

令和 2 年 4 月 13 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05717

研究課題名(和文)カーボネイトスキャベンジングの二面性

研究課題名(英文)The double-sided studies of carbonate scavenging

研究代表者

赤木 右 (Akagi, Tasuku)

九州大学・理学研究院・教授

研究者番号：80184076

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：海洋において粒子相は物質の鉛直輸送に重要な役割を演じている。炭酸塩粒子は主要な粒子相の一つであり、海水柱において、生成から溶解へと推移する特徴がある。その推移に伴って、炭酸塩に分配した元素がどのように振る舞うか、不明である。本研究では、主要な粒子相の一つである炭酸塩粒子の生成と溶解時の元素の分配挙動を明らかにするために、新しい平衡分解装置を作成し、主に、希土類元素、鉄、マンガンへの分配実験を行った。その結果、鉄は炭酸塩とは独立した固相を作り、分配に参加すること、マンガンは炭酸塩の中に入り、希土類元素の分配を促進することが分かった。さらに、希土類元素は、生成と溶解を阻害することがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

海洋の物質循環は炭素循環や生物生産性に影響を与えるため重要である。海水中の粒子は、元素の鉛直輸送に最も大きな影響をもたらすことは広く認められているが、その影響は粒子の化学に依存し、極めて複雑である。そのため海洋の物質循環モデルなどは粒子を一括りにして、化学を無視して扱われている。本課題研究では、海水中で最も主要な粒子の一つである炭酸塩について、生成時、溶解時の二つの条件での元素の分配挙動を研究した。この成果は、他の化学の異なる粒子相についての研究を促し、海洋の物質循環をより質的に深く理解することが可能になり、将来的に炭素循環や地球の環境変動などを理解する際の基礎となるであろう。

研究成果の概要(英文)：Particles play important roles in vertical transport of elements in a oceanic column. Carbonate comprises one of major particulate phases and experiences a characteristic transition from supersaturation to undersaturation in a column. It is not well understood how elements in carbonate behave during the transition. In this study, we devised a new apparatus to study elemental partitioning during the transition and applied this to the partitioning of rare earth elements, iron, manganese into carbonate. The following results have been obtained. 1) Iron forms an independent phase on carbonate particles and contributes to elemental partitioning. 2) Manganese enters the lattice of carbonate and promotes the partitioning of elements in carbonates. 3) Rare earth elements prohibit growth in supersaturation and dissolution in undersaturation of carbonate and causes underestimation or overestimation of partitioning values.

研究分野：地球化学

キーワード：海洋炭酸塩 カルサイト アラゴナイト 希土類元素 鉄 マンガン 分配 マンガン団塊

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

従来、海洋においては『鉄(Fe)、マンガン(Mn)の水酸化物や大型の生物粒子が多くの元素のスカベンジャーかつ鉛直輸送の担体である』という考えが主流(e.g. Sholkovitz et al., 1994)であるが、申請者らの一連の研究は、炭酸塩こそが、Fe、Mn、希土類元素(REE)の循環に中心的な役割を演じていることを強く示唆している。Fe・Mnの酸化物は、炭酸塩を経由してできた可能性がある。

1.北太平洋を中心に沈降粒子の組成を分析、解析し、珪藻ケイ酸殻の溶解と炭酸塩によるREEのスカベンジングで中・深層のプロファイルを定量的に解釈することに成功した(Akagi et al., 2011; Akagi, 2013)。さらに、その新しい解釈はネオジウム同位体比を使った研究により検証された(Akagi et al., 2014)。

2.炭酸塩のREE組成(実測・実験)を海水に溶解するREEの比で表すと、海水の組成との比で表したマンガンノジュールと非常によく一致した。

申請者の調査により、太平洋沈降粒子中の炭酸塩には、REEだけでなく、Fe、Mn、Cu、Ni、Zn、Ti、などが比較的高濃度で検出され、炭酸塩が多くの元素の循環に関わっている可能性がある。ところが、マンガンノジュールの元素組成は、申請者が測定した沈降粒子中の炭酸塩画分中のFe、REE比に近いものの、Mnは相対的に多い。Mnの鉛直分布は除去型、一方REEとFeは栄養塩型であることを考えると、CaCO₃溶解時にMnだけを残し、REEやFeが海水へ溶脱した可能性がある。以前より広く報告されているmicro-マンガンノジュール(Moore, 1984)はこのようにしてできた可能性が高い。マンガンノジュールと炭酸塩を結ぶためには、炭酸塩が炭酸塩飽和深度を越した時の挙動の理解が不可欠である。

ところが、海洋における炭酸塩粒子への元素の分配や吸着についての知見は意外に少ないのに加えて、炭酸塩が溶解した時の元素の挙動については全く研究例がない。それは、炭酸塩への元素の分配や吸着実験が難しいからである。具体的には、反応を急に進めると、キネティックな効果が卓越し、Caに対する分配比が1、即ち元の溶液の組成比に近づく傾向が報告されている(Zhong & Mucci, 1995)。REEについて、現在まで最も1より遠い分配比が得られた実験系はZhong & Mucci(1995)によるものである。その系はケモスタット系で、一定速度で絶えず系へのインプットを行ない、過飽和度、二酸化炭素分圧が一定の条件で緩やかに炭酸塩生成反応を進行させている。ところが、この系においても、常に新しい沈殿が生まれるためにキネティックな効果が完全に無視できるか不明である。

海洋における炭酸塩粒子の役割を正しく評価するためには、炭酸塩の示す次の二面的な性質の理解が必要である。

- ①カルサイトを種とする炭酸塩への多くの元素の分配挙動
- ②元素を濃縮した炭酸塩が溶解する過程での共存元素の挙動

2. 研究の目的

上記の背景を受け、1995年来の反応装置系の見直しを含め、新しい手法の開発が必要で、過飽和でなく、飽和、未飽和条件で分配を行う方法を開発する。申請者は、飽和条件下で二酸化分圧を変化させ、サイズの異なる種結晶の組成を観察する方法を考案した。この方法では、ある時間を経た後に、沈殿を回収して測定し、粒子中の元素濃度を粒径(r)の逆数の関数としてプロットする。そのプロットのなす傾きから分配層の厚さ(d)が求まり、粒径が小さい時の直線からのズレを外そうし、分配層が粒子全体に及んでいる時の真の濃度(C_{eq})を求め、海水の濃度と比較し、分配定数を求める。まず、装置を製作し、カルサイト、

アラゴナイトの過飽和時、未飽和時の希土類元素の分配挙動を調査する。さらに、希土類元素以外の元素について、分配挙動を調査する。

3. 研究の方法

実験に用いた表面海水は太平洋小笠原の沖合の表面水を孔径 $0.45\ \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターでろ過した後用いた。カルサイトは福岡香春岳より、アラゴナイトは長崎天草にて採取されたサンゴを砕いて、さらに乳鉢で細かく粉碎した。それぞれの結晶状態は X 線回折で確認した。

希土類元素の添加溶液は各元素 1000ppm の保存標準溶液を混合して作成した。おおよそ各元素 70ppm を含む。また、Mn および Fe の添加溶液は、濃度 1000ppm の和光社製の標準溶液をそのまま用いた。

製作した装置の概要を図 1 に示す。海水は 3 台のフローコントローラー (SE-400, 堀場製作所) を用いて混合比を制御した窒素と二酸化炭素の混合ガスを容器下部よりバブリングし、さらに上部からは攪拌羽根を回転させて、常時攪拌した。

まず、2 リットルの海水を反応容器に入れ、そこに 0.2g のカルサイトないしアラゴナイト粉末を入れ、二酸化

炭素濃度 300ppmV の混合ガスを流量 50mL/min で導き攪拌した。反応液の pH をモニターし、溶液が一旦平衡になるまで放置した。通常、1 日後に pH は 8.1 に落ち着いた。その溶液に、希土類元素添加混合液を 2ml 加えた。鉄およびマンガンの共存の影響を見る際には、それぞれの添加溶液を典型的には 1 mL を加えた。そのまま、二酸化炭素濃度 300ppmV の混合ガスを流量 50mL/min を保ったまま、一週間攪拌した。一週間後、海水 1 リットルを、次に述べる水簸シリンダーに移し、カルサイトないしアラゴナイト粒子を分級し、それぞれ分級された粒子と海水を注射器を用いて取り出し、粒子はフィルターカートリッジに集め、酸にて溶解し、保存した。濾液は別に酸を加えて保存した。ここまでの操作をステージ 1 とする。次のステージ (ステージ 2) では、引き続き二酸化炭素濃度 1000ppmV の混合ガスを流量 50mL/min を保ったまま、5 日間攪拌した。ステージ 1 と同様に水簸シリンダーに海水を移し、分級操作を経て、粒子試料と海水試料を得た。

水簸に用いたシリンダーはポリエチレン製で等間隔に穴を開け、ゴムのセプタムを取り付けた。セプタムから注射器を用いて、粒子ごと溶液を採取した。

希土類元素は ICP 質量分析計を用いて、カルシウム、マグネシウム、鉄、マンガン、ストロンチウムは ICP 発光分析装置を用いて測定した。ストロンチウムは鉱物組成の判定に用いた。

4. 研究成果

粒径と希土類元素、ストロンチウム濃度との関係

炭酸塩の指標として Ca をとり、希土類元素/Ca 比を粒径の逆数に対しプロットすると $1/r$ が大きくなると一定値に漸近することが観察された。この傾向は、分配層の厚みを一定とした時の計算値とほぼ一致し、この漸近線から分配平衡の値が得られることを示している。マンガンを添加した時は、分配層の厚みが大きくなり、そのため漸近値が広い範囲で一定となるのに対

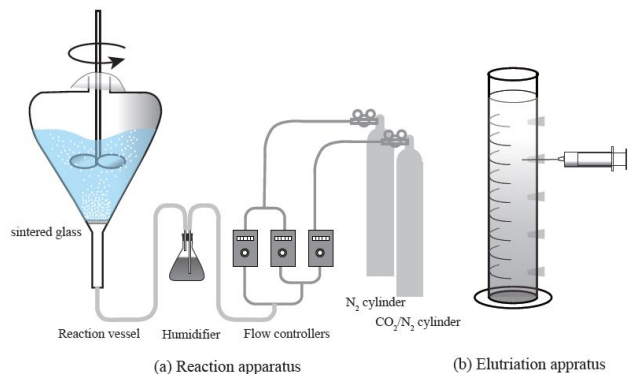


図 1 製作した反応装置(a)と炭酸塩粒子分級のための水簸シリンダー(b)

して、鉄を加えた時は、逆に漸近値が得にくかった。

ある元素 (M) の分配定数 (D) を次のように定義すると、

$$D_M = \frac{\left(\frac{[M]}{[Ca]}\right)_{\text{particle}}}{\left(\frac{[M]}{[Ca]}\right)_{\text{seawater}}}$$

実験中に比較的不安定なアラゴナイトがより安定なカルサイトに变化する可能性がある。あるいはより安定な微小粒子が生成する可能性がある。M が Sr の時、カルサイトとアラゴナイトでは分配定数に決定的な差がある。アラゴナイトに対しては D=1 であるが、アラゴナイトの場合には D=0.1 程度である。これを利用し、反応中の炭酸カルシウムの相転移を調べることができる。その結果、微小な粒子に対しても D の値に変化なく、実験中に結晶の転移は起こっていないことが確認できた。

希土類元素の分配パターン

二つのステージの希土類元素の分配のパターンには顕著な差が見られた。図 2 に示したようにステージ 1 ではステージ 2 に比べ、全体的に傾きが大きく D 値も大きかった。両者ともに軽希土類元素から中希土類元素に

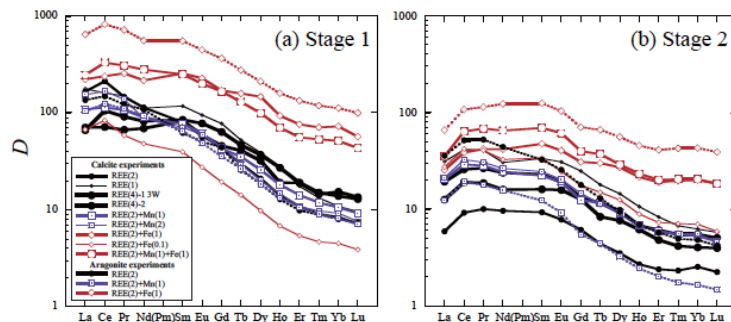


図 2 希土類元素の分配実験結果

かけて膨らみが見られた。カルサイトとアラゴナイトとの間には、希土類元素の分配に顕著な差は見られなかった。

鉄の共存下では D 値が全体的に大きくなったのに対し、マンガンの共存下では大きな変化が見られず、値が揃う傾向があった。

反応系の熱力学的考察

炭酸系は各種イオンが平衡式で結ばれていて、二酸化炭素分圧が与えられているので、もしも pH と Ca の濃度を測れば、存在する固相の溶解平衡に関する情報が得られる。その結果ステージ 1 では、計算された溶解度積はカルサイトやアラゴナイトの溶解度積より大きく、ステージ 1 では結晶生成の阻害が起こっていると考えられる。一方、ステージ 2 では、逆に計算された溶解度積はカルサイトやアラゴナイトの溶解度積より小さく、ステージ 2 では結晶溶解の阻害が起こっていると考えられる。結晶生成の阻害は結晶中の Ca の量を小さくするために、結果分配定数を大きくする。一方、結晶溶解の阻害は結晶中の Ca の量を大きくするために、結果分配定数を小さくする。正しい分配定数を得るためには結晶溶解や生成の阻害を排除する必要がある。

共存元素の影響

炭酸カルシウムに鉄がどのように共存しているかを調べるために、電子顕微鏡と EPMA により観察を行った。鉄は炭酸カルシウムの一部に付着する形で独立の相を形成していることが分かった。鉄を添加した場合としない場合の分配定数の差は、鉄の水酸化物による分配によく一致した。鉄は水酸化物を生成し、炭酸カルシウムとは独立に希土類元素などの元素を吸収していることが推測された。一方、マンガンは炭酸カルシウム中に局在した相としては確認されず、均一に分布したと考えられる。マンガンは炭酸カルシウム中のカルシウムと完全固溶関係にあることと調和的である。マンガンの共存は、希土類元素の分配定数の大きさにはほとんど影響を与えなかったが、粒子の大きさによる希土類元素濃度の差を小さくしただけでなく、分配定

数の再現性を高める傾向が見られた。マンガンの存在は分配の速度論に寄与していることが示唆された。

ステージ1とステージ2との分配定数の変化

ステージ1とステージ2の希土類元素の分配を比べると絶対値と傾きの双方で有意な差が見られた。この差が条件の異なる溶液中の希土類元素の存在状態の差で説明できるかどうかを熱力学的な計算によって調べた。希土類元素イオンは炭酸イオンと二種の錯イオンを形成する。一つの炭酸イオンと結合した第一錯イオンと二つの炭酸イオンと結合した第二錯イオンである。観察される分配定数の変化は二種の錯イオンの濃度変化に挟まれた。このことは分配の変化は溶液の化学的条件の差によって説明できること、二種類の錯イオンがどちらも分配に関わっていることを示唆する。

希土類元素濃度と分配定数

実験では、固相中の希土類元素とCaの濃度比が 10^{-3} 程度である。希土類元素の添加量を多くすると、炭酸カルシウムの成長阻害と溶解阻害により、希土類元素の分配定数の絶対値にも変化をもたらすことが分かった。逆に、阻害の起こらない程度の低濃度に抑えた実験を行う必要があることが分かった。

天然の分配との比較

天然海水の炭酸画分と海水から見積もった希土類元素の分配が報告されている。本研究で得

られた分配は過飽和、未飽和の二つのステージについて調べているため、報告値と有効に比較できる可能性がある。図3にLaで規格した相対値を比較した。海洋で観測された値は厳密には酢酸で可溶な部分として求めたものであり、実際には鉄の水酸化物も含まれる可能性がある。大西洋は、鉄を添加し、

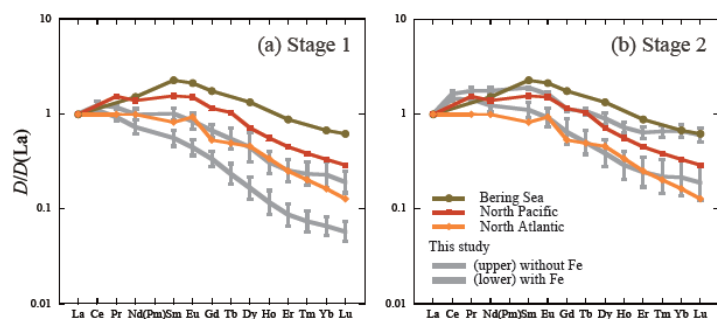


図3 海洋で観察された分配比と本研究で得られた分配比との比較

二酸化炭素分圧の低い、ステージ1の結果に最も近く、太平洋は、鉄を添加し、二酸化炭素分圧の高い、ステージ2の結果に最も近いことが分かる。これは、カルサイトの過飽和条件が大西洋では深さ4km程度まで存在するのに対し、太平洋では1から2km程度と浅く、全体的に未飽和環境にあることと調和的である。本研究では実際の海洋において、炭酸塩による希土類元素の鉛直輸送が重要であることと、鉄が個別の相を形成し、鉛直輸送に聞いていることを強く示している。

本研究から、マンガン段階との関連について、マンガンが炭酸塩から個別の相として存在するためにはマンガンがまずカルサイトと固溶できない酸化数にある必要がある。本研究の化学条件は、マンガンの酸化が不可逆的に進む条件ではない。炭酸塩による元素の濃集とマンガン団塊への元素の濃集が繋がるためには、炭酸カルシウムの溶解だけでは不十分で、不可逆なマンガン酸化の反応速度論が重要であると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Ooki Seigo, Akagi Tasuku, Jinno Hirooki, Franzen Lars G., Newton Jason	4. 巻 199
2. 論文標題 Hydrological study of Lyngmossen bog, Sweden: Isotopic tracers (3H, 2H and 18O) imply three waters with different mobilities	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Quaternary Science Reviews	6. 最初と最後の頁 97~107
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.quascirev.2018.09.014	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Nishino Hiroataka, Akagi Tasuku	4. 巻 53
2. 論文標題 Double scavenging processes explain the vertical distribution of rare earth elements in the oceans: Importance of surface plankton as a primary scavenger and carbonate/oxide as a secondary scavenger	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 GEOCHEMICAL JOURNAL	6. 最初と最後の頁 119~137
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2343/geochemj.2.0547	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tasuku Akagi and Keisuke Edanami	4. 巻 194
2. 論文標題 Sources of rare earth elements in shells and soft-tissues of bivalves from Tokyo Bay	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Marine Chemistry	6. 最初と最後の頁 55-62
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） doi.org/10.1016/j.marchem.2017.02.009	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tasuku Akagi and Keisuke Edanami	4. 巻 194
2. 論文標題 Corrigendum to "Sources of rare earth elements in shells and soft-tissues of bivalves from Tokyo Bay" [Mar. Chem. 194 (2017) 55-62]	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Marine Chemistry	6. 最初と最後の頁 80
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） /doi.org/10.1016/j.marchem.2017.08.009	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tasuku Akagi, Tomohiro Miura, Rie Takada and Kazuo Watanabe	4. 巻 51
2. 論文標題 Plagioclase weathering by mycorrhizal plants in a Ca-depleted catchment, inferred from Nd isotope ratios and REE composition	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Geochemical Journal	6. 最初と最後の頁 537-550
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi:10.2343/geochemj.2.0490	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Emoto Mariko, Takahashi Kozo, Akagi Tasuku	4. 巻 53
2. 論文標題 Characterization of settling particles in the Bering Sea and implications for vertical transportation of multiple elements by diatom frustules	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 GEOCHEMICAL JOURNAL	6. 最初と最後の頁 249 ~ 259
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi:10.2343/geochemj.2.0563	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 赤木 右	4. 巻 51
2. 論文標題 なぜ珪藻殻のアルミニウムが問題なのか	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 地球化学	6. 最初と最後の頁 207 ~ 219
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi:10.14934/chikyukagaku.51.207	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 赤木 右
2. 発表標題 珪藻の溶解挙動による海洋のAlの鉛直分布の統一的理解
3. 学会等名 2018年日本地球化学会年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 西野 博隆, 赤木 右
2. 発表標題 速度論過程の影響を排除した、海水-炭酸塩粒子間の希土類元素の分配定数の測定
3. 学会等名 2018年日本地球化学会年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 西村 有輝, 末次 晶, 延寿 里美, 上原 誠一郎, 赤木 右
2. 発表標題 FIB-SEM 及びTEM による珪藻中アルミニウムの観察
3. 学会等名 2018年日本地球化学会年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 赤木 右
2. 発表標題 珪藻が変える海洋化学、地球環境
3. 学会等名 公益財団法人海洋化学研究所 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 赤木 右
2. 発表標題 地球化学における消えるホストの問題
3. 学会等名 日本地球化学会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 西野 博隆, 赤木 右
2. 発表標題 海水-炭酸塩粒子間の元素の分配、および炭酸塩の溶解過程における元素の挙動を研究するための実験手法の開発
3. 学会等名 日本地球化学会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 西村 有輝, 江本 真里子, 横山 拓史, 高橋 孝三, 小野寺 丈尚太郎, 原田 尚美, 赤木 右
2. 発表標題 27Al-MAS NMR を用いた陸から海底までのアルミニウムの状態の追跡
3. 学会等名 日本地球化学会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 藤森佳奈、西野博隆、赤木右
2. 発表標題 炭酸塩への希土類元素の分配を制御する諸因子の解明
3. 学会等名 日本地球化学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 末次 晶, 山口 翔太, 赤木 右
2. 発表標題 培養珪藻殻中のケイ酸塩鉱物起源Alの検出
3. 学会等名 日本地球化学会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 赤木 右 (西山忠男、吉田茂生編)	4. 発行年 2019年
2. 出版社 培風館	5. 総ページ数 287
3. 書名 新しい地球惑星科学	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	津野 宏 (Tsuno Hiroshi) (60432069)	横浜国大・教育学研究科・准教授 (12701)	