

化学進化に果たした硫化鉱物の役割

大原 祥平*

(2011年5月1日受付, 2011年11月7日受理)

Roles of sulfide minerals on the chemical evolution

Shohei OHARA*

* Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington,
5251 Broad Branch Road, NW, Washington, DC 20015, USA

The history of the theory and experimental evidence that sulfide minerals are linked to abiotic organic chemistry is reviewed. Modern biocatalysts that promote the formation of organic molecules from small components include protein enzymes that contain transition metal sulfide clusters at their active sites. The important roles of metal sulfide clusters in microbial biosynthesis inspired two distinct hypotheses by Wächtershäuser, and Russell. Both of two hypotheses were proposed that sulfide minerals might play significant roles promoting the chemical evolution. During the 1990s and into the twenty-first century, experiments have revealed that sulfide minerals have the capacity to both catalyze and, in some cases, participate in organosynthetic reactions that are similar to modern biosynthetic pathways. Therefore, sulfide minerals could provide the early Earth with valuable organic molecules.

Key words: Origins of life, Chemical evolution, Iron-sulfur world, Sulfide mineral, Submarine hydrothermal vent

1. はじめに

本地球化学特集号のテーマであるアストロバイオロジー (Astrobiology) とは, 1990年代後半に NASA によって創案された新語であり, 地球および宇宙における生命の起源・進化・分布と未来を研究する学問領域と定義づけられている。生命の起源を語る上ではまず生命とは何かという問題があるが, 現代の生物学では便宜的に (A) エネルギー変換能力, (B) 自己複製能力, (C) 自己と外界との隔離という三つの特徴を持つものを生命と定義することが多い。これらのことから地球上の生命を構成するための必要最低限の物質は, (a) 代謝の触媒となる酵素 (タンパク質), (b) 遺伝情報をつかさどる核酸 (DNA や RNA), (c) 細胞膜 (リン脂質) の3つであると言える。ではこのような物質から構成される原始生命は, いかにして誕生

したのであろうか? 現在の生命起源研究において最も広く受け入れられているのは, Oparin が提唱した化学進化説である (Oparin, 1953)。化学進化説とは無機物から有機物がつくられ, 有機物が高分子化・集合化することで生物へと進化していったとする説であり, そのプロセスにおいては以下のような段階があったと考えられている。すなわち, (1) 初期地球上に存在していた無機物からアミノ酸, 核酸塩基, 糖, 脂肪酸, 炭化水素, アルコールなどの低分子有機物が生成する段階, (2) 低分子有機物の重合反応によってタンパク質, DNA, RNA, リン脂質などの生体高分子が生成する段階, (3) 生体高分子が集合し, 相互作用することによって代謝や複製などの機能をもった原始生物が誕生する段階である (Fig. 1)。現在までの生命起源研究では, 生命が誕生した (3) の段階を解明するまでには至っておらず, 無機物からの低分子有機物の生成 (1) と低分子有機物の高分子化 (2) が初期地球上のどのような環境でいかにして起こった

* カーネギー研究所地球物理実験施設

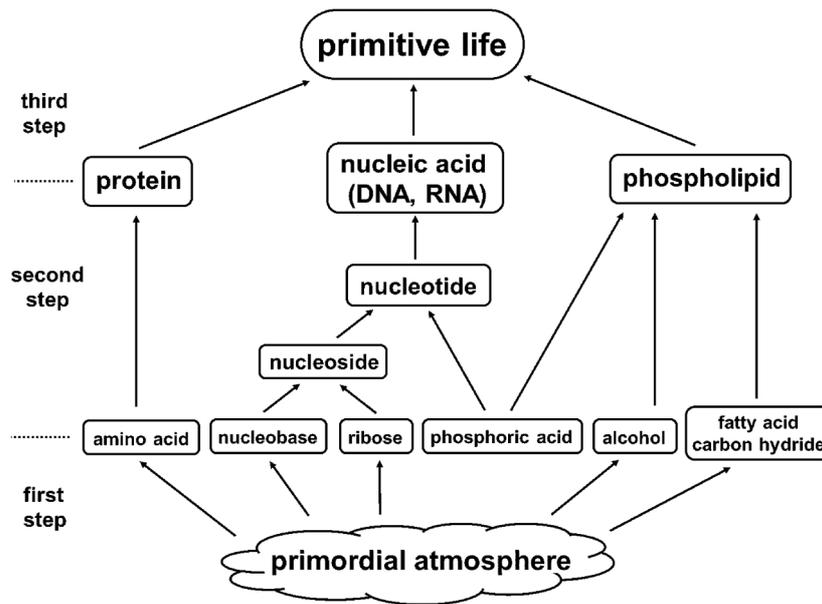


Fig. 1 Schematic representation of the chemical evolution process from primordial atmosphere to primitive life.

のかを明らかにすることを主な目的としてきた。

ここで、無機物からの低分子有機物の生成や低分子有機物の高分子化には、自由エネルギーの供給や反応の活性化エネルギーを減少させるための触媒が必要となってくる (e.g., Schoonen *et al.*, 2004)。生体内では、ATPの発エルゴニックな加水分解反応により自由エネルギーが放出され、タンパク質を主成分とする酵素が触媒としてはたらくことにより有機物が合成されている。しかしながらATPもタンパク質も複雑な生体有機物であり、地球誕生当初から存在していたとは考えられない。生命誕生の場として注目されている海底熱水孔周辺に大量の硫化鉄物が存在し、それら鉄物の生成反応が発エルゴニックであることや、多くの酵素の活性中心にFe, Ni, Coといった遷移金属と硫黄とからなるクラスターが見つかったことから (e.g., Beinert *et al.*, 1997), 地球上における最初の生体有機分子は、海底熱水域に存在する硫化鉄物の表面で合成されたのではないかという説が提唱されるようになった。それがIron-Sulfur World 仮説 (Wächtershäuser, 1988a, 1988b, 1990, 1992, 1994, 1998, Russell and Hall, 1997; Russell *et al.*, 1988, 1989, 1998) である。

本総説ではまず、生命起源研究のパイオニアであるMillerによる生体有機物の合成実験とその後に明らかにされた問題点について紹介する。そして、Iron-

Sulfur World 仮説を含む近年の生命起源研究では、初期地球上における生体有機物の起源についてどのように考えているのかについて説明する。さらに、Iron-Sulfur World 仮説をもとに行われてきたいくつかの代表的な実験を紹介し、硫化鉄物のはたらきによって化学進化のプロセスが現在までにどこまで明らかにされているのか、そして今後どこまで明らかにされ得るのかについて述べる。

2. Millerの実験とその問題点

前章でも述べたように化学進化の第一段階は、初期地球上に存在していた無機物からのアミノ酸、核酸塩基、糖、脂肪酸、炭化水素、アルコールなどの低分子有機物の生成である。このプロセスを実験によって始めて明らかにしたのが、1953年にシカゴ大学の化学者Ureyの研究室の大学院生であったMillerであった。Millerは化学進化の出発物質である無機物として、その当時に初期地球の大気成分だと考えられていた還元的ガスである CH_4 , NH_3 , H_2 を選び、これらの気体を水蒸気と共にフラスコに詰め、雷を模した火花放電を行った。放電は約一週間続けられ、反応時間が進むにつれてフラスコ内の液体は黄色や赤色を帯びていった。そして、これら液体中の物質をペーパークロマトグラフによって分析したところ、タンパク質構成アミノ酸であるグリシン、アラニン、アスパ

ラギン酸を検出した (Miller, 1953)。彼はこのように、自然界のエネルギーを用いて無機の混合気体から生体有機物であるアミノ酸が生み出せることを実験により示し、実験的アプローチによる生命起源研究のパイオニアとなった。Millerの放電実験後、多くの研究者が有機物の前生物合成実験に取り組み、自然界に存在するさまざまなエネルギー (紫外線, 熱, 衝撃波など) によって、還元的ガスからタンパク質構成アミノ酸が生成されることを報告した (e.g., Groth and von Weysenhoff, 1960; Harada and Fox, 1964; Bar-Nun *et al.*, 1970; Sagan and Khare, 1971)。

しかしながら現在では、初期地球の大気は Miller が考えていたような還元ガスではなく、現在の大気とほぼ同じように CO₂ や N₂ を主成分とする弱酸化的ガスであったとする説が有力となっている (e.g., Kasting, 1993)。大気成分の主要な供給源となっているのは火山ガスであるが、地球の核形成から現在に至るまで上部マントルの酸化還元状態は Quartz-Fayalite-Magnetite (QFM) によってバッファされており、QFM バッファおよび上部マントルに相当する 700~1500°C の温度条件において炭素と窒素は CO₂ および N₂ として存在するからである (Holland, 1984)。地球は約 46 億年前に微惑星の衝突・合体の繰り返しにより誕生したと考えられている。衝突に伴う運動エネルギー、重力エネルギーは熱エネルギーに変換され、原始地球の表面を溶解することによりマグマオーシャンを形成し、その内部では金属鉄とシリケートの分離が急速に進行した。コンドライトおよび地球のマントル物質の ¹⁸²Hf-¹⁸²W 同位体比から、地球の核形成は太陽系形成後の 1 億年以内には完了していたと推定されている (e.g., Halliday *et al.*, 2001)。また、オーストラリアのジャック・ヒル地域から見つかったジルコンの $\delta^{18}\text{O}$ および生成年代測定により、約 43 億年前の地球上にはすでに海洋が存在していたとされていることから (Mojzsis *et al.*, 2001)、地球表面の温度が十分に低下し生体有機物が安定に存在できるようになった頃の地球大気は弱酸化的であったと言えるだろう。しかしながら、酸化的ガスから有機物を生成させる反応は熱力学的に非常に不利な反応である。放電実験によって CO₂, N₂, H₂O から合成されたグリシン (最も単純な構造のタンパク質構成アミノ酸) の収率はわずか 0.0006% と報告されており (Schlesinger and Miller, 1983)、コンタミネーションによる可能性も疑われている。

3. 初期地球上における生体有機物の起源

3.1 隕石

弱酸化的な初期地球上において、どのようにして生体有機物が準備されたかを明らかにすることが、Miller の実験以降の生命起源研究における課題の一つとなっている。そして現在、多くの研究者が注目しているのが、以下に説明する隕石および海底熱水孔である。

隕石が生体有機物の起源であったと考えられるようになったのは、炭素質コンドライトからアミノ酸などの生体有機物が検出されたことによる (e.g., Kvenvolden *et al.*, 1970; Cronin and Moore, 1971)。これらのアミノ酸がコンタミネーションによるものではない証拠としては、不斉炭素のあるアミノ酸が D 体と L 体の混合物であるラセミ体であること、アミノ酸の $\delta^{13}\text{C}$ が $\sim +50\%$ という高い値を示すことなどが挙げられている (Pizzarello *et al.*, 2006)。初期地球上に炭素質コンドライトが降り注ぐことにより、生体有機物が宇宙から供給された可能性は十分に考えられる。

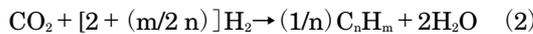
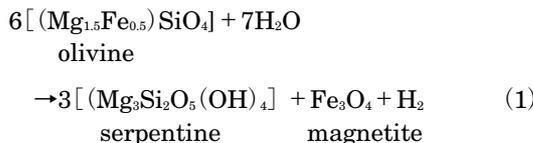
また、隕石中の金属鉄や無機炭素が還元剤となることにより、隕石衝突によって初期地球上に還元的な環境が創り出され、そのような環境で有機物が生成したと考える研究者もいる。この考えの裏付けとなる研究は主に数値計算によるものであったが (e.g., Kasting, 1990; Chyba and Sagan, 1992; Sekine *et al.*, 2003)、近年では衝撃銃を用いた隕石衝突模擬実験により、金属鉄の存在下において N₂ が H₂O と反応して NH₃ へと還元されることや (Nakazawa *et al.*, 2005)、金属鉄およびニッケルの存在下で ¹³C のアモルファス炭素を NH₃, H₂O と反応させアミノ酸を含む多様な有機物を合成した例も報告されている (Furukawa *et al.*, 2009)。

3.2 海底熱水孔

生体有機物の起源のもう一つの候補として考えられている海底熱水孔は、1970 年代に行われた深海探査により発見された (Lonsdale, 1977)。海底熱水孔が生命誕生の場として注目されるようになった主な理由は、(1) 冥王代の地球にも普遍的に存在していた可能性が高く有機物の合成に必要なエネルギーを連続的に供給できたこと、(2) 大きな水深のため深海熱水域に存在していた原始生命は有害な紫外線の照射から保護され、また隕石の衝突による影響も緩和されたと

考えられること、(3) 海底熱水域で発見された微生物が地球内部エネルギーのみを糧とする遺伝的にも原始的な生物であり、それを一次生産者とする非常に特異な生態系が成り立っていることの三つである (e.g., Baross and Hoffman 1985; Corliss, 1986; Nisbet, 1986)。

海底熱水孔から放出される熱水中の気体成分は CO_2 , N_2 , H_2S が主なものであるが、Rainbow と呼ばれる領域で採取された熱水からは高濃度の CH_4 (2.5 mM) と H_2 (16 mM) も検出されている (Charlou *et al.*, 2002)。さらに Lost City と呼ばれる熱水域では CH_4 だけでなく、より高分子の炭化水素である C_2H_6 や C_3H_8 も検出されている (Proskurowski *et al.*, 2008)。Rainbow や Lost City 領域は超苦鉄質岩を母岩としており、超苦鉄質岩の主要な造岩鉱物であるオリビンの蛇紋石化反応 (1) によって H_2 が発生し、 CO_2 が H_2 と Fischer-Tropsch-Type (FTT) 反応 (2) を行うことにより、非生物的に炭化水素が生成されていると考えられている。

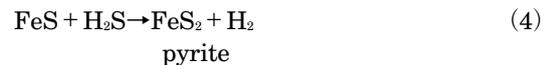


Proskurowski *et al.* (2008) は Lost City 領域で採取した熱水中の炭化水素の $\delta^{13}\text{C}$ および δD を測定し、炭素鎖の長い炭化水素ほど値が減少していることから、これらの炭化水素が FTT 反応によって生成したものだとして説明している。炭化水素が FTT 反応によって合成された場合では炭素鎖が増加するほど $\delta^{13}\text{C}$ および δD の値が減少することは、実験的にも明らかにされている (McCollom *et al.*, 2010)。このように現世の海底熱水域では非生物的に炭化水素の合成が起きており、同様のことが初期地球の海底熱水域においても起きていた可能性は十分に考えられる。しかしながら、炭化水素は生体有機物ではない。

4. Iron-Sulfur World 仮説

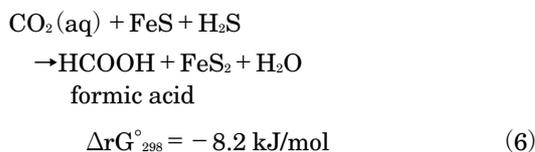
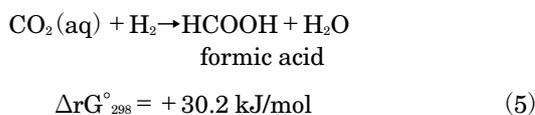
ドイツ人の化学者であり特許弁護士であった Wächtershäuser は、海底熱水孔周辺に豊富に存在するパイライト (FeS_2) が生体有機物の生成に重要な役割を果たしたのではないかと考えた。海底熱水域で

は、断層などを通して冷たい海水 (約 4°C) が地下にしみ込み、マグマによって $300\sim 400^\circ\text{C}$ に温められることで熱水が作られている。同時にマグマから放出される揮発性成分 (CO_2 や H_2S など) が熱水中に含まれるようになり、熱水の pH を海水の pH である 8 から酸性領域 (多くは pH 2~4) に変化させる。強い酸性でかつ高温の熱水は周辺の岩石を変質させ、鉄、亜鉛、銅、鉛などの金属元素をイオンとして溶出させる。金属元素を含んだ高温の熱水は断層などを伝わって海底面近くまで上昇し、噴出孔から湧出する。約 4°C の海水中に $300\sim 400^\circ\text{C}$ の熱水が噴出すると、溶けていた主成分である金属成分と H_2S の化合物が結晶化し、パイライトをはじめとする様々な金属硫化鉱物が析出する (e.g., Alt, 1995)。このとき、パイライトは以下の反応 (3) および (4) で示す二段階の反応によって生成すると考えられている (e.g., Schoonen and Barnes, 1991)。



Wächtershäuser は硫化鉄 (II) からパイライトが生成する反応 (4) に着目し、この反応によって自由エネルギーが得られ、 CO_2 から生体有機分子を生成させることができるのではないかと考えた (Wächtershäuser, 1988b)。彼は熱力学データベースを用いて反応 (4) の 25°C (298 K) における標準反応ギブス自由エネルギー ($\Delta_r G_{298}^\circ$) を計算し、その値を -38.4 kJ/mol と見積もっている。また Schoonen *et al.* (1999) は反応 (4) の $\Delta_r G_{298}^\circ$ をソフトウェア SUPCRT 92 (Johnson *et al.*, 1992) と Helgeson *et al.* (1978) の熱力学データベースを用いて求め、その値が -31.2 kJ/mol であると報告している。計算の際に用いる熱力学データと計算手法によって反応 (4) の $\Delta_r G_{298}^\circ$ の値には若干の幅があるがいずれの場合も値はマイナスであり、標準状態ではこの反応が自発的に進行する発エルゴン反応であることを示している。発エルゴン反応はカップリングさせることで、本来ならば自由エネルギーを必要とし自発的には進行しない吸エルゴン反応も進ませることができる。例えば CO_2 の還元反応によるギ酸の合成は、反応 (5) で示すように吸エルゴンの反応であるが (Wächtershäuser, 1988b)、パイライトの生成反応

(4) と CO₂の還元反応 (5) をカップリングさせた場合の反応 (6) は発エルゴニックとなる。



以上のことは、パイライトの生成反応をカップリングさせることで CO₂からの有機物の生成が熱力学的に可能であることを示している。また Wächtershäuser は、この反応が熱水孔周辺に生息する好熱性の化学独立生物が無機化合物 (H₂S, NH₃, Fe²⁺ など) を酸化することにより行っている炭素固定反応と類似していることについても言及している (Wächtershäuser, 1988b)。しかし熱力学的には可能な反応であっても、活性化エネルギーの壁を越えられなければ反応は進行しない。パイライト生成反応をカップリングさせた有機物の合成反応が可能であることを示すためには実験的な裏付けが必要となってくる。

5. 硫化鉱物を用いた前生物的有機物合成実験

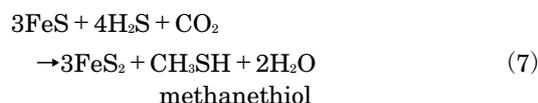
5.1 パイライト生成をカップリングさせた窒素および炭素の還元化

Iron-Sulfur World 仮説の裏付けとなる最初の実験は、Drobner *et al.* (1990) によってなされた。彼らは硫化鉄と H₂S との反応によりパイライトと H₂ が生成し得るかどうかを確かめるために、ピロタイト (Fe_{1-x}S) もしくは共沈法によって合成したアモルファスの FeS を H₂S と共に 100°C で 14 日間反応させた。反応後、容器上部に発生した気体をガスクロマトグラフ (GC) で分析し、収率 1% の H₂ を検出している。また固体物質に関しては X 線回折装置で分析し、出発物質にピロタイトを用いた場合にはパイライトとピロタイトが生成し、アモルファスの FeS を用いた場合にはパイライトとマッキナワイト (Fe_{1+x}S) が生成したと報告している。

Blöchl *et al.* (1992) はパイライト生成による還元力によって窒素酸化物が NH₃ へ還元されることを明らかにした。彼らは水溶液中において FeS, H₂S と共に

に NaNO₃ を 100°C で 3 日間反応させた。生成した気体を分析したところ NH₃ が検出され、その収率は最大で 42% にも達している。NH₃ は、NaNO₃ と FeS のみの条件でも 11% という収率で得られている。NaNO₃ および H₂S の条件では NH₃ は検出されていない。Blöchl らはこの結果について、FeS が高温で水と反応することでも、NO₃⁻ を NH₃ へと変換させるだけの還元力が発生したのではないかと考察している。

パイライト生成反応のカップリングにより CO₂ が還元され有機物が生成することを明らかにしたのは Heinen and Lauwers (1996) であった。彼らは水溶液中で FeS を H₂S および CO₂ と共に 75~90°C で数日間反応させた。反応後の気体は Drobner *et al.* (1990) と同様の方法で採取し、GC およびガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) で分析を行っている。生成した気体中には二硫化炭素 (CS₂)、二硫化ジメチル (CH₃SSCH₃)、および炭素鎖 1~5 までのアルキルチオール (C_nH_{2n+1}SH) が検出され、アルキルチオールの中では炭素鎖数 1 のメタンチオール (CH₃SH) の生成量が最も多かった。ここで、パイライトの生成により CO₂ がメタンチオールへと還元される反応の化学反応式は以下のように表される。



炭素鎖が長いものほど生成量が減少する傾向が見られたことから、この反応が 3.2 章でも少し述べた FTT 反応によるものだと説明されている。彼らはまた、このときの FTT 反応のメカニズムとして、FeS からパイライトが生成する際の還元力によって CO₂ が CO に還元され、パイライトの表面で Fischer-Tropsch (FT) 反応が起こったのではないかと述べている。ここで FT 反応とは、鉄やニッケル、コバルトなどの化合物を触媒下で CO および H₂ から炭化水素が合成される反応である (Fischer, 1935)。触媒上で CO が H₂ によって還元されることにより炭化水素が生成し、その炭化水素に CO が挿入されることによって炭素鎖が増加していく (Fig. 2)。このため、炭素鎖が長くなるに従い生成量は減少する。これは Heinen and Lauwers の実験で合成された一連のアルキルチオールの生成量と一致する。彼らはこのときの反応が熱力学的支配なのか速度論支配なのかについては何も述べていない。ここで Heinen and Lauwers (1996) が

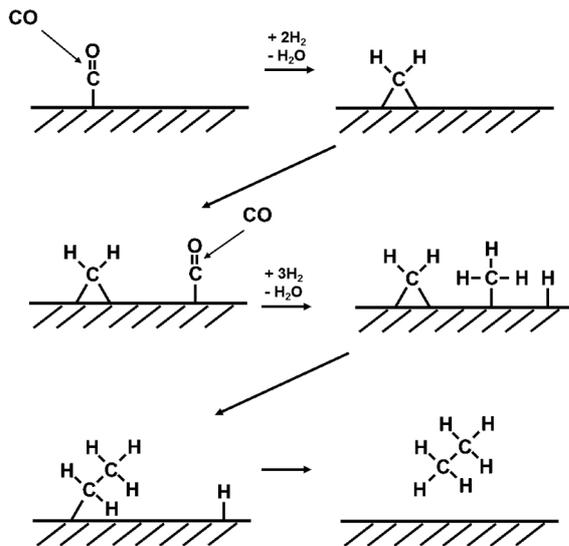
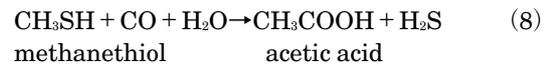


Fig. 2 General reaction mechanism for Fischer-Tropsch synthesis of hydrocarbons (modified after McCollom and Seewald, 2007). The reaction is initiated with binding of CO to the catalyst surface to form a carbonyl unit, which then undergoes sequential reduction to surface-bound methylene and methyl groups. Chain growth occurs as methylene groups polymerize to one another and terminates with the growing chain combines with a methyl group or surface-bound H rather than another methylene.

行った実験の温度条件における反応 (6) と (7) の ΔrG° は、ソフトウェア SUPCRT 92 (Jaonson *et al.*, 1992; 現在はオンライン <http://geopig3.la.asu.edu:8080/GEOPIG/pigopt1.html> でも利用可能) を用いて計算することが可能である。計算では 90°C (363 K) におけるそれぞれの標準反応ギブス自由エネルギー (ΔrG°_{90}) が、反応 (6) の場合には $\Delta rG^\circ_{363} = -14.4\text{ kJ/mol}$, 反応 (7) の場合には $\Delta rG^\circ_{363} = -7.8\text{ kJ/mol}$ となることから、 CO_2 からギ酸が生成する反応の方が CO_2 からメタンチオールが生成する反応よりも熱力学的には有利であると言える。しかしながら、Heinen and Lauwers (1996) の実験ではギ酸の生成は確認されていない。以上のことから、パイライト生成の還元力によって CO_2 からメタンチオールが生成する反応は、速度論支配反応だと言える。このことは同時に、 CO_2 の還元反応によって直接カルボン酸を合成するには非常に大きな活性化エネルギーを乗り越えなければならないことを示している。

5.2 (Fe, Ni)S 存在下におけるカルボン酸の合成

Huber and Wächtershäuser (1997) は、硫化鉱物が触媒としてはたらくことにより CH_3SH への CO の挿入反応が進行しカルボン酸 (RCOOH) が合成できるのではないかと考えた。ここで、彼らが硫化鉱物として用いたのはパイライトではなく共沈法によって合成した (Fe, Ni)S であった。また、彼らは合成した (Fe, Ni)S の構造解析を行っていない。しかしながら、Drobner *et al.* (1990) が類似の共沈法によって FeS を合成し X 線回折装置によってその構造を解析したところアモルファスであったことから、Huber and Wächtershäuser (1997) が合成した (Fe, Ni)S もアモルファスであると考えられている。彼らは水溶液中において (Fe, Ni)S と共に CO および CH_3SH を 100°C で 7 日間反応させた。生成物は GC によって分析し、カルボン酸の 1 つである酢酸 (CH_3COOH) はじめ、 CH_3COSH や $\text{CH}_3\text{COSCH}_3$ といったカルボニル化合物を検出している。 CH_3SH から酢酸が生成する際の化学反応式は以下のとおりである。



彼らはまた、酢酸合成反応に及ぼす FeS, NiS および CoS の触媒効果を pH 1.8~10 の範囲において調べている。FeS の存在下ではどの pH でも酢酸は合成されなかったが、CoS の存在下では pH 7 以上で酢酸の収率が 15% に達し、NiS の存在下では pH 2.5 以下および pH 7 以上の条件で酢酸の収率が 35% に達したと報告している。(Ni, Fe) S の触媒効果は FeS, NiS, CoS よりも高く、合成された酢酸の収率は最大で 40% に達したが、反応が起こる範囲は pH 5.5~7.5 と限られている。このように Huber and Wächtershäuser (1997) は硫化鉱物が触媒となって CH_3SH への CO の挿入反応が起こることにより酢酸をはじめとする様々なカルボニル化合物が合成されること (Fig. 3) と、用いる硫化鉱物の種類や pH によって生成物の収率が異なることを明らかにした。

次の化学進化のステップはアミノ酸の生成である。アミノ酸はカルボン酸が持つカルボキシル基の他にアミノ基を持っている。例えば、最も簡単な構造のアミノ酸であるグリシン ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) は、酢酸のメチル基の水素の一つが NH_2 と置き換わった構造をしている。しかし酢酸と NH_3 の反応によって生成するのは酢酸アンモニウム ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) でありグリ

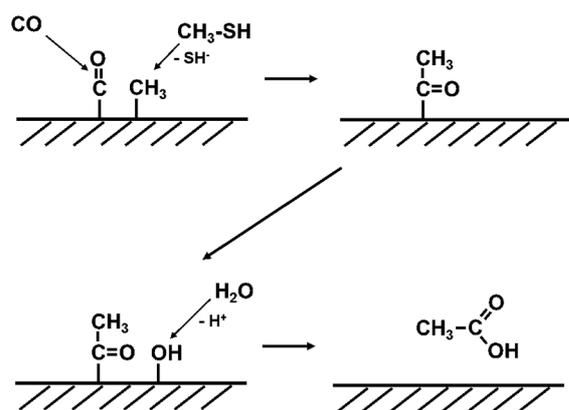


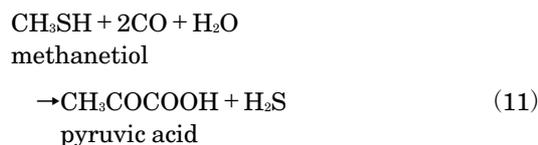
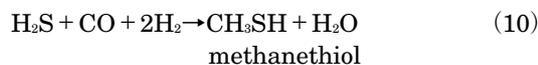
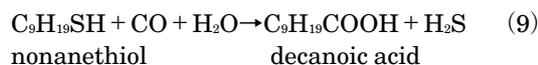
Fig. 3 Schematic drawing of potential reaction mechanism for surface-catalyzed reaction of CO and methanethiol (CH_3SH) to form acetic acid (CH_3COOH). Carbonyl insertion leads to the formation of the surface-bound acetyl group. Nucleophilic attack by hydroxyl yields acetic acid (modified after Cody, 2004).

シンではない。アミノ酸を合成するには、どのような有機物を NH_3 と反応させる必要があり、またその有機物は、どのような条件で合成できるのだろうか？

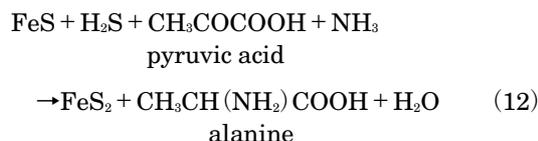
5.3 FeS 存在下におけるピルビン酸およびアミノ酸の合成

Huber and Wächtershäuser (1997) までの研究者は、硫化鉱物を用いた有機物合成実験を蒸気圧下で行っていた。しかし実験で模擬している海底熱水孔は蒸気圧ではない。水深3000~5000 m での圧力は30~50 MPa にもなる。Cody *et al.* (2000) は高圧下において、ノナンチオール ($\text{C}_9\text{H}_{19}\text{SH}$) とギ酸 (HCOOH) を FeS と共に反応させる実験を行った。金カプセルに出発物質を入れアーク溶接によって密封した後、オートクレーブの一種であるコールドシールリアクターを用いて250°C、圧力50~200 MPa で6時間反応を行った。ここでギ酸を混合させたのは、ギ酸が250°C の条件で CO と H_2O に分解し CO の供給源となるためである。生成物を GCMS で分析したところ、カルボン酸のデカン酸 ($\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COOH}$) や α -ケト酸の一種であるピルビン酸 (CH_3COCOOH) が検出された。このときの反応について彼らは、ノナンチオールからデカン酸が生成する際に発生した H_2S によって CO がメタンチオールへと還元され、このメタンチオールが CO と反応することでピルビン酸が生成したと説明している (Cody, 2004)。これらのプロセスの化学反

応式は以下のとおりである。



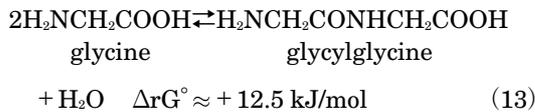
ピルビン酸の分解温度は165°C と報告されており、Cody *et al.* (2000) の実験条件では簡単に分解してしまうはずであった。しかし彼らは最大で200 MPa もの高圧を加えており、このことでピルビン酸の分解が妨げられたと考えられる。実際に合成時の圧力が増加するほどピルビン酸の生成量も増加していることもこの考えを裏付けている。ピルビン酸は生合成において重要な物質の一つである。生体内では酵素のはたらきにより、ピルビン酸と NH_3 からアミノ酸のアラニン ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CHCOOH}$) が作られているからである。Huber and Wächtershäuser (2003) は FeS および H_2S の存在下においてピルビン酸と NH_3 を100°C で9日間反応させることにより、酵素を用いなくてもアミノ酸の1種であるアラニンが2~8%の収率で生成されることを報告している (反応 (12))。このことは、硫化鉱物が酵素に似た触媒機能を持つことについても示唆している。



5.4 硫化物存在下におけるペプチドの合成

ここまで、硫化鉱物の存在下における CO_2 、 H_2S 、 N_2 からのアミノ酸までの合成実験例について順を追って紹介してきた。化学進化の次のプロセスはアミノ酸からタンパク質へ高分子化であり、その第一歩はアミノ酸の間にペプチド結合が形成されることである。時代が前後してしまうが、Huber and Wächtershäuser (1998) は (Ni, Fe)S 存在下においてアミノ酸の間にペプチド結合を形成させる実験を行った。ここでアミノ酸からペプチドが生成する際の

反応は脱水重合反応であり、約12.5 kJ/mol のエネルギーを必要とする吸エルゴン反応である (13)。



つまりアミノ酸とその2量体のジペプチドとの間の平衡は、著しくアミノ酸側に寄っている (Shock, 1992)。ゆえに高収率のジペプチドを得るためには、この反応を他の発エルゴン反応とカップリングさせる必要がある。Huber and Wächtershäuser (1998) は水溶液中でフェニルアラニン、グリシン、チロシンといったアミノ酸をそれぞれ別々に (Ni, Fe)S, CH₃SH, CO, H₂S と混合し100°C で1~4日間反応させた。生成物は液体クロマトグラフ質量分析計 (LC-MS) で分析し、収率が最大で約10%のジペプチドと0.002%ほどのトリペプチド (3量体) を検出している。この反応のメカニズムは Leman *et al.* (2004) によって明らかにされた。彼らは硫化鉱物を用いずに、硫化カルボニル (COS) ガスをアミノ酸水溶液と混合させることでペプチド化を進行させた。このことから、Huber and Wächtershäuser の実験では、(Ni, Fe)S が触媒となって CO および H₂S から COS が生成し、この COS によってアミノ酸が活性化することによりペプチド化反応が進行したと考えられている。

6. 化学進化は今後どこまで明らかにされるか?

6.1 硫化鉱物存在下におけるタンパク質生成の可能性

これまでに述べてきたように、初期地球大気が CO₂ や N₂ といった酸化的なものであったとしても、これらの気体と硫化鉱物および海底熱水孔から豊富に放出される H₂S との反応により、アミノ酸の3量体であるトリペプチドまで化学進化が進行することが実験によって明らかにされている。しかしながら、前生物的な方法によるタンパク質の合成にはまだ誰も成功していない。タンパク質がペプチドと大きく異なるのは、タンパク質には複雑な立体構造が見られ、このことにより酵素などの機能を発揮していることである。生体内に存在するタンパク質は20種類のアミノ酸から構成されており、アミノ酸配列の違いによって立体構造は大きく異なってくる。では、原始タンパク質の構造

はどのようなものであったのだろうか? Eck and Dayhoff (1966) はフェレドキシンの構造から原始タンパク質に関する考察を行っている。フェレドキシンは活性中心に2つの Fe-S クラスタを持つ金属タンパク質であり、光合成、窒素固定、炭素固定、酸化還元反応など生体内での重要な反応の触媒としてはたらいっている。またフェレドキシンは生体内に存在するタンパク質としては分子量が最も小さく、アミノ酸残基数は55である。これらのことから Eck and Dayhoff (1966) は、原始タンパク質も Fe-S クラスタを持っており、それは初期地球上に存在していた鉄硫化鉱物からもたらされたのではないかと考えた。Russell (2006) や Russell and Hall (2006) は逆スピネル構造を持つグレイガイト (Fe₃S₄) の構造の一部がフェレドキシン中の [4Fe-4S] クラスタのキュバン構造と非常に類似していることを挙げている (Fig. 4)。そして彼らは、初期地球上で合成されたペプチドがグレイガイトからもたらされたキュバン構造の Fe-S クラスタを取り囲むことで原始タンパク質が誕生したのではないかと仮説づけている。NiS, CoS, FeS といった金属硫化物を有機物と反応させることで有機金属硫化物が生成することは古くから知られている (e.g., Able and Crosse, 1967)。Cody *et al.* (2000) は海底熱水孔から海洋地殻上部に相当する高温高压条件 (250°C, 50~200 MPa) において CO と FeS からカルボニル鉄硫化物を合成している。海底熱水孔を模擬した条件でペプチドと FeS から、Fe-S クラスタを持つタンパク質状物質を合成することは可能かもしれない。

問題は、Fe-S クラスタを取り囲むことができるようなペプチドがどのようにして準備されたかである。著者は Wächtershäuser と同じように、ペプチド合成は硫化鉱物の表面で起きたと考えている。ただし Huber and Wächtershäuser (1998) で明らかになったのは、(Ni, Fe)S が CO と H₂S から COS を作るための触媒になることであって、ペプチド合成における硫化鉱物表面の役割はわかっていない。また彼らを用いた (Ni, Fe)S は天然には存在しない。

そこで著者らは、海底熱水孔周辺に豊富に存在するパイライト、カルコパイライト (CuFeS₂)、スファレライト (ZnS) を用いてグリシンのペプチド化反応を行った。ここでグリシンおよびペプチドの定量には、HPLC や LC-MS よりも検出感度の高い液体クロマトグラフータンデム型質量分析計 (LC-MS/MS) を用

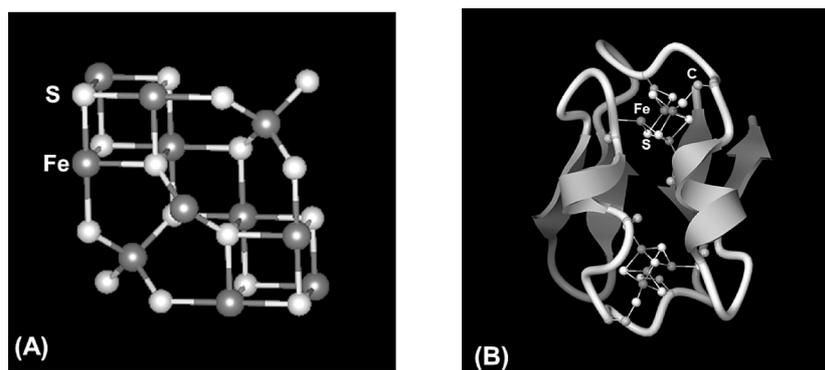


Fig. 4 Similarity in structural relationship of (A) greigite Fe_3S_4 with (B) the thiocubane $[4\text{Fe}-4\text{S}]$ unit in ferredoxin. Structure (A) from Skinner *et al.* (1964); (B) Dauter *et al.* (1997).

いた。その結果、これらの硫化鉄物が触媒となり、60～100°Cの温度においてCOSが存在しなくてもグリシンのペプチド化が促進されることが明らかとなった (Ohara and Cody, submitted)。ここで硫化鉄物がペプチド反応の触媒になるということは、その表面では反応物であるグリシンの吸着、表面でのペプチド化反応、生成したペプチドの脱離という三つの過程が起きていることになる。今回、著者らが用いたアミノ酸はグリシンのみであったが、複数のアミノ酸を用いた場合にはどうなるであろうか？ 硫化鉄物が鑄型としてはたらくことにより、その表面にアミノ酸がある決まった配列で吸着し重合反応が起こった結果、Fe-Sクラスターを取り囲むことができるようなペプチドが生成したのではないかというのが著者らの考えであり、これを裏付けるための実験を現在行っているところである。

Wächtershäuser (1988b) はパイライトの表面が正電荷を帯びており、静電的相互作用によって陽イオン物質が吸着されると考えていた。しかし Bebie *et al.* (1998) がパイライトを含む様々な硫化鉄物のゼータ電位を電気泳動法で測定したところ、ほとんどの硫化鉄物の表面はpH 2～12の範囲において負電荷を帯びていることがわかった。例えば、彼らが測定したパイライト (Peru, Huanzala 産) のゼータ電位は約-30 mVとなっている。水溶液中においてアミノ酸は両性イオン (例えばグリシンの場合は $^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COO}^-$) として存在するので、静電的相互作用によってアミノ酸が硫化鉄物の表面に吸着されることは十分に起こり得る (Fig. 5)。

また近年では、海底熱水孔のチムニーを構成する硫

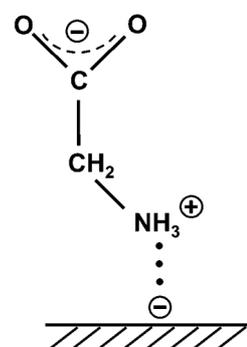


Fig. 5 Prospective adsorption of glycine on sulfide mineral through electrostatic interaction.

化鉄物 (主成分はパイライトとカルコパイライト) がナノスケールの微細結晶の集合体であり電気導電性の向上をもたらすため、還元的な熱水が流れる内壁側で約-400 mV、酸化的な海水と接している外壁側で約300 mVの酸化還元電位が生じていると報告されている (Nakamura *et al.*, 2010)。これらのことから、チムニーの内壁および外壁においてアミノ酸の吸着反応およびペプチド化反応がより促進されている可能性も十分に考えられる。硫化鉄物へのアミノ酸の吸着実験はまだほとんどなされていないが、Bebie and Schoonen (2000) は共存するアミノ酸の種類によってパイライトのゼータ電位が大きく変化することを報告している。彼らはこの現象をアミノ酸の種類によってパイライトへの吸着量が異なるためだと説明している。一方でコンピューターを用いた分子シミュレーションによって、アミノ酸と硫化鉄物の相互作用を明らかにしようとする試みも行われている。例えば Boehme and Marx (2003) や Nair *et al.* (2006) は、

パイライト表面でのグリシンについて分子動力学法によってシミュレーションし、グリシンのカルボキシル基の酸素がパイライトの鉄サイトに吸着したときに系のエネルギーが最も低くなると報告している。複数のアミノ酸が存在する場合に、硫化鉱物の種類およびそれぞれの異なる結晶面においてアミノ酸がどのように吸着されるのかについて分子シミュレーションを行うことも、硫化鉱物が鑄型としての役割を果たすか否かを検証する一つの方法になるであろう。

6.2 残された問題

生命を構成している重要な有機物はタンパク質だけではない。細胞膜や核酸がどのようにして作られたのかという問題も残っている。細胞膜の起源に関しては、Russell and Hall (1997) が Iron-Sulfur Membrane 仮説を提唱している。これは、初期地球の深海熱水孔で FeS の化学組成を持つ中空の球状物質が形成され、原始細胞膜の役割を果たしたのではないかという考えである。Russell and Hall (1997) は、初期地球の海洋は温暖 (~90°C) かつ弱酸性 (pH~5.5) で Fe²⁺, Ni²⁺ に富んでおり、熱水孔から放出される熱水は高温 (~150°C) かつアルカリ性 (pH~9.0) で HS⁻ に富み還元であったと推測した。そしてこのような pH も酸化還元状態も異なる熱水と海水が混合する場で球状物質が形成されることにより、その内部と外部で pH と Eh の勾配ができ、原核生物の細胞膜の機能としてみられるような電子伝達反応が行われるようになったのではないかと述べている。このような球状物質はチムニーの化石中にも見つかっており、実験的にも合成されている (Russell and Hall, 1997; 2006)。しかし、これらが細胞膜のような機能を持ち得るかについてはまだ良くわかっていない。また核酸に関しては、その構成物質である核酸塩基やリボース、リン酸がパイライトに吸着されることは報告されているが (Bebie and Schoonen, 1999; 2000)、硫化鉱物を触媒とした核酸の合成例はまだない。

化学進化のさらなるプロセスを明らかにしていくためには有機合成や分析の技術だけではなく、有機物と鉱物の相互作用、初期地球や深海熱水孔環境に関する知識や研究手法を総動員していく必要がある。そして、これらは全て地球化学の分野で扱われているテーマであり、地球化学の発展なくしてこれからの生命起源研究の進歩はないであろう。本総説をきっかけに、一人でも多くの方が生命起源研究やアストロバイオロジーに興味を持ってくださったならば幸いである。

謝辞

本総説論文を書く機会を与えてくださった地球化学特集号ゲスト編集委員の藪田ひかる博士 (大阪大学大学院理学研究科) をはじめ、編集委員長の高橋嘉夫教授 (広島大学大学院理学研究科)、編集委員の高野淑識博士 (海洋研究開発機構) に心より感謝いたします。また2名の匿名査読者の意見やコメントも非常に有益なものでした。この場を借りてお礼申し上げます。

引用文献

- Able, E. W. and Crosse, B. C. (1967) Sulfur-containing metal carbonyls. *Organometallic Chemistry Reviews*, **2**, 443-494.
- Alt, J. C. (1995) Subseafloor processes in mid-ocean ridge hydrothermal systems. In: *Seafloor hydrothermal systems: Physical, chemical, biological, and geological interactions* (eds. S. E. Humphris, R. A. Zierenberg, L. S. Mullineaux, R. E. Thomson), American Geophysical Union, 85-114.
- Bar-Nun, A., Bar-Nun, N., Bauer, S. H. and Sagan, C. (1970) Shock synthesis of amino acids in simulated primitive environments. *Science*, **168**, 470-472.
- Baross, J. A. and Hoffman, S. E. (1985) Submarine hydrothermal vents and associated gradient environments as sites for the origin and evolution of life. *Origins of Life and Evolution of Biosphere*, **15**, 327-345.
- Bebie, J., Schoonen, M. A. A., Fuhrmann, M. and Strongin, D. R. (1998) Surface charge development on transition metal sulfides: an electrokinetic study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62**, 633-642.
- Bebie, J. and Schoonen, M. A. A. (1999) Pyrite and phosphate in anoxia and an origin-of-life hypothesis. *Earth and Planetary Science Letters*, **171**, 1-5.
- Bebie, J. and Schoonen, M. A. A. (2000) Pyrite surface interaction with selected organic aqueous species under anoxic conditions. *Geochemical Transactions*, **8**, 47-53.
- Beinert, H., Holm, R. M. and Munck, E. (1997) Iron-sulfur clusters: Nature's modular, multipurpose structures. *Science*, **277**, 653-659.
- Blöchl, E., Keller, M., Wächtershäuser, G. and Stetter, K. O. (1992) Reactions depending on iron sulfide and linking geochemistry with biochemistry. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, **89**, 8117-8120.
- Boehme, C. and Marx, D. (2003) Glycine on a wet pyrite surface at extreme conditions. *Journal of the American Chemical Society*, **125**, 13362-13363.
- Charlou, J. L., Donval, J. P., Fouquet, Y., Jean-Baptiste, P. and Holm, N. (2002) Geochemistry of high H₂ and CH₄ vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36°14'N, MAR). *Chemical Geology*, **191**, 345-359.

- Chyba, C. and Sagan, C. (1992) Endogenous production, exogenous delivery and impact-shock synthesis of organic molecules: An inventory for the origins of life. *Nature*, **355**, 125–132.
- Cody, G. D., Boctor, N. Z., Filley, T. R., Hazen, R. M., Scott, J. H., Anurag, S. and Yoder, H. S. Jr. (2000) Primordial carbonylated iron-sulfur compounds and the synthesis of pyruvate. *Science*, **289**, 1338–1340.
- Cody, G. D. (2004) Transition metal sulfides and the origins of metabolism. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **32**, 569–599.
- Corliss, J. B. (1986) On the creation of living cells in submarine hot spring flow reactors: Attractors and bifurcations in the natural hierarchy dissipative systems. *Origins of Life and Evolution of Biosphere*, **16**, 381–382.
- Cronin, J. R. and Moore, C. B. (1971) Amino acid analyses of the Murchison, Murray, and Allende carbonaceous chondrites. *Science*, **172**, 1327–1329.
- Dauter, Z., Wilson, K. S., Sieker, L. C., Meyer, J. and Moulis, J. M. (1997) Atomic resolution (0.94 Å) structure of *Clostridium acidurici* ferredoxin. Detailed geometry of [4Fe-4S] clusters in a protein. *Biochemistry*, **36**, 16065–16073.
- Drobner, E., Huber, H., Wächtershäuser, G., Rose, D. and Stetter, K. O. (1990) Pyrite formation linked with hydrogen evolution under anaerobic conditions. *Nature*, **346**, 742–744.
- Eck, R. V. and Dayhoff, M. O. (1966) Evolution of the structure of ferredoxin based on living relics of primitive amino acid sequences. *Science*, **152**, 363–366.
- Fischer, F. (1935) Die synthese der treibstoffe (kogaisin) und schmieröle aus kohlenoxyd und wasserstoff bei gewöhnlichem druck. *Brennstoff Chemie*, **16**, 1–11.
- Furukawa, Y., Sekine, T., Oba, M., Kakegawa, T. and Nakazawa, H. (2009) Biomolecule formation by oceanic impacts on early Earth. *Nature Geoscience*, **2**, 62–66.
- Groth, W. E. and von Weysenhoff, H. (1960) Photochemical formation of organic compounds from mixtures of simple gases. *Planetary and Space Science*, **2**, 79–85.
- Halliday, A. N., Lee, D. C., Porcelli, D., Wiechert, U., Schonbachler, M. and Rehkamper, M. (2001) The rates of accretion, core formation and volatile loss in the early Solar System. *Philosophical Transactions of The Royal Society*, **A359**, 2111–2134.
- Harada, K. and Fox, S. W. (1964) Thermal synthesis of natural amino-acids from a postulated primitive terrestrial atmosphere. *Nature*, **201**, 335–336.
- Heinen, W. and Lauwers, A. M. (1996) Organic sulfur compounds resulting from the interaction of iron sulfide, hydrogen sulfide, and carbon dioxide in an anaerobic aqueous environment. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, **26**, 131–150.
- Helgeson, H. C., Delany, J. M., Nesbit, H. W. and Bird, D. K. (1978) Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. *American Journal of Science*, **278**, 1–229.
- Holland, H. D. (1984) The chemical evolution of the atmosphere and oceans. Princeton University Press, Princeton, N. J.
- Huber, C. and Wächtershäuser, G. (1997) Activated acetic acid by carbon fixation on (Fe, Ni)S under primordial conditions. *Science*, **276**, 245–247.
- Huber, C. and Wächtershäuser, G. (1998) Peptides by activation of amino acids with CO on (Ni,Fe)S surfaces: implications for the origin of life. *Science*, **281**, 670–672.
- Huber, C. and Wächtershäuser, G. (2003) Primordial reductive amination revisited. *Tetrahedron Letters*, **44**, 1695–1697.
- Johnson, J. W., Oelkers, E. H. and Helgeson, H. C. (1992) SUPCRT 92: a software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 Bar and 0 to 1000°C. *Computers & Geosciences*, **18**, 899–947.
- Kasting, J. F. (1993) Earth's early atmosphere. *Science*, **259**, 920–926.
- Kasting, J. F. (1990) Bolide impacts and the oxidation state of carbon in the Earth's early atmosphere. *Origins of Life and Evolution of Biosphere*, **20**, 199–231.
- Kvenvold, K., Lawless, J., Pering, K., Peterson, E., Flores, J., Ponnamppe, C., Kaplan, I. R. and Moore, C. (1970) Evidence for extraterrestrial amino-acids and hydrocarbons in the Murchinson meteorite. *Nature*, **228**, 923–926.
- Leman, L., Orgel, L. and Ghadiri, M. R. (2004) Carbonyl sulfide-mediated prebiotic formation on peptides. *Science*, **306**, 283–286.
- Lonsdale, P. (1977) Deep-two observations at the mounds abyssal hydrothermal field, Galapagos Rift. *Earth and Planetary Science Letters*, **36**, 92–110.
- McCollom, T. M. and Seewald, J. S. (2007) Abiotic synthesis of organic compounds in deep-sea hydrothermal environments. *Chemical Reviews*, **107**, 382–401.
- McCollom, T. M., Lollar, B. S., Lacrampe-Couloume, G. and Seewald, J. S. (2010) The influence of carbon source on abiotic organic synthesis and carbon isotope fractionation under hydrothermal conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **74**, 2717–2740.
- Miller, S. L. (1953) A production of amino acids under possible primitive earth conditions. *Science*, **117**, 528–529.
- Mojzsis, S. J., Harrison, T. M. and Pidgeon, R. T. (2001) Oxygen-isotope evidence from ancient zircons for liquid water at the Earth's surface 4,300 Myr ago. *Nature*, **409**, 178–181.
- Nair, N. N., Schreiner, E. and Marx, D. (2006) Glycine at the pyrite-water interface: The role of surface defects. *Journal of the American Chemical Society*, **126**, 13815–13826.
- Nakamura, R., Takashima, T., Kato, S., Takai, K., Yamamoto, M. and Hashimoto, K. (2010) Electrical current generation across a black smoker chimney. *Angewandte Chemie International Edition*, **49**, 7692–7694.

- Nakazawa, H., Sekine, T., Kakegawa, T. and Nakazawa, S. (2005) High yield shock synthesis of ammonia from iron, water and nitrogen available on the early Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, **235**, 356–360.
- Nisbet, E. G. (1986) Origin of life: RNA and hot-water springs. *Nature*, **322**, 206.
- Ohara, S. and Cody, G. D. (2010) Surface-catalyzed peptide formation on sulfide minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **74**, A773.
- Oparin, A. I. (1953) Origin of Life. Dover Publications, New York.
- Pizzarello, S., Cooper, G. W. and Flynn, G. J. (2006) The nature and distribution of the organic material in carbonaceous chondrites and interplanetary dust particles. In: *Meteorites and the early solar systems II* (eds. D. S. Lauretta and H. Y. McSween Jr.), The University of Arizona Press, 625–651.
- Proskurowski, G., Lilley, M. D., Seewald, J. S., Früh-Green, G. L., Olson, E. J., Lupton, J. E., Sylva, S. P. and Kelley, D. S. (2008) Abiogenic hydrocarbon production at Lost City Hydrothermal Field. *Science*, **319**, 604–607.
- Russell, M. J. (2006) First life. *American Scientist*, **94**, 32–39.
- Russell, M. J. and Hall, A. J. (1997) The emergence of life from iron monosulphide bubbles at a submarine hydrothermal redox and pH front. *Journal of the Geological Society of London*, **154**, 377–402.
- Russell, M. J. and Hall, A. J. (2006) The onset and early evolution of life. In: *Evolution of Early Earth's Atmosphere Hydrosphere, and Biosphere-Constraints from Ore Deposits* (eds. S. E. Kesler and H. Ohmoto), Geochemical Society of America Memoir, 198, 1–32.
- Russell, M. J., Hall, A. J., Cairns-Smith, A. G. and Braterman, P. S. (1988) Submarine hot springs and the origin of life. *Nature*, **336**, 117.
- Russell, M. J., Hall, A. J. and Turner, D. (1989) In vitro growth of iron sulfide chimneys: possible culture chambers for origin-of-life experiments. *Terra Nova*, **1**, 238–241.
- Russell, M. J., Daia, D. E. and Hall, A. J. (1998) The emergence of life from FeS bubbles at alkaline hot springs in an acid ocean. In: *Thermophiles: The Key to Molecular Evolution and the Origin of Life?* (eds. J. Wiegel and M. W. W. Adams), Taylor & Francis, 77–116.
- Sagan, C. and Khare, B. N. (1971) Long-wavelength ultraviolet photoproduction of amino acids on the primitive earth. *Science*, **173**, 417–420.
- Schlesinger, G. and Miller, S. L. (1983) Prebiotic synthesis in atmospheres containing CH₄, CO, and CO₂: I. Amino acids. *Journal of Molecular Evolution*, **19**, 376–382.
- Schoonen, M. A. A. and Barnes, H. L. (1991) Reactions forming pyrite and marcasite from solution: II. Via FeS precursors below 100°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**, 1505–1514.
- Schoonen, M. A. A., Xu, Y. and Bebie, J. (1999) Energetics and kinetics of the prebiotic synthesis of simple organic acid and amino acids with the FeS-H₂S/FeS₂ redox couple as reductant. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, **29**, 5–32.
- Schoonen, M. A. A., Smirnov, A. and Cohn, C. (2004) A perspective on the role of minerals in prebiotic synthesis. *AMBIO*, **33**, 539–551.
- Sekine, Y., Sugita, S., Kadono, T. and Matui, T. (2003) Methane production by large iron meteorite impacts on early Earth. *Journal of Geophysical Research*, **108**, DOI 10.1029/2002/JE002034.
- Shock, E. L. (1992) Stability of peptides in high temperature aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**, 3481–3492.
- Skinner, B. J., Erd, R. C. and Grimaldi, F. S. (1964) Greigite, the thio-spinel of iron; a new mineral. *The American Mineralogist*, **49**, 543–555.
- Wächtershäuser, G. (1988a) Before enzymes and templates: theory of surface metabolism. *Microbiological Reviews*, **52**, 452–484.
- Wächtershäuser, G. (1988b) Pyrite formation, the first energy source for life: a hypothesis. *Systematic and Applied Microbiology*, **10**, 207–210.
- Wächtershäuser, G. (1990) Evolution of the first metabolic cycles. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, **87**, 200–204.
- Wächtershäuser, G. (1992) Ground works for an evolutionary biochemistry: iron-sulfur world. *Progress in Biophysics and Molecular Biology*, **58**, 85–201.
- Wächtershäuser, G. (1994) Life in a Ligand Sphere. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, **91**, 4283–4287.
- Wächtershäuser, G. (1998) The case for a hyperthermophilic, chemolithoautotrophic origin of life in an iron-sulfur world. In: *Thermophiles: The Key to Molecular Evolution and the Origin of Life?* (eds. J. Wiegel and M. W. W. Adams), Taylor & Francis, 47–56.