

令和 6 年 6 月 24 日現在

機関番号：13601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2021～2023

課題番号：21K20353

研究課題名（和文）魚類の骨におけるレアメタル濃集メカニズムの解明

研究課題名（英文）The HREE concentration process on fish bones.

研究代表者

江島 輝美 (Ejima, Terumi)

信州大学・学術研究院理学系・助教

研究者番号：70712173

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,300,000円

研究成果の概要（和文）：近年、深海底泥中には陸上鉱床の約数千倍もの重希土類元素が濃集していることが報告され、資源として注目を集めている。これまでに重希土類元素のホスト鉱物が魚類の骨を構成するアパタイトであることは解明されているが、「アパタイトになぜ濃集が起こったのか」については未解明である。申請者は、先行研究の結果から魚類起源アパタイトの有機物組織が濃集メカニズムに関係する可能性が高いことに着目した。本研究では、現存する魚骨への重希土類元素の濃集実験を行い、魚骨の構成物である無機物のアパタイトよりも有機物組織に重希土類元素が濃集しやすく、有機物組織中には濃集しやすい組織とにくい組織が存在することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

魚類起源アパタイトの重希土類元素の濃集メカニズムを解明するには、アパタイト中の重希土類元素の存在状態を明らかにすることが重要である。先行研究では、重希土類元素はアパタイト中の構造にCaを置換して存在、またはアパタイト結晶の表面に吸着し錯体として存在することが報告されてきた。本研究では、これまでに検討されなかった魚の骨がもつ有機物に着目した。その結果、有機物が重希土類元素の濃集に関わる可能性が高いことが明らかになった。今後、魚類起源アパタイトの重希土類元素の濃集のより詳細なメカニズムが明らかになれば、深海底泥からの効率的な重希土類元素回収や固定回収技術の開発への発展も期待できる。

研究成果の概要（英文）：It has been reported that heavy rare earth elements (HREE) are concentrated in deep-sea sediments to a level several thousand times higher than in terrestrial deposits, attracting attention as a resource. Although it has been elucidated that the host mineral of HREE is apatite, which is a constituent of fish bones, it has not been clarified why the concentration of the HREE in apatite occurred. Based on the results of previous studies, we focused on the high possibility that the organic matter of fish bone is related to the enrichment mechanism of HREE. In this study, experiments on the concentration of HREE in fish bones were investigated, and it was found that HREE were more easily concentrated in organic matter than in inorganic apatite, which is a constituent of fish bones, and that some organic matter are more easily concentrated than others.

研究分野：鉱物学

キーワード：重希土類元素 魚骨 アパタイト 有機物 EPMA

1. 研究開始当初の背景

近年、日本海近郊の深海底泥中には陸上鉱床の約数千倍もの重希土類元素が濃集していることが報告され、資源として注目を集めている。これまでに重希土類元素のホスト鉱物が魚類の骨を構成するアパタイトであることは解明されているが、「重希土類元素を取り込みにくいアパタイトになぜ濃集が起こったのか」については未解明である。申請者はこれまでの研究成果から、魚類起源アパタイトの有機物組織が濃集メカニズムに関係する可能性が高いと考えた。しかし、実際に魚類起源アパタイト中の有機物質(フィッシュコラーゲン)は深海底で重希土類元素を取り込んでいたとしても、その後の埋没により続成作用を受けるため、有機物組織は重希土類元素濃集時の構造を保持できない。有機物構造が保持されない理由は、海洋魚類由来のコラーゲンの分解温度が9~30℃程度のため、埋没により地温が上昇することで分解・変質するためである(右下図)。また、先行研究で行われている分析では、試料成型時の洗浄や乾燥によって有機物に変質・消失している可能性がある。このため、現存試料の元素の存在形態の評価だけでは、有機物組織が濃集メカニズムにどのように関わっていたのかを解明できない。そこで、申請者はこれまで行ってきた試料観察に加え、実験による検証が必要であると考えた。

2. 研究の目的

本研究では、魚類起源アパタイトにおける重希土類元素の濃集過程での有機物組織の関与について解明することを目的とした。

3. 研究の方法

有機物を含有する合成アパタイトへの重希土類元素の吸着実験

実験に用いた溶液は、生理食塩水(NaCl水溶液 9.0193 g/L)に富士フィルム和光純薬(株)の塩化イットリウム六水和物($YCl_3 \cdot 6H_2O$, 99.9%, 分子量: 303.36, CAS RN: 10025-94-2)を溶解した物を用いた。溶液のY濃度は3種類用意した。これらの溶液中に試料を0 Ma, 50 Ma, 100 Maの圧力条件で浸した。加圧は、熱圧力加工装置((株)東洋高圧 TFS2-50)を使用し、冷間等方圧加圧法(CIP: Cold Isostatic Pressing)で行った。実験には、魚骨に加え、比較のために合成ハイドロキシアパタイト(微細な粒子を加圧により凝集させたもの)を用いた。Y含有量の測定には、走査型電子顕微鏡(SEM-EDS)および電子線微小部分分析装置(FE-EPMA)を用いた。

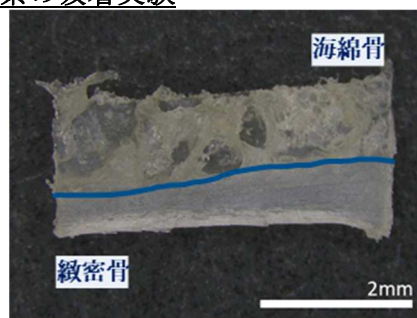


図1. 実験に用いた魚の骨
海綿骨は緻密骨と比べて多孔質で脆い組織からなる

4. 研究成果

4-1. 結果

4-1-1. 魚骨のY濃集組織について

Y溶液処理後の魚骨(0 MPa-1 g/ml条件下において加圧加工済み)を用いて組成分析および組織観察を行った。Y濃集箇所は繊維状であり、窒素の含有量が高い。分析点を図2左、得られた結果を図2右に示す。

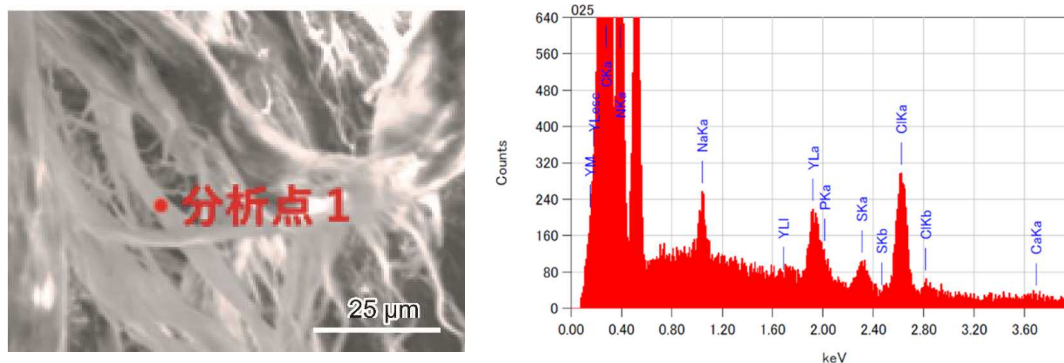


図2. Yの濃集が確認された魚骨の繊維状組織

左図) Y濃集が認められる繊維状組織 右図) 繊維状組織のEDSスペクトル図

4-1-2. Y の濃集実験

魚骨では低濃度・低圧力条件下および高濃度・高圧力条件下において Y の濃集が認められた (図 3 左)。また、緻密骨部分では、Y 濃集は確認できず、緻密骨でない部位において Y 濃集が認められるが、Y の濃集箇所は偏在しており、有機物の種類による選択性がある可能性が高いことがわかった (図 3 右)。

一方で合成ハイドロキシアパタイトの試料からは Y の濃集には濃度・圧力依存性があることが認められた。

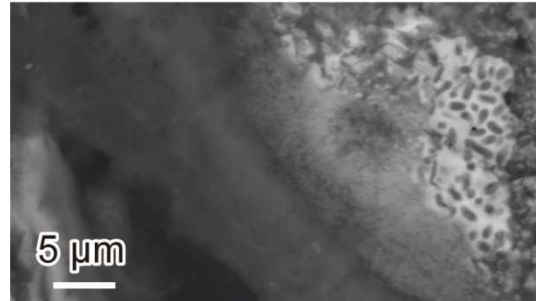
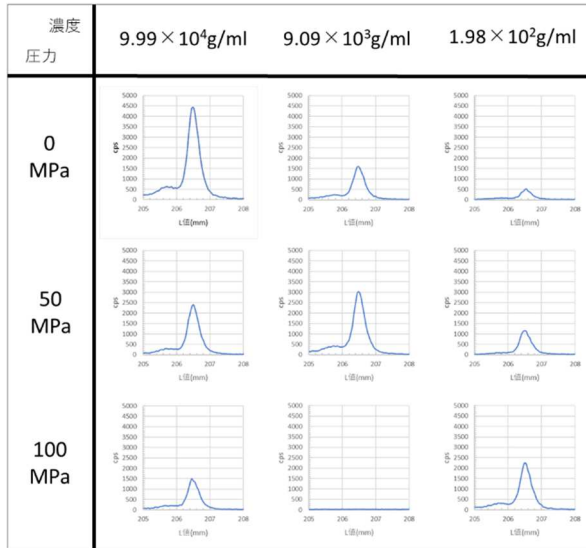


図 3 魚骨への Y 濃集実験の結果と Y 濃集部の有機物の反射電子像
左) Y 濃度は有機物 (N 含有部) に分布のもの、右上) 有機物の種類によって Y 濃度に違いがある。明度の高い部分ほど Y 濃度が高い傾向がある。

4-2. 考察およびまとめ

4-2-1. 有機物組織による Y の濃集

魚骨を用いての Y 濃集実験において有機物組織と思われる繊維状の組織から高濃度の Y が検出されことより、Y が魚骨を構成するアパタイト (無機物質) ではなく、有機物に濃集している可能性が高いことがわかった。また、緻密骨では Y が検出されにくかったことから、Y の濃集が魚骨の無機組織ではなく有機組織で生じていると考察される。

有機組織中の Y の濃集箇所には偏りがあることから、有機物の種類によって Y を固定する能力が異なると考えられる。骨の有機成分には太さ数 μm ~数十 μm の I 型コラーゲン線維と非コラーゲン性タンパク質があり、さらに複数の種類があるため、Y が濃集する有機物を特定するには、より詳細な検討が必要となる。従って、有機組織への Y 濃集箇所の特定と詳細な濃集メカニズムに関しては、今後の課題である。

4-2-2. 有機物組織中への Y の固定プロセス

有機物組織と無機組織であるアパタイトからなる魚骨には、合成ハイドロキシアパタイトとは異なり、濃度・圧力依存性があることが明らかになった。この、魚骨のみにみられる低濃度・低圧力条件下における Y の濃集は、Y が有機物組織に分布していたことから、有機物によるものであると言える。

有機物は、カルボキシル基とアミノ基を末端にもつ構造を持っており、これらの構造に Y^{3+} が結合することによって有機物に Y が固定された可能性がある。

しかし、Y を濃集する組織に関しては、組織的特徴および組成に差があることから、Y の濃集が組成や構造の影響を受けている可能性も考慮する必要がある。緻密骨と比較して海綿骨は多孔質で脆い組織からなっていることから、海綿骨では緻密骨と比較して表面積が大きいという特徴がある。これらのことから、Y 溶液に浸漬した場合に Y 溶液との接触面積が大きく、Y が組織内に浸透および濃集しやすい状況であったと考えられる。したがって、組成の違いに加えて組織の形状の違いによっても Y の濃集に差が生じている可能性が高い。

4-3. 成果の公表

研究成果の一部は国際誌に投稿中である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------