

令和 3 年 6 月 1 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K11621

研究課題名(和文) 水圏中における金属硫化物ナノ粒子の生成・変化過程の実験的追跡と物質循環への寄与

研究課題名(英文) The formation and size distribution of nanoparticles emitted from hydrothermal vents: A laboratory-based approach

研究代表者

中山 典子(Nakayama, Noriko)

大阪大学・理学研究科・助教

研究者番号：60431772

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：これまでの申請者の海洋熱水域での観測の結果から、海水中の生物必須微量元素が、主にナノ粒子態で存在し、海水中での沈降・除去を免れて、広く輸送されていることが明らかとなった。この結果は、ナノ粒子という存在状態が、海洋環境における微量元素の物質循環に大きな役割を果たしている可能性を示している。ナノ粒子態微量元素が、どのような海洋環境状態で生成するのかを明らかにするために、水熱反応実験による検証を柱として研究を進めた。主な成果として、海水-岩石反応温度の違いによる生成粒子径の違いの実験的証明が挙げられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

海洋や湖沼といった水圏環境において、生物活動に必要な栄養素である微量元素が、どのような形状・サイズ分布・化学組成・化学状態で水中に供給され、どのようにして沈降や除去を免れて水中に存在しているのかについて、未だ推定の域を出ていない。本研究の成果は、これまで考えられてきた水圏生態系を支える微量元素の物質循環学に、ナノ粒子態という存在状態の概念を新たに認識させるという学術的意義がある。

研究成果の概要(英文)：Our observations showed that trace metals in seawater can exist in the form of nanoparticles for an extended period and can be transported long-range, suggesting a vital role of metal nanoparticles in the marine biogeochemical cycling of trace metals. However, the formation and removal mechanisms of the nanoparticles remain unexplored. It is due primarily to the difficulty in measuring trace concentration and size distribution of trace metal nanoparticles in the ocean. In order to explore the possible formation mechanism, we performed a series of laboratory experiments, which simulated mixing hydrothermal fluid in supercritical fluid condition into seawater, which we considered as a nanoparticle-forming process. We found that nanoparticles were formed through the process, and the supercritical fluid condition is a vital factor. We also found that different seawater-rock reaction temperatures resulted in different size distributions of formed nanoparticles.

研究分野：地球環境科学

キーワード：ナノ粒子 微量元素 金属硫化物ナノ粒子 海洋化学 地球化学 物質循環 水熱反応実験 水圏環境

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、研究者個人に帰属します。

## 1. 研究開始当初の背景

海水に存在する鉄や銅、亜鉛といった微量金属元素は、生物生産をコントロールする重要な要因となるが（例えば、Tsuda et al., 2003）、海洋環境にはピコモルからナノモル程度と極低濃度にしか存在せず、海水中に供給されてから、酸化され水中から迅速に沈降・除去されると考えられてきた。しかし、これまでの申請者の海洋観測の結果から、これらの必須微量金属元素が、主に粒径 200 nm 以下の「ナノ粒子態金属硫化物」を形成し、海水中での沈降・除去を免れて、広く輸送されていることが明らかになった (Nakayama et al., 2015, 2016)。ナノ粒子という存在状態が、海洋環境における微量金属の物質循環に大きな役割を果たしている可能性が示されたといえる。微量金属元素の濃度やその分布については、多くの研究報告がなされるようになってきたが、水中での微量金属元素の存在状態や化学形態、それらの生成・除去メカニズムについては、その存在量が極微量であるため、現場で直接測定が困難なこともあり、未だ推測の域を出ていない。本研究では、海水中に存在する微量金属元素の実態解明の第一歩として、微量金属元素の主要な供給源である海底熱水域におけるナノ粒子態金属元素の生成条件を理解することを目的として、実験室での基礎的な研究を行った。

## 2. 研究の目的

本研究では、フィールド観測を通しての実態解明が困難な水中の微量金属元素の存在状態・化学形態を、実験室で微量金属元素のナノ粒子を生成し、分光分析手法や、粒径や形状などの存在状態分析法を駆使して明らかにすることを目標に掲げた。また、溶液中でのナノ粒子生成時における時間変化をナノ粒子の生成直後から分光分析によるその場観測により追跡することも目標とした。最もシンプルな実験系である水溶液と試薬を用いた金属硫化物生成（実験①）では、目標として定めた実験は順調に進行した。次に、熱水海域で採取された海底熱水鉱床と海水を反応させてナノ粒子を生成する実験（実験②）では、当初の計画通りにナノ粒子が生成されず研究が難航した。そこで海洋環境におけるナノ粒子の生成条件を明らかにすることを目標とすることを再検討し、実験は順調に終了した。

## 3. 研究の方法

実験①については、最もシンプルな実験系である水溶液を用いて金属硫化物を生成し、ナノ粒子生成のための分析手法や分析条件の確立を行いながら、その存在形態や化学状態の測定、ならびに微量金属元素のナノ粒子生成・変化過程の経時変化を追跡する。熱水噴出口付近の微量金属元素濃度に相当する約 1~5 mM の金属イオン（鉄）と硫化ナトリウム・9 水和物 ( $\text{Na}_2\text{S}/9\text{H}_2\text{O}$ ) を、それぞれ純水に溶解した水溶液を作成し、両者を石英セル内で混合させてナノ粒子生成反応を開始する。ナノ粒子態が生成すれば金属硫化物はブラウン運動により沈殿せずに水溶液中に残留するので、動的光散乱（DLS）分析装置を用いてこの水溶液中のナノ粒子の粒径を測定する。また、紫外可視分光計とラマン分光計を用いて、溶存硫化物イオン種（ $\text{HS}^-$ 、 $\text{S}_m^{2-}$  など）を調べる。溶液は遠心分離して濃縮し、捕集したナノ粒子を SEM/TEM-EDS により形状と元素組成を、顕微ラマン・赤外分光で化学形態を分析する。また生成した金属硫化物ナノ粒子中の微量金属濃度は、プラズマ発光



図 1. 水熱反応実験で用いた岩石試料。インド洋熱水域から採取された火成岩（枕状溶岩）6K#918-R03（試料および写真提供 JAMSTEC）

分析(ICP)法を用いて測定する。

実験②では、より現実的な熱水系でのナノ粒子生成過程を再現するため、粒子状物質を除去した海水に粉砕した海底熱水鉱床試料を添加して、金属元素のナノ粒子生成実験を行う。熱水環境をイメージして、海水と海底熱水鉱床を混ぜた溶液を加熱する。テフロン製の反応容器の設計最高温度条件により、加熱温度は 230 °C までとした。水熱反応実験を行った結果、動的光散乱測定法では溶液中にナノ粒子の存在を確認することが出来なかった。この結果から、230 °C 以下の反応温度では、海水-岩石反応により生成されるナノ粒子は極めて少ないと考えられる。そこで、より高温高压条件下で海水-岩石水熱反応実験を行うために、新たに密閉型超臨界反応容器（最高使用温度：450 °C，最高使用圧力：40 MPa，Alloy-22 製，耐圧硝子工業株式会社製）を用いて海水と岩石を反応させる環境を整えた。水熱反応実験に用いた岩石試料は、インド洋熱水域から採取された火成岩（枕状溶岩）6K#918-R03（提供 JAMSTEC）（図 1）、海水は沖縄トラフ熱水海域の海底付近で採取した試料を用いた。岩石サンプルは瑪瑙バチで粉砕し、岩石サンプル 1mg に対して海水 4 mL を加え、密閉容器に入れてマッフル炉内で 6 時間加熱した。その後、そのまま放冷し上澄みを 0.45 μm のフィルターで濾過し、動的光散乱法により粒径分布を測定した。

#### 4. 研究成果

実験①金属イオン ( $\text{Fe}^{2+}$ ) と硫化ナトリウム・9 水和物 ( $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) をそれぞれ純水に溶解した水溶液反応により粒子を生成した。動的光散乱法 (DLS 法) により、生成した粒子の粒径測定を行ったところ、80–500 nm のナノ粒子が生成されることを確認した（図 2）。

さらに、生成したナノ粒子の顕微ラマン・赤外分光測定を行ったところ、金属硫化物のスペクトルが得られた（図 3）。ナノ粒子態金属硫化物が生成すること、およびそれらを動的光散乱法や顕微ラマン分析法により測定出来ることが確認されたので、次にナノ粒子生成反応の経時変化を捉えるために、可視紫外分光器によるミリ秒間隔での硫化物イオン ( $\text{HS}^-$ ; 波長 230 nm) の経時変化を捉えることを試みた。しかし、硫化物イオンの吸収波長 230 nm 付近の吸光度に明確な差は確認することが出来なかった。

実験②海底熱水鉱床と海水による水熱反応実験は、250 °C, 300 °C, 320 °C, 340 °C, 350 °C, 360 °C, 400 °C で行った。水熱反応実験後室温で放冷し、サンプル溶液にレーザーポインターを当てると、加熱した全ての溶液で散乱光が観察された（図 4 右）。一方、加熱しないで室内の放置した溶液では、散乱光は見られなかった（図 4 左）。火成岩試料と海水を反応させた後、動的光散乱 (DLS) 分析装置を用いて、海水中のナノ粒子の存在を確認したところ、海水-岩石反応温度を 400 °C とした場合、1000 nm 粒径付近の粒子が生成さ

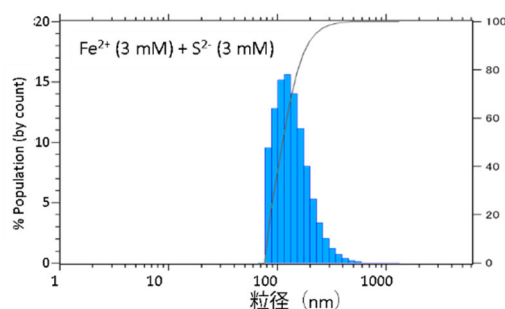


図 2. 動的光散乱法による水溶液中の硫化鉄のサイズ分布. 80–500 nm 付近の粒子が生成されたことを示す。

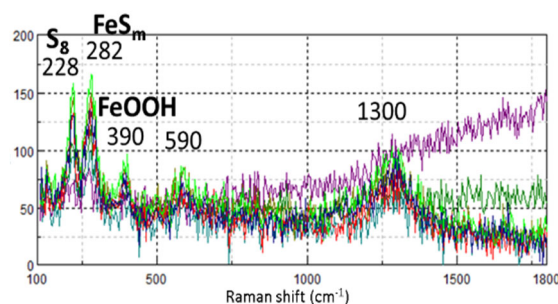


図 3. 予備実験で生成した FeS 沈殿物を測定して得られたラマン散乱スペクトル。

れていることが確認された。一方、360 °C 以下では、粒径 100 nm 以下の粒子が生成されていることが確認できた。海水のみを 400 °C で加熱した場合には < 1 nm であった。一例として、300 °C (海水+岩石)、400 °C (海水+岩石)、400 °C (海水のみ) で得られた粒子径とその頻度分布を示す (図 5)。

図 6 は水熱反応実験における反応温度 (250 °C から 400 °C) と生成粒子サイズの関係を示す。本実験結果から、360 °C 以下では粒径 10–100 nm での粒子が存在しており、400 °C では 1000 nm のより大きな粒径サイズで存在していることが確認された。水熱反応実験後にサンプル溶液にレーザーポインターを照射した時の散乱光が、動的散乱による測定までの間に、強く変化していることを目視により確認している。この事実から、400 °C の反応温度条件下で、より粒径の大きい粒子が生成したと考えるよりも、高温反応条件では、より多くの微粒子が生成され、微粒子同士がブラウン運動により衝突して合併し、その結果、見かけ上大きな粒径の粒子が生成されたように測定された可能性がある。水熱反応実験で生成した溶液中のナノ粒子を遠心分離などで濃縮分離し、SEM/TEM-EDS でそれらの粒径や形状などの存在状態観察や、高温高压条件下での水熱反応実験の経過変化を、ナノ粒子生成直後からその場観測により追跡し、捉えることなどについては、今後新しい研究プロジェクトを立てて追求していくテーマである。

[引用文献]

Nakayama, N., et al., Sulfides in oxic seawater over the submarine hydrothermal area of Kikai Caldera south of Kyushu Island, Japan, *Geochem. J.*, 49, e1-e7, 2015.

Nakayama, N., et al., Size fractionation of nanoparticulate metal sulfides in oxic water of Lake Teganuma, Japan, *Geochem. J.*, 50, 1-7, 2016.

Tsuda, A., et al., A mesoscale iron enrichment in the Western Subarctic Pacific induces a large centric diatom bloom. *Science* 300, 958-961, 2003.

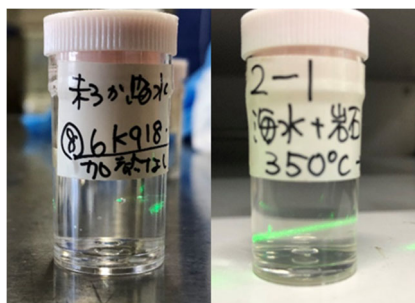


図 4 水熱反応実験後のサンプル溶液にレーザーポインターを当てた様子。加熱なし(左)と加熱あり(360°C)。加熱した溶液では散乱光が見える。

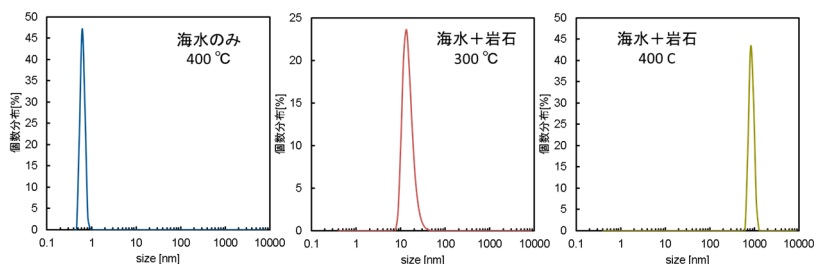


図 5 左 : 400 °C (海水のみ)、中央 : 300 °C (海水+岩石)、右 : 400 °C (海水+岩石)、で得られた粒子径とその頻度分布

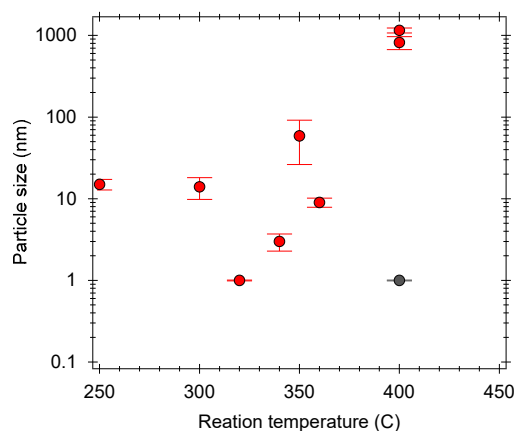


図 6 水熱反応実験における反応温度と生成した粒子サイズの関係。●は、海水と岩石を水熱反応させた時の粒径サイズを示す。●は、海水のみを 400 °C で加熱した後に海水中に存在していた粒径サイズを示す

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0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 中山典子	4. 巻 61
2. 論文標題 鬼界カルデラ浅海熱水域における海水中の金属硫化物	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 号外海洋	6. 最初と最後の頁 146, 152
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 無
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1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 森本芳, 中山典子, 中嶋悟
2. 発表標題 顕微赤外分光法によるエアロゾル鉱物粒子への揮発性有機化合物の吸着・反応実験
3. 学会等名 第35回エアロゾル科学・技術研究討論会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔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
研究 分 担 者	中嶋 悟  (Nakashima Satoru)  (80237255)	大阪大学・理学研究科・教授    (14401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------