^{57}Fe メスバウアー分光法による河川懸濁物の非破壊 状態分析

松尾 基之^{®*}, 小林 孝彰^{**}

(1992 年 6 月 20 日受理)

代表的な都市河川である多摩川の上流から下流にかけての 10 地点で採取した懸濁物中に含まれる鉄の化学状態を ^{57}Fe メスバウアー分光法を用いて測定し、人間活動の影響が鉄の化学状態の変化にどのように表れるかを検討した。懸濁物のメスバウアースペクトルは、上流域の試料については常磁性 Fe^{2+} 及び Fe^{3+} に対応するダブルレットが 2 組観測されたが、下流域では常磁性 Fe^{3+} のみとなり、二価の成分は検出されなかった。 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比をとると、上流から下流に向かってその値が減少した。X 線マイクロアナリシスによる非破壊元素分析により、下流域ではリンと硫黄の増加が見られ、生活排水による汚染が観測された。これらの事実より、人間活動の影響が大きいほど $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比が小さくなる可能性が示された。

1 緒 言

メスバウアー分光法は固体試料中の元素の化学状態を非破壊で調べる有力な分析手段の一つである。代表的なメスバウアー元素である鉄は、地殻の主な構成元素の一つであり、土壌や岩石中に数 % 程度含まれているほか、人間活動によっても放出されている。鉄が種々の化学状態をとることから、河川・湖沼・海洋の底質に ^{57}Fe メスバウアー分光法を適用したこれまでの研究では、試料中の鉄の化学状態の違いに基づいて、試料を採取した地点の地質学的特徴^{1)~3)} や人間活動の影響⁴⁾⁵⁾ を評価することが試みられてきた。その際、後者の評価は、メスバウアースペクトル上でダブルレットを示す常磁性二価及び三価の鉄を天然起源とし、磁気分裂セクステットを示す強磁性あるいは反強磁性の酸化鉄や強磁性の金属鉄を人間起源として行っていた。しかし、試料の粒径が約 10 nm 以下の場合、室温での測定では超常磁性効果（強磁性や反強磁性粒子が本来のセクステットを示さず、見掛け上常磁性のダブルレットを示すこと）により、磁気分裂セクステットは、常磁性のダブルレットにスペクトル形を変えることが知られている⁶⁾。室温下で常磁性と同定されるピークが本質的に常磁性であるのか、

本来は磁気分裂セクステットであるのかを識別するためには、低温測定によって超常磁性効果を抑える方法がある。しかし、本態性ダブルレットと見掛けのダブルレットの量比を正確に求めるには液体窒素温度での測定でも不十分なことが多い。

著者らはこれまでに、大気浮遊粉じんについて、低温測定に頼らず、単に室温でメスバウアースペクトルを測定するという簡便な方法によって得られる $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比が、人間活動に由来する粒子の割合を評価する指標として有効であることを報告した⁷⁾。そこで本研究では、都市近郊河川の懸濁物について、 ^{57}Fe メスバウアー分光法を室温で適用することにより、人間活動の影響が鉄の化学状態の変化にどのように現れるかを検討した。

2 実 験

2.1 試 料

河川懸濁物は、東京都と神奈川県の間を流れる多摩川においてその本流 6 か所、支流 4 か所より、河川水ごと採取した。多摩川は東京都西部の奥多摩山地にその源を発し、郊外の住宅密集地を流れ、京浜工業地帯のある東京湾に注ぐ代表的な都市河川の一つである。Fig. 1 に試料の採取地点を示す。採取に用いた容器は、あらかじめ蒸留水で 2 回洗浄した 10 l のポリエチレンタンクで、採取時に試料水で一度共洗いをし、空気を含まないように試料水を容器いっぱいまで満たした。採取地点において pH 及び溶存酸素量の測定を行った。又、元素

* 東京大学教養学部化学教室: 153 東京都目黒区駒場 3-8-1

** 東京工業大学大学院総合理工学研究科: 227 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259

Fig. 1 Sampling locations of suspended solids in Tamagawa river (No. 1~6) and its tributaries (No. 7~10)

1) Hamura; 2) Hachiko-line; 3) Sekido; 4) Kamigawara; 5) Futako-bridge; 6) Maruko-bridge; 7) Akikawa; 8) Hiraigawa; 9) Asakawa; 10) Nogawa

分析用に河川水 500 ml を別容器に採取した。

10 l の試料水を静置すると、容器の底に泥のような固体成分の沈殿が見られるものがあった。そこでまず、不溶性紙タールを大型漏斗にセットし、粗大粒子を汙別した後、遠心汉過法により、孔径 0.45 μm 、直径 15 cm のメンブランフィルター（東洋濾紙、ニトロセルロース製：TM-2）上に懸濁物を採取した。得られた粗大粒子及び懸濁物は、窒素雰囲気中で乾燥後、汉紙ごと自作の真ちゅう製試料ホルダーにマウントし、メスバウアースペクトルの測定を行った。

2・2 メスバウアースペクトルの測定

メスバウアースペクトルは、AUSTIN SCIENCE 製 S-600 型スペクトロメーターに、1.1 GBq の $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ マトリックス線源を用いて、室温及び液体窒素温度において測定した。 γ 線の検出には、Xe- CO_2 密封型比例計数管を用いた。

スペクトルの解析は、個々のピークの形状をローレンツ型として、その線形結合によるカーブフィッティングを大型計算機（HITAC M280 H）又はパーソナルコンピュータ（NEC PC9801 F）によって行った。Fig. 3~5 のスペクトルにおいて生データは+印のプロットで示し、カーブフィッティングの結果得られた合成ピークを実線で示した。又、そのピークの位置を各成分ごとにまとめ、最上段にガイドラインで示した。ドップラー速度軸（メスバウアースペクトルの横軸：エネルギーに対応）の校正には $\alpha\text{-Fe}$ はくを用い、又そのピークの重心を異性体シフトの基準とした。

2・3 元素分析

河川水 500 ml を吸引汉過し、得られた懸濁物に含まれる元素のモル比を、X 線マイクロアナリシスによる非破壊分析で求めた。X 線スペクトルの測定、解析は、走査電子顕微鏡（明石製作所、アルファ 30）に半導体 X 線検出器（EDAX, DS-130）と X 線解析装置（ORTEC, 5000）を組み合わせた SEM-EDX システムを用いた。SEM 鏡筒部真空 10^{-6} Torr、試料室真空 $10^{-3}\sim 10^{-2}$ Torr の条件では、懸濁物試料に導電性を与えるための蒸着を行わなくても反射電子像による形態観測が可能であった。加速電圧は 15 kV、照射電流は $1\times 10^{-11}\sim 2\times 10^{-10}$ A とした。

3 結果及び考察

3・1 X 線マイクロアナリシスによる河川懸濁物の元素分析

河川懸濁物に関する従来の研究では懸濁物を灰化、分解して元素分析する方法が多く用いられてきたが、本研究では、懸濁物を非破壊でそのまま電子顕微鏡により観察し、合わせて特性 X 線スペクトルを測定することによって、懸濁物の形状と化学組成についての知見を得た。

メンブランフィルター上に捕集された懸濁物の量は、わずかに着色が認められる程度の微量（採取地点 1）なものから、120 ml を汉過した段階で目詰まりをするほど大量（採取地点 9）なものまで多岐にわたった。フィルターごとカーボン製試料台に固定し、35 倍という低

Fig. 2 Energy dispersive X-ray spectrum of suspended solids collected from Nogawa river

Table 1 Relative concentrations of elements in the suspended solids expressed in a molar ratio

Sample		Distance from Tokyo bay/ km	Mg	Si	P	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe
Number in Fig. 1	Name of river and location										
	Tamagawa										
1	Hamura	53	2	410	—	—	14	18	4	—	14
2	Hachiko-line	45	5	360	—	4	14	12	3	—	16
3	Sekido	34	6	350	6	4	10	11	5	3	15
4	Kamigawara	25	6	460	9	4	13	12	2	6	11
5	Futako-bridge	18	9	440	11	5	15	11	2	4	21
6	Maruko-bridge	13	7	510	11	5	13	12	2	5	21
	Tributaries										
7	Akikawa	50	—	350	—	3	15	7	1	—	12
8	Hiraigawa	49	3	300	—	2	12	9	2	—	15
9	Asakawa [†]	48	9	230	1	2	22	6	4	1	40
10	Nogawa	18	8	500	49	16	17	27	2	24	43

The values are normalized in such a way that Al=100. [†] 120 ml of river water was filtrated (500 ml for others).

倍率で電子顕微鏡観察をしながら、測定したときの X 線スペクトルの一例を Fig. 2 に示す。Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe の各 K 線がはっきりしたピークとして認められる。この倍率では試料の 3 mm×4 mm 程度の面積を測定することになるので、照射電流と測定時間を一定に保って測定したときのネットカウント値は局所分析というより、懸濁物全体の平均的組成に対応すると見なすことができる。倍率を上げて観測すると、多様な形を持ち、それぞれに異なる X 線スペクトルを示す微小粒子が観測され、河川懸濁物が多種多様な微小粒子の集合体であることが確認された。ネットカウント値に原子番号効果、吸収効果、蛍光効果の補正を行って、各元素の相対濃度を Al=100 に対するモル比として表した結果を Table 1 に示す。いずれの地点の試料もその主成分は Si, Al であり、粗大粒子も含んだ懸濁物試料全体の平均的組成は、土壌粒子の組成に近いことが分かった。Mg, P, S, Mn, Fe においては下流ほどその相対濃度が大きくなっており、このうち P, S に関しては主に生活排水による汚染と推定された¹⁰⁾⁹⁾。すなわち、多摩川下流、及び下流に注ぐ支流で採取された懸濁物ほど、人間活動の影響を受けていることが示された。

3・2 粗大粒子と微小粒子のメスbauerスペクトルの比較

Fig. 3 に、多摩川本流の丸子橋下（地図上の 6 番）で採取した試料の室温におけるメスbauerスペクトルを示す。a は遠心濾過法により得られた懸濁物（微小粒子）、b は遠心濾過に先立ち分離した粗大粒子のスペク

Fig. 3 Mössbauer spectra measured at room temperature of a) suspended solids (fine particles) and b) coarse particles collected from Tamagawa river at Maruko-bridge

トルである。粗大粒子のスペクトルには 2 組のダブルレットが観測され、そのうちの内側のダブルレットは、メスbauerパラメーターの値（異性体シフト $\delta=0.365 \text{ mm s}^{-1}$, 四極分裂 $\Delta E_q=0.667 \text{ mm s}^{-1}$ ）より、常磁性三価の鉄に対応し、外側のダブルレット ($\delta=1.12 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_q=2.68 \text{ mm s}^{-1}$) は、常磁性二価の鉄に対応することが分かった。粗大粒子のメスbauerスペクトルは他の 9 地点においてもほぼ同様に 2 組のダブルレットから成るスペクトルを示し、いずれも付近の底質の母材である土壌粒子のスペクトルとよく似た形状を示した。このことから、粗大粒子中の鉄の起源は主として土壌で

あると推定された。これに対し、懸濁物のスペクトルには 1 組のダブルレットのみが観測され、そのメスbauerパラメーターの値 ($\delta=0.379 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_q=0.758 \text{ mm s}^{-1}$) より、懸濁物中の鉄はすべて常磁性三価の状態にあることが分かった。もし懸濁物が単に土壌粒子が細くなったものであるなら、当然 2 組のダブルレットから成るスペクトルを与えるはずである。実際には常磁性三価の状態しか存在しなかったことは、この地点で採取した懸濁物中の鉄の起源を土壌以外に求める必要性があることを示している。室温での測定で得られた上記パラメーターの値に近い値を持つ化合物は多数あるので、懸濁物中の鉄の化学形を特定することはできないが、水酸化鉄、フミン酸鉄などが考えられる。

3.3 室温と液体窒素温度におけるメスbauerスペクトルの比較

多摩川本流の丸子橋下（地図上の 6 番）で採取した懸濁物の液体窒素温度におけるメスbauerスペクトルは、Fig. 3a に示した室温におけるスペクトルとほとんど変わらず、磁気分裂セクステットを示さなかった。又、八高線鉄橋下（地図上の 2 番）で採取した懸濁物のメスbauerスペクトルは、室温では常磁性三価と二価の鉄に対応する 2 組のダブルレットを示したが、6 番と同様に、液体窒素温度でも磁気分裂セクステットを示さなかった。このように、液体窒素温度まで測定温度を下げて磁気分裂セクステットが観測されないため、大気浮遊粉じんや底質に対して従来から行われていた磁気分裂セクステットを指標とした人間活動の影響評価は、この河川懸濁物には適用できないことが分かった。そこで、著者らが大気浮遊粉じんにおいて有効性を報告した $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比の適用について次節で検討した。

3.4 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比による人間活動の影響評価

多摩川本流の上流から下流にかけての 6 か所で採取した懸濁物の室温におけるメスbauerスペクトルを Fig. 4 に示す。又、本流への合流点の異なる四つの支流で採取した懸濁物の室温におけるメスbauerスペクトルを Fig. 5 に示す。Fig. 4a~d（羽村、八高線、関戸、上河原）及び Fig. 5a~c（秋川、平井川、浅川）に示された比較的の上流部の懸濁物には、2 組のダブルレットが見られた。すなわち、これらの懸濁物中の鉄は、メスbauerパラメーターの値より、常磁性三価 ($\delta=0.24\sim0.36 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_q=0.65\sim0.72 \text{ mm s}^{-1}$) と常磁性二価 ($\delta=1.09\sim1.22 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_q=2.51\sim2.77 \text{ mm s}^{-1}$) の両方の化学状態が存在することが分かつ

た。ただし、常磁性二価の鉄のピークはいずれの地点においても土壌由来と考えられる粗大粒子のものより一見して小さかった。Fig. 4e~f（二子橋、丸子橋）及び Fig. 5d（野川）では常磁性三価の鉄 ($\delta=0.37\sim0.38 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_q=0.76\sim0.81 \text{ mm s}^{-1}$) に対応するダブルレットが 1 組観測され、二価の成分は検出されなかった。これらのメスbauerピークの相対面積及び $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比を、懸濁物の採取地点において測定した pH と溶存酸素量と共に Table 2 に示す。 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比の値は、多摩川本流、支流の両方において河口からの距離が減少するにつれて明らかな減少傾向を示した。 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比が懸濁物採取地点の河川水の化学的特徴

Fig. 4 Mössbauer spectra of suspended solids collected from main stream of Tamagawa river at various locations ranging from upper stream towards downstream

a) Hamura; b) Hachiko-line; c) Sekido; d) Kamigawara; e) Futako-bridge; f) Maruko-bridge

に従って定まると仮定すると、溶存酸素量が下流ほど小さいことから考えて、この傾向はむしろ逆になるべきで、下流ほど $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比は大きくなると考えられ

Fig. 5 Mössbauer spectra of suspended solids collected from tributaries which flow into Tamagawa river at different points

a) Akikawa; b) Hiraigawa; c) Asakawa; d) Nogawa

る。従って、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比は溶存酸素量によって決定されるものではないことが示されたと言える。多摩川流域では下流ほど人口密度が高く、X線マイクロアナリシスの結果が示すように、多くの生活排水が流入することから、人間活動由来の粒子の割合が大きくなっていると考えられる。すなわち、著者らが大気浮遊粉じんにおいて有効性を報告した $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比は、河川懸濁物の場合でも、人間活動に由来する粒子の割合が大きいほど値が小さくなる、という関係がここでも成立していることが示された。又、このような関係が成立するのは、人間活動に由来する粒子が Fe^{3+} に富んでいるためであると推定される。この粒子の具体的な起源については、更に詳細な検討を要するが、例えば、種々の鉄製品・鉄構造物から生じたさびや、エンジンのピストンの摩擦によって放出された金属鉄の微粒子が酸化されたもの等が考えられ、これらの粒子が河川懸濁物に取り込まれた可能性があると現在のところ考えている。

以上、河川懸濁物のメスbauerスペクトルを室温で測定するという簡便な手法によって得られる $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比が、人間活動の大小に対応して変化することが本研究によって示された。このことは、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比が大気浮遊粉じんの場合と同様に、人間活動の影響を評価するのに有効な指標となることを示すものであると結論される。

終わりに、本研究の一部は文部省科学研究費補助金（奨励 A）により行ったことを記して、謝意を表します。

Table 2 The pH and dissolved oxygen in river water, and relative peak areas and $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ratios of suspended solids in Mössbauer spectra measured at room temperature

Number in Fig. 1	Sample		Distance from Tokyo bay/ km	pH	Dissolved oxygen, ppm	Fe ³⁺ , %	Fe ²⁺ , %	Fe ²⁺ /Fe ³⁺
	Name of river and location							
	Tamagawa							
1	Hamura		53	9.1	8.7	76	24	0.32
2	Hachiko-line		45	8.8	7.9	83	17	0.20
3	Sekido		34	7.9	7.6	93	7	0.08
4	Kamigawara		25	7.5	7.1	93	7	0.08
5	Futako-bridge		18	7.9	6.9	100	0	0.00
6	Maruko-bridge		13	8.0	7.0	100	0	0.00
	Tributaries							
7	Akikawa		50	8.3	8.4	83	17	0.20
8	Hiraigawa		49	8.5	8.0	89	11	0.13
9	Asakawa		48	7.9	5.9	92	8	0.09
10	Nogawa		18	7.5	6.0	100	0	0.00

文 献

- 1) J. M. D. Coey: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **39**, 401 (1975).
- 2) S. Mørup, J. Franck, J. van Wonerghem, H. Roy-Poulsen, L. Larsen: *Fuel*, **64**, 528 (1985).
- 3) I. König, R. Hollatz: *Hyperfine Interact.*, **57**, 2245 (1990).
- 4) G. J. Perlow, W. Potzel, D. Edgington: *J. Phys. Colloq.*, **35**, C6-547 (1974).
- 5) Y. Minai, T. Tominaga: *Radiochem. Radioanal. Lett.*, **37**, 125 (1979).
- 6) W. Kündig, H. Bömmel, G. Constabaris, R. H. Lindquist: *Phys. Rev.*, **142**, 327 (1966).
- 7) 松尾基之, 小林孝彰: 日化, **1991**, 436.
- 8) 小林孝彰, 松尾基之: 第5回環境科学合同研究発表会講演要旨集, No. 28 (1986).
- 9) 松尾基之, 小林孝彰: 環境科学シンポジウム 1986 講演報告集, p. 432 (1986).

☆

Non-destructive characterization of suspended solids in river water by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy. Motoyuki MATSUO* and Takaaki KOBAYASHI**
(*Department of Chemistry, College of Arts and Sciences, The University of Tokyo, 3-8-1, Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153; **Department of Environmental, Chemistry and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 4259, Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 227)

The chemical states of iron in suspended solids collected from ten sites along the Tamagawa river, which originates in the mountainous area outside Tokyo and flows into Tokyo bay, have been investigated by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy to examine how they reflect the contribution of human activities. The Mössbauer spectra of suspended solids from the upper stream consist of two doublets corresponding to paramagnetic Fe^{2+} and Fe^{3+} species, whereas those from the lower stream consist of one doublet ascribable to Fe^{3+} species. The $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ratios of the samples decrease from upper stream towards downstream. On the other hand, X-ray microanalysis revealed increasing phosphorus and sulfur contents of the suspended solids towards downstream, showing that the lower reaches are polluted by domestic sewage. These facts suggest that the $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ratio decreases with increasing human activity.

(Received June 20, 1992)

Keyword phrases

^{57}Fe Mössbauer spectroscopy; suspended solid in river water; chemical states of iron; $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ratio; indicator of anthropogenic contribution.