

令和元年6月13日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04074

研究課題名(和文) 生命起源必須分子の鉱物への吸着挙動を網羅的に解明する

研究課題名(英文) Adsorption of prebiotically essential molecules on oxide minerals

研究代表者

北台 紀夫 (Norio, Kitadai)

東京工業大学・地球生命研究所・研究員

研究者番号：80625723

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,100,000円

研究成果の概要(和文)：『吸着』は地球表層における元素の循環を支配する最も重要な化学プロセスの一つである。しかし、この現象に与える環境因子は体系的に理解されておらず、元素の動的挙動を扱う地球化学モデルには一般的に考慮されていない。本研究ではETLM理論を用い、生命活動に関りの深いイオン(硫酸、リン酸、炭酸など)の吸着挙動を全ての酸化鉱物・幅広い水質条件に対して予測可能とするパラメータセットの導出を試みた。これにより、例えば地球上の生命はどこで・どのように誕生したのか、という根源的問いに対し、より定量的な観点から解に迫ることが可能となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で使用した吸着理論であるETLMは、一般に広く利用されている地球化学モデルプログラム(例えば visual-MINTEQ, PHREEQC, MINTEQL+, GEOSURF)で利用できます。また淡水や海水、採鉱過程で排出された水など、幅広い水質条件に適用可能です。このため、本研究で得られた吸着反応式やパラメータは、天然水を対象とする様々な評価に活かすことができると考えられます。

研究成果の概要(英文)：Adsorption is among the most fundamental reactions in natural aqueous systems from soils to oceans, controlling a variety of geochemical processes including the migration of ions, metals, and trace or radioactive elements, the formation of low-crystalline oxyhydroxides, ice nucleation on mineral aerosols, and ion uptake by plants. To predict the geochemical impact of adsorption in natural waters, here we evaluated adsorption behaviors of biologically important ions (e.g., sulfate, phosphate, and carbonate) on a wide variety of oxide minerals over a full range of environmental conditions by using the extended triple-layer model (ETLM). The obtained dataset should significantly contribute to a better understanding of the geochemical processes, including the origin of life, occurring at the mineral-water interface.

研究分野：地球惑星科学

キーワード：表面錯体モデリング

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

『吸着』は地球表層における元素の循環を支配する最も重要な化学プロセスの一つである。しかし、この現象に与える環境因子は体系的に理解されておらず、元素の動的挙動を扱う地球化学モデルには一般的に考慮されていない。数少ない例外の一つとしては、Jones et al. (2015) (*Geology* **43**, 135–138)による、『吸着』を取り入れた太古代・原生代初期の海洋中リン酸濃度の推定が挙げられる。しかし、反応式としては最も単純な分配係数 ($K_d = \text{[吸着]} / \text{[溶存]}$) が扱われているに留まる。分配係数は吸着体や水質に依存して値が大きく変わるため、ある環境条件を想定して得られた値は、他の条件には全く適用することができない。すなわち、想定された条件に応じて(ほぼ無数のバリエーションがある)、分配係数を決定する必要がある。この作業量の多さは、『吸着』のパラメータ化を阻み、計算モデルへの適用を困難とする大きな障害となっていた。

先端的表面錯体モデル(ETLM; Extended Triple Layer Model)は全ての水質条件における、全ての酸化鉱物種へのイオン吸着の予測を目的として開発された理論であり、福士圭介(研究分担者)とDimitri A. Sverjensky (Johns Hopkins 大学)によって確立された(Fukushi and Sverjensky (2006) *Environ. Sci. Technol.* **40**, 263–271)。これまでにアルカリ金属イオン(Na^+ , K^+ 等)、アルカリ土類金属イオン(Mg^{2+} , Ca^{2+} 等)、ハロゲン化物イオン(Cl^- , Br^- 等)の酸化鉱物への吸着挙動がパラメータ化され、鉱物の種類や水質条件(pH・イオン強度・水/固体比・溶質濃度)の関数として吸着量を定量的に予測することが可能となっている(Sverjensky (2005) *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 225–257; Sverjensky (2006) *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 2427–2453)。その後、ヒ酸($\text{As}(\text{OH})_3$)や亜ヒ酸(H_3AsO_4)・ヨウ素酸(IO_3^-)等のより複雑なイオンについても適用され、その汎用性が証明されてきた(Sverjensky and Fukushi (2006) *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 3778–3802; Fukushi and Sverjensky (2007) *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 3717–3745; Nagata and Fukushi (2010) *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 6000–6013)。

2. 研究の目的

本研究ではETLM理論を用い、生命活動に関りの深いイオン(硫酸、リン酸、炭酸など)の吸着挙動を全ての酸化鉱物・幅広い水質条件に対して予測可能とするパラメータセットの導出を試みた。これにより、例えば地球上の生命はどこで・どのように誕生したのか、という根源的問いに対し、より定量的な観点から解に迫ることが可能となる。

3. 研究の方法

研究の流れを図1に示す。まず、ある特定のイオン - 鉱物組合せに対して吸着実験・滴定実験・その場赤外分光観測を行い、イオンの吸着量・鉱物の表面電荷・イオンの吸着形態をそれぞれ決定する。これらの情報をETLM理論に基づき解析し、吸着の反応式と平衡定数を導出する。これらパラメータの獲得により、様々な水質条件(pH・イオン強度・水/鉱物比・吸着イオン濃度)の関数としてイオンの吸着量・吸着形態を予測することが可能となる。次に、吸着平衡定数を複数のイオン - 鉱物組合せに対して決定し、得られた値を鉱物の誘電率と相関づける(Born Solvation理論)。この相関を利用することで、鉱物の誘電率から、任意の酸化鉱物に対するイオンの吸着量・吸着形態を定量的に予測できるようになる。次章では、この一連のプロセスに沿い、硫酸イオンを対象に行った研究の成果(Kitadai et al. (2018) *Geochim. Cosmochim. Acta* **238**, 150–168)を紹介する。

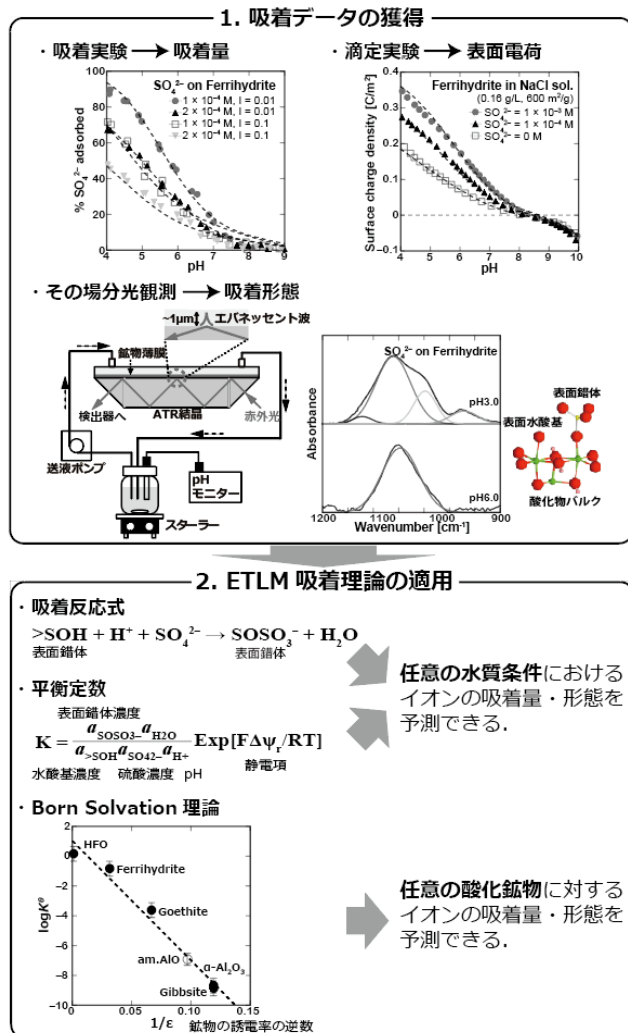


図1. 研究計画のフローチャート。

4. 研究成果

実験から得られた, アナターゼ (チタン酸化物の一種) を吸着材とした硫酸イオン (SO_4^{2-}) の滴定実験, 吸着実験, その場合赤外分光観測結果を図 2 に示す. これらの総合的な解釈から, 硫酸イオンは一つの S-O ボンドを介して表面へと結合する Monodentate-mononuclear 型錯体と, 硫酸イオン (負に帯電) とアナターゼ表面 (正に帯電) との間の静電的相互作用によって引き起こされる Bidentate-binuclear 型錯体の 2 種類の吸着形態をとると推定された. ETLM 理論による計算から, それぞれの吸着反応式と吸着定数が決定された.

次に, 先行研究で報告された様々な酸化鉱物への硫酸イオンの吸着実験結果を収集し, 上記 2 つのモデルでフィットを行い, 吸着定数を決定した. この定数と, 各鉱物の誘電率の逆数との間の相関を調べたところ, 良い直線性があることが確認された (図 3a,b). 得られた近似直線を利用すれば, 誘電率の値から, 実験で吸着挙動を調べていない酸化鉱物に対しても, 硫酸イオンの吸着定数を予想できる. 実際, 近似式から計算した吸着定数を用いて描いたゲーサイトやフェリハイドライトへの硫酸イオンの吸着量の pH 依存性は, 報告された実験値とよい一致を示した (図 3c,d). 以上の取り組みにより, 様々な酸化鉱物・幅広い水質条件からなる天然環境における硫酸イオンの吸着プロセスが定量的に予測できるようになった.

同様の ETLM 理論を用いた吸着反応式および吸着定数の導出は, リン酸や炭酸などの無機イオンについても実施しており, 得られた成果は国際誌への投稿に向け整理しているところである. また, 吸着は全ての溶質 - 鉱物表面相互作用の出発点となる反応であることから, 得られたデータセットは様々な界面現象の予測へと利用することができる. 一例として我々は, 生体分子であるアミノ酸が重合し, ペプチド化するプロセスに注目した (Kitadai et al. (2018) *Orig. Life Evol. Biosph.* **48**, 23–34). 一般的に, 重合体 (ポリマー) は単体 (モノマー) よりも鉱物により強く吸着する傾向があり, このため鉱物表面では重合体により安定に存在でき, 単体に対する量比が増大すると予想される. 我々は, リシンと非晶質シリカのペアを対象とし, 吸着平衡定数を実験から決定した. この値と, 水中でのリシンやリシン 2 量体の熱力学パラメータと組み合わせることで, 弱アルカリ性 (pH 9), 低イオン強度 (1 mM NaCl) の条件で, 2 量体濃度が最大 50 倍程度増加すると予想された. 一方, 中性以下の pH, 高イオン強度では, 促進効果はほとんど見込まれなかった. このような水質条件への大きな依存性は, アミノ酸のペプチド化が初期地球のある特定の環境で起こった可能性を示している.

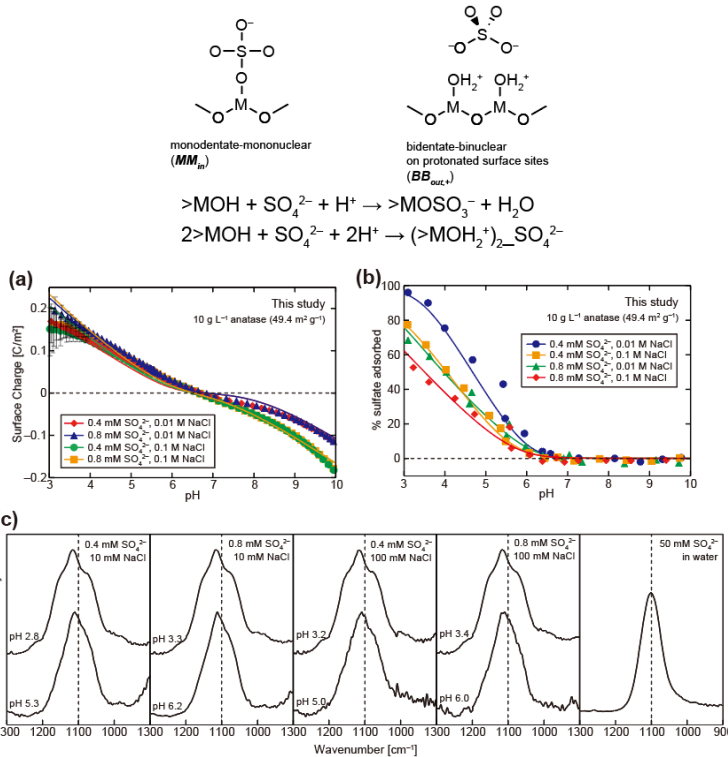


図 2. 硫酸イオンのアナターゼへの吸着を反映した表面電荷 (a), 吸着量 (b), 赤外分光分析 (c) データ.

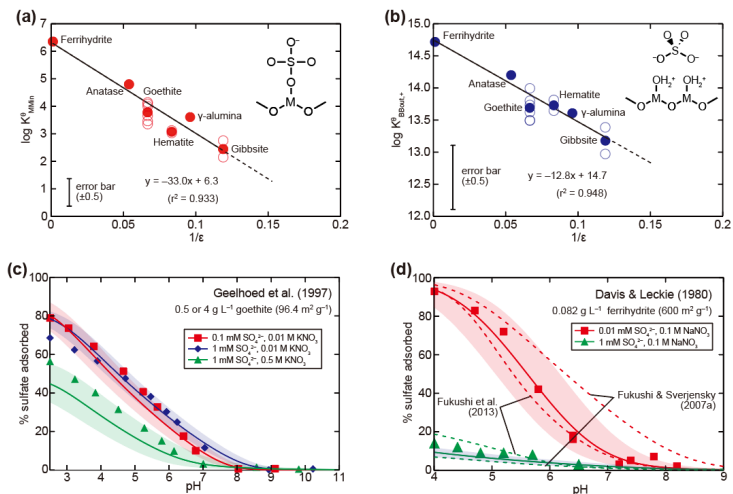


図 3. (a,b) 様々な酸化鉱物への硫酸イオンの吸着定数 (縦軸) と鉱物の誘電率 (横軸) との関係. (c,d) 得られた近似直線から計算した吸着定数を用い, ゲーサイトやフェリハイドライトへの硫酸イオンの吸着量を予測した.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 9 件)(すべて査読有り)

1. **Fukushi K.**, Miyashita S., Kasama T., Takahashi Y., and Morodome S. (2019) Superior removal of selenite by periclase during transformation to brucite under high-pH conditions. *Journal of Hazardous Materials* **371**, 370–380.
2. **Kitadai N.**, Nishiuchi K., and Tanaka M. (2018) A comprehensive predictive model for sulfate adsorption on oxide minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **238**, 150–168.
3. **北台紀夫** (2018) アミノ酸の鉱物表面での重合挙動から探る生命起源に有利な環境条件. *Viva Origino* **46**, 4.
4. Nakashima S., Kebukawa Y., **Kitadai N.**, Igisu M., and Matsuoka N. (2018) Geochemistry and the origin of life: from extraterrestrial processes, chemical evolution on Earth, fossilized life's records, to natures of the extant life. *Life* **8**, 39.
5. Li Y., **Kitadai N.**, and Nakamura R. (2018) Chemical diversity of metal sulfide minerals and its implications for the origin of life. *Life* **8**, 46.
6. **Kitadai N.**, Nishiuchi K., Nishii A., and Fukushi K. (2018) Amorphous silica-promoted lysine dimerization: a thermodynamic prediction. *Origins of Life and Evolution of Biospheres* **48**, 23–34.
7. **福士圭介** (2018) 土壌鉱物による微量元素吸着挙動の予測. *土壌の物理性* **138**, 13–20.
8. **福士圭介** (2017) 地球表層物質による微量元素とり込み過程とそのモデル化. *地学雑誌* **126**, 325–341.
9. Usiyama T. and **Fukushi K.** (2016) Predictive model for Pb(II) adsorption on soil minerals (oxides and low-crystalline aluminum silicate) consistent with spectroscopic evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **190**, 134–155.

〔学会発表〕(計 10 件)

1. **北台紀夫** (2018) 生命発生, 特に代謝の起源に関する実験的・理論的研究. (日本地球化学会 奨励賞 受賞記念講演) 日本地球化学会第 65 回年会, 琉球大学, 沖縄. (招待講演)
2. **北台紀夫** (2018) アミノ酸の重合挙動から探る生命起源に有利な環境. 第 43 回 生命の起源及び進化学会学術講演会, 埼玉大学, 埼玉. (招待講演)
3. **北台紀夫** (2018) A comprehensive predictive model for sulfate adsorption on oxide minerals. 日本地球惑星連合 2018 年大会, 幕張メッセ, 千葉.
4. 小林ゆい, **福士圭介**, 小杉重順 (2018) 鉄酸化物によるウラン吸着の表面錯体モデリング: 微量元素の吸着挙動 を利用した水質復元のための基礎研究. 日本地球化学会第 65 回年会, 琉球大学, 沖縄.
5. **福士圭介** (2017) 土壌鉱物による微量元素吸着挙動の予測. 2017 年度土壌物理学大会, 北海道大学, 北海道. (招待講演)
6. 米健太郎, 小林ゆい, **福士圭介** (2017) 金属酸化物への微量亜鉛吸着の表面錯体モデリング. 第 61 回粘土科学討論会, 富山大学, 富山.
7. 小林ゆい, **福士圭介** (2017) 鉄酸化物による微量ウラン吸着の表面錯体モデリング: 微量元素の吸着挙動を利用した古水質復元. 日本地球化学会第 64 回年会, 東京工業大学, 東京.
8. 小林ゆい, 牛山智樹, **福士圭介**, 坂口綾, 長谷部徳子 (2017) 堆積物中の吸着重元素分布を利用した水質復元: 鉄酸化物による微量ウラン吸着の表面錯体モデリング. 地球惑星科学連合 2017 年大会, 幕張メッセ, 千葉.
9. 小林ゆい, 牛山智樹, **福士圭介** (2016) 鉄酸化物による微量ウラン吸着挙動: バイカル集水域古代湖の水質変動復元に向けて. 日本地球化学会第 63 回年会, 大阪市立大学, 大阪.
10. **福士圭介**, 牛山智樹 (2016) 土壌鉱物における鉛の吸着挙動と表面化学種分布の全水質条件に対応した予測モデル. 地球惑星科学連合 2016 年大会, 幕張メッセ, 千葉.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

北台紀夫 日本地球化学会 奨励賞 受賞 『生命発生, 特に代謝の起源に関する実験的・理論的研究』, 2018 年 10 月.

ホームページ等

<http://www.jamstec.go.jp/sugar/j/members/personal/NorioKitadai.html>

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：福士 圭介

ローマ字氏名：Keisuke Fukushi

所属研究機関名：金沢大学

部局名：環日本海域環境研究センター

職名：准教授

研究者番号（8桁）：90444207

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。