

3P01

立山における積雪中のイオン成分、アルデヒド類および過酸化水素の特徴

○渡辺幸一¹、高辻航平¹、平井泰貴¹、矢地千奈津¹、道上芹奈¹
(¹ 富山県立大学)

日本海に面している北陸地方は、アジア大陸から様々な物質が飛来してくる地域であり、自然環境への影響が顕著に現れやすい。大陸の工業地帯等から輸送されてくる気塊には、酸性物質や炭化水素が多く含まれ、過酸化水素やアルデヒド類などの光化学生成物の生成を促進させているものと考えられる。富山県に位置する立山は、晩秋季から春季にかけては積雪量が膨大であり、約半年間の大気環境情報を記録しているため、積雪試料の化学分析は、観測が困難な期間の大気環境を考察する上で極めて重要となる。本研究では、4月の立山・室堂平での積雪断面観測を行い、主要イオン成分、ホルムアルデヒドや過酸化水素を分析し、寒候期においての大気環境情報の考察を行った。また、ここ数年活発化している立山・弥陀ヶ原火山の影響についても評価を行った。

積雪断面観測は、毎年4月の立山・室堂平(36.6°N, 137.6°E, 標高 2450 m)で行ってきた。積雪層位の観測を行い、鉛直約 10 cm 間隔で試料をサンプリングした。採取した試料は融解させないまま富山県立大学まで持ち帰り、冷凍保存した。アルデヒド類の分析を行う際は、試料を測定直前に融解させ、1,3-シクロヘキサンジオン-ポストカラム誘導体化による高速液体クロマトグラフ法・蛍光検出法を用いて測定した。過酸化水素濃度の測定は酵素式蛍光法で行った。また、イオン成分の分析はイオンクロマトグラフ法で行った。

積雪層内では、 NH_4^+ 、 nssCa^{2+} 、 NO_3^- および nssSO_4^{2-} については、比較的類似した濃度ピーク的一致がみられ、人為起源成分や黄砂粒子の越境輸送の影響を受けていると考えられる。ただし、 nssCa^{2+} のみが高濃度の層については、乾燥地域だけを通過していると予想される。2012年以降、海塩比よりも過剰の Cl^- がみられるようになっており、これは最近噴気活動が活発化している地獄谷(弥陀ヶ原火山の噴気孔)の影響と考えられる。火山性ガスには、 SO_2 、 H_2S 、 HCl などが含まれるが、特に HCl が雪結晶中の擬似液体層に溶解込んでいると考えられる。ホルムアルデヒド濃度は堆積後の変質の影響を受けているが、 nssSO_4^{2-} などとの濃度ピーク的一致がみられることもあり、酸性物質と共に越境輸送されてきている可能性が考えられる。また、過酸化水素濃度は、新雪層や(汚れ層でない)ざらめ雪層で濃度が高くなる傾向がみられた。

Characteristics of ionic components, aldehydes and hydrogen peroxide in the snow cover at Mt. Tateyama

*K. Watanabe¹, K. Takatsuji¹, T. Hirai¹, C. Yachi¹ and S. Michigami¹

(¹Toyama Prefectural University)

○定永靖宗¹、川崎梓央¹、鶴丸央²、井田明²、岸本伊織²、Ramasamy Sathiyamurthi²、坂本陽介²、加藤俊吾³、中山智喜⁴、坂東博¹、梶井克純^{2,5}

(¹ 大阪府立大学、² 京都大学、³ 首都大学東京、⁴ 名古屋大学、⁵ 国立環境研究所)

光化学オキシダントの代表的な物質である O_3 は窒素酸化物 NO_x や揮発性有機化合物 VOCs を前駆物質とした太陽光による光化学反応で生成することはよく知られている。しかしながら、近年人為起源の NO_x や VOCs が効率よく削減できているにもかかわらず、 O_3 の削減効果は見られていない。この理由としては、 O_3 の大気中での定量的な動態把握が十分でないことが挙げられる。 O_3 の定量的な動態把握で大きな障害になっているのは、光化学的な O_3 生成が非線形的な挙動を示すことに加えて、 O_3 の濃度変化が化学的要因だけでなく、輸送や沈着など気象学的・物理的な要素も複雑に入り混じる点である。そのため、化学的な要因と気象学的・物理的要因を切り離して議論できれば、 O_3 の定量的な動態把握に向けて大きく前進できることが期待される。本研究では O_3 生成の光化学的要因について正確に議論できることを目指し、実大気中の O_3 光化学生成速度を直接測定する装置を開発し、それを用いた O_3 生成速度の観測を行った。

装置の概要は以下の通りである。太陽光を透過する反応容器 (石英製) と透過しない参照容器 (UV カット施工した Pyrex 製) を屋外に設置し、その中に大気を導入する。反応容器内では外気とほぼ同様に光化学反応させ、 O_3 を生成させる。一方、参照容器内では、 O_3 の光化学生成が起こらない。反応容器および参照容器から出てきた後の大気を NO 反応管に導入、導入直後で NO を添加し、 O_3 を NO_2 に変換した後、 NO_2 濃度を測定する。反応容器由来の NO_2 濃度から参照容器由来の NO_2 濃度を差し引いたものが O_3 の増加量 ($\Delta[O_3]$) となる。 $\Delta[O_3]$ を反応容器内の大気の滞留時間 (τ) で除することによって、 O_3 生成速度 (P_{O_3}) を求めた。なお、本装置では O_3 を NO_2 に変換して測定する。この理由は、両容器内に入る紫外線量の違いのため、 O_3 , NO_x の光化学定常状態が容器間で異なり、その結果、 O_3 濃度がみかけ上変化するためである。光化学定常状態が異なっても、ポテンシャルオゾン ($PO = O_3 + NO_2$) は保存されるため、本装置では PO を測定している。すなわち実質は PO の生成速度を測定する装置である。

本装置を用いて、2014 年および 2015 年夏季に、それぞれ和歌山と東京の森林地域で大気集中観測を行った。発表では、その観測結果についても述べる予定である。

Direct Measurement of Ozone Production Rate in the Atmosphere

*Y. Sadanaga¹, S. Kawasaki¹, H. Tsurumaru², A. Ida², I. Kishimoto², R. Sathiyamurthi², Y. Sakamoto², S. Kato³, T. Nakayama⁴, H. Bandow¹ and Y. Kajii^{2,5} (¹Osaka Pref. Univ., ²Kyoto Univ., ³Tokyo Metro. Univ., ⁴Nagoya Univ., ⁵NIES)

3P03

瑞浪超深地層研究所深部地下水における深部起源ガスが DIC、CH₄ 等に与える影響評価

○廣田明成¹、東郷洋子¹、伊藤一誠¹、森川徳敏¹、福田朱里²、鈴木庸平³、角皆潤⁴、池谷康祐⁴、小松大祐⁵、岩月輝希⁶

(¹産総研、²明治大学、³東大院理、⁴名大院環境、⁵東海大海洋、

⁶日本原子力研究開発機構)

日本原子力研究開発機構瑞浪超深地層研究所では、花崗岩中に賦存する地下水に関する多くの研究が行われ、硫酸イオン(SO₄²⁻)、溶存無機炭素(DIC)等は浅部で高濃度、塩化物イオン(Cl⁻)、メタン(CH₄)などは深部で高濃度となっており、さらに浅部地下水と深部地下水が上下混合していることが分かっている(e.g., Suzuki et al., 2014; 水野 他, 2013)。また、硫酸還元反応、炭酸還元反応などの微生物活動による化学反応も進んでおり、これらが影響して地下水の水質を形成している(e.g., Suzuki et al., 2014)。本研究では、瑞浪超深地層研究所の溶存 DIC と CH₄ の濃度と同位体比からその起源について評価する。

研究所立坑付近の深度 200～400m のボーリング孔 07MI07, 09MI20, 10MI26 の地下水中の溶存 DIC と CH₄ は主に混合によって濃度と炭素同位体比が変化している (DIC: 540～1880 μmol/kg, δ¹³C = -6～-19 ‰, CH₄: 100～760 μmol/kg, δ¹³C = -31～-42 ‰)。また、地下水中の溶存有機炭素は約 40 μmol/kg と比較的低濃度である。そこで、DIC と CH₄ の合計を全炭素として考察すると、濃度は 1300～2000 μmol/kg, 炭素同位体比が -14～-25 ‰となり、浅部と深部の地下水で変化の幅は比較的小さかった。

全炭素の起源を考える上で濃度の逆数と炭素同位体比の関係から、約-25‰の軽い炭素と約-5‰の重い炭素との混合によって形成されていることが分かった。軽い炭素は堆積岩中の有機物起源(δ¹³C = 約-28 ‰)と考えられ、重い炭素の起源としては海水起源の炭酸塩鉱物(δ¹³C = 約 0 ‰)や深部流体中の地下深部由来のマントル起源炭素(δ¹³C = 約-5 ‰)が考えられる。花崗岩の亀裂には海水起源の炭酸塩鉱物が沈殿しており、地下研究施設建設に伴って浅部から炭酸塩鉱物に対して未飽和の地下水が引き込まれているので、炭酸塩鉱物が溶解していると予想される。また、地下水中のヘリウム (He) およびネオン (Ne) の濃度と同位体比測定を行ったところ、全てのボーリング孔でマントル起源 He のフラックスを確認できた。このことから、マントル起源の深部流体が上昇しており、同時にマントル起源の重い炭素同位体比を持つ炭酸も上昇している可能性がある。以上の結果から、瑞浪深部地下水中に溶存する全炭素は、有機物由来の全炭素に重い炭素同位体比を持つ炭酸塩由来の炭素に加えてマントル由来の炭酸が付加している可能性が考えられる。本研究は原子力規制委員会原子力規制庁「平成 26 年度地層処分に係る地質評価手法等の整備（水理関連情報の整備）」として実施した。

Relationships between deep source fluid and DIC and CH₄ in groundwater at Mizunami underground research laboratory.

○A. Hirota¹, Y. Togo¹, K. Ito¹, N. Morikawa¹, A. Fukuda², Y. Suzuki³, U. Tsunogai⁴, K. Ikeya⁴, D. D. Komatsu⁵ and T. Iwatsuki⁶ (¹AIST, ²Meiji Univ., ³Univ. of Tokyo, ⁴Nagoya Univ., ⁵Tokai Univ., ⁶JAEA.)

3P04

バイオマーカー分析による東部南海トラフメタンハイドレート含有堆積物中のメタン生成活動の評価

○天羽美紀¹、真保恵美子¹、藤井哲哉¹、吉岡秀佳²、片山泰樹²、坂田将²

(¹石油天然ガス・金属鉱物資源機構、²産業技術総合研究所)

目的

本研究は、東部南海トラフ海域でのメタンハイドレート (MH) の成因を明らかにするために、同海域で採取された MH 濃集帯を含むボーリングコア堆積物の脂質バイオマーカーの分析を行った。これまでの研究から、東部南海トラフ海域の MH 中のメタンの多くは微生物起源であると考えられているが、メタンの生成深度および生成ポテンシャルについては不明である。そこで、MH 濃集帯を含むコア試料のバイオマーカーを分析し、培養実験によるメタン生成及び酸化活性評価試験、堆積物の遺伝子解析、及び堆積盆シミュレーションの結果との比較を行うことによって、メタン生成ポテンシャルを評価した。

試料と方法

試料は、東部南海トラフの第二渥美海丘において深部調査船「ちきゅう」によって採取された AT1-GT1 および AT1-C コアを用いた。冷凍保存したコア堆積物から抽出した中性脂質を ZOEX KT GC x GC – Agilent 5975 C inert XL MSD を用いて分析した。GC x GC は MS と FID の両方に接続し、それぞれ化合物の同定及び定量を行った。また、GC/C/IRMS を用いて個別バイオマーカーの安定炭素同位体比を測定した。

結果と考察

分析の結果、メタン生成菌のバイオマーカーと考えられる PMI (2,6,10,15,19 ペンタメチルイコサン) が全深度から検出された。その炭素同位体比は-40 から-20‰を示し、PMI の起源がメタン生成菌由来であることが示唆された。PMI の濃度は MH 濃集帯で高く、基礎試錐「東海沖～熊野灘」で採取された 2 本のボーリングコア試料の PMI の分析結果とも一致した。この結果は、培養実験によるメタン生成及び酸化活性評価試験、堆積物の遺伝子解析の結果とも概ね調和的であった。また、PMI 濃度が高くなる深度でメタン生成活性が最大になると仮定して 3 次元堆積盆シミュレーションを行った結果、MH 濃集帯の分布域に MH の集積が認められた。これらの結果から、MH 濃集帯を含む深い深度においてメタン生成活性が活発であった可能性が示唆された。

Biomarker analysis to estimate methanogenic activity in methane hydrate bearing-sediments from the eastern Nankai Trough

*M. Amo¹, E. Shinbo¹, T. Fujii¹, H. Yoshioka², T. Katayama² and S. Sakata² (¹Japan Oil, Gas and Metals National Corporation, ²Advanced Industrial Science and Technology)

3P05

中性子捕獲反応による Sm および Gd 同位体変動からわかる月隕石の宇宙線照射履歴

○佐久間圭佑¹、日高 洋¹、米田成一²

(¹広島大院理、²国立科博)

大気の無い惑星物質表面では宇宙線の照射により核破碎反応や中性子捕獲反応が生じ、いくつかの元素では顕著な同位体比の変動を示すものがある。Sm および Gd の安定同位体である ^{149}Sm 、 ^{157}Gd は大きな中性子捕獲反応断面積を有するため、宇宙線照射によって二次的に生成される中性子を捕獲する反応 $^{149}\text{Sm}(n, \gamma)^{150}\text{Sm}$ 、 $^{157}\text{Gd}(n, \gamma)^{158}\text{Gd}$ に基づく同位体比変動が起こり得る。本研究では、未だ研究報告例のない 4 つの月隕石試料について Sm および Gd 同位体比測定を行い、その変動度から各隕石の宇宙線照射環境を考察することを試みた。

本研究では、月の海を起源に持つ玄武岩 (NWA 479)、ポリミクト角礫岩 (NWA 482)、月の高地起源の岩石を含む長石質角礫岩 (NWA 2995)、Mg-スーツのカンラン石斑レイ岩片を含む長石質角礫岩 (NWA 5000) の 4 つの月隕石試料を用いた。細粉した 60-80 mg の各試料を酸分解した。所定のイオン交換分離法を用いて Sm と Gd を単離し、表面電離型質量分析装置 TRITON Plus を用いて同位体分析を行った。

Sm 同位体比測定の結果を右図に示す。4 つの月隕石全てにおいて中性子捕獲反応 $^{149}\text{Sm}(n, \gamma)^{150}\text{Sm}$ による顕著な同位体変動が確認できた。Gd についても同様に $^{157}\text{Gd}(n, \gamma)^{158}\text{Gd}$ による顕著な同位体変動を検出した。この同位体変動分を単純に宇宙線照射年代に換算すると、いずれの試料も 200Ma 以上の宇宙線照射年代を示すことになる。一方、宇宙線照射によって生じる短寿命放射性核種の解析結果よれば、月隕石の宇宙線照射年代は通常 1Ma 以下と非常に短く、本研究の結果との間には大きな矛盾が生じる。これは、前者が、通常、

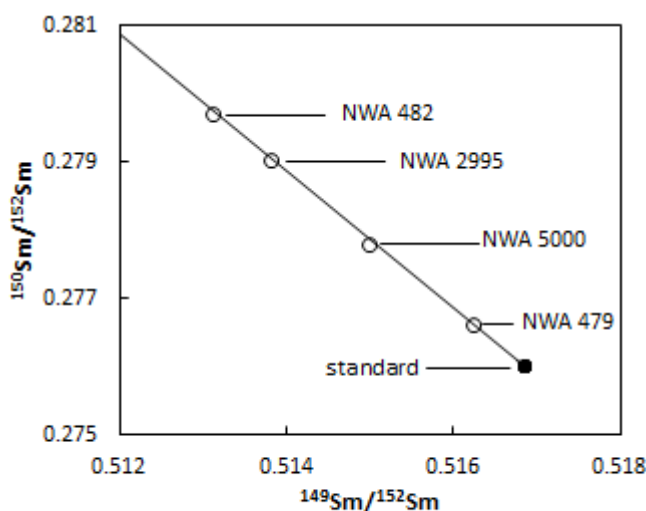


図: Sm同位体比変動を示すスリーアイソトーププロット。直線は中性子捕獲反応を示す線。standardは中性子照射のない標準試料の同位体比を示す。

月隕石が母天体から放出されて地球に落下するまでの宇宙線照射時間（遷移時間）を表すのに対し、後者は月隕石がこれまでに受けた宇宙線照射の履歴をすべて反映していることによると考えられ、本研究によって得られた 4 種の月隕石に見られる顕著な Sm および Gd 同位体比変動の大部分は月面における宇宙線照射履歴によるものと解釈できる。Cosmic-ray exposure histories of lunar meteorites studied from Sm and Gd isotope shifts due to neutron capture reactions

*K. Sakuma¹, H. Hidaka¹ and S. Yoneda² (¹Hiroshima Univ., ²National Museum of Nature and Sci.)

局所同位体分析に向けたレーザーポストイオン化 SNMSの開発

○河井洋輔¹、寺田健太郎¹、上岡萌¹、諏訪太一¹、松田貴博¹、豊田岐聡¹、石原盛男¹、青木順¹、中村亮一²

(¹大阪大学大学院理学研究科、²大阪大学産学連携本部)

2次イオン質量分析計 (SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometer) を用いた局所同位体分析は、太陽系の形成過程を明らかにする上で多大な貢献をしてきたが、1次イオンビームによるイオン化効率が低いというのが最大の弱点であった。中性粒子として失われる試料の大部分を何らかの方法でイオン化し、感度を向上させることができれば、これまで分析が困難であったサブミクロンスケールの微細な試料に対する分析も可能となる。このような目的から我々のグループでは、集束イオンビームによってスパッタした中性粒子を、高出力のレーザーによりポストイオン化する2次中性粒子質量分析計 (SNMS: Secondary Ion Mass Spectrometer) の開発を行ってきた。

実験装置は、ビーム径を数十nmまで絞ることが可能な液体Gaイオン源を1次イオン源とする。Gaイオン源は、一般的なSIMSで用いられる酸素やセシウムなどと比べ、イオン化効率が低いことが知られているが、スパッタされた中性粒子に高出力のフェムト秒レーザー (パルス長 50 fs、エネルギー 3.5mJ/pulse) を照射することでポストイオン化を行い、イオン化効率を向上させる。生成された2次イオンは、質量分解能10万以上を有する多重周回型質量分析計 (MULTUM) に導入され質量分離を行う。

鉛板を試料として用いた実験から、レーザーの照射位置や集光径、照射タイミングなどイオン生成に関わるパラメーターと、静電レンズ系に印可する電圧やイオンの引き込みタイミングなどイオンの透過率に関わるパラメーターを調整することで、イオンビームのみのイオン化の場合と比較して、1万倍以上信号強度が増大することを確認した。さらに質量分離部において、イオンを同一軌道上多重周回させ飛行距離を伸ばすことで、質量分解能2万以上の分析が可能であることも分かった。

この結果をもとに、U-Pb年代分析に向けた模擬実験として、ウランを約2wt.%含む変質ジルコンの分析を行った結果、比較的高いS/N比でウランとその酸化物のピークを確認することに成功した。発表では、本装置を用いた天然鉱物試料の分析における現状の課題に加え、プレソーラー粒子の同位体分析に向けた予備実験の結果についても報告する。

Development of a laser post-ionization secondary neutrals mass spectrometer for in-situ isotopic analysis

*Y. Kawai¹, K. Terada¹, M. Kamioka¹, T. Suwa¹, T. Matsuda¹, M. Toyoda¹, M. Ishihara¹, J. Aoki¹, R. Nakamura (¹Graduate School of Science, Osaka University, ²Office for University-Industry Collaboration, Osaka University)

3P07

炭素質隕石の溶媒抽出画分に含まれる含酸素化合物の特徴

○横山 築、山下 陽平、北島 富美雄、山内 敬明、奈良岡 浩
(九州大学大学院・理学府)

【はじめに】 炭素質隕石には多様な有機化合物の存在が報告されている。Murchison 隕石の可溶性有機物では、超高分解能質量分析によって約 15 万のイオン質量ピークが検出され、約 5 万の組成式が決定された (Schmitt- Kopplin et al., 2010)。それらの組成式には全て酸素が含まれており、隕石有機物の生成時の酸素の挙動が重要と考えられる。本研究では、炭素質隕石を種々の溶媒で抽出し、隕石有機物中の含酸素化合物の化学構造の解明を試みた。

【試料と実験方法】 2つの CM2 隕石 (Murchison, Murray)の粉末試料をヘキサン、ジクロロメタン、メタノール (MeOH)、水で順次抽出し、各抽出画分について元素・同位体比分析、赤外分光分析 (FT-IR)、液体クロマトグラフ質量分析 (LC-MS)を行った。さらに、Murchison の MeOH 画分は真空蒸留により揮発性画分と不揮発性画分に分離し、不揮発性画分のプロトン核磁気共鳴 (^1H NMR)分析を行った。

【結果と考察】 Murchison と Murray の MeOH 画分の酸素含有量 (各々 1662ppm、799ppm)は炭素含有量 (550ppm、580ppm)より高く、 $\delta^{18}\text{O}$ 値 (+23.5‰、+11.1‰)は隕石バルク組成 (+6.8、+9.1‰)より大きい。CM2 隕石は約 10wt%の水を含んでおり、Murchison と Murray のマトリックスの $\delta^{18}\text{O}$ 値 (+12.7‰、+11.2‰) (Clayton et al., 1998)を考慮すると、有機物酸素は比較的重い同位体に富んでいると考えられる。また、 $\delta^{13}\text{C}$ や δD 、 $\delta^{15}\text{N}$ 値も重い同位体に濃縮していることから、MeOH 画分は始源的な有機物に富んでいると推測された。

FT-IR では 1120cm^{-1} 付近に C-O 伸縮に由来すると考えられる吸収が顕著であり、エーテル化合物の存在が示唆された。LC-MS では含窒素環状化合物のアルキル同族体が同定されたが、エーテル化合物は現在のところ検出されていない。これらの化合物が ESI 法ではイオン化されにくいためと考えられる。 ^1H NMR では 0.8~5ppm 付近に多岐にわたるピークが検出され、飽和脂肪族アルキル水素の存在が示された。これらの結果は、MeOH 画分中の含酸素有機物の大部分が環状エーテルに分岐アルキル側鎖のついた構造であることが考えられる。今後、化学分解などの手法により詳細な化学構造を解明し、三酸素同位体比測定などにより、その起源についても考察したい。

Characterization of O-containing organic compounds in the solvent extract of carbonaceous chondrites

*K. Yokoyama, Y. Yamashita, F. Kitajima, N. Yamauchi and H. Naraoka (Dept. Earth & Planet. Sci., Kyushu Univ.)

○比屋根肇¹、森下祐一^{2,3}、齋藤元治³

(¹ 東京大学大学院理学系研究科、² 静岡大学理学研究科、³ 産業技術総合研究所地質情報研究部門)

1) 研究の目的

コンドライトに含まれるメタル粒子の中の微量親鉄性元素（白金族元素など）の濃度を SIMS を用いて分析し、親鉄性元素の分別という観点から原始太陽系星雲内における物質進化について考察する。微量親鉄性元素分析に対する SIMS 分析法の開発をおこない、適切なスタンダードの作成をおこなう。

2) 分析方法と試料

スタンダードとして、Fe が主成分(~95 wt.%)で 2 ~ 5 種類の親鉄性元素を各 1 wt.%程度含む合金を数種類作成した。分析には、産総研の二次イオン質量分析計 ims-1270 を用いた。一次イオンは Cs⁺、エレクトロンガンを用い、Fe、Ni、Co、Ru、Rh、W、Os、Ir、Pt、Au の陰イオンを質量分解能約 3000 で分析した。きわめて熱変成度の低い Y81020 (CO 3.05)コンドライト中のコンドルール内部のメタル粒子(10-20 μm)数個と、マトリックス中に独立して存在する比較的大きなサイズ(50-100 μm)のメタル粒子 1 個を分析した。今回はとくに、難揮発性白金族元素の Pt と Ir に注目して解析をおこなった。

3) 結果と考察

① マトリックス中に独立して存在するメタル粒子からは難揮発性の白金族元素である Pt と Ir はまったく検出されなかった。(数十 ppb 以下。)

② コンドルールのオリビン粒子中に存在する微小なメタル粒子では、Pt および Ir の濃度はそれぞれ 0.14-3.4 ppm、0.12-5.2 ppm であり、コンドルールごと、あるいはメタル粒子ごとに 30-40 倍程度に達する大きなばらつきがあることがわかった。太陽の Ir/Fe 比、Pt/Fe 比を超える値を持つメタル粒子と、その数十分の一の濃度しかないメタル粒子が混在することがわかった。

③ 今回の結果は、超難揮発性の白金族元素に富むメタル粒子（UR メタル）が、すくなくともコンドルール形成期の原始太陽系星雲において、きわめて不均一に分布していたことを示している。今後、UR メタルの形成過程、UR メタルの輸送メカニズム、均一化を逃れたメカニズムなどについて考察していく必要がある。

SIMS analyses of siderophile elements in metal grains in the Y81020 (CO 3.05) chondrite

*H. Hiyagon¹, Y. Morishita^{2,3}, G. Saito³ (¹Grad. School of Science, Univ. Tokyo, ²Faculty of Science, Shizuoka Univ., ³Inst. Geology and Geoinformation, AIST, Japan.)

3P09

希土類元素存在度から考えるユークライト隕石の分化過程

○大西剛司、清水保宏、世羅浩平、日高洋
(広島大理)

分化した隕石であるユークライトは小惑星 4 ベスタの地殻に起源を持つと考えられている。コンドライト成分からユークライトとダイオジェナイトの二成分が分化した単純な混合モデルを仮定すると、希土類元素(REE)パターンからはユークライトでは平坦であるが、ダイオジェナイトでは軽希土類元素に乏しく、Eu に負の異常が顕著に見られることから希土類元素存在度だけからユークライトとダイオジェナイトの分化過程を説明することは困難である。本研究では、非集積岩型ユークライトに一般に見られる比較的平坦な REE パターンが単純に主要構成鉱物中における REE の組み合わせだけで説明可能かどうかを明確にすることを目的とし、ユークライト中の輝石および斜長石に着目し、個々の鉱物ごとに REE 定量分析を行った。

本研究で使用した試料は非集積岩タイプのユークライト Dal al Gani (DaG)380 と DaG 391 の 2 種類である。SEM-EDS で同試料内の鉱物観察、簡易定量分析を行った後、EPMA による定量分析から輝石および斜長石を同定した。その後、高感度高分解能イオンマイクロプローブ(SHRIMP)を用いて同定した鉱物ごとに REE 定量分析を行った。

輝石の REE 測定(右図)では、La と Pr のマスペクトル上に主成分由来と考えられる未知の複合化合物イオン種の顕著な干渉により、正確な定量値が得られなかった。Nd~Lu までの MREE~HREE のパターンから LREE は C1 コンドライトに対し 0.01~0.5 倍($C1 \times 0.01 \sim 0.5$)程度枯渇していると推測される。また、Eu の負の異常が認められる。一方、斜長石(右図)は REE 全質量領域にわたってマスペクトル上の干渉は見られず、LREE に富み、HREE に乏しい($C1 \times 0.1$) 右肩下がりの

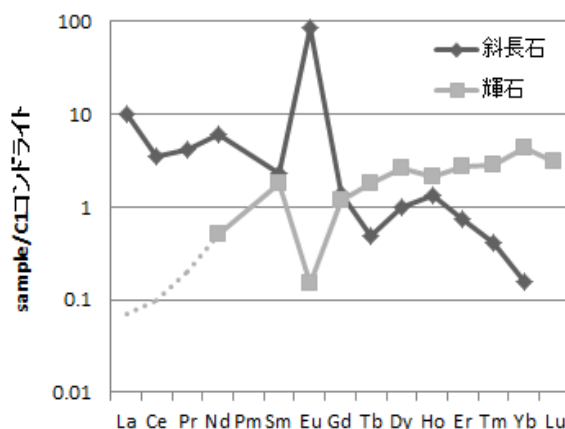


図 ユークライトに含まれる斜長石と輝石のREEパターンの一例。輝石中のLa~Prは推測値を点線で表している。

パターンが得られ、Eu に正の異常が認められた。輝石と斜長石の単純な組み合わせだけでも、ユークライト全岩の平坦な REE パターンは再現できた。しかし、コンドライト物質からユークライトとダイオジェナイトの二成分のみが形成されるとすれば、未だ報告例はないが、斜長石に富んだ非集積型ユークライトの存在の可能性も考えられる。

Differentiation process of eucrites studied from the REE abundances

*T. Oonishi, Y. Shimizu, K. Sera and H. Hidaka (Hiroshima Univ.)

○菅大暉^{1,2}、武市泰男²、宮本千尋³、間瀬一彦²、
小野寛太²、高橋嘉夫^{2,3}、宮原正明¹

(¹広島大・院理、²高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory、
³東京大・院理)

【はじめに】 アエンデ隕石は 1969 年にメキシコに落下した炭素質コンドライト (CV3) 隕石で、コンドリュール、CAIs、AOAs、Fe/Ni 合金およびマトリクスから構成されている。有機物はこの中でマトリクスの部分に含まれているとされているが、サブミクロンスケール観察によるアエンデ隕石中の有機物の分布は明らかにされていない。隕石中の有機物の分布や組成を明らかにすることは、隕石母天体での熱 (あるいは水質) 変成のメカニズムを理解するための一つの指標となるため大変重要である。

【実験】 本研究では、アエンデ隕石のマトリクスから集束イオンビーム法を用いて 150 nm 程度の厚さに薄膜化した試料を作成した。この試料を KEK-PF の BL-13A にある小型走査型透過 X 線顕微鏡 (cSTXM) で観察して有機物の分布と同定を行った。

【結果・考察】 cSTXM 観察の結果、マトリクスには粒子状有機物と脈状に分布した拡散状有機物が存在することがわかった。また、粒子状と拡散状のものから得た炭素 K 吸収端での吸収端近傍 X 線吸収微細構造 (NEXAFS) から、マトリクスが主にこの二種類の有機物から構成されていることが示唆された。粒子状有機物の XANES は既報の不溶性有機物 (酸処理によってアエンデ隕石から抽出した有機物) のスペクトルと類似していた。だが、粒子ごとに炭酸塩やイミンのピークを持つものや、鉄を主成分とする鉱物包埋するものなどがあり、全ての官能基組成が一樣ではないことがわかった。一方で拡散有機物の NEXAFS は、粒子状のものに比べて相対的に芳香族炭素の含有量が少ない有機物であることが分かった。これらの結果から、粒子状有機物は拡散状有機物が熱変性を受けて芳香族化して形成されたことが示唆された。そして、粒子ごとの官能基組成のばらつきを考慮すると、隕石中有機物の観察には FIB/STXM を用いた *semi in-situ* 分析が適していると考えられる。

現在、共存無機鉱物と有機物に包埋された鉱物の同定や結晶度の確認のために、cSTXM による鉄 L 吸収端 XANES の取得や、TEM 観察などを行っている。本発表では、これらの結果についても合わせて報告する。

Investigation of organic matters in the matrix of Allende meteorite using compact Scanning Transmission X-ray microscope (cSTXM)

*H. Suga^{1,2}, Y. Takeichi², C. Miyamoto³, K. Mase², K. Ono², Y. Takahashi^{2,3} and M. Miyahara¹
(¹DEPSS., Hiroshima Univ., ²KEK-PF, ³EPS., The Univ. of Tokyo)

水試料の炭素同位体分析のための試料保管：ろ過の効果とゴムセプタムの影響

○高橋浩¹、半田宙子¹、高橋正明¹、石川修伍²、木村浩之³

(¹産業技術総合研究所・地質調査総合センター、²静岡大学大学院・総合科学技術・地球科学、³静岡大学・理・地球科学)

溶存無機炭素の炭素同位体分析を行う上で、試料の採取から分析までに同位体比が変化することがある。最も影響が大きい原因として試料中の生物活動が上げられる。その他にも炭酸塩の溶解や沈殿、外部からの汚染などがある。海洋分野での WOCE プロジェクトで示された標準手法では、毒物添加により生物活動の影響を回避しているが、陸水試料の場合、管理された研究区画で試料が採取できないため、毒物使用を避ける傾向がある。また、CO₂ のようにガス成分に関わる場合、ガス透過の低い PAN 樹脂やガラス製の容器が用いられ、ガラス瓶はブチルゴムのセプタムで封栓されることが多い。

本報告では、生物活動の影響を回避するために、ろ過が有効であるのか、ろ紙の材質による違いがあるか、また、ブチルゴムのセプタム栓に関する検討結果を示す。検討では、滅菌した容器やセプタム等を用いて、真空ガラス瓶に試料を導入したものを複数作成し、日数の経過とともに開栓して $\delta^{13}\text{C}$ を分析した。また、試料中の微生物量をサイバークリーン染色によって分析した。

<ろ過の効果>

つくば市内で採取した地下水について、酢酸セルロース (CA)、ナイロン、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリエーテルサルフォン、四フッ化エチレンの 5 種類のろ過ディスクを利用して効果を検証した。

ろ過をしていない試料では、生物活動の影響により、日数が経過すると $\delta^{13}\text{C}$ が低下する傾向が見られた。ろ過をした 5 種類試料では、 $\delta^{13}\text{C}$ の変化が小さいが、CA や PVDF では、 $\delta^{13}\text{C}$ がやや高くなる傾向が見られた。これらの 2 種類では、他のものに比較して微生物量が多い。ろ過後の微生物増殖が大きく、 $\delta^{13}\text{C}$ に影響していると考えられる。今後、この変化が拡大するのかどうかについて、さらに長期に渡る検証も必要と思われる。

<セプタムの影響>

容易に入手できるブチルゴム製のセプタムには、灰色と黒色のものがある。生物活動の影響がない試薬調製の試料を用いて、この 2 つを比較した。

どちらも $\delta^{13}\text{C}$ 変化はほとんど無く、両者に差がないように思われる。過去の報告に、灰色のセプタムで、 $\delta^{13}\text{C}$ の変化があること指摘したのもあったことから、今後の変化に注視したい。

Storage of water sample for carbon isotopic analysis: influences of filtration and septum materials

*H.A. Takahashi¹, H. Handa¹, M. Takahashi¹, S. Ishikawa², H. Kimura³ (¹Geol. Survey of Japan, AIST, ²Grad. Sch. Integrated Sci. and Tech., Shizuoka Univ., ³Dept. Sci., Shizuoka Univ.)

3P12

沈殿法による水試料の ^{14}C 分析

○ 南 雅代¹、高橋 浩²

(¹ 名大年代測定セ、² 産業技術総合研)

水中の溶存無機炭素 (DIC) の放射性炭素 (^{14}C) 分析に際しては、水試料に酸を注入し、 N_2 ガス等でバブリングすることによって水試料から CO_2 を分離抽出する方法 (バブリング法) が一般的に行われているが、水試料に BaCl_2 や SrCl_2 を添加して炭酸塩の沈殿を生じさせ、酸を添加して CO_2 を抽出する方法 (沈殿法) も今なお用いられている。この理由としては、沈殿法は容積の異なる反応容器を用いることにより、さまざまな DIC 濃度の水試料に対しても柔軟に適応可能であり、特に数 mg/L から数千 mg/L という幅広い DIC 濃度をもつ陸水を扱う際に便利であること、沈殿生成まで行っておけば、 CO_2 抽出は後でまとめて行うことが可能で、多試料のルーチン分析に向いている、ということが挙げられる。しかし、沈殿法は、沈殿成長に時間を要するため、化学処理に時間がかかる (約 1 週間) うえ、塩濃度の高い海水など、水試料の化学組成によっては沈殿が生成しにくく、炭素回収率が低いことがあるという欠点も有している。そこで、本研究においては、炭素回収率が低い原因を明らかにするとともに、 ^{14}C ならびに $\delta^{13}\text{C}$ 分析値に与える影響について調べた。

DIC 濃度・塩濃度の異なる水試料 (海水・温泉水・地下水の天然水、濃度を調整した NaHCO_3 溶液と人工海水) に NH_3 を添加した SrCl_2 溶液を加え、3 日-1 週間程度静置して DIC を SrCO_3 沈殿とした後、上澄み液を除去し、沈殿を含む残存液にリン酸を添加して CO_2 を抽出し、 ^{14}C ならびに $\delta^{13}\text{C}$ の測定を行った。その結果、塩濃度の低い水試料では 90% という高い炭素回収率が得られたが、塩濃度が高い水試料においては回収率が低くなり、特に海水においては 50% 程度という低い回収率となった。しかし、水試料の ^{14}C 値は、回収率にかかわらず、いずれも、バブリング法によって求めた ^{14}C 値とほぼ一致していた。

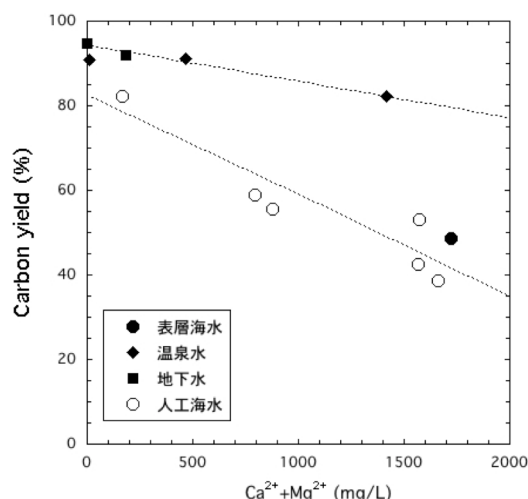


図 1 水試料中の $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 濃度と炭素回収率の関係

図 1 に示すように水試料中の Ca^{2+} と Mg^{2+} 濃度の合計と炭素回収率には負の相関が認められ、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} イオンが SrCO_3 沈殿生成を阻害していることがわかった。さらに、海水においては、 SrCO_3 沈殿生成時に同時に SrSO_4 の沈殿が大量に生成していることが明らかになり、陸水よりも炭素回収率が悪いのは、海水中に高濃度で含まれる SO_4^{2-} が原因である可能性が示唆された。講演においては、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} イオンが具体的に SrCO_3 沈殿形成阻害にどのように作用しているか、低い炭素回収率が ^{14}C 、 $\delta^{13}\text{C}$ 値にどのような影響を与えるか、について報告する。

Radiocarbon analysis of water samples by the precipitation method

* M. Minami¹, H. A. Takahashi² (¹Center for Chronological Research, Nagoya Univ., ² Geological Survey of Japan, AIST)

自然同位体トレーサーを用いた新生産・再生生産速度の定量：人工同位体トレーサー添加培養法との比較

○中川書子¹、小幡祐介^{1,2}、角皆潤¹、小松大祐^{1,3}、田中敦⁴、梅田信⁵
(¹名大院環境、²三重大生資、³東海大海洋、⁴国環研、⁵東北大院工)

湖沼や海洋といった水環境における総一次生産速度は、個々の水環境を代表する基本パラメータであり、これはさらに大気や深層から有光層内へ供給される硝酸 (NO_3^-) を窒素源として利用する新生産速度と、有光層内の生物活動に伴って放出されたアンモニア (NH_4^+) を利用した再生生産速度に区別して評価される。これらのパラメータは、同位体濃縮試薬添加法といった培養に依拠した手法によって定量するのが最も一般的である。しかし、人工的な培養環境で見積もられた速度は、実際の水環境の速度を正しく反映していない可能性が古くから指摘されている。また、同位体濃縮試薬添加法で得られる速度はあくまでも観測時点における瞬間速度であるため、平均速度との間に速度の時間変化に起因する誤差が必然的に生じる。

そこで本研究グループは、溶存している物質の自然同位体組成から、これらのパラメータの定量に挑戦した。地球上の大部分の含酸素化合物中の三酸素同位体の存在比は、質量依存同位体分別則に従った一定の関係を保った値を持つが、大気中のオゾン (O_3) の生成反応はその関係から大きく逸脱した同位体分別を示す。そのため、 O_3 が生成過程などに関与する大気中の酸素 (O_2) や NO_3^- の三酸素同位体組成 ($\Delta^{17}\text{O}$ 値) は、水中の光合成によって生成される O_2 や有機物の分解過程によって生成される NO_3^- の $\Delta^{17}\text{O}$ 値とは異なる値を示す。この $\Delta^{17}\text{O}$ 値は、一般的な反応では変化せず、異なる $\Delta^{17}\text{O}$ 値を持つ分子同士の混合によってのみ変化することから、一方の流入速度が決まれば他方の流入速度も決まるという具合に、水環境における O_2 や NO_3^- の循環速度の定量に用いることができる可能性がある。また、こうして求められる速度は観測日間の平均値であり、従来の瞬間値を求める手法に比べて簡便でかつ確度の高い手法となる可能性がある。

本研究では、貧栄養湖の支笏湖および倶多楽湖（北海道）、中栄養湖の琵琶湖（滋賀県）、富栄養湖のさくら湖（福島県）において、同一年内に2回（一次生産が最も活発な時期であると考えられる春と夏）試料採取を行い、その間の溶存 O_2 および NO_3^- の $\Delta^{17}\text{O}$ 値の鉛直分布とその変化を求めた。そして、溶存 O_2 の $\Delta^{17}\text{O}$ 値を使って総一次生産速度を、 NO_3^- の $\Delta^{17}\text{O}$ 値を使って新生産速度（ NO_3^- 同化速度）を定量し（図1）、また、それらの差から再生生産速度を計算した。これと並行して、 ^{15}N 濃縮試薬添加法も行い、比較検証した。



図1 自然同位体トレーサーの活用原理

In situ estimation of new and regenerated production rates in lakes using triple oxygen isotopes as tracers.

*F. Nakagawa¹, Y. Obata^{1,2}, U. Tsunogai¹, D.D. Komatsu^{1,3}, A. Tanaka⁴ and M. Umeda⁵ (¹Grad. Sch. Env. Nagoya Univ., ²Fac. Bioresources Mie Univ., ³Sch. Mar. Sci. Tech. Tokai Univ., ⁴NIES, ⁵Grad. Sch. Eng. Tohoku Univ.)

○香西直文¹、坂本文徳¹、大貫敏彦¹、佐藤隆博²、江夏昌志²、
神谷富裕²、江坂文孝¹

(¹原子力機構原科研、²原子力機構高崎量子応用研)

緒言 近年、環境中での元素の挙動におけるバクテリア等微生物の影響、特に重元素を吸着しリン酸塩化する作用が精力的に研究されている。そのような重元素移行抑止効果は、生態系において微生物が捕食・消化されることにより消滅するのであろうか。この観点からの研究はほとんど行われていない。

実験方法 単純な微生物食物連鎖系における U(VI)と Eu(III)の挙動を調べた。餌となる微生物として酵母(*S. cerevisiae*)を、捕食生物としてゾウリムシ(*P. bursaria*)を用いた。U または Eu を含む水溶液に酵母細胞を入れ、酵母細胞にそれらの元素を吸着させた。この酵母細胞を無機塩水溶液に入れてゾウリムシを培養した。このゾウリムシ培養液を定期的によく懸濁し、培養液の一部を採取した。採取した培養液中のゾウリムシ細胞数密度を測定したのち、ゾウリムシ細胞を固定液に入れた。この細胞の元素分布を micro-PIXE で分析した。液相中の元素の化学状態を SEC-UV-ICPMS 法により分析した。

結果 ゾウリムシ培養開始直前の酵母細胞には、U あるいは Eu のリン酸塩が析出していた。この状態の酵母を無機塩水溶液に入れると、ゾウリムシの有無にかかわらず一部の U と Eu が溶解した。ゾウリムシがいる場合、U では酵母に吸着していた U の約 3 % が溶解したが、これはゾウリムシがいない場合の約 1/3 であった。Eu でも同様の傾向であった。SEC-UV-ICPMS 分析では、溶解したそれらの元素の一部が、ゾウリムシ由来の巨大水溶性有機物に結合していることがわかった。ゾウリムシ細胞の micro-PIXE による元素分析では、U と Eu で違いが見られた。U は培養 1 日目から 28 日目までは細胞に U が検出され、その後の細胞には検出されなかった。Eu では、培養 1 日目から 4 日目までの細胞には検出されたが、その後は検出されなかった。ゾウリムシの培養が進むと、培養液中に膜状の沈殿が形成された。この膜状物質は、酵母細胞の消化残渣とその隙間を埋める有機物から成る。酵母の消化残渣表面には、U あるいは Eu のリン酸塩が多数存在した。これらのリン酸塩の形状は、ゾウリムシ培養前に酵母細胞に形成されていたリン酸塩の形状とほぼ同じであった。

結言 酵母に固定された重元素の一部は、ゾウリムシ由来の水溶性巨大分子に結合し、擬似コロイドとなる。このように酵母から再溶解する重元素はわずかであり、ほとんどはゾウリムシ由来の膜状沈殿物中にリン酸塩として移行する。本研究の結果は、酵母等の微生物による重元素リン酸塩化による移行抑止効果が、食物連鎖においても概ね維持されることを示す。

Title of Presentation ... Behavior of heavy elements in a simple prey-predator food chain

*N. Kozai¹, F. Sakamoto¹, T. Ohnuki¹, T. Satoh², M. Koka², T. Kamiya² and F. Esaka¹ (¹Nucl. Sci. Res. Inst., Japan Atomic Energy Agency (JAEA), ²Takasaki Adv. Rad. Res. Inst., JAEA.)

3P15

自然的原因で重金属類を含む土砂の処理問題

○ 野田典広¹（¹基礎地盤コンサルタンツ株式会社）

1. はじめに

土壤汚染対策法が平成 15 年に施工され、市街地の土壤地下水汚染の調査と汚染していた場合の対策が義務付けられるようになった。本法律は、平成 22 年に改正され、鉱山跡地や熱水変質で濃集する自然的原因で重金属類（ここでは、鉛、ヒ素、カドミウム、六価クロム、セレン、フッ素、ホウ素、水銀が対象）が指定基準濃度以上含む土砂についても一定レベルの開発を行う際、調査と対策が義務付けられるようになった。経済界から、公共事業や再開発の際に多額の負担になるため、本法の緩和が求められている現状である。

2. 自然的原因の土壤調査の流れ

主に、埋立地の開発や、山岳でのトンネル掘削、道路工事の切土が調査の契機となる。土地の改変が 3000m²以上の場合、管轄する環境部局へ届け出、過去の土地の履歴を調査し、土壤汚染を引き起こす工場やあるいは、自然的原因で重金属類を含むと知られている地層がある場合（図-1 地球化学図など）、表層土壌調査を行うこととなる。調査の対象は、あくまで 2mm 以下の土砂であるが、指定基準を超えた場合、ボーリングにより汚染範囲を確定し、近隣で井戸水を飲用している場合などは、要措置区域、直ちに影響のない場合は、形質変更時要届出区域に指定される。このため、土地を浄化するために開発には大きな支障となる。

3. 対策事例

東北新幹線、八甲田トンネルでは、法の制定前ではあるが、近隣の鉱山から多量の重金属類と酸性地下水が存在することがあらかじめわかっていたため、施工時にも詳細な調査を行い、対策が必要なトンネルずりは、管理型処分場相当の施設を設置し、その後のモニタリングを継続している。ここ数年は、経済的負担の少ない吸着層工法が事例として多く採用されている（図-2）。

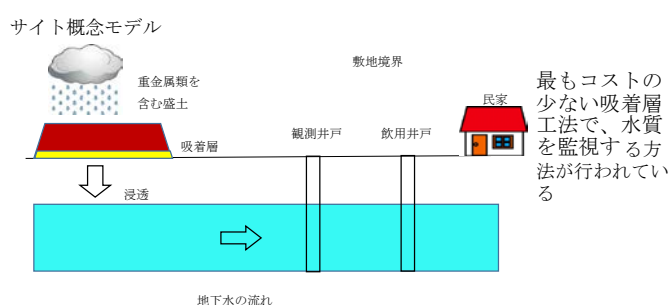
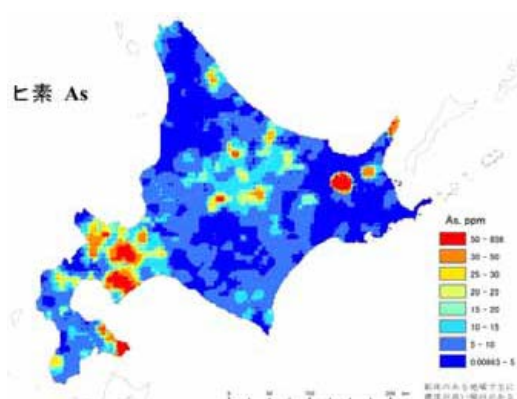


図-1(左) 地球化学図（北海道ヒ素の例）

図-2(右) 吸着層工法の概念図

4. 今後の展望

近隣住民の健康被害を及ぼさない程度の対策は必要ではあるが、過度な対策を求められることのないような、合理的な対応を認めるべきではあるだろう。

The problem of soil and rock including natural heavy metal from tunnel and remaining soil
Norihiko NODA (Kiso-Jiban Consultants co., lid.)

3P16

マラウイ南部の地下水の地球化学的特徴

○福山 繭子¹、Moses Kachemwe¹

(¹ 秋田大院工学資源)

アフリカ南東部に位置するマラウイは、東アフリカ大地溝帯の南端にあたり、周囲をザンビア、モザンビーク、タンザニアに囲まれた内陸国である。国土面積は118,500平方kmであり、そのうち国の東部に位置するマラウイ湖が29,600平方kmと国土の四分の一を占めている。マラウイの主な輸出品目は、たばこ、茶、綿、砂糖といった農産物であるが、マラウイには開発可能な豊富な鉱物資源が存在する。近年、鉱物資源の輸出は増加しており、進行中の探査プロジェクトも多いことから、今後、鉱山開発が進展することが予想される。

マラウイの地質は、主に (1) 基盤複合岩体：国土の広い範囲を覆う先カンブリア時代から古生代前期の結晶質片岩類と花崗岩からなる、(2) カルー系堆積物岩類：カルー超層群に分類される石炭紀からジュラ紀までの堆積岩と火山岩類及び後期白亜紀から第三紀の堆積岩であるポストカルーから構成される、(3) チルワアルカリ岩体：マラウイ南東部に露出し、白亜紀のカーボナタイトや閃長岩質貫入岩等からなる、(4) 第四紀堆積物岩類、から構成されている。マラウイの鉱物資源の成因は地質と密接な関係があり、鉱床グループのタイプも上記の4つの地質帯で分けることができる。

本研究は、(1)マラウイ南部における地下水の微量元素組成とSr同位体組成に関する地球化学図の作成および (2) 基盤岩類の岩石の全岩化学分析から岩石からの地下水への寄与を明らかにすることが目的である。地下水の微量元素組成を用いた地球化学図は、既存の鉱山を含め、今後の鉱山開発に伴う環境への影響を評価する際に必要であると考えられる。

2015 年 3 月からマラウイ南部において、20 平方 km 毎に 1 か所の井戸を選定し、地下水の採取を行った。地下水採取の際、水温、水素イオン濃度指数 (pH)、電気伝導度、酸化還元電位 (Eh) を測定した。採取した地下水は、秋田大学の四重極型誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS) (Agilent 7700) で微量元素分析を行った。その結果、過去の限られた研究においてマラウイの地下水は pH が 6.3-7.1 の範囲を示しほぼ中性だとされていたが (Chilton & Shmith-Carington, 1984; MacFarlane & Bowden, 1992; Palamuleni, 2002)、本調査で得られた地下水の pH は 5.3-7.2 の範囲を示し、特に基盤複合岩体の露出地域では pH が 5.3-7.1 と低い値を示した。また、第四紀堆積物の露出地域の地下水は、他の地域に比べ、ほぼ全ての微量元素濃度で高い値を示す。講演では個々の特徴についても紹介する。

Geochemical characteristics of groundwater in South Malawi.

*M. Fukuyama¹, M. Kachemwe¹ (¹Akita Univ.)

3P17

バングラデシュにおける高濃度ヒ素汚染地下水の地球化学的研究

○浅越佑馬¹、寺門靖高¹、岸部克也¹、N. M. Refat Nasher²

(¹ 神戸大学大学院人間発達環境学研究科、²Department of Geography and Environment, Jagannath University, Bangladesh)

〔はじめに〕地下水へのヒ素の汚染機構は、還元的環境下で鉄酸水酸化物 $\text{FeO}(\text{OH})$ に吸着されたヒ素が溶出したとする鉄酸水酸化物還元説(Nickson *et al.*, 2000)が有力であるとされている(e.g., BGS/DPHE, 2001)。バングラデシュは地下水の利用が多く試料が得やすいことから、溶存成分の相互関係や微量元素含有量の地球化学的な検討には適している。そこで、本研究ではバングラデシュでサンプリングした地下水のヒ素、および様々な溶存成分の濃度を測定し、それらの相関関係を検討し、地下水水質の形成メカニズムの解明を目指した。

〔実験方法〕バングラデシュダッカ周辺の 33 地点の井戸と 1 地点の河川で採水した。アルカリ度、主要陽イオン・陰イオン濃度、ヒ素濃度などを測定した。ヒ素の測定には水素化物原子吸光法を用いた。ヒ素の検出限界値は 1.1ppb、定量限界値は 3.8ppb であった。

〔結果と考察〕還元的な地下水は硫酸イオン濃度が低く、鉄、マンガン濃度が高いことが知られている(e.g., BGS/DPHE, 2001)。本研究でもヒ素と硫酸イオンには負の相関、ヒ素と鉄には正の相関があった(図 1、図 2)。しかし、ヒ素とマンガンは負の相関があるように見え(図 3)、鉄とマンガンが溶出する酸化還元状態がやや異なっていると考えられる。

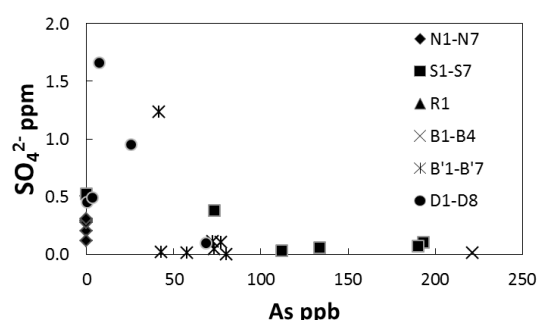


図1 ヒ素と硫酸イオンの関係

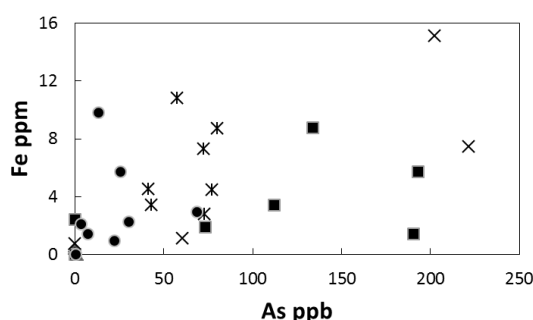


図2 ヒ素と鉄の関係

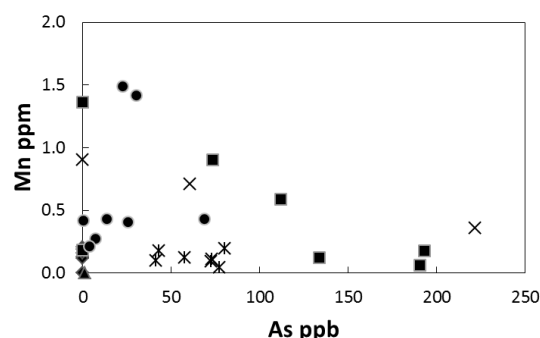


図3 ヒ素とマンガンの関係

Geochemical study of arsenic contamination of groundwater in Bangladesh

*Y. Asagoe¹, Y. Terakado¹, K. Kishibe¹ and N. M. Refat Nasher² (¹Kobe Univ., ²Jagannath Univ.)

○井上凌¹、益田晴恵¹、米澤剛²、Truong Xuanluang³、中野孝教⁴
(¹大市大理院、²大市大創造都市院、³ハノイ鉱山地質大、
⁴総合地球環境学研究所)

【はじめに】

紅河は中国雲南省に源流を持つ河川で、2000年以降、下流域の紅河デルタで地下水のヒ素汚染が確認されている。私たちは紅河を通じたヒ素運搬メカニズムを明らかにすることを目的とし、ベトナム領内で紅河と支流から採取した河川水試料と堆積物試料の分析を行っている。ここでは河川水試料と堆積物中のヒ素濃度の結果を報告する。

【試料と分析】

雨期と乾期にベトナム領内で紅河と支流から採取した河川水試料（試料数は雨期：29、乾期：45）、堆積物試料（乾期：18）を分析した。一般水質分析に加え、河川水試料中のヒ素と鉛の濃度はICP-MSを用いて測定を行った。堆積物試料中のヒ素と鉛は、試料0.1gと炭酸ナトリウム1.0gを混合してアルカリ融解を行い、1:1硝酸で定溶としてICP-MSで測定を行った。

【結果と考察】

紅河本流の河川水中総ヒ素濃度は雨季（7-8月）：1.4-9.1 µg/L、乾季（4月）：2.2-92.9 µg/Lであった。中国との国境に位置するラオカイ周辺では河川水中の総ヒ素濃度は、雨期：9.1 µg/L、乾期：33.9 µg/Lであった。WHOの定めるヒ素の水質基準値は10 µg/Lであり、乾期はそれを超えている。雨期、乾期ともにラオカイから下流に向かってヒ素濃度が減少していく傾向がみられた。紅河に流れ込む支流の総ヒ素濃度はどちらの時期も本流の濃度よりも低い範囲にあり（雨季：0.2-1.6 µg/L、乾季：0.3-4.5 µg/L）、本流は支流からの流入により希釈されていた。乾期に採取した堆積物中のヒ素濃度は、2.0-55.6 mg/Lであった。紅河本流で採取した試料はヒ素濃度が高く、すべての試料で30 mg/L以上の濃度を示した。紅河本流における河川水中総ヒ素濃度とは異なり、紅河本流で下流に向けて濃度が低下していく傾向は見られず、ラオカイ周辺（30.0 mg/L）と河口周辺（31.6 mg/L）で大きな差は見られない。支流の堆積物のヒ素濃度は紅河本流で採取したものと比べて低く、最大でも12.8 mg/Lであった。

紅河本流で採取した河川水試料と堆積物試料中には鉛も高濃度で含まれており、河川水試料（総濃度）では雨季：6.2-263.0 µg/L、乾季：0.7-27.8 µg/L、堆積物試料では47.3-76.6 mg/Lであった。鉛とヒ素の濃度は河川水試料と堆積物試料でそれぞれ良い正の相関を示した。

このことから2つの元素は共通の起源を持つと推定される。紅河デルタにおけるヒ素の原因物質は上流の中国領内から紅河を通じ、主として碎屑性粒子として運ばれてきた可能性が高いが、これらの元素を濃集する鉱物の特定は今後の課題である。

Concentration of Arsenic and Lead in River water and Sediment of Red River.

*R. Inoue¹, H. Masuda¹, G. Yonezawa², Truong Xuanluang³, T. Nakano⁴ (¹Graduate School of Science, Osaka City Univ, ²Graduate School for Creative Cities, Osaka City Univ, ³Hanoi University of Mining Geology, ⁴RIHN)

3P19

熊野灘沖南海トラフの堆積物中におけるヒ素の固定と溶出過程

○吉西晴香¹、益田晴恵¹、淵田茂司²

(¹大阪市立大学大学院、²国立環境研究所)

【はじめに】

ヒ素は海成の堆積岩に濃集することが知られているが、実際に海底下の堆積物を採取・分析した例はない。そこで本研究では、海底堆積物のヒ素の固定・溶出メカニズムを明らかにすることを目的として、現世の付加体堆積物である熊野海盆において採取された堆積物・間隙水を用いて分析を行った。

【手法】

間隙水試料は硝酸を用いて希釈後、ICP-MS によって検量線法で全ヒ素濃度を測定した。堆積物試料は BCR 逐次抽出法(G.Rauret,1999)によってヒ素を炭酸塩態、鉄マンガン酸化物態、有機物態、難溶態の 4 形態に大まかに分類した後、間隙水試料と同様に ICP-MS によって形態ごとに濃度を測定した。

【結果・考察】

間隙水中の全ヒ素濃度は、200mbsf (meters below sea floor) で 400ppb、400mbsf で 200ppb のピークをとり、海水の全ヒ素濃度よりも高い値を示した。また図 1 (b) に示すように、堆積物中のヒ素濃度との比は、100～200mbsf と 350～400mbsf (網掛け部分) で値が増加することから、これらの深度でヒ素が溶出しているといえる。

100～200mbsf では、全ヒ素に占める鉄・マンガン酸化物態の割合が減少する (図 1 (c)) ことから、この深度では鉄やマンガンの酸化鉱物の分解に伴ってヒ素が溶出すると考えられる。200mbsf 以深では、堆積物の熟成度を示す Tmax と間隙水中のヒ素濃度に正の相関が見られること、また 400mbsf にメタンハイドレートのピークがあることから、堆積物の熟成 (脱水) が進んだことで有機物態のヒ素溶出が促進されたと考えられる。その後 400mbsf 以深でのヒ素は、ケロジェンや硫化鉱物の一部として堆積物に固定されていると推定される。

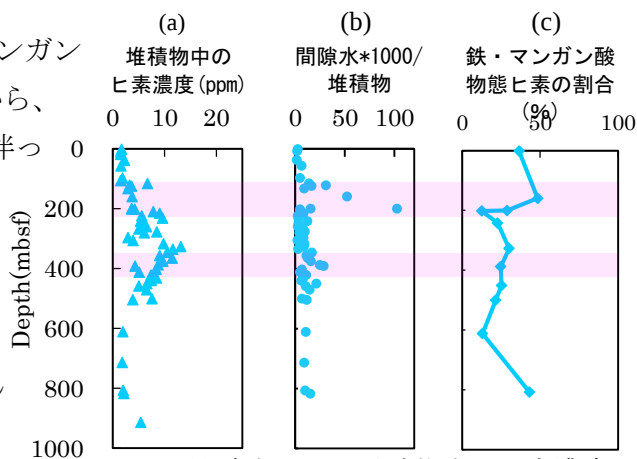


図 1 間隙水および堆積物中のヒ素濃度

Arsenic fixing and releasing processes in the deep-sea sediments in Kumano-basin, Nankai Trough.

*H. Yoshinishi¹, H. Masuda¹, S. Fuchida (¹Osaka City University, ²National Institute for Environmental Studies)

3P20

鹿沼土利用による水中ヒ素の除去法

○後藤啓、佐竹研一

(立正大学大学院地球環境科学研究科)

【緒言】地下水のヒ素汚染は、東南アジアやバングラディッシュ、ネパール、インドなどの国々で深刻な問題となっている。こうしたヒ素汚染の対策として、溶存ヒ素を沈殿させたり、担体に吸着させたりするなど、様々な水中ヒ素の除去方法が開発されてきた。しかし、自然素材を用いた除去方法についての研究例は少ない。そこで本研究では、リンとヒ素の化学的性質が類似している事に着目し、リン吸着容量の大きい鹿沼土がヒ素の吸着材としても適応し得るのではないかと考え、鹿沼土を用いた水中ヒ素の除去法を検討した。鹿沼土は約 5 万年前の群馬県赤城山における噴火によって、群馬、茨城、栃木の 3 県に広く堆積した火山灰土壌で、園芸用土として栃木県鹿沼市において採掘されており、土壌中のリンの固定力が強いことから、リンの吸着材としての研究にも使用されている。しかし、採掘過程で大量の商品価値のない粒径の小さな鹿沼土粉末が生じ廃棄されているため、ヒ素吸着材としての検討は価値があると考えられる。

【実験方法】室内温度 20 °Cにおいて、1 ppm のヒ素を含む溶液 100 mL と 10 g の鹿沼土を 250 mL 広口サンプルビンに入れ、振とう機により毎分 200 回で 5 分間振とうした。その後、吸引濾過を行い濾液の残留ヒ素濃度をモリブデン青法によって分光計(UVmini-1240v 島津製作所)で測定した。また、ヒ素を含む秋保温泉(宮城)・恐山温泉(青森)などの温泉水を採水し、ヒ素濃度を測定し、上記と同様な処理で濾液を定量し、実際の汚染水におけるヒ素吸着材としての可能性について検討を行った。

【結果・考察】1 ppm のヒ素を含む溶液に 10 g の鹿沼土を添加し、5 分間振とうした結果、95 %以上のヒ素の除去が確認された。温泉水を用いた実験では、秋保温泉水と恐山温泉水で同様に振とう試験を行った。

図 1 は温泉水中の初期ヒ素濃度と処理後の残留ヒ素濃度、ヒ素の吸着率を示したものである。pH8 付近の秋保温泉水では、95 %以上の極めて高

いヒ素の吸着率が確認されたが、pH3 付近の強酸性である恐山温泉では除去率がやや低い結果となり、鹿沼土のヒ素吸着能が pH に影響されることが示唆された。従って人為的に pH を変えたヒ素の溶液を作り、同様の処理でヒ素の除去率を比較したところ、恐山温泉に近い pH 値や、強アルカリ性の溶液では、残留ヒ素濃度が高いという結果が得られた。このことから、強酸性、強アルカリ性下では、鹿沼土の吸着能が減少すると考えられる。

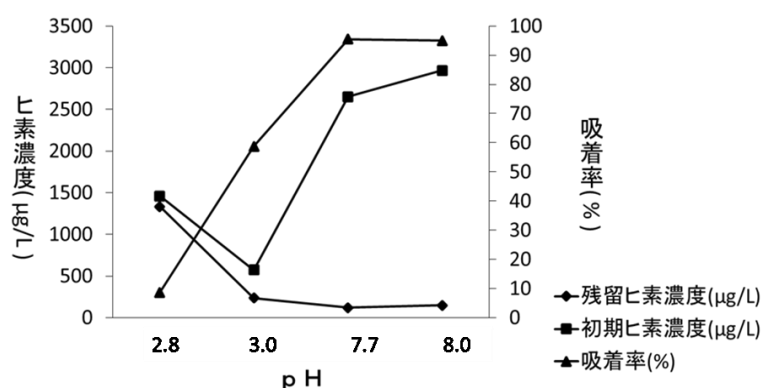


図1 秋保温泉水(pH7.7, 8.0)と恐山温泉水(pH2.8, 3.0)の処理前後のヒ素濃度、及び鹿沼土のヒ素吸着率

Method for removing arsenic in water using Kanuma Soil

○H. Gotoh and K. Satake (Graduate School of Geo-environmental Science, Risscho Univ.)

○前野真実子¹、島田雄樹¹、能登征美¹
(¹九電産業株式会社)

【はじめに】

大分県別府の「地獄めぐり」では、さまざまな種類の地獄を間近に見ることができる。これらのひとつ、「血の池地獄」は赤色の沈殿物（熱泥）を伴うことで知られ、血の池地獄の生成機構を明らかにするための研究が多くなされている。中でも「血の池地獄」の熱泥は、近年黄色化されているという興味深い報告があり、これは 1970 年代から、ヘマタイト (Fe_2O_3) に加えて黄色の鉱物であるジャロサイト ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) と呼ばれる鉱物の生成の増加が原因であることが明らかにされている。しかしながら、「血の池地獄」におけるジャロサイトの生成モデルについては、いまだ不明瞭な点も多い。

そこで、本研究では、「血の池地獄」の温泉水と熱泥の希土類元素分析と硫黄同位体比分析を行い、「血の池地獄」におけるジャロサイトの生成について考察を行った。

【実験】

試料は大分県別府市野田の血の池地獄で採取した。熱泥試料は 0.5 mm メッシュのザルで漉して落ち葉や小石などを取り除いた後、超純水で洗浄し、遠心分離で沈降した固体を集め 105 °C で乾燥し、ICP-MS による希土類元素分析と同位体比質量分析計による硫黄同位体比分析を行った。また、熱泥中のジャロサイトを、塩酸を用いて、選択的に抽出し、ICP-MS による希土類元素分析を行った。

温泉水試料は実験室に持ち帰ったのち、0.45 μm のメンブランフィルターでろ過した。ろ過した温泉水はほとんど無色透明であった。これらの試料について、希土類元素と硫黄同位体比分析を行った。

【結果と考察】

熱泥試料の希土類パターンはほぼ平坦で、軽希土類に富むパターンを示した。Eu と Ce のいずれも正あるいは負の異常は観察されなかった。一方、温泉水試料は重希土類に富むパターンが得られた。Eu と Ce いずれも顕著な異常は観察されなかった。

また、熱泥と温泉水中の硫酸の硫黄同位体比分析の結果が、熱泥(21.6‰)と温泉水(21.7‰)の結果が同程度の値を示していることから、血の池沈殿物のジャロサイトは血の池温泉水から直接沈殿した可能性が高いと考えられる。

Rare earth elements and sulfur isotopic study of the Chinoike-Jigoku hot spring, Beppu.

*M. Maeno¹, Y. Shimada¹, N. Masami¹ (¹Kyuden Sangyo CO.,INC)

○井下喜美華¹、上間美穂¹、兒山和子¹、山本修一¹(¹創価大学・大学院・工学研究科)

河川は陸域の炭素を有機物の形で海洋へ輸送する重要な役割を果たしている。河川水中に含まれる有機物は、溶存態有機物 (DOM)、懸濁態有機物 (POM) に分けられる。このうち POM 画分の陸起源有機物の大部分は河口および沿岸域で沈殿することが報告されているが、DOM 画分の陸起源有機物は沿岸域や遠洋域へ輸送されていると考えられている (Hedges, 1992; Prahl *et al.*, 1994)。しかしながら、河川を通じて輸送される有機物がどのような起源に由来するか、またそれらの動態については十分明らかにされていない。そこで本研究では、相模川を中心として、河川水中 DOM と POM を構成する有機物の分析と炭素・窒素安定同位体比の分析により、それぞれの画分の由来や各画分を構成する有機物の時空間的な変動を明らかにすることを目的とする。

試料水は、相模川の上流から下流域にかけての 4 地点、酒匂川河口、相模湾真鶴半島沖において、2012 年 7 月～2015 年 1 月の期間、約 2 ヶ月間隔で採取した。沈殿物は試料水を 1 時間静置して分離した。その後、グラスファイバーフィルター (GF/F) で POM を捕集し、ろ液は pH 2 にして有機物を DAX-8 樹脂に吸着させ、メタノールで溶離したものを DOM 試料とした。有機物分析は少量の試料で分析が可能な Online-TMAH-GC/MS 法により、また全有機炭素・窒素および安定同位体比の測定は EA/IRMS を用いて行った。

DOM および POM において主に同定された化合物は、中鎖脂肪酸 (n -C₁₂-C₁₈FA)、長鎖脂肪酸 (n -C₂₀-C₃₄FA)、不飽和脂肪酸 (n -C_{16:1}, C_{18:1}FA)、分枝脂肪酸 (br-C₁₃, C₁₅, C₁₇FA)、リグニンフェノール、 ω -ヒドロキシ酸 (C₁₆-C₂₆)、 α,ω -ジカルボン酸 (C₁₆-C₂₆)、クチン酸である。相模川および相模湾において分析された有機物の平均相対組成から、DOM では全地点で中鎖および不飽和脂肪酸が 60%以上 (59.1～86.6%) を占めており、主に藻類に由来する脂質が主成分であった。また、高等植物に由来する有機物では、主に木質物に由来するリグニンフェノールが 8.6-37.0 % と主要な成分であった。一方、POM では、特に相模川最上流の St. 0 において ω -ヒドロキシ酸、 α,ω -ジカルボン酸、クチン酸など高等植物の葉に由来する有機物の寄与が大きく、他の地点と比べてより新鮮な有機物から構成されていることが示唆された。また POM を構成するこれらの有機物は下流に行くにつれて顕著に割合が小さくなり、下流に輸送される過程の中で早く分解されることも示唆された。

Spatio-temporal dynamics of natural derived organic matter in Sagami river water

*K. Ishita¹, M. Uema¹, K. Koyama¹, S. Yamamoto¹ (¹Soka Univ.)