

2D01

(Invited)

Why do we want to invent novel analyzers beyond state-of-the-art spectrometer?

○Hisayoshi Yurimoto^{1,2}

(¹Hokkaido Univ., ²JAXA/ISAS)

今、あなたが解き明かしたい地球化学は、あなたの実験室の分析装置でできそうですか？どこかの実験室に行けばできそうですか？それとも全く新しい分析装置の発明が必要ですか？この発表では最後の質問に「はい」と答える方と議論したい。

なぜ最先端分析装置を越える新しい分析装置を発明したいのか？それは、最先端分析装置を発展させるだけでは解き明かせない新しい地球化学を発見しているからだ。新しい分析装置の開発は、新しい物理と新しい化学のコラボレーションで始まり、発明へと進展する。地球化学の発見が分析装置の発明によりなされることがあることを、同位体顕微鏡を例にして議論する。地球化学の難題は、分析装置発明の原動力になりそうだ。

Are spectrometers in your laboratory useful to analyze your geochemical problems? Are state-of-the-art spectrometers in the world useful to analyze your geochemical problems? Do you need to invent novel spectrometers to analyze your geochemical problems? I would like to discuss with peoples who answer YES for the last question.

Why do we want to invent novel analyzers beyond state-of-the-art spectrometer? Because new geochemical problems, which are difficult to solve by use of state-of-the-art spectrometers, are discovered by yours. Development of novel spectrometers begins collaboration between new types of physics and chemistry, and advance towards discovery of new spectrometer. I would like to discuss the case of isotope microscope, as an example that discovery on geochemistry has been made by an invention of new spectrometer.

Why do we want to invent novel analyzers beyond state-of-the-art spectrometer?

*H. Yurimoto^{1,2} (¹Hokkaido Univ., ¹ISAS/JAXA)

Schwertmannite is a poorly crystalline oxyhydroxysulfate. The chemical formula may be ideally given as $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$, but variable with actual chemical formula represented by $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{8-x}(\text{SO}_4)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, where $0.75 \leq x \leq 2.58$ and $5 \leq n \leq 9$. The crystal structure of schwertmannite is known to be in the tetragonal system with cell dimensions $a=10.66$ and $c=6.04$ Å, but much of the details of the crystal structure need to be further elucidated as the broad peaks of the diffraction pattern imply.

Schwertmannite may not be a very common mineral on the Earth's surface, but can be easily found in any acidic sulfate-containing aqueous environment. The mineral has been well known to precipitate as yellow to yellowish-brown aggregates or coatings readily from acid mine drainage, acidic lake water, and even the acidic pore water of soil. The dissolution and precipitation of the mineral definitely play critical roles in determining the fate of the inorganic and organic aqueous species in such environments. This may be the one of the major reasons of showing such high interest by many researchers on the solubility (or stability) of schwertmannite.

The solubility of schwertmannite shows wide variation, ranging from $pK_{\text{sp}} = -39.5$ to -5.8 (Table 1). Researchers have tried to find the “correct value” and discussed the possible reasons causing the discrepancies in the solubility values among different studies. The possible reasons include the differences in the characteristics of the mineral itself (such as particle size, crystallinity, and chemical composition), experimental methods (filtering and measurement), utilized thermodynamic databases, other dissolved constituents, and so on.

This presentation provides the basic information on schwertmannite, compares the solubility values from different studies, and then discusses the possible reasons causing the differences in the solubility. It may help those who study schwertmannite, acid mine drainage, low temperature thermodynamics, and after all aqueous geochemistry.

Table 1. Comparison of the solubility values of schwertmannite in the literature.

x of Fe ₈ O ₈ (OH) _{8-x} (SO ₄) _x	pK _{sp}	Reference*
1.6	-18.0±2.5	1
1.74-1.86	-10±2.5	2
1.05	-7.06±0.09	3
1.64-1.96	-8.04±1.20	4
1.0	-9.6±4.0	5
1.26	-18.5±0.2	6
1.4-1.5	-18.8±1.7	7
0.75-2.58	-39.5 ~ -5.8	8

*: ¹ Bigham *et al.* (1996) *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**, 2111-2121; ²Yu *et al.* (1999) *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**, 3407-3416; ³Kawano and Tomita (2001) *Am. Mineral.*, **86**, 1156-1165; ⁴Yu *et al.* (2002) *Geochem. J.*, **36**, 119-132; ⁵Majzlan *et al.* (2004) *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68**, 1049-1059; ⁶Regenspurg and Peiffer (2005) *Appl. Geochem.*, **20**, 1226-1239; ⁷Sachez-Espana *et al.* (2011) *Appl. Geochem.*, **26**, 1752-1774; ⁸Caraballo *et al.* (2013) *Chem Geol.*, **360-361**, 22-31.

2D03

(Invited)

私の日韓交流 25 年 나의 한일교류 25 년

○長尾敬介 나가오케이스ケ

(韓国極地研究所 韓国極地研究所)

한국 사람들과의 연구 교류의 발전은 1991 년 이종익 박사와 1996 년 김규한 선생님과 만남이 큰 역할을 했습니다. 이 두 사람을 중심으로 많은 한국 사람들의 협력 덕분에, 두 번의 한일 합동 연구회 (Isotope-ratio Mass Spectrometry) 개최(2002 년 제주, 2011 년 부산)와 한국의 온천 · 지하수의 지구 화학 공동 연구를 진행할 수 있었습니다. 제 연구실에 와서 학위를 딴 한국 유학생 박지선박사는 미국으로 건너가 현재도 한 · 미 · 일 간 공동 연구를 계속하고 있습니다. KOPRI 지구화학 실험실의 정비에는 일본인 연구자도 참여하고 있습니다. 이와 같이 한일간의 긴밀한 협력 관계 덕분에 2015 년 정년 퇴직 후 KOPRI 에서 불활성 가스 실험실을 시작할 수 있었습니다. 하나의 실험실이 운석의 산소 동위 원소 및 불활성 가스 동위원소 분석실을 가지고 있는 연구소는 세계적으로도 드뭅니다.

はじめに:特に日韓の交流を意識して始まったわけではないが、振り返ってみると 25 年間、多くの韓国の人たちと交流させていただき、定年後の現在は韓国極地研究所 (KOPRI: Korea Polar Research Institute) の職員として働かせていただいている。交流のために特に政治的な努力をしたわけでもない、個人的な経験を述べる。

交流のきっかけ: 1988 年に岡山大学の地球内部研究センター (当時) に移り、新設された年代学部門で希ガス質量分析計の立ち上げを行った。K-Ar 年代専用装置が稼動を始めた直後の 1991 年頃に、東大に博士課程の学生として留学していた李鍾益 (イ・ジョンイク) 氏が K-Ar 年代測定を行ったのが、韓国の人との初めての対面であった。そのときに李鍾益氏は、日下部ラボで安定同位体、本間・加々美ラボで Rb-Sr 年代測定などもおこない、膨大なデータをを得ることができた。学位取得後に韓国の研究所 KORDI(Korea Ocean Research Development Institute)に就職した李鍾益氏は、その後も度々私の研究室を訪れて、希ガス同位体を使った共同研究を続けることになった。1996 年鳥取県三朝町で質量分析学会同位体比部会の研究会を開催したときに、ちょうど名古屋大学の田中剛研究室に滞在していた金奎漢 (キム・キュハン) 先生(当時:梨花女子大学教授、現:韓国地質資源研究院 KIGAM 院長)が参加され、私の実験室も訪問された。これが縁となって、K-Ar や希ガス同位体を含む研究を通じて名古屋大学・韓国との共同研究に参加させていただくことになった。この二人が私と韓国を結ぶ太いパイプとなって現在に至っている。

学生およびポスドク: 東京大学地殻化学実験施設に異動した翌年の 1998 年には、施設のポスドクとして採用した鄭貞仁 (チョン・ジョンイン) さんが偶然にも金奎漢先生の学部学生であったり、その後国費留学生として 2000 年に受け入れた朴芝鮮 (パク・ジスン) さんも金奎漢先生の学生であった。朴芝鮮さんは NASA の Bogard のポスドクとして採用された

のち、現在は Rutgers 大学の Herzog のグループや NASA および KOPRI の隕石グループなどと共同研究を続けながら、Kingsborough Community College に職を得て米国で生活している。

日韓合同同位体比部会：この地球化学会年会の共催学会となっている日本質量分析学会のなかには、研究会の一つである同位体比部会というのがある。1967 年に発足したこの部会は、その後 1 年も欠かさずに 2 泊 3 日の全員泊まり込みの研究会を毎年続けている。2001 年に世話人を引き継いだ私は、李鍾益氏と協力して 2002 年に第 1 回日韓合同同位体比部会を日本側 52 名と韓国側 12 名の参加で済州島 KAL Hotel で開催した。2011 年には韓国側 CHO Moon Sup 氏と日本側田中剛氏を代表として、第 2 回合同研究会を釜山 Haeundae Grand Hotel で、日本側 46 名と韓国側 50 名近い参加者で開催した。このときは、李鍾益氏と KIGAM の李承求（イ・スング）氏が会場設定や事務手続きを引き受けてくださった。この 2 回の成功を受けて、現世話人代表である平田岳史氏が中心となって数年内に第 3 回合同研究会を行う準備を進めている。

韓国の温泉および地下水の研究：韓国温泉の希ガス研究を 2003 年頃に李鍾益氏と金奎漢先生と相談し、2004 年 1 月に最初の温泉水採取のフィールドワークを行った。これをきっかけに大田大学の鄭燦浩（チョン・チャンホ）氏、韓国原子力研究所の高龍權（コウ・ヨンコン）氏たち地下水研究者を含めた韓国全土の地下水研究が始まり、フィールドワークは 2014 年までに 10 回を越えるほどになった。この地下水研究に対して、2004 年 7 月から 2005 年 3 月まで日本学術振興会及び韓国科学財団から研究助成を受けた。このフィールドワークを通じて、サンプリングに同行した多くの若手研究者や学生たちと交流が出来た。

韓国極地研究所：KORDI の附属研究機関となった KOPRI では、李鍾益氏が南極隕石採取を始めるとともに、元素・同位体を用いた地球化学実験室の整備に力を入れ、ICP-MS, TIMS や付随するクリーンラボを整備していった。2006 年には岡山大学を定年退官された日下部氏をリクルートして、三朝の隕石酸素同位体 MS を移設した日下部ラボを新設した。このラボには、中村智樹氏が頻繁に訪問して共同研究を進めている。ICP-MS 関係では東京大学地震研・折橋裕二氏、TIMS 関係では JAMSTEC・鈴木勝彦氏、隕石鉱物関係では茨城大学・木村眞氏や池田幸夫氏の貢献が大きい。2006 年末と 2007 年夏には、それぞれ韓国の南極基地（セジョン基地）と北極基地（ダサン基地）でのフィールドワークに日下部氏と私が韓国隊として参加した。また、塚本尚義氏のもとで学位を取得した Park Changkun 氏が 2014 年に採用されて、KOPRI 所蔵の南極隕石キュレーターを担っている。このような韓日の緊密な協力関係のおかげで、2015 年の定年退職後に KOPRI で希ガスラボを立ち上げることが出来た。昨年 11 月から 12 月にかけて KOPRI のスタッフとして新しい南極基地（ジャンボゴ基地）に滞在し、隕石探査に参加させていただいた。極地にある 3 つの韓国基地の全てに滞在した日本人は、おそらく私だけであろう。一つの研究室に隕石の酸素同位体と希ガス同位体分析室を持っている研究所は、世界的にも稀有である。

My experience of cooperative research work between Korea and Japan

*K. Nagao (Korea Polar Research Institute)

2D04

(Invited)

Hydrogeochemical patterns of deep thermal groundwater in South Korea

○ Seong-Taek Yun¹, Kyoung-Ho Kim^{1,2}

(¹Department of Earth and Environmental Sciences & KU-KIST Green School, Korea University, Korea. ²Korea Environment Institute, Korea)

Abstract

Deep thermal groundwater is geologically old and highly mineralized but they exhibit diverse chemical compositions due to diverse origin and complex hydrogeologic conditions. The thermal groundwater formed in deep thermal reservoirs is subsequently changed in hydrochemistry by complex geochemical processes occurring during ascent, which include 1) mixing of lower-level groundwater, resulting in dilution, and 2) a number of geochemical reactions (e.g., precipitation, adsorption, cation exchange) which vary with different geologic environments. Due to such complexities, it is difficult to evaluate the hydrogeochemistry and to classify the hydrochemical phases of deep thermal groundwater. Even so, better understanding of hydrogeochemical characteristics of deep groundwater is needed for site selection of geological repository for high-level radioactive wastes and geologic storage of CO₂. Therefore, we assessed a large geochemical dataset of deep thermal groundwater (n = 355) in South Korea using the Self-Organizing Map (SOM) approach based on artificial neural networks with unsupervised learning, in order to cluster the samples and to deduce the relationships (and its meaning) among hydrochemical variables.

The results of our study show that deep thermal groundwater in Korea is clustered into three major types. These are 1) alkaline water with high pH, 2) CO₂-rich acidic water, and 3) saline water with high TDS. Among them, the first type is predominant and occurs preferentially in granitic rocks. The relationships between physicochemical variables illustrate that hydrochemistry of each groundwater type is mainly evolved through distinct paths of water-rock interaction but is modified by varying degree of mixing with dilute shallow groundwater during ascent.

* This study is supported by Korea CO₂ Storage Environment Management (K-COSEM) Research Center.

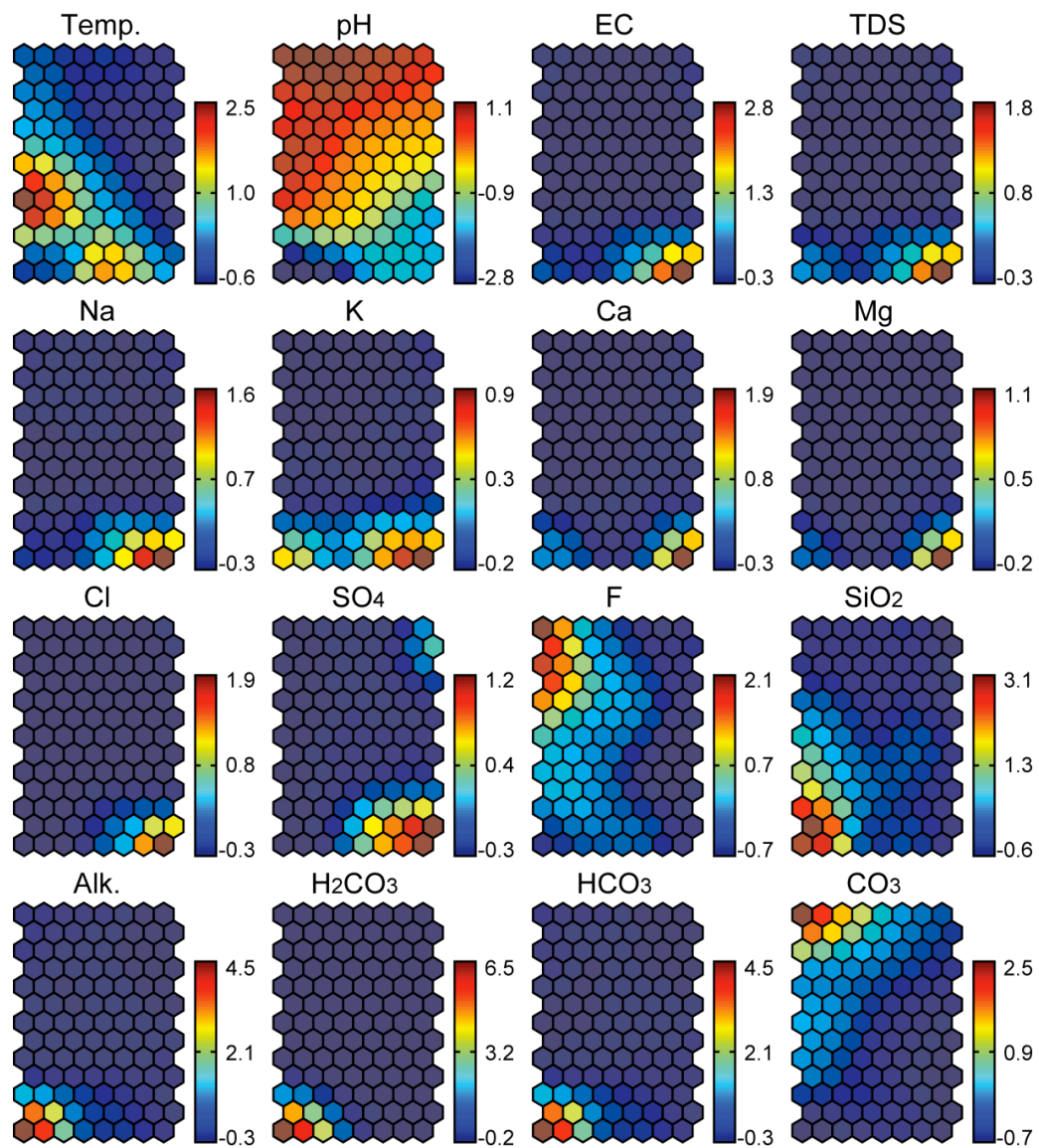


Fig.1. SOM result of South Korean seep groundwater (n = 355)

○ Kana Nagashima¹, Kiseong Hyeong², Inah Seo²
(¹JAMSTEC, ²KIOST)

Aeolian dust has significant effects on the natural environment by altering the global radiative balance, cloud properties, and ocean primary productivity (e.g., Maher et al., 2010, Shao et al., 2011). At present, large amounts of aeolian dust are emitted from the huge dry areas of East Asia (330 Tg yr⁻¹, averaged value of 15 aerosol models within the AeroCom project, Huneeus et al., 2011), particularly from the Taklimakan Desert in western China and the Gobi Desert in southern Mongolia and northern China (Sun et al., 2001). The dust emitted from such deserts are transported to China, Korea, Japan, and the northwestern North Pacific by the westerlies, hence the Asian dust affects climate throughout the northern hemisphere.

On the other hand, Asian dust within the marine sediments has been considered to record past changes in land surface condition and atmospheric circulations affecting dust emission and transport (e.g., Windom 1975, Rea and Leinen, 1988, Rea et al., 1998, Kawahata et al., 2000). In order to extract dust information from sediments, it is necessary to distinguish dust from other terrigenous materials. Until now, many parameters such as major, trace, and rare earth elements (e.g., Zhang et al., 1996); strontium and neodymium isotopes (e.g., Asahara et al., 1995, Nakano et al., 2004); and oxygen isotopes, crystallinity, and electron spin resonance (ESR) signal intensity of quartz (e.g., Mizota et al., 1992, Nagashima et al., 2007, Sun et al., 2007) have been investigated to identify Asian dust and estimate its source desert. We will review such provenance-tracing techniques and introduce our new approach combining multiple parameters (Sr-Nd isotopes, ESR signal intensity of quartz, feldspar compositions). We will also present decadal to orbital-scale changes in atmospheric circulations of Asia–North Pacific region based on Asian dust records from East Asian marginal seas, North Pacific, and Lake Suigetsu, Japan (Seo et al., 2014, Nagashima et al., 2007, 2011, 2013, 2016).

Magnesium and Oxygen isotope composition of the Muamsa and Weolaksan granites, Okcheon belt, Korea

○Seung-Gu Lee¹, Insu Ahn², Yoshihiro Asahara³, Tsuyoshi Tanaka³,
SeungRyeol Lee¹

(¹Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Korea ²Seoul National University, Korea, ³Nagoya University, Japan)

INTRODUCTION Rare earth element (REE) patterns normalized by chondrite have been used as one of useful tools in geochemical and cosmochemical studies. Especially, REE tetrad pattern has been considered as an example of a specific REE fractionation in geologic systems such as evolved or highly-fractionated granites under the condition that the REE measurement were performed at reasonable precision and accuracy. The Muamsa, Weolaksan and Sokrisan granites (MWS granites) are ones of the Cretaceous granites in the South Korea, which are highly evolved, fractionated I-type granite with geochemical characteristics of A-type granite and REE-tetrad pattern. In order to understand 1) the behavior of magnesium and oxygen isotope system during the emplacement of the highly fractionated granite and 2) the relationship among magnesium and oxygen isotopes and REE tetrad effect, we investigated the geochemical characteristics of magnesium and oxygen isotope composition from the MWS granites.

SAMPLES AND EXPERIMENT The granite samples for measuring oxygen and magnesium isotope composition were selected based on the degree of REE tetrad effect. Oxygen isotope was measured using the PRISM mass spectrometer (GV Isotech) with a dual inlet system at Korea Polar Research Institute (KOPRI), and magnesium isotope composition was measured using a Neptune MC-ICP-MS at the Korea Basic Science Institute (KBSI). Rare earth element and other trace elements abundances were rechecked by Quadruple ICP-MS (Perkin-Elmer Elan 6100-DRC-II) with correction of oxide and hydroxide interference on REEs at KOPRI.

RESULTS AND DISCUSSION The re-measured REE and trace element data suggests that the Eu anomalies from chondrite-normalized REE pattern of the MWS granites should be derived from K-feldspar fractionation during granitic magma evolution. Oxygen isotopes from the whole rock and its minerals plotted on the terrestrial fractionation line based on the KOPRI data. Plots of MgO versus SiO₂ and $\delta^{26}\text{Mg}$ versus MgO indicate that the MWS granites were emplaced through differentiation process from common granitic magma. The relationship between radiogenic isotopes like Nd and magnesium isotope composition indicates a possibility of Mg isotope fractionation during granitic magma evolution or mixing of inhomogeneous source material during granitic magma generation. Further studies for the relationship between REE tetrad effect and Mg isotope composition may provide useful information for understanding the Mg isotope fractionation during the geochemical processes in the crust.

2D07

(Invited)

Tracing evolution of Earth's atmosphere using multiple sulfur isotopes

○上野雄一郎^{1,2}、遠藤美朗¹

(¹ 東工大地惑、² 地球生命研究所)

Photochemistry of sulfur dioxide yields anomalous sulfur isotope fractionation under anoxic atmosphere. The isotope anomaly can be transported into sedimentary sulfide and sulfate, thus is useful to trace atmospheric chemistry before the Great Oxidation Event (GOE) at about 2.3 billion years ago. Based on the isotopic analysis of Archean sedimentary rocks, the $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ trend seems to have changed through time, though the factors controlling the $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ signal are still uncertain. Our new laboratory experiments have shown that the $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ trend are mainly controlled by $p\text{SO}_2$ and redox state of the atmosphere even without molecular oxygen. Thus, the observed change of the sulfur isotopic signal may reflect volcanic SO_2 flux as well as redox fluctuation before GOE. Furthermore, our results indicate that the Archean atmosphere is not the pure CO_2 , but should be more reducing to explaining the observed $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ trend in the Archean rocks.

Tracing atmospheric evolution using multiple sulfur isotopes

*Y. Ueno^{1,2}, Y. Endo¹ (¹Tokyo Institute of Technology, Department of Earth and Planetary Sciences, ²Earth-Life Science Institute [WPI-ELSI])

○田中 剛^{1,2}¹ 韓国地質資源研究院 惑星地質研究グループ、² 名古屋大学
年代測定総合研究センター (現宇宙地球環境研究所)

演者は、2013 年 10 月から 1 年間、韓国太田 (テジョン) にある韓国地質資源研究院 (KIGAM) 地質部 惑星地質研究グループで同位体地球化学に関する研究に従事した。この報告は、そこでの研究と生活の様子を広く紹介するもので、将来韓国などでの研究生活を考えている会員への一助となれば幸いである。

動機 演者は先に勤務した地質調査所 (現産総研) で先輩研究職の多くが JICA や ITIT、さらには国連職員として海外に活躍の場を見出していた事に習い、彼らに続く夢を持っていた。また、増田彰正先生が、退職後 2 年間この KIGAM で過ごされた事も、安心感を強くした。新しい質量分析計 TRITON-PLUS が日本の代理店経由で納入された事は、新しい試みへの大いなる希望となった。

応募 KIGAM の李 承求 博士のお誘いを頂き、受け入れ研究者となっただき、韓国科学技術団体総連合会 (KOFST) の Brain Pool Program に応募した (田中・長谷部, 2014)。これは、日本学術振興会への外国人研究員応募に類似すると思われる。これまでの研究と韓国での研究計画数ページの英文書類を提出した。これに受け入れ研究者として李博士のサポート書類が追加されたと思われる。演者は、国内で科研費による継続研究もあり、1 年間の滞在計画であったが、最長 3 年間の研究滞在が認められる。

研究 研究内容は、あらかじめ受け入れ研究者と打ち合わせておくが、韓国の研究は、韓国地質学会 (地球化学も含まれる) の講演から知ることができる (田中・金, 2014)。KIGAM には、上述の TIMS に加え、ICP-MS, MC-ICP-MS, AMS, など大方の設備が稼働している。一般設備として、天秤、電気炉、ドラフト、試薬、酸、純水なども使用した。研究グループでは、よくセミナーが開かれるので、その準備も望まれる。また地質学会 (日本の連合大会に相当し、多分野を含む) 以外にも多くの学会が開かれる。

生活 KIGAM のあるテジョンは、筑波研究学園都市に類する韓国の研究学園都市であるが、旧来の都市の規模が筑波より大きく、韓国の伝統的な生活の息吹を味わう事も出来る。宿舎は、研究所の宿泊施設、研究所合同のゲストハウスなど選択の幅は広い。食事は、研究所で 3 食可能であるが、朝食は自炊 (パン) が一般的であろう。

<参考文献>

田中 剛・金 兌勲 (2014) 拡大する韓国の地球科学。GSJ 地質ニュース 3, 229 - 232.

田中 剛・長谷部徳子 (2014) 韓国で外国人研究者工業視察に参加して。GSJ 地質ニュース 3, 245 - 247。いずれも <https://www.gsj.jp/publications/gcn/gcn.html> から取得可

Research work at Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources *Tsuyoshi Tanaka^{1,2}

(¹ Geological Research Division, KIGAM. ² Center for Chronological Research, Nagoya Univ.)