HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	金属同位体を用いた表層環境における鉄および微量元素の地球化学的挙動の理解［論文内容及び審査の要旨］
Author(s)	伊藤, 茜
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第13654号
Issue Date	2019-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74149
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Akane_Ito_abstract.pdf, 論文内容の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称　博士（工学）　氏名　伊藤 茜

学 位 論 文 題 名

金属同位体を用いた表層環境における鉄および微量元素の地球化学的挙動の理解
(Geochemical behavior of iron and trace elements in the surface environments as indicated by metal isotopes)

表層環境における金属元素や有害元素などの微量元素の起源や挙動を理解する事は, 鉱床形成プロセスの解明や鉱山廃水の効果的な処理方法を提案する上で重要である。しかしながら, これら微量元素は岩石や鉱物中で一般的に微量成分であるため, 共存元素の影響を考慮する必要がある。酸化還元反応に敏感で地球表層に普遍的に存在する鉄は, 酸化的な環境では三価の鉄水酸化物を形成する。この鉄水酸化物は, 微細な粒子径に由来する巨大な比表面積と低結晶性という特性を有することから, 反応性が非常に高く微量元素の挙動に大きな影響を与える事が知られている。したがって, 表層環境における微量元素の挙動を明らかにするには, 鉄の挙動を理解する必要がある。表層環境における鉄と微量元素の挙動に関しては, 多くの室内実験系および天然系の研究が行われており, 手法も多岐に渡る。近年の多重検出器型誘導結合プラズマ質量分析装置の発展により測定が可能となった金属安定同位体の一つである鉄同位体も, 地球化学分野において注目されている手法の一つである。鉄同位体は酸化還元を含む様々な地球化学プロセスを理解する強力なツールであり, 先行研究によって, そのシステマティクスが明らかになりつつある。しかしながら, 鉱床や鉱山廃水に応用した研究例は少なく, これらの環境中での鉄同位体の挙動についてはまだ不明である。クロムは鉄と同様に酸化還元環境に敏感であるが, 鉄とは異なる同位体挙動を示すため, 両者を組み合わせる事でより多くの情報が得られる事が期待される。そこで本研究では, 鉱床や鉱山廃水およびその周辺の河川や土壌などの環境試料における鉄同位体の挙動を明らかにする事, また, 鉄・クロム同位体を含む様々な地球化学的指標と地球化学モデリングを用いて鉄および微量元素の挙動とそれらを支配する要因を明らかにする事を目的とした。

本論文は 5 章で構成されている。第 1 章は序論であり, 研究の背景, 目的について示した。第 2 章では, 鉱石や土壌などの環境試料中の鉄およびクロム同位体の分析手法の開発を目的とし, 試料の最適な溶解方法の検討とダブルスパイクの作成および分析精度の確認を行った。環境試料として, ニッケルラテライト鉱床の母岩, 表層, 標準岩石試料の JP-1 を超音波分散, マイクロウェーブ分解装置, 高温高圧分解容器と混酸を用いて分解した後, 元素回収率を求めた。結果より, 鉄, クロムおよびこれらの同位体分析の際に干渉元素となるチタン, バナジウム, ニッケルは高温高圧分解容器と混酸による溶解法において高い回収率を示し, 環境試料に適した溶解法とした。また, ^{50}Cr-^{54}Cr ダブルスパイクを作成し, 表面電離型質量分析計を用いてスパイクの同位体組成を決定した。ダブルスパイクを用いた JP-1 の分析値は先行研究と概ね一致しており, ダブルスパイク法によるクロムの安定同位体分析が可能となった。

第 3 章では, レアアース製錬に伴う汚染元素の起源と挙動の解明を目的とし, マレーシアの重鉱物製錬場とその周辺地域においてケーススタディを実施した。基礎水質分析の結果より, 製錬場に最も近い河川は低い pH と高い鉄, トリウム, ウラン, レアアース濃度で特徴付けられ, 人為的な影響を受けている事を明らかにした。また, 河川水および堆積物試料の鉛同位体比とレアアースパターンの類似性から, これらの汚染源が重鉱物製錬の廃滓に由来することを明らかにした。さらに, 汚染河川の鉄同位体分析の結果は, 鉄の起源も廃滓である事を示し, 汚染河川中で無機的な酸化沈殿反応により鉄水酸化物が生成しており, その一部はコロイド態として下流へ輸送されている可能性があ

る事を示唆した。汚染河川中でトリウム, ウランは下流に伴い自然浄化されており, 地球化学モデリングによる鉱物沈殿および鉄鉱物への表面錯体を考慮した熱力学計算の結果から, トリウムは水酸化物として沈殿する一方, ウランは鉄水酸化物への表面錯体形成によって河川水中から除去されている事が明らかになった。これらの成果は, 鉄や鉛の同位体およびレアアースパターンなどの地球化学的指標は, 類似した環境影響が予想されるレアアース製錬の現場においても有効な指標となり得る事を示した。

第 4 章では, 超苦鉄質岩の化学風化によって形成するニッケルラテライト鉱床におけるレアメタルの移動・濃集プロセスの解明を目的とし, インドネシアのニッケルラテライト鉱床において母岩や風化度の異なるプロファイルの地球化学的特徴を比較した。各元素をチタン濃度で規格化した元素移動度の深度変化より, 主要元素のケイ素やマグネシウムは風化によって岩石からほぼ完全に溶脱するのに対し, 鉄, アルミニウム, クロムやニッケル, マンガン, コバルトは付加されている事が明らかになった。また, これらの元素は最表層では溶脱を示し, チタン以外の元素は表層から下層に移動している事が示唆された。さらに, 元素移動度を基に求めた鉄とニッケルの移動量には, 全てのプロファイルにおいて正の相関が見られた事から, 風化過程でニッケルは鉄とともに移動している事が示唆された。一方で, マンガン, コバルトと鉄の移動量の相関は弱く, また, 鉄鉱物中にほとんど含まれない事から, これらの元素の移動プロセスへの鉄の影響は小さいと考えられる。鉄とニッケルの付加量が最も顕著であったプロファイルでは, 鉄同位比が母岩の値から有意な分別を示した。鉄同位体比はリモナイト層で軽く, サプロライト層で重い傾向が見られ, 鉄の移動度を考慮すると, これは表層の土壌において有機物もしくは微生物による鉄の部分還元溶解により生成した軽い同位体比を持つ溶存二価鉄がリモナイト層で沈殿した一方で, サプロライト層まで運ばれた溶存二価鉄は部分酸化によって重たい同位体比をもつ鉄水酸化物が沈殿した結果であると考えられる。また, クロム同位体が表層において軽い値を示したことからも, 表層において還元反応が生じていることを示し, 鉄同位体の結果が支持された。これらの結果から, ニッケルの移動・高濃集には表層における鉄鉱物の還元溶解が重要な要因の一つである事が明らかとなった。また, リモナイト層における軽い鉄同位体比はサプロライト層でのニッケル高濃集を示す探査指標となり得る可能性がある。

第 5 章は本研究全体の結論である。鉱石や土壌のような環境試料の鉄, クロム同位体測定に適した前処理および分析法を確立した。また, 鉄およびクロム同位体が鉱山廃水や風化鉱床おいて, その起源や化学プロセスの理解に有用である事を示した。さらに, 同位体から示唆された鉄の挙動とその他の地球化学的指標および地球化学モデリングによる理論計算の結果を総合的に解釈する事で, これらの環境において鉄は多くの微量元素の移動や濃集プロセスに影響を与える事を明らかにした。特に鉄の無機的な酸化沈殿と表面吸着反応は微量元素の汚染水からの除去やコロイド態として遠方への輸送に, 鉄鉱物の有機的な還元溶解は風化鉱床や土壌での微量元素の放出, 移動に関与する事を示した。また, 本研究より鉄以外に挙動が支配されている元素が大別され, その主要な因子についても明らかにした。これらの成果は, 鉄やクロムなどの金属同位体は濃度や元素の化学形態といった手法からでは窺い知れない表層環境における鉄と微量元素の地球化学的挙動の理解に有効である事を示した。