



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
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
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k13654
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/77057
Type	doctoral thesis
File Information	Akane_Ito.pdf



学位論文

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

北海道大学大学院工学院
環境循環システム専攻

伊藤 茜

目次

目次	i
学位論文内容の要旨	vi
表一覧.....	x
図一覧.....	xii
第1章 序論	1
1.1 表層環境における鉄の地球化学的特徴と微量元素への影響	1
1.2 先行研究の問題点と本論文の目的.....	2
1.3 Fe および Cr 同位体の環境試料への応用	4
1.4 鉱山廃水における汚染元素の挙動.....	4
1.5 風化鉱床におけるレアメタルの挙動	6
1.5.1 岩石風化・土壌形成に関する Fe 同位体の先行研究.....	7
1.5.2 岩石風化・土壌形成に関する Cr 同位体の先行研究.....	11
第2章 環境試料中の Fe および Cr 安定同位体分析手法の開発と応用	15
2.1 背景	15
2.2 概要と手法	16
2.2.1 環境試料の分解法の検討	16
2.2.2 分解法の検討に用いた試料	17
2.2.3 分解法の検討に用いた試薬	17
2.2.4 試料分解法	17
2.2.4.1 高温高压分解法	17
2.2.4.2 マイクロウェーブ分解法	18
2.2.4.3 加熱+超音波分散分解法	18
2.2.5 回収率計算	18
2.2.6 Fe 同位体	19

2.2.6.1	単離・精製方法	19
2.2.6.2	分析方法	20
2.2.7	Cr 同位体	20
2.2.7.1	ダブルスパイクの作製	20
2.2.7.2	単離・精製方法	21
2.2.7.3	フィラメントへの試料のローディング	22
2.2.7.4	ダブルスパイクの校正と分析方法	22
2.2.7.5	データ解析 (質量差別効果の補正).....	23
2.3	結果	25
2.3.1	JP-1 の主要元素および微量元素の回収率	25
2.3.2	母岩試料の主要元素および微量元素の回収率.....	25
2.3.3	Red Limonite 試料の主要元素および微量元素の回収率	26
2.3.4	Cr ダブルスパイク組成と JP-1 の同位体組成	26
2.4	考察	26
2.4.1	回収率への影響因子と Fe, Cr および微量元素の回収率への影響	26
2.4.2	環境試料の分解方法の評価	28
2.4.3	ダブルスパイクを用いた Cr 同位体分析手法の評価	28
2.5	結論	29
第 3 章	重鉍物製錬によって汚染された河川における環境影響評価	35
3.1	背景	35
3.2	調査地域概要	36
3.2.1	amang 製錬所	36
3.2.2	地質	37
3.3	試料採取および分析手法	37
3.3.1	試料採取および現地水質測定	37

3.3.2	分析手法	38
3.3.2.1	水試料の主要・微量元素濃度	38
3.3.2.2	堆積物および懸濁物質のキャラクタリゼーション	38
3.3.2.3	Fe 同位体	39
3.3.2.4	Pb 同位体	39
3.3.3	熱力学計算	40
3.4	結果	41
3.4.1	水試料のキャラクタリゼーション	41
3.4.2	河川中の微量元素	41
3.4.3	Fe, Pb 同位体	42
3.4.4	堆積物および懸濁物質	43
3.5	考察	43
3.5.1	河川の水質を支配する要因	43
3.5.2	REE パターンおよび同位体から示唆される汚染源	46
3.5.3	Tributary S の下流で生じている化学プロセス	47
3.5.4	Tributary S における Th, U および REE の自然浄化	49
3.5.5	想定される Th および U の自然浄化メカニズム	50
3.6	結論	53
3.7	Supplementary	61
第 4 章	Ni ラテライト鉱床におけるレアメタル濃集プロセスの理解	71
4.1	背景	71
4.2	地質・地形および気候概要	73
4.3	試料採取および分析手法	76
4.3.1	試料採取	76
4.3.1.1	Watulabu Hill	77

4.3.1.2	Konde Hill	77
4.3.1.3	Petea Hill	78
4.3.1.4	Ussu Hill	78
4.3.1.5	Willson Hill.....	79
4.3.2	分析手法	80
4.3.2.1	分析試料準備	80
4.3.2.2	Bedrock 試料の水分量測定	81
4.3.2.3	全岩化学組成分析	82
4.3.2.4	間隙水の pH 測定.....	83
4.3.2.5	鉱物同定	83
4.3.2.6	鉱物化学組成分析	85
4.3.2.7	Fe 同位体分析	85
4.3.2.8	Cr 同位体分析	86
4.3.2.9	全有機炭素濃度 (TOC) 分析.....	86
4.4	結果	87
4.4.1	Bedrock の水分量.....	87
4.4.2	全岩化学組成	87
4.4.3	間隙水の pH.....	90
4.4.4	主要鉱物組成	90
4.4.4.1	Watulabu Hill, Konde Hill の鉱物組成.....	90
4.4.4.2	Petea Hill, Ussu Hill, Willson Hill の鉱物組成	91
4.4.5	鉱物化学組成	92
4.4.6	Fe 同位体比	93
4.4.7	Cr 同位体比	93
4.4.8	TOC 濃度	94

4.5	考察	94
4.5.1	各プロファイルにおける化学風化作用	94
4.5.1.1	Watulabu Hill.....	94
4.5.1.2	Konde Hill	99
4.5.1.3	Petea Hill	102
4.5.1.4	Ussu Hill	104
4.5.1.5	Willson Hill.....	106
4.5.2	化学風化に伴う元素移動度の評価	108
4.5.3	化学風化と Ni 濃集.....	110
4.5.4	Fe の移動と Saprolite 層における Ni の濃集.....	112
4.5.5	Cr 同位体の分別と酸化還元反応.....	116
4.5.6	その他のレアメタル元素の濃集プロセス.....	118
4.6	結論	120
4.7	Supplementary.....	147
第 5 章	結論	154
引用文献		160
謝辞		173

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ことは、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、酸化的环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、そのシステム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、鉍床や鉍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、鉍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製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鉍床の母岩、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、高温高压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、ニッケルは高温高压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製し、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、マレーシアの重鉍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鉍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鉍物沈殿および鉄鉍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において、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。

表一覧

Table 2.1 140621-BR, 140621-RL および JP-1 の参照濃度.....	30
Table 2.2 Fantle and Bullen (2009) および本研究で用いた ^{50}Cr - ^{54}Cr ダブルスパイク組成.	30
Table 4.1 主要元素組成, 微量元素組成, TOC, pH, UMIA および元素移動度 (τ_j, Ti).	123
Supplementary TableS 3.1 GWB の既存のデータベースに加えた熱力学データ.	61
Supplementary TableS 3.2 水試料の物理化学データ, 温度, 等価線量, 電気伝導度 (EC), 酸化還元電位 (Eh), 溶存酸素 ($\text{O}_{2(\text{aq})}$), 主要陰イオン, 陽イオンおよび微量元素濃度.	62
Supplementary TableS 3.3 フェロジン法により求めた Fe^{2+} , Fe^{3+} 濃度および全 Fe に対する Fe^{2+} の割合.	63
Supplementary TableS 3.4 水試料の Fe 同位体組成.....	63
Supplementary TableS 3.5 水, 堆積物および岩石試料の Pb 同位体組成と東南アジアのエアロゾルの Pb 同位体組成.	64
Supplementary TableS 3.6 Tributary S の下流 (s4, s6) の懸濁物質の TAO 抽出溶液の主要元素および微量元素濃度.	65
Supplementary TableS 3.7 廃滓場の漏洩水, 廃水路, および Tributary S の下の水試料間における主要および微量元素濃度の相関係数の計算結果. 薄い灰色は強い相関 ($0.4 \leq R^2 < 0.7$) を, 濃い灰色は極めて強い相関 ($0.7 \leq R^2 < 1.0$) を示す.	66
Supplementary TableS 3.8 水試料の REE および ΣREE 濃度.	67
Supplementary TableS 4.1 EPMA による Petea Hill, Willson Hill の bedrock 試料中の一次鉱物および saprolite 試料 Ni 含有鉱物の化学組成の定量値.	147

Supplementary TableS 4.2 各 Hill と先行研究における主要元素および微量元素 の元素移動量.....	148
Supplementary TableS 4.3 各試料の $\delta^{56}\text{Fe}$ 値.....	149
Supplementary TableS 4.4 各試料の $\delta^{53}\text{Cr}$ 値.....	150

図一覧

Fig. 1.1 Fe と微量元素間における酸化還元反応.....	13
Fig. 1.2 25°Cにおける Fe-S-O-H 系の Eh-pH 図. 相の境界線は Fe の活量が 10^{-6} , 10^{-4} , 10^{-3} , S の活量は全て 10^{-5} に対応している. 円は AMD 鉱廃水, 河川水および雨水の Eh-pH 領域を示す (Data from Langmuir, 1997).	14
Fig. 2.1 試料溶解方法のフローチャート. (a) 高温高压分解法, (b) マイクロウェーブ分解法, (c) 加熱+超音波分散分解法.....	31
Fig. 2.2 Pb 同位体を例に用いたダブルスパイク (spike; S), ダブルスパイク添加試料 (mixture; M), ダブルスパイク非添加試料 (normal; N) の関係. “6,4”, “7,4”, “8,4”, はそれぞれ $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比を, n, m はそれぞれダブルスパイク非添加試料, ダブルスパイク添加試料 (mixture; M) を示す.....	32
Fig. 2.3 主要元素および微量元素の回収率. (a) JP-1, (b) 140621-1BR, (c) 140621-1RL.....	33
Fig. 2.4 誤差拡大率 (γ) とダブルスパイク/試料の混合比の関係 (Bonnand et al., 2011). 四角は本研究で得られた誤差拡大率 (2.40–3.01) およびダブルスパイク/試料の混合比 (~ 0.0676) を示す.....	34
Fig. 3.1 (a) 試料採取地点の地図, (b) 破線で示された範囲の拡大図.....	55
Fig. 3.2 水試料の主要化学組成 (piper diagram).....	55
Fig. 3.3 廃滓場の漏洩水, 廃水および Tributary S の上流と下流試料の $\delta^{56}\text{Fe}$ と $\log [\text{Fe}]$ の関係. 廃滓場の漏洩水の影響を受けている試料は中塗りの記号で示した. 誤差範囲は 3 回測定標準偏差 (2σ) で表した.	56
Fig. 3.4 湖, 河川, 廃水, および廃滓場の漏洩水の水試料, 堆積物の酸抽出試料と調査地域の花崗岩 (本研究) および東南アジアのエアロゾル (Mukai et al., 1993; Bollhofer and Rosman, 2000; Bollhofer and Rosman, 2001) の Pb	

のトリプルアイソトーププロット.	56
Fig. 3.5 Tributary S 下流 (s4, s6) で採取した懸濁物質の TAO 抽出溶液中の (a) Th および Al, (b) U および Fe の濃度.	57
Fig. 3.6 C1 コンドライト (Boynton, 1985) で規格化した, 廃滓場の漏洩水, 廃水路および Tributary S の水試料の REE パターンと monazite (Lee and Bastron, 1967) の REE パターンの比較.	58
Fig. 3.7 Tributary S 下流で雨期, 乾期に採取した水試料の $\delta^{56}\text{Fe}$ と残留溶存 Fe 割合と様々な同位体分別係数 ($\Delta = 0.5\text{‰} - 2\text{‰}$) における Rayleigh タイプの分別での計算値. 初期 $\delta^{56}\text{Fe}$ および Fe 濃度はそれ添え 0.45‰ , 165 mg/L と仮定した. 灰色のバーは測定値 (丸) と同位体分別係数が $+0.9\text{‰}$ だと仮定した際の計算値 (ダイヤ) との差を表す.	58
Fig. 3.8 廃水路 (d3), Tributary S の下流 (s4–s6) における pH と Th, U および REEs の化学的除去効率.	59
Fig. 3.9 陽イオン濃度, 陰イオン濃度の実測値 (Supplementary Table S 3.2) を用いて計算した (a) Th 含有鉱物, (b) U 含有鉱物の 25°C における溶解度. (a) の破線は s5, s4 (s6) における $\log\text{HPO}_4^{2-} = -5.42, -6.20 (-6.19)$ に対応した thorianite および $\text{Th}(\text{OH})_4$ の溶解度を示す. $\text{UO}_2\text{HPO}_{4(c)}$, uranophane, soddyite, haiweeite, $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_{7(c)}$, $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2(c)$ は計算から除外した.	59
Fig. 3.10 Tributary S 下流における 3 価の Fe 水酸化物への U (VI) の吸着の表面錯体モデル. 実践および破線はそれぞれ, 溶存種および表面錯体種を示す. 灰色の範囲は s4 から s6 間の pH 範囲を示す.	60
Fig. 4.1 インドネシア, Sulawesi 島の位置.....	126
Fig. 4.2 Sulawesi 島の地質図と本研究の調査地および試料採取を行った Hill. 緑色は Bedrock が harzburgite の Hill を, 青色は Bedrock が蛇紋岩化 harzburgite の Hill を示す.....	127

Fig. 4.3 Soroako 鉱山の代表的な Block (West Block, East Block, Petea Block) と 本研究調査サイト (Watulabu Hill, Konde Hill, Petea Hill).	128
Fig. 4.4 Pomalaa 鉱山の代表的な Area (North Area, Central Area, South Area, Maniang Area) と本研究調査サイト (Willson Hill).....	128
Fig. 4.5 Figure 4.5 Watulabu Hill の (a) Red Limonite 層の断面の様子と試料採取 位置 (20-1 から 20-2) および代表的な試料写真, (b) Yellow Limonite 層以 下の断面の様子と試料採取位置 (20-3 から 20-9-2) および各層の代表的な 試料写真.....	129
Fig. 4.6 Konde Hill の (a) Limonite 層の断面の様子と試料採取位置 (20-10-1 か ら 20-13) および代表的な試料写真, (b) Saprolite 層以下の断面の様子と試 料採取位置 (20-14 から 20-17) および各層の代表的な試料写真.....	130
Fig. 4.7 Petea Hill の断面の様子と試料採取位置および各層の代表的な試料写 真.	131
Fig. 4.8 Ussu Hill の断面の様子と試料採取位置および各層の代表的な試料写真.	131
Fig. 4.9 Willson Hill の断面の様子と試料採取位置および各層の代表的な試料 写真.....	132
Fig. 4.10 Bedrock 試料の水分量 (%).	132
Fig. 4.11 Watulabu Hill の深度プロファイル (a) SiO ₂ , MgO, Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , (b) Ni, (c) MnO, CoO×10, (d) Sc, ΣREE, Pt+Pd, (e) pH, (f) 主要鉱物組成 (Hm hematite, Gt goethite, Chr chromite, Tlc talc, Qz quartz, Lit/Asb lithiophorite/asbolane, Sme smectite, Ser serpentine, Ol olivine, Opx orthopyroxene, Cpx clinopyroxene Hbl hornblende).....	133
Fig. 4.12 Konde Hill の深度プロファイル (a) SiO ₂ , MgO, Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , (b) Ni, (c) MnO, CoO×10, (d) Sc, ΣREE, Pt+Pd, (e) pH, (f) 主要鉱物組成 (Hm	

hematite, Gt goethite, Chr chromite, Tlc talc, Qz quartz, Lit/Asb lithiophorite/asbolane, Sme smectite, Ol olivine, Opx orthopyroxene, Cpx clinopyroxene, Hbl hornbende)..... 133

Fig. 4.13 Petea Hill の深度プロファイル (a) SiO₂, MgO, Al₂O₃, Cr₂O₃, Fe₂O₃, (b) Ni, (c) MnO, CoO×10, (d) Sc, ΣREE, Pt+Pd, (e) pH, (f) 主要鉱物組成 (Gt goethite, Mgh/Chr maghemite/chromite, Gib gibbsite, Tlc talc, Qz quartz, Lit/Asb lithiophorite/asbolane, Sme smectite, Ser serpentine, Ol olivine, Opx orthopyroxene, Cpx clynopyroxene)..... 134

Fig. 4.14 Ussu Hill の深度プロファイル (a) SiO₂, MgO, Al₂O₃, Cr₂O₃, Fe₂O₃, (b) Ni, (c) MnO, CoO×10, (d) Sc, ΣREE, Pt+Pd, (e) pH, (f) 主要鉱物組成 (Hm hematite, Gt goethite, Mgh/Chr maghemite/chromite, Gib gibbsite, Tlc talc, Qz quartz, Lit/Asb lithiophorite/asbolane, Sme/Chl smectite/chlorite, Ser serpentine, Ol olivine, Opx orthopyroxene, Hbl hornblende). 134

Fig. 4.15 Willson Hill の深度プロファイル (a) SiO₂, MgO, Al₂O₃, Cr₂O₃, Fe₂O₃, (b) Ni, (c) MnO, CoO×10, (d) Sc, ΣREE, Pt+Pd, (e) pH, (f) 主要鉱物組成 (Hm hematite, Gt goethite, Mgh/Chr maghemite/chromite, Gib gibbsite, Tlc talc, Qz quartz, Lit/Asb lithiophorite/asbolane, Sme/Chl smectite/chlorite, Ser serpentine, Ol olivine, Opx orthopyroxene, Hbl hornblende). 135

Fig. 4.16 (a)–(c) Watulabu Hill, (d)–(g) Konde Hill, (h)–(k) Petea Hill, (l), (m) Ussu Hill, (n)–(p) Willson Hill の Bedrock 試料の偏光顕微鏡写真 (ol: olivine, opx: orthopyroxene, chr; chrominte, ser: serpentine, mgt: magnetite, pn: pentlandite, TO: 透過光オープンニコル TC: 透過光クロスニコル, RF: 反射光)..... 136

Fig. 4.17 SEM 画像 (a) Petea Hill の Bedrock 試料 (20-26), (b) Willson Hill の Bedrock 試料 (22-8), (c) Petea Hill の Saprolite 試料 (20-24), (d) Willson

Hill の Saprolite 試料 (22-6), (e) Ser-I および Ser-II の Mg, Ni 濃度.	137
Fig. 4.18 AF-S-M ターナリープロット.	138
Fig. 4.19 Watulabu Hill, Konde Hill, Petea Hill, Willson Hill の風化層厚の比較 (RL: Red Limonite, YL: Yellow Limonite, MO: Mn-oxide, Sa: Saprolite, BR: Bedrock).	138
Fig. 4.20 Watulabu Hill の(a) Si, Mg, Al, Fe, Cr, (b) Ni, (c) Mn, Co, (d) Sc, Σ REE, Pt+Pd の元素移動度の深度プロファイル.	139
Fig. 4.21 Konde Hill の(a) Si, Mg, Al, Fe, Cr, (b) Ni, (c) Mn, Co, (d) Sc, Σ REE, Pt+Pd の元素移動度の深度プロファイル.	139
Fig. 4.22 Petea Hill の(a) Si, Mg, Al, Fe, Cr, (b) Ni, (c) Mn, Co, (d) Sc, Σ REE, Pt+Pd の元素移動度の深度プロファイル.	140
Fig. 4.23 Ussu Hill の(a) Si, Mg, Al, Fe, Cr, (b) Ni, (c) Mn, Co, (d) Sc, Σ REE の元 素移動度の深度プロファイル.	140
Fig. 4.24 Willson Hill の(a) Si, Mg, Al, Fe, Cr, (b) Ni, (c) Mn, Co, (d) Sc, Σ REE, Pt+Pd の元素移動度の深度プロファイル.	141
Fig. 4.25 Fe と Ni の移動量の関係.プロットの色は母岩の種類に応じて, 赤: harzburgite, 黄:蛇紋岩化 harzburgite, 黄緑:蛇紋岩化 dunite, 青:かんらん 岩を示す.	142
Fig. 4.26 $\delta^{56}\text{Fe}$ 値の深度プロファイル (a) Watulabu Hill, (b) Konde Hill, (c) Petea Hill, (d) Willson Hill, (e) Ussu Hill.	143
Fig. 4.27 様々な土壌の全岩の $\delta^{56}\text{Fe}$ 値.青色のバーは地殻の平均 $\delta^{56}\text{Fe}$ 値を示 す (Poitrasson, 2006). 先行研究はそれぞれカメルーン (P-2008, Poitrasson et al., 2008), 中国 (L-2004, Liu et al., 2014), フランス (F-2013, Fekiacova et al., 2013), ドイツ (Wiederhold et al., 2007b), スイス (Wiederhold et al., 2007a), イスラエル (E-2005, Emmanuel et al., 2005), フィリピン (L-2017, Li	

et al., 2017) で報告されている値を示した.	144
Fig. 4.28 Watulabu Hill, Konde Hill, Petea Hill, Willson Hill の Cr 濃度と $\delta^{53}\text{Cr}$ 値 の関係.	145
Fig. 4.29 $\delta^{53}\text{Cr}$ 値の深度プロファイル (a) Watulabu Hill, (b) Konde Hill, (c) Petea Hill, (d) Willson Hill.....	146
Supplementary Fig.S 3.1 >5 ppm の Fe を含む試料 (P1, S2, S3, p1, p2, s4–s6, d3) 中の微量元素の平均濃度と<5 ppm の Fe を含む試料中 (K1–K3, L1, L2, J1, J2, s1, s3, S1, j1, j2, j4, j5, d1, d2) の微量元素の平均濃度. バーは最小濃度 と最大濃度を示す.	68
Supplementary Fig.S 3.2 (a) 鋭い角が見られる Tributary S の上流 (s1) の堆積 物試料の SEM 像. (b) Si および Al が主要構成元素であることを示した (a) の EDS 分析結果. (c) 表面がサブミクロンサイズ の微粒子で覆われている Tributary S の下流 (s6) の堆積物試料の SEM 像. (d) Fe および少量の S が 主要構成元素であることを示した (c) の EDS 分析結果.	69
Supplementary Fig.S 3.3 廃水 (d3) と Tributary S の下流 (s4–s6) における pH (破線) および Fe コロイドと親和性のある元素 (e.g., Ca, Mg, K, Fe, Mn, Zn), Fe コロイドとやや親和性の低い元素 (e.g., Al, REE, Pb, U, Th) の化学的除 去効率. 親和性のある元素は低い化学的除去効率, やや親和性の低い元 素は高い化学的除去効率を示す.	70
Supplementary Fig.S 4.1 粉末試料の XRD パターン.	153

第1章 序論

1.1 表層環境における鉄の地球化学的特徴と微量元素への影響

我々の社会活動を支える先端産業では金属資源が多く利用されており、産業技術の発展や高度化に伴いその重要度は増している。一般的に、金属元素は地殻を構成する岩石や鉱物中では微量成分であり、資源として利用可能になるには移動・濃集が必要不可欠である。様々なプロセスを経て経済的に採掘可能になるまで濃集した場合は鉱床として金属資源となる。一方、採掘や選鉱・製錬過程における有害元素を含んだ鉱廃水の排出など、資源の利用に伴われる元素の移動は、地球本来の物質循環を改変し環境問題を引き起こす。したがって、表層環境における微量元素の挙動の理解は、効率的な鉱床探査や適切な鉱廃水の処理法の提案など、資源開発および環境問題の解決に重要である。また、岩石圏、水圏および生物圏が強く相互作用する表層環境において地質時代を通し形成された鉱床や、鉱廃水という現在の地球環境には地球表層の進化や物質循環に関する情報が凝縮されており、これらの理解は地球史の解読や将来予測という観点からも大きな意義を有している。

一般的に金属元素は微量なため、環境中での挙動は共存する元素の影響を受ける。地殻中で4番目に存在度が高く、(水)酸化物、硫化物、珪酸塩、炭酸塩およびリン酸塩など多様な鉱物相として表層環境で普遍的に存在する鉄(Fe)は代表的な共存元素である。Feは-2から+6までの酸化数を取りうるが、表層環境においては主に熱力学的に安定なFe(II)もしくはFe(III)の形態で存在し、酸化還元反応に関して大きな役割を果たしている。例えば、Fe(II)は直接的な電子の授受によりクロム(Cr)や砒素(As)などの金属元素を還元し、Crに関しては移動性と毒性の高いCr(VI)から移動性と毒性ともに低いCr(III)を、AsについてはAs(V)から毒性の高いAs(III)を生成する(Fig. 1.1: Taylor and Konhauser, 2011)。また、鉱廃水のように低いpH環境では溶存Fe(II)として存在するが、雨水や河川水のような酸化的かつ中性の表層水やこのような水が混合した鉱廃水の環境では、Fe(II)よりもFe(III)の溶解度が低いため、しばしばFe(III)水酸化物(e.g., ferrihydrite ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), goethite (FeOOH))として存在する(Fig. 1.2: Baes and Mesmer, 1976; Helgeson, 1978)。さらに表層環境のように低温環境で生成されたFe水酸化物はサブミクロンからナノサイズと微細であり、巨大な比表面積と特異な表面電荷を有することから、リン(P)、As、セレン(Se)などの陰イオンおよび銅(Cu)、亜鉛(Zn)、カドミウム(Cd)、鉛(Pb)などの陽イ

オンを吸着することが知られている (Dzombak and Morel, 1990; Jambor and Dutrizac, 1998; Cornell and Schwertmann, 2003)。また、低結晶性であり構造に歪みを持つことから、同型置換によりイオン半径や価数が類似した元素を共沈させる (Cornell and Schwertmann, 2003)。これらは微細であるため、コロイド態として河川や海水中で水流により遠方へ、土壤中では間隙水により深部へ As, Cu, Pb などの有害元素を輸送する場合がある (e.g. Zanker et al., 2002; Hochella and Madden, 2005)。さらに、土壌や表層水中に含まれる有機物や微生物などは Fe 水酸化物の凝集や溶解といった反応に強く関与する (e.g., Karathanasis, 1999; Waychunas et al., 2005; Hasselov and von der Kammer, 2008; Theng and Yuan, 2008)。このように Fe は反応性が高く、土壌、河川、地下水、海洋などの表層環境において重金属元素や有害元素を含む多くの微量元素の挙動に影響を与える (Hasselov and von der Kammer, 2008)。これらの環境は、Fe (II) と微量元素が酸化的环境に供給される場として共通しており、風化鉱床や鉱廃水においても類似した環境が想定される。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、Fe の地球化学的挙動の理解が必要不可欠である。

1.2 先行研究の問題点と本論文の目的

Fe 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における研究が行われてきた。例えば、室内実験系では、様々な条件下での Fe 鉱物による微量元素の吸着・共沈実験が (e.g., Cornell and Schwertmann, 2003)、天然系では、X 線吸収微細構造による Fe 鉱物中の微量元素の化学形態分析、地球化学反応モデリングによる鉱物の溶解、沈殿、表面錯体モデルの構築などが挙げられる (e.g., Hsi and Langmuir, 1985; Carvalho-E-Silva et al., 2003; Sherman and Randall, 2003; Akafia et al., 2011; Janots et al., 2015; Dublet et al., 2017)。また、水素、炭素、酸素、硫黄といった軽元素安定同位体からは、主に金属元素の移動媒体である、流体の起源、温度、鉱物沈殿条件に関する情報が得られることから、流体の起源や反応プロセスを理解する上で有効な地球化学的指標として用いられてきた (e.g., Ohmoto, 1986; Taylor, 1997)。しかしながら、これら軽元素同位体から得られる情報は主に媒体としての流体に関するものであり、鉱床形成に関わった金属の起源や反応プロセスを示す直接的な証拠ではない。一方で、近年の多重検出器型誘導結合プラズマ質量分析装置 (Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer: MC-ICP-MS) の開発と発展により高

精度測定が可能となった金属安定同位体 (e.g., Li, Mg, Ca, Cr, Fe, Cu, Zn, Mo) は、その同位体組成に金属の起源や関わった反応が反映されていることから、より直接的な証拠を示す強力なツールとして新たに注目されてきた (Wiederhold, 2015)。金属安定同位体の一つである Fe 同位体はその起源や、無機および有機を含む様々な酸化還元反応プロセスの履歴を示す非常に強力なツールとして地球化学分野において注目されている (e.g., Fantle and DePaolo, 2004; Bergquist and Boyle, 2006; Ingri et al., 2006; Chen et al., 2014)。

同位体は質量差によってわずかに物理化学的性質が異なることから、反応の前後で同位体の存在度の比 (同位体比) が変化する。これは同位体分別作用と呼ばれ、程度は異なるが全ての同位体に存在する。また、反応によってどの程度の分別を示すかは室内実験や理論計算によって求められている。Fe 同位体分別のメカニズムに関しては、室内実験による先駆的な研究が行われており、溶存 Fe^{2+} と Fe^{3+} の平衡 (Matthews et al., 2001; Johnson et al., 2002) や、微生物による還元、酸化反応に伴って大きな分別が生じること (Beard et al., 1999; Beard and Johnson, 2004; Croal et al., 2004) などが分かっており、そのシステムティクス が明らかになりつつある。しかしながら、天然環境で観察される Fe 同位体の挙動の多くは、室内実験のように単純な系から得られた知見のみでは説明できないという問題がある。その要因としては、天然環境では影響因子が多く、反応が複雑であることが挙げられる。特に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 Fe 同位体の挙動についてはまだ不明である。したがって、表層環境における Fe の挙動を理解するためには、様々な天然環境での Fe 同位体の挙動に関する知見の蓄積と評価が必要である。また、同位体以外の地球化学的指標との総合的な解釈や整合性の確認が重要である。Fe と同様に酸化還元環境に敏感な元素に、Cr があり、Cr は表層環境では主に+3 と+6 の酸化数をもつ。Cr 同位体は Fe 同位体と同様に酸化還元反応、特に還元反応によって大きな同位体分別を示すことが知られている (e.g., Johnson and Bullen, 2004)。また、Fe は酸化的環境で沈殿を生じ、還元的環境では溶解する一方、Cr は酸化的環境で溶解し還元的環境において沈殿するという酸化還元反応によって異なる挙動を示すため、両者を組み合わせて利用することにより、微量元素の挙動に影響を与える Fe およびその他の元素の酸化還元反応に関するより幅広い情報を得られることが期待される。そこで本論文では、これらの金属安定同位体および様々な地球化学的指標を用いて、マレーシアの

重鉍物製錬による周辺地域への環境影響評価およびインドネシアの Ni ラテライト鉍床におけるレアメタルの移動・濃集プロセスの解明に関するケーススタディにより、表層環境における Fe および微量元素の地球化学的挙動の理解を深めることを目的とした。

1.3 Fe および Cr 同位体の環境試料への応用

Fe や Cr は岩石、土壌、鉍石などの環境試料中で、しばしばスピネルのような難溶解性鉍物として存在しており、溶解が不完全な場合は同位体分別が生じる可能性がある。また、環境試料は他の重金属元素も高濃度に含むため、測定の際に同重体干渉を引き起こす可能性がある。例えば ^{54}Cr 、 ^{54}Ni は ^{54}Fe に、 ^{50}Ti 、 ^{50}V は ^{50}Cr の測定にそれぞれ影響を与える。このような問題から、高精度な同位体分析を行うためには、前処理過程での試料の完全溶解およびイオン交換カラムを用いた不純物の除去が重要である。Fe や Cr の同位体は地球史における表層環境の酸化還元プロキシや生物活動の指標として多くの先行研究に用いられてきたが、先述のように Fe や Cr 同位体の天然環境での挙動の体系的な理解が得られていない。特に鉍床や鉍山廃水を対象にこれらの同位体を利用した先行研究は少なく、Ni ラテライト鉍床における先行研究に至っては皆無であるが、本研究で得られた結果を議論する上でも、類似した環境におけるこれらの同位体挙動がどのように解釈されているか整理する必要がある。Ni ラテライト鉍床はかんらん岩や蛇紋岩などの超苦鉄質岩が化学風化を受け、その残留物中にニッケル (Ni) が濃集することで生成する。したがって、Ni ラテライト鉍床の形成は岩石の化学風化や土壌形成プロセスと捉えることができる。第 2 章では、環境試料の溶解方法および単離方法の開発と先行研究における Fe、Cr 同位体分別の解釈を目的とし、鉍石試料および標準岩石試料に対し複数の方法による溶解実験を実施し、最適な分解方法の検討を行った。

1.4 鉍山廃水における汚染元素の挙動

ランタノイド 15 元素 (La から Lu) にスカンジウム (Sc)、イットリウム (Y) を含めたレアアース元素 (REE) は永久磁石や電池、触媒や蛍光体といったグリーンテクノロジーに欠かせないレアメタルであり、多くの国々にとって必要不可欠な重要金属資源である。しかしながら、REE の鉍石鉍物中には放射性元素であるトリウム (Th) やウラン (U) も含まれており、製錬過程において、これらの元素が固体廃棄物中に濃集するた

め環境への影響が懸念されている (Chakhmouradian and Wall, 2012; Weng et al., 2013)。Cd, As, Cu などの重金属や有害元素の酸性鉱山廃水や河川、土壌中での化学的性質に関する研究については数多くの先行研究が行われている一方、REE 製錬が行われているような環境における放射性元素の地球化学的挙動に関する研究は少なく、環境への影響を評価する指標が確立されていない (e.g., Huang et al., 2014)。REE 製錬による環境影響を適切に評価するためには、放射性元素の起源が人為由来であるのか、あるいは周辺の地質由来であるのかを特定する必要がある。また、放射性元素の環境中での挙動を支配する化学反応およびその要因の理解が重要である。

REE 濃度をコンドライト隕石や大陸頁岩中の REE 濃度で規格化した REE パターン (e.g., Bau and Dulski, 1996; He et al., 2010; Medas et al., 2013) や、鉛 (Pb) 同位体 (Keinonen, 1992; Mukai et al., 1993; Ayrault et al., 2012; Lee et al., 2014; Gutierrez-Caminero et al., 2015) は環境中での人為的な影響、汚染の起源を読み取るための地球化学的指標として広く用いられてきた。Pb は REEs や U, Th と共に不適合元素であるため、マグマの結晶分化の際にこれらの元素と同様な鉱物中に含まれる。したがって、REE パターンや Pb 同位体は REE 含有鉱物の製錬に伴う人為的な影響の特定に有効な指標となると考えられる。また、先述のように、Fe 同位体は様々な生物、地球化学的反応によって分別を示すことが知られている。REE 鉱石中には不純物として Fe を含む鉱物が含まれており、REE を抽出する過程で Fe は廃棄物中に濃集すると予想されることから、Fe 同位体は汚染水中での Fe の挙動の理解に有用な指標となることが期待される。しかしながら、鉱山廃水や汚染された河川、堆積物中での Fe 同位体組成を調査した近年の研究は多くない (e.g., Egal et al., 2008; Borrok et al., 2009)。そこで、第 3 章では、REE パターンや Pb 同位体などを用いて REE 鉱石鉱物が含まれる重鉱物の製錬による人為的な環境影響を区別する地球化学的手法を確立すること、汚染水中での Fe 同位体の挙動を理解すること、重鉱物製錬由来の汚染物質、特に Th, U の挙動を支配する地球化学的要因を理解することを目的とし、漂砂鉱床由来の錫の尾鉱に含まれる重鉱物製錬を行っているマレーシアの Ipoh 市周辺地域においてケーススタディを行った。

1.5 風化鉱床におけるレアメタルの挙動

かんらん岩や蛇紋岩などの超苦鉄質岩が高温多雨な環境下で激しい化学風化を受けると、残留物中にニッケル (Ni) やコバルト (Co), スカンジウム (Sc), 白金族元素 (platinum group elements : PGE) などのレアメタルが濃集した風化鉱床の一つである Ni ラテライト鉱床が生成する (Golightly, 1981; Freyssinet et al., 2005; Butt and Cluzel, 2013)。Ni ラテライト鉱床から採掘されるラテライト鉱は、これまで主要なニッケル鉱石であった硫化鉱に代わり、現在のニッケル生産量の約 60%を占める主要なニッケル供給源である (Ober, 2018)。また、Co, Sc, PGE は副産物としての回収が期待されている (e.g., Berger et al., 2011; Aiglsperger et al., 2016)。

風化初期には、雨水と母岩の主要構成鉱物であるかんらん石や蛇紋石の反応によりマグネシウム (Mg), ケイ素 (Si) が溶脱する一方で、Ni は風化生成物であるスメクタイトや低結晶性の Fe 水酸化物へ吸着・取り込まれることにより残留成分として表層に一次濃集する。しかしながら、この作用のみでは Ni は～1 wt%までしか濃集しないとされており (e.g., Brand and Butt, 2001), これはサブロライト鉱の Ni 濃度 (2–5 wt%) に及ばない。さらに Ni が濃集するには、主要元素の溶脱による相対的な濃集に加えて、表層から下部へ Ni が再移動し固定される二次濃集が重要となる (e.g., Freyssinet et al., 2005)。先行研究より、Ni ラテライト鉱床の形成や Ni 濃集は主に母岩の種類、気候、排水性、地形、テクトニックセッティング、植生など複数の地質学のおよび環境的要因の相互作用によって支配されと考えられている (Golightly, 1981; Freyssinet et al., 2005; Golightly, 2010; Butt and Cluzel, 2013)。しかしながら、気候や母岩に違いがないにも関わらず、鉱床内でも Ni 濃集深度や濃度にはバリエーションが見られることから、より局所的な地球化学的要因によって Ni の移動・濃集プロセスが支配されている可能性がある。

Golightly (2010) は過去の風化によって現在のプロファイル中に付加された Ni, Fe の量を再現するのに必要な風化層の厚さを求め、両者の間に正の相関が見られることを示した。母岩の密度には大きな差がないと仮定した場合、これらの値はプロファイルに付加された Ni, Fe の量にほぼ等しいと考えられ、Ni が多く付加されているプロファイルでは Fe の付加量も多いことを示しており、両者の挙動には関連があると考えられる。したがって、Fe の挙動を明らかにすることは Ni の移動・濃集プロセスを理解する手掛りとなる可能性がある。Fe 安定同位体は岩石風化や土壌形成過程において酸化還元

反応によって分別を示すことが知られている。広義では Ni ラテライト鉱床および土壌はどちらも岩石の化学風化より形成されるため、Fe 同位体は Ni ラテライト鉱床における Fe の挙動の理解に有用であると考えられる。しかしながら、土壌形成に関する多くの先行研究において見られる Fe 同位体分別は主に Fe の還元溶解に伴う損失によるものである。一方、Li et al. (2017)では、フィリピンのかんらん岩上に発達したラテライトのプロファイルにおいて風化に伴い Fe が損失しているにも関わらず、Fe 同位体の分別がほぼ見られない要因として、Fe 水酸化物および酸化物の微粒子 (コロイド) が雨水の移流によって系外へ輸送されるコロイド輸送を指摘している。このように、風化によって Fe が失われるという同様なプロセスにおいても、Fe 同位体組成は異なることが示されており、岩石風化、土壌形成過程における Fe の挙動の理解には Fe 同位体の挙動を正しく理解することが必要である。また、超苦鉄質岩の風化や Ni ラテライト鉱床における Fe 同位体に関する研究例は極めて少なく、さらに、風化過程において Fe が多く付加されているような環境での Fe 同位体の挙動についての研究例はまだない。Fe の移動に酸化還元反応が関与しているならば、Fe 同位体に反映されることが期待される。

また、Fe と同様に超苦鉄質岩に比較的多く含まれており、酸化還元反応環境の変化に敏感に応答する元素として Cr がある。岩石風化に伴う Cr 安定同位体の分別については多くの先行研究が行われており、Cr 同位体も酸化還元反応によって大きな分別を示すことが知られている (Ellis et al., 2002; Zink et al., 2010; Dossing et al., 2011)。また、近年の研究では、超苦鉄質岩の風化によって Pt や Pd などの白金族元素 (PGE) が移動し、Fe-Mn 水酸化物粒子によって還元沈殿し二次濃集することが報告されている (Traore et al., 2008a; Aiglsperger et al., 2015; Aiglsperger et al., 2016)。さらに、Pt, Pd の最濃集部では Cr 同位体比が最も軽い値を示し、Cr 同位体が PGE 濃集の指標として有用である可能性がある (Rivera et al., 2018)。そこで第 4 章では、Ni ラテライト鉱床形成における Fe および Cr 同位体挙動の理解とレアメタルの移動・濃集プロセスに重要な要因の解明を目的とし、インドネシアの Sulawesi 島の Ni ラテライト鉱床において、ケーススタディを行なった。

1.5.1 岩石風化・土壌形成に関する Fe 同位体の先行研究

MC-ICP-MS の開発により高精度分析が可能となって以来、Fe 安定同位体は岩石

や土壌、河川水、堆積物、隕石など様々な試料に応用されてきた。これらの研究については Johnson and Bullen (2004), Dauphas et al. (2017) によってレビューされている。Fe 同位体は特に酸化還元反応を介して大きな分別を示すことから、岩石風化や化学沈殿における酸化還元環境の変化や、Fe の地球化学的挙動の理解に有効なツールとして注目されてきた。Fe は質量数 54 (5.85%), 56 (91.75%), 57 (2.12%), 58 (0.28%) の 4 つの安定同位体を持ち、同位体比は一般的に存在度の大きい ^{54}Fe と ^{56}Fe の濃度比で表現されるが、その変化は小さいため、同位体比が既知の標準試料との千分率偏差 $\delta^{56}\text{Fe}$ (‰) として示す。Fe 同位体の場合は、IRMM-014b (Institute for Reference Materials and Measurements) が標準試料として用いられ、 $\delta^{56}\text{Fe}$ 値は以下の式で定義される。

$$\delta^{56}\text{Fe} (\text{‰}) = \left\{ \frac{(^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{sample}}}{(^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{IRMM-014b}}} - 1 \right\} \times 1000 \quad (1-1)$$

岩石風化や土壌の母岩として主要な岩石である火成岩の $\delta^{56}\text{Fe}$ 値は $0.0 \pm 0.3\text{‰}$ とほぼ一定であることが知られている (Johnson et al., 2003; Beard, 2004; Fantle and DePaolo, 2004)。これに対し、土壌のバルクの $\delta^{56}\text{Fe}$ 値は -0.62 — $+0.72\text{‰}$ と広い幅を示すことが先行研究から示されており (Fantle and DePaolo, 2004; Emmanuel et al., 2005; Thompson et al., 2007; Wiederhold et al., 2007a; Wiederhold et al., 2007b; Poitrasson et al., 2008), 土壌形成プロセスは母岩に対して $\delta^{56}\text{Fe}$ 値を大きく変動させ得ることを示唆している。このような同位体分別を引き起こすメカニズムとして、室内実験では鉱物の溶解の際に軽い Fe 同位体が優先的に溶出し、残留物中の Fe 同位体は母岩と比較して重くなることが示されている (e.g., Beard and Johnson, 1999; Brantley et al., 2004; Wiederhold et al., 2006)。また、goethite への Fe^{2+} の吸着や Fe^{2+} の無機酸による酸化により ferrihydrite が沈殿する場合、固相に重い同位体が濃縮するという結果が報告されている (Bullen et al., 2001; Icopini et al., 2004)。

Brantley et al. (2004), Fantle and DePaolo (2004), Emmanuel et al. (2005) はアメリカ、チェコ、イスラエルに発達した様々な種類の土壌のバルクおよび 0.5 M HCl を用いて抽出した易溶解性物質 (e.g., 低分子の有機物、低結晶性鉄酸化物) 中の Fe 同位体組成を調べた。その結果、有機物が多い表層のバルクの $\delta^{56}\text{Fe}$ 値は母岩と比較して軽い値を持つことが示され、これは軽い同位体が優先的に有機錯体として母岩から溶出したためであると解釈している。また、下部では還元溶解によって軽い Fe 同位体が優

先に放出されていることを示した。これらは、いずれも上述の室内実験の結果と整合的である。しかしながら、Fantle and DePaolo (2004), Emmanuel et al. (2005) は Ti, Zr, Nb のような難溶解性元素の分析を行っておらず、Fe の移動度と同位体組成の変化についての議論が行われていない。Thompson et al. (2007) はハワイの玄武岩を母岩とし、降水量が異なるサイトで発達した土壌の Fe 同位体組成を比較し、降水量の違いによる Fe の移動度および同位体組成への影響を調べた。彼らの結果は、降水量が多いほど土壌表層の Fe の損失が大きく、また、 $\delta^{56}\text{Fe}$ 値が重くなる傾向を示した。さらに、間隙水の Eh と $\delta^{56}\text{Fe}$ 値には負の相関があることから、Fe の損失の主要因は Fe の還元溶解による同位体的に軽い Fe の優先的な溶出であると解釈している。また、ある降水量における、バルクの $\delta^{56}\text{Fe}$ 値は表層に向かって軽くなる傾向を示し、これは、有機物の豊富な表層において軽い $\delta^{56}\text{Fe}$ 値をもつ Fe 有機錯体の植物による吸収、蓄積の影響であると説明されており、これは Fantle and DePaolo (2004) や Emmanuel et al. (2005) で示された傾向および解釈と同様である。この解釈は植物による Fe の吸収速度が Fe の損失速度を上回る場合は合理的であるが、この議論については室内実験による裏付けが必要であるとしている。

先述のように、土壌の $\delta^{56}\text{Fe}$ 値は広い範囲を示すが、一つのプロファイル中での Fe 同位体の変動幅に着目すると、ほぼ分別を示さない土壌も報告されている。Fekiacova et al. (2013) は先行研究において報告されている様々な土壌のバルクの $\delta^{56}\text{Fe}$ 値のデータを収集し、プロファイル中での $\delta^{56}\text{Fe}$ 値の変動幅 ($\Delta^{56}\text{Fe}$) が小さいグループ I ($\Delta^{56}\text{Fe} < 0.15\text{‰}$) と、大きいグループ II ($\Delta^{56}\text{Fe} > 0.15\text{‰}$) に分類した。グループ I には Cambisol, Ferralsol, Stagnic Cambisol, Haplic Gleysol が該当する。Cambisol や Ferralsol は排水性が良く鉛直方向の移動が支配的であり、酸化的な環境で発達する。しかしながら、これらのプロファイルでは $\delta^{56}\text{Fe}$ 値の変動がほとんど見られないことから、土壌中の水の循環による Fe 同位体組成への影響は低く、鉱物の溶解によって放出された Fe は酸化的な環境下では近傍で直ぐに沈殿形成し、移動も制限されていると考えられる (Wiederhold et al., 2007b; Poitrasson et al., 2008)。同じグループに分類されているが、Haplic Gleysol や Stagnic Cambisol は季節的もしくは一年を通して水で飽和しており、非酸化的な環境で発達した土壌である。これらのプロファイルで $\delta^{56}\text{Fe}$ 値の変動がほぼ見られない原因としては、Fe の移動が数 cm という極めて狭い範囲にとどまっているためであると解釈されている (Wiederhold et al., 2007a)。これに対しグル

ープ II には, Podzol, Andosol, Albeluvisol, Gleysol, Ultisol が該当する。鉛直方向の移動を伴う酸化的な環境で発達する Podzol は形成環境としては Cambisol と類似しているが, 比較的寒冷な土地で発達するため, 表層での有機物の分解が進みにくい。そのため, 土壌の pH が 3 程度と低く, このような環境では酸化的であっても, Fe は有機錯体などとして軽い $\delta^{56}\text{Fe}$ 値を持つ Fe が深部へ移動可能である。そうして軽い $\delta^{56}\text{Fe}$ 値を持つ Fe が深部で固定され, プロファイル中で大きな Fe 同位体分別が生じる。一方で, 同様に大きな分別を示す Albeluvisol, Gleysol, Ultisol は排水不良で非酸化的な環境下で発達した土壌であり, これらは地下水面の季節的な変動によって酸化還元環境が変化する。これらの土壌における Fe 同位体の分別は, 主に Fe の還元溶解による軽い $\delta^{56}\text{Fe}$ 値をもつ Fe の移動, 損失が要因となる。これにより, 残留 Fe は重い同位体組成を持ち, 移動した Fe が集積する層位では $\delta^{56}\text{Fe}$ 値が軽くなる。Andosol はこれらの中間の特徴をもち, 雨量の多い時期は非酸化的な環境になり, 軽い $\delta^{56}\text{Fe}$ 値をもつ Fe の還元溶解が生じるため, Fe の損失が大きいほど $\delta^{56}\text{Fe}$ 値は重くなるが, 植物や有機物の多い表層では軽い同位体が固定され $\delta^{56}\text{Fe}$ 値は軽くなる。このように, 土壌形成過程における $\delta^{56}\text{Fe}$ 値の変動は, 排水性の違いによる地下水面の変動と大気酸素の浸透率による酸化還元環境の変化および有機物の有無が大きく寄与するとされている。分別のメカニズムとしては, Fe の還元溶解および有機物錯体形成による軽い同位体の優先的な溶解と Fe の損失が主な要因であると考えられる。

これらの先行研究に対し, Li et al. (2017) は $\delta^{56}\text{Fe}$ 値の変動がほとんど見られないにも関わらず, Fe が大きく損失している系についての理解が不足していることを指摘した。彼らはフィリピンのかんらん岩上に発達したラテライト中の Fe 同位体組成と移動度を調べ, 激しい風化によって Fe はほぼ全て損失する一方で, プロファイル中の $\Delta^{56}\text{Fe}$ は 0.13%と限定的であることを示した。先行研究によって示された環境条件と比較すると, 排水性が高く酸化的な環境で発達した土壌であり, 同位体分別をほとんど示さない場合に該当するが, これは顕著な Fe の損失を説明できない。そこで, 彼らはこの Fe の損失を, 母岩から溶出した Fe^{2+} が酸化的な環境下で速やかに Fe^{3+} の鉄鉱物に酸化され, コロイド粒子として降雨により輸送されたためであると結論付けており, ラテライトが発達する環境下では, 同様なプロセスが Fe の移動に重要である可能性を指摘している。一方で, 同様に高温多雨な気候下で形成される Ni ラテライト鉱床では, Fe はプロファイル中に付加されていることが Fe の移動度の計算結果から示唆されており

(Golightly, 2010), 酸化的な環境であっても Fe がダイナミックに移動している可能性がある。しかしながら、これまでの岩石風化や土壌形成に関する先行研究では, Fe が付加されている例はほぼみられないため (e.g., Poitrasson et al., 2008), このような環境における Fe の移動プロセスや同位体組成への影響について理解する必要がある。

1.5.2 岩石風化・土壌形成に関する Cr 同位体の先行研究

Fe と同様に酸化還元反応環境の変化に敏感に応答する元素として Cr がある。岩石風化に伴う Cr 安定同位体の分別については多くの先行研究が行われており, Cr 同位体もまた, 酸化還元反応によって大きな分別を示すことが知られている。Cr 同位体の場合は, NIST 979 (National Institute of Standard and Technology) が標準試料として用いられ, $\delta^{53}\text{Cr}$ 値は以下の式で定義される。

$$\delta^{53}\text{Cr} (\text{‰}) = \left\{ \frac{\left(\frac{^{53}\text{Cr}}{^{52}\text{Cr}} \right)_{\text{sample}}}{\left(\frac{^{53}\text{Cr}}{^{52}\text{Cr}} \right)_{\text{NIST 979}}} - 1 \right\} \times 1000 \quad (1-2)$$

室内実験から, Cr 同位体は Cr (III) から Cr (VI) への酸化反応では, 平衡反応により生成物である Cr (VI) に ^{53}Cr が濃集するが, 同位体分別の程度は非常に小さいことが知られている (Zink et al., 2010)。一方で, Cr (VI) から Cr (III) への還元反応においても動的同位体効果により Cr (III) に軽い同位体が濃集し, その同位体効果は数%と大きな変動を生じさせることが報告されている (Ellis et al., 2002; Schoenberg et al., 2008; Zink et al., 2010; Dossing et al., 2011)。土壌形成においては, 母岩から Cr (III) として放出されたのちに Mn 酸化物などによって Cr (VI) に酸化されることで移動性が高くなり, 間隙水の移流に伴い移動すると考えられている。Cr (VI) が土壌中でどの程度移動するかは, 溶存 Fe (II) や S の還元的な化学種, 有機物といった Cr (VI) を還元させる物質の存在が強く影響する (e.g., Dossing et al., 2011)。これらの反応によって, 風化では重い同位体組成を持った Cr (VI) が系外へ出て行き, 軽い同位体組成を持った Cr (III) が土壌中に残され, 土壌中の $\delta^{53}\text{Cr}$ 値は一般的に軽い値を示すことが多い (Berger and Frei, 2014; Paulukat et al., 2015; D'Arcy et al., 2016; Babechuk et al., 2017)。しかしながら, 近年の先行研究において, 重い $\delta^{53}\text{Cr}$ 値を示す土壌が存在することも報告されている (Novak et al., 2017; Wille et al., 2018)。近年の研究では, 超苦鉄質岩の風化によって Pt や Pd などの白金族元素 (PGE) が移動し, Fe-Mn 水酸化物粒子によって還元沈殿し二次濃集することが報告されている (Traore

et al., 2008a; Aiglsperger et al., 2015; Aiglsperger et al., 2016)。さらに, Pt, Pd の最濃集部では $\delta^{53}\text{Cr}$ 値が最も軽い値を示し, 風化によって chromite から放出された Cr が移動し還元沈殿していることが示唆され, Cr 同位体が PGE 濃集の指標として有用である可能性がある (Rivera et al., 2018)。

このように, Cr は酸化還元反応によって同位体分別を示すことから風化や土壌形成において, Cr の挙動を支配する地球化学的要因や酸化還元環境の推定および微量元素の挙動の理解に有用な指標であるため, Fe 同位体と組み合わせることで Ni ラテライト鉱床での元素移動および濃集プロセスの理解に重要な情報を与えることが期待される。

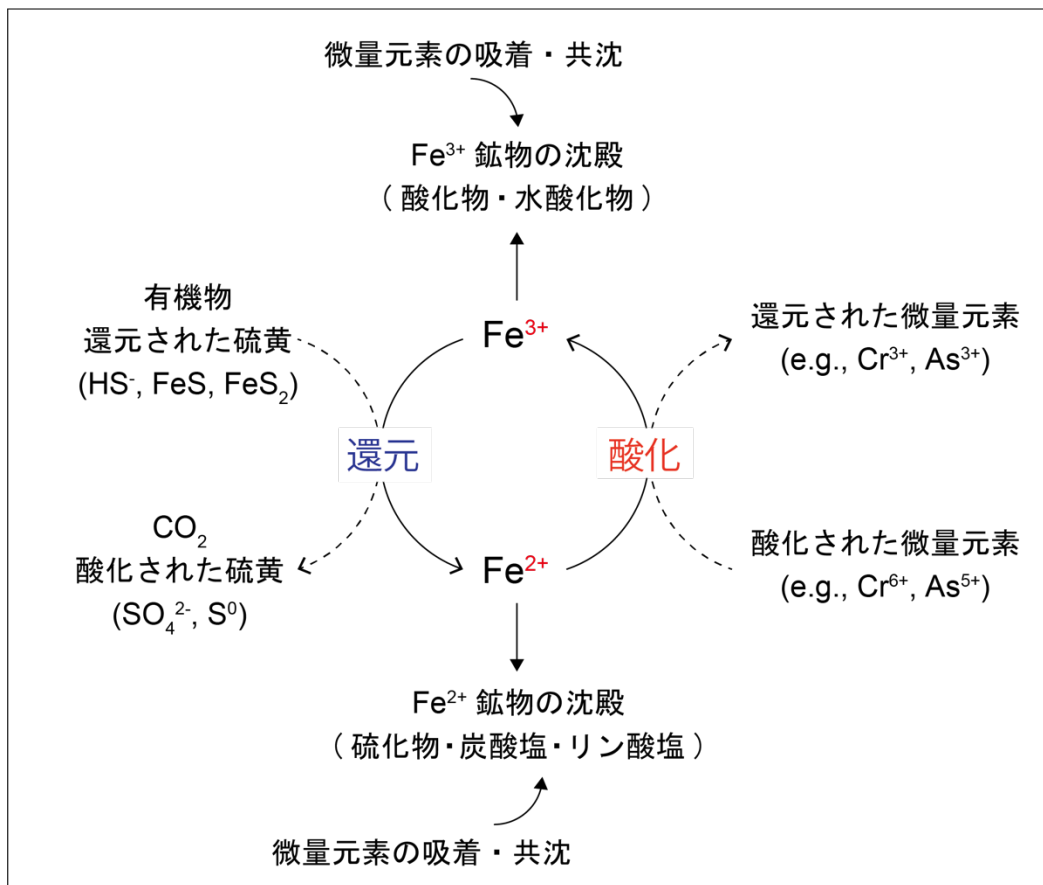


Fig. 1. 1 Fe と微量元素間における酸化還元反応.

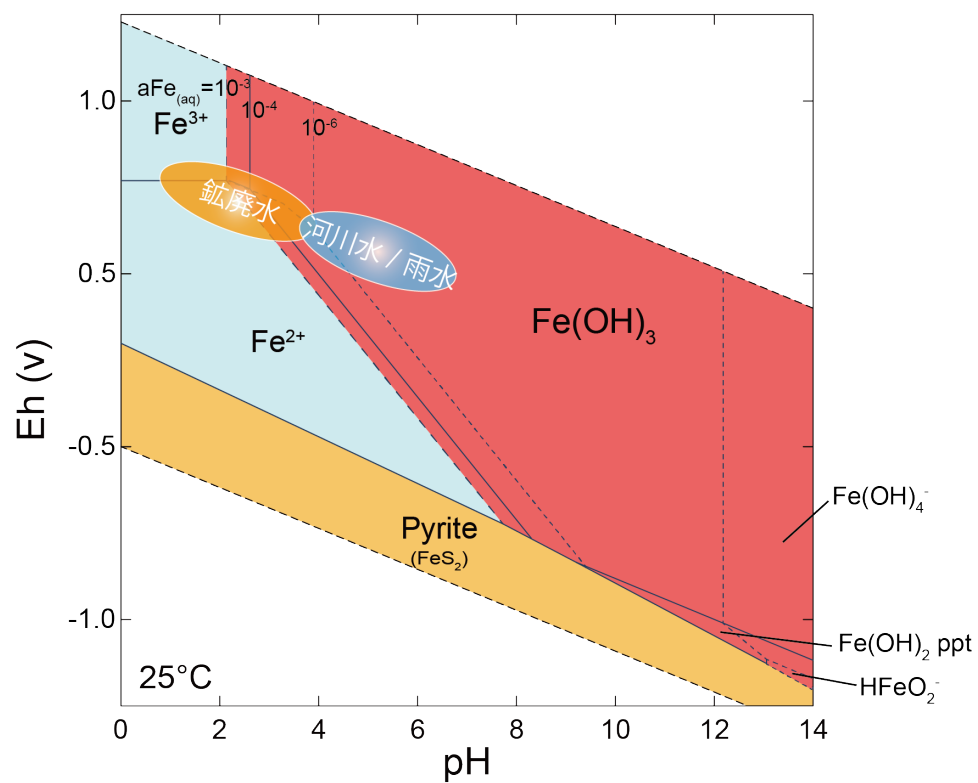


Fig. 1.2 25°CにおけるFe-S-O-H系のEh-pH図. 相の境界線はFeの活量が 10^{-6} , 10^{-4} , 10^{-3} , Sの活量は全て 10^{-5} に対応している. 円はAMD鉱廃水, 河川水および雨水のEh-pH領域を示す
(Data from Langmuir, 1997).

第2章 環境試料中の Fe および Cr 安定同位体分析手法の開発と応用

2.1 背景

従来、同位体分析に用いられてきた表面電離型試料分析計 (Thermal Ionized Mass Spectroscopy; TIMS) は精度や確度の高い分析に優れている反面、イオン化エネルギーが 7.5 eV 以下の元素に限られるため、測定対象が少ないことが難点であった。これに対し、1980 年代に開発された誘導結合プラズマ質量分析法 (Inductively coupled plasma-mass spectrometry; ICP-MS) は高いイオン化能を持つ ICP をイオン源としており、その高いイオン化効率によってほとんどの元素が分析可能となった。しかしながら、四重極型質量分析計が用いられている通常の ICP-MS ではイオン検出器が 1 つであるため、測定中の信号強度の変動により、得られる精度は天然試料の同位体比分析には十分でない場合があった。そこで開発されたのが複数のイオン検出器を並べ同位体信号を同時に検出する多重検出方式を実現した MC-ICP-MS である。1990 年代に入り MC-ICP-MS が実用化され、分析精度は飛躍的に向上した。これにより、質量数が大きく同位体間での相対質量差が小さいために天然での同位体組成変動の検出が困難であった鉄 (Fe) やクロム (Cr) を含む多くの重元素同位体は地球化学や生命科学分野の研究に広く応用されるようになった。しかしながら、これらの同位体比分析を環境試料に適用するには次の課題がある。

1 つ目は前処理過程における同位体分別の影響を最小限にすることである。Fe や Cr は岩石や鉱石、土壌などの環境試料中ではしばしば難溶解性鉱物として存在する。特に超苦鉄質岩を母岩とする Ni ラテライト鉱床の試料中で Cr および一部の Fe は、スピネル鉱物であるクロム鉄鉱 ($(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$) として存在し、風化物試料中で Fe は最大 80 wt%, Cr は 6 wt% と一般的な岩石と比較して圧倒的に多い。このような特徴から、正確な安定同位体の測定には、試料を完全に溶解させる必要がある。Fe 同位体比分析の際に、 ^{54}Fe は ^{54}Cr , $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}$, ^{56}Fe は $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$, ^{57}Fe は $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}$, ^{58}Fe は ^{58}Ni から、Cr 同位体比分析においては、 ^{50}Cr は ^{50}Ti や ^{50}V , ^{54}Cr は ^{54}Fe などにより同重体干渉を受け、測定値に影響を与える。この内、Ar, H, N, O はプラズマ源のアルゴンガスや溶媒や大気由来であるが、V, Ti, Ni は試料由来である。目的元素の同位体と質量数が重ならない同位体を測定し補正を加えるためこれらの干渉元素についても溶解試料中の元素回収率を比較する必要がある。

2 つ目は質量差別効果である。MC-ICP-MS では、プラズマから元素イオンを真空

領域に引き出す際に、プラズマを構成するアルゴンも大量に抽出される。その結果、イオン引き出し領域ではイオンビーム強度が非常に強い空間電位効果が生じ、これにより軽い同位体が起動外へとはじかれ、重い同位体と比較して質量分析計内でのイオン透過効率が低下する。これが質量差別効果であり、検出される信号強度は試料中の同位体存在比そのままの値とはならない。この効果は 1 質量差当たり数%と大きく、この補正が同位体分析の確度を高める上で必要不可欠である。これまでの質量差別効果の補正には、主に内部補正法、外部補正法が用いられてきた。これら従来の補正法に対し、**bracketing** 法は分析試料の前後に標準物質を測定することで同位体比の相対的な変動を比較的簡便に求めることができる方法として Fe, Cr, Ni, Mo, Cu などの同位体分析に広く用いられている。また、ある 1 つの質量数の同位体を人工的に濃縮した濃縮同位体試料（スパイク）を 2 種類使用し、任意の割合で混合した同位体組成が既知の特殊な試料を未知試料に添加して分析するダブルスパイク法は、ダブルスパイク試料の準備や校正に手間はかかるものの、先述の補正法より確度が高く絶対同位体組成の決定や TIMS での安定同位体比分析に用いられる。Fe 同位体分析は一般的に **bracketing** 法による補正で十分であることが知られている。Cr 同位体でも **bracketing** 法を用いた研究が近年多く見られるが、ダブルスパイク法を用いた TIMS による分析の方が主流である。しかしながら、環境試料に応用した例はほとんどなく、日本国内における Cr 安定同位体分析の例に関しては皆無である。したがって、ダブルスパイク法による Cr 同位体分析手法を確立する必要がある。

本章では、難溶解性の鉱物を多く含む環境試料の Fe および Cr 同位体分析のための最適な溶解方法および分析方法を確立することを目的とし、Ni ラテライト試料および岩石標準試料に対し異なる溶解法を適用し元素の回収率を求め最適な溶解方法を検討し、Cr のダブルスパイク試料を作製し同位体組成が既知の試料を用いて分析精度の確認を行った。

2.2 概要と手法

2.2.1 環境試料の分解法の検討

環境試料としてインドネシア Soroako 鉱山の Ni ラテライト鉱床の母岩、Limonite 試料および標準試料としてかんらん岩である JP-1 に対し、混酸と高温高压分解法、マイクロウェーブ分解法および加熱＋超音波分散分解法の 3 つの異なる手法を用いて全

溶解を行った。また、得られた分解溶液を誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer; ICP-AES), ICP-MS に供し、主要・微量元素濃度を求め回収率を計算し最適な溶解方法を検討した。

2.2.2 分解法の検討に用いた試料

Ni ラテライト鉱床の代表的な母岩試料及び風化物試料として、2014 年 6 月に産業技術総合研究所 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology; AIST) の実松博士が採取したインドネシア Soroako 鉱山 Petea Block の未風化蛇紋岩化かんらん岩 (140621-1BR), Red Limonite 試料 (140621-1RL) を頂いた。また、標準試料として、地球化学標準物質のかんらん岩である JP-1 (AIST) を用いた。140621-1BR, 140621-1RL は前処理として室温にて風乾後、鉄乳鉢を用いて 2–3 mm に粗砕しロッドミル (マルチビーズショッカー®PG200, 安井器械株式会社) を用いて粉碎したものを粉末試料とした。

2.2.3 分解法の検討に用いた試薬

溶解方法に応じて、35.0–37.0% HCl (Ultrapure-100; 関東化学株式会社), 69.0–71.0% HNO₃ (Ultrapure-100; 関東化学株式会社) および 46.0–51.0% HF (Ultrapure-100; 関東化学株式会社) の原液と、原液を超純水 (>18.2 MΩ cm) を用いて希釈した 6 M HCl および 4 M HNO₃ を用いた。

2.2.4 試料分解法

2.2.4.1 高温高压分解法

手順のフローチャートを Fig. 2.1a に示す。30 mg に秤量した粉末試料を 4 mL PTFE 製試料容器 (MHT-4, 三愛科学株式会社)に移し、HNO₃ および HF を各 0.5 mL ずつ加え SUS316 製多孔式シリンダー (MHC-100-4, 三愛科学株式会社) に装填した後に耐圧ステンレス製ジャケット (HUS-100, 三愛科学株式会社)内にセットし 165°C の恒温炉に 72 時間静置し加熱した。氷冷水で 30 分冷却した後、試料を 10 mL テフロンバイアルに移し、120°C で乾固した。乾固した試料に 0.5 mL の 6 M HCl を加え 4 mL PTFE 容器に移し、多孔式シリンダー容器および耐圧ステンレスジャケットにセットし 165°C の恒温炉で 24 時間静置し加熱した。氷冷水で 30 分冷却した後、試料を 10 mL

テフロンバイアルに移した。0.1 mL の 6 M HCl を用いて 4 mL PTFE 容器内に残った残渣や液滴を回収する作業を 2 回行った後 110°C で乾固した。乾固試料に 0.1 mL の 6 M HCl を加え溶解後乾固させる作業を 3 回行った。最後に 1 mL の 4 M HNO₃ に再溶解させ、2 mL マイクロチューブに移し 3000 rpm で 10 分間遠心分離を行った後の上澄みを分解試料とした。

2.2.4.2 マイクロウェーブ分解法

手順のフローチャートを Fig. 2.1b に示す。30 mg に秤量した粉末試料を 7 mL テフロンバイアルに移し、HNO₃ および HF を各 0.5 mL ずつ加えマイクロ波試料前処理装置 (Ethos One, マイルストーンゼネラル株式会社) にセットし、8.8°C/分で 220°C まで昇温した後に 15 分保持して試料を溶解した。100°C で乾固させた後、1 mL の 6 M HCl を加え再度乾固させる作業を 3 回行った。最後に 1 mL の 4 M HNO₃ に再溶解させ、2 mL マイクロチューブに移し 3000 rpm で 10 分間遠心分離を行った後の上澄みを分解試料とした。

2.2.4.3 加熱+超音波分散分解法

手順のフローチャートを Fig. 2.1c に示す。この方法については 140621-1BR および 140621-1RL 対してのみ行った。3.62 mg に秤量した 140621-1BR および 10.88 mg に秤量した 140621-1RL の粉末試料を 7 mL テフロンバイアルに移し、HNO₃ および HF を各 1 mL ずつ加え蓋を閉め 90 分間超音波分散を行った。これを 120°C に熱したホットプレートで 4 日間加熱した。その後、90 分間超音波分散を行い、蓋を開け 80°C で乾固した後に 1 mL の 6 M HCl を加え再度乾固した。最後に 1 mL の 4 M HNO₃ に再溶解させ、2 mL マイクロチューブに移し 3000 rpm で 10 分間遠心分離を行った後の上澄みを分解試料とした。

2.2.5 回収率計算

目的元素の回収率は以下の式を用いて計算した。

$$\text{回収率} = \frac{C_{\text{sup}} \times W_{\text{sup}}}{C_{\text{Ref}} \times W_{\text{sam}}} \times 100(\%) \quad (2-1)$$

ここで、C_{sup} は分解溶液試料中の各元素濃度 (μg/L)、W_{sup} は分解溶液試料の量 (L)、

C_{Ref} は参照濃度 ($\mu\text{g/g}$), W_{sam} は分解した試料の重量 (g) を示す。クロム安定同位体比分析においては, ^{50}Cr に対し ^{50}Ti , ^{50}V や ^{54}Cr に対し ^{54}Fe のように同重体干渉を引き起こし測定値に影響を与える。特に超苦鉄質岩やその風化物には Ti, Fe そして V が多く存在するためこれらの元素の回収率を知る必要がある。このことを踏まえ, 主要成分は MgO , Al_2O_3 , CaO , TiO_2 , MnO , Fe_2O_3 , 微量元素は V, Cr, Co, Ni を回収率計算の対象とした。参照濃度として 140621-BR および 140621RL の主要成分組成は AIST にてガラスビード法によりエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 (Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence; WD-XRF; MagiX PRO, PANalytical) を用いて求めた値を使用した。また, 微量元素の参照濃度には Actlabs Laboratories (Ontario, Canada) にてメタホウ酸リチウム/四ホウ酸リチウム溶融法により試料を溶解し, ICP-MS を用いて測定した値を用いた。ガラスビード作製の試料の前処理として, 1000°C で 2 時間加熱し, 水分と揮発成分を除去した。減少した質量の割合を強熱減量 (Loss of Ignition; LOI) とし, この値を含めて主要成分組成が 100% になるように換算した。なお, 140621-BR の TiO_2 および 140621-RL の CaO については参照濃度が検出限界値 (0.2%, 0.01%) 以下であり, 正確な値が得られなかったため, 回収率計算は行わないものとした。JP-1 の主要成分組成および微量元素濃度のデータは Imai et al. (1995) を参考にした。140621-BR, 140621-RL および JP-1 の参照濃度を Table 2.1 に示す。なお, 標準物質である JP-1 の分解溶液の ICP-AES および ICP-MS の分析再現性を示す相対標準偏差 (RSD%) は最大で 10% 程度であるため, 回収率は $100\pm 10\%$ を許容範囲とし, 上限を 110%, 下限を 90% とした。

2.2.6 Fe 同位体

2.2.6.1 単離・精製方法

最終的な Fe の質量として $50\ \mu\text{g}$ を得られるように, 必要量の粉末試料を分取し, 140°C で乾固した。その後, $0.05\ \text{mL}$ の HNO_3 (Ultrapure-100; 関東化学株式会社) を添加し乾固する作業を 4 回繰り返し, Fe を完全に 3 価の状態にした。続いて, $0.1\ \text{mL}$ の $8\ \text{M HCl}$ (Ultrapure-100; 関東化学株式会社) を添加し乾固する作業を 3 回繰り返し, 3 価の Fe をクロロ錯体に変えた。さらに, 不純物を取り除くため, Borrok et al. (2007) に変更を加えた以下の方法により Fe の精製を行った。イオン交換樹脂 (AG1-X8 200–400 mesh, Bio-Rad) を充填したカラムに, $1\ \text{mL}$ の $8\ \text{M HCl}$ に溶解した試料を流

した後、5 mL の 8 M HCl, 5 mL の 3 M HCl を順に流しマトリックスを除去した。最後に 4 mL の 0.4 M HCl を流し Fe の精製溶液を回収した。Fe の純度を高めるために、この精製手順を 2 回繰り返した。回収した精製溶液は乾固した後、5 mL の 1% HNO₃ に溶解し、およそ 2 ppm の Fe 溶液とした。なお、マトリックス除去に用いた 8M HCl, 3M HCl および 0.4M HCl は 36% HCl (電子工業用; 関東化学株式会社) を 2 回蒸留し、超純水で希釈したものを使用した。

2.2.6.2 分析方法

Fe 同位体組成は総合地球環境学研究所所有のマルチコレクター型 ICP-MS (MC-ICP-MS; Neptune Plus, Thermo Scientific) を用いて測定した。装置によるドリフト補正のため、標準試料-未知試料-標準試料のように標準試料を未知試料の前後に測定し、平均値を採用する bracketing 法を用いた (Weyer and Schwieters, 2003)。⁴⁰Ar¹⁴N⁺, ⁴⁰Ar¹⁶O⁺, ⁴⁰Ar¹⁶OH⁺ による ⁵⁴Fe, ⁵⁶Fe, ⁵⁷Fe への同重体干渉を防ぐため、ミドルレゾリューションモード ($M/\Delta M = 8000-9000$) で分析を行った。また、⁵⁴Cr⁺ による ⁵⁴Fe⁺, ⁵⁸Ni⁺ による ⁵⁸Fe⁺ への干渉は ⁵²Cr⁺ および ⁶⁰Ni⁺ を用いてモニターし、同位体存在度 (⁵⁴Cr/⁵²Cr = 0.0282, ⁵⁸Ni/⁶⁰Ni = 2.616) を用いて補正した (Beard and Johnson, 1999)。同位体組成は、以下の式により、IRMM-014b (Institute for Reference Materials and Measurements) の ⁵⁶Fe/⁵⁴Fe 比に対する試料の ⁵⁶Fe/⁵⁴Fe 比の偏差としてデルタ表記法 (‰) を用いて示す。

$$\delta^{56}\text{Fe}_{\text{IRMM-014b}} (\text{‰}) = [({}^{56}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe})_{\text{試料}} / ({}^{56}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe})_{\text{IRMM-014b}} - 1] \times 1000 \quad (2-2)$$

分析の再現性は標準試料の繰り返し測定より、 $\pm 0.01\text{‰}$ (2σ) であった。

2.2.7 Cr 同位体

2.2.7.1 ダブルスパイクの作製

⁵⁰Cr (>95%) と ⁵⁴Cr (>94%) の酸化物スパイク (Oak Ridge National Laboratory) をそれぞれ 7 mL のテフロンバイアルに全量移し秤量した。これに HNO₃ (TAMAPURE-AA-100; 多摩化学工業株式会社), HF (TAMAPURE-AA-100; 多摩化学工業株式会社) を各 0.5 mL ずつ添加し、蓋を閉め 100°C で 48 時間加熱した。加熱後のバイアルの底部に溶け残りが見られたため、さらにマイクロウェーブ分解装置 (ETHOS One, マイルストーンゼネラル株式会社) を用いて最高温度 220°C のプログラムにより加熱分

解した。これらを 125°C で乾固し、0.1 mL の HNO₃ を添加し蓋を閉め 10 分間加熱した後 900 µL の超純水を加えた。まだ溶け残り粒子が確認されたため、10 分間超音波分散を行い 125°C で加熱した。これに 2 mL の超純水を加え、溶け残りが無いことを確認しそれぞれ ⁵⁰Cr スパイク溶液、⁵⁴Cr スパイク溶液とした。スパイク溶液中の Cr 濃度を ICP-AES で求め、溶液中に存在する ⁵⁰Cr および ⁵⁴Cr の物質量を計算した。Fantle and Bullen (2009) の ⁵⁰Cr-⁵⁴Cr ダブルスパイク組成 (⁵⁰Cr/⁵²Cr= 20.907, ⁵⁴Cr/⁵²Cr=21.590) を参考に、Cr の物質量がおよそ 1:1 になるよう ⁵⁰Cr スパイク溶液と ⁵⁴Cr スパイク溶液を混合した。よく振り混ぜた後、125°C で 30 分間加熱し混合し室温に戻した。これを 100 mL のテフロンボトルに移し、HNO₃ 濃度が 5% で全量が 100 mL になるよう、HNO₃ と超純水を加え、これを ⁵⁰Cr-⁵⁴Cr ダブルスパイクとした。

2.2.7.2 単離・精製方法

全溶解試料とダブルスパイク中の Cr 量が、それぞれ 10 µg と 1.602 µg になるように 10 mL のテフロンバイアルに分取し、よく混合した後に 80°C で乾固した。ダブルスパイクを完全に混合させるために、さらに 0.2 mL の 6 M HCl を添加し蓋を閉め 1–2 時間加熱後、再度乾固した。乾固したサンプルに 1 mL の 6 M HCl を加え 80°C で加熱溶解し、30 分冷やし常温に戻した。これをマイクロチューブに移し、5,000 rpm で 10 分間遠心分離した。さらに、不純物を取り除くため、Trinquier et al. (2008) および Yamakawa et al. (2009) を参考に以下の方法により Cr の単離・精製を行なった。Cr の単離・精製には全部で 1st カラムから 3rd カラムまでの 3 つのカラム処理の行程がある。まず、1st カラムでは 1 mL の陰イオン交換樹脂 (AG1-X8 200–400 mesh, Bio-Rad) を充填したカラム (ムロマック®ミニカラム S, 室町ケミカル株式会社) に、ピペットを用いて遠心分離済試料の沈殿物を避け溶液を流し、続いて 4 mL の 6 M HCl を流した。ここでは、Cr と Ni が樹脂にほとんど保持されず溶液としてでてくるので、10 mL のテフロンバイアルに回収した。蓋を閉め、溶液をよく振り混ぜた後 80°C で乾固した。これに 0.4 mL の 6 M HCl を添加し 80°C で 1 時間加熱後室温になるまで冷却した。さらに、2.0 mL の超純水を添加し、蓋を閉めよく振り混ぜた後素早く陽イオン交換樹脂 (AG50W-8 200–400 mesh, Bio-Rad) を 1 mL 充填した 2nd カラム (ムロマック®ミニカラム S, 室町ケミカル株式会社) に流した。続いて 3.6 mL の 1 M HCl を流し 10 mL のテフロンバイアルに回収した。ここでは Ni が樹脂に保持される一方で Cr はほとんど保

持されずカラムを通る。蓋を閉め、溶液をよくふり混ぜた後 80°Cで乾固する。乾固した試料に 0.1 mL の HNO_3 を加え 1–2 分加熱し 1.9 mL の超純水を添加し、蓋を閉め 80°Cで 3 時間加熱後乾固する。再度 0.1 mL の HNO_3 を加え加熱し 2.9 mL の超純水を加えた後、乾固せず冷やして室温に戻す。これを 1st カラムと同じ陽イオン交換樹脂を 0.3 mL 充填した、熱収縮テフロンチューブ製の 3rd カラム ($V=0.3$ mL, $d=4.05$ mm, $h=23.3$ mm) に流し、続いて 1 mL の 0.5 M HNO_3 , 3.0 mL の 0.5 M HF, 10 mL の 1 M HCl を順に流しマトリックスを除去する。最後に 5 mL の 1.8 M HCl を流し Cr の精製溶液を回収する。回収した精製溶液は 80°Cで乾固した後、6 M HCl に適宜溶解しローディング試料とした。なお、マトリックス除去に用いた 1 M HCl, 1.8 M HCl は 36% HCl (電子工業用; 関東化学株式会社) を、0.5 M HNO_3 は 70% HNO_3 (電子工業用; 関東化学株式会社) を 2 回蒸留し、超純水で希釈したものを、0.5 M HF は (TAMAPURE-AA-100; 多摩化学工業株式会社) 超純水で希釈したものを使用した。

2.2.7.3 フィラメントへの試料のローディング

Cr はイオン化ポテンシャルが高く、TIMS ではイオン化し難い元素のため、シリカゲル—ホウ酸—アルミニウム (Si-B-Al) タイプのイオン化促進剤を用いた。促進剤は SiCl_4 と H_3BO_3 (suprapur; Merck) から作製したホウ酸飽和溶液を混合し作製したシリカゲルを 1,000 ppm の Al 標準溶液 (金属分析用; 富士フイルム和光純薬株式会社) と体積容量で 2:1 の割合で混合したものである (Yamakawa et al., 2009)。試料中の Cr 量 1 μg に相当する溶液に対し Si-B-Al 活性剤 1 μL をパラフィルム上でよく混合し、予備加熱により不純物を除去したタングステンフィラメントにロードした。

2.2.7.4 ダブルスパイクの校正と分析方法

作製した ^{50}Cr - ^{54}Cr ダブルスパイクの校正および未知試料の測定には総合地球環境学研究所所有の TIMS (TRITON, Thermo Scientific) を使用した。ダブルスパイクの校正には MC-ICP-MS の使用も可能であるが、合計の質量差別効果が小さく、指数関数の法則に従うという特徴から、本研究では TIMS を用いた。NIST 979 (National Institute of Standards and Technology), ^{50}Cr - ^{54}Cr ダブルスパイク, NIST 979 と ^{50}Cr - ^{54}Cr ダブルスパイクを混合した試料を測定した。NIST 979 は 4 つ、他の 2 試料は 3 つのフィラメントを用意し、各フィラメントにつき 600 回 (25cycles $\times$ 24blocks) 測定を 2 セットと

Ti のモニター用に 5 回 (5cycles×1block) 測定を 1 セット行った。未知試料各試料につき 1 つのフィラメントを用意し、300 回 (25cycles×12blocks) 測定を 1 セットと Ti のモニター用に 5 回 (5cycles×1block) 測定を 1 セット行った。⁵⁶Fe および ⁵¹V の強度をモニターし、⁵⁴Fe による ⁵⁴Cr と ⁵⁰V による ⁵⁰Cr への同重体干渉の影響を同位体存在度 (⁵⁴Fe/⁵⁶Fe = 0.0637, ⁵⁰V/⁵¹V = 0.00251) を用いて補正した。⁵⁰Ti も ⁵⁰Cr への同重体干渉を引き起こし得るが、Ti のビーム強度 (⁴⁸Ti および ⁴⁹Ti の強度) は測定を通して検出されなかったため補正は行わなかった。得られたデータから、⁵⁰Cr-⁵⁴Cr ダブルスパイクおよび未知試料の同位体組成を計算した。計算方法については 2.2.7.5 で述べる。また、作製したダブルスパイクおよび分析手法の評価として、Cr 同位体組成が報告されている JP-1 を測定し、値を比較した。

2.2.7.5 データ解析 (質量差別効果の補正)

ダブルスパイク (spike), ダブルスパイク添加試料 (mixture), ダブルスパイク非添加試料 (normal) の同位体組成はベクトルを用いて表すことができ、その関係性は行列式により示すことができる。ダブルスパイクを用いた同位体分析法におけるこのような 3 次元の表現は Hofmann (1971) によって初めて提唱され、Russell (1971) や Hamelin et al. (1985) でも用いられている。本研究では、この解析方法についてよくまとめられている Galer (1999) に従い質量差別効果の補正を行った。ベクトルによる同位体組成の表現について、²⁰⁴Pb -²⁰⁷Pb ダブルスパイクを用いた系を例に考えると、同位体比は分母に ²⁰⁴Pb を用いて ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb, ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb, ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb で表され、これらの同位体比はお互いに直交軸を用いて示される (Fig. 2.2; Galer, 1999)。ここで、normal と mixture の真の同位体組成 (ベクトル) は N, M, 測定値は n, m で示され、真の値と測定値間のずれは質量差別効果によるものである。このずれは、ベクトル f_n , f_m で表すことができ、N は次の式で表される。

$$N = n + \epsilon \cdot f_n \quad (2-3)$$

ここで、 ϵ はあるスカラー量の実数で 1 質量あたりの同位体分別係数を示す。また、spike の同位体組成 (ベクトル) を S とすると、S, N, M は直線上に位置し、次の関係で表される。

$$(N - S) = q \cdot (M - S) \quad (2-4)$$

スカラー量 q は spike の混合比を示すスカラー量である Q と $Q = (q - 1)/q$ の関係にあ

る。式 (2-4) を活用するには、真の同位体組成 N, M と測定値 n, m をそれぞれ関連づける必要がある。 n と m の 1 質量あたりの同位体分別係数を ϵ, ζ とすると、式 (2-3) は次のようになる。

$$N_i = n_i \times (1 + \epsilon \cdot \Delta_i) \quad (2-5)$$

$$M_i = m_i \times (1 + \zeta \cdot \Delta_i) \quad (2-6)$$

i は 3 つの同位体比を、 Δ_i は分子と分母の同位体の質量差を表す。ここで、式 (2-4) に式 (2-5), (2-6) を代入して、 $z = \zeta \cdot q$ と置くと、次の形で表される。

$$q \cdot (S_i - m_i) - z \cdot (\Delta_i \cdot m_i) + \epsilon \cdot (\Delta_i \cdot n_i) = S_i - n_i \quad (2-7)$$

この式は次の行列式で表すことができる。

$$A \cdot \begin{pmatrix} q \\ z \\ \epsilon \end{pmatrix} = B \quad (2-8)$$

ここで、行列 A とベクトル B は以下のように表される。

$$A = \begin{pmatrix} S_1 - m_1 & -\Delta_1 \cdot m_1 & +\Delta_1 \cdot n_1 \\ S_2 - m_2 & -\Delta_2 \cdot m_2 & +\Delta_2 \cdot n_2 \\ S_3 - m_3 & -\Delta_3 \cdot m_3 & +\Delta_3 \cdot n_3 \end{pmatrix} \quad (2-9)$$

$$B = \begin{pmatrix} S_1 - n_1 \\ S_2 - n_2 \\ S_3 - n_3 \end{pmatrix} \quad (2-10)$$

式 (3-7) に対し A の逆行列 A^{-1} を両辺に掛けることで、 q, z, ϵ が得られる。なお、 n_i は NIST 979 の測定値を用いた。また、Galer (1999) では式 (2-5), (2-6) に示した linear law の補正式により質量差別効果を補正しているが、linear law は誤差が大きいため、本研究ではより誤差が少ないとされている以下の exponential law を用いて補正を行った。

$$R_{N_i} = R_{n_i} \cdot (1 + \Delta m / m_j)^{\alpha \cdot m_j} \quad (2-11)$$

$$R_{M_i} = R_{m_i} \cdot (1 + \Delta m / m_j)^{\alpha \cdot m_j} \quad (2-12)$$

ここで、 R_{N_i} は同位体 i, j 比 (i/j) の補正值、 R_{n_i} は測定値、 Δm は i と j の質量差、 m_j は j の質量、 α は補正係数を表す。 N, M についてそれぞれ反復計算を 5 回行った結果を最終的な補正值とした。 ^{50}Cr - ^{54}Cr ダブルスパイクの組成計算については、NIST 979 を spike, ダブルスパイクを normal, NIST 979 とダブルスパイクの混合物を mixture とし同様の手順で求めた。同位体組成は、以下の式により、NIST 979 (National Institute of Standard and Technology) の $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ 比に対する試料の $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ 比の偏

差としてデルタ表記法 (‰) を用いて示す。

$$\delta^{53}\text{Cr}_{\text{NIST 979}} (\text{‰}) = [({}^{53}\text{Cr}/{}^{52}\text{Cr})_{\text{試料}}/({}^{53}\text{Cr}/{}^{52}\text{Cr})_{\text{NIST 979-1}}] \times 1000 \quad (2-13)$$

また、測定誤差については、測定値の標準偏差の 2 倍 (2σ , ‰) を測定値に加算し同様の計算を行い、これを補正值 R_{N_i} で除した標準誤差 (2SE , ‰) で表した。

2.3 結果

2.3.1 JP-1 の主要元素および微量元素の回収率

JP-1 の分解溶液試料中の主要元素および微量元素の回収率を Fig. 2.3a に示す。高温高压分解法では、1 回目、2 回目共に全ての微量元素の回収率で $100 \pm 10\%$ の値を示した。一方で、主要元素は CaO 、 Fe_2O_3 を除く元素で低い回収率 (13–86%) を示した。マイクロウェーブ分解法においても、 MgO 、 Al_2O_3 の回収率はそれぞれ 58–71%、13–62%と高温高压分解法と同様に低い値を示した。その他の主要元素および微量元素は MnO を除き全て回収率が 110%を上回る値を示した。特に高いものでは CaO 、 V 、 Co 、 Ni でそれぞれ 138%、172%、140%、163%であった。高温高压分解法の 1 回目と 2 回目の回収率の差は Al_2O_3 の 23%を除きおよそ $\pm 5\%$ であり、良い再現性を示した。

2.3.2 母岩試料の主要元素および微量元素の回収率

140621-BR の分解溶液試料中の主要元素および微量元素の回収率を Fig. 2.3b に示す。高温高压分解法では主要元素の CaO 、 MnO が 90% 以上の回収率を示したが、その他の元素はいずれも 90%以下と低く、 Fe_2O_3 は 86%であった。微量元素では、 V を除く全ての元素が 102–105%と 100%に近い回収率を示し、 V は 116%と上限を上回る値を示した。マイクロウェーブ分解法では、主要元素はいずれも 90%以下と低い回収率を示した。特に、 MgO 、 Al_2O_3 は 64%、37%と他の元素と比較しても回収率が低く、この傾向は JP-1 の高温高压分解法およびマイクロウェーブ分解法の結果と類似していた。加熱+超音波分散分解法では、主要元素の回収率は Fe_2O_3 を除き $100 \pm 10\%$ の範囲におさまる高い回収率が得られた。 Fe_2O_3 の回収率は 85%と高温高压分解法の結果と同程度であった。微量元素は Ni の 107%以外は 110%以上と回収率の上限を超える高い値を示した。

2.3.3 Red Limonite 試料の主要元素および微量元素の回収率

140621-RL の分解溶液試料中の主要元素および微量元素の回収率を Fig. 2.3c に示す。高温高压分解法では、主要元素の TiO_2 , MnO は 94%, 96%と 100%に近い回収率を示した。 Fe_2O_3 は下限の 90%に満たない 88%と近い値を示した一方で, MgO , Al_2O_3 は 41%, 14%と非常に低い値を示した。微量元素は, V, Cr が 110%, 104%と 100%に近い回収率を示したが, Co, Ni は 111%, 114%と上限の 110%を上回る値であった。マイクロウェーブ分解法では、主要元素は TiO_2 の 100%を除き全て回収率の下限である 90%以下と低い値を示した。特に, MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 はそれぞれ 14%, 12%, 26%と非常に低い値であった。一方で微量元素のほとんどは $100\pm 10\%$ の範囲に入る高い回収率を示したが, Cr は 25%と低い値を示した。加熱+超音波分散分解法では、主要元素は TiO_2 , MnO が回収率の上限である 110%を大きく超える 189%, 177%を示した。一方で, MgO , Fe_2O_3 は 89%, 88%と回収率の下限である 90%を下回る値を示した。主要元素では Al_2O_3 が 109%と唯一 $100\pm 10\%$ の範囲内の値を示した。微量元素は Ni の 113%を除いては 97–105%と 100%に近い値を示した。

2.3.4 Cr ダブルスパイク組成と JP-1 の同位体組成

NIST979 を用いて校正したダブルスパイクの組成と、参考値とした Fantle and Bullen (2009) の Cr ダブルスパイク組成を Table 2.1 に示す。得られたダブルスパイク組成は, $^{50}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}=17.312$, $^{54}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}=20.328$ で , 参考値である $^{50}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}= 20.907$, $^{54}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}=21.590$ と概ね近い組成が得られた。また, 比較物質として測定した JP-1 の値は $\delta^{53}\text{Cr}=-0.056\pm 0.097\text{‰}$ であった。

2.4 考察

2.4.1 回収率への影響因子と Fe, Cr および微量元素の回収率への影響

回収率が低い値を示した元素については、次の2つの原因が考えられる。一つ目は、難溶解性物質の形成と共沈、二つ目は難溶解性鉱物の残存である。140621-1BR, 140621-1 RL では Fe_2O_3 の回収率はわずかに 90%を下回る値を示した (Fig. 2.3b,c)。一方で, JP-1 では 1 回目, 2 回目共に 90%以上の回収率を示した (Fig. 2.3a)。Fe は JP-1 では主にかんらん石と一部がクロム鉄鉱中に含まれていると考えられる。かんらん石は HF と HNO_3 の混酸を使用することでほとんどが分解することが可能である。クロム

鉄鉱は難溶解性鉱物であるため、溶け残りが生じる可能性があるが、分解溶液中の沈殿物の粉末 X 線回折法 (X-ray diffraction; XRD) の結果からはクロム鉄鉱に帰属するピークは確認されなかった。また、1 回目、2 回目共に回収率が 90%以上を示したことからクロム鉄鉱はほぼ完全に溶解したと考えられる。140621-1BR 中の Fe も主にカンラン石や蛇紋石といった珪酸塩鉱物中に含まれていると考えられるが、一部はマグネタイต์やクロム鉄鉱といったスピネル鉱物中にも含まれる。140621-1RL では主に針鉄鉱とクロム鉄鉱が Fe のホスト鉱物である。しかしながら、XRD, SEM-EDX の結果では新たな沈殿物やクロム鉄鉱と思われる鉱物粒子は確認されなかった。したがって、140621-1BR および 140621-1RL の Fe の回収率が低くなった原因としては難溶解性物質の沈殿や難溶解性鉱物の残留以外の要因が考えられる。その要因としては、参照濃度の Fe_2O_3 濃度が高く見積もられており回収率が低くなった可能性が考えられる。参照濃度の Fe_2O_3 は XRF によって求めており、蛇紋岩や Limonite 試料中の Fe_2O_3 濃度は検量線試料として使用される一般的な火成岩中に含まれる濃度を超えているため、実際の濃度よりも高い結果となっていると考えられる。そのため、Fe については 85-110%を回収率の許容範囲とした。

Cr_2O_3 については、マイクロウェーブ分解法および 140621-1BR の加熱+超音波分散分解法を除き、全ての試料において $100\pm 10\%$ と高い回収率が得られた。回収率が 110%より高い値を示した 140621-1BR の加熱+超音波分散分解試料については、分解試料量を 30 mg と比較的少量に設定したため、試料の不均質性が生じ、Cr のホスト鉱物であるクロム鉄鉱が他の分解試料よりも若干多く含まれていたことが原因であると考えられる。

高温高压分解法、マイクロウェーブ分解法を用いて分解した試料溶液中の MgO および Al_2O_3 の回収率はいずれの試料においても著しく低い値を示した。分解用の混酸に HF を用いるため、過剰なフッ化物イオンが試料中の Mg や Al あるいは Ca と反応し難溶解性のフッ化物 (e.g., MgF_2 , CaAlF_5 , $\text{CaMg}_2\text{Al}_2\text{F}_{12}$) を形成した可能性が高い (Yokoyama et al., 1999)。また、これらのフッ化物が生成する際に多くの微量元素が共沈することが知られているが、Ti, Ni, V は分解方法によって差が見られるものの、回収率はおおよそ $100\pm 10\%$ を示したことから共沈などによるこれらの元素への影響は低いと考えられる。

2.4.2 環境試料の分解方法の評価

Fe および Cr については, 140621-1BR, 140621-1RL 試料共に高温高压分解法もしくは加熱+超音波分散法によってほぼ 100%回収可能であることが分かった。また, Fe や Cr の同位体分析の際に同重体元素として干渉を引き起こす可能性のある Ti, V, Ni についても 2 つの分解方法で概ね回収可能であったが, 特に高温高压分解法において 100%に近い回収率が得られた。また, JP-1 の高温高压分解法による 1 回目と 2 回目との回収率の差は Al_2O_3 の -23%を除き, -10+6%と狭い範囲におさまっており再現性のある分解方法であることも確認した (Fig. 2.3a)。以上のことから, 岩石や土壌のような環境試料中の Fe および Cr 同位体分析試料の分解方法としては $\text{HF}+\text{HNO}_3$ の混酸, HCl とステンレスジャケットを使用した高温高压分解法が最適であると考えられる。したがって, 本研究における Fe および Cr 同位体分析試料の分解方法には高温高压分解法を適用することとした。

マイクロウェーブ分解法は 200°C以上という高温で分解を行うため, 難溶解性鉱物などの分解能力が高く, また, 金属セルなどを使用しないためコンタミネーションを最小限に抑えることができることから堆積物や土壌, 岩石の分解などに広く利用されてきた。しかしながら, 本研究におけるマイクロウェーブ分解法による JP-1, 140621-1BR, 140621-1BR の分解溶液試料中の各元素の回収率はいずれも $100\pm 10\%$ の範囲から大きく外れており, 分解が不完全であったと考えられる。本研究では $\text{HF}+\text{HNO}_3$ 混酸のみを用いたため, 特に Fe 鉱物の多くが解け残ったと考えられる。マイクロウェーブ分解法において高い回収率を得るためには, $\text{HF}+\text{HNO}_3$ 混酸による分解の後に, HCl を用いる 2 ステップの分解を行うことで回収率が向上されるものと考えられる。

2.4.3 ダブルスパイクを用いた Cr 同位体分析手法の評価

比較物質である JP-1 の $\delta^{53}\text{Cr}$ 値は $-0.056\pm 0.097\%$ であり, これは先行研究で報告されている JP-1 の $\delta^{53}\text{Cr}$ 値 $-0.102\pm 0.012\%$ (Bonnand et al., 2016) と誤差の範囲で一致していることから, ダブルスパイクの校正や分析手法が問題ないことが示された。しかしながら, 得られた JP-1 の $\delta^{53}\text{Cr}$ 値の誤差は $\pm 0.097\%$ と大きく, 分析精度については改善の余地が残る。そこで, ダブルスパイクを用いた分析手法の最適化において指標となる誤差拡大率 (γ) を以下の式を用いて求めた。

$$\gamma = \frac{\sigma_{spiked}}{\sigma_{unspiked}} \quad (2-13)$$

ここで、 σ_{spiked} はダブルスパイクを添加した試料の標準偏差、 $\sigma_{unspiked}$ はダブルスパイクを添加していない試料の標準偏差を表す。JP-1 および Ni ラテライト鉱石試料の分析値の γ は 2.40–3.01 であり、これは先行研究において許容範囲とされている 2 をわずかに超えている (Fig. 2.4, Bonnard et al., 2011)。これは、 γ が 2 以下となるダブルスパイクと試料の比が約 0.14–1.26 であるのに対し、本研究では約 0.0676 とダブルスパイクの添加量が少なかったことが原因であると考えられる (Fig. 2.4)。

2.5 結論

Ni ラテライト鉱床の母岩、Red Limonite 試料および JP-1 に対し、高温高压分解、マイクロウェーブ分解、加熱+超音波分散分解の異なる 3 つの手法を用いた溶解実験を行った結果、いずれの試料においても高温高压分解法において、100±10%の範囲におさまる高い元素回収率が得られた。また、さらに、高温高压分解法による JP-1 の繰り返し実験より、再現性がある手法であることも確認された。環境試料の全溶解に最も適した溶解法として高温高压分解法を確立した。また、高精度 Cr 同位体分析を目的とし、 ^{50}Cr - ^{54}Cr スパイクを作製し、NIST979 を用いて TIMS によりキャリブレーションを行ない同位体比を決定した。さらに、作製したダブルスパイクを用いて分析した JP-1 の同位体組成が誤差の範囲で一致することを確認し、ダブルスパイク法による Cr 同位体分析手法を確立した。ただし、分析誤差は JP-1 で±0.09‰と比較的大きく、分析精度の向上のためには複数の標準物質を用いるのに加え、ダブルスパイク添加量を最適化する必要がある。なお、この章で検討した結果最適であった溶解方法は第 4 章の全岩微量元素組成分析および Fe, Cr 同位体分析に用いた。本研究において確立したこれらの前処理および分析手法は特にスピネル鉱物の様な難溶解性鉱物や干渉元素を多く含む様々な岩石や鉱石、廃滓試料への応用が可能である。

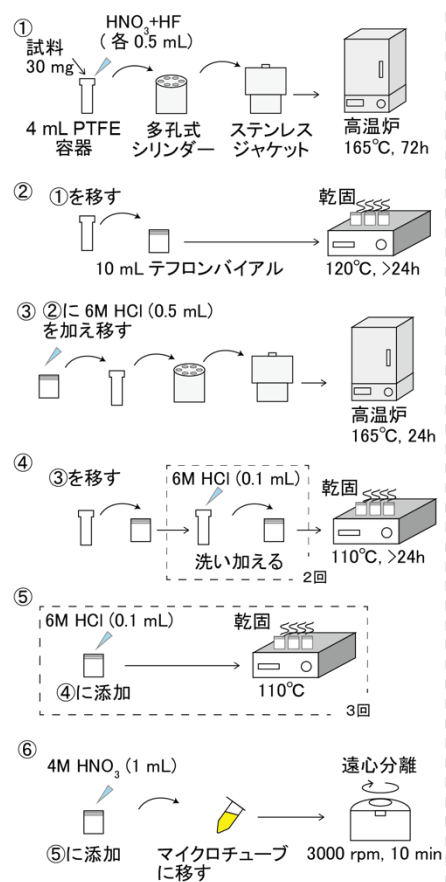
Table 2.1 140621-BR, 140621-RL および JP-1 の参照濃度.

Sample name		140621-1RL	140621-1BR	JP-1
Sample type		Red limonite	Bedrock	peridotite
Major (%) ^(a)	TiO ₂	0.17	<0.2	0.006 *
	Al ₂ O ₃	22.95	0.79	0.66
	Fe ₂ O _{3(T)}	50.09	8.77	8.37
	MnO	0.06	0.21	0.12
	MgO	0.7	34.83	44.6
	CaO	< 0.01	0.81	0.55
Trace (ppm) ^(b)	V	388	40	28
	Cr	18132 ^(c)	2640	2807
	Co	229	104	116
	Ni	5570	2120	2460

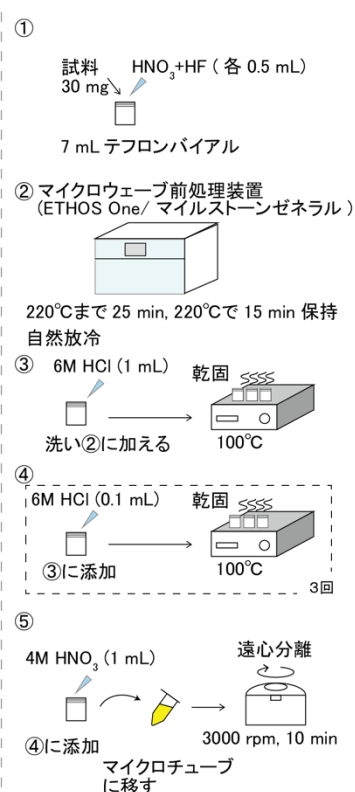
^(a) determined by XRF at GSJ^(b) determined mainly by ICP-MS with acid digestion samples at Actlabs^(c) calculated by XRF dataTable 2.2 Fantle and Bullen (2009) および本研究で用いた ⁵⁰Cr-⁵⁴Cr ダブルスパイク組成.

	50/52	53/52	54/52	50/54
Fantle and Bullen (2009)	20.907	0.2366	21.590	0.9684
This study	17.312	0.2210	20.328	0.8516

(a) 高温高压分解法



(b) マイクロウェーブ分解法



(c) 加熱+超音波分散分解法

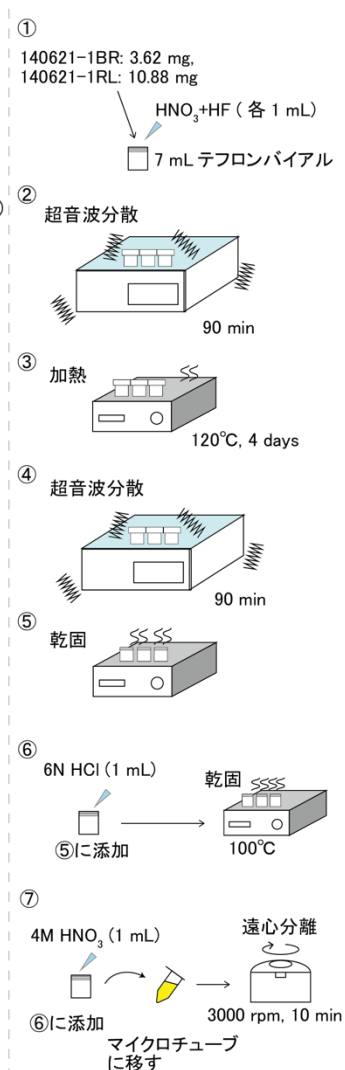


Fig. 2.1 試料溶解方法のフローチャート. (a) 高温高压分解法, (b) マイクロウェーブ分解法, (c) 加熱+超音波分散分解法.

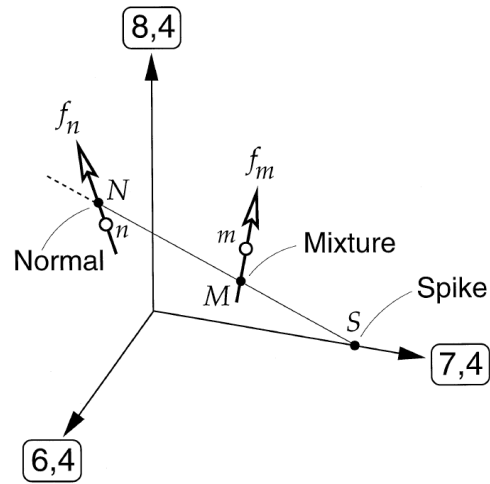
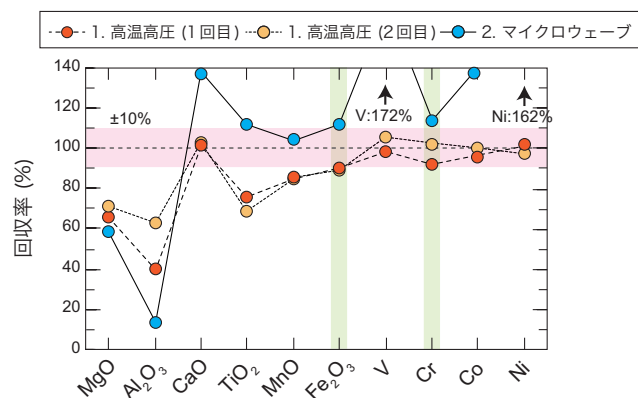
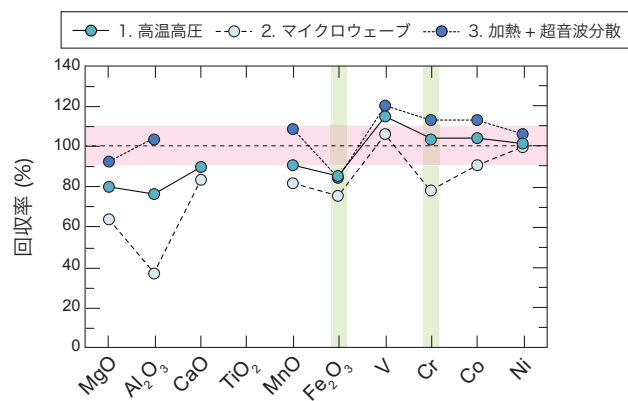


Fig. 2.2 Pb 同位体を例に用いたダブルスパイク (spike; S), ダブルスパイク添加試料 (mixture; M), ダブルスパイク非添加試料 (normal; N) の関係. “6,4”, “7,4”, “8,4”, はそれぞれ $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比を, n , m はそれぞれダブルスパイク非添加試料, ダブルスパイク添加試料 (mixture; M) を示す.

(a) JP-1



(b) 140621-1BR



(c) 140621-1RL

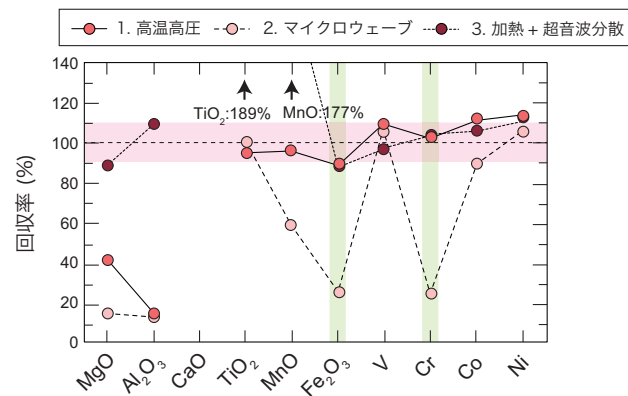


Fig. 2.3 主要元素および微量元素の回収率. (a) JP-1, (b) 140621-1BR, (c) 140621-1RL.

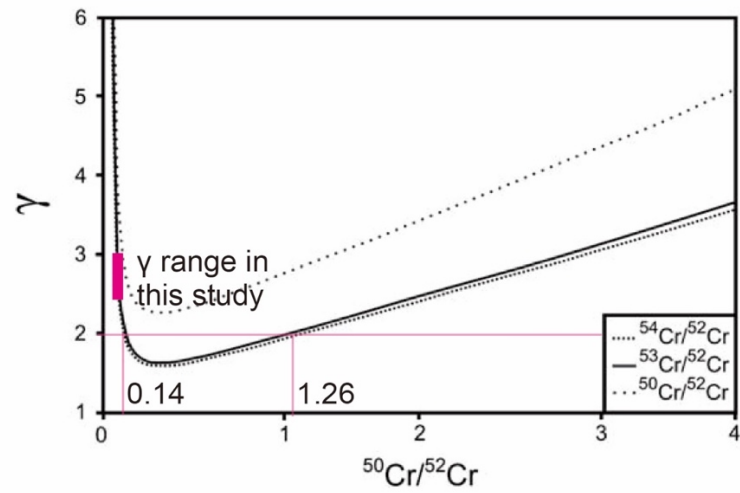


Fig. 2.4 誤差拡大率 (γ) とダブルスパイク/試料の混合比の関係 (Bonnand et al., 2011). 四角は本研究で得られた誤差拡大率 (2.40–3.01) およびダブルスパイク/試料の混合比 (~ 0.0676) を示す.

第3章 重鉱物製錬によって汚染された河川における環境影響評価

3.1 背景

重鉱物の採掘が行われている漂砂鉱床を含むほとんどの REE 鉱床ではモナザイト (monazite: $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Th})\text{PO}_4$) やゼノタイム (xenotime: YPO_4) などの REE 鉱石中に無視できない量のウラン (U) やトリウム (Th) といった放射性元素が含まれており、これらが REE 製錬において環境に影響を与えることが REE 資源開発での深刻な問題となっている (Chakhmouradian and Wall, 2012; Weng et al., 2013)。これらの放射性元素は製錬過程の酸抽出や溶媒抽出によって必然的に固体廃棄物中に濃集するため、その管理や処分が課題である。また、周辺地域の基盤岩にこれらの元素が比較的高濃度に含まれている場合もある。したがって、適切な環境影響評価を行うには、放射性元素の起源が人為由来もしくは周辺の地質由来であるのか特定する必要があり、また、これらの放射性元素の環境中での挙動を支配する化学反応およびその要因を理解することが重要である。

REE 濃度やその濃度をコンドライト隕石や大陸頁岩中の REE 濃度で規格化した REE パターンは環境中での人為的な影響、汚染を読み取るための地球化学的指標として広く用いられてきた (e.g., Bau and Dulski, 1996; He et al., 2010; Medas et al., 2013)。REE は系統的にイオン半径が異なりその地球化学的挙動が類似しているが、セリウム (Ce) やユーロピウム (Eu) は複数の酸化数を持つため、環境によっては異なる挙動を示し、濃度もしくは REE パターンに反映される。鉛 (Pb) の同位体組成 (^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb) も地質学的なソースもしくは人為的なソースの特定に広く用いられてきた地球化学的指標の一つである (Keinonen, 1992; Mukai et al., 1993; Ayrault et al., 2012; Lee et al., 2014; Gutierrez-Camirero et al., 2015)。Pb は REE や U, Th と同様にマグマの結晶分化の際には不適合元素となるため、Pb 同位体は REE 含有鉱物の製錬に伴う人為的な影響の特定に有効であると考えられる。しかしながら、これらの地球化学的指標を REE 製錬の環境影響評価に応用した例やその有用性について言及した先行研究はまだない。

Fe 同位体比は様々な生物、地球化学的反応によって変化することが知られており、その多くは Beard and Johnson (2004) によってレビューされている。しかしながら、Fe の地球化学的サイクルにおける同位体の定量的理解は不十分である。さらに、鉱山活動によって汚染された河川や堆積物の Fe 同位体のバリエーションを調査した近年の

研究は多くない (e.g., Egal et al., 2008; Borrok et al., 2009)。

本章の目的は (1) REE 鉱石鉱物が含まれる重鉱物の製錬による人為的な環境影響を区別する地球化学的手法 (特に REE パターン, Pb 同位体) を確立すること, (2) Fe 同位体が汚染された河川における地球化学的反応の理解に利用可能であるかを検討すること, (3) 重鉱物製錬由来の汚染物質, 特に Th, U の挙動を支配する地球化学的要因を理解することである。本章では, 19 世紀から沖積性の漂砂鉱床に由来する錫の採掘が行われている, Kinta バレーと呼ばれるマレーシア, Ipoh 市周辺地域に着目した。現地では”amang”として知られる錫の尾鉱中には monazite や ilmenite (FeTiO_3) が含まれており, 経済的な価値があるため, REE や Ti の製錬が行われてきた (Omar et al., 2007)。製錬後の廃棄物は製錬工場敷地内の廃滓場に廃棄され, 溜められている。

3.2 調査地域概要

3.2.1 amang 製錬所

ペラ州の州都である Ipoh 市はマレー半島北西部の Kinta バレーに位置する。Kinta 川は Perak 川の支流の一つで, Ipoh 市とその周辺地域を北から南に流れる (Fig. 3.1)。調査地域には, Kinta 川のいくつかの小さな支流 (e.g., Tributary S, Tributary J) が西側の山間部 (高度は最高でも 600 m 程度) から Kinta バレーの中心部に向かって流れており, これらは Kinta 川に合流する。Ipoh 市の南東部に, Tributary S に沿って ilmenite の製錬工場があり, ここでは過去に異なる会社が REE の製錬を行っていた工場があった。ilmenite 製錬に関わる廃滓場が工場の敷地内にある。また, Ipoh 市の中心から約 10 km 離れた西側の山間部に位置する Bukit Kledang と呼ばれる地区には過去の REE 製錬によって排出された放射性廃棄物の処分場があり, 付近を Tributary J が流れている。放射性廃棄物は主にトリウム水酸化物 ($\text{Th}(\text{OH})_4$) から構成されており, コンクリート壁や地球化学的バリアおよび土壌の被覆を含む複数の層からなる浅地中処分により埋め立てられている (Meor Yusoff, 2012)。Kinta バレーには数百の池や湖が存在し, これらのうちほとんどは長年の鉱山活動の結果できたものである。

かつての REE 製錬および現在の ilmenite 製錬工場はどちらも現地で採掘された amang を原材料としている。amang は monazite や ilmenite の他に cassiterite (SnO_2),

zircon (ZrSiO_4), xenotime, rutile (TiO_2), quartz (SiO_2), pyrite (FeS_2) などの重鉱物を含む (Omar et al., 2007)。現在稼働中の工場では amang から物理選鉱により分離した ilmenite を製錬しているが、REE 鉱石鉱物も不純物として混在している。製錬工場では、ilmenite 製錬において最も一般的な手法である塩素法もしくは硫酸法のいずれかによって重鉱物を分解している。どちらの方法においても、中和の工程で REE や U, Th を含む金属不純物が Fe とともに水酸化物や硫酸塩のような比較的溶解しやすい相として固体廃棄物中に沈殿、もしくは吸着する。塩素法では、ジルコン (Zr) のような不純物は塩素化されずに反応物中に残ると考えられ (Braun et al., 1992; McNulty, 2007), これらの廃棄物は工場横の廃滓場に廃棄される (Fig. 3.1b)。

3.2.2 地質

研究地域は、谷側に主に石灰岩、周辺の山間部に主に花崗岩が分布しており (Fig. 3.1a), 流域の地質が異なっている。Ipoh や製錬工場が位置する市街地を含む谷側はしばしば千枚岩やスレートといった泥質岩を伴う Kinta 石灰岩層を基盤岩としている。これらの堆積岩はシルル紀からデボン紀にかけて堆積し、谷にカルスト地形を形成した。谷は山に囲まれており、谷の東側の Main Range と谷の西側の Kledang Range を含む。どちらもペルム紀後期から三畳紀にかけて貫入した S タイプ花崗岩からなる (Krahenbuhl, 1991)。また、この貫入により、周囲の石灰岩は大理石に変成している。谷の石灰岩は熱帯の激しい風化によって周囲の錫を含む初生の錫鉱床が沖積性堆積物となって運ばれてきた堆積物で覆われており、その厚さは Ipoh 市周辺では 6 m 程度であるが、南に従い厚くなる傾向があり、Kinta バレーの南側では 30 m を超える (Rajah, 1979)。

3.3 試料採取および分析手法

3.3.1 試料採取および現地水質測定

水、堆積物、懸濁物質および岩石試料を 2013 年 10 月 (雨季), 2014 年 3 月 (乾期) の異なる季節に採取した。2013 年 10 月の試料は Kinta 川 (K1–K3), Tributary J (J1, J2), Tributary S (S1–S3) および 2 つの湖 (L1, L2), そして ilmenite 製錬工場の廃滓場の漏洩水によってできた水たまり (P1) にて採取した。2014 年 3 月の試料は、ilmenite 製錬工場周辺のより狭い範囲において採取した。Tributary J (j1–j5), Tributary

S (s1, s3–s6), 廃滓場の漏洩水によってできた水たまり (p1), ilmenite 製錬工場からの排水路 (d1), 廃滓場周辺の住宅地から Tributary S に合流する生活排水路 (d2, d3), および d2 と d3 の間で生活排水路に流れ込む廃滓場からの漏洩水によってできた水道 (p2) にて採取した。試料採取地点を Fig. 3.1 に示す。

水試料の水温, pH, 酸化還元電位 (Eh), 電気伝導度 (EC), 溶存酸素濃度 (DO), アルカリ度は現地にて測定した。アルカリ度は 0.45 μm のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 製フィルターにて濾過した 50 mL の溶液に適宜希釈した HNO_3 を用いて滴定を行ない求めた。また, Gran function plot 法により, アルカリ度から炭酸イオンの濃度を計算した (Rounds, 2012)。水試料は現地にて 0.2 μm の PTFE フィルターを用いて濾過し, 陰イオン分析用の試料は未処理, 陽イオンおよび同位体分析用の試料には 1 vol% になるよう HNO_3 (Ultrapure-100; 関東化学株式会社) を添加した。s4 および s6 では, 0.2 μm のフィルター上に付着した固体を懸濁物質試料として回収した。また, ポータブル線量計 (Air Counter-S, エステー株式会社) を用いて各地点の環境中 (地上から約 1 m 上部) の γ 線の等価線量を測定した。

3.3.2 分析手法

3.3.2.1 水試料の主要・微量元素濃度

陰イオン分析用の未処理試料は 10–2000 倍の間で適宜希釈した後, Cl^- および SO_4^{2-} イオン濃度をイオンクロマトグラフィー (IC; IC861, Metrohm) で, SiO_4^{4-} および PO_4 濃度は吸光光度計 (V-550, JASCO) によりモリブデンブルー法およびモリブデンイエロー法に基づき測定した。酸添加試料は 10–10,000 倍の間で適宜希釈した後, Ca, Mg, Na, K, Fe, Al, Mn および Zn 濃度を誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-AES; ICPE-9000, 島津) により, Pb, Th, U および REEs 濃度を誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS; iCap Qc, Thermo Scientific) により測定した。Eu に対する Ba 酸化物の同重体干渉を最小限にするため, 測定中の酸化物生成比は CeO/Ce 比をモニターし常に 0.5% 以下になるよう維持した。また, フェロジン法により, 溶存 Fe の 2 価と 3 価の比 ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) を求めた (Stookey, 1970)。

3.3.2.2 堆積物および懸濁物質のキャラクタリゼーション

堆積物試料は室温にて風乾し, 均質化した後に <2 mm に篩い分けした。堆積物試

料の粗粒な粒子の外側を覆うように付着している微粒子を分散するため、イオン交換水を適量加え超音波分散を行い、上澄み溶液を 0.2 μm の PTFE フィルターを用いて吸引濾過し、フィルターを凍結乾燥した後、固体を回収した。回収した微粒子の形態観察および化学組成分析は電解放出型走査型電子顕微鏡と起電力を 15kV の設定にてエネルギー分散型 X 線分析モード (FE-SEM-EDS; JSM-6500F, JEOL) を用いて行なった。懸濁物質は凍結乾燥した後、Tamm's acid oxalate (TAO) 抽出法を用いて低結晶性 Fe 鉱物相の溶解を行なった (Dold, 2003)。抽出溶液はすぐに 0.2 μm の PTFE フィルターを用いて濾過し、10 mL を分取し 0.5 mL の HNO_3 (Ultrapure-100; 関東化学株式会社) を添加し乾固した。乾固後の試料は主にシュウ酸塩が残るため、0.02 M の HNO_3 と 30% の H_2O_2 (super special grade; 和光製薬) をそれぞれ 3 mL ずつ添加し、85°C で 5 時間加熱した。乾固した後、残渣を 1% の HNO_3 溶液に再溶解し、上述の水試料と同様に ICP-AES, ICP-MS 分析に供した。

3.3.2.3 Fe 同位体

水試料の鉄同位体比を求めるため、MC-ICP-MS (NEPTUNE Plus, Thermo Scientific) を用いて全溶解試料の鉄同位体分析を行った。前処理および分析方法については第 2 章に従った。

3.3.2.4 Pb 同位体

Pb 同位体分析は水試料、堆積物試料、岩石試料について行った。水試料は 500 ng の Pb が回収できるよう、必要量を分取し、 $\sim 140^\circ\text{C}$ で乾固した。堆積物試料は 1 M HCl と固液比が 3 g/100 mL で混合し、室温にて 2 時間振盪した。溶液は 0.45 μm の PTFE フィルターを用いて濾過し、 $\sim 140^\circ\text{C}$ で乾固した。花崗岩試料はボールミル (Pulverisette 6, Fritsch) を用いて粉碎し、0.1 g に HNO_3 (Ultrapure-100; 関東化学株式会社), HF (TAMAPURE AA-100, 多摩化学), HClO_4 (TAMAPURE AA-100, 多摩化学) を各 1 mL ずつ添加し、マイクロウェーブ分解装置 (ETHOS One, Milestone General) を用いて最高温度 220°C において加熱分解を行った。

Pb 同位体分析用の試料は Sr-Spec 樹脂 (100-150 μm ; Eichrom) を上層に、MCIGEL CHP20P 樹脂 (75-150 μm ; Sigma-Aldrich) を下層に充填した 2 層のイオン交換樹脂カラムにより精製を行った。試料を 3.5 M HNO_3 によりコンディショニングした

カラムに流した後、3.5 M, 7M, 0.05 M の HNO_3 を流しマトリックスを除去した。最後に 6 M の HCl により Pb の精製液を回収した。第二の精製では、陰イオン交換樹脂 (AG1-X8 200–400 mesh, Bio-Rad) と HBr 溶液を用い、Kuritani and Nakamura (2002) と同様な手法にて行った。

Pb 同位体組成 ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) は Fe 同位体と同様に MC-ICP-MS により、SRM-981 (National Institute of Standards and Technology) を標準試料として、ブラACKETING法を用いて測定した。また、Tl 同位体を用いた質量差効果の補正のため、比較標準物質として SRM-997 を Pb/Tl 比が 4 になるように添加した。本章において議論に用いた $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ と $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比は $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比の測定値より計算した。

3.3.3 熱力学計算

地球化学コードの一つである Geochemist's Workbench (GWB ver. 10.0) を用いて異なる pH 領域における Th, U 含有鉱物の溶解度を計算した。溶解度や化学種への共存元素の影響を考慮するため、測定した水試料中の全ての元素濃度を変数として入力した。溶解度の図は GWB の計算モジュールの一つである Act2 を用いて作製した。GWB のデフォルト熱力学データベース (thermo.tdat) は Supplementary TableS 3.1 に示すように、近年の文献値を参考に変更を加えた (Grenthe et al., 1992; Dong and Brooks, 2006)。

U (VI) の化学種の Fe 水酸化物への表面錯体モデルの構築には、反応輸送モデル用のモジュール React を用いた。表面錯体モデルにおける溶存化学種の熱力学データベースには上述のように変更を加えた thermo.tdat を、表面錯体種の熱力学データベースは以下のように変更を加えた FeOH+.sdat を用いた。FeOH+.sdat データベースは Dzombak and Morel (1990) を元としている。表面錯体モデルを改善するため、Dzombak and Morel (1990) の熱力学データでは精度よく再現できない (e.g., His, 1989; Payne, 1999) U (VI) と炭酸イオン、リン酸イオンの複合表面錯体種を考慮した、より最近の公表されている熱力学データを FeOH+.sdat に加えた (Appelo et al., 2002; Romero-Gonzalez et al., 2007; Mahoney et al., 2009)。

3.4 結果

3.4.1 水試料のキャラクタリゼーション

現地における水質測定および水試料中の主要、微量元素濃度の測定結果を Supplementary TableS 3.2 に示す。Kinta 川, Tributary J, 湖の水試料の pH はおおよそ中性もしくは弱アルカリ性 (6.91–8.65) を示した一方で、工場の試料は強い酸性を示した (2.35–2.63)。また、Tributary S の水試料のうち工場に最も近い試料はやや酸性の pH を示したが、下流にいくに従い中性に近づく傾向が見られた (4.98–7.46)。工場から流れる廃水路および工場からの漏洩水, Tributary S は高い EC を示した (0.45–25.5 mS/cm)。一方で、Tributary J の試料は 0.03 mS/cm と低い EC を示した。Tributary J の上流付近において見られた $\sim 0.50 \mu\text{Sv/h}$ というわずかな上昇を除き、等価線量は両季節において 0.18–0.28 $\mu\text{Sv/h}$ の範囲におさまった (Supplementary TableS 3.2)。pH は雨期の方がやや高くなる傾向が見られた。EC は廃滓場からの漏洩水が雨期 (P1: 11.1 mS/cm) と比較して、乾期 (p1: 14.8 mS/cm, p2: 20.0 mS/cm) において非常に高い値を示すことを除き、概ね同程度の値を示した。

水試料は主要陽イオンおよび陰イオン濃度に応じて分類することができる (Fig. 3.2)。Kinta 川, 湖, Tributary S の上流 (s1), および工場周辺の生活排水 (d2) は Ca-Mg-HCO₃ タイプ, Tributary J は Ca-Mg-HCO₃ から Na-K-HCO₃ タイプに分類される。Tributary S のほとんどの試料や製錬工場の廃水 (d1) は Na-K-Cl タイプを示した。さらに、廃滓場の漏洩水や排水路 (d3) は Ca-Mg-Cl タイプを示した。Ca-Mg-Cl タイプの試料は高い Cl 濃度 (<7970 mg/L) を示した。Tributary S では、Cl 濃度は廃滓場からの漏洩水が混入した直後の s4 で最も高い (1540 mg/L)。その後、下流にいくに従い減少していく (s5: 1180 mg/L, s6: 908 mg/L)。チャージバランス計算の結果、全ての水試料は $\pm 13\%$ 以内であった。

3.4.2 河川中の微量元素

廃滓場の漏洩水 (p1, p2), 排水路 (d3), そして Tributary S の下流 (s4–s6) の水試料は少なくとも 5 mg/L 以上の高濃度の Fe を含み、廃滓場からの漏洩水で最大 2020 mg/L を示した (Supplementary Fig.S 3.1)。フェロジン法では、廃滓場の漏洩水中の溶存 Fe の多くは (79–92%) 2 価であることを示した (Supplementary TableS 3.3)。高い Fe 濃度を示した試料は、その他の微量元素 (Al, Mn, Zn, Pb, REEs, U, Th) について

も他の水試料中と比較して 2–4 桁高い値を示した (Supplementary Fig.S 3.1)。多くの微量元素の濃集度合いは 10^2 から 10^3 の範囲におさまるのに対し, REEs, Pb は $\sim 10^4$ と最も高い濃集度を示した。全微量元素が最も高い濃度を示したのは廃滓場の漏洩水の試料であった。

Tributary S では, 微量元素濃度は下流にいくに従い減少する傾向が見られた。Tributary S の最も下流の地点では, U と Th の濃度 (s6; 0.23 ppb, 0.02 ppb) は上流の地点での濃度と同程度の低い値を示した (e.g., s3; 184 ppb, 0.01 ppb; Supplementary TableS 3.2)。全 Fe に対する 2 価 Fe の割合も下流にいくに従い低くなる (e.g., s4, s5; 25%–31%)。Tributary S における微量元素濃度は, 廃滓場に近い試料 (S1, s3) の Fe 濃度が雨期に採取した試料の方が乾期に採取した試料の濃度 (0.09 mg/L) よりも 2 桁高い値 (4.45 mg/L) を示したことを除き, 概ね乾期に採取した試料の方が高い値を示した。

3.4.3 Fe, Pb 同位体

Fig. 3.3 に示したように, 水試料のうち, 廃滓場の漏洩水とその周辺の排水路試料は重い $\delta^{56}\text{Fe}$ 値と極めて高い Fe 濃度 ($\sim 10^3$ ppm) を示した。Tributary S のうち廃滓場よりも上流の水試料 (S1, s3) は $\delta^{56}\text{Fe}$ -log [Fe] 図中で, 廃滓場試料と異なるトレンドを示した。上流の試料はいずれも比較的低い Fe 濃度 (0.07–4.45 ppm) を示したが, Fe 同位体組成にはバリエーションが見られた (-1.14‰–0.48‰)。Tributary S の下流で, 廃滓場から近い試料は高い Fe 濃度 (56.8–129 ppm) と廃滓場の試料に類似した $\delta^{56}\text{Fe}$ 値を示し (-0.60–0.23), $\delta^{56}\text{Fe}$ 値は廃滓場から遠ざかるほど軽く, Fe 濃度も減少していく傾向を示した。測定した全ての試料の $\delta^{56}\text{Fe}$ 値を Supplementary TableS 3.4 に示す。

水, 堆積物, 岩石試料の Pb 同位体比を Fig. 3.4 に示す (それぞれの試料の測定結果を Supplementary Table S3.5 に示す)。Tributary J の基盤岩である花崗岩試料は高い $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比 (1.237–1.250) と $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比 (2.505–2.518) を示した。Tributary J の下流 (J2) と Tributary S の上流 (s1) の堆積物試料はこれら花崗岩試料と同様な Pb 同位体比を示した ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.245$ – 1.264 , $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 2.488$ – 2.498)。これに対し山間部に近い湖 (L2), Kinta 川 (K1) の堆積物試料の Pb 同位体比は $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.181$ – 1.214 と $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 2.445$ – 2.478 とやや低い値を示した。これらの Pb 同位体比は花崗岩試料と東南アジアで採取された低い Pb 同位体比 ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.127$ –

1.148, $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 2.395\text{--}2.424$) を持つエアロゾルとの混合直線上にプロットされた (Mukai et al., 1993; Bollhofer and Rosman, 2000; Bollhofer and Rosman, 2001)。一方で、廃滓場の漏洩水 (p1), 漏洩水と生活排水の混合水 (d3), そして Tributary S の下流の水 (s4, s6) および堆積物試料 (S2, s5) は比較的類似した Pb 同位体比を示した ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.194\text{--}1.213$, $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 2.497\text{--}2.507$)。しかしながら、これらの値は花崗岩と東南アジアのエアロゾルの混合直線上にプロットされなかった。

3.4.4 堆積物および懸濁物質

SEM 観察の結果より、Tributary S の上流の堆積物試料から分離した微粒子は粒径が $\sim 10\text{--}20\text{ }\mu\text{m}$ で角が鋭く粒子の形が明瞭であった (Supplementary Fig.S 3.2a)。EDS 分析の結果から、これらの微粒子は Si, Al, Fe を主要成分とすることが示唆された (Supplementary Fig.S 3.2b)。一方、下流の堆積物試料から分離した微粒子は上流で見られたものと粒径に大きな違いは見られなかったが、外形はやや球状で角は見られないという違いが見られた (Supplementary Fig.S 3.2c)。これらの微粒子は Fe とわずかな S を含むサブミクロンサイズの粒子の集合体であり、下流の堆積物の表面を覆っていた (Supplementary Fig.S 3.2d)。

s4, s6 で採取した懸濁物質試料の TAO 抽出液の主要および微量元素濃度分析の結果を Supplementary TableS 3.6 に示す。Fe 濃度は下流にいくに従い s4 では 12.9% から s6 では 14.5% と高くなる一方で、Al 濃度は s4 から s6 で低くなる傾向が見られた (13.4%–7.93%)。Na, K や Ca などのその他の主要元素は s4 から s6 で比較的一定の濃度を示した。微量元素については、Zn, Mn, Pb, REEs, Th, U が数百から数千 ppm という非常に高い濃度を示した。全ての水試料で U 濃度は Th 濃度よりも高い値を示したが、TAO 抽出液中の濃度は s4, s6 どちらの試料においても Th の方が高い濃度を示した。下流において、多くの微量元素濃度は Fe 濃度と同様な傾向を示したが、Th 濃度は s4 から s6 にかけて減少する Al 濃度と同様な傾向を示した (Fig. 3.5)。

3.5 考察

3.5.1 河川の水質を支配する要因

Kinta 川, 湖, Tributary S (s1), 生活排水路 (d2) の水質は Ca-Mg-HCO₃ タイプを示した (Fig. 3.2)。この水質タイプは基盤が石灰岩の地域で見られる典型的な水質タ

イプである (Appelo and Postma, 2005)。これらの地点は全て Kinta バレー内に位置しており、Kinta 石灰岩層を基盤岩とすることから、水質が石灰岩によって支配されていると考えられる。Tributary J の水質はこれらの地点と比較して、Ca や Mg よりも Na, K 成分に富む Ca-Mg-HCO₃ と Na-K-HCO₃ の中間の水質を示した。また、Tributary J の試料は低い EC を示した (Supplementary TableS 3.2)。これらの水質の違いは、Tributary J は山間部の基盤岩である花崗岩地域を流れることに由来すると考えられる (Fig. 3.1)。したがって、これら 2 つの試料グループの水質は各々の地質学的な条件によって支配されている。

廃滓場の漏洩水、Tributary S の下流および ilmenite 製錬工場から流れる廃水路と廃滓場周辺の廃排水路から採取した水試料の水質は石灰岩地域であるにも関わらず、Na-K-Cl もしくは Ca-Mg-Cl の水質タイプを示した。さらに、これらの試料の EC は Ca-Mg-HCO₃ や Na-K-HCO₃ の水質を示した試料と比較して、一桁以上高い値を示したことから、溶存イオン濃度が高いことがうかがえる。この地域で、Cl が高濃度を示す自然由来のソースは存在しないため、これらの地点の水質は何らかの人為的な影響を受けていることが示唆される。また、これらの試料のうち、特に工場周辺の試料は低い pH とアルカリ度を示した。もう一つの顕著な特徴として、これらの試料は高い Fe 濃度 (>5 ppm) と Al, Mn, Zn, Pb, REEs, U, Th 濃度を示した (Supplementary Fig.S 3.1)。水質に人為的な影響が見られた試料間において、これらの濃度は正の相関を示したことから、ソースが同一である可能性が高い。一方で、最終処分場から近い Tributary J の水質には人為的な影響は見られなかった。

製錬工場周辺の水試料および Tributary S の下流の試料に見られる高い Fe, Cl 濃度と低い pH は ilmenite 製錬工場の活動による影響であると考えられる。SO₄²⁻濃度に対して Cl 濃度が高いことから、この ilmenite 製錬工場では硫酸法ではなく、塩素法を用いていることが示唆される。塩素法では、残渣中には難溶解性および溶解性金属不純物のどちらも存在すると考えられるが、廃滓場の漏洩水中に REEs, U および Th を含む微量元素が高濃度で含まれていることから、難溶解性物質のように溶解度の低い固相ではなく、水酸化物のような比較的溶解度の高い固相もしくは難溶解性物質に吸着した状態で存在している可能性が高い。また、塩素法では、酸性廃液中の主要な重金属である Fe を 3 価の水酸化物もしくは酸化物として沈殿除去するため、酸化および中和処理の両方を行う。Ilmenite 製錬工場に最も近い廃水路 (d1) は高い EC を

示したが、pH は中性 (6.05) であり、このことは製錬工場から排出される廃水は中和処理されていると推察される。しかしながら、廃滓場の漏洩水 (P1, p1, p2) の水試料は低い pH と高い Fe, Cl 濃度を示した。漏洩水中の Fe の大部分は 2 価であったということは、工場での廃水の酸化、中和処理が十分でないことを示し、不十分な処理によって FeCl₂ のような容易に溶解する相が生成してしまったと考えられる。このような溶解しやすい物質が廃滓場で雨水と反応することにより、高濃度の金属イオンを含む酸性の漏洩水を生成すると考えられる。したがって、廃滓場で生成した酸性廃水が Tributary S で見られた人為的な影響の主な要因である。研究地域において、等価線量への人為的な影響はほぼ見られず、ほぼ全ての地点で世界平均値を下回る値であった (0.27 μ Sv/h, UNSCEAR, 2008)。Tributary J の上流では、わずかに高い等価線量を示したが、この地域は花崗岩分布域であり、基盤岩由来の放射性核種 (e.g., ⁴⁰K) の存在度が高いことに関係していると考えられる。

廃滓場の漏洩水、工場周辺の排水路、および Tributary S の下流の水質を比較したところ、ほとんどの元素濃度は漏洩水 (p1, p2)、排水路 (d3)、Tributary S (s4–s6) の順に減少することが分かった (Supplementary Table S 3.2)。さらに、Tributary S では、これらの元素濃度は s4 から s6 にかけて減少した。他の廃水や河川水によって希釈の指標となる、反応性の低い元素である Cl の濃度の減少は水質の変化などを理解する上で考慮しなければならない。d3 は排水路の上流 d2 の水と廃滓場の漏洩水 (p2) の合流地点よりも下流に位置する。Cl を含む固相は沈殿しないと仮定した場合、Cl の濃度変化を元に計算した p2 の漏洩水と d2 の生活排水の混合割合は d2 が 83%、p2 のが 17% である。同様に、Tributary S では、s4 から s5、s5 から s6 の間では 23% の希釈の影響があると考えられる。しかしながら、s4 は d3 ([Cl] = 1160 ppm) と s3 ([Cl] = 1160 ppm) の単純な混合から予想される値よりもわずかに高い Cl 濃度 ([Cl] = 1540 ppm) を示した。この s4 の高い Cl 濃度は、廃滓場の漏洩水が p2 や d3 を介さずに直接 Tributary S に流入している可能性を示唆している。

Tributary S のほとんどの微量元素濃度は乾期でより高い値を示す傾向が見られた (Supplementary Table S 3.2)。この傾向は雨期には雨量が増し、自然由来のフラックスが増加することを考慮すると、合理的である。しかしながら、製錬工場に近い地点における Fe 濃度は乾期 (s3: 0.09 mg/L) よりも雨期 (S1: 4.45 mg/L) においてはるかに高い値を示した。この雨期において Fe 濃度が高くなる現象は、廃滓場からの人為的な影響

によるものである。雨期の豪雨によって溢れたり土壤に浸透した廃滓場の酸性廃水が S1 の水試料の化学組成に影響を与えた可能性がある。

3.5.2 REE パターンおよび同位体から示唆される汚染源

$\delta^{56}\text{Fe}$ -log[Fe]図中で, Tributary S の上流と廃滓場の漏洩水の水試料は異なる範囲にプロットされた (Fig. 3.3)。この同位体組成の特徴は下流における Fe の汚染源の特定に有用である。廃滓場よりも下流の地点 (s4) では, Fe 濃度と $\delta^{56}\text{Fe}$ 値 (0.23‰) は廃滓場の漏洩水と同様な値を示し (0.31–0.42‰), これらは廃滓場に近い上流 (s3, S1) で見られた低い Fe 濃度および軽い $\delta^{56}\text{Fe}$ 値 (-1.14‰) とは明らかに異なる。この結果は, Tributary S の下流における Fe の汚染源は廃滓場の漏洩水であることを示す。上流に見られた軽い $\delta^{56}\text{Fe}$ 値の原因は曖昧であるが, 河川堆積物中での微生物活動に起因していると考えられる (e.g., 異化型 Fe 還元; Crosby et al., 2007)。Tributary S の下流では, $\delta^{56}\text{Fe}$ 値が大きく負の方向にシフトする傾向が見られ (Fig. 3.3 中の実線で囲まれた範囲, s4: +0.23‰から S3: -0.6‰), 化学反応にともなう同位体分別が生じていることが示唆された。この内容については 3.5.3 で議論する。

Tributary S の下流から採取した試料中の La から Lu までの全 REE (ΣREE) 濃度は, 上流の試料と比較して 3–5 桁高い値を示した (Supplementary TableS 3.2)。C1 コンドライト (Boynton, 1985) で規格化した下流試料 (s4–s6) の REE パターンもまた, 上流の試料とは大きく異なる (s1, s3; Fig. 3.6; Supplementary TableS 8)。下流の水は, 負の Eu 異常と高い ΣREE 濃度および LREEs に富む特徴を示したのに対し, 上流の水は正の Eu 異常と 3 桁以上低い ΣREE 濃度を示した。Tributary S の下流から採取した試料の REE パターンは廃滓場の漏洩水試料と類似しており, 高い REEs 濃度は漏洩水由来であることが示唆される。また, 負の Eu 異常をもつ REE パターンは花崗岩中の monazite のパターンとも類似している (Lee and Bastron, 1967)。したがって, 下流の試料の REEs は主に amang 中の monazite 由来であるが, REE パターンは monazite のパターンよりもやや緩やかな傾きであることから, amang に含まれる他の鉱物 (e.g., xenotime) から一部もたらされていると考えられる。上流の試料に見られた正の Eu 異常の起源については明らかではない。山間部の花崗岩の化学風化はこれらの試料に Eu の負の異常をもたらすと考えられる (Dang et al., 2016)。したがって, 正の異常は Tributary S の上流の REEs の起源が下流とは異なることを示唆しており, おそらく, 花

崗岩の貫入によって変成を受けた石灰岩由来であると考えられる (e.g., Jarvis et al., 1975)。

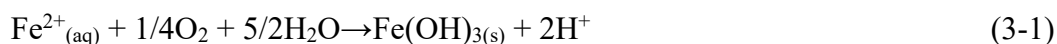
Pb の濃度もまた、廃滓場の漏洩水および Tributary S 下流の試料中で高濃度を示した (17.6–20.5 ppm, 0.015–0.855 ppm)。Pb 同位体組成は Tributary S の最上流地点 (s1) で採取した試料を除く全ての試料において、花崗岩と異なる値を示した (Fig. 3.4)。一般的に、石灰岩中の Pb 濃度は低いことから (<10 ppm; Lovering, 1976; Faure, 1991), 水試料中の Pb は主に人為由来であると考えられる。 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 図より, Kinta 川 (K1) および湖 (L2) の堆積物の同位体比は花崗岩由来の Pb と東南アジアのエアロゾルとの混合によって説明できる (Fig. 3.4)。これはエアロゾル成分の添加によって容易に影響を受ける堆積物中の低い Pb 濃度を考慮すると、合理的である。廃滓場の漏洩水の $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比は花崗岩の同位体比よりも低く、また、エアロゾルとの混合線には従わないため、廃滓場の漏洩水の影響は Pb 同位体を用いて評価することができる。Tributary S の下流試料の Pb 同位体組成は、花崗岩とエアロゾルの混合よりも廃滓場の漏洩水の値に近い。これは、Tributary S の下流の主要な Pb 源が廃滓場の漏洩水であることを示唆している。しかしながら、Tributary S の下流の $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比および $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比は廃滓場の漏洩水の $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比よりも低く、 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比よりも高い。これは、低い $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比および高い $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比を有する、この地域における未確認の天然または人為起源の Pb の存在を示唆している。

上記の地球化学的指標は全て、Tributary S の下流域における汚染の主な発生源として廃滓場の漏洩水を示している。Pb 同位体は多くの先行研究において、汚染源の特定に使用されているが (Ayrault et al., 2012; Lee et al., 2014; Gutierrez-Caminero et al., 2015), Fe 同位体は近年人為的な影響の特定に利用されてきている (Chen et al., 2014)。本研究は、Fe 安定同位体システムが河川の汚染源の特定に有用であることを示した。また、REE と Pb が廃滓場よりもたらされているという結果は、他の微量元素、特に U と Th が同じ汚染源を共有していることを示唆している。

3.5.3 Tributary S の下流で生じている化学プロセス

3.5.2 で述べたように、Tributary S の下流では Fe 濃度の減少と $\delta^{56}\text{Fe}$ 値の負のシフトが観察された (Fig. 3.3)。 $\delta^{56}\text{Fe}$ 値の急激な減少は、下流の水とどちらとも軽い $\delta^{56}\text{Fe}$ 値をもつ廃水または Tributary S の上流水との混合では説明することができない。した

がって、 $\delta^{56}\text{Fe}$ 値の負のシフトは、Tributary S の下流で生じている Fe を含む化学反応プロセスに起因していると考えられる。2 価 Fe として存在する溶存 Fe の割合は、下流域 (25–31%) よりも廃滓場の漏洩水 (79–92%) において有意に高い (Supplementary TableS 3.3)。下流の水試料中の懸濁物質および堆積物の SEM-EDS 分析の結果は、河川水からの Fe 水酸化物の沈殿を示している (Supplementary Fig.S 3.2c)。これらの結果は、下流における Fe を含む主要な化学プロセスは以下に示すように、Fe 水酸化物としての溶存 2 価 Fe の酸化沈殿であることを示唆している。



先行研究では、溶存 2 価 Fe の非生物的酸化による同位体分別効果は $-0.9 \pm 0.2\text{‰}$ であり、Rayleigh タイプの分別により説明されている (e.g., Bullen et al., 2001; Castorina et al., 2013)。Rayleigh 分別は以下の式によって表される (e.g., Ohmoto and Goldhaber, 1997; Oba and Poulson, 2009)。

$$\delta = (\delta_i + 1000)F^{(\alpha-1)} - 1000 \quad (3-2)$$

ここで、 δ は残留溶存割合 F の δ 値を、 δ_i は初期状態の δ 値 (i.e., $F = 1$)、 α は反応に関連する同位体分別係数である。同位体効果 Δ は以下の式により得られる。

$$\Delta = (\alpha - 1) \times 1000 \quad (3-3)$$

ここで、Tributary S の下流で生じている同位体分別を再現するために、まず、初期 Fe 濃度と $\delta^{56}\text{Fe}$ 値は s4 (それぞれ 165 ppm, $+0.45\text{‰}$) における Fe 濃度および同位体組成を再現するための値に設定した。下流の Cl 濃度に基づき、希釈効果を排除した後の Fe の残留溶存割合として、Tributary S 下流の Fe 濃度と初期 Fe 濃度との比で示した。また、s4 は d3 と s1 の混合後に希釈の影響を受けていないと仮定し、s4 における Cl 濃度を初期 Cl 濃度として用いた。雨期および乾期、両試料の計算に同じ $\delta^{56}\text{Fe}$ 値、Fe、Cl 濃度を用いた。

このモデルと上記の過程によって与えられた計算値は測定値と一致しなかった (Fig. 3.7)。この不一致の主な原因は、残留溶存 Fe 割合の計算が不完全であることが考えられる。測定値とモデル値との間の差はそれぞれ乾期で 30–33%、雨期で 32–61%であった。この誤差の原因となる可能性が最も高いのは、コロイド態の Fe (本研究では、 $0.2 \mu\text{m}$ のフィルターで濾過されなかった分画をコロイド態とした) が存在し、それらを溶存 Fe 濃度として測定値に含めていることが考えられる。2 価の Fe を含む酸性水 (d3) と河川水 (s3) の急速な混合が Fe 水酸化物の微粒子の沈殿をもたらしたと

予想される (Supplementary Fig.S 3.2c)。コロイド態 Fe は局所的に各地点で沈殿すると考えられるが、上流 (e.g., s4) から輸送された可能性もある。また、コロイド態 Fe による輸送は、いくつかの元素 (e.g., Ca, Mg, K, Fe, Mn, Zn) の Tributary S の上流と下流間における濃度比が Na や Cl と比較して小さいことをうまく説明できる (Supplementary Fig. S3.3)。

しかしながら、この解釈にはいくつかの不確実性がある。一つ目に、残留溶存割合にコロイド態 Fe を含めると、Fe の同位体比はもっと ^{56}Fe に富むはずである (Ingri et al., 2006; Ilina et al., 2013)。これは、モデル化された値によって示唆されたよりも、Fe の残留割合がより低く、 $\delta^{56}\text{Fe}$ 値がより軽くなる結果となるはずである。二つ目に、河川水が微生物による鉄還元によって潜在的に非常に軽い $\delta^{56}\text{Fe}$ 値を有する道の流入水と混合された可能性があげられる (Brantley et al., 2004; Crosby et al., 2007)。しかしながら、Tributary S の下流域では Fe 濃度が高いため、未知の流入が Fe 同位体比に及ぼす影響は、濃度が有意に高い場合を除き最小限のはずである。

三つ目に、溶存 2 価 Fe の酸化沈殿における Fe 同位体の分別効果は、 -0.9% より大きい可能性がある。この同位体効果は先行研究においてもよく受け入れられている (Beard, 2004; Dauphas and Rouxel, 2006) が、弱アルカリ性の条件下で調べられたものである。しかしながら、Tributary S の下流域では、反応は弱酸性条件下 (pH 4.98–6.24) で起こる。溶存 2 価 Fe の酸化沈殿にともなう同位体効果は、まず、 $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ と $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ 間での平衡分別に続いて、 $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ から $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ になる際の動的同位体効果による分別の組み合わせを含む 2 ステップの反応で考えられている (Johnson et al., 2002)。pH は全体の同位体効果 (i.e., Δ 値) を増加させる沈殿速度を低下させることによって、速度論的同位体分別に影響を及ぼす可能性がある。酸性坑廃水に関する先行研究では、Fe 水酸化物の沈殿に伴う同位体分別係数は、異なる pH においては、沈殿速度や反応経路 (Borrok et al., 2009)、または jarosite や schwertmannite などの異なる Fe 鉱物相の沈殿のために、変化しうることを議論している (Egal et al., 2008)。同位体効果の定量的な評価と Tributary S におけるコロイド態 Fe の寄与については、より詳細な検討が必要である。

3.5.4 Tributary S における Th, U および REE の自然浄化

Fe と同様に、ほとんどの微量元素濃度は Tributary S の下流で減少する

(Supplementary Table S 3.2)。特に、前節で述べたように、Th, U および REE の濃度は Na や Cl よりも大幅に低下する。Tributary S の最下流の地点の U および Th 濃度 (i.e., 0.23 ppb, 0.02 ppb) は上流の地点と同程度である (e.g., 1.84 ppb, 0.01 ppb; Supplementary Table S3.2)。したがって、廃滓場からの汚染の影響は、基本的に汚染地点から約 1.5 km 以内に制限されている。これは、他の河川や排水との単純な混合のみでは説明するしないため、化学反応による自然浄化の効果であると考えられる。

Fig. 3.8 は各試料採取地点 (s4, s5, s6) での Th, U および REEs の濃度を汚染源である廃滓場の漏洩水 (p2) 中の濃度で規格化し、Cl 濃度の変化から推定される希釈係数をかけ算出した値を負の対数値で示した化学的除去効率を示している。廃滓場の漏洩水 (p2) および廃水 (d3) では、Th, U および REEs 濃度が 90%も減少するが、同様に Cl 濃度も~80%減少するため、これらの元素の化学的除去効率は 0 からほぼ変動しない。したがって、この区間での濃度減少は基本的に希釈によって説明できる。

REE, U および Th の化学的除去効率は廃滓場の漏洩水が Tributary S と合流した時に有意な増加が見られる。最終的な (i.e., s6) 除去効率は Th > U > REE の順に高く、値は最大で 2 桁以上異なる。Th の最大除去効率は 3.4 で、濃度は~18,000 倍近く減少しており、化学反応によって最も効率良く除去されていることが分かる。U と REE の濃度はそれぞれ、~3,300 倍、~150 倍減少しており、REE に比べて U の方がやや高い効率を示した。Tributary S における化学的除去効率の増加は、d3 から s4, s5 から s6 の間で見られる pH の有意な増加 (4.07 から 4.98, 5.15 から 5.98) に対応しているように思われる。Tributary S の下流の pH 上昇は、おそらく高い pH 緩衝能を持つ他の排水もしくは河川水の流入による影響であると考えられる。Th は d3 から s4 の区間で、U は s5 から s6 の区間において最も効果的に除去されている。この結果は、s4 の懸濁物質からより多くの Th が抽出され、s6 の懸濁物質からはより多くの U が抽出された TAO 抽出溶液の分析結果と整合的である (Fig. 3.5)。以上の結果より、これらの元素の除去機構が異なる可能性が考えられる。次節ではその除去機構について議論する。

3.5.5 想定される Th および U の自然浄化メカニズム

本研究地域の環境における種々の Th および U 鉱物の溶解度の計算結果より、Tributary S の下流では河川水は thorianite のような Th 含有鉱物に関して過飽和であ

り得るが、U 含有鉱物に関しては不飽和であることが分かる (Fig. 3.9)。Th 含有鉱物の溶解度は Al と同様に pH に敏感であるため (Stumm and Morgan, 1996), 廃滓場の漏洩水 (p1, p2) は生活排水 (d3) と混合した際に著しく過飽和になった可能性がある。しかしながら、Th の最大の化学的除去効率、d3 と s4 の間で生じており、これは速度論的な効果によるものであると考えられる。また、Th 含有鉱物の溶解度は、Th の溶存リン酸塩錯体形成により、 PO_4^{3-} 濃度の増加とともに増加する (Fig. 3.9a)。s5 の水は、thorianite に関して飽和しているが、s4 および s6 の水は、 PO_4^{3-} 濃度の変化により thorianite に関して過飽和であり、このような現象は沈殿速度が遅い場合起こり得る。あるいは、Th 濃度は thorianite 以外の準安定相、例えば非晶質の $\text{Th}(\text{OH})_4$ によって支配されている可能性がある。これは、thorianite のような溶解度の低い相は TAO 抽出によっては浸出しないと仮定するとあり得る。しかしながら、非晶質 $\text{Th}(\text{OH})_4$ の溶解度は thorianite よりも数桁高いため (Rand et al., 2009), Tributary S の水試料はいずれも非晶質 $\text{Th}(\text{OH})_4$ に関して過飽和ではなかった (Fig. 3.9a)。したがって、Tributary S では、thorianite と $\text{Th}(\text{OH})_4$ の中間体の沈殿により、Th 濃度が支配されている可能性が高い。

Tributary S の全ての水試料は U 含有鉱物に関して不飽和であるため (Fig. 3.9b), U は沈殿によって河川水中から除去されている可能性は低い。なお、研究対象地域周辺のような低温環境においては、速度論的な抑制により形成されにくい熱力学的に安定な特定の鉱物 (e.g., $\text{UO}_2\text{HPO}_4(\text{c})$, uranophane, soddyite, haiweeite, $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7(\text{c})$, $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2(\text{c})$) については地球化学モデリングから除外した。別の除去機構として考えられるのは、U イオンの鉱物または沈殿物あるいは両方への吸着反応である。多くの先行研究 (e.g., Langmuir, 1978; Davis et al., 2004) において、中性 pH 条件下では U は Fe 水酸化物に吸着することが報告されている。このメカニズムは、懸濁物質中の U (およびその他の微量元素) と Fe 濃度は s4 よりも s6 において高いという TAO 抽出の結果から支持される (Fig. 3.5)。これは、s5 および s6 における Fe コロイドの影響が s4 よりも大きいことを示した Fe 同位体データとも整合的である (Fig. 3.7)。s5 での Fe コロイドのより大きな効果は、pH の上昇に伴い表面電荷がより中性に近づくことによる Fe コロイドの凝集に起因する可能性が高い。また、Fe コロイドの凝集態の沈降は、s6 での U の化学的除去効率の増加の要因であると考えられる。

Fe 水酸化物の沈殿による U の取り込みの可能性を調べるために、Fe 水酸化物へ

の U 表面錯体形成を Tributary S 下流の化学条件下でモデリングを行った。計算結果より、 $\text{pH} > \sim 4.5$ の範囲においては、 $>(\text{w})\text{FeOUO}_2^+$ 、 $>(\text{w})\text{FeOUO}_2\text{CO}_3^-$ および $>(\text{w})\text{FeOUO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$ の表面錯体種が支配的であることが分かった (Fig. 3.10)。特に、Tributary S の s4 から s6 に相当する pH 領域 (~ 5 から ~ 6) では、 $>(\text{w})\text{FeOUO}_2^+$ の表面錯体種が支配的である。したがって、U が Fe 水酸化物への吸着種として河川水中から除去されるプロセスは熱力学的にも可能であると考えられる。U は Al 水酸化物にも吸着する可能性あり (Baumann et al., 2005; Zhang et al., 2005; Froideval et al., 2006), また、Th が Fe 水酸化物に吸着する可能性も考えられる (Rojo et al., 2009; Seco et al., 2009)。しかしながら、懸濁物質の TAO 抽出の結果はこれらの可能性と整合的ではないため、Tributary S における主要なプロセスではない可能性が高い。REE は塩化物イオン、硫酸イオン、炭酸イオンおよび溶存有機物と溶存錯体を形成する傾向があるため (Gosselin et al., 1992; Johannesson et al., 1995; Johannesson et al., 1996; Serrano et al., 2000), Tributary S の条件下では REE 含有鉱物の沈殿形成は考え難い。REE は Fe 水酸化物に吸着され Fe コロイドとともに輸送される可能性も考えられるが、除去効率は U よりも低い。pH が 5.1 未満の酸性坑廃水中では REE は溶存態として存在することが報告されているが、高 pH では Fe 水酸化物に分配される可能性はある (Verplanck et al., 2004; Medas et al., 2013)。

本研究では、汚染源は ilmenite 製錬による廃棄物であったが、この製錬工場で処理されている原料にはかなりの量の REE 鉱石鉱物が含まれており、処理後の廃棄物は REE 製錬における廃棄物に類似した特徴をもつことから、本研究で用いた手法は REE 製錬における環境影響評価にも適用可能であると考えられる。主な REE 鉱石鉱物 (e.g., monazite, bastnaesite, xenotime) の製錬で一般的な方法である、苛性ソーダ法および硫酸法は、かなりの量の Fe, Th, U と少量の REEs を水酸化物などの比較的溶解度の高い相もしくは吸着態として含む廃棄物を生じる (IAEA, 2011; Kim and Osseo-Asare, 2012)。特に、廃液の酸化および中和処理が不十分であると、 FeCl_2 などの高溶解度相が固体廃棄物中に存在する可能性がある。これらの可溶性相と雨水との反応は、本研究サイトで観察されたような高濃度の金属イオンを含む酸性溶液を生成する可能性がある。したがって、本研究で論じた地球化学的なプロセスは、REE 製錬によって汚染を受けた地域でも起こり得ると考えられる。また、本研究の結果は汚染された河川の微量元素の挙動に対する Fe の重要性を強調している。これは、特に

REEs が Fe とともに濃集している次のような REE 鉱床, 鉄-REE 鉱床 (e.g., Bayan Obo, 中国), 風化 Fe 型カーボナタイト鉱床 (e.g., Mt. Weld, オーストラリア; Kangankunde, マラウイ), 漂砂型鉱床 (e.g., オーストラリア, インド, ブラジル, マレーシアなどで多数の鉱床あり) において, より直接的に適用可能であると考えられる (Watanabe, 2014)。本研究において構築した Th および U の地球化学モデルについても, 汚染された河川中でのこれらの元素の地球化学的挙動の理解に有用であると考えられるが, 様々な環境, 特に高濃度の陰イオン (e.g., リン酸イオン, 硫酸イオン) を含むような環境におけるモデルの有用性の検証のためにはさらなる検討が必要である。

3.6 結論

本研究では, Ipoh 市およびその周辺地域の河川水の化学組成は, 主に周辺の基盤の地質学的条件 (山間部は花崗岩, 谷部は石灰岩) によって支配されている一方で, Tributary S の下流域の水質は人為的な影響を受けていることを明らかにした。Tributary S から採取した水, 堆積物試料の REE パターン, Pb および Fe 同位体組成は, 汚染源が不純物として相当量の REE 鉱石鉱物 (e.g., monazite) が含有されている ilmenite 製錬に関連する廃滓場の漏洩水であることを示した。以上の結果より, これらの地球化学的指標が REE 製錬による汚染の指標として有用であることを示された。

Tributary S では, 汚染物質の濃度は下流約 1.5 km の範囲で, pH の上昇に伴い減少した。野外での観察および堆積物, 懸濁物質の SEM 観察の結果から, この汚染が確認された地域では Fe 水酸化物の沈殿形成が特に顕著であることが示された。Tributary S の下流で見られた $\delta^{56}\text{Fe}$ の負のシフトは, 溶存 2 価 Fe の酸化沈殿による同位体効果に起因する可能性が高いが, Rayleigh 分別モデルによる計算値とは一致しなかった。これは, コロイド態の Fe による下流の残留溶存 Fe 割合への影響として解釈することができる。Tributary S の下流において Th, U, REEs の濃度が減少する主要因は化学反応による河川水中からの除去であることを明らかにした。全体の除去効率は, $\text{Th} > \text{U} > \text{REEs}$ の順に減少し, これらの元素の pH 上昇への応答は異なる。TAO 抽出と地球化学モデリングの結果より, Th は thorianite と $\text{Th}(\text{OH})_4$ の中間体として沈殿を形成することにより河川水から除去される可能性が高いが, U については Fe 水酸化物への吸着によって河川水から除去されている可能性が高いことを示した。そして, これらの地球化学的プロセスは REE 製錬によって汚染を受けた地域においても同様

に起こり得ると考えられる。

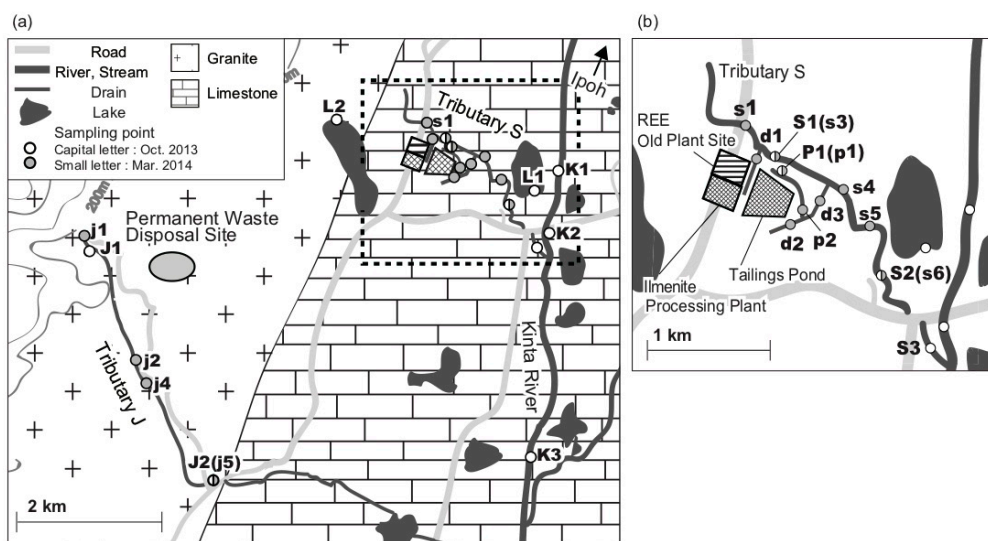


Fig. 3.1 (a) 試料採取地点の地図, (b) 破線で示された範囲の拡大図.

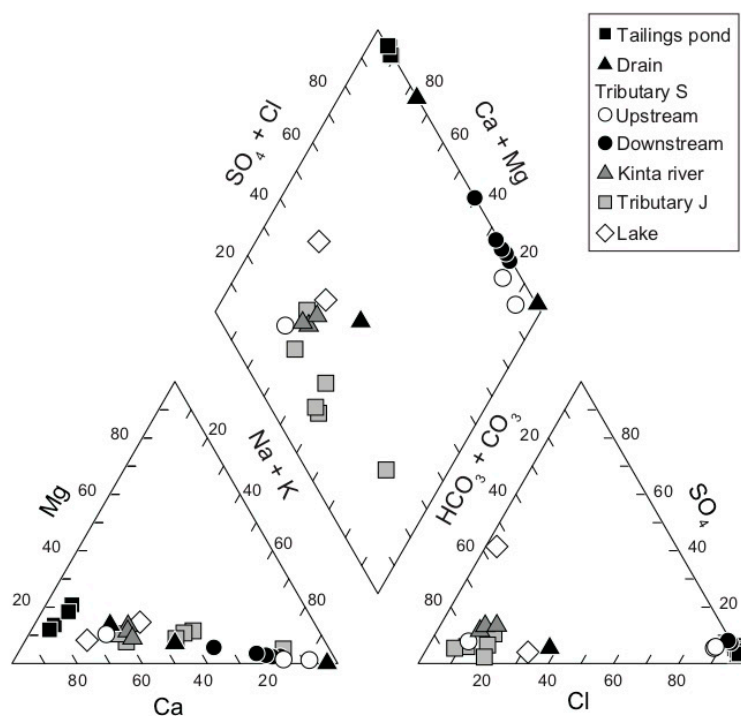


Fig. 3.2 水試料の主要化学組成 (piper diagram).

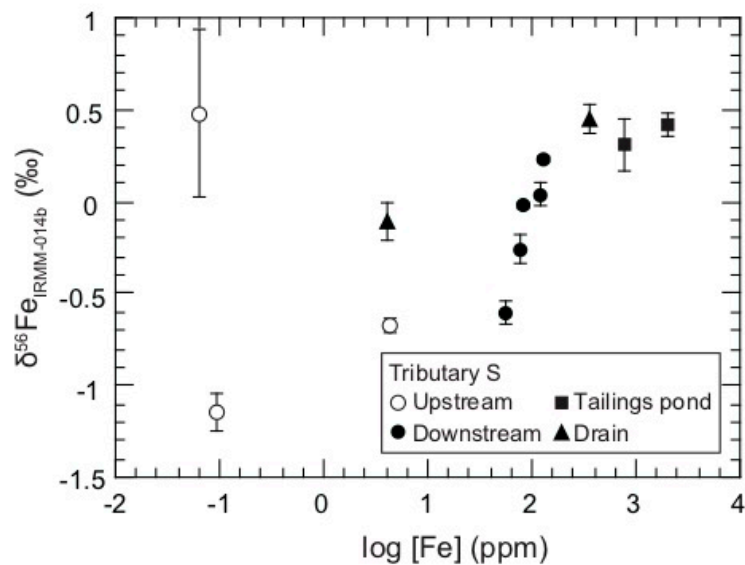


Fig. 3.3 廃滓場の漏洩水、廃水および Tributary S の上流と下流試料の $\delta^{56}\text{Fe}$ と $\log [\text{Fe}]$ の関係. 廃滓場の漏洩水の影響を受けている試料は中塗りの記号で示した. 誤差範囲は 3 回測定標準偏差 (2σ) で表した.

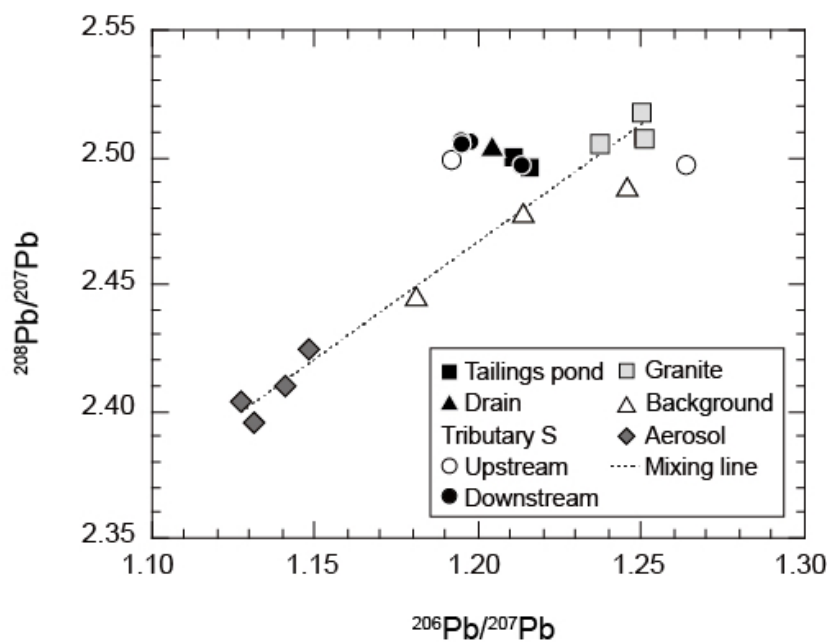


Fig. 3.4 湖、河川、廃水、および廃滓場の漏洩水の水試料、堆積物の酸抽出試料と調査地域の花崗岩 (本研究) および東南アジアのアエロゾル (Mukai et al., 1993; Bollhofer and Rosman, 2000; Bollhofer and Rosman, 2001) の Pb のトリプルアイソトーププロット.

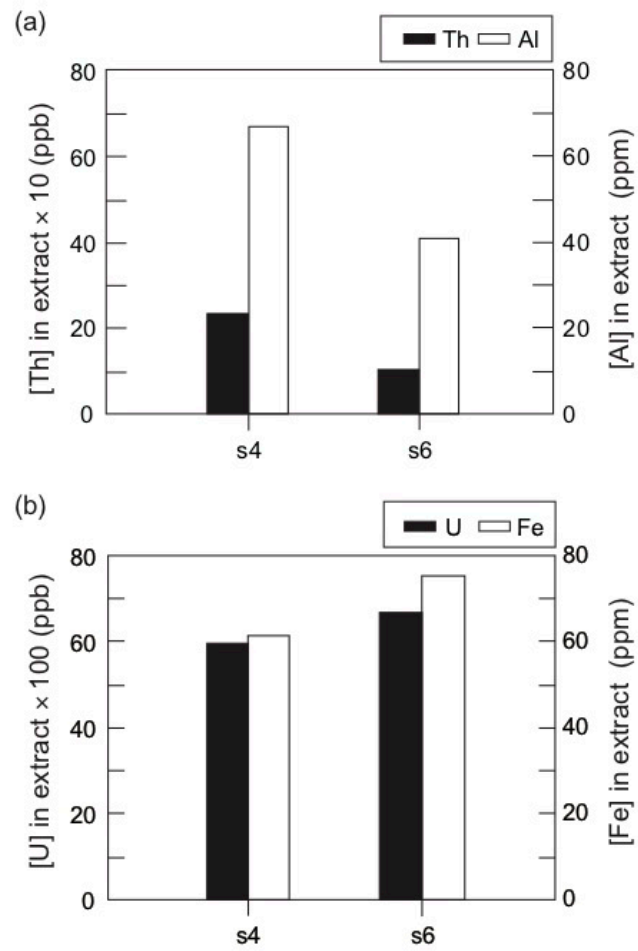


Fig. 3.5 Tributary S 下流 (s4, s6) で採取した懸濁物質の TAO 抽出溶液中の (a) Th および Al, (b) U および Fe の濃度.

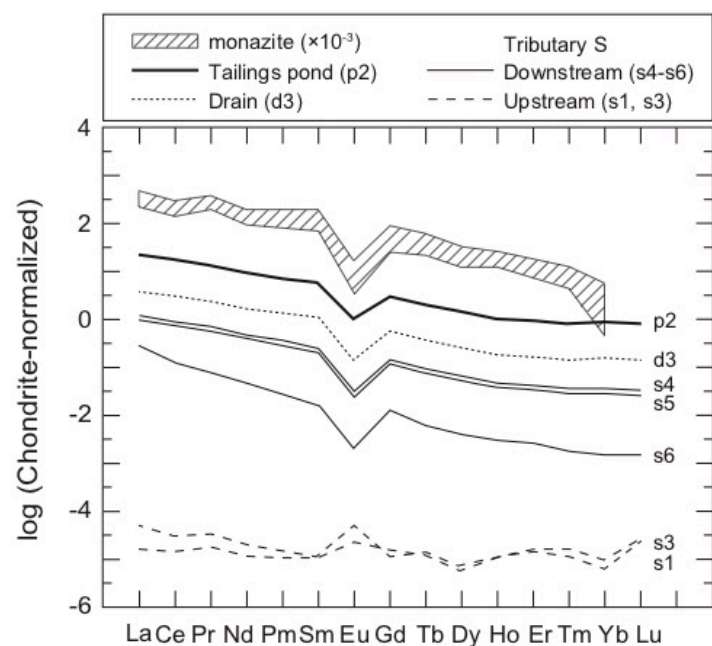


Fig. 3.6 C1 コンドライト (Boynton, 1985) で規格化した, 廃滓場の漏洩水, 廃水路および Tributary S の水試料の REE パターンと monazite (Lee and Bastron, 1967) の REE パターンの比較.

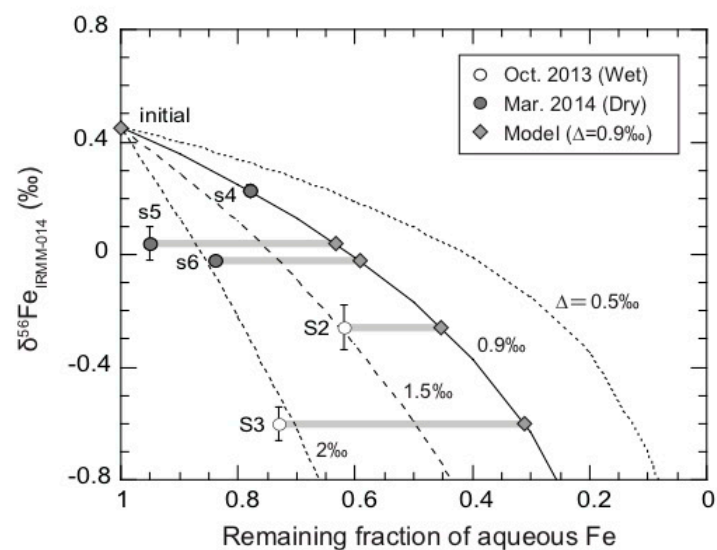


Fig. 3.7 Tributary S 下流で雨期, 乾期に採取した水試料の $\delta^{56}\text{Fe}$ と残留溶存 Fe 割合と様々な同位体分別係数 ($\Delta = 0.5\text{‰}$ – 2‰) における Rayleigh タイプの分別での計算値. 初期 $\delta^{56}\text{Fe}$ および Fe 濃度はそれ添え 0.45‰ , 165 mg/L と仮定した. 灰色のバーは測定値 (丸) と同位体分別係数が $+0.9\text{‰}$ だと仮定した際の計算値 (ダイヤ) との差を表す.

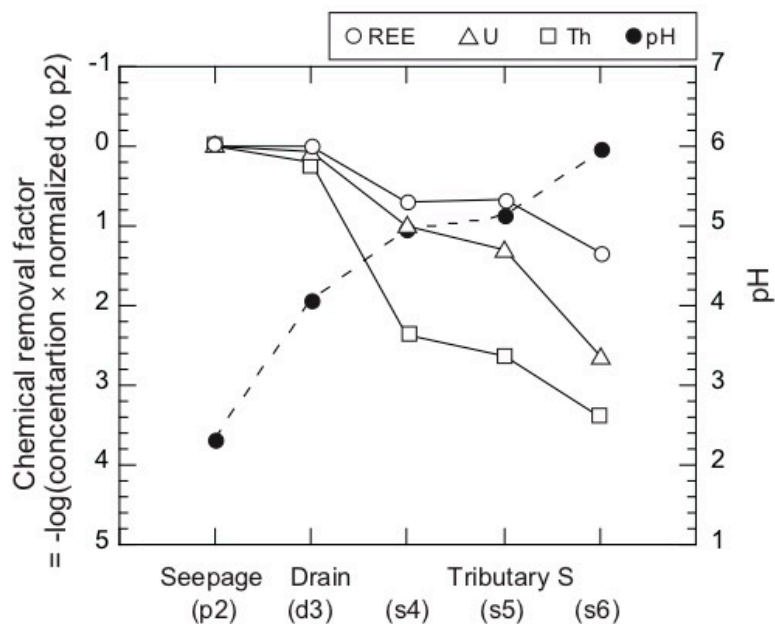


Fig. 3.8 廃水路 (d3), Tributary S の下流 (s4–s6) における pH と Th, U および REEs の化学的除去効率.

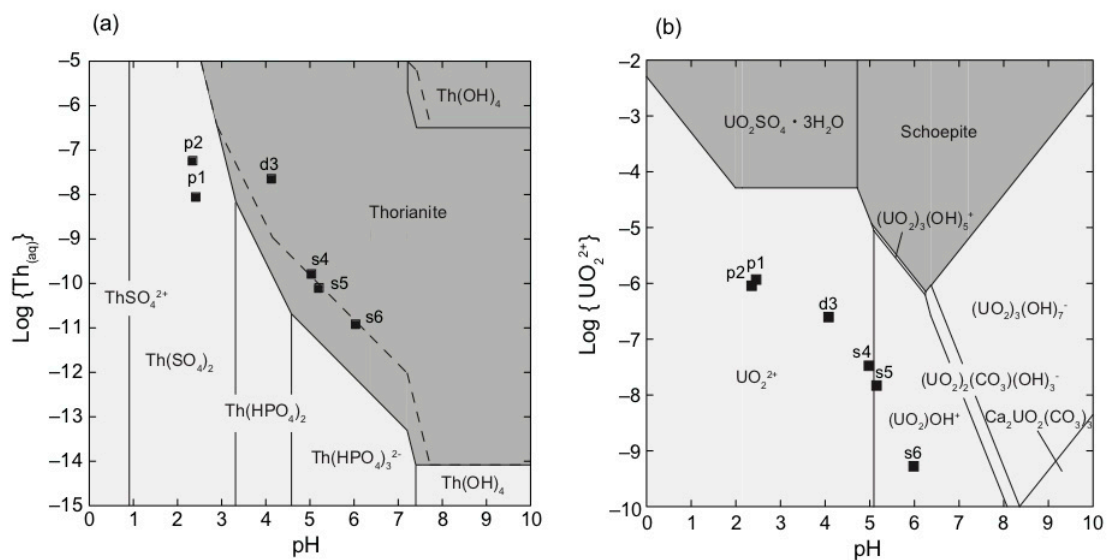


Fig. 3.9 陽イオン濃度, 陰イオン濃度の実測値 (Supplementary TableS 3.2) を用いて計算した (a) Th 含有鉱物, (b) U 含有鉱物の 25°Cにおける溶解度. (a) の破線は s5, s4 (s6) における $\log\text{HPO}_4^{2-} = -5.42, -6.20 (-6.19)$ に対応した thorianite および $\text{Th}(\text{OH})_4$ の溶解度を示す. $\text{UO}_2\text{HPO}_4(\text{c})$, uranophane, soddyite, haiweeite, $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7(\text{c})$, $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2(\text{c})$ は計算から除外した.

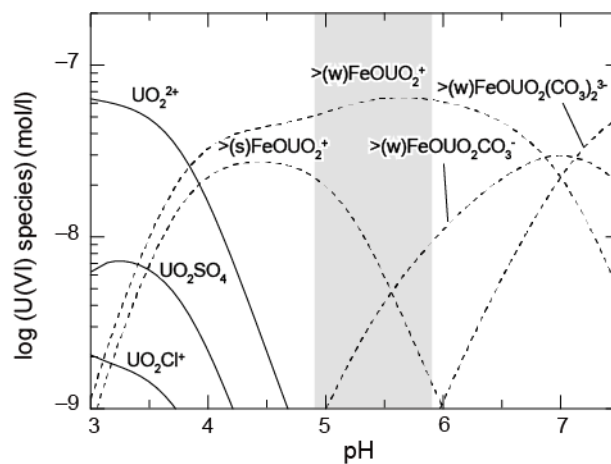


Fig. 3.10 Tributary S 下流における 3 価の Fe 水酸化物への U (VI) の吸着の表面錯体モデル.
 実践および破線はそれぞれ, 溶存種および表面錯体種を示す. 灰色の範囲は s4 から s6 間の pH
 範囲を示す.

3.7 Supplementary

Supplementary TableS 3.1 GWB の既存のデータベースに加えた熱力学データ.

Reaction	Log K	Reference
U (VI)-phosphate aqueous complexation reaction		
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{HPO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	21.744	Grenthe et al., 1992
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{HPO}_4^{2-} + 3\text{H}^+ = \text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{H}_3\text{PO}_4)^+$	22.754	
$\text{UO}_2^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+ = \text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+$	11.672	
$\text{UO}_2^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+ = \text{UO}_2\text{H}_3\text{PO}_4^{2+}$	11.312	
calcium-U (VI)-carbonate aqueous complexation reaction		
$\text{Ca}^{2+} + \text{UO}_2^{2+} + 3\text{CO}_3^{2-} = \text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2+}$	27.18	Dong and Brooks, 2006
$2\text{Ca}^{2+} + \text{UO}_2^{2+} + 3\text{CO}_3^{2-} = \text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$	30.70	
carbonate surface complexation reaction		
$>(\text{w})\text{FeOH} + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ = >(\text{w})\text{FeOCO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	12.78	Appelo et al., 2002
$>(\text{w})\text{FeOH} + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = >(\text{w})\text{FeOCO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$	20.37	
U (VI) surface complexation reaction		
$>(\text{s})\text{FeOH} + \text{UO}_2^{2+} = >(\text{s})\text{FeOUO}_2^+ + \text{H}^+$	3.736	Mahoney et al., 2009
$>(\text{w})\text{FeOH} + \text{UO}_2^{2+} = >(\text{w})\text{FeOUO}_2^+ + \text{H}^+$	2.534	
U (VI)-carbonate surface complexation reaction		
$>(\text{w})\text{FeOH} + \text{UO}_2^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = >(\text{w})\text{FeOUO}_2\text{CO}_3^- + \text{H}^+$	9.034	Mahoney et al., 2009
$>(\text{w})\text{FeOH} + \text{UO}_2^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} = >(\text{w})\text{FeOUO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-} + \text{H}^+$	15.28	
U (VI)-phosphate surface complexation reaction		
$>(\text{s})\text{FeOH} + \text{PO}_4^{3-} + \text{UO}_2^{2+} + \text{H}^+ = >(\text{s})\text{FePO}_4\text{UO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	9.51	Gonzalez et al., 2007
$>(\text{w})\text{FeOH} + \text{PO}_4^{3-} + \text{UO}_2^{2+} + \text{H}^+ = >(\text{w})\text{FePO}_4\text{UO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	7.84	

Supplementary TableS 3.2 水試料の物理化学データ, 温度, 等価線量, 電気伝導度 (EC), 酸化還元電位 (Eh), 溶存酸素 ($O_{2(aq)}$), 主要陰イオン, 陽イオンおよび微量元素濃度.

Sample	Temp. °C	Equivalent dose μSv/h	EC mS/cm	pH	Eh V	O_2 (aq) mg/L	HCO_3 mg/L	Cl mg/L	SO_4 mg/L	PO_4 mg/L	Na mg/L	Mg mg/L
Oct. 2013 - wet season												
P1	35	0.18	11.1	2.63	0.61	n.a.	n.a.	3700	320	n.a.	20.7	29.7
S1	32	0.18	3.49	7.06	0.24	n.a.	102	920	81.7	n.a.	421	6.05
S2	34	0.24	4.19	6.21	0.22	n.a.	9.15	1100	89.0	n.a.	475	8.19
S3	28	0.25	1.96	6.24	0.26	n.a.	4.88	670	51.4	n.a.	147	7.44
K1	29	0.19	0.25	7.31	0.44	n.a.	106	10.7	12.9	n.a.	14.9	3.86
K2	31	0.27	0.23	7.05	0.43	n.a.	89.1	9.85	12.1	n.a.	14.2	2.98
K3	30	0.18	0.23	7.21	0.41	n.a.	81.7	11.7	11.8	n.a.	13.5	2.55
L1	29	0.24	0.29	8.65	0.39	n.a.	107	31.0	5.10	n.a.	20.1	5.30
L2	33	0.18	0.27	7.86	0.39	n.a.	81.7	2.77	47.7	n.a.	8.64	2.24
J1	28	0.55	0.03	7.39	0.51	n.a.	11.0	1.46	0.76	n.a.	9.04	0.26
J2	32	0.27	0.26	7.32	0.34	n.a.	97.6	8.27	5.70	n.a.	11.9	1.98
Mar. 2014 - dry season												
p1 (P1)	35	0.22	14.8	2.42	0.61	4.56	n.a.	5000	316	0.07	20.9	35.7
p2	38	0.13	20.0	2.35	0.65	7.55	n.a.	6820	312	0.10	31.2	44.5
s1	32	0.22	0.45	7.46	0.36	4.10	146	12.4	11.2	0.46	10.6	3.19
s3 (S1)	33	0.18	4.71	7.30	0.19	3.85	146	1160	97.1	0.01	722	4.79
s4	36	0.11	5.20	4.98	0.40	3.46	12.4	1540	155	0.13	636	9.52
s5	28	0.28	3.89	5.15	0.41	5.11	17.5	1180	142	0.36	451	9.27
s6 (S2)	28	0.25	3.08	5.98	0.31	4.36	17.7	908	93.9	0.14	344	8.26
d1	35	0.21	25.5	6.05	0.39	5.01	59.4	7970	550	0.07	5180	5.95
d2	32	0.13	0.65	6.94	0.05	0.31	180	69.1	15.1	0.81	32.7	3.64
d3	34	0.13	4.11	4.07	0.47	2.30	17.2	1160	101	0.06	32.6	11.0
j1	26	0.50	0.07	6.91	0.45	6.50	17.2	0.66	0.77	0.02	2.18	0.38
j2	26	0.24	0.16	7.20	0.43	6.18	17.2	0.61	0.78	0.02	2.11	0.38
j4	28	0.18	0.38	7.14	0.42	5.03	43.0	6.39	1.02	0.02	5.21	0.84
j5 (J2)	35	0.18	0.23	7.28	0.42	4.06	68.8	9.57	8.36	0.02	5.26	1.49
Sample		Si mg/L	Al mg/L	K mg/L	Ca mg/L	Fe mg/L	Mn mg/L	Zn mg/L	Pb μg/L	Th μg/L	U μg/L	ΣREE μg/L
Oct. 2013 - wet season												
P1		n.a.	180	7.42	300	780	520	110	91000	29.9	270	22000
S1		n.a.	0.36	8.61	70.5	4.45	3.85	0.31	n.a.	<0.07	4.15	0.65
S2		n.a.	<0.002	10.4	100	79.1	49.5	11.5	n.a.	<0.07	0.28	108
S3		n.a.	0.24	7.72	77.8	56.8	39.5	11.5	n.a.	<0.07	0.42	149
K1		n.a.	0.65	1.94	28.1	0.37	1.23	0.05	n.a.	0.09	0.84	0.11
K2		n.a.	0.66	4.77	27.5	0.71	0.62	0.04	n.a.	0.69	0.81	0.24
K3		n.a.	0.67	3.84	26.2	0.06	4.24	0.05	n.a.	0.23	0.51	0.35
L1		n.a.	0.62	3.10	31.5	0.01	0.11	0.04	n.a.	<0.07	0.54	0.09
L2		n.a.	0.60	2.07	31.5	0.01	0.27	0.03	n.a.	<0.07	1.34	0.04
J1		n.a.	0.96	1.94	1.60	0.06	0.14	0.04	n.a.	4.41	0.41	2.57
J2		n.a.	0.67	5.64	26.4	0.13	0.42	0.04	n.a.	<0.07	0.57	0.4
Mar. 2014 - dry season												
p1 (P1)		2.53	285	8.24	203	1360	706	179	17600	45.8	870	26400
p2		5.15	304	10.7	293	2020	855	288	20500	335	781	31400
s1		4.78	<0.002	5.40	33.7	0.07	0.40	<0.2	0.05	0.01	2.51	0.04
s3 (S1)		5.44	<0.002	8.61	55.8	0.09	3.15	0.06	<0.004	0.01	1.84	0.07
s4		0.67	2.06	10.7	114	129	61.2	23.2	855	0.33	17.2	1580
s5		0.94	1.30	13.4	106	120	56.1	21.1	570	0.14	6.96	1330
s6 (S2)		0.28	0.20	14.0	96.7	81.9	41.6	15.3	15.0	0.02	0.23	237
d1		1.03	1.45	18.7	84.9	<1	0.92	<0.2	0.15	0.03	1.49	0.05
d2		8.31	<0.002	15.6	34.5	4.21	4.66	0.03	2.49	0.05	0.14	1.55
d3		2.30	53.0	12.9	86.2	364	159	52.1	3440	34.9	118	5620
j1		2.85	<0.002	2.13	2.62	0.08	0.05	<0.2	0.13	0.40	0.31	2.58
j2		4.90	<0.002	2.11	2.34	0.05	0.04	<0.2	0.13	0.35	0.25	1.88
j4		4.40	<0.002	5.54	7.15	0.20	0.12	<0.2	0.13	0.07	0.13	0.32
j5 (J2)		4.17	<0.002	5.10	15.7	0.06	0.34	<0.2	0.13	0.07	0.21	0.47

n.a. = not analyzed

ΣREE = total rare earth elements from La to Lu.

Supplementary TableS 3.3 フェロジン法により求めた Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 濃度および全 Fe に対する Fe^{2+} の割合.

Sample	Fe^{2+} ppm	Fe^{3+} ppm	$\text{Fe}^{2+}/\text{Total Fe}$ %
p1	108.7	117.7	92.4
p2	94.8	120.2	78.8
s4	29.1	115.6	25.1
s5	36.9	118.5	31.1
s6	37.7	7.75	486 *

*Possibly affected by analytical error

Supplementary TableS 3.4 水試料の Fe 同位体組成.

Sample	$\delta^{56}\text{Fe}$ (‰)	2- σ
Water samples		
P1	0.31	0.14
S1	-0.67	0.04
S2	-0.26	0.08
S3	-0.60	0.06
p2	0.42	0.06
s1	0.48	0.46
s3(S1)	-1.14	0.10
s4	0.23	0.02
s5	0.04	0.06
s6(S2)	-0.02	0.01
d2	-0.11	0.10
d3	0.45	0.08

Supplementary TableS 3.5 水, 堆積物および岩石試料の Pb 同位体組成と東南アジアのエアロゾルの Pb 同位体組成.

Sample	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
Water samples		
p1(P1)	1.211	2.500
s4	1.195	2.507
s6(S2)	1.194	2.506
d3	1.204	2.504
Sediment samples, extracted with 1M HCl		
S2	1.213	2.497
K1	1.214	2.478
J2	1.245	2.488
L2	1.181	2.445
s1	1.264	2.498
s3(S1)	1.191	2.499
s5	1.197	2.507
Rock samples, microwave digested		
Bed rock (j1)	1.250	2.508
Bed rock Fresh (j1)	1.237	2.505
Bed rock (j3)	1.250	2.518
Aerosols (references)		
Kuala Lumpur	1.141	2.410
Bangkok	1.127	2.404
Jakarta	1.131	2.395
Singapore	1.148	2.424

Supplementary TableS 3.6 Tributary S の下流 (s4, s6) の懸濁物質の TAO 抽出溶液の主要元素および微量元素濃度.

Sample	Na (%)	Mg (%)	Al (%)	K (%)	Ca (%)	Mn (ppm)	Fe (%)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Th (ppm)	U (ppm)	ΣREE (ppm)
s4	0.36	b.d.	13.4	0.37	0.17	b.d.	12.9	1049	2032	471	120	758
s6	0.27	b.d.	7.93	0.35	0.15	598	14.5	5964	4462	210	134	2502
LOD (%, ppm)	0.0006	0.0001	0.0003	0.0009	0.0001	1.02	0.0001	0.47	0.0006	0.0003	0.00001	

ΣREE = total rare earth elements from La to Lu.

Supplementary TableS 3.7 廃滓場の漏洩水, 廃水路, および Tributary S の下の水試料間における主要および微量元素濃度の相関係数の計算結果.
薄い灰色は強い相関 ($0.4 \leq R^2 < 0.7$) を, 濃い灰色は極めて強い相関 ($0.7 \leq R^2 < 1.0$) を示す.

	Na	Mg	Si	Al	K	Ca	Mn	Fe	Zn	ΣREE	Pb	Th	U	Cl	SO4	PO4	HCO3
Na	1.000																
Mg	0.431	1.000															
Si	0.000	0.040	1.000														
Al	0.464	0.976	0.005	1.000													
K	0.163	0.175	0.079	0.209	1.000												
Ca	0.311	0.840	0.136	0.737	0.221	1.000											
Mn	0.477	0.995	0.025	0.992	0.178	0.801	1.000										
Fe	0.415	0.956	0.080	0.938	0.095	0.695	0.960	1.000									
Zn	0.400	0.947	0.112	0.915	0.084	0.701	0.946	0.997	1.000								
ΣREE	0.497	0.988	0.021	0.982	0.199	0.846	0.992	0.924	0.910	1.000							
Pb	0.506	0.962	0.017	0.983	0.398	0.641	0.979	0.974	0.954	0.947	1.000						
Th	0.207	0.582	0.506	0.492	0.026	0.400	0.558	0.737	0.781	0.501	0.584	1.000					
U	0.408	0.884	0.002	0.940	0.137	0.542	0.912	0.906	0.875	0.873	0.959	0.446	1.000				
Cl	0.330	0.983	0.066	0.944	0.138	0.795	0.971	0.972	0.969	0.948	0.959	0.662	0.883	1.000			
SO4	0.264	0.870	0.001	0.825	0.193	0.882	0.850	0.727	0.712	0.890	0.763	0.279	0.709	0.833	1.000		
PO4	0.426	0.389	0.546	0.335	0.011	0.422	0.391	0.500	0.537	0.386	0.373	0.792	0.235	0.393	0.163	1.000	
HCO3	0.000	0.418	0.530	0.113	0.960	0.130	0.180	0.245	0.280	0.229	0.007	0.065	0.159	0.143	0.311	0.076	1.000

$0.4 \leq R^2 < 0.7$ strong correlation

$0.7 \leq R^2 < 1.0$ very strong correlation

ΣREE = total rare earth elements from La to Lu.

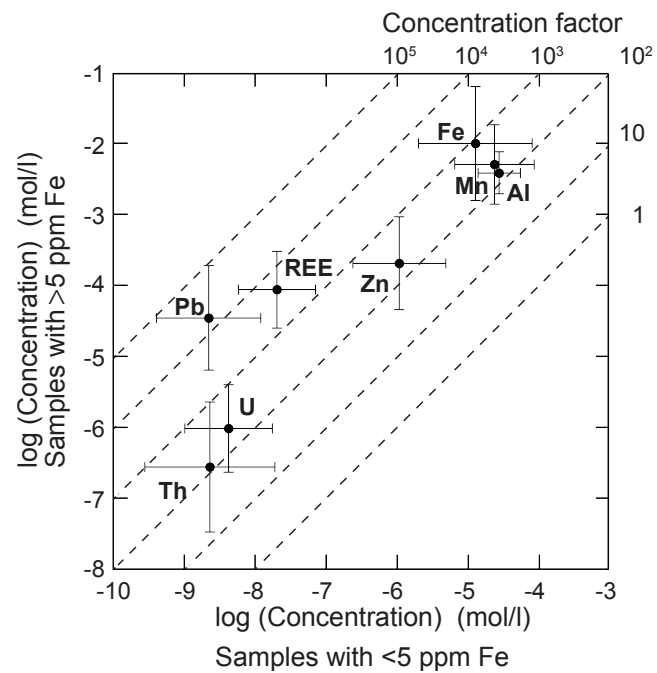
Supplementary TableS 3.8 水試料の REE および ΣREE 濃度.

Sample	La μg/L	Ce μg/L	Pr μg/L	Nd μg/L	Sm μg/L	Eu μg/L	Gd μg/L	Tb μg/L	Dy μg/L	Ho μg/L	Er μg/L	Tm μg/L	Yb μg/L	Lu μg/L	ΣREE μg/L
Oct. 2013 - wet season															
P1	4900	10000	1100	3800	670	23.7	630	75.3	350	57.5	170	21.6	160	18.7	22000
S1	0.20	0.25	0.02	0.09	0.02	0.02	0.02	0.001	0.01	0.0003	0.01	0.001	0.01	0.001	0.65
S2	47.1	43.6	3.41	9.78	1.09	0.08	1.53	0.13	0.53	0.10	0.27	0.03	0.17	0.02	108
S3	68.8	58.2	4.35	12.4	1.48	0.10	2.08	0.18	0.78	0.14	0.38	0.04	0.24	0.04	149
K1	0.01	0.04	0.002	0.02	0.01	b.d.	0.004	b.d.	0.002	b.d.	0.01	0.0002	0.01	0.001	0.11
K2	0.04	0.09	0.01	0.04	0.01	0.001	0.01	0.001	0.01	0.001	0.01	0.001	0.01	0.002	0.24
K3	0.09	0.13	0.01	0.06	0.02	0.0004	0.01	0.001	0.01	b.d.	0.01	0.0005	0.01	0.001	0.35
L1	0.02	0.02	0.004	0.02	0.01	b.d.	0.01	0.0003	0.001	b.d.	0.004	b.d.	0.003	b.d.	0.09
L2	0.005	0.01	b.d.	0.01	b.d.	0.003	0.002	b.d.	b.d.	b.d.	0.005	b.d.	b.d.	b.d.	0.04
J1	0.45	1.08	0.12	0.44	0.10	0.003	0.09	0.02	0.10	0.02	0.07	0.01	0.06	0.01	2.57
J2	0.03	0.29	0.004	0.03	0.01	0.01	0.01	0.001	0.003	b.d.	0.01	b.d.	0.005	0.0002	0.4
Mar. 2014 - dry season															
p1 (P1)	5500	12000	1400	4900	960	64.8	690	85.5	410	62.5	170	23.4	160	23.2	26400
p2	6700	14000	1700	5700	1100	72.9	790	98.0	460	71.0	200	26.0	180	25.5	31400
s1	0.005	0.01	0.002	0.01	0.002	0.002	0.004	0.001	0.002	0.001	0.003	0.0004	0.001	0.001	0.04
s3 (S1)	0.02	0.02	0.004	0.01	0.002	0.003	0.003	0.001	0.002	0.001	0.003	0.0005	0.002	0.001	0.07
s4	360	720	82.7	290	49.7	2.23	37.6	4.46	21.0	3.32	8.63	1.17	7.45	1.06	1580
s5	310	600	69.5	240	39.9	1.77	30.9	3.60	16.9	2.71	7.02	0.91	5.86	0.83	1330
s6 (S2)	89.1	100	9.39	28.0	3.04	0.14	3.10	0.29	1.26	0.22	0.54	0.06	0.32	0.05	237
d1	0.01	0.01	0.004	0.01	0.005	0.01	0.001	0.002	0.003	0.002	0.003	0.001	b.d.	0.001	0.05
d2	0.39	0.68	0.07	0.25	0.04	0.005	0.04	0.01	0.03	0.01	0.02	0.003	0.02	0.004	1.55
d3	1200	2500	300	1000	200	10.2	140	17.6	83.3	13.1	35.3	4.80	32.7	4.62	5620
j1	0.44	1.01	0.13	0.42	0.11	0.02	0.10	0.03	0.11	0.03	0.07	0.02	0.07	0.02	2.58
j2	0.30	0.85	0.08	0.29	0.07	0.01	0.06	0.01	0.07	0.02	0.05	0.01	0.04	0.01	1.88
j4	0.04	0.17	0.01	0.04	0.01	0.01	0.01	0.001	0.01	b.d.	0.01	b.d.	0.004	0.001	0.32
j5 (J2)	0.04	0.34	0.01	0.04	0.01	0.01	0.01	0.001	0.01	b.d.	0.01	b.d.	0.003	0.000	0.47
LOD	0.0004	0.0003	0.001	0.001	0.003	0.0003	0.001	0.0002	0.0003	0.0001	0.0002	0.00005	0.0002	0.0001	

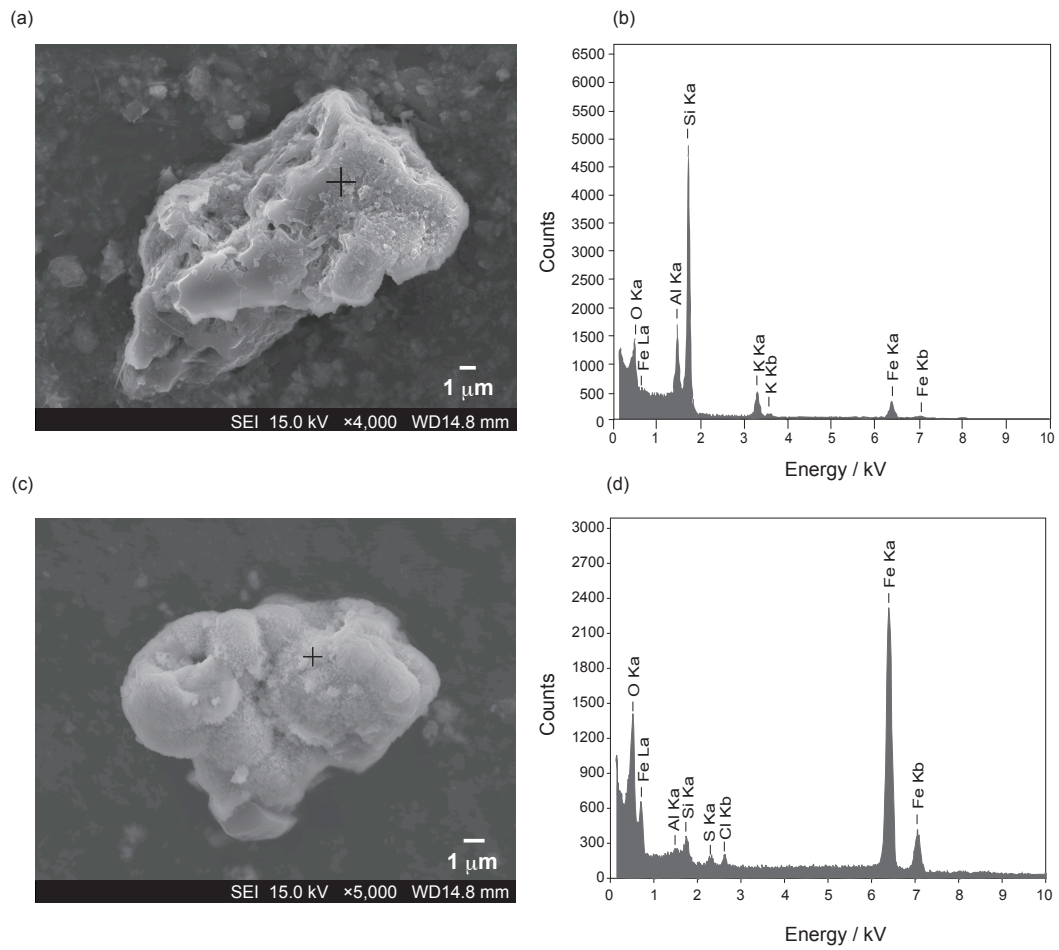
b.d. = below detection limit

n.a. = not analyzed

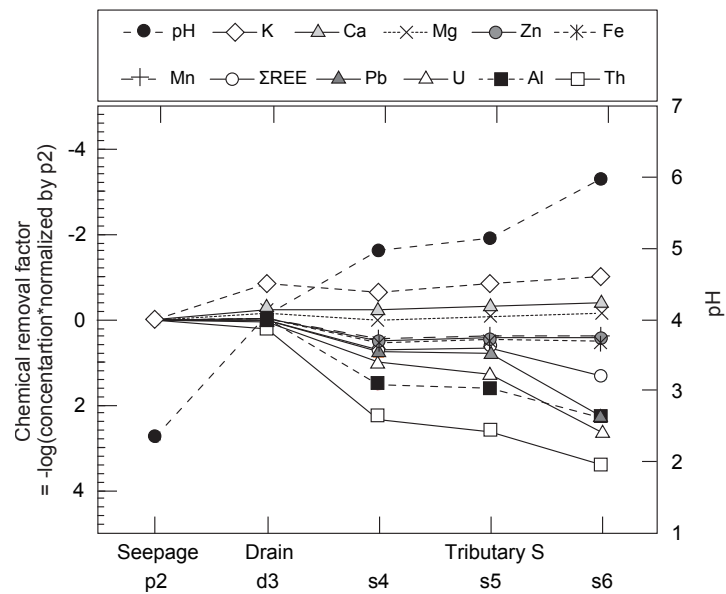
ΣREE = total rare earth elements from La to Lu.



Supplementary Fig.S 3.1 >5 ppm の Fe を含む試料 (P1, S2, S3, p1, p2, s4-s6, d3) 中の微量元素の平均濃度と<5 ppm の Fe を含む試料中 (K1-K3, L1, L2, J1, J2, s1, s3, S1, j1, j2, j4, j5, d1, d2) の微量元素の平均濃度. バーは最小濃度と最大濃度を示す.



Supplementary Fig.S 3.2 (a) 鋭い角が見られる Tributary S の上流 (s1) の堆積物試料の SEM 像. (b) Si および Al が主要構成元素であることを示した (a) の EDS 分析結果. (c) 表面がサブミクロンサイズの微粒子で覆われている Tributary S の下流 (s6) の堆積物試料の SEM 像. (d) Fe および少量の S が主要構成元素であることを示した (c) の EDS 分析結果.



Supplementary Fig.S 3.3 廃水 (d3) と Tributary S の下流 (s4-s6) における pH (破線) および Fe コロイドと親和性のある元素 (e.g., Ca, Mg, K, Fe, Mn, Zn), Fe コロイドとやや親和性の低い元素 (e.g., Al, REE, Pb, U, Th) の化学的除去効率. 親和性のある元素は低い化学的除去効率, やや親和性の低い元素は高い化学的除去効率を示す.

第4章 Ni ラテライト鉱床におけるレアメタル濃集プロセスの理解

4.1 背景

Ni ラテライト鉱床はかんらん岩や蛇紋岩などの超苦鉄質岩が化学風化を受け、その残留物中に Ni や Co が濃集した風化残留鉱床である。Ni ラテライト鉱床から採掘されるラテライト鉱は現在、世界のニッケル生産量の約 60%を占め、現在の主要なニッケル供給源である (USGS mineral commodity 2018)。また、副産物として Co, Sc, PGE などのレアメタルの回収も期待されている (e.g., Berger et al., 2011; Aiglsperger et al., 2016)。

Ni ラテライト鉱床は、古代から現代にかけて熱帯・亜熱帯気候のような雨量が多く温暖な環境下にある、ニューカレドニア、西オーストラリア、ブラジル、キューバ、ドミニカ、東南アジアではフィリピン、インドネシア、ミャンマーなどの地域に発達していることが知られている (e.g., Ellis et al., 2002; Butt and Cluzel, 2013)。十分に発達した Ni ラテライト鉱床には、未風化の母岩上にサプロライト (Saprolite)と呼ばれる母岩の一次鉱物と組織を残すやや風化した層、その上部にラテライト (Laterite) もしくはリモナイト (Limonite) と呼ばれる赤褐色の母岩の組織を完全に失った Fe, Al 水酸化物に富む層が見られる。Limonite 鉱の鉱石鉱物は Fe 水酸化物のゲーサイト (goethite) で平均 Ni 濃度は 1.0-1.6 wt%程度であるのに対し、Saprolite 鉱の鉱石鉱物は Ni に富んだスメクタイト (smectite) もしくは蛇紋石 (serpentine) で、Ni 濃度は最大 2-5 wt%にまで達する。Saprolite 層にはしばしばガーニエライト (garnierite) と呼ばれる鮮緑色の Ni に富んだ (3-40 wt%) 様々な珪酸塩鉱物 (e.g., セピオライト (sepiolite), 蛇紋石, 滑石 (talc)) の集合体から成る Ni 鉱石が産出する。オーストラリアの Murrin Murrin, ブラジル, キューバの San Felipe では粘土層と呼ばれる Ni に富むスメクタイトが主な Ni 含有鉱物である層が Saprolite 層上部に厚く発達している。Ni ラテライト鉱石全体の約 60%を Limonite 鉱石タイプ, 約 32%を Saprolite 鉱石タイプ, 約 8%を粘土タイプが占めると見積もられており, Limonite 鉱石タイプが最大の割合を占めるが, 実際の採掘で

は Ni 含有量が高い Saprolite 鉱石が資源として重要である (Butt and Cluzel, 2013)。

主要成分の溶脱により、元の岩石の最大約 70%の質量減少が生じるが、この作用のみでは Ni は 1 wt%程度までしか濃集しないとされており (e.g., Brand and Butt, 2001), Saprolite 層に見られる高濃集を説明できない。これまでの先行研究によって Ni ラテライト鉱床の形成は、母岩の種類、気候、排水性、地形、テクトニックセッティング、植生など、土壌の発達と同様に複数の地質学的・環境的要因の相互によって支配されていることが明らかになりつつあるが、Ni の移動・濃集プロセスに重要な因子についてはまだ研究段階である (Golightly, 1981; Freyssinet et al., 2005; Golightly, 2010; Butt and Cluzel, 2013)。また、Ni ラテライト鉱床では、気候や母岩に違いがないにも関わらず、鉱床内でも Ni の濃集深度や濃度には違いが見られることから、より局所的な要因によって Ni の移動・濃集プロセスが支配されている可能性がある。

Golightly (2010) は過去の風化によって現在の風化プロファイルに付加された Ni, Fe の量を再現するのに必要な風化層の厚さを求め、両者の間に正の相関が見られることを示した。これは風化によって Ni が多く付加されている風化プロファイルでは Fe の付加量も多いことを示している。また、X 線吸収微細構造 (X-ray adsorption fine structure; XAFS) 分析の結果より、表層の Fe 水酸化物に収着している Ni は吸着ではなく内部に取り込まれている割合が高いことが先行研究において報告されている (e.g., Dublet et al., 2012; Fan and Gerson, 2015)。Dublet et al. (2015) は Limonite 層上部における Ni 濃度の減少について、goethite の溶解再沈殿による再結晶化の影響を指摘している。このように、風化における Fe の挙動は Ni の地域的な再移動・濃集に影響を与える重要な要因の一つであると考えられる。

Fe 安定同位体は岩石風化や土壌形成過程において酸化還元反応によって分別を示すことから (岩石風化、土壌形成における Fe 同位体分別に関する先行研究については 1.5.1 参照), Ni ラテライト鉱床の形成における Fe の挙動の理解にも有用であると考えられる。しかしながら、超苦鉄質岩の風化や Ni ラテライト鉱床における Fe 同位体

に関する研究例は極めて少なく、さらに、Fe が多く付加されているような環境での Fe 同位体の挙動についての研究例はまだない。Fe の移動に酸化還元反応が関与しているならば、Fe 同位体の分別にも影響を与え $\delta^{56}\text{Fe}$ 値に反映されることが期待される。また、Fe と同様に超苦鉄質岩に比較的多く含まれており、酸化還元反応環境の変化に敏感に応答する元素として Cr がある。岩石風化に伴う Cr 安定同位体の分別については多くの先行研究が行われており、Cr 同位体もまた、酸化還元反応によって大きな分別を示すことが知られている (岩石風化、土壌形成における Cr 同位体分別に関する先行研究については 1.5.2 参照)。したがって、両方の同位体を用いることで、同位体分別に関与した環境や反応についてより詳細な情報が得られることが期待される。そこで本章では、高温多雨な熱帯雨林性気候に属し、化学風化が卓越するインドネシアの Sulawesi 島において、Ni ラテライト鉱床形成における Fe, Cr 同位体の挙動およびレアメタル濃集プロセスに重要な要因を理解することを目的とした。また、母岩、風化の進行度の違いによるレアメタル濃集への影響も調べた。

4.2 地質・地形および気候概要

インドネシア中部に位置する Sulawesi 島 (Fig. 4.1) は、ユーラシアプレート、太平洋プレート、インド-オーストラリアプレート の 3 つのプレートの収束地点であり、複雑な地質構造を持つ。西部から東部にかけて、West and North Sulawesi Plutono-Volcanic Arc, Central Sulawesi Metamorphic Belt, East Sulawesi Ophiolite (ESO) Belt, Banggai-Sula and Tukang Besi Continental Fragments の 4 つの異なる地質構造帯から成り、これらは大規模な構造転移と衝上断層を境界とする (Fig. 4.2; Kadarusman et al., 2004)。本研究の調査地域である Soroako 鉱山, Pomalaa 鉱山および Ussu 旧鉱山は ESO 内に位置する。

ESO は環太平洋顕生代多重オフィオライト帯の一部であり、白亜紀から中新世にかけて生じたプレート収束運動によって形成されたと考えられているが、地質年代学およ

び地球化学的な情報の不足により、正確な形成年代については現在も様々な見解がある (Hall and Wilson, 2000; Kadarusman et al., 2004)。同様に、起源についても統一的な見解は得られておらず、これまでの先行研究ではインド-オーストラリアプレートの一部を起源とする説が有力であったが (Mubroto et al., 1994; Hall, 1996; Parkinson, 1998; Hall and Wilson, 2000), これらの研究は ESO の限られた範囲で得られた試料のデータのみによって結論づけられている。一方, Kadarusman et al. (2004)では、これまで詳細な研究がほとんど行われてこなかった East Arm, Southeast Arm の ESO について調査した結果、太平洋プレートの一部を起源とする可能性が高いことを明らかにした。

ESO は East Arm の Gorontalo Bay から Central Sulawesi を縦断し, Southeast Arm の先に位置する Buton, Kabaena 島の全長約 700 km におよび、露頭面積は 15,000 km² に至り、オマーンオフィオライト、パプアニューギニアオフィオライトに並ぶ、世界三大オフィオライトの一つである (Silver et al., 1983)。ESO を構成する岩石としては、超苦鉄質岩が最も多く、レールズライト (lherzolite)、ハルツバージャイト (harzburgite)、ダナイト (dunite)、輝岩 (pyroxenite) など岩石の種類には多様性が見られる。Sulawesi 島のオフィオライトの面積の約 70%を ESO 中のかんらん岩が占めており、レールズライトがハルツバージャイト、ダナイトを凌ぎ最も広く分布している。程度は様々であるが、いずれの超苦鉄質岩も蛇紋岩化を呈し、特に断層周辺では著しい蛇紋岩化およびマイロナイト化を呈する。

Soroako 鉱山は南 Sulawesi 州北東の Luwu 県 Soroako に位置し (Fig. 4.2), PT. Vale Indonesia Tbk (旧 PT INCO) が運営、操業を行なっている。鉱区は Matano 湖および Towti 湖の湖畔一帯に広がり、218,529 ha の広大な面積を有する。この地域の岩相は、主に超苦鉄質岩、第 4 紀沖積層および湖底堆積層、白亜紀堆積岩の 3 つから成る。超苦鉄質岩は主にハルツバージャイトとダナイトであり、稀にレールズライトや輝岩が見られる。輝岩はハルツバージャイトやダナイト中に岩脈として存在し、場所によ

っては厚さ 1 m 程度の斑れい岩の岩脈が存在する。鉱区は母岩を構成する岩石の違いにより Block と呼ばれるいくつかの区域に分けられる。Matano 湖西岸の West Block, その東側に位置する East Block および Matano 湖の Petea Block が代表的な Block である (Fig. 4.3)。West Block は未蛇紋岩化かんらん岩, East Block および Petea Block は蛇紋岩化かんらん岩を母岩とする。熱帯雨林性気候に属し, 平均気温は 24°C で年間降水量は ~2,700 mm と高温多湿な地域である (Hope, 2001)。ほとんどの Ni ラテライト鉱床は, 丘もしくは標高の低い山 (~300–~1,000 m) の斜面に沿って発達している。

Ussu 旧鉱山は Soroako 鉱山の西約 30 km の Luwu 県 Ussu に位置する (Fig. 4.2)。Soroako 地域と同様に ESO 中の超苦鉄質岩を母岩とし, 上部に Ni ラテライト鉱床が発達している。2010 年代前半頃まで, 中国企業により鉄の原料として Limonite が採掘されていた。採掘後の風化断面はそのまま残されており, これらのうちいくつかは国道に面している。海拔 3 m と Soroako, Pomalaa と比較して標高が低い地域である。熱帯雨林性気候に属し, 平均気温は 28°C で年間降水量は ~2,300 mm と他の 2 地域と同様に高温多湿な地域である。

Pomalaa 鉱山は南東 Sulawesi 州の Kolaka 県 Pomalaa に位置し, PT Antam が運営・操業を行なっている (Fig. 4.2)。鉱区は Kolaka 県の南 30 km の海岸沿いおよび Namiang 島を含む 8,315 ha を有し, North 地区, Central 地区および South 地区の 3 つの採掘エリアから成る (Fig. 4.4)。この地域の地質に関する先行研究は極めて少ないが, ESO 中の超苦鉄質岩, 特に蛇紋岩化かんらん岩が分布しており, 広範囲に渡り Ni ラテライト鉱床が形成されていることが知られている。熱帯雨林性気候に属し, 平均気温は 26°C で年間降水量は ~2,000 mm と Soroako と同様に高温多湿な地域である。ここでの Ni ラテライト鉱床は, 緩いスロープの丘の斜面に沿って形成されている。

本研究では母岩や風化層の厚さが異なる, Soroako 鉱山 West Block の Konde Hill, Watulabu Hill および Petea Block 内の 1 つの Hill (Petea Hill とした) と, Pomalaa 鉱山 North 地区の Willson Hill および Ussu 旧鉱山 (Ussu Hill とした) の 5 サイトにおいて

風化層断面の観察および試料採取を行なった。なお, Konde, Watulabu は harzburgite, Petea, Willson, Ussu は中-高程度に蛇紋岩化した harzburgite の母岩上に Ni ラテライトが発達している。

4.3 試料採取および分析手法

4.3.1 試料採取

Ni ラテライト鉱床は最下部に未風化の母岩とその上部に母岩が風化した風化層が続く。よく発達した Ni ラテライト鉱床では, 風化層は構造の違いから, やや風化しているが母岩の組織を残す Saprolite 層, 完全に風化し組織が残っていない Laterite 層と Saprolite 層, Laterite 層の境界付近に不連続な薄い黒色のマンガン酸化物層 (Mn-oxide) が見られる。風化層の名称については統一的な規則はなく, 研究者や研究グループにより異なる。例として, Saprolite 層は構成する主要鉱物や硬さ, 粒子の大きさ, 色の違い等から clay rich Saprolite, soft Saprolite, hard Saprolite, earthly Saprolite, rocky Saprolite, brownish Saprolite のように分類する場合もある。また, Laterite 層は多くの場合, 主成分が limonite から構成されるため Limonite 層と呼ばれることが多く, 色や組織の違いによって Yellow Limonite, Red Limonite, iron cap などのように細かく分類される場合もある。本論文では, 鉱山関係者および現地の地質学者による分類に従い, 未風化の母岩を Bedrock (BR), 風化層については, Saprolite 層 (Sa), Limonite 層, Mn-oxide 層 (MO) に分類し, Limonite 層はさらに色の違いから黄褐色の範囲を Yellow Limonite (YL), 赤褐色の部分を Red Limonite (RL) とした。

母岩については, 可能な限り表面風化の影響が少ないと思われる部分を採取し, 風化層については各層から 1–2 試料を目安とし, 表層を 30 cm 程度掘り上層からの崩落による被りと思われる部分を除いて ~0.3–0.5 kg を採取した。なお, 最表層の土壌層については試料採取の対象外とした。試料採取は 2016 年 10 月 20–22 日の期間で行ない, 各試料の試料名は採取年月日-採取順 (例えば 2016 年 10 月 20 日の 1 番目

に採取した試料は 161020-1) とナンバリングした。本稿では簡略化のため採取日採取順 (161020-1 の場合は 20-1) で表記する。以下に採取試料について Hill 毎に記す。

4.3.1.1 Watulabu Hill

Soroako 鉱山 West Block 北西のなだらかな丘 (698 m) の斜面に形成されている。風化層の厚さは~8 m と他のプロファイルの 1/3 以下の厚さである。山型の地形になっており、同じ深さでも水平方向に異なる風化進度の層が見られ、スロープの端ほど風化が進んだ層が露出している。断面の傾斜が非常に急で鉛直方向の試料採取が困難であったため、水平方向に試料採取を行った。最も風化が進んでいるスロープの端から山型の中心に向かって、赤褐色の Red Limonite 層 (17.5 m: 水平距離), 黄褐色-橙褐色の Yellow Limonite 層 (16.1 m) からなる Limonite 層で二層の厚さは場所によって変化する。そして母岩の組織が残り、数 cm~数十 cm の塊状の母岩が多く見られる黄褐色-灰緑色の Saprolite 層 (6.3 m), 緑色-暗青色の新鮮なかんらん岩からなる Bedrock が続いている。Limonite 層と Saprolite 層の間には黒褐色で薄い断続的な Mn-oxide 層 (0.5-11.5 m) が確認された。最表層部の土壌層については確認困難であったが、植生が見られたことから、土壌層が存在するものと考えられる。各層の層厚は水平方向の距離の比を元に鉛直方向に換算した。スロープの端から Red Limonite 試料 (20-1, 20-2, 20-3), Yellow Limonite 試料 (20-4), Mn-oxide 試料 (20-5, 20-6), Saprolite 試料 (20-7, 20-8, 20-9-1), Bedrock 試料 (20-9-2) の計 10 試料を採取した。風化断面、試料採取位置および各層の代表的な試料写真を Fig. 4.5a,b に示す。

4.3.1.2 Konde Hill

Soroako 鉱山 West Block 中心の緩やかなスロープ (645 m) に形成されている。風化層の厚さは~27 m で Limonite 層~24 m と分厚く発達している。最表部は黒褐色の土壌層が覆っており、その下に赤褐色で細粒な Red Limonite 層 (~7 m), 黄褐色から

橙褐色で細粒な Yellow Limonite 層 (~14 m) からなる Limonite 層が続く。さらに黄褐色-灰緑色で数~十数 cm 程度の塊状の母岩の残留粒子が多く見られる Saprolite 層 (~3 m), さらに緑色の harzburgite からなる Bedrock が続いている。本研究の調査においては, Mn-oxide 層は確認されなかったが, PT INCO による地質調査の結果より, Limonite 層と Saprolite 層の境界に明瞭な Mn-oxide 層が存在することが知られている。表層から Red Limonite 試料 (20-10-1, 20-10-2), Yellow Limonite 試料 (20-11, 20-12, 20-13), Saprolite 試料 (20-14, 20-15), Bedrock 試料 (20-16, 20-17) の計 9 試料を採取した。風化断面, 試料採取位置および各層の代表的な試料写真を Fig. 4.6a,b に示す。

4.3.1.3 Petea Hill

Soroako 鉱山 Petea Block の丘の上 (712 m) に位置し, 中央がやや凸型になっている。風化層の厚さは~32 m で最も厚く, Watulabu や Konde よりも Saprolite 層が厚く発達している。最表部は黒褐色の土壌層 (~0.6 m) が覆っており, その下に赤褐色で細粒な Red Limonite 層 (4.9 m), 黄褐色-橙褐色で細粒な Yellow Limonite 層 (12 m) からなる Limonite 層が続く。Limonite 層下部中には黒褐色で細粒な粒子からなる薄い断続的な Mn-oxide 層 (0.5-1m) が見られる。そして黄褐色-灰緑色で数~十数 cm 程度の塊状の母岩残留物が多く見られる Saprolite 層 (14.5 m), さらに暗青色の蛇紋岩化かんらん岩からなる Bedrock が続いている。表層から Red Limonite 試料 (20-18), Yellow Limonite 試料 (20-19, 20-20, 20-21), Mn-oxide 試料 (20-22), Saprolite 試料 (20-23, 20-24, 20-25), Bedrock 試料 (20-26) の計 9 試料を採取した。風化断面, 試料採取位置および各層の代表的な試料写真を Fig. 4.7 に示す。

4.3.1.4 Ussu Hill

幹線道路に面する平坦な低地 (3 m) に形成されている。風化層の厚さは~21 m で

Konde と同程度の厚さをもつ。最表部は黒褐色の土壌層 (~1 m)が覆っており、その下に赤褐色で細粒な Red Limonite 層 (5 m), 黄褐色-橙褐色で細粒な Yellow Limonite 層 (6 m) からなる Limonite 層が続く。そして黄褐色-灰緑色で数~十数 cm 程度の塊状の母岩残留物が多く見られる Saprolite 層 (6.5 m), さらに暗青色の蛇紋岩化かんらん岩からなる Bedrock が続いている。なお, Mn-oxide 層は確認されなかった。表層から Red Limonite 試料 (21-1, 21-2), Yellow Limonite 試料 (21-3), Saprolite 試料 (21-4, 21-5), Bedrock 試料 (21-6) の計 6 試料を採取した。風化断面, 試料採取位置および各層の代表的な試料写真を Fig. 4.8 に示す。

4.3.1.5 Willson Hill

Pomalaa 鉱山 North Area の平坦な低地 (251 m) に形成されている。風化層の厚さは~26 m で Konde や Ussu と同等の厚さを持つ。Petea と同様に Saprolite 層が~15 m と厚く発達している。上層の崩落による被りを受けている部分が多く、緑化による丈の低い植物が層の所々に見られる。最表部は黒褐色の土壌層 (~1 m) が覆っており、その下に赤褐色で細粒な Red Limonite 層 (~3 m), 黄褐色-橙褐色で細粒な Yellow Limonite 層 (~4 m) からなる Limonite 層が続く。Limonite 層下部中には黒褐色で細粒な粒子からなる Mn-oxide 層 (~0.5m) が確認されたが、薄い層状ではなく不均質に点在していた。その下部に黄褐色-灰緑色の粘土質で細粒な粒子と数 cm 程度の塊状の母岩残留物が多く見られる Saprolite 層 (~18.2 m), さらに暗青色の蛇紋岩化かんらん岩からなる Bedrock が続いている。表層から Red Limonite 試料 (22-1, 22-2), Yellow Limonite 試料 (22-3), Saprolite 試料 (22-4, 22-5, 22-6, 22-7), Bedrock 試料 (22-8), および garnierite の転石試料 (22-9) の計 9 試料を採取した。風化断面, 試料採取位置および各層の代表的な試料写真を Fig. 4.9 に示す。

4.3.2 分析手法

4.3.2.1 分析試料準備

分析を行うにあたり、薄片試料および粉末試料を作製した。Bedrock 試料と Limonite や Saprolite のような風化物試料では硬さや熱への耐性が大きく異なるため、試料調製方法には注意が必要である。まず、Bedrock の薄片試料は、風化の影響を受けていない岩石内部を岩石カッターでおよそ縦 3cm × 横 2cm × 厚さ 1cm の長方体に切り出し、同大学理学部薄片技術室に作製を依頼した。次に Bedrock の粉末試料は、まず薄片試料と同様に岩石内部をおよそ縦 5cm × 横 4cm × 厚さ 1.5cm の大きさに切り出し、表面の汚れをイオン交換水で洗い流した。切り出した試料を鉄乳鉢で粒径約 2-3 mm になるよう粗粉碎し、鉄乳鉢による汚染を防ぐためふるいを用いて粒径 1 mm 以上の岩石片のみを回収した。ふるい分けした試料は、粉塵を取り除くためにイオン交換水を用いて数回手洗淨した後、上澄み液の濁りがなくなるまでイオン交換水で 10 分間の超音波洗淨を繰り返した。さらに試料への有機物の混入を防ぐためにアセトン (試薬特級; 関東化学株式会社) を用いて 10 分間の超音波洗淨を 3 回行った。超音波洗淨後の試料は、ドラフト内で常温乾燥させた。乾燥後の試料はメノウ製の粉碎媒体と 50 ml の強化プラスチック容器を用いて、ロッドミル (マルチビーズショッカー®PG2000, 安井器械株式会社) により 3,000 rpm で 180 秒間の粉碎を行い、ふるい分けを行い 75 μ m 以下の粉末を回収し粉末試料とした。

風化物試料の薄片試料作製では、始めに試料を 40°C の恒温炉で 24 時間乾燥させる。その後ハンドピックにより木の根や不純物を可能な限り取り除く。Saprolite 試料は 2-3 cm 大の塊、Limonite 試料はスパチュラで均等になるようにかき混ぜ数十 g を分取したものを薄片試料とし、Bedrock 試料と同様に理学部薄片技術室に作製を依頼した。Saprolite 試料、Limonite 試料は非常に脆いため、エポキシ樹脂を用いて樹脂型めした後に必要な大きさに切断し研磨を行った。また、研磨の際に水やエタノールなどの水分や、ダイヤモンドペーストなどの固い研磨剤を使用すると軟らかい粘土鉱物

などが脱落したり表面に凹凸ができてしてしまう恐れがあるため、研磨には水やダイヤモンドペーストを使用しない乾式法を採用した。粉末試料は、乾燥後の試料を均質化するため、簡易的な方法により縮分を行った。まず、乾燥した試料を清潔な紙の中央付近に落とす。粒径が大きく重いものから先に落ちるので、落とし始めから終わりに従い粒径の小さい粒子が並ぶのでこれを量が半分ずつになるように均等に分ける。分けうちの片方を同じ要領でさらに分け、試料の重量が ~ 100 g になるまでこの作業を繰り返した。粒径が 5 mm 以上の粒子を含む場合はユニパックに移し、2–3 mm になるようハンマーを用いて袋の上から破碎した。破碎した試料 50 g をロッドミルを用いて 3,000 rpm で 60 秒間の粉碎を行い粉末試料とした。安井器械株式会社による同装置を用いた類似ラテライト試料の粉碎および粒径分布測定結果より、同条件での粉碎の場合、試料の 95%以上が 75 μm 以下の粒径に粉碎されることが確認されているため、風化物試料についてはふるい分けを省略した。

4.3.2.2 Bedrock 試料の水分量測定

かんらん岩の蛇紋岩化進行度を求める方法の一つとして、加熱による蛇紋石の構造水の脱水減量測定法があり、かんらん岩が完全に蛇紋岩化した場合、最大で 13 wt%の水分を含む (Kyser et al., 1999)。大まかな蛇紋岩化進行度を求めるため、以下の手順により Bedrock 試料の水分量測定を行った。

アルミナのるつぼとその中で約 1 g の粉末試料を秤量した値をそれぞれ記録する。試料表面に付着した吸着水を除去するため、マッフル炉で 110°C, 2 時間加熱しデシケーター内で放熱した後になるつぼと試料の重量を測定し記録する。その後再度マッフル炉で 850°C, 5 時間加熱しデシケーター内で放熱した後になるつぼと試料の重量を測定し記録する。以下の式より水分量を計算した。

$$\text{水分量 (\%)} = \frac{W_{110^\circ\text{C}} - W_{850^\circ\text{C}}}{W_{110^\circ\text{C}} - W_{\text{before}}} \times 100 \quad (4-1)$$

ここで、 W_{before} は加熱前のるつぼと試料の重量 (g), $W_{110^{\circ}\text{C}}$ は 110°C 加熱後のるつぼと試料の重量 (g), $W_{850^{\circ}\text{C}}$ は 850°C 加熱後のるつぼと試料の重量 (g) である。

4.3.2.3 全岩化学組成分析

同大学理学部所有のエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 (WDS-XRF; MagiX PRO, PANalytical) を用いて主要成分 (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , CaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5) および一部の微量成分 (Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn) の含有量測定を行った。測定を行うにあたり、1:10 希釈のガラスビードを作製した。事前準備として、試料を 1000°C で 12 時間加熱し、水分および揮発成分を除去した。加熱後の試料を 0.4 g, 融剤として四ホウ酸リチウムを 4 g を秤取り、メノウ乳鉢で調合した後、剥離剤としてヨウ化リチウムを小葉さじ 1 杯分入れ、最高温度 1200°C で合計 8 分間加熱溶融させ、ガラスビードを作製した。標準試料については同大学理学部所有の JP-1, JR-1, JR-2, JR-3, JA-2, JA-3, JB-1a, JB-1b, JB-2, JB-3 を使用した。検出限界値は測定ごとで異なるが、 SiO_2 で 152 ppm, TiO_2 で 18 ppm, Al_2O_3 で 58 ppm, Fe_2O_3 で 5 ppm, MnO で 9 ppm, CaO で 19 ppm, Na_2O で 38 ppm, K_2O で 17 ppm, P_2O_5 で 4 ppm, Sc で 5 ppm, V で 4 ppm, Cr で 3 ppm, Co で 5 ppm, Ni で 4 ppm, Cu で 3 ppm, Zn で 2 ppm 程度であった。

その他の微量元素および鉄、クロム同位体比分析試料については、粉末試料を高温高压分解法にて全溶解した (第 2 章 2.2.4.1 参照)。全溶解試料は測定対象元素濃度に応じて 1000-50000 倍の範囲で希釈し、ICP-AES (ICPE 9000, 島津製作所) および ICP-MS (iCap Qc, Thermo Scientific) により測定した。なお、内部標準には ^{101}Ru , ^{103}Rh , ^{115}In , ^{193}Ir を用いた。Au, Pt, Pd 濃度分析は Actlabs 社 (Ontario, Canada) に分析を委託した。fire-assay 法により Au, Pt, Pd を回収し酸に溶解させた試料溶液を ICP-MS により分析する (Code: 1C-Rearch-Fire Assay-Au, Pd, Pt-ICP-MS)。Ussu Hill 試料 (22-1 から 22-6), garnierite 試料 (22-9) を除き全ての試料について分

析を行った。分析には 60 g の粉末試料を用いた。fire-assay 法の詳細な手順としては、まず、30 g の試料を融剤の混合物 (ホウ砂, 炭酸ナトリウム無水和物, シリカ, 一酸化鉛) と混合し、捕集剤として Ag を添加したものを粘土るつぼに入れ火にかける。850°C で予備加熱, 950°C の中間加熱を行い最終的に 1060°C まで加熱する。この熔融過程を 60 分間行う。その後、るつぼを炉から取り出し熔融物を鋳型に流し込む。ここで得られる Au, Ag, Pt, Pd を含む鉛の塊を予備加熱された灰吹炉皿上で 950°C で熱すると鉛が酸化鉛として灰吹皿に吸着され Ag, Au, Pt, Pd の合金が得られる。この合金を 90°C に熱した HNO₃+HCl で溶解し、2 時間冷却した後、適宜希釈し ICP-MS (Sciex ELAN 6000 or 6100 or 9000, Perkin Elmer) により Au, Pt, Pd 濃度を測定する。公表されている検出限界値は Au で 1 ppb, Pt で 0.1 ppb, Pd で 0.1 ppb である。

4.3.2.4 間隙水の pH 測定

50 ml 遠沈管に風化物の粉末試料 10 g を秤量し、イオン交換水 25 g を加え 150 rpm で 2 時間振盪した後、3,000 rpm で 30 分遠心分離し上澄み液の pH を測定した。固液比の決定には Fu et al. (2014) を参考にした。

4.3.2.5 鉱物同定

岩石、鉱物の組織観察、同定のため作製した薄片を用いて偏光顕微鏡 (BX60, OLUMPUS) および走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察とエネルギー分散型分光器 (EDS) による定性・半定量分析を行った (JSM-6510LA, JEOL)。偏光顕微鏡の光源にはハロゲンランプ (12V100W HAL-L, PHILIPS) を用いた。SEM-EDS 分析の際は、試料のチャージアップを防ぐため事前にサンヨー電子株式会社製 Quick Carbon Coater SC-701C を用いて 7-8 回の炭素蒸着を行った。

また、主要な結晶性鉱物の同定および半定量のため粉末 X 線回折 (XRD; RINT 2000 X ray, Rigaku) 法により粉末試料を分析した。分析には以下の手順で作製した

不定方位試料を用いた。粉末試料をメノウ乳鉢を用いて、指先で摘んだ際に粒子の存在が確認されない程度まですりつぶし試料ホルダーに充填し不定方位試料を作製した。なお、ホルダーにはアルミ製試料ホルダーを使用した。測定条件は、Cu 管球、電圧 40 kV、電流 30 mA、発散スリット 1/2 deg、散乱スリット 開放、受光スリット 開放、測定方法 連続、スキャンステップ 0.02°, スキャンスピード 2.0°/min、走査軸 2 θ / θ 、走査範囲 5–70°で、入射側にはグラファイト結晶のモノクロメータを使用した。鉱物相の同定および半定量には鉱物相同定ソフトウェア (Match!3, Crystal Impact) を用いた。

粘土鉱物の同定には以下の手順で作製した定方位試料を作製し、粉末 X 線回折分析 (XRD; RINT 2000 X ray, Rigaku) を行った。まず、粘土鉱物を抽出するために粉末試料約 2 g を 50 ml 遠沈管に入れ、50 ml の線まで蒸留水を加えた後、10 分間超音波分散を行う。これを 1,000 rpm、で 3.5 分間遠心分離し粒径が 2 μm 以上粒子を沈降させる。続いて上澄みを新たな 50 ml 遠沈管に移し、これを 3,000 rpm で 40 分間遠心分離を行い、粒径が 0.2 μm 以上の粒子を沈降させる。こうして得られた上澄みには最終的に粒径が 0.2–2 μm の粘土粒子が存在していると考えられる。これを冷凍庫内で予備凍結させた後に凍結乾燥させ粘土抽出試料とした。粘土抽出試料をメノウ乳鉢で軽くすり潰し凝集体を解砕したものを 10 mg 秤量し、2.5 ml のマイクロチューブに入れ 200 μl の蒸留水を加えた後、10 分間超音波分散を行い懸濁液を作製する。ピペットを用いて懸濁液をガラス板に塗布し常温で一晩乾燥させ定方位試料を作製した。膨潤性粘土鉱物の同定には、定方位試料をエチレングリコール蒸気中に 17 時間静置 (EG 処理) した後直ちに分析を行った。測定条件は、いずれも Cu 管球、電圧 30 kV、電流 20 mA、発散スリット 1/2 deg、散乱スリット 1/2 deg、受光スリット 0.15 mm、測定方法 FT、スキャンステップ 0.02°, 係数時間 1.0、走査軸 2 θ / θ 、走査範囲 2–40°とした。

4.3.2.6 鉍物化学組成分析

同大学工学研究院ナノ・マイクロマテリアル分析研究室所有のフィールドエミッション電子プローブマクロアナライザー (FE-EPMA; JXA-8530F, JEOL) を用いて Petea Hill および Willson Hill の Bedrock 試料 (20-26, 22-8), Saprolite 試料 (20-24, 22-6) の鉍物化学組成の定量分析を行った。測定は加速電圧 15keV, 照射電流 1.0E-8A, で点分析を行った。測定元素は Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn であり, すべての元素で JEOL 製標準試料を用いた。分光結晶はそれぞれ, Na・Al・Si は TAP, Ca・Si・K は LIFH, Ti・Cr・Mn・Fe・Ni は PETH を用いた。JEOL JXA-8530F では 4 つのチャンネル(検出器)に各 2 種類の分光結晶がついており, 1 度の分析で最大 4 つの元素の分析を行うことができる。CH1 で Ca・Ti・Cr・Mn, CH2 で Na・Al・Si, CH4 で Si・K・Fe・Ni を分析した。検出限界は測定ごとで異なるが, およそ Si で 300 ppm, Ti で 350 (ppm), Al で 250 ppm, Cr で 300 ppm, Fe で 400 ppm, Mn で 300 ppm, Mg で 250 ppm, Na で 420 ppm, Ni で 500 ppm, Ca で 130 ppm, K で 100 ppm であった。SEM-EDS 分析時と同様に, 試料のチャージアップを防ぐため 4.3.2.5 に示した手順に従い事前に炭素蒸着を行った。smectite および serpentine の構造式は白水晴雄 (1988) を参考に以下の手順で求めた。(1) Si^{4+} を全て四面体サイトに割り当てる。(2) Al^{3+} を四面体サイトの占有率が 4 になるまで割り当て, 過剰分は八面体サイトに割り当てる。(3) 初生と思われる serpentine 以外は Fe を Fe^{3+} と仮定して四面体サイトが 4 になるまで割り当て, それ以降は八面体サイトに割り当てる。(4) Mg^{2+} , Ni^{2+} を八面体サイトに割り当て, (5) Ca^{2+} , Na^+ , K^+ を層間サイトに割り当てる。

4.3.2.7 Fe 同位体分析

MC-ICP-MS (NEPTUNE Plus, Thermo Scientific) を用いて全溶解試料の Fe 同位体分析を行い Fe 同位体組成を求めた。前処理および分析方法については第 2 章に従った。Konde Hill の 20-16, Willson Hill の 22-9 を除く全ての試料について分析を行

った。

4.3.2.8 Cr 同位体分析

TIMS (TRITON, Thermo Scientific) を用いて全溶解試料の Cr 同位体分析を行い Cr 安定同位体組成を求めた。前処理および分析方法については第 2 章に従った。Konde Hill の 20-10-1, 20-11, 20-13, 20-25, Petea Hill の 20-23, Willson Hill の 22-5, 22-7, 22-9, Ussu Hill の 21-1 から 21-6 を除く全ての試料について分析を行った。

4.3.2.9 全有機炭素濃度 (TOC) 分析

風化物試料の全有機炭素濃度 (TOC) 分析では、無機炭素を除去した後に全炭素濃度を測定し、得られた値は有機炭素に由来するとして元の試料中に含まれる TOC 濃度を求めた。まず、前処理として、以下の手順により炭酸塩などに由来する無機炭素の除去を目的とした酸処理を行った。フタを外した 50 ml 遠沈管の重さを測定し記録した後、粉末試料 300 mg を遠沈管内で秤量し記録する。HCl (有害金属測定用、関東化学株式会社) を 6 M に希釈し、25 ml を遠沈管に加えた。中からガスが漏れるように遠沈管のフタをわずかに緩め、垂直に立てた状態で試料の液面がウォーターバスの水面以下になるようにセットし、70°C で 12 時間加熱振盪を行った。遠沈管をウォーターバスから取り出し常温に戻した後、1 本ずつサランラップに包み 3,000 rpm で 15 分間遠心分離した。ピペットを用いて粒子を吸い込まないように注意しながら上澄みを除去した後、イオン交換水 25 ml を加えよく攪拌し再度遠心分離を行った。この作業は pH 試験紙を上澄みに浸した際に中性を示すようになるまで繰り返した。上澄みを取り除いた酸処理試料は凍結乾燥にて 2 日間以上乾燥させた後、遠沈管ごと重さを測定し記録した。得られた試料は東北大学理学部地球科学系地学専攻資源・環境地球化学研究室所有の軽元素分析装置 (Elemental Analyzer; FLASH2000, Thermo Scientific) により有機炭素含有量を測定した。測定ごとに使用した試料量は異なるが、

約 10 mg を使用した。酸処理前の試料中の全有機炭素濃度 (TOC) は以下のように計算した。

$$TOC = \frac{C_{mes}}{W_{mes}} \times \chi \times 100 (\%) \quad (4-2)$$

ここで、 C_{mes} は有機炭素含有量測定を行った試料中に含まれる全有機炭素量 (mg), W_{mes} は有機炭素含有量測定を行った試料量 (mg), χ は酸処理前後での試料重量の増減割合を示している。

4.4 結果

4.4.1 Bedrock の水分量

各 Hill の Bedrock 試料の水分量測定の結果を Fig. 4.10 に示す。Watulabu Hill (20-9-2), Konde Hill (20-16, 20-17) の Bedrock の水分量は 1.19 wt%, 1.10 wt%, 0.71 wt% といずれも低い値を示し、ほぼ蛇紋岩化していない新鮮なかんらん岩であった。一方, Petea Hill (20-26), Ussu Hill (21-6), Willson Hill (22-8) の Bedrock の水分量は 10.5 wt%, 9.07 wt%, 11.9 wt%と同程度の蛇紋岩化を示し、高度に蛇紋岩化したかんらん岩である。完全に蛇紋岩化が進行した時の水分量を~13 wt%とすると (Kyser et al., 1999), Bedrock 試料の蛇紋岩化の程度は Willson (92%) > Petea (81%) > Ussu (70%) >> Watulabu (9%) > Konde (5%) であった。

4.4.2 全岩化学組成

主要元素組成 (SiO_2 , MgO , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3) および微量元素 (MnO , CoO , Ni , Sc , ΣREE (La から Lu), Pt+Pd) 濃度を Table 4.1 に、各 Hill におけるこれらの深度方向における濃度分布を Fig. 4.11–15 に示す。

Bedrock 試料では Si と Mg が支配的な成分であるが (38.8–43.8 wt% SiO_2 , 35.2–44.4 wt% MgO), これらの濃度は Saprolite 層で徐々に減少し Limonite 層では著しく

減少する傾向を示した。最表層試料では、 SiO_2 , MgO はそれぞれ 1.60–4.11 wt%, 0.47–0.82 wt%まで減少する。 Mg は全ての Hill において減少する傾向が見られたが、 Si は Konde Hill, Ussu Hill, Willson Hill の Saprolite 層では濃度が増加する傾向が見られた。この傾向は特に Konde Hill で顕著であり、 Si 濃度は 52.2–70.5 wt%にも達する。母岩の副成分としては Al (0.51–0.92 wt% Al_2O_3), Fe (8.00–8.77 wt% Fe_2O_3), Cr (0.35–0.45 wt% Cr_2O_3) が含まれており、これらは Si , Mg とは逆に表層に向かって著しく増加する傾向を示し、最表層試料では Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 はそれぞれ 3.83–10.3 wt%, 64.6–76.0 wt%, 2.64–3.45 wt%と、母岩の SiO_2 , MgO に代わり支配的な成分である。(Fig. 4.11a–15a)。

Ni 濃度は Bedrock 中で 0.22–0.24 wt%と試料間で大きな違いは見られなかった。この濃度範囲は ESO で見られるかんらん岩および蛇紋岩の Ni 濃度と同程度である (Kadarusman et al., 2004)。 Ni 濃度は全ての Hill において風化層で大きく増加し、最表層では減少する類似した傾向が見られたが、濃集部は Hill によって異なる。Watulabu Hill, Konde Hill, Ussu Hill では、 Ni 濃集部は Limonite 層に見られ、その濃度はそれぞれ 2.44 wt%, 2.14 wt%, 2.11 wt%であった (Fig. 4.11b, Fig. 4.12b, Fig. 4.14b)。一方、Petea Hill, Willson Hill では Saprolite 層において高い濃集が認められ、その濃度は 3.66 wt%, 2.97 wt%であった (Fig. 4.13b, Fig. 4.15b)。各 Hill の濃集部での Ni 濃度は、Petea Hill > Willson Hill > Watulabu Hill > Konde Hill > Ussu Hill の順に大きい。また、各 Hill における Limonite 層の Ni 平均濃度は Watulabu Hill で 1.55 wt%, Konde Hill で 1.62 wt%, Petea Hill で 1.93 wt%, Ussu Hill で 1.77 wt%, Willson Hill で 2.18 wt%であり、濃度差は 0.63 wt%ほどであった。一方で、Saprolite 層における Ni 平均濃度は Watulabu Hill で 1.92 wt%, Konde Hill で 0.48 wt%, Petea Hill で 2.89 wt%, Ussu Hill で 1.63 wt%, Willson Hill (22-5 を除く) で 2.06 wt%であり、最大 2.41 wt%の差が見られた。Garnierite 試料の 22-9 の Ni 濃度は 3.76 wt%と全ての試料において最も高い値を示したが、Garnierite 試料としては低い値を示した。

Garnierite 鉱石は Ni を高濃度に含む粘土鉱物と Ni 濃度が極めて低いシリカの混合物であり不均質性が高く、22-9 にはシリカ成分も多く含まれていたため ($\text{SiO}_2=47.1$ wt%), Ni 濃度が高くなかった可能性が高い。

Mn は, Bedrock 試料で 0.10–0.13 wt% (MnO) 含まれており, 試料間での違いはほぼ見られないが, 風化層の濃度には大きな差が見られた。特に Watulabu Hill, Petea Hill では Mn-oxide 層において 22.9–28.7 wt%, 7.43%と顕著な濃集が見られた (Fig. 4.11c, Fig. 4.13c)。Mn-oxide 層が確認されなかった Konde Hill, Willson Hill では, Yellow Limonite 層において 1.51–2.51 wt% (Fig. 4.12c, Fig. 4.15c), Ussu Hill では Saprolite 層上部で 1.25 wt%の微濃集が確認された (Fig. 4.14c)。また, Mn-oxide 層および Mn 微濃集部を除く多くの試料では <1 wt%であり, Mn の濃集は局所的であった。Co は Bedrock 試料で 0.013–0.015 wt% (CoO) 程度含まれており, 試料間で大きな違いは見られなかったが, Mn と同様に風化層の濃度には大きな差が見られた。Co は全てのプロファイルにおいて Mn と極めて類似した挙動を示し, Mn-oxide 層および Mn 微濃集部で局所的な濃集を示した。濃度は Watulabu Hill, Petea Hill の Mn-oxide 層でそれぞれ 0.62–1.20 wt%, 0.74 wt%を示し (Fig. 4.11c, Fig. 4.13c), Konde Hill, Ussu Hill, Willson Hill の微濃集部では 0.19–0.27 wt%であった (Fig. 4.12c, Fig. 4.14c, Fig. 4.15c)。これは Mn の約 1/10 であり, この比は Watulabu Hill の Mn-oxide 層試料 (20-5, 20-6) を除きいずれの試料においてもほぼ同程度であった。

Sc 濃度は Bedrock 試料で 3.09–14.9 ppm と幅が見られ, Ca や Al 濃度が高いほど Sc 濃度が高い傾向が見られた。風化層では Al, Cr, Fe と同様に表層に向かい濃度が増加し, Limonite 層で 24.2–80.7 ppm を示した。濃集度は約数倍と, 風化層において濃集が見られた他元素と比較して小さかった (Fig. 4.11d, Fig. 4.12d, Fig. 4.13d, Fig. 4.14d, Fig. 4.15d)。ΣREE 濃度は Bedrock 試料で 0.11–0.23 ppm と低濃度であるが, Mn, Co と同様に Mn 濃集層において 11.4–139 ppm と顕著な濃集が見られた (Fig. 4.11d, Fig. 4.12d, Fig. 4.13d, Fig. 4.14d, Fig. 4.15d)。これは Bedrock 試料の濃度の約

1000 倍に相当する。Pt+Pd 濃度は Bedrock 中で 5–37 ppb と極低濃度であり、Sc のように表層に向かい増加し、Konde Hill, Petea Hill では Mn 濃集層において濃度が高くなる傾向も見られた。Limonite 層における Pt+Pd 濃度は 61.2–186 ppb であり、Sc と同様に濃集度は約数倍と比較的小さかった (Fig. 4.11d–15d)。

4.4.3 間隙水の pH

間隙水の pH の測定結果を Table 4.1 に、pH の深度プロファイルを Fig. 4.10f–12f, 13e, 14f に示す。全試料の間隙水の pH は 5.19–8.94 の範囲内の値を示し、Limonite 層でやや低く (5.19–6.50), Saprolite 層でやや高くなる (6.04–8.94) という傾向が全ての Hill に共通して見られた。

4.4.4 主要鉱物組成

薄片の偏光顕微鏡写真を Fig. 4.16 に、SEM 像および EDS 分析結果を Fig. 4.17 に、XRD パターンを Supplementraty Fig.S 4.1 にそれぞれ示す。また、XRD パターンから求めた鉱物組成の半定量値をもとに、30%超過を abundant 鉱物、10%以上 30%以下を major 鉱物、10%未満を minor 鉱物に分類した各 Hill の鉱物組成の深度プロファイル Fig. 4.11f–15f に示す。

4.4.4.1 Watulabu Hill, Konde Hill の鉱物組成

XRD パターンおよび偏光顕微鏡観察の結果は、Watulabu Hill および Konde Hill の母岩が主に olivine, orthopyroxene と少量の clinopyroxene, chromite で構成されていることを示した (Fig. 4.16a–g)。olivine の粒径は数百 μm 程度から十 μm 以下と幅が見られ、粗粒な olivine の縁辺に細粒な粒子が存在すること、また、かんらん石が波動消光を示すことから圧砕作用を受けたことが示唆される (Fig. 4.16b, d)。

Watulabu Hill の Saprolite 層は serpentine, olivine, orthopyroxene, quartz が支配的

であり, minor もしくは major 鉱物として goethite と chromite を含んでいた。Konde Hill の Bedrock 試料は同様な主要鉱物組成であるが, Saprolite 層の主要構成鉱物は quartz であり, minor もしくは major 鉱物として pyroxene, olivine を含んでいた。Limonite 層と Saprolite 層の境界の遷移領域である Mn-oxide 層は主に quartz, goethite と Co 含有 Mn 水酸化物である lithiophorite/asbolane および minor 鉱物として talc を含んでいた。Watulabu Hill および Konde Hill の Limonite 層の鉱物組成は比較的単純であり, 主要鉱物として goethite, minor もしくは主要鉱物として talc, minor 鉱物として hematite から構成されていた。hematite は特に表層に近い試料に置いてやや高い存在比を示した (Fig. 4.11f, Fig. 4.12f)。

4.4.4.2 Petea Hill, Ussu Hill, Willson Hill の鉱物組成

Petea Hill および Willson Hill の Bedrock 試料は主に serpentine, olivine, orthopyroxene と少量の clinopyroxene, chromite, magnetite, Ni-Fe sulfide で構成されていた。Serpentine は olivine, pyroxene 粒子周辺もしくは劈開を割るようにメッシュ状に生成しており (Fig. 4.16h, n), magnetite はメッシュ内部に黒色の微細な粒子として確認された (Fig. 4.16j, o)。また, 不定形の不透明鉱物で反射光下で薄い黄色を呈し pentlandite と思われる Ni-Fe sulfides が稀に見られた (Fig. 4.16k, p)。Ussu Hill の Bedrock 試料は主な構成鉱物である serpentine, olivine, orthopyroxene に加え, major 鉱物として hornblende, minor 鉱物として chlrolite を含む点で Petea Hill, Willson Hill と異なった (Fig. 4.14f)。

Petea Hill の Saprolite 層は主要鉱物として serpentine, smectite, orthopyroxene, goethite と minor 鉱物として quartz, chromite/maghemite を含み, 深度による大きな違いは見られなかった。Willson Hill の Saprolite 層は Petea Hill と同様に serpentine, smectite, pyroxene, goethite, quartz から成るが, goethite は最上部にのみ見られた。また, 下部の Saprolite 層には minor 鉱物として olivine と chlorite が含まれていた。

Saprolite 層中部の 20-5 には下部の試料よりも強い serpentine のピークが見られたが、これは Willson Hill の風化層の境界は非常に不均質であり、試料採取の際に風化度の低い試料を採取したためであると考えられる。Ussu Hill の Saprolite 層は主要鉱物として hornblende, serpentine, chlorite, orthopyroxene, olivine, minor 鉱物として talc を含んでいた。Limonite 層はどの Hill においても同様に、主要鉱物として goethite, minor 鉱物として talc や chromite/maghemite, 稀に quartz, gibbsite を含んでいた。また、Mn-oxide 層や遷移層では lithiophorite/asbolane が確認された。

4.4.5 鉱物化学組成

EPMA による鉱物化学組成分析の結果を Supplementary TableS 4.1 に示す。Bedrock 試料 (20-26, 22-8) の一次鉱物である olivine は pyroxene や serpentine よりも高い MgO, FeO (平均 40.7–48.2 wt%, 平均 8.02–9.10 wt%) 含有量を示した。一方, pyroxene, serpentine は SiO₂, Al₂O₃ の含有量が高い (平均 40.1–56.1 wt%, 平均 0.25–3.40 wt%)。NiO 含有量は olivine で平均 0.36 wt%, orthopyroxene で平均 0.07–0.13 wt%, clinopyroxene で平均 0.06 wt%, serpentine で平均 0.09–0.17 wt% であり, Petea Hill と Willson Hill では一次鉱物の主要元素 (SiO₂, MgO, Fe₂O₃, Al₂O₃) および NiO 含有量に大きな違いは見られなかった。

一方, Saprolite 層試料 (20-24, 22-6) では serpentine の内, Bedrock 試料に見られた一次鉱物の serpentine と同様な組成を持つものと, MgO 含有量が低く (平均 28.9–29.2 wt%), Fe₂O₃, NiO 含有量が高い (平均 11.8–12.7%, 平均 3.09–5.69 wt%), 明らかに一次鉱物の serpentine と異なる serpentine が確認された。便宜上, 初生の serpentine の化学組成をもつものを Ser-I, Ni を多く含む serpentine を Ser-II とした。また, 高い NiO 含有量 (平均 3.20–4.55 wt%) と Fe₂O₃ 含有量 (15.9–14.5 wt%) を示し, 低い MgO 含有量 (18.5–19.5%) の組成を持つ smectite が確認された。

4.4.6 Fe 同位体比

各 Hill の Bedrock および風化物試料の Fe 同位体比分析の結果を Supplementary TableS 4.2 に、 $\delta^{56}\text{Fe}$ 値の深度プロファイルを図 4.10d–14d に示す。Bedrock の $\delta^{56}\text{Fe}$ 値は -0.02 – $+0.05\text{‰}$ で、先行研究で報告されている世界のかんらん岩の $\delta^{56}\text{Fe}$ 値とおおむね一致した。風化物試料の $\delta^{56}\text{Fe}$ 値は全ての試料を通して -0.11 – -0.17‰ と限定的な値を示した。Petea Hill の Limonite 層, Saprolite 層試料は Bedrock の $\delta^{56}\text{Fe}$ 値 (-0.02‰) と比較して、Limonite 層では僅かに軽い $\delta^{56}\text{Fe}$ 値 (平均. -0.08‰) を、Saprolite 層では僅かに重い $\delta^{56}\text{Fe}$ 値 (平均. $+0.03\text{‰}$) を示す傾向が見られた。Willson Hill の風化物試料においても同様な傾向が見られたが、Bedrock 試料からの分別の程度は Petea Hill と比較して小さかった。一方、Konde Hill の Limonite 層, Saprolite 層試料の $\delta^{56}\text{Fe}$ 値 (平均. $+0.04\text{‰}$, 平均. $+0.05\text{‰}$) は Bedrock 試料の $\delta^{56}\text{Fe}$ 値 ($+0.04\text{‰}$) と非常に近く、Bedrock 試料と比較してほぼ分別を示さなかった。Watulabu Hill の Limonite 層は 20-3 の $+0.17\text{‰}$ を、Saprolite 層 20-7 の -0.11‰ , 20-8 の 0.08‰ と重い $\delta^{56}\text{Fe}$ 値や軽い $\delta^{56}\text{Fe}$ 値が見られたが、その他の試料は Bedrock 試料の $\delta^{56}\text{Fe}$ 値と有意な差は見られなかった。Ussu Hill は Limonite 層から Saprolite 層にかけて $+0.01$ – $+0.07\text{‰}$ と $\delta^{56}\text{Fe}$ 値が重くなる傾向が見られた。

4.4.7 Cr 同位体比

各 Hill の Bedrock および風化物試料の Cr 同位体比分析の結果を Supplementary TableS 4.4 に、 $\delta^{53}\text{Cr}$ 値の深度プロファイルを図 4.10e–12e, 14e に示す。Bedrock 試料の $\delta^{53}\text{Cr}$ 値は -0.13 – -0.08‰ で、先行研究で報告されている chromite や地殻の $\delta^{53}\text{Cr}$ 値 ($-0.082\pm 0.065\text{‰}$, $-0.124\pm 0.101\text{‰}$, Schoenberg et al., 2008; Farkas et al., 2013) と概ね一致した。一方、風化物試料の $\delta^{53}\text{Cr}$ 値は -0.44 – $+0.22\text{‰}$ と幅が見られ、Bedrock 試料の値と比較して有意な分別を示した。最も大きな分別を示したのは、Willson Hill の Saprolite 層試料 22-4 (-0.44‰) と、同じく Willson Hill の Red Limonite 試料 22-2

(+0.22‰) であった。Saprolite 層試料は Willson Hill の 22-4 を除き、 $\delta^{53}\text{Cr}$ 値は-0.08–-0.03‰と試料間の差や、Bedrock 試料との違いがほぼ見られなかったが、Limonite 層試料の $\delta^{53}\text{Cr}$ 値は-0.41–+0.22‰と幅が見られた。また、Watulabu Hill を除き、最表層の Red Limonite 試料で $\delta^{53}\text{Cr}$ 値が軽くなる (-0.41–0.32‰) 傾向が見られた。

4.4.8 TOC 濃度

風化物試料の TOC 濃度分析の結果を Table 4.1 に示す。TOC 濃度は風化物試料で 0.07–1.05%と幅が見られ、最大濃度は Petea Hill の Saprolite 層試料 (20-23) で、最低濃度は Konde Hill の Yellow Limonite 層試料 (20-12) で見られた。TOC 濃度の深度方向の変化は、表層 (0.15–0.23%) から Limonite 層下部 (0.10–0.20%) に向かいわずかに減少する一方、Saprolite 層では大きく増加する傾向が見られた (0.32–1.05%)。Mn-oxide 層の TOC 濃度は Petea Hill では Limonite 層下部の試料と同程度であり (0.15%), Watulabu Hill では 0.08–0.36 と幅が見られた。

4.5 考察

4.5.1 各プロファイルにおける化学風化作用

4.5.1.1 Watulabu Hill

主要化学組成の深度プロファイルより、風化に伴う主要元素濃度の変化は Ni ラテライト鉱床で見られる典型的な特徴を示した。母岩中で支配的な元素である Si, Mg は風化によって著しく減少する一方で、母岩に副成分として含まれていた Al, Fe, Cr は大きく増加する傾向が見られ、その変化は、Mg 不連続層と呼ばれる Mg 濃度が急激に減少する Saprolite 層と Limonite 層下部 (Mn-oxide 層) の境界付近で顕著である (Fig. 4.10a)。この化学組成の変化の傾向は、Soroako 鉱山および他の多くの鉱床に共通しており、排水性が高い地域において、よく発達した Ni ラテライト鉱床に典型的な特徴である (e.g., Golightly, 1981; Gleeson et al., 2004; Sufriadin et al., 2011; Fu et al., 2014;

Aiglsperger et al., 2016)。

この主要成分の変化は、主に風化による母岩中の一次鉱物の溶解と、二次鉱物の生成によって説明することができる。母岩の主要鉱物である olivine や pyroxene といった Mg, Si に富む珪酸塩鉱物は表層環境では不安定なため、風化によって減少する一方で、Fe 水酸化物の goethite が増加する様子が見られ、これは化学組成の変化とも整合的である (Fig. 10a, f)。一般的には、olivine は ferrihydrite, goethite などの鉄水酸化物へ、pyroxene は smectite へ変質し (Colin et al., 1990)、さらに風化が進むと smectite も加水分解され最終的に鉄水酸化物へ変質すると考えられている (Nahon and Colin 1982)。主要化学組成の変化は、このように Mg や Si が系から除去される一方で Fe が留まる反応過程を反映していると考えられる。

Watulabu Hill では、olivine や pyroxene の変質によって、smectite だけではなく serpentine が増加することが XRD 分析の結果から示された。これらは母岩試料にはほとんど含まれていないことから、両鉱物とも風化により olivine か pyroxene もしくはその両方から二次的に生成したと考えられる。さらに、20-8 では一次鉱物である olivine と pyroxene が 20-9-1 よりも多く残存していることから、風化の程度は 20-8 の方が進んでいると考えられる。20-8 では、pyroxene より olivine が減少しており、serpentine よりも smectite が多く生成していることから、風化初期では olivine が smectite に変質した可能性が高い。上述のように、smectite は一般的に pyroxene から生成すると考えられているが、olivine や serpentine からも生成することが先行研究から示唆されている (Nahon et al., 1982)。20-9-1 では olivine も pyroxene もほぼ変質しており、smectite よりも serpentine が卓越していることから、風化が進むと serpentine の生成が支配的になると考えられる。さらに風化が進んだ 20-7 では serpentine が減少し goethite と quartz が卓越することから、これらは olivine や pyroxene の直接的な変質よりも smectite もしくは serpentine の変質により生成したか、上層から移動してきた珪酸イオンが沈殿したと考えられる。

これは Si, Mg が Al, Fe よりも移動性の高い元素であるということを示しており, このような元素の移動度に着目した化学風化の指標の一つとして, Chemical Index of Alteration (CIA; Nesbitt and Young, 1982) が挙げられるが, かんらん岩や蛇紋岩のような超苦鉄質岩では, 移動元素としては Si, Mg が支配的であり, Ca, Na, K などは無視できる程度の濃度しか含まれていないため考慮する必要がない。また, 超苦鉄質岩では Al に加えて一般的に Fe も残留成分であると考えられる。これらの特性を考慮した化学風化度の指標に Ultramafic Index of Alteration (UMIA) があり, 以下の式で定義される (Aiglsperger et al., 2016)。

$$UMIA (\%) = \frac{(Al_2O_3 + Fe_2O_{3(T)})}{(SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3)} \times 100 \quad (4-3)$$

計算結果を Table 4.1 に, 頂点に $Al_2O_3+Fe_2O_3$, SiO_2 , MgO 成分, 縦軸に UMIA をプロットした AF-S-M ターナリーダイアグラムを Fig. 4.18 に示す。Watulabu Hill の UMIA は Bedrock 試料で 3%と低い値を示し, Saprolite 試料では 5–25%, Limonite 試料, Mn-oxide 試料では 36–90%と表層に向かい高い値を示した。このような風化にともなう主要成分の変化と UMIA の増加の傾向は, 先行研究で報告されている超苦鉄質岩の風化で見られる傾向と良く一致している (Aiglsperger et al., 2016)。

しかしながら, Konde Hill や Petea Hill, Ussu Hill の Yellow Limonite 試料の UMIA は 74–91%であるのに対し, Watulabu Hill の Yellow Limonite 試料 (20-4) は 47%と低い値を示したことから (Table 4.1), Watulabu Hill は他の Hill と比較して風化度が低いと考えられる。また, 岩石の風化では, 一般的に風化が進み風化度が高くなるほど風化層が発達するため, 風化層の厚さによって相対的な風化度を知ることができる。これは主要構成鉱物, 特に珪酸塩鉱物の溶解速度に影響を受けるため, 母岩が異なる場合は同様に比較することは困難であるが, 母岩が同じ harzburgite である Konde Hill と比較した場合, Konde Hill の風化層は~27 m と厚いのに対し, Watulabu Hill は~8 m と薄く (Fig. 4.19), 風化度の大きさは Konde Hill > Watulabu Hill であると推測され,

UMIA の傾向とも整合的である。

Ni 濃度はプロファイルを通して母岩よりも増加を示し, Limonite 層で最大 2.44 wt%, Saprolite 層で最大 2.19 wt%と, 風化によって母岩 (0.24 wt%) の約 10 倍の濃集が見られた (Table 4.1, Fig. 4.10b)。母岩中で主に olivine 中に含まれている Ni は Saprolite 層では風化によって生成した serpentine と smectite 中に主に取り込まれると考えられる。さらに風化が進んだ Limonite 層では, これらの鉱物は goethite や quartz に変質するが, quartz には Ni はほとんど含まれないため goethite に取り込まれ, 一部は下層へ運ばれる。最上部で Ni 濃度が減少するのは, Ni のホスト鉱物であった goethite の一部が, より結晶性が高い hematite に相変化したためであると考えられる (Fig. 4.10f)。Limonite 層上部において goethite が溶解再沈殿により hematite に相変化することは, Ni ラテライト鉱床では一般的に見られる反応であり, これにより Ni 濃度が減少することが知られている (e.g., Dublet et al., 2015)。一方で, Mn-oxide 層の asbolane や lithiophorite も Ni を最大で十数%程度含むことが知られているが (Roque-Rosell et al., 2010), Ni に乏しい quartz によって希釈されたため, Mn-oxide 層のバルクの濃度が減少したと考えられる。

Co 濃度の深度プロファイルは, 基本的に Mn と酷似しており, Mn-oxide 層において 1.20 wt% (CoO) と母岩の約 100 倍に達する局所的な濃集が見られる一方で, その他の層では 0.1 wt%以下とほぼ濃集が見られない。Watulabu Hill の Mn-oxide 層で見られた Co 濃度および Mn 濃度は全 Hill 中で最も高く, 先行研究で報告されている値 (0.8 wt% Co) と比較しても高い (Manceau et al., 1987; Roque-Rosell et al., 2010)。Co は母岩中では Co^{2+} として, 主に olivine もしくは serpentine に含まれているが, 風化によって Co^{3+} や Co^{4+} に酸化されると asbolane や lithiophorite といった Mn 水酸化物に取り込まれる (e.g., Dublet et al., 2017)。これらは pH が高い環境において沈殿形成が促進されるため (Golightly, 1981; Freyssinet et al., 2005), Saprolite 層 (pH= ~8) や雨期に地下水面が上昇する Limonite 層下部において濃集が顕著であると考えられる。し

かしながら, Mn 水酸化物は低 pH (~5) では, 溶解度が高く (Tokashiki et al., 2003), また, goethite のような Fe^{3+} 鉱物と比較して微生物による還元反応に敏感であるため (Quantin et al., 2002), 風化が進行すると表層部には保存されないと考えられる。一方で, Co^{2+} と Co^{3+} のイオン半径はそれぞれ 0.75 Å, 0.53 Å であり (Shannon, 1976), Fe^{3+} のイオン半径 0.65 Å との差が約 18% 程度であり, このイオン半径の差は同型置換できる範囲であるため, Ni^{2+} と同様に ferrihydrite や goethite といった Fe 水酸化物中の Fe^{3+} を置換することが可能である (Cornell and Schwertmann, 2003)。また, Dublet et al. (2017) は XAFS により New Caledonia の Ni ラテライト鉱床における Co と Mn の配位環境を調べ, Limonite 層では 10–100% が goethite に収着していることを明らかにした。したがって, Limonite 層で Co や Mn 濃度が若干高くなるのは, goethite に保持されているためであると考えられる。

Sc 濃度の深度プロファイルは Al, Fe, Cr と類似しており, Saprolite 層では 10–22 ppm と母岩 (3.1 ppm) の 3–7 倍程度であるが, Limonite 層では 24–49 ppm で母岩の約 15 倍以上と濃度増加が顕著である (Table 4.1, Fig. 4.10d)。この傾向は先行研究で見られている傾向と一致しており, Sc は Sc^{3+} として goethite 中の Fe^{3+} を置換することで Limonite 層中に濃集していると考えられる (e.g., Aiglsperger et al., 2016)。ただし, この濃度は他の Hill の最大値と比較すると, 30–40 ppm 低い。REE は母岩中では 0.11 ppm (ΣREE) と Sc よりも低いが, Mn-oxide 層において 139 ppm と 1000 倍以上に濃集する。この濃度は他の Hill と比較すると 5–10 倍高い (Fig. 4.10d)。その挙動は基本的に Co や Mn に類似しており, Mn-oxide 層や Mn 濃集部で局所的な濃集が見られるが, REE は Limonite 層においても数十 ppm 程度と濃度の増加が見られる点で少し異なる。REE は土壌間隙水中では REE^{3+} として存在するため, 表面が負に帯電している Mn 酸化物や水酸化物, 粘土鉱物に吸着することが知られている。REE は ferrihydrite や goethite などの Fe 鉱物にも吸着するが, Limonite 層の pH (5–6, Fig. 4.10e) 範囲では表面が正に帯電しており Mn 鉱物と比較して吸着しにくいいため,

Limonite 層よりも Mn-oxide 層において特に大きな濃集が見られると考えられる。最後に, Pt+Pd 濃度は母岩で 37 ppb と, 他の Hill (5–15 ppb) と比較して高く, 最大で Red Limonite 層中部で見られた 107 ppb まで増加する (Table 4.1)。また, Sc と同様に, Saprolite 層では 20–34 ppb と濃度はほぼ変化しないが, Limonite 層では 32–107 ppb まで増加する傾向が見られた (Fig. 4.10d)。Pt や Pd は母岩では比較的風化に強い chromite 中に含まれており, これが風化過程で Limonite 層や表層に残留することにより濃集すると考えられるが, 近年の先行研究では, 酸化的な環境で再移動し, Mn 水酸化物や Fe 水酸化物によって還元沈殿されることでも濃集することが報告されている (Traore et al., 2008b; Aiglsperger et al., 2015; Aiglsperger et al., 2016)。

4.5.1.2 Konde Hill

Konde Hill の主要化学組成は Watulabu Hill と同様に母岩から表層に向かって Mg, Si から Al, Fe, Cr が支配的な環境に変化する傾向を示した (Fig. 4.11a, f)。この変化は, Watulabu Hill と同様に olivine や pyroxene が最終的に goethite や hematite へ変質することで説明できる。ただし, Konde Hill の Saprolite 層では SiO₂ は 52.2–70.5 wt% と, 母岩の濃度 (43.2 wt%) より大きく増加するという, 他の Hill とは異なる特徴が見られた。この高い Si 濃度は, Saprolite 層において鉱物組成の大部分を占める quartz の生成が要因であると考えられる。母岩が olivine に富む dunite の場合, Al や Ca などの粘土の形成に使用される元素に乏しいため, 風化の過程で Si が過剰になり, quartz の脈を形成することが知られている (e.g., Golightly, 1981; Butt and Cluzel, 2013)。Soroako 鉱山の West Block の母岩は鉱物モード組成分析の結果から, olivine に富む dunite に近い harzburgite であることが分かっており, 風化によって Si が過剰になりやすいと考えられる。また, Watulabu Hill の Saprolite 層では serpentine と smectite の生成が確認されたが, Konde Hill では serpentine の生成は確認されなかった。

UMIA は Bedrock 試料で 3%, Saprolite 試料で 5–7%, Limonite 試料で 86–93%と

表層に向かって増加を示し、この傾向は一般的な超苦鉄質岩の風化で見られる傾向と一致している (Fig.4.18)。母岩が同じ Watulabu Hill の Limonite 試料では 47%と低い値が見られたことから、母岩が同じ場合の風化度は Konde Hill>Watulabu Hill の順に大きいと考えられる。また、Konde Hill の風化層厚は~27 m で Watulabu Hill よりも厚く (Fig. 4.19), より風化が進んでいると推測され、これは UMIA の傾向とも整合的である。薄い Saprolite 層に対して Limonite 層が厚く発達するという特徴があり、これは Watulabu Hill と共通した特徴である。他の Hill では、Limonite 層と同等もしくはそれ以上の厚さの Saprolite 層をもつことから (Fig. 4.19), この特徴は母岩の違いに由来すると考えられる。母岩が新鮮なかんらん岩の場合、主要構成鉱物である olivine や pyroxene は蛇紋岩化かんらん岩の主要鉱物である serpentine と比較して溶解速度が速く、Saprolite 層が発達しないと考えられる。

Ni 濃度は、Yellow Limonite 層で 1.82–2.14 wt%と高く、Red Limonite 層では 0.96–1.32 wt%と少し減少するが、母岩 (0.23 wt%) の約 5–10 倍の濃集が見られた (Table 4.1, Fig. 4.11b)。一方で、Saprolite 層では、Watulabu Hill では~2 wt%と濃集が見られたのに対し、Konde Hill では 0.37–0.60 wt%と母岩と大きな違いが見られなかった。これは、Saprolite 層では Ni をほとんど含まない quartz や pyroxene が支配的であることが原因だと考えられる。しかしながら、母岩と比較して Ni 濃度は増加しており、olivine や pyroxene もしくは両方から生成した smectite に Ni が含まれていると考えられる。Limonite 層では、Watulabu Hill と同様に珪酸塩鉱物が崩壊し、goethite と quartz を生成し、Ni は goethite に取り込まれると考えられる。Red Limonite 層では goethite の一部が、より結晶性が高い hematite に相変化したため、Ni 濃度が減少すると考えられ、この傾向は Watulabu Hill の最上部と類似している (Fig. 4.11f)。

Co 濃度の深度プロファイルは Mn と酷似しており、Yellow Limonite 層の中部 (20–12) に見られた Mn 微濃集部において最大 0.20 wt% (CoO) と母岩 (0.015 wt%) の約 10 倍の濃集が見られたが、その他の層では 0.1 wt%以下と低い値を示し、濃集は

局所的であり、他の Hill と同様な傾向が見られた。Mn 微濃集部では、Mn 水酸化物である asbolane や lithiophorite の存在が確認されており (Fig.4.11f), Co はこれらの鉱物中に取り込まれることで濃集していると考えられる。これらの鉱物は間隙水の pH が高くなる Limonite 層下部から Saprolite 層上部の間で多く見られる。本研究では採取不可能であったが、Konde Hill においても明瞭な Mn-oxide 層が Limonite 層下部に存在することが確認されており (私信), Mn 水酸化物の生成には pH の上昇が重要であることが示唆される。20-12 に見られる Mn 微濃集は、過去の Mn-oxide 層の一部が残ったものだと考えられる。

Sc 濃度の深度プロファイルは Al, Fe, Cr と類似しており、Saprolite 層では 9–21 ppm と母岩 (11 ppm) の 2 倍程度であるが、Limonite 層では 56–72 ppm で母岩の約 7 倍と濃度増加が顕著である (Table 4.1, Fig. 4.11d)。この傾向は他の Hill や先行研究で見られている傾向と一致しており、Sc は goethite 中の Fe を置換し Limonite 層で濃集していると考えられる (e.g., Aiglsperger et al., 2016)。濃度は Watulabu Hill よりも高いが、母岩の濃度を考慮すると、濃集度は Watulabu Hill の方が大きい。REE は母岩中では 0.16 ppm (Σ REE) と低いが、Mn 微濃集部において 11.4 ppm と 70 倍以上に濃集する (Fig. 4.11d)。この濃度は Watulabu Hill と比較すると 10 分の 1 程度と低い。挙動は基本的に Co や Mn に類似しており、Mn 微濃集部で局所的な濃集が見られる。REE は主に asbolane や lithiophorite などの Mn 水酸化物表面に吸着していると考えられる。また、Limonite 層でも数 ppm 程度濃度増加が見られ、これらは goethite 表面に吸着していると考えられる。最後に、Pt+Pd 濃度は母岩では 15 ppb であり、最大値は最表層部の 47 ppb と約 3 倍しか増加が見られず、風化によってほぼ濃集していないことが分かる (Table 4.1)。表層部で最も高い濃度が見られたことから、主に風化に強い chromite に微量成分として含まれる Pt や Pd 鉱物が残留し濃集したと考えられる。

4.5.1.3 Petea Hill

Petea Hill の主要化学組成も Mg, Si に富む母岩から Al, Fe, Cr に富む表層へと変化する傾向を示した (Fig. 4.12a)。この変化は、基本的には前述の 2 つの Hill と同様に母岩中の olivine, pyroxene, serpentine といった Mg, Si に富む珪酸塩鉱物が、風化によって Fe や Al に富む goethite や gibbsite といった鉱物に変質することで説明できる (Fig. 4.12f)。Saprolite 層の smectite の XRD ピークは Watulabu Hill や Konde Hill と比較して顕著であり、Petea Hill では smectite が生成しやすい、もしくは保存されやすい環境であると考えられる。また、olivine, pyroxene, serpentine のピークが減少していることから、これらの鉱物の変質によって生成したと考えられる (Supplementary Fig.S 4.1)。また、Petea Hill では Saprolite 層を通して goethite の存在が確認されており、Petea Hill は排水性がよく、深部まで酸素が浸透する環境であることが示唆される。

UMIA は Bedrock 試料で 4%, Saprolite 試料で 10–14%, Limonite 試料で 74–91% と表層に向かって増加を示し、この傾向は一般的な超苦鉄質岩の風化で見られる傾向と一致している (Fig.4.18)。また、風化層の厚さは~32 m と全 Hill 中で最も厚く、風化度が高いと考えられる。Petea Hill は Limonite 層と Saprolite 層がおおよそ同じ厚さに発達しており、Watulabu Hill や Konde Hill と比較すると Saprolite 層が厚い。これは、前述のように、母岩の主要鉱物の溶解速度の違いが影響していると考えられる。

Ni 濃度は、Saprolite 層中部で 3.66 wt%と全 Hill 中でも最も高く、Limonite 層でも 0.86–3.14 wt%と 3 wt%を超える高い濃集が見られる (Table 4.1, Fig. 4.12b)。Ni は母岩中では主に olivine や serpentine に含まれており、Saprolite 層では風化によって Ni を多く含む (~3–8 wt%) smectite や Ser-II が生成したため (Supplementary TableS 4.1), Saprolite 層で顕著な濃集が見られると考えられる。さらに風化が進んだ Limonite 層では、これらの鉱物は goethite や quartz に変質するが、quartz には Ni はほとんど含まれないため goethite に取り込まれ、一部は下層へ運ばれ smectite や serpentine に取り込まれ、さらに Saprolite 層の Ni 濃度が増加する。Limonite 層で上部に向かって Ni 濃

度が減少するのは, goethite の一部が hematite に変質したためであると考えられる。

Co 濃度の深度プロファイルは Mn と酷似しており, Mn-oxide 層において最大濃度 0.72 wt% (CoO) と, 母岩 (0.013 wt%) の約 50 倍を示す局所的な濃集が見られる (Fig. 4.12c)。これは他の Hill と同様な傾向であり, Co と Mn 濃度は Watulabu Hill に次いで高い。前述のように, Co は母岩中では主に olivine もしくは serpentine に含まれており, 雨期の水面上昇によって pH が高くなると予想される Limonite 層下部において, 酸化され asbolane や lithiophorite といった Mn 水酸化物に取り込まれたと考えられる (Fig.4.12f)。

Sc 濃度の深度プロファイルは Al, Fe, Cr と類似しており, Saprolite 層では 13–32 ppm と母岩 (15 ppm) の 1–2 倍程度であるが, Limonite 層では 36–81 ppm で母岩の約 5 倍に濃集する (Table 4.1, Fig. 4.12d)。この Limonite 層において濃集が見られる傾向は他の Hill や先行研究で見られている傾向と一致しており, Sc は goethite 中の Fe を置換し Limonite 層で濃集していると考えられる。全 Hill で母岩中の濃度および風化プロファイル中の濃度は最大であった。また, Sc は goethite 中に含まれることにより風化において残留物として濃集するため, 母岩の濃度が風化後の濃度に影響を与えると考えられる。REE は母岩中では 0.18 ppm (Σ REE) と低い Limonite 層では 7.2–21.4 ppm と約 120 倍に濃集し, 特に Mn-oxide 層と Yellow Limonite 層上部で 17.6–21.4 ppm と高い値が見られたが (Fig. 4.12d), この濃度は Watulabu Hill と比較すると 6 分の 1 程度と低い。REE の挙動は基本的に Co や Mn に類似しており, Mn-oxide 層で濃集が見られ, 主に asbolane や lithiophorite などの Mn 水酸化物表面に吸着していると考えられる。また, Limonite 層でも最大で 21.4 ppm と濃度増加が見られ, これらは goethite 表面に吸着していると考えられる。最後に, Pt+Pd 濃度も Sc, REE と同様に Limonite 層において濃度の増加が見られる傾向を示し, 最大値は Mn が微濃集している Yellow Limonite 層上部の 85 ppb と母岩 (5 ppb) の約 17 倍の増加が見られ, 風化によって濃集していることがわかる (Table 4.1, Fig. 4.12d)。Limonite 層で濃度増加

が見られることから, Watulabu Hill や Konde Hill と同様に, 主に風化に強い chromite に微量成分として含まれる Pt や Pd 鉱物が風化で残留し濃集したと考えられる。また, Mn-oxide 層や Mn の微濃集が見られる Yellow Limonite 層上部で他の試料の 2–3 倍と, 高い濃度を示したことから, Petea Hill では Pt や Pd の移動と再濃集も生じていることが示唆される。

4.5.1.4 Ussu Hill

Ussu Hill の主要化学組成も母岩から表層にかけて Mg, Si から Al, Fe, Cr が支配的な環境へと変化する傾向を示した (Fig. 4.13a)。この変化は, 基本的には前述の他の Hill と同様に母岩中の olivine, pyroxene, serpentine, hornblende といった Mg, Si に富む珪酸塩鉱物が, 風化によって最終的に Fe や Al に富む goethite や gibbsite といった鉱物に変質することで説明できる (Fig. 4.13f)。ただし, Ussu Hill は母岩が hornblende を多く含んでおり, Saprolite 層において serpentine, smectite, pyroxene に加えて hornblende が多く見られる点で他の Hill と異なる。これは, hornblende が olivine や pyroxene よりも溶解速度が遅いため, これらの鉱物よりも風化で残留しやすいためである。母岩で見られた olivine や pyroxene, serpentine が減少している一方で, smectite が増加していることから, smectite はこれらのいずれかもしくは複数から生成したと考えられる。Saprolite 層上部では Mg 珪酸塩はほぼ完全に消失し, 主に goethite へと変質しており, Limonite 層ではほとんど変化は見られない。

UMIA は Bedrock 試料で 3%, Saprolite 試料で 6–82%, Limonite 試料で 83–87%と表層に向かって増加を示し, この傾向は一般的な超苦鉄質岩の風化で見られる傾向と一致している (Fig.4.18)。また, 風化層の厚さは~21 m と母岩が類似している Petea Hill や Willson Hill と比較すると風化層厚は最も薄い (Fig.4.19), Limonite 層の UMIA はいずれも 80%以上を示し Willson Hill の Limonite 層よりも高い。これは, Ussu Hill の母岩が olivine, pyroxene, serpentine よりも溶解度の遅い hornblende を Petea

Hill や Willson Hill よりも多く含んでおり、風化層の発達が遅いことが影響していると考えられる。したがって、厳密にはこれら 3 つの Hill の風化度を風化層厚から評価することは難しい。

Ni 濃度は Red Limonite 層下部 (21-2) で 2.11 wt%と母岩 (0.22 wt%) の約 10 倍の濃集が見られたが、Saprolite 層から Limonite 層にかけて 1.40–2.11 wt%と深度プロファイルを通じて大きな違いが見られない (Table 4.1, Fig. 4.13b)。他の Hill と同様に、Ni は母岩中では主に olivine や serpentine に含まれており、Saprolite 層では Mg の溶脱と風化によって生成した smectite や serpentine 中に Ni がとり込まれることで濃度が増加すると考えられる。さらに風化が進むと、これらは goethite に変質するが goethite も Ni を収着し Limonite 層に留まる。この際一部は下層へ運ばれ smectite や serpentine に取り込まれ、さらに Saprolite 層の Ni 濃度が増加するが、Ussu Hill では Petea Hill のように Saprolite 層において顕著な濃集が見られないことから、再移動はあまり進んでいないと考えられる。最表層部で Ni 濃度の減少が見られるが、これは他の Hill と同様に、goethite の一部が hematite に変質したためであると考えられる。

Co 濃度の深度プロファイルは Mn と類似しているが、他の Hill と異なり Mn 濃度は Saprolite 層上部から表層にかけて 0.98–1.25 wt% (MnO) と局所的な濃集を示さず、Co 濃度も同様に 0.11–0.19 wt% (CoO) と母岩 (0.013 wt%) の約 15 倍に濃集するが、局所的な濃集は見られない (Fig. 4.13c)。この傾向は Fe 濃度の深度プロファイルと類似しており、Ussu Hill では Co および Mn は asbolane や lithiophorite といった Mn 水酸化物よりも goethite 中に取り込まれている可能性が高い。

Sc 濃度の深度プロファイルは Al, Fe と類似しており、Saprolite 層では 20–67 ppm と母岩 (6 ppm) の約 11 倍、Limonite 層で 68–77 ppm で母岩の約 13 倍に濃集する (Table 4.1, Fig. 4.13d)。この Limonite 層において濃集が見られる傾向は他の Hill と同様であり、Sc は Limonite 層で goethite 中の Fe を置換し、風化において残留物として濃集していると考えられる。REE 濃度は母岩中で 0.23 ppm (Σ REE) と低く、Limonite

層では 7.8–10.8 ppm と約 47 倍に濃集するが、これは Watulabu Hill の濃度と比較すると、10 分の 1 以下と低い (Fig. 4.13d)。また、Saprolite 層上部 (20-4) において 29.1 ppm と局所的な濃集を示し Co や Mn と異なる挙動を示した。これは、Saprolite 層上部では雨期に間隙水の pH が高くなるため、asbolane や lithiophorite といった Mn 水酸化物表面が負に帯電しやすくなり、REE が吸着しやすい一方で、Limonite 層で Mn 水酸化物や goethite 表面に吸着していた REE は pH が低い (~5–6) 水の浸透によって脱離し下部へ運ばれた REE が Saprolite 層上部で吸着されるため、局所的な濃集が見られると考えられる。

4.5.1.5 Willson Hill

Willson Hill の主要化学組成も他の Hill と同様に母岩から表層にかけて Mg, Si から Al, Fe, Cr に富む組成へと変化する傾向を示した (Fig. 4.14a)。この変化は、基本的には前述の Petea Hill と同様に母岩中の olivine, pyroxene, serpentine といった Mg, Si に富む珪酸塩鉱物が、風化によって最終的に Fe や Al に富む goethite や gibbsite といった鉱物に変質することで説明できる (Fig. 4.14f)。Saprolite 層, Limonite 層の主要鉱物組成は基本的に Petea Hill と類似しており、Saprolite 層では smectite の顕著な XRD ピークが見られ、風化によって smectite が生成していることがわかる。また、smectite のピークは Saprolite 層下部においてより顕著であるため、smectite は風化初期に多く生成すると考えられ、この傾向は Petea Hill でも見られる。olivine, pyroxene, serpentine のピークが減少していることから、これらの鉱物の変質によって生成したと考えられる (Supplementary Fig.S 4.1)。また、Petea Hill では Saprolite 層を通して goethite の存在が確認されたが、Willson Hill では goethite は Saprolite 層上部 (22-4) でのみ確認されたことから、Petea Hill と比較して排水性が悪く、深部まで酸素が浸透しない環境であることが示唆される

UMIA は Bedrock 試料で 4%, Saprolite 試料で 5–22%, Limonite 試料で 50–92%と

表層に向かって増加を示し、この傾向は一般的な超苦鉄質岩の風化で見られる傾向と一致している (Fig.4.18)。しかしながら、母岩が類似している Petea Hill の Yellow Limonite 試料の UMIA は 74–91%であるのに対し、Willson Hill の Yellow Limonite 試料 (22-3) は 50%と低い値を示したことから (Table 4.1), Willson Hill は Petea Hill と比較して風化度が低いと考えられる。また、Willson Hill の風化層の厚さは~26 m であるのに対し、Petea Hill の風化層の厚さは~32 m であり (Fig. 4.19), 風化層厚からも風化度は Petea Hill>Willson Hill であると考えられる。

Ni 濃度は Saprolite 層上部 (22-4) で最大濃度 2.97 wt%を示し、母岩 (0.22 wt%) の約 14 倍の濃集が見られた (Table 4.1, Fig. 4.14b)。この濃度は Petea Hill の次に高く、Ni 濃度は母岩が新鮮なかんらん岩よりも蛇紋岩化かんらん岩の場合により高い濃集が見られると考えられる。また、Willson Hill では最濃集部を除いては、Saprolite 層の中部や下部よりも Limonite 層において高い Ni 濃度が見られ、これは Petea Hill と異なる傾向である。他の Hill と同様に、Ni は母岩中では主に olivine や serpentine に含まれており、Saprolite 層では Mg の溶脱と風化によって生成した smectite や Ser-II 中に Ni がとり込まれることで濃度が増加すると考えられる (Supplementary TableS 4.1)。さらに風化が進むと、これらは goethite に変質するが goethite も Ni を収着し Limonite 層に留まる。この際一部は下層へ運ばれ smectite や serpentine に取り込まれ、さらに Saprolite 層の Ni 濃度が増加するが、Willson Hill では Petea Hill のように Saprolite 層下部よりも Limonite 層において高い濃度が見られることから、Ni の下部への移動は Petea Hill ほど進んでいないと考えられる。その要因としては、Willson Hill の排水性が Petea Hill と比較して良くないことが挙げられる。最表層部で Ni 濃度の減少が見られるが、これは他の Hill と同様に、goethite の一部が hematite に変質したためであると考えられる。

Co 濃度の深度プロファイルは Mn と酷似しており、Mn 微濃集部 (22-3) において最大濃度 0.27 wt% (CoO) と、母岩 (0.014 wt%) の約 20 倍を示す局所的な濃集が

見られる (Fig. 4.14c)。前述のように, Co は母岩中では主に olivine もしくは serpentine に含まれており, 雨期の水面上昇によって pH が高くなると予想される Limonite 層下部において, 酸化され asbolane や lithiophorite といった Mn 水酸化物に取り込まれたと考えられる (Fig. 4.14f)。

Sc 濃度の深度プロファイルは Al, Fe, Cr と類似しており, Saprolite 層では 10–42 ppm と母岩 (13 ppm) の約 3 倍, Limonite 層で 56–71 ppm で母岩の約 5 倍に濃集する (Table 4.1, Fig. 4.13d)。この Limonite 層において濃集が見られる傾向は他の Hill と同様であり, Sc は Limonite 層で goethite 中の Fe を置換し, 風化において残留物として濃集していると考えられる。REE 濃度は母岩中で 0.18 ppm (Σ REE) と低く, Limonite 層では 6.7–67.7 ppm と約 380 倍に濃集するが, これは Watulabu Hilln の濃度と比較すると, 2 分の 1 以下と低い (Fig. 4.14d)。また, Yellow Limonite 層 (22-3) において 67.7 ppm と局所的な濃集を示し Co や Mn と類似した傾向を示した。他の Hill と同様に, asbolane や lithiophorite といった Mn 水酸化物への表面吸着によって濃集していると考えられる。最後に, Pt+Pd 濃度は母岩では 15 ppb であり, 最大値は Yellow Limonite 層の 75 ppb で約 5 倍に濃集してする (Table 4.1)。基本的には, 主に風化に強い chromite に微量成分として含まれる Pt や Pd 鉱物が残留し濃集したと考えられるが, Mn 微濃集部において最大濃度が見られたことから, 表層部から移動してきた一部の Pt や Pd が Mn 水酸化物によって還元され再濃集している可能性がある。

4.5.2 化学風化に伴う元素移動度の評価

濃度は着目元素自体の移動や付加だけではなく, 主要元素の溶脱によっても影響を受けるため, 元素濃度の変化のみからでは実際にその元素が風化によって岩石から除去もしくは付加されたかを知ることは難しい。このような元素の挙動の記録を知る指標の一つとして, 元素移動度 τ がある。この指標は風化によって移動する元素の濃度を難移動性元素の濃度で規格化したもので, 以下の式で定義される (Brimhall and

Dietrich, 1987; Anderson et al., 2002)。

$$\tau_{j,i} = \frac{C_{j,w}/C_{i,w}}{C_{j,p}/C_{i,p}} - 1 \quad (4-5)$$

ここで、C は元素濃度 (wt%), 添字 j は着目した移動性元素, i は難移動性元素, w は風化物試料試料, p は母岩試料を表す。風化によって元素が溶脱した場合は $\tau < 0$, 付加された場合は $\tau > 0$, 移動していない場合は 0 を示す。岩石の風化において、移動し難い元素があることは 1800 年代から知られており, Zr, Ti, Nb が典型的な難移動元素としてしばしば用いられてきた (e.g., Brimhall and Dietrich, 1987; Harden, 1987; Johnsson et al., 1993)。超苦鉄質岩中では Zr や Nb は極微量元素であり, しばしば検出限界値以下となるため, 難移動性元素として Ti を用いて全試料の主要元素および微量元素の τ を求めた。計算結果を Table. 4.1 に, 各 Hill における τ の深度プロファイルを図 4.20–24 にそれぞれ示す。

全ての Hill において表層に向かって濃度が著しい減少を示した Si, と Mg は, τ 値も表層に向かい減少し, 表層では -1 に近い値を示したことから, これらの元素は風化によってほぼ完全に岩石中から失われていることが明らかとなった。また, Si, Mg とは反対に表層に向かい濃度が増加する Al, Fe, Cr の τ 値は正の値を示したことから, これらの元素は主要成分の溶脱のみではなく, 上層から付加されたことにより濃集していることが明らかとなった (Fig. 4.20a–24a)。これらの元素の τ 値は Limonite 層でおよそ 1–3 程度と類似した値を示したが, Petea Hill の Yellow Limonite 層試料 (20–21) の Fe の τ 値は 8.5 と他の Hill よりも高い値を示し, Petea Hill においてはより多くの Fe が付加されたことが示唆される。

同様に風化層において濃集が見られた Ni の τ 値も正の値を示し, 風化によって付加されていることが分かった。Ni は特に濃集が顕著であった Petea Hil の Saprolite 層試料 (20–24) で最大 22.1 と高い τ 値を示し, Petea Hill では Fe と共に Ni も多く付加されたと考えられる (Fig. 4.20b–24b)。また, Petea Hill ほどではないが Saprolite 層で

Ni 濃集が見られた Watulabu Hill の 20-7, 20-9-1 や Willson Hill の 22-4 の τ 値も 3.7–9.4 と高い値を示し, Ni が付加されていた。Saprolite 層において Ni 濃集が見られなかった Konde Hill の Saprolite 層試料では τ 値が 2.1–2.8 と付加されてはいるが, その程度は他の Hill と比較して低いことが分かる。一方, あまり濃度に差が見られなかった Limonite 層では, τ 値は一部の試料を除き 1–3 と Saprolite 層と比較し狭い範囲におさまった。Ussu Hill では最表層を除き τ 値は 0.24–1.76 と風化層を通して他の Hill よりも低いことから, Ussu Hill では Ni の付加が最も進んでいないと考えられる。また, Al, Fe, Cr と同様に表層部で τ 値は負の値を示し, 溶脱が生じていると考えられる。

4.5.3 化学風化と Ni 濃集

母岩の Ni 濃度は蛇紋岩化の程度に関わらず 0.21–0.24% と大きな違いは見られないが, Limonite 層では, 平均 1.55–2.16% と母岩と比較して 10 倍近い値を示し, 風化によって濃集していることが分かる (Fig. 4.10b–14b)。Limonite 層の平均 Ni 濃度は Hill によって大きな違いが見られず, 風化度 (i.e., UMIA, 風化層厚) が Limonite 層の平均 Ni 濃度に与える影響は小さいと考えられる。一方で, Saprolite 層の Ni 濃度は平均 0.48–2.89% といずれも母岩と比較して濃集しているが, 濃度には大きな差が見られる。特に, 厚い Saprolite 層をもつ Petea Hill と Willson Hill ではそれぞれ 2.89%, 2.06% と母岩と比較して 10–13 倍濃集している。また, 風化度がより高い Petea Hill が Willson Hill よりも高い平均 Ni 濃度を示した。このことから, 風化度と Saprolite 層における Ni 高濃集は関連があり, 風化が卓越した Saprolite 層では, 上層からより多くの Ni が移動していることが示唆される。

一方で, Limonite 層が厚く発達している Watulabu Hill, Konde Hill の Saprolite 層における平均 Ni 濃度はそれぞれ 1.92%, 0.48% であり, Petea Hill, Willson Hill と比較して濃集の程度が小さい。また, より大きな風化度を示した Konde Hill において低い平均 Ni 濃度が見られた。これは, Limonite 層が厚く発達したために, Saprolite 層に Ni

が到達する前に goethite などの他の鉱物中に取り込まれたことが原因であると考えられる。従って、母岩が蛇紋岩化 harzburgite の場合、Saprolite 層における Ni 濃集は風化度が大きい方が高くなるが、母岩が新鮮な harzburgite である場合、Saprolite 層における Ni 濃集は風化度が小さい方が高くなると考えられる。

4.5.2 で示した元素移動度は元素が母岩と比較してどの程度失われたか、もしくは付加されたかを示す尺度として有用であるが、風化によって移動した元素の量は示されない。そこで、Brimhall and Dietrich (1987) により提唱された以下の式を用いて風化により損失もしくは付加された元素移動量 m を計算し、風化によって付加が確認された元素の移動量を Hill ごとに比較した。

$$m_{j,w}(kg) = C_{j,p}\rho_p V_w \tau_{j,w} = C_{j,p}\rho_p H_w S \tau_{j,w} \quad (4-6)$$

ここで、 C は元素濃度 (kg/ton), ρ は密度 (ton/m³), V は体積 (m³), H は風化層の厚さ (m), S は面積 (m²), τ は元素移動度である。添字 j は着目元素, w は風化物試料, p は母岩試料を表す。風化層の厚さの影響のみを考慮するため、面積 S は単位面積 1 m² とした。母岩の密度は Sufriadin et al. (2011) で報告されている Soroako 鉱山の母岩の密度を参考に、harzburgite については 2.85 ton/m³, 蛇紋岩化 harzburgite については 2.35 ton/m³ をそれぞれ用いた。計算結果を Supplementary TableS 4.2 に示す。

風化プロファイル全体への Ni の移動量はいずれの Hill においても正の値を示し、付加されていることが分かった。また、その付加量は Petea Hill で 1,208 kg, Konde Hill で 331 kg, Willson Hill で 304 kg, Watulabu Hill で 90 kg, Ussu Hill で 66 kg と、Petea Hill において最も付加されていることが示された。同じ母岩に発達した風化プロファイルで比較すると、母岩が蛇紋岩化 harzburgite の場合は、Ni の付加量の大きさは Petea Hill > Willson Hill, harzburgite の場合は Konde Hill > Watulabu Hill であり、これは UMIA や風化層厚から示された風化度の大きさの傾向と一致しており、このことから、Ni 付加量は風化度が大きいほど大きくなることが示唆される。

以上より母岩が同じ場合、風化度の高いプロファイルにおいて、より多く Ni が付加さ

れることが明らかとなった。以上より, Saprofite 層における Ni 濃集の一つの要因として, 上層からの Ni 移動量が重要であると考えられるが, Saprofite 層で濃集するには, 移動した Ni が下部で固定される必要がある。Saprofite 層において顕著な濃集が見られた Petea Hill および Willson Hill の Saprofite 層の EPMA 分析の結果から, Ni 濃集粒子は主に Mg に乏しく, Ni, Fe を多く含む Ser-II であり, これは先行研究で報告されている Soroako 鉱山の Saprofite 試料に見られた Ni に富む蛇紋石の特徴とも整合的であった (Golightly and Arancibia, 1979)。また, Ser-II と同程度の Ni, Fe を含む smectite も確認されており, Ni 含有鉱物であると考えられる。Fig. 4.17e より, Ser-I と smectite の Mg と Ni 濃度には負の相関が見られ, このことから Ni はこれらの粘土鉱物の八面体サイトの Mg を置換していると考えられる。また, Fe と Mg についても正の相関が見られ, Fe も構造中の Mg を置換していると考えられる。各 Hill で 1 試料ずつとデータが限定的であることから, Ni 濃集鉱物の特定にはより多くの Ni 濃集粒子の観察, 分析が必要であるが, ここでは基本的に Petea Hill と Willson Hill の Saprofite 層における Ni 濃集鉱物に大きな違いはなく, 上層からの Ni 移動量が Saprofite 層における Ni 濃集に影響を与えている可能性が高い。

4.5.4 Fe の移動と Saprofite 層における Ni の濃集

Supplementary TableS 4.2 より, Ni および Fe の移動量はいずれの Hill においても正の値を示し, これらの元素は風化プロファイルを通して付加されていることが示された。また, これらの値の間には正の相関が見られることから (Fig. 4.25), Fe の付加量が多い Hill において Ni の付加量も高くなることが示唆され, これは先行研究で報告されている傾向とも整合的である (Golightly, 2010)。このことから, 本研究対象においても Ni の移動・濃集プロセスには Fe の挙動が影響を与えていると考えられる。

Fe 同位体は酸化還元反応によって大きな分別を示すことが知られており, 化学風化や土壌形成において Fe が大規模に移動している場合, Fe 同位体に大きな分別が

見られることが期待される。しかしながら、全てのプロファイルにおいて大きな Fe の付加が認められたにも関わらず、 $\delta^{56}\text{Fe}$ 値の変動幅は全試料間で 0.28‰と限定的な値を示した (Supplementary TableS 4.3, Fig 4.26)。本研究サイトにおける酸化還元環境については、Petea Hill や Konde Hill のように厚い風化層が発達している下部の Saprolite 層においても Fe^{3+} の水酸化物である goethite の存在が確認されていることから、深部においても酸素がある程度浸透する酸化的環境であることが予想される。したがって、本研究の試料において Fe 同位体分別が非常に小さい範囲であった要因としては、Fe が母岩から溶出した後に速やかに Fe^{3+} に酸化され、goethite などの溶解度の低い鉄水酸化物として沈殿することにより移動が極端に制限されたためであると考えられる。しかしながら、このプロセスでは Petea Hill に見られるような Fe の大きな付加を説明できない。

Petea Hill では Fe の付加量が大きいことから、他の Hill よりも多くの Fe が移動していると考えられる。 $\delta^{56}\text{Fe}$ 値は -0.09‰+0.08‰ で、プロファイル中での幅は $\Delta^{56}\text{Fe}=0.17\text{‰}$ と Fe 同位体分別が制限されていた先行研究と同程度であるが、これは母岩が同じ Willson Hill と比較すると約 0.05‰大きい。さらに、Petea Hill の $\delta^{56}\text{Fe}$ 値は、Limonite 層において母岩 (-0.02‰) より軽い値 (平均 -0.08‰) を、Saprolite 層においては母岩より重い値 (平均 +0.09‰) を示す傾向が見られる (Fig. 4.26a)。また、分別の程度は小さいが、同様な傾向が Willson Hill のプロファイルにも見られる (Fig. 4.26b)。Limonite 層、Saprolite 層において Fe が付加されていることを考慮すると、この Fe 同位体分別の傾向については次の様に解釈できる。

Fe は母岩中の olivine や serpentine などの一次鉱物の溶解により Fe^{2+} として放出されるが、表層の酸化的な環境において速やかに goethite, hematite の様な Fe^{3+} の水酸化物もしくは酸化物として酸化沈殿する。風化の進行により、表層に土壌層が発達すると、有機物や鉄還元菌によってこれらの鉄鉱物が部分溶解し、軽い $\delta^{56}\text{Fe}$ 値を持つ溶存 Fe^{2+} が生成される (e.g., Beard et al., 2003; Fantle and DePaolo, 2004)。Petea Hill

表層の TOC 濃度は 0.30 wt% で Willson Hill の 0.15 wt% よりも高い値を示したことから、有機物が Fe の移動に関与している可能性が支持される。また、この濃度は Watulabu Hill の 0.18 wt% や Konde Hill の 0.15 wt%, Ussu Hill の 0.17 wt% と比較しても最も高い。また、ニューカレドニアのラテライト土壌試料を用いて室内実験を行なった先行研究では、土壌微生物によって Fe, Mn が還元溶解されることが報告されており、本研究サイトにおいても同様な反応が生じている可能性はある (Quantin et al., 2002)。軽い $\delta^{56}\text{Fe}$ 値を持つ溶存 Fe^{2+} は雨水の浸透により Limonite 層へ運ばれるが、表層は酸化的环境になりやすいため、移動した Fe^{2+} は大気酸素と速やかに反応し全酸化されることにより、Limonite 層で軽い $\delta^{56}\text{Fe}$ 値が見られる。また、土壌中の水の垂直分布はしばしば不均質であることから、一部の溶存 Fe^{2+} はさらに下部へ運ばれ、Saprolite 層に到達し、Limonite 層と比較しやや還元的な非酸化的环境において部分酸化されと考えられる。無機的な反応により溶存 Fe^{2+} が Fe^{3+} の水酸化物に酸化沈殿する場合は Rayleigh 分別により固相に重い同位体が濃集することが知られている (e.g., Bullen et al., 2001)。したがって、Saprolite 層は重い $\delta^{56}\text{Fe}$ 値を示したと考えられる。つまり、Limonite 層に見られる軽い $\delta^{56}\text{Fe}$ 値は表層の土壌層における Fe^{3+} 水酸化物、もしくは酸化物の還元溶解を示唆していると考えられる。

土壌の深度プロファイルにおいて本研究と同様に Fe 同位体が限定的な分別 ($\Delta^{56}\text{Fe} < 0.15\%$) を示した先行研究のデータを Fig. 4.26 にまとめた。これらの土壌は一般的な形成環境の特徴の違いにより大きく 2 つのグループに分類される。一つ目は cambisol (褐色森林土) と laterite (ラテライト) である。これらは酸化のかつ排水性が良好で垂直方向への水の移動が支配的な環境で発達する。この様な環境において Fe 同位体の分別が制限される要因として、Fe は酸化的环境においては Fe^{3+} として存在すると考えられるが、goethite や hematite の様に Fe^{3+} の酸化物、水酸化物の溶解度が低く溶解しにくい、もしくは鉱物の溶解により Fe が放出された場合でも、この様な環境では速やかに沈殿し、移流による Fe の移動を制限することが挙げられる (e.g.,

Wiederhold et al., 2007b; Poitrasson et al., 2008)。二つ目は haplic greysol (普通グレイゾル) と stagnic combisol (停滞水成土壌) である。一つ目のグループに対して、このタイプの土壌は水に飽和しており還元的な環境下で発達する (Wiederhold et al., 2007a)。この様な非酸化的環境においては、還元的な Fe の移動が生じることが推測され、移動する Fe は一般的に軽い同位体組成をもつが、先行研究において Fe 同位体比が限定的な値を示したことは土壌中での Fe の移動が極端に制限されていたことを示す。そのため、Fe の移動は数 mm 程度であり還元的な土壌であっても Fe 同位体比の値に極端な幅が見られない (Wiederhold et al., 2007a)。

本研究は排水性の高い酸化的な環境が想定されることから、同位体分別の程度が限定的な要因としては、上述の一つ目のグループと同様に解釈することができる。しかしながら、これらの先行研究では、Fe 同位体分別だけでなく、Fe の移動が見られていない。一方で、1.5.1 に述べたように、岩石風化や土壌形成過程において大きな Fe 同位体分別が見られるのは、有機物や微生物による Fe の部分還元と Fe の移動を伴う場合である。本研究でも、同様な反応によって Fe の移動・付加が生じていると考えられるが、残留する Fe の量に対して Fe 移動量が小さいため、Fe の付加量が顕著に大きい Petea Hill においてのみ、優位な分別が見られたと考えられる。

風化初期に母岩中で Fe, Ni のホスト鉱物である olivine や Ser-I が溶解し、 Fe^{2+} , Ni^{2+} が放出される。表層は酸化的な環境であるため、 Fe^{2+} は goethite や hematite などの Fe^{3+} の水酸化物もしくは酸化物として速やかに酸化沈殿する。この時、 Ni^{2+} は吸着・共沈によって Fe^{3+} 水酸化物中に取り込まれ、表層に留まる。さらに風化が進行し、表層に土壌が形成されると、微生物や有機物によって Fe^{3+} 水酸化物が部分還元溶解し Ni^{2+} と軽い $\delta^{56}\text{Fe}$ 値をもつ溶存 Fe^{2+} が放出される。 Ni^{2+} はさらに下層の Saprolite 層へ移動し、Ser-II のような粘土鉱物中に取り込まれ固定される。また、一部は Fe^{2+} が酸化沈殿する際に取り込まれ Limonite 層に留まる。

Limonite 層において Fe^{3+} 水酸化物に取り込まれている Ni の多くは構造内に存在し

ていることが報告されている (e.g., Dublet et al., 2012; Fan and Gerson, 2015)。この場合、吸着している Ni の様に容易には移動しないため、Ni の再移動には Fe^{3+} 水酸化物の溶解が重要である。さらに、この反応は表層の浸食作用に比べて速いことが予想されるため、風化が十分に進んだプロファイルでは、Petee Hill の様に Fe 付加量と Ni 付加量の比に乖離が見られる様になると考えられる (Fig. 4.25)。したがって、インドネシアの様に Ni の移動量が濃集に影響を与える様な風化プロセスにおいて Ni が移動・高濃集するには、表層における Fe^{3+} 水酸化物の還元溶解が重要な要因の一つであると考えられる。また、Limonite 層における軽い $\delta^{56}\text{Fe}$ 値が下部での Ni 高濃集を示すことは地表から数 m と比較的浅部でのデータの取得のみで良いため、Limonite 層における $\delta^{56}\text{Fe}$ 値の分別は、今後の Ni 濃集層の効率的な探査指標となり得る可能性を秘めている。今後は、Ni 高濃集部表層における $\delta^{56}\text{Fe}$ 値データの拡充を行い、指標としての有用性を評価することで実用化可能であると考えられる。また、オーストラリアやドミニカに見られるような、風化層が Fe ではなく Si に富み、Ni を高濃度に含む smectite 層を形成する clay タイプの Ni ラテライト鉱床においては、表層における Fe の再移動が Ni の濃集に大きく寄与しない可能性がある。したがって、このようなタイプの Ni ラテライト鉱床についても調査が必要である。

4.5.5 Cr 同位体の分別と酸化還元反応

母岩の $\delta^{53}\text{Cr}$ 値は -0.13 – -0.09% とほぼ同様な値を示した。また、これらの値は世界の chromite や bulk silicate Earth の値 ($-0.082 \pm 0.065\%$, $-0.124 \pm 0.101\%$; Schoenberg et al., 2008; Farkas et al., 2013) と同様な値であった。Farkas et al., 2013 では蛇紋岩化に伴い、 $\delta^{53}\text{Cr}$ 値が増加することが報告されているが、本研究試料においては、harzburgite, 蛇紋岩化 harzburgite 間で差は見られなかった。風化物試料の $\delta^{53}\text{Cr}$ 値は -0.44 – $+0.22\%$ と母岩の $\delta^{53}\text{Cr}$ 値に対し有意な差が見られ、風化により Cr 同位体は分別を示すことが分かった。特に、Willson Hill は最小値と最大値を示し、最も大きな

分別が見られた (Table 4.1, Fig. 4.28)。 $\delta^{53}\text{Cr}$ 値の深度変化は Hill によって様々であるが、Red Limonite 層で $-0.44\text{--}+0.22\text{‰}$ と最も幅が見られ、特に、最表層試料においては Watulabu Hill を除き $\delta^{53}\text{Cr}$ 値が $-0.41\text{--} -0.32\text{‰}$ と大きな分別を示し、軽い値を示す傾向が見られた。一方で、Willson Hill の 22-4 を除き Saprolite 層試料では、 $\delta^{53}\text{Cr}$ 値は $-0.08\text{--} -0.03\text{‰}$ と限定的な値を示し、ほぼ分別を示さないという共通の傾向が見られた (Fig. 4.28)。Mn-oxide 層や Yellow Limonite 層では $-0.21\text{--} -0.01\text{‰}$ と僅かに母岩との違いが見られた。

超苦鉄質岩における主要な Cr 含有鉱物は chromite であり、一般的には難溶解性鉱物であるが、厳しい風化にさらされた場合、溶解し Cr は $\text{Cr}(\text{OH})_2^+(\text{aq})$ として放出される。この溶存 Cr は風化過程において何らかの形で CrO_4^{2-} のような Cr^{6+} の化学種に酸化され、土壌外に輸送されるか、還元され Cr^{3+} として Fe-Al 水酸化物や粘土鉱物に取り込まれ固定される (e.g., D'Arcy et al., 2016; Babechuk et al., 2017; Wille et al., 2018)。先行研究において、このような酸化還元反応を伴う Cr の移動や二次鉱物の生成およびそれらへの取り込みが現代の土壌の $\delta^{53}\text{Cr}$ 値に影響を与えていることが知られており、軽い値から重い値まで ($-1.29\text{--}+0.5\text{‰}$)、幅広い $\delta^{53}\text{Cr}$ 値が報告されている (Berger and Frei, 2014; Paulukat et al., 2015; D'Arcy et al., 2016; Novak et al., 2017; Wille et al., 2018)。 $\delta^{53}\text{Cr}$ 値は Cr^{3+} から Cr^{6+} への酸化では大きな分別を示さないことが知られている (Izbicki et al., 2008; Zink et al., 2010)。一方で、 Cr^{6+} から Cr^{3+} への還元反応では $\delta^{53}\text{Cr}$ 値で数%程度の分別を生じる (Ellis et al., 2002; Zink et al., 2010; Dossing et al., 2011)。風化では、部分的な酸化還元反応が繰り返されることで、土壌層の $\delta^{53}\text{Cr}$ 値に影響を与えられとされる。

これらの先行研究をふまえると、風化物試料において $\Delta^{53}\text{Cr}=0.66\text{‰}$ の変動が見られ、元素移動度 $\tau_{\text{Cr,Ti}}$ は表層において負の値を、Limonite 層においては正の値を示したことから、本研究サイトでは Cr は酸化還元反応により表層から溶解・移動し Limonite 層に付加されていると考えられる。Watulabu Hill を除く表層試料で見られた軽い $\delta^{53}\text{Cr}$ 値

(-0.41– -0.32‰) は、一次鉍物の chromite もしくは二次的に生成した goethite 中の Cr が溶解した後に Cr^{6+} の化学種に酸化され、表層の有機物もしくは微生物によって再度部分還元された可能性が高いことを示唆している。このことは Fe 同位体分別の解釈とも矛盾しない。また、部分還元されなかった重い $\delta^{53}\text{Cr}$ 値を持つ Cr^{6+} の一部は浸透水によって下部へ運ばれ、goethite などの Fe 水酸化物や Mn 水酸化物に吸着されることで Willson Hill の 22-2 や Watulabu Hill の 20-3 に見られる様な重い $\delta^{53}\text{Cr}$ 値 (+0.22‰, +0.13‰) をもつ Limonite 層が形成されたと考えられる。一方、 Cr^{6+} が Fe-Mn 水酸化物によって再度部分還元された場合、固相は軽い同位体 ^{52}Cr に富み、20-22, 22-3, 22-4 の様に軽い $\delta^{53}\text{Cr}$ 値を持つと考えられる。また、Fe 同位体分析の結果から示唆されたように、Petee Hill では表層の土壌層などで Fe 酸化物が還元されることにより、 Fe^{2+} が生成され、これが Cr^{6+} を還元沈殿させることにより Cr の移動が制限されたのに対し、Willson Hill では Fe^{2+} の生成が Petee Hill ほど活発ではなかったことが最も大きな分別を示した要因であると考えられる。このように、Cr 同位体分別は超苦鉄質岩の風化過程における酸化還元反応を反映しており、Fe 同位体分別と同様に元素の移動や濃集プロセスの理解に有用であることが示された。

4.5.6 その他のレアメタル元素の濃集プロセス

Co, Sc, PGE といったレアメタル元素は Ni ラテライト鉱床において副産物として回収が期待され、その潜在的な開発可能性については近年研究が進められている。4.5.1 より、Co の挙動は Mn と酷似しており、Mn-oxide 層や Mn 微濃集層において局所的な濃集を示すことが示され、これは先行研究の結果とも整合的である (Butt and Cluzel, 2013; Aiglsperger et al., 2015; Dublet et al., 2017)。Co は母岩中では Co^{2+} として、主に olivine もしくは serpentine に含まれているが、風化によって Co^{3+} や Co^{4+} に酸化されると asbolane や lithiophorite といった Mn 水酸化物に取り込まれる (e.g., Dublet et al., 2017)。これらは pH が高い環境において沈殿形成が促進されるため (Golightly, 1981;

Freyssinet et al., 2005), Saprolite 層 (pH= ~8) や雨期に地下水面が上昇する Limonite 層下部において濃集が顕著であると考えられる。しかしながら, Mn 水酸化物は低 pH (~5) では, 溶解度が高く (Tokashiki et al., 2003), また, goethite のような Fe^{3+} 鉱物と比較して微生物による還元反応に敏感であるため (Quantin et al., 2002), 風化が進行すると表層部には保存されないと考えられる。このように, Co の挙動は主に pH と Eh によって支配されていると考えられる。

Sc 濃度の深度プロファイルは全ての Hill において Al, Fe, Cr と類似しており, Limonite 層で濃度増加が顕著である。Sc³⁺のイオン半径 0.745 Å は Fe³⁺のイオン半径 0.645 Å と類似しており, 他の多くの元素と同様に goethite 中の Fe³⁺を置換することで濃集することが知られている (e.g., Aiglsperger et al., 2016)。したがって, 本研究サイトにおいても, 同様なプロセスによって濃集していると考えられる。また, 母岩中の濃度が大きい Hill において, 濃集後の濃度も高い傾向が見られることから, Sc の濃集には母岩の濃度が大きく影響すると考えられる。

Pt, Pd は, chromite や Fe 酸化物中の PGM 包有物のように相対的に風化耐性の強い鉱物に含まれることで残留濃集するプロセスや, 酸化によって PGM や Fe-Ni 硫化物から放出された後に二次生成物の Fe-Mn 酸化物への取込み, Mn や有機物による還元のように再移動し濃集するプロセスの両方が影響を与えていると考えられている (Gray et al., 1996; Traore et al., 2008a; Aiglsperger et al., 2015; Aiglsperger et al., 2016)。また, Rivera et al. (2018) は超苦鉄質岩石由来の土壌形成における酸化還元の指標として Cr 同位体を用い, Fe-Mn 水酸化物層において PGE の濃集と軽い Cr 同位体比が見られることを報告した。これは, PGE の移動・濃集に酸化還元反応が大きく関与し, それはおそらく Fe-Mn 水酸化物の存在によって支配されることを示している。また, PGE 濃度と $\delta^{53}\text{Cr}$ 値には負の相関が見られ, PGE の最濃集部では $\delta^{53}\text{Cr}$ 値が軽い値を持つことを示し, Cr 同位体が PGE 濃集の指標となることを示した。

Pt+Pd の濃度は母岩中で 5–37 ppb と幅が見られ, Saprolite 層よりも Limonite 層に

において高い濃度を示す傾向が全ての Hill で見られた。Limonite 層での平均濃度は 52 ppb で、特に、Watulabu Hill では 107 ppb と高い濃度を示した。世界の Ni ラテライト鉱床における PGE 濃度はおよそ 100 ppb 以下もしくは稀に数百 ppb に達する。本研究サイトでも同程度の濃集が見られた。しかしながら、Pt+Pd の元素移動度 $\tau_{\text{Pt+Pd,Ti}}$ は、Watulabu Hill および Konde Hill において負の値を示し、Pt+Pd は風化によって付加されておらず、濃度の増加は残留によるものであり、一部は溶脱により失われていると考えられる (Fig. 4.20c–24c)。一方で、Petee Hill, Willson Hill では、 $\tau_{\text{Pt+Pd,Ti}}$ は正の値を示した。特に、Mn-oxide 層もしくは Mn 微濃集部において濃度が 74–75 ppb、 $\tau_{\text{Pt+Pd,Ti}}$ は 1.19–8.17 と顕著な増加が見られた。これらの Hill においては Pt, Pd の濃集に Mn 水酸化物が関与している可能性が高い。しかしながら、本研究で見られた Pt, Pd の濃集と $\delta^{53}\text{Cr}$ 値に相関は見られず、Cr 同位体比の変動と Pt, Pd の濃集の関係については、更なる研究が必要である。

4.6 結論

インドネシアの Ni ラテライト鉱床における Ni 濃度は主に風化層の厚さと UMIA から示される風化の進行度に関係しており、母岩が蛇紋岩化している場合、風化度が高いほど Saprolite 層における Ni 濃集が認められた。一方で、母岩が新鮮な場合、風化度の高い Hill の Saprolite 層においてより低い Ni 濃度が認められ、これは上部に厚い Limonite 層が発達し goethite などの鉄水酸化物中に Ni がとりこまれ、Saprolite 層まで到達する Ni の量が少ないためであると考えられる。また、元素移動度を元に算出した現存の風化層への元素移動量の比較から、風化度が高いほど Fe, Ni は風化層への付加量が多くなる傾向を示し、特に Petee Hill における Fe, Ni 付加量は本研究サイトや熱帯性気候下で発達した他国の Ni ラテライト鉱床と比較しても、優位に高く、風化によってより多くの Fe, Ni が移動していることが示された。

本研究サイトで見られた $\delta^{56}\text{Fe}$ 値の変動幅は 0.28‰と限定的であることが分かった。

これは排水性の良い熱帯性気候下では、大気酸素が土壤中に浸透しやすく、一次鉱物の溶解により放出された Fe の多くは速やかに酸化され溶解度の低い goethite や hematite などの Fe(水)酸化物として沈殿するためであると考えられる。しかしながら、大きな Fe, Ni 付加量を示した Petea Hill の $\delta^{56}\text{Fe}$ 値には深度方向に系統的な変化が見られ、これは Limonite 層の軽い $\delta^{56}\text{Fe}$ 値は表層部で有機物もしくは Fe 還元菌の活動などによって Fe 鉱物が部分還元され軽い $\delta^{56}\text{Fe}$ 値を持つ溶存 Fe^{2+} が生成し、Limonite 層において酸化沈殿したことを示唆し、Fe の再移動には表層における Fe 鉱物の還元溶解が影響を与えると考えられる。また、Fe 鉱物の還元溶解により、Fe 鉱物中に取り込まれていた Ni が放出され、下部の Saprolite 層に移動すると考えられ、Ni の移動・濃集プロセスにおいて表層における有機物や微生物による Fe 鉱物の還元溶解が重要な要因であることが示された。Limonite 層などの比較的浅部において軽い $\delta^{56}\text{Fe}$ 値が見られる場合、下部での Ni 高濃集の探査指標となり得ることが示唆された。近年報告されている、岩石風化や土壌形成における Fe 同位体分別に関する先行研究例の多くは風化によって Fe が損失する系に関するものであるため、本研究で得られた Fe が付加される系に関する知見は、化学風化における Fe の移動や同位体の挙動の解明に有用であると考えられる。しかしながら、指標として確立するには、Ni 高濃集層上部において軽い $\delta^{56}\text{Fe}$ 値が見られることを検証するデータの拡充が必要である。

風化層における $\delta^{53}\text{Cr}$ 値は $-0.44 \pm 0.22\text{‰}$ と母岩 ($-0.13 \pm 0.09\text{‰}$) より分別を示したことから Cr は風化において酸化還元反応を経ていることが示唆された。一方で、Saprolite 層においては $\delta^{53}\text{Cr}$ 値に変動が見られなかったことから、Cr の移動は表層部の浅い範囲のみに限られていることが示唆された。特に、Willson Hill の表層部で最も大きな分別が認められた。これは、Petea Hill のように Fe 同位体が分別を示す場合は Fe^{2+} が生成しており、 Cr^{6+} が速やかに還元されるため Cr 同位体の変動が小さいが、Fe 同位体が小さな分別を示した Willson Hill では、表層部において Fe^{2+} の生成が少ないため大きな分別を示したと考えられる。したがって、Cr 同位体は超苦鉄質岩の風化に

おける酸化還元反応を示す指標として有用である。

Ni ラテライト鉱床において副産物として生産が期待されている Sc や Pt, Pd の濃度変化や移動度は, Fe, Al, Cr と同様な傾向を示し, 主に風化残留成分として濃集していることが示唆された。また, 濃集後の濃度は母岩中の濃度が高いほど大きくなる傾向があり, 影響因子の一つであると考えられる。また, 同様に副産物として生産が期待されている Co は, これらのレアメタルや Ni と全く異なることが示された。Co の挙動は基本的に Mn と酷似しており, 濃集には二次的な移動と pH の上昇が必要であると考えられる。

Table 4.1 主要元素組成, 微量元素組成, TOC, pH, UMIA および元素移動度 (τ_j, τ_i).

Area		Watulabu													
Site													20-10-1	20-10-2	20-11
Sample name		20-1	20-2	20-3	20-4	20-5	20-6	20-7	20-8	20-9-1	20-9-2		RL	RL	YL
Sample type		RL	RL	RL	YL	MO	MO	Sa	Sa	Sa	BR				
Depth	m	0	1.3	3.3	4.6	5.9	6.3	6.6	6.7	7.0	7.5		0	6	7
SiO ₂	wt%	2.19	7.42	3.07	15.4	4.32	24.3	29.5	38.1	39.4	43.8		1.60	1.0	1.5
TiO ₂		0.04	0.03	0.03	0.05	0.02	0.02	0.02	0.04	0.01	0.01		0.14	0.14	0.07
Al ₂ O ₃		3.83	2.86	2.39	3.99	2.12	1.10	1.55	1.43	0.70	0.51		7.27	7.12	6.32
Fe ₂ O ₃		76.0	66.3	71.8	55.9	44.3	35.6	39.5	18.0	11.1	8.67		73.4	72.11	70.50
MnO		0.86	0.78	0.20	0.72	28.7	22.9	0.30	1.41	0.13	0.13		0.37	0.22	0.15
MgO		0.76	2.53	1.61	7.46	0.49	0.51	12.4	30.7	31.8	44.4		0.82	0.88	0.94
CaO		0.010	<0.003	0.003	0.303	0.010	0.013	0.013	0.600	0.137	0.589		0.005	0.009	0.004
Na ₂ O		0.19	0.18	0.18	0.16	0.19	0.19	0.13	0.06	0.04	0.01		0.18	0.18	0.17
K ₂ O		0.003	<0.004	<0.004	0.004	0.021	0.010	0.010	0.007	0.006	0.008		0.004	0.005	0.005
P ₂ O ₅		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01		0.03	0.03	0.01
Sc ₂ O ₃		0.006	0.007	0.005	0.007	0.006	0.004	0.002	0.003	0.002	0.000		0.009	0.009	0.009
V ₂ O ₅		0.034	0.041	0.033	0.038	0.025	0.016	0.019	0.014	0.010	0.007		0.051	0.052	0.045
Cr ₂ O ₃		2.75	3.44	4.74	3.06	1.62	1.68	2.16	0.78	0.68	0.40		3.45	4.24	3.08
CoO		0.071	0.077	0.085	0.085	1.197	0.616	0.059	0.042	0.143	0.015		0.036	0.017	0.048
NiO		1.70	3.10	2.03	2.60	1.44	1.00	2.78	1.80	2.75	0.30		1.67	1.22	2.38
CuO		0.039	0.025	0.024	0.014	0.025	0.017	0.007	0.002	<0.0002	0.012		0.039	0.031	0.033
ZnO		0.071	0.090	0.088	0.074	0.122	0.041	0.046	0.022	0.050	0.006		0.058	0.048	0.052
LOI		12.9	13.2	12.2	11.3	14.0	10.7	10.6	5.7	12.4	0.7		12.7	12.9	14.9
Sum		101.5	100.1	98.5	101.1	98.7	98.7	99.1	98.7	99.4	99.5		101.8	100.3	100.3
UMIA	%	90	70	84	47	78	36	25	8	5	3		92	93	91
pH		6.05	5.87	5.98	6.50	5.33	5.28	7.65	8.68	8.94	n.a.		5.92	5.98	5.58
TOC	wt %	0.18	0.17	0.07	0.19	0.36	0.08						0.15	0.23	0.10
Cr	wt%	1.88	2.36	3.25	2.09	1.11	1.15	1.48	0.54	0.47	0.28		2.36	2.90	2.11
Co		0.056	0.061	0.067	0.067	0.942	0.484	0.047	0.033	0.113	0.012		0.028	0.014	0.038
Ni		1.34	2.44	1.59	2.04	1.13	0.78	2.19	1.41	2.16	0.24		1.32	0.96	1.87
Se	ppm	36	49	33	47	42	24	11	22	10	3		61	56	60
V		190	229	185	210	141	92	108	79	53	41		284	289	254
Cu		312	196	191	112	202	134	60	18	<1.6	95		313	246	266
Zn		573	722	703	597	984	327	368	177	406	51		462	386	416
La	ppb	4740	1848	7566	434	47937	41697	727	535	8129	9		628	385	350
Ce		19983	7693	2975	236	658	426	833	46	24	19		1909	1254	616
Pr		2297	484	409	101	1391	11903	220	16	30	2		139	93	121
Nd		9713	1808	1878	438	4378	46387	942	40	39	3		504	360	517
Sm		2915	350	712	74	404	4097	216	5	4	1		110	88	170
Eu		664	73	164	21	99	948	46	4	1	0		23	18	39
Gd		2539	307	568	121	912	8721	223	13	12	4		99	79	131
Tb		513	48	124	23	90	981	39	3	3	1		18	15	25
Dy		3403	305	885	183	692	7126	259	32	25	11		118	100	173
Ho		650	66	192	51	261	1977	59	10	7	3		26	21	36
Er		2112	215	690	199	1072	6504	201	46	33	16		87	68	121
Tm		395	33	137	35	132	830	31	9	6	3		14	11	22
Yb		3045	262	1166	297	1014	5720	238	90	54	31		110	88	187
Lu		499	46	213	60	303	1261	44	18	11	6		20	15	31
ΣREE	ppm	53	14	18	2	59	139	4	1	8	0.1		4	3	3
Au	ppb	9	11	10	< 1	7	8	3	5	2	2		4	2	2
Pt		49.8	57	29.4	12.7	39.7	14.2	10.9	17.7	17.3	15.5		28.1	18.3	16.5
Pd		38.8	50	48.3	4.4	36.4	17.3	8.9	16.6	12.9	21.6		18.4	10.5	14.8
Pt+Pd		88.6	107	77.7	17.1	76.1	31.5	19.8	34.3	30.2	37.1		46.5	28.8	31.3
τ _{Si,Ti}		-0.99	-0.94	-0.98	-0.92	-0.96	-0.74	-0.66	-0.78	0.02	0		-0.99	-1.00	-0.99
τ _{Al,Ti}		1.04	1.07	0.43	0.69	0.72	0.00	0.54	-0.29	0.56	0		0.81	0.82	2.12
τ _{Fe,Ti}		1.38	1.82	1.53	0.39	1.11	0.90	1.30	-0.48	0.45	0		0.60	0.62	2.05
τ _{Mn,Ti}		0.85	1.26	-0.51	0.23	92.05	82.32	0.19	1.78	0.15	0		-0.44	-0.66	-0.54
τ _{Mg,Ti}		-1.00	-0.98	-0.99	-0.96	-1.00	-0.99	-0.86	-0.83	-0.19	0		-1.00	-1.00	-0.99
τ _{Ca,Ti}		-1.00		-1.00	-0.89	-0.99	-0.99	-0.99	-0.74	-0.74	0		-1.00	-1.00	-1.00
τ _{Na,Ti}		3.31	4.62	3.68	1.92	5.61	6.47	4.68	0.25	3.17	0		1.35	1.36	3.36
τ _{K,Ti}		-0.88			-0.88	0.07	-0.43	-0.38	-0.79	-0.13	0		-0.91	-0.88	-0.78
τ _{P,Ti}		-0.63	-0.59	-0.69	-0.75	-0.54	-0.52	-0.42	-0.80	0.14	0		-0.26	-0.20	-0.47
τ _{Sc,Ti}		2.16	4.79	2.21	2.28	4.55	2.63	0.76	0.78	2.67	0		0.04	-0.02	1.01
τ _{V,Ti}		0.26	1.06	0.38	0.11	0.43	0.04	0.33	-0.52	0.48	0		0.35	0.41	1.39
τ _{Cr,Ti}		0.85	2.15	2.59	0.63	0.66	0.93	1.71	-0.51	0.92	0		0.48	0.86	1.61
τ _{Co,Ti}		0.29	0.91	0.75	0.23	32.2	18.2	1.02	-0.29	9.94	0		-0.54	-0.77	0.22
τ _{Ni,Ti}		0.54	2.82	1.07	0.87	0.98	0.54	3.68	0.50	9.41	0		0.11	-0.17	2.11
τ _{Cu,Ti}		-0.11	-0.24	-0.39	-0.75	-0.13	-0.35	-0.68	-0.95		0		-0.59	-0.67	-0.31
τ _{Zn,Ti}		2.02	4.18	3.17	1.50	6.89	1.94	2.61	-0.14	7.93	0		0.42	0.22	1.54
τ _{ΣREE,Ti}		131	44.5	48.2	3.46	222	583	17.7	0.98	85.5	0		3.54	2.18	5.00
τ _{Pt+Pd,Ti}		-0.35	0.06	-0.36	-0.90	-0.15	-0.61	-0.73	-0.77	-0.08	0		-0.42	-0.63	-0.23

n.a. not analyzed

b.d. below detection limit

Soroako															
Konde					Petea										
20-12	20-13	20-14	20-15	20-17	20-18	20-19	20-20	20-21	20-22	20-23	20-24	20-25	20-26-1	21-1	
YL	YL	Sa	Sa	BR	RL	YL	YL	YL	MO	Sa	Sa	Sa	BR	RL	
9.5	13	24	26	27	0.6	5.5	7.5	11	17.5	19.5	25.3	28.9	32	1	
1.5	2.9	52.2	70.5	43.2	4.11	8.5	2.2	2.7	4.3	36.9	34.3	39.1	40.3	3.2	
0.08	0.06	0.02	0.01	0.03	0.29	0.09	0.11	0.02	0.04	0.03	0.02	0.06	0.03	0.10	
7.68	6.36	1.51	0.70	0.77	10.33	6.28	8.14	3.26	5.12	2.17	1.14	5.20	0.92	8.41	
68.35	68.02	13.78	10.18	8.77	64.55	62.92	68.61	75.79	61.61	19.39	25.05	14.01	7.96	67.27	
1.51	0.11	0.21	0.15	0.13	0.44	1.44	0.88	0.34	7.43	0.44	0.36	0.23	0.11	1.01	
1.04	1.19	22.8	6.16	43.6	0.80	0.89	0.64	0.35	1.05	21.0	18.9	23.6	38.2	0.79	
0.008	0.003	0.986	0.190	0.891	0.040	0.010	0.008	0.009	0.016	0.118	0.123	0.328	1.124	0.011	
0.17	0.18	0.12	0.18	0.01	0.17	0.18	0.18	0.19	0.16	0.09	0.09	0.10	0.02	0.18	
<0.004	0.003	0.009	0.014	0.009	0.005	<0.004	<0.004	0.004	<0.004	0.008	0.006	0.009	0.007	0.003	
0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	
0.011	0.009	0.003	0.001	0.002	0.009	0.008	0.012	0.006	0.007	0.002	0.002	0.005	0.002	0.011	
0.052	0.047	0.017	0.008	0.007	0.051	0.039	0.054	0.034	0.034	0.016	0.013	0.018	0.009	0.055	
2.67	2.67	1.02	0.52	0.45	2.64	2.36	2.63	1.53	2.61	1.01	0.80	0.67	0.37	2.93	
0.199	0.027	0.023	0.018	0.015	0.087	0.220	0.111	0.078	0.737	0.053	0.043	0.023	0.013	0.163	
2.31	2.73	0.76	0.47	0.29	1.09	1.95	2.09	3.17	3.99	3.53	4.65	2.87	0.26	1.78	
0.032	0.029	0.017	0.002	0.018	0.031	0.030	0.045	0.030	0.018	<0.0002	<0.0002	0.005	0.006	0.040	
0.057	0.055	0.008	0.006	0.008	0.050	0.056	0.088	0.084	0.053	0.017	0.017	0.008	0.004	0.082	
15.3	15.1	3.8	8.7	0.8	15.2	13.5	15.2	13.9	14.2	14.0	12.9	13.6	10.7	15.0	
101.0	99.4	97.4	97.7	99.0	99.9	98.4	101.1	101.6	101.4	98.8	98.5	99.8	100.1	101.1	
91	86	7	5	3	85	74	91	90	82	11	14	10	4	87	
5.38	5.70	8.08	8.20	n.a.	6.14	5.56	5.34	5.34	5.58	7.90	8.05	8.17	n.a.	5.52	
0.07	0.15				0.30	0.20	0.09	0.10	0.15	1.05	0.32	0.93		0.17	
1.83	1.83	0.70	0.36	0.31	1.81	1.61	1.80	1.05	1.79	0.69	0.55	0.46	0.26	2.00	
0.157	0.021	0.018	0.014	0.012	0.069	0.173	0.088	0.061	0.579	0.042	0.034	0.018	0.011	0.128	
1.82	2.14	0.60	0.37	0.23	0.86	1.53	1.64	2.49	3.14	2.77	3.66	2.25	0.21	1.40	
72	56	21	9	11	59	52	81	36	46	13	16	32	15	68	
293	262	95	44	40	287	216	300	192	192	87	74	99	51	310	
255	231	139	19	146	245	239	358	241	140	<1.6	<1.6	41	52	316	
461	446	68	51	62	403	452	709	676	422	136	135	67	34	657	
455	312	17	44	4	755	1555	856	1664	1735	248	16	78	2	1486	
8760	4114	21	40	12	3444	664	4582	269	8053	420	32	132	7	891	
153	178	5	7	2	241	1214	331	521	656	58	6	21	1	383	
740	902	16	23	3	1106	6351	1375	2050	2851	258	29	97	2	1582	
233	297	3	4	1	359	2025	389	209	716	73	13	37	1	384	
49	63	0.5	1	1	110	528	87	51	174	27	5	20	b.d.	91	
205	252	6	8	7	435	1827	352	482	717	112	29	74	6	472	
36	47	2	2	3	83	366	65	66	126	23	7	19	3	96	
236	294	21	15	24	582	2417	427	538	835	184	64	149	27	720	
50	58	7	4	7	122	483	92	153	182	45	18	36	8	173	
173	189	34	21	30	385	1513	304	532	600	157	68	127	38	594	
30	34	8	4	5	61	261	51	70	99	26	12	21	7	99	
237	286	76	43	52	446	1866	391	480	756	204	104	165	66	729	
41	48	17	9	10	72	297	65	103	131	37	20	29	13	131	
11	7	0.2	0.2	0.2	8	21	9	7	18	2	0.4	1	0.2	8	
2	1	13	3	2	2	12	<1	6	3	2	2	3	<1	n.a.	
27.2	18.2	19.3	9.7	8.2	14.3	45.3	9.9	20	37	16.4	11.5	9.5	2.4	n.a.	
15.5	13.8	22.1	8.1	7.2	10.1	39.9	7.5	17.9	36.6	14.2	6.5	9.7	2.1	n.a.	
42.7	32	41.4	17.8	15.4	24.4	85.2	17.4	37.9	73.6	30.6	18	19.2	4.5	n.a.	
-0.99	-0.97	0.52	2.82	0	-0.99	-0.94	-0.99	-0.93	-0.94	-0.24	0.11	-0.56	0	-0.99	
2.64	2.76	1.46	1.12	0	-0.05	0.98	1.08	2.53	2.11	0.95	0.61	1.54	0	0.72	
1.84	2.53	0.97	1.72	0	-0.31	1.31	1.03	8.54	3.34	1.02	3.11	-0.20	0	0.32	
3.35	-0.60	1.12	1.69	0	-0.67	2.68	0.81	1.99	35.45	2.17	3.13	-0.08	0	0.44	
-0.99	-0.99	-0.34	-0.67	0	-1.00	-0.99	-1.00	-0.99	-0.98	-0.54	-0.35	-0.72	0	-1.00	
-1.00	-1.00	0.39	-0.50	0	-1.00	-1.00	-1.00	-0.99	-0.99	-0.91	-0.86	-0.87	0	-1.00	
3.19	4.37	8.82	27.9	0	-0.29	1.59	1.06	8.03	3.47	2.69	4.98	1.17	0	-0.62	
	-0.83	0.22	2.59	0	-0.94			-0.40		-0.10	0.11	-0.45	0	-0.97	
-0.53	-0.37	0.07	1.15	0	-0.76	-0.54	-0.66	0.21	-0.46	-0.20	0.27	-0.62	0	-0.68	
1.32	1.24	1.33	0.84	0	-0.67	0.02	0.28	1.44	0.74	-0.29	0.38	-0.04	0	0.61	
1.65	1.95	1.94	1.57	0	-0.52	0.25	0.40	2.79	1.12	0.43	0.91	-0.12	0	0.27	
1.17	1.70	1.86	1.73	0	-0.40	0.84	0.66	3.10	2.92	1.25	1.79	-0.19	0	0.53	
3.89	-0.17	0.96	1.84	0	-0.45	3.76	0.95	4.78	29.63	2.26	3.20	-0.23	0	0.85	
1.91	3.27	2.30	2.78	0	-0.65	1.16	0.88	11.10	7.52	10.16	22.13	3.94	0	-0.06	
-0.36	-0.28	0.19	-0.70	0	-0.60	0.35	0.63	3.68	0.52			-0.64	0	13.1	
1.70	2.26	0.37	0.91	0	-0.01	2.83	3.85	18.6	5.86	2.27	4.12	-0.12	0	2.57	
24.9	19.0	0.81	2.26	0	2.83	33.4	11.2	38.7	53.5	7.58	2.04	1.51	0	3.95	
0.01	-0.06	2.38	1.70	0	-0.54	4.52	-0.09	7.44	8.17	4.65	4.22	0.93	0		

Soroako															
Konde						Petea									
20-12	20-13	20-14	20-15	20-17		20-18	20-19	20-20	20-21	20-22	20-23	20-24	20-25	20-26-1	21-1
YL	YL	Sa	Sa	BR		RL	YL	YL	YL	MO	Sa	Sa	Sa	BR	RL
9.5	13	24	26	27		0.6	5.5	7.5	11	17.5	19.5	25.3	28.9	32	1
1.5	2.9	52.2	70.5	43.2		4.11	8.5	2.2	2.7	4.3	36.9	34.3	39.1	40.3	3.2
0.08	0.06	0.02	0.01	0.03		0.29	0.09	0.11	0.02	0.04	0.03	0.02	0.06	0.03	0.10
7.68	6.36	1.51	0.70	0.77		10.33	6.28	8.14	3.26	5.12	2.17	1.14	5.20	0.92	8.41
68.35	68.02	13.78	10.18	8.77		64.55	62.92	68.61	75.79	61.61	19.39	25.05	14.01	7.96	67.27
1.51	0.11	0.21	0.15	0.13		0.44	1.44	0.88	0.34	7.43	0.44	0.36	0.23	0.11	1.01
1.04	1.19	22.8	6.16	43.6		0.80	0.89	0.64	0.35	1.05	21.0	18.9	23.6	38.2	0.79
0.008	0.003	0.986	0.190	0.891		0.040	0.010	0.008	0.009	0.016	0.118	0.123	0.328	1.124	0.011
0.17	0.18	0.12	0.18	0.01		0.17	0.18	0.18	0.19	0.16	0.09	0.09	0.10	0.02	0.18
<0.004	0.003	0.009	0.014	0.009		0.005	<0.004	<0.004	0.004	<0.004	0.008	0.006	0.009	0.007	0.003
0.01	0.01	0.01	0.01	0.01		0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
0.011	0.009	0.003	0.001	0.002		0.009	0.008	0.012	0.006	0.007	0.002	0.002	0.005	0.002	0.011
0.052	0.047	0.017	0.008	0.007		0.051	0.039	0.054	0.034	0.034	0.016	0.013	0.018	0.009	0.055
2.67	2.67	1.02	0.52	0.45		2.64	2.36	2.63	1.53	2.61	1.01	0.80	0.67	0.37	2.93
0.199	0.027	0.023	0.018	0.015		0.087	0.220	0.111	0.078	0.737	0.053	0.043	0.023	0.013	0.163
2.31	2.73	0.76	0.47	0.29		1.09	1.95	2.09	3.17	3.99	3.53	4.65	2.87	0.26	1.78
0.032	0.029	0.017	0.002	0.018		0.031	0.030	0.045	0.030	0.018	<0.0002	<0.0002	0.005	0.006	0.040
0.057	0.055	0.008	0.006	0.008		0.050	0.056	0.088	0.084	0.053	0.017	0.017	0.008	0.004	0.082
15.3	15.1	3.8	8.7	0.8		15.2	13.5	15.2	13.9	14.2	14.0	12.9	13.6	10.7	15.0
101.0	99.4	97.4	97.7	99.0		99.9	98.4	101.1	101.6	101.4	98.8	98.5	99.8	100.1	101.1
91	86	7	5	3		85	74	91	90	82	11	14	10	4	87
5.38	5.70	8.08	8.20	n.a.		6.14	5.56	5.34	5.34	5.58	7.90	8.05	8.17	n.a.	5.52
0.07	0.15					0.30	0.20	0.09	0.10	0.15	1.05	0.32	0.93		0.17
1.83	1.83	0.70	0.36	0.31		1.81	1.61	1.80	1.05	1.79	0.69	0.55	0.46	0.26	2.00
0.157	0.021	0.018	0.014	0.012		0.069	0.173	0.088	0.061	0.579	0.042	0.034	0.018	0.011	0.128
1.82	2.14	0.60	0.37	0.23		0.86	1.53	1.64	2.49	3.14	2.77	3.66	2.25	0.21	1.40
72	56	21	9	11		59	52	81	36	46	13	16	32	15	68
293	262	95	44	40		287	216	300	192	192	87	74	99	51	310
255	231	139	19	146		245	239	358	241	140	<1.6	<1.6	41	52	316
461	446	68	51	62		403	452	709	676	422	136	135	67	34	657
455	312	17	44	4		755	1555	856	1664	1735	248	16	78	2	1486
8760	4114	21	40	12		3444	664	4582	269	8053	420	32	132	7	891
153	178	5	7	2		241	1214	331	521	656	58	6	21	1	383
740	902	16	23	3		1106	6351	1375	2050	2851	258	29	97	2	1582
233	297	3	4	1		359	2025	389	209	716	73	13	37	1	384
49	63	0.5	1	1		110	528	87	51	174	27	5	20	b.d.	91
205	252	6	8	7		435	1827	352	482	717	112	29	74	6	472
36	47	2	2	3		83	366	65	66	126	23	7	19	3	96
236	294	21	15	24		582	2417	427	538	835	184	64	149	27	720
50	58	7	4	7		122	483	92	153	182	45	18	36	8	173
173	189	34	21	30		385	1513	304	532	600	157	68	127	38	594
30	34	8	4	5		61	261	51	70	99	26	12	21	7	99
237	286	76	43	52		446	1866	391	480	756	204	104	165	66	729
41	48	17	9	10		72	297	65	103	131	37	20	29	13	131
11	7	0.2	0.2	0.2		8	21	9	7	18	2	0.4	1	0.2	8
2	1	13	3	2		2	12	<1	6	3	2	2	3	<1	n.a.
27.2	18.2	19.3	9.7	8.2		14.3	45.3	9.9	20	37	16.4	11.5	9.5	2.4	n.a.
15.5	13.8	22.1	8.1	7.2		10.1	39.9	7.5	17.9	36.6	14.2	6.5	9.7	2.1	n.a.
42.7	32	41.4	17.8	15.4		24.4	85.2	17.4	37.9	73.6	30.6	18	19.2	4.5	n.a.
-0.99	-0.97	0.52	2.82	0		-0.99	-0.94	-0.99	-0.93	-0.94	-0.24	0.11	-0.56	0	-0.99
2.64	2.76	1.46	1.12	0		-0.05	0.98	1.08	2.53	2.11	0.95	0.61	1.54	0	0.72
1.84	2.53	0.97	1.72	0		-0.31	1.31	1.03	8.54	3.34	1.02	3.11	-0.20	0	0.32
3.35	-0.60	1.12	1.69	0		-0.67	2.68	0.81	1.99	35.45	2.17	3.13	-0.08	0	0.44
-0.99	-0.99	-0.34	-0.67	0		-1.00	-0.99	-1.00	-0.99	-0.98	-0.54	-0.35	-0.72	0	-1.00
-1.00	-1.00	0.39	-0.50	0		-1.00	-1.00	-1.00	-0.99	-0.99	-0.91	-0.86	-0.87	0	-1.00
3.19	4.37	8.82	27.9	0		-0.29	1.59	1.06	8.03	3.47	2.69	4.98	1.17	0	-0.62
	-0.83	0.22	2.59	0		-0.94			-0.40		-0.10	0.11	-0.45	0	-0.97
-0.53	-0.37	0.07	1.15	0		-0.76	-0.54	-0.66	0.21	-0.46	-0.20	0.27	-0.62	0	-0.68
1.32	1.24	1.33	0.84	0		-0.67	0.02	0.28	1.44	0.74	-0.29	0.38	-0.04	0	0.61
1.65	1.95	1.94	1.57	0		-0.52	0.25	0.40	2.79	1.12	0.43	0.91	-0.12	0	0.27
1.17	1.70	1.86	1.73	0		-0.40	0.84	0.66	3.10	2.92	1.25	1.79	-0.19	0	0.53
3.89	-0.17	0.96	1.84	0		-0.45	3.76	0.95	4.78	29.63	2.26	3.20	-0.23	0	0.85
1.91	3.27	2.30	2.78	0		-0.65	1.16	0.88	11.10	7.52	10.16	22.13	3.94	0	-0.06
-0.36	-0.28	0.19	-0.70	0		-0.60	0.35	0.63	3.68	0.52			-0.64	0	13.1
1.70	2.26	0.37	0.91	0		-0.01	2.83	3.85	18.6	5.86	2.27	4.12	-0.12	0	2.57
24.9	19.0	0.81	2.26	0		2.83	33.4	11.2	38.7	53.5	7.58	2.04	1.51	0	3.95
0.01	-0.06	2.38	1.70	0		-0.54	4.52	-0.09	7.44	8.17	4.65	4.22	0.93	0	



Fig. 4.1 インドネシア, Sulawesi 島の位置

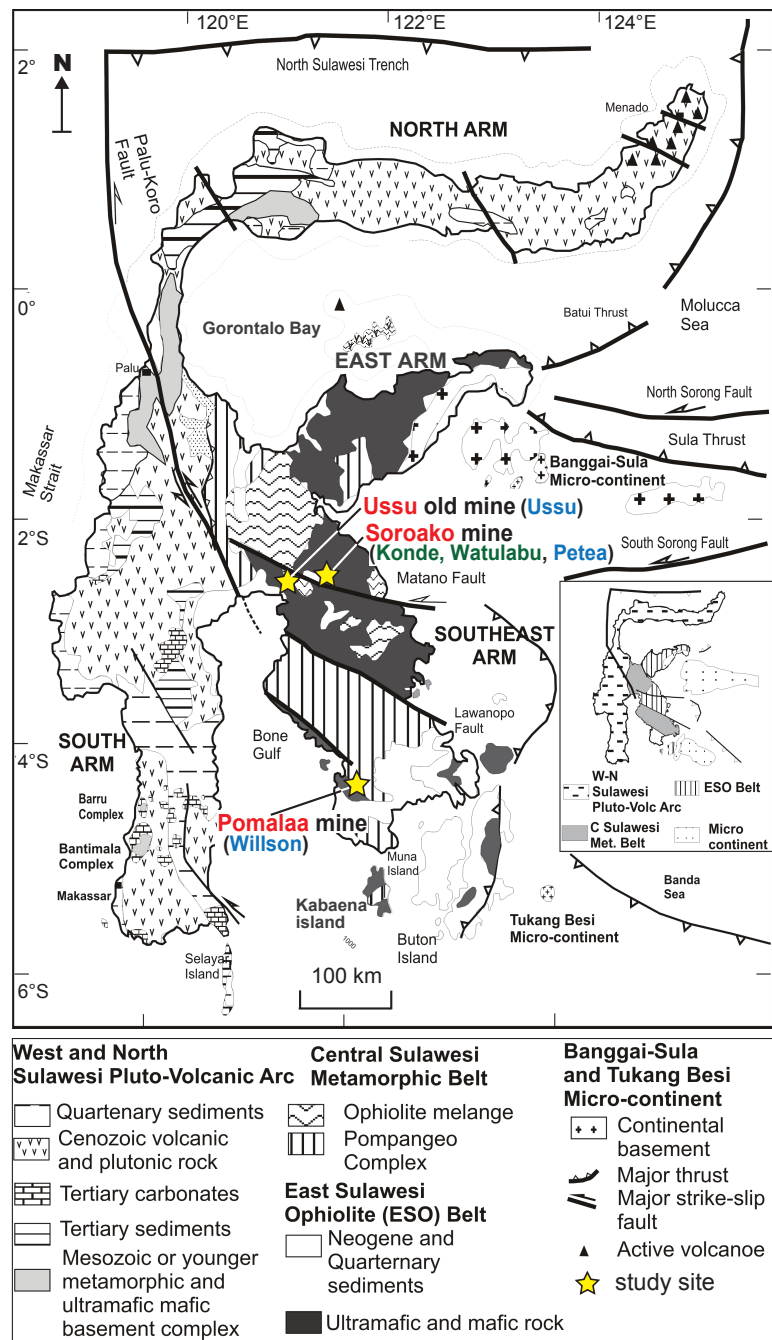


Fig. 4.2 Sulawesi 島の地質図と本研究の調査地および試料採取を行った Hill. 緑色は Bedrock が harzburgite の Hill を, 青色は Bedrock が蛇紋岩化 harzburgite の Hill を示す.



Fig. 4.3 Soroako 鉱山の代表的な Block (West Block, East Block, Petea Block) と本研究調査サイト (Watulabu Hill, Konde Hill, Petea Hill).

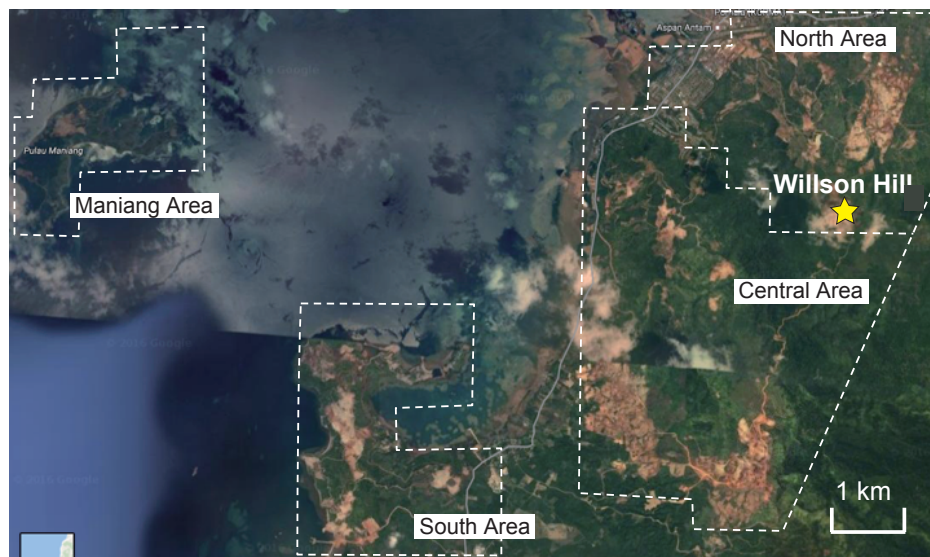


Fig. 4.4 Pomalaa 鉱山の代表的な Area (North Area, Central Area, South Area, Maniang Area) と本研究調査サイト (Willson Hill).



Fig. 4.5 Figure 4.5 Watulabu Hill の (a) Red Limonite 層の断面の様子と試料採取位置 (20-1 から 20-2) および 代表的な試料写真, (b) Yellow Limonite 層以下の断面の様子と試料採取位置 (20-3 から 20-9-2) および各層の 代表的な試料写真.



Fig. 4.6 Konde Hill の (a) Limonite 層の断面の様子と試料採取位置 (20-10-1 から 20-13) および代表的な試料写真, (b) Saprolite 層以下の断面の様子と試料採取位置 (20-14 から 20-17) および各層の代表的な試料写真.



Fig. 4.7 Petea Hill の断面の様子と試料採取位置および各層の代表的な試料写真.

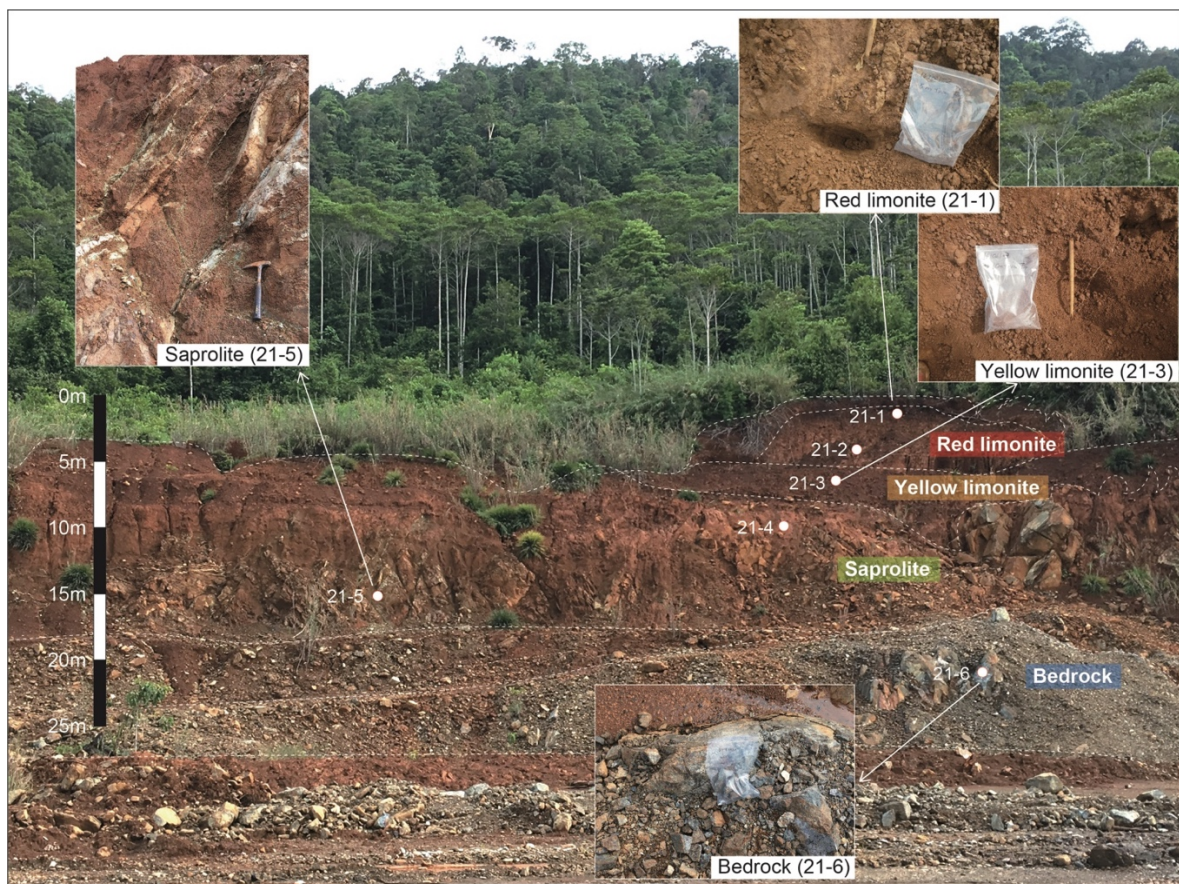


Fig. 4.8 Ussu Hill の断面の様子と試料採取位置および各層の代表的な試料写真.

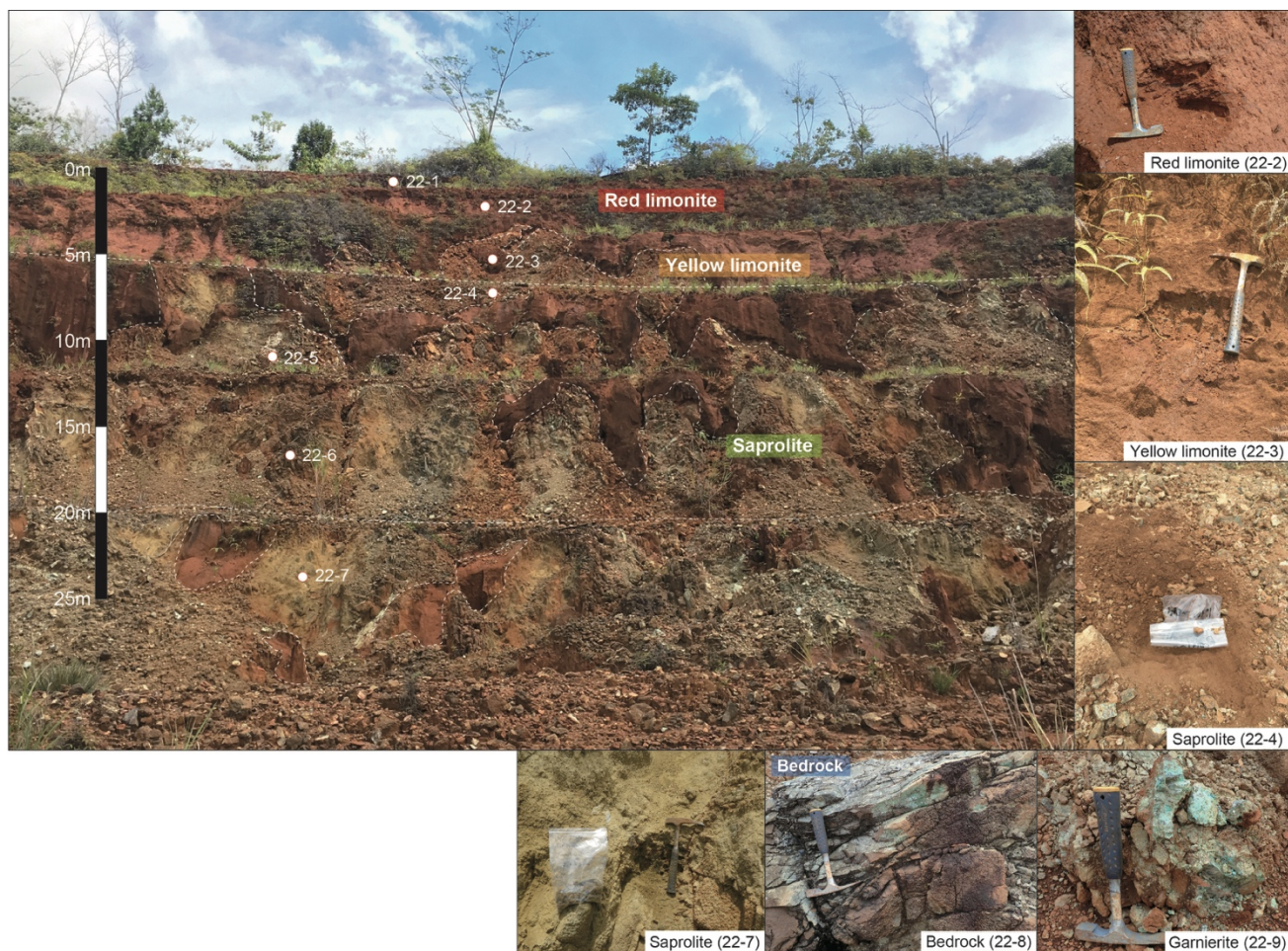


Fig. 4.9 Willson Hill の断面の様子と試料採取位置および各層の代表的な試料写真.

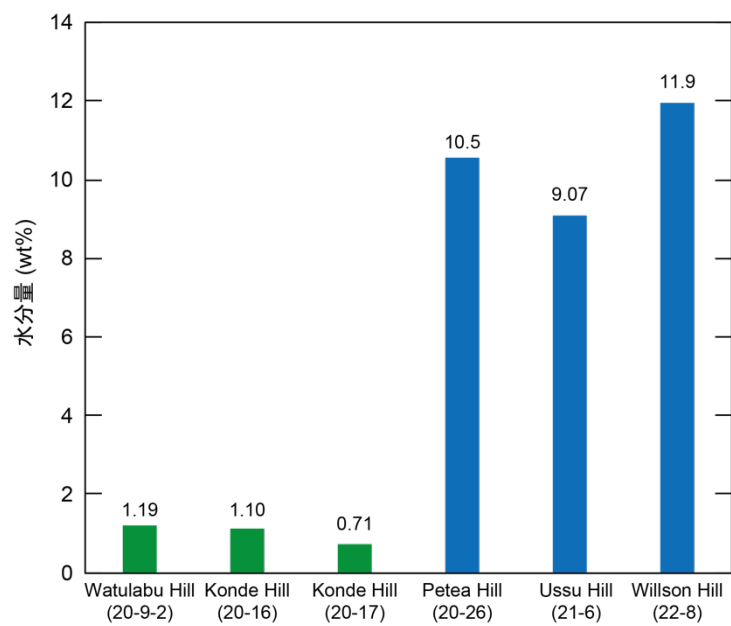


Fig. 4.10 Bedrock 試料の水分量 (%).

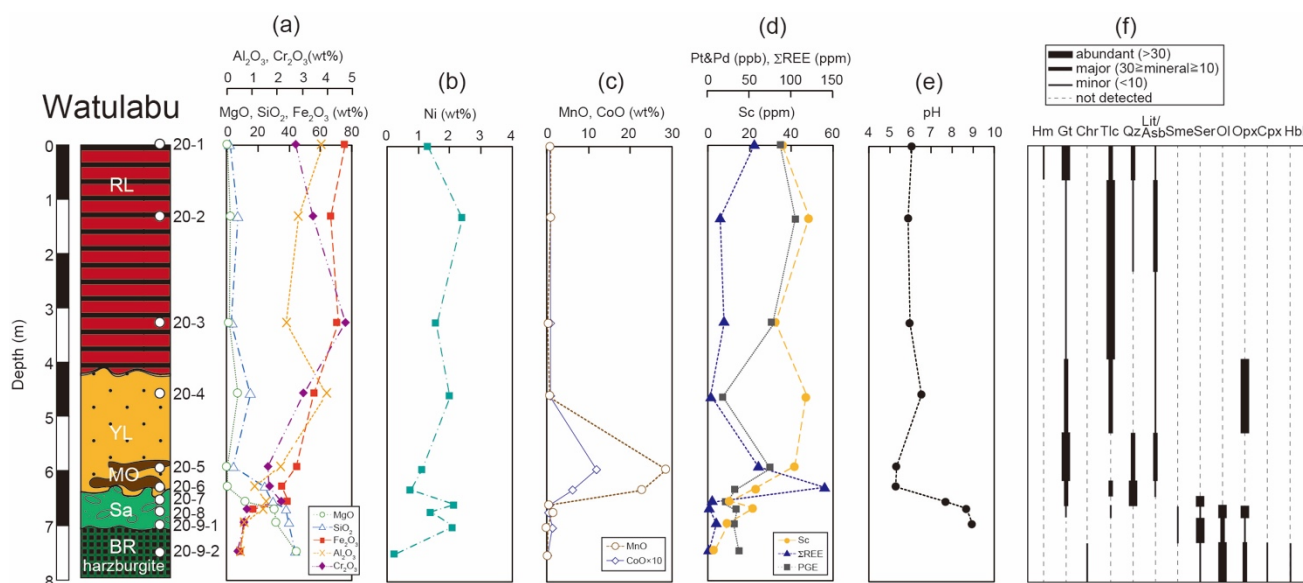


Fig. 4.11 Watulabu Hill の深度プロファイル (a) SiO₂, MgO, Al₂O₃, Cr₂O₃, Fe₂O₃, (b) Ni, (c) MnO, CoO×10, (d) Sc, ΣREE, Pt+Pd, (e) pH, (f) 主要鉱物組成 (Hm hematite, Gt goethite, Chr chromite, Tlc talc, Qz quartz, Lit/Asb lithiophorite/asbolane, Sme smectite, Ser serpentine, Ol olivine, Opx orthopyroxene, Cpx clinopyroxene Hbl hornblende).

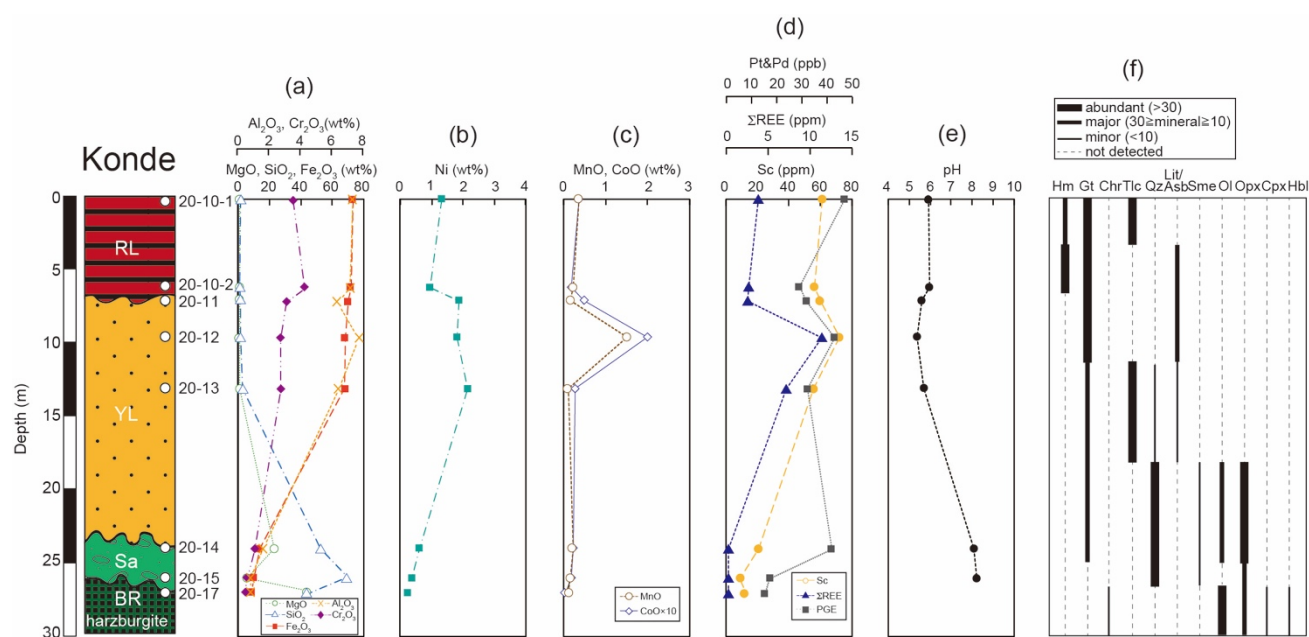


Fig. 4.12 Konde Hill の深度プロファイル (a) SiO₂, MgO, Al₂O₃, Cr₂O₃, Fe₂O₃, (b) Ni, (c) MnO, CoO×10, (d) Sc, ΣREE, Pt+Pd, (e) pH, (f) 主要鉱物組成 (Hm hematite, Gt goethite, Chr chromite, Tlc talc, Qz quartz, Lit/Asb lithiophorite/asbolane, Sme smectite, Ol olivine, Opx orthopyroxene, Cpx clinopyroxene, Hbl hornblende).

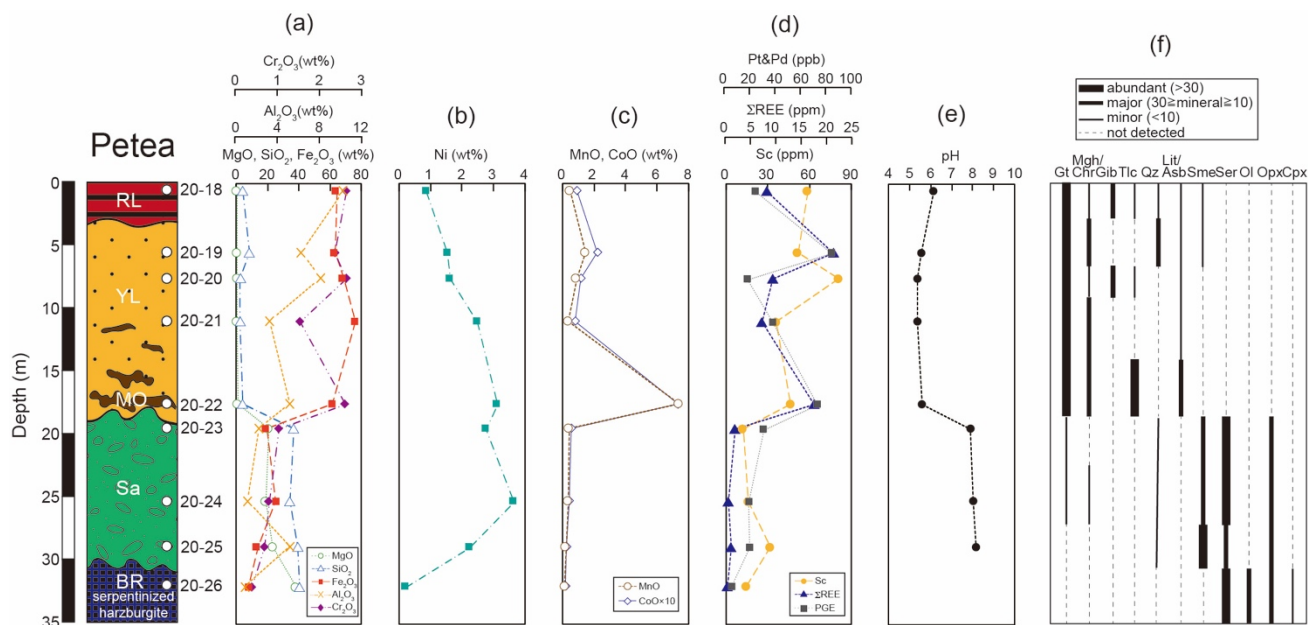


Fig. 4.13 Petea Hill の深度プロファイル (a) SiO_2 , MgO , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , (b) Ni, (c) MnO , $\text{CoO} \times 10$, (d) Sc, ΣREE , Pt+Pd, (e) pH, (f) 主要鉱物組成 (Gt goethite, Mgh/Chr maghemite/chromite, Gib gibbsite, Tlc talc, Qz quartz, Lit/Asb lithiophorite/asbolane, Sme smectite, Ser serpentine, Ol olivine, Opx orthopyroxene, Cpx clinopyroxene).

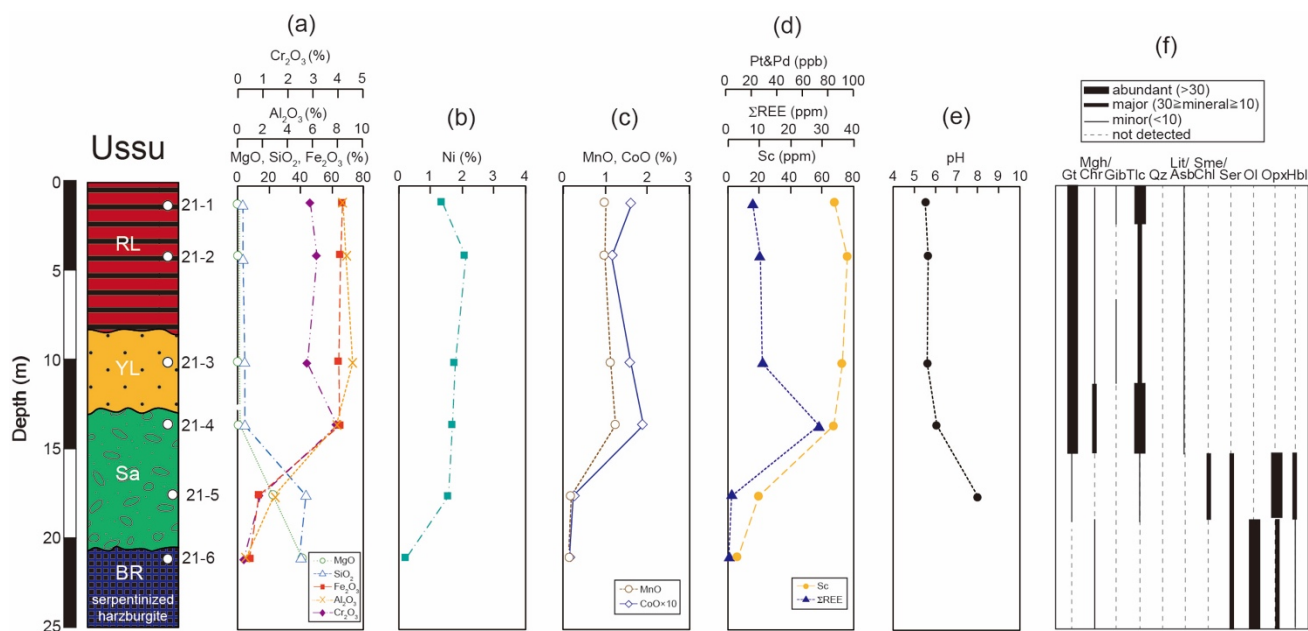


Fig. 4.14 Ussu Hill の深度プロファイル (a) SiO_2 , MgO , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , (b) Ni, (c) MnO , $\text{CoO} \times 10$, (d) Sc, ΣREE , Pt+Pd, (e) pH, (f) 主要鉱物組成 (Hm hematite, Gt goethite, Mgh/Chr maghemite/chromite, Gib gibbsite, Tlc talc, Qz quartz, Lit/Asb lithiophorite/asbolane, Sme/Chl smectite/chlorite, Ser serpentine, Ol olivine, Opx orthopyroxene, Hbl hornblende).

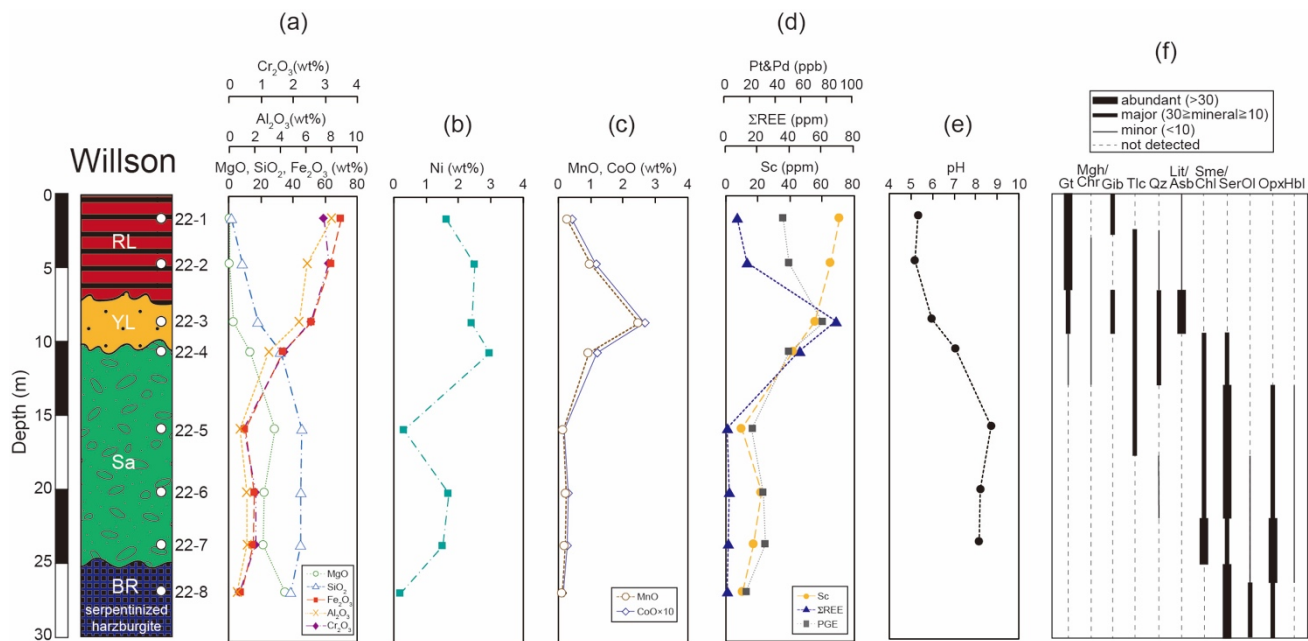


Fig. 4.15 Willson Hill の深度プロファイル (a) SiO₂, MgO, Al₂O₃, Cr₂O₃, Fe₂O₃, (b) Ni, (c) MnO, CoO×10, (d) Sc, ΣREE, Pt+Pd, (e) pH, (f) 主要鉱物組成 (Hm hematite, Gt goethite, Mgh/Chr maghemite/chromite, Gib gibbsite, Tlc talc, Qz quartz, Lit/Asb lithiophorite/asbolane, Sme/Chl smectite/chlorite, Ser serpentine, Ol olivine, Opx orthopyroxene, Hbl hornblende).

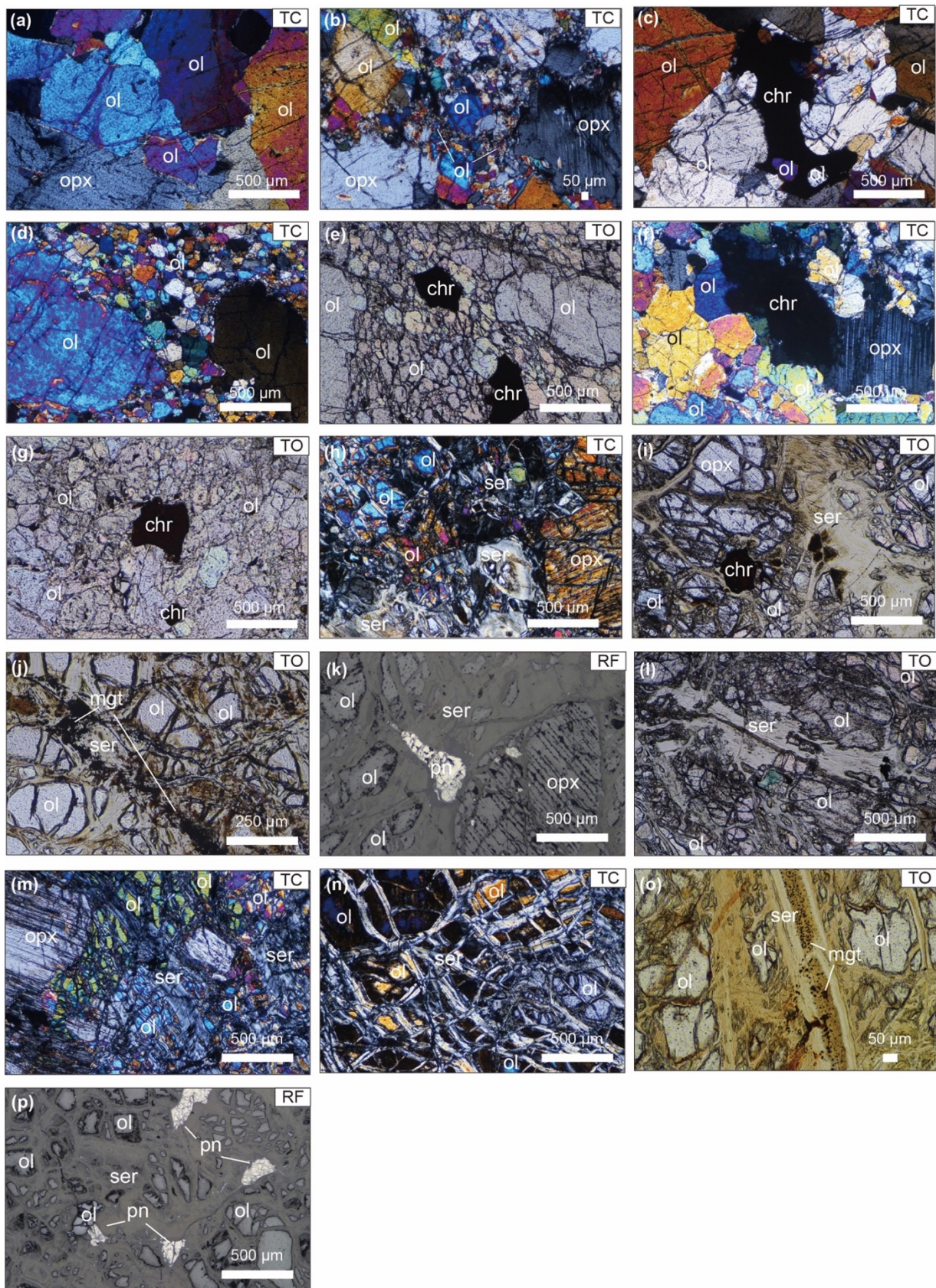


Fig. 4.16 (a)–(c) Watulabu Hill, (d)–(g) Konde Hill, (h)–(k) Petea Hill, (l), (m) Ussu Hill, (n)–(p) Willson Hill の Bedrock 試料の偏光顕微鏡写真 (ol: olivine, opx: orthopyroxene, chr: chromite, ser: serpentine, mgt: magnetite, pn: pentlandite, TO: 透過光オープンニコル TC: 透過光クロスニコル, RF: 反射光).

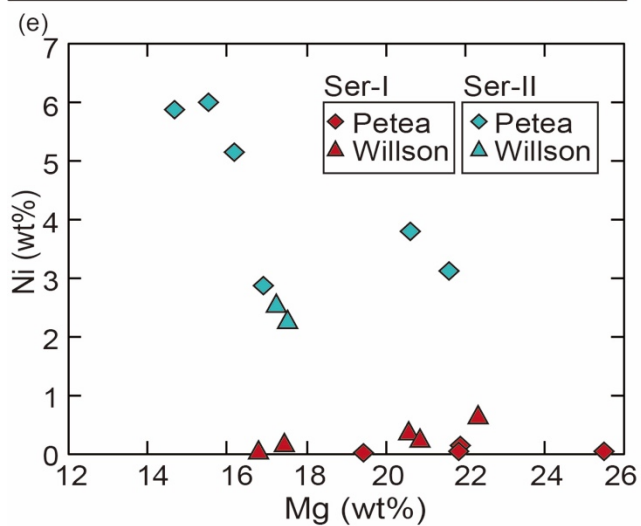
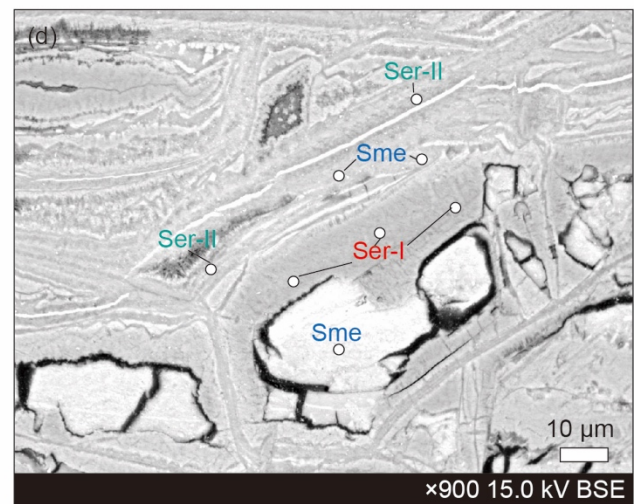
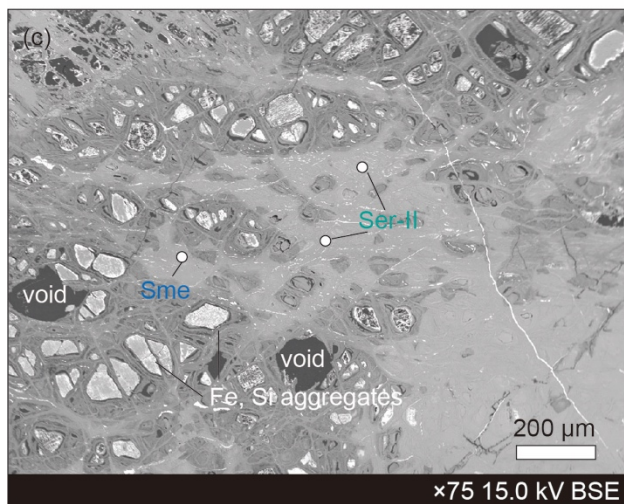
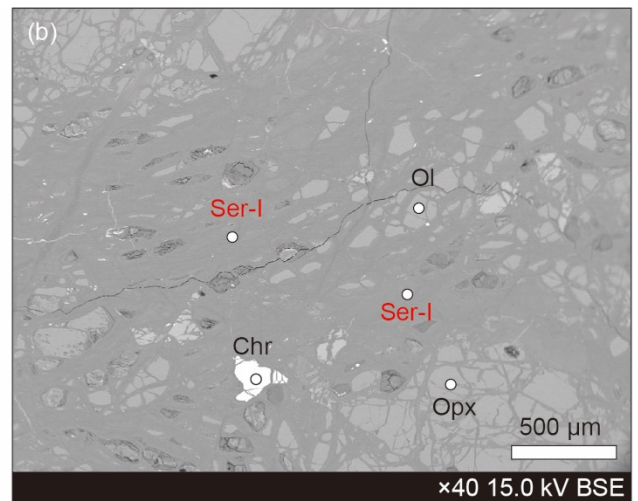
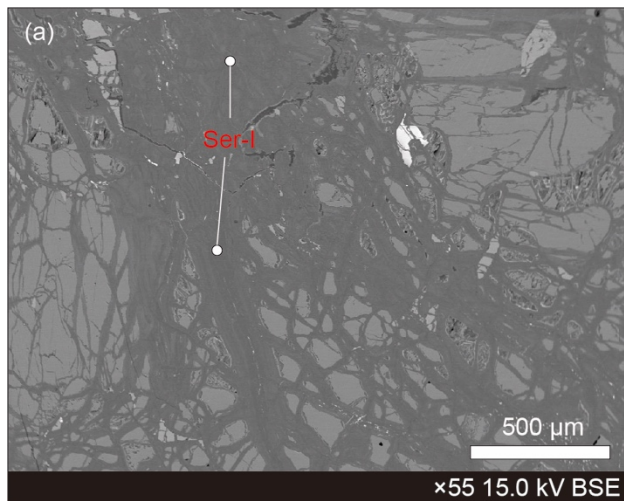


Fig. 4.17 SEM 画像 (a) Petea Hill の Bedrock 試料 (20-26), (b) Willson Hill の Bedrock 試料 (22-8), (c) Petea Hill の Saprolite 試料 (20-24), (d) Willson Hill の Saprolite 試料 (22-6), (e) Ser-I および Ser-II の Mg, Ni 濃度.

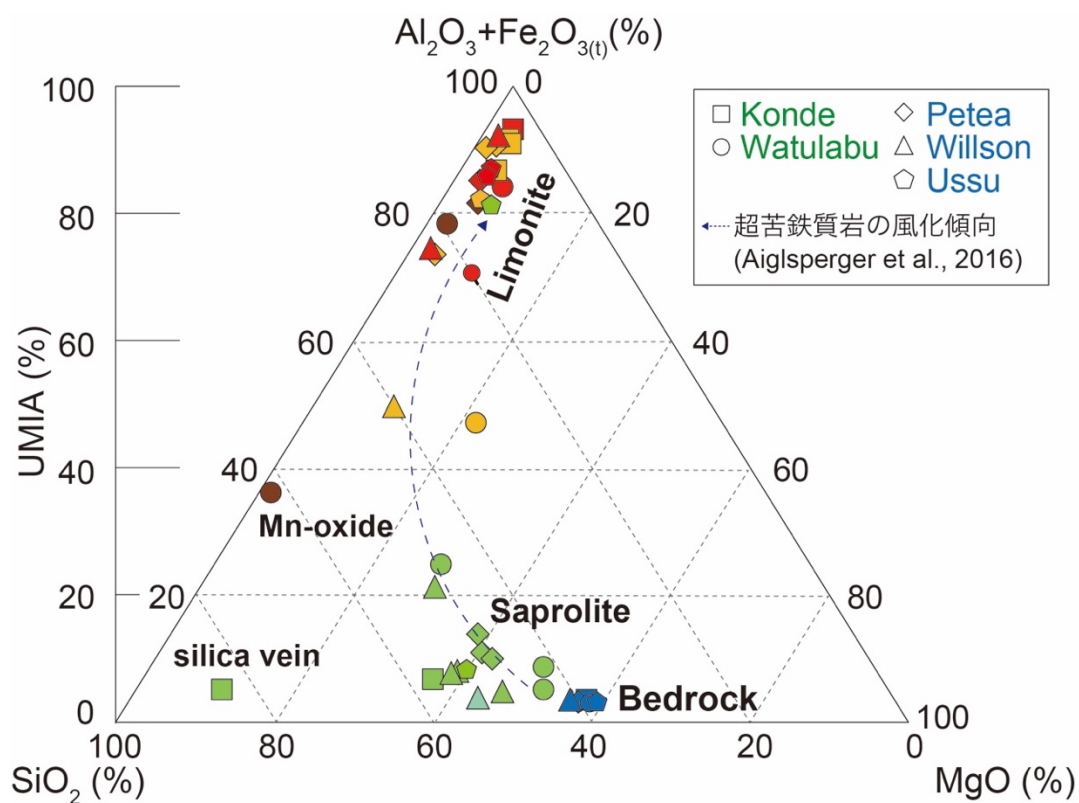


Fig. 4.18 AF-S-M ターナリープロット.

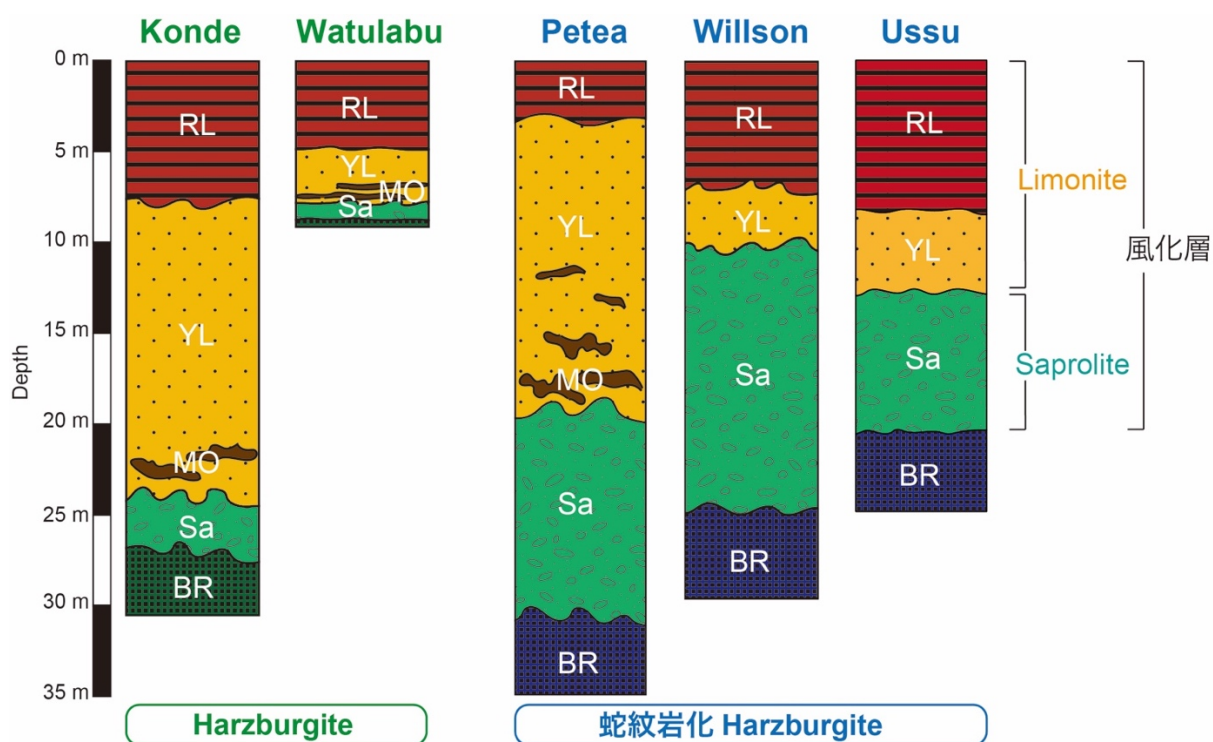


Fig. 4.19 Watulabu Hill, Konde Hill, Petea Hill, Willson Hill の風化層厚の比較 (RL: Red Limonite, YL: Yellow Limonite, MO: Mn-oxide, Sa: Saponite, BR: Bedrock).

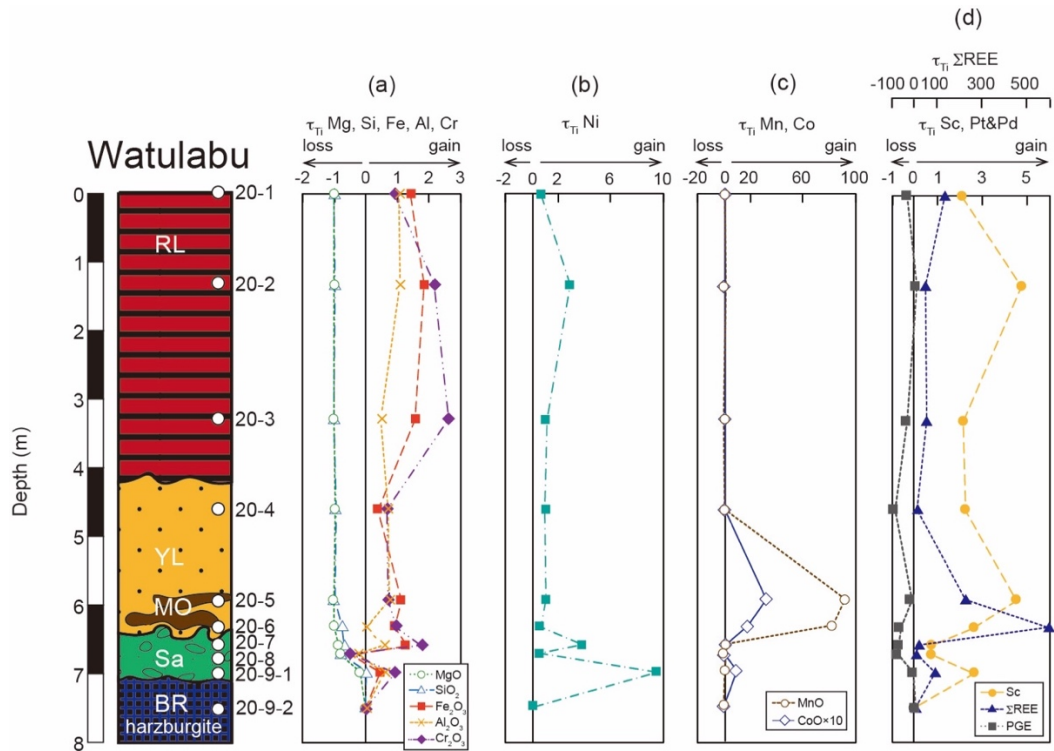


Fig. 4.20 Watulabu Hill の(a) Si, Mg, Al, Fe, Cr, (b) Ni, (c) Mn, Co, (d) Sc, Σ REE, Pt+Pd の元素移動度の深度プロフィール.

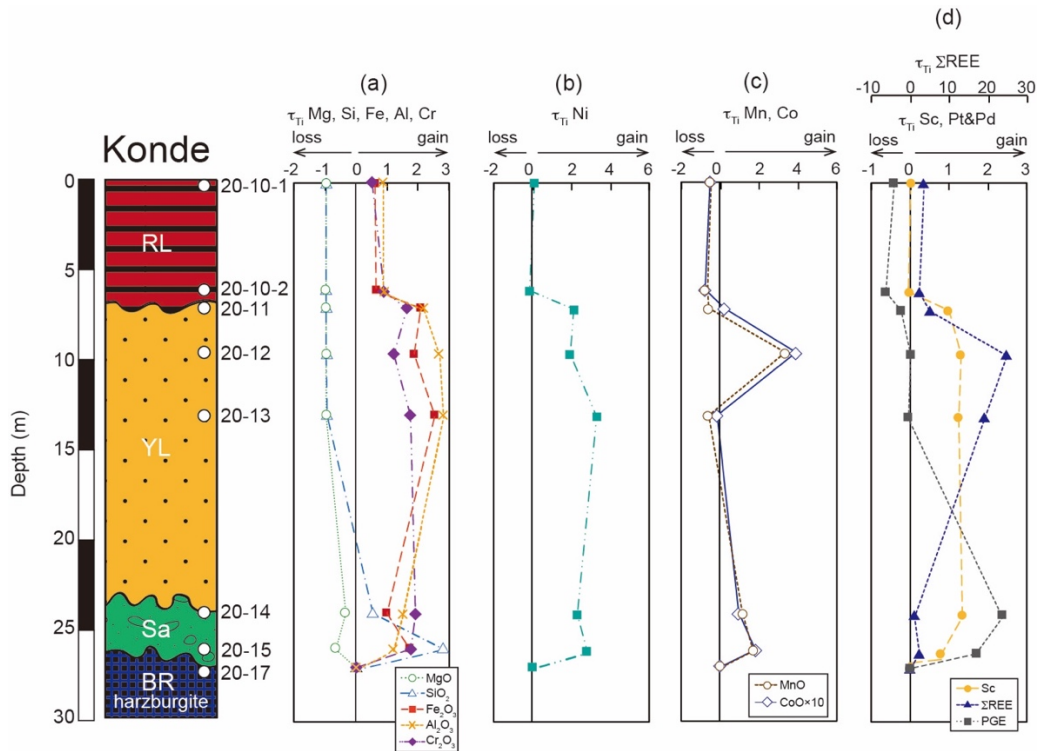


Fig. 4.21 Konde Hill の(a) Si, Mg, Al, Fe, Cr, (b) Ni, (c) Mn, Co, (d) Sc, Σ REE, Pt+Pd の元素移動度の深度プロフィール.

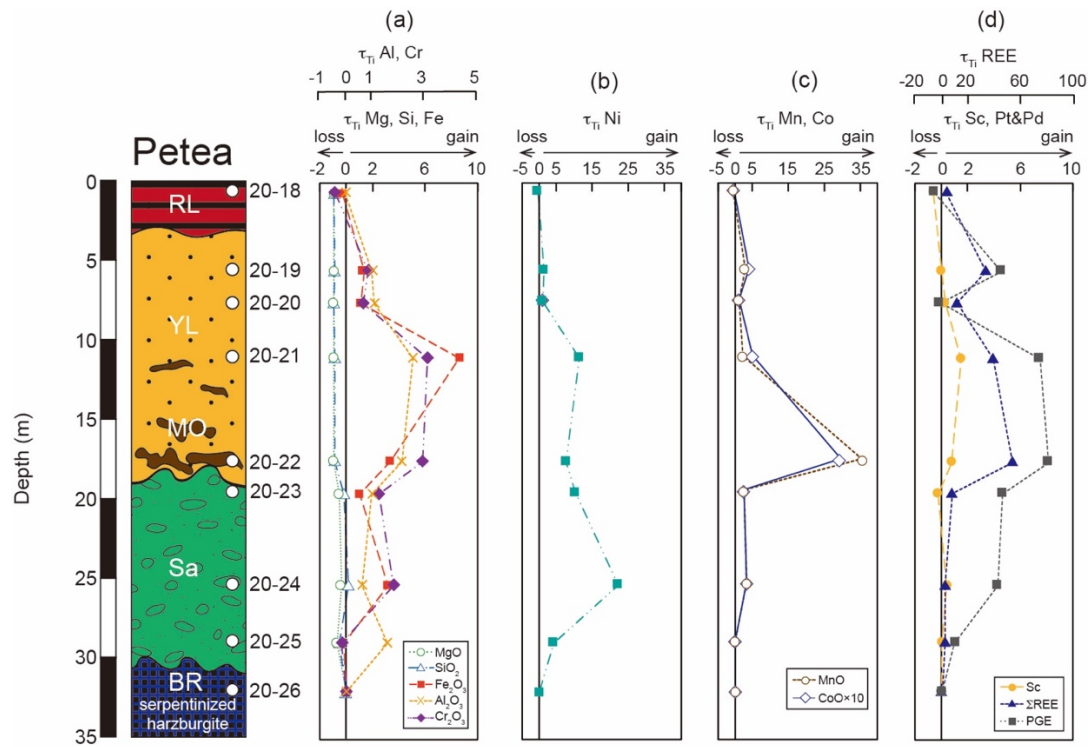


Fig. 4.22 Petea Hill の(a) Si, Mg, Al, Fe, Cr, (b) Ni, (c) Mn, Co, (d) Sc, Σ REE, Pt+Pd の元素移動度の深度プロファイル。

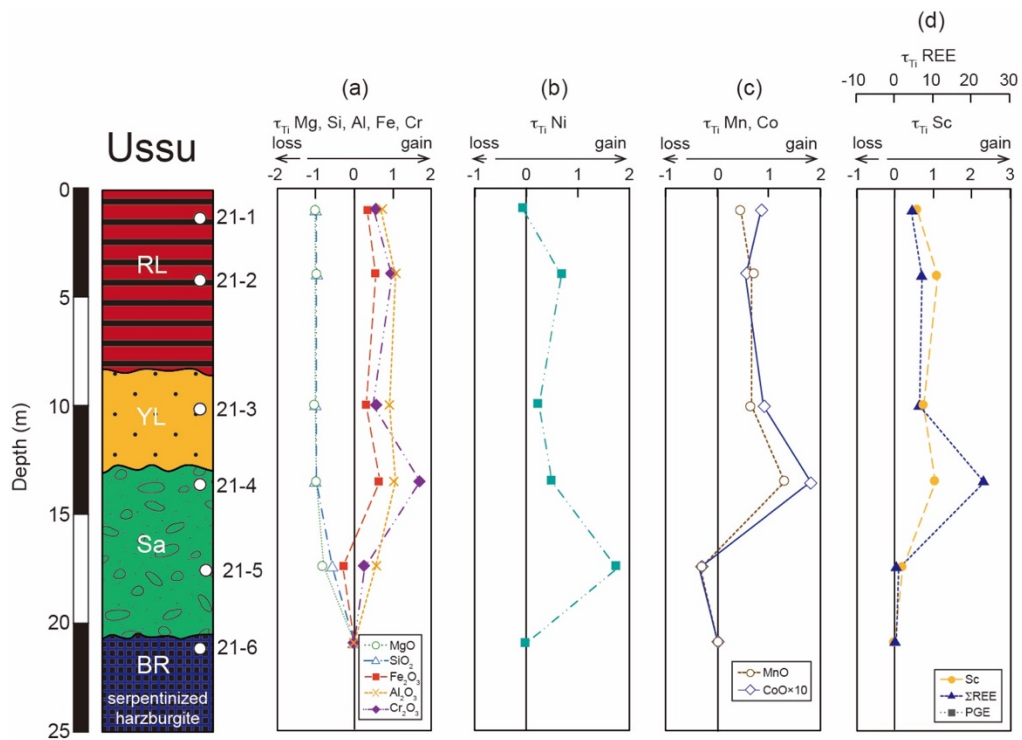


Fig. 4.23 Ussu Hill の(a) Si, Mg, Al, Fe, Cr, (b) Ni, (c) Mn, Co, (d) Sc, Σ REE の元素移動度の深度プロファイル。

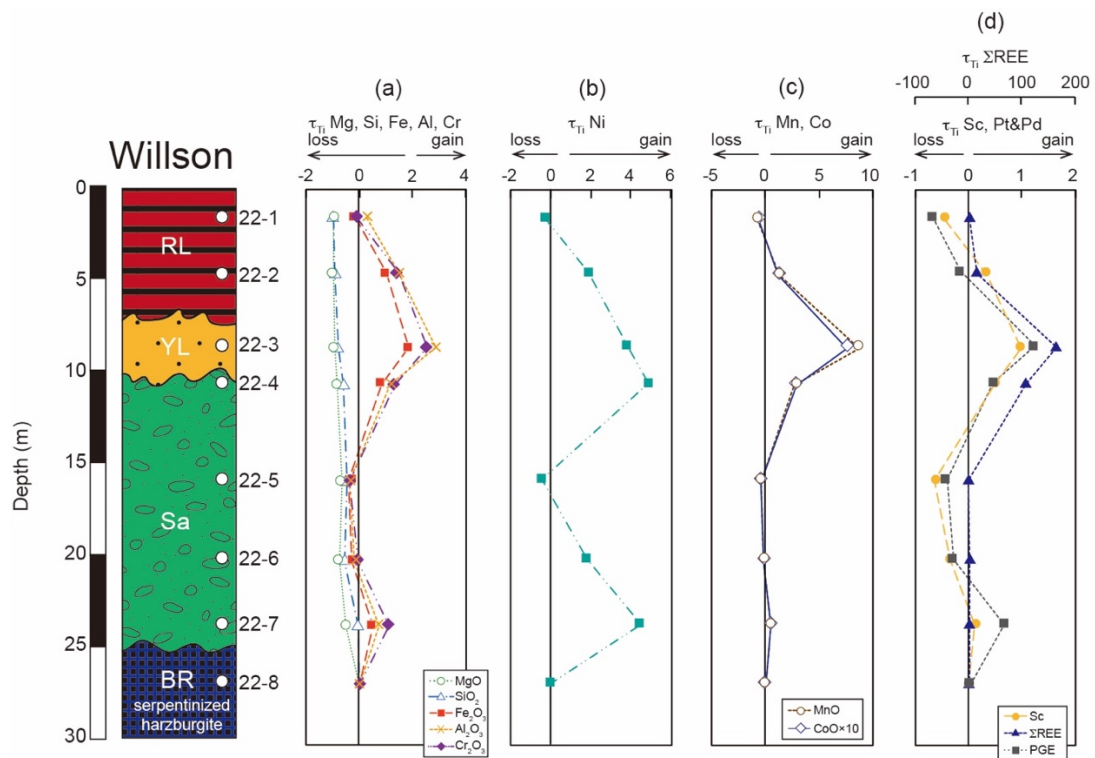


Fig. 4.24 Willson Hill の(a) Si, Mg, Al, Fe, Cr, (b) Ni, (c) Mn, Co, (d) Sc, Σ REE, Pt+Pd の元素移動度の深度プロフィール.

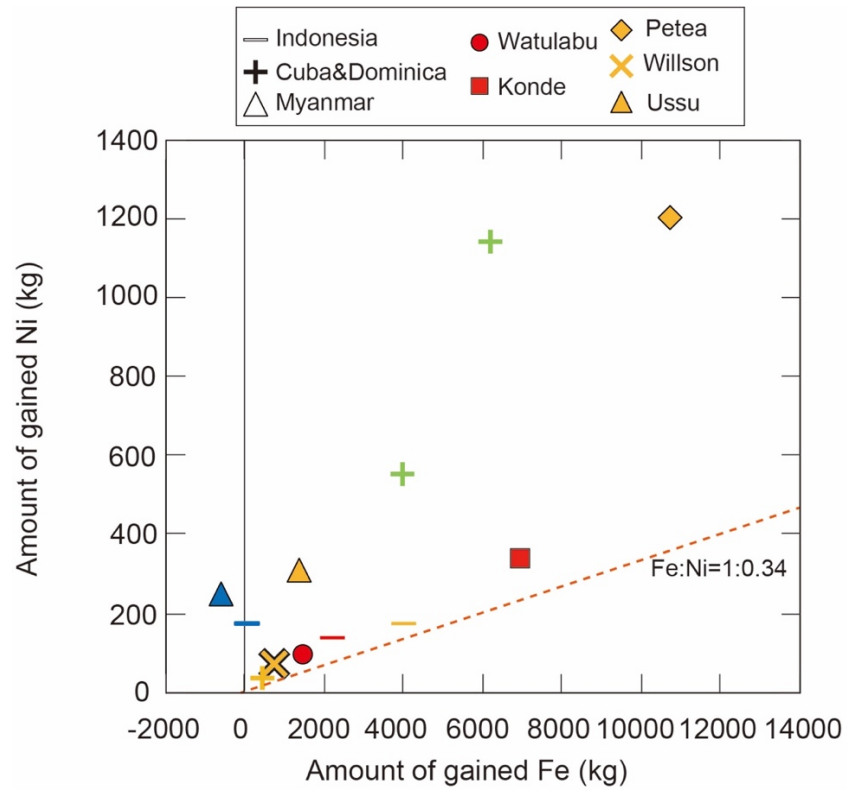


Fig. 4.25 Fe と Ni の移動量の関係.プロットの色は母岩の種類に応じて, 赤:harzburgite, 黄:蛇紋岩化 harzburgite, 黄緑:蛇紋岩化 dunite, 青:かんらん岩を示す.

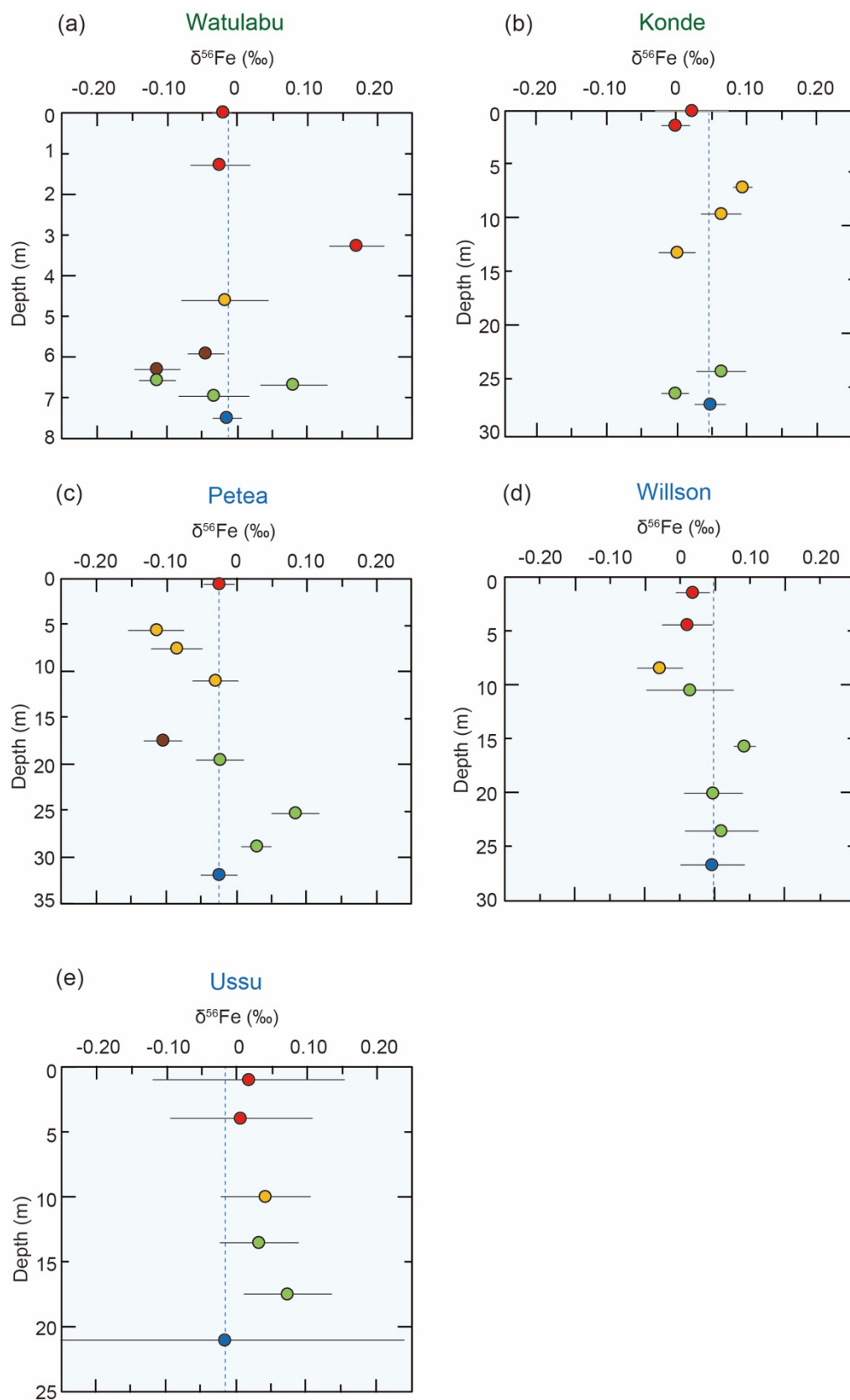


Fig. 4.26 $\delta^{56}\text{Fe}$ 値の深度プロファイル (a) Watulabu Hill, (b) Konde Hill, (c) Petea Hill, (d) Willson Hill, (e) Ussu Hill.

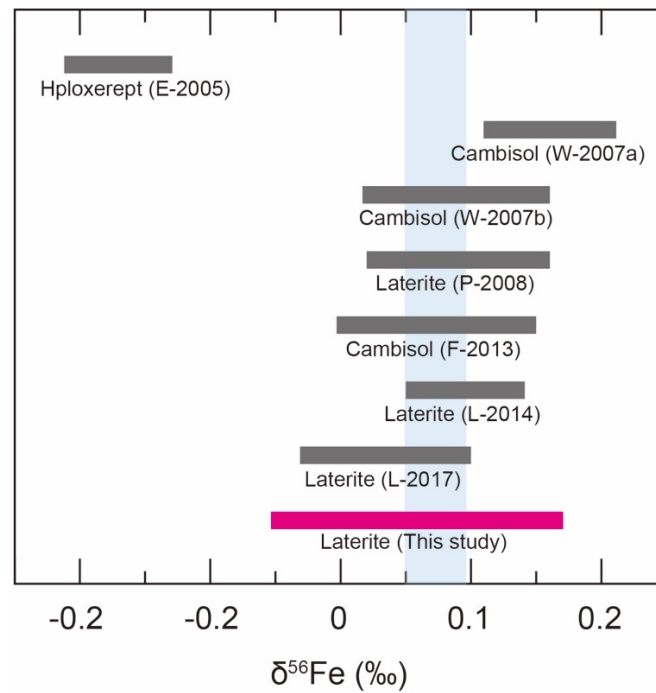


Fig. 4.27 様々な土壌の全岩の $\delta^{56}\text{Fe}$ 値. 青色のバーは地殻の平均 $\delta^{56}\text{Fe}$ 値を示す (Poitrasson, 2006). 先行研究はそれぞれカメルーン (P-2008, Poitrasson et al., 2008), 中国 (L-2004, Liu et al., 2014), フランス (F-2013, Fekiacova et al., 2013), ドイツ (Wiederhold et al., 2007b), スイス (Wiederhold et al., 2007a), イスラエル (E-2005, Emmanuel et al., 2005), フィリピン (L-2017, Li et al., 2017) で報告されている値を示した.

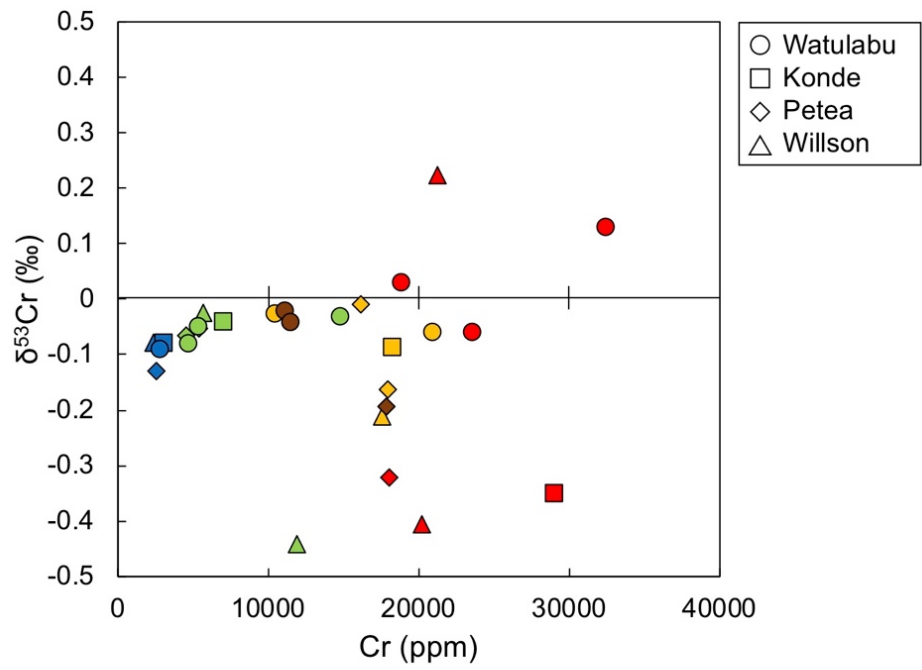


Fig. 4.28 Watulabu Hill, Konde Hill, Petea Hill, Willson Hill の Cr 濃度と $\delta^{53}\text{Cr}$ 値の関係.

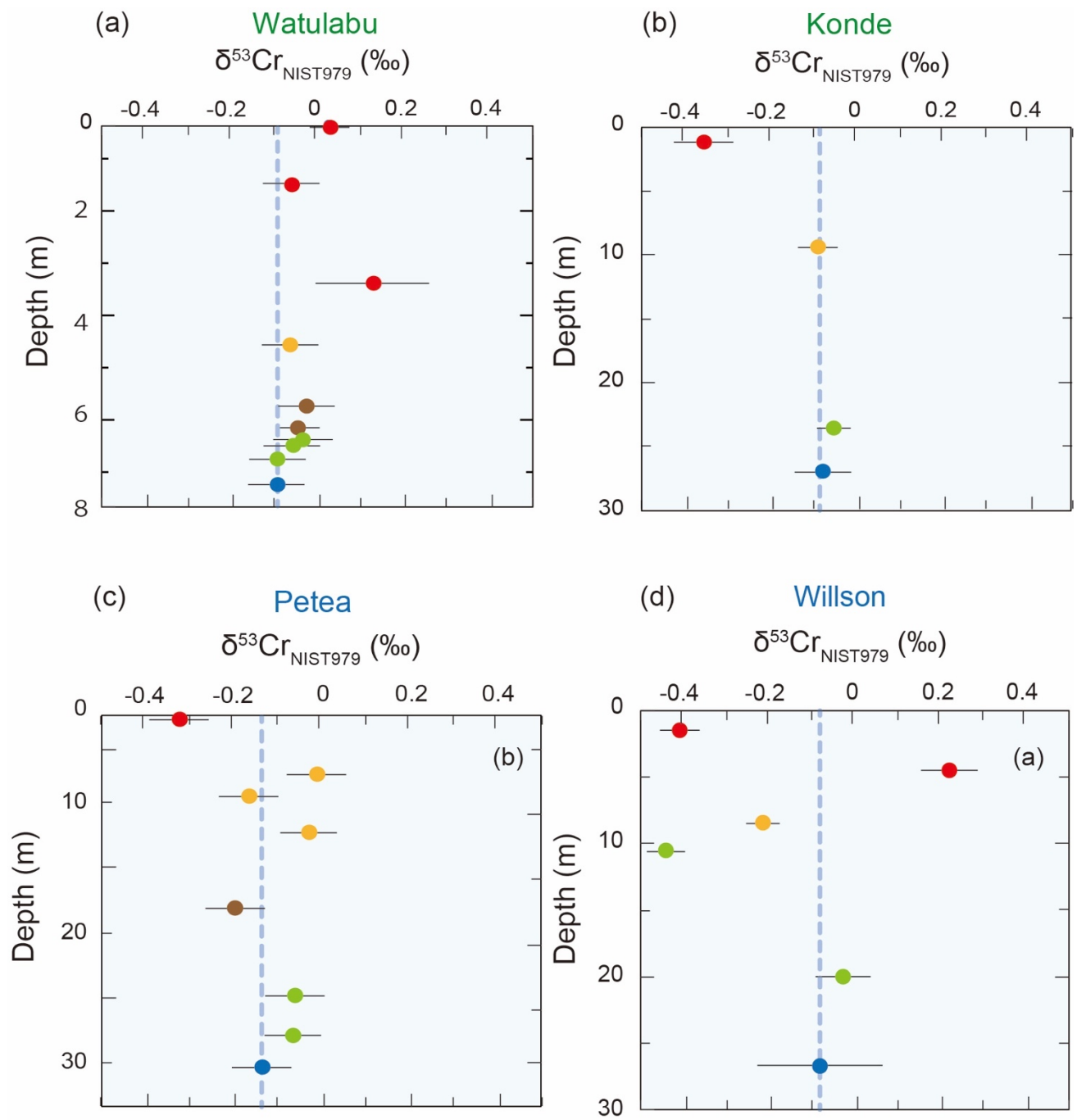


Fig. 4.29 $\delta^{53}\text{Cr}$ 値の深度プロファイル (a) Watulabu Hill, (b) Konde Hill, (c) Petea Hill, (d) Willson Hill.

4.7 Supplementary

Supplementary TableS 4.1 EPMA による Petea Hill, Willson Hill の bedrock 試料中の一次鉱物および saprolite 試料 Ni 含有鉱物の化学組成の定量値.

	Petea 20-26					Willson 22-8	Petea 20-26			Willson 22-8			Petea 20-26								Petea 20-26		Willson 22-8	
wt%	Olivine-1	Olivine-2	Olivine-3	Olivine-4	Olivine-5	Olivine-1	Enstatite-1	Enstatite-2	Enstatite-3	Enstatite-1	Enstatite-2	Enstatite-3	Diopside-1	Diopside-2	Diopside-3	Diopside-4	Diopside-5	Diopside-6	Diopside-7	Diopside-8	Chr-1	Chr-2	Chr-1	Chr-2
TiO2	b.d.	b.d.	0.03	0.04	0.003	0.01	0.06	0.05	0.02	0.02	b.d.	0.01	0.03	0.08	0.03	0.03	0.08	0.04	0.04	0.06	0.04	0.06	0.09	0.08
MnO	0.12	0.05	0.09	0.08	0.15	0.08	0.09	0.18	0.14	0.14	0.08	0.15	0.06	0.08	0.01	0.12	0.10	0.11	0.12	0.06	0.25	0.19	0.24	0.23
Cr2O3	b.d.	0.03	b.d.	0.03	0.01	b.d.	0.63	0.96	0.67	0.76	0.77	0.59	1.13	1.11	1.05	1.05	1.05	1.28	1.57	1.31	34.3	34.4	36.0	36.9
CaO	0.03	0.03	0.02	0.003	0.01	0.02	1.20	4.40	0.67	1.40	1.22	1.72	24.3	23.8	24.2	11.7	24.3	24.2	23.9	23.7	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Na2O	b.d.	0.05	0.04	b.d.	0.02	0.01	b.d.	b.d.	0.07	0.03	0.01	0.01	b.d.	0.01	b.d.	0.01	b.d.	0.03	b.d.	b.d.	0.05	b.d.	0.03	b.d.
MgO	44.2	45.4	44.5	50.8	51.0	40.7	41.3	31.8	33.6	26.6	26.7	26.5	20.7	21.4	21.1	33.2	20.8	23.5	17.6	17.2	15.8	15.8	12.1	12.2
Al2O3	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.01	b.d.	2.55	3.59	2.94	2.48	2.60	2.22	3.34	3.19	2.97	3.32	3.10	3.49	4.11	3.69	31.7	31.4	27.1	26.8
SiO2	41.4	42.4	40.1	42.5	42.6	42.2	56.0	55.4	55.9	55.6	57.0	55.8	53.4	52.3	56.9	55.0	58.2	53.4	50.1	51.1	b.d.	0.01	b.d.	0.1
K2O	0.002	0.01	b.d.	0.002	b.d.	0.01	b.d.	0.01	b.d.	b.d.	b.d.	0.01	0.004	b.d.	b.d.	0.01	b.d.	b.d.	0.02	b.d.	0.01	b.d.	0.02	0.02
Fe2O3	6.10	4.83	6.56	10.41	10.05	9.10	6.23	6.25	6.88	5.96	6.18	5.77	2.09	2.14	2.15	5.03	2.04	1.99	2.69	2.47	18.15	18.78	17.0	16.9
NiO	0.30	0.40	0.35	0.37	0.39	0.36	0.04	0.09	0.07	0.18	0.11	0.12	0.05	0.09	0.08	0.06	b.d.	0.05	0.06	0.11	0.06	0.19	0.16	0.11
total	92.2	93.2	91.7	104.2	104.2	92.5	108.2	102.7	101.0	93.1	94.6	93.0	105.2	104.2	108.5	109.6	109.6	108.0	100.2	99.6	100.3	100.9	92.7	93.3

	Petea 20-26				Willson 22-8		Willson 22-6			Petea 20-24						Willson 22-6	Petea 20-24	Willson 22-6				Petea 20-24		
wt%	Ser-1	Ser-2	Ser-3	Ser-4	Ser1-1	Ser1-2	Ser1-1	Ser1-2	Ser1-3	Ser11-1	Ser11-2	Ser11-3	Ser11-4	Ser11-5	Ser11-6	Ser11-1	Ser11-2	Sme-1	Sme-1	Sme-2	Sme-3	Sme-4	Qz+Gh-1	Qz+Gh-2
TiO2	0.01	0.01	0.05	0.03	b.d.	0.02	0.02	b.d.	0.04	0.04	b.d.	0.02	0.01	0.02	b.d.	0.02	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.02	b.d.	b.d.	0.02
MnO	0.14	0.08	0.13	0.02	0.11	0.08	0.06	0.06	0.06	0.02	0.01	0.05	0.02	0.06	0.04	0.21	0.06	0.17	0.17	0.05	0.06	0.04	0.01	0.01
Cr2O3	0.70	0.01	0.48	b.d.	0.42	0.001	0.06	0.05	0.01	b.d.	0.04	0.05	0.07	0.03	0.99	0.01	0.02	b.d.	b.d.	b.d.	0.04	0.16	0.04	0.02
CaO	0.03	0.01	4.07	0.02	0.02	0.03	0.003	0.002	b.d.	0.02	0.01	0.02	0.03	0.04	0.01	0.01	0.01	0.03	0.03	0.02	0.01	0.05	0.004	0.01
Na2O	0.03	b.d.	0.04	b.d.	b.d.	0.02	b.d.	0.02	b.d.	0.01	0.08	0.09	0.07	b.d.	b.d.	0.10	0.07	0.04	0.04	0.09	0.04	0.06	b.d.	b.d.
MgO	42.3	36.3	32.3	36.2	27.8	28.9	34.1	34.6	37.0	34.2	35.8	25.7	24.4	26.8	28.0	29.1	28.6	19.5	19.5	23.8	19.9	10.6	0.14	0.25
Al2O3	1.53	0.24	2.54	0.10	0.45	0.06	0.06	0.06	0.05	0.43	0.60	1.22	1.87	1.74	2.11	0.38	0.15	0.30	0.30	0.20	0.28	0.31	0.06	2.38
SiO2	37.3	40.5	41.4	41.2	41.1	40.3	36.4	38.3	38.7	38.9	37.2	42.7	42.7	43.8	39.1	35.5	39.1	46.9	46.9	42.9	40.8	46.6	95.8	91.5
K2O	b.d.	b.d.	b.d.	0.01	0.002	0.01	0.002	0.01	b.d.	b.d.	b.d.	0.03	0.01	0.01	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.01	b.d.	0.02	0.02
Fe2O3	7.95	8.15	7.02	5.96	7.27	7.86	8.58	6.14	4.89	9.54	11.0	12.9	12.7	14.7	10.1	12.9	12.5	15.9	15.9	12.9	14.9	22.1	1.08	2.02
NiO	0.07	0.20	0.02	0.08	0.08	0.26	0.50	0.36	0.86	4.83	3.97	7.64	7.48	6.56	3.66	2.92	3.27	3.20	3.20	4.34	6.79	3.86	0.12	0.09
total	90.0	85.5	88.1	83.7	77.3	77.5	79.9	79.6	81.7	88.0	88.6	90.5	89.3	93.8	84.0	81.1	83.8	86.1	86.1	84.3	82.8	83.8	97.2	96.3

b.d.: below detection limit

Supplementary TableS 4.2 各 Hill と先行研究における主要元素および微量元素の元素移動量.

	Country	Site	Hill	Bedrock	Si (kg)	Ti (kg)	Al (kg)	Fe (kg)	Mn (kg)	Mg (kg)	Ca (kg)	Na (kg)	K (kg)	P (kg)	Sc (kg)	V (kg)	Cr (kg)	Co (kg)	Ni (kg)	Cu (kg)	Zn (kg)
this study	Indonesia	Soroako	Watulabu	harzburgite	-3711	0	38	1473	304	-5145	-83	7	-1	0	0	0	84	14	90	-1	4
			Konde	harzburgite	-6346	0	468	6955	29	-16323	-309	48	-2	-1	1	4	324	5	331	-3	5
			Petea	serpentinized harzburgite	-8555	0	455	10647	402	-12982	-534	36	-2	-1	0	3	266	47	1208	1	13
			Willson	serpentinized harzburgite	-6126	0	137	1338	77	-9343	-143	25	-3	2	0	1	105	9	304	2	4
			Outcrop	serpentinized harzburgite?	-7130	0	133	777	21	-8923	-129	-2	-3	0	0	1	81	3	66	7	5
Sufriadin et al. (2011)	Indonesia	Soroako	West Block	harzburgite	-4473	3	66	2246	74	-6521	-81	-	-	-	-	-	66	10	132	-	-
			Petea	serpentinized harzburgite	-4877	3	195	4049	107	-8242	-0.2	-	-	-	-	-	117	11	166	-	-
Fu et al. (2014)	Indonesia	Kolonodale		serpentinized peridotite	-1187	0	-40	103.83	-2.9	-2631.7	-143	-9.2	-1.3	-0.5	-197	-	2.48	0.14	170	-	-
					-4719	0	110	457	26	-6290.3	-74.8	0	0	0	0	0	13.6	4.73	27	0	0
Aiglsperger et al. (2016)	Cuba	Moa Bay	Punta Gorda deposit	serpentinized harzburgite																	
Aiglsperger et al. (2016)	Dominica	Falcondo	Loma Caribe deposit	serpentinized dunite	5550	0	425	6177	221	1829.4	-351	-	-	2.15	0.91	-	205	34.6	1137	-	-
			Loma Peguera deposit	serpentinized dunite	3577	0	189	3955	76.9	-820.64	-366	-	-	0.98	0.51	-	39.9	7.17	549	-	-
Schellman (1989)	Burma	Tagaung Taung		serpentinized harzburgite	-9087	0	-17	-631	-193	-13037	61	-344	-51	-	-	-	-	-3.2	283	-	-

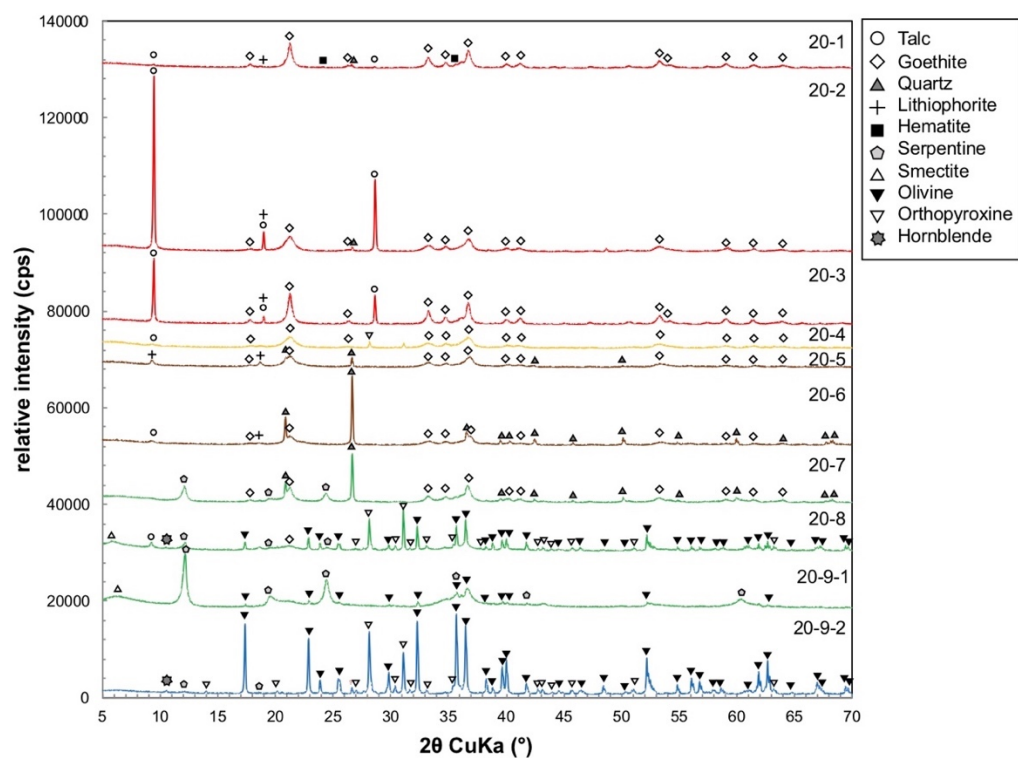
Supplementary TableS 4.3 各試料の $\delta^{56}\text{Fe}$ 値.

Hill	Sample	Type	$\delta^{56}\text{Fe}$ (‰)	2σ (‰)
Watulabu	20-1	RL	-0.02 ± 0.01	
	20-2	RL	-0.02 ± 0.04	
	20-3	RL	0.17 ± 0.04	
	20-4	YL	-0.02 ± 0.06	
	20-5	MO	-0.04 ± 0.03	
	20-6	MO	-0.11 ± 0.03	
	20-7	Sa	-0.11 ± 0.03	
	20-8	Sa	0.08 ± 0.05	
	20-9-1	Sa	-0.03 ± 0.05	
	20-9-2	BR	-0.01 ± 0.02	
Konde	20-10-1	RL	0.02 ± 0.05	
	20-10-2	RL	-0.01 ± 0.02	
	20-11	YL	0.09 ± 0.01	
	20-12	YL	0.06 ± 0.03	
	20-13	YL	0.00 ± 0.03	
	20-14	Sa	0.06 ± 0.04	
	20-15	Sa	-0.01 ± 0.02	
	20-17	BR	0.04 ± 0.02	
Petea	20-18	RL	-0.02 ± 0.02	
	20-19	YI	-0.11 ± 0.04	
	20-20	YL	-0.09 ± 0.04	
	20-21	YL	-0.03 ± 0.03	
	20-22	MO	-0.10 ± 0.03	
	20-23	Sa	-0.02 ± 0.03	
	20-24	Sa	0.08 ± 0.03	
	20-25	Sa	0.03 ± 0.02	
	20-26	BR	-0.02 ± 0.03	
Ussu	21-1	RL	0.02 ± 0.14	
	21-2	RL	0.01 ± 0.10	
	21-3	YL	0.04 ± 0.06	
	21-4	Sa	0.03 ± 0.06	
	21-5	Sa	0.07 ± 0.06	
	21-6	BR	-0.02 ± 0.26	
Willson	22-1	RL	0.02 ± 0.02	
	22-2	RL	0.01 ± 0.04	
	22-3	YL	-0.03 ± 0.03	
	22-4	Sa	0.01 ± 0.06	
	22-5	Sa	0.09 ± 0.02	
	22-6	Sa	0.05 ± 0.04	
	22-7	Sa	0.06 ± 0.05	
	22-8	BR	0.05 ± 0.05	

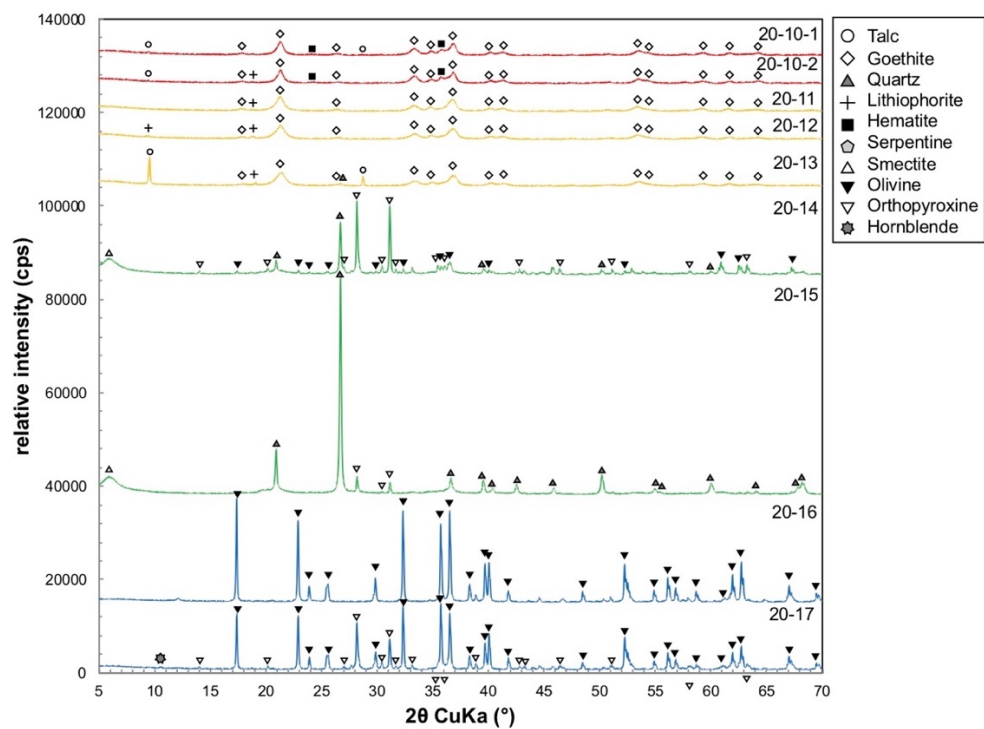
Supplementary TableS 4.4 各試料の $\delta^{53}\text{Cr}$ 値.

Hill	Sample	Type	$\delta^{53}\text{Cr}$ (‰)		2SE (‰)
Watulabu	20-1	RL	0.03	±	0.03
	20-2	RL	-0.06	±	0.07
	20-3	RL	0.13	±	0.13
	20-4	YL	-0.06	±	0.07
	20-5	MO	-0.02	±	0.08
	20-6	MO	-0.04	±	0.05
	20-7	Sa	-0.03	±	0.06
	20-8	Sa	-0.05	±	0.07
	20-9-1	Sa	-0.08	±	0.09
	20-9-2	BR	-0.09	±	0.08
Konde	20-10-2	RL	-0.35	±	0.06
	20-12	YL	-0.09	±	0.05
	20-14	Sa	-0.04	±	0.04
	20-17	BR	-0.08	±	0.07
Petea	20-18	RL	-0.32	±	0.06
	20-19	YI	-0.01	±	0.06
	20-20	YL	-0.16	±	0.06
	20-21	YL	-0.03	±	0.07
	20-22	MO	-0.19	±	0.06
	20-24	Sa	-0.05	±	0.06
	20-25	Sa	-0.07	±	0.07
	20-26	BR	-0.13	±	0.06
Willson	22-1	RL	-0.41	±	0.05
	22-2	RL	0.22	±	0.07
	22-3	YL	-0.21	±	0.04
	22-4	Sa	-0.44	±	0.04
	22-6	Sa	-0.03	±	0.06
	22-8	BR	-0.08	±	0.15

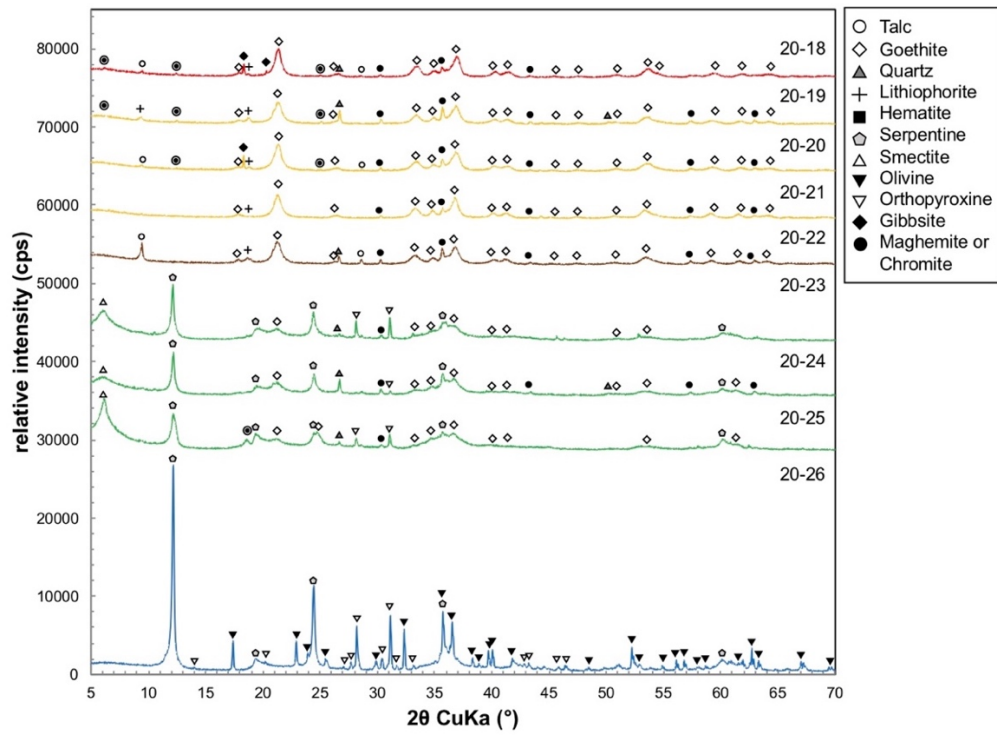
Watulabu Hill



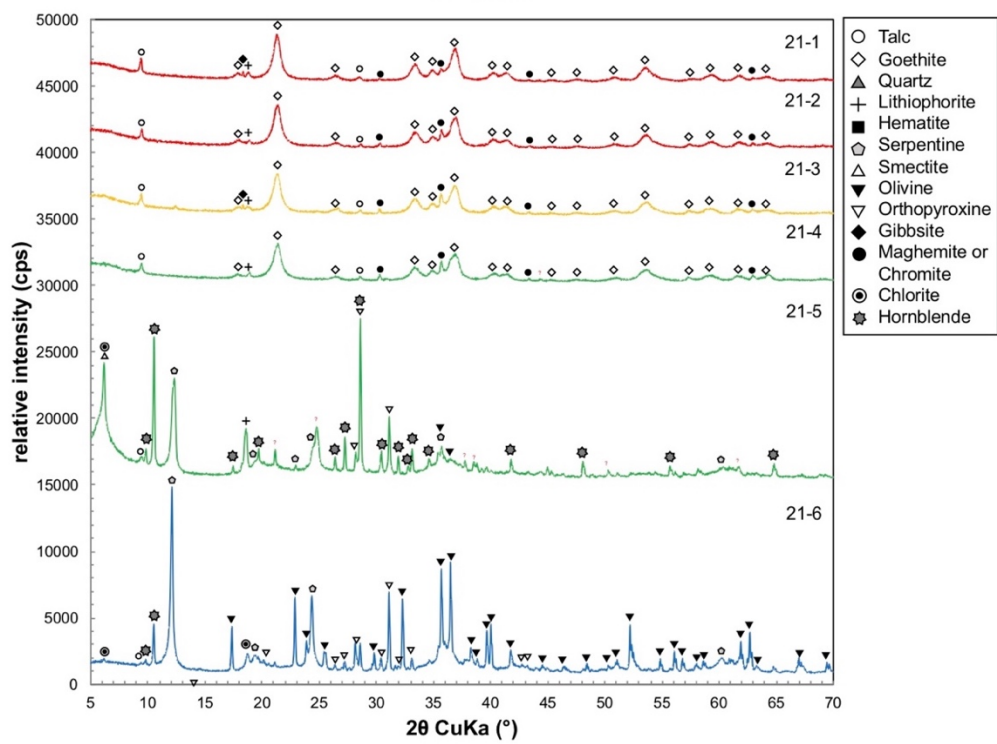
Konde Hill

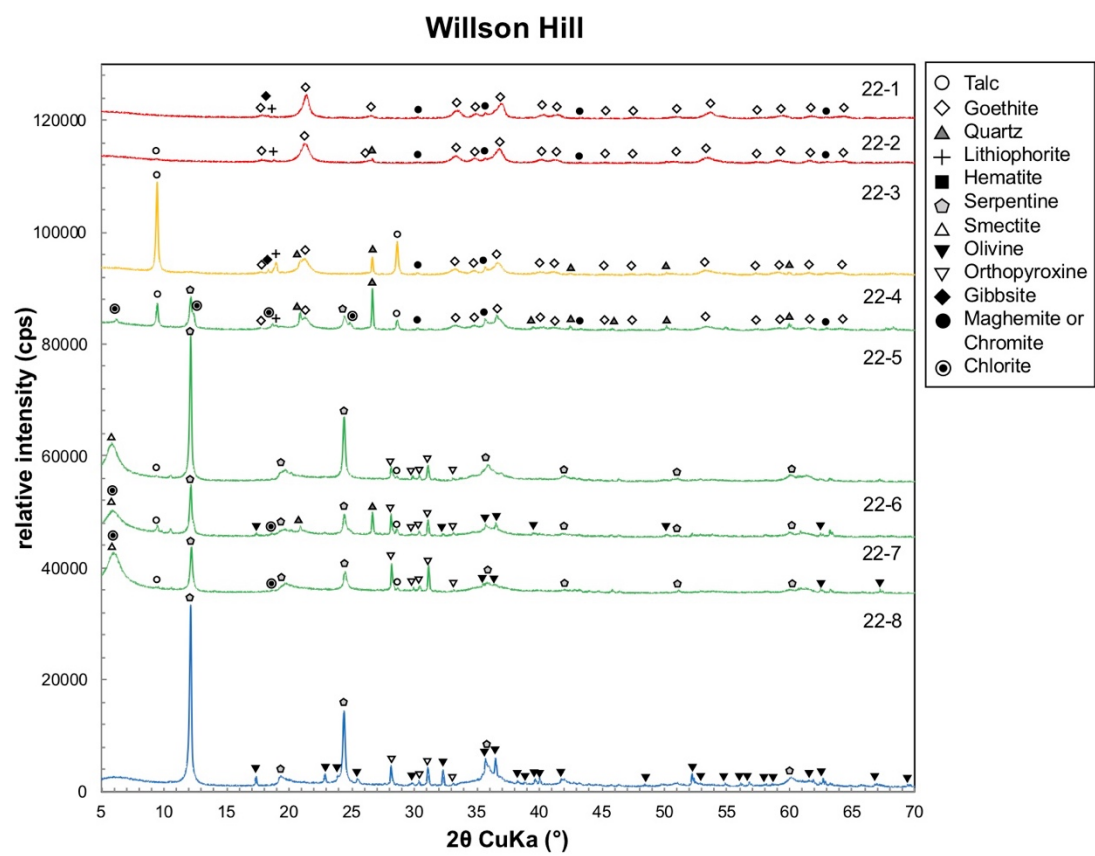


Petea Hill



Ussu Hill





Supplementary Fig.S 4.1 粉末試料の XRD パターン.

第5章 結論

本研究では、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を目的とし、鉱山廃水および風化鉱床を研究対象としてフィールド調査と化学分析を行った。以下にそれぞれの章についてまとめると共に、本研究の結論を述べる。

第 2 章では、環境試料の Fe および Cr 同位体分析のための最適な前処理および分析手法の開発を行った。Ni ラテライト鉱床の母岩、Red Limonite 試料および JP-1 に対し、高温高压分解、マイクロウェーブ分解、加熱+超音波分散分解の異なる 3 つの手法を用いた溶解実験を行った結果、いずれの試料においても高温高压分解法において、 $100\pm 10\%$ の範囲におさまる高い元素回収率が得られ、環境試料の全溶解に最も適した溶解法として高温高压分解法を確立した。さらに、環境試料の高精度 Cr 同位体分析手法として、 ^{50}Cr - ^{54}Cr スパイクを作製し、NIST979 を用いて TIMS により校正を行ない同位体比を決定した。さらに、作製したダブルスパイクを用いて分析した JP-1 の同位体組成が誤差の範囲 ($\pm 0.09\%$) で一致することを確認し、ダブルスパイク法による Cr 同位体分析手法を確立した。ただし、本研究では標準物質としては JP-1 の一種類のみしか検討しておらず、また、ダブルスパイクの添加量が最適量に対し半分程度と過少であったことから、ダブルスパイクの精度確認と最適化には検討の余地があるが、この手法は Ni ラテライト鉱石のみならず、スピネル鉱物の様な難溶解性鉱物を多く含む様々な岩石や鉱石、廃滓試料の前処理方法として利用されることが期待される。

第 3 章では、REE 鉱床開発における環境影響評価のケーススタディとして、過去に REE 鉱物の製錬が行われており、現在でも REE を含む重鉱物の製錬が行われているマレーシア、Ipoh 市およびその周辺において環境影響評価を行った。河川水の化学組成から、周辺の河川や湖の水質は主に母岩の地質学的条件によって支配されている一方で、重鉱物製錬工場から最も近い Tributary S の下流域の水質は低い pH と高い Fe 濃度と REE, Th, U 濃度で特徴付けられる人為的な影響を受けていることを明らかにした。さらに、廃滓試料、河川水試料、および堆積物試料の REE パターン、Pb お

よび Fe 同位体組成の類似性より、人為的な影響をもたらした汚染源が重鉱物製錬工場の廃滓場からの漏洩水であることを示した。以上の結果より、これらの地球化学的指標が REE 製錬による汚染の指標として有用であることが示された。

また、Tributary S では、Fe, REE, Th, U を含む多くの汚染物質の濃度は pH の上昇に伴い下流約 1.5 km の範囲で減少した。堆積物、懸濁物質の SEM 観察の結果から、この汚染地域では Fe 水酸化物の沈殿形成が顕著であることが示された。Fe 同位体分析の結果から、Tributary S の下流で見られた $\delta^{56}\text{Fe}$ が負にシフトする傾向は、漏洩水中の溶存 2 価 Fe の無機的な酸化沈殿による同位体効果に起因する可能性が高いが、これは Rayleigh 分別モデルによる計算値とは一致しなかった。これは、酸化沈殿により生成した一部の Fe 水酸化物がコロイド態として河川の下流へ輸送されている影響として解釈することができた。Tributary S の下流における周辺河川や地下水による希釈の影響を考慮した化学的除去効率の計算結果から、Th, U, REEs の濃度が減少する主な要因は、化学反応による自然浄化であることを明らかにした。また、全体の除去効率は、 $\text{Th} > \text{U} > \text{REEs}$ の順に減少するが、これらの元素の pH 上昇への応答は異なる。TAO 抽出と地球化学モデリングの結果より、Th は thorianite と $\text{Th}(\text{OH})_4$ の中間体として沈殿を形成することにより河川水から除去される可能性が高いが、U については Fe 水酸化物への吸着によって河川水から除去されている可能性が高いことを示した。また、Fe 同位体分析の結果から示唆されたように、一部の U は Fe コロイドによる輸送についても考慮する必要がある。これらの反応は実際に REE 製錬によって汚染を受けた地域においても同様に起こり得るため、REE パターンや Pb, Fe 同位体といった地球化学的指標や本研究で得られた知見は REE 鉱床開発における環境影響評価に有用であると考えられる。

第 4 章では、インドネシアの Ni ラテライト鉱床における Ni 濃度は主に風化層の厚さや UMIA で示される風化度に関係しており、母岩が蛇紋岩化している場合、風化度が高いほど Saprolite 層における Ni 濃集が認められた。一方で、母岩が新鮮な場合は

この傾向が見られず、その要因としては Limonite 層が卓越し Ni は goethite 中に取り込まれ Saprolite 層まで到達する Ni の量が少ないことが考えられ、Ni の高濃集が見られる Saprolite 層の形成には、母岩の蛇紋岩化と風化度が重要であることが示された。また、元素移動量の比較から、風化度が高いほど Fe, Ni は風化層への付加量が多くなる傾向を示し、特に Petea Hill における Fe, Ni 付加量は本研究サイトや先行研究と比較しても、優位に高く、風化によってより多くの Fe, Ni が移動している可能性を示した。また、鉱物化学組成分析の結果から、Saprolite 層において Ni が高濃集している Petea Hill と Willson Hill の主要な Ni のホスト鉱物は、どちらも Ni を 3–8 wt% と多く含む風化によって生成した Ser-II であり、Ni のホスト鉱物の違いが見られないことから、Ni の濃集度の違いは風化による Ni の移動量であることが示唆された。

本研究サイトの母岩および風化層の $\delta^{56}\text{Fe}$ 値の分別は限定的であり、先行研究で報告されている、熱帯性気候下の風化で見られる同位体分別の程度と同程度であった。これは、排水性の良い熱帯性気候下では、大気酸素が土壤中に浸透しやすく、一次鉱物の溶解により放出された Fe は速やかに酸化され溶解度の低い goethite や hematite などの Fe(水)酸化物として沈殿するためであると考えられる。しかしながら、大きな Fe, Ni 付加量を示した Petea Hill の $\delta^{56}\text{Fe}$ 値には深度方向に系統的な変化が見られた。Limonite 層の軽い $\delta^{56}\text{Fe}$ 値は、表層の土壌層において有機物もしくは微生物により Fe 鉱物が部分還元され生成された軽い $\delta^{56}\text{Fe}$ 値を持つ溶存 Fe^{2+} が、Limonite 層に移動し酸化沈殿したことを示唆しており、このことから Fe の再移動には表層における Fe 鉱物の還元溶解が重要であると考えられる。また、Fe 鉱物の還元溶解により、Fe 鉱物中に取り込まれていた Ni が放出され、下部の Saprolite 層に移動すると考えられ、Ni の移動・濃集過程において表層における有機物や微生物による Fe 鉱物の還元溶解が重要な要因であることが示された。このように Limonite 層などの比較的浅部において軽い $\delta^{56}\text{Fe}$ 値が見られる場合、下部での Ni 高濃集の探査指標となり得ることが示唆された。

また、風化層における $\delta^{53}\text{Cr}$ 値が分別を示したことから、Cr は風化において酸化還元反応により移動していることが示唆された。は Saprolite 層で $\Delta=0.05\%$ とほぼ変動が見られない一方で、Limonite 層は $\Delta=0.63\%$ と大きな分別を示した。特に再表層部では、どの Hill においても負の値を示し軽くなることが示された。これは、母岩中で主にスピネル鉱物中に Cr^{3+} として存在する Cr が、最表部において Cr^{6+} に一度酸化され、部分還元されていることを示す。しかしながら、このような同位体分別は Limonite 上部に限られることから、化学風化における Cr の酸化還元反応による移動は比較的浅部のみで起こっていると考えられる。また、Fe の同位体が分別を示した Petea Hill では、Cr 同位体の分別程度は小さく、これは溶存 Fe^{2+} の存在により Cr^{6+} としての移動が制限されているためと考えられる。

Ni の移動、濃集は Fe の挙動に影響を受けることが示唆されたが、Co, Sc, PGE といった Ni ラテライト鉱床において有用な他のレアメタル元素は異なる要因によって挙動が支配されていることが明らかになった。Co は全てのサイトにおいて Mn と類似した挙動を示し、Limonite 層の下部で局所的な濃集を示したことから、pH の上昇によって酸化沈殿した Mn 水酸化物に取り込まれることで濃集することが示唆された。Sc は Fe や Al と類似した挙動を示し、Limonite 層において濃集を示し、goethite 中の Fe を置換することで濃集していると考えられる。また、二次的な移動はほとんどなく主に残留物として濃集すると考えられる。Pt, Pd は比較的風化耐性の高い chromite 中に PGM 鉱物として包有されており、残留物として濃集することが示唆されたが、元素移動度は Mn 濃集層において高い値を示したことから、一部は酸化によって下部へ移動し Mn 濃集部において還元され二次的に濃集していると考えられる。Co や Pt, Pd は酸化還元反応によってその挙動が大きく支配されることから、酸化還元反応を反映する Cr 同位体が移動・濃集プロセスの理解に有用である可能性がある。

本研究では、鉱石や土壌のような難溶解性鉱物や干渉元素を多く含む環境試料の Fe, Cr 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、Fe および Cr 同位

体分析が鉱廃水や風化鉱床において、その起源や化学プロセスの理解に有用であることを示した。同位体分別から示唆された Fe 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ことで、これらの環境において Fe 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ことを明らかにした。特に Fe 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、移動に関与することを示した。また、3 章および 4 章で述べたような 2 つの異なる環境におけるケーススタディから、Fe に挙動が支配されている元素とその他の要因に影響を受ける元素を大別する事ができた。

Fe に挙動が支配されている元素は Sc, Ni, U, REE であり、このうち Sc と Ni は共沈反応によって、U と REE は吸着反応によって Fe 鉱物に固定されていた。これは、 Sc^{3+} と Ni^{2+} は酸化数とイオン半径が Fe と類似しているため、構造内に取り込まれやすいことに起因していると考えられる。U や REE は Fe よりも大きなイオン半径を持つため、Fe 鉱物中への取り込みはほぼ生じないが、溶解度が高く溶存種として存在するため pH が上昇することにより Fe 水酸化物表面に吸着される。一方で、Ni ラテライト鉱床では Mn や Co の濃集が確認されたが、これらは Fe の挙動とは異なる事が明らかとなった。Ni と同様に 2 価の陽イオンとなる Mn と Co は 4 配位を取るため、Fe 水酸化物や酸化物中で 6 配位の Fe^{3+} を置換する事ができない。しかしながら、Mn 酸化物が沈殿するような弱アルカリ性以上の pH 環境においては、Co や REE に見られたように、Mn 酸化物が微量元素の挙動を支配する可能性がある。同様に Cu や Zn のように 4 配位をとる元素は、表層環境において Fe が多く存在する環境でもその影響は小さい事が予測される。超苦鉄質岩石中には Cu および Zn は極微量であるが、海底マンガン鉱床のように Cu, Zn が豊富に存在する環境では、Mn の挙動が重要な要因となる可能性が高い。このように、共存する微量元素の挙動が Fe によって影響を受けるかは、基本的にイオン半径や価数、配位数といった微量元素の物理化学的性質に基づき説明づけ

られる。また, Al や Th のように中性領域において非常に溶解度の低い元素は沈殿形成によって挙動が支配されており, pH のような環境要因についても考慮する事で, 多くの微量元素の挙動が説明づけられた。以上より, 本研究は Fe や Cr 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解明が困難である, 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ことを示した。

引用文献

- Aiglsperger, T. et al., 2016. Critical metals (REE, Sc, PGE) in Ni laterites from Cuba and the Dominican Republic. *Ore Geology Reviews*, 73: 127-147.
- Aiglsperger, T. et al., 2015. Platinum group minerals (PGM) in the Falcondo Ni-laterite deposit, Loma Caribe peridotite (Dominican Republic). *Mineralium Deposita*, 50(1): 105-123.
- Akafia, M.M., Reich, T.J., Koretsky, C.M., 2011. Assessing Cd, Co, Cu, Ni, and Pb Sorption on montmorillonite using surface complexation models. *Applied Geochemistry*, 26: S154-S157.
- Anderson, S.P., Dietrich, W.E., Brimhall, G.H., 2002. Weathering profiles, mass-balance analysis, and rates of solute loss: Linkages between weathering and erosion in a small, steep catchment. *Geological Society of America Bulletin*, 114(9): 1143-1158.
- Appelo, C.A.J., Postma, D., 2005. *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Appelo, C.A.J., Van der Weiden, M.J.J., Tournassat, C., Charlet, L., 2002. Surface complexation of ferrous iron and carbonate on ferrihydrite and the mobilization of arsenic. *Environmental Science & Technology*, 36(14): 3096-3103.
- Ayrault, S. et al., 2012. Lead contamination of the Seine River, France: Geochemical implications of a historical perspective. *Chemosphere*, 87(8): 902-910.
- Babechuk, M.G., Kleinmanns, I.C., Schoenberg, R., 2017. Chromium geochemistry of the ca. 1.85 Ga Flin Flon paleosol. *Geobiology*, 15(1): 30-50.
- Baes, C.F., Mesmer, R.E., 1976. *The Hydrolysis of Cations*. Krieger Publishing Company, Malabar, FL.
- Bau, M., Dulski, P., 1996. Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters. *Earth and Planetary Science Letters*, 143(1-4): 245-255.
- Baumann, N., Brendler, V., Arnold, T., Geipel, G., Bernhard, G., 2005. Uranyl sorption onto gibbsite studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS). *Journal of Colloid and Interface Science*, 290(2): 318-324.
- Beard, B.L., Johnson, C.M., 1999. High precision iron isotope measurements of terrestrial and lunar materials. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 63(11-12): 1653-1660.
- Beard, B.L., Johnson, C.M., 2004. Fe isotope variations in the modern and ancient earth and other planetary bodies. In: Johnson, C.M., Beard, B. L., Albarede, F. (Ed.), *Geochemistry of Non-Traditional Stable Isotopes. Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. Mineralogical Society of America and Geochemical Society, Washington, DC, pp. 319-357.
- Beard, B.L. et al., 1999. Iron Isotope Biosignatures. *Science*, 285(5435): 1889.

- Beard, B.L. et al., 2003. Application of Fe isotopes to tracing the geochemical and biological cycling of Fe. *Chemical Geology*, 195(1-4): 87-117.
- Beard, B.L., Johnson, C. M., 2004. Fe Isotope Variations in the Modern and Ancient Earth and Other Planetary Bodies. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 55. Mineralogical Society of America.
- Berger, A., Frei, R., 2014. The fate of chromium during tropical weathering: A laterite profile from Central Madagascar. *Geoderma*, 213: 521-532.
- Berger, V.I.S., Bliss, D.A., Moring, J.D., Barry, C., 2011. Ni-Co laterite deposits of the world, USGS Eastern Mineral and Environmental Resources Science Center.
- Bergquist, B.A., Boyle, E.A., 2006. Iron isotopes in the Amazon River system: Weathering and transport signatures. *Earth and Planetary Science Letters*, 248(1-2): 54-68.
- Bollhofer, A., Rosman, K.J.R., 2000. Isotopic source signatures for atmospheric lead: The Southern Hemisphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(19): 3251-3262.
- Bollhofer, A., Rosman, K.J.R., 2001. Isotopic source signatures for atmospheric lead: The Southern Hemisphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65: 1727-1740.
- Bonnand, P., Parkinson, I.J., Anand, M., 2016. Mass dependent fractionation of stable chromium isotopes in mare basalts: Implications for the formation and the differentiation of the Moon. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 175: 208-221.
- Bonnand, P., Parkinson, I.J., James, R.H., Karjalainen, A.M., Fehr, M.A., 2011. Accurate and precise determination of stable Cr isotope compositions in carbonates by double spike MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(3): 528-535.
- Borrok, D.M. et al., 2009. Application of iron and zinc isotopes to track the sources and mechanisms of metal loading in a mountain watershed. *Applied Geochemistry*, 24(7): 1270-1277.
- Borrok, D.M. et al., 2007. Separation of copper, iron, and zinc from complex aqueous solutions for isotopic measurement. *Chemical Geology*, 242: 400-414.
- Boynton, W.V., 1985. Cosmochemistry of the rare earth elements: Meteorite studies. In: Henderson, P. (Ed.), *Rare Earth Element Geochemistry*. Developments in Geochemistry 2. Elsevier, Amsterdam, pp. 115-152.
- Brand, N.W., Butt, C.R.M., 2001. Weathering, element distribution and geochemical dispersion at Mt Keith, Western Australia: implication for nickel sulphide exploration. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 1(4): 391-407.
- Brantley, S.L. et al., 2004. Fe isotopic fractionation during mineral dissolution with and without bacteria. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 68(15): 3189-3204.
- Braun, J.H., Baidins, A., Marganski, R.E., 1992. TiO₂ pigment Technology: a review. *Prog. Org. Coatings* 20: 105-138.

- Brimhall, G.H., Dietrich, W.E., 1987. CONSTITUTIVE MASS BALANCE RELATIONS BETWEEN CHEMICAL-COMPOSITION, VOLUME, DENSITY, POROSITY, AND STRAIN IN METASOMATIC HYDROCHEMICAL SYSTEMS - RESULTS ON WEATHERING AND PEDOGENESIS. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 51(3): 567-587.
- Bullen, T.D., White, A.F., Childs, C.W., Vivit, D.V., Schulz, M.S., 2001. Demonstration of significant abiotic iron isotope fractionation in nature. *Geology*, 29(8): 699-702.
- Butt, C.R.M., Cluzel, D., 2013. Nickel Laterite Ore Deposits: Weathered Serpentinites. *Elements*, 9(2): 123-128.
- Carvalho-E-Silva, M.L. et al., 2003. Incorporation of Ni into natural goethite: An investigation by X-ray absorption spectroscopy. *American Mineralogist*, 88(5-6): 876-882.
- Castorina, F. et al., 2013. The fate of iron in waters from a coastal environment impacted by metallurgical industry in Northern Italy: hydrochemistry and Fe-isotopes. *Applied Geochemistry*, 34: 222-230.
- Chakhmouradian, A.R., Wall, F., 2012. Rare Earth Elements: Minerals, Mines, Magnets (and More). *Elements*, 8(5): 333-340.
- Chen, J.B., Busigny, V., Gaillardet, J., Louvat, P., Wang, Y.N., 2014. Iron isotopes in the Seine River (France): Natural versus anthropogenic sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 128: 128-143.
- Cornell, R.M., Schwertmann, U., 2003. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses. John Wiley & Sons.
- Croal, L.R., Johnson, C.M., Beard, B.L., Newman, D.K., 2004. Iron isotope fractionation by Fe(II)-oxidizing photoautotrophic bacteria. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 68(6): 1227-1242.
- Crosby, H.A., Roden, E.E., Johnson, C.M., Beard, B.L., 2007. The mechanisms of iron isotope fractionation produced during dissimilatory Fe(III) reduction by *Shewanella putrefaciens* and *Geobacter sulfurreducens*. *Geobiology*, 5(2): 169-189.
- D'Arcy, J., Babechuk, M.G., Dossing, L.N., Gaucher, C., Frei, R., 2016. Processes controlling the chromium isotopic composition of river water: Constraints from basaltic river catchments. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 186: 296-315.
- Dang, D.H., Novotnik, B., Wang, W., Georg, R.B., Evans, R.D., 2016. Uranium Isotope Fractionation during Adsorption, (Co)precipitation, and Biotic Reduction. *Environmental Science & Technology*, 50(23): 12695-12704.
- Dauphas, N., John, S.G., Rouxel, O., 2017. Iron Isotope Systematics. In: Teng, F.Z., Watkins, J., Dauphas, N. (Eds.), *Non-Traditional Stable Isotopes. Reviews in Mineralogy & Geochemistry. Mineralogical Soc Amer & Geochemical Soc*, Chantilly, pp. 415-510.

- Dauphas, N., Rouxel, O., 2006. Mass spectrometry and natural variations of iron isotopes. *Mass Spectrometry Reviews*, 25(4): 515-550.
- Davis, J.A., Meece, D.E., Kohler, M., Curtis, G.P., 2004. Approaches to surface complexation modeling of uranium(VI) adsorption on aquifer sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(18): 3621-3641.
- Dold, B., 2003. Dissolution kinetics of schwertmannite and ferrihydrite in oxidized mine samples and their detection by differential X-ray diffraction (DXRD). *Applied Geochemistry*, 18(10): 1531-1540.
- Dong, W.M., Brooks, S.C., 2006. Determination of the formation constants of ternary complexes of uranyl and carbonate with alkaline earth metals (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , and Ba^{2+}) using anion exchange method. *Environmental Science & Technology*, 40(15): 4689-4695.
- Dossing, L.N., Dideriksen, K., Stipp, S.L.S., Frei, R., 2011. Reduction of hexavalent chromium by ferrous iron: A process of chromium isotope fractionation and its relevance to natural environments. *Chemical Geology*, 285(1-4): 157-166.
- Dublet, G. et al., 2017. Vertical changes of the Co and Mn speciation along a lateritic regolith developed on peridotites (New Caledonia). *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 217: 1-15.
- Dublet, G. et al., 2015. Goethite aging explains Ni depletion in upper units of ultramafic lateritic ores from New Caledonia. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 160: 1-15.
- Dublet, G. et al., 2012. Ni speciation in a New Caledonian lateritic regolith: A quantitative X-ray absorption spectroscopy investigation. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 95: 119-133.
- Dzombak, D.A., Morel, F.M.M., 1990. Surface complexation modeling: hydrous ferric oxide. John Wiley & Sons, New York, 393 pp.
- Egal, M. et al., 2008. Iron isotopes in acid mine waters and iron-rich solids from the Tinto-Odiel Basin (Iberian Pyrite Belt, Southwest Spain). *Chemical Geology*, 253(3-4): 162-171.
- Ellis, A.S., Johnson, T.M., Bullen, T.D., 2002. Chromium isotopes and the fate of hexavalent chromium in the environment. *Science*, 295(5562): 2060-2062.
- Emmanuel, S., Erel, Y., Matthews, A., Teutsch, N., 2005. A preliminary mixing model for Fe isotopes in soils. *Chemical Geology*, 222(1-2): 23-34.
- Fan, R., Gerson, A.R., 2015. Synchrotron micro-spectroscopic examination of Indonesian nickel laterites. *American Mineralogist*, 100(4): 926-934.
- Fantle, M.S., Bullen, T.D., 2009. Essentials of iron, chromium, and calcium isotope analysis of natural materials by thermal ionization mass spectrometry. *Chemical Geology*, 258(1-2): 50-64.
- Fantle, M.S., DePaolo, D.J., 2004. Iron isotopic fractionation during continental

- weathering. *Earth and Planetary Science Letters*, 228(3-4): 547-562.
- Farkas, J. et al., 2013. Chromium isotope variations (δ Cr-53/52) in mantle-derived sources and their weathering products: Implications for environmental studies and the evolution of δ Cr-53/52 in the Earth's mantle over geologic time. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 123: 74-92.
- Faure, G., 1991. Principles and applications of inorganic geochemistry. Macmillan Publishing Company.
- Fekiacova, Z., Pichat, S., Cornu, S., Balesdent, J., 2013. Inferences from the vertical distribution of Fe isotopic compositions on pedogenetic processes in soils. *Geoderma*, 209: 110-118.
- Freyssinet, P., Butt, C.R.M., Morris, R.C., Piantone, P., 2005. Ore-forming processes related to lateritic weathering. *Economic Geology*, 100th Anniversary Vol.: pp. 681–722.
- Froideval, A. et al., 2006. Uranyl sorption species at low coverage on Al-hydroxide: TRLFS and XAFS studies. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 70(21): 5270-5284.
- Fu, W. et al., 2014. Mineralogical and geochemical characteristics of a serpentinite-derived laterite profile from East Sulawesi, Indonesia: Implications for the lateritization process and Ni supergene enrichment in the tropical rainforest. *Journal of Asian Earth Sciences*, 93: 74-88.
- Galer, S.J.G., 1999. Optimal double and triple spiking for high precision lead isotopic measurement. *Chemical Geology*, 157(3-4): 255-274.
- Gleeson, S.A., Herrington, R.J., Durango, J., Velasquez, C.A., Koll, G., 2004. The mineralogy and geochemistry of the Cerro Matoso SA Ni laterite deposit, Montelibano, Colombia. *Economic Geology*, 99(6): 1197-1213.
- Golightly, J.P., 1981. Nickeliferous laterite deposits. *Economic Geology*, 75th Anniversary Vol.: pp. 710–735.
- Golightly, J.P., 2010. Progress in understanding the evolution of nickel laterites. *The Challenge of Finding New Mineral Resources: Global Metallogeny, Innovative Exploration, and New Discoveries*, 15, 451-485 pp.
- Golightly, J.P., Arancibia, O.N., 1979. THE CHEMICAL COMPOSITION AND INFRARED SPECTRUM OF NICKEL- AND IRON-SUBSTITUTED SERPENTINE FROM A NICKELIFEROUS LATERITE PROFILE, SOROAKO, INDONESIA. *Canadian Mineralogist*, 17: 719-728.
- Gosselin, D.C., Smith, M.R., Lepel, E.A., Laul, J.C., 1992. RARE-EARTH ELEMENTS IN CHLORIDE-RICH GROUNDWATER, PALO-DURO BASIN, TEXAS, USA. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 56(4): 1495-1505.
- Gray, D.J., Schorin, K.H., Butt, C.R.M., 1996. Mineral associations of platinum and palladium in lateritic regolith, Ora Banda Sill, Western Australia. *Journal of Geochemical Exploration*, 57(1-3): 245-255.

- Grenthe, I. et al., 1992. Chemical thermodynamics of uranium, 1. North-Holland Amsterdam.
- Gutierrez-Caminero, L., Weber, B., Wurl, J., Carrera-Munoz, M., 2015. Tracing toxic elements sources using lead isotopes: An example from the San Antonio-El Triunfo mining district, Baja California Sur, Mexico. *Applied Geochemistry*, 59: 23-32.
- Hall, R., 1996. Reconstructing Cenozoic SE Asia. *Tectonic Evolution of SE Asia*. Geol. Soc. London Spec. Pub., 106: pp. 154-194.
- Hall, R., Wilson, M.E.J., 2000. Neogene sutures in eastern Indonesia. *Journal of Asian Earth Sciences*, 18(6): 781-808.
- Hamelin, B., Manhès, G., Albarede, F., Allegre, C.J., 1985. PRECISE LEAD ISOTOPE MEASUREMENTS BY THE DOUBLE SPIKE TECHNIQUE - A RECONSIDERATION. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 49(1): 173-182.
- Harden, J.W., 1987. Soils developed in granitic alluvium near Merced, California. *Geological Survey Bulletin (USA)*.
- Hasselov, M., von der Kammer, F., 2008. Iron Oxides as Geochemical Nanovectors for Metal Transport in Soil-River Systems. *Elements*, 4(6): 401-406.
- He, J. et al., 2010. Species and distribution of rare earth elements in the Baotou section of the Yellow River in China. *Environmental Geochemistry and Health*, 32(1): 45-58.
- Helgeson, H.C., 1978. Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. *American Journal of Science*, 278: 229 p.
- Hochella, M.F., Madden, A.S., 2005. Earth's nano-compartment for toxic metals. *Elements*, 1(4): 199-203.
- Hofmann, A., 1971. FRACTIONATION CORRECTIONS FOR MIXED-ISOTOPE SPIKES OF SR, K, AND PB. *Earth and Planetary Science Letters*, 10(4): 397-&.
- Hope, G., 2001. Environmental change in the Late Pleistocene and later Holocene at Wanda site, Soroako, South Sulawesi, Indonesia. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 171(3-4): 129-145.
- Hsi, C.K.D., Langmuir, D., 1985. ADSORPTION OF URANYL ONTO FERRIC OXYHYDROXIDES - APPLICATION OF THE SURFACE COMPLEXATION SITE-BINDING MODEL. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 49(9): 1931-1941.
- Huang, X., Cao, G.L., Liu, J., Prommer, H., Zheng, C.M., 2014. Reactive transport modeling of thorium in a cloud computing environment. *Journal of Geochemical Exploration*, 144: 63-73.
- IAEA, 2011. Radiation Protection and NORM Residue Management in the Production of Rare Earths from Thorium Containing Minerals, IAEA.

- Icopini, G.A., Anbar, A.D., Ruebush, S.S., Tien, M., Brantley, S.L., 2004. Iron isotope fractionation during microbial reduction of iron: The importance of adsorption. *Geology*, 32(3): 205-208.
- Iilina, S.M. et al., 2013. Extreme iron isotope fractionation between colloids and particles of boreal and temperate organic-rich waters. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 101: 96-111.
- Imai, N., Terashima, S., Itoh, S., Ando, A., 1995. 1994 compilation of analytical data for minor and trace elements in seventeen GSJ geochemical reference samples, "Igneous rock series". *Geostandards Newsletter*, 19(2): 135-213.
- Ingri, J. et al., 2006. Iron isotope fractionation in river colloidal matter. *Earth and Planetary Science Letters*, 245(3-4): 792-798.
- Izbicki, J.A., Ball, J.W., Bullen, T.D., Sutley, S.J., 2008. Chromium, chromium isotopes and selected trace elements, western Mojave Desert, USA. *Applied Geochemistry*, 23(5): 1325-1352.
- Jambor, J.L., Dutrizac, J.E., 1998. Occurrence and constitution of natural and synthetic ferrihydrite, a widespread iron oxyhydroxide. *Chemical Reviews*, 98(7): 2549-2585.
- Janots, E. et al., 2015. Ce(III) and Ce(IV) (re)distribution and fractionation in a laterite profile from Madagascar: Insights from in situ XANES spectroscopy at the Ce L-III-edge. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 153: 134-148.
- Jarvis, J.C., Wildeman, T.R., Banks, N.G., 1975. RARE-EARTHS IN LEADVILLE LIMESTONE AND ITS MARBLE DERIVATES. *Chemical Geology*, 16(1): 27-37.
- Johannesson, K.H., Lyons, W.B., Stetzenbach, K.J., Byrne, R.H., 1995. The Solubility Control of Rare Earth Elements in Natural Terrestrial Waters and the Significance of PO₄³⁻ and CO₃²⁻ in Limiting Dissolved Rare Earth Concentrations: A Review of Recent Information. *Aquatic Geochemistry*, 1(2): 157-173.
- Johannesson, K.H., Lyons, W.B., Yelken, M.A., Gaudette, H.E., Stetzenbach, K.J., 1996. Geochemistry of the rare-earth elements in hypersaline and dilute acidic natural terrestrial waters: Complexation behavior and middle rare-earth element enrichments. *Chemical Geology*, 133(1-4): 125-144.
- Johnson, C.M., Beard, B.L., Beukes, N.J., Klein, C., O'Leary, J.M., 2003. Ancient geochemical cycling in the Earth as inferred from Fe isotope studies of banded iron formations from the Transvaal Craton. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 144(5): 523-547.
- Johnson, C.M. et al., 2002. Isotopic fractionation between Fe(III) and Fe(II) in aqueous solutions. *Earth and Planetary Science Letters*, 195(1-2): 141-153.
- Johnson, T.M., Bullen, T.D., 2004. Mass-dependent fractionation of selenium and chromium isotopes in low-temperature environments. *Geochemistry of Non-Traditional Stable Isotopes*, 55: 289-317.

- Johnsson, M.J., Ellen, S.D., McKittrick, M.A., 1993. Intensity and Duration of Chemical Weathering: An Example from Soil, Clays of the Southeastern Koolau Mountains, Oahu, Hawaii. *SPECIAL PAPERS-GEOLOGICAL SOCIETY OF AMERICA*: 147-147.
- Kadarusman, A., Miyashita, S., Maruyama, S., Parkinson, C.D., Ishikawa, A., 2004. Petrology, geochemistry and paleogeographic reconstruction of the East Sulawesi Ophiolite, Indonesia. *Tectonophysics*, 392(1-4): 55-83.
- Karathanasis, A.D., 1999. Subsurface migration of copper and zinc mediated by soil colloids. *Soil Science Society of America Journal*, 63(4): 830-838.
- Keinonen, M., 1992. THE ISOTOPIC COMPOSITION OF LEAD IN MAN AND THE ENVIRONMENT IN FINLAND 1966-1987 - ISOTOPE RATIOS OF LEAD AS INDICATORS OF POLLUTANT SOURCE. *Science of the Total Environment*, 113(3): 251-268.
- Kim, E., Osseo-Asare, K., 2012. Aqueous stability of thorium and rare earth metals in monazite hydrometallurgy: Eh-pH diagrams for the systems Th-, Ce-, La-, Nd-(PO₄)-(SO₄)-H₂O at 25 degrees C. *Hydrometallurgy*, 113: 67-78.
- Krahenbuhl, R., 1991. Magmatism, tin mineralization and tectonics of the Main Range, Malaysian Peninsula: consequences for the plate tectonic model of Southeast Asia based on Rb-Sr, K-Ar and fission track data. *Geo. Soc. Malaysia Bull.*, 29: 1-100.
- Kuritani, T., Nakamura, E., 2002. Precise isotope analysis of nanogram-level Pb for natural rock samples without use of double spikes. *Chemical Geology*, 186(1-2): 31-43.
- Kyser, T.K., O'Hanley, D.S., Wicks, F.J., 1999. The origin of fluids associated with serpentinization processes: Evidence from stable-isotope compositions. *Canadian Mineralogist*, 37: 223-237.
- Langmuir, D., 1978. URANIUM SOLUTION-MINERAL EQUILIBRIA AT LOW-TEMPERATURES WITH APPLICATIONS TO SEDIMENTARY ORE-DEPOSITS. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42(6): 547-569.
- Lee, D.E., Bastron, H., 1967. FRACTIONATION OF RARE-EARTH ELEMENTS IN ALLANITE AND MONAZITE AS RELATED TO GEOLOGY OF MT WHEELER MINE AREA NEVADA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 31(3): 339-&.
- Lee, J.M. et al., 2014. Coral-based history of lead and lead isotopes of the surface Indian Ocean since the mid-20th century. *Earth and Planetary Science Letters*, 398: 37-47.
- Li, M. et al., 2017. Why was iron lost without significant isotope fractionation during the lateritic process in tropical environments? *Geoderma*, 290: 1-9.
- Liu, S.A. et al., 2014. Copper and iron isotope fractionation during weathering and pedogenesis: Insights from saprolite profiles. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 146: 59-75.

- Lovering, T.G., 1976. Lead in the Environment. Geological Survey Professional Paper, 957. USGS, Washington, DC.
- Mahoney, J.J., Cadle, S.A., Jakubowski, R.T., 2009. Uranyl Adsorption onto Hydrous Ferric Oxide-A Re-Evaluation for the Diffuse Layer Model Database. *Environmental Science & Technology*, 43(24): 9260-9266.
- Manceau, A., Llorca, S., Calas, G., 1987. CRYSTAL-CHEMISTRY OF COBALT AND NICKEL IN LITHIOPHORITE AND ASBOLANE FROM NEW-CALEDONIA. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 51(1): 105-113.
- Matthews, A., Zhu, X.K., O'Nions, K., 2001. Kinetic iron stable isotope fractionation between iron (-II) and (-III) complexes in solution. *Earth and Planetary Science Letters*, 192(1): 81-92.
- McNulty, G.S., 2007. Production of Titanium Dioxide, NORM V International Conference, Sevilla, pp. 169–188.
- Medas, D., Cidu, R., De Giudici, G., Podda, F., 2013. Geochemistry of rare earth elements in water and solid materials at abandoned mines in SW Sardinia (Italy). *Journal of geochemical exploration*, 133: 149-159.
- Meor Yusoff, M.S., 2012. The Asian Rare Earth Experience and Related Research Activities by Nuclear Malaysia. (Malaysian Nuclear Agency).
- Mubroto, B., Briden, J.C., McClelland, E., Hall, R., 1994. PALEOMAGNETISM OF THE BALANTAK OPHIOLITE, SULAWESI. *Earth and Planetary Science Letters*, 125(1-4): 193-209.
- Mukai, H. et al., 1993. CHARACTERIZATION OF SOURCES OF LEAD IN THE URBAN AIR OF ASIA USING RATIOS OF STABLE LEAD ISOTOPES. *Environmental Science & Technology*, 27(7): 1347-1356.
- Novak, M. et al., 2017. Temporal changes in Cr fluxes and delta Cr-53 values in runoff from a small serpentinite catchment (Slavkov Forest, Czech Republic). *Chemical Geology*, 472: 22-30.
- Oba, Y., Poulson, S.R., 2009. Oxygen isotope fractionation of dissolved oxygen during abiological reduction by aqueous sulfide. *Chemical Geology*, 268(3-4): 226-232.
- Ober, J.A., 2018. Mineral commodity summaries 2018, US Geological Survey.
- Ohmoto, H., 1986. STABLE ISOTOPE GEOCHEMISTRY OF ORE-DEPOSITS. *Reviews in Mineralogy*, 16: 491-559.
- Ohmoto, H., Goldhaber, M.B., 1997. Sulfur and carbon isotopes. In: Barnes, H.L. (Ed.), *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. Wiley, New York, pp. 517–611.
- Omar, M., Sulaiman, I., Hassan, A., Wood, A.K., 2007. Radiation dose assessment at among processing plants in Malaysia. *Radiat. Prot. Dosim.*, 124: 400–406.
- Parkinson, C., 1998. Emplacement of the East Sulawesi Ophiolite: evidence from subophiolite metamorphic rocks. *Journal of Asian Earth Sciences*, 16(1): 13-28.

- Paulukat, C., Dossing, L.N., Mondal, S.K., Voegelin, A.R., Frei, R., 2015. Oxidative release of chromium from Archean ultramafic rocks, its transport and environmental impact - A Cr isotope perspective on the Sukinda valley ore district (Orissa, India). *Applied Geochemistry*, 59: 125-138.
- Poitrasson, F., Viers, J., Martin, F., Braun, J.J., 2008. Limited iron isotope variations in recent lateritic soils from Nsimi, Cameroon: Implications for the global Fe geochemical cycle. *Chemical Geology*, 253(1-2): 54-63.
- Quantin, C., Becquer, T., Berthelin, J., 2002. Mn-oxide: a major source of easily mobilisable Co and Ni under reducing conditions in New Caledonia Ferralsols. *Comptes Rendus Geoscience*, 334(4): 273-278.
- Rajah, S.S., 1979. The Kinta tinfield, Malaysia. *Geo. Soc. Malaysia Bull.*, 11: 111–136.
- Rand, M., Fuger, J., Grenthe, I., Neck, V., Rai, D., 2009. Chemical thermodynamics of thorium, *Chemical Thermodynamics*, vol. 11. OECD Publishing, Paris.
- Rivera, J. et al., 2018. Platinum-group element and gold enrichment in soils monitored by chromium stable isotopes during weathering of ultramafic rocks. *Chemical Geology*, 499: 84-99.
- Royo, I. et al., 2009. Thorium sorption onto magnetite and ferrihydrite in acidic conditions. *Journal of Nuclear Materials*, 385(2): 474-478.
- Romero-Gonzalez, M.R., Cheng, T., Barnett, M.O., Roden, E.E., 2007. Surface complexation modeling of the effects of phosphate on uranium(VI) adsorption. *Radiochimica Acta*, 95(5): 251-259.
- Roque-Rosell, J. et al., 2010. Sorption of Ni by "lithiophorite-asbolane" intermediates in Moa Bay lateritic deposits, eastern Cuba. *Chemical Geology*, 275(1-2): 9-18.
- Rounds, S.A., 2012. Alkalinity and Acid Neutralizing Capacity, National field manual for the collection of water-quality data. U.S. Geological Survey, pp. 37-41.
- Schoenberg, R., Zink, S., Staubwasser, M., von Blanckenburg, F., 2008. The stable Cr isotope inventory of solid Earth reservoirs determined by double spike MC-ICP-MS. *Chemical Geology*, 249(3-4): 294-306.
- Seco, F. et al., 2009. Sorption of Th(IV) onto Iron Corrosion Products: EXAFS Study. *Environmental Science & Technology*, 43(8): 2825-2830.
- Serrano, M.J.G., Sanz, L.F.A., Nordstrom, D.K., 2000. REE speciation in low-temperature acidic waters and the competitive effects of aluminum. *Chemical Geology*, 165(3-4): 167-180.
- Shannon, R.D., 1976. REVISED EFFECTIVE IONIC-RADII AND SYSTEMATIC STUDIES OF INTERATOMIC DISTANCES IN HALIDES AND CHALCOGENIDES. *Acta Crystallographica Section A*, 32(SEP1): 751-767.
- Sherman, D.M., Randall, S.R., 2003. Surface complexation of arsenic(V) to iron(III) (hydr)oxides: Structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 67(22): 4223-4230.

- Silver, E.A., McCaffrey, R., Joyodiwiryo, Y., Stevens, S., 1983. OPHIOLITE EMPLACEMENT BY COLLISION BETWEEN THE SULA PLATFORM AND THE SULAWESI ISLAND-ARC, INDONESIA. *Journal of Geophysical Research*, 88(NB11): 9419-9435.
- Stookey, L.L., 1970. Ferrozine: a new spectrophotometric reagent for iron. *Anal. Chem.*, 42: 779–781.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1996. *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*. Environmental science and technology. Wiley.
- Sufriadin et al., 2011. Mineralogical transformation and element distribution in two weathering profiles of the Soroako Nickel laterite mining district, Sulawesi, Indonesia, *International Symposium on Earth Science and Technology 2011*, pp. 447-454.
- Taylor, H.P., 1997. Oxygen and hydrogen isotope relationships in hydrothermal mineral deposits. *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. Wiley, Wiley New York, 302 pp.
- Taylor, K.G., Konhauser, K.O., 2011. Iron in Earth Surface Systems: A Major Player in Chemical and Biological Processes. *Elements*, 7(2): 83-87.
- Theng, B.K.G., Yuan, G.D., 2008. Nanoparticles in the Soil Environment. *Elements*, 4(6): 395-399.
- Thompson, A., Ruiz, J., Chadwick, O.A., Titus, M., Chorover, J., 2007. Rayleigh fractionation of iron isotopes during pedogenesis along a climate sequence of Hawaiian basalt. *Chemical Geology*, 238(1-2): 72-83.
- Tokashiki, Y., Hentona, T., Shimo, M., Arachchi, L.P.V., 2003. Improvement of the successive selective dissolution procedure for the separation of birnessite, lithiophorite, and goethite in soil manganese nodules. *Soil Science Society of America Journal*, 67(3): 837-843.
- Traore, D. et al., 2008a. Chemical and physical transfers in an ultramafic rock weathering profile: Part 2. Dissolution vs. accumulation of platinum group minerals. *American Mineralogist*, 93(1): 31-38.
- Traore, D. et al., 2008b. Chemical and physical transfers in an ultramafic rock weathering profile: Part 1. Supergene dissolution of Pt-bearing chromite. *American Mineralogist*, 93(1): 22-30.
- Trinquier, A., Birck, J.L., Allegre, C.J., 2008. High-precision analysis of chromium isotopes in terrestrial and meteorite samples by thermal ionization mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23(12): 1565-1574.
- UNSCEAR, 2008. Sources and Effects of Ionizing Radiation. Report to the General Assembly with Scientific Annexes. In: Sources, vol. I. United Nations Publication, New York.
- Verplanck, P.L., Nordstrom, D.K., Taylor, H.E., Kimball, B.A., 2004. Rare earth element partitioning between hydrous ferric oxides and acid mine water during

- iron oxidation. *Applied Geochemistry*, 19(8): 1339-1354.
- Watanabe, Y., 2014. Challenges for heavy rare earth production: lessons from Japan. *SGA News* 34 (1): 10-14.
- Waychunas, G.A., Kim, C.S., Banfield, J.F., 2005. Nanoparticulate iron oxide minerals in soils and sediments: unique properties and contaminant scavenging mechanisms. *Journal of Nanoparticle Research*, 7(4-5): 409-433.
- Weng, Z.H., Jowitt, S.M., Mudd, G.M., Haque, N., 2013. Assessing rare earth element mineral deposit types and links to environmental impacts. *Applied Earth Science (Trans. Inst. Min. Metall. B)*, 122(2): 83-96.
- Weyer, S., Schwieters, J., 2003. High precision Fe isotope measurements with high mass resolution MC-ICPMS. *International Journal of Mass Spectrometry*, 226(3): 355-368.
- Wiederhold, J.G., 2015. Metal Stable Isotope Signatures as Tracers in Environmental Geochemistry. *Environmental Science & Technology*, 49(5): 2606-2624.
- Wiederhold, J.G. et al., 2006. Iron isotope fractionation during proton-promoted, ligand-controlled, and reductive dissolution of goethite. *Environmental Science & Technology*, 40(12): 3787-3793.
- Wiederhold, J.G., Teutsch, N., Kraemer, S.M., Halliday, A.N., Kretzschmar, R., 2007a. Iron isotope fractionation during pedogenesis in redoximorphic soils. *Soil Science Society of America Journal*, 71(6): 1840-1850.
- Wiederhold, J.G., Teutsch, N., Kraemer, S.M., Halliday, A.N., Kretzschmar, R., 2007b. Iron isotope fractionation in oxic soils by mineral weathering and podzolization. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 71(23): 5821-5833.
- Wille, M. et al., 2018. Silicon and chromium stable isotopic systematics during basalt weathering and lateritisation: A comparison of variably weathered basalt profiles in the Deccan Traps, India. *Geoderma*, 314: 190-204.
- Yamakawa, A., Yamashita, K., Makishima, A., Nakamura, E., 2009. Chemical Separation and Mass Spectrometry of Cr, Fe, Ni, Zn, and Cu in Terrestrial and Extraterrestrial Materials Using Thermal Ionization Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 81(23): 9787-9794.
- Yokoyama, T., Makishima, A., Nakamura, E., 1999. Evaluation of the coprecipitation of incompatible trace elements with fluoride during silicate rock dissolution by acid digestion. *Chemical Geology*, 157(3-4): 175-187.
- Zanker, H. et al., 2002. The colloid chemistry of acid rock drainage solution from an abandoned Zn-Pb-Ag mine. *Applied Geochemistry*, 17(5): 633-648.
- Zhang, H.X., Xie, Y.X., Tao, Z.Y., 2005. Sorption of uranyl ions on gibbsite: effects of contact time, pH, ionic strength, concentration and anion of electrolyte. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 252(1): 1-5.
- Zink, S., Schoenberg, R., Staubwasser, M., 2010. Isotopic fractionation and reaction

kinetics between Cr(III) and Cr(VI) in aqueous media. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 74(20): 5729-5745.

白水晴雄, 1988. 粘土鉍物学. 株式会社朝倉書店, 東京, 日本, pp. 185 pp.

謝辞

本論文は筆者が北海道大学大学院工学院環境循環システム専攻博士後期課程に在籍中の研究成果をまとめたものである。同専攻准教授大竹翼先生には、指導教官として本研究の実施の機会を与えていただき、その遂行にあたっては貴重な時間を割いて終始懇切丁寧にご指導いただいた。また、研究の醍醐味を教えていただき、研究職を志すきっかけを与えていただいた。ここに深謝の意を表する。同専攻教授佐藤努先生、ならびに同専攻助教大友陽子先生には、多くの有益なご助言をいただいた。本研究の第2章 Cr 同位体分析手法の開発において、岡山大学理学部地球科学科准教授山下勝行博士には試料の調製方法から分析およびデータ解析まで丁寧にご指導いただいた。第3章および第4章の Fe 同位体分析では、総合地球環境学研究所研究基盤国際センター准教授申基澈博士に前処理から分析方法まで技術的なご支援をいただくと共に、有益なご助言をいただいた。また、総合地球環境学研究所のクリーンルームでの作業にあたっては、研究推進員の方々にサポートしていただいた。第4章のフィールド調査および試料採取では、産業技術総合研究所鉱物資源研究グループ研究員実松健造博士、ハサヌディン大学地質工学科准教授 **Adi Maulana** 博士および同大学鉱業工学科 **Sufriadin** 博士にご助力いただくと共に、本研究を進めるにあたり有益な情報と資料を提供していただいた。ここに深謝の意を表する。

同専攻環境地質学研究室秘書の星祥恵氏には研究に関わる事務手続きについてきめ細やかに支援していただいた。同所属技術補佐員の長谷川純子氏には、分析化学の基礎知識や技術についてご助言をいただいた。また、お二方には精神面でも多くのサポートをしていただいた。株式会社ダルテックの寺西昭氏には、本研究を進めるにあたり実験器具の調達から分析機器のメンテナンスに関し多大なご助力を頂いた。株式会社環境材料エンジニアリング木下久美子氏と野澤笑子氏には化学分析やデータ議論においてご助言とご助力を頂いた。

安楽総太郎さん、フランシスコ ポール クラレンスさんには多忙な中議論に応じてい

ただき、貴重な助言をいただいた。特に博士課程の3年間では、小出葵さん、西方美羽さん、フランシス チカンダ セミダさん、戸田賀奈子、同期の周爽さん、森永祐加さんには研究室生活での苦楽を共有し、日々の活力を頂くとともに、博士論文執筆にあたり精神的に支えて頂いた。また、本研究と学生生活を様々なかたちで支えてくださった以上の方々と環境地質学研究室の先輩、後輩の方々に深い感謝の意を表する。

最後に、大学院への進学を後押しし、毎日の生活を支えてくださった家族に心から感謝の意を表する。