

○渡辺由羽馬¹、豊田栄^{1,2}、吉田尚弘^{1,2,3}、島田智亮⁴、
青木周司⁴、森本真司⁴、中澤高清⁴、菅原敏⁵、石戸谷重之⁶、
本田秀之⁷、池田忠作⁷、井筒直樹⁷、吉田哲也⁷

(¹東工大総合理工、²東工大物質理工、³東工大地球生命研、
⁴東北大院理、⁵宮教大、⁶産総研、⁷宇宙航空研究開発機構)

一酸化二窒素(N_2O)は温室効果気体であると同時に、成層圏オゾン破壊物質の中で今後もっとも大きな影響を及ぼすと予測されている気体である。環境中の物質の発生源、消滅先、輸送過程の解明には安定同位体比を用いた解析が有効であると報告されている。対流圏の N_2O の濃度に関しては全球観測網が整備されてきたが、成層圏の濃度観測は少なく、発生源や消滅過程などの質的な情報を持つアイソトポキクル比(種々の安定同位体を含む分子の存在比)の観測例はさらに限られている。

本研究では、消滅先である成層圏での N_2O の挙動を明らかにすることを目的として、濃度(混合比)及びアイソトポキクル比の高度分布を日本上空にて調べ、当研究室による過去の観測結果との比較を行いつつ、時空間変動を解析した。宇宙航空研究開発機構(JAXA)において開発されたクライオジェニックサンプラーを搭載した大気球を用いて2015年8月に北海道大樹町でサンプリングを行い、混合比をGC-ECDにより、アイソトポキクル比を自動化した前処理システムおよびGC-IRMSにより測定した。高度の上昇とともに、 N_2O 混合比は減少し、アイソトポキクル比は増加した(図1)。この傾向は紫外光分解における同位体効果と整合するが、アイソトポキクル比と濃度の関係をRayleighモデルで解析したところ、いくつかの高度において過去の観測とは異なる特徴もみられた。

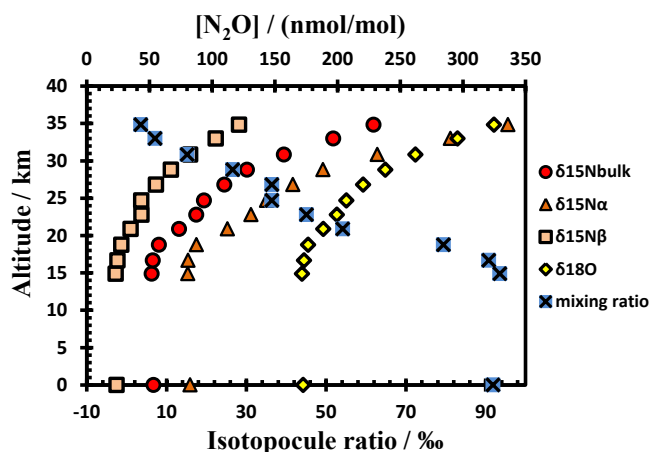


図1. 北海道大樹町上空で2015年に観測された N_2O 混合比およびアイソトポキクル比の高度分布。 $\delta^{15}\text{N}^\alpha$, $\delta^{15}\text{N}^\beta$ はそれぞれ NNO 分子内の中央、端の N についての同位体比を表す。

Vertical profiles of nitrous oxide isotopocules in the stratosphere over Japan

*Y. Watanabe¹, S. Toyoda^{1,2}, N. Yoshida^{1,2,3}, T. Shimada⁴, S. Aoki⁴, S. Morimoto⁴, T. Nakazawa⁴, S. Sugawara⁵, S. Ishidoya⁶, H. Honda⁷, C. Ikeda⁷, N. Izutsu⁷ and T. Yoshida⁷
(¹Interdisciplinary Grad. Sch. of Sci. & Eng., Tokyo Tech, ²Sch. of Materials & Chem. Tech., Tokyo Tech., ³ELSI, Tokyo Tech., ⁴Grad. Sch. of Sci., Tohoku Univ., ⁵Miyagi Univ. Ed., ⁶AIST, ⁷JAXA)

北半球における対流圏 N₂O アイソトポキクル比の経年変化

○豊田 栄^{1,2}、渡辺由羽馬²、吉田 尚弘^{1,2,3}、町田敏暢⁴、
遠嶋 康德⁴、石島 健太郎⁵、森本真司⁶、Doug Worthy⁷

(¹東工大物質理工, ²東工大総合理工, ³東工大地球生命研, ⁴国立環境研, ⁵海洋研究開発機構, ⁶東北大院理, ⁷カナダ環境省研究所)

一酸化二窒素 (N₂O) は CO₂ の約 300 倍の地球温暖化指数をもつ温室効果気体、および CFC の全廃後最も重要な成層圏オゾン層破壊物質として知られている。全球平均濃度は 2011 年現在で約 324 ppb (nmol mol⁻¹) であり、0.73 ppb yr⁻¹ で増加している (IPCC, 2013)。北半球には陸域、海洋の自然発生源と人為発生源が偏って存在するが、人間活動の変化や将来の気候変動により、その強度や相対比率が変化することも予想される。

N₂O は非対称の分子構造 (NNO) をもつため、分子内の ¹⁵N 分布も考慮すると種々の同位体を含む分子種 (アイソトポキクル) が存在する。アイソトポキクルの自然存在比は N₂O の起源や生成・消滅過程の進行度に応じて変動することから、全球収支の推定に有効な指標である。これまでに 10-30 年間保存された中・高緯度大気試料や極域のフィルン (万年雪) 中に保存された過去 100 年におよぶ大気の分析によりアイソトポキクル比の経年変化が報告され、¹⁴N に富む「軽い」N₂O を放出する発生源が N₂O 濃度の増加に寄与していることが明らかになった。しかし、大気中における継続的な観測の報告例は極めて限られている。

演者らは 1999 年から沖縄・波照間島 (24°N, 124°E)、2005 年から西シベリア・ノボシビルスク (55°N, 83°E) 上空 (500m および 7000m)、2011 年からカナダ・チャーチル (59°N, 94°W) において毎月 1-2 回の頻度で大気試料を採取し、N₂O アイソトポキクル比の分析を行っている。ノボシビルスクの高度 500m における観測例を図 1 に示す。N₂O 濃度の増加に対してバルク窒素同位体比

($\delta^{15}\text{N}^{\text{bulk}}$) は約 0.04‰/年で減少している。一方、酸素同位体比 ($\delta^{18}\text{O}$)、¹⁵N-site preference (SP, ¹⁴N¹⁴N¹⁶O に対する ¹⁴N¹⁵N¹⁶O および ¹⁵N¹⁴N¹⁶O の存在比の差) の長期変化は非常に小さい。 $\delta^{15}\text{N}^{\text{bulk}}$ の減少傾向は既往の報告と概ね一致し、農業などの人為発生源の寄与が高まっていることが確かめられた。さらに、これらアイソトポキクル比の観測地点、高度による相違や、長期変動の傾向が近年変化している可能性も明らかになってきた。大気輸送モデルによるシミュレーション結果との比較も行いつつこの原因を議論する。

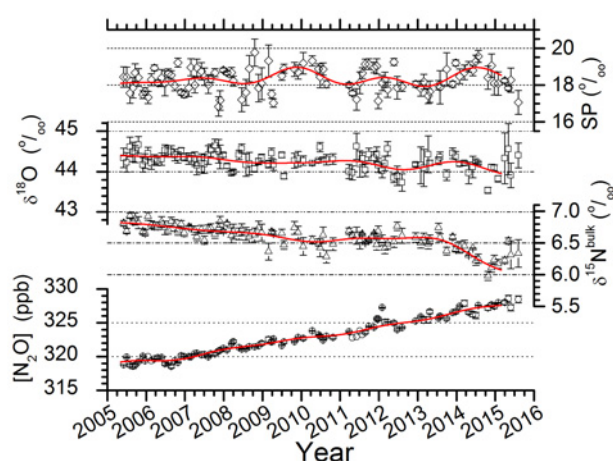


図 1. ノボシビルスク高度 500m における N₂O 濃度およびアイソトポキクル比の経年変化

Trend of tropospheric N₂O isotopocule ratios in the northern hemisphere

*S. Toyoda^{1,2}, Y. Watanabe², N. Yoshida^{1,2,3}, T. Machida⁴, Y. Tohjima⁴, K. Ishijima⁵, S. Morimoto⁶, and D. Worthy⁷ (¹Sch. of Materials & Chem. Tech., Tokyo Tech., ²Interdisciplinary Grad. Sch. of Sci. & Eng., Tokyo Tech., ³ELSI, Tokyo Tech., ⁴NIES, ⁵JAMSTEC, ⁶Grad. Sch. of Sci., Tohoku Univ., ⁷Environment Canada)

富山県における地上および上空大気中の過酸化物質濃度の測定

宋笑晶¹、○角山沙織¹、渡辺幸一¹、矢地千奈津¹、西部美雪¹
(¹ 富山県立大学)

大気中の過酸化物質 (過酸化水素(H_2O_2)、有機過酸化物質(ROOH)) は、主にオゾン(O_3)介した光化学反応によって生成される。また、二酸化硫黄(SO_2)の液相酸化を促進させることや、 $\text{PM}_{2.5}$ の主成分でもある硫酸エアロゾルの生成に大きく寄与していることから、過酸化物質は大気中で非常に重要な働きを果たしている。また、植生への影響が懸念されている物質でもある。近年、国内のバックグラウンド大気中の O_3 濃度の変化が報告されており、 H_2O_2 生成も大きく変動していると考えられる。そのため、 O_3 や SO_2 などとの同時の H_2O_2 の測定データの蓄積が重要となる。本研究では、富山県における地上および上空大気中の H_2O_2 、 SO_2 、 O_3 などの測定を行い、濃度変化などについて考察する。

地上大気中の過酸化物質の採取は、富山県立大学学内 (富山県射水市) においてミストチャンバー法を用いて行った。採取した試料中の過酸化物質濃度を、HPLC・ポストカラム・酵素式蛍光法で測定した。 H_2O_2 濃度については、各種有機過酸化物質 (メチルヒドロペルオキシドなど) と分離・定量を行った。また、ヘリコプターを利用して富山県射水市上空の大気観測を行った。高度 2000 ft (600 m) 毎に 10 分間旋回水平飛行し、ミストチャンバーにより大気中の過酸化物質を採取した。試料採取終了後、富山県立大学構内へ下降し、過酸化物質を採取した捕集液を学内に投下させ、速やかに分析を行った。ここでは 2012 年 4 月～2015 年 3 月の富山県射水市における午後の地上大気中の過酸化物質および O_3 濃度の季節変化について述べる。

地上大気中の H_2O_2 濃度は、夏季に濃度が高く、冬季に低くなる傾向がみられたが、午後の H_2O_2 と O_3 の極大期間には 2 か月程度のずれがあり、 O_3 濃度は 5, 6 月に最大であったのに対し、 H_2O_2 濃度は 7, 8 月に最も高くなった。大都市域と異なり、北陸地方では O_3 は越境汚染の影響を受けやすい初夏に、 H_2O_2 濃度は紫外線量が強く気温も高い夏期に最も高濃度となると考えられる。また、暖候期では、富山県射水市における地上大気中の SO_2 濃度よりも H_2O_2 濃度の方が高く、 SO_2 の酸化能力が十分備わっていると考えられる。一方、寒候期については、 SO_2 濃度の方が高くなることが多く、酸化剤が不足している状態 (Oxidant Limitation) であり、大気境界層内で雲が生成しても SO_2 の酸化や降雪の酸性化が抑えられるものと考えられる。2013 年夏季は、他年よりも高濃度の過酸化物質が検出されたが、アジア大陸起源の越境汚染の影響を受けていたためと考えられる。

Measurements of Hydroperoxides at Ground and High-Altitude Atmosphere

* X. Song¹, S. Kakuyama¹, K. Watanabe¹, C. Yachi¹, and M. Nishibe¹ (¹ Toyama Prefectural University)

2P04

Observation of Atmospheric CO₂, CH₄, CO and eBC on Rishiri Island, northern Japan

○L.Dong¹, H.Yoshikawa¹, Y.Tohjima², Y. Niwa³, H. Matsueda³

(¹Hokkaido Univ., ²NIES, ³MRI.)

Black carbon aerosol plays an important role in the climate system because of strong absorption of solar radiation. BC is produced by fossil fuel combustion, wood, agricultural biomass and natural wildfires. East Asia has drawn much attention as a large BC source area. Until now, however, there still remain large uncertainties about the emission of BC and trace gases produced simultaneously. In this work, we investigated the BC and CO sources on East Asia/Siberia by using the impact of biomass burning (BB) and anthropogenic sources on BC/CO, CH₄/CO, in addition to back trajectory analysis and fire map.

Since December 2012 we began measurements of atmospheric CO₂, CH₄ and CO using an analyzer adopted the cavity ring-down spectroscopy (G2401, Picarro) technique at the Rishiri Observatory (RIO:45°07'N,141°12'E,40m asl) on Rishiri Island (182km²), north of Hokkaido, Japan. Equivalent BC (eBC) was simultaneously measured by using an aethalometer (AE 31, Magee Scientific). In order to calculate eBC mass concentration, the value of the specific cross section at 880 nm (σ_{880}) was assumed to be 16.6 m² g⁻¹, as recommended by the manufacturer. Five-day back trajectories were obtained by CGER/NIES and MODIS fire mapper was employed in this work.

First, we selected events in which high BC values remain for longer time period (lasting at least a few hours), and examined the source by using back trajectory analysis/fire map along with eBC/CO and CH₄/CO ratios. As reported earlier (Zhu et al., 2015), these high eBC events are mostly caused by the anthropogenic activities. For example, the back trajectory beginning at 12:00LT, 31 October 2014 showed that air mass which originated at 51°N, 116°E probably merged the air parcel affected by straw residue burning in JiLin on 28 October, and then flowed to RIO. From 00:00LT 30 October to 16:00LT 1 November, eBC/CO ratio was 6.97 ng m⁻³/ppb and CH₄/CO was 0.17 ppb/ppb. From 17:00LT 1 November to 10:00LT 2 November, eBC/CO was changed to 5.49 ng m⁻³/ppb, and CH₄/CO was 0.09 ppb/ppb. Back trajectory started at 18:00LT 1 November showed that air mass originated from high (industrialized) BC area in/surrounding Harbin and reached RIO via the Sea of Japan. At the meeting we will discuss anthropogenic/natural sources on Eurasia continent and factors controlling eBC/CO and CH₄/CO.

Observation of Atmospheric CO₂, CH₄, CO and eBC on Rishiri Island, northern Japan

* L.Dong¹, H.Yoshikawa¹, Y.Tohjima², Y. Niwa³, H. Matsueda³ (¹Hokkaido University, ²National Institute for Environmental Studies, ³Meteorological Research Institute)

江尻遼介¹、○渡辺幸一¹、平井泰貴¹、高辻航平¹、金聖鈞¹
(¹ 富山県立大学)

立山・室堂平 (36.6°N, 137.6°E, 標高 2450m) では、毎年 11 月頃から積雪が始まり、4 月には 5m を超える積雪層が形成される。こうして形成された膨大な量の積雪は、晩秋期から春期までの約半年間のさまざまな環境情報を記録している。室堂平における積雪中の化学成分の測定は、1990 年代に行われ、成分の動態や保存状態についての多くの貴重な知見が得られている (長田ら, 2000)。2000 年以降にも室堂平において積雪化学観測が行われ、主要イオン成分以外に過酸化物やアルデヒド類の測定も行われてきた (Watanabe et al., 2011, 2012)。しかしながら、山岳域の自然環境評価のためには長期間に渡る測定の継続が必要である。本研究では、4 月の立山・室堂平でこれまでに実施した積雪断面観測の結果をもとに積雪中のイオン成分と共にアルデヒド類の動態について報告する。

4 月の立山・室堂平において、積雪層の断面観測・分析試料の採取を行ない、積雪試料を融解させないまま富山県立大学に持ち帰り、冷凍保存した。アルデヒド類濃度の測定は、試料採取後数日以内に (融解後直ちに) HPLC・ポストカラム法 (岩間ら, 2011) により、ホルムアルデヒド (HCHO) 及びアセトアルデヒド (CH₃CHO) 濃度を測定した。主要イオン成分濃度についてはイオンクロマトグラフ法によって測定を行った。

2015 年の積雪層についてはざらめ層が卓越し、雪温は全層で 0°C であった。そのため化学成分の溶出や再分配の影響が大きかったものと考えられる。積雪中の nssSO_4^{2-} 、 NO_3^- 及び NH_4^+ は主に人為起源汚染物質によるものであり、同様の深度分布を示していた。HCHO 及び CH₃CHO は nssSO_4^{2-} などと類似した濃度分布を示しており、酸性物質だけでなくアルデヒド類のような光化学生成物 (あるいは前駆物質) も、アジア大陸から立山へ長距離輸送されてきている可能性が考えられる。積雪層内の人為起源汚染物質の平均濃度 (あるいは沈着量) には年度による濃度の相違や変動がみられ、中国の二酸化硫黄排出量の変化だけでなく、アジア大陸からの大気汚染物質の輸送過程の影響を受けているものと考えられる。特に、寒候期の日本において強い冬型の気圧配置が卓越する年には積雪中の人為起源物質の濃度が低く、移動性高気圧型が卓越する年に濃度が高くなる傾向がみられた。大気大循環の変動が立山への大気汚染物質の輸送に大きな影響を与えていると考えられる。

Characteristics of ionic components and aldehydes in snow cover at Murododaira, Mt. Tateyama
R. Ejiri¹, *K. Watanabe¹, T. Hirai¹, K. Takatsuji¹ and S. Jin¹
(¹ Toyama Prefectural University)

2P06

北陸地方における PM_{2.5} 中の水溶性イオン成分及び黄砂粒子の変化特性

○金 聖鈞¹、深井謙佑¹、山崎暢浩¹、佐藤博仁¹、
竹内皓基¹、松原弘樹¹、矢地千奈津¹、渡辺幸一¹
(¹ 富山県立大学)

近年、日本海沿岸域にアジア大陸からの大気汚染物質が多く越境輸送されてきている。汚染大気中に含まれる代表的な物質である硫酸塩粒子(Sulfate)、オゾン(O₃)、二酸化硫黄(SO₂)と同様に、PM_{2.5}もアジア大陸から多く輸送されてきている。ここで硫酸エアロゾルはPM_{2.5}の主成分の一つである。また2010年以降桜島の火山活動が活発化しており、硫酸塩粒子を多量に含む噴煙が北陸地方に輸送されていることも確認されている(渡辺ら, 2015)。本研究では富山県小矢部市中山間部や射水市に位置する富山県立大学において、粒子状物質およびガス状物質などを測定し、越境汚染や噴煙の影響、大気汚染物質の起源などについて考察する。

富山県射水市において、PARTISOL-FRM MODEL2000 PM-2.5 AIR SAMPLERにより、大気中の粒径 2.5 μm 以下の微小粒子を採取し、純水中へ抽出後、イオンクロマトグラフ法によってイオン成分を測定した。また、Optical particle counter とバイオエアロゾルモニタを用いて粒子個数濃度と微生物個数濃度の計測を行った。二酸化硫黄(SO₂)の計測には、乾式の紫外線パルス蛍光法による二酸化硫黄自動計測計で行なった。オゾン(O₃)の計測は、紫外線吸光方式(紀本電子工業社製 Model OA-683)で行った。

2014 年 5 月下旬から 2015 年 12 月にかけて、2 年間とも 5 月下旬から 7 月下旬に高いイオン濃度が観測された。2014 年 5 月下旬頃の高濃度事例については、アジア大陸からの越境汚染の影響と考えられたが、2014 年 7 月 23 日の事例では、SO₂濃度は高かったが O₃濃度は低く、桜島の噴煙の影響を受けていた可能性がある。2015 年 5 月は 26 日に SO₂濃度が上昇し、その翌日に O₃濃度が上昇した。後方流跡線解析の結果から、九州南部方面から気塊が輸送され、北陸地方は桜島による火山噴煙の影響を受けており、また O₃濃度が上昇したことから同時にアジア大陸からの越境汚染の影響もを受けていたと考えられる。

PM_{2.5}中のイオン成分は、夏期から冬期にかけて濃度が低下した。夏季の SO₄²⁻や NH₄⁺濃度は冬季の約 2.5 倍であり、冬季には北陸地方の降水量が増加し、大気中のイオン成分濃度が低くなると考えられる。一方、NO₃⁻濃度については大きな違いがなく、夏季の平均 NO₃⁻濃度は 0.39 μg/m³、冬季は 0.52 μg/m³であり、むしろ冬季の方が若干高濃度だった。冬季の気温低下により、粒子状の NH₄NO₃が比較的存在しやすいためと考えられる。

Variations of water soluble ionic components in PM_{2.5} and Kosa particles in Hokuriku district

*S. Jin¹, K. Fukai, N. Yamazaki¹, H. Matsubara¹, K. Watanabe¹

(¹ Toyama Prefectural University, Imizu, Japan.)

札幌市における微小粒子状物質中の水溶性イオンおよび微量金属元素の濃度変動

○南 秀樹¹、奥田 葵¹、張 雷²、真塩 麻彩実³、小畑 元⁴

(¹東海大・生物、²東海大・国際文化、³静岡県大・食品栄養科学、

⁴東大・大気海洋研)

【はじめに】近年アジア大陸の急速な経済成長の影響により、大気中に放出された大気エアロゾルである微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の日本への影響が注目されている。しかし、北海道はその影響が九州や本州などと比べても比較的少ないものと思われる。2014 年 3 月 27 日、北海道で初めて室蘭市に、環境省の暫定指針 1 日平均濃度が $70 \mu\text{g m}^{-3}$ を越える可能性があるとして、ホームページなどで住民に注意喚起が行なわれた。この要因については長距離輸送による影響と大気の停滞と霧の発生などにより地域内の物質が付加されたとされている (北海道環境生活部環境局, 2014)。2014 年 7 月 26 日には、初めて札幌市、旭川市、千歳市の 3 都市に同時注意喚起が出されたが、この要因はシベリアの森林火災にあるとの報告がある (北海道環境生活部環境局, 2014)。このように北海道においてはアジアからの影響だけでなく、道内およびロシア極東域なども含めて微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の影響を評価する必要がある。本研究では札幌市において、微小粒子状物質中の水溶性イオンおよび微量金属元素の濃度変動について考察する。

【試料採取および分析方法】大気エアロゾル試料は、東海大学札幌キャンパス屋上 (札幌市南区, 42° 59' N, 141° 19' E, 標高 236m, 地上 51m) において、ダイコトマスヴァーチャルインパクターを装着したハイボリュームサンプラー (紀本電子工業, AS-9) を用いて粗大粒子 ($d > 2.5 \mu\text{m}$) と微小粒子 ($d < 2.5 \mu\text{m}$) に分けて採取し、IC, ICP-AES, ICP-MS などを用いて分析を行った。

【結果および考察】粘土鉱物の飛来の指標となる Al, Fe, Ca は北西風の卓越する春季と冬季に、粗大粒子も微小粒子も高濃度となる季節変動を示した。微小粒子中のこれらの元素の 2008 年から 2014 年までの年平均濃度は、2010 年を境に徐々に減少していた。気象庁のホームページに掲載してある日本の年別黄砂飛来数についても同様な傾向を示している。人為起源物質の指標となる微小粒子中の Zn, Pb などの季節変動も春季と冬季に高い値を示した。また、年平均濃度は、2008 年から 2011 年はそれ程変化せず、2012 年が最も低い値を示し、2013 年から 2014 年と徐々に増加する傾向を示した。したがって、年平均の変化は一致しないが、春季と冬季は粘土鉱物と共に人為起源物質が札幌へ飛来することが明らかとなった。気塊の通過場所の指標となる Pb/Zn 比は 2014 年 10 月 4 日～11 日の試料で 1.8 を示し、このとき大陸起源の人為起源粒子の飛来が多いことがわかった。なお、発表時には乾性沈着した粒子を電子顕微鏡観察した結果についても報告する予定である。この研究の一部は東海大学連合後援会研究助成により行った。

Water-soluble ionic species and trace metals in fine aerosols collected from the air over Sapporo.

*H. Minami¹, A. Okuda¹, L. Zhang², A. Mashio³ and H. Obata⁴ (¹Tokai Univ., Biol. Sci., ²Tokai Univ., Inter. Cult. Rela., ³Univ. of Shizuoka, Sch. of Food and Nutritional Sci., ⁴Univ. Tokyo, Atom. Ocean. Res. Inst.)

大気中において、ガス状物質から新たに粒子が生成する過程は新粒子生成と呼ばれ、エアロゾル粒子の個数濃度分布を左右する主要な要因の一つである。またエアロゾル粒子の一部は雲凝結核 (Cloud Condensation Nuclei: CCN) として働くことで知られており、CCN 数が増加すれば、形成する雲の微物理構造が変化し、結果として雲の寿命などに影響が及ぶ。東アジア地域は世界的に CCN 濃度が高い地域とされているが、四季の変化や冬季季節風の CCN 活性への影響を長期にわたって観測した事例は少ない。

大気エアロゾルの観測は、能登半島の先端に位置する能登スーパーサイト(北緯 37.45°, 東経 137.36°, NOTO Ground-based Research Observatory: NOTOGRO)において行われた。エアロゾル粒径分布の観測には、微分型静電分級装置(DMA, Model 3081, TSI Inc.)と凝縮粒子カウンター (CPC, Model 3776, TSI Inc.)から構成されるシステムである走査型移動度粒径測定器(SMPS)を利用し、さらに雲凝結核カウンターも用いることで全粒子に占める CCN の割合 (N_{CCN}/N_{CN}) の粒径分布を得た。粒子の主な前駆体である SO₂ の測定には、乾式の紫外線パルス蛍光法による二酸化硫黄自動計測計 (Model, 43B SO₂ Analyzer) を用いた。

粒形分布の結果から、能登半島では新粒子生成イベントが頻繁に起こることがわかった (35 回/268 日)。SO₂ のデータから硫酸プロキシ(Mikkonen et al.,2011)を算出したところ、イベント時は非イベント時に比べて高い値を示した。また粒子数濃度の増加率との比較では、イベント時の硫酸プロキシの値と増加率に相関が見られた。しかし、プロキシと増加率の値が比例していないイベントもわずかに見られた。このことから、能登半島では硫酸による粒子生成が支配的であるが、揮発性の有機化合物が関与するなど複数のプロセスが存在する可能性が示唆された。発表では、新粒子生成に伴うエアロゾルの雲凝結特性の時間変化についても併せて紹介する。

Investigation on the occurrence of new particle formation and CCN characteristics in Noto peninsula, Japan

*Hiroyuki. Hyono¹, Atushi. Matsuki², Kento. Kinouchi¹ (¹Graduate School of Natural Science & Technology Kanazawa University, ²Institute of Nature and Environmental Technology, Kanazawa University,)

太平洋で採取した鉱物エアロゾルの内部混合状態

三木裕介¹、上田紗也子¹、三浦和彦¹、○岩本洋子¹、加藤大樹¹、古谷浩志²、植松光夫³(¹ 東京理科大学、² 大阪大学、³ 東京大学)

海洋表層の生態系動態は、大気から海洋へ供給される物質の化学成分や沈着量の影響を受ける。特に、表層の栄養塩濃度が高いにも関わらず生物生産の低い海域では、鉄の欠乏により植物プランクトンの生長が制限されることが知られている。このような海域では大気エアロゾル粒子の沈着が鉄を供給する主な過程の一つであるため、海洋大気中の鉱物エアロゾルなどの鉄含有粒子の詳細を明らかにすることは重要である。しかしながら、個々の鉄含有粒子の内部混合状態については知見が乏しい。本研究では、北太平洋において大気エアロゾル粒子を採取し、試料に含まれる鉱物粒子について透過型電子顕微鏡 (TEM) などの表面分析法を用いた個別粒子分析を行った。

エアロゾル粒子の捕集は、学術研究船白鳳丸の KH-12-1 (EqPOS) Leg2 航海と KH-13-7 航海において行った。粒子試料は低圧カスケードインパクターを用いて、コロジオン膜を張った Cu グリッドと Ti プレート上にそれぞれ捕集した。Cu グリッドに捕集した粒子については水透析法により水溶性物質との混合状態を調べた。また、Ti プレート上に捕集された 5 μm 以上の鉱物粒子については、収束イオンビーム (FIB) を用いて粒子を 200 nm 程度に薄片化した後、粒子断面において TEM を用いた制限視野回折像の撮像と元素分析を行った。得られた回折像と元素組成から、物質・材料研究機構の無機材料データベースを基に、粒子の内部構造の情報を得た。

KH-13-7 次航海時に太平洋上で採取された試料について水透析を行った結果、ほとんどの試料から鉄含有粒子が検出され、その大部分は水溶性物質と混合していたことがわかった。特に、アジア大陸起源の気塊に鉄含有粒子が豊富に存在しており、大陸からの輸送による外洋域への鉄供給が極めて重要であると考えられた。

EqPOS Leg2 航海で観測された黄砂イベント中に採取した鉱物粒子の内部構造を調べたところ、粒子表面かつ CaCO_3 に接する部分で CaCl_2 の存在が確認された。このことから、大気中での CaCO_3 と HCl の不均一反応により CaCl_2 が生成した可能性が示唆された。難溶性の CaCO_3 から易溶性の CaCl_2 になることで、粒子の雲凝結核能が増大する可能性がある。変質により鉱物粒子の雲凝結核能が増大すれば、雲粒や霧粒に取り込まれて湿性沈着されやすくなる。また、雲水や霧水の pH が低ければ鉱物粒子中から鉄が溶け出し、生物利用可能な可溶性の鉄が海洋へと供給される可能性が示唆された。

Mixing state of mineral aerosols over the Pacific Ocean

Y. Miki¹, S. Ueda¹, K. Miura¹, *Y. Iwamoto¹, H. Kato¹, H. Furutani², M. Uematsu³ (¹Tokyo University of Science, ²Osaka University, ³the University of Tokyo)

2P10

局所 U-Pb 年代分析に向けたレーザーポストイオン化 SNMS の開発

○松田貴博¹、河井洋輔¹、宮晃平¹、青木順¹、本堂敏信¹、石原盛男¹、豊田岐聡¹、中村亮介²、寺田健太郎¹

(¹大阪大学大学院理学研究科、²大阪大学産学連携本部)

太陽系の形成過程を明らかにする上で、U の放射壊変系を利用した局所 U-Pb 年代分析は重要である。そのためには、天然鉱物に含まれる極微量の U と Pb の同位体比を高精度に測定する必要がある。これまで微小領域における同位体を分析する手法として、2 次イオン質量分析計(Secondary Ion Mass Spectrometer: SIMS)が広く使用されてきた。しかし、SIMS は、2 次イオン化効率が数%以下と低く、試料のロスに対して感度が低いという問題が存在する。このような SIMS の問題を解決するために、現在我々のグループでは、スパッタされた中性粒子をフェムト秒レーザーでポストイオン化する 2 次中性粒子質量分析計(Sputtered Neutral Mass Spectrometer: SNMS)の開発を行っている。

これまでの先行研究では、1 次イオン源として Ga-FIB(Focused Ion Beam)装置を使用し、ビーム径を $1\mu\text{m}$ 以下にまで絞ることで高い空間分解能($0.1\mu\text{m}$)が得られることを確認した。さらに、イオン化した粒子を多重周回飛行時間型質量分析計(MULTUM)で質量分離させることで、高い質量分解能(20000)を達成した。また、検出手法の改善としてイオンカウンティングを導入することで、局所 U-Pb 年代分析において標準試料として用いられる 91500 ジルコン(U 濃度:約 100ppm)を測定した結果、U と U 酸化物のピークを検出することができ、100ppm の濃度まで測定が可能であることがわかった。

本研究では、本装置が局所 U-Pb 年代分析に適用できるか確認するため、2wt.%と U 含有量が高い変質ジルコン(シルト石)、形成年代が約 39 億年とわかっている Greenland 産のジルコン(U 濃度:約 200ppm)、91500 ジルコン(形成年代:1065Ma)及び、91500 ジルコンよりも U 濃度が高く(35-315ppm)、形成年代が 1850Ma の QGNG について測定を行った。その結果、実験で用いた全てのサンプルにおいて U と U 酸化物及び、Pb のピークを検出することができた。さらに、MULTUM を用いて質量分解能を上げることで Pb と Hf 酸化物などの妨害イオンのピークを分離できた。また、測定後のスパッタ痕の直径は約 $1\mu\text{m}$ であった。発表では、本装置を用いたサブミクロンスケールの局所 U-Pb 年代分析の現状について報告する。

Development of Laser Post-Ionization SNMS for In-Situ U-Pb chronology

*T. Matsuda¹, Y. Kawai¹, K. Miya¹, J. Aoki¹, T. Hondo¹, M. Ishihara¹, M. Toyoda¹, R. Nakamura² and K. Terada¹ (¹Graduate School of Science., Osaka Univ., ²Office for University-Industry Collaboration., Osaka Univ.)

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 (2)○大西剛司¹、日高洋¹、清水保宏²、世羅浩平²(¹ 名古屋大学・環境、² 広島大学・理学)

ユークライトはエコンドライト隕石の 1 つであり、小惑星 4 ベスタの地殻に起源を持つと考えられている。ユークライトが単純に始原物質からの部分溶融で形成したとすると、固液二相成分のうち、軽希土類元素(LREE)を多量に取り込む液相に相当することから、その希土類元素(REE)は LREE に富むと考えられる。しかし、実際のユークライトの REE パターンは比較的平坦な形を示し、その科学的な考察は明確になされていない。本研究ではユークライトに一般に見られる平坦な REE パターンが構成鉱物の REE パターンの単純な組み合わせのみで再現可能かどうかを明確にすることを目的とし、ユークライト中の主要構成鉱物である輝石と斜長石、そして微量な存在度であるが REE を多量に濃集するリン灰石に着目し、鉱物ごとの REE 定量分析をおこなった。

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 Stannern と Juvinas 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、斜長石は高質量分解能法、輝石は、La から Pr にかけてのマススペクトル上に見られる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を取り除くため、エネルギーフィルター法による鉱物ごとの REE 定量分析をおこなった。また、リン灰石は、各試料 100mg を粉末状化した後、HCl で試料中のリン灰石を選択的に溶出させ、ICP-MS で測定し REE の定量値を得た。

輝石の REE 測定では、エネルギーフィルター法の使用により REE 全質量領域にわたってマススペクトル上の妨害ピークによる干渉は見られなかった。La~Nd までの LREE パターンは C1 コンドライトに対し 0.01~0.5 倍($C1 \times 0.01 \sim 0.5$)と乏しい値を示し、Eu の負の異常が認められた。斜長石は、LREE に富み($C1 \times 10$)、HREE に乏しい ($C1 \times 0.1$) 右肩下がりのパターンが得られ、Eu に正の異常が認められた。リン灰石の REE パターンは比較的平坦で、C1 コンドライトに対し 1000~10000 倍という高い値を示し、Eu に負の異常が認められた。

輝石、斜長石、リン灰石の REE パターンの単純な組み合わせのみでユークライト全岩の平坦な REE パターンを再現することが可能となった。今後、集積ユークライトとダイオジェナイト中の構成鉱物の REE 定量分析についても検討する。

Differentiation process of eucrites studied from the REE abundances: Part 2

*T. Oonishi¹, H. Hidaka¹, Y. Shimizu², K. Sera² (Nagoya Univ¹, Hiroshima Univ²)

○宮晃平¹、寺田健太郎¹、薮田ひかる¹、河井洋輔¹、松田貴博¹、
豊田岐聡¹、青木順¹、石原盛男¹、中村亮介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)

マーチソン隕石をはじめとする始原的隕石中には、太陽系形成時の高温過程による同位体的均質化を免れた *presolar grain* と呼ばれる微粒子がごく微量(~ppm)に存在する。これらの微粒子の同位体比は太陽系の平均組成とは大きく異なり、太陽系前駆天体における元素合成についての情報をもたらす。例えば、*presolar SiC* の Sr, Mo, Zr, Ba, Eu などの同位体比が、AGB 星内の He 層における遅い中性子捕獲反応の中性子密度や温度などの指標となることが報告されてきた[1-4]。しかし、個々の粒子について微量元素の同位体比を分析するには、SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry)では2次イオン生成効率が1%以下と低く、RIMS (Resonant Ionization Mass Spectrometry)では元素固有の共鳴波長をもつレーザーが必要であるため、分析はごく一部の元素に限られてきた。

このような背景のもと、大阪大ではポストイオン化2次中性粒子質量分析計(Sputtered Neutral Mass Spectrometer: SNMS)の開発を行ってきた。大強度のパルスレーザー(3.5mJ/pulse)を中性粒子に照射しトンネルイオン化させることで、原理的にはレーザーの波長に依らず全ての元素を同時にイオン化することが可能となる。また質量分析計には、質量分解能が2万の多重周回飛行時間型質量分析計 MULTUM を用いることで、広い質量範囲(10-200Da)において、濃度 100ppm 程度の検出感度での多元素の同時同位体分析が可能となりつつある[5]。

発表では、マーチソン隕石から化学処理によって単離した SiC grain の重元素同位体分析の現状について報告する。

- [1] Terada, K. et al. (2006) *NewAR* 50, 582. [2] Nicolussi, G. K. et al. (1998a) *GCA* 62, 1093.
[3] Nicolussi, G. K. et al. (1998b) *PRL* 81, 3583. [4] Savina, M. R. et al. (2003) *GCA* 67, 3201
[5] Terada, K. et al. (2016) *LPI Contribution No.* 1903, p.1958.

Isotopic Analysis of Trace Elements in Murchison SiC with MULTUM-SNMS

*K. Miya¹, K. Terada¹, H. Yabuta¹, Y. Kawai¹, T. Matsuda¹, M. Toyoda¹, J. Aoki¹, M. Ishihara¹
and R. Nakamura² (¹Graduate School of Science, Osaka University, ²Office for University-Industry Collaboration, Osaka University)

タイタン大気中における宇宙線をエネルギー源とした化学進化に関する実験的研究

○阿部仁美¹、福田一志²、小栗慶之²、三田肇³、大内貴仁⁴、濱中颯太⁴、村松康司⁴、癸生川陽子¹、小林憲正¹(¹ 横浜国大、² 東工大、³ 福岡工大、⁴ 兵庫県大)

土星の衛星であるタイタンは窒素を主とし、数%のメタンを含む濃厚な大気を持つことを特徴とする。その大気中では、太陽紫外線や土星磁気圏からの荷電粒子、宇宙線等をエネルギー源とした活発な化学反応が起きており、その結果、窒素やメタンなどの単純な分子から、複雑な有機物が生成されていることが観測からも確認されている。また、窒素とメタン（還元型炭素）との濃厚な大気を有する点で、タイタンは原始地球のモデルと考えられ、タイタン大気中における化学進化を考えることは原始地球での化学進化を考える上でも重要である。現在までに模擬タイタン大気を用いた実験が数多く行われているが、その多くは高層大気での紫外線照射や土星磁気圏からの荷電粒子を模したプラズマ放電実験であり、下層大気における化学反応での主要なエネルギー源である宇宙線を用いた実験はこれまでにあまり行われてこなかった。そこで、本研究では、タイタン下層大気における化学反応を調べるため、窒素・メタンの混合気体に高エネルギー陽子線照射を行い、生成有機物の構造解析と反応機構の推定を行った。

窒素 95%とメタン 5%の混合気体 (93 kPa) を Pyrex 製容器に封入し、タンデム加速器（東京工業大学）からの 2.5 MeV 陽子線を照射した。照射後、器壁に付着した生成物を溶媒（水など）で回収し、エレクトロスプレーイオン化質量分析（ESI-MS）および X 線吸収端近傍構造（XANES）分析（NewSUBARU BL10）を行った。さらに、生成物を加水分解したのち、陽イオン交換クロマトグラフィーによるアミノ酸分析も行った。また、照射容器内に KBr 板を入れて照射した後、KBr 板上の生成物を赤外分光分析（FT-IR）した。

FT-IR および XANES の結果から脂肪族鎖由来のピークが強く見られ、また、生成物はアミノ基、イミノ基を多く持つことが示唆された。また弱いニトリルピークも確認できた。質量分析の結果を Mass Defect 法で解析することにより、C、H₂、CH₂、NH の付加を示すシグナルが確認され、このような付加反応により脂肪族鎖の伸長が行われていることが示唆された。

現在、混合気体中の微量の水との反応がみられるため、その低減を目的とし、低温環境における照射実験に向けた準備を進めている。

Laboratory simulations of chemical evolution in Titan's atmosphere by cosmic rays

*Hitomi Abe¹、Kazushi Fukuda²、Yoshiyuki Oguri²、Hajime Mita³、Takahito Ouchi⁴、Sohta Hamanaka⁴、Yasuji Muramatsu⁴、Yoko Kebukawa¹、Kensei Kobayashi¹ (¹Yokohama National University、²Tokyo Institute of Technology、³Fukuoka Institute of Technology、⁴University of Hyogo)

MC-ICPMS を用いた惑星物質の高精度 Cr-Ti 安定同位体測定法の開発

○日比谷由紀¹、飯塚毅¹(¹ 東京大学大学院理学系研究科)

近年、始原的隕石および分化隕石について、⁵⁴Cr, ⁵⁰Ti 同位体異常が報告されている (e.g., Trinquier et al., 2007, 2009)。これら遷移金属の安定同位体は、合成起源が類似し、太陽系形成初期の環境に化学的制約を与えるトレーサーとしての役割を果たす。また、酸素の質量非依存同位体異常 $\Delta^{17}\text{O}$ と同様、隕石種ごとに異なる安定同位体異常は、隕石母天体どうしの類縁関係を探る新たなツールとしても注目を集めている (Warren, 2011)。しかし、各隕石グループにおいて、Cr, Ti 安定同位体組成が求められている試料は未だ少なく、Warren (2011) の多くのデータは、同一グループ内の別の隕石データをコンパイルしている。そこで本研究では、隕石試料について Cr, Ti の化学分離を同時に行い、双方の同位体分析に MC-ICPMS を用いることで、惑星物質の高精度 Cr, Ti 安定同位体測定法の確立に取り組んでいる。

今回新たに開発した化学分離法では、先行研究で報告されている Cr 分離法 (Schiller et al., 2014; Yamakawa et al., 2009) および Ti 分離法 (Zhang et al., 2009) に基づき、陽イオン交換樹脂 AG1-X8・陰イオン交換樹脂 AG50W-X8・溶媒抽出樹脂 TODGA-resin を用いた。各分離ステップでは約 95% の回収率が得られ、玄武岩試料 (JB-1b) から高回収率で Cr, Ti を単離することに成功し、同重体干渉を引き起こす V と Fe は、質量分析計 (Q-MS) での検出限界以下まで除去することができた。単離した Cr, Ti の同位体比測定は、脱溶媒試料導入装置 (Aridus II) を介して質量分析計 (MC-ICPMS; Neptune plus) の高質量分解能 ($\sim 8,000$) モードで行い、Cr, Ti どちらも $80\text{--}90\text{ V ppm}^{-1}$ の感度を得られた。質量差別効果の補正には内部補正法 exponential law (Cr: ⁵⁰Cr/⁵²Cr, Ti: ⁴⁹Ti/⁴⁷Ti) を用いた。これまでに行った溶液標準試料 (Alfar Aesar) の Ti 同位体比測定では誤差 (2SD) $\pm 0.38\epsilon$ が得られており、これは惑星物質に見られる Ti 安定同位体変動 7ϵ に比べて十分に小さい。Cr 同位体については現在測定を行っている。

今後、本研究で開発した高精度 Cr-Ti 安定同位体測定法を様々な隕石試料に応用し、先行研究の Cr-Ti 同位体システムティクスの妥当性を評価するとともに、隕石母天体の物質進化に伴う安定同位体の挙動や初期太陽系における物質輸送過程に新たな制約を与えていく予定である。

High precision Cr-Ti stable isotope measurements of planetary materials using MC-ICPMS

*Y. Hibiya¹, T. Iizuka¹ (¹Dept. Earth & Planet. Sci., Univ. of Tokyo)

2P15

北海 LesArcs 坑井における ジュラ系堆積物の根源岩性状の評価 ○黒川将貴・岩野裕継・奥村文章 (石油資源開発株式会社)

[はじめに]

英国領北海地域には、油ガス田が数多く存在しており、油ガスの元となる有機物を含む根源岩は、上部ジュラ系 Kimmeridge 層泥岩とされている。北海地域の探鉱ポテンシャル追求に資するため、2015 年に掘削された北海 Les Arcs 坑井について、Kimmeridge 層およびその下位層準(下位から Pentland 層、Fulmar 層、Heather 層)に関し、石油根源岩分析(有機炭素・ロックエバル分析、ビトリナイト反射率測定)を実施した。

[分析手法]

有機炭素分析は、塩酸処理により無機物である炭酸塩鉱物を除去した粉末試料を完全燃焼し、試料から発生した CO_2 を検出器で定量し、試料中に含まれる炭素量に換算した。塩酸処理減量を補正し、全岩中の有機炭素量とした。ロックエバル分析は、粉末試料を昇温熱分解し、 300°C で蒸発する遊離炭化水素(S1)、 $300\text{--}650^\circ\text{C}$ の熱分解で発生する炭化水素(S2)、 $300\text{--}400^\circ\text{C}$ の熱分解で発生する二酸化炭素(S3)の定量を行った。また、熟成度の指標である S2 のピークトップの温度($T_{\text{max}}(^{\circ}\text{C})$)も求めた。ビトリナイト反射率測定は、フッ酸+塩酸により珪酸塩鉱物、炭酸塩鉱物、その他の無機物を除去した試料を樹脂に包埋した後、鏡面研磨を行い、木質部に光を照射し、反射光の明度により反射率を求めた。

[結果]

有機物量は、Kimmeridge 層、Heather 層下部、および Pentland 層上部では高い($\text{TOC}(\text{wt.}\%)=4$ 以上、 $\text{S2}(\text{mg/g rock})=20$ 以上)。それ以外の層準も、ある程度の有機物量を示している。クロジェンタイプは、Kimmeridge 層および Heather 層下部は、ガスよりも油を多く生成するクロジェンを主体とする油生成型根源岩であると評価される。それ以外の層準は、油ガスどちらも生成するクロジェンを主体とする油・ガス生成型根源岩、あるいは油よりもガスを多く生成するクロジェンを主体とするガス生成型根源岩であると評価される。熟成度は、Pentland 層内で油を生成する熟成度段階に達していると推定される。

[考察・まとめ]

以上より、北海地域の主要根源岩である上部ジュラ系 Kimmeridge 層泥岩は、優秀な炭化水素生成能力を保持する油生成型根源岩であることがわかった。また、その他の下位層準もある程度の炭化水素生成ポテンシャルを示す。熟成度は、Pentland 層内で油を生成する熟成度段階に達すると推定される。Kimmeridge 層は、優秀な炭化水素生成能力を保持する油生成型根源岩であるが、本井では油を生成する熟成度段階にない。ただし、深部の沈降域では熟成が進行し、油の生成が期待出来る。

Source Rock Evaluation of the Jurassic Sediments on Les Arcs Well, North Sea

* S. Kurokawa, H. Iwano and F. Okumura (Japan Petroleum Exploration Co., Ltd.)