

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 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2009～2011

課題番号：21654081

研究課題名（和文）

ランタニド四組効果：ヨルゲンセン理論の拡張とその新展開

研究課題名（英文）

Lanthanide tetrad effects: Extension of Jorgensen's theory and its new developments

研究代表者

川邊 岩夫 (KAWABE IWAO)

名古屋大学・環境学研究科・教授

研究者番号：40127890

研究成果の概要（和文）：

ランタニド(III)キレート錯体 Ln-DTPA と Ln-EDTA の生成反応の ΔH , ΔG , ΔS をヨルゲンセン-川邊式（以下、JK 式と略記）で解析し、水和イオンの配位子 H_2O がキレート錯体の (DTPA + H_2O), (EDTA + H_2O) に変更される反応の ΔH と ΔS には、類似の四組効果が付随し、JK 式で表現出来る。しかし、 ΔH と ΔS の四組効果は $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ の関係から ΔG では相当程度相殺されることも示し、従来の考え方の誤りを指摘した。REE 分配係数の実験的研究として、BaSO₄/水溶液系における REE 分配係数の温度変化 (10～200°C) から、固相 REE³⁺ の結合状態変化と分配反応 ΔH_r と ΔS_r の四組効果について重要な結果が得られ、Gibbs-Helmholtz の式に留意すれば、JK 式で解析可能であることを論じた。さらに、希土類元素鉱物（木村石とランタン石）の REE 存在度パターンが示す四組効果は、ほぼ無条件に、JK 式で定量的に表現出来ることが判った。希土類元素が主成分である鉱物でこの事実が確認できたのは世界で初めてである。

ヨルゲンセン-川邊式の意味を、院生や若い研究者理解してもらう為に、電子媒体でのテキスト 3 冊（統計力学、電磁気学、量子力学）をまず作成し、これらを公開した。これを礎にして、ヨルゲンセン-川邊式自体と本研究の成果は、「希土類元素の化学と地球化学」のテキストで詳しく論じており、現在もその公開に向けての準備作業を進めている。

研究成果の概要（英文）：

As a case study of thermodynamic data for aqueous Ln(III)-chelate complex formations, those data for Ln(III)-DTPA and Ln-EDTA complex formations have been examined in view of the Jorgensen-Kawabe (JK) equation for the lanthanide tetrad effect. Ln-chelate formations represent such reactions that ligands of H_2O of aqua Ln(III) ions are replaced by (DTPA + H_2O) or (EDTA + H_2O), where ΔH and ΔS show similar tetrad effects, but the tetrad effects are cancelled almost totally in ΔG through $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$. Previous studies overlooked this mechanism, and led to misunderstanding.

As an experimental study, REE(Ln+Y) partition coefficients for the pair of BaSO₄/aqueous solution have been determined in the temperature range of 10～200°C. The tetrad effects of ΔH and ΔS for REE partitioning reaction have been shown. Using the Gibbs-Helmholtz equation and JK equation, the tetrad effects have been analyzed.

REE abundance patterns of rare-earth minerals (kimuraite and lanthanite) normalized by chondrite, indicate the tetrad effects. We confirmed that the tetrad effects can be well reproduced by JK equation. This is the first demonstration in REE geochemistry that REE compositions of REE minerals can be fitted to the simple theoretical equation.

In order to help graduate students and young researchers understand the theoretical base of Jorgensen-Kawabe equation, the three textbooks on *Statistical Mechanics*, *Physics on Electricity and Magnetism*, *Quantum Mechanics* have been prepared and registered them in Repository of NU Library for their open uses. Jorgensen-Kawabe equation itself and the results of the present study are discussed and cited in another textbook "REE Chemistry and Geochemistry", which is now in preparation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,900,000	0	1,900,000
2010年度	500,000	0	500,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
総計	3,100,000	210,000	3,310,000

研究分野：地球化学

科研費の分科・細目：宇宙地球化学

キーワード：地殻・マントル物質，地球化学，希土類元素化学，ランタニド化学，四組効果

1. 研究開始当初の背景

本研究代表者は、ランタニド四組効果を説明する Jorgensen 理論に改良を加えることで、ランタニド(III)の配位子交換反応の ΔH に認められる四組効果から、その反応での Ln(III)のラカー・パラメーターの変化を推定出来ることを明らかにした(Kawabe, 1992). その後、この理論式(Jorgensen-Kawabe 式、略して、JK 式)は、 ΔH の四組効果だけではなく、 ΔS 、 ΔG の四組効果も記述することが明らかになった(Kawabe, 1999). $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ の拘束条件と JK 式が記述する四組効果から、 $\Delta G(\text{tetrad}) = \Delta H(\text{tetrad}) - T\Delta S(\text{tetrad})$ の関係が成立することが判ってきた。さらに、エントロピーとエンタルピーの四組効果が $\Delta S(\text{tetrad}) = \kappa \cdot H(\text{tetrad})$ と近似的に比例関係にあり、 $\kappa \geq 0$ であることも判ってきた。その結果、 ΔG の四組効果は、 $\Delta G(\text{tetrad}) = (1 - \kappa \cdot T) \Delta H(\text{tetrad})$ と表現出来る。もし、 $\kappa T \approx 1$ なら ΔH の四組効果は認められるが、 ΔG の四組効果は認められない場合があり得る。このような実例を具体的に検討することが重要となる。また、 $\kappa T \approx 1$ は $\kappa = 1/T = \Delta S(\text{tetrad}) / H(\text{tetrad})$ を意味するので、温度上昇により $\Delta S(\text{tetrad})$ と $\Delta H(\text{tetrad})$ が変化する実例を検討することも重要となる。

2. 研究の目的

実は、 ΔG には四組効果が認められないケースは、地球化学のマグマと単斜輝石の REE 分配反応や Ln(III)キレート錯体生成反応に見ることができる。これらの事実は、四組効果自体の重要性を否定する実験事実と解釈されている。JK 式の重要性を主張する立場か、これらの例が $\Delta G(\text{tetrad}) = (1 - \kappa \cdot T) \Delta H(\text{tetrad})$ で理解可能かどうかを調べたい。また、温度上昇による $\Delta S(\text{tetrad})$ と $\Delta H(\text{tetrad})$ の変化を、実験が容易な熱水系と鉱物沈殿間の REE 分配反応で具体的に調べたい。Gibbs-Helmholtz の式を JK 式に結合することになり、JK 式の意義をさらに明確にすることができる。一方、自然界に産する岩石・鉱物にの希土類元素存在度パターンと JK 式の間の

関係を明確に出来れば、実験室と自然界での反応を同一原理から理解する術が得られたことになる。

3. 研究の方法

(1) 多くの Ln(III)キレート錯体生成反応の ΔG と ΔH の値が報告されているので、これら ΔG , ΔH , ΔS の系列変化を JK 式で取り扱うことで、 $\Delta G(\text{tetrad}) = \Delta H(\text{tetrad}) - T\Delta S(\text{tetrad})$ と $\Delta G(\text{tetrad}) = (1 - \kappa \cdot T) \Delta H(\text{tetrad})$ の関係はどの程度成立するのかを検討する。具体的には、Ln(III)-DTPA, Ln(III)-EDTA を含む Ln(III)キレート錯体生成反応を調べる。Ln(III)-DTPA は系列を通じて、同一構造の Ln(III)配位多面体(9配位)が実現している場合である。Ln(III)-EDTA では系列途中で、Ln(III)配位多面体の水分子が減少し、Ln(III)-EDTA の水和状態が変化することが推定されている。Eu(III)-EDTA は水和状態の異なる二種の化学種の混合物であることが、吸収スペクトルの分裂ピーク、その分裂形状の温度依存性から推定されている。このような Ln(III)-EDTA を JK 式で扱うには、水和状態を異にする二系列の Ln(III)-EDT を考慮する熱力学的モデルが必要となる。これは Kawabe et al. (2008) が Ln(III)水和イオン系列での水和状態変化を考察した場合に対応するので、この考え方で対処する。

(2) 難溶性鉱物と熱水溶液間の REE 分配反応としては、BaSO₄/水溶液系における REE 分配係数の温度変化(10~200°C)を検討する。この実験系は、水溶液を pH=2 程度の酸性溶液に保持すれば、REE 硫酸錯体の生成を抑制でき、溶液での REE 化学種は REE(III)水和イオンに限定出来るので、REE 分配反応は比較的単純になる。Gibbs-Helmholtz の式が使えらるなら、分配係数対数値の $1/T$ プロットから、 ΔH が得られ、結果として、 ΔS も求められる。温度変化の範囲が 10~200°C であっても、 $\Delta H(\text{tetrad})$, $\Delta S(\text{tetrad})$ も推定出来ると考えられる。

(3) マグマと単斜輝石の REE 分配反応の

分配係数対数値 $\ln D$ は、多くの実験結果が報告されている。水を多量に加えた実験系では、小さな四組効果が認められるが、通常の dry 条件での $\ln D$ には、四組効果を示す結果は知られていない。また、火山岩のガラス質石基と班晶鉱物の単斜輝石の対での REE 濃度測定値から評価した $\ln D$ からも、四組効果を示す $\ln D$ は報告されておらず、いずれも滑らかな系列変化を示す。 $\ln D = -\Delta G/RT + \text{const.}$ の関係からすると、REE 分配反応の ΔG は四組効果を示さない例と考えられる。このケースを $\Delta G(\text{tetrad}) = (1 - \kappa \cdot T) \Delta H(\text{tetrad})$ から考察する。その為、単純 REE 化合物の融解の ΔH 、 ΔS から評価した高温での $\kappa = \Delta S(\text{tetrad}) / H(\text{tetrad})$ を求め、その値から $\kappa T \approx 1$ となるか否かを考える。

(4) 岩石等の天然物試料の REE 存在度パターンに、四組効果が認められるか否かを調べ、明確な四組効果が認められる場合、JK 式で記述出来るか否かを検討する。

4. 研究成果

(1) Ln(III)-DTPA 錯体生成反応の ΔH 、 ΔS 、 ΔG の系列変化データに、軽 Ln(III)水和イオン系列の重 Ln(III)八配位水和イオン系列に対する系列変化を Kawabe(1999)に従って補正すると、JK 式での回帰が可能となる。ただし、二三のデータは実験誤差により回帰出来ないが、これらを除いたデータは JK 式で表現出来るので、異常値の補正値も推定出来る。Ln(III)-DTPA 錯体生成反応では、 $\Delta G(\text{tetrad}) = \Delta H(\text{tetrad}) - T \Delta S(\text{tetrad})$ は成立しており、従って、 $\Delta G(\text{tetrad}) = (1 - \kappa \cdot T) \Delta H(\text{tetrad})$ の関係も成立する。¹E と ³E で κ を推定すると、

$$\kappa(^1\text{E}) = (2.9 \pm 1.5) \times 10^{-3} (1/\text{K}),$$

$$\kappa(^3\text{E}) = (2.4 \pm 0.7) \times 10^{-3} (1/\text{K}),$$

である。何れも、実験温度の 300K を乗じると、 $\kappa T \approx 1$ が近似的に成立する。即ち、 ΔH と ΔS には明確な四組効果が認められるが、この四組効果は、 ΔG では相互に相殺し、 ΔG には殆ど現れない。 $\Delta H(\text{tetrad}) \neq 0$ 、 $(1 - \kappa \cdot T) \approx 0$ で $\Delta G(\text{tetrad}) \approx 0$ である具体例を発見したことになる。

Ln(III)-EDTA の錯体生成反応の場合は、 $\text{LnEDTA}(\text{H}_2\text{O})_3 = \text{LnEDTA}(\text{H}_2\text{O})_2 + \text{H}_2\text{O}$ の水和状態変化反応が Eu 付近で起こっている。この反応の自体の ΔH 、 ΔS 、 ΔG を求めると、これらは何れも下に凸な四組効果を示すことが判明した。この反応は配位数が1だけ減少する反応なので、下に凸な四組効果となる。Ln(III)-EDTA は系列途中で上記の水和数変化を起すが、Ln(III)水和イオン系列でも、類似の水和状態変化反応が起こっている。両効果は、軽 Ln 系列ではほぼ相殺されるが、重 Ln 系列では、Ln(III)水和イオンも Ln-EDTA も八配位であり、配位子の構成が

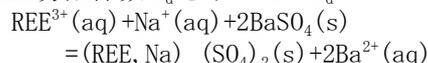
(水分子) \rightarrow (N, COO⁻, H₂O) と変化する効果だけが残る。これは、 ΔH の系列変化で、非常に小さな下に凸な四組効果を与えているが、類似の小さな四組効果は ΔG にも認められるので、このような小さな四組効果では、 $\Delta S(\text{tetrad}) = \kappa \cdot H(\text{tetrad})$ の関係が成立していない。少なくとも、重 Ln-EDTA 系列では、配位数(8)の下での上記配位子構成変化による電子雲拡大効果よりも、 $\text{LnEDTA}(\text{H}_2\text{O})_3 = \text{LnEDTA}(\text{H}_2\text{O})_2 + \text{H}_2\text{O}$ での配位数の1減の方が、明確で大きな電子雲拡大効果を与えている。

Ln-EDTA 生成反応では、重要なことは、 $\text{LnEDTA}(\text{H}_2\text{O})_3 = \text{LnEDTA}(\text{H}_2\text{O})_2 + \text{H}_2\text{O}$ の水和状態変化反応であり、単独化学種生成反応の ΔG を考えた場合には、両種に対する二本の ΔG が、ほぼ Eu で交差する。現実溶液では、二種の混合物であり、これに対する ΔG は、混合のエントロピー変化分だけ、単独化学種生成反応の ΔG より下に来る。これが「Gd での折れ曲がり」に見える ΔG の系列変化を生み出している。両種に対する二本の ΔG がほぼ Eu で交差することが、直接の原因であり、「Gd での折れ曲がり」は見掛け上の結果であることが明確になった。

「Gd での折れ曲がり」は、Gd が(4f⁷)の 4f 副殻が半分満たされた電子配置であることから、四組効果・八組効果と結び付けて考えられてきた。しかし、「Gd での折れ曲がり」は Ln-EDTA での四組効果・八組効果とは別の原因による。Ln-EDTA での四組効果・八組効果自体は非常に小さなものが認められるが、軽 Ln と重 Ln の両系列で同じではない。

(2) BaSO₄/水溶液系における REE 分配係数の温度変化(10~200°C)から、固相 REE³⁺の結合状態変化と分配反応 ΔH_r と ΔS_r の四組効果について重要な知見が得られた。

REE³⁺を含む BaCl₂ と Na₂SO₄ の混合溶液 (pH = 2) から BaSO₄ の沈殿物を得た。そして、 $K_d = [X(\text{REE})/X(\text{Ba})]_{\text{BaSO}_4} / [m(\text{REE})/m(\text{Ba})]_{\text{sol}}$ として REE 分配係数 K_d を求めた。 K_d は



の反応の平衡定数 K にほぼ比例する。60°C 以下の全ての $\log K_d$ パターンは Gd 付近で折れ曲がり、75°C 以上ではこの「折れ曲がり」は消失、LREE 上りの滑らかなパターンとなる。

$\log K_d$ パターン変化は、REE³⁺(aq) 系列水和状態変化の補正より鮮明になる。 $\log K_d$ の「折れ曲がり消失」が「相転移」に対応する。上記反応の ΔH_r を、 $\ln K = (-\Delta \bar{H}_r / R) / T + \Delta \bar{S}_r / R$ を仮定して温度区間毎に求めた。10~40°C では $\Delta H_r > 0$ 、75~150°C では $\Delta H_r < 0$ のほぼ一定値が各 REE で得られた。ただし、転移点近傍の 40~75°C では不規則値となる。10~40°C の

ΔH_f 系列変化では, LREE が「上に凸な四組効果」を示すが, HREE では一定である. 固相 REE³⁺のラッカー・パラメーターは, LREE で REE³⁺(oct, aq)より大きく, HREE で両者はほぼ等しい. 固相 REE³⁺の配位状態は Gd 付近で変化する. 一方, 75-100°Cでの ΔH_f 系列変化は La-Nd と Sm-Lu の 2 系列で不連続だが, 各系列変化は直線的である. 100-150°Cでは Sm-Lu は小さな「上に凸な四組効果」を示し, 150-200°Cでは全系列にわたって「上に凸な四組効果」が現れる. 固相の熱膨張によるラッカー・パラメーターの増大が考えられる. ΔS_f でも ΔH_f と相似な四組効果を確認した.

(3) 地球化学で重要な REE 分配反応の ΔG は四組効果を示さない例として, ケイ酸塩メルトと単斜輝石間の分配係数対数値を, $\Delta G(\text{tetrad})=(1-\kappa \cdot T) \Delta H(\text{tetrad})$ から考察した. その為に, 単純 REE 化合物 (三塩化物, 三フッ化物) とランタニド金属の融解の ΔH , ΔS データから κ 値を評価してみた, これらの融点温度は 1000K<T<2000K の範囲にあるが, $\kappa = \Delta S(\text{tetrad})/ H(\text{tetrad})$ を求めると, 三物質共に, $\kappa(1E) \approx \kappa(3E) \approx 1 \times 10^{-3}(1/K)$, となること判った. 一方, 平均的な融点が 2700K である Ln₂O₃ についても, κ 値を推定してみると. 以下のような値が得られた.

$$\kappa(1E) \approx \kappa(3E) \approx 0.5 \times 10^{-3}(1/K)$$

この融解の κ 値は REE 化合物自体の性質と融点温度によって変化するものと考えられるが, オーダーで変わる値ではないらしい. 一方, ケイ酸塩メルトと単斜輝石間の共存温度はほぼ, T=1500K 程度であるから, この温度値から $\kappa T \approx 1$ となる為には,

$$\kappa \approx 0.67 \times 10^{-3}(1/K)$$

であれば良い. この値は上記の推定値の平均値に相当する. このことは, ケイ酸塩メルトと単斜輝石間の分配係数対数値が四組効果を示さない理由を説明出来る可能性を示している.

(4) 希土類元素鉱物 (木村石とランタン石) が示す REE 存在度パターンは, 四組効果の理論式であるヨルゲンセン-川邊式で, ほぼ無条件に, 定量的に表現出来ること判った. 希土類元素が主成分である鉱物でこの事実が確認できたのは世界で初めてである.

天然物試料の REE 存在度パターンは, 試料 REE 濃度を始源的隕石 REE 濃度で除して得られる相対濃度を対数に変換し, その値を原子番号順にプロットしたものである. 希土類元素鉱物の化学組成が, このような理論式で記述出来るなら, REE 存在度パターンの意味も, ヨルゲンセン-川邊式から再考すべきであることが明確になった.

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 0 件)

[学会発表] (計 4 件)

①川邊岩夫・平原靖大, ランタニド(III)酸化物系列のエンタルピー温度変化と Jorgensen-Kawabe 式の新展開, 日本地球化学会年会, 2009 年 9 月 17 日, 広島大学.

②川邊岩夫, ランタニド・二水素化合物系列の標準生成エンタルピー: Jorgensen-Kawabe 式から推定する Racah パラメーター, 日本地球化学会年会, 2010 年 9 月 9 日, 立正大学熊谷キャンパス.

③川邊岩夫, 奥村友幸, BaSO₄/水溶液系における REE 分配係数の温度変化(10-200°C): 固相 REE³⁺の結合状態変化と分配反応 ΔH_f と ΔS_f の四組効果, 日本地球化学会年会, 2011 年 9 月 16 日, 北海道大学札幌キャンパス.

④Jiao Wenfang, Kawabe, I., and Kato, T. Reexamination of natural kimuraite and synthetic experiment of kimuraite, 日本地球化学会年会, 2011 年 9 月 16 日, 北海道大学札幌キャンパス.

[図書] (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

①川邊岩夫, 物質科学を学ぶための統計力学の基礎事項,

<http://ir.nul.nagoya-u.ac.jp/jspui/handle/2237/16107>

②川邊岩夫, 物質科学を学ぶための電磁気学の基礎事項,

<http://ir.nul.nagoya-u.ac.jp/jspui/handle/2237/16108>

③川邊岩夫, 量子力学の基礎事項,

<http://ir.nul.nagoya-u.ac.jp/jspui/handle/2237/16109>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川邊岩夫 (KAWABE IWAO)

名古屋大学・環境学研究科・教授

研究者番号: 40127890

