

# 地球の化学環境の変化による元素の水溶解性の変化と生命の進化

(「化学と工業」2012年10月号 764-766からの抜粋)

## 「元素の水溶解性」

水は様々な化学反応の場である一方、火星研究の例でも分かる通り、水の存在は生命の存在の前提でもある。人体の血中の元素濃度が海水中の元素濃度と正の相関を示すことは、進化の過程で生物が、水に溶けて利用し易い元素を使って生きるシステムを構築してきたことを示す。流体である水に溶けることは、その元素の移動を促し、地球環境で様々に循環し、生命に利用される。

では水への元素の溶けやすさは、何に支配されているのだろうか。この問題は、各元素が環境中でどのような状態で存在し、どのような化学反応を受けるかに支配され、大まかには熱力学的に予測できる。図1<sup>1,2)</sup>には、現在の酸化地球表層で安定な各元素の価数 ( $z$ ) とイオン半径 ( $r$ ) をプロットした。例えば右下のグループ1に位置するイオン半径の大きなアルカリ金属イオンは、イオンの持つ静電ポテンシャル (=  $z/r$ ; イオンポテンシャル) が小さく錯生成が弱いため、水によく溶ける。一方、左上のグループ3に位置するイオンは、 $z/r$  が極めて大きいため、もはや単独のイオンでは存在せず、オキソアニオンを形成する。例えば窒素 ( $N^{5+}$ ) は、硝酸イオンというオキソアニオンとなったことで電荷密度が小さくなるため、陽イオンと特定の化合物を作って沈殿するよりも水和イオンの方が安定であり、水によく溶ける。一方図1の中央 (グループ2) には  $z/r$  が大きな陽イオンが位置し、これらは電荷密度が大きく加水分解を受けて容易に沈殿するため、溶解性が低い。これらの結果、図1のグループ1とグループ3に属するイオンは、水への溶解性が高い傾向を持つことが分かる。

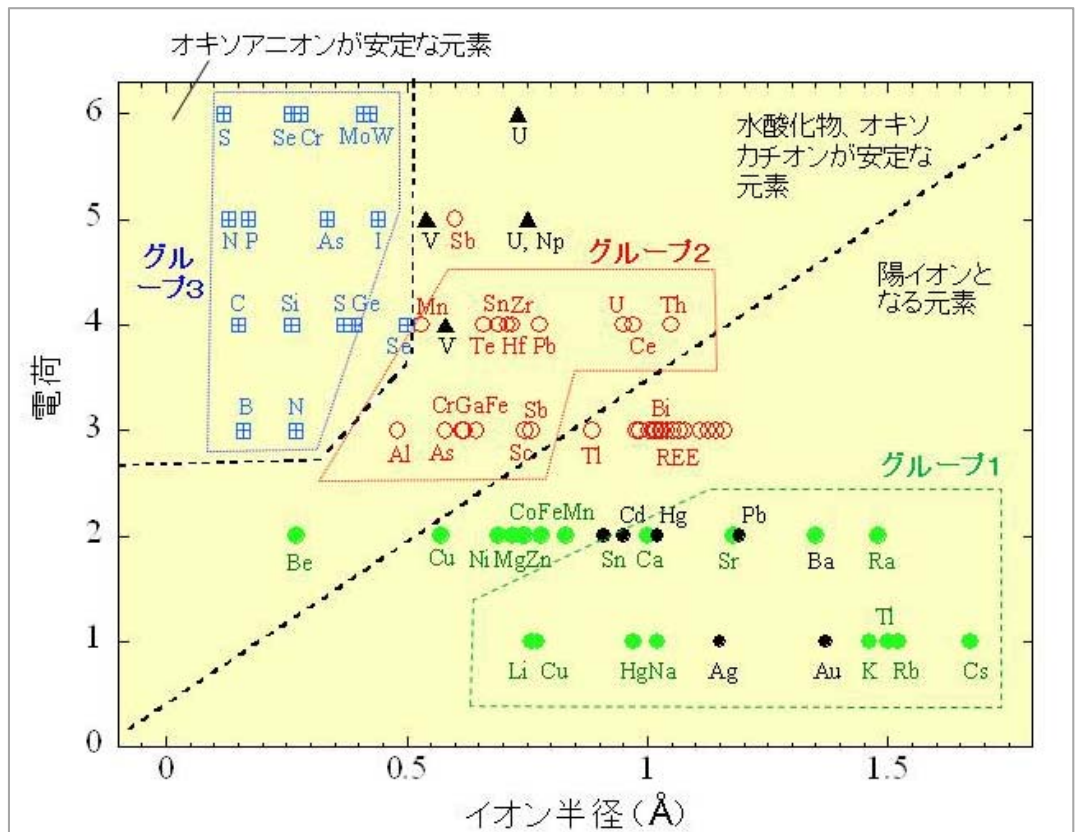


図1 様々な価数での各元素のイオン半径とそれに基づく種々の元素の分類

これらの結果、図1のグループ1とグループ3に属するイオンは、水への溶解性が高い傾向を持つことが分かる。

## 「固液界面への吸着」

しかし、こうした熱力学的検討だけでは予想できないこともある。福島第一原発の事故に伴い現在大きな問題となっている放射性セシウムは、土壌表面に沈着した後も土壌のごく表層に留まるが、これは図1で示されたセシウムの高い水溶解性とは矛盾する。この土壌への高い親和性は、土壌中の粘土鉱物とセシウムイオンの構造的な要因に起因する。2:1型粘土鉱物のような層間距離が大きな粘土鉱物や雲母では、 $\text{Na}^+$ や $\text{Ca}^{2+}$ などのサイズが小さなイオンは水和したまま層間に吸着される（外圏錯体）。しかし、サイズが大きなセシウムイオンは水和水を放し、層構造中の酸素と直接結合を持つ（内圏錯体）。実際に福島で $^{137}\text{Cs}$ を多く含む土壌にセシウムを添加し、その広域 X線吸収微細構造（EXAFS）を測定した結果、内圏錯体の生成を示すスペクトルが得られた<sup>3)</sup>。この結果は、セシウムがこの土壌中で粘土鉱物に安定に吸着されるため、土壌表層に固定されることを示す。この吸着種の構造のような対象元素近傍の構造は、X線吸収微細構造（XAFS）などの分光学的手法で決定でき、そのことでイオンの水溶解性を分子レベルから理解できる。

地殻中の濃度は低いが生体に必須な元素として、セレン（ $\text{SeO}_4^{2-}$ ）、モリブデン（ $\text{MoO}_4^{2-}$ ）、ヨウ素（ $\text{IO}_3^-$ 、 $\text{I}^-$ ）などの海水中で陰イオンを形成する元素が挙げられる。海水中の微量元素の溶存濃度は、酸化物への吸着反応で決まる場合が多く、これらの陰イオンを吸着する物質としては水酸化鉄が重要である。

例として、水酸化鉄（ferrihydrite）および鉄の酸水酸化物（goethite）に吸着されたセレン酸イオンのEXAFSから得られる動径構造関数を図2 a,bに示す<sup>4)</sup>。この図に現れるピークは、原点に存在するセレンからR（厳密には位相シフト $\Delta R$ を含む）の距離に何らかの隣接原子が存在することを示す。理論的に得られた電子の後方散乱因子などを用いてスペクトルをシミュレーションすることで、セレンの局所構造が推定できる。その結果、最近接には酸素が4つ存在することが分かるが、より長距離には顕著なピークが見られない。比較として鉄の寄与がみられ、内圏錯体（図2(ii))を生成する亜セレン酸の結果も示した（図2 c,d）。これらの結果は、セレン酸の場合には水酸化鉄に対して水和したまま吸着される外圏錯体（図2(i))が優勢であることを示している。同様のことは、モリブデン酸やヨウ化物イオンでも分かっている<sup>5,6)</sup>。またオキソアニオンなどの陰イオンの場合、外圏錯体は共役酸のpKaが小さいイオンほど生成しやすいことが多く<sup>7)</sup>、さらにそのpKaは大まかには中心元素の大きさと電荷で決まる。例えば、図1のグループ3に位置するオキソアニオンは、硝酸のような強酸であり、外圏錯体を形成する傾向が強い。このように、熱力学と構造化学の双方から、元素の水溶解性が整合的に議論できつつある。

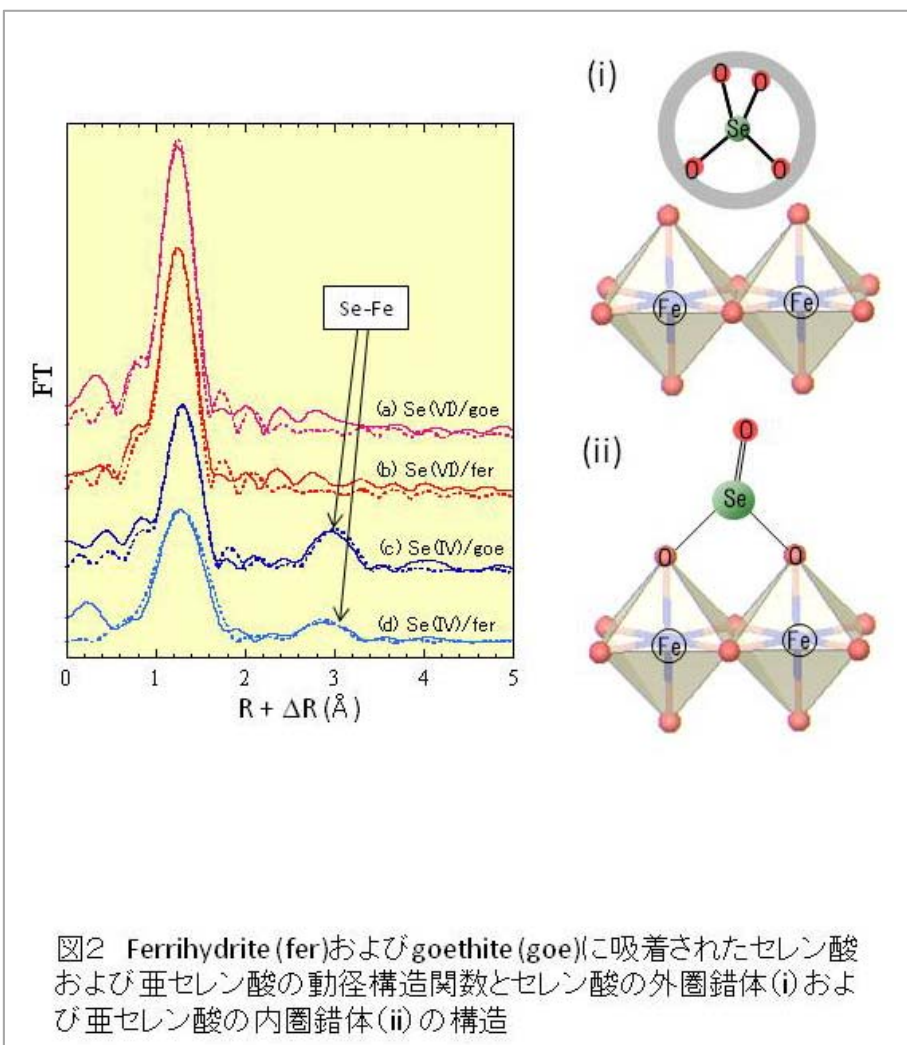


図2 Ferrihydrite (fer)およびgoethite (goe)に吸着されたセレン酸および亜セレン酸の動径構造関数とセレン酸の外圏錯体(i)および亜セレン酸の内圏錯体(ii)の構造

比較として鉄の寄与がみられ、内圏錯体（図2(ii))を生成する亜セレン酸の結果も示した（図2 c,d）。これらの結果は、セレン酸の場合には水酸化鉄に対して水和したまま吸着される外圏錯体（図2(i))が優勢であることを示している。同様のことは、モリブデン酸やヨウ化物イオンでも分かっている<sup>5,6)</sup>。またオキソアニオンなどの陰イオンの場合、外圏錯体は共役酸のpKaが小さいイオンほど生成しやすいことが多く<sup>7)</sup>、さらにそのpKaは大まかには中心元素の大きさと電荷で決まる。例えば、図1のグループ3に位置するオキソアニオンは、硝酸のような強酸であり、外圏錯体を形成する傾向が強い。このように、熱力学と構造化学の双方から、元素の水溶解性が整合的に議論できつつある。



## 「地殻の元素存在度と必須元素」

元素の水への溶け易さは、地球レベルでみると何と関係しているだろうか。図3には、地殻を代表する岩石として、大陸起源の粒子が海底で固結してできた頁岩（＝上部地殻の組成を反映した岩石）の化学組成をプロットし、必須元素を区別した。陽イオンでコバルトより濃度が高い元素は殆どが必須元素となっており、生物が進化の過程でより容易に手に入る元素を利用してきたことが分かる。例外として、 $Ti^{4+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Zr^{4+}$ などが必須元素でないことが挙げられる。これらは図1の議論で述べたとおり、イオンポテンシャルが著しく大きな陽イオンであり、水酸化物として沈殿しやすい。そのため、地殻中の濃度が高いが生体必須になれなかった元素は、水への溶解性が著しく低いと考えられる。一方、頁岩中の濃度は低いのに生体必須な元素もあり、それが上に述べた外圏錯体を好むセレン（セレン酸）やモリブデン（モリブデン酸）である。これらは地殻中の濃度は低いが著しく溶けやすいため、生体必須になり得たのである。

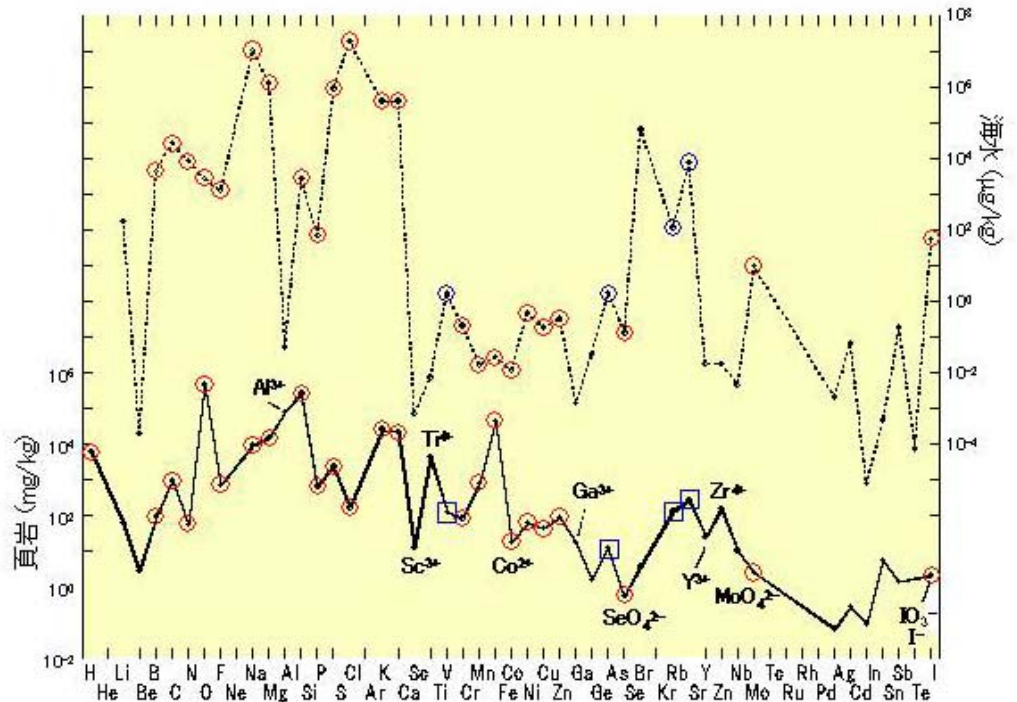


図3 頁岩および海水中の元素濃度とヒト(○)および動物(□)への必須性が確認されている元素

## 「水溶解性の変化と必須元素の変遷」

酸化物への吸着反応が海水中の元素濃度を支配しているという考えは、現在のような酸化的な海洋でしばしば指摘されている。一方、過去の地球の海洋は還元的であり、特に硫黄が豊富にある環境では、酸化物に支配された現在の環境とは異なる溶存元素組成を示した可能性が高い。残念ながら、過去の海水の化学組成を直接調べる手立てはないが、ある環境における様々な元素の溶存濃度を化学熱力学的に推定することはできる。錯体化学の Irving-Williams 系列で有名な Williams 博士（オックスフォード大）は、近年この類の議論を展開した論文を多く執筆している<sup>8,9)</sup>。また Saito et al. (2003)も、上記のような試みの先駆的な論文である<sup>10)</sup>。これらの研究では、古海水の化学環境（硫化物イオン濃度など）を仮定して、様々なイオンの溶存濃度を推定している。この場合、硫化物が安定なイオンは現在の酸化的海洋とは異なる溶存濃度を示したと予想され、その顕著な例がモリブデンとタングステンである。

モリブデン（主にモリブデン酸イオンとして存在）は窒素固定の酵素に使われるなどして、現在殆どの生物にとって必須な元素である。一方、同族で化学的性質が近いとされるタングステン（主にタングステン酸イオンとして存在）は、毒性元素の1つである。タングステンの地殻存在度は、モリブデンの1/3（モル比）で大差はない。しかし、タングステン酸は鉄マンガン酸化物に内圏錯体として吸着され、海水中の濃度は外

錯体を生成するモリブデン酸の 1/1800 しかない。一方で Williams (2003) は、硫化物の安定度の違いから、初期海洋ではモリブデンよりもタングステンの溶存濃度の方が高かったと推定している。好熱菌のような古細菌の間には、モリブデンの代わりにタングステンを利用する種があることが指摘されている<sup>11)</sup>。上記のような初期海洋の化学環境が、こうした種を育んだ可能性がある。従って、地球表層の化学環境の変化は、元素の溶解性を変え、それは生物に対する元素の必須性の変遷を生んだ可能性がある。

上に示した観点も含めて、還元環境での微量元素の水溶解性に関して近年多くの研究がなされている。こうした研究においては、「酸化物ワールド」と「硫化物ワールド」のそれぞれで微量元素の挙動を支配する要因を特定することが重要である。特に化学反応素過程を分光法や量子化学計算など、今まで適用されてこなかった手法で解析することで、多くの元素の挙動を系統的に理解できる可能性が高まる。こうした原子・分子レベルの化学的知見の集積は、地球や生命の進化、有害元素や生体必須元素の環境挙動<sup>12,13)</sup>、地球上での元素の同位体分別機構<sup>5)</sup>、金属資源の濃集過程、などの理解に決定的に重要な貢献をするであろう。こうした分野は、「分子地球化学」<sup>14,15)</sup>と呼ばれて大きく発展しており、正に「地球」を本格的に「化学」する時代が到来したと言えるだろう。

- 1) D. Langmuir, in *Aqueous Environmental Geochemistry*, Prentice-Hall, New Jersey, **1997**.
- 2) 佐野有司, 高橋嘉夫, ”地球化学 (現代地球化学入門シリーズ 12) ”, 共立出版, **2012**.
- 3) H. Qin, Y. Yokoyama, Q. Fan, H. Iwatani, K. Tanaka, A. Sakaguchi, Y. Kanai, J. Zhu, Y. Onda, Y. Takahashi, *Geochem. J.* **2012**, 46, 297.
- 4) T. Harada, Y. Takahashi, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2008**, 72, 1281.
- 5) T. Kashiwabara, Y. Takahashi, M. Tanimizu, A. Usui, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2011**, 75, 5762.
- 6) T. Nagata, K. Fukushi, Y. Takahashi, *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, 332, 309.
- 7) D.A. Dzombak, F.M.M. Morel, in *Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide*, Wiley-Interscience, New York, **1990**, pp. 393.
- 8) R.J.P. Williams, J.R.R.F. da Silva, *J. Theor. Biol.* **2003**, 220, 323.
- 9) R.J.P. Williams, *J. Theor. Biol.* **2003**, 268, 146.
- 10) M. A. Saito, D. M. Sigman, F. M. M. Morel, *Inorg. Chimi. Acta* **2003**, 356, 308.
- 11) A. Kletzin, M. W. W. Adams, *FEMS Microbiol. Rev.* **1996**, 18, 5.
- 12) Y. Takahashi, R. Minamikawa, K. H. Hattori, K. Kurishima, N. Kihou, K. Yuita, *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 1038.
- 13) Y. Takahashi, M. Higashi, T. Furukawa, S. Mitsunobu, *Atmos. Chem. Phys.* **2011**, 11, 11237.
- 14) P. O'Day, *Rev. Geophys.* **1999**, 37, 249.
- 15) 高橋嘉夫、*学術の動向*、**2010**, 57.