

学位論文要旨

Distribution mechanism of various ions during coprecipitation with barite and its application to geochemistry and environmental chemistry (バライト共沈に伴う元素分配機構の解明とその地球化学・環境学的な応用)

氏名 徳永 紘平

水圏における微量元素の挙動には、吸着/脱着、共沈/溶解、イオン交換などの水-鉱物界面での様々なプロセスが関与する。その中でも、鉱物の結晶構造中に微量元素を取り込む共沈反応は、その鉱物が沈殿生成時の周囲の環境情報を保持するため、地球化学ツールとして利用できる。本研究では、(i) 水への溶解度が低く天然において容易に沈殿し、(ii) 多くの元素を特徴的に取り込み、(iii) 高い比重で沈降しやすく、(iv) 多形を持たず、広い E_h 、pH、温度、圧力の条件下において安定に存在する鉱物である、バライト (BaSO_4) に着目して実験を行い、微量元素のバライトへの共沈過程を分子レベルで明らかにすることで、古環境復元の手法の開発や有害元素の効果的な除去法の確立といった、地球化学・環境化学的な応用をそれぞれ行った。

① 微量元素のバライトに対する分配メカニズムの系統的な理解 (Chapter 2)

本研究では、共沈プロセスそのものの理解を基に、バライトによる様々な元素の分配を系統的に理解することを目的とする。Chapter 2 では、各元素のバライトへの分配係数、格子定数、配位構造(置換サイト、配位数、原子間距離)をそれぞれ求めることで、イオン半径に応じた各元素の分配係数・格子間の歪みの関係といったバライトへの元素分配の法則を明らかにした。

実験の結果、置換される各イオンの半径(Ba^{2+} 1.68 Å, SO_4^{2-} 2.30 Å)を境にして取り込みの傾向に逆転が見られ、特に Ba^{2+} 、 SO_4^{2-} にイオン半径の近い元素ほど大きな分配係数の値を示した。これら元素のイオン半径は他の鉱物よりも大きいため (例. カルサイト: Ca^{2+} 1.08 Å, CO_3^{2-} 1.89 Å)、バライトはイオン半径の大きな元素を選択的に取り込むことが分かる。また、分配係数の大きな元素ほど大きな格子間の歪みの値を示したため、格子間の歪みを競合元素などにより人為的に調整することで、溶液中から分配係数の小さな元素の効果的な除去が期待される。これらの結果から、バライトへの元素の分配を系統的に理解することで、各元素を溶液中から効果的に除去するために必要な条件の特定が可能となる。

② バライト中のセレンとヒ素の価数比を用いた新しい E_h 計の開発 (Chapter 3, 4)

天然水中の酸化還元状態 (E_h ; 水素電極を基準とした場合の酸化還元電位) は、元素の価

数、ひいてはその挙動を大きく支配する物理化学的な環境パラメータである。天然水の Eh は、通常は白金電極などで測定できるが、過去の環境における Eh や、電極が利用できない海底熱水のような環境の Eh は、間接的手法で推定する必要がある。これに替わる手法のひとつとして、Chapter 3, 4 では天然の様々な環境で沈殿する鉱物であるバライト中に取り込まれるセレン(Se)とヒ素(As)のオキソアニオンに着目して実験を行い、バライト中の Se の価数比 (Se(IV)/Se(VI)比) とヒ素の価数比 (As(III)/As(V)比) が共存する水の Eh を反映するかどうかの評価を行った。

室内実験の結果、As・Se ともに溶液中の価数比を強く反映してバライト中に取り込まれることが明らかになった。これらの傾向は異なる pH においても同様に見られ、バライト中に取り込まれた As・Se の価数比から溶液中の価数比の復元が可能であり、Eh の推定もまた可能であることが示唆された。これらの結果は天然試料でも確認され、このバライト中の Se と As の価数比を用いた Eh 計を用いることで、電極による Eh の測定が困難な環境 (海底熱水や堆積物中の間隙水中など) での詳細な Eh 条件の推定が可能となり、今後の地球進化の研究に大きく貢献すると考えられる。

③ バライト共沈を用いたセレン酸・亜セレン酸の効果的な除去法の確立 (Chapter 5)

バライトは、高い安定性と除去率を持ち、周囲の環境が変化しても元素を保持し続けるため、有害元素を安定に隔離する鉱物として非常に有用である。Chapter 5 では、高い毒性を持ち、選択的な除去が難しいセレンのオキソアニオン(セレン酸: SeO_4^{2-} , 亜セレン酸: SeO_3^{2-}) に対して実験を行い、溶液中からこれらの元素を効果的な除去するために必要な条件の特定を行った。

実験の結果、バライトへの亜セレン酸の分配には、鉱物表面への微量元素の吸着のしやすさ(=①化学的な親和性)が、またセレン酸の分配には鉱物構造内での安定性(=②構造規制)がそれぞれ強く働くことが示された。そのため、溶液中から有毒元素であるセレンのオキソアニオンをそれぞれ効果的に除去するには、①亜セレン酸はバリウムイオンと表面錯体を作りやすい高 pH 条件で、②またセレン酸はバライト結晶の歪みが小さい低過飽和度の系にて沈殿を生成させればよい。またこれらに加え、競合元素 (カルシウムイオン) と置換イオン比 ($\text{SO}_4^{2-}/\text{SeO}_3^{2-}$ or SeO_4^{2-}) をそれぞれ調整することで、セレン酸・亜セレン酸の効果的な除去が可能となる。このように微量元素のバライトに対する共沈メカニズムを分子レベルで解析を行い、分配係数ともに置換サイトや配位数、原子間距離といったバライト内での局所構造を明らかにすることで、これらの元素を水溶液から効果的に除去するために必要な条件を高度に特定することができる。

このように微量元素のバライトへの共沈過程やメカニズムを追うことで、基礎的・応用的研究が可能となり、今後の地球化学・環境化学的な研究の発展につながると考えられる。