

## 口頭講演 | R4：地球表層・環境・生命

■ 2022年9月19日(月) 14:15 ~ 15:15 | 会場 B253 総合教育研究棟 B棟2F

## R4：地球表層・環境・生命

座長: 川野 潤(北海道大学)

[Chairperson]

Jun Kawano: R4-12 - R4-15

14:15 ~ 14:30

## [R4-12] サポナイトによるアンモニウム取り込み挙動

\*徳門 弘都<sup>1</sup>、福士 圭介<sup>2</sup>、関根 康人<sup>3</sup> (1. 金沢大学・院理、2. 金沢大学 環日本海域研究センター、3. 東京工業大学)

14:30 ~ 14:45

## [R4-13] 三畳系大沢層のフランボイダルパイライトから探る酸化還元環境

\*石寄 美乃<sup>1</sup>、椎野 勇太<sup>2</sup>、高澤 栄一<sup>2</sup> (1. 新潟大・院自然、2. 新潟大・理)

14:45 ~ 15:00

## [R4-14] スメクタイト層間主要陽イオンの分光学的キャラクタリゼーション

\*野路 陽平<sup>1</sup>、福士 圭介<sup>2</sup>、徳門 弘都<sup>1</sup> (1. 金沢大・院自然、2. 金沢大・環日)

15:00 ~ 15:15

## [R4-15] 福島原発1号機由来の超高放射性粒子(SR1P)

~その特性と環境影響~

\*宇都宮 聡<sup>1</sup>、諸岡 和也<sup>1</sup>、笛田 和希<sup>1</sup>、山崎 信哉<sup>2</sup>、堀江 憲路<sup>3</sup>、Law Gareth<sup>6</sup>、Grambow Bernd<sup>5</sup>、Ewing Rodney<sup>4</sup> (1. 九州大・院理、2. 筑波大、3. 極地研、4. Stanford Univ.、5. Univ. Nantes、6. Univ. Helsinki)

# サポナイトによるアンモニウム取り込み挙動

徳門 弘都<sup>1</sup>、福士 圭介<sup>2</sup>、関根 康人<sup>3</sup>

(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)

## Ammonium capturing behavior by saponite

Hiroto Tokumon<sup>1\*</sup>, Keisuke Fukushi<sup>2</sup>, Yasuhito Sekine<sup>3</sup>

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

3. Tokyo Institute of Technology

層状構造を有するケイ酸塩鉱物であるサポナイトは、水中に存在する陽イオンを層間に保持する特性を持つ。近年の宇宙探査では小惑星セレスの表面上に、層間にアンモニウムを保持するサポナイトが発見されている。そのため、こ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。グランドタックモデル (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、アンモニアスノーラインから初期セレスの位置についても考察することができる。そのため、アンモニウムに富んだとされるセレス初期海洋の水質を理解するために、サポナイトのアンモニウム取り込み挙動を理解することは必須条件である。しかし、サポナイトによるアンモニウム取り込み挙動は検討例がほとんどない。そこで本研究では  $\text{Na}^+$ - $\text{NH}_4^+$  選択係数の測定を定量的に行い、非結晶性の高い合成サポナイトと結晶の天然サポナイトで比較する。また同様の構造を持つモンモリロナイトでも比較を行い、得られた結果からセレス初期海洋の溶液中  $\text{NH}_4^+$  濃度復元を試みる。

試料は合成サポナイトであるスメクトン-SA、天然のスペインサポナイト、天然ベントナイトの高純度モンモリロナイトであるクニピア-F、の計3つを使用した。まず、各サンプルを1NのNaCl溶液で攪拌させ、層間を完全にナトリウムで置換させたスメクタイト懸濁液を作成した。次に、各懸濁液に  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液を添加し、ナトリウムからアンモニウムへの陽イオン交換実験を行い、反応後に溶液中に残留したアンモニウム濃度を測定することで層間アンモニウム含有率を計算した。なお、溶液中のイオン濃度はイオンクロマトグラフ及び誘導結合プラズマ発光分光装置で測定した。溶液中のイオン活量を  $\alpha X$  で、スメクタイト

層間におけるイオン種の割合を  $\beta_x$  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** で算出した。

実験結果より、概ね1:1の割合で、層間にアンモニウムが取り込まれた分、ナトリウムが層間外へ出ていく関係性がみられた。この結果は今回の実験条件において、アンモニウムのスメクタイトへの取り込みは層間へのイオン交換により進行したことを示す。 $\text{Na}^+$ - $\text{NH}_4^+$  選択係数については、異なるアンモニウム濃度条件でも一定値が得られた。各試料で比較すると、合成サポナイト (スメクトン-SA) < 天然サポナイト (スペインサポナイト) < モンモリロナイト (クニピア-F) の大小関係となった。De Sanctis et al (2020)では、 $\text{Na}^+$ - $\text{NH}_4^+$  選択係数の代わりに、経験的手法により推定される  $\text{Na}^+$ - $\text{K}^+$  選択係数を仮定してセレス初期海洋のアンモニウム濃度を10~30mmol/kgと推定している。一方、本研究で得られた  $\text{Na}^+$ - $\text{NH}_4^+$  選択係数の値から推定されるセレス初期海洋のアンモニウム濃度は100~900mmol/kgであり、これは先行研究で報告されるセレス初期海洋のアンモニウム濃度が実際は相当高かったことを示している。またこれはセレスが太陽系形成初期、アンモニアのスノーライン以遠に位置したことを示唆するが、これは先行研究に同調的事実であった。

今後は各サンプルの層間アンモニウムをFTIRで測定し、スペクトルミキシングモデルを使い、蛇紋岩の測定値と対応させることで、実際の探査機ドーンにセレスにおけるリモートセンシング分光データと比較・検討を行うことで、セレス初期海洋の水質のさらなる詳細な解明を目指す予定である。

Keyword: Saponite, selectivity coefficient, Ceres

Corresponding author: mm00533@stu.kanazawa-u.ac.jp

## 三畳系大沢層のフランボイダルパイライトから探る酸化還元環境

石寄美乃\* (新潟大・院自然)・椎野勇太 (新潟大・理)・高澤栄一 (新潟大・理)

### Pyrite framboid analysis of the Lower Triassic Osawa Formation in the Southern Kitakami Terrane, Japan: an insight into the redox conditions

Yoshino Ishizaki\* (Niigata Univ. Grad.), Yuta Shiino (Niigata Univ. Sci.), Eiichi Takazawa (Niigata Univ. Sci.)

堆積岩に保存される黄鉄鉱は、一般的に、微生物が堆積物中の有機物を消費する硫酸還元反応の結果として形成される。特に、ラズベリー様形態となる黄鉄鉱はフランボイダルパイライトと呼ばれ、酸素の乏しい比較的浅い海底面下で形成されることが知られている[1]。そのため、フランボイダルパイライトの産状は、海底面付近の酸化還元環境を復元する上で重宝される。一方、溶存酸素と水中に含まれる有機物の量によっては、硫酸還元反応が水柱で起こることもある。この場合、堆積岩中には、浮遊限界とされる直径 6  $\mu\text{m}$  以下のフランボイダルパイライトが主に埋積する。

南部北上山地に分布する下部三畳系稲井層群大沢層は、生痕化石をほとんど含まない葉理の発達した泥岩層を主とし、魚竜や節足動物といった保存されにくい化石を多産することで知られている。また、多数の層準にフランボイダルパイライトが含まれていることから、当時の堆積場は貧酸素環境であったと考えられており、ペルム紀—三畳紀境界の大量絶滅をもたらした無酸素事変との関係も示唆されている[2]。しかしその堆積環境は、外側陸棚から深い海底扇状地まで多様な解釈がなされ、貧酸素水塊がどのような堆積場へ影響を及ぼしていたのかを詳細に検討した例は乏しい。

そこで本研究は、宮城県本吉郡南三陸町の館崎地域に分布する下部三畳系稲井層群大沢層の岩相解析によって、堆積環境を復元した。さらに、海底および水柱の酸化還元環境を考察するために、5つの層準から産出するフランボイダルパイライトの形態とサイズ分布を解析した。

岩相解析を行った結果、大沢層の堆積場は、河

川から大量の碎屑物が供給されるプロデルタであったことが明らかになった。このような堆積システムによって、植物片などの有機物が大量に供給されていたと考えられる。

大沢層の 5 つの層準で鏡面研磨した薄片を作成し、1 cm 四方の領域に含まれるすべてのフランボイダルパイライトを反射顕微鏡および SEM を用いて観察・測定した。その結果、すべての層準で、海底面下でしか形成されない直径 6  $\mu\text{m}$  以上の大きなフランボイダルパイライトが存在し、無酸素 (anoxic) あるいは貧酸素 (dysoxic) 環境であることがわかった。このような海底の貧酸素化は、堆積場へ大量の有機物が供給され、分解に伴う酸素消費量の増加と強く関連すると考えられる。また、大沢層中部の 3 層準 (No. 2-4) は、水柱で形成されるフランボイダルパイライトの直径の基準となる 6.0  $\mu\text{m}$  以下の粒子を 40% 以上含んでおり、底質の貧酸素化に加え、水柱も断続的に貧酸素であったことが示唆される[3]。

一連の結果から、大沢層のフランボイダルパイライトは、大量絶滅をもたらした無酸素事変だけでなく、プロデルタの堆積場で埋積しやすい有機物にも起因して形成されたと考えられる。前期三畳紀の汎世界的な温暖化が陸域の風化侵食作用を促進させたことを考慮すると、河川から供給された多量の有機物は、海底のみならず、水柱の一部までを貧酸素化させていたのかもしれない。

引用文献: [1] Liu et al. (2019) *Minerals*, 9, 428. [2] Yoshizawa et al. (2021) *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 567, 110143. [3] Wignall et al. (2005) *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 216, 183–188.

Keywords: pyrite framboids, Triassic, redox conditions, sulfate reduction

\*Corresponding author: f21e066j@mail.cc.niigata-u.ac.jp

# スメクタイト層間主要陽イオンの 分光学的キャラクタリゼーション

野路陽平(金沢大), 福士圭介(金沢大), 徳門弘都(金沢大)

## Spectroscopic Characterization of Major Interlayer Cations in Smectite

Yohei Noji\* (Kanazawa Univ), Keisuke Fukushi (Kanazawa Univ), Hiroto Tokumon (Kanazawa Univ)

現在の火星は寒冷・乾燥化した惑星であるが、約40億年前は温暖な時期があり、表面では大規模な水循環が存在していたことが明らかとなっている(Ojha et al., 2015)。NASAの火星探査車パーシビアランスは、かつての湖沼であったジェゼロクレーターを探査している。ジェゼロクレーターには、湖沼堆積物にスメクタイトなどの鉱物が存在することが確認されている(Ehlmann et al., 2008)。溶液中でスメクタイト構造内の層間陽イオンは溶液内の陽イオンと交換しやすいという性質を持つ。したがって、スメクタイトの層間陽イオン組成からかつて接触していた間隙水の水質を制約することが可能である(Fukushi et al., 2019)。探査車パーシビアランスはラマン分光および可視近赤外分光装置を搭載しており、スメクタイトなどの粘土鉱物に対して分析を行う予定である。本研究ではパーシビアランスの分光測定データから層間陽イオン組成を見積もる方法を確立するために、実験室で作成した層間陽イオン種の割合が既知なスメクタイトの赤外分光測定を行った。その測定データの吸収率の増減や、ピーク位置のシフトについて分析し、今後パーシビアランスが火星で測定したスメクタイトの分光測定の結果と比較して、火星のスメクタイトの層間陽イオン組成を決定することができるのかについて検討した。

実験は山形県、月布産のスメクタイトであるクニピア-Fを使用し、層間陽イオンがNa<sup>+</sup>型のスメクタイト懸濁液を作成した。遠心管に作成したNa<sup>+</sup>型スメクタイト懸濁液、溶液の陽イオン濃度が順に0.4~26mM程度になるように、KCl溶液、またはMgCl<sub>2</sub>溶液、またはCaCl<sub>2</sub>溶液を添加し、全量が40mLになるようにイオン交換水を添加した。作成した懸濁液を

25°Cの温度条件下で、24時間攪拌し、反応させ、遠心分離機にて固相と液相に分離した。ICP-OES710-ES(VARIAN Inc.)にて液相の陽イオン組成を見積もった。陽イオンの層間含有量は、添加した陽イオン濃度から液相の陽イオン濃度を差し引くことで求めた。得られた固相は凍結乾燥させ、フーリエ変換型赤外分光装置FT/IR-4200(JASCO)を使用して、KBr錠剤法で赤外吸収スペクトルを測定した。KBr 150 mgにスメクタイト約1.3 mgを加え、乳鉢でよく攪拌し、加圧成型した。測定ではまずスメクタイト試料を含まないKBr錠剤でバックグラウンド測定を行い、その後目的の試料の測定を行った。測定時の分解能4 cm<sup>-1</sup>で、積算回数は16回であった。なお、赤外分光装置室内試料内を窒素パージし、測定を行った。測定時の温度は28±2°C、相対湿度は5%であった。

赤外分光測定の結果では、層間水由来の波長2.90μm付近のピークの吸収率が層間陽イオンの割合によって変化することが確認できた。K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>すべての試料において、含有率が0%以外の試料では添加した陽イオン割合が増えると吸収率が高くなることを確認された。また、ピーク位置はNa<sup>+</sup>100%の試料とK<sup>+</sup>を添加した試料ではほとんど同じだった。しかし、Mg<sup>2+</sup>とCa<sup>2+</sup>が含有されている試料ではピーク位置がやや高波数側にシフトすることが確認された。これは層間陽イオンの水和エネルギーの差や積層構造の違いによるものであると推察される。これらの分光学的特徴をパーシビアランスのデータに適用することができれば、ジェゼロクレーターのスメクタイトの層間陽イオン組成を判別できる可能性が示唆された。

Keywords : Smectite, FT-IR, Mars2020

\*E-mail : y\_noji0219@stu.kanazawa-u.ac.jp

## 福島原発 1 号機由来の超高放射性粒子(SR1P) ~その特性と環境影響~

諸岡和也(九大院理), 笛田和希(九大院理), 堀江憲路(国立極地研), 山崎信哉(筑波大), Bernd Grambow(ナント大), Gareth T.W. Law(ヘルシンキ大), Rodney C. Ewing(スタンフォード大), 宇都宮聡(九大院理)\*

### Super-Radioactive Unit 1-Derived Particles from Fukushima Daiichi ~Properties and Environmental Impacts~

Kazuya Morooka, Kazuki Fueda, Kenji Horie, Shinya Yamasaki, Bernd Grambow, Gareth T.W. Law, Rodney C. Ewing, and Satoshi Utsunomiya \*

Thirty-one radioactive particles were isolated from surface soils collected 3.9 km north-northwest of the FDNPP. Two of these particles have the highest particle-associated  $^{134+137}\text{Cs}$  activity ever reported for Fukushima ( $6.1 \times 10^5$  and  $2.5 \times 10^6$  Bq per particle after decay-correction to March 2011). The particle with the highest Cs activity has a glassy carbon core and a surface that is embedded with numerous micro-particles: Pb-Sn alloy, fibrous Al-silicate, Ca-carbonate or hydroxide, and quartz. The composition of the micro-particles on FTB26 reflects the composition of airborne particles at the moment of the H<sub>2</sub> explosion in Unit 1.

#### 1. 緒言

2011年3月に福島第一原発で起きた原子力災害により~520 PBq の放射性核種が放出され、なかでも $^{137}\text{Cs}$  は半減期が約 30 年と比較的長いため、現在も環境中の高線量の要因となっている。環境中に現存する難水溶性の Cs は、高濃度放射性 Cs 含有微粒子(CsMP)と 1 号機由来の放射性粒子の 2 種類の形態で存在する。CsMP は粒径が数  $\mu\text{m}$  程の粒子で、Cs が約  $10^{11}$  Bq/g と高濃度に濃集している。一方で 1 号機由来粒子は粒径が数百  $\mu\text{m}$  と比較的大きく、多様な形状をとる。Cs の濃度は  $10^6$  Bq/g 程であるが、1 粒子あたりの放射能は 30 – 37000 Bq と CsMP よりも高い。

1 号機由来粒子は原発北北西部の局所的な場所からのみ発見されているが、この場所は 1 号機の水素爆発による放射性物質が沈着したことで、周辺よりも特異的に線量が高くなっている。つまりこの線量帯から発見される放射性粒子を分析することは、未だアクセスの困難な福島原発 1 号機で起きた水素爆発発生までの事象の解明の手掛かりとなる。本研究では北北西高線量帯の表層土壌から非常に放射能が高い粒子(SR1P: Super-Radioactive Unit 1-Derived Particles)の単離に成功したので、その精密解析の結果を発表する。

#### 2. 実験

福島県双葉郡双葉町で採取した土壌から、懸濁法により 31 個の放射性粒子を単離した。そのうち最も放射能の高い FTB26 について、Ge 半導体検出器を用い放射能を測定後、SEM-EDX、XRF を用いて構造・組成分析を実施した。また、X-CT により粒子の 3 次元像の構築を行った。更に粒子表面及び粒子断面に対して SIMS による Cs、B 同位体比分析を行っ

た。断面試料は、粒子を切断した後、表面をダイヤモンド研磨した。

#### 3. 結果・考察

今回単離した FTB26 の放射能は  $2.48 \times 10^6$  Bq であり、これまでに報告されてきた放射能の最高値と比較して約 67 倍の放射能を持っていた。 $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  放射能比は 0.954 であり、1 号機由来の放射性粒子であることが確認された。粒径は 3mm と大きく歪な形状をしていた。XRF、X-CT から、粒子表面に高密度な部分が存在し、粒子内部は低密度かつ多孔質であることがわかった。断面の分析から、FTB26 はガラス様炭素を中心核として、建屋内建造物由来とされる微粒子が外縁部に埋め込まれた構造をしていた(図 1)。この組織は 1 号機水素爆発時に建屋内で充満していた大気微粒子を捕獲したものと考えられる。また、同位体比分析の結果、ガラス様カーボンコアから Cs は検出されず、表面の微粒子からのみ Cs が検出された。これは、Cs が水素爆発以前に揮発し、圧力容器から原子炉建屋内部に放出された後に建屋内建造物に吸着していたことを示唆する。

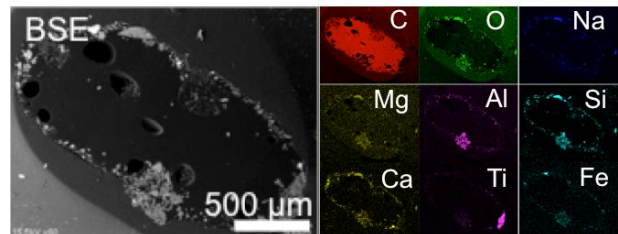


図 1. FTB26 断面の BSE 像及び元素マップ