

FORMATION OF VARIOUS ORGANIC MATTER IN PLANETESIMALS' AQUEOUS ENVIRONMENTS

Yoko Kebukawa^{1,2}

¹Faculty of Engineering, Yokohama National University,
79-5 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501, Japan

²Department of Earth and Space Science, Osaka University,
1-1 Machikaneyama, Toyonaka, Osaka, 560-0043, Japan

Tel, +81-45-339-3937; fax, +81-45-339-3937;

Email: kebukawa@ynu.ac.jp

(Received: August, 7, 2018, Accepted: September, 21, 2018)

Abstract

Primitive meteorites, known as carbonaceous chondrites contain a few wt.% of organic carbon, including complex macromolecular organic matter, as well as building-blocks of life such as amino acids. Some of them could have been contributed to the emergence of life in the early earth. How these meteoritic organic compounds were originated? Liquid water is known to have presented for millions of years in early evolutionary stage of some asteroids, i.e., planetesimals. We have been working on hydrothermal experiments and shown that various amino acids are produced simultaneously with macromolecular organic solids from simple molecules such as formaldehyde and ammonia. Here I review the experimental simulations for formations of various organic compounds in planetesimal aqueous environments and discuss future perspectives.

キーワード: 隕石, 小惑星, 水質変質, アミノ酸, 不溶性有機物 (IOM)

微惑星の水環境における多様な有機物の生成
癸生川 陽子^{1,2}

¹横浜国立大学 大学院工学研究院
〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5

²大阪大学 大学院理学研究科
〒560-0043 大阪府豊中市待兼山町 1-1

はじめに

始原的な隕石や彗星などには、様々な種類の有機物が含まれている。炭素質コンドライトと呼ばれる隕石には最大数 wt.%の有機物が含まれており、その大部分を占める複雑な高分子有機物（不溶性有機物、IOM と呼ばれる）の他、アミノ酸や核酸塩基などの有機化合物も検出されている。このような有機物の一部は初期地球における生命の出現に貢献した可能性がある。

これらの有機物が形成された環境としては様々な可能性が提案されている。分子雲や原始惑星系円盤外縁部などの極低温環境においては、氷微粒子に宇宙線や紫外線が照射することにより多様な分子が形成されたと考えられている[e.g., 1]。特に、アミノ酸[2-4]、糖[5]、核酸塩基[6]など、生命の原材料になりうる有機化合物の形成も実験的に確認されている。一方、原始惑星系円盤の高温部分においては、固体粒子を触媒とした CO と H₂ ガスの反応である Fischer-Tropsch type (FTT) 反応による有機物の形成が提案されている[7-9]。NH₃ ガスも含ん

た FTT 反応によりアミノ酸も形成されると考えられている[10,11]。円盤内の氷を含むダストから微惑星が形成された後には、氷が溶けて液体の水が生じることにより、その液体の水を媒体として有機物の形成や進化が起こったと考えられる (Fig. 1)。我々はこのような水質変質を模した水熱実験を行い、宇宙環境に普遍的に存在するホルムアルデヒドやアンモニアなどの単純な分子から、IOM に似た固体有機物と同時に様々なアミノ酸が生成されることを示した[12]。本稿では、微惑星内部における水質変質過程で起こったと考えられる有機物形成について解説する。

Aqueous alteration in planetesimals

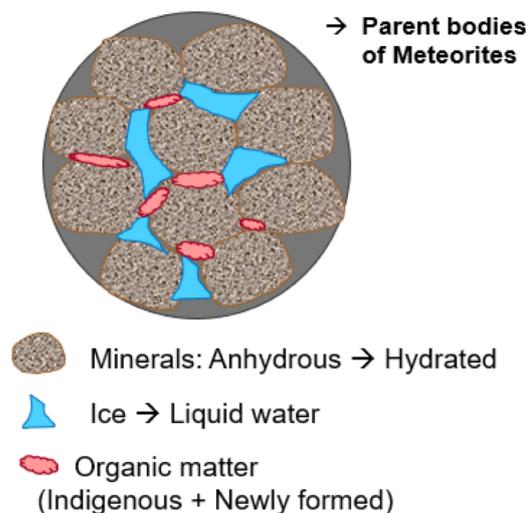


Fig. 1. 微惑星での水質変質

微惑星内部の水環境

一部の隕石からは、その母天体である小惑星の初期段階（微惑星）において液体の水が広く存在していたということが知られている。スノーライン以遠で形成された微惑星は氷を含んでおり、500 万年～1000 万年程度の間には ²⁶Al などの短寿命放射性核種の崩壊による加熱によって氷が溶け、水質変質が起こったと考えられる[e.g., 13]。このような水質変質過程においては、蛇紋岩、スメクタイト、マイカなどの含水鉱物や、硫化物、酸化物、炭酸塩などが形成される[e.g., 13]。炭素質コンドライトの中でも特に CI、CM、CR コンドライトに水質変質の影響が見られる。また、炭素質コンドラ

イトの母天体と考えられる C 型小惑星の反射スペクトルからも、含水鉱物が観測されている [e.g., 14]。水性変質の条件は、隕石の種類によってことなり、CI コンドライトの場合、20~150°C、水/岩石比 1.1-1.2、pH=7-10、酸素分圧 $> 10^{-55}$ - 10^{-70} 、CM2 コンドライトの場合、0~80°C、水/岩石比 0.3-0.6、pH=7-12、酸素分圧 $< 10^{-85}$ 、CR コンドライトの場合 50~150°Cと推定されている[e.g., 13]。ただし、微惑星の集積前の星雲ガスによる水質変質や、天体同士の衝撃や太陽加熱による水質変質もあったと考えられる[e.g., 15]。

太陽から遠く離れた領域で形成された彗星のような天体は、水質変質を受けなかったと考えられている。これは外側領域の方が微惑星の形成が遅く、天体を温めるのに十分な量の ^{26}Al (半減期約 70 万年) を取り込めなかったためである可能性が高い。しかし、スターダストミッションによるリターン試料や理論研究などから、彗星で水質変質があった可能性も指摘されている[16-22]。

水環境での有機物形成実験

Cooper ら[23]は Murchison, Murray 隕石 (CM2) から糖関連物質を検出し、これらが隕石母天体における Formose 反応 (ホルムアルデヒドから糖を形成する反応) で形成された可能性を指摘した。Cody ら[24]はこれに基づき、Riccardo ら[25]の実験方法を参考に、ホルムアルデヒド及びグリコールアルデヒドを水酸化カルシウムと共に水熱し、固体有機物を得た。これらをさらに水熱することにより、隕石に含まれるものと分子構造の類似した固体有機物が形成されることを示した。

我々は出発物質であるホルムアルデヒド、グリコールアルデヒド、水酸化カルシウムにアンモニアを加え、90°C~250°Cで3日間の水熱実験を行った[26]。アンモニアを加えることにより、生成物に窒素を含む構造ができることを見出し、アンモニアを入れた系の方が入れないものよりも固体有機物の収量が増すことが分かった。また、アンモニアを入れた系の方が入れないものよりも固体有機物形成の形成速度が速いことが分かった[27]。さらに、実験温度により、形成される固体有機物の分子構造はやや異なるが、時間がたってもあまり変化しないことが分かった。反応速度論を用いて、低温・長時間での形成条件に外挿を行うと、アンモニアを含む場合、50°Cでおおよそ 200 日、0°Cでおおよそ 70 年、アンモニアを含まない場合でも、50°Cでおおよそ 13 年、0°Cでおおよそ 2×10^4 年で有機物が形成されることが分かった[27]。

これらのホルムアルデヒド、グリコールアルデヒド、アンモニアを出発物質とした水熱反応生成物のうち、水溶性画分を酸加水分解することによりグリシン、アラニン、 β -アラニン、 α -、 β -、 γ -アミノ酪酸、 α -、 β -アミノイソ酪酸、グルタミン酸などのアミノ酸が得られた[12]。酸加水分解を行わなかった場合のアミノ酸検出量は、種類・量ともに少なかったため、大部分はアミノ酸の前駆体として溶液中に存在していると考えられる。実験により形成された各アミノ酸のグリシンに対する存在比は、Murchison 隕石抽出物を加水分解した後に出検されたアミノ酸のものと同様の傾向が見られた。また、Murchison 隕石に含まれる IOM は 20 mg/g、グリシンは 2-7 $\mu\text{g/g}$ 、うち遊離のアミノ酸 (加水分解無しで検出可能なもの) の割合は 51-52%である[28,29]。一方、本実験[12]で形成され

るグリシンは、固体有機物 20 mg (Murchison 隕石 1 g 中の IOM 相当) に対して 20 μg であり、遊離のアミノ酸の割合は 21-28%と、びったり一致というわけではないがまずまずの値である。アミノ酸の形成としてよく知られた反応は、アルデヒド、アンモニア、シアン化水素を出発物質とした Strecker 反応であるが、Strecker 反応では α -アミノ酸の形成しか説明できない[e.g., 30]。これに対して、我々の実験では、 α -、 β -、 γ -アミノ酸を含む多様なアミノ酸を、IOM と分子構造の似た固体有機物と同時に形成することができると考えられる。一方で、Koga と Naraoka[31]は、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、グリコールアルデヒド、アンモニアを 60°C、6 日間水熱した生成物、および、Murchison 隕石からこれまでに見つかっていなかったイソセリン、 β -(アミノメチル)コハク酸等、炭素数 5 までの水酸基を含むアミノ酸を検出した。また、Yamashita と Naraoka[32]は同様の系から置換基の炭素数が 21 までのアルキルピリジンの形成を示した。

以上のように、分子雲や彗星に豊富に含まれており、水を含む微惑星にも存在したであろう、ホルムアルデヒドやアンモニアのような単純な分子から、氷が解けるとともに、生命の原材料となりうるアミノ酸などを含む多様な有機物が形成されることが分かる。微惑星の加熱が進行するとこれらの有機物は壊れてなくなってしまうが、あまり高温にならなかった天体はこれらの有機物を内部に留めており、衝突などによりその一部が隕石や惑星間塵 (Interplanetary Dust Particles, IDPs) として原始地球に到達することがあったであろう。実際のところ、地球への炭素の供給源としては隕石よりも惑星間塵などの微小な物質の貢献が多いとされている[33]。惑星間塵の多くは炭素質コンドライトと同様の母天体であり、一部には彗星起源のものもあると考えられている[e.g., 34]。アミノ酸や糖などの繊細な有機物に関しては、惑星間塵などの微小な物質を媒体とした場合、大気圏突入の際に熱により変化してしまうことも考慮せねばならない[e.g., 34]。ともかく、地球外物質により様々な有機物が原始地球に供給されたことは間違いない。

今後の展望

微惑星内での水質変質過程において、集積時に含まれていたと考えられるホルムアルデヒドやアンモニアなどの単純な分子から、隕石に含まれているものと同様の固体有機物やアミノ酸などが形成されることがわかった。しかし、これまでの研究はすべて熱による化学反応を調べたものであり、微惑星の水質変質の熱源となった ^{26}Al 等の短寿命放射性核種の崩壊[e.g., 35]による放射線そのもの (特にガンマ線) の、有機物の形成・進化への直接的な役割は未知である。一方で、太陽系初期の分子雲では宇宙線などの放射線をエネルギー源とした化学反応が知られている[e.g., 36]。したがって、小惑星における水質変質時においても、放射線により誘発される化学反応が起こったとしても不思議ではない。そこで我々は、ホルムアルデヒド・アンモニア水溶液へのガンマ線によるアミノ酸形成実験を行っている。

最後に：死から生へ

ここで宇宙での有機物の形成・進化のおおまかな全貌をまとめてみよう (Fig. 2)。皮肉なことに始まりは死にゆく年老いた星である。年老いた星で

は新たな元素合成が起こるとともに、星周囲への質量放出が起こっている。これらの星周囲からは単純有機物や、高温（数 1000 K）プラズマにより形成された急冷炭化水素物質（quenched carbonaceous composites, QCC）、水素化アモルファス炭素（hydrogenated amorphous carbon, HAC）なども放出されたと考えられている[e.g., 37]。これらのガスや塵は分子雲の材料となる。極低温（~10-100 K）の分子雲では、宇宙線や紫外線の作用による有機物形成がおこっているだろう。分子雲が重力により収縮すると、原始太陽ができ、その周りに残存ガスや塵からなる原始惑星系円盤ができる。この円盤は太陽からの距離などに応じて、多様な温度構造をもち、内側ではかなりの高温に達し、ほとんどの物質は一度蒸発したと考えられているが、外側領域では分子雲の物質もある程度残ったであろう。原始惑星系円盤では高温領域では FTT 反応、低温領域では氷を含む塵に対する宇宙線や紫外線での反応により有機物が形成されただろう。そしてこれらの塵の衝突合体により微惑星が形成された。スノーライン以遠の領域では氷を含む微惑星が形成された。このような天体では上記で述べた

ような液体の水を媒体とした反応が起こったであろう。さらに太陽から遠く離れた領域で形成された彗星のような天体は、ほとんど水質変質を受けておらず、分子雲物質を豊富に含むと考えられる。ただし、彗星における水質変質の証拠もいくつかあることは特筆に値する。一方で、もともと氷がなかった、あるいは蒸発しきって熱変成の進んだ微惑星では有機物はほとんどなくなってしまっているが、このような母天体をもつ隕石からも微量のアミノ酸が検出されることがあり、これらのアミノ酸は FTT 反応により形成したことが示唆されている[e.g., 11,38]。これらの破片である隕石や惑星間塵が地球に降ってきて、生命誕生への一歩となる有機物を供給したかもしれない。特に 41 億年~38 億年前の後期重爆撃期には大量の地球外物質が供給されたことが知られている。

このように、地球外起源の有機物からは、アミノ酸、核酸塩基、糖類などは供給できるが、さらにこれらが化学進化した、ペプチドやヌクレオチドなどまでは供給できそうにない。したがって、これらの形成については地球での化学進化研究者にバトンを渡したい。

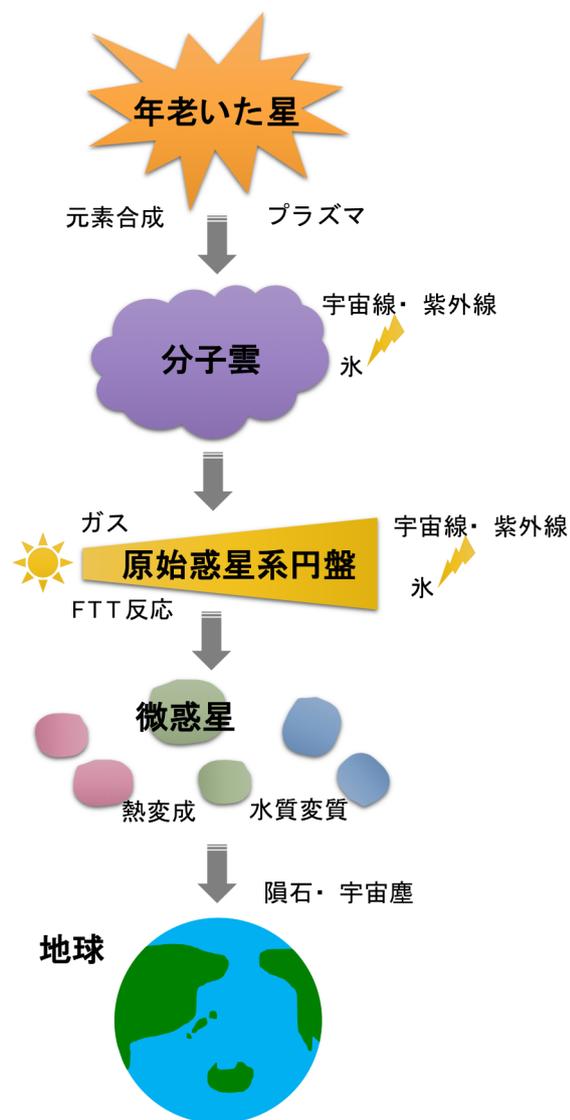


Fig. 2. 宇宙での有機物の形成・進化：年老いた星から生命誕生まで

引用文献

1. Herbst, E. and van Dishoeck, E. F. Complex organic interstellar molecules, *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* 47, 427-480 (2009)
2. Kasamatsu, T., Kaneko, T., Saito, T. and Kobayashi, K. Formation of organic compounds in simulated interstellar media with high energy particles, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 70, 1021-1026 (1997)
3. Bernstein, M. P., Dworkin, J. P., Sandford, S. A., Cooper, G. W. and Allamandola, L. J. Racemic amino acids from the ultraviolet photolysis of interstellar ice analogues, *Nature* 416, 401-403 (2002)
4. Muñoz Caro, G., Meierhenrich, U., Schutte, W., Barbier, B., Arcones Segovia, A., Rosenbauer, H., Thiemann, W.-P., Brack, A. and Greenberg, J. Amino acids from ultraviolet irradiation of interstellar ice analogues, *Nature* 416, 403-406 (2002)
5. de Marcellus, P., Meinert, C., Myrgorodska, I., Nahon, L., Buhse, T., d'Hendecourt, L. L. S. and Meierhenrich, U. J. Aldehydes and sugars from evolved precometary ice analogs: Importance of ices in astrochemical and prebiotic evolution, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 112, 965-970 (2015)
6. Sandford, S. A., Bera, P. P., Lee, T. J., Materese, C. K. and Nuevo, M., Photosynthesis and Photo-Stability of Nucleic Acids in Prebiotic Extraterrestrial Environments, *Photoinduced Phenomena in Nucleic Acids II: DNA Fragments and Phenomenological Aspects Vol. 356 Topics in Current Chemistry* (eds M. Barbatti, A. C. Borin, & S. Ullrich) pp. 123-164, 2015
7. Nuth, J. A., III, Johnson, N. M. and Manning, S. A self-perpetuating catalyst for the production of complex organic molecules in protostellar nebulae, *Astrophysical Journal Letters* 673, L225-L228 (2008)
8. Anders, E., Hayatsu, R. and Studier, M. H. Organic compounds in meteorites, *Science* 182, 781-790 (1973)
9. Kress, M. E. and Tielens, A. The role of Fischer-Tropsch catalysis in solar nebula chemistry, *Meteoritics & Planetary Science* 36, 75-91 (2001)

10. Hayatsu, R., Studier, M. H. and Anders, E. Origin of organic matter in early solar system—IV. Amino acids: Confirmation of catalytic synthesis by mass spectrometry, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 35, 939-951 (1971)
11. Pizzarello, S. Catalytic syntheses of amino acids and their significance for nebular and planetary chemistry, *Meteoritics & Planetary Science* 47, 1291-1296 (2012)
12. Kebukawa, Y., Chan, Q. H. S., Tachibana, S., Kobayashi, K. and Zolensky, M. E. One-pot synthesis of amino acid precursors with insoluble organic matter in planetesimals with aqueous activity, *Science Advances* 3, e1602093 (2017)
13. Brearley, A. J., The action of water, *Meteorites and the Early Solar System II* (eds D. S. Lauretta & Jr. Harry Y. McSween) pp. 587-624, University of Arizona Press, 2006
14. Vilas, F. and Gaffey, M. J. Phyllosilicate Absorption Features in Main-Belt and Outer-Belt Asteroid Reflectance Spectra, *Science* 246, 790-792 (1989)
15. Ciesla, F. J., Lauretta, D. S., Cohen, B. A. and Hood, L. L. A nebular origin for chondritic fine-grained phyllosilicates, *Science* 299, 549-552 (2003)
16. Podolak, M. and Prialnik, D. in *Bioastronomy 99*. (eds Guillermo A. Lemarchand & Karen J. Meech) 231-234.
17. Lisse, C. M., VanCleve, J., Adams, A. C., A'Hearn, M. F., Fernandez, Y. R., Farnham, T. L., Armus, L., Grillmair, C. J., Ingalls, J., Belton, M. J. S., Groussin, O., McFadden, L. A., Meech, K. J., Schultz, P. H., Clark, B. C., Feaga, L. M. and Sunshine, J. M. Spitzer spectral observations of the Deep Impact ejecta, *Science* 313, 635-640 (2006)
18. Bridges, J. C., Burchell, M. J., Changela, H. C., Foster, N. J., Creighton, J. A., Carpenter, J. D., Gurman, S. J., Franchi, I. A. and Busemann, H. Iron oxides in comet 81P/Wild 2, *Meteoritics & Planetary Science* 45, 55-72 (2010)
19. Berger, E. L., Zega, T. J., Keller, L. P. and Lauretta, D. S. Evidence for aqueous activity on comet 81P/Wild 2 from sulfide mineral assemblages in Stardust samples and CI chondrites, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 3501-3513 (2011)
20. Changela, H. G., Bridges, J. C. and Gurman, S. J. Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) in Stardust tracks: Constraining the origin of ferric iron-bearing minerals, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 98, 282-294 (2012)
21. Stodolna, J., Jacob, D. and Leroux, H. Mineralogy and petrology of Stardust particles encased in the bulb of track 80: TEM investigation of the Wild 2 fine-grained material, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 87, 35-50 (2012)
22. Hicks, L., MacArthur, J., Bridges, J., Price, M., Wickham - Eade, J., Burchell, M., Hansford, G., Butterworth, A., Gurman, S. and Baker, S. Magnetite in Comet Wild 2: Evidence for parent body aqueous alteration, *Meteoritics & Planetary Science* 52, 2075-2096 (2017)
23. Cooper, G., Kimmich, N., Belisle, W., Sarinana, J., Brabham, K. and Garrel, L. Carbonaceous meteorites as a source of sugar-related organic compounds for the early Earth, *Nature* 414, 879-883 (2001)
24. Cody, G. D., Heying, E., Alexander, C. M. O., Nittler, L. R., Kilcoyne, A. L. D., Sandford, S. A. and Stroud, R. M. Establishing a molecular relationship between chondritic and cometary organic solids, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 108, 19171-19176 (2011)
25. Ricardo, A., Carrigan, M. A., Olcott, A. N. and Benner, S. A. Borate minerals stabilize ribose, *Science* 303, 196-196 (2004)
26. Kebukawa, Y., Kilcoyne, A. L. D. and Cody, G. D. Exploring the potential formation of organic solids in chondrites and comets through polymerization of interstellar formaldehyde, *The Astrophysical Journal* 771, 19 (2013)
27. Kebukawa, Y. and Cody, G. D. A kinetic study of the formation of organic solids from formaldehyde: Implications for the origin of extraterrestrial organic solids in primitive Solar System objects, *Icarus* 248, 412-423 (2015)
28. Cronin, J. and Pizzarello, S. Amino acids in meteorites, *Advances in Space Research* 3, 5-18 (1983)
29. Glavin, D. P., Callahan, M. P., Dworkin, J. P. and Elsila, J. E. The effects of parent body processes on amino acids in carbonaceous chondrites, *Meteoritics & Planetary Science* 45, 1948-1972 (2010)
30. Pizzarello, S., Cooper, G. W. and Flynn, G. J., The nature and distribution of the organic material in carbonaceous chondrites and interplanetary dust particles, *Meteorites and the Early Solar System II* (eds D. S. Lauretta & Jr. Harry Y. McSween) pp. 625-651, University of Arizona Press, 2006
31. Koga, T. and Naraoka, H. A new family of extraterrestrial amino acids in the Murchison meteorite, *Scientific reports* 7, 636 (2017)
32. Yamashita, Y. and Naraoka, H. Two homologous series of alkyipyridines in the Murchison meteorite, *Geochemical Journal* 48, 519-525 (2014)
33. Chyba, C. and Sagan, C. Endogenous production, exogenous delivery and impact-shock synthesis of organic-molecules - An inventory for the origins of life, *Nature* 355, 125-132 (1992)
34. Brownlee, D. E. Cosmic Dust: Building Blocks of Planets Falling from the Sky, *Elements* 12, 165-170 (2016)
35. MacPherson, G. J., Davis, A. M. and Zinner, E. K. The distribution of Al-26 in the early solar-system - A reappraisal, *Meteoritics* 30, 365-386 (1995)
36. Kobayashi, K., Kasamatsu, T., Kaneko, T., Koike, J., Oshima, T., Saito, T., Yamamoto, T. and Yanagawa, H. Formation of amino acid precursors in cometary ice environments by cosmic radiation, *Advances in Space Research* 16, 21-26 (1995)
37. Kwok, S. The synthesis of organic and inorganic compounds in evolved stars, *Nature* 430, 985-991 (2004)
38. Elsila, J. E., Aponte, J. C., Blackmond, D. G., Burton, A. S., Dworkin, J. P. and Glavin, D. P. Meteoritic amino acids: Diversity in compositions reflects parent body histories, *ACS Central Science* 2, 370-379 (2016)