

地下生物圏とバイオミネラリゼーション -硫黄循環における硫酸還元菌の役割-

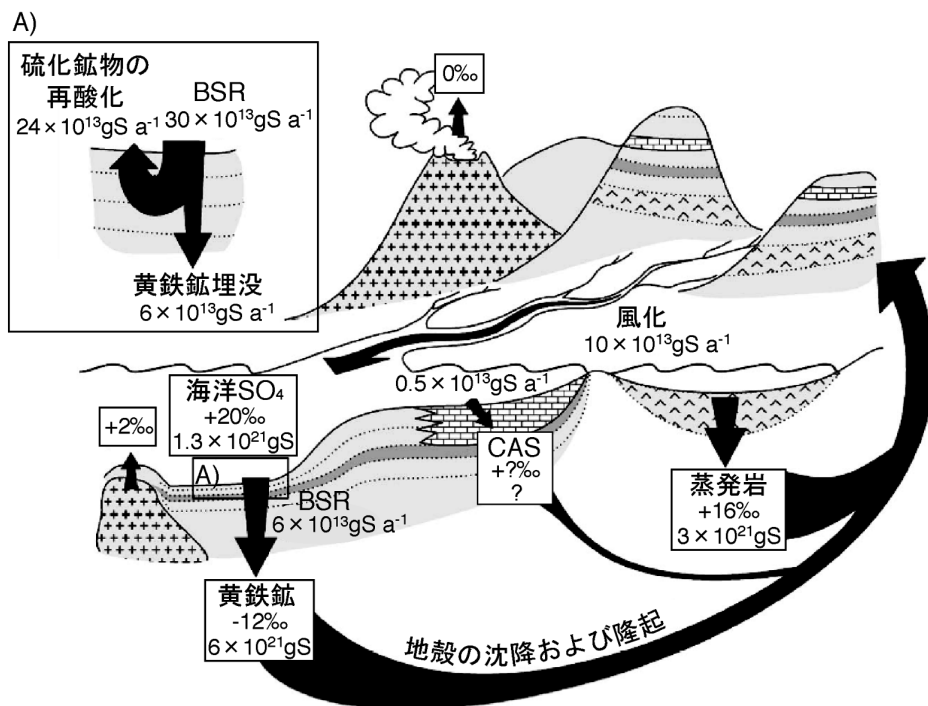
山岡 香子¹⁾

1. はじめに

地下生物圏は、陸上生物圏に匹敵するバイオマスを有することが指摘され、物質循環の観点からも近年注目を集めてきている。地球表面の約70%を覆う海底堆積物中では活発な微生物活動が行われているが、これらの微生物の中でも特に硫酸還元菌は、バイオミネラリゼーションを通じて硫黄循環に重要な役割を果たしている。硫酸還元菌は、地球上における最も原始的な生命の一つでもあり、硫酸還元菌によ

ってつくられた鉱物から、我々は太古代の地球環境を知るための手がかりを得ることもできる。硫酸還元菌はまた、高温の熱水が噴き出す海底熱水系にも生息している。海底熱水系などの極限環境にも、今まで知られていなかったタイプの微生物が次々に発見されたことで、熱水系の地下深くには、地球内部エネルギーに依存した、表層とは全く異なる生物圏が存在する可能性が示唆されている。

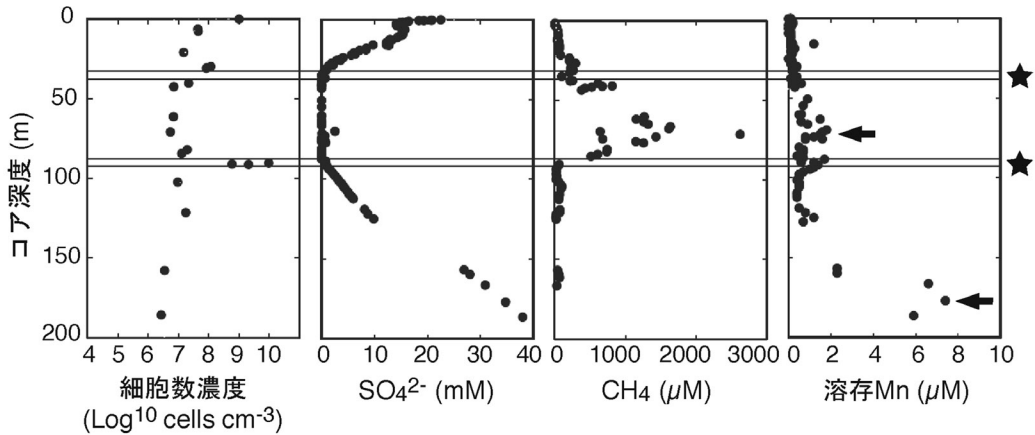
本稿では、まず硫酸還元菌が行うバイオミネラリゼーションについて概説したのち、太古代の硫黄循環に



第1図 硫黄循環の模式図 (Bottrell and Newton, 2006)。図中のBSR, CASはそれぞれ、バクテリアによる硫酸還元 (Bacterial sulfate reduction), 炭酸塩に付随する硫酸塩 (Carbonate-associated sulfate) を表す。

1) 東北大学 大学院 理学研究科
現在 東京大学 大学院 新領域創成科学研究科

キーワード: 地下生物圏, 硫酸還元菌, 黄鉄鉱, 硫黄同位体比, 海底熱水系



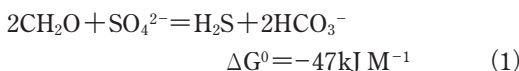
第2図 ODP Site 1229 (ペルー沖)における細胞数および溶存無機物質プロファイル。★印は、 CH_4 - SO_4^{2-} 遷移帯を示す。矢印は、溶存Mn濃度におけるピークを示す(D'Hondt *et al.*, 2004)。

関する研究を紹介し、さらに海底熱水系における硫酸還元菌の活動について述べる。

2. 硫酸還元菌によるバイオミネラリゼーション

現在の地球における硫黄循環は、海洋中の硫酸イオン(SO_4^{2-})、蒸発岩中の硫酸塩、海底堆積物中の硫化物(主に黄鉄鉱 FeS_2)の、3つの主要なリザーバから構成されている(第1図)。大陸の風化によって海洋にもたらされた硫黄は、一部は無機的に蒸発岩として沈殿する。一方、海洋堆積物中では、微生物の活動によりつくられる鉱物が埋没することで、定常的に硫黄が海洋から取り除かれている。この生物による鉱化作用、すなわちバイオミネラリゼーションを行っているのが、硫酸還元菌である。

硫酸還元菌は、海水にふんだんに含まれる SO_4^{2-} (28mmol/l)を用いて有機物を酸化することでエネルギーを得ている。その結果 SO_4^{2-} が還元され、 H_2S が生じる。



硫酸還元菌によって生成された H_2S の70-90%は再び酸化されて海水に戻るが、残りは周辺環境にある鉄と反応し、最終的に FeS_2 を生成する。黄鉄鉱として海水から除去される硫黄フラックスは、およそ $6 \times 10^{13} \text{gS yr}^{-1}$ と見積もられている(第1図)。

嫌気性細菌である硫酸還元菌は、海底堆積物にし

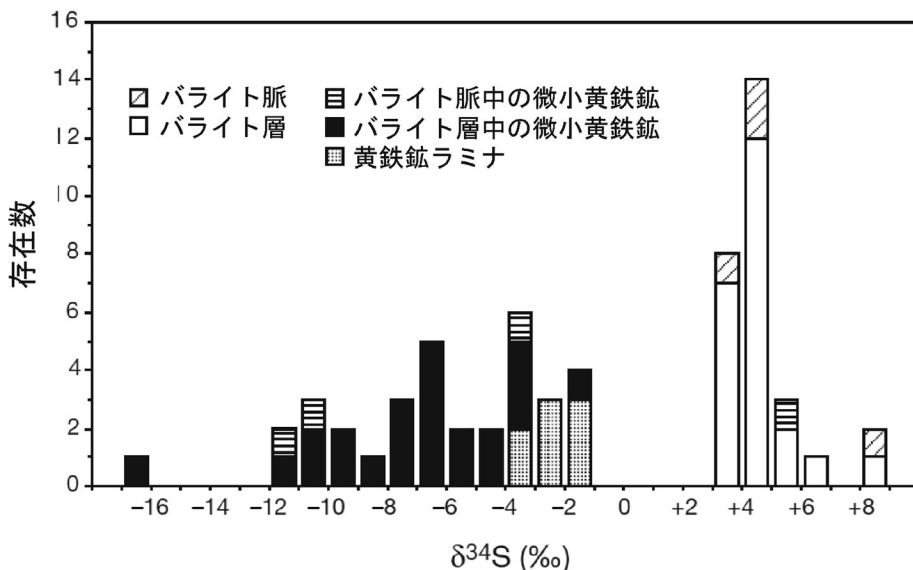
み込んだ海水の溶存酸素が消費され尽くして無酸素になる深度(一般的に海底下1-10cm)以深に生息している。硫酸還元は、大陸棚における有機物に富んだ堆積物中で活発に行われるが、有機物の少ない遠洋堆積物中ではそれほど活発に行われていないと考えられてきた(Whitman *et al.*, 1998)。また、一般的に、海底面からしみ込む海水由来の SO_4^{2-} が硫酸還元菌によって使い果たされると、より深部の堆積物中ではメタン菌の活動が卓越する。しかし、海水由来の SO_4^{2-} は、海底面から堆積物にしみ込むだけでなく、海底地殻の玄武岩帯水層を経由して深部の堆積層にも供給されていることがODPの掘削調査により確認された(D'Hondt *et al.*, 2004; 第2図)。さらに、有機炭素が極めて少ない遠洋深海堆積物においても、海底下数100mまで硫酸還元が活発に行われていることが示され(Schippers *et al.*, 2005)、地下生物圏が地球の物質循環にもたらす影響を考え直す必要性が生じている。

3. 硫酸還元における硫黄同位体分別

硫黄同位体の表示は、標準物質であるCDT(キャニオンダイアブロ隕石中の FeS)の $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 比に対する相対値で表される。

$$\delta^{34}\text{S}(\%) = \left\{ \frac{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{sample}}}{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{CDT}}} - 1 \right\} \times 10^3 \quad (2)$$

硫酸還元菌が SO_4^{2-} を還元して H_2S を生成する際



第3図 オーストラリア、ノースポール地域に産するバライト堆積物から採取された硫化物およびバライトの硫黄同位体比 (Shen *et al.*, 2001).

に、選択的に軽い同位体、すなわち³²SをもつSO₄²⁻を利用するために、SO₄²⁻とH₂Sの間には同位体分別が生じる。例えば、現在の海水中のSO₄²⁻は³⁴Sに富み、δ³⁴S値は+20‰という値をとっている。硫酸還元が起こるとH₂S側に³²Sが濃集し、海水中のSO₄²⁻に比べ³⁴S/³²S比が低くなるので、H₂Sのδ³⁴S値はしばしば、-10‰より小さくなる。H₂SからのFeS₂形成時には、同位体分別はほとんど起こらないので、硫酸還元によるH₂Sの同位体組成が、そのままFeS₂に保存される。結果的に、堆積物中では海水のδ³⁴S値に比べて大きく負の方向にシフトしたδ³⁴S値を示すFeS₂を生成することになる。逆に、地質試料中にこの特徴を持った黄鉄鉱が見つければ、その堆積物中で硫酸還元菌が活動していた証拠を示すことになり、一種の“バイオマーカー”となる。このバイオマーカーを用いて、初期地球環境においても硫酸還元菌が存在していたことを示す証拠が、近年多数報告されてきている。

4. 太古代における硫酸還元菌の活動

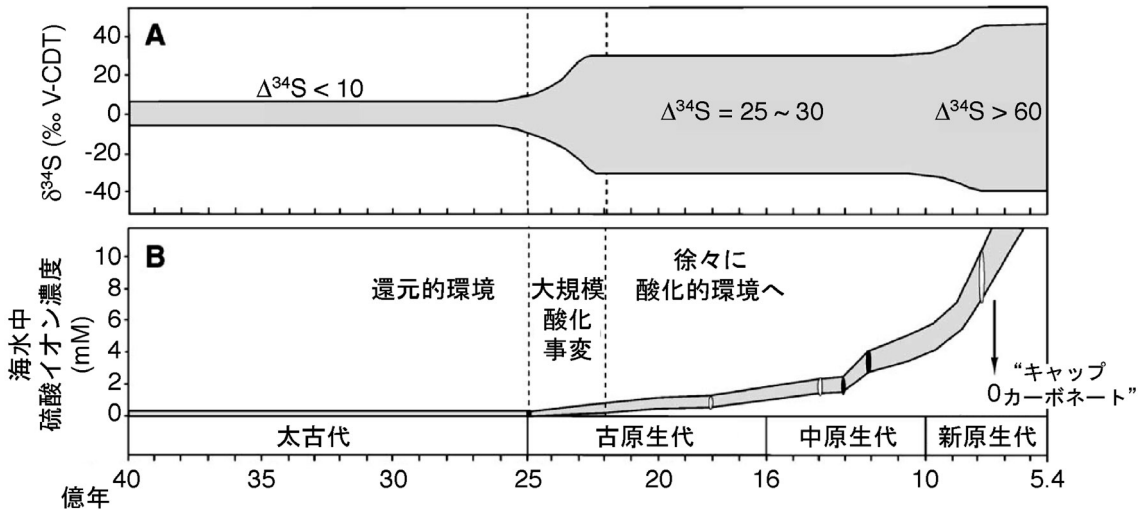
4.1 硫黄同位体比から推察される太古代海洋の硫酸還元モデル

今のところ硫酸還元菌による活動の最古の証拠は、

オーストラリアのノースポール地域に産する約35億年前のバライト(重晶石BaSO₄)層に含まれる、大きな同位体分別を示すFeS₂である (Shen *et al.*, 2001; 第3図)。34億年前の南アフリカの堆積岩や (Ohmoto *et al.*, 1993)、27億年前のオーストラリアの堆積岩からも、不均質な同位体組成をもつFeS₂が発見され (Kakegawa *et al.*, 2000)、硫酸還元菌が地球史の中でかなり早い時期に出現し、太古代海洋においても硫酸還元活動が行われていたことが明らかになってきた。

しかし、太古代における硫黄循環は、現在とは大きく異なっていたようである。顕生代では、硫酸還元菌による同位体分別は大きく、Δ³⁴Sの値はしばしば40-60‰に達する。一方、第4図からわかるように、太古代においては、Δ³⁴Sの値は顕生代の値に比べ極端に小さな値を示している。この小さな同位体分別の原因に関して、SO₄²⁻の供給速度と還元速度に基づいた二つの説がある。

一つは、硫酸還元菌の高速還元によるモデルである。堆積物中に入った海水由来のSO₄²⁻が、次から次に還元されてFeS₂に変えられるとすると、FeS₂のδ³⁴S値はSO₄²⁻のδ³⁴S値に近づき、Δ³⁴S値は小さくなる。Ohmoto *et al.* (1993)は、SO₄²⁻に富んだ海洋で活発な硫酸還元が行われていたと考えた。さらに、現



第4図 (A) 先カンブリア時代の堆積物中に含まれる硫化物と硫酸塩鉱物の硫黄同位体組成の最大差。
 (B) 炭酸塩岩に付随する硫酸塩の硫黄同位体変動をもとに堆積速度と硫酸還元による同位体分別作用を考慮して推定された、原生代の海水中硫酸イオン濃度 (Bottrell and Newton, 2006)。

在の海洋の SO_4^{2-} は一般的に、大気の酸化的風化によって海洋にもたらされていることから、34億年前にすでに大気に酸素があったことの証拠であるとしている。

しかしながら、多くの研究者たちは、太古代の大気は酸素に乏しい状態であったと考えている。太古代の大気が還元性であった場合、大陸の酸化的風化は起こらず、海洋は SO_4^{2-} に乏しくなる。よって、二つ目のモデルとして、低 SO_4^{2-} 濃度での硫酸還元が考えられている。低 SO_4^{2-} 濃度環境で硫酸還元が行われた場合、 SO_4^{2-} のほとんどが FeS_2 になるため、 $\Delta^{34}\text{S}$ 値は小さくなる。Canfield *et al.* (2000)は、 SO_4^{2-} に富んだ海洋においては $\Delta^{34}\text{S}$ 値が十分に小さくなるほどの速い硫酸還元は起きないことを培養実験及びモデルシミュレーションの結果から示し、低 SO_4^{2-} 濃度硫酸還元モデルを支持している。

4.2 太古代の硫黄循環と質量非依存性分別効果

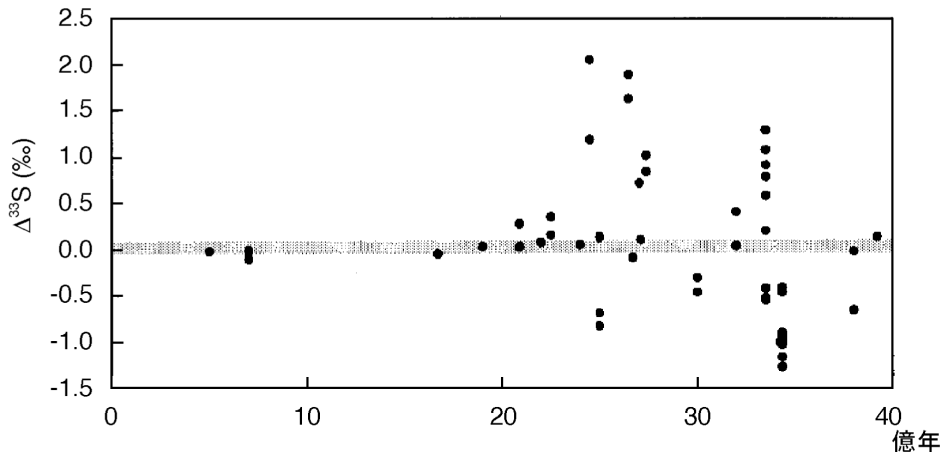
では、大陸の酸化的風化が起こる前の硫黄供給源となっていたのは何だったのだろうか？ 初期地球環境では、現在よりも火山活動が激しかったと考えられている。火山性の SO_2 ガスが紫外線による光化学反応を受け、様々な硫黄化学種が形成されることは現在でも知られている。このとき、光化学反応に固有の同位体分別作用が起こる。一般に、硫黄同位体が分

別されるときには、安定同位体である ^{32}S 、 ^{34}S と同様、 ^{33}S 、 ^{36}S も同時に分別される。この分別には規則性があり、例えば ^{34}S 、 ^{33}S の間には以下の式が成り立つ。

$$\delta^{33}\text{S} = 0.515 \times \delta^{34}\text{S} \quad (3)$$

このように、異なった同位体が比例関係を保って分別される現象を、質量依存性同位体分別 (Mass Dependent Fractionation: MDF) と呼び、比例した分別が起こらない現象を、質量非依存性同位体分別 (Mass Independent Fractionation: MIF) と呼ぶ。 $\delta^{34}\text{S}$ の実測値から式 (3) を用いて求められる $\delta^{33}\text{S}$ の理論値と実測値とのずれは、 $\Delta^{33}\text{S}$ で表される。現在の地球表層部における硫黄循環に関連した現象は、全てMDFの特徴を有する。それに対し、光化学反応による同位体分別の過程ではMIFが起こる。

Farquhar *et al.* (2000)は、太古代海洋堆積物の硫黄同位体を詳細に分析し、38-23億年の間の地層に含まれる硫黄の同位体比組成が、MIFの特徴を有することを見出した(第5図)。太古代大気中には酸素がなく紫外線が地上まで到達していたと考え、Farquhar *et al.* (2000)は、約23億年前までは火山ガスを供給源とし、大気を経由して海洋にもたらされる硫黄循環が支配的であったと提案している。すなわち、約23億年前に、現在のような大陸の酸化的風化を出発点とした硫黄循環が始まったことを意味する。これは、大気中に酸素が急増したと考えられる時期



第5図 試料年代に対応する $\Delta^{33}\text{S}$ 値の変化。約23億年前までの $\Delta^{33}\text{S}$ 値のばらつきは、当時の硫黄循環が大気経由であったことを示す (Farquhar *et al.*, 2000)。

(Kasting, 1993)と一致する。MIFの適用によって、大気中酸素の増加時期についてはほぼ決着がついたかのように見えた。しかしながら、最近Ohmoto *et al.* (2006)によって、23億年前より古い地層に含まれる硫黄にもMIFの特徴を示さないものがあることが明らかにされ、MIFの要因と大気組成の関係についてはさらなる研究が必要だと考えられる。

5. 海底熱水系における硫酸還元

前述の3つのリザーバのほかに、硫黄循環における海底熱水系の寄与が注目されてきている。海底熱水系における硫黄の収支は少々複雑である。それは、熱水系では海水由来の SO_4^{2-} が硬石膏(CaSO_4)として完全に取り除かれる一方、マグマ起源の H_2S が熱水によって放出されているからである (Elderfield and Schultz, 1996)。さらに、熱水に含まれる H_2S は、海底面近くで低温かつ酸化的な海水と混合することにより硫化物を沈殿する。一方、海底熱水系では、こうした無機的な収支だけでなく、周辺に生息する生物活動による影響も見逃せない。

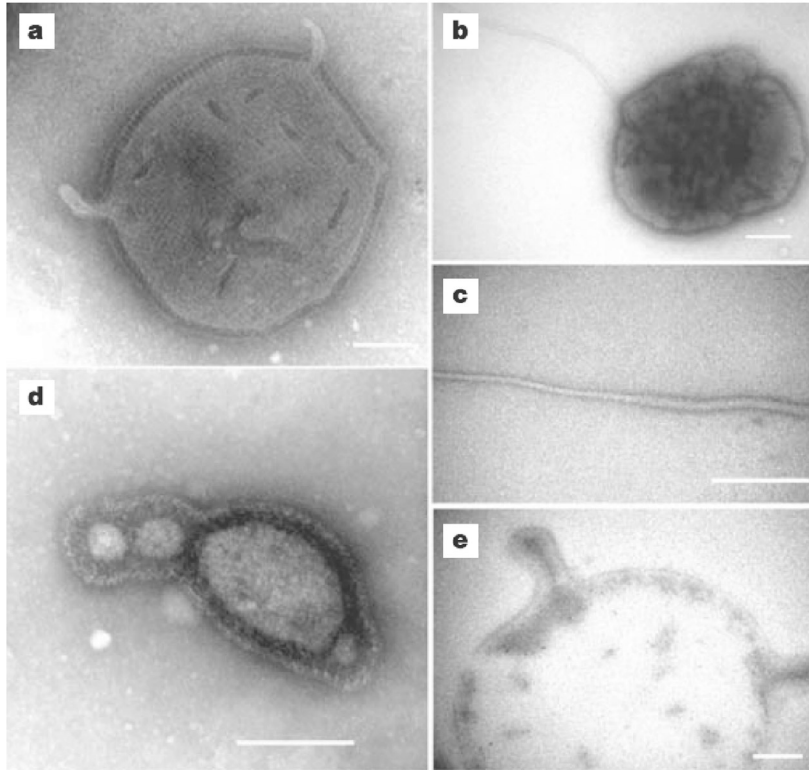
海底熱水系は、地球内部からの熱および物質フラックスに支えられた深海底における生物群集のオアシスとして、近年注目を集めてきている。酸性で還元的な熱水が海底面に噴出すると、冷たく、アルカリ性で酸化的な海水と混合することによって硫化物が析出する。析出する結晶は微粒子であり黒色を示すた

め、このような噴出熱水はブラックスモーカーと呼ばれる。熱水噴出孔周辺には析出した硫化物や硬石膏が沈殿し、チムニーと呼ばれる煙突状の構造物を形成することが知られている。熱水が噴出するチムニーの内側から海水に接する外側にかけては、温度やpHに関する鋭い環境勾配が存在し、多様な微生物群集が生息していることが明らかにされてきた (Schrenk *et al.*, 2003)。

ここでも硫酸還元菌は、重要な役割を果たしているらしい。最近、海底熱水系に普遍的に生息すると考えられてきた偏性好熱好酸性の硫酸還元または鉄還元菌 (第6図)の単離培養に、初めて成功したという報告がなされた (Reysenbach *et al.*, 2006)。それらは、pH3.3-5.8、水温55-75°Cの条件下で増殖する能力を有する。さらに、それらは熱水噴出孔周辺に生息する古細菌集団の最大15%を占めることが確認され、海底熱水系における硫黄および鉄の循環に大きな役割を果たしている可能性が示された。海底熱水系における硫黄循環を正しく見積もるためには、無機的な収支だけでなく、熱水系生物群集によるフラックスも考慮する必要があると考えられる。

6. 地殻内地下生物圏における硫酸還元菌存在の可能性

海底熱水系における生物群集の発見と連動して、地殻内地下生物圏の存在が提唱された (Deming and



第6図 単離培養された偏性好熱好酸性細菌T469の電子顕微鏡写真。(a) 硫黄層と小胞形成開始を示す負染色電子顕微鏡画像、(b) 鞭毛を示す負染色電子顕微鏡画像、(c) 鞭毛の拡大写真。右に見えるのは薄い鞘部分、(d) 薄い硫黄層で囲まれた複数の小胞、(e) 硫黄層の屈曲を示す細胞の薄片。スケールは200nm。Reprinted by permission from Macmillan Publishers Ltd: Nature (Reysenbach et al., Nature, 442, 444-447, 2006), copyright (2006)。

Barros, 1993)。地殻内地下生物圏とは、地球内部エネルギーのみに依存した化学合成独立栄養細菌を一次生産者として構成される生態系のことである。300℃を超えるような熱水から生物起源と思われるアミノ酸が検出されたことや (Horiuchi *et al.*, 2004; Takano *et al.*, 2004)、有機炭素を含まない火成岩中からも好熱性細菌が発見されたことで (Kimura *et al.*, 2003; Chapelle *et al.*, 2002)、地殻内地下生物圏への関心は一気に高まった。

海底熱水系において熱水は、地下数kmまで浸透していると言われており、マグマの熱により350℃前後にまで温められる。もし300℃を超えるような熱水にも活動的な生物群集が存在しているとすると、地殻内生物圏のバイオマスは陸上生物圏をはるかに凌駕するものとなり、全球的な物質循環に及ぼす影響もま

たはかりしれないものとなるだろう。しかしながら、現在までのところ培養に成功した上限温度は121℃であり (Kashefi and Lovley, 2003)、生体の基礎的な構成要素であるアミノ酸も、250℃以上の高温熱水中には残存できないことが報告されている (Ito *et al.*, 2006)。さらに、フィールドで採取された試料についても、周囲の海水からのコンタミネーションではないと言い切れるところに至っていないのが現状である。よって、活動的な地殻内生物圏が存在するかどうかは、

- 1) 汚染のない試料の採取
 - 2) 培養や有機物の分析によらない指標の開発
 - 3) 生体分子の安定性に関する室内熱水実験
- の3つを進めていく必要がある。

特に2)について、太古代における硫酸還元菌の存在を推定するのと同様、硫黄同位体比の分析によっ

て、地殻内において硫酸還元が行われているか推定することができるだろう。現在の海水中 SO_4^{2-} の $\delta^{34}\text{S}$ 値は+20%であるのに対し、海洋玄武岩の $\delta^{34}\text{S}$ 値は0-2%である。200°Cを超える熱水に含まれる H_2S の80-90%は玄武岩に由来するため(川幡, 1986)、沈殿する硫化鉱物の $\delta^{34}\text{S}$ 値は一般的に1-5%の範囲に集中し(酒井・松久, 1996; Woodruff and Shanks, 1988)、海水と混合が進む地域ではその値は若干正の方向にシフトする。もし、掘削した海洋地殻試料やオフィオライトから著しく小さい $\delta^{34}\text{S}$ 値をもつ硫化物が見つければ、地殻内生物圏の存在を示す証拠になるだろう。ただし、硫酸還元によって生成される硫化物は、熱水からの無機的沈殿に比べてかなり少ないことが予想されるので、レーザーマイクロプローブ法(松久ほか, 1996)による鉱物の微小領域における硫黄同位体比分析が不可欠であると考えられる。

謝辞: 東京大学大学院新領域創成科学研究科の川幡穂高教授ならびに産業技術総合研究所の鈴木淳博士には、本稿執筆の機会を与您に提供していただき、原稿改善のための貴重な助言を頂いた。ここに感謝致します。

引用文献

- Bottrell, S.H. and Newton, R.J. (2006) : Reconstruction of changes in global sulfur cycling from marine sulfate isotopes. *Earth-Sci. Rev.*, 75, 59-83.
- Canfield, D.E., Habicht, K.S. and Thamdrup, B. (2000) : The Archean sulfur cycle and the early history of atmospheric oxygen. *Science*, 288, 658-661.
- Chapelle, F.H., O'Neill, K., Bradley, P.M., Methé, B.A., Ciuffo, S.A., Knobel, L.L. and Lovley, D.R. (2002) : A hydrogen-based subsurface microbial community dominated by methanogens. *Nature*, 415, 312-315.
- Deming, J.W. and Barros, J.A. (1993) : Deep-sea smokers: Windows to a subsurface biosphere? *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 3219-3230.
- D'Hondt et al. (2004) : Distributions of microbial activities in deep subseafloor sediments. *Science*, 306, 216-221.
- Elderfield, H. and Schultz, A. (1996) : Mid-ocean ridge hydrothermal fluxes and the chemical composition of the ocean. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 24, 191-224.
- Farquhar, J., Bao, H. and Thiemens, M. (2000) : Atmospheric influence of Earth's earliest sulfur cycle. *Science*, 289, 756-758.
- Horiuchi, T., Takano, Y., Ishibashi, J., Marumo, K., Urabe, T. and Kobayashi, K. (2004) : Amino acids in water samples from deep sea hydrothermal vents at Suiyo Seamount, Izu-Bonin Arc, Pacific Ocean. *Org. Geochem.*, 35, 1121-1128.
- Ito, M., Gupta, L.P., Masuda, H. and Kawahata, H. (2006) : Thermal stability of amino acids in seafloor sediment in aqueous solution at high temperature. *Org. Geochem.*, 37, 177-188.
- Kakegawa, T., Kasahara, Y., Hayashi, K. and Ohmoto, H. (2000) : Sulfur and carbon isotope analyses of the 2.7 Ga Jeerinah Formation, Fortescue Group, Australia. *Geochem. J.*, 34, 121-133.
- Kashefi, K. and Lovley, D.R. (2003) : Extending the upper temperature limit for life. *Science*, 301, 934.
- Kasting, J.F. (1993) : Earth's early atmosphere. *Science*, 259, 920-926.
- 川幡穂高 (1986) : 中央海嶺熱水系の化学. *鉱山地質*, 36, 377-398.
- Kimura, H., Asada, R., Masta, A. and Naganuma, T. (2003) : Distribution of microorganisms in the subsurface of the Manus Basin hydrothermal vent field in Papua New Guinea. *Appl. Environ. Microbiol.*, 69, 644-648.
- 松久幸敬・森下祐一・Kevin Faure・Donald W. Elsenheimer (1996) : レーザーマイクロプローブ法による鉱物の安定同位体比分析. *月刊地球* 号外, no. 16, 130-136.
- Ohmoto, H., Kakegawa, T. and Lowe, D.R. (1993) : 3.4-billion-year-old biogenic pyrites from Barberton, South Africa: sulfur isotope evidence. *Science*, 262, 555-557.
- Ohmoto, H., Watanabe, Y., Ikemi, H., Poulson, S.R. and Taylor, B.E. (2006) : Sulfur isotope evidence for an oxic Archean atmosphere. *Nature*, 442, 908-911.
- Reysenbach, A.L., Liu, Y., Banta, A.B., Beveridge, T.J., Kirshtein, J.D., Schouten, S., Tivey, M.L., Von Damm, K.L. and Voytek, M.A. (2006) : A ubiquitous thermoacidophilic aecheon from deep-sea hydrothermal vents. *Nature*, 442, 444-447.
- 酒井 均・松久幸敬 (1996) : 安定同位体地球化学. 東京大学出版会, 270-314.
- Schippers, A., Neretin, L.N., Kallmeyer, J., Ferdelman, T.G., Cragg, B.A., Parkes, R.J. and Jørgensen, B.B. (2005) : Prokaryotic cells of the deep sub-seafloor biosphere identified as living bacteria. *Nature*, 433, 861-864.
- Schrenk, M.O., Kelley, D.S., Delaney, J.R. and Baross, J.A. (2003) : Incidence and diversity of microorganisms within the walls of an active deep-sea sulfide chimney. *Appl. Environ. Microbiol.*, 69, 3580-3592.
- Shen, Y., Buick, R. and Canfield, D.E. (2001) : Isotopic evidence for microbial sulphate reduction in the early Archean era. *Nature*, 410, 77-81.
- Takano, Y., Kobayashi, K., Yamanaka, T., Marumo, K. and Urabe, T. (2004) : Amino acids in the 308°C deep-sea hydrothermal system of the Suiyo Seamount, Izu-Bonin Arc, Pacific Ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 219, 147-153.
- Whitman, W.B., Coleman, D.C. and Wiebe, W.J. (1998) : Prokaryotes: The unseen majority. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 95, 6578-6583.
- Woodruff, L. and Shanks III, W.C. (1988) : Sulfur isotope study of chimney minerals and vent fluids from 21°N, East Pacific Rise: Hydrothermal sulfur sources and disequilibrium sulfate reduction. *J. Geophys. Res.*, 93, 4562-4572.

YAMAOKA Kyoko (2007) : Biomineralization by sulfate reduction bacteria and global sulfur cycling.

<受付: 2006年12月22日>