

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：14501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26610162

研究課題名(和文) 風送塵の土壤化生成磁性ナノ粒子の探査

研究課題名(英文) Exploration of pedogenic nano-grains in aeolian dust

研究代表者

兵頭 政幸 (Hyodo, Masayuki)

神戸大学・内海域環境教育研究センター・教授

研究者番号：60183919

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：中国黄土高原のレス・古土壤層の帯磁率は降水がもたらすレスの土壤化により増加するため、古降水量の指標となる。帯磁率の増加は土壤化生成のSP磁性粒子がもたらすことが分かっている。しかし、SP粒子が分離抽出されたことはなく、その生成メカニズムも不明なままである。本研究では、約50nmかそれ以下のサイズであるSP粒子が10～1 μmの碎屑物粒度帯に最も多く含まれていることを発見した。そして、SEM観察により、この粒度帯から磁気抽出した碎屑粒子が主に白雲母からなるケイ酸塩鉱物であることを見つけた。このことから、土壤化生成磁性ナノ粒子はケイ酸塩鉱物中に含有物の形で存在すると結論した。

研究成果の概要(英文)：Magnetic susceptibility of loess-paleosol sediments of the Chinese Loess Plateau reflects the degree of pedogenesis, so that it is often used as a proxy of paleo-rainfall. The magnetic enhancement is caused by pedogenic fine magnetic grains of SP or SD size. This study revealed that SP magnetic grains are concentrated in clastics ranging in size from 1 to 10 μm. Magnetically separated grains consist of abundant silicate minerals that are dominated by muscovite and quite small amount of magnetite grains. We conclude that pedogenic SP magnetic grains exist in silicate minerals as inclusions.

研究分野：古環境学・古地磁気学

キーワード：レス 土壤化 二次生成磁性粒子 ナノ粒子 超常磁性 帯磁率 中国黄土高原

## 1. 研究開始当初の背景

今の地球温暖化が進めば将来気候はどのように変わるのか、特に降水量はどのように変化するのかを正確に予測することは難しい。一方、過去の温暖化で起こった降水量変化は比較的容易に知ることができ、それは将来予測に制約を与える。過去の降水量を定量的に推定する方法が、世界中の地球表層に堆積した風送塵(レス)の帯磁率と現在の降水量との相関に基づいて示された(Balsam et al., 2011, Quat. Sci. Rev.)。しかし、この方法の理論的裏付けは脆弱である。レスのバルク試料を用いた研究から、土壌化により生成された細粒の磁性鉱物が帯磁率の増加に寄与するといわれている(Liu et al., 2007, Quat. Sci. Rev.)。しかし、レスの土壌化生成磁性粒子は未だに抽出できず、鉱物種、粒径、起源の確かな証拠はまだない。

近年、透過型電子顕微鏡(TEM)観察により強い水質変性を受けた炭素質コンドライトの基質部分に、数百~数十nmの大きさを持つ多量のフランボイダルマグネタイトが発見された(Tomeoka and Ohnishi, Geochim. Cosmochim. Acta, v. 75, 2011)。この発見は、レスの土壌化生成磁性粒子の起源にヒントを与える。本研究代表者は中国レスの古地磁気研究から(Yang, Hyodo et al., J. Geophys. Res., 2008, 2010)土壌化生成磁性粒子は強磁性酸化鉄(マグヘマイト)であり、これまで考えられていたよりも粒径が大きい、少なくとも単磁区(SD)サイズ以上が主であることを明らかにした。上記隕石中に見つかったマグネタイトの粒径はSDサイズであり、同じような粒子がレス中にも見つかる可能性は十分にある。

## 2. 研究の目的

レスから二次生成磁性粒子がなぜ抽出できないかという問題も踏まえて以下のことを行う。1)堆積物を碎屑物の粒度帯ごとに分けて磁気量を測定する方法(仮称:磁気スペクトル法)を開発する。2)それをレスに適用し、二次生成磁性鉱物が集中する堆積物の粒度帯を探す。3)SEM(TEM)観察により数百~数十nmサイズにターゲットを絞って碎屑物でない強磁性酸化鉄粒子を探索する。4)見つかった二次生成物酸化鉄が土壌化による帯磁率増加を担っていることを定量的に示す。

## 3. 研究の方法

使用する試料は、中国黄土高原南部地域のXifengとその200km南に位置するLingtaiにおいてすでに採取しているレス・古土壌層試料を用いる。実験の再現性も調べられるように、同一層準から採取した試料を多量用意する。

### 3-1. 試料の分離

基本方針: 探査効率を上げるためにレス試料を粒度ごとに分け、目的の二次生成磁性粒子が濃集する粒度帯を調べる方法を開発する。その際、粒度ごとに分けた試料が全体試料の何%を占めるかを磁気量から把握する。それは試料のロス把握するだけでなく、帯磁率増加の原因となる磁性粒子が濃集する部分試料を探すためでもある。磁気的感度を上げるために強い人工磁化を付加できるようにする。フィルターを使う場合磁気ノイズが少なくかつ磁気測定が可能となる材質を選ぶ。本研究では単磁区粒径の強磁性酸化鉄をターゲットとするので、堆積物粒度も10 $\mu\text{m}$ から0.05 $\mu\text{m}$ 程度までを対象とする。

まず、堆積物粒子群を粒度により2分割し、それを磁気分析する方法を確立する。次に、n分割して磁気分析する方法を確立する。以下に、その概略を述べる。

#### 2分割法

1)約10ccの堆積物試料(これを全体試料と呼ぶ)を用意し、乾燥重量と帯磁率を測定する。

2)堆積物を水にとかし懸濁液を作る。ろ過法を用いて全体試料を粒径が $s_1$ 以上の部分試料1( $>s_1$ )と $s_1$ 未満の“残り懸濁液試料( $<s_1$ )”に分ける。ろ過は吸引法で行い、フィルターはアセトンで溶かしたあと放置して固めることで、磁気的ノイズが少ないメンブレンフィルターを使う。

3)残り懸濁液試料( $<s_1$ )をろ過して粒径が $s_1$ より小さく $s_2$ 以上の部分試料2( $s_1 > s_2$ )と残り懸濁液試料( $<s_2$ )に分ける。粒径 $s_3, s_4, \dots, s_n$ について同じことを繰り返し、最後は部分試料nを作る。

4)各部分試料の乾燥重量を測定する。次に、各部分試料を固化させて、帯磁率と非履歴残留磁化(ARM)を測定し、粒度ごとの磁気スペクトルを出す。帯磁率や磁化は神戸大学に設置されている帯磁率計、超伝導磁力計等を使って測定する。

5)1)と同じ全体試料を用意し、ろ過して部分試料1、部分試料2...部分試料nを作成し、それぞれの粒度分布を調べる。粒度分布は神戸大学に設置されているレーザ回折式粒度分布測定装置を用いて測定する。

#### n分割法

2分割法ではろ過処理の回数が増え、粒子のロスも増える。ロスを減らすために、ステンレス製フィルターホルダーと加圧法を用いて1度に孔径の違う複数のフィルターを通してろ過する。帯磁率とARMを測定し、2分割法と比べてロスの少ない方法を採用する。

以上の方法で、分離がうまくいかない場合には、メッシュを使う方法や、粒子の沈降速

度を利用するなど、さまざまな方法を試して粒度帯分離の方法を確立する。

### 3-2. 帯磁率測定

帯磁率の測定には、ZH instruments 社製帯磁率計 SM-100 を用いる。レス、古土壌のバルク試料2個は薬包紙に包みプラスチック製フィルムケースに入った状態、分離後のレス、古土壌の各部分試料はプラスチック製遠沈管に入った状態で、それぞれ低周波（500Hz）及び高周波（16kHz）で測定を5回ずつ行い、その平均値を試料の帯磁率値とする。また、バルク試料については、測定値を質量で割った帯磁率値を計算する。

### 3-3. 帯磁率の周波数依存性測定

帯磁率の周波数依存性は、式  $\chi_{fd} = ((\chi_{lf} - \chi_{hf})) / (\chi_{lf} \times 100)$  に各値を代入して求める。ここで、 $\chi_{fd}$  は帯磁率の周波数依存性、 $\chi_{lf}$  は3-2において低周波で測定する帯磁率値、 $\chi_{hf}$  は高周波で測定する帯磁率値である。

### 3-4. 熱磁気分析

熱磁気分析には、全国共同利用施設である高知大学海洋コア総合研究センターの夏原技研製磁気天秤 NMB-89 を用いる。測定はレス、古土壌のバルク試料の計2個について行い、空気中で50 から700 まで1分当たり10 の速さで加熱し、その後50 まで冷却する。

### 3-5. IRM 獲得実験

レス、古土壌のバルク試料及び分離後の各部分試料について、等温残留磁化 (IRM) 獲得実験を行う。2G 社製 Pulse Magnetizer を用いて、各試料に0.25mT から2.51T までの直流磁場中で段階的にIRM を獲得させ、2G 社製超伝導磁力計を用いてその都度IRM 強度を測定する。また、得られた各試料のIRM 獲得曲線について、Heslop et al. (2002) によるソフトウェア IRMUNMIX2\_2 を用いて、成分分析を行う。さらに、レス、古土壌のバルク試料に関しては、このソフトウェアを用いてSIRM (飽和等温残留磁化) 強度も求める。

### 3-6. 磁気ヒステリシス分析

磁気ヒステリシス分析には、高知大学海洋コア総合研究センターの Princeton Measurements 社製 VSM MicroMag 3900 を用いる。測定はレス、古土壌のバルク試料及び分離後の各部分試料について行う。また、得られた各試料の磁気ヒステリシス曲線について、常磁性成分 (直線の挙動) を除く勾配補正を施す。

### 3-7. SEM、TEM 観察

土壌化による二次生成強磁性粒子が濃集する部分試料 (粒度帯) からフィンガーマグネット法を用いて、磁性粒子の磁気抽出を行

う。その磁気抽出物について、SEM および TEM 観察を行う。部分試料は帯磁率、重量を測定し、元試料、分離試料、分離過程で生じる試料のロスを定量的に見積もる。

まず SEM で全体観察を行い、EDS 解析も行って、Yang et al. (2008, 2010) がバルク試料から明らかにした含有磁性鉱物のマグネタイトとマグヘマイトを探す。マグネタイトは碎屑性の粒子として、マグヘマイトは主に珪酸塩鉱物粒子の中に inclusion として入っている可能性が高いと予想している。SEM で磁性ナノ粒子の産状を把握した後、TEM を使って、二次生成磁性粒子の形状、サイズを詳しく調べ、鉱物も同定する。

実験には、神戸大学の学内共同利用施設である研究基盤センターに設置されている、SEM (JSM-5610LV) と TEM (JEM-2010) を利用する。

## 4. 研究成果

堆積物を粒度帯ごとに分離して分離後の各部分試料の磁気的性質を探るという試みは、過去に広くなされてきたわけではない。そのため、本研究では、レス、古土壌のバルク試料の正確な分離を目指して、3-1 に記した方法に加え、さまざまな改良を加えながら試行錯誤を重ねた。その結果、最終的にたどり着いた方法が、以下に記す3つの粒度帯に分離する方法である。

### [3つの粒度帯ごとの分離法]

古土壌及びレスのバルク試料を粒度帯別に分離するに当たり、バルク試料を化学天秤を用いて定量測り取り、メスシリンダーを用いて体積を測定する。次にバルク試料を純水1000ml とともにビーカーに入れて十分に超音波振動をかけ、これを懸濁液試料とする。

まず、この懸濁液試料から、10  $\mu\text{m}$  のメッシュを持つふるいを用いて粒径10  $\mu\text{m}$  以上の粒子を分離する。次に、KUBOTA 製卓上遠心機4000 を用いて、粒径1  $\mu\text{m}$  以下の粒子を分離する。ここで、粒径1  $\mu\text{m}$  以下の粒子の分離に要する沈降時間や回転数等の各種条件は、ストークスの式を応用して求める。

以上の手順により、バルク試料を粒径  $D > 10 \mu\text{m}$  ( $D_1$ )、 $10 \mu\text{m} > D > 1 \mu\text{m}$  ( $D_2$ )、 $D < 1 \mu\text{m}$  ( $D_3$ ) の3つの粒度帯の部分試料に分離する。分離後の各部分試料は、遠沈管に入れたまま十分に自然乾燥させて密閉保存する。

この方法では、分離処理過程における試料のロスがレスで11%、古土壌で1.3%と少ない。レスがやや多いのは帯磁率が小さいためと考える。

粒径  $D > 10 \mu\text{m}$  ( $D_1$ )、 $10 \mu\text{m} > D > 1 \mu\text{m}$  ( $D_2$ )、 $D < 1 \mu\text{m}$  ( $D_3$ ) の3つの粒度帯の部分試料に分離して、帯磁率の周波数依存性を測定した結果、約50nm かそれ以下のサイズである SP

粒子が 1 μm 以下の D3 粒度帯ではなく、10 ~ 1 μm の D2 粒度帯に最も多く含まれていることを発見した。強磁性粒子(SD)も含めた粒子の帯磁率への寄与率は D2 粒度帯が 60% 以上を占めることも明らかにした。さらに、10 μm 以上の D1 粒度帯にもわずかであるが SP 粒子が含まれている。このことは、土壌化は降水量が多い間氷期だけでなく氷期にも起こる普遍的なものであり、土壌化により生成した SP 粒子、SD 粒子は単体で存在するのではなく、碎屑物中に含有物として入っていることを示す。IRM 獲得実験、熱磁気分析から SP または SD サイズの土壌化生成磁性粒子はマグネタイトかマグヘマイトであることも明らかにした。

#### [粒子の磁気抽出]

次に、フィンガーマグネット法を用いて粒度帯ごとの分離試料から磁性粒子の磁気抽出を行った結果、古土壌試料から大量の碎屑粒子が抽出された。レス試料からは全く抽出されなかった。古土壌試料から磁気抽出できた碎屑粒子の SEM 観察および EDS 元素分析の結果、鉱物は主に白雲母と黒雲母、わずかな石英、磁鉄鉱からなることが分かった。最も多いのは、白雲母であった。一方、普通に予想される磁鉄鉱や赤鉄鉱が皆無に近いことは驚きである。この結果、土壌化生成磁性ナノ粒子は単体では存在せず、雲母などケイ酸塩鉱物中に含有物の形で存在すると結論した。レス試料の磁気分離により磁性粒子が集められない理由として、ケイ酸塩碎屑粒子中に SP 磁性粒子が生成されていないため、磁石に吸引されないことが考えられる。TEM 観察を行って含有物としての SP 粒子の形状を調べる試みは、残念ながら成功しなかった。これについては、今後、ミクロンサイズの碎屑粒子から薄片を作成する高度な技術を導入するなどすることで解決できる可能性がある。

これまで、土壌化生成 SP 磁性粒子の起源について多くの研究がなされ、様々な生成メカニズムが提唱されてきたが、いずれもバルク磁気測定データに基づくものである。磁性粒子を分離抽出して出したデータに基づく例はない。本研究により、磁性粒子がケイ酸塩鉱物中に含有物として存在することが分かり、磁性粒子が単体で抽出されなかった理由も判明した。また、本研究成果は、古土壌層中の SP サイズ磁性粒子についてこれまで出されたバクテリア起源説を完全に否定するものである。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 0 件)

[学会発表](計 2 件)

- (1) 佐野拓郎・兵頭政幸・松本恵・瀬戸雄介・楊天水「中国レスにおける二次生成磁性ナノ粒子の探査」第 138 回地球電磁気・地球惑星圏学会講演会・東京大学・2015 年 10 月 31 日-11 月 3 日。
- (2) 佐野拓郎・兵頭政幸・松本恵・瀬戸雄介・楊天水「電子顕微鏡を用いた中国レスにおける土壌化起源磁性ナノ粒子の観察」日本地球惑星科学連合 2016 年大会・幕張メッセ・2016 年 5 月 22-26 日。

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

[その他]

ホームページ等

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

兵頭 政幸 (HYODO MASAYUKI)

神戸大学・内海域環境教育研究センター・教授

研究者番号：60183919

##### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

##### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：