

論文内容の要旨

太平洋の希土類元素に関する地球化学的研究

(Geochemical studies of Rare Earth Elements in the Pacific)

氏名 本郷 やよい

本研究はランタニド系列元素にイットリウムを加えた希土類元素(Rare Earth Elements; 以下 REE)希土類元素の分布を太平洋全体において詳細に調べ、その結果について海洋地球化学的考察を行ったものである。

この研究は、1999 年から 2004 年までに実施された研究船白鳳丸の 5 つの研究航海(KH-99-3 次航海、1999 年 6-7 月; KH-00-3 次航海、2000 年 5-8 月; KH-01-3 次航海、2001 年 11 月-2002 年 3 月; KH-03-1 次航海、2003 年 6-8 月; KH-04-3 次航海、2004 年 6-8 月)による太平洋広域にわたるデータ集積と、溶媒抽出—誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)を用いた全 REE の高精度分析の両立により可能となった。

本論では主に、1. 北太平洋表層の希土類元素濃度分布とその支配要因に関する研究(Ⅲ-1)、2. 太平洋全体の表層の希土類元素濃度分布とその支配要因に関する研究(Ⅲ-2)、3. 太平洋における水塊の鉛直構造と希土類元素のトレーサーとしての利用に関する研究(Ⅲ-3)について議論を行った。また、選択性吸着樹脂を用いた新たな希土類

元素のフロー抽出法の研究について述べた(II-3)。この抽出法を用いて、高濃度の塩類を含む沖縄トラフの熱水性沈殿物、シロウリガイ殻の希土類元素濃度を分析し、熱水系の希土類元素挙動に関する考察を行った(III-4)。

太平洋で採取した海水試料は、最も精度のよい分析法である Zhang and Nozaki (1996)、Alibo and Nozaki (1999)の分析法に基づき希土類元素を分析した。1Lの海水試料を pH 1.7 に調整し、リン酸エステルを用いた溶媒抽出法により 500–800 倍濃縮、脱塩した後、ICP-MS で希土類元素を定量した。抽出操作の元素回収率は In 内標準について 95% 以上であった。また、測定ブランク値、定量下限、繰り返し精度は、例えば Nd についてはそれぞれ 0.14 p mol/kg、0.07 p mol/kg、0.9 % であった。本研究では 2 p mol/kg という外洋表層海水の Nd 濃度としてはこれまでの報告例中で最も低い値を観測したが、本研究の分析精度と定量下限はこの結果についても十分議論できる値である。また、Nd を含む全ての REE について、過去の報告例中最も高い分析精度を得た。

本研究の議論の主要な内容を紹介する。まず、太平洋表層の REE 濃度分布は北太平洋高緯度域、南太平洋高緯度域および沿岸域で高く、北太平洋亜熱帯から赤道域、南半球中緯度から赤道域にかけて低くなる傾向が Ce 以外の REE に共通して見られることを明らかにした。Nd の場合、図 1 に示すように表層濃度は高濃度域 > 10 p mol/kg から低濃度域 < 5 p mol/kg まで変動した。この REE 表層濃度分布を支配する要因について議論した。主な支配要因として考えられる A: 沈降粒子による吸着除去(*scavenging*)、B: 大気由来の鉱物粒子の供給、C: 沿岸域からの水平供給、D: 鉛直混合による下層からの供給のうち、いずれが最も重要であるかを比較、検討した。

要因 A について、生物生産は亜寒帯と沿岸部で高く太平洋中央部では低いことから、粒子除去が分布を支配する場合、REE の表層濃度は亜寒帯と沿岸部で低く、中央部で高くなるはずである。しかし、観測された表層濃度分布はこれと逆の傾向を示したことから、要因 A の重要性は低いと考えられた。要因 B について、最も表層濃度が高い北太平洋西部亜寒帯域における Nd ダスト供給フラックスを最大 38 nmol Nd/m²/yr と見積もった(Uematsu *et al.* (2003)の結果に基づく)。これは要因 D にあたる下層からのNd鉛直供給フラックス 91–665 nmol Nd/m²/yr

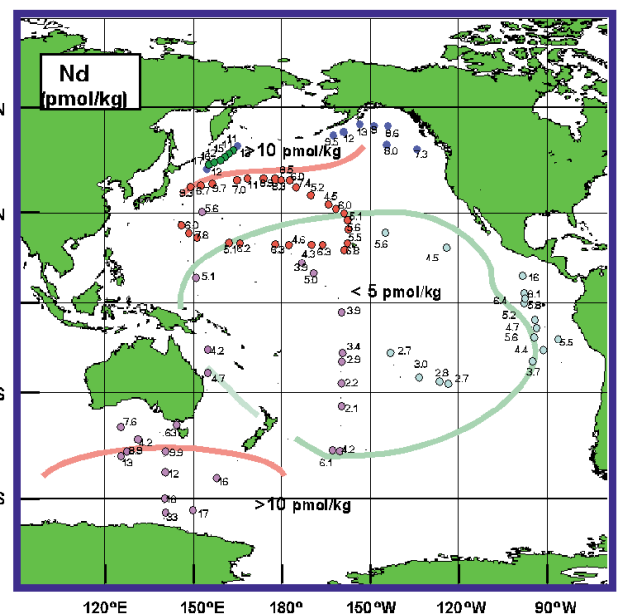


図 1 太平洋表層の Nd 濃度分布

(Martin *et al.* (1986)の方法に基づく)に比べ半分以下である。西部亜寒帯同様、表層 REE 濃度の高い東部亜寒帯表

層水(EPsUW)と東部北太平洋中央水(ENPCW)の沿岸付近では、REEの表層濃度の変化が沿岸に起源を持つMnと類似することから、要因C(水平供給)の影響が強いと考えられた。よって、西部亜寒帯域の高い表層濃度は、要因Cと要因Dによる支配を強く受けていると考えられる。また、南太平洋高緯度域、赤道付近ペルー沖の高い濃度は要因Dの影響を反映していると考えられ、REEの表層濃度分布は栄養塩に似た下層からの鉛直供給を反映し、かつ沿岸域では沿岸からの供給の影響を受けて濃度が高くなることを明らかにした。

また、表層水の重希土類元素(Yb/Lu, Er/Lu)の比は水塊ごとに特徴があり、緯度に対する系統的な変化を示すことがわかった。Er/Lu比-Yb/Lu比ダイアグラムを用いて起源となる物質と表面海水の元素組成の比較を行った(図2)。その結果、濃度の低い赤道周辺および低緯度域では、両比が高く、高緯度域では両比が低い元素の組成となった。低い比の値は鉛直混合により供給される深層海水と近く、一方、高い比の値はパプアニューギニア周辺のリン酸塩風化物(Hannigan and Sholkovitz (2001))の値に近い。これは元素の濃度が低かった赤道周辺低緯度域でも沿岸域からの水平供給が元素の主な供給源であることを示唆する。以上の結果から、太平洋全体として表層濃度分布は鉛直混合による下層からの供給を反映し、高緯度域で濃度が高く、低緯度域で濃度が低い傾向を示し、沿岸付近では沿岸供給によって濃度上昇が起きていると結論付けられた。さらに、濃度の低い赤道~亜熱帯域の表層海水は水平供給により輸送された希土類元素の組成を反映しているといえる。

次に、南太平洋に位置する、南緯54度から赤道まで4つの観測点について、南太平洋における主要な水塊、南極底層水(AABW)、南極中層水(AAIW)の広がりを希土類元素トレーサーを用いて追跡できるかどうかを検討した。

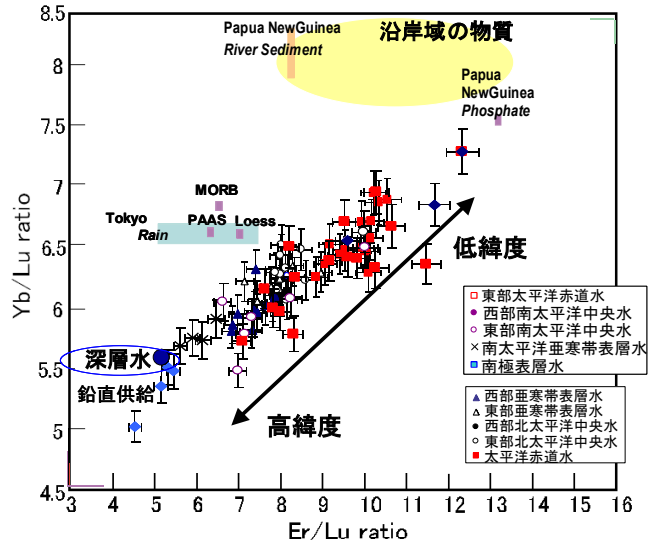


図2 Yb/Lu - Er/Lu ダイアグラム

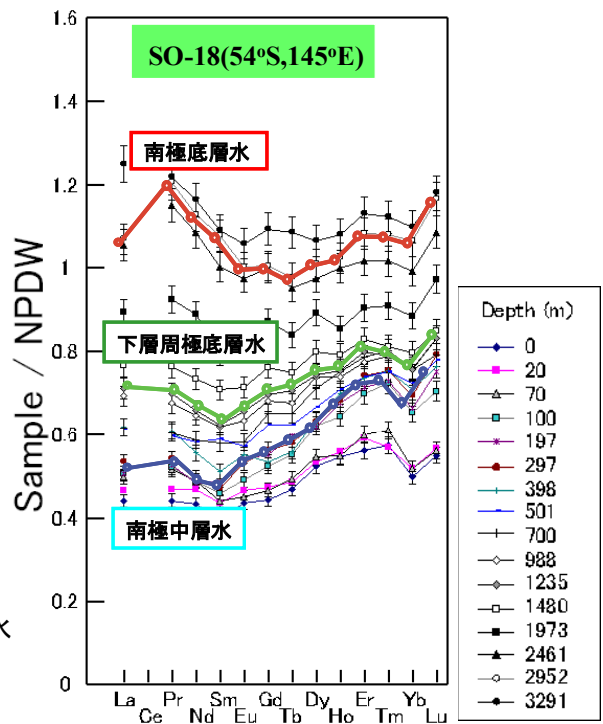


図3 SO-18NPDW パターンと水塊端成分

まず、T-S ダイアグラムを用いて、最も高緯度にある観測点 SO-18 について AABW、AAIW の影響を最もよく捉えた深度を特定した。その深度付近の希土類元素分析値より、水塊の端成分となる AABW、AAIW それぞれの希土類元素組成を定義した。また、SO-18 には AABW、AAIW 以外にも下層周極底層水(LCDW)の存在が確認された。それぞれの希土類元素組成は希土類元素パターンで表わされた(図 3)。

水塊端成分の南太平洋への広がりを見るために、元素比 Ho/Er 比をトレーサーとして用いた。Ho、Er とも粒子除去を受けにくい重希土類元素であることと、鉛直的な比の変動幅が誤差に比べて十分大きいことから、この比を採用した。Ho とイオン半径が最も近い Y に対する Ho/Er 比のダイアグラムから、南太平洋の SO-5 (20°S)、SO-10 (47°S) の中深層水が水塊端成分 AABW、AAIW の混合によって生じることを確認した (図 4 a)。つまり、20°S までは AABW、AAIW の広がりや混合が水塊構造を支配していることを確認した。また、SO-18 (54°S)は AABW と AAIW のみでの混合では水塊の元素組成が説明できない。そこで下層周極底層水(LCDW)を加え 3 成分混合を適用すると、元素比を再現することが可能となった (図 4 b)。

本研究では、太平洋の希土類元素組成が水塊により固有であること、水塊の輸送過程で元素組成が保存されることなどを初めて明らかにし、南太平洋の広い範囲に渡って、希土類元素が水塊のトレーサーとして有効であることを示した。

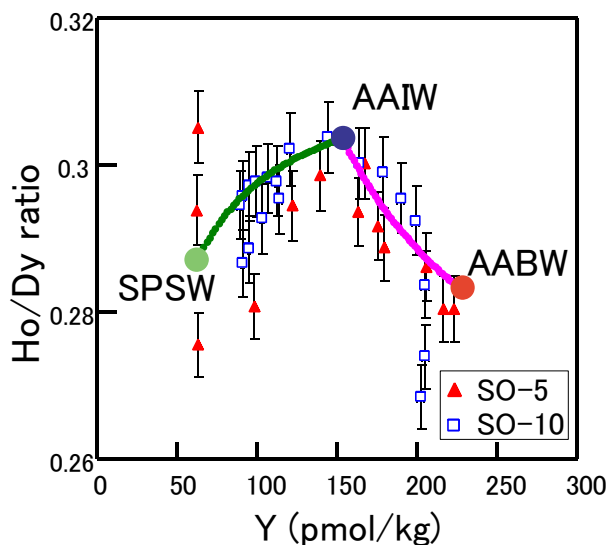


図 4 a SO-5、SO-10 の元素組成と端成分混合曲線

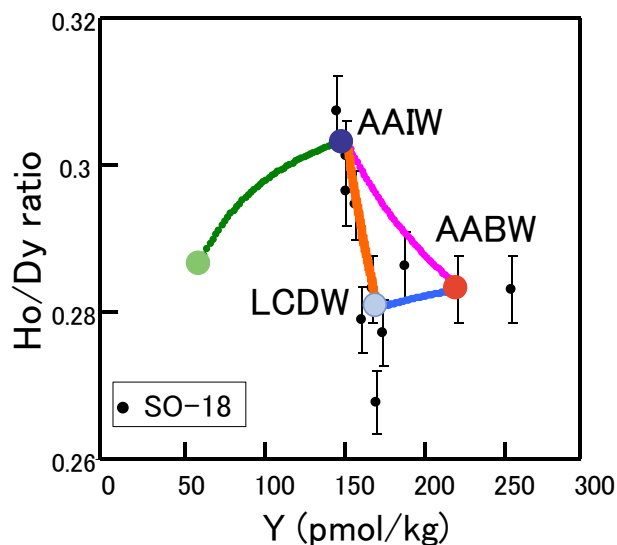


図 4 b SO-18 の元素組成と端成分混合曲線