

イタリア・トスカーナ州・サトゥルニア天然温泉における豆石の形成 Formation of Pisoliths at Hot Springs in Saturnia, Toscana, Italy

Abstract

田崎和江* 田崎史江** 奥野正幸***
竹原照明**** 石垣靖人****
中川秀昭****

*Kazue Tazaki**, *Fumie Tazaki***,
*Masayuki Okuno****,
*Teruaki Takehara*****,
*Yasuhito Ishigaki***** and
*Hideaki Nakagawa*****

2015年3月11日受付.

2015年12月4日受理.

* 金沢大学名誉教授; 河北潟湖沼研究所
Emeritus Professor, Kanazawa University;
Kahokugata Lake Institute, Kita-Chujiyo,
Tsubata, Kahoku-gun, Ishikawa, 929-0342,
Japan

** 大阪河崎リハビリテーション大学
Osaka Kawasaki Rehabilitation University,
158 Mizuma, Kaizuka, Osaka, 597-0104, Ja-
pan

*** 金沢大学大学院自然科学研究科
Graduate School of Natural Science and
Technology, Kanazawa University, Kakuma,
Ishikawa 920-1192, Japan

**** 金沢医科大学総合医学研究所
Medical Research Institute, Kanazawa Medi-
cal University, 1-1 Daigaku, Uchinada, Ka-
hoku, Ishikawa 975-0039, Japan

Corresponding author: K. Tazaki,
kazuet@cure.ocn.ne.jp

A well-known terrace-forming hot spring is located at Saturnia in the Maremma area of southern Toscana, Italy. The waters are circumneutral (pH around 7), mesophilic (around 37°C), and give off a strong sulfurous odor. Pisoliths, brown limestone, and green microbial mats are found in the area. Hot spring structures and compositions are determined based on mineralogical and chemical data obtained with a powder X-ray diffractometer (XRD) and an X-ray fluorescence analyzer (XRF). Microbial parameters are determined on sub-millimeter scales using a scanning electron microscope, equipped with an energy-dispersive X-ray spectrometer (SEM-EDS).

XRD results indicate that the pisoliths are composed of calcite, native sulfur, and quartz, whereas the brown limestone contains mica, native sulfur, chabazite, and 7 Å clay minerals. XRF analysis indicates that the pisoliths contain mainly C, O, Ca, S, Si, and Sr, whereas the brown limestone contains high concentrations of O, S, Al, K, Ca, Fe, and Na. Because the pisoliths are Ca-rich, concentrations of heavy metals (Sr, Sn, and Pb) at the aqueous interface can be explained by combining XRF chemistry, XRD mineralogy, and SEM-EDS observations of green microbial mats. SEM-EDS elemental maps of the pisolith indicate the presence of apatite and framboidal pyrite crystals.

Keywords: pisolith, calcite, XRF, XRD, SEM-EDS, Sr, apatite, pyrite

はじめに

火山や温泉地帯では、しばしば丸い豆粒のようなピソライト(豆石)が認められる。ピソライトは、その内部に同心円状の構造をもつ炭酸塩粒子であり、淡水、温泉水中など様々な環境で生成する。その分類・生成環境・鉱物組成・化学組成については、Folk and Chafetz(1983); Peryt(1983); Barth and Chafetz(2015)などの報告がある。ピソライトの代表的なものはウード(ooids)である。魚卵状石灰岩(oolite or oolith)はウードの核(nucleus)となる鉱物や生物遺骸の碎屑片の上にミクロンスケールの同心球状のラミナをもつ殻(coated layer, cortex)が発達したものである。2 mmを超える直径を持つ粒子をピソイドと呼んで、2 mm以下のあられ石や高マグネシウム方解石からなる球状粒子と区別している。ピソイドが主構成の石灰岩をピソライト(pisolith):

豆石)という(地学団体研究会, 1996)。

日本の温泉や鉱泉は溶存元素に富み、温泉水の影響を受けたピソライトは同心円状の構造を持つことが報告されている。例えば、兵庫県の有馬温泉では、あられ石からなる同心円状暗褐色のピソライトが生成され、ピソライト中には桿菌が生息していることが確認されている(Tazaki et al., 2006; Tazaki et al., 2008)。

本研究は、イタリア、トスカーナ州サトゥルニア温泉(Saturnia Hot Springs)で発見された褐色石灰岩・豆石・緑色バイオマットの化学的、鉱物学および微生物学的特徴と、豆石中における生体鉱物の形成について新しい知見を得たので報告する。

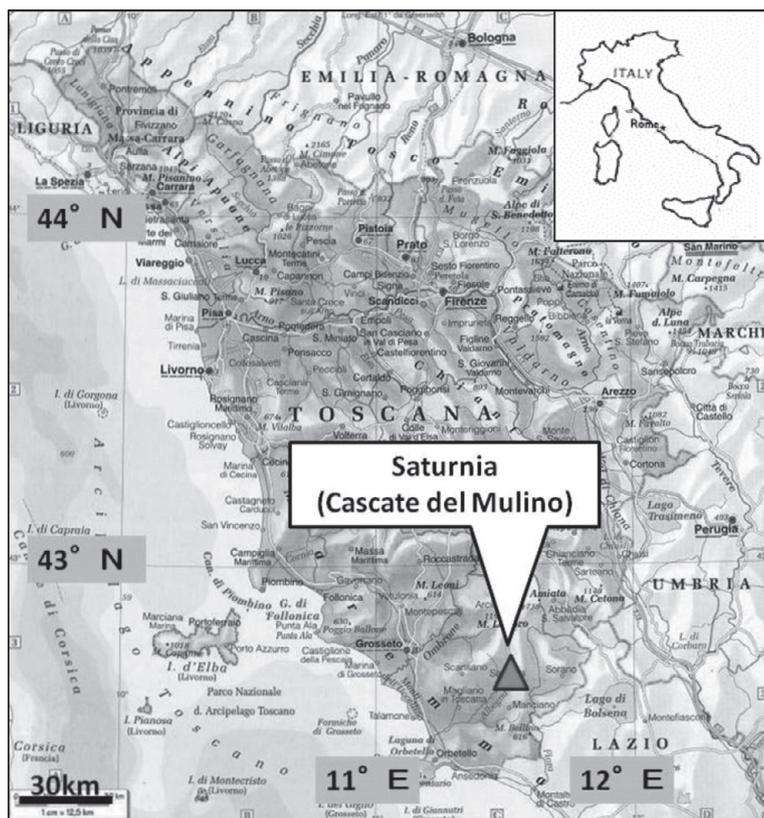


Fig. 1. Location of the surveyed hot springs in Saturnia, Toscana, Italy. (ローマの北、トスカーナ州にあるサトゥルニア温泉の調査地域および試料採集位置. (National Geographic Atlas of the World, revised sixth edition 2,240,000 分の 1, ITALY を使用))

調査地域と研究試料

1. 調査地域

イタリアには火山が多く、火山起源の温泉堆積物についてさまざまな研究が行われており、例えば、イタリア北東部のティボリ(Tivoli)の第四紀温泉沈殿物などについての報告がなされている(Folk and Chafetz, 1983). 本研究の調査地域であるイタリアのサトゥルニア温泉(Saturnia Hot Springs)はトスカーナ地方(Toscana)の南部に位置するマレンマ地域にある天然温泉である(Fig. 1). サトゥルニア温泉はトスカーナ地方の古い火山起源の天然温泉であり、かなり広範囲にわたって湧出し小さな棚が続く滝のような形状で(Fig. 2a), 別名ムーリーノの滝(Cascate del Mulino)と呼ばれている。温泉周辺の岸辺には豆石が散在する(Fig. 2b)。なお、現在までサトゥルニア温泉堆積物についての詳しい研究は報告されておらず、本研究はイタリアにおける温泉堆積物中でのピソライトの生成について重要な知見を与えるものと考えられる。

サトゥルニア温泉付近に露出する地層は以下の3つの層に分けられる(BacScelle, 1983; Folk and Chafetz, 1983; Duchi et al., 1987); [URL1]; [URL2]; [URL3]; [URL4].

- ・鮮新統粘土層：鮮新世の粘土層で、アッペンニン山脈が陸化する前に存在していた海底堆積物。
- ・アルボルノツ層：湖沼もしくは河川堆積物起源の砂礫堆積物で、層厚は薄く、部分的に分布する。また、火山を

起源とする軽石層も部分的に含まれている。

- ・更新世凝灰岩：約30万年前に、ポルシーニ火山脈の最後の噴火によって形成された。黄色からオレンジ色の凝灰岩と多数の黒い軽石で構成されている。現地では、ボゾランと呼ばれ、灰色で非常に砕けやすい岩質である。凝灰岩もボゾランも多孔性で割れ目が多く、水はけが良い。断崖に降り注いだ雨水は下層の粘土層に溜まる。

2. 研究試料

2014年9月6日にトスカーナ州サトゥルニア温泉の現地調査を行った。サトゥルニア温泉の温泉水はpH 7、水温は37.5°Cであった。温泉周辺の岸辺に散在する豆石(Fig. 2b)、温泉周辺に見られる凝灰岩の露頭に発達する層状の褐色石灰岩(Fig. 2c)、温泉水中の緑色バイオマット(Fig. 2d)を採取した。

褐色石灰岩は多孔性で間隙が多く、ラメラ状の砕けやすい岩質である。その地層は褶曲しており、しばしば豆石を含み、温泉水中に堆積して生成されたことを示唆している。厚さ数mmの緑色バイオマットがしばしば豆石の表面を覆っており、その表面には凹凸がある。

研究方法

採取した試料について、有機物の存在を確認するために3.5%の過酸化水素水(H₂O₂)を滴下し、また、炭酸カルシウムの存在の有無を確認するために1N-HCl塩酸を滴下し、発泡の状態を観察した。その後、下記の分析法を用いて、豆石の物理化学的特徴や微細形態および鉱物組成の情報を得た

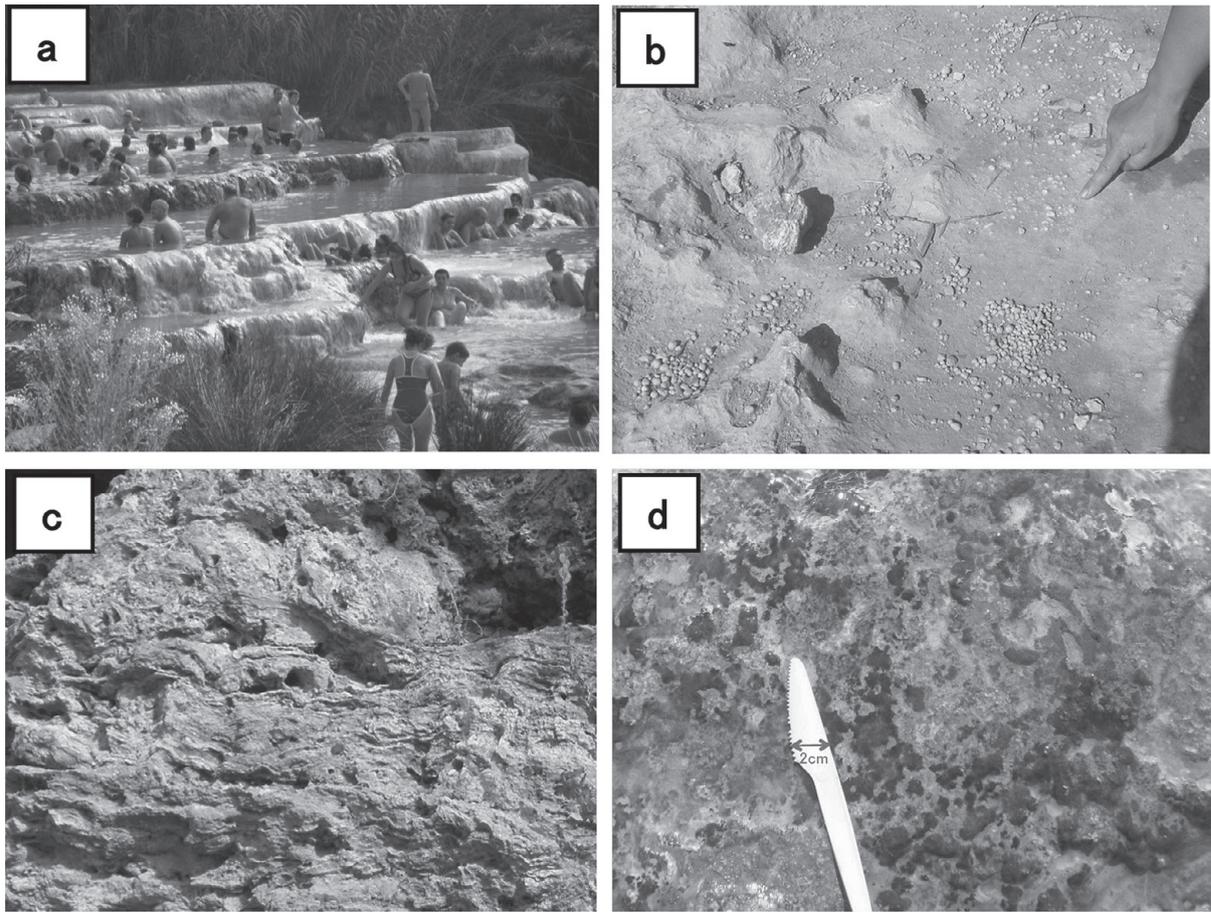


Fig. 2. Photographs of hot spring shelves in Saturnia (a), pisoliths (b), brown limestone (c), and green microbial mats in hot-spring water (d). (柵状のサトゥルニア温泉の現地の様子(a), 豆石の試料採集位置(b), 岸部を構成する褐色石灰岩(c), および水中のグリーンのバイオマット(d))

ほか、放射線量の測定も行った。

1. エネルギー分散型・走査型分析電子顕微鏡(SEM-EDS)による微細組織の観察と元素濃度分布図

褐色石灰岩、豆石、緑色バイオマットの試料はカーボン両面テープで試料台に接着し、白金蒸着を施した。まず、走査型電子顕微鏡(日立製 S-3400N 型)を用いて、褐色石灰岩・豆石・緑色バイオマットの μm サイズの形態を観察した。さらに、付属の HORIBA 製 EMAX X-act 型エネルギー分散型分析装置を用いて元素濃度分布図を得た。走査型電子顕微鏡による分析は加速電圧 15 kV、電流 70–80 μA 、分析時間 1,000 秒で実施し、その結果から元素濃度分布図を得た。この元素分布図には、K, Ca, Si などの主要元素は $\text{K}\alpha_1$ のスペクトルを、Sr や Ba などの元素は、 $\text{L}\alpha_1$ のスペクトルが表示されている。設定された元素はピーク分離ソフトで計算し、質量濃度の精度は $\pm 3\sigma$ で表示した(堀場製作所, 2010; Burgess et al., 2013; Nyllese and Coy, 2014; Alam and Singh, 2014)。

2. X線粉末回折分析(XRD)による鉱物組成

サトゥルニア温泉で採取した褐色石灰岩と豆石の全岩試料の構成鉱物の同定を X 線粉末回折計(XRD)(リガク社製 RINT Ultima IV)を用いて行った。X 線源としては Cu $\text{K}\alpha$

線を使用した。豆石の 2 試料については、その生成過程を明らかにするために、2 倍の時間をかけて精密な測定を行った。

3. 蛍光 X 線分析(XRF)による化学組成分析

褐色石灰岩および豆石の全岩試料の化学組成を知るために蛍光 X 線分析を行った。試料は、電気炉中において、 600°C で 20 分間加熱処理後、室温に放冷し、回収した。加熱処理試料をアルミナ乳鉢で粉碎し、プレスで成型した後、蛍光 X 線分析装置(リガク Primus II)、管球(出力 4 kW、電圧 30 kV)を用いて分析を行った。

4. 放射線量測定

褐色石灰岩および豆石の組成分析の結果から試料に Sr が含まれることが明らかになったことから、その放射線量測定を実施した(次項参照)。放射線試料の測定は、 $\beta(\gamma)$ 線サーベイメータ(survey meter)および携帯型デジタル $\beta \cdot \gamma$ 放射線測定器(Quartex 2 Model RD 1503)を用いて行われた。なお、それぞれの測定装置のバックグラウンドは 100 cpm および $0.12 \mu\text{Sv}$ であった。

結 果

1. 過酸化水素・塩酸に対する反応

褐色石灰岩の粉末および豆石に 3.5% H_2O_2 溶液を滴下す

ると、両者とも顕著に発泡が認められ、有機物(微生物)の存在が示唆された。半分に割った豆石の断面にも3.5% H_2O_2 溶液を滴下すると、内部の方が外殻よりも多く発泡が認められ、内部により有機物が多いことが明らかになった。また、乾燥した緑色バイオマットに3.5% H_2O_2 溶液を滴下すると、多量に発泡し、有機物(微生物)の存在を示した。この結果は光学顕微鏡観察と電子顕微鏡観察による有機物の存在結果とも一致した。

他方、1N-HCl溶液を褐色石灰岩および豆石に滴下する実験では、両者ともに発泡が認められ、炭酸カルシウムの存在が明らかになった。発泡の量は、過酸化水素水による発泡の量より少なかった。XRD分析による方解石の存在の確認と、冷希塩酸での発泡は、褐色石灰岩中に菱沸石(Chabazite)が存在するという分析結果とも整合的である。

2. X線粉末回折(XRD)分析結果

褐色石灰岩には雲母(mica)由来の10.06 Å, 5.01 Å, 3.35 Åの回折線、自然硫黄(native sulfur)由来の3.87 Å, 3.46 Å, 3.23 Åの回折線、および菱沸石(chabazite; $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ または $\text{CaNa}_2[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)由来の9.36 Å, 4.33 Å, 2.93 Åの回折線が顕著に認められた(Fig. 3a)。なお、菱沸石の組成は変化に富み $\text{Na}/(\text{Na}+\text{Ca})=0-1$, $\text{Si}/\text{Al}=1.9-3.0$ の値をとり、少量のKを含むことからXRF分析結果と整合的である。沸石族鉱物のAlとSiの比は様々であるが、多くの場合 $(\text{Al}+\text{Si}):\text{O}=1:2$ である。また、褐色石灰岩の $(\text{Al}+\text{Si}):\text{O}$ の比は $(22.6+9.13):51.7=1:1.6$ であり、長石類およびその変質鉱物由来であることが示唆される。また、7 Åの粘土鉱物などの回折線も認められるという結果は、このAlとSiの比と整合的である。さらに、菱沸石は塩酸処理で分解するので、塩酸滴下実験結果とも一致する。

他方、豆石には粘土鉱物はほとんど含まれず、方解石の回折線3.04 Å, 2.49 Å, 2.09 Åが顕著に認められ、方解石中のMgの含有量はわずかであると考えられる。また、3.85 Åの自然硫黄の最強線が認められた。さらに、4.25 Å, 3.34 Å, 2.28 Åの強い回折線と2.46 Å, 2.12 Åの弱い回折線は石英に由来すると考えられる(Fig. 3b)。

3. 蛍光X線(XRF)分析法による化学組成分析結果

褐色石灰岩の蛍光X線スペクトルではSi-K α , Al-K α , K-K α , Ca-K α が顕著である(Fig. 4a, Table 1A)。また、Sr-K α , Rb-K α , Fe-K β_1 , Fe-K α のスペクトルも認められる。主な酸化物の重量%は SiO_2 (52.4 wt.%)と Al_2O_3 (18.4 wt.%)、 K_2O (8.29 wt.%)、 CO_2 (7.47 wt.%)、 CaO (4.71 wt.%)、 Fe_2O_3 (4.32 wt.%)である(Table 2a)。また、これらの元素に比べて少量であるが MgO (1.45 wt.%)も認められる。更に褐色石灰岩中には、 BaO (0.148 wt.%)、 SrO (0.129 wt.%)、 Rb_2O (0.0598 wt.%)、 PbO (0.0219 wt.%)、および ThO_2 (0.0084 wt.%)がわずかであるが含まれる。これらの元素は放射性同位体を持つことが特徴である。さらに、褐色石灰岩中には Fe_2O_3 (4.32 wt.%)が含まれる。

他方、豆石の蛍光X線スペクトルにはCa-K α , S-K α , Si-K α , Al-K α , C-K α , O-K α が顕著に認められた(Fig.

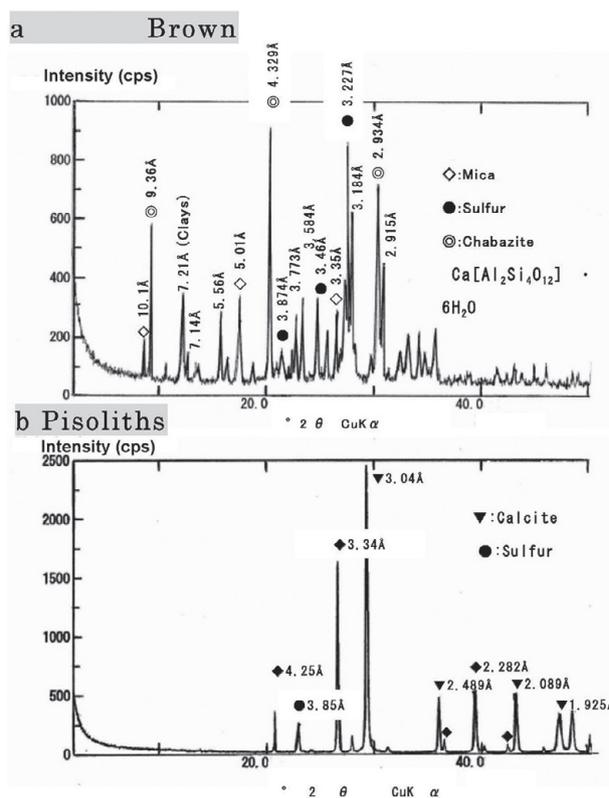


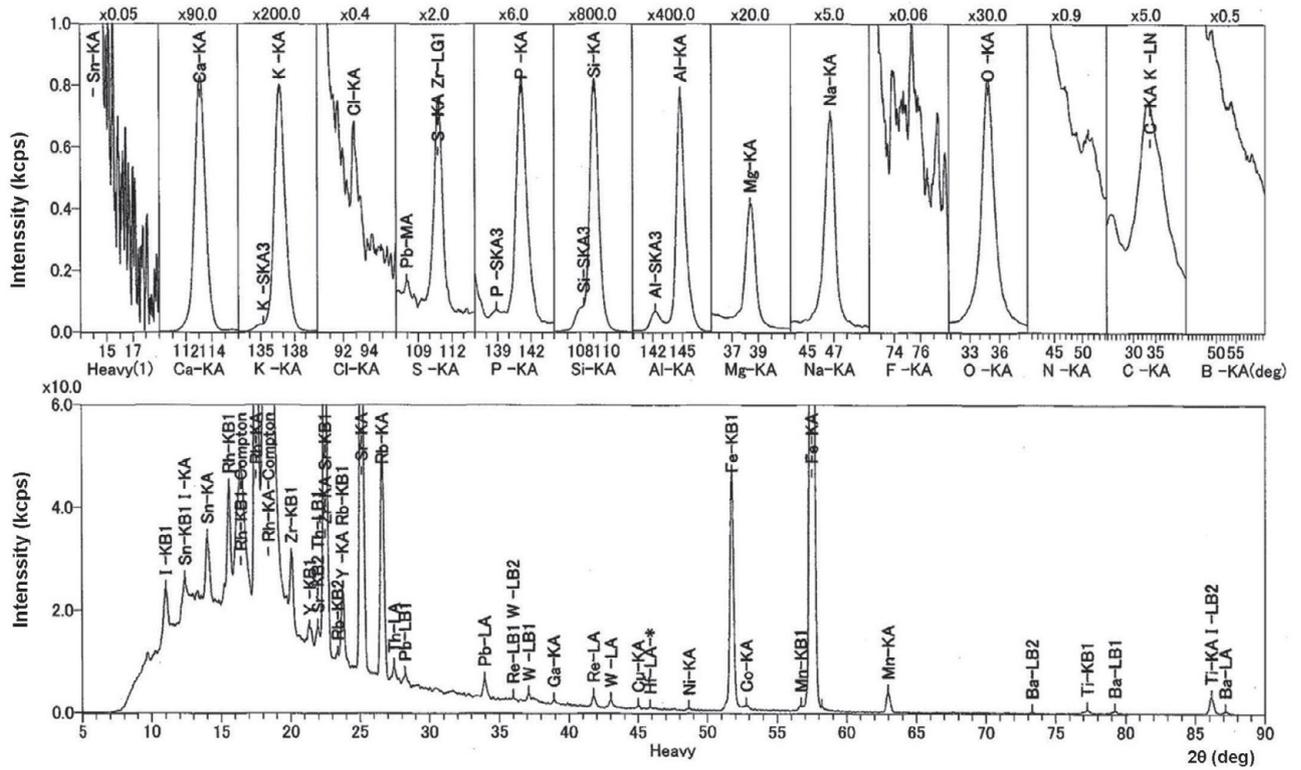
Fig. 3. X-ray powder diffraction patterns of brown rock sample (a) and pisoliths (b) at the Saturnia hot springs. The brown limestone contains mica, sulfur, chabazite, and 7 Å clays. The pisoliths consist of calcite, sulfur, and quartz. (サトルニア温泉の褐色石灰岩(a)と豆石(b)の全岩X線粉末回折分析)

4b, Table 1B)。また、Sr-K β_1 , Sr-K α も顕著であり、W-L β_1 , W-L α , Fe-K α のスペクトルも認められる。このスペクトル分析の結果から大量のCaO(49.5 wt.%)、 CO_2 (43.4 wt.%)が含まれ、 MgO (0.660 wt.%)成分が少なく、僅かにMgを含む方解石が主成分となっていることが明らかである。これはXRD分析の結果と整合的である。また、 SO_3 (2.79 wt.%)が多く含まれている(Table 2b)ことは、温泉水のイオウ臭と整合的である。豆石は褐色石灰岩とは異なり SiO_2 (2.15 wt.%)と Al_2O_3 (0.449 wt.%)からなる珪酸塩鉱物の含有量が非常に少ないが、放射性同位元素を含むことが予想されるSrO(0.323 wt.%)は褐色石灰岩よりも多く含まれている。しかし、豆石中の Fe_2O_3 含有量(0.252 wt.%)は褐色石灰岩に比べて少ない(Table 2b)。豆石の化学組成についてはS(1.09 wt.%)、Sr(0.259 wt.%)、W(0.155 wt.%)が多く含まれ、特に炭素含有量が11.7 wt.%と高いことが特徴である(Table 1B)。

4. 褐色岩石・豆石・緑色バイオマットの走査型電子顕微鏡観察(SEM)結果

豆石の直径は5 mmから10数mmの球状または楕円体であり、肉眼では平滑に見える。走査型電子顕微鏡観察から、その表面には直径0.5 mm前後の丸い微粒子が多数付着しており、凹凸が顕著であることが明らかになった。豆石

a Brown rock



b Pisoliths

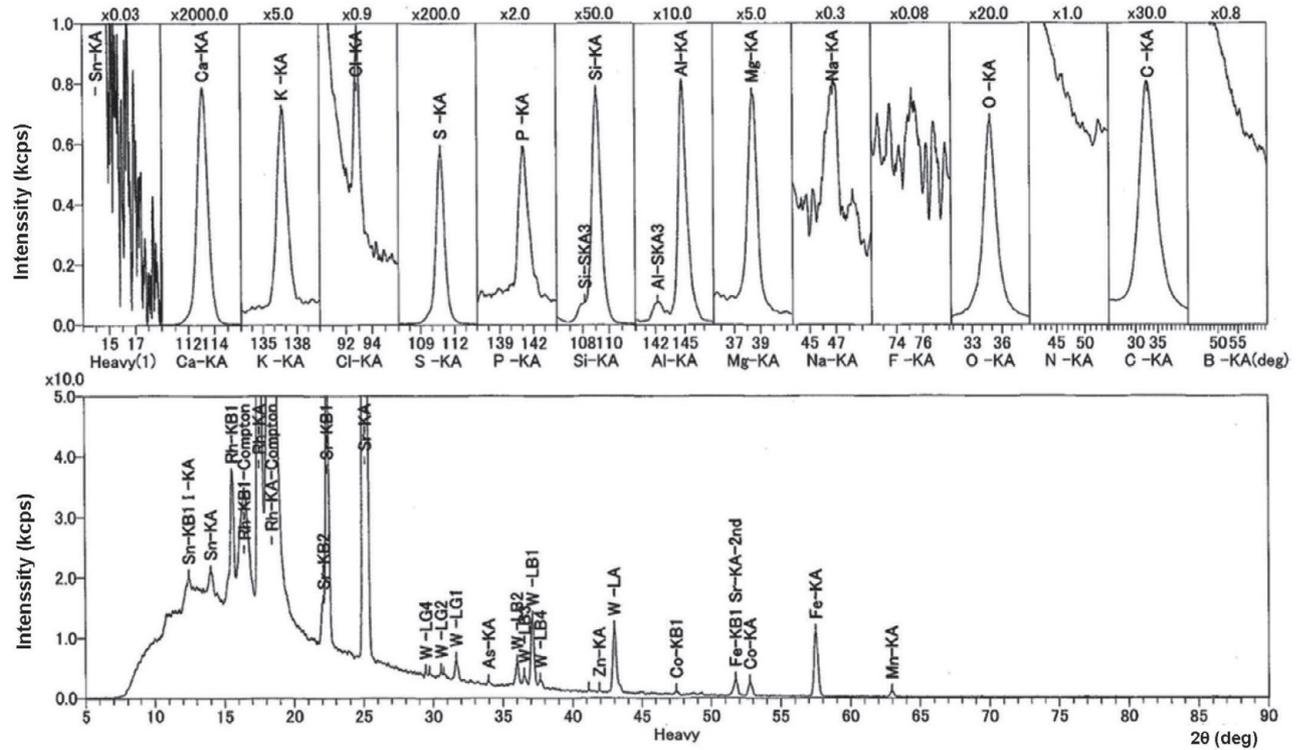


Fig. 4. X-ray fluorescence spectral analyses of brown rock samples (a) and pisoliths (b) at the Saturnia hot springs. (サトゥルニア温泉の褐色石灰岩 (a) と豆石 (b) の全岩化学組成蛍光 X 線分析のスペクトル)

Table 1. Chemical composition (%) of whole-rock brown limestone (A) and pisoliths (B) from the Saturnia hot springs. Cells corresponding to rich, important elements are shaded gray. Analyses were made by X-ray fluorescence. (サトゥルニア温泉の褐色石灰岩(A)と豆石(B)の全岩蛍光X線分析結果の比較)

Element	A Brown limestone		B Pisoliths	
	Analysis	Detect limit	Analysis	Detect limit
C	1.92	0.07479	11.7	0.06412
O	51.7	0.23979	50.7	0.33831
Si	22.6	0.00718	0.979	0.00202
Al	9.13	0.00739	0.232	0.00158
K	6.18	0.0052	0.0603	0.00185
Ca	2.99	0.00436	34.1	0.00819
Fe	2.64	0.00182	0.167	0.00223
Na	1.04	0.01423	0.0512	0.01241
Mg	0.825	0.01011	0.389	0.00774
Ti	0.283	0.04066	N.D.	
Ba	0.117	0.02194	N.D.	
Sr	0.094	0.0007	0.259	0.00085
P	0.0869	0.0012	0.0087	0.0006
Mn	0.0673	0.00228	0.0221	0.00208
Rb	0.0473	0.00074	N.D.	
Zr	0.0395	0.00362	N.D.	
Sn	0.00339	0.00249	0.0157	0.00334
S	0.0258	0.00103	1.09	0.00127
I	N.D.0.0237	0.02933	0.0133	0.00683
Re	0.0208	0.00302	N.D.	
Pb	0.0176	0.00217	N.D.	
W	0.0152	0.00321	0.155	0.00393
Y	0.0118	0.0034	N.D.	
Cl	0.0065	0.00295	0.0173	0.00239
Th	0.0064	0.00171	N.D.	
Co	0.0033	0.00192	0.0227	0.00178
Ni	0.0024	0.00118	N.D.	
Cu	0.0024	0.00111	N.D.	
Ga	0.0015	0.00101	N.D.	
Zn	N.D.		0.0014	0.00122
As	N.D.		0.0012	0.00106
Total	99.87709		99.9849	

N.D.; Not detected

の破断面を観察すると、外殻は明るく見え、中には同心円構造が認められ、中心部は灰色で空隙が多い(Fig. 5a-5d)。

また、緑色バイオマットの表面には球菌・桿菌・管状または糸状の微生物が多く生息しており、鉱物質の微粒子を付着させている(Fig. 6a-6d)。直径数 μm から50 μm の自然硫黄、方解石、石英などの微粒子が連結して、豆石の前駆体と考えられる形態を作っている。微粒子の表面は、長管状の微生物と粘着物質の薄膜に覆われている(Fig. 6b右・細い矢印)様子が観察された。しばしば、微粒子の塊が小さいものから、直径50 μm の大きいものになり、それらが連結して

いる様子が観察された(Fig. 6c・細矢印)。上部左端には表面が固結して、比較的滑らかになった粒子も認められる(Fig. 6c上・太矢印)。

一方、褐色石灰岩中にもしばしば豆石の塊が認められるが、圧縮されて表面が薄膜や微粒子で覆われ、凹凸が多い様子が観察された(Fig. 6d)。

5. SEM-EDS 観察と元素濃度分布図

全体の構造と化学組成：褐色石灰岩表面のSEM像とSEM-EDSによる元素濃度分布写真は、角張った構造を示す(Fig. 7a)。外殻の層状構造が認められる部分には、O、

Table 2. Chemical composition (%) of oxides in whole-rock samples of brown limestone (a) and pisoliths (b) at the Saturnia hot springs. Analyses were made by X-ray fluorescence. (サトゥルニア温泉の褐色石灰岩(a)と豆石(b)の全岩蛍光X線分析結果(酸化物))

a Brown limestone

No.	Intergradient	Analysis		Detected limit	Peak	Intensity	Before standard.
1	SiO ₂	52.4	mass%	0.01559	Si-KA	652.9450	50.1853
2	Al ₂ O ₃	18.4	mass%	0.01393	Al-KA	302.2121	17.5731
3	K ₂ O	8.29	mass%	0.00654	K-KA	159.7003	7.9351
4	CO ₂	7.47	mass%	0.29185	C-KA	2.3888	7.1540
5	CaO	4.71	mass%	0.00647	Ca-KA	73.9800	4.5128
6	Fe ₂ O ₃	4.32	mass%	0.00279	Fe-KA	239.4701	4.1352
7	Na ₂ O	1.47	mass%	0.01892	Na-KA	3.3390	1.4095
8	MgO	1.45	mass%	0.01663	Mg-KA	7.6283	1.3835
9	TiO ₂	0.533	mass%	0.07325	Ti-KB1	0.7068	0.5105
10	P ₂ O ₅	0.221	mass%	0.00287	P-KA	4.7312	0.2113
11	BaO	0.148	mass%	0.02612	Ba-LA	0.4085	0.1421
12	SrO	0.129	mass%	0.00090	Sr-KA	100.6972	0.1232
13	MnO	0.0993	mass%	0.00315	Mn-KA	3.7797	0.0950
14	SO ₃	0.0714	mass%	0.00267	S-KA	1.3638	0.0683
15	ZrO ₂	0.0618	mass%	0.00531	Zr-KB1	12.2809	0.0592
16	Rb ₂ O	0.0598	mass%	0.00088	Rb-KA	44.2194	0.0573
17	SnO ₂	0.0495	mass%	0.00341	Sn-KA	0.9389	0.0474
18	ReO ₂	0.0281	mass%	0.00383	Re-LA	2.0647	0.0269
19	WO ₃	0.0221	mass%	0.00438	W-LA	1.3521	0.0212
20	PbO	0.0219	mass%	0.00253	Pb-LA	3.6465	0.0210
21	Y ₂ O ₃	0.0174	mass%	0.00469	Y-KB1	3.2967	0.0167
22	I	0.0130	mass%	0.03190	I-KB1	9.3070	0.0125
23	ThO ₂	0.0084	mass%	0.00211	Th-LA	2.6743	0.0081
24	Cl	0.0072	mass%	0.00307	Cl-KA	0.1025	0.0069
25	Co ₂ O ₃	0.0053	mass%	0.00290	Co-KA	0.4402	0.0050
26	NiO	0.0035	mass%	0.00162	Ni-KA	0.4029	0.0033
27	CuO	0.0034	mass%	0.00150	Cu-KA	0.5183	0.0033
28	Ga ₂ O ₃	0.0023	mass%	0.00147	Ga-KA	0.5623	0.0022

b Pisoliths

No.	Intergradient	Analysis		Detected limit	Peak	Intensity	Before standard.
1	CaO	49.5	mass%	0.01162	Ca-KA	1558.4765	51.9955
2	CO ₂	43.4	mass%	0.23785	C-KA	21.9163	45.5403
3	SO ₃	2.79	mass%	0.00319	S-KA	112.3437	2.9305
4	SiO ₂	2.15	mass%	0.00433	Si-KA	37.8139	2.2536
5	MgO	0.660	mass%	0.01281	Mg-KA	3.4887	0.6926
6	Al ₂ O ₃	0.449	mass%	0.00298	Al-KA	7.9475	0.4719
7	SrO	0.323	mass%	0.00104	Sr-KA	209.0141	0.3395
8	Fe ₂ O ₃	0.252	mass%	0.00330	Fe-KA	10.5753	0.2651
9	WO ₃	0.207	mass%	0.00512	W-LA	10.6371	0.2169
10	K ₂ O	0.0747	mass%	0.00224	K-KA	3.2151	0.0785
11	Na ₂ O	0.0706	mass%	0.01670	Na-KA	0.1516	0.0742
12	Co ₂ O ₃	0.0337	mass%	0.00258	Co-KA	2.1360	0.0353
13	MnO	0.0301	mass%	0.00277	Mn-KA	0.8617	0.0316
14	SnO ₂	0.0210	mass%	0.00438	Sn-KA	0.3300	0.0220
15	P ₂ O ₅	0.0204	mass%	0.00138	P-KA	0.9355	0.0214
16	Cl	0.0178	mass%	0.00240	Cl-KA	0.5248	0.0186
17	I	0.0139	mass%	0.00704	I-KA	3.2311	0.0146
18	ZnO	0.0019	mass%	0.00157	Zn-KA	0.3258	0.0020
19	As ₂ O ₃	0.0017	mass%	0.00145	As-KA	0.4705	0.0018

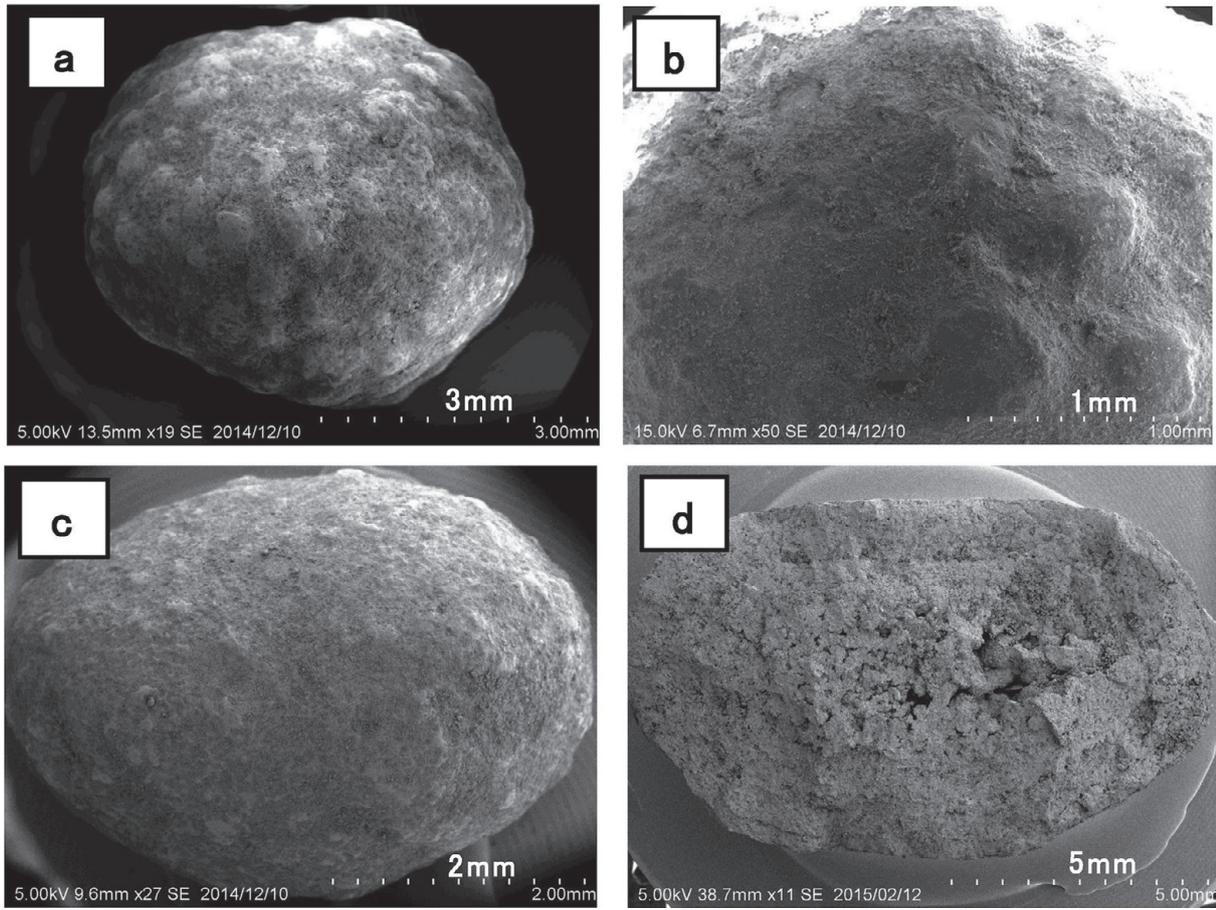


Fig. 5. Scanning electron micrographs of pisoliths at the Saturnia hot springs, showing (a) spherical features, (b) bumpy surfaces, (c) oval features, and (d) a cross-section. The pisoliths are characterized by uneven and rough surfaces. (サトゥルニア温泉から採取した豆石の走査型電子顕微鏡写真. 球形(a), 表面のコブ(b), 楕円形(c), 豆石の断面(d))

Al, Si, P, K, Sr, Sbが顕著に高い分布を示す。一方, CとFeは層状構造とは関係なく点在している。

他方, 豆石の表面の元素濃度分布写真は, C, O, Na, Mg, Al, Si, P, Ca, Sr, Sb, Pbなどの元素が顕著であり, 表面はコブ状の起伏のある構造を示している (Fig. 7b)。豆石の断面像と化学組成: 豆石の断面について, 外殻・中心部・結晶部分を μm ステップで元素濃度分布図を作成した結果 (Fig. 8a–8c), および, その半定量分析を行った結果を示す (Table 3)。分析した10個のポイントの主な元素の濃度分布は, Si (1–3% Mass%), P (1–2% Mass%), S (1–2% Mass%), Ca (15–17% Mass%), Sr (0.7–1% Mass%), Sn (0.1–0.17% Mass%), Pb (0.4–0.5% Mass%)と比較的均一である。しかし, Point 8の薄膜に含まれるC (23.82% Mass%)とN (15.58% Mass%)は極端に多く, 有機物の存在を示唆する (Table 3)。

豆石の断面のほぼ中心部分には, 表面が平滑で角張った結晶とフランボイダル組織を持った球状粒子が認められた。その大きさは直径数 μm から50 μm まで多様である。また, S (2.02 Mass%), Fe (1.25% Mass%), Sr (0.84% Mass%), Pb (0.36% Mass%)の分布は鮮明な輪郭を示し, その場所にはMgやPも存在する (Fig. 8a)。その形態と化

学組成から黄鉄鉱 (pyrite) であると同定される (Table 3, Point 6)。

一方, 豆石の外殻の帯状を呈した部分には, 表面が平滑で角張った不定形の結晶が集合している (Fig. 8b)。その箇所にはAl (2.48 Mass%), Ca (17.00 Mass%), P (1.92 v%), S (0.86 Mass%), Sr (0.79 Mass%), Pb (0.50 Mass%), Sn (0.14 Mass%)などが顕著な輪郭を示し, 燐灰石が示唆される (Table 3, Point 3)。なお, 化学組成からCaは一部SrやPbに置換されていることが示唆され, 顕微ラマン分光などによって固有の振動波数の有無を検討する必要がある。

さらに, 火山ガラス状の鋭利な薄膜部分にはC (23.82 Mass%), N (15.58 Mass%), Na (0.31 Mass%), S (1.33 Mass%)が多く含まれる他, Al (0.14 Mass%), Sr (0.76 Mass%), Pb (0.41 Mass%)も含まれることから有機被膜の存在が考えられる (Fig. 8c) (Table 3, Point 8)。

豆石の全岩試料のXRDおよびXRF分析では, 検出できなかった黄鉄鉱や燐灰石の存在がSEM-EDSの元素濃度分布図で明らかになった。

6. 放射線量

褐色石灰岩の放射線量はAloka TGS-136 β (γ) survey

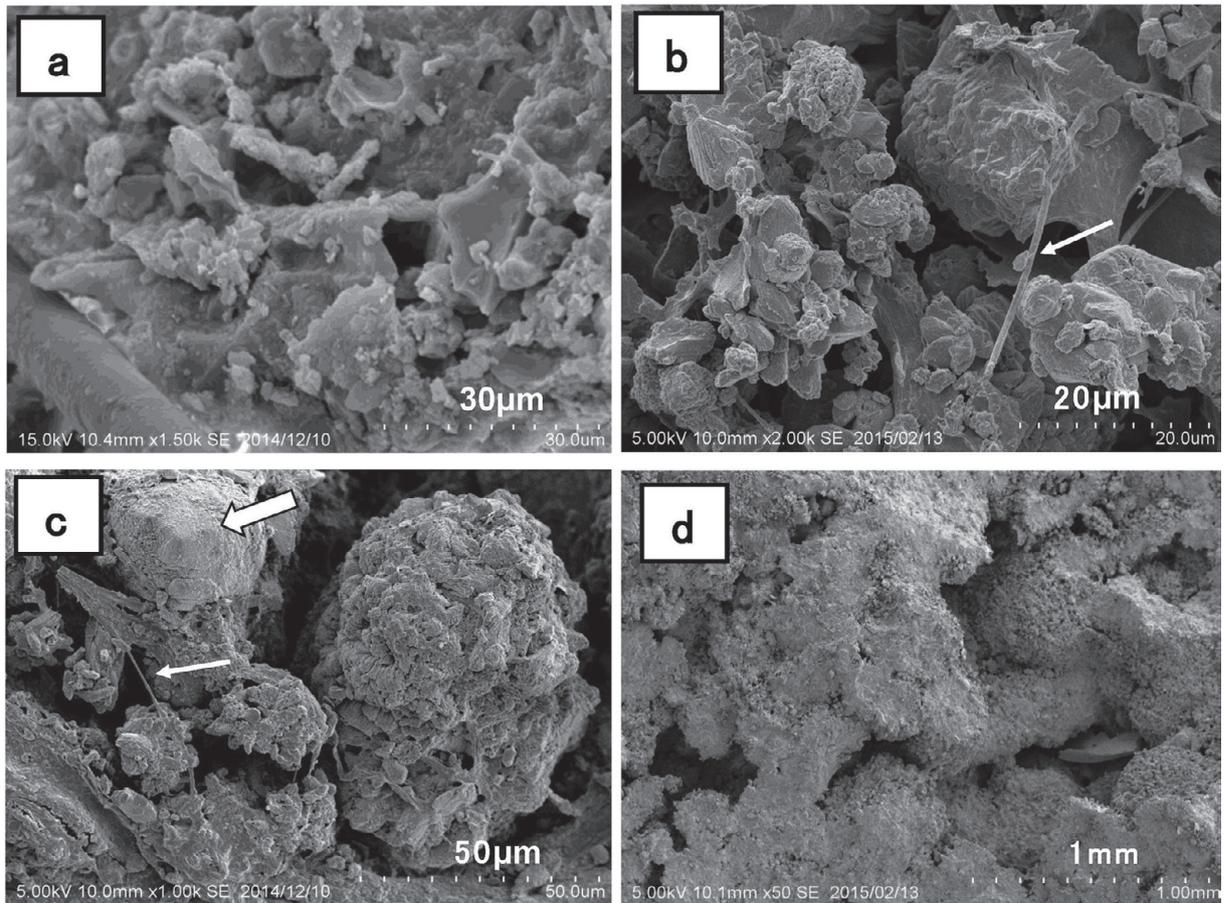


Fig. 6. Scanning electron micrographs of green microbial mats at the Saturnia hot springs, showing microorganisms connected to spherules (a, b, c). The spherules covered by thin microbial films (b, c), and hardened particles (d). (サトゥルニア温泉の緑色バイオマットの走査型電子顕微鏡写真。微生物の関与で豆石が作られることを示唆している。糸状微生物の周囲に微細粒子が付着し、徐々に大きさを増している(a, c)、鉱物粒子の周囲を微生物の粘着物質が取り囲んでいる(b, c・細い矢印)、固結した微細粒子(c・太い矢印, d))

meter を用いて測定した結果では 400–500 cpm であった。また豆石は 240 cpm であった。なお、バックグラウンドは 100 cpm である。一方、携帯型デジタル $\beta \cdot \gamma$ 放射線測定器 Quartex 2 Model RD 1503 を用いて測定した放射線量は、褐色石灰岩の粉末が $0.16 \mu\text{Sv/h}$ 、豆石の粉末が $0.12 \mu\text{Sv/h}$ 、バックグラウンドは $0.12 \mu\text{Sv/h}$ であり、いずれも褐色石灰岩の方が豆石に比べ、高い放射線量を示し、放射性核種の存在を示唆した。

考 察

火山性堆積物、湖沼石灰岩堆積物、および天然温泉・間欠泉堆積物中に形成される豆石の成因としては、(1)無機化学的沈殿説、(2)ラン藻類のような微生物による形成説、(3)無機的と微生物的の両方による要因で形成する説がある (Baccelle, 1983; Folk and Chafetz, 1983; 地学団体研究会, 1996; Barth and Chafetz, 2015)。しかし、この3つの分類は明確な定義や境界はない。そこで、本研究で得られた結果を、従来の報告と比較して豆石の成因を中心に考察する。そのために、次項の冒頭において豆石についてのより詳

しい報告を述べる。

1. 従来報告されている豆石の特徴

豆石の化学組成 石灰岩堆積物中に広く認められる豆石は、表面が有機または無機物質に覆われた粒子 (Coated grains) として、火山や温泉地帯に存在することが知られている (Peryt, 1983)。例えば、イタリアのベネト (Veneto) 地方におけるジュラ紀の石灰岩構造中の豆石は、方解石とあられ石からなり、種々のアミノ酸を含む有機被膜で表面が覆われている。この豆石の形成には、堆積物中の Sr の減少または消耗が関係するとともに、数% から 20% のアミノ酸が検出されたことから、有機と無機の両者の作用による成因が報告されている。さらに、その豆石を含む石灰岩には 140–200 ppm の放射性物質が含まれることが明らかにされている (Baccelle, 1983)。

豆石の物理的特徴 Folk and Chafetz (1983) はイタリアのチボリ (Tivoli) の温泉の沈殿物、特に石灰華について野外での産出状況、サイズ、形および顕微鏡観察による内部構造の違いから、以下の3種の豆石の形成過程を報告している。(1) 方解石の豊富な温泉中に含まれるバクテリアコロニーの形成

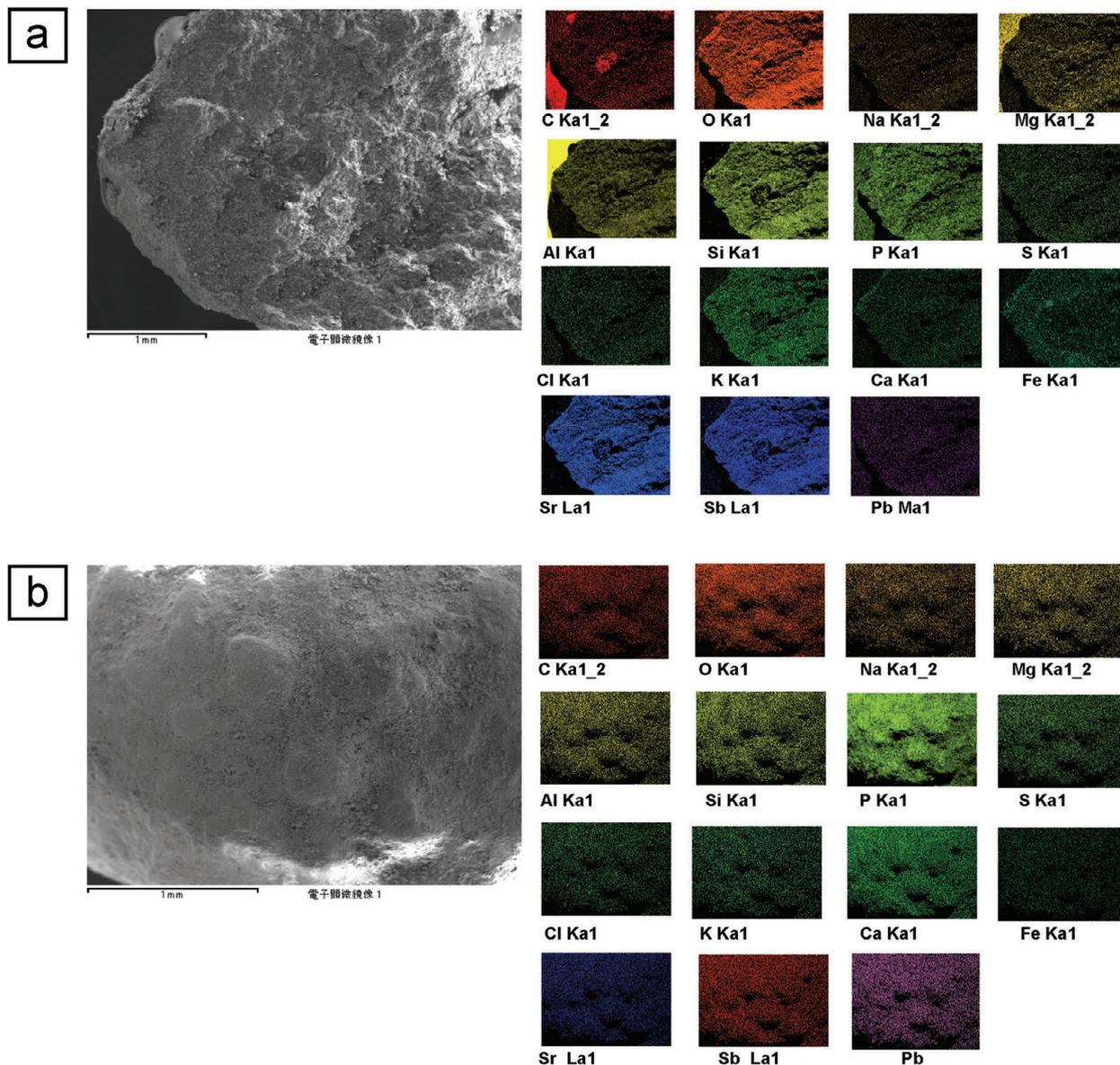


Fig. 7. Scanning electron micrographs and energy-dispersive elemental maps of brown limestone (a) and a pisolith surface (b) from the Saturnia hot springs. (サトゥルニア温泉の褐色石灰岩 (a) と豆石表面 (b) のエネルギー分散型・走査型分析電子顕微鏡写真と元素濃度分布写真)

によるもの、(2)炭酸塩の無機的沈殿によるもの、および(3)二つの異なったタイプの豆石が混合したものである。

バクテリアの関与により形成された豆石は、一般に直径4–8 mmの球形であり、その外皮の表面にはコブが多い。また、豆石断面の中央にはラメラと破碎したバクテリアの堆積物が詰まっており、それが核となって成長している (Folk and Chafetz, 1983)。

無機化学的に形成された豆石は、流れが淀んだ水底のくぼみに集中して産出する特徴がある。外形は丸く、表面はなめらかで、内部は緻密な同心円状構造を持つ。この豆石は、水により強く攪乱される環境で、無機的・化学的沈殿が急速に進む環境で形成されたと考えられる。大きさは直径3–10 mmであり、しばしば3 cmぐらいまで大きくなる。その断面の核部分にはバクテリア堆積物の小さいかから(直

Fig. 8(→). Scanning electron micrographs and energy-dispersive elemental maps of pyrite crystals (a) with an enlarged image (below) (Point 6); apatite (b) with an enlarged image (below) (Point 3); and grassy thin films (c) (Point 8) from the Saturnia hot springs. (サトゥルニア温泉の豆石断面のエネルギー分散型・走査型分析電子顕微鏡写真と元素濃度分布写真。黄鉄鉱の結晶 (a)、燐灰石の結晶 (b)、薄膜 (c))

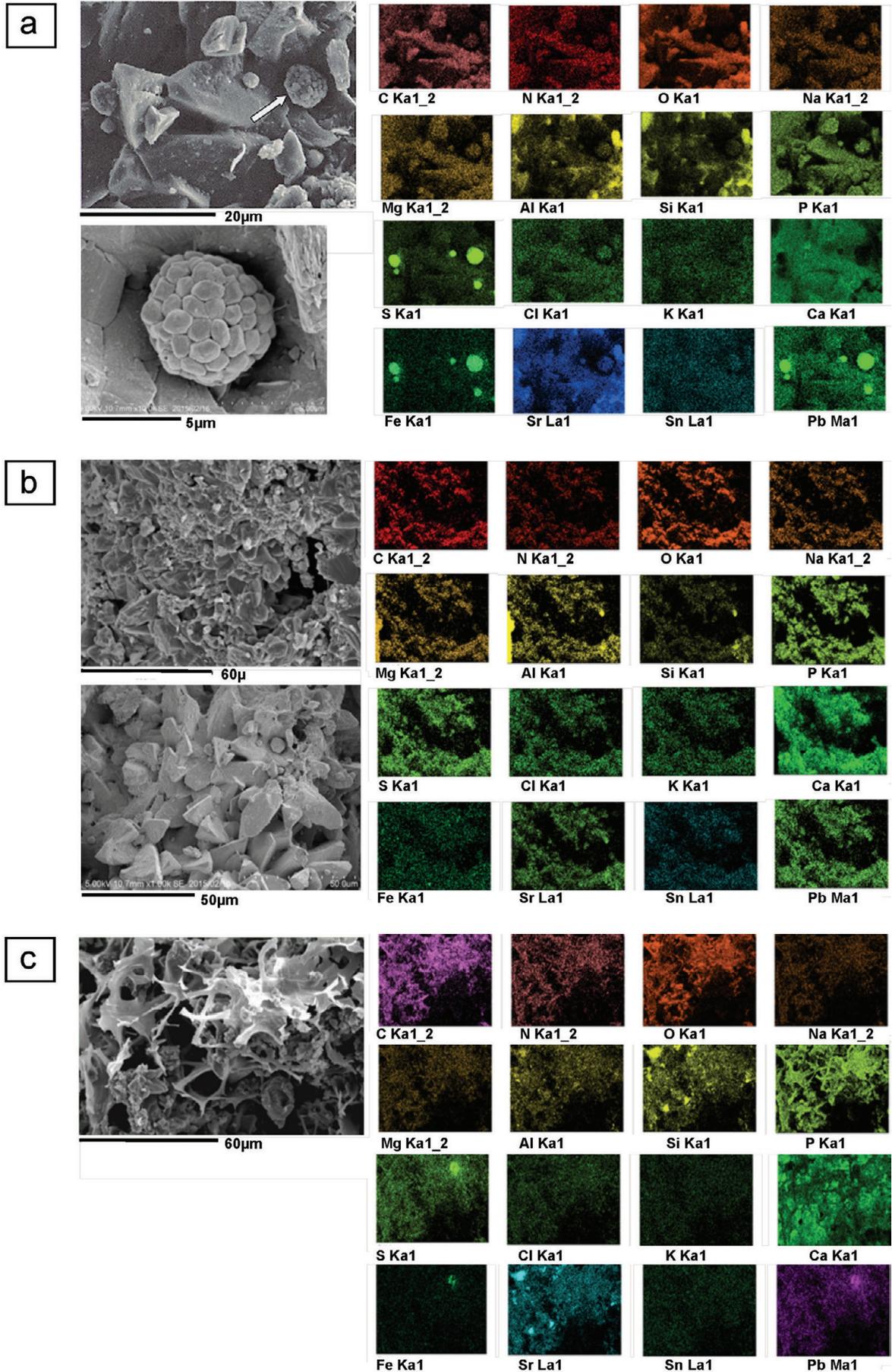


Table 3. Scanning electron microscopic (SEM-EDS) semi-quantitative analyses of the hull, core, and crystal parts of pisolith cross-sections from the Saturnia hot springs. Cells corresponding to rich, important elements are shaded gray. Points 3, 6, and 8 are associated with Figure 8b, 8a and 8c, respectively. (サトルニア温泉の豆石断面の殻皮部分 (Points 1-3), 中心部分 (Points 4-7) および結晶部分 (Points 8-10) のエネルギー分散型走査分析電子顕微鏡による半定量分析. 質量濃度 $\pm 3\sigma$)

Element	Atomic concentration %									
	Hull			Core				Thin films glass	Long thread	Bundle crystal
	layer	layer	layer	crystal	crack	pyrite	crystal			
	Point 1	Point 2	Point 3	Point 4	Point 5	Point 6	Point 7	Point 8	Point 9	Point 10
CK	17.76	17.15	21.21	18.04	20.35	17.56	19.21	23.82	16.30	16.95
NK	14.66	14.82	13.62	12.76	6.49	7.87	10.8	15.58	14.91	13.40
OK	46.92	47.08	39.45	46.05	47.34	48.19	51.53	41.24	45.79	47.34
NaK	0.08	0.09	0.13	0.11	0.09	0.20	0.19	0.31	0.05	0.06
MgK	0.22	0.24	0.35	0.19	0.27	0.35	0.30	0.26	0.20	0.21
AlK	0.02	0.00	2.48	0.00	0.06	1.16	0.34	0.14	0.00	0.00
SiK	1.45	1.21	0.89	1.21	2.04	3.27	3.19	2.10	0.76	1.40
PK	1.51	1.94	1.92	1.96	2.36	1.11	1.23	1.52	1.56	2.25
SK	0.91	0.92	0.86	0.96	0.98	2.02	0.75	1.33	1.04	1.00
ClK	0.08	0.07	0.07	0.07	0.11	0.20	0.17	0.20	0.04	0.06
KK	0.16	0.17	0.15	0.12	0.26	0.36	0.21	0.16	0.10	0.18
CaK	14.67	14.68	17.00	16.82	17.29	15.00	10.38	11.72	17.75	15.31
FeK	0.13	0.07	0.10	0.09	0.33	1.25	0.25	0.22	0.03	0.04
SrL	0.68	0.81	0.79	0.80	1.02	0.84	0.86	0.76	0.69	0.94
SnL	0.14	0.15	0.14	0.14	0.17	0.12	0.10	0.09	0.17	0.13
PbM	0.42	0.50	0.50	0.52	0.58	0.36	0.35	0.41	0.42	0.54
Total %	99.81	99.9	99.66	99.84	99.74	99.86	99.86	99.86	99.81	99.81
Elementally content maps			Fig.8b with apatite			Fig.8a with pyrite		Fig.8c		

径 0.3–0.5 mm) も認められる。顕微鏡観察によれば、全面にミクライトの細かい層構造から構成されていることが明らかである。また、同心円状の層には細い針状の方解石(厚さ約 0.1 mm) が緻密に平行に並んでいるのが認められる (Folk and Chafetz, 1983)。

豆石中の微生物 オーストリアのアテアシー湖 (Attersee) の湖底堆積物である石灰岩中には、豆石や炭酸塩コンクリーションに覆われた植物が多数認められる (Schneider et al., 1983)。これらの豆石や炭酸塩コンクリーションは、(1) 微生物による作用と無機化学的作用で形成され、(2) 硬い炭酸塩基質の殻には深いしわができてることが特徴である。この炭酸塩コンクリーションは、微粒子を閉じ込め、かつ、連結することで形成されたと考えられている。その環境中では青緑藻、緑藻、紅藻、珪藻などの微生物の光合成活動が活発であり、微生物によって導かれた高い pH と高濃度の炭酸が豆石の外殻に CaCO_3 の無機物的な沈殿物 (ミクライト) を生じさせる。外皮や外殻の中には膨大な有機物が存在し、かつ、微生物が多数生息し、バクテリア、カビ、巻貝、昆虫なども外皮や外殻の形成に関与していると報告されている。外皮のセメンテーションによって外殻は安定し、厚さを増し、より

密着するようになる。なお、微粒子は最終堆積場所に行くまでの移動中に角がとれて丸くなると考えられる (Schneider et al., 1983)。

また、アメリカのユタ州のグリーンリバーにあるクリスタル間欠泉 (Crystal Geysir) にも豆石が産出している。この温泉は 18°C と低温であり、鉄成分が豊富な赤褐色ラメラを形成する炭酸塩堆積物で構成されている。その豆石の主成分はあられ石であり、外殻は鉄成分で覆われ、内部にはフィラメント状の鉄酸化細菌 (*Leptothrix*) を含んでいる。すなわち、この温泉に生息している鉄酸化細菌によって豆石を含む沈殿物が生じたと考えられている (Barth and Chafetz, 2015)。

さらに、ロシア・バイカル湖の南西にあるゼムチェック (Zhemchyug) 天然温泉においても、微生物によりあられ石からなる豆石が形成されている。ゼムチェック温泉水で自然培養実験を行った結果、多量の球菌の増殖が認められ、直径 $0.5 \mu\text{m}$ の球菌のコロニーが形成した。球菌の細胞表面の化学組成は主に Si と Ca であり、そのマトリックスは Ca を主成分とし、少量の重金属 (Fe, Cu, Zn, Sr) が検出された (田崎, 2005)。

日本においても、温泉水中に生息する微生物は Sr, Ba,

U, Pb などの重金属および放射性核種などと密接に関係しており、しばしば有害と思われる化学物質をも積極的に取り込み、生体鉱物として固定する機能が知られている (Lovley et al., 1991; Lovley, 2001; 田崎, 2005; Cygan and Tazaki, 2014). 特に Ba は単体として自然界に遊離して存在することはないが、その化合物は地殻に比較的多く含まれ、重晶石 (BaSO_4)、毒重土石 (BaCO_3) を形成する。有馬温泉で採取した豆石断面の元素濃度分布写真によれば、Ba は中心部には少なく、同心円状の外殻に均一に分布しており、絶えず温泉水から Ba が供給されて、微生物の成長方向にしたがって豆石が大きく成長したことを示している (Tazaki et al., 2006).

2. イタリア・トスカーナ州サトゥルニア温泉の豆石の特徴

本研究のイタリア・トスカーナ州サトゥルニア温泉において、岸辺で採取した豆石の産状 (Fig. 2b) と緑色バイオマット中の粒子 (Fig. 2d)、コブをもった表面 (Fig. 5a, 5b)、糸状微生物の走査型電子顕微鏡写真 (Fig. 6a–6c) などのデータは、Folk and Chafetz (1983) による“バクテリアコロニーによる豆石の成因説”に合致すると言える。しかし、楕円形の豆石 (Fig. 5c) や内部に微生物のコロニーが認められないもの (Fig. 6d) は無機沈殿成因に分類され、水中の H^+ + CO_3^{2-} と Ca^{2+} が反応して CaCO_3 の外殻が形成されたと考えられる。

本研究では温泉水の採取と分析は行っていないが、Duchi et al. (1987) によればイタリア・トスカニーのアミアタ山 (Mt. Amiata) 地熱地帯は高濃度の塩水と NaCl で特徴づけられる。温度は 3–52°C、pH 5–7 の源泉水は、塩分と Ca, SO_4^{2-} , SiO_2 を多く含んでおり Na^+ (1950 ppm), K^+ (370 ppm), Cl^- (3200 ppm), H_3BO_3 (14,000 ppm), SiO_2 (1200 ppm) および高い平衡二酸化炭素分圧を示している。

3. サトゥルニア温泉における豆石の形成と成長

本研究で見出したリムプール構造 (Fig. 2a) は、温泉水から沈殿した炭酸カルシウムで構成されていると考えられることから、豆石を形成した炭酸カルシウムも過飽和温泉水からの沈殿物であることが考えられる。しかし、電子顕微鏡観察から温泉水中に生息する糸状微生物の細胞表面の細胞外高分子物質・粘着物質 (EPS; Extracellular polymeric substances) (Fig. 6b, 6c) の粘着力により炭酸カルシウムが吸着・固定された可能性もある。Fig. 6c で観察されたように豆石が数珠状に繋がっているだけではなく、豆石の前駆体の表面がコブ状になっていることも微生物による初期形成を示唆している (Fig. 5a, 5b)。

さらに、豆石の断面には不明瞭ではあるが同心円状構造が見られる。この構造は、豆石の形成や成長過程における間隙や成長速度の変化によるものと考えられる (Fig. 5d)。また、サトゥルニア温泉には多量の硫黄が含まれている。一方、日本のイオウ成分の多い温泉地 (例えば岐阜県平湯温泉など) の排水溝にはイオウ芝が良く形成されている (田崎, 2009)。強い温泉水の流れに抗して微生物が数珠状に連なって流されることなく、細長い糸状に成長しているのが見られる。したがって、本研究のサトゥルニア温泉においても、温泉水から

イオウ成分を吸収・吸着・固定しながらイオウ芝のような働きをしている微生物の存在が考えられる。

本研究において、微生物により繋がれた豆石の形成とその成長過程を明らかにした。また、緑色バイオマットから離れて岸辺に打ち上げられた後も、豆石の内部の微生物が化石化 (鉱物化) して残存していたことを示した。すなわち、豆石の形成には微生物が関与していることが確認された (Fig. 9)。

4. サトゥルニア天然温泉における微生物と豆石

硫黄成分に富むサトゥルニア天然温泉 (pH 7, 37°C) における豆石の形成過程は、化学分析結果と電顕観察結果から微生物が重要な役割を持つと考えられるが、具体的な硫黄集積のプロセスについては、次のように考えることができる。温泉水中の浅い場所には緑色バイオマットが存在し、その中の糸状微生物によって豆石の前駆体が形成される (Fig. 9 右上)。 CaCO_3 , S, Si, Mg, Sr などの分子や元素を吸収・固定しコブのある球状粒子の塊を作る (Fig. 9 上中央)。コブのある小さい豆石がいくつも数珠状に形成され、連結しながらさらに大きく成長した後、温泉水の水位が減少、または流れが変化した時などにバイオマットから離れて岸辺に打ち上げられる (Fig. 9 中央左隅)。温泉水中に生息するイオウ細菌などが Ca, S, Si, Sr を細胞外高分子物質に取り込み、直径数 mm から数 cm のカルサイトの塊から球状粒子・豆石を形成したと考えられる (Fig. 9)。本研究の豆石の鉱物組成は方解石、自然硫黄、石英であるが、しばしばその中に黄鉄鉱や燐灰石の結晶が認められた。温泉の岸辺の褐色石灰岩には間隙の多いラメラ構造が発達し、一時期水に浸かっていなかった時期が存在することを示唆している (Fig. 9 下)。

また、7 Å 粘土鉱物の存在は、長石類などが熱水により変質作用を起こした産物と考えられる。放射性核種の粘土鉱物への吸着は、主に同型置換によるイオン交換性、特異な陽イオンの固定により取り込まれる。主な吸着機構は、中性からアルカリ性領域では、水分解生成物の粘土への吸着および沈降であると言われている (Lienert et al., 1994; Yamaoka et al., 2004; 日本土壌肥料学会, 2005)。

5. 豆石の中に形成された鉱物

豆石の中には生物遺骸の碎屑片の上にミクロン単位の同心球状のラミナをもつ殻 (coated layer, cortex) が発達している場合が多い。本研究の豆石は Mg の少ない方解石、自然硫黄、石英の鉱物からなり、球状または楕円状の粒子は、直径 2 mm を越す大きい粒子もある (Fig. 5a–5c)。はっきりしたラメラ構造は認められないが、外殻または外皮の境界は認められる (Fig. 5d)。フランボイダル組織を持つ黄鉄鉱の報告は多いが、本研究のように豆石の断面の SEM-EDS による元素濃度分布図の観察から、フランボイダル組織を持つ黄鉄鉱は見出されていない (Fig. 8a, Table 3 point 6)。

黄鉄鉱は、熱水変質を受けた岩石や泥質の堆積岩に含まれることが多いほか、粘土や土壌に伴ってよく産出し、特に火山活動に伴う硫黄変質によりできた粘土 (硫黄粘土, 温泉余土) に含まれる場合が多い (関, 2005)。黄鉄鉱は正六面体、五角十二面体、正八面体の自形結晶のほか、本研究 Fig. 8a で明らかにしたように、バクテリアやコロイドが形成に関与

Schematic formation of Pisoliths

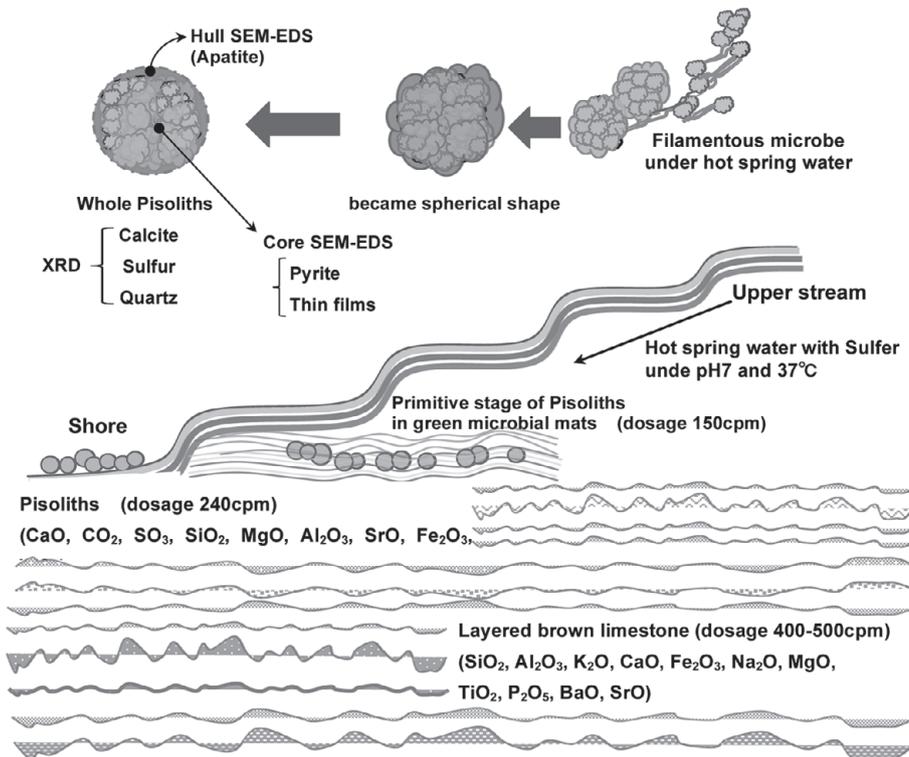


Fig. 9. Schematic showing the formation processes of pisoliths with brown limestone at the Saturnia hot springs. (サトゥルニア温泉における豆石の形成過程の図)

したと考えられるフランボイダル組織(微細な球状結晶の集合体)を示すことも多い。フランボイダル組織を持つ黄鉄鉱の成因は、コロイド・バクテリア、有機物などが考えられている(Lovley et. al., 1991; 地学団体研究会, 1996; Lovley, 2001)。

また、豆石中の燐灰石 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ の報告はまれである(Fig. 8b)。燐灰石は一般に六角柱状ないし六角板状であるが、本研究においては、SEM-EDS 観察で見られたような、直径数十 μ の鋭角で角張った不定形やしばしば粒状や塊状も認められた(Fig. 8b)。このような形状の燐灰石の報告は他に例を見ない。他方、燐灰石部分には O, P, S, Ca が高濃度に含まれるのは当然であるが、豆石中の燐灰石には Sr, Pb も顕著に濃集していることを明らかにした。一般的には Ca は Sr, Ba, Ce, Pb などと、また、P は As, V, Si と置換し、方解石、霏石、黄鉄鉱などを形成するといわれているが、本研究では、化学分析により C(21.21 Mass%), N(13.62 Mass%), O(39.45 Mass%), Al(2.48 Mass%), Si(0.89 Mass%), P(1.92 Mass%), S(0.86 Mass%), Ca(17.00 Mass%), Sr(0.79 Mass%), Pb(0.50 Mass%) を検出している(Table 3, Point 3) が、XRD 分析からは置換の形跡は求められなかった。

なお、Sr などの放射性核種を含む元素が豊富な温泉は、温泉水中に生息する微生物の関与で、これらの豆石を形成する鉱物が容易に形成されることが知られている(Lovley et. al., 1991; Lienert et al., 1994; Lovley, 2001; Marshall, 2004; Yong et al., 2006; 田崎, 2009)。

ま と め

イタリア・トスカーナ州サトゥルニアの天然温泉において、褐色石灰岩、豆石、緑色バイオマットを採取した(Figs. 1, 2)。これらの試料について下記のことが明らかになった。

- (1) サトゥルニアの天然温泉は pH 7, 37°C であり、その基盤は棚田状になっている。放射線量が周囲の岩石等に比べて比較的高く、褐色石灰岩の放射線量は 400–500 cpm、豆石は 240 cpm、緑色バイオマットは 150 cpm であった。この 3 試料について分析・観察を行い、以下のような結果が得られた。高い放射線量については、成分中の Sr などに放射性同位元素が含まれていることが原因かと予想されるが、より精密な核種の同定等が必要と思われる。
- (2) 全岩試料の XRD 分析によれば、褐色石灰岩は雲母、自然硫黄、菱沸石、7 Å 粘土鉱物から構成されている。豆石は方解石、自然硫黄、石英から構成されていた。
- (3) 全岩試料の XRF 分析では主要および微量成分が明らかになった。褐色石灰岩は C, O, Si, Al, K, Ca, Fe, Na, Sr, S, W が多く XRD 結果と構成鉱物が一致する。一方、豆石には C, O, Ca, Sr, S, W が多く含まれ、特に、豆石に Sr が多いことが特徴である。
- (4) 豆石の断面を SEM-EDS で観察・分析し、元素濃度分布図を得た。層状をなす殻皮と微生物が顕著に認められる中心部とでは形態と組成が大きく異なる。中心部には Al, Si, S, Ca, Fe, Sr, Sn が多く、フラン

ポイダル構造を持つ黄鉄鉱や P, Ca を多く含む燐灰石の結晶が認められた。ガラス質の薄いフィルムには有機物が多く含まれ、かつ, C, N, Ca が多く存在するが Sr, Sn, Pb は少ない。

- (5) 豆石の全岩試料の XRD および XRF 分析では検出できなかった微生物を伴うフランポイダル黄鉄鉱や燐灰石の存在を, 豆石断面の SEM-EDS の元素濃度分布図の解析に基づき明らかにした。

謝 辞

株式会社大和環境分析センターの中村圭一氏には蛍光 X 線分析についてご教示いただき感謝申し上げます。イタリア・ローマの観光ガイドの横山稔氏(イタリア旅行専門ローマナビネット主宰)には現地を案内していただき, 本研究試料および情報を得ることができ感謝申し上げます。なお, この周辺の情報は, 横山稔氏により開設されたホームページ(<http://rome-navi.net/http://romenavi.blog47.fc2.com/category22-1.html>)に詳しく紹介されている[URL2, URL3]。金沢大学 4 年生の吉田侑起氏には XRD 試料作製および XRD 測定で, また, 田崎広野氏には図表の作成でお世話になりお礼申し上げます。2 名の匿名査読者および編集委員の榊原正幸氏には有益なご助言および参考文献の紹介をいただき感謝申し上げます。

文 献

- Alam, S. N. and Singh, H., 2014, Development of copper-based metal matrix composites: An analysis by SEM, EDS and XRD. *Microscopy and Analysis*, **28**, S8–S13.
- Baccelle, L. S., 1983, Structure and geochemical features of Jurassic oolitic limestones in the Veneto Region (NE Italy). In T. M. Peryt ed., *Coated Grains*, Springer-Verlag, Berlin 169–175.
- Barth, J. A. and Chafetz, H. S., 2015, Cool water geyser travertine: Crystal Geyser, Utah, USA. *Sedimentology*, **62**, 607–620.
- Burgess, S., Li, X. and Holland, J., 2013, High spatial resolution energy dispersive X-ray spectrometry in the SEM and the detection of light elements including lithium. *Microscopy and Analysis*, **27**, S8–S12.
- 地学団体研究会編(Association for the Geological Collaboration Japan), 1996, 新版地学事典(*New Edition, Cyclopedia of Earth Sciences*), 平凡社(Heibonsha Ltd.), 1443p.
- Cygan, R. T. and Tazaki, K., 2014, Toward understanding interaction of kaolin minerals in the environment. *Elements*, kaolin issue, 10, 195–200.
- Duchi, V., Minissale, A., Prati, F., 1987, Chemical composition of thermal springs, streams and gas vents in the Mt. Amiata geothermal region (Toscany, Italy). *Jour. Volcanol. Geotherm. Res.*, **31**, 321–332.
- Folk, R. L. and Chafetz, H. S., 1983, Pisoliths (pisoids) in Quaternary travertines of Tivoli. Italy. In T. M. Peryt ed., *Coated Grains*, Springer-Verlag, Berlin, 474–487.
- 堀場製作所 (Horiba-Seisakujo), 2010, エネルギー分散型 X 線分析装置 EMAX Energy (*Dispersive X-ray Micro Analysis. Handbook*), Kyoto, 21p.
- Lienert, C., Short, S. and Gunten, H., 1994, Uranium infiltration from a river to shallow groundwater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 5455–5463.
- Lovley, D. R. E., 2001, Anaerobes to the rescue. *Science*, **293**, 1444–1446.
- Lovley, D. R. E., Phillips, E. J. P., Gorby, Y. A. and Landa, E. R., 1991, Microbial reduction of uranium. *Nature*, **350**, 413–416.
- Marshall, K. C., 2004, Non culturable microorganisms in biofilms. In Colwell, R. R. and Grimes, D. J., eds., *Non Culturable Microorganisms in the Environment*, Gakkai-shuppan Center, 109–125.
- 日本土壤肥料学会編(Japanese society of soil science and plant nutrition), 2005, *Heavy Metals in Soil Environments*. Hakuyusha Co., LTD. 157p.
- Nyelse, T. and Coy, M., 2014, Analysis of advanced ceramic materials with phase mapping energy dispersive X-ray spectroscopy. *Microscopy and Analysis*, **28**, S4–S6.
- Peryt, T. M. ed., 1983, *Coated Grains*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 655p.
- Schneider, J., Schroder, H. G. and Le Campion-Alsumard, Th., 1983, Algal micro-reefs-coated grains from freshwater environments. In T. M. Peryt, ed., *Coated Grains*, 284–298.
- 関陽児 (Seki, Y.), 2005, 造岩鉱物中の重金属. 日本土壤肥料学会編; 土壌生成と重金属動態 (*Heavy Metals in Soil Environments*), 博友社(Hakuyusha Co. LTD.), 45–66.
- 田崎和江 (Tazaki, K.), 2005, 重金属を運搬し, 堆積させる微生物の働き; Fe, Mn, As, Sr の生体鉱物化作用を例にとつて. 日本土壤肥料学会編; 土壌生成と重金属動態 (*Heavy Metals in Soil Environments*), 博友社(Hakuyusha Co. LTD.), 67–90.
- Tazaki K., Okuno M., Furumoto, M. and Watanabe H., 2006, Biomineralization of pisolith in hot spring. *Material Science & Engineering*, C26, 617–623.
- Tazaki K., Okuno M. and Furumoto, M., 2008, Hot springs and life in Mars? In Planet Mars Research Focus, Chapter 4, ed., L. A. Costas, Nova Science Publishers, Inc. 105–115.
- 田崎和江 (Tazaki, K.), 2009, バイオマツトと環境制御 (*Microbial Mats; their Biomineralization and Bioremediation*). 金沢大学 (Kanazawa Univ.), 高桑美術印刷株式会社 (Takakuwa Insatsu KK), 228p.
- Yamaoka, K., Mitsunobu, F., Hanamoto, K., Shibuya, K., Mori, S., Tanizaki, Y. and Sugita, K., 2004, Biochemical comparison between Radon effects and thermal effects on human in Radon Hot Spring Therapy. *Jour. Radiat. Res.*, **45**, 83–88.
- Yong, R. N., Mulligan, C. N. and Fukue, M., 2006, *Geo-environmental Sustainability*. Taylor & Francis, New York, 387p.
- [URL1] Orvietounderground.it, 2015, オルヴィエートの地質. <http://www.orvietounderground.it/index.php/>
- [URL2] [http://www.orvietounderground.it/index.php/ja/orvietounderground-ja/%E3%82%AA%E3%83%AB%E3%83%B4%E3%82%A3%E3%82%A8%E3%83%BC%E3%83%88%E3%81%AE%E5%9C%B0%E8%B3%AA?tmpl=component&print=1&page=\(2013-02-12\)](http://www.orvietounderground.it/index.php/ja/orvietounderground-ja/%E3%82%AA%E3%83%AB%E3%83%B4%E3%82%A3%E3%82%A8%E3%83%BC%E3%83%88%E3%81%AE%E5%9C%B0%E8%B3%AA?tmpl=component&print=1&page=(2013-02-12))
- [URL3] 横山稔 (Yokoyama, M.), ローマナビネット. <http://rome-navi.net/>
- [URL4] 横山稔 (Yokoyama, M.), 2014, イタリア・トスカナ州・サトゥルニアの観光. <http://romenavi.blog47.fc2.com/category22-1.html>

(著者プロフィール)



田崎和江 金沢大学名誉教授, NPO 河北潟湖沼研究所研究員, 69年 東京学芸大学教育学部卒, 77年 東京教育大学(理学博士), 80年 カナダ地質調査所 ISPG カルガリー研究員, 82年 カナダ・マギル大学 Research Associate, 84年 カナダ・ウエスタンオンタリオ大学 Senior Research Associate, 88年 島根大学理学部助教授, 93年 金沢大学理学部教授, 09年 ベトナム・ラックホン大学客員教授, 10年 タンザニア・ドドマ大学客員教授, 11年から現職. 研究内容: 環境地質学. 本研究では現地調査・試料採取・分析および電顕観察・原稿執筆・総括・編集委員との対応を担当. E-mail: kazueta@cure.ocn.ne.jp, URL: <http://kahokugata.sakura.ne.jp>



田崎史江 大阪河崎リハビリテーション大学リハビリテーション学部作業療法学専攻助教, 00年 島根大学生物資源科学部卒後 園芸療法士, 11年 大阪河崎リハビリテーション大学作業療法学専攻卒後 作業療法士, 15年から現職. 研究内容: 園芸療法実践教育. 医療機関における植物の存在意義. 本研究では, 地理・文章校正を担当. E-mail: tazakif@kawasakigakuen.ac.jp, URL: <http://www.kawasakigakuen.ac.jp>



kanazawa-u.ac.jp.

奥野正幸 金沢大学理工研究域教授, 理学博士, 78年 岡山大学理学部卒業, 83年 東京工業大学大学院総合理工学研究科博士課程修了, 02年から現職. 研究内容: ガラスなどの非晶質物質の構造科学的研究. 鉱物結晶・ガラス・含水非晶質物質の静的及び衝撃圧縮による構造変化に関する研究. 本研究では, 豆石等の粉末X線回折測定および鉱物の同定を担当. E-Mail: mokuno@staff.



竹原照明 金沢医科大学総合医学研究所機器管理室主任技術員, 79年から現職. 本研究では, SEM-EDSを担当. E-mail: take@kanazawa-med.ac.jp

(要 旨)

田崎和江・田崎史江・奥野正幸・竹原照明・石垣靖人・中川秀昭, 2016, イタリア・トスカーナ州・サトゥルニア天然温泉における豆石の形成. 地質雑, **122**, 45-60. (Tazaki, K., Tazaki, F., Okuno, M., Takehara, T., Ishigaki, Y. and Nakagawa, H., 2016, Formation of Pisoliths at Hot Springs in Saturnia, Toscana, Italy. *Jour. Geol. Soc. Japan*, **122**, 45-60.)

イタリア・トスカーナ州南部のマレンマという地域には, イオウ臭が強く pH7, 水温 37°C の棚田状のサトゥルニア天然温泉がある. 本研究では, サトゥルニア天然温泉で産出される, 豆石, 褐色石灰岩および緑色バイオマットについて, 化学組成, 鉱物組成, 微生物的特徴を調べた. 全岩試料の XRD 分析により, 豆石は方解石, 自然硫黄, 石英から構成されており, 褐色石灰岩は雲母, 自然硫黄, 菱沸石, 7 Å 粘土鉱物から構成されていることを明らかにした. また, 全岩試料の XRF 分析により, 褐色石灰岩には O, Si, Al, K, Ca, Fe, Na が多く, 豆石には C, O, Ca, Sr, S が多いことを明らかにした. 更に, 豆石の断面を SEM-EDS で観察・分析・元素濃度分布図を行ったところ, 全岩試料の XRD および XRF 分析では検出されなかった微生物と Sr を含むフランボイダル黄鉄鉱や燐灰石が発見された.

科学論文では, 学説の検証可能性を保証することが重要です. そのため, 地質学雑誌掲載論文には, 重要な証拠となった試料がどこで得られたかを示しているものがあります. 言うまでもないことですが, 見学や採取を行う場合, 各自の責任において地権者や関係官庁への連絡と許可の取得の必要があることに注意下さい. 詳しくは, 以下のサイトをご覧ください.

<http://www.geosociety.jp/publication/content0073.html>