

口頭講演 | R4: 地球表層・環境・生命

■ 2019年9月21日(土) 14:00 ~ 16:15 | 大講義室 1b 大講義室

R4: 地球表層・環境・生命

座長:川野 潤、横山 正、宇都宮 聡

[座長]

横山 正: R4-01~R4-03

宇都宮 聡: R4-04~R4-06

川野 潤: R4-07~R4-09

14:00 ~ 14:15

[R4-01] 人形峠ウラン鉱山における坑水自然浄化機構の解明

*川本 圭佑¹、落合 朝須美¹、岳田 彩花¹、中野 友里子¹、横尾 浩輝¹、沖 拓海¹、大貫 敏彦²、小原 義之³、福山 賢仁³、宇都宮 聡¹ (1. 九州大学、2. 東京工業大学、3. 日本原子力研究開発機構)

14:15 ~ 14:30

[R4-02] 高濃度放射性セシウム含有微粒子の新規定量法(QCP法)開発とその移行挙動の解明

*宇都宮 聡¹、池原 遼平¹、末武 瑞樹¹、栗原 英太郎¹、小宮 樹¹、諸岡 和也¹、高見 龍¹、武原 政人¹ (1. 九州大学)

14:30 ~ 14:45

[R4-03] 白色干渉計を用いた水溶液中でのジルコン溶解速度測定

*北垣 徹¹ (1. 原子力機構)

14:45 ~ 15:00

[R4-04] 鉱物の濡れ性の違いが溶解挙動に及ぼす影響

*横山 正¹、西山 直毅² (1. 広大・院総科、2. 筑波大・院生命環境)

15:00 ~ 15:15

[R4-05] 蛍光プローブを用いた2次元可視化手法による結晶の溶解/成長メカニズムの検討

*川野 潤¹、矢崎 誠¹、豊福 高志^{2,3}、長井 裕季子^{2,4}、Teng Henry⁵、永井 隆哉¹ (1. 北大、2. JAMSTEC、3. 海洋大、4. 科博、5. 天津大)

15:15 ~ 15:30

[R4-06] 二酸化炭素と水蒸気存在下における珪灰石の炭酸塩化

*橋爪 秀夫¹ (1. 物・材機構)

15:30 ~ 15:45

[R4-07] 中性子回折とラマン分光によるNesquehoniteの化学式の再検討

「発表賞エントリー」

*山本 弦一郎¹、興野 純¹、阿部 淳²、佐野 亜沙美³、服部 高典³ (1. 筑波大学、2. 総合科学研究機構、3. 日本原子力研究開発機構)

15:45 ~ 16:00

[R4-08] ヒザラガイ類の歯舌内のマンガンに富む組織の鉱物学的研究

*市村 康治¹、小暮 敏博¹ (1. 東大・院理)

16:00 ~ 16:15

[R4-09] 急冷指標の炭素含有固化過程：地球上生成物

*三浦 保範¹ (1. 元-山口大)

人形峠ウラン鉱山における坑水自然浄化機構の解明

川本圭佑(九大), 落合朝須美(九大), 岳田彩花(九大), 中野友里子(九大), 横尾浩輝(九大), 沖拓海(九大), 大貫敏彦(東工大), 小原義之(JAEA), 福山賢仁(JAEA), 宇都宮聡(九大)

Remediation mechanisms of uranium mill-tailing site at Ningyo-toge, Japan, under the circumneutral condition

Keisuke Kawamoto (Kyushu Univ.), Asumi Ochiai(Kyushu Univ.), Ayaka Takeda(Kyushu Univ.), Yuriko Nakano(Kyushu Univ.), Hiroki Yokoo(Kyushu Univ.), Takumi Oki(Kyushu Univ.), Toshihiko Ohnuki(Tokyo Tech.), Yoshiyuki Ohara(JAEA), Kenjin Fukuyama(JAEA), Satoshi Utsunomiya* (Kyushu Univ.)

In the Ningyo-toge uranium mine, Okayama, Japan, various toxic elements such as U, As, and Ra are present in the mine wastewaters, of which the concentration except for Ra in the wastewater decrease below the regulatory limit by transport to the slag dumping pond. The mechanisms of decreasing their concentrations in the wastewaters are not fully understood. In order to understand the fundamental processes of natural attenuation at this site, we have investigated the wastewaters and solids from upstream to the pond at the downstream. Wastewater was contacted with oxygenated water and the amount of dissolved oxygen increased. Simultaneously dissolved ferrous iron was oxidized to form ferrihydrite nanoparticles, which are associated with silica colloids, As and U. The ferrihydrite nanoparticles as suspended colloids were transported to the pond in downstream, where the waste stream is completely oxidized. In the slag dumping pond, Mn dioxide, birnessite, dominantly occurs forming a mixture with ferrihydrite+silica colloid, which has a potential to adsorb Ra^{2+} . Consequently, Fe hydroxides nanoparticles and Mn dioxides in Ningyo-toge play a key role on removing U, As and Ra from the wastewater.

岡山県に位置する人形峠ウラン鉱山では、現在も坑水中に U, As, Ra などの有害元素が含まれている。坑水中の有害元素は、表流させることで濃度が減少していることが分かっているが、この自然浄化機構は明らかになっていない。本研究では、U, As, Ra の吸着が期待され、かつ人形峠坑水、堆積物中に多く存在している Fe, Mn 酸化物粒子に注目し、その生成過程、表面特性、シリカコロイドとの凝集をナノスケールで明らかにすることで、人形峠における坑水の自然浄化機構を解明することを目的とした。価数同定に XAFS、坑水と堆積物の組成同定に ICP-AES, MS, FIB, TEM、鉱物の同定に SEM, XRD、ゼータ電位、粒径の時間変化に DLS を用いた。なお、DLS は坑水サンプルの酸化を最小にするため現地で行った。

地下水集水井において、溶存酸素量(DO)が低い地下坑水(DO=0.18 mg/L)が地上に放出さ

れることで、DO が増加し(DO=1.65 mg/L)、即座に表面が正に帯びた粒子状 ferrihydrite が生じて、坑水中のアニオン種である As, U 分子を吸着した。同時に負に帯電するシリカコロイドも ferrihydrite 上に付着し、ゼータ電位は徐々に減少して、1 日後には ferrihydrite のゼータ電位はシリカコロイドのゼータ電位範囲内の -23 mV になった。その後、吸着速度の遅い Mn^{2+} が吸着し、わずかに溶けている酸素により吸着した Mn の一部が酸化していた。また、この ferrihydrite 粒子は DO がさらに増加する下流地点(DO=3.09 mg/L)にも流れ、沈殿している。上流地点とは異なり、下流地点では Mn の大部分が酸化され、Ra 吸着が期待される繊維状の birnessite として凝集していた。本研究で人形峠では ferrihydrite+シリカコロイド凝集体中の Fe, Mn 酸化物が坑水中の U, As, Ra の除去に関与していることが示唆された。

Keywords: natural attenuation, ferrihydrite, birnessite, uranium mine, Ningyo-toge

*Corresponding author: utsunomiya.satoshi.998@m.kyushu-u.ac.jp

高濃度放射性セシウム含有微粒子の新規定量法(QCP 法) 開発とその移行挙動の解明

宇都宮聡 池原遼平 末武瑞樹 栗原英太郎 小宮樹 諸岡和也
高見龍 武原政人(九大院理)

Novel Method of Quantifying Radioactive Cesium-Rich Microparticles (CsMPs) at Fukushima and the Application to the Dynamics of CsMPs

Satoshi Utsunomiya*, Ryohei Ikehara, Mizuki Suetake, Eitaro Kurihara, Tatsuki Komiya
Kazuya Morooka, Ryu Takami, Masato Takehara(Kyushu Univ.)

Cesium-rich microparticles, which were released from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant (FDNPP) in March 2011, have high radioactivity per unit mass and contribute to Cs radioactivity in ambient environment near the FDNPP; however, little is known about the amount and distribution of CsMPs in the environment. Here we report new method to quantify CsMPs. The QCP method is based on quantitative autoradiography, in which photostimulated luminescence (PSL) is linearly correlated to the radioactivity. The relation between PSL and the radioactivity was carefully determined to be 0.0523 Bq/PSL/h using isolated microparticles with various radioactivity. In the soil collected from Nagadoro, Fukushima, Japan, CsMPs were only detected in soil sieved with a 114 μm mesh. There was no overlap between the radioactivities of CsMPs and Cs-clay. Based on the distribution of radioactivity of CsMPs, the threshold radioactivity of CsMPs in the size fraction of <114 μm was determined to be 0.06 Bq. In the application of QCP method, the amounts and radioactivity fractions (RF) of CsMPs in 20 surface soils collected from the vicinity of the FDNPP were determined to be 0.869–318 particles per gram and 1.63–80.2%, respectively. The result of the soils of northwest from FDNPP has smaller RF values and greater number of CsMPs than that of southwest. The lower RF values of the soils collected from northwest from FDNPP are ascribed to the wet deposition of the subsequent plumes that contain only soluble Cs species after March 15. Remarkably, a detailed analysis of accident events revealed that the only plumes released from the late afternoon of March 14 until late afternoon of March 15, 2011 contain CsMPs, strongly suggesting that unit 3 is the most plausible source of CsMPs than the other reactor units. This novel QCP method is applicable to the other environmental samples for determination of the RF values and numbers of CsMPs. These information also provide crucial insights into the timing of the formation, release, movement and distribution of CsMPs, which leads to the better understanding of a scenario of the Fukushima nuclear disaster.

2011年3月に発生した東日本大震災後の原発事故によりCsが大気中に放出された。本研究では汚染土壌中のCsMPによる放射能の割合を定量化するための新しい手法を開発した。福島県で採取された20の表層土壌中のCsMPの数と放射能画分(RF)は、それぞれグラム当たり0.869-318粒子と1.63-80.2%であると決定された。この範囲のRF値とCsMPの数は、プルームが移動した場所、プルーム移動中の降水量、およびFDNPPからの距離に関与していた。FDNPP

から北西地点の土壌の低いRF値は、その後の可溶性Cs種を含むプルームの影響を示している。3月14日の午後から15日の午後までに放出されたプルームにはCsMPが含まれており、放出初期には3号機がCsMPの供給源であることが示唆された。本研究で得られたCsMPの定量的分布図は、CsMPの動態、ならびに住宅地における潜在的なリスク評価およびCsMPに由来する環境影響を理解するのに有用である。

Keywords: Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant, CsMPs, QCP method

*Corresponding author: utsunomiya.satoshi.998@m.kyushu-u.ac.jp

白色干渉計を用いた水溶液中でのジルコン溶解速度測定

北垣 徹 (原子力機構)

Dissolution rate measurements of zircon in aqueous solutions by Phase-shift interferometric microscope

Toru Kitagaki* (JAEA)

Zircon dissolution rates under flowing aqueous solutions of pH 0 (HCl), 7 (H₂O), 14 (NaOH aq) were *in-situ* measured from the zircon surface change by Phase-shift interferometric microscope.

1. 緒言 福島第一原子力発電所(1F)事故時の溶融燃料とコンクリートの相互作用 (MCCI) により生成する溶融プール中において、ジルコンは地質環境と同様に、溶融プールの温度に応じて Ti、酸素分圧に応じて Ce 等を取り込み結晶成長すると推定しており、本特性を用いて、MCCI 生成物中のジルコンから 1F 事故時の溶融プール中の温度や酸素分圧の推移を解析する手法を開発している。一方、MCCI 生成物は 1F 事故後から炉内滞留水中に浸漬しているため、ジルコンの一部は溶解し、溶解した部分のジルコンが結晶成長した時の環境条件は解析不可となる。ここでは、1F 事故以降、原子炉内滞留水中に浸漬するジルコンのおおよその溶解量を推定するため、天然ジルコンの溶解速度を測定した。

2. 実験方法 チタン製その場観察用セル内にスリランカ産ジルコンの(101)面を測定面として設置した後、セル内に pH 0 (HCl)、7 (H₂O)、14 (NaOH aq)の溶液を、HPLC ポンプを用いてそれぞれ送液し、ジルコン表面に付着固定した Au 微結晶を基準高さとした時の 1 次元の凹凸の変化を白色干渉計^[1]を用いて

測定し、溶解速度 (nm/s) を算出した。

別途析出物の有無を確認するため、マラウイ産ジルコンを 70 μm 程度以下まで粉碎し、pH 1 (HCl)、7 (H₂O)、13 (NaOH aq)の水溶液 7 mL 中にそれぞれ 500 mg ずつ 67 日間浸漬した後、表面の SEM 観察を実施した。

3. 実験結果及び考察 pH 0 (HCl)、7 (H₂O)、14 (NaOH aq)の溶液を送液したときの平均の溶解速度はそれぞれ -4.848×10^{-4} 、 -1.470×10^{-4} 、 -4.362×10^{-5} (nm/s)であった。また、ジルコン粉末の浸漬では、NaOH aq 中へ浸漬した試料表面にのみ、針状結晶の生成を確認した。この 2 次生成物により pH14 の溶解速度が見かけ上低下した可能性が考えられる。

本測定結果を用いて pH 7 の炉内水中にジルコンが 10 年間浸漬した場合の溶解量を単純に外挿すると、表面から約 50 μm 程度溶解すると推定できる。

参考文献 [1] Satoh, H. et al., *Ame. Mine.*, 92, 503-509. (2007).

謝辞 本研究の一部は JSPS 科研費 JP18052171 の助成を受けたものである。白色干渉計による測定にご協力頂いた佐藤久夫博士に感謝申し上げる。

Keywords: Fukushima Daiichi NPP, Fuel debris, zircon, in-situ measurement, Dissolution

*Corresponding author: kitagaki.toru@jaea.go.jp

鉱物の濡れ性の違いが溶解挙動に及ぼす影響

横山 正*(広大)・西山直毅(筑波大)

Effect of the difference of wettability of mineral on dissolution behavior

Tadashi Yokoyama* (Hiroshima Univ.), Naoki Nishiyama (Univ. Tsukuba)

岩石内部の間隙に水が浸透すると、水と鉱物の接触部で溶解や沈殿などの反応が起こる。地表付近では、一般に全ての間隙が水で満たされるわけではなく、間隙の一部には空気が入る(図 1)。空気が入った部分にある鉱物は水と反応しないように思われるが、実際には鉱物表面には“水膜”が存在し、この水膜を介して溶解が進むことが指摘されている^[1]。Nishiyama & Yokoyama (2013)は、ほぼ 100% 石英からなる Fontainebleau 砂岩を用いて、間隙が水で満たされる割合が 46%(空気が 54%)の不飽和状態と、間隙が全て水で満たされた飽和状態の両方で岩石内部に水を流して、Si の溶解量を測定した。その結果、飽和状態と不飽和状態とで溶解量に違いが認められず、間隙中に空気が存在しても、石英の表面は全て水膜で濡れて溶解が進むことが明らかになった。しかし、同様の現象が石英以外の鉱物でも生じるかは、よくわかっていない。

本研究では、石英の他にカリ長石や炭酸塩鉱物が含まれている Berea 砂岩を用いて、飽和状態と不飽和状態の両方で岩石内部に水を流して、溶出する元素の量を測定した。不飽和状態の実験として乾燥試料に水を流すと、開始後約 8 日間は間隙中に空気がある状態が続き、徐々に空気が減少して最終的には間隙が水で満たされた。飽和と不飽和のそれぞれの実験で得られた溶解速度(単位時間あたりに岩石全

体から溶出するモル数)を比較すると、炭酸塩鉱物から溶出する Ca については、間隙中に空気がある間は溶解速度が飽和状態より小さかった。一方、珪酸塩鉱物から溶出する Si については、空気がある状態でも飽和状態との溶解速度の違いがなくなった。炭酸塩鉱物と比べて珪酸塩鉱物の表面では鉱物表面を濡らす水膜が厚くなりやすいと推定され、このため空気がある状態でも珪酸塩鉱物では水膜を介した溶解が効率よく進んだと考えられる。

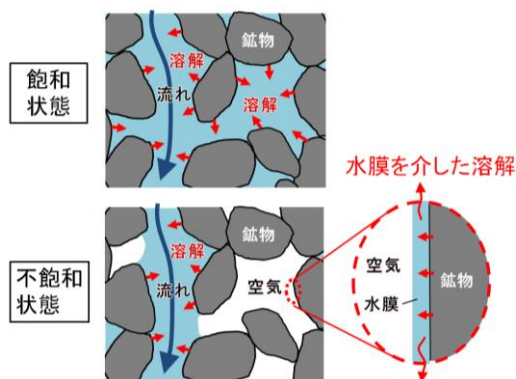


図 1 飽和状態と不飽和状態の間隙中の水・空気の分布と溶解の概念図

Keywords: Dissolution, Pore water, Wetting, Water film

*Corresponding author:

t-yokoyama@hiroshima-u.ac.jp

[1] Nishiyama & Yokoyama, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **122** (2013).

蛍光プローブを用いた2次元可視化手法による 結晶の溶解/成長メカニズムの検討

川野 潤*・矢崎 誠(北大)・豊福高志(JAMSTEC,海洋大)・
長井裕季子(科博, JAMSTEC)・Henry TENG(天津大)・永井隆哉(北大)

Investigation on the crystal growth/dissolution mechanisms by using the 2-D visualization technique with fluorescent probes

Jun Kawano*, Makoto Yazaki (Hokkaido Univ.), Takashi Toyofuku (JAMSTEC, TUMSAT),
Yukiko Nagai (NMNS, JAMSTEC), Henry Teng (Tianjin Univ.), Takaya Nagai (Hokkaido Univ.)

はじめに

水溶液中における鉱物の成長や溶解のメカニズムについて、これまで数多くの研究が行われてきたが、近年そのプロセスが想像以上に複雑であることが明らかになるなど、十分な理解が得られているとは言い難い。私達の研究グループはこれまで、鉱物表面における溶解メカニズムを明らかにするため、炭酸カルシウムを例として、溶解する結晶表面近傍の局所的な溶液環境の変化を2次元イメージングする試みを行ってきた。その結果、無機的な溶解プロセスに伴う結晶表面近傍における pH や Ca イオン濃度の変化の様子を初めて可視化することに成功したが、pH はこの現象にともなう様々な反応や拡散など、複雑なプロセスの影響を受けて変化している。本研究においては、この手法によって得られたプロファイルに基づいて、反応をモデリングすることを試みた。

実験手法

結晶の溶解に伴う pH および Ca イオン分布の変化の可視化は、それぞれの違いによって異なる蛍光を示す試薬(蛍光プローブ)により行った。蛍光試薬には、pH については HPTS を、Ca イオン濃度については Fura-FF を用い、既知の溶液を測定して検量線を作成した。溶液には、NaCl によりイオン強度を 0.1

に調整したものをを用いた。これらの溶液に結晶を浸漬させたのち、等間隔で2種類の励起光に対する蛍光像を撮影し、検量線に従って定量化することにより pH および Ca イオン濃度の時間変化を示す連続画像を得た。

結果と考察

HPTS を含有する水溶液中に炭酸カルシウム結晶を浸漬すると、その直後から蛍光の変化が観察され、pH が変化していくことを本学会でも報告している。その pH プロファイルの変化が、炭酸カルシウムの溶解に伴って生成する OH⁻の拡散によるものであると仮定し、Fick の法則により実験結果を再現するように pH プロファイルの計算を行うと、イオンの拡散係数が $D = 1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ のとき実験結果と近いものとなった。この値は、これまで報告されている OH⁻や H⁺などの拡散係数より一桁小さい。この結果は、この現象が、拡散よりも表面反応で律速されている可能性が高いことを示唆している。そのため、より正確なモデリングを行うためには、表面における Ca イオンの脱離速度をあわせて知る必要がある。すなわち Ca イオン濃度と pH を同時に測定・可視化することが望ましいと考えられ、本研究ではその可能性の検討も行っている。講演においては、その試みについても述べる。

Keywords: dissolution, diffusion, fluorescent probe, imaging, calcium carbonate

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

二酸化炭素と水蒸気存在下における珪灰石の炭酸塩化

橋爪秀夫 (物・材機構)

Carbonation of wollastonite in the presence of carbon dioxide and water vapor

Hideo Hashizume (NIMS)

はじめに：二酸化炭素とカルシウム化合物の反応は化合物中のカルシウムイオンと二酸化炭素から炭酸カルシウムを合成することはよく知られている。地球温暖化防止の対策において、原因となるガスである二酸化炭素を回収し、鉱物等と反応させることにより、二酸化炭素の固定を試みる研究は盛んに行われている。また、構造材料のコンクリートなどのセメントを用いた材料では炭酸塩化による劣化が問題となっており、劣化の防止するための研究も進められている。

本報告では、温湿度制御粉末 X 線回折装置(XRD-RH)を用いて、カルシウム化合物である珪灰石と二酸化炭素の反応を行い、湿度の違いによる反応の速さを調べた。

実験：珪灰石は市販の試薬をそのまま用いた。XRD-RH の乾燥ガスを乾燥二酸化炭素ガスにし、飽和水蒸気と混合することにより、適度な湿度を持ったガス中に珪灰石を放置した。試料室の温度は 30℃で、湿度は 50、80%で珪灰石の炭酸塩化を行なった。X 線による測定は 0, 0.5, 1, 2, 3, 5, 10, 20 時間行い、その後は 20 時間毎に測定し、200 時間保持した。比較のために、乾燥ガスを乾燥窒素ガスに変更し、温度が 30℃、湿度 80%により 200 時間保持した測定も行なった。

Keywords: wollastonite, carbon dioxide, water vapor, vaterite

(Corresponding author: HASHIZUME.Hideo@nims.go.jp)

結果：珪灰石は湿度 50、80%で二酸化炭素と反応し炭酸カルシウムのバテライトに変化した。湿度が 80%の場合(Fig. 1)、測定開始から 5 時間後にバテライトのピークが現れ、10 時間放置するとそのピークは明瞭になった。また、湿度が 50%の場合では、バテライトのピークは約 100 時間後に現れた。

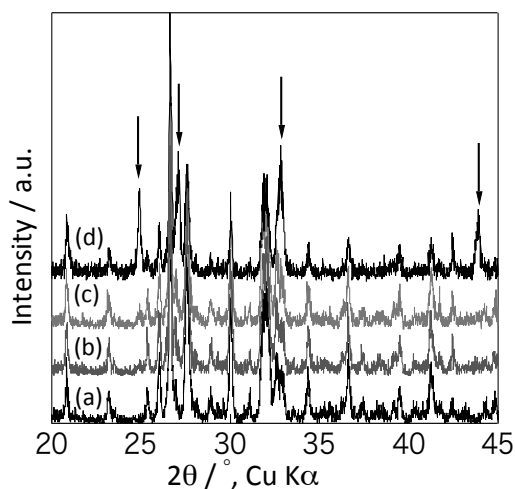


Fig. 1 湿度80%における珪灰石の相変化。(a) 0h, (b) 5h, (c) 10h, (d) 200h。矢印はバテライト。

また、二酸化炭素ガスの代わりに窒素ガスを用いた場合にはピークプロファイルに変化はなかった。水酸化カルシウムについて同様の実験を行った。水酸化カルシウムの場合には数分で反応が進んだが、合成物はバテライトではなくカルサイトであった。

中性子回折とラマン分光による Nesquehonite の化学式の再検討

山本弦一郎¹, 興野純¹, 阿部淳², 佐野亜沙美³, 服部高典³
(1: 筑波大学, 2: CROSS, 3: JAEA)

Neutron diffraction and Raman spectroscopy of nesquehonite: Which is the correct chemical formula, $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ or $\text{Mg}(\text{OH})(\text{HCO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$?

Gen-ichiro YAMAMOTO^{*1}, Atsushi KYONO¹, Jun ABE², Asami SANO-FURUKAWA³,
Takanori HATTORI³ (1: Univ. Tsukuba, 2: CROSS, 3: JAEA)

Neutron diffraction and Raman spectroscopy were performed to determine the structure and chemical formula of nesquehonite. Nesquehonite was prepared from MgCl_2 and Na_2CO_3 solutions of pH 10.9. The crystal structure of deuterated nesquehonite was determined by Rietveld refinement of the time-of-flight neutron powder diffraction pattern. The crystal structure possessed monoclinic space group $P2_1/n$ with lattice parameters of $a = 7.72100(12)$, $b = 5.37518(7)$, $c = 12.1430(3)$ Å, $\beta = 90.165(4)^\circ$, and $V = 503.956(13)$ Å³. The refinement with a final crystal structure model of deuterated nesquehonite converged to $wRp = 4.22\%$ and $Rp = 3.50\%$ (Fig. 1). The positions of six deuterium (D) atoms were successfully determined. The results suggest that the D atoms are coordinated to O1, O2, and O6 atoms as water molecules in nesquehonite. It can be therefore considered that nesquehonite obtained in the study had the chemical formula of $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. The crystal structure is composed of infinite ribbons of corner-sharing MgO_6 octahedra along b -axis. Within the ribbons, Mg atom is coordinated to two O atoms in water molecules and four O atoms in CO_3 groups. The ribbons are interconnected by hydrogen bonds of the water molecules located between the ribbons, forming a three dimensional hydrogen bonding network. The hydrogen bonds are ranged between 1.752(12) Å and 1.953(11) Å, except for the $\text{D5} \cdots \text{O1}$ and $\text{D5} \cdots \text{O2}$ bonds with distance of 2.346(14) and 2.483(13) Å, respectively. Raman spectra of undeuterated nesquehonite were in substantially coincidence with those given by Hales et al. (2008), but Raman bands corresponding to the CO_3 stretching and bending modes were considerably shifted to the higher wavenumbers (Fig. 2). This shifts imply that the CO_3 vibrations are not derived from the bicarbonate (HCO_3) unit, but the carbonate (CO_3) unit. The difference between our study and Hales et al. (2008) strongly indicates that nesquehonite can have two chemical formulas, $\text{Mg}(\text{OH})(\text{HCO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ depending on the pH in the solution. That is, nesquehonite grown in a solution with pH around neutrality would have the chemical formula of $\text{Mg}(\text{OH})(\text{HCO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, but that in a strongly alkaline solution results in the chemical formula of $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

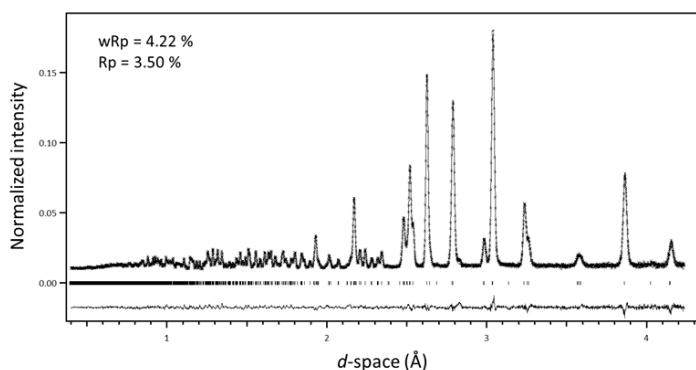


Fig. 1. Neutron powder diffraction pattern and the result of fitting by Rietveld refinement for nesquehonite.

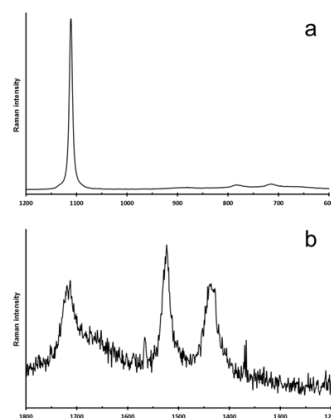


Fig.2 Raman spectra of nesquehonite

Keywords: Nesquehonite, Neutron diffraction, Raman spectroscopy, Hydrogen bonding network
*Corresponding author: g-yamamoto@geol.tsukuba.ac.jp

ヒザラガイ類の歯舌内の マンガンに富む組織の鉱物学的研究

市村康治, 小暮敏博 (東京大学)

Mineralogical study of manganese-rich tissue in radular teeth of chitons

Koji Ichimura*, Toshihiro Kogure (Univ. Tokyo)

R4-08

ヒザラガイ類の歯舌には生体鉱物として磁鉄鉱が含まれることが知られている。昨年我々はEPMAによるヒザラガイ類歯舌内の磁鉄鉱中の $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ の定量の研究の過程で、複数種のヒザラガイ類の歯の摂餌面の基部でマンガンが濃集する組織を初めて見出した[1]。今回、この組織について化学組成分析と構造観察を試みた。

試料は神奈川県三浦市で採取した *Placiphorella stimpsoni* および数種から摘出した歯舌を乾燥、樹脂包埋、縦断面および横断面で切断、研磨した試料を用いて、歯舌内のマンガンに富む組織のEPMAによる元素含有量と $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ の分析を行った。その後、FIBによりこの組織の薄膜化加工を行い、TEMにより観察と分析を行った。

P. stimpsoni のマンガンに富む組織は磁鉄鉱のある摂餌面の基部にあり、反射電子像は磁鉄鉱よりもやや暗く、歯の中心のリン酸塩より明るい (Fig. 1a)。TEM観察から、この組織は10–30 nmのスピネル型の結晶の集合体で構成されており、結晶の方位は無秩序であった (Fig. 1b)。この組織は主に鉄、マンガン、銅を含み (Fig. 1c)、鉄を50–55 wt%、マンガンを8–9 wt%、銅を4–7 wt%を含有していた。鉄価数の解析の結果、摂餌面の磁鉄鉱中の $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ は0.69

–0.79であった一方、この組織の $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ は0.89であった。

このような遷移金属の存在形態の詳細と磁鉄鉱の形成機構との関連、さらに生理的作用などを今後考察していきたい。

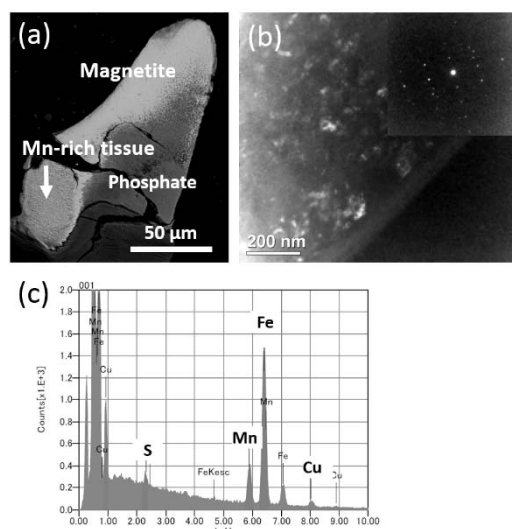


Fig. 1 Observation of manganese-rich tissue in the teeth of *Placiphorella stimpsoni* (a) backscattered image of a vertical cross section of a tooth, (b) diffraction pattern and dark field image, (c) corresponding EDX spectrum

[1] 市村・小暮 (2018) 第13回バイオミネラルゼーションワークショップ, #14

Keywords: biomineral, manganese, magnetite, EPMA, FIB-TEM

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

急冷指標の炭素含有固化過程：地球上生成物

三浦保範（元山口大）

Quenched indicator of solidified process with carbon: Earth case

Yasunori MIURA (Post Yamaguchi Univ.)

It has been obtained the carbon-bearing solidified grains of the quenched indicator formed by the activity of active Earth (by three major shock wave phenomena of earthquake, volcano and meteoritic impact) contributes in the fundamental processes of the Earth's surface, environment and life activity.

はじめに：地球上で肉眼的に観察できるマクロの物質状態は、徐冷から急冷で固体化形成される組織や岩石・鉱物などで多様化している。これは地球の安定化した三圏の物質状態間での生成であり、別の環境には応用できない事が多い。本件では、地球内外広く（地球内の未解明問題解決も含め）利用できる状態間の固化物質を急冷指標の観点から地球上（本件）、地球外と環境・生命・人工物についてこれまでの成果をまとめる。

急冷指標の現状とその必要性：高温物質からの冷却過程は、大きな岩石鉱物の形成する徐冷過程と、急冷過程で微小岩石の形成（利用面で制約）がある。他の状態（液体・気体）が消失される前者(徐冷)の固化過程に対して、後者（急冷）では他の状態（液体・気体）を残存する利点がある。急冷過程は、地球上の三圏システム相互間の移動や保持に重要な役目を果たす過程であると考えられる。そのため、地球表層（含深部初期）・環境・生命の未解明の問題も広く議論できる。

三圏間での安定的な循環元素：固体圏での固化過程は岩石鉱物の主要構成元素であるが、二圏を構成する揮発性元素として、固化しても安定的に存在できる炭素を本件では取り扱う。

Keywords: Quenched indicator, Solidified Process, Carbon-bearing grains yasmiura50@gmail.com

三大衝撃波現象で形成される炭素含有物：活動的な地球上で高温高压状態から急冷する過程は三大衝撃波現象（地震・火山・隕石衝突）である。これまでの地球上でのこれらの生成物には、すべて炭素含有物が FE-EPMA で観察されている。しかし徐冷の岩石鉱物は、揮発性元素は揮発消失して急冷炭素含有物は観察されていない。

地球環境問題における炭素含有物：地球の活動（三大衝撃波現象）以外に、産業革命以来の人工的な燃焼廃棄物の大気圏放出対策に対して、本件の揮発物の固化過程を応用する事ができる。

生命システムにおける役割：ミニ地球の生命体システムは、炭素源が未解明であり、その生成過程も本件の指標が貢献している。炭素以外に共存元素の水素酸素も海水形成に重要な元素である。

まとめ：地球の活動（三大衝撃波現象の地震・貨損・衝突過程）で形成される急冷指標の炭素含有固化物は、地球表層・環境・生命の基礎的な過程で貢献していることが分かった。

参考文献：三浦保範 (1996) 「衝撃波ハンドブック」 (シュブ・リンガ・フェアブックTokyo), 1073-1209. Miura Y. (2017) Planet. Sci.-2050, 8101 (USA). Miura Y. (2018) IMA-2018 (Melbourne,Australia) 2039.