地球化学 **43**, 103-112 (2009) Chikyukagaku (Geochemistry) **43**, 103-112 (2009)

2007年度日本地球化学会奨励賞受賞記念論文

メスバウアー分光法および XAFS 法を用いた 化学状態分析と堆積物環境に関する地球化学的研究

久野章仁*

(2009年3月10日受付, 2009年6月3日受理)

Geochemical studies on sedimentary environment and chemical speciation by Mössbauer spectroscopy and XAFS

Akihito Kuno*

* Osaka Prefectural College of Technology 26-12 Saiwai-cho, Neyagawa-shi, Osaka 572-8572, Japan

In this paper, various studies done by myself and my co-workers are reviewed with the related works by other researchers in terms of nondestructive speciation by Mössbauer spectroscopy and X-ray absorption fine structure (XAFS) to understand various geochemical conditions. These methods were first applied to the sediments collected from the Tama River estuary in Tokyo, Japan. Prior to speciation, concentrations of 33 elements in the estuarine sediments were determined by activation analyses. The speciation of iron in the sediments was conducted by using Mössbauer spectroscopy in order to clarify the vertical change of iron species. Although XAFS can be applied to measure many elements unlike Mössbauer spectroscopy, the XAFS spectra of different species often have severe overlap in the whole spectral region. For quantifying the species from the whole XAFS spectra, partial least-squares (PLS) and artificial neural networks (ANN) were employed. The overlapping spectra were successfully deconvoluted, and the relative abundances of iron species determined were consistent with the results of Mössbauer spectroscopy. Applications of the Mössbauer spectroscopy to the other materials were demonstrated; *e.g.*, the distribution of pyrite of the sediment column collected from salt lakes in China suggested the past climatic changes.

Key words: Mössbauer spectroscopy, XAFS, speciation, sedimentary environment, nondestructive analysis, chemometrics, activation analysis

1. はじめに

化学物質による環境汚染が社会的注目を集める昨 今,土壌や水などの地球化学試料の分析に基づく物質 循環の解明およびその予測に対する必要性が高まって いる。地球化学試料に含まれる元素の全量については 微量元素に至るまで定量分析が可能になっている。一 方,元素はその化学状態によって挙動を異にするた め,その環境動態の解明には各元素の全量のみならず 化学状態の把握が不可欠である。しかし,特に固体試 料の状態分析は,水試料に比べて困難であり,従来用 いられてきた逐次抽出法では,抽出により試料の化学 状態が変化してしまうなどの問題点があった。このよ うな背景から,私は,メスバウアー分光法およびX 線吸収微細構造(XAFS)など,試料の化学状態を非 破壊で直接的に分析できる手法を固体地球化学試料の 分析に応用してきた。その結果を以下に概説する。

〒572-8572 大阪府寝屋川市幸町26-12

^{*} 大阪府立工業高等専門学校

2. 河口域堆積物中の重金属元素の挙動

2.1 放射化分析による河口域堆積物の元素分析

近年,河口域には人口が集中し,その環境評価は重 大な関心事となっている。淡水と海水とが混ざり合う 複雑な系である(Croudace and Cundy, 1995; Ravichandran et al., 1995)河口域における物質移動 や物質変換を地球化学的立場から解明することを目的 とし,東京都の多摩川河口域堆積物に含まれる33元 素の鉛直分布および鉄化合物の化学状態とその鉛直分 布を調べた。比較のため,多摩川最上流に位置する奥 多摩湖および人為的影響の少ない河口域と考えられる 大分県八坂川河口域でも堆積物を採取し,同様の分析 に供した(Kuno et al., 1997;Kuno et al., 1999a; Matsuo and Kuno, 2004)。

多摩川河口域では、2km離れた2つの地点(水深約50 cm)から深さ約45 cmまでの柱状堆積物を9回にわたり採取した。奥多摩湖では、湖の中央付近(水 深約57 m)から深さ約40 cmまでの柱状堆積物を採 取した。採取した堆積物は深さごとに分け、機器中性 子放射化分析法(INAA)および中性子誘起即発ガン マ線分析法(PGA)により元素分析を行い、⁵⁷Feメ スバウアー分光法により鉄化合物の状態分析を行っ た。

INAA と PGA は非破壊多元素分析法であり,酸な どによる溶解が必要な手法に比べると,溶解処理に伴 う汚染や損失を避けることができるという,溶解の手 間が省けるだけでない本質的な利点がある。PGA は 比較的新しい手法で, S, H, B などの軽元素や Cd が 感度良く定量できる特長がある(Sakai et al., 1994; Yonezawa et al., 1995; Yonezawa, 1996)。INAA お よび PGA により, Al, As, B, Ba, Br, Ca, Cd, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Gd, H, I, K, La, Lu, Mn, Na, Nd, Rb, S, Sb, Sc, Si, Sm, Ti, V, Yb, Zn の33元素の鉛直分布を明らかにした。各元素含有 量は, 有機物含有量や含水率など他の成分の変動に よって相対的に変動する。その影響を除去するため, Al 含有量で規格化して実質的な分布を評価した。規 格化に Al を用いた理由は, Al が一般に風化過程で最 も移動しにくい元素の一つであるだけでなく, 土壌中 に大量に含まれるため, 人為的影響を受けたとして も,多くの場合, その影響が無視しうるからである

(Windom et al., 1989; Schropp et al., 1990)。定量し た元素のうち,特に興味深い挙動が見られた S, Cd, Zn の鉛直分布を Fig. 1に示す。S は深層部で著しく 増大するが,これは海水などを起源とする硫酸イオン が酸素の少ない深層部で硫酸還元菌の活動により還元 され硫化物として固定されているためと考えられ,有 機物と硫酸イオンに富む河口域堆積物に特徴的な分布 と言える (Matsuo et al., 1996)。Ag, Cd, Zn の分布 はSの分布と似通っている。元素の地球化学的挙動 を考慮すれば,これらの元素は硫化物として堆積物中 に取り込まれていると考えられる。それでは,河口域 堆積物深層部には,一般にこのような有害元素が濃集 されているのかというとそうではない。人為的影響の 少ない大分県八坂川河口域では,河口域に特徴的な深



Fig. 1 Al normalized depth profiles of elements of the Tama River estuarine sediments. The shaded area shows the range of the maximum and minimum ratios in the Lake Okutama sediment, except for Cdand S, for which only their detection limits are shown (Kuno *et al.*, 1997).

層部でのSの増大は見られたにも関わらず Cd は検出 限界以下であった。このことから,多摩川河口域堆積 物深層部の Cd は人為的影響により供給されたものが 硫酸還元過程に伴い硫化物として固定されている可能 性がある。もしこのような硫化物としての固定がな かった場合、これらの有害元素が水中に溶存し生物の 生命を脅かすと推察される。この点から、硫酸還元過 程は自然浄化能ととらえることができる(Nieboer and Richardson, 1980).

2.2 メスバウアー分光法による河口域堆積物中の 鉄の状態分析

Feもまた硫化物を形成する元素であるが、その全 量は深さによる変化があまり見られなかった。そこ で、⁵⁷Feメスバウアー分光法により、その化学種別鉛 直分布を調べた (Kuno et al., 1998)。多摩川河口域 堆積物中の鉄化合物の化学種別鉛直分布を Fig. 2に示 す。メスバウアー分光法では価数、磁性、スピン状態 などの異なる化学種の分布を調べることができる

(Tominaga and Minai, 1984; Minai and Tominaga, 1979)。黄鉄鉱 (pyrite, FeS₂) 中の Fe は反磁性低ス ピン2価である。堆積物中に存在するこのようなFe の化学種は黄鉄鉱中のもののみ考えられる(Manning and Ash, 1979)ので鉱物名で記した。複数の試料採 取と分析の結果, 黄鉄鉱は20~40 cm の深さで最大 値をとるが、それに対して常磁性高スピン2価の成分 が相補的に変動することがわかった。酸化還元電位な どは深層部ほど単調減少すると考えられるのに、常磁 性高スピン2価の成分が、中層部で減少し、深層部で 再び増大するのは不思議な現象と言える。そこで、採 取したそのままの状態で冷蔵保存した試料だけでな く, 空気中で乾燥した風乾試料についても測定したと ころ、常磁性高スピン2価の成分が、風乾によって酸 化される成分と風乾後も残る成分とに分けられた。そ れらの鉛直分布を調べた結果,風乾後も残る成分は深 さに対して単調減少し,風乾によって酸化される成分 は深さに対して単調増加することがわかった。前者は 一次ケイ酸塩鉱物中のFe,後者は微細な磁硫鉄鉱 (pyrrhotite, Fe1-xS) と考えられる (Lipka et al., 1993)。つまり、深度が増加するとケイ酸塩の加水分 解に伴いケイ酸塩と結びついていた Fe²⁺が溶出する が、このFe²⁺は中層部では黄鉄鉱として、より酸化

還元電位の低い深層部では磁硫鉄鉱として固定されて いると考えられる (Gagnon et al., 1995; Manning et al., 1979)。干潟堆積物(Kataoka et al., 2003)や運



Fig. 2 Depth profile of iron components in the Tama River estuarine sediments determined by Mössbauer spectroscopy: open circle, paramagnetic Fe^{3+} ; open square, paramagnetic Fe^{2+} ; closed circle, pyrite; closed square, magnetic components (Kuno et al., 1998).

河堆積物 (Zheng et al., 2007) についても同様の分 析に供し、鉄化合物の化学種別鉛直分布を得た。

2.3 XAFS 法による河口域堆積物中の鉄の状態分析

メスバウアー分光法は優れた非破壊状態分析法であ るが、適用できる元素が限られている。一方、XAFS は多くの元素に適用できるが、異なる化学種の示すス ペクトルが必ずしも明確に分離して現れるわけではな いので、混合物試料に対する定量的取り扱いは困難で ある (Bertsch et al., 1997)。そこで、そのような場 合でも各化学種成分の定量ができる多変量解析法であ る partial least-squares (PLS) 法 (Lindberg et al., 1983; Otto and Wegscheider, 1985; Kelly et al., 1989; Lavine, 1998) を XAFS の中でも感度良く測定でき るX線吸収端近傍構造(XANES)の解析に応用した

(Kuno et al., 1999b)。検量のための標準試料として は、メスバウアー分光法により存在が確認された Fe²⁺ を含む硫化物とケイ酸塩鉱物, Fe³⁺を含む酸化物・水 酸化物に対応する黄鉄鉱、かんらん石(olivine)、針 鉄鉱(goethite)とそれらを様々な比率で含む混合物 を用いた。対象原子の酸化数と配位原子の種類が XANES スペクトルに与える影響が大きい(Bajt et al., 1994; Westre et al., 1997)。2価鉄で配位原子が硫

黄である黄鉄鉱,2価で配位原子が酸素であるかんら ん石,3価で配位原子が酸素である針鉄鉱を標準試料 として選んだことは,スペクトル解析の点からも妥当 である。3価鉄で配位原子が硫黄である鉄化合物は天 然にはあまりないので含めなかった。これらについて XANES スペクトルの測定を行い、200点近い吸光係 数からなるスペクトルデータを説明変数とし、黄鉄 鉱,かんらん石,針鉄鉱それぞれの比率の3つを目的 変数として PLS 法による回帰を行った。13の標準混 合試料のスペクトルデータを用いて検量モデルを導 き、さらに別の6つの混合試料についてクロスヴァリ デーションを行った結果、最適な潜在変数の個数は5 と決定された。検量に用いた13の標準混合試料につ いて実際の比率と検量モデルによって計算された比率 との決定係数R²は0.995以上であり、良い検量モデル が得られた。テスト用の6つの混合試料についても予 測誤差は1~2%であり、黄鉄鉱、かんらん石、針鉄 鉱の混合試料については十分な精度でそれぞれの比率 が求められることがわかった。そこで、多摩川河口域 で6つの異なる深さから採取した堆積物試料について 測定した XANES スペクトルに対し、この検量モデ ルを適用し, 黄鉄鉱様成分, かんらん石様成分, 針鉄 鉱様成分の比率を求めることにより、それぞれの成分



Fig. 3 Depth profile of iron components in the sediment core determined by XANES spectroscopy combined with PLS regression (closed symbols) and by Mössbauer spectroscopy (open symbols): closed circle, pyrite-like component; closed triangle, olivine-like component; closed square, goethite-like component; open circle, diamagnetic low-spin Fe (II); open triangle, paramagnetic high-spin Fe(II); open square, paramagnetic Fe(III) & magnetically ordered Fe (Kuno et al., 1999b).

の垂直分布を求めた。堆積物深層部で,かんらん石様 成分や針鉄鉱様成分すなわち2価のケイ酸塩鉱物や3 価の酸化物・水酸化物などが減少し,黄鉄鉱様成分す なわち2価の硫化物が増大する傾向が見られた。この 結果はメスバウアー分光法による結果とよく一致して いる(Fig. 3)。2つの結果にはわずかな違いはある が,各成分が必ずしも一対一対応しているわけではな いことを考慮すれば,よく一致していると言える。こ のことにより,PLS法を用いた XANES の解析が混 合物試料に対する定量的取り扱いに有効であることが 示された。

さらに、ニューラルネットワーク (Gemperline et al., 1991; Miyashita et al., 1994) を XANES の解析 に応用した (Kuno and Matsuo, 2000)。同じく黄鉄 鉱、かんらん石、針鉄鉱の混合試料についてニューラ ルネットワークによる回帰を行った結果、実際の比率 と検量モデルによって計算された比率との相関係数は 0.999, 予測誤差は1~2%であり、十分な精度でそれ ぞれの比率が求められることがわかった (Fig. 4)。 次に、上述の混合試料について得られた検量モデル を,他の鉄化合物について測定した XANES スペク トルに適用し, 黄鉄鉱様成分, かんらん石様成分, 針 鉄鉱様成分の比率を求めた。Feの酸化数や最近接原 子が互いに似た化合物のスペクトルは比較的似てい る。ニューラルネットワークはそのようなスペクトル の類似性を認識し、最も似ている化合物の比率は100 %に近い値になる。以上の結果から、ニューラルネッ トワークにより異なる化合物の定量と分類の両方が可



Fig. 4 Correlation plots of the calculated vs. actual relative abundances of pyrite (circle), olivine (triangle), and goethite (square) for the test set by artificial neural networks (Kuno and Matsuo, 2000).

能であることが示された。

3. 塩水湖堆積物中の鉄の状態分析

中国最大の塩水湖である青海湖(Kelts et al., 1989)の堆積物にメスバウアー分光法を適用し,堆 積物中の鉄の化学状態とその鉛直分布を明らかにした (Kuno et al., 2002)。先述のように,河口域堆積物 では海水などを起源とする硫酸イオンが酸素の少ない

深層部で硫酸還元菌の活動により還元され硫化物とし て固定されている。塩水湖も硫酸イオンを含み,還元 的な状況になるので,それに伴う塩水湖堆積物中の鉄 の化学状態は注目される。実際に,電子顕微鏡により 青海湖堆積物中に黄鉄鉱の存在が確認されている (Lin and Chen, 1983)。青海湖堆積物中の鉄化合物 の化学種別鉛直分布を Fig.5に示す。多摩川河口域堆 積物などと同様に常磁性3価,常磁性2価,黄鉄鉱が 検出された。常磁性2価の成分は2種類に分けられた ため,四極分裂が大きくスペクトル上で外側になる成 分を outer,四極分裂が小さくスペクトル上で内側に なる成分を inner と示した。Outer に相当する成分は



Fig. 5 Depth profile of iron species in the sediments collected from Qinghai Lake: open circle, paramagnetic Fe^{3+} ; closed square, paramagnetic Fe^{2+} (outer); open square, paramagnetic Fe^{2+} (inner); closed circle, pyrite (Kuno *et al.*, 2002).

粘土鉱物であり, inner に相当する成分は炭酸塩鉱物 である (Wang and Li, 1991)。 黄鉄鉱の含有量は有 機物含有量と相関が見られた。有機物含有量は暖かい 気候の時に生物生産量が増すため増大する。黄鉄鉱含 有量も暖かい気候の時に硫酸還元菌の活性が増すため 増大すると考えられる。また、有機物が増すと、より 還元的な環境になるので、これも黄鉄鉱生成に有利に 働く。以上のことから黄鉄鉱の含有量は気候が温暖な ときほど増大すると考えられるので、含有量は過去の 気候変動と関連して変動している可能性が示唆され た。長さ約350 cm の堆積物コアを分析した。推定堆 積速度が40 cm/ka である(Li et al., 1996) ことから, このコアにより過去9,000年の気候変動に関する情報 が得られた。その結果は他の研究結果(Wang and Chen, 1990; Huang and Sun, 1989) とも一致した。 さらに、青海湖の約100 km 南南西の塩水湖である苦 海湖の堆積物についても同様の分析に供した結果,同 じような傾向が見られた。したがって、これらの地域 周辺では過去の気候変動はあまり変わらないことがわ かった (Kuno et al., 2005)。

4. 鉄を含む鉱物の状態分析

鉄を含む鉱物に対してもメスバウアー分光法を適用 して、詳細なキャラクタリゼーションを行った。クロ ム鉄鉱は正スピネル型構造をとり、4配位のAサイト を Fe²⁺が,6配位の B サイトを Cr³⁺が占める。Fe²⁺ を Mg²⁺が, Cr³⁺を Fe³⁺や Al³⁺が 置換 することがあ る。フィリピンのオフィオライト累層群に産するクロ ム鉄鉱中の Fe の状態分析 (Kuno et al., 2000) では, A サイトの Fe²⁺と B サイトの Fe³⁺の他に, Fe²⁺が酸 化されて生じたと考えられるAサイトのFe³⁺ (Suárez et al., 1990) が検出された。このことから、 クロム鉄鉱は酸素分圧が高い状況で生成したと考えら れる。試料採取地点は沈み込み帯の上に位置すること が高い酸素分圧の理由である。また, A サイトの Fe²⁺ は、第二近接原子の一部に Fe³⁺を持つもの(Robbins *et al.*, 1971)とAl³⁺を持つもの(Bancroft *et al.*, 1983) とに分けることができた。Fig. 6で Fe²⁺(A₁) と示し たのが第二近接原子の一部に Fe³⁺を, Fe²⁺(A₂) と示 したのが第二近接原子の一部に Al³⁺を持つものであ る。Fe³⁺のイオン半径はAl³⁺に比べてCr³⁺に近いの で,結晶の歪みが小さいために,四極分裂が小さくな る。

中国の金川ニッケル鉱床に産する超苦鉄質岩中の



Fig. 6 Mössbauer spectrum of RS126(P), a chromite sample from the Palawan complex, measured at room temperature (Kuno *et al.*, 2000).



Fig. 7 Mössbauer spectrum of N-5, an ultramafic rock sample from the Jinchuan nickel deposit, measured at room temperature (Kuno *et al.*, 2003).

Feの状態分析(Kuno et al., 2003)でも,クロム鉄 鉱に由来する Fe 成分が検出されたが,こちらではA サイトの Fe³⁺は検出されなかった。また,同じ試料 中に磁鉄鉱に由来する Fe 成分が検出された。磁鉄鉱 は逆スピネル型構造をとり,4配位のAサイトに Fe³⁺ が,6配位のBサイトに Fe²⁺と Fe³⁺が1:1の比で入 る。Fe²⁺が酸化されるとBサイトの Fe³⁺が定比より 増える。しかし,この磁鉄鉱の組成はほぼ定比だった (Fig.7)。これらの結果はいずれも,この鉱床が地 下深くの酸素分圧の低い状況で生成した(Chai and Naldrett, 1992) ことを示しており, 生成環境に関する情報が得られた。

5. メスバウアー分光法の考古学への応用

メスバウアー分光法の考古学への応用として,メキ シコで発掘された壁画片中の Fe の状態分析を行った (Kuno et al., 2004)。赤い壁画片からは赤鉄鉱が, 橙色の壁画片からは微細な針鉄鉱が検出された(Fig. 8)。針鉄鉱のメスバウアースペクトルは本来,6本の ピークの組を示すが,天然に存在する針鉄鉱を含む顔



Fig. 8 Transmission Mössbauer spectra of one of the red fragments (top), one of the orange fragments (middle), and the plaster (bottom) measured at room temperature (Kuno *et al.*, 2004).

料(Keisch, 1973)は粒径が細かいため,超常磁性効 果により2本ピークの組を示す(Kündig et al., 1966)。青い壁画片は鉄をほとんど含んでいなかっ た。メスバウアー分光法は通常,透過法で測定するこ とが多い。しかし,顔料のように表面に測定対象が局 在している場合は,内部転換電子や散乱X線を検出 する散乱法の方が効率良く測定でき,同時に,表面か らの深さ分布に関する情報が得られる利点もある

(Matsuo et al., 1981)。そこで、透過法と散乱法の 両方を用いて比較した。ちなみに、火星探査機に搭載 され、火星に水が存在した証拠を発見したメスバウ アー分光計は散乱法のタイプであった。内部転換電子 を検出する場合は、表面から0.4 µm 程度の部分を調 べることができ、散乱 X 線を検出する場合は、表面 から20 µm 程度の部分を調べることができる

(Wagner, 1976)。これらの手法を用いた比較により 顔料の厚さは20 µm 以上であることがわかった。

謝 辞

この度の日本地球化学会奨励賞受賞にあたり,選考 にあたって下さった方々にこの場を借りて厚く感謝い たします。私のこれまでの研究生活でお世話になった 多くの方々,特に東京大学教授松尾基之先生,東京大 学名誉教授高野穆一郎先生,海洋研究開発機構鈴木勝 彦博士,その他,共同研究をさせて頂いた皆様に厚く 御礼申し上げます。ここで,お名前をすべて挙げるこ とはできませんが,さまざまな機会にご意見やご支援 を頂いた方々,そして,家族の理解に感謝いたしま す。図の転載を許可して下さったSpringer Science and Business Media, International Union of Crystallography,日本分析化学会に感謝いたします。

引用文献

Bajt, S., Sutton, S. R. and Delaney, J. S. (1994) X-

ray microprobe analysis of iron oxidation states in silicates and oxides using X-ray absorption near-edge structure (XANES). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 5209–5214.

- Bancroft, G. M., Osborne, M. D. and Fleet, M. E. (1983) Next-nearest neighbour effects in the Mössbauer spectra of Cr-spinels: an application of partial quadrupole splittings. *Solid State Communications* 47, 623–625.
- Bertsch, P. M., Hunter, D. B., Nuessle, P. R. and Clark, S. B. (1997) Molecular characterization of contaminants in soils by spatially resolved XRF & XANES spectroscopy. *Journal de Phy*sique IV 7, 817–818.
- Chai, G. and Naldrett, A. J. (1992) The Jinchuan ultramafic intrusion: cumulate of a high-Mg basaltic magma. *Journal of Petrology* **33**, 277–303.
- Croudace, I. W. and Cundy, A. B. (1995) Heavy metal and hydrocarbon pollution in recent sediments from Southampton Water, southern England: a geochemical and isotopic study. *Envi*ronmental Science and Technology 29, 1288– 1296.
- Gagnon, C., Mucci, A. and Pelletier, É. (1995) Anomalous accumulation of acid-volatile sulphides (AVS) in a coastal marine sediment, Saguenay Fjord, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 2663–2675.
- Gemperline, P. J., Long, J. R. and Gregoriou, V. G. (1991) Nonlinear multivariate calibration using principal components regression and artificial neural networks. *Analytical Chemistry* 63, 2313 -2323.
- Huang, Q. and Sun, N. (1989) Preliminary study on depositing rate of Qinghai Lake and its evolution of paleoclimate. *Chinese Science Bulletin* 34, 1457–1462.
- Kataoka, M., Kuno, A. and Matsuo, M. (2003) A study on vertical distribution of elements and their chemical states in Yatsu Tideland sediments. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 255, 283–286.
- Keisch, B. (1973) Mössbauer effect studies in the fine arts. Archaeometry 15, 79–104.

- Kelly, J. J., Barlow, C. H., Jinguji, T. M. and Callis, J. B. (1989) Prediction of gasoline octane numbers from near-infrared spectral features in the range 660-1215 nm. *Analytical Chemistry* 61, 313–320.
- Kelts, K., Zao, C. K., Lister, G., Qing, Y. J., Hong, G. Z., Niessen, F. and Bonani, G. (1989) Geological fingerprints of climate history: a cooperative study of Qinghai Lake, China. *Eclogae Geologicae Helvetiae* 82, 167–182.
- Kündig, W., Bömmel, H., Constabaris, G. and Lindquist, R. H. (1966) Some properties of supported small α-Fe₂O₃ particles determined with the Mössbauer effect. *Physical Review* **142**, 327 -333.
- Kuno, A., Matsuo, M., Takano, B., Yonezawa, C., Matsue, H. and Sawahata, H. (1997) Neutron induced prompt gamma-ray andinstrumental neutron activation analyses of urban estuarine sediments. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 218, 169–176.
- Kuno, A., Matsuo, M. and Takano, B. (1998) Mössbauer spectroscopic study on vertical distribution of iron components in estuarine sediments collected from Tama River in Tokyo. *Hyperfine Interactions* C3, 328–331.
- Kuno, A., Sampei, K., Matsuo, M., Yonezawa, C., Matsue, H. and Sawahata, H. (1999a) Vertical distribution of elements in non-polluted estuarine sediments determined by neutron induced prompt gamma-ray and instrumental neutron activation analyses. *Journal of Radioanalytical* and Nuclear Chemistry 239, 587–590.
- Kuno, A., Matsuo, M. and Numako, C. (1999b) In situ chemical speciation of iron in estuarine sediments using XANES spectroscopy with partial least-squares regression. Journal of Synchrotron Radiation 6, 667–669.
- Kuno, A. and Matsuo, M. (2000) Nondestructive speciation of solid mixtures by multivariate calibration of X-ray absorption near-edge structure using artificial neural networks and partial least-squares. *Analytical Sciences* 16, 597–602.
- Kuno, A., Santos, R. A., Matsuo, M. and Takano, B.

(2000) Characterization of natural chromite samples from ophiolite complexes in the Philippines by ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **246**, 79–83.

- Kuno, A., Zheng, G. D., Matsuo, M., Takano, B., Shi, J. A. and Wang, Q. (2002) Mössbauer spectroscopic study on vertical distribution of iron species in sediments from Qinghai Lake, China. *Hyperfine Interactions* 141–142, 321–326.
- Kuno, A., Zheng, G. D., Matsuo, M., Takano, B., Shi, J. A. and Wang, Q. (2003) Characterization of ultramafic rocks from the Jinchuan nickel deposit in China by ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 255, 279–282.
- Kuno, A., Matsuo, M., Pascual Soto, A. and Tsukamoto, K. (2004) Mössbauer spectroscopic study of a mural painting from Morgadal Grande, Mexico. *Hyperfine Interactions* 156– 157, 431–437.
- Kuno, A., Matsuo, M., Wang, Q. and Zhang, C. J. (2005) Iron speciation of sediments from Kuhai Lake in China by Mössbauer spectroscopy. *Hyperfine Interactions* 166, 637–642.
- Lavine, B. K. (1998) Chemometics. Analytical Chemistry 70, 209R–228R.
- Li, J., Philp, R. P., Pu, F. and Allen, J. (1996) Longchain alkenones in Qinghai Lake sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 235.
- Lin, H. and Chen, L. (1983) Significance of authigenic microspheroid pyrite by scanning electron microscope. *Scientia Sinica* B26, 971– 982.
- Lindberg, W., Persson, J. -A. and Wold, S. (1983) Partial least-squares method for spectrofluorimetric analysis of mixtures of humic acid and ligninsulfonate. *Analytical Chemistry* 55, 643-648.
- Lipka, J., Miglierini, M., Sitek, J., Baláz, P. and Tkáacová, K. (1993) Influence of mechanical activation on the Mössbauer spectra of the sulfides. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B76, 183–184.

- Manning, P. G. and Ash, L. A. (1979) Mössbauer spectral studies of pyrite, ferric and high-spin ferrous distributions in sulfide-rich sediments from Moira Lake, Ontario. *Canadian Mineralo*gist 17, 111–115.
- Manning, P. G., Williams, J. D. H., Charlton, M. N., Ash, L. A. and Birchall, T. (1979) Mössbauer spectral studies of the diagenesis of iron in a sulphide-rich sediment core. *Nature* 280, 134– 136.
- Matsuo, M., Sato, H. and Tominaga, T. (1981) Estimation of the energy distribution of Mössbauer scattered electrons with 2π gas-flow proportional counter. *Radiochemical and Radioanalytical Letters* **48**, 253–262.
- Matsuo, M., Takano, B. and Sugimori, K. (1996) ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopic study of estuarine sediments taken from the Tama River in Tokyo. *Il Nuovo Cimento* **D50**, 757–760.
- Matsuo, M. and Kuno, A. (2004) Environmental evaluation of estuarine sediments. In: Analytical Applications of Nuclear Techniques (ed. International Atomic Energy Agency), International Atomic Energy Agency, 65–67.
- Minai, Y. and Tominaga, T. (1979) Characterization of environmental samples by Mössbauer technique. Radiochemical and Radioanalytical Letters 37, 125–134.
- Miyashita, Y., Yoshida, H., Yaegashi, O., Kimura, T., Nishiyama, H. and Sasaki, S. (1994) Nonlinear modelling of ¹³C NMR chemical shift data using artificial neural networks and partial least squares method. *Journal of Molecular Structure* **311**, 241–245.
- Nieboer, E. and Richardson, D. H. S. (1980) The replacement of the nondescript term 'heavy metals' by a biologically and chemically significant classification of metal ions. *Environmental Pollution* **B1**, 3–26.
- Otto, M. and Wegscheider, W. (1985) Spectrophotometric multicomponent analysis applied to trace metal determinations. Analytical Chemistry 57, 63-69.
- Ravichandran, M., Baskaran, M., Santschi, P. H.

and Bianchi, T. S. (1995) History of trace metal pollution in Sabine-Neches Estuary, Beaumont, Texas. *Environmental Science and Technology* **29**, 1495–1503.

- Robbins, M., Wertheim, G. K., Sherwood, R. C. and Buchanan, D. N. E. (1971) Magnetic properties and site distributions in the system FeCr₂O₄-Fe₃
 O₄ (Fe²⁺Cr_{2-x}Fe_x³⁺O₄). Journal of Physics and Chemistry of Solids **32**, 717–729.
- Sakai, Y., Yonezawa, C., Magara, M., Sawahata, H. and Ito, Y. (1994) Measurement and analysis of the line-shape of prompt gamma-rays from recoiling ⁷Li produced in the ¹⁰B (n, α) ⁷Li. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A353, 699–701.
- Schropp, S. J., Lewis, F. G., Windom, H. L., Ryan, J. D., Calder, F. D. and Burney, L. C. (1990) Interpretation of metal concentrations in estuarine sediments of Florida using aluminum as a reference element. *Estuaries* 13, 227–235.
- Suárez, N., García, S. and Díaz, C. (1990) Mössbauer study of cation distribution and state of valence of iron in Cuban natural chromites. *Hyperfine Interactions* 57, 2295–2300.
- Tominaga, T. and Minai, Y. (1984) Applications of Mössbauer spectroscopy toenvironmental and geochemical studies. Nuclear Science Applications 1, 749–791.
- Wagner, F. E. (1976) Applications of Mössbauer scattering techniques. Journal de Physique 37, 673–689.
- Wang, S. M. and Li, J. R. (1991) Lacustrine sediments – an indicator of historical climatic vari-

ation-the case of Qinghai Lake and Daihai Lake. *Chinese Science Bulletin* **36**, 1364–1368.

- Wang, W. and Chen, K. (1990) Alkaline earth elemental compositions of Holocene lake deposits and environmental implication for Qinghai Lake, China. *China Earth Sciences* 1, 233.
- Westre, T. E., Kennepohl, P., DeWitt, J. G., Hedman, B., Hodgson, K. O. and Solomon, E. I. (1997) A multiplet analysis of Fe K-edge 1s→3d pre-edge features of iron complexes. Journal of the American Chemical Society 119, 6297-6314.
- Windom, H. L., Schropp, S. J., Calder, F. D., Ryan, J. D., Smith, R. G., Burney, L. C., Lewis, F. G. and Rawlinson, C. H. (1989) Natural trace metal concentrations in estuarine and coastal marine sediments of the southeastern United States. *Environmental Science and Technology* 23, 314–320.
- Yonezawa, C., Magara, M., Sawahata, H., Hoshi, M., Ito, Y. and Tachikawa, E. (1995) Prompt gamma-ray analysis using cold and thermal guided neutron beams. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 193, 171–178.
- Yonezawa, C. (1996) Multi-element determination by cold neutron induced prompt gamma-ray analysis. Analytical Sciences 12, 605–613.
- Zheng, G. D., Kuno, A., Mahdi, T. A., Evans, D. J., Miyahara, M., Takahashi, Y., Matsuo, M. and Shimizu, H. (2007) Iron speciation and mineral characterization of contaminated sediments by coal mining drainage in Neath Canal, South Wales, United Kingdom. *Geochemical Journal* 41, 463–474.