

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25年 5月21日現在

機関番号：23803
 研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2010～2012
 課題番号：22740354
 研究課題名（和文）XAFS による化学形態解析に基づく海洋堆積物へのモリブデン濃集メカニズムの解明
 研究課題名（英文）Study on mechanism of molybdenum accumulation in sediment based on chemical speciation using XAFS technique
 研究代表者
 光延 聖（MITSUNOBU SATOSHI）
 静岡県立大学・環境科学研究所・助教
 研究者番号：70537951

研究成果の概要（和文）：

海洋堆積物へのモリブデン濃集に起因する要因について、特に微生物活動の影響の有無を調べた。堆積物試料中の微小領域で起きる濃集メカニズムを直接的に解明するために、高い空間分解能で微生物種および金属化学種を決定できる手法を新規に開発した。

研究成果の概要（英文）：

Mechanisms of molybdenum accumulation in sea sediment were investigated in the present study. Particularly, possible effect of microbial activity on the accumulation process was examined. A new method for direct determination of both metal species and microbial community was developed in this project to investigate in situ molybdenum accumulation process in microscale.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
2012年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

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：スペシエーション

1. 研究開始当初の背景

モリブデンはクロム族に属する遷移金属であり、添加剤や合金として優れた特性を有することから工業的に広く使用されている。モリブデンは、日本国内において産業上の重要性が高いものの、その地殻存在度は低い。また、日本はモリブデン消費量のほとんどを他国からの輸入に頼っており、供給構造が脆弱とされている。このことから、モリブデン

は今後の資源枯渇が問題視されているレアメタル(希少金属)のひとつとされている。

最近の研究から、海洋堆積物にはこのモリブデンが溶存濃度の数万倍と高濃度に濃集していることが明らかとなっている(Ito et al., 2003)。しかしながら、このモリブデン濃集メカニズムには不明な点が多い。特に、要因となる化学的なプロセスがほとんど明らかになっていない。

2. 研究の目的

そこで本研究では、先端的X線分析法であるXAFS法を用いて、海底堆積物へのモリブデン濃集メカニズムを明らかにすることを目的とする。XAFS法は固相中の金属の化学状態を直接決定でき、濃集要因となる化学的なプロセスを詳細に解明できる。

本研究では濃縮メカニズムを化学的に明らかにするため、得られる知見はレアメタルであるモリブデンの新規回収法の開発といった資源工学分野へ大きく波及する。

3. 研究の方法

モリブデンが高濃度濃集している海底堆積物試料を対象として、モリブデンの化学状態を明らかにして、濃集に影響を与える要因について考察した。前述の通り、モリブデンの化学状態決定には、大型放射光施設を利用したXAFS法を応用した。

4. 研究成果

・海底堆積物試料の基礎的な分析

モリブデンが濃集した海底堆積物のモデル試料として、静岡県浜松市に位置する浜名湖堆積物試料を選択した。過去の研究からこのサイトではモリブデン濃集が起きていることが報告されていた。2011年度に採取した堆積物を酸分解して、主要元素および微量元素の濃度をICP-AESによって定量した。その結果、堆積物には比較的高濃度に(約50-80 mg/kg)のモリブデンが含まれていることがわかった。モリブデン以外にも鉄やイオウが多く含まれており、また採取された堆積物の酸化還元電位はきわめて低いため、鉄やイオウは硫化物として存在していることが示唆された。

・XAFS法による堆積物中のモリブデン化学種の決定

大型放射光施設SPring-8において、モリブデン化学種を分析した。分析手法のXAFS法は元素選択性が高く、高感度であるため、堆積物中に微量に存在するモリブデンの化学種に関する情報を得ることができる。モリブデンは

環境中でMo(IV)とMo(VI)の2つの価数を取ることが知られているが、XANES法によってモリブデンの酸化数を調べた結果、堆積物中で主にMo(IV)として存在していることがわかった。

また、XANESスペクトルはMoS₂の形状によく似ており、堆積物中のモリブデンが硫化物態として存在していることを示唆している。このことは最小二乗フィッティングによる定量分析の結果とも調和的であった。MoS₂の溶解度はきわめて低く沈殿を生じやすいことが報告されており、本研究で観察されたモリブデンの濃縮プロセスは堆積物中での硫化物態への還元反応が大きく影響していると考えられる。過去の研究では、モリブデンの還元反応は非生物的には進みにくいという報告例もあり、堆積物中で起きている還元反応は生物学的プロセスが大きく寄与していると考えられる。

また、本研究では、堆積物中での微生物反応を直接調べることが可能な新規分析手法についても開発を進めた。この手法は高い空間分解能を有するマイクロXAFS法と蛍光in situ hybridization (FISH)法を組み合わせた手法であり、マイクロメータースケールで微生物-金属相互作用を直接的に調べることができる(Mitsunobu et al., 2012)。FISH法は、原位置のまま直接微生物を観察・同定できるという優れた利点を持ち、観察したい微生物(群)の空間的な分布情報を得ることができる。本研究では、堆積物のような鉱物が共存した試料に対してFISH法を適用するため、蛍光プローブの非特異的吸着や鉱物自身の蛍光が妨害となる可能性もあり、対策として、マスキング剤を用いる、蛍光シグナルを増幅させる、などの工夫をおこなった。汎用性の高い手法確立を進めた。残念ながら、本プロジェクトの期間内にモリブデン濃集堆積物に対してμ-XAFS-FISH法を適用することはできなかったが、今後の研究において、本手法とバルク試料のXAFS分析と組み合わせて研究を進める予定である。

μ -XAFS-FISH 法の確立には、堆積物と比べて組成が単純であるバクテリア鉄マットをモデル試料として選択した。FISH 分析の結果、堆積物試料のごく表面部に鉄酸化細菌が濃集していることが明らかとなり、この鉄酸化細菌濃集部の μ -XAFS 分析から、バクテリアが生成する水酸化鉄鉱物は無機的に合成される結晶構造と大きく異なることが確認できている。本手法は、応用できる微生物反応の多さや cultivation independent な手法であることなど多くの利点を有しており、地球化学分野のみならず鉱物科学、土壌科学、微生物学の分野で高い評価を得ている。

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9件)

① Mitsunobu S, Hamamura N, Kataoka T, Shiraishi F: Arsenic attenuation in geothermal streamwater coupled with biogenic As(III) oxidation, *Applied Geochemistry* (査読有), in press.

① Mitsunobu S, Shiraishi F, Makita H, Orcutt BN, Kikuchi F, Jorgensen BB, Takahashi Y: Bacteriogenic Fe(III) (oxyhydr)oxides characterized by synchrotron microscope coupled with spatially-resolved phylogenetic analysis, *Environmental Science & Technology* (査読有), 46, 3304-3311 (2012).

② Muramatsu C, Sakata M, Mitsunobu S, Immobilization of arsenic(V) during transformation of the ferrihydrite: A direct speciation study using synchrotron-based XAFS spectroscopy. *Chemistry Letters* (査読有), 41, 270-271 (2012).

③ Mitsunobu S, Takahashi Y, Utsunomiya S, Marcus M, Terada Y, Iwamura T, Sakata M, Identification and characterization of nanosized

triphuyite in soil near Sb mine tailings. *American Mineralogist* (査読有), 96, 1171-1181 (2011).

④ Mitsunobu S, Takahashi Y, Terada Y, Sakata M, Antimony(V) incorporation into synthetic ferrihydrite, goethite, and natural iron oxyhydroxides. *Environmental Science & Technology* (査読有), 44, 3712-3718 (2010).

[学会発表] (計19件)

① 光延 聖, マイクロ XAFS 法をもちいた環境試料分析. SPring-8 利用者懇談会 文化財/X線スペクトロスコピー合同研究会(東京文化財研究所), 2012年3月(招待講演)

② 光延 聖, 白石史人, マイクロ XAFS 法と FISH 法を組み合わせた新しいバイオミネラルリゼーション観察手法の開発. 日本地球惑星科学連合 2012 年会(千葉幕張メッセ), 2012年5月.

③ 光延 聖, 白石史人, 高橋嘉夫, 坂田昌弘, FISH 法とマイクロ XAFS 法を組み合わせた新しいバイオミネラル分析法(XAFS-FISH 法)の開発. 第59回日本地球化学会(九州大学箱崎キャンパス), 2012年9月.

④ Mitsunobu S, Shiraishi F, In situ characterization of microorganism-metalloid-mineral interaction by XAFS-FISH technique. The 28th Annual Meeting of the Japanese Society of Microbial Ecology, Toyohashi, Japan, September 2012. (Invited Speaker).

⑤ 光延 聖, 放射光源 X 線顕微鏡を使った環境試料分析. PF 研究会 顕微分光研究の新展開(つくば高エネルギー加速器研究機構研究本館), 2012年9月(招待講演).

⑥ 光延 聖, バイオミネラル研究の重要性と研究紹介. ワークショップ「深海掘削による生命・地球科学の新しいパラダイムを求め

て」(東京 富国生命ビル), 2011年5月(招待講演)。

⑦ Makita H, Kikuchi S, Mitsunobu S, Nakamura K, Toki T, Kawagucci S, Noguchi T, Abe M, Miyazaki J, Yamanaka T, Tsuchida S, Nomaki H, Takahashi Y, Takai K, Microbiological investigation of the Iron-contaming flocculent mats in various deep sea environments. Goldschmidt2011, Prague, Czech Republic, August 2011.

⑧ Kikuchi S, Makita H, Mitsunobu S, Takai K, Takahashi Y, Speciation of iron in natural and synthesized Bacteriogenic Iron Oxides (BIOS) using XAFS and μ -XRF-XAFS. Goldschmidt2011, Prague, Czech Republic, August 2011.

⑨ 光延 聖, 高橋嘉夫, 坂田昌弘, XAFS 法による存在状態決定に基づくアンチモンおよびヒ素の土壌中での挙動解明. 第19回環境化学討論会(中部大学春日井キャンパス), 2010年6月。

⑩ Mitsunobu S, Takahashi Y, Sakata M, Direct determination of Sb(V) incorporation into synthetic and natural Fe hydroxides by EXAFS. Goldschmidt2010, Knoxville, USA, June 2010.

⑪ 光延 聖, バルク XAFS およびマイクロ XAFS 法を組み合わせた有害元素(アンチモン)の土壌挙動メカニズムの解明. 2010年度PF研究会(高エネルギー加速器研究機構4号館), 2010年7月(招待講演)。

⑫ 光延 聖, 高橋嘉夫, 寺田靖子, マイクロ XAFS 法によるアンチモンの土壌への固定メカニズムの解明. XAFS 討論会(立命館大学草津キャンパス), 2010年9月。

⑬ 光延 聖, 高橋嘉夫, 坂田昌弘, Ferrihydrite の相転移反応によってアンチモン

は結晶構造内部へ固定化される. 第57回日本地球化学会年会(立正大学熊谷キャンパス), 2010年9月。

[図書](計2件)

① 光延 聖, 「シンクロトロン放射光源 X線を利用した土壌元素の非破壊分析」(分担執筆), 日本土壌肥料学会編, 土肥博友社(2012)

[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

<http://opt12507.u-shizuoka-ken.ac.jp/top.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

光延 聖 (MITSUNOBU SATOSHI)
静岡県立大学・環境科学研究所・助教
研究者番号: 70537951