

論文内容の要旨

海洋におけるセリウムの地球化学的研究： 高精度同位体分析によるアプローチ

(Marine geochemistry of cerium: A new approach by precise isotope analysis)

氏名 田副 博文

海水中に極微量含まれている希土類元素は複数の供給源を持ち、その同位体比は濃度を定量するだけでは知りえない供給源に関する情報を与える。例えばネオジウム同位体比 ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) は地球化学の分野で幅広い研究に用いられ、海洋においても数多くの報告がされてきた。その一方、セリウム同位体比 ($^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$) も有用な地球化学的トレーサーとして注目されているが、海洋における Ce 同位体比は高精度の測定が非常に困難であるため、海水の鉛直データについては本研究の前には一例 (Shimizu et al., 1994)のみ報告されていたにすぎず、しかも測定誤差が大きいため十分な議論を行うことは難しかった。

海水中では Nd を含む希土類元素の多くが 3 価の炭酸錯体として溶存しているのに対して、Ce だけは難溶性の 4 価へと酸化され海水中から容易に除去される。Ce と Nd の挙動の相違は同位体比の分布に強く反映される可能性がある。本研究ではマンガン酸化物を被覆したカートリッジ型ポリプロピレンファイバー(マンガンファイバー)によって数千リットルにおよぶ海水から容易に Ce を濃縮する方法を開発した。この採取法を用いて太平洋における表面海水中の同位体比分布を明らかにした。また、大量採水器による鉛直採水と組み合わせて相模湾、ロス海における Ce 同位体比の鉛直分布を明らかにし、Ce および Nd の同位体比分布を比較することで、海洋における両元素の挙動を支配する要因について考察した。

試料はマンガン酸化物を塩酸と過酸化水素で溶出した後、リン酸 2-エチルヘキシルエステルを用いた

溶媒抽出法及びイオン交換樹脂により Ce と Nd の分離精製を行った。さらに Ce 同位体比測定には他の希土類元素（主に Pr）が同重体として干渉するため、両者を分離する必要がある。本研究では臭素酸カリウムによって Ce のみを 4 価へ酸化し、Ln Resin (Eichrom Technologies, Inc.)を用いてカラム分離する方法を開発した。Ce(IV)は Ln Resin と非常に強く結合し、他の希土類元素から容易に分離することができる。また、Ce(IV)は過酸化水素を用いて Ce(III)へ還元することで 6M 塩酸によって溶離・回収した。Ce 及び Nd はそれぞれレニウムフィラメントに塗布し、表面電離型質量分析計 (Thermo Finnigan MAT262)により同位体比測定を行った。図 1 に示したように、本研究による Ce 同位体比($\epsilon_{Ce, sample} = ((^{138}Ce/^{142}Ce)_{sample} / (^{138}Ce/^{142}Ce)_{CHUR} - 1) \times 10^4$)の測定精度は、従来の報告値に比べ大きく改善され、海洋への供給源の端成分と見なした大陸地殻($\epsilon_{Ce} = +1.3$)および中央海嶺玄武岩($\epsilon_{Ce} = -1.4$)の変動幅において有意な差を識別することが可能となった。

本論文で得られた重要な成果は以下のとおりである。

① 海洋表層の Ce 同位体比分布を初めて明らかにした。海洋における Ce は、Nd と同様にアジア大陸や島弧などの火山島が重要な供給源になっている。しかし、Ce 同位体比分布の緯度分布は Nd 同位体比とは異なる傾向を持っており、非常にローカルな影響を受けやすいことを示した。

また、マントル由来セリウムの影響が強く見られたニューギニア島周辺海域と東京湾ではセリウムの供給過程は異なっていることが明らかになった。東京湾では河川から供給される陸源物質と黒潮に由来する外洋海水との単純混合によって、その供給過程を説明可能である。しかし、太平洋赤道域においては、太平洋中央部からニューギニア島周辺海域に輸送される間に、中央部に存在する Ce の 55%が除去され、新たに島弧火山岩からの供給(+97%)を受けていることが示唆された。一方、Nd 同位体比の結果は、ニューギニア島周辺海域の表層水では Nd はほとんど除去されていない(<1%)ことを示しており、両元素の挙動の相違が明らかになった。

② 相模湾の Ce 同位体比分布は鉛直的に大きく変化しており、濃度分布には表れない水塊ごとの特徴を持っている。沿岸水の影響を反映した表層水、黒潮に由来する亜表層、外洋海水の侵入した中・深層水がそれぞれ固有の Ce 同位体比を示した。特に 1000m の Ce 同位体比は負の ϵ_{Ce} 値を持ち、マンガン団塊と類似した値を示した。しかし、この値は相模湾における堆積物からの溶出を反映している可能性が示唆された。海水中で Nd に比べ、優先的に除去されている Ce では外部からの供給によって容易に同位体比が変化する。相模湾の底層付近で観察された Ce 濃度の上昇が Ce 同位体組成については

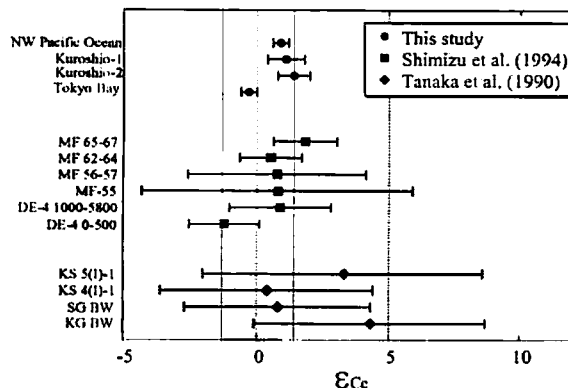


図 1. 分析精度の比較

1000 m まで影響している可能性がある。

③ 南極海の同位体比はほぼ均一な値 ($\epsilon_{Ce} = +1.4$, $\epsilon_{Nd} = -8.9$) を示した。本研究で観測した南極海の測点(SX-10)では 2000 m 以深の水塊はロス海の陸棚水に由来する水塊であり、通常の南極底層水とは起源が異なる。この水塊の Ce 同位体比は南極大陸から供給される物質の平均的な同位体比組成を反映していると考えられる。

④ 太平洋における Ce 同位体比は Nd に比べ、海域や深度による変動が大きく、Nd との平均滞留時間の相違を反映している(図 2)。海水中で Ce は Nd よりも優先的に除去されるため、地殻中の Ce/Nd 濃度比よりも非常に低い濃度比を持つ。そのため、Ce はローカルな影響を受けて容易にその同位体比を変化させる。これは海洋における平均滞留時間と矛盾しない結果であった。また、相模湾の堆積物からの溶出のように酸化還元環境によっても影響される。このように Ce はマンガンや鉄などと近い挙動を示すことから、陸起源の微量元素元素の有用な指標となりえると考えられる。

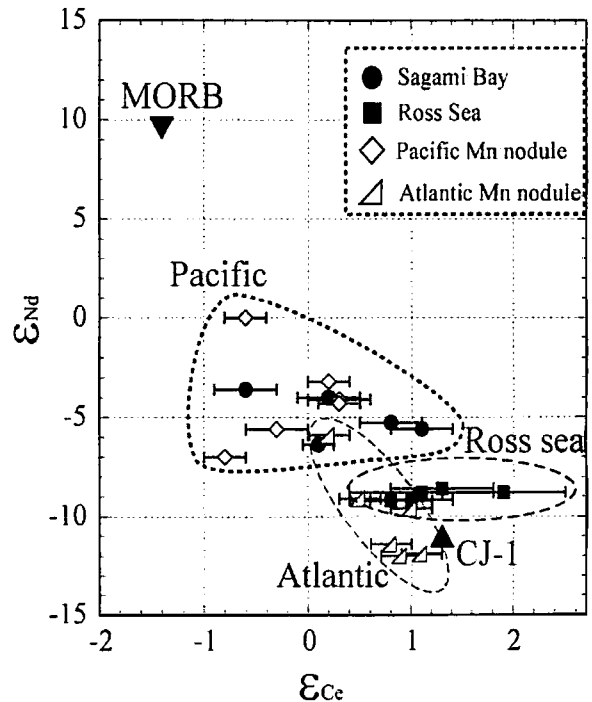


図 2 $\epsilon_{Ce} - \epsilon_{Nd}$ diagram

Abstract

Marine geochemistry of cerium: A new approach by precise isotope analysis

Hirofumi Tazoe

There are two geochemically important isotopes of rare earth elements (REE), neodymium-143 and cerium-138. Natural variation of $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ occurs between continental crust and mantle-like materials, which was used to constrain the source of REE and mixing within the ocean. Likewise, the $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratio is expected as a powerful tool to constrain the source of cerium which is one of the trace but crustal abundant elements in the ocean. However, the $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratio has not been well exploited in marine geochemistry yet, because of its smaller natural variation than that of Nd isotopes and analytical difficulty. Only one vertical profile of Ce isotope composition has been reported by Shimizu et al. (1994) in the ocean, but it was difficult to discuss the origin of Ce in seawater from their data due to large analytical errors in the Ce isotope ratios.

In contrast to other trivalent REE which form stable carbonate complexes in seawater, only Ce is oxidized in oxic condition and easily removed by settling particles within the water column. Although Nd and Ce are tightly coupled in the rocks of the continental and oceanic crusts, their distributions differ markedly in each oceanic environment because of their particle reactivity. The difference in marine geochemical cycles of both elements also might reflect in their isotope distributions in the ocean.

This study established a new method for collecting sufficient Ce for precise isotope analysis from several thousand liters of seawater using a MnO_2 fiber and determined the $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratio in surface Pacific waters. Moreover, vertical profiles of $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratio were obtained in the Sagami Bay and the Ross Sea by combining the developed method and a large volume sampling system. The $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ data, together with $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ data, are discussed in terms of REE source and the fractionation between Ce and Nd in the marine environment.

Collected Ce onto MnO_2 fiber was dissolved with a mixture of hydrochloric acid and hydrogen peroxide. From the dissolved fraction, REE are extracted by solvent extraction and ion exchange chromatography. Further extraction of Ce was needed to remove other interfering REE with Ce isotopic measurement, especially Pr. In this study, a new separation technique of Ce from other REE was developed by using a chelating resin column (Ln Resin; Eichrom Technologies, Inc.). The REE fraction was passed through the Ln-Resin with potassium bromide solution in order to oxidized Ce and adsorb only Ce(IV)

firmly onto the resin. Absorbed Ce was successfully eluted with a mixture of hydrogen peroxide and hydrochloric acid. The separated fractions of Ce and Nd were loaded onto the Re double filaments, respectively, and each isotopic ratio were measured with thermal ionization mass spectrometry (Thermo Finnigan MAT 262).

By using the above-mentioned method, Ce isotope ratios in seawater were measured much more precisely ($2\sigma = 0.3-0.7$) than the previous studies (Fig. 1). This study shows that the Ce isotope ratios in seawater ranged between that of the continental crust ($\epsilon_{Ce} = +1.3$) and that of the mid-ocean ridge basalt (MORB, $\epsilon_{Ce} = -1.4$).

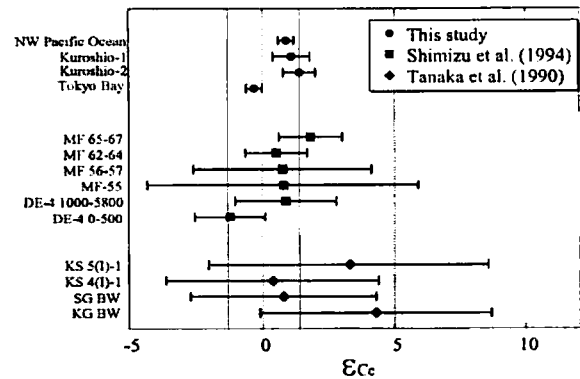


Fig. 1 Comparison of analytical errors

Main results in this study are as follows,

1. The distribution of Ce isotopic composition in surface waters was reported in the ocean for the first time. Judging from these data, Ce in the Pacific Ocean is thought to be supplied from the Asian continent and island arcs such as the New Guinea Island and the Philippine Islands, in a similar way as Nd. However, latitudinal Ce isotopic distribution is different from that of Nd. Ce isotopic composition seems to be more affected from local sources.

The mantle-like sources were examined in the western equatorial Pacific near the New Guinea Island and Tokyo Bay. In Tokyo Bay, Ce and Nd isotopic compositions and their concentrations are explained by a simple binary mixing between the Kuroshio Current (KS-1) and terrestrial rock (JR-1) in Japan. On the other hand, Ce isotopic composition offshore from the New Guinea Island is in consistent with a simple mixing model. Based on the exchange flux model, the removal of Ce in seawater and supply of mantle-derived Ce were calculated as 55% and 97% in this oceanic regime, respectively. This exchange ratio is different from that estimated from the isotope composition of Nd, which is hardly removed during transport from central to western Pacific Ocean.

2. Vertical profiles of the Ce isotopic ratio varied widely in the Sagami Bay (St.4), though the Ce concentration was constant through the water column. Water masses in the Sagami Bay consist mainly of surface layer affected from coastal water, Kuroshio-derived subsurface layer and North Pacific Intermediate Water (NPIW) intruding along the Sagami trough. These water masses had characteristic isotope ratios for both Ce and Nd. In particular, the Ce isotopic composition at a depth of 1000 m showed negative ϵ_{Ce} value, which is possibly ascribed to reduced dissolution of Ce from sediments in the Sagami

Bay. Since Ce is preferentially removed in water column compared to Nd, Ce isotopic composition might be changed easily by external input. Increase of Ce concentration in bottom water implies the influence of benthic flux of Ce from the sediment.

3. The isotope ratios of Ce were mostly constant ($\epsilon_{Ce} = +1.4$, $\epsilon_{Nd} = -8.9$) in the Antarctic Ocean (SX-10; 67°13'S 172°39'W) in January 2005. Bottom water (>2000 m) at SX-10 originate not from AABW but from shelf water in the Ross Sea (Ross Sea Bottom Water: RSBW). Therefore, Ce in the bottom water at SX-10 is regarded as the averaged isotopic composition from the Antarctic continent.

4. The Ce isotopic compositions in the Pacific Ocean vary widely depending on regions and depths, compared to Nd isotopic compositions (Fig. 2). Because of preferential removal of Ce in marine environment, Ce/Nd concentration ratio in seawater becomes lower than that of upper crust, inducing that Ce isotopic ratio is more sensitive to local inputs. Furthermore, Ce isotopic composition can also be affected easily by the redox condition such as benthic Ce flux from sediment in the Sagami Bay. The Ce isotopic ratio in seawater is expected as a useful tracer for lithogenic trace metals, such as Mn and Fe.

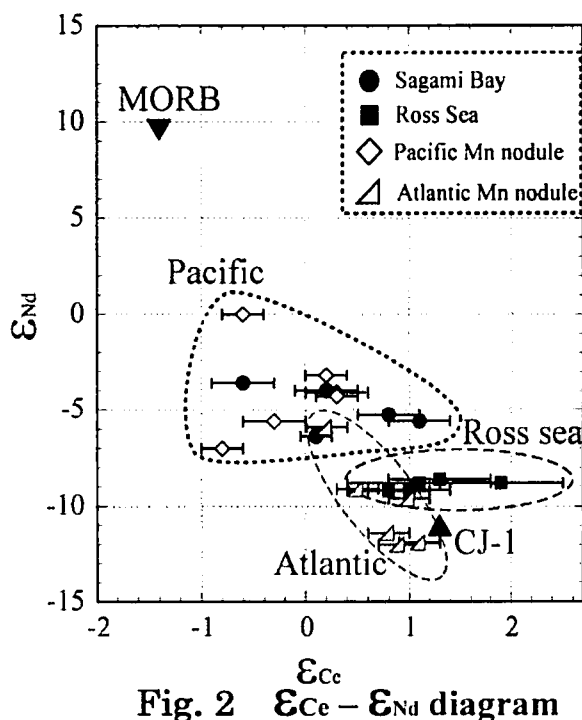


Fig. 2 $\epsilon_{Ce} - \epsilon_{Nd}$ diagram