

2G01

海水/鉄マンガン酸化物界面での微量元素の分配および同位体分別機構の解明

○柏原輝彦
(海洋研究開発機構)

【はじめに】海水/鉄マンガン酸化物の界面で起こる化学反応は、海洋環境での微量元素の挙動を支配する最も基本的なプロセスの一つである。例えば深海底に存在する鉄マンガンクラスト・ノジュールは、酸化還元反応や吸着・共沈反応を通して海水から様々な有用金属を濃集し、深海底鉱物資源として存在する。一方、鉄マンガン酸化物は、沈降粒子などを含めた形で海洋環境には普遍的に存在し、化学反応に応じて海水から元素を除去することで、グローバルな海水の化学組成・同位体組成にも大きな影響を及ぼす。本研究では、この固液界面における元素の分配および同位体分別を、放射光によって明らかになる分子の構造情報に基づいて系統的に理解することを目指してきた。様々な元素の個性が、海水の化学組成や鉱物資源として固液界面を通して海洋環境に現れ、地球・生命の営みや人間活動とも密接にリンクする。このマイクロとマクロのダイナミックなつながりが、化学科出身の私には大変面白く、海洋、資源、地球生命史など様々な分野への拡がりを感じながら、本研究を進めている。

【海水/鉄マンガン酸化物界面での MoW の地球化学】現在の酸化海水は“Mo-rich, W-poor”な海水と特徴づけられる。生物は溶けた元素を利用すること、Mo はほとんどの生物にとって必須元素であることなどから、元素の生体必須性と地球環境との関連性が古くから指摘されていた。一方で、同族元素である Mo と W は化学的性質が非常に類似した元素であり、地殻存在度もほぼ変わらない。私は、この海水中での MoW の存在度の違いが鉄マンガン酸化物への濃集率の違いによって規定されることに着目して研究を始めた。MoW の水酸化鉄およびマンガン酸化物への吸着構造と分配挙動をそれぞれ明らかにし、天然試料と比較することで、現在の海水中の MoW の溶存濃度の違いを規定しているのは水酸化鉄への吸着構造の違いであることを明らかにした(Kashiwabara et al., 2011; 2013)。同時にこの研究は、地球史研究において古酸化還元指標として重要なツールでありながら、これまで未解明だった Mo 同位体比の海洋中での変動要因にも分子レベルで説明を与えた。すなわち、現在の海水の重い Mo 同位体比を作り出しているのは、マンガン酸化物表面での大きな同位体分別であり、それは吸着に伴う分子の対称性の変化に由来すること明らかにした(Kashiwabara et al., 2009)。さらに、この分子の構造変化-同位体分別の関係をもとに、これまで報告のない W 同位体比の変動を予測・実測し、地球史を通じた海洋の酸化過程について、MoW 同位体比を合わせたより詳細な解析が可能であることを示した(Kashiwabara et al., 2010; submitted)。本研究は、近年発展の著しい重元素安定同位体地球化学の研究に、放射光を用いた分子の構造解析が有効なアプローチであることを示し、固液界面における分子の構造-分配-同位体分別の精密な対応関係を示す共に、それらが MoW の海水中の溶存濃度や同位体比を支配していることを明らかにした。

【様々なオキソアニオン、固相を考慮した吸着構造のシステマティクス】分配や同位体

分別を規定する固液界面での吸着構造がどのような化学的因子で規定されるのか、という問題に取り組んだ。様々な酸化物表面への Mo の吸着構造を調べ、酸化物表面の酸性度(pK_{OH})と内圏錯体の形成との間に相関があること、さらに内圏錯体の形成によって分子の対称性の変化が誘起されることを見出した(Kashiwabara et al., 2011)。一方、As-Sb, Se-Te, Cr などの様々なオキソアニオンについて、特に同族元素間の分配の違いと吸着構造との対応関係に着目し、水酸化鉄への吸着構造を系統的に分類することで、酸解離定数(pK_a)と吸着構造の間に相関があることを見出し、酸解離定数から吸着構造を予測できることを示した(Takahashi et al., 2015)。またこれらの研究を通して、鉄マンガングラストへの Te の異常濃集メカニズムも明らかにし、分子の幾何学的な構造が、分配を規定する要因の一つになりうることを指摘した(Kashiwabara et al., 2014a)。

【深海底鉍物資源の生成メカニズム】鉍物資源への元素濃集は地球・海洋の物質循環の一部であり、元素の化学状態を調べることは、鉍床と周囲の海洋学的因子の関係性を明確にすることにつながる。近年新たな深海底鉍物資源として報告されたレアアース泥の生成は、表層からの生物起源物質の CCD 以深での溶解と、熱水由来の鉄質懸濁物質の濃集によって説明されていたが、SPring-8 の高エネルギー放射光を用いた REY の状態分析から、堆積物中でのホストはアパタイトであることを明らかにした(Kashiwabara et al., 2014b)。さらに P と Fe の状態分析から、アパタイトの起源として熱水性水酸化鉄への吸着リンに由来する自生アパタイトおよび生物起源アパタイトの両方が存在することを指摘し、アパタイトを含めた南東太平洋レアアース泥の生成モデルを提示した(投稿準備中)。また、古くから注目されてきた鉄マンガングラストへの Pt の濃集メカニズムについても研究を進めている。Pt は酸素極小層付近の鉄マンガングラストへ特に濃集することが知られ、そのメカニズムとして海水中の O_2 濃度減少に伴う金属相への還元、マンガノ酸化物表面での酸化など複数の化学反応が提唱されてきたが、その低い濃度ゆえに、長い間研究が進んでいなかった。そこで、多量の妨害元素の中から目的元素の信号を選択的に検出する蛍光分光 XAFS 法を適用することで、天然試料中の Pt の高感度状態分析を実現し、鉄マンガングラスト中の Pt は酸化形態で存在することを直接的に決定した。

【今後の展望】地球には水があり、固液界面があり、化学反応を通してそこから元素の個性が様々な顔を出す。現在の海洋でみられる鉍床/海洋環境の関係性を追求しながら、今後は地球史を通して存在する鉍床試料から、過去の海洋環境の変遷を定量的に明らかにすることで、地球・生命進化の研究に切り込んでいきたい。また、深海底鉍物資源の元素濃集メカニズムに学び、元素の回収を目指した化学反応のコントロールにも取り組み始めている。これにより、深海底に行かずとも、好きな元素が好きなだけ手に入る時代がいつか来るといいなと妄想している。元素の個性が地球上にどのように現れてきたのかを考えながら、時間や空間にとらわれず、自由に前向きに様々な面白さや可能性を見出せる研究者になりたい。

Geochemistry of trace elements at the seawater/ferromanganese oxide interface

*T. Kashiwabara (Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology)

○石橋 純一郎¹(¹九州大学大学院理学研究院)

海底熱水系は、岩石圏と水圏の境界領域を熱水流体が循環するシステムである。海水に起源を持つ流体は、海底下で地殻物質との間で元素交換を進める。さらに熱源であるマグマから発散される揮発性成分の取り込みも合わせて、熱水流体に進化していく。断層系などの通路に沿って熱水流体は速やかに上昇し、溶存している化学成分も効率的に輸送される。熱水流体が海底面に達すると、温度・化学条件が激変し鉱物沈殿や懸濁態形成などの元素濃集過程を起こす。また、熱水によって供給される化学物質は、熱水域に発達する化学合成生態系を支えている。

海底熱水系の研究は、その対象が深海底にあってアクセスが容易でなく、限られた潜航の機会を有効に利用するために学際的なプロジェクト研究によって進められることが通例である。ただ海底熱水系が担う熱フラックスが熱水循環系内の化学反応によって物質フラックスや生物フラックスに変換される過程を理解していくためには、学際的な研究者チームの編成が有用であるという側面も見逃せない。実際のところ、「とにかくあの海底から出て来る水に含まれている化学成分を分析してデータを出して欲しい(考えるのはそれから)」という話も良くあった。筆者が駆け出しの研究者であったころは、欧米研究者が主催するワークショップに参加すると、海底熱水系研究の第一世代とも呼ぶべき研究者がまだ多く、海底からの熱水噴出という未知のエキサイティングな現象に対して、多分野の研究者達が議論を通じて共通した概念モデルを作り出そうとする雰囲気強く感じることができた。

そうした議論に参加する中で気づいたことは、海底熱水活動が中央海嶺の現象理解の中で発見されたために、その概念モデルが偏ったものになっているという問題点である。中央海嶺がプレート拡大域という地球を代表する地質場であるのは間違いないが、我が国の周辺にはプレート収束域(海溝=島弧=縁海系)というカウンターパートが広がっている。そこではより複雑で多様なマグマ活動・テクトニクス活動が進行しているのだから、それに対応した特有の海底熱水系のスタイルがあって然るべきだろう。海底熱水系の地球化学的特徴をこうした地質場の相違と関連づけて議論するという目標の設定が、様々なアプローチを用いて海底熱水系の研究を進めて行く主な動機となった。

この問題に対する解答をあえて簡単にまとめてしまえば、プレート拡大域の熱水系は断層系が支配的であるのに対し、プレート収束域の熱水系はマグマからの寄与がより強いと言えるだろう。熱水中溶存気体成分の化学組成や同位体比は、マグマからの寄与をかなり直接的に反映しており、これらの成分は熱水のpHや化学合成生態系へ供給する還元的化学種の量的相違の要因となっている。島弧・背弧の海域ではマグマだまりや海

底火山ができる水深が浅いことは、熱水系において熱水の沸騰が起りやすいことを意味しており、多様な化学組成を持つ熱水が同一の熱水サイトで見られる要因となっている。

最近話題になることが多い海底熱水鉱床についても、資源として注目される多金属硫化物鉱床が島弧・背弧の海域に集中していることを考えると、海底熱水系の地球化学的特徴との関連づけは重要な課題である。熱水鉱床は、海底熱水系の最末端に生じる元素異常濃集帯と見ることができ、そこには熱水循環の過程で起こる様々な化学反応の影響があらわれる。また鉱床が形成し成長するのに必要な数千年に及ぶ時間は、我々が観察できるタイムスケールを大きく超えている。こうした点から、熱水鉱床から得られる地球化学的証拠の解釈は一筋縄ではいかない。しかし、活動的な海底熱水域の掘削が本格的に実施されるようになった今、熱水鉱床成因論に地球化学からの新しい知見をもたらす好機が到来したと言えるだろう。

以上述べてきたように、海底熱水系は様々な化学反応と大規模な元素移動が進行するシステムで、地球化学の研究対象として興味が尽きることがない。私は大学院に入学した際にこの研究テーマに取り組む機会に恵まれ、また幸運にも我が国における海底熱水系研究が発展する中で、複数の学際的プロジェクトに携わりながら研究を継続していくことができた。さらに、カルデラ火山活動・マグマ性温泉・熱水性金鉱床などを陸上でまのあたりにすることができる九州の地で研究生活を送り、海底熱水系を考える上で重要な手がかりとなる研究を学生と共に取り組む経験を積み重ねることもできた。こうした一連の研究を評価していただいたことは望外の喜びであり、この機会に様々な場面で研究をご一緒して下さいました皆様に改めて深く感謝申し上げたい。

Submarine hydrothermal fluid circulation systems function as exchange, transport and concentration of elements

*J. Ihisbashi (Dept. Earth and Planetary Sciences, Faculty of Science, Kyushu University)