

## 秋田県奥奥八九郎温泉に産する炭酸塩鉱物の分布様式とSEMによる形態観察 Distribution of carbonate minerals and morphological observation by SEM in Okuoku-hachikuro hot spring, Akita Prefecture

寺島 昇吾<sup>1\*</sup>, 掛川 武<sup>1</sup>

Shogo Terajima<sup>1\*</sup>, Takeshi Kakegawa<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 東北大学大学院理学研究科地学専攻

<sup>1</sup> Graduate School of Science, Tohoku University

Recent studies of biomineralization mainly treated biominerals produced by evolved organisms. There exist uncertainties if primordial microbes are precipitating biominerals. In addition, importance exists to examine interaction between primordial microbes and minerals to constrain the pre- to early- biotic mineral-organic interactions.

Okuoku-hachikuro hot spring, located in Kosaka, Akita Prefecture, Japan, is a hot springs where carbonate minerals are precipitating. In this hot spring, aragonite is dominating minerals in entire area. Color of hot spring precipitates change from red to mixture of red and green, corresponded to difference in microbial type: Fe-oxidizing bacteria to cyanobacteria. We collected sinters, soft to solidified sediments and microbial mats then constituents were observed using field emission-scanning electron microscopy (FE-SEM). Analyses of X-ray diffraction, pH, DO, dissolved amino acids and carbon isotope compositions were also performed.

Most samples contain radial aggregates of needle-shape aragonite. Such morphology was found in bubble in the first discharging fluid, which is not influenced by microbial activities. Each needle in radial aggregates seems to be bigger depending on a distance from the discharging point. Aggregates of coarser and random orientated needles of aragonite are found in lower stream zone, where evaporation and cooling of hot spring water are more visible. Because of no systematic correlation to biological activities (microbial mat, amino acid, organic carbon, etc.) to those morphological changes, all aragonites are formed inorganically. On the other hand, ferrihydrite covering sheath of Fe-oxidizing bacteria and cyanobacteria are found locally. It is noteworthy that no ferrihydrite showed perfect crystalline signature or conversion to hematite. They can possibly be influenced by microbes or organic molecules. Furthermore Si was detected in ferrihydrite. This result suggests that ferrihydrite probably adsorbs amorphous silica selectively.

Keywords: aragonite, ferrihydrite, Fe-oxidizing bacteria, cyanobacteria, biomineralization, FE-SEM

## 水質の季節変化から読み解く Mn を含む鉱泉水の成因 Seasonal changes of physical and chemical properties in Mn-rich cold spring

高島 千鶴<sup>1\*</sup>, 森 大器<sup>1</sup>, 奥村 知世<sup>2</sup>, 狩野 彰宏<sup>2</sup>

Chizuru Takashima<sup>1\*</sup>, MORI, Taiki<sup>1</sup>, Tomoyo Okumura<sup>2</sup>, Akihiro Kano<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 佐賀大学文化教育学部環境基礎講座, <sup>2</sup> 九州大学大学院比較社会文化研究院

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

平松鉱泉は冷泉でありながら約 2 mg/L のマンガンを含んでおり、貯水タンクや浴槽では未固結のマンガ酸化物を沈殿させている(鳥ほか, 2012)。しかし、これまで鉱泉に含まれるマンガンの起源については特定に至らなかった。本研究では平松鉱泉において一年間の水質連続観測を行い、その水質変化の原因とマンガンの起源を明らかにする。

研究対象は佐賀県佐賀市にある平松鉱泉であり、北西方向に約 60 m 離れた福祉センターの温泉として利用されている。平松鉱泉の源泉深度は約 7.5 m で、海拔 2 m と非常に浅い。源泉から約 150 m 西には地蔵川が南北方向に流れている。佐賀平野の地質は、脊振山系を形成する花崗岩を基盤とし、下位から中原層、高木瀬層、Aso-4、砂礫を含む三田川層、有明粘土層、砂礫を含む蓮池層下部、泥主体の蓮池層上部の順に重なっている(三浦ほか, 1996)。調査期間は 2012 年 1 月から 2013 年 1 月で、調査は週 2 回程度、全 90 回行った。源泉と地蔵川で水温・pH・溶存酸素濃度(DO)の測定後、水サンプルを採集した。サンプルはアルカリ度、XRF による元素の定量分析と酸素の測定を行った。

連続観測の結果、源泉と河川における各パラメーターに季節変化が認められ、特に 6~8 月にかけての変動が大きい。源泉の水温は 1 月~5 月にかけて約 18℃ と安定し、6~8 月にかけて 23℃ 程度まで上昇し、9 月以降は再び 18℃ まで低下する。一方、河川の水温は 1~8 月にかけて連続的に上昇(5~30℃)し、それ以降は低下する。源泉の pH は弱アルカリ性で安定傾向があるが、7~8 月は中性付近を示した。源泉の DO 濃度は 1~4 月が 1.5 mg/L 以下と少なく、5~8 月は 1.0~2.8 mg/L と増加し、それ以下は 1~4 月と同レベルまで低下する。源泉の溶存成分は Mg, Ca, Na, Cl の順番で多く含む。Mn は約 2 mg/L 含まれており、Fe は 0.1 mg/L 以下であった。溶存成分の変動は、Mg, Na, Cl, Mn に大きく見られ、いずれも 6~8 月にかけて減少している。酸素安定同位体比は 1~5 月、9 月以降で -7~-6 ‰ の値を示すが、6~8 月は -8.5~-7 ‰ と軽くなる。

平松鉱泉の源泉は非常に浅く、水は標高 -5 m 付近に存在する砂礫層の蓮池層上部から汲み上げられていると考えられる。源泉の深度や地質を考慮すると降水起源の水が鉱泉水を形成していると考えられるが、降水のみでは溶存成分や水温の結果を説明出来ない。花崗岩地帯の地下水は Ca-HCO<sub>3</sub> 型であり(佐々木, 2008)、Mg を多く含む平松鉱泉の泉質とは異なる。さらに、水温が夏期以外は安定していることから、帯水層中の水が含まれることが示唆される。平松鉱泉の水を構成する滞水層はおそらく蓮池層の下部にある有明粘土層であろう。有明海沿岸堆積物は Mn, Mg を多く含む(尾崎, 2005 MS)、平松鉱泉の水質と一致する。したがって、平松鉱泉水は有明粘土層中の塩類に富む地下水とその上を流れる降水起源の地下水との混合で形成されている。また、鉱泉水中の Mn も有明粘土層が起源でないかと考えられる。なお、溶存成分から考察すると海水混入の影響は極めて小さいと考えられる。

鉱泉水の各パラメーターの変動は降水量が多い 6~8 月に大きく見られ、帯水層地下水の降水による希釈効果を反映している。夏期は降水量が多く、気温が高いため、比重の小さい降水が地下で浅い有明粘土層の上部を流れる。その結果、鉱泉水の温度は高くなり、溶存成分が減少したものと考えられる。一方、冬期は降水量が少なく、気温が低いため、比重の大きい降水が有明粘土層の下部を流れ、帯水層が上昇し、帯水層地下水の割合が相対的に多くなる。

また、季節変動の中に見られる細かいスケールの変動は、有明海の潮汐による地下水変動を反映している可能性がある。

### 【引用文献】

- 三浦哲彦・赤峰剛徳・下山正一(1996) 有明粘土層の堆積環境とその鋭敏性について。土木学会論文集, 541, p.119-131。  
尾崎瑞代(2005) 有明海沿岸堆積物中の地球化学的研究。佐賀大学文化教育学部卒業論文(未公開)  
佐々木宗建(2008) 地下水水質の形成過程の基礎的数値解析。地質調査研究報告, 59, p. 117-122。  
高島千鶴・東 佑香・森 大器・奥村知世(2012) 平松鉱泉に見られるマンガ沈殿物の成因。地球惑星科学連合 2012 年大会, 講演要旨, U04-P06。

キーワード: 地下水, 有明粘土層, 降水, 潮汐

Keywords: groundwater, Ariake Clay Formation, precipitating water, tide

## 富山県立山の残雪表面に堆積した鉱物粒子の構成とその雪氷微生物に対する影響 The composition of mineral particles on snow surface and their possible effect on microbes in Tateyama Mountains, Japan

海野 知子<sup>1\*</sup>, 竹内 望<sup>1</sup>Tomoko Umino<sup>1\*</sup>, Nozomu Takeuchi<sup>1</sup><sup>1</sup> 千葉大学大学院理学研究科<sup>1</sup> Graduate School of Science, Chiba University

氷河や高山の残雪では、積雪が茶色や赤色などに着色されていることがある。この色の主な原因は、風で運ばれてきた鉱物粒子や雪氷表面で繁殖する雪氷藻類である。雪氷藻類は、寒冷環境に適応した光合成微生物で、雪氷上の生物群集の食物連鎖においては生産者としての役割をもっている。雪氷藻類の繁殖に必要なのは、光、二酸化炭素、液体の水と栄養塩である。しかし、一般に雪氷の環境は栄養塩濃度が非常に低く、雪氷藻類がどのように栄養塩を獲得し繁殖しているのかについては、まだ不明な点が多い。考えられることのひとつが、積雪表面にふくまれる鉱物粒子の利用である。どのように利用するかについては、2通り考えられる。1つは、鉱物粒子を栄養塩の獲得源として利用するというものである。土壌微生物の研究では、土壌細菌が角閃石などの鉱物粒子に含まれる微量元素を利用しているという報告があり、雪氷の中でも、同じような関係が見られる可能性がある。もう一つは、鉱物粒子に引きつけられた栄養塩を雪氷微生物が利用するというものである。鉱物粒子の中でも特に粘土鉱物粒子は、結晶構造に由来する極性によってイオンを引き寄せる性質を持つ。先行研究では、雪氷藻類の細胞表面に粘土鉱物粒子が付着している様子が観察されているが、関係性については、明らかになっていない。そこで、本研究では、まず、富山県立山連峰の積雪表面に堆積した鉱物粒子の空間分布と季節変化を明らかにすることを目的とした。さらに、雪氷中に含まれる雪氷藻類の変動を調べ、鉱物組成や鉱物の元素組成との比較から、鉱物粒子が雪氷藻類に与える影響について検討した。

使用した雪サンプルは、2008、2009、2011年の融雪期に富山県立山連峰の数ヶ所の残雪、越年生雪渓のハマグリ雪渓と内蔵助雪渓の表面で採取したものである。X線回折(XRD)分析によって、雪サンプル中の不純物に含まれる鉱物粒子の鉱物組成を求めた。さらに、誘導結合プラズマ(ICP)分析によって不純物中の元素組成を求めた。また、解凍した雪サンプルを光学顕微鏡、蛍光顕微鏡で観察して、雪氷藻類の細胞濃度や群集構造の季節変化を求めた。

XRD分析から、雪サンプル中に含まれる鉱物粒子は、石英、斜長石、角閃石、雲母類、緑泥石、アモルファスだということがわかった。それぞれの鉱物が含まれる割合(重量比) 鉱物組成は、3、4月には採取地による違いは見られなかった。しかし、ハマグリ雪渓では5月に角閃石の割合が増加し9月まで同様な値で推移した。他の地点では角閃石の増加は見られなかった。

ICP分析の結果によると、ハマグリ雪渓の雪サンプルの不純物にはマンガンが多く含まれていたが、内蔵助雪渓ではそのようなことは見られなかった。

顕微鏡観察から、2011年8月、9月のハマグリ雪渓と内蔵助雪渓の雪サンプル中の雪氷藻類は、クラミドモナス類とクロロモナス類の2種類の緑藻類とシアノバクテリアであることがわかった。体積バイオマスや群集構造について、8月には両雪渓の間に大きな違いは見られなかった。しかし、9月には、内蔵助雪渓ではクラミドモナス類が優占し、ハマグリ雪渓ではシアノバクテリアが優占するという明らかな違いが現れた。

鉱物組成の季節変化、空間分布から、立山の積雪表面には3、4月には、ほぼ一様な鉱物組成の鉱物粒子が堆積していたが、その後、地点によって鉱物組成が変化したことがわかった。これは、一面が雪に覆われている融雪期初期には黄砂が飛来し、堆積したが、それ以降融雪が進むと、露出した近傍の地面から鉱物粒子が飛来し、堆積したことを示していると考えられる。

藻類の群集構造は、ハマグリ雪渓と内蔵助雪渓とで違っていた。両雪渓は気象条件などに大きな違いはないことから、藻類の群集構造の違いと鉱物組成の違いとは、関係があるかもしれない。両雪渓の間には、角閃石の割合やマンガン含有量に違いがあった。角閃石は鉄、マグネシウムを多く含む。鉄、マグネシウム、マンガンは植物の必須元素である。これらを手がかりにして、さらに微生物と鉱物粒子の直接的な関係を評価する分析を行ない、相互作用を明らかにしていきたい。

キーワード: 鉱物粒子, 雪氷藻類

Keywords: mineral particles, snow algae

## ストロマトライト・スロンボライトにおける堆積組織の形成要因 Controlling factors on depositional fabrics of stromatolite and thrombolite

半澤 勇作<sup>1\*</sup>, 奥村知世<sup>2</sup>, 白石史人<sup>1</sup>

Yuhsaku HANZAWA<sup>1\*</sup>, OKUMURA, Tomoyo<sup>2</sup>, SHIRAISHI, Fumito<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 広島大学大学院理学研究科, <sup>2</sup> 九州大学大学院比較社会文化研究院

<sup>1</sup>Hiroshima University, Graduate School of Science, <sup>2</sup>Kyushu University, Graduate School of Social and Cultural Studies

微生物堆積物は、底生微生物群集による碎屑物の捕獲・結束、または鉱物沈殿場形成によって集積した生物性堆積物と定義される。その代表例は、葉理を持つストロマトライトと凝集状のスロンボライトである。ストロマトライトは特に原生代において多産するが、顕生代に入ると急速にスロンボライトが優勢となる。現在の海洋においてこれらの微生物岩はほとんど見られないため、顕生代初期におけるストロマトライト減少とスロンボライト増加の原因についてはいまだに不明な点が多い。一方で現世の淡水環境においては、微生物堆積物が比較的良好に見られる。そこで本研究では、淡水成微生物堆積物であるトゥファに着目し、ストロマトライト状・スロンボライト状組織の違いを生む原因を明らかにすることを目的とした。

研究対象は、葉理を持つストロマトライト状トゥファ(岡山県新見市下位田)と凝集状のスロンボライト状トゥファ(岡山県高梁市上野)である。まず、それぞれの堆積場における水化学組成を比較したところ、明確な違いは見られなかった。また、微小電極を用いて測定した堆積物表面の化学的プロファイルについても、特に違いは確認されず、どちらもシアノバクテリアの光合成によるCaCO<sub>3</sub>沈殿によって形成されていた。一方、共焦点レーザー走査顕微鏡を用いて観察した堆積物表面の画像では、明らかな違いが認められた。スロンボライト状トゥファの表面では、ココイド状シアノバクテリアが卓越しており、EPS(細胞外高分子)によって囲まれた数多くの突起を形成している。反対に、ストロマトライト状トゥファの表面では、直立したフィラメント状シアノバクテリアが卓越し、一部にのみEPSを伴っている。また、薄片に基づく堆積物断面の観察では、フィラメント状シアノバクテリアの成長様式にも違いが見られ、スロンボライト状トゥファでは不規則に、ストロマトライト状トゥファでは規則正しく成長していた。これらの結果から、トゥファにおけるスロンボライト状・ストロマトライト状組織の違いは、卓越する微生物群集、EPSの分布、シアノバクテリアの成長様式などに起因すると考えられる。発表では遺伝子解析とCARD-FISHの結果も併せて検討を行う。

## 三瓶温泉のマンガン沈殿物形成における微生物の役割 Microbial roles on the formation of manganese deposits at Sambe hot spring

千原 亮二<sup>1\*</sup>, 白石史人<sup>1</sup>

Ryoji CHIHARA<sup>1\*</sup>, Fumito, SHIRAISHI<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 広島大学大学院理学研究科

<sup>1</sup>Hiroshima University Graduate School of Science

マンガンは地球上の火成岩・堆積岩・変成岩をはじめ、深海底のマンガン団塊やマンガンクラストなど、環境中に広く分布する。土壤中におけるマンガンは、主に三価または四価の酸化物として存在しており、酸化剤や触媒として様々な化学反応に関与している。特に最近では、マンガン酸化物の形成における微生物の役割に注目が集まっており、マンガン酸化菌の代謝が培養実験などによって明らかになってきている。このような研究から、微生物が関与するマンガン酸化反応は非生物的な反応よりも早いことが示され、環境中におけるマンガン酸化物の大部分は微生物起源とする見解もある。本研究では、近年発見された島根県三瓶温泉の大規模マンガン沈殿物において地球化学的・微生物学的検討を行い、マンガン酸化物形成において微生物の果たす役割を明らかにすることを目的とする。

三瓶温泉は島根県中央部の三瓶山南山麓に位置し、谷底から湧出した温泉水が淡水流と合流しながら南へ流下している。泉源から約 100 m の上流域では鉄酸化物が沈殿しているが、それより下流では約 300 m にわたってマンガン酸化物が連続的に沈殿している。温泉水は流下に伴って溶存酸素濃度が上昇し、鉄濃度・マンガン濃度・平衡二酸化炭素が低下する。Eh は上流域で複雑な挙動を示すが、下流域では流下するに従い上昇する。温泉水の化学組成に基づいてマンガン化学種の安定領域を計算したところ、上流域では溶存種 ( $Mn^{2+}$ )、下流域では不溶性種であるマンガン酸化物が安定であり、これはマンガン酸化物の分布や溶存マンガンの濃度変化と整合的である。

下流域のマンガン酸化物は厚さ約 1 cm であり、その下には約 0.5 cm の白色層と厚さ 5 cm 以上の薄緑色層が見られる。共焦点レーザー走査顕微鏡によって沈殿物表面を観察したところ、フィラメント状藻類と珪藻が多くみられ、それらによって分泌された細胞外重合物質 (EPS) も確認することができた。微小電極による沈殿物表面近傍での化学プロファイル測定結果からは、これら藻類の光合成によって沈殿物表面の溶存酸素濃度・Eh・pH が上昇していることが示された。このことから、光合成によって発生する酸素がマンガンの沈殿を促進している可能性がある。一方で、マンガン酸化菌によるマンガンの直接酸化が起きていることも考えられる。予察的な遺伝子解析の結果からは、マンガン酸化菌の存在は確認できていないが、クローン数が少ないため今後の検討によって検出される可能性はある。

## オマーンに産する超塩基性岩 - 水相互作用における水素生成 Hydrogen generation by interaction between ultramafic rocks and water

福原 直基<sup>1\*</sup>, 長谷川甫<sup>1</sup>, 松原 勇武<sup>1</sup>, 佐藤 努<sup>2</sup>, 大竹 翼<sup>2</sup>, 米田 哲朗<sup>2</sup>

Naoki Fukuhara<sup>1\*</sup>, Hasegawa, Hajime<sup>1</sup>, Isamu Matsubara<sup>1</sup>, Tsutomu Sato<sup>2</sup>, Tsubasa Otake<sup>2</sup>, Yoneda, Tetsuro<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 北大・工学院, <sup>2</sup> 北大・工学研究院

<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Hokkaido University, <sup>2</sup>Faculty of Engineering, Hokkaido University

Hydrogen is generated by the interaction between ultramafic rocks and ground water in the Oman Ophiolite and Lost City in the Atlantic Ocean. Previous studies have shown that hydrogen is generated via low temperature serpentinization. However, this process has not been verified experimentally. Previous experimental studies have succeeded in generating hydrogen only at high temperatures (>200 degree C). Therefore, the objective of this study is to clarify the mechanism of hydrogen generation by low temperature serpentinization.

In order to clarify the process of hydrogen generation by low temperature serpentinization, batch experiments were conducted at 90 degree C and 180 degree C using three different ultramafic rocks, (dunite, harzburgite and wehrlite) from the Oman ophiolite reacted with deionized water. Samples were taken at various reaction times. Liquid samples were analyzed by ICP-AES, ion chromatography, UV-Vis, and pH and ORP meters. Mineral phase changes in the solid samples were characterized by SEM-EDX and XRD. The concentration of dissolved hydrogen was determined by GC-TCD. A geochemical reaction model of the hydrogen generation process was then constructed.

Hydrogen generation was observed only at 90 degree C because the experiment utilized a system designed to minimize hydrogen loss. In the experiment at 180 degree C, the generated hydrogen would be loss during experimental procedure. The solutions after the interaction with dunite and harzburgite at 90 degree C showed higher concentrations of dissolved hydrogen than that of wehrlite. Eh and pH of all the solutions decreased and increased, respectively, indicating the occurrence of serpentinization. However, the changes in Eh and pH are inconsistent with the observations in Oman. XRD analysis of the solids did not show significant changes in the amounts of olivine, magnetite and serpentine. Geochemical modeling of the reaction showed that hydrogen generation was accomplished by the dissolution of olivine, which is the dominant mineral in the ultramafic rocks.

However, the amount of hydrogen produced calculated by the geochemical model is lower than the amount observed in this experiments. This discrepancy would be attributed to the catalytic effect of the other components such as Fe-Ni alloy mineral in the samples. This also explains the higher hydrogen amounts generated by dunite and harzburgite, both of which contain the higher amounts of Ni.

In this study, the hydrogen generation has been confirmed at a temperature of less than 100 degree C using experimental techniques. The hydrogen generation process catalyzed by the Fe-Ni alloy mineral would be checked by the experiments using materials composed by mono-mineral such as olivine, pyroxene and Fe-Ni alloy mineral.

Keywords: hydrogen, ultramafic rocks, Oman ophiolite, serpentinization, Fe-Ni alloys

## 南アフリカの太古代海洋底玄武岩から見積もる約35億年前の海水水素同位体組成 Hydrogen isotopic composition of ca. 3.5 Ga seawater estimated from Archean MORB in South Africa

富安 史也<sup>1\*</sup>, 三島 郁<sup>1</sup>, 斉藤 拓也<sup>1</sup>, 上野 雄一郎<sup>1</sup>, デヴィット マーチン<sup>2</sup>

Fumiya Tomiyasu<sup>1\*</sup>, Kaoru Mishima<sup>1</sup>, Saitou, Takuya<sup>1</sup>, Yuichiro Ueno<sup>1</sup>, de, Wita, Maatin<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 東京工業大学大学院理工学研究科地球惑星科学専攻, <sup>2</sup> ネルソン・マンデラ大学理学系

<sup>1</sup>Department of Earth and planetary Sciences, Tokyo Institute of Technology, <sup>2</sup>Nelson Mandela Metropolitan University

Origin of Earth's seawater and its subsequent evolution are still poorly understood. Hydrogen isotopic composition is a key to constrain secular change of seawater volume through hydrogen escape and degassing from mantle, and thus critical to estimate the original isotopic composition of the primitive ocean. A fragment of the Archean seafloor is well preserved in Barberton Greenstone Belt, South Africa. We have systematically analyzed hydrogen and oxygen isotopic compositions of sub-greenschist facies pillow basalts in upper part of Hoogenoeg Complex. Petrographic observation together with XRD analysis showed that almost hydrous mineral in the sample is composed of chlorite with minor amounts of epidote and actinolite. Chlorite is useful to deduce seawater isotopic composition because of little temperature dependence both for hydrogen and oxygen isotope fractionations against H<sub>2</sub>O. Based on the relationship between isotopic composition and water contents, we have concluded that the 3.5 Ga seawater was depleted in deuterium by more than 20‰ compared to modern seawater. These results indicate the seawater volume may have decreased by hydrogen escape into space through the Earth's history.

キーワード: 南アフリカ, 玄武岩, 緑泥石, 同位体分別, 海水, 水素同位体

Keywords: South Africa, basalt, chlorite, isotope fractionation, sea water, hydrogen isotope