

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B) (海外学術調査)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H05227

研究課題名(和文) 球状Feコンクリーションの形成と元素移動に関する応用地球科学的学術調査

研究課題名(英文) Field investigation of iron concretion and related elemental migration

研究代表者

吉田 英一 (Yoshida, Hidekazu)

名古屋大学・博物館・教授

研究者番号：30324403

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 6,500,000円

研究成果の概要(和文)：アメリカ・ユタ州コロラド高原に分布するジュラ紀ナバホ(Navajo)砂岩層をはじめとする地層中から、酸化鉄(Fe_2O_3)を主要元素とする数センチ大の球状コンクリーションが確認されている。本研究は、これら岩石中の酸化鉄が、セシウムやウランなどの放射性元素だけでなく、ヒ素や鉛などの重金属を吸着し、長期にわたって固定する働きを有することに着目し、その鉄濃集プロセスおよび元素固定メカニズムを明らかにするために野外調査および関連する室内実験等を行った。その結果、鉄の濃集部分にウランやバナジウムなどの元素の他、多種の微量元素の濃集が確認された。また、一度固定された元素は、移動しにくいことが確認できた。

研究成果の概要(英文)：Spherical Fe-oxide concretions in both in Utah and Mongolia have been investigated to understand the geochemical migration features relevant to the heavy metal adsorption. The results are not only Uranium but other REE elements are concentrated in the layer of Fe rich crust. This feature might be used for future heavy metal absorption and fixation technology.

研究分野：環境地質学

キーワード：鉄コンクリーション 元素移動 固定

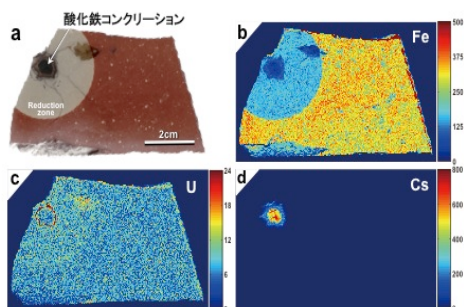
1. 研究開始当初の背景

アメリカ・ユタ州に分布するナバホ砂岩層中には、鉄酸化物を主要元素とする数センチ大の黒褐色コンクリーションが産出する(右写真)。これまでもアメリカ地質調査所などの研究グループが、その成因の地質学的調査研究を行ってきたものの、そのメカニズムは未だ明らかではなく、また元素移動・濃集などの地球化学的分析調査は行われていない。

一方で、我々研究グループのこれまでの研究から、異なった地域ではあるものの同様の鉄酸化コンクリーションにおいて、酸化還元反応を主体とするプロセスによって天然のウランやセシウムなどの元素がコンクリーションの近傍に濃集し、固定されていることを見いだした(右下写真: Yoshida et al., 2014)。それらの濃集度は、周辺部分に比して数十倍～数百倍に上る。その濃集は、鉄酸化物の濃集部分に集中しており、酸化物によってウランやセシウムが選択的に吸着されていることがわかる。このような現象は、岩石中を地下水が移動する際に、酸化還元反応に伴って各種元素の溶解度が変化し、鉄酸化物周辺に濃集し、長期間固定されたものと考えられる。つまり、岩石や地層中に普遍的に存在する鉄酸化物の‘汚染元素’除去機能とも言えるものである。しかし、日本において岩石中での鉄コンクリーションの保存が良好で、かつ応用地質的にも興味深い事例は存在しない。

本申請研究では、このような背景のもと、大量に存在する鉄コンクリーションを集中的に調査・分析し、岩石・地層中における鉄元素等の産状を明らかにし、地質汚染物質の固定・除去技術への応用を目指す。

2. 研究の目的



鉄コンクリーション周辺の元素マップ

本学術調査研究では、現地での鉄コンクリーションの産状を系統的に調査解析し、形態調査、地球化学的分析を行い、各種元素の移動・濃集状態を明らかにすることを目的とする。とくに鉄の濃集プロセスには、鉄の酸化還元に伴う地下水への溶解・沈殿反応が不可欠であり、そのメカニズムと連動して同様に酸化還元反応に敏感であるセシウムやウ

ランの溶解、沈殿、濃集反応が生じることは間違いない。したがって、天然類似事例(アナログ)から、事例研究により地質汚染元素の自然の普遍的に存在する素材による、自然に優しい除去技術への応用とその適用性を示す。

3. 研究の方法

本研究では、H27～29年度の3年間で、集中的に次の観点での学術調査・研究を展開する。

1) ユタ州鉄コンクリーションの現地調査による知見の蓄積(平成27-28年度)

現地において、鉄コンクリーション産状についての系統的な調査を実施し、採取試料の地球化学的分析を行う。とくに現地調査では、炭酸塩コンクリーションについての調査も行う。

2) 鉄コンクリーション vs 炭酸塩コンクリーション反応実験解析(平成28-29年度)

1)の現地調査及び分析等の結果から得られた形成条件に基づいて、炭酸塩コンクリーションとの相互反応実験を実施し、鉄コンクリーションの形成条件を明らかにするとともに、各種元素移動プロセス、汚染物質吸着・固定に応用可能なメカニズムを抽出する。上記、1)および2)について具体的には、**①現地調査・分析**、**②反応実験**、**③形成プロセスのモデル化**という3つの分野によって研究を進め、最終的にこれらの知見を統合し、汚染元素の吸着・固定技術への応用・提案を行う。

① 現地調査・分析では、並行に進めている炭酸塩研究で得た知見も踏まえ、本研究で提示した形成モデル(仮説)の検証を目的に、アメリカ・ユタ州コロラド高原を中心とする地域の地質学および地球化学的調査を展開する。とくに鉄コンクリーションの産状を詳細に調査し、試料の採取や分析を行う。分析に関しては、名古屋大学博物館、大学院環境学研究科および岐阜大学教育学部に設置されている、四重極型 ICP 質量分析計(ICP-MS)、エックス線プローブマイクロアナライザー(EPMA)、表面電離磁場型質量分析計(TIMS)、エックス線鉱物分析計(XRD)、エックス線表面分析装置(SXAM)、電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)等を活用する。とくにこれらの情報は、次に実施する反応実験に不可欠であり、鉄コンクリーション形成条件の抽出を目指す。

② 反応実験では、**①**で確認あるいは推定された実験条件をもとに、炭酸塩コンクリーションとの反応実験を行う。実験は大規模なものではなく、これまでの知見や、いわゆるコン

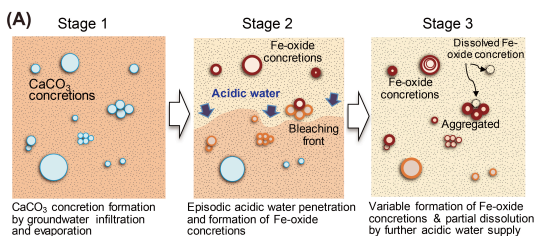
クリート科学の経験も踏まえ、名古屋大学大学院環境学研究科に設置されている実験室で行う。

③形成プロセスのモデル化では、①観察・分析および②実験で得られる定量的データをもとに数値モデル化を行う。モデル化によって検証されたパラメータ（例えば形成速度や鉄イオン、汚染元素などの拡散係数・吸着係数など）を用いて、砂岩中空隙にどのように鉄が濃集し、各種元素が吸着されるのかを解析する。また、その知見を実際の試料の観察事実等と比較し、相互補完しつつ研究を効率的に遂行する。

4. 研究成果

本学術調査によって、鉄コンクリーションの産状等について下記の成果を得ることができた。

1) 鉄コンクリーションは（下記写真参照）、従来の仮説で示されてきたような酸化還元反応や、シデライト(FeCO₃)コンクリーションがきっかけとなって形成されたのではなく、最初に炭酸カルシウム（方解石：CaCO₃）の球状コンクリーションが堆積岩中に形成され、そのコンクリーションに酸性の鉄イオンに富む地下水が中和反応を受け、カルサイトコンクリーション表面に鉄の被膜（コーティング）が形成されたことが明らかとなった（現在、この成果は Science 誌の電子版に投稿／査読中である）。



2) ナバホ地域においては、地層中の鉄コンクリーションの形成メカニズムとして、地表から浸透した雨水が、砂岩層中の鉄分を溶かし、その地下水が炭酸塩コンクリーションにコンタクトし、中和反応によって球状鉄コンクリーションが形成されたことが判明した。下図にその段階的な形成モデルを示す。

ステージ 1: 堆積層中に炭酸塩コンクリーションが形成される

ステージ 2: 地表からの酸性水（地下水）が浸透し、炭酸塩コンクリーションと接触・反応する。

ステージ 3: 地表からの酸性水の供給がストップするか、炭酸塩が酸性水との反応ですべて溶解してしまうまで鉄の表面被膜（殻）形成が進行する。

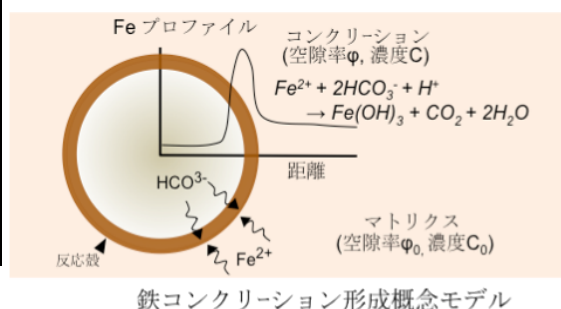
これらと同様の鉄コンクリーションの形成プロセスおよび産状を、アメリカのみならずモンゴル・ゴビ砂漠やヨルダンのアカバ地域の砂漠でも確認することができた。

3) これらの産状をもとに、詳細な鉄コンクリーションの形成・成長モデルを作成した（モデル図参照）。

鉄コンクリーションは、炭酸塩コンクリーションの外側境界からスタートし、徐々に内側へとその沈殿殻を厚くするプロセスと考えられる。モデル図は、現在考えている炭酸塩をコアとして成長する鉄コンクリーションの形成プロセスを概念的に示したものである。

このモデルで示すのは、炭酸塩コンクリーションからの HCO₃⁻イオンの溶解・拡散、そして周辺堆積物の空隙水中に存在する Fe²⁺イオンとの反応を基本とする形成プロセスである。とくに鉄コンクリーション殻の成長は、この反応によって形成される Fe(OH)₃の沈殿・結晶化に伴って、周辺砂岩マトリクス空隙水中の Fe²⁺イオン濃度が低下し、その濃度低下を補うように、さらに外側から Fe²⁺イオンが供給されることによって生じると考えられる。そして、その反応は Ca²⁺イオンの溶解・供給が終了するまで継続する。つまりコンクリーションの形成は、炭酸塩コンクリーションの分解速度と Fe²⁺イオンの拡散速度に支配されることになる。そのときの Ca²⁺イオンとの反応によって、pH が酸性からアルカリへと変化し、Fe が二価から三価へと変化することになる。この中和反応によって、Fe の溶解度が変化し、ほとんど不溶性の水酸化鉄～酸化鉄に変化し沈殿することになる。この際に、セシウムなどの酸化還元反応に敏感な元素も鉄酸化物に吸着され、濃集・固定されると考えられる。

これらに示すように、今回の学術調査によって鉄コンクリーションの基本的形成メカニズムを明らかにし、形成モデルを作成できたことは今後の応用化に向けて大きな前進となるものである。



5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

- [1] 吉田英一: 球状炭酸塩コンクリーションの謎-化石永久保存のメカニズム-, 名古屋大学博物館第23回特別展図録, 23pp. (2017) (査読無) .
- [2] 村宮悠介・吉田英一*・山本鋼志・南 雅代. 初期続成過程における巨大炭酸塩コンクリーション形成, 地質学雑誌, **125**, 939-952 (2017). (*:corresponding author) (査読有)
- [3] M. Ishibashi, H. Yoshida, E. Sasao, T. Yuguchi, Long-term behavior of hydrogeological structures associated with faulting: An example from the deep crystalline rock in the Mizunami URL, Central Japan, *Engineering Geology*, **208**, 114-127, (2016). (査読有)
- [4] T.Ono, H.Yoshida*, R.Metcalf. Use of fracture filling mineral assemblages for characterizing water-rock interactions during exhumation of an accretionary complex: An example from the Shimanto Belt, southern Kyushu Japan. *Journal of Structural Geology*, **87**, 81-94, (2016). (*:corresponding author) (査読有)
- [5] H. Yoshida, A. Ujihara, M. Minami, Y. Asahara, N. Katsuta, K. Yamamoto, S. Sirono, I. Maruyama, S. Nishimoto, R. Metcalfe. Early post-mortem formation of carbonate concretions around tusk-shells over week-month timescales, *Scientific Reports*, **5-14123**, (2015). (査読有)

[学会発表] (計0件)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計0件)

名称：

発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者 吉田英一 教授
Hidekazu Yoshida
名古屋大学博物館 (13901)
研究者番号：30324403

(2) 研究分担者 丸山一平 教授
Ippei Maruyama
名古屋大学大学院環境学研究科 (13901)
研究者番号：40363030

研究者分担者 城野信一 准教授
Sin-ichi Shirono
名古屋大学大学院環境学研究科 (13901)
研究者番号：20332702

研究者分担者 勝田長貴 准教授
Nagamasa Katsuta
岐阜大学教育学部 (13701)
研究者番号：70377985