

鉄原子によって炭酸水に形成された気泡における前生物的な反応

唐澤 信司

宮城工業高等専門学校 名誉教授, 〒981-1233 宮城県名取市小山 1-3-6

Fax: 022-382-1879, E-mail: shinji-karasawa@kbh.biglobe.ne.jp

(Received: September 1, 2014, Accepted: September 24, 2014)

概要

炭酸水に鉄の微粉末を混合することによって気泡が発生する。小さな気泡が合体して大きな気泡が生成され、鉄の微粉末を吊り下げて水面に浮上する。気泡は水面で破裂し、破片が水底に沈む。生成と破壊を繰り返して生成される気泡が頑強になる。この気泡は、混合してから数時間後に盛んに生成され、一週間後には生成されなくなる。

pH(酸性度)の測定値は気泡は炭酸水素イオン(HCO_3^-)が存在する状態で生成されていることを示している。これは、気泡の膜が HCO_3^- と Fe^{2+} との間の分子間結合力によってできていると説明できる。この膜は、選択的に分子を集積して分子の組織を作る。初期の地球では化学反応を起こすためのエネルギーを提供する紫外線が降り注いでいたので、その膜が化学進化のプラットフォームとして機能した。

(キーワード) 炭酸水、分子間相互作用、気泡、膜、重炭酸鉄、代謝、化学進化、縞状鉄鉱床

1. はじめに

炭酸水に鉄の微粉末を混ぜると生成される気泡を観察した結果を報告する。気泡は容易に観察されるが、その構造を決定することは難しい。気泡の膜は液体の界面においてイオン間の分子間結合力によって生成される。この分子の組織は分子を集積することができる。その分子間相互作用が化学反応を起こすステップになる。

気泡は、生成するメカニズムによって修復することができる。それが自己を保存する分子の組織の仕組みである。この泡が生命の起源の主要な候補であると著者は考えた。

多くの科学者が生命の起源に興味を持っていた[1]。A. I. Oparinにより生命の起源の提案がなされてから、多くのモデルが提案されている [2, 3]。しかし、分子間結合力により組織を形成する詳細なメカニズムは議論されてはいない。

Z. Borowska と D. Mauzerall は自然の酸性度の条件で水性第一鉄イオン (Fe^{2+}) と近紫外線 (306~390 nm) の照射によって、二酸化炭素 (水溶液) を還元して有機分子が生成されることを報告している [4,5]。しかし、多原子イオン HCO_3^- による分子間結合により形成される気泡を研究した報告はない。

2010年にS. Karasawaは鉄の微粉末を混入した炭酸水から気泡が生成されることを報告した [6]。しかし、その報告では分子間結合の効果を考慮に入れていなかった。本文では、鉄粉により炭酸水で生成された気泡の観察に基づく分子間結合の組織化に関する研究を報告する。

2. 鉄粉を混ぜた炭酸水に形成される気泡の観測

2.1 実験方法

炭酸水に鉄の微粉末を混合した後、炭酸ガスを容器内に保持するためにガラス容器を密封した。

気泡は密閉ガラス容器の外側から観察した。写真撮影は、主にデジタルカメラ PENTAX オプティオ W 90 を使い、クローズアップの写真は、LED 3点照明の顕微鏡モードで撮影した。

実験に使用した試料は以下のように準備した。炭酸水は純粋な炭酸水として日本生活協同組合連合会が提供し販売しているものである。それには、非常に少量 (13 ppm) のナトリウムが含まれていた。ドライアイスと混合した水道水で生成した炭酸水を使用しても、ほぼ同じ結果が観察された。

鉄粉は協和純薬工業 (株) 製でインターネットの通信販売によって入手した。鉄粉の粒径は約 50 ミクロン (メッシュ #300) であり、純度は、Fe が 90%以上であった。類似の浮遊物は、ドライアイス (CO_2) と混合した水道水にスチールウールを添加することにより、炭酸水の表面上に観察された [6]。

実験のための材料の純度は、実験の再現性を確保するために必要とされる。しかし、実際にはどの材料にも不純物が含まれている。本文の説明の再現性は、多くの異なる実験で得られた共通の特性によって保証されている。その証拠となる幾つかの実験結果はインターネットの website [7] に載せている。

2.2 水中のドライアイス ($\text{CO}_2(\text{solid})$) の塊に付着する鉄微粒子

炭酸水に鉄の微粉末を混合して、図 1. に示す現象を観測することができた。



図1 炭酸水中のドライアイス (CO_2) の塊に付着した微粉末 (Fe) ここで、右の瓶にはメッシュ #300 の鉄粉が含まれているが、左の瓶にはメッシュの #200 の大きい鉄粉が含まれている。

水中でのドライアイス ($\text{CO}_2(\text{solid})$) の塊に鉄の微粉末が付着する。この付着は、二酸化炭素と水の鉄の粉末との間に長距離力が存在することを示す。水分子のクラスターの熱運動による鉄粉のブラウン運動があり、水中の鉄の非常に微細な粉末は移動することができる。

一般に、原子は、それが置かれた状況に適應する性質を持っている。代謝の反応は分子間の長距離力及び熱運動により支援されている。弱い分子

間結合は、分子の熱運動により分解されるが、幾つもの分子が相互に付着した分子の組織では熱運動は抑制される。分子間で結合すると熱分解が抑制される。そのような分子間結合の物体においてエネルギーが紫外線の照射などの外界から与えられると化合物が生成されると考えた。

2.3 鉄の粒子により炭酸水内に形成される気泡

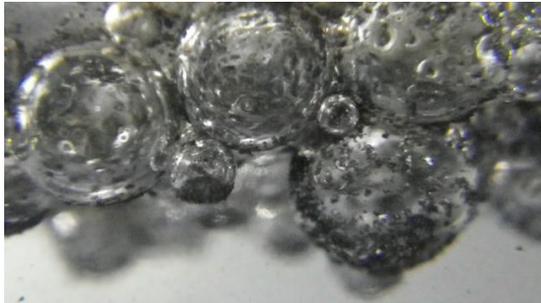


図2 鉄 (5 グラム) の微粉末 (#300) と混合された炭酸水 (飽和溶液 75 cc) の中で生成された気泡。なお、写真は、混合から 75 時間後に撮影された。

図 2 に示すように、粒子を含む気泡の膜が炭酸水で鉄粉を混合すると生成される。これは、最初に炭酸水内の二酸化炭素分子が、鉄 (Fe) の表面に付着することによって集められて、小さな気泡が鉄粉の表面に生成される。小さな気泡は互いに合体することによって大きくなる。その気泡の膜には鉄の微粒子が組み込まれている。そこで、大きな気泡が鉄の微粒子と共に水面に浮上する。

表面には平面状の浮遊物が生成されるが、この物質はステンレス鋼のスプーンを近づけると逃げるように動く。この事実は、浮遊物質に Fe^{2+} イオンが含まれているという説明を支持する。

2.4 気泡で観察される原始的な代謝

気泡の膜中の分子間結合は、水中内部とは相違する。界面での分子間結合力は、分子の規則的な配列によって強調されており、気泡の膜の分子は分子の籠のような構造を形成している。

気泡の形状は外部と内部の変化に対応する。その気泡の膜の柔軟性は長距離力である分子間結合力による。気泡は、容器を叩いている時は頑強ですが、叩くことを止めると容易に崩壊する[8]。

修復の作業は、生成と同じである。気泡の長寿命は、生成する仕組みで自己お保持するもので、更新の連続により長寿命を実現できる。これが代謝の原理である。代謝は原子の電子構造の適応性と共に隣接原子間の分子間相互作用によって行われる。ここで、隣り合う原子が物質中の分子の熱運動によって交換される。

反応した結果により分子の組織は変わり、周囲の環境も変化する。そして、新たな環境で新たな物質が生成される。

3. 気泡の物質の分析

3.1 乾燥した気泡の観察

気泡の状態を直接的に分析することは困難であるので、分析すべき試料を乾燥した。

図 3 に示すように、ガラス瓶の上壁で乾燥した

泡を見ることができる。

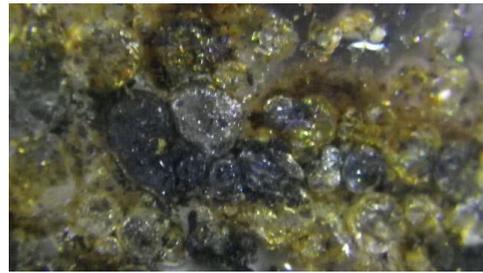


図.3 ガラス容器の壁に付着して乾燥した気泡

図 3 において、2 種類の物質を認識できる。一つは、鉄粉で作られた黒色の粒子である。もう一つは、透明性の黄色の膜である。図 4 (a) は、シャーレ上で乾燥させたサンプルの写真である。図 4 (b) は、鉄と炭酸水とを混合から 5 ヶ月後に撮影したガラス壁に形成された膜の写真である。ガラス壁には干渉色も観察される。なお、サンプル (b) は混合後に、数日間紫外線を照射した。



(a) 乾燥した浮遊物質 (b) 壁に生成された膜
図.4 (a) は炭酸水とスチールウールから作られ、乾燥した浮遊物の写真である。図 4 (b) は #300 の鉄粉末 5g を炭酸水の 90 cc と混合したガラス容器の壁に付着して形成された膜の写真である。

3.2 フーリエ赤外分光法 (FT-IR) による分析 2014 年に測定したデータを図 5 に示す。

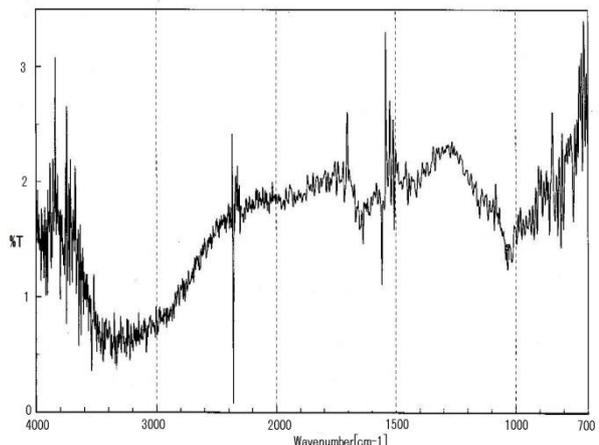


図.5 炭酸水に鉄粉を加えて生成した浮遊物を乾燥して測定した FT-IR のデータ

赤外吸収スペクトルは分子振動により化学結合のタイプがチェックできる。そこで、浮遊物や付着物を乾燥してその FT-IR 分析を行った[6]。

しかし、それらのデータからピークの意味を確認する参照可能なデータが存在しないために、困難であった。FT-IR によって気泡の膜のような分子間結合物質の構造を分析することは現時点では困難である。今後、FT-IR など多種類のデータの蓄積が構造解析に役に立つ可能性がある。

3.3 走査電顕のエネルギー分散型 X 線分析

乾燥した浮遊物を、走査型電子顕微鏡のエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) によって分析した[6]。物質は炭素 (C)、酸素 (O) と鉄 (Fe) の原子を含む。ここで、この分析では水素 (H) は検出されない。分析した位置によって鉄粒子量が変化し、元素の成分比が異なる。

図 6 は試料の表面が金のコーティングで覆われているサンプルのデータである。この場合には酸素原子 (O) の大きなピークが検出される。しかし、Au で被覆しない試料においては、酸素の量が著しく減少する。これは、サンプルに多くの H₂O 分子が含まれていることを示している。

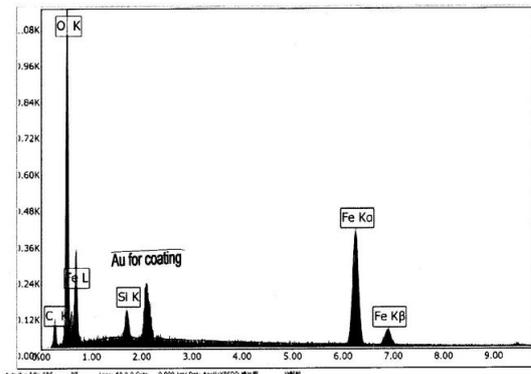


図.6 金のコーティングで覆われているサンプルの場合に多量の酸素原子が走査型電子顕微鏡 (SEM) の X 線分光法 (EDS) によって検出されたデータ

4. 鉄原子により炭酸水に気泡を生成する仕組み

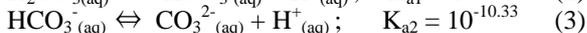
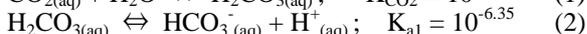
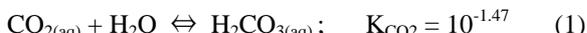
4.1 1 気圧 100%CO₂ 雰囲気の水の pH 値の変化

水に CO₂ ガスが溶解する時には、3 つの異なる状態になる可能性がある。Drever (1988) によれば、H₂CO₃ (水溶液)、HCO₃⁻ (水溶液) および CO₃²⁻ (水溶液) (P.107、図 19 [9]) である。

すなわち、炭酸水の主な状態は、以下の 3 つの領域に分かれる (p.224 [10])。



炭酸の電離定数の値は小さいので、溶存炭酸ガスの大部分は分子の形態である。炭酸水は次の如く電離する。



平衡定数の値は、25°C の新鮮な炭酸水のもので

ある (P.221 [10])。水素イオン (H⁺ (水溶液)) は反応式 (2) 及び式 (3) により生成されるが、天然水中の水素イオンの量は、主に (2) 式の反応に依存する。

図 7 に示すように雰囲気圧力が 1 気圧の 100% の CO₂ で水中の pH 値は変化する。この際に、30 cm² 平の断面を持つ 100cc の容器内に水の量を 75 cc 入れた。

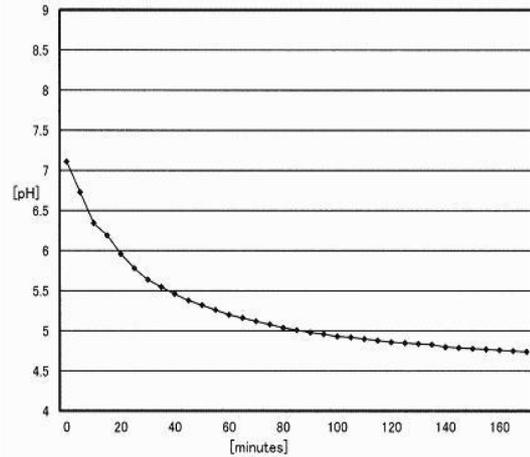


図.7 100% の CO₂ を 1 気圧にして雰囲気の下で水中の pH 値の時間変化。

水中の水素イオンは溶解した炭酸ガスにより増加し、水素イオンの増加は、pH 値を低下させる。しかし、水溶液中の水素イオンは、水中の酸素原子にまわりついている。

4.2 鉄微粉末混合による炭酸水の pH 値の時間変化

鉄の微粉末を炭酸水に混ぜると鉄が時間をかけて溶解する。その鉄イオンにより、炭酸水の水素イオン濃度が減少し、pH 値の測定値は図 8 に示すように時間経過に沿って上昇する。

これらの結果は、pH 値の値が HCO₃⁻ が主に存在する領域の時間帯と無機の気泡が盛んに生成される時間帯とが一致する。これが次節で述べる HCO₃⁻ が無機の気泡の生成に関与するという証拠である。

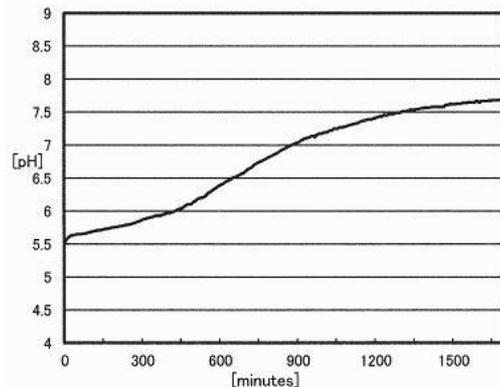


図.8 鉄粉 (#300, 5g) を混合した後の炭酸水 (75 cc) の pH 値の時間変化

4.3 鉄微粉末を混合した炭酸水で気泡が生成されるモデル

Feの原子がOH(aq)と結びつくと、Fe(OH)₂の単位を生成する。この時には図9に示すように、残ったCO₂の分子が集まり、CO₂の気泡になる。

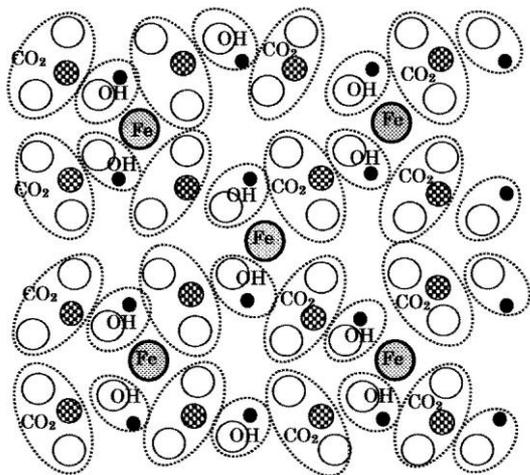


図.9 CO₂(g)を発生するFe(HCO₃)₂(aq)の分子モデル Fe(HCO₃)₂(aq)は炭酸水に鉄の微粉末を混合することにより生成される。

4.4 鉄の粉末を混合することにより炭酸水で膜を生成するモデル

重炭酸鉄 Fe(HCO₃)₂の平面構成の分子モデルを図10に示す。

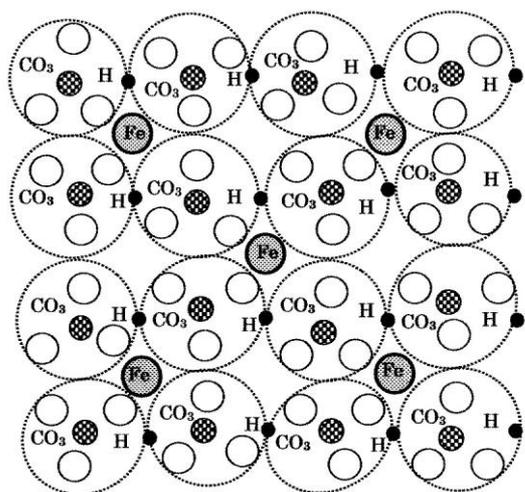


図.10 Fe(HCO₃)₂(aq)による膜の分子モデル 図10中の原子の位置は図9とほぼ同じであるが水素結合したHCO₃⁻イオンが鉄イオンと結合することを示す。

図10中の原子の位置は図9とほぼ同じであるが結合を鉄イオン(Fe²⁺)と多原子イオンHCO₃⁻(aq)の間のイオン結合している。

液体中の炭酸イオン(CO₃²⁻)は一つの炭素原子の周りに等距離の3個の酸素原子が平面三角形となる。炭酸イオン(CO₃²⁻)の水素結合(HCO₃⁻)の並列線が鉄原子(Fe²⁺)によって二次元平面に

接続されている。

なお、水素結合の移動は変形を付随するので、この構造によって、プロトン駆動力の仕組みを説明することができる。

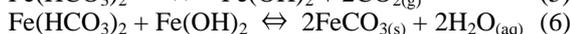
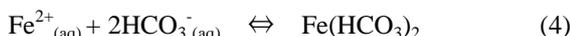
また、鉄イオンはd電子を外殻に持ち錯体を形成する。そこで、Fe(HCO₃)₂の膜は、選択的に分子を集め分子の組織を形成することができる。Fe(HCO₃)₂の膜を持つ気泡は生命誕生の最有力候補である。

5. 初期地球の地球化学に関与した気泡の影響

5.1 最古の微生物マットと縞状鉄鉱床の生成

M. M. Tice と D. R. Lowe は 34.16 億年前に形成された南アフリカのバック・リーフチャートを調査し、微生物マットと縞状鉄鉱層 (BIF) について報告した [11]。

BIF は、鉄分が多く、他の金属は低濃度である。南アフリカでの BIF には、炭酸鉄 (FeCO₃) が含まれていた。この FeCO₃ は式(4,5,6)で示すように豊富な鉄の供給に伴い炭酸水がアルカリ状態になることと、脱水反応により生成される。



第一鉄イオンが紫外線照射により酸化されるという BIF の成因説の報告がある ([12-14])。また、鉄原子の光酸化は、ホルムアルデヒド (HCHO) [5] や水素分子 (H₂) [15] を生成することができる。これらの生成物は堅牢な泡の膜を作ることに寄与する。

なお、気泡内の反応においては原子の熱運動が関与するため、¹³C と比較して ¹²C の同位体のほうがより多く組み込まれる。有機分子を生成する光合成においても炭素同位体比に関与する熱運動の効果が現れる。

図11に、上記の BIF とバイオマットのメカニズムが生成される説明図である。

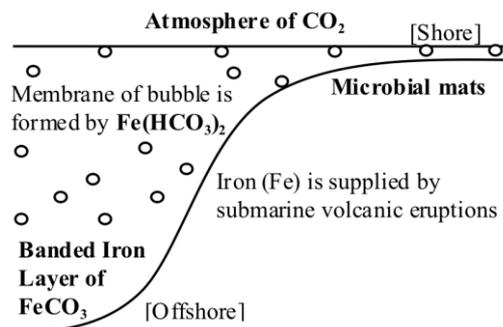


図.11 南アフリカのバックリーフチャートにおける 34.2 億年前におけるバイオマットの形成の説明図

5.2 最古の有機炭素の形成に関与した気泡のシナリオ

光合成のために有機分子の複雑なシステムが必要であり、光合成による最初の有機物の生成論は無理がある。生産のための設備や製品が同時に

存在する。無機物から最も古い有機炭素の生成では、それを生成する仕組みが同時に存在した。

そこで、有機物の生成のシナリオを次のように考えた。約 35 億年前には、海水の温度が徐々に下がり、大気中の二酸化炭素は低い温度で水に溶解するので、海水は炭酸水になった。

時期を同じにして、鉄粒子は、火山の噴火によって放出された。その鉄と炭酸水からは浮遊物質が生成され、浮遊物が外の世界から来たエネルギーにより化学反応をした。そして、酸化鉄が海の底に堆積し、縞状鉄鉱床が形成された。

一方、鉄と炭酸水内の隣接原子は、熱運動によって入れ替えることができる[16]。物質には電子構造による適応性がある。そこで、いくつもの有機分子が紫外線などの外界から来るエネルギーにより分子間結合の浮遊物質から生成された。生成と分解の繰り返しによって分子も進化する。それが化学進化の仕組みである。

炭素同位体の ^{12}C の動きが ^{13}C よりも軽快であるために、初期の海に浮遊する物質において炭素同位体 ^{12}C がより多く蓄積された。

$\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2(\text{aq})$ により形成される膜の構造は、水素結合で構成されており、プロトンの移動が構造体の変形を伴って移動する。この構造はプロトン駆動力を実現できる。

さらに、修復のプロセスが生産と同様であるので、気泡は代謝と複製の機能を持っている。気泡は自己保存的な分子の組織であり、外界と相互作用して進化できる分子の組織である。それは、“生命とは、ダーウィン進化を受けることが可能な、自己保存的な化学系である” という Joyce の生命の定義(1994, [17])を満たすことができる。

6. 結言

炭酸水に鉄の微粉末を混合してから数時間後に鉄の粒子を含む膜を持つ気泡が生成された。この気泡の膜は、弱い分子間結合により構築されている。微弱な分子間結合状態の分子構造をどのように決定するかは、将来研究に残されている。しかし、直接的に気泡の構造を解析することはできないが、多くの証拠により矛盾がない分子モデルを推定することができる。

すなわち、各の Fe^{2+} が 4 個の HCO_3^- イオンに囲まれている。その HCO_3^- イオンは水素結合で結ばれている。そこで、平面構造の $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ は泡の膜を形成する。また、 $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ の構造は、化学反応を誘導する利点を具備している。それは原始的な代謝を行うことができ、前生物反応のプラットフォームとして機能することができる。

初期の地球での長い期間での分子間の反応は、地球上の物質に影響する。それによって最古の有機炭素と縞状鉄鉱床を説明することができる。

鉄原子と HCO_3^- の多原子イオン間の弱い分子間結合の気泡に対する本報告の提案は、化学進化の分子的研究の一つのスタートである。

謝辞

著者は有益な示唆を頂いた東京薬科大学生命科学部山岸明彦教授、東北大学大学院理学研究科掛川武教授、東京工業大学地球生命科学研究所丸山茂徳教授に謝意を表します。

参考文献

1. Miller, S. L., The endogenous synthesis of organic compounds,-The molecular origins of life: Assembling pieces of the puzzle-, Ed. by A. Brack, pp.59-85, Cambridge Univ. Press, 1998
2. Oparin, A. I., The origin of life on the earth, 3rd revised and enlarged edition, chap.1, pp.1-34, Academic Press Inc., Pub. New York, 1957
3. Miller, S. L. & Bada, J. L., Submarine hot spring and the origin of life, Nature334, 609-611(1988)
4. Borowska, Z. & Mauzerall, D. Efficient near ultra- violet light induced formation of hydrogen by ferrous hydroxide, Origin of life and evolution of the biosphere, Vol. 17, Issue 3-4, 251-259 (1987)
5. Borowska, Z. & Mauzerall, D. Photoreduction of carbon dioxide by aqueous ferrous ion: An alternative to the strongly reducing atmosphere for the chemical origin of life, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, Vol.85, 6577-6580(1988)
6. Karasawa, S. Inorganic production of membranes together with iron carbide via oxidation of iron in the water that includes carbon dioxide plentifully, AbSciCon, #5168(2010)
7. Karasawa, S. Evolution in ecosystem of bubbles, “<http://www.7b.biglobe.ne.jp/~shinji-k/EgEvolution.pdf>”, the first version of this website was loaded on Sept, 3, (2010)
8. Karasawa, S. Movies show that inorganic bubbles respond to external and internal changes (2010) “http://www.youtube.com/watch?v=_MSCbhzBoMM”
9. Hem, J. D. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water, 3rd Edition, U.S. Geological survey water-supply paper 2254, alkalinity and acidity, p.107, Fig19 (1985)
10. White, W. M. Geochemistry Chap.6 Aquatic chemistry, 217-267(John Wiley & Sons, Ltd, 2013)
11. Tice, M. M. & Lowe, D. R. Photosynthesis microbial mats in the 3.416-Myr-old ocean, Nature, Vol.431, 549-552(2004)
12. Braterman, P. S. & Cairns-Smith, A. G. Photoprecipitation and the banded iron-formations -Some quantitative aspects, Origin of life and evolution of the biosphere, Vol.17, Issue 3-4, 221-228(1987)
13. Francois, L. M. Extensive deposition of banded iron formations was possible without photosynthesis, Nature, Vol.320, 352-354 (1986)
14. Tice, M. M. & Lowe, D. R., Hydrogen-based carbon fixation in the earliest known photosynthetic organisms, Geology, Vol.34 (1), 37-40(2006)
15. Kim, J. D., Yee, N., Nanda, V. & Falkowski, P. G. Anoxic photochemical oxidation of siderite generates molecular hydrogen and iron oxides, Proc. Natl. Acad. Sci. U S A, v.110(25), 10073-10077(2013)
16. Karasawa, S. A movie of photographing on Brownian motion by different frame rate (2010) “http://www.youtube.com/watch?v=3ar1bY2SP_c”
17. Luisi, P. L., About various definitions of life, Origins of Life and Evolution of the Biosphere 28: 613-622(1998)