

## 粘土鉱物と生命の起源

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2008-01-25 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 長沢, 敬之助 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="https://doi.org/10.14945/00000276">https://doi.org/10.14945/00000276</a>

# 粘土鉱物と生命の起源

長 沢 敬之助\*

Clay Minerals and the Origin of Life

Keinosuke NAGASAWA\*

The role of clay minerals in the origin of life is reviewed. It has been postulated that clay minerals played a significant role in the prebiological chemical evolution. Recently, on the other hand, a hypothesis that clay acted as a gene was presented by Cairnes-Smith. Clay minerals are considered to be able to store the information and to replicate it. In this paper, the writer describes this clay gene hypothesis and proposes iron-rich saponite as one of the most probable candidates of the clay gene.

## 1. はじめに

本稿は昭和63年2月19日に行った最終講義の内容を文章にしたものである。最終講義においては、それまでに行ってきた研究の内容を回顧する話をすることが多いようであるが、私の場合、最近2回研究のまとめの話をする機会を与えられた(長沢, 1986; 長沢, 1987) こともあり、また最終講義が多様な専門の方々を対象としたものであることを考え、「粘土鉱物と生命の起源」というテーマを選んだ。

私がこの問題に始めて関心をもったのは、1975年 Mexico City における国際粘土会議の際に行われた粘土鉱物と生命の起源に関する特別シンポジウムに出席した時であるが、それ以前もその後も私自身でこれに関する研究に従事しているわけでない。幸い、粘土鉱物の遺伝子としての可能性を追求しつつある CAIRNS-SMITH と HARTMAN が主宰して、一流粘土鉱物学者を集めて1983年 Glasgow University で開かれた粘土と生命の起源に関する workshop の内容が刊行された(CAIRNS-SMITH & HARTMAN, 1986) ので、この本によって学んだことを中心

にして、この問題についての最近の動向を紹介したいと思う。

## 2. 生命の起源と粘土の役割

生命の起源の問題を最初に体系づけたのは1920年代 OPARIN によってであった(OPARIN, 1938)。彼は酸素の乏しい還元的な大気の下での温度の高い海洋の中で次第に有機物が蓄積し重合し、ある段階でコアセルベートという高分子を高濃度に含む滴を作ったと考え、このコアセルベート内でさらに有機物の組織化が進んで生命が発生したとした。この簡単な有機物が次第に重合し組織化されて生命へと発展する過程を化学進化というが、その初期の段階の裏付けとして、MILLER (1953) の放電実験が有名であって、彼はメタン、アンモニア、水素の混合ガスからアミノ酸などの有機物を合成した。

生物も粘土も温和で水の多い環境でできるが、はじめて化学進化に粘土が重要な役割を果たしたことを推論したのは BERNAL (1951) であった。さらに MILLER (1953) の実験の後、アミノ酸の無生物的合成の実験がいろいろ行われたが、SHIMOYAMA *et*

al. (1978) はモンモリロナイトの存在下で放電実験を行い、モンモリロナイトが存在した方が炭素数の大きいアミノ酸が得られることを示した。しかし今のところ、粘土鉱物には蛋白アミノ酸と非蛋白アミノ酸を識別する能力、光学異性体 D, L を識別する能力はないようである(下山, 1981)。

### 3. 粘土鉱物とは

粘土鉱物は土や泥を構成している細粒の鉱物であるが、大部分は層状の結晶構造をもつ珪酸塩である。層状珪酸塩の結晶構造を構成するのは、Si のまわりに 4 個の O が配位した四面体が六員環をつかって平面的につながった四面体シート(図 1)と、Al, Mg, Fe などのまわりに 6 個の O または OH が配位した八面体が辺を共有して平面的につながった八面体シート(図 2)の 2 種の単位層である。1 : 1 型の層状珪酸塩は、四面体シート 1 枚と八面体シート 1 枚が O を共有してつながった複合層(1 : 1 層という)が繰り返して積み重なったもので、1 : 1 層と隣りの 1 : 1 層は O と OH の間の水素結合によって結ばれている(図 3)。八面体陽イオンとして Al をもつ 1 : 1 型層状珪酸塩にカオリナイト  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$  があり、八面体陽イオンとして Mg をもつ 1 : 1 型層状珪酸塩に蛇紋石  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  がある。

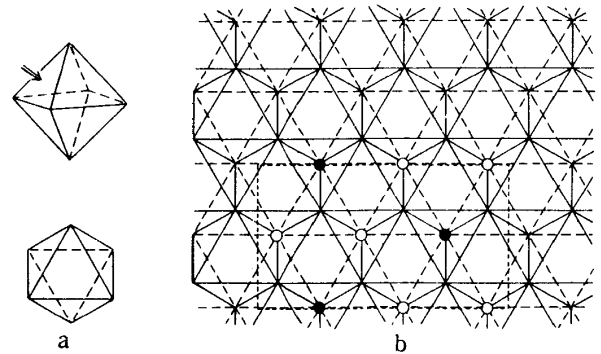


図 2 八面体シート. a) 1 個の八面体, b) 理想的な八面体シートの平面図. 四面体シートと八面体シートは単位胞を表わす長方形の点線の枠がちょうど一致するように重なって複合層をつくる. 白丸は O であって、四面体シートと八面体シートに共有になる. 黒丸は OH であって、八面体シートのみ属する。

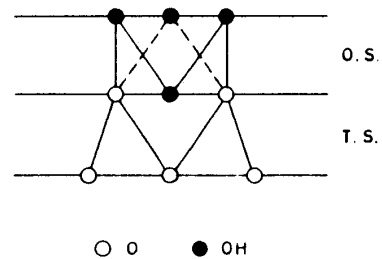


図 3 1 : 1 層を横から見た模式図. T.S. 四面体シート, O.S. 八面体シート。

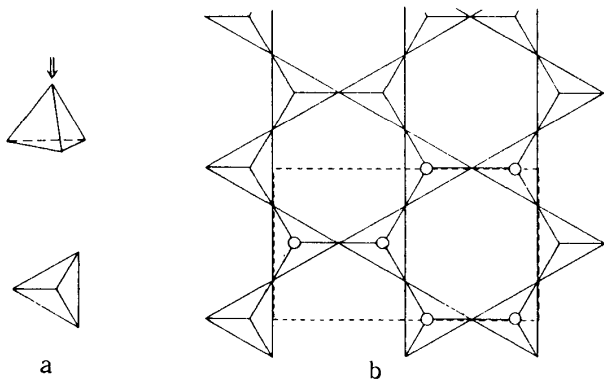


図 1 四面体シート. a) 1 個の四面体, b) 理想的な四面体シートの平面図。

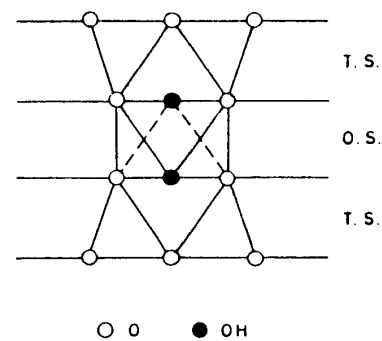


図 4 2 : 1 層を横から見た模式図. T.S. 四面体シート, O.S. 八面体シート。

一方、2:1型の層状珪酸塩とって、四面体シート2枚の間に八面体シートが挟まれて複合層(2:1層という)をつくり、これが積み重なって結晶をつくっているものがある(図4)。重要な造岩鉱物である黒雲母は、四面体シートのSiの4分の1をAlで置換し、八面体陽イオンにMg, Feをもつ2:1層がKを間に挟んで積み重なったものである。SiのAlによる置換のため2:1層は陰荷電をもち、それと層間のKの陽電荷とが静電的に結合している。重要な粘土鉱物であるモンモリロナイトも2:1型の層状珪酸塩である。黒雲母と違い2:1層の陰荷電が弱く、従って層を結びつける静電気が弱い、そのため種々の興味ある性質をもっている。層間には水和した陽イオンがはいるが、この陽イオンは交換性であって、常温常圧で周囲の溶液中のイオンと交換するし、また水は外界の湿度に応じてはいりし、それに伴い層間のスペースが膨脹収縮する。さらに層間に有機物をいれて複合体をつくるができるが、この有機物は多価アルコールのような中性分子のこともあるし、アルキルアンモニウムのような陽イオンのこともある。

粘土鉱物は細粒で表面積が大きいので触媒の働きをするが、とくにモンモリロナイトなどは層間が外界とつながって大きな内部表面積をもち、2:1層が陰荷電をもち、その表面がブレンステッド酸基の働きをしている。層間陽イオンとしてH<sup>+</sup>をもつモンモリロナイトである酸性白土は石油精製などに古くから用いられる重要な触媒である。また、層間にはいつているAlおよび遷移金属イオンや2:1層の端のbroken bondのところはルイス酸基の働きをする。これらブレンステッド酸基、ルイス酸基がいろいろな有機物間の反応の触媒の働きをし、生命の起源にも重要な意味をもっていると考えられている。

#### 4. 原始地球における粘土の存在

地球上に初めて生物ができたのは30数億~40億年前であろう。その当時の海洋の環境は今と本質的な違いがなかったと考えられている。SHIMOYAMA *et al.* (1983)によれば31億年前の南アフリカのFig

Tree層群の頁岩はイライトと緑泥石からできており、古生代の頁岩と本質的な違いはない。イライトはモンモリロナイトからの続成によりできたと考えられるので、堆積時にはモンモリロナイトが多かったのであろう。19~22億年前の縞状鉄鉱層の多くできた時代以前には、大気中に酸素が乏しく、海水に鉄が多く溶けていたと考えられており、鉄の多い粘土鉱物ができやすかったと思われる。

地球の初期の状態を推定する参考になるものとしてVikingによる探査の結果がある。この探査では、火星上に生物が存在するか否かの問題に重点を置いた結果、火星の土の構成鉱物についてはほとんど何の知見も得られなかったが、黄褐色の色とX線蛍光分析による化学組成から鉄を吸着したモンモリロナイトが1つの有力な候補である(TOULMIN, P., III *et al.*, 1977など)。

地球の初期の状態を推定するもう1つの手がかりとして炭素質コンドライトがある。炭素質コンドライトは、宇宙の始原的な成分をもつ隕石として注目されるもので、鏡下で球状のコンドリュールとその間のマトリクスから成り、マトリクス部は粘土鉱物と有機物などから成っている。今日では、粘土鉱物

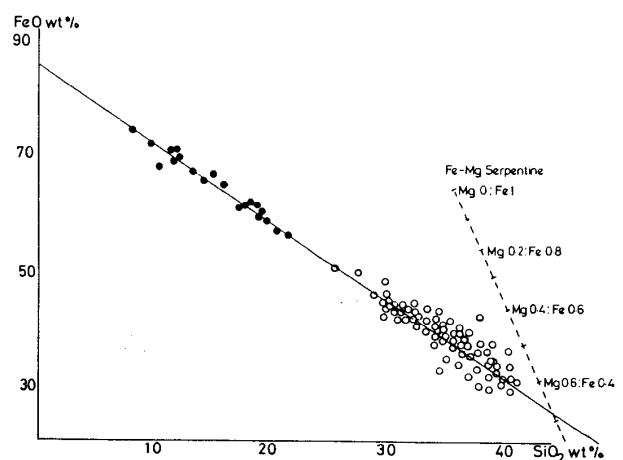


図5 Murchison 隕石のマトリクス部の EPMA 分析結果。黒丸は黒色部、白丸は淡褐色部。プロットがほぼ直線上に落ちることから、微細な鉄鉱物と珪酸塩の混合物を分析しているものと解釈され、珪酸塩はほぼ Fe:Mg=3:7 の蛇紋石と推定される。NORO *et al.* (1980)による。

にしばしば変質でできた組織があることから、小惑星の表面をつくっていた物質が主体であると考えられている。粘土鉱物は Mg-Fe 系の蛇紋石が主である (NORO *et al.*, 1980; BARBER, 1985) (図 5)。地球上の蛇紋石がほぼ Mg 端成分なのに対し、Fe を固溶しているのが注目される。

## 5. 結晶遺伝子としての粘土

化学進化の考え方、すなわち簡単な有機物が次第に重合し、生物体へと組織化されるという一方向の反応に対して疑問をもつ人達がある。たとえば放電実験でアミノ酸ができるのは事実であるが、タールのような種々の有機物の集合体の中にわずかにみられるだけであり、これから生命へと発展するのは困難だというのがその理由になっている。1966 年 CAIRNS-SMITH は無機物結晶の結晶成長の機構の中に遺伝子の複製の働きがあるのではないかと提唱し、その後、CAIRNS-SMITH 自身や HARTMAN が粘土鉱物が遺伝子として最適の候補であると示唆した。

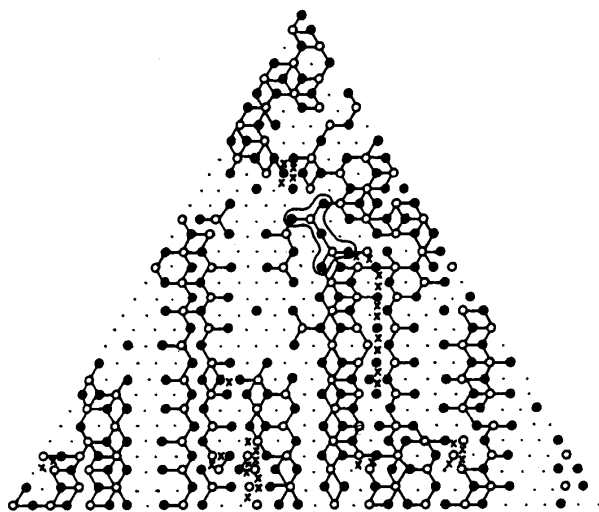


図 6 コンピューターで合成した黒雲母の八面体陽イオンの配列。2価陽イオン(点で表わす)と3価陽イオン(黒丸)との比を2.0:2.67と仮定し、残り1.33を空席(白丸)とした。隣り合う3つのサイトの電荷の合計を5以上、7以下という制約の下に合成を行ったが、×印のところはこの制約からはずれている。KRZANOWSKI and NEWMAN (1972) による。

この段階で Glasgow workshop が開かれたわけであるが、そこで粘土鉱物学者から示された遺伝子として適した粘土鉱物の性質はつぎのようなものである。

一般に結晶は周期的な原子配列をもっており、単位胞の原子配列がわかれば結晶全体はその繰り返しとして一義的に構造がきまってしまう。このようなものは遺伝情報をもつことができない。それに比して粘土鉱物の結晶はいろいろな意味で disordered である。たとえば、黒雲母(これは粗粒の造岩鉱物であるが、粘土鉱物と同様な層状珪酸塩である)の八面体シートでは Mg, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> が disordered な配列をしている。ここでは、3つの八面体陽イオンが1つの酸素原子に結びつき、この酸素が四面体シートの Si または Al と結びついている。Pauling の法則により、この3つの八面体陽イオンの電荷の和は6になるのが最も安定である。KRZANOWSKI & NEWMAN (1972) は八面体サイトにランダムに2価陽イオン、3価陽イオンまたは空席をおき(これらの総数を予め仮定して)、隣り合った3つのサイトの電荷の和が8以上または4以下の場合には陽イオンを他の場所のイオンととりかえることを繰り返し、電荷の和が5~7の範囲になるようにした。その結果得られた八面体陽イオンの配列を図6に示す。このような陽イオンの配列は1つの2次元的な情報である。



図 7 Vermicular kaolinite の電子顕微鏡写真。愛知県愛知郡東郷町諸輪産。鮮新世の砂のマトリクス部。板状カオリナイト、長管状ハロイサイトを伴う。スケールは 1 $\mu$ m。

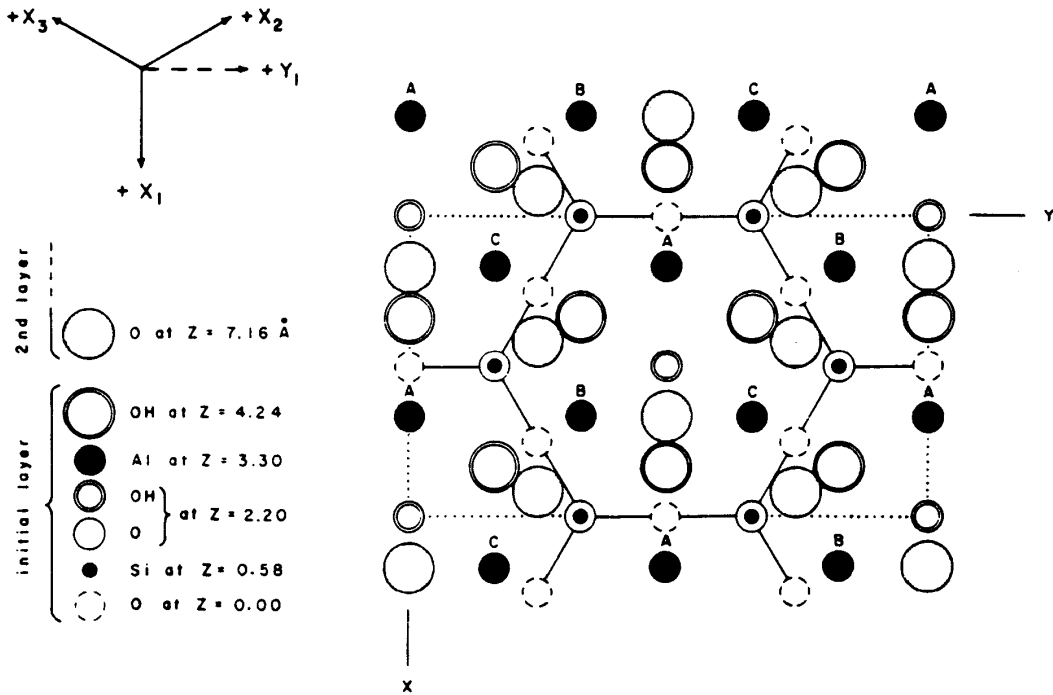


図8 理想的なカオリナイト構造の  $ab$  面への投影。A, B, Cの3種のAlの位置のうち、BまたはCのいずれかが空席となっている。

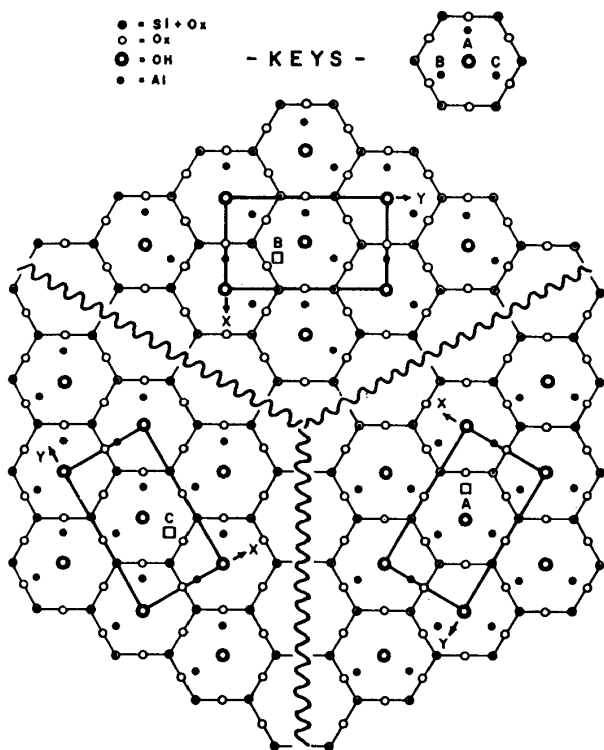


図9 カオリナイトのマクロクリスタルが互いに  $120^\circ$  回転の関係にあるドメインの集合であることを示す図。A, B, Cは図8のA, B, Cと同じ。MANSFIELD and BAILEY (1972)による。

OHに接する八面体陽イオンが2つ3価で1つ空席だと白雲母のような2八面体型であるということになり、OH双極子の向きが違ってくる。そのため層間陽イオンを介して隣りの層に影響を与える可能性がある。

カオリナイトはしばしば vermicular な結晶をなし、kaolinite book などともよばれる(図7)。これについて MANSFIELD & BAILEY (1972)が調べた。カオリナイトは八面体陽イオンが3価のAlであるため、A, B, Cの八面体サイトのうち1つが空席である(このような八面体シートを2八面体型であるという)(図8)。Vermicular kaoliniteは、互いに双晶の関係にあるAが空席のドメインとBが空席のドメインとCが空席のドメインとの集合であり(図9)、このドメインの分布が1つの情報となるわけである。A, B, Cのどれが空席になるかは隣りの層に伝えられると考えられ(私自身はこれの忠実さには疑問を感じるが)、CAIRNS-SMITHはこの vermicular kaolinite を1つの有力な遺伝子の候補と考えた。

以上のような2次元の情報の蓄えのほか1次元の情報の蓄えがある。混合層粘土鉱物がそれである。

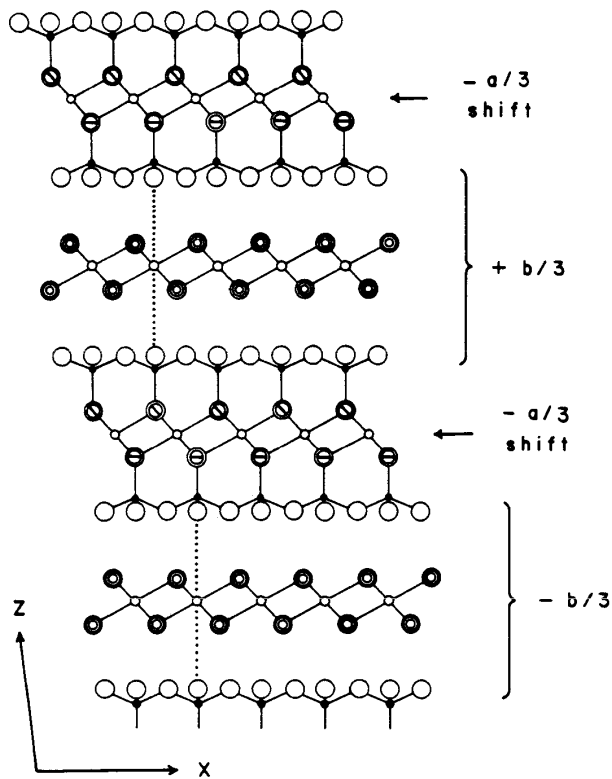


図10 Llanos バーミキュライトの構造を  $b$  軸方向からみた図。点線は層間の Mg イオンと上下の四面体シートとの関係を示す。

2 : 1 型粘土鉱物では、しばしば次々の層間が異なったもので占められ、混合層をつくっている。たとえば、イライト層とモンモリロナイト層が1つの粒子内でつぎつぎに重なり、IMIMIM...のような規則的なものから、IMMIIMI...などいろいろな重なり方の混合層鉱物をつくることことができる。Disordered な混合層は情報を表わすわけである。なお、最近では堆積物中のイライト・モンモリロナイト混合層は薄いイライト粒子が積み重なったものであると考えられるようになった (NADEAU *et al.*, 1984a, 1984b)。

粘土鉱物が遺伝子として機能するためには、以上のような情報を蓄える能力をもつとともに、その情報が隣りに忠実に伝えられること、およびそのあとではがれて別れることが必要である。情報が粘土鉱物の層状構造に平行な2次元である場合には、1つの層の情報がとなりの層に伝えられ、層と層との間ではがれなければならない。ある層の情報が隣りの

層に忠実に伝えられるかどうかについては、さきの黒雲母の例のほか、SHIROZU & BAILEY (1966) の示したバーミキュライトにおいて四面体シートの Al による Si の置換の位置と層間の Mg の位置が対応するという事実(図10) や、緑泥石の多形において 2 : 1 層の陽イオンと水酸化物シートの陽イオンの位置の対応関係が安定性に関係しているという事実などがあるが、この隣りの層へ情報が忠実に伝わるものがみつかるかどうか最大の問題のように思われる。とくにでき始めの鉱物は層の積み重なりが乱れているという事実とどう調和させるかが問題であろう。2次元の情報の場合、層がはがれて複製が完成することについては問題ないと思われる。

一方、混合層のような1次元の情報の場合、複製の完成のためには層状構造に直角な方向に折れて分離しなければならず、考えにくいと思われる。

## 6. お わ り に

CAIRNS-SMITH (1985a, 1985b) は以上のべたような Glasgow workshop で粘土鉱物学者から伝えられた知識をもとに、その後生命の起源の粘土鉱物説を展開している。しかし私からみれば Glasgow workshop で彼が得た知識は偏っており、日本の粘土鉱物学者の仕事が反映されていない。たとえば、原始地球に存在していた可能性が大きく遺伝子の働きをした可能性の大きいものとしては、上記のものよりも iron-rich saponite の方がもっと有力であろう。これは大谷石の“みそ”の主要構成鉱物であり (KOHYAMA *et al.*, 1973)、火山活動が盛んで還元的な原始地球ではできやすく、また上述の黒雲母のように八面体シートに2次元的な情報が蓄えられていると考えられる。サポナイトは鉄が多くなるにつれ均一な固溶体をつくりにくくなり、鉄の多いものはシャープな X 線回折を示さないヒシゲライトという鉱物になってしまうことがわかっているが、従って iron-rich saponite にはドメイン構造が発達する可能性も考えられる。これに関連して、静岡県出馬からドメイン構造を示す Ni, Cr の多いモンモリロナイトが記載されていること (SUZUKI *et al.*, 1977)、最近 Ni の多いモンモリロナイトについて Ni

の多い部分と  $\text{Fe}^{3+}$  の多い部分がドメイン構造をなしていることが見出されたこと(DECARREAU *et al.*, 1987)が注目される。さらに、メチレンブルー吸着により iron-rich saponite は酸性白土やゼオライトより活性のある鉱物であることが示されている(TOHGOH *et al.*, 1983) こともあり、遺伝子の候補として是非検討すべき鉱物であると思われる。

Glasgow workshop では粘土鉱物の遺伝子としての可能性を検討することで終わったが、それが正しいとしても、粘土の遺伝子から DNA の遺伝子へどのようにして変っていったかという大きい問題を解決しなければならない。どのような粘土鉱物が遺伝子として有力であるかという議論には DNA への移行の問題も考慮にいれなければならないであろう。

ともかく、生命の起源は地球科学と生命科学の接点に立った大変興味ある問題である。粘土鉱物の生命の起源に対する役割が最近一層注目されるようになってきた。この小文がこのことへの理解に少しでも役立てば幸いである。

## 文 献

- BARBER, D.J. (1985), Phyllosilicates and other layer-structured materials in stony meteorites. *Clay Miner.*, **20**, 415-454.
- BERNAL, J.D. (1951), *The physical basis of life*. Routledge and Kegan Paul, London.
- CAIRNS-SMITH, A.G. (1966), The origin of life and the nature of the primitive gene. *Jour. Theor. Biol.*, **10**, 53-88.
- CAIRNS-SMITH, A.G. (1985a), The first organisms. *Sci. Amer.*, **252** (June), 74-82.
- CAIRNS-SMITH, A.G. (1985b), *Seven clues to the origin of life: A scientific detective story*. Cambridge Univ. Press, Cambridge.
- CAIRNS-SMITH, A.G. and HARTMAN, H., ed. (1986), *Clay minerals and the origin of life*. Cambridge Univ. Press, Cambridge.
- DECARREAU, A., COLIN, F., HERBILLON, A., MANCEAU, A., NAHON, D., PAQUET, H., TRAUTH-BADAUD, D. and TRESQUES, J.J. (1987), Domain segregation in Ni-Fe-Mg-smectites. *Clays Clay Miner.*, **35**, 1-10.
- KOHYAMA, N., SHIMODA, S. and SUDO, T. (1973), Iron-rich saponite (ferrous and ferric forms). *Clays Clay Miner.*, **21**, 229-237.
- KRZANOWSKI, W.J. and NEWMAN, A.C.D. (1972), Computer simulation of cation distribution in the octahedral layer of micas. *Miner. Mag.*, **38**, 926-935.
- MANSFIELD, C.F. and BAILEY, S.W. (1972), Twin and pseudotwin intergrowths in kaolinite. *Amer. Miner.*, **57**, 411-425.
- MILLER, S.L. (1953), A production of amino acids under possible primitive earth conditions. *Science*, **117**, 528.
- NADEAU, P.H., TAIT, J.M., MCHARDY, W.J. and WILSON, M.J. (1984a), Interstratified XRD characteristics of physical mixtures of elementary clay particles. *Clay Miner.*, **19**, 67-76.
- NADEAU, P.H., WILSON, M.J., MCHARDY, W.J. and TAIT, J.M. (1984b), Interparticle diffraction: a new concept for interstratified clays. *Clay Miner.*, **19**, 757-769.
- 長沢敬之助 (1986), カオリン鉱物の加熱変化, とくに NMR, ESR によるアプローチについて. *鉱物雑*, **17**, 195-205.
- 長沢敬之助 (1987), カオリン質粘土の鉱床学. *粘土科学*, **27**, 53-61.
- NORO, H., NAGASAWA, K. and TOKONAMI, M. (1980), Major element composition of clay minerals in the Murchison (C2) carbonaceous chondrite matrix. *Proc. 5th Symp. Antarc. Meteor.*, 311-317.
- OPARIN, A.I. (1938), *Origin of life*. Trans. S. MORGULIS, Dover, New York.
- SHIMOYAMA, A., BLAIR, N. and PONNAMPERUMA, C. (1978), in *Origin of life*. (ed. H. NODA), 95-99, Center Acad. Publ., Tokyo.
- 下山 晃 (1981), 粘土鉱物とアミノ酸—とくに生命の起源に関連して—. *粘土科学*, **21**, 93-101.
- SHIMOYAMA, A., HAYASHI, H., KOHYAMA, N. and PONNAMPERUMA, C. (1983), Clay minerals of the Fig Tree shale in the early Archean. *Clay Sci.*, **6**, 81-91.
- SHIROZU, H. and BAILEY, S.W. (1966), Crystal structure of a two-layer Mg-vermiculite. *Amer. Miner.*, **51**, 1124-1143.
- SUZUKI, J., ITO, M., SUZUKI, K. and TSUZUKI, Y. (1977), Nickel- and chromium-bearing clay minerals in quartz magnesite rock at Izumma, Shizuoka Prefecture, Japan. *Jour. Japan. Assoc. Miner. Petrol. Econ. Geol.*, **72**, 195-204.
- TOHGOH, H., KAWATA, T. and TANAKA, H. (1983), On adsorbability of "Miso" contained in "Ohyaishi". *Clay Sci.*, **6**, 43-49.
- TOULMIN, P., III, BAIRD, A.K., CLARK, B.C., KEIL, K., ROSE, H.J., Jr., CHRISTIAN, R.P., EVANS, P.H. and



KELLIHER, W.C. (1977), Geochemical and mineralogical interpretation of the Viking inorganic chemical results. *Jour. Geophys. Research*, **82**, 4625-4634.