

# 2E01

## 微量元素の濃度や化学状態に基づくバライト 1 粒を用いた $E_h$ -pH 計の開発の試み

○徳永 紘平<sup>1</sup>、高橋 嘉夫<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>広島大・院理、<sup>2</sup>東京大・院理)

天然水中の酸化還元状態 ( $E_h$ ; 水素電極を基準とした場合の酸化還元電位) は、元素の価数、ひいてはその挙動を大きく支配する物理化学的な環境パラメータである。例えば、還元的な環境では溶存しやすい鉄が酸化的な環境では沈殿するなど、多くの元素の挙動が  $E_h$  に左右され、 $E_h$  は地球化学的・環境化学的に重要な指標である。天然水の  $E_h$  は、通常は白金電極などで測定できるが、過去の環境における  $E_h$  や、電極が利用できない海底熱水のような環境の  $E_h$  は、間接的手法で推定する必要がある。これに替わる手法のひとつとして、本研究では天然の様々な環境で沈殿する鉱物であるバライト ( $BaSO_4$ ) 中に取り込まれるセレン(Se)とヒ素(As)のオキソアニオンに着目して実験を行い、バライト中の Se の価数比 (Se(IV)/Se(VI)比) とヒ素の価数比 (As(III)/As(V)比) が共存する水の  $E_h$  を反映するかどうかの評価を行った。加えて、これらのオキソアニオンのバライトへの取り込みは、溶存化学種のプロトン解離度 (=pH) により影響を受ける。そのため、pH に応じたバライト中の As と Se の価数と濃度の 2 つを特定することで、バライトが沈殿した環境の pH を推定する pH 計としての利用可能性も示唆される。

バライト中のヒ素 (As(III)/As(V)比) とセレン (Se(IV)/Se(VI)比) を  $E_h$  計として用いるには、バライト中のこれらの価数比が溶液中の価数比をそれぞれ反映する必要がある。そこで本研究では、異なる As(III)/As(V)比と Se(IV)/Se(VI)比で存在する条件にて実験を行い、溶液に対する固相の価数比の関係を XANES 法にて明らかにした。また、異なる環境を模擬した条件 (強酸性温泉水: pH 2; 海底熱水: pH 4; 陸水: pH6; 海水:pH 8; 強アルカリ温泉水: pH10)においても同様の実験を行い、pH に応じた化学種の違いによる価数別の取り込みをそれぞれ明らかにすることで pH 計として利用可能性の評価をした。

室内実験の結果、As・Se とともに固相中の価数比は溶液中の価数比を強く反映して取り込むことが明らかになった。これらの傾向は異なる pH 条件においても同様に見られ、バライト中に取り込まれた As・Se の価数比から溶液中の価数比の復元が可能であり、 $E_h$  の推定が可能であることが示唆される。また、室内実験により求められた As(III)、As(V)、Se(IV)、Se(VI)の価数別の分配係数は、pH に応じた溶存化学種の違いを反映してそれぞれ異なる値を示した。これらの結果は、バライト中に取り込まれた As・Se の価数別の濃度比からバライト沈殿環境の pH の復元が可能であることを示唆している(図 1)。このバライト中の Se と As の濃度と価数比を用いた  $E_h$ -pH 計を用いることで、電極による  $E_h$  や pH の測定が困難な環境 (海底熱水や堆積物中の間隙水中など) での詳細な  $E_h$ -pH 条件の推定が可能となり今後の地球進化の研究に大きく貢献すると考えられる。

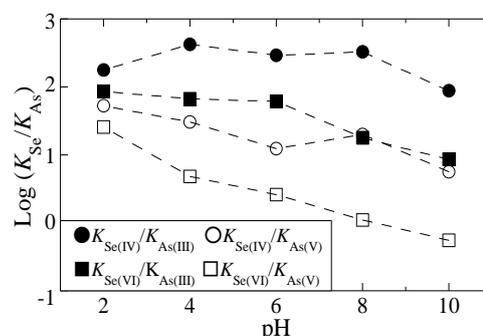


図 1 pH に応じた価数別の分配比

Development of Eh-pH meter based on the enrichment and speciation of trace elements in barite

\*K. Tokunaga<sup>1</sup>, Y. Takahashi<sup>2</sup> (<sup>1</sup>Hiroshima Univ., <sup>2</sup>Univ. of Tokyo)

## 2E02

(Invited)

### ペルム紀末大量絶滅期の還元環境における微量元素の挙動

○高橋聡<sup>1</sup>、山崎慎一<sup>2</sup>、小川泰正<sup>3</sup>、木村和彦<sup>4</sup>、吉田武義<sup>5</sup>、土屋範芳<sup>2</sup>、中田 亮一<sup>6</sup>、海保邦夫<sup>5</sup>、高橋 嘉夫<sup>1</sup>

(1 東京大・院理、2 東北大・院環、3 秋田大学・資源、4 宮城大学食農、5 東北大・院理、6 東工大・地球生命研究所)

#### 〈はじめに：ペルム紀末の大量絶滅と貧酸素海洋〉

約2億5千万年前の古生代ペルム紀のおわりに、地球生命史上最大の大量絶滅が起き、その後の生命環境の回復には500万年以上の期間を要したことが知られている。この事変が起きた当時には、高一次生産を背景に大規模な貧酸素海洋が発達していたと推定されている。そのような海洋環境変動史の研究例の多くが浅海性炭酸塩岩層の研究からなされてきたなかで、日本に残る遠洋域深海性の堆積岩層はより広域の地球環境変動史を知る上で重要な研究資料として注目されている。本発表では、世界で最も連続保存性が良い深海相ペルム紀-三畳紀境界層を用いた地球化学分析の成果を報告する。研究成果は、大量絶滅事変と海洋環境変動の同時性と因果関係を議論することに加えて、大規模な海洋環境変動にともなう微量元素の挙動を理解する上でも有意義な情報を提供する。

#### 〈研究セクション：深海堆積岩層における大量絶滅層準〉

本研究が対象としたペルム紀-三畳紀境界層は、岩手県北部に位置する安家森セクション (Takahashi et al., 2009) である。このセクションは、北部北上帯に属するジュラ紀付加体中に含まれるもので、下位より後期ペルム紀の層状チャート、珪質粘土岩層、ペルム紀末～前期三畳紀の化石が産する黒色粘土岩層からなり、この黒色粘土岩にかけて有機炭素の含有量が増加し、1～2 wt.%に達する。大量絶滅期は、炭素安定同位体比の負異常がみられる黒色粘土岩層の基底部分に認定され (Takahashi et al., 2010)、この層準にかけて鏡下で観察される微化石個体数が減少することが見出されている。

#### 〈大量絶滅期層準における酸化還元鋭敏元素濃集層の認定〉

研究セクションから堆積岩試料を連続採取し、前処理した試料を用いて偏光式エネルギー分散型蛍光X線分析 (EDXRF) および誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) を行った (Takahashi et al., 2014)。その結果、ペルム紀後期の珪質粘土岩より黒色粘土層の基底層準にかけて酸化還元鋭敏元素であるモリブデンとバナジウムの濃度が上部大陸地殻の平均組成 (average of upper continental crust; McLennan, 2001) に比べて数千倍に増加することが明らかになった。これらの事象は、大量絶滅時の遠洋域深層において硫化水素に富む還元的海水が発達し、当時海水に溶存していた微量元素が堆積物中に除去されていたことを示すものであると解釈される。さらに、これらの元素濃度を堆積速度で規格化すると、モリブデンやバナジウムの海水滞留時間内 (約80万年、50万年) に、

海水中の溶存量のほとんどを消費させられるほどの量が堆積物中に取り込まれていることが明らかになった。生態必須元素として機能するこれらの微量元素が不足した海洋環境は、大量絶滅事変後の生態系にも負の影響を与え続けた可能性がある。

#### 《還元環境堆積岩中におけるモリブデン価数変動の検出》

硫化水素を含む還元環境下においてモリブデンが堆積物中に濃集するプロセスに、モリブデンの還元が寄与することが考えられている。演者らは ICP-MS 分析に用いた同様の岩石粉末試料を、SPring-8 BL01B1 にて X 線吸収微細構造 (XAFS) 分析を行い、モリブデンの化学種の測定を行った。得られたスペクトルは、6 価のモリブデンである  $\text{MoS}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  および 4 価のモリブデンである  $\text{MoS}_2$ 、 $\text{MoO}_2$  を標準試料としてフィッティングを行った。その結果、ペルム紀後期の層状チャート中では、6 価イオウ化学種 ( $\text{MoS}_3$  に類似) が卓越していたが、モリブデン濃度が増加し始める上位の珪質粘土岩の層準より  $\text{MoS}_2$  と 4 価酸素配位化学種 ( $\text{MoO}_2$  に類似) の混合として存在するようになり、大量絶滅期に相当する黒色粘土岩層基底部において最も高い割合で  $\text{MoS}_2$  が存在していることを見いだした。すなわち、堆積物中の濃度が 1000 ppm を超える高いモリブデン濃度の上昇は、4 価に還元された Mo の寄与量が増加したことが主要因であると考えられる。モリブデンの還元は硫化水素に富む強還元環境 ( $\text{H}_2\text{S} > 10 \text{ nM}$ ) を要するので、大量絶滅期とその直前の堆積環境は、やはり硫化水素に富む深層水が発達していたことが示唆される。

#### 《まとめ：ペルム紀末の深海底における還元環境》

以上のデータを総合すると、ペルム紀末大量絶滅期の深海底は、非常に高いレベルの硫化水素濃度を有する還元環境にあったことが示唆される。この結果は、モリブデンの濃集規模を例に比較しても他の海域よりも顕著に高く、硫化水素の濃度あるいは還元環境の持続性が他海域より高いものであったことが推定できる。そのような海洋環境の変動を説明するメカニズム、例えば高一次生産が予想される低緯度湧昇域の直下に堆積場を置くなど、可能性を検討していくことが課題である。さらに、この海洋環境の変動は当時の海水組成を大きく変化させるほどのインパクトを持っており、海洋生物の代謝や進化に長期的に影響を与えていた可能性がある。

Trace elemental behavior at the pelagic deep sea during the Permian-Triassic mass extinction

○S. Takahashi<sup>1</sup>, S. Yamasaki<sup>2</sup>, Y. Ogawa<sup>3</sup>, K. Kimura<sup>4</sup>, T. Yoshida<sup>5</sup>, N. Tsuchiya<sup>2</sup>, R. Nakada<sup>6</sup>, K. Kaiho<sup>5</sup>, and Y. Takahashi<sup>1</sup>

(1: Univ. of Tokyo, 2: Tohoku Univ. Env., 3: Akita Univ., 4: Miyagi Univ., 5: Tohoku Univ. Sci., 6: Tokyo Inst. Tec. ELSI)

## 2E03

### 花崗岩深部におけるウランの物質移行特性の長期変遷

○鈴木庸平<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>東大理地惑)

大陸地殻に花崗岩は広く分布し、花崗岩の亀裂を流動する地下水は、冷却過程での熱水活動や海進・海退等の影響をうけて変遷する。最終氷期以降の氷河融解と隆起により、淡水と海水が深部まで浸透した北欧の花崗岩体では、還元的地下水中でウランが高濃度で検出され、その要因は明らかでない。日本最大級のウラン鉱床が東濃地域で約 1000 万年前に形成したが、花崗岩中で大規模にウランが移動した要因についても明らかではない。東濃地域は 1800 から 1500 万年前にかけて、水深が 200 メートルに至る海進を経験し、花崗岩の亀裂中で当時の海水から沈殿した炭酸カルシウムが充填鉱物として保存される。炭酸カルシウム中にはウランが Ca サイトを置換して 6 価イオンとして取り込まれるため、淡水と海水の置換を記録する炭酸カルシウムを分析することにより、地下水中でのウラン濃度の変動を復元することを目指した。

瑞浪超深地層研究所の深度 200 m の掘削孔から、炭酸塩脈が発達する花崗岩コア試料を採取し、樹脂埋め後に厚さ 1 mm のスライスを作成した。厚さ 3 mm の炭酸塩脈は透明な結晶形が発達する層を白濁した層が挟むように形成している。花崗岩中で海水から沈殿した方解石は *c* 軸に延伸するため、電子線後方散乱回折法(EBSD)により、結晶形が発達した方解石が花崗岩の基底から *c* 軸方向に結晶成長していることを確認した。また、炭酸塩脈 3 層からマイクロドリルにより最小 0.2 μg で削り出した粉末試料の炭素と酸素の安定同位体を測定した。その結果、花崗岩の基底から炭酸塩が淡水→海水→淡水の順に形成していることが明らかになった。電子線マイクロアナライザ (EPMA) によりウランの炭酸塩中での分布を調べた結果、予想に反して、ウランが粒子状で炭酸カルシウムに取り込まれていることが判明した。ウランの粒子は、淡水→海水および海水→淡水への遷移時に炭酸カルシウムと形成しており、収束イオンビーム(FIB)法により超薄片試料を作成し、透過型電子顕微鏡解析を行った。その結果、コフィン石( $U(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$ )が両遷移時に共通して形成しているが、元素組成および鉱物共生が異り、海水→淡水への遷移時に形成したコフィン石は粒径 5 nm 未満のナノ粒子であった。海水の比重により、淡水→海水の遷移は比較的短時間に起きるため、酸化的な地下水によりウランが移動・濃集したと考えられる。一方、海水→淡水への遷移は長時間を要し、還元的な地下水が維持された条件下で、ウランが移動・濃集したと考えられる。この解釈は酸化還元に敏感でないトリウムも移動・濃集することからも支持される。重元素の可溶化機構としては、陸上植物由来の有機物との錯生成やケイ酸塩コロイドの形成が考えられる。

本研究により、花崗岩深部でウランの物質移行特性が海進・海退により大きな影響を受けることが明らかとなった。また、ウランがナノ粒子として生成し、炭酸塩鉱物中で長期間安定に保存されることも明らかにした。前者は、高レベル放射性廃棄物の処分場候補地の選定時に環境要件として考慮されるべきである。また後者は、帯水層を汚染したウランの微生物還元による不動態化技術で課題となっているナノ粒子の長期安定化を、微生物による炭酸塩鉱物の生成を同時に促進することで解決できることを示唆する。

Long-term mobility of uranium in the deep granitic aquifer

○Y. Suzuki (Univ. Tokyo)

# 2E04

## 花崗岩の化学的風化に関する実験的研究

○丹羽萌子、寺門靖高

(神戸大学大学院人間環境学研究科)

[はじめに] 岩石が風化し溶出した成分と河川水や地下水中の成分には密接な関係があると考えられる。本研究では花崗岩と花崗岩地域の渓流水の水質との関係解明を念頭において花崗岩(造岩鉱物を含む)と水との反応実験を行い、岩石・鉱物からの元素の溶出過程の検討を行った。

[方法] 粉碎して粒径を揃えた花崗岩(本御影石)、および重液分離によって分けたカリ長石、斜長石、黒雲母を蒸留水とともにそれぞれ別の反応容器に入れ、ポンプを用いて水を循環させた。装置上部からは空気を注入し、反応に用いた蒸留水を一定時間ごとに採取し、アルカリ度、pH、陽イオン、陰イオンを測定した。装置内の蒸留水は1ヵ月ごとに入れ替えた。また、鉱物の表面変化は電子顕微鏡を用いて観察した。

[結果・考察] アルカリ度、pH、各元素の溶出傾向は下図の様に、初期での変化が大きく、約2週間経過するとほぼ一定になった。元素の溶出は黒雲母からが最も多かったことから、有色鉱物の風化に対する抵抗度の低さが確かめられた。各鉱物からはCa<sup>2+</sup>の溶出が最も多かった。F<sup>-</sup>とCa<sup>2+</sup>の関係から蛍石からの溶出が考えられる。また、TOC 計による無機炭素の分析により方解石の存在が確認できた。以上のことからCa<sup>2+</sup>は斜長石以外にも蛍石と方解石からの溶出の可能性があると示唆された。

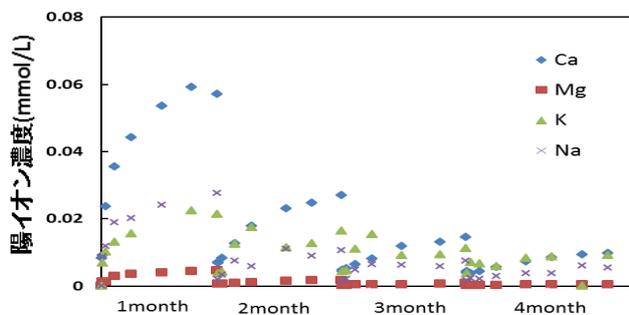


図1 陽イオンの経時変化(カリ長石)

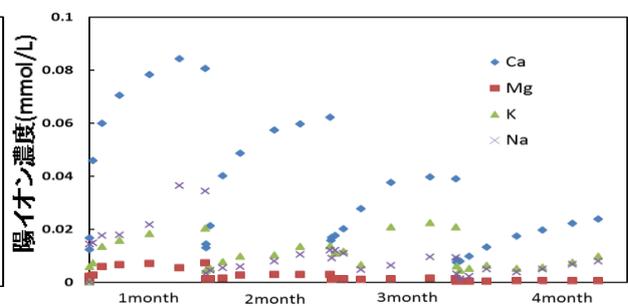


図2 陽イオンの経時変化(斜長石)

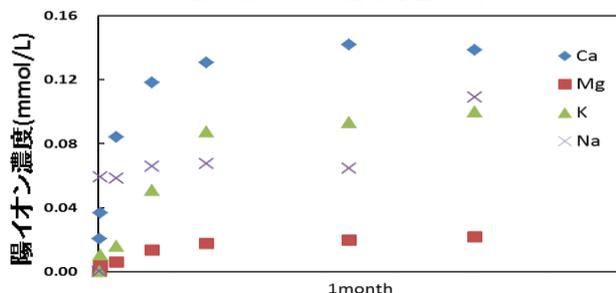


図3 陽イオンの経時変化(黒雲母)

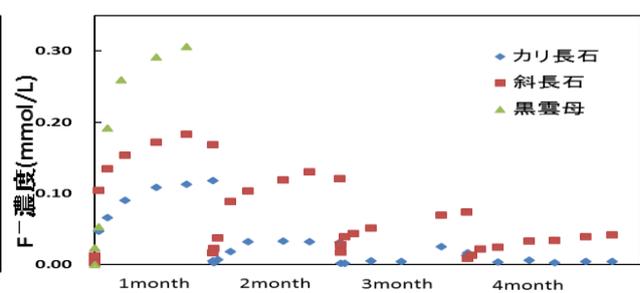


図4 フッ素の経時変化

Experimental study on chemical weathering of granite

\*M. Niwa, and Y. Terakado (Kobe Univ.)

## 2E05

### 酸化物表面へのアミノ酸の吸着

○大西浩之<sup>1</sup>、福士圭介<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>金沢大・自然科学研究科、<sup>2</sup>金沢大・環日研セ)

**[はじめに]** これまで地球初期環境を模擬した多くのアミノ酸重合実験が行われてきた。先行研究では、鉱物による重合化促進効果が確認されているが、鉱物のどのような要因によりアミノ酸の重合化が促進し、重合化挙動に違いをもたらすのかは未だに分かっていない (e.g. Greiner et al., 2014)。しかし、Bujdak and Rode, (1997)をはじめとするいくつかの先行研究で鉱物表面にアミノ酸が吸着することでアミノ酸の重合反応性が増加する可能性が示唆されている。鉱物を媒介させた際にアミノ酸の重合化が促進する理由を明らかにする上で、鉱物表面におけるアミノ酸の状態を把握することは重要であると考えられる。先行研究でも鉱物表面へのアミノ酸の吸着実験が行われている。Greiner et al. (2014)では  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面への L-グルタミン酸と L-アスパラギン酸の吸着実験が行われており、その吸着エッジと減衰全反射赤外分光測定により  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面への L-グルタミン酸と L-アスパラギン酸の吸着形態の予測がされている。しかしながら、吸着挙動を支配している表面錯体構造の理解には至っていない。そこで本研究では、様々な鉱物表面でのグリシンの表面錯体生成反応を表面錯体モデリングにより推測し、鉱物表面でグリシンの重合化が促進する理由を考察することを目的とした。

**[試料と実験方法]** 本研究では最も単純な構造を持つアミノ酸であるグリシンを用いた。鉱物種には Rutile, Anatase, Amorphous silica, Quartz,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Corundum, Hematite, Magnetite, Forsterite を用いた。これらの鉱物試料にはすべて合成品を用いた。実験に先立ち、試料の比表面積を窒素ガス吸脱着法により測定した。実験方法は、グローブボックス中で各実験条件に調整した鉱物粉末を混合した水溶液をスターラーで攪拌しながら pH の調整を行い、グリシンを加え 24 時間反応させた。反応後、0.20 $\mu\text{m}$  の濾紙を用いて固液分離を行い、測定用試料とした。各試料中に含まれるグリシンの濃度は高速液体クロマトグラフィー (東ソー, 8020 シリーズ) を用いて測定した。吸着したグリシンの濃度は初期に添加したグリシンの濃度と測定したグリシン濃度の差から見積もった。

**[結果]** Quartz,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Magnetite, Rutile についてグリシン濃度 0.3mM, 電解質濃度 (NaCl)10mM, 固液比 5.0g/l において様々な pH 条件で吸着エッジの測定を行ったが、有意な吸着は認められなかった。次に、Rutile についてグリシン濃度 0.3mM, 電解質濃度 10mM, 固液比 5.0g/l, 20g/l の 2 つの条件で実験を行ったところ、固液比 5.0g/l では有意な吸着は認められなかったが、固液比 20g/l では固液比 5.0g/l の約 2~3 倍の吸着率が認められ、また塩基性条件になるほど吸着率の増加が認められた。次に、Rutile について電解質濃度 1.0mM, 固液比 30g/l, グリシン濃度 0.2mM, 0.06mM, 0.03mM の 3 つの条件で実験を行ったが、異なるグリシン濃度での吸着率の変化は確認されなかった。しかし、いずれの条件においても塩基性条件になるほど吸着率が増加することが認められた。今回の実験ではグリシン濃度の変化による吸着率の変化は認められなかったが、固液比の増加による吸着率の増加が認められた。また、塩基性条件になるほど吸着量が増加する傾向が認められた。

Adsorption of amino acids to the oxide surface

\*H. Onishi<sup>1</sup>, K. Fukushi<sup>2</sup> (<sup>1</sup> Department of Nature System, Kanazawa Univ., <sup>2</sup> Inst Nature and Environmental Technology, Sci., Kanazawa Univ.)

## 2E06

### 6 族元素の鉱物への吸着構造に基づく同位体分別の解析

○田中雅人<sup>1</sup>、有賀大輔<sup>2</sup>、柏原輝彦<sup>3</sup>、高橋嘉夫<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>東京大・院理、<sup>2</sup>広島大・院理、<sup>3</sup>海洋研究開発機構)

【はじめに】6 族元素であるクロム(Cr)、モリブデン(Mo)およびタングステン(W)は酸化還元状態に敏感であり、多くの安定同位体を持つことから古環境を知る上で重要な微量元素である。特に Mo は鉱物や酸化還元状態によって様々な同位体分別を示し、過去の大气や海洋の環境を知るための指標として注目されている[1]。また、モリブデン酸の同位体分別は、X 線吸収端微細構造(XAFS)法を用いた解析から吸着時の対称性の変化(4 面体構造から 8 面体構造への変化)により生じると報告されている[2]。このように吸着構造と同位体分別は密接に関係しているが、十分に理解されていない。そこで、本研究では、密度汎関数法(DFT)による量子化学計算と XAFS 法で得られた吸着構造の情報を用いて、6 族元素の鉱物への吸着に伴う同位体分別についての理解を試みた。

【方法】クロム酸の吸着実験：クロム酸溶液を鉄水酸化鉱物(フェリハイドライト・ゲーサイト・ヘマタイト)に添加した後、pH・イオン強度を調整し 25°C で 24 時間振とうした。反応後の固相を XAFS 法により分析し、吸着構造を決定した。モリブデン酸およびタングステン酸に関する吸着構造は、Kashiwabara et al. (2011, 2013)[2,3]を参照した。DFT 計算：クロム酸、モリブデン酸およびタングステン酸の鉄水酸化物やマンガン酸化物への吸着構造〔内圏錯体および外圏錯体(4 面体・8 面体)〕モデルを作成し、各々の同位体分別を求めた。XAFS 解析から得られた鉱物への吸着構造を基に同位体分別の見積もりを行った。

【結果と考察】XAFS 解析から、クロム酸はフェリハイドライトに対して外圏錯体、ゲーサイト・ヘマタイトに対して内圏錯体を形成して吸着しており、鉱物に依らず溶存状態の対称性(4 面体構造)を保ったまま吸着することが分かった。DFT 計算の結果、4 面体構造のまま吸着する際にはほとんど同位体分別が起きない(-0.1‰程度)ことが予想された。モリブデン酸では、鉱物により異なる割合で 4 面体および 8 面体構造をとって吸着しており[2]、DFT 計算により 8 面体構造の割合が高いほど大きな同位体分別(-2.0‰程度)が生じることが予測された。さらにタングステン酸では、吸着媒に依らず 8 面体吸着構造をとり[3]、DFT 計算によって同位体分別(-0.4‰程度)が生じることが予測された。吸着による吸着種の分子構造の変化(分子構造の歪みや配位数の変化等)により同位体分別が生じ、8 面体への構造変化が主に寄与することが分かった。

【参考文献】[1] J. Barling and A.D. Anbar, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 217 (2004) 315-329.; [2] T. Kashiwabara et al., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 75 (2011) 5762-5784.; [3] T. Kashiwabara et al., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 106 (2013) 364-378.

Isotope fractionation analysis based on adsorption structure for group 6 elements on minerals.  
\*M. Tanaka<sup>1</sup>, D. Ariga<sup>2</sup>, T. Kashiwabara<sup>3</sup> and Y. Takahashi<sup>1</sup> (<sup>1</sup>The Univ. of Tokyo, <sup>2</sup>Hiroshima Univ., <sup>3</sup>JAMSTEC)

## 2E07

(Invited)

### バーミキュライト及び風化黒雲母懸濁液のナノメソ構造とセシウムイオンの吸着挙動

–X線・中性子小角散乱法で明らかにできること–

○元川竜平<sup>1</sup>、遠藤仁<sup>2</sup>、横山信吾<sup>3</sup>、西辻祥太郎<sup>4</sup>、矢板毅<sup>1</sup>、小林徹<sup>1</sup>、鈴木伸一<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>原子力機構量子ビーム、<sup>2</sup>高エネ研 J-PARC センター、<sup>3</sup>電中研バックエンド研究センター、<sup>4</sup>山形大工学部)

**緒言**：福島第一原子力発電所の事故により環境中へ放出された放射性セシウムが、福島県を中心に広範な地域に対して環境汚染をもたらした。事故直後、放射性セシウムは大気エアロゾルに付着して輸送され、その後、降雨などの様々な原因によって地表に沈着したと考えられる。地表の放射性セシウムは、水を介して拡散し、土壌に吸着しているが、その中でも特に風化黒雲母・バーミキュライトといった特定の粘土鉱物に濃縮され、強くとり込まれることが明らかにされている。<sup>[1]</sup> 土壌は雨水による湿潤・懸濁と乾燥を繰り返すため、セシウムイオンは環境中で拡散し、徐々に風化黒雲母・バーミキュライトに収着したと考えられる。

粘土鉱物中へのセシウムイオン吸着メカニズムの検討は、X線回折 (XRD) 法や X線吸収微細構造 (XAFS) 法、顕微鏡観察などを用いてこれまでに数多くの報告がされている。当然、今回の事故の関連でも、様々な分析による結果が報告されている。この中で、粘土鉱物のナノメソスケールの構造を定量的に明らかにして、イオンの吸着挙動との関係を報告した例は少ないように思われる。粘土の結晶ドメインやその界面、微粒子、ボイド等の知見も、セシウムイオンの吸着を理解するために重要と思われるが、この情報を得るためにはナノメソスケールの構造を観察する必要がある。そこで我々は、X線小角散乱 (SAXS) 法を用いて、バーミキュライト・風化黒雲母/セシウム懸濁液の構造解析を行い、セシウムイオンの吸着に伴う粘土鉱物の構造変化を明らかにした。<sup>[2]</sup>

**試料と実験**：層間に存在するカチオンがほぼ全て  $Mg^{2+}$  のバーミキュライト (福島県石川郡産、ニチカ社製) と層間に多量の  $K^+$  を含む風化黒雲母 (福島県田村郡産) の2つの試料について、粘土鉱物の濃度が  $10(g/L)$  の CsCl 懸濁液 ( $[Cs^+]=1-1000 ppm$ ) を調製した。この懸濁液を約1ヶ月放置した後に、内径 2 mm のガラスキャピラリーに封管した。このキャピラリーに X線を照射して、室温下、SAXS測定 (SPring-8 BL40B2 & RIGAKU Nano-Viewer) を行った。

Mesoscopic Structure of Vermiculite and Weathered Biotite Clays in Suspension with and without Cesium Ions –Small-Angle X-ray and Neutron Scattering Studies–

\*R. Motokawa<sup>1</sup>, H. Endo<sup>2</sup>, S. Yokoyama<sup>3</sup>, S. Nishitsuji<sup>4</sup>, T. Yaita<sup>1</sup>, T. Kobayashi<sup>1</sup>, and S. Suzuki<sup>1</sup> (<sup>1</sup>Quantum Beam Science Center, JAEA, <sup>2</sup>J-PARC Center, KEK, <sup>3</sup>Backend Research Center, CRIEPI, <sup>4</sup>Department of Polymer Science and Engineering, Yamagata Univ.)

**結果と考察：**図1にバーミキュライト及び風化黒雲母懸濁液について、セシウムイオン ( $[Cs^+]=1000$  ppm) が吸着した際の SAXS プロファイルの変化を示す。セシウムイオンの吸着によって引き起こされる内部構造の変化は、2つの粘土鉱物で明らか

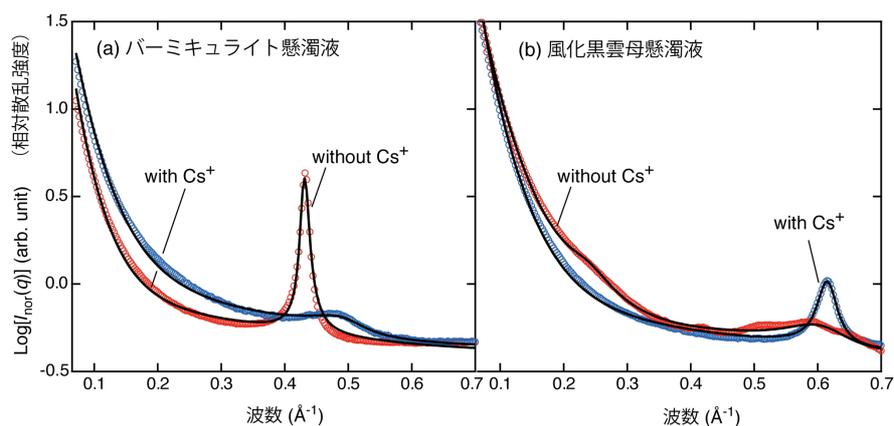


図1. (a) バーミキュライト及び (b) 風化黒雲母の懸濁液のセシウムイオン吸着 ( $[Cs^+]=1000$  ppm) による SAXS プロファイルの変化。

に異なることが、それぞれの散乱プロファイルの変化から理解できる。波数  $> 0.4$  ( $\text{\AA}^{-1}$ ) の領域で観測されているシートの層間距離に由来するピークの強度と幅は、結晶ドメインあたりのシート枚数 ( $N$ )、層間距離の分布、Debye-Waller 因子、装置分解能に依存する。また、波数  $< 0.35$  ( $\text{\AA}^{-1}$ ) における小角散乱強度の上昇は、上記の  $N$  とその分布、シートの平面方向のサイズ、層間距離に依存する。そこで我々は、厚さ  $6.6$   $\text{\AA}$ 、半径  $R$  の円盤 (シート) が  $N$  枚重なった結晶ドメインがランダム配向した構造モデルを仮定し、得られた散乱プロファイルを定量的に解析した。最小二乗フィット (図中の実線) による解析を行うことで構造に関する様々なパラメータを得ることができる。 $N$  もその中の一つであるが、興味深いことにバーミキュライト、風化黒雲母の場合、セシウムイオンの吸着前後でそれぞれ  $112 \rightarrow 41$  枚、 $54 \rightarrow 81$  枚へと変化した。さらに詳しく調べるため、懸濁液中のセシウムイオン濃度を  $1-1000$  ppm の範囲で変化させた際の構造変化を調べた。その結果、数 ppm の懸濁液中であってもバーミキュライトの場合、 $N$  の減少が起こることが示された。講演では、これらの構造変化を介して2つの粘土鉱物のナノメソ構造とセシウムイオン吸着挙動の関係を明らかにした結果について紹介する。

また中性子小角散乱 (SANS) 法を用いた場合には、粘土鉱物の構造とイオンの吸着に関連してどのようなことが明らかにできるかについても説明する。SANS は多成分混合系における散乱像を成分ごとに分離して観測することができるため、フミン酸などの有機物が粘土鉱物中に介在した際、それらがどのような状態で存在するか等を明らかにできる可能性が高い。今後の展開を含めて、SANS 法を用いることの利点についても紹介する。

#### 参考文献：

- [1] Mukai, H.; Hatta, T.; Kitazawa, H.; Yamada, H.; Yaita, T.; Kogure, T., *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48*, 13053-13059.
- [2] (a) Motokawa, R.; Endo, H.; Yokoyama, S.; Nishitsuji, S.; Kobayashi, T.; Suzuki, S.; Yaita, T., *Sci Rep.* **2014**, *4*. (b) Motokawa, R.; Endo, H.; Yokoyama, S.; Ogawa, H.; Kobayashi, T.; Suzuki, S.; Yaita, T., *Langmuir* **2014**, *30*, 15127-15134.

# 2E08

## 土壌鉱物への鉛吸着の予測モデル:鉄酸化物不在下での鉛の fate

○牛山智樹<sup>1</sup>、福士圭介<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>金沢大 自然科学、<sup>2</sup>金沢大 環日研セ)

鉛は有害元素であり、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や土壌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り、鉛の溶解性は土壌鉱物への吸着・脱離により支配されると考えられる。

鉛を含む土壌中の重金属元素の多くは鉄酸化物に選択的・特異的に吸着することが知られている (Dzombak and Morel, 1990)。鉄酸化物は酸化環境では安定であり、還元条件下では存在しない。鉄酸化物が存在しない還元環境では Al, Si からなる酸化物が主な吸着体になると推測される。特に Al, Si からなる微結晶アルミニウムケイ酸塩(NAS) は土壌中に多く存在し、比表面積も大きいため主な吸着体として考えられる。土壌全体において鉛の吸着挙動を理解し、予測するには鉄酸化物だけではなく、NAS など他の土壌鉱物のもつ鉛の吸着挙動を様々な水質条件において理解する必要がある。

酸化物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(Extended Triple Layer Model: ETLM) 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。鉛の吸着反応を表面錯体モデリングによりモデル化することで、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。本研究では過去に行われた HFO(Swallow et al., 1980)、Goethite(Hayes, ms)、NAS(牛山, 地球化学会年会 2016)、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Hohl and Stumm, 1975)および石英(Chen et al., 2010) による鉛の吸着実験から得られた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した。表面錯体モデリングに用いた表面パラメータは Sverjensky, (2005)および Fukushima and Sverjensky (2006) で報告されている数値を用いた。

解析の結果、鉄酸化物では  $>SO^-Pb(OH)^+$ 、Al, Si 酸化物では  $(>SO)_2Pb^{2+}$  及び  $>SO^-Pb(OH)^+_L$  という形態で鉛が酸化物表面に吸着しており、鉄酸化物と他の酸化物で吸着形態が異なることが明らかになった。

図は見積もられた吸着化学反応式と平衡定数に基づいて算出した各鉱物の同一条件における pH の関数とした分配係数を示す。分配係数はいずれの pH 条件でも Fe >> Al, Al Si >> Si 酸化物の順に大きく、鉄酸化物は他の鉱物と比較して吸着能がはるかに大きいことが確認できる。このことから鉄酸化物不在下では鉛の主な吸着体は Al, Al Si 酸化物になるが、鉄の存在する環境と比較すると吸着能は大きく低下することが示唆される。

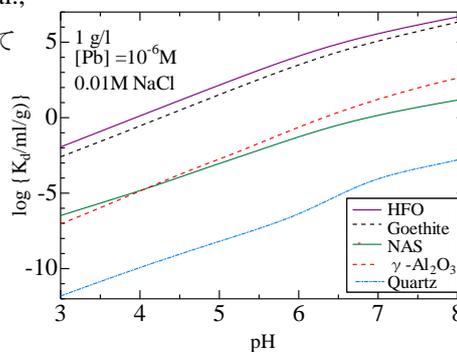


図 pH に関する分配係数

Prediction model of lead adsorption on soil minerals: fate of lead in iron oxide absence.

○\*T. Ushiyama<sup>1</sup>, K. Fukushima<sup>2</sup>(<sup>1</sup>Graduate School of Nature. Sci., Kanazawa Univ., <sup>2</sup>Inst. Nature and Environmental Technology. Sci., Kanazawa Univ.)

## 2E09

### マレーシアの汚染河川における鉄・鉛同位体と地球化学モデリングを用いた環境影響評価

○伊藤茜<sup>1</sup>, 大竹翼<sup>1</sup>, 安楽総太郎<sup>1</sup>, 申基澈<sup>2</sup>, Kamar Shah Ariffin<sup>3</sup>, Fei Yee Yeoh<sup>3</sup>, 佐藤努<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 北大院工, <sup>2</sup> 地球研, <sup>3</sup> School of Materials and Mineral Resources Engineering, Universiti Sains Malaysia)

レアアースはグリーンテクノロジーなどの先端産業において必要不可欠な元素であり、今後の需要増加に備え新たな鉱床の開発が期待されている。しかしながら、火成起源や漂砂型のレアアース鉱床の開発においては、鉱石鉱物であるモナザイトやゼノタイムなどが放射性元素である Th や U を含み、これらが生産過程、特に製錬過程において濃集するため、放射性物質の環境への漏洩を考慮しなければならない。そのため、レアアース鉱床の開発においては、廃棄物の適切な処分とそのための環境影響評価が重要である。そこで本研究では、かつて錫尾鉱から回収される重鉱物からレアアースが製錬され、また現在もチタン鉄鉱などのプロセッシングが行われているマレーシア・イポー市周辺地域において環境への影響を評価するために、鉄・鉛安定同位体比や REE パターンなどの地球化学的指標を用いて汚染物質の起源を特定し、さらに汚染河川中での Th や U の挙動について明らかにすることを目的とした。調査はイポー市を南北に流れるキンタ川と製錬所跡地付近を流れる支流に着目し、石灰岩分布域および花崗岩分布域において水・堆積物試料の採取を行った。

分析結果より、この地域の河川の水質は、主に地質学的な条件によって支配されていることが分かった。しかしながら、製錬工場跡地付近の支流は石灰岩分布域にも関わらず、試料水は低 pH (2.4-6.0) と高濃度の Cl (6800 ppm), Fe (2000 ppm) を示した。また、これらの試料水からは高濃度の  $\Sigma$ REE (31 ppm), Th (340 ppb), U (870 ppb) が検出された。さらに、 $\delta^{56}\text{Fe}$  値は製錬工場跡地付近の試料中で 0.53% と最も高く、支流中の試料では下流へ行くに従って pH の上昇、鉄濃度の減少とともに軽くなる傾向がみられた。この傾向は製錬工場跡地付近から漏出した溶存鉄の酸化沈殿によるレイリー分別によって説明される。また、支流の堆積物の鉛同位体比はバックグラウンドと異なり、製錬工場跡地付近の試料と同様な値を示したことから、支流はチタン鉄鉱のプロセッシングの影響を受けている事が示唆され、この結果は REE パターンの変化とも整合的であった。さらに、支流中の Th, U 濃度は下流へ行くに従い減少し、除去効率の大きさは Th>U であった。地球化学モデリングの結果より、Th は pH の上昇に伴う溶解度の低下による沈殿、U は鉄水酸化物への吸着により除去されていると考えられる。

Environmental assessment on a contaminated stream in Malaysia using Fe, Pb stable isotopes and geochemical modeling

\* A. Ito<sup>1</sup>, T. Otake<sup>1</sup>, S. Anraku<sup>1</sup>, K. Shin<sup>2</sup>, K. S. Ariffin<sup>3</sup>, F. Y. Yeoh<sup>3</sup>, T. Sato<sup>1</sup> (<sup>1</sup> Faculty of Eng., Hokkaido Univ.; <sup>2</sup> RIHN, <sup>3</sup> Sch. of Material and Minerals Resources Eng., Universiti Sains Malaysia)

# 2E10

## 有機配位子による難溶解性酸化物の溶解現象

○斉藤拓巳<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup>日本原子力研究開発機構, <sup>2</sup>東京大学)

**1. 緒言** 鈮物の溶解は地圏における元素の循環を考える上で重要なプロセスであり、その溶解性は溶解度積 ( $K_{sp}$ ) として表され、水相中の pH や共存成分の組成などの化学条件によって変わりうる。特に、活性な官能基を有する配位子は鈮物の溶解性に大きな影響を与え、その程度は金属イオンとの安定度定数で決まる平衡論的な要因だけではなく、界面における配位子の吸着機構を反映した速度論的な要因にも依存する。そして、後者の寄与は難溶解性の鈮物において大きくなるものと言える。本研究では、難溶解性酸化物としてジルコニア ( $ZrO_2$ ,  $\log K_{sp} = -63.0$ ) を用い、異なる有機配位子によるその溶解性の変化を調べ、表面にでの配位子の吸着構造と関係づけることを目的とした。発表では、これまでに結果が得られている溶解および吸着実験の結果に加え、全反射赤外吸収 (ATR-FTIR) 測定による配位子の表面化学種の評価結果の一部を報告する。

**2. 実験内容** 配位子として、エチレンジアミン四酢酸 (EDTA)、ニトリロ三酢酸 (NTA)、シュウ酸 (Ox)、元素獲得のために微生物が分泌するシデロフォアである DFO-B を用い、ジルコニアナノ粒子の溶解量を評価した。一定時間経過後、試料の一部を採取し、固液分離後、液相中の Zr 濃度を ICP-OES で測定することで、溶解量を求めた。また、ジルコニア粒子への配位子吸着の pH 依存性および吸着等温線を同様の手順で評価した。さらに、配位子の吸着構造評価のため、ATR-FTIR 測定を行った。9 回反射ダイヤモンド製 ATR 結晶上にジルコニア粒子の薄膜を作成し、そこに配位子を含む NaCl 溶液を通液させることで、薄膜中のジルコニア粒子に吸着した配位子の赤外吸収スペクトルを測定した。

**3. 結果・考察** 配位子によるジルコニアの溶解を調べたところ、pH 4 では、EDTA、NTA、シュウ酸存在下で溶解の促進が確認され、その程度は  $NTA > Ox > EDTA$  の順となった。一方、pH 8 では、EDTA の存在下でのみ溶解が確認できた。DFO-B に関しては、ジルコニアの溶解を確認できなかった。 $Zr^{4+}$  と配位子の錯生成の安定度定数は  $EDTA > NTA > Ox$  の順であり、配位子によるジルコニアの溶解が平衡論的なプロセスでは説明できないことが分かった。また、ジルコニアに対する配位子の吸着挙動にも、溶解量との相関は見られなかった。これらの結果は、界面における配位子の吸着構造の違いがジルコニアの溶解促進の程度を決めていることを示唆する。発表では、ATR-FTIR スペクトルの比較による表面吸着種の構造推定の結果の一部も合わせて報告する。

Dissolution behaviors of refractory metal oxides by organic ligands

\*T. Saito<sup>1,2</sup> (<sup>1</sup>Japan Atomic Energy Agency., <sup>2</sup>The University of Tokyo)