

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^{1*}; 関根 康人²; ラッセル マイケル³; 高井 研¹
SHIBUYA, Takazo^{1*}; SEKINE, Yasuhito²; RUSSELL, Michael³; TAKAI, Ken¹

¹ 海洋研究開発機構, ² 東京大学, ³ ジェット推進研究所
¹JAMSTEC, ²University of Tokyo, ³Jet 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-NaHCO₃ 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 CO₂ and H₂ 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 CO₂-H₂ 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 H₂-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 H₂-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.

U05-02

会場:419

時間:4月30日 09:30-09:45

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^{1*}; 高瀬 篤志¹; 古川 善博²; 掛川 武²; 小林 敬道³
SEKINE, Toshimori^{1*}; TAKASE, Atsushi¹; FURUKAWA, Yoshihiro²; KAKEGAWA, Takeshi²; KOBAYASHI, Takamichi³

¹ 広島大学, ² 東北大学, ³ 物質・材料研究機構

¹Hiroshima University, ²Tohoku University, ³National 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^{1*}; 掛川 武²

OHTOMO, Yoko^{1*}; KAKEGAWA, Takeshi²

¹ 海洋研究開発機構高知コア研究所, ² 東北大学

¹Kochi Institute for Core Sample Research, JAMSTEC, ²Graduate 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, ¹³C-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, ¹³C-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 ¹³C-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^{1*}; 掛川 武¹
KAWAI, Shohji^{1*}; KAKEGAWA, Takeshi¹

¹ 東北大学大学院理学研究科地学専攻

¹ 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の特徴を見出す、(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^{1*}; 田中 雅人¹; 谷水 雅治²; 高橋 嘉夫¹
NAKADA, Ryoichi^{1*}; TANAKA, Masato¹; TANIMIZU, Masaharu²; TAKAHASHI, Yoshio¹

¹ 広島大学大学院理学研究科, ² 海洋研究開発機構高知コア研究所

¹Department of Earth and Planetary Systems Science, Graduate School of Science, Hiroshima University, ²Kochi 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)₄, and (iii) adsorption of Ce³⁺ 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 O₂ gas in the same CeCl₃ 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 CeCl₃ 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 $\delta\text{-MnO}_2$ 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 $\delta\text{-MnO}_2$, 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^{1*}; 遠藤 美朗¹; 三島 郁¹; ダニエラチェ セバスチアン⁴
UENO, Yuichiro^{1*}; ENDO, Yoshiaki¹; MISHIMA, Kaoru¹; DANIELACHE, Sebastian⁴

¹ 東京工業大学地球惑星科学専攻, ² 東京工業大学地球生命研究所, ³ 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, ⁴ 上智大学理工学研究科

¹Department of Earth and Planetary Sciences, Tokyo Institute of Technology, ²Earth-Life Science Institute (ELSI), Tokyo Institute of Technology, ³Precambrian Ecosystems Laboratory, JAMSTEC, ⁴Faculty 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 SO₂, 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 SO₂ 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 SO₂ 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) SO₂ partial pressure and (2) amount of reducing gas (H₂, CH₄ 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 SO₂ emission and concentration of reducing gasses under the O₂-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^{1*}; 上野 雄一郎³; シモンチニ エウジェニオ²
DANIELACHE, Sebastian^{1*}; UENO, Yuichiro³; SIMONCINI, Eugenio²

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

¹Sophia University, Faculty of Science & Technology, Department of Materials and Life Sciences, ²INAF, Astrophysical Observatory of Arcetri, Italy., ³Earth & Planetary Sciences, Tokyo Institute of Technology, ⁴Earth-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 SO₂ 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^{1*}; 村上 隆¹

KANZAKI, Yoshiki^{1*}; MURAKAMI, Takashi¹

¹ 東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻

¹Department of Earth and Planetary Science, Graduate School of Science, University of Tokyo

Silicate weathering is a major sink of atmospheric CO₂. Because CO₂ is an important greenhouse gas, silicate weathering regulates not only the partial pressure of atmospheric CO₂ (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 CO₂ ($\Delta H^*_{\text{CO}_2}$) 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 $\Delta H^*_{\text{CO}_2}$. 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 $\Delta H^*_{\text{CO}_2}$.

Based on the F_{CO_2} - T - $\Delta H^*_{\text{CO}_2}$ relationship and the greenhouse effects of atmospheric CO₂ 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 $P_{\text{CO}_2} > \sim 10^{-0.5}$ atm, the feedback is negative and independent of P_{CO_2} and surface temperature. On the other hand, when $P_{\text{CO}_2} < \sim 10^{-0.5}$ 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 $P_{\text{CO}_2} < \sim 10^{-0.5}$ atm and $T > \sim 30$ °C are unstable, and immediately change, with a slight change in P_{CO_2} , to either the conditions of $P_{\text{CO}_2} > \sim 10^{-0.5}$ atm or those of $P_{\text{CO}_2} < \sim 10^{-0.5}$ atm and $T < \sim 30$ °C. When $P_{\text{CO}_2} < \sim 10^{-0.5}$ 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^{1*}; SATO, Tsutomu¹; OTAKE, Tsubasa¹
FRANCISCO, Paul clarence^{1*}; SATO, Tsutomu¹; OTAKE, Tsubasa¹

¹Graduate School of Engineering, Hokkaido University

¹Graduate 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°C to 90°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 Si/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^{1*}; 小沼 一雄²; 山崎 淳司¹
SUGIURA, Yuki^{1*}; ONUMA, Kazuo²; YAMAZAKI, Astushi¹

¹ 早稲田大学創造理工学研究科地球・環境資源理工学専攻, ² 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
¹Department of Creative Science and Technology, Waseda University, ²National 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 PO₄ は、 μ 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ことを示した。この理由として、ACC 中に取り込まれた PO₄ 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、PO₄ 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 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。PO₄ 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 μ M の間で調節した。

UV/Vis 吸光スペクトルは、PO₄ 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、PO₄ イオンの濃度が增大していくにつれ、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、PO₄ イオン濃度が增大するにつれて、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、PO₄ 濃度が增大するにつれて、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。

PO₄ 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 μ M スケールの PO₄ 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 PO₄ 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 PO₄ 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^{1*}; 益田 千聖¹; 増永 幸²; 江藤 真由美²; 渡邊 公一郎¹; 横山 拓史²

YONEZU, Kotaro^{1*}; MASUDA, Chisato¹; MASUNAGA, Sachi²; ETOU, Mayumi²; WATANABE, Koichiro¹; YOKOYAMA, Takushi²

¹九州大学・工・地球資源, ²九州大学・理・化学

¹Dept. of Earth Resources Engineering, Kyushu Univ., ²Dept. 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

U05-12

会場:419

時間:4月30日 14:15-14:45

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

鈴木 庸平^{1*}

SUZUKI, Yohey^{1*}

¹ 東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻

¹Department 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^{1*}; 木村 浩之¹
SATO, Yu^{1*}; KIMURA, Hiroyuki¹

¹ 静岡大学大学院理学研究科

¹ 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示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、低い 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^{1*}; 砂村 倫成¹; 石橋 純一郎²; 渡部 裕美³; 今野 祐多³; 鈴木 庸平¹

MIYAZAKI, Yukari^{1*}; SUNAMURA, Michinari¹; ISHIBASHI, Junichiro²; WATANABE, Hiromi³; KONNO, Uta³; SUZUKI, Yohey¹

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

¹Graduate School of Science, the University of Tokyo, ²Graduate School of Science, the University of Kyusyu, ³JAMSTEC

メタン (CH₄) 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関与し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、CH₄ 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 CH₄ 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。また一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察された。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こと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 CH₄ 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^{1*}; 牧田 寛子²; 今野 祐多²; 白石 史人¹; 高井 研²; 高橋 嘉夫¹
KIKUCHI, Sakiko^{1*}; MAKITA, Hiroko²; KONNO, Uta²; SHIRAISHI, Fumito¹; TAKAI, Ken²; TAKAHASHI, Yoshio¹

¹ 広島大学理学研究科地球惑星システム学専攻, ² 海洋研究開発機構

¹Department of Earth and Planetary Systems Science, Graduate School of Science, Hiroshima University, ²Japan 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^{1*}; 塩津 弘之¹; 正木 翔太¹; ジャン ミンユ¹; 大貫 敏彦²

UTSUNOMIYA, Satoshi^{1*}; SHIOTSU, Hiroyuki¹; MASAKI, Shota¹; JIANG, Mingyu¹; OHNUKI, Toshihiko²

¹九州大学, ²日本原子力研究開発機構

¹Kyushu University, ²JAEA

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^{1*}

SHIMIZU, Satoru^{1*}

¹NOASTEC 財団 幌延地圏環境研究所

¹Horonobe 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¹⁾。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や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)²⁾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³⁾。その内訳は、CO₂ 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^{4,5)}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考えられる。

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アクターとする)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⁶⁾。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ア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, ジオバイオリアクター

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^{1*}
MASUDA, Harue^{1*}

¹ 大阪市立大学
¹ 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~10ppb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~15ppm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 reaction, chlorite, goethite, gibbsite

土壌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^{1*}; 高橋 嘉夫¹
TANAKA, Masato^{1*}; TAKAHASHI, Yoshio¹

¹ 広島大学大学院理学研究科

¹ 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

U05-P01

会場:3 階ポスター会場

時間:4 月 30 日 18:15-19:30

初期海洋中のグリシン重合体からの隕石衝突生成物 Impact-induced products from glycine polymers in early Earth's oceans

関根 利守^{1*}; 香月 勇人¹; 杉村 康輔¹; 小林 敬道²
SEKINE, Toshimori^{1*}; KATSUKI, Yuto¹; SUGUMURA, Kousuke¹; KOBAYASHI, Takamichi²

¹ 広島大学, ² 物質・材料研究機構

¹Hiroshima University, ²National Institute for Materials Science

± 初期海洋中のグリシン多量体が隕石衝突でどう変化するかを検討する目的で、グリシン 2?4 量体が衝撃波を受けた時の生成物に関する実験結果を発表する。

キーワード: 初期海洋中のグリシン重合体, 隕石衝突生成物

Keywords: Glycine polymers in early Earth's oceans, Impact-induced products

グリシン重合化に及ぼす鉱物種の影響 Effect of mineral species on the glycine polymerization

大西 浩之^{1*}; 北台 紀夫²; 福士 圭介³
ONISHI, Hiroyuki^{1*}; KITADAI, Norio²; FUKUSHI, Keisuke³

¹ 金沢大学自然システム学類, ² 東京工業大学地球生命研究所, ³ 金沢大学環日本海域環境研究センター

¹Department of Nature System, Kanazawa Univ., ²Earth Life Science Institute, Tokyokogyo Univ., ³Inst Nature and Environmental Technology, Sci., Kanazawa Univ.

地球上の生命の主要な構成物質であるタンパク質は、アミノ酸の脱水縮重合により生成する。最初の生命の誕生において、アミノ酸の重合化は必要不可欠であり、地球表層環境におけるアミノ酸重合化プロセスの理解は生命の起源の解明にとって重要である。アミノ酸の重合化は地球表層の条件下において進みづらいことが知られており、初期地球環境におけるアミノ酸重合がどのようにおこったのかは大きなミステリーとなっている (Zaia et al., 2004)。

これまで地球初期環境を模擬した多くのアミノ酸重合実験が行われてきたが、鉱物を媒介させた実験が注目されている。そのなかで、主流となっている実験方法の一つはアミノ酸溶液と鉱物粉末を混合し、乾燥条件で固体アミノ酸の重合化を促す方法である (e.g., Bujdak and Rode, 1997a)。Bujdak and Rode, (1997b) では Quartz と Alumina を用いた固体アミノ酸重合実験から、Alumina の方が Quartz よりもアラニン重合化を促進していることを確認し、アミノ酸の重合には鉱物種の影響が大きいことを示唆している。しかし、鉱物の有するどのような機能がアミノ酸重合化に影響を与えるのかは未だ分かっていない。Bujdak and Rode, (1997b) 以来これまでに様々な鉱物種についてアミノ酸重合化模擬実験が行われてきているが、先行研究の間では実験条件が統一されておらず、鉱物毎のアミノ酸重合化促進効果の比較ができない。そこで本研究では様々な鉱物 (Rutile, Anatase, Amorphous silica, Quartz, γ -Al₂O₃, Corundum, Hematite, Magnetite, Forsterite) に対し統一された条件でアミノ酸重合化実験を行い、アミノ酸重合化を促進する要因を探ることを目的にした。

キーワード: アミノ酸, 重合, 鉱物

Keywords: amino acid, polymerization, mineral

超塩基性岩－水相互作用における水素生成に対する鉱物の役割

Role of minerals for hydrogen generation in the interaction between ultramafic rocks and water

福原 直基^{1*}; 佐藤 努¹; 大竹 翼¹

FUKUHARA, Naoki^{1*}; SATO, Tsutomu¹; OTAKE, Tsubasa¹

¹ 北海道大学大学院工学院環境循環システム専攻環境地質学研究室

¹Laboratory of Environmental Geology, Hokkaido university, Graduate School of Engineering, Hokkaido U

Hydrogen generation by high temperature serpentinization is understood as hydration of mafic and ultramafic rocks, owing to the oxidation of reduced iron present in the olivine or pyroxene. On the other hand, in the Oman Ophiolite and Lost City Hydrothermal Field (LCHF) in the Mid-Atlantic Ridge, hydrogen is generated via low temperature serpentinization. Moreover, previous experimental study shown generating hydrogen at low temperatures (<100 degrees C). However, since even the rate of hydrogen generation by high temperature serpentinization is slow, the mechanism of hydrogen generation by low temperature in short period is yet to be explained. Therefore, the objective of this study is to clarify the mechanism of hydrogen generation via low temperature serpentinization for a short period. Batch experiments were conducted at 30 degrees C, 60 degrees C and 90 degrees C using minerals which constitute ultramafic rocks (olivine, Magnetite, Fe-Ni alloy), and serpentinite. Samples were taken after various reaction times (3h, 6h, 12h, 24h, and 1week). Liquid samples were analyzed by ICP-AES, ion chromatography, UV-Vis, pH, and ORP. Mineral phase changes in the solid samples were characterized by TG-DTA, SEM-EDX and XRD. The concentration of hydrogen gas was determined by GC-RGD.

Hydrogen generation was observed in all samples. Highest concentration of hydrogen gas was observed in the experiment using Fe-Ni alloy. In the experiment using Fe-Ni alloy, apparent surface change was not observed at the surface of Fe-Ni alloy. Therefore, hydrogen gas was generated by catalysis of Fe-Ni. The generation of hydrogen gas by this catalysis would be higher than that of generated hydrogen accomplished by the dissolution of olivine, which is the dominant mineral in the ultramafic rocks.

In this study, the hydrogen generation was confirmed at a temperature of less than 90 degrees C. The hydrogen generation process is catalyzed by Fe-Ni alloys or magnetite present in secondary minerals by serpentinization.

南アフリカ・バーバトン地域に産出する約 32 億年前の縞状鉄鉱層におけるクロム濃集の空間的広がり Spatial distribution of chromium enrichment in 3.2 Ga Moodies BIF, Barberton Greenstone Belt, South Africa

石川 宏^{1*}; 大竹 翼¹; 川井 祥二²; 佐藤 努¹; 掛川 武²
ISHIKAWA, Ko^{1*}; OTAKE, Tsubasa¹; KAWAI, Shohji²; SATO, Tsutomu¹; KAKEGAWA, Takeshi²

¹ 北海道大学大学院工学研究院 環境循環システム部門, ² 東北大学大学院理学研究科 地学専攻

¹Division of Sustainable Resource Engineering, Graduate School of Engineering, Hokkaido University, K, ²Department of Earth Science, Graduate School of Science, Tohoku University, Aoba 6-3, Aoba-ku, Senda

化学堆積岩である縞状鉄鉱層の微量元素組成から初期地球表層環境の推定する研究が行われている。例えば、24.8 億年前に形成された縞状鉄鉱層中にみられる高い Cr/Ti は大気酸素濃度上昇に伴って硫化物の酸化的風化により生じた酸性環境下で Cr が化学的に供給されたためであるとされている。しかしながら、これまで大古代の堆積岩に関する研究は深海域に限られていたが、浅海域で形成した南アフリカ・バーバトン地域の Moodies 層群に産出する 32 億年前の縞状鉄鉱層においても化学的供給によるクロム濃集が発見された。この発見は、32 億年に浅海域において酸化的環境が存在していたことを示唆している。しかしながら、この縞状鉄鉱層中のクロム濃集は一露頭及び一鉱山試料において確認されたものであり、どの程度クロム濃集が空間的広がりを持つ十分な調査はなされていない。そこで、本研究は Moodies 層群の新たな露頭における堆積環境を明らかにし、縞状鉄鉱層のクロム濃集を調べることを目的とした。

バーバトンから北に 10km ほどに位置する Eureka syncline にある新たな露頭において調査を行った。新たな露頭で発見した縞状鉄鉱層は礫岩質珪岩の下位に存在し、先行研究である Moodies Hills block において発見された縞状鉄鉱層と同時代に堆積したものであることが確認された。先行研究の縞状鉄鉱層は層厚 22m であり、上位に層厚 122m のシルト質砂岩と砂岩が堆積していた一方、本研究の縞状鉄鉱層は層厚 36m であり、上位に層厚 103m の硬砂岩とシルト質砂岩が堆積していた。顕微鏡観察から、縞状鉄鉱層が微細な石英と赤鉄鉱 ($15 \mu\text{m}$) からなる赤色層と粒径の大きな磁鉄鉱 ($50 \mu\text{m}$) からなる黒色層から構成され、典型的な酸化物型の縞状鉄鉱層であることが確認された。Cr のホスト鉱物であるクロム鉄鉱は碎屑性堆積岩 (シルト質砂岩)、縞状鉄鉱層ともに確認できた。縞状鉄鉱層中のクロム鉄鉱は、先行研究同様に磁鉄鉱中に内包され存在していた。観察されたクロム鉄鉱は FE-EPMA を用いて定量分析を行った。碎屑性堆積岩と縞状鉄鉱層の試料による差はみられず、いずれも高 Cr# (0.76~0.89) と低 Mg# (0.001~0.01) を持っていた。XRF による全岩組成分析の結果、Cr/Ti についても両者に違いはみられず、本件研究における縞状鉄鉱層中には、先行研究でみられたクロム濃集は確認できなかった。この理由については (1) 分析手法の違いによるもの (2) 堆積環境の違いによるもの可能性として考えられる。(1) について、先行研究では酸溶解後、ICP-MS により全岩組成分析を行っているが、本研究では XRF によるため、Ti の検出限界値に 3 桁の違いがある。したがって、一部試料において Ti が検出限界値以下であったため、Cr/Ti について正當に評価できていない可能性が考えられる。あるいは (2) 本研究の縞状鉄鉱層は先行研究よりも深い場で堆積した可能性が考えられ、このことは浅海域においても特に浅い場にのみ酸化的環境が広がっていたことを示唆している。

キーワード: 縞状鉄鉱層, クロム, クロム鉄鉱, バーバトン緑色岩体, 初期地球表層環境

Keywords: Banded Iron Formation, chromium, chromite, Barberton Greenstone Belt, surface environments on early Earth

カナダオンタリオ州、ガンフrint層 (19 億年前) 中の初生鉱物と続成作用による変化 Change by a diagenesis of first minerals in 1.9 Ga sedimentary rocks of the Gunflint Formation

二階堂 映美^{1*}; 掛川 武¹
NIKAIDO, Emi^{1*}; KAKEGAWA, Takeshi¹

¹ 東北大学大学院理学研究科

¹ Graduate School of Science, Tohoku University

Some microfossils in the 1.9 Ga Gunflint Formation show clear morphology of aerobic microorganisms. However, carbon isotope compositions of microfossils and other geochemical characteristics suggest the activity of anaerobic microorganisms in the same rock sample. This leads to the skepticism if the 1.9 Ga surface ocean environments were essentially anoxic and oxic environments were very limited.

In order to examine if oxic world were more common or anoxic world were more common, shallow water sedimentary rocks were collected from Kakabeka (the bottom of the Gunflint) and Telly Fox (the top of the Gunflint) areas. The following features were found in the present study. (1) Chemistry of carbonate change into either Fe-rich or Mg-rich from calcite during diagenesis. Fe-rich feature is only found at the bottom of the Gunflint Formation, suggesting wide injection of reduced fluids in sediments. (2) Carbon isotope compositions were similar to cyanobacteria value, and feature of anaerobic bacteria were not detected. This suggests that previous report of carbon isotope compositions of anaerobic bacteria was limited in a few places and not widespread in the Gunflint Formation. Therefore, aerobic microorganism was the major life forms. (3) Sulfur isotope compositions of pyrite range from -2 to +15 per mil, suggesting closed system sulfate reduction. The closed system was most likely isolated oxic seawater from anoxic sediments, probably high sedimentation of SiO₂ and CaCO₃. In addition, isolated sediments were anaerobic bacterial world, where organic matter from the oxic world was largely consumed.

キーワード: 続成作用, 酸化的環境, 還元的環境, 閉じた系
Keywords: diagenesis, oxic, anoxic, closed system

全球凍結後に見られるリン酸塩ストロマトライトの成因 Origin of phosphate stromatolite formed after the snowball Earth

白石 史人^{1*}; 奥村 知世²; 高島 千鶴³; 狩野 彰宏⁴

SHIRAISHI, Fumito^{1*}; OKUMURA, Tomoyo²; TAKASHIMA, Chizuru³; KANO, Akihiro⁴

¹ 広島大・理・地球惑星, ² 海洋研究開発機構, ³ 佐賀大・文化教育・環境基礎, ⁴ 九州大・比文・地球変動

¹Hiroshima University, ²JAMSTEC, ³Saga University, ⁴Kyushu University

ブラジル・バイア州イレセー近郊には、新原生代に起きた全球凍結前後の地層が分布している。そのうちの一つ、サリトレ層ではキャップカーボネートの上位にリン酸塩（アパタイト）からなる特異なストロマトライトが見られる。ストロマトライトは密集した柱状形態を示し、スランプ褶曲した層状ドロマイト中に産する。ストロマトライトと層状ドロマイトの関係は、一部で漸移的であるものの、多くの場合はシャープな境界をもつ。ストロマトライトには様々な形態の微化石が含まれている。特に多く産出するのは、直径 5~10 μm 、長さ~300 μm 程度のフィラメント状微化石であり、その形態はシアノバクテリアに類似している。このことから、リン酸塩ストロマトライトの形成にはシアノバクテリアなどの光合成微生物が関与していたと考えられる。

そこで、微生物の光合成がアパタイトの沈殿に与える影響を明らかにするため、200 μM の CO_2 を海水から除去した時のアパタイト飽和度を Phreeqc によって計算した。その結果、溶存リン濃度が 1 μM 程度あれば、アパタイトの飽和度は光合成によって著しく高められることが明らかになった。一方、炭酸カルシウムの飽和度も光合成によって同時に高められるが、アパタイト飽和度に比べるとその影響は相対的に小さい。その結果、微生物の光合成によってアパタイトが優先的に沈殿し、リン酸塩ストロマトライトが形成すると考えられる。

現在の海水表層（有光層）では、溶存リンは植物プランクトンによって消費しつくされている。ゆえに溶存リン濃度は表層で極めて低く、深層（水深~1000 m）でも数 μM 程度しかない。サリトレ層の堆積当時においても、海水表層については現在と同様の状況であったと考えられるが、深層については全球凍結後のために溶存リン濃度が現在よりもかなり高かったことが予想される。そのような深層水がシアノバクテリアマットの発達する浅海域に湧昇・流入すれば、数 μM 程度の溶存リン濃度上昇にも鋭敏に反応して、リン酸塩ストロマトライトが形成されただろう。

秋田県北鹿地域にみられる黒鉱床形成後に堆積した鉄・マンガン堆積岩に記録された大きな鉄の同位体分別
Large Fe isotope fractionations in ferruginous sedimentary rocks above Kuroko deposits in the Hokuroku district

鈴木 陵平^{1*}; 大竹 翼¹; 山田 亮一²; 申 基澈³; 昆 慶明⁴; 米田 哲郎¹; 佐藤 努¹
SUZUKI, Ryohei^{1*}; TSUBASA, Otake¹; YAMADA, Ryoichi²; SHIN, Ki-cheoul³; KON, Yoshiaki⁴; YONEDA, Tetsuro¹; SATO, Tsutomu¹

¹ 北海道大学大学院工学院環境循環システム専攻, ² 東北大学理学研究科, ³ 総合地球環境学研究所, ⁴ 独立行政法人産業技術総合研究所

¹Laboratory of Environmental Geology, Graduate School of Engineering, Hokkaido University, ²Tohoku Univ., ³Research Institute for Humanity and Nature, ⁴National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

The Hokuroku district in Akita Prefecture, Japan, hosts many large volcanogenic massive sulfide (VMS) deposits called Kuroko deposits formed around 15.3 million years ago by ancient submarine hydrothermal activity. VMS deposits were formed by the precipitation of metals from hydrothermal fluids and could have contacted with seawater in geological timescales. Because they are composed of sulfide minerals that are stable in a reducing environment, such as pyrite and chalcopyrite, an anoxic environment in the Hokuroku basin may play an important role in the preservation of the sulfide ores containing valuable metals in Kuroko deposits. However, geochemical evidence of such an environment occurring in Hokuroku district is currently lacking. Therefore, objective of this study is to investigate the distribution of REEs and the variation of Fe isotope compositions in the Fe-Mn-rich sedimentary rocks associated with VMS deposits in the Hokuroku district to understand the depositional environments and ancient sea-floor hydrothermal systems in the Hokuroku basin. Sedimentary rock samples obtained from both outcrops and mines in the Hokuroku district include ferruginous cherts occurring directly on or above a Kuroko deposit, manganese-rich siliceous mudstone, and amber in mudstone or tuff. Samples were analyzed by XRD, petrography, and SEM-EDS for mineralogy, by XRF and LA-ICPMS for chemical composition and MC-ICPMS for iron isotope composition ($\delta^{56}\text{Fe}(\text{‰}) = 1000 \times [({}^{56}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe})_{\text{sample}} / ({}^{56}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe})_{\text{IRMM-14}} - 1]$).

The results of these analyses show the $\delta^{56}\text{Fe}$ values of mine samples occurring directly on and above Kuroko deposits were -1.5 to 0.5 ‰. These values are largely fractionated from $\delta^{56}\text{Fe}$ value that is similar with igneous rock's $\delta^{56}\text{Fe}$. Iron isotopic fractionation occurs when ferrioxide precipitate part of the bivalent iron present in the reservoir. These values are largely fractionated from the $\delta^{56}\text{Fe}$ value of the standard (i.e., 0 ‰), which is a similar to that of igneous rocks. The samples that have a large negative value also bears negative Ce anomaly. These signatures indicate that partial oxidation of dissolved ferrous iron occurred by mixing ferrous iron-bearing anoxic water with oxygen-bearing seawater, and therefore that the sea-floor of the Hokuroku Basin was anoxic. On the other hand, $\delta^{56}\text{Fe}$ values of chemical sedimentary rocks formed during 2-3 Ma after Kuroko deposits formed ranges from -0.8 to -0.3 ‰. These values are similar to that of dissolved ferrous ion in a modern sea-floor hydrothermal fluid. Therefore, the $\delta^{56}\text{Fe}$ values of the samples indicate near complete oxidation of dissolved ferrous iron in an oxic environment. Therefore, the results of this Fe isotope study suggest that the depositional environment in the Hokuroku basin shifted from anoxic to oxic after the formation of Kuroko deposit.

Keywords: iron isotope, rare earth pattern, anoxic environment, Volcanogenic massive sulfide, hydrothermal system

秋田県奥奥八九郎温泉に産する炭酸塩・鉄・シリカ鉱物の SEM および TEM による観察 SEM and TEM observations of carbonate, Fe-oxide and silica minerals in Okuoku-hachikuro hot spring, Akita Prefecture

寺島 昇吾^{1*}; 掛川 武¹
TERAJIMA, Shogo^{1*}; KAKEGAWA, Takeshi¹

¹ 東北大学大学院理学研究科地学専攻

¹ Graduate School of Science, Tohoku University

Recent studies of biomineralization mainly treated biominerals produced by evolved life. It is uncertain if primordial microbes are capable to precipitate biominerals. If biomineralization by early life is well documented, it will help to understand the Precambrian environments more in details.

Abundant carbonates are precipitating at Okuoku-hachikuro hot spring, located in Kosaka, Akita Prefecture, Japan. We collected sinters, soft to solidified sediments and microbial mats. Then, those constituents were observed using field emission-scanning electron microscopy (FE-SEM). Minerals around microbial sheath were also observed by transmitted electron microscopy (TEM). Analyses of X-ray diffraction, pH, DO, dissolved amino acids, carbon isotope compositions and chlorophyll compositions were also performed.

Hot spring water does not contain appreciable amounts of dissolved oxygen, but Fe-oxides immediately precipitated after discharge. Chlorophyll analyses indicate no presence of anoxygenic photosynthesizing bacteria. These results suggest that Fe were precipitated by Fe-oxidizing bacteria dominantly, supported by SEM observation of characteristic morphology of the sheath. Cyanobacteria become more dominant in the distance.

Most samples contain radial aggregates of needle-shape aragonite. Such morphology was found in bubble in the "first" discharging fluid. Each needle in radial aggregates seems to be bigger depending on a distance from the discharging point. Aggregates of coarser and random orientated needles of aragonite are found in lower stream zone, where evaporation and cooling of hot spring water are more visible. Because of no systematic correlation to biological activities (microbial mat, amino acid, organic carbon, etc.) to those morphological changes, all aragonites are formed inorganically. On the other hand, Fe-oxide covering sheath are found locally. Using dilute hydrochloric acid etching, Fe-oxide is observed clearly, especially in zone 1. It has 3 morphological types: sheath-like, agglomerated and needle in radial aggregates. It is noteworthy that Fe-oxides never grow in large crystals. This can possibly because microbial activities or organic molecules may prohibit the growth of Fe-oxides. Furthermore Si was detected in Fe-oxide. This result suggests that Fe-oxide probably adsorbs amorphous silica selectively. Such unique morphology may help to interpret the origin of hematite in Precambrian banded iron formations.

キーワード: アラゴナイト, 鉄酸化物, 鉄酸化菌, SEM, TEM
Keywords: aragonite, Fe-oxide, Fe-oxidizing bacteria, SEM, TEM

硫黄酸化細菌とシアノバクテリアの関わる温泉成ストロマトライトの縞組織形成プロセス

Microbial processes forming lamination in hot spring stromatolites by sulfur oxidizing bacteria and cyanobacteria.

奥村 知世^{1*}; 高島 千鶴²; 平野 未沙²; 狩野 彰宏³
OKUMURA, Tomoyo^{1*}; TAKASHIMA, Chizuru²; HIRANO, Misa²; KANO, Akihiro³

¹ 独立行政法人海洋研究開発機構, ² 佐賀大学・文化教育, ³ 九州大学・比文
¹JAMSTEC, ²Faculty of Culture and Education, Saga Univ., ³SCS, Kyushu Univ.

二酸化炭素とカルシウムイオンに富む温泉水から沈殿する炭酸塩堆積物（トラバーチン）には、一般的にサブミリメートルオーダーの縞組織が発達し、太古のストロマトライトと組織・成分ともに酷似している。近年、水温が 55 度以下の硫化物に乏しいトラバーチン堆積場では、シアノバクテリアまたは従属栄養細菌のバイオフィルムの成長が日周期で起こり、無機的に沈殿する結晶の成長を阻害することで、縞が形成されることが確認された(1,2)。しかし、より高温で硫化物に富むトラバーチン堆積場では、縞組織は一般的でなくなり(3)、上述の微生物-鉱物相互作用プロセスが生じなくなるものと予測される。本研究では、高温で硫化物に富むインドネシアスマトラ島北部の Sipoholon 温泉において、縞組織が発達する地球微生物学的条件を探索する。

Sipoholon 温泉は、世界最大のカルデラ湖であるトバ湖の南部 Tarutung 地域で湧出する多数の温泉の中で、トラバーチンが最も活発に堆積する温泉である。調査地は、約 5 万 km² にわたってトラバーチンが発達し、人為的影響の少ないエリア A、採石場内のエリア B、温泉施設に隣接するエリア C の 3 つに分けられる。全てのエリアでは、湯元付近で、硫黄芝や淡黄色の硫黄を含む縞を持たない堆積物が、中流から下流にかけて白色の縞をもつ堆積物が形成されていた。白色のトラバーチンの表面の色は、水温に応じて変化しており、55 度付近ではピンク色を、50 度以下では緑色を呈していた。緑色の試料では、針状結晶が密集した明色層とバイオフィルムと細粒結晶構成される孔隙質な暗色層が 0.5-1.0 mm の間隔で繰り返すことで縞が形成されていた。一方、ピンク色の試料では、明色層と暗色層の境界は不明瞭であった。

エリア C において、温泉水と緑色・ピンク色のトラバーチンを 48 時間、4 時間おきにサンプリングを行った結果、2 つとも暗色層が昼間に、明色層が夜間に形成されていることを確認した。湯元及びトラバーチンが発達する地点において、流量、pH、アルカリ度、カルシウムイオン濃度は昼と夜でほぼ一定であった。溶存酸素濃度は、湯元では期間を通して一定であったが、堆積地点では昼間に高く、夜間に低い値をとっていた。2 色の試料の 16S rRNA 遺伝子の系統解析を行ったところ、微生物の群集組成は両試料で似通っており、偏性化学栄養性の硫黄酸化細菌が卓越していた。ただし、緑色の試料でシアノバクテリアとクロロフレクサス等の光合成細菌がより多様であった。蛍光顕微鏡で光合成細菌の分布を観察した結果、緑色の試料では昼間の暗色層に、ピンク色の試料では縞とは無関係に、表面付近で疎らに分布していた。

以上の結果から、緑色の試料では、従来の報告と同様に、光合成細菌が日周期でトラバーチン表面にバイオフィルムを形成することで縞を形成することがわかった。一方、ピンク色の試料では、光合成によって生成された酸素が増加する昼間に、硫黄酸化細菌を主体とするバイオフィルムが発達することで縞が形成される。これは日輪形成における新たな微生物プロセスである。ピンク色の試料の縞が不明瞭なのは、縞を形成する化学合成細菌を主体とするバイオフィルムの生育が、酸素の供給という外的要因でコントロールされるためであると考えられる。この新規のプロセスは、酸素に乏しく硫化物に富む太古海洋で生じうる、ストロマトライトを形成する微生物プロセスの一つである可能性がある。

[引用文献]

- (1) Takashima, C. and Kano, A. (2008) *Sedimentary Geology*, 208, 114-119.
- (2) Okumura, T., Takashima, C., Shiraishi, F., Nishida, S., Kano, A. (2013) *Geomicrobiology Journal*, 30, 910-927.
- (3) Fouke, B.W., Farmer, J.D., Des Marais, D.J., Pratt, L., Sturchio, N.C., Burns, P.C., Discipulo, M.K. (2000) *Journal of Sedimentary Research*, 70, 565-585.

キーワード: トラバーチン, 縞組織, ストロマトライト, シアノバクテリア, 硫黄酸化細菌

Keywords: travertine, lamination, stromatolite, cyanobacteria, sulfur-oxidizing bacteria

シアノバクテリア細胞の加熱実験：脂肪族炭化水素の熱変化に対するシリカと埋包の影響

Influences of silica and embedding on thermal alteration of aliphatic hydrocarbons in cyanobacteria as evaluated by FTIR

伊規須 素子^{1*}; 横山 正²; 上野 雄一郎³; 中嶋 悟²; 丸山 茂徳³

IGISU, Motoko^{1*}; YOKOYAMA, Tadashi²; UENO, Yuichiro³; NAKASHIMA, Satoru²; MARUYAMA, Shigenori³

¹ 海洋研究開発機構, ² 大阪大学, ³ 東京工業大学

¹JAMSTEC, ²Osaka University, ³Tokyo Institute of Technology

先カンブリア時代の原核生物化石の基本的特徴として有機質の細胞構造を持つことが挙げられる (例えば Schopf, 1992; Knoll, 2003). しかし、それらはサイズが小さく、構造が単純で、多かれ少なかれ変質しているため、形態観察から詳細な分類を行うことは困難である。これまでに著者らは、原核生物化石分類に有用な化学指標を得るために、顕微赤外分光法を用い、化石および現生原核生物の分析を行ってきた。約 8.5 億年前と約 19 億年前の細菌化石から脂肪族炭化水素 C-H 結合を検出し (Igisu et al., 2006), 化石の 2960cm⁻¹/2925cm⁻¹ (CH₃/CH₂) ピーク強度比 R_{3/2} から、細菌脂質が選択的に保存された可能性を示した (Igisu et al., 2009).

しかし、堆積物が続成作用を受ける過程で、細胞を構成する有機物の分子構造は変化すると考えられる。また、その変化は鉱物の存在に影響を受ける可能性がある。

本発表では、シリカへの埋包と加熱が細菌細胞中の C-H 結合に与える影響を報告する。具体的には、現生のシアノバクテリアの等温加熱実験を行い、顕微赤外分光法により、細胞中の有機官能基の変化を (1) 細胞のみ (2) 細胞+シリカ (3) 細胞+ KBr (より強固に埋包) の系について調べた。その結果、いずれの系でもシアノバクテリア中の C-H 結合は加熱とともに減少したが、上記の (2) と (3) の系では (1) よりも C-H 結合の減少速度が小さくなった。また加熱生成物の 2960cm⁻¹/2925cm⁻¹ (CH₃/CH₂: R_{3/2}) ピーク強度比は出発物質に比べ増加あるいは変化が殆どなかった。加熱生成物のラマンスペクトルは約 8.5 億年前と約 19 億年前の細菌化石と類似した特徴を持つことから、細菌細胞は化石と同程度に炭化したと考えられる。以上の結果から、シリカへの埋包は細胞中 C-H 結合の熱変質を遅くするが、R_{3/2} を減少させることはないことが分かった。先行研究で示した化石の低い R_{3/2} は、長い脂質の可能性を示唆していたが、化石化過程における熱と鉱物の影響ではこのような値を生成することはないと考えられる。

キーワード: 顕微赤外分光法, シアノバクテリア, シリカ, 熱変質, 脂肪族炭化水素

Keywords: micro-FTIR, cyanobacteria, silica, thermal alteration, aliphatic hydrocarbon

微生物鉱物化における細胞外高分子の役割：島根県木部谷温泉の例 Role(s) of extracellular polymeric substance in microbial mineralization

中村 有希^{1*}; 白石 史人¹
NAKAMURA, Yuki^{1*}; SHIRAISHI, Fumito¹

¹ 広島大・理・地球惑星
¹Hiroshima University

Microbialites are defined as organosedimentary deposits that have accreted as a result of benthic microbial community binding detrital sediment or forming the locus of mineral precipitation. Most of microbialites are consisted of carbonate minerals, and considered to be formed by microorganism, such as cyanobacteria and sulfate reducing bacteria. Microbialite records the history of interaction between life and Earth environment, and therefore, it is important to understand their formation. Microbialites are formed mainly by three processes, including grain-trapping, mineral precipitation by metabolism and mineral nucleation by extracellular polymeric substances (EPS). Grain-trapping is locally important, but key processes are precipitation and nucleation. The knowledge of precipitation process by bacterial metabolism has increased, while that of EPS is still limited. Therefore, this study aims to investigate the influences of EPS on microbialite formation. We examined carbonate deposit developed at Kibedani hot spring, Shimane Prefecture. Calcite was despite of undersaturation in bulk water. Microelectrode measurement revealed that this deposit is formed as a result of photosynthesis-induced CaCO_3 precipitation. The result of EPS staining observation by Confocal Laser Scanning Microscope revealed that this deposit contains abundant acidic EPS, which is generally considered to have important roles in mineral nucleation. This deposit composed of two layers: the upper layer is consisted of empty EPS sheaths and the lower layer is of cyanobacteria with EPS sheaths. Both layers contain acidic EPS, while only lower layer was mineralized. This observation implies that acidic EPS cannot solely cause nucleation, and requires high mineral saturation state induced e.g. by photosynthesis.

トウファ堆積物から推定される微生物岩組織の規制要因 Controlling factors of microbialite textures inferred by a tufa deposit

半澤 勇作^{1*}; 奥村 知世²; 白石 史人¹

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

¹ 広島大学大学院理学研究科地球惑星システム学専攻, ² 独立行政法人海洋研究開発機構海洋・極限環境生物圏領域

¹Hiroshima university, ²Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology

微生物岩は底生微生物群集による碎屑物の捕獲・結束, または鉱物沈殿場形成によって集積した生物成堆積物を起源とし, 生命-水-鉱物の相互作用によって形成される。その代表例は, 葉理を持つストロマトライトと, 凝集状のスロンボライトである。地球史において, ストロマトライトは約 35 億年前から出現し, 13 億年前に全盛を迎える。その後, ストロマトライトは減少に転じ, 特に約 5 億年前にはそれと入れ替わるようにスロンボライトが出現する。その原因は未だに理解されていないが, 同時期に起きた全球凍結や後生生物の急速な進化など, 地球史・生命史における重大イベントに起因している可能性があり, 環境変化や生物進化を理解する上で重要な事象であろう。この主要な微生物岩の変遷について詳細に検討するためには, 現世の微生物堆積物の研究が不可欠であるが, 現在の海洋環境ではストロマトライト・スロンボライト共に非常に稀である。一方, それらは陸域において比較的豊富に存在することから, 本研究では淡水域に発達する微生物成炭酸塩堆積物であるトウファに着目し, 微生物岩の堆積組織を規制する要因を明らかにすることを目的とした。

トウファは一般的にストロマトライトのような葉理を発達させる。しかし, 岡山県高梁市上野に見られるトウファは, 水流条件の違いによってストロマトライト状組織だけでなくスロンボライト状組織も発達させ, 特異な産状を示すことから研究対象とした。水化学組成においては, ストロマトライト状・スロンボライト状トウファの堆積場とも大きな差は見られず, 一般的なトウファ堆積場のそれと同様であった。トウファ表面に分布する微生物と, 微生物の代謝生成物である細胞外高分子 (EPS) を染色して共焦点レーザー走査顕微鏡で観察したところ, その分布は二つの堆積物間で大きく異なっていた。スロンボライト状トウファの表面では, 球状シアノバクテリアが密に生息して直径約 500 μm の半球状の高まりを形成しており, EPS はその内部と周囲に満遍なく分布していた。一方ストロマトライト状トウファの表面の大部分では方解石が露出しており, 糸状シアノバクテリアが一部 EPS を伴って疎らに分布していた。薄片で両堆積物の垂直断面を観察したところ, スロンボライト状トウファでは, 堆積物表面には直径約 500 μm の方解石の単結晶が見られ, その表面では球状シアノバクテリアが, その周囲では糸状シアノバクテリアが生息している様子が見られた。一方, ストロマトライト状トウファでは, 直径約 10 μm の細粒な方解石結晶からなっており, 堆積物内部では糸状シアノバクテリアが垂直に分布して葉理を形成していた。これらの堆積物に生息する微生物群集を同定するために, 16S rRNA 遺伝子の系統解析を行ったところ, どちらの堆積物も微生物群集の約半数がシアノバクテリアであり, その他の群集組成も大部分が共通していた。しかし, スロンボライト状トウファには, ストロマトライト状トウファには認められない 5 系統の微生物が検出された。このことは, スロンボライト状トウファを構成する微生物群集の方が高い多様性を持つということを表している。またシアノバクテリアに関しても, スロンボライト状トウファの方が高い多様性を持っていた。

以上の結果から, ストロマトライトとスロンボライトの堆積組織の違いは, 微生物と EPS の構成の違いに起因することが示唆された。この知見に基づけば, 約 5 億年前における, 主要な微生物岩の変遷は, カンブリア爆発と同時期に微生物群集の進化も加速した結果である。

キーワード: 微生物岩, ストロマトライト, スロンボライト, トウファ, 炭酸塩岩

Keywords: microbialite, stromatolite, thrombolite, tufa, carbonate rock

土壌の微細構造と生物活動 Soil micromorphology and the effect of biotic activity

鈴木 茂之^{1*}; 服部 勉²; 服部 黎子²; 三村 佳織³; 石黒 宗秀⁴
SUZUKI, Shigeyuki^{1*}; HATTORI, Tsutomu²; HATTORI, Reiko²; MIMURA, Kaori³; ISHIGURO, Munehide⁴

¹ 岡山大学, ² アチック・ラボ, ³ 兼松日産農林株式会社, ⁴ 北海道大学

¹Okayama University, ²Atic Laboratory, ³Kanematsu-NNK Corporation, ⁴Hokkaido University

土壌は岩石圏と生物圏との境界部において、大気や水圏との作用も加わって形成されるもので、鉱物と生物が関わりあう最前線の物質とみなされる。土は極めて微細な粒子からなり、そこに住む細菌たちも微細であるため、これらの解明は困難を極めるが、多様で豊かな微生物世界が存在する(服部, 1987)。粘土粒子の形成が、鉱物の機械的な細粒化だけではなく、細菌の活動に関わる結晶作用があることも示唆されて来ている(服部, 2006)。生物の活動と土壌形成の相互作用について、微細構造の観察をもとに検討した。土壌の試料は岡山大学圃場、岡山大学構内沖積土層水田土壌(弥生時代~近世)、仙台市近郊沖積土層、バングラデシュ Dhaka 近郊沖積土層泥炭質古土壌(約 3000 年前)を用いた。ミクロ団粒の産状は FitzPatrick(1993)と同様な方法で、不攪乱土壌試料から偏光顕微鏡用薄片を作成して観察した。シリカ・ナノ粒子の観察には電子顕微鏡を用いた。

ミクロ団粒形成: 岡山大学圃場の畑作土壌は団粒状の構造が認められる。1~2 mm 程度のマクロ団粒は砂サイズの鉱物や岩石片の他、主に泥サイズ以下の粒子からなる。泥サイズの粒子は 0.05~0.3mm 程度の団粒をなしている様子がしばしば識別できる。この団粒はミクロ団粒とみされ、マクロ団粒がミクロ団粒の集合によって形成されていることを示す。岡山大学構内の弥生時代から近世の水田土壌においては、マクロ団粒は識別出来なかったが、0.1~0.5mm 程度のミクロ団粒に相当すると考えられる粒状の組織が認められる。Dhaka 近郊の古土壌は耕作土ではないと推測されるが、同様のミクロ団粒と考えられる構造が認められる。個々のミクロ団粒はお互いに癒着し境界が不明瞭な場合が多いが、腐植質泥の含有量・鉱物や岩石片の割合・二酸化マンガンや水酸化鉄などの沈着物の有無や程度などによる組成の違いによって識別できる。伴われる構造として、根の跡などの生物擾乱が顕著で、乾裂と推測される亀裂も多い。このような構造は FitzPatrick(1993)など多くの研究で明らかにされているように、天候などの表層環境の変化のほか生物の活動による影響が大きいことがわかる。

シリカ・ナノ粒子の形成: 一次粒子表面を電子顕微鏡で観察すると、etch pit など極微細な穴や溝が形成されている。このような融解した構造のほか、極微細な鉱物の形成も認められる。また細菌の周辺に鉱物が形成した様子も認められる。これらのことから、土壌の主要構成物である泥サイズの粒子は、物理的細粒化、化学的結晶作用によるほか、細菌を媒介としたシリカ・ナノ粒子の形成によるものも含まれると推測される。

FitzPatrick, E.A. (1993) Soil Microscopy and Micromorphology, Wiley

服部 勉 (1987) 大地の微生物世界, 岩波新書

服部 勉 (2006) 土と微生物, 60(2), 105-107

キーワード: 土壌, ミクロ団粒, シリカ・ナノ粒子, 細菌

Keywords: soil, microaggregate, silica-nano particle, bacteria

A novel remediation method for nickel-bearing wastewater at neutral conditions A novel remediation method for nickel-bearing wastewater at neutral conditions

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

OKAHASHI, Haruko^{1*}; NISHIUCHI, Toru¹; SATO, Tsutomu²; OTAKE, Tsubasa²; YONEDA, Tetsuro²

¹ 北大・工学院, ² 北大・工学研究院

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

Advances in technology such as the electronics and metal plating industries have increased the demand of Ni year by year. On the other hand, the resources are unevenly distributed in a few countries and the supply is highly dependent on strategic policies. Moreover, since Ni is not produced in Japan and it is dependent on imports from foreign countries, the supply structures of Ni are vulnerable. Because of this, the necessity of recovering Ni from wastewaters and other waste forms has been increasing. Some industrial wastewaters contain large amounts of Ni. Generally, the removal of Ni from contaminated wastewater by adding antalkaline and flocculants to increase the pH to 10 or above would result in the generation of Ni-hydroxides after treatment. After that, it is necessary to adjust the pH below the effluent standard (pH 5.8~8.6). However, this method suffers from some disadvantages, such as the high cost for chemical reagents, problems in the disposal of alkali sludge and inefficient treatment system. Therefore, a more sustainable remediation method must be developed to achieve sustainable wastewater treatment operations. This study focused on natural attenuation processes which are safer, cost-effective and more environmentally friendly than traditional methods. For example, at Dougamaru abandoned mine in Japan, high concentrations of Cu and Zn in wastewater are naturally incorporated in the structure of layered double hydroxides (LDH), which forms in the presence of Al ions, hence, natural attenuation of Cu and Zn occurs (Okamoto et al., 2010). Because LDH has the hydroxide structure, six-coordinated heavy metals such as Cu, Ni and Co can be incorporated into the structure during the formation process. Therefore the objective of this study is to develop a remediation method for Ni-bearing wastewaters at neutral conditions, and to clarify the behavior of Ni in the neutralization and precipitation process.

In this context, to check the applicability of LDH in the treatment of Ni-bearing wastewaters, synthesis experiments were carried out by co-precipitation of Ni-bearing LDHs containing SO_4^{2-} as the interlayer anion with different concentrations of dissolved Al ions. Analysis of water chemistry before and after the co-precipitation show that the removal efficiencies of Ni from the synthetic wastewaters increased with increasing dissolved Al concentration. The results further show that the presence of Al in the formation of LDH removed Ni at pH values lower than previous methods which precipitated Ni-hydroxides. It is expected that treatment costs will be reduced in actual wastewater treatment systems because Al addition leads to the reduction of antalkaline use and the neutralization process.

Ni adsorption experiments and extraction experiments were conducted to investigate the sorption behavior of Ni. Only a small amount of Ni was adsorbed to LDH and basaluminite (major minerals in coprecipitation experiments) as inner- and outer-sphere complexes. From the result of XAFS analysis, Ni was incorporated into the structure by being able to precipitate LDH selectively. This shows Ni is fixed securely in the structure of LDH and that the mobility of Ni will be governed by the solubility of LDH. Thermodynamic modeling suggests that the precipitation of LDHs with the optimum Al/Ni molar ratio (0.25~0.50) is determined by the initial conditions (e.g. pH, Al, Ni concentrations). Furthermore, modeling results reproduce the experimental results such as removal efficiency and mineral species well, opening the possibility of its application in actual wastewater treatment operations.

Keywords: Remediation, Layered double hydroxide, Nickel

スマトラ島北部に発達するトラバーチンの流下経路での水質変化と微生物相の応答 Changes in water properties and microbial facies along a flow path of a travertine developed in northern Sumatra Island,

高島 千鶴^{1*}; 平野 未沙¹; 奥村 知世²; 狩野 彰宏³

TAKASHIMA, Chizuru^{1*}; HIRANO, Misa¹; OKUMURA, Tomoyo²; KANO, Akihiro³

¹ 佐賀大学 文化教育学部, ² 海洋研究開発機構, ³ 九州大学 比較社会文化研究院

¹Saga Univ., ²JAMSTEC, ³Kyushu Univ.

インドネシアのスマトラ島には多くの火山が存在し、それに伴い温泉が多く湧出している。これらの温泉の中には、トラバーチンと呼ばれる堆積物を沈殿させるものが知られているが、研究例は少ない。トラバーチンは先カンブリア紀のストロマトライトと成分的・組織的にも類似しているため、先カンブリア紀の海洋環境や微生物相を知る手がかりになる可能性がある (Takashima and Kano, 2008; Okumura et al., 2013)。

本研究対象は、スマトラ島北部にある世界最大のカルデラ湖であるトバ湖の約 30 km 南に位置する Sipoholon 温泉である。Sipoholon 温泉では総面積約 5 万 km² の 3 つのエリアにトラバーチンが活発に堆積している。本研究では人工的な影響が最も少ない Area A を対象とし、温泉水の溶存成分、水の酸素・炭素安定同位体比の測定、堆積物組織に関する基礎的な情報を記載する。それを基に、流下経路沿いでの水質変化やトラバーチンの特徴を明らかにし、微生物相との関連性について考察する。

Area A の流路は全長約 35 m で、湯元から約 15 m までの緩斜面では幅 50 cm 程度の流路沿いにトラバーチンが沈殿している。そこから水は急傾斜になりトラバーチンドームの急斜面上で広く流れる。ドームの下は再び傾斜が緩くなり、温泉水はテラス状のリムプールを経て、最終的に直径約 5 m のプールに流れ込む。湯元では 286 L/min の硫黄臭を伴う温泉水が湧出しており、水温は 61.4 °C, pH 6.48, 溶存酸素濃度 (DO) 0.60 mg/L の高温・中性・微好気的な水である。温泉水は Ca²⁺ (約 360 mg/L), SO₄²⁻ (約 530 mg/L) に富み、Mg²⁺ や Cl⁻ に乏しい。上流から下流へと水温は低下し、DO は大気中の酸素を吸収するため増加する。下流に向かい pH は上昇し、アルカリ度と Ca²⁺ 濃度は低下している。このことは CO₂ の脱ガスにより、炭酸塩に対する過飽和度が上昇し、トラバーチンが沈殿していることを示す。

Sipoholon 温泉のトラバーチンは上流では比較的固いが、下流にいくほど柔らかくなる傾向がある。これは炭酸塩鉱物の結晶型や組織の違いを反映している。上流の硬い部分はアラゴナイトの針状結晶が球状に密集した組織を示し、下流の柔らかい部分にはダンベル型の結晶が見られた。XRD 分析によると、トラバーチンは主にアラゴナイトで構成されているが、場所によってはカルサイトと共存していることがある。

トラバーチンの表面に付着している微生物相は、上流から下流にかけて明瞭に変化している。上流付近に見られる白色のフィラメント状微生物マットは硫酸化細菌で構成される硫黄芝 (牧ほか, 2004) であると考えられる。硫黄芝は硫化水素を含んだ高温でほぼ中性の環境で繁殖することが知られており、これらは湯元付近の条件と一致する。中流域の流量の多い領域には薄いピンク色をした部分が見られ、紅色イオウ細菌が存在していると考えられる。下流域の流量が少ない場所には緑色の微生物マットが付着しており、蛍光顕微鏡下で自家蛍光を示すフィラメント状シアノバクテリアを主体とする。このシアノバクテリアマットが覆っている場所の水温はいずれも 45 °C 以下であった。このように、Sipoholon 温泉の堆積物の色変化は流量や流速に伴う水温変化や栄養源に応答した微生物相変化を反映している。

【引用文献】

Takashima, C. and Kano, A. (2008) Microbial processes forming daily lamination in a stromatolitic travertine. *Sedimentary Geology*, 208, 114-119.

Okumura, T. et al. (2013) Processes forming daily lamination in a microbe-rich travertine under low flow condition at the Nagano-yu Hot Spring, Southwestern Japan. *Geomicrobiology Journal*, 30, 910-927.

牧陽之助ほか (2004) 微生物被膜における原初的な生物共働のモデル 硫酸化細菌群集 (硫黄芝) におけるフィラメント構造と硫酸化反応. *Viva Origino*, 32, 96-108.

キーワード: トラバーチン, アラゴナイト, 硫酸化細菌, シアノバクテリア

Keywords: travertine, aragonite, sulfur oxidizing bacteria, cyanobacteria

浮遊性有孔虫の異常殻形成に関する研究 A study of irregular shaped tests formation of planktonic foraminifera

堀 真子^{1*}; 白井 厚太郎¹; 高畑 直人¹; 佐野 有司¹; 倉沢 篤史²; 木元 克典²
HORI, Masako^{1*}; SHIRAI, Kotaro¹; TAKAHATA, Naoto¹; SANO, Yuji¹; KURASAWA, Atsushi²; KIMOTO, Katsunori²

¹ 東京大学大気海洋研究所, ² 海洋研究開発機構

¹ Atmosphere and Ocean Research Institute, The University of Tokyo, ² Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology

浮遊性有孔虫は、石灰質の殻を形成する単細胞の原生生物であり、有用な示準化石であるだけでなく、その殻の酸素安定同位体比や微量元素比は、古海洋環境を推定する指標として広く利用されてきた。有孔虫の殻は、一般に、複数のチャンバーに分かれており、初期に形成した殻を中心として、螺旋状にひとつずつ形成する。過去の研究では、しばしば有孔虫をバッチやフロー環境で飼育し、微量元素や同位体組成といった化学指標と環境因子の対応関係が調べられてきた。一方で、殻形成に関わる元素の移動や、トリガーとなる因子については不明な点が多く残されている。たとえば、飼育下では、天然では見られない異常な形状の殻が形成することがある。異常な殻形成のメカニズムを理解することは、逆説的に、有孔虫の正常な殻形成のプロセスの理解を促すと期待される。

そこで、本研究では、有孔虫の殻形成を観察する目的で、相模湾で採集した2種類の浮遊性有孔虫 (*Globigerina bulloides*, *Globigerinoides ruber*) を温度管理下で飼育した。飼育温度は、19℃から2℃ずつ変化させて、25℃までの4段階とした。殻の形成時期を特定するため、カルシウム同位体試薬を随時添加し、マーキングを行った。また、別の個体に対して、海水のカルシウム濃度を10%変化させた場合についても観察を行った。添加したカルシウム試薬はpHを調整しており、カルシウム濃度の増加によるpHの変化はないものとする。

この結果、19℃、21℃、23℃で飼育された10個の*G. ruber*のうち、3個体が新たに正常な殻を形成した。一方、*G. bulloides*は7個体中5個体が殻を形成し、このうち、外洋での採集後、2週間以上生存していた3個体に、異常な殻形成が認められた。異常な殻が形成した時点の水温は、21℃と25℃であり、殻形成と温度の間に直接的な関係はない。考えられる因子は溶存酸素濃度、または溶存有機物濃度の変化である。有孔虫は殻を形成する際、POMと呼ばれる有機物膜を形成することが知られている。石灰化母液中の有機物濃度が変化すると、POMの正常な形成が妨げられ、異常な殻形成につながる可能性がある。

また、飼育海水のカルシウム濃度を変化させた場合については、12時間以内に棘状突起を落とす現象が認められた。棘状突起はバッチの底に落ちていたことから、溶解ではなく、有孔虫本体から離脱したものである。カルシウムは、殻形成だけでなくさまざまな生体反応に利用される元素であることから、カルシウム濃度の急激な上昇が、有孔虫の生体機能に異常をもたらした可能性がある。

キーワード: 浮遊性有孔虫, 飼育実験

Keywords: planktonic foraminifera, laboratory culture

準安定な鉄水酸化物への様々な陰イオンの吸着とその後の挙動 Anion adsorption and post-adsorption behavior of metastable iron hydroxides

小玉 立^{1*}; 岡橋 東子¹; 山本 崇人¹; 佐藤 努¹; 大竹 翼¹; 米田 哲朗¹

KODAMA, Ritsu^{1*}; OKAHASHI, Haruko¹; YAMAMOTO, Takato¹; SATO, Tsutomu¹; OTAKE, Tsubasa¹; YONEDA, Tetsuro¹

¹ 北海道大学大学院工学院環境循環システム専攻環境地質学研究室

¹Laboratory of Environmental Geology, Hokkaido university, Graduate School of Engineering, Hokkaido U

Pollution by dissolved anions has been a pertinent environmental concern in many areas around the world. For example, acid mine drainage from abandoned mines and contaminated waters resulting from the Fukushima nuclear power plant accident emphasize the importance of predicting the behavior of the dissolved trace elements on Earth's surface environments. Iron minerals may play a potentially important role in the control of dissolved trace elements in the environment. In particular, poorly crystalline iron minerals exhibit excellent adsorption capacities for toxic anions due to their high specific surface areas and reactivity. In order to evaluate the potential of poorly crystalline iron minerals as stable sinks of dissolved hazardous ions, it is necessary to investigate the adsorption mechanism on these minerals and their post-adsorption behaviors.

Adsorption experiments using arsenate, phosphate, chromate, sulfate, selenate, fluoride, and chloride were performed to investigate the selectivity of Schwertmannite and Ferrihydrite for various anions. Adsorption selectivity decreases in the following order: $\text{H}_2\text{AsO}_4^- > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{HCrO}_4^- > \text{SeO}_4^{2-} \approx \text{SO}_4^{2-} \gg \text{F}^- \approx \text{Cl}^-$. Schwertmannite and Ferrihydrite didn't have an ability to adsorb F^- and Cl^- . The adsorption mechanism of these anions was investigated using zeta potential measurements. The results indicated that H_2AsO_4^- , H_2PO_4^- and HCrO_4^- formed inner-sphere complexes while SeO_4^{2-} and SO_4^{2-} formed outer-sphere complexes. The adsorption mechanism of these anions to both Schwertmannite and Ferrihydrite is generally similar, except in the case of HCrO_4^- .

Accelerated alteration experiments were performed to observe post-adsorption behaviors of Schwertmannite and Ferrihydrite. Oriented specimens loaded with varying amounts of adsorbed anions were aged under saturated water vapor pressure conditions at 50 °C for 30 days and analyzed by XRD. Results show that larger amounts of adsorbed anions delay the transformation of Schwertmannite and Ferrihydrite into more stable phases, indicating that adsorption of anions, particularly as inner-sphere complexes, stabilizes poorly crystalline iron minerals.

These results show that poorly crystalline iron minerals are capable of taking up a range of toxic anions from contaminated waters and that the stability of these minerals will be affected by the amount of anions sorbed on the surface. These suggest that poorly crystalline iron minerals may serve as stable, long-term sinks for toxic anions.

準安定なカルシウム炭酸塩鉱物への陰イオン吸着とその後の挙動 Anion adsorption and post-adsorption behavior of metastable calcium carbonate polymorph

山本 崇人^{1*}; 小玉 立¹; 佐藤 努¹; 大竹 翼¹

YAMAMOTO, Takato^{1*}; KODAMA, Ritsu¹; SATO, Tsutomu¹; OTAKE, Tsubasa¹

¹ 北海道大学大学院工学院環境循環システム専攻環境地質学研究室

¹Laboratory of Environmental Geology, Hokkaido University

In Japanese transuranic (TRU) waste disposal facilities, I-129 is the most important radionuclide that must be considered in long-term safety assessments of the repository. However, the degradation of cement materials used in the repositories can produce high pH pore fluids that can affect to anion transport behavior. Therefore, it is necessary to understand the behavior of anions such as I⁻ in hyperalkaline conditions. Examples of I⁻ behavior in natural hyperalkaline environments, such as in Oman, show that I⁻ is taken up by aragonite, opening up the possibility of calcium carbonates as inhibitors of I⁻ migration. This concept is currently being applied in the development of the Advanced Liquid Processing System (ALPS), which employs carbonate coprecipitation to treat contaminated waters resulting from the Fukushima Daiichi nuclear power plant accident. However, the stability of the carbonate phases precipitated in this system as well as the anion uptake capacities of these phases are poorly understood. In a previous study, (Kasahara, 2012), it was found that monohydrocalcite (MHC), a precursor of aragonite, affects the iodine capacity of aragonite, making it a possibly important material that can control the behavior of anions. The objective of this study therefore, is to investigate the sorption capacity of MHC for anions and its stability. MHC ($\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}=6$; $\text{Ca}^{2+}/\text{CO}_3^{2-}=1$) was synthesized and used for sorption experiments involving F^- , Br^- , I^- , IO_3^- , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , HAsO_4^{2-} , and phase transformation experiments. Results show that K_d values of HAsO_4^{2-} and F^- on MHC are high, while IO_3^- , SO_4^{2-} are relatively low. On the other hand, Br^- , I^- , NO_3^- , CrO_4^{2-} were not taken up. It is because MHC has high chemical reactivity and high specific surface (4 times large of aragonite, 15 times large of calcite), in addition MHC is most low density of calcium carbonate, so MHC can take up relatively large amount of anions than other calcium carbonate. And other thing, MHC involves Mg^{2+} abundantly. This study indicates that Mg^{2+} form fluoride adsorption site. Results of the transformation experiments show that MHC with no adsorbed anions easily transforms into a stable phase, whereas MHC loaded with increasing amounts of anions transform after longer durations. It is because the driving force for the transformation decreases with the anions content in the solution. In conclusion, MHC can take up fluoride and oxyanions that ionic radii is similar to carbonate but larger than that. In addition, MHC is stabilized as a function of uptake amount of anions.