

ポスター | R4：地球表層・環境・生命

■ 2022年9月19日(月) 9:00 ~ 15:30 | 会場 B256 総合教育研究棟 B棟2F

R4：地球表層・環境・生命

現地ポスターコアタイム

12:15~14:15

9:00 ~ 15:30

[R4P-01] ゲル内でのCaCO₃形成過程におけるpH変化の観察

*松本 信二¹、川野 潤¹、豊福 高志^{2,3}、長井 裕季子^{2,4}、永井 隆哉¹ (1. 北大院・理、2. JAMSTEC、3. 海洋大、4. 科博)

9:00 ~ 15:30

[R4P-02] 人工飼育サンゴ骨格のカルサイト-アラゴナイト境界の組織観察

*甕 聡子¹、波利井 佐紀²、富岡 尚敬³、伊藤 元雄³ (1. 山形大・理、2. 琉大・熱生研、3. JAMSTEC・高知コア研)

9:00 ~ 15:30

[R4P-03] Inorganic synthesis of dolomite at ordinary temperatures and pressures

「発表賞エントリー」

*Hasegawa Maho¹、Kubota Yuki¹、Konishi Hiromi¹ (1. Niigata Univ.)

9:00 ~ 15:30

[R4P-04] 鉄酸化物を触媒とするマンガン酸化反応によるマンガン酸化物生成

*井上 紗綾子¹ (1. 愛媛大・GRC)

ゲル内での CaCO_3 形成過程における pH 変化の観察

松本信二 (北大)*・川野 潤 (北大)・豊福高志 (JAMSTEC, 海洋大)・

長井裕季子 (JAMSTEC, 科博)・永井隆哉 (北大)

Observation of pH distribution during the formation of CaCO_3 in gel media

Shinji Matsumoto (Hokkaido Univ.)*, Jun Kawano (Hokkaido Univ.), Takashi Toyofuku (JAMSTEC, TUMSAT),

Yukiko Nagai (JAMSTEC, NMNS), Takaya Nagai (Hokkaido Univ.)

はじめに

炭酸カルシウム CaCO_3 は生体硬組織を構成する主要な鉱物であり、その形成メカニズムを明らかにするために数多くの研究が行われてきた。近年、生体環境を模した CaCO_3 合成の手法として、ゲルの両側から陽イオンと陰イオンをそれぞれ拡散させ、結晶を形成させるゲル内二重拡散法が注目を集めている。しかし、ゲル内でのイオンの挙動を直接的に知ることはできないため、そこで形成する多形や形態についての結晶形成メカニズムを pH やイオン濃度と比較して定量的に議論することは困難であった。私たちの研究グループはこれまで、蛍光プローブを用いて水溶液中で溶解する鉱物近傍の pH 分布の時間変化を二次元可視化する取り組みを行ってきた。この手法を適用すれば、ゲル内における結晶成長環境の可視化が可能となる。本研究では、ゲル内二重拡散法を用いて CaCO_3 合成実験を行い、形成環境の pH 分布の時間変化を、蛍光プローブを用いて顕微鏡下で二次元可視化することで、形成メカニズムを検討することを試みた。

実験手法

pH の可視化は、pH によって異なる強度の蛍光を示す試薬 HPTS (8-hydroxyprone-1,3,6-trisulfonic acid) を用いて行った。この試薬を含む pH 既知の溶液に、異なる 2 種類の波長の励起光を照射して得られた蛍光強度の比をとって規格化し、校正曲線を作成した。HPTS を含んだ 2 cm

幅の短冊状の寒天ゲル (1wt%) の両側から、0.3 M の $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及び NaHCO_3 溶液をそれぞれ拡散させ、10 分間隔で蛍光像を撮影して校正曲線に従って定量化することにより、 CaCO_3 形成時の pH 分布の時間変化を示す連続画像を得た。観察には、様々な位置で形成する結晶を捉えるために自動ステージを搭載した蛍光顕微鏡を用いたほか、共焦点レーザー顕微鏡により形成する結晶近傍の詳細な観察を行った。

結果と考察

ゲル中に $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及び NaHCO_3 溶液を拡散させると、 NaHCO_3 側から pH が上昇していくのが観察された。約 3 時間後にゲルの中央からやや NaHCO_3 寄りの場所で結晶化が始まるとともに、pH は低下することが確認された。その後、結晶の形成は、最初に結晶化した場所の両側でも進み、最初に結晶化した場所では菱面体、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 側では菱面体の集合体、 NaHCO_3 側では球形の結晶がそれぞれ卓越していた。結晶化時の pH や pH 勾配は場所ごとに異なっており、これらの形態の違いに影響を及ぼしている可能性が示唆される。また、いくつかの形態の異なる結晶において、成長時の結晶近傍の pH が、周囲の平均的な pH より 0.1~0.2 程度低くなる現象が確認された。より高精度な定量を行うことにより、このような局所的な pH 変化を多形や形態の違いと結び付けて考察することが可能になると期待できる。

Keywords: calcium carbonate, visualization, pH, counter diffusion system

*Corresponding author: matsumoto.shinji.q2@elms.hokudai.ac.jp

人工飼育サンゴ骨格のカルサイト-アラゴナイト境界の組織観察

甕聡子 (山形大・理), 波利井佐紀 (琉大・熱生研),
富岡尚敬, 伊藤元雄 (JAMSTEC・高知コア研)

Texture observation on the calcite-aragonite interface
in the skeletons of culturing scleractinian coral

Satoko Motai *(Yamagata Univ.), Saki Harii (Univ. of Ryukyus),
Naotaka Tomioka, Motoo Ito (KOCHI, JAMSTEC)

造礁サンゴは主に熱帯・亜熱帯の浅海で体内の褐虫藻と共生する動物であり, 炭酸カルシウム(CaCO₃)で構成される外骨格を持つ。これまで造礁サンゴ骨格はアラゴナイトの多結晶集合体であると考えられてきた。しかし近年になって, 低温海域の南極海に生息し褐虫藻を持たない種や, 海水の元素組成比が現在と異なる白亜紀に, カルサイトを骨格構成鉱物とするサンゴがいることが報告されている (Stolarski et al., 2007; Stolarski et al., 2021)。本研究では, サンゴの石灰化における多形選択の過程について検証するため, カルサイトの析出しやすい環境下でサンゴを飼育し, サンゴ骨格の微細組織観察を行った。

カルサイトを形成させるため, 共生藻から隔離した造礁サンゴ幼生 (*Acropora* sp.) を Stanley and Hardie (1998) によりカルサイトが析出しやすいとされた Mg/Caモル比2.0以下の海水中で保持した。その後, ペプチド試薬 (Hym-248) を添加し稚ポリプへと変態させ石灰化を開始させ, 1~2週間飼育した。生体部は次亜塩素酸ナトリウムで除去した。得られた骨格は光学顕微鏡下で, 6回対称の隔壁で形成されるコラライトと底盤を持つ典型的な造礁サンゴ骨格構造を有することを確認した。骨格を樹脂包埋し, 骨格の垂直な成長方向に平行な断面を研磨した。高知コア研究所に設置されている分析走査型電子顕微鏡 (SEM-EDS) で骨格中のCa, Mg分布の不均一を観察した後, ラマン顕微鏡 (RAMANtouch, Nanophoton, Osaka) による分析でMgに乏しい領域にアラゴナイト, Mgに富む領域にカルサイトの分布が対応付けられた。集束イオンビームでアラゴナイト-カルサイト両領域を含む薄膜を作成し, 透過型

電子顕微鏡 (TEM) で観察した。

TEM観察は骨格が粒状で粒径は200 nmを超えない結晶から構成されることを示した。粒界には10 nm程度の空隙がみられる。制限視野回折像による鉱物相同定からは, SEM-EDSおよびラマン分析からカルサイトが主要構成物と推測された領域にもアラゴナイトが混在することが示された。一方, アラゴナイトが主要構成物と推測された領域でカルサイトの検出されていない。SEM-EDSおよびラマン分析によるカルサイトの分布はサンゴ骨格の下部に集中するため, カルサイトの析出は石灰化初期である。よってサンゴ骨格形成場において, 石灰化の最初期にはカルサイトとアラゴナイトが同時期に析出するような環境が続き, その後アラゴナイトのみを析出するような環境に変化すると考えられる。

炭酸カルシウムの多形選択に関わる要因は, 有機物テンプレート, Mg/Caモル比が提唱されている (Kitano 1962; Cuif et al., 2003)。多形を制御する有機物が本研究で観察された結晶粒界の空隙に普遍的に存在していた場合, アラゴナイトとカルサイトが混在する領域を説明できない。そのため有機物テンプレートは局所的に存在することが考えられる。一方, Mg/Caモル比が要因の場合, アラゴナイトとカルサイトの混在は骨格形成場が均一なMg/Caモル比だと説明できず, Mg/Caモル比が不均一な形成場であると考えられる。

Stolarski et al., 2007, *Science*, 318, 92–94.

Stolarski et al., 2021, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 118, e2013316117.

Stanley and Hardie, 1998, *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 144, 3–19.

Cuif et al., 2003, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 67, 75–83.

Kitano, 1962, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 35, 1973–1980.

Keywords: reef-building coral, biomineralization

*Corresponding author: motai@sci.kj.yamagata-u.ac.jp

常温常圧環境下におけるドロマイトの無機的合成

Inorganic synthesis of dolomite at ordinary temperatures and pressures

長谷川舞帆 (新潟大・院自然), 久保田祐己, 小西博巳* (新潟大・理)

Maho Hasegawa, Yuki Kubota, and Hiromi Konishi* (Niigata University)

炭酸塩鉱物の一種であるドロマイト [CaMg(CO₃)₂] は、地質時代の堆積岩には多く産出するが、現在の地球表層環境下では、形成場所はごく限られた場所に限定される。また、地球表層の条件では、ドロマイトの無機的合成は難しい。このパラドックスは「ドロマイト問題」と呼ばれている。

Oomori らの実験 (1982) では、海水を 1/7~1/10 の体積まで濃縮 (蒸発), Na₂CO₃ を加え 15~55 mM の濃度にした溶液から、常温で protodolomite が生成したが、溶液の pH 条件との関係は不明である。

本研究では、どの程度海水組成に近い条件で常温環境下でドロマイトの無機的合成が可能かを検証する。ドロマイト形成を左右する要因としては、溶液の Ca²⁺, Mg²⁺, HCO₃⁻イオン濃度と pH が考えられる。そこで、溶液のイオン濃度および pH を調整して無機合成実験を行い、沈殿物を XRD でキャラクターゼーションした。本研究では、塩湖やメタン湧水帯などの海水を想定し、イオン濃度を設定した。

実験手法について、CaCl₂·2H₂O, MgCl₂·6H₂O, NaHCO₃ 溶液を混合し、NaOH 溶液で pH を上昇させ沈殿物を得た。その後、結晶化の促進のため 24 時間放置した。沈殿物を蒸留水で洗浄して乾燥させたのち、XRD による分析を行った。

溶液組成は、Ca : Mg 濃度が 10 : 50, 15 : 75,

20 : 100 (mM) の 3 種、その各々に HCO₃⁻濃度 30, 50, 100 (mM) を設定した。pH は 7, 8, 9, 10, 11 とした。なお、より詳細な沈殿条件を調べるため、pH=8.2, 8.5, 8.8 の条件を追加し、同様の手法で沈殿物を分析した。

XRD による分析の結果、結晶相はドロマイト、High Mg Calcite (HMC)、アラゴナイト、モノハイドロカルサイト、ネスケホナイトである。粉末 X 線回折によりドロマイトの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、本研究で得たドロマイトは Disordered dolomite である。

ドロマイトの沈殿は、pH8.2~9 かつ HCO₃⁻が 50~100(mM) の条件で頻繁に生じた。pH9 以上の場合、比較的高濃度である Ca:Mg=20:100 (mM) の条件ではドロマイト沈殿は確認できず、モノハイドロカルサイトの沈殿が顕著となった。一方、pH7 では沈殿物のほとんどはアラゴナイトであり、稀に HMC が沈殿した。

(1)海水と同程度~1.5 倍程度の Ca²⁺, Mg²⁺濃度, (2)50mM 以上の HCO₃⁻濃度, (3)pH8.2~9 の条件が揃うと常温環境下においても Disordered dolomite 形成される。ドロマイト沈殿が報告されている塩湖には、この条件を満たすものがあることから、バクテリア媒介によるドロマイトの沈殿に加え、無機的沈殿が重複している可能性がある。

Keywords: Dolomite, Disordered dolomite, Microbe-mediated mineralization

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

鉄酸化物を触媒とするマンガン酸化反応によるマンガン酸化物生成

井上 紗綾子 (愛媛大 GRC)

Formation of Mn oxide nanoparticles catalyzed by nano Fe oxide

Sayako Inoué (GRC Ehime Univ.)

マンガン水酸化物・オキシ水酸化物・マンガン酸化物 (Mn 酸化物) は地球表層環境での元素の循環に重要な役割を果たすことが知られている。水の存在する環境中では溶存 Mn^{2+} イオンが安定である。さらに三価または四価の Mn は Mn 酸化物として存在する。 Mn^{2+} イオンの酸化速度は均一系では極めて遅く、効率良い酸化反応には触媒の存在が必要である。地球表層環境でみられる触媒の代表例として鉄酸化物 (Fe 酸化物) ナノ粒子が挙げられる。Fe 酸化物ナノ粒子への Mn^{2+} イオンの吸着に伴う酸化反応は酸性鉄排水などの表層環境で報告されており、水の存在する環境を模した条件での Mn 酸化還元反応実験も行われている。Mn 酸化還元反応を理解するためには、溶液反応を解析するとともに、Mn 酸化還元反応の生成物として得られる Mn 酸化物の結晶構造や形態を理解することが重要である。本研究では、地球上で一般的に存在する Fe 酸化物である赤鉄鉱と針鉄鉱が存在する溶液中での Mn^{2+} 酸化実験の生成物の解析を行い、Fe 酸化物の触媒としての性質と生成物 Mn 酸化物の関係を明確にする。

本研究で触媒として平均粒径 7 nm と 38 nm の合成赤鉄鉱 (7H, 38H) と合成針鉄鉱 (G) を使用した。赤鉄鉱は Madden and Hochella (2005)、針鉄鉱は Zhang et al. (2011) の方法を用いて合成した。反応容器中で 20 mg の Fe 酸化物と pH 7.5、濃度 1 mM の Mn^{2+} 水溶液 50 mL を 2 週間反応させ、反応開始 2 日後、1 週間後、2 週間後に生成物を回収した。生成物の形態、結晶構造、化学組成を透過電子顕微鏡 (TEM) と走査電子顕微鏡 (SEM) で解析した。さらに、Fe 酸化物の代わりに粒径 3.5 μm のクリストバル石を用いた実験も行った。

赤鉄鉱が存在する溶液中では粒径に関わらずワイヤ状のマンガナイト (γ - $MnOOH$) が生成された。TEM と SEM で測定した 2 週間反応後のマンガナイトナノワイヤの平均粒径は直径 21

nm, 長さ 906 nm (7H), 直径 47 nm, 長さ 2192 nm (38H) となり、7H に比べて 38H の方が直径、長さ共に大きなマンガナイトナノワイヤが見られた。7H と 38H の生成物の結晶構造には大きな違いは見られなかった。一方で、針鉄鉱とクリストバル石が存在する溶液中では粒子表面への Mn の吸着は認められたが、2 週間の間には Mn 酸化物の生成は確認出来なかった。

Chernyshova et al. (2011) では、赤鉄鉱の Mn 酸化反応を促進する作用は粒径が小さくなるにつれて弱くなることを報告している。これは赤鉄鉱の粒径が小さくなり結晶性が低下することで、電気化学的な性質が変化し、赤鉄鉱表面に吸着した酸素と Mn^{2+} の電子授受が効率よく行われなくなるためと考えられている。本研究で見られた生成物の粒径差は Chernyshova et al. (2011) で見られた傾向と調和的であり、生成物マンガナイトナノワイヤの成長速度は赤鉄鉱の触媒としての性質と関係していることが示唆される。針鉄鉱については、赤鉄鉱と同様のバンド構造を持つと考えられているが、マンガナイトナノワイヤの生成が確認されなかったことから、Fe 酸化物の形態や結晶構造が Mn 酸化反応の生成物の種類と形態に影響を与えると考えられる。

Keywords: Hematite, Manganite, Nanoparticle-catalyzed redox reaction

***Corresponding author: inoue.sayako.nr@ehime-u.ac.jp**