

令和元年6月13日現在

機関番号：83303

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K17836

研究課題名(和文) 原位置実験によるフェリハイドライト相転移と吸着REEの分配挙動の解明

研究課題名(英文) Redistribution of REE during transformation of ferrihydrite in natural groundwater

研究代表者

宗本 隆志 (Munemoto, Takashi)

石川県工業試験場・化学食品部・技師

研究者番号：00745937

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：天然の地下水中において、る過後の地下水は重希土類に富むパターンを示す一方で、未る過の地下水は軽希土類に富むパターンを示した。室内実験において、フェリハイドライトに対する希土類元素の吸着実験を行い、pHが中性付近の条件でほとんどの希土類元素が吸着され、pH条件によって吸着体が変わる可能性が示唆された。天然の地下水を用いたフェリハイドライトの相転移実験において、本研究で行った反応時間で相転移は確認されなかった。地下水中に含まれる不純物イオンによって相転移が阻害されたと考えられるが、より詳細な検討が必要と考える。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在まで、室内実験における準安定相の相転移挙動は水質条件(pHや酸化還元条件など)や相転移の妨害イオンの有無、微生物の活動などによって相転移プロセス・メカニズムが変化することが分かってきた。しかし、実際の天然の水質環境では、相転移挙動に影響を与える要因の複雑さから、天然環境に適応可能な統一的な解釈には至っていなかった。本研究で得られた成果により、天然環境において有害元素に対して高い吸着能を要する準安定鉱物の、地球表層環境における元素の移動におよぼす影響として、相転移の阻害現象が準安定鉱物の安定性に大きく影響している可能性が示唆された。

研究成果の概要(英文)：In the present study, (1) rare earth elements distribution between groundwater and colloids in deep granitic groundwater, (2) Sorption behavior of REE onto ferrihydrite, (3) Transformation experiments of ferrihydrite in natural groundwater were investigated. The results showed (1) Light REE enriched colloids were mobile in natural granitic groundwater. They affected REE patterns of the heavy REE enriched groundwater. (2) In laboratory experiments, almost all of the REE were sorbed around neutral pH. The REE surface complex possibly changed with pH. (3) Transformation of ferrihydrite in natural granitic groundwater were inhibited possibly by aqueous species.

研究分野：地球化学

キーワード：フェリハイドライト 希土類元素

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

コロイドやナノ鉱物は地球表層環境に普遍的に存在し、吸着能が高く、溶液中の微量元素を吸着し、地下水や河川中を移動するため、その生成や安定性は地球表層環境における元素の移動に影響を与える重要な地球化学プロセスである。コロイドやナノ鉱物は熱力学的に安定とは限らず、時間の経過にしたがって安定相へ相転移する準安定相であることが知られている[1]。例えば、鉄の酸化水酸化物の準安定相であるフェリハイドライト($\text{Fe}_{4-5}(\text{OH},\text{O})_{12}$)は土壌、海洋、地下水中といった天然環境中に広く分布する代表的なナノ鉱物であり、室内実験による検討から水溶液中において、数か月の反応時間で、安定相であるゲーサイト(FeOOH)やヘマタイト(Fe_2O_3)へ相転移することが知られている[2]。そのため、天然環境における元素の移動プロセスを理解するためには、準安定相による微量元素の吸着現象に加え、相転移における吸着元素の分配挙動を一連の事象として扱うことが重要である。

現在まで、室内実験における準安定相の相転移挙動は水質条件(pH や酸化還元条件など)や相転移の妨害イオンの有無、微生物の活動などによって相転移プロセス・メカニズムが変化することが分かってきた。しかし、実際の天然の水質環境では、相転移挙動に影響を与える要因の複雑さから、天然環境に適応可能な統一的な解釈には至っていない。

2. 研究の目的

本研究では、天然の地下水における準安定鉱物の相転移挙動および相転移における微量元素の分配挙動の解明を目的とし、準安定鉄酸化水酸化物であるフェリハイドライトと希土類元素を対象に、(1) 天然の地下水においてコロイドやナノ鉱物が希土類元素の挙動におよぼす影響の評価、(2) フェリハイドライトに対する希土類元素の吸着挙動の把握、(3) 天然の地下水におけるフェリハイドライトの相転移挙動と吸着元素の固液再分配実験を行った。

3. 研究の方法

(1) 天然の地下水においてコロイドやナノ鉱物が希土類元素の挙動におよぼす影響

地下水試料は日本原子力研究開発機構の深度 300m に掘削されたボーリング孔より採取した。地下水の主要化学組成は、孔径 0.2 μm 、200kDa、50kDa のメンブレンフィルターでろ過後、イオンクロマトグラフィーおよび ICP-OES にて測定した。地下水中のコロイドやナノ鉱物による微量元素の挙動を把握するため、未ろ過の地下水を採取し、同様の分析を行った。地下水中の希土類元素は、キレート樹脂を用いた予備濃縮後、ICP-MS にて測定を行った。また、地下水の pH、酸化還元電位は現地にて行った。分析結果に基づいて、地球化学コード The Geochemist's Workbench を用いて地下水中の希土類元素の溶存種に関する解析を行った。

(2) フェリハイドライトに対する希土類元素の吸着挙動の把握

室内実験にて、Schwertmann et al. [3]で確立されている手法を用いてフェリハイドライトの合成を行った。グローブボックス内の不活性雰囲気中において、20mM の希土類元素を含む 0.01M NaCl 支持電解質溶液にフェリハイドライトを加えた後、pH を 3~6 に調整し吸着反応させた。その後、懸濁液をろ過し、ICP-OES にて反応後の溶液中の希土類元素濃度を測定し、初期濃度とのマスバランスによって吸着量を算出した。

(3) 天然の地下水におけるフェリハイドライトの相転移挙動と吸着元素の固液再分配実験

(2)の実験と同様の方法で希土類元素を吸着させたフェリハイドライトを得た。バイアル瓶に希土類元素を吸着させたフェリハイドライトを封入し、(1)の検討を行った地下水を、無酸素状態を保持したままバイアル瓶に添加した。フェリハイドライトと地下水の懸濁液は、実験室の 60°C の温度条件において任意の反応時間ごとに回収した。回収した懸濁液は孔径 0.2 μm フィルターによって固液分離を行い、粉末 X 線回折(XRD)、透過型電子顕微鏡(TEM)による鉱物同定および形態観察を行った。また、対照実験として純水中での相転移実験を行った。

4. 研究成果

(1) 天然の地下水においてフェリハイドライトが希土類元素の挙動におよぼす影響

本研究で対象とする地下水は、主要元素分析結果から、Na-Cl タイプの地下水に分類された。孔径の異なるろ過膜を用いた地下水の化学分析結果から、未ろ過の地下水において Fe, Al, Mn などの濃度が高い一方で、ろ過後の地下水は数 $\mu\text{g/L}$ であった(図 1)。一方で、Ca や Si などの主要元素は未ろ過とろ過後の地下水で変化は見られなかった。孔径の異なるろ過膜を用いた地下水の希土類元素の分析結果も Fe などと同様に未ろ過の地下水で高い一方、ろ過後の地下水は濃度が低いことが明らかとなった。以上の結果から、地下水中に Fe や Al などを含む浮遊粒子が存在し、吸着などによって希土類元素の移動に

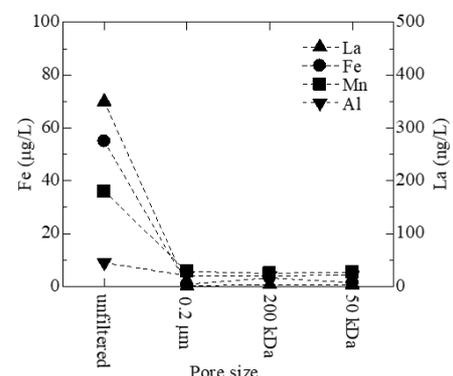


図 1 異なるろ過膜孔径による地下水中の Fe, Mn, Al および La 濃度変化

影響を及ぼすと考えられる。

コンドライトで規格化した地下水中の希土類元素パターンは、未ろ過の地下水およびろ過後の地下水それぞれ軽希土類に富むパターンおよび中希土類に枯渇し、重希土類に富むパターンが得られた(図 2)。一方で、母岩である花崗岩中の希土類元素で規格化したところ、ほとんどの地下水において、軽希土類と中希土類に対してフラットなパターンとなり、ろ過後の地下水は重希土類に富むパターンが得られた。この結果から、地下水中の浮遊粒子は花崗岩と同様に、軽希土類に富むと考えられる。

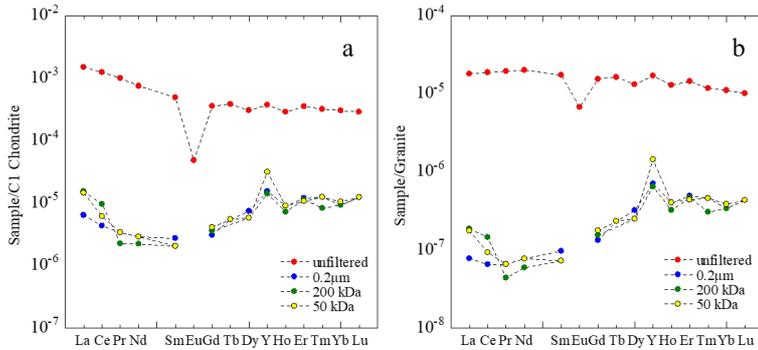


図 2 コンドライト(a)および花崗岩(b)で規格化した地下水中の希土類元素パターン

地下水に含まれる希土類元素の溶存種について、熱力学的計算を行ったところ、未ろ過の地下水とろ過後の地下水ともに、軽希土類では REECO_3^+ が主要な溶存種であり、重希土類では $\text{REE}(\text{CO}_3)_2^-$ が主要な溶存種であったことから、溶存種による希土類元素パターンの変化は確認されなかった(図 3)。

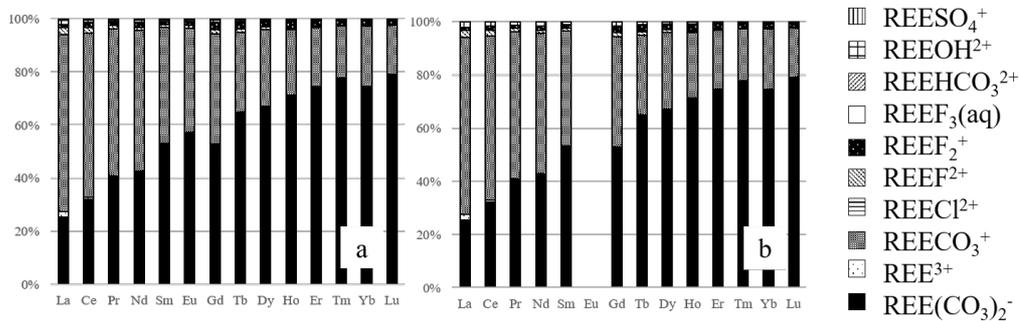


図 3 地下水における希土類元素溶存種の割合(a) 未ろ過、(b) ろ過後の地下水

(2) フェリハイドライトに対する希土類元素の吸着挙動

図 4 に pH の関数としたフェリハイドライトに対する希土類元素の吸着量(%)を示す。希土類元素の吸着量は、pH の増加とともに増加し、pH=6 付近でほとんど 100% の希土類元素が吸着したことが確認できる。これは、pH の上昇にしたがって、フェリハイドライトの表面が負に帯電し、正の電荷をもつ希土類元素が吸着されやすくなったと考えられる。

図 5 に各 pH 条件におけるフェリハイドライトに対する希土類元素の見かけの分配係数を示す。見かけの分配係数の希土類元素パターンは、pH が低い条件においては、平坦なパターンを示す一方で、pH が高い条件においては、中希土類に対して凸の形状が示された。また、低 pH 条件において、上に凸のテトラド効果が確認された一方で、高 pH 条件では確認されなかった。テトラド効果は吸着体と吸着質の間で異なる形態の溶存種が吸着した際に分配係

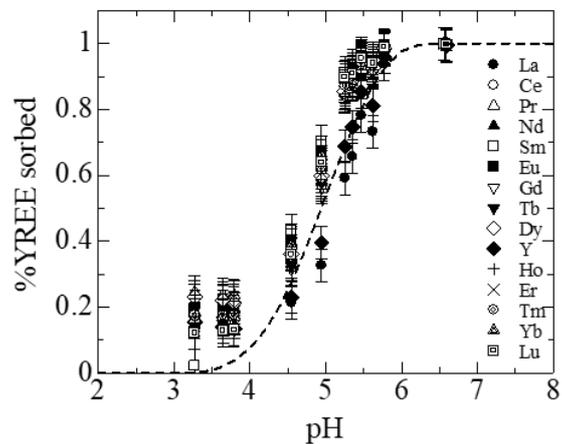


図 4 フェリハイドライトに対する希土類元素の吸着量

数のパターンにみられる。希土類元素の溶存形態は本研究の pH 範囲においては REE^{3+} が主要な溶存形態であるため、吸着形態と溶存種の変化はより詳細な検討が必要である。

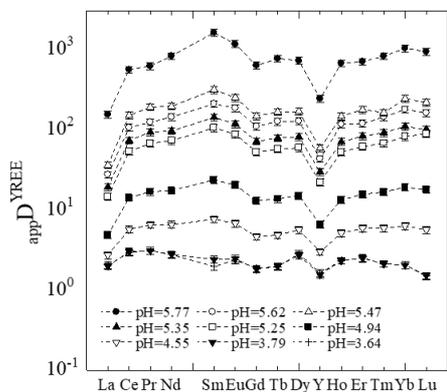


図 5 フェリハイドライトに対する希土類元素の分配係数

(3) 天然の地下水におけるフェリハイドライトの相転移挙動と吸着元素の固液再分配実験

XRD 結果から、天然の地下水において、約 100 日の反応時間の間、フェリハイドライトの安定相への相転移は確認されなかった(図 6)。一方で、対照実験においては、実験開始後 7 日程度で安定相の一つであるヘマタイトの生成が確認され、14~28 日程度でほとんどがヘマタイトへ相転移することが明らかとなった。天然の地下水と反応させた固体の TEM 観察結果から、粒径数 nm の粒子の凝集体が確認された。対照実験における反応後の固体の TEM 観察結果では、へき開を有する粒径数 100nm の粒子が確認された。フェリハイドライトの相転移に関して、反応溶液中にケイ素などのイオンが存在する場合、相転移が遅延されることが室内実験による結果から報告されている[4]。本研究で対象とした地下水は、pH および酸化還元電位の測定結果から、 Fe^{2+} が安定な水質条件であるが、花崗岩中の地下水であるため、数 ppm オーダーでケイ酸イオンが含まれる。TEM による元素分析結果では、地下水と反応させたフェリハイドライトの表面などにケイ素は検出されなかった。還元的な地下水において、フェリハイドライトの相転移が加速されることを期待したが、天然の地下水におけるフェリハイドライトの相転移挙動を解明するためには、より長時間の相転移実験などの詳細な検討が必要と考える。

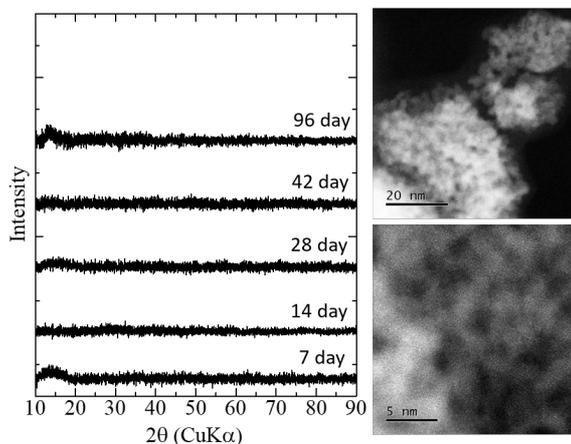


図 6 反応後の固体の XRD 結果および TEM 像

以上、本研究では、天然の地下水における準安定鉱物の相転移挙動および相転移における微量元素の分配挙動の解明を目的とし、準安定鉄酸化水酸化物であるフェリハイドライトと希土類元素を対象に、(1) 天然の地下水においてコロイドやナノ鉱物が希土類元素の挙動におよぼす影響の評価、(2) フェリハイドライトに対する希土類元素の吸着挙動の把握、(3) 天然の地下水におけるフェリハイドライトの相転移挙動と吸着元素の固液再分配実験を行った。その結果、(1)天然の地下水において、ろ過後の地下水は重希土類に富むパターンを示す一方で、未ろ過の地下水は軽希土類に富むパターンを示したことから、軽希土類に富む浮遊粒子の移動が希土類元素パターンに影響を及ぼすことが明らかとなった。(2)室内実験において、フェリハイドライトに対する希土類元素の吸着実験を行い、pH が中性付近の条件でほとんどの希土類元素が吸着され、pH 条件によって吸着体に変化する可能性が示唆された。(3)天然の地下水を用いたフェリハイドライトの相転移実験において、本研究で行った反応時間で相転移は確認されなかった。地下水に含まれる不純物イオンによって相転移が阻害されたと考えられるが、より詳細な検討が必要と考える。

[引用文献]

[1] Munemoto T., Fukushi K., Kanzaki Y. and Murakami T. (2014) Redistribution of Pb during transformation of monohydrocalcite to aragonite. *Chemical Geology*, 387, 133-143.

[2] Raiswell R. (2011) Iron transport from the continents to the open ocean: the aging-rejuvenation cycle. *Elements* 7:101–106.

[3] Schwertmann U., Stanjek H. and Becher H.H. (2004) Long-term in vitro transformation of 2-line ferrihydrite to goethite/hematite at 4, 10, 15 and 25°C. *Clay Minerals* 39, 433-438.

[4] Jones A.M., Collons R.N., Rose J. and Waite T.D. (2009) The effect of silica and natural organic matter on the Fe(II)-catalysed transformation and reactivity of Fe(III) minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 4409-4422.

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

1. Iwatsuki, T., Munemoto, T., Kubota, M., Hayashida, K. and Kato T., Characterization of rare earth elements (REEs) associated with suspended particles in deep granitic groundwater and their post-closure behavior from a simulated underground facility. *Applied Geochemistry*, 82, 2017, 134-145. (査読あり)
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.04.016>

〔学会発表〕(計 1 件)

1. Munemoto, T., Watanabe, Y., Hayashida, K. and Iwatsuki, T., Inhibition effect of transformation of ferrihydrite in granitic groundwater from the Mizunami Underground Research Laboratory., *Goldschmit2018, Boston (USA)*, 2018