

「秋田大学研究者海外派遣事業」帰国報告書

平成 27 年 4 月 27 日

所属・職名：国際資源学部・准教授

氏名：小川泰正

派遣期間：2014 年 7 月 1 日～2015 年 3 月 30 日

派遣研究機関名：英文 North Dakota State University (NDSU)

：和文 ノースダコタ州立大学

研究課題：酸性温泉、鉱山廃水により汚染された河川における精密環境リスク評価法の開発のための基礎研究

○研究概要（2000字程度）

1. フィールドワークについて

2014 年 7 月 12, 13 日に NDSU の Scott Wood 教授, Saini-Eidukat Bernhardt 准教授, 及び Montana Tech の Christopher Gammons 教授とともにモンタナ州のほぼ中央に位置する Judith Mountain へ水質調査および河川水試料の採取に出かけた。同教授らは、鉱山廃水や酸性泉などで酸性化した河川周辺の環境問題についての研究を進めており、この分野では世界的に著名な研究者である。

Judith Mountain の山頂部には硫化鉱物が点在しており、その風化のため生じた酸性水は地下水として山の中腹あたりで湧き上がる。一方で、山の中腹あたりには石灰岩が広く分布しており、酸性化した湧水を含んだ河川が石灰岩上を流れることで中和される。このように Judith Mountain は、自然の作用で酸性水を生成し、また、自然治癒力により酸性水の中和がなされるという非常に興味深い研究フィールドである。Judith Mountain には酸性湧水が流入する河川が 3 本あり、そのうちの 2 河川 (Armell Creek, Collar Gulch) の調査を行った。現地では、水温、pH、Eh、溶存 CO₂、流量の測定を行った。河川水は現地にて、0.45 μm フィルターにてろ過を行い、懸濁物を取り除いた試料を採取した。また、このろ過溶液をイオン交換カートリッジに通して、ヒ酸を選択的に除去して亜ヒ酸のみの回収も行った。また、懸濁物、コロイド成分としての対象元素の移動を調べるため、未ろ過試料も採取した。調査終了後に、測定対象元素の沈殿を防ぐために、イオンクロマトグラフィーによる陽イオン、陰イオン分析用試料以外は、少量の硝酸を添加した。また、未ろ過試料に関しては、懸濁物等を溶解することを目的に、試料 50mL に対して 2.5mL の硝酸を添加した。

2014年8月18,19日に再び, Montana TechのChristopher Gammons教授, 修士学生Sara Edinbergとともに, 7月の調査では回れなかったJudith Mountainの酸性湧水の影響を受けた3河川のうちの一つ, Chicago Gulchの水質調査, 河川水採取に出かけた. 採水方法は7月と同様である. 7,8月の調査で採取した河川水試料は秋田大学に送り, イオンクロマトグラフィーにて, Na, K, Mg, Ca, F, Cl, NO₃, SO₄の測定を, ICP質量分析装置(ICP-MS)にて, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Cs, Ba, REE(希土類元素), Pb, Th, Uの測定を依頼した. 2015年1月下旬に分析データを受け取った. なお, 秋田大学内ではICP-MSにて通常は分析を行っていないB, Al, Fe, Asについては, 後日, 東北大学で分析を行う予定である.

測定データより対象元素の河川への負荷量を求めて, どのような条件で, どのような場所に対象元素が沈殿するのかを知るために, 現在はデータ解析を進めている. 現時点で分かったことは, 通常, REEはpH6以上で鉄水酸化物に吸着するが, 同水系ではpH4程度で既にREEの吸着, 沈殿が起こっているということである.



2014年7月 Judith Mountain 調査後の写真(中央: Christopher Gammons教授, 右: Scott Wood教授)

2. 熱力学計算について

現在までに、秋田県玉川酸性泉の影響を受けた渋黒川、玉川、群馬県草津酸性泉の影響を受けた湯川、および青森県恐山山頂部の火山活動に伴う酸性泉の影響を受けた正津川におけるヒ素やインジウム、ガリウムといったレアメタルの地球化学的挙動を解明することを目的とした研究は行っており、その成果の一部は既に論文発表を行った。しかし、熱力学的側面から対象元素の地球化学的挙動を考察することは、ほとんど行っていなかった。そこで、熱力学、錯体化学の世界的に著名な研究者である Scott Wood 教授、および“Geochemistry (地球化学)”の講義の中で、自然界における元素の挙動を説明するのに優れた熱力学解析ソフト“PHREEQC”を取り入れている Saini-Eidukat Bernhard 准教授の指導の下、PHREEQC を用いた熱力学計算を行い、秋田県玉川水系および群馬県湯川における REE、アクチノイド (Th, U) In, Ga の挙動について再検証した。

秋田県玉川水系においては、アクチノイドは REE よりも酸性度の強いより上流から吸着、沈殿が生じるが、pH 6 以上では、U の吸着がほとんど起こらず REE の方が優先的に吸着、沈殿することを確認している。PHREEQC による熱力学計算により、U、REE が河川水中でどのような化学形態で存在しているのかを調べたところ、pH 6 以上では REE は主にはフリーイオン、硫酸イオンとの間で形成される錯体として存在しているのに対して、U の場合はフリーイオンとしてはほとんど存在していないことがわかった。恐らくは、REE、U ともにフリーイオンが吸着、沈殿に関与するために、U はほとんど沈殿を起こさず、また、REE の方が優先的に吸着、沈殿を起こしたものと考えている。

群馬県草津温泉は石灰の投入のみにて中和がなされるのに対して、秋田県玉川温泉は石灰の人工的な投入と、支流との混合による希釈という自然作用の2つの作用により中和がなされている。このような中和プロセスが異なるために、同河川を流下する有害元素やレアメタルの挙動は大きく異なることを既に確認している。上述の REE、U も場合と同様に、レアメタルの河川水中での化学形態を PHREEQC により推測したところ、群馬県湯川では中和直後に、ほぼすべての In, Ga が水酸化物イオンと錯体を形成するのに対し、玉川水系では流下して河川水の pH が上昇するにしたがって水酸化物イオンとの間で生成する錯体の割合が急増する。この水酸化物錯体が優勢になる箇所とレアメタルが鉄水酸化物に吸着される箇所は一致していることから、レアメタルの吸着、沈殿挙動には、水酸化物錯体の形成が大いに関与していることが明らかとなった。

Judith Mountain に関しては、東北大学での測定が終わって全必要元素のデータを得た後に、PHREEQC による熱力学計算を行う予定である。

○研究期間全般にわたる感想

上述通り、世界的に著名な研究者の方々と水質調査を行い、また、今までの研究では全く行っていない PHREEQC による熱力学計算を研究に取り入れ、かつ有意義な計算結果が得られた。研究面においては有意義なものであった。

NDSU では、Geochemistry (地球化学)、Organic Chemistry (有機化学)、Wetland Science (湿地帯科学) を受講し、これらの講義から、今後の研究に役立つ知識も得られ、また、帰国後の講義の準備にも役立った。何より、今まで留学経験はなかったので、アメリカの大学の講義を体験することができたことは良かったと思う。

7月の Judith Mountain の調査の前夜、Saini-Eidukat Bernhardt 准教授にはノースダコタ州のリトルバッドランド、セオドア・ルーズベルト国立公園に、また、Scott Wood 教授には、イエローストーン国立公園、デビルスタワー国定史跡、ラッシュモア山国立記念公園、バッドランズ国立公園へ地質学巡検に連れて行って頂いた。日本では決して見ることができないアメリカの雄大な光景を見ることができたのも貴重な体験であった。この間の移動はすべて車であったため、アメリカという国の広さも身をもって知ることができた。

8月の Judith Mountain 調査後は、Christopher Gammons 教授との打ち合わせのため、Montana Tech のあるビュートに1週間程度滞在した。この間は、Gammons 教授宅に宿泊し、休日には近くの川にマス釣りに連れて行って頂いた。Thanksgiving の日には、Saini-Eidukat Bernhardt 准教授宅にパーティーに招待された。この他にも、ティーパーティーや歓送迎会等の数多くのパーティーに NDSU の先生方や友人から招待された。アメリカの文化、習慣に触れることができたことも貴重な体験であり、これらを通じて友人ができたことは、今回のアメリカ滞在中で、最大の収穫の一つであったと思う。

このように公私にわたりアメリカでは貴重な体験ができた。最後に、アメリカ行きの機会を与えて頂いた秋田大学、私を引き受けてくれるよう Scott Wood 教授と連絡を取ってくれました秋田大学石山大三教授、アメリカでの研究や私生活をサポートして頂いた NDSU や Montana Tech の Scott Wood 教授、Saini-Eidukat Bernhardt 准教授、Christopher Gammons 教授を含めた多くの先生方、いつも親切に接してくれたアメリカの友人らに感謝いたします。



2014年11月 Saini-Eidukat Bernhardt 准教授宅での Thanksgiving パーティー