

2G01 (奨励賞)

硫化カルボニルの硫黄同位体情報を用いた成層圏硫酸エアロゾルの生成過程に関する研究

○服部祥平¹ (¹東京工業大学 大学院総合理工学研究科)

地球大気の放射収支に影響を及ぼし、気候変動要因の一つとなる成層圏硫酸エアロゾル(SSA)は、火山噴火がない時期にも安定に存在する「バックグラウンド SSA」と、ピナツボ火山噴火等の成層圏まで噴煙が達する大規模火山噴火によって数年間成層圏に滞留する「大規模火山噴火後の SSA」の二つがある。それぞれの存在と地球放射収支に対する働きは解明されつつあるものの、生成起源と過程には科学的理解水準が低く、不確実性が大きい(e.g., IPCC, 2007)。硫化カルボニル(OCS)は気体状硫黄化学種として最も長寿命であるため、安定に存在するバックグラウンド SSA の起源として有力視されてきた。しかし、反応速度モデル計算では安定な SSA 量を保つには OCS だけでは足りず、OCS の寄与率の推定は 3.6~100%とモデル間でバラつきがある(e.g., Chin and Davis, 1995; Kjellstron et al., 1998; Pitari et al., 2002)。安定同位体マスバランス手法からは著者が研究を開始する以前にカルフォルニア工科大学のチームによる報告があったが、彼らは OCS 分解時に $^{34}\epsilon = +73\%$ と非常に大きな正の硫黄同位体分別係数を観測し、さらに OCS の $\delta^{34}\text{S}$ 値の予測値(11‰; Krouse and Grinenko, 1991)から生成される SSA の $\delta^{34}\text{S}$ 値を+84‰と推定し、SSA の $\delta^{34}\text{S}$ 値の観測値(2.6‰; Castleman et al., 1974)と一致しないことから、OCS は主たるバックグラウンド SSA の起源ではないと主張した(Leung et al., 2002)。しかし、彼らの測定精度は非常に低く、この結論には疑問点が多かった。そこで、大気中の主たる OCS 分解反応(光解離)、 $\text{O}(^3\text{P})$ 及び OH ラジカルとの反応)の硫黄同位体分別を求め、対流圏 OCS の硫黄同位体比を観測することを目指し研究を開始した。

1. 模擬実験による OCS 大気中分解時の同位体分別

1-1. OCS 光解離：紫外線吸収断面積の測定

OCS 同位体分子種の紫外線吸収断面積を高精度・高確度に測定し、波長依存同位体分別を明らかにした。OCS の紫外線吸収断面積は、全体のガウシアン構造は重同位体分子種ほど青方側(高波数、高エネルギー、短波長側)にシフトし、ガウシアン構造の幅は狭くなっていることがわかった。一方、振動構造には重同位体分子種ほど赤方側(低波数、低エネルギー、長波長側)にシフトしていることがわかった。このような光解離同位体分別の原理的理解は、Miller and Yung (2000) や M.C. Liang (2004)などで理論的には予測されてきたが、実験結果からその効果を明らかにしたのは著者らが行った OCS に関するものが初めてであった。測定された吸収断面積と、太陽からの光量のフラックス(20 km)から OCS の光解離の同位体分別($^{34}\epsilon$ 値)は約 1.1‰と小さいこと、質量非依存分別(MIF)を生じ得ないことを明らかにした。(Hattori et al., 2011 *Atmos. Chem. Phys.*)

1-2. OCS と O(³P)及び OH ラジカルの反応：チャンバー実験と理論計算

成層圏で光解離に次いで 2 番目に OCS 消滅に寄与する OCS と酸素ラジカル(O(³P))の反応における同位体分別を求めるため、コペンハーゲン大が有する 100 L 容の大気光化学リアクターを用いた反応実験を行った。赤外分光法で OC³⁴S と OC³²S 濃度経時的に分析し、O(³P)と相対反応速度比から同位体分別係数を $^{34}\epsilon = -21.6\%$ と見積もった。また、OCS と OH ラジカルの反応は反応経路が 2 経路存在し、その寄与率は温度や圧力によって変化する。このため、単純な実験室実験からは大気中の同位体分別係数の推定は難しい。そこで、共同研究者の J. A. Schmidt 氏と共同で遷移状態理論を用いた理論計算から高度依存性を見積もり、高度に変化に伴い $^{34}\epsilon$ 値が $-2\sim-10\%$ と変化することを示した。(Hattori et al., 2012 *J. Phys. Chem. A*; Schmidt et al., 2012 *Chem. Phys. Lett.*)

2. OCS 硫黄同位体分析法の開発：安定同位体比質量分析

OCS を安定質量分析計(IRMS)に導入した場合にイオンチャンバー内で精製される S⁺フラグメント(m/z : 32, 33, 34)を測定することで、簡便に OCS の硫黄同位体組成を計測する新しい測定法を開発した。そして、神奈川県川崎市で捕集された大気試料中の OCS を分析し、世界で初めて大気 OCS の $\delta^{34}\text{S}$ 値の観測に成功し、その結果は約 5%程度と推定値である 11% (Krouse and Grinenko, 1991)に比べて低い値を有していた。測定された大気 OCS の $\delta^{34}\text{S}$ 値と、前述した成層圏における OCS 消滅過程における硫黄同位体分別を用いた硫黄同位体マスバランスからモデル解析したところ、バックグラウンド SSA の硫黄同位体組成($\delta^{34}\text{S}=2.6\%$)を説明することが可能となり、OCS は SSA の起源として矛盾しないことが示された。(Schmidt et al., 2013 *Atmos. Chem. Phys.*; Hattori et al., 2015 *Anal. Chem.*)

今後の展望

今後は開発した OCS の硫黄同位体測定法をさらに発展させ、硫黄だけでなく炭素・酸素の OCS 多種同位体測定を用いた OCS 循環解析を推進したい。また、2 年前から硫酸(SO₄²⁻)及び硝酸(NO₃⁻)の酸素同位体異常($\Delta^{17}\text{O}$)を用いた研究を開始している。SO₄²⁻及び NO₃⁻は、大気エアロゾルの無機主要成分として放射収支、酸性雨、海洋・陸域への栄養供給など様々な環境に関連し、特に越境汚染問題などで環境問題として顕在化しつつある。一方で氷床のアイスコアに保存された SO₄²⁻及び NO₃⁻は、過去の大気酸性度や火山噴火記録などを復元する地球化学トレーサーとして有用性が高い。このように、地球環境に関わる物質循環解析を、最新の地球化学手法を適用し取り組むことで、「役に立つサイエンス」と「夢のあるサイエンス」を両立させる研究を強力に推進したい。

Sulfur isotopic analysis of carbonyl sulfide for elucidation of the stratospheric sulfate aerosols

* Shohei Hattori¹ (¹Tokyo Institute of Technology)

2G02

(奨励賞)

始原的微惑星の集積時期の決定

○藤谷 渉¹

(¹茨城大学)

太陽系が誕生してまもなく、原始惑星系円盤に存在していた微小な塵が集積して微惑星を形成した。微惑星は互いに衝突合体し、原始惑星を経て惑星へと進化する。このように、微惑星の集積は微小な塵から惑星に至る過程の主要な部分を担っており、微惑星が集積した年代は太陽系年代学の重要な問題である。惑星にならなかった小天体は小惑星として、おもに現在の小惑星帯に存在している。本研究では、小惑星帯から地球に飛来したと考えられる炭素質コンドライトを分析することで、水や有機物を含む始原的な微惑星が集積した年代を制約することを試みた。

CI や CM コンドライトとよばれる炭素質コンドライトに対しては、母天体上での水質変成作用の影響により、コンドラールの形成年代を求めることができない。そのため、母天体が集積した年代はこれまでよくわかっていなかった。集積年代を推定する有力な方法の一つは、変成作用の際に形成した炭酸塩の ^{53}Mn - ^{53}Cr 年代の測定である。これは、短寿命の放射性核種である ^{53}Mn (半減期 370 万年) が ^{53}Cr に壊変する系を利用する。炭酸塩の Mn-Cr 年代はこれまで SIMS によって分析されてきたが、この方法で決定的に重要なのは、炭酸塩の Mn/Cr 比を正確に測定し、Mn-Cr アイソクロン年代を確度よく求めることである。そのためには Mn/Cr 比が既知のスタンダードを準備することが必要である。本研究では、実験室で合成した Mn と Cr を含む炭酸塩を用いて、隕石中の炭酸塩の Mn/Cr 比を確度よく測定し、結果、確度のよい Mn-Cr 年代を得ることに成功した。分析した試料は、4 種類の CM コンドライト (Murchison, Y791198, ALH83100, Sayama)、3 種類の CI コンドライト (Orgueil, Ivuna, Y980115) と Tagish Lake という既存のコンドライトグループに属さない隕石である。これまでの研究では、炭酸塩のスタンダードを用いずに (ケイ酸塩などで代用して) 年代を測定していたので、本研究で得られたデータとはまったく性質が異なることに注意しなければならない。実際に得られた炭酸塩の形成年代は、分析した隕石によらず、太陽系の誕生 (隕石中の難揮発性包有物 : CAI の形成年代) から約 400-500 万年後であり、先行研究のデータと比べて 100 年から 800 万年ほど若い (先行研究のデータは CAI より古いものもある)。

本研究ではさらに、炭酸塩の形成年代を用いて、隕石母天体の熱史のシミュレーションを行い、母天体の集積年代を制約した。短寿命の放射性核種である ^{26}Al (半減期 73 万年) の壊変熱は、太陽系の初期において、小天体を加熱するもっとも重要な熱源である。 ^{26}Al の存在量は母天体の集積年代の関数であるとすれば、母天体の温度を時間の関数として計算できる。隕石中の炭酸塩は、酸素の同位体比から、低温 (0-150 °C) で形成したと考えられている。分析によって得られた炭酸塩の形成するタイミングで、母天

体の温度が 0-150 °C になるように集積年代を求めると、太陽系の誕生から約 350 万年後となる。一方で、普通コンドライトや CO コンドライトに含まれるコンドルールの形成年代は、太陽系の誕生から約 200-250 万年後である。そのため、CM や CI コンドライトの母天体は普通コンドライトや CO コンドライトの母天体に比べて約 100-150 万年後に集積したと考えられる。また、エコンドライトについては、例えば鉄隕石の W 同位体比などから、形成年代が太陽系の誕生から 100 万年以内のものもある。したがって、少なくとも微惑星の一部は太陽系が誕生してからまもなく形成が始まっていた。以上のことから、微惑星は太陽系が誕生してまもなく形成が始まり、少なくとも 350 万年間は継続していたことが結論される。

最近では、炭酸塩の形成年代と酸素・炭素の同位体比、微量元素の存在量との相関に注目して研究を進めている。同じ隕石の中でも様々なテクスチャー、化学・同位体組成を示す炭酸塩があり、成因や形成した時期が異なると考えられる。それらの形成した時間スケールを Mn-Cr 年代測定によって定量的に評価し、化学・同位体組成がどのように変化するか調べている。組成の変化が明らかになれば、炭酸塩の炭素の起源（有機物か無機炭素の氷か）や微惑星内の始原的な水の組成などが解明できると期待される。この研究はまだ途中だが、Murchison 隕石に含まれる炭酸塩の炭素同位体比は微量元素の存在量と相関があるという示唆を得た。つまり、微量元素が少ないほど（したがって水質変成過程の初期に形成したと考えられる）ものほど ^{13}C に富んでいる（最大で $\delta^{13}\text{C} \sim 80$ パーミル程度）。しかし、その傾向がどの程度一般性をもつかはまだ不明であり、他の隕石でも追試が必要である。また、同位体比が変化する時間スケールも明らかではないため、今後 Mn-Cr 年代測定を行えば、より定量的な議論が可能になるであろう。

Determination of accretion ages of primitive asteroids

*W. Fujiya¹ (¹Ibaraki University)

2G03

(奨励賞)

太陽系小天体における有機物の形成と進化過程の研究

○癸生川陽子¹

(¹ 横浜国立大学 大学院工学研究院)

はじめに

小惑星を起源とする隕石は、太陽系初期の物質的情報を保持しているため、初期太陽系の物質進化に関する研究のための貴重な試料である。最も始源的とされるコンドライト隕石には最大 3 wt.% 程度の有機物が含まれる。その大部分(>70%)は不溶性有機物(Insoluble Organic Matter; IOM)と呼ばれる複雑な高分子有機物である。残りの有機物は、溶媒抽出可能な比較的 low molecular weight の有機物(Soluble Organic Matter; SOM と呼ばれる)であり、アミノ酸、糖、核酸塩基など生命関連物質も数多く見つかっている。

これらの多様な有機物がいつ、どこで、どのように形成され、多様な進化を遂げたかについては数多くの研究がなされているが明快な答えは得られていない。有機物の形成・進化の場としては、およそ次の3通りが考えられている。(1)分子雲あるいは原始惑星系円盤の外縁部の極低温環境における、星間塵の氷マントルへの紫外線や宇宙線の照射による有機物形成(e.g., Greenberg et al., 1995)。(2)高温の原始惑星系円盤における CO、H₂、N₂ などのガスを出発物質としたフィッシャー・トロプシュ型反応(e.g., Anders et al., 1973)。(3)小天体形成後における、ホルムアルデヒドなどを出発物質とし、液体の水を介した重合反応(e.g., Cody et al., 2011)。

特に、コンドライト隕石の母天体である小惑星などの太陽系小天体では、太陽系形成初期に放射性核種(²⁶Al など)の崩壊熱により、水質変質や熱変成を受けたことが知られている。その間には有機物の形成や変成、同位体の交換など様々な化学反応が起こったと考えられる。私は、このような太陽系小天体における有機物の形成や進化について、模擬実験や実際の隕石有機物の分析を通して研究を行ってきた。本発表では、ホルムアルデヒドとアンモニアを出発物質とした水熱実験による複雑高分子有機物の形成、これらを模擬隕石有機物として用いた水素同位体交換実験、様々な変成度の隕石有機物の赤外分光分析による比較及び加熱実験について紹介する。そしてこれらの実験結果に反応速度論を適用し、隕石母天体における有機物の形成・進化のタイムスケールを含めた議論を行う。

有機物の形成

形成初期の小天体には、星間空間を起源とするホルムアルデヒドやアンモニアなどを含む氷が含まれており、このような氷が溶けて水質変質が起こったと考えられる。Cody et al. (2011)は、ホルムアルデヒドを出発物質とした糖の形成反応であるホルモース反応をもとに、さらに縮合が進むことにより、隕石 IOM に分子構造の良く似た高分子有機

物が形成されることを示した。私は、さらにアンモニアを系に加えることにより、隕石 IOM 類似の窒素を含む高分子有機物が形成し、アンモニアを含まない系よりも高分子有機物の収率が上がることを示した(Kebukawa et al., 2013)。また、反応速度論を用い、実験環境(90°C~250°C、数日程度)から、実際の小天体環境における低温・長時間の反応における高分子有機物の生成を外挿により見積もった。その結果、0°C近くにおいても、数十年から数万年で高分子有機物が形成されることがわかった(Kebukawa & Cody, 2015)。さらに、不溶性高分子有機物の形成と同時にできる水溶性成分の質量分析の結果、質量数 100~300 を中心に多数の有機物質が検出された。また、高速液体クロマトグラフィーを用いてアミノ酸の分析を行った結果、非たんぱく質アミノ酸を含む複数のアミノ酸が検出された。特に加水分解後の試料から多くのアミノ酸が検出されたことから、主にアミノ酸の前駆体が形成されたと考えられる。以上の研究から、ホルムアルデヒドやアンモニアを出発物質とし、液体の水を介した反応により不溶性有機物やさまざまな可溶性有機物が形成されることがわかり、このような反応が隕石有機物の形成に寄与したことが示唆される。

有機物の変成

コンドライト隕石はさまざまな水質変質や熱変成度合いのものが知られている。このような変成過程が有機物に及ぼす影響を調べるために、様々な変成度の隕石 IOM の分子構造を、赤外分光法を用いて調べた(Kebukawa et al., 2011)。その結果、変成度が高くなるにしたがって、脂肪族やカルボキシル基などが減り、芳香族の割合が高くなる傾向が見られた。さらに、同程度の変成度の隕石でも、酸化還元環境の違いとみられる分子構造の違いが見られた。また、Murchison 隕石の加熱実験を行い、脂肪族の減少についての反応速度論を用いた解析により、脂肪族炭素の存在量が熱履歴の指標となることを示した(Kebukawa et al., 2010)。

一方で、低温の水質変質においては、有機物の分子構造はさほど大きく変わらないが、水質変質の進行に伴い D/H 比の減少傾向が見られる(e.g., Alexander et al., 2007)。これは、もとは分子雲などの同位体組成を反映して重水素に富んでいた有機物が、比較的 D/H 比の低い水と水素同位体交換した結果と考えられている(e.g., Alexander et al., 2010)。私は、上記のホルムアルデヒドなどを出発物質として作成した高分子有機物を模擬隕石 IOM として用い、水と有機物の水素同位体交換実験を行った。反応速度論を用いて水素同位体交換率を温度と時間の関数として表すことにより、隕石有機物の水質変質時における水素同位体交換のタイムスケールの見積もりを行った。

Origin and evolution of organic matter in asteroids and small bodies

*Y. Kebukawa¹ (¹Faculty of Engineering, Yokohama National University)

2G04

(奨励賞)

ヒ素などの有害元素の環境中での挙動に関する研究

○板井啓明^{1,2}

(¹愛媛大沿岸環境研,²フランス国立科学研究センター)

[はじめに] 大気圏・水圏・土壌圏といった表層環境の物質循環を扱う地球化学研究者は、しばしば環境保全というキーワードを介して社会科学との接点に導かれる。この接点を地球化学と環境学の「橋」に例えたとき、橋の傍で活動する研究者は沢山いるが、橋の向こう岸に渡ることは多くない。私のこれまでの研究は、対象やアプローチが多岐にわたるが、一貫して「理学的に質の高い環境化学」を目指したものであり、橋を渡っては流されながら、現在に至っている。賞を賜るには道半ばであると感じているが、表層環境の地球化学研究者にとっては有意義な問題提起も含まれると信じ、発表させていただきたく思う。

(1) バングラデシュにおけるヒ素汚染地下水の発生機構

バングラデシュでは、国土の大半において、主要な飲料水源である地下水がヒ素に汚染されていることが問題となっている。¹ 汚染地下水中の As が自然起源と推定されていたことから、問題の解決には、堆積物中の As が地下水へと溶出しやすい地質的・化学的環境の解明が必要であった。典型的な汚染地域における地形・地質踏査、汚染地下水の水質解析、水素・酸素安定同位体比を用いた地下水流動特性解析を実施した結果、(i) 地下水ヒ素汚染は沖積層内の帯水層で顕著であり、洪積層中では As 濃度が低いこと、(ii) 地下水流動が停滞しやすく還元的な水質を示す井戸水で汚染が顕著であること、(iii) 地下水中 As 濃度は局所変動がきわめて大きいこと、が明らかとなった。^{2,3} これを受けて、堆積物からの As 溶出の化学機構に関心を持ち、堆積物中の As・Fe の化学状態を、XAFS 法を用いて解析し、還元的環境下でのヒ素溶出機構について詳細に明らかにした。^{4,5} また、地下水中の As 濃度が、堆積物-間隙水間の吸着平衡と整合的であることを示し、As 濃度を規制する上での二つの因子(吸着態 As 濃度および水-堆積物間の分配係数)に着目することで、汚染機構のタイプ分けができることを示した。⁵

(2) 琵琶湖湖底の低酸素化にともなうマンガン・ヒ素の動態変化と生態影響

琵琶湖湖底の年最低溶存酸素濃度は、1950 年以降漸減傾向にあり、最深部ではしばしば 2 mgO₂/L 以下の値が観測される。2007 年に低酸素環境下で大量死した琵琶湖固有種イサザから Mn, As が高濃度で検出されたという報告を契機に、湖底における微量元素動態解析に着手した。⁶ Mn・As は還元的環境下で溶出しやすいため、低酸素化にともない Mn・As が溶出しイサザに曝露したという仮説を立て、死亡個体体内の Mn・As の形態分析、湖底堆積物・湖底水の化学分析を実施したところ、湖底でこれらに曝露した可能性が高いことが示された。⁷ また、Mn・As は湖底堆積物表層に著しく濃縮しており、この濃縮量が 1977 年と比較して大幅に上昇していることを明らかにした。⁸ さらに、琵琶湖湖底 7 地点の間隙水調査により、湖底全体に分布する表面酸化層が低酸素化の著しい最深部付近で消失していること、酸化層が薄い地点ほど Mn・As の湖水への拡散溶出フラックスが大きいことが示唆されている(投稿準備中)。

(3) 途上国における有害金属汚染の実態

愛媛大学では、発展途上国における有害物質汚染の包括調査を重点課題としていたため、ベトナム、ガーナの調査に参画し、主に有害元素による汚染実態解明を実施した。ベトナムでは、Pb バッテリー処理地域周辺の土壌および住民の血液・毛髪などを分析し、Pb および Sb の曝露レベルおよび曝露経路を解析した。⁹ ガーナでは、電気・電子機器廃棄物処分場における土壌・焼却灰の有害金属分析を実施し、供給源解析を実施するとともに、焼却灰を含んだ土壌の色と金属濃度の関係に着目し、衛星データを用いた汚染履歴の解析法を提示した。¹⁰ また、これら試料の金属の化学形態を XAFS により解析し、同地域で著しく高濃度で検出されたダイオキシン類縁化合物の生成に関わる金属触媒効果や、Cu, Zn, Pb などの Bioavailability を評価した。¹¹ インドネシアでは、人口密集地であるジャカルタの汚染実態を広く評価するため、堆積物を用いてジャカルタ湾内の微量元素分布を解析した。¹² また、湾内の生物試料を用いて、食物網を介した水銀の生物濃縮係数を産出し、熱帯域での濃縮特性について考察した。¹³

[おわりに] 地球化学の研究者が環境学への橋を渡ると、研究の主役は元素からヒトや生態系へと変化する。人為的活動による物質動態の変化がヒトや生態系に与える影響を定量化することは、理学的にもやりがいのある目標である。しかし、実学である環境学は、科学的知見の十分な蓄積を待ってはくれない。ある段階で未解明な要因は「不確実係数」として考慮し、影響を評価して政策に反映することが求められる。有害元素を例にすると、地球化学で用いられる形態分析、局所分析、同位体分析などの解析法は、総濃度だけを指標とした生体影響評価の不確実性減少に寄与できる。しかし、解析に必要な時間的・金銭的なコスト、得られる情報の「わかりやすさ」などから、これらの手法が継続的な環境計測に組み込まれる機会は少なく、今後もそれは変わらないように感じている。ただ、環境学側に立って考えると、効率面を重視した研究の進め方が人材育成の阻害要因になっているようにも見受けられる。環境学に必要なのは、新規的な研究ばかりではなく、切れ目なく環境を守れる制度設計とそれを担う視野の広い人材である。今後は、地球化学分野で育った人材を環境分野へ供給する架橋的役割を担うことを目指し、研究・教育を進めていきたいと考えている。

[関連論文] ¹板井啓明 (2011) *地球化学*, 45, 61-97.; ²Itai, T., Kusakabe, M. (2004) *Geochem. J.* 38, 435-440.; ³Itai, T., Masuda, H., et al., (2008) *Appl. Geochem.*, 23, 3155-3176. ; ⁴Itai, T., Masuda H., et al., (2006) *Chem. Lett.* 23, 2667-2675. ; ⁵Itai, T., Takahashi, Y., et al. (2010) *Appl. Geochem.* 42, 9045-9050. ; ⁶Hirata et al. (2011) *Environ. Poll.* 159, 2789-2796. ; ⁷Itai et al. (2012a) *Environ. Sci. Technol.* 46, 5789-5797. ; ⁸Itai et al. (2012b) *Geochem. J.* 46. e47-e52.; ⁹Noguchi, T., Itai, T., et al. (2014) *J. Mater. Cycle Waste Manage.* 16. 46-51. (2014. Best paper award).; ¹⁰Itai, T., et al., (2014) *Sci. Total Environ.* 470-471. 707-716.; ¹¹Fujimori, T., Itai, T., et al. *Environ. Sci. Technol.* In revision. ¹²Riyadi, A., Itai, T., et al. *Mar. Poll. Bull.* In revision.; ¹³Riyadi, A., Itai, T., et al. *Chem. Lett.* In revision.

Geochemical behavior of arsenic and other toxic elements in surface environment

*T. Itai^{1,2} (¹Center for Marine Environmental Studies (CEMS), Ehime Univ., ²Centre National de la Recherche Scientifique, Geoscience Environment Toulouse (CNRS-GET))

2G05

(学会賞)

XAFS 法などによる化学種解析に基づく

環境地球化学的研究

○ 高橋 嘉夫 (東京大・院理)

<「Powers of Ten」=地球化学の魅力> 短編映画「Powers of Ten」では、様々な空間スケールで見た世界が次々に描かれ、その極致がクォークと宇宙である。この2つを結びつけている素粒子物理学の世界は、常に多くの人を魅了している。一方、「Powers of Ten」の範囲を人間が直接体感できるものに限ると、最も大きな存在は多分大地や海洋 (つまり地球) であり、最も小さなものは様々な形をなす結晶から予想される原子・分子の世界だろう。この原子・分子と地球や環境をつなぐ学問が地球化学であり、やはり多くの人を惹きつける魅力に溢れた研究分野だと思う。地球や環境で起きるマクロな現象を原子・分子の相互作用から考えることは、何桁ものスケールを飛び越える快感に満ちている。

<Goldschmidt の地球化学: 元素の挙動の系統的的理解と手法の発展> 地球化学の祖である V. M. Goldschmidt (1888-1947) は、「現代の地球化学は、鉱物、鉱石、岩石、土壌、水および大気中の化学元素の分布と量、さらに原子とイオンの性質に基づいて天然における元素の循環を研究するものである」と述べている。この中で地球化学のアイデンティティを強く主張する言葉は、「原子とイオンの性質に基づいて」という部分だろう。様々な元素が見せる挙動の違いを原子とイオンの性質に基づいて如何に系統的に理解できるかを探ることが、地球化学の本質の1つだと考える。また Goldschmidt は、このようなコンセプトの基に、最新の X 線発光分光法 (微量元素定量) と X 線回折法 (主要元素化学種解明) を応用して様々な先駆的業績を挙げ、分析手法の発展が新しい地球化学の推進力になることも述べている。

<XAFS 法の発展> Goldschmidt の死から約半世紀後、ICP 質量分析計 (超微量元素定量・同位体比分析) と X 線吸収法 (XAFS 法、微量元素化学種解明) は、地球化学に大きな変革をもたらした。この2つの手法は、原理的にはほぼあらゆる元素に適用でき、高感度な点で他の手法を凌駕している。特に後者のような化学種解析法により、我々は Goldschmidt が想像でしか語れなかった地球で起きる化学素過程を実際のデータに基づいて理解できるようになり、実データに基づく分子地球化学的研究が本格的に展開できるようになった。

<分子地球化学の魅力> 原子・分子レベルの情報に基づき元素の循環を調べる分子地球化学研究に、境界はない。ある元素の循環を知るには、起源とその元素が受けるあらゆる物理化学的プロセスを知る必要があるのだから、地球化学者はあらゆる sphere を扱う必要がある。また原子・分子の相互作用に基づく地球化学的研究は、純粋科学的に面白く夢のある研究と、人類の将来や社会に役立つ研究の両方を含む。このように、化学の知識と手法を武器に色々なテーマに関われることは、地球化学の最大の魅力だと感じる。

というわけで私は幸運にも、かくも面白くて役にも立つ分子地球化学の分野で研究を進めてきた。その研究について、手法の発展と元素の挙動の系統的的理解をキーワードに、以下に簡単にまとめてみる。

<マルチトレーサー法 / 環境中での化学種の系統的的理解> 新規の放射化学的手法であるマルチトレーサー法を用いて、30 以上の元素の腐植物質との錯生成や粘土鉱物への吸着に及ぼす腐植物質の影響を解明した。特に希土類元素 (REE) は、腐植物質との錯生成が他のイオンに比べて相対的に重要であることを見出した (後に山本祐平君が ICP-MS を用いて全 REE と腐植物質との錯生成定数を決定)。これらの結果での元素間の差は、加水分解と炭酸やカルボン酸との錯生成の安定度とイオンポテンシャルを用いて系統的に説明できることを見出した。現在この系統性の理解は、量子化学計算による考察により強化され、天然水中での元素の化学種に大きな示唆を与える成果となっている。

<レーザー誘起蛍光法 (LIF) / 固液界面でのイオンの存在状態による分配係数の系統的的理解> レーザー誘起蛍光法を Eu(III) や Cm(III) などを用いると、水和水による緩和で蛍光寿命が短くなることを利用し内圏水和水を数えられる。この手法を固液界面の吸着種に初めて応用し、固液界面の外圏錯体 (水とイオンを伴って吸着) と内圏錯体 (固相と直接結合) を区別することに成功した。これは吸着種の安定性の系統的的理解、例えば、強酸性 (交換基: スルホン酸基) と弱酸性 (カルボン酸) のイオン交換樹脂への分配係数 (Kd) がそれぞれ LREE > HREE、LREE < HREE となることの証拠となった。同様のことはモンモリロナイトへの吸着でも見られ、Kd は pH が低く外圏錯体で吸着される場合は LREE > HREE、pH が高く内圏錯体で吸着される場合は LREE < HREE となることが分かった。また後者でテトラド効果がみられることも吸着種の同定により

合理的に説明できた。これらの知見は、天然の水岩石反応における REE パターンの変化とも整合的であった。

<XANES 法 / Ce(IV)/Ce(III)比による Ce 異常の成因の理解> 広島大学の助手に採用され、放射化学分野から地球化学分野に本格的に転向することになった。また教員になったことで、念願だった X 線吸収微細構造 (XAFS) 法にトライするチャンスを得た (当時学生のみでは放射光施設の課題申請不可)。最初の対象として、試料中の Ce(IV)/Ce(III)比を XANES (XAFS の一種) で決定し、Ce 異常と比較することで様々な情報を得ることに成功した (マンガン酸化物による Ce の酸化、風化花崗岩中の正負の Ce 異常の解釈、ジルコン中の Ce(IV)の放射線還元など)。これらの分析は、半導体検出器による蛍光 XAFS を用いたことで可能となった。

<SPring-8 での XAFS 実験 / 有害元素研究への取組みとオキソ酸陰イオンの吸着の系統的理解> 世界最高エネルギーの SPring-8 は、他施設で測定できない高エネルギー領域の分析ができることに着目し、Sn、Sb、Te、I などの元素の環境化学的研究を推進した。同族である As、Se、Br などと比較しながら議論することで、多くの成果を得た。光延聖君の活躍により Sb の環境化学ではまとまった成果が出た。また有機スズの動態、ヨウ素の有機化 (嶋本洋子さん) などの成果に加えて、オキソ酸陰イオンの水酸化鉄への吸着構造が pKa により系統的に説明でき、吸着構造と Kd が密接に関連することを見出した。また酸化還元状態が変化する環境でのヒ素などの元素の挙動に関する研究を進めた (板井啓明君)。

<先端的 XAFS 実験の適用 / 時間分解測定、表面敏感測定、高感度化> 放射光施設の研究者とも協力しながら、先端的な XAFS 法の地球化学への応用を進めた。QXAFS 法を用いた時間分解測定によるマンガン酸化物表面での亜ヒ酸の酸化過程解明 (光延聖君)、表面敏感測定による固相表面に特異的な化学種の検出 (鉱物の風化、エアロゾル粒子表面の反応など)、蛍光分光 XAFS 法による高感度 XAFS 法の適用 (モリブデナイト中の放射壊変起源 Os の化学種解明、環境中の 1 ppm 以下のウランの価数測定 (山本祐平君)、マンガン団塊中の W や Pt の化学状態 (柏原輝彦君)) などを進めた。

<その他の固液分配系の研究 / 微生物や炭酸カルシウム、パライトへの微量元素の分配> REE の微生物への吸着が特徴的なパターンを示すことを見出し、微生物生成水酸化鉄 (後に菊池早希子さんが研究) などの環境でも類似なパターンを示すため、微生物活動の指標として REE パターンが使える可能性を提案した。その吸着がリン酸との結合であることを見出し、その分子レベルの知見を生かして、DNA や関連物質による REE のリサイクル法を提案した。これらは分子レベルの情報を突き詰めることが応用研究を展開する上でも重要であることを示している。また炭酸カルシウムやパライトへのヒ素やセレンなどの分配機構を詳細に調べると共に、環境中の Eh などとどのような関係にあるかを調べた (横山由佳さん)。

<同位体分別と化学種の関係 / 構造変化に基づく同位体分別の定量的解釈> 固相表面への吸着反応における同位体分別を吸着種の構造から合理的に説明することに成功し、その結果から新たな古酸化還元状態を推定するための微量元素指標の提案を行った (柏原輝彦君、中田亮一君)。

<エアロゾルへの展開 / 大気中の酸性物質と元素の反応や温暖化研究> 放射光技術を駆使してエアロゾル中の様々な元素の化学状態を決定した。特に大気中酸性物質の炭酸カルシウムによる中和、硫酸エアロゾルの対陽イオンの決定、シュウ酸錯体生成による間接的冷却効果の精密評価、エアロゾル中の金属元素 (鉄や亜鉛など) に関する様々な研究を展開し、地球温暖化・寒冷化や海洋への鉄の供給などに関する知見を得た。

<Scanning Transmission X-ray Microscopy (STXM)の導入 / 日本の関連研究の発信源> 研究資金を得て、欧米では広く利用されているが日本では未導入であった 30 nm 程度の空間分解能で炭素の官能基マッピングなどが可能な STXM を Photon Factory に導入し、様々な研究分野の方々に利用して頂いている。

<今後の展開> 今後さらに、地球科学試料中の元素の濃度と同位体比の変動を化学種から解釈する研究を続けていきたい。現在は、結晶-メルト間の分配における様々な微量元素の分配比・同位体比の系統的理解を化学種解析から進めている。各元素の気持ちになって、その地球上でのふるまいを想像することは、本当に楽しい。また福島原発事故関連の環境化学の研究や金属資源の地球化学に関する研究も今後展開していきたい。

上記の研究は、主に広島大学で清水洋先生や学生さんと一緒に日々積み上げてきた研究の成果であり、これらの皆さんに心から感謝したいと思います。特に本文中でお名前を書かせて頂いたのは、学位をとりこの分野で今も活躍されている方々で、とてもお世話になりました。有難うございました。今回、私があこがれていたこの賞を頂くことになり、とても嬉しいものの、このように不完全な自分でよいのかという疑問が頭から離れません。私よりも相応しい方が多くいらっしゃるのに、という申し訳ない気持ちを強く持っています。今後、この分野の発展と若手育成に尽くすことで、ご恩返しをしたいと思っております。今後ともどうぞよろしくお願い致します。

Environmental Geochemistry based on Chemical Speciation using XAFS. Y.oshio Takahashi (Univ. of Tokyo)