

平成 21 年 6 月 10 日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2006 年度～2008 年度

課題番号：18710005

研究課題名（和文）希ガスを用いた海水の流動に関する調査研究

研究課題名（英文）Study on seawater circulation using noble gas

研究代表者

氏名（アルファベット）高畑 直人（TAKAHATA NAOTO）

所属機関・所属部局名・職名 東京大学・海洋研究所・助教

研究者番号 90345059

研究成果の概要：東京大学海洋研究所に設置されている海水中溶存希ガス濃度分析システムを用いて、海水試料の希ガス（ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン）の精密濃度測定を行なった。フィリピン海の水深 4000m までの海水を分析したところ、中層では北ほど表層水との混合が速いことや、表層水と中層水との混合を示していると考えられる過飽和が見られた。またこれまでほとんど報告されていない深層水の希ガス濃度を分析しその傾向を明らかにした。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	1,900,000	0	1,900,000
2007年度	700,000	0	700,000
2008年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	210,000	3,510,000

研究分野：海洋化学

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：希ガス・同位体希釈・海水流動

## 1. 研究開始当初の背景

希ガス元素は化学的に不活性なため、海洋化学における良いトレーサーとなる可能性が高い。特に、深層海水中のヘリウム同位体比に関する研究は多く、海底火山から放出されたマントルヘリウムのブルームが確認され、海水の流動をはじめ熱水活動や起源を研究するのに応用されている。日本においては、研究代表者の属するグループが主に報告しており、海水中のヘリウム同位体比の分布から、海嶺が海水流動の障壁になっていることや、深層海水の起源、深層

水循環のパターンについて新たな知見が得られている。ヘリウムについてはこのグループが日本において先導的な立場にある。

海水中の希ガスの存在度は（海底にも起源を持つヘリウムを除いて）海水がその昔表層にあり大気と平衡にあった時に溶けこんだ大気由来の希ガスの成分を保持していると考えられる。大気から溶け込む希ガスの物質量は主に大気中の分圧と温度によって規定される。図1は海水に対する希ガスの溶解度の温度依存性を示したものである。

いずれの希ガスも温度が低いほど溶解量は大きくなるが、ヘリウムやネオンなどの軽い希ガスに比べクリプトンやキセノンなどの重い希ガスの方が温度に対する変化の仕方が大きい。したがってこれらの希ガスを同時に測定することで、深層海水に溶存する希ガスの存在量やそのパターンから水塊の違いや温度の違う水塊の混合について検討できると思われる。

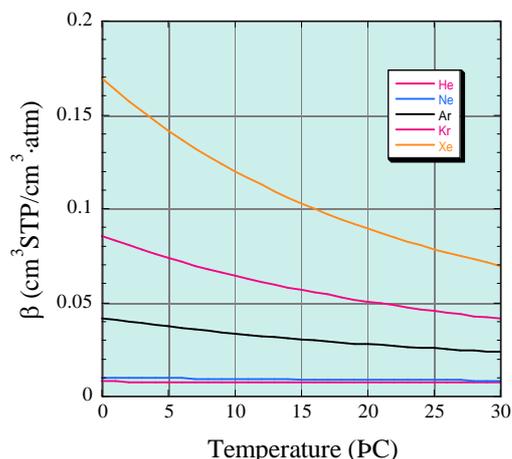


図1 海水に対する希ガスの溶解度

しかしながら、深層海水中のヘリウムからキセノンまでのすべての希ガス濃度を測定したデータは、これまで全世界の海洋で数カ所しかなく、しかも質量分析計の感度法によるものが多くその場合測定誤差は10%程度見込まれる。そのため海水の流動に関して詳細な議論を展開することはできていない。

研究代表者は、同位体希釈法により溶存希ガス濃度を精度よく分析できる装置を開発しており、その装置で実際に海水試料を分析し溶存希ガス濃度の傾向を報告している。また研究代表者が所属する東京大学海洋研究所は白鳳丸と淡青丸の2隻の海洋調査船を運行しており、これまでにヘリウム同位体分析用の海水を多く採取している。ヘリウム以外の希ガスについても、同様の試料採取法、保管法を適用できることが確認されており、海水の希ガス濃度を分析する環境は整っている。

希ガスに加えて、窒素、酸素などの主要な溶存ガス濃度も分析できれば海水の流動だけでなく気泡の取り込みを含めた大気由来の成分についてもより詳細に検討できるであろう。さらに研究代表者の属する機関には、ヘリウム同位体分析用の質量分析計が設置されており、ヘリウム同位体が精力的

に分析されているが、これらのデータと一緒に考察することで、海水の流動についてより詳細な考察が行なえると考えられる。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、海水試料のすべての安定な希ガス元素（ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン）の濃度を精密に定量し、得られたデータに基づき海水の流動に関する基礎的なデータを収集することにある。濃度を精密に定量するために、ヘリウム-3、ネオン-22、アルゴン-36、クリプトン-86、キセノン-124などの安定同位体を99%以上濃縮したスパイクを一定量だけ試料に混合し、<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He、<sup>22</sup>Ne/<sup>20</sup>Ne、<sup>40</sup>Ar/<sup>36</sup>Ar、<sup>86</sup>Kr/<sup>84</sup>Kr、<sup>124</sup>Xe/<sup>132</sup>Xeなど同位体比を測定して、存在度を求める同位体希釈法を採用する。

さらに海水中溶存ガスの主成分である窒素、アルゴンの濃度比を簡易に分析できるシステムを開発し、海水試料の濃度を分析することで、希ガスのデータを補完することを目指す。ガスの分析には四重極質量分析計を用い、微量でも精度良く分析できるようにする。

また希ガス濃度を分析するのと同じ場所から採取した海水のヘリウム同位体比を分析し、ヘリウム同位体比の分布から得られる海水の流動に関する情報と比較検討し、希ガス濃度データの有用性を評価する。

## 3. 研究の方法

### (1) 溶存ガス分析システムの作成

海水から抽出した溶存ガスを分析する装置を設計し作成した。ガス濃度の測定には、四重極質量分析計を用いた。分析計にはターボ分子ポンプを直結し、ガス導入部と可変リークバルブでつなぐことで、動作動でガス濃度を測定できるようにした。ガス導入部には、水蒸気圧を減らすためと、二酸化炭素と窒素といったいくつかのガスを分離できるように簡単なコールドトラップを備えた。また、絶対圧真空計を備え、全圧の測定もできるようにした。四重極質量分析計はパーソナルコンピュータで制御し、短時間に十分な量のデータを取得して精度の高い分析を可能にした。

### (2) 溶存ガス分析システムの評価

本研究で作成した分析装置で、大気や標準ガスを繰り返し測定し、ガスの存在度比を数%の精度で測定できるか確かめた。その後ガス組成が特殊な温泉水を試料として

分析し、分析装置の評価を行なった。水から抽出した溶存ガスを捕集するために試料抽出ボトルを用いた。そのために、まず溶存ガス抽出の方法を検討した。試料抽出ボトルは両端に真空コックを備えたガラス製で、Swagelok社のウルトラツール継手で分析システムに接続できるようにした。また、海水試料の採取・保管には、ヘリウム分析の時と同じように外径3/8インチのなまし銅管を用いた。次に、純水や標準海水を使って溶存ガスを測定し、分析システムの精度を評価した。

### (3) 海水の採取

海水試料は東京大学海洋研究所白鳳丸の研究航海KH-06-2(2006年6月)で採取した。試料採取地点を図2に示す。海水試料はCTD装置を備えたカールセル採水器により、深さ方向に異なる試料を採取し、船上で中に気泡が入らないように注意しながらニスキン採水器からなまし銅管に海水を移して鋼鉄製のクランプで強く締めて封入した。窒素などの主要溶存ガス分析用には両端に真空コックのついたガラスボトルに泡が入らないように海水を移した。

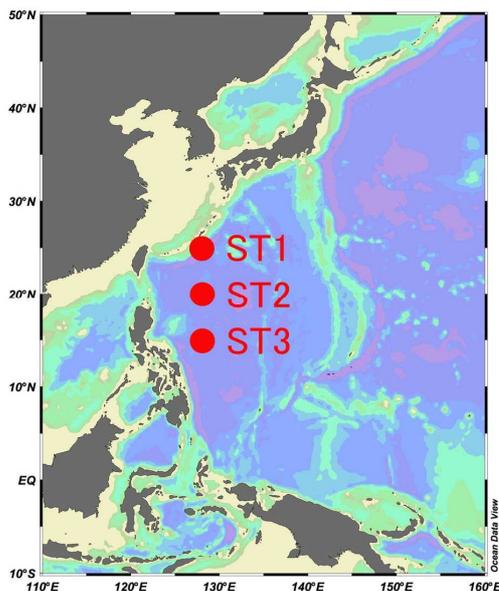


図2 海水試料採取地点

### (4) 海水試料の分析

東京大学海洋研究所に設置されている海中溶存希ガス濃度分析システムを用いて、採取した海水試料の希ガス(ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン)濃度の分析を試みた。まず分析システムに海水の入った銅管を接続し、真空に引いて銅管から水を出すと溶存していたガスが気相に抽出される。抽出されたガスに特定

の同位体を濃集したスパイクを添加し、コールドトラップを用いて水蒸気圧を下げる。スパイクの絶対量は全圧真空計で計測する。その後、加熱したチタンゲッターを用いて希ガスを精製し、活性炭トラップの冷却温度を変えることで各希ガスを分離する。分離した希ガスはオンラインで接続された四重極質量分析計(Pfeiffer Vacuum社製QMG422)で順番に測定した。定期的に、標準海水を分析し、分析装置のキャリブレーションを行なった。希ガス濃度の測定誤差は約2%(1)であった。

### (5) データの解析

測定したデータの解析を行なった。海水の温度と塩分のデータから溶存ガスの飽和濃度が計算できるので、分析した希ガスの濃度から過飽和度を計算した。大気の混入が多い試料については、分析方法や海水試料の採取・保管方法に問題がなかったか検討し、計算した過飽和度のパターンからその過飽和が気泡の取り込みによるものなのか、温度の違う海水の混合によるものなのか、あるいは別の要因によるものなのかについて検討した。分析した希ガス濃度のパターンから試料のキャラクタリゼーションを行ない、海水の流動について考察した。

## 4. 研究成果

### (1) 溶存ガス分析システムの評価

まず本研究で作成した分析装置で、溶存ガスの分析方法を検討した。海水に溶存しているガスの主成分は割合は異なるものの大気とほぼ同じなので、窒素、酸素、アルゴン、二酸化炭素の4つのガスに注目し、大気やこれらのガスを混合した標準ガスを繰り返し分析し、精度を評価した。その結果、海水100cm<sup>3</sup>に溶存するのと同じだけのガス量があれば、ガスの存在度比を数%の精度で測定できることを確かめた。その後、水試料の溶存ガスを分析する方法を確立するために、純水や標準海水を使って分析方法を検討した。溶存ガスの抽出は真空にしたガラスボトルに水試料を導入することで気相にガスを抽出する方法を用いた。分析システムに水が入らないように、ドライアイス温度にしたエチルアルコールを寒剤に用いてUトラップにて水蒸気を捕集した。その後、ガス組成が特殊な温泉水を試料として分析したところ、ガス組成が海水と大きく違う試料でも問題なく分析できることを確認した。インド洋の研究航海で採取した表層海水を試験的に分析したところ、文献値とほぼ同じ値が得られた試料があったが、空気と同じ値を示した

ものもあった。異常を示した試料には泡の混入が認められ試料採取時か保管時に空気が混入したと思われる。試料採取方法を再検討した。

(2) 海水の希ガス濃度

分析した海水の希ガス濃度のうちキセノンの結果を図3に示す。いずれの地点でも水深が深くなるほど濃度は増加し、1000mより深くなるとあまり変化しなかった。キセノン以外の希ガスでも傾向は同じで深くなるほど濃度は高かった。その深さの水温と塩分から飽和濃度を計算し過飽和度(測定値と飽和濃度との違い)を求めたところ、ネオンでは-14.0%~+18.3%のばらつきが見られ、深さとは特に相関はなかった。14%の不飽和が見られた試料はおそらく溶存ガスの抽出が不十分であったと考えられ、それを除くと最小で-5.1%であった。測定誤差が約4%(2)であることを考慮すると、5.1%までの不飽和は誤差と考えるもよいと考えられるが、+18.3%までの過飽和は測定誤差では説明できなかった。これはおそらく海水が昔表層にあった時に気泡が取り込まれたためか、試料採取時や分析時に大気が混入したためと考えられた。このネオン濃度の過飽和から、アルゴン、クリプトン、キセノン濃度の気泡効果(および大気汚染)による成分を補正した。図3に示したキセノン濃度はネオンの過飽和度で補正した値であるが、重い希ガスほど気泡効果の影響は小さくなるため補正の割合はせいぜい数%である。1000m以浅のデータを見ると、ST3の海水が他の2つに比べ濃度が低い。これは同じ深さに同じ水塊があるわけではなく、北ほど表層の水との混合が速い(つまり濃度が低くなる)ことを示していると考えられる。

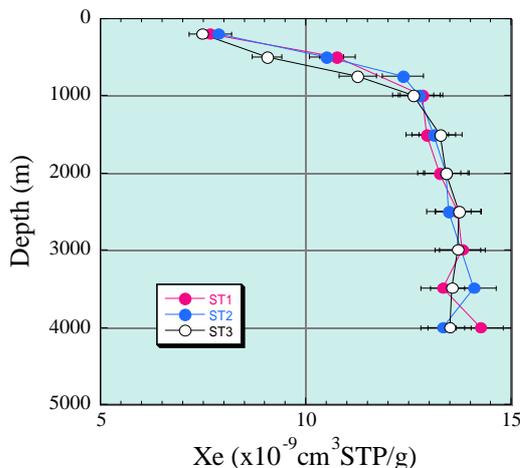


図3 キセノン濃度の深度分布

(3) 希ガス濃度と水温の関係

図4はネオンの過飽和度で補正したキセノン濃度と水温の関係プロットしたもので、その深さの水温から計算される溶解度曲線を赤線で示した。これを見ると水温が5以上(水深が1000mまで)の海水では、溶解度曲線と一致しているかわずかに過飽和が見られた。温度の異なる海水が混合すると、混合後の海水の希ガス濃度は混合前の端成分を結んだ混合直線上にのるので、飽和曲線よりもわずかに過飽和になる。ここで見られたわずかな過飽和は大気と交換可能な表層水と大気とは隔絶された中深層水との混合を示していると考えられた。一方、水温が5以下(水深が1000m以深)では-2.6%~+4.8%の濃度異常を示した。誤差が大きいため詳細な議論はできないものの、温度効果や圧力効果によるものが考えられる。

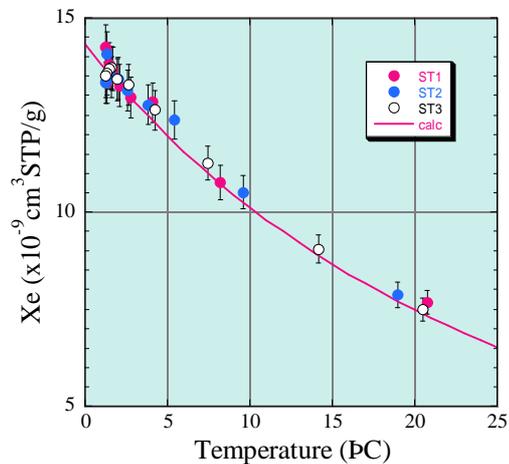


図4 キセノン濃度と水温の関係

深層海水のヘリウムからキセノンまでのすべての希ガス濃度を報告した例はほとんどなく、海水中の希ガス濃度を決める要因、例えば海水の混合や起源を考える上で重要なデータが得られたと考えられる。今後さらにデータを増やし、ヘリウム同位体比と希ガス濃度の両方を分析することで、海水の流動についてより詳細な情報が得られることが期待される

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計2件)

Sano, Y., Kameda, A., Takahata, N., Yamamoto, J., and Nakajima, J., Tracing extinct spreading center in SW Japan by

helium-3 emanation, Chemical Geology, 2009 (in press), 査読有  
Takahata, N., Sano, Y., Horiguchi, K., Shirai, K., and Gamo, T., Helium isotopes of seawater in the Japan Sea, Journal of Oceanography, 64, 293-301, 2008, 査読有

[学会発表](計4件)

徳竹大地, 高畑直人, 白井厚太郎, 佐野有司, 西部北太平洋におけるヘリウム同位体比の分布と深層循環、2008年度日本海洋学会春季大会、2008年3月27日、東京、日本

徳竹大地, 高畑直人, 白井厚太郎, 佐野有司, 北太平洋におけるヘリウム同位体比と深層循環、日本地球化学会年会、2007年9月19日、岡山、日本

Takahata, N., Kiyota, K., Shirai, K., Nishizawa, M., Sano, Y., and Gamo, T., Distribution of helium-3 plumes and deep-sea circulation in the central Pacific Ocean, 17th Goldschmidt Conference, 2007年8月21日, Cologne, Germany

高畑直人, 清田馨, 白井厚太郎, 西澤学, 佐野有司, 蒲生俊敬、南太平洋におけるヘリウム同位体比の分布と深層循環、2007年度日本海洋学会春季大会、2007年3月23日、東京、日本

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高畑 直人 (TAKAHATA NAOTO)  
東京大学・海洋研究所・助教  
研究者番号：90345059

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし