

生物による風化と新しい炭素循環

九州大学 赤木 右

生物、物質、環境が複雑に絡み合った地球システムの中で、風化は三つの点で重要と考えます。一つは、風化が多く元素にとって地球表層の物質循環の出発点である点、もう一つは、風化は二酸化炭素を消費するため炭素循環に深く関わる点、そして最後に、風化の反応速度を植物が何倍も増加している点です。これらの特徴が重なって、風化と生物が構成する地球環境のフィードバックシステムが面白い可能性を秘めているのではないかと考えました。過去に起きた、陸上に植物が進出後の珪藻をはじめとする海洋生物の進化や全球凍結などはその例ではないかと考えます。私は、特に最近の現象に焦点を当てて、生物による風化に関する研究に取り組みました。

植物による風化は能動的か受動的か？

これまで植物による風化の研究では、植物がいわば”受動的”に風化に関わっていると考えられていました。植物が風化によって得る利益についての考察はありませんでした。植物による風化は、植物の”能動的”な行い、言い換えれば、植物が生きるための栄養の取得戦略ではないかというのが私の直感でした。能動的か受動的かを判断するために、自然の竹や松の林において、観測を行いました。結果は、相対的に風化しにくい鉱物を選択的に溶解していることが明らかになりました。これらの植物がその土地に欠けている無機元素を摂取していたのです。思惑通り、植物による風化が能動的と判断できました。二編の論文を *Geochemical Journal* に発表しました。残念ながら、反響がなく、植物の風化が”能動的”か”受動的”かの問いは、個人的な興味に留まっているようでした。

風化が植物による能動的な作用であれば、風化が地球を舞台にして広範囲に行われ、地球環境に大きな作用を及ぼしてきたと見込まれます。それならば、地球で最も炭素固定を行っている珪藻は積極的に風化に関与しているだろうと考え、珪藻を研究対象に絞りました。

珪藻によるケイ酸塩鉱物の溶解

珪藻がもしも能動的に風化に関与するならば、珪藻ケイ酸殻にその証拠があると考え、最初に珪藻のケイ酸殻の化学成分を知りたいと考えました。しかし、珪藻のケイ酸殻はケイ酸塩鉱物と化学的に極似し、ケイ酸塩鉱物が共存するような自然の状態ではこの両者を完全に分離して分析することはほぼ不可能であることに気づきました。さらに、珪藻ケイ酸殻の主成分のオパールを溶解する方法を持ってしても不純物を同時に溶解できないので、従来のオパールの分析法を適用できません。珪藻殻は一級の”素性隠し屋”だったのです。このような対象から本当の姿を引き出すことはかなり苦勞を伴いました。しかし、故増田彰正先生に助手として拾って頂いた時に学んだ希土類元素を用いて考察することで、幸い、議論が急展開し、強い確信を伴って珪藻殻の

希土類元素組成を求めることができました。さらに、その組成を用いて海洋の希土類元素の分布を簡潔に説明できたのです。やはり珪藻もケイ酸塩鉱物の溶解、風化に関わっていたと判断でき、それをさらに生物学的な方法によっても確認しました（本学会にて発表）。

この発見は海洋の中で研究されている多くの現象に影響すると考えられたので、立ち止まらず、その影響を探ることにしました。今まで研究者を悩ましてきた、海洋のネオジウム同位体比の問題、同じく陸源元素であるアルミニウムの分布、ダストの溶解などが、珪藻が風化に関わっていることで理解できました。私は、自信を深めていくのに、他の研究者からの理解や賛同は少なく、孤立していきました。研究費の調達も、論文発表も大変な苦勞を強いられました。

海洋の中の風化

海洋データに見られるケイ酸と全炭酸の美しい直線関係があります。珪藻の有機物質は表層混合層でほとんど分解することが、私自身の炭素同位体比の研究からも明らかでしたので、この関係の背後には何か重要な秘密が隠されていると感じました。ケイ酸とアルカリ度の関係を調べてみると、もっと明瞭な量論的關係が見つかりました。海洋深層ではアルカリ度は炭酸カルシウムの溶解によってのみ加わると教科書に書かれていましたので、教科書通りに解釈すると、珪藻の殻と炭酸カルシウムの殻の溶解が足並みを揃えて進んでいることになります。ところがこの直線関係は、500-1000m の非常に浅い、熱力学的には炭酸カルシウムが溶解しない領域でも見られるのです。教科書に従わず、ケイ素は陸源物質の風化によって加わっていると解釈すると、ケイ酸とアルカリ度の関係だけでなく、海水の pH や二酸化炭素分圧など非常によく説明できることが分かりました。このような海水柱での陸源物質の風化は知られておらず、珪藻殻に一旦取り込まれた陸源物質が溶解したと考えています。この点については、今後の研究で確認が必要です。

ケイ酸、全炭酸の関係は、海洋の炭素貯蔵に対するアルカリポンプと生物ポンプの分担を明確にし、さらに、湧昇域では石灰化反応によって、二酸化炭素を放出することも浮き彫りになりました。海洋の風化による炭素の動きと氷期-間氷期サイクルに残された地球化学データとは整合的でしたので、この新しい炭素の動きを、簡単なトイモデルに組み込み氷期-間氷期サイクルの現象の説明を試みました。その結果、今まで説明が困難だった氷期-間氷期サイクル周期や振幅の増加が地球表層を循環する炭素の量の減少で再現できました。

半世紀以上前から信じられてきた、海洋のケイ酸の鉛直分布が珪藻のケイ酸殻の溶解によることを見直さなければ、その分野の学問の進展が進まずにいたことに気付かされたのです。

Biological weathering and novel carbon cycling

Tasuku Akagi (Kyushu University)

細胞の同位体地球化学

○大河内直彦¹

(¹ 海洋研究開発機構)

細胞を構成する分子は、1) 生命装置に不可欠なアミノ酸、核酸、クロロフィル、ヘムなどといった分子と、2) 膜脂質やエネルギー貯蔵物質に主に関わる脂肪酸やステロイドなど生命装置として必須ではない二次代謝物に二分される。二次代謝物の炭素や窒素の同位体地球化学は、1990年頃にガスクロマトグラフィー／燃焼／同位体質量分析計が開発されると一気に進展した。それに対し、生命現象を司るアミノ酸などの分子の炭素・窒素同位体比の研究は、必ずしもこの機器に恩恵を受けたわけではない。生命活動に関わる分子は、多様な官能基をもち蒸気圧が低いため、ガスクロマトグラフィーによる分離に元来不向きだからである。筆者は共同研究者とともに、これら生命現象を司る各種分子について分析法を開拓しながら、特に窒素と炭素の同位体比の規定要因を解析し、その応用を進めた。

窒素基質は細胞内に取り込まれると、アンモニアを経由してアミノ酸（のアミノ基）となる。細胞内における窒素代謝の入口で重要な役割を果たすのはグルタミン酸-グルタミンのペアであり、それらを出発点としてアミノ基転移反応によって他のほとんどのアミノ酸が合成される。さらにそれらのアミノ酸を元に、多様なタンパク質や核酸など多様な含窒素化合物が合成される（図）。化学量論的には、真核細胞の窒素の95%以上がタンパク質を構成するアミノ酸由来である。タンパク質は数秒から数ヶ月の寿命を経ると分解され、生じたアミノ酸は一部脱アミノを受けて排出される一方、残りは再利用される。脱アミノは窒素同位体の分別をとめない、再利用されるアミノ酸は細胞から排出される窒素に比べ¹⁵Nに濃縮する(1)。

一連のアミノ酸の代謝は、細胞内で精緻に制御・調整され、外部環境に左右されない。これが恒常性（ホメオスタシス）であり、生物と非生物を分ける重要な一面である。生物が「健康である」とは恒常性が保たれている状態であり、この状態にある限り、各化合物の同位体比分布に規則性が見られると理論的に予測される。これまで筆者らの分析結果は、その予測を証明してきた。そしてこの規則性を逆手に取れば、生物プロセスだけでなく、それを通して環境をより詳細に観察することができる。

まずアミノ酸の窒素同位体比は、基質と栄養段階の良い指標になる。フェニルアラニン(Phe)など「起源アミノ酸」の窒素同位体比は、基質の同位体比を反映し、グルタミン酸(Glu)など「栄養アミノ酸」との窒素同位体比の差は、栄養段階の一次関数になる(2)。

$$\delta^{15}\text{N}_{\text{Phe}} = (\delta^{15}\text{N}_{\text{substrate}} - \varepsilon) + \gamma_{\text{Phe}}$$

$$\text{TP} = (\delta^{15}\text{N}_{\text{Glu}} - \delta^{15}\text{N}_{\text{Phe}} + 3.4) / (\text{TDF}_{\text{Glu}} - \text{TDF}_{\text{Phe}}) + 1$$

ここで ε は同化時の同位体分別、 γ_i は化合物 i の細胞内における同位体分配、TP は栄養

段階, TDF(trophic discrimination factor)は捕食による ^{15}N 濃縮度を表す。重要なことは, γ と TDF が恒常性を反映して, 生物種間を通してほぼ一定の数値になることである。

筆者らは上記の経験則を多様な既存の問題に応用してきた。各種生物の食性はもちろんのこと, 水産学上の問題 (ウナギの稚魚の食性, サケの回遊経路推定), 富栄養化が魚類の栄養段階に及ぼす影響, 底生生物における共生の栄養学的意味, 深海生態系における化学合成と光合成への相対依存度, 水界や堆積物におけるアミノ酸の動態, 古人類 (縄文人やネアンデルタール人等) の食性などに定量的な情報をもたらした (1)。

細胞を構成する化合物 i の窒素同位体比は, 以下のように一般化できる。

$$\delta^{15}\text{N}_i = (\delta^{15}\text{N}_{\text{substrate}} - \epsilon) + \text{TDF}_i (\text{TP} - 1) + \gamma_i$$

ここで第1項は基質項, 第2項は栄養項とも呼べる項である。

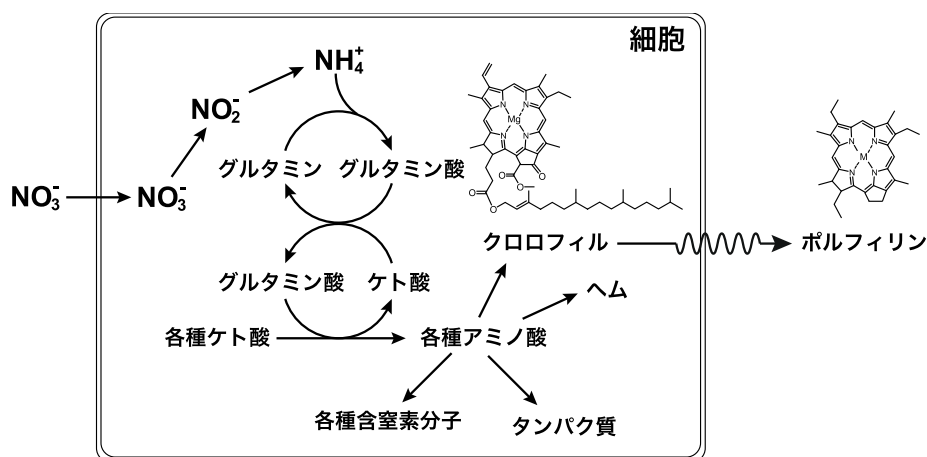
細胞内における同位体分布の知見は, 過去の地球について信頼性の高い情報源にもなる。光合成生物だけが合成するクロロフィル(chl)は, 上記 Phe の場合と同じく,

$$\delta^{15}\text{N}_{\text{chl}} = (\delta^{15}\text{N}_{\text{substrate}} - \epsilon) + \gamma_{\text{chl}}$$

と簡略化される。ただし, クロロフィルは堆積物中で二次的な付加がないうえ, 中心核テトラピロール構造 (ポルフィリン) は長らく地層中に保存されるため(3) (図), この式の応用は遙か先カンブリア代にまで遡る。それによると, 11 億年前以降(4)地球表層を巡る窒素の同位体比は 10‰程度低下した可能性が示唆される。

細胞内で生命現象を司る分子を地球化学的に読み解けば, 生き物が織りなす世界と表層環境の変遷を理解する有用なツールとなる。

(1) Ohkouchi N (2023) *Proc Jpn Acad Ser B*, (2) Chikaraishi Y et al. (2009) *Limnol Oceanogr Meth*, (3) Ohkouchi N, Takano Y (2014) *Treatise Geochem*, (4) Gueneli N et al. (2018) *PNAS*



図：細胞をとりまく窒素の動態

Isotope geochemistry of the cell

*N. Ohkouchi¹ (¹Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology)

分化隕石の局所年代測定に基づく惑星物質進化の研究

○小池みずほ¹

(¹ 広島大学大学院先進理工系科学研究科)

約 45 億年前、太陽系諸天体は激しい天体衝突に伴う破壊や再集積、内部熱による熔融分化と冷却等を経て形成進化した。太古の惑星物質にはこうした歴史が記録される。私はこれまでの研究にて、二次イオン質量分析計 (NanoSIMS) および放射光軟 X 線吸収微細構造による局所年代測定・軽元素同位体化学分析に基づき、分化天体の進化史の解明に取り組んできた[1-7]。特に、分化隕石最大のグループである HED 隕石 (ホルワダイト、ユークライト、ダイオジェナイト) は、岩石鉱物組成等の特徴から小惑星ベスタ起源であると考えられている[e.g., 8]。石鉄隕石の 1 グループであるメソシデライトもケイ酸塩部の類似点からベスタ起源だと指摘される。(本発表では両者を纏めてベスタ関連隕石と位置づける。) ベスタは現存する岩石小惑星では唯一、地殻・マントル・コアという層構造を保つ分化天体であり、微惑星の衝突史や熱進化史に関する重要な手がかりを与える。本発表では、私に取り組んでいる、ベスタ関連隕石の局所ウラン-鉛 (U-Pb) 年代・ハフニウム-タングステン (Hf-W) 年代測定研究についてご紹介する。

1) 玄武岩質ユークライト隕石が記録する複雑な天体衝突史

玄武岩質ユークライトはベスタの原始地殻岩石である。主に輝石と斜長石から構成され、微量なシリカ鉱物、硫化物、酸化物、リン酸塩鉱物、ジルコン、バデレアイト等を含む。玄武岩質ユークライトはマグマからの急冷固化組織と結晶化後の高温熱変成の履歴を併せ持ち、変成の程度に応じて 7 段階に分類される (Type 1~7, [9,10])。さらにこの隕石群は微量元素存在度によっても複数トレンド (Main Group/NL-trend, Stannern trend 等) に区別でき、ベスタ地殻の様々な地点や進化段階の記録を提供する。これまでの多数のジルコン U-Pb 年代・アルゴン-アルゴン (^{40}Ar - ^{39}Ar) 年代研究から、ユークライトが 45.5 億年前に高温加熱を経験し、約 35 億年前までに衝撃再加熱を経験したことが知られている[e.g., 11-13]。一方、その間の複雑な変成史の多くは未解明であった。

アパタイト [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$] やメルリライト [$\text{Ca}_9\text{NaMg}(\text{PO}_4)_7$] 等のリン酸塩鉱物は隕石に普遍的に存在し、ウランを濃集して局所 U-Pb 測定を可能にする。特にアパタイトの U-Pb の閉鎖温度は中間的な値 (典型的に 450-600°C) を持つため、ジルコンの U-Pb ($\geq 900^\circ\text{C}$) や斜長石の K-Ar ($\sim 300^\circ\text{C}$) と比較して、熱変成に対して中間的な応答を示す特徴がある。本研究では、ベスタ地殻の進化史を解明すべく、様々な熱変成度・衝撃組織・化学トレンドを持つ玄武岩質ユークライト等について NanoSIMS による局所 U-Pb 年代測定を実施した[3-5]。その結果、2 種類の角礫岩ユークライト (Juvinas, Stannern) および 1 つの衝撃熔融ユークライト (NWA 13166) のリン酸塩鉱物から非常に若い

^{207}Pb – ^{206}Pb アイソクロン年代が得られた。それぞれのモデル $^{207}\text{Pb}^*/^{206}\text{Pb}^*$ 年代は、 $4150.3 \pm 11.6 \text{ Ma}$, $4143.0 \pm 12.5 \text{ Ma}$, $4177 \pm 162 \text{ Ma}$ (加重平均) となり、異なる隕石間の年代が誤差の範囲で一致することが分かった[3,4]。さらに、Juvinas ではアパタイトとメルリライトが複数の岩相に偏在し、それぞれ 45.0 億年と 41.9 億年という異なる年代を示すことが判明した[5]。これは、Juvinas が岩石形成後に少なくとも 2 回の衝撃加熱を経験したことを示唆する。他方、非角礫エコンドライト (Agoult, Ibitira) のリン酸塩は 45 億年以上の相対的に古い年代を保持していた。また、最も顕著な衝撃溶融組織を示す NWA 13166 のジルコンの $^{207}\text{Pb}^*/^{206}\text{Pb}^*$ 年代は $4543 \pm 26 \text{ Ma}$ であり、衝撃の程度によらずジルコン形成年代は一定であることが示された[4]。以上を纏めると、ベスタの主要な地殻形成は 45.5 億年前までに完了したが、約 45 億~41.5 億年前まで複数回にわたり部分再溶融を伴う衝突イベントが発生したと言える。ベスタ地殻の穏やかな衝撃再加熱は、その後も 10 億年ほど断続的に発生してきた。このような天体衝突史がベスタ特異のものか、小惑星に普遍的なものかを検証することが、今後の課題の一つである。

2) メソシデライト隕石の天体衝突・熱変成記録

メソシデライトはユークライト的なケイ酸塩と Fe-Ni 合金が機械的に混合した石鉄隕石である。岩石学的特徴・安定同位体・年代記録等から、メソシデライトはベスタ地殻の天体衝突によって形成したと考えられる[14]。この衝突年代を特定する為、私の研究では熱変成を経験したメソシデライト A-882023 のジルコンに対して局所 U-Pb, Hf-W 年代測定を実施した[6]。その結果、Hf-W アイソクロンから $4532.8 +5.7/-10.4 \text{ Ma}$ のジルコン形成年代が得られた。一方、より熱変成が著しい Tanezrouft 091 のリン酸塩鉱物からは若くコンコダントな U-Pb 年代が得られ、その $^{207}\text{Pb}^*/^{206}\text{Pb}^*$ 年代は $4138 \pm 28 \text{ Ma}$ であった[5]。以上から、メソシデライトは約 45.3 億年前に大規模な衝撃加熱を経験し、41.4 億年前にも再加熱を経験したと言える。メソシデライトとユークライトの若い再加熱のタイミングは一致しており、今後、両者の比較と包括的な議論を進めたい。

[1] Koike et al., 2014 *Geochem J.* 48, 423-431; [2] Koike et al., 2016 *Geochem J.* 50, 363-377; [3] Koike et al., 2020 *EPSL*, 549, 116497; [4] Sumiya & Koike et al. (2022) *LPSC* #1791; [5] Sumiya & Koike et al. (2023) *Met Soc.* #6172; [6] Koike et al. (2017) *GRL* 44, 1251-1259. [7] Koike et al. (2020) *Nature Comm.*11, 1988. [8] McCord et al. (1970) *Science* 168, 1445-1447. [9] Takeda and Graham (1991) *Meteoritics*, 26, 129-134. [10] Yamaguchi et al. (1996) *Icarus*, 124, 97-112. [11] Iizuka et al. (2015) *EPSL* 409, 182-192. [12] Iizuka et al. (2019) *GCA* 267, 275-299. [13] Kennedy et al. (2019) *GCA* 260, 99-123. [14] Haba et al. (2019) *Nature Geosci* 12, 510-515.

An in-situ chronological study of differentiated meteorites to understand the planetary evolution.

*M. Koike¹ (¹Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University)

宇宙における有機分子進化と生命前駆物質の供給に関する研究

○菅原春菜¹

(¹宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所)

生命を構成する元素である水素・炭素・酸素・窒素 (H, O, C, N) は宇宙に豊富に存在する。これらの元素は、星間分子雲から原始太陽系円盤、そして現在の太陽系に至るまでの様々な宇宙環境にて、単純な分子からより複雑な有機分子へと進化し、さらには彗星や小惑星などの地球外物質によって初期地球へと運ばれ、生命誕生のための原料となったと考えられている。この宇宙における有機分子進化の解明は、太陽系の形成から生命の起源に至るまで、多くの未解決問題を内包する重要課題である。私は有機分子の分子組成に加え、有機分子を構成する元素の安定同位体比やキラリティーなど、有機分子のもつ多角的な側面に着目しながら、以下のような研究を行ってきた。

彗星や小惑星による有機分子の供給と化学進化

彗星や炭素質コンドライトは有機物含有量が高く、また、炭素質コンドライトの分析から、アミノ酸や糖、核酸塩基などの重要な生体関連分子を含む多種多様な有機分子が見つかっていることから、生命前駆物質の初期地球への重要な供給源となったと考えられている (e.g., Koga & Naraoka, 2017, *Sci. Rep.*; Furukawa *et al.*, 2019, *PNAS*; Oba *et al.*, 2022, *Nature Comm.*)。しかし、有機分子は熱に弱いいため、これらの有機分子の初期地球への供給について検証するためには、彗星や小惑星が地球に衝突する際の衝撃波の影響を考慮する必要がある。そこで本研究では、生命の誕生に必須とされるアミノ酸をターゲットに、一段式火薬銃を用いて、彗星や小惑星の衝突を模擬した衝撃実験を行った。

炭素質コンドライトの衝突を模擬した衝撃実験では、蛇紋岩粉末に4種類のアミノ酸を混合した試料を作成し、衝撃波を作用させ、衝撃圧力とアミノ酸の残存率との関係を調べた。その結果、アミノ酸の衝撃化学反応は通常熱分解とは異なる劇的な反応であり、衝撃波がアミノ酸に及ぼす影響はこれまで想定されていた以上に大きいことが明らかになった (Sugahara & Mimura, 2014, *J. Anal. Appl. Pyrol.*)。

一方、彗星の衝突を模擬した衝撃実験では、単純なアミノ酸であるグリシンおよびアラニンを用いた水とカンラン石粉末に混合して凍結し、液体窒素を利用した極低温環境 (77 K) にて衝撃波を作用させる実験を行った。その結果、アミノ酸は衝撃波により分解されるだけでなく、重合して3量体までのペプチドを生成することが明らかになった (Sugahara & Mimura, 2014, *Geochem.J.*; 2015, *Icarus*)。本結果は彗星衝突が有機分子の供給だけでなく、化学進化の原動力となりうることを示唆する。

星間氷における有機分子の生成と窒素同位体分別

彗星や炭素質コンドライトに存在する有機分子の生成場としては、隕石母天体や原始太陽系円盤だけでなく、太陽系形成以前の星間分子雲も重要な生成場の1つと考えられている。特に、星間氷は重要な化学反応の現場であり、星間氷への紫外線 (UV) の照射による光化学反応は、有機分子の生成に重要な役割を果たしたと考えられている。また、始原的太陽系物質は、局所的に非常に高い安定窒素同位体比 ($\delta^{15}\text{N}$, ‰ : 地球大気の $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 比に対する千分率) を示すホットスポット ($< +4900\text{‰}$) が存在することが知られているが、このような ^{15}N の濃集は冷たい星間分子雲に起因すると考えられている (Briani *et al.*, 2009, *PNAS*)。そこで本研究では、星間氷への UV 照射による窒素含有分子の生成と窒素同位体分別との関連について検証するため、12 K にてアンモニアを含む混合ガスから星間氷模擬試料を作成し、UV を照射する実験を行い (Piani *et al.*, 2017, *Astrophys. J.*; Tachibana *et al.*, 2017, *Sci. Adv.*)、生成した有機物の分析を行った。その結果、メチルアミンやエチルアミン、プロピルアミンなどのアミンに加え、グリシンや α -アラニン、 β -アラニンなどの 11 種類のアミノ酸が生成していることがわかり、これらのアミノ酸の分子レベル窒素同位体比は出発分子であるアンモニアとほぼ同じ値を示すことが明らかになった。また、バルクレベルでの窒素同位体比も同様の結果であった。本結果は星間氷での光化学反応による有機分子の生成時には、窒素同位体分別は生じず、アンモニアが窒素同位体比を決める鍵となることを示唆する (Sugahara *et al.*, 2019, *Geochem. J.*)

そこで、さらにアンモニアに着目した研究として、星間塵表面へのアンモニアの吸着に焦点を当て、アンモニアガスとケイ酸塩鉱物を使った吸着実験を行った。その結果、アンモニアの吸着により大きな窒素同位体分別 ($> +50\text{‰}$) が生じ、吸着したアンモニアは ^{15}N に富むことが明らかになった (Sugahara *et al.*, 2017, *ACS Earth Space Chem.*)。分子の吸着は化学反応の最初のステップとなる重要な素過程であるが、本結果は吸着が ^{15}N の濃集プロセスとなりうることを示す。

私はさらなる研究の展開として有機分子のキラリティーに着目した研究も進めており、特に、二次元ガスクロマトグラフ飛行時間型質量分析計 (GC×GC-TOFMS) を用いた分析法の開発に取り組んでいる (Sugahara *et al.*, 2018, *Biochim. Biophys. Acta - Proteins Proteom.*)。今後も新たな有機化学分析法の分析技術開発を柱としながら、宇宙における有機分子進化と生命の起源の解明を目指し、研究の裾野を広げていきたい。

Evolution of organic molecules in universe and the extraterrestrial delivery of bio-essential molecules

*H. Sugahara¹ (¹Institute of Space and Astronautical Science (ISAS), Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA))