

## エンセラダスと初期地球の熱水系における生命利用可能エネルギー分布 Bioavailable energy distributions in the hydrothermal systems on Enceladus and early Earth

渋谷 岳造<sup>1\*</sup>; 関根 康人<sup>2</sup>; ラッセル マイケル<sup>3</sup>; 高井 研<sup>1</sup>  
SHIBUYA, Takazo<sup>1\*</sup>; SEKINE, Yasuhito<sup>2</sup>; RUSSELL, Michael<sup>3</sup>; TAKAI, Ken<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 海洋研究開発機構, <sup>2</sup> 東京大学, <sup>3</sup> ジェット推進研究所  
<sup>1</sup>JAMSTEC, <sup>2</sup>University of Tokyo, <sup>3</sup>Jet Propulsion Laboratory

A recent research by Cassini spacecraft suggests that there are silica nanoparticles in Saturn's E-ring derived from the Enceladus plume (Hsu et al., submitted). The findings of silica nanoparticles imply active water-rock reactions. Furthermore, an experimental study simulating the reactions between chondritic material and alkaline seawater revealed that the formation of silica nanoparticles requires hydrothermal reactions at temperatures higher than 100 deg. C (Sekine et al., submitted). Considering a short residence time of nanoparticles in the ocean, these studies imply geologically-recent or on-going hydrothermal activity in the Enceladus' subsurface ocean. Therefore, we modeled possible hydrothermal fluid/rock reactions and bioavailable energy in the mixing zone between hydrothermal fluid and seawater on Enceladus. The thermodynamic calculations of reactions between CI chondrite and alkaline NaCl-NaHCO<sub>3</sub> seawater at 100 deg.C indicate that the pH of fluid increases up to about 10 and hydrogen concentration in the fluid is elevated up to 20 mmolal through the water/rock reaction. Based on the estimated fluid compositions, we calculated chemical property of the mixing zone between seawater and hydrogen-rich alkaline hydrothermal fluid, which revealed that a certain level of bioavailable energy is derived from redox reactions based on CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> in the mixing zone whereas there are unlikely other electron acceptors such as sulfate and nitrate that are abundant in the terrestrial seawater. Thus, the CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> pair can be used for possible metabolic reaction, namely hydrogenotrophic methanogenesis and acetogenesis. In the low-temperature zone, the available energy of the Enceladus methanogenesis is higher than that of methanogenesis in the Rainbow field (Mid-Atlantic Ridge) where methanogens are certainly separated. It is therefore highly possible that H<sub>2</sub>-based energy metabolisms have been generated in the Enceladus hydrothermal vent system. Considering that the most ancient metabolisms in the Hadean terrestrial hydrothermal vent system could be also H<sub>2</sub>-based redox reactions, there is an energetic similarity between hydrothermal vent systems on Enceladus and Hadean Earth. The future exploration of Enceladus' plume would potentially provide clues to the origin of life on Earth.

## 隕石衝突での初期海洋中カルサイトと共存するバリンのD/L変換 Impact-induced D/L chiral changes of valine in early Earth's oceans

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

SEKINE, Toshimori<sup>1\*</sup>; TAKASE, Atsushi<sup>1</sup>; FURUKAWA, Yoshihiro<sup>2</sup>; KAKEGAWA, Takeshi<sup>2</sup>; KOBAYASHI, Takamichi<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 広島大学, <sup>2</sup> 東北大学, <sup>3</sup> 物質・材料研究機構

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

隕石衝突での水溶液中のバリンのD/L変換に関する実験的検討を行った。初期海洋中でのアミノ酸D/L変換に関するこれまでの共存固体がオリビンの場合と比べて、カルサイトでは変換の速度が大きく、共存することで大きな相違があることが明らかになった。

キーワード: バリンのD/L変換, 隕石海洋衝突, カルサイト

Keywords: Impact-induced D/L chiral changes, D/L valine, Calcite

## 38億年前初期太古代岩石中に発見された最古の生命の痕跡 The oldest remnant of life in 3.8 Ga old early Archaean rocks

大友 陽子<sup>1\*</sup>; 掛川 武<sup>2</sup>  
OHTOMO, Yoko<sup>1\*</sup>; KAKEGAWA, Takeshi<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 海洋研究開発機構高知コア研究所, <sup>2</sup> 東北大学

<sup>1</sup>Kochi Institute for Core Sample Research, JAMSTEC, <sup>2</sup>Graduate School of Science, Tohoku University

The suggestion that graphite in early Archaean rocks represents materials of biogenic origin has met with a degree of scepticism. Isotopic compositions of graphite in >3.7-billion-year-old rocks from the Isua Supracrustal Belt (ISB), western Greenland, which are believed to be of sedimentary origin, suggest that vast microbial ecosystems were present in early Archaean oceans. However, results of more recent studies suggest that most of graphite-bearing rocks were formed through interactions between crustal fluids and surrounding igneous rocks during later metasomatic events, thereby casting doubt on the existence of an extensive sedimentary sequence in the ISB and on the biogenic origin of constituents. In contrast, <sup>13</sup>C-depleted graphite globules, which are considered to form from biogenic precursors, have been reported from the metamorphosed clastic sedimentary rocks in the ISB. However, these were found at a single locality. It therefore remains unclear whether traces of life at other localities in the ISB were lost during metamorphism or were originally absent. The presence of additional clastic sedimentary rocks containing graphite may provide evidence for the preservation of organic constituents in early Archaean rocks, thus supporting the notion that microbes were active in early Archaean oceans.

We conducted a geological survey along the northwestern area of the ISB. Banded iron formations contain interbedded black to grey schist layers, typically 40-80 cm thick. Rare earth element patterns in samples lie close to that in Post Archaean Australian Shale, suggesting that the protoliths of the schist was clastic marine sediments. The black-grey schist samples contain abundant reduced carbon (0.1-8.8 wt%), identified as graphite by X-ray diffraction analysis. The range of  $\delta^{13}\text{C}$  values was -23.8 to -12.5 per mil (average, -17.9 per mil), which is within the range of values reported in previous studies. Scanning transmission electron microscope and high-resolution electron microscope observations present different nanoscale morphologies between the graphite of metasediment and secondary vein samples. Examined metasediment included graphitic polygonal grains and nanotubes. Sheeted flakes were a dominant morphology of secondary graphite, whereas polygonal grains and nanotubes were absent from them, suggesting a different origin from the secondarily derived graphite.

We modelled the theoretical  $\delta^{13}\text{C}$  values of fluid-precipitated graphites. The lowest  $\delta^{13}\text{C}$  values exceed -16.4 per mil when Rayleigh-type isotope fractionation operates in the fluids. Therefore, <sup>13</sup>C-depleted biogenic organic matter in Isua clastic sediments is postulated as an initial carbon source to explain the lightest carbon isotope compositions (e.g., -23.8 per mil) in the present study. Distorted structures are common in pyrolysed and pressurized organic compounds. Such precursors commonly contain non-planar carbon ring compounds associated with abundant pores. Biogenic organic matter, which contains various molecules and functional groups, is suggested as the precursors of the graphite observed in metasediment.

In summary, the graphite in metasediment from the northwest ISB is distinct from the graphite in secondary vein samples. The combined information on geological occurrences, graphite morphologies, nanoscale structures, and isotopic compositions of the graphite in the metasediment suggests a biogenic origin of the graphite. High concentrations of <sup>13</sup>C-depleted graphite in these rocks would require widespread biological activity to support the high rate of production and sedimentary delivery of organic matter to the >3.7-billion-year-old ocean floor.

キーワード: 生命の起源, グリーンランド, イスア表成岩帯, グラファイト, 生命の痕跡  
Keywords: origin of life, Greenland, Isua Supracrustal Belt, graphite, remnants of life

南アフリカバーバートン地域ムーディーズ層(32億年前)に産出する碎屑性堆積岩の  
鉱物学的地球化学的研究  
Mineralogical and geochemical study of clastic sedimentary rocks in Barberton green-  
stone belt, South Africa

川井 祥二<sup>1\*</sup>; 掛川 武<sup>1</sup>  
KAWAI, Shohji<sup>1\*</sup>; KAKEGAWA, Takeshi<sup>1</sup>

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

シアノバクテリアの出現時期を知る事は、初期地球環境を考える上で重要である。しかし太古代の岩石中に残されたシアノバクテリアの出現・活動時期には疑問点が多く、その詳しい出現時期は決まっていない。初期地球環境を探るため堆積岩中に含まれるRSE(酸化還元環境に敏感な元素)の挙動が注目されている。しかし南アフリカバーバートン地域の堆積岩中に含まれるRSEを調べた例はあまりない。そのため本研究では、(1)南アフリカバーバートン地域ムーディーズ層(32億年前)に産出する碎屑性堆積岩の鉱物学的地球化学的特徴を見出す、(2)碎屑性堆積岩に含まれるRSEの挙動について考察する、(3)32億年前の海洋環境の酸化還元状態を推定する、以上3点を目的とする。

本研究では現世の風化を受けていない碎屑性堆積岩(主に砂岩)のコア試料を分析に用いた。砂岩試料にはCrを含む黒雲母とフクサイトに包有されている丸みを帯びたクロム鉄鉱が観察された。またフクサイト等に関連していないクロム鉄鉱は見られなかった。これは周りのフクサイトが堆積にもたらされるまでの移動や続成作用による風化からクロム鉄鉱を守ったと考えられる。逆にクロム鉄鉱だけからなる碎屑性粒子は存在しなかった。

また、全岩化学組成分析結果によると大部分の元素(Ti, Zr, Cr等)はAlと正の相関を持っている事が分かった。この事から砂岩試料は大部分が碎屑物由来であると考えられる。一方でCu, Pb, Mo, MnはAlと相関を持たなかった。CuとPbは続成作用、変成作用時の流体によって堆積物中に混入したと思われる。MoとMnは堆積時や続成作用時に成分が移動した可能性が高い。Moには酸化的な海洋に溶け、有機物によって還元される事によって沈殿するという特徴がある。この事からMoは酸化的な海洋に一度溶けた事が示唆される。比較的有機物を多く含む試料中にMoの含有量が高い結果もこの考察を支持している。以上の酸化還元に敏感な鉱物や元素の特徴は32億年前には酸化的海洋環境が存在し、シアノバクテリアはすでに活動していた事を強く支持した。

キーワード: シアノバクテリア, クロム鉄鉱, バーバートン, RSE  
Keywords: Cyanobacteria, Chromite, Barberton, RSE

## 古酸化還元指標としてのセリウム安定同位体分別 Cerium stable isotopic fractionation as a potential paleo-redox proxy

中田 亮一<sup>1\*</sup>; 田中 雅人<sup>1</sup>; 谷水 雅治<sup>2</sup>; 高橋 嘉夫<sup>1</sup>

NAKADA, Ryoichi<sup>1\*</sup>; TANAKA, Masato<sup>1</sup>; TANIMIZU, Masaharu<sup>2</sup>; TAKAHASHI, Yoshio<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 広島大学大学院理学研究科, <sup>2</sup> 海洋研究開発機構高知コア研究所

<sup>1</sup>Department of Earth and Planetary Systems Science, Graduate School of Science, Hiroshima University, <sup>2</sup>Kochi Institute for Core Sample Research, JAMSTEC

Cerium (Ce) anomaly that appears in rare earth element (REE) pattern is a tool to estimate paleoredox condition and has been used for many studies. Discussion in previous studies, however, has been limited to qualitative one based on the REE pattern. This study, therefore, aims to provide more quantitative information on the redox condition in paleoenvironment by Ce stable isotope ratio related to the redox-sensitive property of Ce. If fractionations of Ce stable isotope responds differently to various geochemical processes such as (i) oxidative scavenging on Mn oxide, (ii) precipitation as Ce(OH)<sub>4</sub>, and (iii) adsorption of Ce<sup>3+</sup> without oxidation, it is possible that Ce stable isotope ratio can give more information on redox condition in paleoenvironment.

Cerium(III) chloride solution was added to manganese oxide and iron hydroxide, respectively, with the concentration of Ce systematically changed. In both systems, pH was adjusted to 5.00, 6.80, 8.20, and 11.0 (±0.05) and shaken for 6 hours before the filtration using 0.2 μm membrane filter. In addition, precipitation of Ce was obtained by bubbling of O<sub>2</sub> gas in the same CeCl<sub>3</sub> solution. Stable isotope ratios of Ce in both liquid and solid phases were determined using MC-ICP-MS at Kochi Institute for Core Sample Research. The CeCl<sub>3</sub> solution used in the adsorption experiment was employed as standard solutions and the isotope ratio of each element was expressed in delta notation relative to the average standards, which is shown in the equation as follows:  $\delta^{142}\text{Ce} = [(142\text{Ce}/140\text{Ce})_{\text{sample}} / (142\text{Ce}/140\text{Ce})_{\text{CeCl}_3} - 1] \times 10^3$ .

Assuming equilibrium isotopic fractionation, the mean isotopic fractionation factor between the liquid and solid phases  $\alpha_{Lq?So}$  of Ce adsorbed on ferrihydrite was within the analytical uncertainty for all the pH conditions. Meanwhile, the  $\alpha_{Lq?So}$  of Ce adsorbed on δ-MnO<sub>2</sub> was gradually decreased with increasing pH. Most surprisingly, the  $\alpha_{Lq?So}$  of spontaneous precipitation of Ce showed that, with increasing pH, the direction of the isotopic fractionation was in contrast to those in the adsorbed systems. These results suggests that the degree of mass-dependent fractionation of Ce can be used to clearly distinguish spontaneous precipitation from oxidative adsorption on δ-MnO<sub>2</sub>, that occurs under more oxic conditions than the Ce(III)/Ce(IV) boundary. Our results suggest that the combination of the degrees of mass-dependent fractionation and chemical state of Ce can be used to classify the redox condition into the three stages based on Ce geochemistry, thereby offering a powerful tool for exploring redox conditions in paleo-ocean environments.

キーワード: セリウム, 安定同位体比, 酸化還元

Keywords: cerium, stable isotope, redox

## 初期大気進化の解読：D36S/D33S 化学層序の実験的復元 Decoding the Evolution of Early Atmosphere: Experimental Reconstruction of the D36S/D33S Chemostratigraphy

上野 雄一郎<sup>1\*</sup>; 遠藤 美朗<sup>1</sup>; 三島 郁<sup>1</sup>; ダニエラチェ セバスチアン<sup>4</sup>  
UENO, Yuichiro<sup>1\*</sup>; ENDO, Yoshiaki<sup>1</sup>; MISHIMA, Kaoru<sup>1</sup>; DANIELACHE, Sebastian<sup>4</sup>

<sup>1</sup> 東京工業大学地球惑星科学専攻, <sup>2</sup> 東京工業大学地球生命研究所, <sup>3</sup> 海洋研究開発機構プレカンブリアンエコシステムラボラトリー, <sup>4</sup> 上智大学理工学研究科

<sup>1</sup>Department of Earth and Planetary Sciences, Tokyo Institute of Technology, <sup>2</sup>Earth-Life Science Institute (ELSI), Tokyo Institute of Technology, <sup>3</sup>Precambrian Ecosystems Laboratory, JAMSTEC, <sup>4</sup>Faculty of Science & Technology, Sophia University

Sulfur Mass-Independent Fractionation (S-MIF) has potential to monitor chemistry of the Earth's early atmosphere (Farquhar et al., 2000). Nonetheless, detailed mechanism of the S-MIF occurred in the Archean atmosphere is still poorly understood. Previous laboratory experiments indicate the anomalous isotopic fractionation depends largely on (1) wavelength or spectrum of the incident light source and (2) partial pressure of SO<sub>2</sub>, though none of these experiments have not yet succeeded to fully reproduce the S-MIF recorded in the Archean sedimentary rocks (e.g., Danielache et al., 2008; Masterson et al., 2011; Whitehill & Ono, 2012). We have developed a new photochemical chamber for determining isotopic effect of the SO<sub>2</sub> photolysis under optically thin condition. Also, a new direct fluorination technique of carbonyl sulfide allowed us precise isotopic analysis down to 50 nmolS of photolysis product. The results indicate that the basic character of the S-MIF observed in the Archean record can be reproduced when SO<sub>2</sub> column density is reasonably low (i.e. 10 to 50 times higher than preindustrial atmosphere). The results with a numerical modeling of the atmospheric reaction network suggest that the observed change in D36S/D33S ratio can be adequately explained by the two factors: (1) SO<sub>2</sub> partial pressure and (2) amount of reducing gas (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and CO). In light of the new perspective, we have re-evaluated the geological record of the D36S/D33S ratio with additional analyses of Archean sedimentary sulfides from South Africa and India. Based on the magnitude of the S-MIF and the D36S/D33S ratio, the Archean period can be subdivided into four stages (i.e. > 3.0 Ga, 3.0-2.7 Ga, 2.7-2.5 Ga and 2.5-2.4 Ga). These changes probably reflect both intensity of volcanic SO<sub>2</sub> emission and concentration of reducing gasses under the O<sub>2</sub>-free atmosphere. Particularly, the maximum scatter of D33S values observed in the stage 3 (2.7-2.5 Ga) requires high volcanic emission as well as very reducing atmospheric condition in the atmosphere at that time.

キーワード: 太古代, 大気化学, 非質量依存分別

Keywords: Archean, atmospheric chemistry, mass independent fractionation

## KROME 化学パッケージによる太古代大気モデリング Archean Atmospheres Modeled with the KROME Chemistry Package

Danielache Sebastian<sup>1\*</sup>; 上野 雄一郎<sup>3</sup>; シモンチニ エウジェニオ<sup>2</sup>  
DANIELACHE, Sebastian<sup>1\*</sup>; UENO, Yuichiro<sup>3</sup>; SIMONCINI, Eugenio<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 上智大学・理工学部・物質生命理工学科, <sup>2</sup>INAF, Astrophysical Observatory of Arcetri, Italy., <sup>3</sup> 東京工業大学・地球惑星専攻, <sup>4</sup> 東京工業大学・地球生命研究所

<sup>1</sup>Sophia University, Faculty of Science & Technology, Department of Materials and Life Sciences, <sup>2</sup>INAF, Astrophysical Observatory of Arcetri, Italy., <sup>3</sup>Earth & Planetary Sciences, Tokyo Institute of Technology, <sup>4</sup>Earth-Life Science Institute (ELSI), Tokyo Institute of Technology

Sulfur isotopic fractionation has been used as a tool to understand the composition of reducing atmospheres. Our previous work (Danielache et al., 2008 and 2012) have shown that UV-light triggers a large Sulfur Mass-Independent Fractionation (S-MIF) on the SO<sub>2</sub> photodissociation products. However photodissociation of unshielded UV-light alone cannot reproduce the S-MIF signals reported for the Archean and Early Proterozoic (>2300 Ma) nor its large variability mainly at 2600 Ma (D33S = +11 ‰) (Johnston, 2011). In order to study a planetary-like chemical network capable of accounting for a sulfur cycle in reducing conditions we have introduced a high-order solver (DLSODES) administrated by the KROME (Grassi et al.,) chemistry package. The package automatically generates a set of FORTRAN subroutines with build-in rate equations and solves them with accuracy and efficiency for sparse networks. This technique allows us to couple a detailed 4 sulfur isotopes chemistry to a 1D transport model capable of calculating the opacities influencing photochemistry and the temperature structure of an Archean atmosphere. We present preliminary results showing the ability of the code to deal with small isotopic fractionations and compare with already existing model studies of the Archean atmosphere.

Danielache, S. O., et al., (2008), High-precision spectroscopy of 32S, 33S, and 34S sulfur dioxide: Ultraviolet absorption cross sections and isotope effects, *J. Geophys. Res.*, 113(D17), D17314,

Danielache, S. O., et al., (2012), Photoabsorption cross-section measurements of 32S, 33S, 34S, and 36S sulfur dioxide for the B1B1-X1A1 absorption band, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 117(D24),

Johnston, D. T. (2011), Multiple sulfur isotopes and the evolution of Earth's surface sulfur cycle, *Earth Science Review.*, 106(1-2), 161-183.

Grassi T., et al., (2014), KROME - a package to embed chemistry in astrophysical simulations, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society.*, DOI: 10.1093/mnras/stu114 (arXiv:1311.1070 [astro-ph.GA]).

キーワード: 古大気, 硫黄, 安定同位体

Keywords: Archean Atmosphere, Sulphur, Stable Isotopes

## ケイ酸塩風化の見かけの活性化エネルギーに対する大気組成の影響 Effects of atmospheric composition on apparent activation energy of silicate weathering

菅崎 良貴<sup>1\*</sup>; 村上 隆<sup>1</sup>  
KANZAKI, Yoshiki<sup>1\*</sup>; MURAKAMI, Takashi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻

<sup>1</sup>Department of Earth and Planetary Science, Graduate School of Science, University of Tokyo

Silicate weathering is a major sink of atmospheric CO<sub>2</sub>. Because CO<sub>2</sub> is an important greenhouse gas, silicate weathering regulates not only the partial pressure of atmospheric CO<sub>2</sub> ( $P_{CO_2}$ ) but also the surface temperature ( $T$ ). The apparent activation energy of silicate weathering represents the temperature dependence of silicate weathering and thus interrelates the intensity of silicate weathering,  $P_{CO_2}$  and surface temperature. It has been reported that solution composition can affect the apparent activation energy of dissolution/precipitation of silicates (e.g., Casey and Sposito, 1992; Lasaga, 1995; Cama et al., 1999). However, the relationship between the solution composition and the apparent activation energy of silicate reaction is not yet fully understood.

To investigate the apparent activation energy of silicate weathering in a natural weathering system, we formulated the apparent activation energy of silicate weathering in three different scales, namely, (i) dissolution/precipitation of each mineral, (ii) elemental loss as the net reactions of the minerals and (iii) weathering flux from a weathering profile, based on the rate expressions in the three scales. It was found that, due to the effects of solution composition on the apparent activation energy, the temperature dependence of atmospheric CO<sub>2</sub> ( $\Delta H^*_{CO_2}$ ) affects the apparent activation energy of silicate weathering. Based on the formulated apparent activation energy, we estimated the apparent activation energy of silicate-weathering flux as a function of  $\Delta H^*_{CO_2}$ . Then, the compensation law between the pre-exponential factor and the apparent activation energy of silicate-weathering flux was introduced from the literature, leading to the establishment of the relationship between silicate-weathering flux ( $F_{CO_2}$ ),  $T$  and  $\Delta H^*_{CO_2}$ .

Based on the  $F_{CO_2}$ - $T$ - $\Delta H^*_{CO_2}$  relationship and the greenhouse effects of atmospheric CO<sub>2</sub> in the literature, we calculated the ratio of change in  $F_{CO_2}$  to that in  $P_{CO_2}$  as an indicator of silicate-weathering feedback in the Precambrian. The calculation revealed that when  $P_{CO_2} > \sim 10^{-0.5}$  atm, the feedback is negative and independent of  $P_{CO_2}$  and surface temperature. On the other hand, when  $P_{CO_2} < \sim 10^{-0.5}$  atm, the feedback is independent of  $P_{CO_2}$  but dependent on surface temperature; at low ( $< \sim 30$  °C) and high ( $> \sim 30$  °C) temperatures, the feedback is negative and positive, respectively. Due to the positive feedback, the conditions of  $P_{CO_2} < \sim 10^{-0.5}$  atm and  $T > \sim 30$  °C are unstable, and immediately change, with a slight change in  $P_{CO_2}$ , to either the conditions of  $P_{CO_2} > \sim 10^{-0.5}$  atm or those of  $P_{CO_2} < \sim 10^{-0.5}$  atm and  $T < \sim 30$  °C. When  $P_{CO_2} < \sim 10^{-0.5}$  atm and  $< \sim 30$  °C, the feedback is not only negative, but also becomes more negative as temperature decreases, suggesting that global glaciations are harder to bring about than previously thought.

キーワード: ケイ酸塩風化, 二酸化炭素, フィードバック, 先カンブリア時代  
Keywords: silicate weathering, carbon dioxide, feedback, Precambrian



## Kinetics and Mechanisms of Zeolite Crystallization at Hyperalkaline Conditions Kinetics and Mechanisms of Zeolite Crystallization at Hyperalkaline Conditions

FRANCISCO, Paul clarence<sup>1\*</sup>; SATO, Tsutomu<sup>1</sup>; OTAKE, Tsubasa<sup>1</sup>  
FRANCISCO, Paul clarence<sup>1\*</sup>; SATO, Tsutomu<sup>1</sup>; OTAKE, Tsubasa<sup>1</sup>

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

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

The predicted precipitation of zeolites in geologic barrier systems for radioactive wastes due to the alkaline alteration of bentonite may result in the modification or loss of favorable physicochemical properties of the bentonite as a suitable barrier material. Zeolites formation is typically preceded by an amorphous precursor, the transformation of which is seen as the rate-controlling step. However, the structure of the precursor phase and the rates and mechanisms by which it transforms into crystalline zeolites are poorly understood. In this study, we investigated the rates and mechanisms of zeolite crystallization from solutions.

Batch synthesis experiments were carried out over a range of solution compositions ( $\text{Si}/\text{Al} = 0.1$  to  $8.0$ ), pH ( $9.5$  to  $13.5$ ) and temperature ( $25\text{C}$  to  $90\text{C}$ ) conditions in order to clarify the effects of these parameters on zeolite crystallization. Solid products were characterized using XRD, SEM-EDX, FTIR spectroscopy, Raman spectroscopy and MAS NMR spectroscopy.

Zeolite crystallization proceeds by the rapid formation of an amorphous precursor phase, followed by the slower transformation of this precursor into crystalline zeolite. Depending on the  $\text{Si}/\text{Al}$  ratio of the parent solution, the species of zeolite may vary. At  $\text{Si}/\text{Al} > 1$ , Faujasite forms slowly, whereas for  $\text{Si}/\text{Al} < 1$ , Zeolite A forms more rapidly. Higher pH and temperatures favor transformation.

Morphological information from SEM shows intimate physical relationship between crystalline zeolites and the amorphous precursor phase. Spectroscopic results from FTIR, Raman and MAS NMR indicate that ring structures are present in both amorphous and crystalline phases, indicating structural similarity between the two phases. These data may suggest that amorphous phases transform directly into crystalline zeolites. The activation energy of crystallization suggests that solid-state processes occur alongside dissolution of the amorphous phase in order for the transformation of the amorphous phase into crystalline zeolite to proceed.

キーワード: zeolite, mechanisms, transformation, spectroscopy

Keywords: zeolite, mechanisms, transformation, spectroscopy

## アモルファス炭酸カルシウム (ACP) 相変化へのリン酸イオンの影響 Effects on Phosphate Ion for the Phase Changes of Amorphous Calcium Carbonate

杉浦 悠紀<sup>1\*</sup>; 小沼 一雄<sup>2</sup>; 山崎 淳司<sup>1</sup>  
SUGIURA, Yuki<sup>1\*</sup>; ONUMA, Kazuo<sup>2</sup>; YAMAZAKI, Astushi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 早稲田大学創造理工学研究科地球・環境資源理工学専攻, <sup>2</sup> 産業技術総合研究所ヒューマンライフテクノロジー研究部門  
<sup>1</sup>Department of Creative Science and Technology, Waseda University, <sup>2</sup>National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Central 6

アモルファス炭酸カルシウム (ACC) は、生体模擬環境下において、カルシウムと炭酸を混合した場合、初生相として出現する。この ACC を経て、後発の結晶相が形成し、ACC の構造と、後発の結晶相の多形の間には密接な関係があるということが知られている。我々は、先行研究において生体必須元素である PO<sub>4</sub> は、 $\mu$  M スケールの濃度でも後発の多形の種類や安定性に大きな影響を与え、生体模擬環境下における初生結晶相であるバテライトの形成を強力に抑制し、カルサイトが代わりに晶出するというを示した。この理由として、ACC 中に取り込まれた PO<sub>4</sub> イオンがアモルファス相の転移機構を調整しているのではないかと仮説の元、PO<sub>4</sub> イオンの ACC の構造及び、安定性に与える影響について、in situ の方法である紫外・可視分光法 (UV/Vis) 及び、光散乱法 (時間分割方式静的光散乱法: TR-SLS, マルチアングル型動的光散乱法: MA-DLS) を用いて検証を行った。さらに、結合状態を詳しく観察するため、ラマン分光法にて ex situ の測定を行ったほか、Ca イオン電極を用いて、ACC の存在時間の評価を併せて行った。

重炭酸緩衝により、pH $\sim$ 8.6 の条件において、炭酸水素ナトリウム溶液と塩化カルシウム溶液を、過飽和で混合し、ACC を析出させた。PO<sub>4</sub> イオンは、混合時に炭酸側の溶液に任意の濃度でリン酸水素カリウムを混合することで、濃度を 0-50  $\mu$  M の間で調節した。

UV/Vis 吸光スペクトルは、PO<sub>4</sub> イオンを含んでいない ACC では、カルサイトに似たスペクトルを示し、PO<sub>4</sub> イオンの濃度が増大していくにつれ、徐々にバテライトに似たスペクトルへと変化していった。また、この傾向はラマンによるスペクトル観察においても、同様の傾向を示した。さらに、これらの分光法に加え光散乱法によって ACC の粒径及び分子量を測定したところ、PO<sub>4</sub> イオン濃度が増大するにつれて、溶液中に存在する ACC は、密度、粒径のいずれも増大した。イオン電極を用いて、ACC の存在時間を測定したところ、PO<sub>4</sub> 濃度が増大するにつれて、ACC の存在時間は指数関数的に増大していくということが示された。

PO<sub>4</sub> イオン存在下において、ACC はバテライトに似た構造を示し、その安定性は増大する。また、この傾向は  $\mu$  M スケールの PO<sub>4</sub> イオンの変動でも、アモルファスの構造や安定性は大きく変動し、また後発の多形の種類も大きく変化することが考えられる。含 PO<sub>4</sub> ACC は、生物中において炭酸カルシウム組織が形成する場合、共存する PO<sub>4</sub> イオンの影響を考慮する必要性を示唆することが明らかになった。

キーワード: アモルファス, 炭酸カルシウム, リン酸, 相転移, バイオミネラリゼーション

Keywords: Amorphous, Calcium carbonate, Phosphate, Phase transformation, Biomineralization

## 地熱熱水中の鉱物粒子の再検証：ポリケイ酸粒子と固相吸着粒子 Re-evaluation of mineral particles in geothermal fluid: Focus on polysilicic acid and adsorbed particles

米津 幸太郎<sup>1\*</sup>; 益田 千聖<sup>1</sup>; 増永 幸<sup>2</sup>; 江藤 真由美<sup>2</sup>; 渡邊 公一郎<sup>1</sup>; 横山 拓史<sup>2</sup>

YONEZU, Kotaro<sup>1\*</sup>; MASUDA, Chisato<sup>1</sup>; MASUNAGA, Sachi<sup>2</sup>; ETOU, Mayumi<sup>2</sup>; WATANABE, Koichiro<sup>1</sup>; YOKOYAMA, Takushi<sup>2</sup>

<sup>1</sup>九州大学・工・地球資源,<sup>2</sup>九州大学・理・化学

<sup>1</sup>Dept. of Earth Resources Engineering, Kyushu Univ., <sup>2</sup>Dept. of Chemistry, Faculty of Sciences, Kyushu Univ.

地熱系では、しばしば地熱熱水中のケイ酸濃度とその物理化学的条件における非晶質シリカの溶解度を超える過飽和状態になる。その結果、熱水中でケイ酸の重合反応が起こり、ポリケイ酸粒子が生成するとともに、熱水中から固相表面に吸着した粒子が核となりシリカ系沈殿物の生成が起こる。シリカ系沈殿物の生成には、熱水中のケイ酸の重合および固相表面に吸着する粒子の両方が影響すると考えられる。本研究では、ケイ酸の重合で生成するポリケイ酸粒子と固相表面に吸着する粒子に着目し、それらのサイズや化学組成について検討した。

### [1] 熱水中でのケイ酸の重合により生成するポリケイ酸粒子

ケイ酸の重合反応は、吸光度法によりモノケイ酸濃度の減少速度を測ることによって知ることができる。そのモノケイ酸濃度は非晶質シリカの溶解度まで減少するが、この方法からは生成するポリケイ酸に関する情報を得ることはできない。そこで本研究では、このポリケイ酸に関するサイズの情報を得るために、サイズ排除クロマトグラフィー（ゲルクロマトグラフィー）を用いた。この方法では、モノケイ酸濃度に加えてその溶出位置（あるいは分配係数  $K_{av}$ ）からポリケイ酸に関する相対的なサイズについての情報を得ることができるが、絶対的なサイズを知ることはできない。吸光度法とゲルクロマトグラフィー法の組み合わせから定性的ではあるが、ケイ酸の重合反応は次の3つの反応で進行することが明らかにされている 1)。

- (1) モノケイ酸とモノケイ酸の反応からジケイ酸の生成と続くオリゴケイ酸の生成
- (2) モノケイ酸とポリケイ酸の反応によるポリケイ酸の成長 (M-P 反応)
- (3) ポリケイ酸間の反応によるポリケイ酸の成長 (P-P 反応)

近年、地熱熱水中のポリケイ酸のサイズを動的光散乱法 (DSL) で測定できることが示され、この方法を用いると、粒子の流体力学的サイズ分布を知ることができ、その時間変化も測定可能である。著者グループでは GPC の  $K_{av}$  と DSL の流体力学的サイズとの関係を構築し、 $K_{av}$  からポリケイ酸の流体力学的サイズを見つめる方法を提案した 2)。しかし、どのようなサイズのポリケイ酸がどのように成長するのか (P-P 反応の機構) はわからない。そこで、本研究ではさらに分画したポリケイ酸粒子を透過電子顕微鏡 (TEM) で観察することで、ポリケイ酸一次粒子のサイズと凝集反応を明らかにするとともに、DLS により平均サイズの時間変化を測定することにより、ポリケイ酸サイズの時間変化を含めた溶液中におけるケイ酸の重合反応機構を明らかにした。

### [2] 熱水から銅管表面へ沈殿・吸着する粒子

地熱発電所でのシリカスケールの生成では、固相表面に吸着した粒子が核となり（たとえば水酸化アルミニウム）これにモノケイ酸が吸着、重合することによりシリカ系沈殿物が生成する 3)。これは、シリカスケール中には熱水に比べてアルミニウムが非常に濃縮されること、さらに短時間銅板を熱水に浸けるとアルミニウムが優先的に吸着（沈殿）することから提案されている機構である。しかし、アルミニウム以外の粒子については研究された例がない。本研究では、口径の異なるフィルターでろ過した場合のフィルターに捕捉された粒子および熱水に浸した銅管表面に吸着した粒子を SEM で観察した。また、特徴的な粒子については EDX により化学組成を調べた。ここで、銅管表面に吸着する粒子は、もともと熱水中に粒子として存在したものと固相表面で熱水から析出したものがあると考えられるが区別しがたい場合がある。フィルター上には口径以上に成長したポリケイ酸や鉱物粒子が捕捉された。一方、熱水中で生成したポリケイ酸は銅管表面にはほとんど吸着しなかった。銅管表面には岩石粒子、アルミノケイ酸塩、水酸化アルミニウム、マグネシウムケイ酸塩など様々な化学組成、サイズの粒子が吸着することがわかった。これらすべての粒子がシリカ質沈殿物生成の核として働くのかどうかを検証する必要がある。

今後、地熱エネルギー利用を促進するためにバイナリー発電が増加すると予想されている。その発電方式では熱交換器表面にシリカスケール（シリカ質沈殿物）が生成し、熱交換率が低下することが懸念される。本研究の結果は、バイナリー発電におけるシリカスケール生成を防止する技術を開発する際の基礎情報になると考えられる。

### 文献

- 1) Shimada and Tarutani, Bull. Chem. Soc. Jpn., 53, 3488 (1980).

U05-11

会場:419

時間:4月30日 12:30-12:45

- 2) Otsu et al., Anal Sci., 29, 333 (2013).
- 3) 横山ら、地熱, 39, 43 (2002).

キーワード: ポリケイ酸, 地熱, バイナリー発電, ケイ酸の重合, 鉱物粒子

Keywords: polysilicic acid, geothermal fluid, binary power generation, polymerization of silicic acid, mineral particles

ウランの地球微生物学ー地下深部環境への挑戦ー  
Geomicroiology of Uranium - Challenges for the Deep Geological Environment

鈴木 庸平<sup>1\*</sup>  
SUZUKI, Yohey<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> 東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻  
<sup>1</sup>Department of Earth & Planetary Science, The University of Tokyo

Our understanding of uranium mobility in the environment has been rapidly expanding in the past decades, especially due to problems associated with environmental remediation of uranium-contaminated sites and geological disposal of spent fuels composed mostly of  $UO_2$ . Although neither of these environmental problems was relevant in Japan, Fukushima Daiichi nuclear disaster has dramatically changed our situation. Despite the significant advancement, it is still difficult to predict the form, distribution and fate of uranium in the deep subsurface, as exemplified by studies of a Swedish geological disposal site where high concentrations of uranium was unexpectedly found in the granitic aquifer. In this presentation, the state of the art investigations of microbially mediated redox reactions and uranium mobility in the deep granitic aquifer at Mizunami Underground Research Laboratory (URL) will be presented to discuss factors controlling long-term uranium migration, as well as the relevance to the formation processes of Tono uranium deposit nearby the URL.

キーワード: ウラン, 微生物, 酸化還元反応, 地下実験施設  
Keywords: uranium, microorganisms, redox transformation, underground research laboratory

## 好塩性古細菌 *Haloarcula* は生育温度によって2種類の 16S rRNA 遺伝子の転写を制御する Haloarcula strains regulate transcription of two types of 16S rRNA genes by growth temperatures

佐藤 悠<sup>1\*</sup>; 木村 浩之<sup>1</sup>  
SATO, Yu<sup>1\*</sup>; KIMURA, Hiroyuki<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 静岡大学大学院理学研究科

<sup>1</sup> Graduate school of Science, Shizuoka university

翻訳はリボソームにて行われるタンパク質を合成するプロセスである。リボソームは小サブユニットと大サブユニットの2つのユニットがある。原核生物のリボソーム小サブユニットは 16S rRNA といくつかのタンパク質からなる。多くの微生物学者は原核生物の系統解析や同定に 16S rRNA 遺伝子を利用している。16S rRNA 遺伝子の塩基配列にはその原核生物の適応温度が自然とされるされていると報告されている。この見識は原核生物の生育温度と 16S rRNA 遺伝子配列のグアニンとシトシンの含まれる量 (G+C 含量) との間の高い相関に基づいている。一般的に、好熱菌および超好熱は高い G + C 含量の 16S rRNA (約 56-69%) を有している。対照的に、中温菌および好冷菌の原核生物は比較的に低い G + C 含量の 16S rRNA (約 51-59%) を有することが知られている。

ユーリアーキオータ門の好塩性古細菌に属する *Haloarcula* は、ゲノム上に2種類の 16S rRNA 遺伝子を有することが知られている。これらの 16S rRNA は異なる塩基配列と G + C 含量を示す。本研究では、熱に対する安定性を示す高い G + C 含量の 16S rRNA (58%) が高温での増殖時に多く発現し、一方、低 G + C 含量の 16S rRNA (56%) は低温での細胞増殖時に多く発現するという仮説を立てた。この仮説を検証するために、RT-qPCR 法により様々な温度条件下における *Haloarcula* 菌株の 16S rRNA 遺伝子の転写応答を測定した。その結果、40-55 °C の高い温度条件下において G + C 含量の高い 16S rRNA 遺伝子の発現量が著しく増加した。一方、25-35 °C の低い温度条件下では、低い G + C 含量の 16S rRNA 遺伝子が有意に発現した。これらの結果より、*Haloarcula* は環境温度により G + C 含量の異なる 16S rRNA 遺伝子の転写を制御すると示された。

キーワード: 好塩性古細菌, 16S rRNA, G+C 含量, 翻訳, 環境温度

Keywords: halophilic archaea, 16S rRNA, G+C contents, translation, environmental temperature

## 沖縄トラフにおけるメタン酸化に依存した生態系にメタン濃度が及ぼす影響 The effect of methane concentration on methanotrophic bathymodiolid mussels in the Okinawa Trough hydrothermal fields

宮崎 ゆかり<sup>1\*</sup>; 砂村 倫成<sup>1</sup>; 石橋 純一郎<sup>2</sup>; 渡部 裕美<sup>3</sup>; 今野 祐多<sup>3</sup>; 鈴木 庸平<sup>1</sup>

MIYAZAKI, Yukari<sup>1\*</sup>; SUNAMURA, Michinari<sup>1</sup>; ISHIBASHI, Junichiro<sup>2</sup>; WATANABE, Hiromi<sup>3</sup>; KONNO, Uta<sup>3</sup>; SUZUKI, Yohey<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 東京大学理学系研究科, <sup>2</sup> 九州大学大学院理学研究院, <sup>3</sup> 海洋研究開発機構

<sup>1</sup>Graduate School of Science, the University of Tokyo, <sup>2</sup>Graduate School of Science, the University of Kyusyu, <sup>3</sup>JAMSTEC

メタン (CH<sub>4</sub>) は温暖化ガスであり、メタンをエネルギー源とする生物の出現は地球規模での気候変動に与えた可能性が指摘される。堆積物に記録されたメタン酸化菌の活動による同位体組成の軽い有機物から、当時の大気・海洋のメタン濃度を復元できることが期待されている。現在の海洋においてメタンをエネルギーとして生態系が形成される海域は非常に限定的であり、冷湧水域と熱水噴出域が挙げられる。冷湧水域では堆積物中で嫌氣的メタン酸化によってメタンが硫化水素に変換され、同位体組成が軽くない硫酸化の化学合成生物に利用される。一方、熱水噴出域で大量のメタンが放出されるのは大陸縁辺の厚い堆積物を伴う海域で、メタン酸化菌と共生するヒバリガイが重要な一次生産者である。沖縄トラフはメタンに富む多様な熱水活動域が報告されており、メタン濃度に加えて水深や火山活動がシンカイヒバリガイを代表とするメタン酸化に依存した生態系に与える影響を深海環境で観測できる数少ないテクトニックセッティングである。

沖縄トラフにおいて五箇所の熱水噴出域：中部沖縄トラフの南奄西海丘、伊是名海穴、与論海丘及び南部沖縄トラフの鳩間海丘、伊良部海丘で調査を行った。玄武岩質溶岩の露出した伊良部海丘を除き、おおむねどの噴出域でもデイサイトまたは安山岩を覆う厚い堆積物が見られる。与論海丘及び伊良部海丘を除く調査海域でシンカイヒバリガイが優占し、伊良部海丘ではシンカイヒバリガイ類は見られず、代わりに深海熱水性のフジツボ (ネッスイハナカゴ) が優占種であった。与論海丘では大型生物はほとんど見られなかったが、サイズの小さいヒバリガイが1個体だけ産状不明で採取された。

ヒバリガイがほとんど棲息しなかった与論海丘と伊良部海丘では、CH<sub>4</sub>濃度が2-9 μM程度で低かったのに対し、棲息するサイトではCH<sub>4</sub>濃度が~80 μM程度であった。与論海丘とほぼ同じ水深の南奄西ではヒバリガイが棲息したため、水深が主な制約ではないと考えられる。また1個体採取されたため、幼生分散による理由でもなく、メタン濃度が分布を制約していると考えられた。伊良部海丘で見られたフジツボは触手に繊維状の外部共生菌が伴うため、この外部共生菌のエネルギー代謝を分子系統と炭素同位体組成から硫酸化であることを明らかにした。従って、伊良部海丘においてもメタン濃度が低い場合ヒバリガイが棲息しないことが示唆された。以上の結果から、およそ10 μMのCH<sub>4</sub>濃度が軽い同位体組成を伴うメタン酸化に依存した生態系が成立するためのしきい値であり、大気中のメタン濃度の復元に繋がると期待される。

キーワード: 熱水噴出孔, シンカイヒバリガイ, ネッスイハナカゴ, メタン酸化細菌, 沖縄トラフ

Keywords: hydrothermal vent, Bathymodiolus sp., Neoverruca sp., methanotroph, Okinawa Trough

## 微生物活動により生じた水酸化鉄の堆積後に起こる鉄および炭素の循環 Biogeochemical cycles of iron and carbon in biogenic iron-rich sediment

菊池 早希子<sup>1\*</sup>; 牧田 寛子<sup>2</sup>; 今野 祐多<sup>2</sup>; 白石 史人<sup>1</sup>; 高井 研<sup>2</sup>; 高橋 嘉夫<sup>1</sup>  
KIKUCHI, Sakiko<sup>1\*</sup>; MAKITA, Hiroko<sup>2</sup>; KONNO, Uta<sup>2</sup>; SHIRAISHI, Fumito<sup>1</sup>; TAKAI, Ken<sup>2</sup>; TAKAHASHI, Yoshio<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 広島大学理学研究科地球惑星システム学専攻, <sup>2</sup> 海洋研究開発機構

<sup>1</sup>Department of Earth and Planetary Systems Science, Graduate School of Science, Hiroshima University, <sup>2</sup>Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology

Biogenic iron oxides are the mixture of iron oxyhydroxides and organic materials which are produced by the metabolic activities of bacteria. These biogenic iron oxides work not only as adsorbent for various trace elements, but also as a source of iron and carbon for microorganisms. However, there is only little information about the degradation process of biogenic iron oxides and the effect to microbial activities after their sedimentation. Thus, the purpose of our study is to identify the spatial changes of iron species and microbial communities in biogenic iron-rich sediment (10 cm long).

We observed the existence sharp shifts for iron mineral species and microbial communities in the sediment. The dominance of ferrihydrite at the surface sediment (0-2 cm) subsequently turned into goethite and siderite at sediment depth 2-5 cm, corresponding to the iron reduction. However, iron reduction was depleted at depth deeper than 5 cm, as opposed to the remarkable increase of methane concentration. The microbial clone libraries were dominated by iron-oxidizing chemolithoautotrophic bacteria in the sediment 0-2 cm. In contrast, phylotypes represented by iron reducing and fermenting bacteria at 4 cm, and uncultured delta-proteobacteria and methanogenic archaea were recovered at 10 cm depth. These changes of iron mineral species, carbon metabolisms, and microbial communities only within a few centimeter intervals will also couple to the drastic change in cycles of trace element around the biogenic iron-rich sediment.

キーワード: 水酸化鉄, 鉄酸化菌, フェリハイドライト, シデライト, 鉄還元菌, メタン

Keywords: iron oxides, iron-oxidizing bacteria, Ferrihydrite, Siderite, iron-reducing bacteria, methane



## 微生物によるナノ粒子化と微生物-ナノ粒子間相互作用 Interaction of nanoparticles with microorganisms

宇都宮 聡<sup>1\*</sup>; 塩津 弘之<sup>1</sup>; 正木 翔太<sup>1</sup>; ジャン ミンユ<sup>1</sup>; 大貫 敏彦<sup>2</sup>

UTSUNOMIYA, Satoshi<sup>1\*</sup>; SHIOTSU, Hiroyuki<sup>1</sup>; MASAKI, Shota<sup>1</sup>; JIANG, Mingyu<sup>1</sup>; OHNUKI, Toshihiko<sup>2</sup>

<sup>1</sup>九州大学, <sup>2</sup>日本原子力研究開発機構

<sup>1</sup>Kyushu University, <sup>2</sup>JAEA

Nano-mineralization by microorganisms is a key process that can constrain the migration of actinides and REEs. This study demonstrates the REEs accumulation experiments to understand the effect of pH, coexistent REEs and the functional group of cells surfaces on the crystal chemistry of biogenic nanoparticle formation. During the experiment at 25 °C, all REEs were removed from the solution by 24 h at pH 4 and 5, while 50 % of the initial amount remained in the solution at pH 3 after 24 h. The nano-particles at pH 3 had monazite structure, while the particles forming at pH 4 and 5 were amorphous. The REE pattern at 24 h indicated the preferential uptake of LREEs. In case transuranic elements coexist, those elements should be preferentially incorporated into the particles compared to REEs. No cytotoxicity of CeNPs was detected; however, CeNPs induced an excess expression of two proteins: Eno2p and Rps24bp. The released organic substances enhanced anion adsorption and changed surface property of CeNPs. This leads to high colloid stability in solutions. This process is of great importance in the migration of radionuclides in the subsurface environment.

キーワード: 微生物, 希土類, ナノ粒子

Keywords: Nanoparticles, Microorganisms, Rare earth elements

## 石炭層と珪藻岩層における地下微生物によるメタン生成研究と応用展望 Microbial methanogenesis in coal seams and diatomaceous formations: Topics and application prospects

清水了<sup>1\*</sup>  
SHIMIZU, Satoru<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>NOASTEC 財団 幌延地圏環境研究所

<sup>1</sup>Horonobe Research Institute for the Subsurface Environment

### 1. はじめに

様々な地下環境において微生物によるメタン生成が行われている。例えば、本講演の中心的話題の一つである石炭層においては世界各地で微生物起源のメタンが検出されており、既出の総説で紹介されている<sup>1)</sup>。しかし、それら地下環境におけるメタン生成プロセスについては殆どわかっていない。これらを明らかにすることは、人類が地球規模の炭素循環メカニズムを理解しメタンをエネルギー資源としてより有効に活用するために必要である。本講演では、日本のほぼ北端に位置する幌延地域において著者らが行っている石炭層や珪藻岩層のメタン生成プロセスの解明を目指した研究とその応用方法の検討について概説する。

### 2. 石炭層と珪藻岩層のメタン生成微生物

#### (1) 石炭層の地下微生物

著者らが行った研究のうち主に石狩炭田(瀝青炭)<sup>2)</sup>および天北炭田(褐炭)について概説する。調査の結果、石狩炭田夕張地域の垂瀝青炭層(深度 843-907m)から得られた地層水にはメタン生成に関わる微生物の遺伝子が高比率で検出された。遺伝子解析および培養法によって水素と二酸化炭素、酢酸、メタノールなどのメチル化合物からメタンを作る微生物が存在することが明らかになっている。一方、天北炭田からは水素と二酸化炭素、酢酸およびエタノールからメタンを生成する微生物群の培養に成功している。

#### (2) 珪藻岩層の地下微生物

幌延地域の珪藻岩層の地層水には微生物起源のメタンが溶存限界まで含まれている。この地域の珪藻岩層(地下約 300m-600m)の地層水について、どのような微生物が生息しているのか調査を行った結果、メタン菌が非常に高い割合で存在することが明らかになっている<sup>3)</sup>。その内訳は、CO<sub>2</sub> 基質型のメタン菌が卓越していた。著者らは、遺伝子解析により明らかになった優占種のメタン菌の単離<sup>4,5)</sup>にも成功している。これらの幌延の優占種であるメタン菌の生化学的な機能を詳細に研究することにより、地下のメタン生成プロセスの一端を明らかにすることができると思われる。

### 3. 地下でメタンを生成するときのボトルネック解消と石炭層と珪藻岩層のメタン生成ポテンシャル

地下でメタンを生成してエネルギー資源として回収すること(以下、メタン生成ジオバイオリクターとする)は、石炭層を例にとると、炭鉱建設をせずに地下から直接ガスを採取できる点で経済性に優れる。しかし、メタン生成プロセスを加速させエネルギー資源として回収するためには、根源物質からメタン生成微生物が利用可能な物質までの分解プロセスが速度論的にボトルネックとなる。この反応プロセスはいくつかの仮説が提唱されているが、実験的に証明されていない。

我々は、このボトルネック解消に対し、いくつかのアプローチを行っているが、最も有望視しているのが過酸化水素を利用した方法である。過酸化水素と低ランクの石炭を反応させると短時間で石炭質量の数 10% (最大で約 80%) がメタン生成微生物群の利用可能な有機物に変換される<sup>6)</sup>。我々はこの既存技術を応用したメタン生成ジオバイオリクターの検討を進めており、この反応溶液に対してメタン生成微生物群集の添加によるメタン生成に成功している。同様の結果は珪藻岩でも生じるが、有機物含有量が少ないため岩石重量あたりの生成される有機物量は石炭に比べて少ない。しかし、石炭層の層厚数mに比べて珪藻岩の最大層厚 1km 以上を考慮すると、資源としての密度は低い絶対量としては無視できないポテンシャルを有していると考えられる。

#### References)

- 1) Strapoc et al. (2011) *Annu. Rev. Earth Planet Sci.* 39, 617-656.
- 2) Shimizu et al. (2007) *Geobiology* 5, 423-433.
- 3) Shimizu et al. (2006) *Geobiology* 4, 203-213.
- 4) Shimizu et al. (2011) *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.* 61, 2503-2507.
- 5) Shimizu et al. (2013) *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.* 63, 4320-4323.
- 6) Miura et al. (1996) *Energy & Fuels* 10, 1196-1201

キーワード: 天然ガス, 石炭, 珪藻岩, 地下微生物, メタン生成, ジオバイオリクター

Keywords: Methane, Coal, diatomaceous rock, subsurface microorganisms, methanogenesis, Geo-bioreactor

## 表層水圏と堆積物中のヒ素の移動過程 Transportation process of As in surface and shallow ground waters

益田 晴恵<sup>1\*</sup>  
MASUDA, Harue<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> 大阪市立大学  
<sup>1</sup>Osaka City University

ヒ素汚染地下水は 1990 年代以降、世界的な問題であり、多くの研究が進められてきたが、いまだに原因が明確になっていない。表層水中あるいは帯水層堆積物のごく浅層でヒ素を含む鉱物が酸化分解して帯水層堆積物にヒ素を吸着した酸水酸化鉄が形成され、地下水の還元と同時にこれが分解してヒ素が地下水中に溶出すると考える研究者が多い。黒雲母や黄鉄鉱などはヒ素を含む原因鉱物であると指摘されてきたが、実際にこれらの鉱物中にヒ素を確認した研究は多くない。ここでは、表層水中でヒ素が運搬される過程と堆積物中でヒ素が溶出するメカニズムを考察した。

河川水中のヒ素は、溶存するものと懸濁物に吸着して運ばれるものがある。紅河では河川水中の総ヒ素濃度は $\sim 10$ ppb であり、溶存態と懸濁態の割合は紅河では 6 : 4 であった。紅河の河川水にはギブサイトや酸水酸化鉄が多く含まれているが、ヒ素の担体はそれらではなく粘土鉱物であった。一方、ガンジス・ブラマプトラ水系や紅河の河床堆積物中のヒ素濃度は数 $\times 15$ ppm 程度である。泥質堆積物でヒ素濃度が高い傾向はあるが、砂質堆積物でも 10ppm を超える時がある。これらの堆積物中のヒ素の大部分は難溶態物質に含まれており、碎屑性鉱物中に固定されている。私たちはバングラデシュやパキスタンのヒ素汚染地域で緑泥石がヒ素を不純物として含んでいることを明らかにしたが、河川によっては異なる碎屑性鉱物がヒ素の担体であるかもしれない。これらの結果は、表層水中に溶存するヒ素が堆積物中に移動する際には粘土鉱物による吸着濃縮は重要であるが、もっとも重要なヒ素運搬過程は碎屑性粒子の移動であることを示している。

一方、間隙水中のヒ素濃度は酸化還元電位や pH によって、比較的浅い深度で変化する。化学環境の変化には微生物活動が関与していると推定されるが、生物自体がヒ素の溶出に関わっている証拠はない。陸上の地下水帯水層では、酸化により碎屑性粒子の分解が起こる深度でヒ素の間隙水中への溶出と、酸水酸化鉄の形成とそれへのヒ素の吸着が起こる。これは一時的にヒ素を堆積物中に濃縮する反応である。しかし、大部分のヒ素は吸着しない。そのため、この部分がヒ素汚染地下水の出現にもっとも深く関わる反応である。

キーワード: ヒ素汚染地下水, 微生物化学反応, 緑泥石, 針鉄鉱, ギブサイト

Keywords: arsenic contaminated groundwater, microbial geochemical reactio, chlorite, goethite, gibbsite

## 土壌中における有機ヒ素化合物の吸着挙動 Adsorption behavior of organoarsenic compounds in soils

田中 雅人<sup>1\*</sup>; 高橋 嘉夫<sup>1</sup>  
TANAKA, Masato<sup>1\*</sup>; TAKAHASHI, Yoshio<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 広島大学大学院理学研究科

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

The arsenic pollution is a world problem. Natural originated inorganic arsenic compounds are predominant cause of the water-related disease. In addition, anthropogenic originated organoarsenic compounds such as phenylarsonic acid (PAA) and diphenylarsinic acid (DPAA) are also pollution source. For example, DPAA polluted well water caused serious health problems in Kamisu, Japan [1]. These phenyl arsenic compounds are considered as a decomposition product of chemical warfare agents produced during World Wars I and II, and even now such compounds still remain in the ground [2]. Recently, adsorption and mobility of these aromatic arsenic compounds in agricultural soils have been investigated [3]. However, their adsorption mechanisms on soil are still unknown. In general, the adsorption property of chemical compounds influences its migration process in natural environments such as soil-water system. Thus, it is important to understand the adsorption mechanism of the arsenic compounds to predict future fate of them in environment. Recently, we reported adsorption structures of PAA and DPAA on ferrihydrite obtained by X-ray absorption fine structure (XAFS) analysis and quantum chemical calculations [4]. In this study, we conducted As K-edge XAFS measurements for organoarsenic compounds adsorbed on soil, as well as a sequential extraction, to understand their adsorption behavior in the soil. EXAFS analysis suggests that all arsenic compounds in this study adsorbed on Fe or Al (oxyhydr)oxide in the soil mainly regardless of the organic functional groups. This fact indicates that the Fe/Al (oxyhydr)oxide can control the mobility of organoarsenic compounds in the ground.

### References:

- [1] Hanaoka S, Nagasawa E, Nomura K, Yamazawa M and Ishizaki M 2005 *Appl. Organometal. Chem.* 19 265.
- [2] Wang A, Li S, Teng Y, Liu W, Wu L, Zhang H, Huang Y, Luo Y and Christie P 2013 *J. Environ. Sci.* 25 1172.
- [3] Maejima Y, Murano H, Iwafune T, Arai T and Baba K 2011 *Soil Sci. Plant Nutr.* 57 429.
- [4] Tanaka M, Togo Y S, Yamaguchi N and Takahashi Y 2014 *J Colloid Interface Sci.*, 415, 13.

キーワード: 土壌, 吸着, X線吸収微細構造, 有機ヒ素  
Keywords: soil, adsorption, XAFS, organoarsenic