

## 口頭講演 | R4：地球表層・環境・生命

■ 2023年9月15日(金) 9:00～11:30 | 822 杉本キャンパス

## R4：地球表層・環境・生命

座長:宇都宮 聡(九州大学)、横山 正(広島大学)、川野 潤(北海道大学)

9:00～9:15

[R4-01] 広島花崗岩のボーリングコア解析：浸透率・間隙率の深さ変化と風化速度への含意

\*横山 正<sup>1</sup>、吉田 淳樹<sup>3</sup>、海堀 正博<sup>2</sup>、片山 郁夫<sup>1</sup>、谷本 和優<sup>1</sup> (1. 広島大・院先進理工、2. 広島大・防災減災センター、3. 京都大・院)

9:15～9:30

[R4-02] 火星のヘマタイト・ゲーサイト問題：塩溶液中におけるフェリハイドライトから結晶性鉄酸化物への変質挙動

\*深谷 創<sup>1</sup>、福士 圭介<sup>2</sup>、高橋 嘉夫<sup>3</sup> (1. 金沢大・院自然、2. 金沢大、3. 東京大)

9:30～9:45

[R4-03] 地球表層環境における鉄酸化物のバンド構造の検討

\*井上 紗綾子<sup>1</sup>、樽谷 直紀<sup>2</sup> (1. 愛媛大学・GRC、2. 広島大学・院先進理工)

9:45～10:00

[R4-04] スメクタイト層間陽イオン交換選択係数の測定と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>、長 勇一郎<sup>3,2</sup>、田畑 陽久<sup>3</sup> (1. 金沢大・院自然、2. 金沢大、3. 東京大)

10:00～10:15

[2Lecture-301-09-5add] 休憩

10:15～10:30

[R4-05] ゲル中で形成する炭酸カルシウム多形の形成過程：形成場のpH可視化による解析

松本 信二<sup>1</sup>、\*川野 潤<sup>1</sup>、三木 康誠<sup>1</sup>、豊福 高志<sup>2</sup>、長井 裕季子<sup>2</sup>、永井 隆哉<sup>1</sup> (1. 北大・院理、2. JAMSTEC)

10:30～10:45

[R4-06] 魚類耳石の中心近傍に見られる特異な構造と化学組成

「発表賞エントリー」

\*高橋 玄<sup>1</sup>、奥村 大河<sup>1</sup>、鈴木 道生<sup>2</sup>、小暮 敏博<sup>1</sup> (1. 東京大・院理、2. 東京大・院農)

10:45～11:00

[R4-07] 石灰華上を覆うバイオマットの変色物質と要因の解明

～バイオマット中の鉱物晶出と酸化～

\*鈴木 未希<sup>1</sup>、立岩 実久<sup>2</sup>、江島 輝美<sup>3</sup>、山崎 陽生<sup>4</sup>、南澤 比佳理<sup>5</sup>、堀田 将臣<sup>5</sup>、濱田 麻希<sup>6</sup> (1. 信州大・院理、2. 信州大・理、3. 信州大・理、産総研、4. 信州大・院理、産総研、5. 信州大・工、6. 金沢大)

11:00～11:15

[R4-08] モノハイドロカルサイトの変質過程におけるU(VI)の取り込み

\*森田 祐未<sup>1</sup>、福士 圭介<sup>2</sup>、高橋 嘉夫<sup>3</sup> (1. 金沢大・院自然、2. 金沢大、3. 東京大)

11:15～11:30

[R4-09] 福島第一原発由来CsMPのB同位体が示す制御棒の揮発

笹田 和希<sup>1</sup>、大貫 敏彦<sup>7</sup>、山崎 信哉<sup>2</sup>、堀江 憲路<sup>3</sup>、竹原 真美<sup>3</sup>、Law Gareth<sup>6</sup>、Grambow Bernd<sup>5</sup>、Ewing Rodney<sup>4</sup>、\*宇都宮 聡<sup>1</sup> (1. 九州大学、2. 筑波大、3. 極地研、4. Stanford Univ.、5. Univ. Nantes、6. Univ. Helsinki、7. 東工大)

[zoom] Zoom

## 広島花崗岩のボーリングコア解析：浸透率・間隙率の深さ変化と風化速度への含意

### Borehole core analysis of Hiroshima Granite: Depth variation of permeability and porosity and implications for weathering rates

\*横山 正<sup>1</sup>、吉田 淳樹<sup>3</sup>、海堀 正博<sup>2</sup>、片山 郁夫<sup>1</sup>、谷本 和優<sup>1</sup>

\*Tadashi YOKOYAMA<sup>1</sup>, Atsuki Yoshida<sup>3</sup>, Masahiro Kaibori<sup>2</sup>, Ikuo Katayama<sup>1</sup>, Kazumasa Tanimoto<sup>1</sup>

1. 広島大・院先進理工、2. 広島大・防災減災センター、3. 京都大・院

1. Hiroshima Univ. Adv. Sci. Eng., 2. Hiroshima Univ. Resilience Research Center, 3. Kyoto Univ.

中国地方には、花崗岩とその風化物が広く分布する。花崗岩の風化の進行に伴い、初生鉱物が溶解すると共に鉱物粒子同士の結合が分離し、間隙率や浸透率（水の流れやすさ）が増大する。本研究では、東広島市のがら山において地表から20 mの深さまで掘削された花崗岩ボーリングコアを対象として、硬度・間隙率・浸透率の深さ変化を調べ、得られた結果の含意を風化の速度論的観点から考察した。

ボーリングコアの観察から、母岩の風化とは直接関係ない堆積物の可能性がある地表付近を除いて、深さ2.5-10 mの部分に注目して分析を行った。まず、リバウンド式硬さ計で深さ約10 cmおきに硬度を測定した。その結果、深さ約5 mより浅い部分の硬度は概ね測定下限以下であり、最も風化が進んだ状態と見なされた。約5-8 mでは、深さの増大と共に、全体として硬度が上昇し風化程度が低下した。約8 mより深い部分の硬度は高い値でほぼ一定であり、未風化状態と見なされた。

硬度の測定結果を基に、風化程度が異なる5箇所（深さ2.8, 5.2, 6.2, 7.6, 9.3 m）を選び、間隙率 $\phi$ （外部に開いた間隙）と浸透率 $k$ を測定した。 $\phi$ の値は、 $\phi = (\text{水飽和重量} - \text{乾燥重量}) / \text{水の密度} / \text{試料体積}$ で算出した。 $k$ の値は、 $k$ が小さい場合は透水試験で、 $k$ が大きい場合は透気試験で測定した。5箇所の測定点では、 $k$ 共に深部ほど低下した。また、硬度- $\phi$ 、硬度- $k$ にはある程度よい相関がみられた。

岩石の風化は、構成鉱物から溶出した元素が、間隙水の流れ（移流）と水中の拡散で移動することにより進行する。移流と拡散の大小関係を示す値としてペクレ数 $P_e$ が用いられる<sup>[1]</sup>。 $P_e = UL/D_a$ であり（ $U$ ：平均流速、 $L$ ：代表長さ、 $D_a$ ：みかけの拡散係数）、 $P_e > 1$ では移流が支配的、 $P_e < 1$ では拡散が支配的になる。 $U$ はダルシー流速/ $\phi$ に相当し、 $U = (k\rho g / \mu \phi)i$ で求まる（ $\rho$ ：水の密度、 $g$ ：重力加速度、 $\mu$ ：水の粘度、 $i$ ：動水勾配）。 $D_a$ の値は、従来報告されている有効拡散係数 $D_e (= D_a \phi)$ と $\phi$ の関係式<sup>[2]</sup>から推定できる。

連続的な深さ変化が得られている硬度の測定結果と、硬度と $\phi$ 、 $k$ の相関式に基づき、 $\phi$ 、 $k$ 、 $D_a$ についても連続的な深さ変化を評価した。さらに、それらの値を用いて、 $P_e$ の深さ変化を見積もった。 $L$ や $i$ の値により $P_e$ の値は変わるものの、一例として $L = 1 \text{ mm}$ 、 $i = 0.1 - 1$ とすると、最も風化が進んだ状態に相当する深さ約5 mより浅部では、概ね $P_e > 1$ の部分が卓越し、風化速度は主に移流で支配されると考えられる。一方、深さ約6.5 mより深部では、割れ目近傍を除くと概ね $P_e < 1$ の部分が卓越し、風化速度は主に拡散で支配されると考えられる。

[1] Lasaga A.C. (1998) Kinetic theory in the earth sciences. Princeton University Press, pp. 811.

[2] Nishiyama K., Nakashima S., Tada R., and Uchida T. (1990) Diffusion of an ion in rock pore water and its relation to pore characteristics. Mining Geology, 40(5), 323-336.

キーワード：花崗岩、浸透率、間隙率、拡散、風化速度

Keywords: Granite, Permeability, Porosity, Diffusion, Weathering rate



## 火星のヘマタイト・ゲーサイト問題：塩溶液中におけるフェリハイドライトから結晶性鉄酸化物への変質挙動

### Hematite-Goethite Problem on Mars: Transformation of Ferrihydrite to Crystalline Fe Oxides in Salt Solutions

\*深谷 創<sup>1</sup>、福士 圭介<sup>2</sup>、高橋 嘉夫<sup>3</sup>

\*So Fukaya<sup>1</sup>, Keisuke Fukushi<sup>2</sup>, Yoshio Takahashi<sup>3</sup>

1. 金沢大・院自然、2. 金沢大、3. 東京大

1. Kanazawa Univ. Sci., 2. Kanazawa Univ., 3. The University of Tokyo

火星にはかつて液体の水が存在したことが火星探査から明らかになっており、NASA火星探査車オポチュニティーやキュリオシティによる詳細な観測から、水の作用によって生成した鉄酸化物が火星表層には大量に存在することが認められている。水中に溶存したFe(III)の加水分解で形成される鉄酸化物としてフェリハイドライトがあり、それを前駆体とした結晶性生成物がヘマタイトとゲーサイトである。ヘマタイトとゲーサイトは、両者の持つ熱力学的安定性が類似しているため、共に形成されることが多く、競争的な関係にあることが知られている(Cornell and Schwertmann, 2003, John Wiley & Sons)。フェリハイドライトがヘマタイトとゲーサイトのどちらに転移するかは水質条件によって主に制御されており、pHが中性もしくは強酸性のときにヘマタイトが優勢となり、それ以外の酸性もしくはアルカリ性ではゲーサイトが優勢である(Schwertmann and Murad, 1983, Clays and Clay Minerals)。Fukushi et al., (2022, GCA)では、ゲールクレーターでの最後の湿潤イベントにおける水のpHを3-5と推定している。このpH条件ではゲーサイトが優勢であるはずだが、ゲールクレーターの堆積物からゲーサイトはほとんど見つかっていない。フェリハイドライトの変質挙動に影響を与える水質因子として塩濃度（イオン強度）があげられる (Torrent and Guzman, 1982, Clay Minerals)。しかし、pHとイオン強度を共に制御した条件におけるフェリハイドライトの変質挙動はこれまで研究されていない。そこで本研究では、火星ゲールクレーター堆積物においてゲーサイトが認められていない原因を明らかにすることを目的として、pHとイオン強度を変化させた系における、フェリハイドライトの変質挙動を検討した。

フェリハイドライトはFeCl<sub>3</sub>溶液にNaOH溶液を加えて合成し、遠心洗浄によりフェリハイドライト懸濁液の脱塩を行った。懸濁液を4バッチに等しく分け、3つのバッチには、イオン強度が0.01, 0.1および1となるようにそれぞれNaClを加え、もう1つのバッチは塩を加えない条件とした。各イオン強度の懸濁液を3本のボトルに分け、pHが4, 6, 8となるように、HCl溶液もしくはNaOH溶液を用いて調整した。これらの懸濁液を振盪させながら、70°Cで10日間反応させた。同様に、MgCl<sub>2</sub>を添加した条件も行った。10日間反応後、固相を遠心洗浄し、凍結乾燥させた。乾燥後、粉末状にした固相に対し、粉末X線回折分析(XRD)とX線吸収分光分析(XAFS)を行い、フェリハイドライトの変質挙動を調べた。

XRDよりヘマタイトは、pHが中性付近でイオン強度によらず優勢であることが認められた。また、中性pH条件では、NaCl溶液よりもMgCl<sub>2</sub>溶液において、ヘマタイトが顕著に優勢となる結果が得られた。これは、2価の陽イオンによってヘマタイト形成が促進されることを示唆している。一方、酸性条件では、イオン強度が低いとゲーサイトが優勢であったが、イオン強度の増加とともにヘマタイトの割合が増加した。XAFSによる結果は、XRDによって得られた結果と調和的であった。これらの結果は、酸性条件でもイオン強度が高いためにゲーサイト形成が抑制されることを示唆しており、ゲールクレーターの堆積物にゲーサイトがほぼ見つかっておらず、ヘマタイトばかり認められていることを説明できるかもしれない。さらに、ゲーサイトが形成される水質条件は限定的であり、ゲールクレーターでゲーサイトが見つかった場合、それは過去の水質復元の一助となる可能性が示唆される。

キーワード：火星、ヘマタイト、ゲーサイト

Keywords: Mars, Hematite, Goethite

## 地球表層環境における鉄酸化物のバンド構造の検討

### Band structure of Fe oxides in the Earth surface

\*井上 紗綾子<sup>1</sup>、樽谷 直紀<sup>2</sup>

\*Sayako INOUE<sup>1</sup>, Naoki Tarutani<sup>2</sup>

1. 愛媛大学・GRC, 2. 広島大学・院先進理工

1. Ehime Univ. GRC, 2. Hiroshima Univ. Adv. Sci. Eng,

ナノスケールの鉄酸化物鉱物は河川や土壤中に広く産する。これらの鉱物表面への溶存物質の濃集は水環境中での溶存物質の循環と深く関係している。さらに鉄酸化物鉱物は半導体としての性質を持つことから、溶存遷移元素の酸化還元反応を促進する特性を持つことが実験的に示されている。鉄酸化物の半導体としての性質と水環境中での触媒としての効果の関係については、概念的な理解に止まっており、鉄酸化物鉱物のバンド構造評価と鉱物表面での酸化還元反応の評価を合わせて行うことで、水環境中での鉄酸化物鉱物の役割のより厳密な理解が可能になると期待される。本発表では、地球表層環境で一般的にみられる鉄酸化物鉱物である赤鉄鉱( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)と針鉄鉱( $\alpha$ -FeOOH)のバンド構造の測定を行い、地球表層環境での鉄酸化物の特性を理解するのに最適な測定方法の検討を行う。また、鉄酸化物バンド構造が水中における酸化還元反応に与える影響を、マンガン酸化反応を例に議論する。測定には合成赤鉄鉱と針鉄鉱を使用した。赤鉄鉱については、平均粒径7 nmと38 nmを持つ2種類の試料を用いた。光学的バンドギャップの測定は紫外可視分光法(UV-Vis)により行い、同一の試料について、分散液を乾燥した粉体の拡散反射法による測定と分散液の透過法による測定を行った。分散液の濃度は100 mg/L, 50 mg/L, 20 mg/Lで測定した。また同様の鉄酸化物について、マンガン酸化実験のために、反応容器中で20 mgの鉄酸化物とpH 7.5・濃度1 mMのMn<sup>2+</sup>水溶液50mLを2週間混合した。粉体の拡散反射法測定により得られたバンドギャップは、1.96 eV (平均粒径7 nm 赤鉄鉱)、1.97 eV (平均粒径38nm 赤鉄鉱)、2.27 eV (針鉄鉱)であった。測定結果は先行研究で報告されている赤鉄鉱と針鉄鉱のバルク結晶のバンドギャップと調和的な値である。赤鉄鉱について、粒径とバンドギャップの相関はみられなかった。同様の試料を水中で測定した結果、粉体の状態での測定結果に比べてバンドギャップが大きく算定された。Chernyshova et al. (2011)では、本研究と同様の方法で合成された赤鉄鉱のバンドギャップを分散液を用いたUV-Vis測定にて決定し、粒径が小さくなるにつれてバンドギャップが拡大化することを報告している。本研究においても、分散液での測定結果をChernyshova et al. (2011)と同様の方法で算定すると7 nm赤鉄鉱のバンドギャップの方が38nm赤鉄鉱のバンドギャップよりも大きくなり、先行研究の結果と調和的な傾向が見られた。一方で、分散液の測定では、分散液の濃度やTaucプロットの変曲点の選択がバンドギャップの算定結果に大きな影響を与えることが確認でき、鉄酸化物の電子構造を踏まえて最適な測定方法の慎重な検討が必要と考えられる。真空中と水中での測定結果の違いは、バンドギャップと表面構造の関係を示唆しており、地球表層における鉄酸化物鉱物の電気化学的特性の理解のためには、地球表層に近い環境で測定を行う必要がある。発表では、測定により得られた赤鉄鉱、針鉄鉱のバンド構造とマンガン酸化実験の結果を比較し、鉄酸化物の半導体としての特性がマンガン酸化物の生成に与える影響について議論する。

キーワード：鉄酸化物鉱物、バンド構造、酸化還元反応

Keywords: Fe oxide minerals, band structure, Redox reaction

## スメクタイト層間陽イオン交換選択係数の測定と分光学的キャラクターゼーション

### Measurement of Exchange Selectivity Coefficients of Interlayer Cations in Smectites and their Raman Spectroscopic Characterization

\*野路 陽平<sup>1</sup>、福士 圭介<sup>2</sup>、長 勇一郎<sup>3,2</sup>、田畑 陽久<sup>3</sup>

\*Yohei NOJI<sup>1</sup>, Keisuke Fukushi<sup>2</sup>, Yuichiro Cho<sup>3,2</sup>, HaHaruhisa Tabata<sup>3</sup>

1. 金沢大・院自然、2. 金沢大、3. 東京大

1. Kanazawa Univ. Sci., 2. Kanazawa Univ., 3. Tokyo 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(Wordsworth, 2016, Annual Review)。NASAの火星探査車パーサヴィアランスは、かつての湖であったジェゼロクレーターを探索している。ジェゼロクレーターには、湖成堆積物としてスメクタイト族のサポナ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)。溶液中でサポナ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、サポナ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)。サポナイトの層間陽イオン組成を水質に変換するためには、様々なイオン種のサポナイト層間への入りやすさを表す数値である選択係数を求める必要がある。特定のイオン種における選択係数から、サポナイトが接触していた水中のイオン濃度が推定できる。スメクタイトの陽イオン交換選択係数は古くから測定されているが、その多くは大陸地殻表層に存在するモンモリロナイトのものであり、火星など太陽系天体で水質変成作用によって生成したサポナイトではほとんど測定例がない。そこで本研究ではサポナイトによる陽イオン選択係数を実験的に求め、これまで報告されているスメクタイトの選択係数と比較することを目的とした。実験はオーストラリア産サポナイト、山形県月布産のモンモリロナイトであるクニピア-Fを使用した。イオン交換実験に先立ち層間陽イオンが完全Na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型スメクタイト懸濁液、溶液中のK, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>濃度が順に4-26 mM程度になるように、KCl溶液、またはMgCl溶液、またはCaClを添加し、その後、全量が40 mL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時間インキュベーター内でミックスローターにより攪拌し、反応させ、遠心分離機にて固相と液相に分離した。さらに、液相をろ過したものをICP-OESにてNa, K, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>の濃度測定を行い、測定した陽イオン濃度からNa<sup>+</sup>-K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>-Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>-Ca<sup>2+</sup>選択係数を求めた。固相は凍結乾燥をして、ラマン分光測定を行う。実験の結果、さまざまな層間陽イオン組成条件におけるモンモリロナイトのNa<sup>+</sup>-K<sup>+</sup>選択係数、Na<sup>+</sup>-Mg<sup>2+</sup>選択係数、Na<sup>+</sup>-Ca<sup>2+</sup>選択係数が見積もられた。モンモリロナイトのNa<sup>+</sup>-K<sup>+</sup>選択係数は層間陽イオンの割合によって大きく変化しなかったが、Na<sup>+</sup>-Mg<sup>2+</sup>選択係数とNa<sup>+</sup>-Ca<sup>2+</sup>選択係数は層間陽イオンとしてNaの含有率が増大に伴って選択係数の値が小さくなるという似た挙動を示した。Na<sup>+</sup>-Mg<sup>2+</sup>選択係数の方がNa<sup>+</sup>-Ca<sup>2+</sup>選択係数より少し低いという結果になった。発表ではサポナイトの各陽イオン選択係数の測定結果とモンモリロナイトとの違いを報告する予定である。また、Mars2020の探査車パーサヴィアランスは遠隔でのラマン分光測定を行う装置を搭載しており、含水鉱物に対して詳細な分析を行うはずである(Wiens et al., 2021)。パーサヴィアランスの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、本研究では、実験室で作成した層間陽イオン種が既知なスメクタイトをパーサヴィアランス搭載のラマン分光装置を模擬した時間ゲートラマン分光法により測定する。ラマン分光測定を行い、吸収率の増減や、ピーク位置のシフトについて分析することによって、今後パーサヴィアランスが火星で測定したスメクタイトのラマン分光測定の結果から、火星のスメクタイトの層間陽イオン組成を決定しうる可能性について検討する。

キーワード：スメクタイト

Keywords: Smectite

口頭講演

## R4：地球表層・環境・生命

座長:宇都宮 聡(九州大学)、横山 正(広島大学)、川野 潤(北海道大学)

2023年9月15日(金) 09:00 ~ 11:30 822 (杉本キャンパス)

---

10:00 ~ 10:15

[2Lecture-301-09-5add]休憩

## ゲル中で形成する炭酸カルシウム多形の形成過程：形成場のpH可視化による解析

### Analysis of the formation process of calcium carbonate polymorphs in gels with the pH visualization technique

松本 信二<sup>1</sup>、\*川野 潤<sup>1</sup>、三木 康誠<sup>1</sup>、豊福 高志<sup>2</sup>、長井 裕季子<sup>2</sup>、永井 隆哉<sup>1</sup>

Matsumoto Shinji<sup>1</sup>, \*Jun KAWANO<sup>1</sup>, Kousei Miki<sup>1</sup>, Takashi Toyofuku<sup>2</sup>, Yukiko Nagai<sup>2</sup>, Takaya Nagai<sup>1</sup>

1. 北大・院理、2. JAMSTEC

1. Hokkaido Univ. Sci., 2. JAMSTEC

#### はじめに

炭酸カルシウムCaCO<sub>3</sub>は生体硬組織を構成する主要な鉱物であり、その形成メカニズムを解明するために数多くの研究が行われてきた。そのためのCaCO<sub>3</sub>合成手法の一つとして、ゲルの両側からイオンを拡散させ、会合部で結晶を形成させるゲル内二重拡散法が古くから行われてきたが、生体環境を模した手法として近年再び注目されるようになった。本手法においては、ゲル中の場所と時間によって、さまざまな多形や形態の異なる結晶が形成することが知られてきたが、形成場の環境を直接知ることができないために、それらの形成メカニズムの検討は限定的にならざるを得なかった。私達のグループでは近年、蛍光プローブを用いた可視化手法を適用することで、ゲル内のCaCO<sub>3</sub>形成場のpHを可視化し、それと結び付けて形成プロセスを検討する試みを行ってきた。本研究においては、さまざまな濃度のゲルを用いることで、イオンの拡散速度が異なる条件でのpH変化を可視化し、形成する多形や形態への影響を考察した。

#### 実験手法

pHの可視化は、試薬HPTS(8-hydroxyprrene-1,3,6-trisulfonic acid)を用いて行った。この試薬を含むpHが既知の溶液に紫外線を照射し、得られる蛍光強度を測定して校正曲線を作成した。HPTSを含んだ2 cm幅の寒天ゲルの両側から0.3 MのCaCl<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>O及びNaHCO<sub>3</sub>溶液を拡散させ、10分間隔で蛍光像を撮影し、校正曲線に従って定量化することにより、pHの時間変化を示す連続画像を得た。ゲルの濃度は0.5、1、3 wt%とし、拡散速度の違いによる影響を検討した。結晶形成過程の観察およびpHの可視化には、様々な位置で形成する結晶を捉えるために自動ステージを搭載した蛍光顕微鏡を用いたほか、レーザー共焦点顕微鏡により形成する結晶近傍の詳細な観察を行った。また形成した結晶に関して、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて形態の観察を行うとともに、ラマン分光分析により結晶相の同定を行った。

#### 結果と考察

0.5 wt% 寒天ゲルの両側からCaCl<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>O及びNaHCO<sub>3</sub>溶液をそれぞれ拡散させると、NaHCO<sub>3</sub>側からpHが上昇していくが、中心からややNaHCO<sub>3</sub>よりの場所で菱面体のカルサイトの結晶化が始まると、その場のpHが急激に低下するのが確認された。それよりやや遅れて、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>リザーバー側のpHが高く保たれた場所でダンベル形のアラゴナイトが形成したが、結晶化開始後も急激なpH低下は見られなかった。これは、この場所でのアラゴナイト形成が、CO<sub>3</sub>イオンが豊富に存在する環境にCaイオンが遅れて到達したことにより起こったことを示している。1 wt% 寒天ゲルを用いた実験においても、カルサイトの形態がより複雑になった以外は、0.5 wt%寒天ゲルの場合と同様の形成プロセスが観察された。より濃度の高い3 wt% 寒天ゲルを用いた実験では、pH変化が他の2つと比較してゆっくりと進行したほか、結晶化の開始も他の2つより遅かったが、菱面体が多数複合化した球状のカルサイトとダンベル型のアラゴナイトの結晶化がほぼ同時に進行した。ただしこの場合においても、アラゴナイトの形成場所では、結晶化開始後もpHが高い状態が続いており、この傾向はカルサイトの形成環境とは異なる。このようなpH変化と結晶形成時期との関係から、Ca<sup>2+</sup>とCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>の過飽和度に対する寄与の違いが、多形の形成に影響を及ぼしていると考えられる。

さらに、いずれのゲル濃度の実験においても、個々の結晶近傍の詳細な観察により、カルサイトが成長する際には、形態によらず、その近傍のpHが周囲の平均的なpHより0.1~0.2程度低くなることが観察された。その一方で、アラゴナイトの成長場ではこの傾向は観察されなかった。この傾向の違いが、多形の性質によるものであるかどうかは不明であるが、結晶化前後のpH変化や成長時の局所的なpH分布の違いが、異なる多形の形成に影響を与えている可能性がある。今後pHだけでなく、 $\text{Ca}^{2+}$ 濃度などの定量化を行うことにより、より詳細な多形・形態の形成メカニズムの解明につながると考えられる。

キーワード：炭酸カルシウム、pH、可視化

Keywords: calcium carbonate, pH, visualization

## 魚類耳石の中心近傍に見られる特異な構造と化学組成

### Unique structures and chemical compositions found around the center of fish otoliths

\*高橋 玄<sup>1</sup>、奥村 大河<sup>1</sup>、鈴木 道生<sup>2</sup>、小暮 敏博<sup>1</sup>

\*Gen Takahashi<sup>1</sup>, Taiga Okumura<sup>1</sup>, Michio Suzuki<sup>2</sup>, Toshihiro Kogure<sup>1</sup>

1. 東京大・院理、2. 東京大・院農

1. Univ. Tokyo Sci., 2. Univ. Tokyo Agri.

魚類の内耳中に形成される耳石は塊状の炭酸カルシウム (CaCO<sub>3</sub>) でできており、体の傾き、加速度、音などを検知するセンサーとして使われる。一般的な硬骨魚類には礫石、扁平石、星状石と呼ばれる3種類の耳石があり、礫石と扁平石はaragonite、星状石はvateriteでできているが、これらの多形をどのように作り分けているかはわかっていない。本研究では魚類耳石における多形選択機構を解明するため、稚魚における形成初期の各耳石を採取し、結晶成長の起点となる耳石の中心近傍の構造や化学組成を主に透過電子顕微鏡によって明らかにした。試料として金魚(*Carassius auratus*)の稚魚から直径20~50 μm程度の礫石、扁平石、星状石を採取し、集束イオンビーム装置によってその中心部を含む薄膜を作製し、透過電子顕微鏡によって観察した。その結果、礫石と扁平石の中心部では、複数の球状の物質が凝集した構造が見られた(図1、2)。制限視野電子回折ではこれらの球状の物質からは単結晶のcalciteで説明できるパターンが得られた。そしてその周囲から微細なaragonite結晶が放射状に成長していた。これに対して星状石の中心は密度の低い物質(おそらく有機物)と複雑に入り組んだほぼ単結晶のvateriteが見られ(図3)、その周囲に成長する結晶はこれと概ね同じ方位を持つvateriteのモザイク結晶となっていた。また、走査透過電子顕微鏡に装着したエネルギー分散型X線検出器によってこれらの耳石中心部の元素分布を調べた。C、O、Ca以外に礫石と扁平石では、球状の物質にMnが、その周囲にFが局在していた(図4、5)。一方で、星状石の中心付近ではMnは殆ど検出されず、Fのみが局在していた(図6)。このように耳石の中心近傍の構造や化学組成はaragoniteの礫石・扁平石とvateriteの星状石で全く異なっており、これらの多形の選択は結晶の起点となる物質の違いに起因する可能性が考えられる。

キーワード : バイオミネラリゼーション、炭酸カルシウム、vaterite、結晶多形、TEM

Keywords: biomineralization, calcium carbonate, vaterite, polymorph, TEM

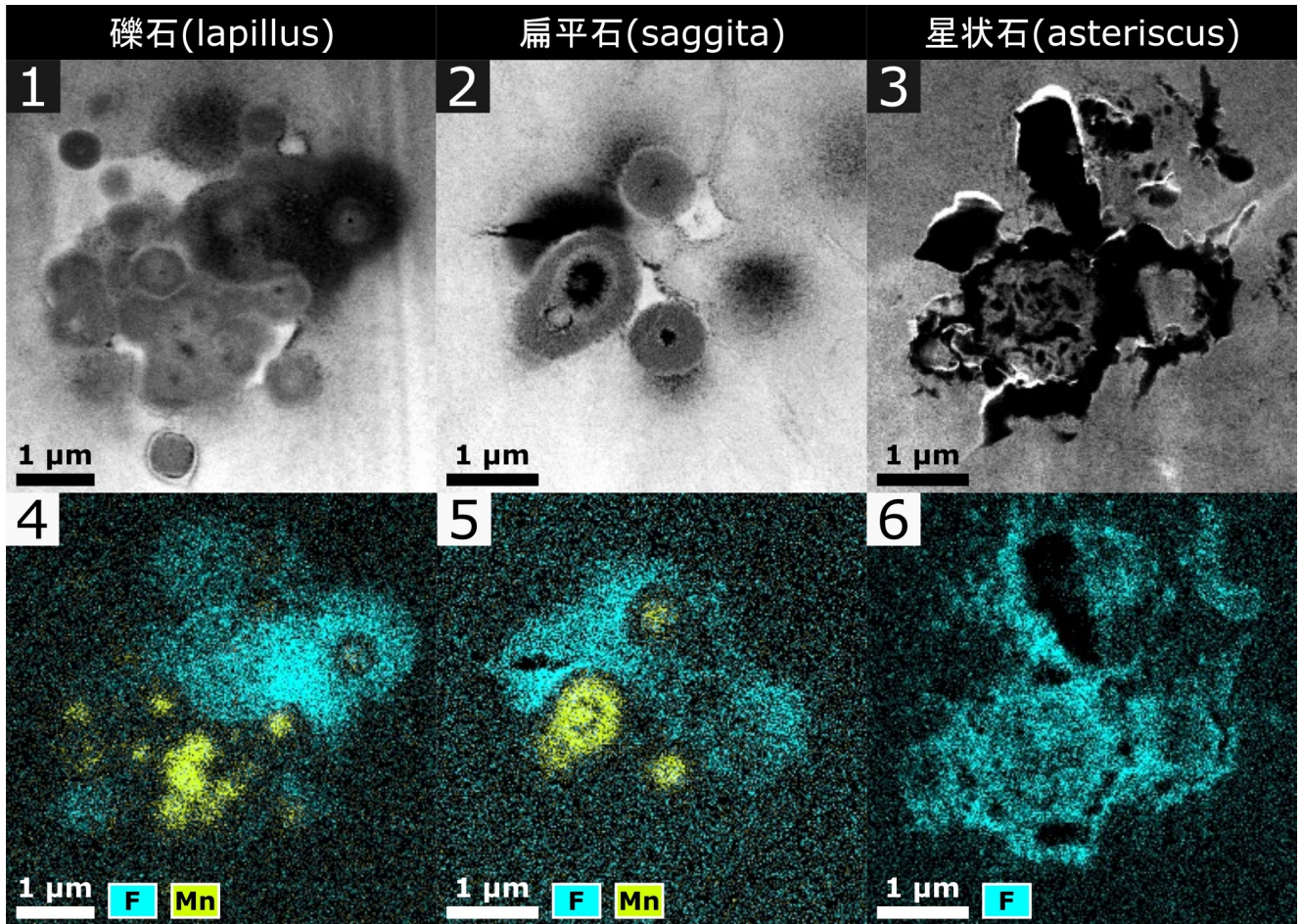


図. 各耳石の中心近傍の HAADF-STEM 像及び F と Mn の分布  
Fig. HAADF-STEM image of the center of each otolith, and the distribution of F and Mn

## 石灰華上を覆うバイオマツトの変色物質と要因の解明

### ～バイオマツト中の鉱物晶出と酸化～

## The color change materials and cause of the coloring of the microbial mats on the surface of the calcareous sinter and the color change materials

### ～Mineral crystallization and oxidation in microbial mats～

\*鈴木 未希<sup>1</sup>、立岩 実久<sup>2</sup>、江島 輝美<sup>3</sup>、山崎 陽生<sup>4</sup>、南澤 比佳理<sup>5</sup>、堀田 将臣<sup>5</sup>、濱田 麻希<sup>6</sup>

\*Miki Suzuki<sup>1</sup>, Miku Tatuiwa<sup>2</sup>, Terumi Ejima<sup>3</sup>, Haruki Yamazaki<sup>4</sup>, Hikari Minamisawa<sup>5</sup>, Masaomi Horita<sup>5</sup>, Maki Hamada<sup>6</sup>

1. 信州大・院理、2. 信州大・理、3. 信州大・理、産総研、4. 信州大・院理、産総研、5. 信州大・工、6. 金沢大

1. Shinshu Univ. Sci., 2. Shinshu Univ. Sci., 3. Shinshu Univ. Sci., GSJ, AIST, 4. Shinshu Univ. Sci., GSJ, AIST, 5. Shinshu Univ. Eng., 6. Kanazawa Univ.

#### 【はじめに】

長野県安曇白骨温泉湧出地点周辺に分布する石灰華は、表面が透明のバイオマツトに覆われており、採取から時間が経過すると、紫色、赤紫色および水色に表面が変色する。石灰華の表面が着色したバイオマツトで覆われている例はあるが、緑色から黒色などが多い（伊藤他、2002）。バイオマツトの着色要因については、白色、茶色および緑色について考察されており、その色の違いは、バイオマツトを構成する微生物の種類、クロロフィルおよび微生物が作り出す硫黄、水酸化鉄、方解石などの生体鉱物を反映していると報告されている（大野他、2000）。しかし、本研究対象のような鮮やかな色や、透明のバイオマツトに採取後に色がつく要因については報告例がなく、メカニズムも解明されていない。以上より、本研究対象であるバイオマツトの変色物質と要因を明らかにすることは、着色要因である生体鉱物の形成メカニズムについて解明することにつながる。本研究対象である石灰華上のバイオマツトを形成したバクテリアは、細胞の表面が典型的な陰イオンの性質をもつため、可用性の金属イオンを、生体鉱物として多量に吸着する能力もつ（田崎、1991）。そのため、バクテリアの生体鉱物形成メカニズムを解明することは、可用性のイオンの固定メカニズムの解明につながり、自然環境における元素循環を理解する上で重要である。

#### 【目的】

本研究では、変色の経過観察、電界放出型電子線マイクロアナライザ（FE-EPMA）による有色部の組成分析および透過型電子顕微鏡（TEM）像観察と局所での組成分析を行うことで、変色物質の特定と、変色要因の解明を目的として研究を行った。

#### 【結果】

本研究対象である変色した石灰華本体は白色から灰色を呈し、表面のバイオマツトの一部が紫色、水色および赤紫色を呈している。各色の境界は不明瞭で、漸的に変色している。実体顕微鏡観察下では、石灰華の粒状結晶の上に短径5 μm以下の繊維状の色のついたバイオマツトが絡みついている様子が観察される。採取直後の石灰華を空気中と真空中に分けて保存し、経過観察を行った。採取直後の石灰華の表面に透明のバイオマツトが観察される。空気中に保存した石灰華は約1ヶ月後に変色が始まり、バイオマツトの色が徐々に濃くなっていく。透明のまま変色しないバイオマツトも観察される。真空中に保存した石灰華は、空気中に保存した石灰華に比べて変色が遅く、約半年後に変色が始まる。

FE-EPMAを用いて、紫色、赤紫色、および水色のバイオマツトの観察及び組成分析を行った。観察では、各色の形態的特徴に差異は無く、繊維状物質の中心に筒状の空洞が見られた。定性分析では、各色共通で石灰華（CaCO<sub>3</sub>）の構成元素であるCaの他に、N、P、SおよびClが検出された。また、各色の遷移金属元素の種類お

よび強度比に違いが見られた。紫色および赤紫色のバイオマットはFeおよびMnを含み、両者はFeの強度比が異なる。水色のバイオマットはFe, Mnに加えTiを微量に含む。

変色しなかった透明のバイオマットおよび変色した紫色のバイオマットから走査電子顕微鏡搭載集束イオンビーム加工装置（FIB-SEM）を用いて薄膜を切り出し、TEM像観察およびEDS分析による組成分析を行った。どちらのバイオマットも、主にC, N, O, SおよびClからなる有機物のマトリックスの中に、全体に散在する直径10 nm程度の微粒子が確認された。微粒子に構造は確認できなかった。透明のバイオマットの微粒子はSiおよびOにより構成され、一方紫色のバイオマットの微粒子はFeおよびPにより構成される。

#### 【考察】

FE-EPMAの結果、バイオマットの色ごとに含まれる遷移金属元素の種類と強度比が異なることから、変色には遷移金属元素が関わる可能性が高い。TEMによる局所分析の結果、紫色のバイオマット中の微粒子の構成元素としてFeが検出された。この結果からバイオマットの変色物質は微粒子であると考察される。上記に加え、真空中に保存した試料では変色が遅かったことから、変色は遷移金属元素であるFeの酸化によるものである可能性が高いと考えた。FeとPを構成元素し、2価鉄が3価鉄に変化することで、色が透明から藍色～青緑色に変化する生体鉱物として、藍鉄鉱（ $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）が知られており、本研究で確認した紫色のバイオマット中に存在するFeとPからなる微粒子は藍鉄鉱である可能性が考えられる。

キーワード：バイオマット、藍鉄鉱、白骨温泉

Keywords: biomats, vivianite, shirahone hot spring

## モノハイドロカルサイトの変質過程におけるU(VI)の取り込み

### U(VI) uptake during transformation of monohydrocalcite

\*森田 祐未<sup>1</sup>、福士 圭介<sup>2</sup>、高橋 嘉夫<sup>3</sup>

\*Yumi Morita<sup>1</sup>, Keisuke Fukushi<sup>2</sup>, Yoshio Takahashi<sup>3</sup>

1. 金沢大・院自然、2. 金沢大、3. 東京大

1. Kanazawa Univ. Sci, 2. Kanazawa Univ., 3. The University of Tokyo

ウラン(U(VI))はpHとCO分圧の変化により様々な化学形態をとり、低pH条件では陽イオン、高pH条件では陰イオンとしての挙動を示すという特徴がある。環境中に溶出する微量元素の濃度は鉱物表面への吸着によって制御され、吸着は主に鉱物表面の電荷に依存している。低pH条件では鉱物表面が正に帯電するため陰イオンが吸着し、高pH条件では表面が負に帯電するため陽イオンが吸着し易い傾向がある。有害とされる重金属元素は、一般的に比較的広範囲のpH条件で主に陽イオンとして存在し、溶液のpHを高く保つことで除去されている。一方で、U(VI)はpHが高くなることにより、化学種が陰イオンの形態へと変化する。したがって、高pH条件では負に帯電した鉱物表面とU(VI)の溶存種が反発し、環境中へのU(VI)の溶出が懸念される。

モノハイドロカルサイト(MHC;  $\text{CaCO} \cdot \text{HO}$ )は、天然に存在する含水炭酸カルシウムである。MHCはカルサイトやアラゴナイトに対して準安定相であり、その不安定性から微量元素に対する反応性が高いことが指摘されている(Fukushi et al., 2011)。また、MHCは溶解と再沈殿によって安定相へと変質する(Munemoto and Fukushi, 2008)。このような変質過程において、MHCは表面電荷特性に依らず構造内にヒ素や鉛などの微量元素を取り込むことができる(Munemoto et al., 2014; Fukushi et al., 2016)。以上の性質により、MHCを溶液中に添加することにより自発的に有害元素の除去が進むため、MHCは高pH条件においてU(VI)の効果的な除去材料となることが期待される。

本研究では、MHCの懸濁液にU(VI)溶液を添加した系における鉱物組成とU(VI)濃度の時間変化を観察する取り込み実験を行い、変質する鉱物相の違いによるU(VI)の取り込み挙動の変化や取り込みメカニズムについて検討した。実験に用いたMHCは実験室で合成した。取り込み実験では、U(VI)濃度 $5 \mu\text{M}$ 、イオン強度 $0.01 \text{ M}$ 、固液比 $1 \text{ g/L}$ の初期反応溶液をそれぞれ $50 \text{ ml}$ 調製した。この一連の実験に加え、Mg濃度 $1 \text{ mM}$ となるように $\text{MgCl} \cdot 6\text{HO}$ 溶液を添加し、その他同様の溶液条件となるように実験を行った。

各反応時間のMHCの変質挙動とU(VI)の取り込み量を観察した結果、溶液中のMgの有無により、MHCが変質した際のU(VI)の除去率に有意な差が認められた。溶液中にMgを含む場合、MHCはアラゴナイトに変質し、U(VI)の除去率は上昇した。一方、Mgを含まない場合、MHCはカルサイトに変質し、U(VI)の除去率は低下した。このことから、アラゴナイトの生成はU(VI)を溶液から効果的に除去し、カルサイトの生成はU(VI)の除去に寄与しないことが示唆された。

本実験のpH条件(pH $8.2 \sim 9.0$ )では $[\text{UO}(\text{CO})]$ が主要なU(VI)の溶存種であった。反応後の固体試料のX線吸収微細構造(XAFS)から、アラゴナイトの構造内に取り込まれたU(VI)は $[\text{UO}(\text{CO})]$ の赤道配位を維持しながら取り込まれていることが示唆された。一方、カルサイトの構造はU(VI)溶存種の配位環境を変化させる必要があることが報告されている(Reeder et al., 2000)。このことから、アラゴナイトへのU(VI)の取り込みは、溶存種との構造の類似性が寄与していると考えられる。したがって、アラゴナイト中のU(VI)は構造的に安定であるため、溶液中のU(VI)を効果的に除去していると推察される。

キーワード：モノハイドロカルサイト、ウラン、共沈

Keywords: monohydrocalcite, uranium, coprecipitation

## 福島第一原発由来CsMPのB同位体が示す制御棒の揮発

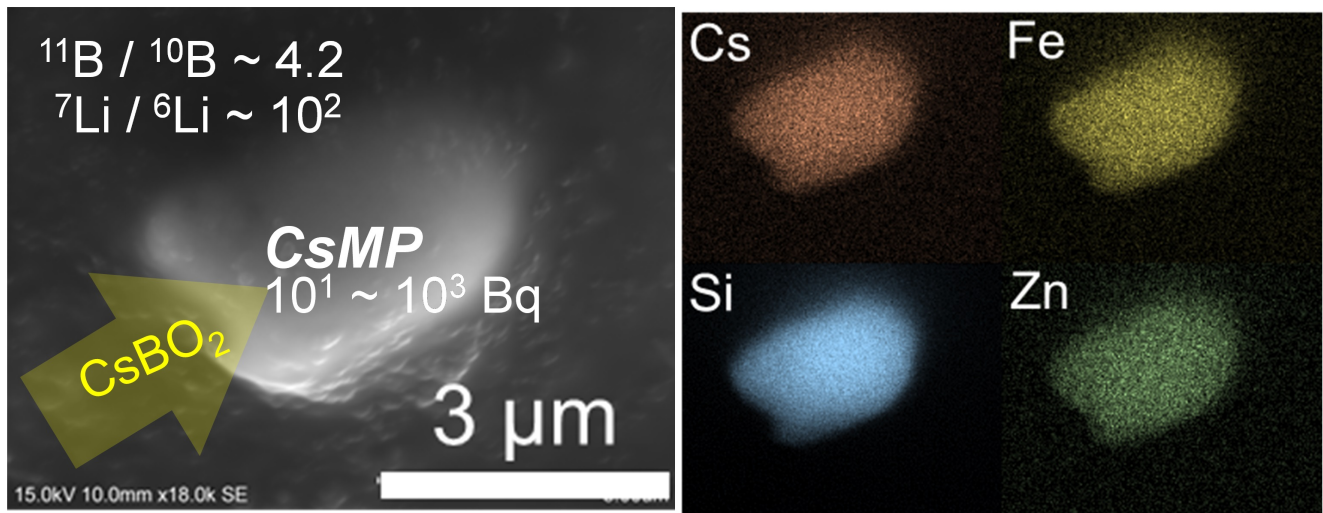
### Volatilization of B<sub>4</sub>C control rods in Fukushima Daiichi nuclear reactors during meltdown: B–Li isotopic signatures in cesium-rich microparticles

笛田 和希<sup>1</sup>、大貫 敏彦<sup>7</sup>、山崎 信哉<sup>2</sup>、堀江 憲路<sup>3</sup>、竹原 真美<sup>3</sup>、Law Gareth<sup>6</sup>、Grambow Bernd<sup>5</sup>、Ewing Rodney<sup>4</sup>、\*宇都宮 聡<sup>1</sup>  
Kazuki Fueda<sup>1</sup>, Toshihiko Ohnuki<sup>7</sup>, Shinya Yamasaki<sup>2</sup>, Kenji Horie<sup>3</sup>, Mami Takehara<sup>3</sup>, Gareth Law<sup>6</sup>, Bernd Grambow<sup>5</sup>, Rodney C. Ewing<sup>4</sup>, \*Satoshi UTSUNOMIYA<sup>1</sup>

1. 九州大学、2. 筑波大、3. 極地研、4. Stanford Univ.、5. Univ. Nantes、6. Univ. Helsinki、7. 東工大  
1. Kyushu University, 2. Tsukuba Univ., 3. NIPR, 4. Stanford Univ., 5. Univ. Nantes, 6. Univ. Helsinki, 7. TITECH

2011年、福島第一原発炉内には、中性子を吸収して核分裂反応を制御していた制御棒（炭化ホウ素（B<sub>4</sub>C）で構成される）も燃料デブリ中に残存し、核分裂の連鎖反応を防ぐ重要な要因になっている。一方でメルトダウン時には揮発したSiとCsが凝縮して原子炉内で大量のCsMPが生成し、環境中に放出された。本研究は4つのCsMPに含まれるホウ素同位体、<sup>10</sup>Bと<sup>11</sup>B、リチウム同位体、<sup>6</sup>Liと<sup>7</sup>Liを初めて定量することに成功し、<sup>10+11</sup>Bは1518~6733 mg kg<sup>-1</sup>、<sup>7</sup>Liは11.99~1213 mg kg<sup>-1</sup>含まれることを示した。CsMP中の<sup>11</sup>B/<sup>10</sup>B同位体比は4.15~4.21と分析され、天然存在比4.05よりも高くなった。また<sup>7</sup>Li/<sup>6</sup>Li同位体比も213~406と分析され、天然存在比12.5より高い。これはメルトダウン以前にB<sub>4</sub>C制御棒の中で<sup>10</sup>B(n, α)<sup>7</sup>Li核反応が起きていた証拠であり、ケイ素やセシウムが揮発、凝縮してCsMPが生成する時にB<sub>4</sub>C制御棒から揮発していたホウ素とリチウムが同時に取り込まれたことを示している。その時、BよりもLiの方がより揮発して取り込まれたことも分かった。また、熱力学計算コードより、揮発したホウ素の主要な化学形態がCsBO<sub>2</sub>であることも示唆された。一方でCsMPのホウ素含有量に基づき、CsMPの飛散量 (>3×10<sup>12</sup>個) から原発から外部に放出されたホウ素量を計算すると0.024 g程度、放射性核種を大量に含んだ2011年3月14~16日頃に放出された大気流（プルーム2と3）のほとんどがCsMPだったと仮定しても放出されたホウ素量は62 gと計算される。これから、原子炉内にはB<sub>4</sub>Cが十分な量残留していることが分かるが、揮発したホウ素は原子炉内部、周辺で容易に凝縮、沈積する性質があるため、デブリ内部と周囲における不均一なホウ素分布に注意しながらデブリの取り出し方法を選定し、安全に遂行する必要があるだろう。

キーワード：福島第一原発、高濃度Cs含有微粒子、ボロン同位体、制御棒、二次イオン質量分析計  
Keywords: Fukushima Daiichi, Cesium-rich microparticles (CsMPs), Boron isotope, Control rod, Secondary ion mass spectrometry



口頭講演

## R4：地球表層・環境・生命

座長:宇都宮 聡(九州大学)、横山 正(広島大学)、川野 潤(北海道大学)

2023年9月15日(金) 09:00 ~ 11:30 822 (杉本キャンパス)

---

[zoom]Zoom

Zoomはこちら