

## 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<sup>1\*</sup>; 幸塚 麻里子<sup>1</sup>; 鈴木 庸平<sup>1</sup>  
INO, Kohei<sup>1\*</sup>; KOUDUKA, Mariko<sup>1</sup>; SUZUKI, Yohey<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 東京大学理学系研究科

<sup>1</sup> 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<sup>1\*</sup>; 幸塚 麻里子<sup>1</sup>; 砂村 倫成<sup>1</sup>; 加藤 真悟<sup>2</sup>; 中村 謙太郎<sup>3</sup>; 鈴木 庸平<sup>1</sup>

FURUTANI, Hitoshi<sup>1\*</sup>; KOUZUKA, Mariko<sup>1</sup>; SUNAMURA, Michinari<sup>1</sup>; KATO, Shingo<sup>2</sup>; NAKAMURA, Kentaro<sup>3</sup>; SUZUKI, Yohey<sup>1</sup>

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

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

<sup>3</sup> 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 (CuFeS<sub>2</sub>) 層、白鉄鉱層 (FeS<sub>2</sub>)、鉄酸化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<sup>1\*</sup>; 寺島 昇吾<sup>1</sup>; 奈良 郁子<sup>1</sup>  
KAKEGAWA, Takeshi<sup>1\*</sup>; TERAJIMA, Shogo<sup>1</sup>; NARA, Fumiko<sup>1</sup>

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

Oku-oku hachikuro hot spring is discharging anoxic, CO<sub>2</sub>- 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 CO<sub>2</sub> with abundant <sup>14</sup>C. But Fe-oxidizing bacteria are using dead carbon derived from deep underlying rocks rather than atmospheric CO<sub>2</sub>. 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<sup>1\*</sup>; 吉岡 秀佳<sup>2</sup>; 幸塚 麻里子<sup>1</sup>; 福田 朱里<sup>3</sup>; 松本 良<sup>3</sup>; 鈴木 庸平<sup>1</sup>

KATAOKA, Tomoyasu<sup>1\*</sup>; YOSHIOKA, Hideyoshi<sup>2</sup>; KOUDUKA, Mariko<sup>1</sup>; FUKUDA, Akari<sup>3</sup>; MATSUMOTO, Ryo<sup>3</sup>; SUZUKI, Yohey<sup>1</sup>

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

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

<sup>3</sup> 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  $8 \times 10^5$  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  $\mu$  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  $5 \times 10^7$  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、CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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<sup>1\*</sup>; 光延 聖<sup>2</sup>; 諸野 祐樹<sup>3</sup>; 鈴木 勝彦<sup>3</sup>; 稲垣 史生<sup>3</sup>  
SHIRAIISHI, Fumito<sup>1\*</sup>; MITSUNOBU, Satoshi<sup>2</sup>; MORONO, Yuki<sup>3</sup>; SUZUKI, Katsuhiko<sup>3</sup>; INAGAKI, Fumio<sup>3</sup>

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

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  $\mu$ -XAFS の結果から、このマンガン団塊が主に  $\delta$ - $MnO_2$  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<sup>1\*</sup>; 淵田 茂司<sup>1</sup>; 益田 晴恵<sup>1</sup>; 土岐 知弘<sup>2</sup>  
YOSHINISHI, Haruka<sup>1\*</sup>; FUCHIDA, Shigeshi<sup>1</sup>; MASUDA, Harue<sup>1</sup>; TOKI, Tomohiro<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 大阪市立大学大学院理学研究科生物地球系専攻, <sup>2</sup> 琉球大学理学部

<sup>1</sup>Department of Geosciences, Faculty of Science, Osaka City University, <sup>2</sup>Faculty 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<sup>1\*</sup>; 高橋 嘉夫<sup>2</sup>

TOKUNAGA, Kohei<sup>1\*</sup>; TAKAHASHI, Yoshio<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 広島大学理学研究科地球惑星システム学専攻, <sup>2</sup> 東京大学 大学院理学系研究科 地球惑星科学専攻

<sup>1</sup>Department of Earth and Planetary Systems Science, Graduate School of Science, Hiroshima University, <sup>2</sup>Department 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  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  from pH 2.0 to pH 8.0, and  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$  at pH 11.0, while (ii) As(V) are mainly dissolved as  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HASO}_4^{2-}$  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 (CaCO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O) 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 (CaCO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O)

富士 圭介<sup>1\*</sup>; 西山 理紗<sup>1</sup>; 鈴木 雄真<sup>1</sup>; 福本 寛人<sup>1</sup>; 宗本 隆志<sup>2</sup>  
FUKUSHI, Keisuke<sup>1\*</sup>; NISHIYAMA, Risa<sup>1</sup>; SUZUKI, Yuma<sup>1</sup>; FUKUMOTO, Hiroto<sup>1</sup>; MUNEMOTO, Takashi<sup>2</sup>

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

モノヒドロカルサイト (MHC) は CaCO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O 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<sup>-7.7</sup> 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 (CaSO<sub>4</sub>) の溶解度は 10<sup>-4.6</sup> 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 (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 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 CaCl<sub>2</sub> 溶液、MgCl<sub>2</sub> 溶液、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 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: MgCO<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O) 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 (MgCO<sub>3</sub>.nH<sub>2</sub>O) が生成できる条件ということができる。

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<sup>-5.3</sup>)。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<sup>1\*</sup>; 大竹 翼<sup>1</sup>; 佐藤 努<sup>1</sup>; 掛川 武<sup>2</sup>

ISHIKAWA, Ko<sup>1\*</sup>; OTAKE, Tsubasa<sup>1</sup>; SATO, Tsutomu<sup>1</sup>; KAKEGAWA, Takeshi<sup>2</sup>

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

<sup>1</sup>Division of Sustainable Resource Engineering, Graduate School of Engineering, Hokkaido University, <sup>2</sup>Department 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/TiO<sub>2</sub> 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<sup>1\*</sup>; 高橋 嘉夫<sup>1</sup>

WATANABE, Yusuke<sup>1\*</sup>; TAKAHASHI, Yoshio<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻

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

Molybdenum (Mo) and tungsten (W) belong to the same group in the periodic table. They exist as molybdate ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) and tungstate ( $\text{WO}_4^{2-}$ ) 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 ( $\text{S}^{2-}$ ), 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  $\text{S}^{2-}$ , 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<sup>1\*</sup>; 倉又 千咲<sup>1</sup>; 井上 紗綾子<sup>1</sup>; 小暮 敏博<sup>1</sup>

KIKUCHI, Ryosuke<sup>1\*</sup>; KURAMATA, Chisaki<sup>1</sup>; INOUE, Sayako<sup>1</sup>; KOGURE, Toshihiro<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 東京大学院理学系研究科地球惑星科学専攻

<sup>1</sup> Department of Earth and Planetary Science, Graduate School of Science, 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<sup>1\*</sup>  
YOKOYAMA, Tadashi<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> 大阪大学大学院理学研究科宇宙地球科学専攻  
<sup>1</sup>Dept. 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<sup>1\*</sup>; 横山 正<sup>1</sup>; 中嶋 悟<sup>1</sup>  
NAGASAKI, Sagakuni<sup>1\*</sup>; YOKOYAMA, Tadashi<sup>1</sup>; NAKASHIMA, Satoru<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 大阪大学大学院理学研究科宇宙地球科学専攻

<sup>1</sup>Department 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Fe<sup>2+</sup>やFe<sup>3+</sup>の溶出、酸化(Fe<sup>2+</sup> → Fe<sup>3+</sup>)、水和、結晶化などの過程を経て生成する。本研究では、溶存Fe<sup>3+</sup>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、FeCl<sub>3</sub>を純水に溶解させ、Fe<sup>3+</sup> 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Fe<sup>3+</sup>の水和(H<sup>+</sup>の放出) → 溶存Fe(OH)<sub>3</sub> → 固体Fe(OH)<sub>3</sub>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)<sub>3</sub>濃度の変化が小さい(固体生成が遅い)期間を経た後、一次反動的な溶存Fe(OH)<sub>3</sub>濃度の減少が起こり、さらに時間が経つと一次反動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)<sub>3</sub> → 固体Fe(OH)<sub>3</sub>]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(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 9水和物、Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> n水和物を用いてそれぞれFe<sup>3+</sup> 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、FeCl<sub>3</sub>を純水に溶解させ、Fe<sup>3+</sup> 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<sup>1\*</sup>; 横山 正<sup>2</sup>; 西山 直毅<sup>2</sup>  
TSUNAZAWA, Yuya<sup>1\*</sup>; YOKOYAMA, Tadashi<sup>2</sup>; NISHIYAMA, Naoki<sup>2</sup>

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

<sup>1</sup>Department of Earth and Planetary Science, Graduate School of Science, The University of Tokyo, <sup>2</sup>Department 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: $x^2=r\gamma t\cos\theta/2\mu$  ( $\gamma$ :表面張力,  $\theta$ :接触角,  $\mu$ :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 $\mu\text{m}$ の間隙が主体で、そのうち95%以上が半径3 $\mu\text{m}$ 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 $\mu\text{m}$ より大きな間隙の水を押し出し、3 $\mu\text{m}$ 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

## 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 程度のバイオフィー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ー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150m下流に厚さ1cm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<sup>2+</sup>, 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<sup>2+</sup>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<sup>2+</sup>とMnO<sub>2</sub>の酸化還元反応が生じてMn<sup>3+</sup>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<sup>2+</sup>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100mにわたって比較的厚い(10cm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<sup>2+</sup>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<sup>2+</sup>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<sup>2+</sup>とMnO<sub>2</sub>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。