

釧路川流域における溶存希土類元素パターンの分析

Analysis on Patterns of Dissolved Rare Earth Elements in Watershed of Kushiro River, Japan

北見工業大学工学部社会環境工学科
三井住友建設株式会社
北見工業大学工学部社会環境工学科

○学生会員 台丸谷星花 (Seika Daimaruya)
小森 葵 (Aoi Komori)
正会員 駒井克昭 (Katsuaki Komai)

1. はじめに

北海道東部に位置する釧路湿原では近年、植生の変化や湿原面積の減少が著しく¹⁾、湿原の周辺流域の開発に伴う土砂の流入による乾燥化、地下水位の変化等が原因として考えられている²⁾。河川管理上、それらの物理的要因は重要であるが、一方で湿原とその周辺流域からの栄養塩の負荷・貯留などの物質動態の変化の影響も指摘されている³⁾ものの、その実態は十分に解明されていない。そこで本研究では地球化学的な天然物質の存在や反応過程を表す希土類元素に着目し、物質循環のトレーサーとして利用することを目指して、釧路湿原流域で最も大きい釧路川の河川水中の希土類元素の測定を行い、流域における濃度パターンの変化特性を明らかにした。

2. 研究方法

(1)使用装置, 器具, 実験試薬

本研究では誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS, Agilent Technologies 7700Series) を用いて希土類元素を定量分析した。希土類元素は周期表の3族に属するスカンジウム (Sc), イットリウム (Y), さらにランタン (La) からルテチウム (Lu) までのランタノイド系列の元素の合計 17 種を指し、本研究では、放射性物質で安定化核種の存在しないプロメチウム (Pm) を除くランタノイド系列の 14 種類の希土類元素を対象とする。測定元素の各質量数は La (質量数 139, 以下同じ), Ce (140), Pr (141), Nd (146), Sm (147), Eu (153), Gd (157), Tb (159), Dy (163), Ho (165), Er (166), Tm (169), Yb (172), Lu (175) である。試料中に含まれている様々な物質の金属元素の濃縮及び、多量の共存成分の除去を行うため、固相抽出による前処理を行う。固相抽出にはシリンジ型のノビアスキレートカラム (株式会社日立ハイテクフィールドインギングス製) を使用する。希土類元素の標準溶液には, XSTC-1 (SPEX 社製, 10 μ g/mL, 5%硝酸溶液), 内標準液にはロジウム (Rh) 標準液 (キシダ化学製, 1000mg/L) を用いた。試料の処理過程で用いる, 酢酸, エタノールは純度 99.5%以上, アンモニア水は 28% (以上, キシダ化学製), 硝酸は濃度 60% (関東化学製) である。

(2)試料の採水

図1に示す地点において河川水試料を平成28年10月15, 16日に採水した。まず, ポリエチレン製バケツを用いて採水し, 試料を0.2 μ mのPTFEフィルター (アドバンテック社製, DISMIC) を装着した12 mL シリンジを通し100 mL ボトルへ採取する。その後60%硝酸を5



図1 釧路湿原流域での試料採水地点

mL 添加し, パラフィルムでボトルを密封し保冷した。

(3)試料の処理過程

キレート樹脂へ試料を通液する前準備として, 採水した試料を3 M 硝酸, 1.5 M アンモニア水を用いてそれぞれ pH4.0 に調整する。また, キレート樹脂を豊潤させるためエタノールを5 mL 通液し, 1時間放置する。その後, キレート樹脂内に残ったエタノールを洗い流すために Milli-Q 純水を10 mL 通液する。次に洗浄として3 M 硝酸15 mL, Milli-Q 純水15 mL を通液しこれをもう一度繰り返す。pH4.0 に調整した0.1 M 酢酸アンモニウムをそれぞれ10 mL 通液し, 処理済の試料をすべて通液する。キレート樹脂内に残った不要な物質を洗い流すために Milli-Q 純水を50 mL 通液する。3 M 硝酸2 mL を通液しキレート樹脂から希土類元素を乖離させ, ボトルを用いて受け取り, Milli-Q 純水8 mL により定容する。

(4)キレート樹脂による希土類元素の回収率

図2にキレート樹脂による希土類元素の回収率を示す。標準液1.00 ppb とキレート樹脂を用いて10倍濃縮した標準液1.00 ppb のイオンカウント (CPS) データを比較し回収率を求めた。希土類元素の回収率は La と Ce を除いて90%に近く, 分析条件の信頼性が確認された。

3. 結果と考察

(1)釧路川の溶存希土類元素濃度と濃度パターン

図3に元素別の標準偏差 (SD) の全地点での平均値を示す。グラフより, 全ての希土類元素において約0.005 ppb を下回る SD が確認できる。図4は測定試料の希土類元素の濃度を示している。全ての値はブランク値を差し引き, 回収率を用いて濃縮前の濃度に逆算されて

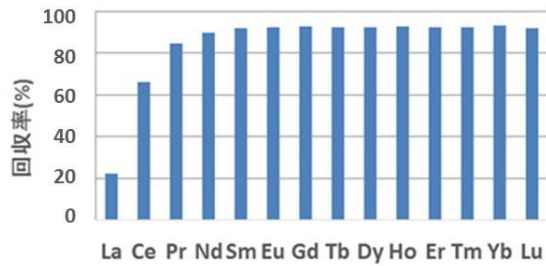


図2 キレート樹脂による希土類元素の回収率

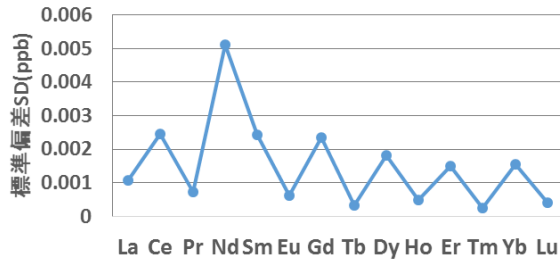


図3 元素別 SD の平均値

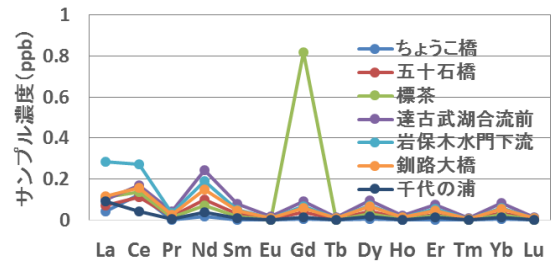


図4 各地点の希土類元素濃度

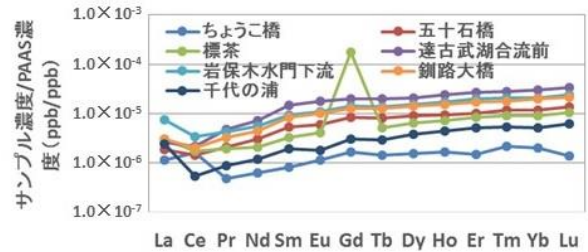


図5 各地点の規格化された希土類元素濃度

いる。図3で示されたSDと比較すると、図4に示された濃度はかなり小さいが地点の一部を除いて概ね信頼できる結果といえる。図5は堆積岩(PAAS: post-Archean Australian average shale)の希土類元素濃度を用いて規格化した値である。測定結果から、上流域と下流域の希土類元素の含有量を比較すると下流域のほうが高い傾向が見てとれる。標茶、五十石橋付近と釧路大橋付近では住宅地、商業施設が多く、本流に沿って農業や畜産施設が多く存在する。このため生活排水や工場排水、あるいは事業場や農業排水、等の微量な希土類元素が流入している可能性がある。特徴のある地点としては、ちょうこ橋のみがLaよりもセリウム(Ce)が高く、異なる傾向を示している。これはCeが地殻に多く分布し、ちょうこ橋に隣接する屈斜路湖周辺において温泉が豊富に湧出していることが原因として考えられる。標茶は終末処理場の下水処理排水であり、ガドリニウム(Gd)は病院で用いるCTやMRI検査の造影剤に含まれているため高い値を示していると予想される。千代の浦は下流域だが海水で希釈され、河川水である他地点よりも希土類元素が低いと考えられる。

(2) 既往の研究との比較

釧路川と淀水系河川⁵⁾における結果を比較すると、釧路川では希土類元素が下流域において高い傾向にあるのに対し、淀水系河川では逆の傾向を示している。既往の研究⁵⁾によれば希土類元素は一般に懸濁物質に吸着しやすいと考えられており、また懸濁物質は上流において少なく下流で多くなることから除掃作用によって下流域の低濃度が予測されるとされている。しかし、本研究も懸濁物質のデータがないため、その原因には言及できない。また既往の研究では希土類元素が高濃度である原因として水量が少なく滞留域であることが指摘されており、達古武湖(合流前)が高濃度となる原因の一つとして考えられる。逆に、水量が徐々に増えることによって岩保木水門下流、釧路大橋の希土類元素濃度が低下したと考えられる。

4. おわりに

本研究では、釧路川の河川水に含まれる溶存希土類元素の濃度パターンを定量することができた。釧路川での希土類元素の濃度は非常に希薄であったが、濃度パターンにはある程度の特徴が見られた。また、既往の研究にあった淀川水系の結果と比較すると流下方向の濃度の大小関係に逆の傾向がみられた。希土類元素の濃度パターンの測定精度を高めるとともに、カギとなる集水域を代表する地点でのデータを蓄積することで、釧路湿原流域における物質循環の実態を解明することが今後の課題である。

謝辞：本研究は JSPS 科研費の助成を受けている（研究課題番号：15K00514）。ここに記して謝意を表す。

参考文献

- 1) 北海道開発局釧路開発建設部 (2008)：第2回釧路湿原水循環検討会資料，釧路湿原水循環検討会，pp. 163.
- 2) 實三英子，中村太士，矢島崇，孫田敏，渋谷健一 (1996)：釧路湿原の河川流入部における植物群落の構造と表層体積土砂の特性，砂防学会研究発表会概要集，pp. 47-48.
- 3) 橋治国，中村信哉，中川亮 (2002)：釧路湿原温根内地区の地下水質と土壌，北海道の湿原—財団法人前田一歩園財団創立20周年記念論文集，pp. 9-12.
- 4) S. M. McLennan (1989). Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. In reviews in Mineralogy, Vol. 21, Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements (Eds, B. R. Lipin and G. A. Mackay), pp. 169-200, The Mineralogical Society of America, Washington DC.
- 5) 中口譲，株木純也，益田晴恵，中条武(2013)：淀水系河川水中の溶存希土類元素の地球科学的研究，近畿大学理工学総合研究所報告(25), pp. 37-48.