

学位論文要旨

Biogeochemical cycles of iron, carbon, and trace elements in biogenic iron oxyhydroxides (微生物生成水酸化鉄を介して生じる鉄・炭素・微量元素の生物地球化学的循環)

広島大学大学院理学研究科 地球惑星システム学専攻 菊池 早希子

1章. 研究背景

鉄は地球上で最も多く存在する元素の一つであり、天然で主に二価もしくは三価の価数を持つ鉱物や溶存イオンとして存在する。酸化還元電位や pH 変化に起因する鉄鉱物の沈殿・溶解は炭素など地球上の他の主用元素の循環とも深く関わる。また、鉄鉱物は吸着を通して微量元素の挙動を支配する物質として、また鉄を還元して生きる微生物の電子受容体として働いており、地球化学・環境化学・環境微生物学を含む多岐の分野から注目されてきた。中でも微生物活動により生成される水酸化鉄は Biogenic iron (oxyhydr)oxides (以下 BIOS) と呼ばれ、(1) 天然に普遍的に存在すること、(2) 微量元素吸着能の高い水酸化鉄と有機物の混合体であることが知られている。一方で BIOS が天然で担う役割を理解するための基礎情報となる (i) BIOS の鉱物種、(ii) BIOS が示す吸着特性とその要因、(iii) 沈殿後の BIOS の鉱物変化や有機物分解は充分理解されておらず、合成水酸化鉄が BIOS を模擬する物質として使用され続けてきた。そこで本研究は BIOS が天然で担う役割を決定づける上記(i)~(iii)の項目について明らかにすることで、BIOS を介した鉄・炭素・微量元素循環を総合的に理解し、BIOS が地球化学、環境化学および環境微生物学で担う役割について考察することを目的とした。

2章. 天然で採取した BIOS が持つ鉄鉱物種

鉄鉱物種は、BIOS の微量元素吸着特性や生物利用性を解明する上で最も基本となる情報である。よって 2 章では、(i)地下水浸出口、(ii)海底熱水孔、(iii)温泉で採取した BIOS の全 9 試料に対し X 線吸収微細構造法を適用することで、天然 BIOS が持つ鉄鉱物種を定量的に評価した。結果として、分析対象とした天然の BIOS は異なる水温・溶存イオン条件で採取されたにもかかわらず、全てのサイトにおいて非晶質性が高い水酸化鉄から成ることが明らかになった。また、これらは BIOS を模擬する物質としてこれまで使用されてきた合成水酸化鉄の Ferrihydrite よりも結晶性が低いことが明らかになった。また、全てのサンプルに独立栄養細菌である微好気性鉄酸化菌が含まれることから、報告されている多種類の鉄酸化菌の中でも微好気性鉄酸化菌が天然での BIOS の生成に重要な役割を担っていることがわかった。

3章. 微好気性鉄酸化菌の液体培養により得た BIOS の詳細な鉱物種・鉱物構造

BIOS が沈殿する環境下では非結晶質な水酸化鉄の生成を促進するシリカやリンなどのイオンが多く存在しており、天然サンプルの分析のみから BIOS の非晶質性を特徴づける要因を把握することは困難である。また、天然の BIOS に含まれる多くの不純物は、BIOS そのものの吸着特性の理解も複雑にしている。よって本章では、海底で活動する微好気性鉄酸化菌である *Mariprofundus ferrooxydans* PV-1 の新たな液体培養法を確立することで、初期吸着・沈殿の少ない BIOS の大量合成を実現し、溶存イオンの違いや培養日数の違いによる鉄鉱物種変化の有無を検討した。拡散セルを使用した *M. ferrooxydans* の培養により得た BIOS は、培養初期は主に非晶質な水酸化鉄から成るが、培養日数の増加とともにより結晶性の高い水酸化鉄である Lepidocrocite の沈殿がみられた。よって鉄酸化菌の活動は沈殿当初の BIOS を非晶質化する可能性はあるが、天然 BIOS が非晶質な水酸化鉄として維持されるためにはシリカなどの無機イオンの寄与が重要であることが示唆された。

4章. BIOS が持つヒ素・イットリウム・セリウムの吸着特性とその要因の解明

BIOS は水酸化鉄と有機物の混合体であることで 2 つの吸着サイトを持ち、BIOS を模擬する物質として使用されてきた合成水酸化鉄(Ferrihydrite)とは異なる吸着挙動を示すことが近年の研究によりわかっ

てきている。しかしその要因となる具体的な物理化学的性質は明らかにされていない。本研究では、陰イオンであるヒ素、陽イオンであるイットリウムとセリウムを対象として、(i)天然で採取した BIOS (in situ BIOS), (ii)室内で鉄酸化菌を培養することにより得た BIOS (in vitro BIOS), (iii)合成 ferrihydrite の3つの吸着媒で吸着挙動を比較することで、BIOS が持つ吸着特性とそれら特性を生み出す要因を明らかにすることを試みた。海水条件下でのバッチ吸着実験の結果、ヒ素吸着量は in situ, in vitro BIOS とともに合成 ferrihydrite より低いことが明らかになった。EXAFS より求められたヒ素吸着構造は、全ての吸着媒に対して内圏錯体構造であった。また、等電点は合成 ferrihydrite の pH8.0 に対して in situ, in vitro BIOS はそれぞれ 4.5, 5.5 であった。更に、BIOS は極めて細粒な水酸化鉄から構成されるにも関わらず、BET 表面積は合成 ferrihydrite よりも小さな値を示した。これらの結果より、BIOS へのヒ素吸着量の減少は BIOS に含まれるリンや有機物が(i)水酸化鉄に吸着することでヒ素の吸着サイトを奪うこと、(ii)水酸化鉄の凝集を促すことで表面積を減少させること、(iii)表面電荷を負にすることでヒ素と BIOS の静電的反発を生じさせることの3つであることが示された。陽イオンであるイットリウムとセリウムに対しても in situ で吸着量の低下がみられることから、上記3つの要因の中でも特に水酸化鉄の凝集効果が BIOS への微量元素吸着を阻害する要因として働くことを本研究は明らかにした。

5章. BIOS が堆積作用を経た際に生じる鉄鉱物種変化や有機物分解

2章から4章で明らかにした BIOS が持つ鉱物種や吸着特性は BIOS の“沈殿時”に BIOS が示す微量元素循環を理解する上で極めて重要である。しかし、BIOS は堆積作用中に生じる微生物活動により、鉄還元や有機物分解を生じる。特に、BIOS 中の水酸化鉄や有機物は微量元素の吸着ホスト相や吸着を阻害する要因として働くため、BIOS の堆積作用中に生じる鉄還元や有機物分解は BIOS に吸着した微量元素の挙動を変化させる重要な要因となる。よって第5章では、BIOS を主成分とする天然の堆積物を対象として、BIOS の沈殿から堆積作用中に生じる(i)鉄鉱物種の変化、(ii)有機物分解、(iii)微生物種の変化を捉えることで、BIOS の初期続成作用時に生じる鉄・炭素の循環について考察した。XAFS 解析、TEM 観察、DNA 解析により、BIOS の沈殿後は鉄還元菌により鉄還元および有機物分解が生じる結果、水酸化鉄の一部が Siderite(FeCO_3)や Goethite($\alpha\text{-FeOOH}$)へと変化することが明らかになった。しかし、これらの鉱物が水酸化鉄の周囲を覆ってしまうことで鉄の生物利用性が低下し、還元的な堆積物中でも多くの水酸化鉄は保存されることが明らかになった。一方鉄還元が抑制された下層堆積物中でも BIOS 中の有機物は利用可能なため、鉄還元菌に代わってメタン生成古細菌が有機物分解を担うことがわかった。

本研究の地球化学的・環境微生物学的意義

本研究により、天然に広く分布する水酸化鉄と有機物の混合体である BIOS は(1)これまで BIOS を模擬する物質として使用されてきた無機水酸化鉄よりも結晶性が低い一方で、微量元素吸着量はそれらより低いこと、(2) BIOS 中の水酸化鉄は堆積・続成作用を経てもその大部分が変化することなく残る一方で、有機物は連続的に減少していくことが明らかとなった。本研究から得られた BIOS 中で生じる微量元素の吸着挙動・微生物代謝の素過程は、BIOS の沈殿から溶解、二次鉱物生成までの一連の変化の中で生じる微量元素の循環を理解する上で重要な知見となる。

また本研究から得られた結果は、現在の環境のみならず古環境で生じた鉄を介した微量元素循環・微生物活動の理解にもつながると考えられる。例えば先カンブリア紀に全球規模で生じた縞状鉄鉱床 (Banded iron formation: BIF)の生成は微生物由来の水酸化鉄が初生鉱物であったことが指摘されている。BIF の形成やそれらに関わる微生物の関与については酸化還元状態、鉱物種と堆積層序といった地質学・地球化学的な解釈・分析に基づいて、漠然とした定性的な仮説が示されるに留まっている。これらは時間的・空間的に多くの続成作用を受けた地質試料である BIF から堆積当時の条件を復元しなければならなかったことが要因の一つとして挙げられる。本研究のように BIOS を主成分とする堆積物中の鉄と炭素の時間的・空間的変化を追った研究は極めて少なく、BIF 堆積当初にどのような微生物活動・微量元素循環が生じていたかを知る手がかりになりうる。