

# 1A01

## 天然の水酸化鉄へのセシウムおよびセレンの吸着： 合成水酸化鉄との比較

○菊池早希子<sup>1</sup>、柏原輝彦<sup>1</sup>、高橋嘉夫<sup>2</sup>  
(<sup>1</sup>海洋研究開発機構、<sup>2</sup>東京大学・院理)

**【目的】** 水/鉱物の界面での吸脱着反応は、表層環境における微量元素の挙動を支配する重要な反応である。特に地球表層に普遍的に存在し、高い吸着能をもつ水酸化鉄は、微量元素の挙動に大きな影響を与える鉱物としてその表面での化学反応について膨大な数の研究がなされてきた。しかしながら、これまでの研究によって得られた多くの知見は、天然環境では必ずしも成り立たないことが指摘されている(Katsoyiannis et al., 2006)。それは、一般に室内実験に用いられる水酸化鉄は無機的に合成されたものであるのに対し、天然の水酸化鉄は微生物起源であり(Biogenic iron oxyhydroxides: BIOS)、微生物由来の有機物やシリカ等の不純物が含まれるからである。これらは鉱物の表面電荷を変化させるとともに、微量元素の吸着サイトとしても働くことで吸着反応に影響を及ぼすことが予測されるものの、その寄与の詳細は分かっていない。そこで本研究ではセレン(Se(IV), Se(VI))とセシウム(Cs)を対象とし、BIOS と合成水酸化鉄の吸着挙動に違いが生じる要因を明らかにすることを目的とした。これらは合成水酸化鉄への吸着メカニズムが理解されている陰・陽イオンを構成し、共に高レベル放射性廃棄物に含まれ、環境中の挙動を把握することが重要な元素である。

**【実験・分析】** 実験に使用する BIOS は島根県の三瓶温泉で採取した。BIOS は非晶質な水酸化鉄である Ferrihydrite からなり、Stalk や Sheath と呼ばれる微生物由来の有機物を含んでいた。この BIOS と合成した Ferrihydrite それぞれについて pH3 から 10 の範囲でゼータ電位を測定し、等電点を求めた。Cs, Se(IV), Se(VI)の吸着実験はイオン強度 0.01 M, pH3 から pH10 で行った。25 °C で 24 時間振とうした後、液相の Cs, Se(IV), Se(VI)の濃度を ICP-MS で測定した。また、固相に吸着した Se および Cs について K 吸収端の XAFS 測定を行い、吸着構造を調べた。

**【結果・考察】** ゼータ電位測定から求めた等電点( $pH_{iep}$ )は合成 Ferrihydrite が  $pH_{iep}=8.0$  であるのに対し、BIOS は  $pH_{iep}=4.5$  と低い値をとり、BIOS はより幅広い pH で負電荷を帯びていることが分かった。吸着実験では、陽イオンである  $Cs^+$  の BIOS への吸着量は合成 Ferrihydrite よりも増加したのに対し、陰イオンを形成する Se は  $Se(IV)O_3^{2-}$ ,  $Se(VI)O_4^{2-}$  とともに合成 Ferrihydrite より減少した。これらの対照的な吸着量の変化は、BIOS 特有の電荷的な効果によるものと考えられる。一方で吸着量の減少の程度は Se(IV)に比べて Se(VI)の方が顕著であり、特に  $pH>5$  で Se(VI)は殆ど BIOS に吸着しない結果が得られた。XAFS 解析からは、Cs および Se(VI)は BIOS に対して外圏錯体を形成するのに対し、Se(IV)は内圏錯体を形成して吸着することが明らかになった。これらの吸着構造は合成 Ferrihydrite と同じであり、Cs および Se(VI)の吸着が電荷的な影響を受けやすいのに対し、Se(IV)が固相との化学結合によって相対的に電荷的な影響を受けにくいことを分子レベルで示している。以上より、BIOS への Cs, Se(IV), Se(VI)の吸着挙動は、共存する有機物やシリカなどの主に電荷的な効果によって合成 Ferrihydrite とは異なる結果を示す一方で、その影響の度合いは固相への吸着様式により異なることが明らかとなった。

Cesium and selenium sorption onto natural ferrihydrite: Comparison with synthetic ferrihydrite  
\*S. Kikuchi<sup>1</sup>, T. Kashiwabara<sup>1</sup>, Y. Takahashi<sup>2</sup> (<sup>1</sup>JAMSTEC, <sup>2</sup>Grad. School of Sci., Univ. Tokyo)

# 1A02

## 高アルカリ条件下における酸化マグネシウムによる 亜セレン酸の取り込み機構

○宮下 駿<sup>1</sup>, 福士 圭介<sup>2</sup>, 諸留 章二<sup>3</sup>, 高橋 嘉夫<sup>4</sup>

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

<sup>3</sup>クニミネ工業, <sup>4</sup>東京大・院理)

石炭火力発電所における脱硫過程で発生する排水（電力中央研究所, 2005）や、リニア計画に基づくトンネル掘削の際に発生する地下水中に工業排水基準値(100ppb)を超えるセレンが含まれるケースが報告されている。セレンは溶液中で主に陰イオンの形態をとり、酸化数 6 のセレン酸と酸化数 4 の亜セレン酸として存在している。亜セレン酸はセレン酸と比較して鉱物との親和性が高く除去が比較的容易であることが知られている。しかし、高 pH のアルカリ溶液中では鉱物の表面電荷が通常負に帯電するため収着能は著しく低下する(福士, 2008)。著者らはこれまでに酸化マグネシウム(MgO)が pH10 を超えるアルカリ溶液中で Se(IV)に対して極めて高い除去能を持つこと示した(宮下他, 2016 地球惑星連合大会)。また Se(IV)の有効な取り込みには溶液中における MgO の水酸化マグネシウム(Mg(OH)<sub>2</sub>)への変質が関連している可能性を提示した。本研究では Se(IV)濃度を系統的に変化させた収着速度実験を行うと共に、固体試料に取り込まれたセレンの X 線吸収微細構造(XAFS)解析を用いて、MgO による Se(IV)の収着メカニズムを考察した。

MgO 試料としてクニミネ工業製:M511 を使用した(以降 M511 試料)。また、M511 試料を NaCl 0.01 M に調製した電解質溶液で 60 時間エージングし、凍結乾燥したものを Mg(OH)<sub>2</sub> 試料(以降 Brucite 試料)とした。試料はそれぞれ、BET 法にて比表面積を測定し、XRD にて鉱物相の同定を行った。

バッチ収着実験は NaCl 0.01 M、初期亜セレン酸濃度 2 μM(160 μg/L)から 100 μM(8000 μg/L)程度に調製した混合溶液 50 ml に対して固液比 2 g/L となるように固体を添加し行った。懸濁液が入ったポリ容器は大気にオープンとし、25°C 又は 10°C に保たれたインキュベーター内のマグネティックスターラーで 0.5-60 時間反応させた。各反応時間で pH 測定後、固液分離し、液相は濃硝酸を添加した。固相はイオン交換水で数回洗浄し、凍結乾燥した。液相は ICP-OES にて Mg 濃度を測定し、ICP-MS にて Se 濃度を測定した。固相は XRD にて鉱物相の同定を行った。測定した pH や Ca, Mg, Se 濃度より各種のスペシエーション分析と関連鉱物の飽和指数を Geochemist's Workbench(GWB, 1998)で計算した。実験後の固体試料及び比較標準試料とし MgSeO<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O に対し、高エネ研の BL-9A にて Se K-端の XAFS 測定を行った。

低濃度(160 μg/L)の Se(IV)を添加した実験において XRD パターンより M511 試料は 24 時間で完全に Mg(OH)<sub>2</sub> に変質した。懸濁液の pH は両試料共に、30 分の時点で 11 程度の高い値を示し、時間経過に伴い減少した。M511 試料と M511 試料より作成した Brucite 試料との間には Se(IV)の収着能に対し、大きな差が認められた。160 μg/L であった Se(IV)濃度は、M511 試料では数 μg/L 程度まで Se(IV)濃度が低減したのに対し、Brucite 試料では M511 試料より全ての実験期間を通し高い値を示し、最大で 58 μg/L までしか低減しなかった。やや高濃度(800 μg/L)の Se(IV)を添加した実験においても M511 試料では 60 分の時点で数 μg/L まで低減した。収着実験後試料の Se K 端 XAFS スペクトルはいずれも MgSeO<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O のスペクトルとは異なり、水溶液中の Se(IV)と類似した形状を示した。また、EXAFS は 1.5 < k/Å < 3 の範囲で M511 試料と Brucite 試料で違いが見られ、Se 原子周辺の局所構造の違いを示唆した。本講演では巨視的・微視的な分析結果に基づいて導出される MgO による Se(IV)の収着メカニズムを議論する予定である。

### 【参考文献】

- ・電力中央研究: 石炭火力発電所脱硫装置におけるセレンの化学形態: 電力中央研究所報告書, M040015(2005)
- ・福士 圭介, 酸化物による無機陰イオンの吸着, 粘土科学, **47**(2008) 121-158

Selenite sorption mechanism on magnesium oxide under highly alkaline conditions

\*MIYASITA Shun<sup>1</sup>, FUKUSHI Kesuke<sup>2</sup>, MORODOME Shoji<sup>3</sup>, TAKAHASHI Yoshio<sup>4</sup>

(<sup>1</sup>Department of Nature System, Kanazawa Univ., <sup>2</sup>Institute of Nature and Environmental Technology, Kanazawa Univ., <sup>3</sup>Kunimine Industries, <sup>4</sup>Graduate School of Science, The University of Tokyo)

# 1A03

## マンガンクラストにおける” Pt/Pd 異常” 解明のための地球化学的モデル実験

○田中和也<sup>1</sup>、川本大祐<sup>1</sup>、大橋弘範<sup>2</sup>、岡上吉広<sup>1</sup>、横山拓史<sup>1</sup>  
(<sup>1</sup>九大院理、<sup>2</sup>福島大理工)

【緒言】鉄マンガン酸化物とは現在の海底に広く分布し、黒色の酸化物濃集体の総称である。海底の岩盤を被覆するものをマンガンクラストと呼ぶ。このマンガンクラストは様々な金属を濃縮していることで知られており、有望な海底資源として注目されている。近年海底の探査技術は発達してきたが海洋は広く深いため、貴金属のマンガンクラストへの濃縮機構を理解することは、有望海域を絞り込むために必要不可欠である。濃縮される金属の中でも Pt と Pd については海水中での Pt/Pd 濃度比は約 1 であるがマンガンクラスト中の Pt は Pd と比べて最低でも 100 倍以上濃縮していることが報告されている。この現象は“Pt/Pd 異常”と呼ばれこの原因は解明されていない。この原因をマンガンクラストの主成分の一つである  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> に Pt(II) と Pd(II) を吸着させるモデル実験を行い吸着挙動の差を比較することで“Pt/Pd 異常”の解明することを本研究の最終目的としている。

【実験】バッチ実験に関しては昨年の地球化学会年会の要旨に記載している。それとは別に連続フロー実験を行った。Cl<sup>-</sup>濃度 0.56 mol/dm<sup>3</sup> に調整した塩化ナトリウム溶液にテトラクロリドパラジウム(II)酸カリウムとテトラクロリド白金(II)酸カリウムを溶解させ、できるだけ低濃度の Pd、Pt 溶液(4.0, 8.0 × 10<sup>-9</sup> mol/dm<sup>3</sup>)を調製した。上記の溶液に  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> (IV) 1.0 g を添加し、反応溶液を流通し続け吸着させる連続フロー実験を行った。任意の時間ごとに吸着物の  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> (IV) を採取し、得られた固体を 0.5 mol/dm<sup>3</sup> アスコルビン酸溶液で溶解させ Mn を原子吸光法、Pd と Pt 濃度を ICP-MS によって定量した。得られた結果から反応時間に対する Pd or Pt / Mn 原子比(吸着量に相当)を計算した。

【結果・考察】当研究室の過去の結果からバッチ実験での吸着率の時間変化から Pt(II) が Pd(II) より多く吸着することが示された。また、得られた吸着物の XAFS 測定から Pt(II) は Pt(IV) に酸化され同型置換により化学吸着し一方 Pd(II) は結合を有しない物理吸着が起こることが示された。そこで、低濃度領域でも同じように Pt(II) と Pd(II) の吸着量の差が起こるかを確認することを目的として連続フロー実験を行っている。本発表ではバッチ実験での XAS スペクトル解析と吸着率の時間変化の結果に加えて連続フロー実験の結果を中心として“Pt/Pd 異常”の原因を考察する。

Geochemical model experiments to elucidate the "Pt / Pd anomaly" in marine manganese crust  
\*Kazuya Tanaka<sup>1</sup>, Daisuke Kawamoto<sup>1</sup>, Hironori Ohashi<sup>2</sup>, Yoshihiro Okaue<sup>1</sup>, Takushi Yokoyama<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Science, Kyushu University, <sup>2</sup>Faculty of Symbiotic Systems Science, Fukushima

# 1A04

## 鉄マンガング塊への微量元素の濃集機構： ヒ素およびアンチモン

○上杉宗一郎<sup>1</sup>、田中雅人<sup>1</sup>、柏原輝彦<sup>2</sup>、高橋嘉夫<sup>1</sup>  
(<sup>1</sup>東京大学・院理、<sup>2</sup>海洋研究開発機構)

**[はじめに]** 鉄マンガング塊は、海洋に存在するマンガン酸化物( $\delta\text{-MnO}_2$ )および鉄水酸化物(フェリハイドライト)を主成分とする海底沈殿物であり、海水中の微量元素を多く濃集するため、資源学および地球化学の観点から注目されている。この鉄マンガング塊に対して、海洋で陰イオンとして溶存する元素は酸解離定数(pKa)の値が大きいほど鉄マンガング塊に対して多く濃集することが明らかとなっている(Takahashi et al., 2007)。しかし、ともに海洋で陰イオンであり同族元素のヒ素(As)とアンチモン(Sb)は、pKa が近いにもかかわらず、鉄マンガング塊への濃集率には約4倍の差がある。そこで本研究では、この濃集率の違いを説明することを目的に、As、Sbの溶存時の化学構造の違い(Asは4配位4面体、Sbは6配位8面体)に注目し、As、Sbが $\delta\text{-MnO}_2$ およびフェリハイドライトへ吸着する際の吸着種についてX線吸収微細構造(XAFS)法と量子化学計算を用いて分子レベルで評価した。

**[試料・実験]** 酸水酸化鉄(ゲーサイト)および $\text{MnO}_2$ に対するAs、Sbの各吸着種の安定構造と相互作用エネルギーを量子化学計算から求めた。また、合成した $\delta\text{-MnO}_2$ とフェリハイドライトにAs、Sb溶液を添加することで吸着実験を行い、液相と固相のAs、Sbの濃度を誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)で測定した。実験で得た固相試料中のAs、SbのX線吸収微細構造(XAFS)測定を行い、分子レベルでの化学形態を解析した。

**[結果と考察]** 量子化学計算の結果より、ゲーサイトおよび $\text{MnO}_2$ に対して、単核二座結合の相互作用エネルギーは、AsよりSbの方が大きいことが示された。これには構造の類似性が影響していると考えられる。吸着実験では、フェリハイドライトに対してはAsが、 $\delta\text{-MnO}_2$ にはSbがより多く濃集した。XAFSおよび量子化学計算による固相への主要な吸着種の解析結果より、As、Sbのいずれもフェリハイドライトには二核二座結合で吸着していた。また、Asは二座結合に比べて不安定な単核単座結合で $\delta\text{-MnO}_2$ に吸着し、Sbは単核二座結合であることが示唆された。これはSb(VI)の対称性(6配位8面体構造)やイオン半径が $\text{Fe}^{3+}$ や $\text{Mn}^{4+}$ のそれに類似しているためだと考えられる。これは単核二座結合の相互作用エネルギーがAsよりSbの方が高かった結果とも整合的である。これらのことから、海水中で陰イオンとして溶存している元素は、鉄マンガング塊中の $\text{Fe}^{3+}$ や $\text{Mn}^{4+}$ に構造が類似しているものほど選択的に吸着することが示唆された。

Concentration mechanisms of trace elements in ferromanganese nodule : Arsenic and Antimony  
\*S. Uesugi<sup>1</sup>, M. Tanaka<sup>1</sup>, T. Kashiwabara<sup>2</sup>, Y. Takahashi<sup>1</sup> (<sup>1</sup>Graduate School of Science, The University of Tokyo., <sup>2</sup>Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology)

# 1A05

## ゲルマニウムの鉱物への吸着に伴う同位体分別の解析

○田中雅人、高橋嘉夫

(東京大・院理)

【はじめに】ゲルマニウムは、ケイ素と類似のイオン半径や化学的性質を持つため、ケイ素と似た地球化学的な挙動を示すことが知られており、Ge/Si 比は大陸や海洋のケイ素循環のトレーサーとして利用されている。またゲルマニウムの同位体比も地球化学的な過程を反映しており、地球化学的な標準物質で  $\delta^{74/70}\text{Ge} \sim -4\text{‰} - 4\text{‰}$  の同位体比をとることが報告されている[1]。Pokrovsky らはゲルマニウムの鉄水酸化鉱物への吸着および共沈によって、固相側が水溶液に比べて 1.7-4.4%程度軽い同位体に富むことを報告している[2]。我々は、これまでに 6 族元素の鉄およびマンガン(水)酸化鉱物への吸着に伴う四配位から六配位構造への変化によって大きな同位体分別を生じることを、X 線吸収端微細構造(XAFS)法と量子化学計算により明らかにしてきた。本研究では、ゲルマニウムの吸着に伴う構造変化を XAFS 法により調べ、量子化学計算により同位体分別を見積もり、構造変化と同位体分別の関係を明らかにすることを目的とする。

【方法】吸着実験：ゲルマニウム水溶液をフェリハイドライト、 $\delta\text{-MnO}_2$ 、酸化チタンおよび酸化セリウムに添加した後、pH 7、イオン強度  $I=0.001\text{M}$  に調整し 25°C で 24 時間振とうした。反応後の固相を SPring-8 BL01B1 および KEK PF BL-12C において Ge K 吸収端 XAFS スペクトルを測定し、解析することにより吸着構造を決定した。

DFT 計算：ゲルマニウムの水和および種々の鉱物への吸着構造（四配位・六配位）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もとに同位体分別の見積もりを行った。

【結果と考察】Ge K 吸収端 EXAFS スペクトルの解析から、吸着実験に用いた鉱物に対してゲルマニウムは、内圏錯体を形成することが示唆された。また XANES 解析からフェリハイドライトおよび  $\delta\text{-MnO}_2$  に対しては、溶存状態の四配位構造を保ったまま吸着することが分かった。酸化チタンについては、わずかに六配位構造が存在し、酸化セリウムについてはさらに多くの割合で六配位構造が存在することが示唆された。DFT 計算の結果、六配位構造の吸着構造では、水溶液に比べて 2.5%程度軽い同位体分別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により同位体分別が生じ、結合距離（伸縮振動モード）の変化による同位体分別への寄与が大きいことが分かった。六配位への構造変化によって大きな同位体分別を生じるという、6 族元素の同位体分別で見られた傾向と同様の結果が得られた。

【参考文献】 [1] R. Escoubé, et al., *Geostand. Geoanal. Res.*, 36 (2013) 149-159.; [2] O.S. Pokrovsky et al., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 131 (2014) 138-149.

Isotope fractionation analysis during adsorption of germanium on minerals.

\*M. Tanaka and Y. Takahashi (The Univ. of Tokyo)

○川本大祐<sup>1</sup>、栗崎敏<sup>2</sup>、米津幸太郎<sup>3</sup> 岡上吉広<sup>1</sup>、徳永信<sup>1</sup>、  
横山拓史<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>九大院理、<sup>2</sup>福岡大理、<sup>3</sup>九大院工)

### 【緒言】

酸化的環境の水圏では金(Au)は一般に金(III)(Au(III))の状態では存在していると考えられる。水圏の Au 濃度は金化合物の溶解度よりも低く、その濃度は Au(III)化学種の鉱物表面への吸着によりコントロールされていると考えられる。Au(III)化学種の代表である[AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>は Cl<sup>-</sup>存在下、強酸性条件で安定であるが、pH が上昇するにつれて加水分解 (Cl<sup>-</sup>が OH<sup>-</sup>と逐次的に置換) して[AuCl<sub>4-n</sub>(OH)<sub>n</sub>]<sup>-</sup> (n=1-4)となる。Au(III)化学種の鉱物表面への吸着はこの加水分解と深く関係していると考えられている。たとえば、ヘマタイトへの Au(III)化学種の吸着において、[AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>は吸着せず、[AuCl<sub>3</sub>(OH)]<sup>-</sup>や[AuCl<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>が吸着することが報告されている。しかし、[AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>の加水分解と[AuCl<sub>4-n</sub>(OH)<sub>n</sub>]<sup>-</sup> (n=0-4)の吸着との関係は研究されていない。各加水分解化学種は単独の化学種としては入手できないので、本研究では相対論 DV-X $\alpha$  法を用いて各 Au(III)加水分解化学種の電子状態計算を行い、鉱物表面への吸着駆動力について検討した。

### 【実験】

テトラクロリド金酸カリウムの結晶データを基に、テトラクロリド金酸イオンのモデルを作成し、密度汎関数 (DFT) 法を用いて構造を最適化した。このとき相対論効果と水和効果を考慮し、錯体の全電荷を「-1 価」とした。さらにその加水分解種 ([AuCl<sub>4-n</sub>(OH)<sub>n</sub>]<sup>-</sup> (n=1-4)) についても同様のモデルを作成し構造を最適化した。各錯体中の Au の座標を原点にとった。錯体中のすべての原子は初期条件として xy 平面上に固定した。モデルを作成する際に与えた電荷は Au が「+3 価」、Cl が「-1 価」で OH が「-1 価」である。それぞれのモデルに対して相対論 DV-X $\alpha$  法を用いて分子軌道計算を行った。計算には Au は 1s 軌道から 6s 軌道まで、Cl は 1s 軌道から 3p 軌道、O は 1s 軌道から 2p 軌道、H は 1s 軌道を用いた。

### 【結果・考察】

計算結果によれば、[AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>の 1 つの Cl<sup>-</sup>が OH<sup>-</sup>に置換する際に Au の有効電荷が大幅に増加した。Au-Cl 結合も Au-O 結合も共有結合性が強いが、配位原子が Cl の場合が O の場合よりも有効共有結合電荷が大きかった。得られた各加水分解化学種の電子状態と Au(III)化学種の吸着挙動との関係について考察する。

Relationship between adsorption force of Au(III) complex ion on metal oxides and its hydrolysis  
D. Kawamoto<sup>1</sup>, T. Kurisaki<sup>2</sup>, K. Yonezu<sup>3</sup>, Y. Okaue<sup>1</sup>, M. Tokunaga<sup>1</sup>, T. Yokoyama<sup>1</sup>(<sup>1</sup>Science, Kyushu Univ., <sup>2</sup>Fukuoka Univ., <sup>3</sup>Engineering, Kyushu Univ.)

# 1A07

(Invited)

## 地下深部におけるコロイドを介した物質循環の事例研究

○岩月輝希，久保田満，林田一貴，加藤利弘  
(日本原子力研究開発機構 瑞浪超深地層研究所)

### 【はじめに】

地下深部では，溶存態元素やコロイド態元素が地下水と共に流動することで元素が移動する。また，地下水の流動速度が非常に遅い滞留環境では，元素は拡散により水中，岩石中を移動する。溶存態元素の量は，地下水の化学組成に応じて熱力学的に推定可能であるが，天然の鉱物や微生物あるいは地下施設の建設材料（セメントなど）に由来する様々なコロイドに付着して移動する元素量については，理論的に求めることが難しい。そのため，放射性廃棄物の地層処分などに関連して，コロイドによる元素輸送・遅延量の評価手法の構築が課題となっている。本報告では，岐阜県の瑞浪超深地層研究所で深部花崗岩を対象として，これまでに構築されたコロイドの調査研究手法について概括した上で，深度 500m の地下水を対象として新たに得られたコロイドの種類や放射性元素のアナログ元素となる希土類元素との相互作用，坑道を建設・閉鎖することで生じる人為由来コロイドに関わる知見を紹介する。

### 【方法】

深度 500m の花崗岩中に掘削され，現在，閉鎖され周辺の地下水で満たされている坑道（以下，冠水坑道）とその周囲に掘削されたボーリング孔で得られる地下水を対象として，天然のコロイドと人為由来コロイドの研究を行った。なお，地下水中的コロイドを研究対象とする場合は，以下のような点に留意する必要がある。

- ① ボーリング孔掘削時は，掘削用ビットが摩耗し何度も交換するため大量の金属成分が発生し，その一部が孔内に残留するとともにコロイド化する可能性がある。
- ② ボーリング孔の孔壁では，岩石が新たに地下水と接することになり，孔壁の表面に水-岩石反応により従来存在しなかったコロイドが生成する。
- ③ 試料採取時の圧力変化に伴う溶存ガスの脱ガスや大気との接触に伴う化学変化（主に pH，酸化還元状態の変化）によりコロイドが生成・消滅する。
- ④ 採水用配管を長期間，定置することにより管壁にバイオフィームなどが形成される。
- ⑤ 高差圧条件でろ過資材を使用することで資材の性能（ろ過孔径）が変化する。

①と③は，地上から掘削されたボーリング孔では避けることができない。地下研究所の坑道から掘削されたボーリング孔では，差圧により掘削時に孔内から地下水が自然湧水するため掘削時の汚染が残留しにくく，大気に触れることなく地下水圧を維持し，試料を採取できるという利点がある。本研究では，坑道において地下水を低差圧条件で大量通水，限外ろ過し，コロイドの量や種類の経時変化を確認することにより，②，④，⑤に関わる試料採取時の品質も確認した上で考察を行った。

## 【結果・考察】

坑道から掘削したボーリング孔から採取した地下水は、pH 8 前後、酸化還元電位 -180mV 前後の Na-Cl 型地下水である。限外ろ過後のろ液やろ過回収物の ICP-MS 分析、電子線分析の結果、地下水中には 0.1~100  $\mu\text{m}$  以上の大きさの粒子が認められ、その組成はケイ酸塩鉱物（長石、雲母、粘土鉱物など）、鉄鉱物、炭酸塩鉱物、硫黄、有機物などから構成されていた。採水初期にはケイ酸塩鉱物、有機物の量が多く、約 1,000L（採水区間体積の約 40 倍）の地下水を排水した後はそれらが減り鉄鉱物が増加したことから、ケイ酸塩鉱物や有機物はボーリング孔壁などに二次的に生成、付着した粒子である可能性が考えられた。鉄鉱物粒子には複数の結晶形が認められた。鉄鉱物の酸化還元反応時の平衡定数はその結晶形により異なることから、本研究で確認された鉄鉱物は、試料採取時の酸化還元状態の変化を反映している可能性がある。ろ過地下水と未ろ過地下水の化学分析値を比較したところ、地下水中の金属元素や希土類元素の 10~80% が 0.1  $\mu\text{m}$  以上の粒子と共に存在していることが確認された。その由来を考察するため、地球化学計算コード PHREEQC を利用して地下水に対して飽和平衡状態にある固相を推定した結果、ケイ酸塩鉱物以外の粒子は、カルサイト、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、単体硫黄と考えられた。また、希土類元素の主要な化学種を推定した結果、希土類元素を含む固相は地下水に対して全て未飽和であり、主要な溶存化学種は炭酸錯体を形成していると計算された。そのため、炭酸錯体が付着しやすい炭酸塩鉱物と擬似コロイドを形成している可能性が考えられた。また、コンドライトで規格化したコロイドの希土類元素パターンは、割れ目中のカルサイトのそれと同様の特徴を示し、希土類元素を含むコロイドの主な起源の一つとして、カルサイトを想定できる。

一方、冠水坑道では坑道壁面に吹き付けたセメントと地下水の反応により pH が約 9.7 までアルカリ化している。0.1  $\mu\text{m}$  以上のコロイド・懸濁物が約 0.8mg/L 存在しており、ボーリング孔の地下水と比較すると、ほぼ同様の粒子が存在するものの、坑道建設に伴う人為由来コロイドとしてバイオフィーム、ZnS からなる粒子が観察される特徴があった。また、坑道周辺のボーリング孔の地下水に比べ鉄を含む粒子が多い一方で、溶存態およびコロイド態の希土類元素濃度が有意に低い特徴が認められた。冠水坑道内には人為由来物質として側壁に吹付セメント、床面にバイオフィーム（一部に粘土材料）があり、地下水中の希土類元素がこれらに付着することで除去された可能性が考えられた。これらのことから、花崗岩中に坑道を掘削することで、バイオフィームや亜鉛、鉄を含むコロイドが新たに形成される一方で、希土類元素を含むコロイドはセメント材料や粘土材料などに捕捉され、その移動が抑制されることが明らかになった。

Colloidal solutes transport processes in deep underground.

\*T. Iwatsuki, M. Kubota, K. Hayashida and T. Kato (Japan Atomic Energy Agency, Mizunami Underground Research Laboratory)

# 1A08

## 水と花崗岩の反応実験における元素挙動と風化過程の検討

○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5つの花崗岩および重液分離によって分けたカリ長石、斜長石、黒雲母の計8つの試料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。また鉱物組成と各元素の溶出量から鉱物の溶出割合を求めた。実験後の鉱物については走査電子顕微鏡とX線回折装置を用いて観察した。

[結果・考察] アルカリ度、pH、各元素の溶出傾向は、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。各花崗岩、鉱物からは $\text{Ca}^{2+}$ の溶出が最も大きかった。花崗岩Aの試料では、他の試料に比べて $\text{F}^-$ の溶出が多く、 $\text{Ca}^{2+}$ の溶出量との間に相関があった。さらに試料岩石薄片の観察では蛍石が見つかったことから、この花崗岩Aにおける $\text{F}^-$ の溶出には蛍石の寄与が大きいことが分かった。また、 $\text{F}^-$ の溶出量が少ない他の花崗岩試料ではアルカリ度が高かった。このことから $\text{Ca}^{2+}$ の溶出源として方解石の可能性が示唆される。各鉱物の溶出割合は斜長石と黒雲母が反応初期に、カリ長石が反応後期に大きくなった。一般的に斜長石、カリ長石において風化速度に差が生じるが、本研究でもその違いが認められた。また化学的風化の過程では各鉱物の粘土鉱物へ変化する反応が考えられるが、実験後の試料のX線回折分析からカオリナイトの存在は確認されなかった。

風化過程で生じる粘土鉱物を含む反応や化学的風化速度の算出、渓流水の水質との関係に関しても、検討を行っている。

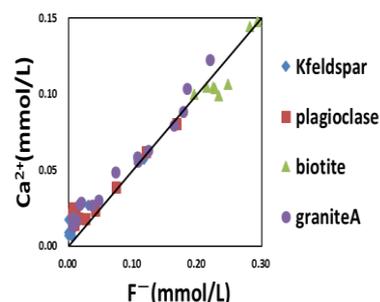


図1 花崗岩A試料の $\text{F}^-$ と $\text{Ca}^{2+}$ の溶出濃度の相関

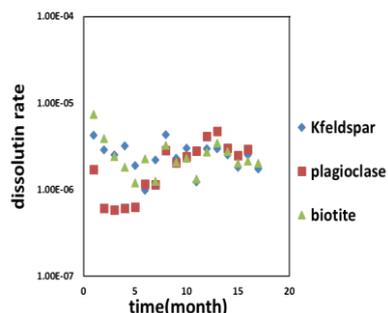


図2 花崗岩A試料での各鉱物の溶出割合

Behaviors of the elements and weathering processes in the water-granite reaction experiment

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

# 1A09

## シリカ/水界面における表面電荷：間隙サイズの影響

○西山直毅<sup>1</sup>、福士圭介<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>物質・材料研究機構、<sup>2</sup>金沢大・環日研セ)

### 【はじめに】

表層環境の土壌・岩石内部には、サブミクロン～ナノサイズの間隙（ナノ間隙）が存在する。ナノ間隙をもたらす例には、風化・熱水変質によって形成されたエッチピットやアモルファスシリカの変質層、粘土鉱物・鉄水酸化物の凝集体が挙げられる。ナノ間隙は大きな比表面積をもつため、ナノ間隙の表面と水の境界で起こる化学反応に関する知見は重要である。近年、ナノ間隙中では  $\text{CaCO}_3$  の沈殿が阻害される(Stack *et al.*, 2014 *Environ. Sci. Technol.*)、U(VI)が還元されにくい(Jung *et al.*, 2012 *Environ. Sci. Technol.*)、イオン吸着量が少ない(Baca *et al.*, 2008 *Chem. Eur. J.*)といった報告がなされており、ナノ間隙表面の反応性は自由表面（鉱物粉末や単結晶の表面）とは異なることが分かってきている。このような違いを生むメカニズムを議論する上で、ナノ間隙表面の電荷（表面官能基の解離度合い）は有用な情報になると考え、ナノ間隙を持つ多孔質シリカを用いて酸/塩基滴定実験を行い、間隙サイズと表面電荷の関係を評価した。

### 【試料・実験】

試料には、間隙サイズが異なる2種類の多孔質シリカ（Fuji Silysia；粒径 75–150  $\mu\text{m}$ ）を用いた。窒素ガス吸脱着法によって測定した各シリカの平均間隙サイズ・比表面積はそれぞれ、2 nm・738  $\text{m}^2/\text{g}$  と 50 nm・73  $\text{m}^2/\text{g}$  であった。イオン強度を 1 mM と 100 mM に調整した NaCl 水溶液に多孔質シリカ粉末を分散させ、酸/塩基滴定実験を行った。滴定には、0.1 M NaOH もしくは 0.1 M HCl を用い、25  $^\circ\text{C}$ 、窒素ガス雰囲気下で行った。

### 【結果】

シリカ表面が中性～アルカリ性の溶液と接する場合、表面シラノール基 ( $>\text{Si-OH}$ ) が解離 ( $\text{H}^+$ が脱着) し、負電荷を帯びる。イオン強度が 1 mM の条件では、単位面積あたりの表面電荷は、間隙サイズが小さいほどゼロに近かった。すなわち、細かい間隙ほど表面シラノール基が解離しにくい ( $>\text{Si-OH}$  が安定である) ことを意味している。一方、イオン強度が 100 mM では、間隙サイズに依らずほぼ同じ表面電荷を示し、表面電荷（表面シラノール基の解離しやすさ）の間隙サイズ依存性はイオン強度に左右されることが分かった。

Surface charge density at silica/water interface: the role of pore size

\*N. Nishiyama<sup>1</sup> and K. Fukushi<sup>2</sup> (<sup>1</sup>NIMS, <sup>2</sup>Kanazawa Univ.)

# 1A10

## フッ素アパタイト中の水素拡散

○東佳徳<sup>1</sup>、伊藤正一<sup>1</sup>、渡邊賢<sup>2</sup>、坂口勲<sup>3</sup>  
(<sup>1</sup>京都大学、<sup>2</sup>九州大学、<sup>3</sup>物質・材料研究機構)

アパタイトは、 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ で表される普遍的な副成分鉱物であり、陰イオンサイトにF、Cl、OHを含むことから、地球内部や地球外天体内部における水-岩石相互作用の痕跡を残していることが言われている (Harlov, 2015). 近年、アパタイト結晶の水素同位体組成に基づいて地球や太陽系における水の起源と進化を探る研究が盛んに行なわれている (e.g., Greenwood et al., 2008; Greenwood et al., 2011; Usui et al., 2015). しかし、現在のアパタイトの水素同位体組成が、結晶化時のマグマの組成を反映しているのか、結晶化後の拡散した外部起源の水の組成を反映しているのかは不明瞭である. 本研究では、水を拡散源としたアパタイトの水素拡散挙動を明らかにし、地球や天体内部における水-岩石相互作用の痕跡を解明するため、アパタイト水素拡散実験を行った.

結晶の含水量による水素拡散の違いを評価するため、Durango 産(~500 ppm  $\text{H}_2\text{O}$ )と Morocco 産(~5000 ppm  $\text{H}_2\text{O}$ )のアパタイトを用いた. また、水素拡散の結晶異方性を検討するため、Durango 産アパタイト結晶のc軸に対して平行方向と垂直方向に切り出した切片を用いた. 拡散実験後に、京都大学設置の二次イオン質量分析計(Cameca ims 4f-E7 SIMS)を用いて深さ方向分析を行い、重水素の拡散プロファイルから拡散係数を決定した.

全ての拡散プロファイルは、アパタイト中の水素拡散は、結晶に元から含まれている水素と拡散源の重水素との交換反応によって進行することを示した (Itoh et al., 2015). Morocco 産アパタイトの水素拡散係数は、Durango 産アパタイトよりも約2倍大きく、活性化エネルギーは調和的であった(Higashi et al., 2016). また、水素拡散の結晶異方性が見られ、c軸に鉛直方向の拡散係数は、c軸に平行方向と比べて数倍高い拡散係数を示した. 以上より、本研究で明らかとなったアパタイト結晶の水素拡散挙動を考慮することで、これまで評価が難しかった比較的低温での水-岩石相互作用を、アパタイト結晶の水素同位体組成から評価できることを示唆している.

### References

Harlov (2015) *Elements*, 11, 171–176. Greenwood et al. (2008) *Geophys. Res. Lett.* 35, L05203. Greenwood et al. (2011) *Nature Geosci.*, 4, 79–82. Usui et al. (2015) *Earth Planet Sci. Lett.*, 410, 140–151. Itoh et al (2015) *Goldschmidt abstract*, 1394. Higashi et al. (2016) *Goldschmidt abstract*, 1116.

### Hydrogen diffusion in fluorapatite

\*Y. Higashi<sup>1</sup>, S. Itoh<sup>1</sup>, K. Watanabe<sup>2</sup> and I. Sakaguchi<sup>3</sup> (<sup>1</sup>Kyoto Univ., <sup>2</sup>Kyushu Univ. <sup>3</sup>NIMS.)

# 1A11

## 軟岩の浸水被害に対する変化過程の観察

○近岡史絵 1、益田晴恵 1、川端清司 2

(1 大阪市立大学、2 大阪市立自然史博物館)

<はじめに> 2011年の東北地方太平洋沖地震の際に発生した津波により、多くの博物館標本が被災した。近畿地方では近い将来、南海トラフ巨大地震が発生すると予測されており、同様の被害が懸念される。東北地方での標本復元の経験に基づいて、被災した地質標本のうち、復元が困難である軟質岩試料の安定化処理法を確立できれば、津波被災に対して安全で確実な標本管理を構築できると考えられた。本研究は、安定化処理法を開発する前段階として、浸水した軟質岩の受ける影響を解明することを目的に計画した。そのために、軟質岩を海水に浸水させた場合、どのような変化の過程を示すのか観察・分析を行った。

<実験> 長野県長野市戸隠で採取した漸新世～完新世の堆積物（いわゆる軟岩）を、ブロック状に切断し、超純水と人工海水（NaCl 溶液）にそれぞれ浸し、表面の経過観察と写真撮影を8週間にわたって行った。この岩石は露頭から採取した際に化学的風化作用により部分的に酸化していた。また1週間ごとに浸した水を分取し ICP-MS を用いて溶存元素濃度を分析した。ここでは、Na, Mg, Al, Fe, Mn の結果について報告する。

<結果と考察>

いずれの試料においても期間中は溶存成分が増加を続けた。8週間後には、Mg, Si, Mn は塩水に溶出した濃度（それぞれ 420, 359, 0.4 mg/kg）が超純水に溶出した濃度（それぞれ 6, 217, 0.01mg/kg）より高かった。Al, Fe は超純水に溶出する濃度（6.9, 1.2 mg/kg）が塩水に溶出する濃度（0.2, 0.8 mg/kg）よりも高く、Al は溶出塩水への溶出量が極めて少ない。分析したほとんどの元素では、時間経過に伴い溶出している元素濃度が高くなった。しかし、超純水に溶出した Al、塩水に溶出した Mn では時間経過に伴う変化があまり見られなかった。時間経過と溶出濃度に相関がある元素では、超純水・塩水共に、0週目から1週目における変化の割合が最も高かった。また4週目までは速やかに溶存濃度が上昇し、5週目以降は緩やかに変化する傾向がみられた。

実験の結果から、塩水は超純水よりも軟岩との反応性に富むことがわかった。特に Si の濃度増加はイオン交換だけでは説明ができない。Mg, Mn, Fe も同時に溶出していることから、塩基性鉱物の溶解反応が進んでいることが示唆される。今後は鉱物相との関係から、化学反応性の高い鉱物を確認する必要がある。

Observation of geochemical change of soft rocks during subsidence

Fumie Chikaoka<sup>1</sup>, Harue Masuda<sup>1</sup>, Kiyoshi Kawabata<sup>2</sup> (1Graduate School of Science, Osaka City University, 2Osaka Museum of Natural History)

# 1A12

## 糸魚川静岡構造線沿いに湧出する温泉水の多様性とその起源

○中村仁美<sup>1,2,3</sup>、岩森光<sup>1,2</sup>、千葉紀奈<sup>1</sup>、常青<sup>1</sup>、森川徳敏<sup>4</sup>、風早康平<sup>4</sup>

(<sup>1</sup>海洋研究開発機構, <sup>2</sup>東京工業大学, <sup>3</sup>千葉工業大学, <sup>4</sup>産業技術総合研究所)

断層が集まる構造線沿いには、深部起源の流体が上昇している可能性がある。例えば、有馬温泉水は、有馬高槻構造線の分岐断層沿いに湧出し、塩濃度が高く（～6 wt %）、特徴的な O-H 同位体比と高い He 同位体比を示すという特徴がある (Matsubaya et al., 1973)。一方、沈み込み帯におけるスラブ起源流体の化学的性質と挙動については、高圧実験、地球化学的モデリングや地球物理学的観測から制約されつつあり (e.g., Ichiki et al., 2015)、塩濃度の高い流体と考えられている (e.g., Kawamoto et al., 2013; Sakuma and Ichiki, 2016)。近年、塩濃度や O-H 同位体比の類似性から、有馬温泉水の起源をスラブ起源流体と関連付け、沈み込み帯規模の物質循環に関与している可能性が指摘されている (e.g., 風早ほか 2014; Kusuda et al., 2014)。有馬温泉水がスラブを起源とすることは、Sr-Nd-Pb 重元素同位体比や希土類元素 (REEs) からも支持される (Nakamura et al., 2015)。また、紀伊半島に湧出する有馬型温泉水の希土類元素 (REEs) 組成を統計的に解析することで、水-岩石間の反応を含めた流体の上昇過程と起源について新たな知見が得られつつある (Nakamura et al., 2016)。

本研究では、日本列島を二分する糸魚川静岡構造線沿いの温泉水について、塩濃度や深部由来の指標の一つである O-H 同位体比を鍵として、深部由来の可能性のある泉源の調査と試料採取を行い、希土類元素の定量を行った。その結果、枯渇した MORB ソースマンントルに比べ、濃度は 3～5 桁ほど低く、火山域の温泉水と明瞭に異なる REE パターンを示すことが分かった。更に、北部と南部では REE パターンに顕著な違いが見られ、特に南部ではいくつかの独自の REE パターンがみられることが分かった。これらの多様性の解析を行うことで、温泉水の起源と上昇過程について議論する。

Variety of spring waters along the Itoigawa-Shizuoka Tectonic Line and its origin inferred from REE composition

\*H. Nakamura<sup>1,2,3</sup>, H. Iwamori<sup>1,2</sup>, K. Chiba<sup>1</sup>, Q. Chang<sup>1</sup>, N. Morikawa<sup>4</sup> and K. Kazahaya<sup>4</sup>  
(<sup>1</sup>JAMSTEC, <sup>2</sup>Tokyo Institute of Technology, <sup>3</sup>Chiba Institute of Technology, <sup>4</sup>AIST)

# 1A13

## CK16-01 航海において伊平屋北海丘及び伊平屋小海嶺から採取した間隙水の化学組成

○土岐知弘<sup>1</sup>、新城竜一<sup>1</sup>、布浦拓郎<sup>2</sup>、眞壁明子<sup>2</sup>、松井洋平<sup>2</sup>、川口慎介<sup>2</sup>、齋藤誠史<sup>2</sup>、加藤真悟<sup>2</sup>、中川聡<sup>2</sup>、田角栄二<sup>2</sup>、平井美穂<sup>2</sup>、石橋純一郎<sup>3</sup>、CK16-01 乗船者一同

(<sup>1</sup>琉球大学、<sup>2</sup>海洋機構、<sup>3</sup>九州大学)

2016年2月29日～3月17日にかけて、SIP「海のジパング計画」の一環として沖縄トラフの伊平屋北海丘及び伊平屋小海嶺（野甫サイト）において、地球深部探査船「ちきゅう」を用いた海底熱水域の掘削が行われた。掘削では、伊平屋北海丘においてアキサイト（掘進長：208.5 m）、熱水活動域の中間に位置する場所（107.5 m）、野甫サイト（9.5 m 及び 121.0 m）の四カ所からコア試料を採取した。採取したコアは、船上で直ちに1 m ごとに切り分けられ、センサーによるガス濃度測定、ガス測定用のサブサンプリングを行った。1 m ごとに切られたコアセクションは、CT スキャンによって構造を確認した後、10～25 cm 程度を間隙水抽出用に切り分けた。切り分けられたコア試料は、IODP のプロトコルに則って処理し、間隙水を抽出した。抽出した間隙水について、船上で pH, アルカリ度, 栄養塩及び硫化水素濃度を、陸上において主成分濃度を測定した。

アキサイトにおいては、極表層は海底を覆う硫化物鉱床であったが、それ以深は30 m 付近まで礫や砂の層が続いており、間隙水の化学組成も海水の化学組成に近かった。80 m 付近までは熱水性の粘土が分布しており、間隙水の化学組成はマグネシウム及び硫酸イオンが減少し、シリカ、ホウ素及びカリウムが増加し、熱水の影響が示唆された。80 m から150 m 付近までは、ケイ化した火山岩が分布しており、間隙水は得られなかった。しかし、150 m 以深においては間隙水が得られ、基本的には80 m 付近の化学組成とよく似た組成を持っていた。80～150 m に分布しているキャップロックの下の熱水だまりに到達したと考えられる。

伊平屋北で掘削したもう一つのサイトは、表層70 m 付近まで軽石が分布しており、特に40 m 以深においては変質した軽石が分布していた。間隙水の化学組成は、30 m 付近において塩化物イオンやマグネシウムが減少したり、シリカやメタンが増加するなど、極めて微弱ではあるものの熱水の影響が見受けられた。一方、40～60 m 付近においては、硫酸イオンが減少し、シリカ、メタン、水素及び硫化水素濃度が増加しており、流入した熱水中の還元性物質を利用した微生物の代謝活動も示唆された。

野甫サイトにおいては、連続的に10～20 m 程度の固い層と柔らかい層が累重しており、間隙水は海底下30 m 付近までは海水と変わらない組成を示しているが、30 m 以深においてマグネシウムと硫酸イオンが減少し、リチウムやカルシウムが増加するなど、熱水の影響が見られるようになり、50 m 以深ではマグネシウムと硫酸イオンはほぼなくなり、ホウ素が増加し始めていた。60 m 付近には、スパイク状に塩分が薄く、気体成分の豊富な間隙水が分布しており、海底下において気液分離した気相側の熱水の流入が示唆された。さらに、60 m 以深では、塩化物イオン、カリウム、リチウム、シリカ及びホウ素が増加し、カルシウムは減少しており、液相側の熱水の分布が示唆された。

Chemical compositions of interstitial waters from Iheya North Knoll and Noho Site during CK16-01 cruise

\*T. Toki<sup>1</sup>, R. Shinjo<sup>1</sup>, T. Nunoura<sup>2</sup>, A. Makabe<sup>2</sup>, Y. Matsui<sup>2</sup>, S. Kawagucci<sup>2</sup>, M. Saitoh<sup>2</sup>, S. Kato<sup>2</sup>, S. Nakagawa<sup>2</sup>, E. Tasumi<sup>2</sup>, M. Hirai<sup>2</sup>, J. Ishibashi<sup>3</sup>, and CK16-01 On-board member (<sup>1</sup>Univ. Ryukyus, <sup>2</sup>JAMSTEC, <sup>3</sup>Kyushu Univ.)

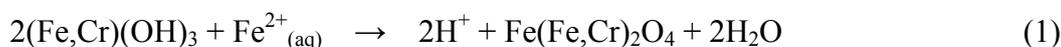
# 1A14

## フロースルー型装置を用いた低温熱水環境下におけるクロムスピネルの合成実験

○ 大竹翼<sup>1</sup>、梁智現<sup>1</sup>、大友陽子<sup>1</sup>、佐藤努<sup>1</sup>  
(<sup>1</sup>北大院工)

クロム鉄鉱 ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) は地球表層環境においてクロムの主要なホスト鉱物であり、主にマグマプロセスで結晶化すると考えられてきた。しかしながら近年、変質した透輝石岩中や縞状鉄鉱層中に熱水由来と考えられるクロム鉄鉱が確認され (Otake et al., 2013; Arai and Akizawa, 2014)、熱水や続成環境においてクロムが化学的に移動し、クロム鉄鉱として結晶化する可能性が提案されている。しかしながら、クロムの溶解・移動に関する実験的研究が行われている一方で、熱水条件におけるクロム鉄鉱の結晶化に関する実験的研究はほとんどない。したがって、本研究では縞状鉄鉱層の形成過程における初期続成作用や熱水変質作用を模擬したフロースルー型熱水実験装置を製作し、初期地球の海洋からの沈殿物であると考えられる鉄、クロム水酸化物 ( $(\text{Cr, Fe})(\text{OH})_3$ ) に溶存 2 価鉄 ( $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ ) を添加することで、その変質過程を調べた。フロースルー実験装置にはリアクションセルとプレリアクションセルを用意し、プレリアクションセルで酸性溶液と磁鉄鉱 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) を反応させることで  $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$  を含む熱水を生成させ、リアクションセルにおいて  $(\text{Cr, Fe})(\text{OH})_3$  と  $150^\circ\text{C}$ ,  $5\text{MPa}$  の条件で最大 164 時間反応させた (図 1)。  $(\text{Cr, Fe})(\text{OH})_3$  は  $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$  と  $\text{Cr}^{6+}_{(\text{aq})}$  溶液を室温で混合し、酸化還元および共沈反応によって沈殿させた。

実験の結果、リアクションセル通過後の溶液組成は pH が 3 から最大 9 程度まで上昇し、溶存鉄濃度が低下していった。pH の上昇は、 $(\text{Cr, Fe})(\text{OH})_3$  の脱水変質に伴うものだと考えられ、その結果以下の反応が進行することで、リアクションセル内の溶存鉄濃度が低下したと考えられる:



実験生成物の XRD 分析の結果から、主な生成物はゲーサイトであったが、スピネル鉱物のピークも検出された。また、SEM および TEM 分析の結果からもゲーサイトと思われる針状の結晶だけでなく、スピネル鉱物と思われる正八面体様の結晶も観察された。さらに EDS 分析では、針状の結晶にはクロムをほとんど含まないものが見られた一方で、スピネルと思われる結晶にはクロムが含有されており、反応(1)によるクロムスピネルの生成が確認された。

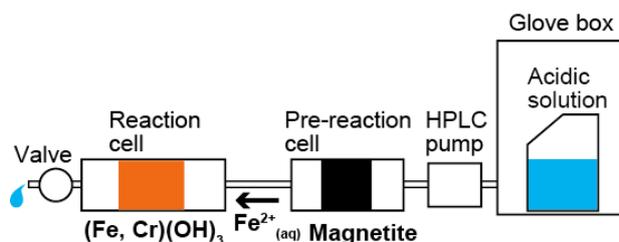


図 1. フロースルー型熱水実験装置概略

Experimental study for the formation of chromian spinel under low-temperature hydrothermal conditions using a flow-through apparatus.

\*T. Otake<sup>1</sup>, J. Yang<sup>1</sup>, Y. Ohtomo<sup>1</sup>, and T. Sato (<sup>1</sup>Faculty of Eng., Hokkaido Univ.)