

造礁性サンゴ骨格を構成する鉱物の観察 An unexpected mineral in reef-building massive coral

麩 聡子^{1*}, 永井 隆哉¹, 岨康輝¹, 川野 潤², 渡邊 剛¹
Satoko Motai^{1*}, Takaya Nagai¹, SOWA, Kohki¹, Jun Kawano², Tsuyoshi Watanabe¹

¹北海道大学理学院, ²北海道大学創成研究機構
¹Hokkaido Uni., Sci., ²Hokkaido Uni., CRIS

Coral reefs are important for ecology by providing habitat to many animals in tropical and subtropical zones. Coral skeletons are also mineralogically interesting, because they consist of aragonite (CaCO_3) which is a thermodynamically metastable mineral phase under growth environments of corals. So far, the calcification process has been still unknown. It is generally known that XRD patterns of reef coral skeletons show only aragonite phase peaks, although chemical analyses reveal that coral skeletons contain various elements. Recently it was suggested that such elements directly break into calcification medium from seawater. This indicates that abundant elements in seawater, such as Na^+ , Cl^- , SO_4^- may precipitate in coral skeleton during calcification as halite and gypsum. To confirm these mineral phases, we observed massive coral skeleton of *Porites lobata* by Analysis Transmission Electron Microscope (ATEM) and Fourier Transform Infrared spectrometer (FT-IR) which are powerful tools to detect small amount of mineral phases. In this observation, we found an evidence that halite precipitates almost simultaneously with aragonite during calcification. The existence of halite is one of strong supports for the supporting a model of extracellular calcification. On the other hand, gypsum could not be observed. This suggests that coral have ion selectivity from seawater to calcification medium. The halite phase in coral skeleton will provide a new perception for understanding the process of coral calcification.

キーワード: サンゴ骨格, アラゴナイト, 微量元素
Keywords: coral skeleton, aragonite, trace element

層状複水酸化物の沈殿過程における廃水中のニッケルの挙動 Behavior of nickel in wastewater during the precipitation of layered double hydroxide

岡橋 東子^{1*}, 西内 亨¹, 佐藤 努², 大竹 翼², 米田 哲朗²

Haruko Okahashi^{1*}, Toru Nishiuchi¹, Tsutomu Sato², Tsubasa Otake², Tetsuro Yoneda²

¹ 北大・工学院, ² 北大・工学研究院

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

Nickel is one of the most valuable heavy metals used in the electronics and metal plating industries. The demand has been increasing year by year due to the advances in technology. Some industrial wastewater contains a large amount of Ni. Generally, the removal of Ni from contaminated wastewater is accomplished by adding an antalkaline reagent to increase the pH to 10 or above, which would result in the generation of Ni-hydroxides and oxides after treatment. After that, it is necessary to adjust the pH below 8.6 (effluent standard is pH 5.8 to 8.6). However, this method has some disadvantages, such as the high cost of chemical reagents and problems in the disposal of alkali sludge. Therefore, a more efficient remediation method is required to achieve a more sustainable wastewater treatment technology. On the contrary, natural attenuation processes can reduce the mass, concentration, and mobility of contaminants, such as via neutralization, adsorption, and mineral precipitation. They are safer, cost-effective and more environmentally friendly than traditional methods. Therefore, a sustainable remediation method may be developed by understanding and applying the mechanisms involved in the natural attenuation process. For example, mine drainage at Dougamaru abandoned mine at Shimane Prefecture, Japan contains concentration of Cu and Zn exceeding water standard, but Cu- and Zn-bearing mine drainage was naturally attenuated by the formation of green precipitates composed of Cu-bearing layered double hydroxide (LDH), hydroxylated malachite (Okamoto et al., 2010). Because a LDH has hydroxide structure, six-coordinate heavy metals such as not only Cu but also Ni and Co can be incorporated into the structure.

In this context, to check the applicability of LDH in Ni-bearing wastewater treatment, synthesis experiments were carried out by coprecipitation method to synthesize Ni-bearing LDHs with different concentration of dissolved Al. The results of ICP-AES measurements showed that the removal efficiencies of Ni from the synthetic wastewaters by the precipitation have increased with adding Al. Al addition method selected LDH as a precipitated phase can remove Ni at pH lower than previous methods which precipitated Ni-hydroxides. From the extraction experiments, the most of all Ni should be incorporated in to the structure of LDH. However, spectroscopic data is necessary to know about the bonding state and bond distance between Ni and Ni, or Ni and the other ions. XAFS analysis was conducted to evaluate those for the precipitate qualitatively. In this presentation, the results of XAFS analysis will be involved to show chemical behavior of Ni in the precipitation process.

Keywords: Remediation, Layered double hydroxide, Nickel

海底堆積物内微小空間における微生物細胞の局在性観察：遺伝子蛍光染色法と電子染色法の共用による新規観察手法の開発
Imaging of microbial cells in niches of marine sediment using in situ DNA and electron staining

浦本 豪一郎^{1*}, 諸野祐樹¹, 植松勝之², 稲垣史生¹

Uramoto Go-Ichiro^{1*}, Yuki Morono¹, Katsuyuki Uematsu², Fumio Inagaki¹

¹ 海洋研究開発機構高知コア研究所, ² マリン・ワーク・ジャパン

¹Kochi Institute for Core Sample Research, Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology, ²Marine Works Japan

Ubiquitous presence of microbes and their inherent activity make them extremely important for a better understanding of physical, chemical, and biological processes in the subsurface environments. In situ detection of submicron microbial cells in the marine sediments is initial steps towards the detailed understanding of microbial life in subseafloor biosphere. However, there are almost no adequate techniques to observe microbes in their in situ condition. Here, we developed a technique that enables the observation of in situ microbes within subseafloor sediments. The technique includes resin-embedding followed by thin sectioning of marine sediments to fix the microbes as well as microstructures in the sediments. Microbial cells in the sediment are visualized under a fluorescent microscopy by staining with SYBR Green I. Then, cells are also visualized with a scanning electron microscopy/energy dispersive spectrometry (SEM-EDS) by applying electron staining of microbial cells. Under SEM-EDS observation, we could match the points where heavy elements used for electron staining are concentrated with the points where SYBR Green I-stained cells were observed in fluorescent microscopy, indicating the microbial cells are selectively recognized in SEM-EDS observation. The coupled SYBR Green staining and electron staining method facilitate the observation of in situ microbes and their interaction with sedimentary minerals even in soft sediment samples with high spatial resolution.

Keywords: electron staining, microbe, SYBR Green staining

不飽和状態の岩石の風化における水膜の影響

Effect of water film on weathering of rock under unsaturated condition

横山 正^{1*}, 西山 直毅¹Tadashi Yokoyama^{1*}, Naoki Nishiyama¹¹ 大阪大学大学院理学研究科宇宙地球科学専攻¹Department of Earth and Space Science, Osaka University

地表付近の岩石内部では、断続的な降水・乾燥・排水のため、しばしば間隙中に空気と水が共存する不飽和状態になる。不飽和状態における岩石の風化の進み方には、いくつかの可能性が考えられる：(1) 空気が入っている間隙の表面は全く反応しない、(2) 空気が間隙中に入っている間隙表面は水膜で覆われていて（濡れている）間隙が水で満たされている場合と同様に反応する、(3) 間隙によって濡れの程度と反応のしやすさが異なる。不飽和状態における鉱物と水との接触面積（反応表面積）、鉱物表面の水膜の厚さ、水膜中での溶解・沈殿反応の速度や元素輸送の効率を理解することは、地表付近の岩石の風化を考える上で非常に重要である。本研究では、不飽和状態の岩石-水反応において水膜がどのような影響を及ぼしているかを調べた。

流紋岩（間隙率 18%，鉱物組成：ガラス 87%，斜長石 9%，石英 4%）のコアを作成して側面を樹脂でシールし、一定水圧下でコアに水を透過させた。このとき、岩石内部では水と鉱物の接触部分で溶解が起こり、溶出した元素を含んだ溶液がコアから流出する（透水・溶解実験）。この溶液中の Si 濃度を測定することにより、岩石全体からの Si の溶解量が分かる。この溶解量を飽和状態と不飽和状態とで比較するために、予め間隙を水で満たした場合と乾燥させた場合の両方について実験を行った。乾燥試料を用いた場合、透水開始後、水が間隙に浸入して水飽和率（間隙を水が満たしている割合）が上昇し、2 時間後には 30% になった。その後は水飽和率の変化が小さくなり、6 日経過後の水飽和率は 41% であった。ここで、コアからの溶液の流出速度を Q (cm^3/s)、流出液中の Si 濃度を C (mol/cm^3)、鉱物-水反応表面積を A (cm^2)、鉱物の溶解速度を R ($\text{mol}/\text{cm}^2/\text{s}$) とすると、以下の関係が成り立つ：

$$Q_{\text{飽和}} C_{\text{飽和}} = A_{\text{飽和}} R_{\text{飽和}}$$

$$Q_{\text{不飽和}} C_{\text{不飽和}} = A_{\text{不飽和}} R_{\text{不飽和}}$$

Si 濃度が低い場合は $R_{\text{飽和}} = R_{\text{不飽和}}$ となるため、 $Q_{\text{飽和}}$ 、 $C_{\text{飽和}}$ 、 $Q_{\text{不飽和}}$ 、 $C_{\text{不飽和}}$ を測定することにより、不飽和状態と飽和状態の反応表面積の比 ($A_{\text{不飽和}}/A_{\text{飽和}}$) を計算することができる。実験の結果、透水開始直後は $A_{\text{不飽和}}/A_{\text{飽和}}$ が水飽和率と近い値を示したが、その後時間と共に増加し、6 日後には $A_{\text{不飽和}}/A_{\text{飽和}}$ が 1 に近づいた。同様の結果は、砂岩（間隙率 6%，ほぼ 100% 石英）を用いた透水・溶解実験でも得られている。砂岩の場合は、実験開始後すぐに $A_{\text{不飽和}}/A_{\text{飽和}}$ がほぼ 1 になった。これらの結果は、間隙構造や鉱物組成が異なる流紋岩と砂岩の両方について、不飽和状態においてほぼ間隙表面全体が水膜で覆われて溶解が進行することを示している。

キーワード: 風化, 溶解, 水膜

Keywords: weathering, dissolution, water film

間隙壁面を濡らす水膜中の反応-輸送モデリング：不飽和岩石の溶解 Reactive-transport modeling in water film in rock pores: Implication to the dissolution of water-unsaturated rock

西山 直毅^{1*}, 横山 正¹

Naoki Nishiyama^{1*}, Tadashi Yokoyama¹

¹ 大阪大学大学院理学研究科宇宙地球科学専攻

¹ Department of Earth and Space Science, Osaka University

岩石の反応表面積は、鉱物-水相互作用を考える上で重要な因子の一つである。地球表層ではしばしば、岩石間隙に水だけでなく空気も存在する。このような水不飽和状態では、間隙水の量（水飽和率）が変化すると、鉱物と水の反応（接触）面積も変化する可能性がある。しかし、フォンテーヌブロー砂岩（間隙率：6%，鉱物組成：石英～100%）と多孔質流紋岩（間隙率：18%，鉱物組成：ガラス 87%，斜長石 9%，石英 4%）に水を透過させて溶解量を調べる実験により、水飽和率が減少しても岩石試料の溶解量（=溶解速度定数 (mol/m²/s) × 反応表面積 (m²) × 反応時間 (s)）が変化しない、すなわち、反応表面積が変化しないという結果が得られた。この結果は、間隙中に空気が存在してもその間隙の壁面は水膜で濡れており、この水膜中で鉱物の溶解が起こり、かつ、水膜を介して溶出した元素が外部へ洗い流されていると解釈すると説明できる。さらに、一般に元素濃度が平衡濃度に近づくと鉱物の溶解速度は減少するため、溶解量が水飽和率に依存しないという実験結果は、水膜中の元素濃度が鉱物の平衡濃度より十分低い状態に維持される速さで水膜外への元素の洗い流しが起こることを示している。この洗い流しの速度は、鉱物の溶解速度、水膜の厚さ、間隙構造等の影響を受けると予想される。本研究では、水膜中の反応と物質輸送を定量的に理解し、さらにそれらに影響を及ぼす因子を明らかにすることを目的として、間隙壁面を覆う水膜中の反応-輸送モデリングを行った。

本研究で作成したモデルは、主に「水膜の厚さを見積もるモデル」と「水膜中の溶解-拡散を扱うモデル」の2つから成る。水膜の厚さについては、従来、空気-水膜-鉱物の間に働く van der Waals 力、電気二重層力を扱うことで、相対湿度と水膜の厚さの関係を予測する理論が発展してきた。本研究ではその理論を応用し、間隙中の空気の相対湿度と水膜が平衡状態にあると仮定することで、間隙壁面の水膜厚さを評価するモデルを作成した。そのモデルによると、水膜厚さは間隙径に大きく依存する。例えば、間隙直径が 6-42 μm のフォンテーヌブロー砂岩の場合、水膜厚さ 7-20 nm と見積もられる。一方、水膜中の溶解-拡散を扱うモデルは、以下の物質収支に基づく：

$$c / t = D (\frac{d^2 c}{dx^2}) + k (A / V_{film}) (1 - c / c_{eq})$$

ここで、 t は時間 (s)、 x は水膜中の位置 (m)、 c は元素濃度 (mol/m³)、 D は拡散係数 (m²/s)、 V_{film} は水膜の体積 (m³)、 A は反応表面積 (m²)、 k は溶解速度定数 (mol/m²/s)、 c_{eq} は飽和濃度 (mol/m³) である。この方程式を解析的に解くことで、定常状態で水膜中に形成される元素濃度を表す式を得た。その結果、水膜中の元素濃度は、水膜厚さ、拡散距離（～粒径）、表面粗さ、拡散係数、鉱物の種類（溶解速度定数、飽和濃度）に依存することが分かった。水膜が薄くなる、または、拡散距離が長くなると、元素の洗い流し効率が低くなるため、濃度が飽和濃度に近づく。フォンテーヌブロー砂岩の場合の水膜中の Si 濃度プロファイルを計算したところ、最大でも飽和濃度の約 3% までしか増加しなかった。このことは、水膜で覆われた石英粒子の溶解は濃度の影響をほぼ受けずに進行することを示しており、実験結果が理論的に裏付けられた。流紋岩についても実験と調和的な結果を得た。

本研究で作成した水膜中の溶解-輸送モデルを応用することで、様々な鉱物や間隙構造の岩石について、水膜で覆われた鉱物の溶解進行の可否を予測することができる。本研究では、石英、長石、白雲母、ガラス、カオリナイトから構成されるそれぞれの堆積岩について、水膜を介した鉱物の溶解が進行する間隙構造の条件（間隙径（水膜厚さ）、粒径）を求めた。対象とする岩石の間隙径と粒径がこの条件を満たしていれば、水不飽和状態下であっても飽和状態と同じように間隙全表面が反応することを意味する。したがって、この条件は、水不飽和岩石の反応表面積を評価する上で有用と考えられる。

キーワード: 反応表面積, 反応-輸送モデル, 水膜, 不飽和状態, 溶解

Keywords: reactive surface area, reactive-transport modeling, water film, unsaturated condition, dissolution

雲母・カルサイト / 水界面の構造 Structure of mica and calcite/water interfaces

佐久間 博^{1*}, Henning O. Sorensen², 川野 潤³
Hiroshi Sakuma^{1*}, SORENSEN, Henning O.², Jun Kawano³

¹ 東京工業大学, ² コペンハーゲン大学, ³ 北海道大学

¹Tokyo Institute of Technology, ²University of Copenhagen, ³Hokkaido University

Mineral/liquid interfaces are ubiquitous in the Earth's surface and control a range of processes such as ion exchange, contaminant migration, biomineralization, oil reservoir, and many others. These processes occur in the atomic scale and therefore we need techniques having atomic scale resolution for observing and analyzing the interfaces. A combination of x-ray crystal truncation rods (CTR) method and molecular dynamics (MD) simulations are powerful methods for observing the structure and dynamics of these interfaces [1]. The pioneered works of X-ray CTR scattering measurements on the mineral/liquid interfaces by Fenter group [2] revealed the electron-density distribution of the interfaces with sub-angstrom resolutions. A limitation of the CTR scattering technique is the lack of identification of atomic species. The MD simulation is a candidate that overcomes this limitation by comparing the results with those of the X-ray CTR scattering measurements.

Here we talk about the recent results of mica/salt solutions and calcite/artificial sea water (ASW) interfaces. Mica is a good model mineral for clay minerals and the interaction with water should be important for understanding the frictional strength of faults. The X-ray CTR scattering and MD simulations revealed the structure of electrical double layer for mica/NaCl solution interface [3] and the presence of the hydrated Na⁺ on the interface can be the high lubrication among mica surfaces [4]. Calcite is a biomineral preferred by many organisms and plays an important role in the carbon and oxygen cycles. It is the main constituent of chalk and limestone, which serve as hosts for oil reservoirs and water aquifers in Europe. The modification of the affinity of the surface for water and the attachment of organic molecules is critical for enhancing oil recovery and the crystal growth. Can dissolved ions in water change the affinity of the calcite surface? The X-ray CTR measurements may give some clues to understand the effects and the underlying mechanism.

References: [1] Sakuma, H. and Kawamura, K. (2009) GCA 73 4100-4110, Sakuma, H. and Kawamura, K. (2011) GCA 75 637-81. [2] Fenter, P. and Sturchio, N. C. (2004) Prog. Surf. Sci. 77 171-258. [3] Sakuma, H. et al (2011) JPCC 115 15959. [4] Sakuma, H. et al (2006) PRL 96 046104.

キーワード: X線 CTR 散乱, MD 計算, 水和, 表面, 摩擦, 石油

Keywords: X-ray CTR scattering, MD simulation, hydration, surface, friction, oil

合成ポリペプチドを添加した溶液中におけるカルサイト表面の水和構造の原子分解能イメージング
Submerged atomic resolution imaging of hydration structure on calcite in the presence of the synthetic polypeptide

荒木 優希^{1*}, 塚本 勝男¹, 宮下知幸², 大藪範昭³, 小林圭⁴, 山田啓文³
Yuki Araki^{1*}, Katsuo Tsukamoto¹, MIYASHITA, Tomoyuki², OYABU, Noriaki³, KOBAYASHI, Kei⁴, YAMADA, Hirofumi³

¹ 東北大学理学研究科, ² 近畿大学生物理工学部, ³ 京都大学工学研究科, ⁴ 京都大学産官学連携

¹Grad. school of Science, Tohoku Univ., ²Dept. of Genetic Engineering, Kinki Univ., ³Grad. school of Engineering, Kyoto Univ.,

⁴Office of SACI, Kyoto University

Dehydration is an important growth rate-determining process in solution growth (Bennema, 1967). Recently, it has been suggested that hydration was eased by hydrophilic organic material from the result that the step velocity of calcite was increased by the addition of hydrophilic peptide (Elhadj et al., 2006). However, the influence of organic material on hydration has not been revealed. In order to verify the influence of the organic material on the hydration of the crystal surface visually, we tried in situ observation of hydration structure on calcite surface in atomic level during solution growth.

The observation was conducted by a recently developed high-resolution and low-thermal-drift Frequency Modulation AFM (FM-AFM) working in liquids (Fukuma et al., 2005). Hydration imaging was realized by force mapping of FM-AFM (Kimura et al., 2010). The probe is scanned on the vertical line to the crystal surface. Hydration layer is detected by the frequency shift due to the interaction of tip and water molecule. The supersaturated solution of CaCO₃ was prepared to be supersaturated for both calcite and aragonite at pH 8.1 and room temperature. A cleaved calcite crystal was glued to the bottom of an open fluid cell, and the solution was put on the surface. The synthetic polypeptide was adopted as organic material in our experiment. The synthetic polypeptide consists of fifteen amino acid residues including six aspartic acids periodically (Takagi and Miyashita, 2010). This polypeptide is considered as important material to control the polymorph of calcium carbonate in the field of biomineralization.

We obtained atomically image of lacy network of hydration on calcite (104) face. Water molecule formed four layers to be piled up alternately in the vertical direction of calcite surface. Water molecules were above gaps between calcium ions on calcite surface in the first and third layer. In the case of the second and fourth layer, water molecules were located above calcium ions. Furthermore, 3D hydration structure was constructed by multiple 2D hydration images which were taken at interval of 0.15 nm to the one direction. The hydration structure on each layer was described after construction of 3D image. As a result, it was confirmed that water molecules keep stable structure corresponding to the calcite surface structure until the height 0.5 nm above calcite surface.

Our result shows that the hydration can be visualized in the level that we can compare the structure in atomic resolution. It is strongly expected that the influence of organic material on hydration structure would be revealed.

XAFS法を用いた鉱物への微量元素の取り込みの解明 Factors controlling barite-water distribution of selenium

徳永 紘平^{1*}, 横山 由佳¹, 高橋 嘉夫¹
Kouhei Tokunaga^{1*}, Yuka Yokoyama¹, Yoshio Takahashi¹

¹ 広島大学大学院

¹ Graduate School of Science, Hiroshima University

Geochemical behavior of trace elements in water is controlled by their interaction with major minerals through ion exchange, sorption/desorption, and coprecipitation/dissolution processes, which finally govern the concentrations of trace elements in natural water. Especially, the coprecipitation into the structure of mineral is potentially important because trace elements is less available and can be immobilized in the crystal lattice at least until the dissolution of the minerals. Previous studies showed that the partitioning behaviors of the trace elements to such minerals were controlled many complex factors, such as crystal constraints of ion substitution, complexation effects in water, crystallization rate, and changes in temperature and/or pressure. For instance, Yokoyama et al. [2011, 2012] demonstrated that, in the case of arsenic (As) and selenium (Se) incorporation into calcite, calcite selectively incorporated arsenate rather than arsenite, and selenite rather than selenate because of their high stability of calcium arsenate and calcium selenite complexes compared with those for arsenite and selenate. In this study, we focused on the Se incorporation mechanism to barite to examine the influence of or chemical effect and structural effect to the solid-water distribution behaviors.

The coprecipitation experiments of Se with barite were conducted to examine the influence of (a) the chemical effect at various pH conditions (pH = 3-8), and (b) structural effect of ion substitution as a function of the reaction time (0-42 days). Barite was precipitated from a mixture of artificial seawater (ASW) and BaCl₂ · 2H₂O solution in the presence of selenite or selenate solution. The total concentration and valence ratios of Se in barite were measured by ICP-MS and X-ray absorption near-edge structure (XANES) at Se K-edge, respectively.

[Chemical effect]

The results showed that Se(IV) was preferentially incorporated into barite at 7 < pH < 8 whereas Se(VI) at 3 < pH < 6, which reveals its correlation with the pH dependence of Se(IV) and Se(VI) speciation. These results suggest that the pH has a strong influence on the coprecipitation of trace elements into barite. Thus, the chemical affinity is an important factor controlling the species of Se incorporated into barite, as also found in Se and As incorporation into calcite.

[Structural effect]

The results showed that both the Se(VI)/Se(IV) ratio and total Se concentration in barite increased at first, and reached constant as time passed, suggesting a strong correlation between the Se(VI)/Se(IV) ratio in barite and crystallinity. The correlation indicates that the aging effect in the first stage was dominated by the chemical effect, or larger affinity of Se(IV) than Se(VI), while the aging in the second stage was influenced by the structural similarity between sulfate (SO₄²⁻) and selenate (SeO₄²⁻). It is considered that the Se(IV) was dissociated at barite due to the low structural affinity, thus, the Se(VI)/Se(IV) ratios in barite relatively increased through crystallization.

Keywords: distribution behavior, selenium, barite, chemical effect, structure effect, XAFS

四種硫黄同位体から制約した伊平屋北海丘熱水域での微生物硫酸還元活動 Microbial sulfate reduction within the Iheya North subseafloor 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
Shinnosuke Aoyama^{1*}, Manabu Nishizawa², Ken Takai², Yuichiro Ueno¹

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 Earth and Planetary Science, ²JAMSTEC

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 and mineralized sulfide at the Iheya North hydrothermal system in the Okinawa drilled by CHIKYU, 2009 (IODP Leg 331). Based on pore water chemistry and temperature profile, the subseafloor environment is divided into Unit-1, -2 and -3 from top to bottom. In the Unit-1, fresh seawater is circulated, whereas in Unit-3, hot hydrothermal fluid ($>300^\circ\text{C}$) is stored below anhydrite cap rock. The Unit-2 is a mixing zone between the hydrothermal fluid and seawater. We found that the $\delta^{34}\text{S}$ value of sulfate in the Unit-2 was higher than those expected by simple mixing between seawater sulfate and the hydrothermal component. The observed ^{34}S -enrichment and decreased sulfate concentration suggest sulfate reduction took place in this hydrothermal system. Based on our model calculation, apparent isotope effect $\epsilon^{34\text{e}}$ is estimated to be -32.2 permil. The large fractionations together with slight D^{33}S enrichment and D^{36}S depletion all suggest that the sulfate reduction is not thermochemical process but microbial reduction with high reaction rate. Our numerical simulation indicates that the sulfate is reduced probably within the recharge zone of seawater before mixing with high temperature fluid. Additionally, we estimate the contribution of microbial sulfate reduction from mineralized sulfide. In spite of sulfide dominantly deposited from hydrothermal fluid, deep (>16 m) sulfide sulfur shows characteristic isotopic composition suggesting incorporation of microbial sulfide, roughly $\sim 50\%$. Consequently, rapid seawater circulation in the Iheya North hydrothermal system may support active microbial sulfate reduction below the seafloor.

微好気環境に生息する鉄酸化バクテリアの生理生態 Ecophysiology of microaerophilic iron-oxidizing bacteria

加藤 真悟^{1*}
Shingo Kato^{1*}

¹ 理化学研究所バイオリソースセンター
¹RIKEN BioResource Center

二価鉄を酸化することでエネルギーを得て生育するバクテリアは一般的に鉄酸化バクテリア、もしくは鉄バクテリア、鉄酸化菌、鉄酸化細菌などと呼ばれている（鉄菌というのはいまだ聞いたことがない）。鉄酸化バクテリアの多くは化学合成独立栄養性であり、光エネルギーに依存しない化学合成生態系の中で一次生産者としての役割を担っている。また、中性 pH かつ微好気環境に生息する鉄酸化バクテリアには螺旋状のストーク（茎）やチューブ状のシース（鞘）と呼ばれるユニークな細胞外構造体を産出する種が含まれる (Emerson et al., 2010)。これらの細胞外構造体には酸化鉄が付着し、BIOS (Biogenic iron oxides) を形成する。BIOS にはさまざまな金属元素が吸着することが知られている (e.g., Langley et al., 2009)。以上のことから、鉄酸化バクテリアは環境中の元素サイクルにおいて重要な役割を担っていると考えられる。さらには、鉄酸化バクテリアに支えられた化学合成生態系は地球表面積の7割をしめる広大な海洋地殻内にも存在すると予想されており (Bach and Edwards, 2003)、地球規模での物質循環を明らかにする上でも重要な研究対象といえる。しかしながら、微好気性鉄酸化バクテリアの分離種は極めて少なく、その生理生態や系統分類の研究はほとんど進んでいないのが現状である。本発表では、これまでの鉄酸化バクテリアの研究をまとめつつ、演者が最近分離した鉄酸化バクテリアの研究成果をもとに、微好気性環境に生育する鉄酸化バクテリアの生理生態について議論する。

キーワード: 鉄酸化バクテリア, 微好気性, 化学合成独立栄養性, 生理生態学, 微生物起源水酸化鉄
Keywords: Iron-oxidizing bacteria, Microaerophiles, Chemolithoautotrophs, Ecophysiology, BIOS

海底熱水噴出域で形成した金属硫化物の内部構造と微生物分布の関連性 Inner-structural and microbiological comparison on hydrothermal sulfides

古谷 仁志^{1*}, 鈴木 庸平¹

Hitoshi Furutani^{1*}, Yohey Suzuki¹

¹ 東京大学大学院理学系研究科

¹ Graduate School of Science the University of Tokyo

深海底熱水噴出域では、光合成の一次生産に依存する海洋表層と異なる生態系が築かれている。マグマの熱により岩石と海水の反応が進行し、その結果生じた金属と硫化水素等の還元的な化学物質をエネルギー源とする生態系で、化学合成微生物が一次生産を担う。海底面で沈殿した金属硫化物は「チムニー」をはじめとする構造物を形成し、化学合成微生物の棲息場となっている。熱水活動が停止した後も、金属硫化物は長期間に渡り微生物生態系を育むと同時に、鉱床として保存される場合がある。微生物により金属硫化物の溶解が促進されると予想されるが、金属硫化物内部の微生物研究は限定的である。

Suzuki et al.(2004), Kato et al.(2010) および Sylvan et al.(2012) による先行研究では、チムニーの内部構造を壊して粉末化した「バルク」で分析しており、鉱物組成や空隙の有無、および風化度に代表される微生物の棲息を規定する因子との相関性は明らかではない。そこで本研究では、南部マリアナトラフの海底熱水噴出サイトから熱水活動が停止したデッドチムニーを5サンプル採取し、バルクを用いた全菌数測定および粉末 X 線回折法 (XRD) による鉱物組成分析と共に、薄片を対象とした蛍光染色法による微生物の観察、および反射顕微鏡と走査型電子顕微鏡による内部構造の観察を組み合わせることにより関連性を調べた。

全菌数を計測した結果、 2.8×10^6 cells/cm³ から 1.9×10^8 cells/cm³ の範囲を示した。XRD の結果、一つのサンプルを除き calcopyrite、sphalerite、pyrite、marcasite のいずれかの金属硫化物鉱物が確認された。金属硫化物が存在し全菌数が多い試料として #1435-5、全菌数が少ない試料として #1437-2 を対象に薄片を用いた解析を行った。光学顕微鏡を用いた観察により、前者の外側には marcasite と鉄酸化物が観察でき、DNA を染色する SYBR Green1(緑) と RNA を染色する Cy5(赤) の両蛍光色素で、微生物細胞の付着がチムニー表面および鉱物表面で観察された。後者の外側は silica が主要で、空隙が広いにも関わらず、菌の付着は相対的に少なかった。ゆえに硫化金属の存在が全菌数と相関すると推測できる。前者の内側は calcopyrite と pyrite が空隙を伴って析出しているのに対し、後者の内側は marcasite と sphalerite が隙間なく析出しており、金属硫化物鉱物の表面に細胞の付着が両チムニー内部共に確認できた。ただし後者の内側の全菌数は前者のその約 100 分の 1 であり、この違いは鉱物組成ではなく、空隙率の違いが作用したと考えられる。チムニーの空隙は anhydrite の溶解によって形成されるため、チムニー自体の風化も同様に内部の全菌数に影響を与えた可能性がある。

本研究により、金属硫化物構造中の微生物生態系の形成を制約する要因について、鉱物と微生物の局在化により明らかにすることができた。今後、この手法を用いて鉄酸化物などの風化産物の定量や微生物種を特定し、鉱物との相関を調べることによって、微生物の金属硫化物の溶解に与える影響について理解が深まることが期待される。

キーワード: 海底熱水噴出域, 金属硫化物, 微生物

Keywords: hydrothermal vents, metal sulfides, microorganisms

古土壌中の鉄保持率を用いた大気酸素レベルの見積もり Fe retention fraction of paleosol as a barometer of atmospheric oxygen level

菅崎 良貴^{1*}, 村上 隆¹

Yoshiki Kanzaki^{1*}, Takashi Murakami¹

¹ 東京大学大学院理学系研究科

¹ Grad. School of Science, Univ. of Tokyo

Although various geological records indicate that there was a great rise of oxygen in the Paleoproterozoic (2.5 - 1.6 Ga) (the Great Oxidation Event, Holland, 2006), the quantitative knowledge about how oxygen increased is still unclear. The paleosols formed during the Neoproterozoic (2.8 - 1.6 Ga) can be used to strongly constrain the atmospheric oxygen levels, because they are formed by direct interactions with the contemporary atmosphere and water. Quantification of oxygen levels has been tried using Fe records, because iron is redox-sensitive element (Holland, 1984; Murakami et al., 2011). Recently, Murakami et al. (2011) demonstrated that the amount ratio of precipitated Fe(III) to dissolved Fe(II) in weathering process (the phi ratio) can be used to quantify the atmospheric levels, because the phi ratio can be converted to Fe(II) oxidation rate, which is a definite function of oxygen concentration. Although the phi ratios are useful, all the literatures of the Neoproterozoic paleosols have not always reported both Fe(II) and Fe(III) contents required to calculate the phi ratios; some literatures report only total iron contents (Fe(II) + Fe(III)), from which only the Fe retention fraction can be calculated. Although the time-transition of Fe retention fraction levels throughout the Neoproterozoic paleosols indicates qualitatively the gradual rise of oxygen (Murakami et al., 2011), quantitative use of Fe retention fraction is more desirable but not yet attempted.

Using Fe retention fraction along with those of the other major cations (Mg, Ca, Na and K) and Si, we attempted to estimate Fe(II) oxidation rate at the time of weathering. The estimation is based on (1) the mass balance of elements (Fe, Mg, Na, K and Si) between the solid and water phases and (2) the volume balance during chemical weathering, with an assumption that Fe(III) oxyhydroxides are the dominant secondary minerals of iron. The validity of the method is confirmed by reasonable agreement of the estimated Fe(II) oxidation rates based on the method with those calculated from measured phi ratios in olivine dissolution experiment under various oxygen levels conducted by Sugimori et al. (2012), although, when oxygen level is decreased, the method tends to calculate the oxidation rate higher than that calculated from the phi ratio. By application to the paleosols with known phi ratios (Cooper Lake, Pronto/NAN, Gaborone, Drakenstein and Flin Flon paleosols), we further assessed the validity. For the ~2.2 Ga Gaborone, ~2.1-Ga Drakenstein and ~1.8-Ga Flin Flon paleosols, oxidation rates estimated by phi ratios and Fe retention fractions are consistent, while for the ~2.5-Ga Cooper Lake and Pronto/NAN paleosols, again the Fe retention fraction method calculated Fe(II) oxidation rates higher than those calculated from the phi ratios. The deviation of Fe(II) oxidation rates derived from Fe retention fractions are attributed to the violation of the assumption that Fe(III) oxyhydroxides are the major secondary minerals of Fe. Under low O₂ conditions, some Fe(II)-bearing clay minerals can be also secondary minerals of Fe (MacFarlane et al., 1994). Therefore, although Fe retention fraction method cannot calculate Fe(II) oxidation rates as precisely as phi ratios when oxygen level is low, it still can give strong upper constraints on Fe(II) oxidation rates and therefore oxygen levels at the time of weathering, even for the paleosols with phi ratios unavailable.

キーワード: 古土壌, 風化, 酸素

Keywords: paleosol, weathering, oxygen

西オーストラリア・スティルリープール層（34億年）に産出するフランジをもつ有機質微化石

Organic-walled flanged microfossils from the 3.4 Ga Strelley Pool Formation in the Pilbara Craton, Western Australia

杉谷 健一郎^{1*}

Kenichiro Sugitani^{1*}

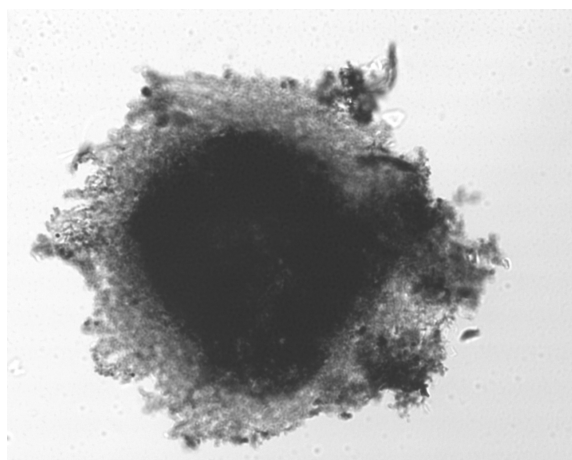
¹ 名古屋大学大学院環境学研究科

¹ Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University

西オーストラリア・ピルバラクラトンのグリーンストーン帯に広く分布するスティルリー・プール層（SPF）は約34億年前に堆積した浅海成層であり、生物起源性が確実視されているストロマトライトが含まれることで知られる。演者らはこのSPFの互いに離れた4地点から炭素質の微化石様構造を2010年に発見し、再調査でもその存在を確認した。その微細構造はSPF上位の碎屑岩、蒸発岩とストロマトライトを伴うチャートに多産し、フィルム状（バイオフィルム片）、球状、フィラメント状、レンズ状のものに大別される。西オーストラリアの研究グループもSPF層下位の砂岩層から微化石様構造を報告しているが、それらとは形態的にかなり異なっている。演者らの発見したもののうちで最も重要かつその解釈が難しいのは、レンズ状のものである。レンズ状構造の多くは直径（長径）が40 μmから60 μmあり、最大120 μmに達する。また中央部の厚さは直径の2/3程度のものである。このようにレンズ状構造は一般的な原核生物の細胞とは比べようもない程大きい。またその多くは、まるで空飛ぶ円盤のように、レンズ状の“本体”の赤道面にそって延びる古生物学的にはフランジと呼ぶ“ツバ”を有している（写真はそれを上からみたもの）。レンズ状構造は薄片中に単体で存在するだけでなく、コロニーを形成したり、2個体以上が連なって鎖状になったものも多い。これらは生物としての特徴“増殖”を想起させるに十分である。また個々の微化石の炭素同位体比は-30‰前後であることも分かっている。これらの事実はレンズ状構造が“正真正銘の化石”であることを示している。さらに驚くべきことに、このレンズ状微化石は母岩をフッ化水素酸でゆっくり分解することでその形を保ったまま抽出することが可能である。すなわち酸耐性の有機質膜を有している。地質時代を経ても保存される頑丈な有機質膜を形成できるということは、単細胞真核藻類がもつ重要な特徴の一つである。酸分解によって抽出される有機質膜をもった微化石はアクリタークと称されるが、SPFにおける発見はその最古の記録を2億年更新するものである。このレンズ状微化石が一体どういう生物であったかについて確証をもって述べることは難しいが、形態的には原始的な緑藻であるプラシノ藻の不動細胞（厚い細胞壁を持ちシストのようだが、内部で多数の娘細胞を形成する）に酷似すること、そして同様な微化石が古生代や原生代からも報告されていることが注目される。

キーワード: 太古代, スティルリープール層, 微化石, チャート

Keywords: Archean, Strelley Pool Formation, microfossils, chert



南西日本付加帯の地下圏微生物を利用した新規エネルギー生産システム Bioenergy production using subterranean microbial community associated with the accretionary prism in Southwest Japan

木村 浩之^{1*}

Hiroyuki Kimura^{1*}

¹ 静岡大学理学部地球科学科, ² 静岡大学防災総合センター, ³ 科学技術振興機構さきがけ

¹Department of Geosciences, Shizuoka University, ²Center for Integrated Research and Education of Natural Hazards, Shizuoka University, ³PRESTO, JST

国内の多くの原発が停止している昨今、我が国では安価で安定したエネルギー生産システムの開発が求められている。現在、太陽光、風力、地熱、潮力、バイオマスといった再生可能エネルギーを利用した発電システムの開発、および、その実用化が進められているが、経済性および安定性において解決しなければならない多くの課題が存在する。一方、次世代のエネルギーとして日本近海の海底下に眠るメタンハイドレートからメタンを産出させ、資源化する国家プロジェクトも進められている。しかしながら、経済的に海底下のメタンハイドレートを取り出す技術が未だに確立されていないのが現状である。

東海、中部、近畿、四国、九州、そして、沖縄の太平洋沿岸の地域は、「付加帯」と呼ばれる厚い堆積層からなる。付加帯は、太平洋の海洋プレートが大陸プレートの下に沈み込む際、海洋プレート上の海底堆積物が大陸プレート側に付加し、その後、隆起してできた地形である。付加帯の堆積層は約2億年前から数百万年前に生成された太古の海底堆積物に由来している。よって、堆積層中には高濃度の有機物が含まれている。また、付加帯の深部帯水層の地下水に大量のメタンが溶存していることが報告されている。付加帯の堆積層に掘削された大深度掘削井では地下水を揚水した際に激しく気化する遊離ガス(メタン >97%)を観察することができる。

これまでの一連の研究において、遊離ガスや地下水を対象とした各種化学分析を行った。さらに、地下水に含まれる微生物を対象とした蛍光顕微鏡観察、遺伝子解析、嫌気培養を行った。その結果、付加帯の深部帯水層中に生息する水素発生型発酵細菌が有機物を分解して H_2 と CO_2 を生成することを明らかにした。さらに、水素資化性メタン生成菌が H_2 と CO_2 から CH_4 を生成すること、付加帯の深部帯水層にて発酵細菌とメタン生成菌が共生コンソーシアを形成し、堆積層中の有機物を分解して CH_4 を生成することを見出した。

発表者は、南西日本の太平洋沿岸に広く分布する付加帯に着目し、その深部地下水とそこに含まれる微生物群集を利用した「付加帯エネルギー生産システム」を考案した。本エネルギー生産システムは、付加帯の堆積層から地下水を揚水するための大深度掘削井、メタン分離槽、メタン生成槽、水素ガス生成槽、そして、ガスエンジン-発電機、燃料電池を組み合わせた自律分散型のメタン生成-水素ガス生成-発電システムである。本発表では、付加帯の地下圏に生息する微生物群集によるメタン・水素ガス生成メカニズムについて解説する。そして、南西日本の太平洋側の広い地域での構築が期待できる「付加帯エネルギー生産システム」について、そのポテンシャルと将来展望について述べる。

キーワード: 付加帯, 地下圏微生物, メタン生成菌, 発酵細菌, 新エネルギー

Keywords: accretionary prism, subterranean microbial community, methanogen, fermentative bacteria, bioenergy

中等度好熱性単細胞シアノバクテリアによるトラバーチンの日周期の縞組織形成 Daily lamina formation by a moderately thermophilic unicellular cyanobacteria

奥村 知世^{1*}, 高島 千鶴², 狩野 彰宏¹

Tomoyo Okumura^{1*}, Chizuru Takashima², Akihiro Kano¹

¹九州大学大学院比較社会文化研究院, ²佐賀大学文化教育学部環境基礎講座

¹Kyushu University, ²Saga University

温泉成炭酸塩堆積物のトラバーチンは、カルサイトまたはアラゴナイトから構成され、そのほとんどがサブミリメートルオーダーの縞組織をもつ。従来の研究では、その縞は堆積速度と縞間隔の比較により日周期で形成されると見積もられるにとどまっていたが(1)、我々は昼夜を通じた組織と水質、微生物分布のモニタリングによって、フィラメント状シアノバクテリアが関与した縞の形成プロセスを確認してきた(2, 3)。ただし、微細組織が違ふカルサイト質とアラゴナイト質のトラバーチンでは異なるプロセスが働くことから、トラバーチンの多様な組織形成を理解するには異なるケーススタディーが必要とされる。そこで本研究では、鹿児島県妙見温泉に発達するカルサイトとアラゴナイトの2つの鉱物から構成されるトラバーチンを研究対象とし、縞の形成プロセスを明らかにした。

妙見温泉は霧島連山から南西に約10 kmの地点に位置し、天降川に沿って湧出する温泉の1つである。調査対象とした楽園荘には、浴槽を経ていない温泉水から沈殿した幅15 mにわたるマウンド状のトラバーチンが発達している。先行研究に倣い、2012年11月25日から26日にかけて、水と堆積物8試料を4時間おきに採集し、昼夜を通じた組織と水質、シアノバクテリアの分布の変化を記載した。

楽園荘のトラバーチンの縞組織は、厚さ150-250マイクロメートルのデンドライト構造と呼ばれる樹状に集合したカルサイト結晶からなる明色層と、厚さ50-100マイクロメートルのアラゴナイト質ミクライト層からなる暗色層の繰り返しから構成されていた。昼夜連続試料から、ミクライト層は昼間表面で形成された厚さ50マイクロメートルの桿状シアノバクテリアが優占するバイオフィーム内で晶出していることが明らかとなった。そのバイオフィームは昼間の間だけトラバーチン表面に分布し、夜間はその上に成長するデンドライト結晶に埋められていた。埋められたミクライト層のシアノバクテリアは翌朝トラバーチン表面に這い出し、再びバイオフィームを形成していた。16 S rRNA 遺伝子解析からこのシアノバクテリアは、単細胞の中等度好熱菌で滑走運動能を持つ *Thermosynechococcus elongatus* BP-1 (4, 5) と近縁であることが明らかとなった。試料採集地点の温泉水は、温度(55度)、pH、各種イオン濃度とも安定し、炭酸カルシウムの多形をコントロールするとされる Mg/Ca 比にも昼夜の差がない。従って、楽園荘トラバーチンの縞は、単細胞シアノバクテリアの日周期の活動によって形成されたと考えられる。バイオフィーム内でアラゴナイトが沈殿していたことは、シアノバクテリアの細胞外高分子物質がアラゴナイトの生成を促進することを示した先行研究と整合的である(6)。

楽園荘のトラバーチンの縞組織の組成や微細構造、分布するシアノバクテリアの種類は先行研究で報告されたより低温条件のトラバーチンと異なっていた。トラバーチンは沈殿成の鉱物から構成され、微生物起源の縞を持つことから先カンブリア時代のストロマトライトのモダンアナログであると考えられている(7)。本研究で示した単細胞シアノバクテリアによる日周期の縞の形成は、太古試料の形成プロセスを解釈するための新たな知見になりうる。

[引用文献]

- 1) Chafetz HS, Folk RL (1984) J. Sediment. Res. 54, 289-316.
- 2) Takashima C, and Kano A (2008) Sediment. Geol. 208, 114-119
- 3) Okumura T et al. (2011) Geomicrob. J. 28, 135-148
- 4) Yamaoka T et al. (1987) Plant and Cell Physiol. 19, 934-954
- 5) Namkamura Y et al. (2002) DNA Res. 9, 123-130
- 6) Riding R (2011) Lecture Notes in Earth Sciences 131, pp 29-74
- 7) 河野元治, 小保方寿峰 (2007) 粘土化学 46, 156-168

キーワード: トラバーチン, 日周期の縞, 単細胞性シアノバクテリア

Keywords: travertine, daily lamination, unicellular cyanobacteria

マイクロ XAFS-FISH 法による微生物 - 金属 - 鉱物相互作用の直接観察 Direct observation of microbe-metal-mineral interaction by micro-XAFS-FISH technique

光延 聖^{1*}, 白石 史人²

Satoshi Mitsunobu^{1*}, Fumito Shiraishi²

¹ 静岡県立大学環境科学研究所, ² 広島大学理学部

¹Univ. Shizuoka, Inst. Environ. Sci., ²Hiroshima Univ., Dept. Sci.

Microorganisms in the environment critically impact global geochemical cycles and redox reactions of various elements. Many geochemically important redox reactions (e.g., sulfate reduction and Fe(II) oxidation) are largely associated with microbial activity. In addition, microbes can mediate mineral formation by a process called biomineralization. Recent studies suggest a significant relationship between Fe(II)-oxidizing bacteria and ancient Banded Iron Formation, one of the large geochemical events in Earth's history. The general ecological importance of environmental microbial reaction and biomineralization has been well recognized; however, the specific mechanisms of the reactions in the environments such as the reaction rate and spatial dynamics are poorly understood. In the environment such as soils, microbial reactions and habitability vary locally and form complicated geochemical networks, which makes it difficult to characterize the specific biogenic reactions in detail.

In the present study, we developed a novel method using synchrotron microprobe (micro-XAFS) combined with fluorescence in situ hybridization (FISH) to determine directly microbial communities and chemical species with high spatial resolution (XAFS-FISH), and applied it to bacteriogenic Fe oxidation in natural hot spring. We successfully conducted in situ visualization of potential Fe(II) oxidizers in Fe mats and characterization of Fe biominerals with 1-5 micrometer spatial resolution by the XAFS-FISH technique. The present study shows that coupled XAFS-FISH could be a potential technique to provide direct information on specific biogenic reaction mediated by target microorganism, even if the microbe is uncultivable species.

In my presentation, I'll talk about not only details of the XAFS-FISH technique but also its application into biogeochemical reactions of trace metal(loid)s such as arsenic in the natural environments.

キーワード: マイクロ XAFS, FISH, 鉄酸化細菌, ヒ素

Keywords: micro-XAFS, FISH, Iron-oxidizing bacteria, arsenic

有機ヒ素化合物の土壌中における吸着機構に関する研究 A study on the adsorption mechanism of organoarsenic compounds in soil

田中 雅人^{1*}, 高橋 嘉夫¹
Masato Tanaka^{1*}, Yoshio Takahashi¹

¹ 広島大学大学院理学研究科

¹Graduate School of Science, Hiroshima University

Inorganic arsenic compounds are predominant cause of water-related disease of arsenic in natural systems. In addition, organoarsenic compounds, phenylarsonic acid (PAA) and diphenylarsinic acid (DPAA) were detected in well water, which is suggested to cause serious health problems in Kizaki region of Kamisu City, Japan [1]. These phenyl arsenic compounds are considered as a product of decomposition of chemical warfare agents during World Wars I and II. Recently, adsorption and mobility of these aromatic arsenic compounds in agricultural soils have been investigated [2]. However, their adsorption mechanisms on soil particles are still unknown. In general, the adsorption property of chemical compounds influences its migration process in natural environments such as soil-water system. Thus, it is important to understand the adsorption mechanism of the arsenic compounds to predict future fate of them in environment. In this study, we conducted As K-edge XAFS measurements and ab initio MO calculations for PAA and DPAA as well as methylarsonic acid (MMA) and dimethylarsenic acid (DMA) adsorbed on ferrihydrite, a strong adsorbent of arsenic compounds, to determine their adsorption structures and understand the effects of substitution of organic functional groups on their adsorption. EXAFS analysis suggests that all organic arsenic compounds in this study form the inner-sphere complex with ferrihydrite regardless of the organic functional groups and the number of substitution. The As-Fe distances are ca. 3.25 Å which agree with the results of ab initio MO calculations. The coordination number (CN) of the As-Fe shell was less than 2 indicating the formation of bidentate structure which was reported for the adsorption of arsenate [3]. This fact implies that the ratio of monodentate structure increases due to steric hindrance.

References:

- [1]Hanaoka S, Nagasawa E, Nomura K, Yamazawa M and Ishizaki M 2005 Appl. Organometal. Chem. 19 265.
- [2]Maejima Y, Murano H, Iwafune T, Arao T and Baba K 2011 Soil Sci. Plant Nutr. 57 429.
- [3]Farquhar M L, Charnock J M, Livens F R and Vaughan D J 2002 Environ. Sci. Technol. 36 1757.

キーワード: 有機ヒ素化合物, 吸着, X線吸収微細構造, 量子化学計算

Keywords: organoarsenic compound, adsorption, XAFS, quantum chemical calculation

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^{1*}, 掛川 武¹

Shogo Terajima^{1*}, 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 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^{1*}, 森 大器¹, 奥村 知世², 狩野 彰宏²

Chizuru Takashima^{1*}, MORI, Taiki¹, Tomoyo Okumura², Akihiro Kano²

¹ 佐賀大学文化教育学部環境基礎講座, ² 九州大学大学院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.

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-HCO₃ 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ンの沈殿物の成因。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^{1*}, 竹内 望¹Tomoko Umino^{1*}, Nozomu Takeuchi¹¹ 千葉大学大学院理学研究科¹ 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^{1*}, 奥村知世², 白石史人¹

Yuhsaku HANZAWA^{1*}, OKUMURA, Tomoyo², SHIRAIISHI, Fumito¹

¹ 広島大学大学院理学研究科, ² 九州大学大学院比較社会文化研究院

¹Hiroshima University, Graduate School of Science, ²Kyushu 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CaCO₃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^{1*}, 白石史人¹

Ryoji CHIHARA^{1*}, Fumito, SHIRAISHI¹

¹ 広島大学大学院理学研究科

¹Hiroshima 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^{1*}, 長谷川甫¹, 松原 勇武¹, 佐藤 努², 大竹 翼², 米田 哲朗²

Naoki Fukuhara^{1*}, Hasegawa, Hajime¹, Isamu Matsubara¹, Tsutomu Sato², Tsubasa Otake², Yoneda, Tetsuro²

¹ 北大・工学院, ² 北大・工学研究院

¹Graduate School of Engineering, Hokkaido University, ²Faculty 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^{1*}, 三島 郁¹, 斉藤 拓也¹, 上野 雄一郎¹, デヴィット マーチン²

Fumiya Tomiyasu^{1*}, Kaoru Mishima¹, Saitou, Takuya¹, Yuichiro Ueno¹, de, Wita, Maatin²

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

¹Department of Earth and planetary Sciences, Tokyo Institute of Technology, ²Nelson 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 H₂O. 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