

石英粒子のカソードルミネッセンス分析を用いたアジアダストの供給源推定法開発とカナダ・雪氷試料への応用

○長島 佳菜¹, 西戸 裕嗣², 大郷 周平², 鹿山 雅裕³,
東 久美子⁴

(¹ JAMSTEC、² 岡山理科大学、³ 東北大学、⁴ 国立環境研究所/総合研究大学院大学)

河川や風によって陸上や海底へと運搬される砕屑物粒子は、その量や供給源の変化を調べることと、粒子の運搬に関わる諸現象の変動を解明することができる。我々は、地殻を構成する主要な鉱物である石英に注目し、個別石英粒子を用いた供給源推定法の開発を行った。石英は風化に強いという特性を持ち、運搬・堆積過程での変質を受けにくいと、供給源推定に用いるのに適した指標鉱物である。石英は結晶成長時の温度や圧力の違いにより、様々な結晶構造の変異や不純物元素(Ti^{4+} , Ge^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} など)の混入を生じる。また生成後に受けた温度や圧力によっても欠陥の解消や新たな生成また不純物の移動などを生じ、石英の結晶構造には、生成時だけでなく、生成後の環境に関する情報も記録される。本研究は石英の結晶構造の変異や元素の混入が多岐に渡ること注目し、個別石英粒子のカソードルミネッセンス(CL)を用いた供給源推定法の開発とその応用を試みた。具体的には、陸や海に堆積する風成塵(ダスト)の起源地推定を念頭に、中国のタクラマカン砂漠とゴビ砂漠表層から採取された石英の個別粒子についてCL分析を行い、各砂漠由来の石英の違いを抽出した。更に石英粒子のCL分析をカナダの積雪試料に含まれるアジアダストの識別と供給源推定に応用した。

CLは、物質に電子線を照射した際に生じる発光現象で、物質に内在する構造欠陥や含有する微量元素を鋭敏に検出できる。使用する電子ビームを最小で $1\mu\text{m}$ 以下に絞ることができるため、数 μm サイズの単一の石英粒子から、欠陥や不純物中心に関する情報を得ることが可能である。本研究では、ゴビ砂漠とタクラマカン砂漠表層から採取された石英のうち、特にダストとして日本付近まで運ばれる $10\mu\text{m}$ 以下の細粒の粒子について、岡山理科大学のSEM-CL装置を用いて $300\sim 800\text{nm}$ の波長範囲にわたってCLスペクトルを測定した。得られたスペクトルは、感度補正を行った後に波長からエネルギーに変換し、先行研究(Stevens-Kalceff, 2009)に基づき各構造欠陥もしくは不純物に対応する発光成分に波形分離した。その結果、両砂漠の石英は5つの発光成分から構成されることが分かった。さらに得られた5つの発光成分の相対比を用いてクラスター解析を行った結果、石英粒子のクラスター構成は砂漠毎に異なり、それらの差違は、砂漠に石英を供給する基盤岩の種類(火山岩、深成岩、変成岩等)・分布の違いを反映している可能性が明らかになった。本発表では、石英粒子のCL分析に基づくタクラマカン砂漠、ゴビ砂漠起源石英の識別法をカナダのMt.Loganで採取された積雪試料等に応用し、微量・細粒の石英粒子に対し、アジアダストの識別が可能かどうか検証した結果も合わせて紹介する。

Provenance-tracing method using cathodoluminescence of single quartz grains and its application to the snow/ice core from Mt. Logan, Canada

*K. Nagashima¹, H. Nishido², S. Ohgo², M. Kayama³, K. Azuma⁴

(¹JAMSTEC, ²Okayama Univ. of Science, ²Tohoku Univ., ⁴NIPR/SOKENDAI)

○阪田祥子¹、井上麻夕里¹、田中泰章²、中村崇³、酒井一彦²、池原実⁴、鈴木淳⁵

(¹岡山大学自然科学研究科、²琉球大学熱帯生物圏研究センター瀬底研究施設、³琉球大学理学部、⁴高知大学海洋コア総合研究センター、⁵産業技術総合研究所地質情報研究部門)

炭酸塩生物殻による古環境復元は、古気候・古海洋学の分野で威力を発揮しており、造礁サンゴも有孔虫等と同様に広く用いられ、熱帯から亜熱帯の海洋環境を月単位で復元できる。実際に骨格中の酸素同位体比($\delta^{18}\text{O}$)やストロンチウム・カルシウム(Sr/Ca)比等を用いて、海水温や塩分などの海洋環境変動に関する研究成果が数多く報告されている。本研究では、明瞭な年輪を持つために古環境復元によく利用される塊状のハマサンゴ(*Porites australiensis*)と、枝状のコユビミドリイシ(*Acropora digitifera*)の2種類の造礁サンゴを研究対象とし、両者を比較すると共に、ミドリイシの温度指標としての有用性を新たに評価した。

試料となるミドリイシとハマサンゴそれぞれ3群体は、琉球大学熱帯生物圏研究センター瀬底研究施設前のサンゴ礁にて採取した。飼育水槽の水温は、18、21、24、27、30℃に設定し、各温度区に水槽を2セット設置した(1つの水槽に3片×3群体)。骨格成長率は2週間に一度、水中重量測定を行うことで算出した。骨格中の酸素・炭素同位体比($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$)と各元素比(Sr/Ca , Mg/Ca , U/Ca , Ba/Ca)はそれぞれ、安定同位体比質量分析計と誘導結合プラズマ質量分析計によって測定を行った。

測定の結果、温度指標としてよく用いられている $\delta^{18}\text{O}$ に関しては、ミドリイシとハマサンゴともそれぞれ温度と明瞭な逆相関関係が見られ、温度依存性も Gagan *et al.* (2012)で報告されているハマサンゴの結果と整合的であった。よってミドリイシの $\delta^{18}\text{O}$ もハマサンゴ同様、海水温指標として有用であることが示唆された。 Sr/Ca 比についてもミドリイシとハマサンゴは温度との明瞭な逆相関関係を示した。両種とも Sr/Ca 比の骨格成長依存性は無かったものの、温度との相関は $\delta^{18}\text{O}$ ほど強くはなく、同一温度区内でのばらつきも大きかった。以上より、ミドリイシ属の中でも少なくともコユビミドリイシ(*A. digitifera*)の $\delta^{18}\text{O}$ はハマサンゴと同様に温度指標として有用であることが示された。

Comparison and assessment of skeletal compositions in *Acropora digitifera* and *Porites australiensis* as a temperature proxies.

*S. Sakata¹, M. Inoue¹, Y. Tanaka², T. Nakamura³, K. Sakai², M. Ikehara⁴ and A. Suzuki⁵

(¹Okayama Univ., ²Sesoko Station, Univ. Ryukyus, ³Fac. Sci., Univ. Ryukyus, ⁴KCC, Kochi Univ., ⁵GSJ, AIST)

完新世中期の石筍の炭酸カルシウムと流体包有物の同位体比分析による沖縄県南大東島の気候復元

○大嶺佳菜子¹、植村立¹、眞坂昂佑¹、浅海竜司¹、Chuan-Chou Shen²、
Mahjoor Ahmad Lone²

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

背景

高精度な U/Th 年代法を適用できることや、気候変動に敏感であることから、石筍は陸域の古気候研究に世界中で盛んに用いられている。石筍 CaCO_3 の酸素安定同位体比 ($\delta^{18}\text{O}_{\text{ca}}$) は降水変動を反映していると考えられているが、定量的な解釈は容易ではない。石筍生成時にできた空隙には、降水を起源とする滴下水が流体包有物として保存されている。したがって、流体包有物の H_2O の酸素 ($\delta^{18}\text{O}_{\text{fi}}$) ・水素安定同位体比 ($\delta\text{D}_{\text{fi}}$) は、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、沖縄県南大東島の石筍の年代測定、各種安定同位体比測定 ($\delta^{18}\text{O}_{\text{ca}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{fi}}$, $\delta\text{D}_{\text{fi}}$) を行い、完新世の降水同位体比変動と気温変動の復元を行った。

試料・方法

試料は、沖縄県南大東島星野洞において、観光用通路工事の際に折られた石筍 (HSN1、全長 246 mm) を用いた。炭酸カルシウムの $\delta^{18}\text{O}_{\text{ca}}$ は、試料を成長軸に沿って 1 mm 間隔でミリングし、Gas-bench CF-IRMS (Delta V advantage) で測定した。流体包有物の同位体比は、試料を 1.5–4.0 mm 間隔で切断し、本研究室で作成した流体包有物抽出装置 (Uemura *et al.*, 2016) を改良・自動化した手法で測定した。この手法は真空下で石筍を破碎し、抽出した水の同位体比をキャビティーリングダウン式分光計 (CRDS, Picarro L2130-i, L2140-i) で測定する仕組みとなっている。試料の U-Th 年代は、国立台湾大学で測定した。

結果

HSN1 の年代は約 6,000–8,000 年であった。成長速度 ($\sim 130 \mu\text{m}/\text{yr}$) が早く、高時間分解能での気候復元が可能である。Hendy Test の結果、同一層の $\delta^{18}\text{O}_{\text{ca}}$ は $\pm 0.1\text{‰}$ 程度であったことから、HSN1 は同位体平衡に近い環境で生成していたことを示唆している。また、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{ca}}$ の数百年スケールの変動は、太陽活動の指標である大気の $\Delta^{14}\text{C}$ の変動パターンと類似していた。

The climate reconstruction of the Hoshino Cave, Okinawa by isotope analysis of carbonate and fluid inclusion in mid-Holocene stalagmite

*K. Omine¹, R. Uemura¹, K. Masaka¹, R. Asami¹, C-C. Shen², M.A. Lone² (¹Univ. of the Ryukyus, ²NTU)

○中國正寿¹、大力千恵子¹、山本修一¹(¹ 創価大学・工学研究科)

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。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やアルケノンを用いた古水温分析の結果では、D-O サイクルやハインリッヒ・イベントなど地球規模の気候変動が確認されている(Friddell and Thunell, 2002; 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、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、第四紀後期カリフォルニア沖堆積物(ODP Leg 167, Site 1017E)を用いて、陸上植物由来のリグニンフェノールの組成変化から、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リングル類/バニリル類(S/V 比)は裸子植物に対する被子植物の寄与の大きさを表す指標として、またシンナミル類/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)。

本試料において 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、1万5千年前頃までは、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1万5千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から相対的に増加する傾向が示されているが、リグニンフェノールから見た植生変化は、花粉記録とは独立に温暖期に伴う植生変化を記録していることになる。

一方、C/V 比は約1万5千年前および1万年前から現在といった比較的温暖な間氷期に増加がみられた。これは温暖期に草本類の寄与が高くなったことを示唆している。この短期間の温暖化に対する応答は S/V 比の変化には表れていないことから、草本植物は木質植物よりも気候変動に対してセンシティブに応答した可能性があることを示唆している。

Lignin phenol records for paleo-vegetation from Late-Quaternary California sediment.

*M. Nakakuni¹, C. Dairiki¹, S. Yamamoto¹ (¹Soka Univ.)

上幌延泥火山における電気探査とボーリング調査 -泥火山噴出物の ESR 年代測定に向けて-

○宮川和也¹、宮良信勝¹、柴田健二¹、徳安佳代子¹、清水麻由子¹

(¹ 日本原子力研究開発機構)

【はじめに】 温室効果ガスや石油・天然ガスなどの調査を目的として泥火山研究が行われてきたが、近年では応用地球科学的観点から、その形成プロセスの解明に焦点を当てた研究が始まっている。本研究は、泥火山噴出物に含まれる石英粒子を対象とした ESR 年代測定により、泥火山の活動年代を明らかにすることを目的としている。本発表では、試料採取のために実施した比抵抗電気探査とボーリング調査の結果を述べる。

【上幌延泥火山】 上幌延泥火山（以下、KMV）は、北海道北部の幌延地域に位置し、その性状や噴出物の起源については Miyakawa *et al.* (2013)により報告されている。本地域は、厚い海成堆積物に覆われており、石油・天然ガスが胚胎している。KMV 周辺の表層の地質は増幌層（新第三紀）であり、下部に曲淵層（古第三紀）、羽幌層（古第三紀）、函淵層群（白亜紀）、蝦夷層群（白亜紀）が続く。KMV の外見は、コーン状などの典型的な泥火山の形をしておらず、砂質の堆積物（泥火山噴出物）によりなだらかに覆われている。砂質噴出物は、函淵層からもたらされている。地表部からは高塩分濃度の地下水とメタンガスが湧出しており、メタンガスは有機物の熱分解起源ガスである。

【調査方法】 二次元比抵抗電気探査により KMV の地下の比抵抗分布を調べた。ボーリングは打込み式により掘削長 20 m のオールコアリングを実施した。コア試料中の 60 箇所について、蛍光 X 線分析（XRF）と X 線回折分析（XRD）等を実施した。

【結果と考察】 電気探査の結果、深部 50 m まで一様な 5 Ωm 以下の低比抵抗領域の分布が得られ、高塩分濃度の地下水で飽和された泥火山噴出物が幅数十 m の領域で少なくとも 50 m の深さまで堆積していることが示唆された。コア試料の岩質は全体に礫を含み一様ではなく、粘土質や砂質の未固結層が数 m 毎に認められ、途中で固結した泥岩層（帯）が認められた。元素濃度の深度分布もまた一様ではなく、MnO, CaO, Na₂O, P₂O₅, Cr, Ni, S, Sc, Sr, Th の元素では明確な濃淡が認められた。これらは含有する礫種に因る可能性が考えられる。しかしながら、全ての試料とも函淵層群より上部の各層の混合として説明可能であり、Miyakawa *et al.* (2013)と同様の結果が得られた。今後、得られたコア試料中から石英粒子を抽出し、ESR 年代測定を実施する予定である。なお、本研究は JSPS 科研費 JP26630468 の助成を受けたものである。

【引用文献】 Miyakawa, K., T. Tokiwa, H. Murakami (2013) The origin of muddy sand sediments associated with mud volcanism in the Horonobe area of northern Hokkaido, Japan. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 14, 4980-4988.

Electric resistivity and boring surveys at the Kamihoronobe mud volcano for ESR dating

*K. Miyakawa¹, N. Miyara¹, K. Shibata, K. Tokuyasu¹, M. Shimizu¹ (¹JAEA)

ゾウリムシの表面タンパク質と重元素の疑似コロイド形成

香西直文¹、坂本文徳¹、○田中万也¹、大貫敏彦^{1,2}、佐藤隆博^{1,3}、
江夏昌志^{1,3}、神谷富裕^{1,3}、

(¹原子力機構、²東工大、³量子科学技術機構)

緒言 アクチノイド等の重元素は、微細な鉱物粒子や有機物に結合した疑似コロイドとして環境水中を移行すると考えられており、キャリアーとなるコロイドの探求が続けられている。本研究では、ゾウリムシ細胞の表面タンパク質と重元素の疑似コロイド形成について報告する。

実験方法 代表的な原生動物であるゾウリムシ(*Paramecium bursaria*)を培養した後、U または Eu を含む水溶液に入れた。24 時間後、ゾウリムシ細胞と液相を濾過により分離した。細胞は純水で静かに洗った後に固定液（グルタルアルデヒドとカコジル酸の混合液）に入れ固定した。細胞の元素分布を micro-PIXE で分析した。液相は、0.45 μ m のフィルターで濾過した後、元素の化学状態を SEC-UV-ICPMS 法により分析した。比較のため、ゾウリムシ細胞をあらかじめ固定液で固定した細胞を用いて同様の実験を行った。

結果 実験後のゾウリムシ生細胞には U あるいは Eu がほとんど検出されなかったが、あらかじめ固定した細胞には明瞭に検出された。ゾウリムシ生細胞から巨大な有機物が液相に溶出し、その有機物に重元素が結合することが SEC-UV-ICPMS 分析により明らかとなった。この有機物は、見かけの分子量約 25 万 Da の水溶性糖タンパク質であった。ゾウリムシの細胞表面は、分子量約 25 万 Da の水溶性糖タンパク質で覆われている。表面タンパクが重元素を結合し、その後溶解することによって、細胞への重元素の吸着が低下するとともに疑似コロイドが形成したと考えられる。ゾウリムシは重元素に対する耐性が低いので、この疑似コロイド形成は、結果的に重元素の細胞への吸着を防ぐ生体防御の役割を果たしているともいえる。原生動物由来の有機物と重元素が結合することによる疑似コロイド形成に関する報告は本研究が初めてであり、本研究成果は、環境中元素移行挙動の解明研究に新たな視点を与える。

Pseudocolloid formation of heavy elements with surface protein of *Paramecium sp.*

*N. Kozai¹, F. Sakamoto¹, ○K. Tanaka¹, T. Ohnuki^{1,2}, T. Satoh^{1,3}, M. Koka^{1,3}, T. Kamiya^{1,3}.
(¹Japan Atomic Energy Agency, ²Tokyo Institute of Technology, ³National Institute for Quantum and Radiological Science and Technology)

○岡部宣章^{1,2}、大谷朋子¹、肆矢俊浩¹、大野剛¹(¹ 学習院大学, ² 日本原子力研究開発機構)

【序論】

炭酸塩鉱物は地球表層において堆積物やノジュール、鍾乳石などとして広く分布する鉱物である。そのため、過去の温度変化や酸素濃度変化等の古環境解析に利用されている。また、ヨウ素は酸化的な環境では IO_3^- 、還元的な環境では I^- が主要な化学形態であり、海洋などでは IO_3^-/I^- 比が酸化還元の変化を表す指標のひとつとなっている (Luther *et al.*, 1991)。炭酸塩はヨウ素を選択的に分配することが報告されているが (Anraku *et al.*, 2009)、ヨウ素の化学形態の影響や炭酸塩鉱物の晶系で、どのように取り込まれ方に違いが出るかはあまり調べられていない。そこで、本研究では実験室内で炭酸塩(カルサイト及びアラゴナイト)を人工的に生成し、ヨウ素の取り込みが炭酸塩鉱物の結晶構造及びヨウ素の化学形態にどのように影響を受けるかを調べた。

【実験】

実験は、模擬海水中の組成を NaHCO_3 :10mM, CaCl_2 :8mM を基準に、カルサイトでは MgCl_2 :10mM, SrCl_2 :1.5mM, アラゴナイトでは MgCl_2 :80mM, SrCl_2 :0.2mM に調整して、それぞれの炭酸塩鉱物単相の合成を試みた。さらに、模擬海水にヨウ素(IO_3^- もしくは I^-) を添加したものとし、炭酸塩生成における比較実験を行った。生成した結晶を回収・乾燥後に X 線回折法(XRD)で主要生成鉱物を確認した。更に、2%硝酸で生成した炭酸塩を溶解させて ICP-MS で炭酸塩中のヨウ素濃度の分析を行った。また、炭酸塩回収時の模擬海水及び炭酸塩溶解溶液のヨウ素の化学形態も測定した。

【結果・考察】

XRD の結果では、アラゴナイトではほぼ純粋な結晶を作成することができたが、カルサイトの条件では、ヨウ素の有無にかかわらず生成した結晶に数%のアラゴナイトの混入と思われるピークが確認された。このことから、本研究では炭酸塩結晶生成時に結晶構造決定にヨウ素が与える影響はみられなかった。ICP-MS での炭酸塩中のヨウ素の濃度の測定結果では、 I^- 添加条件で生成した炭酸塩では濃度は低く、模擬海水のヨウ素濃度に依存した上昇は確認できなかったが、 IO_3^- 添加条件では炭酸塩中のヨウ素濃度は高く、模擬海水濃度に依存した上昇が確認された。また、炭酸塩へのヨウ素の分配係数ではカルサイト主体炭酸塩の方がアラゴナイトでの方より大きい傾向であった。模擬海水中のヨウ素の化学形態は実験開始時と炭酸塩回収時で変化していないことを確認した。溶解させた炭酸塩溶液中のヨウ素の化学形態は元の模擬海水と同様の形態であった。

Effect of crystal structures and iodine chemical species on incorporation of iodine into carbonate

*N. Okabe^{1,2}, T. Ohtani, T. Yotsuya¹, T. Ohno¹ (¹Gakushuin Univ., ²JAEA.)

○ 伊藤茜¹, 大竹翼¹, 宮崎あかね², 佐藤努¹(¹ 北大・院工, ² 日本女子大・理)

重鉱物製錬においては、不純物として含まれる Th や U などの放射性元素が廃滓中に濃集するため、その管理や処分が問題となる。マレーシアのイポー市周辺地域では、錫尾鉱から回収されるチタン鉄鉱から酸化チタンが製造されており、廃滓場から低 pH (~2.4) かつ高 Cl, Fe 濃度の廃水が漏洩している。また、高濃度の Th (340 ppb), U (870 ppb) も検出されており、周辺の Serokai 川に混入している。しかしこれらの元素は下流に従い pH の上昇 (~6.0) に伴って濃度が減少し、河川水中から除去されている。その除去効率の大きさは Th > U であり、この違いは除去プロセスの違いを反映していると考えられる。除去プロセスの理解は重鉱物製錬における環境影響評価や廃棄物の適切な処分に重要である。そこで、本研究では Serokai 川下流における Th, U の除去プロセスを地球化学モデリング (Geochemist's Workbench: GWB) を用いて熱力学的に考察した。

Cox et al., 1989 の熱力学データを用いて Th 鉱物の溶解度を計算した結果、廃滓場の試料は Th 鉱物に不飽和であるが、Serokai 川下流の試料は全て Thorianite (ThO₂) に飽和もしくは過飽和であることが分かった。したがって、Th は pH の上昇により沈殿形成し河川水中から除去されていると考えられる。一方、U は U 鉱物に対して常に不飽和であり、沈殿形成の可能性は低いと考えられる。Serokai 川下流では、河川堆積物や懸濁物質中に鉄水酸化物の存在が確認されている。そこで、U の鉄水酸化物への吸着について、表面錯体モデルの一つである拡散二重層 (Diffused Double Layer: DDL) モデルを用いて検討した。特に Serokai 川ではリン酸イオン (<~0.362 ppm) および炭酸イオン (~17.7 ppm) が検出されているため、U の鉄水酸化物への吸着におけるこれら陰イオンの影響を検討した。陰イオンが存在しない系での表面錯体データは Dzombak and Morel, 1990 を用いた。炭酸イオンの影響については、Mahoney et al., 2009 の炭酸表面錯体の熱力学データを追加することで、これまでの複数の吸着実験の結果を再現することができた。リン酸イオンの影響については、Romero et al., 2007 によって得られたリン酸を含む表面錯体種の熱力学データを追加することで、U 濃度が ~10⁻⁶ M 程度までは実験データを再現することができた。編集した熱力学データベースを用いたモデリングの結果から、Serokai 川下流の条件では、U は鉄水酸化物との表面錯体種 ($\equiv(w)\text{FeOUO}_2^+$) が支配的であり、U は鉄水酸化物への吸着によって Serokai 川から除去されていることが示唆された。

Surface complexation modeling for adsorption of U(VI) onto iron (hydr)oxides in the presence of anions

*A. Ito¹, T. Otake¹, A. Miyazaki², T. Sato¹ (¹ Faculty of Eng., Hokkaido Univ. ² Faculty of Sci., Japan Women's Univ.)

鉄酸化物による微量ウラン吸着挙動：バイカル集水域古代湖の水質変動復元に向けて

○小林ゆい¹、牛山智樹¹、福士圭介²(¹ 金沢大・自然システム、² 金沢大・環日研セ)

【はじめに】ユーラシア大陸内部は気候変動に敏感な地域であり、バイカル湖やフズスグル湖の湖底に蓄積された古代湖堆積物には過去数 10 万年に及ぶ気候変動の歴史が記録されている[1-3]。フズスグル湖湖沼堆積物コア中ウラン濃度は、氷期-間氷期サイクルに対応し変化することが確認され、氷期には極めて低く、間氷期に増加する[2]。堆積物中のウランは鉄酸化物への吸着を起源とすることが指摘されている[3]。鉄酸化物へのウラン吸着の有無は溶液の水質条件に依存することが知られている[4]。したがって鉄酸化物へのウランの吸着挙動に影響を与える水質因子が分かれば、堆積物中ウラン濃度の変化に対応した湖沼の水質を復元することができる可能性がある。鉄酸化物へのウラン吸着については広く研究されているが[e.g. 4]、自然界に見られる微量のウラン濃度(10nM)における系統的な研究例はなされていない。本研究では、様々な水質条件で鉄酸化物による微量ウランの室内吸着実験を行い、水質条件が及ぼすウラン吸着挙動への影響を検討した。

【実験方法】本研究では、吸着体としてフェリハイドライトを用いバッチ式吸着実験を行った。実験条件は電解質濃度(NaNO_3)を 0.01 または 0.1 M、固液比は 0.16 または 0.016 g/L を変化させた条件で実験を行った。これらの実験条件と合うように $\text{FeNO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ と NaNO_3 を超純水に溶かし溶液を作成した。グローブボックス内(N_2 雰囲気)で、スターラーで溶液を攪拌しながら NaOH 溶液を添加し、pH8 に調整しフェリハイドライトを合成し、4 時間熟成させた。熟成後、 HNO_3 もしくは NaOH 溶液により pH3-12 の範囲で pH を調整し、硝酸ウラニル (10 nM) を添加し 24 時間反応させた。反応後、0.2 μm のメンブレンフィルターを用いてろ過を行った。ICP-MS を用いて溶液中の U 濃度を測定した。フェリハイドライトにより取り込まれた U 濃度は初期添加濃度から溶液中に残った U 濃度の差から見積もった。

【結果と考察】バッチ吸着実験からフェリハイドライトにおけるウランの吸着は pH に強く依存し、酸性条件およびアルカリ性条件で吸着率が減少した。固液比においては 0.16 g/L の条件は pH5-12 でウランはほぼ 100 % 吸着し、0.016 g/L の条件では pH6-9 でほぼ 100 % 吸着するという違いが見られた。また、前者の条件では pH3 以下の時、後者の条件では pH4 以下かつ pH12 以上の時、ウランは全く吸着しなかった。なおウラン吸着には電解質濃度 1 オーダー違いの条件の比較では変化が見られなかった。氷期のフズスグル湖では堆積物中の U 濃度は極めて低い。今回の実験結果からは、鉄酸化物濃度が低い条件においてもウラン吸着がゼロとなる pH は 12 以上である。

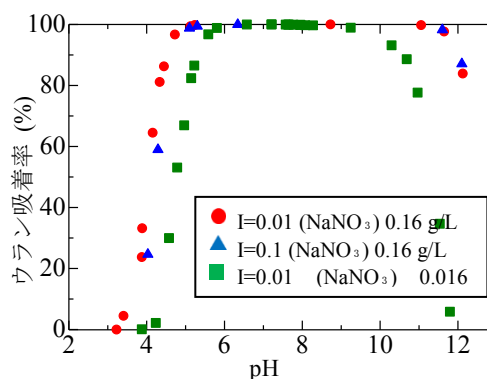
これは地球上ではほとんど存在しない pH である。したがって、フズスグル湖の氷期には他の水質因子、例えば共存イオンの急激な増加が生じ、ウラン吸着挙動に大きく影響を与えた可能性が高い。

【参考文献】

[1] Edgington et al., 1996.; [2] Sakaguchi et al., 2009, Quaternary International 205, 65–73; [3] Murakami et al., 2012, Quaternary Science Reviews 52, 49-59; [4] Mahoney et al., 2009, Environ. Sci. Technol. 43, 9260-9266

Adsorption of ultra trace amount of uranium on iron oxide

*Y. Kobayashi¹, T. Ushiyama¹, K. Fukushi² (¹Department of Nature System, Kanazawa Univ., ²Inst. Nature and Environmental Technology, Sci., Kanazawa Univ.)



○小林真理¹、山中寿朗¹、柏村朋紀^{1,2}、千葉仁¹(¹ 岡山大学自然、² 岩谷産業 (株))

鹿児島湾湾奥部、桜島北東の水深約 200m の海底には若尊と呼ばれる海底火山があり、過去の潜航調査により、3つのチムニーを伴う活発な熱水噴出活動が確認されている。本海域のチムニーは主にタルクで構成されているが、わずかに輝安鉱 (Sb_2S_3) を含み、一方で熱水マウンドは輝安鉱の塊状硫化物であることから、この海域には輝安鉱を主体とする海底熱水鉱床の存在が期待される。アンチモンを主体とする海底熱水鉱床は稀であることから鉱床形成メカニズムの解明が望まれる。熱水系における鉱物の沈殿は主に温度によって規制されることから、鉱物の生成温度が推定できれば鉱床の形成メカニズムを検討する有力な情報となる。そこで本研究では、3つのチムニーのうちの一つ White Cone チムニーで採取された試料について、硫化鉱物と熱水中の硫化水素との間で起こる硫黄の同位体分別を利用した地化学温度計(Ohmoto and Goldhaber, 1997)を用いて輝安鉱の生成温度推定を試み、輝安鉱からなる塊状硫化物の成因解明を目指した。

本研究に用いた輝安鉱と熱水試料は、2012 年および 2014 年に JAMSTEC 所有の無人潜水艇「Hyper Dolphin」により採取された。チムニー片 3 つ、および塊状硫化物 2 つは顕微鏡観察並びにバルク試料について XRD 分析を行った後、各試料中から輝安鉱を単離し、硫黄同位体組成の分析に供した。熱水試料は硫化水素を回収し、その硫黄同位体比を EA-IRMS で測定した。

XRD 分析の結果から、Yamanaka et al. (2013) で報告された鉱物組成に基づいてチムニー試料を熱水流路側または外側を決定した。その結果、チムニー内側の試料は外側の試料に比べ輝安鉱が少なく、結晶サイズが小さいことで特徴付けられ、外側の試料にはタルクのコロフォーム組織の層の間を埋めるように比較的大きな輝安鉱が存在することが認められた。各試料中から分取した輝安鉱の硫黄同位体比を測定した結果、内側と外側の試料では有意な差があり、外側の試料とマウンド試料に有意差は認められなかった。輝安鉱と熱水中硫化水素の硫黄同位体比から輝安鉱の生成温度を推定した結果、どれも海底面での沸点(211℃)を超える値となったが内側の方が外側よりも高い温度を示した。この結果は先行研究においてタルクの生成温度が内側で外側より 20℃ほど高いことと整合的である(Yamanaka et al., 2013)。この高い推定沈殿温度をもたらした理由として、輝安鉱が形成した時の硫化水素と今回測定した硫化水素の $\delta^{34}\text{S}$ 値が異なることが考えられるため、今後は輝安鉱形成時の硫化水素の $\delta^{34}\text{S}$ 値を推定する方法の検討や温度以外の沈殿条件を規制する要因 (酸化還元状態) についても復元を目指す予定である。

Study for formation condition of the stibnite-dominated antimony ore deposit in the seafloor hydrothermal system of Kagoshima Bay, Japan

*M.Kobayashi¹, T.Yamanaka¹, T.Kashimura^{1,2}, H.Chiba¹ (¹Okayama Univ., ²Iwatani Corporation)

大阪府南部葛城トータル岩に含まれる
石英の顕微赤外分光分析○王駿良, 壺井基裕
(関西学院大学理工学部)

花崗岩の形成過程に水は重要な役割を果たすと考えられている。本研究では花崗岩に含まれる石英に着目し、顕微赤外分光分析法を用いて水の含有量を分析した。大阪府南部金剛山地に分布する葛城トータル岩は岩相の違いからⅠ型（弱片状中粒角閃石－黒雲母トータル岩）、Ⅱ型（弱片状～塊状粗粒角閃石－黒雲母トータル岩）、Ⅲ型（塊状～弱片状中粒～粗粒角閃石－黒雲母トータル岩）に区分される。SiO₂量はⅠ型 62.0－66.3 wt%、Ⅱ型 64.9－66.8 wt%、Ⅲ型 66.4－68.7 wt%の順に段階的に増加し、ハーカー図上で一連のトレンドを形成することから、これら岩相の違いはマグマの結晶分化作用による可能性が高い。さらに、野外においてⅠ型をⅢ型が切る産状が観察される（政岡, 1982）。また葛城トータル岩は高 Sr/Y 比を持つ、アダカイト質な花崗岩であり（西岡, 2008）、その成因として、デラミネートした苦鉄質下部地殻の部分融解が想定されている（竹村・壺井, 2014）。葛城トータル岩のⅡ型に含まれる角閃石の化学組成を電子線マイクロアナライザで測定し、角閃石アルミニウム圧力計（Schmidt, 1992）に適用すると、葛城トータル岩の角閃石リム部の組成から求めた圧力は 0.07－0.19 GPa、コア部の組成から求めた圧力は 1.67 GPa であった。岩体の定置圧力はリム部の圧力からおよそ 0.14 GPa と考えられる。また斜長石の組成は An₂₅Ab₇₅－An₅₁Ab₄₉ である。顕微赤外分光法では、試料は厚さ 120 μm の両面研磨した岩石薄片を用いて、透過法により、アパーチャー 30 μm×30 μm で測定し、3200 cm⁻¹－3800 cm⁻¹ 付近のブロードな水のピークを比較した。Ⅱ型とⅢ型の薄片試料について、斜長石に隣接する石英の水の量は、コア部で少なく斜長石と接するリム部で高い傾向が見られる場合と、コア部が高くリム部が低い傾向を示す場合があり、一定の傾向が認められなかった。一方、周囲がすべて石英に囲まれている石英のクラックの無い部分を測定すると、Ⅱ型Ⅲ型ともに水の含有量は石英の中心部からマントル部に向けて増加し、マントル部からリム部に向けて減少した。このような石英のうち、Ⅱ型とⅢ型でマントル部の最も高い含水量を比較すると、Ⅱ型に比べてⅢ型が高い傾向が見られた。この傾向は、石英に含まれる水の量がマグマの結晶分化作用に伴う含水量の変化を反映している可能性を示唆する。

Micro-FT-IR analysis of quartz in the Katsuragi tonalite, southern part of Osaka prefecture, Japan

*Wang JunLiang, Motohiro Tsuboi (Kwansei Gakuin University)

立山・地獄谷における積雪からみた冬期火山活動と火山ガス成分の溶出挙動

○田代裕慶¹, 張 勁¹, 金 釗¹, 和田直也², 佐澤和人²(¹ 富山大院理工, ² 富山大極東研)

【はじめに】東北地方太平洋沖地震以降、立山・地獄谷において火山活動が活発化し、火山ガスに含まれる HCl や SO₂ が増加している（環境省, 2013）。一方、冬期の火山活動は観測できず、その詳細や影響等は明らかにされていない。冬期の火山ガス成分が積雪に取り込まれることが考えられ、本研究では、冬期火山活動の観測と、積雪に取り込まれた火山ガス成分の溶出挙動を明らかにすることを目的とした。

【試料及び方法】2013～2015 年の開山日に、地獄谷周辺と室堂平（最大 5 地点・最大積雪深 2.38m）にて、積雪を 3cm ごと全層採取した。2015 年 5 月、新雪が積もらない同地域で 6 パック（50cm×50cm, 厚さ 1cm）の表面積雪を採取した（パッチ試料）。試料は室温で融解させ、電気伝導度、水素イオン濃度（pH を[H⁺]に換算）、酸素同位体比（PRISM, 誤差: $\delta^{18}\text{O} \pm 0.06\text{‰}$ ）、主要化学成分（Compact IC, 誤差: $\pm 5\%$ ）を測定した。

【結果・考察】積雪の化学成分からみた冬期火山活動：冬期において、富山市の平野部と立山にもたらされる降水は、似た $\delta^{18}\text{O}$ の変動を持つ（遠山, 2007）ことから、積雪の $\delta^{18}\text{O}$ 及び黄砂層から降雪時期を推定した。多田（1988）は火山活動と地殻変動の関連性を指摘し、積雪の[H⁺]が著しく増加していた時期と、立山の電子基準点の標高変化が顕著だった時期を比較した結果、同調がみられた。以上から、積雪中の火山ガス成分と電子基準点の標高変化を合わせることで、冬期火山活動の観測に活用することができた。

火山ガス成分の溶出挙動：噴気孔周辺の積雪において、3 年間の pH は 2.58～4.93 であり、火山ガスによって強く酸性化されていた。また、地点間の比較結果から、噴気孔に近い地点でより酸性化していた。酸性化には nss-Cl⁻が高く寄与しており、2013 年及び 2014 年は、nss-Cl⁻の寄与率が約 9 割を占めていた。2015 年は融雪が見受けられ、積雪層中の nss-Cl⁻の鉛直分布が下層で高濃度となっており、酸性化への寄与率も 20%以上低下していたことから、成分の溶出が起きたと考えられた。一方で、nss-SO₄²⁻は 3 年間を通して 3.1～5.0%であり、融雪時の鉛直分布においても層間の差が小さく、大きな変化はみられなかった。この 2 成分の差を考察するため、パッチ試料を用いて、積雪表面の面的な評価を行った結果、どの地点においても SO₄²⁻が Cl⁻よりも高濃度となっていた。また、黄色みがかった表面積雪から得られた粒子を顕微鏡で観察し、単体硫黄がみられたことから、H₂S が積雪表面で酸化して生成したと考えた。以上から、Cl⁻は融雪に伴い急激に溶出しやすく、SO₄²⁻は徐々に溶出することが示唆された。短期間で Cl⁻が溶出し急激な酸障害を引き起こすと考えられることは、地獄谷周辺で、HCl が原因とみられる葉が黄変・枯死する植生被害と一致している。

Acidic substances in snow cover and its changes: volcanic activity in winter at Jigokudani, Mt. Tateyama

*H. Tashiro¹, J. Zhang¹, S. Kim¹, N. Wada¹, K. Sazawa¹ (¹ Univ. of Toyama)

洞爺湖温泉地域における元素濃度および安定同位体比を用いた熱水流動メカニズムの推定

○大森一人¹、鈴木隆広¹、田村慎¹、石畑隆史²(¹ 北海道立総合研究機構, ² 洞爺湖温泉利用協同組合)

【はじめに】 洞爺湖温泉は北海道西南部に位置し、1910 年の有珠火山の噴火活動に伴い誕生した温泉である。誕生時は洞爺湖畔に自然湧出していたが、湯量確保のため源泉の多くは当時の噴火活動で形成された四十三山周辺から掘削され、洞爺湖とほぼ同水位から採水されている。それらの温泉水は有珠火山由来の火山ガスや深部熱水と天水との混合により形成されているが、湧出温度や溶存成分が 2000 年の有珠火山噴火時の一時的な上昇を除き経年的に低下していることが確認されている。よって新たな地熱・温泉資源の開発を目指した地熱調査ボーリング井 (KH-1) が 2000 年の有珠火山噴火で形成された金比羅火口周辺で掘削され、より地下深部 (>700m) から高温熱水の存在が確認された。しかし KH-1 から湧出する温泉水の起源やその流動メカニズムについては明らかとなっておらず、本研究では KH-1 と四十三山周辺の既存源泉の温泉水を定期的に採水し溶存成分および水素・酸素安定同位体比測定から温泉水の起源やその流動メカニズムの推定を行った。

【試料および測定手法】 KH-1 の温泉水は 2015 年 2 月～12 月にかけて隔週で採水を行った。また四十三山周辺の既存源泉 (12 源泉) の温泉水および洞爺湖水は、2013 年～2016 年の春季と秋季に採水を行った。試料採水時に温度・pH を測定し、主要溶存成分 ($\text{Cl}^- \cdot \text{SO}_4^{2-} \cdot \text{Na}^+ \cdot \text{K}^+ \cdot \text{Mg}^{2+} \cdot \text{Ca}^{2+}$) はイオンクロマトグラフィーで、 HCO_3^- は炭酸滴定法で測定した。また、同試料の水素・酸素安定同位体比 ($\delta\text{D} \cdot \delta^{18}\text{O}$) は波長スキャンキャビティリングダウン分光法で測定した。

【結果および考察】 主要溶存成分分析の結果、KH-1 の温泉水と四十三山周辺の既存源泉の温泉水はトリリニアダイアグラム上で大きく異なる値を示した。一方、採水期間内において KH-1 の水温・pH・主要溶存成分量に著しい変動は見られなかった。この結果は KH-1 から湧出する温泉水が既存源泉とは異なる流動メカニズムをもち、観測期間における揚湯量を十分にまかなうことが出来る熱水貯留層を有することを示唆する。また、 $\delta\text{D} \cdot \delta^{18}\text{O}$ のクロスプロット上で四十三山周辺の既存源泉の温泉水は洞爺湖や河川水など同緯度の環境水と類似した値を示すのに対し、KH-1 の $\delta\text{D} \cdot \delta^{18}\text{O}$ はともに大きく正にシフトしていることが明らかになった。これは有珠火山由来の火山ガスや深部熱水の混合率が天水に対し高いことためであると考えられる。

Estimate of hydrothermal activity in Toya spa area using chemical compositions and stable isotopes.

*K. Ohmori¹, T. Suzuki¹, M. Tamura¹ and T. Ishihata (¹ Hokkaido Research Organization, ² Toya Spa Corp.)

有機物組成からみた風蓮湖堆積物へのアマモ由来有機物の寄与

○上中剛生¹、中國正寿¹、渡辺謙太²、桑江朝比呂²、山本修一¹
(¹創価大学・工学研究科、²港湾空港技術研究所)

【序論】

これまで海洋沿岸域は陸域から供給される有機物の分解の場であることから、基本的に大気中への CO₂ 放出源とみなされてきた(e.g., Borges *et al.*, 2005; Laruelle *et al.*, 2010)。しかしながら、Tokoro *et al.* (2014)は、風蓮湖のアマモ藻場における炭素動態の現地観測を行い、アマモ場沿岸域は大気中 CO₂ 吸収源であることを示した。このことより、沿岸域でもアマモ場は大気中 CO₂ の蓄積場所として有益な場であることが示唆された。風蓮湖で見積もられたカーボンフローモデルでは、大気中 CO₂ は一次生産者(アマモなど)により炭素の固定が行われ、その一部が底泥へ堆積することがバルクの炭素・窒素安定同位体比分析により推定されている(Tokoro *et al.*, 2014; Watanabe and Kuwae, 2015)。しかしながら、アマモなどの光合成植物由来の炭素が堆積物に埋没しているという化合物レベルでの証拠はまだ得られていない。そこで、本研究では風蓮湖堆積物における有機物組成からアマモ由来有機物の寄与を検討する。

【試料および方法】

試料は、北海道風蓮湖堆積物を 3 地点において採取された。有機物組成分析は TMAH-off-line GC/MS 法を用いて行った。

【結果および考察】

風蓮湖表層堆積物において、主にリグニフェノール、ステロール、脂肪酸が検出された。この内のリグニフェノールの濃度分布は、概ね陸上植物由来の有機物とアマモ由来の有機物の混合モデルで考えることができる。すなわち、河口域で陸上植物組成に近いリグニフェノールの特徴を示し、湾口域に近づくほどアマモ組成に近づく傾向がみられ(Fig. 1)、湾口ではアマモ由来の有機物が比較的多く寄与していることが示唆された。この結果は、Watanabe and Kuwae (2015)のバルクの炭素・窒素安定同位体比分析によって求められた風蓮湖の有機物起源の推定結果と概ね一致しており、アマモなどの自生性光合成生物が作った炭素は、湾口側の堆積物中に高い割合で固定されていることを明らかに示している。

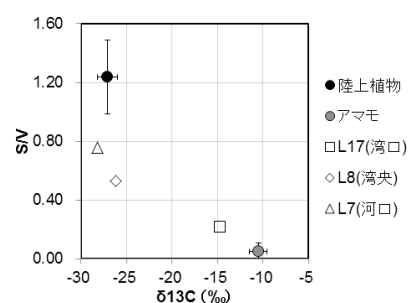


Fig. 1 風蓮湖堆積物中および周辺植物のリグニフェノールのシリリングル類/バニル類比とバルクの炭素安定同位体比

Contribution of sea-grass to Furen Lagoon sediments inferred from organic matter composition.

*K. Kaminaka¹, M. Nakakuni¹, K. Watanabe², T. Kuwae² and S. Yamamoto¹ (¹Soka Univ., ²Port and Airport Research Institute)

天野川の塩基性化に関する研究 (2)

○中口 譲¹、平佐多隆¹、辻 直樹¹、卜部遵平¹、白井亜由子¹、
加川 尚¹
(¹ 近畿大・理工)

目的) 大阪府を流下する天野川河川水が夏季に塩基性化することは既に報告してきた。2013年から2015年の連続観測の結果、pHの上昇は水温の上昇と有意な相関関係にあり、pHが上昇すると溶存酸素量も増加する傾向を示し、アルカリ度の変動はpHの変動とは逆であった。これらの結果はpHの上昇は以下に示す炭酸物質の化学平衡が左から右へ



と移行することにより生じる現象であることが推測された。一方、溶存酸素量の増加は河川水中で活発な光合成が行われた結果であり、光合成を行う水棲生物が塩基性化の原因と考えられた。そこで本研究では2016年7月に連続観測を実施すると共に、光合成の原因と考えられる藻類について種々検討を行った。

方法) 天野川河川水試料は大阪府枚方市内かささぎ橋下で2015年8月4~5日、2016年7月5~6日にかけてポリバケツにて採取した。現場にて気温、水温、溶存酸素、pHを測定した。研究室ではアルカリ度、FDOM、重金属の分析を行った。また、藻類の光合成を確認する目的で、河川の石に付着した藻類を60リットルのプラスチック容器に入れ、直射日光下で水温、pH、溶存酸素、クロロフィルaを測定した。

結果) 2015, 2016年のpHの日変動をFig.1に示したが、最高水温は、2015年は16時に33.6℃、2016年は14時に33.3℃を記録した。最高pH値は、2015年は16時に10.1、2016年は15時に10.0をそれぞれ記録した。DOは2015, 2016年共に観測を開始した7時より15時にかけて飽和酸素量を超える値を示した。pHやDOが高い値を示した時間帯に河川を観察すると河川底に藻のような植物が繁茂し、その中から泡の発生を観察することができた。この藻を顕微鏡で観察するとFig.2の様な藻類であることがわかった。

Studies on the basification of the Amano River (2)
*Y. Nakaguchi¹, T. Hirasata¹, N. Tsuji¹, S. Urabe¹, A. Shirai¹ and Nao Kagawa¹(¹School of Sci. & Engineer., Kindai Univ.)

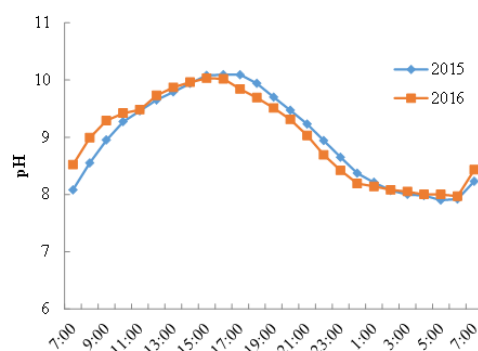


Fig.1 Diurnal changes of pH in the Amano River



Fig. 2 Collected phytoplankton in the Amano River

○新谷毅¹、益田晴恵¹、中西梢²(¹大阪市立大学・院理、²大阪市立大学・理)

【はじめに】

大阪平野は厚さ 1500m 以上の堆積構造を持つ、日本でも有数の地下水賦存地帯である。大阪平野に賦存する地下水の一般水質については、多くの調査によって理解されている（中屋ほか、2009；牧野ほか 2010 など）。大阪平野の地下水にはしばしば高濃度のホウ素が検出される。このホウ素は有害元素であり、排出規制が行われている。しかし、分析データが十分でなく、その原因については不明である。ホウ素濃度やその同位体組成を明らかにすることで、ホウ素の原因物質と地下水への溶出過程を知ることができる。本研究では、大阪平野から様々な用途に用いられる地下水（62 試料）と温泉に用いられる地下水（68 試料）のホウ素とヒ素等の微量元素を ICP-MS（日立ハイテクサイエンス社製）により測定し、一般水質と合わせた結果の空間分布、深度、帯水層に注目して、ホウ素の挙動について検討した。

【結果と考察】

深度の浅い堆積層中の地下水のほとんどのホウ素濃度は環境基準値（1ppm）を下回る。その中で、比較的ホウ素濃度が高い（0.2～1ppm）地下水の多くは平野中央部の深度 100m から 300m の堆積層でみられた。この深度は砂礫層と海成粘土層が交互に堆積しており、かつて地盤沈下に伴って海成粘土層からの間隙水絞り出しがあった可能性が高く、粘土粒子に吸着されていたホウ素が溶出しているのかもしれない。また、ホウ素は海水起源であるかもしれない。堆積層の地下水のホウ素とリチウム濃度は、 $B \leq 0.2\text{ppm}$ 、 $Li \leq 0.02\text{ppm}$ であるものが多い。一方、基盤岩に帯水する地下水の濃度は $B > 1\text{ppm}$ 、 $Li > 0.1\text{ppm}$ と高い値を示した。この傾向は温泉水で顕著である。ホウ素やリチウムは高温条件下で岩相から液相に溶出し、その後温度が下がっても岩相には戻らない特性を持つことから（You et al., 1996）、これらの地下水には高温で岩石と反応した履歴が残されている可能性が高い。

Boron and lithium distributions in groundwater of Osaka basin

*T. Shintani¹, H. Masuda¹, K. Nakanishi² (¹Graduate school of Science, Osaka City Univ.,²Faculty of Science, Osaka City Univ.)

ガンジス・ブラマプトラ川合流地点付近の
ヒ素汚染地下水の分布と水質の特徴

○平井 望生¹、益田晴恵¹、Selim Reza²、Amandine Gallois³,
Valentine Debraux³

(¹ 大阪市立大学理学研究科、² Rajshahi University、³ 大阪市立大学理学部・パリディドロ大学)

【はじめに】

自然由来の地下水ヒ素汚染は世界的に問題となって 30 年以上が経過するが、今も解決していない。地下水ヒ素汚染は地質体に起源物質があり、地下水環境の変化に伴って溶出する。先行研究からは地下水環境が還元的な場合にヒ素が検出されることが多い。一方でヒ素溶出の最初期には酸化反応が重要だという指摘もある。

本研究ではガンジス川（バングラデシュ国内ではパドマ川と呼ぶ）とブラマプトラ川の合流地点に位置するチャドプールとその近郊で採取した地下水と河川水の分析結果から、ヒ素の挙動を考察した。この地域では、ヒ素汚染地下水は還元環境下で出現するとされている。

【分析方法】

分析試料は深度 25m から 270m までの井戸水 99 試料と河川水 5 試料である。採取した試料中の主成分元素、およびヒ素を含む微量元素を ICP-MS (SPQ 9700 日立ハイテク社製)・イオンクロマトグラフィーにより定量した。アルカリ度は中和滴定による。

【結果と考察】

この地域の電気伝導度が 1mS/cm より高い地下水にはしばしば NaCl が優勢な水質を持つことがあり、わずかではあるが海水の浸入による塩水化が見られる。これは深度 70m より深い帯水層で顕著である。約 70m より深い地下水にはヒ素濃度が 10ppb を超えるものは見られなかった。一方で、深度が 70m より浅い地下水では、最高で 570ppb のヒ素が検出された。ヒ素濃度が 100ppb より高い地下水の全ては電気伝導度が 1.00mS/cm より低く、主要陰イオンはアルカリ度が卓越する。したがって、陸域から涵養される淡水を起源とする地下水でのみヒ素汚染が起こっており、海水侵入が見られる地点や深度でのヒ素の溶出は起こっていない。また、浅い深度でのみヒ素汚染が出現することから、浅い深度の堆積物中でのみ移動しやすい形態のヒ素が濃縮していると推定される。今後は、堆積物中のヒ素の存在形態と合わせて、ヒ素溶出のメカニズムを検討したい。

Distribution and geochemical features of arsenic contaminated groundwater near the meeting of Ganges and Bramaptra Rivers in Bangladesh

*N. Hirai¹, H. Masuda¹, Selim Reza², Amandine Gallois³, Valentine Debraux³ (¹Grad. Sch. Sci., Osaka City Univ., ² Rajshahi University, ³ Osaka City University and Univ. Paris Diderot)

【はじめに】

近年、磯焼けとよばれる現象が日本の沿岸各地で起こっている。その海域ではコンブなどの大型海藻が衰退・消失し、沿岸漁業に大きな影響を及ぼしている。この磯焼けの原因の一つとして海水中の溶存鉄の不足が挙げられ、鉄鋼製造過程の副産物である製鋼スラグ（以降スラグと表記）と間伐材などの木材チップ由来の堆肥を混合した施肥材（ユニット）による藻場再生の試みが行われている。北海道日本海側での実証試験では、ユニットを海岸汀線に埋設した結果、コンブの増加などの効果が認められた（Yamamoto et al, 2010）。この試みの中で、ユニット中の製鋼スラグの経年変化の解明は重要な意味を持つことから、本研究では実海域を模擬する室内海水環境を作り出し、スラグ中の鉄の化学状態の経時的変化について報告する。

【実験】

実験では不織布製の袋（パック）にスラグ 3.8 g と堆肥 1.7g を詰め、それらを 1 L の人工海水の入ったビーカーに沈めた上で、ポンプにより空気供給を行った。また、対照実験としてスラグのみ(堆肥なし)の実験も行った。実験期間は 60 日間と設定し、約 1 週間ごとにスラグを少量ずつ取り出し ⁵⁷Fe Mössbauer 分光法によってスラグ中の鉄の化学種分別を行った。これと同じタイミングで海水を採取し、1, 10-フェナントロリン吸光度法によって海水中の溶存鉄濃度の測定を行った。

【結果及び考察】

浸漬前の海水中の鉄濃度は約 10 ppb だったが、浸漬直後から濃度が上がり、14 日目には 55 ppb に到達した。その後は、実験終了までほぼ一定 20 - 30 ppb の値を示した。また、⁵⁷Fe Mössbauer スペクトルにより、浸漬前の製鋼スラグ自体には 4 種類の鉄の化学種(α 鉄（フェライト相）、 $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$ （マグネタイト）、2 価鉄成分、3 価鉄成分）を認めていた。実験期間を通し、これら以外の化学種が新たに生成されることはなかった。さらに、マグネタイトと α 鉄の濃度に大きな変動はなかったものの、2 価鉄成分、3 価鉄成分ではその相対比に経時変化が現れた。具体的には堆肥の有無にかかわらず、21 日目までに 2 価鉄成分が約 10%上昇し、相補的に 3 価鉄成分が減少する傾向が見られた（Figure）。このように、海水中の鉄濃度変化とスラグ中の鉄化学種の相対比の変化の間には 1 週間の時間差が観察されるという興味深い挙動を示したので報告する。

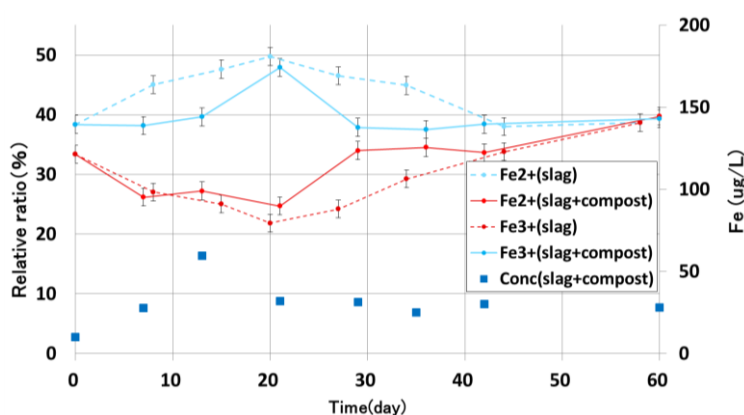


Figure. Time series of ratio of chemical states in Fe and Fe concentrations in sea water.

A study on chemical states of iron in steal slag under sea environment

*M. Kuribara¹, K. Shozugawa¹, M. Yamamoto², M. Matsuo¹ (¹Grad. Sch. of Arts & Sci., Univ. of Tokyo. ²Ocean Alliance, Univ. of Tokyo)

【はじめに】アンチモン(Sb)は工業材料として大量に使用される一方、リサイクル率が低く環境中への廃棄量が増えており近年、環境問題の一つになっている。土壤中の Sb は、Sb(III)で廃棄されることが多いにもかかわらず、主に Sb(V)として存在している(Johnson et al., 2005, Filella et al., 2009)。これまで酸化後の Sb の存在形態に関する研究は多く行われてきたが、土壤中の Sb(III)価数変化過程に注目した研究は殆どない。また、非晶質 Fe(III)や Mn(IV)が Sb(III)酸化に寄与するという指摘はあったが(Belzile et al., 2001)、土壤中の Sb(III)価数変化過程に寄与する元素は十分に解明されていない。本研究では、QXAFS を用いて高時間分解能で土壤中の Sb(III)価数変化過程を観察し、土壤中の Sb(III)価数変化挙動に寄与する元素の特定を試みた。

【実験】[天然土壌試料]: 関東地域に多く見られる黒ボク土を含水率 30%に調整し、廃棄が最も多い Sb_2O_3 を汚染物質として 1000 Sb ppm となるように添加し、KEK PF BL12C で Fe, Mn K 端、PF-AR NW10A で Sb K 端を蛍光法により XANES 測定を行った。

[人工土壌試料]: 人工土壌にみたてた SiO_2 を基質として、 Sb_2O_3 (1000 Sb ppm)や MnO_2 (1 Mn wt%)、 $\alpha\text{-FeOOH}$ (5 Fe wt%)をそれぞれ添加し、含水率を 30%に調整し、PF-AR NW10A で QXAFS を用いて蛍光法により Sb K 端の XANES スペクトルを得た。

【結果と考察】 Sb_2O_3 添加後の天然土壌試料の Sb K 端 XANES スペクトル経時変化を観察した結果 (Fig.1)、5 日経っても変化せず、Sb(III)として存在することを確認した。しかし土壌に MnO_2 を添加することによって 1 日後 Sb が全て酸化され、Sb(V)となった。また、酸化後試料の Fe, Mn K 端 XANES スペクトルを確認したところ、Mn が(IV)→(II)に還元される傾向が見られた。そこで、Mn(IV)が Sb(III)酸化に寄与することを検証すべく、反応系を単純化し、 SiO_2 に MnO_2 と Sb_2O_3 を添加し、QXAFS を用いて高時間分解能で XANES スペクトルを取った (Fig.2)。右側の等高線図に示しているように、White Line の位置が徐々に右にシフトしていくことが分かる。これは Sb(III)が Sb(V)に酸化されていくことを示唆している。そして 2 時間後のスペクトルを REX2000 でフィッティングした結果、約 70%の Sb(III)が Sb(V)に酸化され、さらに一日後には全て Sb(V)として存在していた。また、 MnO_2 の代わりに $\alpha\text{-FeOOH}$ で実験を行ったが、酸化過程は見られなかった。従って、Fe(III)に比べ、Mn(IV)が Sb(III)の価数変化に大きく寄与していることが分かった。今後は $\alpha\text{-FeOOH}$ 以外の Fe(III)が Sb(III)価数変化に寄与するか否かの検証と、Mn(IV)による Sb(III)酸化メカニズムの解明を行う予定である。

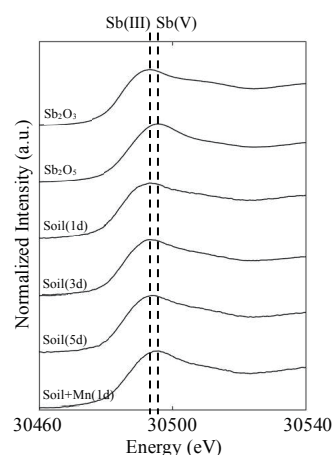


Fig.1 Sb K-edge XANES spectra of soil with and without MnO_2

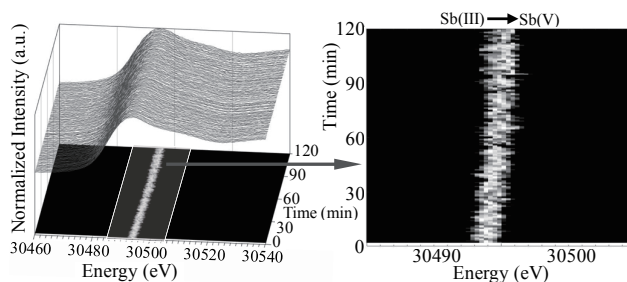


Fig.2 Sb K-edge XANES spectra of Sb(III) oxidation in sample caused by MnO_2 using QXAFS

A study on speciation of antimony(III) in soil using Quick XAFS.

*L. Fu, K. Shozugawa, M. Matsuo (Grad. School of Arts and Sci., Univ. of Tokyo)

【はじめに】

アンチモン(Sb)は周期表第 15 属に属する元素であり、ヒ素(As)と化学的挙動が類似した元素である。Sb は As と同様に生物に対して毒性を有するため、地球表層環境における動態の理解が望まれている。溶液中で Sb は主に 3 価と 5 価の酸化状態をとるが、3 価の Sb は溶解度が低く移動性が低いことが知られている (Mitunobu et al., 2005)。5 価の Sb は As と同様に鉄酸化物への親和性が高く、地球表層の水圏環境では鉄酸化物への収着が Sb(V)の移動性を支配すると考えられている (Mitunobu et al., 2006)。鉄酸化物と同様に地球表層環境で二次的に生成する高反応性物質に炭酸カルシウムがある。Alexandros et al. (2014) や Yokoyama et al. (2009)によると As(V)は共沈や吸着により炭酸カルシウムに取り込まれ、地球表層環境における As のシンク・ソースとして働くことが報告されている。一方、Sb と炭酸カルシウムの相互作用に関しては検討例が極めて少ない。愛媛県市之川鉱山はかつて Sb を採掘しており、石灰岩を基盤としている。したがって二次的に生成した炭酸カルシウムと溶存 Sb の相互作用を観察できる可能性が高い。本研究は愛媛県市之川鉱山坑道内に生成した方解石による Sb の取り込み挙動を検討することを目的とする。

【方法】

市之川鉱山金水坑を調査した。坑道には水が流れており、壁面には輝安鉱が認められた。また天井部には鍾乳石、足元にも石筍が発達していた。また赤褐色の鉄酸化物の生成が見られた。

輝安鉱を含む壁面の岩石・鍾乳石・石筍・鉄酸化物および河床の土壌を採取した。また坑道内を流れる水を採取した。さらに坑道の水が市之川川に合流する前後の水を採取した。水試料は 0.45 μ m 径フィルターによってろ過を行い 2 本の容器に採取した。採取した 2 本のうち 1 本には超高純度硝酸を添加し実験室に持ち帰った。水採取地点では pH, ORP, EC, アルカリニティを測定した。硝酸を添加した水に含まれる Ca、Na、Mg、K、Si 濃度を ICP-OES (710-ES(Varian)) を用いて測定し、Sb 濃度を ICP-MS (X7 (Thermo)) を用いて測定した。酸未添加の試料に対し、Cl⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻濃度を、高速液体クロマトグラフィー (8020 シリーズ (TOSOH)) を用いて測定した。固体試料は粉末 X 線回折(XRD : UltimaIV(Rigaku)) を用いて鉱物同定を行った。またモーガン試薬 (pH5 緩衝液) を用いて固体試料から炭酸カルシウムの選択溶解処理を行い、ろ液の Sb および主要金属濃度を ICP-MS および ICP-OES により測定した。

【結果と考察】

坑道内を流れる水には 1.2~1.5ppm の高濃度のアンチモンが含まれていた。ただし坑道天井の鍾乳石から垂れる水のアンチモン濃度は検出限界以下(<0.2ppm)であった。また市之川川の水では検出限界を下回っていた。粉末 X 線回折分析から、鍾乳石は主に方解石が検出され、他に石英が検出された。河床の土壌からは主に石英が検出され、他に方解石と黒雲母も検出された。モーガン試薬による炭酸カルシウムの選択溶解実験からは、カルシウムは鍾乳石には 460g/kg、河床の土壌には 2.4g/kg 含まれていた。アンチモンは固体単位質量あたりに、鍾乳石中には 9.5mg/kg、河床の土壌には 180mg/kg 含まれていた。

Bowen(1979)によれば、土壌中に含まれるアンチモン濃度は中央値 1mg/kg、範囲 0.2~10mg/kg である。また一般的な石灰岩中に含まれるアンチモンは 0.3mg/kg である。文献値との比較から鍾乳石および河床の土壌中の炭酸カルシウムにはアンチモンが濃集しているとみなすことができる。また固体試料に方解石が含まれており、モーガン試薬は方解石を選択的に溶解することから、方解石にアンチモンが取り込まれている可能性が高い。しかし今回カルシウムの含有量が少ない河床の土壌のアンチモン濃度が高かった。これは河床の土壌は高濃度のアンチモンを含む坑道内の水に触れていること、鍾乳石にはアンチモン濃度が低い水にのみに触れていることに起因すると思われる。

Adsorption of antimony by calcite

*A.Akehi¹, S.Mitsunobu² and K.Fukushi³(¹College of Science and Engineering, Kanazawa Univ., ²Agricultural department, Ehime Univ. Inst., ³Nature and Environmental Technology. Sci., Kanazawa Univ.)

○李ハンジェ、小豆川勝見、松尾基之
(東京大学大学院 総合文化研究科)

【はじめに】水圏でのヒ素(As)やセレン(Se)汚染対策には、下水処理施設等での鉄(Fe)による共沈や吸着による除去が有効である一方で、施設外での酸化的環境への暴露に伴い析出した Fe がこれら元素を濃集する可能性がある。東京都江東区大島においては、鉄析出物への As の特異的な濃集¹と、路面上で発見された滲出溶液から 1.52 mg/L という高濃度の Se が検出されている²ことより、鉄析出物への Se 濃集も起きている可能性が高いと考え、本研究ではこのような高マトリクス環境下における Se の動態について検証を行った。

【実験】大島の集水樹中から発見された鉄析出物及び樹内の土壌と水を 2015 年 10 月から 2016 年 2 月にかけてサンプリングを行った。試料を JIS K 0102 工場排水試験方法に則り HCl で加熱し予備還元を行い、全 Se 濃度を HG-ICP-OES により測定した。

【結果及び考察】鉄析出物からは最大で 59.8 mg・kg⁻¹、日本の一般的土壌中 Se 濃度と比較すると 67-130 倍の Se が検出された(n=9)。集水樹中の水試料に含まれる Se 濃度は 0.08 mg・kg⁻¹ 以下であり、鉄析出物へ 63-676 倍の濃集が起きている。Se 非溶出地点として高尾山(東京都)で採取した鉄析出物と比べ、大島での Se 濃度は最大 20 倍高い値であり、大島では鉄析出物による特異的に高い Se 濃集が起きていると考えられる。また、大島の鉄析出物中 As 濃度と Fe 濃度は正の相関(R²=0.8352)がある一方、Se は同試料から高濃度で検出されているにも関わらず、Fe との相関が見受けられない(R²=0.0237)。Se は As の Fe への吸着に競合する化学種であることは As 200-600 mg・kg⁻¹ の範囲で報告されている³。260-16300 mg・kg⁻¹ という大過剰で As が存在する大島の鉄析出物においては、Se は従来の知見とは異なる濃集機構を有することが強く示唆された。

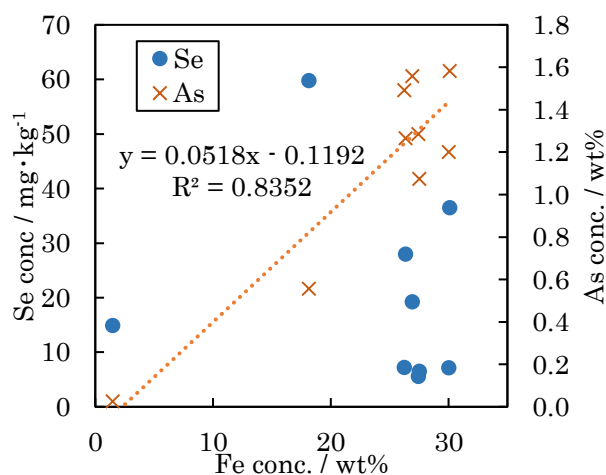


Fig. Correlations of Se and As with Fe in iron precipitates in Ojima, Tokyo.

¹ 大西彩加, 小豆川勝見, 松尾基之. 第25回環境化学討論会要旨集, P-170 (2016).

² 尾崎宏和, 一瀬寛, 鉄田陽介. 人間と環境, 37 (3), 18-22 (2011).

³ Y. Jeong, M.H. Fan, J.V. Leeuwen, J.F. Belczyk. *J. Environ. Sci.*, 19, 910-919 (2007).

Accumulation of Arsenic and Selenium by Iron Precipitates in Ojima, Koto-ku, Tokyo

*H. Lee, K. Shozugawa, M. Matsuo (Graduate School of Arts and Sciences, The Univ. of Tokyo)

水試料の信頼性ある炭素同位体分析のための試料保管法の検討：生物活動の影響をどう排除するか

○高橋 浩¹、半田宙子¹、南 雅代²、近藤美由紀³

(¹産総研 活断層・火山研究部門、²名古屋大 宇宙地球環境研、³国立環境研 環境計測研究センター)

水試料の溶存無機炭素（DIC）の炭素同位体分析を行うにあたっては、生物活動による同位体比の変化を抑えるため、毒物添加が一般的である。しかし、管理された研究区域以外では、毒物の使用が困難な場合が多く、その他の生物活動の影響を排除する手法が必要である。ここでは、いくつかの手法の有効性について検証した結果を報告する。

＜ろ過＞
試料採取時にろ過を行って微生物を除去できれば、その後の生物活動の低減が期待できる。しかし、試料採取での負担を考慮すると、孔径が非常に小さいフィルターは使用が難しい。地下水試料や海水試料に対して孔径 1 μm のフィルターでろ過を実施したところ、同位体比の時間変化が小さくなった。これは、水中の懸濁物質を除去することで、大きな効果が見込まれることを示している。

＜沈殿形成＞

水試料採取直後に試薬を添加して DIC を炭酸塩の沈殿として回収できれば、同位体比が保持されると考えられる。ただし、試料の化学組成によっては沈殿形成が進まず、炭素回収率が悪い場合、同位体分別の影響を受けてしまう。特に、海水試料では顕著である。また、沈殿をどのように回収するかについても工夫が必要である。

海水に類似した試料では、希釈すると沈殿回収率が上昇する傾向が見られたため、その効果を検証したが、回収率の飛躍的な向上は見られなかった。実験では外来炭素の汚染が無視できないものとなったため、今後、条件の見直しを行って、再度検証したい。

＜試薬添加＞

毒物に代わるものとして、野外で気軽に用いることができる試薬の効果を検証した。ここでは、海水試料に水酸化ナトリウムと塩化ナトリウムを添加して、同位体比の変化を測定した。水酸化ナトリウムを添加すると白色の沈殿が形成されて、DIC 濃度が 25% 程度まで減少し、日数の経過とともに 5% 程度となった。 $\delta^{13}\text{C}$ も約 3‰ 低くなり、最終的には 6‰ 以上の変化となった。ただし、地下水試料では水酸化ナトリウムの効果は顕著であった。塩化ナトリウムを添加したものは、保管容器の内壁に小さな気泡が無数に付着した。DIC 濃度が 90% 程度に低下したが、 $\delta^{13}\text{C}$ はほとんど変化しない結果となった。

Examination of storage method of water sample for accurate carbon isotopic analysis: How do we decrease the influence on DIC isotope change by biogenic activity?

*H.A. Takahashi¹, H. Handa¹, M. Minami², M. Kondo³ (¹Geol. Survey of Japan, AIST, ²ISEE, Nagoya Univ., ³Center for Environmental Measurement and Analysis, NIES)

2011年3～4月に横浜で採取したエアロゾルに含まれる放射性粒子の粒径分布

○西村 篤弘¹、津野 宏¹(¹ 横浜国立大学教育人間科学部)

福島第一原子力発電所の事故により放出された放射性物質の環境中での挙動を理解するためには、供給された放射性物質の化学形態を理解することが重要であり、事故直後に採取されたエアロゾル試料の解析が有用であると考えられる。本研究では、福島第一原子力発電所より 250 km の距離にある横浜において、事故発生時に採取した粒径別エアロゾル試料に含まれる放射性セシウムの粒径分布について報告する。

エアロゾル試料は横浜国立大学教育人間科学部第 3 研究棟屋上（地上より 30 m）に設置したアンダーセン型ローボリウム・エアサンプラー(AN-200)を用いて、2011 年 3 月 12 日より 4 月 15 日まで連続的に補集を行った。補集期間に当該地域において停電は無かった。ポリフロン、並びに石英フィルターを用い 9 段階に分け ($>11\ \mu\text{m}$, $7.0\text{--}11\ \mu\text{m}$, $4.7\text{--}7.0\ \mu\text{m}$, $3.3\text{--}4.7\ \mu\text{m}$, $2.1\text{--}3.3\ \mu\text{m}$, $1.1\text{--}2.1\ \mu\text{m}$, $0.65\text{--}1.1\ \mu\text{m}$, $0.43\text{--}0.65\ \mu\text{m}$, $<0.43\ \mu\text{m}$) 補集した。採集後のフィルターは秤量後、デシケータ中で保存した。粒子を捕捉したフィルターはポリエチレン製の袋に入ったままイメージングプレートに密着、露光（1 時間）させ、オートラジオグラフィーを得た。また、ガンマ線スペクトロメータを用いて ^{137}Cs , ^{134}Cs の定量を行った。

本研究で用いた試料は、サンプリング期間が長くなってしまったため、複数の事象によるものが混在してしまっていると考えられるが、事故の初期段階での大量放出の期間を網羅していると考えられる。放射性セシウムは粒径が $1.1\text{--}2.1\ \mu\text{m}$, $2.1\text{--}3.3\ \mu\text{m}$ の画分に主に含まれることが示された。特に、 $1.1\text{--}2.1\ \mu\text{m}$ の画分は通常のエアロゾルに対する、放射性の粒子の含有量が高くなっていた。AMAD（空気力学的放射能中央径）は $1.3\ \mu\text{m}$ であったが、 $<0.43\ \mu\text{m}$ の粒径での粒子にも放射性セシウムが高く含有され、分布には二つのピークが存在していることが分かる。粗大粒子においても、放射性セシウムの存在が確認されたが、オートラジオグラフィー像から、粗大な放射性の粒子が通常の粒子に混在して存在していることが示された、 $0.65\text{--}3.3\ \mu\text{m}$ の三つの画分ではサンプルのスポットが比較的一様にイメージングプレートに感光していた。

福島第一原発から比較的遠い横浜においても、事故の初期段階においては、粒径の大きな放射性粒子が到達していることが示された。今後、各画分に捕集された放射性粒子について、溶出試験並びに X 線回折による構造解析などを行い化学形態についての解析を行うことが必要になると考えている。

Size distribution of the radioactive particles at Yokohama in March, 2011.

*A. Nishimura¹ and H. Tsuno¹ (¹College of Education and Human Sciences, Yokohama National University)

福島第一原発事故により放出された ^{137}Cs のきのこへの濃集と環境への再拡散に関する研究

○坂本文徳¹、香西直文¹、田中万也¹、大貫敏彦²

(¹原子力機構、²東京工業大学)

緒言

福島第一原子力発電所の事故により環境中に大量の ^{137}Cs が放出された。森林地帯に降下した ^{137}Cs の一部は植物に取り込まれた。きのこが ^{137}Cs を濃集することは以前から知られている。しかし、鉱物が吸着した ^{137}Cs は長く保持されることが知られているが、きのこが濃集した ^{137}Cs の動態の詳細は調べられていない。そこで、今回天然のきのこ子実体への ^{137}Cs の濃集割合を調べるとともに、きのこに濃集した ^{137}Cs の動態を菌糸体を利用して調査した。

実験方法

福島県飯舘村で 25 種類 50 サンプルのきのこ子実体と土壌サンプルを集めた。それらの乾重量と ^{137}Cs の放射能を測定し、きのこ子実体への移行係数（乾燥きのこの放射能／乾燥土壌の放射能）を評価した。 ^{137}Cs を含む培地できのこ子実体ときのこ菌糸体を培養し、両者への ^{137}Cs の濃集割合を調べて濃集割合に差があるか評価した。 ^{137}Cs を含む培地できのこ菌糸体を培養し、培養期間により ^{137}Cs の濃集割合にどのような影響があるのか調べた。汚染地域にきのこ菌糸体を設置し、設置期間と菌糸体への ^{137}Cs の濃集割合の関係を調べた。

結果

きのこ子実体に濃集した ^{137}Cs の放射能は 1.6×10^7 – 1.3×10^3 Bq/kg の範囲だった。最大がベニタケの仲間で、最少がアオロウジであった。土壌放射能は 6.3×10^5 – 6.5×10^3 Bq/kg の範囲だった。移行係数は 92 – 4.8×10^{-3} の範囲であった。きのこの種類により移行係数に差があることを確認した。イッポンシメジ属、ベニタケ属は高く、アオロウジ、ワカクサタケ、カノシタ等は低いことを確認した。室内実験での結果から、きのこの子実体と菌糸体へ濃集する ^{137}Cs の割合は同程度であることを確認した。菌糸体が旺盛に繁殖している間は ^{137}Cs は高く濃集するが、菌糸体の繁殖を終えると同時に ^{137}Cs は再拡散することを確認した。野外実験の結果については学会で詳細に報告する。

Title of Presentation ...Study on accumulation of ^{137}Cs in mushrooms released by Fukushima Daiichi Nuclear disaster and rediffusion of it to the environment

*F. Sakamoto¹, N. Kozai¹, K. Tanaka¹, T. Ohnuki²(¹Japan Atomic Energy Agency, Geosphere and Hydrosphere Univ., ²Tokyo Institute of Technology)

[序論]

2011 年 3 月に発生した東日本大震災に起因し、福島第一原子力発電所において原発事故が発生した。事故に伴い、多くの放射性同位体が放出され、福島県を中心に放射能汚染へと発展した。本研究で着目するセシウムには 3 つの代表的な放射性同位体(¹³⁴Cs, ¹³⁵Cs, ¹³⁷Cs)が存在する。¹³⁴Cs および ¹³⁷Cs は原発事故直後から重点的に研究され、汚染マップの作成も行われてきた。一方、¹³⁵Cs は長半減期であるために放射線による測定が困難であり、研究報告例が少ないのが現状である。事故が発生した 3 つの原子炉は個々で異なるセシウム同位体比をもつため(Nishihara et al., 2012)、¹³⁵Cs を含めた 3 つの放射性セシウム同位体を用いた同位体比を測定すれば、原子炉ごとの汚染寄与率の推定が期待できる。本研究では、セシウム同位体比の分析法を確立し、福島第一原発付近で採取した土壌試料へ応用することが目的である。

[試料・実験方法]

試料は原発事故後に福島県大熊町で採取した深度 0~5 cm の土壌を用いた。¹³⁵Cs/¹³⁷Cs 比の分析は土壌試料を灰化・酸抽出、そしてセシウムの単離に特化した Cs resin と陽イオン交換樹脂を用いてセシウムを単離し、ICP-MS/MS で同位体比を測定した。測定では ICP-MS/MS のコリジョン・リアクションセルを利用し、同重体元素である ¹³⁵Ba の低減化を行った(Ohno and Muramatsu, 2014)。セルガスに亜酸化窒素を用いることで ¹³⁵Ba を酸化物へマスシフトさせ低減化を行った(Granet et al., 2008)。¹³⁴Cs/¹³⁷Cs 比の分析は Ge 半導体検出器で放射能濃度を測定し同位体比を算出した。

[結果・考察]

亜酸化窒素ガス流量の変化に伴う ¹³³Cs および ¹³⁸Ba の信号強度の変化を観察した。ガス流量の増加とともに ¹³⁸Ba の信号強度は減少する一方、¹³³Cs の信号強度の変化は小さかった。この結果、バリウムの影響が最も小さい、1 分間に 1.0 ml の亜酸化窒素ガスを流して測定することが適切であると判断し、この条件で同位体比を測定した。

標準試料である IAEA-375 の ¹³⁵Cs/¹³⁷Cs 比を測定し先行研究の値(Taylor et al., 2008)と比較した。その結果、文献値と誤差の範囲内で一致し、分析・測定条件に問題がないことが確認された。福島県大熊町土壌の ¹³⁵Cs/¹³⁷Cs 比および ¹³⁴Cs/¹³⁷Cs 比を測定し、各原子炉のもつ同位体比と比較した。この地域では、各原子炉由来の汚染が混ざり合い平均化されていると考えられる。3 つの放射性セシウム同位体を利用することでより詳細な汚染寄与率の推定が可能となることが示唆された。

Determination of radioactive cesium isotopes by ICP-MS/MS and its application to soil samples

*Y. Saito¹, T. Ohno¹ (¹Gakushuin Univ.)

天然水中のヨウ素の存在状態解明に向けた電気化学的手法の基礎的検討

山崎信哉¹、田中万也²、本多真紀¹、末木啓介¹(¹筑波大 CRiED、²原子力機構先端研)

緒言

福島第一原発事故により大量の放射性物質が放出され、半減期や放出量の点から放射性セシウムの環境動態について様々な報告がなされてきた。しかし、放射性ヨウ素 (^{131}I や ^{129}I) に関する環境中の存在状態や動態については、放射性セシウムに比べると報告例が少ない。特に河川水や土壌間隙水中に含まれるヨウ素の化学形態を理解することは、環境動態を予測するうえで重要と考えられる。そこで本研究では水溶液中のヨウ素の化学形態を知るために電気化学的手法に着目した。既報に見られる ICP-MS を用いた分析法などとは異なり、電気化学的手法は簡易で低コストの測定が実現でき得る利点があり、事故初期における in-situ 測定や、海水中のヨウ素を前処理なしで濃集、濃度定量する技術などに繋がると考えられる。本研究では、その基礎的検討として、ヨウ化物イオン (I^-)、ヨウ素酸イオン (IO_3^-)、有機体ヨウ素 (org-I) の電気化学的挙動をサイクリックボルタンメトリーにより調べた。

実験

ヨウ化カリウム (KI)、ヨウ素酸カリウム (KIO_3)、ヨード酢酸 (CH_2ICOOH)、 α -ヨード安息香酸 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{ICOOH}$) を用いて 1 mM の溶液を調製した。各溶液には支持電解質として硝酸ナトリウムを 0.1 M になるように加えた。pH は水酸化ナトリウムを用いて 7.0 ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) に調製した。電気化学測定には、銀電極またはグラッシーカーボン電極を作用電極に、白金線を対極に、銀塩化銀電極を参照電極として用いた。サイクリックボルタンメトリーを行い、ヨウ素の化学形態ごとの電流応答を測定した。

結果・考察

電極とヨウ素溶液の全ての組み合わせの中で、酸化還元挙動を示したのはヨウ化物イオン (I^-) のみであった。グラッシーカーボンを用いた場合、ヨウ素 (I_2) への酸化および還元が見られた。また、銀電極を用いた場合、電極表面における AgI の生成が確認された。一方で銀電極自体の反応により、 I_2 への酸化は観測できなかった。KI 溶液を希釈して測定を行った結果、酸化還元ピークが正側にシフトしていくことが分かった。銀電極を用いた電気化学測定系のヨウ化物の検出限界はおおよそ 10 nM (1.3 ppb) であった。外部ノイズ等の軽減により、さらなる高感度化が可能になると考えられる。KI 以外の溶液を 1 ヶ月室温で放置した溶液を測定した結果、ヨウ素の酸化還元反応は見られなかった。このことから、電気化学測定をする際のヨウ素酸イオンのヨウ化物への還元や、有機物に結合したヨウ素の脱離量は、検出限界以下であることが示唆された。

今回の結果により、電気化学的手法を用いることでヨウ化物イオンのみを選択的に検出することが確認できた。銀電極にヨウ化物イオンを濃集する特性を利用して、ストリップングボルタンメトリー等を用いた高感度分析への応用が考えられる。

Development of electrochemical system for iodine speciation in natural water –fundamental study of electrochemical behavior of iodine species–

*S. Yamasaki¹, M. Honda¹, K. Sueki¹, K. Tanaka² (¹Univ. of Tsukuba, CRiED, ²JAEA, ASRC)