

マリアナトラフの背弧拡大軸および off-ridge 火山の火山岩および海底熱水硫化物の化学組成の特徴 Chemical characteristics of arc magma and seafloor sulfide deposits on back-arc spreading center and off-ridge volcanoes

浦辺 徹郎^{1*}, 金森 俊太郎¹, 大河計画マリアナ航海乗船研究者一同²

URABE, Tetsuro^{1*}, KANAMORI, Shuntaro¹, On-board Scientists of TAIGA Mariana Cruise²

¹ 東京大学理学系研究科, ² 新学術領域「海底下の大河」

¹University of Tokyo, ²TAIGA Project

新学術領域「海底下の大河」計画では、第2白嶺丸に搭載された海底設置型掘削装置 BMS を用いて、2010年6月にマリアナトラフの背弧拡大軸および off-ridge 火山において掘削を行った。ここには軸上に2カ所 Snail site (120°57.19'N, 143°37.16'E, depth:2861m) および Yamanaka site (120°56.64'N, 143°36.80'E, depth: 2823m)、off-ridge 火山に Archean site (120°56.35'N, 143°37.89'E, depth: 2986m) および Pika site (120°55.13'N, 143°38.92'E, depth: 2773m) の合計4カ所の高温熱水域が知られている。

マリアナトラフの島弧火山は 'fluid-dominated' な特徴を示す。Stolper and Newman (1994) はマリアナトラフのマグマが MORB と H₂O-rich component の melting mixture で説明できることを示し、H₂O に富む島弧玄武岩ができるとした。それら沈み込みに伴う成分が、高温熱水活動によって生成した硫化物の微量元素組成に、どのように反映されているかを調べるため、コアから玄武岩ガラスと硫化物を選び出し、ICP-MSにより主要・微量化学成分を分析した。

微量元素パターンから、上記背弧拡大軸および off-ridge 火山はいずれも類似した組成を持ち、マリアナトラフの島弧玄武岩・玄武岩質安山岩としての特徴を示した。一方、硫化物の組成には As, Ba, Pb など系統的な変化を示す元素がみられ、それが何らかの意味で沈み込み成分を反映していることが伺える。

キーワード: マリアナトラフ, 背弧拡大軸, 海底熱水, 海底下の大河, 微量元素, インコンパチブル元素

Keywords: Mariana Trough, backarc spreading, hydrothermal deposit, TAIGA project, minor element, incompatible element

南部マリアナトラフの熱水系の地形・地質学的特徴 Geomorphological and geological characteristics of hydrothermal system in the southern Mariana Trough

吉河 秀郎^{1*}, 沖野郷子¹, 浅田 美穂², 野木 義史³, 望月 伸竜⁴

YOSHIKAWA, Shuro^{1*}, Kyoko Okino¹, Miho Asada², Yoshifumi Nogi³, Nobutatsu Mochizuki⁴

¹ 東京大学大気海洋研究所, ² 海洋研究開発機構, ³ 国立極地研究所, ⁴ 熊本大学

¹AORI, Univ. of Tokyo, ²JAMSTEC, ³NIPR, ⁴Kumamoto University

To examine the relationship between geomorphological characteristics and hydrothermal activity, and relation of tectonic and volcanic control to hydrothermal system in the southern Mariana Trough, we investigated the five hydrothermal sites using near-bottom swath mapping data collected by SEABAT7125AUV on the AUV Urashima during the cruise YK09-08, and dive observation data acquired by the submersible Shinkai6500 during the cruise YK10-11. The principal findings are as follows. 1) The two on-axis hydrothermal sites (Snail and Yamanaka sites) are possibly locally developed on a 4th order spreading segment, in association with diking events. The three off-axis sites (Archean, Urashima, and Pika sites) appear to represent locations of sustained hydrothermal activity, which has created relatively large-scale hydrothermal features as compared with those observed in the on-axis area. The formation of off-axis hydrothermal sites likely closely related to an off-axis magma upwelling system, as evidenced by the absence of fault systems and the undeformed morphology of the mound and the knoll. 2) The three off-axis hydrothermal sites are mainly composed of breccias assemblages probably originated in hydrothermal activity with black smoker venting. In those areas, numerous ridge lines (height, mainly 1-6 m), conically-shaped mound (height, 50-100; diameter, 250-300m), and bumpy seabed texture are found, in contrast, the on-axis sites are characterized by no ridge lines, and white smoker and shimmering observed on dome-shaped pillow mound (height, 5-30 m; diameter, 250-320 m). Hence, distribution of the ridge lines, mound morphology, and bumpy seabed textures likely to correlate with hydrothermal activity.

中部マリアナ背弧拡大軸下のマントル溶融域に対する電磁気学的な制約 Electromagnetic constraints on a melting region beneath the central Mariana back-arc spreading ridge

松野 哲男^{1*}, EVANS, Rob. L.², 島 伸和¹
MATSUNO, Tetsuo^{1*}, EVANS, Rob. L.², SEAMA, Nobukazu¹

¹ 神戸大学, ² ウッズホール海洋研究所, ³ 海洋研究開発機構
¹Kobe University, ²Woods Hole Oceanographic Institution, ³JAMSTEC

An electrical resistivity profile across the central Mariana subduction system shows high resistivities in the region of upper mantle beneath the back-arc spreading ridge where melt is supposed to exist. The question arises as to why the 2D magnetotelluric (MT) experiment failed to image the melt at the place where seismic attenuation structures showed a signature of the melt but seismic velocity structures did not strongly show it. We have run forward models that test possible melt geometries that are consistent with other observations from the region, and that we use to place upper bounds on the possible extent of melt beneath the spreading center. The tests are carried out by examining the differences in MT response between a starting 2D model which is essentially the result of inversion of data from the region and models with 3D melt bodies superimposed on this background starting model. If differences in the predicted MT responses are above a threshold level determined by the uncertainties in the field data, then we argue that such a feature should be resolvable and therefore is not compatible with our data. Features which do not greatly perturb the MT responses, within the error, could be considered acceptable. The tests with the across-strike real data profile and an along-strike hypothetical data profile show that perturbations in the off-diagonal elements of the MT response behave similarly in both profiles, and that weak signals from melt bodies in diagonal elements of the MT response may not be detected within the observational error. Taking into accounting melting regions suggested by other geophysical studies, as well as the likely effects of melt focusing, the most likely melt region has a pyramid shape and a resistivity of 100 Ohm-m, whose value is close to a dry olivine on mantle adiabat and could indicate the interconnected silicate melt of ~1%-0.1%. In contrast to the superfast spreading southern East Pacific Rise, the 3D melt region with a modest detectable melt supply suggests that buoyant mantle upwelling is the dominant process beneath the slow-spreading central Mariana back-arc spreading ridge.

南部マリアナトラフ海底熱水域における鉄依存化学合成生態系の出現要因 Appearance of iron-dependent chemosynthetic ecosystem at the Southern Mariana Trough

加藤 真悟^{1*}, 中村 謙太郎², 土岐 知弘³, 石橋 純一郎⁴, 角皆 潤⁵, 廣田 明成⁶, 大熊 盛也¹, 鈴木 勝彦⁷, 山岸 明彦⁸
KATO, Shingo^{1*}, NAKAMURA, Kentaro², TOKI, Tomohiro³, ISHIBASHI, Jun-ichiro⁴, TSUNOGAI, Urumu⁵, HIROTA, Akinari⁶, Moriya Ohkuma¹, SUZUKI, Katsuhiko⁷, YAMAGISHI, Akihiko⁸

¹ 独立行政法人理化学研究所バイオリソースセンター, ² 独立行政法人海洋研究開発機構・プレカンブリアンエコシステムラボユニット, ³ 琉球大学理学部, ⁴ 九州大学大学院理学研究院地球惑星科学部門, ⁵ 北海道大学大学院理学院, ⁶ 独立行政法人産業技術総合研究所地質情報研究部門火山活動研究グループ, ⁷ 独立行政法人海洋研究開発機構・地球内部ダイナミクス領域, ⁸ 東京薬科大学生命科学部

¹JCM, RIKEN-BRC, ²PEL, JAMSTEC, ³Faculty of Science, University of the Ryukyus, ⁴Department of Earth and Planetary Sciences, Faculty of Science, Kyushu University, ⁵Faculty of Science, Hokkaido University, ⁶Volcanic activity Research Group, Institute of Geology and Geoinformation, AIST, ⁷IFREE, JAMSTEC, ⁸Department of Molecular Biology, Tokyo University of Pharmacy and Life Science

光の届かない深海底熱水域には、熱水に含まれる還元型物質を酸化することで得られる化学エネルギーを用いて二酸化炭素から有機物を合成することのできる化学合成独立栄養微生物が生息している。酸化還元反応から得られる生物利用可能エネルギー量は、その環境の熱水化学組成にもとづいた熱力学計算から求めることができる(例えば McCollom and Shock, 1997)。特に水素酸化、硫酸酸化およびメタン酸化に関しては、その熱水化学組成から計算されるエネルギー量と実際の微生物学的観測データがよく一致することがわかってきた(Takai and Nakamura, 2010; 中村・高井, 2011)。本研究の目的は、熱水化学と微生物生態系との関係の一般原理の解明に向けて、上記の3つの酸化反応に加えて、これまで観測データの不足していた鉄酸化に関わる熱水化学と微生物について、その関連性を微生物学・地球化学・熱力学アプローチによって明らかにすることである。

本研究における調査地域は、南部マリアナトラフ背弧海盆拡大軸およびその周辺の熱水噴出地帯である。この地域においては、培養に依存しない分子生物学的手法による包括的な微生物群集解析が既に行われており、様々な温度域における硫化物チムニー、酸化鉄沈殿物、さらには人工掘削孔から採取した熱水中の微生物群集組成が調べられている(Kato et al., 2009a, b, 2010)。特に、酸化鉄沈殿物と掘削孔熱水中には鉄酸化独立栄養細菌に近縁な種が優先的に存在することがわかっており、それらの環境では「鉄に依存した微生物生態系」が成り立っていると示唆されている(Kato et al., 2009a, b)。本研究では、この南部マリアナトラフ熱水域を一つの海底熱水系のモデルフィールドとして、新たにYK10-10航海およびYK10-13航海で得られた熱水化学データも加えて、熱水化学組成と微生物生態系の群集組成との関連付けを試みた。

化学実測データをもとにして各酸化還元反応から得られる生物利用可能エネルギー量を計算すると、人工掘削孔や酸化鉄沈殿物周辺にみられるような低温流体では、鉄酸化によって得られるエネルギー量は硫酸酸化のそれに匹敵もしくはそれ以上であることが明らかになった。この計算結果は、これまで報告されている微生物群集解析結果と整合的である。しかしながら、熱水と海水との単純混合を仮定して生物利用可能エネルギー量を計算した場合、どの温度域においても硫酸酸化によって得られるエネルギー量が最も多く、鉄酸化によって得られるエネルギー量を下回ることはなかった。この結果は、化学組成の実測データを用いた計算結果および微生物群集解析結果と一致しない。このことは、単純な熱水・海水混合モデルから低温流体の熱水化学組成および微生物群集組成を正しく推定することは困難であり、その推定には鉱物沈殿などのプロセスなどを考慮したより正確な流体形成モデルを導入する必要があることを示唆している。「鉄に依存した微生物生態系」は、トンガ島弧やハワイのロイヒ海山の海底熱水域にも存在すると示唆されている。南部マリアナトラフと同様に、これらの環境においても、詳細な化学分析および熱力学モデルを適用することで、「鉄に依存した微生物生態系」の出現要因に関する一般的な知見が得られると期待される。

キーワード: 化学合成生態系, 海底熱水系, 鉄酸化独立栄養細菌, 熱力学モデル, 海底下流体

Keywords: Chemosynthetic ecosystem, Deep-sea hydrothermal vent field, Iron-oxidizing chemolithoautotrophic bacteria, Thermodynamic modeling, Crustal fluid

アルビンガイの集団構造から推定したマリアナトラフの熱水活動史 History of hydrothermal activity in the Mariana Trough estimated by population structure of vent-endemic snails

小島 茂明^{1*}, 日高裕華¹, 狩野泰則², 渡部裕美³

KOJIMA, Shigeaki^{1*}, Hiroka Hidaka¹, Yasunori Kano², Hiromi Watanabe³

¹ 東京大学大学院新領域創成科学研究科, ² 東京大学大気海洋研究所, ³ 海洋研究開発機構

¹Graduate School of frontier Science, The University of Tokyo, ²Atomosphere and Ocean Research Institute, The University of Tokyo, ³Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology

アルビンガイはマリアナトラフの熱水噴出域の固有種であり、同海域の化学合成生物群集の優占種である。マリアナトラフの5ヶ所の熱水噴出域（中央マリアナトラフの Alice Springs Field、南部マリアナトラフの Forecast Vent Field、マリアナトラフ最南部の Snail site、Archaean site、Urashima site）で採集したアルビンガイの遺伝的集団構造を解析した。Forecast Vent Field の集団が最も遺伝的多様性が高かった。アルビンガイ集団は遺伝的に異なる2つのグループから構成されていた。第1のグループは個体数が多く遺伝的多様性が高く、第2のグループは個体数が少なく遺伝的多様性が低い。両者は全てのサイトで同所的に分布するが、Alice Springs Field では第2のグループの出現頻度が極めて低かった。どちらのグループも過去に集団サイズの急速な拡大を経験していたが、拡大年代は第1のグループの方が早かった。熱水域間の遺伝的交流を推定したところ、トラフ全体で南向きの分散が卓越していた。以上のことから、アルビンガイの共通祖先集団が熱水活動の衰退により、中央と南部の2つの集団に分断され遺伝的に異なるグループに分化した後、まず中央マリアナトラフの熱水活動活発化に伴い集団サイズの拡大と南方への分布拡大が起こり、ついで南部で熱水活動が活発化して南集団の拡大と最南部への分布域拡大が起きたと推測される。本発表では、アルビンガイを含むハイカブリナ科の系統解析と化石記録およびパナマ地峡の成立年代に基づく分子進化速度の推定をおこない、上記の仮説の各イベントの年代を推定して、地球化学に基づく知見との照合をおこなう。

キーワード: マリアナトラフ, アルビンガイ, 集団構造, 熱水活動史

Keywords: Marina Trough, Alviniconcha hessleri, population structure, history of hydrothermal activity

深海底熱水活動域に生息する化学合成微生物の群集遺伝構造解明 Population genetic structure of deep-sea vent chemolithoautotrophs

美野 さやか^{1*}, 中川 聡¹, 宮崎 淳一², 牧田 寛子², 和辻 智朗², 布浦 拓郎², 山本 正浩², 高井 研², 澤辺 智雄¹
MINO, Sayaka^{1*}, Satoshi Nakagawa¹, Junichi Miyazaki², Makita Hiroko², Tomoo Watsuji², Takuro Nunoura², Masahiro Yamamoto², Ken Takai², Tomoo Sawabe¹

¹ 北海道大学, ² 海洋研究開発機構

¹Hokkaido Univ., ²JAMSTEC

深海底熱水活動域には、H₂ や H₂S といった無機化合物をエネルギー源とした化学合成を行う微生物に支えられた独自の生態系が存在する。近年の分子生物学的手法により、*Epsilonproteobacteria* 綱に属する化学合成微生物が、世界各地の深海底熱水活動域において普遍的に優占することが明らかとなってきた。本分類群は胃潰瘍や胃癌、腸炎等の原因となる *Helicobacter pylori* や *Campylobacter jejuni* といった病原性微生物を含むことで知られている。これら病原性 *Epsilonproteobacteria* の群集遺伝構造は、突然変異や水平伝播の頻度が極めて高いことが明らかとなっているが、深海性のものに関する群集遺伝構造の解析例は少なく、群集の進化的知見は乏しい。我々の研究グループは、これまでに世界各地の深海底熱水活動域から分離した深海性 *Epsilonproteobacteria* の特定のサブグループ (Group B) を対象とし、MLSA 法 (ゲノムレベルで群集の遺伝学的な多様性を捉えられる画期的な手法) を用いた群集遺伝学的解析を行い、各海域に固有の遺伝学的特徴を持った微生物群集が存在し、その遺伝学的な多様性は主に突然変異によって生み出されていることを突き止めた。しかしながら、熱水活動域に生息する微生物群集の地理的隔離や高い突然変異率を示唆した本知見が、他の系統群や増殖生理特性の異なる微生物群集に共通してみられるのかを調べる必要がある。そこで本研究では、Group B に新たな熱水活動域の菌株を加えるとともに、Group B と同程度の温度範囲、またはより高い温度で増殖する他のサブグループ (Group F や A)、および深海性 *Epsilonproteobacteria* と類似したエネルギー代謝経路 (硫黄酸化や水素酸化) を持つが、より高い温度で増殖する他系統群 (*Aquificales* 目の *Persephonella* 属) に属する微生物群集も研究対象に加えた。

沖縄トラフ・南部マリアナトラフ・インド洋中央海嶺の深海底熱水活動域において、有人・無人潜水艇により熱水性試料を採取し微生物を分離培養した。得られた分離株から 16S rRNA 遺伝子の塩基配列の相同性が高い菌株を選択し、複数のハウスキーピング遺伝子の塩基配列を決定した。得られた遺伝子塩基配列情報に基づき、系統樹の作成および突然変異や組換え率等を算出し、群集遺伝構造を決定する要因を調査した。

深海性 *Epsilonproteobacteria* および *Persephonella* に属する分離株は、各系統群内ではほぼ同じ 16S rRNA 遺伝子の塩基配列を共有するにもかかわらず、複数のハウスキーピング遺伝子の塩基配列を組み合わせで作成した系統樹では、微生物が分離された海域ごとにクラスターが形成される傾向が見られた。このことから深海底熱水活動域に生息する化学合成微生物群集では、系統群や増殖生理特性の違いによらない明確な地理的隔離が存在することが示唆された。さらに各系統群共通の群集遺伝学的特徴として突然変異率が高い傾向にあったことから、熱水活動域の化学合成微生物群集はその遺伝的な多様性を主に突然変異によって生み出していることが示唆された。

本発表では、上述した深海底熱水活動域に普遍的に生息する化学合成微生物群集の地理的分布様式や進化の原動力に焦点を当て、各系統群に固有な遺伝的特徴および共通点について議論したい。

沖縄トラフの海底熱水鉱床の多様性 Diversity of seafloor massive sulfide ores in the Okinawa Trough

石橋 純一郎^{1*}, 大城 光洋¹, 島田 和彦¹, 野崎 達生², 吉住 亮人³, 浦辺 徹郎³, 佐藤 暢⁴

ISHIBASHI, Jun-ichiro^{1*}, OOKI, Mitsuhiro¹, SHIMADA, Kazuhiko¹, NOZAKI, Tatsuo², YOSHIKAZU, Ryoto³, URABE, Tetsuro³, SATO, Hiroshi⁴

¹九州大学理学部, ²海洋研究開発機構地球内部ダイナミクス領域, ³東京大学大学院理学系研究科, ⁴専修大学経営学部

¹Faculty of Science, Kyushu University, ²JAMSTEC, IFREE, ³School of Science, University of Tokyo, ⁴Senshu University

沖縄トラフは我が国周辺に位置する海底熱水鉱床が分布する海域の一つで、これまでに8カ所で熱水活動域の存在が確認されている。沖縄トラフは大陸縁辺域に位置していることから、熱水循環系が堆積層内に発達していることが特徴である。堆積層内に発達する海底下の熱水移動は、熱水鉱床の形成や熱水性鉱物の保存などの点で有利に働くと考えられ、大型熱水鉱床がこの海域に存在する可能性が期待できる。

2011年には大河計画のもとで2回の航海が、沖縄トラフにおける熱水鉱床の研究を目的の一つとして実施された。8月に行われたNT11-15航海では、伊是名海穴 Jade site, 伊是名海穴 Hakurei site, 伊平屋北海丘の熱水域において潜航調査が行われた。9-10月に行われたNT11-20航海では、南奄西海丘, 与論海丘, 伊是名海穴 Hakurei site, 伊良部海丘, 鳩間海丘において潜航調査が行われた。本講演では、これらの潜航調査の結果に基づいて沖縄トラフの熱水噴出域に分布する熱水性鉱物の共通性と多様性を議論する。

沖縄トラフの熱水噴出域でしばしば見られる特徴として、熱水を噴出するチムニーが硫酸塩鉱物を主体として形成されるのに対して、熱水噴出孔の根元のマウンドやその周辺の海底面から採取される鉱物は硫化鉱物を主体とするという鉱物の産状がある。熱水が海底直下で二相分離を起こし、それぞれの相に富んだ熱水がタイプの異なった熱水性鉱物の沈殿に参与している可能性がある。

金属元素組成の点から見ると、沖縄トラフの熱水性鉱物は亜鉛、鉛に富んでいる特徴がある。鉱物としては閃亜鉛鉱、ウルツ鉱、方鉛鉱などの鉱物が主要鉱物となる。微量金属元素としては銀の含有量が高い特徴も顕著である。銀は主に四面銅鉱中に含まれているが、その他にも様々な硫化鉱物の存在が確認されている。これらの特徴は、やや低温の熱水から鉱床が形成されていることによると考えらえる。

キーワード: 海底熱水活動, 火山性塊状硫化物, 熱水鉱床, 背弧海盆

Keywords: hydrothermal activity, volcanic massive sulfide, seafloor hydrothermal ore, back-arc basin

熱水噴出孔下に生命圏は存在しうるか? 中部沖縄トラフ伊平屋北海域IODP掘削(Exp. 331)からの答え

Microbial community and activity beneath the hydrothermal vent at the Iheya North field of the Mid-Okinawa Trough

柳川 勝紀^{1*}, 布浦 拓郎², 川口 慎介², 平井 美穂², 砂村 倫成¹, 高井 研²

YANAGAWA, Katsunori^{1*}, Takuro Nunoura², KAWAGUCCI, Shinsuke², Miho Hirai², SUNAMURA, Michinari¹, TAKAI, Ken²

¹ 東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻, ² 海洋研究開発機構・深海地殻内

¹Department of Earth and Planetary Science, University of Tokyo, ²JAMSTEC, SUGAR

深海底で噴き出す高温熱水には、周辺深層水には見られない微生物系統群が検出される。それらは、熱水孔下に広がる生命圏からの使者として、海底下に広がる熱水脈中をはるばる旅してきたものであると理解されている。2010年9月に実施された統合国際深海掘削計画第331次航海(IODP Expedition 331)では、中部沖縄トラフ伊平屋北熱水活動域を対象に柱状コア試料が取得され、深海熱水噴出孔下微生物圏へ直接的アプローチが試みられた。

熱水噴出孔より450mの距離にある掘削地点(Site C0014)では、海底下50mで200度超の高温環境が形成されており、水平方向の熱水移流が想定される。このコア試料では20m以深では微生物の観察されない「非生命圏」であった。一方、浅部で検出される微生物群集構造は物理化学成分に対応して変化していることが示された。また、メタン生成、嫌氣的メタン酸化、酢酸生成といった微生物活性は、環境中の地化学プロファイルを統合的に説明することができた。熱水孔下には、生命生息限界の淵に活動的生命圏が存在していることを明瞭に示していた。

熱水噴出孔より1.6km離れた掘削地点 Site C0017 は、海底熱水循環に伴って、海水が表層堆積物に染み込んでいく場であると考えられている。実際に、掘削コア試料からは、浸透海水の主要流路と思しき粗粒な軽石層が半遠洋性堆積物に挟まれる形で発見された。海底下20mまでの浅部と軽石層以深では、通常海底堆積物中で頻出する未培養性アーキアが優勢であった。一方、軽石層では Nitrosopumilales が特徴的な微生物群集構造を示していた。軽石層を通過する海水由来の酸化的な環境が、特異的微生物生態系の発達を促したと考えられる。また、本コア試料には、熱水の流路は見つかっていないものの、深度150mでは90度近い高温環境が存在していた。そこで検出される微生物群集構造は、Site C0014の高温環境のそれと類似しており、熱水孔下生物圏の存在様式が端的に示されたと考えている。

キーワード: 熱水孔下生命圏, メタン生成, 嫌氣的メタン酸化

Keywords: hydrothermal vent, subvent biosphere, methanogenesis, anaerobic oxidation of methane

有機物の影響による bacteriogenic iron oxides(BIOS) へのヒ素吸着能の低下 Decrease of arsenate adsorption onto bacteriogenic iron oxides (BIOS) by the presence of organic material

菊池 早希子^{1*}, 高橋嘉夫¹

KIKUCHI, Sakiko^{1*}, TAKAHASHI Yoshio¹

¹ 広島大学大学院 理学研究科

¹ Graduate school of science, Hiroshima University

The adsorption behavior of trace elements onto iron (Fe) oxides has been well demonstrated for their importance in water chemistry. Especially, bacterial-induced Fe oxides (Bacteriogenic iron oxides: BIOS) are of common interest because of their ubiquity and characteristics of adsorption of various ions. Indeed, it is previously reported that the adsorption of heavy metal ions onto BIOS exhibited adsorption trend different from synthetic iron oxides [1]. In this study, arsenate adsorption behavior onto (A) synthetic ferrihydrite, (B) natural BIOS collected from Okinawa hydrothermal vent, and (C) synthetic BIOS obtained by incubation of iron-oxidizing bacterium (*Mariprofundus ferroxydans*) were compared. BIOS synthesis was performed using a set of diffusion cells by which we can obtain pure BIOS free from other inorganic and organic materials which are abundant in natural BIOS (e.g., silica, clay minerals, and other ions adsorbed on BIOS). Adsorption experiments were performed under sea water condition (I: 0.70 M; initial arsenate concentration: 70 mg/L; adsorbent: approx. 0.5 mg) as a function of pH 4-10. Iron mineral species of iron oxides were specified by Fe K-edge X-ray absorption fine structure (XAFS) [2] and adsorption structure of arsenate was examined by As K-edge XAFS analysis.

Iron K-edge XAFS analysis revealed that both natural and synthetic BIOS consisted mainly of ferrihydrite with 45-55 % of highly amorphous Fe hydroxides that is characterized by the primitive Fe hydrolysis stages. The crystal size was nano-scale which was smaller than the synthetic ferrihydrite. Thus, it was expected that BIOS should have more arsenate adsorption capacity than synthetic ferrihydrite. However, the amount of arsenate adsorbed onto each iron oxides decreased in the order of synthetic ferrihydrite > natural BIOS = synthetic BIOS with a same adsorption trend as a function of pH. XAFS and micro-XRF analysis indicated that arsenate was mainly adsorbed onto Fe phase within natural and synthetic BIOS forming inner-sphere complexation to the Fe oxides. These results were consistent with previous results on As adsorbed onto synthetic ferrihydrite. Contrary to their reduced crystal particle size, specific surface areas of synthetic BIOS was decreased by 25% from synthetic ferrihydrite, which is possibly caused by the coprecipitation of Fe oxides with organic materials [3]. Thus, it is suggested that strong aggregation of Fe particles by the presence of organic materials reduces (i) the surface area and/or (ii) the active adsorption site within BIOS, which may ultimately result in the decrease of the arsenate adsorption onto BIOS. These results also suggest that direct and indirect effects of organic materials should be taken into account to evaluate the anion adsorption onto BIOS.

[1] Katsoyiannis et al. (2006) *Water Research* 40, 3646.

[2] S. Kikuchi et al. (2011) *Chem. Lett.* 40, 680-681.

[3] Mikkuta et al. (2008) *Geochim. Cosmochim. Acta.* 72, 1111.

キーワード: 水酸化鉄, ヒ素, フェリハイドライト, 鉄酸化菌, XAFS, 吸着

Keywords: iron oxides, arsenate, ferrihydrite, iron-oxidizing bacteria, XAFS, adsorption

酸化還元環境が異なる水-堆積物系でのモリブデンおよびタングステンの固液分配 Solid-water distributions of Mo and W in water-sediment system under various redox condition

大森 恵理子¹, 高橋 嘉夫^{1*}, 川口 慎介², 柏原 輝彦², 横山 由佳¹, 三好 陽子³, 石橋 純一郎³

ERIKO, Omori¹, TAKAHASHI, Yoshio^{1*}, KAWAGUCCI, Shinsuke², KASHIWABARA, Teruhiko², YOKOYAMA, Yuka¹, MIYOSHI, Youko³, ISHIBASHI, Jun-ichiro³

¹ 広島大学, ² 海洋研究開発機構, ³ 九州大学

¹Hiroshima University, ²JAMSTEC, ³Kyushu University

The concentration of W dissolved in the modern ocean is considerably lower than that of Mo, although Mo and W have similar chemical characteristics, since both elements belong to Group 6. It is considered that W is adsorbed significantly onto iron-manganese oxides, while in contrast Mo is difficult to adsorb on the iron-manganese oxide due to the difference in the surface complexes formed at the oxide surface (Kashiwabara et al., 2011). On the other hand, under the reductive ocean such as in the early earth, the concentration of these trace elements might be controlled by adsorption onto sulfides. In this system, it is assumed that Mo is adsorbed significantly onto the sulfide and is removed from seawater, while in contrast W is difficult to adsorb on the sulfide and dissolved in seawater. In other words, by the changes of redox condition due to the evolution of the atmosphere from low oxygen to high oxygen concentrations, the water solubilities of Mo and W in the primordial ocean are expected to be contrastive to the modern ocean. However, water solubilities of Mo and W under reductive ocean are not well known in particular from chemical process within the phenomena. Thus, purpose of this study is to clarify the solid-water distributions of Mo and W under reductive condition by adsorption experiments and analysis of marine sediments with their interstitial waters.

Based on the adsorption experiments, adsorption of Mo and W onto pyrite was larger at lower pH, possibly due to the larger positive charges induced at lower pH. However, it was found that adsorption distribution coefficient of Mo was about 8 times larger than that of W. XANES spectra showed that adsorption forms, or chemical species, of the both elements were also sulfide. However, the formation of Mo sulfide was not affected by pH, whereas formation of W sulfide did not proceed under high pH condition where W sulfide was not observed. Thus, the water solubility of W is most likely greater than that of Mo in the sediment under reductive condition.

The preference of formation of sulfur-bound species for Mo than W and larger affinity of Mo to the sulfide than W were the opposite result to what we found for their solid-water distributions under oxic condition. In the latter system, W forms more stable surface complex to iron-manganese oxides, which results in the larger solubility of Mo in water compared with W.

To confirm the suggestions from laboratory studies, abundances and speciation analyses were conducted for the hydrothermal water-sediment system in the mid-Okinawa Trough, especially for Mo. For the sediment samples, variation of chemical species of Fe and S estimated by their K-edge XANES indicates that redox condition became reductive at greater depth in the sediment. As a result of the distribution between sediment and interstitial water, a larger Kd values were obtained at deeper layer for Mo. In addition, XANES spectra indicated that dominant species of Mo was oxygen-bound species in oxidative shallow layer, while tetravalent sulfide was dominant in reductive deep layer.

Keywords: Molybdenum, Tungsten, Redox condition, Solubility, XAFS, Sediment