

大陸地殻深くに生息する微生物の分子系統学的特徴 Indigenous Microbial Populations Dominantly Thriving in Deep Terrestrial Crust

伊能 康平^{1*}; 幸塚 麻里子¹; 鈴木 庸平¹
INO, Kohei^{1*}; KOUDUKA, Mariko¹; SUZUKI, Yohey¹

¹ 東京大学理学系研究科

¹ Graduate School of Science the University of Tokyo

大陸地殻には地球上最大の微生物の生態系が存在すると推定されているが、この生命圏の研究は進んでいない。その原因は掘削による汚染のない地下微生物試料を得るのが技術的に困難であるためだ。汚染を最小限に抑えるには、地表から深く掘削するのではなく、地底から浅く、直接掘削することが有効である。だが、地下施設の建設の際に浅い場所の地下水が基盤岩に侵入し、地下水が本来の状態から化学的、微生物学的に変動を受ける場合が多い。本研究では大陸地殻の大部分を占める花崗岩体中に建設された瑞浪超深地層研究所において、低透水性で立坑から離れており、建設の影響が認められない掘削孔 09MI21 の地下水を採取した。しかし、掘削による環境の擾乱は免れないため、掘削直後の 2009 年から 4 年間に渡り調査を行い、微生物群集が安定するまでの遷移を調べた。地下水中の全菌数は顕微鏡観察により測定した。微生物群集の解析のため、地下水をフィルターでろ過して微生物細胞を集め、DNA を抽出し、サンガー法により 16S rRNA の塩基配列を得た。97%以上の相同性を持つ配列を一つにまとめて Phylotype とし、系統樹を作り Phylotype 間の系統関係を明らかにした。分岐の信頼性を示すブートストラップ値は最尤法により計算された。2009 年から 2012 年の間の全菌数は 10^4 から 10^5 cells/ml で時間とともに減少していた。分子系統解析の結果、128 の Phylotype が得られた。掘削直後の 2009 年に Betaproteobacteria 綱の細菌が優占し、その Phylotype は好気的な環境下で水素を酸化する *Hydrogenophaga* 属と極めて近縁だった。2011 年以降は Nitrospirae 門の細菌が安定して優占した。さらに、Nitrospirae 門の Phylotype の系統関係、を環境クローンや培養菌株の塩基配列と比較することで解析した。瑞浪で優占した系統は、瑞浪とは水理地質学および生物地球化学特性が異なる花崗岩体中に建設された、スイスのグリムゼルテストサイトの花崗岩中の地下水にも分布した。また、表層由来の環境クローンと分かれ、深さ 4km の高温の地下水や温泉から検出された地下由来の環境クローンとまとまるとわかった。この Nitrospirae 門に属する細菌は地下環境に適応し、大陸地殻内に普遍的に生息する微生物の可能性が高いと考えられる。

キーワード: 地下微生物, 花崗岩基盤, 16S rRNA 系統解析, 瑞浪超深地層研究所, グリムゼルテストサイト, 地下生命圏
Keywords: subsurface microbiology, granitic basement, 16S rRNA gene sequencing, Mizunami underground research laboratory, Grimsel Test Site, deep biosphere

深海底の熱水活動が停止した硫化物チムニー内部に優占する古細菌の新規系統群 Novel Lineage of Archaea Dominates Inside an Inactive Deep-Sea Sulfide Chimney

古谷 仁志^{1*}; 幸塚 麻里子¹; 砂村 倫成¹; 加藤 真悟²; 中村 謙太郎³; 鈴木 庸平¹

FURUTANI, Hitoshi^{1*}; KOUZUKA, Mariko¹; SUNAMURA, Michinari¹; KATO, Shingo²; NAKAMURA, Kentaro³; SUZUKI, Yohey¹

¹ 東京大学大学院理学系研究科, ² 独立行政法人理化学研究所バイオリソースセンター, ³ 独立行政法人海洋研究開発機構 (JAMSTEC)

¹ Graduate School of Science, The University of Tokyo, ² Japan Collection of Microorganisms, RIKEN BioResource Center,

³ Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology (JAMSTEC)

金属硫化物の表面で生命が誕生したとする表面代謝説は、深海底熱水噴出域を誕生の場として有力視している。熱水活動停止後に、金属硫化物の溶解反応に依存した微生物が酸化的環境に生息することは知られるが、初期地球に普遍的だった還元的環境において溶解速度が遅いため、微生物の存在は懐疑的だった。近年、地下生命圏に代表とされる極貧栄養環境に微生物が生息することが明らかになってきている。そのため、還元的環境で金属硫化物との反応に依存した微生物が存在し、金属硫化物と相互作用する機構を有する可能性が高い。生命誕生における金属硫化物の役割の解明の足がかりを得ることを目的として、深海底熱水噴孔に形成した金属硫化物に着目して研究を行った。これまでインド洋と太平洋の深海底熱水噴出域において、熱水活動が停止した金属硫化物構造体デッドチムニー内部の微生物研究が行われているが、前者で Nitrospirae 門の細菌が優占した一方、後者では優占しなかった。Nitrospirae 門の細菌は黄鉄鉱を普遍的に含む大陸地殻の深部花崗岩体で優占するため、生息環境を明らかにすることは重要である。金属硫化物構造体中の微生物群集組成は鉱物組成や酸化還元度等によって規定されるが、太平洋の先行研究では鉱物組成しか明らかにしていない。そこで本研究では先行研究と同じく太平洋の南部マリアナトラフにおいてデッドチムニーを採取し、詳細な鉱物学的、微生物学的分析を実施した。まず粉末 X 線回折、走査型電子顕微鏡観察およびエネルギー分散型 X 線分析により、内側から順に黄銅鉱 (CuFeS₂) 層、白鉄鉱層 (FeS₂)、鉄酸化物層が同心円状に分布し、内部はほとんど酸化的変質により生じる鉄酸化物を伴わないことが明らかになった。薄片の各層からマイクロドリルで削り出した試料を用いて鉄酸化物の価数を比色法により定量した結果、内部は多くが二価であり還元的であったことが確認できた。次に内外の各層から DNA を抽出し次世代シーケンサーを用いた 16S rRNA 遺伝子配列に基づく分子系統解析を行ったところ、外側で Nitrospirae 門の細菌が優占していた。特筆すべきことに内側では古細菌の割合が約 33% と高く、この割合は定量 PCR 法による測定でも支持された。系統解析の結果からは、この古細菌の大部分が Deep-Sea Hydrothermal Vent Euryarchaeota 6 (DHVE6) に分類された。DHVE6 の古細菌の系統群について最尤法による系統解析を行ったところ、南部マリアナトラフのデッドチムニーで得られた DHVE6 の古細菌は沖縄の熱水噴出域や陸域の堆積物から得られている DHVE6 グループとは異なる新たな系統を形成することから、金属硫化物内部に適応したグループである可能性がある。微生物細胞分布と内部構造の相関を探るため SYBR Green I で薄片中の微生物細胞内の DNA を蛍光染色し、共焦点レーザー顕微鏡により観察したところ、白鉄鉱層の空隙や表面に微生物細胞が集積する様子が確認できた。以上から Nitrospirae 門の細菌は酸化的変質境界で、DHVE6 の古細菌は還元的な環境でそれぞれ硫化金属との相互作用に適応しており、同環境に普遍的な群集であることが示唆された。これらの微生物は生命誕生時の金属硫化物と生命の相互作用の情報を有する可能性があり、初期生命研究において重要な足がかりとなることが期待される。

キーワード: 深海底熱水噴出域, 金属硫化物構造体, 古細菌, DHVE6

Keywords: deep-sea hydrothermal vent, metal sulfide deposit, Archaea, DHVE6

Deep Carbon を使う鉄酸化菌 Anoxic Fe-oxidizing bacteria are using deep carbon in hot spring environments

掛川 武^{1*}; 寺島 昇吾¹; 奈良 郁子¹
KAKEGAWA, Takeshi^{1*}; TERAJIMA, Shogo¹; NARA, Fumiko¹

¹ 東北大学大学院理学研究科, ² 東北大, ³ 東北大
¹Graduate School of Science, Tohoku University, ²tohoku, ³tohoku

Oku-oku hachikuro hot spring is discharging anoxic, CO₂- and Fe-rich water. Hot spring water is flowing in distance from vent forming carbonate terrace. Various forms of aragonite (bundle of needle shape, radial aggregates, plate, etc.) comprise terrace. Those aragonites are most likely formed by inorganic processes. Near the vent, significant amounts of iron hydroxides are precipitating. Microscopic and SEM observation identified two forms of iron hydroxides; iron hydroxides covering sheath and stromatolite-like aggregates. Fe-rich precipitates disappear with distance where cyanobacteria start to form mats. Stable carbon isotope compositions of Fe-oxidizing bacteria are similar to that of cyanobacteria. However, radiogenic carbon isotope compositions are significantly different between Fe-oxidizing bacteria and cyanobacteria. Cyanobacteria are using atmospheric CO₂ with abundant ¹⁴C. But Fe-oxidizing bacteria are using dead carbon derived from deep underlying rocks rather than atmospheric CO₂. Those data may constrain carbon ecosystem of Fe-oxidizing bacteria in anoxic hot spring environments.

キーワード: Deep Carbon, Fe-oxidizing, hot spring
Keywords: Deep Carbon, Fe-oxidizing, hot spring

新規の汚染評価法により解明された最上トラフの海洋堆積物深部におけるメタンハイドレート形成に關与する微生物特性 New Contamination Test Revealed Microbial Activities Related to Methane Hydrate Formation in the Mogami Trough

片岡 知泰^{1*}; 吉岡 秀佳²; 幸塚 麻里子¹; 福田 朱里³; 松本 良³; 鈴木 庸平¹

KATAOKA, Tomoyasu^{1*}; YOSHIOKA, Hideyoshi²; KOUDUKA, Mariko¹; FUKUDA, Akari³; MATSUMOTO, Ryo³; SUZUKI, Yohey¹

¹ 東京大学大学院理学系研究科, ² 独立行政法人産業技術総合研究所, ³ 明治大学 研究・知財戦略機構

¹ Graduate School of Science, The University of Tokyo, ² National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,

³ Organization for the Strategic Coordination, Meiji University

メタンハイドレートの形成過程を明らかにするためには、海洋堆積物中の微生物活動を知ることが重要である。表層ハイドレート存在域では、微生物汚染の少ないピストンコアリングで硬いハイドレート層や炭酸塩クラストを貫けないため、微生物汚染が深刻なロータリーコアバレルを用いる必要がある。従来のパーフルオロカーボンや蛍光ビーズを用いる汚染評価では、掘削泥水中の濃度を一定に保ち正確に汚染を把握することが困難であった。本研究ではロータリーコアバレルを用いて最上トラフの表層ハイドレートが胚胎する堆積物を対象に掘削を行い、これまで海洋掘削では使用されていなかった水溶性蛍光トレーサー物質であるアミノG酸を用いて、簡便で高感度な汚染評価法の確立を目指した。そして汚染度を正確に把握した上で、微生物群集組成解析やメタン生成活性の測定を行い微生物学的特性に与える影響を評価した。掘削泥水に添加したアミノG酸濃度は、平均 8×10^5 ppb で変動を $\pm 10\%$ 以内で制御でき、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) によるアミノG酸の定量下限が 0.03 ppb であったため、間隙水 1 ml 中への泥水の汚染を 0.1 μ l まで評価することができた。顕微鏡観察から掘削泥水中には微生物が平均 5×10^7 cells/ml 存在したため、微生物細胞の混入を堆積物 1 ml あたり 10 細胞レベルで評価できることを意味する。16S rRNA 遺伝子解析による微生物群集は汚染の高い試料には Gammaproteobacteria 網の *Shewanella* 属、*Listonella* 属、*Vibrio* 属の細菌が優占したが、汚染の低い試料ではこれらの細菌が検出されなかった。低汚染試料ではピストンコアリングで得られた海洋堆積物中に普遍的に存在する Chloroflexi 門や、ハイドレートが胚胎する堆積物で優占が知られる未培養分類群の JS1 や NTB2 が同様に優占した。放射性炭素を用いて測定したメタン生成活性は、酢酸発酵経路は掘削泥水からの汚染の影響を受けていたが、CO₂ 還元経路は汚染度との相関が見られず、実際の活性を反映しているものと考えられる。特筆すべき結果として、ハイドレートの共存する深部の堆積物は、存在しないものより CO₂ 還元経路のメタン生成活性が高く、その深度における微生物活動がメタンの供給源となってメタンハイドレート形成を現在も進行していることが示唆された。

Keywords: Methane hydrate, Marine sediment, Contamination test, Microbial community, Methanogenesis

超貧栄養海域のマンガン団塊表面に密集する微生物群集 Dense microbial community at the surface of manganese nodule formed in ultra-oligotrophic seafloor

白石 史人^{1*}; 光延 聖²; 諸野 祐樹³; 鈴木 勝彦³; 稲垣 史生³
SHIRAIISHI, Fumito^{1*}; MITSUNOBU, Satoshi²; MORONO, Yuki³; SUZUKI, Katsuhiko³; INAGAKI, Fumio³

¹ 広島大学, ² 静岡県立大学, ³ 海洋研究開発機構
¹Hiroshima University, ²University of Shizuoka, ³JAMSTEC

超貧栄養の南太平洋還流下の海底に見られるマンガン団塊について、その微生物的・化学的特徴を明らかにするため、IODP Exp. 329 で採集された試料を用いて検討を行った。このマンガン団塊は、赤色の遠洋性粘土からなる海底堆積物上で形成されており、その化学組成や微細組織などから海水起源であると考えられる。放射光を用いた μ -XAFS の結果から、このマンガン団塊が主に δ - MnO_2 とゲーサイトからなることが示された。また、団塊表面のぶどう状微小突起では鉄の含有量が比較的高く、一部には薄いマンガン濃集層が見られた。マンガン団塊の銅含有量は 0.3% 程度であるが、これは周辺堆積物よりも約 10 倍高い。

この試料から作成された凍結切片を SYBR Green I で染色して観察したところ、マンガン団塊の表面約 0.5 mm において微生物密度が周辺堆積物よりも三桁ほど高いことが判明した。約 1400 bp を対象とした 16S rDNA 解析の結果、マンガン団塊に生息する微生物群集（真正細菌・古細菌）の構成は周辺堆積物のそれと大きく異なっており、マンガン団塊が特異な生息環境を提供していることが示された。マンガン団塊に見られる真正細菌の多くは従属栄養生物であり、既知のマンガン酸化菌は検出されなかった。一方、古細菌のほとんどは Marine Group I に属し、特にマンガン団塊表面では *Nitrosopumilus* sp. の割合が高かった。これはアンモニア酸化によって独立栄養代謝を行う古細菌であり、その代謝には銅を補因子とするマルチ銅オキシダーゼが関与している。

超貧栄養の南太平洋還流下の海底では電子ドナーが欠乏しているが、*Nitrosopumilus* sp. は極めて低いアンモニア濃度においても独立栄養代謝が可能であるため、マンガン団塊のような銅濃集場において活発に増殖すると考えられる。そして、*Nitrosopumilus* sp. が合成した有機物が他の従属栄養生物の電子ドナーとなることで、マンガン団塊表面の微生物密度が非常に高くなっていると推定される。既知のマンガン酸化微生物は全てマルチ銅オキシダーゼをもっており、それがマンガン酸化に重要な役割を果たしていることから、*Nitrosopumilus* sp. がマンガン団塊形成に関与している可能性も考えられる。

熊野海盆における堆積物から間隙水中へのヒ素の溶出と有機物との関係 Relationship between arsenic dissolution mechanism to organic matters in the marine sediments from Kumano Basin

吉西 晴香^{1*}; 淵田 茂司¹; 益田 晴恵¹; 土岐 知弘²
YOSHINISHI, Haruka^{1*}; FUCHIDA, Shigeshi¹; MASUDA, Harue¹; TOKI, Tomohiro²

¹ 大阪市立大学大学院理学研究科生物地球系専攻, ² 琉球大学理学部

¹Department of Geosciences, Faculty of Science, Osaka City University, ²Faculty of Science, University of the Ryukyus

ヒ素は海底堆積物中に濃集することが知られている。本研究では、海底堆積物中へのヒ素固定メカニズムを検討するために IODP Exp.315 と Exp.338 によって C0002 (熊野海盆)、C0021・C0022 (付加体) で採取された試料を用いてヒ素濃度を深度ごとに追跡した。また有機物の熟成との関係についても検討した。

C0002 地点 (0~1000mbsf) (mbsf=meters below sea floor) では、間隙水中のヒ素濃度は 100~200mbsf にかけて急激に増加し、最大で 400ppb になった。200mbsf 以深では 100ppb 前後を示すが、300~400mbsf にかけて 200ppb まで増加する。400mbsf 以深では減少を続け、600mbsf 以深は 30ppb 未満でほぼ一定になる。堆積物中のヒ素濃度は 5~13ppm で、特に 300~400mbsf では 10ppm を超えている。堆積物中では深度変化に伴う急激なヒ素濃度の増加・減少は見られなかった。

C0021 地点では 0~150mbsf までは 0~15ppb でほぼ一定であるが 200mbsf で約 100ppb のピークをとる。また堆積物中のヒ素濃度も 150mbsf までは 5~10ppm であるが 200mbsf で 23ppm と、高い値であった。

C0022 地点では C0021 地点と同様に間隙水中のヒ素濃度は 0~120mbsf までは 0~15ppb でほぼ一定であるが 120~150mbsf で約 100ppb のピークをとる。その後 200mbsf 以深は 30ppb 未満で深度による変化はない。堆積物中のヒ素濃度は 3~12ppm で深度による変化はなく、ばらつきが大きい。

一般に海水中のヒ素濃度は 1.7ppb である。本研究で測定した間隙水中のヒ素濃度は海水中のヒ素濃度よりも高く、深度変化に伴い増減する。これはヒ素が物理化学的な環境変化によって堆積物から間隙水中に溶出したことを示す。

C0002 地点では 0~500mbsf で pH が高くなるにつれヒ素の溶出が進む傾向がある。海水による希釈の影響を考慮するため As/Cl を用いて pH の関係を調べると、pH=8.3 付近で最も溶出することが分かった。鉄酸化物・水酸化物に吸着しているヒ素 (ヒ酸) は還元的環境下において脱着し亜ヒ酸になり、間隙水中へ溶出することが知られているので、この場所でも同様の脱着が起こると考えられる。C0021、C0022 地点では pH とヒ素濃度には関係がない。

また Rock Eval 法を用いて堆積物中の有機物の熟成の程度を表す Tmax 値を測定した結果、C0002 地点では Tmax の値が高い試料で (425~430 °C) 間隙水中のヒ素濃度が高くなることが分かった。この温度では有機物が無機物と気体に分解される。したがって、有機物の熟成に伴ってヒ素は堆積物中から間隙水中に溶出した可能性がある。C0021 地点 (0~200mbsf) でも同様に、Tmax 値の高い試料で間隙水中のヒ素濃度が高くなった。一方、C0022 地点では堆積物の熟成とヒ素の溶出には関係が見られなかった。有機物の熟成過程とヒ素の溶出との関係は今後の検討課題である。

キーワード: ヒ素, 熊野海盆, IODP

Keywords: arsenic, Kumano Basin, IODP

バライト中のヒ素とセレンのオキソアニオンを用いた新しい Eh 計の開発 Development of Eh meter based on the enrichment and speciation of arsenic and selenium oxyanion in barite

徳永 紘平^{1*}; 高橋 嘉夫²

TOKUNAGA, Kohei^{1*}; TAKAHASHI, Yoshio²

¹ 広島大学理学研究科地球惑星システム学専攻, ² 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 Systems Science, Graduate School of Science, Hiroshima University, ²Department of Earth and Planetary Science, Graduate School of Science, The University of Tokyo

It is possible that the distribution behaviors of redox-sensitive elements between water and authigenic minerals can provide information on the oxidation state of the element in the coexistent water during the deposition of the mineral. Our previous study showed that barite-selenium oxyanion system can be used as a reliable redox indicator for oxic-suboxic boundary because the selenate/selenite (Se(VI)/Se(IV)) ratio in barite was primarily correlated with that of the ratio in water. If the method can be applied to other barite-redox-sensitive element systems as well, single barite particles can provide more accurate redox information on the environment where barite precipitated. Thus, in this study, we focus on arsenic oxyanion as a coprecipitated trace elements because arsenic (As) is dissolved in water as arsenite (As(III)) or arsenate (As(V)) ion under suboxic and anoxic conditions, respectively. If barite can incorporate both As(III) and As(V) as well as Se(IV) and Se(VI), the As(V)/As(III) ratio recorded in barite may possibly reflect the ratio in water, which consequently indicates more accurate redox information whether barite precipitated under oxic, suboxic, or anoxic redox environments.

Coprecipitation experiments of As with barite were conducted under various pH conditions (pH=2.0, 5.0, 8.0, or 10.0) to investigate the influence of the oxidation state on its immobilization into barite based on the speciation of As in barite and water phases by As K-edge XANES and HPLC-ICP-MS, respectively. These pH conditions were determined to assume the variation of As species in water: (i) As(III) are mainly dissolved as H_3AsO_3 from pH 2.0 to pH 8.0, and H_2AsO_3^- at pH 11.0, while (ii) As(V) are mainly dissolved as H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HASO_4^{2-} at pH 2.0, 5.0, 8.0 and 11.0. The results showed that both As(III) and As(V) can be incorporated into barite depending on their species in water at all pH. These trends are also observed at different chemical composition of water and/or saturation indices of barite. Based on the laboratory experiments, it is suggested that barite-arsenic oxyanion system can be used as a reliable redox indicator to estimate the As(V)/As(III) ratio in water. Moreover, we can estimate absolute Eh value based on the As(V)/As(III) ratio in barite if the oxidation state of As in water was under equilibrium in terms of the redox condition.

Natural barite samples collected in Tamagawa Hot Springs (Akita Prefecture in Japan), where the headwater was very acidic (pH 1.2) with high As concentrations (1000 $\mu\text{g/L}$), were also analyzed by micro-XRF and XANES to investigate the applicability of barite-arsenic system as a redox indicator in natural systems. Ogawa et al. (2012) revealed that As predominantly was dissolved as As(III) in this area by anion exchange method. The results showed that As in natural barite can be detected by the micro-XRF-XAFS technique and the presence of As(III) species in barite, suggesting that As(V)/As(III) ratio in barite reflect the ratio in depositional water. Thus, a good correlation between laboratory experiments and natural analysis suggested that barite-arsenic oxyanion system can work as a redox indicator to estimate Eh range where barite precipitated and can be applied to environmental systems where As was incorporated into barite.

Keywords: barite, selenium oxyanion, arsenic oxyanion, redox indicator, XAFS, distribution coefficient

モノヒドロカルサイト (CaCO₃.H₂O) の生成条件：バイカル集水域古代湖の水質変動復元に向けて Formation condition of monohydrocalcite (CaCO₃.H₂O)

富士 圭介^{1*}; 西山 理紗¹; 鈴木 雄真¹; 福本 寛人¹; 宗本 隆志²
FUKUSHI, Keisuke^{1*}; NISHIYAMA, Risa¹; SUZUKI, Yuma¹; FUKUMOTO, Hiroto¹; MUNEMOTO, Takashi²

¹ 金沢大学, ² 日本原子力研究開発機構
¹ Kanazawa University, ² JAEA

モノヒドロカルサイト (MHC) は CaCO₃.H₂O の組成をもつ炭酸カルシウムの一つであり、カルサイトやアラゴナイトの準安定相として知られる。自然界においては塩湖・冷泉・冷海水に代表される塩水環境にその生成が認められている。一般的に塩水環境において生成が認められる鉱物の溶解度は高い。しかし、MHC の溶解度は 10^{-7.7} であり、それほど溶解度の高い鉱物とはいえない。たとえば塩湖に産出する代表的な塩類鉱物のジブサム (CaSO₄) の溶解度は 10^{-4.6} 程度であり MHC よりも 1000 倍も大きいのである。なぜ、特に溶解度の高い鉱物ではない MHC が塩水環境でのみ頻繁に見いだされるのだろうか？

MHC は天然では希産であるが、実験室では比較的簡単に合成することができる。具体的には海水に炭酸ナトリウム (Na₂CO₃) を添加するだけで MHC は生成する。海水は様々な成分のミクスチャーであるが、このうちカルシウムよりも高濃度に含まれるマグネシウムが MHC を生成させるために必要な成分であることが認識されている。一方、マグネシウムは構造上の制約により MHC に入り込むことはできない。なぜ、MHC の生成にはマグネシウムが必要とされるのだろうか？

筆者らは CaCl₂ 溶液、MgCl₂ 溶液、Na₂CO₃ 溶液を様々な濃度で組み合わせ、炭酸カルシウムの合成実験を行うことで、MHC の生成条件を検討した。その結果、初期溶液のカルシウム濃度が炭酸濃度よりも高く、マグネシウムがある程度存在している場合に MHC が生成することを見出した。その際に反応溶液は、MHC と含水マグネシウム炭酸塩 (ネスケホナイト: MgCO₃.3H₂O) に関して平衡にあった。以上に基づくと、MHC の生成条件は、水溶液から MHC を生成するためにカルシウムと炭酸が消費されたあと、含水マグネシウム炭酸塩 (MgCO₃.nH₂O) が生成できる条件といえることができる。

以上の生成条件から、上記の疑問に答えることが可能となる。MHC 自体は溶解度が低くないが、共存を必要とされる含水マグネシウム炭酸塩は溶解度が高い (ネスケホナイトの溶解度は 10^{-5.3})。したがって生成するには塩湖のような塩水環境が必要とされるのだろう。

そもそも筆者らが MHC の研究を始めたきっかけはフブスグル湖 (モンゴル最大の淡水湖) の湖沼堆積物に MHC を認めたことである。MHC は最近の堆積層には存在しないが、過去の寒冷期に一致する深度に存在している。MHC の存在は過去の寒冷期にはフブスグル湖の水質が塩湖に近かったことを示唆するだろう。本研究で導いた生成条件を用いることで、寒冷期のフブスグル湖の水質を定量的に復元する糸口となる。

南アフリカバーバトン地域に産出する 32 億年前に形成された縞状鉄鉱層中のクロム濃集の広がり
Spatial distribution of chromium enrichment in 3.2 Ga Moodies BIF, Barberton Greenstone Belt, South Africa

石川 宏^{1*}; 大竹 翼¹; 佐藤 努¹; 掛川 武²
ISHIKAWA, Ko^{1*}; OTAKE, Tsubasa¹; 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, ²Department of Earth Science, Graduate School of Science, Tohoku University

Geochemical data for ferruginous chemical sedimentary rocks (e.g., Banded Iron Formation: BIF) have been used to understand surface environments on early Earth. For example, enrichment of Cr relative to Ti in BIFs that occurred ~2.48 billion years ago has been considered as a result of the chemical mobilization of Cr in acidic aqueous environments due to sulfide oxidation after the oxygenation of atmosphere [1]. While the Archean sedimentary environments studied in most previous works are limited to deeper settings, the 3.2 Ga Moodies BIF in the Barberton Greenstone Belt, South Africa also indicated that Cr was enriched in the BIF and was therefore chemically mobile in a shallow marine environments [2]. This finding could be significant because it may indicate the oxidation of, at least, some parts of the ocean and therefore, imply the emergence of oxygenic photosynthesis. However, spatial distribution of Cr enrichment in the BIF has not been well understood because the data were obtained from an outcrop and an underground mine. Therefore, the objective of this study is to investigate sedimentary environments and Cr enrichment of the Moodies BIF at another locality.

Stratigraphic correlation within the Moodies group was confirmed by the 3 quartzite marker beds and 1 basaltic flow underlying Mds2. In the previous study, geological survey was conducted Mds2 at Moodies Hills (MH Mds2). We conducted new geological surveys at 4 sections of the Moodies Group: a stratigraphically upper section than the previous study at Moodies Hills (MH Mds3), and 3 sections at a different locality, called Gate of Paradise in the Eureka syncline located ~10 km northeast of Barberton (GP Mds1~3). BIFs were recognized and sampled at all the sections, where the predominant rock types are sandstone and siltstone. Whereas the BIF at MH Mds2 and GP Mds1 are overlain by silty sandstone and sandstone, the BIF at MH Mds3, GP Mds2 and Mds3 are overlain by siltstone. BIFs in Mds2 were the most developed, composed of thick (>5cm) and continuous Fe-rich layers. Petrographic observation of the Fe-rich layers shows that the reddish layers are composed of microcrystalline quartz and fine grains of hematite (~15μm), and that the black layers are composed of large grains of magnetite (~50μm). These observations indicate that they are typical oxide-type BIF and therefore were originally formed as precipitates from seawater. Although chromite, which is a host mineral for Cr, was found in both BIF and clastic sedimentary rock (e.g., silty sandstone) samples, chromite in the BIF was always overgrown by magnetite. This observation is also consistent with results from previous studies. Bulk chemical compositions of the samples were analyzed by WD-XRF or ICP-AES. The Cr/TiO₂ ratios show that BIF at GP Mds1 was enriched in Cr while BIF at GP Mds2~3 and MH Mds3 were not enriched in Cr. MH Mds2 is more enriched in Cr than GP Mds1, which corresponds with the enrichment of Fe in the BIFs. The results suggest that both Cr and Fe were chemically supplied and co-precipitated from the ancient seawater. The results may also imply that oxic ocean were limited at very shallow parts such as sedimentation level of sandstone.

[1] Konhauser et al. (2011) Aerobic bacterial pyrite oxidation and acid rock drainage during the Great Oxidation Event, *Nature*, 478, 369-373.

[2] Otake et al. (2013) Chromium enrichment in sedimentary rocks deposited in shallow water in the 3.2 Ga Moodies Group, South Africa, *Mineralogical Magazine*, 77, 1901.

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

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

還元的環境におけるモリブデンとタングステンのパイライトへの吸着挙動の比較 Comparison of Adsorption Behavior of Molybdenum and Tungsten to Pyrite Under Reductive Condition

渡辺 勇輔^{1*}; 高橋 嘉夫¹

WATANABE, Yusuke^{1*}; TAKAHASHI, Yoshio¹

¹ 東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻

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

Molybdenum (Mo) and tungsten (W) belong to the same group in the periodic table. They exist as molybdate (MoO_4^{2-}) and tungstate (WO_4^{2-}) in modern sea water respectively, and have very similar chemical properties each other. It is considered that the environmental behavior of both elements depend on redox condition. For example, the crustal abundance of W is almost same as that of Mo, while the concentration of W in modern seawater is 1800 times smaller than that of Mo (molar ratio) (Sohrin et al., 1987). It is considered that adsorption to ferromanganese oxides is one of the most important removal processes in sea water (Kashiwabara et al., 2011; 2013). On the other hand, it is possible that sulfide minerals such as pyrite controlled the concentration of trace elements including Mo and W in the palaeocean under reductive condition. Moreover, in some thermophilic bacteria (*hyperthermophilic archaea*) which inhabit in hydrothermal environment, W enzymes are substituting the role of nitrogen fixation performed by Mo enzymes in the present living things. Thus it is possible that solubilities of elements and essentiality for living bodies are related to each other. However, the solubilities of Mo and W in palaeocean are unclear because few studies have been conducted about adsorption behavior of Mo and W to sulfide minerals under reductive condition. In this study, adsorption experiment of Mo and W to pyrite was conducted using anaerobic chamber which can control the concentration of oxygen to clarify the adsorption behavior of these elements under reductive condition. To estimate the distribution coefficient (Kd), adsorbed amount of Mo and W were measured by ICP-MS, and X ray absorption fine structure (XAFS) measurements were conducted to study adsorption mechanisms of these elements to pyrite.

Concentration of sulfide ion (S^{2-}), pH values, and ionic strength were controlled in the adsorption experiment. Under the acidic condition (pH= 4.0), Mo was adsorbed to pyrite better than W, and the adsorbed amount of both elements were decreased with increase in pH. It is suggested that both Mo and W existed as sulfide species both liquid and solid phases from the results of W L3 edge XANES and Mo K edge XANES. On the other hand, in the absence of S^{2-} , both Mo and W existed as oxygen-coordinated species in liquid phase, while only Mo adsorbed on pyrite as sulfur-coordinated species. These results suggest that Mo is adsorbed on pyrite strongly by forming inner sphere complex as sulfide, while W is adsorbed weakly via outer-sphere complexation.

Our experimental study clarified that Mo is adsorbed to pyrite to a larger degree than W, which is the opposite case to distribution behavior to ferromanganese oxide. In palaeocean environment, we suggest the solubility of W was higher than that of Mo, indicating that the solubilities of these elements were varied with changes of the redox condition of earth's environment, and it is possible that the difference of solubilities affected the essentiality of elements for living bodies.

キーワード: モリブデン, タングステン, X線吸収微細構造, 吸着挙動, パイライト
Keywords: Molybdenum, Tungsten, XAFS, Adsorption behavior, Pyrite

福島県東部に産する biotite-vermiculite 混合層鉱物とそのセシウム吸着挙動 Biotite-vermiculite mixed layer minerals from eastern Fukushima, Japan and their Cs-sorption behavior

菊池 亮佑^{1*}; 倉又 千咲¹; 井上 紗綾子¹; 小暮 敏博¹

KIKUCHI, Ryosuke^{1*}; KURAMATA, Chisaki¹; INOUE, Sayako¹; KOGURE, Toshihiro¹

¹ 東京大学院理学系研究科地球惑星科学専攻

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

原発事故によって放出された放射性セシウム (Cs) は、土壌表層に存在する粘土鉱物に強く吸着し、その拡散・移動が抑えられている。また粘土鉱物の中でも風化した biotite (黒雲母) は Cs 吸着能が高い上に脱着を起こしにくく、放射性 Cs を特定なサイトに固定化すると考えられている。一方で、福島県東部の多くは花崗岩・花崗閃緑岩体の地質に属しており、それらが風化する過程において biotite と vermiculite の混合層鉱物となった鉱物が豊富に存在している。

本研究は 1) 福島県に存在する biotite-vermiculite (B-V) 混合層鉱物がどのような特徴をもつ鉱物であるか、2) これらの鉱物がどのように Cs を吸着するのか、の 2 点を明らかにすることを目的としている。

実験に用いる B-V 混合層鉱物は福島県小野町及び川内村にて阿武隈花崗岩体の花崗閃緑岩から採取した。同じ露頭もしくは付近の露頭から未風化の biotite を含め、異なる風化状態の試料を揃えた。

この B-V 混合層鉱物の特徴を明らかにするために、定方位試料からの粉末 X 線回折の測定と底面反射の XRD シミュレーション (Sybilla, Chevron Energy Technology Company) を行った。2 種類の層の混合状態を表すパラメータを変化させつつ、XRD シミュレーションによる計算値と実測値との対比を繰り返すことで、その混合状態の特徴を調べた。その結果、同じ源岩から形成された試料でも風化環境の違い (例えば、土壌中または核岩の表面での風化) によって異なる B-V 層の混合状態に至ることが示唆された。

次に、CsCl 溶液と接触させることで Cs を吸着させた風化 biotite 試料の XRD パターンを測定し、元の試料と同様にシミュレーションとの比較を行った。その結果、セシウム吸着後の XRD パターンは、十分に Cs が吸着された状態においても vermiculite 層へのセシウムの取り込まれ方に不均質性を存在することで説明できた。そしてこの不均質性は HAADF-STEM による結晶中の Cs 分布の直接観察からも支持された。

キーワード: 福島原発事故, セシウム, 黒雲母, X 線回折, 風化, 混合層鉱物

Keywords: Fukushima nuclear accident, cesium, biotite, XRD, weathering, mixed layer mineral

岩石の化学風化速度-物理風化速度-硬さの関係に関する実験的研究
An experimental study on the correlation between chemical weathering rate, physical weathering rate, and rock hardness

横山 正^{1*}
YOKOYAMA, Tadashi^{1*}

¹ 大阪大学大学院理学研究科宇宙地球科学専攻
¹Dept. Earth & Space Science, Osaka Univ.

Weathering of a rock in stream water often progresses by interplay between the weakening of grain boundary due to dissolution (chemical process) and the detachment of grains due to abrasion by water and collision of other rocks (physical process). Rock hardness is expected to be a controlling factor of these processes. The purpose of the present study is to understand how the chemical process and physical process are correlated each other and how these processes are affected by the rock hardness. Three Berea sandstone samples differing in hardness (Leeb hardness) were prepared. Each sample was soaked in water and a ball was repeatedly collided, and the way at which weathering progresses was monitored. Total weathering rate (physical weathering rate plus chemical weathering rate) was determined from temporal change in total weight of the sample. Chemical weathering rate was determined from temporal change in solute concentration in water. Physical weathering rate was calculated by subtracting the chemical weathering rate from the total weathering rate. The results showed that total weathering rate decreased with increasing rock hardness. The quantitative ratio of "physical weathering / chemical weathering" increased with decreasing Leeb hardness, and the physical weathering rates were 4-371 times greater than the chemical weathering rates. The physical weathering rate was found to be exponentially correlated to Leeb hardness.

キーワード: 化学風化, 物理風化, 岩石硬さ

Keywords: Chemical weathering rate, Physical weathering rate, Rock hardness

pH 2-4、5 - 55 °Cにおける鉄（水）酸化物生成の速度論的研究 A kinetic study of the formation of iron (hydr)oxides at pH 2-4 and at 5-55 °C

長崎 性邦^{1*}; 横山 正¹; 中嶋 悟¹
NAGASAKI, Sagakuni^{1*}; YOKOYAMA, Tadashi¹; NAKASHIMA, Satoru¹

¹ 大阪大学大学院理学研究科宇宙地球科学専攻

¹Department of Earth and Space Science, Graduate School of Science, Osaka University

地球表層環境中には、鉄（水）酸化物が広く分布しており、その生成過程や吸着特性、鉄（水）酸化物を介した物質移動等が注目されている。鉄（水）酸化物は、岩石鉱物中のFe²⁺やFe³⁺の溶出、酸化(Fe²⁺ → Fe³⁺)、水和、結晶化などの過程を経て生成する。本研究では、溶存Fe³⁺から鉄水酸化物が生成する過程について、溶存陰イオン種の違いやpHの違い(pH 2 - 4)が反応速度に及ぼす影響を調べた。

まず、塩酸系での反応速度を調べるために、FeCl₃を純水に溶解させ、Fe³⁺ 100 ppmの溶液を作成した。この溶液を、15, 25, 35, 45, 55 °Cで反応させた。25 °Cにおいては、作成直後の溶液のpHは2.7であったが、時間の経過と共に2.2まで減少した。このようなpHの変化は、溶存Fe³⁺の水和(H⁺の放出) → 溶存Fe(OH)₃ → 固体Fe(OH)₃という反応が進むことにより生じるとされている(Grundl and Delwiche, 1993)。したがって、溶液のpHの時間変化を調べることで、鉄水酸化物の生成速度に関する情報が得られる。pHの時間変化傾向から、核生成に関連すると推定される溶存Fe(OH)₃濃度の変化が小さい(固体生成が遅い)期間を経た後、一次反応的な溶存Fe(OH)₃濃度の減少が起こり、さらに時間が経つと一次反応的な挙動からずれていく様子が見られた。反応中期を[溶存Fe(OH)₃ → 固体Fe(OH)₃]の一次反応と仮定して得られた各温度における反応速度定数は $3.3 \times 10^{-5} - 1.1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ であり、アレニウスプロット上においてよい直線性が認められた。この直線の傾きから、活性化エネルギー $E_a = 118 \pm 5 \text{ kJ/mol}$ を得た。

次に、塩酸系、硝酸系、硫酸系での反応速度を比較するために、Fe(NO₃)₃ 9水和物、Fe₂(SO₄)₃ n水和物を用いてそれぞれFe³⁺ 100 ppmの溶液を作成した。これらの溶液を、硝酸系は15, 25, 35, 45 °Cで反応させ、硫酸系は25, 35, 45, 55 °Cで反応させた。25 °Cにおいては、作成直後のpHは、硝酸系は2.9、硫酸系は2.7であったが、時間の経過と共に両方とも2.5まで減少した。反応速度定数を算出すると、硝酸系は $2.7 \times 10^{-5} - 3.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 、硫酸系は $6.7 \times 10^{-5} - 5.9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ となり、どちらもアレニウスプロット上においてよい直線性が認められた。これらの結果から、硝酸系 $E_a = 122 \pm 4 \text{ kJ/mol}$ 、硫酸系 $E_a = 119 \pm 4 \text{ kJ/mol}$ が得られ、三つの陰イオンの種類に関わらず E_a が誤差の範囲で一致した。

最後に、pH 3-4の範囲での反応速度を調べるために、FeCl₃を純水に溶解させ、Fe³⁺ 10 ppmの溶液を作成した。この溶液を、5, 15, 25 °Cで反応させた。25 °Cにおいては、作成直後の溶液のpHは3.8であったが、時間の経過と共に3.3まで減少した。反応速度定数は $2.7 \times 10^{-5} - 2.9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ となり、25 °CにおいてはpH 2.2 - 2.7の値と比較すると約16倍大きくなった。また、 $E_a = 162 \pm 3 \text{ kJ/mol}$ が得られ、pH 2.2 - 2.7で得られた E_a ($118 \pm 5 \text{ kJ/mol}$)よりも大きくなった。

キーワード: 速度論, 鉄水酸化物, 活性化エネルギー
Keywords: kinetics, iron (hydr)oxide, activation energy

砂岩の吸水速度とその律速過程 Imbibition rate of water in sandstone and its rate-determining process

綱澤 有哉^{1*}; 横山 正²; 西山 直毅²
TSUNAZAWA, Yuya^{1*}; YOKOYAMA, Tadashi²; NISHIYAMA, Naoki²

¹ 東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻, ² 大阪大学大学院理学研究科宇宙地球科学専攻

¹Department of Earth and Planetary Science, Graduate School of Science, The University of Tokyo, ²Department of Earth and Space Science, Graduate School of Science, Osaka University

岩石と水が接触すると、毛管力により岩石の間隙に水が吸込まれる。水の浸透距離 x 、時間 t 、管の半径 r の関係として、Lucas-Washburn(L-W)式がよく用いられる: $x^2=r\gamma t\cos\theta/2\mu$ (γ :表面張力, θ :接触角, μ :粘度)。L-W式に実測した x と t を代入すると、一般に r は主要な間隙径よりもかなり小さくなる。この原因が、L-W式で考慮していない因子によるのか、それとも、実際に小さな間隙の吸水速度が全体の吸水速度を支配しているのかを、Berea砂岩を用いて調べた。この砂岩は半径1-100 μm の間隙が主体で、そのうち95%以上が半径3 μm より大きな間隙である。まず、全ての間隙に水が浸透しうる状態(乾燥状態)で岩石コア(直径2.6cm, 高さ5.4cm)の下部を水に浸し、 x , t を測定した。次に、全間隙を水で満たしたコアにガス圧をかけて3 μm より大きな間隙の水を押し出し、3 μm より大きな間隙のみに水が浸透しうる状態で x , t を測定した。その結果、水を押し出す処理を行った場合と比べて、乾燥状態では吸水速度($=x/t$)が約1/2になった。この結果は、小さな間隙へ水が浸透すると全体の吸水速度が遅くなることを示しており、小さな間隙中で進む遅い吸水が全体の吸水を律速していることを示唆する。

キーワード: 毛管力, 吸水速度, 間隙

Keywords: capillary force, imbibition rate, pore