

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：13301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K21019

研究課題名(和文) 鉄酸化物による超微量ウランの吸着：バイカル集水域古代湖の水質変動復元

研究課題名(英文) Adsorption of trace uranium on iron oxides: reconstruction of water chemistry from ancient lakes in Baikal catchment area.

研究代表者

福士 圭介 (Fukushi, Keisuke)

金沢大学・環日本海域環境研究センター・准教授

研究者番号：90444207

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：バイカル集水域にあるフブスグル湖堆積物コアのウラン濃度分布は、氷期-間氷期に対応して変化することが認められている。堆積物のウランは湖内における鉄酸化物への吸着を起源とするため、ウラン吸着量の変化は気候変動に伴う湖内の水質変化を反映すると考えられる。本研究では室内実験により鉄酸化物によるウラン吸着メカニズムを室内実験から検討し、堆積物に認められるウラン濃度の変動をもたらす要因は湖水のpHであることを明らかにした。また本研究で構築したウラン吸着予測モデルを堆積物中のウラン濃度変動に適用した結果、堆積物中にウランが著しく枯渇する氷期では、フブスグル湖のpHは9.5を超えていたことが推測された。

研究成果の概要(英文)：Uranium concentrations in the sediments core obtained from Lake Hovsgol located in the catchment area of Baikal lake are varied with the core depth depending on the glacial - inter glacial periods. Because the uranium in the sediments was originated from the adsorption process of dissolved uranium onto iron oxide in the lake, the concentration of uranium in the sediments is expected to reflect the changes of water chemistry derived from the climatic change. In present study, the adsorption behavior of trace uranium was examined by adsorption experiments and modeled quantitatively. Results showed that the most important factor affecting the uranium concentrations in the sediments was pH. The adsorption modeling suggested that the pH of lake Hovsgol during the glacial periods, when the uranium concentrations in the sediments were extremely low, exceeded 9.5.

研究分野：地球化学

キーワード：ウラン 鉄酸化物 吸着 表面錯体モデリング フブスグル湖 水質 pH

1. 研究開始当初の背景

ユーラシア大陸内部は氷期-間氷期サイクルにおける気候の変化に敏感な地域であり、バイカル湖およびその集水域に位置するフブスグル湖・ダルハド古湖の湖底にたまった古代湖堆積物には過去数 10 万年におよぶ気候変動の歴史が記録されている。これら古代湖の堆積物コア中ウラン濃度鉛直分布は、氷期-間氷期に対応して変化することが認められており、優れた気候変動指標となることが知られている。

堆積物中のウランは、湖内におけるウラン（自生ウラニル）の湖底表層もしくは懸濁した鉄酸化物への吸着を起源とすることが指摘されている。一般的に溶存イオンの鉄酸化物への吸着は溶質（ウラン）濃度、吸着体量、pH、イオン強度、競合イオン濃度、といった水質因子に強く影響する。堆積物中のウラン濃度の変動は気候変動の応答に伴う湖内水質の変化より生じたと考えることができ、湖沼におけるウラン吸着量に影響を与えた水質因子（すなわち鉄酸化物へのウラン吸着メカニズム）が理解できると、気候変動が及ぼす湖内環境への影響を理解できる。

鉄酸化物へのウラン吸着挙動はこれまで実験的に広く検討されているが、先行研究で取り扱うウランの濃度は天然に認められる範囲よりも 2 オーダー以上高い。さらに天然水には様々なイオンが混合するが、それらのイオンが吸着におよぼす効果は系統的には考慮されていない。申請者はこれまでに様々な微量元素の様々な鉱物への吸着挙動を物理化学に基づいてモデル化し、その吸着メカニズムを解明してきた実績を持つ。本研究ではバイカル湖集水域古代湖で認められるウラン濃度（~10nM）条件において、共存イオンの影響を含めた鉄酸化物への吸着挙動をモデル化し、古代湖における自生ウランの吸着量の変化に影響を与える水質因子を明らかにする。これによりバイカル集水域古代湖水質変化を定量的復元を試みることを着想した。

2. 研究の目的

かつての気候変動は我々生命を育んできた水圏環境にどのような影響を与えてきたのか...？バイカル集水域にあるフブスグル湖堆積物コアのウラン濃度分布は、氷期-間氷期に対応して変化することが認められている。堆積物のウランは湖内における鉄酸化物への吸着を起源とするため、ウラン吸着量の変化は気候変動に伴う湖内の水質変化を反映すると考えられる。本研究では鉄酸化物によるウランの詳細な室内吸着実験と吸着挙動のモデル化を行うことにより、ウラン吸着挙動に影響を与える因子を明らかにすることを目的とした。さらにモデルを通じて堆積物のウラン濃度分布を水質因子に変換することで予想的に古代湖の水質復元を試みた。

3. 研究の方法

低結晶性鉄酸化物フェリハイドライトにおけるウラニルの吸着挙動を理解するためにバッチ吸着実験を行った。本研究では一定初期ウラニル濃度において、pH(3-12)、イオン強度(0.1, 0.01M NaNO₃)、固液比(0.16, 0.016 g/l)、共存イオン炭酸(窒素雰囲気, 大気 CO₂(10^{-3.5} atm))もしくはシリカ(0, 0.01, 1 mM)の有無を変化させた水質条件における pH エッジを採取した。吸着実験は 25±2 °C で行われた。すべての実験で、窒素雰囲気下の条件はグローブボックス内で、大気 CO₂ 雰囲気条件の場合はグローブボックスを用いないでそのまま大気下で行った。溶液を攪拌しながらフェリハイドライトを合成した。各バッチのフェリハイドライト懸濁液の pH を HNO₃ 溶液または NaOH 溶液を用いて pH3-12 に調整した。炭酸を含む条件のアルカリ性側 (pH>8.5) では溶液中が大気中の CO₂ と速やかに平衡になるように各 pH における平衡である HCO₃⁻ と CO₃²⁻ の濃度を NaHCO₃ と Na₂CO₃ 溶液を用いて調整した。フェリハイドライト合成後、硝酸ウラニルのストックソリューションを添加することで溶液の初期ウラニル濃度を 12 nM に調整した。懸濁液をスターラーにより攪拌し、24 時間反応後、pH を測定し、0.2 μm 膜の濾紙で濾過した。得られた濾液を ICP-MS で U 濃度を測定した。実験から得られた結果を表面錯体モデル(Surface Complexation Model)の一種である拡張三重層モデル(Extended Triple Layer Model)を用いてモデル化を行った。さらに先行研究で得られているフェリハイドライトおよび結晶性鉄酸化物であるゲーサイトおよびヘマタイトへのウラニル吸着実験データを拡張三重層モデルにより解析した。

また、ウランと同様に環境中において水質変動に敏感に反応し吸着・脱離を行う鉛も対象に、様々な土壌鉱物への吸着挙動を実験により検討するとともに拡張三重層モデルにより解析した。

4. 研究成果

(1) ウラニル吸着実験結果より、微量ウラニル吸着挙動に主に影響する水質因子は pH と CO₂ 分圧であり、イオン強度およびシリカはほとんど影響を及ぼさないことが分かった。中性条件ではウラニル吸着率はほぼ 100% であり、酸性条件では pH5 以下より減少し、pH3 以下ではほぼウラニル吸着率は 0% に至った。アルカリ性条件では、CO₂ に閉じた系の場合、pH10 を超えると吸着量の減少が認められた。大気 CO₂ 雰囲気下の系では、pH8 を超えると吸着量が減少した。ウラニルは CO₂ 雰囲気下では高い pH 条件で溶存ウラニル炭酸錯体を形成することが知られている。溶存ウラニル炭酸錯体は陰イオンとして存在するため、高 pH 条件における表面負電荷とは反発するために吸着量が減少したと推

測される。

拡張三重層モデルを適用したところ、単一の二座配位型の表面錯体を仮定することにより、いずれの実験条件から得られた結果も適切に再現できた。さらに先行研究で得られたフェリハイドライトへのウラン吸着実験結果は本研究で構築した表面錯体モデリングにより適切に再現することができた。一方ゲーサイトおよびヘマタイトでは同様の単一の二座ウラン表面錯体を仮定したモデルでは適切に再現できなかった。この結果はゲーサイトやヘマタイトなどの結晶性酸化物へのウラン吸着メカニズムはフェリハイドライトとは異なることを示唆する。

本研究で構築したモデルをフブスグル湖堆積物に認められるウラン濃度変動に適用することで、過去 20 万年にわたるフブスグル湖の水質変動の復元を試みた。その結果、堆積物にウラン濃度が含まれない時期は pH が 9.5 以上であり、ウラン濃度が特に高い時期は pH8.6 前後であることが推測された。

(2)先行研究により報告される低結晶性鉄酸化物、ゲーサイトおよび石英への鉛の吸着データに加え、本研究で新たに検討した様々な水質条件における低結晶性アルミニウムケイ酸塩への鉛吸着データを、拡張三重層モデルにより解析した。その結果、分光学的に認められる Pb(II)の吸着形態と調和的な化学反応式を仮定した理論計算により、各鉱物への Pb(II)の吸着挙動を再現することができた。さらに、認められた各鉱物に対する鉛吸着反応の熱力学的平衡定数の系統性を Born Solvation 理論にもとづいて解析することで、誘電率が既知である全酸化物に対して、任意の pH、塩濃度、鉛濃度および吸着体濃度において鉛の吸着挙動を予測できるモデル開発に成功した。

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 5 件)

Fukushi K., Suzuki Y., Kawano J., Ohno, T., Ogawa M., Yaji T. and Takahashi Y. (2017) Speciation of Magnesium in monohydrocalcite: XANES, ab initio and geochemical modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 213, 457-474. 査読有, DOI: 10.1016/j.gca.2017.06.040

福土圭介(2017) 地球表層物質による微量元素とり込み過程とそのモデル化, 地学雑誌, 126, 325-341. 査読有, DOI: 10.5026/jgeography.126.325

Ushiyama, T. and Fukushi, K. (2016)

Predictive model for Pb(II) adsorption on soil minerals (oxides and low-crystalline aluminum silicate) consistent with spectroscopic evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 190, 134-155. 査読有, DOI: 10.1016/j.gca.2016.06.022

Fukushi, K., Sakai, M., Munemoto, T., Yokoyama, Y. and Takahashi, Y. (2016) Arsenate sorption on monohydrocalcite by coprecipitation during transformation to aragonite. *Journal of Hazardous Materials*, 304, 110-117. 査読有, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.10.019

Fukushi, K. and Fukiage, T. (2015) Prediction of intrinsic cesium desorption from Na-smectite in mixed cation solutions. *Environmental Science and Technology*, 49, 10398-10404 査読有, DOI: 10.1021/acs.est.5b01884

〔学会発表〕(計 17 件)

福土圭介 ”土壌鉱物による微量元素吸着挙動の予測”(招待講演)2017 年度土壌物理学大会(北海道大学 2017 年 10 月 14 日)

米健太郎・小林ゆい・福土圭介 ”金属酸化物への微量亜鉛吸着の表面錯体モデリング”第 61 回粘土科学討論会(富山大学 2017 年 9 月 25-27 日)

松宮春奈・福土圭介 ”モノハイドロカルサイト相転移挙動の再検討: 共存水和マグネシウム炭酸塩の影響”第 61 回粘土科学討論会(富山大学 2017 年 9 月 25-27 日)

小林ゆい・福土圭介 ”鉄酸化物による微量ウラン吸着の表面錯体モデリング: 微量元素の吸着挙動を利用した古水質復元”日本地球化学会第 64 回年会(東京工業大学 2017 年 9 月 14-15 日)

福土圭介・鈴木雄真・松宮春奈・川野潤・大野剛・小川雅裕・家路豊成・高橋嘉夫 ”モノハイドロカルサイトと共存する Mg の存在状態: XANES, 第一原理計算と地球化学モデリング”日本地球化学会第 64 回年会(東京工業大学 2017 年 9 月 14-15 日)

小林ゆい・牛山智樹・福土圭介・坂口綾・長谷部徳子 ”堆積物中の吸着重元素分布を利用した水質復元: 鉄酸化物による微量ウラン吸着の表面錯体モデリング”

地球惑星科学連合 2017 年大会 (千葉幕張メッセ 2017 年 5 月 20-25 日)

明比聡俊・光延聖・福土圭介 ”愛媛県西条市市之川鉱山における地球表層物質によるアンチモンの取り込み挙動” 地球惑星科学連合 2017 年大会 (千葉幕張メッセ 2017 年 5 月 20-25 日)

Fukushi, K. Kobayashi, Y. Ushiyama, T. "Adsorption of trace amount of uranium on iron oxide: Toward the quantitative reconstruction of past water qualities of an ancient lakes in the Baikal catchment area" Present Earth Surface Processes and Historical Environmental Changes in East Asia (名護市産業支援センター2016年10月14-17日)

Imai, E. Baasansuren, G. Sugarjargal, T. Fukushi, K. Katsuta, N. Davaadorj, D. Hasebe, N. Tanaka, Y. Kashiwaya K "Distribution of arsenic and uranium between lake waters and sediments in saline lakes in south Mongolia"(名護市産業支援センター2016年10月14-17日)

福土圭介・鈴木雄真・大野剛・小川雅裕・家路豊成・高橋嘉夫 ”モノハイドロカルサイトと共存するマグネシウムの存在状態” 日本鉱物科学会 2016 年年会参加(金沢大学 2016 年 9 月 23-25 日)

小林ゆい・牛山智樹・福土圭介 ”鉄酸化物による微量ウラン吸着挙動: バイカル集水域古代湖の水質変動復元に向けて” 日本地球化学会第 6 3 回年会 (大阪市立大学 2016 年 9 月 14-16 日)

Fukushi, K. Asahi, K. Sakai, H. Fukiage, T. "Inhibitive Effects of Clay Particle Organization on Cesium Desorption: Prediction of Intrinsic Cesium Desorption from Na-Smectite in Cation Solutions "Goldschmidt2016 (パシフィコ横浜 2016 年 6 月 26 日-7 月 1 日)

福土圭介・牛山智樹 ”土壌鉱物における鉛の吸着挙動と表面化学種分布の全水質条件に対応した予測モデル” 地球惑星科学連合 2016 年大会 (千葉幕張メッセ 2016 年 5 月 22-26 日)

今井英吾・Gankhurel BAASANSUREN・Tumur SUGARJARGAL・福土圭介・勝田長貴・DAVAASUREN Davaadorj・長谷部徳子・田中幸哉・柏谷健二 ”南モンゴルの

塩湖におけるヒ素とウランの固液分配挙動 "地球惑星科学連合 2016 年大会(千葉幕張メッセ 2016 年 5 月 22-26 日)

Fukushi, K. Sakai, H. Fukiage, T. "Prediction of intrinsic cesium desorption from Na-smectite in mixed cation solutions" (招待講演) The 9th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-9) (つくば国際会議場 2015 年 10 月 19-21 日)

鈴木雄真・福土圭介・大野剛・小川雅裕・山川庸芝明・高橋嘉夫 ”モノハイドロカルサイトと共存する Mg の存在状態” 日本鉱物科学会 2015 年年会 (東京大学 2015 年 9 月 25-27 日)

牛山智樹・福土圭介 ”土壌鉱物への鉛吸着の予測モデル: 鉄酸化物不在下での鉛の fate” 日本地球化学会第 6 2 回年会 (横浜国立大学 2015 年 9 月 16-18 日)