

構造と機能の未分化性が発現する部分と全体の相補性 Undifferentiated form-function

郡司 幸夫^{1*}
GUNJI, yukio^{1*}

¹ 神戸大学理学部

¹ Faculty of Science, Kobe University

生命システムはその組織において、すでに部分と全体の相補性を体現している。しかしこのような部分と全体の区別、相補的な関係は、予め完成した形で与えられているものではない。それは判然としないところから、次第に、自己組織的に出現する。積み木のように、接続関係を外部にいる遊び手によって設定するしかない、そういったパーツを集めてくるだけでは、自己組織的なシステム形成はおぼつかない。遊び手が内部にいるかのような、自ら外部環境をセンシングし、関係性を形成する "パーツ"こそが、部分と全体の相補性を自己組織化する。

生命の起源を実験的に示そうとする場合、化学物質にそのようなセンシング能を認めねばならないのだろうか。それは物質に、或る種の知性を認めることになりはしないか。答えはイエスでありノーである。関係がアプリオリではなく、環境に応じて関係がその都度創られるという過程は、広義の判断と解釈できるという意味でイエスであり、判断が対象化され操作できる知能の形式にはなっていないという意味でノーである。おそらく原初的なセンシング能は物質レベルでも認めざるを得ない。ただし陽に現れない。これを強調し、強化し、進化を加速する条件を与えない限り、形成された構造が頑健に維持され、さらなる進化を進めることはないだろう。そのためにも、原初的なセンシング能とはいかなるものか、見極める必要がある。

逆に、原初的なセンシング能、機能と構造の未分化性は、物質レベルではなく、細胞や個体レベルなどいずれかのレベルで、問題にされているだろうか。いやほとんどの場合、そのような検知能は無視される。本講演では、動物の群れ、アリの探索、形態形成における細胞を例にあげ、機能と構造の未分化性 = 検知能、によって、外部のゆらぎが積極的に構造形成にコミットする挙動を示し、その意義について論じる。すなわち、検知能を有するシステムはゆらぎに対して極めて頑健である。それは、ゆらぎによって挙動を変えられとき、元来の挙動に回帰する安定性の意味ではなく、ゆらぎを積極的に使って自らの挙動を変えながら、システムの体裁は維持していく。以下、二つの例のみ特に記す。

第一に動物の群れについて論じる。群れは BOID や SPP と呼ばれるモデルによって説明されるが、それは、群れ形成力を局所的ポテンシャルである近傍に委ねる、基本的にボトムアップ型のモデルである。我々はミナミコメツキガニの群れ行動解析や渡河行動の観察や画像解析を通して、カニの群れではコヒーラントな全体性と群れ内部の激しい運動が共存し、内的なゆらぎが群れ形成に積極的に関与しているとの観察結果を得た。

これを通して我々が提案したモデルは、各個体が複数の可動可能性を有し、これが共鳴して運動する近傍と、他個体に追従する近傍との両者からなる、二重近傍システムである。可動可能性が複数あることが、内的ゆらぎに対応し、また場の雰囲気探索を表わしている。さらに、互いの探索を直接共鳴可能とすることで、場から個へのフィードバックを実装している。ここに個体と関係性の未分化性が実装されている。

DNS は、ミナミコメツキガニの渡河行動における密度効果や、スケールフリー相関などをよく説明し、きわめて頑健な群れ構造を実現する。この結果は群れのモデルにのみならず、内的ゆらぎがコヒーラントな構造 = 場に能動的に関与する現象の普遍性を示唆しており、広範囲の集団現象に意味をもつと考えられる。

第二に、アリのナビゲーションにおける機能と構造の未分化性を論じよう。ナビゲーション情報は、どの場所においても目的地の位置や方向を指し示す大域情報と、追跡することで目的地がわかる局所情報とに大別される。GPS や、砂漠アリが用いる経路統合（歩いてきたベクトルの和で、巣の方向を知る）は前者の例であり、庭アリが用いる道しるべフェロモンは後者の例である。しかし、近年、どのようなアリでも、視覚を重視したハイブリッドなナビゲーションを用いているという観察結果が得られつつあり、大域情報と局所情報の両義性が注目されつつある。中～大域的な意味を持つ目印を辿ることで、目的地へ達するパイロットナビゲーションは、従来、全体の地理という意味の把握に寄与するよう、目印が組織的に設定される、と考えられてきた。しかし、目的地が事前に確定され、それ以外の可能性がない場合、レディーメイドなナビゲーションは機能しない。絶えず新たな餌や探索に開かれながらのナビゲーションでは、自由に張り合わせが可能な、目印を生成し、その都度他の目印との関係性を構築し、全体の地理はその結果であろう。ここでは、糊代のある目印を絶えず生成することで探索し、餌を見つけ、巣に戻るアリのモデルを提案し、局所（構造）と大域（機能）の両義性 = 未分化性について議論する。

キーワード: 生命の起源, 部分と全体, 群れ, ナビゲーション, センシング

Keywords: origin of life, part and whole, swarm, navigation, sensing

地球生命が存続しうる場所は2か所 Two sites of life system on the Earth

丸山 茂徳^{1*}
MARUYAMA, Shigenori^{1*}

¹ 東京工業大学
¹Tokyo Institute of Technology

Abstract

Life is a phenomenon occurring only in the space of water-rock interactions driven by magma underneath or surface material circulation driven on the top by Sun.

Nutrient supply

Life cannot be synthesized and sustained by only water and CO (CO₂). Moreover, nutrients are necessary such as P, Fe, Ca, K and others, in addition to N. Most nutrients are concentrated into the final residue of fractionated magma ocean, hence nearly absent in mantle peridotite or chondritic meteorites.

Furthermore, the life is a metasomatic phenomenon possible only in the space of water-rock interaction where both material (nutrients and water) and energy are supplied constant. If they are stopped, life stops to die immediately.

It is noteworthy to point out that the size of nutrient supply on the surface system is more than 10⁶ times bigger than the mid-oceanic hydrothermal system.

Subground ecosystem

Recently the idea of subground ecosystem has been proposed as an independent third life system. Subground hydrothermal system is right such as mid-oceanic ridge and as hotspot, because of the steady-state supply of magma underneath, but not in general because of absence of material circulation of nutrients and thermal and chemical energy.

History

Under the extreme environment right after the birth of consolidation of magma ocean, UV could have been eight times higher than today. First life was not possibly synthesized near the surface, but in the deep-sea hydrothermal system, presumably in the Hadean time. Emergence of huge landmass was 800-500Ma, by the return-flow of seawater into mantle as documented by the appearance of high-P/T regional metamorphic belts along the subduction zone. This was the timing of extensive enlargement of life system using the driving force of Sun, and the golden time of life on this planet. After the establishment of the surface ecosystem, metazoan and evolved bacteria invaded the deep-sea hydrothermal system.

水溶液中におけるピロタイトおよびアミノ酸からの鉄-硫黄クラスターの形成 Formation of iron-sulfur clusters from amino acids with pyrrhotite in aqueous solutions

大原 祥平^{1*}, ボクター ナビル¹, コーディー ジョージ¹
OHARA, Shohei^{1*}, BOCTOR, Nabil Z.¹, CODY, George D.¹

¹ カーネギー地球物理学研究所

¹Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington

Iron-sulfur (Fe-S) clusters are agents that affect many biochemical processes as they are the active sites in relatively small proteins with molecular weights of 6,000 to 12,000. They are common to most ancient components of living matter and are present in a host of other organisms such as photosynthetic organisms, nitrogen-fixing bacteria, and submitochondrial fractions of mammalian origin [1]. The chemically simplest Fe-S clusters are the rhombic [2Fe-2S] and the cubane [4Fe-4S] types, and are usually integrated into proteins through coordination of the iron ions by cysteine or histidine residues. Interestingly, these biological Fe-S clusters resemble the iron sulfide minerals such as mackinawite (Fe_(1+x)S) and greigite (Fe₃S₄), which have been assigned an important role in the geochemical theory of the origins of life [2].

Cody *et al.* [3] reported the formation of carbonylated Fe-S species in the aqueous formic acid with nonanethiol and synthesized troilite (FeS) under hydrothermal conditions. They identified the carbonylated Fe-S species by UV-visible light and Raman spectroscopy. Here, we describe the results of the separation and identification of ferredoxins-like Fe-S clusters in amino acid aqueous solutions with pyrrhotite (Fe_(1-x)S) by using liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS).

Our experiments were run in glass vials charged with amino acid containing aqueous solutions and laboratory synthesized pyrrhotite (Fe_(1-x)S). Separation and identification of FeS clusters were performed with the use of ultra-performance liquid-chromatography (UPLC) coupled to UV spectroscopy and electrospray ionization-mass spectrometry (ESI-MS) detection (ACQUITY UPLC and TQD system, Waters).

Serine aqueous solution with pyrrhotite recovered from the reaction show clear yellow color. UV and ESI-MS spectra of the colored solution reveal the formation of Fe-S clusters, very similar to [2Fe-2S] and [4Fe-4S] units of ferredoxins. Proteins that contain ferredoxins are smaller than most other enzymes, having only 55 amino acid units, therefore, have been thought by some to be the most primitive enzymes [4].

Amino acids that include serine have been synthesized under hydrothermal conditions [5]. Pyrrhotite is one of the abundant sulfide minerals around sea-floor hydrothermal systems. The facile synthesis of ferredoxins-like Fe-S clusters from amino acid aqueous solutions with pyrrhotite in the present experiments suggests that these potentially catalytic species will form in natural settings, where reduced hydrothermal fluids with abiotic amino acids pass through metal sulfides-containing ore deposits. Our results lend support to the theory that the Hadean sea-floor hydrothermal systems could have provided an environment for the chemical evolution promoted by ferredoxins-like Fe-S clusters.

Acknowledgements

We gratefully acknowledge financial support from NASA Astrobiology Institute and NASA Exobiology program.

References

- [1] H. Beinert, R. H. Holm, E. Munck, *Science* **277**, 653 (1997).
- [2] M. J. Russell and W. Martin, *Trends Biochem. Sci.* **29**, 358 (2004).
- [3] G. D. Cody *et al.*, *Science* **289**, 1337 (2000).
- [4] R. V. Eck and M. O. Dayhoff, *Science* **152**, 363 (1966).
- [5] C. Huber and G. Wächtershäuser, *Science* **314**, 630 (2006).

Keywords: iron-sulfur cluster, ferredoxin, iron sulfide mineral, amino acid, LC-ESI-MS

南部マリアナ前弧: 蛇紋岩テレーンの地質と化学合成生態系 Southern Mariana Forearc: geology and chemosynthetic biological community of a serpentinite terrain

小原 泰彦^{1*}, Reagan Mark², 藤倉 克則³, 渡部 裕美³, 道林 克禎⁴, 石井 輝秋⁵, Stern Robert⁶, Martinez Fernando⁷, Kelley Katherine⁸

OHARA, Yasuhiko^{1*}, REAGAN, Mark², FUJIKURA, Katsunori³, WATANABE, Hiromi³, MICHIBAYASHI, Katsuyoshi⁴, ISHII, Teruaki⁵, STERN, Robert⁶, Fernando Martinez⁷, Katherine Kelley⁸

¹ 海上保安庁海洋情報部, ² アイオワ大学, ³ 海洋研究開発機構, ⁴ 静岡大学, ⁵ 深田地質研究所, ⁶ テキサス大学ダラス校, ⁷ ハワイ大学, ⁸ ロードアイランド大学

¹Hydrographic and Oceanographic Department of Japan, ²University of Iowa, ³Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology, ⁴Shizuoka University, ⁵Fukuda Geological Institute, ⁶University of Texas at Dallas, ⁷University of Hawaii, ⁸University of Rhode Island

蛇紋岩化したカンラン岩に生じる熱水系や湧水系は、原始生命や地球外生命の発生の環境を理解できる場として貴重であると考えられている。その存在は15年前より知られており、マリアナ前弧の蛇紋岩海山の一つ、南チャモロ海山では、強アルカリ性の湧水系とシンカイヒバリガイ類に代表される化学合成生態系が1997年に発見された。また、大西洋中央海嶺では、Lost City Fieldにおいて、蛇紋岩化したカンラン岩に生じた低温かつ強アルカリ性の熱水系と化学合成生態系の存在が2001年に発見された。2010年9月、我々はYK10-12航海において、南部マリアナ前弧から蛇紋岩化したカンラン岩に生息するシロウリガイ類に代表される化学合成生態系を発見した。本講演では、その背景・概要について報告する。

北部マリアナ前弧では前弧海盆の発達が著しく、それに伴い、蛇紋岩海山が発達し、湧水系と化学合成生態系の存在が知られている。一方、チャレンジャー海淵を有する南部マリアナ前弧では、前弧海盆の発達が悪く蛇紋岩海山は存在しないが、海溝陸側斜面に多数の正断層が発達した展張場になっており、カンラン岩が広く露出しており「蛇紋岩テレーン」を形成している。そのカンラン岩は深部から上昇する過程で、流体との反応により、角閃石および高温型蛇紋石(=アンチゴライト)と低温型蛇紋石(=クリソタイル・リザダイト)を形成したことが分かっている。海洋底のカンラン岩からアンチゴライトが報告される例は、極めて限られており、海洋底マントルとその蛇紋岩化作用の研究には、同所は世界的に貴重な存在である。YK10-12航海では、このような南部マリアナ前弧の未調査地域の地質マッピングを目的として実施した。

チャレンジャー海淵北東方約80kmの地点で実施した「しんかい6500」第1234潜航(観察者:石井)において、蛇紋岩化したカンラン岩に生息するシロウリガイ類に代表される化学合成生態系を発見し、蛇紋岩化したカンラン岩、ハンレイ岩、優白色の石灰岩様の岩石および約30個体の生きたシロウリガイ類の採取に成功した。この生態系を構成する優占的な生物はシロウリガイ類で大規模なコロニーを形成していた。潜航調査では、目視できる湧水の噴出は確認されなかったが、カンラン岩の蛇紋岩化作用に伴う湧水系の存在が、これらの化学合成生態系の生命活動を担っていると考えられるため、この場所をShinkai Seep Fieldと命名した。

マリアナ海域からシロウリガイ類が発見されたのは、本例が初めてであり、また、蛇紋岩化したカンラン岩の湧水系に生息するシロウリガイ類が発見された例は、本例が初めてである。貝殻の形態および組織のDNA解析の結果、それらは新種のシロウリガイ類である可能性が高く、大西洋中央海嶺の蛇紋岩化したカンラン岩に生じた高温の熱水系であるLogatchev Fieldで産出する種に近縁であることが判明し、シロウリガイ類の世界的な分布状況や進化過程を論ずるための、生物地理学的に重要なデータを与えることとなった。

一方、大西洋中央海嶺のLost City Fieldでは、化学合成生態系のバイオマスが小規模であることから、蛇紋岩化したカンラン岩に生じる熱水系や湧水系では、大規模なバイオマスは存在できないとの議論があった。ところが、Shinkai Seep Fieldにおけるシロウリガイコロニーは、相模湾や南海トラフのものを上回る大規模なものであり、蛇紋岩化したカンラン岩に生じる湧水系であっても、大規模なバイオマスを保持できることが示されたこととなる。

Shinkai Seep Fieldは、上部マントルの断面に生じた新しいタイプの湧水系である。南部マリアナ前弧においては、地殻深部から上部マントルの断面の露出が多いことが知られており、同所からShinkai Seep Fieldと同様な湧水系が、今後、次々と発見される可能性がある。また、南部マリアナ前弧と同様な地質学的なセッティングにあるトンガ海溝においても、同様な湧水系の発見が期待される。これらのことは、海底熱水系や湧水系の活動が、海洋や大気の大気組成成分の全

Japan Geoscience Union Meeting 2012

(May 20-25 2012 at Makuhari, Chiba, Japan)

©2012. Japan Geoscience Union. All Rights Reserved.



U04-04

会場:303

時間:5月24日 15:00-15:15

体収支に与える影響の再検討が必要なことを示すものである。また、海底熱水系や湧水系の活動に支えられた化学合成生態系が、より高い地質学的背景の多様性と広がりを持っていることを示すものである。今後、地質学・地球化学・生命科学を統合した研究手法で、Shinkai Seep Field およびその周辺について、より深く掘り下げた研究を早い時期に実施したいと考えている。

キーワード: 蛇紋岩, カンラン岩, 上部マントル, 化学合成生態系, シロウリガイ, マリアナ

Keywords: serpentinite, peridotite, upper mantle, chemosynthetic community, vesicomyid clam, Shinkai Seep Field

Development in the early Archean of the modern-styled geochemical cycles of Fe & U through the crust-ocean-mantle system

Hiroshi Ohmoto^{1*}, David C. Bevacqua¹, Masamichi Hoashi¹, Yumiko Watanabe¹
OHMOTO, Hiroshi^{1*}, David C. Bevacqua¹, Masamichi Hoashi¹, Yumiko Watanabe¹

¹NASA Astrobiology Institute and Department of Geosciences, Penn State University, ²NASA Astrobiology Institute and Department of Geosciences, Penn State University

¹NASA Astrobiology Institute and Department of Geosciences, Penn State University, ²NASA Astrobiology Institute and Department of Geosciences, Penn State University

Modern oceans are U-rich but Fe-poor, because U is leached from, but Fe is retained in, rocks during weathering under an oxygenated atmosphere. The oceanic U is removed by three major processes: (1) co-precipitation with carbonates in shallow seas (~60%); (2) adsorption/reduction by carbonaceous matter in black shales, which deposited in euxinic basins (~20%); and (3) adsorption by Fe^{III}-(hydr)oxides that formed in submarine hydrothermal systems on mid-ocean ridges (MORs) (~20%). Many researchers have assumed that before ~2.4 Ga, the oceans were Fe-rich but U-poor, because the atmosphere was presumably reducing.

Here we report the results of our investigations on ~3.46 Ga jaspers (low-grade oxide-type BIFs) and associated submarine basalts from ABDP #1 drill hole at Marble Bar, Pilbara, Western Australia. These samples exhibit the mineralogical and geochemical characteristics that are essentially identical to those of jaspers and hydrothermally-altered basalts on modern ocean floors, including: (a) enrichments of Fe(III) as ferric (hydr)oxides; (b) enrichments of U, Mo and Li with Fe(III); (c) enrichments of Ba, Cu, Zn, Pb and Ag; (d) depletions of Ca and Sr; (e) anomalies (both positive and negative) in Ce concentrations; and (f) the ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb, ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb, ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb and ²³⁸U/²³²Th ratios that significantly deviate from those of the bulk Earth. These data suggest that by ~3.5 Ga, the modern-styled geochemical cycles of the redox sensitive elements through the continental crust, oceans, oceanic crust and mantle had been established. This suggestion is further substantiated by the data on U/Th ratios and Ce anomalies in submarine volcanic rocks that are associated with volcanogenic massive sulfide deposits of 3.2-2.7 Ga in ages.

Subduction of oxidized and U-enriched oceanic crust has created the large-scale heterogeneity of the mantle since ~3.5 Gyr (or earlier), including the features known as 'the lead paradoxes' where Pb in the mantle is more radiogenic and has higher ratios of uraniumogenic Pb/thorogenic Pb compared to Pb in the bulk Earth. Therefore, through the creation of the oxygenated atmosphere and oceans, aerobic microbes have influenced the geochemistry of the deep Earth since at least ~3.5 Ga ago.

キーワード: Archean, Pb, U, Fe, Marble Bar

Keywords: Archean, Pb, U, Fe, Marble Bar

32億年前の浅海性化学堆積岩から推定される当時の地球表層環境

Earth's surface environments inferred from chemical sedimentary rocks deposited in a shallow ocean 3.2 billion years ago

大竹 翼^{1*}, 坂本 祐樹², 伊藤 正一³, 坎本 尚義³, 掛川 武²

OTAKE, Tsubasa^{1*}, SAKAMOTO, Yuki², ITOH, Shoichi³, YURIMOTO, Hisayoshi³, KAKEGAWA, Takeshi²

¹産業技術総合研究所 地圏資源環境研究部門, ²東北大学大学院理学研究科地学専攻, ³北海道大学大学院理学研究院自然史科学部門

¹Institute for Geo-Resources and Environment, AIST, ²Department of Earth Science, Graduate School of Science, Tohoku University, ³Department of Natural History Sciences, Graduate School of Science, Hokkaido University

太古代にみられる縞状鉄鉱層のような化学堆積岩は当時の地球表層環境を推定するために用いられてきた。例えば、最近 Konhäuser et al. (2011) は、縞状鉄鉱層中の Cr/Ti 比より、24.8 億年前に河川水が酸性になったと提案した。しかしながら、異なる堆積環境の縞状鉄鉱層の元素比を単純に比較することはできない。したがって、本研究では、当時の地球表層環境についての情報をより保持していると考えられる浅海性の堆積岩に注目し、南アフリカ・バーバトン緑色片岩帯に見られる約 32 億年前の浅海性堆積岩の地質学的、岩石学および地球化学的特徴を明らかにし、当時の地球表層環境、特に酸化還元状態を推定することを目的とした。試料は、露頭および坑内掘りの鉱山内部から計 70 試料を採集し、主な鉄鉱物の種類によって、Hematite-rich chert (HM group), Magnetite-rich chert/shale/sandstone (MT group), Siderite-rich sandstone (SD group) と分類した。HM group は、主に細粒の石英と赤鉄鉱からなり、これらは化学沈殿の結果であると考えられる。MT group は、主に磁鉄鉱、石英、菱鉄鉱、緑泥石、黒雲母からなり、磁鉄鉱は SIMS で求められた酸素同位体比より、縞状鉄鉱層にみられる磁鉄鉱と同様に、初生的な赤鉄鉱が続成作用中に交代されて形成されたと考えられる。また、MT group にはクロム鉄鉱も見られたが、これらのクロム鉄鉱は常に磁鉄鉱によって包有されていた。

露頭および鉱山内部の試料において、 Fe_{total}/Ti 比が増加するについて Cr/Ti 比も増加する事が明らかになった。一方で、Th/U 比は、 Fe_{total}/Ti 比が増加するとともに減少した。これらの事より、Cr/Ti 比や Th/U 比の変動は、鉄酸化物の沈殿に伴って起こったと考えられる。したがって、32 億年前の浅海性堆積物中ではすでに Cr/Ti 比の増加は見られており、Cr や U は酸化環境で濃集したと考えられる。

*詳細な要旨は英文にて記す。

キーワード: 縞状鉄鉱層, 赤鉄鉱, 磁鉄鉱, クロム鉄鉱, 酸化還元環境

Keywords: banded iron formation, hematite, magnetite, chromite, redox environment

古土壌を用いた初期原生代における二酸化炭素レベルの見積もり Estimation for CO₂ levels in the Paleoproterozoic from paleosols

菅崎 良貴^{1*}, 村上 隆¹

KANZAKI, Yoshiki^{1*}, MURAKAMI, Takashi¹

¹ 東京大学大学院理学系研究科

¹ Grad. School of Science, Univ. of Tokyo

There remain uncertainties about atmospheric conditions in the early Earth, though numerous researchers have been trying hard to elucidate. The Paleoproterozoic era (especially between 2.5 and 2.0 Ga) has attracted much attentions due to intriguing oxygen rise, multiple global scale glaciation events and co-evolution of early atmosphere and organisms. The concentration of atmospheric CO₂ is a factor that affects the above events and surface temperature, as known as 'faint young sun paradox'. Atmospheric photochemical modeling and paleosols as geological records have given certain constraints on P_{CO₂} levels, but some of them conflict with one another (e.g., less than 100 PAL (meaning 100 times present atmospheric level) at ~ 2.2Ga (Rye et al., 1995); 7 - 70 PAL at 2.5 - 1.8 Ga (Sheldon, 2006); more than 100 PAL at 2.8Ga (Haqq-Misra et al., 2008)). To estimate the most likely P_{CO₂} levels in the Paleoproterozoic, paleosols constraints must be re-evaluated.

We used the data of the Cooper Lake paleosol (formed at ~ 2.45Ga, from Utsunomiya et al. (2003)) as this paleosol is diagnosed as well preserved from physical erosion (Murakami et al., 2011). To extract P_{CO₂} constraints, we firstly estimated ion concentrations in pore water at steady state. Considering the mass balance between solid and water phases, the loss of elements from solid (mol/L (bulk)), which can be obtained from a paleosol, must be the same as the amount transported out from the paleosol by fluid. The amount transported can be expressed by the product of the following parameters; steady state concentrations of ions in water phase (mol/L (water)), transport rate by fluid flow (/yr), porosity of the paleosol at the time of weathering (L (water)/L (bulk)), and total weathering time (yr). Assuming dissolved Si concentration at steady state as 10⁻⁴ - 10⁻³ mol/L, Na, Mg, Ca and P concentrations in pore water in a paleosol can be obtained from this mass balance method. As for K concentration, two extreme scenarios were considered, which are no weathering of K scenario and complete weathered K scenario, because K recorded in the Cooper Lake paleosol is affected by K-metasomatism after the paleosol formation. As a next step, we calculated the pHs at which charges of pore waters are maintained, changing P_{CO₂} from 0.1 PAL to 1000 PAL. Anions considered other than carbonate species included phosphate species, concentrations of which were obtained by mass balance method from the paleosol, and Cl⁻ assumed as non buffering anion in the range of < 0.002 M, although Cl⁻ concentrations only caused the charge balanced pHs to shift by at most 0.3 in pH unit. As a final step, these charge-balanced waters were checked for saturation state with respect to secondary minerals, and here, kaolinite and smectite were chosen for such minerals. The calculations have revealed that 10 - 1000 PAL of CO₂ are the most likely levels operating at the time of the formation of the Cooper Lake paleosol for the above two extreme scenarios for K. These estimated CO₂ levels are not inconsistent with more than 100 PAL of P_{CO₂} at 2.8 Ga estimated from atmospheric photochemical modeling (Haqq-Misra et al., 2008).

キーワード: 古土壌, 風化, 暗い太陽のパラドックス, 二酸化炭素, 初期原生代

Keywords: paleosol, weathering, faint young sun paradox, carbon dioxide, Paleoproterozoic

超深海底堆積物における窒素循環 Nitrogen cycles in hadopelagic sediments

布浦 拓郎^{1*}, 西澤 学², 菊池 徹³, 平井 美穂¹, 宮崎 淳一², 木庭 啓介⁴, 高井 研¹

NUNOURA, Takuro^{1*}, NISHIZAWA, Manabu², KIKUCHI, Tohru³, HIRAI, Miho¹, MIYAZAKI, Junichi², KOBA, Keisuke⁴, TAKAI, Ken¹

¹ 海洋研究開発機構 海洋・極限環境生物圏領域, ² 海洋研究開発機構 プレカンブリアンエコシステムラボ, ³ 横浜市大,
⁴ 東京農工大 農学部

¹Extremobiosphere Research Program, JAMSTEC, ²Precambrian Ecosystem Laboratory, JAMSTEC, ³International College of Arts & Sciences, Yokohama City University, ⁴Faculty of Agriculture, Tokyo University of Agriculture & Technology

Nitrogen cycle in deep-sea sediments is still uncertain while that in the aphotic oceanic water has intensively been investigated. A hadopelagic sediment core (1.1m in length) was taken by the ROV ABISMO from the Ogasawara Trench at a depth of 9760m. Interstitial water chemistry indicates that nitrate reduction occurred in the upper parts of the sediment core, but significant sulfate reduction did not even at the bottom of the core column. Comprehensive molecular analyses including clone analyses and quantitative PCR for SSU rRNA genes and functional genes (*amoA*, *nirK*, *hao/hzo*) present unique distribution patterns of nitrifiers, denitrifiers and anammox in the nitrate reduction zone. The maximum abundance of both aerobic nitrifiers (archaeal and proteobacterial ammonia oxidizers, and nitrite oxidizing bacteria) and proteobacterial denitrifiers occurred in a same horizon, and stable isotopic analyses for nitrate also suggest the occurrence of nitrification in the nitrate reduction zone. On the other hand, anammox population decreased with increasing depth. These results suggest that the abundance of aerobic nitrifiers is regulated by both oxygen and ammonium concentrations, and the anammox population is suppressed as a result of competition for nitrite with nitrite oxidizer and denitrifer except for surface layer in the hadopelagic sediment.

キーワード: 深海, 堆積物, 窒素循環, 硝化, 脱窒

Keywords: deep-sea, sediment, nitrogen cycle, nitrification, denitrification

北鹿地域西観音堂黒鉱堆積物中に産する黄鉄鉱球晶：水曜海山との比較 Pyrite spherulites found in the Nishi Kannondo Kuroko deposit in the Hokuroku district: Comparison with Suiyo Seamount.

長谷川 樹^{1*}, 山田 亮一¹, 掛川 武¹

HASEGAWA, Miki^{1*}, YAMADA, Ryoichi¹, KAKEGAWA, Takeshi¹

¹ 東北大学大学院理学研究科地学専攻

¹Department of EARTH SCIENCES, Graduate School of Science, Tohoku University

Pyrite spherulites are often observed in modern seafloor hydrothermal vents as well as ancient hydrothermal ore deposits. Sulfide spherulites are often considered as an important material in the origin of life by catalyzing metabolisms or acting like a cell. However, formation processes of the pyrite and their association to biotic processes are not well understood due to a lack of detailed investigations on mineralogical and geochemical characteristics of the pyrite. We found possible fossil of chimneys including much pyrite spherulites in the Nishi-Kannondo deposit which is one of Kuroko-type massive sulfide deposits Nishi Kannondo deposits generated by an ancient (~13Ma) hydrothermal system. It is located in the Hanaoka mining camp in the Hokuroku district, Akita Prefecture, Japan. The same spherules were also found in sulfide-sulfate mounds at modern submarine hydrothermal field of the Suiyo Seamount in the Izu-Bonin Arc, Western Pacific. Objectives of this study are (1) to reveal detailed mineralogical and chemical characteristics of spherulitic pyrite, and (2) to examine the relationship of the formation of spherulitic pyrite and biological activities.

In the Nishi Kannondo deposit, we collected various ore samples. Pyrite-rich ores are commonly found in the western and northern part of the ore deposit. Black ores (consist essentially of sphalerite and galena) are found in the center of the ore deposit, and barite ores are from southern side of the deposit. These lithological variations correspond to the paleo-structures of chimney and mounds. Pyrite spherulites are found in barite-rich ores which may be located at the chimney out wall or mound inside: those were formed in low temperature and sulfate-rich environments, thus in distant from black smoker activities.

Based on microscopic observations, an individual pyrite spherulite, a few mm in diameter, is divided into core, and outer envelope parts. Core parts of 134 spherulites were grouped into 3 types according to morphology and constituent minerals. The most are i) multiple sulfide microcrystal type (69%, e.g., pyrite and tennantite), ii) pit or porous type (22%), and iii) sulfide single crystal type (9%, e.g., pyrite and tennantite) to the least. The pit or porous type is associated with pyrite, covellite, quartz and organic carbon (TOC ~ 0.1wt%) around the pit. Outer envelope parts are composed of radial pyrite crystals, and some have concentric layers with other minor minerals (e.g., chalcopyrite, tennantite and molybdenite). In chemical mapping of the pyrite layers, concentric zonings of As and Cu were observed. These characteristics of outer envelope parts of the pyrite spherulites indicate that the pyrites record periodical precipitation processes, which occur rapidly or slowly. We also propose that these differences of characteristics of core and outer envelope parts reflect changes in surrounding environments during the formation of pyrite spherulites, such as periodic discharge of "hot" hydrothermal fluids. Some pit or porous types contain organic matter. However, it is still uncertain if microbial activities initiated spherulite formations.

At the Suiyo seamount, black smokers are actively discharging, resulting the formation of large sulfide mounds on the seafloor. We collected various samples different in the formation phase, such as a freshly-formed chimney and aged sulfide mounds. Based on microscopic observations, spherulites are recognized in the matrix comprising barite, similar to that of Nishi Kannondo deposit. An individual spherulite, a few mm in diameter, consists essentially of pyrite and sphalerite. Those suggest to be performing similar process in case of the Nishi-Kannondo deposit.

キーワード: 黄鉄鉱, 球晶, 同心円状構造, 硫化物微結晶, 有機物

Keywords: pyrite, spherulite, concentric layer, sulfide microcrystal, organic matter

フェリハイドライト凝集体の粒径分布とその金属吸着・輸送への影響 Size distribution of ferrihydrite aggregate and its effects on metal adsorption and transport

椿 晴香^{1*}, 斉藤拓巳², 村上 隆¹

TSUBAKI, Haruka^{1*}, Takumi Saito², MURAKAMI, Takashi¹

¹ 東京大学理学系研究科地球惑星科学専攻, ² 東京大学工学系研究科原子力国際専攻

¹Dept. Earth & Planet. Sci., Univ. Tokyo, ²Dept. Nucl. Eng. & Manage., Univ. Tokyo

Ferrihydrite, iron oxyhydroxide nanomineral (< ~ 100 nm in size), is ubiquitous on the surface of the Earth. Ferrihydrite has a large capacity to adsorb heavy metals in solutions because of its large specific surface area. The adsorbed metals onto ferrihydrite are transported in ground and river waters, affecting the redistribution of the metals in surface environments. Ferrihydrite forms aggregates with various sizes and this can affect the uptake behavior of heavy metals and the subsequent transport. Furthermore, filtration with 450- or 220-nm pore, which is the most frequently used to physically separate ferrihydrite in adsorption measurements, can give incorrect concentrations of adsorbates because of the extremely small size of ferrihydrite primary particles.

For the present study, ferrihydrite was investigated by various methods to understand the size distribution and the influence of metal adsorption on the size distribution, and then a possible impact on the transport of adsorbed metals was discussed. Size distribution of ferrihydrite and its aggregates were examined by gravitational settling, centrifugation, dynamic light scattering and transmission electron microscopy (TEM). Adsorption experiments of Zn at acidic to neutral pH were performed with ferrihydrite of various concentrations.

Direct observation by TEM revealed that individual, spherical ferrihydrite nanomineral of ~ 5 nm was indeed present, but they formed aggregates of around 100 nm. Meanwhile, the other methods for size distribution indicated that suspended ferrihydrite in solution formed aggregates of several tens of nm to a few tens of microns. The size distribution varied with pH and Fe concentration; smaller aggregates were formed at lower pH and lower Fe concentration. Despite the size distribution, most aggregates did not pass through filters with 450-nm pore.

The amounts of Zn adsorbed on ferrihydrite were measured for solutions with aggregates fractionated by size, and then, they were calculated on the assumption that the adsorption occurred on the surface of individual 5-nm ferrihydrite nanominerals. Good agreement between the measured and calculated amounts of Zn suggests that the structures of the aggregates are loose enough for Zn ions to diffuse into the aggregates and reach to individual nanominerals. It turned out that conventional adsorption experiments with relatively high Fe concentrations could describe metal adsorption almost correctly.

Sedimentation of particles depends on the size, in general; it takes about ten days for ferrihydrite aggregates of 100 nm in diameter to settle down on the bottom of solution of 10 mm height. This implies that heavy metals adsorbed on the aggregates with 100 nm or larger sizes are not transported further in water systems, whereas those on smaller aggregates are transported further.

キーワード: ナノ鉱物, 重金属, 吸着, 凝集径, 移動

Keywords: nanominerals, heavy metals, adsorption, aggregate size, transport

熱水条件下におけるモンモリロナイト表面でのグリシン吸着反応 The adsorption behavior on montmorillonite under hydrothermal condition

水野 友貴^{1*}, 淵田 茂司¹, 益田 晴恵¹
MIZUNO, Yuki^{1*}, FUCHIDA, Shigeshi¹, MASUDA, Harue¹

¹ 大阪市立大学大学院理学研究科

¹Osaka City University

アミノ酸は生物を構成する重要な物質であるタンパク質の最も基本的な物質である。初期の地球において生命が誕生するためにはアミノ酸が安定して存在できる物理化学的な条件が必要であると同時にアミノ酸重合のための駆動力となるエネルギーが不可欠である。海底熱水系はこのエネルギー源であり、その付近の粘土鉱物を多く含む堆積物は重合の場であると考えられてきた。粘土鉱物は熱による変性からアミノ酸を保護する役割も果たしたのではないかとされる(Imai, 2004)。本研究では、これらの可能性を検討するためにモンモリロナイト、非晶質シリカとグリシンを用いて2つの実験を行った。

初めはペプチドの形成に粘土鉱物が与える影響を考察する実験である。常温下での実験で吸着量が最大である pH2 に調節した 1mmol/L のグリシン溶液にモンモリロナイトと非晶質シリカを各 1g ずつ加え、150 度で 168 時間加熱した。反応終了後、モンモリロナイトには 2046nmol/g、シリカには 307nmol/g のグリシンが保存されていた。液相中のグリシン濃度はモンモリロナイトを入れたものが 902.14nmol/L、シリカを入れたものが 1054.11nmol/L、何も入れなかったものが 1009.46nmol/L と、鉱物の有無によって大きな差はなかった。また鉱物を加えない時に比べてペプチド生成量が多くなることを期待されたが、固相中にも液相中にもペプチドの生成は見られなかった。

次に pH とペプチド生成との相関関係を考察する事を目的とした実験を行った。HCl と NaOH を用いて pH を 2~12 に調節した 1mmol/L のグリシン溶液にモンモリロナイトを各 1g ずつ加え、150 度で 168 時間加熱した。反応後、固相に吸着されたグリシン量は pH2 で 101.54nmol/g、pH4 で 76.65nmol/g、pH6 で 88.56nmol/g、pH8 で 46.47nmol/g、pH10 で 48.87nmol/g、pH12 では 28.50nmol/g であった。また液相中のグリシン濃度は pH2 で 0.74 mmol/L、pH4 で 0.42 mmol/L、pH6 で 0.40 mmol/L、pH8 で 0.54 mmol/L、pH10 で 0.80 mmol/L、pH12 で 0.80 mmol/L であった。弱酸性から中性での範囲で液相中のグリシンが大きく減少していた。またペプチドの生成は、1つ目の実験同様固相中にも液相中にも認められなかった。グリシンの等電点は 5.97 であり、それ以下の pH では陽イオンの形をとるグリシンが多くなるため、負電荷を帯びている粘土鉱物表面に引き付けられやすいと考えられる。また実験 2 において弱酸性から中性で固相中のグリシン量にさほど変化が見られないにも関わらず液相中のグリシン量に大幅な減少が見られた原因としては、グリシンが等電点付近で中性イオンの形で多く存在し不安定になる事が考えられる。

上記の 2 実験から、高温環境下では酸性条件でグリシンは粘土鉱物に吸着、保存されやすいといえる。中性条件下で粘土鉱物の存在がグリシンの安定性を保つ働きをしているかもしれない。また、ペプチドに関しては条件にかかわらず生成が確認されていなかった。これはペプチドの生成反応が脱水反応であり、水溶液中で起こりにくいためであると予想される。また、アミノ酸の重合化は水の少ない環境の方が有利であろう。したがって、アミノ酸は原始海洋中で鉱物表面に濃縮し、その後水の少ない環境へと移行した後にペプチドが形成のかもしれない。今後はこの事を検証する予定である。

キーワード: 熱水条件, グリシン, モンモリロナイト, 吸着, pH

Keywords: hydrothermal condition, glycine, montmorillonite, adsorption, pH

天然水、生物中の水における酸化還元 -Sillen の pE 概念がもたらした呪縛からの脱却の道筋- Reduction and oxidation in natural waters and in water in creatures -Breaking the spell of Sillen's pE concept-

中村 光一^{1*}NAKAMURA, Ko-ichi^{1*}¹ 産業技術総合研究所¹ National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

Sillen は滴定によって当量点を求める図解法から pH のアナロジーにおいて pE (electron activity) 概念を生み出し、複雑な水溶液である天然水においても計算機の力を借りて平衡点を求めることができると信じたまま 54 歳で早逝した [1]。Stumm は生涯、天然水の速度論的研究を行いながら熱力学的に構成する aquatic chemistry の体系において、その時点での電子移動論を取り入れて酸化還元の記事の改訂を続けつつも最後まで pE 概念にこだわった [2]。pE は電圧で記述される Eh よりも計算になじみやすいことから Geochemical Modeling に使用され、aquatic chemistry の教育において使われている [3]。電気化学においては Sillen が死の直前にほぼ完成させていたモノグラフから pE の解説が出版時に削除され、海水の pE など無意味な概念と切り捨てられ [4]、測定上も天然水の pE あるいは Eh を一意に求めることは不可能であるとされている [5]。Stumm や Butler は 60 年代までの分析化学の考え方を踏襲して一意に定まらない電位を混成電位で現象論的に説明した [6][7]。しかし、混成電位も Stumm が援用した Marcus の電子移動論も複雑な水溶液の中での反応の組み合わせを特定する回答を与えない。これは反応速度論において気体に比して溶液はほとんど進歩がないことと [8]、物理化学の平衡論は複雑な組成の溶液で起こる反応速度の不均一に起因する非線形問題を正面から扱わなかったことに起因する [9]。速度論的研究の必然から天然水における錯イオンを考慮した研究も進められた [10]。それは 1950 年代の Taube の内圏型電子移動反応の提唱以来、配位子効果として知られ、酸化還元電位は陽イオンの配位子の種類によって大きく値を変えるという無機化学の常識 [11] を前提にすれば、平衡論でも避けて通れない問題であった。天然水における錯イオンの研究は複雑な配位子の組み合わせを実験的に扱える手段に乏しいことや有機物が入ってくると site specific な課題 [12] を扱わなければならないので広く受け容れられはしなかったが、最近、熱水ブルーム中の化学種の研究ではリバイバルしている [13]。

一方、Fe の 2 価-3 価など遷移金属イオンの溶液中の酸化還元電位の実測値は最近の量子化学計算では第 2 溶媒和殻まで 18 個の水分子が水和した状態でなければ説明できないことになりつつある [14]。無機金属イオンとしての酸化還元電位の値は同じであるが、反応速度論の中で衝突を考える前提になる有効な水和イオンの大きさが変わる訳であるから、電気化学における分極を排除した微小電極使用の推奨 [15] の進展で起こるかもしれない電位値の見直しと併せて、無機化学自身の世界でも酸化還元反応機構の見方が変わる可能性はある。水素結合で形成されているイオンと水分子の水和クラスターの多様性とその定量化が果たされ、幾何学形態を組み込んだ分子衝突に基づく電子移動論がなければ、水溶液の反応速度論は前進せず、それなしに酸化還元反応理解の深化もない。生物中の水や有機物や微生物を含む天然水における酸化還元反応は、タンパク質の構造が造る電位の不均一や酸化還元電位の変化 [12][16] の詳細を知るためにタンパク質分子の電子状態がもう少し手軽に計算できる時期 [17] を待つ必要があり、Hill [18] が考えたような生化学反応を律する統計力学が分子やイオンの形状と幾何学的配置を埋め込んだ形で建設できて初めて反応の中身が見えてくるのではなかろうか？

20 世紀は平衡論で化学の教科書が書かれた時代である。Denbigh は高く評価された非平衡熱力学のコンパクトな教科書を書いた化学反応工学の専門家でありながら、非平衡熱力学は実用的には役に立たないと包括的な平衡論の教科書に書いた [19]。しかし、自然現象を相手にしている地球科学や生物諸科学では平衡になっていないにもかかわらず、頭は平衡論で考えようとしていることによる矛盾を露呈する論文を多々生み出したという弊害もあった。例えば、生物が関与する美しいパターンは kinetics (化学反応速度) が支配すると最初から考えて、その仕組みを解き明かすためには何をすべきかを考える癖をつけるような教育体系に改めていく努力をすべきである。(全般の参考文献 [20][21])

英文の文献は英文要旨に。[7] G Charlot 他著、藤永太郎他訳 (1966, 原著 1959) 『電気化学反応-化学分析の電気化学的方法』石原顕光・太田健一郎 (2006) 『原理からとらえる電気化学』[8] 土屋荘次 (2003) 『はじめての化学反応論』高木秀夫 (2010) 『量子論に基づく無機化学』[17] 柏木浩他著 (2008) 『タンパク質密度汎関数法』[21] R Phillips 他著、笹井理生他訳 (2011, 原著 2009) 『細胞の物理生物学』第 9, 14, 15 章。神谷 律 (2012) 『太古からの 9+2 構造 - 織毛のふしぎ』友田修司 (2007) 『基礎量子化学-軌道概念で化学を考える』高塚和夫 (2007) 『化学結合論入門-量子論の基礎から学ぶ』

キーワード: 酸化還元電位, 混成電位, 水和, 平衡, 化学反応速度論

Japan Geoscience Union Meeting 2012

(May 20-25 2012 at Makuhari, Chiba, Japan)

©2012. Japan Geoscience Union. All Rights Reserved.



U04-12

会場:303

時間:5月25日 09:45-10:00

Keywords: reduction and oxidation potential, mixed potential, hydration, equilibrium, kinetics

鉄マンガングラスト中のテルル濃集機構 Enrichment mechanisms of tellurium in ferromanganese crusts

杉山 敏基¹, 坂口 綾^{1*}, 柏原 輝彦², 臼井 朗³, 高橋 嘉夫¹

Toshiki Sugiyama¹, SAKAGUCHI, Aya^{1*}, KASHIWABARA, Teruhiko², USUI, Akira³, TAKAHASHI, Yoshio¹

¹ 広島大学理学研究科地球惑星システム, ² 独立行政法人海洋研究開発機構, ³ 高知大学自然科学系理学部門地球科学コース

¹Department of Earth and Planetary Systems Science, Hiroshima University, ²Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology, ³Department of Natural Environmental Science, Faculty of Science, Kochi University

Marine ferromanganese crusts (FMCs) consist of iron (Fe) hydroxides and manganese (Mn) oxides with various minor and trace elements. Especially for tellurium (Te), which is recognized as one of the rare metals, it has been reported that this element is concentrated about 105 times in FMCs compared with earth's crust, and the host phase might be Fe (oxy)hydroxide (Hein et al., 2003). Actually, in our previous study, the high concentration of Te in very surface layers of FMCs was found from the top to halfway down of a seamount in the Pacific Ocean. However, the concentration of Te in surface layers through the seamount showed good correlation with that of Mn instead of Fe. In this study, we attempted to clarify the enrichment mechanism of Te in FMCs with some methods including X-ray absorption fine structure (XAFS) technique for synthesised/natural samples.

Seventeen FMC samples were collected from the Takuyo-Daigo seamount, from 950 m (summit) to 3000 m in water depth, with hyper-dolphin (remotely operated vehicle) equipped with live video camera and manipulators. The growth rates of all FMC samples were estimated to be about 3 mm/Ma. Very surface layer (less than 1 mm) of all FMC was analyzed with XRD and XAFS to confirm the mineral composition and speciation of Te. Furthermore, to serve as an aid to clarify the adsorption mechanism of Te on FMCs, distribution coefficients (Kd) and oxidation states were determined through the adsorption experiments of Te(IV) and Te(VI) on ferrihydrite and delta-MnO₂. In all the experiments, pH and ionic strength were adjusted to pH 7.5 and 0.7 M, respectively. The oxidation state of Te in water phase was determined with HPLC-ICP-MS. As for the analysis of oxidation and adsorption states on the solid phase, XAFS was employed.

The major mineral composition of Fe and Mn had no significant variation through the water depth of Takuyo-Daigo seamount. The oxidation state of Te in all samples showed hexavalent, and there was no significant difference of adsorption state independent of the DO, salinity and temperature in water. It has been reported that Te exists as tetravalent and hexavalent in sea water of the Pacific Ocean (Lee and Edmond, 1985). Thus, it can be said that the Te in sea water is oxidised and incorporated into FMCs. As a result of the adsorption experiments in laboratory, the Kd of Te on ferrihydrite was larger than that of delta-MnO₂, and Te(IV) was adsorbed to a larger degree than Te(VI) on both minerals(Fig.1 a). The adsorption experiments of Te(IV) on delta-MnO₂ showed that the solid phase has only hexavalent Te (Fig.1 b), although the water phase has both tetra and hexavalent species of Te. Te(IV) on ferrihydrite was not oxidized to Te(VI). From these results, it can be suggested that Te(IV) was oxidized by delta-MnO₂ and would be adsorbed onto ferrihydrite. Actually, the results of double-cell adsorption experiments support this hypothesis. The detail of our results and discussion will be given in the presentation.

キーワード: 鉄マンガングラスト, テルル, XAFS

Keywords: ferromanganese crusts, tellurium, XAFS

U04-13

会場:303

時間:5月25日 10:00-10:15

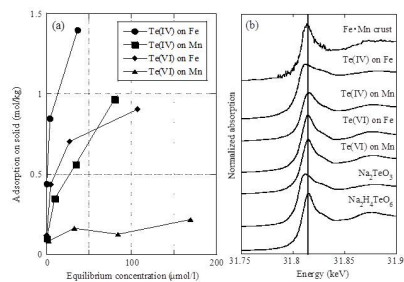


Fig. 1 (a) The adsorption isotherm for Te on synthesized ferrihydrite and δ -Mn₂O₃, and (b) the chemical species of Te in adsorbed oxides and natural ferromanganese crust

種々の pH におけるヒ素化合物の拡散係数の違いとその要因

The difference of diffusion coefficients in water for arsenic compounds at various pH and its dominant factors

田中 雅人^{1*}, 高橋 嘉夫¹, 坂光 美香¹

TANAKA, Masato^{1*}, TAKAHASHI, Yoshio¹, SAKAMITSU, Mika¹

¹ 広島大学大学院理学研究科

¹ Graduate School of Science, Hiroshima University

Toxicity of arsenic is significantly variable depending on its speciation and it is important to understand the migration behaviors of this speciation, where diffusion can control transport mechanism in the impermeable layer such as in the pore waters of sediments and rocks. Diffusion coefficients (D s) of arsenite, arsenate, methylarsonic acid (MMA), and phenylarsonic acid (PAA) as a function of pH were determined in this study, which contributes to the better understanding of transport of various arsenic speciation in the environment. By aid of *ab initio* molecular orbital (MO) calculations and Monte Carlo (MC) simulations, this study sheds light on the origin of pH dependence on the diffusion coefficients for the arsenic compounds.

Diffusion experiments were conducted by diffusion cell method, and D s were determined by measuring the concentrations of arsenic species every 10 minutes during the diffusion. The concentrations were measured by ICP-MS. The molar volumes and electrostatic potential maps were calculated by means of *ab initio* MO method to estimate the molecular size and the degree of polarization of arsenic compounds. Radial distribution functions of distances between arsenic and oxygen atoms in water molecule for arsenic compounds were determined by MC simulations to obtain hydration structures of arsenic species.

The D s of arsenic compounds decreased with increasing pH, and the trends were different depending on the type of compounds. With particular reference to the arsenate derivatives, D was different reflecting difference of functional groups at low pH, but D became similar at high pH even though they have different solute sizes. The molecular simulations indicate that for the neutral speciation at low pH, the diffusion is dominated not only by the molecular size but also by charge distribution in the molecule (degree of polarization). On the other hand, for the dissociated speciation at high pH, the diffusion is dominated by charged oxyanion due to high association of water molecules regardless their functional groups. This effect is common for all the arsenic species, which causes that the differences in their D s become smaller as the pH increases, especially for arsenate, MMA, and PAA.

キーワード: ヒ素化合物, 拡散係数, pH 依存性, 非経験的分子軌道法, モンテカルロ法, 水和構造

Keywords: arsenic compound, diffusion coefficient, pH dependence, *ab initio* MO method, Monte Carlo simulation, hydration structure

微小領域分析で探る花崗岩へのEu(III)取り込み機構

Identification and characterization of phase governing Eu(III) uptake in granite by microscopic observations

長谷川 優介¹, 福土 圭介^{2*}, 前田 耕志¹, 山本 祐平³, 青才 大介³, 水野 崇³

HASEGAWA, Yusuke¹, FUKUSHI, Keisuke^{2*}, MAEDA, Koshi¹, Yuhei Yamamoto³, Daisuke Aosai³, TAKASHI, Mizuno³

¹ 金沢大学大学院自然科学研究科, ² 金沢大学環日本海域環境研究センター, ³ 日本原子力研究開発機構

¹Graduate School of Natural Science and Technology, ²Institute of Nature and Environmental Technology, Kanazawa University,

³Japan Atomic Energy Agency

単一鉱物を対象とした微量元素の収着挙動に関する研究は数多くなされてきているが、実際の天然環境の岩石や堆積物、土壌のような鉱物集合体に対して収着挙動の検討を行った研究は少ない。地質環境における微量元素の移行挙動の予測には、複雑な鉱物集合体と微量元素の相互作用の理解と、収着モデルの構築が不可欠である。本研究では、微量元素のモデル元素として既往研究例が多く、一般的に花崗岩中の地下水において濃度が低いEu(III)選択し、花崗岩に対する様々なpH条件における希薄濃度のEu(III)の収着挙動を電子線マイクロアナライザー (EPMA)等の微視的手法により検討した。

花崗岩試料には瑞浪深地層研究所の深度400mから掘削されたボーリング孔の岩石コアを用いた。採取した花崗岩は肉眼観察では変質が認められなかったが、顕微鏡観察や粘土画分試料の粉末X線回折分析から変質鉱物と考えられるスメクタイト、緑泥石、パーミキュライト、方解石および鉄酸化物の存在が認められた。実験試料として樹脂で含浸させた花崗岩試料から研磨剥片を作成した。研磨薄片を偏光顕微鏡およびEPMAにより観察した後、pHを4、5および6に調整した0.01MのNaCl溶液に浸した。ミックスローターによる24時間の攪拌反応後、十分に水洗いをしてから乾燥させ、偏光顕微鏡およびEPMAによる観察に供した。観察後、同様の浸漬を1.5ppmのEu(III)を含む電解質溶液で行い、十分に水洗いをしてから乾燥させ、再び偏光顕微鏡およびEPMAによる観察に供した。

Eu(III)を収着させた花崗岩研磨薄片のEPMA分析から、初生鉱物である石英、長石、カリ長石および変質鉱物である緑泥石、カルサイト、鉄酸化物ではEuは検出されなかった。他方、黒雲母の一部および変質鉱物のスメクタイトにはEuの濃集が認められた。Euの濃集が認められた黒雲母およびスメクタイトのEu濃度はそれぞれ最大で6.5wt%と2.7wt%であり、一般的に黒雲母およびスメクタイトにはEuが含有されないことから、黒雲母およびスメクタイト中のEuは本収着実験により濃集したものと考えられる。また、花崗岩中における黒雲母の含有量はスメクタイトよりもはるかに大きいため、黒雲母が花崗岩においてEu(III)の収着を支配する鉱物相であると結論づけることができる。Euの濃集が認められた黒雲母において、KとEuの含有量には逆相関が認められた。この結果から、黒雲母によるEu(III)の収着メカニズムは黒雲母層間のKとEuのイオン交換であることを示す。なおpHが低い条件ほど、Euの影響を受けた黒雲母粒子の数が多かった。このことは黒雲母のEu型化は低pH条件で生じやすいことを示している。

キーワード: 花崗岩, Eu(III), 取り込み, 黒雲母, EPMA

Keywords: granite, Eu(III), sorption, biotite, EPMA

収着実験および収着モデリングによる花崗岩へのEu(III)収着挙動の把握 Modeling Eu(III) sorption on granite

前田 耕志^{1*}, 長谷川 優介¹, 山本 祐平³, 青才 大介³, 水野 崇³, 福士 圭介²

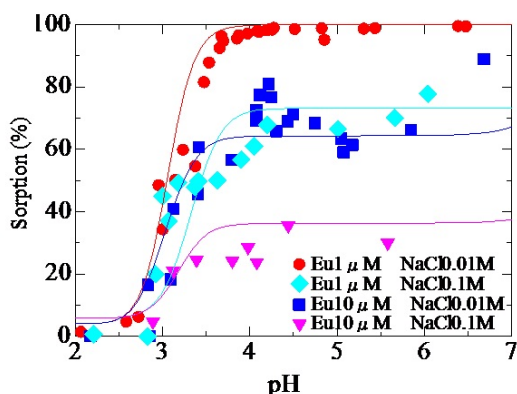
MAEDA, Koshi^{1*}, HASEGAWA, Yusuke¹, Yuhei Yamamoto³, Daisuke Aosai³, Mizuno Takashi³, FUKUSHI, Keisuke²

¹ 金沢大学自然科学研究科, ² 金沢大学環日本海域環境研究センター, ³ 日本原子力研究開発機構

¹Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, ²Institute of Nature and Environmental Technology, Kanazawa University, ³Japan Atomic Energy Agency

単一鉱物を対象とした微量元素の収着挙動に関する研究は数多くなされてきているが、実際の天然環境の岩石や堆積物、土壌のような鉱物集合体に対して収着挙動の検討を行った研究は少ない。地質環境における微量元素の移行挙動の予測には、複雑な鉱物集合体と微量元素の相互作用の理解と、収着モデルの構築が不可欠である。本研究では微量元素のモデル元素として既往研究例が多く、一般的に花崗岩中の地下水において濃度が低いEu(III)を選択し、粉碎した花崗岩を用いて、さまざまなpH、イオン強度およびEu濃度条件におけるEu(III)の収着実験を行った。また、Eu(III)の花崗岩への収着を、筆者らの研究により明らかとなった収着機構(長谷川他、本会議)に基づきモデル化し、微量元素の鉱物集合体への収着挙動を把握することを試みた。

花崗岩試料には瑞浪超深地層研究所の深度400mから掘削されたボーリング孔の岩石コアを用いた。Eu収着実験は粒径を63~180 μmにそろえた花崗岩粉末を用い、室温、高純度窒素雰囲気下で行った。懸濁液の固液比を1g/L、イオン強度は0.01Mもしくは0.1M、初期Eu濃度1 μMもしくは10 μMに調整し、pH2~8の条件で花崗岩によるEu収着量を測定した。収着実験の結果(図)各条件においてEu(III)の収着率はpH2ではほぼゼロであるが、pH4程度まではpHとともに上昇し、pH4以上ではおおそ一定となる傾向を示した。また、pH4以上の条件ではイオン強度依存性があることが認められた。他方、筆者らによるEu(III)の花崗岩への収着機構に関する研究(長谷川他、本会議)では、花崗岩へのEu(III)取り込みメカニズムは黒雲母層間のKとEu(III)との交換反応であることが認められている。イオン交換反応がイオン強度に依存することからも、収着実験におけるpH4以上で認められた収着挙動はイオン交換反応であると考えられる。pHが4より低い領域で確認されるEu(III)収着量のpH依存性は、pHが低い条件下で鉱物の溶解により溶出したAlやFeが黒雲母の交換サイトをEu(III)と競合した結果を反映するものと考えられる。図中の実線は、実験と同じ水質条件において鉄酸化物の溶解とイオン交換反応を考慮し計算したEu(III)の収着率を示す。計算には汎用的な地球化学コードである「The Geochemist's Workbench」を用いた。これらの結果から、Eu(III)の花崗岩への収着実験による収着挙動をモデリングによって再現していることが確認でき、微量元素の収着挙動を把握するために単一鉱物へ適用している手法が鉱物集合体に対しても適用可能であることがわかった。



バイオミネラリゼーションを制御する有機基質 アコヤガイの真珠層形成を司る基質タンパク質 Pif の構造・機能解析 Organic matrices regulating the biomineralization -Structural and functional analyses of Pif in the nacreous layer-

鈴木 道生^{1*}, 小暮 敏博¹, 長澤 寛道²
SUZUKI, Michio^{1*}, KOGURE, Toshihiro¹, Hiromichi Nagasawa²

¹ 東京大学大学院理学系研究科, ² 東京大学大学院農学生命科学研究科

¹Graduate School of Science, the University of Tokyo, ²Graduate School of Agricultural and Life Sciences, the University of Tokyo

A wide variety of organisms use biominerals to generate hard tissues that function in the maintenance of body structure, protection from enemies, sensing magnetic fields and gravity, and the storage of minerals. In addition to their mineral components, biominerals contain a small amount of organic matrices that likely play important roles in biomineral formation. These organic matrices have been identified from a wide range of biominerals, such as bones, teeth, coccoliths, otoliths, the exoskeleton of crustaceans, seashells, eggshells, the exoskeleton of corals and bacterial magnetite. Acidic matrices, which are necessary for mineralization, are included in these biominerals. These acidic matrices can interact specifically with the mineral's crystal surface to induce axis-oriented nucleation, intercalate into the crystal lattice, determine the mineral phase, or function as the framework of biomineral formation.

In molluscan shells, these organic matrices play a role in the formation of calcium carbonate crystals. In turn, these crystals are necessary for the formation of the nacreous layer contained in the pearl oyster shell, which is used for production of jewelry pearls. Within the nacreous layer, aragonite calcium carbonate crystals are sandwiched between sheets of the organic matrix, and the c-axis of the crystals is perpendicular to the shell surface. Within molluscan shells, the major components of organic matrices are Asp-rich calcium-binding proteins and chitin. Previous studies suggested that unidentified acidic proteins induce aragonite formation and control the direction of the c-axis.

In 1960, Watabe and Wilbur first reported that the whole organic matrices extracted from the nacreous layer induced aragonite crystal formation. Later, it was suggested that Asp amino acid residues of the organic matrices interact with calcium atoms in the calcium carbonate to regulate its polymorph. Recent studies imply that a few organic matrices in the nacreous layer play important roles in the formation of such characteristic aragonite crystals. Although a number of matrix proteins have been identified from various mollusk shells, any fully identified proteins which induce aragonite crystal formation characteristic of nacre as mentioned above have not yet been found out, nor has any Asp-rich acidic macromolecule been discovered from the nacreous layer. Therefore, the molecular mechanism of formation of the characteristic structure of the nacreous layer remains unknown. To clarify the formation mechanism of the nacreous layer, we searched for a key molecule in the nacreous layer and identified a novel acidic matrix protein, Pif, in *P. fucata* that specifically binds to aragonite crystals. The Pif cDNA encoded a precursor protein, which gave Pif 97 and Pif 80 posttranslationally. The results of immunolocalization, a knockdown experiment by RNAi, *in vitro* calcium carbonate crystallization studies and the existences of orthologs in closely related species strongly indicated that Pif regulates the nacre formation such as stacked compartment structure, polymorph switching and crystal alignment.

キーワード: アラゴナイト, 真珠層, アコヤガイ, 基質タンパク質

Keywords: aragonite, nacreous layer, *Pinctada fucata*, matrix protein

シアノバクテリア化石から推定する顕生代海洋の炭酸化学種組成 Composition of carbonate chemical species in the Phanerozoic ocean estimated from fossil cyanobacteria

白石 史人^{1*}

SHIRAISHI, Fumito^{1*}

¹ 広島大学 大学院理学研究科 地球惑星システム学専攻

¹Department of Earth and Planetary Systems Science, Graduate School of Science, Hiroshima University

古海洋の主要イオン組成は蒸発岩などの記録をもとに推定されてきた。一方で炭酸化学種組成については、有用な指標が乏しいために理解が進んでおらず、過去の物質循環を理解するために必要な溶存無機炭素濃度や CaCO_3 飽和度などの推定は困難であった。いくつかの先行研究では、古海洋のアルカリ度が一定であったとするなど、現実的とはいえない仮定に基づいて炭酸化学種組成を計算する試みもなされたが (Royer et al. 2004, GSA Today 14, 4-10; Riding & Liang 2005, Palaeo3, 219, 101-115; Locklair & Lerman 2005, Cham. Geol. 217, 113-126), 設定する仮定によって得られる結果が大きく異なり、妥当性を欠いていた。

そこで本研究は、シアノバクテリア化石に着目した。シアノバクテリアは光合成誘導 CaCO_3 沈殿によって石灰化し、その規模は周囲の炭酸化学種組成に依存すると考えられている。よって、その化石記録から古海洋の炭酸化学種組成を推定できることが期待される。

シアノバクテリアを指標として使うためには、その石灰化規模を反映する化学的パラメータを明らかにする必要がある。シミュレーションに基づく先行研究によると、そのパラメータは「光合成による CaCO_3 飽和度の増分」であるとされてきた (Arp et al. 2001, Science 292, 1701-1704; Aloisi 2008, GCA 72, 6037-6060)。しかしながら微小電極を用いた実測実験を行ったところ、実際には「光合成で達成した CaCO_3 飽和度」であることが明らかになった (Shiraishi 2012, GCA 77, 157-174)。

この結果に基づいて、石灰化シアノバクテリア化石の出現頻度から顕生代海洋の炭酸化学種組成を予察的に計算した。得られた炭酸化学種組成変動は、先行研究のものの変動幅・変動傾向は類似しているが、短期間に大きな変動があったことが示唆された。今後は、光合成で達成した CaCO_3 飽和度とシアノバクテリア石灰化量の関係を実測によって求めることで、推定の信頼性を高めることが必要である。

シアノバクテリア *Microcoleus* が形成するストロマトライト様トラバーチン Stromatolitic travertines formed by cyanobacterium, *Microcoleus* sp.

奥村 知世^{1*}

OKUMURA, Tomoyo^{1*}

¹九州大学大学院比較社会文化研究院

¹Kyushu University

先カンブリア時代のストロマトライトは初期生命圏の情報を記録するものとして長年研究されてきたが、多くの試料では続成作用によって初生的な構造を保存されていないため、その形成プロセスを理解するには限界がある。そのため、現世のアナログ堆積物での物理化学的・生物学的プロセスを参考に、過去の試料を解釈する必要がある。温泉水からの炭酸塩沈殿物であるトラバーチンは、一般に微生物を保存せず、サブミリメートルオーダーの縞をもち、碎屑粒子をほとんど含まない点で、太古のストロマトライトと類似した組織を持つ。本研究では、鹿児島県安楽温泉と大分県長湯温泉のトラバーチン堆積場で発達する微生物マットに富む軟質堆積物の組織、形成条件、構成微生物群集を記載した。

2地点の微生物マットを構成する微生物群集を16S rRNA 遺伝子の系統解析で求めた結果、いずれも高い滑走能力を持つフィラメント状シアノバクテリアの *Microcoleus* sp. と近縁系統が優占していることが分かった。しかし、2つの堆積物では、おそらく水流条件の違いを反映し、異なる外形と縞組織を発達させていることが分かった。安楽温泉では、直径5-30mm、高さ10-50mmの円錐形の突起をもつマットが、55度の温泉水の流路沿いで、水しぶきがかかる部分に発達していた。円錐の先端は約30度の傾斜で真昼に日光が差し込む南方向に傾斜している。内部の構造を蛍光顕微鏡と偏光顕微鏡で観察すると、厚さ50から200ミクロンの石灰化層とフィラメント状シアノバクテリアの密集層が交互に積み重なり、縞を構成していた。マットの成長速度は3カ月あたり5mm程度で、縞は日周期ではないことが分かった。SEMで表面のシアノバクテリアの分布を確認すると、フィラメントは網目状に絡まってマットを形成していた。一方、長湯温泉の微生物マットは、35-40度の温泉水が約5cm/秒で流れる地点で平坦な形状で発達している。マットの内部には、約250ミクロンの等厚なシアノバクテリアの密集層と結晶層の互層が認められる。昼夜を通した連続サンプリングで確認すると、シアノバクテリア層が昼間に、結晶層が夜間に形成されており、縞が日輪であることが分かった。SEMで表面のシアノバクテリアの分布を確認すると、フィラメントは水流方向に平行な方向にそろって伸長していることが分かった。

静水条件でのシアノバクテリアの培養実験では、しばしば円錐形のマットが形成され、その外形はフィラメントの滑走運動によって生じ、フィラメントの絡まりが突起発達のきっかけとなることが示されている (Shepard and Sumner, 2010)。一方、流水条件下では、フィラメントは水流方向へ伸長し、突起のきっかけとなる絡まりができにくいと考えられる。安定した水の流れを受けない安楽温泉の微生物マットでは、シアノバクテリアの伸張は走光性に支配され、全体的に真昼の太陽へと向かう。長湯温泉では、昼間に成長したシアノバクテリアが水流方向へと伸張してバイオフィームを作り、それは夜間に沈殿したアラゴナイトの結晶に覆われる。すなわち、昼間のシアノバクテリア成長と夜間の無機沈殿が競合して日周期の縞が形成されている。一方、安楽温泉での水しぶきの条件では、夜間にトラバーチン表面を覆うほどの沈殿が生じないため、日輪は発達しない。

円錐形のストロマトライトは *Conophyton* とよばれ、特に先カンブリア時代に多く認められる。本研究では1系統のシアノバクテリアが環境条件によって、異なる外形をもつ縞状微生物マットを形成することが分かった。このようなモダンアナログについての地球微生物学的研究の積み重ねによって、解釈の難しい古い時代のストロマトライトの形成への理解が深まると期待される。

引用文献

Shepard, R.N. and Sumner, D.Y. (2010) *Geobiology*, 8, 179-190.

キーワード: ストロマトライト, シアノバクテリア, トラバーチン, 微生物マット

Keywords: stromatolite, cyanobacteria, travertine, microbial mat

岩石の乾燥挙動と風化における乾燥の影響 Drying behavior of a rock and its effect on weathering

横山 正^{1*}, 西山 直毅¹

YOKOYAMA, Tadashi^{1*}, NISHIYAMA, Naoki¹

¹ 大阪大学大学院理学研究科宇宙地球科学専攻

¹Department of Earth and Planetary Science, Osaka University

地表付近の岩石は、繰り返し乾湿を受ける。その過程で、ダイナミックな間隙水の移動と溶液組成の変化が起こる。これらの現象の理解は、表層環境の岩石の風化を考える上で重要である。本研究では、乾燥に伴い、どのように間隙水が移動し溶液組成が変化するかを調べた。実験には、多孔質流紋岩（間隙率：26%，主な間隙直径：0.1 - 260 μm）を用いた。試料の間隙を純水で満たし、20℃で乾燥させて、試料の重量の経時変化を測定した。乾燥速度は、実験開始後しばらくはほぼ一定で（constant-rate stage）、その後減少した（falling-rate stage）。乾燥の進行に伴う間隙水のサイズと溶液組成の変化を調べるために、遠心分離による間隙水の抽出を行った。遠心分離においては、回転速度が高いほどより細かい間隙中の水が抽出されることが知られている。したがって、回転速度を段階的に上げながら間隙水を抽出して分析することにより、間隙水のサイズ分布と、各サイズの間隙水の組成を知ることが出来る。乾燥度合いを様々に変化させた試料に対して、段階的遠心抽出を行った。その結果、乾燥が進むに連れて、より大きな間隙が先に水を失い、その後小さな間隙の水も失われていく様子が示された。また、乾燥に伴い、溶液組成も大きく変化した。これらの結果から、乾燥が一次鉱物の溶解や二次鉱物の沈殿に及ぼす影響を議論する。

キーワード: 乾燥, 風化, 間隙水, 間隙構造

Keywords: drying, weathering, pore water, pore structure

鉱物-水反応表面積に対する水飽和率の影響：水膜の役割

Effect of water saturation on mineral-water reactive surface area: role of water film

西山 直毅^{1*}, 横山 正¹

NISHIYAMA, Naoki^{1*}, YOKOYAMA, Tadashi¹

¹ 大阪大学理学研究科宇宙地球科学専攻

¹Dept. Earth & Space Sci., Osaka Univ.

岩石-水相互作用を定量的に扱う上で、鉱物-水反応表面積の正確な把握は大変重要である。地下水面より上方に位置する岩石内部は、間隙中に水と空気が共存する水不飽和状態になる。このような不飽和状態では、反応面積が飽和状態と比べて小さくなり、反応量が少なくなる可能性がある。本研究では、砂岩を様々な水飽和率下で水と反応させて元素の溶解量の違いを調べ、水飽和率と鉱物-水反応表面積の関係を評価した。

試料には石英砂岩（フォンテーヌブロー砂岩、間隙率7.4%）を用いた。この砂岩はほぼ全て粒径200-300 μmの石英粒子から構成される。水飽和率を0, 50, 100%に調整したコア試料に、片面から一定の水圧をかけて純水を流した。不飽和状態の試料内部に水が流入すると、水と接触している石英表面でのみ溶解が起こり、溶出したシリカは間隙水の流れにより試料外部へ流出する。水飽和率 S において、単位時間当たりに試料を透過する溶液の体積を $Q(S)$ (cm³/sec)、溶存シリカ濃度を $C_{Si}(S)$ (mol/cm³)、反応表面積を $A(S)$ (cm²)、石英の溶解速度を k_{Qz} (mol/cm²/sec) (S に依存しない定数) とすると、 $Q(S) \times C_{Si}(S) = k_{Qz} \times A(S)$ の関係がある。したがって、様々な水飽和率において流量と溶存シリカ濃度を測定して飽和状態の値と比較することで、水飽和率の変化に伴う反応表面積の変化を評価することができる。

実験の結果、水飽和率が変化しても、反応表面積にはほとんど変化が見られなかった。この結果は、まず、間隙に空気が存在しても、鉱物表面は水膜で覆われていて溶解が進むことを示している。さらに、溶解速度は元素濃度に依存するため、もし水膜中で溶解した元素が外部へ輸送される速度が遅い場合、水膜中の元素濃度が高くなり溶解速度が遅くなると予測されるが、そのようなことが起こっていないことも示している。この溶解-物質輸送現象の理論的裏付けを目的として、水膜を介した溶解-拡散の理論モデルを作成して、解析を行った。その結果、フォンテーヌブロー砂岩の場合、間隙中の相対湿度と平衡な水膜が石英表面に拡がり、その水膜中の拡散による元素の洗い流しが十分に速く濃度がほとんど上昇しないため、水飽和率が変化しても全体の溶解速度が変化しないことが確かめられた。水膜中の元素濃度は、水膜の厚さ、拡散距離、鉱物の種類（溶解速度、平衡濃度）に依存するため、岩石によって反応表面積や全体の反応速度に対する水飽和率の影響は異なる。本研究で作成したモデルを応用することで、様々な構成鉱物や間隙構造の岩石について、水飽和率-反応表面積-反応速度の関係を予測することが出来る。

Keywords: mineral-water reactive surface area, mass transport, water film, rock weathering

大気汚染の硫酸と樹木の立ち枯れの関係—木炭による立ち枯れ防止 Sulfuric acid of air pollutant and the relation of withering of trees-Prevention from withering by charcoal

大森 禎子^{1*}, 吉池雄藏², 岡村 忍³, 岩崎真理⁴

OMORI, Teiko^{1*}, Yuzo Yoshiike², Shinobu Okamura³, Masato Iwasaki⁴

¹ 元東邦大学理学部, ² 元東邦大学理学部, ³ 東邦大学理学部, ⁴ 足利工業大学付属高等学校

¹Department of Science Toho University (former), ²Department of Science Toho University (former), ³Department of Science Toho University, ⁴A Comprehensive School affiliated with Ashikaga Institute of Technology

はじめに

大気汚染の硫酸は、風で運ばれ樹木に付着し、雨や霧に溶解したものは付着した場所で水分のみ蒸発してその場に残り、濃縮と蓄積を繰り返して濃度が高くなる。硫酸は雨で樹木の根元に落ちて土壌を酸性化し、アルミニウムや鉄等を溶解性金属塩にする。水に溶解した金属イオンは、樹木に吸収されて木質層のリン酸と化合してリン酸が不活性化する。ナラのようにタンニンを含む樹木は、吸収した鉄とタンニンが化合してタンニン酸鉄になる。衰退したマツは松脂の浸出量が減少し、ナラのタンニン酸鉄は無毒になる。それらの木を主食とし住居とする虫は、最適の環境となり大発生する。シリカを大量に含むタケ類は、土壌の酸性化でシリカがケイ酸になり、吸収できなくなるため衰退して枯れる。立ち枯れは、酸性土壌を木炭で中和することによって救われる。

方法

土は、樹木の根元から 50cm はなれ、表層、深さ 10、20cm で採取。樹皮は風上と風下で採取。室内で乾燥後、土は、石以外、孔径 2mm のフルイを全部通過させた。炭は 800 ± 5 の電気炉で焼成。炭は粉碎し、2mm のふるいを通過し、1mm のふるいに残ったものを 110² 時間乾燥後使用。方法は試料 10g に水 25g の割合で加え、60 分間後にろ紙でろ過した。pH は pH メタ - で、イオンはイオンクロマトグラフィーで、その他の成分は高周波誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-AES) で定量した。

結果

大気中の成分を溶解した雨水は、硫酸イオン濃度が最も高く、次に硝酸イオン濃度である。雨は付着した場所で水分のみ蒸発して、酸は 100% 近くその場に残留する。硫酸は同じ濃度の塩酸、硝酸より土壌の金属成分の溶出量が最も多い。水に溶解した硫酸第一鉄は樹木に吸収され、樹木のリン酸を奪ってリン酸第一鉄になり、次に酸素で酸化されてリン酸第二鉄になる時、暗青色になる。時間がたつと加水分解して黄褐色の酸化第二鉄になる。この反応は二価の鉄とリン酸の固有の反応で、土壌が酸性化すると、金属が溶解して吸収されてリン酸が奪われることを証明している。暗青色は枯れた赤松材で根元から先端近くまで均一に色が付き、化合したリン酸鉄はその場に留まる事を示している。リン酸アルミニウムは無色であるが、化合物の溶解度は $\text{AlPO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FePO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ で、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ と比較すると結合力が非常に強い事を示し、樹木成分からリン酸を奪うことは明らかである。樹木の必須成分であるリン酸が不溶性の化合物となり移動できないことは、リン酸の欠乏症と同じ現象であり、樹種を問わず衰退して病虫害に対する抵抗力を失う。衰退したマツは松脂の浸出量が減少する。

ナラ等に含まれるタンニンはタンパク質と化合すると水に不溶性の化合物となり渋味となる。しかし、鉄と化合したタンニン酸鉄は渋味がなくなる(昔、お歯黒として歯を黒く染める方法はタンニンの粉末と酢に溶かした鉄である)。タンニン酸鉄は虫に対しては無害になる。マツやナラの木を主食とし住み家とする虫は、幼虫から成虫になるまで最適な環境になり大発生して、樹木の立ち枯れの原因になる。

マダケ、モウソウタケの炭は、シリカを約 20% 含み、ヤタケの発芽 3 ヶ月後重さは発芽 1 ヶ月後の重さの約 10 倍に成長する(乾燥重量)。タケは急速な成長のため、栄養源として土壌で最も多く存在するシリカを選んだ。しかし、シリカは土壌が酸性化すると不溶性のケイ酸になり、タケは吸収できなくなる。マツやナラが土壌の酸性化で枯れた地域のタケやササの立ち枯れも土壌の酸性化によると考えられる。

樹木の立ち枯れの原因は、土壌の酸性化によるため、土壌を木炭で中和することで救われる。樹木が成長に必要で吸収した Na, K, Mg, Ca 等は、樹木を炭化すると、水分は蒸発し、可燃ガスは燃焼してアルカリ元素は炭酸塩として炭の中に残る。土と炭の溶出成分の測定は、試料と水の割合を同じにして濃度を比較すると、炭の溶出成分の濃度は、土の溶出成分よりもはるかに高く、中和剤になり、残った元素は理想的な割合で含まれる栄養源になり、立ち枯れの防止剤になる。アルカリ塩の濃度を当量濃度で示し (eq/dm^3)、800 で焼いた炭の中のアルカリ塩に相当する水酸化物イオンの全てが、水素イオンと化合した場合は、pH4 の土 1kg を pH7 にするために、マダケ:0.3g、籾殻:1.7g、スギ:1.7g、クヌギ:3.0g、マツ:3.3g の炭で中和できる。

引用文献

1) 大森禎子・岩崎真理 (2010) 大気汚染による樹木の立ち枯れのメカニズム - 炭による立ち枯れ予防と CO2 削減 - 木質炭化 7.(1)3 - 11.

Japan Geoscience Union Meeting 2012

(May 20-25 2012 at Makuhari, Chiba, Japan)

©2012. Japan Geoscience Union. All Rights Reserved.



U04-22

会場:303

時間:5月25日 14:15-14:30

2) 大森禎子 (2010) 硫黄酸化物と樹木の立ち枯れの関係、河川文化、河川文化を語る会講演集 (その30)p.85-163、日本河川協会発行。

キーワード: 大気汚染, マツ枯れ, ナラ枯れ, 酸性土壌, タンニン酸鉄, リン酸鉄

Keywords: Air pollution., withers of pine, withere of Japanese oak., Acid soil., tannic acid iron., Phosphoric acid iron

モノヒドロカルサイトのアラゴナイト相変化における鉛イオンの取り込み挙動の変化

Changes in lead uptake during transformation of monohydrocalcite to aragonite

宗本 隆志^{1*}, 村上 隆¹

MUNEMOTO, Takashi^{1*}, MURAKAMI, Takashi¹

¹ 東京大学大学院理学系研究科

¹The university of Tokyo

INTRODUCTION

Monohydrocalcite is metastable and transformed to aragonite in aqueous solutions [1]. The uptake of phosphate and arsenate, oxyanions, by monohydrocalcite has shown that it depends on the concentration of sorbate whether or not the transformation occurs, and in addition, that the uptake characteristics may vary with the presence or absence of the transformation [2]. This strongly suggests the uptake of oxyanions by monohydrocalcite is not a simple process. On the other hand, there have been few studies for the uptake of cations by monohydrocalcite. We conducted uptake experiments of lead ion by monohydrocalcite to examine changes in uptake behavior of lead ion during transformation of monohydrocalcite to aragonite.

METHODS

To minimize changes in concentrations of carbonate ions and pH, buffer solutions were equilibrated with atmospheric CO₂ using Na₂CO₃, NaHCO₃ and NaNO₃; the solution pHs were adjusted to pH 8.50, 9.00 and 9.50 by NaOH and HNO₃. 2 g/L of synthesized monohydrocalcite was added to each solution for the experiments. The transformation kinetics was examined at 1 μM of initial Pb²⁺ and pH 8.50, 9.00 and 9.50. The apparent sorption isotherm experiments were conducted at 0.5 to 100 μM of initial Pb²⁺ and pH 9.50. The concentrations of Pb were measured at the end of each batch experiment. The durations of the kinetic experiments were up to 15 hours, while all isotherm experiments were carried out for 24 hours.

RESULTS AND DISCUSSION

Monohydrocalcite was transformed to aragonite in several hours in aqueous solutions. Aragonite increased in amount gradually while monohydrocalcite decreased with time. Monohydrocalcite was almost completely replaced by aragonite in 15 hours. The growth rates of aragonite were almost the same between the three different pH conditions. Before, during and after the phase transformation, the amounts of uptake of Pb²⁺ were almost the same at different pH.

The solutions with more than 3 μM of Pb²⁺ were supersaturated with respect to cerussite (lead carbonate) which was, however, not identified by X-ray powder diffraction. Therefore, the precipitation of lead carbonate was not predicted in solutions with less than 3 μM of Pb²⁺. Despite the supersaturation in 10 μM initial-Pb²⁺ solution, SEM observation of the reacted solid showed that the contrast of BSE image was homogeneous, suggesting Pb was associated with aragonite probably by sorption or coprecipitation. At 100 μM of initial Pb²⁺, fine grains with high contrast were observed by BSE, showing the formation of lead carbonate. Some amount of Pb was considered to be associated with aragonite because of the reasons as follows: (1) the Pb²⁺ concentration at the end of the experiment at 100 μM of initial Pb²⁺ was about 4 μM, of which the concentration was similar to that for the 5 μM initial-Pb²⁺ experiment where about a half of Pb was associated with aragonite and (2) the transformation was completed in 15 hours.

The transformation mechanisms of monohydrocalcite to aragonite are dissolution and precipitation [1]. Depending on the initial Pb²⁺ concentrations, portion of Pb forms lead carbonate and some other portion is associated with aragonite after the transformation. Because aragonite increases in amount gradually and because aragonite and cerussite are isostructural to one another, it is possible that the Pb with aragonite forms solid solution during the transformation, which will be clarified in the near future.

REFERENCE

[1], Munemoto and Fukushi, 2008, Journal of Mineralogical and Petrological Sciences, 103, 345-349

[2], Fukushi, et al., 2011, Science and Technology of Advanced Materials, 12, 064702

キーワード: モノヒドロカルサイト, アラゴナイト, 相変化, 鉛

Keywords: monohydrocalcite, aragonite, transformation, lead

カルシウム炭酸塩の多形によるヨウ素の取り込み Iodine uptake by calcium carbonate polymorphs

安楽 総太郎^{1*}, 星野 純¹, 松原 勇武¹, 佐藤 努², 米田 哲朗²

ANRAKU, Sohtaro^{1*}, Jun HOSHINO¹, MATSUBARA, Isamu¹, SATO, Tsutomu², Tetsuro YONEDA²

¹北海道大学大学院工学院, ²北海道大学大学院工学研究院

¹Graduate School of Engineering, Hokkaido University, ²Faculty of Engineering, Hokkaido University

使用済燃料の再処理などから発生する TRU 廃棄物の地層処分では、固化体やグラウト等に大量のセメント材料が使用され、時間経過と共に処分場が高アルカリ環境になると予想される。したがって、処分の安全評価を行う上で、高アルカリ環境下での放射性核種の溶出・移行やバリア材料の変質・劣化、コロイド安定性等の理解が急務となっている。

ヨウ素 (I-129)、炭素 (C-14)、塩素 (Cl-36)、セレン (Se-79) やテクネチウム (Tc-99) といった核種は、地下水中で陰イオンとして振る舞う。一般に、高アルカリ条件で天然バリアを構成する大部分の鉱物の表面は負に帯電するため、これらの陰イオンは鉱物表面に分配 (収着) されにくく、安全評価上分配係数がゼロもしくは低く設定される。そのため、TRU 廃棄物における核種ごとの線量評価結果では、上述した核種の人工・天然バリアでの移行遅延は期待できない。また、その中でも I-129 は評価期間全体の線量を支配することが予想され処分の安全評価上「鍵を握る核種」と位置づけられている。

一方、オマーンに湧出する高アルカリ泉周辺では、Mg-HCO₃ 系の河川水と Ca-OH 系の高アルカリ泉の混合により生成するカルシウム炭酸塩鉱物の準安定相である aragonite へのヨウ素の選択的分配が明らかとなっている。この反応は、地層処分環境で予想されるアルカリ性である Ca-OH 系のセメント材料間隙水と中性である Mg-HCO₃ 系の地下水の反応と類似している。そのためフィールド調査から得られた知見は、実際の処分環境における安全評価に重要な示唆を与えるものと考えられる。

そこで、オマーンで確認された炭酸塩鉱物の多形間におけるヨウ素 (I⁻, IO₃⁻) 収着挙動の違いを実験系を制御して確認すること、ヨウ素 (I⁻, IO₃⁻) が多形の形成に与える影響を把握することを目的に室内吸着・共沈実験を行った。

室内吸着実験では予め合成した calcite と aragonite に異なるヨウ素 (I⁻, IO₃⁻) 濃度の溶液を添加、室内共沈実験ではカルシウム炭酸塩鉱物の安定相である calcite と準安定相である aragonite をヨウ素 (I⁻, IO₃⁻) が溶存する母液から合成し、共沈過程における分配係数を求めた。室内実験により得られた試料に対し、XRD による鉱物同定、ICP-MS によるヨウ素濃度の測定を行なった。

本実験の条件範囲においては、炭酸塩鉱物の生成相にヨウ化物イオンは影響を与えず、ヨウ素酸イオンは大きく影響を与えることが明らかとなった。calcite を合成する Mg を添加しない系では vaterite, aragonite を合成する Mg を添加した系では monohydrocalcite といった準安定相が生成し、それらのヨウ素酸イオンに対する分配係数の高さが確認された。

CaCO₃ 鉱物の同質多形において calcite よりも aragonite の方がヨウ化物イオンの収着能が高いことが明らかとなり、ヨウ化物に対する分配係数には濃度依存性が確認された。calcite 及び aragonite におけるヨウ化物イオンの収着機構は固相生成後の吸着過程よりも共沈過程において顕著に確認されることが明らかとなった。

キーワード: カルシウム炭酸塩, 多形, ヨウ素, 吸着, 共沈, ナチュラルアナログ

Keywords: calcium carbonate, polymorphs, iodine, adsorption, coprecipitation, natural analogue

オマーンに湧出する高アルカリ泉周辺環境におけるカルシウム炭酸塩鉱物多形生成の地球化学反応モデリング Geochemical reaction modeling of CaCO₃ polymorphs formation at hyperalkaline springs in Oman.

松原 勇武^{1*}, 星野純¹, 安楽 総太郎¹, 佐藤 努², 米田哲朗²

MATSUBARA, Isamu^{1*}, Jun Hoshino¹, ANRAKU, Sohtarō¹, SATO, Tsutomu², Teturo Yoneda²

¹ 北海道大学大学院工学院, ² 北海道大学大学院工学研究院

¹ Graduate School of Engineering, Hokkaido University, ² Faculty of Engineering, Hokkaido University

In Japanese transuranic (TRU) waste disposal facilities, ¹²⁹I is the most important key nuclide for the long-term safety assessment. Thus, the K_d values of I to natural minerals are important factor in the safety assessment. However, the degradation of cement materials in the repositories can produce high pH pore fluid which can affect to anion transport behavior. Therefore, it should be necessary to understand behavior of anions such as I⁻ under the hyperalkaline conditions.

Natural hyperalkaline spring water (pH>11) has known to generate from the partly serpentinized peridotite in the Oman ophiolite. The spring water is characteristically hyperalkaline, reducing, low-Mg, Si and HCO₃⁻, and high Ca, while the river water is moderately alkaline, oxidizing, high-Mg and HCO₃⁻. The mixing of these spring and river water caused the formation of secondary minerals. Naturally-occurring hyperalkaline conditions near the springs in Oman were used as natural analogue for the interaction between cement pore fluid and natural Mg-HCO₃⁻ groundwater.

Anraku *et al.* (2009) said that calcite (CaCO₃), aragonite (CaCO₃), hydrotalcite [Mg₆Al₂CO₃(OH)₁₆] were observed in the precipitates, and their mineral compositions were varied depending on the difference of sampling points. Moreover, Anraku *et al.* (2009) also said that Iodine can be remarkably fixed in aragonite. If aragonite can also form in disposal condition, safety ratio in the long-term safety assessment will be increased by generation of aragonite.

The main goal of this work is to incorporate the effect of fixing iodine by aragonite into safety assessment. With this aim, we carried out the in-situ synthesis experiment in order to simplify the condition of secondary minerals formation in Oman. Moreover, we tried to model which can express the reaction of the in-situ synthesis experiment.

The in-situ synthesis experiment was conducted by mixing different ratios between spring and river water. The precipitates were synthesized by letting mixing solutions stand for 2 days. The mineralogy of the precipitates was determined by X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM). In addition, mass of minerals in the precipitates were obtained by Rietveld method. In the result of this experiment, aragonite formed in all precipitates, and increasing the percentage of river water caused decreasing the percentage of calcite in the precipitates.

The geochemical reaction modeling was performed by using Geochemist's workbench R8.0 based on the result of the in-situ synthesis experiment. Aragonite is well-known as more unstable phase than calcite in earth's surface condition. In equilibrium state, aragonite will not form. Berner (1975) said that Magnesium ion is a inhibitor of calcite growth kinetics. And there is no inhibition of aragonite growth by magnesium ion. Our result showed the same tendency with Berner (1975). Thus, We incorporated Mg inhibition model calculated by Lin and Singer (2009) into our models. the percentage of calcite/aragonite in modeling results corresponded approximately to experimental results. Since generation of aragonite can be possible to calculate, safety ratio in the long-term safety assessment can be increased by generation of aragonite.

キーワード: カルシウム炭酸塩鉱物, 多形, 地球化学反応モデリング, 反応速度論, 放射性廃棄物処分, ナチュラルアナログ
Keywords: Calcium carbonate mineral, Polymorphs, Geochemical reaction modeling, Kinetics, Radioactive waste disposal, Natural analogue

微量のセシウムを取り込んだスメクタイトからの主要陽イオンによるセシウム溶出挙動

Desorption of Cs from Cs contaminated smectite by major cations

山科 友紀¹, 福士 圭介^{2*}

Yuki Yamashina¹, FUKUSHI, Keisuke^{2*}

¹ 金沢大学自然システム学類地球学コース, ² 金沢大学環日本海域環境研究センター

¹School of Natural System, College of Science and Engineering, Kanazawa University, ²Institute of Nature and Environmental Tehcnology, Kanazawa University

2011年3月11日三陸沖を震源としたM9.0の地震とそれによって引き起こされた津波の被害により福島第一原発の炉心及び、使用済み燃料貯蔵プール内の燃料の冷却ができなくなった。このことが原因で燃料が損傷し、大量の放射性物質が外部に放出することで、福島原発周辺の広範囲にわたる地域で放射能汚染が深刻な問題となった。現在、汚染の程度が高い場所や人口過密地域では汚染土壌の除去・洗浄処理が行われているが、汚染が広範囲にあることや植生・岩石等の影響により、これらの処理を全ての地域で行うことは難しい。そのため、未だ多くの地域で放射性物質が残ったままであり、放射能の拡散が懸念されている。

放射性物質には放射性テルルや放射性ヨウ素、放射性セシウムなど様々な種類があるが、存在量と半減期から土壌汚染を引き起こしている最も重要な元素は放射性セシウム(Cs)であると報告されている(佐藤, 2011)。Csは水に非常に溶けやすく、短時間で土壌間隙水中に溶解することが予想されている。水溶液中でCsは普遍的に一価の陽イオン(Cs⁺)の形態をとる。Cs⁺は一般的な土壌に普遍的に含まれる膨潤性粘土鉱物に強く固定される性質を持つ。現地の汚染土壌では放射性Csは土壌の表層部のみにとどまっていることが観察されているが、これは溶解したCsはほぼ移動することなく土壌表層部の膨潤性粘土鉱物に濃集しているためと考えられている(佐藤, 2011)。膨潤性粘土鉱物は雲母と同じ層状の結晶構造を持っており、その層間は層状構造の原子の置換に起因して負の電荷を帯びている。そのため、この電荷の偏りをなくすように、層間には水分子に囲まれた交換性陽イオンが一定電荷量入ることができる。交換性イオンは外溶液中の陽イオン種組成によって入れ替わる。とくに電荷密度の大きいCs⁺は他の種よりもスメクタイトに入り込む力が強いと言われている(白水 1988)。Csは膨潤性粘土鉱物に強固に保持されるが、膨潤性粘土鉱物と接する土壌溶液中の主要陽イオンが高濃度である場合、陽イオンとの競合により脱離する可能性がある。本研究では最も一般的な膨潤性粘土鉱物であるスメクタイトを対象に、微量濃度でスメクタイトに保持されたCs⁺の環境中の主要陽イオン(Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺およびNH₄⁺)による溶出挙動を室内実験から検討するとともに、溶出挙動の予測モデルを構築することを目的とする。

キーワード: セシウム, スメクタイト, 陽イオン交換, 主要陽イオン

Keywords: cesium, smectite, cation exchange, major cations

比色法を用いたベントナイトの陽イオン交換容量測定方法の検討 Cation Exchange Capacity Measurement for Bentonite by Spectrophotometry

堀内 悠^{1*}, 高木 哲一¹

HORIUCHI, Yu^{1*}, TAKAGI, Tetsuichi¹

¹ 産業技術総合研究所

¹ Geological Survey of Japan, AIST

ベントナイトの陽イオン交換容量(CEC)は、日本ベントナイト工業会標準試験法 JBAS-106-77 により定められた試験法により測定されている。この試験法はベントナイトの陽イオン交換により得られたアンモニウムイオンを定量することにより CEC を測定するもので、アンモニウムイオンの定量には、ケルダール法によるアンモニア蒸留およびアンモニア窒素の中和滴定が用いられている。しかし、この手法はアンモニア蒸留の際に生じる誤差が大きいことや、一連の手順に時間がかかることなどの問題点もある。一般に、アンモニア窒素の定量には、中和滴定法の他にも比色法、イオン電極法、イオンクロマトグラフ法などが知られており、本研究では、より簡便なアンモニウムイオンの定量を検討するため、比色法を用いた測定を試みた。比色法によるアンモニア窒素の定量にはネスラー法およびインドフェノール法が知られているが、水銀等を含む廃液を生じないインドフェノール法に準じ測定を行った。

インドフェノール法は、アンモニア窒素が次亜塩素酸塩の共存のもとでフェノールと反応して生じるインドフェノール青の吸光度を測定するものであり、本測定では、次亜塩素酸ナトリウム溶液およびナトリウムフェノキシド溶液を用いて測定を行った。インドフェノール法は、発色時の条件により発色の安定性が異なるといった問題点があることが知られているため、本試験では測定時に最も安定した発色強度が得られる時間を検討した。

測定の結果、次亜塩素酸ナトリウム溶液およびナトリウムフェノキシド溶液を添加した直後より発色が確認され、時間とともに発色が強くなっていく様子が観察された。5~15分ごとに吸光度を測定し、発色の安定性を確認したところ、アンモニウムイオンの濃度に関わらず、4~5時間程度で発色が安定した。ベントナイトの標準試料(JCSS-3101 モンモリロナイト、月布)を用い、5時間経過後の吸光度を測定したところ、96 meq/100g という CEC 値が得られた。この値は、従来のケルダール法および中和滴定法により測定されている本標準試料の CEC 値である 119 meq/100g に対し、低い値である。この原因には、pH 条件等の要因が考えられ、更なる検討が必要である。

本研究では、比色法を用いたアンモニウムイオンの定量を試みたが、近年では、アンモニウムイオンの代わりにグアニジンを用いることにより、電極で簡便に CEC 測定ができるという方法も提案されており、今後、より簡便で正確な CEC 測定法について検討する必要がある。

平松鉱泉に見られるマンガン沈澱物の成因 Origin of manganese oxide in cold spring, Saga Prefecture.

高島 千鶴^{1*}, 東 佑香¹, 森 大器¹, 奥村 知世²
TAKASHIMA, Chizuru^{1*}, HIGASHI, Yuka¹, MORI, Taiki¹, OKUMURA, Tomoyo²

¹ 佐賀大学文化教育学部, ² 九州大学比較社会文化研究院

¹Faculty of Culture and Education, Saga Univ., ²Graduate School of Social and Cultural Studies, Kyushu Univ.

マンガン酸化物は重金属の物質循環に大きな役割を果たしており, 河川, 温泉環境や深海熱水孔などから報告されている (e.g., Mita et al., 1994; Fitzgerald and Gillis, 2006). 本研究では鉱泉に見られるマンガン沈澱物の成因とそれを沈澱させる水質について考察する.

研究対象は佐賀県佐賀市の平松鉱泉であり, 約 60 m 離れた福祉センターの温泉として利用されている. 鉱泉水は源泉から自噴しており, ポンプでくみ上げられ, 隣接するタンク (第 1 タンク) に溜められる. さらに, そこから別のタンク (第 2 タンク) に送られ, ボイラーで加熱され, 浴槽に使用される. マンガン沈澱物は第 2 タンクにおいて最も良く発達するが, 源泉・第 1 タンク・浴槽でも認められる.

本研究では, 源泉・第 1 タンク・第 2 タンクの 3 カ所で水試料を採集し, XRF による元素の定量分析と, 軽元素質量分析計を用いた酸素・炭素安定同位体比の測定を行った. また, 第 2 タンクから採集したマンガン沈澱物について, XRD による鉱物同定, 光学顕微鏡および蛍光顕微鏡を用いて微生物の観察を行った. さらに, SEM による組織と微生物の観察を行った.

平松鉱泉の源泉の水温は約 18 °C であり, pH は中性から弱アルカリ性を示す. 溶存酸素濃度 (DO) は約 0.6 mg/L と好気的である. 溶存成分は Mg (約 50 mg/L), Ca (約 35 mg/L), Na (約 30 mg/L), Cl (約 17 mg/L) に富んでいる. Mn は約 2 mg/L 含まれており, Fe は 0.1 mg/L 以下であった. Mn 濃度は源泉から離れるほど低下し, 反対に DO 濃度は増加する. 鉱泉の酸素安定同位体値は -6.9‰-6.0‰ (SMOW) であり, 北部九州の天水の値 (-7.0‰-6.0‰; Mizota and Kusakabe, 1994) と一致する. また, 鉱泉水に含まれる溶存炭酸の炭素安定同位体値は -17.6‰ (PDB) と軽い値を示し, 土壌起源の CO₂ が溶け込んだことを示している.

マンガン酸化物は黒色から濃い茶色を呈し, 未固結の柔らかい沈澱物であり, 井戸, 各タンクや浴槽で確認できる. 沈澱物は XRD により非結晶質 MnO₂ であることが判明した. マンガン沈澱物を光学顕微鏡で観察すると, 茶色のフィラメントの集合体で構成されていた. フィラメントは幅 3-4 ミクロン程度であり, 茶色の鉱物が附着している. このことは, MnO₂ の沈澱が微生物によって引き起こされていることを示唆する. 中性条件でのマンガンの無機的酸化反応は酸素に飽和した環境でもゆっくりと進行する. したがって, マンガン酸化物の初期沈澱は微生物により引き起こされることが多い (Zhang et al., 2002). マンガン酸化物の沈澱を引き起こす微生物として *Pseudomonas* sp. や *Leptothrix discophora* が知られているが, 現段階では微生物の特定はできていない. 今後, 沈澱物の詳細な観察と遺伝子解析を行う必要がある.

【引用文献】

Fitzgerald, C.E. and Gillis, K.M. (2006) Hydrothermal manganese oxide deposits from Baby Bare seamount in the Northeast Pacific Ocean. *Marine Geology*, 225, p. 145-156.

Mita, N., Maruyama, A., Usui, A., Higashihara, T and Hariya, Y. (1994) A growing deposit of hydrous manganese oxide produced by microbial mediation at a hot spring, Japan. *Geochemical Journal*, 28, p. 71-80.

Mizota, C. and Kusakabe, M. (1994) Spatial distribution of $\delta^{18}\text{O}$ values of surface and shallow groundwaters from Japan, south Korea and east China. *Geochemical Journal*, 28, p.387-410.

Zhang, J., Lion, L.W., Nelson, Y.M., Shuler, M.L., and Ghiorse, W.C. (2002) Kinetics of Mn(II) oxidation by *Leptothrix discophora* SS1. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, p.773-781.

キーワード: マンガン酸化物, バクテリア, 鉱泉
Keywords: Manganese oxide, bacteria, cold spring

素過程に基づいた化学風化モデリングによる風化速度の推定 Estimation of chemical weathering rates using a process-based chemical weathering model

野津 太一^{1*}, 田近 英一²
NOZU, Taichi^{1*}, TAJIKA, Eiichi²

¹ 東大院・理・地惑, ² 東大院・新領域・複雑理工
¹Dept. EPS, Sch. Sci., Univ. Tokyo, ²Dept. Complex. Sci. Eng., Univ. Tokyo

Chemical weathering of silicate minerals has been recognized as one of the most important processes in the long-term geochemical cycles in the Earth system. However, field-based studies on different spatial-scale watersheds have shown that the chemical weathering rates are different according to the scale of observations. Long-term mineral dissolution experiments and compilation of chemical weathering rates estimated for different weathering durations suggested that the chemical weathering rates decline significantly with time. The discrepancy may be explained as a sum effect of several phenomena such as increase in surface roughness with time and difference in reaction affinities between natural and experimental conditions.

We are developing a process-based chemical weathering model to study behaviors of the geochemical cycle system in response to changes in modern- and paleo-environment. This model consists of soil physics (heat, moisture, and gas transport) modules, chemical reaction (mineral dissolution/precipitation and aqueous speciation) modules, and a simplified soil biological activity module. We consider difference and variation in hydraulic parameters depending on soil texture and moisture content. The model has been applied to several different small (< 10 km²) watersheds to verify the model to reproduce major ion concentrations of modern streams. We introduced a free parameter which represents a ratio of field-scale weathering rate to mineralogical dissolution rate to fit the observational data. Sensitivity analyses show that riverine ionic concentrations of base cations are well reproduced from the model by tuning this parameter alone. This parameter may represent erosional effect which, in turn, controls age of the weathering environment. That is, the time dependency of silicate weathering can explain the difference in this parameter. The obtained parameter is also comparable with the ratio of the effective surface area to the BET surface area estimated in previous studies. Methods of determination of the effective surface area from environmental parameters such as an erosion rate and lithology will be discussed.

キーワード: 化学風化, 反応表面積, 数値モデル
Keywords: chemical weathering, effective surface area, numerical model

秋田県北鹿地域に産する泥岩 (15-10 Ma) の急激な堆積環境変動：黄鉄鉱含有泥岩の鉱物学的地球化学的研究 Rapid change of sedimentary environments in ca. 13Ma at Hokuroku area: mineralogical and geochemical studies on pyrite

遠藤 美里^{1*}, 山田亮一¹, 掛川武¹
ENDO, Misato^{1*}, Ryoichi Yamada¹, Takeshi Kakegawa¹

¹ 東北大学大学院理学研究科地学専攻
¹ Graduate School of Science, Tohoku Univ.

Previous study suggested that the bottom water locally become anoxic after the formation of Kuroko deposits in the Hokuroku district, Akita in Japan (Komuro et al., 2004). However, the temporal and spatial distribution of anoxic water during 15 to 10 Ma are still poorly understood. Anoxic bottom water may be a critical factor in the initial preservation of volcanogenic massive sulfide deposit (VMS) (Eastoe and Gustin, 1996). Therefore, the importance exists as to if the Kuroko deposits were also preserved in anoxic conditions or not.

Size distribution of pyrite framboids in carbonaceous sedimentary rocks is one indicator to identify the presence of anoxic ocean water. Carbonaceous sedimentary rocks, which age range from 15 to 10 Ma, are available in the Hokuroku district. In addition to age distribution, the same-aged carbonaceous sedimentary rocks are largely extended. Therefore, those carbonaceous sedimentary rocks have potential to examine temporal and spatial distribution of anoxic water in the past Hokuroku district.

In this study, geological, geochemical, and mineralogical investigations were carried out on mudstones in the Hokuroku district. In particular, the size distributions of pyrite framboids were analyzed using SEM. The mudstones from M3, M2 Ma and M1 were collected from outcrops in the large area of the Hokuroku district. The M3 mudstone, which age is most likely between 15 to 14 Ma, was deposited before the formation of Kuroko deposits. M2 mudstone was deposited soon after Kuroko hydrothermal activity (ca.14 to 13 Ma). M3 and M1 mudstones, which ages are ranging from 13 to 10 Ma were deposited with no relation to Kuroko hydrothermal activity.

Detailed size analyses showed that mean sizes of pyrite framboids in the M2 mudstones (5.0 to 5.2 micro meters) were smaller than those of M3, M3 and M1 mudstones (5.0 to 9.7 micro meters). The standard deviation of pyrite framboids in the M2 (2.0), were also smaller than those of others (2.4 to 4.2). These results above indicate that M2 mudstones were deposited under euxinic conditions, and M3, M3 and M1 mudstones were deposited under oxic conditions. The examined M2 mudstones were collected both near and far from the ore bodies and all show the same size distribution of framboidal pyrite. This suggests that anoxic water were rather widespread at the bottom of the Hokuroku ocean between 14 to 13 Ma. On the other hand, anoxia of bottom ocean water only restricted during sedimentation of M2 mudstones. The total range of sulfur isotopic compositions of pyrites were range from -44 to -15 per mil. In particular, the sulfur isotope compositions of pyrites in M2 were range from -37 to -34 per mil. Such light values indicate microbial sulfur cycling by sulfate-reducing, sulfur-oxidizing and/or sulfur-disproportionating bacteria in the anoxic water column. On the other hand, S(pyrite)/C(organiacs) in M2 mudstone is not high compared to Black Sea sediments, which deposited in euxinic conditions and redox boundary reached to photic zone. Those facts indicate that euxinic bottom water at the pale-Hokuroku ocean were created by microbial activities, not submarine hydrothermal activities. The anoxic water at this age was limited at the bottom of deep ocean and did not reached to photic zone, so that the magnitude of microbial productivities (and pyrite precipitation) at redox boundary were limited.

On the other hand, the sulfur isotope compositions of pyrites in the upper part of M3 and M1 range from -30 to -15 per mil. M1 mudstones contain the secondary pyrite (e.g., pyrite overgrowth on primary framboidal pyrite). Such secondary pyrite often contain unusual amounts of Mn. Texture and chemistry of secondary pyrite suggest that those were formed during late diagenetic stage by dissolving and reprecipitating primary framboidal pyrite. Such diagenetic process, accompanied with change of clastic sediments and sedimentation rates, may affected on sulfur isotope compositions of M1 and M3.

キーワード: フランボイダル黄鉄鉱, 黒鉄鉱床, 微生物活動, 無酸素
Keywords: pyrite framboids, Kuroko deposits, bacterial activity, anoxic

四種硫黄同位体から制約した伊平屋北海底下熱水系での微生物硫酸還元活動 Microbial sulfate reduction within the Iheya North seafloor hydrothermal system constrained by quadruple sulfur isoto

青山 慎之介^{1*}, 西澤 学², 高井 研², 上野 雄一郎¹

AOYAMA, Shinnosuke^{1*}, NISHIZAWA, Manabu², TAKAI, Ken², UENO, Yuichiro¹

¹ 東京工業大学 地球惑星科学専攻, ² 独立行政法人海洋研究開発機構

¹Tokyo Institute of Technology Department of Earth and Planetary Sciences Tokyo Institute of Technolo, ²JAMSTEC

Subseafloor hydrothermal system may host active and abundant microbial community. Sulfate reduction may be one of the dominant microbial metabolisms among the subseafloor ecosystem. In order to demonstrate and quantify the potential sulfate reducing activity, we analyzed sulfur isotopes ($^{32}\text{S}/^{33}\text{S}/^{34}\text{S}/^{36}\text{S}$) of pore water sulfate extracted from core samples at the Iheya North hydrothermal system in the Okinawa drilled by CHIKYU, 2009 (IODP Leg 331). After drilling, core samples were divided into several sections. Then, pore water was extracted on board, and stored with cadmium chloride for fixing hydrogen sulfide. In our laboratory, the samples were first divided into sulfide precipitate and supernatant liquid by centrifugation. Then, dissolved sulfate was precipitated as BaSO_4 by addition of barium chloride into the supernatant liquid. After weighing, the barium sulfate was converted into silver sulfide and subsequently sulfur hexafluoride, which was purified by GC and then introduced into mass spectrometer (MAT253) through newly developed microvolume inlet for precisely determining quadruple sulfur isotopic composition.

Based on pore water chemistry and temperature profile, the subseafloor environment are divided into Unit-1, -2 and -3 with depth below surface. In Unit-1 (0-10 mbsf), fresh seawater is circulated, whereas in Unit-3 (>40 mbsf), hot hydrothermal fluid (>150°C) is stored below anhydrite cap. The Unit-2 is the mixing zone between the hydrothermal fluid and seawater.

We found that the $\delta^{34}\text{S}$ value of sulfate in the mixing zone was higher than those expected by simple mixing between seawater sulfate in Unit-1 (-20 permil) and the hydrothermal component in Unit-3 (-16 permil). The observed ^{34}S -enrichment and decreased sulfate concentration suggest sulfate reduction took place in this hydrothermal system. Based on our model calculation assuming the mixing and reduction, apparent isotope effect for ^{33}S , ^{34}S and ^{36}S are estimated to be -16.5 permil, -32.2 permil and -62.5 permil, respectively. These large fractionations together with slight D^{33}S enrichment and D^{36}S depletion all suggest that the sulfate reduction is microbial and not thermochemical process. Our numerical simulation also indicates that the sulfate is reduced before mixing with high temperature fluid, probably within the recharge zone of seawater. Based on these results, we will discuss microbial sulfur cycling in this subseafloor environment.

Keywords: Microbial sulfate reduction, quadruple sulfur isotope, subseafloor hydrothermal system, Iheya North hydrothermal system in the Okinawa

海洋衝突生成単純アミノ酸（グリシン、アラニン）に対する衝突進化過程 Impact Chemical Evolution Processes for Simple Amino Acids (Glycine and Alanine) Formed by Oceanic Impact

梅田 悠平^{1*}, 福永 奈央¹, 関根 利守¹, 古川 善博², 掛川 武², 小林 敬道³, 中沢 弘基³

UMEDA, Yuhei^{1*}, FUKUNAGA, Nao¹, SEKINE, Toshimori¹, FURUKAWA, Yoshihiro², KAKEGAWA, Takeshi², Kobayashi Takamishi³, NAKAZAWA, Hiromoto³

¹ 広島大学大学院理学研究科, ² 東北大学大学院理学研究科, ³ 物質・材料研究機構

¹Graduate School of Science, Hiroshima University, ²Graduate School of Science, Tohoku University, ³National Institute for Materials Science

地球上の生物有機物の起源には、隕石飛来説の外的要因と、何らかのエネルギーで無機炭素源から地球上で生成する内的要因がある。隕石衝突の観点から考えるにあたり、38-40億年前に起きたと考えられる後期重爆期の激しい海洋衝突による化学進化を想定する。隕石の海洋衝突は局所的な還元環境を作り出し、単純なアミノ酸などの生物有機分子を合成し得る。その際、それらの分子がどのような化学進化をするか検討し、起き得るプロセスを特定する必要がある。本研究では、単純なアミノ酸（グリシン・アラニン）が、当時の海水中で隕石衝突を受けた時の化学進化を知るため、実験的検討を行った結果を報告する。

衝突回収実験は一段式火薬銃を用い、ステンレス密閉容器中で行った。実験では¹³Cでラベルされたアミノ酸を使用した。今回、古海洋環境をアルカリ性と条件付け実験を行った。

天然オリビン粉末にグリシン・アラニン各水溶液を浸透させ、金属容器の試料空間中には空気が存在する条件で衝撃波を試料に与えた。回収試料は、容器を液体窒素で冷却した状態で採取し、水溶液成分のLC/MS分析を行った。

また、固体部分は液体部分を採取後、乾燥させた後にTEM観察とXRD分析を行った。この結果、グリシン・アラニン共に分解生成物と新たな有機分子の生成が確認された。グリシン試料の一部からは新たにアラニンが生成したが、アラニン試料からはより複雑なアミノ酸は検出されず、グリシン生成を含む分解が主に進行していた。

また、グリシンおよびアラニン両者の実験後の残存率は1%以下に減少し、反応性が高いことが明らかになった。オリビン粉末試料は衝撃波による粒子の細粒化や水との反応と思われる一部粒子の周囲の変成が見られた。本実験結果から、衝突によって単純なアミノ酸分子は生成と同時に分解を起こすことが判明した。

すなわち、後期重爆期のような激しい衝突が起きる場合、単純に簡単な有機分子が順おって生成するプロセスの一方通行ではなく、複雑な多岐にわたるプロセスがあると考えることが出来る。

今回の実験条件は、限られた条件下であるが、実際の海洋衝突ではおそらく一度の衝突でも空間的なエネルギー不均一性が生じる可能性が高く、このことも分子進化を考える上で考慮する必要がある。

隕石海洋衝突によるバリンのキラリティー変換 Chirality change of valine by marine bolide impacts

高瀬 篤志^{1*}, 関根 利守¹, 古川 善博², 掛川 武², 小林 敬道³, 中沢 弘基³

TAKASE, Atsushi^{1*}, SEKINE, Toshimori¹, FURUKAWA, Yoshihiro², KAKEGAWA, Takeshi², Takamichi Kobayashi³, NAKAZAWA, Hiromoto³

¹ 広島大学大学院理学研究科, ² 東北大学大学院理学研究科, ³ 物質・材料研究機構

¹Graduate School of Science, Hiroshima University, ²Graduate School of Science, Tohoku University, ³National Institute for Materials Science

アミノ酸は互いに光学異性体の関係にあるD体とL体が存在する。この両光学異性体の物理化学的性質は全く同じであるためアミノ酸を化学的に合成するとD体とL体の等量混合物(ラセミ体)が生成される。しかしながら、生物のタンパク質を構成しているアミノ酸はすべてL体である。これはタンパク質などの生体高分子は種々のアミノ酸が特定の立体構造を持って結合することで特定の機能を果たしているためである。このように生物が生命活動を営む上でL体だけのアミノ酸が存在することが必要不可欠なのである。したがって生命の起源の解明においてこのホモキラリティーの起源を明らかにすることが極めて重要であるが、ホモキラリティーの起源には諸説あり、いまだ未解決の問題である。本研究では隕石の海洋衝突という新たな立場からホモキラリティーの起源に対する考察を行った。1997年にマーチソン隕石中に数種のアミノ酸のL体過剰が認められて以来、いくつかの炭素質コンドライト中に同様のL体過剰が報告されてきた。またその炭素質コンドライト中のL体の過剰率は母天体上での水質変成を受けているほど高いということが先行研究で報告されており、「水」の存在が重要な役割を果たしている可能性がある。これらを踏まえ本研究では普通コンドライト隕石がアミノ酸を含む海洋に衝突することで、水と隕石が相互作用し、同様のL体過剰の環境を生成するのではないかと考え、衝突回収実験を行った。衝突回収実験はステンレス密封容器中で行った。天然オリピン粉末にD-あるいはL体のバリン水溶液を浸透させ、試料容器中には空気が存在する条件で衝撃波を試料に与えた。これにより光学異性体間の海洋衝突に対する変換率の違いを調べた。衝突プロセスでのピーク時の衝撃圧力および温度はそれぞれ約6GPaと約1000 Kに達した。回収試料の水溶液部分は容器を液体窒素で冷却させた状態で採取し、液体クロマトグラフ/質量分析計で分析を行った。固体部分は液体部分を採取後、乾燥させた後にTEM観察およびXRD分析を行った。LC/MS分析はおよそ10%の両バリンの総量が回収できたことを示し、両光学異性体はともに4~5%の変換が確認され、両者の変換率に有意な差は認められなかった。またTEM観察およびXRD分析では衝突後のオリピンは細粒化し、相対的に(Mg+Fe)/Siが低い繊維状の微細組織が一部の結晶の周りに形成されていることが確認された。これは海洋衝突による効果として水とオリピンとの反応で水質変成を受け、含水化したためであると考えられるが、蛇紋石の生成は確認できなかった。この結果から光学異性体は隕石の海洋衝突により変換するが、それがラセミ体になるかどうか今回の実験だけでは決めることはできない。

近年の東アジアにおける風送ダスト多発化の原因 - 気象台データを用いた解析 Causes of recent increased aeolian dust productions over East Asia - An analysis using meteorological observatory data

黒崎 泰典^{1*}, 篠田 雅人¹, 三上 正男²

KUROSAKI, Yasunori^{1*}, SHINODA, Masato¹, MIKAMI, Masao²

¹ 鳥取大学乾燥地研究センター, ² 気象研究所

¹Arid Land Research Center, Tottori University, ²Meteorological Research Institute

風送ダストの発生(あるいは風食)は、erosivity(浸食能:風食を引き起こす風の能力)と erodibility(受食性:風食に対する土壌・地表面の感受性)の2つの状態に依存する。Erosivityは風の摩擦速度、あるいは簡略化すると風速の一つのパラメータで表現出来る。一方、erodibilityは土壌粒径分布、土壌水分、土壌凍結・融解、積雪分布、植生量、植生種など無数の土壌・地表面要素の影響を受け、これらの要素のerodibilityへの影響については未解明点が多い。たとえ、これらの影響がすべて解明されたとしても、これだけ多くの要素のモニタリングには困難を伴う。こういったことから、erosivityのモニタリングは比較的容易であるが、erodibilityのモニタリングは難しい。

土壌粒子が舞い上がり始める風速(以降、臨界風速)をerodibilityの指標と捉えることができる。これまで、SENSIT(Stout, 2004, Earth Surf. Processes Landforms)やSPC(Mikami et al., 2005, J. Geophys. Res.)など土壌粒子の瞬時の運動を計測する機器と風速計を組み合わせることで臨界風速を見積もるといった、erodibilityの観測事例は存在するが、こういった測定機材を用いた長期かつ広域のerodibilityモニタリングはマンパワー、資金面の問題から現実的ではない。

世界各国に分布する気象台における観測は、広域・長期間のダスト発生のモニタリングを可能にする。多くの気象台では3時間毎に気象観測が行われている。ダスト発生の有無は現在天気観測から知ることができる。Erosivityについては、風速観測が存在する。しかしながら、臨界風速などのerodibilityに関する観測は存在しない。

本稿では、現在天気と風速を組み合わせることで統計的に臨界風速を見積もる手法を示す(Kurosaki et al., 2011, Geophys. Res. Lett.)。1990年代(1990-1999)と2000年代(2000-2009)の東アジアにおける4月のダスト発生頻度、強風発生頻度、臨界風速の5パーセンタイルを見積もり、ダスト発生頻度の変化に対するerosivityとerodibilityの貢献を強風発生頻度と臨界風速5パーセンタイルから議論する。ここにおいて強風は、各気象台の1970-2009年の4月の臨界風速5パーセンタイル以上の風速の風と定義した。また、夏季に生長した植生が翌年春には枯れ草として残り、4月のerodibilityに大きく影響しているという枯れ草仮説(Shinoda et al., 2010, SOLA)を検証するため、植生の生長に大きく影響する6-8月の降水量(以降、夏季降水量)と年最大植生量の指標として年最大NDVI(正規化植生指数)について調べ、これらと臨界風速の関係についても調べた。主な結果と考察は以下のとおりである。

1. モンゴル、内モンゴル東部、中国東北地方の多くの気象台において、ダスト発生頻度が増加した。特に、モンゴルにおける増加が著しく大きかった。これらの地域において強風発生頻度は変化なしあるいは減少、臨界風速は減少していた。これらより、ダスト発生増加の原因はerodibilityの変化にあったことが分かった。

2. 中国のゴビ砂漠から黄土高原西部にかけて、ダスト発生頻度が増加している地点が存在した。これらの地点の多くは、強風発生頻度は増加、臨界風速は変化なしであった。これらより、ダスト発生頻度増加の原因はerosivityの変化にあったことが分かった。

3. 結果1、2をまとめると、草原地帯と耕作地帯(モンゴル、内モンゴル、中国東北地方)では土壌・地表面状態の変化の影響がダスト多発化の原因であったのに対して、砂漠地帯(ゴビ砂漠、黄土高原西部)では風の変化の影響が原因であったことが分かった。

4. モンゴルの数地点において夏季降水量と夏季植生量が減少し、臨界風速も減少していたが、他の地域ではそういった結果は見られなかった。この結果は、枯れ草仮説がモンゴルのこれらの地点では成立する可能性があるが、他の地域では成立しないであろうことを示唆している。

キーワード: 風送ダスト, 黄砂, 風食, 浸食能, 受食性

Keywords: aeolian dust, Asian dust, wind erosion, erosivity, erodibility

二酸化炭素脱ガスが誘導する特殊条件での炭酸カルシウムの沈殿速度と同位体組成 Precipitation rate and isotopic composition of calcium carbonate under conditions induced by degassing of carbon dioxide

狩野 彰宏^{1*}, 奥村知世¹

KANO, Akihiro^{1*}, Tomoyo Okumura¹

¹九州大学

¹Kyushu University

二酸化炭素の脱ガスが過飽和度を増加させ炭酸カルシウムの沈殿を誘導することは良く知られている。この現象の天然環境での代表例として、石灰岩地帯で堆積するトウファと炭酸性温泉で堆積するトラバーチンが挙げられるが、後者は前者の数10倍?100倍の沈殿速度を示す。沈殿速度の違いは、2つの水環境での平衡二酸化炭素分圧・アルカリ度・カルシウム濃度の違いに起因するものと考えられるが、それを説明するための原理は提案されていなかった。一般に、炭酸カルシウムの沈殿は鉱物?インターフェースでの炭酸イオンとカルシウムイオンの捕獲として理解され、従来の研究では2つのイオンの活量積を重視した沈殿速度則を示してきた。この速度則はトウファの現象をうまく説明するが、トラバーチンの高い沈殿速度を再現出来ていない。

そこで、二酸化炭素の脱ガスが炭酸カルシウムの沈殿を誘導するという連鎖的反応の総和として、新たに沈殿速度則を提案した。ここでの沈殿反応では、鉱物面において捕獲されるのが炭酸水素イオン・水酸化物イオン・カルシウムイオンの3者であるというのが、際立った特徴である。本研究で示した脱ガス誘導型沈殿の速度則は、炭酸カルシウムの過飽和度と平衡二酸化炭素分圧の積に比例し、トラバーチンのみならずトウファの実際の沈殿速度をうまく再現する。さらに、このプロセスはトラバーチンに認められた、pHに依存した酸素同位体についての非平衡とも符号している。今回提案したモデルは、従来のモデルよりも、包括的に炭酸カルシウム沈殿の実態を説明している可能性がある。

キーワード: トラバーチン, トウファ

Keywords: travertine, tufa

堆積物の続成過程におけるREEのホスト相の変化とREEパターンの保存性 Change of host phase of REE and preservation of REE pattern during the diagenesis of marine sediments

高橋 嘉夫^{1*}

TAKAHASHI, Yoshio^{1*}

¹ 広島大学

¹Hiroshima University

Relative abundances of rare earth elements (REE) in geological materials are used widely to investigate geochemical problems such as the origins of sedimentary rocks and REE behavior during processes such as weathering and diagenesis. One of the REE, cerium (Ce), can exist in either trivalent or tetravalent form depending on the redox condition. Thus, knowledge of the oxidation state of Ce in rocks and minerals could potentially be used to constrain the redox states of past and present geological environments. In this study, we examined validity of REE pattern as geochemical indicators reflecting sedimentary paleoenvironment.

For this aim, we discussed the behavior of REE under diagenetic environment by using Ce and Mn distributions in sediments, and oxidation states of Ce and Mn determined in X-ray absorption near edge structure (XANES). Sediment core samples used in this study were recovered from North Pacific at Site 1179, ODP Leg 191. Sediment at these core sites consists of siliceous ooze, clay, and thin volcanic ash layer. According to XRF data, the concentration depth profiles of Fe and Mn show that they have high concentration peaks. Manganese is accumulated at 0.20 m, and then decreases toward deep due to reductive dissolution of MnO₂. The oxidation state of Mn from 0.60 m to 7.18 m is mostly divalent, which is consistent with the low concentration of Mn layer. Marine ferromanganese nodule is known to have a high absorption capacity for REE. Among the REE, Ce tends to accumulate in Mn oxide due to oxidation from soluble Ce^{III} to insoluble Ce^{IV}. Cerium concentration in sediments is relatively constant from top to bottom of the core, but Mn concentration is not. These results imply that the host phase of Ce changed from Mn-oxides to the other phase.

We confirmed that host phase of Ce changed from Mn oxide to phosphate based on the chemical leaching experiments. Additionally, positive Ce anomaly were observed in both Mn and P phases determined by laser ablation (LA)-ICP-MS, suggesting that the anomaly was conserved during change in the host phase of Ce. Micro-XANES study also showed that Ce in Mn oxides is tetravalent, but trivalent in apatite found at the depths of 0.70 m and 0.80 m.

Overall, the shapes of REE patterns were similar from the surface to the depths studied here, though the host phase of REE changed from Mn oxides to phosphate. Thus, the phosphate having high affinity for REE is important to keep the initial REE pattern during the diagenesis.