

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 15 日現在

機関番号：12102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26800278

研究課題名(和文)天然試料中HFS元素の分別挙動に関する研究

研究課題名(英文)Study on fractionation behaviours for HFS elements in environmental samples

研究代表者

坂口 綾 (SAKAGUCHI, Aya)

筑波大学・数理物質系・准教授

研究者番号：00526254

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：HFS元素の中でも双子元素と呼ばれるZr-Hfペアにおいて、海水と鉄マンガンクラスト間で大きな分別が起こっていることが知られている。本研究では、これら元素の分別挙動について明らかにすることを最終目的とし実験を行ってきた。特に本研究では新たに短寿命放射性ZrとHfを用い吸着実験等を行っている。有機配位子DFOと放射性ZrおよびHfの錯体の、模擬鉱物(MnO₂とフェリハイドライト)への吸着実験結果から、いずれの鉱物へもHfがより多く吸着する分別が見られた。その際のHf-Oの距離はZr-Oの距離よりも短い事がXAFS結果から明らかになった。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have attempted to clarify the accumulation/fractionation mechanisms of “geochemical twin” Zr and Hf in ferromanganese crusts (FMCs) by performing sequential extraction and DFO complexed radio-Zr and radio Hf adsorption experiments, which includes XAFS analysis for synthesised and natural samples. Their KDs between natural FMCs and seawater were around 10 and their ratios were fractionated compared to that of seawater. The observed Zr chemical states in FMCs resembled that for coprecipitation with ferrihydrite, coprecipitation with d-MnO₂ and a basalt-like composition, although the results of sequential extraction showed that Zr and Hf existed predominantly in the Fe fraction. In the case of the adsorption experiments for DFO-Zr and DFO-Hf to ferrihydrite and d-MnO, it was found that the Hf-DFO underwent more adsorption on both minerals than Zr-DFO. The observed bond length of Hf-O was slightly shorter than that of Zr-O in the synthesised minerals.

研究分野：地球化学

キーワード：HFS元素 鉄マンガンクラスト Zr Hf 放射性トレーサー

1. 研究開始当初の背景

地球表層に存在する HFS 元素のうち Zr-Hf、Nb-Ta 元素ペアは“双子元素 (twin-element)”と呼ばれ、元素間の分別は起こらずに、その存在比は一定である (Hofmann, 1988 その他多数)”とされてきた。しかし、近年の分析技術の向上により、様々な試料におけるこれら元素の正確な測定が可能となるにつれ、この双子元素間に分別が生じていることが明らかになってきた。特に、さまざまな元素を海水から濃集しているといわれている、海底化学堆積物・鉄マンガンクラストと海水間で大きな分別が起きており、さらに海水中の元素比も地殻のそれと異なっていた。しかし、これら元素の物理化学的情報が他の元素に比べて著しく欠如している事から、分別過程については明らかになっていない。さらに、水への溶解度が低いため、環境を模擬した条件での室内実験が困難を極める事などから、環境で見られる分別を明らかにするための室内実験系の構築すら行われていないのが現状であった。

2. 研究の目的

本研究では、環境中における濃度や比が測定されつつある双子元素の Zr-Hf に着目し、陸源物質 (地殻) - 海水 - 鉄マンガンクラスト間において生じている分別挙動を明らかにすることを最終的な研究目的とした。このため、模擬実験を行うための人工放射性核種製造と精製法の確立、分別を再現する実験系の確立、天然および模擬実験で得た試料中の存在状態解明をそれぞれ小課題の目的として以下の研究に取り組んだ。

3. 研究の方法

上述した最終目的達成のため以下の4つについて研究を進めた。

(1)人工放射性 Zr, Hf トレーサーの製造と精製

理研 AVF サイクロトロンにより以下の表

核種	核反応式	照射粒子エネルギー (MeV)
⁸⁸ Zr	⁸⁹ Y(d, 3n) ⁸⁸ Zr	24
⁸⁹ Zr	⁸⁹ Y(p, n) ⁸⁹ Zr	14
¹⁷⁵ Hf	¹⁷⁵ Lu(d, 2n) ¹⁷⁵ Hf	24
	¹⁷⁵ Lu(p, n) ¹⁷⁵ Hf	14

に示す核反応を用いて放射性 Zr および Hf を製造した。

ターゲットとなった Y や Lu から製造した Zr と Hf を精製するために分離法を最適化し放射化学純度の高いトレーサー作成を試みた。

(2)鉄マンガンクラスト模擬鉱物を用いた放射性 Zr および Hf の吸着・共沈実験

鉄酸化水酸化物の模擬鉱物としてフェリハイドライト、マンガン酸化物の模擬鉱物として γ -MnO₂ を作成し XRD によりその合成を確かめた。また、それらの表面積やゼータ電位を測定し、表面情報を得た。環境中、特に海洋で Zr や Hf が安定な錯体を生成していると報告されているデスフェロオキサミン (DFO) との錯体生成を試み、ESI-MS によりその存在と、ラジオ TLC によりその生成率を確かめた。鉄やマンガンの模擬鉱物に DFO-Zr あるいは DFO-Hf を吸着させ、その K_d を明らかにした。また、両錯体ともにフェリハイドライトや γ -MnO₂ と共沈させその共沈率を求めた。

(3)地殻からの Zr・Hf 溶脱実験

地殻模擬試料に(安山岩 標準試料 JA-1)、さまざまな有機配位子 (5 種類) の異なる濃度 (1nM, 1 μM, 1mM) 水溶液を添加し、約 50 時間振とう実験を行った。比較のため超純水での抽出実験も併せて行い、地殻模擬試料からの Zr および Hf の抽出挙動を観察した。

(4)天然・模擬試料中における存在状態解明
流星海山、拓洋第 5 海山の異なる深度から採取した鉄マンガンクラスト試料と γ -MnO₂ で作成した共沈試料中の Zr および Hf に関して X 線吸収微細構造解析を行い天然試料中での Zr 存在状態と、模擬試料中での Zr および Hf 存在状態について考察した。

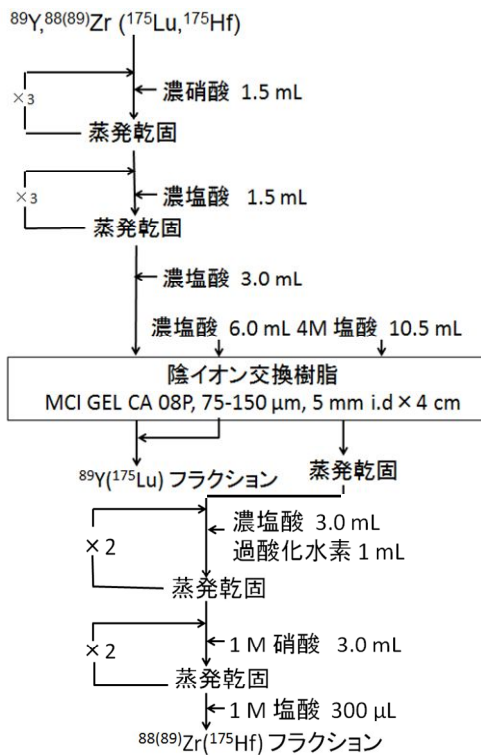
4. 研究成果

(1)人工放射性 Zr, Hf トレーサーの製造と精製

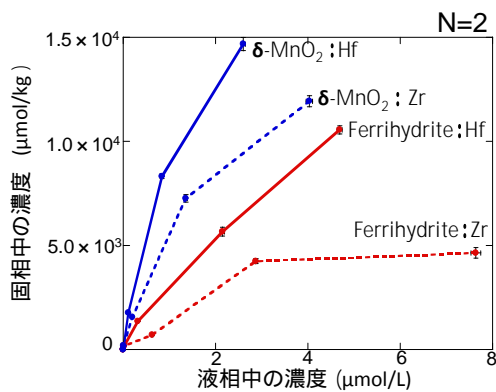
結果として次頁の最初に示す分離方法を最適化し、最終的には回収率 90%以上で目的の Zr および Hf の放射性核種を回収できた。

(2)鉄マンガンクラスト模擬鉱物を用いた放射性 Zr および Hf の吸着・共沈実験

合成したフェリハイドライトの表面積は約 240 m²/g であり、ゼータ電位は pH3-6 で約 +30mV であり pH 7-8 の間で ZPC となり海水の pH である 8-8.5 では -15mV から -30mV の間であった。一方 γ -MnO₂ は表面積が 130



m^2/g であり、ゼータ電位は pH3 で +15mV、pH4 以上では -10 から -20mV であった。作成した水溶液中における DFO と Zr あるいは Hf の錯生成率は、Zr では約 90%であったが、Hf の場合は約 70%と同条件で行っているにも関わらず Zr の方が DFO 錯体として安定に水中に存在することが分かった。これら合成鉱物と DFO-Zr や DFO-Hf 錯体との吸着実験結果を以下の図に示す。

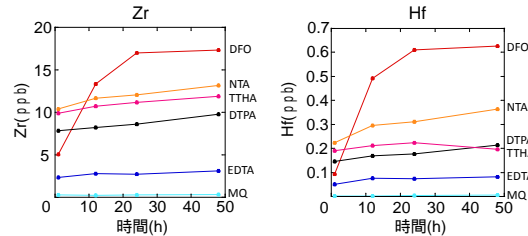


いずれの鉱物においても Zr より Hf を多く吸着し、フェリハイドライトより δ -MnO₂ の方が両元素ともに多く吸着した。海水中の濃度範囲における K_d は 10⁴-10⁵ であり上図吸着量の大小関係と矛盾しない結果であった。共沈ではさらに一桁高い値が得られたが、共沈率の大小は吸着率のそれと同じであった。これらの実験結果からは、海水条件で存在する DFO-Zr⁺ や DFO-Hf⁺ の吸着・共沈において、鉱物表面積よりも海水条件での表面電位に支配されているような結果であるが、後述するように、実際は Zr および Hf は鉱物中

で内圏錯体として存在しており最終的な濃集機構に表面電位が関与していない可能性も考えられる。

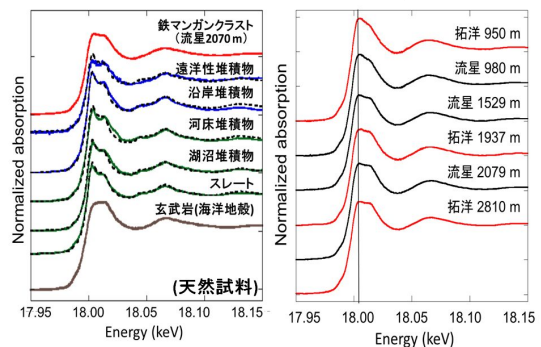
(3)地殻からの Zr・Hf 溶脱実験

地殻模擬試料に対する有機配位子水溶液 (1mM) の抽出実験結果を以下に示す。



DFO はいずれの配位子よりも多く Zr や Hf を抽出する能力がある事が明らかになったが、これら元素比(Zr/Hf)は、抽出量が少ないほど分別が大きく地殻のそれよりも大きい比を持って抽出されていた。配位子濃度を変えた実験においても同様な結果が得られており、いずれの配位子においても低い濃度 (1nM) で抽出した場合に Zr/Hf 比が増加している。この実験から、配位子濃度が限定されるほど選択的に Zr と錯生成する可能性が示されたが、実際には溶解後の加水分解との競合にもなるので慎重な解釈が必要となる。

(4)天然・模擬試料中における存在状態解明 流星海山・拓洋第5海山で採取した鉄マンガ ンクラストおよび環境試料中の Zr に関する XANES スペクトルを以下に示す。



Zr や Hf は碎屑物 (ジルコン) として鉄マンガングラスト中に存在していると考えられていたが、実際には鉄あるいはマンガン酸化水酸化物と共沈していることが得られたスペクトルから明らかになった。またその存在状態は深度により異なることも観察されたが、詳しい化学種や存在状態については今後の検討課題である。

また、溶存している際には DFO と錯体を作成していた Zr や Hf は、クラストに取り込まれる際には DFO を外して加水分解のような形で取り込まれている事も観察された。さらに第一配位圏にある酸素との距離は Hf-O の方が Zr-O よりも明らかに短い事が観測され、

この違いが(2)で得られた Kd の違いを説明するキーとなり得る可能性がある。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 4 件)

1. 坂口綾、稲垣順平、井上美南、白井朗、羽場光宏、柏原輝彦、高橋嘉夫 鉄マンガングラスト中における Zr と Hf の分別, 日本地球惑星連合, 2016 年 05 月 22 日 ~ 2016 年 05 月 26 日, 幕張メッセ (千葉市)
2. J. Inagaki, A. Sakaguchi, M. Inoue, A. Usui, H. Haba, T. Kashiwabara S. Yamasaki, K. Sueki, Y. Takahashi, Fractionation of Zirconium-Hafnium in Ferromanganese Crusts Goldschmidt 2016 (国際学会), 2016 年 06 月 26 日 ~ 2016 年 07 月 01 日, Pacifico yokohama, Yokohama, Kanagawa, Japan
3. 井上美南、坂口綾、柏原輝彦、白井朗、高橋嘉夫、深海底化学堆積物・鉄マンガングラスト中の Zr-Hf 分別, 日本地球化学会年会, 2014 年 09 月 16 日 ~ 2014 年 09 月 18 日, 富山大学(富山市)
4. M. Inoue, A. Sakaguchi, T. kashiwabara, A. Usui, Y. Takahashi, Fractionation of Hafnium-Zirconium in ferromanganese crusts 日本地球惑星連合 2014 年大会, 2014 年 04 月 28 日 ~ 2014 年 05 月 02 日, 幕張メッセ (千葉市)

〔図書〕(計 1 件)

1. 坂口綾、海地球のしくみを理解する(2015) 広島大学出版会、分担執筆：同位体からみる環境地球化学 pp.276-291

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.ied.tsukuba.ac.jp/~ayaskgc/index.html>

<http://www.trios.tsukuba.ac.jp/researcher/0000003614>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

坂口綾 (SAKAGUCHI Aya)

筑波大学 数理物質系 准教授

研究者番号：00526254