

ユウロピウム異常を指標に用いたリクトウ, ヒマワリによる鉍物由来のカリウム吸収の示唆

鉍物の化学風化における植物の積極的関与

赤 木 右*・斎 藤 さくら*・渡 部 慎 一*
杉 山 恵**・阿 江 教 治***

(2005年7月21日受付, 2005年10月23日受理)

Selective intake of potassium from K-bearing silicate minerals by sunflower and upland rice inferred from Eu anomaly: implication for weathering as a direct consequence of plant physiology

Tasuku AKAGI*, Sakura SAITO*, Shin-ichi WATANABE*,
Megumi SUGIYAMA** and Noriharu AE***

- * Environmental Science on Biosphere,
Tokyo University of Agriculture and Technology
** National Institute of Agro-Environment Sciences
*** Faculty of Agriculture, Kobe University

Two crops (sunflower and upland rice) cultivated using three K-bearing minerals and KCl by Sugiyama and Ae (2000) were analyzed for rare earth elements (REEs). The two crops had been reported by them to generate more available silica in soil (especially in the case of sunflower) and absorbed silica in plants (especially in the case of upland rice) than that available originally in soil. The K-bearing minerals included biotite, muscovite, and K-feldspar. The REE patterns of individual crop specimens exhibited different extents of Eu anomaly; upland rice exhibited more varying extent of Eu anomaly than sunflower. It is inferred that REEs released from the K-bearing minerals had a longer contact with soil in the case of sunflower than in the case of upland rice. By the scrutiny of the extent of the Eu anomaly, it was found that upland rice took in K and REEs from all the K-bearing minerals, including hardly-soluble feldspar. Eu anomaly can be a good proxy of sources of inorganic nutrients in plants as well as of the directness of absorption of the nutrients. When the present results are viewed from a different angle, they endorse that plant-induced weathering is equivalent to physiological action of plants.

Key words: Rare earth elements, Plants, Europium anomaly, K-bearing minerals, Chemical weathering, Nutrition intake

* 東京農工大学大学院共生科学技術研究部
〒183 8509 府中市幸町3 5 8
** 農業環境技術研究所
〒305 8604 つくば市観音台3 1 3
*** 現在, 神戸大学農学部生物環境制御学科
〒657 8501 神戸市灘区六甲台町1 1

1. はじめに

植物の存在は風化を促進しているという報告が多く
なされている (Taylor and Velbel, 1991; Benedetti *et al.*, 1994; Drever, 1994; Hinsinger *et al.*, 1993, 2001;
Hinsinger and Gilkes, 1997; Moulton and Berner,

1998; Akter and Akagi, 2005)。植物による風化速度の増加を定量的に考察することは、風化反応が二酸化炭素の循環と密接に関係していることを考えると、重要な課題といえる。一方で、現実の植物中の無機成分のうち、何割が未風化の鉱物に由来し、何割がすでに風化された鉱物のリサイクルされたものであるかを知ることも、植物の地球表層の元素循環に与える影響を議論する際に重要なテーマである (Lucas, 2001)。

植物が吸収し得る土壌中の成分は一般に可給態と呼ばれているが、それが土壌中成分の何を指しているのかは一般に幅を持ち不明確なことが多い (Marschner, 1995)。杉山・阿江 (2000) はカリウム供給力が低い黒ボク土を用いたポット試験で、塩化カリウムとカリウム供給能力の異なるいくつかの鉱物をカリウム供給源として、植物のカリウム吸収反応を検討した。その結果、植物が土壌から吸収するカリウム量には種間差があることが確認された。また、種によっては交換性カリウム供給量以上のカリウムを吸収していた。このカリウム吸収量が多い種の栽培跡地土壌には易溶性ケイ酸が蓄積する、あるいは植物によってケイ酸が吸収されることが確認された。これらの結果から、植物が土壌中のカリウムを吸収するために、植物が土壌中の難溶性ケイ酸を可溶化し、吸収したものと考えられた (杉山・阿江, 2000)。また、長期三要素試験圃場での実験からもカリウムを施用しない区で易溶性ケイ酸の減少よりはるかに多いカリウム吸収量を観察し、同様な結論を導いた (杉山ほか, 2002)。本研究では上記の考察について、希土類元素の相対存在量が示す特徴のうち、特に Eu 異常を用いて、カリウムを供給する鉱物を推定し、杉山・阿江 (2000)、杉山ほか (2002) の考察の妥当性を検証するとともに、植物の吸収する無機成分の起源を考察し、化学風化への寄与を評価することを目的とした。同時に植物の無機成分の起源を推定するための希土類元素トレーサーの有用性を評価することも目的の一つとした。

2. 原 理

原子番号57 (La) から71 (Lu) までの希土類元素は、3価イオンの電子配置が内殻の4f軌道を除き全く等しいために、化学的な性質が極めて類似した元素群である。酸化物として存在しやすく、地球においては特に岩石圏に多く存在している。一群の希土類元素はイオン半径、錯生成定数などが原子番号に対して規則正しく変化することにより、自然界において規則正

しい分別現象が認められる。類似性と規則的な分別が重要な指標としての性質をもたらし、既に地球科学の諸分野において、各元素の相対濃度が物質の起源・状態や反応の指標として有用であることが広く認められている (Henderson, 1984)。

その際に、奇数偶数の原子番号が持つ存在量の特徴を打ち消すために、希土類元素パターンが用いられる。この図示法では、試料中の希土類元素の存在量を標準物質の存在量で割り、規格化した値の対数を原子番号順に並べる。希土類元素パターンは一般になめらかな曲線を形成する。本研究では規格化のための標準物質として、表1に示した隕石中の希土類元素の値 (Masuda *et al.*, 1973; Masuda, 1975) を採用した。

希土類元素は岩石や鉱物に比較的多量に含まれ、土壌中には主にケイ酸塩および有機物との錯体として存在していると考えられる。パターンの示す全体的な変化は物質循環の指標として地球化学では広く用いられているが、土壌と植物との間の希土類元素の分別は研究されているものの体系化に至っていないため (Fu *et al.*, 2001)、本研究では以下に述べる Eu 異常を用いる。希土類元素は3価をとるが、マグマ中で鉱物が晶出する際の極度な還元条件下においてユウロピウムのみが2価となり、鉱物間の希土類元素の分配の過程において、他の3価の希土類元素とは外れた分配を受ける。そのため各鉱物中のユウロピウムのみが希土類元素パターン上で異なる程度の逸脱を示す。この逸脱を Eu 異常と呼ぶ。ユウロピウムは水が共存できる比較的酸化的な条件では、2価として存在する条件が非常に狭い領域に限られている (Brookins, 1983)。従って、植物に吸収される時に、他の希土類元素と同じ3価になり、本節の最初に述べたように、ユウロピウムは両隣のサマリウムとガドリニウムと共に原子番号にほぼ比例した規則正しい分配を受ける。Eu 異常は両隣の元素 (Sm と Gd) の存在量に対する相対比であり、植物が摂取した後は鉱物の持つ Eu 異常が保存されたまま残ると予想される。そのため、植物が示す Eu 異常の大きさは植物が吸収した希土類元素の量に依存せず、希土類元素の起源を反映する。二成分以上のユウロピウムが植物に吸収される場合には、Eu 異常の大きさは吸収される成分の量に応じ影響を受ける。以上より、Eu 異常を指紋に用いて鉱物からの無機成分の摂取の有無を考察することができる。

なお、希土類元素パターン上でセリウムの逸脱は Ce 異常として知られるが、Ce 異常はセリウムのみが

4価に酸化されることにより他の希土類元素とは挙動が外れることによる。Eu異常とは異なり、Ce異常は土壤中で保存されないため、鉍物の起源解析には使えない。

3. 実験

3.1 試料

杉山・阿江(2000)が報告した研究試料を用いた。この研究では可給態カリウムの少ない黒ボク土を用い、カリウムの供給能力が異なる鉍物をカリウム源として与え、植物の栽培を行ったものである。

以下、栽培条件(杉山・阿江, 2000)を記す。土壌(江戸崎 Andosol の風乾細土 (< 2 mm)) 300 g に対して、硫酸アンモニウム 1.18 g, 過リン酸石灰 0.5 g, 溶成リン肥 1.0 g を混合したものに、カリウム源として各種鉍物ならびに塩化カリウム (KCl) をそれぞれ加え、500 mL 容ポットに充填した。K 源鉍物については全カリウム量をもとにポット当たり K_2O として 50 mg, 250 mg を添加した(以後、杉山・阿江(2000)にならって 1 区, 5 区と表記する)。また、対照としてカリウム無添加区(無 K 区)を設けた。K 源鉍物として、黒雲母(スリランカ産), 白雲母(インド産), カリ長石(福島県石川町産)を微粉碎したものをを用いた。一区につき、4 連で実験した。

植物としては、杉山・阿江(2000)の実験で K 源鉍物の影響の大きかったヒマワリ(ハイブリッド・サンフラワー, *Helianthus annuus*), リクトウ(トヨハタモチ, *Oryza sativa*)を用いた。杉山・阿江(2000)の実験によると、リクトウでは植物中のケイ酸量が多かったが、ヒマワリでは土壤中のケイ酸量が増加した。両者はカリウムを K 源鉍物から吸収したと推察されたという点では共通しているが、ケイ酸の挙動に関しては対照的な試料である。リクトウはポット当たり 5 本立て、ヒマワリはポット当たり 2 本立てとし、1998年5月18日に播種し、ガラス室内(気温 25~30度, 自然光条件下)で開花期まで栽培した。ヒマワリは60日(7月17日), リクトウは81日(8月7日)で開花期に達した。灌水には脱イオン蒸留水を用い、追肥として無カリウムの水耕培養液(過当たり窒素 11, リン 5, カルシウム 9, マグネシウム 3 mg/ポット)を施用した。鉄と微量栄養塩については Arnon の培養液を週に 100 mL/ポット施用した。栽培後、地上部を採取し乾燥、粉碎したものを分析に用いた。

なお、K 源鉍物以外の肥料, Arnon 培養液は全て特級の試薬より調整した。それらの中に不純物として含まれる希土類元素については、土壤中の存在量に比べ、無視できると考えられるだけでなく、区間差に基づく本実験ではその影響はキャンセルされると考え、分析しなかった。

3.2 分析

(土壌試料)

土壌中の希土類元素の定量は Fu *et al.* (1998, 2001) に基づき、ケイ酸塩画分 (silicate) と非ケイ酸塩画分 (non-silicate) に分け分析を行った。

試料 0.1 g を白金るつばに取り、マッフル炉で 400 °C, 30 分間加熱した。これを硝酸で加熱処理した後、溶液を遠心分離した。残渣を再度塩酸で同様に処理し、上澄み溶液は先の硝酸溶液に合わせた。溶液は蒸発乾固後、過塩素酸と硝酸で溶解し、再度蒸発乾固後、30 mL の 0.1 M 硝酸で溶解し非ケイ酸塩画分とした。

残渣についてはフッ化水素酸で溶解し、蒸発乾固後、過塩素酸と硝酸で溶解し、なおも残った残渣を遠心分離で取り除いた。溶液は蒸発乾固後、30 mL の 0.1 M 硝酸で溶解し、ケイ酸塩画分とした。最後に残った残渣は炭酸ナトリウムと水、塩酸、フッ化水素酸で処理し、30 mL の 0.1 M 硝酸で溶解し、上記のケイ酸塩画分に合わせた。

(鉍物試料)

鉍物 0.1 g をテフロンジャーに取り、硝酸、塩酸でそれぞれ 24 時間加熱処理した後、過塩素酸とフッ化水素酸で溶解した。遠心分離して得られた溶液を蒸発乾固した後、0.1 M 硝酸 30 mL で溶解した。残渣は土壌と同様に炭酸ナトリウムを用いて溶解後、硝酸溶液とした。

(植物試料)

試料(ヒマワリ 0.1 g, リクトウ 0.15 g)を白金るつばに取り、マッフル炉で 700 °C, 1 時間加熱し、灰化した。これを硝酸と塩酸、過塩素酸、水、フッ化水素酸で溶解した。蒸発乾固後、30 mL の 0.1 M 硝酸で溶解した。

(希土類元素の濃縮, 定量)

各硝酸溶液をアンモニア溶液で pH 2.5~3.0 に調整後、リン酸 2 エチルヘキシルエステル (Mono- & Di-Ester mixture) の 0.25 M ヘプタン溶液 5 mL で希土類元素を溶媒抽出し、6 M 塩酸 5 mL で 3 回逆抽出した。塩酸溶液を 5 mL の 1 オクタノールで洗浄し、蒸

発乾固した後、0.1 M 硝酸溶液とした。内標準としてインジウム標準溶液を、サンプル内のインジウム濃度が約 2 ng/g になるように添加し、これを ICP 質量分析計 (Agilent 7500a) で測定した。

土壌試料, 植物試料, 鉱物試料の分析において, 同一試料について, 3 回の分析操作を行い, 3 組の分析値を得て, 平均値, 標準偏差を得た。また, 各試料ごとに添加回収率試験を並行して行った。回収率試験用試料は pH を調整する前に既知量の希土類元素標準溶液を添加した他は, 同様の操作を行った。また, 各実験方法, 試料ごとにブランクテストを行った。

(カルシウム, マグネシウムの定量)

土壌および植物試料については, 上記の希土類元素測定用に調整した, 各 0.1 M 硝酸溶液を ICP-AES (島津製作所, ICPS 5000) で測定した。なお, 黒雲母を除き鉱物試料中のカルシウムについては, カリウムに比べにはるかに少ない。また, 黒雲母でも 5 分の 1 以下であり (Deer ほか, 1966), 土壌中の交換性 Ca/K 比 = 約 9 (杉山・阿江, 2000) に比べはるかに小さいので, その存在量は無視した。

(器具および試薬)

全てのガラス器具およびテフロン器具は酸洗浄した。リン酸 2 エチルヘキシルエステルは東京化成工業

より入手し, 溶媒抽出法により 6 M 塩酸で 3 回精製して用いた。塩酸, 硝酸は特級試薬を再蒸留法により 2 回精製して用いた。アンモニア水は和光純薬工業精密分析用を用いた。その他の試薬は特級試薬を用いた。水はイオン交換蒸留水をさらに Milli-Q-TOC で精製した。希土類元素の標準溶液は特級の酸化物を酸溶解して調整した保存溶液を, カルシウム, マグネシウムの標準溶液は和光純薬調整の原子吸光用の標準溶液を, それぞれ適宜希釈して調整した。

3.3 差の判定

二群の平均値の差の判定には, 分散が等しいことを前提としない Welch の t-test を用いた。また, 等分散の判定には, F 検定を用いた。

4. 結果

4.1 ヒマワリおよびリクトウの希土類元素の特徴

表 1 に土壌および K 源として用意した鉱物試料の希土類元素の分析結果を, 表 2 にヒマワリ, 表 3 にリクトウについて希土類元素およびカルシウム, マグネシウムの分析結果をまとめた。

一部の軽希土類元素 (La から Eu まで) の濃度はヒマワリにおいて鉱物よりも高くなるがあったが, 一般に鉱物の方がより高濃度であった。特に, ヒ

Table 1 Analytical results of soil and K-bearing minerals used in the experiment and chondritic normalizing values (unit: ng/g).

	soil _{silicate}	soil _{non silicate}	biotite	muscovite	K-feldspar	chondrite ^a
La	1910	6600	2110	3710	13000	378
Ce	5110	23100	2420	8260	5990	976
Pr	445	2910	655	871	585	136
Nd	1590	11400	2480	3060	1370	716
Sm	349	4130	516	738	309	230
Eu	151	1110	95.3	301	112	86.6
Gd	488	4070	515	644	409	311
Tb	121	865	85.3	127	81.4	58.9
Dy	850	4980	449	669	411	390
Ho	208	994	92.1	114	67.7	88.8
Er	756	3110	318	317	176	255
Tm	119	401	61.9	43.0	21.3	38.5
Yb	862	2540	883	260	132	249
Lu	147	371	307	34.8	19.8	38.7
Eu anomaly ^b	0.0516	-0.0332	-0.252	0.129	-0.0145	
(σ) ^c	(0.088)	(0.0163)	(0.008)	(0.023)	(0.0093)	
Ca	1.52×10^6	1.74×10^6				
Mg	1.37×10^6	7.59×10^6				

a) REE abundance in Leedy chondrite by Masuda et al. (1973) and Masuda (1975)

b) Eu anomaly = $\log(\text{Eu})_n - \{\log(\text{Sm})_n + \log(\text{Gd})_n\} / 2$, where $(\text{Ln})_n$ represents the normalized value of Ln

c) Standard deviation of Eu anomaly (σ) ($n=3$)

Table 2 Analytical results of sunflower (unit: ng/DWg).

	Control	KCl (1) ^a	KCl (5) ^a	biotite (1) ^a	biotite (5) ^a	muscovite (1) ^a	muscovite (5) ^a	K-feldspar (1) ^a	K-feldspar (5) ^a
La	11100	12800	7320	8710	10400	7069	17200	8780	8490
Ce	1190	3330	1810	2220	2830	1990	4280	1750	2030
Pr	1330	1450	823	1040	1300	1160	2080	1040	986
Nd	4540	5010	2840	3550	4470	4020	7150	3560	3390
Sm	668	726	418	515	675	604	1040	514	491
Eu	159	172	99.2	124	161	145	250	123	117
Gd	667	726	406	515	666	607	1040	518	483
Tb	77.6	78.5	43.1	57.8	75.7	72.0	118	59.9	54.7
Dy	299	301	160	217	286	284	446	226	208
Ho	60.6	58.4	30.1	42.8	56.1	56.4	87.7	45.4	41.1
Er	144	135	69.9	103	132	136	207	107	98.8
Tm	12.2	11.5	6.04	8.55	10.9	11.4	16.5	8.94	8.26
Yb	49.4	41.1	21.7	34.5	43.6	47.6	60.9	37.0	34.0
Lu	6.81	5.73	2.94	4.79	5.99	6.68	7.86	5.23	4.60
Eu anomaly ^b	-0.133	-0.134	-0.129	-0.130	-0.130	-0.132	-0.130	-0.135	-0.128
(σ) ^c	(0.001)	(0.003)	(0.003)	(0.005)	(0.007)	(0.002)	(0.001)	(0.009)	(0.007)
Ca	11.1 x 10 ⁶	9.45 x 10 ⁶	12.3 x 10 ⁶	12.0 x 10 ⁶	11.6 x 10 ⁶	10.4 x 10 ⁶	11.3 x 10 ⁶	11.3 x 10 ⁶	11.2 x 10 ⁶
Mg	14.4 x 10 ⁶	11.5 x 10 ⁶	7.66 x 10 ⁶	13.0 x 10 ⁶	10.4 x 10 ⁶	13.1 x 10 ⁶	15.0 x 10 ⁶	14.2 x 10 ⁶	13.8 x 10 ⁶
Dry weight ^d	2.3±0.2	3.6±0.4	4.2±0.2	3.5±0.2	4.2±0.3	2.5±0.2	3.5±0.6	2.5±0.2	3.1±0.3

- a) (1) and (2) indicate that the amount of K added per pot is 50 and 250 mg on K₂O basis, respectively.
 b) Eu anomaly = $\log(\text{Eu})_n - \{\log(\text{Sm})_n + \log(\text{Gd})_n\} / 2$, where (Ln)_n represents the normalized value of Ln
 c) Standard deviation of Eu anomaly (σ) (n=3)
 d) unit: g (data from Sugiyama et al., 2000)

Table 3 Analytical results of upland rice (unit: ng/DWg).

	Control	KCl (1) ^a	KCl (5) ^a	biotite (1) ^a	biotite (5) ^a	muscovite (1) ^a	muscovite (5) ^a	K-feldspar (1) ^a	K-feldspar (5) ^a
La	372	167	158	346	219	288	330	332	324
Ce	111	54.6	56.9	103	64.1	113	108	116	102
Pr	51.5	21.8	23.7	46.4	30.4	39.5	47.5	45.6	43.0
Nd	177	79.7	85.1	160	108	136	164	159	152
Sm	29.2	13.6	15.1	27.2	20.0	23.6	29.6	27.1	25.4
Eu	8.20	3.80	4.37	7.90	5.32	6.70	8.31	7.53	7.25
Gd	34.4	15.9	16.8	33.0	21.0	27.3	32.8	31.1	29.5
Tb	4.56	2.03	2.21	4.07	2.91	3.51	4.45	3.97	3.75
Dy	19.5	8.88	9.86	18.2	12.4	15.8	19.5	18.0	16.6
Ho	3.82	1.78	1.89	3.68	2.21	3.06	3.99	3.58	3.33
Er	10.7	4.69	5.20	9.38	6.52	8.10	10.4	9.72	8.72
Tm	1.11	0.547	0.582	1.05	0.602	0.806	0.972	1.06	0.940
Yb	6.03	2.59	3.79	4.66	2.80	3.96	5.32	5.73	4.76
Lu	0.887	0.468	0.516	0.634	0.448	0.569	0.738	0.887	0.712
Eu anomaly ^b	-0.097	-0.1020	-0.0723	-0.087	-0.097	-0.089	-0.082	-0.0968	-0.089
(σ) ^c	(0.017)	(0.0027)	(0.0081)	(0.015)	(0.018)	(0.010)	(0.024)	(0.0087)	(0.014)
Ca	4.49 x 10 ⁶	5.11 x 10 ⁶	4.24 x 10 ⁶	4.44 x 10 ⁶	3.77 x 10 ⁶	3.86 x 10 ⁶	3.76 x 10 ⁶	4.92 x 10 ⁶	4.36 x 10 ⁶
Mg	12.0 x 10 ⁶	10.8 x 10 ⁶	6.29 x 10 ⁶	9.79 x 10 ⁶	7.73 x 10 ⁶	9.62 x 10 ⁶	6.53 x 10 ⁶	10.2 x 10 ⁶	10.0 x 10 ⁶
Dry weight ^d	4.8±0.1	10.0±0.1	14.3±0.7	7.8±0.9	10.1±1.1	5.3±0.2	7.5±0.3	4.8±0.3	5.6±0.5

- a) (1) and (2) indicate that the amount of K added per pot is 50 and 250 mg on K₂O basis, respectively.
 b) Eu anomaly = $\log(\text{Eu})_n - \{\log(\text{Sm})_n + \log(\text{Gd})_n\} / 2$, where (Ln)_n represents the normalized value of Ln
 c) Standard deviation of Eu anomaly (σ) (n=3)
 d) unit: g (data from Sugiyama et al., 2000)

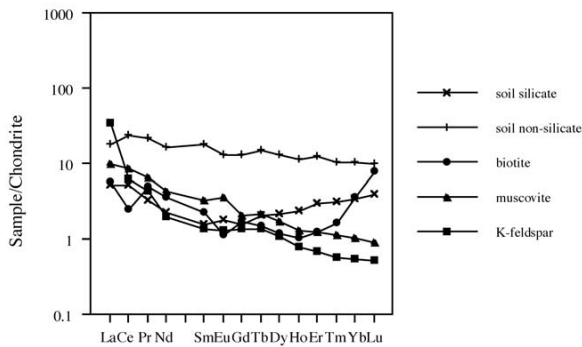


Fig. 1 Rare earth element patterns of the soil and K-bearing minerals used in the experiment.
soil silicate: silicate fraction in soil, non-silicate: the other fraction in soil

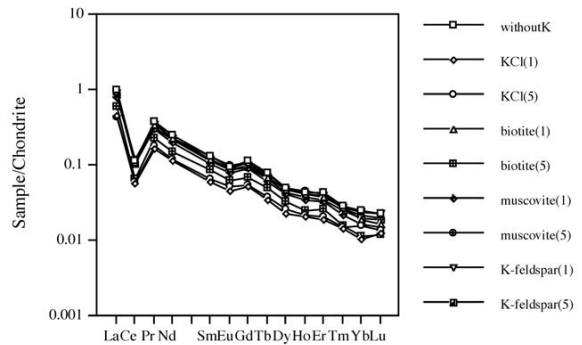


Fig. 3 Rare earth element patterns of upland rice cultivated at different conditions. (1) and (5) indicate that the amount of K added per pot is 50 and 250 mg on K_2O basis, respectively.

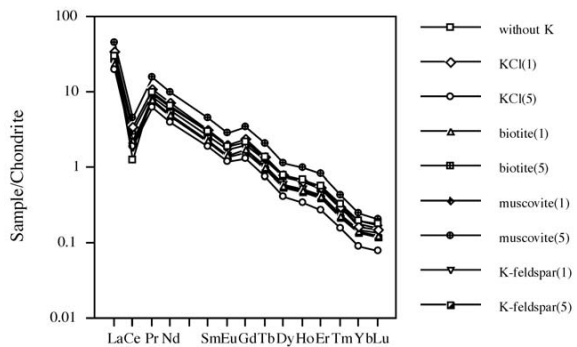


Fig. 2 Rare earth element patterns of sunflower cultivated at different conditions. (1) and (5) indicate that the amount of K added per pot is 50 and 250 mg on K_2O basis, respectively.

マワリとリクトウではヒマワリの方が約一桁高い傾向があった。

希土類元素のパターン(図1, 2, 3)は植物とK源鉱物とで顕著に異なり, 植物(図2, 3)はセリウムを除けば原子番号が大きくなるにつれて減少する特徴的な右下がりのパターンを示した。傾斜の程度は同じ植物ではほぼ等しかったが, ヒマワリ(図2)はリクトウ(図3)に比べ傾斜が急であった。セリウムの全体の傾向からの逸脱(Ce異常)は水の存在する環境ではよくみられる現象であり, 4価のセリウムの安定な溶解形がないためである(Akagi and Masuda, 1998)。また, 全ての試料においてユウロピウムにも小さいながら逸脱がみられる。これがEu異常であり, セリウムと異なり, 水が共存するような比

較的酸化的な条件でなくマグマ中の極度な還元的条件においてユウロピウムが2価となり生じた異常である(Brookins, 1983; Henderson, 1984)。本研究ではこれを鉱物由来のカリウムの指標として用いる。Eu異常は各々の鉱物により顕著に異なった。長石では逸脱がほとんど見られず, 白雲母では正側に, 黒雲母では負側に逸脱した。重希土類元素に特徴的な変化がみられたが, 多くの鉱物において回収率が重希土類元素で定量的でなく, そのためEr, Tm, Yb, Luについては最大で30%程度の誤差が見込まれる。植物(図2, 3)の示す特徴的な右下がりの現象は植物に一般的に見られる特徴である(Fu *et al.*, 1998, 2001)。このセリウム以外の希土類元素に見られる連動性は, 前述した様にこれらの希土類元素が化学的性質の極似た3価のイオンとして存在することを支持している。また波状のパターンとなって表れるテトラド効果も特にGdからLuにかけて重希土類元素に顕著にみられたが, これについても植物に一般的に見られる現象である(Fu *et al.*, 1998, 2001)。

4.2 Eu異常

ユウロピウム付近では全ての試料において定量的な回収率(95%以上)が得られた。Eu異常が起源鉱物の定量的な指標となり得るかどうかを検討するために, Eu異常を数値化した。希土類元素パターンにおいて, Euの両隣の元素を結んだ直線の midpoint からEu異常のない仮定のユウロピウムの濃度を求め, Eu^* とし, 測定されたユウロピウム濃度と Eu^* のパターン上での距離でEu異常を定義した。即ち,

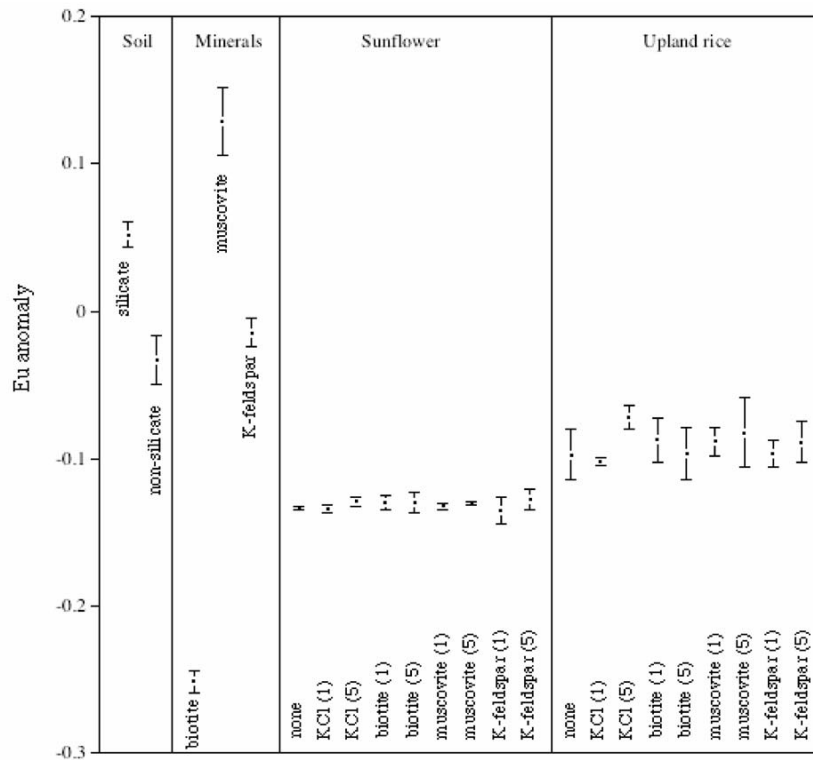


Fig. 4 Europium anomalies of soil, K-bearing minerals, sunflower and upland rice. Variation bars stand for one (n = 3). (1) and (5) indicate that the amount of K added per pot is 50 and 250 mg on K₂O basis, respectively.

$$Eu^* = Eu_{norm} \sqrt{\frac{Sm}{Sm_{norm}} \times \frac{Gd}{Gd_{norm}}} \quad (1)$$

$$Eu \text{ 異常} = \log(Eu/Eu^*) \quad (2)$$

ここで、添字 norm はそれぞれの隕石の濃度である。ユウロピウムが両隣の元素を結んだ線より上に外れていけば正、下に外れていけば負の値となる。

表 1, 2, 3 に Eu 異常の計算値をまとめ、図 4 にそれらと比較した。土壌の各成分の Eu 異常は 0 に近いのに対し、K 源鉱物は黒雲母の -0.25 から白雲母の 0.13 までまちまちの値を取った。植物は非常に変化が少なく、ヒマワリはほぼ -0.13 前後、リクトウは -0.09 前後の値で変化した。無 K 区における植物の Eu 異常は今回分析した土壌中の二成分のそれよりも小さく、土壌中の何か特異的な成分を吸収していることを意味している。リクトウの変化はヒマワリの変化に比べ約 10 倍大きかった。ヒマワリとリクトウの Eu 異常には以下に述べる様に施肥条件により差が生じること

があった。

(KCl 区)

ヒマワリについて無 K 区, KCl 1, KCl 5 区を比較する。Eu 異常は無 K 区, KCl 1 区, KCl 5 区で順に -0.133, -0.134, -0.129 で、無 K 区と KCl 1 区の間には有意差はなかったが、無 K 区と KCl 5 区の間には、やや甘い判定基準ではあるものの、有意水準 10% で差があった (図 4)。

リクトウについても、無 K 区は KCl 1 区との間には有意差がなかったが、KCl 5 区とは、やはり甘い基準ではあるが、有意水準 10% で有意差があった。よって、ヒマワリと同様、KCl 施肥量の増加によって、K 源以外にも無機成分の吸収源が変化したと言える。

無 K 区と KCl 5 区における違いは、KCl を施肥したことだけである。よって、KCl を施肥したことによって、無 K 区とは無機成分の吸収源が変化し、Eu 異常が変化したと考えられるが、K 源である KCl には希土類元素は含まれていない。K 吸収量の増加によって、相対的に他の元素が欠乏し、K 以外の無機

成分をより多く吸収したために土壌の吸収成分の割合が変化し、これが Eu 異常の変化となって表れたと考えられる。

(鉍物施肥区)

ヒマワリについて鉍物を施肥した区を見ると、鉍物の Eu 異常が正の白雲母区では、無 K 区、白雲母 1 区、白雲母 5 区という順に Eu 異常が正側に变化した。また、鉍物の Eu 異常がヒマワリのものよりも正側のカリ長石区でも、無 K 区とカリ長石 5 区では、カリ長石 5 区の方が同様に大きく正側に变化した。これらの傾向は鉍物を施肥したことで、植物が鉍物から直接無機成分を吸収したことに対応している可能性がある。

黒雲母区では黒雲母の Eu 異常が植物より負側であったのに対し、無 K 区と黒雲母 1 区を比較すると、1 区の方が負の Eu 異常が正側に变化した。しかし、1 区と 5 区を比較すると差はみられなかった。鉍物施肥区で標準偏差が大きくなる傾向があり、無 K 区と 1 区、5 区間において有意水準 10% で差があったのは白雲母 5 区のみであった。

リクトウの鉍物施肥区を見てみると、鉍物施肥により Eu 異常の変化が大きく、その変化はヒマワリよりも大きかったが、一方標準偏差もヒマワリのそれよりも大きく、有意水準 10% で無 K 区と差が生じている区はなかった。しかし、ヒマワリと同様、施肥量の増加に伴ってリクトウの Eu 異常が鉍物の Eu 異常に近づく傾向があった。

4.3 カルシウム、マグネシウム

土壌のカルシウム、マグネシウム濃度を表 1 に、ヒマワリ、リクトウのそれを表 2、3 に示した。カルシウム濃度はヒマワリで 9.45~12.3 mg/g、リクトウで 3.76~5.11 mg/g であった。マグネシウム濃度はヒマワリで 7.66~15.1 mg/g、リクトウで 6.29~12.0 mg/g であった。K 源の施肥量の増加とともに植物中のカルシウム、マグネシウム濃度が小さくなる傾向が見られたが、その傾向はカルシウムよりマグネシウム、リクトウよりヒマワリの方がより顕著だった。地上部乾重量(表 2、3)を考慮したカルシウム、マグネシウム吸収量は K 源鉍物の施肥量の増加とともに増加した。

5. 考 察

5.1 Eu 異常の変化と希土類元素の濃度の大きさ：吸収の直接性の示唆

植物が希土類元素を吸収する際、キャリアタンパク

などの介在によって、どのように希土類元素の吸収しやすさに差があっても、希土類元素の相対濃度である Eu 異常は起源を反映するというを以下の考察の前提とする。例えば、全ての希土類元素が K 源鉍物に由来すれば、濃度はどうあれ、その Eu 異常が植物に反映され、逆に 100% 土壌に由来すれば、土壌の Eu 異常が反映されるであろう。

施用区の差による Eu 異常の変化はリクトウではヒマワリに比べ約 10 倍大きかった(図 4)。このことはリクトウの方がヒマワリより K 源鉍物の影響をより強く反映したと考えられる。表 1 と施肥量より、土壌中には K 源鉍物のおよそ $10^3 \sim 10^4$ 倍の希土類元素が存在していたことが分かる。ヒマワリでは K 源鉍物からカリウムを吸収した際、一旦土壌の非ケイ酸成分や可溶成分と混合が起こったため、K 源鉍物の Eu 異常の特徴は消されたものと考えられる。ヒマワリではリクトウに比べ希土類元素の濃度が高かった。上記の推測は、非ケイ酸塩成分が希土類元素の量的に主要なプールになっていることから、支持される。杉山・阿江(2000)は、ヒマワリにおいてカリウムの吸収量の増加に伴い土壌中のケイ酸の蓄積量が増加したと報告しているが、ケイ酸をほとんど吸収せずカリウムだけを吸収するために、吸収するまでに土壌中でより混合されやすい環境にある。例えば、より長い距離ないし時間を経たと考えれば、彼等の報告と本研究で観察され Eu 異常の僅かな変化とは調和的である。ケイ酸と希土類元素が選択的に排除されたという解釈もあり得るが、実際には K 源鉍物の施用により希土類元素の吸収量もほぼ同様に増加したために、後者の解釈は適当ではないと考えられる。リクトウの場合、積極的にケイ酸の吸収を行うため、ケイ酸は排除されない。そのため土壌の他の成分と混合する機会がより制限されていたため、図 4 に示したようにより直接的に各 K 源鉍物の影響が Eu 異常となって表れたと思われる。このことは、全ての区において、リクトウがヒマワリより土壌中のケイ酸塩の Eu 異常に近い(図 4)という事実とも調和的である。

同一の施用区でもリクトウの Eu 異常の分散はヒマワリの分散に比べ有意に大きい区が認められた(白雲母 1 区 $P < 0.05$, 白雲母 5 区 $P < 0.01$)(図 4)。K 源鉍物を施用しない区でも差が認められた(無 K 区 $P < 0.01$)。黒ボク土壌中には異なる Eu 異常を持った多様なケイ酸塩成分がもともと混在していると考えられる。それだけではなく、非ケイ酸塩成分の量から、

より多くの希土類元素が有機物と錯生成している。ヒマワリでは、これらに由来する希土類元素が互いに混合し Eu 異常の変動が弱まり、リクトウはカリウムやケイ酸をケイ酸塩鉍物からより直接に吸収したため、結果として多様な成分の Eu 異常をより直接的に反映したと推測することができる。この推測は、リクトウに比べヒマワリの希土類元素の量が大きいことと調和的である。

リクトウにおいて KCl 5区とカリ長石 5区と比較すると KCl 5区の方が正側への変化が大きい。このことは KCl 5区においてより正側の Eu 異常を持つ土壌ケイ酸塩を反映し、カリ長石 5区ではカリ長石を反映したと考えると矛盾なく説明が可能である。これらの影響について次にやや定量的な議論を行う。

5.2 Eu 異常変化に与える K 源鉍物の寄与の推定

無 K 区あるいは KCl 1区と KCl 5区とを比較するとヒマワリ、リクトウとも、Eu 異常が正側に变化した。これは前節で述べた様に、KCl に含まれる希土類元素は極少量であるため、植物が相対的に不足となったカルシウムやマグネシウムなどの無機栄養元素を土壌中のある成分から吸収する際に一緒に希土類元素を吸収したことによると考えられる。事実、土壌の Eu 異常は植物に比べ正側の値を持っている(図4)。この際、Eu 異常の変化の程度は植物によって異なり、ヒマワリの場合カリウムやカルシウムを土壌のケイ酸塩鉍物から吸収しても、前節で述べた吸収の直接性の差により、リクトウに比べ Eu 異常の変化は小さい。このことを前提として各 K 源鉍物施肥区の Eu 異常の大小を考察した。

K 源鉍物の存在下では、もし K 源鉍物からカリウムを吸収したとすれば、その影響が Eu 異常に表れると期待できる。その際同時に吸収したカルシウム量に比例して一定量の Eu 異常の変化が土壌中のある成分を反映して生じると仮定する。もしも吸収したカルシウム量に見合わない変化が見られた場合、K 源鉍物中の希土類元素の影響が表れると考え、K 源鉍物からの吸収の寄与を判断した。ここでカルシウム量だけを考慮した理由は、土壌中の存在量比(表1)と作物の元素比(表2, 3)を比べて、カルシウムの方が制限になると考えたからである。

即ち、

K 源鉍物存在下における Eu 異常の変化(項1)=

$$\left[\left(\frac{\text{Eu}}{\text{Eu}^*} \right)_{\text{mineral}} \left(\frac{\text{Eu}}{\text{Eu}^*} \right)_{\text{ontrol}} \right] \times \text{Eu}^*_{\text{absolute}} \quad (3)$$

KCl 区に基づくカルシウム吸収による Eu 異常変化の推定(項2)=

$$\left[\left(\frac{\text{Eu}}{\text{Eu}^*} \right)_{\text{KCl}} \left(\frac{\text{Eu}}{\text{Eu}^*} \right)_{\text{ontrol}} \right] \times \text{Eu}^*_{\text{absolute}} \times \frac{\text{Ca}_{\text{K-mineral}}}{\text{Ca}_{\text{KCl}}} \quad (4)$$

を計算し、項1と項2を比較する。

ここで、Caは無K区と比較して変化した植物中のCa_{absolute}量の変化で、添字 absolute は濃度に乾重量を掛けた絶対量を表す。Eu^{*}_{absolute} は注目する施用区における植物の Eu 異常がないとした場合のユウロピウムの絶対量の推定値である。項1と項2の差とその大きさが、K 源鉍物の Eu 異常の向きと吸収 K 量と整合的かどうかで吸収の寄与が確認できると考えられる。

結果を表4に示す。項2の計算には KCl 5区の結果を用いた。まず、ヒマワリにおいて、項1と項2を比較すると、項1、項2の誤差を考慮して、有意水準20%で差が得られたのは白雲母だけであった。白雲母では項1が項2より大きく、観測の変化(項1)がカルシウムに基づく変化(項2)では十分説明できず、Eu 異常が正側にある K 源鉍物の影響の考慮を促すものである。そして、確かに今回用いた K 源鉍物の中で白雲母の Eu 異常は最も大きく正側になっている(図4)。また、各項の大きさもカリウムやカルシウムの吸収量変化に見合って大きくなり、本推定法が妥当であることを示している。

リクトウにおいては、黒雲母 5区、白雲母 1区、カリ長石 5区で項1と項2の差は有意水準20%のレベルであった。黒雲母区では項1が項2より小さくなり、これは Eu 異常がリクトウのそれより負側にずれた黒雲母(図4)からの K 吸収があったことを示唆する。また、白雲母区、カリ長石区では逆に項1の方が項2より大きくなったが、これも白雲母、カリ長石の Eu 異常が逆に正側にずれている(図4)ことと調和的である。

項1と項2の差は無K区とのカリウムの取り込み量の差(K)の大きさと調和的で、Kが大きくなればなるほど大きくなっている。白雲母 5区ではリクトウの Eu 異常の偏差が大きかったため、項1と項2の差が有意にならなかった。しかし、絶対値のみを比較すると白雲母 1区より差は大きい。

リクトウの場合には、ヒマワリと比べ直接的に鉍物から無機成分を吸収したため、Eu 異常を用いる推定がより有効であったと考えられる。

Table 4 Observed change in Eu anomaly (term 1) and estimated change caused by Ca uptake (term 2).

(sunflower)

	biotite (1) ^a	biotite (5) ^a	muscovite (1) ^a	muscovite (5) ^a	K-feldspar (1) ^a	K-feldspar (5) ^a
Eu*(ng/g)	166.78	217.04	196.14	337.40	167.08	157.58
term 1(ng) ^b	2.7±2.9	5.2±6.3	0.92±0.96*	3.9±1.2*	-1.0±3.7	3.0±3.4
ΔCa(mg)	16.38	22.96	0.48	13.95	2.61	9.22
term 2(ng) ^c	2.7±1.1	3.8±1.5	0.08±0.03*	2.29±0.89*	0.43±0.17	1.52±0.59
ΔK(mg) ^d	20.05	52.37	3.04	18.99	1.71	8.36

(upland rice)

	biotite (1) ^a	biotite (5) ^a	muscovite (1) ^a	muscovite (5) ^a	K-feldspar (1) ^a	K-feldspar (5) ^a
Eu*(ng/g)	9.71	6.63	8.22	10.10	9.39	8.88
term 1(ng) ^b	1.1±1.2	0.2±1.3*	0.71±0.47*	1.8±2.0	0.15±0.42	0.90±0.74*
ΔCa(mg)	13.12	16.50	-1.10	6.68	2.07	2.89
term 2(ng) ^c	1.23±0.23	1.54±0.29*	-0.10±0.02*	0.62±0.12	0.19±0.04	0.27±0.05*
ΔK(mg) ^d	23.04	101.99	0.52	17.15	0.43	6.67

a) (1) and (5) indicate that the amount of K added per pot is 50 and 250 mg on K₂O basis, respectively.

b) Calculated change of Eu anomaly in absolute amount, based on the observed data, and error due to estimation of average Eu anomaly.

c) Estimated change of Eu anomaly in absolute amount, caused by Ca uptake, and error due to estimation of average Eu anomaly of KCl (5).

d) Recalculated from the data by Sugiyama et al. 2000.

* Difference observed at P < 0.2 level.

5.3 杉山・阿江(2000)の報告との比較

杉山・阿江(2000)の報告によれば、ヒマワリは黒雲母を利用できるが、白雲母については再検討が必要、カリ長石は利用できないという結論を導いている。本研究では、黒雲母からの吸収の有無を特定することができなかったが、白雲母からカリウムを吸収したことを示す結果を得た。

リクトウについては、杉山・阿江(2000)によれば黒雲母のみ利用できるという結論である。しかし、本研究では黒雲母のみならず、白雲母、カリ長石を利用しているという結論に達した。杉山らの研究では、K吸収量による考察しかなされないため、植物がわずかに鉱物を利用していても判別できない。カリ長石区のリクトウは乾重量が小さく、カリ長石を利用しにくいことが容易に予想されるだけでなく、白雲母区、黒雲母区よりも鉱物の寄与率は小さい。そのため、このような差異が生じたものと考えられる。リクトウは土壌中の非交換性Kの利用率が高く、Kの吸収力が高いと見られる。

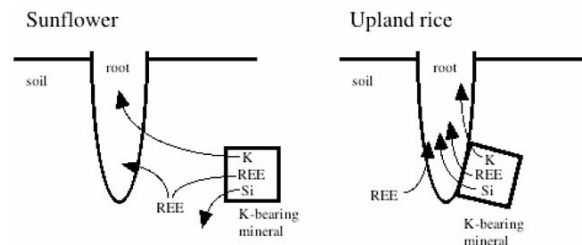


Fig. 5 A schematic diagram showing different manners in which sunflower and upland rice absorb K and REEs.

6. 結 論

今回の研究によりリクトウではカリ長石のように交換性イオンを持たない鉱物からでも希土類元素の吸収があることを示す結果を得た。これはケイ酸塩鉱物からの直接的な無機栄養の吸収を示唆する事実である。ヒマワリでは白雲母を除き間接的な吸収が示唆された。種によって吸収の様式が異なることを示唆する事実が得られたことは興味深い。本研究と杉山・阿江の研究(2000)とを矛盾なく説明する一つの考えられる

モデルを図5に示した。Eu異常の変化はケイ酸塩鉱物との距離を反映し，ケイ酸を効率良く吸収する植物ではその距離が短いと考えた。

Eu異常を用いるK源鉱物の利用の判別の試みは全体的に調和的な結果をもたらす，可能であると考えられる。しかし，今回用いた鉱物は残念ながらEu異常が極端に異なっていないため，相対的に個体差の寄与が大きく，推定に誤差が大きかったと思われる。一般的には長石は比較的大きな正のEu異常がある（Henderson, 1984）が，今回用いた長石は逆に負のEu異常を持っていた。もしも典型的な長石を用いれば，より精度の高い推定が行うことができると考えられる。

ヒマワリやリクトウにおいて，土壤中の成分とは異なるEu異常が見られた。土壤中のある一部の成分を反映していると思われ，この成分がどのような形態を持っているか（またはどのような処理により抽出される成分か）は興味深い。

本研究によって得られた知見を風化という観点から整理すると，一次鉱物の距離と根との距離が土壤中にもともと含まれている1,000~10,000倍量の希土類元素のEu異常に希釈されない程に近いことから，植物が風化に積極的に関係していること，その程度やメカニズムが植物種や成育条件によって異なることを示唆している。

文 献

- Akagi, T. and Masuda, A. (1998) A simple thermodynamic interpretation of Ce anomaly. *Geochem. J.* **32**, 301-314.
- Akter, M. and Akagi, T. (2006) Role of fine roots in the plant-induced weathering of andesite for several plant species. *Geochem. J.* **40**, 57-67.
- Benedetti, M. F., Menard, O., Noack, Y., Carvalho, A. and Nahon, D. (1994) Water-rock interactions in tropical catchments: Field rates of weathering and biomass impact. *Chem. Geol.* **118**, 203-220.
- Brookins, D. G. (1983) Eh-pH diagrams for the rare earth elements at 25 °C and one bar pressure. *Geochem. J.* **17**, 223-229.
- Deer, W. A., Howie, R. A. and Zussman, J. (1966) In: *An Introduction to the Rock Forming Minerals*. Longman Scientific and Technical, New York.
- Drever, J. I. (1994) The effect of land plants on weathering rates of silicate minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 2325-2332.
- Fu, F.-F., Akagi, T. and Shinotsuka, K. (1998) Distribution pattern of rare earth elements in fern: implication for intake of fresh silicate particles by plants. *Biological Trace Element Research*, **64**, 13-26.
- Fu, F.-F., Akagi, T., Yabuki, S. and Iwaki, M. (2001) The variation of REE (rare earth elements) patterns in soil-grown plants: a new proxy for the source of rare earth elements and silicon in plants. *Plant and Soil*. **235**, 53-64.
- Henderson, P. (ed.) (1984) *Rare Earth Element Geochemistry*, Elsevier, Amsterdam.
- Hinsinger, P., Elsass, F., Jaillard, B. and Robert, M. (1993) Root-induced irreversible transformation of a trioctahedral mica in the rhizosphere of rape. *J. Soil Sci.* **44**, 535-545.
- Hinsinger, P. and Gilkes, R. J. (1997) Dissolution of phosphate rock in the rhizosphere of five plant species grown in an acid, P-fixing mineral substrate. *Geoderma* **75**, 231-249.
- Hinsinger, P., Barros, O. N. F., Benedetti, M. F., Noack, Y. and Callot, G. (2001) Plant-induced weathering of a basaltic rock: Experimental evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65** (1), 137-152.
- Lucas, Y. (2001) The role of plants in controlling rates and products of weathering: importance of biological pumping. *Ann. Rev. Earth Planet Sci.* **29**, 135-163.
- Marschner, H. (1995) *Mineral Nutrition of Higher Plants*, 2nd edition. Academic Press, London.
- Masuda, A., Nakamura, N. and Tanaka, T. (1973) Fine structures of mutually normalized rare earth patterns of chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **37**, 239-248.
- Masuda, A. (1975) Abundances of monoisotopic REE, consistent with the Leedey chondrite values. *Geochem. J.* **9**, 183-184.
- Moulton, K. L. and Berner, R. A. (1998) Quantification of the effect of plants on weathering: studies in Iceland. *Geology* **26**, 895-898.
- 杉山恵・阿江教治 (2000) 黒ボク土および黒ボク土に

- 施用した鉱物に対する作物のカリウム吸収反応．
日本土壤肥料学雑誌，71(6)，786-793．
- 杉山恵・阿江教治・古賀伸久・山縣真人（2002）作物
による土壌カリウムの収奪とケイ酸の可溶化．日
本土壤肥料学雑誌，73(2)，109-115．
- Taylor, A. B. and Velbel, M. A. (1991) Geochemical
mass balances and weathering rates in forested
watersheds of the Southern Blue Ridge II. Ef-
fects of botanical uptake terms. *Geoderma* **51**,
29-50.