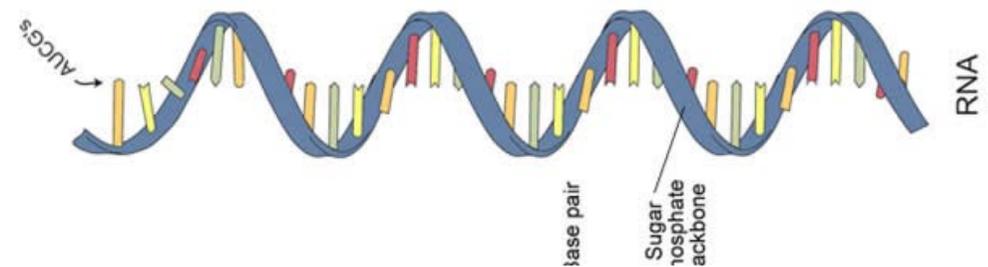
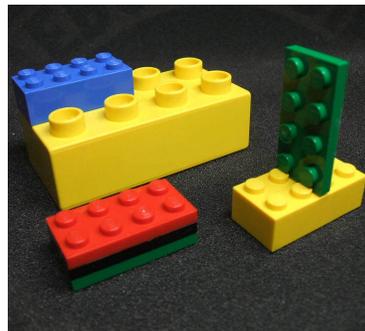
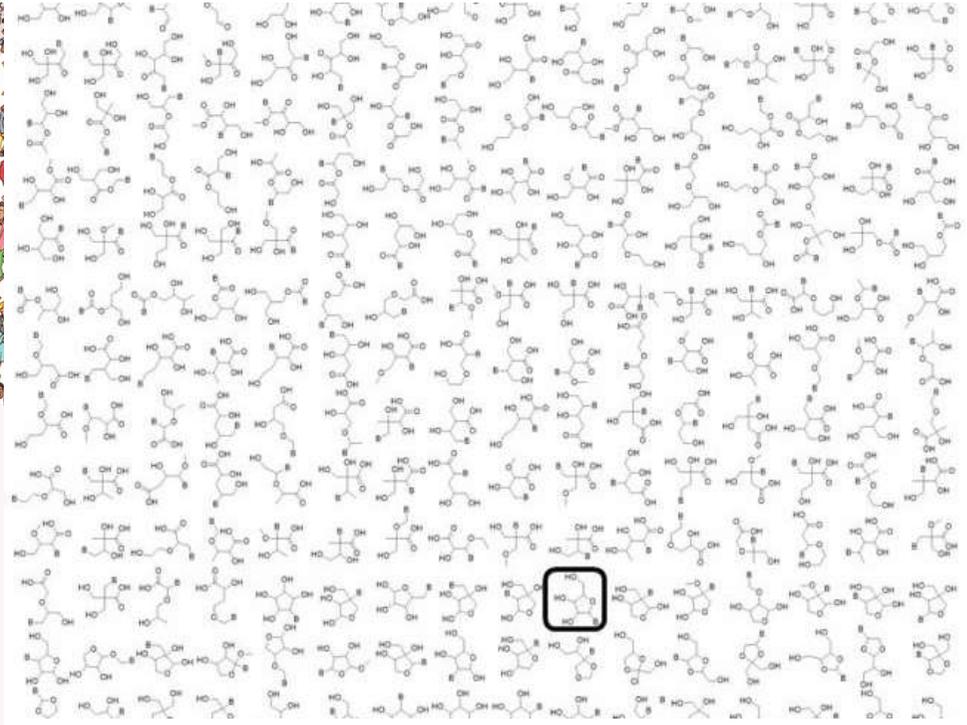
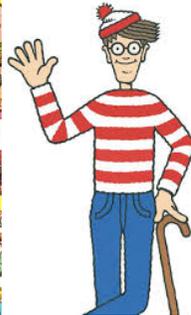
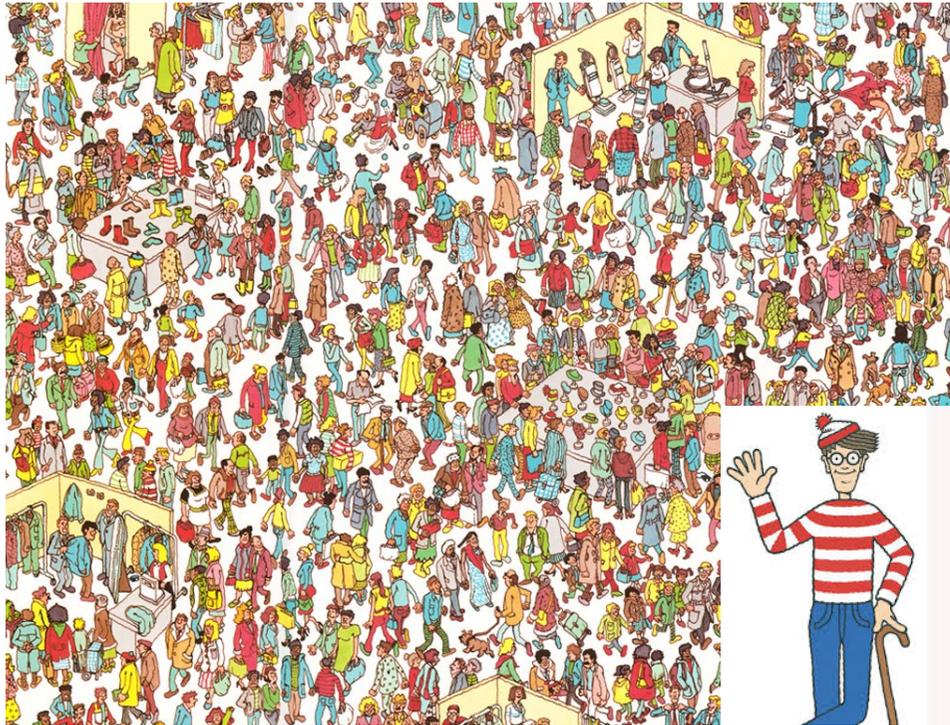
(b) Pentoses

- ・しかし、通常はribose以外の糖や、それらが複雑に結合した高分子化合物(“Tar”)が大量にできてしまう。
- ・特定の化合物(ribose)だけを作るのは極めて困難

# 生命起源の壁(1): “Tar Problem”

目的の化合物(だけ)をどう作るか？(RNAのriboseの場合)

- ・無機的に糖を作るのはある意味簡単(例:ホルモース反応)



# 生命起源の壁(1): “Tar Problem”

ホウ酸  $B(OH)_4$  溶液中では糖の中でもリボースが選択的に安定となる (Benner, 2004)  
花崗岩質の大陸地殻? / マグマオーシャン後の原始地殻? / 火星地殻?

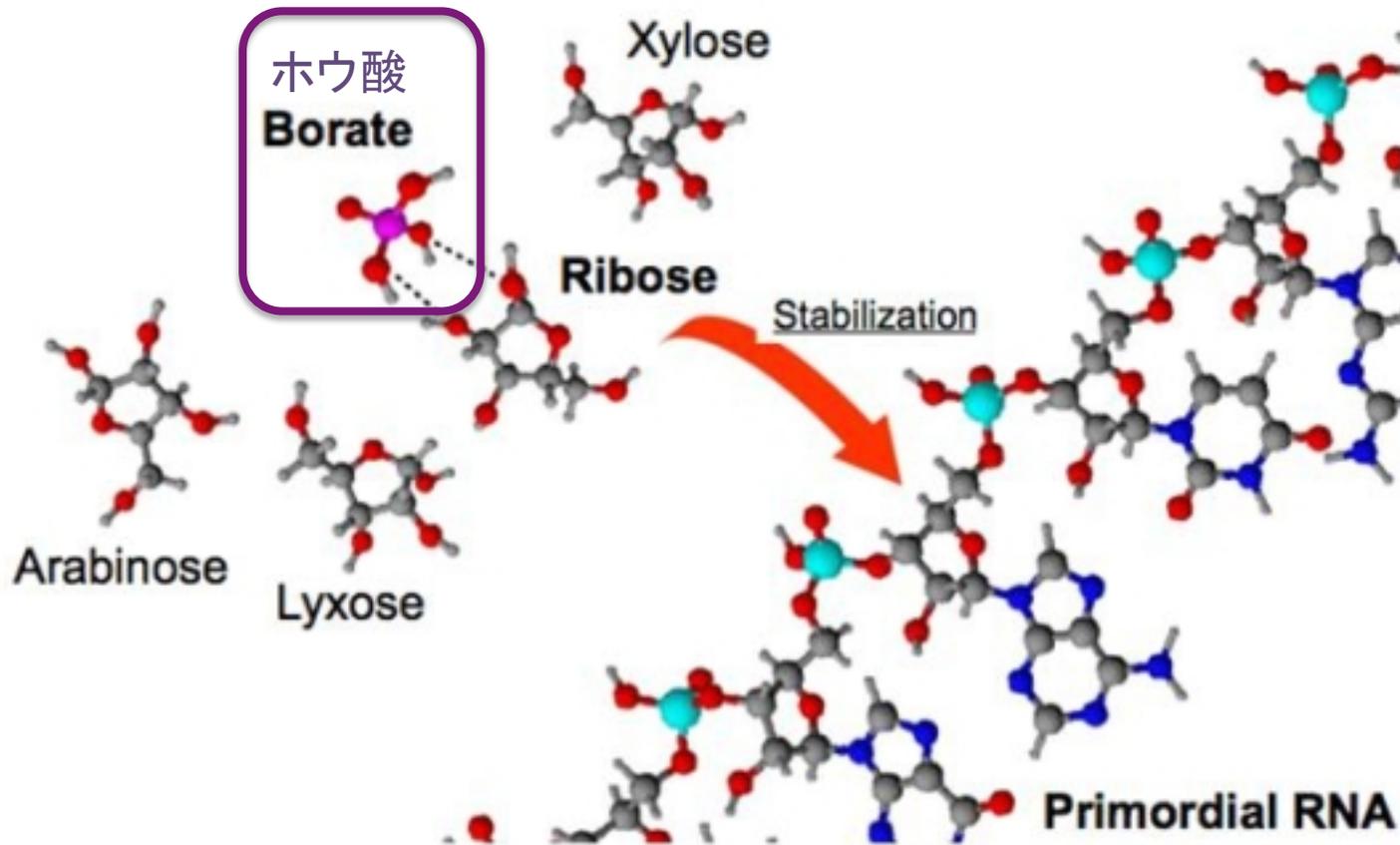


Image: Borate enhanced RNA formation model.

# 生命起源の壁(2): “Water Problem”



大陸の無い冥王代地球

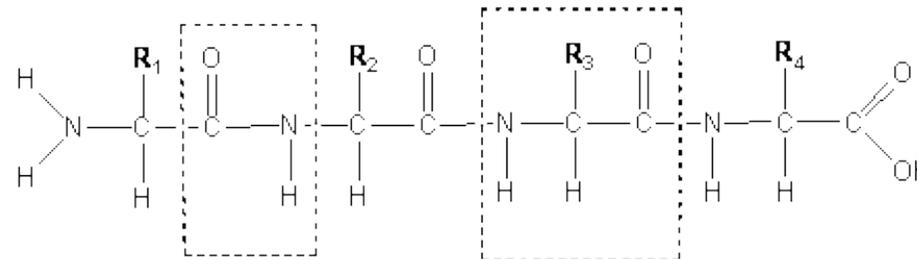
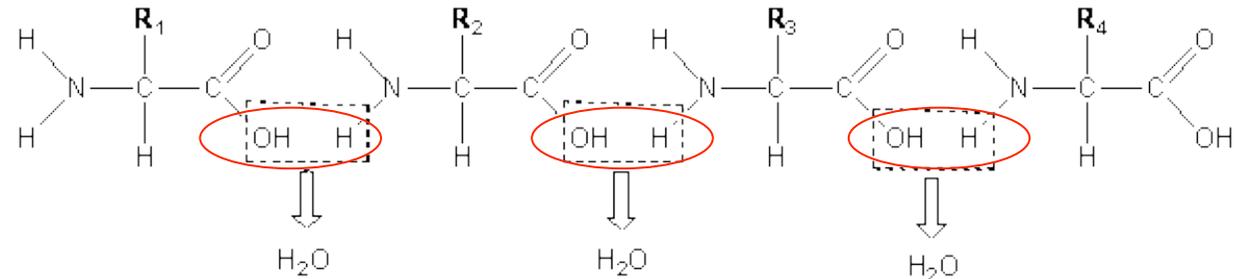
# 生命起源の壁(2): “Water Problem”

生体内の反応は全て水溶液中で起こる(水は必要)、しかし生体高分子は水溶液中では不安定(加水分解)(水は毒)

アミノ酸



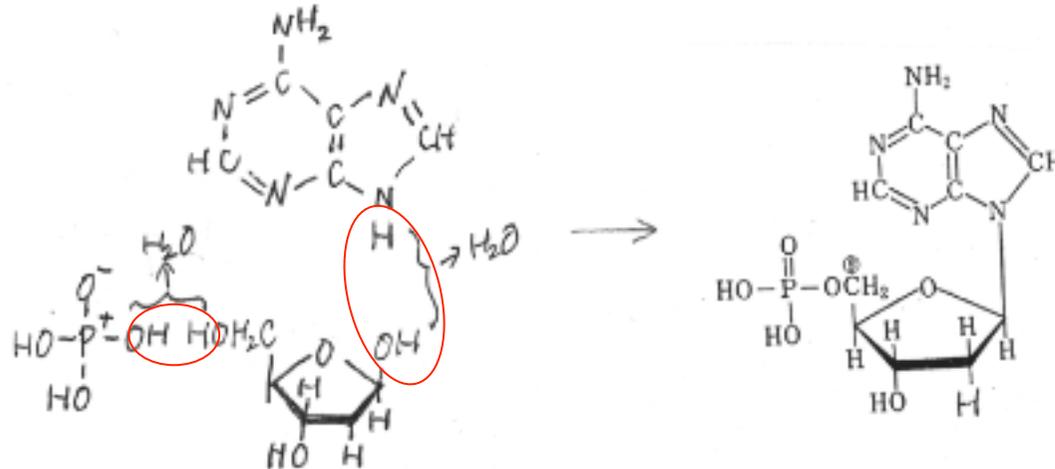
タンパク質  
+H<sub>2</sub>O



糖・リン酸・核酸塩基



ヌクレオチド  
+H<sub>2</sub>O

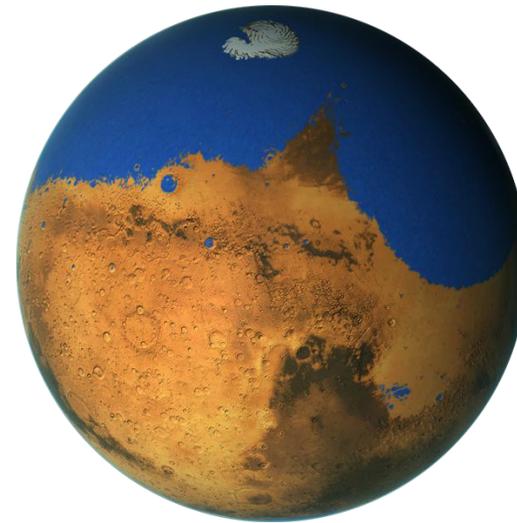


# 生命起源の壁(2): “Water Problem”



Dry Land !

Joe Kirschvink



大陸の無い冥王代地球

# 生命起源の壁(3): “Dilution Problem”

- ・ 化学進化に必要な有機物の濃度は？



$$\text{生成速度} = k [\text{CH}_2\text{O}]^5$$

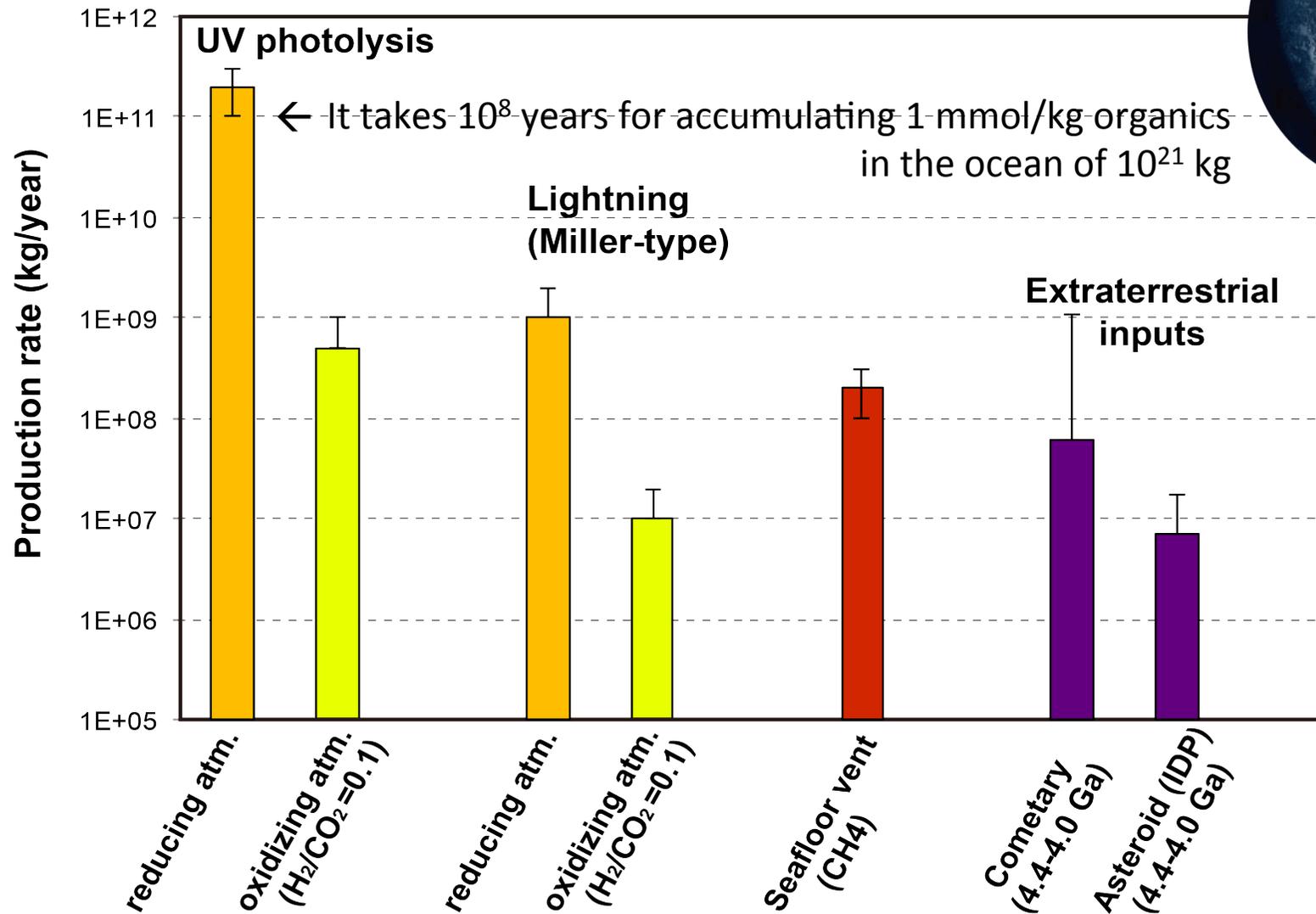
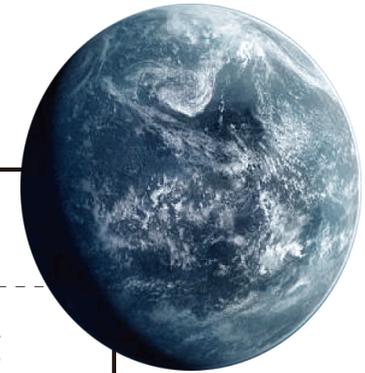


原始の海洋は  
有機物のスープか??

1 mmol/kg  
= ホルモース反応  
= 現在の海洋全炭酸



# 生命起源の壁(3): “Dilution Problem”



← It takes 10<sup>8</sup> years for accumulating 1 mmol/kg organics in the ocean of 10<sup>21</sup> kg

(Chayba & Sagan, 1992; Stribling & Miller, 1987; Elderfield & Schltz, 1996)

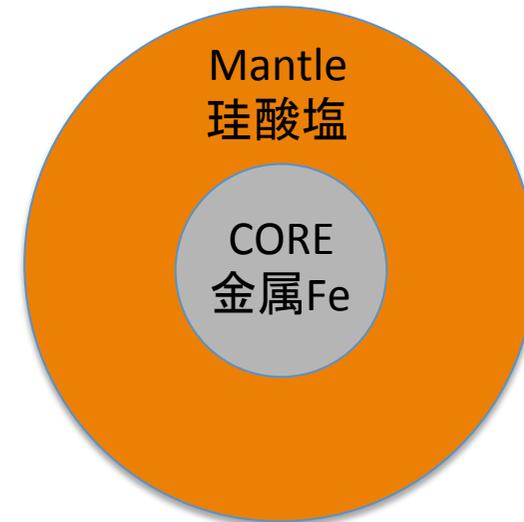


初期海洋を「原始スープ」にするのは絶望的



# 生命起源の壁(4): “CO<sub>2</sub> Problem”

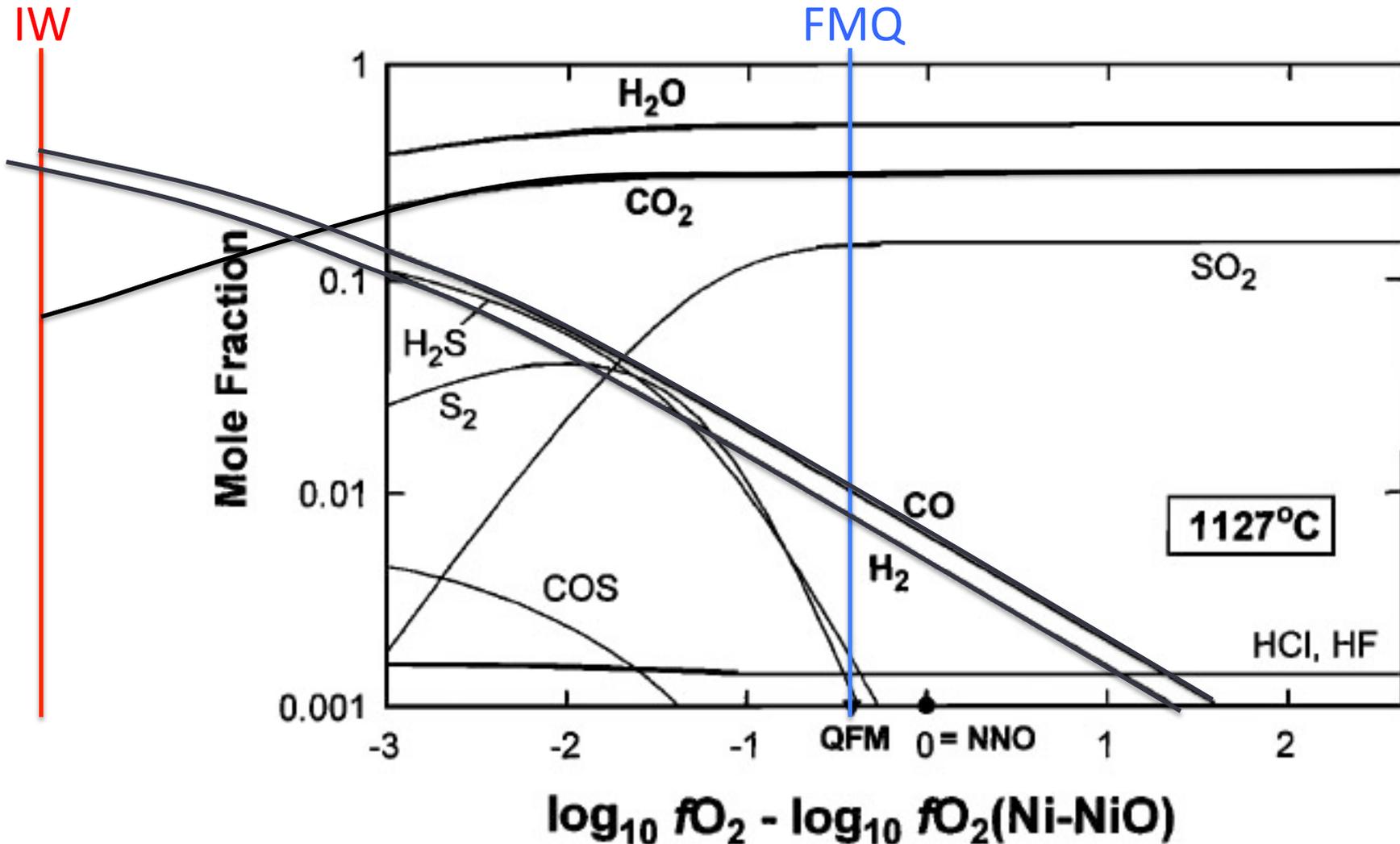
ジャイアントインパクト → マグマオーシャン  
溶融・分化



\* 大気に接する岩石圏の酸化還元状態はFMQに

# 火山ガス組成を決めるのはマンタルの酸化還元状態

\* マントルがFMQ(現在)なら火山ガスは  $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$  (5:1)  
より還元的であると、高CO・高 $\text{H}_2$



# マグマオーシャン直後のCO<sub>2</sub>: ~100 bar

深さ 500 ~ 2000 km まで溶けた場合

Elkins-Tanton (2008)

**H<sub>2</sub>O<sub>(v)</sub>: 100 ~ 2000 bar**

**CO<sub>2</sub>: 20 ~ 400 bar**

Variation due to

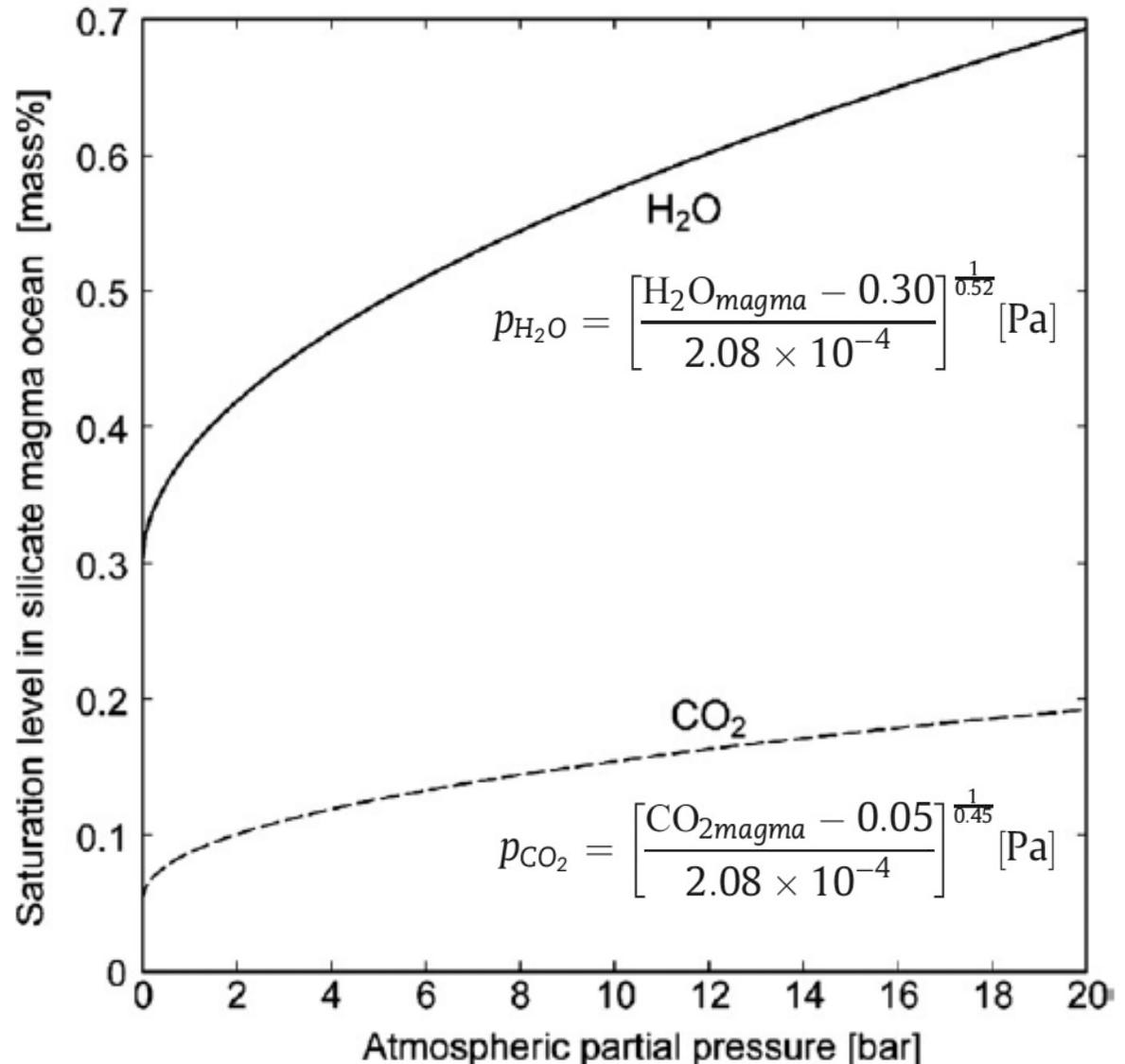
\*initial H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> content

\*depth of magma ocean

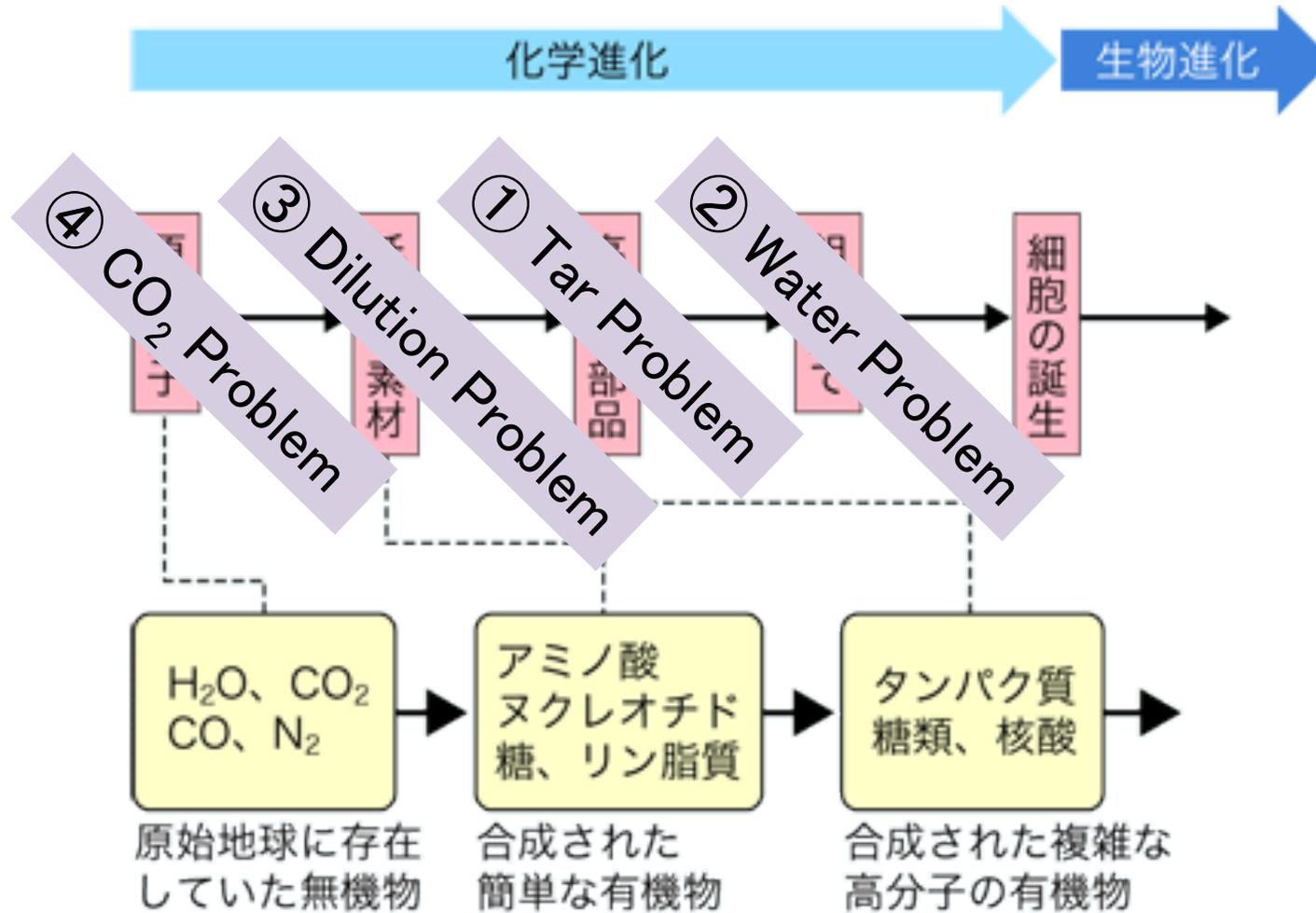
Table 3

Atmospheric degassing, final atmospheric pressure

Initial volatile contents of magma ocean: H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub>	Earth		
	500 km	1000 km	2000 km
<i>Fraction of initial volatile content degassed into initial atmosphere: H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub></i>			
0.05, 0.01	0.79, 0.84	0.75, 0.81	0.70, 0.78
0.5, 0.1	0.93, 0.96	0.92, 0.95	0.91, 0.95
<i>Final atmospheric pressure (sum of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O partial pressures)(bar)</i>			
0.05, 0.01	90	150	240
0.5, 0.1	1030	1890	3150
<i>Volatile content of liquids remaining at 98% solidification: H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> (mass %)</i>			
0.05, 0.01	1.1, 0.2	1.3, 0.2	1.5, 0.2
0.5, 0.1	3.1, 0.4	4.1, 0.6	5.3, 0.7



# 化学進化シナリオの壁(まとめ)



還元環境で 有機物を濃縮し “特定の有機分子”を 重合させるには？

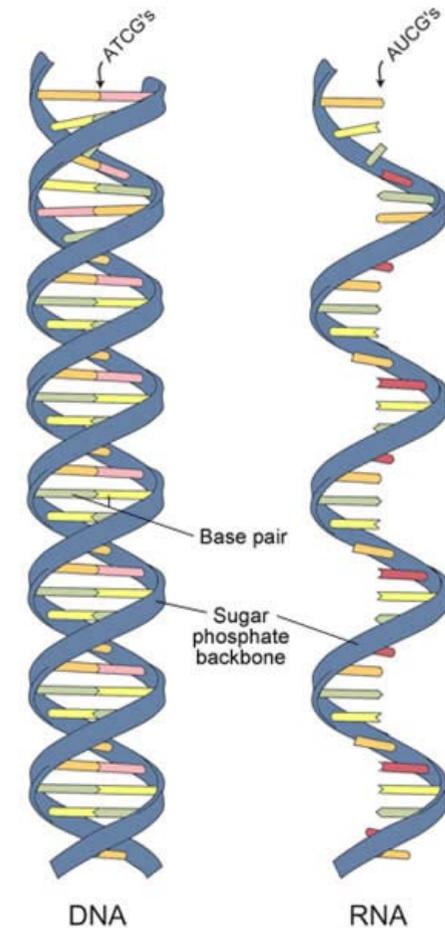
# 目次

## 1) これまでの生命起源シナリオと問題点

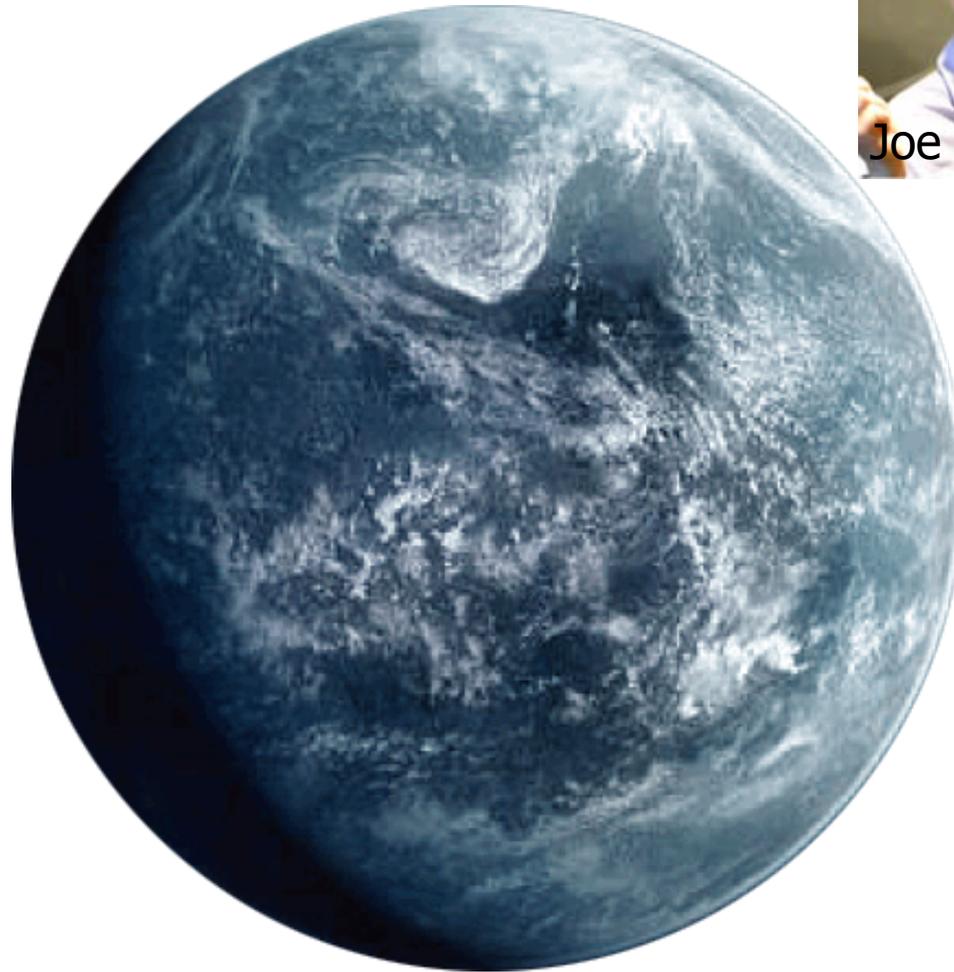
- 原始スープ/化学進化
- RNA world 仮説
- 4つの壁
  1. Tar Problem
  2. Water Problem
  3. Dilution Problem
  4. CO<sub>2</sub> Problem

## 2) 地球生命起源: いまやっていること

- 初期地球再考
- Proto-metabolism
- モノ作りからプロセス作りへ



# Water Problem / Dilution Problem 陸はあったのか？



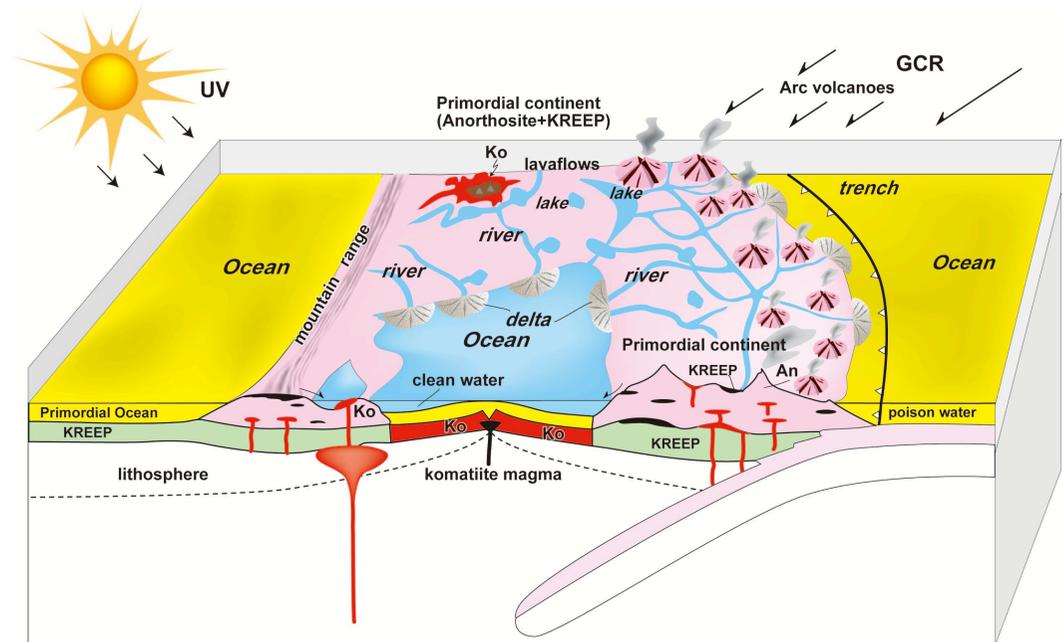
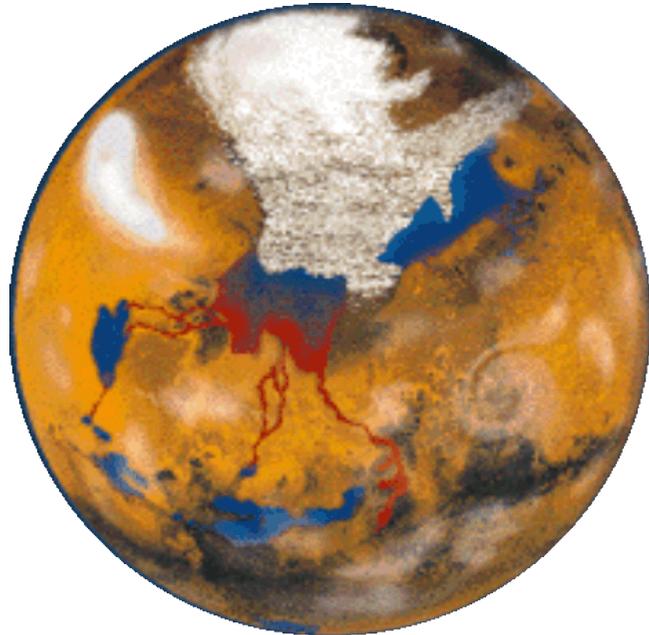
大陸の無い冥王代地球



Joe Kirschvink

No dry land  
in Hadean !

# 火星起源説 (Kirschvink) 原始大陸リフト説(丸山)



豊富な酸化還元エネルギー  
RNA合成に最適？

蒸発による濃縮・高分子化

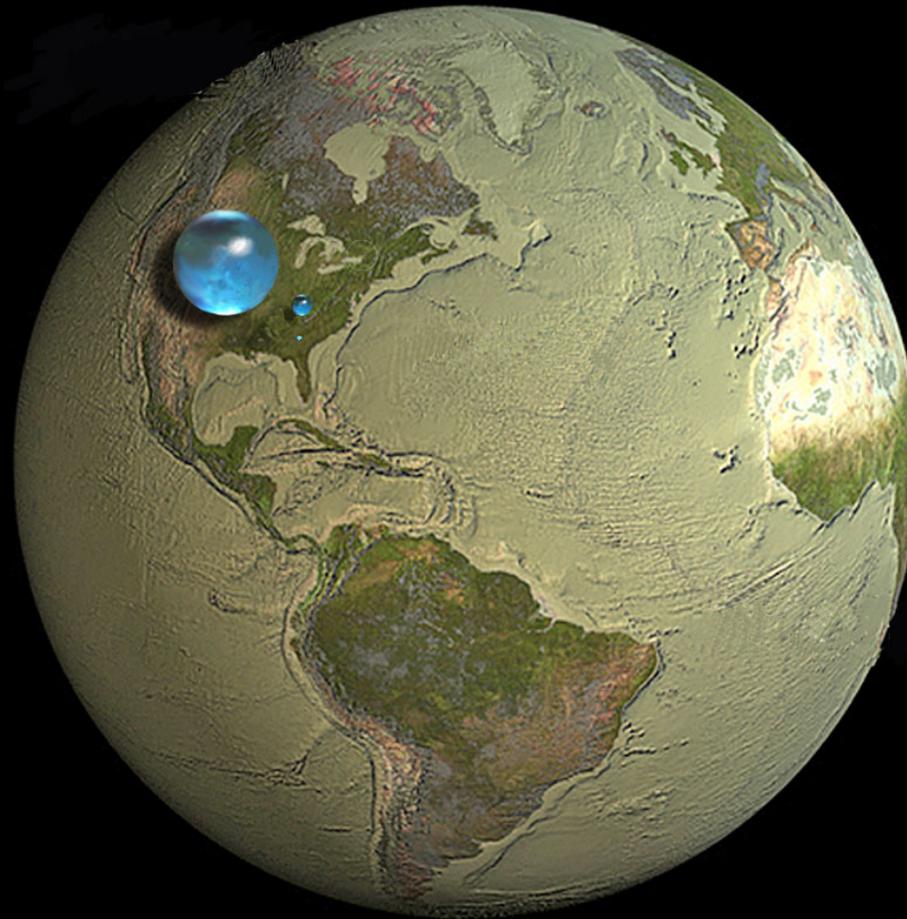
アミノ酸・核酸等有機物はリフトの  
熱水で作る・リンの供給

蒸発による濃縮・高分子化

惑星科学の課題:

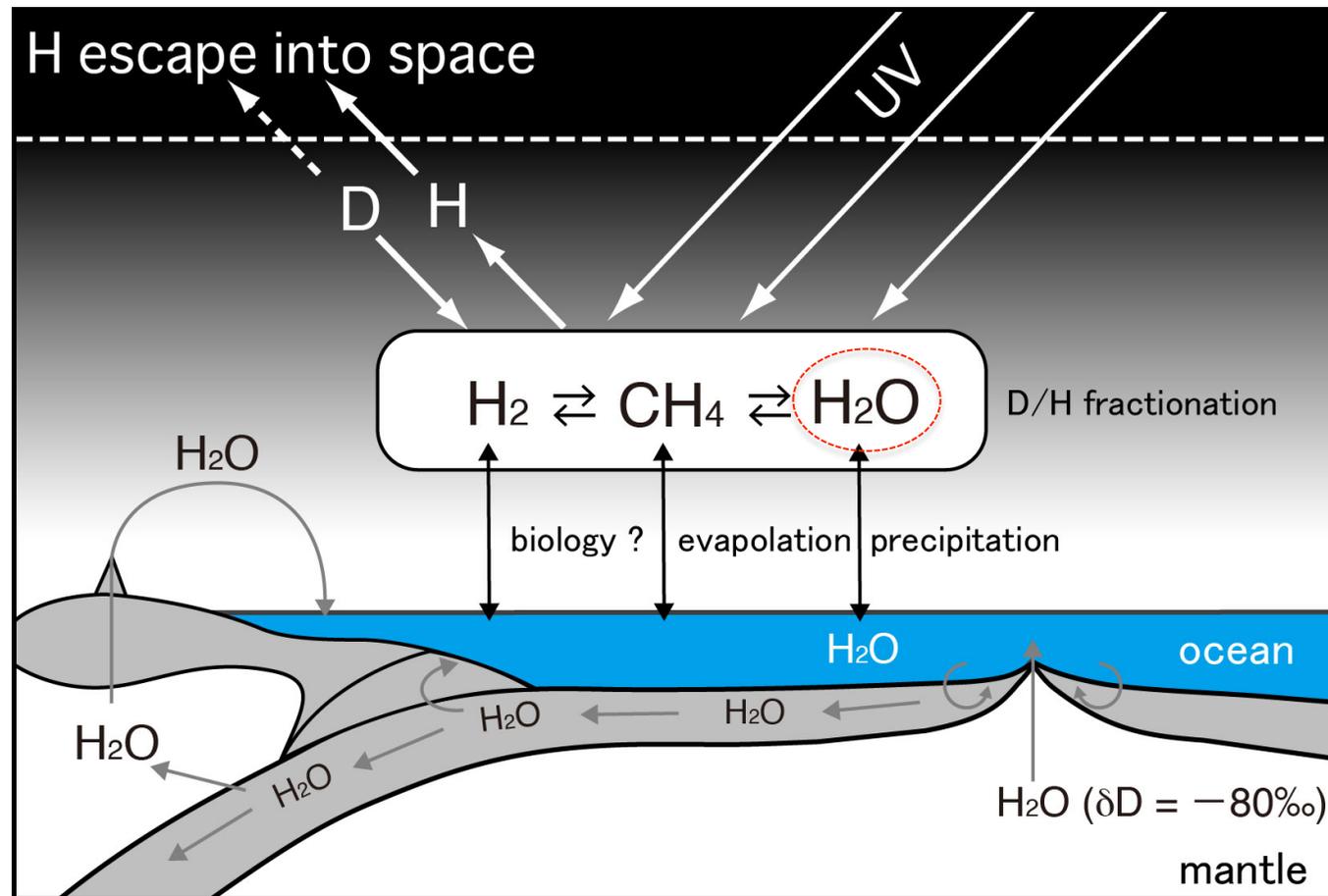
「水惑星の作り方」ではなく「なぜこの水量なのか？」

地球型惑星の水量(0.02wt%)はいかに調節される？



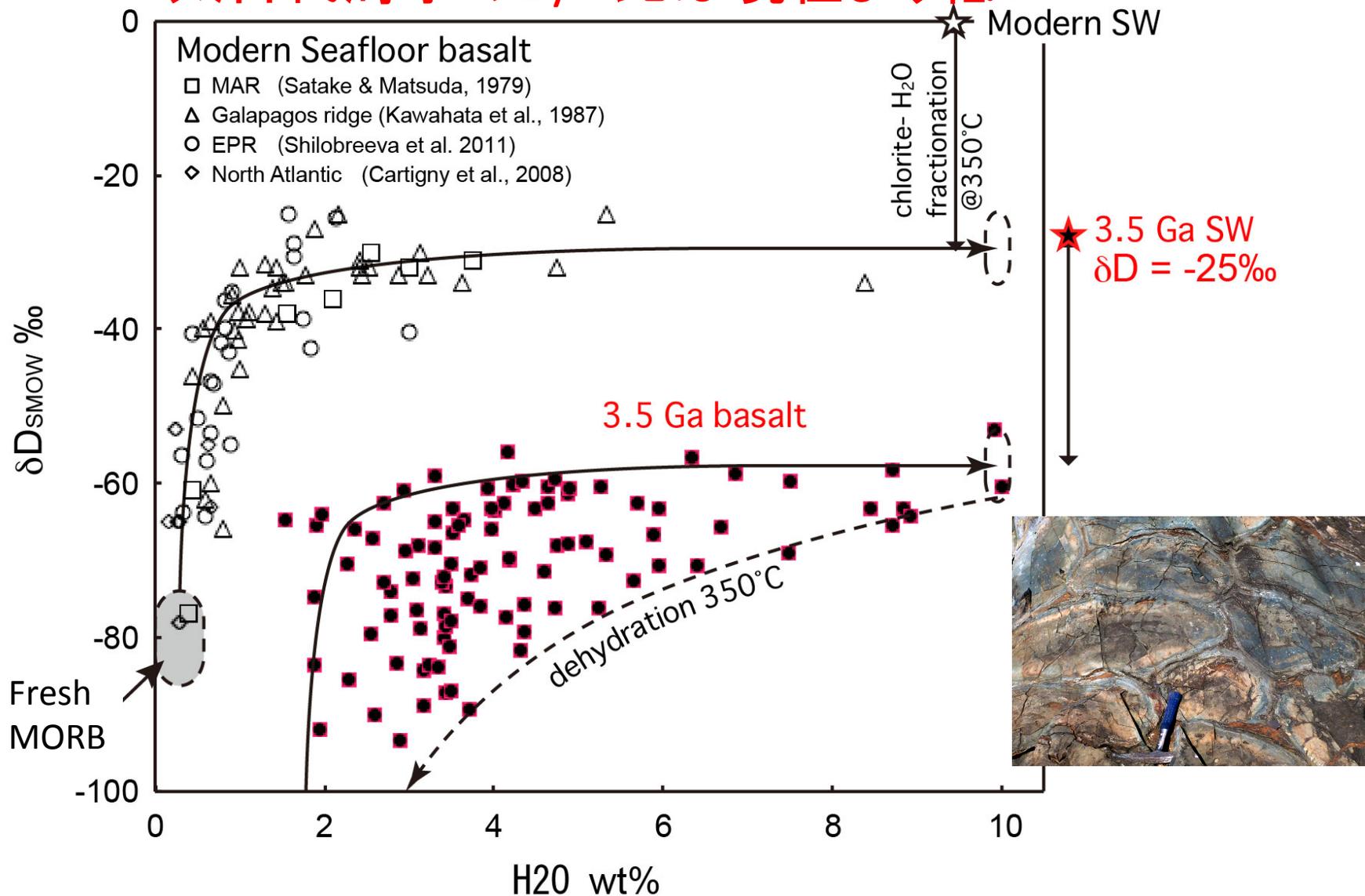
# 宇宙への水素散逸は重水素(D)を濃縮

- 海水を減らす(数10%)
- 大気海洋系を酸化



# 海洋底玄武岩の記録から海水量を制約する試み

太古代海水のD/H比は現在より低い



# 陸はあったのか？

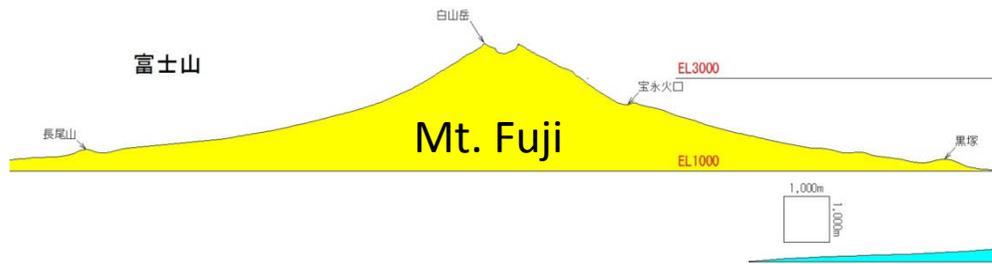
Japanese volcanic island grows to 11 times its original size - and ain't stopping

Published time: 27 Feb, 2015 15:29

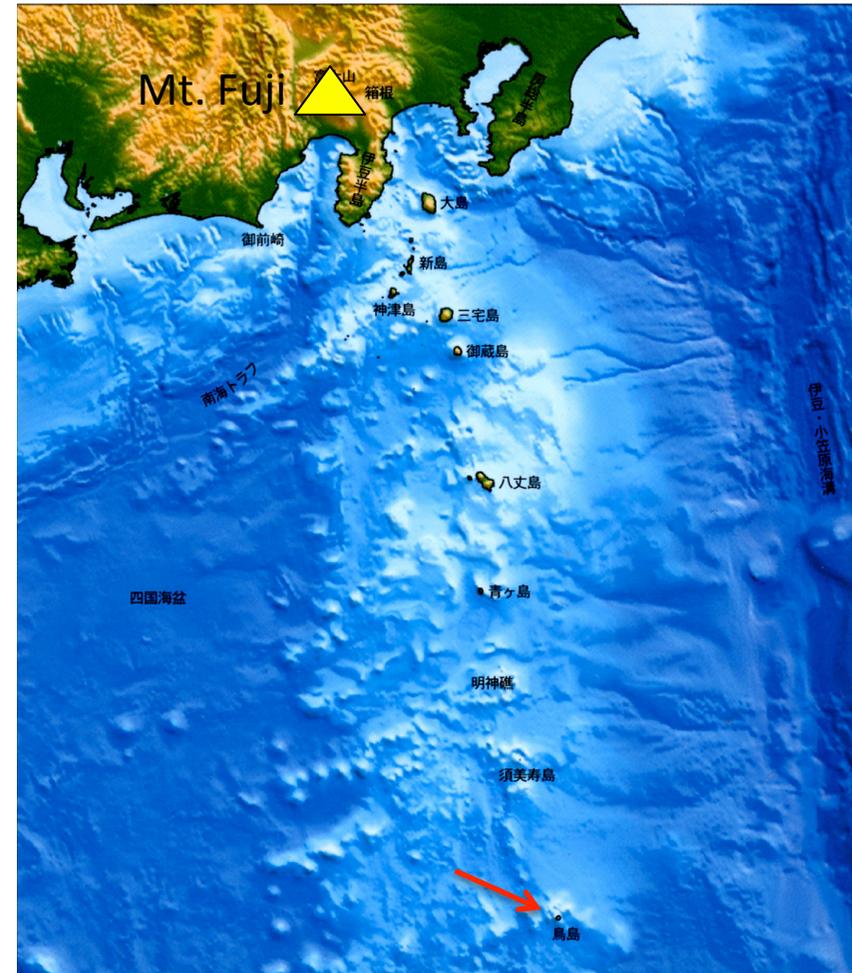
[Get short URL](#)



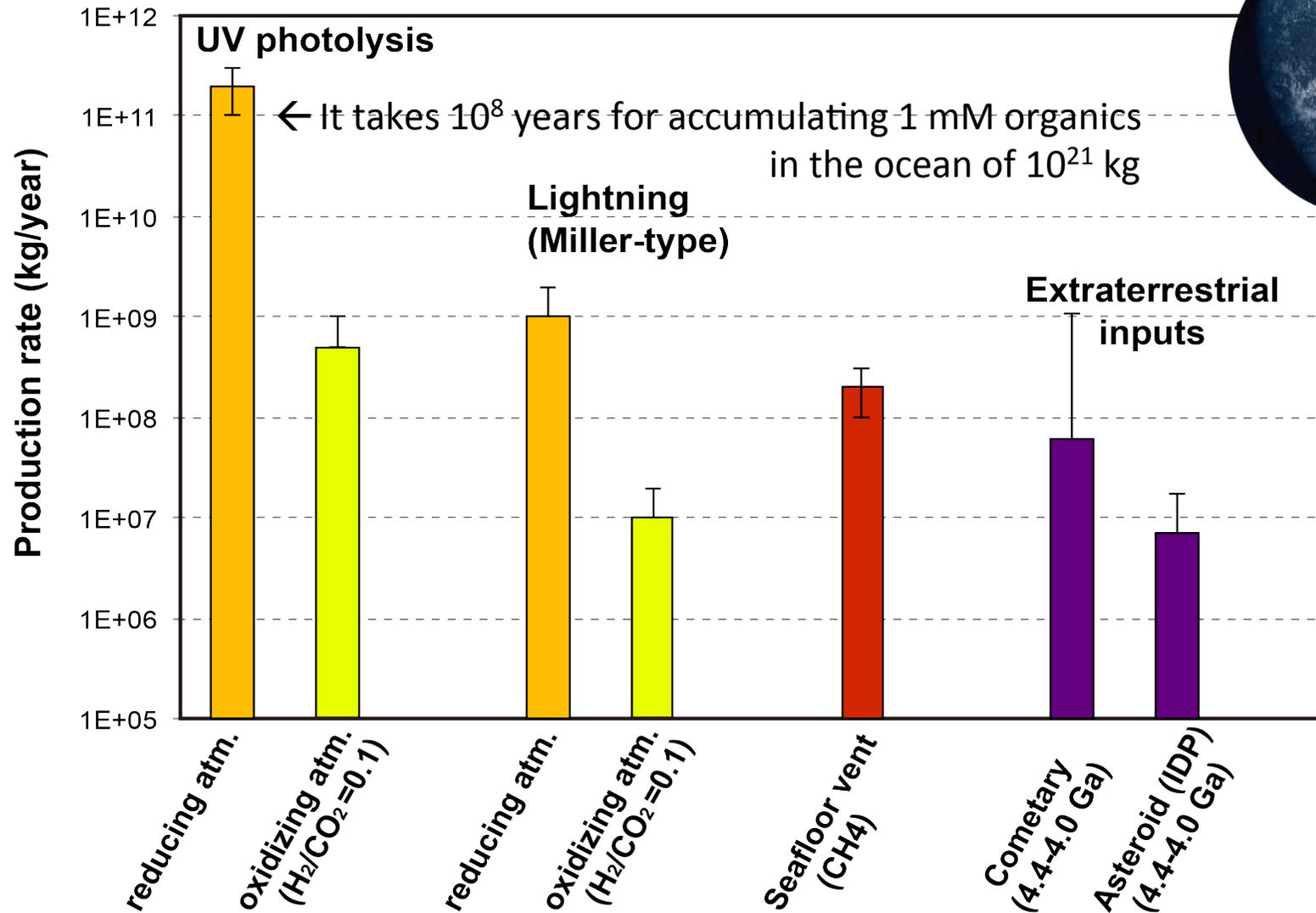
# 陸はあったのか？ YES



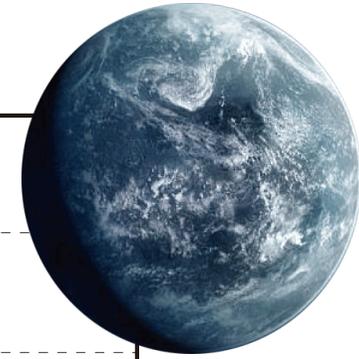
Inevitable if assuming  
1) volcanism  
2) seawater =  $10^{21}$  kg



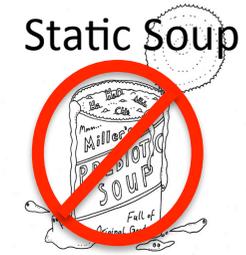
# Dilution problem



← It takes 10<sup>8</sup> years for accumulating 1 mM organics in the ocean of 10<sup>21</sup> kg



(Chayba & Sagan, 1992; Stribling & Miller, 1987; Elderfield & Schltz, 1996)

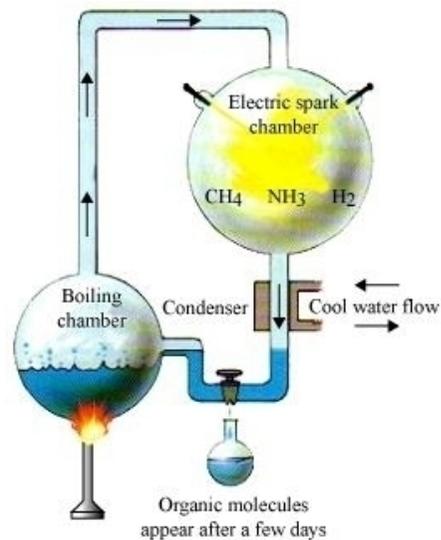


# 生命起源の壁(4): “CO<sub>2</sub> Problem”

初期大気はCO<sub>2</sub>を主とする酸化大気だったのか？

還元型  $H_2/CO/CH_4/NH_3$  → amino acid, base, sugar,,,  
(Urey's cold accretion model)

酸化型  $CO_2/N_2$  → very low yield  
(e.g. Kasting)



Prebiotic soup possible ???

# S isotope anomaly: Message from atmosphere

$^{32}\text{S}$	95.02%
$^{33}\text{S}$	0.75%
$^{34}\text{S}$	4.21%
$^{36}\text{S}$	0.02%

## Normal enrichment

$$\delta^{33}\text{S} = 0.5 \delta^{34}\text{S}$$

Thermochemical

Biological, Physical processes

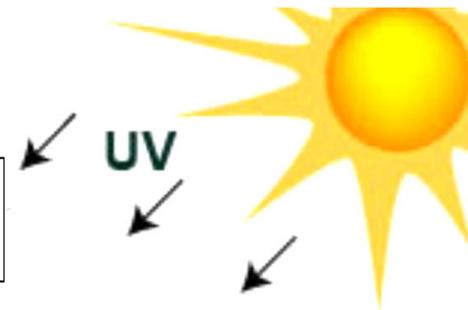
## Anomaly

$$\delta^{33}\text{S} \neq 0.5 \delta^{34}\text{S}$$

A few photochemistry



$$\Delta^{33}\text{S} = \delta^{33}\text{S} - 0.5 \delta^{34}\text{S}$$

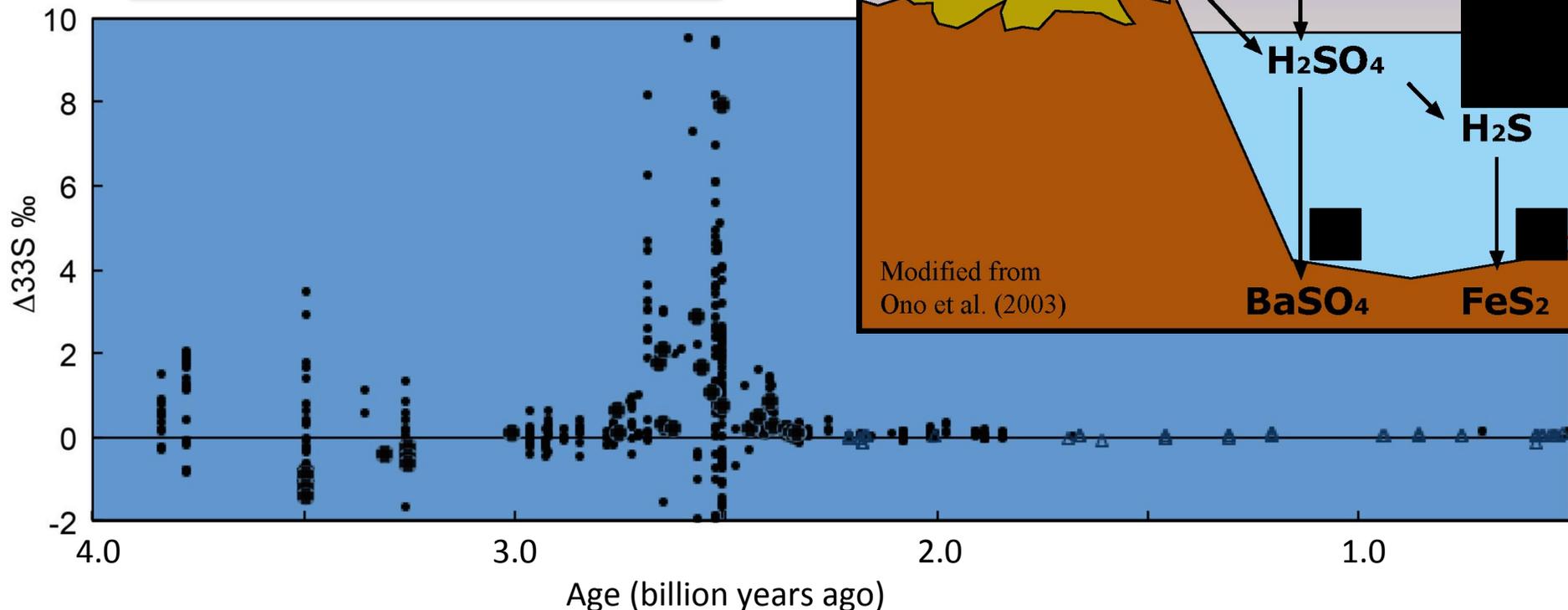
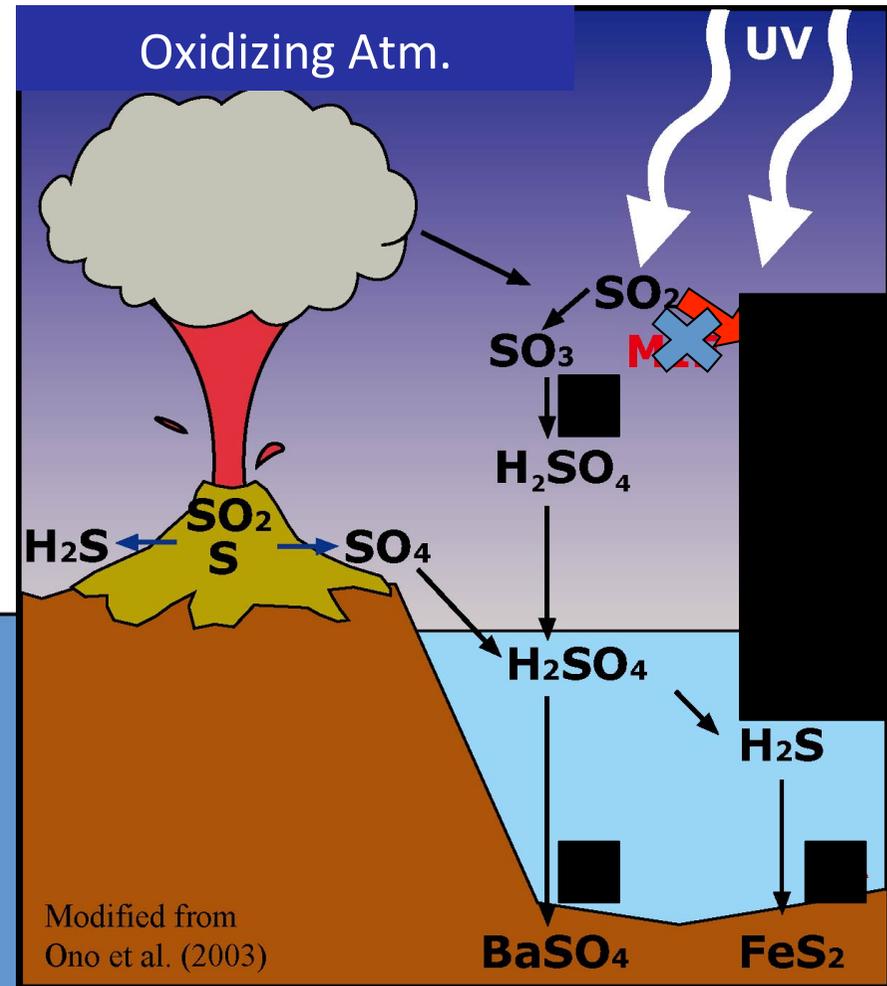


# S isotope anomaly: Message from atmosphere

“S isotope anomaly” ( $\Delta^{33}\text{S}$ )  
 produced by  $\text{SO}_2$  photolysis  
 & preserved in sediment  
 if atmosphere is **anoxic**

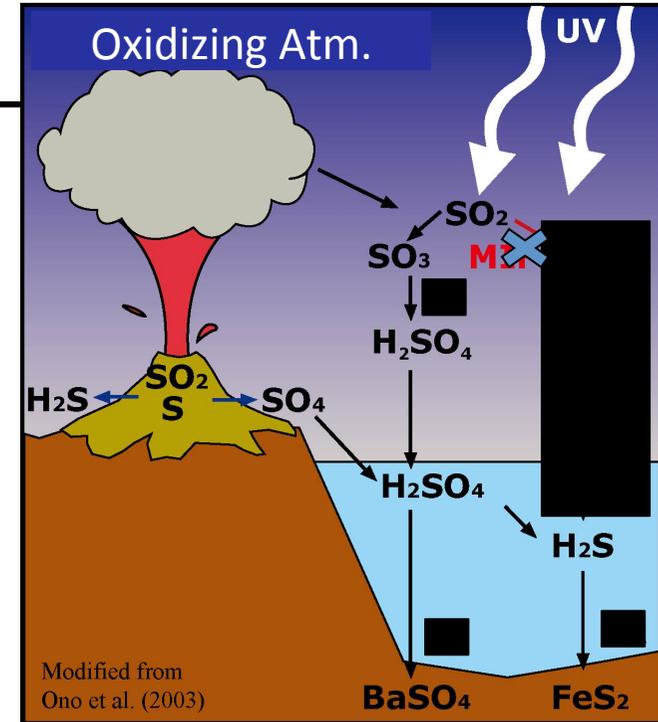
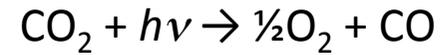
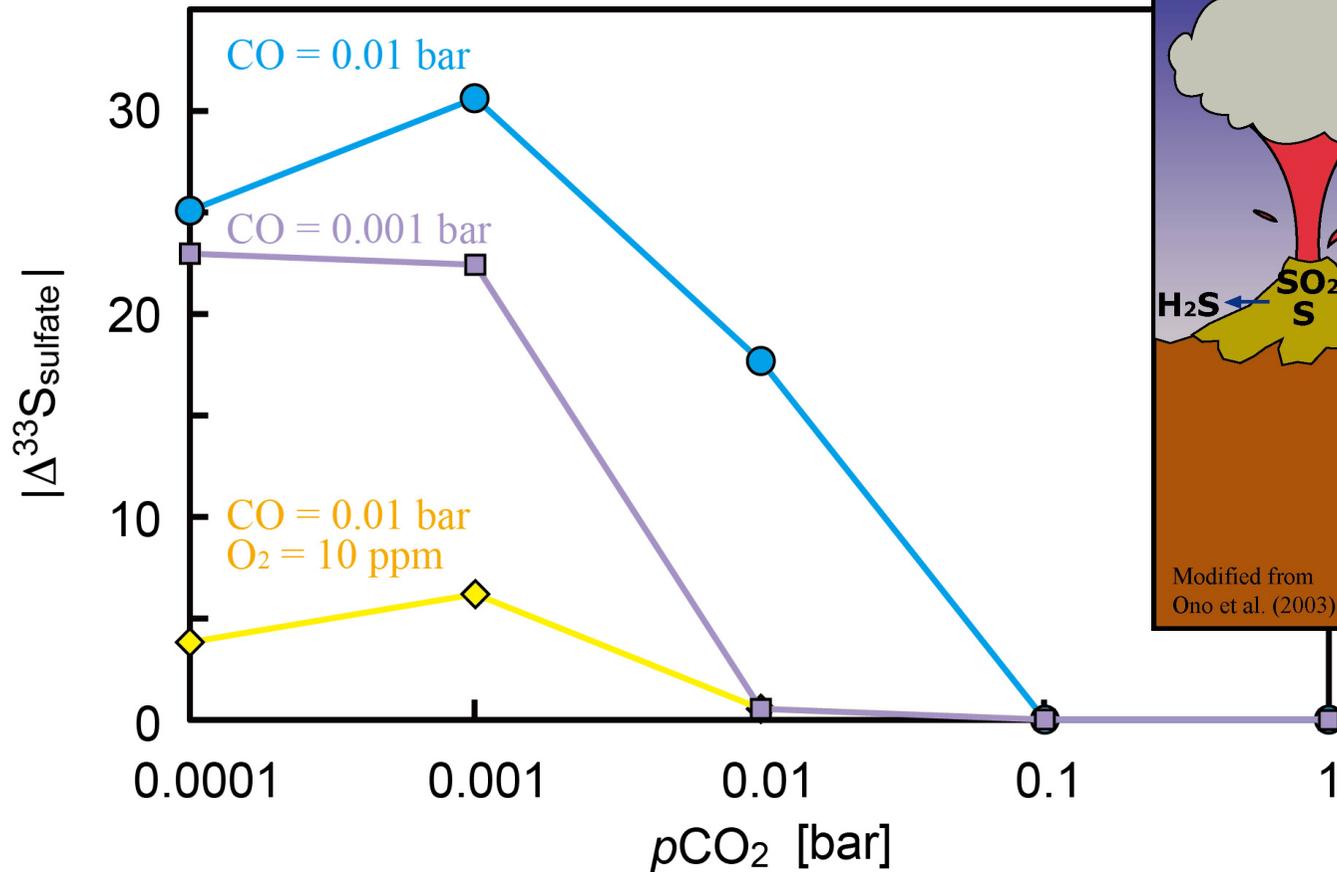
How reducing ??

$\text{O}_2 < 1 \text{ ppm}$  (Pavlov&Kasting 2002)



# Early Atmosphere: **Not pure CO<sub>2</sub>** , **More reducing**

pCO<sub>2</sub> < 0.1 bar for preserving Δ<sup>33</sup>S

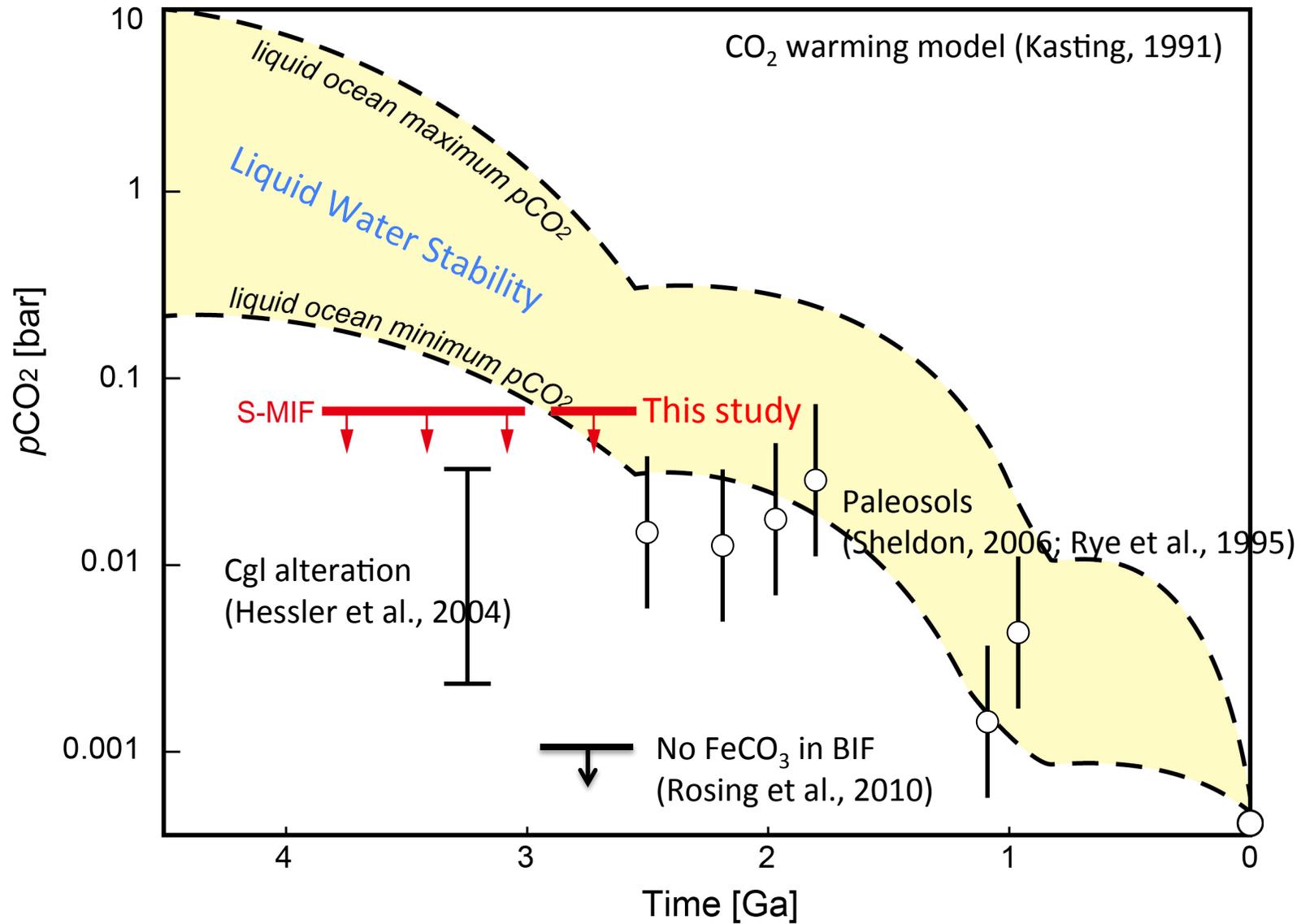


Reaction model (Ueno et al., 2009)

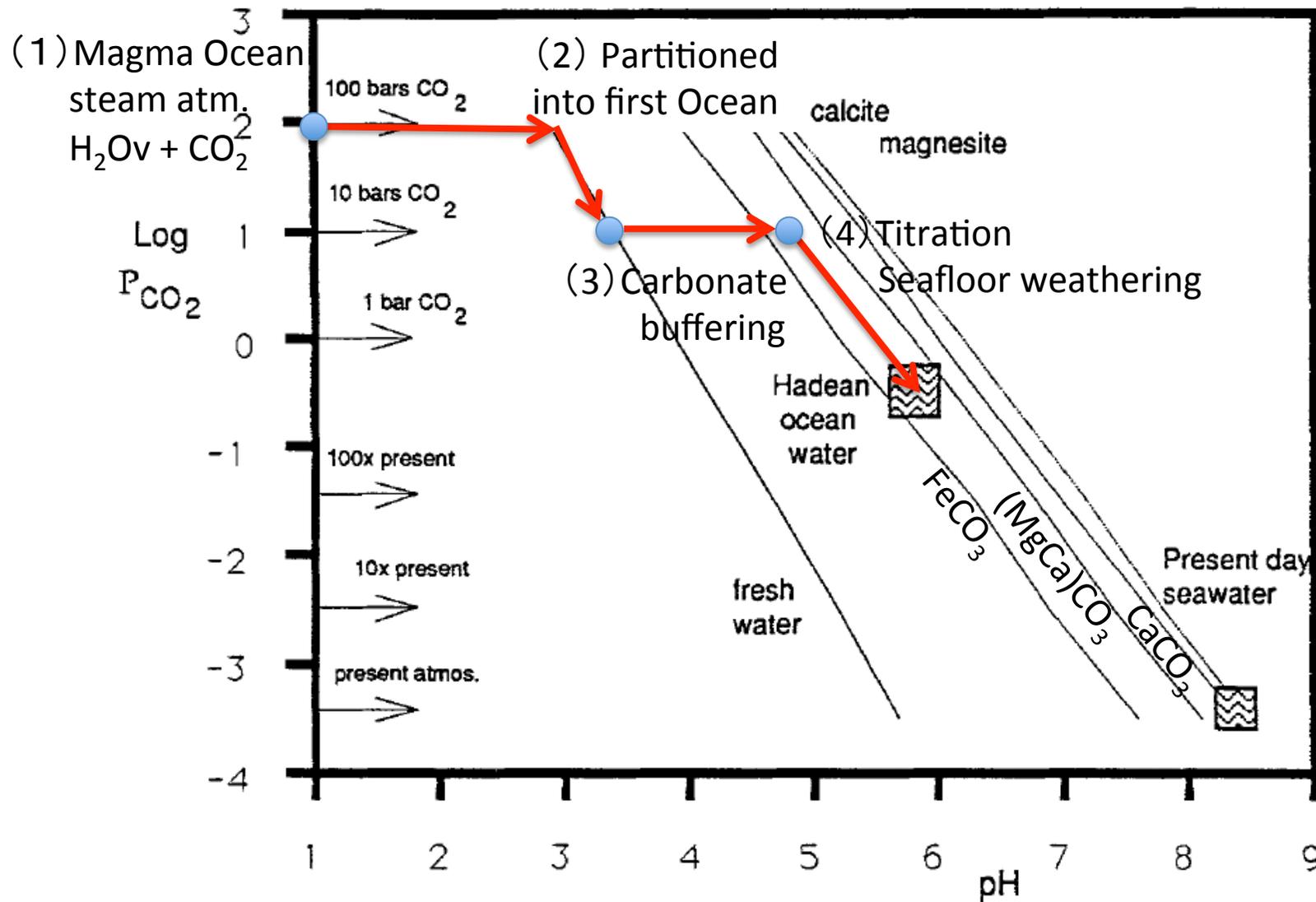
+ revised fractionation factors

(Danielache et al., 2008; 2012; Endo et al., 2015; Hattori et al., 2011; 2014)

# The low $p\text{CO}_2$ requires reducing gas ( $\text{CH}_4$ , $\text{H}_2$ , $\text{CO}$ , $\text{OCS}_{,,}$ ) For solving the “Faint Young Sun Problem”



# Estimated pCO<sub>2</sub> & pH of Hadean Seawater



(Carbonate buffering eq. from Garrels & Christ, 1965; Macleod et al., 1994)

# CO<sub>2</sub> is unstable against UV

(e.g., Young & DeMore, 1982)

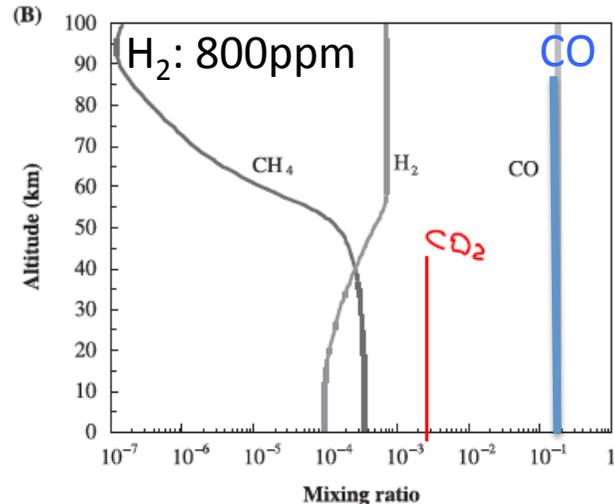
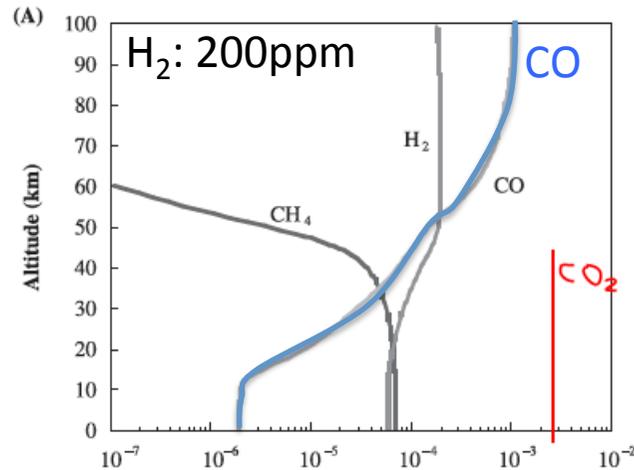


Fig. 5 Vertical mixing ratio profiles of H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and CO in our Case 1 ecosystem for  $f_{\text{tot}}(\text{H}_2) =$  (a) 200 ppmv and (b) 800 ppmv. The CO<sub>2</sub> mixing ratio was fixed at 2500 ppmv for both cases. In the absence of a biotic sink, CO can quickly accumulate to very high levels in a methanogenic ecosystem.



CO-loss (mainly  $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$ ) is slow.

CO is accumulated in the atmosphere under reducing condition (e.g., high-H<sub>2</sub>, Fe(II) in the ocean)

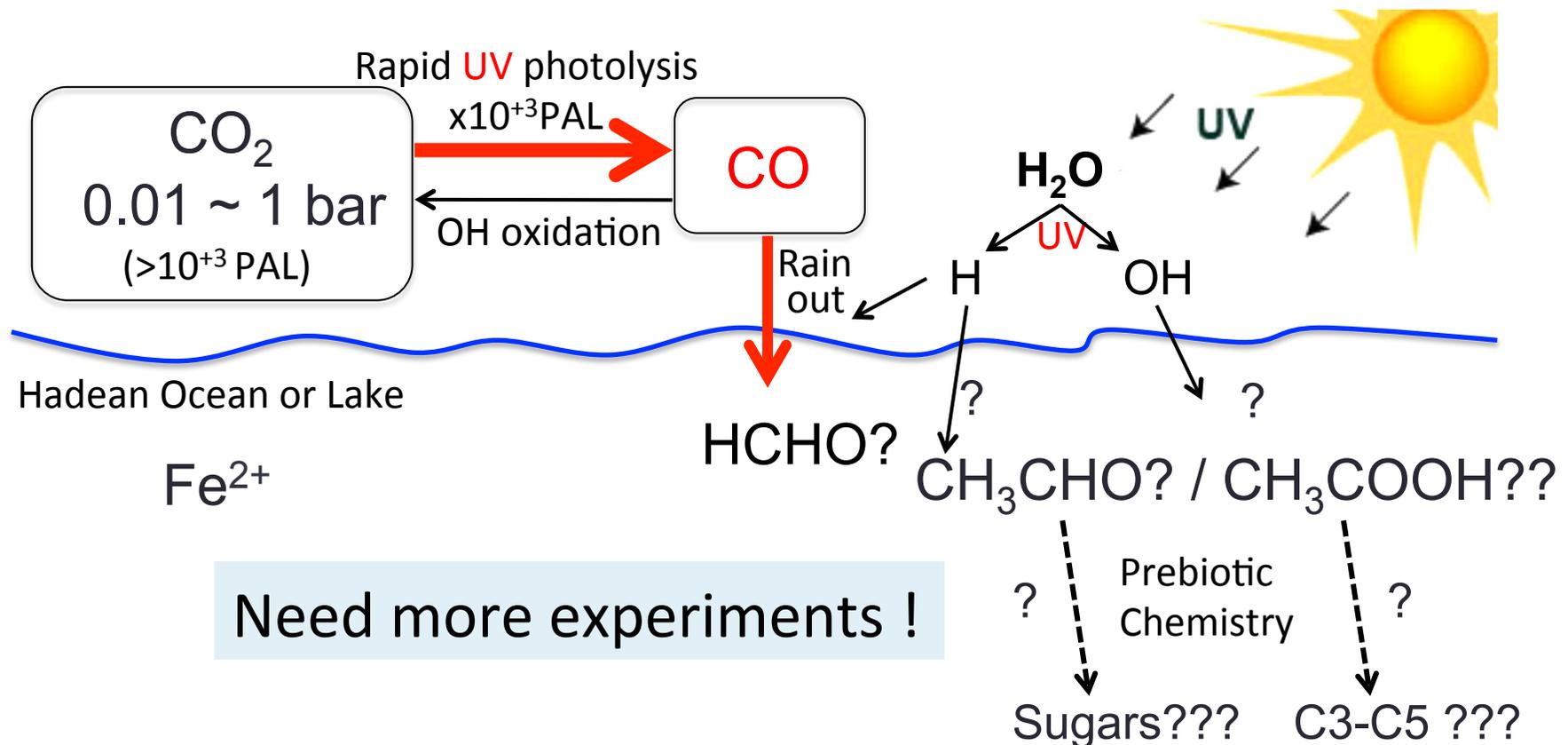
Prebiotic UV chemistry  
Role of CO

1D model (Kharecha et al., 2005)

# Prebiotic UV chemistry revisited

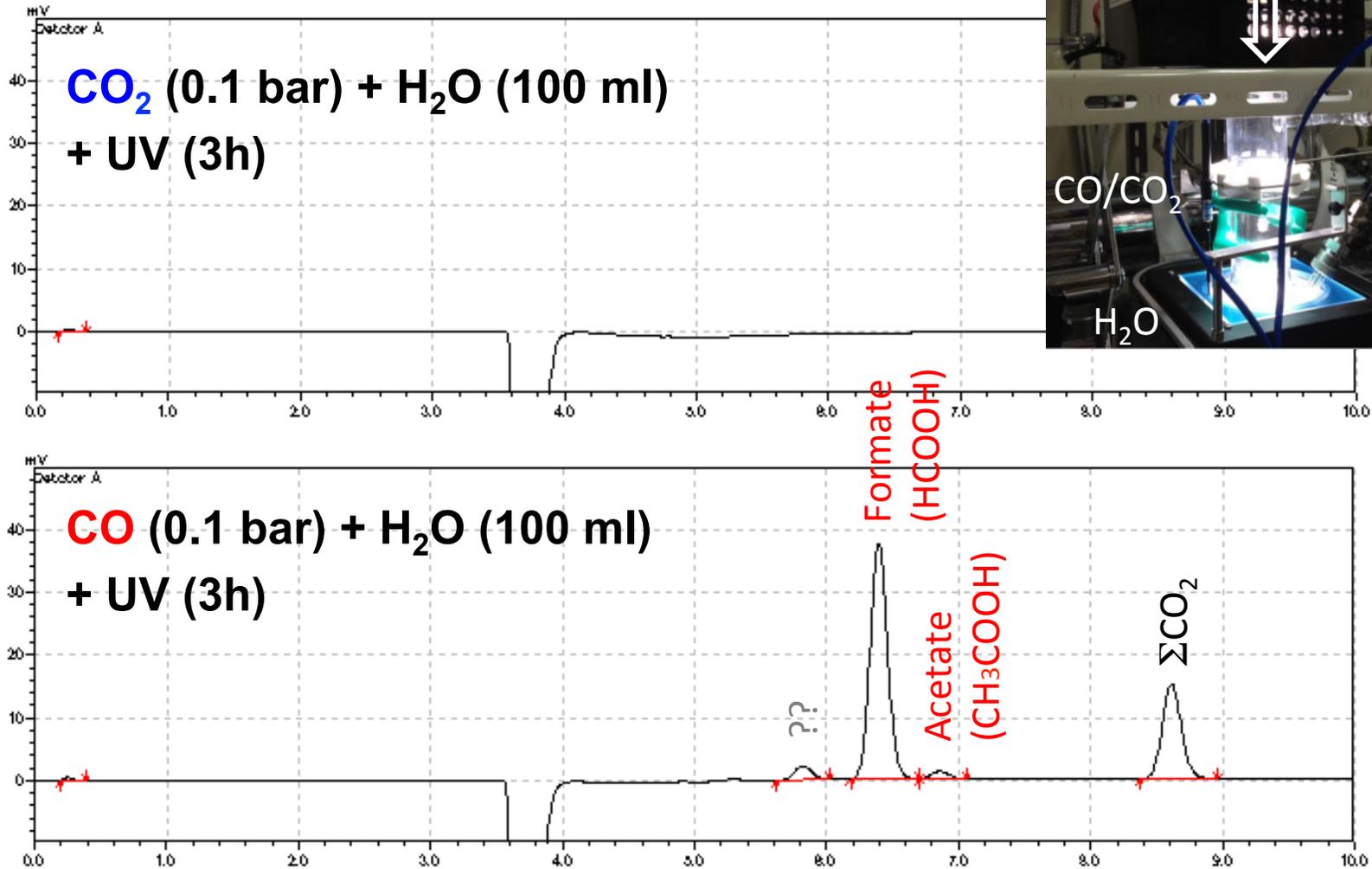
under reducing atmosphere ( $\text{CO}_2 \ll 1\text{bar}$ )...

- **CO** produced by  $\text{CO}_2$ -photolysis
- **UV hits reducing ocean/lake** rich in  $\text{Fe}^{2+}$



Need more experiments !

# New Prebiotic UV Experiments

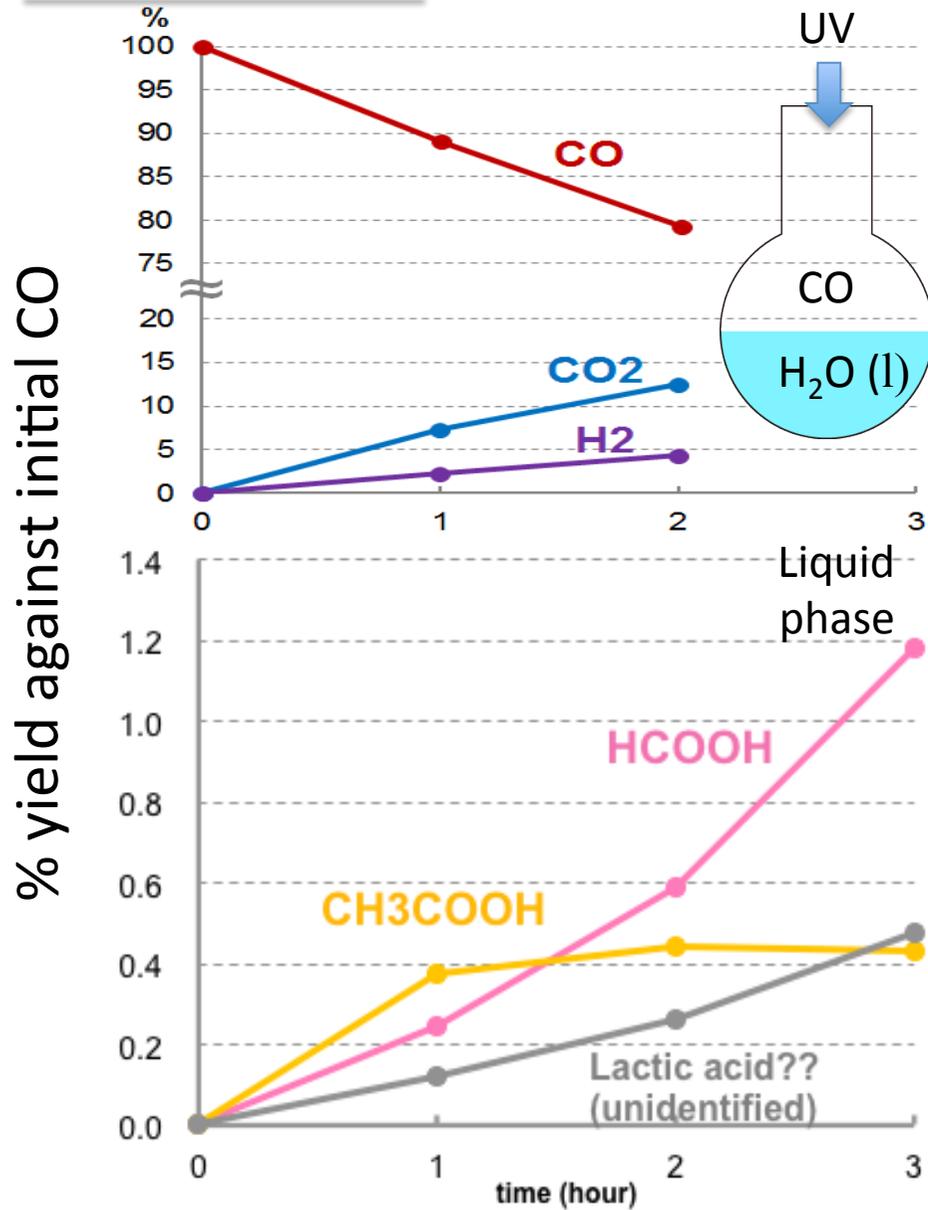


- CO converted into **Formate** (1.2%) & **Acetate** (0.3%) +  $\alpha$

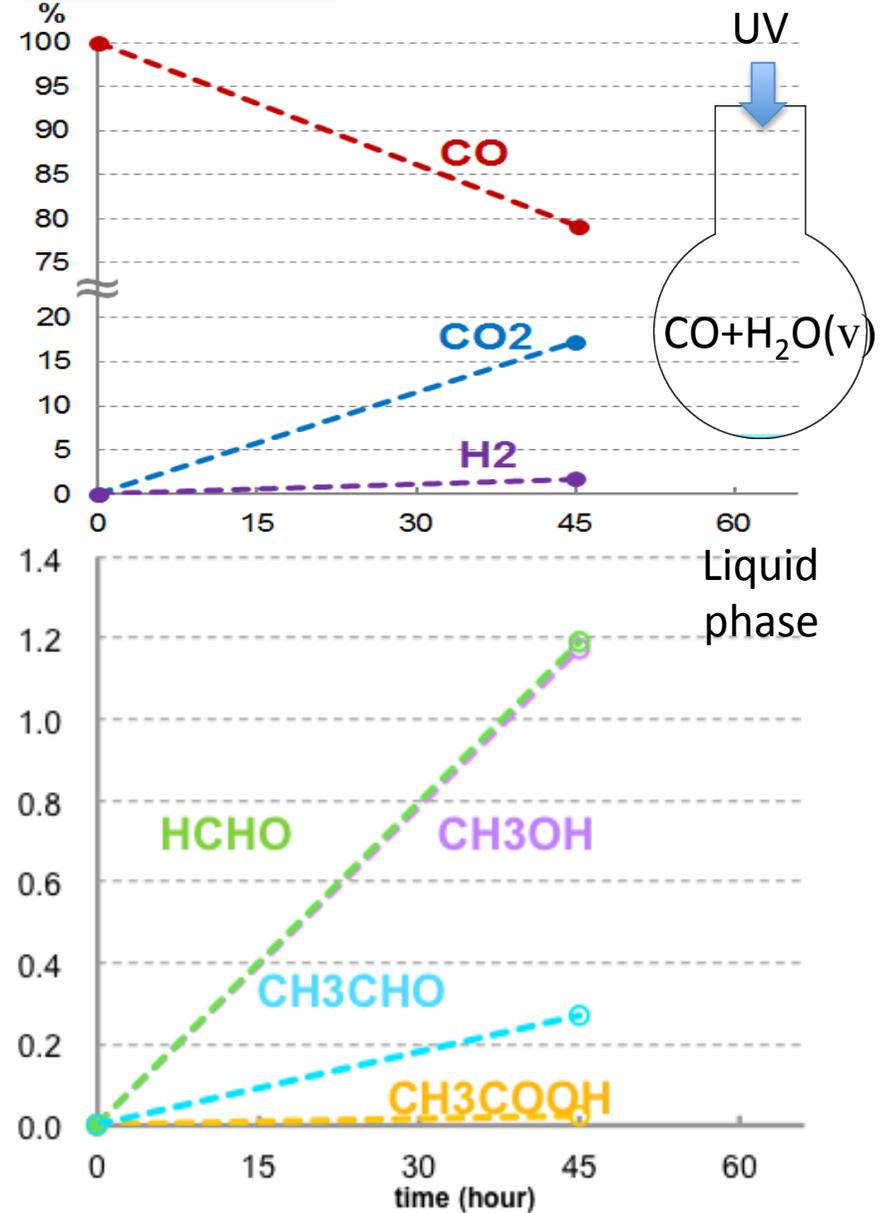
# New Prebiotic UV Experiments (comparison)



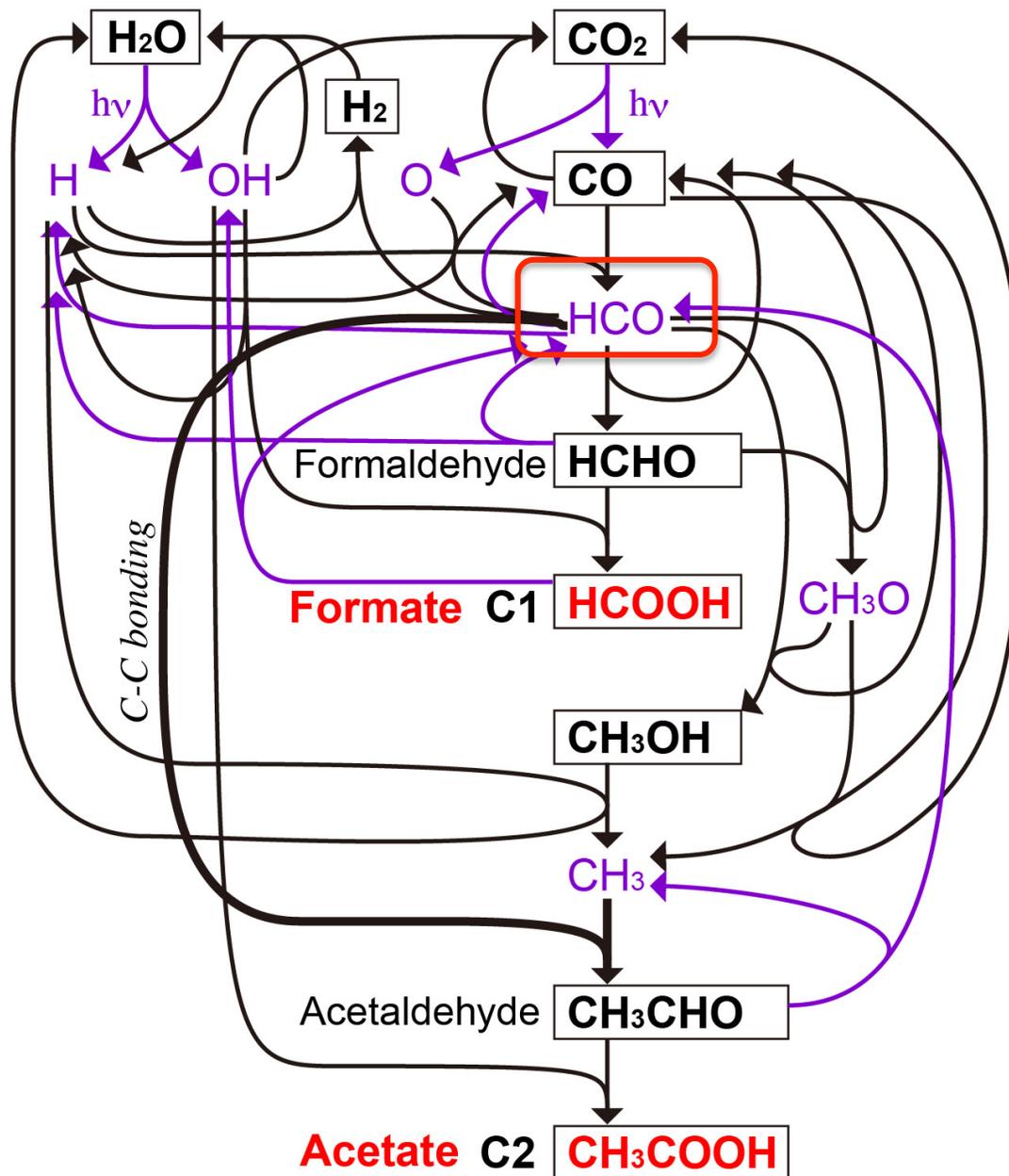
## CO + H<sub>2</sub>O(l) (This study)



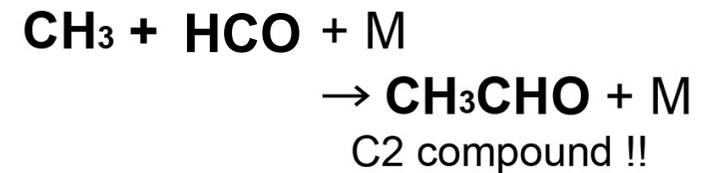
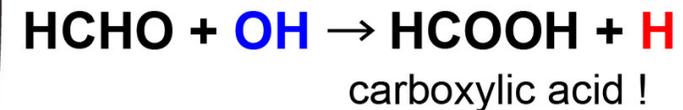
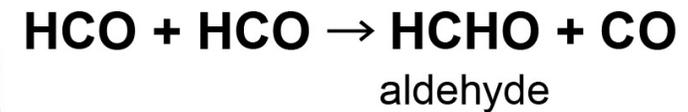
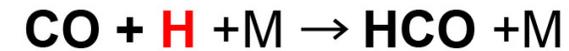
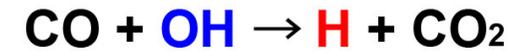
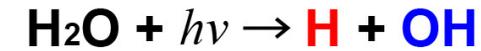
## CO + H<sub>2</sub>O(v) (Bar-Nun & Chang, 1983)



# New Prebiotic UV Experiments (mechanism)



## key reactions



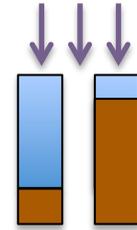
**Redox state  
(H/OH) is critical**

↑  
In reality,  
H/OH controlled by  
surrounding environment

# 生命起源の壁(3): “Dilution Problem”

45分

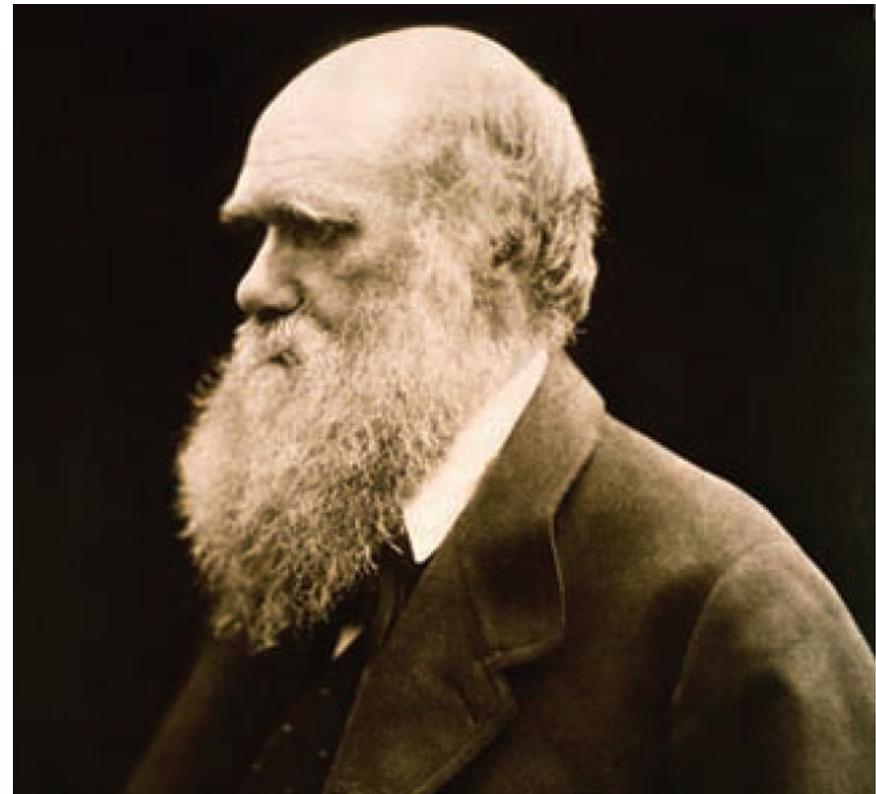
海洋で希釈すると濃度足りないが、池ならOK  
大気紫外線: いつでも、どこでも



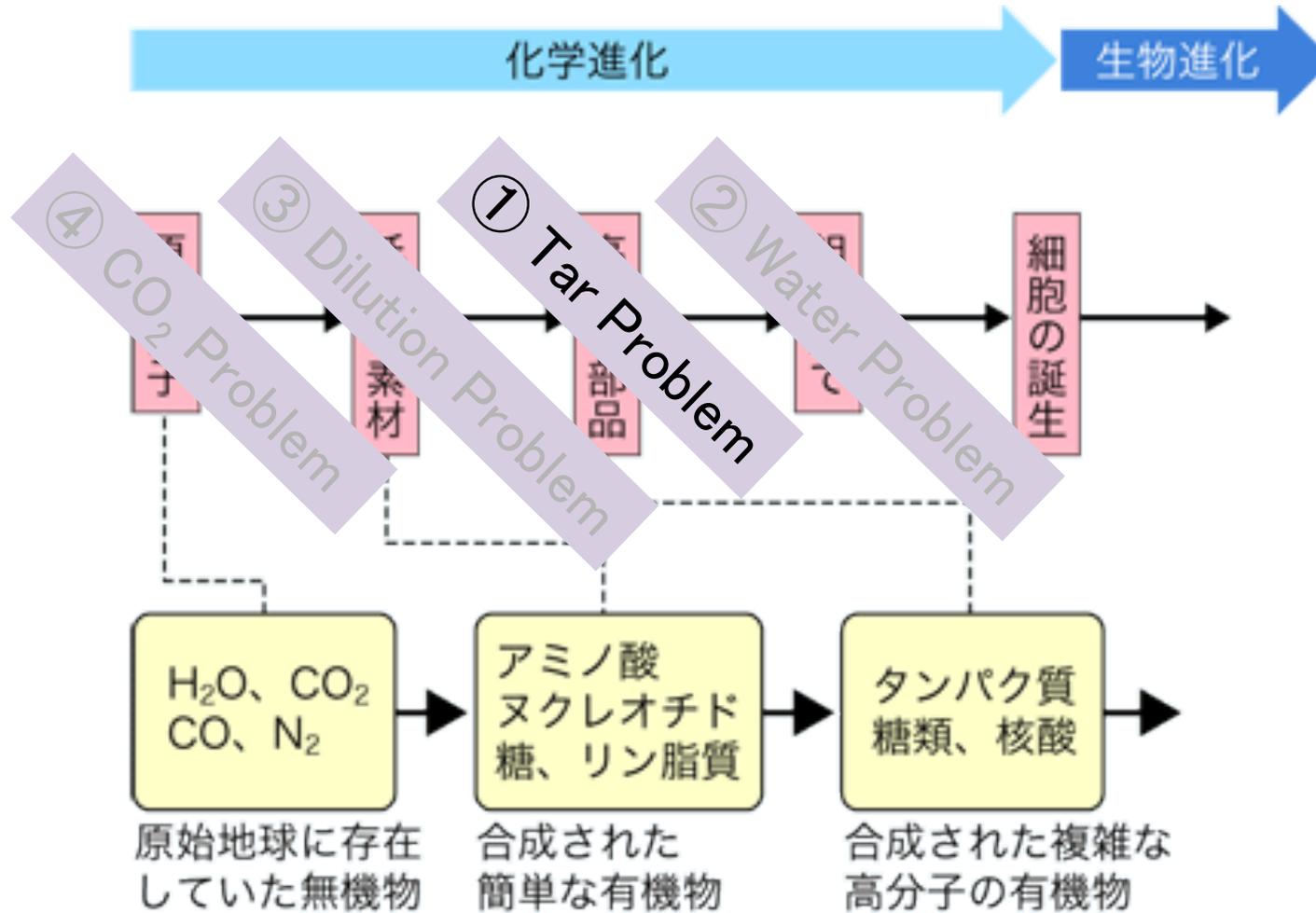
Warm Little Pond



CREDIT: KATHARINE SUTLIFF/SCIENCE”

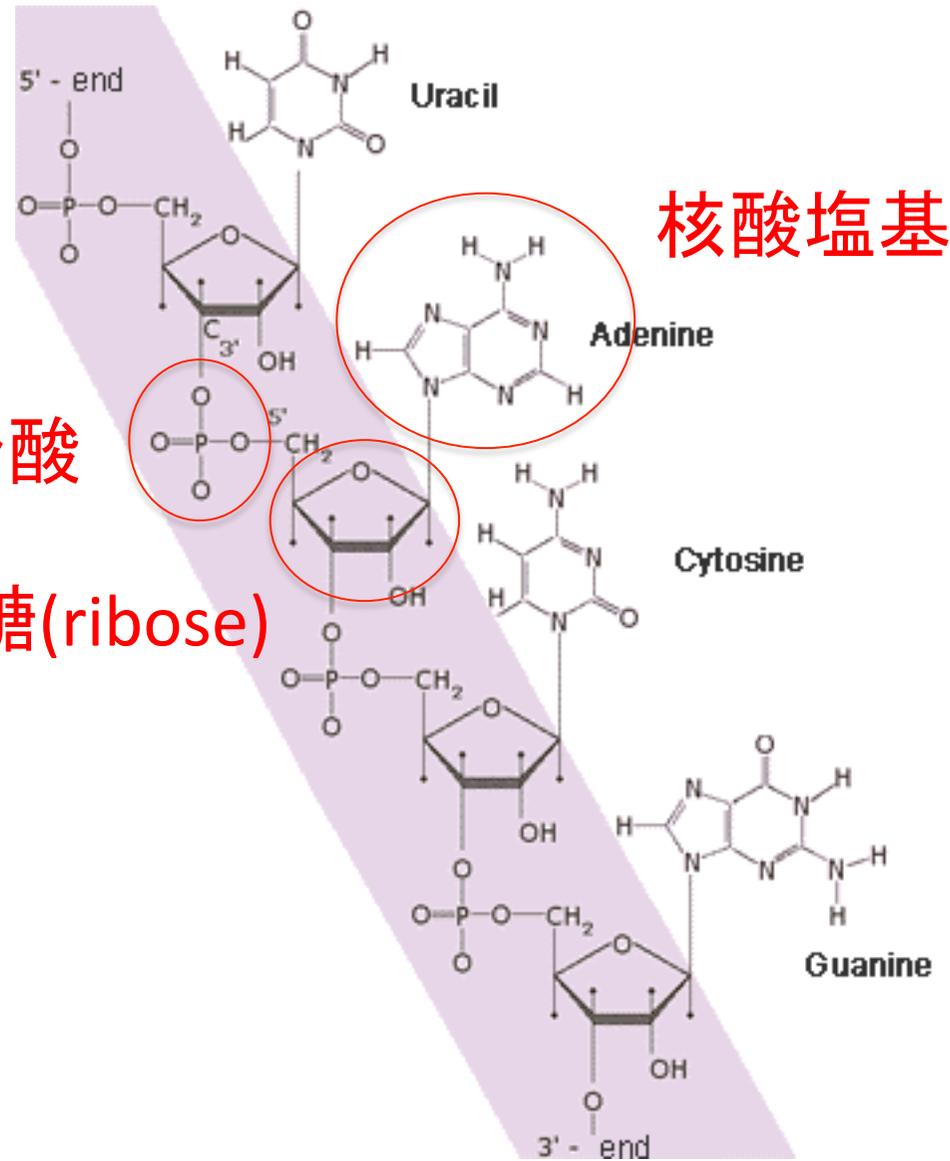
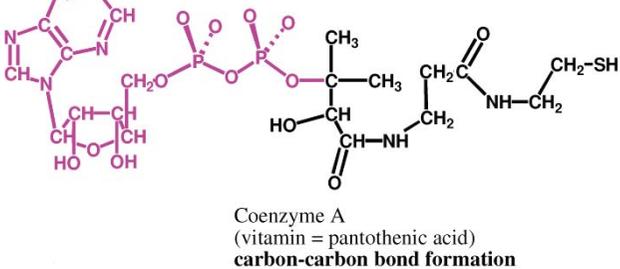
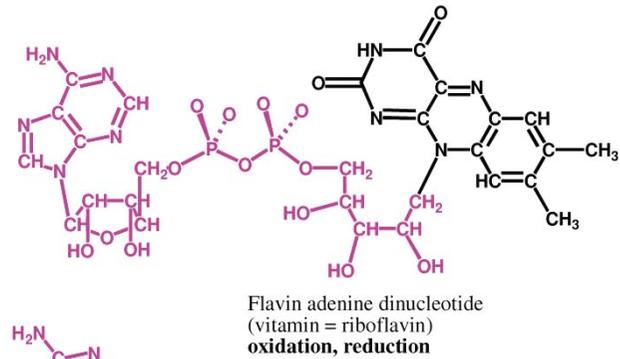
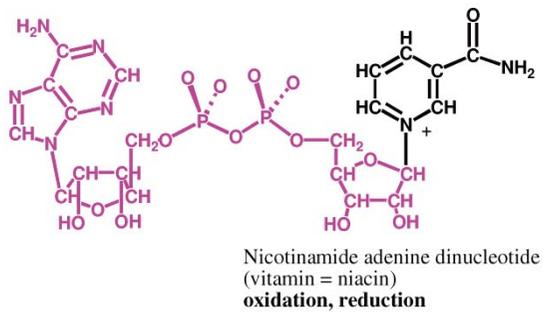
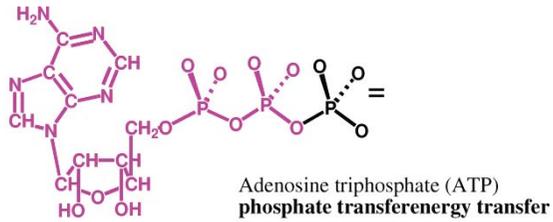


# 化学進化シナリオの壁(まとめ)



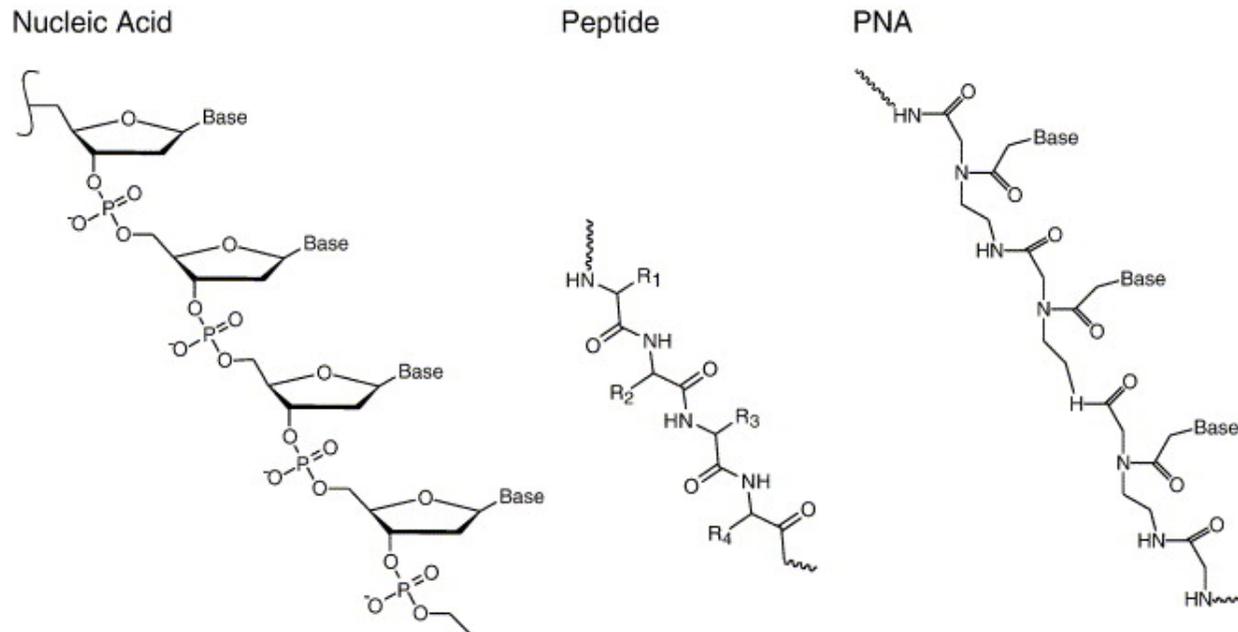
還元環境で 有機物を濃縮し “特定の有機分子”を 重合させるには？

# RNA world ??



# RNA world ? ?

- ・ 遺伝**情報**と複製**機能**を備えた分子群をつくる:
- ・ その後は進化により複雑なものができる。
- ・ より高機能の分子群が選択される(ダーウィン進化)



- ・ 塩基対を作るならペプチドの方が安定、リンが不要、より単純 Berti (2006)

つまり、RNAより単純な(作りやすい)システムはたくさんある

そもそも材料を揃えたらOKなのか？



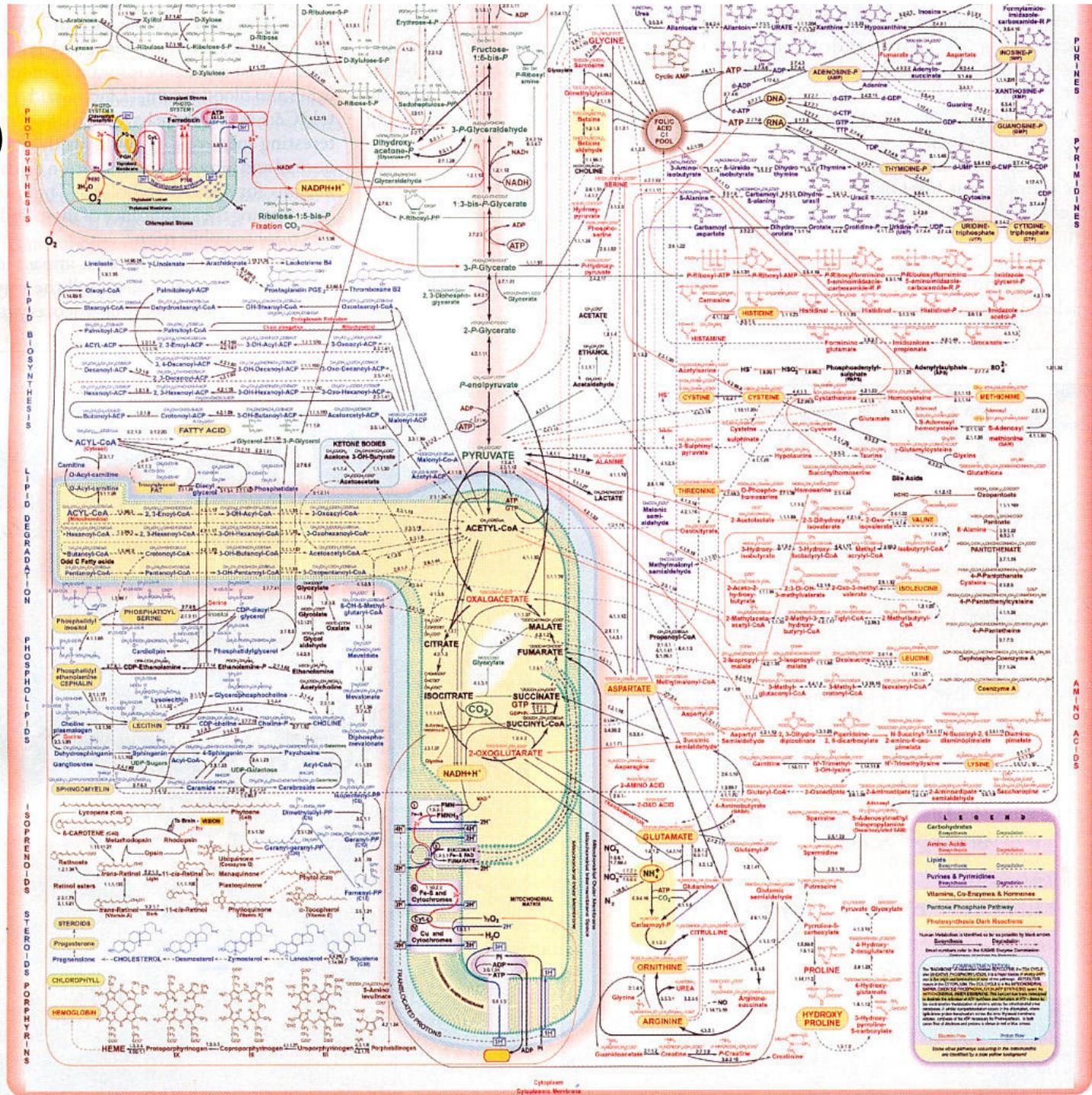
# 代謝 (metabolism)

素反応



酵素  
(触媒)

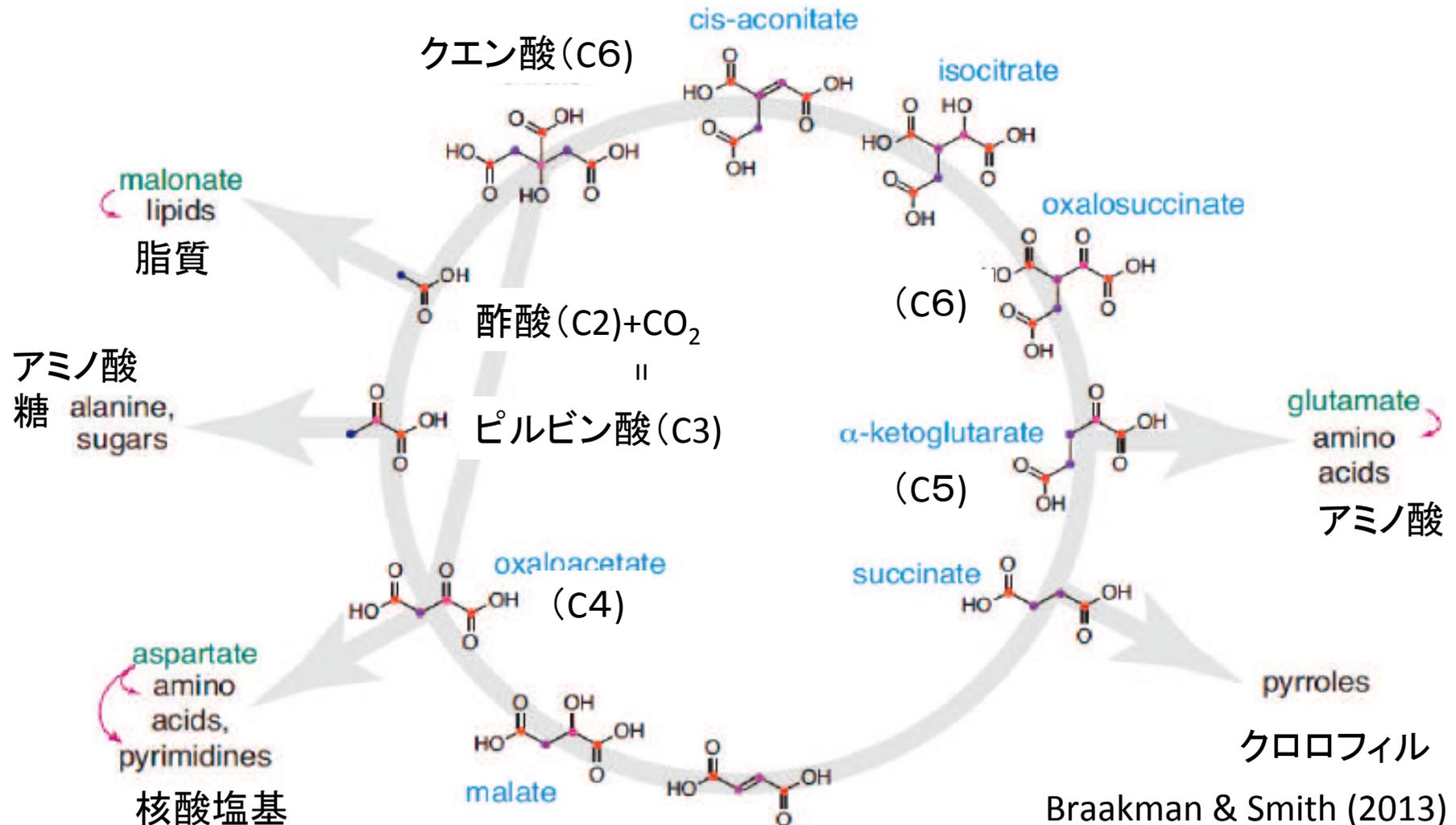
↑  
RNA  
↑  
DNA



# 前駆代謝説 (代謝が遺伝子より先)



生合成回路 (rTCA回路) が無機触媒でCO<sub>2</sub>(?)から全ての化合物を作った。 遺伝物質RNA(?)は後からできる。

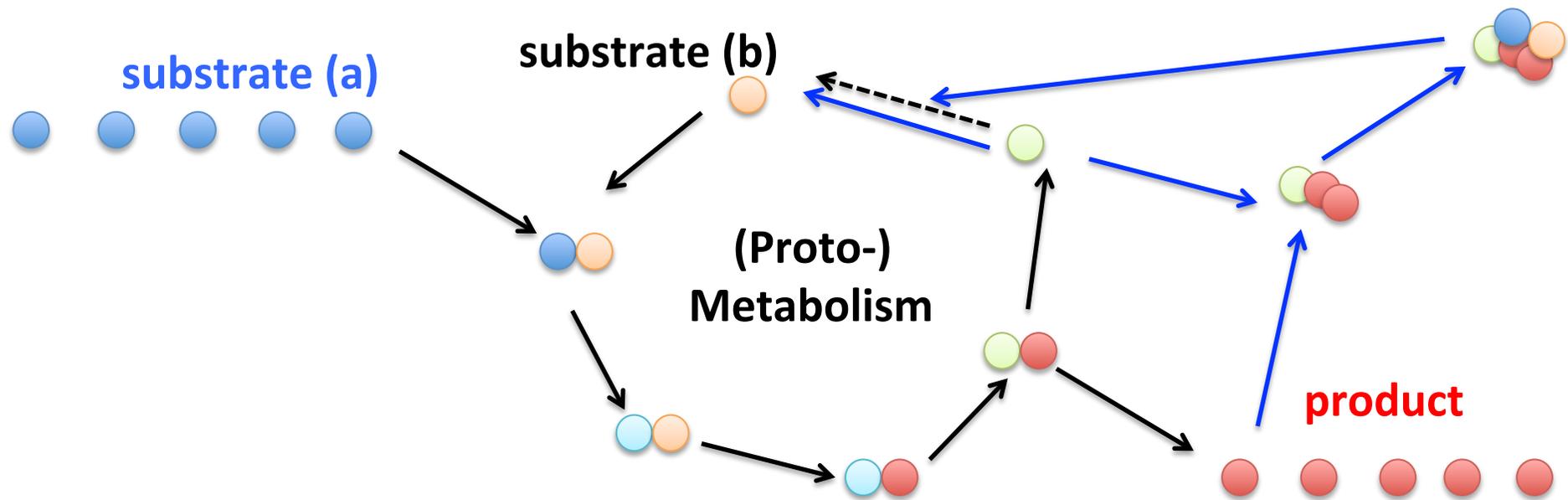


# Proto-metabolism

*Not making material, but “system”*

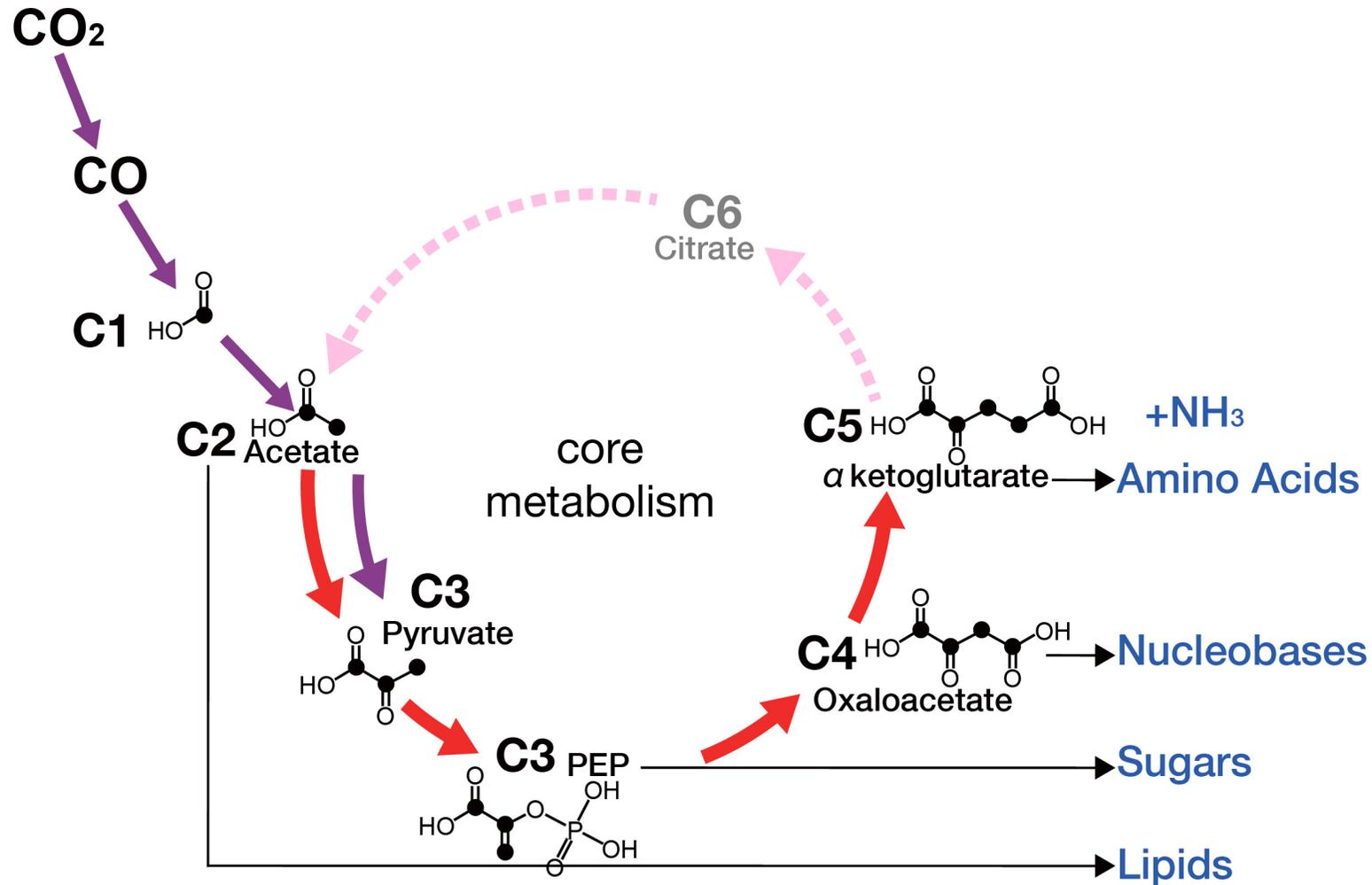
## Definition:

“A **geochemical** system providing specific building blocks that is taken over by enzymatic system”



- \* Continuous supply can drive (UV?/hydrothermal?)
- \* Possibly started from pathway, “auto-catalytic cycle” later
- \* Evolvable (before Darwinian)

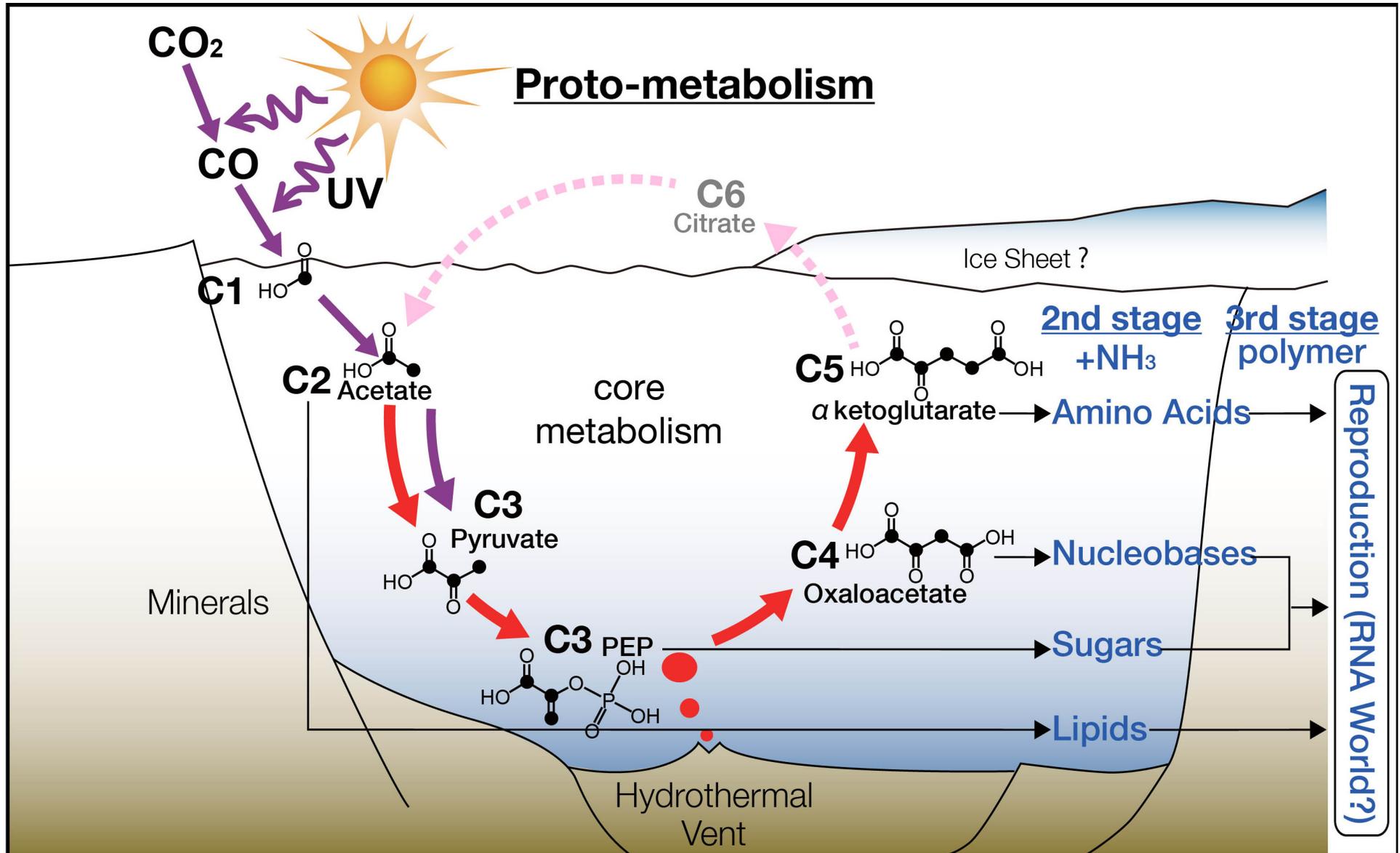
# Driver of "Proto-metabolism"



# Driver of "Proto-metabolism"



## Continuous supply of HCOOH into hydrosphere



# 生命起源を歴史としてとらえる

Find "Trajectory" in Environment Space

