

口頭講演 | R4：地球表層・環境・生命

■ 2022年9月19日(月) 9:00 ~ 12:00 | 会場 B253 総合教育研究棟 B棟2F

R4：地球表層・環境・生命

座長: 福士 圭介(金沢大学)、横山 正(広島大学)、宇都宮 聡(九州大学)

[座長]

福士圭介：R4-01~R4-04

横山 正：R4-05~R4-08

宇都宮聡：R4-09~R4-11

9:00 ~ 9:15

[R4-01] 水酸化鉱物の脱水時に起こる表面拡散の中性子散乱解析

*奥地 拓生¹、梅田 悠平¹、富岡 尚敬²、瀬戸 雄介³、山田 武⁴ (1. 京都大・複合研、2. 海洋研究開発機構・高知コア研、3. 大阪公立大学、4. 総合科学研究機構)

9:15 ~ 9:30

[R4-02] 岩石内部の水の浸潤と空気の溶解の速度の間隙径依存性

*横山 正¹、新宅 郷生³、西山 直毅² (1. 広島大・院先進理工、2. 産総研、3. 広島県庁)

9:30 ~ 9:45

[R4-03] 非晶質ナノ粒子は粘土鉱物か？

*月村 勝宏¹、万福 和子¹、三好 陽子¹、鈴木 正哉¹、高木 哲一¹、和田 信一郎² (1. 産総研、2. 九州大)

9:45 ~ 10:00

[R4-04] Inhibition effects of polysaccharides on dolomitization at high temperatures

*Wei Yang¹、Konishi Hiromi¹ (1. Niigata Univ.)

10:00 ~ 10:15

[R4-05] プラントオパールに含まれる有機分子のシリカナノ粒子形成への寄与

山崎 望¹、*川野 潤¹、尾崎 紀昭²、三輪 京子³、永井 隆哉¹ (1. 北大・院理、2. 秋田県立大・生物資源、3. 北大・院環境)

10:15 ~ 10:30

[3Lecture-201-11-6add] 休憩

10:30 ~ 10:45

[R4-06] EBSDによるココリス中方解石の結晶方位解析 EBSDによるココリス中方解石の結晶方位解析

*小暮 敏博¹、宇都宮 正志² (1. 東京大学・院理、2. 産総研・地調)

10:45 ~ 11:00

[R4-07] 炭酸カルシウム1/2水和物の溶解度：アルカリ塩湖水質予測への示唆

「発表賞エントリー」

*酢山 真衣¹、福士 圭介²、北島 卓磨¹ (1. 金沢大・院理、2. 金沢大学環日本海域環境研究センター)

11:00 ~ 11:15

[R4-08] 魚類耳石を構成するvateriteの結晶学的特徴

「発表賞エントリー」

*高橋 玄¹、奥村 大河¹、永治 方敬¹、鈴木 道生²、小暮 敏博¹ (1. 東大・院理、2. 東大・院農)

11:15 ~ 11:30

[R4-09] Organic matter inclusions in magnetite crystals from BIF

「発表賞エントリー」

*Manabe Tatsuro¹、Konishi Hiromi¹ (1. Niigata Univ.)

11:30 ~ 11:45

[R4-10] Na置換によるあられ石の軸率変化

*奥村 大河¹、鈴木 道生²、小暮 敏博¹ (1. 東大・院理、2. 東大・院農)

11:45 ~ 12:00

[R4-11] Precipitation of dolomite induced by halophilic bacteria: influence of Mg²⁺, Ca²⁺, and HCO₃⁻ concentrations

*Hasegawa Maho¹、Konishi Hiromi¹ (1. Niigata Univ.)

水酸化鉱物の脱水時に起こる表面拡散の中性子散乱解析

奥地 拓生^{1*}, 梅田 悠平¹, 富岡 尚敬², 瀬戸 雄介³, 山田 武⁴

(¹京都大複合研, ²海洋研究開発機構, ³大阪公立大, ⁴総合科学研究機構)

Surface diffusion analysis of hydroxide minerals experiencing dehydration by quasi-elastic neutron scattering

Takuo Okuchi^{1*}, Yuhei Umeda¹, Naotaka Tomioka², Yusuke Seto³ and Takeshi Yamada⁴
(¹Kyoto Univ., ²JAMSTEC, ³Osaka Metro. Univ., ⁴CROSS Tokai)

We previously demonstrated that quasi-elastic neutron scattering is uniquely effective for analyzing hydrogen dynamics in hydrous minerals. In this study, the method is applied for partially-dehydrated hydroxide minerals at high temperatures. Defect-related enhancement of surface diffusion of hydrogen is observed, especially in the partially-dehydrated Mg(OH)₂ which is made of nanometer-sized particles.

含水鉱物の結晶構造においては、共有結合と水素結合の働きによって、動きやすい水素イオンが巧みに保持されている^[1]。一方で含水鉱物の脱水分解の際には、水酸基の結合配向方向の切り替わりや、欠陥を残した水素イオンの跳躍など、水素イオンの多様で活発なダイナミクス（局所的な移動の現象）が出現する^[2,3]。この水素のダイナミクスは、脱水分解のカイネティクスや分解後の組織の形成、および水素イオンの伝導現象などに影響を与えると考えられる重要な現象である。その解析のために中性子準弾性散乱法が特に有効であることを、我々はこれまでの研究で示してきた^[2,3]。

ダイナミクスを示す水素による中性子非弾性散乱の強度を、波数と運動エネルギーの遷移値の関数として計測することで、水素の局所的な空間分布が時間軸上でも変化する現象を捉えられる。このような散乱の二次元的な解析により、水素が結晶構造中を振動、回転拡散や並進拡散する際の移動の距離と跳躍（緩和）時間を併せて求めることが可能になる。ここで復元力のある振動は、計測法としては似る部分もあるが、復元力のない回転拡散や並進拡散とは得られる散乱の形態が異なる。一般的には後者つまり準弾性の計測には前者よりも高いエネルギー分解能が必要であり、その分だけ信号雑音比が減少するなどの理由で良い計測が難しくなる。J-PARC MLF の高エネルギー分解能非弾性分光器 DNA の性能を十分に活かすことで、この準弾性散乱の計測が実現される。

以上の背景を踏まえ、本研究では脱水分解を比較的引き起こしやすい Mg(OH)₂ と γ -Al(OH)₃ を対象として、脱水の途中で出現する新たな水素のダイナミクスの検出と解析を試みた。Mg(OH)₂ 試料には粒径 0.07 μm の微粒子を選択した。一方で γ -Al(OH)₃ 試料には粒径 100 μm 程度の粗粒子を選択した。各試料を脱水分解が完全に終了する温度より 10~50 °C だけ低い温度で数時間保持して、それぞれの部分的な脱水を引き起こした後に、結晶中に残された水素の準弾性散乱を温度を変えて計測した。その結果、両者ともに準弾性散乱強度の増加がみられ、特に Mg(OH)₂ の微粒子においては脱水前からの顕著な強度の増加と緩和時間の減少が計測された。これらの結果は、微粒子の表面付近での多量の欠陥の生成に起因する水素ダイナミクスの発現として統一的に理解することができる。講演ではこのような脱水時に新しく現れるダイナミクスの特徴を詳しく議論するとともに、脱水前の欠陥のない Mg(OH)₂ のダイナミクス^[2,3]との差異に関する比較検討を行う。

謝辞：本研究は科研費（21H04519）の助成を受け、J-PARC MLF 長期課題（2018L0200）の一部として行われました。

- [1] Purevjav, Okuchi *et al.* (2020) IUCrJ, 7, 370.
- [2] Okuchi *et al.* (2018) J. Appl. Cryst. 51, 1564.
- [3] 奥地拓生 (2021) 日本結晶学会誌, 63, 129.

Keywords: hydrous minerals, hydrogen dynamics, dehydration, quasi-elastic neutron scattering.

*Corresponding author: okuchi@rri.kyoto-u.ac.jp

岩石内部の水の浸潤と空気の溶解の速度の間隙径依存性

横山 正* (広大)・新宅郷生(広島県庁)・西山直毅 (産総研)

Pore size dependence of the rates of water infiltration and air dissolution inside a rock
 Tadashi Yokoyama* (Hiroshima Univ.), Satoki Shintaku (Hiroshima Pref. Government), Naoki Nishiyama (AIST)

岩石・鉱物と水との相互作用の速度やメカニズムを考える上で、岩石内部に水がどのように浸潤するかを理解は基本となる。地表付近では、断続的に降水、乾燥、排水が生じる結果、間隙中は水と空気が混在した状態になる。岩石中には一般にさまざまなサイズの間隙が存在し、それぞれのサイズの間隙が水で満たされる割合は、岩石内部に水が流れる時間の増大と共に上昇していく。本研究では、岩石への水の浸潤に伴い、どのサイズの間隙がどのような順序で水で満たされているかを調べた。

実験には、ほぼ石英のみからなるフォンテーヌブロー砂岩を用いた。試料の主な間隙半径は数 μm ～数十 μm であり、半径約10 μm の間隙が卓越する。この岩石のコアの側面を樹脂でシールして実験用試料とした。試料を透水試験装置に設置して一定水頭差下で水を流し、ときどき試料を取り出して全体の水飽和率(間隙中を水が満たす割合)を確認し、水飽和率を63～100%の間で調節した。その後、各水飽和率において、間隙半径毎の水の量を測定した。この測定に用いた「水押し出し法」では、試料の下面にガス圧をかけて、上面に水を押し出す。水が押し出される間隙の半径 r と、かけるガス圧(大気圧との差圧 ΔP)との間には、 $\Delta P = 2\gamma \cos\theta / r$ (式1)の関係がある(γ は界面張力、接触角 θ は0と仮定)。したがって、段階的に ΔP を上昇させて、各段階で押し出された水の量を測定することで、各間隙径毎の水の量がわかる^[1]。

実験の結果、水を流しはじめるとすぐにどの間隙径にもある程度の量の水が入り、全体の水飽和率は63%になった。その後、全体の水飽和率が上がるにつれて、先に細かい間隙が水で満たされ(細

い間隙中の空気が先に消滅する)、遅れて太い間隙も水で満たされていく傾向がみられた。間隙中の空気の多くは、周囲の水に“トラップ”された状態で存在する。細かい間隙中の空気が先に消滅する理由として、間隙が細いほど強い毛管圧が生じるため(式1と同様の関係が成立)、トラップされた空気の内圧が高くなり^[2]、結果として、細かい間隙中の空気ほど間隙を流れる水(大気と平衡)への溶解度が上がり空気の溶解速度も大きくなったと考えられる。

Keywords: Pore size, Infiltration, Entrapped air, Capillary pressure

*Corresponding author: t-yokoyama@hiroshima-u.ac.jp

References

- [1] Nishiyama and Yokoyama (2012) *Water Resources Research*, **48**, W09556
- [2] Nishiyama and Yokoyama (2013) *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **122**, 153-169

非晶質ナノ粒子は粘土鉱物か？

月村勝宏¹、万福和子¹、三好陽子¹、鈴木正哉¹、高木哲一¹、和田信一郎²

Amorphous nanoparticles: clay minerals?

K. Tsukimura*, K. Manpuku, Y. Miyosi, M. Suzuki, T. Takagi, S. Wada, S

国際粘土学会と米国粘土学会の傘下にある命名委員会は、「粘土鉱物」を「可塑性および高温で固まる性質の原因となっている層状ケイ酸塩鉱物およびその他の鉱物」と定義している。主要な粘土鉱物は層状ケイ酸塩鉱物だとほとんどの粘土の研究者は考えている。ここでは、粘土の可塑性の原因となっている物質は、層状ケイ酸塩鉱物ではなく、非晶質ナノ粒子であることを検証する。

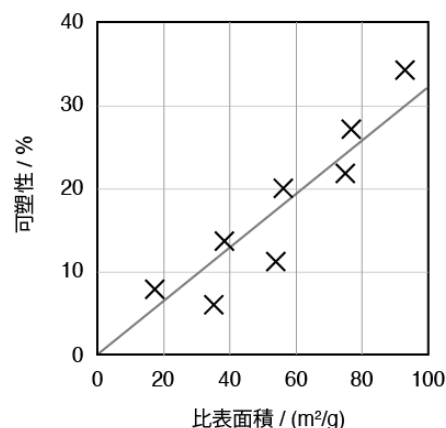
図1は粘土の可塑性は比表面積に比例していることを示している。ここでは、比表面積が非晶質ナノ粒子量に比例するかを、カオリン、ベントナイト、土壌・堆積物に分けて検討した。その結果、比表面積が非晶質ナノ粒子量に比例すること、すなわち可塑性が非晶質ナノ粒子量に比例することがわかった。

カオリンの可塑性や水分量や比表面積が非晶質ナノ粒子量に比例することを示す(図2)。非晶質ナノ粒子量が多い木節粘土と蛙目粘土は可塑性が高いために陶磁器原料となっているが、非晶質ナノ粒子量が少ないジョージアカオリンと関白カオリンは可塑性が低いために化粧品や紙のコーティングに使用されている。非晶質ナノ粒子量は、比表面積や水分量と比例している。

ベントナイトでも、比表面積は非晶質ナノ粒子量と比例する。なお、ベントナイト中の水分量はナノ粒子量と比例しない。それはベントナイトではナノ粒子だけでなくスメクタイトの層間にも水分を含むからだ。

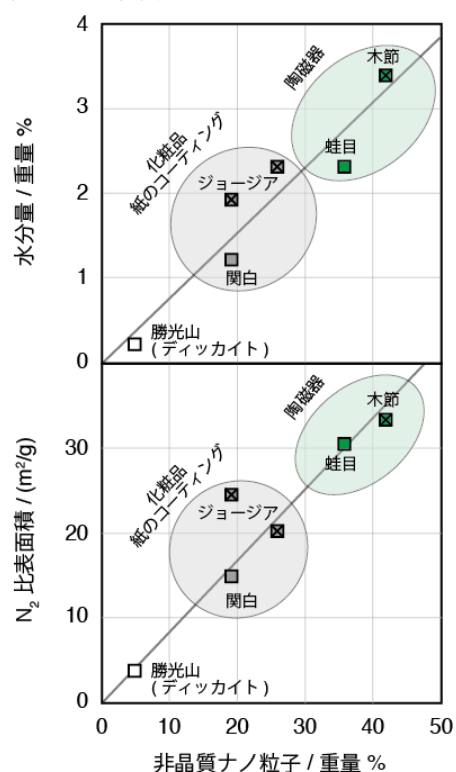
以上から、非晶質ナノ粒子が粘土の可塑性の原因となっていると言える。したがって、層状ケイ酸塩鉱物よりも、非晶質ナノ粒子を粘土鉱物と呼ぶ方が相応しいように思える。

図1 比表面積 vs. 可塑性



LeFever, E. W. J. (1966) Soil plasticity dependency on surface area. Doctor of Philosophy Ph.D Thesis, Oklahoma State University.

図2 カオリンの水分量と比表面積：非晶質ナノ粒子量の関数として



Inhibition effects of polysaccharides on dolomitization at high temperatures

Yang Wei, Hiromi Konishi*(Department of Geology, Niigata University)

The 'Dolomite Problem' is undoubtedly one of the most confusing yet interesting puzzles in geology. As a common carbonate mineral, dolomite has been abundantly developed in numerous ancient sedimentological and diagenetic settings, but is rarely deposited in modern marine sedimentary environments, and is hard to synthesize at low temperatures under seawater conditions in the laboratory. In the available laboratory studies, ordered dolomite can only be formed by hydrothermal experiments at high temperatures, which suggests that the dolomite formation is likely a kinetically controlled process. Recently, the microbial model for dolomite formation has been popular. It has been suggested that microbial activity can serve as the key to overcoming kinetic barriers to promoting dolomite precipitation. However, to date, there are no convincing examples of microbial dolomites from laboratory work that can be widely accepted.

The effect of dissolved polysaccharides (carboxymethyl cellulose and agar) on dolomite precipitation at 200 °C was investigated in this research and the results of our experiments demonstrate that the transition from calcite to dolomite is inhibited in polysaccharide-bearing solutions. The decomposition products of polysaccharides will adsorb onto the reaction interface, and thus prevent dissolution and precipitation processes. This indicates that microbial activity is not always favorable for dolomite formation in certain conditions.

Keywords: dolomite problem, polysaccharides, dolomitization

Corresponding author: hkonishi@geo.sc.niigata-u.ac.jp

プラントオパールに含まれる有機分子のシリカナノ粒子形成への寄与

山崎望 (北大院理)・川野潤* (北大院理)・尾崎紀昭 (秋田県立大生物資源)・
三輪京子 (北大院環境)・永井隆哉 (北大院理)

Contribution of organic molecules in plant opal to silica nanoparticle formation

Nozomu Yamazaki (Hokkaido Univ.), Jun Kawano* (Hokkaido Univ.), Noriaki Ozaki (Akita Pref. Univ.),
Kyoko Miwa (Hokkaido Univ.), Takaya Nagai (Hokkaido Univ.)

【はじめに】 イネ科植物は、含水非晶質シリカ $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を多量に集積することが知られており、ストレス耐性の向上や光合成促進の効果を獲得していると考えられている。これらの非晶質シリカはプラントオパールと呼ばれ、根に存在するトランスポーターを介して能動的に取り込まれた土壤中のケイ酸分子が、水とともに輸送された先で重合を繰り返して固化したものである。従来、このケイ酸重合は蒸散に伴う組織中のケイ酸濃度上昇によって進行すると考えられてきた。近年、イネ科ソルガムからケイ酸重合活性を示す Slp1 タンパク質が発見され、イネ科植物においても有機分子の関与するシリカ形成プロセスの可能性が示唆されるようになったが、そのような有機分子がどのようにシリカ形成に関与しているかはいまだ不明である。本研究では、Slp1 タンパク質中のケイ酸重合活性を示すペプチド(以下 Slp1 ペプチド)を用いて合成したシリカについて、分子構造解析や微細構造観察を行い、イネ科植物中のケイ酸重合過程における有機分子の働きと、形成されるシリカの特徴を明らかにすることを目的とした。

【実験手法】 Slp1 ペプチドとケイ酸溶液、リン酸緩衝液を、pH およびケイ酸濃度を実験ごとに変えて混合し、含水非晶質シリカの合成を行なった。得られた析出物は遠心分離で回収し、純水で洗浄したのちに 40°C で乾燥した。また Slp1 ペプチドの活性を確認するために、Slp1 ペプチド中の塩

基性アミノ酸リシンを中性アミノ酸アラニンに置換したペプチドを添加した条件と、有機分子を添加しない条件でも合成を行った。合成試料は電界放出形走査型電子顕微鏡(FE-SEM)による微細構造観察を行うとともに、顕微赤外分光分析(顕微 FT-IR)により分子構造の解析を行った。

【結果と考察】 Slp1 ペプチドによるシリカの析出には pH 依存性があり、反応溶液の pH が 6~9 のとき、混合直後から析出が始まるのが確認された(ケイ酸 24.4 mM, ペプチド 1 mg/mL)。pH が 6~8 の条件では、実際のプラントオパールにも見られるようなナノ粒子が形成されたのに加え、pH の上昇に従い粒子径が小さくなる(最大 600 nm、最小 50 nm 未満)ことが確認された。pH 8~9 では塊状の析出物が得られ、ナノ粒子は観察されなかった。

FT-IR を用いて析出物の赤外分光測定を行い、Si-O 結合に起因する $1000\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ の範囲の吸収ピークから SiO_4 四面体の四員環/六員環比を計算した結果、pH 6~8 で形成するナノ粒子析出物の四員環割合は約 75%でほぼ一定となり、pH 8~9 で形成する塊状析出物や Slp1 ペプチドを添加せずに合成した試料よりも高い値を示した。この結果は、植物由来の有機分子により、形成するシリカ構造に明確な重合促進の特徴が現れることを示したものであり、このようなシリカの特徴は、プラントオパール形成における有機物の関与を裏付ける際の着目点の一つとなり得る。

Keyword: plant opal, silicification

*Corresponding author: j-kawano@sci.hokudai.ac.jp

口頭講演

R4：地球表層・環境・生命

座長:福士 圭介(金沢大学)、横山 正(広島大学)、宇都宮 聡(九州大学)

2022年9月19日(月) 09:00 ~ 12:00 B253 (総合教育研究棟 B棟2F)

[座長]

福士圭介：R4-01～R4-04

横山 正：R4-05～R4-08

宇都宮聡：R4-09～R4-11

10:15 ~ 10:30

[3Lecture-201-11-6add]休憩

EBSDによるココリス中方解石の結晶方位解析

小暮敏博*¹, 宇都宮正志² (1.東大・院理、2.産総研・地調)

Relationship between morphology and crystal orientation in coccoliths analyzed by EBSD

Toshihiro Kogure*¹ and Masayuki Utsunomiya² (1. Univ. Tokyo, 2. GSJ, AIST)

Analysis of the relationship between morphology and crystal orientation in coccoliths, calcified scales formed by coccolithophores, is important to discuss their biomineralization process and evolutionary history as a nannofossil. Previously we demonstrated that electron back-scattered diffraction (EBSD) with high-resolution scanning electron microscopy (SEM) was effective for the analysis (e.g., Saruwatari et al., 2006). In the present study, we applied this technique to placolith-type hetero coccoliths of *Umbilicosphaera* species including extinct and extant ones. It was found that extant *U. sibogae* and *U. foliosa* have similar crystal orientation of calcite (V-unit) forming the distal shield but extinct *U. patera* which is considered as their most recent ancestor definitely has different orientation.

単細胞の植物プランクトンである円石藻がその細胞表面につくる直径数 μm のココリス (coccolith、円石) は、有機質の基板 (base plate) とその周囲に形成された複数の方解石結晶で構成され、種に独特の形態をもっている。その形態と方解石との結晶方位との関係は、生体鉱物としての結晶形成機構や有用な示準化石としてのココリスの進化系統を論じるための有益な情報と考えられる。以前我々はココリスの形態と結晶方位との関係を解析するために SEM 内の電子後方散乱回折 (EBSD) 解析が有効であることを示した (Saruwatari et al., 2006)。その後 EBSD は岩石などの多結晶試料の結晶方位解析手法として広く普及したが、このような微小な無研磨試料への応用はあまり見られない。今回の研究では円石藻 *Umbilicosphaera* 属の進化系統に連なった円錐台の形状をもつ複数のココリスについて、その錐面を構成する方解石 (V-unit) の結晶方位を決定し、その形態との関係や種間の差異について考察した。

試料はインド洋で採取された石灰質軟泥コアのいくつかの層準から採取されたココリスで、純水に分散させ軟泥を、Au-Pd 膜を形成した<001>

方位のシリコン基板の上に滴下し、乾燥後カーボン膜を形成して SEM-EBSD 分析に供した。SEM は cold-FE 電子銃をもつ Hitachi S-4500 で、高解像度の形態観察は 2kV で行い、EBSD 測定は 20 kV で行なった。EBSD パターンは Noran PhaseID を用いて記録し、その方位解析は自作のプログラム (Kogure, 2003) で行なった。最後にココリスを形成する全方解石の結晶方位がココリスの中心軸について対称であると仮定して、基板に対するココリスの傾きを Excel の Solver で決定して結晶方位を補正した。

70°傾斜の基板に乗ったココリス中の方解石結晶は $\sim 0.3 \mu\text{m}$ 程度の大きさであるが、最適な分析箇所を選べば結晶方位解析が十分可能な EBSD パターンを取得することができた。その結果、現生種の *U. sibogae* と *U. foliosa* ではその形態がかなり異なっているがほぼ同一の結晶方位をもつ一方、この2つに最も近い祖先種と考えられる絶滅種の *U. patera* では錐面を構成する{104}面の仰角が10°程度小さくなっており、形態的な違いの主因となっていることが明らかとなった。

Keywords: coccolith, calcite, crystal orientation, EBSD

*Corresponding author: kogure@eps.s.u-tokyo.ac.jp

炭酸カルシウム 1/2 水和物の溶解度 : アルカリ塩湖水質への示唆

酢山真衣, 福士圭介, 北島卓磨 (金沢大)

Solubility of calcium carbonate hemihydrate

: Implication for prediction of water chemistry of alkaline lakes

Mai Suyama*, Keisuke Fukushi, Takuma Kitazima (Kanazawa Univ.)

炭酸カルシウムは無水炭酸カルシウムのカルサイト、アラゴナイト、バテライト、含水炭酸カルシウムのモノハイドロカルサイト (MHC, $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、イカイト ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、非晶質炭酸カルシウム (ACC) の 6 種類に分類される。これらに加え、近年、Zou et al. (2019) にて炭酸カルシウム 1/2 水和物 (Calcium carbonate hemihydrate: CCHH, $\text{CaCO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) が合成された。CCHH は未だ天然環境では未発見であるが、その存在可能性を検討し、役割を予測することは地球の炭素循環への理解に貢献すると考えられる。本研究では天然環境を模した条件で CCHH の生成を試み、鉱物学的・地球化学的性質を調査することで CCHH の自然界における存在可能性を検討する。

自然界における存在可能性を検討する上で、水環境と CCHH の関係を比較するための指標として「溶解度」が挙げられる。物質に固有の溶解度と天然環境のイオン活量積を比較することで、その場に存在している可能性のある物質を推定することができる。そこで本研究は CCHH の溶解度を実験的に明らかにすることを目的とする。

Zou et al. (2019) は CaCl_2 、 MgCl_2 、 Na_2CO_3 溶液を混合すると 60 分前後で CCHH が生成し 2 時間以内に MHC へと転移することを示している。我々の予察的研究では、初期溶液条件によって CCHH の変質速度が異なることが検証された。そこで、多様な初期濃度・時間条件で CCHH の生成を試みた。その中でも、支配的かつ安定的に CCHH が生成した試料を選択し、それらの液相を分析することで溶解度を求めた。

ポリプロピレン容器中で Ca-Mg-CO_3 水溶液を作成し 25°C で攪拌した。攪拌時間 60 分で固定し濃度変化をさせる実験、濃度を固定し攪拌時間を 20 分～数時間とした実験の 2 パターンを行った。攪拌後は pH を測定した後、減圧濾過により固相と液相に分離した。固相は粉末 X 線回折分析にかけ

て生成物の同定を行った。液相は 30mL 抽出してアルカリニチイ滴定を行い、残りは誘導結合発光プラズマ分析によって Ca、Mg、Na 濃度を測定した。測定した pH、アルカリニチイ、Ca 濃度、Mg 濃度および初期 Na 濃度と初期 Cl 濃度を Geochemist Workbench (GWB) (Bethke, 1998) の REACT に入力し、スペシエーション計算を行うことで各種の活量を計算した。なお、スペシエーション計算では熱力学データベース "thermo.com.v8.r6 +.dat" を使用した。

溶解度は物質ごとに固有の値をとり、カルサイト、アラゴナイト、バテライト、MHC、イカイト、ACC の溶解度の対数表記はそれぞれ -8.48, -8.34, -7.91, -7.65, -6.58, -6.3 である。CCHH の生成速度は初期濃度条件によって様々であるため、本研究で反応実験を行った各バッチは平衡に至っているものも至っていないものもあるはずである。熱力学的な観点では過飽和な溶液が平衡に向かう場合、イオン活量積は必ず下がる方向に向かう (Fukushi and Matsumiya, 2018)。生成物に CCHH が認められたバッチの中でもイオン活量積の低い複数の試料が CCHH の溶解度積を表現している可能性が高い。これらのイオン活量積から算出した溶解度積は ACC の溶解度積よりも小さく、MHC よりも大きいため、Zou et al. (2019) にて認められた安定関係とも調和する。

これまでに、Fukushi and Matsumiya (2018) はアルカリ湖の水質を MHC が制御していることを明らかにした。彼らの示したアルカリ湖のイオン活量積の下限は MHC の溶解度と一致しているが、MHC の溶解度よりやや高いイオン活量積 -7.00 付近にも水質データ群が確認できる。このデータ群は本実験で求めた CCHH の溶解度とほとんど一致する。ゆえに、CCHH も MHC と共にアルカリ湖の水質を制御している重要な炭酸カルシウムである可能性が挙げられる。

Keywords: Calcium carbonate hemihydrate, precursor, solubility, Ion activity products, alkaline lakes

Corresponding author: mai_1910_s@stu.kanazawa-u.ac.jp

魚類耳石を構成する vaterite の結晶学的特徴

高橋玄 (東大・院理), 奥村大河 (東大・院理), 永冶方敬 (東大・院理)

鈴木道生 (東大・院農), 小暮敏博 (東大・院理)

Crystallographic characteristics of vaterite in fish otolith

Gen Takahashi (Univ. Tokyo, Sci) *, Taiga Okumura (Univ. Tokyo, Sci), Takayoshi Nagaya (Univ. Tokyo, Sci)

Michio Suzuki (Univ. Tokyo, Agri.) and Toshihiro Kogure (Univ. Tokyo, Sci)

Bony fishes have three kinds of otoliths, and generally they adopt different crystal polymorphs: lapillus and saggita adopt aragonite, and asteriscus adopts vaterite. Otolithic vaterite was analyzed mineralogically and compared with synthesized ones. There was no significant difference between them in the XRD peak positions and phase transition temperature measured by TG-DTA. Moreover, EBSD and TEM analyses revealed similar crystallographic aspects: mosaic-like crystallographic feature and preferential crystal growth along the a_1 -axes.

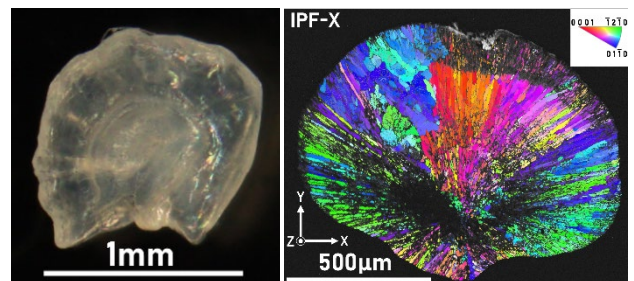
一般的な硬骨魚類には礫石、扁平石、星状石と呼ばれる3種類の耳石があるが、礫石と扁平石は aragonite、星状石は vaterite というように異なる結晶多形をもつことが多い。しかし、星状石で準安定相の vaterite が形成され、その後も安定に存在し続ける機構はわかっていない。本研究では星状石における vaterite の形成機構を解明するため、その結晶学的特徴を調べた。

試料には入手しやすい金魚 (*Carassius auratus*) の星状石を使用し、また比較のため無機的に合成された vaterite の分析も行った。解析のための vaterite の構造には Kamhi (1963)による平均構造 ($P6_3/mmc, a = 4.13, c = 8.49 \text{ \AA}$) を用いた。まず、これらの試料の粉末 X 線回折 (XRD) と熱重量分析 (TG-DTA) を実施した。星状石の vaterite の XRD におけるピーク位置や TG-DTA における calcite への転移温度は無機的に合成された vaterite と比べ違いは見られなかった。金魚の星状石は概ね円盤状の形をしているが(図 1)、その円周を含む面で薄片を作製し、偏光顕微鏡による観察及び電子後方散乱回折 (EBSD) による結晶方位測定を行ったところ、金魚の星状石を構成する vaterite は中心から放射状に伸長し、その伸長

Keywords: biomineralization, calcium carbonate, vaterite, otolith

*Corresponding author: gen_takahashi@eps.s.u-tokyo.ac.jp

方向は概ね vaterite の a_1 軸のひとつであるという特徴が見られた。またこの放射状の構造は少しずつ a_1 軸の方向が異なった幅 $10\mu\text{m}$ 程度のドメインによって構成されていることがわかった(図 2)。さらに、このドメインの一部から FIB によって超薄切片を作製し TEM 観察を行なったところ、 $0.5 \sim 3\mu\text{m}$ 程度の幅の小角粒界によって区切られたより小さな単結晶から構成されていることが明らかになった。これらの特徴を無機的に合成された円盤状の vaterite と比較したところ、結晶が a_1 軸方向へ伸長する点や微結晶のモザイク構造である点が共通しており、結晶成長という観点では、星状石を構成する vaterite はそれ自身もつ結晶学的特徴に従って成長していると考えられた。



(左)図 1: 金魚星状石の光顕写真

(右)図 2: 金魚星状石薄片の EBSD マッピング

BIF に産するマグネタイト粒子中の有機物インクルージョン

Organic matter inclusions in magnetite crystals from BIF

眞鍋達郎・小西博巳（新潟大学理学部）

Tatsuro Manabe and Hiromi Konishi (Niigata University)

縞状鉄鉱床 (banded iron formation, BIF) に産する、二価の鉄を含む鉄鉱物は、有機物との酸化還元反応により生成した可能性がある。BIF 中の有機物を認識することは、BIF の形成への微生物活動の関与を理解するうえで重要である。本研究では南アフリカ Barberton Supergroup, Moodies Group (~3.2 Ga) に産する BIF 試料の観察を行い、マグネタイト粒子内にみられる有機物の分析を行った。

観察した BIF 研磨試料はシリカのマトリクス中に、マグネタイト、ヘマタイト、ゲーサイトの鉄酸化物がレイヤーを形成している。自形のマグネタイト内部は空隙が多く、SEM-EDS 分析によりカーボンが多く検出された。

マグネタイトのコアの分析点のラマンスペクトルは、マグネタイトのバンドに加え、フェリハイドライト、熱分解した有機物の特徴を有する。スペクトルの First order region (1100-1800 cm^{-1}) において、1340 cm^{-1} のバンド(D1 band) が 1575 cm^{-1} のバンド (G) より小さ

い特徴は低熟成のケロジェンや green schist facies 以下の炭質物にみられる [2,3]。D1, G バンドに対し、1440, 1200 cm^{-1} のバンドが大きくみられ、脂肪性の炭化水素を残していることを示唆する [3]。1440 cm^{-1} のバンドが明らかなきに、875 cm^{-1} のバンドもみられ、これはリン脂質の構造 $[\text{N}(\text{CH}_3)_3]$ を示す可能性がある。Second order region (2200-3400 cm^{-1}) は単一のブロードなバンドとしてみられ、低熟成の有機物の特徴を示す。マグネタイトのコアが有機物との混合物として形成したことが考えられる。

[1] Spötl et al. (1998) A combined petrographic and Raman spectrometric study, 28, 535–542.

[2] Yui et al. (1996) Journal of Metamorphic Geology, 14, 115–124

[3] Henry et al. (2019) Earth-Science Reviews, 198, 102936.

Keywords: BIF, magnetite, organic matter, Raman spectroscopy

*Corresponding author: hkonishi@geo.sc.niigata-u.ac.jp

Na 置換によるあられ石の軸率変化

奥村 大河* (東大・院理), 鈴木 道生 (東大・院農), 小暮 敏博 (東大・院理)

Variation of aragonite axial ratios induced by Na substitution

Taiga Okumura* (Univ. Tokyo Sci.), Michio Suzuki (Univ. Tokyo Agric. Life Sci.),
Toshihiro Kogure (Univ. Tokyo Sci.)

Some biogenic aragonites possess larger axial ratios (a/b and c/b) than abiotic counterparts. To verify the hypothesis that Na^+ incorporation alters the axial ratios of aragonite, we synthesized aragonites *in vitro* in the presence of Na^+ . The synthetic aragonites were obtained by mixing MgCl_2 , CaCl_2 , and Na_2CO_3 with different concentrations of NaCl . When the NaCl concentration was lower, aragonites exhibited euhedral columnar shapes and their axial ratios were comparable with those of abiotic ones. However, in the case of higher NaCl concentrations, synthesized aragonites became granular and showed higher axial ratios. The axial ratios decreased by heating at 250°C probably by the diffusion and segregation of Na^+ from the crystal lattice of aragonite. These synthetic experiments confirmed that the variation of the axial ratios in biogenic aragonites is caused by the substitution of Ca^{2+} by Na^+ .

一部の生物起源あられ石では、無機的に形成されたあられ石とは格子定数が異なることが知られている。Pokroy *et al.* (2007)は海水生貝類の貝殻3種を非生物起源あられ石と比べ、直方晶系 ($Pm\bar{c}n$)における a 軸と c 軸が長く、 b 軸が短いことを報告した。またこうした軸率の違いが加熱処理によって解消することから、結晶内に含まれる有機分子に起因する格子歪みが原因であると提唱した。しかし Okumura *et al.* (2018)では、非生物起源のあられ石 (鉱物及び合成)、陸生貝類の貝殻、淡水生貝類の貝殻、汽水生貝類の貝殻、海水生貝類の貝殻のあられ石について調べ、非生物起源 \approx 陸生 $<$ 淡水生 $<$ 汽水生 $<$ 海水生の貝殻の順で軸率 (a/b および c/b) が大きい傾向を見いだした。また軸率の増大は Na の含有量と相関することから、生物起源あられ石における格子定数変化は Na^+ による Ca^{2+} の置換が原因であると考えられた。本研究では、 Na 置換が軸率の変化を起こすことを確かめるため、 Na イオン存在下において *in vitro* であられ石を合成し、形成された結晶の格子定数を調べた。

合成実験では、まず NaCl , MgCl_2 , CaCl_2 を含む水溶液と Na_2CO_3 水溶液を室温で混合し、24 時間攪拌した。 MgCl_2 , CaCl_2 , Na_2CO_3 の初期濃度はそれぞれ 50, 10, 10 mM に調製し、 NaCl は 0, 92.4, 462, 667, 1078, 1694, 2310 mM の 7 種類の濃度で実験を行った。析出物を純水およびエタ

ノールで洗浄し、室温で乾燥することで結晶を得た。粉末 X 線回折 (XRD) を用いて得られた結晶の結晶相および格子定数を調べ、走査電子顕微鏡 (SEM) で結晶形態観察と組成分析を実施した。

XRD の結果から、得られた結晶はすべてあられ石で構成されていることが確認された。SEM 観察を行うと、 NaCl 濃度が低い場合はあられ石の自形である柱状を呈したが、高い場合は粒状の結晶が見られた。格子定数から軸率を求めると、 NaCl 濃度が 462 mM 以下の場合には陸生や淡水生の貝殻と同程度であったが、667 mM 以上の場合は汽水生や海水生の貝殻に近く軸率が大きかった。また軸率の上昇と Na 含有量には相関が見られた。合成した結晶を電気炉で 250°C まで加熱し、再度 XRD により格子定数を測定すると、非生物起源あられ石と同等な値に戻った。これは結晶中に固溶していた Na が加熱により拡散し、結晶格子から抜けたためと考えられる。以上のように、*in vitro* での合成実験からも生物起源あられ石に見られる特徴的な軸率変化は Na^+ による Ca^{2+} の置換が原因であることが示唆された。これに伴う電荷の補償については、 Cl の含有量は非常に低いことから、重炭酸イオンや空孔の導入の可能性が考えられる。

Okumura *et al.* (2018) On the transition temperature to calcite and cell lengths for various biogenic aragonites, *Biom mineralization* 3–10.

Pokroy *et al.* (2007) Atomic structure of biogenic aragonite. *Chem. Mater.* 19, 3244–3251.

Keywords: Aragonite, Sodium, Lattice constant, Axial ratio, Synthetic experiment

*Corresponding author: okumura@eps.s.u-tokyo.ac.jp

好塩性細菌によるドロマイト沈殿と Mg^{2+} , Ca^{2+} , HCO_3^- 濃度の影響Precipitation of dolomite induced by halophilic bacteria: influence of Mg^{2+} , Ca^{2+} , and HCO_3^- concentrations

長谷川舞帆 (新潟大・院自然), 小西博巳* (新潟大・理)

Maho Hasegawa and Hiromi Konishi* (Niigata University)

炭酸塩鉱物の一種であるドロマイト $[CaMg(CO_3)_2]$ は、地質時代の堆積岩類に多量に産する。ところが現在の地球表層環境では、形成場所は塩湖やメタン湧水帯など一部地域に限られている。また、地球表層環境の条件での合成は難しい。このパラドックスは、ドロマイト問題と呼ばれている。近年、細菌媒介による生成モデルが提案されている。これは、細菌の代謝活動や生成物によってドロマイト形成が促進されるというモデルである。

本研究の目的は、細菌媒介による生成モデルに焦点を当て、どの程度海水に近い条件で細菌媒介によりドロマイトが沈殿するかを検証することである。塩湖やメタン湧水帯の水分が海水由来であることを考慮し、海水組成を基準として実験を行った。メタン湧水帯のドロマイトから分離された *H. kuroshimensis*, *H. profundus* とこれらに系統的に近い合計7種の *Halobacillus* 属の好塩性細菌および *Halomonas meridiana* を用いて培養実験を行い、沈殿物の結晶相やMg含有量を評価した。

寒天培地による培養実験を行い、生成物をXRDでキャラクター化した。培地組成は人工海水をベースとし、 Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- の各イオン濃度を調整したものである。実際の海水を考慮し $Mg/Ca=5$ に固定した。

接種した細菌は *Halobacillus* 属7種 (*H. dabanensis*, *H. karajensis*, *H. kuroshimensis*, *H. litoralis*, *H. profundus*, *H. trueperi*, *H. yeomjeoni*) および *Halomonas meridiana* である。対照実験として、細菌未接種の寒天培地を用意し、同じ条件で放置した。

全8種の好塩性細菌のうち7種は白色生成物が確認でき、結晶相はドロマイト、アラゴナイト、HMC(High Mg calcite)、モノハイドロカルサイトである。一方、対照実験では沈殿物が生じなかったことから、炭酸塩鉱物形成には細菌または細菌の死骸が関与すると考えられる。しかし、*H. yeomjeoni* のみコロニーの形成が乏しく炭酸塩鉱物の生成も確認できなかった。なお、本研究で生じたドロマイトは、粉末X線回折においてオーダーリングを示す反射が検出されなかったことから、Disordered dolomite である。ドロマイト沈殿が確認できた組成は、 $HCO_3^- = 50$ (mM) かつ $Ca^{2+} : Mg^{2+} = 10 : 50 \sim 20 : 100$ (mM) である。

また、種によって沈殿物の結晶相やMg含有量に特徴を持つことが判明した。*H. litoralis* はモノハイドロカルサイト沈殿が確認されなかった。また *H. meridiana* の沈殿物は、他のそれよりもMg含有量が高い傾向を示した。そのため、近縁種であっても、沈殿物生成能力に個性を持つことが示唆される。

Keywords: Dolomite, Microbe-mediated mineralization, Biomineralization, Halophiles

*Corresponding author: hkonishi@geo.sc.niigata-u.ac.jp