

## 道路用路盤材に用いる鉄鋼スラグの水和反応と硬化作用 Hydration and hardening process of iron and steel slags used for roadbed material

新井 悠<sup>1\*</sup>; 大竹 翼<sup>2</sup>; 佐藤 努<sup>2</sup>  
ARAI, Yu<sup>1\*</sup>; OTAKE, Tsubasa<sup>2</sup>; SATO, Tsutomu<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 北海道大学 大学院 工学院, <sup>2</sup> 北海道大学 大学院 工学研究院 資源循環システム部門

<sup>1</sup>Graduate school of engineering, Hokkaido University, <sup>2</sup>Division of Sustainable Resources Engineering, Faculty of Engineering, Hokkaido University

Steel slag is a by-product of the steel manufacturing process and produced in large quantities every year. Steel slag is expected to reuse in Japan. However, it was observed that the uniaxial compressive strength (UCS) differs among mixed slag for roadbed materials produced from different factories including even with the same mixing ratio of DCS and GBFS. In particular, the difference between the UCS of slag produced from K ironworks and N ironworks was remarkable. The reason for these differences has not yet been clarified. To extend the market of steel slag, it is essential to clarify the relationship between secondary minerals formed after hydration and the UCS of the slag.

This study firstly investigated the UCS of the MIX slag (DCS / GBFS = 4) from K ironworks and N ironworks. Based on the UCS tests, the slag from N ironworks is stronger than the slag from K ironworks.

Batch experiments were then conducted for samples from K ironworks and N ironworks to investigate and compare the evolution of solution chemistry and precipitation of secondary minerals during slag hydration. Based on the XRD analysis for the samples after the batch experiments, the main product of the MIX sample from K ironworks is  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH while the MIX sample from N ironworks produced mainly CSH. The difference in mineralogy could be related to the UCS of the slag because of the difference in volume of secondary minerals. Based on the solution analysis of the samples, it is observed that the main source of Ca ion is DCS, while the main source of Si ion is GBFS. In addition, it is possible that the concentration of H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> in the solution, which is present in the form of calcium silicate hydrates, is determined by GBFS. Kinetic model was constructed. The model represent the mineral evolution during slag hydration in the both MIX slags.

キーワード: スラグ, 水和  
Keywords: Slag, Hydration

## 衝撃波によるストレッカー型アミノ酸合成の実験的検討 Shock-induced Strecker Reactions for prebiotic amino acid formation: Experimental simulations

梅田 悠平<sup>1\*</sup>; 永露 健太<sup>1</sup>; 関根 利守<sup>1</sup>; 網本 智子<sup>1</sup>; 小林 敬道<sup>2</sup>

UMEDA, Yuhei<sup>1\*</sup>; EIRO, Kenta<sup>1</sup>; SEKINE, Toshimori<sup>1</sup>; AMIMOTO, Tomoko<sup>1</sup>; KOBAYASHI, Takamichi<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 広島大学理学研究科, <sup>2</sup> 物質材料研究機構

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

Amino acid is thought to be one of the most primary biomolecules related to the origin of life. The prebiotic syntheses of amino acids under early Earth condition were simulated in experiments using by several energies such as electric discharge, light, heat and shock wave. According to a previous study by Aubrey et al., 2009, it is considered that amino acid formation from ammonium formate ( $\text{NH}_4\text{HCO}_2$ ) depends mainly on concentration of starting materials. It has been known that ammonium formate can produce HCN above 180 °C, and that HCN is a necessary material in order to synthesize amino acid via strecker reaction. Strecker reaction is used for syntheses of amino acids in the presence of  $\text{NH}_3$  and HCN. These molecules can be easily formed from ammonium formate at high temperature. They performed hydrothermal experiments at concentrations of 0.1 M and 0.001 M. Then, amino acids such as glycine and alanine were formed from only a high concentration sample (0.1 M). However, this concentration is unrealistically too high for natural marine conditions. We need to know the effect of shock energy on the formation.

In this study, we carried out shock recovery experiments using a propellant gun for aqueous solutions of ammonium formate and formamide. Starting material, encapsulated in steel container as a target, was ammonium formate or formamide aqueous solution immersed in the pressed olivine powder. We used two concentrations (5 mM and 100 mM) to compare with the results of hydrothermal experiments. Olivine was simulated as ordinary chondrite. The peak pressure in this study was about 5 GPa. Recovered solutions were analyzed by using hybrid/MS for biomolecules of the m/z values between 50 and 500 with analytical errors within 3 mmu (0.003). The results indicated that glycine and glycyglycine were detected in all samples and that benzoic acid as carboxylic acid was detected in only formamide samples. Present results suggest that glycine formation by shock reaction might be more effective than that of hydrothermal reaction because glycine was formed from low concentration samples. Detailed discussions will be given as poster.

Keywords: Marine meteorite impact, Amino acids, Strecker reactions

4つの草本植物による人工雨水のアンモニア態窒素の除去効率に関する研究  
The Study on Removal Efficiency of Ammonium Nitrogen by Four Herbaceous Plants in Artificial Rainwater

王 秀梅<sup>1\*</sup>  
WANG, Xiumei<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> 中国内蒙古工业大学, <sup>2</sup> 中国内蒙古大学  
<sup>1</sup>Inner Mongolia University of Technology, <sup>2</sup>Inner Mongolia University

The Study on Removal Efficiency of Ammonium Nitrogen by Four Herbaceous Plants in Artificial Rainwater  
Wang Xiumei<sup>1</sup> Dong Jianjun<sup>2</sup>

(1. Department of Environmental Science and Engineering, School of Energy and Power Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China; 2. Department of Ecology, School of Life Science, Inner Mongolia University, Hohhot, 010021, China)

Abstract: To select the best herbaceous plant for ammonium nitrogen removal in a bioretention, the ammonium nitrogen removal efficiency by four herbaceous in bioretention were explicated through a pot experiment. This experiment simultaneously set two scenarios, namely analyzing and measuring the removal efficiency of plants on ammonium nitrogen under the circumstance of different inflow concentration and different soil mediums. The results show that the four herbaceous plants have good removal effects on ammonium nitrogen in the artificial rainwater, and the average removal efficiency of ammonium nitrogen is between 93.90%~99.90%. The ranks of capabilities of different herbaceous plants removing ammonium nitrogen in artificial rainwater from high to low are: *loium perenne* > *axonopus compressus* > *poa annua* > *festuca elat*. Four herbaceous plants have different removal efficiency on the ammonium nitrogen in the artificial rainwater with different concentrations. In the artificial rainwater, with the increase of inflow concentration of ammonium nitrogen, the removal efficiency of four herbaceous plants on ammonium nitrogen have also enhanced. For the same herbaceous plants with same inflow concentration, soil II is the optimum soil medium, possessing relatively good capacity of removing ammonium nitrogen.

Key words: Bioretention; Herbaceous Plants; Ammonium Nitrogen; Removal Efficiency

## 有害陰イオンで汚染された黒ボク土および沖積土に対する酸化マグネシウムの不溶化効果

### Immobilization of hazardous anions in andosol and alluvial soil using magnesium oxide

中村 美海子<sup>1\*</sup>; 野澤 笑子<sup>1</sup>; 佐藤 努<sup>2</sup>; 大竹 翼<sup>2</sup>

NAKAMURA, Mimiko<sup>1\*</sup>; NOZAWA, Shoko<sup>1</sup>; SATO, Tsutomu<sup>2</sup>; OTAKE, Tsubasa<sup>2</sup>

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

<sup>1</sup>Graduate school of engineering, Hokkaido university, <sup>2</sup>Faculty of engineering, Hokkaido university

Soil contamination by hazardous anions is a significant problem in Japan. Magnesium oxide (MgO) has been used as an immobilization agent for hazardous anions such as fluoride and boron. However, it is difficult to optimize the immobilization process because the immobilization depends on the type of soil and the long-term elution behavior of hazardous substances is uncertain.

In this study, to investigate whether MgO can be applied to immobilize fluoride and boron in andosol and alluvial soil and to clarify the immobilization mechanism, the following experiments were conducted; 1) characterization of different types of soil (andosol, alluvial soil), 2) MgO hydration rate determination, 3) interactions between soils and MgO, 4) fluoride and boron sorption behavior onto MgO, 5) immobilization experiments using the soils under several pH and anion loading.

The possible mechanisms of immobilization of fluoride and boron in andosol and alluvial soil using MgO are as follows. Fluoride is immobilized via incorporation into the magnesium hydroxide (Mg(OH)<sub>2</sub>) structure during the MgO hydration reaction. On the other hand, boron is immobilized by coprecipitation with magnesium following the formation of a magnesium borate complex. To summarize, proposals for carrying out immobilization were made. To immobilize the anions, MgO should be added into the soils to establish the above mechanisms. One significant point is that MgO addition should take the pH buffering capacity of soils into account.

キーワード: フッ素, ホウ素, 土壌, 酸化マグネシウム, 不溶化

Keywords: Fluorine, Boron, Soil, Magnesium oxide, Immobilization

## 千葉県手賀沼の湖底堆積物に含まれる粘土鉱物のTEM観察 TEM observations of clay minerals in Lake Tega sediment

田村 知也<sup>1\*</sup>; 興野 純<sup>1</sup>  
TAMURA, Tomoya<sup>1\*</sup>; KYONO, Atsushi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 筑波大学生命環境系  
<sup>1</sup> University of Tsukuba

### 1. はじめに

地球表層の土壌や、河川湖沼の堆積物には、鉱物 (例えば, Ryan, 2014) のみならず、微生物 (例えば, Lovley et al., 2004) も普遍的に存在し、それらの間では化学的な相互作用が生じることが知られている (Southam, 2012). 例えば、鉄還元細菌と酸化鉄の反応に関する研究 (Bose et al., 2009) など、この相互作用は、鉱物の溶解、沈殿、相転移、酸化還元と関連がある (Dong and Lu, 2012). このように、鉱物-微生物相互作用に関する研究は、地球表層の元素移動プロセスを解明する上で重要である。

鉱物-微生物相互作用の観察には、透過型電子顕微鏡 (TEM) が広く利用されている (例えば, Kawano and Tomita, 2001; Tazaki, 2005). 従って、天然における鉱物-微生物相互作用の解明には、まず TEM による土壌や堆積物中の鉱物の記載が不可欠である。しかしながら、河川や湖沼の堆積物に含まれる鉱物を TEM で観察した研究例は少ない。本研究は、湖沼の堆積物に含まれる鉱物について、主に TEM を用いて記載し、その特徴を明らかにすることを目的とした。

### 2. 実験方法

2014年10月19日に、千葉県の手賀沼の湖底堆積物を採取した。湖底堆積物は、直径5cmの筒状塩化ビニル製パイプを用いて、堆積物表面から約20cm差し込んで採取した円筒状の湖底堆積物を、表層部と深部に分けてサンプリングした。採取した湖底堆積物は、走査型電子顕微鏡 (JEOL JSM6330F)、透過型電子顕微鏡 (JEOL JEM-2100, JEM-2100F)、粉末X線回折装置 (Rigaku RAD-A)、フーリエ変換赤外分光光度計 (JASCO FT/IR-300) により観察・分析を行った。

### 3. 結果・考察

XRDにより、湖底堆積物の表層部と深部は主に、quartz, orthoclase, plagioclase, kaolin (kaolinite, halloysite) より構成されることが明らかとなった。SEM観察から、10-30  $\mu$  mの生物遺骸が普遍的に確認された。IRスペクトルから、脂肪酸C-H伸縮振動を含む有機物に由来するスペクトルの存在が確認できた。これは、生物遺骸に起因するものと考えられる。TEM観察の結果、kaolinite, halloysite, 生物遺骸の存在が確認された。

kaoliniteは、粒径1-4  $\mu$  mの板状粒子であり、この点では先行研究と調和的である (Sudo et al., 1980). EDS分析の結果、kaoliniteは、Si, Al, OのほかK, Na, Feが検出された。halloysiteは、粒径100-200 nmの管状ないし球状の形態を示し、先行研究と調和的である (Sudo et al., 1980; Singh and Gilkes, 1992). EDS分析の結果、halloysiteもkaoliniteと同様に、Si, Al, OのほかK, Na, Feが検出されたが、電子回折像は現れなかった。

一般に、kaolin (理想式  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) は層電荷をもたない (Ryan, 2014). しかし、少量の  $\text{Al}^{3+}$  が  $\text{Fe}^{2+}$  に同形置換すると、わずかに負電荷を帯びる (Detellier and Schoonheydt, 2014). よって、観察された kaolinite や halloysite は、少量の  $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  置換によりわずかに負電荷を帯び、 $\text{K}^+$  や  $\text{Na}^+$  が層間に存在するものと考えられる。

今回の結果より、kaolinite や halloysite の層構造と構造式には幅広い多様性が存在することが示唆された。

キーワード: 湖底堆積物, TEM, 粘土鉱物, カオリナイト, ハロイサイト

Keywords: lake sediment, TEM, clay mineral, kaolinite, halloysite



## 放射光 X 線回折法と赤外線分光法を用いた珪藻被殻の分子構造の研究 Study on molecular structure of diatoms frustule by synchrotron X-ray Diffraction and Infrared spectroscopy

横大路 美帆<sup>1\*</sup>; 興野 純<sup>1</sup>; 千葉 崇<sup>1</sup>; 辻 彰洋<sup>2</sup>  
YOKOOJI, Miho<sup>1\*</sup>; KYONO, Atsushi<sup>1</sup>; CHIBA, Takashi<sup>1</sup>; TSUJI, Akihiro<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 筑波大学生命環境科学研究科, <sup>2</sup> 国立科学博物館植物研究部

<sup>1</sup>Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba, <sup>2</sup>Department of Botany, National Museum of Nature and Science

### 1. はじめに

珪藻は、海洋、湖水、河川に生息し、地球全体の光合成の4分の1を担っている (Nelson, et al. 1995)。それらは選択的に金属イオンを取り込むことによって、地球表層の元素移動に多大な影響を及ぼしていると考えられている (Morel and Price 2003)。複雑な表面組織を持つ珪藻は、被殻に元素を吸着する性質を持つが、その吸着特性は表面被殻の構造に依存する。さらに、死滅した珪藻の被殻が保存されるかどうかはその被殻の分子構造によって決定される。しかしながら、その珪藻被殻の表面構造についてはまだあまりよく解明されていない。Kamatani (1974) は赤外線分光法によって珪藻被殻の構造研究を行っているが、種ごとの分析は行っていない。最近では Gelabert et al. (2004) が、珪藻を種ごとに分類し赤外線分光法と小角散乱法を用いて構造を研究しているが、試料の処理過程に問題があり、構造の一部が損なわれている可能性がある。そこで本研究は、単離培養した珪藻株から構造を損なうことなく採集した珪藻被殻に対して、赤外線分光法、X 線回折法を用いて分子構造を解明することを目的に行なった。

### 2. 実験方法

#### 1) 珪藻の採取と培養

試料は、滋賀県長浜市余呉湖と千葉県木更津市小櫃川河口干潟、さらに、タイ北部から採取した珪藻を使用した。採取した珪藻は、f/2 培地に移動させ 25 °C に管理された室内で赤色及び緑色 LED を組み合わせた光の下で培養した。適度に試料が増殖したところで、種ごとに別々のシャーレに単離し、同様の条件下で増殖させた。その結果、19 種類の単離に成功し、そのうち 3 種の培養に成功した。

#### 2) 試料の処理

実験に十分な量まで増殖させた珪藻はメンブランフィルターで濾し、遠心分離とアセトンによる処理で塩分と有機質を除去した。その後、オープン内で 50 °C で 3 日間乾燥させ水分を完全に蒸発させた。

#### 3) 測定

放射光 X 線回折測定は高エネルギー加速器研究機構 (KEK) 放射光研究施設 PF-BL8B で行った。

### 3. 結果

タイ北部で採取した *Gomphonema* sp. はくさび型、滋賀県余呉湖から採取した *Nitzschia* cf. *Frustrum* は紡錘形をしており、千葉県小櫃川から採取した *Cylindrotheca* sp. は細長く伸長した針状で中心部のみ被殻が薄く紡錘形が振れた形が特徴的である。SEM 観察から *Gomphonema* sp. と *Nitzschia* cf. *Frustrum* はその形態を保持したまま回収することに成功した。一方、*Cylindrotheca* sp. は遠心分離によってその形態大部分は壊れたが、両端の針状部分は形態がそのまま保持されていた。放射光 X 線回折実験の結果、*Gomphonema* sp. と *Nitzschia* cf. *Frustrum* は非晶質シリカとほぼ同じブロードな回折パターンを示した。しかし *Cylindrotheca* sp. は他の 2 種とは異なり、 $d = 3.920, 2.603, 1.545 \text{ \AA}$  の位置に鋭い回折ピークと複数の弱いピークを示した。赤外線吸収スペクトル解析の結果も同じく *Gomphonema* sp. と *Nitzschia* cf. *Frustrum* は非晶質シリカとよく似た吸収スペクトルを示し、X 線回折パターンの結果と良い一致を示した。一方、*Cylindrotheca* sp. は opal-CT に類似したスペクトルを示した。

### 4. 考察

*Gomphonema* sp. と *Nitzschia* cf. *Frustrum* は、被殻の分子構造が全て非晶質シリカによって構築されていることがわかった。*Cylindrotheca* sp. は中心部分は非晶質シリカで構築されていると考えられる。一方で、形態が強固に保持されている針状部分が硬い結晶性物質によって形成されていると推察される。

本研究によって、珪藻の被殻は種ごとに異なる分子構造を持つ可能性が示された。

キーワード: 珪藻, 分子構造, X 線回折, 赤外線吸収分析

Keywords: diatoms, molecular structure, X-ray diffraction, IR spectroscopy

## トラバーチンみられる微生物分帯：スマトラ島北部の例 Microbial zonation observed on travertines: a case in northern Sumatra

杉原 千耶<sup>1\*</sup>; 柳川 勝紀<sup>1</sup>; 狩野 彰宏<sup>1</sup>; 高島 千鶴<sup>2</sup>; 奥村 知世<sup>3</sup>; ハリジョコ アグン<sup>4</sup>  
SUGIHARA, Chiya<sup>1\*</sup>; YANAGAWA, Katsunori<sup>1</sup>; KANO, Akihiro<sup>1</sup>; TAKASHIMA, Chizuru<sup>2</sup>; OKUMURA, Tomoyo<sup>3</sup>; HARIJOKO, Agung<sup>4</sup>

<sup>1</sup>九州大学, <sup>2</sup>佐賀大学, <sup>3</sup>海洋研究開発機構, <sup>4</sup>ガジャ・マダ大学

<sup>1</sup>Kyushu University, <sup>2</sup>Saga University, <sup>3</sup>JAMSTEC, <sup>4</sup>Gadjah Mada University

二酸化炭素とカルシウムイオンに富む温泉で発達するトラバーチンは、太古のストロマトライトと似た縞組織を持つ。トラバーチンの縞形成にはシアノバクテリアが中心的な働きを果たしていることが多いが (例えば Okumura et al., 2013), シアノバクテリア以外の微生物が関与していることもある。その一例がインドネシア国スマトラ島北部の Dolok Tinggi Raja にある。ここに発達するトラバーチンの中で、最も規模が大きい2カ所では、温泉水の流路上に明瞭な微生物群集の分帯が観察できる。まず、最も源泉に近い水温 60 °C 程度の部分には、高い硫化水素濃度を反映した硫黄芝は発達していた。その数 m 下流からは紅色イオウ細菌が優勢になり、トラバーチン表面はピンク色を呈する。これは、表面に厚さ 1mm 程度のバイオフィルムを発達させていることから、縞状組織を作るポテンシャルを持つ。水の化学分析結果はアラレ石の沈殿がこの辺りから活発になることを示す。トラバーチン表面の微生物群集がシアノバクテリアを含む様になるのは、水温が 50 °C 程度に低下した下流部分であり、紅色イオウ細菌と同様のバイオフィルムを発達させていた。これらの微生物群集遷移をもたらした環境条件として、硫化水素濃度と水温の低下が考えられる。

紅色イオウ細菌の様な非酸素発生型光合成細菌は、始生代のストロマトライトを作るものとして有力な候補になりうる。イオウ細菌は光の日周期に応答したりズミカルな縞状構造を堆積物中に残せるが、酸素を放出することはない。Dolok Tinggi Raja の紅色イオウ細菌を伴う堆積物には明瞭な縞模様が確認されなかった。しかし、イオウ細菌は始生代浅海域の低い酸素濃度下でストロマトライトの形成に関わっていたかもしれない。

## 秋田県北鹿地域に産する海洋堆積物と凝灰岩におけるマンガンと鉄の挙動に関する研究 Mobilization of manganese and iron in marine sediments and tuffs by dolerite in Hokuroku District.

塚本 雄也<sup>1\*</sup>; 掛川 武<sup>1</sup>  
TSUKAMOTO, Yuya<sup>1\*</sup>; KAKEGAWA, Takeshi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 東北大学大学院理学研究科地学専攻

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

Mnに富んだ堆積物は、海底熱水活動の存在や古環境の酸化還元環境を評価するためによく使われてきた。最古のMn鉱床は24億年前に縞状Mn鉱床として発見されており、それは先カンブリアン紀の海水の酸化状態と対応している。これらの研究によってMnの地球化学は地球の歴史だけでなく、古環境の評価にとって重要であることが示唆される。

北鹿地域はCu、Pb、Znといった金属を多く含む黒鉱鉱床が有名である。海底熱水活動が起こっていた間、黒鉱を構成する金属は噴出孔の比較的近くに堆積していた一方で、MnやFeは熱水プルームによって比較的遠くまで運ばれていたことが予想される。その結果として、MnやFeに富んだ層の延長線上に黒鉱鉱床が存在していることが示唆される。したがって、Mnが黒鉱鉱床の探査指標となりうるか検討することを1つ目の研究目的とする。北鹿地域ではMnに富んだ層が存在していることでも知られている。そのMnの起源はまだあまりわかっていないが、Mnに富んだ層は黒鉱鉱床形成期後の海底熱水活動によって形成された可能性がある。それゆえに、Mnに富んだ層が黒鉱鉱床形成期後の海底熱水活動による産物かどうか考察することを2つ目の研究目的とする。

本研究では1つ目の課題に対しては3つの地点から黒鉱鉱床を覆ったM2泥岩6つの岩石サンプルを採取し、分析を行った。また、2つ目の課題に関しては小雪沢から”R2”、”T2”、ドレライト、泥岩の岩石サンプル31個を採取し、分析を行った。サンプル中の鉱物の化学組成はSEM、EPMAを用いて分析を行った。サンプルの全岩化学組成はEDXRFを用いて分析を行った。鉱物の同定はXRDを用いた。

まず、1つ目の目的に関して考察を行う。M2泥岩におけるMnの含有率は最大でも0.04 wt%と低い値を示した。距離に応じたMn含有率の変化も見出せなかった。したがって、本研究において、Mnは黒鉱鉱床の探査指標にはならないことが示唆される。次に2つ目の目的に関して考察を行う。小雪沢では2つの沢において地質調査を行った(ルートA、B)。局所的に泥岩を挟んでいる凝灰角礫岩や軽石凝灰岩の層が多く見られた。またここでは貫入岩であるドレライトを見ることができた。ルートAで見られたドレライトは赤色、もしくは赤褐色の熱水による変質が見られた。このルートAにおいて、化学分析の結果、Mnに富んだ層を発見することができた(3.7 wt%、1.8 wt%)。 ”T2”とドレライトの境界付近に部分的にMnが濃集していることもわかった。その一方でルートAから300mほどしか離れていないルートBのドレライトにおいて赤色変質は見られなかった。これらのことから、Mnに富んだ層はドレライトが貫入したことによって海底熱水活動が起き、Mnがリサイクルされ、地層中の酸化的な場所において選択的に濃集したことによって形成したことが推察される。さらに、MnとFeは同様の挙動を示す一方で、酸化的な環境においてFeのほうがMnよりも先に酸化して沈殿、堆積していることもわかった。

キーワード: 縞状マンガン鉱床, 北鹿地域, 黒鉱, 海底熱水活動, 酸化還元環境

Keywords: banded manganese deposit, Hokuroku district, Kuroko, hydrothermal activity, redox state



## 温泉成マンガン沈殿物形成における微生物の役割 Role(s) of microorganisms on the formation of manganese deposits in hot springs

白石 史人<sup>1\*</sup>; 千原 亮二<sup>1</sup>  
SHIRAISHI, Fumito<sup>1\*</sup>; CHIHARA, Ryoji<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 広島大学  
<sup>1</sup>Hiroshima University

マンガンは天然において2価・3価・4価の状態が存在し、特に3価・4価マンガンは酸化物として環境中に広く存在する。マンガン酸化物の形成機構には1) 自触媒作用などによる非生物学的プロセス、および2) 微生物などによる生物学的プロセスがある。生物学的プロセスはさらに、直接プロセス（マンガン酸化バクテリアの代謝や酵素による生理的酸化）と間接プロセス（光合成などによる局所的 pH・Eh 変化）に分けられる。一般的には非生物学的プロセスよりも生物学的プロセスの方が重要であるとされ、特に最近ではマンガン酸化バクテリアによる直接プロセスが注目されている。一方、間接プロセスについても、光合成微生物によってマンガンの酸化反応が促進されるという報告もある。しかし、それらのほとんどは培養実験やシミュレーションから推察されたものであり、環境中でのマンガンの酸化反応において、これらプロセスの相対的重要性は未だ明らかになっていない。本研究では、環境中におけるその場測定によってマンガン酸化物形成の素過程を明らかにすることを目的とし、陸上の大規模マンガン酸化物鉱床である島根県三瓶温泉、および北海道オンネト一湯の滝を対象として研究を行った。

三瓶温泉では、源泉から約150 m 下流に厚さ1 cm 程度のマンガン酸化物層が形成されている。薄片観察の結果、その表面には光合成微生物が生息しており、それらの多くは酸化物に埋没していた。また16S rDNA 解析の結果、マンガン酸化バクテリアである *Hyphomicrobium* sp. が検出された。これら微生物の酸化物形成における影響評価のため、酸化物表面近傍における化学プロファイル ( $Mn^{2+}$ , DO, Eh, pH) を微小電極によって測定した。明条件下では、酸化物表面で DO・Eh・pH が上昇し、 $Mn^{2+}$  は減少した。一方、暗条件下では DO が減少しており、他のパラメータの傾向は明条件と同様であるものの明条件下よりは流束が小さかった。これらの結果から、明条件下では光合成によって発生する酸素がマンガン酸化反応を促進し（生物学的間接プロセス）、暗条件下では表面近傍で  $Mn^{2+}$  と  $MnO_2$  の酸化還元反応が生じて  $Mn^{3+}$  へと溶解していることが考えられる。これは表面近傍の  $Mn^{2+}$  減少量に対して、マンガン酸化物層の厚さが薄いことと整合的である。また明条件・暗条件ともにマンガン酸化菌による寄与（生物学的直接プロセス）は、微小電極では検出できないほど小さいと推定される。

オンネト一湯の滝では、2つの源泉からそれぞれ約100 m にわたって比較的厚い（10 cm 程度）のマンガン酸化物層が形成されている。薄片観察の結果、三瓶温泉と同様に光合成微生物が酸化物表面に分布し、その多くが酸化物に埋没していた。微小電極によって化学プロファイル測定したところ、明条件下では酸化物表面で DO, Eh, pH が上昇し、 $Mn^{2+}$  は減少を示した。一方、暗条件下では全てのパラメータが減少しており、特に、 $Mn^{2+}$  については明条件下よりも流束が小さい。これらの結果から、明条件下では光合成によって発生する酸素がマンガン酸化反応を促進し（生物学的間接プロセス）、暗条件下ではマンガン酸化菌によるマンガン酸化反応が起きていると考えられる（生物学的直接プロセス）。また比較的厚いマンガン酸化物層が形成されていることから、 $Mn^{2+}$  と  $MnO_2$  の酸化還元反応による溶解の影響は小さいと推定される。

## 鉄微小電極測定法の確立と BIF 類似沈殿物への適用 Establishment of iron microelectrode measurement and its application to iron deposit re- sembling BIF

中尾 鴻兵<sup>1\*</sup>; 白石 史人<sup>1</sup>  
NAKAO, Kohei<sup>1\*</sup>; SHIRAIISHI, Fumito<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 広島大学  
<sup>1</sup>Hiroshima University

先カンブリア時代に形成された縞状鉄鉱層 (BIF) は、当時の地球環境の酸化還元状態を推定する上で重要であり、現在に至るまで多くの研究がなされている。従来のモデルでは、Fe(II) がシアノバクテリアの放出する酸素によって酸化されることで BIF が形成されたと考えられてきた。しかし近年では、酸素非発生型鉄 (II) 酸化光合成細菌の炭素固定に伴う直接的鉄酸化などの微生物代謝も関与していたことが示唆されており、BIF の形成過程は以前に考えられていたよりも複雑なものである可能性が高い。このことから、BIF を形成しうる微生物的過程を詳細に理解することが求められている。そこで本研究では、島根県三瓶温泉にみられる鉄沈殿物を対象とし、地球化学的・地球微生物学的手法を用いて、その形成過程を明らかにすることを目的とした。先行研究により、この沈殿物が主に水酸化鉄 (フェリハイドライト) から構成されていること、沈殿物表面には鉄酸化細菌 (*Gallionella* sp.) が多く生息すること、またシアノバクテリアは存在するものの量的重要性は低いことなどが示されている。本研究では、沈殿物表面で起きている鉄の微生物的沈殿および無機的沈殿を正確に評価するため、pH・redox・O<sub>2</sub> 微小電極に加えて、Fe(II) 微小電極を用いて検討を行った。これらの微小電極によって、沈殿物表面近傍 (表面から約 1 mm) の化学プロファイルを測定したところ、すべての測定項目において明条件・暗条件ともにほぼ同じ結果が得られ、光合成代謝の寄与は僅少であった。沈殿物表面近傍では Fe(II) および O<sub>2</sub> が消費されていることから、鉄酸化細菌 (*Gallionella* sp.) による酸素を利用した Fe(II) の酸化が行われていることが示唆された。このような鉄沈殿過程は、シアノバクテリアの放出する酸素によって徐々に海洋が酸化になる時代の BIF 形成過程を推定する上で、重要な知見を提供するだろう。また、本研究で確立された Fe(II) 微小電極測定法を、異なるタイプの BIF 類似堆積物にも適用することで、BIF の形成過程に関してより詳しい事実が明らかになると期待される。

## 原始生代堆積岩 Nuvvuagituq 中の窒素・希ガス同位体組成 Nitrogen and noble gas isotopes of Eoarchean Nuvvuagituq rocks

橋爪 光<sup>1\*</sup>; Pinti Daniele<sup>1</sup>; 蓮中 亮太<sup>1</sup>; Richard Luc<sup>2</sup>; David Jean<sup>2</sup>; Valadez Arisai<sup>2</sup>  
HASHIZUME, Ko<sup>1\*</sup>; PINTI, Daniele<sup>1</sup>; HASUNAKA, Ryota<sup>1</sup>; RICHARD, Luc<sup>2</sup>; DAVID, Jean<sup>2</sup>;  
VALADEZ, Arisai<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 大阪大学理学研究科宇宙地球科学専攻, <sup>2</sup>GEOTOP-UQAM, モントリオール、カナダ  
<sup>1</sup>Department of Earth and Space Science, Osaka University, <sup>2</sup>GEOTOP-UQAM, Montreal, Canada

The Nuvvuagittuq greenstone belt is an Eoarchean volcano-sedimentary sequence located in northern Quebec. Rocks are gabbroic intrusions, volcano-sedimentary silicic rocks and banded iron formation (BIFs), enclosed by 3.66 Ga tonalitic gneiss. Rocks are metamorphosed to amphibolite facies and zircon U-Pb ages give a minimum age of 3.75-3.82 Ga to the belt. A deficit in <sup>142</sup>Nd compared to the terrestrial Nd standard found in some igneous rock which were dated possibly at 4.28 billion years ago, making this rock suite one of the oldest on Earth. Characterization of the fluids in silicic rocks and BIFs, identified by previous works as chemical precipitates in seawater, might give precious constraints on the Earth superficial conditions in Late Hadean, following the Late Heavy Bombardment.

A preliminary survey intended to analyze the fluids trapped into several lithologies of the belt on the noble gas and nitrogen isotopic compositions. Selected samples are an ultramafic intrusion (POR21), a tonalitic gneiss (POR23), three felsic to intermediate silicic volcanoclastic rocks (POR27b, 28c, 28h), a meta-conglomerate (POR29) and a plagioclase-rich amphibolite (POR30). Preliminary noble gas isotopes were carried out at GEOTOP by using a quadrupole mass spectrometer. <sup>4</sup>He, <sup>22</sup>Ne, <sup>36-40</sup>Ar, <sup>84</sup>Kr and <sup>129,132,136</sup>Xe were analyzed after crushing bulk rock and recovering gases in a purification line. All samples contain radiogenic <sup>4</sup>He, from  $3.7 \times 10^{-8}$  to  $2.5 \times 10^{-7}$  cm<sup>3</sup>STP/g<sub>rock</sub>, although the calculated radiogenic <sup>4</sup>He/<sup>40</sup>Ar\* ratio is only 0.01 to 0.03 against the expected crustal ratio of 4.2. This could indicate large loss of helium during time (which is often observed in Archean rocks) or poor potassium content, the parent element of radiogenic <sup>40</sup>Ar\*. The measured <sup>40</sup>Ar/<sup>36</sup>Ar ratios range from 403 to 9635, higher than the atmospheric value of 295.5. The sample that contains most radiogenic noble gas <sup>4</sup>He and <sup>136</sup>Xe (from U fission and alpha decay) and <sup>40</sup>Ar\* is the tonalitic gneiss (POR23). All other samples show atmospheric composition of noble gases (except <sup>4</sup>He and <sup>40</sup>Ar\*) or slight <sup>136</sup>Xe anomalies.

A new series of noble gas and nitrogen isotopic measurements are under way at Osaka University to determine the origin of gases into the Nuvvuagituq fluids and try to constrain crustal and igneous sources possibly feeding them.

キーワード: 原始生代, 大気, 窒素, 希ガス

Keywords: Eoarchean, Atmosphere, Nitrogen, Noble gas

南アフリカ・バーバートン地域ワゴンロード鉱山周辺に産する堆積岩の地質学的、地球化学的研究  
Geological and geochemical studies of sedimentary rocks at the Wagon Road gold mine, Barberton Greenstone Belt.

坂井 健海<sup>1\*</sup>; 掛川 武<sup>1</sup>  
SAKAI, Takemi<sup>1\*</sup>; KAKEGAWA, Takeshi<sup>1</sup>

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

Banded iron formations (BIFs) are common in Archean to early Proterozoic cratons. The formation processes of BIF are controversy as to if a variety of microbes (e.g., cyanobacteria and Fe-oxidizing bacteria) were involved or inorganic oxidation was responsible. Detailed studies on BIF and the surrounding sedimentary rocks may constrain factors to oxidize Fe and the role of microbial activities. Therefore, the BIF and the surrounding sedimentary rocks in the Fig Tree Group (~3.2 Ga in age) in the Barberton Greenstone Belt, South Africa, are investigated in the present study. The studied area is called Euryca syncline area, and abandon Au mine (Waggon Road mine) is located. Sandstone, shale, black chert, and BIF are found in the studied area. Besides petrographic characterization, SEM-EDS analyses were performed on the representative rocks. Concentrations of organic carbon and their  $\delta^{13}\text{C}$  values were determined by EA and IR-MS. Siderite and hematite were found as ferruginous minerals in BIF and black chert samples. The grain size of siderite was larger (30-200  $\mu\text{m}$ ) than the surrounding quartz (<10  $\mu\text{m}$ ). Siderite is interpreted as a secondary mineral formed during early diagenesis. Euhedral hematite crystals (<5  $\mu\text{m}$ ) were found. Hematite is interpreted as a primary mineral, although some hematite, normally larger and more red color, are supergene origin. Black chert samples show separated features of organic-rich layers and Fe-rich layers. Therefore, it is considered that the source of organic carbon is not related to Fe-oxidizing bacteria. The  $\delta^{13}\text{C}$  values of all analyzed samples were range from -27.7 to -23.5 ‰. These values are made by metabolisms by Calvin cycle using atmospheric  $\text{CO}_2$ . Overall results of this study indicated that presence of 3.2 Ga oxygenic shallow oceans in where cyanobacteria were active.

キーワード: 縞状鉄鉱層, バーバートン緑色岩帯, 赤鉄鉱, 菱鉄鉱, シアノバクテリア

## 南アフリカ Josefsdal 周辺に産するフィグツリー層群下部層の地質学的・地球化学的研究

### Geological and geochemical study of lower-Fig Tree Group in Josefsdal, South Africa

秋廣 尚斗<sup>1\*</sup>; 掛川 武<sup>1</sup>

AKIHIRO, Naoto<sup>1\*</sup>; KAKEGAWA, Takeshi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 東北大学大学院理学研究科地学専攻

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

Understanding extent of Archean biosphere and conditions of surface environments is important subject to understand evolution of the Earth. Accumulating more geological and geochemical data on Archean sedimentary rocks is necessary to approach the above problem. Therefore, geological and geochemical studies are performed on Fig Tree Group (~3.2 Ga) and Onverwacht Group (~3.4 Ga) in the Barberton Greenstone Belt, South Africa in the present study. The objectives of this study were (1) to survey lower-Fig Tree Group and upper-Onverwacht Group, which were not described in previous literatures and (2) to constrain paragenesis of minerals, including sulfides, in the sediments, and (3) to investigate the carbonaceous matter (CM) in the black chert in the Fig Tree Group using the raman geothermometer of Beysac et al (2002) and to discuss microbial ecosystem through stable carbon isotopic compositions ( $\delta^{13}\text{C}$ ).

Result of the outcrop survey revealed that our research areas correspond to stratigraphy to that of Hoffman (2005), who studied area in the Fig Tree Group in the BGB. Mineralogical investigations showed that Ni-rich sulfide minerals were abundant and some of them were chemically zoned in the black chert. These observations suggest that represent carbonaceous sediments in the lower-Fig Tree Group were silicified by later hydrothermal fluids which contain abundant Ni, most likely coming from ultramafic rocks. Using the raman geothermometer, the peak temperature about CM in the black chert in the Fig Tree Group is estimated to be approximately lower than  $330\pm 50$  °C, suggesting very low metamorphic grade (lower green schist).

Additionally,  $\delta^{13}\text{C}$  values of the examined samples in the Fig Tree Group ranged from -28.9 ‰ to -23.2 ‰. Carbon isotope compositions of Onverwacht Group samples are ranged from -30.63 ‰ to -26.5 ‰ (PDB), which is within a range of organic matter produced by Calvin cycle using atmospheric  $\text{CO}_2$ , such as cyanobacteria.

キーワード: 炭素質堆積岩, 熱水作用, バーバートン緑色岩帯, フィグツリー層群

Keywords: Carbonaceous sedimentary rock, Hydrothermal process, Barberton Greenstone Belt, Fig Tree Group



カナダ-アビティビ緑色岩帯ポッター鉱山における 27 億年前の海底熱水活動と母岩の変質作用  
The hydrothermal activity and host rock alteration of 2.7Ga VMS deposit in Potter mine, Abitibi greenstone belt.

小高 智太郎<sup>1\*</sup>; 掛川 武<sup>1</sup>  
ODAKA, Tomotaro<sup>1\*</sup>; KAKEGAWA, Takeshi<sup>1</sup>

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

火山性塊状硫化物鉱床 (VMS 鉱床) は海底付近において熱水が急冷されることによって形成される鉱床であり、アビティビ緑色岩帯内部に位置するポッター鉱山は過去に VMS 鉱床の採掘が行われていた場所の一つである。ポッター鉱山における VMS 鉱床の母岩は主にソレライト質玄武岩のハイアロクラスタイトから成り、堆積岩や貫入岩を伴う場合もある。これらの母岩は上下を厚いコマチアイト層に挟まれており、鉱石は主に脈状もしくは交染状に含まれているが、一部では堆積構造を示す層状のものも見られる。ポッター鉱山の VMS 鉱床においては鉱床付近の鉱物や有機物に着目した研究がこれまでに為されておらず、母岩に含まれる鉱物の形成過程や有機物の起源に関しては明らかになっていない。そこで、本研究においては主に鉱床付近のボーリングコア試料に含まれる鉱物や有機炭素を対象とした分析を行った。現地での露頭調査においては、下部コマチアイト層に熱水変質の痕跡は見られず、海底熱水が VMS 鉱床を形成した際に下部コマチアイト層を通過していたか不明であったが、上部コマチアイト層では局所的に蛇紋石化の激しい場所が見られ、鉱床形成後も海底熱水活動が長期にわたって継続していたことが明らかになった。一方で試料の分析結果より、鉱石は主に磁硫鉄鉱、閃亜鉛鉱、黄銅鉱から成り、閃亜鉛鉱の多くは磁硫鉄鉱と非平衡である事が明らかになった。また、熱水変質によって生じた鉱物に関しては、母岩の種類によって違いが認められ、ハイアロクラスタイトが滑石に富んでいるのに対して堆積岩は Fe に富んだ緑泥石を含む傾向が見られた。そして、炭素安定同位体組成からは、メタン酸化菌の存在と熱水活動に伴った有機物の熱分解が進行していた可能性が示された。以上の結果に加え、本研究においては硫化物と共存する炭酸塩鉱物が見られたことから、熱水の pH や CO<sub>2</sub> 分圧の上昇が示唆され、これはポッター鉱山における熱水活動の大きな特徴であると言える。

キーワード: 火山性塊状硫化物鉱床, アビティビ緑色岩帯, コマチアイト, メタン酸化菌, 熱水変質作用  
Keywords: volcanogenic massive sulfide deposits, Abitibi greenstone Belt, komatiite, methanotroph, hydrothermal alteration

カナダオンタリオ州、ガンフリント層中(19億年前)の海洋堆積岩における鉱物学的地球化学的研究  
Mineralogical and geochemical study of marine sedimentary rocks of Gunflint Formation(1.9 Ga), Ontario, Canada

二階堂 映美<sup>1\*</sup>; 奈良 郁子<sup>1</sup>; 土屋 範芳<sup>2</sup>; 掛川 武<sup>1</sup>  
NIKAIDO, Emi<sup>1\*</sup>; NARA, Fumiko<sup>1</sup>; TSUCHIYA, Noriyoshi<sup>2</sup>; KAKEGAWA, Takeshi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 東北大学大学院理学研究科地学専攻, <sup>2</sup> 東北大学大学院環境科学研究科環境科学専攻

<sup>1</sup>Graduate School of Science, Tohoku University, <sup>2</sup>Graduate School of Environmental studies, Tohoku University

ガンフリント層は、およそ19-18億年前の原生代海底堆積物から構成される。このガンフリント層堆積期間には縞状鉄鉱層の消滅、サドベリー隕石衝突など様々な地質学的イベントが起こった。しかし、こうした地質学的イベントの生態系への影響は十分に評価されてこなかった。そこで本研究では、ガンフリント層最前期、隕石衝突時、最後期の堆積物化学組成やケロジェン組成に着目し地球化学的研究を行った。まず、最前期堆積物は鉄に富む傾向があり、その後の堆積物と鉄の挙動が大きく異なる。縞状鉄鉱層消滅までは、浅海の堆積物にも鉄が供給されるシステムがあったが、それが突如なくなったことを示す。ガンフリント層全体を通して、ケロジェンの組成も大きくは異ならず、前期原生代の平均的な組成と一致していた。バルクレベルの有機物炭素同位体組成も大きく変動はしない。これらは、地質学的イベントにも関わらず、一次生産者(酸素発生型光合成生物)は一定であったことを示している。その一方で、サドベリー隕石衝突時の堆積物中ケロジェンのみが、過剰の窒素を含む傾向にある。隕石衝突直後に窒素サイクルが変わった可能性はあるが、影響は一次的であったと思われる。