

平成21年5月25日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19840045
 研究課題名（和文） 現代の海洋におけるハフニウム同位体比を指標とした水塊・物質循環の解明に関する研究
 研究課題名（英文） Development of Hf isotope measurement in modern seawater for a chemical tracer of water mass circulation
 研究代表者
 田副 博文（TAZOE HIROFUMI）
 日本大学・文理学部・助手
 研究者番号：60447381

研究成果の概要：

海洋におけるハフニウム同位体比の報告は溶存態ハフニウム濃度が 1pmol/kg 以下と極端に低いことから困難とされ、マンガン団塊やマンガンクラストのような高濃度にハフニウムを濃縮した海水の代替指標に限られていた。本研究ではマンガン酸化物を吸着剤とした海水の高効率濃縮技術と化学分離法の確立を試みた。これらを組み合わせることによって高精度のハフニウム同位体比分析法を確立した。この方法によって、先に報告のあった Zimmerman らのグループの分析値に対して 10 倍の精度(0.001%)での測定が可能となった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,330,000	0	1,330,000
2008年度	1,350,000	405,000	1,755,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,680,000	405,000	3,085,000

研究分野：地球化学

科研費の分科・細目：地球惑星科学・地球宇宙化学

キーワード：ハフニウム、物質循環、化学分離、同位体比分布

1. 研究開始当初の背景

ハフニウム同位体比はマンガンクラストやマンガン団塊など古海洋学的なプロキシから過去の深層循環・熱水活動の盛衰を復元する指標として期待されている。近年ではマルチコレクター型 ICP 質量分析計など分析機器の発展により報告例も増加しつつある。また、ネオジウムや鉛の同位体比についてもより簡便に短時間での測定が可能となり、これら複数の同位体比から得られる情報を組み合わせ、マルチトレーサーとして用いられるようになってき

た。しかしながら、現在の海洋を対象とした同位体比分布に関する知識は限られている。特にハフニウムに関しては、海水試料を直接測定したデータはまったく無い状況にある。多種の同位体比情報を有機的に組み合わせ、古海洋環境を復元するためには現在の海洋に対する知見の蓄積が急務であった。

2. 研究の目的

現在の海洋における地球化学的循環過

程さえも未だに不透明な重金属元素の同位体を古海洋に適用することは重要なプロセスを見落とす危険性をはらんでいる。古海洋環境の復元に利用されつつあるこれらの化学トレーサーに対し、現代の地球化学的循環像を描くことは早急に行うべき課題である。ハフニウム同位体と相互比較に用いられるネオジウム同位体が用いられることが、ハフニウムは供給源となる岩石中においてジルコンに濃縮する性質を持ち、風化に対して強い耐性を有する。また、海水中において化学的に不安定な溶存態ハフニウムはネオジウムに比べ、速やかに除去されてしまう。そのため、供給源となった岩石が持っていた同位体比の痕跡は速やかに消失してしまう。こうした相違点があるにもかかわらず、現在の議論はネオジウム同位体比を基盤とした手法で進められている。高精度の同位体比分析技術を用いることで、両同位体比の相違を明らかにし、より詳細な物質循環を解明する手法を開発する。

本研究では分析対象を現代の海水に焦点を絞り、海洋学的な水塊の識別と同位体比分布を比較することで研究を進める。また、他の同位体比トレーサーとの相違を検討することは化学的な挙動を解明する上で重要な手掛かりとなる。また、過去の海洋環境を復元するための基礎データとして現代の同位体比情報を蓄積するだけでなく、鉄やアルミニウムなど地殻起源元素の物質循環をする指標となることが期待される。

3. 研究の方法

(1) 溶存態ハフニウムの大量濃縮技術の開発

本研究の対象とするハフニウムは海水中の存在量が sub-ppt レベルと極端に少ないため、測定には 3000 L もの海水試料が必要とされる。海水試料中に溶存するハフニウムを効率よく濃縮し、同位体比測定のために妨害元素と分離する技術が不可欠である。この点を克服するために、海水中のハフニウム前濃縮にマンガン酸化物を用いた吸着剤による濃縮、化学分離法を適用する。本法により海水のハフニウム同位体比を高精度分析を行うとともに、ネオジウムおよびセリウム同位体比の同時測定法の確立を目指した。

海水からハフニウム同位体を濃縮する吸着剤としてマンガン酸化物を被覆したフィルター(MnO₂ fiber)を作成し、学術観測船淡青丸 KT-07-27 次研究航海および白鳳丸 KH-08-2 次研究航海において海水への吸着効率を求める実験を行った。

(2) 模擬試料を用いた化学分離法の開発

海水より濃縮した試料中には海水主要成

分はほとんど含まれていないが、吸着剤として用いたマンガンや海水中に溶存する微量成分が高濃度に濃縮している。本研究では希土類元素であるセリウムの分離に用いていたキレート剤 HDEHP を用いた溶媒抽出法の適用を試みた。抽出条件の検討、溶媒抽出後の測定試料の最適化を検討した。

(3) 海水試料の観測

本研究で測定を行った試料の採取観測点を図 1 に示した。図中の観測点はそれぞれ、■大量採水器を用いた採水により海水 2000L を採取し、マンガンファイバーに濃縮、●海水 20-40L を鉄共沈殿法により回収、★係留系に設置したマンガンファイバーによる回収(図 1)を行った。また、西経 170 度上の■と●の観測点では表面海水のサンプリングを行っており、海洋表層の同位体比分布についても調べる。

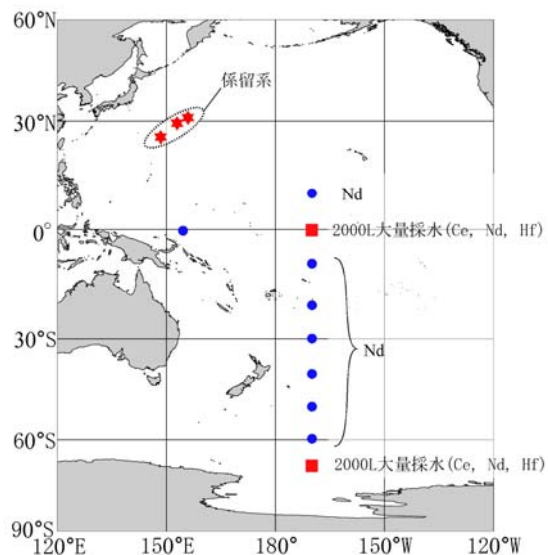


図 1 鉛直試料の採取観測点

西経 170 度線上の観測点のうち、最南端の SX-10 (67.5° S, 170° W) および赤道域 SX-27 (0°, 170° W) においてハフニウムおよびセリウム同位体比の測定用試料をすでに採取している。これらのセリウム、ネオジウム、ハフニウム同位体比測定を行うことで、同時に 3 種の同位体比を組み合わせた

水塊構造の議論を行う。また、ネオジウム同位体比に関しては緯度 10 度間隔に鉛直採水を行い(●)、詳細な鉛直断面構造の解析を行う。先行するネオジウム同位体比の研究とハフニウム同位体比の研究を結びつけることは、ハフニウム同位体比の研究を実用化するための基盤として重要な役割を担っている。また、物理流速計と共に係留系に設置した MnO₂ fiber(☆)を用い、同位体比情報と共に一年間にわたる流速計のデータが得られている。

4. 研究成果

(1) 溶存態ハフニウムの大量濃縮技術の開発

MnO₂ fiber を用いて研究船の底部より送液される表面海水を濃縮した。この際、ハフニウム回収量は海水中に溶存するハフニウムの30~40%程度に満たなかった。この値は用いた海水の量には因らず、同時に観測を行っている希土類元素には同様の回収率低下は観察されなかった。MnO₂ fiber への吸着効率は希土類元素よりもハフニウムの方が高いため、これは送液過程での不溶性の高いハフニウムが船内配管などへ吸着することに起因するものと考えられる。また、複数の MnO₂ fiber を連結して回収率を求めた場合、先に海水を通じたフィルターにのみハフニウムが吸着しており、MnO₂ fiber の吸着効率が低いことを示唆している。Bau et al. (2006) は、海水中におけるハフニウムの存在形態が主として水酸化物のコロイドであり、海水中に存在する水酸化鉄コロイドと会合することで海水中から除去されてしまう。放射壊変起源同位体を分析する際には、回収率の低下は測定値への影響は少ないが、必要とされる海水が増加するため、吸着を抑制するためには化学的に活性の低いポンプや配管を用いるなど試料の採取に注意を払う必要があることが分かった。

(2) 模擬試料を用いた化学分離法の開発

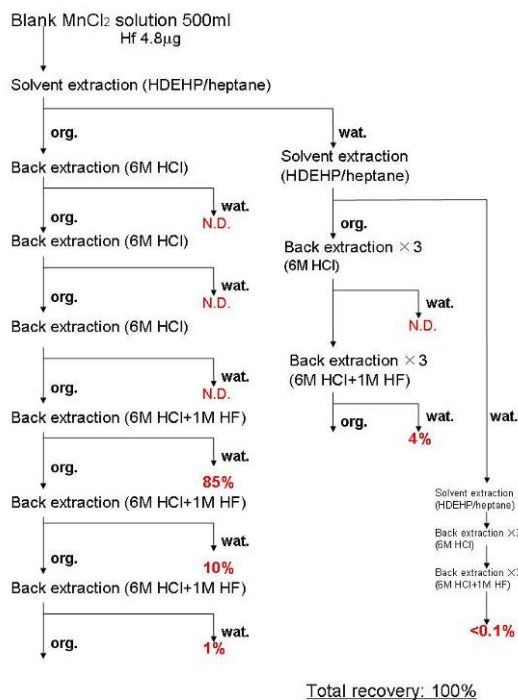


図2 溶媒抽出法を用いたハフニウムと希土類元素の分離操作

MnO₂ fiber を塩酸および過酸化水素を用いて溶解し、濃度既知のハフニウムを添加し、化学操作中の回収率測定を行った。(図2) この結果、ハフニウムはHDEHPとのキレートを作成することで、ヘプタン溶媒中へ定量的に抽出することが可能である。また、この錯体の分配係数は塩酸溶液に対して高い値を維持するため、希土類元素を除去する際に用いる6M塩酸溶液では逆抽出されることはない。このことは海水中の塩類との分離だけでなく、質量分析の際に妨害となる同重体を持つイッテルビウムとの優れた分離能を持つことを意味する。この後、有機溶媒中からのハフニウムの回収は塩酸(9M)とフッ化水素酸(1M)の混合液を用いて逆抽出することで達成される。この分離法のもう一つの利点は同位体比分析時に同位体比分別の要因となるチタンの除去が同時に可能なことである。ハフニウムと同属元素であるチタンやジルコニウムはHDEHPとキレートを作り、抽出される可能性がある。しかし、過酸化水素の存在下でチタンはペルオキシチタン酸イオンとなり、抽出効率が低下する。このため、これまで用いられてきた化学処理に比べ、容易にチタンの分離が可能となる。試料中に残留したチタンは、この後のLn Spec. Resinを用いたカラム操作によって完全に除去される。

カラム操作では残留したチタンとジルコニウムの分離をMunker et al. (2001)を参考に、Ln Spec. Resinを充填したカラムを用いた。溶媒抽出操作によって、あらかじめ塩類とチタンの除去が行われているため、樹脂お

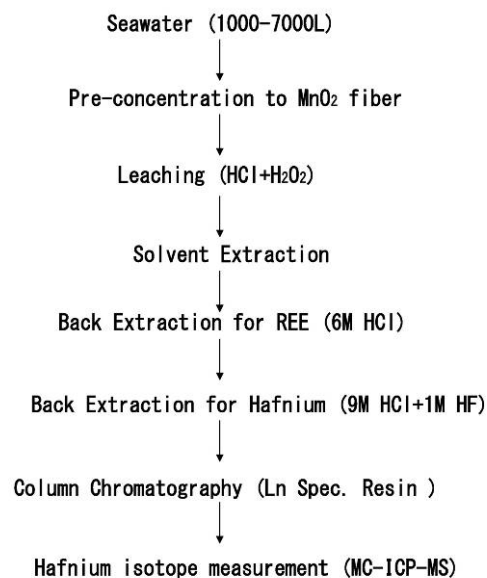


図3 ハフニウム同位体比分析のフローチャート

よび試薬の使用量を検討することでカラムの縮小化と作業時間の短縮に成功した。

本法によって分離を行った試料の信頼性を検討するため、市販のハフニウム標準溶液（米国 SPEX 社）およびハフニウム同位体比の報告がされている標準岩石試料 JB-1a, JB-3, JR-1, JA-1 について図 2 と同様の操作を行い、東京大学地震研究所のマルチコレクター型 ICP 質量分析計を用いてハフニウム同位体比の測定を行った。この際、低濃度の海水試料を想定し、測定試料の濃度は 50ppb になるよう調製を行い、高感度で検出可能な脱溶媒システム (Aridus) を用いた。この結果、本分離法を用いた場合でも、従来の測定値と同等の 0.001%前後の精度での分析が可能であり、過去の報告値とも誤差範囲内で一致するものであった。このことより、本分離法が海水試料の分離法に適していることが確かめられた。この測定精度はネオジウム同位体比との比較を行うために必要なレベルを十分に満たしており、供給源および海水中における挙動の相違を議論することが可能となる。特に、これまでマンガクラストの分析結果より提案されてきたジルコン効果による同位体比の不一致を検証するためには必須とされる。

(3) 海水試料の観測

海水試料の分離も標準岩石や模擬試料と同様の回収率が得られている。しかし、前述の通り、船上での MnO₂ fiber への濃縮時の回収率低下により測定に十分な量の試料が集まらない場合もあり改善が必要とされる。しかし、捕集材を係留系に設置した場合、半年以上の長期の試料採取期間を置くことで十分な量のハフニウムを得ることが可能であった。深層海水試料を 1000L 以上採取することは非常に困難であることから、鉛直試料に関しては、係留系への吸着剤を用いる利点を生かした設置は有効な手段であると考えられる。

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 1 件)

- ① Hirofumi Tazoe, Hiromi Sato, Hisao Nagai, Hajime Obata, Toshitaka Gamo, Surface Nd isotopic distribution in the South Pacific Ocean, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 12, A939, 2008, 査読有

[学会発表] (計 2 件)

- ① 田副 博文、南太平洋表層におけるネオ

ジウムの供給源の解明、日本地球化学会、2008 年 9 月 19 日、東京大学教養学部駒場キャンパス

- ② Hirofumi Tazoe, Surface Nd isotopic distribution in the South Pacific Ocean, Goldschmidt Conference, 14th July, 2008. University of British Columbia, Vancouver, Canada.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田副 博文 (TAZOE HIROFUMI)
日本大学・文理学部・助手
研究者番号：60447381

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし