

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

## Changes in lead uptake during transformation of monohydrocalcite to aragonite

宗本 隆志<sup>1\*</sup>, 村上 隆<sup>1</sup>

MUNEMOTO, Takashi<sup>1\*</sup>, MURAKAMI, Takashi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 東京大学大学院理学系研究科

<sup>1</sup>The university of Tokyo

### INTRODUCTION

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

### METHODS

To minimize changes in concentrations of carbonate ions and pH, buffer solutions were equilibrated with atmospheric CO<sub>2</sub> using Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub> and NaNO<sub>3</sub>; the solution pHs were adjusted to pH 8.50, 9.00 and 9.50 by NaOH and HNO<sub>3</sub>. 2 g/L of synthesized monohydrocalcite was added to each solution for the experiments. The transformation kinetics was examined at 1 μM of initial Pb<sup>2+</sup> and pH 8.50, 9.00 and 9.50. The apparent sorption isotherm experiments were conducted at 0.5 to 100 μM of initial Pb<sup>2+</sup> and pH 9.50. The concentrations of Pb were measured at the end of each batch experiment. The durations of the kinetic experiments were up to 15 hours, while all isotherm experiments were carried out for 24 hours.

### RESULTS AND DISCUSSION

Monohydrocalcite was transformed to aragonite in several hours in aqueous solutions. Aragonite increased in amount gradually while monohydrocalcite decreased with time. Monohydrocalcite was almost completely replaced by aragonite in 15 hours. The growth rates of aragonite were almost the same between the three different pH conditions. Before, during and after the phase transformation, the amounts of uptake of Pb<sup>2+</sup> were almost the same at different pH.

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

The transformation mechanisms of monohydrocalcite to aragonite are dissolution and precipitation [1]. Depending on the initial Pb<sup>2+</sup> concentrations, portion of Pb forms lead carbonate and some other portion is associated with aragonite after the transformation. Because aragonite increases in amount gradually and because aragonite and cerussite are isostructural to one another, it is possible that the Pb with aragonite forms solid solution during the transformation, which will be clarified in the near future.

### REFERENCE

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

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

キーワード: モノヒドロカルサイト, アラゴナイト, 相変化, 鉛

Keywords: monohydrocalcite, aragonite, transformation, lead

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

安楽 総太郎<sup>1\*</sup>, 星野 純<sup>1</sup>, 松原 勇武<sup>1</sup>, 佐藤 努<sup>2</sup>, 米田 哲朗<sup>2</sup>

ANRAKU, Sohtaro<sup>1\*</sup>, Jun HOSHINO<sup>1</sup>, MATSUBARA, Isamu<sup>1</sup>, SATO, Tsutomu<sup>2</sup>, Tetsuro YONEDA<sup>2</sup>

<sup>1</sup>北海道大学大学院工学院, <sup>2</sup>北海道大学大学院工学研究院

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

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

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

一方、オマーンに湧出する高アルカリ泉周辺では、Mg-HCO<sub>3</sub> 系の河川水と Ca-OH 系の高アルカリ泉の混合により生成するカルシウム炭酸塩鉱物の準安定相である aragonite へのヨウ素の選択的分配が明らかとなっている。この反応は、地層処分環境で予想されるアルカリ性である Ca-OH 系のセメント材料間隙水と中性である Mg-HCO<sub>3</sub> 系の地下水の反応と類似している。そのためフィールド調査から得られた知見は、実際の処分環境における安全評価に重要な示唆を与えるものと考えられる。

そこで、オマーンで確認された炭酸塩鉱物の多形間におけるヨウ素 (I<sup>-</sup>, IO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 収着挙動の違いを実験系を制御して確認すること、ヨウ素 (I<sup>-</sup>, IO<sub>3</sub><sup>-</sup>) が多形の形成に与える影響を把握することを目的に室内吸着・共沈実験を行った。

室内吸着実験では予め合成した calcite と aragonite に異なるヨウ素 (I<sup>-</sup>, IO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 濃度の溶液を添加、室内共沈実験ではカルシウム炭酸塩鉱物の安定相である calcite と準安定相である aragonite をヨウ素 (I<sup>-</sup>, IO<sub>3</sub><sup>-</sup>) が溶存する母液から合成し、共沈過程における分配係数を求めた。室内実験により得られた試料に対し、XRD による鉱物同定、ICP-MS によるヨウ素濃度の測定を行なった。

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

CaCO<sub>3</sub> 鉱物の同質多形において calcite よりも aragonite の方がヨウ化物イオンの収着能が高いことが明らかとなり、ヨウ化物に対する分配係数には濃度依存性が確認された。calcite 及び aragonite におけるヨウ化物イオンの収着機構は固相生成後の吸着過程よりも共沈過程において顕著に確認されることが明らかとなった。

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

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

## オマーンに湧出する高アルカリ泉周辺環境におけるカルシウム炭酸塩鉱物多形生成の地球化学反応モデリング Geochemical reaction modeling of CaCO<sub>3</sub> polymorphs formation at hyperalkaline springs in Oman.

松原 勇武<sup>1\*</sup>, 星野純<sup>1</sup>, 安楽 総太郎<sup>1</sup>, 佐藤 努<sup>2</sup>, 米田哲朗<sup>2</sup>

MATSUBARA, Isamu<sup>1\*</sup>, Jun Hoshino<sup>1</sup>, ANRAKU, Sohtarou<sup>1</sup>, SATO, Tsutomu<sup>2</sup>, Teturou Yoneda<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 北海道大学大学院工学院, <sup>2</sup> 北海道大学大学院工学研究院

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

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

Natural hyperalkaline spring water (pH>11) has known to generate from the partly serpentinized peridotite in the Oman ophiolite. The spring water is characteristically hyperalkaline, reducing, low-Mg, Si and HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, and high Ca, while the river water is moderately alkaline, oxidizing, high-Mg and HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. The mixing of these spring and river water caused the formation of secondary minerals. Naturally-occurring hyperalkaline conditions near the springs in Oman were used as natural analogue for the interaction between cement pore fluid and natural Mg-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> groundwater.

Anraku *et al.* (2009) said that calcite (CaCO<sub>3</sub>), aragonite (CaCO<sub>3</sub>), hydrotalcite [Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>16</sub>] were observed in the precipitates, and their mineral compositions were varied depending on the difference of sampling points. Moreover, Anraku *et al.* (2009) also said that Iodine can be remarkably fixed in aragonite. If aragonite can also form in disposal condition, safety ratio in the long-term safety assessment will be increased by generation of aragonite.

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

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

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

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

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

### Desorption of Cs from Cs contaminated smectite by major cations

山科 友紀<sup>1</sup>, 福士 圭介<sup>2\*</sup>

Yuki Yamashina<sup>1</sup>, FUKUSHI, Keisuke<sup>2\*</sup>

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

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

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

放射性物質には放射性テルルや放射性ヨウ素、放射性セシウムなど様々な種類があるが、存在量と半減期から土壌汚染を引き起こしている最も重要な元素は放射性セシウム(Cs)であると報告されている(佐藤, 2011)。Csは水に非常に溶けやすく、短時間で土壌間隙水中に溶解することが予想されている。水溶液中でCsは普遍的に一価の陽イオン(Cs<sup>+</sup>)の形態をとる。Cs<sup>+</sup>は一般的な土壌に普遍的に含まれる膨潤性粘土鉱物に強く固定される性質を持つ。現地の汚染土壌では放射性Csは土壌の表層部のみにとどまっていることが観察されているが、これは溶解したCsはほぼ移動することなく土壌表層部の膨潤性粘土鉱物に濃集しているためと考えられている(佐藤, 2011)。膨潤性粘土鉱物は雲母と同じ層状の結晶構造を持っており、その層間は層状構造の原子の置換に起因して負の電荷を帯びている。そのため、この電荷の偏りをなくすように、層間には水分子に囲まれた交換性陽イオンが一定電荷量入ることができる。交換性イオンは外溶液中の陽イオン種組成によって入れ替わる。とくに電荷密度の大きいCs<sup>+</sup>は他の種よりもスメクタイトに入り込む力が強いと言われている(白水 1988)。Csは膨潤性粘土鉱物に強固に保持されるが、膨潤性粘土鉱物と接する土壌溶液中の主要陽イオンが高濃度である場合、陽イオンとの競合により脱離する可能性がある。本研究では最も一般的な膨潤性粘土鉱物であるスメクタイトを対象に、微量濃度でスメクタイトに保持されたCs<sup>+</sup>の環境中の主要陽イオン(Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>およびNH<sub>4</sub><sup>+</sup>)による溶出挙動を室内実験から検討するとともに、溶出挙動の予測モデルを構築することを目的とする。

キーワード: セシウム, スメクタイト, 陽イオン交換, 主要陽イオン

Keywords: cesium, smectite, cation exchange, major cations

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

堀内 悠<sup>1\*</sup>, 高木 哲一<sup>1</sup>

HORIUCHI, Yu<sup>1\*</sup>, TAKAGI, Tetsuichi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 産業技術総合研究所

<sup>1</sup> Geological Survey of Japan, AIST

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

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

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

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

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

高島 千鶴<sup>1\*</sup>, 東 佑香<sup>1</sup>, 森 大器<sup>1</sup>, 奥村 知世<sup>2</sup>  
TAKASHIMA, Chizuru<sup>1\*</sup>, HIGASHI, Yuka<sup>1</sup>, MORI, Taiki<sup>1</sup>, OKUMURA, Tomoyo<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 佐賀大学文化教育学部, <sup>2</sup> 九州大学比較社会文化研究院

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

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

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

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

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

マンガン酸化物は黒色から濃い茶色を呈し、未固結の柔らかい沈澱物であり、井戸、各タンクや浴槽で確認できる。沈澱物は XRD により非結晶質 MnO<sub>2</sub> であることが判明した。マンガン沈澱物を光学顕微鏡で観察すると、茶色のフィラメントの集合体で構成されていた。フィラメントは幅 3-4 ミクロン程度であり、茶色の鉱物が附着している。このことは、MnO<sub>2</sub> の沈澱が微生物によって引き起こされていることを示唆する。中性条件でのマンガンの無機的酸化反応は酸素に飽和した環境でもゆっくりと進行する。したがって、マンガン酸化物の初期沈澱は微生物により引き起こされることが多い (Zhang et al., 2002)。マンガン酸化物の沈澱を引き起こす微生物として *Pseudomonas* sp. や *Leptothrix discophora* が知られているが、現段階では微生物の特定はできていない。今後、沈澱物の詳細な観察と遺伝子解析を行う必要がある。

### 【引用文献】

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

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

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

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

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

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

野津 太一<sup>1\*</sup>, 田近 英一<sup>2</sup>  
NOZU, Taichi<sup>1\*</sup>, TAJIKA, Eiichi<sup>2</sup>

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

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

We are developing a process-based chemical weathering model to study behaviors of the geochemical cycle system in response to changes in modern- and paleo-environment. This model consists of soil physics (heat, moisture, and gas transport) modules, chemical reaction (mineral dissolution/precipitation and aqueous speciation) modules, and a simplified soil biological activity module. We consider difference and variation in hydraulic parameters depending on soil texture and moisture content. The model has been applied to several different small (< 10 km<sup>2</sup>) watersheds to verify the model to reproduce major ion concentrations of modern streams. We introduced a free parameter which represents a ratio of field-scale weathering rate to mineralogical dissolution rate to fit the observational data. Sensitivity analyses show that riverine ionic concentrations of base cations are well reproduced from the model by tuning this parameter alone. This parameter may represent erosional effect which, in turn, controls age of the weathering environment. That is, the time dependency of silicate weathering can explain the difference in this parameter. The obtained parameter is also comparable with the ratio of the effective surface area to the BET surface area estimated in previous studies. Methods of determination of the effective surface area from environmental parameters such as an erosion rate and lithology will be discussed.

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

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

遠藤 美里<sup>1\*</sup>, 山田亮一<sup>1</sup>, 掛川武<sup>1</sup>  
ENDO, Misato<sup>1\*</sup>, Ryoichi Yamada<sup>1</sup>, Takeshi Kakegawa<sup>1</sup>

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

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

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

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

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

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

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



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

青山 慎之介<sup>1\*</sup>, 西澤 学<sup>2</sup>, 高井 研<sup>2</sup>, 上野 雄一郎<sup>1</sup>

AOYAMA, Shinnosuke<sup>1\*</sup>, NISHIZAWA, Manabu<sup>2</sup>, TAKAI, Ken<sup>2</sup>, UENO, Yuichiro<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 東京工業大学 地球惑星科学専攻, <sup>2</sup> 独立行政法人海洋研究開発機構

<sup>1</sup>Tokyo Institute of Technology Department of Earth and Planetary Sciences Tokyo Institute of Technolo, <sup>2</sup>JAMSTEC

Subseafloor hydrothermal system may host active and abundant microbial community. Sulfate reduction may be one of the dominant microbial metabolisms among the subseafloor ecosystem. In order to demonstrate and quantify the potential sulfate reducing activity, we analyzed sulfur isotopes ( $^{32}\text{S}/^{33}\text{S}/^{34}\text{S}/^{36}\text{S}$ ) of pore water sulfate extracted from core samples at the Iheya North hydrothermal system in the Okinawa drilled by CHIKYU, 2009 (IODP Leg 331). After drilling, core samples were divided into several sections. Then, pore water was extracted on board, and stored with cadmium chloride for fixing hydrogen sulfide. In our laboratory, the samples were first divided into sulfide precipitate and supernatant liquid by centrifugation. Then, dissolved sulfate was precipitated as  $\text{BaSO}_4$  by addition of barium chloride into the supernatant liquid. After weighing, the barium sulfate was converted into silver sulfide and subsequently sulfur hexafluoride, which was purified by GC and then introduced into mass spectrometer (MAT253) through newly developed microvolume inlet for precisely determining quadruple sulfur isotopic composition.

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

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

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

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

梅田 悠平<sup>1\*</sup>, 福永 奈央<sup>1</sup>, 関根 利守<sup>1</sup>, 古川 善博<sup>2</sup>, 掛川 武<sup>2</sup>, 小林 敬道<sup>3</sup>, 中沢 弘基<sup>3</sup>

UMEDA, Yuhei<sup>1\*</sup>, FUKUNAGA, Nao<sup>1</sup>, SEKINE, Toshimori<sup>1</sup>, FURUKAWA, Yoshihiro<sup>2</sup>, KAKEGAWA, Takeshi<sup>2</sup>, Kobayashi Takamishi<sup>3</sup>, NAKAZAWA, Hiromoto<sup>3</sup>

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

<sup>1</sup>Graduate School of Science, Hiroshima University, <sup>2</sup>Graduate School of Science, Tohoku University, <sup>3</sup>National Institute for Materials Science

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

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

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

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

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

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

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

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

高瀬 篤志<sup>1\*</sup>, 関根 利守<sup>1</sup>, 古川 善博<sup>2</sup>, 掛川 武<sup>2</sup>, 小林 敬道<sup>3</sup>, 中沢 弘基<sup>3</sup>

TAKASE, Atsushi<sup>1\*</sup>, SEKINE, Toshimori<sup>1</sup>, FURUKAWA, Yoshihiro<sup>2</sup>, KAKEGAWA, Takeshi<sup>2</sup>, Takamichi Kobayashi<sup>3</sup>, NAKAZAWA, Hiromoto<sup>3</sup>

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

<sup>1</sup>Graduate School of Science, Hiroshima University, <sup>2</sup>Graduate School of Science, Tohoku University, <sup>3</sup>National Institute for Materials Science

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

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

黒崎 泰典<sup>1\*</sup>, 篠田 雅人<sup>1</sup>, 三上 正男<sup>2</sup>

KUROSAKI, Yasunori<sup>1\*</sup>, SHINODA, Masato<sup>1</sup>, MIKAMI, Masao<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 鳥取大学乾燥地研究センター, <sup>2</sup> 気象研究所

<sup>1</sup>Arid Land Research Center, Tottori University, <sup>2</sup>Meteorological Research Institute

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

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

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

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

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

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

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

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

キーワード: 風送ダスト, 黄砂, 風食, 浸食能, 受食性

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

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

狩野 彰宏<sup>1\*</sup>, 奥村知世<sup>1</sup>

KANO, Akihiro<sup>1\*</sup>, Tomoyo Okumura<sup>1</sup>

<sup>1</sup>九州大学

<sup>1</sup>Kyushu University

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

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

キーワード: トラバーチン, トゥファ

Keywords: travertine, tufa

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

高橋 嘉夫<sup>1\*</sup>

TAKAHASHI, Yoshio<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> 広島大学

<sup>1</sup>Hiroshima University

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

For this aim, we discussed the behavior of REE under diagenetic environment by using Ce and Mn distributions in sediments, and oxidation states of Ce and Mn determined in X-ray absorption near edge structure (XANES). Sediment core samples used in this study were recovered from North Pacific at Site 1179, ODP Leg 191. Sediment at these core sites consists of siliceous ooze, clay, and thin volcanic ash layer. According to XRF data, the concentration depth profiles of Fe and Mn show that they have high concentration peaks. Manganese is accumulated at 0.20 m, and then decreases toward deep due to reductive dissolution of MnO<sub>2</sub>. The oxidation state of Mn from 0.60 m to 7.18 m is mostly divalent, which is consistent with the low concentration of Mn layer. Marine ferromanganese nodule is known to have a high absorption capacity for REE. Among the REE, Ce tends to accumulate in Mn oxide due to oxidation from soluble Ce<sup>III</sup> to insoluble Ce<sup>IV</sup>. Cerium concentration in sediments is relatively constant from top to bottom of the core, but Mn concentration is not. These results imply that the host phase of Ce changed from Mn-oxides to the other phase.

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

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