

EFFECTS OF MINERALS FOR EVOLUTION OF ORGANIC MATTER IN THE SOLAR SYSTEM

Yoko Kebukawa

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

Email: kebukawa@ynu.ac.jp

TEL/FAX: 045-339-3937

(Received: November 20, 2020 Accepted: December 1, 2020)

Abstract

Extraterrestrial organic matter provided by meteorites and interplanetary dust particles could have been contributed to the origin of life on the Earth. As a part of chemical evolution toward life, it is important to understand origin and evolution of organic matter in the Solar System and beyond. Formation and evolution of organic matter in the Solar System have been studied over decades. Although organic matter usually exists with minerals as in meteorites, effects of minerals for the processes of extraterrestrial organic matter are not well understood. Here I review the relationships between organic matter and minerals observed in meteorites, experimental studies of interactions of organic matter with minerals, and mechanisms of effects of minerals for organic reactions.

キーワード: 有機物、鉱物、隕石、炭素質コンドライト、小天体

太陽系の有機物進化に対する鉱物の作用

癸生川陽子

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

kebukawa@ynu.ac.jp

はじめに

ある種の隕石に有機物が含まれていることは 19 世紀から知られていた。地球外由来のアミノ酸が隕石に含まれていることがきちんと検証されたのは、Kvenvolden らの 1970 年の論文 [1]による。1969 年にオーストラリアに落下した Murchison 隕石は速やかに回収され、ちょうどアポロによる月試料の分析のために準備されたラボの当時最新の環境で分析された。以降、有機物を含む隕石は、原始地球への有機物の供給源として着目され、研究されてきた。現在までに、アミノ酸[e.g., 1,2]、核酸塩基[3,4]、糖類[5,6]といった生命に欠かせない様々な化合物が隕石から発見されており、生命起源への役割として大いに期待されている。一方で、このような化合物は抽出された後に分析されており、隕石の中でどこにどのように分布しているのかはあまり分かっていない。

これらの有機物の起源や進化を考えるうえで欠かせないのが鉱物の存在である。有機物を含んでいるのは主に炭素質コンドライト(carbonaceous chondrite)と呼ばれるグループに属する、最も始原

的で有機物や水(主に含水鉱物として存在)などの揮発性成分を含む隕石である。といっても「炭素質」というのは名ばかりで、大部分は鉱物で構成されており、有機物は最大でも質量で数%以下である。また、炭素質コンドライトにもいろいろな種類があり炭素質(carbonaceous)の C から始まるアルファベット 2 文字のグループに分類されている。有機物を多く含んでいるのは水質変質を受けた CM、CI、CR グループに分類される炭素質コンドライトであり、CV、CO、CK 等のグループに分類される炭素質コンドライトは熱変成を経験しているため有機物は少量またはほとんど含まれていない。隕石に含まれる有機物の大部分は、不溶性有機物(insoluble organic matter, IOM)と呼ばれる、複雑な高分子有機物であり、生命関連分子を含む可溶性有機物(soluble organic matter, SOM)は有機物全体の 3 割以下程度である[e.g., 7]。これらの有機物にはさまざまな起源があり多様なプロセスを経て現在に至ったと考えられる。まず、分子雲や原始惑星系円盤の極低温環境で形成された単純分子を含む氷マントルを持つシリケートからなる塵が円盤などで温まることにより有機分子が形成された[e.g., 8]。さらに小天体として集積した後に氷が溶けて液体の水となる水質変質過程を経て、さらなる化学反応が促進され、高分子化・多様化してきた[e.g., 9]。これらすべての過程で鉱物がなんらかの役割を果たしていることが期待される。特に、小天体における水質変質過程では、鉱物の変質とともに有機物においても活発な化学反応が起こったと考えられ、地球にもたらされる前の有機物の最終形態を決める過程として重要である。

隕石に見られる有機物と鉱物の共存関係

炭素質コンドライトの構成成分は非常に細かく、有機物と鉱物の共存関係を調べるためには、有機物と鉱物の双方の情報を得られる空間分解能の高い分析手法を用いたその場分析が不可欠である。Fig. 1 に分析手法と得られる情報の特徴をまとめた。炭素質コンドライトの有機物をラベルした走査型電子顕微鏡(SEM)分析や、顕微赤外分光、走査型透過 X 線顕微鏡(STXM)、透過型電子顕微鏡(TEM)による分析から、有機物(主に不溶性有機物)とフィロシリケートが共存していることはよく知られており、フィロシリケートの吸着や触媒作用などの可能性が指摘されてきた[10-21]。最も始原的な(水質変質をあまり受けていない)隕石の場合は、有機物とアモルファスシリケートとの共存も見られる

[14,19,20,22]。アモルファスシリケートは水質変質によってフィロシリケートに変化するので、有機物は水質変質のかなり早い段階ですでに存在していたと考えられる。

炭酸塩と有機物の関係は少し複雑だ。赤外分光イメージング分析によると、Tagish Lake 隕石の炭酸塩は、有機物との共存が見られるものとそうでない場合がある[18]。ラマン分光法による CM コンドライトの炭酸塩鉱物中の有機物の分析結果からは、やはり有機物を含む炭酸塩と含まない炭酸塩の存在が確認された[23]。初期の比較的酸化的な流体中で有機物の酸化により有機物を含む炭酸塩が生成し、後にあまり酸化的でなくなった流体から有機物を含む炭酸塩が生成したと考えられている[23]。

硫化物などの粒子の周囲に存在する有機物の薄い膜は、星間ダストの氷マントル由来の有機物、あるいは、原始惑星系円盤ガス中でこれらの粒子を触媒としたフィッシャー・トロプシュ型反応による有機物の形成を示唆している。CR コンドライトの TEM による分析では、鉄・ニッケル硫化物の周囲に炭素質物質の層が見られ、原始惑星系円盤での有機物形成の核となったのではないかと考えられている[22]。

ここで不溶性有機物の形態の 1 つであるナノグロビュールについて触れておく。不溶性有機物の大部分は“fluffy(ふわふわ)”とよばれる形態であり、鉱物層から分離してはじめてその形態が確認できるほどに細かく、TEM をもってしてもその場分析ではほとんど形態は確認できない。不溶性有機物の一部には、ナノグロビュールと呼ばれる 100 nm から 1 μm 程度の球状かそれに近い形の粒子状のものがある。不溶性有機物のおよそ 9 割以上は“fluffy”であり、ナノグロビュールは 1 割かそれ以下である[24]。Nakamura ら[25]により Tagish Lake 隕石から最初に中が空洞のナノグロビュールが発見され、分子雲や円盤ダストの有機物を含む氷マントル部分のなごりか、あるいは母天体での水質変質により形成された可能性が議論されたが、後に水素と窒素の同位体異常から極低温の分子雲か原始惑星系円盤外縁部を起源とすると結論付けられた[26]。その後、彗星塵を含むさまざまな地球外物質からナノグロビュールが見つかった[e.g., 27,28]。もしナノグロビュールが分子雲あるいは円盤ダストのマントル部分だった場合には、空洞部分にはもともと鉱物が存在していたが、試料作製段階で抜け落ちるなどで失われた可能性がある。しかし、中に鉱物が見つかったケースはかなりレアだ。

Hashiguchi ら[29]は SEM と二次イオン質量分析(SIMS)により、シリケートや酸化物を囲んでいる重水素に富むナノグロビュールを見つけ、中の鉱物の酸素同位体測定を行った。シリケートや酸化物の酸素同位体の値は、太陽系起源と同程度の値であったため、これらを囲むナノグロビュールは太陽系外起源ではなく原始惑星系円盤外縁部のダスト起源であることが示唆された。一方で、このようなナノグロビュール状の粒子は老星周囲のプラズマ環境[30]や水熱環境[9,31,32]でも容易に形成

され、同位体異常についてはナノグロビュールの前駆物質(低分子有機物など)に同位体異常があればよいと、ナノグロビュールの起源についての決定的な結論には至っていない。

以上のような分析に比較的最近活用され始めた分析手法として、ナノ赤外分光(NanoIR)を紹介したい。赤外分光法は、有機物・鉱物の両方の情報を得られる手法であり、地球外物質分析やリモートセンシング、赤外線天文学などでも活発に使用されている。しかし、分光分析の空間分解能はおよそその光の波長と同程度であることから、波長の長い(約 1–10 μm)赤外光ではナノグロビュールなども含めサブミクロンのその場分析は原理的に不可能である。しかしながら不可能を可能にするのが科学者なので、赤外分光の空間分解能の限界を打破すべく、いろいろな手法が提案されてきた。ひとつは、近接場光を使う方法である。近接場光とは、波長よりも小さい穴に光を当てた場合にその穴から染み出してくる光である。同様の現象は波長以下の小さな物質に光を当てた場合にも起こり、その物質は周囲に近接場光をまとうことになる。ただしそのままでは光は伝わらないため、同程度のサイズの先端径をもつプローブを使って対象物質の近接場光を散乱させて検出する等が必要である。この手法は 10 年ほど前に筆者らも試したことがあるが、通常の赤外分光よりはよい空間分解能が得られたものの、きちんと近接場光を検出できていることの確認には至らなかった[13,33]。近接場光を使った NanoIR は地球外物質の有機物分析には今のところあまり活躍していないが、放射光源を使ったシステム等も使われており、地球外物質の鉱物分析では成果が出ている[34,35]。もう一方の手法は、試料に波長可変赤外レーザーを照射し、試料が特定の波長の光を吸収(赤外スペクトルの吸収ピークと同様である)した時に熱膨張することを利用し、その熱膨張を原子間力顕微鏡(AFM)により検出するという方法である(AFM-IR と呼ばれる)[36]。こちらは地球外物質について数十 nm の空間分解能で有機物と鉱物の分析に成功している[21,37]。NanoIR はまだまだ発展途上の手法であり、今後の活躍に期待が持てる。

ここまで述べてきた、その場分析で観測されている有機物は主に不溶性有機物であり、アミノ酸のような可溶性有機化合物がどのように分布しているかはさらなる謎である。そこで最近期待される手法が、試料表面に溶媒をスプレーし溶媒に可溶性成分を数十 μm 程度の空間分解能で分析する、脱離エレクトロスプレーイオン化法(DESI)を用いたイメージング質量分析である。近年、この手法が炭素質コンドライトの分析に使われ始めてきた[38-42]。CM コンドライトについてアルキルイミダゾール($\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{N}_2^+$: 分子にプロトンが付加したイオン $[\text{M}+\text{H}]^+$ として検出される)、アルキルピリジン($\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{N}^+$)、 $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{NO}^+$ 等の同族体の分布を 50–200 μm の空間分解能で調べたところ、それぞれの同族体ごとに異なる分布が見られ、水質変質の際に小天体内部でクロマトグラフィー分離効果があったことが示唆された[38,39]。特定の鉱物との分布関係

があまり明確になっていないのは、空間分解能が足りないからかもしれない[39]。小天体中でのクロマトグラフィー効果に関しては、比較的古くから指摘されている。CI コンドライトの分析から、3環芳香族炭化水素(フェナントレン、アントラセン)は豊富に含まれているが、2環及び4環の芳香族炭化水素(ナフタレン、ピレン、フルオランテン)はあまり検出されなかった[43]。これらが独立に生成した可能性は低いため、クロマトグラフィー効果によって分離されたことが示唆されている[43]。また、Murchison 隕石の複数のフラグメントについてアミノ酸の含有量と鉱物組成を調べたところ、イソバリン/アラニン比とサーペンティン/オリビン比に正の相関がみられたことから、フィロシリケート(サーペンティン)の多い部位にはイソバリンが豊富である可能性が示された[44]。

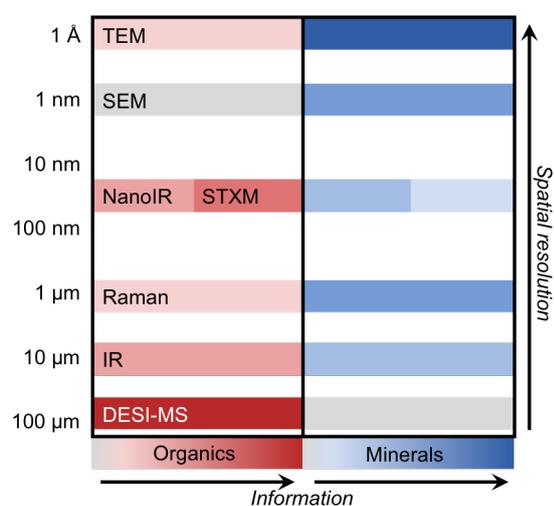


Fig. 1. Summary of various analytical techniques for in-situ observation of organic-mineral relationships and their spatial resolutions. TEM: transmission electron microscope, SEM: scanning electron microscope, NanoIR: nano-scale infrared microspectroscopy, STXM: scanning transmission X-ray microscope, Raman: Raman microspectroscopy, IR: infrared microspectroscopy, and DESI-MS: desorption electrospray ionization mass spectrometry.

実験的検証

宇宙環境における有機物の形成・進化過程に対する鉱物の効果の実験的研究は限られている。分子雲や原始惑星系円盤などの極低温領域においては、ガス相におけるイオン-分子反応の他、サブミクロンのシリケート等のダスト表面に吸着した H_2O や NH_3 などの分子により氷マントルが形成され、化学反応が起こることが知られている。このような化学反応にはアモルファスシリケートなどのダストが触媒作用を果たしたことが知られている[45,46]。例えば、アモルファスシリケートや炭素粒子の表面が、低温環境(80 K)での CO_2 と NH_3 からカルバミン酸アンモニウムを生成する反応の反応速度を最大 3 倍に加速することが実験的に確認された[47]。また、高温(500 K~900 K)の原始惑星系円盤ガス中では、Fe シリケートがフィッシャー・

トロプシュ反応($nCO + (2n+1)H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$)やハーバー・ボッシュ反応($N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$)を触媒し、CO、 N_2 、 H_2 からメチルアミン(CH_3NH_2)、アセトニトリル(CH_3CN)、N-メチルメチレンイミン(H_3CNCH_2)等の生成が実験により確認された[48]。このような反応では生成物が触媒となる鉱物粒子表面を覆うと触媒機能が失われるが、表面を覆った高分子有機物がさらに自己触媒として働き、さらに高分子有機物を生成することが分かっている[49]。

隕石母天体である小天体における主な過程は、集積時の氷が溶けて液体の水となる水質変質過程と、さらに熱を受けてドライな状態で加熱される熱変成がある。水質変質過程では、比較的単純な低分子化合物から多様な有機物が形成する反応が考えられる[e.g., 9,32,50-52]。鉱物の役割としては、60°Cの水熱下でアルデヒドとアンモニアからアルキルピリジンが形成する反応にオリビン粒子が触媒となることが知られている[53]。炭素質コンドライト自体が触媒となり、140°Cの水熱下でホルムアミドから核酸塩基、アミノ酸、カルボン酸などの形成を促進することが知られている[54]。また、ヘキサメチレンテトラミンは水溶液中で容易にホルムアルデヒドとアンモニアに分解し、これらが様々な有機物を形成することが知られている[52]。ヘキサメチレンテトラミンを pH 10 の水溶液中で 150°Cで熱すると様々な有機物が形成し、スメクタイトの存在の有無や Fe スメクタイトか Al スメクタイトかによって異なる結果が得られる[55]。同様にヘキサメチレンテトラミンからさまざまなアミノ酸の形成も確認され、Al スメクタイトはアミノ酸の形成を促進するが、Fe スメクタイトは阻害する結果となった[56]。

一方、熱変成においては、有機物はどちらかという壊れる方向である。Murchison 隕石の加熱実験(240°C~300°C)の結果、不溶性有機物のみで加熱された場合と、バルク(鉱物と混ざった状態)で加熱された場合では、バルクの方が脂肪族部分の分解が速かったことから、Murchison 隕石に含まれる鉱物は有機物の熱分解を促進することが示唆された[57]。しかし、熱変成でも壊れるばかりではない。原始惑星系円盤のダストに存在したと考えられる有機化合物[58]を鉱物の存在下で 200°C~400°Cに熱したところ、モンモリロナイト(スメクタイトの一種)はカルボニル基を含む化合物の分解を促進し、オリビンはエステル化の促進が見られた[59]。

本稿は地球外物質、特に小天体における有機物の化学過程への鉱物の効果をテーマとしているため詳細は省くが、地球の原始海洋などを想定した有機物の合成に対する鉱物の効果には古くから着目されてきたことにも少し触れておく。粘土鉱物(主にフィロシリケート)の表面がアミノ酸や核酸塩基などのモノマーを吸着、高密度化し、これらの重合を促進するといった研究が行われてきた[e.g., 60,61]。最近では、火星の強力な紫外線や酸化的環境で鉱物が有機物の保護などに役立つことが提案されている[62-64]。

メカニズム

有機物に対する鉱物の主な作用として、有機物の表面への吸着により反応の場を形成する点と固体酸などとしての触媒作用が挙げられる。吸着には一般に、ファンデルワールス力による物理吸着、表面電荷による静電吸着、表面の原子と化学結合を作る化学吸着がある。鉱物表面の表面電荷の代表的なものは OH 基によるものだ。表面の-OH は脱プロトン化して $-O^-$ を生じて陽イオンを吸着するか(酸型)、プロトン化して $-OH_2^+$ を生じて陰イオンを吸着する(塩基型)[65](Fig. 2)。表面電荷は溶液の pH に依存し、pH が高いほど陽イオン吸着サイトが増加し、pH が低いほど陰イオン吸着サイトが増加する[65]。双方の数が等しくなり、電荷が 0 となる pH はゼロ電荷点(point of zero charge, PZC)と呼ばれ、鉱物種により固有の値となる。例えばゼロ電荷点はモンモリロナイトで pH 1.5、カオリナイトで pH 4.5 である[66]。アミノ酸のスメクタイトへの吸着は、水溶液中でのアミノ酸の解離状態と鉱物表面電荷による静電相互作用が関連していることが知られている[e.g., 67,68]。

鉱物表面のこのような特徴は固体酸触媒としての働きも持つ。フィロシリケートの一種であるスメクタイトは表面積も広く、代表的な固体酸触媒である。ここで酸塩基の定義について触れておくと、狭義では H^+ を与える物質が酸、 OH^- を与える物質が塩基であるが、ブレンステッド・ローリーによりそれぞれ H^+ を与える物質、 H^+ を受け取る物質と定義され(ブレンステッド酸・塩基)、さらにルイスにより電子を受け取る物質、電子を与える物質と定義が拡張された(ルイス酸・塩基)。スメクタイトのシリケート層の間にはカチオンが入っており、そのカチオンが H^+ の場合はその部分がブレンステッド酸となり、金属カチオンの場合は水分子の分極を引き起こし H^+ を放出することによりブレンステッド酸となる[69]。また、シリケート四面体の末端では本来 4 個の酸素原子と結合すべきケイ素が 3 個の酸素にのみ結合しており、その部分が電子受容体であるルイス酸点となる[69]。オリビン等の様々な鉱物表面の金属カチオン部分はルイス酸として働く[70]。

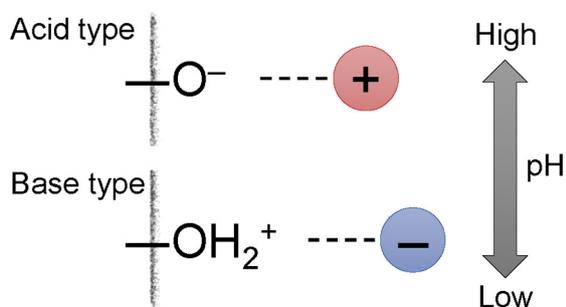


Fig. 2. Schematic image of the surface charges on mineral particles.

最後に

地球生命の起源や地球外生命の可能性を議論するうえで、地球外有機物の理解は欠かせない。隕石や分子雲・円盤ダストにおいて、多くの場合は有機物は鉱物と共に存在しており、有機物の形成・進化の様々な段階において鉱物の存在は欠かせないものである。それにもかかわらず、地球外有機物の進化過程における鉱物の効果に関する研究は非常に限られており、系統的な理解は進んでいないのが現状である。近年の NanoIR や、DESI による質量分析イメージング法の発展はめざましく、これらを含めて地球外物質の高分解能その場分析が進み、各種有機物と鉱物の共存関係やそれらを踏まえた進化過程の総合的な理解の進展が期待される。

謝辞

紹介した著者らの研究は、科研費(JP17H06458、JP18K03722、JP19H05073)等の支援によるものである。

引用文献

1. Kvenvolden, K., Lawless, J., Pering, K., Peterson, E., Flores, J., Ponnamperna, C., Kaplan, I. and Moore, C. Evidence for extraterrestrial amino-acids and hydrocarbons in the Murchison meteorite, *Nature* 228, 923-926 (1970)
2. Cronin, J. R. and Pizzarello, S. Enantiomeric excesses in meteoritic amino acids, *Science* 275, 951-955 (1997)
3. Martins, Z., Botta, O., Fogel, M. L., Sephton, M. A., Glavin, D. P., Watson, J. S., Dworkin, J. P., Schwartz, A. W. and Ehrenfreund, P. Extraterrestrial nucleobases in the Murchison meteorite, *Earth and Planetary Science Letters* 270, 130-136 (2008)
4. Callahan, M. P., Smith, K. E., Cleaves, H. J., II, Ruzicka, J., Stern, J. C., Glavin, D. P., House, C. H. and Dworkin, J. P. Carbonaceous meteorites contain a wide range of extraterrestrial nucleobases, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 108, 13995-13998 (2011)
5. 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)
6. Furukawa, Y., Chikaraishi, Y., Ohkouchi, N., Ogawa, N. O., Glavin, D. P., Dworkin, J. P., Abe, C. and Nakamura, T. Extraterrestrial ribose and other sugars in primitive meteorites, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 116, 24440-24445 (2019)
7. 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
8. Greenberg, J. M. Making a comet nucleus, *Astronomy & Astrophysics* 330, 375-380 (1998)
 9. Cody, G. D., Heying, E., Alexander, C. M. O. D., 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)
 10. Pearson, V. K., Sephton, M. A., Kearsley, A. T., Bland, P. A., Franchi, I. A. and Gilmour, I. Clay mineral-organic matter relationships in the early solar system, *Meteoritics & Planetary Science* 37, 1829-1833 (2002)
 11. Garvie, L. A. J. and Buseck, P. R. Prebiotic carbon in clays from Orgueil and Ivuna (CI), and Tagish Lake (C2 ungrouped) meteorites, *Meteoritics & Planetary Science* 42, 2111-2117 (2007)
 12. Pearson, V. K., Kearsley, A. T., Sephton, M. A. and Gilmour, I. The labelling of meteoritic organic material using osmium tetroxide vapour impregnation, *Planetary and Space Science* 55, 1310-1318 (2007)
 13. Kebukawa, Y., Nakashima, S., Ishikawa, M., Aizawa, K., Inoue, T., Nakamura-Messenger, K. and Zolensky, M. E. Spatial distribution of organic matter in the Bells CM2 chondrite using near-field infrared microspectroscopy, *Meteoritics & Planetary Science* 45, 394-405 (2010)
 14. Le Guillou, C. and Brearley, A. Relationships between organics, water and early stages of aqueous alteration in the pristine CR3.0 chondrite MET 00426, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 131, 344-367 (2014)
 15. Le Guillou, C., Bernard, S., Brearley, A. J. and Remusat, L. Evolution of organic matter in Orgueil, Murchison and Renazzo during parent body aqueous alteration: In situ investigations, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 131, 368-392 (2014)
 16. Vollmer, C., Kepaptsoglou, D., Leitner, J., Busemann, H., Spring, N. H., Ramasse, Q. M., Hoppe, P. and Nittler, L. R. Fluid-induced organic synthesis in the solar nebula recorded in extraterrestrial dust from meteorites, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 111, 15338-15343 (2014)
 17. Yesiltas, M., Peale, R. E., Unger, M., Sedlmair, J. and Hirschmugl, C. J. Organic and inorganic correlations for Northwest Africa 852 by synchrotron-based Fourier transform infrared microspectroscopy, *Meteoritics & Planetary Science* 50, 1684-1696 (2015)
 18. Yesiltas, M. and Kebukawa, Y. Associations of organic matter with minerals in Tagish Lake meteorite via high spatial resolution synchrotron-based FTIR microspectroscopy, *Meteoritics & Planetary Science* 51, 584-595 (2016)
 19. Vinogradoff, V., Le Guillou, C., Bernard, S., Binet, L., Cartigny, P., Brearley, A. J. and Remusat, L. Paris vs. Murchison: Impact of hydrothermal alteration on organic matter in CM chondrites, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 212, 234-252 (2017)
 20. Changela, H. G., Le Guillou, C., Bernard, S. and Brearley, A. J. Hydrothermal evolution of the morphology, molecular composition, and distribution of organic matter in CR (Renazzo-type) chondrites, *Meteoritics & Planetary Science* 53, 1006-1029 (2018)
 21. Kebukawa, Y., Kobayashi, H., Urayama, N., Baden, N., Kondo, M., Zolensky, M. E. and Kobayashi, K. Nanoscale infrared imaging analysis of carbonaceous chondrites to understand organic-mineral interactions during aqueous alteration, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 116, 753-758 (2019)
 22. Abreu, N. M. and Brearley, A. J. Early solar system processes recorded in the matrices of two highly pristine CR3 carbonaceous chondrites, MET 00426 and QUE 99177, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 1146-1171 (2010)
 23. Chan, Q. H. S., Zolensky, M. E., Bodnar, R. J., Farley, C. and Cheung, J. C. H. Investigation of organo-carbonate associations in carbonaceous chondrites by Raman spectroscopy, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 201, 392-409 (2017)
 24. Changela, H. G. Morphological study of Insoluble Organic Matter from carbonaceous chondrites: Correlation with petrologic grade, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 159, 285-297 (2015)
 25. Nakamura, K., Zolensky, M. E., Tomita, S., Nakashima, S. and Tomeoka, K. Hollow organic globules in the Tagish Lake meteorite as possible products of primitive organic reactions, *International Journal of Astrobiology* 1, 179 (2002)
 26. Nakamura-Messenger, K., Messenger, S., Keller, L. P., Clemett, S. J. and Zolensky, M. E. Organic globules in the Tagish Lake meteorite: Remnants of the protosolar disk, *Science* 314, 1439-1442 (2006)
 27. 中村圭子. 始原天体有機物研究の今とこれから III. 有機ナノグローバル, *遊・星・人* 23, 92-102 (2014)
 28. De Gregorio, B. T., Stroud, R. M., Nittler, L. R., Alexander, C. M. O. D., Kilcoyne, A. L. D. and Zega, T. J. Isotopic anomalies in organic nanoglobules from Comet 81P/Wild 2: Comparison to Murchison nanoglobules and isotopic anomalies induced in terrestrial organics by electron irradiation, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 4454-4470 (2010)
 29. Hashiguchi, M., Kobayashi, S. and Yurimoto, H. In situ observation of D-rich carbonaceous globules embedded in NWA 801 CR2 chondrite, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 122, 306-323 (2013)
 30. Saito, M. and Kimura, Y. Origin of organic

- globules in meteorites: Laboratory simulation using aromatic hydrocarbons, *Astrophysical Journal Letters* 703, L147-L151 (2009)
31. Dworkin, J. P., Deamer, D. W., Sandford, S. A. and Allamandola, L. J. Self-assembling amphiphilic molecules: Synthesis in simulated interstellar/precometary ices, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 98, 815-819 (2001)
 32. 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)
 33. Kebukawa, Y., Nakashima, S., Nakamura-Messenger, K. and Zolensky, M. E. Submicron distribution of organic matter of carbonaceous chondrite using near-field infrared microspectroscopy, *Chemistry Letters* 38, 22-23 (2009)
 34. Bechtel, H. A., Muller, E. A., Olmon, R. L., Martin, M. C. and Raschke, M. B. Ultrabroadband infrared nanospectroscopic imaging, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 111, 7191-7196 (2014)
 35. Dominguez, G., McLeod, A. S., Gainsforth, Z., Kelly, P., Bechtel, H. A., Keilmann, F., Westphal, A., Thiemens, M. and Basov, D. N. Nanoscale infrared spectroscopy as a non-destructive probe of extraterrestrial samples, *Nature Communications* 5 (2014)
 36. Dazzi, A., Glotin, D. and Carminati, R. Theory of infrared nanospectroscopy by photothermal induced resonance, *Journal of Applied Physics* 107, 124519 (2010)
 37. Mathurin, J., Dartois, E., Pino, T., Engrand, C., Duprat, J., Deniset-Besseau, A., Borondics, F., Sandt, C. and Dazzi, A. Nanometre-scale infrared chemical imaging of organic matter in ultra-carbonaceous Antarctic micrometeorites (UCAMMs), *Astronomy & Astrophysics* 622, A160 (2019)
 38. Naraoka, H. and Hashiguchi, M. In situ organic compound analysis on a meteorite surface by desorption electrospray ionization coupled with an Orbitrap mass spectrometer, *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 32, 959-964 (2018)
 39. Hashiguchi, M. and Naraoka, H. High - mass resolution molecular imaging of organic compounds on the surface of Murchison meteorite, *Meteoritics & Planetary Science* 54, 452-468 (2019)
 40. Naraoka, H. and Hashiguchi, M. Distinct distribution of soluble N-heterocyclic compounds between CM and CR chondrites, *Geochemical Journal* 53, 33-40 (2019)
 41. Naraoka, H., Hashiguchi, M., Sato, Y. and Hamase, K. New applications of high-resolution analytical methods to study trace organic compounds in extraterrestrial materials, *Life* 9, 62 (2019)
 42. Pötzsch, C., Tanaka, R., Ota, T., Kunihiro, T., Kobayashi, K. and Nakamura, E. Concentration of meteoritic free organic matter by fluid transport and adsorption, *Geochemical Perspectives Letters* 13, 30-35 (2020)
 43. Wing, M. R. and Bada, J. L. Geochromatography on the parent body of the carbonaceous chondrite Ivuna, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 2937-2942 (1991)
 44. Pizzarello, S., Zolensky, M. and Turk, K. A. Nonracemic isovaline in the Murchison meteorite: chiral distribution and mineral association, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 1589-1595 (2003)
 45. Minissale, M., Dulieu, F., Cazaux, S. and Hocuk, S. Dust as interstellar catalyst I. Quantifying the chemical desorption process, *Astronomy & Astrophysics* 585, A24 (2016)
 46. Cazaux, S., Minissale, M., Dulieu, F. and Hocuk, S. Dust as interstellar catalyst II. How chemical desorption impacts the gas, *Astronomy & Astrophysics* 585, A55 (2016)
 47. Potapov, A., Theulé, P., Jäger, C. and Henning, T. Evidence of Surface Catalytic Effect on Cosmic Dust Grain Analogs: The Ammonia and Carbon Dioxide Surface Reaction, *The Astrophysical Journal* 878, L20 (2019)
 48. Hill, H. G. M. and Nuth, J. A. The catalytic potential of cosmic dust: Implications for prebiotic chemistry in the solar nebula and other protoplanetary systems, *Astrobiology* 3, 291-304 (2003)
 49. 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)
 50. 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)
 51. Naraoka, H., Yamashita, Y., Yamaguchi, M. and Orthous-Daunay, F. o.-R. g. Molecular evolution of N-containing cyclic compounds in the parent body of the Murchison meteorite, *ACS Earth and Space Chemistry* 1, 540-550 (2017)
 52. Vinogradoff, V., Bernard, S., Le Guillou, C. and Remusat, L. Evolution of interstellar organic compounds under asteroidal hydrothermal conditions, *Icarus* 305, 358-370 (2018)
 53. Yamashita, Y. and Naraoka, H. Two homologous series of alkylpyridines in the Murchison meteorite, *Geochemical Journal* 48, 519-525 (2014)
 54. Rotelli, L., Trigo-Rodríguez, J. M., Moyano-Camero, C. E., Carota, E., Botta, L., Di Mauro, E. and Saladino, R. The key role of meteorites in the formation of relevant prebiotic molecules in a formamide/water environment, *Scientific reports* 6, 38888 (2016)
 55. Vinogradoff, V., Le Guillou, C., Bernard, S.,

- Viennet, J. C., Jaber, M. and Remusat, L. Influence of phyllosilicates on the hydrothermal alteration of organic matter in asteroids: Experimental perspectives, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 269, 150-166 (2020)
56. Vinogradoff, V., Remusat, L., McLain, H. L., Aponte, J. C., Bernard, S., Danger, G., Dworkin, J. P., Elsila, J. E. and Jaber, M. Impact of Phyllosilicates on Amino Acid Formation under Asteroidal Conditions, *ACS Earth and Space Chemistry* 4, 1398-1407 (2020)
 57. Kebukawa, Y., Nakashima, S. and Zolensky, M. E. Kinetics of organic matter degradation in the Murchison meteorite for the evaluation of parent-body temperature history, *Meteoritics & Planetary Science* 45, 99-113 (2010)
 58. Nakano, H., Hirakawa, N., Matsubara, Y., Yamashita, S., Okuchi, T., Asahina, K., Tanaka, R., Suzuki, N., Naraoka, H., Takano, Y., Tachibana, S., Hama, T., Oba, Y., Kimura, Y., Watanabe, N. and Kouchi, A. Precometary organic matter: A hidden reservoir of water inside the snow line, *Scientific reports* 10, 7755 (2020)
 59. Hirakawa, N., Kebukawa, Y., Kobayashi, K. and Nakano, H. Effects of minerals on metamorphism of organic matter during thermal processes in meteorite parent bodies, *Icarus*, 114167 (In press)
 60. Ponnampuruma, C., Shimoyama, A. and Friebele, E. Clay and the origin of life, *Origins of life* 12, 9-40 (1982)
 61. Brack, A., Chapter 10.4 - Clay Minerals and the Origin of Life, *Developments in Clay Science Vol. 5* (eds Faïza Bergaya & Gerhard Lagaly) pp. 507-521, Elsevier, 2013
 62. Poch, O., Jaber, M., Stalport, F., Nowak, S., Georgelin, T., Lambert, J.-F., Szopa, C. and Coll, P. Effect of nontronite smectite clay on the chemical evolution of several organic molecules under simulated martian surface ultraviolet radiation conditions, *Astrobiology* 15, 221-237 (2015)
 63. Summons, R. E., Amend, J. P., Bish, D., Buick, R., Cody, G. D., Des Marais, D. J., Dromart, G., Eigenbrode, J. L., Knoll, A. H. and Sumner, D. Y. Preservation of martian organic and environmental records: final report of the Mars Biosignature Working Group, *Astrobiology* 11, 157-181 (2011)
 64. Dos Santos, R., Patel, M., Cuadros, J. and Martins, Z. Influence of mineralogy on the preservation of amino acids under simulated Mars conditions, *Icarus* 277, 342-353 (2016)
 65. 田村紘基. 金属酸化物粒子表面の酸塩基・荷電特性とイオンの酸化物親和性, *資源処理技術* 45, 276-281 (1998)
 66. de Santana, H., Toni, L. R. M., Benetoli, L. O. d. B., Zaia, C. T. B. V., Rosa, M. and Zaia, D. A. M. Effect in glyphosate adsorption on clays and soils heated and characterization by FT-IR spectroscopy, *Geoderma* 136, 738-750 (2006)
 67. Hedges, J. I. and Hare, P. E. Amino acid adsorption by clay minerals in distilled water, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 255-259 (1987)
 68. Kitadai, N., Yokoyama, T. and Nakashima, S. In situ ATR-IR investigation of L-lysine adsorption on montmorillonite, *Journal of Colloid and Interface Science* 338, 395-401 (2009)
 69. 白井誠之. 粘土の触媒利用, *粘土科学* 44, 199-203 (2005)
 70. Tian, M., Liu, B., Hammonds, M., Wang, N., Sarre, P. and Cheung, A.-C. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons from acetylene over nanosized olivine-type silicates, *Physical Chemistry Chemical Physics* 14, 6603-6610 (2012)