

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 3 日現在

機関番号：34504

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2019～2021

課題番号：19K24388

研究課題名（和文）重金属安定同位体を用いたラテライト鉱床におけるCrの環境動態解析

研究課題名（英文）Geochemical behavior of chromium and its isotope fractionation during the weathering of ultramafic rocks

研究代表者

伊藤 茜 (Ito, Akane)

関西学院大学・生命環境学部・助教

研究者番号：30844659

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：近年の新たなレアメタル供給源として注目されているニッケルラテライト鉱床では、開発に伴い有害な6価クロムの溶出が懸念されている。本研究では、低環境負荷な開発実現のため、ラテライト鉱床における6価クロムの生成と溶出に影響を与える要因を明らかにすることを目的とした。元素の指紋と呼ばれる同位体分析から、6価クロムの生成が浅部で起きており、溶出しやすさには表層付近の有機物量や6価クロムを還元し土壌に固定する2価鉄の量が影響を与えていることを明らかにした。本研究成果は、これまでの濃度分析からでは明らかにできないクロムの挙動について直接的な証拠を与え、クロム同位体が環境評価の有用な指標となることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ラテライト鉱床における6価クロムの溶出問題は、レアメタルの供給をこのタイプの鉱床に頼っている日本においては重要な課題である。また、超苦鉄質岩の風化による6価クロムの自然起源汚染はいくつかの国で確認されており、本研究成果はこれらの研究について同位体分析および存在形態分析が有効であることを示した。

研究成果の概要（英文）：Leaching of hexavalent chromium (Cr(VI)) during the development of the laterite deposits has become a problem. This study aims to clarify the formation mechanism and leaching behavior of Cr(VI) in lateritic deposits. The Cr isotopic composition of weathered and bedrock samples collected from laterite deposits in Indonesia indicates that the oxidation from Cr(III) to Cr(VI) is occurring near the surface. The sequential extraction showed that in the limonite horizons, Cr(VI) was most abundant in the adsorption fraction, which is the fraction with relatively high leachability. In contrast, Cr in the highly leachable fraction of the saprolite sample was less than 0.1%, suggesting that Cr(VI) is mainly produced in the limonite horizons. The correlation between Cr isotopic composition of the whole rock and depth variation of Cr concentration in the adsorptive fraction suggests that isotopic composition may reflect the mobility of Cr(VI).

研究分野：地球化学

キーワード：6価クロム 超苦鉄質岩 風化 ラテライト 逐次抽出 同位体

## 1. 研究開始当初の背景

かんらん岩や蛇紋岩などの超苦鉄質岩の化学風化により形成されたラテライト鉍床は、インドネシアやミャンマーなどの東南アジア諸国を含む熱帯・亜熱帯地域に広く分布しており、レアメタルの新たな供給源として注目されている。しかしながら、鉍床の開発においては人体に有害な 6 価クロムの溶出による周辺土壌および河川の汚染が問題となっている。本研究では、酸化・還元反応によって大きな変動を示すクロムの安定同位体比 ( $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ ) に着目し、6 価クロムの生成機構および逐次抽出法による溶出挙動を明らかにすることで風化岩石・土壌中のクロムの環境動態を定量的に理解し、6 価クロムの有効な汚染防止策や浄化策の提案に繋げる。

## 2. 研究の目的

クロム (Cr) は表層環境において、主に 3 価 ( $\text{Cr}(\text{III})$ ) もしくは 6 価 ( $\text{Cr}(\text{VI})$ ) として存在する。前者は糖の代謝に必要な必須元素であり難溶解性である一方、後者は強い酸化力を有する発がん性元素であり易移動性である。このようにクロムは価数によって毒性や移動性が異なることから、土壌中における総クロム濃度のみから環境への影響を評価することは困難である。一般的に岩石や土壌中のクロムは移動性の低い  $\text{Cr}(\text{III})$  として存在するが、マンガン酸化物のような酸化剤が共存する場合、 $\text{Cr}(\text{III})$  に酸化され、周辺河川や地下水へ移行することが知られている。逆に、有機物や 2 価鉄などが共存する環境では、 $\text{Cr}(\text{VI})$  は速やかに  $\text{Cr}(\text{III})$  に還元され固相中に固定される。このような酸化還元反応の履歴を追跡する指標として、クロムの安定同位体が用いられてきたが、ラテライト鉍床に応用した例はまだない。本研究では、日本で初めてとなるクロム安定同位体分析手法の確立を行い、その手法をラテライト鉍床試料に応用することで、6 価クロムの生成機構を明らかにする。また、古くより土壌試料中の重金属元素の存在形態を明らかにする手法として利用されている、逐次抽出法により 6 価クロムの存在形態を明らかにすることで溶出挙動を理解することを目的とした。

## 3. 研究の方法

2016 年にインドネシア、スラウェシ島で採取した母岩および風化強度の異なるラテライトプロファイル 4 つの全岩化学組成・鉍物分析、クロム安定同位体比 ( $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ ) 分析、逐次抽出を行った。分析対象である岩石や風化物試料中のクロム (Cr) 安定同位体比 ( $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ :  $^{53}\text{Cr}$  と標記) の変動は一般的に非常に小さいと考えられているため、まず、Cr 同位体の高精度分析法の確立を行った。本研究では、同位体比を任意の値に調節した校正試料 (ダブルスパイク: DS) を未知試料に添加し、前処理および同位体比分析における誤差を補正する事で、高精度分析が可能である DS 法を採用した。この手法では、DS 試料と未知試料の混合比が分析値の精度に直接影響を与えるため、Bonnand et al. (2016) を参考に標準試料 (JP-1) と DS 試料を複数の割合で混合した混合試料の同位体比を表面電離型質量分析計を用いて分析し、適切な混合比を検討した。その結果、混合比 (DS/JP-1) が 0.167-0.180 の範囲において、JP-1 の  $^{53}\text{Cr}$  値 ( $-0.107 \pm 0.03\text{‰}$ ) は先行研究による報告値 ( $^{53}\text{Cr} = -0.102 \pm 0.012\text{‰}$ ) と誤差の範囲内で一致し、さらに、分析精度を  $2\text{SE} < 0.03\text{‰}$  に縮小することができた。本手法を用いてインドネシアのラテライト鉍床より採取した風化度の異なる 2 つのプロファイルのクロム同位体分析を行った。また、易移動性の 6 価 Cr の溶出挙動を調べるために、逐次抽出を行い、イオンクロマトグラフィーによる Cr 化学種分離および誘導結合プラズマ質量分析計を用いて Cr 化学種ごとの定量を行った。

## 4. 研究成果

$^{53}\text{Cr}$  値はどちらのサイトにおいても、5m 以深の深部試料では母岩と比較してほぼ変動が見られなかったのに対し、表層から 5m の試料では母岩よりも低い  $^{53}\text{Cr}$  値を示した。特に、風化度の大きいプロファイルではより低い値を示す傾向が見られた。既存の室内実験により得られている同位体分別係数と比較したところ、これは、表層において鉍物から溶出した 3 価 Cr が  $^{53}\text{Cr}$  に富む 6 価 Cr に酸化され一部が流出し、残った Cr が溶存有機物や  $\text{Fe}^{2+}$  などにより部分的に還元される際に動的同位体効果により  $^{52}\text{Cr}$  に富んだ 3 価の水酸化物もしくは Fe 水酸化物への共沈物として表層留まっていると考えられる。また、逐次抽出による易移動性 Cr の抽出試験の結果より、移動性 Cr はどの深度においても 6 価 Cr が支配的であるが、風化が進んだりモナイト試料では、6 価 Cr は比較的溶出性が高い画分である吸着態画分に最も多く存在し (100-1000 mg/kg)、総 Cr 濃度の最大 5% を占めることが分かった。一方、サブライト試料では、溶出性の高い画分中の Cr は 0.1% 未満であったことから、6 価 Cr はリモナイト層で生成されていることが示唆された。また、全岩の Cr 同位体組成と吸着態画分中の Cr 濃度の深度変化に相関が見られたことから、同位体組成は 6 価 Cr の移動量を反映している可能性が示唆された。以上より、ラ

テライト鉱床では、表層から 5m 以内の浅部において 6 価 Cr が生成するが、有機物や Fe<sup>2+</sup>が共存する場合はその移動性が制限される可能性が高いことが明らかとなった。地形や水理学的解析と合わせて検討することにより、この境界層において生成された 6 価 Cr が周辺環境にどのように流出するかを明らかにすることができると考えられる。本研究で得られた成果の一部は国内・国際学会および国際学術雑誌 (Resource Geology) にて発表した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Ito Akane, Otake Tsubasa, Maulana Adi, Sanematsu Kenzo, Sufriadin, Sato Tsutomu	4. 巻 71
2. 論文標題 Geochemical constraints on the mobilization of Ni and critical metals in laterite deposits, Sulawesi, Indonesia: A mass balance approach	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Resource Geology	6. 最初と最後の頁 255 ~ 282
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1111/rge.12266	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Delina Ruth Esther, Arcilla Carlo, Otake Tsubasa, Garcia Jhonard John, Tan Mark, Ito Akane	4. 巻 558
2. 論文標題 Chromium occurrence in a nickel laterite profile and its implications to surrounding surface waters	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Geology	6. 最初と最後の頁 119863 ~ 119863
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.chemgeo.2020.119863	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 該当する

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 伊藤茜、室伏文佳、大竹翼、実松建造、佐藤努
2. 発表標題 インドネシアおよびミャンマーのニッケルラテライト鉱床における化学風化プロセスとNi濃集への影響
3. 学会等名 2019年度日本地球化学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 伊藤茜、森下雄平、谷水雅治
2. 発表標題 IC-ICP-MSを用いたCr(III)およびCr(VI)の同時定量法の確立と環境試料への応用
3. 学会等名 2020年度質量分析学会総合討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 伊藤茜、大竹翼、山下勝行、申基澈
2. 発表標題 超苦鉄質岩の化学風化におけるCr同位体分別と移動・溶出挙動の理解
3. 学会等名 第9回同位体環境学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ito, A., Otake, T., Maulana, A., Sanematsu, K., Sufriadin, and Sato, T.
2. 発表標題 Ni enrichment associated with Fe isotope fractionation in Ni laterite deposits, Sulawesi Island, Indonesia
3. 学会等名 Mineral Deposits Studies Group Annual Meeting 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Ito A., Otake T., Yamashita T., Maulana A., Sanematsu K., Sufriadin, Sato T., Tanimizu M.
2. 発表標題 Mobilization and isotope fractionation of chromium in Ni laterites, Indonesia
3. 学会等名 Goldschmidt Conference 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021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

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