

# ORIGINS OF LIFE AND TEMPERATURES OF THE EARLY EARTH

Shin Miyakawa

Department of Basic Medical Sciences, Institute of Medical Science, University of Tokyo

4-6-1 Shirokanedai, Minato-ku, Tokyo 108-8639, Japan

e-mail: smiyakawa@aol.com

(Received 19 November 2003 Accepted 18 February 2004)

## **Abstract**

It remains uncertain whether life originated in a hot environment or a cold environment, although many studies have been done from several different perspectives. The theory of the hot origin of life is based on the presence of hyperthermophiles near the root of the phylogenetic tree, the discovery of unique environments for life surrounding hydrothermal vents, the greenhouse effect of a dense CO<sub>2</sub> atmosphere, and the isotopic fluctuation of oxygen. However, bioorganic molecules are rather unstable at high temperatures. Here, I review previous studies concerning the hot and cold origins of life and re-assess which is more plausible.

## **(Keyword)**

hot origins of life, cold origins of life, phylogenetic tree, dense CO<sub>2</sub> atmosphere, meteoritic impacts, hydrothermal synthesis, young sun paradox, stability of bioorganic molecules, HCN polymerization, review

## 生命の起源と原始地球の温度

宮川 伸

東京大学医科学研究所基礎医科学部門遺伝子動態分野

〒108-8639 東京都港区白金台 4-6-1

e-mail: smiyakawa@aol.com

### 1. はじめに

生命が高温環境下で誕生したのか低温環境下で誕生したのかは、生命の起源における大きな問題の一つとなっている。この問題はいろいろな分野で論じられているが、依然結論には至っていない。分子進化系統樹の根の近くに超好熱菌が存在することや海底熱水噴出口の周りに多様な生物が生息することなどから、近年は生命の高温起源説が主流となっているようである。しかし、生体分子が高温で不安定であることより高温起源説に反対している研究者もいる。ここで"高温"と"低温"とはきちんとした定義に基づいたものではないが、"高温"は 100℃程度以上、"低温"は常温程度以下と考えればよいであろう。

生命がどのような環境下で誕生したのかを議論するには生命がいつ誕生したのかを考えなければならない。最古の生命の痕跡と隕石衝突の議論から、一般に生命は 38 億年ほど前に誕生したと考えられている。そこで、本論文では生命は 38 億年ほど前に誕生したという仮定のもとに話を進める。しかし、生命は 38 億年よりもっと以前に、あるいはもっと後になって誕生した可能性もあることを忘れてはならない。

本論文では、生命の起源と地球環境に関する今までの議論を紹介し、生命が高温環境下で誕生したのか低温環境下で誕生したのか再検討する。化石は過去を知る上で直接的な証拠であり、最も重要な情報を与えるので、2 章で取り上げる。3 章「分子進化系統樹」、4 章「温室効果」、5 章「隕石衝突」、6 章「酸素同位体比」、7 章「海底熱水循環系」では高温起源説の根拠となっている事柄を紹介し、その反論や問題点を記

す。8 章「暗い太陽」、9 章「生体分子の熱安定性」、10 章「HCN 重合」では低温起源説を支持する事柄を示す。

### 2. 化石

先カンブリア時代の化石は数が少なく保存状態もよくない。しかしそれらの化石から、シアノバクテリアがかなり古い時代から存在していたことがわかっている[1,2]。その最古のものは Schopf により西オーストラリアで発見された 35 億年前のもので、現存する *Oscillatoria* に形状が似ている[3]。また、27 億年前の頁岩からはシアノバクテリアからのものと思われる脂質が発見されている[4]。シアノバクテリアは光合成をする生物の中では好熱性が高く、*Synechococcus lividus* は 74℃、*Oscillatoria terebriformis* は 55℃で生存できることが知られている[5]。近年、Schopf により報告された 35 億年前の化石は生物由来ではない可能性が指摘され、この最古の化石に関しては現在論争中である[6,7]。しかし、同地域からは他にも熱水環境中で生息していた微生物の化石と思われるものが多数発見され始めている[8,9]。一方、Shen ら[10]は 35 億年前のパライト中の硫黄同位体比を調べることから、35 億年前に常温で生息する硫酸還元菌が存在していた可能性を示唆している。

光合成をする生物などは質量数 12 の炭素を質量数 13 の炭素より炭素固定時に優先的に取り込むので、これらの生物由来の炭素は  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  同位体比が無機物の炭素の  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  同位体比より小さくなる [11,12]。

従って、堆積岩中の有機炭素またはグラファイト状炭素の  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  同位体比を測定することで生物の存在を推定することができる。この同位体比の変動はグリーンランドで採取された 38 億年前の堆積岩中に見られ、生物は 38 億年前に既に存在していたと一般に考えられている[11-15]。しかし、近年、これらの報告に問題がある可能性が指摘されており、生物が 38 億年前に存在していたかどうか結論を出すには更なる調査が必要である [16,17]。

古くからシアノバクテリアは存在していたようである。しかし、シアノバクテリアは光合成能力を持つ既にかなり進化した細菌であり、そのことは生命がどのような環境下で誕生したのか示すものではない。現在知られている化石から生命が高温環境下で誕生したのか低温環境下で誕生したのか結論することは難しい。

### 3. 分子進化系統樹

Darwin が進化論を提唱して以来、生物の進化の過

程をその形態の違いから調べることがおこなわれるようになった。しかし、細菌は動物や植物のような特徴的な形態をあまりもっていないので、形態の違いから細菌の進化の過程を決めることは難しかった。その後、生物はタンパク質と遺伝子の 2 種類の共通の分子から構成されていることがわかり、これらの分子を用いて進化の過程を探ることがおこなわれるようになった。Woese ら[18-20]はいろいろな生物のリボソーム RNA (rRNA) の塩基配列を比較することで分子進化系統樹を作製し、生物をアーキア、バクテリア、ユーカリアの三界に分類することを提案した。この分子進化系統樹に従うと、その根に近い部分には超好熱菌が存在することがわかった(図 1a)。例えば、アーキアの根の近くの *Pyrodictium occultum* は 110°C、バクテリアの根の近くの *Aquifex pyrophilus* は 95°C で生存することができる[21-23]。更に高い温度では、アーキアの *Pyrolobus fumarii* は 113°C で生存することができる[24,25]。 *Pyrolobus fumarii* は知られている生物の中で最も高熱性が高いとされてきたが、最

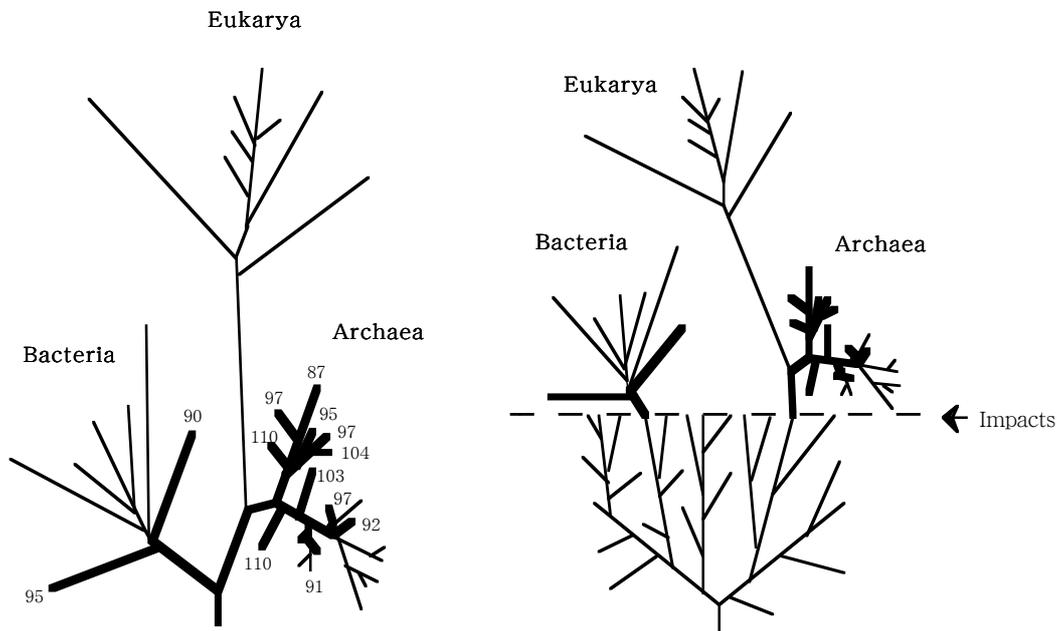


Figure 1 Phylogenetic trees. (a) Based on rRNA. The tree is modified from Stetter (1998). The bold lines indicate hyperthermophiles. The numbers indicate the maximum temperature at which microorganisms can grow. (b) A model of tree. The tree is modified from Gogarten-Boekels et al. (1995). Mesophiles might have existed prior to the root of the rRNA based pylogenetic tree and they might have been sterilized by impacts of asteroids and comets.

近 121°C で生存できる細菌が存在することが報告された[26].

Lake[27]や Pace ら[28,29]も rRNA を用いて分子進化系統樹を作製したが、同様に根の近くに超好熱菌が位置することがわかった。また山岸らのグループは、分子進化系統樹の根の一番深い部分に位置する共通の祖先の持っていた遺伝子の塩基配列を推測し、その塩基配列にコードされたタンパク質の耐熱性を調べた。そして、共通の祖先はより好熱性の高い生物であった可能性を指摘している[30, 31]。これらのことより、生命の共通の祖先は超好熱菌で、生命が誕生した頃の地球は 100°C くらいだったのではないかと考えられるようになった[27,32,33].

しかし、超好熱菌は既に非常に複雑な構造をしているので、現存する生命体の rRNA から導かれる分子進化系統樹の根の近くに超好熱菌が存在することは、必ずしも生命が高温環境下で誕生したことを意味しないであろう。Forterre ら[34]は超好熱菌にとって必要不可欠と思われるリバースジャイレースが DNA ヘリカーゼと DNA トポイソマラーゼから進化した可能性が高いことより、超好熱菌が常温菌から進化した可能性を示唆している。また、Galtier ら[35]は rRNA 中の G-C 塩基対の割合を調べることで、最初の生物は超好熱菌ではなく、むしろ常温菌であったと結論している。近年、Brochier と Philippe [36]は rRNA を用いてバクテリアの分子進化系統樹を作り直したが、最も古いバクテリアは超好熱菌ではないと報告している。

生命が誕生したかもしれない 38 億年前頃には多くの隕石が地球に衝突していたと考えられており、この衝突により地表がしばしば高温になった可能性がある。初めに常温菌が誕生したが、この隕石衝突による地球の高温化に伴い、常温菌が超好熱菌に進化したかもしれない[37,38]。そして、現在知られている rRNA をもとにして作られた分子進化系統樹は、より大きな系統樹の一つの枝にすぎないかもしれない (図 1b)。

以上より、現在までのところ、分子進化系統樹から

生命が高温環境下で誕生したのか低温環境下で誕生したのか結論づけることは難しいように思われる。

#### 4. 温室効果

「暗い太陽」の議論に基づくと、地球は 2 億年前まで凍っていたことになる (8 章参照)。しかし原始海洋はもっと以前に存在していたはずで [39-41]、原始海洋が凍結しないように地球を温める何らかのメカニズムが存在したと考えられている。その一つとして CO<sub>2</sub> による温室効果が考えられる。Walker はもし原始大気が火山活動によりもたらされたもので、また安定な大陸が形成されていなければ、原始大気中の CO<sub>2</sub> の分圧は 10 気圧程度であっただろうと報告している[42]。Kasting と Ackerman の計算によると、10 ~20 気圧の CO<sub>2</sub> 大気は地表の温度を 85~100°C にする[43]。そして、大陸が形成し風化が活発になると、海洋中に Ca<sup>2+</sup>や Mg<sup>2+</sup>が豊富に存在するようになり、CO<sub>2</sub> は CaCO<sub>3</sub> や MgCO<sub>3</sub> として固定化され、大気中の CO<sub>2</sub> 分圧は下がり、地表の温度は下がっていったと考えられている[44].

では、生命が誕生したであろう 38 億年ほど前の原始大気中の CO<sub>2</sub> の分圧はどのくらいだったのであろうか。一般に化学進化が進んでいたころの大気は CO<sub>2</sub> リッチだったと考えられていた。しかし Rye ら[46]の CO<sub>2</sub> の見積りより、大気中の CO<sub>2</sub> 量は以前考えられていた量よりも少なかった可能性がでてきた。Wilde ら[40]や Mojzsis ら[41]はジルコンの研究より、43 億年前にすでに大陸と海洋が存在していたと考えている。43 億年前にすでに大きな大陸が存在し活発な風化が起こっていたならば、38 億年前にはすでにほとんどの CO<sub>2</sub> が Ca<sup>2+</sup>や Mg<sup>2+</sup>により固定化されていてもおかしくない。Sleep と Zahnle [45]は 40 数億年前の地球のマントル対流は非常に活発であったことや隕石の衝突により還元的な物質が放出されていたことより、その頃の CO<sub>2</sub> の大気濃度は今まで考えられていたものよりもっと低かったと考えている。従って、38 億年ほど前の地球大気は高濃度の CO<sub>2</sub> 大気

ではなく、現在の気組成に近い 1 気圧程度の窒素主体の大気であった可能性があるであろう。

CH<sub>4</sub> や NH<sub>3</sub> も温室効果に寄与したかもしれない [47-50]。CH<sub>4</sub> と NH<sub>3</sub> の温室効果は CO<sub>2</sub> より優れているので、CO<sub>2</sub> より少ない量で地球を凍結温度以上にすることができる。しかし、生命が誕生したであろう 38 億年ほど前の原始大気中にそれらの還元的なガスが多量に存在していた可能性は低いと一般に考えられている。

火山ガスの酸化還元状態は上部マントルの酸化還元状態で決まると考えられる [51]。もし仮に上部マントルが還元的であったら、原始大気中に CH<sub>4</sub> や NH<sub>3</sub> が存在していた可能性がある。しかし、上部マントルはかなり早い時代から現在の酸化還元状態に近いものであったようである [52-55]。Delano [55] は古い岩石中の Cr や V の含有量などを調べることから、少なくとも 36 億年前、恐らく 39.6 億年前のマントルは現在のものに近い酸化還元状態であったと結論している。現在の火山ガス中の炭素種はほとんどが CO<sub>2</sub> である。

仮に火山ガス中に微量の CH<sub>4</sub> や NH<sub>3</sub> が含まれていたとしても、それらが安定した大気成分でありえた可能性は低い。CH<sub>4</sub> と NH<sub>3</sub> は光化学的に安定性が低く、紫外線などにより容易に分解、あるいは OH ラジカルなどと反応する [56]。また、NH<sub>3</sub> は非常に水に溶けやすいのですぐに海水中に溶け込んでしまったであろう。Bada と Miller [57] は原始地球の温度が 25°C の場合の原始大気中の NH<sub>3</sub> 分圧は  $7.3 \times 10^{-6}$  atm 以下であったはずだと報告している。

現在までのところ、38 億年ほど前にどのくらいの CO<sub>2</sub> や CH<sub>4</sub> が大気中に存在したか正確なことはわかっていない。従って、それらのガスにより地表の温度がどのくらいに保たれていたかもわからない。また、今までの議論の多くは火山ガスに基づいたものであるが、隕石衝突により大気成分が大きく変わった可能性も考えられる [58-60]。

## 5. 隕石衝突

38 億年前の地球には多くの隕石が衝突しており、仮に 38 億年前以前に生命が誕生したとしても、その全てが死に絶えてしまった可能性が高いと考えられている [61, 62]。Sleep ら [62] は、直径 440 km 速度 17 km/s の小惑星の衝突は海洋をすべて蒸発させるほどのエネルギーを放出し、その時形成される数千度の高温プリュームは冷却されるのに数ヶ月かかるであろうと報告している。このように、隕石や彗星の衝突によって原始地球は一時的に高温にさらされていたであろう。Oberbeck と Mancinelli [63] は、これらの衝突の効果によって地球は 38 億年ほど前まで 100°C 程度の高温に保たれていたであろうと予想している。また Bada ら [64] は、氷で覆われていた地球は隕石の衝突によって溶けたり、再び凍ったりすることを繰り返していたであろうと予想している。

生命の誕生と隕石の衝突には深い関係があったはずだ。衝突が非常に激しい場合にはその効果はネガティブに働き、生物はすべて死滅してしまったであろう。しかし、衝突の規模が小さくなり頻度が下がってくると、その効果はポジティブに働いたかもしれない。炭素質隕石や彗星による有機物の持ち込みや、それらの衝突エネルギーを利用した有機物の生成などが生命の誕生に大きな役割を果たした可能性がある [64-74]。

地球への隕石の衝突の規模や頻度は月のクレーターや月隕石の解析から見積もられているが、これらの見積もりは地表の正確な温度を見積もれるほど精度の高いものではない [61, 62, 75, 76]。また、もともとの地球の温度が不確かなので、隕石衝突により地表の温度が何度になったかもわからないはずである。もともと全球凍結していたものが溶解したかもしれないし、もともと 100°C だったものが更に高温になったかもしれない。

## 6. 酸素同位体比

先カンブリア時代のチャート中の酸素同位体比

( $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ) は、現在のものから予想される値より低いことが報告されている。その理由として、Knauth と Epstein [77] は先カンブリア時代の地球表面の温度が高かった可能性を指摘している。堆積が起こっている場所の海水の温度が高いと、チャートの  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  比は周りの海水の  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  比に近づき、その値は低くなる。Karhu と Epstein [78] は先カンブリアン時代初期の温度は  $80^\circ\text{C}$  近くで、その後徐々に下がっていったと考えている。

これらの酸素同位体比からの温度の見積もりを直接生命の高温起源説に結びつけるのは少々問題があるように思われる。先カンブリア時代の酸素同位体比のデータは数が少なく非常にばらついている。従って、もし仮に数百万年氷河期が続いたとしても、これらの酸素同位体比のデータはそれを示すことはできないであろう。また、現在の地球では極地と赤道直下で大きな温度差があるが、先カンブリア時代も場所によって温度が異なっていたはずである。

## 7. 海底熱水循環系

生命は海底の熱水活動を利用して誕生したかもしれない[79,80]。海底から噴出する高温の熱水中にはマンガンや鉄イオンなど金属イオンが豊富に含まれており[81,82]、これら金属イオンが触媒として作用して生体関連分子が生成した可能性がある[83]。また、熱水中には  $\text{H}_2\text{S}$  が豊富に含まれており、メチオニンなど硫黄を含んだ生体関連分子の生成に貢献したかもしれない[84,85]。

代謝反応の原形は海底熱水循環系で誕生したとする仮説がある。Wächtershäuser は炭素固定の最初の代謝は還元的カルボン酸回路の原始型で、その時の代謝エネルギーは  $\text{FeS} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS}_2 + \text{H}_2$  の発エルゴン反応から供給されたと考えた[86,87]。還元的カルボン酸回路は硫黄古細菌などが利用しており、かなり古くから存在していた代謝回路であると考えられる[88]。また、現存生命体は鉄-硫黄タンパク質と呼ばれる鉄と硫黄で構成された活性中心を持つタンパク

質を利用している[89]。海底熱水噴出口には硫化鉄と硫化水素が豊富に存在することより、原始代謝が海底熱水噴出口で誕生した可能性が指摘されている。

$\text{FeS} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS}_2 + \text{H}_2$  の反応が熱水環境下で起こることは実験的に示されている[90]。また、この反応で発生するエネルギーを用いることで、アミド結合の形成など種々の反応が進行することが報告されている[91-93]。Cody らは硫化鉱物の存在下で一酸化炭素とアルキルチオールが反応するとピルビン酸が生成することを示した[94]。ピルビン酸は硫化鉱物の存在下でアミノ酸に、アミノ酸は硫化鉱物の存在下で重合してペプチドになることが報告されている[95,96]。これらの結果より Wächtershäuser [97] は Iron-Sulfur World 仮説を提案している(図 2)。この仮説はたいへん魅力的であるが、ワンステップで CO からペプチドを生成することはまだできていない。また、現在の熱水中には CO よりも 10000 倍以上多く  $\text{CO}_2$  が含まれているが[84]、出発原料に CO を用いることが妥当であるかどうかは議論する必要がある。

Russell ら[98-100] は生命は硫化鉄でできた中空の球形構造物を細胞膜のように利用して誕生したと考えている。この球形構造物は、硫化物を含んだアルカリ性の熱水が、鉄イオンを含んだ酸性の冷水に接する

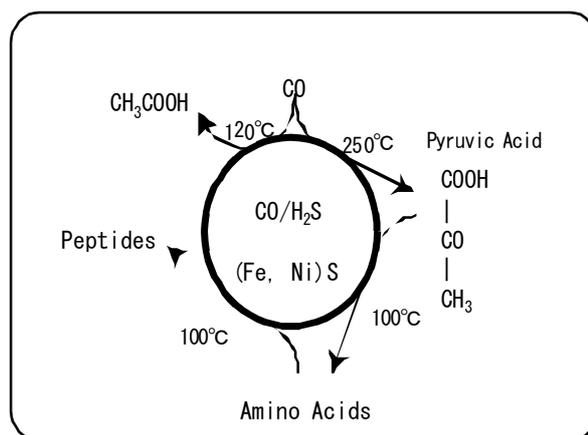


Figure 2 A model of hydrothermal synthesis of amino acids and peptides from carbon monoxide in the presence of iron-sulfur minerals. This diagram is modified from Wächtershäuser (2000).

ことで生成する。そして、生命にとって必要な生体関連分子は、この球形構造物の内部で生成したと Russell は考えている。この球形構造物はチムニーの化石の中から発見されており、実験的にも合成することができる。

松野らは海底熱水環境下でアミノ酸やヌクレオチドが重合してペプチドやオリゴヌクレオチドが生成する可能性を実験的に示している[101-104]。彼らはフローリアクターという装置を開発した [105]。この装置は高温部と低温部の 2 つの部分から構成されており、高温部で熱せられた水溶液が低温部の水中に噴出するというもので、海底熱水噴出口から数百℃の熱水が噴出する現象を模擬している。この噴出を繰り返すことで、8 量体のグリシンや 3 量体のアデニル酸の生成が確認された。

生命が誕生した頃の熱水中の炭素種はどのようなものであったであろうか。38 億年前の上部マントルは現在の酸化還元状態に近かったと考えられている [55]。従って、炭素は現在の火山ガスと同様に主に二酸化炭素として存在していたはずである。現在の海底熱水噴出口から噴出する炭素種のほとんどは二酸化炭素である [84]。現在の海底熱水噴出口からは還元性の強いメタンやアンモニアが比較的多く放出されているが、そのほとんどは生物由来のもので、生命が誕生する以前にどれだけのメタンやアンモニアが放出されていたかはよくわかっていない。Schoonen と Xu [106]は  $H_2S$  と  $FeS$  の存在下で  $N_2$  が無生物的に  $NH_3$  に還元されることを実験的に示したが、その効率は低く生体関連分子が生成するほどではないと結論している。

Shock は計算によりアミノ酸は 200℃程度の高温下で二酸化炭素から効率よく生成すると予測している [107]。しかし、現在までのところ海底熱水環境下で二酸化炭素から有効にアミノ酸を合成したという実験例はない。柳川と小林は  $CH_4$ ,  $N_2$ ,  $NH_4Cl$  と 6 種類の金属イオンを含む水溶液を 325℃, 20 MPa に保つことでグリシンとアラニンを合成した [83]。しかし、

それらの生成率は低く、 $CO-N_2-H_2O$  ガスに陽子線を照射した場合に生成するアミノ酸の 1/1000 程度であった [59]。Hennet らは 0.19M KCN, 0.23M  $NH_4Cl$ , 0.18M HCHO を含む水溶液を海底熱水環境下にさらすことでアミノ酸が生成することを報告している [108]。これは昔からよく知られているストレッカー反応と呼ばれる反応が海底熱水環境下でも進むかどうかを調べたものであるが、ここで使われたような高濃度の KCN や HCHO が海底熱水環境に存在したとは考えにくい [109-111]。Marshall [112]も同様に、例えば、0.75M  $NH_4HCO_3$ , 0.75M HCHO, 17 bar  $O_2$  などの混合水溶液を海底熱水環境下にさらすことでアミノ酸が合成されたと報告している。しかし、そのような状態が海底熱水環境中に存在したとは思えない。

以上より、現在までのところ、海底熱水循環系でアミノ酸などの重要な生体関連分子が前生物的に生成するという確かな証拠は得られていない。むしろ大気中での放電などによる生成の方がこの点においては重要だったように思える [59]。重合反応は海底熱水循環系で起った可能性があるが、粘土触媒を利用した重合反応では 50 量体程度のタンパク質や RNA が合成されており [113,114]、どちらの反応がより重要であったか考える必要があるであろう。また、海底熱水循環系からの代謝の起源に関する仮説は未だ仮説の域を脱していない。

## 8. 暗い太陽

生命が誕生した頃の太陽輝度は現在より数十%低かったと考えられている [47, 115-118]。よって、温室効果ガスが現在より多量に存在していなければ、2 億年くらい前まで地球は凍っていた可能性が高い [47]。Bada ら [64]は、もともと地球は凍結していたが、隕石の衝突により融解し、また凍結するという凍結融解を繰り返していたと考えている。

## 9. 生体分子の熱安定性

生体関連分子は高温で不安定であることより生命の高温起源説に否定的な意見がある [119-123]. 250°C, 265 atm, 中性でのアスパラギン酸, セリン, ロイシンの半減期はそれぞれ 1 分以下, 数分, 数十分と非常に短い [121]. より海底熱水環境に近いパイライト-パイロライト-マグネタイトバッファー存在下でも, アスパラギン酸, セリン, アラニンの安定性はバッファーがない場合とほとんど変わりなく, 非常に速く分解される [124,125]. また, アラニンペプチドのペプチド結合の半減期は中性, 250°C で数分である [119]. 100°C, pH7 でのリポース [126] とシトシン [127] の半減期はそれぞれ 73 分と 19 日, 200°C, 中性でのオリゴヌクレオチドの半減期は数秒である [128].

100~110°C 以上では DNA はもはや遺伝子としては働かないであろう [129]. DNA は糖の 2' 位に水酸基がないのでホスホジエステル結合は RNA より安定であるが, その分 N-グリコシド結合が不安定になり, 塩基, 特にプリン塩基が自然に欠落する. また, シトシンは脱アミノ化して容易にウラシルになる. このような欠陥は現存生命体中では DNA 修復酵素により修復されるが, 高温になると DNA の劣化が速く, 修復が追いつかなくなる. また, 修復酵素であるタンパク質も高温では安定に存在できないであろう. 更に, DNA の二重らせん構造も高温では安定に存在できなくなる.

## 10. HCN 重合

シアン化水素 (HCN) は宇宙の至る所に存在し, 放電などにより容易に生成し, その濃い水溶液は自然に重合してアミノ酸や核酸塩基の前駆体を形成することから, 生命の起源において重要な役割を果たしたと考えられている. そこで著者らは, シアン化水素重合がおこる条件を調べることで原始地球の温度の見積もりをおこなった.

シアン化水素はその水溶液の濃度が高い場合は重合するが, 低い場合は加水分解が主となりギ酸とアン

モニアになる. 濃度 0.1~0.01M, pH 8~9, 温度 0~60°C で重合速度と加水分解速度は同じくらいになる [130]. そこで著者らは, いろいろな温度と pH での HCN の加水分解速度定数を実験的に求め, 原始海洋中の HCN の平衡濃度の見積もりをおこなった [110]. HCN の生成速度として,  $\text{CH}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{-H}_2\text{O}$  大気中で火花放電によって生成する HCN の量を用いた. その結果を図 3 に示す. 原始海洋温度が 0°C でも有効に HCN が重合しないことがわかる.

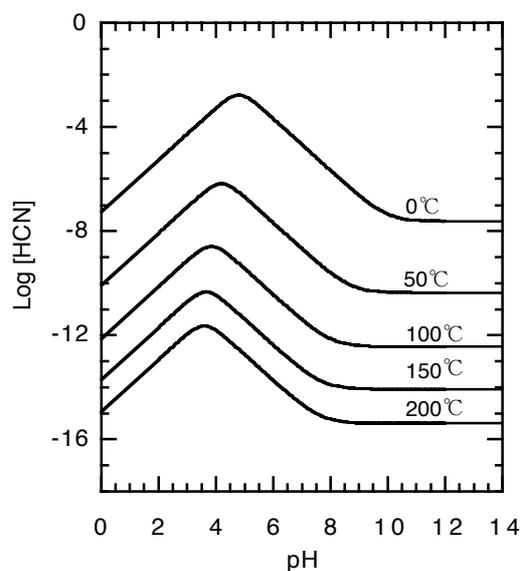


Figure 3 The estimated steady state concentration of HCN in the primitive ocean. [From Figure 5 on page 203 in the paper by Miyakawa, S., Cleaves, H. J. and Miller, S. L., *Origins Life Evol. Biosphere* 32, 195-208 (2002). Reproduced by permission from Kluwer Academic Publishers B. V.]

もし, HCN 重合が生命の起源において重要であったなら, 原始地球上には HCN を濃縮する何らかの方法があったと考えられる. その一つは干潟における蒸発である. しかし, HCN は水より揮発性が高いので, この方法により HCN が濃縮されることはない. 最も有効な HCN の濃縮方法は共晶点を利用した氷の中での濃縮である. これは, 食塩水を冷やしていくと先に水が氷となり, 食塩水はどんどん濃くなっていくのと同じ原理である. HCN の共晶温度は-21°Cで, その時の濃度は 78 w%である. 従って, もし原始海洋が凍

っていけば高濃度の HCN が存在できたはずである。しかし、ここで問題は、このような低温の氷の中で HCN の重合が進むかどうかである。そこで著者らは、0.1 M のシアン化アンモニウム水溶液を 27 年間マイナス 78℃に冷やし続けたサンプルの分析をおこなった。その結果、アデニン、グアニン、ウラシルを含む 11 種類のピリミジンとプリンを検出し、氷の中でも HCN は重合して生体関連分子が生成できることがわかった[111]。

以上より、もしアミノ酸と核酸塩基の起源において HCN 重合が重要であったなら、そのころの原始地球は少なくとも一部凍結していた可能性が高い。

## 11. まとめ

本論文では生命が高温環境下で誕生したのか低温環境下で誕生したのかについていろいろな視点から議論した。分子進化系統樹、温室効果ガス、隕石衝突、酸素同位体比、海底熱水循環系の視点からは生命は高温環境下で誕生したことが示唆されるが、別の解釈の可能性も残っており更に注意深い議論が必要である。一方、生体分子の安定性、暗い太陽、シアン化水素重合の視点からは生命は低温環境下で誕生した可能性が考えられる。これら全ての事柄を考慮に入れると、現在までのところ生命が高温環境下で誕生したか低温環境下で誕生したか結論づけることは難しいと思われる。

## 謝辞

本論文を書くにあたりご助言くださいました横浜国立大学の小林憲正教授と東京薬科大学の山岸明彦助教授に深く感謝いたします。

## 引用文献

1. Schopf, J. W. *Cradle of Life*, Princeton University Press (1999).
2. Schopf, J. W. The fossil record: Tracing the roots of the cyanobacterial lineage, in *The Ecology of*

- Cyanobacteria*, eds. Whitton, B. A. and Potts, M., Kluwer Academic Publishers, Netherlands, pp13-35 (2000).
3. Schopf, J. W. Microfossils of the early Archean apert chert: New evidence of the antiquity of life, *Science* 260, 640-646 (1993).
4. Brocks, J. J., Logan, G. A., Buick, R. and Summons, R. E. Archean molecular fossils and the early rise of Eukaryotes, *Science* 285, 1033-1036 (1999).
5. Ward, D. M. and Castenholz, R. W. Cyanobacteria in geothermal habitats. In (Whitton, B. A. and Potts, M. eds.) *The ecology of cyanobacteria*, pp. 37-59, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, (2000).
6. Schopf, J. W., Kudryavtsev, A. B., Agresti, D. G., Wdowiak, T. J. and Czaja, A. D. Laser-Raman imagery of Earth's earliest fossils, *Nature* 416, 73-76 (2002).
7. Brasier, M. D., Green, O. R., Jephcoat, A. P., Kleppe, A. K., Kranendonk, M. J. V. Lindsay, J. F., Steele, A. and Grassineau, N. V. Questioning the evidence for Earth's oldest fossils, *Nature* 416, 76-81 (2002).
8. Westall, F., de Wit, M. J., Dann, J., van der Gaast, S., de Ronde, C. E. J. and Gerneke, D. Early Archean fossil bacteria and biofilms in hydrothermally-influenced sediments from the Barberton greenstone belt, South Africa, *Precamb. Res.* 106, 93-116 (2001).
9. Ueno, Y., Maruyama, S., Isozaki, Y. and Yurimoto, H. Early Archean (ca. 3.5 Ga) microfossils and <sup>13</sup>C-depleted carbonaceous matter in the North Pole area, Western Australia: Field occurrence and geochemistry, *Geochemistry and the Origin of Life*, eds. Nakashima, S *et al.*, Universal Academy Press, Inc., Tokyo, Japan (2001).
10. Shen, Y., Buick, R. and Canfield, D. E. Isotopic evidence for microbial sulphate reduction in the early Archaean era, *Nature* 410, 77-81 (2001).

11. Schidlowski, M. A 3,800-million-year isotopic record of life from carbon in sedimentary rocks, *Nature* 333, 313-318 (1988).
12. Schidlowski, M. Carbon isotopes as biogeochemical recorders of life over 3.8 Ga of Earth history: Evolution of a concept, *Precamb. Res.* 106, 117-134 (2001).
13. Mojzsis, S. J., Arrhenius, G., McKeegan, K. D., Harrison, T. M., Nutman, A. P. and Friend, C. R. L. Evidence for life on Earth before 3,800 million years ago, *Nature* 384, 55-59 (1996)
14. Rosing, M. T. <sup>13</sup>C-depleted carbon microparticles in >3700-Ma sea-floor sedimentary rocks from West Greenland *Science* 283, 674-676 (1999).
15. Ueno, Y., Yurimoto, H., Yoshioka, H., Komiya, T. and Maruyama, S. Ion microprobe analysis of graphite from ca. 3.8 Ga metasediments, Isua supracrustal belt, West Greenland: Relationship between metamorphism and carbon isotopic composition, *Geochimi. Cosmochimi. Acta* 66, 1257-1268 (2002).
16. Fedo, C. M. and Whitehouse, M. J. Metasomatic origin of Quartz-Pyroxene rock, Akilia, Greenland, and implications for Earth's earliest life, *Science* 296, 1448-1452 (2002).
17. van Zuilen, M. A., Lepland, A. and Arrhenius, G. Reassessing the evidence for the earliest traces of life, *Nature* 418, 627-630 (2002).
18. Woese C. R. and Fox, G. E. Phylogenetic structure of the prokaryotic domain: The primary kingdoms, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 74, 5088-5090 (1977).
19. Woese, C. R. Bacterial evolution, *Microbiol. Rev.* 51, 221-271 (1987).
20. Woese, C. R., Kandler, O and Wheelis, M. L. Towards a natural system of organisms: Proposal for the domains Archaea, Bacteria, and Eucarya, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 87, 4576-4579 (1990).
21. Stetter, K. O. Hyperthermophiles: Isolation, classification, and properties, in *Extremophiles, Microbial Life in Extreme Environments*, eds Horikoshi, K., Grant, W. D., Wiley-Liss, New York, pp1-24 (1998).
22. Stetter, K. O. Ultrathin mycelia-forming organisms from submarine volcanic areas having an optimum growth temperature of 105 °C, *Nature* 300, 258-260 (1982).
23. Huber, R., Kurr, M., Jannasch, H. W. and Stetter, K. O. A novel group of abyssal methanogenic archaeobacteria (*Methanopyrus*) growing at 110 °C, *Nature* 342, 833-834 (1989).
24. Blöchl, E, Rachel, R., Burggraf, S., Hafenbradl, D., Jannasch, H. W. and Stetter, K. O. *Pyrolobus fumarii*, gen. and sp. nov., represents a novel group of archaea, extending the upper temperature limit for life to 113°C, *Extremophiles* 1, 14-21 (1997).
25. Stetter, K. O. Extremophiles and their adaptation to hot environments, *FEBS Lett.* 452, 22-25 (1999).
26. Kashefi, K. and Lovley, D. R. Extending the upper temperature limit for life, *Science* 301, 934 (2003).
27. Lake, J. A. Origin of the eukaryotic nucleus determined by rate-Invariant analysis of rRNA sequences, *Nature* 331, 184-186 (1988).
28. Barns, S. M., Delwiche, C. F., Palmer, J. D. and Pace, N. R. Perspectives on archaeal diversity, thermophily and monophyly from environmental rRNA sequences, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 93, 9188-9193 (1996).
29. Pace, N. R. A molecular view of microbial diversity and the biosphere, *Science* 276, 734-740 (1997).
30. Miyazaki, J., Nakaya, S., Suzuki, T., Tamakoshi, M., Oshima, T. and Yamagishi, A. Ancestral residues stabilizing 3-isopropylmalate dehydrogenase of an extreme thermophile: Experimental evidence supporting the thermophilic common ancestor

- hypothesis, *J. Biochem.* 129, 777-782 (2001).
31. 山岸明彦, 全生物の共通の祖先の実験的検証—過去のタンパク質を再現する—, *地学雑誌* 112 (2), 197-207 (2003).
  32. Pace, N. R. Origin of life - Facing up to the physical setting, *Cell* 65, 531-533 (1991).
  33. 大島泰郎, 1995, 生命は熱水から始まった (東京化学同人) .
  34. Forterre, P., Confalonieri, F., Charbonnier, F. and Duguet, M. Speculations on the origin of life and thermophily: Review of available Information on reverse gyrase suggests that hyperthermophilic procaryotes are not so primitive, *Origins Life Evol. Biosphere* 25, 235-249 (1995).
  35. Galtier, N., Tourasse, N. and Gouy, M. A nonhyperthermophilic common ancestor to extant life forms, *Science* 283, 220-221 (1999).
  36. Brochier, C. and Philippe, H. A non-hyperthermophilic ancestor for Bacteria, *Nature* 417, 244 (2002).
  37. Gogarten-Boekels, M., Hilario, E. and Gogarten, J. P. The effects of heavy meteorite bombardment on the early evolution - The emergence of the three domains of life, *Origins Life Evol. Biosphere* 25, 251-264 (1995).
  38. Forterre, P. A hot topic: The origin of hyperthermophiles, *Cell* 85, 789-792 (1996).
  39. Nutman, A. P., Mojzsis, S. J. and Friend, C. R. L. Recognition of >3850 Ma water-lain sediments and their significance for the early Earth, *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 2475-2484 (1997).
  40. Wilde, S. A., Valley, J. W., Peck, W. H. and Graham, C. M. Evidence from detrital zircons for the existence of continental crust and oceans on the Earth 4.4 Gyr ago, *Nature* 409, 175-178 (2001).
  41. Mojzsis, S. J., Harrison, T. M. and Pidgeon, R. T. Oxygen-isotope evidence from ancient zircons for liquid water at the Earth's surface 4,300 Myr ago, *Nature* 409, 178-181 (2001).
  42. Walker, J. C. G. Carbon dioxide on the early Earth, *Origins Life* 16, 117-127 (1985).
  43. Kasting, J. F. and Ackerman, T. P. Climatic consequences of very high carbon dioxide levels in the Earth's early atmosphere, *Science* 234, 1383-1385 (1986).
  44. Tajika, E. and Matsui, T. Evolution of terrestrial proto-CO<sub>2</sub> atmosphere coupled with thermal history of the earth, *Earth Planet. Sci. Lett.* 113, 251-266 (1992).
  45. Sleep, N. H. and Zahnle, K. J. Carbon dioxide cycling and Implications for climate on ancient Earth, *Geophys. Res.* 106, 1373-1399 (2001).
  46. Rye, R., Kuo, P. H. and Holland, H. D. Atmospheric carbon dioxide concentrations before 2.2 billion years ago, *Nature* 378, 603-605 (1995).
  47. Sagan, C. and Mullen, G. Earth and Mars: Evolution of atmospheres and surface temperatures, *Science* 177, 52-56 (1972).
  48. Kasting, J. F., Egglar, D. H. and Raeburn, S. P. Mantle redox evolution and the oxidation state of the Archean atmosphere, *J. Geol.* 101, 245-257 (1993).
  49. Kasting, J. F. Warming early Earth and Mars, *Science* 276, 1213-1215 (1997).
  50. Sagan, C. and Chyba, C. The early faint sun paradox: Organic shielding of ultraviolet-labile greenhouse gases, *Science* 276, 1217-1221 (1997).
  51. Holland, H. D. *The Chemical Evolution of the Atmosphere and Oceans*, Princeton Univ. Press, Princeton, New Jersey (1984).
  52. Walker, J. C. G. *Evolution of the Atmosphere*, Macmillan Publishing Co., Inc., New York (1977).
  53. Stevenson, D. J. Models of the Earth's core, *Science* 214, 611-619 (1981).
  54. Newsom, H. E. and Sims, K. W. W. Core formation

- during early accretion of the Earth, *Science* 252, 926-933 (1991).
55. Delano, J. W. Redox history of the Earth's interior since  $\sim 3900$  Ma: Implications for prebiotic molecules, *Origins Life Evol. Biosphere* 31, 311-341 (2001).
  56. Levine, J. S., Augustsson, T. R. and Natarajan, M. The prebiological paleoatmosphere: Stability and composition, *Origins Life* 12, 245-259 (1982).
  57. Bada, J. L. and Miller, S. L. Ammonium ion concentration in the primitive ocean, *Science* 159, 423-425 (1968).
  58. Kasting, J. F. Bolide impacts and the oxidation state of carbon in the Earth's early atmosphere, *Origins Life Evol. Biosphere* 20, 199-231 (1990).
  59. Miyakawa, S., Yamanashi, H., Kobayashi, K., Cleaves, H. J. and Miller, S. L. Prebiotic synthesis from CO atmospheres: Implications for the origins of life, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 99, 14628-14631 (2002).
  60. Sekine, Y., Sugita, S., Kadono, T. and Matsui, T. Methane production by large iron meteorite impacts on early Earth, *J. Geophys. Res.* 108, E7, 5070 (2003).
  61. Maher, K. A. and Stevenson, D. J. Impact frustration of the origin of life, *Nature* 331, 612-614 (1988).
  62. Sleep, N. H., Zahnle, K. J., Kasting, J. F. and Morowitz, H. J. Annihilation of ecosystems by large asteroid impacts on the early Earth, *Nature* 342, 139-142 (1989).
  63. Oberbeck, V. R. and Mancinelli, R. L. Asteroid impacts, microbes, and the cooling of the atmosphere, *BioScience* 44, 173-177 (1994).
  64. Bada, J. L., Bigham, C. and Miller, S. L. Impact melting of frozen oceans on the early Earth: Implications for the origin of life, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 91, 1248-1250 (1994).
  65. Oro, J. Comets and the formation of biochemical compounds on the primitive Earth, *Nature* 190, 389-390 (1961).
  66. Bar-Nun, A., Bar-Nun, N., Bauer, S. H. and Sagan, C. Shock synthesis of amino acids in simulated primitive environments, *Science* 168, 470-473 (1970).
  67. Mukhin, L. M., Gerasimov, M. V. and Safonova, E. N. Origin of precursors of organic molecules during evaporation of meteorites and mafic terrestrial rocks, *Nature* 340, 46-48 (1989).
  68. Anders, E. Pre-biotic organic matter from comets and asteroids, *Nature* 342, 255-257 (1989).
  69. 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).
  70. McKay, C. P. and Borucki, W. J. Organic synthesis in experimental impact shocks, *Science* 276, 390-392 (1997).
  71. Basiuk, V. A. and Navarro-Gonzalez, R. Pyrolytic behavior of amino acids and nucleic acid bases: Implications for their survival during extraterrestrial delivery, *Icarus* 134, 269-278 (1998).
  72. Miyakawa, S., Murasawa, K., Kobayashi, K., and Sawaoka, A. B. Cytosine and uracil synthesis by quenching with high-temperature plasma, *J. Am. Chem. Soc.* 121, 8144-8145 (1999).
  73. Miyakawa, S., Murasawa, K., Kobayashi, K., and Sawaoka, A. B. Abiotic synthesis of guanine with high-temperature plasma, *Origins Life Evol. Biosphere* 30, 557-566 (2000).
  74. 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).

75. Culler, T. S., Becker, T. A., Muller, R. A. and Renne, P. R. Lunar impact history from  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  dating of glass spherules, *Science* 287, 1785-1788 (2000).
76. Cohen, B. A., Swindle, T. D. and Kring, D. A. Support for the lunar cataclysm hypothesis from lunar meteorite impact melt ages, *Science* 290, 1754-1756 (2000).
77. Knauth, L. P. and Epstein, S. Hydrogen and oxygen isotope ratios in nodular and bedded cherts, *Geochim. Cosmochim. Acta* 40, 1095-1108 (1976).
78. Karhu, J. and Epstein, S. The implication of the oxygen isotope records in coexisting cherts and phosphates, *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 1745-1756 (1986).
79. Corliss, J. B., Baross, J. A. and Hoffman, S. E. An hypothesis concerning the relationship between submarine hot springs and the origin of life on Earth, *Oceanologica Acta Supplement to Vol. 4*, 59-69 (1981).
80. Baross, J. A. and Hoffman, S. E. Submarine hydrothermal vents and associated gradient environments as sites for the origin and evolution of life, *Origins Life* 15, 327-345 (1985).
81. Dover, C. L. V. The ecology of deep-sea hydrothermal vents, Princeton University Press, New Jersey (2000).
82. 蒲生俊敬 深海底における熱水循環, *Viva Origino* 27, 151-169 (1999).
83. Yanagawa, H. and Kobayashi, K. An experimental approach to chemical evolution in submarine hydrothermal systems, *Origins Life Evol. Biosphere* 22, 147-159 (1992).
84. Ghiodini, G. and Marini, L. Hydrothermal gas equilibria: The  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2-\text{CO}_2-\text{CO}-\text{CH}_4$  system, *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 2673-2687 (1998).
85. Heinen, W. and Lauweres, A. M. Organic sulfur compounds resulting from the interaction of iron sulfide, hydrogen sulfide and carbon dioxide in an anaerobic aqueous environment, *Origins Life Evol. Biosphere* 26, 131-150 (1996).
86. Wächtershäuser, G. Pyrite formation, the first energy source for life: A hypothesis, *System. Appl. Microbiol.* 10, 207-210 (1988).
87. Wächtershäuser, G. Evolution of the first metabolic cycles, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 87, 200-204 (1990).
88. Hartman, H. Speculations on the origin and evolution of metabolism, *J. Mol. Evol.* 4, 359-370 (1975).
89. Beinert, H., Holm, R. H. and Munck, E. Iron-sulfur clusters: Nature's modular, multipurpose structures, *Science* 277, 653-659 (1997).
90. Drobner, E., Huber, H., Wächtershäuser, G., Rose, D. and Stetter, K. O. Pyrite formation linked with hydrogen evolution under anaerobic conditions, *Nature* 346, 742-744 (1990).
91. Blochl, E., Keller, M., Wächtershäuser, G. and Stetter, K. O. Reactions depending on iron sulfide and linking geochemistry with biochemistry, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 89, 8117-8120 (1992).
92. Keller, M., Blochl, E., Wächtershäuser, G. and Stetter, K. O. Formation of amide bonds without a condensation agent and implications for origin of life, *Nature* 368, 836-838 (1994).
93. Huber, C. and Wächtershäuser, G. Activated acetic acid by carbon fixation on (Fe, Ni)S under primordial conditions, *Science* 276, 245-247 (1997).
94. Cody, G. D., Boctor, N. Z., Filley, T. R., Hazen, R. M., Scott, J. H., Sharma, A. and Yoder, H. S. Jr. Primordial carbonylated iron-sulfur compounds and the synthesis of pyruvate, *Science* 289, 1337-1340 (2000).
95. Hafenbradl, D., Keller, M., Wächtershäuser, G. and Stetter, K. O. Primordial amino acids by reductive

- amination of  $\alpha$ -oxo acids in conjunction with the oxidative formation of pyrite, *Tetrahedron Lett.* 36, No. 29, 5179-5182 (1995).
96. Huber, C. and Wachtershauser, G. Peptides by activation of amino acids with CO on (Ni, Fe)S surfaces: Implications for the origin of life, *Science* 281, 670-672 (1998).
  97. Wachtershauser, G. Life as we don't know it, *Science* 289, 1307-1308 (2000).
  98. Russell, M. J., Daniel, R. M., Hall, A. J., and Sherringham, J. A. A hydrothermally precipitated catalytic iron sulphide membrane as a first step toward life, *J. Mol. Evol.* 39, 231-243 (1994).
  99. Russell, M. J., Daia, D. E. and Hall, A. J. The emergence of life from FeS bubbles at alkaline hot springs in an acid ocean, in *Thermophiles: The Keys to Molecular Evolution and the Origin of Life?*, eds. Wiegel, J. and Adams, M. W. W., Taylor & Francis, pp77-126 (1998).
  100. Russell, M. J. and Hall, A. J. From geochemistry to biochemistry: Chemiosmotic coupling and transition element clusters in the onset of life and photosynthesis, *The Geochemical News* 113, 6-12 (2002).
  101. Imai, E., Honda, H., Hatori, K. and Matsuno, K. Autocatalytic oligopeptide synthesis in a flow reactor simulating submarine hydrothermal vents, *Viva Origino* 25, 291-295 (1997).
  102. Imai, E., Honda, H., Hatori, K., Brack, A. and Matsuno, K. Elongation of oligopeptides in a simulated submarine hydrothermal system, *Science* 283, 831-833 (1999).
  103. Ogasawara, H., Yoshida, A., Imai, E., Honda, H., Hatori, K. and Matsuno, K. Synthesizing oligomers from monomeric nucleotides in simulated hydrothermal environments, *Origin Life Evol. Biosphere* 30, 519-526 (2000).
  104. Ogata, Y., Imai, E., Honda, H., Hatori, K. and Matsuno, K. Hydrothermal circulation of seawater through hot vents and contribution of interface chemistry to prebiotic synthesis, *Origin Life Evol. Biosphere* 30, 527-537 (2000).
  105. Matsuno, K. A design principle of a flow reactor simulating prebiotic evolution, *Viva Origino* 25, 193-204 (1997).
  106. Schoonen, M. A. A. and Xu, Y. Nitrogen reduction under hydrothermal vent conditions: Implications for the prebiotic synthesis of C-H-O-N compounds, *Astrobiology* 1, 133-142 (2001).
  107. Shock, E. L. Geochemical constraints on the origin of organic compounds in hydrothermal systems, *Origins Life Evol. Biosphere* 20, 331-367 (1990).
  108. Hennes, B. J.-C., Holm, N. G. and Engel, M. H. Abiotic synthesis of amino acids under hydrothermal conditions and the origin of life: A perpetual phenomenon?, *Naturewiss.* 79, 361-365 (1992).
  109. Schulte, M. and Shock, E. Thermodynamics of strecker synthesis in hydrothermal systems, *Origins Life Evol. Biosphere* 25, 161-173 (1995).
  110. Miyakawa, S., Cleaves, H. J. and Miller, S. L. The cold origin of life: A. Implications based on the hydrolytic stabilities of hydrogen cyanide and formamide, *Origins Life Evol. Biosphere* 32, 195-208 (2002).
  111. Miyakawa, S., Cleaves, H. J. and Miller, S. L. The cold origin of life: B. Implications based on pyrimidines and purines produced from frozen ammonium cyanide solutions, *Origins Life Evol. Biosphere* 32, 209-218 (2002).
  112. Marshall, W. L. Hydrothermal synthesis of amino acids, *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 2099-2106 (1994).
  113. Ferris, J. P., Hill, A. R. Jr, Liu, R. and Orgel, L. E.

- Synthesis of long prebiotic oligomers on mineral surfaces, *Nature* 381, 59-61 (1996).
114. Ferris, J. P. Montmorillonite catalysis of 30-50 mer oligonucleotides: Laboratory demonstration of potential steps in the origin of the RNA world, *Origins Life Evol. Biosphere* 32, 311-332 (2002).
115. Newman, M. J. and Rood, R. T. Implications of solar evolution for the Earth's early atmosphere, *Science* 198, 1035-1037 (1977).
116. Gough, D. O. solar interior structure and luminosity variations, *Sol. Phys.* 74, 21-34 (1981).
117. Kasting, J. F. Earth's early atmosphere, *Science* 259, 920-926 (1993).
118. 岩波講座地球惑星科学 13 地球進化論, 平朝彦ら著, 岩波書店(2000).
119. White, R. H. hydrolytic stability of biomolecules at high temperatures and its implication for life at 250°C, *Nature* 310, 430-432 (1984).
120. Bernhardt, G., Ludemann, H. -D., Jaenicke, R., König, H. and Stetter, K. O. Biomolecules are unstable under "Black Smoker" conditions, *Naturwiss.* 71, 583-586 (1984).
121. Miller, S. L. and Bada, J. L. Submarine hot springs and the origin of life, *Nature* 334, 609-611 (1988).
122. Miller, S. L. and Lazcano, A. The origin of life - Did It occur at high temperatures?, *J. Mol. Evol.* 41, 689-692 (1995).
123. Miller, S. L. and Lazcano, A. Facing up to chemical realities: Life did not begin at the growth temperatures of hyperthermophiles, in *Thermophiles: The Keys to Molecular Evolution and the Origin of Life?*, eds. Wiegel, J. and Adams, M. W. W., Taylor & Francis, pp127-133 (1998).
124. Bada, J. L., Miller, S. L. and Zhao, M. The stability of amino acids at submarine hydrothermal vent temperatures, *Origins Life Evol. Biosphere* 25, 111-118 (1995).
125. Andersson, E. and Holm, N. G. The stability of some selected amino acids under attempted redox constrained hydrothermal conditions, *Origins Life Evol. Biosphere* 30, 9-23 (2000).
126. Larralde, R., Robertson, M. P. and Miller, S. L. Rates of decomposition of ribose and other sugars: Implications for chemical evolution, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 92, 8158-8160 (1995).
127. Levy, M. and Miller, S. L. The stability of the RNA bases: Implications for the origin of life, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 95, 7933-7938 (1998).
128. Kawamura, K. Hydrolytic stability of ribose phosphodiester bonds within several oligonucleotides at high temperatures using a real-time monitoring method for hydrothermal reactions, *Chem. Lett.*, 1120-1121 (2001).
129. Lindahl, T. Instability and decay of the primary structure of DNA, *Nature* 362, 709-715 (1993).
130. Sanchez, R. A., Ferris, J. P. and Orgel, L. E. Studies in prebiotic synthesis a. Synthesis of purine precursors and amino acids from aqueous hydrogen cyanide, *J. Mol. Biol.* 30, 223-253 (1967).