

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при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 ($\text{Fe}_{(1+x)}\text{S}$) and greigite (Fe_3S_4), 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 ($\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$) 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 ($\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$). 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。

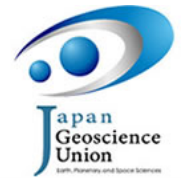
一方、大西洋中央海嶺のLost City Fieldでは、化学合成生態系のバイオマスが小規模であることから、蛇紋岩化したカンラン岩に生じる熱水系や湧水系では、大規模なバイオマスは存在できないとの議論があった。ところが、Shinkai Seep Fieldにおけるシロウリガイコロニーは、相模湾や南海トラフのものを上回る大規模なものであり、蛇紋岩化したカンラン岩に生じる湧水系であっても、大規模なバイオマスを保持できることが示されたこととなる。

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

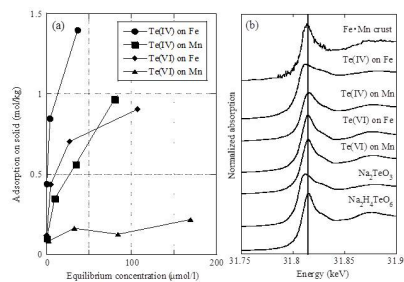


Fig. 1 (a) The adsorption isotherm for Te on synthesized ferrihydrite and δ -Mn₂O₃, and (b) the chemical species of Te in adsorbed oxides and natural ferromanganese crust

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

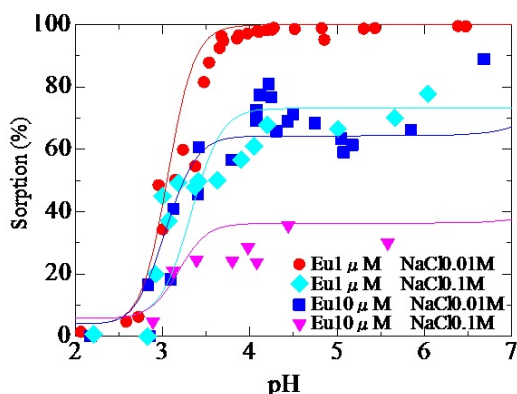
MAEDA, Koshi^{1*}, HASEGAWA, Yusuke¹, Yuhei Yamamoto³, Daisuke Aosai³, Mizuno Takashi³, FUKUSHI, Keisuke²

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 $Q(S)$ (cm^3/sec)、溶存シリカ濃度を $C_{Si}(S)$ (mol/cm^3)、反応表面積を $A(S)$ (cm^2)、石英の溶解速度を k_{Qz} ($\text{mol}/\text{cm}^2/\text{sec}$) (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