

## 論文の内容の要旨

論文題目 負イオン質量分析法の地球化学的研究応用  
: 海洋試料中のルテニウム定量法の開発と  
大気中のホウ素同位体比に関する研究

氏名 宮田佳樹

【序】 ホウ素は  $^{10}\text{B}$  と  $^{11}\text{B}$  の 2 つの安定同位体を持ち、その相対質量差が大きいため、自然界での同位体分別が期待される元素である。しかし、他の軽元素、例えば炭素、窒素、酸素などの同位体比を用いた地球化学的研究に比べると、ホウ素同位体比 ( $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ ) の研究は極めて立ち遅れている。その主な原因は、質量分別効果の小さい正イオン表面電離型質量分析法では、実験操作が煩雑な上、十分な感度が得られなかったことにある。最近開発された負イオン質量分析法ではイオン化効率が二桁程度向上したため、極めて微量のホウ素からでも同位体比の測定が可能となった。本研究の目的は、この負イオン質量分析による微量ホウ素濃度と同位体比との測定から、地球表層でのホウ素の地球化学的物質循環を明らかにすることにある。特に大気中の微量ホウ素の起源については、海水からの単純蒸発説 (Gast and Thompson, 1959) が Nishimura et al. (1973) の追試によって打ち消された後、海塩粒子からの気化説、人為起源説などが提起されている (Fogg and Duce, 1985)。同位体比手法の導入は、これらの議論に新たな視野をもたらすことが期待される。

【試料と方法】 測定に用いた試料は、高感度分析を必要とする海洋大気と雨水および雪である。洋上大気試料は、東京大学海洋研究所の白鳳丸と淡青丸で採取した。また、比較のため晴海埠頭、有明埠頭や東京大学海洋研究所屋上でも大気

試料を採取した。降水試料は、日本とカナダを往復する定期貨物船 SKAUGRAN (4万6千トン)の船上で採取した。雪の試料は、東京都武蔵村山市、小平市で採取したものである。

船からの汚染を避けるため航走中、風向きが前方から左右 60° 以内の時のみ大気採取した。大気を直接、エタノールドライアイスで冷却したコールドトラップ (~-74°C) に導き、凝縮水とともに大気中のホウ素を定量的に採取した。

その凝縮水を室温で融かした後、標準試料と同様に比較的低温で白金フィラメントに塗布した。イオン化効率をあげるため、その上に  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  を塗布した後、四重極表面電離型質量分析計 (Finnigan MAT THQ) で同位体比の分析を行った。測定した質量数は  $42(^{10}\text{B}_2)$  および  $43(^{11}\text{B}_2)$  である。ベースラインは 40.5 を取った。測定精度は、試料により異なるがおよそ  $\pm 1\%$  である。なお、得られた測定値は全て酸化物の補正を行い、NIST951 ホウ酸で規格化して  $\delta^{11}\text{B}$  値で次式で表示する。

$$\delta^{11}\text{B}(\text{‰}) = \left[ \frac{(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{sample}}}{(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{NIST SRM951}}} - 1 \right] \times 10^3$$

ホウ素濃度は、 $^{10}\text{B}$  濃縮スパイク (NIST, SRM952) を用いて同位体希釈法で定量した。精度は約 5% であった。

【結果と考察】 白鳳丸 KH98-3 次航海で採取した海洋大気中のホウ素濃度分布をこれまでの文献値とともに図 1 に示す。中緯度(北緯 35° 以南)では  $100\text{ng m}^{-3}$  以上の濃度を示すのに対して、北緯 35° 以北では、大気中のホウ素濃度は一般に  $100\text{ng m}^{-3}$  以下であり、北に向かって次第に減少している。北緯 35° 以北はアジア大陸を起源とする気団、35° 以南は、海洋性の小笠原気団の影響を反映

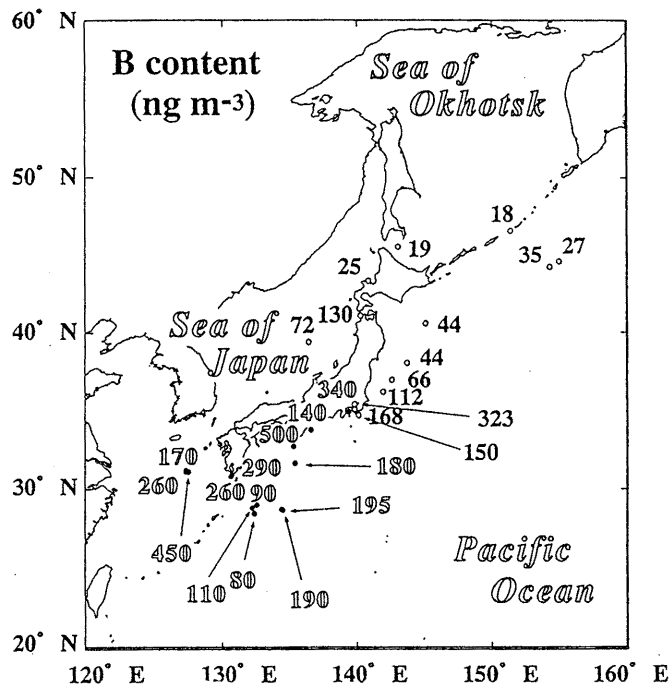


図 1. 海洋大気中のホウ素濃度分布。  
白抜きの数字は Nishimura et al. (1973) による。

しているのかもしれない。また、北では気温の低下がヘンリー一定数に影響を与え、その結果例えば、海面からの蒸発、あるいは海塩粒子から気化するホウ素の量が減少している可能性もある (Fogg and Duce, 1985)。海洋から大気へホウ素を供給するプロセスとして、海水から  $B(OH)_3$  の形で直接蒸発するホウ素に加えて、海面でのバブルジェットによって形成された海塩粒子から、 $B(OH)_3$  が気化する過程も考慮する必要がある。

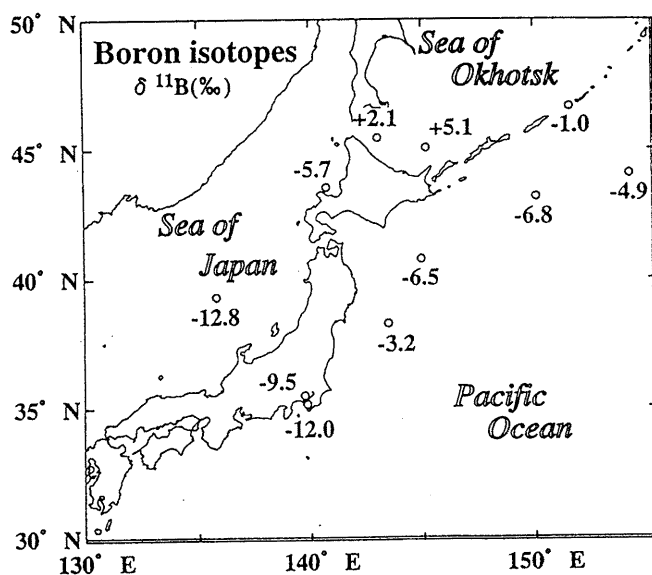


図2. 海洋大気中のホウ素同位体比 ( $\delta^{11}B$ )の分布。

海洋大気中のホウ素同位体比 ( $\delta^{11}B$  値) の分布を図2に示す。北緯  $35^\circ$  以北で北に向かうにつれ、ホウ素同位体比がより正となる傾向を示した。 $\delta^{11}B$  値とホウ素濃度の逆数との間には、直線関係 (図3) が見られ、大気中のホウ素は同位体組成の異なる二つの成分の混合によって支配されているように見える。しかし、その端成分のひとつを同位体効果のない海水とするとその濃度は  $4 \text{ ng/m}^3$  となり、平衡濃度  $19 \text{ ng/m}^3$  (Nishimura et al., 1973) よりも小さい。

また、もう一方の端成分は  $\delta^{11}B$  値が  $-12\%$  (Y切片) 程度の低い値を持つことがわかる。

地球表層物質は  $-30 \sim +60\%$  まで様々なホウ素同位体比を示すが、これほど低い値を持つ物質はあまりない。例えば、非海洋性蒸発岩や電気石が  $-10\%$  以下の  $\delta^{11}B$  値を持つが、これらのローカルな堆積物が広く分散して大気中のホウ素の供給源になっているとは考えがたい。また、大気へ放出される火山ガスの凝縮水のホウ素同位体比は、 $+2.3 \sim +21.4\%$  の範囲にあり海洋大気の間成分とは明らかに異なる。つまり、ホウ素同位体比の異なる2つの供給源の単純混合だけでは大気中の  $\delta^{11}B$  の変動を説明することは困難である。

そこで、海洋から蒸発するホウ素の同位体分別について考えてみた。気相液相

間のホウ素同位体の分別についての研究は、高温（200℃以上）の地熱系について少なされているが、低温での研究はこれまで実験が困難であったため皆無に近い。唯一の常温で行われた海水の蒸発実験（Xiao et al., 未発表）では、+38.8‰の海水と共存する気相のホウ素同位体比は+22.7～+37.3‰となった（Barth, 1998 の引用による）。従って、同位体分別係数 $\Delta$ は、-1.5～-16.1‰となり、もしこれが正しければ水素や酸素同位体などの他の軽元素と同じように海水からの蒸発と凝縮の繰り返しによって自然界で大きな同位体分別が起こりうる。

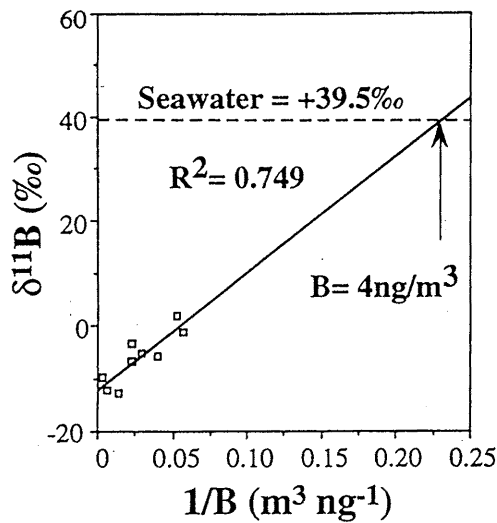
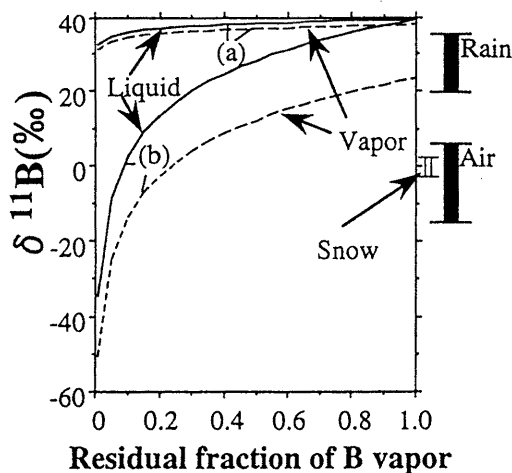


図3. 海洋大気中の $\delta^{11}\text{B}$ とホウ素濃度の逆数との関係。



Residual fraction of B vapor

図4.レイリー分別過程における $\delta^{11}\text{B}$ の変動。実線は液相を、点線は気相を表している。

(a)と(b)の曲線は気液相間の $\delta^{11}\text{B}$ の同位体分別係数 $\Delta$ が、各-1.5‰と-16.1‰の場合に相当する。図の右側に、降雪と洋上の降雨と大気中の $\delta^{11}\text{B}$ 値の変動幅を示した。

そこで、海水から蒸発するホウ素の同位体分別に分別蒸留のレイリーの式を適用してみる。ここでは気相に存在する海水起源のホウ素が凝縮し、微量のホウ素が水相に連続的に除去されていくようなモデルを考える（図4）。はじめに気相から凝縮するホウ素の同位体比を海水と同じ+39.5‰とした。もし、同位体分別係数 $\Delta$ が-数‰程度の値ならば、蒸発—凝縮の過程では大気中のホウ素同位体比はとも説明できない。しかし、-10‰より小さな値を持つなら、レイリー分別のプロセスで大気中や降雨中のホウ素同位体比を説明することは十分可能である。つまり、大気中のホウ素同位体比の変動が海水からの蒸発と海塩粒子からの気化で説明できるかどうかは、同位体分別係数の大きさにかかっており、その決定が今後の課題である。

【結論】 本研究では、大気中のホウ素同位体比を初めて測定することに成功した。その同位体組成は大きく変動するが、一般に海水組成と比べて軽い同位体に富み、海水からホウ素が蒸発する際に他の軽元素と同様、強い同位体分別効果が働いている可能性が示唆された。