

モリブデン同位体の海洋化学

中 川 裕 介*

1. はじめに

同位体間の物理的性質や化学反応性のわずかな違いによって反応の前後で同位体組成が変動する。従来は、同位体地球化学研究は変動が大きな軽元素に限られていたが、近年のマルチコレクター型誘導結合プラズマ質量分析装置(MC-ICP-MS)の発展により分析精度が飛躍的に向上し、重元素のわずかな同位体分別を検出することが可能になった。そのため、重元素を用いた同位体地球化学研究が盛んに行われ、革新的な成果をあげている。重元素同位体比は水圏環境研究においても有力な指標になる。本研究ではMoに着目した。Moは現在の酸化的な海洋では安定な酸素酸イオン(MoO_4^{2-})として溶存しており、表層から底層まで一様な鉛直濃度分布を示す。しかし、還元的な熱水系や貧酸素環境などでは動態が全く異なり、Moは水柱から除去される。このような分別は、Moの同位体比にも反映されていると推測される。同位体比を用いることで、濃度分布では分からなかった元素の起源を明確にし、物質収支や物質フラックスをより正確かつ精密に評価できる。また、火成岩、堆積物中などのMo同位体比と組み合わせることで、海洋と固体地球の間の物質移動、古海洋環境の復元、海洋の誕生と進化の解明が期待される。また、Moは窒素固定酵素、硝酸還元酵素などの活性中心として生物に必須な元素である。生物活動は同位体組成を大きく変動させるため、同位体比を用いること

で、生物による重元素の取り込みや代謝過程、およびその環境への影響を詳しく調べることができる。

現在の地球内Moの物質循環において海洋は重要なリザーバーであり、その正確なデータを得ることが不可欠である。しかし、海水中Moはわずかな濃度で存在しているため高倍率に濃縮する必要がある。このときアルカリ、アルカリ土類金属などの海水中主要元素を分離しなくてはならない。また、同位体組成を変動させないよう定量的な回収が求められる。海水中Mo同位体比について数試料の報告[1, 2]があるが、Moの化学分離法は上記の条件を全て満たしておらず、同位体比測定時の質量差別効果補正法にも問題があるため、やや信頼性に欠けるデータである。そこで本研究では、キレート樹脂カラム濃縮を用いた海水中Mo精密同位体分析法の開発を行った。開発した海水中Mo精密同位体分析法をさまざまな観測点で得られた鉛直採水試料に適用し、海洋内のMo同位体分布を明らかにした。海洋中Moの供給源である河川などの陸水試料にも分析法を応用した。

2. 海洋中Mo同位体組成

海水中Mo精密同位体分析法を開発した[3]。8-ヒドロキシキノリンを化学修飾したキレート吸着剤TSK-8HQ(図1)のカラムを用いた化学分離操作、および、蒸発乾固、再溶解操作

*京都大学大学院理学研究科D3

を行うことで、海水中の Mo を同位体組成を変えることなく定量的に回収し、50倍に濃縮することが可能になった。同時に、アルカリ、アルカリ土類金属などの海水中主要元素や同重体干渉を起こしうる遷移金属などの共存元素を効率的に分離することができた。MC-ICP-MS を用いた Mo 同位体比測定において、Sr を用いた外部補正法およびブラケティング法をあわせて適用することにより、同位体比測定時の質量差別効果を正確に補正することができた。分析誤差は従来の報告例の約 3 分の 1 となった。Sr を外部補正元素として用いることで、Mo の全ての同位体比を測定することが可能になった。

開発した分析法を太平洋、大西洋、南極海にわたる 9 測点 (図 2) で得られた鉛直採水試料に適用し、海洋内の Mo 濃度、同位体の分布を明らかにした。いずれの観測点においても同位体比の値は表層から底層まで一様であり、観測点ごとの平均値も一致した。全試料の T-S ダイアグラムを作成したところ、本研究で得られた海水試料は、主要な 10 の水塊から採取された海水を含んでいることが明らかとなった。各水塊によって溶存成分の濃度や同位体組成は異なる可能性がある。しかし各水塊中の Mo 同位体組成は同一であった。Mo 安定同位体のいずれの組み合わせによる同位体比においても同様の結果が得られ、海水中 Mo 同位体組成は

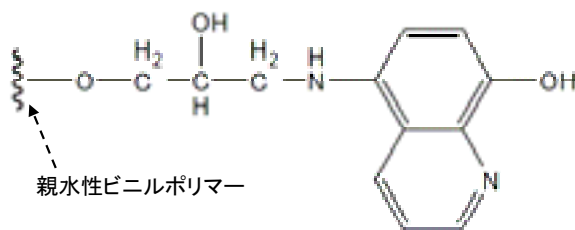


図 1. TSK-8HQ 構造式

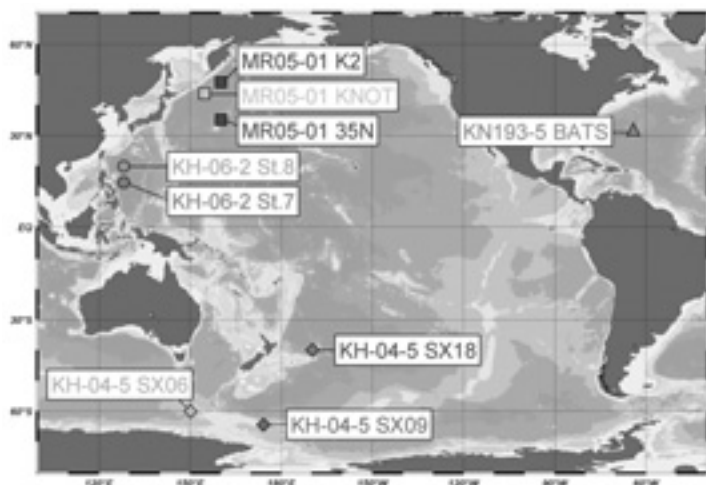


図 2. 海水試料採水地点

観測点，深度，水塊によらず海洋内で非常に均一であることが明らかとなった。全試料の平均値はそれぞれ以下の通りであった： $\delta^{92/95}\text{Mo} = -2.54 \pm 0.17\text{‰}$ ， $\delta^{94/95}\text{Mo} = -0.73 \pm 0.21\text{‰}$ ， $\delta^{96/95}\text{Mo} = 0.85 \pm 0.09\text{‰}$ ， $\delta^{97/95}\text{Mo} = 1.68 \pm 0.08\text{‰}$ ， $\delta^{98/95}\text{Mo} = 2.48 \pm 0.10\text{‰}$ ， $\delta^{100/95}\text{Mo} = 4.07 \pm 0.18\text{‰}$ ， $\delta^{92/98}\text{Mo} = -5.01 \pm 0.24\text{‰}$ （いずれも $\pm 2\text{ SD}$ ； $n = 171$ ）。 $\delta^{98/95}\text{Mo}$ の値を同位体の原子質量に対してプロットすると1本の直線上に位置しており，海水中の Mo が質量に依存した同位体分別を受けていることが明らかとなった。河川流入，生物活動，鉄マンガン酸化物への吸着などの影響で海水中 Mo 同位体組成は変動しうが，分析誤差よりも小さく，検出することができないことが確かめられた。

3. 陸水中 Mo 同位体組成

海水中 Mo 同位体分析法を応用した陸水中 Mo 同位体分析法を開発し，雨水，河川水，湖水（琵琶湖），汽水（淀川河口），さらに，強還元的环境下の湖水（Lake Cadagno，

Switzerland）に適用した。雨水から源流域，中下流域へと河口へ向かうにつれて Mo 濃度と $\delta^{98/95}\text{Mo}$ がともに上昇した。琵琶湖では夏季と冬季に採水を行った。夏季には深度 5 m と深度 20m の間で Mo 濃度，同位体組成に違いが見られた。冬季は表層から底層まで Mo 濃度，同位体組成はほぼ均一であった。Lake Cadagno では，上部の有酸素層と，下部の無酸素で硫化水素が含まれる層の境界で Mo 濃度は低下し， $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 値は上昇した。

各試料の $\delta^{98/95}\text{Mo}$ を濃度の逆数に対してプロットしたのが図 3 である。河川中下流域での結果は，Mo 濃度が上昇すると $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 値が減少するという世界の大河川[4]で見られる相関と一致した。これは風化作用による Mo の溶出と，鉄マンガン酸化物への軽い Mo 同位体の吸着，堆積物への保持によってもたらされていると考えられている。Mo 濃度，同位体組成の変動は，堆積物中の鉄マンガン酸化物の割合や Mo 濃度の変化，また，河川流量や粒径サイズの違いによる河川水と堆積物の間の交換速度の違いな

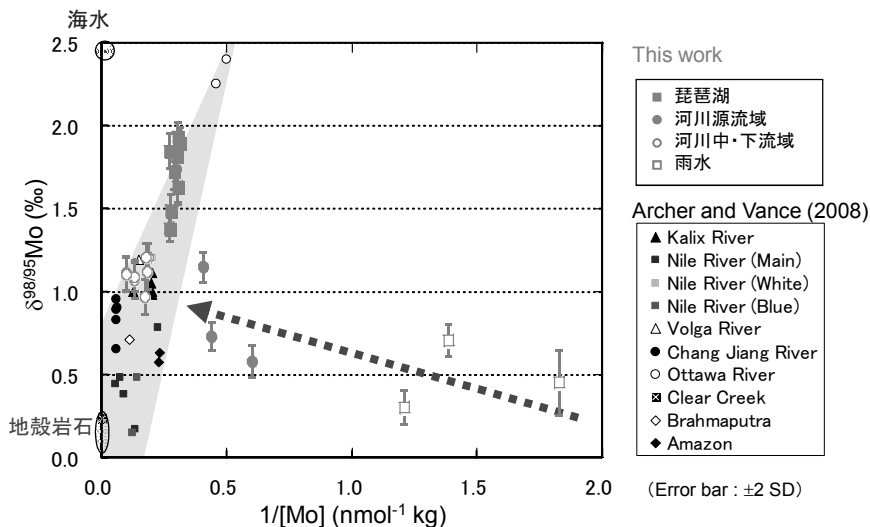


図 3. 雨水，河川水，琵琶湖水中の $1/[\text{Mo}]$ ， $\delta^{98/95}\text{Mo}$

どが要因として考えられる。琵琶湖湖水は河川中下流域に比べて Mo 濃度が低く、 $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 値が高かった。これは河川から流入した Mo が琵琶湖内に滞留し、底部に広がる高濃度の鉄マンガン酸化物を含む堆積物や水柱の鉄マンガン酸化粒子態へ軽い Mo 同位体が優先して吸着除去されているためと考えられる。夏季採水時の深度 5 m と 20 m の 2 試料間に見られた Mo 濃度、 $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 値の差は、上層水のみ琵琶湖に流入する河川水と混合していることが原因と考えられる。雨水から河川源流域にかけてはこの相関から外れていた。これは Mo の溶解速度が鉄マンガン酸化物への吸着速度よりも大きいために溶存濃度が上昇するが、一部は鉄マンガン酸化物へ吸着し軽い同位体が優先的に除かれるために $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 値も上昇しているものと考えられる。また、強還元的環境中の Mo 同位体分別は有酸素水圏環境のそれと大きく異なることが明らかとなった。これは水柱の Mo がチオモリブデン酸 ($\text{MoO}_x\text{S}_{4-x}^{2-}$; $x = 1, 2, 3, 4$) へと変換されていることを示している。チオモリブデン酸とモリブデン酸の間には同位体分別が起こり、軽い同位体がチオモリブデン酸に濃縮される。チオモリブデン酸、特に MoOS_3^{2-} 、 MoS_4^{2-} は粒子態表面に吸着され、水柱から除去される。これが還元的水柱での Mo 溶存態の濃度の低下、 $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 値の上昇の原因である。これまで理論計算により還元的環境での Mo 同位体の動態について推測がなされていたが [5]、実試料中の測定結果がそれと一致することが近年報告されており [6]、本研究でも同様の結果が得られた。

4. まとめ

本研究の成果は、現在の Mo 同位体海洋地球化学において研究が及んでいない部分、ある

いはまだデータが少なく信頼性の低い部分を補うものであり、より詳細な、現在ならびに過去の地球表層の Mo 移動、同位体収支の見積もりや、過去の地球表層、特に海洋の酸化還元状態の復元に貢献した。また、筆者らは W の同位体分析も進めている。W は Mo と同族元素でありながら還元的環境下では Mo と大きく動態が異なり、両元素は著しく分別されている。この分別は同位体比にも反映されると考えられるため、Mo と W の同位体分析の結果を組み合わせることでより詳細な物質循環の解明、酸化還元状態の復元が期待される。これまでに海水中 W 精密同位体分析法を開発し、海水中 W 同位体組成を初めて明らかにした。これによって W 同位体海洋地球化学を進歩させることができたが、まだまだ研究が始まったばかりの分野であり、これからデータを蓄積する必要がある。

文 献

- [1] Barling, J., Arnold, G.L., Anbar, A.D.: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **193**, 447 (2001).
- [2] Siebert, C., Nagler, T.F., Blanckenburg, F., Kramers, J.D.: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **211**, 159 (2003).
- [3] Nakagawa, Y., Firdaus, M.L., Norisuye, K., Sohrin, Y., Irisawa, K., Hirata, T.: *Anal. chem.* **80**, 9213 (2008).
- [4] Archer, C., Vance, D.: *Nature Geosci.* **1**, 597 (2008).
- [5] Tossell, J.A.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **69**, 2981 (2005).
- [6] Dahl, T.W., Anbar, A.D., Gordon, G.W., Rosing, M.T., Frei, R., Canfield, D.E.: *Geochim. Cosmochim. Acta.* **74**, 144 (2010).