

アトラノリンがケイ酸塩鉱物の溶解に与える影響：  
地衣類による火山地域の岩石風化に関する実験的考察

2020年 4月

田村 知也

アトラノリンがケイ酸塩鉱物の溶解に与える影響：  
地衣類による火山地域の岩石風化に関する実験的考察

筑波大学大学院

生命環境科学研究科

博士（理学） 学位論文

田村 知也

# 目次

第1章 透過型電子顕微鏡による地衣類と溶岩の界面観察.....	1
1. 序論.....	1
1.1. 植生遷移.....	1
1.2. 植物生育の必須元素.....	2
1.3. 地衣類による岩石の風化作用.....	3
1.4. 地衣類-岩石相互作用.....	7
1.5. 本章の目的.....	8
2. 方法.....	9
2.1. 試料採取地概要.....	9
2.2. 試料採取方法.....	14
2.3. 地衣類の同定.....	16
2.4. 偏光顕微鏡観察.....	19
2.5. 粉末 XRD 測定.....	19
2.6. SEM 観察.....	19
2.7. ラマン分光分析.....	19
2.8. 透過型電子顕微鏡観察.....	20
2.9. STXM 分析.....	27
3. 結果.....	29
3.1. 地衣類の種同定.....	29
3.2. 実体顕微鏡・偏光顕微鏡観察.....	32
3.3. 粉末 XRD 測定.....	34
3.4. SEM 観察とラマン分光分析.....	36
3.5. STXM 分析および TEM・STEM 観察.....	37
4. 考察.....	48
4.1. <i>S. vesuvianum</i> の特徴.....	48
4.2. 溶岩最表面の変質.....	48
4.3. <i>S. vesuvianum</i> による溶岩の化学的風化作用.....	51
5. 結語.....	55
6. 引用文献.....	56

第2章 アトラノリンがケイ酸塩鉱物の溶解に与える影響.....	64
1. 序論.....	64
2. 方法.....	69
2.1. 反応実験.....	69
2.2. 透過型電子顕微鏡観察.....	73
2.3. 誘導結合プラズマ発光分光分析（ICP-OES）.....	74
3. 結果.....	76
3.1. 鉱物記載.....	76
3.2. TEM 観察.....	85
3.3. ICP-OES 分析結果.....	92
4. 考察.....	102
4.1. ケイ酸塩鉱物の溶解メカニズム.....	102
4.2. 地衣類の火山地域の岩石風化に及ぼす効果.....	107
5. 結語.....	108
6. 引用文献.....	109
謝辞.....	114

## 要旨

植物生態系の経時的な変遷は植生遷移 (plant succession) とよばれ、中でも火山噴火に伴う溶岩流や氷河の浸食などの影響によって生態系が完全に破壊された後に始まる植生遷移は一次遷移 (primary succession) に分類される。一次遷移の初期において植生が形成されるためには、基盤の岩石鉱物から植物の生育に必要な元素が供給される必要がある。これまでの研究から、一次遷移の先駆種として知られる地衣類 (lichen) は岩石鉱物の物理的風化および化学的風化を促進しながら一次遷移の進行に参与することが示唆されてきている。しかしながら、従来の偏光顕微鏡やエネルギー分散型 X 線分析器付き走査型電子顕微鏡 (SEM-EDX)、粉末 X 線回折 (powder XRD) 等の研究手法ではナノスケールでの観察や化学分析や鉱物種の同定は困難であり、地衣類による岩石鉱物の溶解と再沈殿を議論する上では限界があった。そこで本研究では、地衣類に被覆された溶岩と地衣類の界面をナノスケールの空間分解能を持つ透過型電子顕微鏡を用いて詳細に観察した。さらに、地衣類の代謝物質であるアトラノリンを用いたケイ酸塩鉱物の溶解実験を行い、地衣類がケイ酸塩鉱物の化学的風化に与える影響を調べた。また得られた結果から、地衣類が火山地域の一次遷移の進行に及ぼす影響について考察した。

天然試料として、東京都伊豆大島の三原山に産する玄武岩質溶岩に着生する *Stereocaulon vesuvianum* (*S. vesuvianum*, ハイイロキゴケ) の地衣類-鉱物界面を透過型電子顕微鏡で観察した。その結果、*S. vesuvianum* と溶岩の界面に厚さ 300-1000 nm の非晶質シリカ層がみられた。一方、*S. vesuvianum* に覆われていない溶岩の表面にも同様の非晶質シリカ層がみられたが、その厚さは 200-500 nm と比較的薄かった。これらの非晶質シリカ層はその基盤であるケイ酸塩鉱物が溶解して非晶質シリカとして再沈殿したことによって形成されたものと考えられる。さらに、層の厚さの違いから *S. vesuvianum* はケイ酸塩鉱物の溶解と非晶質シリカの再沈殿を促進しているものと推察される。

次に、地衣類が分泌するアトラノリンを溶解させた水溶液に灰長石  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  と普通輝石  $(\text{Ca},\text{Mg},\text{Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$  を浸漬させて、最長 60 日間暗室で静置し、その後表面を透過型電子顕微鏡で観察した。さらに、溶液中の元素濃度の変化を誘導結合プラズマ発光分析 (ICP-OES) により測定した。透過型電子顕微鏡による観察の結果、灰長石と普通輝石の表面には非晶質層が形成されており、超純水よりもアトラノリン溶液中に 60 日間静置したものの方が非晶質層は厚く形成されていた。非晶質層の再沈殿を伴うケイ酸塩鉱物の溶解反応は、鉱物の非晶質層と結晶層の境界で生じていると推察されるため、反応

が継続するためには溶液が非晶質層を浸透して結晶層に到達しなければならない。しかしながら、アトラノリンは分子サイズが大きく立体構造も複雑であることから、最表面が非晶質層に覆われるとそれを浸透することは難しい。したがって、アトラノリンによるケイ酸塩鉱物の溶解は、鉱物の表面が非晶質層に覆われていない結晶格子が露出しているときのみ寄与していると考えられる。以上の結果は、地衣類の菌糸がケイ酸塩鉱物に貫入し、鉱物内部の結晶層に地衣成分が接触したときにのみ、地衣成分による鉱物の溶解が生じていることを示唆する。

本研究で開発した透過型電子顕微鏡を用いた地衣類と鉱物界面のナノスケール観察は、従来の研究方法では同定できなかった生成物の同定や形成組織の特徴を捉えることを可能にし、地衣類-ケイ酸塩鉱物の相互作用について明らかにすることができる。このことは、火山地域での一次遷移における地衣類の役割の解明に大きく貢献する。

キーワード：植生遷移，地衣類，ナノスケール，透過型電子顕微鏡，鉱物溶解，非晶質層，地衣成分，錯体形成反応

## Lists of Figures

Figure 1-1. 植生遷移の模式図. ....	1
Figure 1-2. 形状が異なる地衣類の写真. (a) 痲状地衣 (オーストラリア, タスマニア), (b) 樹状地衣 (オーストラリア, タスマニア). (c) 葉状地衣 (茨城県土浦市). ....	4
Figure 1-3. 地衣類による岩石風化プロセスのモデル (Chen et al., 2000 を改変) ....	6
Figure 1-4. 伊豆大島の位置. ....	10
Figure 1-5. (a) 伊豆大島三原山周辺の火山地質図 (Kawanabe, 1998). (b) (a)の四角領域の拡大図. 試料採取地点を黄色円で示す. ....	11
Figure 1-6. (a) Figure 1-4b の黄色丸から北北西に向けて撮影した写真. (b) 1986 年溶岩に着生する樹状地衣. ....	13
Figure 1-7. 採取した 1986 年溶岩試料. (a)地衣類が着生している溶岩. (b)地衣類が未着生の溶岩. ....	15
Figure 1-8. (a)薄層クロマトグラフィー (TLC) 分析の模式図. (b) $R_f$ 値の算出方法. ....	18
Figure 1-9. (a)FIB 装置の模式図. (b)加速されたイオンと試料表面の相互作用に関する模式図. ....	21
Figure 1-10. 光学顕微鏡と透過型電子顕微鏡の比較. ....	25
Figure 1-11. TEM における結像光路. (a) 明視野像, (b) 暗視野像, (c) 結晶格子像 (位相コントラスト). ....	26
Figure 1-12. STEM の模式図. ....	26
Figure 1-13. (a)STXM の模式図, (b)STXM データの解釈. ....	28
Figure 1-14. 1986 年溶岩に着生していた地衣類の実体顕微鏡写真. (a) 地衣類の擬子柄. (b) 地衣類の子器 ((a)の拡大写真). (c) 地衣類の棘枝 ((a)の拡大写真). ....	29
Figure 1-15. 1986 年溶岩に着生していた地衣類の呈色反応結果. (a)呈色反応前の地衣類. (b)K 液滴下後. (c)C 液滴下後. (d)P 液滴下後. ....	30
Figure 1-16. <i>S. vesuvianum</i> が着生している 1986 年溶岩の実体顕微鏡写真. (a) 溶岩と <i>S. vesuvianum</i> の界面. (b) 赤色物質が付着する <i>S. vesuvianum</i> の擬子柄. ....	32
Figure 1-17. 1986 年溶岩と <i>S. vesuvianum</i> の界面の偏光顕微鏡写真. (a) オープンニコル, (b) クロスニコル. ....	33
Figure 1-18. (a) <i>S. vesuvianum</i> が未着生の溶岩. (b) <i>S. vesuvianum</i> が着生した溶岩の岩片. (c) <i>S. vesuvianum</i> . ....	34
Figure 1-19. 粉末 XRD パターン. (a) <i>S. vesuvianum</i> が未着生の溶岩. (b) <i>S. vesuvianum</i> が着生した溶岩. (c) <i>S. vesuvianum</i> . ....	35
Figure 1-20. (a) 1986 年溶岩と <i>S. vesuvianum</i> の界面の実体顕微鏡写真. (b) (a)の四角領域の SEM 写真. (c) (a)の赤色物質と標準試料のラマンスペクトル. ....	36
Figure 1-21. (a) FIB 加工前の厚片試料表面の SEM 写真. 白四角はカーボンデポジションを行った領域を示す. (b) (a)に垂直な薄膜の STEM 像. 1-5 の黄色丸は Figure 1-22 の電子線回折パタ	

ーンおよび EDX の領域, 6 の黄色四角は Figure 1-23a の高分解能 TEM 像の領域をそれぞれ示す. (c) (b)の領域における C マップ. (d) (b)の領域における Mg マップ. ....	38
Figure 1-22. (a)-(e) Figure1-21b に示す黄色円領域 1-5 における電子線回折パターン. (f) Figure 1-21b に示す黄色円領域 5 における EDX 分析結果. ....	39
Figure 1- 23. (a) Figure 1-21b に示す黄色四角領域 6 における高分解能 TEM 像と写真下半分領域の高速フーリエ変換像. (b) (a)の下半分領域における EDX 分析結果. ....	40
Figure 1-24. (a) FIB 加工前の厚片試料表面の SEM 写真. 白四角はカーボンデポジションを行った領域を示す. (b) (a)に垂直な薄膜の STEM 像. (c) (b)の領域における Ga マップ. (d) (b)の領域における C マップ. ....	43
Figure 1-25. Figure 1-24b の(a)白色円領域 1 の電子線回折パターンと(b)EDX 分析結果, および(c)白色円領域 2 の電子線回折パターンと(d)白色四角領域 3 の高分解能 TEM 像. ....	44
Figure 1-26. Figure1-24 の非晶質シリカと普通輝石の境界の拡大図(a) , および(a)に示す領域 1-10 および天然の単斜輝石 (柏崎女谷産) の(b)Ca L-edge XANES スペクトルと(c)Fe L-edge XANES スペクトル. ....	45
Figure 1-27. (a) FIB 加工前の厚片試料表面の SEM 写真. 白四角はカーボンデポジションを行った領域を示す. (b) (a)に垂直な薄膜の STEM 像. (c) (b)に示す白色円領域 1 における電子線回折パターン. (d) (c)と同領域における EDX 分析結果. (e) (b)に示す白色四角領域 2 の高分解能 TEM 像. ....	47
Figure 1-28. (a) 界面溶解-再沈殿連動モデルの模式図. (b) leached layer mechanism の模式図. (Hellmann et al., 2012 を改変) ....	53
Figure 2-1. アトラノリンの分子構造. ....	68
Figure 2-2. 溶解実験に用いた鉱物のハンドサンプル. (a) 灰長石 (東京都, 三宅島), (b) 普通輝石 (長野県, 諏訪市). ....	69
Figure 2-3. 灰長石 (東京都, 三宅島) のハンドサンプルと粒径 4 $\mu\text{m}$ 粉末の粉末 XRD 測定結果. ....	77
Figure 2-4. 粒径 150-300 $\mu\text{m}$ の灰長石粒子の反射電子組成像. (a)-(d)は, Table 2-3 の Sample ID に対応する. 図中の黄色円は EPMA による定量分析点を示す. ....	78
Figure 2-5. 普通輝石 (長野県, 諏訪市) のハンドサンプルと粒径 4 $\mu\text{m}$ 粉末の粉末 XRD 測定結果. ....	81
Figure 2-6. 粒径 150-300 $\mu\text{m}$ の普通輝石粒子の反射電子組成像. (a)-(d)は, Table 2-4 の Sample ID に対応する. 図中の黄色円は EPMA による定量分析点を示す. ....	82
Figure 2-7. 頑火輝石 (Es) 鉄珪輝石 (Fs) 珪灰石 (Wo) を端成分とする三角ダイアグラム. 白抜き円は Table 2-4 における各 Sample ID の化学組成をプロットしたもの. ....	84
Figure 2-8. 反応実験前の普通輝石の試料表面. (a) FIB 装置で撮影した普通輝石粒子の二次電子像. (b) (a)の黒四角部の拡大写真. (c) (b)の黒四角部を FIB 加工して作製した薄膜試料の高分	



解能 TEM 写真. (d) (c)の白四角部の拡大写真. ....	85
Figure 2-9. 60 日間の反応実験後の灰長石の表面. (a) アトラノリン溶液と反応させた灰長石粒子の二次電子像. (b) (a)の黒四角部の拡大写真. (c) 超純水と反応させた灰長石粒子の二次電子像. (d) (c)の黒四角部の拡大写真. ....	87
Figure 2-10. 60 日間の反応実験後の灰長石の透過型電子顕微鏡観察結果. アトラノリン溶液と反応させた灰長石の結果を(a), (c), (e)および(g), 超純水と反応させた灰長石の結果を(b), (d), (f)および(h)にそれぞれ示す. (a)-(b) 灰長石表面の TEM 写真. (c)-(d) 非晶質層と結晶層の境界の高分解能 TEM 写真. (e)-(h) EDX 分析結果. ....	88
Figure 2-11. 60 日間の反応実験後の普通輝石の表面. (a) アトラノリン溶液中に 60 日間静置した普通輝石の二次電子像. (b) (a)の黒四角部の拡大写真. (c) 超純水中に 60 日間静置した普通輝石の二次電子像. (d) (c)の黒四角部の拡大写真. ....	90
Figure 2-12. 60 日間の反応実験後の普通輝石の透過型電子顕微鏡観察結果. アトラノリン溶液中に静置した普通輝石の結果を(a), (c), (e)および(g), 超純水中に静置した普通輝石の結果を(b), (d), (f)および(h)にそれぞれ示す. (a)-(b) 普通輝石表面の TEM 写真. (c)-(d) 非晶質層と結晶層の境界の高分解能 TEM 写真. (e)-(f) 非晶質層の EDX 分析結果. (g)-(h) 結晶層の EDX 分析結果. ....	91
Figure 2-13. 灰長石をアトラノリン溶液と超純水に静置したときの溶液の濃度変化. (a) pH, (b) Si モル濃度, (c) Ca モル濃度. ....	97
Figure 2-14. 普通輝石をアトラノリン溶液と超純水に静置したときの濃度変化. (a) pH, (b) Si モル濃度, (c) Ca モル濃度, (d) Mg モル濃度, (e) Fe モル濃度. ....	101
Figure 2-15. アトラノリン溶液における反応 0-7 日目の鉱物の溶解メカニズム. (a)灰長石, (b)普通輝石. ....	104

## Lists of Tables

Table 1-1. 伊豆大島における大規模噴火の年代と噴火様式. (Kawanabe, 1998 を改変) .....	12
Table 1-2. 1986 年溶岩に着生していた地衣類から抽出した地衣成分の各展開溶媒における $R_f$ 値... 31	
Table 2-1. 主な地衣成分の薄層クロマトグラフィーによる $R_f$ 値の比較(吉村, 1979 を改変).....	64
Table 2-2. 反応実験に用いたバッチ系 .....	71
Table 2-3. 灰長石 (東京都, 三宅島) の EPMA による定量分析結果 .....	79
Table 2-4. 普通輝石 (長野県, 諏訪市) の EPMA による定量分析結果.....	83
Table 2-5. ICP-OES による反応実験前のアトラノリン溶液と超純水の pH および元素濃度分析結果 .....	93
Table 2-6. ICP-OES による灰長石との反応実験後のアトラノリン溶液と超純水の pH および元素濃度分析結果.....	95
Table 2-7. ICP-OES による普通輝石との反応実験後のアトラノリン溶液と超純水の pH および元素濃度分析結果.....	99

# 第1章 透過型電子顕微鏡による地衣類と溶岩の界面観察

## 1. 序論

### 1.1. 植生遷移

国連食糧農業機関の報告によれば2015年現在世界全体の陸地面積の33.9%が森林に覆われており、地球上には植生で覆われる場所が広範囲に広がっている (Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2020)。そのような植生は、大規模な地滑りや火山噴火、氷河による侵食など様々な自然現象によって破壊されることがある。植生が失われた土地では、やがて時間とともに様々な植物が侵入あるいは再生して、植生は自然に回復していく。その回復の順序は、植生の破壊の程度にもよるが、種子や孢子などの繁殖体が存在せず土壌も失われた裸地から始まる場合、地衣類 (lichen) などの先駆種が出現し、時間の経過とともに草原 (grasses)、陽樹林 (shade intolerant tree)、陰樹林 (shade tolerant tree) へと植生が変化する (Fig. 1-1)。このように、ある場所の植生が時間の経過とともに移り変わることを植生遷移 (plant succession) という。植生遷移は主に、同じ場所における植生の時間変化を直接観察する手法による研究 (e.g. Haruki and Tsuyuzaki, 2001) とクロノシーケンスとよばれる植生消失後の年代が異なる立地を相互比較する方法による研究 (e.g. Kitayama et al., 1995; Kamijo et al., 2002) によって確認されている。

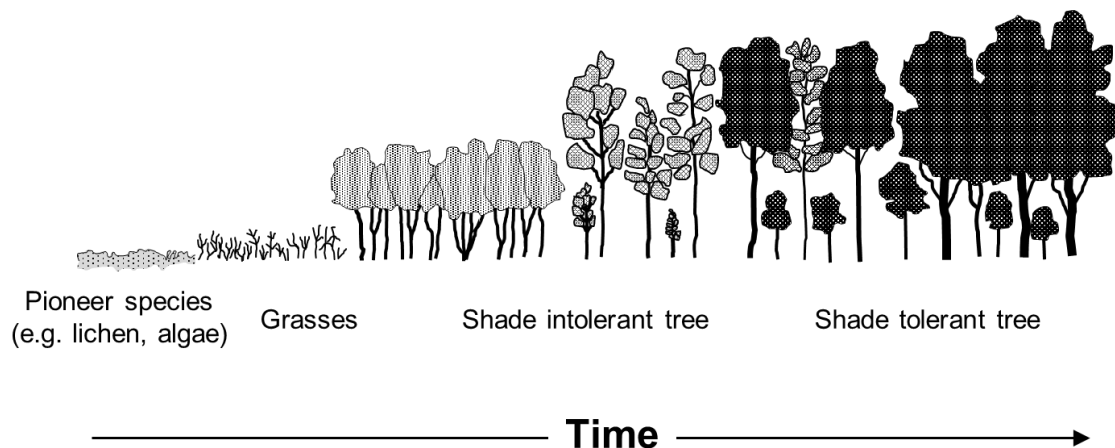


Figure 1-1. 植生遷移の模式図.

Clements (1916)は、植生遷移をそれが始まる初期条件によって大きく一次遷移 (primary succession) と二次遷移 (secondary succession) に分けた。一次遷移は、生物圏が完全に破壊され生物を含まない岩石や基質に覆われた地表から始まる植生遷移を指す。一次遷移の代表的な例として、火山噴火による溶岩流などによって生じた生態系の破壊後に始まる植生遷移が挙げられる。溶岩流は生態系に強いインパクトを与える攪乱である。溶岩流の堆積地では土壌が固結した溶岩の下に埋没するため、埋没した土壌はその後の生態系回復に寄与しない。一方、二次遷移は植物の繁殖体 (種子, 孢子) が土壌や地表に残存している状態から始まる植生遷移をいう。二次遷移の例としては人工的な火入れや山火事によって植生が焼失した後に始まる植生遷移が挙げられる。山火事の際の地下の温度は地上に比べると植物が焼死するほどの温度上昇は生じないため、土壌中の植物種子は残存できる (Tsuda, 1996)。

二次遷移は一次遷移に比べると急速に植生の変化が進行し、極相とよばれるその環境下で最も安定した植生に到達するまでに約 200 年かかると考えられている (Whittaker, 1975)。それに比べて、一次遷移ではまず植物の生育に必要な環境の整備に時間を要するため、極相の到達までにはより長い年月が必要であると考えられている (Clements, 1916; Whittaker, 1975)。

## 1.2. 植物生育の必須元素

一次遷移の初期において、溶岩流に覆われた地域から植生が形成されるためには、植物が生育できる環境が必要となる。植物の生長には、水、光、適切な温度に加えて、栄養分が必要である。この栄養分について、Welch (1995)は高等植物 (根・葉・茎に分化した植物) に必要な 9 つの主要元素 (C, H, O, N, K, Ca, Mg, P, S) と 8 つの微量元素 (B, Cl, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Zn) を特定した。なお、植物によってはこれらの元素の他に必要とする元素 (e.g. Na, Si, Co) も存在する。

以上の元素の中には岩石に遍在するものも含まれる。Harley and Gilkes (2000)は、火成岩を次の 4 つのタイプ、珪質岩、中性岩、苦鉄質岩、超苦鉄質岩、に分類して、それぞれの岩石タイプにおける植物の栄養となる元素の含有量について調べ、いずれの火成岩のタイプにおいても元素の含有量に関わらず少なくとも植物の生育に必要な 16 の元素 (B, Na, Mg, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cu, Mo) を示した。しかしながら、このような元素が鉱物中に取り込まれている状態では栄養分として利用できないため、植物が吸収できるようになるためには鉱物中の原子間の結合を切断

し、元素が放出される必要がある (Harley and Gilkes, 2000).

例えば、代表的な玄武岩の構成鉱物である普通輝石  $(\text{Ca,Mg,Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$  の場合、O 原子に対して Ca は 8 配位、Mg および Fe は 6 配位、Si は 4 配位で結合している (Cameron and Papike, 1981). これらの結合は溶解を伴う化学的風化作用によって切断され、結晶構造中から元素が放出される. そしてこれらの元素のうち Mg は酵素の活性化やリボソームの構成成分として利用され、Fe は植物体内における酸化還元反応や酸素の運搬などに利用される (Welch, 1995). また Ca は細胞壁や細胞膜を形成する上で重要な役割を果たす (White and Broadley, 2003). さらに Si はこれらの元素を取り込んで二次鉱物 (主に粘土鉱物) を形成する. このように、鉱物の溶解によって生物の代謝に必要な元素の供給と二次鉱物の形成が進み地表が次第に肥沃になり、植物が栄養分を吸収できる環境が整う.

### 1. 3. 地衣類による岩石の風化作用

一次遷移の初期に植生が形成されるためには、岩石の風化によって、植物の生長に必要な元素の放出とそれらの元素を取り込んだ二次鉱物の形成が必要となる. この過程には、一次遷移の先駆種として知られる地衣類 (lichen) が関与していると考えられている (Jackson and Keller, 1970; Gehrman et al., 1988; Wierchos and Ascaso, 1996; Adamo et al., 1997; Adamo and Violante, 2000; Chen et al., 2000; Jackson, 2015).

地衣類とは真菌類と藻類またはシアノバクテリアが共生した独立栄養生物であり、世界に約 20,000 種類存在するとされている (Sipman and Aptroot, 2001). 共生藻類は光合成によって二酸化炭素と水から糖類を合成し共生菌類に供給する. 一方、共生菌類は共生藻類の生存しやすい水分環境を保持する多糖類や、共生藻類の害となる紫外線を吸収する物質を生産する. 地衣類は、その形状から樹状地衣 (fruticose)、葉状地衣 (foliose)、痂状地衣 (crustose) に分類される (Adamo and Violante, 2000) (Fig. 1-2).



**Figure 1-2.** 形状が異なる地衣類の写真. (a) 痂状地衣（オーストラリア，タスマニア），(b) 樹状地衣（オーストラリア，タスマニア）. (c) 葉状地衣（茨城県土浦市）.

地衣類は岩石や鉱物に対して、物理的風化作用や化学的風化作用を引き起こすことが知られている (Adamo and Violante, 2000; Chen et al., 2000). なお、ここでいう物理的風化作用とは岩石や鉱物が機械的に破砕化する作用をいい、化学的風化作用とは岩石や鉱物の分解によって溶脱成分と残留成分に分離される作用を指す.

地衣類による岩石の物理的風化作用の代表例として、地衣類から伸びる菌糸の貫入がある. 例えば、Prieto Lamas et al. (1995)は地衣類が岩石風化に与える影響について調べるため、地衣類が着生した花崗岩を光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察し、地衣類から伸びる菌糸が花崗岩の粒間や雲母や斜長石の劈開面に沿って貫入している様子をとらえた. また、Wierchos and Ascaso (1996) は葉状地衣である *Parmelia conspersa* (キクバコケ) および痂状地衣である *Aspicilia intermutans* が着生した花崗岩を SEM で観察し、地衣類と花崗岩の界面において、菌糸により黒雲母が剥離されている様子を確認した. 菌糸の貫入以外にも、地衣類本体の吸水による膨張と乾燥による収

縮 (Moses and Smith, 1993) などによる物理的風化作用が考えられている。さらに、これらの作用によって破碎された岩石片もしくは鉱物片は、地衣類の内部に取り込まれることもある (Ascaso and Wierzbos, 1994; Ariño et al., 1995)。

物理的風化作用に加えて、地衣類による岩石鉱物の化学的風化作用を示唆する結果も報告されている。Zambell et al., (2012)は、米国ニュージャージー州に分布する葉状地衣 *Xanthoparmelia plittii* が着生した角閃石閃緑岩および着生していない角閃石閃緑岩について、露岩表面に 1 m<sup>2</sup> 未満の囲いを作成し、そこを流れた降水を採取して元素濃度を測定した。その結果、*X. plittii* が着生した露岩表面を流出した降水のほうが着生していない露岩表面を流れた降水よりも Mg, Ca, Si の濃度が高かった。さらに、Jackson (2015)はカナダのオンタリオ州にある Experimental Lakes Area に分布する、複数の地衣類による被覆を受けた花崗片麻岩について粉末 X 線回折測定を行い、地衣類の下に分布する数 cm の土から、花崗片麻岩にはみられない粘土鉱物を検出し、これらの粘土鉱物は地衣類による花崗片麻岩の化学的風化作用の結果とした。天然試料の分析から地衣類による化学的風化作用のメカニズムを特定することは難しいが、このような化学的風化作用を示唆する結果をもたらす要因として、地衣類から放出される CO<sub>2</sub> の影響や、地衣類から分泌されるシュウ酸、クエン酸、グルコン酸などの有機酸、さらに地衣類に特有の有機化合物である地衣成分による影響が考えられている (Chen et al., 2000)。

地衣類による岩石の物理的および化学的風化作用を考慮して、Chen et al. (2000)は地衣類が基盤岩石を風化するプロセスのモデルを立てた (Fig. 1-3)。まず、地衣類が基盤岩石に着生し生長を始める。次に、地衣類が基盤岩石内部に向けて菌糸を伸ばすことで岩石を物理的に破壊する。そして菌糸の貫入に伴って風化範囲が拡大するとともに、岩石表面では物理的および化学的風化により剥離が生じる。最後に、機械的破壊により生じた間隙にて化学的風化による溶解再沈殿作用により二次鉱物が生成する。

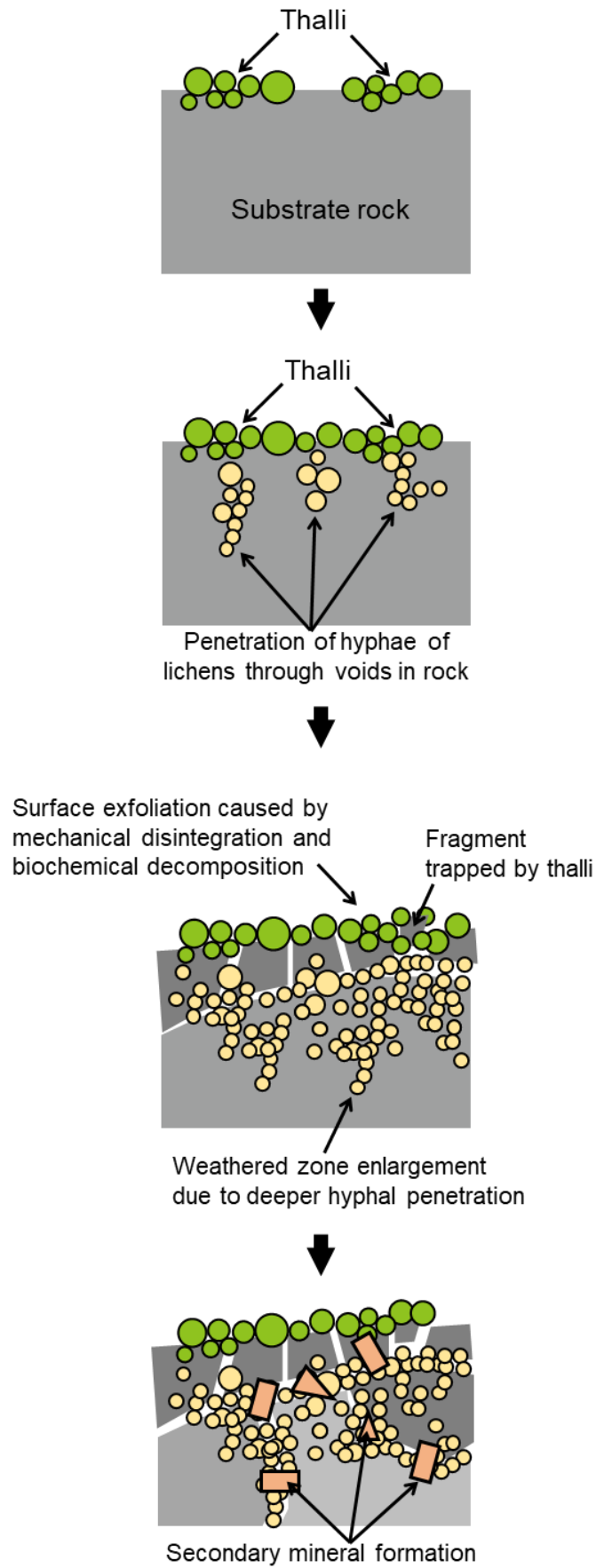


Figure 1-3. 地衣類による岩石風化プロセスのモデル (Chen et al., 2000 を改変) .



## 1. 4. 地衣類－岩石相互作用

地衣類－岩石相互作用の研究は今日に至るまで盛んに行われている。例えば、偏光顕微鏡や SEM による地衣類－岩石界面の  $\mu\text{m}$  からサブ  $\mu\text{m}$  オーダーでの観察は数多く行われており、地衣類の菌糸の岩石内部への貫入やそれに伴う岩石の破碎、岩石や鉱物の表面に形成されたエッチピット、さらに地衣類と岩石の相互作用によって生成されたと考えられる二次生成物が確認されている (Wilson and Jones, 1983; Ascaso et al., 1990; Sanders et al., 1994; Bjelland and Thorseth, 2002; McKechnie et al., 2007; Scarciglia et al., 2012; Vingiani et al, 2013; de Vasconcelos et al., 2015; Favero-Longo et al., 2015; Sueoka et al., 2015; Morando et al., 2017)。また、地衣類と岩石の界面に分布する物質を粉末 X 線回折 (powder XRD) 装置で分析した研究も存在し、化学的風化作用によって生成した粘土鉱物や、地衣類が分泌するシュウ酸によって生成したシュウ酸カルシウム鉱物などが検出されている (Ascaso et al., 1990; Vingiani et al., 2013; de Vasconcelos et al., 2015; Jackson, 2015)。しかしながら、従来の研究手法 (e.g. 偏光顕微鏡, SEM, powder XRD) では、サブ  $\mu\text{m}$  オーダーから nm オーダーでの観察とそこに存在する物質の結晶構造や化学組成の情報取得を同時に行うことは不可能なため、地衣類－岩石界面における二次鉱物の生成に関する議論を行うには限界がある。

この問題を解決する有効な手法として、nm スケールの空間分解能を持つ透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope) が挙げられる。透過型電子顕微鏡では試料の実像とともに電子線回折パターンも取得でき、さらにエネルギー分散型 X 線分析器 (Energy Dispersive X-ray spectroscopy, EDX) を付けた透過型電子顕微鏡では nm オーダーの化学組成分析も可能である。しかしながら、著者が知る限り、地衣類－岩石界面を透過型電子顕微鏡で観察した研究は極めて少ない (Ascaso et al., 1990; Adamo et al., 1997; Wierzchos and Ascaso, 1998)。

Adamo et al. (1997)は、*S. vesuvianum* (ハイイロキゴケ) に覆われたベスビオ火山の 1944 年に噴出した白榴石を含む溶岩について、それらの界面を透過型電子顕微鏡で観察した。その結果、*S. vesuvianum* の菌糸表面からその内部へ約 500 nm の深さまで Fe の濃集が認められ、粉末 XRD の結果からそれらは赤鉄鉱、針鉄鉱もしくはフェリハイドライトに起因するものと推測された。これらの結果から、まず *S. vesuvianum* が分泌する地衣成分の作用によって溶岩からの Fe の溶脱が促進され、それがフェリハイドライトとして沈殿し、その後結晶性の高い赤鉄鉱や針鉄鉱が形成されたものと推測された。また、

Wierzchos and Ascaso (1998)は、Wierzchos and Ascaso (1996)で調べられた葉状地衣 *Parmelia conspersa* (キクバゴケ) が着生した花崗岩を用いて、それらの界面試料を透過型電子顕微鏡で観察した。その結果、界面から約 200 nm の領域において黒雲母とバーミキュライトの混合層が認められ、これは *P. conspersa* による黒雲母の物理的風化作用と化学的風化作用により形成されたものと類推された。

これらの研究では試料を樹脂で包埋した後にマイクロトームにより 50-70 nm 厚に切断し、透過型電子顕微鏡で観察するための薄膜を作製しているが、マイクロトームではダイヤモンドナイフで組織を切断するため、地衣類のような柔らかい生物試料はダイヤモンドナイフから生じる応力によって破壊されてしまう可能性がある。さらに、マイクロトームでは作製した薄膜に調べたい領域が含まれている保証がないという指摘もある (Ward et al., 2013)。

一方、近年透過型電子顕微鏡で観察するための試料の作成手法として広く利用されている集束イオンビーム (Focused Ion Beam; FIB) 装置では、高い位置精度で調べたい領域の試料作成が可能となる (Heaney et al., 2001; Wirth, 2004, 2009)。FIB 装置は、イオンビーム (主にガリウムイオン) を数 nm から数  $\mu\text{m}$  径に集束させて対象試料の任意領域をスパッタリングすることでサブ  $\mu\text{m}$  オーダーでの加工を行うことができる装置であり、試料の作製に適している。また、FIB 装置は岩石に付着したバクテリアの影響の解明を目的としたバクテリアと岩石界面の試料の作成にも用いられており (e.g. Benzerara et al., 2005; Friedmann et al., 2011; Ward et al., 2013)、地衣類-岩石界面の試料の作成にも適している。

## 1.5. 本章の目的

本章では、一次遷移初期に地衣類が着生している岩石に対して、従来の研究で行われてきた実体顕微鏡観察、ラマン分光分析、偏光顕微鏡観察、SEM 観察に加えて、透過型電子顕微鏡による観察によって数 nm スケールで地衣類-岩石界面を調べ、界面で生じている相互作用を明らかにすることを目的とする。

## 2. 方法

### 2.1. 試料採取地概要

地衣類が着生する岩石試料の採取にあたり、一次遷移初期の段階と考えられる地域として、1986年に溶岩流を伴う噴火を起こしてから約30年が経過した、東京都伊豆大島の三原山周辺を試料採取地として選定した。

伊豆大島は、東京から南方に約110 km離れた伊豆諸島の火山島である (Fig. 1-4)。伊豆大島の気象観測地点 (34°44.9', 139°21.7') における1981年から2010年までの30年間における年平均気温は16.1°C、年間降水量は2827.1 mmである (Japan Meteorological Agency, 2019)。Figure 1-5に伊豆大島三原山周辺の火山地質図を示す。伊豆大島は過去に何度もスコリア放出や溶岩流を伴う大規模な噴火を繰り返しており (Table 1-1)、三原山の火口周辺では主に1338年、1552年、1777-1778年、1950-1951年、1986年の噴火に伴う火山噴出物が分布している (Kawanabe, 1998) (Fig. 1-5a)。火口から北西に約1 kmの範囲においても1777-1778年、1950-1951年、1986年の火山噴出物が地表を覆っている (Kawanabe, 1998) (Fig. 1-5b)。

試料の採取は、1986年の噴火による火山噴出物 (以下、1986年溶岩) の堆積地にて行った (Figs. 1-5b, 1-6a)。1986年溶岩は、SiO<sub>2</sub>が52.40 wt%の普通輝石ピジョン輝石古銅輝石玄武岩からなるアア溶岩である (Nakano and Yamamoto, 1987, 1991; Sumner, 1998)。斑晶鉱物として斜長石 (全岩の6-8%)、斜方輝石、単斜輝石が含まれ、石基鉱物として長柱状斜長石、単斜輝石、チタン磁鉄鉱および茶褐色ガラスが含まれる (Nakano and Yamamoto, 1987)。2016年11月当時、1986年溶岩の地表面には樹状地衣が頻繁に確認された (Fig. 1-6b)。現地調査の結果、1986年溶岩で確認できた地衣類はFigure 1-6bのような樹状地衣1種類のみであった。また、この地衣類のほかにも、コケ類やハチジョウイタドリ、ハチジョウススキ、カジイチゴなどの植生もみられた。一方、1986年溶岩の周囲に分布する1777-78年および1950-51年の火山噴出物が堆積する場所では、岩石が確認できないほどに植生が発達していた (Fig. 1-6a)。

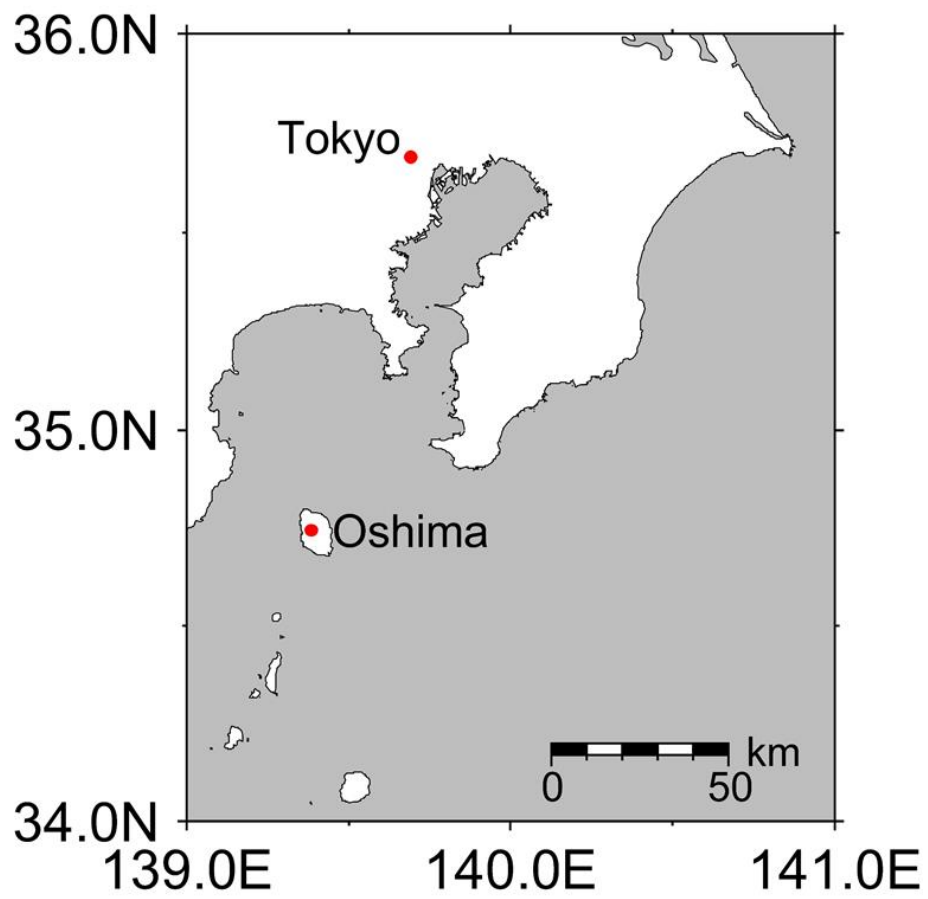


Figure 1-4. 伊豆大島の位置.

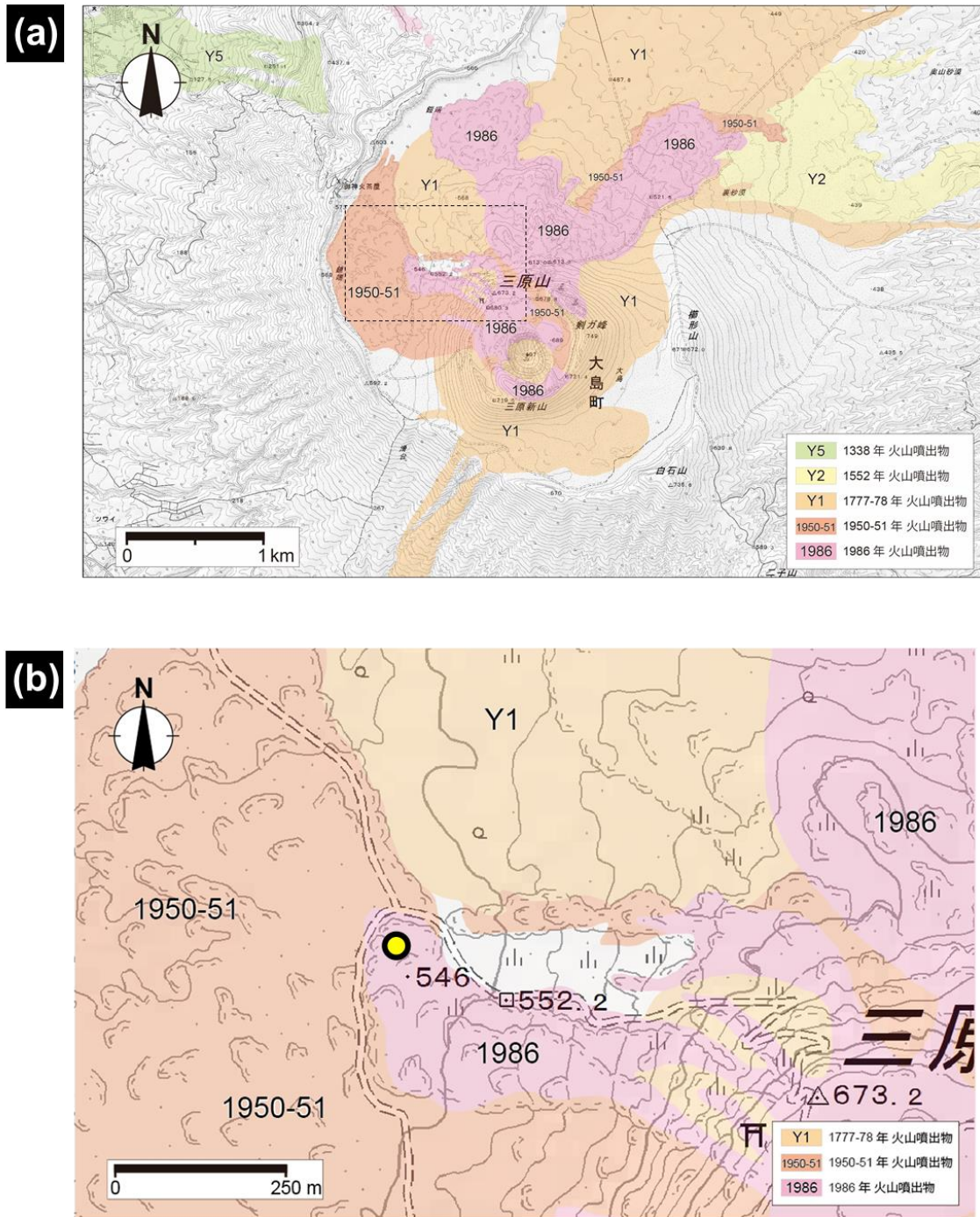
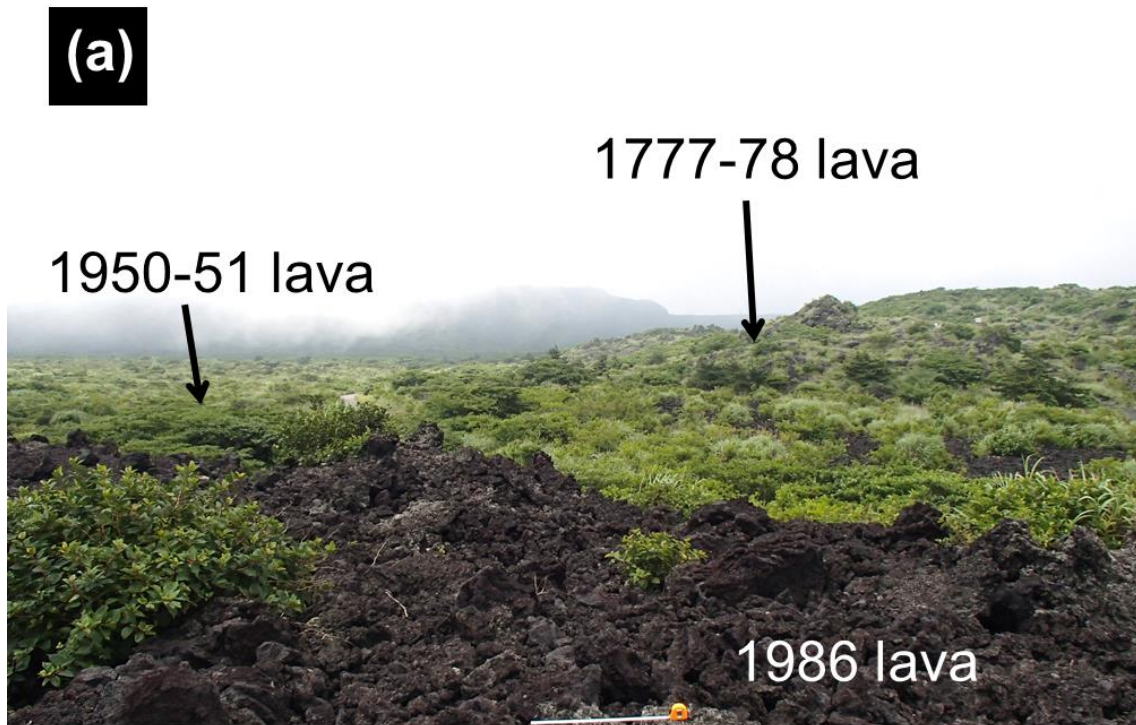


Figure 1-5. (a) 伊豆大島三原山周辺の火山地質図 (Kawanabe, 1998). (b) (a)の四角領域の拡大図。試料採取地点を黄色円で示す。

**Table 1-1.** 伊豆大島における大規模噴火の年代と噴火様式. (Kawanabe, 1998 を改変)

Eruption age	Phenomenon	
	Scoria fall	Lava flow
1986	○	○
1950	○	○
1912	○	○
1876	○	?
1777	○	○
1684	○	○
1552?	○	○
1421?	○	○
1338?	○	?
13th century?	○	?
12th century?	○	?
10-11th century?	○	?
9th century	○	?
8th century?	○	?
7th century?	○	?
5-7th century?	○	?

○：確実, ?：不明だがおそらく起きている



**Figure 1-6.** (a) Figure 1-4b の黄色丸から北北西に向けて撮影した写真. (b) 1986 年溶岩に着生する樹状地衣.

## 2. 2. 試料採取方法

本研究では 1986 年溶岩から、地衣類が着生している溶岩 (Fig. 1-7a) および地衣類が未着生の溶岩 (Fig. 1-7b) の 2 種類を採取した。2016 年 11 月 2 日の午前 8 時から 11 時までの間に、Figure 1-6a のような 1986 年溶岩表面上にて、地衣類が着生している大きさ 10 cm 前後の溶岩および地衣類が未着性の溶岩を合計 40 個採取した。なお、採取の際にハンマーやタガネは用いなかった。採取した溶岩は直ちに A4 普通紙に包んで、2016 年 11 月 4 日に筑波大学へ持ち帰り、室温 25°C ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ) の暗室で保管した。その翌日 (2016 年 11 月 5 日) の 13 時から 17 時かけて、溶岩試料を屋外の日なたに置くことで乾燥させ、その後新しい A4 普通紙に包み直して再び暗室で保管した。



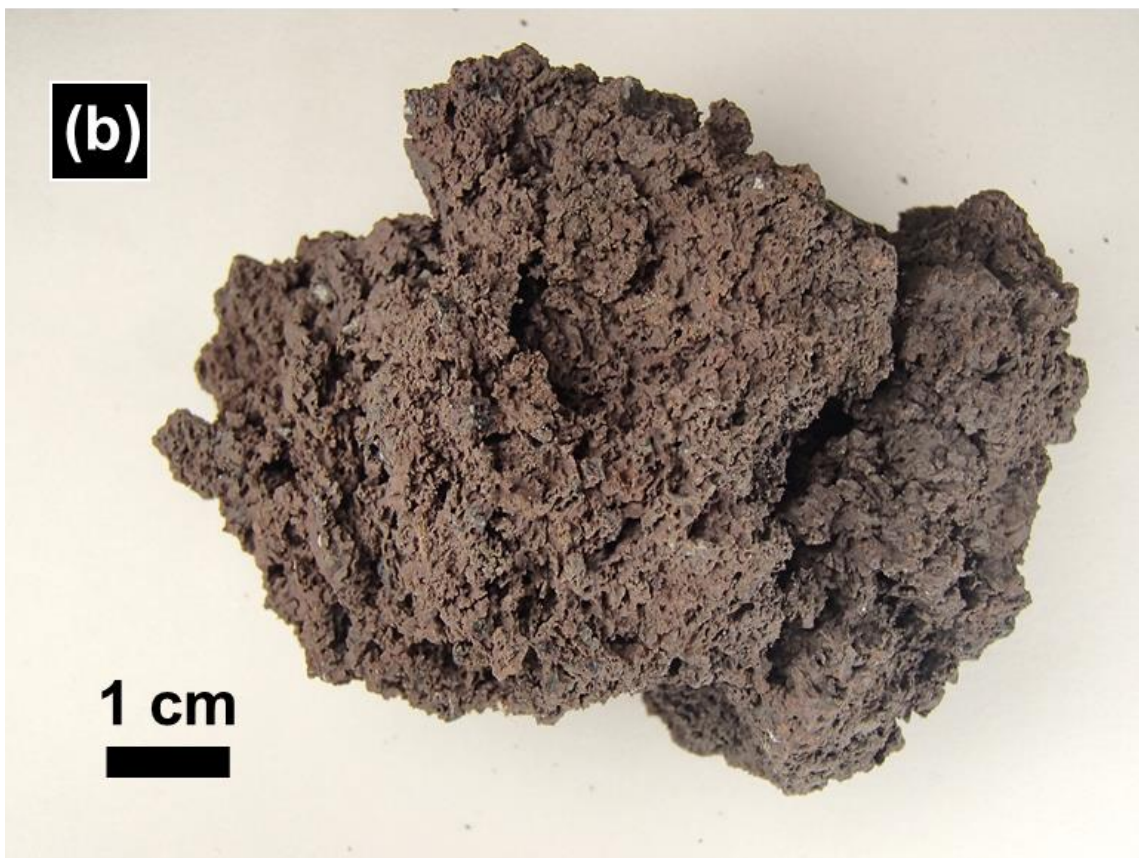


Figure 1-7. 採取した 1986 年溶岩試料. (a)地衣類が着生している溶岩. (b)地衣類が未着生の溶岩.

## 2.3. 地衣類の同定

採取した1986年溶岩に着生する地衣類の種と分泌する地衣成分は、形態観察、呈色反応、薄層クロマトグラフィー（Thin Layer Chromatography, TLC）分析の結果を基に同定した。

### 2.3.1. 地衣類の形態観察

地衣類の形態観察は、実体顕微鏡を用いて行った。溶岩に着生した状態の地衣類を実体顕微鏡にセットし、接眼レンズは10–20倍、対物レンズは0.66–4倍を用いて観察した。地衣類の写真は、デジタルカメラを接眼レンズ越しに接近させて撮影した。

### 2.3.2. 呈色反応

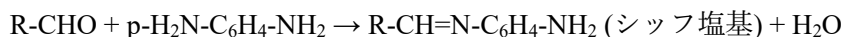
地衣類は、代謝活動の過程で地衣成分と呼ばれる有機化合物を分泌する。呈色反応とは、地衣類に呈色液を塗布し、その部分の発色から地衣類に含まれる地衣成分を決定する方法である。今回は、K液（20%水酸化カリウム水溶液）、C液（次亜塩素酸カルシウム水溶液）およびP液（パラフェニレンジアミン2%アルコール溶液）の3つの呈色液を地衣類に塗布し、その発色の組み合わせの結果から決定した。

各呈色の特徴（Huneck and Yoshimura, 1996）を以下に示す。

K液は、地衣成分のうちキノンを含むものとプルビン酸基を含むものを区別するために有効な呈色液である。地衣成分にキノンが存在すると赤色に呈色し、アトラノリンやそれに関連する地衣成分に対しては黄色を呈する。

C液は、デプシド（2つ以上の芳香環がエステル結合で連なった構造）およびキサントンが含まれているかどうかを判別するための呈色液である。これらとC液が反応した場合、黄色から赤色を示す。また、ジベンゾフランを含む場合は緑色を呈する。

P液は、アルデヒド基を含むデプシドとデプシドンの検出に用いられる呈色液である。これらを含む地衣成分が存在する場合、以下の反応によって黄色からオレンジ色を呈するシッフ塩基が生成する。



### 2.3.3. 薄層クロマトグラフィー (TLC) 分析

TLC 分析は地衣成分の同定方法の一つである。TLC 分析では、ガラス板やアルミシートなどの表面にアルミナやシリカゲルなどを塗布した薄層板 (TLC プレート) を使用する。分析したい地衣成分を含む液体を TLC プレート上に滴下した後に TLC プレートの端を展開溶媒に浸すと、展開溶媒は毛細管現象によって担体 (e.g. シリカゲル) に浸み込んで上昇し、展開が開始される (Fig. 1-8a)。その後、展開溶媒の移動距離と地衣成分の移動距離 ( $R_f$  値) を求め (Fig. 1-8b)、既知の地衣成分の  $R_f$  値と比較することで地衣成分を推定する。今回は Culberson (1972) および Culberson and Johnson (1982) を参考に以下の手順で行った。

まずピンセットを用いて岩石から地衣類を分離し、岩片や植物種子などの不純物を除去した後に十分乾燥させた。その後地衣類 10 mg をバイアル瓶中のアセトン 2 ml に投入し、1 時間静置させた。また、標準試料としてウスニン酸 ( $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_7$ ) 2 mg をアセトン 2 ml と混合したものを用いた。

TLC プレートは、Merck 社製の Silica Gel 60 F<sub>254</sub> TLC Aluminum Sheets (20×20 cm) を 7×2.5 cm の長方形に切り取ったものを用いた。このプレートの短辺から 1.5 cm の位置にガラススポイトを用いて試料を 1 滴滴下し、起点スポットとした。TLC プレートは以下の 5 種類の溶媒 (A, B, C, E, G) で展開した。

A. トルエン：ジオキサン：酢酸 = 90 ml：22.5 ml：2.5 ml

B. n-ヘキサン：ジエチルエーテル：ギ酸 = 65 ml：40 ml：10 ml

C. トルエン：酢酸 = 85 ml：15 ml

E. シクロヘキサン：酢酸エチル = 75 ml：25 ml

G. トルエン：酢酸エチル：ギ酸 = 69.5 ml：41.5 ml：4 ml

これらの展開溶媒をそれぞれ、円柱形のプラスチック製瓶容器に、底から 8 mm の高さまで分注した。また、TLC 分析の際に展開溶媒が TLC プレートから揮発するのを防ぐため、適切な大きさに切り取った濾紙 (アドバンテック東洋社製、円形定性濾紙 No. 2) を展開溶媒に浸した後に容器を密閉し、容器内を展開溶媒で飽和させた。その後、試料を滴下した側の短辺を下端にして TLC プレートを展開溶媒

に浸し、展開溶媒が下端より 6.5 cm（原点から 5 cm）に達したら TLC プレートを取り出し、空气中で自然乾燥させた。TLC プレートが十分乾燥したら、展開溶媒の移動に伴って移動したスポットの位置を確認するため、UV ランプを照射してスポットを確認し、スポット位置を鉛筆でマーキングした。その後、10% 硫酸を噴霧後、120°C で加熱し、スポットを発色させてスキャナーでスキャンした。このとき、ごく淡いスポットまで検出するため、スキャン時は暗めに画像を取得した。取得した画像データは、画像処理ソフトウェア Image J を用いて解析し、地衣成分の  $R_f$  値を算出した。求めた  $R_f$  値は、Huneck and Yoshimura (1996) の  $R_f$  値と比較し、地衣成分を決定した。

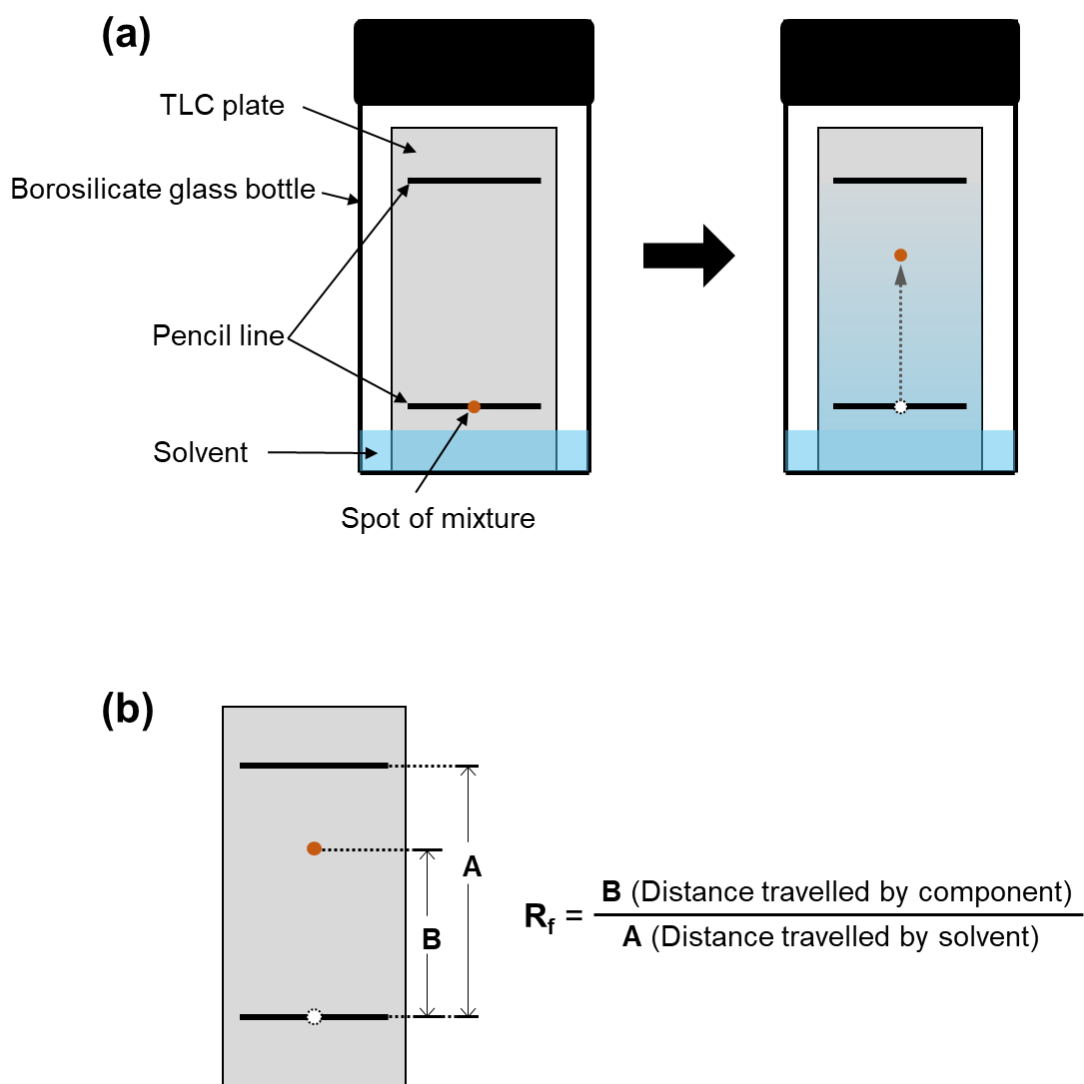


Figure 1-8. (a)薄層クロマトグラフィー (TLC) 分析の模式図. (b) $R_f$  値の算出方法.

## 2.4. 偏光顕微鏡観察

地衣類が着生した溶岩について、地衣類－溶岩界面を偏光顕微鏡で観察するため薄片を作製した。試料を恒温器で 80°C で 24 時間乾燥させた後、エポキシ樹脂 (SPECIFIX -20 CURING AGENT, Struers) を用いて真空中で包埋させた。包埋後、試料を直方体 (2 × 3 × 1 cm) に切断し、Fitzpatrick (1984) に従って岩石薄片を作製して、偏光顕微鏡により観察した。

## 2.5. 粉末 XRD 測定

地衣類が未着生の溶岩、地衣類が着生した溶岩および溶岩から分離した地衣類について、全自動多目的 X 線回折装置 (D8 ADVANCE/TSM, Bruker 社製) により粉末 XRD 測定を行った。X 線源は CuK $\alpha$  線 ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ) を用い、管電圧と管電流はそれぞれ 40 kV, 40 mA とした。測定範囲は  $5^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$ 、走査速度は 12°/min、積算回数は 3 回とした。

## 2.6. SEM 観察

地衣類が着生した溶岩について、地衣類－岩石界面の SEM 観察を行った。

まず、底直径が 12 mm、高さが 9 mm の円柱計の真鍮製台座の底面に、カーボンテープを用いて試料を固定した。その後、イオンスパッタ装置 (E-1045, 日立ハイテクノロジーズ社製) により放電電流値 15 mA で 60 秒間白金蒸着を行い、SEM (JSM6330F, 日本電子製) によってし、加速電圧 5 kV、ワーキングディスタンス 15 mm で観察した。

## 2.7. ラマン分光分析

地衣類に付着している鉱物を同定するため、ラマン分光分析を行った。また、標準試料として赤鉄鉱 (関東化学株式会社)、針鉄鉱 (Imilichil, Morocco) および合成磁鉄鉱を用いた。

試料はスライドガラス上にカーボンテープで固定し、顕微ラマン装置 (NRS-5100, 日本分光社製) にセットした。励起波長は 532.12 nm、レーザー強度は 5.2 mW、測定範囲は  $100 \text{ cm}^{-1}$  から  $1044 \text{ cm}^{-1}$  とした。露光時間は、地衣類への付着鉱物に対しては 300 秒、赤鉄鉱および針鉄鉱に対しては 60 秒、合

成磁鉄鉱に対しては 120 秒とした。

地衣類に付着した鉱物に対しては  $800\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  のラマンスペクトルを用いてバックグラウンド曲線を作成し、バックグラウンド曲線を差分したものをデータとして用いた。標準試料に対してはバックグラウンドの差分を行わず、取得したラマンスペクトルをそのままデータとして用いた。

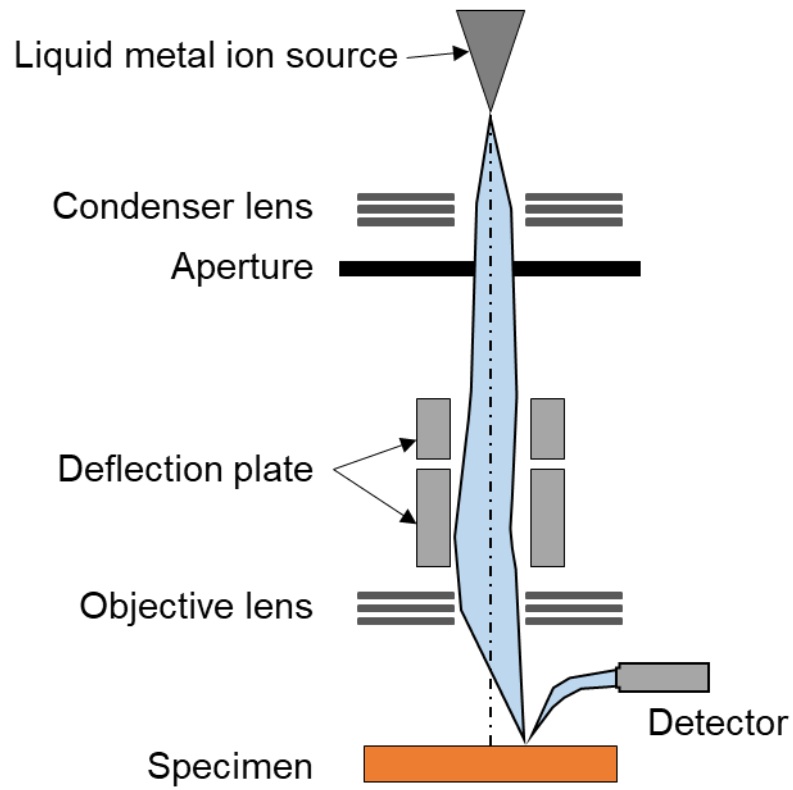
## 2. 8. 透過型電子顕微鏡観察

### 2. 8. 1. FIB 装置

集束イオンビーム (Focused Ion Beam, FIB) 装置とは、イオンビーム (主にガリウムイオン) を数 nm から数  $\mu\text{m}$  径に集束させて対象試料の任意領域をスパッタリング (掘削) することで、サブ  $\mu\text{m}$  オーダーでの加工を行う装置である。FIB 装置は 1970 年代後半に初めて登場し (Escovitz et al., 1975; Orloff and Swanson, 1979), 地球科学分野においても透過型電子顕微鏡観察のための試料の薄膜作成手法として今日に至るまで広く普及している (Heaney et al., 2001; Wirth, 2004, 2009)。

Figure 1-9a に FIB 装置のイオン光学系の概略図を示す。FIB 装置では、イオン源から放出および加速されたイオンを静電レンズにより試料上に集束させ、偏向板により走査する。加速されたイオンが固体試料表面に衝突すると、固体試料表面の原子が中性原子もしくは二次イオンとして放出され、これにより試料をスパッタリングすることができる (Fig. 1-9b)。また、試料表面からは二次イオンに加えて二次電子も発生するため、これらを検出器で検知することで二次イオン像もしくは二次電子像を取得して試料表面を観察することもできる。実際には試料表面を観察しながら任意の領域を選定し、スパッタリングを行う。さらに、FIB 装置に装備されているガス銃から C, W, Pt, Au 等のガスを吹き付けながらイオンビームを走査することで、試料表面にデポジション (蒸着) を行うことができる。試料のスパッタリングを行う前にデポジションすることで、試料表面をイオンビームによるダメージから保護することができる。

**(a)**



**(b)**

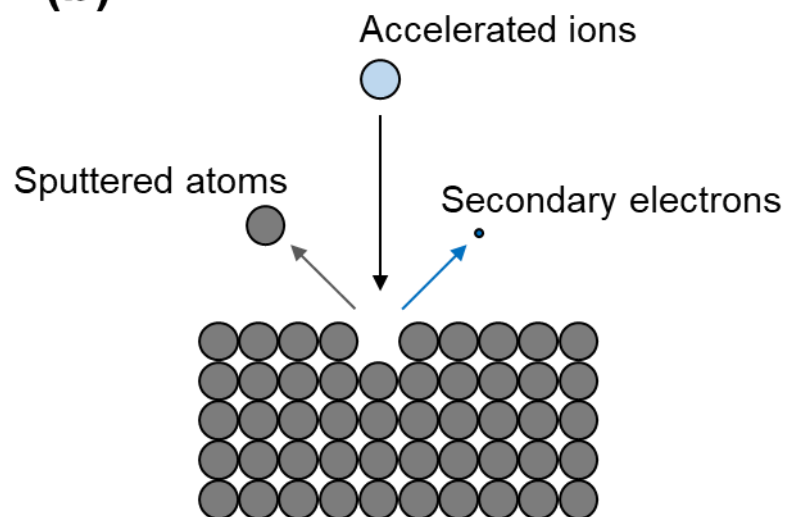


Figure 1-9. (a)FIB 装置の模式図. (b)加速されたイオンと試料表面の相互作用に関する模式図.

## 2.8.2. FIB 装置による薄膜作製

地衣類が着生している溶岩および着生していない溶岩について、nm スケールで透過型電子顕微鏡による観察を行うため、FIB 装置を使って厚さ 100 nm 未満の薄膜を作製した。

まず、2.3 で述べた方法によりエポキシ樹脂で包埋した溶岩試料を直方体 ( $2 \times 3 \times 1$  cm) に切断した後、Fitzpatrick (1984)の方法に従って厚さ約 3 mm の厚片 ( $2 \times 3 \times 0.3$  cm) を作製した。このとき、地衣類と溶岩の界面が厚片表面に現れるようにした。次に、FIB 装置のイオンビームによるビームダメージから地衣類-溶岩界面を保護するため、表面をイオンスパッタ装置 (E-1045, 日立ハイテクノロジーズ社製) により放電電流値 15 mA で 300 秒間白金蒸着を行い、厚さ約 50 nm の白金膜で覆った。その後、厚片試料を電子線マイクロプローブアナライザ (日本電子製 JXA-8530F) で観察し、FIB 装置で加工する領域を決定した。

FIB装置は、物質材料研究機構 (NIMS) 付設のJIB-4000 (日本電子製) およびJEM-9320FIB (日本電子製) を使用した。

厚片試料から透過型電子顕微鏡で観察する領域の切片の切り出し加工はFIB (JIB-4000) を用いて行った。切り出し加工の方法の詳細は、Heaney et al. (2001)に記述されている。まず、切り出す領域をガリウムイオンビームから保護するため、表面にカーボンデポジションを施してから切り出し加工を行った。カーボンデポジションガスの吹き付けは、加速電圧10 kVで照射電流0.1 nAで行い、ガリウムイオンビームの照射による切り出し加工は加速電圧30 kVで照射電流は9 nAから0.01 nAの間にコントロールして実施した。最終的に、切り出された切片の大きさは、 $30 \times 10 \times 2$   $\mu\text{m}$ であった。続いて、実体顕微鏡とマイクロマニピュレーターを用いて、切片を厚片試料から抽出した。切り出した切片は、直径3 mmの銅製グリッドのポストに接着させた。

次に、厚さ2  $\mu\text{m}$ の切片から80-100 nmの薄膜の作製にはFIB (JEM-9320FIB) を使用した。切片の薄膜化では、ガリウムイオンビームの加速電圧を30 kV, 10 kV, 5kVと順次下げてスパッタリングし、ビームダメージの影響を極力小さくするようにした (Bourdelle et al. 2012)。薄膜化完了後、カーボンコーター (JCE-560, 日本電子社製) を用いて、電圧1.0 Vで30秒間プリヒートした後に加速電圧4.0 kVで10秒間グリッドごとカーボンコーティングした。



### 2.8.3. TEM・STEM 観察

透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope) は、電子銃によって加速された電子線を試料に照射し、試料を透過した電子線や試料で散乱および回折した電子線によって得られた像を観察する装置である。Figure 1-10 に光学顕微鏡と透過型電子顕微鏡の比較を示す。これらの結像原理は類似しているが、光学顕微鏡は光源に波長 390-770 nm の可視光を用いるのに対して、透過電子顕微鏡は波長が数 pm の電子線を用いる点で異なる。このため、光学顕微鏡の空間分解能は 200 nm 程度が限界である一方、透過型電子顕微鏡では約 0.1 nm の空間分解能で観察が可能である。

透過型電子顕微鏡では、大きく分けて透過型電子顕微鏡法 (Transmission Electron Microscopy, TEM) と走査型透過電子顕微鏡法 (Scanning Transmission Electron Microscopy, STEM) の 2 種類の観察が可能である。本論文では特に断りのない限り、装置そのものについては“透過型電子顕微鏡”とよび、その装置を用いた各種観察法については TEM または STEM とよぶこととする。

TEM は比較的径の大きい電子線を試料に照射し、試料を透過してきた電子や散乱した電子によって像を得るものである (Fig. 1-11)。像に生じるコントラストは、振幅コントラストと位相コントラストに大別され、振幅コントラストはさらに散乱コントラストと回折コントラストに分けられる (Williams and Carter, 2009)。散乱コントラストは、試料厚が一樣な場合、試料を構成する原子の質量の違い、すなわち原子散乱因子の違いに起因するコントラストである。また試料が結晶である場合、試料からの散乱波がブラッグ反射を起こして回折波となることがあり、この回折波によって像にコントラストがつくことを回折コントラストという。TEM で明視野像 (直進する波で結んだ像) (Fig. 1-11a) を観察する場合、散乱および回折を受けた電子線は対物絞りで遮られるため、より重い元素が存在する領域やブラッグ回折が生じる領域では暗いコントラストが生じる。一方、暗視野像 (特定の回折波で結んだ像) (Fig. 1-11b) では、任意に選択した回折波が生じている領域のみに明るいコントラストが生じる。一方、位相コントラストは、結晶性試料を観察するとき試料によって散乱された電子線の位相に起因するコントラストであり、このコントラストによって結晶格子像を取得できる (Fig. 1-11c)。また、TEM では試料の拡大像を観察しているときも対物レンズの後焦点面に電子回折図が形成されているため、中間レンズを用いて TEM 像と電子回折図を切り替えて観察することができる。電子回折図を取得する際は、対物レンズの像面に制限視野絞りを入れることで試料の任意の場所を選択し、その場所の電子回折図を取得するという

制限視野電子回折 (Selected-Area Electron Diffraction, SAED) 法を用いる。

STEM は、細く絞った電子線を試料上に走査させ、試料各位置からの透過電子強度を二次元マッピングする結像法である。STEM は、検出される電子の散乱角によって明視野法 (Bright-Field STEM, ABF-STEM) と環状暗視野法 (Annular Dark-Field STEM, ADF-STEM) に分けられ (Fig. 1-12), 特に散乱角度が大きな場合は高角散乱環状暗視野法 (High-Angle Annular Dark-Field STEM, HAADF-STEM) とよばれる (Kimoto, 2012)。HAADF-STEM の像は熱散漫散乱の影響が支配的であり、熱散漫散乱強度は原子番号のほぼ 2 乗に比例するため、試料を構成する原子の原子番号に応じたコントラストとなる (Saitoh, 2005; Kimoto, 2012)。

今回は、2.7.2 項の手順で作成した薄膜を、NIMS 付設の電界放出形透過型電子顕微鏡 JEM-2100F (日本電子製) に供試して観察した。TEM 観察は、加速電圧 200 kV, エミッション電流 124-127  $\mu\text{A}$  で行った。また、STEM 観察は加速電圧 200 kV, エミッション電流 124-127  $\mu\text{A}$ , スポットサイズ 1 nm, カメラ長 8 cm, 電流密度 0.6 pA/cm<sup>2</sup> で実施した。元素分析は透過型電子顕微鏡に付属の EDX である JED-2300T (日本電子製) もしくは EX-23003BU (日本電子製) を使い、ライブタイムは 50 秒とした。元素マッピングは露光時間 1.0 ミリ秒で 3 回積算した。取得した画像の処理には、Gatan 社製の Digital Micrograph ソフトウェア、または画像処理ソフトウェア Image J を使用した。

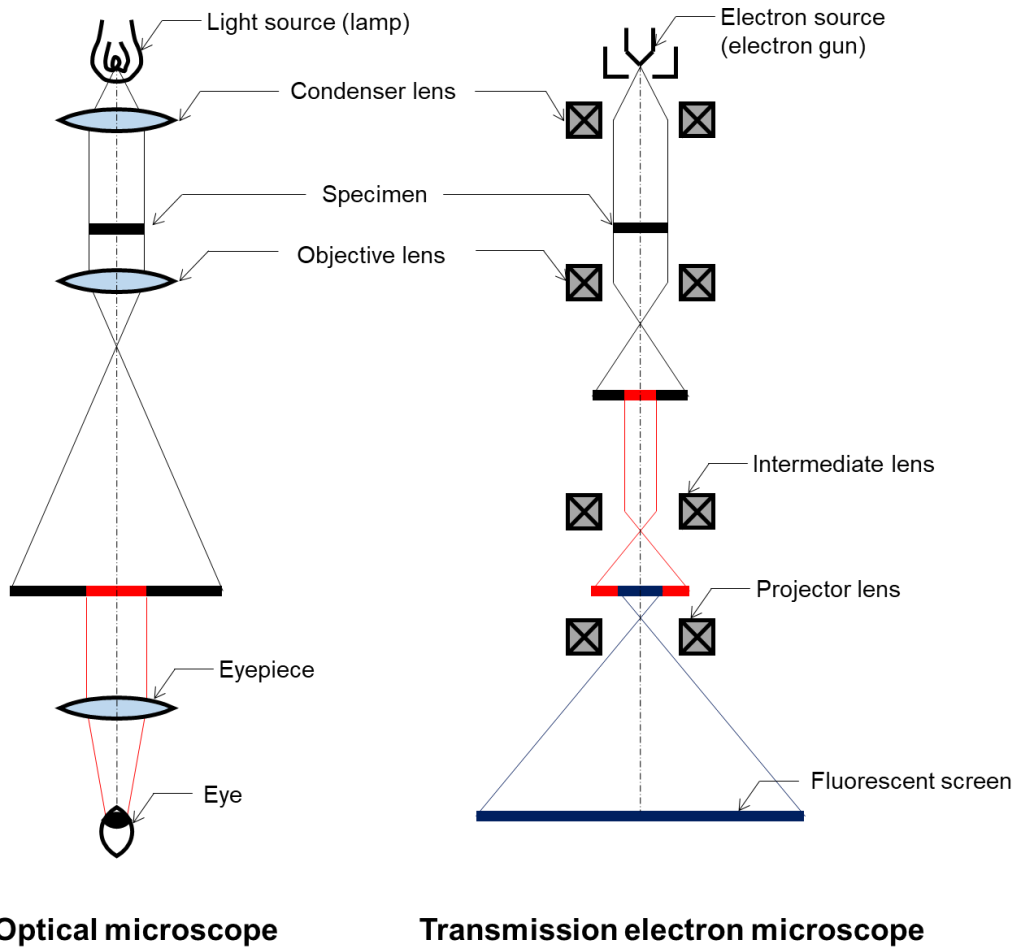


Figure 1-10. 光学顕微鏡と透過型電子顕微鏡の比較.

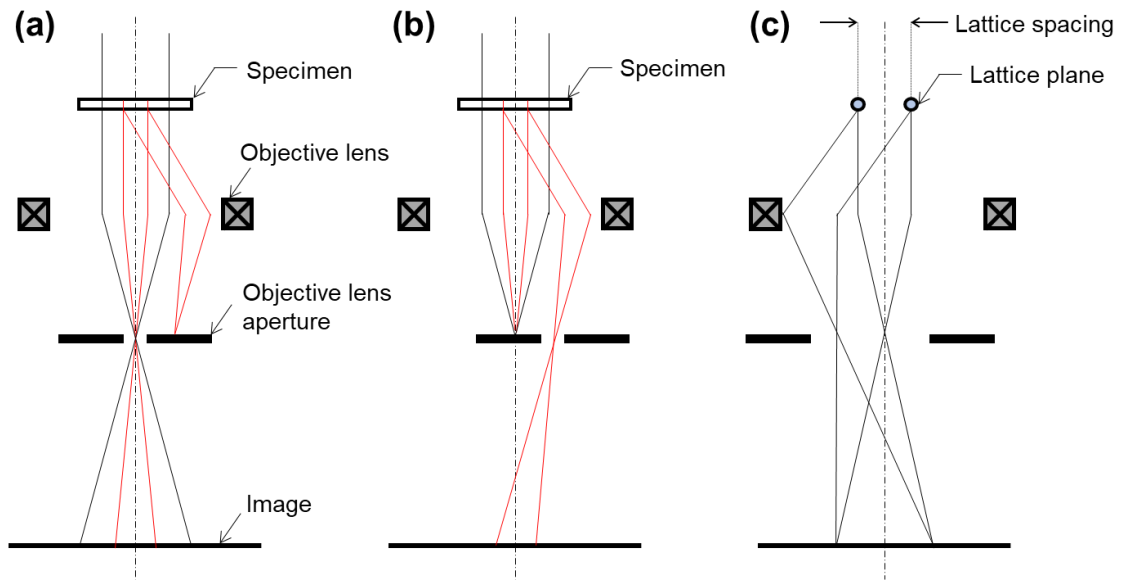


Figure 1-11. TEM における結像光路. (a) 明視野像, (b) 暗視野像, (c) 結晶格子像 (位相コントラスト).

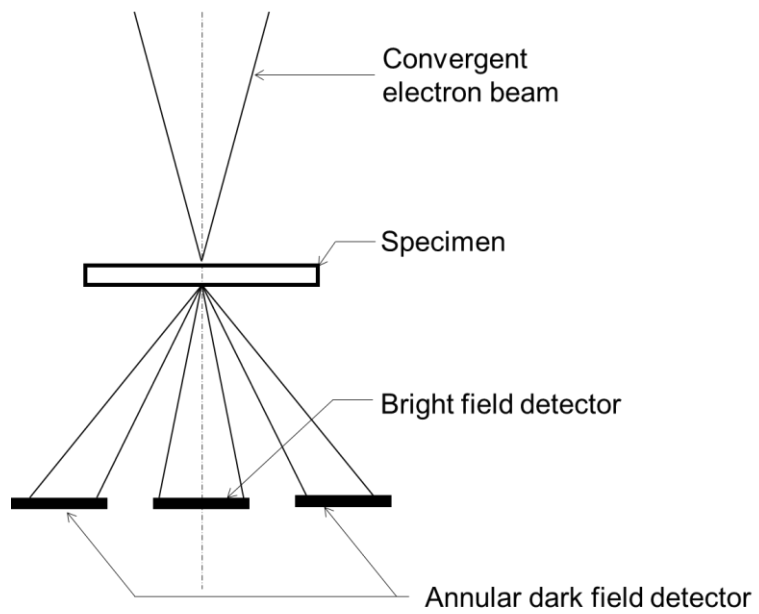


Figure 1-12. STEM の模式図.

## 2. 9. STXM 分析

走査型透過 X 線顕微鏡 (Scanning Transmission X-ray Microscope) は、集光させた放射光 X 線を試料に照射しながら試料上をサブ  $\mu\text{m}$  スケールで走査する装置であり、STXM (Scanning Transmission X-ray Microscopy) はこの装置によって X 線吸収微細構造 (XAFS) スペクトルの 2 次元マッピングを取得する手法のことである (Ade et al., 1992; Kilcoyne et al., 2003)。

Figure 1-13a に STXM の模式図を示す。まず、モノクロメーターによって単色化された X 線をフレネルゾーンプレート (Fresnel zone plate) により集光させて試料へ照射する。そして、試料を透過した X 線の強度を検出しながら試料位置を 2 次元方向に走査することで、X 線吸収端近傍構造 (XANES) スペクトルの 2 次元マッピングを取得できる (Fig. 1-13b)。

STXM で得られる化学情報は、TEM による電子エネルギー損失分光法 (Electron Energy-Loss Spectroscopy, EELS) と類似している (Hitchcock et al., 2008)。STXM の使用は放射光施設に限られるが、TEM-EELS に比べて照射ビームに対する試料の損傷が少なく (Rightor et al., 1997)、エネルギー分解能が高い ( $< 0.1 \text{ eV}$ ) ため、試料が有する化学情報をより正確かつ詳細に取得できる。

STXM 分析は、米国 Lawrence Berkeley National Laboratory の放射光施設 Advanced Light Source (1.9 GeV, 500 mA) のビームライン BL 5.3.2.2 (Kilcoyne et al., 2003) および分子科学研究所の放射光施設 UVSOR (750 MeV, 300 mA) のビームライン BL4U (Ohigashi et al., 2013) にて行った。

地衣類が着生した溶岩の薄膜試料について、Ca L-edge 近傍 (340-356 eV) および Fe L-edge 近傍 (695-730 eV) で STXM 分析を行った。また、エネルギー補正のため、標準試料として Ca L-edge 近傍領域には群馬県産の方解石 (叶山鉱山)、Fe L-edge 近傍領域には赤鉄鉱 (関東化学株式会社) を用いた。また、比較のために柏崎女谷産の普通輝石の XANES スペクトルも測定した。試料はすべて、0.1-0.2 atm の He 雰囲気下で測定した。取得したデータはすべて、ソフトウェア aXis2000 (Hitchcock, 2016) で解析した。

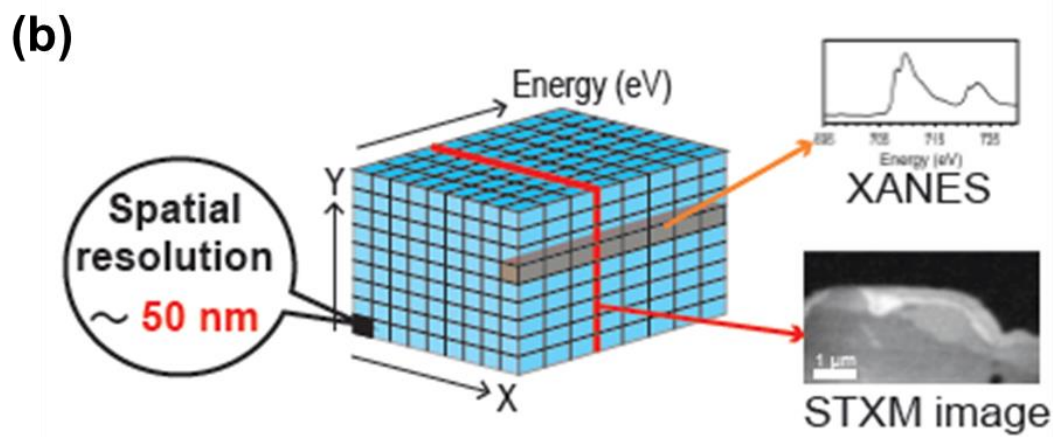
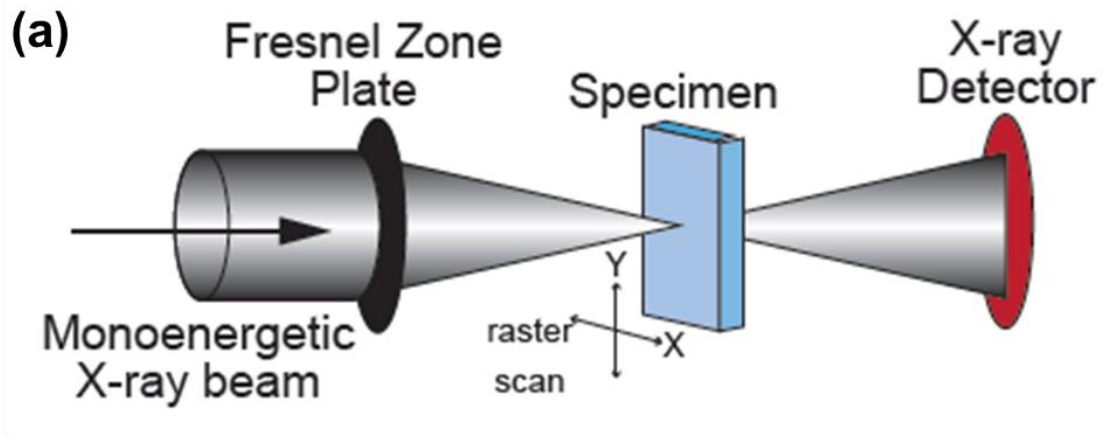


Figure 1-13. (a)STXM の模式図, (b)STXM データの解釈.

### 3. 結果

#### 3.1. 地衣類の種同定

##### 3.1.1. 形態観察

Figure 1-14 に採取した地衣類の実体顕微鏡を用いた観察結果を示す。採取した地衣類は、長さ 2 cm 未満の複数の擬子柄 (pseudopodetium) の集合であり (Fig. 1-14a), 各擬子柄の側部に褐色で円盤状の子器 (ascoma) が分布する (Fig. 1-14b). さらに、擬子柄表面には、灰白色から灰緑色の棘枝 (phyllocladium) がみられる (Fig. 1-14c). 棘枝は 0.2-2.6  $\mu\text{m}$  径で、顆粒状または鱗片状に存在する。また、地衣類によっては粉芽 (soredium) とよばれる粉状の物質がみられることがあるが、今回採取した地衣類から粉芽は確認できなかった。

以上の形態的特徴を Yamamoto (2017) の分類法をもとに種同定した結果、採取した地衣類はキゴケ属の *Stereocaulon vesuvianum* (ハイイロキゴケ) と推定された。

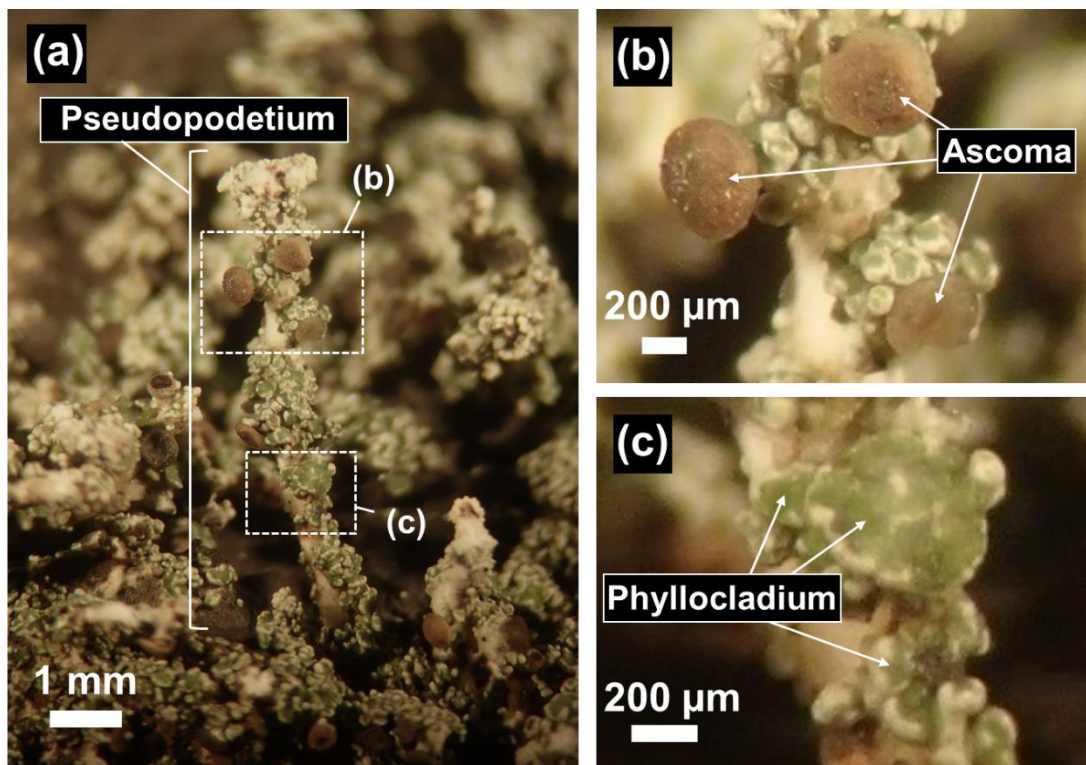


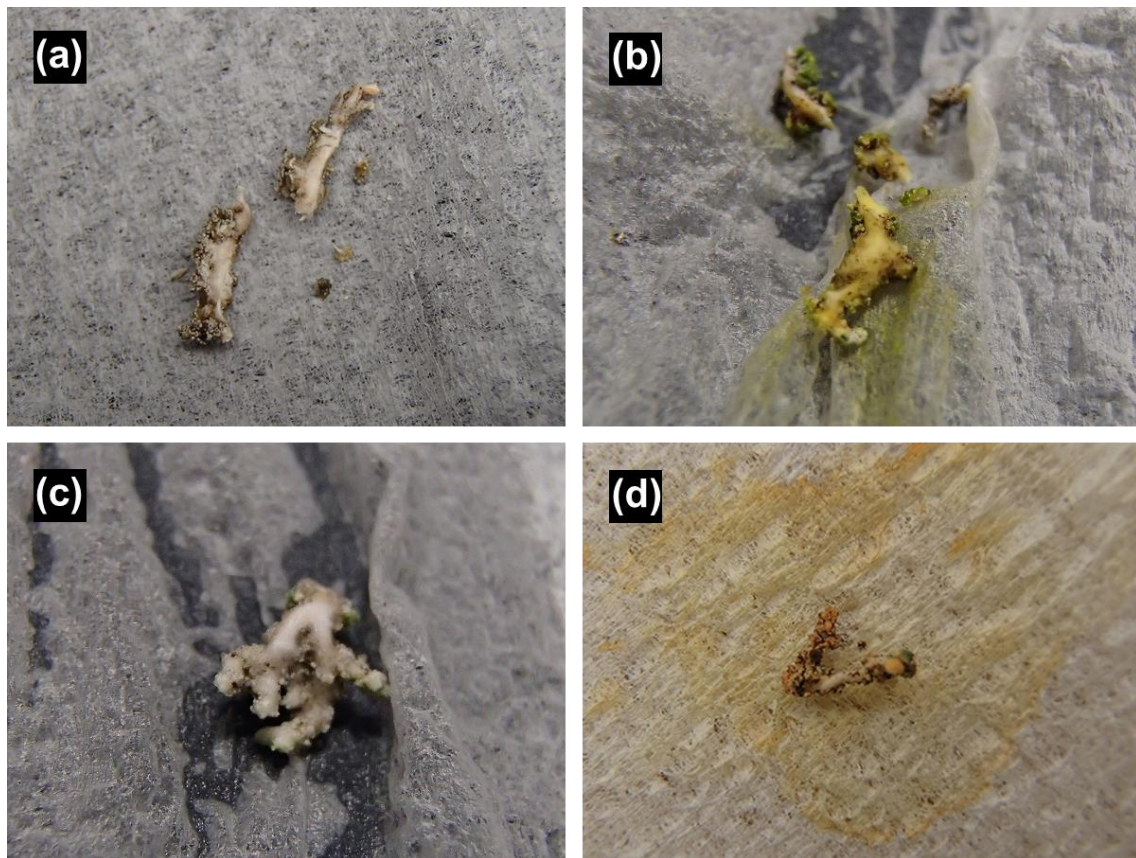
Figure 1-14. 1986 年溶岩に着生していた地衣類の実体顕微鏡写真. (a) 地衣類の擬子柄. (b) 地衣類の子器 ((a)の拡大写真). (c) 地衣類の棘枝 ((a)の拡大写真).

### 3.1.2. 呈色反応

Figure 1-15 に呈色反応の結果を示す。呈色反応前の地衣類の断面は白色を呈していた (Fig. 1-15a)。この地衣類の断面に K 液を滴下すると黄色を示した (Fig. 1-15b)。また、C 液を滴下すると地衣類断面は白色のまま変化せず (Fig. 1-15c)、P 液では橙赤色を呈した (Fig. 1-15d)。

これらの呈色反応の結果は、Yamamoto (2017)の分類法によれば *Stereocaulon vesuvianum* が示す呈色反応の結果と一致した。

以上のように、形態観察、呈色反応の結果から、今回採取した地衣類は *Stereocaulon vesuvianum* であると結論付けられる。以下、今回採取した地衣類を *S. vesuvianum* と表記することとする。



**Figure 1-15.** 1986 年溶岩に着生していた地衣類の呈色反応結果. (a)呈色反応前の地衣類. (b)K 液滴下後. (c)C 液滴下後. (d)P 液滴下後.



### 3.1.3. 薄層クロマトグラフィー

薄層クロマトグラフィー (Thin-layer chromatography, TLC) 分析の結果を Table 1-2 に示す。ここで、展開溶媒 A, B, C, E, G で展開した結果、原点に滴下した地衣成分はいずれも 2 つのスポットに分離した。このうち、10% 硫酸の噴霧と 120°C の加熱によって赤色に発色したものをスポット 1、青色に発色したものをスポット 2 とした。TLC 分析の結果、展開溶媒 A, B, C, E, G で展開した R<sub>f</sub> 値は、スポット 1 で 24, 8, 25, 0, 33 となり、スポット 2 では 73, 84, 78, 59, 92 であった (Table 1-2)。

*S. vesuvianum* は地衣成分として、アトラノリン、スチクチン酸およびノルスチクチン酸を分泌することが知られている (Lamb, 1977; Yamamoto, 2017)。そこで、既に知られているこれらの地衣成分の R<sub>f</sub> 値 (Huneck and Yoshimura, 1996) と比較した結果、スポット 1 の各展開溶媒における R<sub>f</sub> 値はスチクチン酸の R<sub>f</sub> 値とよく似た傾向を示し、スポット 2 についてはアトラノリンの R<sub>f</sub> 値の傾向と一致した。

以上の結果から、今回採取した *S. vesuvianum* は地衣成分としてスチクチン酸およびアトラノリンを分泌している。なお、TLC 分析においてノルスチクチン酸は検出されなかったが、*S. vesuvianum* の個体によっては分泌するアトラノリン、スチクチン酸、ノルスチクチン酸のうちのいずれかが検出されない場合もあることが報告されている (Oset, 2014)。

**Table 1-2.** 1986 年溶岩に着生していた地衣類から抽出した地衣成分の各展開溶媒における R<sub>f</sub> 値

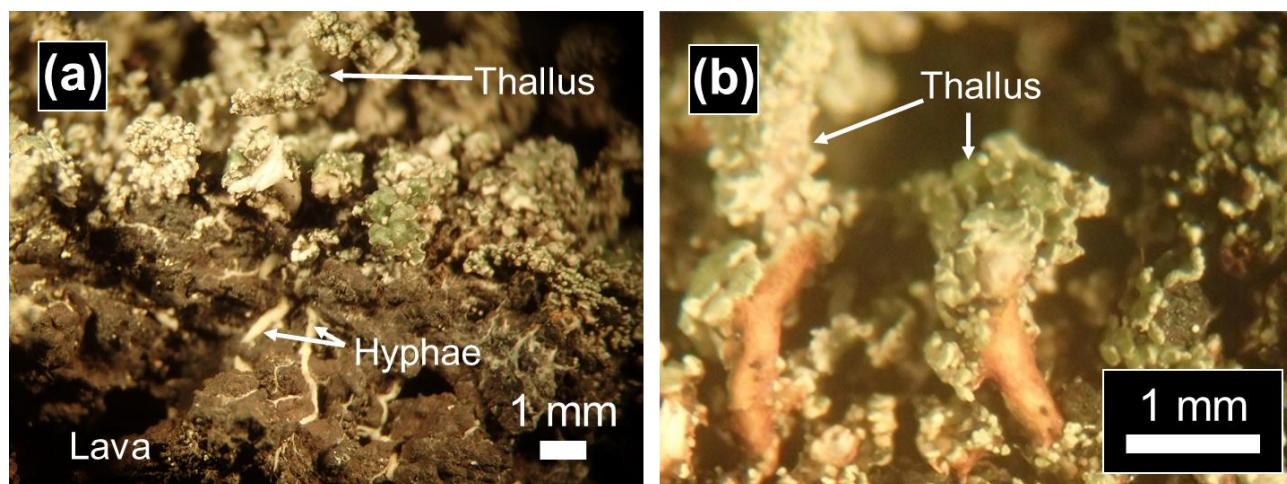
Developing solvent			R <sub>f</sub> value				
			This study		Huneck and Yoshimura (1996)		
Solvent	Constituent	Ratio	Spot 1	Spot 2	Atranorin	Notstictic acid	Stictic acid
A	Tol/Diox/HOAc	180:45:5	24	73	75	40	32
B	Hex/DE/FA	65:40:10	8	84	78	29	9
C	Tol/HOAc	85:15	25	78	79	30	18
E	CHX/EtOAc	75:25	0	59	57	-	0
G	Tol/EtOAc/FA	139:83:8	33	92	85	57	34

Abbreviations: Tol, toluene; Diox, 1,4-dioxane; HOAc, acetic acid; Hex, hexane; DE, diethyl ether; FA, formic acid; CHX, cyclohexane; EtOAc, ethyl acetate

### 3. 2. 実体顕微鏡・偏光顕微鏡観察

採取した試料の *S. vesuvianum* と溶岩の界面の実体顕微鏡写真を Figure 1-16 に示す。 *S. vesuvianum* は、玄武岩表面より外側に広がる葉状体 (thallus) と溶岩内部に伸びる菌糸 (hyphae) で構成され、菌糸を玄武岩に貫入させることで着生していた (Fig. 1-16a)。また、葉状体の中には、その表面に赤色の物質が付着しているものもみられた (Fig. 1-16b)。

この *S. vesuvianum* と溶岩の界面の薄片試料を作成し、偏光顕微鏡で観察した (Fig. 1-17)。溶岩は、長さ  $50\ \mu\text{m}$  前後の針状の斜長石と、それを取り巻く石基からなる斑状組織を示す。その溶岩に約  $30\ \mu\text{m}$  径の菌糸が約  $500\ \mu\text{m}$  の深さまで貫入していた。しかし、 *S. vesuvianum* の菌糸と溶岩の界面におけるサブ  $\mu\text{m}$  スケールの組織や生成鉱物の情報は、偏光顕微鏡観察からは得られなかった。



**Figure 1-16.** *S. vesuvianum* が着生している 1986 年溶岩の実体顕微鏡写真. (a) 溶岩と *S. vesuvianum* の界面. (b) 赤色物質が付着する *S. vesuvianum* の擬子柄.

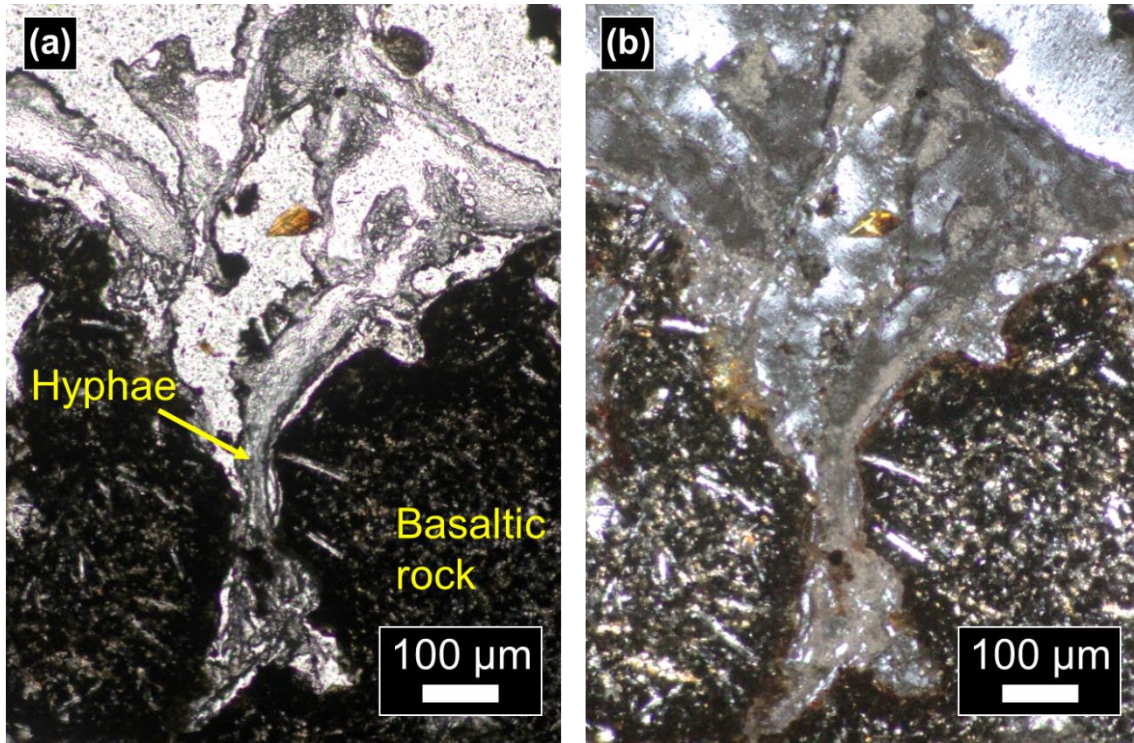
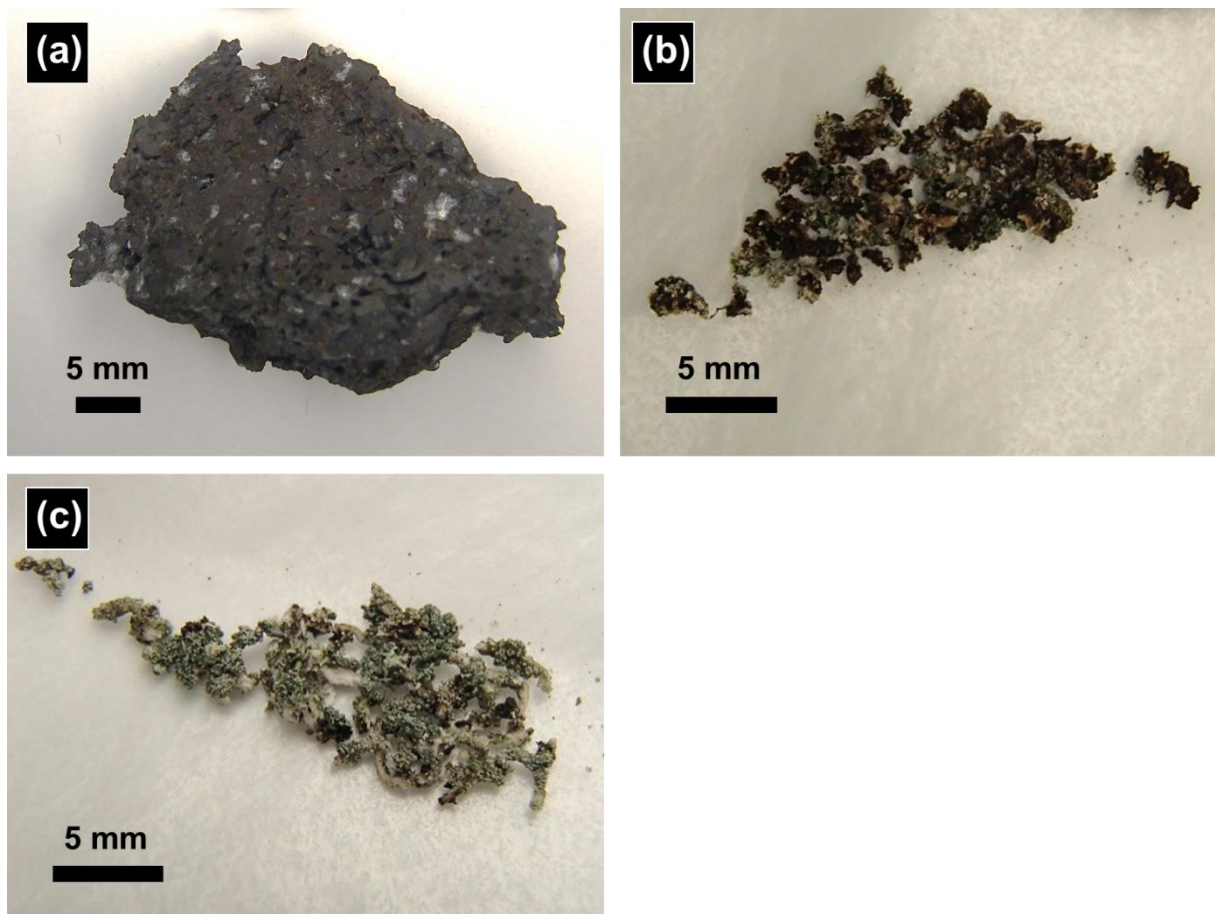


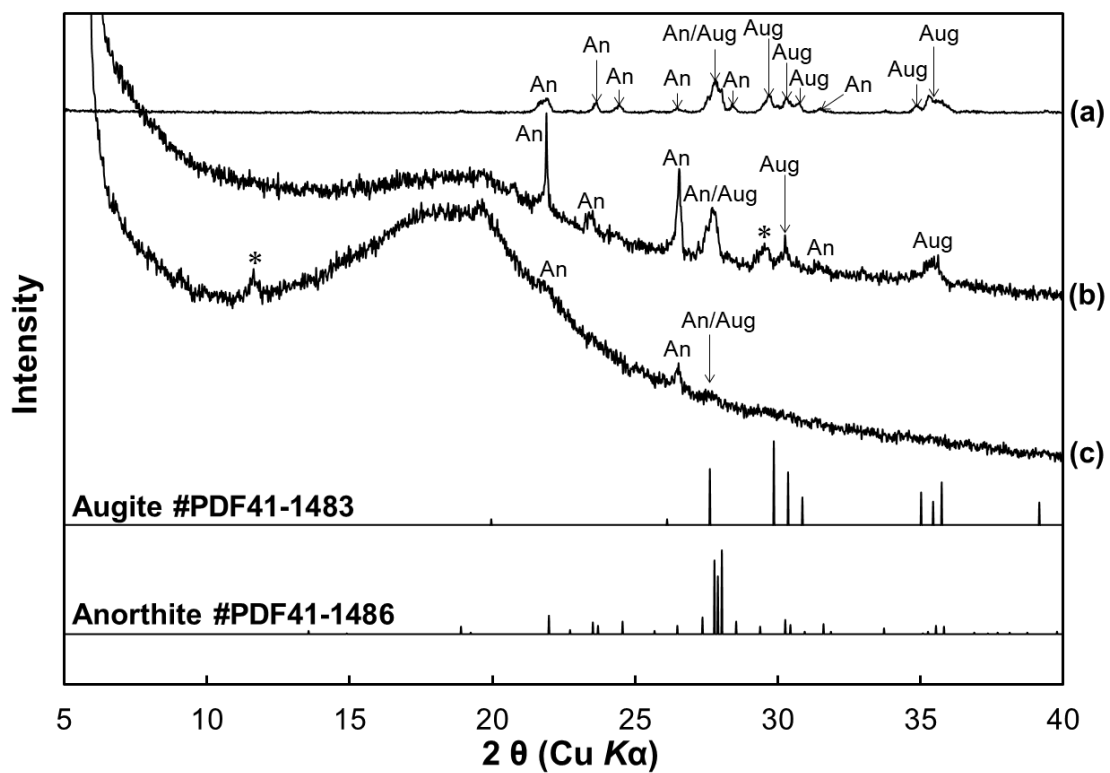
Figure 1-17. 1986 年溶岩と *S. vesuvianum* の界面の偏光顕微鏡写真. (a) オープンニコル, (b) クロスニコル.

### 3.3. 粉末 XRD 測定

採取した溶岩のうち *S. vesuvianum* が未着生の溶岩と、*S. vesuvianum* が着生した溶岩の岩片、および *S. vesuvianum* を Figure 1-18 に示す。そして、それぞれの粉末 XRD 測定の結果を Figure 1-19 に示す。*S. vesuvianum* が未着生の溶岩の XRD パターンは普通輝石および灰長石の回折ピークが卓越していた。また、*S. vesuvianum* が着生した溶岩の岩片の XRD パターンも同様に、普通輝石および灰長石のピークがみられた。しかし、 $2\theta = 20^\circ$  付近のアモルファスハローのブロードなピークが観察された。一方、*S. vesuvianum* の XRD パターンには、わずかな灰長石のピークに加えて、 $2\theta = 11.63^\circ$  ( $d = 7.61 \text{ \AA}$ ) に粘土鉱物と思われる回折ピークが現れ、さらに  $2\theta = 20^\circ$  付近のアモルファスハローのピークが非常に顕著になった。



**Figure 1-18.** (a) *S. vesuvianum* が未着生の溶岩. (b) *S. vesuvianum* が着生した溶岩の岩片. (c) *S. vesuvianum*.

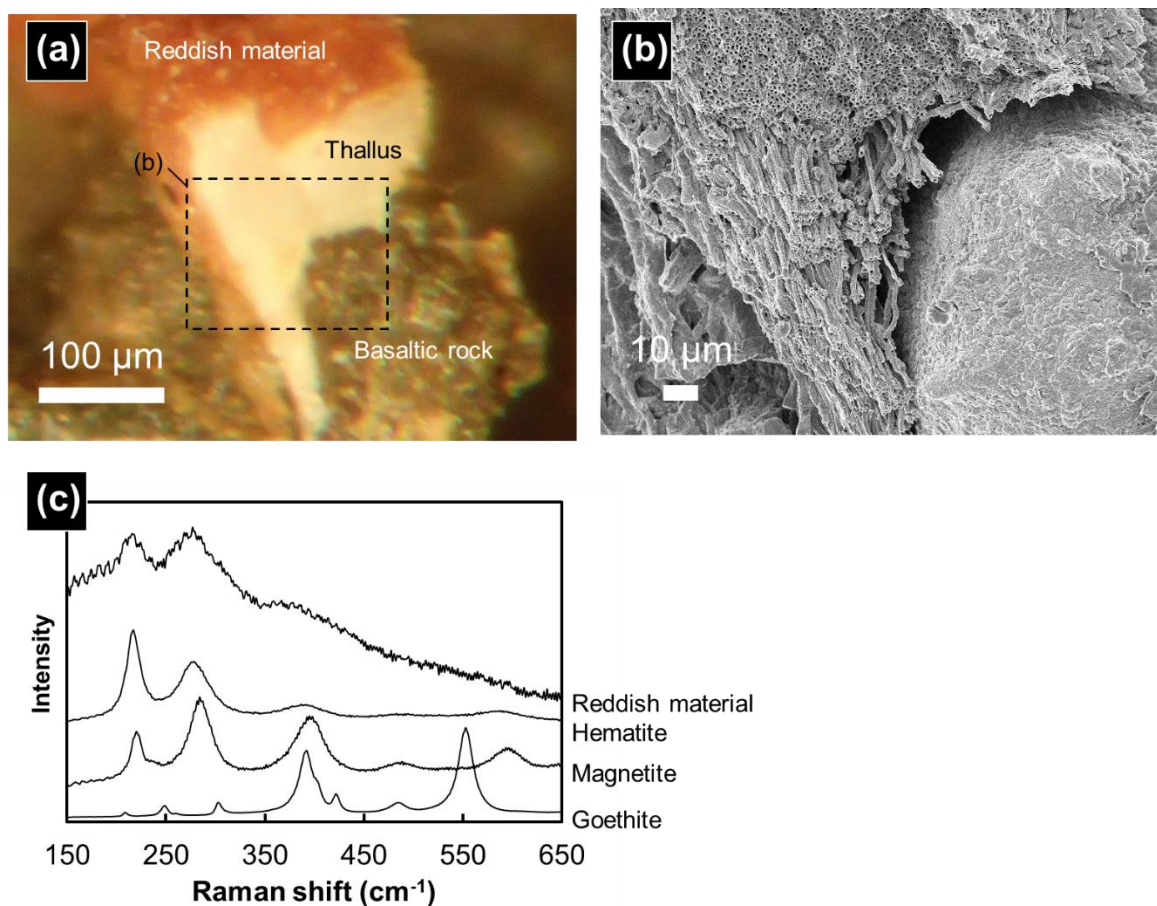


**Figure 1-19.** 粉末 XRD パターン. (a) *S. vesuvianum* が未着生の溶岩. (b) *S. vesuvianum* が着生した溶岩. (c) *S. vesuvianum*. An=斜長石, Aug=単斜輝石, \*=粘土鉱物.

### 3.4. SEM 観察とラマン分光分析

*S. vesuvianum* と溶岩界面の実体顕微鏡写真と SEM 観察結果をそれぞれ Figure 1-20a と Figure 1-20b に示す。溶岩は、断面の直径が約 1-2  $\mu\text{m}$  の無数の菌糸に覆われており、溶岩表面は数  $\mu\text{m}$  スケールの凹凸が目立つ粗い組織であった。しかしながら、SEM 写真からでは鉱物の同定や二次鉱物の有無を判別するのは困難であった。

また、*S. vesuvianum* の表面には、Figure 1-16b に示したような赤色物質が付着していた (Fig. 1-20a)。この物質のラマンスペクトルを取得した結果、そのピーク位置は赤鉄鉱 ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) のラマンスペクトルのピーク位置とほぼ一致した (Fig. 1-20c)。



**Figure 1-20.** (a) 1986 年溶岩と *S. vesuvianum* の界面の実体顕微鏡写真. (b) (a)の四角領域の SEM 写真. (c) (a)の赤色物質と標準試料のラマンスペクトル.

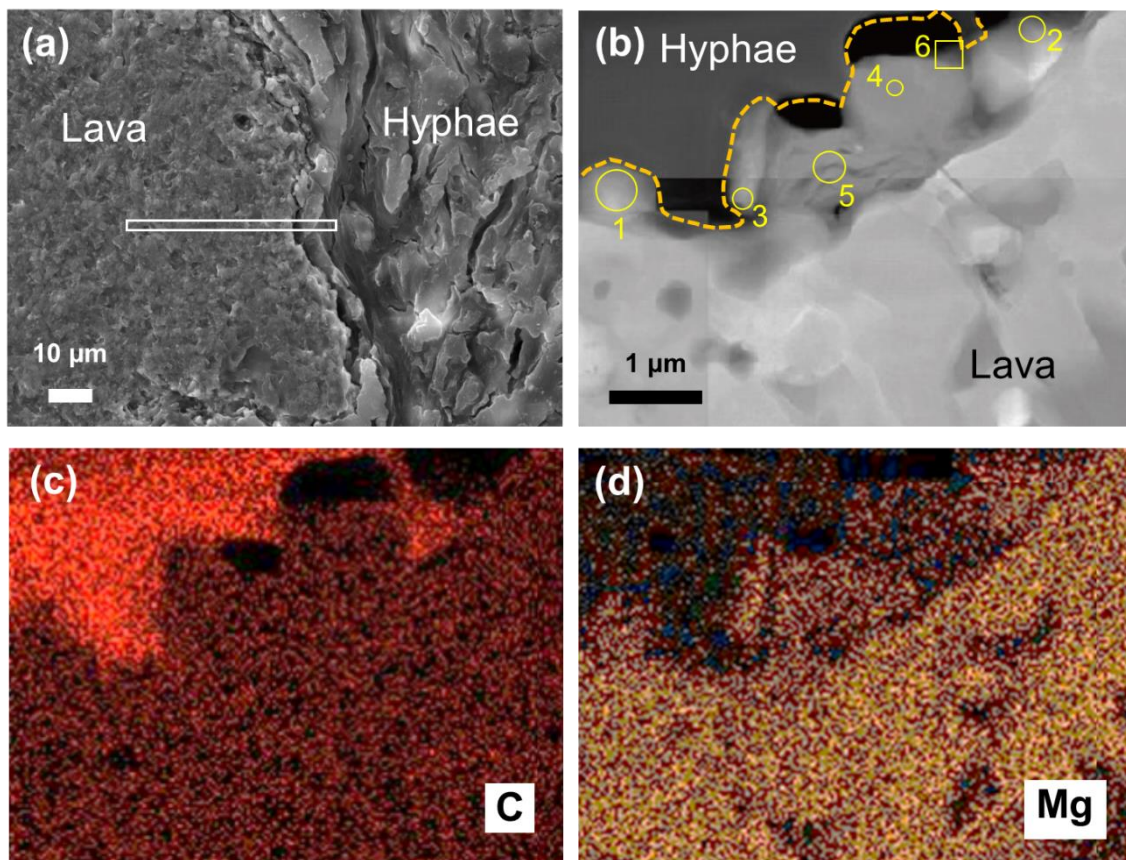
### 3. 5. STXM 分析および TEM・STEM 観察

*S. vesuvianum* と溶岩の界面と、*S. vesuvianum* が未着生の溶岩表面の STXM 分析と TEM・STEM 観察用の薄膜試料を FIB 装置を用いて作製した。

#### 3. 5. 1. *S. vesuvianum* が着生した溶岩-1

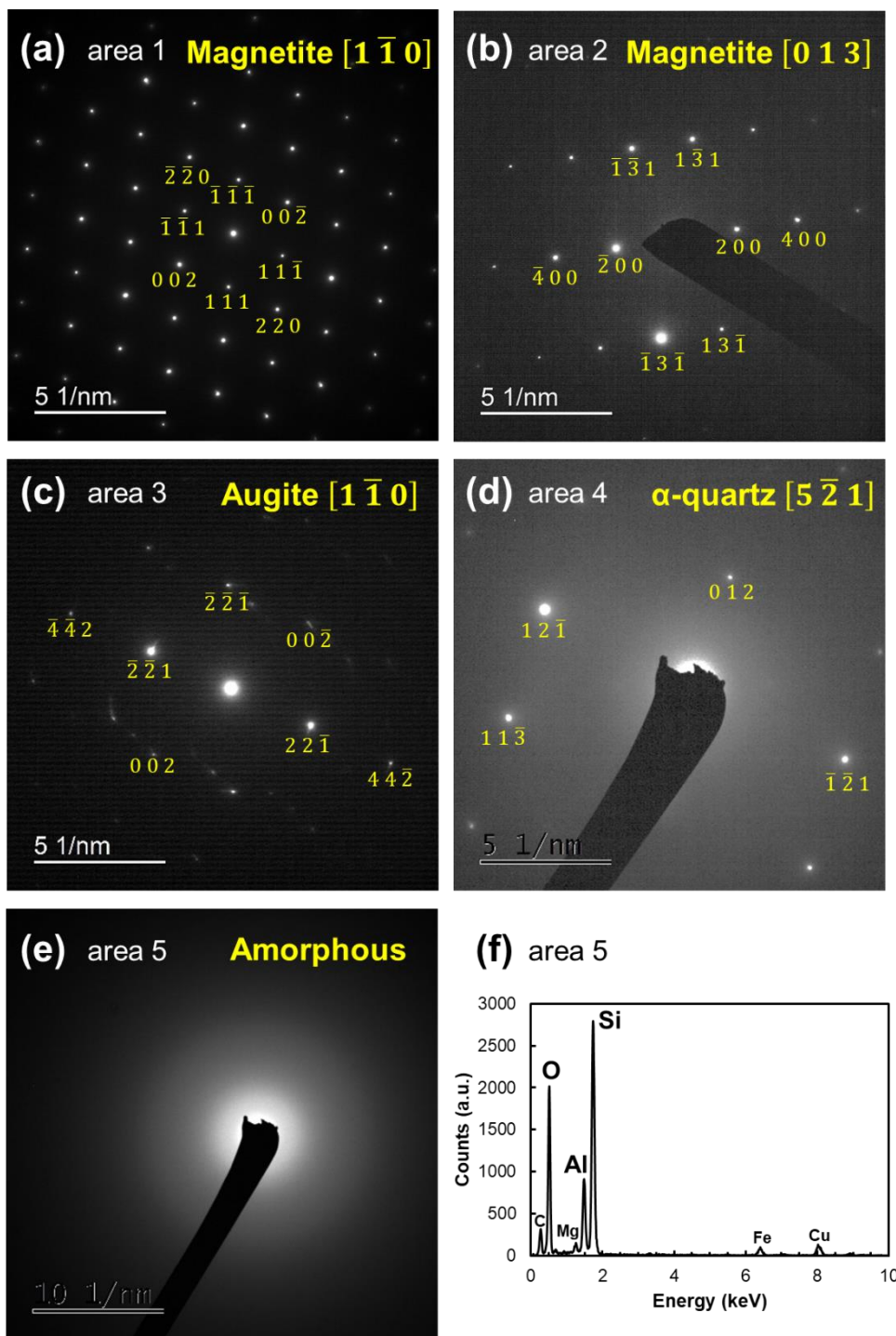
Figure 1-21a に *S. vesuvianum* と溶岩界面の SEM 観察結果を示す。この SEM 写真から、*S. vesuvianum* の菌糸が溶岩表面に接している様子がわかる。本研究では Figure 1-21a の白四角部を FIB 装置で切り出し、厚さ約 100 nm の薄膜を作成した。この薄膜の STEM 写真を Figure 1-21b に示す。この図における黄色線は *S. vesuvianum* の菌糸と溶岩の界面である (Fig. 1-21b)。溶岩上には Mg の濃度が高い領域が分布することから、普通輝石が卓越していると考えられる (Fig. 1-20d)。この領域において複数箇所制限視野電子線回折 (SAED) 像を取得した。

*S. vesuvianum* – 溶岩界面近傍では、約 1  $\mu\text{m}$  径の磁鉄鉱の単結晶粒子が複数個認められた (Figs. 1-21, 1-22)。また、Figure 1-21b の領域からはそれぞれ普通輝石の  $[1\bar{1}0]$  および  $\alpha$  石英の  $[5\bar{2}1]$  に相当する SAED 像が得られ、ともに粒径は約 1  $\mu\text{m}$  であった。一方、Figure 1-21b の領域 5 の物質は、SAED 像で回折点の現れない非晶質物質であった (Fig. 1-22e)。この非晶質物質について EDX 分析を行った結果、主に Si, Al, O が検出され、わずかに C, Mg, Fe, Cu のピークも認められた (Fig. 1-22f)。化学成分から、この物質は Si-Al 非晶質粒子である。さらに、Figure 1-21c の領域 6 について、高分解能 TEM 像を取得し、高速フーリエ変換を行った結果、大きさが 10 nm 以上の非晶質物質であった (Fig. 1-23a)。この物質について EDX 分析を行ったところ、主に Si, O が検出され、わずかに C, Cu のピークも認められた (Fig. 1-23b)。したがって、これは非晶質シリカであると考えられる。

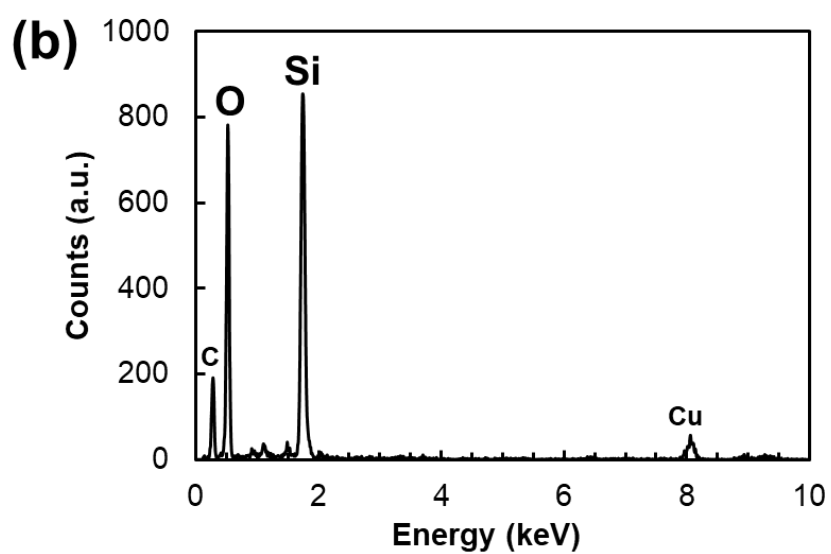
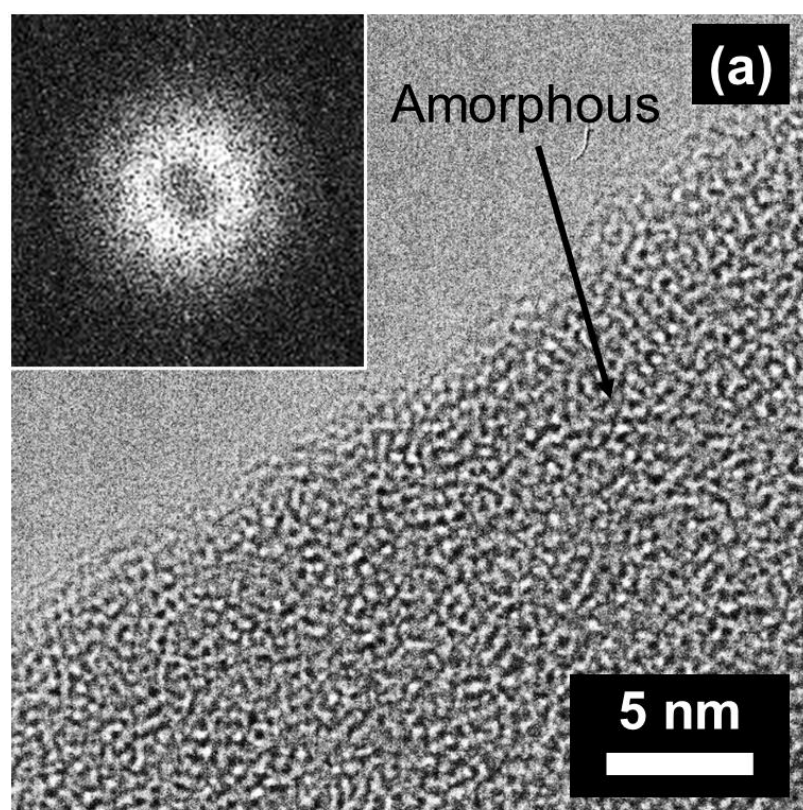


**Figure 1-21.** (a) FIB 加工前の厚片試料表面の SEM 写真. 白四角はカーボンデポジションを行った領域を示す. (b) (a)に垂直な薄膜の STEM 像. 1-5 の黄色円は Figure 1-22 の電子線回折パターンおよび EDX の領域, 6 の黄色四角は Figure 1-23a の高分解能 TEM 像の領域をそれぞれ示す. (c) (b)の領域における C マップ. (d) (b)の領域における Mg マップ.





**Figure 1-22.** (a)-(e) Figure 1-21b に示す黄色円領域 1-5 における電子線回折パターン。  
 (f) Figure 1-21b に示す黄色円領域 5 における EDX 分析結果。



**Figure 1-23.** (a) Figure 1-21b に示す黄色四角領域 6 における高分解能 TEM 像と写真下半分領域の高速フーリエ変換像. (b) (a)の下半分領域における EDX 分析結果.

### 3. 5. 2. *S. vesuvianum* が着生した溶岩-2

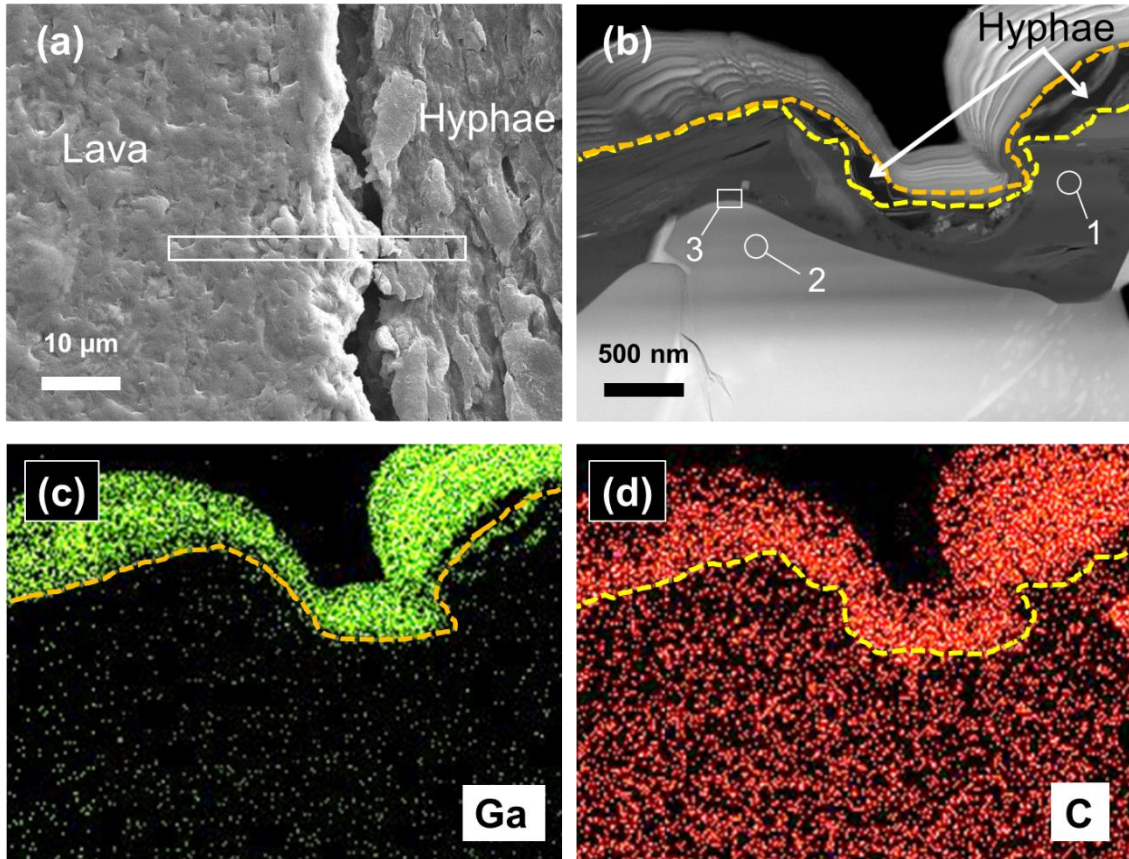
3. 5. 1 項の溶岩とは異なる地点で採取した溶岩とそれに着生した *S. vesuvianum* の界面の SEM 写真を Figure 1-24a に示す。Figure 1-24a の左側が溶岩、右側が菌糸である。そこから FIB 装置で切り出した薄膜の STEM 像が Figure 1-24b であり、上が菌糸側、下が溶岩側に相当する。しかし、本研究では FIB 加工中に大部分の菌糸が壊落してしまったため、一部の残存した菌糸のみが観察できる (Fig. 1-24b)。Figure 1-24b と同じ範囲の Ga および C の元素マッピング結果を、Figure 1-24c および Figure 1-24d にそれぞれ示す。さらに、Ga 濃度と C 濃度が急変する境界を Figure 1-24c と Figure 1-24d にそれぞれ橙色点線と黄色点線で示し、これらの点線を Figure 1-24b にも図示した。

Figure 1-24c の橙色点線より上側に、Ga の濃度が高い領域が存在する。これは、FIB 装置によるガリウムイオンビームのスパッタリングによって菌糸が壊落したのちに粉碎された試料が再堆積 (リデポジション) したため、Ga の濃度が相対的に高くなっているものと考えられる (Rajsiri et al., 2002; Rubanov and Munroe, 2004)。また、この再堆積部では C の濃度も高い (Fig. 1-24d)。これは、FIB 装置による加工前のカーボンコーティング処理に起因する炭素原子か、*S. vesuvianum* の菌糸を構成する炭素原子が、スパッタリングされた後に再堆積したものと考えられる。しかし、Ga および C の濃度が急変する境界線は一致せず、特に Figure 1-24b の右上部分に、C の濃度境界が Ga の濃度境界よりも溶岩側に侵入している領域が観察される。すなわち、Ga 濃度が低く C 濃度が高い領域は、*S. vesuvianum* の菌糸がスパッタリングされることなく残存した部分である。したがって、Figure 1-24b の橙色点線と黄色点線に挟まれた領域は *S. vesuvianum* の菌糸に相当している。以上のように、EDX 分析より *S. vesuvianum* と溶岩の境界を特定できたことから、ガリウムイオンビームによるダメージは溶岩の表面まで及んでおらず、試料採取当時の情報が保存されているものと考えられる。

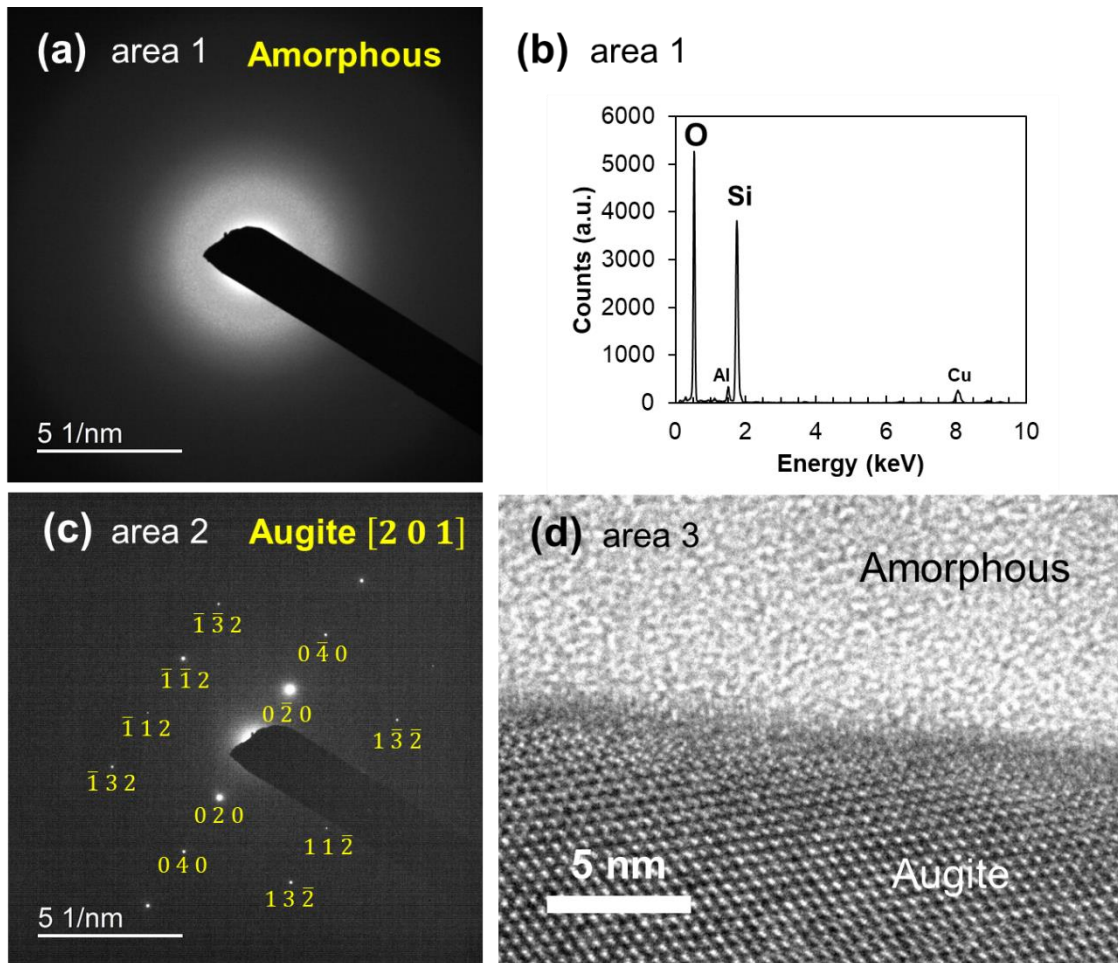
Figure 1-24b において、黄色点線 (*S. vesuvianum* - 溶岩境界) よりも溶岩側に、相対的に C 濃度が低くコントラストが暗い領域が溶岩の表面を厚さ約 500 nm で覆っていた。Figure 1-24b 中の領域 1 の制限視野電子回折 (SAED) 像を取得した結果、回折スポットや回折リングはみられなかった (Fig. 1-25a)。また EDX 分析の結果、主成分として Si および O と、わずかに Al および Cu がそれぞれ検出された (Fig. 1-25b)。したがって、この領域は非晶質シリカであると考えられる。一方で、この領域よりも下側に存在する、相対的にコントラストの明るい領域 2 についても同様に SAED パターンを取得したところ、普

通輝石の[2 0 1]に相当する回折パターンが得られた (Fig. 1-25c). この非晶質シリカと普通輝石の境界である領域 3 について高分解能 TEM 観察を行った結果, サブ nm オーダーで位相コントラストが変化する様子がみられた (Fig. 1-25d). すなわち, 普通輝石内での秩序的な原子配列と非晶質領域における無秩序的な原子配列の変化が, 数 Å という非常に狭小な範囲で認められた. このような特徴は, 複数の先行研究 (Hellman et al., 2003, 2012; Ward et al., 2013) においても観察されており, "atomically-sharp"と呼ばれている. この原子レベルでの明瞭な境界線を, 以降 atomically-sharp とよぶこととする.

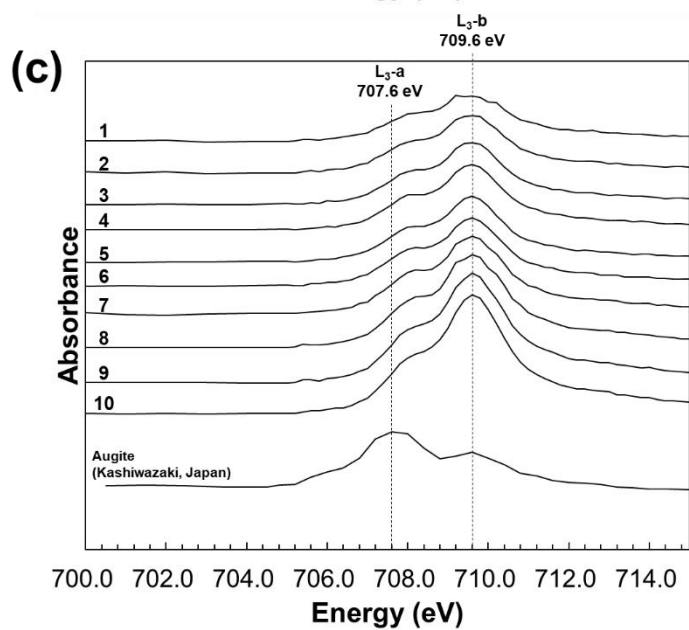
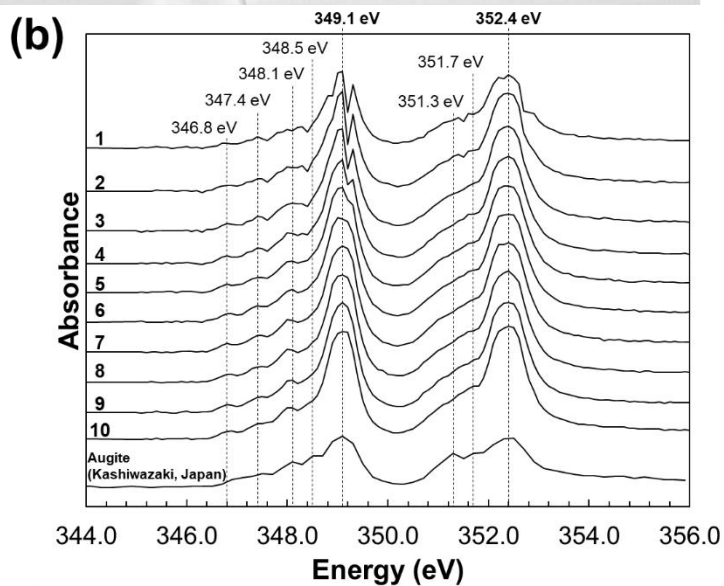
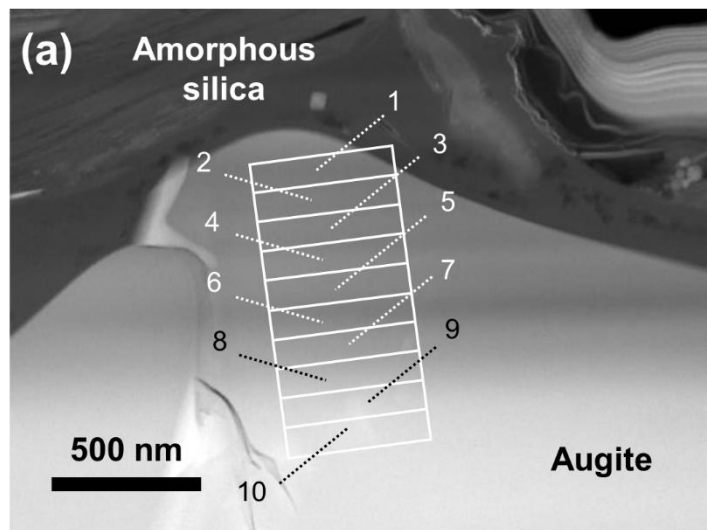
Figure 1-24b 中の非晶質シリカと普通輝石の境界である atomically-sharp から 1  $\mu\text{m}$  の深さまで 100 nm 幅で Ca L-edge および Fe L-edge の XANES スペクトルを取得した結果を Figure 1-26b と Figure 1-26c にそれぞれ示す. 標準試料の普通輝石の Ca L-edge XANES スペクトルは 2 つの主要なピーク (349.1 eV, 352.4 eV) と, 6 つの比較的弱いピーク (346.8 eV, 347.4 eV, 348.1 eV, 348.5 eV, 351.3 eV, 351.7 eV) からなる (Fig. 1-26b). このうち, 348.5 eV のピークは測定試料内では 1 つ目の主要なピーク (349.1 eV) の強度が大きいため, 348.5 eV のピークがそれに隠れてしまっているものと考えられる. なお, atomically-sharp から深さ 500 nm の範囲 (白枠領域 1-5) までは 349.1 eV のピークのピークスプリットが顕著であるが, これは測定中のドリフトにより 349.1 eV の強度が全体的に低下したことが原因であり, 本質的なものではない. 一方, 標準試料の普通輝石の Fe L-edge XANES スペクトルは 2 つのピーク (707.6 eV, 709.6 eV) からなる (Fig. 1-26c). しかし, atomically-sharp 直下から 1  $\mu\text{m}$  にかけて 2 つのピークの強度比が逆転していた. 707.6 eV のピークおよび 709.6 eV のピークをそれぞれ L<sub>3-a</sub> および L<sub>3-b</sub> とすると, 鉍物中では全 Fe に対する Fe<sup>3+</sup>の割合 ( $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ) が増加すると L<sub>3-b</sub> に対する L<sub>3-a</sub> の強度比 ( $I_{L_{3-a}}/I_{L_{3-b}}$ ) が減少することが知られている (Bourdelle et al., 2013). Atomically-sharp から 1  $\mu\text{m}$  の深さまでの普通輝石の Fe L-edge XANES スペクトルではいずれも, 標準試料の普通輝石の  $I_{L_{3-a}}/I_{L_{3-b}}$  に比べて値が小さいことから, 普通輝石は少なくとも深さ 1  $\mu\text{m}$  までは高い  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  を持つことが判明した.



**Figure 1-24.** (a) FIB 加工前の厚片試料表面の SEM 写真。白四角はカーボンデポジションを行った領域を示す。 (b) (a)に垂直な薄膜の STEM 像。 (c) (b)の領域における Ga マップ。 (d) (b)の領域における C マップ。



**Figure 1-25.** Figure 1-24b の(a)白色円領域1の電子線回折パターンと(b)EDX分析結果、および(c)白色円領域2の電子線回折パターンと(d)白色四角領域3の高分解能TEM像。



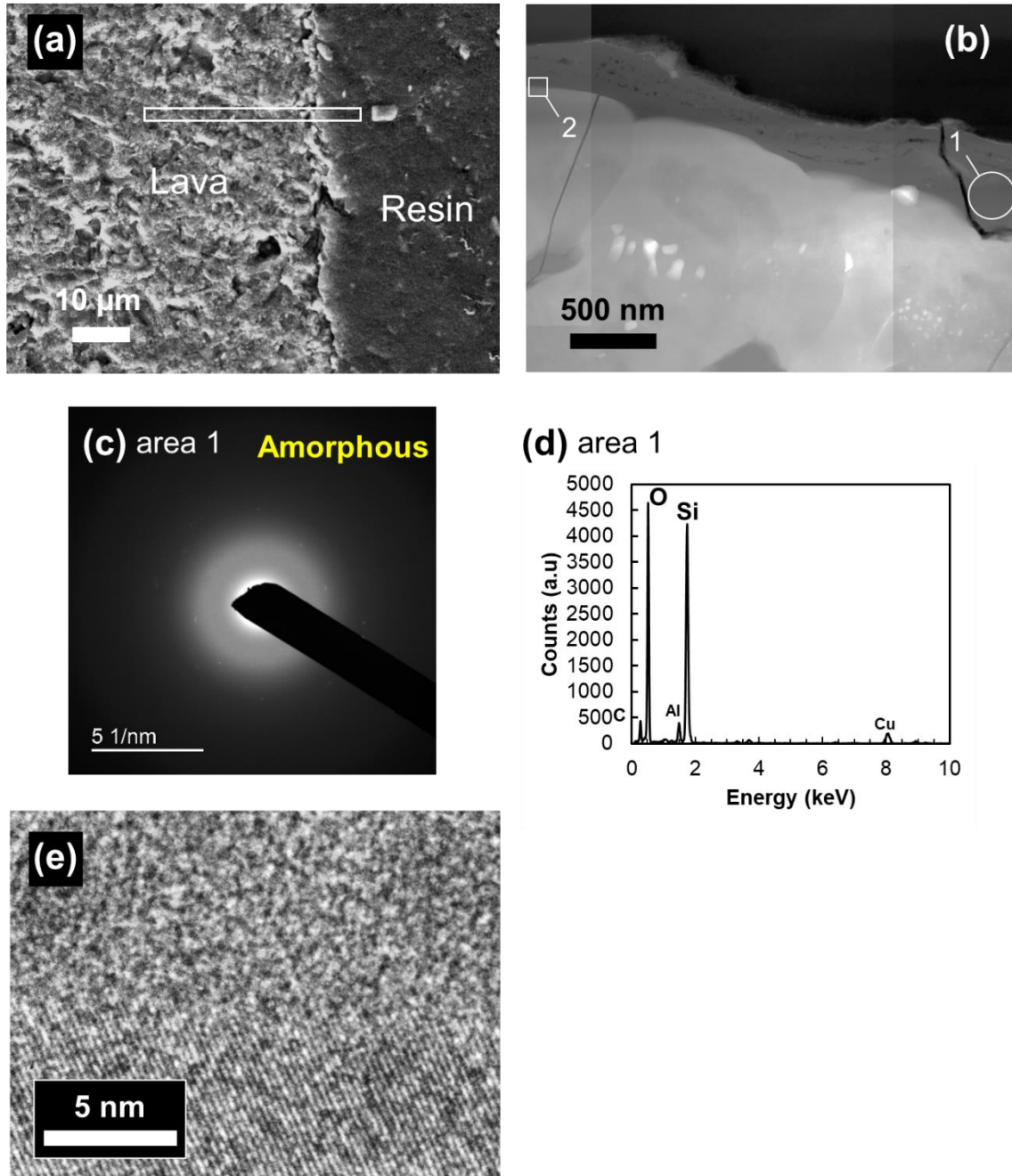
**Figure 1-26.** Figure1-24 の非晶質シリカと普通輝石の境界の拡大図(a) , および(a)に示す領域 1-10 および天然の単斜輝石 (柏崎女谷産) の(b)Ca L-edge XANES スペクトルと(c)Fe L-edge XANES スペクトル.

### 3.5.3. 地衣類が未着生の溶岩

*S. vesuvianum* が未着生の溶岩の表面を FIB 装置で加工し、TEM 観察を行った。まず、試料表面の SEM 写真と FIB 加工して切り出した薄膜の STEM 写真を、それぞれ Figure 1-27a および Figure 1-27b に示す。試料表面を厚さ約 200-500 nm にわたって、相対的に暗い領域が覆っている。Figure 1-27b 中の領域 1 について SAED 像を取得した結果、回折スポットおよび回折リングは生じず、非晶質物質で構成されていた (Fig. 1-27c)。また、同じ領域を EDX 分析した結果、主成分として Si および O とわずかな Al および Cu がそれぞれ検出された (Fig. 1-27d)。したがって、溶岩表面を覆っているこの非晶質領域は非晶質シリカである。

Figure 1-27b 中の非晶質シリカと普通輝石の境界部分である領域 2 を高分解能 TEM 観察で観察した結果を Figure 1-27e に示す。この写真の中央から下半分では普通輝石の結晶格子が明瞭であるが、上半分では格子縞が失われている。このように、*S. vesuvianum* が未着生の溶岩にも、着生している溶岩と同様に、atomically-sharp が確認された。





**Figure 1-27.** (a) FIB 加工前の厚片試料表面の SEM 写真. 白四角はカーボンデポジションを行った領域を示す. (b) (a)に垂直な薄膜の STEM 像. (c) (b)に示す白色円領域 1 における電子線回折パターン. (d) (c)と同領域における EDX 分析結果. (e) (b)に示す白色四角領域 2 の高分解能 TEM 像.

## 4. 考察

### 4. 1. *S. vesuvianum* の特徴

伊豆大島三原山の 1986 年溶岩に着生していた樹状地衣 *S. vesuvianum* は、国内外の火山地帯においても分布が確認され、特に固結した溶岩に最初に定着する種として知られている (Lamb, 1977). 日本では北海道・本州・四国・九州に至る冷温帯や亜寒帯の主に火山地帯の岩石上にて生育している (Yamamoto, 2017). 国外の火山地帯では、イタリアのベスビオ火山 (Adamo et al., 1997; Adamo et al., 2004), エトナ火山 (Vingiani et al., 2013), スペイン・カナリア諸島のランサローテ火山 (Stretch and Viles, 2002), 韓国の漢拏山 (Park et al., 2018) 等で生息が確認される. このように, *S. vesuvianum* は、火山における一次遷移の先駆種として世界中に広く分布しており、一次遷移初期における一般的な地衣類-岩石相互作用を研究する上で適した種であるといえる.

*S. vesuvianum* は、これまでに 123 種報告されている *Stereocaulon* 属の一種である (Lamb, 1977). *Stereocaulon* 属の中には、大気中の不活性な窒素分子を反応性の高い窒素化合物へと変換する窒素固定を行う種が多いが (Alexander, 1975; Kallio and Kallio, 1975; Kurina and Vitousek, 1999), *S. vesuvianum* もまた窒素固定を行う種である (Crittenden, 1975; Rundel, 1978). また, *S. vesuvianum* はアトラノリン, スチクチン酸のほかに, ノルスチクチン酸を主な地衣成分として分泌する (Lamb, 1977). これらの地衣成分はいずれもベンゼン環を 2 つ有する芳香族化合物であり, *S. vesuvianum* に限らず多くの *Stereocaulon* 属の地衣類によって分泌される地衣成分の特徴である (Lamb, 1977).

### 4. 2. 溶岩最表面の変質

*S. vesuvianum* が着生した溶岩および未着生の溶岩の両方に溶岩の最表面に非晶質シリカ層が形成されていた (Figs. 1-24b, 1-27b). この最表面を覆う非晶質シリカ層は、溶岩最表面の変質を示唆する.

非晶質シリカ層の組成は玄武岩質マグマとは大きく異なるため、噴出した溶岩が急冷されて生じた火山ガラスある可能性は低い. STEM 観察から, *S. vesuvianum* が着生した溶岩および未着生の溶岩ともに, 非晶質シリカ層は普通輝石に接していることから, 普通輝石の溶解によって非晶質シリカ層は形成され

たものと考えられる。伊豆大島の 1981 年から 2010 年までの 30 年間における年間降水量が 2827.1 mm であることや (Japan Meteorological Agency, 2019), 日本各地における降水の pH 値が 5.0 前後 (Horie et al., 2017) であることを考慮すると, 降水の影響による溶岩最表面の変質は無視できない。しかしながら, *S. vesuvianum* が着生した溶岩と未着生の溶岩とで最表面を覆う非晶質シリカ層の厚さを比較すると, 今回の測定範囲内においてはそれぞれ 300-1000 nm と 200-500 nm であり, 非晶質シリカ層の最も厚い部分に着目すると *S. vesuvianum* が着生した溶岩の方が 2 倍厚い結果となった。この結果は, *S. vesuvianum* が普通輝石の溶解を促進している可能性を示唆する。

#### 4.2.1. Fe の溶脱

実体顕微鏡観察結果およびラマン分光分析によって *S. vesuvianum* の表面に観察された赤鉄鉱 (Figs.1-16b, 1-20a,c) は, 普通輝石から溶脱した Fe が沈殿したものと考えられる。同様の特徴は, Adamo et al. (1997)によっても報告されている。地衣類の共生菌類に限らず菌類の細胞壁は主に多糖類で構成され (Peberdy, 1990), Fe は多糖類と錯体を形成することが知られている (Weissenborn et al., 1995)。したがって, 本研究で *S. vesuvianum* の表面に観察された赤鉄鉱は, 溶岩から溶脱した Fe が共生菌類の細胞壁に含まれる多糖類と錯体を形成し, その後赤鉄鉱として沈殿したと推測される。

#### 4.2.2. Ca および Mg の溶脱

序論で述べた通り, Ca および Mg は高等植物の生長に必要な主要元素の一つである。したがって, 溶岩からのこれらの元素の溶脱は, 植生が生まれるためには重要な過程である。また, 伊豆大島三原山の 1986 年溶岩には地衣類 (*S. vesuvianum*) のほかに, ハチジョウイタドリ (*Fallopia japonica* var. *hachidyoensis*) やハチジョウススキ (*Miscanthus condensatus* Hack.) といった植生もみられた。ハチジョウイタドリはイタドリ (*Fallopia japonica*) の変種であり, イタドリは Ca および Mg を栄養として摂取する (Dassonville et al., 2007; Böhmová and Šoltés, 2017)。さらに, ハチジョウススキが属するススキ属 (*Miscanthus*) も生長のためには, 土壌中に Ca および Mg が含まれる必要がある (Bassam, 1998)。したがって, ハチジョウイタドリおよびハチジョウススキは, 溶岩から溶脱した Ca および Mg を栄養分として用いていると考えられる。

#### 4.2.3. Si および Al の溶脱

SAED 像および EDX 分析から、*S. vesuvianum* と溶岩の界面に確認された溶岩を構成する鉱物以外の Si を含む固体物質には、非晶質シリカ、Si-Al 非晶質粒子、 $\alpha$ -石英粒子である (Fig. 1-22)。このうち  $\alpha$ -石英は一次鉱物であり、溶岩構成鉱物の溶解再沈殿では形成されないため、風塵などによる外来起源のものと考えられる。非晶質シリカと Si-Al 非晶質粒子は、両者ともに溶岩構成鉱物の溶解と再沈殿によって生成したものと考えられるが、非晶質シリカ層の方がより普遍的に観察された。したがって、溶脱した Si の多くは非晶質シリカとして再沈殿していると推察される。この非晶質シリカの形成メカニズムについては次節にて議論する。

*S. vesuvianum* の擬子柄の粉末 XRD パターンにおいて、 $2\theta = 11.63^\circ$  ( $d = 7.61 \text{ \AA}$ ) に回折ピークがみられた (Fig. 1-19)。このピークは粘土鉱物に由来するものと思われる。先行研究の中には、地衣類と岩石の界面を粉末 XRD で分析した結果、粘土鉱物であるパーミキュライト、スメクタイト、イライト、カオリナイトなどが検出されたという報告がある (Scarciglia et al., 2012; Vingiani et al, 2013)。二次生成物である粘土鉱物の存在は、母岩を構成するケイ酸塩鉱物が溶解し、それらの元素によって再構成された可能性を示唆する。溶解反応では、ケイ酸塩鉱物中の K, Na, Ca, Mg, Fe 等の陽イオンが溶出する。例えば、玄武岩に普遍的に存在する普通輝石の場合、M2 サイトに存在する Ca 原子は周囲の O 原子と 8 配位で結合するが (Cameron and Papike, 1981)、溶解反応ではこのような結合が切断され、 $\text{Ca}^{2+}$  が溶脱する。

地衣類から分泌される地衣成分がこのようなケイ酸塩鉱物の溶解を促進することを示唆する研究も存在する (Iskandar and Syers, 1972; Ascaso and Galvan, 1976)。したがって、採取した地衣類-溶岩界面においても、地衣成分によって溶岩を構成するケイ酸塩鉱物が溶解しているのではないかと推測される。

### 4. 3. *S. vesuvianum* による溶岩の化学的風化作用

#### 4. 3. 1. 非晶質シリカ層の形成プロセス

1986年溶岩中の普通輝石の溶解によって非晶質シリカが形成されたならば、普通輝石の結晶構造中でM1席とM2席に位置するFeとCa原子が溶出したことを意味しているため、溶脱したFeとCa原子の配位環境には変化が生じていると推測される。しかしながら、STXMの結果はCaのXANESスペクトルはatomically sharpから普通輝石方向に深さ1  $\mu\text{m}$ の範囲では明瞭な差異を示さず、配位環境の変化を確認できなかった (Fig. 1-26b)。

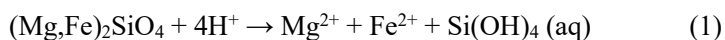
一方、FeのXANESスペクトルの変化は深さ1  $\mu\text{m}$ の範囲で高い $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ を持つ結果を示した (Fig. 1-26c)。普通輝石の一般的な化学組成は $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2\text{Si}_2\text{O}_6$ であり、Feは2価としてM1席とM2席に存在している。しかし、溶岩が高い酸素分圧下で急速に固結すると、M1席の一部の $\text{Fe}^{2+}$ は $\text{Fe}^{3+}$ に酸化される (Cameron and Papike, 1981)。今回STXMで測定を行った領域は、*S. vesuvianum*–溶岩界面から深さ1-2  $\mu\text{m}$ と非常に浅く (Fig. 1-26a)、地表での溶岩の固結に伴って普通輝石が結晶化したときは十分に酸化された環境であった。したがって、普通輝石の最表面の比較的高い $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ は、大気中の酸素が酸化剤となり普通輝石の $\text{Fe}^{2+}$ を酸化したことで生じたものであると推測される。よって、高い $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ の値は*S. vesuvianum*との相互作用による結果ではないと考えられる。

*S. vesuvianum*が着生した溶岩及び未着生の溶岩ともに、普通輝石の最表面は非晶質シリカに覆われ、さらにその非晶質シリカと普通輝石の境界はatomically-sharpであった。このような、もとの鉱物の原子配列に対してatomically-sharpな境界をもつ非晶質層の成因について、Figure 1-28aのような界面溶解–再沈殿連動モデル (interface coupled dissolution-reprecipitation model) が提唱されている (Hellmann et al., 2003, 2012, 2015; Ruiz-Agudo et al., 2014)。このモデルでは、鉱物の溶解はpHと関係なく結晶格子と溶液の界面にて起こり、その溶解は化学量論的に一定に進行する。この溶解と同時に、結晶格子と溶液の界面近傍において非晶質シリカに対して飽和状態となり、非晶質シリカが沈殿する (溶解–再沈殿)。このとき、必ずしも溶液全体が非晶質シリカに対して飽和である必要はない。

従来考えられてきた鉱物の溶解メカニズムでは、Figure 1-28bのように溶液中の水素イオン ( $\text{H}^+$ もしくは $\text{H}_3\text{O}^+$ ) が鉱物中に浸透し、水素イオンとの置換した陽イオンが溶脱する。これにより、溶脱組織が

形成されるというものであった。このモデルにおいて、水素イオンと価数の等しい1価の陽イオン（例えば、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ ）から選択的に溶脱し、反対に価数の大きい陽イオン（例えば、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Si}^{4+}$ ）は残存することで、元の鉱物の化学組成から逸脱した溶解が生じ、Siに富んだ溶脱組織が生成される(Oelkers, 2001)。

しかしながら、高分解能 TEM によるナノスケール観察で、“界面溶解–再沈殿連動モデル (Hellmann et al., 2012)”を支持する結果が次々と報告されている。例えば、Hellmann et al. (2003) はフロースルー型装置を用いて曹灰長石 ( $\text{Na}_{0.39}\text{Ca}_{0.59}\text{Al}_{1.59}\text{Si}_{2.41}\text{O}_8$ ) と酸性溶液 (pH 1) を 500 時間反応させた後に、曹灰長石の断面を高分解能 TEM で観察した。その結果、非晶質シリカが 500 nm の厚さで形成され、非晶質シリカと曹灰長石の境界は *atomically-sharp* であった。また、Hellmann et al. (2012)は、非晶質の層の厚さ方向に陽イオン濃度を測定し、陽イオンの濃度は常に低濃度で一定であったことから、界面溶解–再沈殿連動モデルを支持した。さらに、King et al. (2011)は、 $^{18}\text{O}$  に富む 3.6 M の硫酸とカンラン石を 60-120°C で熱水反応させた結果、 $^{18}\text{O}$  に富んだ非晶質シリカがカンラン石の表面に生成していることを確認した。この結果から、彼らは以下の(1)および(2)式の溶解–再沈殿反応を提案している。



*S. vesuvianum* が着生した溶岩および未着生の溶岩の両方で非晶質シリカ層が観察され、その直下にある普通輝石に対しては *atomically-sharp* であるという特徴は、この組織が“界面溶解–再沈殿連動モデル”によって形成されたことを意味している。

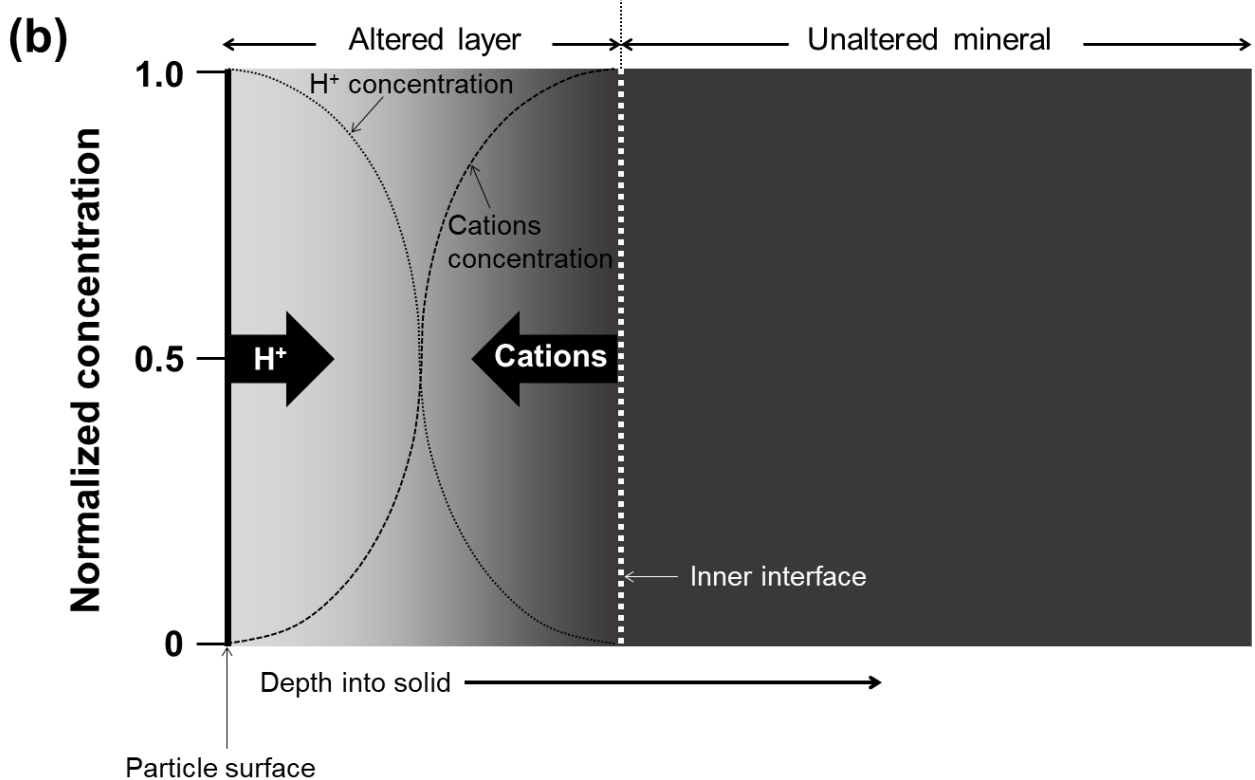
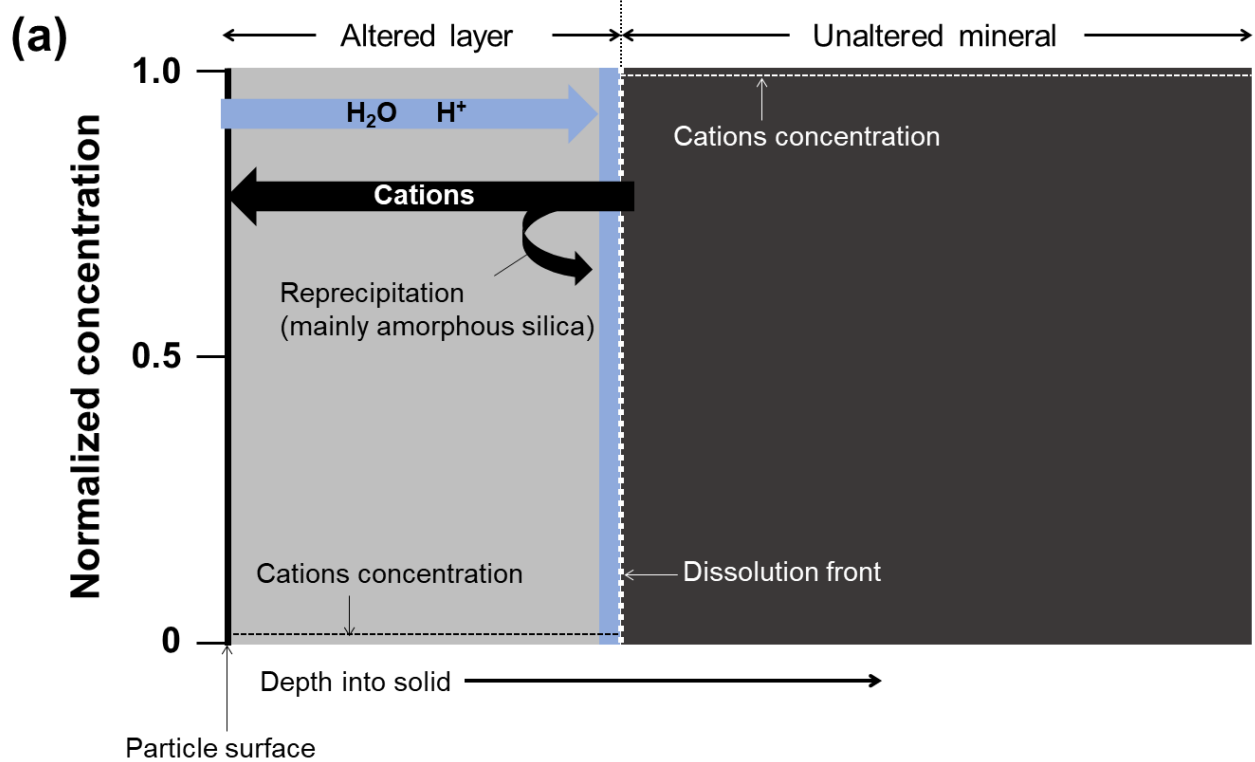


Figure 1-28. (a) 界面溶解-再沈殿連動モデルの模式図. (b) leached layer mechanism の模式図.  
(Hellmann et al., 2012 を改変)

#### 4.3.2. 地衣類が溶岩の溶解に与える影響

“界面溶解－再沈殿連動モデル”において、溶解反応が生じる箇所は非晶質シリカと鉱物の境界面である。すなわち、このモデルにおいて溶解反応が継続するためには、溶液が非晶質シリカ層を浸透し、この境界面に到達しなければならない。

King et al. (2011)は、カンラン石表面に形成された非晶質シリカの層について FE-SEM で観察し、その層が粒径 50-100 nm の球状のシリカ粒子で構成されており、その粒子の間に様々なサイズ（最大約 50 nm）の空隙が不均質に存在していることを明らかにした。また、Hellmann et al. (2012)は、珪灰石の表面に生成した非晶質層について原子間力顕微鏡（Atomic Force Microscope; AFM）で観察したところ、粒径 50 nm 前後の非晶質シリカがブドウ状に分布し、それらの間に最大数 10 nm から 100 nm の空孔が孔径および空間分布ともに不均質に存在することを確認した。このような非晶質層の空孔を水素イオンや水分子が通過し、非晶質層と鉱物の境界に到達することで溶解反応が継続すると考えた（Hellmann et al., 2012）（Fig. 1-28a）。アトラノリンやスチクチン酸、ノルスチクチン酸といった地衣成分は、水素イオンや水分子よりも分子サイズが大きいため、非晶質シリカ層を浸透して鉱物との境界面に到達することは比較的難しいと推測される。したがって、*S. vesuvianum* は何かしらの間接的な作用によって鉱物の溶解に影響を与えていると考えられる。この仮説に対する検証実験とその結果と考察については第 2 章で詳しく述べる。



## 5. 結語

本章では、地衣類と岩石の境界面で生じている現象を明らかにするために、透過型電子顕微鏡を用いて樹状地衣 *S. vesuvianum* と溶岩の境界組織の相同定および化学分析を行った。

透過型電子顕微鏡による観察から、*S. vesuvianum* と溶岩の境界には非晶質シリカが層状に挟まれており、その厚さは最も厚いところでは約 1000 nm に及んだ。また、この厚さは、表面が *S. vesuvianum* に覆われていない溶岩の表面に形成されている非晶質シリカ層の最も厚いところの約 2 倍であった。さらに、非晶質シリカの層と溶岩の境界層は数 Å という非常に狭小な幅であったことは、非晶質シリカが溶岩との“界面溶解－再沈殿連動モデル”によって形成されている可能性を示唆している。結果的に、溶岩の表面に地衣類が着生することは溶岩から非晶質シリカへの変質を促進していると考えられる。

## 6. 引用文献

- Adamo, P., Colombo, C. and Violante, P. (1997) Iron oxides and hydroxides in the weathering interface between *Stereocaulon vesuvianum* and volcanic rock. *Clay Minerals*, 32, 453-461.
- Adamo, P. and Violante, P. (2000) Weathering of rocks and neogenesis of minerals associated with lichen activity. *Applied Clay Science*, 16, 229-256.
- Adamo, P., Arienzo, M., Pugliese, M., Roca, V. and Violante, P. (2004) Accumulation history of radionuclides in the lichen *Stereocaulon vesuvianum* from Mt. Vesuvius (south Italy). *Environmental Pollution*, 127, 455-461.
- Ade, H., Zhang, X., Cameron, S., Costello, C., Kirz, J. and Williams, S. (1992) Chemical contrast in X-ray microscopy and spatially resolved XANES spectroscopy of organic specimens. *Science*, 258, 972-975.
- Alexander, V. (1975) Nitrogen fixation by blue-green algae in polar and subpolar regions. In *Nitrogen Fixation by Free-Living micro-Organisms* (Stewart, W.D.P. Ed.). pp. 494, Cambridge, London, 175-188.
- Ariño, X., Ortega-Calvo, J.J., Gomez-Bolea, A. and Saiz-Jimenez, C. (1995) Lichen colonization of the Roman pavement at Baelo Claudia (Cadiz, Spain): biodeterioration vs. bioprotection. *The Science of the Total Environment*, 167, 353-363.
- Ascaso, C. and Galvan, J. (1976) Studies on the pedogenetic action of lichen acids. *Pedobiologia*, 16, 321-331.
- Ascaso, C., Sancho, L.G. and Rodriguez-Pascual, C. (1990) The weathering action of saxicolous lichens in maritime Antarctica. *Polar Biology*, 11, 33-39.
- Ascaso, C. and Wierzychos, J. (1994) Structural aspects of the lichen-rock interface using back-scattered electron imaging. *Botanica Acta*, 107, 251-256.
- Bassam, N.E. (1998) *Energy plant species: Their use and impact on environment and development*. pp. 334, Routledge, London.
- Benzerara, K., Menguy, N., Guyot, F., Vanni, C. and Gillet, P. (2005) TEM study of a silicate-carbonate-microbe interface prepared by focused ion beam milling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69, 1413-1422.
- Bjelland, T. and Thorseth, I.H. (2002) Comparative studies of the lichen-rock interface of four lichens in Vingen, western Norway. *Chemical Geology*, 192, 81-98.
- Böhmová, P. and Šoltés, R. (2017) Accumulation of selected element deposition in the organs of *Fallopia japonica*

- during ontogeny. *Oecologia Montana*, 26, 35-46.
- Bourdelle, F., Parra, T., Beyssac, O., Chopin, C. and Moreau, F. (2012) Ultrathin section preparation of phyllosilicates by Focused Ion Beam milling for quantitative analysis by TEM-EDX. *Applied Clay Science*, 59-60, 121-130.
- Bourdelle, F., Benzerara, K., Beyssac, O., Cosmidis, J., Neuville, D.R., Brown, G.E. and Paineau, E. (2013) Quantification of the ferric/ferrous iron ratio in silicates by scanning transmission X-ray microscopy at the Fe L<sub>2,3</sub> edges. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 166, 423-434.
- Cameron, M. and Papike, J.J. (1981) Structural and chemical variations in pyroxenes. *American Mineralogist*, 66, 1-50.
- Chen, J., Blume, H. and Beyer, L. (2000) Weathering of rocks induced by lichen colonization — a review. *Catena*, 39, 121-146.
- Clements, E.E. (1916) *Plant succession: an analysis of the development of vegetation*. Carnegie Institute of Washington Publication no 242.
- Crittenden, P.D. (1975) Nitrogen fixation by lichens on glacial drift in Iceland. *New Phytologist*, 74, 41-49.
- Culberson, C.F. (1972) Improved conditions and new data for the identification of lichen products by a standardized thin-layer chromatographic method. *Journal of Chromatography*, 72, 113-125.
- Culberson, C.F. and Johnson, A. (1982) Substitution of methyl *tert.*-butyl ether for diethyl ether in the standardized thin-layer chromatographic method for lichen products. *Journal of Chromatography*, 238, 483-487.
- Dassonville, N., Vanderhoeven, S., Gruber, W. and Meerts, P. (2007) Invasion by *Fallopia japonica* increases topsoil mineral nutrient concentrations. *Ecoscience*, 14, 230-240.
- de Vasconcelos, T.L., de Oliveira, A.K., Pereira, E.C., da Silva, N.H., Vicente, C. and Legaz, M. (2015) The lichen *Cladonia verticillaris* retains and modifies mineral soil particles inside the thallus. *Catena*, 135, 70-77.
- Escovitz, W.H., Fox, T.R. and Levi-Setti, R. (1975) Scanning transmission ion microscope with a field ion source. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 72, 1826-1828.
- Favero-Longo, S.E., Accattino, E., Matteucci, E., Borghi, A. and Piervittori, R. (2015) Weakening of gneiss surfaces colonized by endolithic lichens in the temperate climate area of northwest Italy. *Earth Surface Processes*

and Landforms, 40, 2000-2012.

Fitzpatrick, E.A. (1984) Preparation of polished blocks and thin sections of soils. In *Micromorphology of Soils* (Fitzpatrick, E.A. Ed.). pp. 433, Springer, London, 6-50.

Food and Agriculture Organization of the United Nations (2020). Available online: <http://www.fao.org/faostat/en/?#data/LC/visualize> (accessed on 6 February 2020).

Friedmann, A., Hoess, A., Cismak, A. and Heilmann, A. (2011) Investigation of cell-substrate interactions by focused ion beam preparation and scanning electron microscopy. *Acta Biomaterialia*, 7, 2499-2507.

Gehrmann, C., Krumbein, W.E. and Petersen, K. (1988) Lichen weathering activities on mineral and rock surfaces. *Studia Geobotanica*, 8, 33-45.

Harley, A.D. and Gilkes, R.J. (2000) Factors influencing the release of plant nutrient elements from silicate rock powders: a geochemical overview. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 56, 11-36.

Haruki, M. and Tsuyuzaki, S. (2001) Woody plant establishment during the early stages of volcanic succession on Mount Usu, northern Japan. *Ecological Research*, 16, 451-457.

Heaney, P.J., Vicenzi, E.P., Giannuzzi, L.A. and Livi, K.J.T. (2001) Focused ion beam milling: A method of site-specific sample extraction for microanalysis of Earth and planetary materials. *American Mineralogist*, 86, 1094-1099.

Hellmann, R., Penisson, J.-M., Hervig, R.L., Thomassin, J.-H. and Abrioux, M.-F. (2003) An EFTEM/HRTEM high-resolution study of the near surface of labradorite feldspar altered at acid pH: evidence for interfacial dissolution-precipitation. *Physics and Chemistry of Minerals*, 30, 192-197.

Hellmann, R., Wirth, R., Daval, D., Barnes, J.-P., Penisson, J.-M., Tisserand, D., Epicier, T., Florin, B. and Hervig, R.L. (2012) Unifying natural and laboratory chemical weathering with interfacial dissolution-precipitation: A study based on the nanometer-scale chemistry of fluid-silicate interfaces. *Chemical Geology*, 294-295, 203-216.

Hellmann, R., Cotte, S., Cadel, E., Malladi, S., Karlsson, L.S., Lozano-Perez, S., Cabié, M. and Seyeux, A. (2015) Nanometre-scale evidence for interfacial dissolution-precipitation control of silicate glass corrosion. *Nature Materials*, 14, 307-311.

- Hitchcock, A.P., Dynes, J.J., Johansson, G., Wang, J. and Botton, G. (2008) Comparison of NEXAFS microscopy and TEM-EELS for studies of soft matter. *Micron*, 39, 311-319.
- Hitchcock, A.P. (2016) aXis2000 is written in interactive data language (IDL) and is freely available online for non-commercial use. <http://unicorn.mcmaster.ca/aXis2000.html>
- Horie, Y., Iwasaki, A., Tomoyose, N., Fujita, D., Kawano, A., Nishiyama, T., Hisatsune, K., Kido, M., Hamamura, K., Yamazoe, R., Matsumoto, R., Tada, K., Yamaguchi, T., Yokoyama, S., Yago, H., Kai, I., Hamano, A. and Yoshida, F. (2017) 5th national Survey report on acid rain (2015) (Dai Goji Sanseiu Zenkoku Chosa Hokokusho (Heisei 27 Nendo)). *Journal of Environmental Laboratory Association*, 42, 2-45. (in Japanese)
- Huneck, S. and Yoshimura, I. (1996) Identification of lichen substances. pp. 493, Springer, Tokyo.
- Iskandar I.K. and Syers, J.K. (1972) Metal-complex formation by lichen compounds. *Journal of soil science*, 23, 255-265.
- Jackson, T.A. and Keller, W.D. (1970) A comparative study of the role of lichens and “inorganic” processes in the chemical weathering of recent Hawaiian lava flows. *American Journal of Science*, 269, 446-466.
- Jackson, T.A. (2015) Weathering, secondary mineral genesis, and soil formation caused by lichens and mosses growing on granitic gneiss in a boreal forest environment. *Geoderma*, 251-252, 78-91.
- Japan Meteorological Agency (2019). Available online:  
[https://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/view/nml\\_sfc\\_ym.php?prec\\_no=44&block\\_no=47675&year=&month=&day=&view=](https://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/view/nml_sfc_ym.php?prec_no=44&block_no=47675&year=&month=&day=&view=) (accessed on 11 December 2019).
- Kallio, S. and Kallio, P. (1975) Nitrogen fixation in lichens at Kevo, North-Finland. In *Fennoscandian Tundra Ecosystems: Part 1 Plants and Microorganisms* (Wielgolaski, F.E., Kallio, P. and Rosswall, T. Ed.). pp. 368, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 292-304.
- Kamijo, T., Kitayama, K., Sugawara, A., Urushimichi, S. and Sasai, K. (2002) Primary succession of the warm-temperate broad-leaved forest on a volcanic island, Miyake-jima, Japan. *Folia Geobotanica*, 37, 71-91.
- Kawanabe, Y. (1998) Geological map of Izu-Oshima volcano. Geological Survey of Japan.
- Kilcoyne, A.L.D., Tyliszczak, T., Steele, W.F., Fakra, S., Hitchcock, P., Franck, K., Anderson, E., Harteneck, B., Righor, E.G., Mitchell, G.E., Hitchcock, A.P., Yang, L., Warwick, T. and Ade, H. (2003) Interferometer-

- controlled scanning transmission X-ray microscopes at the Advanced Light Source. *Journal of Synchrotron Radiation*, 10, 125-136.
- Kimoto, K. (2012) Observation of crystal structure using scanning transmission electron microscopy. *Microscopy*, 47, 98-103. (in Japanese)
- King, H.E., Plümper, O., Geisler, T. and Putnis, A. (2011) Experimental investigations into the silicification of olivine: Implications for the reaction mechanism and acid neutralization. *American Mineralogist*, 96, 1503-1511.
- Kitayama, K., Mueller-Dombois, D. and Vitousek, P.M. (1995) Primary succession of Hawaiian montane rain forest on a chronosequence of eight lava flows. *Journal of Vegetation Science*, 6, 211-222.
- Kurina, L.M. and Vitousek, P.M. (1999) Controls over the accumulation and decline of a nitrogen-fixing lichen, *Stereocaulon vulcani*, on young Hawaiian lava flows. *Journal of Ecology*, 87, 784-799.
- Lamb, I.M. (1977) A conspectus of the lichen genus *Stereocaulon* (Schreb.) Hoffm. *The Journal of the Hattori Botanical Laboratory*, 43, 191-355.
- McKechnie, C., Grab, S. and Drennan, G. (2007) Documenting lichen-induced mechanical weathering of quartzitic sandstone at Kaapsehoop, Mpumalanga. *South African Journal of Science*, 103, 117-120.
- Morando, M., Wilhelm, K., Matteucci, E., Martire, L., Piervittori, R., Viles, H.A. and Favero-Longo, S.E. (2017) The influence of structural organization of epilithic and endolithic lichens on limestone weathering. *Earth Surface Processes and Landforms*, 42, 1666-1679.
- Moses, C.A. and Smith, B.J. (1993) A note on the role of the lichen *Collema auriforma* in solution basin development on a carboniferous limestone substrate. *Earth Surface Processes and Landforms*, 18, 363-368.
- Nakano, S. and Yamamoto, T. (1987) Major element chemistry of products of the 1986 eruption of Izu-Oshima volcano. *Bulletin of the Geological Survey of Japan*, 38, 631-647. (in Japanese with English abstract)
- Nakano, S. and Yamamoto, T. (1991) Chemical variations of magmas at Izu-Oshima volcano, Japan: plagioclase-controlled and differentiated magmas. *Bulletin of Volcanology*, 53, 112-120.
- Oelkers, E.H. (2001) General kinetic description of multioxide silicate mineral and glass dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 3703-3719.

- Ohigashi, T., Arai, H., Araki, T., Kondo, N., Shigemasa, E., Ito, A., Kosugi, N. and Katoh, M. (2013) Construction of the scanning transmission X-ray microscope beamline at UVSOR. *Journal of Physics: Conference Series*, 463, 1-4.
- Orloff, J. and Swanson, L.W. (1979) Angular intensity of gas-phase field ionization source. *Journal of Applied Physics*, 50, 6026-6027.
- Oset, M. (2014) The lichen genus *Stereocaulon* (Schreb.) Hoffm. in Poland – a taxonomic and ecological study. *Monographiae Botanicae*, 104, 1–81.
- Park, J.S., Park, C.-H., Park, S.-Y., Oh, S.-O., Jayalal, U. and Hur, J.-S. (2018) Revision of the Lichen Genus *Stereocaulon* (Stereocaulaceae, Ascomycota) in South Korea. *Mycobiology*, 46, 101-113.
- Peberdy, J.F. (1990) Fungal cell walls – A Review. In *Biochemistry of Cell Walls and Membranes in Fungi* (Kuhn, P.J., Trinci, A.P.J., Jung, M.J., Goosey, M.W. and Copping, L.G. Ed.). pp. 348, Springer, New York, 5-30.
- Prieto Lamas, B.P., Rivas Brea, M.T. and Silva Hermo, B.M. (1995) Colonization by lichens of granite churches in Galicia (northwest Spain). *The Science of the Total Environment*, 167, 343-351.
- Rajsiri, S., Kempshall, W.K., Schwarz, S.M. and Giannuzzi, L.A. (2002) FIB damage in silicon: amorphization or redeposition? *Microscopy and Microanalysis*, 8, 50-51.
- Rightor, E.G., Hitchcock, A.P., Ade, H., Leapman, R.D., Urquhart, S.G., Smith, A.P., Mitchell, G., Fischer, D., Shin, H.J. and Warwick, T. (1997) Spectromicroscopy of poly(ethylene terephthalate): Comparison of spectra and radiation damage rates in X-ray absorption and electron energy loss. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101, 1950-1960.
- Rubanov, S. and Munore, P.R. (2004) FIB-induced damage in silicon. *Journal of Microscopy*, 214, 213-221.
- Ruiz-Agudo, E., Putnis, C.V. and Putnis, A. (2014) Coupled dissolution and precipitation at mineral–fluid interfaces. *Chemical Geology*, 383, 132-146.
- Rundel, P.W. (1978) The ecological role of secondary lichen substances. *Biochemical Systematics and Ecology*, 6, 157-170.
- Saitoh, K. (2005) High-resolution Z-contrast imaging by the HAADF-STEM method. *Journal of the Crystallographic Society of Japan*, 47, 9-14. (in Japanese with English abstract)

- Sanders, W.B. Ascaso, C. and Wierzchos, J. (1994) Physical interactions of two rhizomorph-forming lichens with their rock substrate. *Botanica Acta*, 107, 432-439.
- Scarciglia, F., Saporito, N., La Russa, M.F., Le Pera, E., Macchione, M., Puntillo, D., Crisci, G.M. and Pezzino, A. (2012) Role of lichens in weathering of granodiorite in the Sila uplands (Calabria, southern Italy). *Sedimentary Geology*, 280, 119-134.
- Sipman, H.J.M. and Aptroot, A. (2001) Where are the missing lichens? *Mycological Research*, 105, 1433-1439.
- Stretch, R.C. and Viles, H.A. (2002) The nature and rate of weathering by lichens on lava flows on Lanzarote. *Geomorphology*, 47, 87-94.
- Sueoka, Y., Sakakibara, M. and Sera, K. (2015) Heavy metal behavior in lichen-mine waste interactions at an abandoned mine site in southwest Japan. *Metals*, 5, 1591-1608.
- Sumner, J.M. (1998) Formation of clastogenic lava flows during fissure eruption and scoria cone collapse: the 1986 eruption of Izu-Oshima Volcano, eastern Japan. *Bulletin of Volcanology*, 60, 195-212.
- Tsuda, S. (1996) Air and temperatures during burnings in a *Phragmites australis* community, Hakone Sengokuhara, central Japan. *Ecological Review*, 23, 209-211.
- Vingiani, S., Terribile, F. and Adamo, P. (2013) Weathering and particle entrapment at the rock-lichen interface in Italian volcanic environments. *Geoderma*, 207-208, 244-255.
- Ward, M.B., Kapitulcinova, D., Brown, A.P., Heard, P.J., Cherns, D., Cockell, C.S., Hallam, K.R. and Ragnarsdottir, K.V. (2013) Investigating the role of microbes in mineral weathering: Nanometre-scale characterisation of the cell-mineral interface using FIB and TEM. *Micron*, 47, 10-17.
- Weissenborn, P.K., Warren, L.J. and Dunn, J.G. (1995) Selective flocculation of ultrafine iron ore. 1. Mechanism of adsorption of starch onto hematite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 99, 11-27.
- Welch, R.M. (1995) Micronutrient nutrition of plants. *Critical Reviews in Plant Sciences*, 14, 49-82.
- White, P.J. and Broadley, M.R. (2003) Calcium in plants. *Annals of Botany*, 92, 487-511.
- Whittaker, R.H. (1975) *Communities and Ecosystems* (2nd edn.). pp. 385, Macmillan, New York.
- Wierzchos, J. and Ascaso, C. (1996) Morphological and chemical features of bioweathered granitic biotite induced



- by lichen activity. *Clays and Clay Minerals*, 44, 652-657.
- Wierzchos, J. and Ascaso, C. (1998) Mineralogical transformation of bioweathered granitic biotite, studied by HRTEM: Evidence for a new pathway in lichen activity. *Clays and Clay Minerals*, 46, 446-452.
- Williams, D.B. and Carter, C.B. (2009) *Transmission electron microscopy: A textbook for materials science*. pp. 775, Springer, New York.
- Wilson, M.J. and Jones, D. (1983) Lichen weathering of minerals: implications for pedogenesis. In *Residual Deposits: Surface Related Weathering Processes and Materials* (Wilson, R.C.L. Ed.). pp. 258, Blackwell, London, 5-12.
- Wirth, R. (2004) Focused Ion Beam (FIB): A novel technology for advanced application of micro- and nanoanalysis in geosciences and applied mineralogy. *European Journal of Mineralogy*, 16, 863-876.
- Wirth, R. (2009) Focused Ion Beam (FIB) combined with SEM and TEM: Advanced analytical tools for studies of chemical composition, microstructure and crystal structure in geomaterials on a nanometre scale. *Chemical Geology*, 261, 217-229.
- Yamamoto, Y. (2017) *Lichens of Japan*. pp. 310, Sankeisha, Nagoya. (in Japanese)
- Zambell, C.B., Adams, J.M., Gorrying, M.L. and Schwartzman, D.W. (2012) Effect of lichen colonization on chemical weathering of hornblende granite as estimated by aqueous elemental flux. *Chemical Geology*, 291, 166-174.

## 第2章 アトラノリンがケイ酸塩鉱物の溶解に与える影響

### 1. 序論

地衣類は、地球上の熱帯から寒帯、湿地帯から乾燥帯、酸性（火山の噴気孔）から塩基性（石灰岩上）環境までの非常に広範囲に分布しており、それらは陸地面積のおよそ8%を覆っていると言われている（Ahmadjian, 1995）。地衣類は体内で炭水化物や糖アルコール類を合成し体外に放出している。この代謝物質は地衣成分と呼ばれ、分子構造が同定されているものだけで約700種類が知られている（Huneck and Yoshimura, 1996）。地衣類から放出される地衣成分は地衣類ごとに異なるため、地衣類を分類するための指標として地衣成分は利用されている。地衣類の化学的分類法に利用される主な地衣成分を Table 2-1 に示す。

Table 2-1. 主な地衣成分の薄層クロマトグラフィーによる R<sub>f</sub> 値の比較(吉村, 1979 を改変)

地衣成分	R <sub>f</sub> 値×100*	地衣成分	R <sub>f</sub> 値×100*
ロドクラドン酸	0	グロメリフェル酸	43 / 28, 76
コンスチクリン酸	3 / 34, 79	レカノール酸	44 / 30, 76
エリスリン	5 / 32, 79	ロバール酸	46 / 29, 76
サラチン酸	7 / 30, 74	クリプトクロロフェア酸	46 / 34, 79
ステクチン酸	9 / 27, 77	プロトリケステリン酸	47 / 29, 76
ポリフィリル酸	11 / 30, 75	バルバトール酸	48 / 33, 77
レプラル酸	11 / 29, 77	アレクトリア酸	48 / 29, 75
ガルビン酸	12 / 29, 77	ウルソール酸	50 / 27, 77
バリオラル酸	13 / 30, 77	エパノリン	52 / 32, 79
エントテイン	16 / 29, 76	ネフロアークチン	53 / 28, 79
プロトセトラール酸	19 / 30, 77	スクロビキュリン	55 / 27, 77
ストレブジリン	21 / 27, 77	メロクロロフェア酸	56 / 28, 76
フマルプトロセトラール酸	25 / 28, 79	コンジロフォール酸	56 / 28, 76
タムノール酸	25 / 32, 79	チオフアン酸	56 / 30, 80
ヒポタムノール酸	25 / 30, 77	ピナストリン酸	57 / 28, 76
デカルボキシタムノール酸	25 / 33, 79	セキカ酸	57 / 27, 77
スカマート酸	25 / 30, 74	テヌイオリン	58 / 27, 77
カペラート酸	27 / 29, 76	アンチア酸	59 / 29, 74
シフリン	27 / 27, 77	エベルン酸	61 / 32, 79
シヅペルト酸	27 / 30, 74	グレイアニン酸	62 / 30, 77
パンナリン酸	28 / 30, 74	リケステリン酸	63 / 29, 77

Table 2-1. (continued)

地衣成分	R <sub>f</sub> 値×100*	地衣成分	R <sub>f</sub> 値×100*
ポリポール酸	28 / 27, 75	オブツザート酸	64 / 29, 76
ノルスチクチン酸	-----	ヂフラクタ酸	64 / 32, 80
フィンダール酸	31 / 27, 76	ブルビン酸	66 / 27, 77
α-コラトール酸	32 / 28, 75	パンナリン	68 / 27, 75
ロドフィシン	32 / 27, 76	チオフアン酸	68 / 30, 80
コンフルエンチン酸	32 / 28, 76	ホモ石花酸	69 / 33, 79
エンドクロシン	33 / 32, 79	バルバチン酸	69 / 27, 75
エキノカルブ酸	33 / 32, 79	ウスニン酸	70 / 26, 77
ヘモタムノール酸	35 / 29, 77	リヘキサントン	72 / 29, 77
アレクトーロン酸	34 / 33, 76	バリエチン	72 / 28, 76
マイクロフィリン酸	35 / 28, 76	コレンソイン酸	73 / 34, 79
フィソッド酸	35 / 27, 76	ベルラトリン酸	74 / 29, 73
リビド酸	35 / 29, 77	インブリカール酸	75 / 29, 77
ブルビン酸	36 / 27, 76	ヂバリカート酸	75 / 32, 80
ノルロバリドン	36 / 28, 76	スフェロフォリン	76 / 30, 77
オリベトール酸	37 / 28, 76	ヂヂム酸	77 / 32, 80
ランギフォルム酸	38 / 29, 76	ヂプロイシン	79 / 32, 80
ピクロリケン酸	39 / 27, 76	アトラノリン	-----
ブソローム酸	41 / 27, 75	クロロアトラノリン	79 / 34, 79
ゼオリン	42 / 30, 77	カリシン	81 / 34, 79
ジロフォール酸	42 / 30, 77	フラギリン	82 / 32, 79
ヒポプロトセトラール酸	43 / 29, 77	ブルビン酸ラクトン	82 / 28, 75

\*試料 R<sub>f</sub>/ノルスチクチン酸 R<sub>f</sub>, アトラノリン R<sub>f</sub>の順に記載.

溶媒はヘキセン, エチル・エーテル, ギ酸 (130 : 80 : 20).

R<sub>f</sub>は変動しやすいので, 常にノルスチクチン酸とアトラノリンを比較のために利用する.

ここで, アトラノリンとノルスチクチン酸は地衣類に一般的に含まれる地衣成分であるため, 他の地衣成分の R<sub>f</sub>値と比較する際の基準物質として利用されている (Table 2-1).

続いて, 吉村(1979)によって記載されている国内外に広く分布する代表的な地衣類とその特徴を示す.

・ *Stereocaulon vesuvianum* Pers. (和名ハイイロキゴケ)

特徴: 高山の裸岩上に生ずる. 叢生状.

分布: 北海道~九州, 欧州

地衣成分: スチクチン酸, ノルスチクチン酸, アトラノリン

・ *Parmelia conspersa* (L.) Ach. (和名キクバゴケ)

特徴: 日当たりの良い露出した岩上, 例えば川岸の岩, 石垣, 屋根瓦等の上に密着. 葉状.

分布: 本州, 北半球に広く分布し, アフリカ, オーストラリアにも分布

地衣成分: スチクチン酸, ウスニン酸

・ *Lecanora atra* (Huds.) Ach. (和名クロイボゴケ)

特徴: 山地の岩上まれに樹皮上に固着する. 痂状.

分布: 北海道~四国. 北半球に広く分布し, 南米やオセアニアにも分布

地衣成分: アトラノリン,  $\alpha$ -コラトール酸

・ *Umbilicaria torrefacta* (Lightf.) Schrad. (和名アナイワタケ)

特徴: 高山の岩上に着生する. 葉状.

分布: 北海道~本州 (中部), 九州 (久住山), 北半球の極地や高山

地衣成分: ジロフォル酸, スチクチン酸

・ *Soloria crocea* (L.) Ach. (和名アカウラヤイトゴケ)

特徴: 高山の岩上や地上に生ずる. 葉状.

分布: 北海道~本州, 欧州, 北米

地衣成分: ノルゾロリン酸, ゴロリン酸

・ *Anaptychia pseudospeciosa* Kurok. (和名ヤマゲジゲジゴケ)

特徴: 低地の岩上, まれに樹上に産する普通種である. 裂片状.

分布: 本州~九州, インド, ハワイ, 北米, 南米, アフリカ.

地衣成分: アトラノリン, ゼオリン, ノルスチクチン酸, サラチン酸, ロイコチリン

・ *Physcia caesia* (Hoffm.) Hampe (和名コフキシロムカデゴケ)

特徴: 主に岩上に生えるが樹皮などにも着生する。裂片状。

分布: 北海道～本州, 北半球に広く分布

地衣成分: アトラノリン, ゼオリン

・ *Nephroma parile* Ach. Syn. (和名ヘリトリウラミゴケ)

特徴: 山地の岩上または樹上に生ずる。葉状。

分布: 本州, 欧州, 北米

地衣成分: ネフリン, ゼオリン, 未同定物質を含む

・ *Graphis cervine* Müll. Arg. (和名カバイロイワモジゴケ)

特徴: 暖地の岩上に着生する。殻状。

分布: 関東以南～九州

地衣成分: ノルスチクチン酸

・ *Asahinea chrysantha* (Tuck.) W. Culb. & Culb. Syn. (和名コガネトコブシゴケ)

特徴: 高山の岩石や地上に生ずる。葉状。

分布: 北海道～本州 (中部), シベリア, スカンジナビア, アラスカ, カナダ (バフィン島)

地衣成分: ウスニン酸とアトラノリンを皮層に, アレクトーロン酸と  $\alpha$ -コラトール酸を髓に含む。

上記の地衣類はすべて岩石に着生する固着地衣である。地衣類が放出する地衣成分によって、固着している岩石が化学的風化を受けることは、これまでの実験によって示されてきた(Aghamiri and Schwartzman, 2002; Zambell et al., 2012; Jackson, 2015)。しかし、個々の地衣成分の鉱物への作用について調べた研究はそれほど多くない。Iskandar and Syers (1972)は、アトラノリン, サラチン酸, スチクチン酸, エベルン酸, レカノール酸, エベルン酸, ロセリン酸という6種類の地衣成分を用いて、それぞれの玄武岩, 花崗岩, 黒雲母に対する溶解実験を実施した。実験の結果、これらの地衣成分によって岩石の化学的風化が促進されることが示され、特に、エベルン酸やアトラノリンのようなカルボキ

シル基 (-COOH 基) やヒドロキシル基 (-OH 基), アルデヒド基 (-CHO 基) などの電子ドナーとなる官能基がベンゼン環のオルト位 (隣接する位置) にある有機酸が, 岩石や鉱物に含まれる陽イオンを溶出させる上で効果的に働くことを示した. その後 Ascaso and Galvan (1976) は, アトラノリン, スチクチン酸, ノルスチクチン酸, ウスニン酸という 4 種類の地衣成分を用いて実験を行い, 花崗岩, 片麻岩, 曹長石, 灰長石, 黒雲母, 白雲母, 石英に対するそれらの溶解作用を調べた. 彼らの結果は, 地衣成分による岩石や鉱物の溶解作用は地衣成分によって大きく異なり, この違いは地衣成分の水に対する溶解度よりも, その分子構造に関係していることを示した. しかし, 彼らの研究以降, 地衣成分の鉱物に対する溶解作用を調べた研究は報告されていない.

上述したように, アトラノリンは地衣類にごく一般的に含まれる地衣成分であり, 第 1 章で述べた伊豆大島の溶岩に着生する *S. vesuvianum* にも含まれている地衣成分である. アトラノリンは, 分子式が  $C_{19}H_{18}O_8$  であり, その分子構造は, 2 つの芳香環がカルボン酸エステルの形でつながり, この芳香環に 3 つのヒドロキシル基が結びついていた構造であることから, ポリフェノールの一種である (Fig. 2-1).

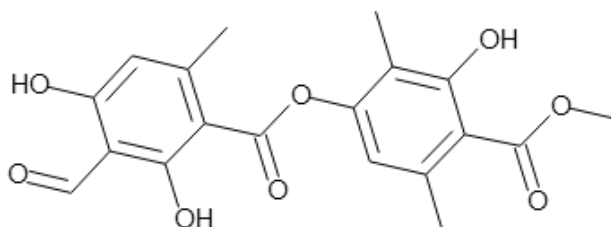


Figure 2-1. アトラノリンの分子構造.

地衣成分による溶解反応が地衣類と鉱物との界面にて生じていることを考えると, 鉱物から溶出した陽イオンの変化だけでなく, 反応前後の鉱物の表面の変化を nm スケールで観察することが, 地衣成分による溶解メカニズムを解明する上で必要不可欠である. そこで第 2 章では, 溶液中の元素濃度分析と, 透過型電子顕微鏡を用いて, アトラノリンによる灰長石および普通輝石の溶解反応を詳細に調べ, アトラノリンによる鉱物の溶解メカニズムを解明することを目的に実験を行った. さらに, これらの結果を踏まえ, 火山地域の植生遷移における地衣類の役割についても考察する.

## 2. 方法

### 2. 1. 反応実験

#### 2. 1. 1. 実験試料

実験には、灰長石（東京都，三宅島）と普通輝石（長野県，諏訪市）の2種類のケイ酸塩鉱物を用いた（Fig.2-2）。まず、これらの単結晶をハンマーで粉砕し、すべて  $300\ \mu\text{m}$  以下の粒子にした。灰長石については Figure 2-2a にみられるような単結晶を被覆する黒色物質の粒子が混在していたが、ネオジム磁石を近づけると黒色物質の粒子が選択的に引き寄せられたため、ネオジム磁石によりこの黒色粒子を極力除去した。その後、これらの粒子を篩分けすることで粒径  $150\text{-}300\ \mu\text{m}$  と  $150\ \mu\text{m}$  未満の粒子に分け、 $150\ \mu\text{m}$  未満の粒子はさらにメノウ乳鉢で粉砕したのちに篩分けして粒径約  $4\ \mu\text{m}$  に揃えた。最終的には、それぞれの鉱物について  $150\text{-}300\ \mu\text{m}$  の粒子を  $300\ \text{mg}$  ずつ、約  $4\ \mu\text{m}$  の粉末を  $10\ \text{g}$  ずつ得た。これらの粒子および粉末をそれぞれ、容積  $50\ \text{mL}$  のポリプロピレン製瓶に移し、約  $30\ \text{mL}$  の超純水（超微量分析用、富士フィルム和光純薬）を加え、1分間の超音波洗浄を3回繰り返し、その後超純水で3回すすぐことで、不純物を除去した。続いて試料をガラス製シャーレに移し、空気乾燥し、さらに  $110^\circ\text{C}$  の恒温器で24時間乾燥した。その後、試料を電子天秤を用いて  $150\ \text{mg}$  ずつ小分けし、 $150\text{-}300\ \mu\text{m}$  の粒子については1セット、 $4\ \mu\text{m}$  の粉末については30セット用意した。

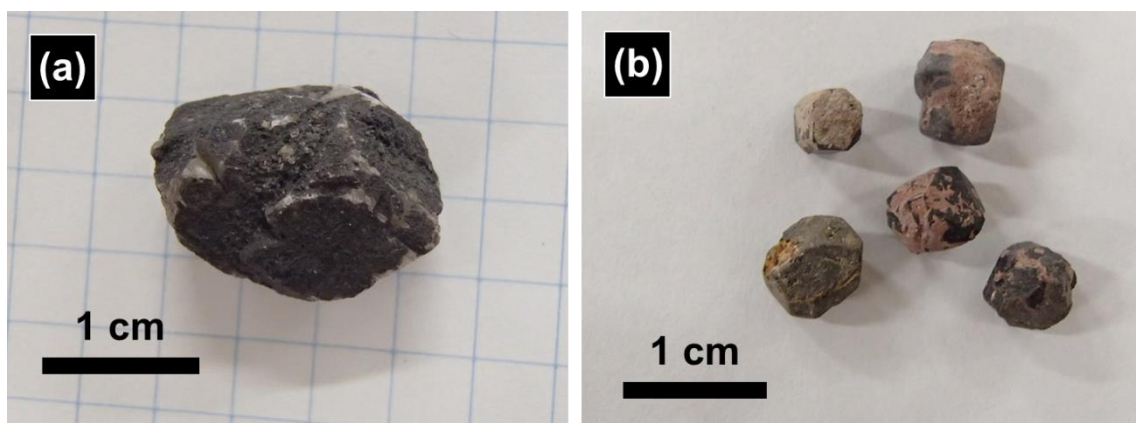


Figure 2-2. 溶解実験に用いた鉱物のハンドサンプル。(a) 灰長石（東京都，三宅島），(b) 普通輝石（長野県，諏訪市）。

### 2.1.2. 粉末 XRD 測定

Figure 2-2 の鉱物の単結晶と、2.1.1 項で述べた方法で準備した灰長石および普通輝石の粒径 4  $\mu\text{m}$  の粉末について、全自動多目的 X 線回折装置 (D8 ADVANCE/TSM, Bruker 社製) により粉末 XRD 測定を行った。X 線源は  $\text{CuK}\alpha$  線 ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ) を用い、管電圧と管電流はそれぞれ 40 kV, 40 mA とした。測定範囲は  $5^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$ 、走査速度は  $12^\circ/\text{min}$ 、積算回数は 3 回とした。

### 2.1.3. EPMA 分析

各鉱物の 150-300  $\mu\text{m}$  の粒子について、EPMA による定量分析を行った。試料は、150-300  $\mu\text{m}$  の粒子をエポキシ樹脂 (ペトロポキシ 154) でスライドガラスに接着固定し研磨処理を行った。研磨処理は、SiC 系耐水研磨紙 2000 番 (粒度平均 7.9  $\mu\text{m}$ ) による研磨、ダイヤモンドペースト (粒度平均 1  $\mu\text{m}$ ) による琢磨の順に行った。導電性処理にはカーボン蒸着を施した。

定量分析には電子プローブマイクロアナライザー (JXA-8530F, 日本電子製) を使用した。試料は、反射電子組成像を取得したのちに定量分析を行った。定量分析の測定条件は、加速電圧 15 kV, 照射電流 10 nA, 照射プローブ径 10  $\mu\text{m}$  とした。標準試料には、曹長石 ( $\text{NaK}\alpha$ ,  $\text{AlK}\alpha$ ),  $\text{MgO}$  ( $\text{MgK}\alpha$ ), 石英 ( $\text{SiK}\alpha$ ), カリ長石 ( $\text{KK}\alpha$ ), 珪灰石 ( $\text{CaK}\alpha$ ),  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{MnK}\alpha$ ), 赤鉄鉱 ( $\text{FeK}\alpha$ ) を用いた。定量分析値は、試料ごとにアトランダムに試料内の 4-6 点を測定し、それらの平均値とした。

### 2.1.4. 反応溶液

反応溶液は、アトラノリンを含む溶液と含まない溶液の 2 種類を用いた。以降、アトラノリンを含む溶液を「アトラノリン溶液」、アトラノリンを含まない溶液を「超純水」とよぶこととする。アトラノリン溶液は、超純水 (超微量分析用, 富士フィルム和光純薬) 2L にアトラノリン (粉末, ChromaDex) 5 mg を投入し、スターラーで 30 分間攪拌したものをを用いた。この時、アトラノリンが完全に溶解したと仮定すると、アトラノリン溶液の濃度は 6.7  $\mu\text{M}$  である。アトラノリン溶液と超純水は容積 50 mL のポリプロピレン製の広口瓶にそれぞれ 30 mL ずつ小分けされ、31 瓶用意された。なお、これらの溶液の pH をそれぞれ 3 回測定した結果、アトラノリン溶液は  $5.62(\pm 0.04)$ 、超純水は  $5.63(\pm 0.03)$  であった。



## 2.1.5. ケイ酸塩鉱物と溶液の反応実験

灰長石と普通輝石とアトラノリン溶液との反応実験を行った。Table 2-2 に、反応実験に用いたすべてのバッチ系を示す。バッチ系は誘導結合プラズマ発光 (ICP-OES) 用の系と、透過型電子顕微鏡による観察用の系に分けて作成した。鉱物試料のうち、粒径 4  $\mu\text{m}$  の粉末については ICP-OES 用のバッチ系に用い、粒径 150-300  $\mu\text{m}$  の粒子については透過型電子顕微鏡による観察用の系に用いた。アトラノリン溶液と超純水のポリプロピレン製容器に灰長石と普通輝石をそれぞれ投入したのちに蓋をして、25 ( $\pm$ 1)  $^{\circ}\text{C}$  の暗室に最長 60 日間静置した。ICP-OES 用のバッチ系については、ICP-OES による元素濃度分析の平均値と標準偏差を算出するため、同一条件の組み合わせのバッチ反応系をそれぞれ 3 つずつ作成した。

**Table 2-2.** 反応実験に用いたバッチ系

Days	Sample ID	Solution	Mineral
<b>For ICP-OES analyses (Mineral size 4 <math>\mu\text{m}</math>)</b>			
0	AT-0-ROKA_1	Ultrapure water	—
0	NA-0-ROKA_1	Atranorin 6.7 $\mu\text{M}$	—
7	AT-ANO-7_1	Atranorin 6.7 $\mu\text{M}$ 30 mL	Anorthite 150 mg
7	AT-ANO-7_2	Atranorin 6.7 $\mu\text{M}$ 30 mL	Anorthite 150 mg
7	AT-ANO-7_3	Atranorin 6.7 $\mu\text{M}$ 30 mL	Anorthite 150 mg
14	AT-ANO-14_1	Atranorin 6.7 $\mu\text{M}$ 30 mL	Anorthite 150 mg
14	AT-ANO-14_2	Atranorin 6.7 $\mu\text{M}$ 30 mL	Anorthite 150 mg
14	AT-ANO-14_3	Atranorin 6.7 $\mu\text{M}$ 30 mL	Anorthite 150 mg
30	AT-ANO-30_1	Atranorin 6.7 $\mu\text{M}$ 30 mL	Anorthite 150 mg
30	AT-ANO-30_2	Atranorin 6.7 $\mu\text{M}$ 30 mL	Anorthite 150 mg
30	AT-ANO-30_3	Atranorin 6.7 $\mu\text{M}$ 30 mL	Anorthite 150 mg
45	AT-ANO-45_1	Atranorin 6.7 $\mu\text{M}$ 30 mL	Anorthite 150 mg
45	AT-ANO-45_2	Atranorin 6.7 $\mu\text{M}$ 30 mL	Anorthite 150 mg
45	AT-ANO-45_3	Atranorin 6.7 $\mu\text{M}$ 30 mL	Anorthite 150 mg
60	AT-ANO-60_1	Atranorin 6.7 $\mu\text{M}$ 30 mL	Anorthite 150 mg
60	AT-ANO-60_2	Atranorin 6.7 $\mu\text{M}$ 30 mL	Anorthite 150 mg
60	AT-ANO-60_3	Atranorin 6.7 $\mu\text{M}$ 30 mL	Anorthite 150 mg

**Table 2-2. (continued)**

Days	Sample ID	Solution	Mineral
<b>For ICP-OES analyses (Mineral size 4 µm)</b>			
7	NA-ANO-7_1	Ultrapure water 30 mL	Anorthite 150 mg
7	NA-ANO-7_2	Ultrapure water 30 mL	Anorthite 150 mg
7	NA-ANO-7_3	Ultrapure water 30 mL	Anorthite 150 mg
14	NA-ANO-14_1	Ultrapure water 30 mL	Anorthite 150 mg
14	NA-ANO-14_2	Ultrapure water 30 mL	Anorthite 150 mg
14	NA-ANO-14_3	Ultrapure water 30 mL	Anorthite 150 mg
30	NA-ANO-30_1	Ultrapure water 30 mL	Anorthite 150 mg
30	NA-ANO-30_2	Ultrapure water 30 mL	Anorthite 150 mg
30	NA-ANO-30_3	Ultrapure water 30 mL	Anorthite 150 mg
45	NA-ANO-45_1	Ultrapure water 30 mL	Anorthite 150 mg
45	NA-ANO-45_2	Ultrapure water 30 mL	Anorthite 150 mg
45	NA-ANO-45_3	Ultrapure water 30 mL	Anorthite 150 mg
60	NA-ANO-60_1	Ultrapure water 30 mL	Anorthite 150 mg
60	NA-ANO-60_2	Ultrapure water 30 mL	Anorthite 150 mg
60	NA-ANO-60_3	Ultrapure water 30 mL	Anorthite 150 mg
7	AT-AUG-7_1	Atranorin 6.7 µM 30 mL	Augite 150 mg
7	AT-AUG-7_2	Atranorin 6.7 µM 30 mL	Augite 150 mg
7	AT-AUG-7_3	Atranorin 6.7 µM 30 mL	Augite 150 mg
14	AT-AUG-14_1	Atranorin 6.7 µM 30 mL	Augite 150 mg
14	AT-AUG-14_2	Atranorin 6.7 µM 30 mL	Augite 150 mg
14	AT-AUG-14_3	Atranorin 6.7 µM 30 mL	Augite 150 mg
30	AT-AUG-30_1	Atranorin 6.7 µM 30 mL	Augite 150 mg
30	AT-AUG-30_2	Atranorin 6.7 µM 30 mL	Augite 150 mg
30	AT-AUG-30_3	Atranorin 6.7 µM 30 mL	Augite 150 mg
45	AT-AUG-45_1	Atranorin 6.7 µM 30 mL	Augite 150 mg
45	AT-AUG-45_2	Atranorin 6.7 µM 30 mL	Augite 150 mg
45	AT-AUG-45_3	Atranorin 6.7 µM 30 mL	Augite 150 mg
60	AT-AUG-60_1	Atranorin 6.7 µM 30 mL	Augite 150 mg
60	AT-AUG-60_2	Atranorin 6.7 µM 30 mL	Augite 150 mg
60	AT-AUG-60_3	Atranorin 6.7 µM 30 mL	Augite 150 mg
7	NA-AUG-7_1	Ultrapure water 30 mL	Augite 150 mg
7	NA-AUG-7_2	Ultrapure water 30 mL	Augite 150 mg
7	NA-AUG-7_3	Ultrapure water 30 mL	Augite 150 mg
14	NA-AUG-14_1	Ultrapure water 30 mL	Augite 150 mg
14	NA-AUG-14_2	Ultrapure water 30 mL	Augite 150 mg
14	NA-AUG-14_3	Ultrapure water 30 mL	Augite 150 mg
30	NA-AUG-30_1	Ultrapure water 30 mL	Augite 150 mg
30	NA-AUG-30_2	Ultrapure water 30 mL	Augite 150 mg
30	NA-AUG-30_3	Ultrapure water 30 mL	Augite 150 mg

**Table 2-2. (continued)**

Days	Sample ID	Solution	Mineral
<b>For ICP-OES analyses (Mineral size 4 <math>\mu\text{m}</math>)</b>			
45	NA-AUG-45_1	Ultrapure water 30 mL	Augite 150 mg
45	NA-AUG-45_2	Ultrapure water 30 mL	Augite 150 mg
45	NA-AUG-45_3	Ultrapure water 30 mL	Augite 150 mg
60	NA-AUG-60_1	Ultrapure water 30 mL	Augite 150 mg
60	NA-AUG-60_2	Ultrapure water 30 mL	Augite 150 mg
60	NA-AUG-60_3	Ultrapure water 30 mL	Augite 150 mg
<b>For TEM observations (Mineral size 150-300 <math>\mu\text{m}</math>)</b>			
60	NA-ANO-60_4	Ultrapure water 30 mL	Anorthite 150 mg
60	NA-AUG-60_4	Ultrapure water 30 mL	Augite 150 mg

## 2. 1. 6. 試料の抽出

所定の日数を経過したバッチ反応系は、以下の手順で溶液と鉱物試料に分離した。

ICP-OES 用のバッチ反応系については、濾紙（定量濾紙 No. 5B, ADVANTEC）により濾過し、鉱物粒子と溶液を分離した。分離後の溶液のうち、約 5 mL はガラス製ビーカーに移して pH を測定し、15 mL は 15 mL 遠沈管に分注した後遠心分離器（KN-70, KUBOTA 製）により 3500 rpm（2270 $\times$ g）で 30 分間遠心分離し、上澄み液 13 mL を抽出し、ICP-OES の試料とした。

透過型電子顕微鏡による観察用のバッチ反応系については、上述と同様の濾過によって鉱物粒子を抽出し、蒸留水で 5 回洗浄した後、シャーレに移して空気乾燥させ、FIB 用の試料とした。

## 2. 2. 透過型電子顕微鏡観察

### 2. 2. 1. FIB 装置

実験に用いた鉱物の反応実験後の鉱物表面を透過型電子顕微鏡で観察した。まず、反応系から取り出した鉱物粒子を空気中で十分乾燥させた。その後、SEM プレート（#15-1113, 応研商事）に接着させた 5 mm $\times$ 5 mm の大きさに切り取ったカーボンテープの上に、ピンセットを用いて鉱物粒子を置いた。このとき、鉱物粒子の劈開面が SEM プレート面と平行に真上を向くようにセットした。その後、鉱物粒子を SEM プレートごと金イオンコーター（JFC-1500, JEOL）で蒸着し、集束イオンビーム（FIB）装置に供試して薄膜を作成した。

## 2.2.2. TEM・STEM 観察

FIB 装置で薄膜化した試料は、物質材料研究機構付設の日本電子製 JEM-2100F を用いて観察した。加速電圧は 200 kV、エミッション電流は 124-127  $\mu\text{A}$  とした。また、STEM 観察は加速電圧 200 kV、エミッション電流 124-127  $\mu\text{A}$ 、スポットサイズ 1 nm、カメラ長 8 cm、電流密度 0.6  $\text{pA}/\text{cm}^2$  で実施した。元素分析は透過型電子顕微鏡に付属の EDX である JED-2300T（日本電子製）もしくは EX-23003BU（日本電子製）を用い、ライブタイムは 50 秒とした。元素マッピングは露光時間 1.0 ミリ秒で 3 回積算した。取得した画像の処理には、Gatan 社製の Digital Micrograph ソフトウェア、または画像処理ソフトウェア Image J を使用した。

## 2.3. 誘導結合プラズマ発光分光分析（ICP-OES）

### 2.3.1. 装置

ICP-OES 測定には物質・材料研究機構材料分析ステーション付設の Agilent 720-ES を使用した。溶液試料は、ペリスタリックポンプによって同軸型ネブライザーに導入され、サイクロン式スプレーチャンバ内に噴霧された。その後、噴霧された微細な霧状の試料は、石英ガラス製三重管トーチを通過してプラズマに導かれた。プラズマを生成する Ar ガスの流量は、三重管トーチの最も外側を流れるプラズマガスが 15 L/分、中間の補助ガスが 1.5 L/分、最も内側のキャリアガスが 0.75 L/分であった。トーチ先端付近の周囲に巻いた高周波誘導コイルには 1.2 kW の出力で 40 MHz の高周波電流を与えて誘導結合プラズマを発生させた。プラズマの測光方式は、アキシアル測光を用いた。分光器はエシエル型分散ポリクロメータで分光され CCD 半導体検出器で検出した。各元素の複数の発光線に対して測定時間 5 秒、測定回数 3 回に設定した。測定に使用した発光線は、Si I 251.611 nm, Ca II 393.366 nm, Mg II 280.270 nm, Fe II 238.204 nm, Al I 396.152 nm であった。

### 2.3.2. 溶液

標準溶液には、けい素標準原液（原子吸光分析用、関東化学）、カルシウム標準液 1（JCSS 化学分析用；原子吸光分析用、ICP 分析用）、マグネシウム標準液 1（JCSS 化学分析用；原子吸光分析用、ICP 分

析用), 鉄標準液 (JCSS 化学分析用; 原子吸光分析用, ICP 分析用), アルミニウム標準原液 (JCSS 化学分析用; 原子吸光分析用, ICP 分析用)を用いた. 各標準溶液を希釈して調製した検量線溶液中の元素濃度及び発光線の強度から検量線の勾配を決定した. また, 実験に使用したアトラノリンを使ってアトラノリン濃度をマッチングした検量線溶液も調製した. 実験に使用した水は, 超純水製造装置 (Millipore, Milli-Q Integral 5) で製造した超純水を用いた. 2.1.6 で述べた溶液試料は, 前処理をせずそのまま ICP-OES で測定を行った.

測定対象元素 (Si, Ca, Mg, Fe, Al) の検出限界値は JIS K 0116 発光分光分析通則 4.8.4.4 の装置検出下限 (ILOD) に従って, 検量線用ブランク溶液を連続 10 回測定したときに得られる信号の標準偏差の 3 倍の信号を与える濃度として算出した (JIS K 0116, 2014). その結果, 超純水で調整した検量線溶液およびアトラノリン濃度をマッチングした検量線溶液ともに, 各元素の検出限界値はそれぞれ, Si 0.02 mg/L (0.71  $\mu$ mol/L), Ca 0.05 mg/L (1.25  $\mu$ mol/L), Mg 0.05 mg/L (2.06  $\mu$ mol/L), Fe 0.01mg/L (0.18  $\mu$ mol/L), Al 0.01 mg/L (0.37  $\mu$ mol/L) であった.

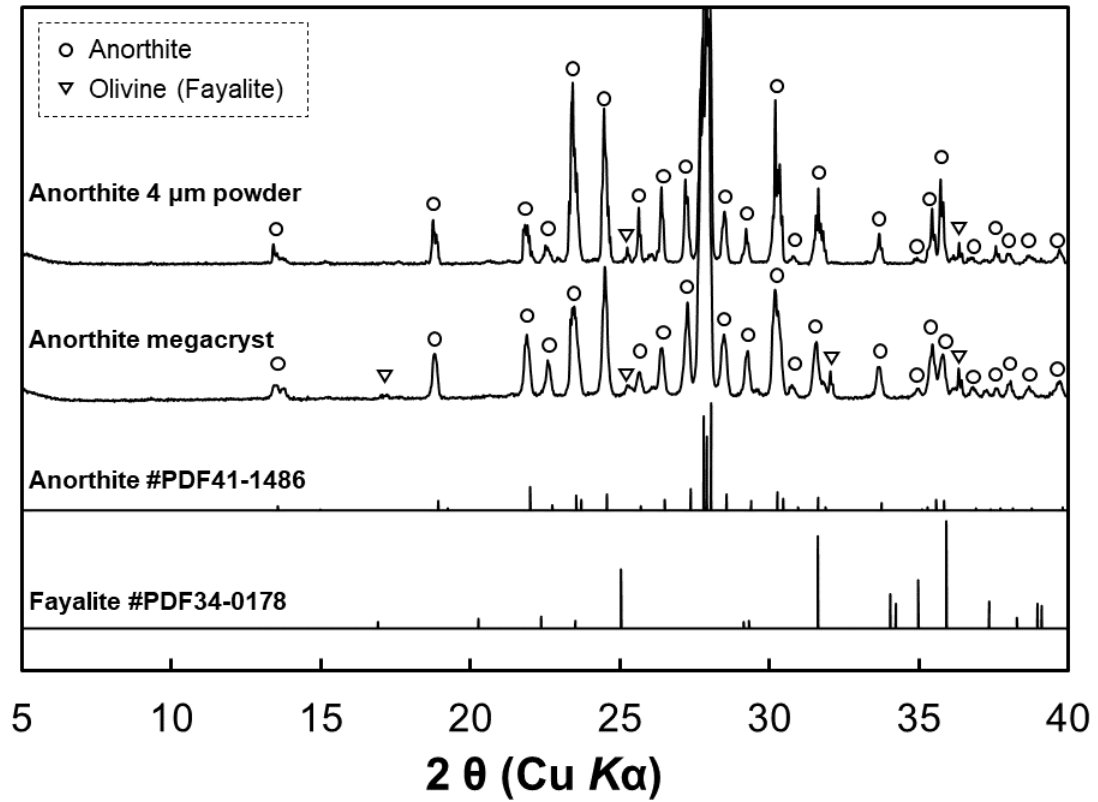
### 3. 結果

#### 3.1. 鉱物記載

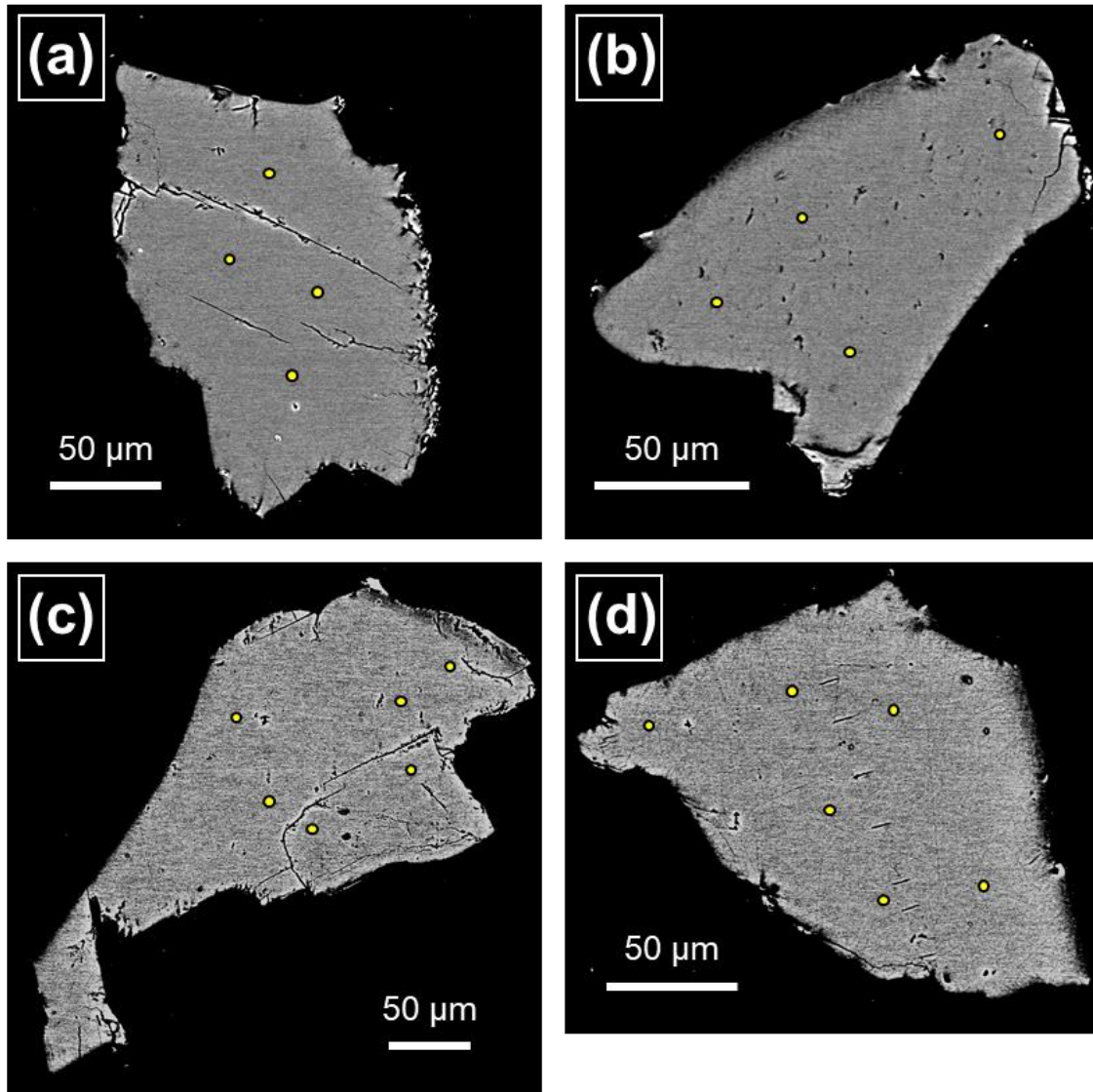
##### 3.1.1. 灰長石

反応実験に用いた灰長石は、黒色の玄武岩質溶岩で被覆された自形結晶の集合体である (Fig. 2-2a). 集合体の粒径は 1-2 cm であった. 三宅島では、このような灰長石巨晶が産出することがよく知られている (Murakami et al., 1991; Arakawa et al., 1992; Amma-Miyasaka and Nakagawa, 2002; Echigo et al., 2014). この灰長石巨晶の粉末 XRD 測定を行った結果、灰長石のピークに加えてカンラン石 (鉄カンラン石) の微弱なピークが認められた (Fig. 2-3). この結果は、三宅島の灰長石巨晶にカンラン石が包有されているという報告と整合的である (Arakawa et al., 1992). 一方、反応実験のためにネオジウム磁石で前処理した粒径 4  $\mu\text{m}$  の灰長石粉末についても粉末 XRD 測定を行った結果、カンラン石のピークが検出された (Fig. 2-3). この結果は、反応実験に用いる灰長石からカンラン石は完全に除去されていないことを示唆する. しかしながら、灰長石の最強線強度に比べてカンラン石の最強線強度は非常に小さく、カンラン石が含まれる割合は低いため、溶解実験におけるカンラン石の影響はほとんど無視できるものと考えられる.

灰長石巨晶を粉砕して得た粒径 150-300  $\mu\text{m}$  の粒子について EPMA で反射電子組成像を取得した結果、周縁部で幅約 5  $\mu\text{m}$  のコントラストの暗い領域がみられることがあったが、それ以外の領域ではコントラストの顕著な違いは見られなかった (Fig. 2-4). また、Figure 2-4 に示す分析点にて定量分析した結果、すべての試料において灰長石成分 ( $An = 100 \times \text{Ca} / (\text{Ca} + \text{Na})$ ) は 92-93 mol% であった (Table 2-3). この値は、Amma-Miyasaka and Nakagawa (2002) で報告されている三宅島灰長石巨晶の灰長石成分 (87-96 mol%) の範囲内である. これらの結果から、今回用いた灰長石は、単結晶の中で灰長石成分にほとんどばらつきがなく、化学組成は均質であるといえる.



**Figure 2-3.** 灰長石（東京都，三宅島）のハンドサンプルと粒径 4 μm 粉末の粉末 XRD 測定結果.



**Figure 2-4.** 粒径 150-300  $\mu\text{m}$  の灰長石粒子の反射電子組成像. (a)-(d)は, Table 2-3 の Sample ID に対応する. 図中の黄色円は EPMA による定量分析点を示す.



**Table 2-3.** 灰長石（東京都，三宅島）の EPMA による定量分析結果

Sample ID	a* (n=4)		b* (n=4)		c* (n=6)		d* (n=6)	
wt%	SD**		SD**		SD**		SD**	
SiO <sub>2</sub>	44.49	(0.20)	44.76	(0.22)	44.27	(0.21)	44.59	(0.41)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34.78	(0.14)	35.13	(0.08)	34.98	(0.18)	34.92	(0.27)
FeO***	0.49	(0.06)	0.42	(0.05)	0.47	(0.08)	0.50	(0.04)
MnO	0.01	(0.02)	0.02	(0.03)	0.01	(0.01)	0.01	(0.01)
MgO	0.07	(0.02)	0.11	(0.02)	0.08	(0.02)	0.08	(0.02)
CaO	19.30	(0.16)	19.28	(0.05)	19.50	(0.10)	19.38	(0.15)
Na <sub>2</sub> O	0.81	(0.07)	0.91	(0.01)	0.81	(0.06)	0.87	(0.04)
K <sub>2</sub> O	0.00	(0.00)	0.00	(0.01)	0.01	(0.00)	0.00	(0.00)
Total	99.95	(0.33)	100.64	(0.22)	100.13	(0.41)	100.35	(0.65)
<b>Numbers of ions on the basis of eight O atoms</b>								
Si	2.064	(0.003)	2.061	(0.004)	2.052	(0.005)	2.061	(0.006)
Al	1.901	(0.003)	1.907	(0.004)	1.911	(0.007)	1.902	(0.007)
Fe	0.019	(0.003)	0.016	(0.002)	0.018	(0.003)	0.019	(0.002)
Mn	0.001	(0.001)	0.001	(0.001)	0.000	(0.000)	0.000	(0.000)
Mg	0.005	(0.001)	0.008	(0.002)	0.006	(0.002)	0.006	(0.001)
Ca	0.959	(0.007)	0.951	(0.005)	0.969	(0.003)	0.960	(0.008)
Na	0.073	(0.006)	0.082	(0.001)	0.073	(0.005)	0.078	(0.004)
K	0.000	(0.000)	0.000	(0.000)	0.000	(0.000)	0.000	(0.000)
Total	5.022	(0.003)	5.026	(0.004)	5.029	(0.003)	5.027	(0.003)
<i>mol%</i>								
Ab****	7.1		7.9		7.0		7.5	
An*****	92.9		92.1		93.0		92.5	

\*英小文字は Figure 2-4 に対応.

\*\*SD: standard deviation.

ここでは各データを含む母集団の standard deviation (標準偏差) として, 以下の式により算出.

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

ここに,  $n$  = データ数

$x_i$  = 測定値

$\bar{x}$  = データ平均

\*\*\* Fe は 2 価として算出.

\*\*\*\*  $100 \times \text{Na} / (\text{Ca} + \text{Na})$ .

\*\*\*\*\*  $100 \times \text{Ca} / (\text{Ca} + \text{Na})$ .

### 3.1.2. 普通輝石

反応実験に用いた長野県諏訪市角間新田に産する普通輝石は粒径 5 mm 前後の自形結晶であり、双晶を形成するものもみられた (Fig. 2-2b). また、これらの結晶の多くは褐色の物質で被覆されていた。著者が知る限り長野県諏訪市角間新田産の普通輝石の記載はこれまでに報告されていない。諏訪市角間新田には塩嶺累層が分布している (小坂・山岸, 1988; 窪田, 1999). 塩嶺累層は Momose et al. (1959) によって命名され、角間新田が位置する諏訪湖東岸地域ではカンラン石を含む複輝石安山岩溶岩および角閃石を含む複輝石安山岩溶岩からなる上部層と凝灰角礫岩からなる下部層が分布する (熊井, 1988). 塩嶺累層を構成する火山噴出物は諏訪湖の北東にある霧ヶ峰火山の噴出物であるため (島津・石田, 1988), 今回試料として用いた普通輝石も霧ヶ峰火山の火山噴出物であると推測される。

この普通輝石の自形結晶 (Fig. 2-2b) の粉末 XRD 測定結果を Figure 2-5 に示す。普通輝石に加えて一般的にラメラとして共存するピジョン輝石についても検討したところ、 $2\theta=36.1-38.0^\circ$  ( $d=2.49-2.37 \text{ \AA}$ ) に生じるピジョン輝石のピークがみられなかったことから、この自形結晶は普通輝石のみで構成されることが考えられる (Fig. 2-5). 一方、反応実験に使用した超音波洗浄によって不純物を除去した粒径  $4 \mu\text{m}$  の普通輝石からは、普通輝石のピークのほかに、 $2\theta=37.1-39.0^\circ$  ( $d=2.42-2.31 \text{ \AA}$ ) の範囲に未同定のピークが検出された。しかしながら、普通輝石の最強線強度に比べてこれらの未同定ピークの強度は小さく、含まれている割合は低いため、溶解実験における未同定ピーク由来の物質の影響はほとんど無視できると考えられる。

EPMA による反射電子組成像観察の結果、1つの結晶内部にコントラストが異なる領域がみられたが (Fig. 2-6), 標準偏差を考慮しても化学組成に顕著な幅はなかった (Table 2-4). EPMA で得られた普通輝石の化学組成を、頑火輝石 (Es), 鉄珪輝石 (Fs), 珪灰石 (Wo) を端成分とする三角ダイアグラム (Morimoto et al., 1988) にプロットした結果、すべて普通輝石と透輝石の境界領域にプロットされた (Fig. 2-7).

以上の結果から、反応実験に用いた普通輝石はピジョン輝石との離溶ラメラは無く、化学組成は透輝石に近い  $Wo=43.1-44.8 \text{ mol\%}$  の普通輝石である。なお、このような特徴を有する普通輝石は、日本の火山噴出物からは普遍的にみられる。例えば、諏訪湖から南東約 20 km に位置する南八ヶ岳火山群に分布する安山岩質凝灰岩では最大 8 mm の自形の普通輝石が産出し、この普通輝石も  $Wo=40 \text{ mol\%}$  前後と比

較的透輝石の組成に近く、累帯構造の無い均質な化学組成をもつことが報告されている (Miyasaka et al., 2016).

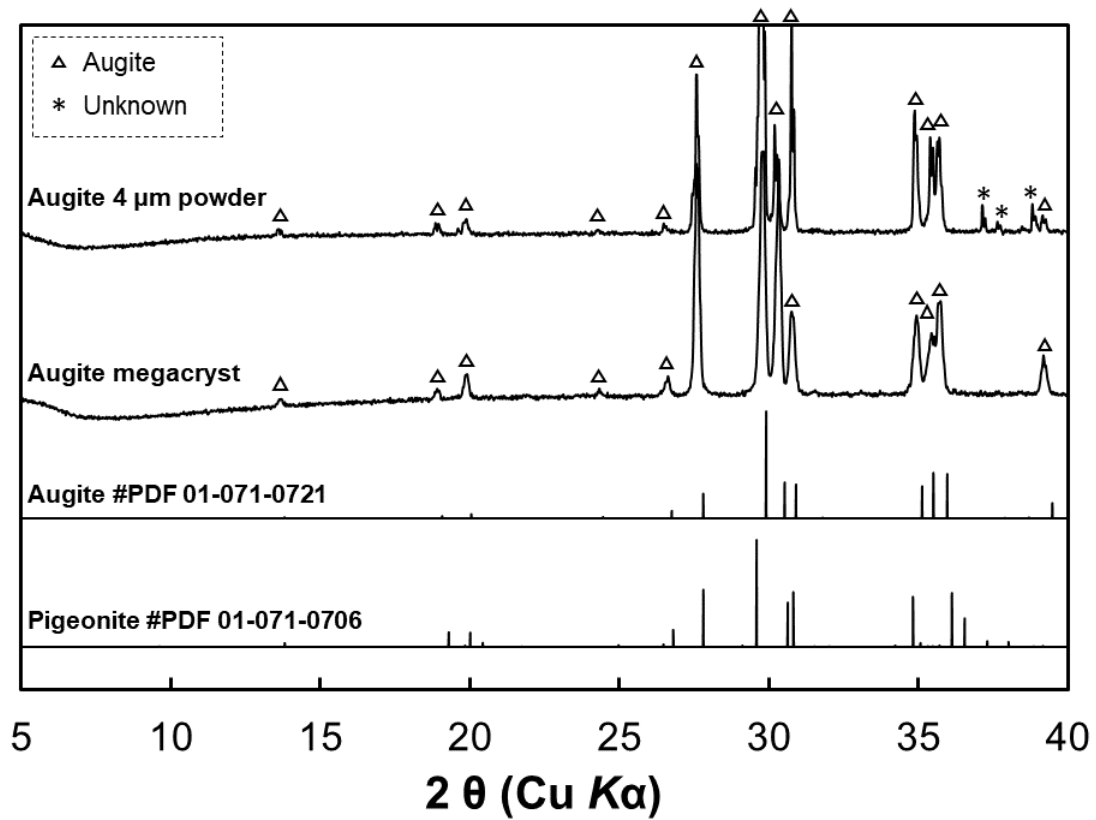
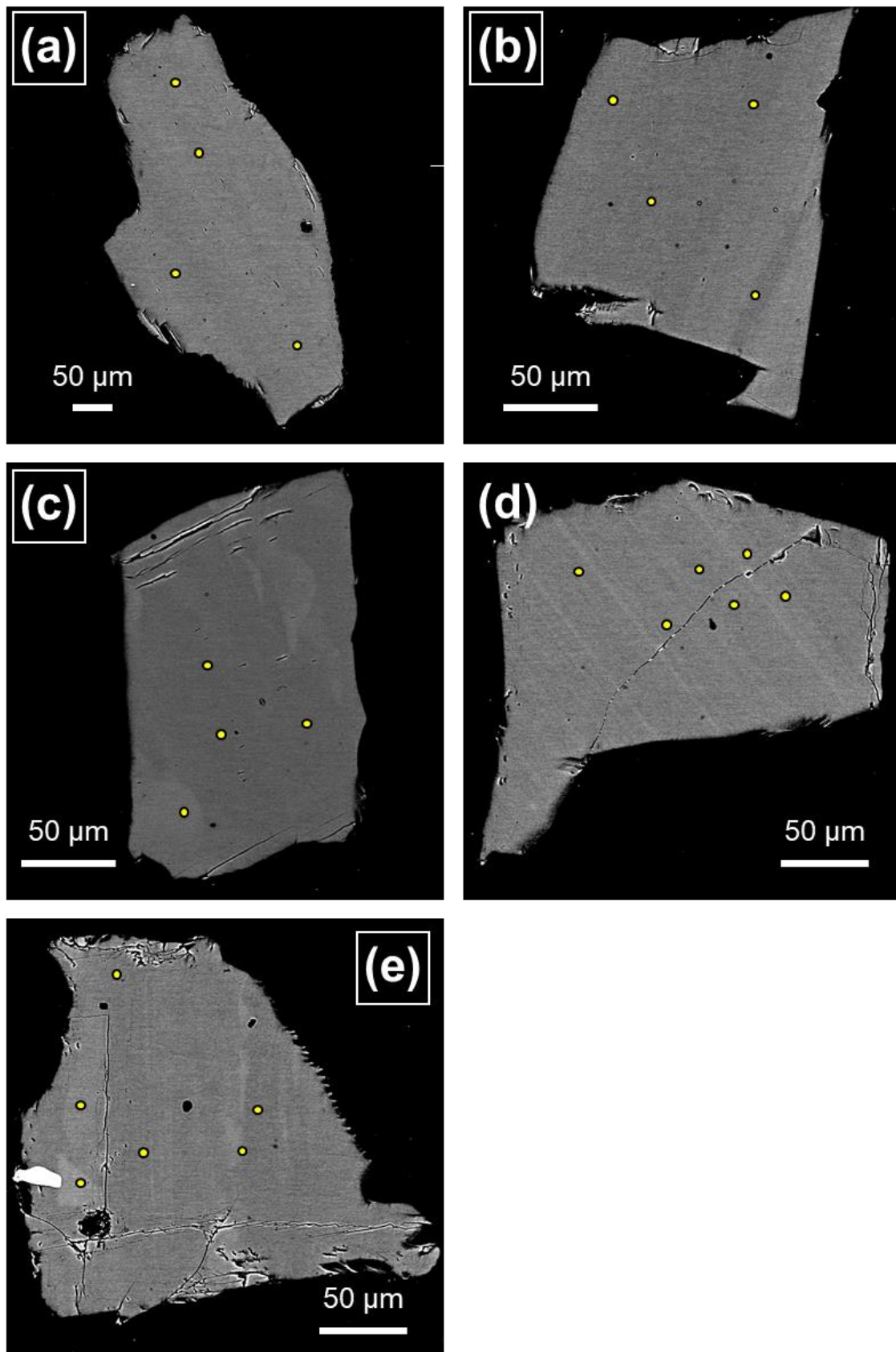


Figure 2-5. 普通輝石（長野県，諏訪市）のハンドサンプルと粒径 4  $\mu\text{m}$  粉末の粉末 XRD 測定結果.



**Figure 2-6.** 粒径 150-300  $\mu\text{m}$  の普通輝石粒子の反射電子組成像. (a)-(d)は, Table 2-4 の Sample ID に対応する. 図中の黄色円は EPMA による定量分析点を示す.

Table 2-4. 普通輝石（長野県，諏訪市）の EPMA による定量分析結果

Sample ID	a* (n=4)	b* (n=4)	c* (n=4)	d* (n=6)	e* (n=6)
wt%	SD**	SD**	SD**	SD**	SD**
SiO <sub>2</sub>	49.44 (0.22)	49.30 (0.61)	50.51 (1.41)	49.56 (0.19)	51.05 (0.89)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.08 (0.14)	5.49 (0.54)	3.76 (1.32)	4.86 (0.12)	3.71 (0.61)
FeO***	8.92 (0.10)	8.66 (0.39)	8.76 (0.49)	8.83 (0.12)	8.81 (0.20)
MnO	0.24 (0.04)	0.20 (0.04)	0.23 (0.04)	0.23 (0.03)	0.26 (0.04)
MgO	13.92 (0.20)	13.80 (0.27)	14.66 (0.86)	13.89 (0.08)	14.66 (0.42)
CaO	20.83 (0.14)	21.04 (0.54)	20.70 (0.23)	21.02 (0.14)	20.67 (0.28)
Na <sub>2</sub> O	0.63 (0.05)	0.63 (0.12)	0.53 (0.10)	0.59 (0.08)	0.56 (0.05)
K <sub>2</sub> O	0.01 (0.01)	0.01 (0.01)	0.01 (0.01)	0.00 (0.00)	0.01 (0.01)
Total	99.07 (0.31)	99.12 (0.46)	99.16 (0.41)	98.98 (0.28)	99.73 (0.58)
<b>Numbers of ions on the basis of six O atoms</b>					
Si	1.863 (0.003)	1.855 (0.016)	1.897 (0.039)	1.869 (0.003)	1.905 (0.020)
Al	0.226 (0.007)	0.244 (0.025)	0.167 (0.060)	0.216 (0.005)	0.163 (0.028)
Fe	0.281 (0.003)	0.273 (0.012)	0.275 (0.017)	0.278 (0.004)	0.275 (0.008)
Mn	0.008 (0.001)	0.006 (0.001)	0.007 (0.001)	0.007 (0.001)	0.008 (0.001)
Mg	0.782 (0.008)	0.774 (0.014)	0.821 (0.043)	0.781 (0.003)	0.815 (0.018)
Ca	0.841 (0.007)	0.848 (0.024)	0.833 (0.013)	0.849 (0.006)	0.826 (0.012)
Na	0.046 (0.003)	0.046 (0.009)	0.038 (0.007)	0.043 (0.006)	0.040 (0.004)
K	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)
Total	4.047 (0.002)	4.046 (0.005)	4.039 (0.011)	4.045 (0.004)	4.034 (0.009)
mol%					
Es****	41.1	40.9	42.6	40.9	42.5
Fs*****	14.8	14.4	14.3	14.6	14.3
Wo*****	44.2	44.8	43.2	44.5	43.1

\*英小文字は Figure 2-4 に対応.

\*\*SD: standard deviation.

ここでは各データを含む母集団の standard deviation (標準偏差) として, 以下の式により算出.

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

ここに,  $n$  = データ数

$x_i$  = 測定値

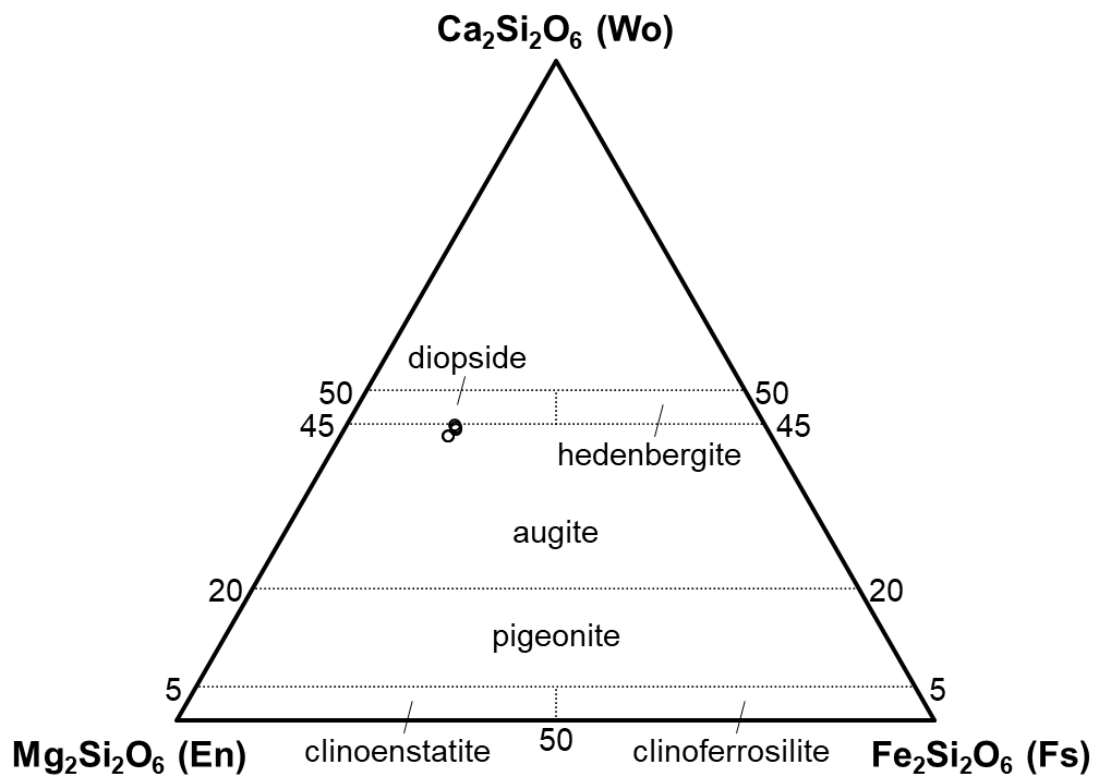
$\bar{x}$  = データ平均

\*\*\* Fe は 2 価として算出.

\*\*\*\*  $100 \times \text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Fe} + \text{Ca})$ .

\*\*\*\*\*  $100 \times \text{Fe} / (\text{Mg} + \text{Fe} + \text{Ca})$ .

\*\*\*\*\*  $100 \times \text{Ca} / (\text{Mg} + \text{Fe} + \text{Ca})$ .



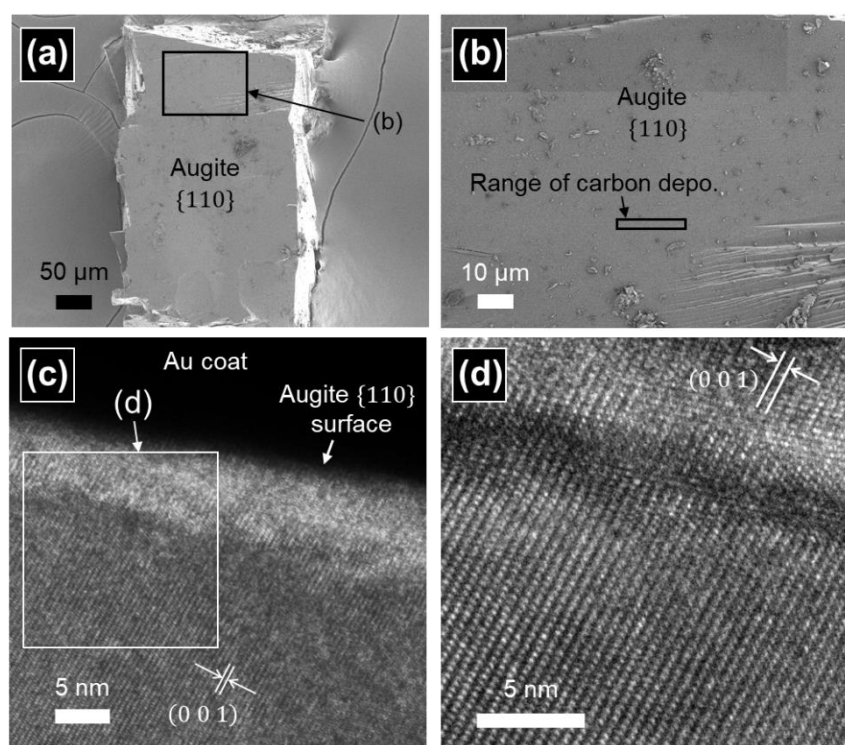
**Figure 2-7.** 頑火輝石 (Es) 鉄珪輝石 (Fs) 珪灰石 (Wo) を端成分とする三角ダイアグラム. 白抜き円は Table 2-4 における各 Sample ID の化学組成をプロットしたもの.

## 3. 2. TEM 観察

### 3. 2. 1. 反応実験前の試料表面

反応実験開始前の普通輝石の単結晶を Figure 2-8a および Figure 2-8b に示す. また, 普通輝石の{110}劈開面を FIB 加工して作成した薄膜の高分解能 TEM 写真を Figure 2-8c および Figure 2-8d に示す. Figure 2-8c の高分解能 TEM 写真の上部に移る黒色部分は, FIB 加工前に蒸着した金粒子に由来する. すなわち高分解能 TEM 写真における金の蒸着の下端が, Figure 2-8a および Figure 2-8b にみられる普通輝石の{110}劈開面の最表面である.

高分解能 TEM 写真 (Figs. 2-8c,d) には普通輝石の(0 0 1)面に起因する格子縞が顕著にみられ, この格子縞は{110}劈開最表面まで維持されている. したがって, 溶液との反応実験前では普通輝石の最表面まで結晶構造は保持されていた. このように, 粉碎後の鉱物の最表面まで結晶性が失われていないことから, 今回の反応に用いた普通輝石では, 最表面まで原子の秩序配列が維持されていると仮定し, 灰長石も同様であると仮定して実験を行った.



**Figure 2-8.** 反応実験前の普通輝石の試料表面. (a) FIB 装置で撮影した普通輝石粒子の二次電子像. (b) (a)の黒四角部の拡大写真. (c) (b)の黒四角部を FIB 加工して作製した薄膜試料の高分解能 TEM 写真. (d) (c)の白四角部の拡大写真.

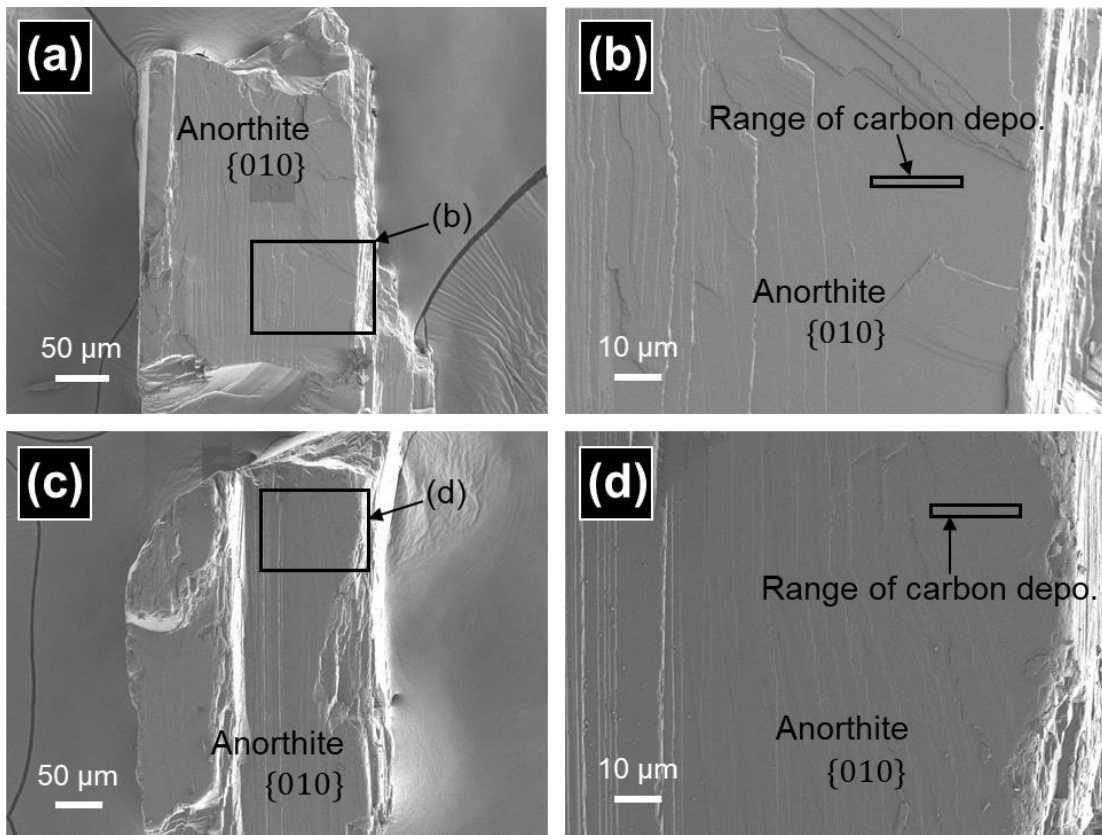
### 3.2.2. 灰長石の TEM 観察結果

Figure 2-9a および Figure 2-9c に、アトラノリン溶液中と超純水中に 60 日間静置した灰長石表面の二次電子像をそれぞれ示す。いずれの灰長石も、{010}劈開面が発達していた。これらの{010}劈開面に対して垂直な薄膜を FIB 装置によって切り出した (Figs. 2-9b,d)。

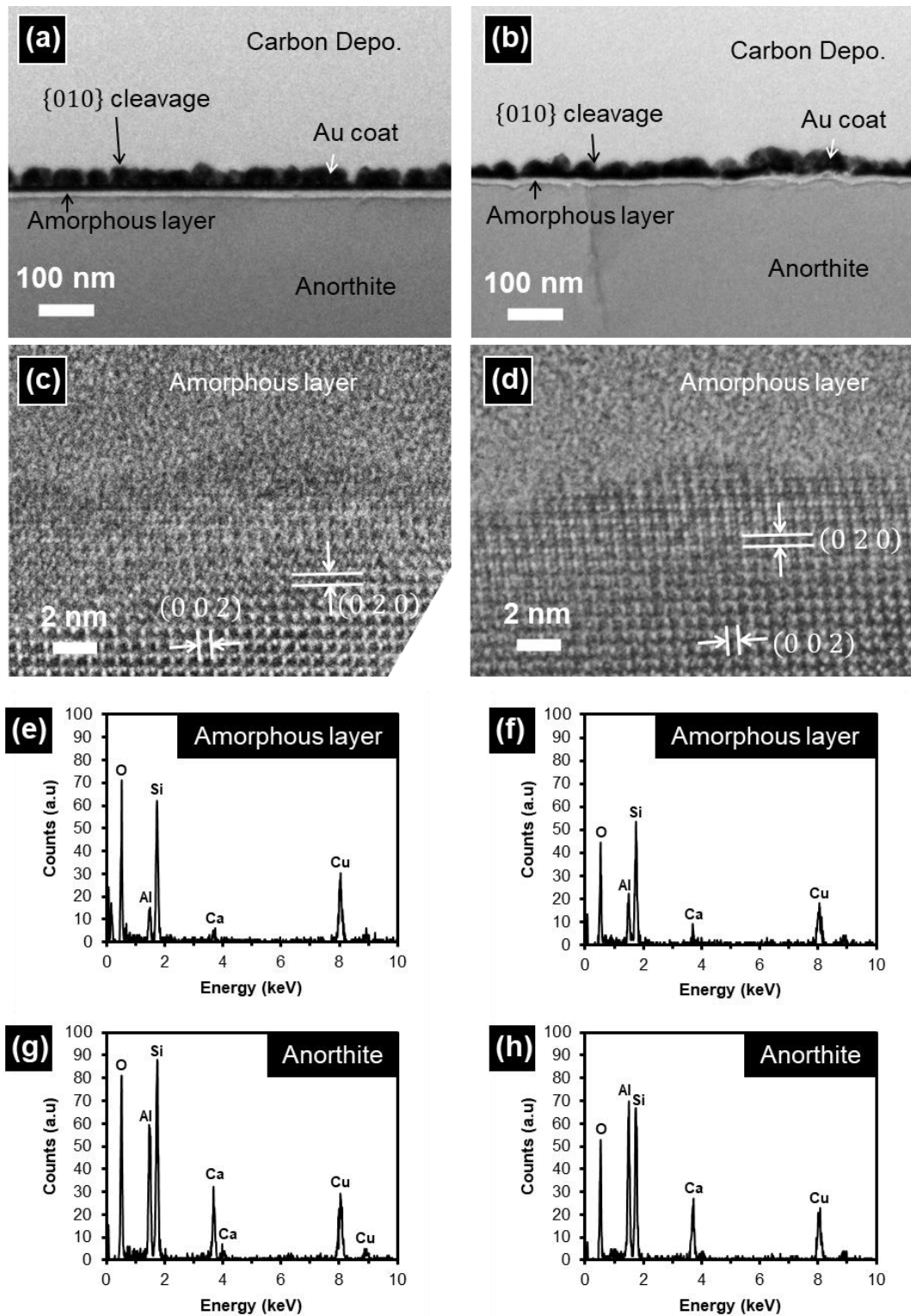
アトラノリン溶液と超純水中で 60 日間静置した灰長石の{010}劈開面の断面の TEM 写真を、それぞれ Figure 2-10a および Figure 2-10b に示す。Figure 2-10a および Figure 2-10b の上半分を占めるコントラストの明るい領域は FIB 加工の際に灰長石表面にデポジションしたカーボンに起因するものであり、その下にある厚さ約 40 nm のコントラストの暗い層は蒸着に用いた金粒子によるものである。この金粒子の層の下端が灰長石の{010}劈開面最表面であり、その表面から下に比較的コントラストの明るい層が確認された。この層の厚さについて、横方向に 200 nm の間隔で画像処理ソフトウェア Image J を用いて合計 16 点測定し、平均層厚から外れる上下 2 点を除外した 14 点の平均と標準偏差を求めた。その結果、アトラノリン溶液では  $14 \pm 3$  nm、超純水では  $8 \pm 1$  nm であった。この層の下には、コントラストの暗い領域が広がっていた。

このコントラストの明るい層とコントラストの暗い領域について高分解能 TEM で観察した結果が Figure 2-10c と Figure 2-10d である。アトラノリン溶液および超純水でコントラストの暗い領域では灰長石の(0 2 0)面および(0 0 2)面に由来する結晶格子が明瞭に確認された。一方、コントラストの明るい層ではそのような結晶格子はみられず、非晶質であることが分かった。また、灰長石の結晶格子は非晶質層との境界まで維持されていた。すなわち、非晶質層と灰長石の結晶層の境界は“atomically-sharp”であった。これら非晶質層および灰長石の結晶層の領域でそれぞれ EDX 分析を行った。アトラノリン溶液と超純水の両方の非晶質層からは、灰長石を構成する元素である O, Al, Si, Ca と Cu のピークが検出された (Figs. 2-10e,f)。Cu のピークは、FIB 装置で作製した薄膜を保持するための Cu 製のグリッドに起因するものと考えられる。一方、灰長石の結晶層からも非晶質層と同様の元素のピークが検出された (Figs. 2-10g,h)。しかし、非晶質層と結晶層の間で Al および Ca の Si に対する相対強度を比較すると、アトラノリン溶液と超純水ともに非晶質層で低い結果となった。





**Figure 2-9.** 60 日間の反応実験後の灰長石の表面. (a) アトラノリン溶液と反応させた灰長石粒子の二次電子像. (b) (a)の黒四角部の拡大写真. (c) 超純水と反応させた灰長石粒子の二次電子像. (d) (c)の黒四角部の拡大写真.



**Figure 2-10.** 60 日間の反応実験後の灰長石の透過型電子顕微鏡観察結果。アトラノリン溶液と反応させた灰長石の結果を(a), (c), (e)および(g), 超純水と反応させた灰長石の結果を(b), (d), (f)および(h)にそれぞれ示す。(a)-(b) 灰長石表面の TEM 写真。(c)-(d) 非晶質層と結晶層の境界の高分解能 TEM 写真。(e)-(h) EDX 分析結果。

### 3.2.3. 普通輝石の TEM 観察結果

Figure 2-11a および Figure 2-11c に、アトラノリン溶液中と超純水中に 60 日間静置した普通輝石表面の二次電子像をそれぞれ示す。それらの黒四角領域における拡大写真を Figure 2-11b および Figure 2-11d にそれぞれ示す。いずれの普通輝石にも劈開面と推測される平坦な面がみられたため、この平坦面に対して FIB 装置による加工を行った (Figs. 2-11b,d)。

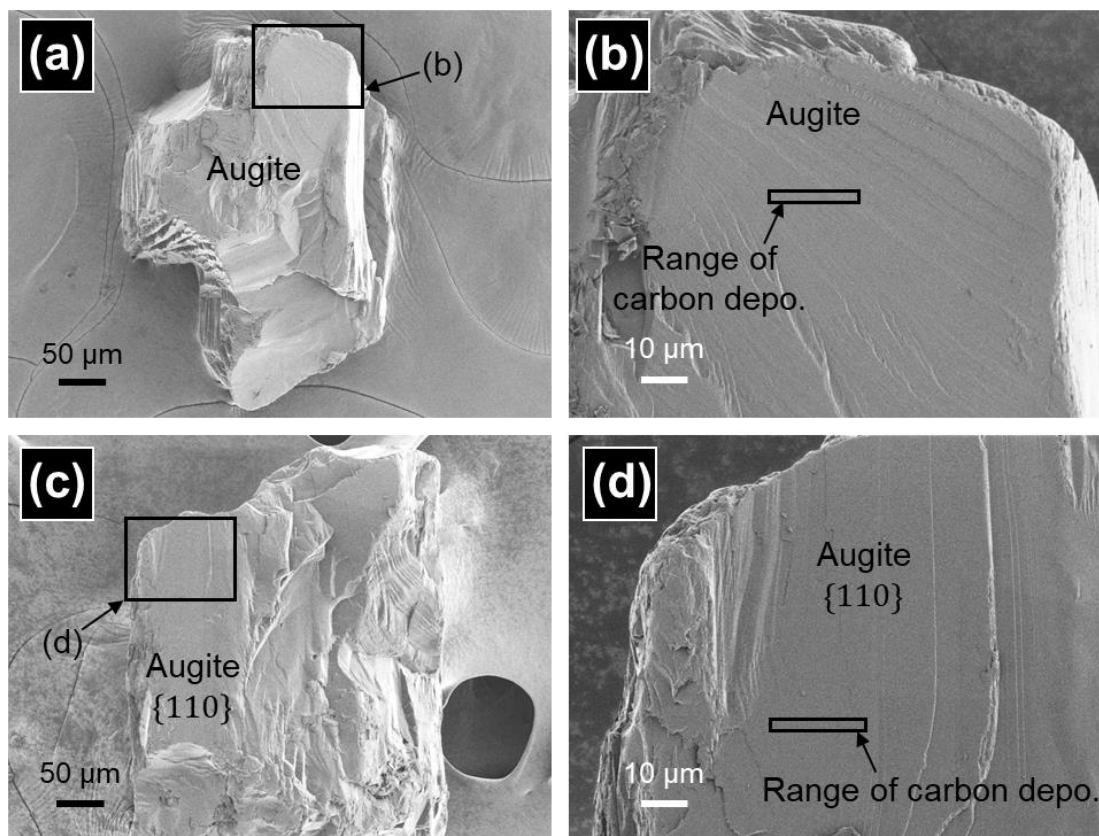
アトラノリン溶液中と超純水中に 60 日間静置した普通輝石の TEM 写真をそれぞれ Figure 2-12a および Figure 2-12b に示す。前述のようにデポジションしたカーボンと、蒸着した金粒子の層の下端が普通輝石の最表面である。アトラノリン溶液と超純水の両方で普通輝石の最表面は比較的明るいコントラストの層で覆われていた。この層の厚さについて、灰長石の時と同様に、200 nm の間隔で画像処理ソフトウェア Image J を用いて合計 16 点測定し、平均層厚から外れる上下 2 点を除外した 14 点の平均と標準偏差を求めた。その結果この層の厚さはアトラノリン溶液では  $12\pm 3$  nm, 超純水では  $10\pm 1$  nm であった。

この層の下にはコントラストの暗い領域が存在し、このコントラストの明るい層とコントラストの暗い領域について高分解能 TEM で観察したところ、コントラストの暗い領域では普通輝石の(110)面および(1 $\bar{1}$ 0)面に由来する結晶格子が明瞭に確認された (Figs. 2-12c,d)。これらのうち、超純水中に静置した普通輝石の方は(110)面が最表面と平行に配列しており、FIB 加工した領域が普通輝石の{110}劈開面であることを裏付ける結果となった (Fig. 2-12d)。一方、アトラノリン溶液中に静置した普通輝石については、(110)面は普通輝石の最表面に対して平行でなく、高分解能 TEM 像を高速フーリエ変換 (FFT) して得た FFT パターンを解析しても最表面に平行な結晶格子面のミラー指数を特定することはできなかった (Fig. 2-12c)。普通輝石には不平坦な断口や貝殻状断口がしばしばみられることが良く知られていることから (Anthony et al., 1995)、今回の FIB 装置で切り出した面は断口面であった可能性が考えられる。

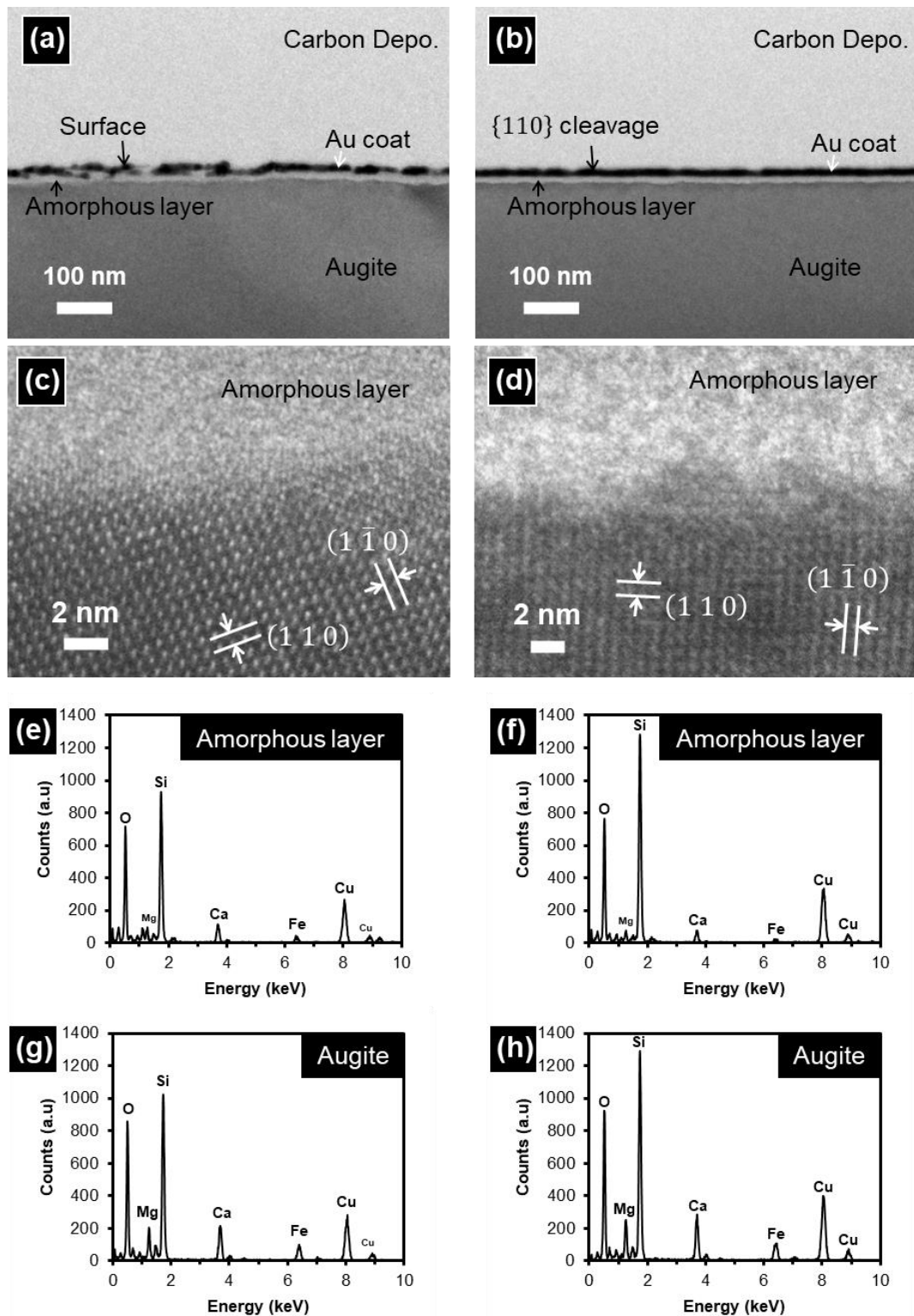
アトラノリン溶液と超純水の両方の普通輝石の最表面にみられるコントラストの明るい層には結晶格子が確認できなかったことから、非晶質であることが分かった。そして、普通輝石の結晶格子は非晶質層との境界まで維持されており、境界線は“atomically-sharp”であった。

EDX 分析の結果、非晶質層は普通輝石を構成している元素である O, Mg, Si, Ca, Fe および Cu 製のグリッドに起因する Cu のピークが検出された (Figs. 2-12e,f)。一方、普通輝石の結晶層からは非晶質層

と同じ元素のピークが検出されたが、Mg, Ca, FeについてはSiに対する相対強度が低い結果となった (Figs. 2-12g,h).



**Figure 2-11.** 60 日間の反応実験後の普通輝石の表面. (a) アトラノリン溶液中に 60 日間静置した普通輝石の二次電子像. (b) (a)の黒四角部の拡大写真. (c) 超純水中に 60 日間静置した普通輝石の二次電子像. (d) (c)の黒四角部の拡大写真.



**Figure 2-12.** 60 日間の反応実験後の普通輝石の透過型電子顕微鏡観察結果。アトラノリン溶液中に静置した普通輝石の結果を(a), (c), (e)および(g), 超純水中に静置した普通輝石の結果を(b), (d), (f)および(h)にそれぞれ示す。(a)-(b) 普通輝石表面の TEM 写真。(c)-(d) 非晶質層と結晶層の境界の高分解能 TEM 写真。(e)-(f) 非晶質層の EDX 分析結果。(g)-(h) 結晶層の EDX 分析結果。

### 3. 3. ICP-OES 分析結果

#### 3. 3. 1. 反応実験前の溶液の濃度

バックグラウンドとなる溶液の元素濃度を求めるため、反応実験に用いる前のアトラノリン溶液と超純水中の Si, Al, Ca, Mg, Fe の濃度を ICP-OES を用いて分析した結果を Table 2-5 に示す。アトラノリン溶液および超純水の Si の濃度はそれぞれ 1.42  $\mu\text{mol/L}$  (0.04 mg/L) および 1.78  $\mu\text{mol/L}$  (0.05 mg/L) であったが、その他の元素の濃度はそれぞれ検出限界 (Al=0.37  $\mu\text{mol/L}$ , Ca=1.25  $\mu\text{mol/L}$ , Mg=2.06  $\mu\text{mol/L}$ , Fe=0.18  $\mu\text{mol/L}$ ) 以下であった。

以上の結果を基に、ケイ酸塩鉱物との反応実験後のそれぞれの溶液の元素濃度は、Al, Ca, Mg および Fe に関して ICP-OES で得られた値をそのまま用い、Si に関してはアトラノリン溶液では 1.42  $\mu\text{mol/L}$  (0.04 mg/L)、超純水では 1.78  $\mu\text{mol/L}$  (0.05 mg/L) を差し引いた値を用いた (Tables 2-6, 2-7)。

**Table 2-5.** ICP-OES による反応実験前のアトラノリン溶液と超純水の pH および元素濃度分析結果

Sample ID	Days	Solution	pH	average pH	SD*	Si		average μmol/L	SD*	Al		Ca		Mg		Fe	
						mg/L	μmol/L			mg/L	μmol/L	mg/L	μmol/L	mg/L	μmol/L	mg/L	μmol/L
AT-0-ROKA_1	0	Atranorin 6.7 μM	5.66			0.04	1.42			<0.01	<0.37	<0.05	<1.25	<0.05	<2.06	<0.01	<0.18
AT-0-ROKA_2	0	Atranorin 6.7 μM	5.59	5.62	0.04	0.04	1.42	1.54	0.21	<0.01	<0.37	<0.05	<1.25	<0.05	<2.06	<0.01	<0.18
AT-0-ROKA_3	0	Atranorin 6.7 μM	5.61			0.05	1.78			<0.01	<0.37	<0.05	<1.25	<0.05	<2.06	<0.01	<0.18
NA-0-ROKA_1	0	Ultrapure water	5.66			0.05	1.78			<0.01	<0.37	<0.05	<1.25	<0.05	<2.06	<0.01	<0.18
NA-0-ROKA_2	0	Ultrapure water	5.61	5.63	0.03	0.05	1.78	1.78	0.00	<0.01	<0.37	<0.05	<1.25	<0.05	<2.06	<0.01	<0.18
NA-0-ROKA_3	0	Ultrapure water	5.61			0.05	1.78			<0.01	<0.37	<0.05	<1.25	<0.05	<2.06	<0.01	<0.18

\* SD: standard deviation.

ここでは各データを含む母集団の standard deviation (標準偏差) として、以下の式により算出.

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

ここに、 $n$  = データ数

$x_i$  = 測定値

$\bar{x}$  = データ平均

### 3.3.2. 灰長石の反応実験後の溶液濃度

灰長石とアトラノリン溶液および超純水との 7, 14, 30, 45 および 60 日間の反応実験後の pH と Si, Al, Ca の濃度を Table 2-6 に示す。また, Si および Ca の濃度と pH の経時変化を Figure 2-13 に示した。なお, Figure 2-13 の作図にあたって, Ca において検出限界以下 ( $<1.25 \mu\text{mol/L}$ ) となっている箇所についてはプロットしていない。また, Al の濃度も超純水の 14 日目の 1 試料で  $0.37 \mu\text{mol/L}$  ( $0.01 \text{ mg/L}$ ) を示した以外は, すべての試料で検出限界以下 ( $<0.37 \mu\text{mol/L}$ ) であったため, プロットしていない。

溶液の pH は, アトラノリン溶液および超純水で反応 7 日目にそれぞれが平均 6.17, 6.15 と 0 日目から上昇し, それ以降両溶液ともに 6.20 前後を推移した (Table 2-6, Fig. 2-13a)。

Si 濃度は, アトラノリン溶液および超純水ともに時間経過に伴い上昇する傾向がみられた (Table 2-6, Fig. 2-13b)。また, 両溶液ともに Si 濃度の増加率は 0 日目から 7 日目の間で最も高く, 14 日目以降はほぼ一定であった。さらに, すべての反応日数において, Si の濃度はアトラノリン溶液のほうが超純水のそれよりも常に低い値を示した。

Ca の濃度はアトラノリン溶液では 0 日目から 7 日目の間で増加率が最も高く, 7 日目から 30 日目までは緩やかに上昇し続けたが, 30 日目から 45 日目の間にわずかに減少し, その後上昇した (Table 2-6, Fig. 2-13c)。一方, 超純水における Ca の濃度は 14 日目まで検出限界以下 ( $<1.25 \mu\text{mol/L}$ ) であったが, 30 日目に上昇し, それ以降徐々に減少する傾向を示した。



**Table 2-6.** ICP-OES による灰長石との反応実験後のアトラノリン溶液と超純水の pH および元素濃度分析結果

Sample ID	Days	Solution	pH	average pH	SD*	Si				Al				Ca			
						mg/L	μmol/L	average μmol/L	SD*	mg/L	μmol/L	average μmol/L	SD*	mg/L	μmol/L	average μmol/L	SD*
AT-ANO-7_1	7	Atranorin 6.7 μM	6.18			0.18	6.41			<0.01	<0.37			0.08	2.00		
AT-ANO-7_2	7	Atranorin 6.7 μM	6.20	6.17	0.04	0.19	6.77	6.65	0.21	<0.01	<0.37	—	—	0.08	2.00	1.91	0.14
AT-ANO-7_3	7	Atranorin 6.7 μM	6.12			0.19	6.77			<0.01	<0.37			0.07	1.75		
NA-ANO-7_1	7	Ultrapure water	6.20			0.22	7.83			<0.01	<0.37			<0.05	<1.25		
NA-ANO-7_2	7	Ultrapure water	6.08	6.15	0.06	0.21	7.48	7.60	0.21	<0.01	<0.37	—	—	<0.05	<1.25	—	—
NA-ANO-7_3	7	Ultrapure water	6.17			0.21	7.48			<0.01	<0.37			<0.05	<1.25		
AT-ANO-14_1	14	Atranorin 6.7 μM	6.38			0.23	8.19			<0.01	<0.37			0.10	2.50		
AT-ANO-14_2	14	Atranorin 6.7 μM	6.28	6.35	0.06	0.22	7.83	8.07	0.21	<0.01	<0.37	—	—	0.09	2.25	2.25	0.25
AT-ANO-14_3	14	Atranorin 6.7 μM	6.38			0.23	8.19			<0.01	<0.37			0.08	2.00		
NA-ANO-14_1	14	Ultrapure water	6.24			0.25	8.90			<0.01	<0.37			<0.05	<1.25		
NA-ANO-14_2	14	Ultrapure water	6.28	6.24	0.04	0.26	9.26	9.26	0.36	<0.01	<0.37	0.37**	—	<0.05	<1.25	—	—
NA-ANO-14_3	14	Ultrapure water	6.21			0.27	9.61			0.01	0.37			<0.05	<1.25		
AT-ANO-30_1	30	Atranorin 6.7 μM	6.22			0.25	8.90			<0.01	<0.37			0.12	2.99		
AT-ANO-30_2	30	Atranorin 6.7 μM	6.22	6.21	0.02	0.25	8.90	8.90	0.00	<0.01	<0.37	—	—	0.10	2.50	2.66	0.29
AT-ANO-30_3	30	Atranorin 6.7 μM	6.18			0.25	8.90			<0.01	<0.37			0.10	2.50		
NA-ANO-30_1	30	Ultrapure water	6.22			0.28	9.97			<0.01	<0.37			0.07	1.75		
NA-ANO-30_2	30	Ultrapure water	6.26	6.33	0.16	0.27	9.61	9.73	0.21	<0.01	<0.37	—	—	0.08	2.00	1.83	0.14
NA-ANO-30_3	30	Ultrapure water	6.52			0.27	9.61			<0.01	<0.37			0.07	1.75		

Table 2-6. (continued)

Sample ID	Days	Solution	pH	average pH	SD*	Si				Al				Ca			
						mg/L	μmol/L	average μmol/L	SD*	mg/L	μmol/L	average μmol/L	SD*	mg/L	μmol/L	average μmol/L	SD*
AT-ANO-45_1	45	Atranorin 6.7 μM	6.13			0.27	9.61			<0.01	<0.37			0.09	2.25		
AT-ANO-45_2	45	Atranorin 6.7 μM	6.16	6.16	0.03	0.26	9.26	9.38	0.21	<0.01	<0.37	—	—	0.10	2.50	2.33	0.14
AT-ANO-45_3	45	Atranorin 6.7 μM	6.19			0.26	9.26			<0.01	<0.37			0.09	2.25		
NA-ANO-45_1	45	Ultrapure water	6.17			0.29	10.33			<0.01	<0.37			0.07	1.75		
NA-ANO-45_2	45	Ultrapure water	6.19	6.20	0.03	0.28	9.97	10.21	0.21	<0.01	<0.37	—	—	0.07	1.75	1.75**	0.00**
NA-ANO-45_3	45	Ultrapure water	6.23			0.29	10.33			<0.01	<0.37			<0.05	<1.25		
AT-ANO-60_1	60	Atranorin 6.7 μM	6.26			0.27	9.61			<0.01	<0.37			0.12	2.99		
AT-ANO-60_2	60	Atranorin 6.7 μM	6.18	6.23	0.04	0.28	9.97	9.73	0.21	<0.01	<0.37	—	—	0.11	2.74	2.74	0.25
AT-ANO-60_3	60	Atranorin 6.7 μM	6.24			0.27	9.61			<0.01	<0.37			0.10	2.50		
NA-ANO-60_1	60	Ultrapure water	6.21			0.31	11.04			<0.01	<0.37			0.07	1.75		
NA-ANO-60_2	60	Ultrapure water	6.21	6.21	0.01	0.32	11.39	11.04	0.36	<0.01	<0.37	—	—	0.06	1.50	1.62**	0.18**
NA-ANO-60_3	60	Ultrapure water	6.22			0.30	10.68			<0.01	<0.37			<0.05	<1.25		

\* SD: standard deviation.

ここでは各データを含む母集団の standard deviation (標準偏差) として、以下の式により算出.

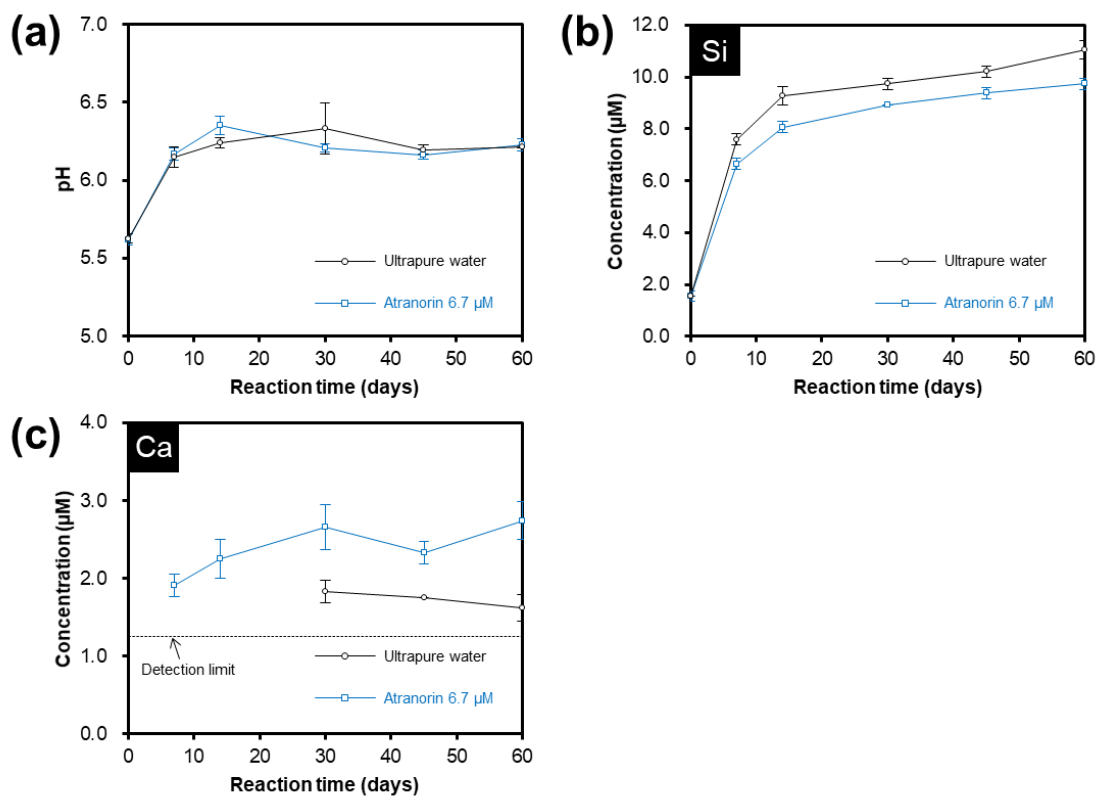
$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

ここに、 $n$  = データ数

$x_i$  = 測定値

$\bar{x}$  = データ平均

\*\* 検出限界以下のデータを除いた値を用いて算出.



**Figure 2-13.** 灰長石をアトラノリン溶液と超純水に静置したときの溶液の濃度変化. (a) pH, (b) Si モル濃度, (c) Ca モル濃度.

### 3.3.3. 普通輝石の反応実験後の溶液濃度

普通輝石粒子とアトラノリン溶液および超純水との 7, 14, 30, 45 および 60 日間反応実験後の pH と Si, Al, Ca, Mg, Fe 濃度を Table 2-7 に示す。また, Si, Ca, Mg および Fe の濃度と pH の経時変化を Figure 2-14 に示した。ここで, Al の濃度はいくつかの溶液で  $0.37 \mu\text{mol/L}$  ( $0.01 \text{ mg/L}$ ) であった以外は, すべて検出限界以下 ( $< 0.37 \mu\text{mol/L}$ ) であったため図示しない。

pH は, 実験開始から 7 日目の間にアトラノリン溶液では 6.51 に, 超純水では 6.48 にそれぞれ上昇し, 30 日目にかけては 6.72 と 6.71 に微増し, 60 日目にかけて両液体ともに 6.58 で安定した (Table 2-7, Fig. 2-14a)。

Si 濃度は, アトラノリン溶液および超純水ともに時間の経過に伴い上昇する傾向がみられ, その増加率は 0 日目から 7 日目の間で最も高く, その後も増加率は減少しながらも, Si 濃度は 60 日目まで増加を続けた (Table 2-7, Fig. 2-14b)。また, すべての反応日数において, Si 濃度はアトラノリン溶液の方が超純水よりも常に低い値を示した。

Ca および Mg の濃度については, アトラノリン溶液および超純水ともに 0 日目から 7 日目の間で増加率が最も高く, その後 30 日目まで濃度が増加したが, 45 日目にわずかに減少し, それ以降濃度はほぼ一定となった (Table 2-7, Figs. 2-14c,d)。しかし, 実験開始から 30 日目の間では Ca および Mg の濃度はアトラノリン溶液の方が超純水よりも常に高い値を示し, Si の濃度変化とは対照的な結果となった。一方, 45 日目および 60 日目では, 標準偏差を考慮に入れても, 両溶液の Ca および Mg 濃度はほぼ同じ値を示した。

Fe の濃度変化は, アトラノリン溶液および超純水で検出限界以下であることが多かったため, 特徴を見出すことはできなかった (Table 2-7, Fig. 2-14e)。

**Table 2-7. ICP-OES による普通輝石との反応実験後のアトラノリン溶液と超純水の pH および元素濃度分析結果**

Sample ID	Days	Solution	pH	average pH	SD <sup>†</sup>	Si				Al				Ca				Mg				Fe			
						mg/L	μmol/L	average μmol/L	SD <sup>†</sup>	mg/L	μmol/L	average μmol/L	SD <sup>†</sup>	mg/L	μmol/L	average μmol/L	SD <sup>†</sup>	mg/L	μmol/L	average μmol/L	SD <sup>†</sup>	mg/L	μmol/L	average μmol/L	SD <sup>†</sup>
AT-AUG-7_1	7	Atranorin 6.7 μM	6.55			0.34	12.11			<0.01	<0.37			0.22	5.49			0.14	5.76			0.01	0.18		
AT-AUG-7_2	7	Atranorin 6.7 μM	6.46	6.51	0.05	0.33	11.75	11.51	0.74	<0.01	<0.37	—	—	0.22	5.49	5.49	0.00	0.13	5.35	5.49	0.24	0.01	0.18	0.18	0.00
AT-AUG-7_3	7	Atranorin 6.7 μM	6.53			0.30	10.68			<0.01	<0.37			0.22	5.49			0.13	5.35			0.01	0.18		
NA-AUG-7_1	7	Ultrapure water	6.51			0.40	14.24			0.01	0.37			0.15	3.74			0.10	4.11			0.02	0.36		
NA-AUG-7_2	7	Ultrapure water	6.52	6.48	0.06	0.36	12.82	13.65	0.74	<0.01	<0.37	0.37**	0.00**	0.19	4.74	3.99	0.66	0.12	4.94	4.11	0.82	<0.01	<0.18	0.27**	0.13**
NA-AUG-7_3	7	Ultrapure water	6.40			0.39	13.89			0.01	0.37			0.14	3.49			0.08	3.29			0.01	0.18		
AT-AUG-14_1	14	Atranorin 6.7 μM	6.46			0.44	15.67			<0.01	<0.37			0.25	6.24			0.15	6.17			0.01	0.18		
AT-AUG-14_2	14	Atranorin 6.7 μM	6.56	6.55	0.09	0.46	16.38	16.02	0.36	<0.01	<0.37	—	—	0.24	5.99	6.15	0.14	0.14	5.76	6.03	0.24	0.01	0.18	0.18	0.00
AT-AUG-14_3	14	Atranorin 6.7 μM	6.63			0.45	16.02			<0.01	<0.37			0.25	6.24			0.15	6.17			0.01	0.18		
NA-AUG-14_1	14	Ultrapure water	6.62			0.48	17.09			<0.01	<0.37			0.17	4.24			0.10	4.11			0.01	0.18		
NA-AUG-14_2	14	Ultrapure water	6.50	6.56	0.06	0.48	17.09	17.21	0.21	<0.01	<0.37	—	—	0.21	5.24	4.82	0.52	0.13	5.35	4.80	0.63	<0.01	<0.18	0.18**	0.00**
NA-AUG-14_3	14	Ultrapure water	6.56			0.49	17.45			<0.01	<0.37			0.20	4.99			0.12	4.94			0.01	0.18		
AT-AUG-30_1	30	Atranorin 6.7 μM	6.71			0.61	21.72			<0.01	<0.37			0.29	7.24			0.18	7.41			0.01	0.18		
AT-AUG-30_2	30	Atranorin 6.7 μM	6.72	6.72	0.02	0.65	23.14	22.79	0.94	<0.01	<0.37	—	—	0.25	6.24	6.99	0.66	0.15	6.17	6.99	0.71	0.02	0.36	0.30	0.10
AT-AUG-30_3	30	Atranorin 6.7 μM	6.75			0.66	23.50			<0.01	<0.37			0.30	7.49			0.18	7.41			0.02	0.36		
NA-AUG-30_1	30	Ultrapure water	6.76			0.66	23.50			<0.01	<0.37			0.23	5.74			0.15	6.17			0.01	0.18		
NA-AUG-30_2	30	Ultrapure water	6.69	6.71	0.04	0.69	24.57	24.21	0.62	<0.01	<0.37	—	—	0.24	5.99	6.15	0.52	0.15	6.17	6.31	0.24	0.01	0.18	0.18**	0.00**
NA-AUG-30_3	30	Ultrapure water	6.68			0.69	24.57			<0.01	<0.37			0.27	6.74			0.16	6.58			<0.01	<0.18		

Table 2-7. (continued)

Sample ID	Days	Solution	pH	average pH	SD*	Si				Al				Ca				Mg				Fe			
						mg/L	μmol/L	average μmol/L	SD*	mg/L	μmol/L	average μmol/L	SD*	mg/L	μmol/L	average μmol/L	SD*	mg/L	μmol/L	average μmol/L	SD*	mg/L	μmol/L	average μmol/L	SD*
AT-AUG-45_1	45	Atranorin 6.7 μM	6.58			0.70	24.92			<0.01	<0.37			0.18	4.49			0.12	4.94			0.01	0.18		
AT-AUG-45_2	45	Atranorin 6.7 μM	6.56	6.59	0.03	0.75	26.70	25.75	0.90	<0.01	<0.37	—	—	0.29	7.24	5.91	1.37	0.18	7.41	6.17	1.23	0.02	0.36	0.24	0.10
AT-AUG-45_3	45	Atranorin 6.7 μM	6.62			0.72	25.64			<0.01	<0.37			0.24	5.99			0.15	6.17			0.01	0.18		
NA-AUG-45_1	45	Ultrapure water	6.56			0.72	25.64			<0.01	<0.37			0.21	5.24			0.13	5.35			0.01	0.18		
NA-AUG-45_2	45	Ultrapure water	6.59	6.56	0.02	0.79	28.13	26.82	1.25	0.01	0.37	0.37**	—	0.27	6.74	5.99	0.75	0.17	6.99	6.17	0.82	0.02	0.36	0.24	0.10
NA-AUG-45_3	45	Ultrapure water	6.55			0.75	26.70			<0.01	<0.37			0.24	5.99			0.15	6.17			0.01	0.18		
AT-AUG-60_1	60	Atranorin 6.7 μM	6.62			0.74	26.35			<0.01	<0.37			0.28	6.99			0.18	7.41			0.01	0.18		
AT-AUG-60_2	60	Atranorin 6.7 μM	6.54	6.58	0.04	0.72	25.64	27.06	1.88	<0.01	<0.37	—	—	0.20	4.99	6.15	1.04	0.13	5.35	6.58	1.09	0.01	0.18	0.18	0.00
AT-AUG-60_3	60	Atranorin 6.7 μM	6.58			0.82	29.20			<0.01	<0.37			0.26	6.49			0.17	6.99			0.01	0.18		
NA-AUG-60_1	60	Ultrapure water	6.57			0.81	28.84			0.01	0.37			0.21	5.24			0.13	5.35			0.02	0.36		
NA-AUG-60_2	60	Ultrapure water	6.57	6.58	0.03	0.85	30.26	30.03	1.09	<0.01	<0.37	0.37**	—	0.26	6.49	5.99	0.66	0.16	6.58	6.17	0.71	0.01	0.18	0.24	0.10
NA-AUG-60_3	60	Ultrapure water	6.61			0.87	30.98			<0.01	<0.37			0.25	6.24			0.16	6.58			0.01	0.18		

\* SD: standard deviation.

ここでは各データを含む母集団の standard deviation (標準偏差) として、以下の式により算出.

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

ここに、 $n$  = データ数

$x_i$  = 測定値

$\bar{x}$  = データ平均

\*\* 検出限界以下のデータを除いた値を用いて算出.

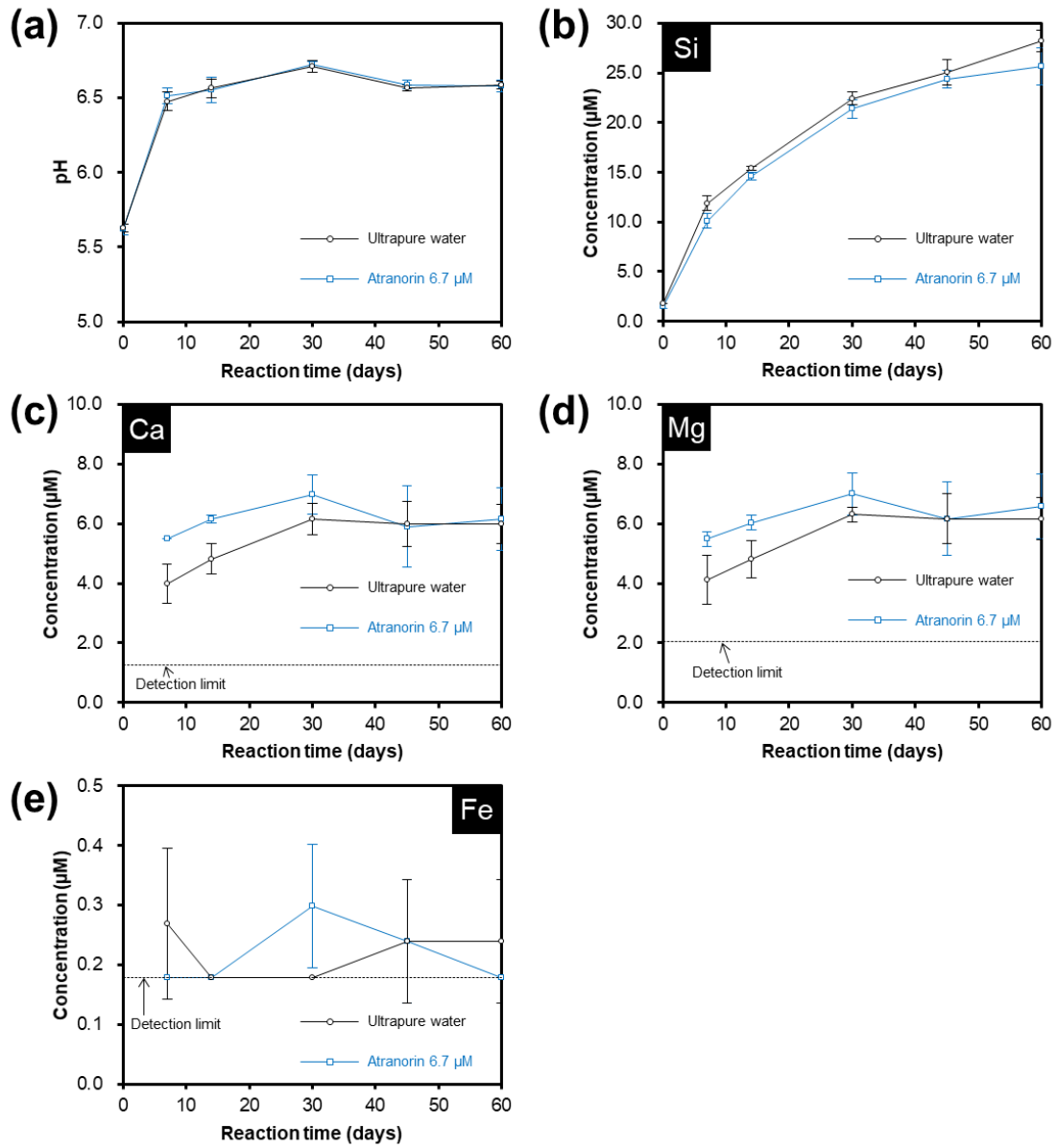


Figure 2-14. 普通輝石をアトラノリン溶液と超純水に静置したときの濃度変化. (a) pH, (b) Si モル濃度, (c) Ca モル濃度, (d) Mg モル濃度, (e) Fe モル濃度.

## 4. 考察

### 4.1. ケイ酸塩鉱物の溶解メカニズム

#### 4.1.1. 0-7 日目

ICP-OES による分析の結果、0-7 日目にかけて、いずれの鉱物も Ca および Mg についてアトラノリン溶液の方が超純水よりも濃度が高く (Figs. 2-13c, 2-14c,d), Si については反対の傾向を示した (Fig. 2-13b, 2-14b). しかし、アトラノリン溶液の Si 濃度と超純水の Si 濃度の差は小さいことから、以下の議論ではアトラノリン溶液および超純水の Si の濃度にほとんど差は無いものとして議論を進める。

反応前のアトラノリン溶液および超純水に共通して含まれる主な分子およびイオンは、水分子 ( $\text{H}_2\text{O}$ )、水素イオン、炭酸 ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ )、炭酸水素イオン ( $\text{HCO}_3^-$ ) である。超純水においても、Si, Ca および Mg の濃度上昇が認められたことから、水素イオンによるケイ酸塩鉱物の溶解反応が起きていることが考えられ、アトラノリン溶液でも同様の反応が生じていると考えられる。したがって、0-7 日目にかけてのアトラノリン溶液の Ca および Mg 濃度の上昇は、鉱物とアトラノリンの反応に起因していると推察される。

アトラノリンは、その分子構造中にカルボキシル基 (-COOH 基) やヒドロキシル基 (-OH 基)、アルデヒド基 (-CHO 基) などの電子ドナーとなる官能基を有しており (Fig. 2-1)、地衣成分の分子構造中に含まれるこれらの官能基が鉱物の溶解に関与することが示唆されている (Iskandar and Syers, 1972; Ascaso and Galvan, 1976)。有機化合物の分子構造中にこれらの官能基が複数含まれる場合、金属元素に対してキレート錯体を形成することができ (Rendleman, 1978; Kummert and Stumm, 1980; Stumm, 1997; Evanko and Dzombak, 1999; Becker et al., 2005; Golubev and Pokrovsky, 2006)、アトラノリンと同じくベンゼン環のオルト位 (隣接する位置) に -OH 基と -CO-基をもつサリチルアルデヒドの構造を含む有機化合物は、-OH 基の酸素原子と -CO-基の酸素原子が Cu, Co, Fe といった金属元素に対して錯体を形成することが知られている (Lalia-Kantouri et al., 2009, 2012, 2013; Zianna et al., 2015)。また、このような錯体形成反応によって鉱物中の金属原子が引き抜かれることで、有機化合物による鉱物の溶解反応が生じると考えられている (Stumm, 1997)。以上のことから、アトラノリン溶液では水素イオンによる溶解反応に加えて



アトラノリンによる錯体形成反応の効果が加わることで、ケイ酸塩鉱物の溶解反応が加速されていると思われる。

アトラノリン溶液および超純水のいずれにおいても、灰長石と普通輝石では水素イオンによる溶解反応によって、Ca や Mg が 2 つの水素イオンと置換することで溶脱する (Oelkers and Schott, 1995; Oelkers, 2001)。アトラノリン溶液では、これにアトラノリンによる錯体形成反応が加わる。Figure 2-15 に示すように、灰長石や普通輝石では、(Si,Al)O<sub>4</sub> フレームワーク構造の隙間に占有された Ca や SiO<sub>4</sub> 鎖状構造の隙間に占有された Ca や Mg が、アトラノリンによって引き抜かれて溶脱し、空隙となった原子席を 2 個の水素イオンが置換している。そして、水素イオンやアトラノリンによる Ca, Mg の溶脱によって、灰長石や普通輝石を構成する (Si,Al)-O-Ca-O-(Si,Al) ユニットや Si-O-(Ca,Mg)-O-Si は、(Si,Al)-O-H や Si-O-H となり結合が切断され結晶性が失われ、やがて Si(OH)<sub>4</sub><sup>0</sup> もしくは Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> となって結晶構造から遊離する。このような過程で水素イオンが消費されたことで、灰長石および普通輝石ともに、7 日目の pH が上昇したと考えられる (Figs. 2-13a, 2-14a)。

7 日目における超純水に対するアトラノリン溶液中の Ca および Mg のモル濃度の差分が、アトラノリンによる錯体形成反応による影響分と考えられる。各溶液の 7 日目の各元素のモル濃度について、灰長石の場合、超純水の Ca 濃度が検出限界以下であるため仮に検出限界である 1.25 μmol/L と仮定すると、アトラノリン溶液による Ca の溶脱の効果は 1.91-1.25=0.66 μmol/L である。また、普通輝石の場合、アトラノリン溶液による Ca の溶脱の効果は 5.49-3.99=1.50 μmol/L であり、Mg については 5.49-4.11=1.38 μmol/L である。今回用いたアトラノリン溶液の濃度は、アトラノリンが完全に溶解したと仮定すると 6.7 μmol/L である。したがって、仮にアトラノリン 1 分子が M サイトの原子 1 つをキレート化する能力を持つとすると、灰長石では全アトラノリンの約 1/10、普通輝石では約 1/4 から 1/5 が錯体形成反応による鉱物溶解に寄与したことになる。

鉱物表面から遊離した Si(OH)<sub>4</sub><sup>0</sup> および Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> は、灰長石では非晶質 Si-Al 酸化物、普通輝石では非晶質シリカに対して直ちに飽和状態となる。そして、非晶質シリカの粒成長が Si-OH の重合によって生じるように (Iler, 1979)、(Si,Al)-OH 同士が重合して (Si,Al)-O-(Si,Al) ユニットが形成され、灰長石表面の非晶質層は (Si,Al)O<sub>4</sub> 四面体、普通輝石表面の非晶質層は SiO<sub>4</sub> 四面体からなる非晶質層が形成される (Figs. 2-10, 2-12)。

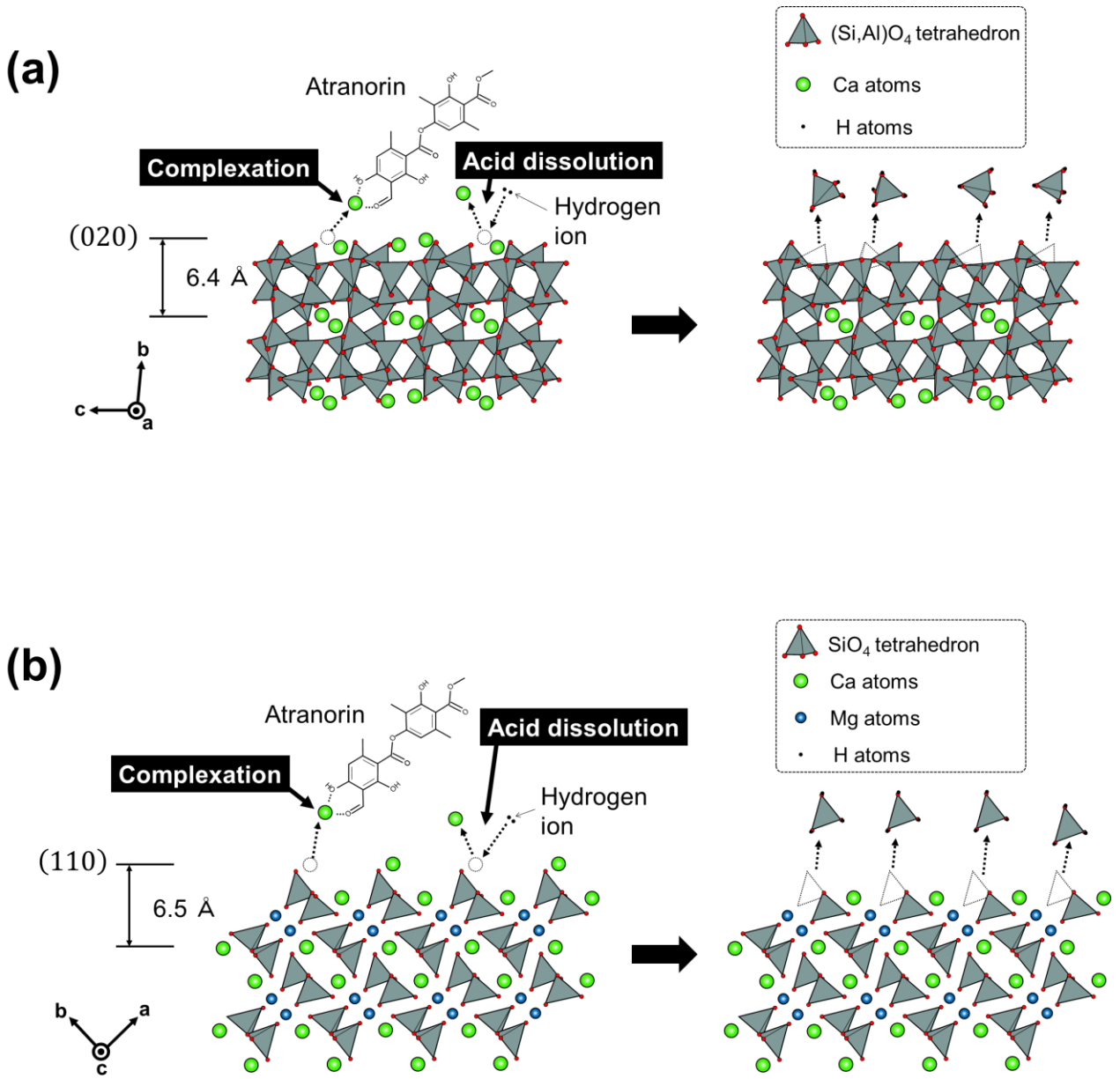


Figure 2-15. アトラノリン溶液中における反応 0-7 日目の鉱物の溶解メカニズム. (a)灰長石, (b)普通輝石.

#### 4.1.2. 7-60 日目

60 日間反応させた灰長石と普通輝石の表面には、反応溶液の種類にかかわらず非晶質層が形成されていることが確認された (Figs. 2-10, 2-12). TEM 像は、試料を透過した電子線を結像させて得られた画像であるため、非晶質表面の形状を判別することは難しい。しかし、これまでの研究から、カンラン石や珪灰石では溶解反応に伴って、その表面に非晶質シリカ粒子からなるブドウ状集合体が形成されることが知られており、その表面には様々な大きさの空孔が存在していることが明らかになっている (King et al., 2011; Hellmann et al., 2012). したがって、本研究で観察された灰長石や普通輝石表面の非晶質層も、同様の非晶質シリカの集合体である可能性が高い。

さらに、灰長石と普通輝石の非晶質層と結晶面の境界は *atomically-sharp* であった (Figs. 2-10c,d, 2-12c,d). このような *atomically-sharp* な境界をもつ非晶質層は界面溶解-再沈殿連動モデル (*interface coupled dissolution-precipitation model*) (Fig. 1-24a) で形成され (Hellmann et al., 2003, 2012, 2015; Ruiz-Agudo et al., 2014), このモデルによる溶解反応は非晶質層と鉱物の境界面が反応面とされている (Hellmann et al., 2012). つまり、灰長石や普通輝石の表面を非晶質層が覆った場合は、非晶質層を浸透できる分子およびイオンのみが溶解反応に関与できる。溶解反応が進行して灰長石や普通輝石の表面が非晶質層に覆われると、非晶質層が分子ふるいとなって、分子サイズが大きく立体効果も大きいアトラノリン分子の浸透を妨げると推測される。

非晶質層の分子ふるい効果は、ICP-OES による元素濃度分析結果にも表れている。4.1.1 で述べた通り、反応 0-7 日目にかけて、アトラノリンによる錯体形成反応の影響によって、灰長石では Ca、普通輝石では Ca および Mg の濃度が、超純水よりもアトラノリン溶液の方が高かった。しかし、7 日目以降においてこれらの濃度の差は拡大せず、アトラノリン溶液と超純水との間で Ca および Mg 濃度の時間変化に大きな差は見られなかった (Figs. 2-13c, 2-14c,d). これは、7 日目以降は非晶質層の分子ふるい効果でアトラノリンによる錯体形成反応が完全に停止し、水素イオンによる溶解反応のみになったためである。これにより、アトラノリン溶液と超純水は同じような濃度変化を示すようになったと考えられる。

アトラノリン溶液中と超純水中に 60 日間静置した灰長石と普通輝石の表面に形成された非晶質層の厚さを比較すると、灰長石は超純水中よりもアトラノリン溶液中に静置したものの方が 6 nm ほど厚く、普通輝石ではアトラノリン溶液中に静置したものの方が 2 nm ほど厚かった。アトラノリンによる錯体

形成反応以外は、アトラノリン溶液中と超純水中での鉱物の溶解反応メカニズムは同じであることから、非晶質層の厚さの違いがアトラノリンによる錯体形成反応で生成した非晶質層の厚さと見積もることができる。しかしながら、普通輝石については、超純水と反応させた普通輝石では{110}面であったのに対して、アトラノリンと反応させた普通輝石は{110}面に近い断口面であった。異なる結晶面上に形成された非晶質層であることから、両者の厚さを単純に比較することは難しい。しかし、両結晶は  $c$  軸に平行に切り出した結晶面である。

Daval et al. (2013)は、鎖状ケイ酸塩鉱物である珪灰石の溶解実験を実施し各結晶面の溶解速度を調べた。その結果、 $c$  軸に垂直もしくは  $c$  軸を横切る結晶面では、溶解速度が  $10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  オーダーであり、 $c$  軸に平行な結晶面の  $10^{-9} - 10^{-10} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  オーダーと比べると最大で約 100 倍程度速かった。しかし、 $c$  軸に平行な結晶面で比較すると、溶解速度の差は最大で約 10 倍程度であった。したがって、同じ鎖状ケイ酸塩である普通輝石も、 $c$  軸に平行な結晶面によって溶解速度に異方性を持つが、その差は最大で 10 倍程度と予想することができ、普通輝石の{110}面と{110}面からわずかに傾いた断口面の差はそれよりもさらに小さいと推測される。よって、普通輝石の{110}面の非晶質層 (Figs. 2-12b,d) と{110}面からわずかに傾いた断口面の非晶質層 (Figs. 2-12a,c) の厚さの違いを比較するときに、両者の結晶面の違いによる影響は無視できるほど小さい。

さらに、アトラノリン溶液と超純水の両液体で、灰長石と普通輝石の Ca, Mg の濃度の上昇が 30 日目以降はみられなかった (Figs. 2-13c, 2-14c,d)。アトラノリンとキレート錯体を形成していない Ca および Mg は、溶液中ではそれぞれ  $\text{Ca}^{2+}$  および  $\text{Mg}^{2+}$  として存在する。非晶質シリカの表面電荷が 0 になる pH (point of zero charge, PZC) は 2.95 であり (Persello, 2000)、これより高い pH では非晶質シリカの表面電荷は負である。アトラノリン溶液と超純水の両液体の pH は、30 日目以降はいずれも 6.16, 6.20 以上であったことから (Tables 2-6, 2-7)、非晶質層は負に帯電していた。したがって、溶液中の  $\text{Ca}^{2+}$  および  $\text{Mg}^{2+}$  は非晶質層に静電的に吸着し、その吸着速度と Ca および Mg が灰長石と普通輝石から溶脱する速度が平衡状態になったと考えられる。EDX 分析の結果は、アトラノリン溶液および超純水中に 60 日間静置した灰長石や普通輝石の非晶質層には Ca や Mg, Fe が含まれていることを示している (Figs. 2-10e,f, 2-12e,f)。この事実は、前述のメカニズムによって非晶質層が  $\text{Ca}^{2+}$  や  $\text{Mg}^{2+}$  を吸着していることを裏付けるものである。

## 4.2. 地衣類の火山地域の岩石風化に及ぼす効果

アトラノリン溶液では、反応7日目までは水素イオンによる溶解反応に加えてアトラノリンによる錯体形成反応が生じるためケイ酸塩鉱物の溶解が促進する。一方、7日目以降はケイ酸塩鉱物表面の非晶質層が分子ふるいとなってアトラノリンの錯体形成反応が阻害され水素イオンのみによる溶解反応が進行することが明らかとなった。

これらの結果は、アトラノリンはケイ酸塩鉱物の表面に新鮮な面が露出しているときのみ、ケイ酸塩鉱物を溶解することを意味する。すなわち、鉱物表面を非晶質層が覆った状態では、アトラノリンは鉱物の溶解には寄与しない。したがって、アトラノリンによる錯体形成反応を維持するためには、アトラノリンが新鮮な結晶面と接触できる環境が必要である。

そのような環境を生み出す要因の一つとして、地衣類から伸びる菌糸による岩石の物理的風化作用が挙げられる。地衣類は、着生する鉱物の隙間に菌糸を貫入することで、雲母や斜長石を劈開に沿って剥離したり、岩石を破碎したりする様子が観察されている (Prieto Lamas et al., 1995; Wierchos and Ascaso, 1996; Lee and Parsons, 1999)。また、本研究における伊豆大島の地衣類に被覆された溶岩の偏光顕微鏡観察からも、*S. vesuvianum* の菌糸が溶岩内部まで貫入している様子を確認した (Fig. 1-17)。したがって、地衣類が鉱物の隙間に菌糸を貫入したときに、菌糸は新鮮な結晶面に接触することができる。そして、このときに菌糸が分泌するアトラノリンが鉱物の溶解を促進している。

以上の議論をまとめると、火山地域の岩石風化は、まず火山噴火による溶岩流により生態系が破壊され、次に一次遷移の先駆種である地衣類が着生する。続いて、地衣類は菌糸を伸ばして岩石の物理的風化作用を促進させると同時に、それによって出現した新鮮な結晶面に菌糸から分泌されるアトラノリンの錯体形成反応が作用する。地衣類による物理的風化と化学的風化によって、火山地域では植物が生育できる環境の土台が形成されている。

## 5. 結語

本章では、地衣成分であるアトラノリンと灰長石および普通輝石との反応実験を行った。そして、ICP-OES を用いてアトラノリン溶液中の元素濃度の時間変化を調べ、さらに、透過型電子顕微鏡によって鉱物表面の反応組織を観察し、それらの結果から、アトラノリンがケイ酸塩鉱物の溶解に及ぼす影響について考察した。

アトラノリンとの反応時間が7日目までは、灰長石では Ca、普通輝石では Ca および Mg の溶出が顕著であった。この結果は、アトラノリン溶液では水素イオンによる溶解反応に加えてアトラノリンによる錯体形成反応が起きたためだと考えられる。

一方、反応時間が7日目以降では、アトラノリン溶液に特徴的な濃度変化は見られなかった。さらに、60日間の反応実験後の灰長石および普通輝石を透過型電子顕微鏡で観察した結果、灰長石と普通輝石の表面には非晶質層が形成されていた。これらの結果は、反応7日目以降ではケイ酸塩鉱物表面に形成された非晶質層が分子ふるいとなってアトラノリン分子の浸透を妨げ、それによってアトラノリンによる錯体形成反応が阻害されたことを示唆する。

以上の結果は、天然においては地衣類の菌糸がケイ酸塩鉱物に貫入し、菌糸が新鮮な鉱物表面に接触したときに、地衣成分による鉱物の溶解が効果的に起きることを示唆する。

## 6. 引用文献

- Aghamiri, R. and Schwartzman, D.W. (2002) Weathering rates of bedrock by lichens: a mini watershed study. *Chemical Geology*, 188, 249-259.
- Ahmadjian, V. (1995) Lichens are more important than you think. *BioScience*, 45, 124-124.
- Amma-Miyasaka, M. and Nakagawa, M. (2002) Origin of anorthite and olivine megacrysts in island-arc tholeiites: petrological study of 1940 and 1962 ejecta from Miyake-jima volcano, Izu-Mariana arc. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 117, 263-283.
- Anthony, J.W., Bideaux, R.A., Bladh, K.W. and Nichols, M.C. (1995) *Handbook of mineralogy*, Vol. II. Silica, silicates, part 1. pp. 446, Mineral Data Publishing, Tucson, Arizona.
- Arakawa, Y., Murakami, H. and Kimata, M. (1992) Strontium isotope compositions of anorthite and olivine phenocrysts in basaltic lavas and scorias of Miyakejima volcano, Japan. *Journal of Mineralogy, Petrology and Economic Geology*, 87, 226-239.
- Ascaso, C. and Galvan, J. (1976) Studies on the pedogenetic action of lichen acids. *Pedobiologia*, 16, 321-331.
- Becker, U., Biswas, S., Kendall, T., Risthaus, P., Putnis, C.V. and Pina, C.M. (2005) Interactions between minerals surfaces and dissolved species: From monovalent ions to complex organic molecules. *American Journal of Science*, 305, 791-825.
- Daval, D., Hellman, R., Saldi, G.D., Wirth, R. and Knauss, K.G. (2013) Linking nm-scale measurements of the anisotropy of silicate surface reactivity to macroscopic dissolution rate laws: New insights based on diopside. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 107, 121-134.
- Echigo, T., Hoshino, M., Kimata, M., Shimizu, M., Matsui, T. and Nishida, N. (2014) Single crystal X-ray and electron microprobe study of Al/Si-disordered anorthite with low content of albite. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 229, 435-449.
- Evanko, C.R. and Dzombak, D.A. (1999) Surface complexation modeling of organic acid sorption to goethite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 214, 189-206.
- Golubev, S.V. and Pokrovsky, O.S. (2006) Experimental study of the effect of organic ligands on diopside dissolution kinetics. *Chemical Geology*, 235, 377-389.

- Hellmann, R., Penisson, J.-M., Hervig, R.L., Thomassin, J.-H. and Abrioux, M.-F. (2003) An EFTEM/HRTEM high-resolution study of the near surface of labradorite feldspar altered at acid pH: evidence for interfacial dissolution-precipitation. *Physics and Chemistry of Minerals*, 30, 192-197.
- Hellmann, R., Wirth, R., Daval, D., Barnes, J.-P., Penisson, J.-M., Tisserand, D., Epicier, T., Florin, B. and Hervig, R.L. (2012) Unifying natural and laboratory chemical weathering with interfacial dissolution-precipitation: A study based on the nanometer-scale chemistry of fluid-silicate interfaces. *Chemical Geology*, 294-295, 203-216.
- Hellmann, R., Cotte, S., Cadel, E., Malladi, S., Karlsson, L.S., Lozano-Perez, S., Cabié, M. and Seyeux, A. (2015) Nanometre-scale evidence for interfacial dissolution–precipitation control of silicate glass corrosion. *Nature Materials*, 14, 307-311.
- Huneck, S. and Yoshimura, I (1996) Identification of Lichen Substances. pp. 493, Springer-Verlag, Berlin.
- Iler, R.K. (1979) The Chemistry of Silica: Solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry. pp. 866, Wiley-Interscience, New York.
- Iskandar, I.K. and Syers, J.K. (1972) Metal-complex formation by lichen compounds. *Journal of Soil Science*, 23, 255-265.
- Jackson, T.A. (2015) Weathering, secondary mineral genesis, and soil formation caused by lichens and mosses growing on granitic gneiss in a boreal forest environment. *Geoderma*, 251, 78-91.
- JIS K 0116 (2014) 発光分光分析通則.
- King, H.E., Plümper, O., Geisler, T. and Putnis, A. (2011) Experimental investigations into the silicification of olivine: Implications for the reaction mechanism and acid neutralization. *American Mineralogist*, 96, 1503-1511.
- 小坂共栄・山岸猪久馬 (1988) 3.2 北部フォッサマグナ地域およびその周辺 (4) 北部フォッサマグナ地域 6. 内村－諏訪地域. 日本の地質「中部地方I」編集委員会編, 日本の地質 4 中部地方I, 共立出版, 東京, 81-84.
- 窪田安打 (1999) 長野県諏訪湖南西方における塩嶺累層の火山層序と地質構造－島弧会合部における後期鮮新世～前期更新世の火山活動史－. *地質学雑誌*, 105, 25-44.



- 熊井久雄 (1988) 4.3 内陸地域 (8) 諏訪盆地. 日本の地質「中部地方I」編集委員会編, 日本の地質 4 中部地方I, 共立出版, 東京, 161-163.
- Kummert, R. and Stumm, W. (1980) The surface complexation of organic acids on hydrous  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *Journal of Colloid and Interface Science*, 75, 373-385.
- Lalia-Kantouri, M., Dimitriadis, T., Papadopoulos, C.D., Gdaniec, M., Czapik, A. and Hatzidimitriou, A.G. (2009) Synthesis and structural characterization of iron(III) complexes with 2-hydroxyphenones. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 635, 2185-2190.
- Lalia-Kantouri, M., Gdaniec, M., Choli-Papadopoulou, T., Badounas, A., Papadopoulos, C.D., Czapik, A., Geromichalos, G.D., Sahpazidou, D. and Tsitouroudi, F. (2012) Effect of cobalt(II) complexes with dipyridylamine and salicylaldehydes on cultured tumor and non-tumor cells: Synthesis, crystal structure investigations and biological activity. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 117, 25-34.
- Lalia-Kantouri, M., Papadopoulos, C.D., Hatzidimitriou, A.G., Sigalas, M.P., Quirós, M. and Skoulika, S. (2013) Different geometries of novel cobalt(II) compounds with 2-hydroxy-benzophenones and neocuproine: Crystal and molecular structures of  $[\text{Co}(2\text{-hydroxy-benzophenone})_2(\text{neoc})]$ ,  $[\text{Co}(2\text{-hydroxy-4-methoxybenzophenone})(\text{neoc})\text{Br}]$  and  $[\text{Co}(\text{neoc})\text{Br}_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . *Polyhedron*, 52, 1306-1316.
- Lee, M.R. and Parsons, I. (1999) Biomechanical and biochemical weathering of lichen-encrusted granite: textural controls on organic–mineral interactions and deposition of silica-rich layers. *Chemical Geology*, 161, 385-397.
- Miyasaka, A., Kimata, M., Hoshino, M., Echigo, T., Shimizu, M. and Nishida, N. (2016) Manganese contents in volcanic pyroxenes in island arcs: case study from the South Yatsugatake Volcanic area, Japan. *Neues Jahrbuch für Mineralogie – Abhandlungen: Journal of Mineralogy and Geochemistry*, 193, 311-323.
- Momose, K., Kobayashi, K. and Yamada, T. (1959) Palaeomagnetic and geologic researches for the volcanic rocks around Lake Suwa. -Palaeomagnetic researches for the Pliocene volcanic rocks in central Japan (2)-. *Bulletin of the Earthquake Research Institute*, 37, 433-481.
- Morimoto, N., Fabries, J., Ferguson, A.K., Ginzburg, I.V., Ross, M., Seifert, F.A., Zussman, J., Aoki, K. and Gottardi, G. (1988) Nomenclature of pyroxenes. *American Mineralogist*, 73, 1123-1133.

- Murakami, H., Kimata, M. and Shimoda, S. (1991) Native copper included by anorthite from the island of Miyakejima: implications for arc magmatism. *Journal of Mineralogy, Petrology and Economic Geology*, 86, 364-374.
- Oelkers, E.H. (2001) General kinetic description of multioxide silicate mineral and glass dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 3703-3719.
- Oelkers, E.H. and Schott, J. (1995) Experimental study of anorthite dissolution and the relative mechanism of feldspar hydrolysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 5039-5053.
- Persello, J. (2000) Surface and interface structure of silicas. In *Adsorption on silica surfaces* (eds. Papirer, E.). pp. 753, John Wiley and Sons Ltd., New York, 297-342.
- Prieto Lamas, B.P., Rivas Brea, M.T. and Silva Hermo, B.M. (1995) Colonization by lichens of granite churches in Galicia (northwest Spain). *The Science of the Total Environment*, 167, 343-351.
- Rendleman, J.A. (1978) Metal-polysaccharide complexes PartII. *Food Chemistry*, 3, 127-162.
- Ruiz-Agudo, E., Putnis, C.V. and Putnis, A. (2014) Coupled dissolution and precipitation at mineral–fluid interfaces. *Chemical Geology*, 383, 132-146.
- 島津光男・石田聖 (1988) 5.3 富士火山帯北帯の火山 (5) 霧ヶ峰火山. 日本の地質「中部地方I」編集委員会編, 日本の地質 4 中部地方I, 共立出版, 東京, 199-201.
- Stumm, W. (1997) Reactivity at the mineral-water interface: dissolution and inhibition. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 120, 143-166.
- Wierzechos, J. and Ascaso, C. (1996) Morphological and chemical features of bioweathered granitic biotite induced by lichen activity. *Clays and Clay Minerals*, 44, 652-657.
- 吉村庸 (1979) 原色日本地衣植物図鑑. pp. 349, 保育社, 大阪.
- Zambell, C.B., Adams, J.M., Goring, M.L., and Schwartzman, D.W. (2012) Effect of lichen colonization on chemical weathering of hornblende granite as estimated by aqueous elemental flux. *Chemical Geology*, 291, 166-174.
- Zianna, A., Psomas, G., Hatzidimitriou, A. and Lalia-Kantouri, M. (2015) Copper(II) complexes of salicylaldehydes and 2-hydroxyphenones: synthesis, structure, thermal decomposition study and interaction with calf-

thymus DNA and albumins. RSC Advances, 5, 37495-37511.

## 謝辞

博士後期課程での研究の遂行にあたり、指導教官および主査である興野純准教授には 2014 年から 6 年間にわたって研究に関して精力的なご指導を賜った。本博士論文の副査である荒川洋二教授、黒澤正紀准教授、丸岡照幸准教授からは、貴重なご意見を頂いた。また、興野研究室の大学院生の皆さま（高木壮大氏、菅野音和氏、三谷彩木氏、山本弦一郎氏、高尾駿輔氏、佐野喜成氏、菅谷峻氏、Shubhi Arora 氏、岩村駿輝氏、袴田悠城氏、杵渕伊吹氏、桑村理沙氏、石原琴子氏）にはセミナー等を通じて貴重な意見を頂いた。2010 年筑波大学地球学類入学以来の同期である奥脇亮氏および安里開士氏とは、筑波大学博士後期課程の学生としても互いに研究に関する相談や議論等を通して切磋琢磨してきた。試料採取地である伊豆大島は富士箱根伊豆国立公園の一部であり、試料採取の際は環境省関東地方環境事務所伊豆諸島自然保護官事務所の服部恭也氏および武藤静氏に、土石採取許可申請に関してご尽力を賜った。今回研究対象とした地衣類に関して、愛媛大学の末岡裕理博士より様々な情報を提供して頂いた。筑波大学角替研究室の角替敏昭教授、高村悠介氏、栗原佑典氏には偏光顕微鏡の使用に関してお世話になった。FIB 装置および透過型電子顕微鏡の利用に際し、物質材料研究機構の長谷川明博士、伊坂紀子氏、西宮ゆき氏には操作方法に関するご指導及び多大なご支援を頂いた。STXM の使用に際し、横浜国立大学の癸生川陽子博士、京都大学の中藤亜衣子博士、米国ローレンスバークレー国立研究所の Young Sang Yu 博士、分子科学研究所の大東琢治博士、稲垣裕一博士には多大なご支援を頂いた。ICP-OES 分析にあたり、物質材料研究機構の岩撫暁生氏、川田哲氏、筑波大学分析部門の小川恵子氏、筑波大学生命環境系の高橋純子助教には多大なご支援を頂いた。筑波大学大学院自然保護寄附講座の吉田正人教授、伊藤太一教授、上條隆志教授、佐伯いく代准教授、佐方啓介准教授、武正憲准教授、和田茂樹助教には、講座を通して自然保護に関する様々な知見をご教授頂き、本研究の動機となる植生遷移について深く考察するためのきっかけを与えて頂いた。株式会社長大には本研究の遂行にあたって援助を頂き、田中賢太氏をはじめとする第 2 構造技術部の皆様には筑波大学での研究活動の時間を設けて頂いた。本研究の一部は、文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業（NIMS 微細加工プラットフォーム）の支援を受けて実施された。また本研究は日本科学協会の笹川科学研究助成による助成を受けて遂行された。そして何よりも、大学院での研究にあたり両親である田村芳男氏、田村清美氏、祖母の圓岡節子氏、姉の

田村奈央氏には、金銭面と精神面の両面で支援して頂いた。以上の方々に多大なる感謝の意を表す。