G－11　　平成29年度　土木学会北海道支部　論文報告集　第74号

知床半島東岸河川におけるレアアースの定量

Determination of Rare Earth Elements in Rivers in the East Coast of Shiretoko Peninsula, Japan

北見工業大学工学部社会環境工学科　○　学生員　広木駿介 (Shunsuke Hiroki)
北見工業大学工学部地球環境工学科　　正会員　駒井克昭 (Katsuaki Komai)
北見工業大学工学部地球環境工学科　　正会員　松本経 (Kei Matsumoto)

1. はじめに

北海道の道東地方に位置する知床半島とその周辺海域は 2005 年 7 月 17 日に世界自然遺産に登録された．その理由としては，海洋生態系と陸上生態系の栄養塩循環が知床地域の豊かな生態系を支えているという特殊性によるものである．特に海洋生態系の中で栄養塩循環に大きく寄与していると考えられている生物であるサケ・マス類が河川を遡上することでクマなどの生物により捕食され，陸域に栄養が運ばれることによって栄養塩が循環していると考えられている．海洋由来の栄養塩は河川生態系を維持する上で重要な役割を果たしており，健全な生態系を保つためには海洋由来の栄養塩が河道内に還元されることが必要である．知床地域の栄養塩の循環機構や環境特性は未解明な部分があり，知床地域の生態系を保全する上でその解明が望まれる．そこで本研究では，地球化学的トレーサーとして利用するため，知床半島東岸地域の河川水のレアアース計測手法の検討を行った．

2. 研究方法

（1）調査地点および採取方法

本研究では，知床半島東岸地域において採水調査を 2017 年 6 月 1，2 日に行った（図 1）．現地観測の際，あらかじめ酸洗浄を行ったボトルに採水しレアアースのボトルへの吸着を防ぐために 24 時間以内に試料を 0.2μm 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 100mL PFA ボトルへ移し替えた．その後 60%硝酸を 5mL 添加し，パラフィルムでボトルを密封し保存した．

（2）計測手法

レアアースとは，スカンジウム，イットリウム，さらにランタノイド系列の元素の合計 17 種のことを指す．本研究では，人工放射性元素で，安定核種の存在しないプロメチウムを除いたランタノイド系列の 14 種類のレアアースを対象とした．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マトリクスの除去を行うために，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ディングス）を使用した固相抽出法を用いて前処理を行った．分析機器は誘導結合プラズマ質量分析計（ICP-MS，Agilent Technologies 7700x）を用いてレアアースを定量分析した．

樹脂の洗浄はエタノール 5mL を通液し，樹脂を豊潤させ，超純水を 10mL 通液することでキレート樹脂内に残ったエタノールを洗い流した．次に 3M 硝酸 15mL を通液させ，超純水 15mL で硝酸を洗い流す．この操作

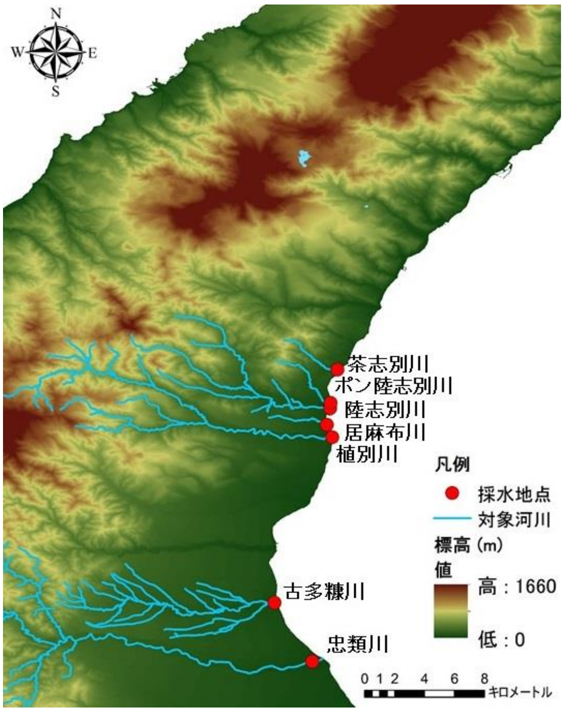

図 1．調査地点

を二度行った後，1.5M アンモニア水と 3M 硝酸によって pH を 5.0 に調整した 0.1M 酢酸アンモニウムをそれぞれ 10mL 通液した．試料の調整は試料 100mL に酢酸アンモニウム 2mL を加え，1.5M アンモニア水と 3M 硝酸によって pH を 5.0 に調整した．調整した試料をすべて通液させ，その後，キレート樹脂内に残ったアンモニア等の不要な物質を洗い流すために超純水を 50mL 通液する．3M 硝酸 2mL を通液しキレート樹脂に捕集した金属を乖離させ，超純水 4mL を通液させボトルで受け取り，超純水で全量を 10mL に定容した後，Rh 溶液（10ppb）を内部標準として用い ICP-MS によって測定した．

（3）最適 pH の検討

各元素のキレート樹脂での補足特性の pH 依存性を調べるため，標準溶液 1.00ppb と pH を 4.0，5.0，6.0 と変化させキレート樹脂を用いて 10 倍濃縮した標準溶液 1.00ppb のイオンカウント（CPS）を比較し回収率を求めた．pH と回収率の関係を図 2 に示す．pH5.0 においてすべての元素で 80%以上，La を除いて 90%を越える回収率を得られたため，本研究では試料を pH5.0 に調整し処理することとした．

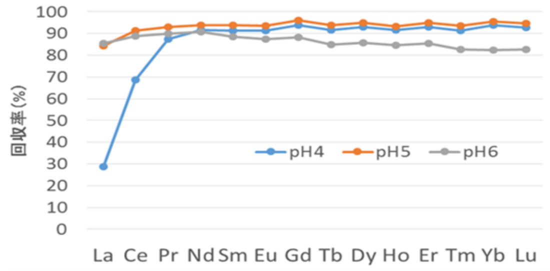

図２．各 pH におけるレアアース回収率

表１．元素別定量下限 LQD（ppb）×10^{-4}

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1.0	0.8	0.2	1.1	1.3	1.1	0.6	0.2	0.8	0.4	1.6	0.4	0.4	0.5

3. 結果と考察

元素別の定量下限（Limit of Quantitative Determination, ブランクの濃度値の標準偏差の 10 倍，以下 LQD）を表 1 に，測定試料のレアアース濃度を図 3 に示す．測定値は，ブランク値を差し引き，濃縮倍率，回収率を用いて河川中のレアアース濃度に逆算されている．表 1 で示された LQD と比較すると，図 3 に示された濃度は 10^{-4} ppb に比べて十分大きく概ね信頼できる結果といえる．測定値をレアアースの地球化学的研究で一般的に用いられる堆積岩（PAAS: post-Archean Australian average shale）のレアアース濃度 [1)]を用いて規格化した値を図 4 に示す．忠類川と古多糠川，植別川と陸志別川，居麻布川とポン陸志別川といった隣り合う河川においては，それぞれで同じような濃度パターンの傾向を示している．

表 2 は各河川の流域面積（km^2）と各集水域における大まかな土地利用面積の割合（%）を示している．図 4 と表 2 で示した値を比較すると，陸志別川を除いて流域面積が比較的大きい忠類川や植別川において濃度レベルが低く，比較的小さい居麻布川や茶志別川において高い濃度レベルとなっている．また，7 河川のうちの 5 河川で森林と草原を合わせた面積が流域全体の 8 割以上を占めているが，土地利用割合とレアアースの濃度パターンとの明確な関係性は見られない．牧草地面積が半分近くを占めている居麻布川と古多糠川においても有意な関連性は見られず，住宅地や工業地帯といった人間活動由来と考えられるレアアースの発生源も極端に少ないことから，レアアースの濃度レベルは低い．レアアースは細粒土砂などの懸濁粒子に吸着する性質もあり，除掃作用によって河川水中のレアアース濃度が低下することも考えられる．調査対象の小河川では滞留域（淵）が形成され，細粒土砂が沈殿しやすい環境も形成されていた．表 3 は各河川の上流端と下流端までの距離と標高から求めた平均河床勾配を示している．平均河床勾配は細粒土砂等の懸濁粒子濃度と少なからず関係があると考えられたが，レアアースの濃度レベルとの関係性は見られない．本研究の調査地点においては河川水中の濁度に有意な差が見られなかったが，各河川のレアアース濃度レベルに差が表れたことは，細粒土砂などの懸濁粒子濃度や滞留域の形成がわずかに異なることが影響した可能性が考えられ，今後，各河川のレアアースの濃度レベルや濃度パターンへの影響要因をより詳細に検討することが必要である．

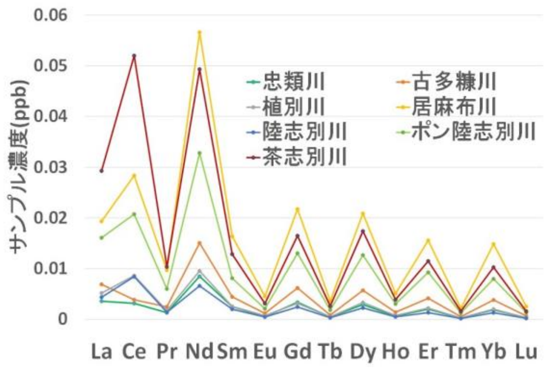

図３．各地点のレアアース濃度

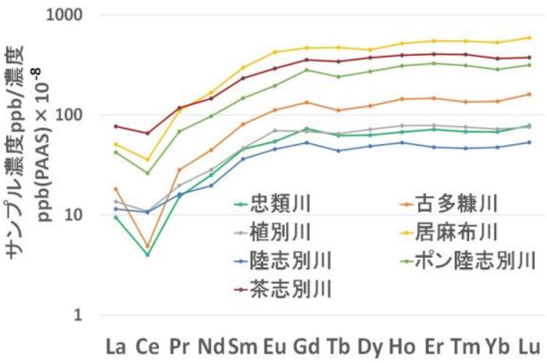

図４．各地点の規格化されたレアアース濃度

表２．各河川の流域面積（km^2）と土地利用割合（%）

	流域面積	森林	草原	牧草地	畑地	住宅地	工業地帯	その他
居麻布川	3.0	36.7	2.6	60.7	-	0.00007	-	-
茶志別川	3.1	50.3	49.6	-	-	-	-	0.1
ポン陸志別川	4.1	58.0	29.1	12.7	-	0.1	-	0.1
古多糠川	33.0	42.3	8.2	49.2	-	0.3	-	0.002
陸志別川	43.2	47.6	43.1	9.0	-	0.2	-	0.01
植別川	63.0	57.2	40.3	2.0	-	-	-	0.5
忠類川	184.3	69.9	24.8	4.7	0.07	0.02	0.00002	0.5

表３．各河川の平均河床勾配

茶志別川	居麻布川	ポン陸志別川	植別川	陸志別川	古多糠川	忠類川
0.045	0.031	0.025	0.024	0.022	0.014	0.012

4. おわりに

本研究により，知床半島東岸地域の河川水に含まれるレアアースの定量を行うことができた．知床東岸地域の河川に含まれるレアアース濃度としては，希薄であるものの河川ごとにある程度の特徴ある傾向がみられた．レアアースの濃度パターンの測定精度を高めるとともに，さらなるデータ蓄積を進め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) 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.