

## Exploring the hydrogen isotopic composition of deep-sea corals

\*Samuel Hallett Davin<sup>1</sup>, Claude Hillaire-Marcel<sup>1</sup>, Yves Gelin<sup>2</sup>

1. Université du Québec à Montréal, 2. Concordia University

Despite the widespread use of hydrogen isotopic analyses in environmental investigations, no previously-published work has attempted to measure or utilize the hydrogen isotopic composition ( $\delta D$ ) of deep-sea corals. Geographically widespread, forming annual growth rings, and having lifespans on the scale of hundreds of years,  $\delta D$  measurements of deep-sea coral skeletons have the potential to elucidate oceanographic parameters at well-resolved spatial and temporal resolutions.

We present a method for the determination of annually-resolved  $\delta D$  in gorgonin, a complex proteinaceous material making up the horny skeletal component of gorgonian corals. We address the issue of exchangeable hydrogen in gorgonin by controlling the isotopic composition of the exchangeable fraction of the total hydrogen pool using a heated batch equilibration technique. Coupled with seawater  $\delta D$  profiles, the  $\delta D$  of particulate organic matter (POM) filtered from seawater, and the  $\delta D$  of plankton trawl samples, we attempt to identify the relationships between trophic exchange, physical oceanographic parameters, and the  $\delta D$  of gorgonin from 3 species of live-collected coral.

Results include a 43-year record from a *Primnoa pacifica* colony collected from the Gulf of Alaska, three 10-year records from *Primnoa resedaeformis* colonies collected from the Labrador Sea, and a 40-year record from a *Keratoisis grayii* colony collected from southern Baffin Bay. Preliminary data show an unprecedented range of  $\delta D$  values in all three species, ranging from -40‰ to -110‰. Final results will determine the suitability of gorgonin  $\delta D$  as a potential marine environmental proxy by testing the reproducibility of  $\delta D$  values between adjacent colonies.

Keywords: Deep-sea, Coral, Hydrogen, Isotopes, Experimental, Geochemistry

# 段階的間隙水抽出による岩石間隙中の反応-輸送現象の不均質性の評価 Evaluation of heterogeneity of reaction-transport phenomenon in rock by sequential pore water extraction

\*横山 正<sup>1</sup>

\*Tadashi Yokoyama<sup>1</sup>

1. 広島大学大学院総合科学研究科

1. Graduate School of Integrated Arts and Sciences, Hiroshima University

Heterogeneity of dissolution/precipitation and solute transport in rock pores has been drawing attention in recent years. This phenomenon has been often studied using numerical calculation, but direct analysis of pore water is important to know what is actually occurring in pores. However, most previous studies have analysed the composition of bulk pore solution and it is difficult to discuss the detail of reactive-transport behaviour in pores using the bulk composition. In the present study, an experimental technique to sequentially extract pore water by applying various gas pressures to wet sample was used. With this technique, pore water can be extracted for each pore radius, which provides information on the heterogeneity of reaction and transport in pores. In the experiment, pure water was first passed through a sandstone core to induce dissolution in pores (flow-through reaction), then pore water was extracted for each pore size and solute concentrations were measured. The result of the experiment showed that the concentrations of Na, Ca, Mg, and Si increased with decreasing pore radius and that the concentration increases of Ca, Mg, and Na were greater than that of Si. Qualitatively, this result can be explained by a numerical model of the advection and dissolution in a single tube for different pore radii. However, the observed concentration increases were significantly greater than the model calculation, and it seems possible to evaluate the extent of the mixing of solutions in narrow pore and large pore by comparing the model calculation and experimental result.

キーワード：間隙水、溶解、移流

Keywords: pore water, dissolution, advection

# 白亜紀の玄武岩質溶岩の風化は海底下で進行中？

## ナノ鉱物解析と粘土鉱物同定による解明

### Subseafloor weathering of cretaceous basaltic basement revealed by nanomineralogical and conventional clay characterizations

\*山下 誠矢<sup>1</sup>、向井 広樹<sup>1</sup>、鈴木 庸平<sup>1</sup>

\*Yamashita Seiya<sup>1</sup>, Hiroki Mukai<sup>1</sup>, Yohey Suzuki<sup>1</sup>

1. 東京大学大学院理学系研究科

1. Graduate School of Science, The University of Tokyo

海洋地殻上部に普遍的な玄武岩質溶岩は空隙率が高く、岩石と海水の反応により地球規模での元素循環に寄与している。しかし、形成後1000万年で空隙が二次鉱物により充填されるため、10 Ma以降の玄武岩基盤中で海水との反応が進行しているか不明である。本研究では、ナノスケールでの鉱物解析と従来の粘土鉱物同定法を組み合わせ、亀裂中で玄武岩と海水の風化過程で生成する粘土鉱物の有無と産状を明らかにすることを目的とする。

南太平洋環流域の形成年代84-120 Maの玄武岩基盤は、溶存酸素が浸透している厚さ約70 mの堆積物に覆われている。統合国際深海掘削計画第329次研究航海で取得された南太平洋環流域の基盤岩のコアのうち、異なる二次鉱物が亀裂を充填される深度102-121 mの3試料（U1365E7R-2は炭酸カルシウム鉱物、U1365E8R-4はセラドナイト、U1365E12R-2は酸化鉄鉱物）を対象とした。

亀裂中の粘土鉱物をコア試料の粉末から水ひで回収し、X線回折（XRD）パターンの解析を行った結果、どの試料からも $d_{001} = 1.5$  nmの回折ピークが得られ、エチレングリコール処理で1.7 nmに膨張した。粘土鉱物の(060)面の回折ピークの位置から、U1365E7R-2には三八面体スメクタイト、U1365E12R-2にはノントロナイト、U1365E8R-4は両者の混合があることがわかった。水ひ試料に対してエネルギー分散型X線分光装置（EDS）搭載の走査型電子顕微鏡（SEM）による化学組成の半定量分析を行った結果、XRD測定により同定されたノントロナイトと三八面体スメクタイトのサポナイトの組成が得られた。亀裂中でのスメクタイトの産状を明らかにするために、亀裂を含む玄武岩の薄片を作成し、SEM-EDSにより解析した。その結果、U1365E7R-2では炭酸カルシウム鉱物がサポナイトと隙間なく亀裂を充填しており、U1365E8R-4とU1365E12R-2の薄片中の粘土鉱物のFeが水ひ試料よりも過剰に存在することがわかった。

集束イオンビーム（FIB）加工によりU1365E12R-2の薄片中のFeが過剰に存在するノントロナイトの部位の超薄片を作成し、高分解能透過型電子顕微鏡（HR-TEM）で観察した結果、ノントロナイトとゲーサイトナノ粒子が鉱物共生するのを観察できた。薄片のSEM-EDS分析の結果から、粘土鉱物の鉄過剰分を補正して、亀裂中でのスメクタイトの産状を調べた結果、U1365E8R-4ではセラドナイトと玄武岩基質の境界部をノントロナイトとサポナイトが充填しているのに対し、U1365E12R-2では二次鉱物による空隙の充填率の低い亀裂中にノントロナイトが散在した。Feに富むノントロナイトほどKを多く含むことから、海水中に含まれるKを取り込みながら形成していることが示唆された。

基盤直上の堆積物中の間隙水の $K^+$ 濃度が深度方向に減少することから玄武岩基盤にKが現在でも吸収され、かつ堆積物を介して海水から供給される酸素で呼吸する微生物が亀裂中に生息することから、10 Ma以降の玄武岩基盤は現在も海水と反応して、地球規模での元素の挙動に影響を及ぼしている可能性が本研究により示された。

キーワード：ノントロナイト、海洋地殻、風化、FIB-TEM

Keywords: nontronite, oceanic crust, weathering, FIB-TEM

## 南アフリカ・バーバトン緑色岩帯ムーディーズ層群の3.2億年前の縞状鉄鉱層中の鉄鉱物に伴う有機物の地球化学的特徴と微細構造観察

### Microstructure and geochemistry of organic matters associated with iron minerals in 3.2 Ga banded iron formations, Moodies Group, Barberton Green stone Belt, South Africa

\*中島 亮<sup>1</sup>、大友 陽子<sup>3</sup>、大竹 翼<sup>2</sup>、掛川 武<sup>4</sup>、佐藤 努<sup>2</sup>

\*Ryo Nakajima<sup>1</sup>, Yoko Ohtomo<sup>3</sup>, Tsubasa Otake<sup>2</sup>, Takeshi Kakegawa<sup>4</sup>, Tsutomu Sato<sup>2</sup>

1. 北海道大学大学院工学院 環境循環システム専攻、2. 北海道大学大学院工学研究院 環境循環システム部門、3. 北海道大学大学院工学研究院、4. 東北大学大学院理学研究科地学専攻

1. Division of Sustainable Resources Engineering, Graduate School of Engineering, Hokkaido University, 2. Division of Sustainable Resources Engineering, Faculty of Engineering, Hokkaido University, 3. Faculty of Engineering, Hokkaido University, 4. Graduate School of Science, Tohoku University

縞状鉄鉱層は鉄鉱物と珪酸塩鉱物の互層からなる化学堆積岩である。大酸化イベント以前の縞状鉄鉱層の形成プロセスについては未だ明らかになっていない。これを説明するために、以下の二つの仮説が提案されている。一つは既にシアノバクテリアが生息しており光合成で発生した遊離酸素により鉄が酸化されたとする説、もう一つは鉄酸化細菌による酸化が起こったとする説である。どちらの説も微生物活動が関与しており、岩石中に残された有機物の産状からそのプロセスを推定できる可能性がある。しかしながら鉄鉱層中の有機物含有量は一般的に低く、研究例が少ない。本研究では、約3.2億年前に形成された南アフリカ・バーバトン緑色岩帯ムーディーズ層群の浅海性縞状鉄鉱層を対象として、当時の海洋表層における微生物活動に制約を与えることを目的とした。試料採取はシェバ金鉱山坑道内で行い、主要鉄鉱物の種類と鉄含有量からMTタイプ（磁鉄鉱に富む砂岩、13–50 wt% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）、SDタイプ（磁鉄鉱に乏しいシルト質砂岩、10–30 wt% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）の2タイプに分類した。MTタイプは自形の磁鉄鉱や石英に富む層と黒雲母や緑泥石などの珪酸塩鉱物に富む層の互層から成る。SDタイプは主に菱鉄鉱や鉄苦灰石などの炭酸塩鉱物が卓越しており、粒径の大きい炭酸塩・石英に富む層と緑泥石や黒雲母に富む層の互層からなるSD-1、粒径の小さい石英、緑泥石、黒雲母からなり、葉理が不明瞭なSD-2に分類できる。

採取試料の有機炭素含有量は0.03–0.29wt%であった。代表的な試料の研磨片及び酸処理抽出試料を用いて、走査型電子顕微鏡による炭素質物質の観察を行った。観察された炭素質物質は大部分が直径20 μm程度の円形ないし楕円形に近い鱗片状の概形を示し、表面部分は皺を持つ薄膜状組織からなる様子がしばしば観察された。これら試料の有機炭素安定同位体比は–26～–28‰の値を示したことから、炭素質物質は微生物起源である可能性が考えられる。Javaux et al. (2010)は本研究と層序に近い泥岩中に微化石様構造を発見しており、楕円形で表面に皺のある構造は本研究の観察結果と一致するが、粒径分布(31–298 μm)は大きく異なる。また、酸処理抽出された炭素質物質のN/C比は0.002であり、変成度の近い他の太古代岩石中のケロジェンの値と整合的であった。この抽出試料の顕微ラマン分光分析結果から算出された炭素質物質が経験した変成温度は約500℃と、想定されるよりもやや高温であり、後の金鉱化作用に伴う流体が炭素質物質の構造に影響を及ぼした可能性がある。さらに、全試料において試料中の有機炭素含有量が増加するにつれて鉄含有量は減少する傾向がみられた。一方、炭酸塩炭素含有量と鉄含有量は正の相関を示した。SD-1試料の大部分は、炭酸塩炭素含有量と鉄含有量の比が菱鉄鉱中の炭素/鉄比よりも高い値を示した。またMTおよびSD-1試料の炭酸塩炭素の安定同位体比は約–4‰で、近隣鉱山の鉱化流体由来の炭酸塩炭素の値と整合的であった。このことからSD-1試料は流体沈殿による菱鉄鉱以外の炭酸塩鉱物が卓越していたことがわかった。

縞状鉄鉱層の有機物は鉄鉱物との反応で消費され、磁鉄鉱や菱鉄鉱を生成する可能性があるため(Perry et al., 1973, Kohler et al., 2013)、生物由来炭素からの炭酸塩鉱物の生成が予想される。しかしながら炭酸塩の

炭素安定同位体比から、MT試料の炭酸塩鉱物は流体由来と考えられる。またMT試料中の有機炭素含有量は0.03-0.26wt%と比較的高い値を示した。SD-2試料では有機炭素に富むが鉄に乏しく、炭酸塩炭素量が少ないため有機物の菱鉄鉱への変質は進まなかったと考えられる。このことから、生物由来有機物が続成・変成作用中に消費された量は少なく、本試料に見られる有機炭素量と鉄含有量との負の相関は初生の傾向である可能性が高い。Kohler et al. (2013)は縞状鉄鉱層に関与する微生物活動について、鉄酸化細菌は有機物と鉄を一定の比で沈殿させるのに比べ、シアノバクテリアは有機物をより多く沈殿させるという仮説を提唱した。この仮説を本研究結果に適用すると、炭素に富み鉄に乏しいSD-2試料はシアノバクテリア、炭素に乏しく鉄に富んだMT試料は鉄酸化細菌の活動を反映している可能性がある。以上のことから、ムーディーズ層群が形成された32億年前の沿岸部の海洋表層ではシアノバクテリアが繁茂し、遊離酸素に酸化された鉄に比べ有機物が多く沈殿したのに対して、遠洋域では海底熱水から供給された二価鉄を得て鉄酸化細菌が生息し、有機物に対し鉄を過剰に沈殿させることで縞状鉄鉱層が形成されたと考えられる。

キーワード：縞状鉄鉱層、バーバトン緑色岩帯、有機物

Keywords: Banded Iron Formations, Barberton Green stone Belt, organic matters

## Depositional environment of graphite-bearing metasedimentary rocks and banded iron formations in >3.7 Ga Isua Supracrustal Belt, West Greenland

\*大友 陽子<sup>1</sup>、加藤 丈典<sup>2</sup>、大竹 翼<sup>1</sup>、掛川 武<sup>3</sup>

\*Yoko Ohtomo<sup>1</sup>, Takenori Kato<sup>2</sup>, Tsubasa Otake<sup>1</sup>, Takeshi Kakegawa<sup>3</sup>

1. 北海道大学大学院工学研究院、2. 名古屋大学宇宙地球環境研究所 年代測定研究部、3. 東北大学大学院理学研究科  
1. Faculty of Engineering, Hokkaido University, 2. Division for Chronological Research, Institute for Space-Earth Environmental Research, Nagoya University, 3. Graduate School of Science and Faculty of Science, Tohoku University

Biogenic graphite in > 3.7 Ga metasedimentary rocks, Isua Supracrustal Belt (ISB), West Greenland, has been reported as the oldest remnants of life (Rosing, 1999; Ohtomo et al., 2014). However, ecosystem spreaded in the >3.7Ga ocean is still poorly understood. Depositional environments of metasedimentary rocks containing biogenic graphite and surrounding banded iron formations (BIFs) could give an insight into microbial activities in the >3.7Ga ocean. Graphite-rich schist reported by Ohtomo et al. (2014) contains rare earth element (REE) minerals such as monazite, zircon and xenotime. These REE minerals could have been derived by one or some of the following processes: detrital transport, precipitation from a seafloor hydrothermal fluid, generation during diagenesis and precipitation from a metamorphic fluid. Occurrence, geochemical composition and chronological information of the REE minerals might constrain their origin and provide information of depositional and/or alteration process of the graphite-rich schist. Here, we performed a geological survey in the west side of the ISB and investigated the petrographic and geochemical characteristics of sedimentary rocks to reconstruct the depositional environment. Chemical Th-U-total Pb Isochron Method (CHIME) was conducted on monazite to determine the age.

Samples collected in the whole west side of the ISB consist of alternate layers of magnetite-amphibole-chlorite-rich and quartz-rich layers. The samples were roughly divided into magnetite-rich type, which distributed at northeast to south, and silicate-rich type, mostly distributed at northwest, based on the dominant minerals. Bulk chemical compositions of the examined samples showed that magnetite-rich type are abundant in Fe, whereas silicate-type are rich in Mg. Magnetite-rich type primarily composed of Fe-rich amphibole, grunerite, whereas silicate-rich type contains more Mg or Ca-rich amphibole. Similarly, chemical compositions of chlorite in magnetite-rich type are Fe-rich, whereas that of silicate-rich type are Mg-rich. Amphibole and chlorite compositions in graphite-rich metasedimentary rocks are Mg-rich, which is similar to silicate-type BIF samples. The results suggest that Mg-rich characteristics of BIFs and graphite-rich metasedimentary rocks at north west, and Fe-rich characteristics of BIFs at north east to south are a primary signature. Ti and Al concentrations in BIFs and graphite-rich sedimentary rocks showed a positive correlation, indicating contribution of detrital components to them. Graphite-rich schist sample consisted of graphite-chlorite- and quartz-cummingtonite-dominated microlayers, containing high amounts of REE compared to samples showing low graphite content. The graphite-rich sample contained euhedral monazite, zircon and minor xenotime 2-10  $\mu\text{m}$  in diameter, which were accumulated in graphite-chlorite microlayers and concordant with orientation of lamination, whereas most of the monazite in samples showing low graphite content were anhedral. CHIME age of the monazite in graphite-rich schist samples indicated  $3630 \pm 91 \text{Ma}$ , which ranges in the ages of prograde metamorphism and detrital zircon in previous report (Nutman et al., 2009). Considering monazite occurrence concordant with lamination of the graphite-rich schist, it is most likely that monazite was syngenetic with host rocks, probably derived from detritus and the age was modified during metamorphism, or crystallized during diagenesis to early metamorphism. Our results suggest that

BIFs and graphite-rich schist at north west of west side of the ISB deposited where clastic components such as Mg, Al, Ti and REE were supplemented at a relatively high rate, evoking that photosynthetic microorganisms might have been flourished in >3.7Ga shallow ocean.

[1] Rosing, M. T. (1999) *Science* **283**, 674–676.

[2] Ohtomo *et al.* (2014) *Nature Geoscience*, **7**, 25–28.

[3] Nutman *et al.* (2009) *Precambrian research*, **172**, 212–233.

キーワード：イスア表成岩帯、希土類元素、モナズ石、グラファイト

Keywords: Isua Supracrustal Belt, rare earth element, monazite, graphite

# Abiotic Nitrogen Fixation and Organic Synthesis by Photochemistry on Early Mars

\*Zang Xiaofeng<sup>1</sup>, Waka Kawade<sup>1</sup>, Norio Kitadai<sup>1,2</sup>, Yuichiro Ueno<sup>1,2</sup>

1. Tokyo Institute of Technology Department of Earth and Planetary Sciences, 2. Tokyo Institute of Technology Earth-Life Science Institute

Detailed studies of Mars in recent years have provided many progress on understanding the possible view of environment on early Mars. With the fact that liquid water was present on early Mars, and the discovery of organic molecules as well as nitrogen-bearing compounds on Mars, there is possibility that life could have emerged on early Mars. Thus, it is important to understand the abiotic organic synthesis and nitrogen fixation process to evaluate the possible origin of life on Mars or other terrestrial planet. Previous studies suggested that organic matters can be produced by photochemistry. Total pressure of Martian atmosphere is lower than Earth. Thus, UV may penetrated down to the surface and can directly photolyze liquid water. This suggests that UV-induced photochemistry may have been more important. However, little is known about abiotic nitrogen fixation by UV light. This experimental study examines the nitrogen photochemistry at the surface of water. In the experiment, initial gas contains  $N_2O$  or  $N_2$  with or without CO under the presence of liquid water. The starting condition may have existed on early Mars. The results showed that  $NH_3$ , methylamine, glycine and other amino acids was produced from  $N_2O + CO + H_2O$ , whereas only trace amount of  $NH_3$  was formed from  $N_2 + CO + H_2O$ . When gas phase do not contain CO, nitrate and nitrite were produced instead of  $NH_3$ . A numerical model including 296 photochemical reactions was constructed, and can qualitatively explain the formation of  $NH_3$  from  $N_2O$ . However, the concentration of  $NH_3$  in the model is order of magnitude lower than the observed amount in the experiment, suggesting that current photochemical model still lack some possible reactions to generate  $NH_3$ . The results provide important insights on chemical evolution theory that lead to the origin of life and the atmospheric evolution on Mars when the reaction pathway of  $NH_3$  starting from  $N_2O$  and  $N_2$  by UV light is confirmed.

Keywords: Mars, Nitrogen fixation, amino acid synthesis, UV