

平成 29 年 5 月 30 日現在

機関番号：82706

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17793

研究課題名(和文)セリウム濃度・化学種・安定同位体比三位一体分析に基づく古海洋酸化還元状態の解明

研究課題名(英文) Analysis on paleocean redox condition based on the concentration, speciation, and stable isotope ratio of cerium

研究代表者

中田 亮一 (NAKADA, Ryoichi)

国立研究開発法人海洋研究開発機構・高知コア研究所・技術研究員

研究者番号：50726958

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：試料処理条件の最適化においては、REE分離の際にBaを効率的に除去可能な分離法を確立した。Ce安定同位体比測定においては、AridusII脱溶媒装置を用いて従来の10倍以上の感度向上を達成した。また、様々なpH条件下での固液間でのCe安定同位体分別実験およびモダンアナログのCe安定同位体比測定を行い、Ce安定同位体比が酸化還元状態、特にやや酸化環境から強酸化環境へと遷移する過程を推定する強力な指標であり、古海洋酸化還元状態の復元に有効であることが示された。

研究成果の概要(英文)：Efficiently removal of Ba from REE was achieved. In the analysis of Ce stable isotope ratio, AridusII desolvating nebulizer system enables 10 times higher  $^{140}\text{Ce}$  signal intensity. Analyses on Ce stable isotopic fractionation at varying pH condition and natural modern analog indicated that this novel proxy can be successfully utilized to reconstruct Earth's redox state, particularly from slightly oxic to highly oxic conditions.

研究分野：地球化学

キーワード：セリウム 希土類元素 安定同位体比 酸化還元

1. 研究開始当初の背景

我々人類が生命活動を維持するために必要不可欠な物質の1つは大気中の酸素であるが、地球史のほぼ半分の時代において大気中の酸素濃度は極めて低かったことが硫黄の非質量依存同位体分別などにより示唆されている。硫黄の非質量依存同位体分別が生じるためには大気中の酸素分圧が  $10^{-5}$  気圧以下である必要があり、これまでに 40 億から 23 億年前の地質試料で確認されている (Farquhar et al., 2000 他)。一方で、およそ 21 億年前の黒色頁岩から多細胞生物とみられる化石が発見されていることから、21 億年前の大気中の酸素分圧は 0.02 気圧まで急激に増加していたことが示唆されている (Albani et al., 2010)。しかし、この 2 億年間にどのような過程で酸素濃度が上昇したのかは、生命の進化を考える上で極めて重要であるにも関わらず現状ではよく分かっていない。その主な原因は酸素濃度もしくは酸化還元状態を示す指標の多くが連続した情報を与えられない点と、続成過程などの影響で試料形成時の情報が保存されていない可能性の 2 点であると考えられる。

これまで研究代表者は、その 2 点を解決する新たな指標として希土類元素 (REE) の 1 つである Ce に着目して実験を行ってきた。REE は 3 価で存在するが Ce は 4 価としても存在でき、4 価の Ce は極めて溶解度が低いために他の REE とは異なる挙動を示すことで濃度異常が生じる。地質試料に Ce 異常が現れるということは、REE が続成過程を経ても試料形成時の情報を保持していることを示している。これまでも地質試料における REE の高い保存性に着目して過去の酸化還元状態を推定する研究は行われている (Shimizu & Masuda, 1977 他) が、『Ce 異常が現れれば酸化的』というように、Ce 異常の有無でしか議論されてこなかった。そこで連続的に酸化還元状態を表す指標とするため、申請者は Ce と鉄 (Fe) およびマンガン (Mn) との関係に着目した。下図 1 に示したのが Ce と Fe, Mn の溶解/沈殿境界である。

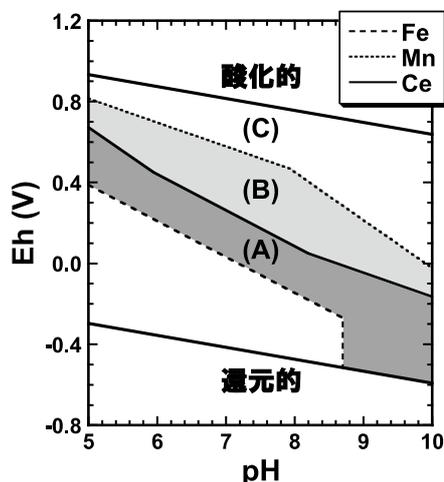


図 1. Ce, Fe, Mn の溶解/沈殿境界。

境界線より下の領域ではそれぞれの元素は水に溶存するが、境界線を越えて上の領域、つまりより酸素濃度が高い酸化的環境になると沈殿が生じる。この図より、還元的な環境から酸化的な環境へと遷移するにつれて、Ce は次の 3 段階の反応をすることが予想される：領域(A)では Fe の沈殿(水酸化鉄)に 3 価のまま吸着、領域(B)では 4 価へと自発的に酸化して沈殿を生成、領域(C)では Mn の沈殿(マンガン酸化物)に酸化を伴いながら吸着。ここで、と は異なる化学反応であるため Ce 安定同位体分別に違いが生じると期待される。実際にそれぞれの反応を模擬した室内実験を行い Ce の価数と安定同位体比を測定したところ、< < の順に環境が酸化的になるにつれて固液間での同位体分別が大きくなることが明らかとなった (Nakada et al., 2013)。この結果は還元的な環境から酸化的な環境へと遷移する際に Ce 安定同位体比が強力な指標に成り得ることを示しており、地質試料へと応用することで地球史を通じた海洋酸化還元状態の解明に大きく貢献することが期待される。

2. 研究の目的

本研究は、Ce 異常・Ce 化学種・Ce 安定同位体比の三位一体分析という、研究代表者が実験系での基礎データから研究を進めてきた新たな地球科学的指標を用いて地球史における海洋酸化還元状態の解明を目的としている。

3. 研究の方法

当初の目的は地球史における海洋酸化還元状態の解明であったが、研究を進めていく過程で、高精度での安定同位体比測定に向けて試料処理条件や同位体比分析条件の改善が必要であると判断し、これらの検討を行った。また、より高精度での古海洋酸化還元状態の復元に向け、様々な pH 条件下での固液間での Ce 安定同位体分別についての実験および、現代の古環境模擬沈殿物 (モダンアナログ) の Ce 安定同位体比測定を行った。

4. 研究成果

(1) 試料処理条件の最適化

Ce の安定同位体比を測定する上で、Ce を他元素、特に化学的性質の類似する Ce 以外の希土類元素 (REE) から分離することは必須である。酸分解した試料から直接 Ce のみを分離抽出することは不可能であり、陽イオン交換樹脂を用いて REE を他元素から分離し、続いて Ce を REE から分離するのが妥当である。酸分解した岩石試料から REE を分離することは、高精度の REE 濃度測定 (Ce 異常の分析) においてもマトリックス効果低減のために必須である。また、他元素の中でも特にバリウム (Ba) は、酸化物の質量数がユロピウムと同重体となるために可能な限り分離したい元素ではあるが、Ba の除去

に拘ると質量数の大きい REE の回収率悪化が懸念される。研究代表者は、陽イオン交換樹脂を充填したカラムに 2.5 M HNO<sub>3</sub> を 1 mL ずつ流すことで、Ba と REE の完全な分離に成功した( 下图 2 )。

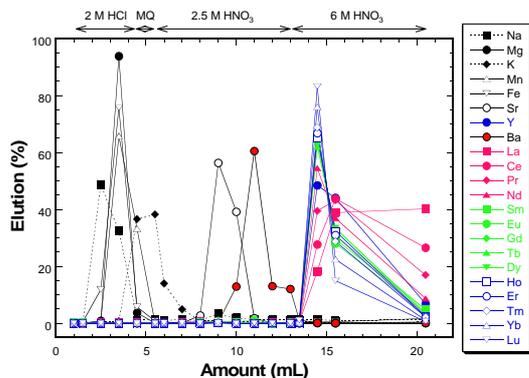


図 2. 陽イオン交換樹脂を用いた REE 分離。

### ( 2 ) Ce 安定同位体比測定条件の高感度・高精度化

本研究の最終的な目標である地球史における海洋酸化還元状態の解明では、先カンブリア紀の炭酸塩試料を分析する。既に試料は当初の研究計画に沿って入手し、粉末化も済ませた。しかし、炭酸塩試料中の Ce 濃度が極めて低いことから、これまでの測定条件では大量の試料処理が必要であり、必然的に汚染等のリスクがあった。加えて、これまで研究代表者が行ってきた MC-ICP-MS を用いた Ce 安定同位体比測定では 300 ng の Ce が必要であった( Nakada et al., 2013 )。これは、岩石中の Ce 濃度が 4.5 μg/g の場合、100 mg の試料を分解し、100% 回収する必要があることを意味する。しかし、100 mg の試料処理を行う場合、( 1 ) で示した陽イオン交換樹脂を用いた REE 分離の際に、樹脂がイオンで飽和して図 2 の溶離曲線通り REE が分離しない可能性がある。また、Ce は ICP-MS において酸化物を生成しやすい元素であり、これまでの測定ではアルゴン ( Ar ) ガス流量を減らすことで酸化物生成率を抑制していたが、1% を下回る酸化物生成率は達成不可能であった。

そこで、AridusII 脱溶媒ネブライザーシステムを用いて高感度・高精度化を行った。Ce の信号強度と酸化物生成率は幾つかのパラメータに支配されており、本研究においては Ar スweep ガス、窒素ガス、トーチ Z 位置、サンプリングコーン ( Normal コーン及び Jet コーン )、Guard Electrode の有無を変化させ、様々な組み合わせ条件下で測定した Ce の信号強度と酸化物生成率を測定した。測定は、1 点 8 秒測定を 20 回繰り返す、その平均値を示す。また、<sup>140</sup>Ce を L3 検出器で、<sup>140</sup>Ce+<sup>16</sup>O を H3 検出器で検出することで Ce の信号強度と酸化物生成率を同時測定している。

本研究において、AridusII を用いることで酸化物生成率 1% 以下を実現した。さらに、wet プラズマと比べて 10 倍以上の感度向上

を達成した( 図 3 )。

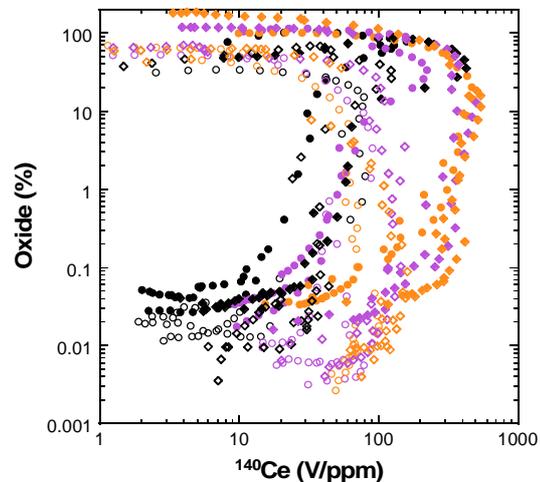


図 3. <sup>140</sup>Ce 信号強度と酸化物生成率。は AridusII 未使用時 ( wet プラズマ )。

### ( 3 ) 様々な pH 条件下での固液間での Ce 安定同位体分別

吸着および沈殿時における Ce 安定同位体分別は優れた酸化還元指標であることが示されているが、先行研究は pH = 5.0 にて行われており天然環境に即座に応用できるものではない( Nakada et al., 2013 )。Ce は低 pH 下では Ce<sup>3+</sup> として存在するが、pH の増加に伴い炭酸錯体を形成するため、溶存種の違いが同位体分別に与える影響を評価する必要がある。

合成したマンガン酸化物と鉄水酸化物に、濃度を系統的に変化させた塩化セリウム(III) 溶液および NaHCO<sub>3</sub> を 2.25 mM になるよう添加し、pH を 6.80, 8.20, 11.0 ( ± 0.05 ) に調整し 6 時間振とうした。また、同溶液中で酸素ガスをバブリングさせることで Ce の自発的な沈殿を得た。液相、固相共に同位体比測定は高知コア研究所にて MC-ICP-MS を用いて行った。Ce 安定同位体比は、実験に用いた塩化セリウム溶液に対する千分率偏差として表記した。また、固相試料の Ce K 端 EXAFS を SPring-8 BL01B1 にて測定した。

吸着における Ce 安定同位体分別では重い Ce 同位体が液相に分配され、鉄水酸化物への吸着では Ce 安定同位体比に pH 条件による違いが確認されなかったのに対し、マンガン酸化物への吸着では pH の増加と共に固液間での同位体分別が小さくなった。一方で Ce(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup> が支配的となる pH = 8.20 および 11.00 では重い Ce 同位体が選択的に沈殿していた。固液間では吸着機構が同位体分別を支配することが多いが、Ce 沈殿の EXAFS スペクトルはいかなる pH 条件下においても変化は認められなかった。この結果は溶液の化学種が安定同位体分別を支配していることを示唆している。また、DFT 計算によって、[Ce(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>]<sup>3+</sup>、[Ce(CO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>+</sup> および [Ce(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> について換算分配関数比を求めた結果、炭酸イオンが増加するにつれ

て軽い Ce 同位体が分配される傾向が示された (図 4)。

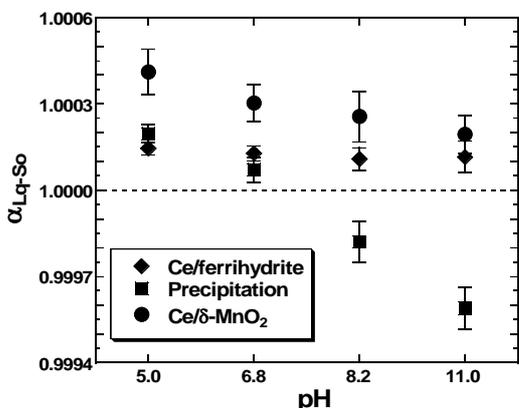


図 4. 様々な pH 条件下における固液間の Ce 安定同位体分別係数 ( $\alpha_{Lq-So}$ )。

#### (4) モダンアナログの Ce 安定同位体比測定

島根県三瓶温泉にて鉄-マンガンの連続的な沈殿物を、南北太平洋海底から(i) 海水起源、(ii) 続成起源、(iii) 熱水起源の鉄マンガン酸化物を採取した。試料を酸分解した後、 $KBrO_3$  を酸化剤として用いることで Ce のみを分離・抽出した。安定同位体比の測定は高知コア研究所所有の MC-ICP-MS (Neptune, Thermo) を用いた。安定同位体比は、Ce 標準溶液 (Wako) に対する千分率偏差として、 $\delta^{142}Ce = [(^{142}Ce/^{140}Ce)_{sample} / (^{142}Ce/^{140}Ce)_{Wako} - 1] \times 10^3$  と表記する。

三瓶温泉で採取した鉄-マンガンの連続的な沈殿物の REE パターンは類似しており、REE パターンに基づく議論では区別できなかった。しかし、鉄沈殿物の Ce 安定同位体比は  $-0.30\%$  であったのに対し、マンガン沈殿物の Ce 安定同位体比は  $+0.05\%$  と明確に異なる値を示した。この結果は、実験系で行った固液間での Ce 安定同位体分別の結果と調和的である。

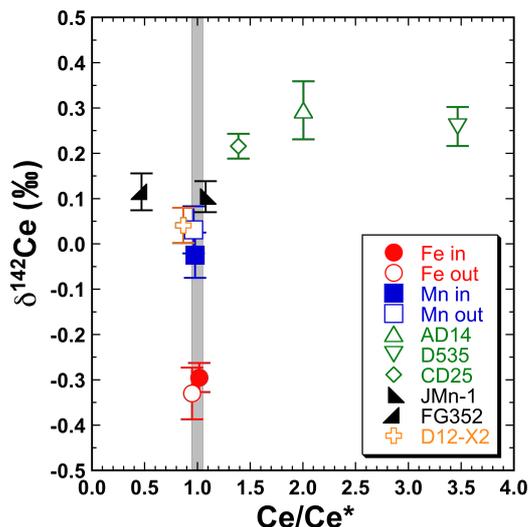


図 5. Ce 異常値 ( $Ce/Ce^*$ ) と安定同位体比。

海底の鉄マンガン酸化物の Ce 安定同位体

比は起源によって異なった値となり、最も(相対的に)還元的环境下で沈殿した熱水起源の試料が最も低い値を示し、最も酸化的な環境で沈殿した海水起源の試料が最も高い Ce 安定同位体比を示した。この結果は、三瓶温泉の沈殿物および室内実験系での結果とも調和的である。

以上のことから、Ce 安定同位体比は酸化還元状態、特にやや酸化的な環境 (Ce の自発沈殿生成; 図 1 の領域 B) から強酸化的環境 (マンガン酸化物への酸化的吸着; 図 1 の領域 A) へと遷移する過程を推定する強力な指標であり、古海洋酸化還元状態の復元に有効であることが示された。

#### <引用文献>

- Albani, A. E., Bengtson, S., Canfield, D. E., Bekker, A., Macchiarelli, R., Mazurier, A., Hammarlund, E. U., Boulvais, P., Dupuy, J.-J., Fontaine, C., Fürsich, F. T., Gauthier-Lafaye, F., Janvier, P., Javaux, E., Ossa, F. O., Pierson-Wickmann, A.-C., Riboulleau, A., Sardini, P., Vachard, D., Whitehouse, M., and Meunier, A. (2010) Large colonial organisms with coordinated growth in oxygenated environments 2.1 Gyr ago. *Nature* 466, 100–104.
- Farquhar, J., Bao, H. M., Thiemens, M., (2000) Atmospheric influence of Earth's earliest sulfur cycle. *Science* 289, 756–758.
- Nakada R., Takahashi Y. and Tanimizu M. (2013a) Isotopic and speciation study on cerium during its solid-water distribution with implication for Ce stable isotope as a paleo-redox proxy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 103, 49–62.
- Shimizu, H. and Masuda, A. (1977) Cerium in chert as an indication of marine environment of its formation. *Nature* 266, 346–348.

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

1. R. Nakada, T. Shibuya, K. Suzuki, and Y. Takahashi (in press) Europium anomaly variation under low-temperature water-rock interaction: A new thermometer, *Geochemistry International*, 査読有。
2. R. Nakada, Y. Takahashi, and M. Tanimizu (2016) Cerium stable isotope ratios in ferromanganese deposits and their potential as a paleo-redox proxy, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 査読有, vol. 181, p. 89–100. doi: 10.1016/j.gca.2016.02.025
3. R. Nakada, A. Waseda, F. Okumura, and

- Y. Takahashi (2016) Impact of the decarboxylation reaction on rare earth elements binding to organic matter: From humic substances to crude oil, *Chemical Geology*, 査読有, vol. 420, p. 231–239.  
doi: 10.1016/j.chemgeo.2015.11.021
4. Y. Takahashi, Y. Hayasaka, K. Morita, T. Kashiwabara, R. Nakada, M. A. Marcus, K. Kato, K. Tanaka, and H. Shmizu (2015) Transfer of rare earth elements (REE) from manganese oxides to phosphates during early diagenesis in pelagic sediments inferred from REE patterns, X-ray absorption spectroscopy, and chemical leaching method, *Geochemical Journal*, 査読有, vol. 49 (6), p. 653–674.  
doi: 10.2343/geochemj.2.0393
5. M. Ikeda, R. S. Hori, Y. Okada, and R. Nakada (2015) Volcanism and deep-ocean acidification across the end-Triassic extinction event, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 査読有, vol. 440, p. 725–733.  
doi: 10.1016/j.palaeo.2015.09.046

〔学会発表〕(計 9 件)

1. M. Ikeda, R. Hori, Y. Okada, R. Nakada, and Y. Saito, Timing of volcanism and deep-ocean acidification across the end-Triassic extinction event, The Geological Society of America Annual Meeting 2016, 2016 年 9 月 25 日, Denver, U.S.A.
2. 青木翔吾, 中田亮一, 柏原輝彦, 大野剛, 高橋嘉夫, Harilaos Tsikos, 小宮剛, 原生代初期 Hotazel 鉄鉱層の全岩化学組成から示唆される大酸化イベントによる生命進化への影響, 2016 年度地球化学会年会, 2016 年 9 月 16 日, 大阪市立大学(大阪府・大阪市)
3. 高橋聡, 中田亮一, 渡辺勇輔, 高橋嘉夫, ペルム紀末の遠洋域深海堆積岩に記録された還元鉄とモリブデン化学種の変化, 日本地質学会第 123 年学術大会, 2016 年 9 月 12 日, 日本大学(東京都・世田谷区)
4. R. Nakada, A. Waseda, F. Okumura, and Y. Takahashi, Impact of the decarboxylation reaction on rare earth elements binding to organic matter: From humic substances to crude oil, The 26th Goldschmidt Conference, 2016 年 6 月 29 日, パシフィコ横浜(神奈川県・横浜市)
5. 中田亮一, 田中雅人, 谷水雅治, 高橋嘉夫, 吸着および沈殿時のセリウム安定同位体分別における溶存錯体種の影響, 第 14 回微生物 - 鉱物 - 水 - 大気相互作用研究会, 2016 年 3 月 3 日, 東京大学(東京都・文京区)

6. 中田亮一, 田中雅人, 谷水雅治, 高橋嘉夫, 吸着および沈殿時のセリウム安定同位体分別における溶存錯体種の影響, 2015 年度地球化学会年会, 2015 年 9 月 17 日, 横浜国立大学(神奈川県・横浜市)
7. 高橋聡, 山崎慎一, 小川泰正, 木村和彦, 吉田武義, 土屋範芳, 中田亮一, 海保邦夫, 高橋嘉夫, ペルム紀末大量絶滅期の還元環境における微量元素の挙動, 2015 年度地球化学会年会, 2015 年 9 月 17 日, 横浜国立大学(神奈川県・横浜市)
8. R. Nakada, M. Tanaka, M. Tanimizu, and Y. Takahashi, Dissolved species controlling isotope effect for cerium during adsorption and precipitation, The 25th Goldschmidt Conference, 2015 年 8 月 17 日, Prague, Czech
9. 池田昌之, 堀利栄, 中田亮一, 岡田有希, 三畳紀-ジュラ紀境界絶滅における深海酸性化と火山活動, 日本地球惑星科学連合 2015 年大会, 2015 年 5 月 26 日, 幕張メッセ(千葉県・千葉市)

〔その他〕

ホームページ等

研究代表者の個人ページ

<http://www.jamstec.go.jp/res/ress/nakada/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中田 亮一 (NAKADA, Ryoichi)

国立研究開発法人海洋研究開発機構・高知コア研究所・技術研究員

研究者番号：50726958