

## ナノから解き明かす地球惑星物質の性状と起源の趣旨説明 Introduction of NANO-EPS

鈴木 庸平<sup>1\*</sup>  
SUZUKI, Yohey<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> 東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻

<sup>1</sup>Department of Earth & Planetary Science, The University of Tokyo

固体のナノ領域は、地球惑星科学全体に広がるフロンティアである。固体の元素濃度は、電子線マイクロアナライザ (EPMA) に代表されるマイクロの分析 (ppm) からナノ分の1の濃度 (ppb) の分析が可能になり、またX線回折装置 (XRD) に代表されるバルクからナノ固体 (>200 nm から <5 nm) の鉱物解析へと進化している。従来サブミクロンと呼ばれるナノスケール内での元素・同位体組成の不均質性や変動パターンの解析やナノ粒子自体のバルクとは異なる特性は、地球惑星科学に新たな知見をもたらす可能性を秘める。本セッションは惑星・生命の誕生から現在の地球表層環境に至る広大な時空間スケールを対象とし、特にナノ領域に研究の重要性について論じる。

キーワード: ナノ  
Keywords: nano

## 表層水圏環境で生成するサブミクロンスケールのマンガン酸化物の特性・環境 Properties and depositional process of sub-micron scale manganese oxide minerals in the aqueous surface environment

白井 朗<sup>1\*</sup>  
USUI, Akira<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> 白井朗  
<sup>1</sup> Akira Usui

表層水圏環境においては、主に表層水（海洋、河川、土壌、地下水、温泉水、生体など）を媒体として、様々な鉱物が生成している。重金属元素の中では特に、鉄とマンガンは、表層環境で移動しやすい元素であり、陸域から深海底にいたる多様な環境において酸化物の沈殿現象あるいは溶解・再沈殿などが認められる。また、沈殿に伴って多くの種類の副成分を取り込むことが知られており、マクロには非常に効率的な沈殿形成と副成分の吸着という結果として認められる。

一般には ppm 未満のオーダーの溶液から、サブミクロンサイズの粒子が形成されると予想されるが、単体の粒子は光学、低解像度 SEM で観察することは困難なため、その鉱物学的、化学的な特徴付けが充分になされていない。海洋含んだ表層環境での物質循環、鉱物資源形成、環境解読の考察にあたって、その特徴づけが求められている。

ここでは、海底マンガン酸化物の生成に深く関わる、元素の供給源、生成する鉱物の性状、特徴などに関して、レビュー及び筆者らの予察的研究を紹介する。

キーワード: マンガン酸化物, マンガンクラスト, マンガン団塊, 層状マンガン鉱物, 低温熱水活動, 酸化還元環境  
Keywords: manganese oxide mineral, manganese crust, manganese nodule, low-temperature hydrothermal activity, phyllo-manganate, redox condition

## PF-STXM (走査型透過X線顕微鏡)の開発と環境地球化学研究への応用 Development of PF-STXM and its application to environmental geochemistry

高橋 嘉夫<sup>1\*</sup>; 武市 泰男<sup>2</sup>; 菅 大暉<sup>1</sup>; 井波 暢人<sup>2</sup>; 小野 寛太<sup>2</sup>  
TAKAHASHI, Yoshio<sup>1\*</sup>; TAKEICHI, Yasuo<sup>2</sup>; SUGA, Hiroki<sup>1</sup>; INAMI, Nobuhito<sup>2</sup>; ONO, Kanta<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 広島大学大学院理学研究科, <sup>2</sup>Photon Factory, KEK

<sup>1</sup>Graduate School of Science, Hiroshima University, <sup>2</sup>Photon Factory, KEK

Scanning transmission X-ray microscopy (STXM) has been applied to various fields in earth and environmental sciences such as aerosol chemistry, geomicrobiology, soil science, and nanomineral sciences. In particular, the technique has been used in the world because of its great importance in imaging distribution of carbon, or in particular carbon functional group, with about 50 nm spatial resolution. However, STXM that can be used to measure NEXAFS at carbon K-edge has not been in use in Japan. We have constructed STXM in Photon Factory (PF-STXM) from 2012 and started to use it for various topics in earth and environmental sciences.

In the PF-STXM, soft X-rays from the undulator are monochromatized by the grating and focused at the four-way aperture slit. The FZP with the outermost zone width of 30 nm is placed at 1 m distant from the aperture slit. First order diffraction selected through an order sorting aperture (OSA) is focused onto the sample with the focal distance of 0.7-5 mm, and then the transmitted X-rays are detected. The PF-STXM at present is mainly operated at BL-13A in Photon Factor, where the energy range available is from 250 eV to 1600 eV, which covers K-edges of carbon, nitrogen, oxygen, potassium, and aluminum. The beam size of the STXM was around 50 nm focused with Fresnel zone plates (FZP). The intensity of focused X-rays at the sample was expected to be up to  $10^7$  photons/s. Instead of a photomultiplier tube (PMT) which is commonly used in STXM, a silicon avalanche photodiode (APD) is utilized to detect the transmitted X-rays in PF-STXM. Compared with other STXM system in the world, our STXM is made so compact and light that it is easily connected to and removed from the multi-purpose beamlines. The experiments reported below are performed at BL-13A and BL-16A of Photon Factory.

The PF-STXM has been used for various applications. Among them, we would like to present recent results on (i) speciation of calcium in mineral dust with 50 nm spatial resolution, (ii) characterization of carbon adsorbed on particulate matter in river water, and (iii) spatial distribution of rare earth elements in bacterial cell.

キーワード: STXM, PF, エアロゾル, 懸濁粒子, バクテリア

Keywords: STXM, PF, Aerosol, Particulate matter, Bacteria

## 走査型透過 X 線顕微鏡 (STXM) の微生物-鉱物相互作用解明への応用 Nano-scale investigation of the microbe-mineral interaction by scanning transmission X-ray microscopy

光延 聖<sup>1\*</sup>; 朱 鳴<sup>1</sup>; 高橋 嘉夫<sup>2</sup>; 武市 泰男<sup>3</sup>; 小野 寛太<sup>3</sup>  
MITSUNOBU, Satoshi<sup>1\*</sup>; SHU, Mei<sup>1</sup>; TAKAHASHI, Yoshio<sup>2</sup>; TAKEICHI, Yasuo<sup>3</sup>; ONO, Kanta<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 静岡県立大学, <sup>2</sup> 広島大学, <sup>3</sup> 高エネルギー加速器研究機構  
<sup>1</sup>University of Shizuoka, <sup>2</sup>Hiroshima University, <sup>3</sup>KEK-PF

Microorganisms in the environment critically impact global geochemical cycles and redox reactions of various elements. Many geochemically important redox reactions (e.g., sulfate reduction, Fe(II) oxidation) are largely associated with microbial activity. In addition, microbes can mediate both mineral formation (biomineralization) and mineral dissolution (bioleaching). Recent studies suggest a significant relationship between Fe(II)-oxidizing bacteria and ancient Banded Iron Formation, one of the large geochemical events in Earth's history. The general ecological importance of environmental microbial reaction has been well recognized; however, the specific mechanisms of the reactions in the environments such as the reaction rate and spatial dynamics are poorly understood. In the environment such as sediments, microbial reactions and habitability vary locally and form complicated geochemical networks, which makes it difficult to characterize the specific biogenic reactions in detail.

Scanning transmission X-ray microscopy (STXM), which uses near-edge X-ray absorption spectroscopy (NEXAFS) is a powerful new tool that can be applied to hydrated biological materials with high spatial resolution. The STXM provides spatial resolution of better than 50 nm, which is suitable for imaging bacteria and bacterial biofilms.

In the present study, we applied the STXM into the bioleaching of sulfide mineral (pyrite) to determine carbon, oxygen, and iron species in nano-scale. Both metal and biogenic organic materials in pyrite-microbe interface were investigated in the single cell level. Our study shows that the STXM could be a potential technique to provide direct information on specific biogenic reaction microorganism.

キーワード: 走査型透過 X 線顕微鏡, パイライト, バイオリーチング  
Keywords: STXM, pyrite, bioleaching

## レーザーアブレーションICP質量分析計を用いた局所微量元素組成分析 In-situ trace element quantification of geological samples using LA-ICPM

昆慶明<sup>1\*</sup>; 江島輝美<sup>1</sup>; 鈴木正哉<sup>1</sup>; 平田岳史<sup>2</sup>; 高木哲一<sup>1</sup>

KON, Yoshiaki<sup>1\*</sup>; EJIMA, Terumi<sup>1</sup>; SUZUKI, Masaya<sup>1</sup>; HIRATA, Takafumi<sup>2</sup>; TAKAGI, Tetsuichi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>産業技術総合研究所、地質調査総合センター, <sup>2</sup>京大院理、地球惑星

<sup>1</sup>Geological Survey of Japan, AIST, <sup>2</sup>Division of Earth and Planet. Sci., Kyoto Univ.

Laser-Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICPMS) is a type of mass spectrometry which is capable of in-situ trace element quantification of a solid sample. We introduce an typical application to characterize sub-micron scale particles based on the variation of their geochemical compositions.

キーワード: LA-ICPMS, フェムト秒レーザー, 局所分析, 微量元素組成分析

Keywords: LA-ICPMS, femtosecond laser, in-situ analyses, trace-element quantification

## pH 2-3 における鉄コロイドの生成速度 Formation rate of iron colloids at pH 2-3

長崎 性邦<sup>1\*</sup>; 横山 正<sup>2</sup>; 久富 修<sup>2</sup>; 中嶋 悟<sup>2</sup>

NAGASAKI, Sagakuni<sup>1\*</sup>; YOKOYAMA, Tadashi<sup>2</sup>; HISATOMI, Osamu<sup>2</sup>; NAKASHIMA, Satoru<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 大阪大学 理学部 物理学科, <sup>2</sup> 大阪大学 大学院 理学研究科 宇宙地球科学専攻

<sup>1</sup>Department of physics, Osaka University, <sup>2</sup>Department of Earth and Space Science, Graduate School of Science, Osaka University

地球表層環境中には、様々な種類の鉄コロイドが広く分布しており、その生成過程や吸着特性、鉄コロイドを介した物質移動等が注目されている。鉄コロイドは、岩石鉱物中の Fe<sup>2+</sup> や Fe<sup>3+</sup> の溶出、酸化 (Fe<sup>2+</sup> → Fe<sup>3+</sup>)、水和、結晶化等の過程を経て生成することが多い。本研究では、特に溶存 Fe<sup>3+</sup> から鉄コロイドが生成する過程に着目して、反応速度を調べた。

FeCl<sub>3</sub> を純水に溶解させ、Fe<sup>3+</sup> 100 ppm の溶液を作成した。この溶液を、15, 25, 35, 45, 55 °C において反応させた。25 °C においては、作成直後の溶液の pH は 2.7 であったが、時間の経過と共に約 2.2 まで減少した。このような pH の変化は、溶存 Fe<sup>3+</sup> の水和 (H<sup>+</sup> の放出) → 溶存 Fe(OH)<sub>3</sub> → 固体 Fe(OH)<sub>3</sub> という反応が進むことにより生じる (Grundl and Delwiche, 1993)。したがって、溶液の pH の時間変化を調べることで、鉄コロイドの生成速度に関する情報が得られる。pH の時間変化傾向から、核生成に関連すると推定される溶存 Fe(OH)<sub>3</sub> 濃度の変化が小さい (固体生成が遅い) 期間を経た後、一次反応的な溶存 Fe(OH)<sub>3</sub> 濃度の減少が起こり、さらに時間が経つと一次反応的な挙動からずれていく様子が見られた。反応中期を一次反応と仮定して得られた各温度における反応速度定数は  $3.3 \times 10^{-5} \sim 1.1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  であり、アレニウスプロット上においてよい直線性が認められた。

固体の全体量の時間変化を求める上記の実験に加えて、鉄コロイドの粒径の時間変化も調べた。上記と同様に Fe<sup>3+</sup> 100 ppm の溶液を作成し、動的光散乱測定装置 (Zetasizer μ V, Malvern) を用いて、25 °C における粒径を連続的に測定した。その結果、鉄コロイドの平均直径が約 10 nm (球相当) に成長した時点で十分な散乱強度が検出されるようになり、以降粒径の増大が見られた。実験開始後約 8 時間が経過すると、ほぼ粒径の増大が止まり、その時点での直径は約 30 - 40 nm であった。また、各時点での総固体量と粒子径から粒子数を見積もると、時間の経過と共に粒子数が減少するという結果を得た。

キーワード: 鉄コロイド, 反応速度論, 動的光散乱法

## ナノサイズアルミニウムケイ酸塩による鉛吸着の表面錯体モデリング Surface complexation modeling for lead adsorption on nano-sized aluminum silicate

牛山 智樹<sup>1\*</sup>; 福土 圭介<sup>2</sup>  
USHIYAMA, Tomoki<sup>1\*</sup>; FUKUSHI, Keisuke<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 金沢大学大学院自然科学研究科, <sup>2</sup> 金沢大学環日本海域環境研究センター

<sup>1</sup>Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, <sup>2</sup>Institute of Nature and Environmental Technology, Kanazawa University

鉛は有害元素であり、その溶存体は低濃度であっても知能症や神経症を引き起こす危険な物質である。日本にはかつて鉛を採掘した休廃止鉱山が多数存在しており、地表に投棄された鉱山廃石を起源とする自然由来水質汚染が懸念されている。自然由来汚染による鉛は比較的低濃度であると考えられるため、汚染による鉛の移動は土壌鉱物への吸着が支配されると考えられる。地球表層の物質の多くは微結晶や非晶質物質からなることが指摘されている。これまで鉄酸化物や層状ケイ酸塩のような結晶性鉱物および、フェリハイドライトに代表される低結晶性鉄酸化物に対する鉛の吸着挙動は詳細に検討されてきた。一方、地球表層に普遍的に存在すると考えられる微結晶アルミニウムケイ酸塩 (以降 NAS) における鉛の吸着挙動は現在まで検討されていない。NAS による鉛の吸着挙動を理解し、予測することは鉛の表層環境における動態を理解するうえで重要である。

NAS における吸着メカニズムは鉱物表面の表面水酸基に起因する変異電荷であることが理解されている。表面錯体モデリング (Triple Layer Model: TLM) は表面水酸基と溶存イオンとの吸着反応を定量的にモデル化する手法である。NAS による鉛の吸着反応を表面錯体モデリングによりモデル化できると、様々な環境条件における鉛の吸着挙動の予測が可能となる。本研究では様々な水質条件における NAS による鉛の吸着挙動を明らかにし、得られた実験データを用いて表面錯体モデリングにより吸着挙動をモデル化することを目的とした。

キーワード: ナノサイズアルミニウムケイ酸塩, 鉛, 吸着, 表面錯体モデリング

Keywords: nano-sized aluminum silicate, lead, adsorption, surface complexation modeling

## 熊本県八代市赤松に産する蛇紋岩の鉱物学的研究 Mineralogical study of serpentinite from Akamatsu, Yatsushiro, Kumamoto prefecture.

岩城 靖代<sup>1</sup>; 延寿 里美<sup>1\*</sup>; 上原 誠一郎<sup>1</sup>  
IWAKI, Yasuyo<sup>1</sup>; ENJU, Satomi<sup>1\*</sup>; UEHARA, Seiichiro<sup>1</sup>

<sup>1</sup>九州大学理学部地球惑星科学科

<sup>1</sup>Department of Earth and Planetary Sciences, Faculty of Sciences, Kyushu University

### 1. はじめに

蛇紋石は蛇紋岩を構成する主要鉱物で  $\text{SiO}_4$  四面体シートと  $\text{MgO}(\text{OH})$  八面体シートからなる珪酸塩鉱物である。 $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  の理想化学組成を持つリザーダイト, クリソタイル  $\text{Mg}_{48}\text{Si}_{34}\text{O}_{85}(\text{OH})_{62}$  の理想化学組成を持つアンチゴライトが存在する。我々は黒瀬川構造帯の蛇紋岩の広域的な研究を行った (Tanaka et al., 2012)。しかし、地域ごとの詳細な研究は十分でないため、西部地域に位置する熊本県八代市二見赤松町および葦北郡芦北町田ノ浦町の蛇紋岩の構成鉱物および蛇紋石組織について研究を行った。

### 2. 試料および実験方法

赤松地域の赤松太郎峠 (ATT), 田浦 (TNU) の 2 地点で採集した 64 試料のうち、蛇紋岩と分類した 52 試料について X 線回折実験と SEM-EDS (JEOL JSM-7001F) を用いて構成鉱物の同定を行った。また偏光顕微鏡で蛇紋岩組織の観察を行い、SEM-EDS を用いて定量化学分析を行った。

### 3. 実験結果および考察

#### (1) 蛇紋石の種類

本地域の蛇紋岩はアンチゴライトに非常に富むもの (Type AA, 16 試料), 富むもの (Type A, 20 試料), 乏しいもの (Type LC, 10 試料) に分類できた。6 試料は緑泥石等の混在により蛇紋石種の同定はできなかった。赤松地域はアンチゴライトに富む蛇紋岩が多いことが分かる。

#### (2) 構成鉱物

ATT, TNU 共通で磁鉄鉱, クロム鉄鉱, 緑泥石, ブルース石, ハイドロタルク石グループが同定された。ATT のみ灰鉄柘榴石, 方解石, ヒーズルウッド鉱 ( $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ), 針ニッケル鉱 ( $\text{NiS}$ ), TNU のみ苦土カンラン石, 水苦土石, パイロオーロ石, アワルワ鉱 ( $\text{Ni}_3\text{Fe}$ ) が同定された。TNU のみに蛇紋岩の原岩のカンラン岩の主要鉱物である苦土カンラン石が含まれていたことから, ATT と比べて蛇紋岩化作用が弱かったと思われる。また, ATT には 2 種類のニッケル硫化鉱物, TNU にはニッケル鉄鉱物が含まれていたことから, 蛇紋岩化作用による還元的な環境で生成し, その際に ATT のみに  $\text{H}_2\text{S}$  の供給が行われていたと思われる。

#### (3) 蛇紋石組織

赤松地域に多い塊状の蛇紋岩の蛇紋石は脈状, 短冊状, カンラン石の仮晶組織であるメッシュ組織を持っていた。メッシュ組織は Type LC の蛇紋岩により発達していたが, メッシュ組織を持たない Type AA, Type A の蛇紋石にはメッシュ組織のコアのみが存在し, 短冊状が刺さったような組織を持っていた。

Mg を置換する Al のイオン数 (apfu) は短冊状で 0.041, メッシュ組織のコアで 0.007, リムで 0.006 であり, 短冊状がより富んでおり, コア・リムがより乏しかった。また短冊状は  $\text{SiO}_2$  重量%がコア・リムより高く, アンチゴライトの理想組成に近いことが分かった。

### Reference

K. Tanaka, T. Inoo and S. Uehara (2012): Microtexture and chemical composition of serpentinite minerals from Kurosegawa belt, Kyushu, Japan. The 2nd Asian Clay Conference, Abstract Book.

キーワード: 蛇紋石, アンチゴライト, 短冊状組織, メッシュ組織, 九州黒瀬川帯, 八代市赤松

Keywords: serpentinite, antigorite, reed shape texture, mesh texture, Kyushu Kurosegawa belt, Yatsushiro



## リチウム鉱床におけるリチウム存在形態について The lithium existence form in a lithium ore deposit

鈴木 正哉<sup>1\*</sup>; 昆 慶明<sup>1</sup>; 江島 輝美<sup>1</sup>; 平林 恵理<sup>1</sup>; 佐藤 卓見<sup>1</sup>; 大和田 朗<sup>1</sup>; 高木 哲一<sup>1</sup>; 月村 勝宏<sup>1</sup>; 佐脇 貴幸<sup>1</sup>; 村上 尚義<sup>2</sup>; 本居 正幸<sup>2</sup>

SUZUKI, Masaya<sup>1\*</sup>; KON, Yoshiaki<sup>1</sup>; EJIMA, Terumi<sup>1</sup>; HIRABAYASHI, Eri<sup>1</sup>; SATOU, Takumi<sup>1</sup>; OOWADA, Akira<sup>1</sup>; TAKAGI, Tetsuichi<sup>1</sup>; TSUKIMURA, Katsuhiko<sup>1</sup>; SAWAKI, Takayuki<sup>1</sup>; MURAKAMI, Takayoshi<sup>2</sup>; MOTOORI, Masayuki<sup>2</sup>

<sup>1</sup>(独)産業技術総合研究所, <sup>2</sup>(独)石油天然ガス・金属鉱物資源機構

<sup>1</sup>AIIST, <sup>2</sup>JOGMEC

リチウムを含む鉱床において、リチウム鉱物としては、リシア輝石・ペタライト・リシア雲母などが知られているが、今回検討したリチウム鉱床においては、これらの鉱物は含まれていない。そこで本研究では、X線粉末回折(XRD)およびエネルギー分散型分析装置付き操作型電子顕微鏡(SEM+EDS)を用いて分析した結果について発表する。

今回のリチウムを含む鉱床においては、大きく分けて、白色の部分と灰緑色の部分からなる。XRDの結果から、白色の部分には、主に Searlesite ( $\text{NaBSiO}_5(\text{OH})_2$ )、Calcite ( $\text{CaCO}_3$ )、Orthoclase ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) からなり、リチウムを含む鉱物は見られない。一方、灰緑色の部分には、Calcite ( $\text{CaCO}_3$ )、Orthoclase ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ )、Illite ( $\text{K}(\text{Al,Mg,Fe})_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}$ )、Rozenite ( $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )、Cryolite ( $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$ ) が含まれている結果が得られた。様々な鉱物のピークが現れているため、明確に Cryolite が存在すると断言できないが、リチウム含有鉱物として Cryolite が存在する可能性があることは示唆された。

次に SEM+EDS により分析を行ったところ、白色部分において、10-100  $\mu\text{m}$  程度と粒子サイズの大きいものに、Calcite と Orthoclase が見られ、それらの周囲に Searlesite が存在していた。灰緑色部分においては、10-30  $\mu\text{m}$  程度と粒子サイズの大きいものに、Orthoclase、Calcite、Illite、Rozenite が見られ、それらの周囲に、1  $\mu\text{m}$  以下の微細粒子として見られるものが存在していた。EDS の分析において Li の測定はできないが、この微細粒子の元素分析において F が含まれていることが確認された。

以上の結果から、今回検討したリチウム含有鉱物は Cryolite であると推測した。

なお発表当日は、水ひ等により微細粒子だけを集めて XRD 分析を行った結果など、Cryolite の存在に向けた検討についても紹介を行う。

キーワード: リチウム, 鉱床, 鉱物

Keywords: lithium, ore deposit, mineral