

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月31日現在

機関番号:15401

研究種目:挑戦的萌芽研究

研究期間:2009 ~ 2011

課題番号:21654082

研究課題名(和文) 分子地球化学:固液界面での金属イオンの構造と水溶解性や生物必須性との関係

研究課題名(英文) Molecular geochemistry: structure of metal ions at solid-water interface and its relationship with their water solubilities and essentiality to organisms

研究代表者

高橋 嘉夫(TAKAHASHI YOSHIO)

広島大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号:10304396

研究成果の概要(和文): モリブデン酸、タングステン酸などのイオンの固液界面での局所構造を明らかにし、それに基づいて、元素の海水への溶解性や、海洋環境での同位体分別を原子レベルの情報から理解することを可能にした。さらに酸化物への吸着反応の親和性の違いなどは、酸解離定数(pKa)などを用いて系統的に理解できることを明らかにした。

研究成果の概要(英文): We investigated local structures of molybdate, tungstate, and other ions adsorbed at the solid-water interface, based on which we can understand the solubilities of various ions in seawater, isotopic fractionation of elements in marine environment etc. Furthermore, systematic variation in the affinities of various ions on oxides can be explained possibly by acid dissociation constant and other thermodynamic parameters.

交付決定額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,200,000	0	1,200,000
2010年度	900,000	0	900,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
総計	3,100,000	300,000	3,400,000

研究分野:数物系科学

科研費の分科・細目:地球惑星科学・地球宇宙化学

キーワード:分子地球化学、XAFS、pKa、内圏錯体、外圏錯体

1. 研究開始当初の背景

我々の研究グループでは、様々な系(土壌、陸水、海水など)で微量元素の水への溶解性に関する研究を行っている。特に水酸化鉄などへの吸着反応は、現在の酸化的水圏で微量元素の溶存濃度を支配する主因子である。このような吸着反応に関連して我々は、固相および水相での微量元素の化学種(価数、局所構造)をX線吸収微細構造法(XAFS法)や高速液体クロマトグラフィー接続ICP質量分析計(HPLC-ICP-MS)などで調べ、化学種を

特定しながら元素の水溶解性を解明する研究を行っている。その中で、As-Sb、Se-Teなど、地球化学的挙動が類似していると大まかには予想されてきた元素ペアに対して、その水溶解性の微妙な差を化学種解析に基づいて明確にしてきた(Mitsunobu et al., 2006; Harada and Takahashi, 2008など)。その結果、水酸化鉄に吸着した表面錯体の化学構造(内圏錯体 or 外圏錯体など)が、微量元素の溶解度と密接に関与することを明らかにした。さらに、これら元素のオキソ酸のpKa

値が小さい場合に外圏錯体が生成しやすく、水に溶解し易いことが示唆された。本研究ではこれらの知見をベースに、表面錯体構造の特徴、様々なオキソ酸の pKa 値、水溶解性、を系統的に理解することを目指す。

一方我々は、この表面錯体の構造は、海洋での元素濃度のみならず、生物への微量元素の必須性などと密接に関連するという仮説を見出すに至った。このことは、複数の価数をとる元素の場合、還元的で硫化物イオン濃度が高い初期地球では全く異なる状況になるため、「様々な酸化還元環境での固液界面での元素の原子レベルでの構造」→「水溶解性」→「生物必須性」を地球の歴史と関連づけて議論できる可能性がある。こうした原子レベルの情報に立脚した地球化学研究は、分子地球化学と呼ぶことができ、今後の地球化学のひとつの大きな方向性を示すと期待される。

2. 研究の目的

(i) 酸化的な環境での Mo および W の固液分配に関する研究

本研究ではまず、酸化的な環境での Mo および W の固液分配を調べることを目的とした。酸化的な環境で海洋中に存在する吸着媒として、水酸化鉄、マンガン酸化物 ($\delta\text{-MnO}_2$) などを主に用いる。この中で特に水酸化鉄は、陰イオンを最も吸着し易いと考えられ (Stumm, 1992)、本研究で主な対象とする Mo (MoO_4^{2-}) および W (WO_4^{2-}) では特に重要な吸着媒であると予想される。また Mo は、マンガン酸化物にも吸着され易いことが多くの研究で示唆されているので、マンガン酸化物も研究対象とする。

(ii) 固液分配に伴う Mo および W の同位体分別に関する研究

研究の進行途上で、Mo や W の固液間の吸着反応は、その濃度平衡以外に、同位体平衡にも大きなインパクトを与えることが分かったので、この同位体分別と固液界面の構造についても考察を行った。そのため、還元的環境での化学的素過程については、本研究で最終的には扱わなかった。

3. 研究の方法

吸着実験は、pH やイオン強度に対する依存性も調べるが、特に海水に近い条件を意識して実験をすすめる。分配比は、ICP-MS による濃度測定から決定した。水酸化鉄やマンガン酸化物に吸着された Mo や W の局所構造は、主に X 線吸収微細構造 (XAFS) 法により調べた。XAFS 実験は、高エネルギー加速

器研究機構 Photon Factory のビームライン BL12C および BL-9A、SPring-8 の BL01B1 および BL14B2 で行った。

4. 研究成果

(i) 海水-鉄マンガン酸化物間における Mo の固液分配および同位体分別機構

Mo では、マンガン酸化物への吸着の際に軽い同位体が選択的に取り込まれ、海水-鉄マンガン酸化物間で大きな同位体分別を示す。本研究で柏原君は、XAFS による詳細な Mo 吸着種の構造解析を行った。その結果、マンガン酸化物への吸着に伴って Mo は 4 面体 4 配位構造から 8 面体 6 配位構造の内圏錯体に変化して吸着することを見出した。一方で Mo は、水酸化鉄に対して溶存 MoO_4^{2-} が四面体を保ったまま静電的に水酸化鉄に引き寄せられた外圏錯体として吸着されることが分かった。さらに天然の鉄マンガン酸化物中で Mo は、マンガン酸化物への吸着態と同じ局所構造を保持していることが分かり、鉄マンガン酸化物中の Mo のホスト相はマンガン酸化物であることが分かった。一方、結合距離や配位数が変化する化学種間の平衡同位体分別反応では、結合距離が短く配位数が小さな化学種に重い同位体が相対的に濃縮する。この法則と本研究で決定した Mo の局所構造情報から、Mo の海洋環境での同位体分別の主要因は、天然の鉄マンガン酸化物中のマンガン酸化物相に取り込まれた Mo が 6 配位の吸着態に構造変化するためであることが明らかになった。また結晶形の異なる様々な酸化鉄へ吸着する際の Mo 同位体分別の程度の違いに着目し、吸着種の構造解析を行った。吸着種の構造と同位体分別の程度の関係から、吸着種の分子の対称性 (4 面体 vs. 8 面体) が同位体分別の程度と明確に相関していることを見出した。

(ii) 新規分析手法の導入による W の XAFS 測定の実現および Mo との分配挙動の比較

W は Mo と同族で化学的性質が似ているにも関わらず、鉄マンガン酸化物への濃集率が 2 桁程度大きい。天然試料中の W の XAFS 測定は、共存元素の干渉等により通常の蛍光法の適用が難しいという問題があったが、本研究では、蛍光分光 XAFS 法を導入することで W の構造情報の取得に初めて成功した。その結果、天然試料中の W は 8 面体の対称性を持った吸着態として存在すること、W は水酸化鉄とマンガン酸化物のどちらに対しても 8 面体の対称性を持った内圏錯体を形成すること、などが分かった。これら構造および分配実験

データの比較から、MoとWは水酸化鉄に対する吸着構造が異なり、このことが海水-鉄マンガン酸化物間におけるWとMoの濃集率の違いを生むと考えられた。またこの結果から、Wの同位体比は水酸化鉄およびマンガン酸化物のどちらに吸着する場合でも分別すると予想される。(i)の結果を考え併せると、大気中の酸素濃度の増加に伴って海洋中で生成する水酸化鉄とマンガン酸化物に対して、Mo同位体比は後者の生成のみに応答し、W同位体比は両者の生成に応答すると予想される。マンガン酸化物は水酸化鉄に比べて酸素濃度が高くなければ生成しないので、様々な地球化学的試料に対してMoとWの同位体比の変動を比較することで、酸素濃度の上昇の歴史を詳細に解明できる可能性がある。

(iii) 他のオキシアニオンの吸着構造と固液分配の関係

Mo及びWと同様に、互いに化学的性質が類似しておりオキシアニオン・ヒドロキシアニオンを形成するヒ素(As)とアンチモン(Sb)の固液分配に着目した。天然の鉄マンガン酸化物中のAsとSbの価数と濃度から、両者は共に5価で存在すること、海水-鉄マンガン酸化物間の分配において両元素が分別しないことを明らかにした。これらの結果は、As(V)とSb(V)が共にホスト相である水酸化鉄に対して内圏錯体を形成することに関連すると示唆された。すなわち、吸着種の分子の構造において内圏型か外圏型かといった結合様式が固液分配において大きな影響を及ぼす因子であることが、MoとW以外のオキシアニオンについても成り立つといえる。

(iv) MoとWの吸着種の構造を規定する化学的要因

(i)-(iii)の研究より、固液分配および同位体分別といったMoとWの地球化学的挙動は、鉄マンガン酸化物表面での吸着種の構造(対称性、結合様式)に支配されることが明らかとなった。そこで、(a)なぜ水酸化鉄に対してMoは外圏錯体を形成するがWは内圏錯体を形成するのか、(b)なぜMoは水酸化鉄に外圏錯体を形成するがマンガン酸化物に内圏錯体を形成するのか、(c)なぜMoは一部の固相への吸着の際に対称性が変化するのか、について要因となり得る物理化学的因子を議論した。その結果、MoとWの水酸化鉄への吸着構造の違いは、両者の僅かな酸解離定数(pKa)の違いによって生じることが考えられた。一方、Moの水酸化鉄とマンガン酸化物への吸着構造の違いは、 Fe^{3+} と Mn^{4+} の加水定

数(pK_{OH})の違いと対応していた。さらに、Moの対称性の変化の要因としては、固相表面との内圏錯体形成の際に、特定の反応性をもった官能基の配置によって引き起こされる可能性があると考えられた。

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37件)

(英文査読有の論文のみ上記件数に含める)

1. H. Qin, Y. Yokoyama, Q. Fan, H. Iwatani, K. Tanaka, A. Sakaguchi, Y. Kanai, J. Zhu, Y. Onda, and Y. Takahashi, Investigation of cesium adsorption on soil and sediment samples from Fukushima Prefecture by sequential extraction and EXAFS technique, *Geochim. J.*, 査読有, in press.
2. Y. Yokoyama, K. Tanaka, and Y. Takahashi, Differences in the immobilization of arsenite and arsenate into calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 査読有, in press.
3. N. Yoshida and Y. Takahashi, Land surface contamination by radionuclides from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident, *Elements*, 査読有, 8 (2012) 201-206.
4. S. Mitsunobu, F. Shiraiishi, H. Makita, B. Orcutt, S. Kikuchi, B. Jorgensen, and Y. Takahashi, Bacteriogenic Fe(III) (oxyhydr)oxides characterized by synchrotron microprobe coupled with spatially-resolved phylogenetic analysis, *Environ. Sci. Technol.*, 査読有, 46 (2012) 3304-3311.
5. K. Tsuji, K. Nakano, Y. Takahashi, K. Hayashi, and C-U. Ro, X-ray Spectrometry, *Anal. Chem.*, 査読有, 84 (2012) 636-668.
6. Y. Takahashi, M. Higashi, T. Furukawa, and S. Mitsunobu, Change of iron species and iron solubility in Asian dust during the long-range transport from western China to Japan, *Atmos. Chem. Phys.*, 査読有, 11 (2011) 11237-11252
7. T. Kashiwabara, Y. Takahashi, M. Tanimizu, and, A. Usui, Molecular-scale mechanisms of distribution and isotopic fractionation of molybdenum between seawater and ferromanganese oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 査読有, 75 (2011) 5762-5784.
8. Y. Takahashi, M. Sakamitsu, and M. Tanaka, Diffusion Coefficients of Arsenate and Arsenite in Water at Various pH. *Chem. Lett.*, 査読有, 40 (2011) 1187-1188.

9. N. Yamaguchi, T. Nakamura, D. Dong, Y. Takahashi, T. Makino, S. Amachi, Y. Maejima, I. Akahane, and T. Arao, Arsenic release from flooded paddy soils regulated by the iron dissolution and transformation of As and Fe. *Chemosphere*, 査読有, 83 (2011) 925-932.
10. S. Kikuchi, H. Makita, S. Mitsunobu, Y. Terada, N. Yamaguchi, K. Takai, and Y. Takahashi, Application of Synchrotron-XRF-XAFS to the Speciation of Fe on a Single Stalk in Bacteriogenic Iron Oxides (BIOS). *Chem. Lett.*, 査読有, 40 (2011) 680-681.
11. A. G. Gault, S. Langely, A. Ibrahim, R. Renaud, Y. Takahashi, C. Boothman, J. R. Lloyd, I. D. Clark, F. G. Ferris, and D. Fortin, Microbial and geochemical features suggest iron redox cycling within bacteriogenic iron oxide-rich sediments. *Chem. Geol.*, 査読有, 281 (2011) 41-51.
12. T. Furukawa and Y. Takahashi, Oxalate metal complexes in aerosol particles: implications for the hygroscopicity of oxalate-containing particles. *Atmos. Chem. Phys.*, 査読有, 11 (2011) 4289-4301.
13. S. Mitsunobu, Y. Takahashi, S. Utsunomiya, M. A. Marcus, S. C. Fakra, Y. Terada, T. Iwamura, and M. Sakata, Identification and characterization of Sb-bearing nanoparticles in natural soil near Sb mine tailing. *Am. Mineral.*, 査読有, 96 (2011) 1171-1181.
15. Y. S. Shimamoto, Y. Takahashi, and Y. Terada, Formation of organic iodine supplied as iodide in a soil-water system in Chiba, Japan. *Environ. Sci. Technol.*, 査読有, 45 (2011) 2086-2091
16. M. Tanimizu, Y. Araki, S. Asaoka, and Y. Takahashi, Determination of natural isotopic variation in antimony using inductively coupled plasma mass spectrometry for an uncertainty estimation of the standard atomic weight of antimony, *Geochem. J.*, 査読有, 45 (2011) 27-32.
17. T. Kashiwabara, Y. Takahashi, T. Uruga, H. Tanida, Y. Terada, Y. Niwa, and M. Nomura, Speciation of tungsten in natural ferromanganese oxides using wavelength dispersive XAFS, *Chem. Lett.*, 査読有, 39 (2010) 870-871.
18. F. Shiraishi, K. Okumura, Y. Takahashi, and A. Kano, Influence of microbial photosynthesis on tufa stromatolite formation and ambient water chemistry, SW Japan, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 査読有, 74 (2010) 5289-5304.
19. K. Tanaka, Y. Tani, Y. Takahashi, M. Tanimizu, Y. Suzuki, N. Kozai, and T. Ohnuki, A specific Ce oxidation process during sorption of rare earth elements on biogenic Mn oxide produced by *Acremonium* sp strain KR21-2, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 査読有, 74 (2010) 5463-5477.
20. K. Tsuji, K. Nakano, Y. Takahashi, K. Hayashi, and C-U. Ro, X-ray Spectrometry, *Anal. Chem.*, 査読有, 82 (2010) 4950-4987.
21. K. Fukushi, T. Sugiura, M. Tomoaki, Y. Takahashi, N. Hasebe, and H. Ito, Iron-bentonite interactions in the Kawasaki bentonite deposit, Zao area, Japan, *Applied Geochem.*, 査読有, 25 (2010) 1120-1132.
22. Y. Takahashi, M. Yamamoto, Y. Yamamoto, and K. Tanaka, EXAFS study on the cause of enrichment of heavy REEs on bacterial cell surfaces, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 査読有, 74 (2010) 5443-5462.
23. S. Mitsunobu, Y. Takahashi, Y. Terada, and M. Sakata, Antimony(V) incorporation into synthetic ferrihydrite, goethite, and natural Fe oxyhydroxides, *Environ. Sci. Technol.*, 査読有, 44 (2010) 3712-3718.
24. S. Mitsunobu, Y. Takahashi, and Y. Terada, μ -XANES evidence for reduction of Sb(V) to Sb(III) in soil formed in Sb mine tailing, *Environ. Sci. Technol.*, 査読有, 44 (2010) 1281-1287.
25. K. H. Hattori, Y. Takahashi, and T. Augé, Speciation of platinum in platinum-iron oxides based on X-ray absorption spectroscopy analysis. *Am. Mineral.*, 査読有, 95 (2010) 622-630.
26. K. Tanaka, Y. Takahashi, K. Horie, H. Shimizu, and T. Murakami, Determination of the oxidation state of radiogenic Pb in natural zircon using X-ray absorption near-edge structure. *Phys. Chem. Mineral.*, 査読有, 37 (2010) 249-254
27. Y. Yamamoto, Y. Takahashi, and H. Shimizu, Systematic change in relative stabilities of REE-humic complexes at various metal loading levels. *Geochem. J.*, 査読有, 44 (2010) 39-63.
28. T. Kashiwabara, Y. Takahashi, and M. Tanimizu, A XAFS study on the mechanisms of isotopic fractionation of molybdenum during its adsorption on ferromanganese oxides. *Geochem. J.*, 査読有, 43 (2009)

- e31-e36.
29. M. Higashi and Y. Takahashi, Detection of S(IV) species in aerosol particles using XANES spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.*, 査読有, 43 (2009) 7357-7363.
 30. Y. Takahashi, T. Miyoshi, M. Higashi, H. Kamioka, and Y. Kanai, Neutralization of calcite in mineral aerosols by acidic sulfur species collected in China and Japan studied by Ca K-edge X-ray absorption near-edge structure. *Environ. Sci. Technol.*, 査読有, 43 (2009) 6535-6540.
 31. S. Langley, A. G. Gault, A. Ibrahima, Y. Takahashi, R. Renaud, D. Fortina, I. D. Clark, and F. G. Ferris, Strontium desorption from bacteriogenic iron oxides (BIOS) subjected to microbial Fe(III) reduction. *Chem. Geol.*, 査読有, 262 (2009) 217-228.
 32. Y. Yamamoto, Y. Takahashi, and H. Shimizu, Speciation of iron in humic substances by X-ray absorption fine structure and its effect on the complexation between humic substances and trace metal ions. *Chem. Lett.*, 査読有, 38 (2009) 278-279.
 33. T. Nagata, K. Fukushi, and Y. Takahashi, Prediction of iodide adsorption on oxides by surface complexation modeling with spectroscopic confirmation. *J. Colloid Interface Sci.*, 査読有, 332 (2009) 309-316.
 34. S. Langley, A. G. Gault, A. Ibrahim, Y. Takahashi, R. Renaud, D. Fortin, I. D. Clark, and F. G. Ferris, Sorption of strontium onto bacteriogenic iron oxides. *Environ. Sci. Technol.*, 査読有, 43 (2009) 1008-1014.
 35. S. Mitsunobu, Y. Takahashi, Y. Sakai, and K. Inumaru, Interaction of synthetic sulphate green rust with antimony(V). *Environ. Sci. Technol.*, 査読有, 43 (2009) 318-323.
 36. K. Tanaka, Y. Takahashi, and H. Shimizu, Determination of the host phase of rare earth elements in natural carbonate using X-ray absorption near-edge structure. *Geochem. J.*, 43 (2009) 143-149.
 37. Y. Yokoyama, S. Mitsunobu, K. Tanaka, T. Itai, and Y. Takahashi, A study on the coprecipitation of arsenite and arsenate into calcite coupled with the determination of oxidation states of arsenic both in calcite and water. *Chem. Lett.*, 査読有, 38 (2009) 910-911.

[学会発表] (計 75 件)

(国際会議招待講演 9 件、国内招待講演 26

件 ; その他 40 件)

1. Y. Takahashi (2012) Radionuclides migration emitted from the Fukushima Daiichi nuclear power plant: Heterogeneity in their distributions in aerosol, soil and particulate matters. (2012 Joint International Conference on "Pacific Basin Consortium for Environment and Health" and "Society for Environmental Geochemistry & Health", 2012 年 4 月 12 日、光州科学技術院 (韓国・光州)、参加者数約 200 名程度)
2. Y. Takahashi (2012) Environmental behavior of radiocesium: its heterogeneity in aerosols, soils, and particulate matters (4th ASRC International Workshop "Transformation of Radionuclides by Microorganisms, Clays, Plants: Implication for Migration and Remediation", 2012 年 3 月 13 日、いばらき量子ビーム研究センター、参加者数約 30 名程度)
3. Y. Takahashi, K. Tanaka, A. Sakaguchi, Y. S. Shimamoto (2011) A Preliminary Study on the Vertical Distributions of Radioiodine and Radiocesium in Soils (2011 年 5 月 24 日、IUPAC International Congress on Analytical Sciences (ICAS2011)、京都国際会議場、参加者数 500 名程度)
4. Y. Takahashi (2011) Speciation of various elements in aerosols by XAFS - Chemical processes in aerosols and their impacts on environment (2011 年 2 月 21 日、-P F - S A C 物質化学分科会 Scientific Highlight 講演、参加者数 100 名程度)
5. Y. Takahashi (2010) Speciation of various elements in aerosols by XAFS -Chemical processes in aerosols and their impacts on environment-. 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (2010.12.14-12.19, Hawaii, USA, 参加者数 2 万人程度)
6. Y. Takahashi (2010) Sensitive measurement of fluorescence XAFS using bent crystal analyzer and its application to radiogenic osmium in molybdenite. 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (2010.12.14-12.19, Hawaii, USA, 参加者数 2 万人程度)
7. Y. Takahashi (2010) Chemical processes in aerosols and their impacts on environment using X-ray absorption fine structure (2010 年 8 月 29 日、Hiroshima University -Pusan National University Student Workshop、東広島市伯和ホテル、参加者数 100 名程度)

8. Y. Takahashi (2010) Rare Earth element patterns as biomineralization probes, Goldschmidt Conference 2010 (2010年6月14, Goldschmidt Conference 2010, Noxville, USA, 参加者数約3000名程度)
9. Y. Takahashi (2009) High-sensitive measurement of uranium LIII-edge XAFS using bent crystal analyzer for the speciation of uranium in natural solid materials (2009年12月2日, Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry (APSORC-09), Napa, USA, 参加者数約200名程度)

〔図書〕(計3件)

1. 高橋嘉夫、宇宙と地球の化学事典、朝倉書店(2012)(編集、分担執筆)。
2. 高橋嘉夫・近藤和博、レアアースの最新技術動向と資源戦略、シーエムシー出版(2011)(分担執筆)。155-164
3. 高橋嘉夫、地球化学実験法、地球化学講座8、培風館(2010)(分担執筆)。

〔産業財産権〕

○出願状況(計3件)

名称：希土類金属回収材および希土類金属回収方法

発明者：近藤和博、高橋嘉夫、浅岡聡

権利者：アイシン精機株式会社、国立大学法人広島大学

種類：特願

番号：2011-037488

出願年月日：2011年2月23日

国内外の別：国内

名称：レアアースの回収方法

発明者：高橋嘉夫、宮地亜沙美、近藤和博

権利者：国立大学法人広島大学、アイシン精機株式会社

種類：特願

番号：2012-085321

出願年月日：2012年4月4日

国内外の別：国内

名称：核酸のゲル化沈殿による希土類金属の回収方法

発明者：近藤和博、高橋嘉夫、宮地亜沙美

権利者：アイシン精機株式会社、国立大学法人広島大学

種類：特願

番号：2012-107831

出願年月日：2012年5月9日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://home.hiroshima-u.ac.jp/enviro/Takahashi/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

高橋 嘉夫 (TAKAHASHI YOSHIO)

広島大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：10304396

(2)研究分担者

福士 圭介 (FUKUSHI KEISUKE)

金沢大学・環日本海域環境研究センター・助教

研究者番号：90444207