

令和 2 年 5 月 31 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K00518

研究課題名(和文) 極端pH水域における重金属・アクチノイド元素の特徴的生物地球化学過程

研究課題名(英文) Characteristic bio-geochemical processes of heavy metals and actinoid elements in severe pH water areas

研究代表者

杉山 雅人 (Sugiyama, Masahito)

京都大学・人間・環境学研究所・教授

研究者番号：10179179

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：季節的に無酸素となった淡水湖底層堆積物の間隙水中にケイ酸が重合体として存在することを明らかにした。これはおそらく、ケイ酸が自然水中で重合体として存在していることについての世界初の発見である。酸化環境で生成した水和鉄酸化物に溶存ケイ酸が吸着し、酸化物中で熟成されることにより重合体に変性する、還元環境での水和鉄酸化物の還元溶解によりケイ酸重合体が間隙水中に付加される、ことを野外調査と室内実験により確認した。一方、同じく溶存酸素が潤滑していても汽水湖ではケイ酸重合体は存在しなかった。塩化ナトリウムの存在が影響していると考えられた。U、Thの動態研究については、分析法の検討を継続中である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ケイ酸が自然水中で重合体としても存在することの真偽は、以前から多数の研究者の興味を集めていた。我々は、淡水湖の無酸素水域に着目して調査・研究することにより、その存在の確証を示した。この成果は地球化学・環境化学からだけでなく、ケイ酸の物理化学を研究するうえでも、画期的な成果と言える。なぜなら、ケイ酸を含む酸素酸イオンの重合体の研究に新たな側面を拓いたからである。ケイ酸は稲藁の主成分でもある。そして、水田土壌は無酸素になりやすい。重合体ケイ酸は単量体ケイ酸に比べ、生物利用能が極めて低いとされる。このため、重合体ケイ酸の化学を明らかにすることで、稲の生育化学にも寄与するところ大であると考えられる。

研究成果の概要(英文)：We have elucidated that silicates dissolve as polymeric silicates in the pore waters of bottom sediments in seasonally anoxic freshwater lakes. This discovery is possibly the first report for polymeric silicate dissolving in natural waters in world scientific history. We have concluded the following 2 processes from field surveys and laboratory experiments. 1) Dissolved silicates are adsorbed onto hydrous iron oxides formed in oxic lake environment and changed to polymeric silicate for its aging in the oxides. 2) Polymeric silicates dissolves into the pore water of lake sediment by the reductive dissolution of hydrous iron oxides under seasonally anoxic lake environment. However, polymeric silicate does not exist in the pore water of anoxic bottom sediment of brackish lakes at all. Sodium chloride interfere the formation of polymeric silicates in the lake. Analytical methods of U and Th is now on investigating for the study of their bio-geochemical processes in lakes and rivers.

研究分野：水圏地球化学

キーワード：pH 性 アクチノイド元素 ケイ酸重合体 重金属 生物地球化学過程 貧酸素水域 強アルカリ性 強酸性

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

1. 研究開始当初の背景

研究代表者らの研究により、pH 変動水域や強酸性、強塩基性水域での重金属や栄養塩の分布と動態に関し、次のことが明らかになってきた。

(1) 中栄養湖における溶存態の U、V、W、Al は湖水の pH 上昇によって濃度増加し、pH 低下とともに濃度減少する。これは pH 変動に伴う浅層湖底堆積物からのこれら元素の溶脱と吸蔵に起因している。この濃度変動は重金属元素だけでなくイオン性の界面活性剤でも起こる。

(2) 沖縄河川（島尻地域）では、他の日本河川に比べ溶存態 U 濃度が異常に高い（日本河川の平均値の 24~37 倍）。環境省が定める環境基準を超えた U 濃度を示す河川もある。これは沖縄河川の強塩基性と高アルカリ度が影響して、溶存安定性の高い U・Ca・炭酸錯体の形成（ $[\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_2]^0$ など）が原因となっている。

(3) トルコ・ワン湖のように強塩基性で高アルカリ度な内陸塩湖では U、Th などのアクチノイド元素や V、Mo、W などの酸素酸形成元素の濃度が高い。

(4) 蔵王温泉（山形県）や中ノ沢温泉（福島県）を源流とする酢川や酸川では pH が 2 近傍の酸性河川水が流下していて極めて高濃度の Fe、Mn、Al を含んでいる。Cr、Co、希土類元素などの濃度も中性河川に比べてとても高い。P や Si は Fe の沈殿生成が起こる水域で、酸化物に吸着されて、濃度減少する。このことによって、下流域の富栄養化が防がれている。

(5) 中川温泉（神奈川県）の原水は強塩基性を示し、その pH は 11 を、この水が流入する河内川上流の pH は 10 を超えている。この水域では Al ならびに V などの酸素酸イオンが多量に溶存している。

これらのことは pH やアルカリ度の主成分水質が変動すると、重金属元素や栄養塩の分布と動態も変化することを示している。それゆえ、pH が時・空間的に大きく変動する水域でこれら重金属元素の分布と動態について比較研究するなら、水圏における重金属元素・アクチノイド元素の生物地球化学過程をよりいっそう詳しく体系的に解析できると考え、本研究を着想した。また、日本に限らず欧米でも近現代の活発な産業活動により開発され、その後、打ち捨てられた廃鉱山から流出する強酸性廃水（酸性鉱山廃水、Acid Mine Drainage）の環境影響評価や保全処理は大きな環境問題となっていて、喫緊の解決すべき課題の一つである。本研究はこれらの環境問題の解決に対しても重要な指針を与えると考えられる。これは、上述（2）の沖縄河川での環境基準を超える U 高濃度問題についても同様である。

2. 研究の目的

研究代表者らの研究から、pH・アルカリ度・塩分・溶存酸素などの主成分水質が時・空間的に大きく変動する水域では、微量元素（特に重金属元素・アクチノイド元素）や栄養塩の濃度分布・化学動態が激変し、特徴的な生物地球化学過程を示すことが分かってきた。本研究では、上述の主成分水質の中で最も鋭敏な影響を持つ pH と溶存酸素に着目する。pH が極端に低いあるいは高い値にある強酸性と強塩基性の河川・湖沼、ならびに溶存酸素が涸渇する富栄養湖や汽水湖の深水層に焦点を当て、Fe、Mn、Al、Cd、Cr、Zn、V、Mo、W の重金属元素と U、Th のアクチノイド元素ならびに栄養塩の分布・濃度変動を詳しく明らかにし、これら元素の生物地球化学過程を解明する。このことにより、特に強酸性の温泉や廃鉱山から流出する重金属汚染水、強塩基性河川での高濃度アクチノイド元素（U、Th）の溶存に関する環境影響評価と保全処理についての方策を構築する。

3. 研究の方法

重金属元素・アクチノイド元素、栄養塩の分布と濃度変動ならびにその除去機構を、上述の3つの水域で研究する。また、U・Thについては同位体別の挙動を解明するための基礎として、これらの分離定量法を開発する。上記3水域にこれを適用してU・Thの分配機構や化学過程を同位体化学の面から詳しく議論する。水/固相間での重金属元素・アクチノイド元素の室内分配反応実験を行って、溶脱・吸蔵の反応機構を解析する。これらを総合して極端pH水域における重金属元素・アクチノイド元素ならびに栄養塩の生物地球化学過程の全容を明らかにする。

4. 研究成果

本研究では、当初の予定を変更して、pHが高く深層では季節的に溶存酸素が涸渇する水域である汽水湖や淡水湖に着目して、それらの水域を中心にして、その酸化還元環境の変化と金属イオン・栄養塩の生物地球化学過程の解析を試みた。溶存酸素濃度の増減による元素の酸化数の変化に伴って、溶存状態が極端に変化する元素の存在が明らかになってきたからである。UやThもそのような元素に分類されると言われている。このため福井県三方五湖、琵琶湖南湖浚渫水域（滋賀県）、池田湖（鹿児島県）、河口湖（山梨県）、山中湖（山梨県）、奥津湖（岡山県）を中心に調査した。また、強酸性水域として玖珠川水系（大分県）、蔵王温泉群（山形県）、強アルカリ性水域として天恵泉（山梨県）、中川温泉（神奈川県）、等の調査も行った。これらの水域で、鉄・マンガン・ケイ素の生物地球化学過程を中心にして研究した。その結果、特にケイ酸について、溶存酸素涸渇水域で極めて特徴的な分布と化学過程が明らかになった。すなわち、季節的に無酸素となった淡水湖の湖底堆積物の間隙水中にケイ酸が重合体として存在することが示された。これはおそらく、ケイ酸が自然水中で重合体として存在していることについての世界初の発見と思われる。このため、この研究に注力することとした。もちろん、U、Thの研究についても並行して行い、その分布測定についての分析法の検討を継続している。今後は、それが完成したのちに、この3年間で収集した様々な特徴を有する試水の分析・化学動態の解析を行う予定である。このため、ここではケイ酸についての研究成果を中心に報告する。

(1) はじめに

ケイ素は、地殻の中で二番目に豊富な元素であり、地殻全体の約29.5 wt%を占めている(O'Neill 1994)。これらのケイ素は酸素と結合して二酸化ケイ素(SiO_2)を形成し、これは火成岩と堆積岩の主要構成成分であり、最も一般的な鉱物である石英を構成する(O'Neill 1994; Philippini et al. 2006)。溶存ケイ酸は二酸化ケイ素と水の間での反応で生成され、 H_4SiO_4 （溶存ケイ酸）の形で溶存する。

自然水中での溶存ケイ酸は、湖で0.02–0.05 mmol/L、河川水では0.05–0.25 mmol/Lの濃度範囲を持つ(Ning 2005)。河川水や湖水などの中性的水環境での溶存ケイ酸の濃度は、単量体のケイ酸の溶解度(1.4 mmol/L, Zuhl and Amajad 2013)に満たない不飽和状態であり、主に単量体ケイ酸(MSi)の状態が存在している(Philippini et al. 2006)。

水圏での溶存ケイ酸は、主要な一次生産者の中で最も重要な種の一つである珪藻(Bacillariophyceae)の必須栄養塩であり(Willén 1991)、多くの細菌、特に温泉に生息する細菌の代謝作用において必須の物質として利用される(Ning 2005)。

ケイ素の地球循環は、その一部が水域での生物の一次生産機構に組み込まれるために、炭素の地球循環と密接に関係している(Tréguer and Pondaven 2000)。溶存ケイ酸の濃度変動は珪藻の消長に影響するので、植物プランクトン群集の種分布にも大きな影響を与えることになる(Willén 1991)。植物プランクトンの優占種は、溶存ケイ酸の供給が減少すると、珪藻から鞭毛藻類また

はシアノバクテリアへと移行する (Brzezinski et al. 1998; Dugdale et al. 1995; Reynolds 1980)。このような変化は、赤潮を発生させるような水域生態系の機能と食物連鎖の構造に重大な影響を与える。また、珪藻の生長・遺骸の沈降は水域生物圏からの炭素除去の主な経路の一つである。したがって、溶存ケイ酸の供給減少は水圏からの炭素除去に負の影響を及ぼして、結果的に地球温暖化を加速することにもなる (Tréguer and Pondaven 2000)。

本研究では、湖底堆積物と間隙水の間での溶存ケイ酸の分布と地球化学的動態、ならびに堆積物中で生成する高分子性重合体ケイ酸の生成と分解の反応過程について論じた。

(2) ケイ酸の溶出機構

湖底が酸化的環境から還元的な環境に移行したとき、深水層で観測される高濃度の溶存ケイ酸の溶出機構について仮説を立てて検討した。硫化ナトリウムによって、ケイ酸が吸着している水酸化鉄沈殿を還元すると、吸着したケイ酸の 82 %以上が溶出した。約 1.0 mmol/L の硫化水素を含む実堆積物に 8.8 mmol/L の硫化ナトリウムを添加すると、間隙水の溶存ケイ酸濃度が硫化ナトリウム無添加の場合に比べ約 2 倍に増加した。これらのことから、堆積物中のケイ酸は次のような地球化学的過程にあることが示された。溶存ケイ酸は、酸化的な表水層で水酸化鉄沈殿に吸着し、堆積物中へと沈降する。深水層が無酸素・還元的になると硫化水素との反応により水酸化鉄沈殿からケイ酸が溶出して、高濃度のケイ酸を含む間隙水が形成される。

(3) 重合体ケイ酸 (PSi) の発見

さまざまな湖で間隙水中の溶存ケイ酸の分布と重合体ケイ酸 (PSi) の存在の有無を調査した。PSi は、還元的な環境の淡水湖の間隙水中でのみ検出された。このときの間隙水中での最大の溶存全ケイ酸 (TSi) 濃度は、単量体ケイ酸 (MSi) の溶解度よりも低い 1.2 mmol/L でしかなかった。MSi を含む鉄溶液の pH を 7 に調節して、水酸化鉄沈殿にケイ酸を吸着させて沈殿を熟成すると、PSi が生成した。水酸化鉄沈殿に硫化ナトリウムを反応させることで、この PSi は溶液中に溶出した。溶液が無酸素の状態に保たれている場合には、PSi は分解されずに長期間安定に溶存した。これが堆積物間隙水中で PSi が生成する地球化学的過程であると考えられた。

一方、汽水湖では TSi が溶解度をはるかに超える高濃度で存在しても、PSi は全く検出されなかった。このことから、塩水に豊富に含まれる塩化ナトリウムが PSi の生成と分解に関与していると推察された。

(4) 重合体ケイ酸 (PSi) の生成と分解

PSi の生成と分解に対する塩化ナトリウムの影響を検討した。水酸化鉄沈殿へのケイ酸の吸着時に、塩化ナトリウムが溶液中に存在しなければ PSi は生成したが、塩化ナトリウムが溶液中に高濃度で共存していると PSi は生成しなかった。また、水酸化鉄沈殿から PSi が溶出する際に塩化ナトリウムが溶液中に共存していると、PSi は速やかに MSi に分解された。これらの結果は、淡水湖でのみ PSi が存在し、汽水湖では PSi が全く検出されないという観測事実と一致していて、塩化ナトリウムが PSi の生成と分解に関与していることが明らかになった。

(5) おわりに

これらの結果から、i) 無酸素の還元的な環境でのケイ酸の溶出には水酸化鉄が密接に関連しており、ii) PSi は無酸素の環境下での淡水湖の間隙水中でのみ発見されることが分かった。また、湖水特性による PSi の生成と分解の結果から、iii) NaCl は、PSi を MSi に分解させること

だけでなく、元々のPSiの生成も抑制することが明らかになった。

したがって、本研究では、最初提案した無酸素の還元的な雰囲気下での湖底堆積物からのケイ酸の溶出機構を湖水特性に合わせて修正を行った。図1は淡水条件下でのケイ酸の溶出機構である。汽水湖の場合は、図1の中で“③MSi間の重合反応”に属する過程が起こらないため、水酸化鉄に吸着しているケイ酸の化学種はMSiのみとなるため、溶出されたケイ酸もMSiのみ検出される。

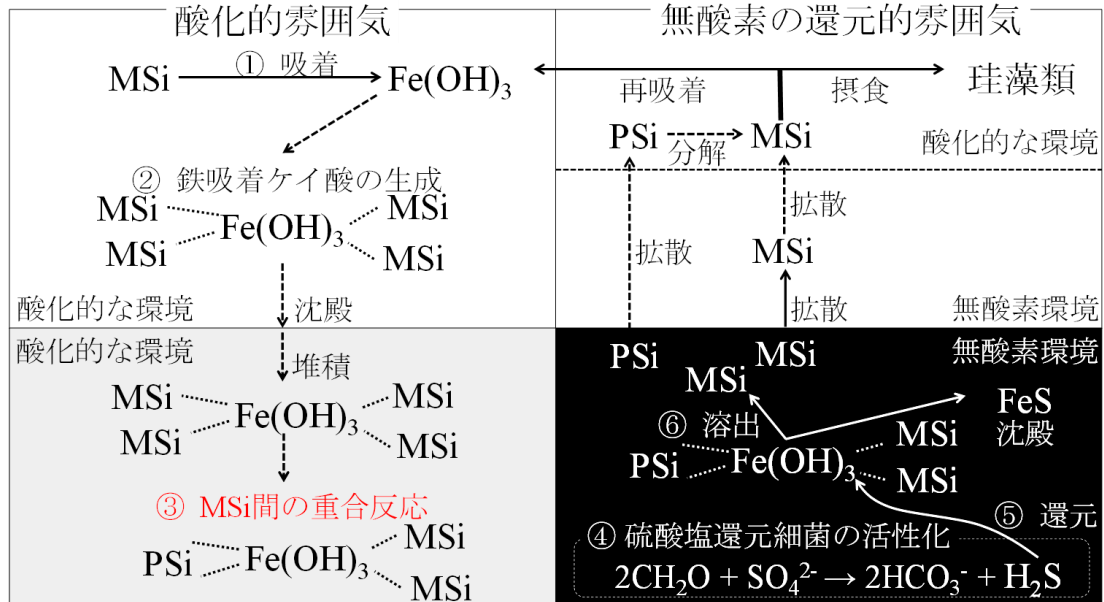


図1. 淡水条件下で発生する鉄吸着ケイ酸の生成に伴う重合体ケイ酸 (PSi) の生成やそのケイ酸の溶出機構

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

| | |
|--|------------------|
| 1. 著者名 朴 紫暎 | 4. 巻 38 |
| 2. 論文標題 間隙水中での重合体ケイ酸の形成とその安定性について | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 総人・人環フォーラム | 6. 最初と最後の頁 19 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 3件）

| |
|---|
| 1. 発表者名 Jaeyong Park, Masahito Sugiyama |
| 2. 発表標題 Adsorption and polymerization of silicate and decomposition of its polymeric species in lake sediments |
| 3. 学会等名 International Society of Limnology XXXIV Congress (34th SIL) (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|-------------------------------------|
| 1. 発表者名 朴紫暎、杉山雅人 |
| 2. 発表標題 間隙水中での重合体ケイ酸形成とその安定性について |
| 3. 学会等名 日本陸水学会 第83回大会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 程木義邦、中野伸一、Mukherjee Indranil、岡崎友輔、齋藤圭、大久保賢治、Satyikanov Rysbek、朴紫暎、杉山雅人 |
| 2. 発表標題 夏季成層期におけるイシク・クル湖の微生物相 |
| 3. 学会等名 日本陸水学会 第83回大会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|-------------------------------------|
| 1. 発表者名 杉山雅人、望月陽人、朴紫暎 |
| 2. 発表標題 強塩基性・高アルカリ度なイシク・クル湖の化学過程 |
| 3. 学会等名 日本陸水学会 第83回大会（招待講演） |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Jaeyong Park, Masahito Sugiyama |
| 2. 発表標題 Formation and decomposition of polymeric silicate in pore water |
| 3. 学会等名 17th the World Lake Conference（国際学会） |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 朴紫暎、杉山雅人、管原庄吾、江川美千子、清家泰 |
| 2. 発表標題 堆積物間隙水中での重合体ケイ酸の存在と、その形成および分解機構 |
| 3. 学会等名 日本地球化学会第64回年会 |
| 4. 発表年 2017年 |

| |
|------------------------------------|
| 1. 発表者名 朴紫暎、杉山雅人 |
| 2. 発表標題 堆積物間隙水中での重合体ケイ酸の形成および分解 |
| 3. 学会等名 日本陸水学会近畿支部会第29回研究発表会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 朴紫暎、杉山雅人 |
| 2. 発表標題 九州での湧水と河川水中でのケイ酸の化学種分布 |
| 3. 学会等名 日本陸水学会第84回大会、令和元年9月28日、金沢大学角間キャンパス |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Jayeong Park, Shogo Sugahara, Yasushi Seike, Masahito Sugiyama |
| 2. 発表標題 Comparative study of polymeric silicate formation and decomposition in pore waters of freshwater and saline areas |
| 3. 学会等名 Ocean Sciences Meeting 2020 (国際学会) |
| 4. 発表年 2020年 |

〔図書〕 計1件

| | |
|---|-----------------|
| 1. 著者名 杉山雅人 | 4. 発行年 2017年 |
| 2. 出版社 朝倉書店 | 5. 総ページ数 360 |
| 3. 書名 2-1-1 湖沼 2-1 地球での存在 2 リンの地球化学「リンの事典」 | |

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| | | | |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|