

口頭講演 | R4：地球表層・環境・生命

2024年9月13日(金) 10:15 ~ 12:00 | 会場 ES025 東山キャンパス

R4：地球表層・環境・生命

座長:佐久間 博(物質・材料研究機構)、齋 聡子(山形大学)、川野 潤(北海道大学)

10:15 ~ 10:35

[R4-01] 球状コンクリーションの理解と応用-自然に学ぶ恒久的シーリング新素材の開発-

「招待講演」

*吉田 英一¹ (1. 名古屋大学)

10:35 ~ 10:50

[R4-02] 広島花崗岩の風化による色変化過程

*横山 正¹、院去 由佳、海堀 正博¹ (1. 広島大学)

10:50 ~ 11:05

[R4-03] 陸生哺乳類の骨格を構成する燐灰石の定向配列と粒径の推定

*松影 香子¹、井出 桃花²、倉田 雅也²、西原 遊³ (1. 帝科大・自然環境/総合教育センター、2. 帝科大・アニマルサイエンス、3. 愛媛大・GRC)

11:05 ~ 11:20

[R4-04] 生物起源あられ石におけるNaの微視的分布

*奥村 大河¹、鈴木 道生²、Perez-Huerta Alberto³、Samajpati Eshita³、小暮 敏博¹ (1. 東大・院理、2. 東大・院農、3. Univ. Alabama Geol. Sci.)

11:20 ~ 11:40

[R4-05] バイオミネラリゼーションにおける鉱物生成を司る有機基質

「招待講演」

*鈴木 道生¹ (1. 東大・院農)

11:40 ~ 11:55

[R4-06] n-ブチルアミンの添加による非晶質炭酸カルシウム(ACC)からのアラゴナイト生成

*鍵 裕之¹、村岡 賢佑¹ (1. 東京大学)

11:55 ~ 12:00

調整

球状コンクリーションの理解と応用-自然に学ぶ恒久的シーリング新素材の開発-

Understanding and application of spherical concretions: A new durable sealing material learnt from nature

*吉田 英一¹

*Hidekazu Yoshida¹

1. 名古屋大学

1. Nagoya University

地球表層での続成（岩石化）作用や化石化作用は、物質循環に伴う元素の移動・固定によるものである。このような物質循環プロセスは、自然界ではおおよそ緩慢である。一方、人間活動に伴う資源の消費やコンクリート生成に伴う材料・物質の循環は非常に速く、その速度的ギャップがCO₂による温暖化や放射性廃棄物の蓄積などといった、これまでに直面してこなかった地球規模での現象を顕在化させている。その課題に対処するための方法として進められているのが、CO₂地下貯留（CCS: Carbon Dioxide Capture and Storage）や放射性廃棄物の地下処分（隔離）といった地下環境の活用である。

地下環境を利用する最大の理由は、少なくとも10³年以上もの時間スケールでのCO₂の貯留や廃棄物の隔離が求められることにある。そのためには、物質循環の激しい地表に保管（管理）するのではなく、石油や鉱物鉱床が長期に渡って保持されてきた地下環境に委ねる方が技術的かつ倫理的にも現実的であるという考えに基づいている（OECD/NEA, 2021）。しかしながら、CO₂や放射性廃棄物を地下に埋設・隔離するためには、ボーリング孔や搬入立坑、トンネルが必須であり、漏洩・汚染拡大させないためにもこれらの「穴」を恒久的にシーリングすることが不可欠となる。一方で、このような恒久的シーリング技術（材料）を現状我々は有していない。現在、工学的に用いられるセメントを基本とするグラウチング素材においても、注入後のカルシウムイオンの溶出等に伴い数百年以上は持たないと考えられている。この課題を解決するには、シーリング剤として長期に渡って地下環境においても安定に存在し続ける素材（鉱物）を用いるしかない。この背景のもと、着目したのがコンクリーションである。

コンクリーションには、主にCa, Si, Feをセメントの主成分とするものがある。とくにCaCO₃を主成分とするコンクリーションは、保存良好な化石を内包するなど最もよく知られた鉱物素材であり、メートルサイズでも数年程度で形成されることが明らかとなった（Yoshida et al., 2015, 2018, 2020）。その形成・成長は、海底堆積物中の生物遺骸から拡散・放出される有機酸起源の炭酸と海水中のカルシウムイオンとの過飽和・沈殿反応に伴う、カルサイトの急速沈殿・空隙シーリングによる。その結果、数百万年以上もの長期に渡って生物殻がコンクリーション中に保存され、風化・変質することなく産出する。

この特性を応用し、民間化学工業会社と人工的コンクリーション化剤「コンクリーションシード(略称コンシード：特許第6889508号；7164119号；7215762号)」を開発し、このコンシードによるシーリング実証試験を、日本原子力研究開発機構の幌延深地層研究センター（北海道幌延町）の地下350 mで行った。その結果、トンネル掘削に伴う岩盤の破壊領域（掘削損傷領域：EDZ）の透水係数が、半年で2～3オーダー以上低下し、周辺母岩とほぼ同レベルの透水性に改善された。さらに、本試験中にM5.4の直下型地震が発生し、透水性が一旦上昇したにも関わらず、数ヶ月後には元の低透水性にリカバリーした（Yoshida et al., 2024）。このようなシーリング効果は、地層処分だけでなく、岩盤中の割れ目帯や断層破碎帯などの大規模水みちの止水対策や、既存トンネルの修復に用いられるグラウト技術の代替策として、さらにはCCSや石油廃孔の恒久的シーリングを担保するものである。

CaCO₃(カルサイト)は、自然界に豊富に存在し、生成が速かつ鉱物的にも安定である。生物化石を含むコンクリーションの存在は、そのことを明確に語っている。このような自然現象を理解し、応用へと展開させ

るには、地球化学的アプローチが重要かつ不可欠あるとともに、地質学・鉱物学・古生物学・地球物理学並びに関連する工学分野との協働が、直面している長期化する環境問題の解決に向けてさらに重要かつ効果的だと考える。

文献Yoshida et al. (2015) *Scientific Reports*; Yoshida et al. (2018) *Scientific Reports*; Yoshida et al. (2020) *Geochemical Journal*.; OECD/NEA (2021) *OECD publishing Paris*, NEA/RWM/R1. Yoshida et al. (2024) *Communications Engineering (nature)* <https://doi.org/10.1038/s44172-024-00216-1>.

キーワード：球状コンクリーション、炭酸カルシウム、恒久的シーリング剤

Keywords: Spherical concretion, Calcium carbonate, Durable sealing material

広島花崗岩の風化による色変化過程

Color change process of Hiroshima granite due to weathering

*横山 正¹、院去 由佳、海堀 正博¹

*Tadashi YOKOYAMA¹, Yuka Inkyo, Masahiro Kaibori¹

1. 広島大学

1. Hiroshima University

中国地方には花崗岩が広く分布している。花崗岩の風化断面を観察すると、地表付近の風化が進行した部分は鉄の二次鉱物の生成により黄～褐色を呈し、地下の未風化部に近づくにつれて白っぽくなることが多い。本研究では、広島花崗岩を例として、風化による色変化の特徴やメカニズムを調べた。広島大学東広島キャンパス横のががら山において深さ20 mまで掘削された花崗岩のコアを研究対象とした。分光測色計を用いて、各深度の色（L* a* b*値）を約2-10 cmおきに測定した。色の値は、L*値が大きいほど明るく、a*値が大きいほど赤みが強く（a* > 0の場合）、b*値が大きいほど黄色味が強い（b* > 0の場合）。コアの色は、深さ12 m以深の白っぽい未風化部はa*値、b*値共に小さく、L*値は大きい。一方、深さ約12 mから約4 mにかけては、位置によりばらつきがあるものの、全体としては地表に近い部分ほどa*値、b*値共に増大し、L*値は低下する。各深度の色を、風化で生じる鉄の二次鉱物として代表的な4種類の含鉄鉱物で作成した標準物質の色と比較した。この標準物質は、goethite（黄色）、ferrihydrite（暗褐色）、lepidocrocite（明褐色）、hematite（暗赤色）を、それぞれSiO₂粉末と0-100%のさまざまな割合で混合したものである。掘削コアの風化の初期段階に相当する部分では、割れ目の周辺に濃褐色の帯があるがそれより奥は白っぽいことが多く、この濃褐色の帯はferrihydriteとgoethiteの混合物に相当する色を示した。一方、風化が進んだ部分では岩石マトリクス全体が黄色味を帯びていることが多く、この部分の色はgoethiteの色に近かった。一般に、ferrihydriteは時間の経過と共により安定なgoethiteやhematiteに変化していくことが知られている。掘削コアの色測定の結果から、風化の初期段階ではまずferrihydriteが多く生成し、その後風化の進行に伴いferrihydriteからgoethiteへの変化が進んだことが推察される。また、掘削コアの風化度が異なる数カ所について、選択的鉄溶解法で鉄の二次鉱物を溶かして定量した。コアの色と標準物質の色との比較からコアの各地点の鉄の二次鉱物の量（全てgoethiteと仮定）を推定し、選択的鉄溶解法で得られた値に対してプロットすると、概ね比例関係が認められた。現段階ではferrihydriteの寄与を評価できておらず、その影響を補正すると結果が変わる可能性はあるが、迅速・簡便なコアの色測定のみから鉄の二次鉱物の量を大まかには推定できる可能性が示された。

キーワード：花崗岩、風化、色

Keywords: Granite, Weathering, Color

陸生哺乳類の骨格を構成する燐灰石の定向配列と粒径の推定

Crystallographic preferred orientation and grain size of apatite in terrestrial mammalian bones

*松影 香子¹、井出 桃花²、倉田 雅也²、西原 遊³

*Kyoko N. MATSUKAGE¹, Momoka Ide², Masaya Kurata², Yu Nishihara³

1. 帝科大・自然環境/総合教育センター、2. 帝科大・アニマルサイエンス、3. 愛媛大・GRC

1. Teikyo Univ. of Sci. Natural and Environmental Sci., 2. Teikyo Univ. of Sci. Animal Sci., 3. Ehime Univ.

陸生哺乳類動物の骨は主に水酸基を含む燐灰石 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 多結晶体からなることが知られている。現世の動物の骨組織の研究は過去に地球上に生息していた動物の生態や機能を化石から推定するさいの重要な基礎データになるだけでなく、特に陸生哺乳類の骨格の組織解析から得られた知見は医療に用いられる人工歯や人工骨の開発に役立てられている。例えば、Nakano et al. (2008)はウサギの尺骨の燐灰石が、骨の伸張方向に対してc軸が向くように定向配列していること、透過型電子顕微鏡による観察によって結晶サイズが数10nm程度であり光学顕微鏡では結晶子が観察出来ないぐらい細粒であることを報告している。本研究では、帝京科学大学アニマルサイエンス学科の濱野氏より提供されたタヌキの骨を使用し、哺乳類動物の骨の組織を詳細に記載することを目的とした。

初めに実体顕微鏡で骨の表面観察を行った上で骨の薄片を作成し偏光顕微鏡観察を行った。先行研究では、哺乳類の骨の結晶粒径は数10nm程度であり可視光の波長よりも細粒であるため、光学顕微鏡では結晶方位や組織等の観察は不可能であるとされていたが、クロスニコルで観察したところ全ての薄片で消光が認められた。例えば、足根骨の伸張方向の断面、足根骨の輪切り断面、手首の関節断面は明瞭な消光が観察できた。足根骨の伸張方向の断面の組織は外側と内側に分けられ、外側は硬く緻密な部分と生体組織が充填していたと考えられる空孔がある部分の二重構造がみられた。内側の層は外側2層にくらべて空隙が多く、繊維状組織を有していた。骨全体では三重構造になっていることがわかった。内側の層では、繊維状結晶の束を構成する結晶では消光角がある程度そろった消光がみられたが、繊維の束ごとの方向がランダムなため、全体でランダムな方向に結晶が存在しているように見えた。足根骨の輪切り断面では、中心の繊維状組織にランダムな消光が見られた。手首の関節輪切りは特に関節の先端外側で強い一方向の消光が見られ、内側ではランダムな消光が見られた。

偏光顕微鏡観察を行った上記三つの試料に関して、愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター設置のマイクロフォーカスX線回折装置による結晶方位解析を行った(瀬戸, 2012)。Mo K α X線を用いた透過法による2次元回折パターンを、ソフトウェアMAUD (Lutterotti et al., 2014)を用いて解析した。伸張方向に切った試料では外側の緻密な組織で骨の伸張方向に強いc軸の定向配列が見られた。伸張方向と垂直な断面で外側の緻密部分を測定したところ、a軸は伸張軸と直交する面内でランダムな方向を向いていた。内側の繊維状組織の部分ではc軸方向の定向配列は外側よりも弱く、明瞭に見られる部分と不明瞭な部分があった。この結果は繊維の束が束ごとに一方向にそろってはいない組織の任意断面を測定したことによると考えられる。燐灰石のc軸はa軸に比べ非圧縮率が大きいことが知られており(Matsukage et al., 2004)、力が一番強くかかる骨の伸張方向に結晶の強度が大きいc軸が向いているという結果は骨の機能から予想される骨組織と調和的である。

さらにマイクロフォーカスX線回折ピークの半値幅を用いてScherrerの式から結晶の粒径を推定した。粒径は全ての分析点において20nm以下となり、非常な細粒であるという結果になった。本来光学顕微鏡では観察が不可能なほどの細粒であることが示されたが、本研究では偏光顕微鏡による観察にて、全ての薄片で消光が観察された。可視光を用いた偏光顕微鏡で消光がみられるという事は、結晶の大きさが可視光(数100nm)よりも大きいことを示唆する。この矛盾の解釈として、10–20nm程度の細粒の結晶がみなほぼ同じ方向を向いており、揃って大きな結晶の“フリ”をしていたため消光がみられ、光学顕微鏡でも定向配列の有無が観察出来たのではないかと結論づけた。多結晶体では細粒であるほど降伏応力が高くなるという

Hall-Petchの関係があり、細粒である事が骨の強度に寄与していると考えられる。

引用文献

Matsukage et al. (2004) *Physics and Chemistry of Minerals*, 31, 580-584

Nakano et al. (2008) *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 116, 2, 313-315.

Lutterotti et al. (2014) *Crystallography Education*, 29, 76-84.

瀬戸雄介 (2012) *高圧力の科学と技術*, 22, 2, 144-152.

キーワード： 燐灰石、陸生哺乳類、骨、定向配列、粒径

Keywords: Apatite, terrestrial mammal, Bone, Preferred orientation, Grain size

生物起源あられ石におけるNaの微視的分布

Microscopic distribution of sodium in biogenic aragonite

*奥村 大河¹、鈴木 道生²、Perez-Huerta Alberto³、Samajpati Eshita³、小暮 敏博¹

*Taiga Okumura¹, Michio Suzuki², Alberto Perez-Huerta³, Eshita Samajpati³, Toshihiro Kogure¹

1. 東大・院理、2. 東大・院農、3. Univ. Alabama Geol. Sci.

1. UTokyo Sci., 2. UTokyo Agri. Life Sci., 3. Univ. Alabama Geol. Sci.

多くの生物起源あられ石には、結晶内に様々な微量元素が含まれる。中でもNaは最も主要な元素であり、生物の生息環境に応じて含有量が変化する。しかし、あられ石中でのNaの存在状態は完全には明らかになっていない。我々は本学会の一昨年(2023)の年会において、生物起源あられ石および*in vitro*で合成したNa含有あられ石について、その結晶構造について報告した。生物起源あられ石では、陸生<淡水生<汽水生<海水生の貝殻の順で軸率(a/b と c/b)が大きく、軸率の増大はNaの含有量と相関していた。合成あられ石においても同様な傾向が見られたため、異方的な格子定数変化はNaがCaを置換することが原因であると考えられた。一方、Pokroy *et al.* (2007) では加熱処理によってこうした異方性が緩和することが報告されている。そこで本研究では、生物起源あられ石に加熱処理を施し、格子定数やNaの微視的分布の変化を調べることで、結晶中に含まれるNaの存在状態の解明を目指した。

試料は海水生貝類のアワビ (*Haliotis discus*) とアコヤガイ (*Pinctada fucata*) の真珠層を用いた。これらの貝殻粉末を250°Cで加熱し、加熱前後で粉末X線回折により格子定数を測定した。加熱前の軸長は非生物起源あられ石に比べてa軸とc軸は長く、b軸はやや短かったが、加熱後は非生物起源あられ石とほぼ同じ値に変化した。走査電子顕微鏡を用いてエネルギー分散型X線分光(EDS)分析を行うと、加熱前後でNa含有量に大きな変化は見られなかった。次に、イオンミリング法によってアワビ真珠層断面の薄膜試料を作製し、走査透過電子顕微鏡を用いたEDS分析により加熱前後のNaの微視的分布を調べた。その結果、加熱前はNaが結晶内に均一に分布していたのに対し、加熱後は結晶内に存在するNaの量は減少し、結晶端面に濃集していた。さらに詳細なNaの分布を調べるため、加熱前後のアワビ真珠層から集束イオンビーム試料加工装置により半径50 nm程度の針状試料を作製し、3次元アトムプローブを用いて分析した。加熱前は結晶全体にNa⁺が検出されたが、ややNa⁺濃度が高い部分がCOH⁺の分布と一致していたため、一部のNaは有機物に結合して存在することが示唆された。一方、加熱後には結晶内にはNa⁺がほとんど存在せず、結晶界面に存在する有機膜の周辺に濃集していた。Na⁺の分布はNa₂CO₃⁺ではなくNa₂O⁺の分布と相関が見られたため、Naは有機物と結合した可能性が考えられる。以上の結果から、生物起源あられ石に含まれるNaにはCaを置換するものと有機物に結合するものが存在するが、加熱によってNaが散逸して結晶格子から抜けることで軸長の異方性が緩和されたと考えられる。今後は合成したNa含有あられ石でも同様な実験を行い、Naの存在状態をより詳細に調べる予定である。

キーワード：あられ石、ナトリウム、バイオミネラリゼーション、STEM-EDS、3次元アトムプローブ

Keywords: Aragonite, Sodium, Biomineralization, STEM-EDS, Atom probe tomography

バイオミネラリゼーションにおける鉱物生成を司る有機基質

Structural and functional analyses of organic matrices regulating the formation of minerals in biomineralization.

*鈴木 道生¹

*Michio Suzuki¹

1. 東大・院農

1. UTokyo

貝類の貝殻は炭酸カルシウムを主成分とする代表的なバイオミネラルの一つである。日本では真珠養殖に利用されるアコヤガイの貝殻は、宝石の真珠と同じ構造を有する扁平状の炭酸カルシウムを含む内側の真珠層、柱状の炭酸カルシウムから成る外側の稜柱層、二枚貝を繋ぐ蝶番部に存在する炭酸カルシウムナノファイバーを含む靱帯と複数の複雑な微細構造により構成されている。これらの微細構造の形成において、炭酸カルシウムのサイズ、形態、多形、方位、結晶欠陥などの特徴が全く異なっており、アコヤガイは有機基質や微量元素、イオン濃度などを生体内外で調整することで緻密に作り分けることが可能である。

これまで発表者の研究において、特に貝殻内に存在する有機基質に着目して研究を進めており、有機基質の構造と機能がどのように貝殻微細構造を形成に寄与するのか明らかにすることを目的に研究を進めてきた。真珠層には炭酸カルシウムの脱灰と共に溶出する可溶性成分に含まれる炭酸脱水酵素であるnacrein、不溶性成分から変性剤で溶出され有機基質の枠組みを形成するPif、有機基質の架橋を行うtyrosinase、変性剤でも可溶化しない不溶性成分として有機基質の骨格を構成するキチン、MSI60、NU-5などが同定されてきた。この中でPif関連タンパク質は貝殻の基質タンパク質として、有機物間相互作用と炭酸カルシウムとの相互作用の両方の機能を持ち真珠層以外の多くの貝殻微細構造に含まれることが分かってきた。核磁気共鳴を用いた解析により、固体表面でPifの繰り返し配列が伸長し結合することが判明した。また、有機基質の骨格を形成するキチンはキチン分解酵素による作用でナノファイバー化することで欠陥の誘導や有機膜の薄膜化を実現していることが示された。以上のように、貝殻内には多くのタンパク質が存在し、様々な役割分担をして貝殻微細構造を形成していると言える。このような有機基質のバイオミネラル内での機能や役割について最新の研究成果を紹介する。

キーワード：バイオミネラリゼーション、有機基質、炭酸カルシウム、アコヤガイ

Keywords: biomineralization, organic matrices, calcium carbonate, Pinctada fucata

n-ブチルアミンの添加による非晶質炭酸カルシウム(ACC)からのアラゴナイト生成

Aragonite formation from amorphous calcium carbonate (ACC) with addition of *n*-butylamine

*鍵 裕之¹、村岡 賢佑¹

*Hiroyuki KAGI¹, Kensuke Muraoka¹

1. 東京大学

1. The University of Tokyo

炭酸カルシウムは普遍的な鉱物で、3つの結晶多形、すなわちカルサイト、アラゴナイト、ファーテライトが存在する。準安定な非晶質炭酸カルシウム(ACC)は化学式 $\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n < 1.5$)で表され、バイオミネラル化において上記の結晶多形の前駆体として働くことが知られている。ACCは高温、高圧、湿潤環境といった条件でのin vivo実験で、カルサイトとファーテライトに結晶化することが多く報告されている[e.g., 1-3]。一方、ACCからアラゴナイトへの結晶化は報告例がきわめて少なく、アラゴナイト生成を誘導することが古くから知られているマグネシウムイオン(塩化マグネシウム水溶液)を添加したエタノールからの析出といったものに限られている[4]。一方、過飽和水溶液からの炭酸カルシウムの生成で、アミン類がアラゴナイトの生成を誘導することが報告されている[5]。本研究では、ACCから炭酸カルシウムへの結晶化における多形制御、特にアラゴナイトへの選択的結晶化の条件を調べることにした。

ACCは先行研究に従って合成した[1, 2]。ACCと*n*-ブチルアミンを様々な割合で混合し、温度30°C、相対湿度90%RH、80%RHの条件でそれぞれ2時間放置した。ACCと*n*-ブチルアミンのみを混合するだけでは炭酸カルシウムへの結晶化は起こらず、湿潤条件によるACCへの水の添加が結晶化に効いていることがわかった。

実験の結果、*n*-ブチルアミンとACCの量比と得られた多形の割合は添付の図のようになった。注目すべきは、アラゴナイト生成をもたらすことで知られる Mg^{2+} イオンを添加することなく、きわめて高純度なアラゴナイトが得られたことである。アラゴナイトの生成に、*n*-ブチルアミンの疎水性あるいは塩基性のどちらが効いているのかを理解するために、疎水性のヘキサン、塩基性のアンモニア水、そしてヘキサンとアンモニア水の混合物それぞれをACCと混合し、室温条件で2週間放置した。これら3種類の試料の中で、ヘキサンとアンモニア水との混合物のみがACCからアラゴナイトを生成した。この結果は、ACCからアラゴナイトへの結晶化には疎水性と塩基性の両方が必要であることを示唆している。本研究は、ACCからの結晶多形制御への新たな可能性を拓くと期待される。

[1] Koga et al (1998) *Thermochimica Acta*, 318, 239-244. [2] Yoshino et al. (2012) *Crystal Growth and Design*, 12, 62-67. [3] Xu et al. (2006) *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 2764-2770. [4] Zhang et al. (2012) *Journal of Crystal Growth*, 343, 62-67. [5] Chuajiw et al. (2013) *Journal of Crystal Growth*, 386, 119-127.

キーワード：非晶質炭酸カルシウム、アラゴナイト、多形制御

Keywords: amorphous calcium carbonate, aragonite, polymorph control

