地球化学 45, 281-301 (2011) Chikyukagaku (Geochemistry) 45, 281-301 (2011)

総説

海底熱水系の生物地球化学: 海底熱水の化学的多様性は熱水生態系を規定するか?

中 村 謙太郎* · 高 井 研*,**

(2011年7月12日受付, 2011年11月9日受理)

Biogeochemistry of seafloor hydrothermal systems: Does chemical diversity of seafloor hydrothermal fluids rule valiability in hydrothermal vent ecosystems?

Kentaro Nakamura* and Ken Takai*,**

 Precambrian Ecosystem Laboratory (PEL), Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology (JAMSTEC)
2-15 Natsushima, Yokosuka, Kanagawa 237-0061, Japan

** Subsurface Geobiology Advanced Research (SUGAR) Project, Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology (JAMSTEC)

Seafloor hydrothermal systems are known to support a variety of biological communities that are sustained by primary production of chemolithoautotrophic microorganisms. The symbiotic and free-living chemolithoautotrophic microorganisms obtain energy from inorganic substances such as H₂S, H₂, and CH₄ derived from hydrothermal vent fluids. Thus, the diversity and abundances of the hydrothermal vent-endemic biological communities are considered to be controlled by chemical compositions of hydrothermal fluids. In order to elucidate biogeochemical relationships between chemolithoautotrophic microbial activities and hydrothermal fluid chemistry in seafloor hydrothermal systems, the amount of metabolic energy available for primary production by chemolithoautotrophic microorganisms is evaluated using geochemical models, and the model results are compared to observed variability in microbial community in seafloor hydrothermal vents. The results of our investigations clearly show that H_2 concentrations in hydrothermal fluids have a significant impact on wide range of not only anaerobic but also aerobic reactions. In addition, the concentrations of CH_4 and Fe^{2+} also affect their oxydation reactions. On the other hand, because almost all hydrothermal vent fluids contain sufficient amounts of H₂S, a variation in H₂S concentration of hydrothermal fluids has essentially no effect on sulfuroxydation reactions, except only under low-temerature conditions less than 25°C. We also present a comparison of potential chemolithoautotrophic microbial activities between modern and possible early Earth's seafloor hydrothermal vents. Assuming that early Earth's seawater had only very low O₂-levels, all aerobic reactions can not be available, and availability of some anaerobic reactions using SO4 are confined to low-temerature condisions. In striking contrast, methanogenesis utilizing H_2 and CO_2 is essentially unaffected by a variation in seawater O_2 level, suggesting the importance of hydrogen and hydrogenotrophic methanogenesis for life on early Earth as well as other planets and moons.

Key words: Seafloor hydrothermal system, Tectonic settings, Hydrothermal fluid chemistry, Bio-available energy, Hydrogen

** 独立行政法人海洋研究開発機構深海・地殻内生命 圏研究プロジェクト 〒237-0061 神奈川県横須賀市夏島町2-15

^{*} 独立行政法人海洋研究開発機構プレカンブリアン エコシステムラボユニット 〒237-0061 神奈川県横須賀市夏島町2-15

1. はじめに

海底熱水噴出孔の周辺域は、太陽の光がまったく届 かない深海底に存在しているにもかかわらず、多様な 生態系を育む場であることが知られている(Fisher et al., 2007)。このような海底熱水生態系は, 光合成生 物による一次生産に依存する多くの表層生態系とは異 なり,熱水に含まれる還元物質から化学エネルギーを 取り出すことのできる化学合成微生物を一次生産者と する生態系である (Takai et al., 2006a; Schrenk et al., 2008)。この海底熱水生態系を支える化学合成独 立栄養微生物は,様々な証拠から地球における初期生 命の発生・進化を考える上で重要な鍵となるばかりで なく,地球外生命を探求するための重要な手掛かりを 提供してくれると考えられている。そのため、海底熱 水生態系とそれを支配する地質学的・地球化学的背景 を理解することは、アストロバイオロジー研究の重要 なテーマの一つとなりうる。

海底熱水系では、地殻中に浸透した海水がマグマからの熱の供給によって温められ、周囲の岩石との反応 によってその組成を変化させることで熱水となり、最 終的に上昇して海底面から噴出している(Fig. 1)。 そのため、熱水の化学組成は海底下での水と岩石との 間の物質のやりとりによって決まると考えることがで

きる(中村・高井, 2009)。一方, 上昇してきた熱水 は海底あるいは海底下浅部において周囲の海水と急速 に混合しながら、その温度と化学組成を変化させてい く (Fig. 1)。海底熱水生態系は、この高温で還元的 な熱水と低温で酸化的な海水が急速に混ざり合う混合 域(ミキシングゾーン)に発達する。このような場で は、酸化還元反応の低い反応速度(Chen and Morris, 1972; Welhan, 1988; Shock, 1990, 1992; Foustoukos et al., 2011)に起因した酸化還元非平衡状態が定常的 に存在しており, そこに生息する化学合成微生物は酸 化還元反応からエネルギーを得ることができる。その ため、化学合成微生物がエネルギー代謝に用いるレ ドックスカップルと,その酸化還元反応によって得ら れるエネルギーの量は、熱水の化学組成に強く依存す るはずである。すなわち、熱水化学組成とそれを利用 して生きる熱水生態系の間には強い化学的な繋がりが 存在していると予想され、さらにその熱水組成は基盤 となる岩石とそれを生み出す地質学的な背景に規定さ れると考えることができる。

このように、海底熱水系を「岩石一水—生命」相互 作用の場と考え、その化学システマティックスを系統 的に理解することができれば、海底熱水生態系の多様 性や生息可能性(habitability)を知るための重要な 基盤を提供できるだけでなく、直接生物を観察するこ



Fig. 1 Schematic illustration of hydrothermal circulation at a seafloor hydrothermal system. Upwelling high-temperature reducing hydrothermal fluids encounter low-temperature oxidizing seawater at the seafloor or shallow subseafloor to form mixing zone at which temperature gradient and redox disequilibria are widely developed.

とが不可能な過去の地球や他の惑星・衛星において, 生物の存在可能性あるいは存在する生物の種類や規模 についての理解を深めていくことができるはずであ る。著者らは、このような方向性での研究を、中央イ ンド洋海嶺 Kairei フィールドの研究を皮切りに、過 去5年以上にわたって展開してきている(Takai et al., 2004, 2006b; Kumagai et al., 2008; Nakamura et al., 2009; 中村 · 高井, 2009; Takai and Nakamura, 2010, 2011)。また、著者らも参加している「海底下 の大河」 プロジェクトにおいても,同様の方向性が 大々的に打ち出されている。このプロジェクトでは、 多様な「海底下の大河」と生態系との関わりを、主要 な化学合成エネルギー源の供給メカニズムとエネル ギー代謝との相互作用からモデル化し、「イオウの大 河」、「水素の大河」、「鉄の大河」、「メタンの大河」の 四つに大別している。そして,熱水組成とその背景と なる地質、さらには生物活動までを含めた包括的な理 解を目指すという独創的かつ挑戦的な試みを行ってい る(浦辺ほか,2009)。このような流れを受けて、本 論では現在までに熱水化学および化学合成生態系に関 するデータが蓄積されている中央海嶺熱水系と島弧-背弧熱水系のいくつかの高温熱水を例に、海底熱水の 化学的多様性とそこに生きる化学合成微生物生態系の 存在様式との化学的な関わりについて考えてみたい。

2. 熱水―生命相互作用モデル

海底熱水系における化学合成生態系を、その一次生 産を支える代謝反応に着目して一連の化学反応系とし てモデル化し、化学的な制約を与えることを最初に試 みたのは Everett L. Shock と Thomas M. McCollom らである (Shock et al., 1995; McCollom and Shock, 1997)。彼らは、海底熱水系を「水―岩石反応によっ て高温で還元的なエンドメンバー熱水が生成され、そ れが上昇・噴出の際に低温で酸化的な海水と急速に混 合する場」と捉え、熱水と海水との混合域では速度論 的な制約から酸化還元反応が平衡に達せず酸化還元非 平衡が生ずるために、生物はこれを利用して様々な酸 化還元反応によってエネルギーを得ることができると 考えた。そして、この代謝反応のエネルギーポテン シャルによって熱水系における生物活動を化学的に記 述しようと試みたのである。この混合域において, 各々のエネルギー代謝反応によって得ることのできる エネルギーの最大値は、以下のようにギブス自由エネ ルギーによって表すことができる。

$$\Delta \mathbf{G}_{\mathbf{r}} = \Delta \mathbf{G} \mathbf{r}^{\circ} + \mathbf{R} \mathbf{T} \ln \mathbf{Q}_{\mathbf{r}} \tag{1}$$

ここで、ΔG_rは反応のギブス自由エネルギー、 △Gr°は標準自由エネルギー,Rは気体定数,Tは絶 対温度,Q.は活動度積を表す。このとき,熱水噴出 域における熱水と海水の急速な混合に際しては、混合 水の温度と組成は熱水エンドメンバーの性質(温度・ 組成)と、海水との混合比で決まる。すなわち、海底 熱水生態系の一次生産は(1)水一岩石反応の結果と してのエンドメンバー熱水、(2)熱水と海水の混合 とそれに伴う諸反応、そして(3)化学合成代謝反応 という一連の化学反応系列として記述することができ る。この研究は、化学合成微生物生態系の群集組成や 活動を「混合域における生物の化学合成代謝反応」と いう化学反応として取り扱うことを特徴とする。そし て,熱水-海水混合域において系から取り出せるエネ ルギーを, 化学合成生態系の habitability の指標とし て用いることで純粋化学的に解析することを可能にし たという点で、画期的なものであると言える。このモ デルは、一部改良を加えつつ (Shock and Holland, 2004),熱水プルームやかんらん岩に伴うの熱水系へ と適用が広げられているほか (McCollom, 2000, 2007),地球外惑星・衛星における熱水系生命の habitability を考察するというアストロバイオロジー 研究にも応用が試みられている (McCollom, 1999; Varnes *et al.*, 2003).

本論でも、このモデルを用いて議論を行う。モデル では、エンドメンバー熱水と海水の混合を1:1000ま で計算した。このとき、混合に伴う酸化・還元反応と 鉱物の沈殿は起こらないものとし、また温度は熱水と 海水の混合のみで決まると仮定している(McCollom, 2007)。そして、生物活動が可能な125°C以下につい て主要な代謝反応(Table 1)によって得ることがで きるエネルギー量を計算した。なお、計算には EQ 3/6 (Wolery and Jarek, 2003)を用い、溶存種の活量は

(Wolery and Jarek, 2003) を用い, 盗行種の活重は B-dot モデル(Helgeson, 1969)により求めた。計算 結果は,各混合比(=温度)における混合水塊1 kg あたりのエネルギー量と、同じく熱水エンドメンバー 1 kg あたりのエネルギー量として図示する。前者は, 様々な温度領域における各代謝を使った生物の「居心 地の良さ」を表し,後者は同じく各代謝によって持続 的に維持可能な群集の潜在的バイオマスの大きさを表 していると見なすことができる。

283

Energy metabolism	Overall chemical reaction	Identified(I)/ Cultured(C)
Aerobic reactions		
Aerobic methanotrophy	$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$	I and C
Hydrogenotrophic O ₂ -reduction	$H_2 + 1/2O_2 = H_2O$	I and C
Thiotrophic (H ₂ S-oxidizing) O ₂ -reduction	$H_2S + 2O_2 = SO_4^{2-} + 2H^+$	I and C
Fe(II)-oxidizing O ₂ -reduction	$Fe^{2+} + 1/4O_2 + H^+ = Fe^{3+} + 1/2H_2O$	I and C
Anaerobic reactions		
Hydrogenotrophic methanogenesis	$H_2 + 1/4CO_2 = 1/4CH_4 + 1/2H_2O$	I and C
Hydrogenotrophic SO ₄ -reduction	$H_2 + 1/4SO_4^{2-} + 1/2H^+ = 1/4H_2S + H_2O$	I and C
Hydrogenotrophic Fe(III)-reduction	$H_2 + 2Fe^{3+} = 2Fe^{2+} + 2H^+$	I and C
Anoxic methanotrophy with SO_4 -reduction	$CH_4 + SO_4^{2-} = HCO_3^{-} + HS^{-} + H_2O$	I but not yet C

Table 1 Metabolic reactions for chemolithoautotrophy considered in this study.

3.熱水化学と化学合成生態系のリンケー ジ:ケーススタディ

地球上で海底熱水活動が最も活発なのは中央海嶺で ある。これは、地球上の火山活動の60%以上がこの 中央海嶺で起きており (Fisher and Schmincke, 1984),そのほとんど全てが海底火山活動であること を考えれば自明であろう。中央海嶺に次いで火山活動 が活発な場として島弧―背弧域が挙げられる(Fisher and Schmincke, 1984)。島弧火山には陸上のものも 少なくないが、海底火山活動とそれに伴う熱水活動は 島弧,背弧域ともに数多く報告されている (Ishibashi and Urabe, 1995; Gamo et al., 2006)。本章では、こ れらのテクトニックセッティングを海底熱水活動の代 表的な場ととらえ,中でも特に生物・地球化学観測 データが共に良く揃っている4つの熱水フィールドを 例に、熱水組成と熱水生態系の関係について考えてみ たい。なお、以下で触れる各熱水の化学組成と基盤 となる地質・岩石との関係については、中村・高井 (2009) に詳しい解説があるので、興味のある読者 はそちらも参照されたい。

3.1 中央海嶺熱水系

中央海嶺における海底熱水活動は,ほとんどが中央 海嶺玄武岩(mid-ocean ridge basalt: MORB)と呼 ばれる,主成分元素組成が比較的一様な岩石を母岩と している。一方,近年マントルかんらん岩がテクト ニックに海底面まで上昇・露出している場所におい て,かんらん岩が関与する熱水系の存在も明らかと なっている(Charlou *et al.*, 2002; Douville *et al.*, 2002)。この両者の熱水は,化学的特徴にかなりの違 いが存在しており,付随する海底下微生物生態系や熱 水噴出域生物群集に大きな影響を及ぼしている可能性 が高い。そこで、以下では中央海嶺に起こる海底熱水 系のエンドメンバーと考えられる、中央海嶺玄武岩に 伴うものとマントルかんらん岩に伴うものについて検 討を行う。

3.1.1 中央海嶺玄武岩熱水系 中央海嶺玄武岩熱 水系の代表として、ここでは大西洋中央海嶺の Lucky Strike 熱水フィールドを扱う。この Lucky Strike 熱 水フィールドの基盤となる玄武岩は、Azores ホット スポットの影響を受けており、K、Rb、Ba などの液 相濃集元素に富むいわゆる enriched-MORB と呼ばれ るものである(Langmuir *et al.*, 1997)。また、熱水 組成もその影響によって K、Rb、Ba などの元素と H₂Sを除くガス成分(特に CO₂)に富むという特徴が ある(Table 2)(Charlour *et al.*, 2000)。そのため、 厳密にはここを中央海嶺玄武岩熱水系の代表とするの がベストの選択であるとは言えないが、(1)詳細な 熱水化学組成と化学合成微生物群集解析が共に行われ ている唯一の中央海嶺玄武岩型熱水系であることと、

(2) normal-MORB と enriched-MORB の元素組成 の違いは比較的微量な元素に限られるために水一岩石 反応に及ぼす影響は小さいことから,今回はこの熱水 フィールドを中央海嶺玄武岩熱水系の代表として用い ることとする。

中央海嶺玄武岩に伴う熱水は、海水と比べて低い酸素分圧(高い H₂含有量)と、ほぼ中性の *in situ* pH, 多量の H₂S および重金属元素(例えば、Fe, Mn)で 特徴付けられる。低い酸素分圧は、Fe²⁺を多く含む岩 石との反応によるもので、玄武岩—水反応において は主に pyrite-pyrrhotite-magnetite (PPM)もしく は hematite-magnetite-pyrite (HMP)反応によって

I ectonic setungs				ž	OR				T	A			BAB			
- Host-rock types		mid-ocean ri	idge basalt			ultram	ufics		inte	rmediate to 1	felsic rocks			sediment		
Fields	21N in EPR	Edmond in CIR	TAG in MAR	Lucky Strike in MAR	Rainbow in MAR	Logatchev in MAR	Kairei i	n CIR	Brother in	- Volcano KA	Marine	r in LB	Ihey	/a North in (OT	Ambient seawater
Vents	OBS	#12		Y3			Kali	Fugen	Brine	Vapor	SMC	CRC	NBC	CBC	E18	
Temperature (°C)	350	370	321	324	365	352	360	360	274	290	365	365	311	311	311	2
Depth (m)	2500	3300	3650	1729	2300	3000	2450	2420	1670	1627	1908	1921	980	066	1000	
Hq	3.4	3.13	2.8	3.7	2.8	3.3	3.4	3.4	б	2.8	2.4	2.66	4.8	5.3	4.6	7.8
H ₂ (mmol/kg)	1.7	0.249	0.15	0.0767	16	12	3.7	ю	0.014	0.017	0.096	0.045	0.229	0.135	0.346	0.0000004
H ₂ S (mmol/kg))	7.3	4.66	6.7	3	1.2	0.8	4.8	6.4	2.3	7.9	6.9	6	4.5	2.7	6.8	0
CH4 (mmol/kg)	0.07	0.381	0.124	0.4	2.5	2.1	0.123	0.2	0.0022	0.0068	0.007	0.008	3.7	2.2	5.6	0.0000003
CO ₂ (mmol/kg)	5.72	9.84	2.9	28.4	16	10.1	9.5	10	17.8	35.5	41	72	230	136	347	2.3
SO4 (mmol/kg)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	27.9
Na (mmol/kg)	432	731	584	402	553	430	518	489	526	369	454	387	432	745	288	464
Cl (mmol/kg)	490	933	629	472	750	515	623	606	732	502	597	531	544	864	338	546
Ca (mmol/kg)	15.6	64.1	26	36.7	66.6	27.3	27.2	26.7	43.6	33.7	45.2	40.6	16.1	19.9	11.9	10.2
Mg (mmol/kg)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	52.7
K (mmol/kg)	23.2	44.6	18	24.8	20.4	21.9	13.8	12.7	73.1	48.8	31.5	26.4	72	79	56.2	9.8
Fe (mmol/kg)	1.66	13.6	1.64	0.863	24.1	2.5	5.4	3.9	7.3	4.2	12.8	11.1	0.251	0.424	0.167	0.0000015
Mn (mmol/kg)	0.96	1.41	1	0.446	2.25	0.33	0.828	0.84	0.75	0.51	9	4.9	0.619	0.46	0.445	0
Si (mmol/kg)	17.6	21	22	15.4	6.9	8.2	16	16.8	14.2	12.4	15.6	15.2	10.1	11.6	6.9	0.16
Reference	а	q	а	ပ	а	а	q	q	e	e	q	р	q	p	q	а
Abbreviations: MOR: M	lid-Ocean	Ridge; IA: Isl	and Arc; BA	B: Back-arc	Basin; EPR:	East Pacific R	ise; CIR: Ce	ontral Indian	Ridge; MAR	: Mid-Atlantic	c Ridge; LB:	Lau Basin; k	(A: Kermade	c Arc; OT: ()kinawa Trou	ıgh

Table 2 Chemical compositions of hydrothermal vent fluids and seawater used in this study.

海底熱水系の生物地球化学:海底熱水の化学的多様性は熱水生態系を規定するか?

285

バッファーされていると考えられている(Seyfried *et al.*, 1991)。熱水の pH は, 主に岩石との反応と SO₂な どの火山ガスの混入によって支配されていると考えら れるが,中央海嶺の火山活動は揮発性成分(火山ガス 成分)が少ないために,熱水の pH は火山ガスの影響 が少なく,主に水一岩石反応によってほぼ中性(一般 的な熱水条件下で約5)付近にバッファーされる

(Seyfried *et al.*, 1991; Wetzel and Shock, 2000)。な お,通常熱水の pH データとして提示される25°C で 測ったものは3~4程度の低い値を示すことが多い が,これは熱水条件下で安定な溶存種である HCI°の 温度低下に伴う解離や,硫化鉱物の沈澱によって起こ る二次的な pH の低下によるものであり,水一岩石反 応における *in situ* pH を示すものではない (Seyfried *et al.*, 1991)。海嶺熱水中の H₂S は,主に玄武岩中の H₂S の溶出と海水の SO₄の還元によって供給されてお り (Alt *et al.*, 1989),その濃度は酸素分圧と共に主 に上記の岩石中の鉄鉱物によってバッファーされてい ると考えられる。また重金属濃度の上昇は,基本的に 中性の海嶺熱水では主として温度の上昇に伴う塩化物 錯体の安定化に負うところが大きい (Ding and Seyfried, 1992)。

Lucky Strike フィールドにおける,熱水―海水混 合に伴う各代謝反応の最大獲得可能エネルギー量の変 化を、Fig.2に示した。まず「居心地の良さ」を表 す混合水1kgあたりのエネルギーから見てみると (Fig. 2a), Lucky Strike 熱水フィールドの混合域に おいては、約40°C以下の温度領域では硫化水素酸化 酸素還元反応(本論では広義の硫黄酸化の代表として 扱う)で得られるエネルギーが最も高いことがわか る。また、この傾向は低温になればなるほど強まるこ とから,低温ほど硫黄酸化代謝を行う微生物の「居心 地の良さ」は上がると考えられる。一方, 40°C 以上 の温度領域では、好気的メタン酸化酸素還元反応が硫 黄酸化に匹敵、あるいは凌駕するエネルギーを獲得可 能である。このことから、好熱菌~超好熱菌生息領域 では、好気的メタン酸化微生物が硫黄酸化のそれと同 じくらい住みやすいことがわかる。次に、持続的に維 持可能なポピュレーションの規模を表すエンドメン バー熱水1kgあたりのエネルギーを見てみると (Fig. 2b), 40°C以下での硫黄酸化代謝によって維

(Fig. 2b),40℃以下での硫寅酸化代謝によって維持できるポピュレーションが圧倒的に大きいことがわかる。好気的メタン酸化も,それなりにポテンシャルの高さを示してはいるが,硫黄酸化のそれに比べると



Fig. 2 Potential metabolic energy available from chemolithoautotrophic reactions for each kilogram of mixing water (a) and endmember vent fluid (b) from the Lucky Strike hydrothermal field at the Mid-Atlantic Ridge as a function of temperature. Abbreviations : H_2S -ox = thiotrophic $(H_2S$ oxidizing) O_2 -reduction, H_2 -ox = hydrogenotrophic O_2 -reduction, CH_4 -ox = aerobic methanotrophy, Fe-ox = Fe(II)-oxidizing O_2 -reduction, SO_4 -red = hydrogenotrophic SO_4 -reduction, CH_4 -gen = hydrogenotrophic methanogenesis, AMO = anoxic methanotrophy with SO_4 -reduction, Fe-red = hydrogenotrophic Fe(III)-reduction.

最大1桁程度低い。さらに、その他の代謝について は、Lucky Strike 熱水フィールドではほとんど比べ ものにならないくらいに小さいことがわかる。一方、 40°C 以上の温度領域では硫黄酸化と好気的メタン酸 化によって維持可能なポピュレーションはほぼ同等に なるが、その他の代謝については低温の場合と同様に 非常に小さい。硫黄酸化あるいは好気的メタン酸化に よって得られるエネルギーは、超好熱菌生息領域では 極めて小さいのに対して、低温になればなるほど大き くなる。このことから、一般的な中央海嶺玄武岩型熱 水においては、低温での硫黄酸化反応が圧倒的に有利 であることがわかる。さらに、全温度領域に渡って も,硫黄酸化は常にエネルギー獲得のための第一選択 肢と成り得ることが示唆される。

Lucky Strike 熱水フィールドにおけるバーコー ディドパイロシーケンス法による微生物系統型群集解 析 (Flores et al., 2011) では, Epsilonproteobacteria 綱の系統型の優占が示唆されている。ただし、この微 生物系統型群集解析は定量性に乏しく、あくまで定性 的な群集組成の特徴を示すものであること、および培 養法による化学合成代謝の証拠が示されているわけで はないことに注意が必要である。Epsilonproteobacteria 綱内のバリエーションをより細かく見てみると, 硫黄酸化代謝も可能と考えられる Sulfurovum 属, Sulfurimonas 属や Nitratifractor 属と,水素酸化代 謝のみ可能な Caminibacter 属の系統型の出現頻度が 高い。Epsilonproteobacteria 綱以外の系統型では, Gammaproteobacteria 綱の出現頻度が高い。Gam*maproteobacteria* 綱内のバリエーションは, Methylococcaceae 科と Piscirickettsiaceae 科の系統型が優 占しており、これらは好気的メタン酸化に関与してい ると考えられる。一方,アーキアでは Desulfurococcaceae 科, Thermococcaceae 科, Deep-sea Hydrothermal Vent Euryarchaeotic II (DHVE-II), Thermofilaceae 科の系統型が卓越する。これらのアーキ

アの多くは従属栄養性と考えられるが,Lucky Strike 熱水フィールドの Desulfurococcaceae 科の系統型の 中には,水素酸化を行う独立栄養微生物種が存在して いる可能性はある。

硫黄酸化を可能な代謝の一つとする Epsilonproteobacteria 綱の系統型の優占は、あらゆるタイプの深 海熱水においても共通する現象として知られている が、上述の代謝エネルギー計算の結果と整合的であ る。また、好気的メタン酸化を行う Gammaproteobacteria 綱系統型の出現頻度の高さも、好気的メタ ン酸化が硫黄酸化に次いでエネルギー的に有利である (40°C以上では匹敵あるいは凌駕する)という計算 結果と整合的であると言える。一方、代謝エネルギー 計算では、水素酸化酸素(硝酸)還元反応はいかなる 温度でも大きなエネルギーを生み出せないことが示唆 されている。にもかかわらず、水素酸化を行うと考え られるバクテリアおよびアーキアが検出されるのは、 一見矛盾した結果に見える。しかし, Lucky Strike フィールドの熱水の H₂濃度にはベント毎のバリエー ションが非常に大きいことが知られており(Charlour et al., 2000), このことが水素酸化微生物の活動に影 響を与えている可能性がある。計算に用いたベントの H₂濃度は約70 mmol/kg だったのに対して,他のベン トでは最大で一桁高い濃度が観測されている。また, 同じベントにおいても,観測されるH₂濃度は時間と 共に大きく変化している(Charlour *et al.*, 2000)。こ のことから,水深の浅い(1600~1700 m 程度)Lucky Strike フィールドでは,大規模な熱水の沸騰が起き ていることが示唆される(Charlour *et al.*, 2000)。そ して,熱水に見られる大きなH₂濃度の変動は,この 沸騰によるベイパー成分に富んだ熱水への気相の濃集 によると考えることができる(中村・高井, 2009)。

3.1.2 マントルかんらん岩熱水系 マントルかん らん岩熱水系の代表として,ここでは大西洋中央海嶺 の Rainbow 熱水フィールドを扱う。マントルかんら ん岩を基盤とする熱水は,玄武岩に伴う中央海嶺熱水 系で観測されている熱水と比べて,さらに際立って 高い Ha濃度で特徴づけられ,その他にも高い CH4, CO 濃度と低い Si, HaS 濃度を特徴とする (Table 2)

(Charlou *et al.*, 2002; Douville *et al.*, 2002)。高い H₂濃度は,かんらん岩が蛇紋石化する際に,カンラ ン石中の Fe^{2+} を磁鉄鉱へと酸化する反応が発生する ことによると考えられている。CH₄や CO といった還 元型炭素が多くなるのは,第一義的にはこの高い H₂ 濃度(低い酸素分圧)によるものであると言える。ま た,低い H₂S 濃度に関しては,H₂濃度の上昇に伴っ て Magnetite-Pyrrhotite によってバッファーされる 溶液の H₂S 濃度が低くなるためであると考えること ができる(中村・高井, 2009)。一方,Si 濃度が低い のは,カンラン石一蛇紋石反応が溶液の Si を低く抑 えるためである(中村・高井, 2009)。なお,Rainbow フィールドの熱水は24.1 mM という非常に高い Fe 含 有量を持っているのが特徴であるが,その原因は良く わかっていない。

Fig. 3に Rainbow フィールドにおける熱水―海水 混合に伴う各代謝反応の最大獲得可能エネルギー量の 変化を示した。Rainbow フィールドの特徴は,何と 言ってもその高い H₂濃度を反映して,嫌気的水素消 費反応のエネルギーポテンシャルが高いことである。 特に,水素酸化二酸化炭素還元メタン生成と水素酸化 硫酸還元によって得られるエネルギーは,突出して高 い。Fig. 3a で「居心地の良さ」を比較してみると, これらの代謝反応は高温ほど多くのエネルギーを獲得 することが可能であり,30°C 以上では他の反応を圧 倒している。また,同じく嫌気的な反応である嫌気的



Fig. 3 Potential metabolic energy available from chemolithoautotrophic reactions for each kilogram of mixing water (a) and endmember vent fluid (b) from the Rainbow hydrothermal field at the Mid-Atlantic Ridge as a function of temperature. Abbreviations are the same as in Fig. 2.

メタン酸化硫酸還元反応も、約100°C 以上の温度領域 においては、他の好気的な反応と同等もしくはそれ以 上のエネルギーを獲得できる。これは、Rainbow 熱 水の CH4の多さを反映したものである。嫌気的反応 では唯一、水素酸化鉄還元反応のみがまったくエネル ギーを取れないが、これは熱水にも海水にも電子受容 体である Fe³⁺がほとんど含まれていないためであ る。もし、酸化されたチムニー表面などの固相の関与 する系を考えると結果は変わる可能性があるが、今回 は固相との反応については触れない。

一方の好気的反応について見てみると、多くの温度 条件において、嫌気的反応の圧倒的なポテンシャル (特にメタン生成と硫酸還元)に比べて、低いエネル ギーしか獲得することができない。しかし、30℃以 下では嫌気的反応のエネルギーポテンシャルは急激に 低下し、好気的反応のポテンシャルが嫌気的反応のそ れを逆転する(Fig. 3a)。反応の内訳を見てみると、 カンラン岩に伴う熱水の高い H₂組成を反映して、水 素酸化酸素還元反応のエネルギーポテンシャルが最も 卓越する。また,同じく CH₄の濃度の高さを反映し た好気的メタン酸化酸素還元反応のポテンシャルも, かなり高くなっていることがわかる。一方,玄武岩型 熱水では圧倒的な存在感を示した硫化水素酸化酸素還 元反応は,カンラン岩型熱水の低い H₂S 組成を反映 して,上記の2種類の代謝反応に比べて低いエネル ギーポテンシャルしか持たない。ただし10°C 以上の 温度領域では,ほぼ玄武岩熱水に匹敵するエネルギー ポテンシャルを維持しており,嫌気的反応や水素・メ タン酸化反応に相対的には押されているとはいえ,決 してかんらん岩に伴う熱水が硫黄酸化代謝生物にとっ て居心地が悪いわけではない。

エンドメンバー熱水1 kg あたりのエネルギーで見 てみると(Fig. 3b), 玄武岩に伴う熱水と同様に, 低 温(20°C以下)での好気的反応(水素酸化酸素還元 反応、好気的メタン酸化酸素還元反応、硫化水素酸化 酸素還元反応)が相対的に大きなエネルギーポテン シャルを示す。また、約10°C以下の条件では Rainbow 熱水の高 Fe 濃度を反映して鉄酸化酸素還元反応 が硫化水素酸化反応に匹敵するエネルギーポテンシャ ルを持つ。一方,高いH₂濃度を反映して圧倒的な「居 心地の良さ」を示した嫌気的反応であるが、エンドメ ンバー熱水1 kg あたりのエネルギーで見てみると, 好気的反応にはかなわないことがわかる (Fig. 3b)。 これは、嫌気的反応が海水/熱水混合比の低い(熱水 成分の濃い)高温領域でのみエネルギーポテンシャル が高く、海水/熱水混合比の高い(熱水成分の薄い) 低温領域では重要な基質である H₂が枯渇して急激に そのポテンシャルが低くなるために,熱水1 kg あた りのエネルギー量が伸びないことに起因する。ただ し、同量のバイオマスを生産するために必要なエネル ギーの量は、好気性生物の方が嫌気性生物よりも数倍 以上大きいことが知られている(Heijnen and van Dijken, 1992; McCollom and Amend, 2005)。そのた め、この結果をもって嫌気的反応に支えられたポピュ レーションが好気的反応のそれに比べて小さいとは, 一概には言えない。いずれにしても、好気的代謝反応 の卓越する玄武岩型熱水ではほとんどエネルギーと取 れなかった好熱~超好熱菌生息領域において、嫌気的 代謝反応によって定常的にエネルギーを取れる点は注 目に値する。これは、好気的反応が熱水の割合の多い 高温の領域で、重要な反応基質である O₂が不足する ために反応を起こせなくなるのに対して、嫌気的反応 に必須の基質である H₂は,熱水割合が高まるほど濃

度が高くなるからである。すなわち,高温条件におい てそれなりのポピュレーションを維持するためには, 嫌気的反応が圧倒的に有利であり,またその際に H₂ に富んだ熱水の供給が重要な鍵になることがわかる。

実際に、バーコーディドパイロシーケンス法による 微生物系統型群集解析によって Rainbow 熱水フィー ルドで観察される最も出現頻度が高い微生物系統型 は、メタン生成アーキアであった (Flores et al., 2011)。これは、30°C以上の温度領域において、水 素酸化二酸化炭素還元メタン生成反応のエネルギーポ テンシャルが水素酸化硝酸還元反応と共に他を圧倒し て高いこと(Fig.3a, b)と非常に整合的な結果であ ると言える。このような超マフィック岩の関与した H₂に富んだ熱水系においてメタン生成アーキアが優 占することは、 中央インド 洋海嶺の Kairei 熱水 フィールドにおける高井らの研究 (Takai et al., 2004)によってすでに明らかにされている。そして, そのような生態系は Hyperthermophilic Subsurface Lithoautotrophic Microbial Ecosystem (Hyper SLiME)と名付けられ、超マフィック岩に伴う熱水 に普遍的に存在していることが予言されている

(Takai et al., 2006b)。Flores et al. (2011)の結果 は、このTakai らの予言の正しさを証明したものと 言う事ができよう。メタン生成以外のアーキアとして は、Desulfurococcaceae 科、Thermococcaceae 科、Archaeoglobaceae 科系統型が卓越する。Desulfurococcaceae 科の構成系統型としては、Lucky Strike フィールドと異なり水素酸化硫黄還元を行うStaphylothermus 属が優占している。また、Archaeoglobaceae 科の主要構成系統型であるArchaeoglobus 属も 水素酸化硫酸還元を行う菌である。バクテリアでは、 Epsilonproteobacteria 綱系統型が優占するベント と、Epsilonproteobacteria 綱系統型が優占するベント と、Epsilonproteobacteria 綱系統型が優占するベントがあ

a。Epsilonproteobacteria 綱として優占している系 統型は、水素酸化や硫黄酸化による化学合成エネル ギー代謝が可能なSulfurovum 属、Sulfurimonas 属 やNitratifractor 属と、水素酸化依存的なCaminibacter 属であり、Gammaproteobacteria 綱として優 占している系統型は、メタン酸化を行っていると考え られるMethylococcaceae 科とPiscirickettsiaceae 科 メンバーである。他に、出現頻度は低いものの水素酸 化硫酸還元を行うことができると考えられるThermodesulfobacterium 属 や、Desulfonauticus 属系統 型も確認されている。

Fig. 3を見れば明らかなように,H₂に富んだ熱水で は水素酸化硫酸還元反応によってもメタン生成反応に 優るとも劣らないエネルギーを得ることができる。そ のため,この反応を使ってエネルギーを獲得する系統 型の出現頻度や多様性が大きいことは、シミュレー ションの結果と整合的であると言える。実際,硫酸還 元とメタン生成に関しては,その鍵酵素の遺伝子であ る dissimilatory sulfite reductase large subunit gene

(dsrA) や methyl-CoM reductase large subunit gene (mcrA) の遺伝子コピー数が定量されており (Flores et al., 2011), 微生物群集における硫酸還元 菌とメタン生成菌の優占が確認されている。また, Rainbow フィールドでは熱水の高い CH4濃度を反映 して好気的メタン酸化反応のエネルギーポテンシャル も高い(特に30°C以下)。そのため、好気的メタン酸 化代謝を行うと考えられる Gammaproteobacteria の 系統型の出現頻度が高いことも理論の予測と一致した 結果であると言える。さらに、30°C以下の温度領域 においては水素酸化酸素還元が最もエネルギー的に有 利な代謝となるほか、硫化水素酸化反応のエネルギー ポテンシャルについても決して玄武岩に伴う熱水に比 べて著しく劣っているわけではない。そのため、これ らの代謝を行う Epsilonproteobacteria 綱系統型の出 現頻度の高さについても、整合的であると言える。

3.2 島弧—背弧熱水系

島弧―背弧系の海底熱水活動は、中央海嶺のそれと 比べて化学組成の多様性に富んでいることが知られて いる (Ishibashi and Urabe, 1995; Gamo et al., 2006)。この原因としては、(1) 基盤となる岩石の化 学組成が多様であること、(2) マグマからの揮発性 成分の混入が顕著であること、(3)熱水系の存在す る水深が多様であることなどがあげられる。そのた め、島弧―背弧熱水系の化学的特徴を一意に決めるの は非常に難しい。ただし、これまでデータが公表され ている複数の島弧―背弧熱水系を概観してみると、極 端にH₂SやCO₂に富んでいるものや堆積物の関与が あるものを除けば、全体的には中央海嶺熱水系に比べ て若干 pH が低く、より重金属に富み、酸素分圧が高 めであるという、非常に大まかな傾向を見出すことは できそうである (Ishibashi and Urabe, 1995; Gamo et al., 2006; Takai et al., 2008, 2009; Mottl et al., 2011)。そこで、ここではそのような傾向を持つ熱水 系のひとつである Lau 海盆の Mariner フィールド

(Table 2)を例として, 島弧—背弧熱水系の傾向を 見てみたい。このような島弧—背弧熱水系の化学的特 徴は, マグマからの SO₂ガスの混入でシンプルに説明 することができる。というのは, SO₂ガスの熱水への 混入は, 酸素分圧の上昇と pH の低下をもたらし, さ らにその pH の低下が劇的な重金属濃度の上昇をもた らすからである(中村・高井, 2009)。このようなガ ス成分が外部から混入しうるような開放系では, 水— 岩石反応とガスの溶解反応が複雑に絡みあうために, 実際の熱水組成は時間的にも空間的にも非常に大きな バラつきを示すと考えられる。

「居心地の良さ」を表す混合水1 kg あたりのエネ ルギーを見ると (Fig. 4a),嫌気的反応は,Mariner フィールドの混合域ではほとんどエネルギーを取れな いことがわかる。これは,Mariner フィールドの熱 水の低い H₂濃度を反映したものである。また,同じ く低 H₂濃度とそれに対応した低 CH₄濃度のせいで, 好気的な水素酸化およびメタン酸化についても,高い

「居心地の良さ」は望めないことがわかる。一方、比 較的豊富に存在する H₂S を利用した硫黄酸化生物の 居心地は良好なのに加えて、同じく濃度の高い Fe を 用いた鉄酸化酸素還元反応も、低温において比較的大 きなポテンシャルを持っている。維持可能な群集の潜 在的バイオマスの大きさを表す熱水1kgあたりのエ ネルギーを見てみると (Fig. 4b), Lucky Strike フィールド同様、硫化水素酸化酸素還元反応が大きな ポテンシャルを持っていることがわかる。この硫黄酸 化のエネルギーポテンシャルは、低温ほど大きくな り,約20°C以下では他の反応を圧倒している。さら に, Lucky Strike とは異なり, Mariner フィールド の熱水はその高い Fe 濃度を反映して、低温での鉄酸 化反応のポテンシャルが比較的大きいという特徴もあ る。一方,H₂とCH₄の濃度が低い Mariner フィール ドの熱水は嫌気的代謝反応および好気的メタン酸化反 応のポテンシャルがほとんど無い。そのために、生物 は硫黄酸化および鉄酸化反応以外でエネルギーを獲得 する事が非常に難しいことがわかる。

Takai et al. (2008) によると, Mariner フィール ドにおける培養による解析において優占する独立栄養 微生物には, Aquifex 属, Persephonella 属, Sulfurimonas 属が含まれている。これらは, いずれも代謝 に硫黄酸化反応を使う微生物である。また, 培養に依 存しない遺伝子解析の結果には, Lucky Strike フィー ルドとの類似性が認められる。例えば, 多くのチム



Fig. 4 Potential metabolic energy available from chemolithoautotrophic reactions for each kilogram of mixing water (a) and endmember vent fluid (b) from the Mariner hydrothermal field at the Lau Basin as a function of temperature. Abbreviations are the same as in Fig. 2.

ニーにおいて Epsilonproteobacteria 綱系統型の優占 が顕著であり、その系統型組成もよく似ている。 Takai et al. (2008) によって示されたこれらの微生 物の多くは、硫黄酸化反応と水素酸化反応の両方を代 謝に使える可能性があり注意が必要であるが、このよ うな硫黄酸化代謝の可能な微生物種の優占は、少なく とも Mariner 熱水フィールドにおいて硫黄酸化が最 も有利なエネルギー代謝であることと整合的であると 言える。一方, Gammaproteobacteria 綱の系統型の 出現頻度は低く, Lucky Strike に出現したメタン酸 化を行うタイプの系統型は検出されなかった。これ は, Mariner フィールドの熱水に CH4が少なく, メ タン酸化によってほとんどエネルギーを獲得できない ことと整合的である。ただし, Mariner フィールド における熱水のCH4の炭素安定同位体比組成から は、海底下の好気的メタン酸化の活動が強く示唆され ている (Takai et al., 2008)。このことから, 噴出熱 水を用いた本研究の結果が、海底下に存在する微生物 生態系の実態を完全には反映しきれていない可能性が 示唆される。そのため、今後掘削などのより直接的な 手法で海底下微生物生態系にアプローチする必要もあ るかもしれない。シミュレーションの結果からは、 Mariner フィールドでは鉄酸化酸素還元反応のエネ ルギーポテンシャルが、硫黄酸化に次いで高いことも 示されていた (Fig. 4)。しかし,残念ながら Mariner フィールドにおいて、典型的な鉄酸化酸素還元代謝を 行うと考えられる微生物系統型の存在は検出されてい ない(Takai et al., 2008)。この原因として以下の2つ が考えられる。一つは未知の鉄酸化菌の存在を見逃し ている可能性である。これまでに海底熱水系で知られ ている鉄酸化代謝を持つ微生物種は、わずかに Zetaproteobacteria 綱の Mariprofundus ferooxydans と Alphaproteobacteria 綱のいくつかの種だけであ り、恐らくまだ多くの未知の鉄酸化菌が存在している はずである。例えば, Mariner フィールドに認めら れる Nitrospirae 綱および Marine Benthic Group E (MBGE)の系統型は、鉄水酸化物に富んだ環境に おいて高頻度に出現する傾向があり(Suzuki et al., 2004; Takai et al., 2008), 鉄酸化酸素還元代謝を 行っている可能性がある(Takai and Nakamura, 2010)。もう一つは、観測から漏れてしまっている可 能性である。鉄酸化代謝で維持できると考えられる生 態系の規模は、硫黄酸化のそれに比べると明らかに小 さく,より低温領域でないとそれなりの規模の生態系 を維持することができない可能性が高い(Fig. 4b)。 もしそうであるならば、鉄酸化代謝によるポピュレー ションは低温の染み出しのような場にのみ存在する可 能性が高く、活動的なチムニーをターゲットとする従 来の観測からは漏れてしまっている可能性があると言 える。

3.3 堆積物の関与する熱水系

もう一つ特徴的な組成の熱水が観察される場とし て,堆積物の関与する熱水系を考えてみたい。堆積物 の関与の有無は,前述の中央海嶺系および島弧一背弧 系といったテクトニックセッティングとは直接関係が 無く,主に熱水活動域が堆積物の供給源となる陸に近 いかどうかによって決まる。そのため,堆積物の関与 する熱水系には中央海嶺系に属するもの(例えば,

Juan de Fuca 海嶺)と島弧—背弧系に属するもの(例 えば、沖縄トラフ)の両方が存在している。いずれの テクトニックセッティングにおいても、堆積物の関与 した熱水系に共通する特徴として高い CH_4 , NH_3 濃度 と同じく高い pH が挙げられる (German and Von Damm, 2004)。ここでは、日本人に馴染みが深く、 熱水化学および生物学のデータも豊富に揃っている沖 縄トラフ伊平屋北フィールド(Table 2)を例として、 堆積物関与型熱水系の検討を行う。堆積物関与型熱水 の高い CH4濃度の原因については、主として堆積物 中の有機物の熱分解、もしくは堆積物中の微生物活動 によるメタン生成が考えられている(Lilley et al., 1993)。熱水中の CH4の起源については, 最近興味深 い論文が出されているので(川口・土岐, 2010),詳 しく知りたい方はそちらを参照されたい。NH₃に関し ても、基本的にはCH4と似たようなプロセスである 堆積物の熱分解もしくは堆積物中の微生物による分解 によってもたらされる可能性が高いと考えられている (Lilley et al., 1993)。さらに、このような堆積物の 関与によって NH₃を多く含む熱水には,NH₃/NH₄⁺に よる pH バッファー反応が働くために、熱水の pH が 高まると考えられる (German and Von Damm, 2004)。

伊平屋北フィールドの熱水では、堆積物の関与によ る高濃度のCH₄を反映して、ほぼすべての温度領域 でメタン酸化代謝反応のエネルギーポテンシャルが卓 越している (Fig. 5a)。より細かく見ていくと、約80 °Cより高温側では,嫌気的反応であるメタン酸化硫 酸還元反応のエネルギーが卓越するのに対して、それ より低温側では、好気的反応であるメタン酸化酸素還 元反応のエネルギーが卓越する。6°C以下になっては じめて,硫化水素酸化酸素還元反応のエネルギーが, 好気的メタン酸化反応のそれを僅かに上回る。ただ し、これは決して硫黄酸化のポテンシャルが低いこと を意味しているわけではないことに注意する必要があ る。堆積物の関与する伊平屋北フィールドの熱水にお いても、H2S 濃度は他の熱水系と比べて低いわけでは なく,硫黄酸化によるエネルギーも他の熱水系同様十 分に高い。しかし、それにも増してメタン酸化のエネ ルギーポテンシャルが高いのである。なお、硫黄酸化 と好気的メタン酸化のエネルギーポテンシャルは全温 度領域で大体拮抗している。維持可能なポピュレー ションを表すエンドメンバー熱水1kgあたりのエネ ルギー(Fig.5b)で見てみても,硫黄酸化と好気的 メタン酸化によるポテンシャルは低温ほど高く、約40 °C 以下では他を圧倒している。一方,高温において は、嫌気的メタン酸化が約80°C以上で最も高いポテ ンシャルを示す代謝となる。ただし、低温での上記2 つの好気的反応に比べると、その最大のエネルギーポ

291



Fig. 5 Potential metabolic energy available from chemolithoautotrophic reactions for each kilogram of mixing water (a) and end member vent fluid (b) from the Iheya North hydrothermal field at the Okinawa Trough as a function of temperature. Abbreviations are the same as in Fig. 2.

テンシャルは数倍~数十倍程度小さい。

伊平屋北フィールドにおいて観察される微生物に は、まず他の熱水系同様に硫黄酸化および水素酸化代 謝を行う Sulfurimonas 属, Sulfurovum 属, Nitratifractor 属, Persephonella 属, Aquifex 属が含まれて いる (Nakagawa et al., 2005)。これは、シミュレー ションにおいてすべての温度領域で、メタン酸化酸素 還元と拮抗しているとはいえ、硫黄酸化が最も有力な 代謝の選択肢の一つとなっていることと矛盾しない。 また、メタン酸化酸素還元代謝を行っている可能性の ある Gammaproteobacteria 綱系統型が、かなりの出 現頻度で存在している。これも、メタン酸化反応のエ ネルギーポテンシャルが硫黄酸化に匹敵するほど高い 伊平屋北熱水の化学的特徴と調和的である。一方、伊 平屋北フィールドでは硫黄酸化のほかに、嫌気的水素 酸化代謝を行うと考えられる Nitratiruptor 属, Archaeoglobus 属, Nautiliales 属も優占しており, さ らには Rainbow フィールドにのみ見られた,水素酸 化二酸化炭素還元メタン生成を行う Methanococcales

目メタン菌も培養されている(Nakagawa et al., 2005)。この結果は、全温度領域にわたってこれらの 代謝にほとんど競争力が無いとするシミュレーション の結果とは矛盾している。実は、伊平屋北フィールド でも熱水の沸騰が起こっていることが確認されてお り、沸騰によるベイパー成分に富んだ熱水へのH₂の 濃集が十分に考えられる場である(Nakagawa et al., 2005)。事実、よりベイパー成分に富んだ熱水を噴出 するチムニーほど、H₂を食べる嫌気的な代謝を行う 微生物のポピュレーションが増大することが報告され ている(Nakagawa et al., 2005)。なお、現在公表さ れている伊平屋北フィールドの熱水のH₂濃度は、最 もベイパー成分に富んだものでも0.346 mmol/kg

(Takai and Nakamura, 2010) と,一般的な中央海 嶺玄武岩型熱水と大きく変わらない。しかし,沸騰に よる H_2 の濃集は, Lucky Strike や東太平洋海膨のい くつかの熱水系で観察されているように,同一チム ニーにおける時間変動も大きい (Lilley *et al.*, 1993; Charlou *et al.*, 2000)。したがって,伊平屋北フィー ルドのベントにおいても,より高濃度の H_2 を含んだ 熱水が噴出する時期がある(あった)可能性は十分に 考えられる。

伊平屋北熱水フィールドの最も注目すべき重要な特 徴は、その CH₄含有量の高さ故に、約80°C より高温 の領域で嫌気的メタン酸化硫酸還元反応のエネルギー ポテンシャルが、すべての代謝反応の中で最も大きく なることである (Fig. 5b)。これは, 恐らく堆積物の 関与する熱水系以外では見られない特徴であろう。た だし、熱水噴出孔周辺における好熱あるいは超好熱性 の嫌気的メタン酸化代謝微生物が、これまで培養され た例はない。この原因が、そもそも好熱性の嫌気的メ タン酸化菌は存在しないからなのか、それとも存在は しているけどその難培養性ゆえに未だ検出されていな いからなのかを判定するのは、現時点では難しい。し かし近年,沖縄トラフと同様に堆積物と熱水活動が共 存する場に存在する、カリフォルニア湾の Guaymas Basin において、好熱性の嫌気的メタン酸化アーキア の存在が示唆されている (Holler et al., 2011)。今 後、沖縄トラフの熱水フィールドにおいても、同様に 好熱性の嫌気的メタン酸化微生物の存在が明らかにな る可能性は大きいと考えられる。

海底熱水系において「熱水—生命」化学 相互作用を支配する基本原理

本章では、これまでに述べた各ケーススタディの結 果に加え、さらに各テクトニックセッティングにおい て現在公表されている熱水化学データ(Table 2)も 用いて,海底熱水系の「熱水-生命」化学相互作用を 支配する基本原理について、考察してみたいと思う。 まず押さえておきたい最も普遍的な特徴は、全ての熱 水系において硫化水素酸化酸素還元(広義には硫黄酸 化)反応が持つ一様で高いエネルギーポテンシャルで ある。極端に H₂が多く H₂S の少ない,超マフィック 岩型熱水である Logatchev フィールドや Rainbow フィールドでさえ、最大二桁近く濃度の高い他の熱水 フィールドに比べて「居心地の良さ」はほとんど変わ らない(Fig. 6a)。期待される生態系の規模も、低温 (25°C以下) でのみわずかに低下するものの, それ以 上の温度領域ではやはり全く変化しない(Fig. 6b)。 これは、ほとんど全ての熱水系において、高い濃度の H₂S が定常的に供給されていることによる。例えば, これまでに確認されている熱水系において、1 mmol/ kg 未満の H₂S 濃度をもつものは非常に少なく、多く は1~10 mmol/kg の範囲に入る (German and Von Damm, 2004; Gallant and Von Damm, 2006)。これ は、後述する H₂ (0.01~10 mmol/kg) や CH₄ (0.001 ~10 mmol/kg)と比べて非常に狭く、なおかつ高濃 度である。さらに、最低濃度が約1 mmol/kg という のは、重要な意味がある。海水/熱水比は、熱水エン ドメンバーの温度が350°C とすると85~125°C で約1 ~3, 45~80°C で約3~7, 25~45°C で約7~14, < 25°Cでは>14である。海水のO₂濃度は約0.1 mmol/ kgであるため、H₂SとO₂が1:2の割合で反応する硫 化水素酸化酸素還元反応の場合、単純なマスバランス だけを考えても85~125°Cで0.05~0.15 mmol/kg, 45~80°C ~ 0.15~0.35 mmol/kg, 25~45°C ~ 0.35 ~0.7 mmol/kg 以上の H₂S は存在しても O₂が足りな いために酸化することができず、反応に関与できな い。唯一,海水/熱水比の高い<25°Cでのみ十分な O₂を供給できるために、H₂S 量に応じた獲得エネル ギーの上昇を観測することができる。このことは、ほ ぼ全てのタイプの海底熱水系において、H₂S は海水の O2に対して十分に存在しているために、H2S 濃度の バリエーションがそれを使う生物に与える影響は、プ ルームなどの一部の低温環境を除けば、ほとんど無い



Fig. 6 Potential metabolic energy available from thiotrophic (H₂S-oxidizing) O₂-reduction for each kilogram of mixing water (a) and endmember vent fluid (b) at the temperature ranges of < 25, 25-45, 45-80, and 80-125°C as a function of H₂S concentrations in the end-member hydrothermal fluid. The temperature ranges of < 25, 25-45, 45-80, and 80-125°C generally correspond to psychrophilic, mesophilic, thermophilic, and hyperthermophilic microbial components, respectively.

> Abbreviations: MOR (basalt) = mid-ocean ridge basalt-hosted hydrothermal vent sites including Lucky Strike (Mid-Atlantic Ridge), TAG (Mid-Atlantic Ridge), Edmond (Central Indian Ridge), and EPR 21°N (East Pacific Rise) hydrothermal fields, MOR (ultramafic) = mid-ocean ridge ultramafic rocks -hosted hydrothermal vent sites including Rainbow (Mid-Atlantic Ridge), Logatchev (Mid-Atlantic Ridge), and Kairei (Central Indian Ridge) hydrothermal fields, IA & BAB = island arc and back-arc basin hydrothermal vent sites including Mariner (Lau Basin) and NW Caldera (Kelmadec Arc) fields, Sed. Covered = sediment-covered hydrothermal vent sites including Iheya North field (Okinawa Trough).

293

ことを示唆している。逆に言えば、熱水のタイプに関わらず中温から低温域においては、硫黄酸化が常にエネルギー的に最も有利な代謝の一つであるとも言えよう。

H₂Sと共に注目すべきは、H₂の影響の大きさとそ の汎用性である。H₂濃度はH₂Sと異なり、熱水系ご とのばらつきが非常に大きい(Fig. 7)。例えば、一 般的な中央海嶺玄武岩熱水系では1 mmol/kg 未満で ある場合が多く、島弧の熱水系ではそれと同等か、さ らに一桁程度少ない。それに対して、堆積物が関与す る熱水系では数 mmol/kg の熱水も複数観測されてお り、超マフィック岩に伴うの熱水に至っては10 mmol /kg 以上の熱水も珍しくない。嫌気的代謝反応の多く は電子供与体として H₂を使うため、その影響は好気 的代謝である水素酸化酸素還元はもちろん、ほとんど 全ての嫌気的代謝にもおよぶ。そのため、熱水の H₂ 濃度の変化は、それを利用する化学合成微生物の種類 や種組成、そしてそのポピュレーションに極めて鋭敏 に反映されるはずである。これは、熱水系ごとの変化 に乏しい上に、基本的に硫黄酸化反応にしか影響をお よぼさない H₂S とは対照的な特徴であると言える。 例えば,水素酸化酸素還元反応では,硫化水素酸化の 場合と同様に約1 mmol/kg 以上では低温(<25°C) を除いてエネルギーポテンシャルが頭打ちになる。一 方で、海底熱水系の主要な部分を占める1 mmol/kg 以下の熱水系においては、H2量の変化が水素酸化酸 素還元型の生物に直接的かつ大きな影響をおよぼすこ とが示唆される (Fig. 7a, b)。嫌気的な反応ではこの 傾向はさらに顕著であり,水素酸化二酸化炭素還元メ タン生成 (Fig. 7c, d) や水素酸化硫酸還元反応 (Fig. 7e, f) においては、すべての H2濃度領域において、 H₂量の変化はこれらの微生物の一次生産やバイオマ ス,活性に大きな影響を与えるはずである。事実,こ の直接的な相関はメタン生成菌の培養可能なポピュ



Fig. 7 Potential metabolic energy available from hydrogenotrophic O_2 -reduction (a, b), hydrogenotrophic methanogenesis (c, d), and hydrogenotrophic SO_4 -reduction (e, f) for each kilogram of mixing water (a, c, e) and end-member vent fluid (b, d, f) at the temperature ranges of < 25, 25-45, 45-80, and 80-125°C as a function of H₂ concentrations in the end-member hydrothermal fluid. The temperature ranges of < 25, 25-45, 45-80, and 80-125°C as a function of H₂ concentrations in the end-member hydrothermal fluid. The temperature ranges of < 25, 25-45, 45-80, and 80-125°C generally correspond to psychrophilic, mesophilic, thermophilic, and hyperthermophilic microbial components, respectively. Abbreviations are the same as in Fig. 6.

レーション(つまり現場一次生産力やバイオマス)と 熱水の H₂濃度においては明瞭に確認することができ る(Takai and Nakamura, 2010, 2011)。

H₂ほどの影響力はないものの, CH₄も熱水系ごとの バリエーションが, 島弧―背弧系熱水の nmol/kg オー ダーから超マフィック岩型あるいは堆積物関与型熱水 の mmol/kg オーダーまで, 極めて幅広い。また, その 影響は少なくとも好気的(Fig. 8a, b)および嫌気的

(Fig. 8c, d) メタン酸化反応には,濃度の違いに比例しておよんでいると考えられる。CH4の濃度は,超マフィック岩型と堆積物関与型の熱水で高い傾向がある(Fig. 8)。これらのCH4の起源としては,前者は強還元(高H2濃度)条件下での無機的なCO2還元,後者は堆積物の熱分解,もしくは堆積物中の微生物によるメタン生成が考えられる(川口・土岐, 2010)。

もちろん, CH₄を利用する生物にとって CH₄の起源の 違いによる影響は無いと考えられる。しかし, 超マ フィック岩に伴う熱水では, 高 CH₄濃度と高 H₂濃度 が基本的にはセットになっている。そのため, CH₄の 恩恵は全温度領域で, H₂のより広範な代謝に及ぼす 顕著な影響にかき消されてしまう可能性がある (Fig. 3)。一方, 堆積物関与型の熱水の場合, 基盤 が超マフィック岩で無い限りは, CH₄は基本的に他の 元素とは無関係に濃集するために, CH₄の効果はより 顕著となる可能性が高い。事実, 堆積物の関与する沖 縄トラフの伊平屋北熱水フィールドでは, ほとんどの 温度領域で, 好気的・嫌気的両メタン酸化反応のエネ ルギーポテンシャルの高さが際立っている (Fig. 5)。

295

上記3つに加えて,もう一つ注目すべきものとして 鉄酸化酸素還元反応が挙げられる。海底熱水系におけ



Fig. 8 Potential metabolic energy available from aerobic methanotrophy (a, b) and anoxic methanotrophy with SO₄-reduction (c, d) for each kilogram of mixing water (a, c) and end-member vent fluid (b, d) at the temperature ranges of < 25, 25-45, 45-80, and 80-125°C as a function of CH₄ concentrations in the end-member hydrothermal fluid. The temperature ranges of < 25, 25-45, 45-80, and 80-125°C generally correspond to psychrophilic, mesophilic, thermophilic, and hyperthermophilic microbial components, respectively. Abbreviations are the same as in Fig. 6.

研

る Fe^{2+} 濃度のバリエーションは, H_2 や CH_4 同様非常 に幅広い (German and Von Damm, 2004)。特に, 島弧—背弧の熱水系は SO_2 ガスの混入の影響で熱水に 多量の H^+ が供給されるために, Fe^{2+} をはじめとする 重金属の濃度が高くなる傾向がある。鉄酸化反応は, Fe^{2+} の単位モル量あたりのエネルギー発生量が, H_2S や H_2 , CH_4 のそれに比べて数倍程度低い。しかし, 熱水エンドメンバーに数 mmol/kg 以上の Fe^{2+} 含有量 があれば, 少なくとも45°C 以下の低温では他の代謝 に匹敵する大きなエネルギーポテンシャルを示す

(Fig. 9)。そのため、Fe²⁺の含有量が高い島弧—背 弧熱水系や一部の中央海嶺熱水系においては、低温領 域に鉄酸化酸素還元代謝を行う生態系があっても不思 議ではない。とりわけ島弧─背弧の熱水系では,Fe²⁺ 濃度の上昇をもたらすマグマからのSO₂ガスの混入 が、熱水の酸素分圧を上げる(H2濃度を下げる)作 用ももたらすために(中村・高井, 2009), 嫌気的代 謝が極めて不利な場合が多いと考えられる。さらに, 堆積物が関与しない限りは、H₂濃度の低さを反映し て CH₄の含有量も少なくなり、メタン酸化代謝によ るエネルギーも低いレベルに留まる。そのため、硫黄 酸化以外の代謝の選択肢は少なく、鉄酸化酸素還元反 応の競争力が、少なくとも相対的には高いと言える (Fig. 4)。一方で、中央海嶺系の熱水では、Fe²⁺濃 度と酸素分圧の上昇に直接的な関係は無いと考えられ る。したがって, Rainbow フィールドの例で見られ るように、Fe²⁺濃度と共にH₂濃度も高い熱水系で は、鉄酸化酸素還元反応のエネルギーポテンシャルの 上昇以上に、他の多くの好気的・嫌気的代謝反応のポ テンシャルも大きく上昇する。そのために、鉄酸化代 謝の競争力は少なくとも相対的には高まらないか、む しろ低くなってしまう (Fig. 3)。すなわち, Fe²⁺濃 度上昇が熱水生態系にもたらすインパクトは、中央海 嶺熱水系と島弧―背弧熱水系で異なる可能性が高いと 考えられる。

熱水の化学的多様性とそれに対する生物の応答を, 化学というツールによって論理的に記述して理解する というのは,生物地球化学の大きな目標の一つであ る。前章において示したように,個々の熱水フィール ドにおけるそのような試みは,近年いくつかの先駆的 な研究によって手が付けられつつある(Nakagawa *et al.*, 2005; Takai *et al.*, 2008; Nunoura and Takai, 2009; Takai and Nakamura, 2010, 2011; Flores *et al.*, 2011)。一方で,本章で示したような全海底熱水



Fig. 9 Potential metabolic energy available from Fe(II)-oxidizing O_2 -reduction for each kilogram of mixing water (ar) and end-member vent fluid (b) at the temperature ranges of < 25, 25-45, 45-80, and $80-125^{\circ}C$ as a function of Fe concentrations in the end-member hydrothermal fluid. The temperature ranges of < 25, 25-45, 45-80, and $80-125^{\circ}C$ generally correspond to psychrophilic, mesophilic, thermophilic, and hyperthermophilic microbial components, respectively. Abbreviations are the same as in Fig. 6.

系を網羅する包括的な基本原理を,実際のフィールド の熱水化学データと生物学的データを用いて実証しよ うという試みは,現在のところほとんど行われていな い。その最も大きな理由は,そもそもデータが少なす ぎることである。これまでに見つかっている海底熱水 フィールドの中で,生物が代謝に使うことのできる主 要な元素がすべて公表されている場所は非常に少な い。さらに,そこに生息する微生物の群集解析もきち んと行われているフィールドとなると,数えるほどし か存在していない。また,微生物群集の解析には未だ 大きな方法論上の壁が存在している。近年発達した, いわゆる培養に頼らない解析手法の導入によって,海 底熱水系にどのような種類(遺伝子配列=系統型)の 微生物が存在しているのかを網羅的に解析することが 可能となってはいる。しかし、それはあくまで系統的 な特徴に過ぎず、機能や代謝は類推に過ぎない。ま た、多くの微生物は、複数の代謝を状況に応じて使い 分けることが可能である。そのために, in situ でど の代謝が使われているのかを正確に把握することがで きないと、熱水の化学組成と代謝反応の関係を絞り込 むことは難しい。これまでに唯一,熱水組成と微生物 ポピュレーションや一次生産力との関係を示した画期 的な結果が、H₂濃度とメタン菌(水素酸化二酸化炭 素還元メタン生成)において見出されている(Takai and Nakamura, 2010, 2011)。これは、(1) 上述のよ うに水素酸化二酸化炭素還元メタン生成反応が、熱水 のH₂濃度に極めて鋭敏な反応であったことと,(2) 深海熱水好熱性メタン菌が、他の多くの微生物と異な り、水素酸化二酸化炭素還元メタン生成代謝への絶対 的依存性を示すこと,が理由として考えられる。今

後,メタン菌以外の生物を含めた包括的な熱水組成と 微生物活動との関係解明には,生物学と熱水化学両面 からのさらなる観測データの蓄積が是非とも必要であ る。

297

5. アストロバイオロジー研究への示唆

これまで見てきたように、現在の地球上のあらゆる 海底熱水系において、エネルギーのポテンシャルが圧 倒的に高いのは、低温域における好気的代謝反応であ る。これは、O₂による酸化反応が持つエネルギーポ テンシャルの高さと、熱水中の還元物質を全て酸化す るのに十分な量のO₂が海水に存在していることの賜 物である。このことはまた、光の届かない海底熱水系 における化学合成生態系においても、光合成(この場 合はその副産物であるO₂)の恩恵がいかに大きいか を如実にあらわしている。一方で、アストロバイオロ ジー研究の主な対象である初期地球や地球外惑星・衛 星においては、高濃度のO₂の存在は想定されない ケースが多いことから、低温での硫化水素酸化反応や 水素酸化反応のエネルギーは使えないことになる。こ



Fig. 10 Comparison of potential energy yields from chemolithoautotrophic reactions for each kilogram of mixing water (a, c) and end-member vent fluid (b, d) between modern (a, b) and possible early Earth's (c, d) MORB-hosted seafloor hydrothermal systems. Low concentrations of O₂ (Pavlov and Kasting, 2002) and SO₄ (Walker and Brimblecombe, 1985) and high concentrations of CO₂ with relatively low pH (Grotzinger and Kasting, 1993) in seawater were assumed for the calculation of the early Earth's system. Abbreviations are the same as in Fig. 2.

のような海水組成の違いが海底熱水系の化学合成生態 系に与える影響を定量的に評価するために,初期地球 を例に検討を行った。その際,初期地球の海水は O_2 に乏しく (P_{02} =現在の1/100000: Pavlov and Kasting, 2002),それゆえに SO_4^{2-} にも乏しい (1 mmol/kg: Walker and Brimblecombe, 1985) ものとし、また当 時の高い大気 CO_2 分 圧 (P_{co2} =現在の約1000倍: Grotzinger and Kasting, 1993)を反映した高濃度の CO_2 と弱酸性の pH (6.5: Grotzinger and Kasting, 1993) も仮定した。

シミュレーションの結果,海水中のO2濃度が低い 初期地球の海底熱水系では,好気的な代謝反応のエネ ルギーポテンシャルはほぼゼロになってしまうことが わかる(Fig. 10, 11)。そのため,現在の地球におい て多様な化学合成(微)生物生態系を育む中央海嶺玄 武岩熱水系では,豊かな微生物生態系を支えることが できない可能性も考えられる(Fig. 10)。一方,H2に 富んだ超マフィック岩型の熱水系においては,玄武岩 熱水系同様に好気的な反応ではエネルギーを得られな いものの、O2を使わない嫌気的反応でエネルギーを 得ることができる (Fig. 11)。特に,水素酸化二酸化 炭素還元メタン生成は、電子供与体であるH₂と電子 受容体である CO₂の双方を,熱水のみから調達でき るために、海水組成の影響を全く受けることなく現在 と同量のエネルギーを調達することが可能である。こ れは,同じく嫌気的水素酸化反応である水素酸化硫酸 還元反応のエネルギーポテンシャルが、海水の低 SO4-濃度の影響により低温領域以外で著しく低下す るのと対照的である。なお、初期地球海水の高CO2 濃度は,水素酸化二酸化炭素還元メタン生成反応と嫌 気的メタン酸化硫酸還元反応のエネルギーポテンシャ ルに若干の影響(わずかに前者を上げて後者を下げ る) (Fig. 10, 11) を与えるが、O₂に比べるとその寄 与は極めて小さく、全体的な傾向に影響を与えるもの ではないことがわかる。

このような単純なシミュレーションではあるが,そ のアストロバイオロジー研究へ示唆するものは非常に 明確である。すなわち,現在の地球に見られる,光合



Fig. 11 Comparison of potential energy yields from chemolithoautotrophic reactions for each kilogram of mixing water (a, c) and end-member vent fluid (b, d) between modern (a, b) and possible early Earth's (c, d) peridotite-hosted seafloor hydrothermal systems. Low concentrations of O₂ (Pavlov and Kasting, 2002) and SO₄ (Walker and Brimble-combe, 1985) and high concentrations of CO₂ with relatively low pH (Grotzinger and Kasting, 1993) in seawater were assumed for the calculation of the early Earth's system. Abbreviations are the same as in Fig. 2.

成生物がもたらした O₂の充満という特殊な要因を取 り除けば、熱水系において代謝エネルギー獲得の鍵と なる基質はH₂であり、いかに高濃度のH₂が準備され 得るかが,生命の存在あるいは存在規模を考える上で 重要な鍵となるということである。そして、海底熱水 系が初期生命存在場であったと考えるならば、その鍵 を握るプロセスの一つは間違いなく超マフィック岩の 関与である (Takai et al., 2006b)。超マフィック岩が 存在すると、水―岩石反応によって高濃度のH₂を含 む熱水が生成され、それを使うことで大きなエネル ギーを得ることができる。Takai et al. (2006b)は, これを UltraH³リンケージと名づけ、初期生命の誕 生・進化の場の具体的な地球化学的イメージとして提 唱した。熱水に高濃度のH2が含まれる環境では、H2 を用いた嫌気的代謝反応で得られるエネルギーは高温 ほど卓越するために、高温で生きられるほど生存・増 殖には有利となる。地球生命の進化系統樹の根元に近 い生物に、高温に適応した嫌気的代謝を用いるものが 多いことは、UltaraH³リンケージ仮説が描く場の地 球化学的イメージと整合的である。このような、生態 系を維持するのに必要なエネルギーから生命の生存可 能性を考えるというアプローチは、地球外生命の探査 において特に有効であろう。生命活動をエネルギーと いう視点から捉えることで、実際の生命活動を検出・ 観測・証明する前段階として、その存在条件や存在規 模、さらにはそれらを規定する条件を、全て純粋な化 学の問題として定量的に議論することができるからで ある。すでに、このようなアプローチの根幹となる理 論は展開されはじめており(Hoehler, 2007; 高井, 2010)、本研究で示したようなその具体的な応用につ いても,研究は進んできている (McCollom and Shock, 1997; McCollom, 1999, 2000, 2007; Varnes et al., 2003; Takai and Nakamura, 2010, 2011)。今後 10年程度の内に、私たちの初期生命および地球外生 命に関する理解は大きく前進していくに違いない。

謝辞

本稿を執筆する機会を与えてくださった大阪大学大 学院理学研究科の薮田ひかる博士ならびに編集委員各 位に深く感謝いたします。本稿は、古川善博博士と匿 名の査読者からのコメントにより改善されました。

引用文献

- Alt, J. C., Anderson, T. F. and Bonnell, L. (1989) The geochemistry of sulfur in a 1.3 km section of hydrothermally altered oceanic crust, DSDP Hole 504B. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53, 1011–1023.
- Charlou, J. L., Donval, J. P., Douville, E., Jean-Baptiste, P., Knoery, J., Fouquet, Y., Dapoigny, A. and Stievenard, M. (2000) Compared geochemical signature and evolution of Menez Gwen (37°50′N) and Lucky Strike (37°17′N) hydrothermal fluids, south of the Azores Triple Junction on the Mid-Atlantic Ridge. *Chemical Geology*, **171**, 49–75.
- Charlou, J. L., Donval, J. P, Fouquet Y., Jean-Baptiste, P. and Holm, N. (2002) Geochemistry of high H₂ and CH₄ vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36°14′M, MAR). *Chemical Geology*, 191, 345–359.
- Chen, K. Y. and Morris, J. C. (1972) Kinetics of oxidation of aqueous sulfide by O₂. Environmental Science and Technology, 6, 529–537.
- Ding, K. and Seyfried, W. E., Jr. (1992) Determination of Fe-Cl complexing in the low pressure supercritical region (NaCl): Fe solubility constraints on the pH of subseafloor hydrothermal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 3681–3692.
- Douville, E., Charlou, J. L., Oelkers, E. H., Bienvenu, P., Jove Colon, C. F., Donval, J. P., Fouquet, Y., Prieur, D. and Appriou, P. (2002) The rainbow vent fluids (36°14′M, MAR): the influence of ultramafic rocks and phase separation on trace metal content in Mid-Atlantic Ridge hydrothermal fluids. *Chemical Geology*, **184**, 37–48.
- Fisher, R. V. and Schmincke, H. -U. (1984) Pyroclastic rocks. Springer-Verlag, pp. 472.
- Fisher, C. R., Takai, K. and LeBris, N. (2007) Hydrothermal vent ecosystems. Oceanography, 20, 14–23.
- Flores, G. E., Campbell, J. H., Kirshtein, J. D., Meneghin, J., Podar, M., Steinberg, J. I., Seewald, J. S., Tivey, M. K., Voytek, M. A., Yang, Z. K. and Reysenbach, A. -L. (2011) Microbial community structure of hydrothermal deposits from geochemically different vent fields along the Mid-Atlantic Ridge. *Environmental Microbiology*, **13**, 2158– 2171. DOI: 10.1111/j.1462-2920.2011.02463.x.
- Foustoukos, D. I., Houghton, J. L., Seyfried, W. E., Jr., Sievert, S. M. and Cody, G. D. (2011) Kinetics of H₂-O₂-H₂O redox equilibria and formation of metastable H₂O₂ under low temperature hydrothermal conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **75**, 1594–1607.
- Gallant, R. M. and Von Damm, K. L. (2006) Geochemical controls on hydrothermal fluids from the Kairei and Edmond Vent Fields, 23°S-25°S, Central Indian Ridge. Geochemistry Geophysics Geosystems, 7, Q06018, DOI: 10.1029/ 2005 GC001067.
- Gamo, T., Ishibashi, J., Tsunogai, U., Okamura, K. and Chiba, H. (2006) Unique geochemistry of submarine hy-

drothermal fluids from arc-back-arc settings of the western Pacific. In: *Back-arc Spreading Systems: Geological, Biological, Chemical and Physical Interactions* (eds. Christie, D. M., Fisher, C. R., Lee, S. M. and Givens, S.), Geophysical Monograph, **166**, American Geophysical Union, 147–161.

- German, C. R. and Von Damm, K. L. (2004) Chapter 6.10: Hydrothermal Processes. In: *The Treatise of Geochemistry* (eds. Turekian, K. K. and Holland, H. D.), Elsevier, 181– 222.
- Grotzinger, H. P. and Kasting, J. F. (1993) New constraints on Precambrian ocean composition. *The Journal of Geol*ogy, **101**, 235–243.
- Heijnen, J. J. and van Dijken, J. P. (1992) In search of a thermodynamic description of biomass yields for the chemotrophic growth of microorganisms. *Biotechnology and Bioengineering*, **39**, 833–858.
- Helgeson, H. C. (1969) Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. American Journal of Science, 267, 729–804.
- Hoehler, T. M. (2007) An energy balance concept for habitability. Astrobiology, 7, 824–838.
- Holler, T., Widdel, F., Knittel, K., Amann, R., Kellermann, M. Y., Hinrichs, K. -U. Teske, A., Boetius, A. and Wegener, G. (2011) Thermophilic anaerobic oxidation of methane by marine microbial consortia. *The ISME Journal*, doi: 10.1038/ismej.2011.77.
- Ishibashi, J. and Urabe, T. (1995) Hydrothermal activity related to arc-backarc magmatism in the western Pacific. In: *Backarc Basins: Tectonics and Magmatism* (ed. Taylor, B.), Plenum Press, 451–495.
- 川口慎介・土岐知弘(2010)海底下地殻内流体系のメタンの起源.地球化学,44,137-154.
- Kumagai, H., Nakamura, K., Toki, T., Morishita, T., Okino, K., Ishibashi, J., Tsunogai, U., Kawagucci, S., Gamo, T., Shibuya, T., Sawaguchi, T., Neo, N., Joshima, M., Sato, T. and Takai, K. (2008) Geological background of the Kairei and Edmond hydrothermal fields along the Central Indian Ridge: Implications of their vent fluid's distinct chemistry. *Geofluids*, 8, 239–251.
- Langmuir, C., Humphris, S., Fornari, D., Van Dover, C., Von Damm, K., Tivey, M., Colodner, D., Charlou, J. L., Desonie, D., Wilson, C., Fouquet, Y., Klinkhammer, G. and Bougault, H. (1997) Hydrothermal vents near a mantle hot spot: the Lucky Strike vent field at 37°N on the Mid Atlantic Ridge. *Earth and Planetary Science Letters*, 148, 69–91.
- Lilley, M. D., Butterfield, D. A., Olson, E. J., Lupton, J. E., Macko, S. A. and McDuff, R. E. (1993) Anomalous CH₄ and NH₄⁺ concentrations at an unsedimented mid-oceanridge hydrothermal system. *Nature*, **364**, 45–47.
- McCollom, T. M. (1999) Methanogenesis as a potential source of chemical energy for primary biomass production by autotrophic organisms in hydrothermal systems on

Europa. Journal of Geophysical Research, **104**, 30729–30742.

- McCollom, T. M. (2000) Geochemical constraints on primary productivity in submarine hydrothermal vent plumes. *Deep-Sea Research part I*, 47, 85–101.
- McCollom, T. M. (2007) Geochemical constraints on sources of metabolic energy for chemolithoautotrophy in ultramagic -hosted deep-sea hydrothermal systems. Astrobiology, 7, 933–950.
- McCollom, T. M. and Shock, E. L. (1997) Geochemical constraints on chemolithoautotrophic metabolism by microorganisms in seafloor hydrothermal systems. *Geochimica* et Cosmochimica Acta, 61, 4375–4391.
- McCollom, T. M. and Amend, J. P. (2005) A thermodynamic assessment of energy requirements for biomass synthesis by chemolithoautotrophic micro-organisms in oxic and anoxic environments. *Geobiology*, **3**, 135–144.
- Mottl, M. J., Seewald, J. S., Wheat, C. G., Tivey, M. K., Michael, P. J., Proskurowski, G. McCollom, T. M., Reeves, E., Sharkey, J., You, C. -F., Chan, L. -H. and Pichler, T. (2011) Chemistry of hot springs along the Eastern Lau Spreading Center. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, 1013–1038.
- Nakagawa, S., Takai, K., Inagaki, F., Chiba, H., Ishibashi, J., Kataoka, S., Hirayama, H., Nunoura, T., Horikoshi, K. and Sako, Y. (2005) Variability in microbial community and venting chemistry in a sediment-hosted backarc hydrothermal system: impacts of subseafloor phase- separation. FEMS Microbiology Ecology, 54, 141–155.
- Nakamura, K., Morishita, T., Bach W., Klein, F., Hara, K., Okino, K., Takai, K. and Kumagai, H. (2009) Serpentinized troctolites exposed near the Kairei Hydrothermal Field, Central Indian Ridge: Insights into the origin of the Kairei hydrothermal fluid supporting a unique microbial ecosystem. *Earth and Planetary Science Letters*, 280, 128–136.
- 中村謙太郎・高井研(2009)海底熱水系の物理・化学的多様性 と化学合成微生物生態系の存在様式.地学雑誌,118, 1083-1130.
- Nunoura, T. and Takai, K. (2009) Comparison of microbial communities associated with phase- separation-induced hydrothermal fluids at the Yonaguni Knoll IV hydrothermal field, the Southern Okinawa Trough. FEMS Microbiology Ecology, 67, 351–370.
- Pavlov, A. A. and Kasting, J. F. (2002) Mass-independent fractionation of sulfur isotopes in Archean sediments: strong evidence for an anoxic Archean atmosphere. *Astrobiology*, 2, 27–41.
- Schrenk, M. O., Holden, J. F. and Baross, J. A. (2008) Magma -to-microbe networks in the context of sulfide hosted microbial ecosystems. In: *Magma to microe: modeling hydrothermal processes at oceanic spreading ridges* (eds. Lowell, R. P., Perfit, M. R., Seewald, J. and Metaxas, A.), Geophysical Monograph, **178**, American Geophysical Un-

ion, 233-258.

- Seyfried, W. E, Jr., Ding, K. and Berndt, M. E. (1991) Phase equilibria constraints on the chemistry of hot spring fluids at mid-ocean ridges. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 3559–3580.
- Shock, E. L. (1990) Geochemical constraints on the origin of organic compounds in hydrothermal systems. Origins of Life and Evolution of the Biosphere, 20, 331–367.
- Shock, E. L. (1992) Chemical environments of submarine hydrothermal systems. Origins of Life and Evolution of the Biosphere, 22, 67–107.
- Shock, E. L. and Holland, M. E. (2004) Geochemical energy sources that support the subsurface biosphere. In: *The Subseafloor Biosphere at Mid-Ocean Ridges* (eds. Wilcock, W. S. D., DeLong, E. F., Kelley, D. S., Baross, J. A. and Cary, S. C.), Geophysical Monograph, **144**, Americal Geophysical Union, 153–165.
- Shock, E. L., McCollom, T. and Schulte, M. D. (1995) Geochemical constraints on chemolithoautotrophic reactions in hydrothermal systems. Origins of Life and Evolution of the Biosphere, 25, 141–159.
- Suzuki, Y., Inagaki, F., Takai, K., Nealson, K. H. and Horikoshi, K. (2004) Microbial diversity in inactive chimney structures from deep-sea hydrothermal systems. *Microbial Ecology*, 47, 186–196.
- 高井研 (2010) 地球化学と微生物学から迫る非生命圏と生命圏 の境界.地球化学,44,103-114.
- Takai, K. and Nakamura, K. (2010) Compositional, physiological and metabolic variability in microbial communities associated with geochemically diverse, deep-sea hydrothermal vent fluids. In: Geomicrobiology: Molecular and Environmental Perspective (eds. Barton, L. L., Mandl, M. and Loy, A.), Springer, 251–283.
- Takai, K. and Nakamura, K. (2011) Archaeal diversity and community development in deep-sea hydrothermal vents. *Current Opinion in Microbiology*, 14, 282–291.
- Takai, K., Gamo, T., Tsunogai, U., Nakayama, N., Hirayama, H., Nealson, K. H. and Horikoshi, K. (2004) Geochemical and microbiological evidence for a hydrogen-based, hyperthermophilic subsurface lithoautotrophic microbial ecosystem (HyperSLiME) beneath an active deep-sea hydrothermal field. *Extremophiles*, 8, 269–282.
- Takai, K., Nakagawa, S., Reysenbach, A. L. and Hoek, J. (2006a) Microbial ecology of mid-ocean ridges and back-

arc basins. In: Back-arc Spreading Systems: Geological, Biological, Chemical and Physical Interactions (eds. Christie, D. M., Fisher, C. R., Lee, S. M. and Givens, S.), Geophysical Monograph, **166**, American Geophysical Union, 185–213.

- Takai, K., Nakamura, K., Suzuki, K., Inagaki, F., Nealson, K. H. and Kumagai, H. (2006b) Ultramafics-Hydrothermalism-Hydrogenesis-HyperSLiME (UltraH³) linkage: A key insight into early microbial ecosystem in the Archean deep-sea hydrothermal systems. *Paleon*tological Research, 10, 269-282.
- Takai, K., Nunoura, T., Ishibashi, J., Lupton, J., Suzuki, R., Hamasaki, H., Ueno,Y., Kawagucci, S., Gamo, T., Suzuki, Y., Hirayama, H. and Horikoshi, K. (2008) Variability in the microbial communities and hydrothermal fluid chemistry at the newly discovered Mariner hydrothermal field, southern Lau Basin. *Journal of Geophysical Research*, **113**, G02031, doi: 10.1029/2007 JG000636.
- Takai, K., Nunoura, T., Horikoshi, K., Shibuya, T., Nakamura, K., Suzuki, Y., Stott, M., Massoth, G. J., Christenson, B. W., de Ronde, C. E. J., Butterfield, D. A., Ishibashi, J., Lupton, J. E. and Evans, L. J. (2009) Variability in microbial communities in black smoker chimneys at the NW caldera vent field, Brothers volcano, Kermadec arc. *Geomicrobiology Journal*, **26**, 552–569.
- 浦辺徹郎・沖野郷子・砂村倫成・石橋純一郎・高井研・鈴木勝 彦(2009)海底下の大河―海洋地殻内熱水循環の多様性と 生物地球化学プロセス―.地学雑誌,118,1027-1036.
- Varnes, E. S., Jakosky, B. M. and McCollom, T. M. (2003) Biological potential of Martian hydrothermal systems. *Astrobiology*, 3, 407–414.
- Wolery, T. W. and Jarek, R. L. (2003) Software User's Manual EQ 3/6 (version 8.0). Sandia National Laboratories, pp. 118.
- Walker, J. C. G. and Brimblecombe, P. (1985) Iron and sulfur in the pre-biologic ocean. *Precambrian Research*, 28, 205– 222.
- Welhan, J. A. (1988) Origins of methane in hydrothermal systems. *Chemical Geology*, **71**, 183–198.
- Wetzel, L. R. and Shock, E. L. (2000) Distinguishing ultramafic from basalt-hosted submarine hydrothermal systems by comparing calculated vent fluid compositions. *Journal of Geophysical Research*, **105**, 8319–8340.