CK14-04 航海から採取された沖縄トラフ掘削コア試料中の硫化鉱物

○戸塚修平¹、堤彩紀¹、石橋純一郎¹、島田和彦¹、野崎達生²、 高谷雄太郎³、山崎徹⁴、高井研⁵、熊谷英憲⁵、川口慎介⁵、宮崎 淳一⁵、正木裕香⁵、久保雄介⁵、鈴木勝彦⁵、CK14-04 航海乗船 者一同

(¹ 九州大学・理、² 海洋研究開発機構、東京大学・工、³ 海洋機構、早大・創造理工、⁴ 産総研、⁵ 海洋研究開発機構)

2014年7月9~26日の18日間、戦略的イノベーション創造プログラム「次世代海洋資源調査技術」における「海洋資源の成因に関する科学的研究」の一環として、沖縄トラフ伊平屋北海丘における科学掘削調査 (CK14-04 航海) が実施された。同海域のC9015B、C9015C及びC9016Bの各サイトにおいて採取されたコア試料から硫化鉱物が顕著に見られた深度の試料を中心として、主に反射顕微鏡での観察とEPMAを用いて分析を行った。

C9016Bでは、どの深度においても粘土鉱物が卓越していた。0~12 mbsf (meters below sea floor)では未変質、弱変質の堆積物が見られた。12 mbsf (meters below sea floor)から硬石膏が増え、これはコア最下部 116 mbsf まで見られた。38 mbsf から非晶質シリカや石英が見られ、これより下部で珪化が確認された。このような熱水変質や珪化を受けた堆積物中に最大で粒径が数 mm の硫化鉱物が見られた。0~12 mbsf では硫化鉱物はほとんどなく、12mbsf で大量の黄鉄鉱が見られた。40 mbsf 付近では珪化を受けた堆積物中に関亜鉛鉱、黄鉄鉱、方鉛鉱、黄銅鉱が数 100 μmの大きさで観察され、この部分がこのコアで最も硫化鉱物に富んでいた。105 mbsf 付近では緑色の粘土中に関亜鉛鉱、黄鉄鉱、黄銅鉱、方鉛鉱が見られ、このうち関亜鉛鉱は数 mm 以下の球状をなすことが特徴的であった。また 116 mbsf 付近では関亜鉛鉱が全く見られず、珪化した火山岩中に黄鉄鉱や斑銅鉱、それらを取り囲むように黄銅鉱が見られた。

今回得られたコア試料から硫化鉱物として主に、閃亜鉛鉱、黄鉄鉱、黄銅鉱、方鉛鉱が確認された。10 mbsf 附近では粘土鉱物の同定結果から、ディッカイトやカオリナイトなどの酸性変質粘土が見られることがわかっている。硫化鉱物(特に黄鉄鉱)はこの変質帯の12 mbsf 附近で非常によく見られるため、酸性変質粘土帯に近接している硫化鉱物は酸性変質とかかわりがあることが示唆された。また40 mbsf 付近で珪化が見られるとともに、それより下部で閃亜鉛鉱、黄銅鉱などの硫化鉱物の量が増えているため、珪化が硫化鉱物の生成にかかわっていると考えられる。

Occurrence of sulfide minerals in the drilled cores obtained from the Iheya-North field, Okinawa Trough during the CK14-04 Cruise

*S. Totsuka¹, S. Tsutsumi¹, J. Ishibashi¹, K. Shimada¹, T. Nozaki², Y. Takaya³, T. Yamasaki⁴, K. Takai⁵, H. Kumagai⁵, S. Kawagucci⁵, J. Miyazaki⁵, Y. Masaki⁵, Y. Kubo⁵, K. Suzuki⁵ and CK14-04 Cruise members (¹Kyushu Univ., ²JAMSTEC and Tokyo Univ., ³JAMSTEC and Waseda Univ., ⁴ A IST, ⁵JAMSTEC)

熱水起源の硬石膏の年代測定の試み

○藤原泰誠¹、豊田新¹、内田乃¹、石橋純一郎² (¹岡山理科大·理、²九州大·理)

熱水起源の鉱石の年代測定について,硫化鉱物を用いた U/Th 法や重晶石を用いた $^{226}Ra/^{210}Pb$, $^{228}Ra/^{228}Th$, Ra/Ba, ESR (電子スピン共鳴) 法が試みられてきた.しかし,同様に熱水活動域に産する主要な鉱物である硬石膏(anhydrite; $CaSO_4$)を用いた年代測定はこれまで試みられたことはない.低温の海水中で可溶な硬石膏は極めて不安定であるが,熱水噴出のたびに普遍的に生成する.硬石膏の年代測定が可能になれば,上述の年代測定法とあわせて,熱水活動の変遷史をより詳細に議論できる可能性がある.

本研究では海底熱水活動によって生成した硬石膏の ESR 及び放射非平衡による年代 測定を試みた. 本実験に用いた試料は,2014年の KY14-02 航海において沖縄トラフの 鳩間海丘、第四与那国海丘熱水活動域より採取された鉱石試料を用いた. 採取された鉱石試料を乳鉢で緩やかに砕いた後、低バックグラウンド Ge 半導体検出器を用いて鉱石中の放射性核種の定量を行った. その結果,ウラン系列及びトリウム系列の核種が検出され、また、 40 K についてはほとんど検出されなかった. 放射性核種の定量結果から

²²⁸Ra/²²⁸Th 年代として, 2.3 年と 2.0 年が得られた.

放射性核種の定量後, 試料から化学処理によって 硬石膏を分離した.また,物理的に硬石膏の結晶の みを取り出せる試料については分離後, 未処理のま ま ESR 測定に用いた. 数段階の γ 線 (約 40~1kGy) を照射し、電子スピン共鳴測定装置 (JES-PX2300) を用いて室温で測定を行った. 測定条件は、マイク 口波の出力 1 mW, 磁場変調周波数 100 kHz, 磁場変 調幅 0.1 mT とした. 硬石膏中に, 重晶石中にみられ る信号と同様のg値をもつSO3ラジカルと考えられ る ESR 信号が観測された (図1). γ線の吸収線量の 増加とともに信号強度が増大した(図2)ため、硬石 膏を用いたESR年代測定が可能であると考えられる. しかし、得られた被曝線量は極めて小さく、年代は ほぼ 0 年であった. これは、²²⁸Ra/²²⁸Th 年代と同様 の若い年代を示すという意味では調和的であるが, ESR 法の下限についての詳細な議論が必要である.

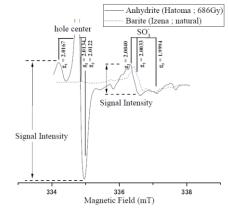
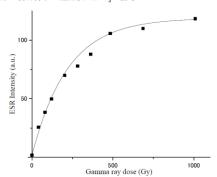


図1 硬石膏中に観測されたSO₃の信号

図2 γ線の吸収線量に対する信号強度の応答



Dating of hydrothermal anhydrite: the first trial

* T. Fujiwara¹, S. Toyoda¹, A. Uchida¹, J. Ishibashi² (¹Okayama Univ. of Sci., ²Kyushu Univ.)

伊豆小笠原海域における熱水性マンガン酸化物の U-Th および U-Pb 年代決定の試み

○山岡 香子¹、Lin Ma²、臼井 朗³
 (¹産総研地質情報、²テキサス大学エルパソ校、³高知大学)

海底熱水噴出域の周辺には、熱水性のマンガン酸化物が分布することが知られている。これらのマンガン酸化物は、低温の熱水活動に伴って海底面付近に沈殿したと考えられており、海水起源のマンガン酸化物とは鉱物組成や化学組成が明らかに異なる。また、産状観察や構造解析にもとづき、海底面から下向きに極めて速い速度で成長するモデルが提唱されている。しかし、直接的に熱水性マンガン酸化物の年代分析を行った例は、1980年代に行われた U-Th 年代の1 例しか報告されていない。本研究では、伊豆小笠原海域で採取された熱水性マンガン酸化物について U-Th 年代測定を行い、成長速度を見積もることを試みた。さらに、すでに終息した熱水活動に伴って生成した「化石の」熱水性マンガン酸化物について、U-Pb 年代測定を行った。

U-Th 年代測定に用いた試料は、伊豆小笠原弧の火山フロントに位置する海形海山から採取された、厚さ約2 cm の板状のマンガン酸化物である。最上部から順に、砂質堆積物を膠結した層、緻密で均質な灰黒色層、剥離しやすい薄層状の黒色層の構造が認められる。各々の層について3点ずつ削り取って酸分解したのち、イオンクロマトグラフィーによってU, Th を分離し、マルチコレクタ型質量分析計を用いて同位体測定を行った。推定された ²³⁴U-²³⁰Th 年代は最上層で 8,800 年、中間層と最下層では誤差が大きいものの、それぞれ 3,900 年と 300 年であった。この結果は、熱水性マンガン酸化物が海底面から下向きに成長するモデルを支持する。また、成長速度はおよそ 2,000 mm/m.y. と推定され、これは海水起源マンガンクラストに比べて 3 桁速い。

U-Pb 年代測定に用いた試料は、伊豆小笠原弧の背弧域に位置する西貞享海山から採取された、約2 cm 厚の海水起源マンガン酸化物に覆われた塊状の熱水性マンガン酸化物である。この熱水性マンガン酸化物からは、²³⁸U-²⁰⁶Pb 年代で4.4±1.6 Ma という年代値が得られた。西貞享海山の安山岩溶岩からは10.7±0.2 Ma、玄武岩溶岩からは5.8±0.3 Ma の噴出年代が得られており、熱水性マンガン酸化物の沈殿は、玄武岩溶岩の噴出を伴う火山活動とほぼ同時期であったと考えられる。海水起源マンガンクラストと異なり、熱水性マンガン酸化物自体は資源としての価値は見込まれないが、海底硫化物鉱床の形成に関わる熱水活動の時期や継続時間について、制約を与えることが期待される。

U-Th and U-Pb ages of submarine hydrothermal manganese oxides from the Izu-Ogasawara arc *K. Yamaoka¹, L. Ma² and A. Usui³ (¹Geological Survey of Japan, AIST, ²The University of Texas at El Paso, ³Kochi University)

南鳥島 EEZ 東方に分布するマンガンノジュールの 化学組成の特徴

〇町田嗣樹^{1,2}、藤永公一郎²、石井輝秋³、中村謙太郎²、平野直人⁴、加藤泰浩^{1,2}

(¹JAMSTEC、²東大・工、³深田地質、⁴東北大・東北アジア研)

南鳥島の東約 300 km の排他的経済水域内に位置する小海山(比高約 400 m, 直径約5000 m) において、有人潜水調査船「しんかい 6500」の第 1207 潜航(観察者:石井輝秋)が行われ、広大なマンガンノジュール密集域が発見された。この密集域のマンガンノジュールは、直径 10 cm 程度の真球に近いものが多数を占め、山頂から山体の北東部にかけて認められる非常に強い音響後方散乱強度域に対応して広く分布していた。日本の排他的経済水域内でこの様なマンガンノジュールフィールドの存在が確認されたことは、自国での有価金属資源の開発および生産に向けた取り組みを本格化させるうえで極めて意義深い。そこで、ノジュールの化学的特徴を明らかにし、資源としてのポテンシャルを評価するため、ICP-MS を用いた化学組成分析を行った。

組成変化を見るためにノジュールを上下(海水側から堆積物側へ)に10等分割し、 それぞれ約5mm幅のサブサンプルを切り出して分析を行った。この時、ノジュールの 核(主に褐色の堆積物)はハンドピックにより取り除いた。核の近傍(中心部)から外 側にかけての組成変化をみると、Mn, Al, P, Ca, Ni, Zn, Y, Mo, Ce, およびW は中心部に おいて濃集しており外側に向けて濃度が低下する。一方、Fe, Ti, Co, As, Ce 以外の REE, Th, U, および Pb は、中心部に比べ外側において濃集する傾向が認められた。これに対 応して、中心部はやや高い Fe/Mn 比(1.65-1.84) を、外側は低い Fe/Mn 比(0.78-1.12) を示す。この傾向は、堆積物側および海水側において概ね違いは無いが、Cu のみは堆 積物側の外側で最も濃集していた。この様なノジュールの成長に伴う組成変化(Cu を 除く)は、南鳥島周辺の北西太平洋から中央太平洋にかけて広く分布するマンガンクラ ストにおいて認められる、クラスト下部(substrate 側)から上部(海水側)への組成変 (Pan et al., 2005; Kim et al., 2005, 2006; Tokumaru et al., 2015; Nozaki et al., submitted) に類似する。さらに、PAAS 規格化 REE パターンでは、中心部から外側にかけて一様に マンガンクラストと同様の顕著な Ce 正異常が認められる。つまり、ノジュールは全体 を通して海水起源の Fe-Mn 酸化(水酸化)物の沈着によって形成されたものであると 考えられる。また各元素のバルク組成を求めると、拓洋第五海山のマンガンクラストに 比べ Coの含有量はやや劣るものの、Ni, Mo, および W は同程度の含有率である。よっ て、南鳥島ノジュールは、有価金属の資源として高いポテンシャルを持つと言える。

Geochemical features of ferromanganese nodules from eastern region of the Exclusive Economic Zone around Minamitorishima Island

*S. Machida^{1, 2}, K. Fujinaga², T. Ishii³, K. Nakamura², N. Hirano⁴, and Y. Kato^{1, 2} (¹JAMSTEC, ²Engineer., Univ. Tokyo, ³Fukada Geol. Inst., ⁴CNEAS, Tohoku Univ.)

海洋酸性化が海底のマンガン団塊に与える影響

○Wang Quan¹、眞中卓也 ¹、川幡穂高 ¹、山岡香子 ²、鈴木淳 ² (¹東京大学、²産業技術総合研究所)

Although the impacts of ocean acidification on calcification marine organisms and chemical speciation of the seawaters had been estimated, so far it is not known the potential impact of ocean acidification on the behavior of metals bounded to deep-sea sediments such as Mn nodules. Dissolved inorganic carbon (DIC) can be a natural buffer to regulate the seawaters within a relatively narrow acidity, however deep-sea sediments blow the carbonate compensation depth (CCD) are often completely devoid of carbonate particles, thus seawaters of the deep part of the oceans may be more vulnerable to pH decreasing. In order to understand the impact of ocean acidification on the deep-sea deposits, two geochemical reference samples, JMn-1 (manganese nodule) and JMS-2 (pelagic clay), were used to mix with buffer solutions with different pH values (initial pH = 8.1, 7.7 and 7.1). Elements such as Fe, Mn, Co, Ni, Li, Be, Sc, Y, Ba, Tl, U, Mg, Sr, Si showed enhanced leaching efficiency as pH decreasing, while Mo, V and toxicity metals such as Cu, Zn, Cd, Pb showed higher leaching efficiency at alkaline conditions. Compare with the total concentrations in the bulk samples, all these elements showed quite small leaching percentage. These features indicate that these elements are mainly bound to exchangeable fractions of the bulk samples and tend to affected by sorption/desorption processes. Despite the large variation among the leaching efficiencies of these elements, all the concentrations are not exceeding the pollution regulation level permitted by World Health Organization (WHO). It infers that acidified seawater-induced metals releasing from marine sediments will not lead to seawater pollutions in the ocean environment.

Ocean acidification influence on marine environment by manganese nodules

^{*}Q. Wang¹, T. Manaka¹, H. Kawahata¹, K. Yamaoka² and A. Suzuki² (¹The University of Tokyo,

²National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

大気汚染によりエアロゾルから供給される生物に利用可能な鉄

○伊藤 彰記¹、時 宗波²(¹海洋研究開発機構、²バーミンガム大学)

エアロゾルにより供給される水溶性鉄は海洋の植物プランクトンの成長にとって必要な栄養素となる。そのため、エアロゾル粒子中の水溶性鉄濃度の見積もりに関わる不確かさは数値モデルによる大気中二酸化炭素濃度予測に多大な不確実性を与える。本研究では、室内実験と全球エアロゾル化学輸送モデルを用いて、人為起源の水溶性鉄供給量を算出する。

我々の全球大気化学輸送モデルは主要なエアロゾル粒子および前駆気体の発生、化学、輸送、そして沈着過程を取り扱う。我々のモデルでは、土壌粒子が乾燥地で強風に巻き上げられて、大気中で鉱物エアロゾルとなり、大気汚染などの影響により生成される酸性物質と化学反応するという一連の過程を表現している。本研究では、アフリカのダスト資料を用いて、酸性溶液中における硫酸およびシュウ酸イオンを含んだ場合と含まない場合の鉄溶出実験を行った。本研究で行った室内実験結果をもとに、全球エアロゾル化学輸送モデルでは、鉱物起源および燃焼起源エアロゾル中の比較的不溶な鉄が無機および有機の酸性物質と化学反応し、溶出する過程を動的に表現している。過去の再現実験では、大気汚染物質の排出量データとしてIPCC第5次報告書で用いられたデータセットを使用した。

我々のモデルはエアロゾル中で観測された鉄溶解度(Fe solubility)と鉄濃度の間に現れた逆相関を良く再現した。つまり、燃焼起源エアロゾルの影響を受けた場合に比べて、北アフリカ起源のエアロゾル中の鉄溶解度は一ケタから二ケタ低く算出された。さらに、我々のモデルは鉄溶解度(Fe solubility)と水溶性有機物と鉄のモル比(WSOC/Fe)に観測された正の相関も再現した。

数値予測実験結果から、1850年と2000年の間に経験した大気汚染によって海洋へと供給される水溶性鉄の供給量が2倍近く増加したことが示された。鉄が植物プランクトンの生育にとって制限要因となるHNLC (High Nitrate Low Chlorophyll)海域では鉱物起源のエアロゾル中の鉄溶解度が1%未満と低く見積もられた。しかし、昼間に、酸性度の低いエアロゾル溶液中でシュウ酸による鉱物エアロゾルからの鉄溶出過程を取り込んだ数値実験では1%より高く鉄溶解度が見積もられた。数値予測実験結果によると、北半球では人為起源の水溶性鉄供給量が約半分含まれていることが示唆された。南大洋のような大気汚染による影響を受けない海域で、雲水中における鉄溶出過程の理解が不足しているため、数値予測結果の不確実性が高くなる点は、留意すべきである。

Atmospheric Input of Bioavailable Iron from Aerosols due to Air Pollution
*A. Ito¹, Z. Shi² (¹Yokohama Institute for Earth Sciences, JAMSTEC, ²Univ. of Birmingham)

降雨時の大気沈着中微量重金属元素濃度の変動

○齋藤あゆみ¹、佐名川洋右¹、山本祐平¹、今井昭二¹ (¹徳島大学院)

【緒言】大気エアロゾルの除去過程として湿性沈着及び乾性沈着はどちらも重要である。そのため主要成分である硝酸や硫酸では湿性沈着及び乾性沈着を同時に採取した報告がなされている(友寄ら,2009)。一方、同様の手法を用いた重金属元素に関する報告はほとんど見られない。そこで、本研究では大気エアロゾル中の重金属元素が湿性沈着と乾性沈着にどのように分配されているのかを明らかにすることを目的とした。これまでの研究で、降雨時に大気中エアロゾルが雨滴に取り込まれ、湿性沈着として除去されることが知られているが(大原ら,2013)、その際、湿性沈着と乾性沈着の間で重金属元素がどのように分配されたかは不明であった。降雨イベント時前後における大気エアロゾル中重金属元素濃度の変動に着目して、降雨時に湿性沈着と乾性沈着を同時に採取した。また、比較のため直近の晴天時の乾性沈着も採取し、試料中の重金属元素の分析を行った。

【試料・方法】サンプリングは徳島大学総合科学部 3 号館屋上(34°04'40" N, 134°43'39"E, 地上 15 m)で行った。湿性沈着は酸洗浄したポリエチレン容器に雨水を採水し、孔径 $0.45~\mu m$ メンブレンフィルター(ADVANTEC 再生セルロース)で吸引ろ過を行い、ろ液(水溶性成分)とフィルター上の残渣(非水溶性成分)を得た。乾性沈着はローボリューム・エアサンプラー(SHIBATA SL-30N)を用いて大気を吸引し、孔径 $0.45~\mu m$ メンブレンフィルター上に採取した。湿性沈着と乾性沈着のフィルターは硝酸と過酸化水素の混合溶液を用いて全分解の処理を行った。ろ液とフィルター試料は ICP-MS(Thermo Fisher Scientific X-SeriesII)で金属元素 24種(Li, Be, Al, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Cd, In, Cs, Ba, Hg, Pb, Bi, Th, U)の濃度を測定した。

【結果・考察】本研究では金属元素濃度比の一種である Enrichment Factor(EF)を人為起源・土壌起源の指標として用い考察を行った。Bi は湿性沈着・乾性沈着共に人為起源の寄与が大きいことを示した。各サンプリング日の気象条件によって異なる分配挙動をしており、風が強いとき降雨時に乾性沈着中の Bi の濃度が減少した。直近の晴天時の濃度と比較すると降雨時に約 60%の減少が見られ、湿性沈着に取り込まれたことが分かった。このとき、湿性沈着では非水溶性成分の割合が大きくなり、土壌起源粒子の寄与が比較的大きくなる傾向が見られた。風が強いとき土壌粒子が多く巻き上げられ、大気中の粒子密度が大きくなるため、湿性沈着への分配が大きくなると考えられる。本研究によって重金属元素の湿性沈着と乾性沈着間の分配が定量的に示された。

【引用文献】友寄ら(2009) 沖縄県南城市における乾性沈着量の推計,沖縄県衛生環境研究所報 第43号

大原ら(2013) 冬季の日本海沿岸地域における降水による粒子状物質の取り込み, 大気環境学会誌 第48巻 第2号

Variation of trace metal concentration in atmospheric deposition in a rainfall event A. Saito¹, Y. Sanagawa¹, Y. Yamamoto¹, S. Imai¹ (¹Tokushima Univ.)

ICP-MS 直接エアロゾル元素分析による野外観測の試み

○五十嵐康人¹、西口講平²、萩野浩之³、木名瀬健⁴、北和之⁴ (¹気象研環境・応用、²J サイエンスラボ、³自動車研、⁴ 茨大理)

はじめに:

誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)に新たに開発されたガス交換器を付加することで、大気エアロゾルのプラズマへの直接導入が可能となり、その無機成分のリアルタイム分析が可能となった。この観測技術の導入により、大気エアロゾルの発生源、輸送、混合や変質について、より多くの情報の入手とその解析・評価が可能となることが期待される。しかし、これまで実際の野外観測に適用された事例は限られており、経験の蓄積が必要である。本発表では、この新しい観測手法により1週間にわたり実施した観測結果と、その統計分析結果につき簡潔に報告する。他方、福島第一原発事故由来の放射性エアロゾルの再浮遊につき興味がもたれ、その動態解明は、きわめて重要な仕事と言える。そこで、福島県の汚染地域において実施したガス交換ICP-MSを用いた大気エアロゾルの野外観察の試みにつき、報告する。

観測方法:

野外観測は、浪江町の立入制限区域の津島地区の校庭で、二度実施した(2014 年 3 月 21-27 日と同年 10 月 25~31 日)。この地点は、福島第一原子力発電所(FDNPP)からおよそ 30km に位置する。ICP-MS(Thermo Fisher ICAP-QC; 冷凍機、脱気ポンプ、排気チャンバ、変圧器を含む)、ガス交換器(J サイエンスラボーGED)、エアコン他一式をバン型自動車の中に搭載して移動観測可能とし、観測地点に移動して行った。アルゴンガスのみ加圧タンクを機器搭載の自動車とは別に持ち込み、機器と接続した。試料空気流量は 0.8L/分に設定、PM2.5 サイクロンによってエアロゾルの粒径をカットした。データ分析と議論:

今回の方法論では、極めて大量のデータが入手されることから、エアロゾルの発生源、混合や変質過程について解析するためには、多元統計解析手法の適用が必要となる。そこで、Positive Matrix Factorization (PMF)をエアロゾル ICP-MS データ分析に適用した。要因の抽出は可能であったが、何が発生源かについて記述することは、現状、かなり困難であった。すなわち、微量金属データなどだけでは、これらを輸送するエアロゾル本体が何なのかという点の判別が困難で、S, Si, Na, Cl, Ca のような主要エアロゾル成分を同時に観測することで、より適切に PMF 分析を適用し、その発生源などの正確な評価を見込むことが可能となろう。

Challenges of direct observation of aerosol elements in the field by using ICP-MS *Y. Igarashi¹, K. Nishiguchi², H. Hagino³, T. Kinase⁴, and K. Kita⁴ (¹Meteorolo. Res. Inst., ²J Science Labo., ³ Japan Automobile Res. Inst., ⁴Ibaraki Univ.)

1P09 モンゴルのウランバートル市におけるエアロゾルの 化学組成とその起源推定

○福田紘之¹、山本鋼志¹、長谷川精² (¹名大院環境, ²名大博物館)

【はじめに】

中国の北京や上海と同様に、モンゴルの首都であるウランバートル市(以下 UB)でも、エアロゾルを原因とする大気汚染が深刻である。エアロゾルは土壌や自動車など様々な起源から発生するが、その割合は地域や季節ごとに変化する。そのため、エアロゾルの起源を地域ごとにそして季節を通じて特定することは重要である。エアロゾルの発生源の特定において、金属イオンは、化学反応により消失しないためトレーサーとして有用とされている。UBは、年平均気温が -1.3 で、特に冬期は -40 でと寒冷なこと、冬期風がほとんど吹かないこと、内陸の盆地であること、伝統的な移動式住居であるゲル地域に囲まれていること等が特徴として挙げられる。本研究では、UB市内においてサンプラーによりエアロゾルを回収し、それに含まれる化学種の定量分析を通じて、1)その化学的特徴を季節毎に見ること、また、2)その化学組成からエアロゾルの起源を推定することを目的とする。

【試料・方法】

対象試料は2014年1月から2015年3月にかけて1週間毎にUB市内(47°55'19"N,106°55'16" E) に設置したハイボリウムエアーサンプラー (SHIBATA HV1000 - R) により採取したエアロゾルサンプルである. 試料は分粒装置を通し、 $10 \, \mu$ m 以上の粒子を 100%取り除き、石英繊維ろ紙上に採取した. 得られた試料は同量の細粒 SiO_2 を加え、ボールミルで均質化した後、エレメンタルアナライザーによって主成分元素、ICP-MS によって金属元素、イオンクロマトグラフィーにより主要イオンをそれぞれ定量分析した. エアロゾルの分析と合わせて、UB で使用されている石炭、土壌、ゲルの灰等も同様に分析を行った.

【結果・考察】

試料中の全炭素濃度は厳冬期に最大の約60%であり、他の季節では10-20%程度であった。また、全炭素濃度は、硫酸・硝酸イオン濃度と高い正の相関関係を示した。逆に Al_2O_3 濃度から推定した土壌粒子は冬期に20%程度であったが、他の季節では最大で70%を占めることが分かった。これは、冬期に炭素を主成分とするエアロゾルが人為的に大量に発生し、相対的に土壌粒子が占める割合が減少したことに由来する。測定した16金属元素を因子分析すると、土壌粒子起源因子や人為起源因子を含む複数の因子で説明できることがわかった。発表では、それぞれの因子とソースの関連やその季節変動についてより詳しく議論する予定である。

Chemical composition and origin of aerosol in Ulaanbaatar, Mongolia *H. Fukuda¹, K. Yamamoto¹, H. Hasegawa² (¹Nagoya University Graduate School of Environmental Studies, ² Nagoya University, Museum, Field Research Center)

佐藤博仁¹、竹内皓基¹、山崎暢浩¹、金聖鈞¹、○渡辺幸一¹ (¹富山県立大学)

近年、日本海沿岸域にアジア大陸からの多量の大気汚染物質が越境輸送されてきている。汚染大気中に含まれる代表的な物質である硫酸塩粒子(Sulfate)、オゾン(O_3)や二酸化硫黄(SO_2)などと共に、メディアでも多く取り上げられている $PM_{2.5}$ もアジア大陸から多く輸送されてきている。ここで硫酸エアロゾルは $PM_{2.5}$ の主成分の一つである。また、2010年以降桜島の火山活動が活発化しており、硫酸塩粒子を多量に含む噴煙が北陸地方に輸送されていることも確認されている(渡辺ら, 2015)。硫酸エアロゾルなどの吸湿性粒子は、雲粒を形成する際の雲核として働き、降雨・降雪を酸性化させる原因となる。本研究では富山県小矢部市および射水市において、粒子状物質およびガス状物質などを測定し、越境汚染や噴煙、黄砂粒子の影響、大気汚染物質の起源などについて考察する。

富山県射水市(富山県立大学内)において、PM-2.5 AIR SAMPLER により、大気中の 微小粒子 (PM_{2.5})を採取し、純水中へ抽出後、イオンクロマトグラフ法により、イオン成分を測定した。粒子個数濃度の測定には、パーティクル・カウンタ(OPC)を用いて 5 段階粒径別に測定した。また、バイオエアロゾルモニター (Bio Trak リアルタイム生物粒子カウンタ)を用いて、粒子個数濃度と共に微生物個数濃度の計測を行った。

富山県射水市における $PM_{2.5}$ 中の各イオン成分濃度の時系列から、2014年7月下旬に、高濃度の SO_4 2- および NH_4 +が観測された。同期間の SO_2 濃度は高かったが O_3 濃度は低かったことから、人為由来によるものではないと考えられる。後方流跡線解析の結果から、九州南部方面からの気流が卓越していたことや、7月18~19日に桜島で噴火が継続していたことなどから、桜島による火山噴煙の影響を受けていた可能性が考えられる。寒候期については、2015年2月中旬に、高濃度の SO_2 および粒子個数濃度が観測された。後方流跡線解析の結果、渤海沿岸域の工業地帯からの影響を受けていたことが考えられる。また2月下旬においても、高濃度の粒子個数濃度が観測されたが、このときの SO_2 は低濃度であった。この時も渤海沿岸域の工業地帯を通過して大気が輸送されていたと考えられるが、ほとんどの SO_2 が SO_4 2-に酸化され輸送されてきたものと考えられる。また、射水市(学内)において粒子個数濃度と微生物個数濃度を継続して観測している。今後、黄砂粒子と微生物個数濃度の関係などについて検討していく。

PM_{2.5} and Asian dust particles in the atmosphere in Hokuriku district: Influence of Asian continental origin and volcanic smoke

H. Sato¹, H. Takeuchi¹, N. Yamazaki¹, S. Jin¹ and *K. Watanabe¹ (¹Toyama Prefectural University)

北海道におけるエアロゾル中の水溶性イオンおよび 1P11 微量金属元素の濃度変動

○南 秀樹¹、中村遼太¹、張 雷²、的場澄人³、小畑 元⁴ (¹東海大・生物、²東海大・国際文化、³北大・低温研、⁴東大・大気海洋研)

【はじめに】北京オリンピック以降大気エアロゾル中の微小粒子状物質($PM_{2.5}$)の存在は多くの人が知る環境問題となり注目されるようになった。しかし、北海道はその影響が九州や本州などと比べても比較的少ないと思われがちである。また、近年はアジア大陸だけではなくロシア極東域なども含めて微小粒子状物質($PM_{2.5}$)の影響を評価する必要があると考えられる。北海道では初めて室蘭市において 2014 年 3 月 27 日に、環境省の暫定指針 1 日平均濃度が $70\,\mu\,\mathrm{g\,m^{-3}}$ を越える可能性があるとして、ホームページなどで住民に注意喚起が行なわれた(北海道新聞 3 月 27 日夕刊)。その後、2014 年 7 月 26 日には、札幌市(1 日の平均値; $95.7\,\mu\,\mathrm{g\,m^{-3}}$)、旭川市($103.7\,\mu\,\mathrm{g\,m^{-3}}$)、千歳市($90\,\mu\,\mathrm{g\,m^{-3}}$)と初めて道内の複数の自治体に注意喚起が出された(北海道新聞 7 月 26 日夕刊)。また、札幌市は 2015 年 6 月現在で人口 194 万人を越えて都市化が進んでおり、札幌市の大気エアロゾルは、札幌市起源のエアロゾルの影響も受けていると考えられる。そこで本研究では、清浄地である幌延町の天塩研究林と札幌市南区を比較して、北海道におけるエアロゾル中の水溶性イオンおよび金属元素の濃度変動について考察する。

【試料採取および分析方法】大気エアロゾル試料は、東海大学札幌キャンパス屋上(札幌市南区、 42° 59° N、 141° 19° E、標高 236m、地上 51m)および北海道大学北方生物圏フィールド科学センター 天塩研究林庁舎前観測露場(幌延町問寒別、 44° 91' N、 142° 02'E、標高 70m)において、ダイコトマスヴァーチャルインパクターを装着したハイボリュームサンプラー(紀本電子工業、AS-9)を用いて粗大粒子($d>2.5\mu$ m)と微小粒子($d<2.5\mu$ m)に別けて採取し、IC、ICP-AES などで分析を行った。

【結果および考察】札幌市において粘土鉱物の飛来の指標となる A1 は北西風の卓越する春季と冬季に、粗大粒子も微小粒子も高濃度となった。なお、この時期微小粒子中の人為起源物質である Zn や NO_3 も同様な傾向を示すことが明らかとなった。したがって、春季と冬季は粘土鉱物と共に人為起源物質が札幌へ飛来することがわかった。それに比べて $nss-SO_4^2$ と NL_4 は微細粒子の濃度が粗大粒子より極めて高く、季節的には夏季に高い傾向を示した。黄砂時の陰イオン(C1 、 NO_3 、 $nss-SO_4^2$)は、29.9 μ g/m³ と高濃度で(非黄砂時は $4.0\,\mu$ g/m³)、そのほとんどが $nss-SO_4^2$ であった。したがって、季節的には夏季高濃度となる $nss-SO_4^2$ ではあるが、黄砂時には他の陰イオンに比べて卓越して飛来することが明らかとなった。また、天塩研究林と札幌市を比較すると、 NO_3 は冬季や春季では、清浄地である天塩研究林で高濃度となることがあるが、 $nss-SO_4^2$ と NL_4 ではほとんど起こらない。 NO_3 と同様な傾向は、 NC_4 と NC_4 と NC_4 と NC_4 と NC_4 と NC_4 にでも起こっており、ロシア極東域などからの影響の可能性が示唆された。なお、この研究の一部は東海大学連合後援会研究助成により行った。

Seasonal variation of water-soluble ionic species and trace metal concentrations in the atmospheric aerosols over Hokkaido. *H. Minami ¹, R. Nakamura ¹, L. Zhang ², S. Matoba ³ and H. Obata ⁴ (¹Tokai Univ., Biol. Sci., ²Tokai Univ., Inter. Cult. Rela., ³ Hokkaido Univ., Inst. Low Temp. Sci., ⁴ Univ. Tokyo, Atom. Ocean. Res. Inst.)

シャコガイの高解像度塩素分析

〇堀 真子 1,2 、佐野有司 2 、石田章純 2 、高畑直人 2 、白井厚太朗 2 (1 大阪教育大学、 2 東京大学大気海洋研究所)

シャコガイは、世界最大級の二枚貝であり、高い時間分解能で過去の海洋環境を記録する古環境媒体である。これまでの研究では、現世と中期完新世の試料を用いて、数時間という高時間分解能でストロンチウム/カルシウム比を分析し、これが日射量の指標となる可能性を示した。本研究では、ハロゲン元素に注目し、特に塩素濃度の時系列変化を測定したので報告する。

固体表面分析に先立ち、ハロゲンを添加して合成した方解石試料を東京大学の波長分散型 X線分析装置で定量し、作業標準試料とした。合成試料は、試料内部で元素の不均質分布が認められたが、近接した箇所を繰り返し測定することで、約 10%の再現性を得ることができた。合成した試料とシャコガイ試料を二次元高分解能二次イオン質量分析計(NanoSIMS)のセシウム(Cs^+)モードで分析した。まず、10 マイクロメートルスポットサイズで 50 マイクロメートル間隔に分析し、年周期変化を調べた。このときの時間分解能は平均で約 3 日に相当する。次に、2 マイクロメートルスポットサイズで 2 マイクロメートル間隔に分析した(時間分解能は約 3 時間)。試料の成長時期は、成長線解析と酸素安定同位体比から決定した。

シャコガイの塩素濃度は、 $0.01\sim0.13$ 重量%の間で変化し、殻の成長が遅い真冬に一番高く、殻の成長が早い夏に低くなる明瞭な年周期変化を示した。これは、フッ素についても同様で、両者には高い相関性が見られた ($R^2=0.75$)。ハロゲン元素の年周期変化は、過去の研究で示したストロンチウム/カルシウム比の周期変化に対して位相のずれを示しており、酸素安定同位体比と比較的よく相関する。一方、塩素濃度が比較的高い春ごろの層では、昼間の層で塩素濃度が高く、夜間の層で濃度が低くなる日周期変化が卓越することがわかった。ストロンチウムの場合は、カルシウムを選択的に石灰化母液へと輸送するカルシウム-ATP アーゼが共生薬の光合成を受けて活性化し、日中、もしくは日射時間の長い夏至のストロンチウム/カルシウム比が減少すると考えられる。塩素の場合も規則的な周期変化を示すことから、新しい環境指標としての可能性が示唆される。

High resolution analysis of chlorine in a giant clam shell.

*M. Hori^{1,2}, Y. Sano², A. Ishida², N. Takahata², K. Shirai² (¹Osaka Kyoiku University, ²Atmosphere and Ocean Research Institute, The University of Tokyo)

造礁サンゴによるカルサイト骨格生成と温度依存性

○樋口富彦¹、白井厚太朗¹、湯山育子²、目崎拓真³ (¹東大大気海洋研、²国立遺伝研、³黒潮生物研)

【緒言】 過去の海洋では Mg/Ca 比が大きく変動していたと言われている。先行研究において、アラゴナイト骨格を持つ現生の成体サンゴが、低 Mg/Ca 環境下でカルサイトの炭酸カルシウムを形成することが報告された(1)。成体サンゴの生成するカルサイトは不明瞭だったが、骨格形成前のプラヌラ幼生の段階から低 Mg/Ca 下でサンゴの飼育を行い骨格成長を促したところ、明瞭なカルサイトが確認された(2)。一方で、炭酸カルシウムの無機沈殿実験では、温度変化によりアラゴナイト、カルサイトの割合が変化し、同 Mg/Ca 比下において高温でアラゴナイトが優先することがわかっている(3)。本研究では、Mg/Ca 比および温度変化が造礁サンゴのカルサイト生成に与える影響について調べた。

【実験方法】 造礁サンゴのプラヌラ幼生を 19~28 \mathbb{C} のインキュベータ内において各 $\mathbb{M}_{g}/\mathbb{C}$ $\mathbb{M}_{g}/\mathbb{C}$ 比(5.2, 1.0, 0.5)の海水で変態、成長させ、骨格形成を促した。材料には、沖縄県 で採取したウスエダミドリイシおよび、高知県で採取したエンタクミドリイシを用いた。 生成した骨格の炭酸カルシウム結晶型を \mathbb{X} 線回折法(\mathbb{X} RD)および \mathbb{M}_{g} Meigen 染色により確認し、アラゴナイト/カルサイトの比率も求めた。

【結果と考察】 ウスエダミドリイシ、エンタクミドリイシ共に、Mg/Ca 比 5.2 の海水中では 100% アラゴナイト、Mg/Ca 比 1.0 および 0.5 でアラゴナイトとカルサイトの混合

骨格およびカルサイトのみの骨格が確認された。そして、各 Mg/Ca 比において、温度に依存してアラゴナイト/カルサイトの割合が変化することがわかった。温度が高くなるにつれ、アラゴナイトの割合が高くなっており、無機的に生成させた炭酸カルシウム沈殿の結果と整合的であった。つまり、造礁サンゴのカルサイト骨格生成は、海水組成や温度など、物理的な影響を顕著に受けることがわかった。

表1 各Mg/Caおよび温度におけるエンタクミドリイシの骨格結晶型(A:アラゴナイト, C:カルサイト, 括弧内の数字はカルサイトの割合)

	19℃	22 °C	25 ℃	28°C
Mg/Ca= 5.2	Α	Α	Α	Α
Mg/Ca= 1.0	C(>90%),	A, C _(38.9%)	A, C _(19.6%)	A, C _(5.0%)
Mg/Ca= 0.5	С	C(>90%),	$C_{(>90\%)}$, A	C _(55.2%) ,

【文献】(1) Ries et al. 2006, Geology 34, 525-528 (2) Higuchi et al. 2014, Plos One 9, e 91021 (3) Morse et al. 1997, Geology 25, 85-87

Effect of temperature on formation of calcite skeleton of scleractinian corals *T. Higuchi¹, K. Shirai¹, I. Yuyama², T. Mezaki (¹AORI, Univ. of Tokyo ²National Institute of Genetics ³Biological institute on Kuroshio)

1P14 完新世の本州日本海側の石筍の流体包有物中の水素・酸素同位体分析

○大嶺 佳菜子¹、植村 立¹、三嶋 悟¹、狩野 彰宏²、曽根知実³、 柏木 健司⁴

(¹ 琉球大理、² 九州大学大学院、³ マリン・ワーク、⁴ 富山大学大学院)

【序論】

東アジアの冬の気候は、東アジア冬季モンスーン(EAWM)に大きく影響される。最近、新潟県福来口洞の石筍の酸素安定同体比($\delta^{18}O_c$)の変動が、日本海側地域の完新世における EAWM 変動を反映していることが明らかになった(Sone et al., 2013)。この場合、 $\delta^{18}O_c$ の変動は、主として滴下水の酸素同位体比変動を反映していると考えられる。しかし、石筍に含まれる流体包有物の酸素同位体比は、滴下水の酸素同位体比($\delta^{18}O_w$)を保存しており、過去の降水の同位体比変動そのものを復元できる可能性が高い。本研究では福来口洞石筍の流体包有物中の水の $\delta^{18}O_w$ と水素同位体比(δD_w)を測定し、過去の降水同位体比の変動と気温変動の復元を行った。

【試料と測定】

試料は新潟県福来口鍾乳洞の石筍 (FG01) (Sone et al., 2013)を用いた。石筍の流体包有物の水は、本研究室で作成した流体包有物抽出ラインを用いて、真空下で石筍を破砕し、液体窒素で回収後、乾燥窒素ガスで希釈し、キャビティーリングダウン式分光計 (CRDS, Picarro L2130-i)で測定した。

【考察・結果】

FG01 の含水率は全体的に低く(平均 7×10^{-3} wt%)、沖縄県内の平均的な石筍の 5 分の 1 程度であった。5,892-7,422 年前(先端から 138-165 mm)の 5 試料は測定できたが、それ以外の部分は含水率が低く、同位体分析ができなかった。 $\delta^{18}O_w$ と $\delta^{18}O_c$ との間には強い正の相関が見られ、 $\delta^{18}O_c$ の変動が $\delta^{18}O_w$ を反映しているという解釈 (Sone *et al.*, 2013)を支持していた。蒸発強度を示す指標である d-excess (= δD_w - 8 $\delta^{18}O_w$)は、現在の日本海側では冬季に高い値が観測されている。FG01 では、 $\delta^{18}O_c$ と $\delta^{18}O_w$ が低いときにd-excess が高い値を示した。これは $\delta^{18}O_c$ が低いときに EAWM が強化されるという解釈と整合的であった。今後、低含水率の試料に対応するように装置を改良する予定である。

Oxygen and hydrogen isotope analyses of fluid inclusions in Holocene stalagmite from the Japan Sea side of Japanese Islands

*K. Omine¹, R. Uemura¹, S. Mishima¹, A. Kano², T. Sone³, K. Kashiwagi⁴ (¹Univ. of the Ryukyus, ²Kyushu University, ³Marine Works Japan, ⁴University of Toyama)

沖縄県南大東島の石筍の炭酸カルシウムと流体包有物の酸素安定同位体比の変動

〇三嶋悟 ¹、植村立 ¹、大嶺佳菜子 ¹、浅海竜司 ¹、Chen Jin-Ping²、Chuan-Chou Shen²

(¹ 琉球大理、 ²Dept. of Geosci., National Taiwan University)

【序論】

正確な年代測定を行うことができる石筍は、陸域における古気候復元の対象として注目を集めている。一般的には、主要な古気候プロキシは石筍 $CaCO_3$ の酸素安定同位体比($\delta^{18}O_e$)であり、主に過去の降水量変動を反映していると考えられている。一方、石筍には $CaCO_3$ 生成時の原料である滴下水が流体包有物として保存されている。この流体包有物の H_2O の酸素($\delta^{18}O_w$)・水素安定同位体比(δD_w)は、過去の降水の同位体比そのものであり、過去の水循環や気温変動を復元可能な新しいプロキシとして有望である。本研究では、過去の東アジアモンスーン変動を反映していると考えられる沖縄県南大東島の石筍について年代測定と各種安定同位体比測定を行った($\delta^{18}O_e$, $\delta^{18}O_w$, δD_w)。

【試料と方法】

試料は、沖縄県南大東島の星野洞において、観光用歩行者用通路の設置工事の際に破損した石筍を使用した(HSN2,全長 164mm)。炭酸カルシウムの同位体比測定のために、成長軸に沿って 1 mm 間隔でミリングし粉末試料を作成した。試料は Gas-bench CF-IRMS(Delta V advantage)で δ^{18} O_c を測定した。U-Th 年代は国立台湾大学で 15 点の測定を実施した。流体包有物の測定のために、HSN2 を 4 分の 1 に分割し、成長軸を中心とした厚さ 2mm 程度の扇形の薄板を切り出した。切り出した薄板は、含水率を測定後、同位体分析に必要な量を薄板から分取し、1 辺が 2-3mm の小片に分割した。この小片を本研究室で開発した前処理装置に導入し、流体包有物中の水を抽出することにより、キャビティーリングダウン式分光計(CRDS, Picarro:L2130-i)で δ^{18} Ow と δ Dw を測定した。

【結果と考察】

HSN2 の最下部の年代は、約 21,800 年前であり、上端の 3 mm を除いて断続なく成長していた。流体包有物の同位体比は現在も分析中であるが、底部(149-163 mm)の含水率は平均 4×10^{-2} wt%で、 $\delta^{18}O_w$ 変動は同深度の $\delta^{18}O_c$ の変動パターンと類似していた。発表では、 $\delta^{18}O_w$ の測定データと $\delta^{18}O_c$ との関係について報告する予定である。

Oxygen isotope analyses of inclusion water and carbonate from a stalagmite in Hoshino Cave, Okinawa

*S. Mishima¹, R. Uemura¹, K. Omine¹, R. Asami¹, C. Jing-Ping², and C-C Shen² (¹University of the Ryukyus, ²National Taiwan University)

南極表面積雪とドームふじアイスコア中の硫黄同位体 分析による硫酸エアロゾルの変動メカニズムの解析

○眞坂昂佑¹、植村立¹、福井幸太郎²、飯塚芳徳³、松本理誠¹、 植村美希¹、平林幹啓⁴、本山秀明⁴

(1琉球大理、2立山カルデラ砂防博、3北大低温研、4国立極地研)

【序論】

硫酸エアロゾルは、生物活動を通して温暖化を抑制する負のフィードバックをもつとする仮説が提唱されるなど生物圏と気候変動との関係という点からも注目を集めている。硫酸エアロゾルの硫黄安定同位体比(δ^{34} S)は、起源ごとに特有の値を示すことが知られている。南極アイスコアには、過去数十万年の様々な気候変動指標が保存されており、過去の δ^{34} S 変動が明らかになれば、気候変動と硫酸エアロゾルの変動メカニズムや起源推定に有用である。しかし、南極における δ^{34} S の研究例は非常に少なく、アイスコアの唯一の δ^{34} S 測定例(Alexander et al., 2003)は、現在の間氷期(完新世)における δ^{34} S 値が現在の表面積雪の観測値(Patris et al., 2000)よりも 3-6%低く、単純な解釈が困難である。本研究では、最終氷期から完新世にかけての氷床コアの δ^{34} S を測定するとともに、東南極の広範囲で採取された表面積雪の δ^{34} S 空間分布を明らかにし、硫酸エアロゾルの変動メカニズムの解析を行った。

【試料と測定】

第54次南極地域観測隊が採取した沿岸から内陸までの表面積雪12試料とドームふじ 基地で採取された DF1 アイスコアから 15 試料 (6,000-25,000 年前) の δ^{34} S を測定した。 表面積雪及びアイスコア試料は、 $0.3~\mu mol$ の SO_4 を含む溶液を濃縮後、 $BaSO_4$ としてスズ箔カップ内に直接蒸発乾固し、元素分析計-安定同位体比質量分析計(EA-IRMS)を用いて δ^{34} S を測定した。

【結果・考察】

表面積雪は $\delta^{34}\mathbf{S}_{nss}$ = 14.2-16.6‰であった。この $\delta^{34}\mathbf{S}_{nss}$ 値は海洋生物起源物質(DMS)の 16.6‰と近いこと、Na から推定される海塩寄与率が低いことから、現在の東南極における硫酸エアロゾル起源は海洋生物(DMS)が主であることを強く示唆している。アイスコアの $\delta^{34}\mathbf{S}_{nss}$ は、最終氷期から完新世にかけての温暖化に対応して、高くなる傾向を示した。過去のアイスコアの研究例(Alexander *et al.*, 2003)とは異なり、本研究の完新世の $\delta^{34}\mathbf{S}$ 値は表面積雪の結果と誤差範囲で一致していた。

Sulfur isotope measurements of sulfate in Antarctic surface snow and ice core *Masaka, K¹., R. Uemura¹, K. Fukui², Y, Iizuka³, R. Matsumoto¹, M. Uemura¹, M. Hirabayashi⁴ and H. Motoyama⁴ (¹Univ. of the Ryukyus, ²Tateyama Caldera Sabo Museum, ³Hokkaido Univ. ⁴Nat. Inst. of Polar Research)

Sr、Nd 同位体比と微量元素組成を用いた北極海カナダ 海盆西部域の沈降粒子中の珪酸塩砕屑粒子の起源解析

〇竹内晟也 1 、淺原良浩 1 、原田尚美 2 、長島佳菜 2 、小野寺丈尚太郎 2 (1 名古屋大・院環境、 2 JAMSTEC)

はじめに

北極海の物質循環の解明は、北極海の生態系の今後の変化を議論する上で重要である。近年、海 氷減少に伴う北極海の物質循環の変化が報告されており(Watanabe et al., 2014)、その重要性はます ます高まっている。北極海のチュクチ海陸棚からカナダ海盆の海域は、北太平洋側から北極海への 陸源物質の流入口であるベーリング海峡の北に位置し、北極海全体の物質循環を把握する上で重要 な海域の 1 つであるが、この海域の物質循環の詳細に関しては不明な点が多い。カナダ海盆西部域 ノースウインド深海平原で行われたセディメントトラップ(St. NAP: 75°N 162°W、水深 1975m) の観測では、沈降粒子の 60~80%がアルミノ珪酸塩砕屑粒子(lithogenic material: LM)であること、 夏季だけでなく極夜が始まる 11 月頃に沈降粒子フラックスが高いことが明らかになっている (Watanabe et al., 2014)。しかし、この沈降粒子の起源・運搬プロセスの詳細は未解明である。本研 究では、この沈降粒子中の LM の Sr、Nd 同位体比と REE を含む微量元素の存在度を指標とし、LM の起源・運搬プロセスおよびそれらの季節変動の要因を探った。

試料・実験方法

試料は、St. NAP セディメントトラップにて、2010 年 10 月~2011 年 9 月に水深 180m および 1300m で約 2 週間ずつ採取された沈降粒子である。この沈降粒子に対し酢酸、塩化ヒドロキシルアミン、炭酸ナトリウム、過酸化水素を用いて沈降粒子中の自生成分、生物起源成分を除去した。残渣の LM フラクションに対し HF 分解、化学分離などの処理を施した後、TIMS で Sr、Nd 同位体比、ICP-MS で微量元素濃度の測定を行った。

結果・考察

St. NAP 沈降粒子中の LM の Sr、Nd 同位体比および REE 組成 (e.g. Sm/Nd、Dy/Yb) は、水深 180m、1300m の試料ともにカナダ北部のマッケンジー川起源物質 (MK) の値に類似していることから、この LM には MK が大きく寄与していることが明らかとなった。さらに、ベーリング海堆積物の主要構成成分であるアラスカのユーコン川起源物質 (YUK)、北東シベリア起源物質 (NES) の寄与も確認された。LM 中の V、Co などの微量元素組成の特徴もこの 3 成分の混合を支持するものであった。

沈降粒子中の LM の各成分の供給量の季節変動は、水深 180m と 1300m で異なる。具体的には、水深 180m では、沈降粒子フラックスの小さい 2010 年 12 月~2011 年 3 月に MK の寄与率が 50~70% に達するが、フラックスの大きい 2010 年 11 月および 2011 年 4 月~8 月には、YUK および NES の寄与率が 60~70%に増加する。11 月の北極海、ベーリング海への河川懸濁物流入量が小さい (Gordeev et al., 1996; Brabets et al., 2000) ことを考慮すると、チュクチ海陸棚域に堆積している YUK や NES が、ブライン(久万ら,2013)や海洋渦(Watanabe et al., 2014)などにより再懸濁され、カナダ海盆西部に流出している可能性がある。一方、水深 1300m では、沈降粒子中の LM フラックスは変動しているにも関わらず、各成分の寄与率は年間を通してほぼ一定(MK 40%、YUK および NES 60%)である。このことから、水深 1300m ではカナダ海盆に流入する陸源物質の混合・均質化が水深 180mに比べより進んでいることが示唆される。

Provenance analysis of lithogenic material in the western part of the Canada Basin of the Arctic Ocean using Sr and Nd isotope ratios and trace element compositions

*S. Takeuchi¹, Y. Asahara¹, N. Harada², K. Nagashima², J. Onodera² (¹Nagoya Univ., ²JAMSTEC)

1P18 琵琶湖堆積物を用いた過去約 43 万年間の古環境解析

〇越智 義和¹、浦林 紀大²、鵜木 和義²、山本 修一¹ (¹ 創価大学大学院工学研究科、² 創価大学工学部)

【序論】

海洋堆積物中の有孔虫殻や氷床の酸素安定同位体比などの研究から、過去 100 万年間において 約 10 万年周期で氷期-間氷期サイクルの存在が知られている。本研究対象の琵琶湖は 100 万年 以上の歴史を持つことから、氷期-間氷期サイクルのような長期間にわたる古環境変動の解析が 期待される。

Miyoshi et al.(1999)は、本研究対象と同じ試料を用いて琵琶湖堆積物中の花粉の記録から過去約43万年間の植生の変化の解析を行っている。その結果、マツ科の植物は寒冷な氷期に増加し、スギ科の植物は温暖な間氷期に増加する傾向があり、氷期-間氷期サイクルによる陸上植生への影響が考えられ、地球レベルでの気候変動に連動して植生が変化していることが示唆されている。このことは、花粉のみならず堆積物中の有機物の組成変化にも気候変動は反映している可能性がある。そこで、本研究では、琵琶湖堆積物中の有機物の視点から過去43万年間の植生変化の解析を目的とした。

【試料および方法】

試料には琵琶湖 $1400 \,\mathrm{m}$ コアを用いた。琵琶湖 $1400 \,\mathrm{m}$ コアは、 $1982 \,\mathrm{年}\sim 1983 \,\mathrm{年}$ にかけて琵琶湖北湖(北緯 $35^\circ 13'06''$ 東経 $136^\circ 00'49''$)で採取された。本研究では、過去約 $43 \,\mathrm{万年}$ に相当する表層から深度約 $250 \,\mathrm{m}$ までを研究対象とし、多様な有機物分析が可能な Offline-TMAH-GC/MS 法を用いて有機物分析を行った。

【結果および考察】

分析した有機物のなかでここでは特に植物の主に木質部を構成するリグニン(Goni and Hedges., 1992)や葉の表皮に含まれるクチン酸(Goni and Hedges., 1990)などに焦点を当てて解析を行った。

表層から深度約 250 m(約 43 万年間)において、リグニンフェノールの全量と気温変動とを比較すると、比較的温暖な間氷期においてリグニンフェノールが増加する傾向が見られた。このことから、過去約 43 万年間において、琵琶湖周辺の陸上植物の増減は約 10 万年周期の氷期-間氷期サイクルに対応していることを示唆していた。

Dihydroxy C_{16} acid のクチン酸 A には 3 種の同族体が存在するが、その組成の変動はマツ科植物およびスギ科植物の花粉の割合の変動と類似した傾向が見られた。このことは堆積物中のクチン酸 A は陸上植物の特に針葉樹の植生変化を反映していると考えられた。

Paleoenvironmental analysis during 430 kyrs from organic matter in the Lake Biwa sediment Y. Ochi¹, K. Urabayashi², K. Unoki², S. Yamamoto¹, (¹Soka University Graduate School of Engineering Studies. ²Engineering Department of Soka University)

1P19 カリフォルニア沖堆積物中のバイオマーカーからみた後期第四期 の植生変化

中國正寿¹、大力千恵子¹、○中田知里¹、石渡良志²、山本修一¹

(1創価大学大学院工学研究科、2東京都立大学名誉教授)

氷期・間氷期サイクルやダンスガード・オシュガー(D-O)サイクルなどの地球規模での気候変動は、北太平洋地域にも大きな影響を与えていた可能性が示唆されている。Friddell and Thunell (2002)は、カリフォルニア沿岸堆積物中の浮遊性及び底生性の有孔虫の酸素安定同位体比を測定し、グリーンランド氷床コアで確認されたような D-O サイクルと、ベーリング/アレレード温暖期を確認している。また、堆積物中のアルケノンを用いた古水温分析の結果では、有孔虫の殻を用いた酸素安定同位体比分析の結果と同様に、D-O サイクルとハインリッヒ・イベント(HE)が確認されている(Seki et al., 2002)。またこのような気候変動は陸上の植生にも影響を与えていた可能性が示唆されている。Heusser (1998)は、過去6万年間のカリフォルニア沖の Santa Barbara Basin(SBB)堆積物中の花粉分析を行い、その結果氷期・間氷期サイクルに応じて植生が変化したことを示している。本研究では、有機化合物、特に陸上植物由来のリグニンフェノールの組成変化から、後期第四紀の最終氷期最盛期から完新世の時代におけるカリフォルニア地域の植生変化の解析を行うことを目的とする。

リグニンフェノールのシリンギル類/バニリル類(S/V 比) は被子植物の寄与の大きさを表す指標として用いられている(Hedges and Mann, 1979; Hedges et~al., 1986; Otto and Simpson, 2006)。 S/V 比は約1万5千年前を境に現在に向かって高くなった。このことは、1万5000年前頃までは、カリフォルニア周辺の植生は裸子植物の針葉樹が優占し、約1万5000年以降は被子植物の広葉樹が優占する植生へと変化したことを示唆している。Heusser (1998)の行った SBB の花粉分析では、Oak などの広葉樹が約1万5千年前あたりより多くなる傾向が見られており、その時期と一致している。

リグニンフェノールのシンナミル類/バニリル類(C/V)比は、木本植物に対する草本植物の寄与の大きさを表す指標として用いられている(Hedges and Mann, 1979; Hedges *et al.*, 1986; Otto and Simpson, 2006)。 C/V 比は約 1 万 5000 年前および 1 万年前から現在の比較的温暖な間氷期に C/V 比の増加がみられ、温暖期に草本類の寄与が高くなる傾向が見られた。Heusser (1998)の SBB における花粉分析の結果では、Herb (イネ科、アカザ科、キク科)と Chaparral (クロウメモドキ科、ウルシ科、その他)の草本類が、1 万 5000 年前頃および完新世に増加した傾向が見られ、本研究における C/V 比の傾向と概ね一致していた。

Analyses of vegetation change from records of biomarker in the Late-Quaternary California sediment M. Nakakuni¹, C. Dairiki¹, *C. Nakata¹, R. Ishiwatari², S. Yamamoto¹ (¹Soka Univ., ²Tokyo Metropolitan Univ.)

ダブルスパイクと MC-ICP-MS を用いたモリブデン同位体 分析の確立に向けて

○後藤孝介¹、下田玄¹(¹産総研・地質情報)

モリブデン (Mo) は、酸化還元敏感元素であり、また生物必須元素であるという特徴を有する (Emerson & Huested, 1991 Mar. Chem.; Hewitt et al., 1949 Nature). そのため、現世や過去の地球表層環境における Mo 循環の詳細な理解は、生命と地球の共進化を解明するための手がかりとなるとも考えられている (e.g., Crick & Orgel, 1973 Icarus). 近年、Mo 循環を理解する上で、Mo の同位体比 ($\delta^{98/95}Mo$) に着目することが有効であることが分かってきた (e.g., Archer & Vance, 2008 Nat. Geosci.). しかし、Mo の関与するプロセスは多く、現世の Mo 循環でさえも十分に理解できていない現状にある。今後も、様々な岩石・生物試料を対象とした Mo 同位体分析が必要となっていく可能性が高い。

マルチコレクター誘導結合プラズマ質量分析計 (MC-ICP-MS) を用いた Mo 同位体分析が、多くの研究室で行われている (e.g., Siebert et al., 2001 *G-cubed*; Anbar et al., 2001 *Anal. Chem.*). 分析装置内における同位体分別の補正として、Zr や Sr などを添加するエレメンタルスパイク法と、¹⁰⁰Mo と ⁹⁷Mo が濃縮した同位体比既知の溶液を添加するダブルスパイク (DS) 法がある. エレメンタルスパイク法は、測定誤差がやや大きく、また分析値の確度が化学分離時の回収率に大きく依存する. DS 法は、同位体比既知の DS が市販されていないため、その作成や同位体比決定などの手間を要する. しかし、化学分離前に DS を添加することで、前処理における同位体分別も補正可能である (*Albarede & Beard*, 2004 Rev. Mineral. Geochem.). 特に、化学分離で陽イオン交換樹脂を用いる場合、Mo のテーリングが大きいため、回収率に依存しないことは、大きな利点である.

そこで本研究では、産総研の所有する MC-ICP-MS (Thermo Fisher Scientific Neptune) を用い、DS 法に基づく Mo 同位体分析方法の確立に向けた検証を開始した. なお、試料溶液の導入系は、脱溶媒ネブライザーApex-Q (Elemental Scientific) と X cone を使用することで、感度を約 20 倍程度向上させた. DS および同位体比の基準とする標準試料溶液の調製を行った. 作成した DS および標準試料は、Siebert et al. (2001) に従い、その同位体組成の決定を開始した. DS や標準試料溶液の同位体比を正確に決定するためには、測定時のバックグラウンドを長時間かけて測定し、測定値から差し引くことが必須であることが明らかとなった. 暫定的な結果ではあるが、バックグラウンドの補正を行った場合、標準試料溶液の同位体比組成の誤差を、先行研究により報告されている誤差の大きさと同程度に抑えられることを確認した. 発表では、各種標準試料溶液の同位体比の再現性および今後の展開について紹介する.

An ongoing study of molybdenum isotope analysis using double spike and MC-ICP-MS *K.T. Goto¹, G. Shimoda¹ (¹GSJ, AIST)

CO₂-H₂O を含むカンラン岩の部分融解による炭酸塩メルト生成とリン濃集の可能性

〇小澤亜耶 1 、小木曽哲 1 、河上哲生 2 (1 京都大学人間•環境学研究科、 2 京都大学理学研究科)

リンを始めとする生命必須元素の持続的供給は、生命の誕生とその発展を支える重要な条件である。必須元素のひとつリンの供給源は、有機体が存在しない環境下では固体地球(地殻あるいはマントル)の他にない。地殻はマントルの部分融解によって形成されるので、初期地球においてマントルからどのようなプロセスを経てリンを持続的に供給できたのかを解明する必要がある。

現在の地球上に見られるカーボナタイトにはリンが多く含まれており、中には他の火成岩と比較して桁違いにリンに富む(P_2O_5 ~11.56wt%)ものもある(Wolley and Kempe 1989)。従ってリンに富むカーボナタイトメルトがマントル物質から生成される条件を明らかにし、その条件が初期地球で実現し得る可能性を検討することは、初期地球のリン供給機構を解明する上である。

カーボナタイトの成因として近年有力視されているのは、 CO_2 を含むマントル物質の部分融解メルトから液相不混和によって炭酸塩メルトが離溶し、カーボナタイトの素になるというモデルである。天然のカーボナタイトとアルカリ玄武岩を用いた元素分配の実験では、リンは炭酸塩メルトに分配することが示されている(Brooker 1998, Veksler et al. 2011)。一方、 CO_2 を含むカンラン岩を出発物質として用いた融解実験では、マントル由来メルトが液相不混和を起こすか否かの結論は未だ出ていない(Dasgupta et al. 2006, 2007, Tumiati et al. 2013)。また、これらの先行研究はマントル物質にアルカリ成分を付加したものである上、リンの分配について言及されていない。

そこで本研究では、 CO_2 と H_2O を含む始原的マントル組成を用いて部分融解実験を行い、マントル由来メルトが液相不混和現象を起こしてリンを濃集する可能性について検討した。出発組成として KLB-1 組成にシュウ酸二水和物を~10%加えたものを用い、ピストンシリンダー装置で 2.5GPa・1150 度で 26 時間保持した。得られた部分融解メルトに含まれるリンは 0.15wt% と MORB 程度であった。また、メルトでの液相不混和現象は観察されなかった。

天然のカーボナタイトに匹敵する程の高リン濃度になるには、マントル由来の炭酸塩メルトが地表に達するまでの間に不混和現象を起こすか、あるいは、周囲のリンを溶かし込むなど、さらなるリン濃集過程を経る必要がある。またこれらの現象が初期地球環境下で起こり得るかを、今後検討する必要がある。

The concentration of phosphorous in the carbonate melt from COH-bearing peridotite partial melting

*A. Ozawa¹, T. Kogiso¹, T. Kawakami² (¹ Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto Univ., ² Graduate School of Science, Kyoto Univ.)

δ^{11} B- δ^7 Li 値からみた三重県温泉水の地球化学的特徴

〇谷水雅治 1,4 、仲井涼 1 、小林裕基 1 、森康則 2 、木村浩之 3 、青常 4 、中村仁美 4,5

(¹ 関西学院大理工、² 三重県保健環境研、³ 静大理、⁴ 海洋機構、 ⁵ 東工大理工)

我々の研究室では、地質学的・環境学的試料について、化学的前処理を含めた金属元素同位体比精密分析法の確立と、その地球化学的研究への応用を進めている。本研究では、三重県中南部地域に湧出する温泉水の起源を探るために、新たにホウ素・リチウムの同位体比を分析し、ほかの元素(主溶存元素、ガス成分など)との関係を議論する。近年の金属元素の質量分析法の発達、とくに誘導結合プラズマ(ICP)をイオン源とするICP 質量分析法の発展により、様々な元素の高精度同位体分析が可能となってきた(例えば、Tanimizu et al., 2013)。本研究で注目するホウ素(B)・リチウム(Li)の両元素は、酸素や水素と同様に軽元素に属し、その相対質量差が大きいため、同様に天然での質量に依存した同位体分別の程度が大きいと予想される。また両元素は、水-岩石反応により流体側に大きく分配される元素であり、岩石との対比により、水の起源を知る手掛かりが得られることが期待される。

現在、我々の研究プロジェクトチームでは、三重県中南部地域の温泉水に注目し、試料採集と分析を行っている(例えば、森ほか 2015, 温泉科学会講演要旨)。当該地域には多様な泉質の温泉水が湧出しているが、とくに、酸素-水素同位体比、He 同位体比や Li/Cl 濃度比から、深部起源流体の寄与を示唆する温泉が複数存在する(例えば、風早ほか, 2014)。そこで、多様性を網羅するように選定した水試料の分析を行い、 $\delta^{11}B$ 値および δ^{7} Li 値を決定した。同位体分析には、海洋研究開発機構高知コア研究所に設置されている、多重検出器を配置した二重収束型質量分析計(Neptune, Thermo Instruments)を用いた。必要試料量は Li では 10 ng、 B では 50 ng であり、約 \pm 0.03%の高再現性での迅速測定分析(10-15 試料/日)が可能である。

その結果、中央構造線を中心とした地域に、低い $\delta^{11}B$ 値および δ^7Li 値の温泉水が存在することが分かった。これは、深部起源流体の特徴と考えられる(Wunder et al., 2005, 2006)。この特徴を持つ温泉水の多くは高濃度の CO_2 を含む付随ガスを伴い、Li/Cl 濃度比が高いものが多い。本講演では、分析の結果と深部起源流体の指標との相関について詳しく議論する予定である。

 δ $^{11}\text{B-}\delta^7\text{Li}$ isotope systematics of spring waters in Mie-Prefecture

*M. Tanimizu^{1,4}, R. Nakai¹, Y. Kobayashi¹, Y. Mori², H. Kimura³, Q. Chang⁴, and H. Nakamura^{4,5}

(¹School of Sci. Tech., Kwansei Gakuin Univ., ²Mie Pref. Health Environ. Res. Inst., ³Faculty of Sci., Shizuoka Univ., ⁴JAMSTEC, ⁵ School of Sci. Tech., Titech.)

1P23 沖縄トラフ伊是名海穴海底熱水系における硫黄システマティクス

○川角彰吾¹、千葉仁¹、石橋純一郎² (¹岡山大学、²九州大学)

中部沖縄トラフ (北緯 27°15'、東経 127°04'、水深~1500m) に位置する伊是名海穴には、薄い堆積物に覆われた Jade-site と、厚い堆積層を有する Hakurei-site とよばれる二つの活発な熱水活動域が存在する。両サイトにおいて、大規模な硫化堆積物と硫黄クラストの形成が確認されているが、その硫黄ソースと硫黄同位体体系については、詳しい議論がなされていない。本研究では、伊是名海穴における硫黄システマティクスを議論するため、1) 熱水性沈殿物の硫黄同位体比測定、2) 反射顕微鏡観察・EPMA による鉱化作用時の酸化還元条件の推定、3) 熱水の酸化還元条件(fO_2 , fS_2)の熱力学計算、4) マグマ性脱ガス SO_2 の熱水への影響を評価するマスバランスモデル計算を行った。

熱水チムニーの硫化鉱物の δ^{34} S は、Jade-site で+5.2~+6.5‰ (n=10)、Hakurei-site で+1.9~+3.8‰ (n=10)であり、Hakurei-site の δ^{34} S_{sulfide} が低いのは、堆積層で生成される生物起源 H_2 S の寄与が大きい為であると推察される.元素状硫黄の δ^{34} S は Jade-site で+0.4~+7.8‰ (n=8)、Hakurei-site で-5.2~+6.8‰ (n=4)と変動幅が大きく、いずれも高温の熱水活動域から離れた地点で低い δ^{34} S 値を示す傾向がある.このことから元素状硫黄の主要な硫黄ソースは、低温熱水噴出域では硫酸還元細菌由来の H_2 S、高温熱水噴出域では熱水由来の H_2 S であると考えられる.

熱水チムニーの鉱物組合せ・閃亜鉛鉱中の FeS mol%から推定した酸化還元条件と、熱水化学組成から計算した酸化還元条件はほぼ一致し、いずれも Jade-site で高い fO_2 - fS_2 条件を示すのに対して、Hakurei-site では堆積物に覆われた Guaymas Basin や Middle Valley と同程度の低い fO_2 - fS_2 条件を示した.このことから、Hakurei-site は堆積物による酸化還元バッファーによって、比較的還元的な熱水環境にあることがうかがえる.一方、Jade-site の高い fS_2 条件(高い H_2S 濃度)は、フェルシック火山岩(<200ppm S)から溶脱する H_2S だけでは説明できず、別の硫黄ソースの存在が示唆される.

複数の島弧・背弧海盆海底熱水系では、マグマから脱ガスした SO_2 の直接の寄与が指摘されているが、伊是名海穴ではその兆候がみられない。脱ガスした SO_2 - H_2S の間で化学平衡(SO_2 + $3H_2$ = H_2S + $2H_2O$)が成立していると仮定すると、PPM バッファーや MH バッファーのもとでは、 SO_2 は高温下でのみ安定に存在し、低温では H_2S が卓越する。したがって、伊是名海穴において硫黄化学種間の平衡が比較的低温で成立しているならば、マグマ由来の硫黄の大部分が H_2S に変換されて寄与している可能性がある。

Sulfur Systematics in the Izena Hole Seafloor Hydrothermal Systems, Okinawa Trough *S. Kawasumi¹, H. Chiba¹, J. Ishibashi² (¹Okayama Univ., ²Kyusyu Univ.)

富士山北麓地域の硫酸塩泉の起源および水質形成機構

〇谷口無我¹、村松容一²、千葉仁³、奥村文章⁴、大場武¹ (¹ 東海大学理学部、² 東京理科大学理工学部、³ 岡山大学理学部、 ⁴ 石油資源開発(株)技術研究所)

【はじめに】

富士山北麓地域では大深度掘削によって開発された複数の温泉井から硫酸塩泉が揚湯されているが、それらの成因は必ずしも明らかにされていない。本研究では富士山北麓地域の大深度掘削泉を対象に、その主要化学成分および水素・酸素・硫黄安定同位体比 $(\delta D, \delta^{18}O, \delta^{34}S)$ 分析を実施し、得られた結果に基づいて当該温泉水の起源および水質形成機構に関与する水一鉱物相互作用を考察した。

【方法】

試料水の採取は富士山北麓地域に掘削された孔底深度 1,500m の大深度温泉井を対象とし、採水現場では泉温、電気伝導度、pH を測定するとともに、井戸構造に関する聞き取り調査を実施した。主要陽・陰イオンの分析にはイオンクロマトグラフ法、 SiO_2 はモリブデン黄法、 HCO_3 濃度は硫酸滴定法による pH4.8 アルカリ度から算出した。 δD , $\delta^{18}O$ および $\delta^{34}S$ の分析には安定同位体比質量分析計を使用した。

【結果・考察】

温泉水の温度は $19.3\sim39.3$ °C、pH は $7.1\sim10.0$ の範囲であった。温泉水の δD 、 $\delta^{18}O$ の特徴は当該温泉水が天水起源であることを示す一方、B/CI 濃度比の特徴は温泉水の起源には当該地域の基盤岩であるグリーンタフ層の間隙に取り残された化石海水がわずかに関与することを示唆した。

温泉水の水質形成には、石膏・硬石膏(以下、石膏)の溶解、斜長石の風化、方解石の沈殿などが関与し、主要溶存成分の濃度が規制されていると考えられた。温泉水が溶存する SO_4^{2-} の δ^{34} S 値は $+8.2 \sim +20.7 \%$ と幅広く、御坂山地および丹沢山地周辺で重く、富士山麓で低い傾向を示したことから、御坂・丹沢両山地の重い δ^{34} S 値の SO_4^{2-} の起源には基盤岩のグリーンタフに生じた石膏の溶解が関与し、富士山麓の軽い δ^{34} S 値の SO_4^{2-} の起源には過去の富士山活動期の火山ガスに由来する石膏の溶解が関与する可能性があると考えられた。

Origin and hydrogeochemistry of sulfate water from deep hot spring wells in the northern foot of Mt. Fuii

*M. Yaguchi¹, Y. Muramatsu², H. Chiba³, F. Okumura⁴, T. Ohba¹ (¹Sch. of Sci., Tokai Univ., ²Fac. of Sci. and Tech., Tokyo Univ. of Sci., ³Fac. of Sci., Okayama Univ. ⁴Res. Center, JAPEX)

地殻内流体のマッピング

〇岩森光 ^{1,2}、中村仁美 ^{1,2}、上木賢太 ¹、渡辺了 ³ (¹海洋研究開発機構、²東京工業大学, ³富山大学)

地球内部の流体(ガス、水溶液、メルト、超臨界流体、および、広義には鉱物や固体中の包有流体、格子中の水・OH 成分をも含意)は、地殻・マントルの物性、組成、輸送現象等に大きな影響を与える(例えば、Karato,2011)。特に、日本列島のような沈み込み帯では、地震や島弧火成活動を誘発するキーファクターとして(東大出版会「地震発生と水」を参照)、前弧域から火山帯、背弧域に至るまで、沈み込むプレートからの多量の流体フラックスが予測される(Iwamori,2007)。同時に、そのようなフラックスは、温泉・冷泉(例えば、Kusuda et al.,2014; Nakamura et al.,2014; Togo et al.,2014)、火山岩(例えば、Nakamura & Iwamori,2009)、鉱脈鉱床(Fujinaga et al.,2014)とそれらの組成に、物質的に反映されていると考えられるようになってきた。

このような重要性と存在の確からしさにも関わらず、地球内部流体の「その場」検出・観察は、複数の理由により成功していない。(1)従来より、地震波速度の空間多様性は、流体検出と同定の鍵となる観測値として重要視されている。しかし、岩質の変化は、Vp-Vsを大きく変化させるため、岩質が不均質な地殻内部流体の存在を同定することは難しい。ましてや、流体の種類(水溶液かメルトかなど)や存在量を定量化することは、地震波速度のみでは極めて不確実である。(2)様々な組成を持ちうる流体、固体およびそれらの混合物性が十分制約されておらず、地震波速度等の観測量を、必要な確度・精度をもって「流体パラメター」(流体の種類、存在量)に焼直すことができていない。特に、流体と固体の混合物性は、構造敏感性をもつため、(アスペクト比や連結度などで表される)流体の幾何学的分布構造にも依存し、適切な取り扱いを要する。

そこで本研究では、(1') 地震波速度、電気伝導度、温度の構造を観測やシミュレーションを用いてなるべく制約を増やし、同時にモンテカルロ的手法を用いて、劣条件下問題のより確からしい解を求める、(2') 流体や固体の物性を、文献や(未公表を含む) 最新実験・理論計算からできる限り与え、また流体-固体混合物性については、理論的定式化を用いることで、東北地方鳴子地域の地殻および最上部マントルでの岩質及び流体分布を求めた。これらの結果を、地表での岩質分布、重力分布などと比較したところ、比較的良い対応関係が得られた。また、地殻内地震の震源分布、断層分布とも対応関係が存在することが分かった。なお、本研究は、新学術領域研究「地殻流体」(H21-H25,代表 高橋栄一氏)における共同研究(特に中村美千彦氏、星出隆志氏、佐久間博氏、市來雅啓氏、小川康夫氏、岡田知己氏との共同研究)に基づくものであることを記して感謝致します。

Mapping geofluids in crust

*H. Iwamori^{1,2}, H. Nakamura^{1,2}, K. Ueki¹, T. Watanabe³ (¹JAMSTEC, ²TITECH, ³Toyama U.)

低地球周回軌道を利用した宇宙塵捕集とアミノ酸関連 分子の宇宙曝露:たんぽぽ計画実験開始報告

〇小林憲正 1* 、三田肇 2 、藪田ひかる 3 、癸生川陽子 1 、中川和道 4 、 今井栄一 5 、奥平恭子 6 、石橋之宏 7 、田端誠 8 、河合秀幸 8 、矢野 創 9 、橋本博文 9 、山岸明彦 10 、たんぽぽ \mathbf{WG}^9

(¹横浜国大、²福岡工大、³大阪大、⁴神戸大、⁵長岡技科大、⁶会 津大、⁷九州大、⁸千葉大、⁹JAXA/ISAS、¹⁰東京薬大)

地球生命の誕生に、地球外有機物が重要な役割を果たした可能性が議論されている。特に宇宙塵(惑星間塵)は有機物の運び手として重要であると考えられる。たんぽぽ計画は、国際宇宙ステーション曝露部でエアロゲルを用いて高速で飛来する宇宙塵等を捕集し、分析することや、宇宙塵中の有機物の宇宙での安定性を評価するためにアミノ酸関連分子の宇宙曝露を行うこと等を含む日本初のアストロバイオロジー宇宙実験である。本講演では、地球外有機物に関するテーマを中心に、その現状と、2016年以降に予定されている帰還後の分析計画について報告する。

たんぽぽ計画の概要 たんぽぽ計画の実験装置には、捕集パネルと曝露パネルがあり、前者は超低密度シリカエアロゲルを用いて超高速で移動するダストを捕集する。後者は、金属板にあけた穴にアミノ酸や微生物等を入れ、これに MgF_2 窓を付けて宇宙線および真空紫外線に曝露する。各パネルユニットは国際宇宙ステーションきぼう曝露部に設置された曝露装置 ExHAM にとりつけ、 $1\sim3$ 年宇宙環境に曝露する。装置は、2015 年 4月に打ち上げられ、5 月 26 日から曝露が開始された。捕集パネルは 1 年後に回収し、新たな捕集パネルを設置し、曝露パネルは $1\sim3$ 年後に回収する予定である。

地上予備実験 高速で飛来するダストをエアロゲルで捕集可能かを検証するために、 JAXA/ISAS の二段式軽ガス銃を用いた予備実験を行った。また、曝露実験の予備実験 としては、アミノ酸(グリシンなど)およびその前駆体(イソバリンなど)に紫外線や 重粒子線などの照射を行い、宇宙曝露1年後の回収率を推定した。

回収後分析 回収した曝露パネルから有機物を取り出し、LC/MS 等でアミノ酸回収率 と反応生成物の分析を行う予定である。エアロゲルは、宇宙研内のクリーンブース内で 衝突トラックの3次元分析を行った後、ダストを含む部分をキーストーンマシーンで切り出し、種々の手法で局所有機物・鉱物・同位体分析、アミノ酸分析を行う予定である。

Capture of cosmic dusts and exposure of amino acids and related compounds in Low Earth Orbit: Report of ongoing space mission TANPOPO

*K. Kobayashi¹, H. Mita², H. Yabuta³, Y. Kebukawa¹, K. Nakagawa⁴, E. Imai⁵, K. Okudaira⁶, Y. Ishibashi⁷, M. Tabata⁸, H. Kawai⁸, H. Yano⁹, H. Hashimoto⁹, A. Yamagishi¹⁰ and Tanpopo WG⁹ (¹Yokohama Natl. Univ., ²Fukuoka Inst. Tech., ³Osaka Univ., ⁴Kobe Univ., ⁵Nagaoka Univ. Tech., ⁶Aizu Univ., ⁷Kyushu Univ., ⁸Chiba Univ., ⁹JAXA/ISAS, ¹⁰Tokyo Univ. Pharm. Life Sci.)

放射線照射によるアミノ酸の分解とエナンチオ比変化

〇鈴木菜摘 1 、高橋淳一 2 、依田功 3 、加藤政博 4 、癸生川陽子 1 、小林憲正 1

(1横浜国大院工、2大阪大、3東工大、4分子研)

1. 緒言

宇宙空間で有機物の非生物的合成が進行し、隕石や彗星と共に地球に到達、生命誕生の材料となったという可能性が考えられている。しかし、非生物的に合成されたアミノ酸はラセミ体であるが、地球生命の基本を成すタンパク質は基本的に L-アミノ酸で構成されている。このアミノ酸のホモキラリティーの起源は生命の起源を考える上で大きな謎である。しかし、1997年にマーチソン隕石中の一部のアミノ酸に L 体過剰が報告された(Cronin & Pizzarello, 1997)ことから、アミノ酸のラセミ体が宇宙環境下で円偏光紫外線などの影響により L 体過剰となるというシナリオが考えられるようになった。ただし,隕石中で L 体過剰が見つかっているのは、 α -メチル(非タンパク質)アミノ酸に限られる。

本研究では、ガスクロマトグラフ質量分析法(GC/MS)と円二色性分光法(CD) により 微小なエナンチオ過剰(ee)をもつアミノ酸の D/L 比の測定法について検討を行った。そして、ee をもつアミノ酸(イソバリン(Iva)、アラニン(Ala))に γ 線を照射し、生成物中のアミノ酸のエナンチオ比を調べた。

2. 実験

- (1) アミノ酸の微小な ee 検出法の検討: 1 mM, 0.1 mM DL-Ala 溶液(0-10% ee) 100μ L を誘導体化し、DL 分離可能なキラルカラムを用いて GC/MS 測定を行い、得られたピーク面積から D/L 比を求めた。また、10 mM, 1 mM DL-Ala 水溶液($\pm 100-0\%$ ee)を CD スペクトル測定し、 $190\sim400 \text{ nm}$ のピーク面積の ee 値に対する検量線を作製した。
- (2) γ 線照射: 10 mM Ival 水溶液に 60 Co 線源 (東工大) からの γ 線 15 kGy を照射した。また、10 mM Ival, Ala 水溶液に UV-SORIII(分子研)からの左右円偏光及び直線偏光 γ 線(5 MeV 6 h)を照射した。陽イオン交換 HPLC を用いてアミノ酸分解生成物を調べた。

3. 結果と考察

GC/MS では 1 mM、CD では 10 mM の Ala があれば、Ala の 1%の ee が検出可能であることがわかった。 γ 線(15 kGy)照射によって 35 %の Iva が分解されて Ala やセリン(Ser) が生成することから、隕石中の ee を持つ Iva が分解した時、ee を有する Ala や Ser が生成する可能性が考えられる。現在、 γ 線照射生成物(Iva, Ala, Ser)の ee を GC/MS で測定中である。

Decomposition and change of enantiomeric excesses of amino acids by γ-ray irradiation. *N. Suzuki¹, J. Takahashi², I. Yoda³, M. Katoh⁴, Y. Kebukawa¹ and K. Kobayashi¹ (¹Yokohama Natl. Univ., ²Osaka Univ., ³Tokyo Inst. Tech., ⁴Inst. Molec. Sci.)

模擬星間物質への粒子線照射生成物の分子構造分析

○榎本真吾¹、松田知之¹、福田一志²、近藤康太郎²、小栗慶之²、 吉田聡³、小林憲正¹、癸生川陽子¹ (¹横浜国大院工、²東工大、³放医研)

生命の誕生にはアミノ酸などの有機物が必要である。実際に隕石や彗星等にアミノ酸前駆体を含む有機物が検出されており、地球外有機物が地球上の生命の起源に寄与したのではないかと考えられている。このような地球外有機物は、分子雲中に存在する CO, CH_3OH , CH_4 , NH_3 , H_2O などの物質に宇宙線等が作用して生成した可能性が考えられている。本研究では模擬星間物質への粒子線照射生成物について、陽イオン交換高速液体クロマトグラフィー(IE-HPLC)を用いてアミノ酸分析を行い、フーリエ変換赤外分光光度計(FTIR)を用いてアミノ酸の前駆体を含む生成物の分子構造の推定を行った。

Pyrex ガラス製容器に CO, CH₄, NH₃, H₂O などの混合ガスを封入し、これらに東京工業大学のタンデム加速器を用いて 2.5 MeV の陽子線 2 mC を照射した。また、CH₃OH, NH₃, H₂O 混合物(室温および 77 K)に HIMAC(放医研)からの 290 MeV/u 炭素線を照射した。照射後、各生成物は超純水で回収し、酸加水分解前後のサンプルについて IE-HPLC を用いてアミノ酸分析、FTIR を用いて分子構造の分析を行った。なお、CO, NH₃, H₂O への照射生成物を CAW と呼び、CO, CH₄, NH₃, H₂O への照射生成物を CMAW、CH₃OH, NH₃, H₂O (10:1:37) への照射生成物を MeAW と呼ぶ。

アミノ酸分析では加水分解前の各生成物から検出できたアミノ酸はごくわずかであったが、加水分解後には種々のアミノ酸が検出された。CMAW からは CAW よりも多種類の、炭素数の多いアミノ酸が生成したことが確認できた。また、FTIR 分析の結果、CAW, CMAW ともアミド結合を持つこと、CMAW のみ 1750 cm⁻¹ 付近にカルボン酸やエステルの C=O に由来するピーク、2975、2940、2880 cm⁻¹ にメチル基およびメチレン基の C-H に由来するピークを持つことが確認できた。これらのことから陽子線照射において CO、NH3 がアミノ酸骨格を形成するのに重要であること、メタンを含む場合、脂肪族炭化水素鎖が形成されやすいことが示唆された。また、アミノ酸前駆体としてアミド結合を持つような物質が多いことが示唆された。

星間塵アイスマントルは水を多く含む極低温の凍結混合物である。現在、その模擬として作成した MeAW (77 K)の解析を進めている。また、生成物の安定性の確認のため、重粒子線やガンマ線の照射実験も進めている。

Structural analysis of organic compounds obtained by particles irradiation of simulated interstellar media

*S. Enomoto¹, T. Matsuda¹, H. Fukuda², K. Kondo², Y. Oguri², S. Yoshida³, K. Kobayashi¹, Y. Kebukawa¹ (¹ Yokohama Natl Univ., ² Tokyo Inst. Tech., ³ Natl Inst. Radiol. Sci.)

1P29 循環型ガスフローラインを用いた 隕石衝突蒸気雲内の固相-気相熱反応の模擬実験

○小林諒平¹、古川善博¹、掛川武¹ (¹東北大学大学院理学研究科地学専攻)

生体を構成する有機分子がどのようにして地球上にもたらされたのかということは、 生命の起源にアプローチするための最初の重要な疑問である。この問題に対して先行研究では、隕石が初期地球の海洋に衝突する現象を想定した小規模な再現実験を行いアミノ酸などの有機分子の生成を示唆している。本研究では、隕石の衝突後に発生すると考えられる衝突蒸気雲内の環境に着目し、これを模擬した循環型のガスフローラインを製作した。このガスフローラインを用いて隕石模擬物質組成、海洋模擬溶液組成、大気組成などの出発試料の組成変化が生成するアミノ酸およびアミンの種類や量にどのような変化与えるのかを明らかにすることを目的とした。

出発試料は全て無機物で構成される。ガラス製の循環型ガスフローライン内に設置したアモルファス炭素(13 C)、鉄、ニッケルの混合粉末を、電気炉を用いて 1000 $^{\circ}$ で 1-3 時間加熱し、 N_2 、 H_2 O、 NH_3 の混合気体をポンプによりライン内を循環させ、固相-気相熱反応を行った。電気炉通過後の気体の一部は冷却器により凝縮し、残りは再び電気炉へと送り込んだ。炭素源として用いたアモルファス炭素は実験による生成物をコンタミネーションと明確に区別するために 13 C を用いた。

反応終了後、冷却器内に生じた凝縮成分中の 13 C アミノ酸と 13 C アミンを超高速液体クロマトグラフ・タンデム質量分析計(UHPLC/MSMS)により分析した結果、アンモニアを含まない実験でメチルアミン、エチルアミンの生成が確認された。アンモニアを含む場合はそれらに加えてグリシンの生成も確認された。出発試料のうち固相中の金属鉄は一部がウスタイトに酸化していたが、反応後も残存していた。これらのことは閉鎖系での 1000 $^{\circ}$ Cにおける固相-気相熱反応では、固相・気相共に還元的な環境が持続することを示しており、継続的にアミノ酸などの有機分子が生成されることを示唆している。

Experimental investigation on solid-gas reactions in post-impact plume of meteorites with a gas circulator

*R. Kobayashi¹, Y. Furukawa¹, T. Kakegawa¹ (¹Department of Earth Science, Graduate School of Science, Tohoku University)

アルカリ熱水噴気孔条件における 硫化鉄鉱物への有機酸の吸着

○西井明梨¹、北台紀夫²、時盛ひとみ²、黒川顕² (¹東工大 生命理工学部、²東工大 地球生命研究所)

アルカリ熱水噴気孔環境は地球上の生命が誕生した場として注目されている (Russell, 2010). この環境では熱水中に含まれる硫黄(HST)と海洋中に溶存する鉄イオン (Fe $^{2+}$)が反応し、様々な硫化鉄鉱物が形成する. その中でも Mackinawite (FeS)は最も初期に沈殿する低結晶性鉱物であり、表面積が大きく反応性に富む(Wolthers et al., 2005). このため、Mackinawite は生体分子の生成や濃集に重要な役割を果たした可能性が考えられる.

本研究では Mackinawite への有機酸(特にリンゴ酸)の吸着挙動に注目し、実験を行っている. リンゴ酸は還元型クエン酸回路(rTCA 回路)を構成する代謝中間体の一つである. rTCA 回路は生命発生以前から存在する原始的代謝ネットワークであった可能性が指摘されていることから(Wachtershauser, 1992)、リンゴ酸の Mackinawite への濃集は、アルカリ熱水噴気孔での生命発生を実現する上で不可欠な過程と言える. 先行研究から、Mackinawite は水溶液の水質(pH、イオン強度など)や生成後の時間経過により、その結晶構造を大きく変化させることが知られている(Bourdoiseau et al., 2008). この構造変化は吸着特性にどのように影響するのか?現在我々は可能性のある影響を一つずつひも解き、再現性のある吸着データの獲得を目指しているところである. 本発表ではこれまでに得られた成果と、その生命起源への意義について議論を行う予定である.

References

Bourdoiseau, J.A., Jeannin, M., Sabot, R., Remazeilles, C., Refait, P. (2008) Corrosion Sci. 50, 3247–3255.

Russell, M.J., Hall, A.J., Marin, W. (2010) Serpentinization as a source of energy at the origin of life. Geobiology 8, 355–371.

Wachtershauser, G. (1992) Evolution of the first metabolic cycles. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 87, 200–204.

Wolthers, M., Charlet, L., van der Linde, P.R., Rickard, D., van der Weiden, C.H. (2005) Surface chemistry of disordered mackinawite (FeS). Geochim. Cosmochim. Acta 69, 3469–3481.

Malate adsorption on iron sulfide in alkaline hydrothermal environments

*A. Nishii¹, N. Kitadai², H. Tokimori², and K. Kurokawa² (¹School of Bioscience and Biotechnology, Tokyo Tech., ²Earth and Life Science Institute, Tokyo Tech.)

1P31 冥王代海洋地殻組成の推定とその含水融解実験: 冥王代海洋・大陸地殻組成の解明に向けて

○近藤望¹、芳野極²、小木曽哲¹ (¹京都大学人間・環境学研究科、²岡山大学地球物質科学研究所)

冥王代の地殻は、その生成が当時のケイ酸塩分化を反映するだけでなく、そのリサイクルがマントル不均質性の起源となった可能性が高い。そのため、冥王代地殻の化学組成は、マントルの化学進化を理解する鍵となりうる。さらに、冥王代大陸地殻の存在や化学組成は、冥王代の大気・海洋組成に影響し、生命の誕生・進化にも関わる重要な問題である。これまで、岩石記録のない冥王代の固体地球の様子を推定する手法としては、ジルコンやジルコン中に包有された鉱物の分析、マントル対流計算によるモデリングなどが行われてきた。42-44 億年前の形成年代を持つジルコンの酸素同位体比や微量元素比、さらにジルコン内包有鉱物の種類・組成は、この冥王代ジルコンが含水かつ低温で比較的 SiO2 の多いメルトから晶出したことを示唆する [1,2]。一方、マントル対流計算においては、初期地球におけるプレートテクトニクス稼働の可能性が検証されてきており、冥王代にプレートの沈み込みが始まった可能性が示唆されている[3,4]。以上の先行研究から、冥王代に海洋があり、プレートの沈み込み開始によって大陸地殻が形成されていた可能性が高い。しかし、これまでの手法では、冥王代地殻の化学組成はほとんど明らかにされてこなかった。

本研究では、高温高圧融解実験を用いて冥王代地殻の化学組成を解明することを試みる。まず、我々は先行研究のマントル対流モデルに基づき、カンラン岩の高温高圧融解実験データから冥王代海洋地殻組成を推定した。その結果、マントルポテンシャル温度の高い冥王代においては、海洋地殻はコマチアイト質組成であった可能性が高いことが明らかとなった。プレートの一部としてこのコマチアイト質地殻が沈み込むと、その大きな温度勾配によって地殻が含水融解し、そこで生成されたメルトによって大陸地殻が形成された可能性がある。よって本研究は、コマチアイトの含水融解実験を様々な温度一圧力一含水率の条件で行い、生成するメルトの主成分元素組成と、融けのこり鉱物の相比・主成分元素組成を決定する。本発表では、冥王代海洋地殻の組成と、このコマチアイト含水融解実験の経過について報告する。

[1] Trail et al. (2007) Geochem. Geophys. Geosys. [2] Hopkins et al. (2008) Nature [3] Korenaga (2011) J. Geophys. Res. [4] Foley et al. (2014) J. Geophys. Res.

Composition of the Hadean oceanic crust and its hydrous melting experiment: For the investigation of the Hadean oceanic and continental crust composition

*N. Kondo¹, T. Yoshino², T. Kogiso¹(¹Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University, ²Institute For Study of the Earth's Interior)

1P32 西オーストラリア、ノースポール地域の約 35 億年前炭 質物の顕微赤外分光分析

○伊規須素子¹、上野雄一郎²、高井研¹ (¹海洋研究開発機構、²東京工業大学)

西オーストラリア、ピルバラ地塊、ノースポール地域のドレッサー累層(約 35 億年前)には最古の海底熱水活動が記録されると考えられる。この地域における当時の生命活動は、原核生物様化石や、堆積有機物や硫化物、流体包有物中のメタンの安定炭素同位体組成等から推測されてきた(例えば Awramik et al., 1983; Ueno et al., 2001, 2004, 2006, 2008; Shen et al., 2009)。原核生物化石は太古代の生命記録として、もっとも直接的な情報を与える。しかし、サイズが小さく、構造が単純な化石を正確に分類することは一般に困難である。堆積有機物の化学分析は起源となる生物の推定に有益な情報を与えるが、抽出した有機物には後の時代のコンタミネーションの問題がある(例えば Brocks et al., 1999; Rasmussen et al., 2008)。これらの問題に対して、岩石薄片の局所分析が行われ、微小領域での元素組成、同位体組成、官能基組成を知ることが可能になった。顕微赤外分光法は 20μm 程度の空間分解能で官能基組成を明らかにすることが可能で、原生代有機質微化石のキャラクタリゼーションに用いられてきた(例えば Arouri et al., 1999, 2000; Marshall et al., 2005; Igisu et al., 2006, 2009)。しかし、太古代試料に適用した報告例はない。本研究では、ドレッサー累層から産出した熱水性石英岩脈中の炭質物の顕微赤外分光分析を行った結果を報告する。

両面研磨薄片 2 試料中の炭質物(約 3500 点)を測定した結果、13 点から脂肪族炭化水素由来の 2925cm⁻¹ (CH_2) と 2960cm⁻¹ (CH_3) のシグナルを得た。分析した炭質物のほとんどは基質の石英と酷似したスペクトルを示したことから、本地域の炭質物は主にグラファイト様構造から成り、ごく少量の脂肪族炭化水素鎖を含むと考えられる。得られた脂肪族炭化水素の 2925cm⁻¹ と 2960cm⁻¹ のピーク高さ比 (CH_3/CH_2) は 0.22 から 0.79 の値をとった。これらの値の殆どは現生バクテリア脂質とアーキア脂質のそれの間に分布し、バクテリア脂質に類似するものが多い。石炭やケロジェンの赤外分光分析や加熱実験では、熱変質によってメチル基 (CH_3) に対してメチレン基 (CH_2) が相対的に減少することが示されてきた(例えば Huang and Otten, 1998)。したがって、堆積後の熱変質を考慮すると、本地域の炭質物は主にバクテリア由来の脂肪族炭化水素鎖を保存するが、アーキア由来の脂肪族炭化水素鎖も含むと考えられる。このことは、当時の海底熱水系においてバクテリアとアーキアの両者とも存在したことを示唆する。

FTIR microspectroscopy of carbonaceous matter in ~3.5 Ga silica veins from Dresser Formation, North Pole area, Western Australia

*M. Igisu¹, Y. Ueno², K. Takai¹ (¹JAMSTEC, ²Tokyo Tech.)

1P33 北太平洋亜寒帯域における亜硝酸塩同位体比を用いた N₂0 生成過程の解析

〇松嶋修一郎 ¹、豊田栄 ¹、布浦拓郎 ²、眞壁明子 ²、吉田尚弘 ^{1,3} (¹東工大院総理工, ²海洋研究開発機構, ³東工大地球生命研)

一酸化二窒素 (N_2O) は温室効果ガスの 1 種であり、また 21 世紀におけるオゾン層破壊に最も寄与する物質とも考えられている (Ravishankara et al., 2009)。 そのため N_2O の発生抑制や環境修復などを考える際には、自然起源の N_2O 生成メカニズムの理解は必要不可欠である。 N_2O の海洋から大気への流量の見積もり幅は未だ大きい (IPCC2013)。 その理由として、観測例が限られていること、 N_2O の生成過程が非常に複雑であり海洋モデルでは酸素濃度などから間接的に N_2O 濃度が推定されていることが挙げられる。

 N_2O の生成過程の一つに亜硝酸塩 (NO_2^-) の還元がある。 NO_2^- は窒素循環において硝化や脱窒,異化的硝酸還元などの中間生成物であり,多くの無機態窒素の変換反応に関わりを持つ。しかし,自然環境中における NO_2^- 濃度は<1nmol/L と非常に低い。 NO_2 の地窒素・酸素同位体比を用いた海洋窒素循環に関する研究は主にアラビア海や東部熱帯南北太平洋 (ETNP,ETSP) で行われてきた $(Gaye\ et\ al.,\ 2013;\ Casciotti\ and\ McIlvin,\ 2007;\ Santoro\ et\ al.,\ 2013\)$ 。 それにより NO_2^- の再酸化による硝酸同位体比の変化や硝化と脱窒の反応割合を考察することが可能となった。しかし NO_2^- 同位体比を用いた研究には観測例が限られており,より多くの観測,解析が求められる。そこで本研究では N_2O と NO_2^- の同位体比を組み合わせて北太平洋亜寒帯域における N_2O 生成過程を明らかにすることを目的とした。

北太平洋亜寒帯域は南極海,東部太平洋赤道域と並び主要な高栄養塩低クロロフィル (HNLC) 海域であり,植物プランクトンが少ない一方比較的高濃度の硝酸塩が存在するため、 NO_2 と N_2O 生成の関連性を比較的検出・解析しやすいと考えられる。海洋地球研究船「みらい」による 2014 年 7 月 17 日-8 月 29 日の MR14-04 航海において、北緯 47 度線上の比較的クロロフィル濃度が高い 7 測点で水深 500m までの 16 深度で採水を行った。サンプルは水銀添加または濾過後に冷蔵・冷凍保存し持ち帰り、 N_2O と NO_2 で濃度および同位体比 ($\delta^{15}N$, $\delta^{18}O$, SP) を測定した。

東経 147~160 度において N_2O の濃度と $\delta^{18}O$, SP の値は表層で変動がみられたが深度 と共に増加し, $\delta^{15}N$ は深度に依存せずほぼ一定で, 既存の研究と類似した鉛直分布を示した。これらの結果と NO_2 -の濃度と同位体比の結果から, 海洋表層における硝化・硝化脱窒, 脱窒, 化学的脱窒などの N_2O 生成への関わりについて議論する。

Analysis of N₂O production processes in the subarctic North Pacific Ocean using isotope ratio of N₂O and NO₂⁻

*S. Matsushima¹, S. Toyoda¹, T. Nunoura², A. Makabe², N. Yoshida^{1, 3}, (¹Interdisciplinary Grad. Sch. of Sci. & Eng., Tokyo Tech., ²JAMSTEC, ³Earth-Life Sci. Inst., Tokyo Tech.)

1P34 海洋観測プラットフォームへの化学センサの適用

○下島 公紀

(九州大学 I²CNER)

近年では、機動性の良い小型の無索無人海中ロボット(AUV)や海洋グライダーなど、自律型の海洋観測プラットフォームの発展はめざましく、外洋域を含めた海洋への広範囲・長期間の展開が進められている。また、海洋の現場において、試薬等を必要とせず、目的の成分を直接計測できる化学センサは、時間的・空間的に連続したデータの取得に最適なツールであり、化学センサは電子回路基板や電極部の小型化が比較的容易であるため、小型 AUV や海洋グライダーなど、ペイロードの小さい海洋観測プラットフォームへの搭載が可能である。

発表者はこれまでに、海洋中のpH、pCO2、ORPを高精度に現場計測するための現場型センサを開発し、深海を含む種々の海域において現場計測を行ってきた。現在では、電子回路基板の小型化、マルチチャンネル化、シリアル/アナログ出力化によって各種海洋観測プラットフォームへの接続を可能にし、種々の海洋観測への展開を行っている。新規開発の小型電子回路基板は、シリアル接続(RS232C、RS485、RS422)とアナログ接続(1-5V)を、接続する海洋観測プラットフォームによって使い分けている。RS232C接続ポートは元々メインサブ基板に組み込まれており、それ以外の接続は同サイズの専用接続サブ基板を用いる。RS232C接続は大型ROV・大型AUV・海洋グライダー、RS485接続は小型ROV、RS422接続は長距離RS422ケーブル、アナログ接続はCTD-RMSでそれぞれ使用している。また、小型AUVには、スタンドアローンで搭載している。海洋観測プラットフォームがケーブルで接続されているROV、CTD-RMS、RS422では、船上(あるいは陸上)においてリアルタイムのモニタリングが可能である。

これまでの観測や探査では、種々のセンサを別々に運用していたため、センサの設定やデータ管理が繁雑であった。このため、市販センサや開発センサなどの種々のセンサを接続して一括制御でき、多成分同時計測が可能な小型のマルチセンサ統合型制御システムを開発している。このシステムでは、先に開発した pH/pCO₂/ORP センサ電子回路基板に接続できる、シリアル入力用とアナログ入力用の2種類の同形状・同接続方式のサブ基板を新たに開発した。これらのサブ基板は、それぞれの市販センサに適合した電圧供給と計測データ取り込み機能にあわせて設定し、順次メイン基板に接続してメイン基板で全ての接続されたセンサを制御する。これまでに統合したセンサは pH、pCO₂、ORP、深度、塩分、水温、溶存酸素(DO)(以上はシリアル入力)、濁度、蛍光性有機物(以上はアナログ入力)の9種類である。最終的には、このシステムのプラットフォーム搭載や長期観測への適用を進めている。

なお、本研究は文部科学省・海洋資源利用促進技術開発プログラム「海洋鉱物資源広域探査システム開発」のうち、「熱水鉱床の化学計測システムの実用化」によって実施された。

Integration of in-situ chemical sensors and ocean observation platforms *K. Shitashima (I²CNER, Kyushu University)

1P35 熱水の希ガス測定のための試み: 2011 年上山温泉水と上山標準ガスとの比較

○佐藤佳子 ^{1,3}、熊谷英憲 ¹、岩田尚能 ²、鈴木勝彦 ¹ (¹海洋研究開発機構・資源 C、 ²山形大・理・地球環境、 ³岡山 理大・自然研)

今回 JAMSTEC 海底資源研究開発センターでは、現代的成因論に基づく海底熱水鉱床の効率的な調査法構築に向け、海底熱水に含まれる溶存希ガスの測定が出来る前処理装置の製作を試みた。これは、海水中を移流拡散していく熱水プルームの追跡に、溶存した希ガスを用いるというアイディアに基づく(既往研究では、例えば、Baker et al., 1995)。この前処理装置には、少なくとも平衡蒸気圧程度の気体が導入されることから、固体試料を扱う場合に比べて遙かに高い圧力下での活性ガス除去能力が必要である。また、海底熱水は温泉水と海水双方の要素を併せ持つような性質と予想されるため、岩石中には比較的乏しいハロゲンや多様な硫黄化合物の除去能力が極高真空の実現とともに求められる。このため、通常の Ti-Zr ゲッター・SORB-AC ポンプに加えて、ハロゲンゲッター・硫黄化合物ゲッターを追加し、これらにより活性ガスを取り除いている。また、熱水プルームの追跡には多点分析が必要になることから、可能な限りコンパクトなライン構成とし、2-5cc 程度の試料量での測定を可能としている。また、オールメタルフランジを用いた前処理装置として作成し、岩石中の希ガスと同程度の精度で同位体比測定し、最終的には全希ガス同位体測定を可能とするため、クライオジェニックポンプやチャコールトラップを備えている。

今回パイロットデータとして、2011 年 11 月に採取した上山温泉(山形県上山市)の源泉から採取した、硫黄を多く含む温泉水と塩素を含む水道水などを、1984 年に上山温泉源泉から採取され山形大学で作成された上山ガスのスタンダード(KS \cong 5.7Ra, Tamura et al., 2005、岡山理大保管)および、大阪大学で作成されたヘリウムスタンダード HESJ (HJ \cong 20.6Ra, Tamura et al., 2005)と共に測定し、そのヘリウム同位体を決定した。

ここで得られた 2011 年 11 月に採取された上山温泉の温泉水は約 7Ra となり、Horiguchi et al., (2010)の報告による2006年に採取した蔵王周辺の遠刈田のヘリウム同位体比(Togatta≅6.1Ra)より高い値を示し、1984年に得られた上山ガスのスタンダードよりも有意に高い値を示しており、年代順に同位体比が高くなっていることがわかった。蔵王火山の活動が、東北地方太平洋沖地震以降活発化していることと関連がある事が窺われる。

Trial data of noble gas analysis using new preparation system to measure submarine hydrothermal fluids: comparison for Kaminoyama STD gas and Kaminoyama hot spring water *K. Sato^{1;3}, H. Kumagai¹, N. Iwata², K. Suzuki¹, (¹ R&D CSR, JAMSTEC, ² Dept. Earth & Environ. Sci., Yamagata Univ. ³ OUS, RINS)

1P36 ケイ酸塩の酸素同位体比定量法: Microfluorination technique の再現

○大久保 智1

(¹ジャスコインタナショナル(株))

ケイ酸塩(石英、生物源オパール)の酸素同位体比の分析法は様々あるが、五フッ化臭素 (BrF_5) などの含フッ素ガスとの化学反応により生成される O_2 をデュアルインレット型質量分析計にて分析する方法が一般的である。この分析法で用いられる五フッ化臭素は、水蒸気と激しく反応して爆発しうる非常に危険なガスであることから前処理時には細心の注意が必要とされ、熟練の知識と経験を有する研究室でしか運用することができないという現状がある。

ところが近年、五フッ化臭素を用いずに分析を行うことができる連続フロー型質量分析計を用いた分析法がいくつか報告されており、その中にMicrofluorination Techniqueがある(Menicucci et al., 2013)。この分析法は従来法と同様、フッ素を利用した分析法であるが、フッ素源としてポリテトラフルオロエチレン樹脂(PTFE: C_2F_4)が使用され、これを試料に添加し、高温環境で生成されるCOガスを分析することでその酸素同位体比を定量するという仕組みである。このため、従来法と比較してより安全、容易な分析を行うことが可能となる。

$$C_2F_4 + SiO_2 + C_{excess} \rightarrow 2CO + SiF_4 + C_{excess}$$

試料の前処理として、真空加熱により脱水処理を施したケイ酸塩試料(SiO_2)に、ポリテトラフルオロエチレン樹脂(C_2F_4)、炭素粉末(C_{excess})を混合させたものを銀ボートで包む作業があり、この前処理を施した試料をHTEA – IRMSを用いて分析する。

本発表では、varioPYROcube – IsoPrime100システムを用いてこの分析法を再現した結果について報告する予定である。

Evaluation of microfluorination technique to quantify $\delta^{18}O_{SiO2}$ *S. B. Ohkubo¹(¹Jasco International Co., Ltd.)

Interferences of Ba induced molecular ions in solution ICP-MS and their correction for direct determination of REEs in geothermal waters

O. Chang ¹, H. Nakamura^{1, 2} and H. Iwamori^{1, 2} (¹JAMSTEC, ²TITech)

Recent studies based on REE and isotopic data of spring waters including Arima-type brine collected from non-volcanic area argued for slab-fluid upwelling (e.g., Nakamura et al., 2014; Kusuda et al., 2014). However REE analysis of the geothermal waters by ICP-MS is not free from challenging because of puzzling spectral interference, high contrast of major solute elements and ultra-low REE content in the samples. The abundance of Ba is commonly high in geothermal waters, and Ba/REE ratios are generally 1-2 orders higher than those of volcanic rock samples. Therefore, the main interferences on REE signals were induced from Ba molecular ions.

A new attempt has been made to monitor and correct interference of Ba molecular ions for direct determination of REEs in geothermal waters by ICP-MS. Ba has seven isotopes from ¹³⁰Ba to ¹³⁸Ba; each of them will produce molecular ions as oxide(-O), hydroxide(-OH), hydride(-H), argide(-Ar) in argon plasma. These molecular ions cover a mass range from 139 (138BaH) to 178 (138BaAr), theoretically overlapping with most of the REE isotopes in complicated combination of them. For example, ¹³⁵Ba¹⁶O, ¹³⁴Ba¹⁶OH and ¹³²Ba¹⁸OH overlap with the mass of ¹⁵¹Eu. Fortunately, single species occurs at several mass positions, i.e., masses 146, 147 and 157 at which only ¹³⁰Ba¹⁶O, ¹³⁰Ba¹⁶OH and ¹³⁸Ba¹⁸OH appears, respectively. This gives us the opportunity to estimate the relative formation for BaO+, BaOH+ generated by other isotopes of Ba, providing that yield of BaO+ and BaOH+ for each Ba isotope follows its natural abundance. Consequently, REE peaks can be corrected separately for interferences of Ba oxide and hydroxide molecular ions. Our data show that main interferences on REE isotopes are from BaO and BaOH, and the latter exhibits the highest in its formation rate. BaH and ¹³⁸Ba peak tailing heavily overlap on La and Ce signals. Argides are not observed. Ba induced interferences exist farthest to Gd; Pr and heavy REEs are free from overlapping with any of the Ba interferences.

We have demonstrated this correction strategy by analysis of reference riverine water (SLRS-4) doped with Ba to Ba/Eu=125,000. Determined REE data from the Ba-doped SLRS-4 are consistent to those from non-doped sample (Ba/Eu=1,525), and agree very well with certified values. We have also applied the method to determine REE compositions of various spring waters including Arima-type brine of the Arima area in southwest Japan (Nakamura et al, submitted). In this case, the intra REE interferences, e.g., PrO, NdO and SmO overlapping over middle and heavy REE signals, were less than 2.7% (mostly <1%), thus ignorable for discussion. Ba induced interferences had contributed to La, Ce, Nd, Sm, Eu and Gd raw signals for 92%, 24%, 48%, 78%, 96% and 75%, respectively.

1P38 阿蘇火山火砕流堆積物中のアパタイトの揮発性成分組成

○道久真理絵 1 、佐野有司 2 、高畑直人 2 、石田章純 2 、小池みずほ 2 、吉田健太 3,4 、東野文子 4 、小木曽哲 1

(1京大人環、2東大大気海洋研、3大阪市大理、4京大理)

地球の水は、表層や内部において生命活動やマントルダイナミクスなどに大きな影響を及ぼしている。そのような水の起源の解明のためには、初期地球内部の水の量を明らかにすることが重要である。この手がかりとして、地球最古のジルコンが包有する初生的なアパタイトがある(山本 他, 2013)。アパタイトはその結晶中に揮発性成分(F, Cl, OH)を持つため、このアパタイト包有物から初期地球内部の水についての情報が得られることが期待される。しかし、アパタイト-メルト間の揮発性成分量の分配関係についての知識は不十分である。よって本研究では、阿蘇火山火砕流堆積物中のアパタイトと、斜長石・輝石中のメルト包有物の化学組成を分析し、アパタイト-メルト間の揮発性成分量の分配関係ついて検討した。

本研究では、Aso-3 と Aso-4 それぞれの安山岩質軽石と流紋岩質軽石の計 4 試料を用いた。岩石試料からアパタイトを分離し、波長分散型 EPMA (京大理)で F, CI を含む主成分元素組成を、nano-SIMS (東大大気海洋研)で H 濃度を分析し、OH 濃度に変換した。メルト包有物の組成は F, CI を含む主成分元素は EPMA で定量分析し、 H_2O 濃度は Kaneko et al. (2007, 2011)の推定値を参考として用いた。アパタイト中の揮発性成分組成について、単一試料中のアパタイトの CI 濃度はほぼ一定である一方,F 濃度に幅があった。これは分析誤差の可能性もあるが、アパタイト中で F と OH が交換関係にあることを示唆する。アパタイト中の F, CI 濃度とメルト中の F, CI 濃度には明瞭な相関は見られなかったが、アパタイト中の OH 濃度とメルト中の H_2O 濃度については負の相関がみられた。一方、メルト包有物の H_2O 以外の主成分元素には、アパタイト中の揮発性成分との他の元素との間に明瞭な相関は見られなかったが、Ca が入る M サイト成分と P が入る Ca サイト成分と Ca 間には負の相関が見られた。以上より、アパタイト中の揮発性成分量はメルト中の Ca 濃度に影響されていると考えられる。

Volatile components of apatite grains from pyroclastic flow deposits of Aso volcano.

*M. Dokyu¹, Y. Sano², N. Takahata², A. Ishida², M. Koike², K. Yoshida^{3, 4}, F. Higashino⁴ and T. Kogiso¹ (¹HES, Kyoto Univ., ²AORI, Univ. Tokyo, ³Grad.School of Sci., Osaka City Univ., ⁴Grad.School of Sci., Kyoto Univ.)

ジルコンの Ce 異常とマグマの酸化還元状態の進化:石 鎚コールドロンに産する火成岩類を例に

〇竹原真美 1 、堀江憲路 1,2,3 、谷健一郎 4 、吉田武義 5 、外田智千 1,2 、清川昌一 6

(¹国立極地研究所、²総合研究大学院大学、³海洋研究開発機構、 ⁴国立科学博物館、⁵東北大学、⁶九州大学)

マグマの酸化還元状態は、火山噴火がおよぼす大気への影響を考える上で重要な情報であり、火山噴火による脱ガスがもたらすマグマ溜り内部におけるメルトの酸化還元状態の変化について研究が行われている(Burgisser and Scaillet, 2007)。メルトの化学組成の変化と酸化還元状態を関連付ける上で、高い時間分解能でメルト進化のステージを区分するとともに、各ステージにおける酸化還元状態を推定する必要がある。ジルコンは高精度な年代が得られる鉱物であり、かつ Ce⁴⁺と Zr⁴⁺のイオン半径の近似性から、Ce存在度を用いてジルコンを形成したメルトの酸化還元状態を推定することが可能である。本研究では西南日本外帯の石鎚コールドロンに産する火成岩類に着目し、単一のジルコン粒子から U-Pb 年代および微量元素組成を測定することで、メルトの進化と酸化還元状態の変化のトレースを試みた。高感度・高分解能イオンマイクロプローブ(SHRIMP-IIe、国立極地研究所設置)を用い、ジルコンの希土類元素濃度分析および U-Pb 年代と Hf 濃度同時測定(Horie et al., 2013)を行った。

石鎚コールドロンは二重の環状断層に沿って分布する複合環状岩脈群を有し、40km³以上の規模をもつ珪長質安山岩マグマの火砕流堆積物(天狗岳溶結凝灰岩)とそれを切る珪長質貫入岩類から構成され、全岩主要元素組成から火成岩類は同一のマグマに由来すると考えられる(吉田ほか、1993). ジルコンの U-Pb 年代測定および微量元素分析に基づき、石鎚コールドロン形成史を約30万年間隔の3ステージに区分した. 第1ステージのジルコンではCe 異常が弱い傾向がみられ(Ce/Ce*:1.3-2.0)、第2ステージでは明瞭なCe の正異常を示す(Ce/Ce*:5.5-19.2). これは第1および第2ステージの間で酸化還元環境が変化したことを示唆する. 第3ステージの試料中には、第1ステージと同時期に形成した早期晶出ジルコン(antecryst zircon)が含まれ、それらは全てCe 異常を示さなかった(Ce/Ce*:1.0-1.2). これらの結果からマグマの酸化還元状態の変化について考察する.

引用文献: Burgisser and Scaillet (2007) Nature 445, 194-197. Horie et al. (2013) Island Arc 22, 292-305. 吉田ほか (1993) 地質学論集 42,297-349

Ce anomaly of zircon and evolution of redox state of magma: example for the igneous rocks of the Ishizuchi Cauldron, SW Japan

*M. Takehara¹, K. Horie^{1,2,3}, K. Tani⁴, T. Yoshida⁵, T. Hokada^{1,2}, and S. Kiyokawa⁶ (¹NIPR, ²SOUKENDAI, ³JAMSTEC, ⁴NMNS, ⁵Tohoku Univ., ⁶Kyushu Univ.)

二次イオン質量分析計におけるジルコンの Pb/U 比補正 法の再検証

○堀江憲路 1,2,3、竹原真美 1

(1国立極地研究所、2総合研究大学院大学、3海洋研究開発機構)

ジルコンの U-Pb 年代測定は、幅広い年代に対して高精度・高確度な年代が得られるこ とから地質年代学の分野で幅広く利用されている. 近年の二次イオン質量分析計(SIMS) やレーザーアブレーション装置を設置した誘導結合プラズマイオン源質量分析装置 (LA-ICP-MS)の技術的進歩は、数 μ m~数 10 μ m の微小領域においても高精度な U-Pb ジル コン年代を得ることを可能にした. SIMS を用いた U-Pb ジルコン年代測定においては,分 析によって得られる Pb/U イオン比 (Pb^+/U^+) から元素比 (Pb/U) を算出する必要がある. ジ ルコンからスパッターされる Uと Pbのイオン化効率は大きく異なり、均質かつ既知の ²⁰⁶Pb/²³⁸U 比をもつジルコンを標準試料としてイオン化効率の差異を補正することにより, Pb^+/U^+ 比から Pb/U 比を算出する. しかしながら、均質な $^{206}Pb/^{238}U$ 比をもつジルコンの分 析においても、分析スポット間や分析セッション間において Pb⁺/U⁺比が誤差以上の幅を 持つことが知られており、標準試料の分析を通じて適切な Pb⁺/U⁺比の補正を行う必要が ある. したがって、U-Pb ジルコン年代の高精度・高確度化を図る上で、より均質で多様 な年代の標準試料を準備することと、より正確な Pb⁺/U⁺比を得ることが重要となる. 前 者については近年多数の報告がなされている. 本研究では, 国立極地研究所設置の高感 度高分解能イオンマイクロプローブ(SHRIMP II)を用いて、多様な年代をもつ標準試料に ついて Pb⁺/U⁺比の算出法を検証した.

TEMORA2 ジルコン (416.8 Ma) を用いて Pb⁺, U⁺, U0⁺, U0₂⁺の相関関係を検証した. SHRIMP を用いた U-Pb ジルコン年代分析においては Pb⁺/U⁺と U0⁺/U⁺の相関を用いて未知試料の Pb⁺/U⁺比を算出するが、本研究では Pb⁺/U0⁺と U0₂⁺/U0⁺の相関を用いることにより Pb⁺/U⁺比 の精度が改善する傾向がみられた. これはジルコンから生成される Pb⁺のエネルギー分布が、U⁺よりも U0⁺や U0₂⁺に近いことに起因すると考えられる. また、TEMORA2 ジルコンを標準試料として、Pb⁺/U0⁺と U0₂⁺/U0⁺の相関を用いて複数の標準試料 (FC1:1099 Ma、OT4:191.1 Ma、OG1:3465.4 Ma、Mud Tank:732 Ma)の分析を行った結果を議論する.

Review of calibration method of zircon Pb/U ratio obtained by SIMS *K. Horie^{1,2,3}, M. Takehara¹ (¹NIPR, ²SOUKENDAI, ³JAMSTEC)

インド東ガーツ帯西部境界領域グラニュライトの年代 学:ジルコンの U-Pb SHRIMP 年代とモナザイトの CHIME 年代によるアプローチ

○チャタジー・アミタバ¹、日高 洋¹、ダス・カウシク¹、ボス・サンカー²

(1広島大学院理、2プレジデンシー大学地質学科)

Detailed geochronological and petrographic studies were carried out in and around Bhawanipatna and Deobhog (Odhisa, India), which are located at the western boundary of the Eastern Ghats Granulite Belt (EGB) adjacent to Bastar Craton. It was believed that up to ~500 Ma EGB was contiguous with the East Antarctica. This study is not only important in terms of establishing geological evolution of this particular area but also significant for better understanding of the Precambrian transcontinental correlation with Proto-India.

Initial sampling from this area includes rocks like charnockite, khondalite, mafic granulite and leptynite (orthogneiss). The zircon grains separated from these rocks were analysed by SHRIMP-IIe (for zircon U-Pb dating) and EPMA (for monazite CHIME dating) exhibiting ages from ~500 Ma to ~2500 Ma. This preliminary wide range of age data tentatively correlated with: the age of protolith recorded from leptynite is 2434 ± 22 Ma, ages of protolith recorded from mafic granulite are 2489 ± 10 Ma, 2634 ± 38 Ma, 2787 ± 11 Ma and 2915 ± 4 Ma, age of granulite metamorphism recorded from mafic granulite and leptynite is 949 ± 9 Ma (Domain 2 of EGB also experienced granulite facies metamorphism during this time), age of charnockite formation is 943 ± 11 Ma all by SHRIMP-IIe, and the final thermal event recorded from khondalite and leptynite is 514 ± 3 Ma by EPMA-CHIME dating of monazites. Minor peaks at ~775 Ma and at ~1500 Ma are also recorded from charnockite and khondalite by SHRIMP-IIe and EPMA dating methods.

Since the geochronological data from the western boundary of EGB are very limited except for the multispectral ages of the alkali plutons and ~500 Ma as the age of final thermal event, the measured age data are new findings and can shed light to the geological evolution of this area.

Geochronology (zircon U-Pb SHRIMP-IIe and monazite CHIME-EPMA) of western boundary of Eastern Ghats Granulite Belt, India

*A. Chatterjee¹, H. Hidaka¹, K. Das¹ and S. Bose ² (¹Hiroshima University, ²Presidency University)

1P42 中国東北部鞍山地域における東山片麻岩の産状とジルコン U-Pb 年代測定

〇上原啓幹¹、山本伸次¹、李毅兵²、金巍³、昆慶明⁴、小宮剛¹ (¹東京大学、²中国地質科学院地質研究所、³吉林大学、⁴産業技 術総合研究所)

北中国地塊には 38 億年以前の大陸地殼物質が存在する世界でも数少ない場所の一つであり、38 億年の年代値を示すジルコンは遼寧省鞍山地域に産する花崗岩質片麻岩(白家坟; Baijiafen および東山; Dongshan 地域)から報告されている(Liu et al., 1992; Song et al., 1996)。しかしながら、ミグマタイト化および複数回の若い花崗岩の貫入を受けており、同一の岩石試料から 38 億年前のジルコンのほかに、33 億年前などそれより若い年代を示すジルコンも多数存在するため、原岩の年代推定に関し大きな論争が続けられている。Wu et al. (2008)では、38 億年の年代を示すジルコンは inherited な年代であり、原岩の年代を33 億年前と解釈しているが、一方で Nutman et al. (2009)では露頭観察に基づきミグマタイト化の少ない片麻岩露頭から 38 億年前のジルコンが多産することから、原岩の年代は38 億年だと推定した。しかしながら、Nutman et al. (2009)ではジルコンのコアーリム部を明確に区分してスポット分析をおこなっておらず、また片麻岩露頭におけるミグマタイト化および若い花崗岩貫入等の露頭記載も不十分であるため、片麻岩の年代が38 億年であるかどうかについていまだ議論の余地が残されている。

そこで、本研究では東山地域の花崗岩質片麻岩露頭の詳細な観察を行い、ジルコンのスポット分析から片麻岩の原岩年代が38億年であるかの検討を行う。詳細な露頭観察の結果、(1)雲母質な苦鉄質岩が、(2)粗粒な薄灰色花崗岩質片麻岩に貫入されて、さらに、(3)粗粒な白色花崗岩質片麻岩に貫入され、最後に、(4)若い粗粒な花崗質脈に貫入されていることがわかった。それぞれの岩相から岩石試料を系統的に採取しジルコン分離を行った結果、岩石ごとに形状や色調に違いが見られた。苦鉄質岩から分離したジルコンには、細粒(100μm以下)で無色透明なものが多く、薄茶透明~茶色の長柱状のジルコンも存在した。薄灰色花崗岩質片麻岩から分離したジルコンとは、自形性の良い、薄茶透明~茶色、薄紫透明のジルコンが多く存在した。白色花崗岩質片麻岩から分離したジルコンには自形性の良い、薄紫から薄茶透明~茶色ジルコンが多く存在した。発表ではジルコンのカソードルミネッセンス像やLA-ICP-MSによるU-Pb年代分析およびREE分析の結果に基づき、原岩の形成年代や複数回の花崗岩の貫入イベントについて考察を行う。

Zircon U-Pb dating of Dongshan gneiss in Anshan of the North China Craton *H. Uehara¹, S. Yamamoto¹, Yibing Li², Wei Jin³, Y.Kon⁴, T. Komiya¹ (¹Univ. Tokyo ²Institute of Geology, CAGS ³Univ. Jilin ⁴National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)