

Oral presentation | R4: Mineral sciences of the Earth surface

📅 Thu. Sep 16, 2021 2:00 PM - 5:15 PM JST | Thu. Sep 16, 2021 5:00 AM - 8:15 AM UTC | 📺 Zoom
Session 3

R4: Mineral sciences of the Earth surface

Chairperson: Keisuke Fukushi (Kanazawa University), Tadashi Yokoyama (Hiroshima University), Jun Kawano (Hokkaido University), Hiroshi Sakuma (NIMS), Satoshi Utsunomiya (Kyushu University)

[Chairperson]

Hiroshi Sakuma: R4-01 - R4-04

Tadashi Yokoyama: R4-05 - R4-09

Satoshi Utsunomiya: R4-10 - R4-13

2:00 PM - 2:15 PM JST | 5:00 AM - 5:15 AM UTC

[R4-01] Analysis of molybdenum adsorption formation on oxide by surface complexation model

[Presentation award entry]

*Akihiro Okuyama¹, Keisuke Fukushi¹, Teruhiko Kashiwabara² (1. Kanazawa Uni. Sci., 2. JAMSTEC)

2:15 PM - 2:30 PM JST | 5:15 AM - 5:30 AM UTC

[R4-02] Particulate plutonium released from the Fukushima Daiichi meltdowns

*Satoshi Utsunomiya¹ (1. Kyushu Univ. Sci.)

2:30 PM - 2:45 PM JST | 5:30 AM - 5:45 AM UTC

[R4-03] Study of absorption characterization of radiocesium for environmental mineral - Possibility of absorption in amphibole and feldspars

*Hiroki Hagiwara¹, Hiromi Konishi² (1. JAEA, 2. Niigata Univ.)

2:45 PM - 3:00 PM JST | 5:45 AM - 6:00 AM UTC

[R4-04] Speciation and solubility of arsenic, lead, and cadmium in contaminated soils from Kamegai mine tailing, Toyama, Japan

*Baasansuren Gankhurel¹, Keisuke Fukushi¹, Akitoshi Akehi¹, Yoshio Takahashi², Natsumi Takeda¹, Xiaolan Zhao³, Kazuo Kawasaki⁴ (1. Kanazawa Uni., 2. Uni. of Tokyo, 3. Chang'an Uni., 4. Uni. of Toyama)

3:00 PM - 3:15 PM JST | 6:00 AM - 6:15 AM UTC

[R4-05] Desorption behavior of heavy metals from contaminated soils: A surface complexation modeling

*Natsumi Takeda¹, Akihiro Okuyama¹, Baasansuren Gankhurel¹, Keisuke Fukushi¹ (1. Kanazawa Univ. Sci.)

3:15 PM - 3:30 PM JST | 6:15 AM - 6:30 AM UTC

[R4-06] Interlayer structure changes of experimentally weathered phlogopite

*Sayako Inoue¹, Kenji Tamura², Kei Midorikawa^{2,3}, Toshihiro Kogure⁴ (1. Ehime Uni. GRC, 2. NIMS, 3. Hosei Univ., 4. Uni. Tokyo)

3:30 PM - 3:45 PM JST | 6:30 AM - 6:45 AM UTC

休憩

3:45 PM - 4:00 PM JST | 6:45 AM - 7:00 AM UTC

[R4-07] Saponite-ammonium interaction: Reconstruction of ammonium concentration of early ocean on Ceres

*Hiroto Tokumon¹, Keisuke Fukushi², Yasuhito Sekine³, Kosuke Inoue¹ (1. Kanazawa Univ. Sci., 2. Institute of Nature and Environmental Technology, Kanazawa Univ, 3. Tokyo Institute of Technology)

4:00 PM - 4:15 PM JST | 7:00 AM - 7:15 AM UTC

[R4-08] Variation of lattice constants with Na substitution in biogenic aragonites

*Taiga Okumura¹, Masahiro Yoshimura¹, Toshihiro Kogure¹ (1. Univ. Tokyo Sci.)

4:15 PM - 4:30 PM JST | 7:15 AM - 7:30 AM UTC

[R4-09] Formation conditions of calcium carbonate hemihydrate

*Mai Suyama¹, Keisuke Fukushi¹, Takuma Kitazima¹ (1. Kanazawa Uni. Sci.)

4:30 PM - 4:45 PM JST | 7:30 AM - 7:45 AM UTC

[R4-10] The reason why the air in pores specifically reduces the dissolution of carbonate minerals

*Tadashi Yokoyama¹, Naoki Nishiyama² (1. Hiroshima Uni., 2. Tsukuba Uni.)

4:45 PM - 5:00 PM JST | 7:45 AM - 8:00 AM UTC

[R4-11] Solubility of Amorphous Magnesium Carbonate at Low Temperature

*Kitajima KITAJIMA Takuma¹, Fukushi Keisuke², Yasuhito Sekine³, Masahiro Yoda⁴, Baasansuren Gankhurel¹, Davaadorj Davaasuren⁵, Yoshio Takahasi⁶ (1. Kanazawa Univ. Sic., 2. K-INET, 3. Tokyo Univ. Sic, 4. ELSI, 5. National University of Mongolia, 6. Tokyo Univ.)

5:00 PM - 5:15 PM JST | 8:00 AM - 8:15 AM UTC

[R4-12] **Mixing of carbon element in iridescent labradorite feldspar**

*Yasunori Miura¹ (1. Yamaguchi University/Faculty of Science (Post))

表面錯体モデリングによる酸化物の モリブデン吸着形態の解析

奥山晃浩* (金大)・福士圭介(金大)・柏原輝彦(JAMSTEC)

Analysis of molybdenum adsorption formation on oxide by surface complexation model

Akihiro Okuyama* (Kanazawa Univ.), Keisuke Fukushi (Kanazawa Univ.),
Teruhiko Kashiwabara (JAMSTEC)

モリブデンは酸化還元状態に影響を強く受ける元素である。酸化還元状態に応じて海水からの除去過程が変化し、海洋堆積物中にこの違いが同位体組成として記録される。この特性から古海洋の酸化還元状態の代替指標として期待されている。モリブデンは酸化的な環境ではモリブデン酸 (MoO_4^{2-}) として溶液中に存在し、その濃度は鉱物表面への吸着反応に支配される。

様々な酸化物に対してモリブデンの吸着実験が行われているが、異なる表面錯体モデルによって解析されており、統一的な評価がされていない。本研究は報告されている酸化物のモリブデン酸吸着データを表面錯体モデルの Extended Triple Layer Model (ETLM) を用いて解析した。加えて δMnO_2 のモリブデン吸着実験を行い、その結果も解析した。

δMnO_2 は Foster et al. (2003) の方法により、室内で合成したものを用いた。使用した δMnO_2 の比表面積は $22.89\text{m}^2/\text{g}$ であった。 δMnO_2 へのモリブデンの吸着実験は、初期モリブデン濃度 (100–200 ppb)、イオン強度 (0.005–0.5 M)、固液比 (1–2 g/L) に調整しグローブボックスを用いて窒素雰囲気下で行った。pH を 4 から 11 の範囲で調整し 48 時間反応後ろ液を採取し ICPMS (iCAP RQ) でモリブデン濃度を測定した。モリブデンの初期添加量とろ液のモリブデン濃度を差し引くことで吸着したモリブデン量を測定した。

フェリハイドライト、ゲーサイト、アモ

Keywords: molybdate, adsorption, surface complexation modeling

*Corresponding author: nature019@stu.kanazawa-u.ac.jp

ルファスアルミニウム酸化物、ギブサイト、 $\delta\text{Al}_2\text{O}_3$ 、アナターゼ及び δMnO_2 へのモリブデン吸着実験データを ETLM で解析した。解析には表面錯体モデリング支援コード ETL (MIN) 2 (Kosugi and Fukushi 2021) を用いた。分光分析 (Arai 2010, Kashiwabara et al. 2011) によって酸化物上のモリブデン酸塩は四面体の外圏錯体と八面体の内圏錯体を形成すると報告されている。下記の 1 つの外圏錯体と 2 つの内圏錯体の形成反応を用いて吸着データを再現できた。

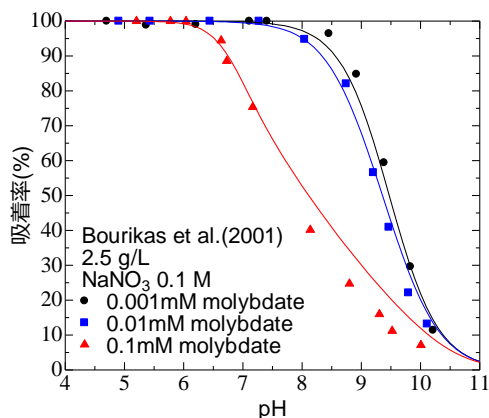
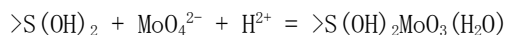
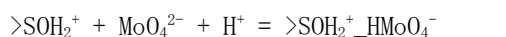


図1 アナターゼへのモリブデン吸着
アナターゼによる吸着は内圏錯体の形成が支配的だったが、アルミニウム酸化物による吸着は外圏錯体の形成が支配的だった。鉄酸化物による吸着は外圏錯体と内圏錯体ともに必要だった。 δMnO_2 の吸着形態は解析中であり、発表で報告する。

福島第一原子力発電所から放出された

プルトニウム含有デブリ微粒子

宇都宮聡 (九大院理)*

Particulate plutonium released from the Fukushima Daiichi meltdowns

S. Utsunomiya (Dept. Chemistry, Kyushu Univ.)

1. 緒言

2011年3月に福島第一原子力発電所(FDNPP)で起きた原子力災害によって放出された放射性核種には核分裂生成物(Xe, I, Cs)だけでなく、微量のアクチノイド(U, Pu, Am)も含まれていた。Puは揮発性が低いため放出量は炉内の $\sim 2.0 \times 10^{-5}\%$ と微量であると推定されているが、その高い実効線量係数のために被ばくが懸念されている。また、現在行われている廃炉作業にはデブリの性状把握、特にPuの分布を把握する必要があるが、これまでにPu化学種の同定には至っていない。本研究では原子炉から放出された高濃度放射性Cs含有微粒子

(CsMP)内部から燃料微粒子を発見し、UとPuの同位体の分析と化学種の同定に初めて成功した結果を報告する。

2. 実験

福島県で採取した土壌からオートラジオグラフィと走査型電子顕微鏡(SEM + EDX)を用いて2つのCsMP(AQC, OTZ)を単離した後、ゲルマニウム半導体検出器を用いて粒子の $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 放射能比を測定した。その後、二次イオン質量分析装置(SIMS)とシンクロトロン放射光分析装置(μXRF)を用いてPuやUの同位体比分析と化学種の同定を行った。

3. 結果・考察

本研究で発見したCsMPは、その $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 放射能比がそれぞれ1.05(AQC)、1.12(OTZ)でFDNPPの2または3号機由来と考えられる。次に、SIMSによって、 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 、および $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ の同

位体比がそれぞれ ~ 0.0193 、 ~ 0.347 、および ~ 0.0660 と測定され、ORIGEN2を基に算出された計算値と近い値を示した。一方 $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ の同位体比はORIGEN2を基に算出された計算値からずれていた。

ORIGEN2は燃料の平均組成を算出するため、燃料棒の照射日数の差が考慮されていない。そのため短半減期である ^{241}Pu には十分な精度がないためと考えられる。 μXRF の結果から、CsMP中にサブミクロンサイズのPu酸化物と被覆管の主成分であるZrが局在した $\sim 20\ \mu\text{m}$ 程度の UO_2 のドメインが確認された。高分解能HAADF-STEMによってウランは数10 nm程度のナノ粒子が密に存在していることが示唆された。使用済み燃料のふちの部分ではPuが濃集し UO_2 粒子中の一部の UO_2 結晶格子のUがPuに置換されることが知られており、Puの濃集は燃料ペレットのふちの部分で微粒子としてCsMPに取り込まれたものと考えられる。つまり、現存しているデブリ中のPuの性状も部分的に使用済み燃料中のPu保持形態と近い可能性が示唆される。また、これらの結果からPuは揮発・拡散過程を経て環境中に放出されたのではなく、燃料微粒子の一部としてCsMPに取り込まれて環境中に放出され、Puの長距離輸送・広範囲の拡散と不均一な分布につながったと考えられる。CsMPの粒径が平均数ミクロン程度であることを考えると、Pu含有燃料微粒子はCsMPとともに吸引された可能性も残される。

Keywords: Plutonium, Cesium-rich microparticles (CsMPs), Fukushima Daiichi, SIMS

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

環境中における放射性セシウムの鉱物への吸着特性に係 る研究 -角閃石、長石への吸着-

萩原大樹* (日本原子力研究開発機構), 小西博巳 (新潟大学)

Study of absorption characterization of radiocesium for environmental mineral -Possibility of absorption in amphibole and feldspars-

Hiroki Hagiwara* (Japan Atomic Energy Agency),

Hiromi Konishi (Niigata University)

福島第一原子力発電所 (FDNPP) の事故により環境中に放出された放射性セシウムは、湖や河川の堆積物中に沈着し、台風等の増水時に移動する 2 次的な汚染プロセスが懸念されている。河床堆積物中の鉱物の放射性セシウムの吸着特性を明らかにすることは、動態予測の観点で重要である。近年、著者らは福島県内の河川水系の放射性セシウムの含有量が支配的な細粒分画 (250-106 μm) において、雲母鉱物だけでなく、有色鉱物や無色鉱物にも放射性セシウムが吸着し、移動に寄与する可能性があることを報告した。本研究では、有色鉱物および無色鉱物のうち、特に角閃石と長石の結晶構造を把握することを目的として、走査型電子顕微鏡 (SEM) および透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行った。

試料は、FDNPP 周辺の富岡川でサンプリングした河床土を乾燥、分画及び放射能測定後、ハンドピックで鉱物を選別した。TEM 分析用試料は、集束イオンビーム加工装置を用

いて薄膜化し、角閃石については、001 方向の断面を作成した。

エネルギー分散型 X 線分析結果から、角閃石は、普通角閃石、長石は、曹長石に分類された。SEM 観察より、角閃石、長石いずれの表面は、風化に伴う変質を確認した。また、TEM 分析結果から、角閃石内部には、数 μm サイズの劈開があり、その周辺にはより細かい劈開が発達していた。さらに、劈開周辺の構成元素組成比がホストと異なり、粘土鉱物化していることが明らかとなった。また、長石表面にはチューブ状のハロイサイトおよび劈開には鉄鉱物の挟在を確認した。

これらの結果から、角閃石、長石の表面は、風化し、粘土鉱物に変質している可能性がある。また、劈開が角閃石、長石内部への放射性セシウムの移動を促進させるとともに、劈開付近の変質部が比表面積を増加させ、放射性セシウムの吸着媒体としての役割を果たす可能性が示唆された。

Keywords: Mineral, Radiocaesium, River basin

*Corresponding author: hagiwara.hiroki@jaea.go.jp

Speciation and solubility of arsenic, lead, and cadmium in contaminated soils from Kamegai mine tailing, Toyama, Japan

Gankhurel Baasansuren^{1*}, Keisuke Fukushi², Akitoshi Akehi¹, Yoshio Takahashi³, Natsumi Takeda¹, Xiaolan Zhao⁴ and Kazuo Kawasaki⁵

¹Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, ²Institute of Nature and Environmental Technology, Kanazawa University, ³Department of Earth and Planetary Science, The University of Tokyo, ⁴Faculty of Science, Chang'an University, ⁵School of Sustainable Design, University of Toyama

Mining extraction and processing generate large volumes of metal-rich waste tailings. This tailing is considered to be a principal cause of soil contamination in mining areas. Once these toxic metals are introduced into soils with surface water, they can be transported deep into the soil and into groundwater, threatening environmental health. The objectives of the present study were to determine the speciation of As, Pb, and Cd in soils from the mine tailing area, by employing a sequential extraction (SEP) and X-ray absorption fine structure (XAFS) so as to better understand the solubility of these heavy metals in that area.

The study area is located south of Toyama city, Japan. The Kamegai mine is an abandoned silver mine and operated from 1596 to 1680 and again from 1887 to 1898. After the closure of the mine, the mine tailings from the ore processing were left in mount Hachibuse. A total of 32 soil samples were collected in September 2016 along two sampling transects near the mine tailings. A total of 5 water samples were taken from the Oguchi river and its tributaries at sites near the Kamegai mine tailing area in October 2018. Soil samples were analyzed by using six-step sequential chemical extraction and XAFS for chemical speciation of As, Pb, and Cd. The major cation and anion concentrations of the water sample were analyzed using inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES; ES-710, Varian Inc., Palo Alto, CA, USA) and high-performance liquid chromatography (8020 Series; Tosoh Corp., Tokyo, Japan). The trace elements of water samples were analyzed by using an inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS; iCAP RQ, Thermo Inc., Waltham, MA, USA).

The results revealed that most of As in the soil is pentavalent oxidation states and is adsorbed on primarily goethite and secondarily ferrihydrite. The As(V) favorably can adsorb to the ferric oxides under acidic conditions, while it prefers to desorb from the minerals under alkaline conditions. Results showed most of Pb was adsorbed on goethite which is rich in the soil sample. Based on the SEP, the high ionic strength and/or slightly lower pH solution can lead to the significant release of Pb to solutions. Cd is mainly adsorbed on clay minerals. Due to the high cation exchange capacity of clay minerals, Cd placed in the interlayer can be released with the other cations with high concentrations in the surrounding solutions.

The river water in this area is characterized by low ionic strength and slightly alkaline pH. The concentrations of Pb and Cd in the river are always less than 0.07 ug/L, while that of As in the river sometimes exceeds 10 ug/L but the concentrations of Pb and Cd were low. The solubilities of heavy metals in the river in this area are consistent with those predicted by the chemical speciation.

Keywords: arsenic, cadmium, lead, solubility, contaminated soil

*Corresponding author: gbaasnsrn@gmail.com

汚染土壌からの重金属溶出挙動：

表面錯体モデリングによるアプローチ

武田夏泉*、Baasansuren Gankhurel、奥山晃浩、福士圭介(金沢大)

Desorption behavior of heavy metals from contaminated soils:

A surface complexation modeling

Natsumi Takeda*, Baasansuren Gankhurel, Akihiro Okuyama, Keisuke Fukushi (Kanazawa Univ.)

表層土壌は人間活動に与える影響が大きく、農作物を通して有害元素が体内に取り込まれる可能性がある。鉱物に吸着した重金属は接触する水の化学的条件に依存して溶出量に変化することが報告されている (Usiyama and Fukushi 2016 など)。これまで様々な水質条件における重金属の吸着・脱離挙動はモデル鉱物を用いた室内実験からよく検討されているが、天然の鉱物を用いて行われた例は少ない。そこで本研究では様々な水質条件における亀谷鉱山の汚染土壌からの有害元素の溶出挙動を特徴づけることを目的とした。

試料に含まれる重金属の脱離挙動を理解するためにバッチ脱離実験を室温で行った。イオン強度は 0.005M または 0.05M、固液比は 1.0g/L または 0.1g/L とし、実験は窒素雰囲気グローブボックス内で行った。pH を 3~10 にそれぞれ調整して 24 時間反応後 0.2 μm のシリンジフィルターで濾過し、濾液は ICP-MS を用いて測定した。

表面錯体モデリングを用いて実験結果の解析を行った。サブモデルの一つである DLM (Diffuse Double Layer Model (Dzombak and Morel 1990)) を用いた。

図に脱離実験結果を示す。どの元素も pH の上昇に伴って溶出濃度は減少した。Cu と Pb は pH7~8 で最小濃度を示し、Cd と Zn は pH8~10 で最小となった。さらに pH が上昇すると溶出濃度は増加もしくは停滞した。

一般的に微量元素の吸着は鉱物表面の電荷に依存する。実験範囲で最も表面電荷が正になる pH3 では陽イオン (Cd, Cu, Pb, Zn) を吸

着しないため最も溶出濃度が高いと考えられる。pH 上昇に従う溶出量の増加は負電荷の増加による陽イオンの吸着を反映すると考えられる。一方、より高い pH では負電荷が卓越するため溶出量は減少すると予想されるが実験結果ではむしろ増加した。

これら 4 つの元素は溶液中では 2 価陽イオン (Me^{2+}) と 1 価陽イオン ($\text{Me}(\text{OH})^+$) の形態をとることが知られている。実験で認められた溶出量が最小となる pH は、溶液中で優勢な化学種が切り替わる pH とほぼ一致している。したがって Me^{2+} は鉱物によく吸着する一方、 $\text{Me}(\text{OH})^+$ は比較的吸着しないとするとこの挙動を説明できる。この仮説を検証するために表面錯体モデリングを行ったところ、実測を定量的に説明することができた。

モデル鉱物を用いた重金属の吸着・脱離実験では、今までに高 pH で重金属が脱離する挙動は報告されていない。発表ではゲーサイトをモデル鉱物とした重金属脱離挙動と本実験結果の比較を行う予定である。

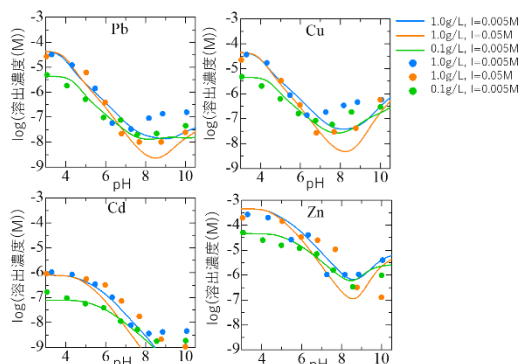


図1 バッチ脱離実験の結果

Keywords: surface complexation modeling, heavy metal, DLM, desorption

*E-mail: nattsu-uzn@stu.kanazawa-u.ac.jp

人工風化金雲母中の層間構造変化

井上紗綾子* (愛媛大 GRC)、田村堅志 (物材機構)、緑川慶 (物材機構、法政大学)、小暮敏博 (東大院理)

Interlayer structure changes of experimentally weathered phlogopite

Sayako Inoue* (GRC, Ehime Univ.), Kenji Tamura (NIMS), Kei Midorikawa (NIMS, Hosei Univ.), Toshihiro Kogure (Univ. Tokyo)

雲母は地球表層で最も一般的な層状珪酸塩鉱物の一つである。土壤中にも広く存在し、そのほとんどは風化変質を受けている。風化変質を受けた雲母の構造中では、層間の K が溶出し、代わりに水和した陽イオンを含む部分と、雲母構造を保ち層間に K を有する部分が混在する。また、同じ層間内で水和した陽イオンを含む部分と K を含む部分の遷移領域には「くさび型空間」が存在すると想定される。このくさび型空間は風化雲母が Cs^+ を選択的に吸着・固定する機構と深く関係していると考えられている。しかし、くさび型空間の実態や形成機構については未解明な点が多く、さらに、 Cs^+ の吸着・固定メカニズムの定量的な検討はほとんど行われていない。本研究では、イオン交換実験により得られた人工風化雲母の層間構造の解析を行い、風化雲母層間でのくさび型空間の形成機構を考察した。

出発物質には粉碎した金雲母を使用し、2種類の経路による層間 K と Al のイオン交換実験を行った。第一の方法では、まず NaCl 溶液中で金雲母層間の K と Na を交換し、Na 型金雲母を形成した。さらに、Na 型金雲母を 1M $AlCl_3$ 溶液に加え、Al を層間を含む金雲母 (Al-Phl) を得た。Al-Phl の一部については 180°C で水熱処理を行った (HTAI-Phl)。第二の方法では、金雲母を 1M $AlCl_3$ 溶液中で処理し、直接 Al 型金雲母を得た (KAl-Phl)。調製した試料の積層構造は粉末 X 線回折 (XRD) と高分解能透過電子顕微鏡法 (HRTEM) により評価した。

Al-Phl と HTAI-Phl については、化学分析の結果から、イオン交換処理により層間 K が Al と完全に交換されたことが確認できた。Al-Phl と

Keywords: phlogopite, weathered mica, interlayer structure, HRTEM

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

HTAI-Phl の XRD パターン中では 14 Å の位置にシャープな底面反射が見られたが、出発物質で見られた 10 Å ピークは見られなかった。化学組成分析と XRD の結果は、どちらの試料も層間に Al を含むバーミキュライトまたは緑泥石に近い積層構造、あるいは両者が混合した構造を持つことを示していた。層間に水和 Al イオンを含むバーミキュライト型の積層構造を持つ場合には、透過電子顕微鏡中では脱水により底面間隔が 10Å 程度に収縮する予想される。一方で、緑泥石型の積層構造を持つ場合には、透過電子顕微鏡中でも 14Å の底面間隔を持つ。この関係を利用して、Al-Phl と HTAI-Phl の HRTEM 観察を行い、層間 Al の形態を調べた。その結果、Al-Phl と HTAI-Phl 共にバーミキュライト型と緑泥石型構造が混合した構造であることが明らかになった。また、2種類の層間構造は一層内で混合する様子が観察された。さらに、この2つの試料について K 飽和処理を行なったところ、K 飽和処理後の Al-Phl では 10Å 層だけが見られた。観察領域の化学組成分析の結果から、この 10Å 層は層間に K を含む雲母型構造を持つ部分と水和 Al イオンを含むバーミキュライト型構造部分両方が含まれていると考えられる。一方、K 飽和処理後の HTAI-Phl の HRTEM 像中では、10Å 層と緑泥石型層 (14Å 層) の両方が見られ、くさび型空間も観察された。この結果は、HTAI-Phl に含まれる緑泥石型層層間の Al 水酸化物は再交換されずに柱として残り、くさび型構造が形成されたことを示している。今後、2種類の経路で得られた試料の層間構造を比較し、層間くさび型空間の形成機構を検討する。

サポナイト - アンモニウム相互作用 -セレス初期海洋のアンモニウム濃度制約-

徳門 弘都¹、福士 圭介²、関根 康人³、井上 皓介¹

(1. 金沢大学、2. 金沢大学環日本海域研究センター、3. 東京工業大学)

Saponite - ammonium interaction

-Reconstruction of ammonium concentration of early ocean on Ceres -
Hiroto Tokumon^{1*}、Keisuke Fukushi²、Yasuhito Sekine³、Kousuke Inoue¹

(1. Kanazawa Univ, 2. Institute of Nature and Environmental Technology, Kanazawa Univ,
3. Tokyo Institute of Technology)

準惑星セレスは氷と岩石で構成されており、原始惑星の生き残りであるとされ、近年注目される天体である。NASA のドーン調査から、セレスには層間にアンモニウムイオンを含むアンモニウム型サポナイトが存在することが分かっている。サポナイトは周囲の水中に存在する陽イオンを層間に保持する特性を持つため、そのアンモニウム型サポナイトは過去セレスに存在した海洋のアンモニウム濃度を記録している可能性が高い。

グラントラックモデル (Walsh et al. 2011) として知られる太陽系形成論では、惑星形成期に、木星や土星などの巨大ガス惑星の軌道が進化する過程で、セレスを含む大規模な物質移動が起きたことを示唆している。アンモニウム型サポナイトからセレス初期海洋におけるアンモニウム濃度を推定できれば、アンモニウム型サポナイトから初期セレスの位置について考察することができる。そのため、セレス初期海洋の水質を理解することは惑星科学的に重要であるが、水質復元に必要とされるサポナイト $\text{Na}^+\text{-NH}_4^+$ 選択係数の値は未だに報告されていない。そこで本研究では、そのサポナイト $\text{Na}^+\text{-NH}_4^+$ 選択係数の測定を定量的に行い、得られた結果をドーンのセレス探査における赤外分光結果と対応させることで、セレス初期海洋に存在した溶液中のアンモニウム濃度の詳細な復元を試みる。

試料はクミネ工業株式会社の合成サポ

ナイトであるスメクトン-SA を使用した。実験室でサポナイトの層間陽イオン交換実験を行い、 $\text{Na}^+:\text{NH}_4^+$ イオン組成を 8:2~3:7 の範囲になるようにサポナイトサンプルを作成した。溶液中のイオン濃度はオンクロマトグラフィー及び ICP-OES にて測定した。溶液中のイオン活量を αX で、サポナイト層間におけるイオン種の割合を β_x で表すと、 $\text{Na}^+\text{-NH}_4^+$ 選択係数 K は

$$K_{(\text{Na} \rightarrow \text{NH}_4)} = \frac{(\beta_{\text{NH}_4^+})(\alpha_{\text{Na}^+})}{(\beta_{\text{Na}^+})(\alpha_{\text{NH}_4^+})} \dots (1)$$

で表される。(1)式のイオン活量については、測定した pH および成分濃度を使い、地球化学コードパッケージ **GWB** の **REACT** にて $\text{Na}^+\text{-NH}_4^+$ 選択係数を算出した。

測定の結果、ほとんど 1 : 1 の割合で、層間へ NH_4^+ が取り込まれた分、 Na^+ が層間外へ出ていく関係性がみられた。また、 $\text{Na}^+\text{-NH}_4^+$ 選択係数について、異なる条件下でも比較的一定の値が得られ定数値として見積もることができた。

今後は作成した $\text{Na}^+:\text{NH}_4^+$ イオン組成を 8:2~3:7 のサンプルを **FTIR** で測定し、その結果をスペクトルミキシングモデルにて、サーペンティンの測定値と対応させることで、実際の探査機ドーン **IR** データと比較・検討を行い、セレス初期海洋の水質における陽イオン組成を解明する予定である。

Keyword: Ceres, Saponite, exchange coefficient
Corresponding author: mm00533@stu.kanazawa-u.ac.jp

生物起源あられ石における Na 置換による格子定数変化

奥村 大河*, 吉村 真裕, 小暮 敏博 (東大・院理)

Variation of lattice constants with Na substitution in biogenic aragonites

Taiga Okumura*, Masahiro Yoshimura, Toshihiro Kogure (Univ. Tokyo Sci.)

Lattice constants of many biogenic aragonites are known to be different from those of abiogenic ones. To reveal the origins of the differences, we measured the lattice constants of 14 biogenic and five abiogenic aragonites. Axial ratios (a/b and c/b) of terrestrial molluscan shells (land snails) were similar to those of abiogenic aragonites, however, marine molluscan shells showed the largest axial ratios, followed in order by brackish- and fresh-water molluscan shells. The aragonites with larger axial ratios showed a higher concentration of Na. Furthermore, the axial ratios of a marine molluscan shell decreased and became comparable to those of abiogenic aragonites by heating at 250°C. Na was homogeneously distributed inside the crystals before heating, whereas it was diffused out of the aragonite crystals and locally concentrated after heating. These results infer that variation of the lattice constants in biogenic aragonites is caused by the substitution of Na^+ for Ca^{2+} .

多くの生物起源あられ石は非生物起源のものとは異なる性質を持つと考えられている。特に、直方晶系 ($Pmcn$, $a < c < b$) における軸率 (a/b および c/b) が生物起源あられ石では大きいという報告があり、この原因は結晶内に含まれる有機分子に起因する格子歪みであると提唱された (Pokroy *et al.*, 2007)。しかし、この先行研究で調べたのは海水生の3種の軟体動物貝殻のみであり、生物起源のあられ石に普遍的な特徴であるかは不明である。また、無機結晶に含まれる有機分子が軸率の変化を起こす機構も明らかでない。本研究では、非生物起源のあられ石5種 (鉱物及び合成)、陸生の貝殻3種、淡水生の貝殻4種、汽水生の貝殻1種、海水生の貝殻6種 (貝殻はすべて軟体動物門) のあられ石について、格子定数変化とその原因について調べた。

粉末 X 線回折により各試料の格子定数を測定した結果、非生物起源あられ石からの軸率のずれは、陸生 < 淡水生 < 汽水生 < 海水生の貝殻の順であった。また、Na の含有

量が多いほど軸率が大きかった (概して b 軸は変化しないか短くなり、 a 軸と c 軸が長くなる)。よって、格子定数変化の原因は Na^+ による Ca^{2+} の置換が関係していることが推測された。次に、海水生のアワビ (*Haliotis discus*) の貝殻真珠層を 250°C で加熱すると、軸率が小さくなり非生物起源あられ石と同等な値になった。加熱前後の貝殻の元素分布を走査透過電子顕微鏡に装着したエネルギー分散型 X 線検出器により調べると、加熱前は Na が結晶内に均一に分布していたのに対し、加熱後は結晶のほとんどの領域でその濃度が減少し、局所的に濃集していた。これは結晶中に固溶していた Na が加熱によって結晶格子から抜けたことを示す。以上から、生物起源あられ石に特徴的な格子定数は、 Ca^{2+} を置換した Na^+ によって誘起されると考えられる。これに伴う電荷の補償のため、海水中の 1 価の陰イオンが O^{2-} を置換していると推測される。Cl はほとんど検出されないことから、 OH^- による置換の可能性が考えられる。

Keywords: biogenic aragonite, sodium, lattice constant, axial ratio, biomineralization

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

炭酸カルシウム 1/2 水和物の生成条件

酢山真衣*, 福土圭介, 北島卓磨 (金沢大)

Formation conditions of calcium carbonate hemihydrate

Mai Suyama*, Keisuke Fukushi, Takuma Kitazima (Kanazawa Univ.)

近年、Zou et al. (2019)にて炭酸カルシウム 1/2 水和物(Calcium carbonate hemi hydrate: CCHH, $\text{CaCO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$)が世界で初めて合成された。Zou et al. (2019)は CaCl_2 、 MgCl_2 、 Na_2CO_3 溶液を混合すると 60 分前後で CCHH が生成することを示している。CCHH は地球上に豊富に存在する成分から容易に合成されるため、自然界に存在している可能性が高いが、未だ自然界では発見されていない。地球上での CCHH の生成環境を予測するために、CCHH の生成条件の理解が必要である。そこで、本研究は Ca、Mg、 CO_3 を含む初期溶液から様々な濃度条件で炭酸カルシウムの形成を試みることににより CCHH の生成条件を明らかにすることを目的とした。

初期溶液の Ca 濃度は 0.05 mol/kg 一定とし、Mg 濃度は 0~0.07 mol/kg、 CO_3 濃度は 0.01~0.11 mol/kg の範囲に調製し、合成実験を行った。 Na_2CO_3 溶液を添加した時間を反応開始時間とし、25°Cのインキュベータ内で混合ローターにより 60 分攪拌した。攪拌後、懸濁液の pH を測定し減圧濾過による固液分離を行った。固相はすぐに液体窒素で凍結し、凍結乾燥させた。固相は粉末 X 線回折計(XRD)を用いて分析した。液相は誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-OES)により Ca、Mg および Na 濃度を測定した。測定した pH、アルカリニティ、Ca 濃度、Mg 濃度および初期 Na 濃度と初期 Cl 濃度を Geochemist Workbench (GWB) (Bethke, 1998) の REACT に入力し、スペシエーション計算を行うことで各種の活量を計算した。

XRD 回折パターンからはカルサイト、バテライト、モノハイドロカルサイト (MHC)、非晶質、CCHH の 5 種類の生成物が確認された。CCHH の生成は CO_3 濃度と Mg 濃度が共に 0.04mol/kg 以下を除き、ほとんどの条件で認められた。63 個のサンプル中、CCHH の回折ピークが検出されたサンプルは 30 個であり、そのうちほとんどのサンプルは CCHH とカルサイトまたはバテライトと共存していた。Mg と CO_3 濃度がともに高く Nishiyama et al.(2013)にて明

らかとなった非晶質 Mg 炭酸塩(AMC)に過飽和にある条件では 60 分の反応時間では CCHH 生成は確認されず、MHC と非晶質のみが生成した。ただし、本条件において 30 分から 6 時間までの生成物の変化を観察したところ、非晶質から CCHH が生成し、その後 MHC への転移が確認された。なお溶液に Mg 成分を含まない条件においても CCHH の生成が確認された。

Zou et al. (2019)では Mg の存在が CCHH の生成に必要なことを示唆しているが、本研究では Mg が含まれない条件でさえも CCHH の生成が認められた。Mg 濃度と CO_3 濃度が共に 0.04 mol/kg 以下の条件以外で生成が確認されたことは、 CO_3 濃度と Mg 濃度が共に低い条件を除くと、CCHH に対して成分濃度が過飽和であれば生成することを示唆している。また、Mg および CO_3 濃度が高くなるほど CCHH が生成するまでの時間は長くなる。本研究で CCHH とカルサイトとバテライトの混合物が見られたことから、準安定相である CCHH はカルサイトとバテライトの前駆体であると考えられる。また、CCHH の MHC への転移が確認されたことから、CCHH は MHC の前駆体ともいえる。

Fukushi and Matsumiya (2018)よりカルサイト、アラゴナイト、バテライト、MHC、イカイト、非晶質 Ca 炭酸塩(ACC)の溶解度積の対数値はそれぞれ-8.48, -8.34, -7.91, -7.65, -6.58, -6.0 である。CCHH は ACC より安定で、MHC より不安定な結晶相であると結論付けられる。したがって、溶解度も MHC と ACC の中間にあることが推測される。MHC よりも過飽和な条件を有する天然水はアルカリ湖が合致する (Fukushi and Matsumiya 2018)。そのため CCHH はアルカリ湖に存在する可能性が高い。Fukushi and Matsumiya (2018)では MHC がアルカリ湖の水質をコントロールしていると報告されているが、MHC より過飽和なアルカリ湖が多数確認されている。そのため、CCHH も MHC と共にアルカリ湖の水質を制御している重要な炭酸カルシウムであるかもしれない。

Keywords: Calcium carbonate hemihydrate, formation conditions, precursor, solubility

Corresponding author: mai_1910_s@stu.kanazawa-u.ac.jp

間隙中の空気が炭酸塩鉱物の溶解を特に低減させる理由

横山 正* (広大)・西山直毅 (筑波大)

The reason why the air in pores specifically reduces the dissolution of carbonate minerals

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

岩石間隙中に空気が存在する不飽和状態では、空気に面した鉱物は鉱物表面を濡らす水膜を介して溶解する^[1](図 1)。間隙中に空気が存在すると、炭酸塩鉱物からの溶出速度は大きく低下し、その低下幅が珪酸塩鉱物の場合よりも大きいことが明らかになっている^[2]。この主な原因の一つとして、炭酸塩鉱物は溶解速度定数が大きいため、水膜中に溶出した元素の洗い流しが不十分になり、水膜の大部分で飽和濃度に至り溶解がほとんど進まないことが考えられる^[2]。しかし、他の要因もいくつか考えられ、本研究ではそれらについて検討した。

水膜の厚さは水膜を介した溶解に大きな影響を及ぼす。空気による電気二重層の切断や溶存イオンの影響を考慮した新しいモデルで見積もった水膜の平衡厚さは、Calcite の場合約 4 nm であるのに対し、Silica の場合約 15 nm である(間隙半径が 10 μm の場合)^[3]。水膜が薄いと水膜中に溶出した元素の洗い流しの効率が下がる^[1-3]。炭酸塩鉱物表面の水膜が薄いことは、空気の存在下で炭酸塩鉱物の溶出速度が大きく下がる一因と考えられる。

水膜が成長する速さも溶出速度に影響を及ぼしうる。石灰岩や珪酸塩鉱物主体の砂岩を用いて水蒸気の吸着実験を行った結果、吸着平衡に達するまでの時間の違いはあまり認められなかった。すなわち、水膜の成長速度は炭酸

塩鉱物も他の鉱物と大差なく、これが溶出速度に及ぼす影響は比較的小さいと予想される。

飽和状態と不飽和状態とで砂岩の溶解を比較した実験によれば^[2]、間隙の 60–80%程度が水で満ちていても、炭酸塩鉱物からの溶出速度は飽和状態の 30%前後に下がる。このことから、炭酸塩鉱物から離れた場所に水の主流路があることが多いと推察される(図 1)。実験に用いた砂岩中では、炭酸塩鉱物は砂粒子の間にセメントとして存在する 경우가多く、主流路から離れた場所でセメントができやすいことを示唆しているかもしれない。

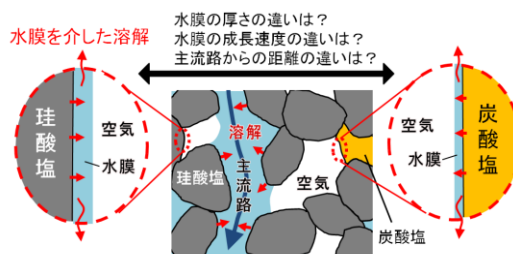


図 1 不飽和状態での溶解の概念図

Keywords: Carbonates, Dissolution, Pore, Water film

*Corresponding author:

t-yokoyama@hiroshima-u.ac.jp

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

[2] Yokoyama & Nishiyama, *ACS Earth Space Chem.*, **4** (2020).

[3] Nishiyama & Yokoyama, *Water Resour. Res.*, **57** (2021).

低温条件における非晶質マグネシウム炭酸塩の溶解度

北島卓磨*(金沢大・院理)、福士圭介(K-INET)、関根康人(ELSI)、
依田優大(東京大・院理)、ガンフレル バーサンスレン(金沢大・院理)、
ダバースレン ダバードルジ(モンゴル大)、高橋嘉夫(東京大)

Solubility of Amorphous Magnesium Carbonate at Low Temperature

Takuma Kitajima(Kanazawa Univ. Sci), Keisuke Fukushi(K-INET), Yasuhito Sekine(ELSI), Yoda Masahiro(Tokyo Univ. Sci), Baasansuren Gankhurel(Kanazawa Univ. Sci),
Davaadorj Davaasuren(Mongol Univ), Yoshio Takahashi(Tokyo Univ)

地球表層ではネスケホナイトやハイドロマグネサイトなどの結晶性の Mg 炭酸塩が見られる。Mg 炭酸塩は CO₂ の人工的な貯蔵物としての活用が注目されており、天然での超苦鉄質岩の風化による CO₂ 固定プロセスを模擬した Mg 炭酸塩の散布などの研究も行われている(Rigopoluos et al., 2018)。

陸水域の約 2 割を占めるアルカリ塩湖などの閉鎖湖環境は乾燥寒冷地域に多く存在し、大気 CO₂ を由来とする Mg 炭酸塩が常に析出している。閉鎖湖では結晶性 Mg 炭酸塩ではなく、不安定かつそれらの先駆物質でもある非晶質 Mg 炭酸塩(AMC)が析出している(Fukushi and Matsumiya, 2018)。しかし、閉鎖湖の CO₂ 固定プロセスについての研究は少なく、詳細が明らかになっていない。特にアルカリ塩湖は大陸内部の寒冷地域に多く分布するが、寒冷時期における調査はほとんど行われていない。また、AMC の熱力学データも乏しく、湖環境 CO₂ 収支の詳細な理解や人工的利用に向けて研究が必要である。本研究では低温条件での AMC 溶解度の見積もりと冬期アルカリ塩湖調査の結果との比較を行った。

Mg 濃度 0.05M、CO₃ 濃度 0.05M の MgCl₂・6H₂O - Na₂CO₃ 混合溶液 500ml を約 800 時間サンプリングした。サンプルは pH・水温測定後、減圧濾過し、固相は X 線回折(XRD)と X 線吸収分光(XAFS)、液相は誘導結合ブ

ラズマ発光分光分析(ICP-OES)にて Mg 濃度を測定した。その後、地球化学コード GWB を用いて AMC のイオン活量積を算出し溶解度を見積もった。さらに、室温で合成したモノヒドロカルサイト・AMC 混合粉末をイオン交換水 500ml と pH を 9.5 に調整した NaOH 溶液 500ml に十分な量溶解させ約 800 時間サンプリングを行った。採取後は前述と同様に溶解度を見積もった。

2020 年 1 月に Olgoi 湖にて結氷下の水を採水し、水温・pH・アルカリニティを測定した。また 0.45 μm のフィルターで濾過した湖水の主要成分を帰国後に ICP-OES・液体クロマトグラフィーにて測定した。

実験の結果、AMC は実験終了(800 時間)まで変質が見られず、低温ではより安定して得ることができることが示された。また、先行研究で報告されている常温での溶解度よりも顕著に AMC の溶解度が大きく、AMC が低温でより溶けやすいことが示された。

Olgoi 湖での野外調査結果と比較を行った。湖水の夏期から冬期への Mg 濃度の増加と実験で得られた AMC 溶解度の温度変化は整合していることが分かった。

閉鎖湖の CO₂ 収支に関するプロセスの理解には析出する炭酸塩の熱力データや生成に関する研究が不可欠である。本研究は閉鎖湖の CO₂ 収支プロセスの解明に寄与すると考える。

Keywords: Amorphous Magnesium Carbonate, Solubility

*Corresponding author: takuma.sizen@gmail.com

イリデッセントラブラドライト長石の炭素軽元素の混入

三浦保範 (元山口大)

Mixing of carbon element in iridescent labradorite feldspar

Yasunori MIURA (Post Yamaguchi Univ.)

Iridescent labradorite plagioclase is “environmental mineral” that can control carbon element. The recent analytical electron microscopic observations reveal that carbon element is detected in lamellar texture with higher carbon at Ca-rich lamellar parts. Possible carbon sources are expected from biological fossil and limestone (local geology) near the samples as well as air-water environments.

はじめに: 筆者のラブラドライト斜長石の発光現象(イリデッセンス)の解明を行った。当時の電子顕微鏡観察によるラメラ構造観察(分析電子顕微鏡観察・イオン照射観察)を報告したが軽元素は観察しなかった。本件では最新機器観察で炭素元素を検討する。

新入手試料による特徴: 地殻の深成岩起源であるが地球活動での破碎や混入が顕著で試料の風化が進み CO₂ 炭酸ガス運搬(石灰岩)を支援していると思われる。

ラメラ組織の発光現象の寄与: 本斜長石だけでなくは発光性鉱物(石英)に微細ラメラ組織が観察され普遍的な現象である。

極限現象と固体システム圏: 極限三大現象(隕石衝突、地震、火山)はその箇所の「局所現象」で不活動天体では全圈的となる。

鉄鋼の微細組織の炭素量の寄与: 砂鉄から木炭燃焼でタララ製法(中世の中国地方の製鉄)でも炭素を使用している。

赤色斜長石の流動固結状の発光分布: 南半球の島産(石灰岩分布)には赤色(虹色)発光の斜長石が産出し、北米の青色発光長石とは違い、炭素軽元素が取り込まれ固化時に一

部固化して残存または蒸発したと思われる。

最新分析顕微鏡(FESEM)による観察: 本件の試料では、炭素が濃縮している箇所やCa含有量が多くなると炭素量が多くなった。また、ラメラ組織の均質性がなく微細な集合体のラメラ組織が交差を繰り返している特徴が得られている。これは構造的なものか炭素の影響なのか更に検討する必要がある。これまで前者で考えていたが、軽元素の寄与の効果があると考え。宝石や健康に本試料は世界的に好評であるが、地球地殻の環境維持鉱物(炭素の交換)でもある。

まとめ: 本件は下記のようにまとめられる。1) イリデッセンスのラブラドライト斜長石は炭素を出し入れできる環境鉱物である。2) 同資料の最新式電顕観察から炭素やCa量が高いラメラ組織から炭素が検出される。3) 炭素源として環境以外生物源や石灰岩(現地)が考えられる [1-3]。

参考文献: [1] Miura Y. et al. (1973): Geol.Soc. Japan, 11, 145-165. [2] Miura Y. (1982): Am. Min., 63, 584-590. [3] Miura Y. (2006) IMA-2006 (Kobe) 1348, 163.

Keywords: Iridescent labradorite, Carbon content, fossil and limestone sources. yasmiura50@gmail.com