

環境指標としてのオスミウムの地球科学的基礎研究

Fundamental geochemical study on Osmium as an environmental indicator.

研究代表者 東京大学大学院総合文化研究科 助手 鈴木 勝彦
Lecturer, Graduate School of Arts and Sciences, University of Tokyo
Katsuhiko SUZUKI

Osmium (Os) isotopes in natural samples, especially seawater and basalts, have been considered to be a promising indicator of environment. A new method for analysis of seawater has been developed. Sulfide minerals collected from Canada were analyzed for evaluation of the developed method, and their Os isotope ratios were successfully determined. During this project, a new aspect was found that Os in some natural rock samples may easily move in the process of alteration after formation of the sample. This phenomena is important in interpreting behavior of Os in nature.

研究目的

オスミウム (Os) は原子番号76の白金族元素である。今この元素が地球科学の世界で非常に注目されている。なぜならオスミウム (Os) は、地球科学的諸現象を研究する際に従来用いられてきた元素にはないユニークな性質を有し、自然界で特徴的な挙動をとるからである。しかし、環境科学、地球科学試料中のOs濃度が低い上に、Osの化学的性質が複雑で分析が難しく、現在まで実用的に利用されるに至っていない。それは、私を含む各国研究者の分析方法開発を目指した悪戦苦闘でさえ本の一章 (Dickin, 1995) になってしまう程である。

Osは環境科学において様々な応用が可能である。とりわけ海水中のOsの濃度、同位体を分析することにより、火山噴出物の量など見積もり、その環境への影響

を探ることが可能である。例えば、フィリピン島のピナツェボ火山の大規模な噴火は世界の気候に大きな影響を与えている。噴出物の多くは海洋に降り注ぐ。噴出物が地球表面に降り注ぐ量、大気中に火山灰が滞留している時間、噴出物が到達する距離などの見積もりには他の方法にない成果が期待される。また、火山噴出物は酸性雨に寄与している。その寄与の度合をOsの分析データを利用して見積もる。見積もられた量を酸性雨全体から差し引くことにより、人為的影響を見積もることが可能となる。

また、Osを用いた、ロシアカムチャツカ半島に位置する火山に関する研究も期待される。火山による被害の大きさは言うまでもない。カムチャツカ半島は日本と類似した島弧であり、また日本との距離も近く、その火山は日本の火山と同様

な構造を持っていると思われる。そのOs同位体は、噴火予知に寄与する。

Osを環境科学に応用した例はまだ無い。今回の目的は本研究をその先駆けとすることにある。

研究経過及び成果

海水中のOsの分析に成功した例はいまだない。それはOsの分析が非常に難しいことと、海水中のOsの濃度が非常に低い(1ppt (10^{-12} g/g)以下と言われている)ことによる。もう一つの対象試料である玄武岩中のOs濃度も非常に低い。対象試料に含まれる元素の濃度が低い場合には、空気中のほこりの混入などの汚染を最小限にすることが必要になってくる。そこで本助成によってクリーンベンチを購入し、Osの汚染(ブランク)を10pg ($1\text{pg}=10^{-12}$ g)以下に押さえることに成功した。これは、本研究で採取した200リットルの海水中のOsを対象とする場合に、十分に低いブランクといえる。

Osの分析で問題となるのは、①大量の海水からOsの予備濃縮②試料からの微量のOsの分離及び③質量分析計での高精度、高感度の測定である。これは機械の性能よりも質量分析計で測定する前の処理によるところが大きい。

①試料からの予備濃縮法としては、研究助成申請の段階では、イオン交換法と共沈法を考えていたが、

様々な予備実験の結果、新たに二酸化マンガンファイバー法が有効であることがわかった。この方法は二酸化マンガンコーティングしたファイバーを海洋に沈め、長期間置いた後回収し、吸着した元素を測定するというものである。既に東大海洋研の協力によりいくつか試料を採取していただき、近いうちに分析をはじめの予定である。但し、二酸化マンガンファイバー法はブランクが問題になるおそれもあり、現在他の方法と比較検討中である。

②予備濃縮した後のOsの分離は図1に示す。これは私自身が既に開発した方法

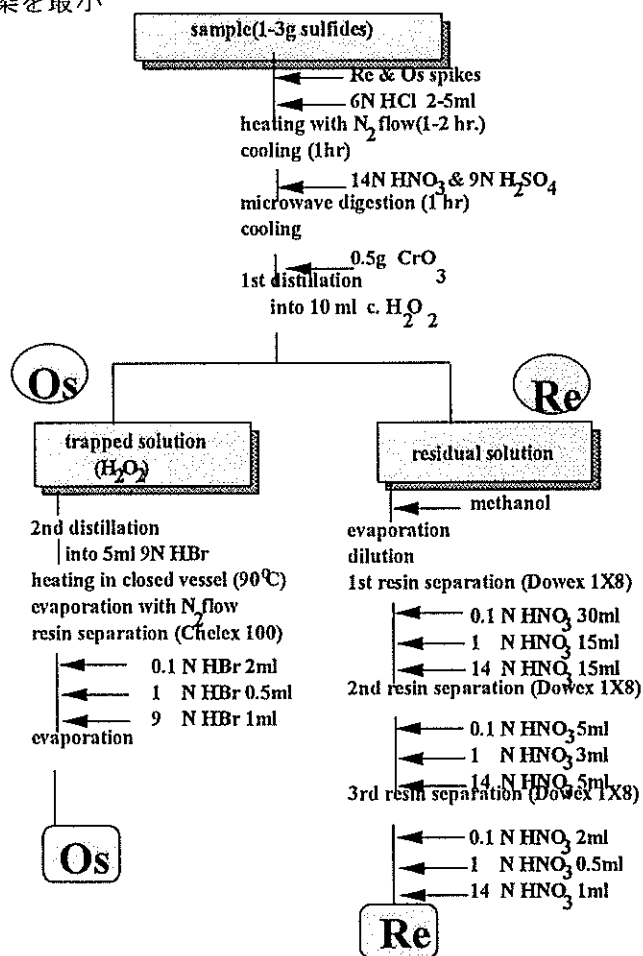


Fig. 1 Chemical Procedure for separation of Os

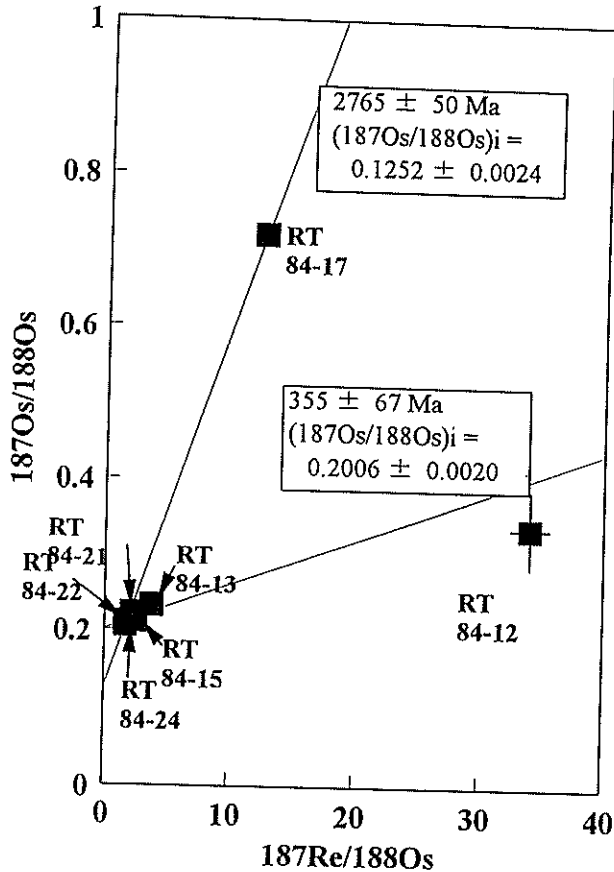
と他の研究者の開発した方法を改良したものである。この方

Table1 Re and Os in Canada Rottenstone Ni-Cu-PGE sulfide deposit

	Re (ppb)	Os (ppb)	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$		$^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$	
RT 84-12	12.99	1.89	0.3369 ± 0.0518		34.059 ± 1.597	
RT 84-13	82.27	106.61	0.2321 ± 0.0055		3.766 ± 0.026	
RT 84-15	55.58	108.43	0.2109 ± 0.0018		2.495 ± 0.034	
RT 84-17	29.20	12.08	0.7190 ± 0.0077		12.543 ± 0.109	
RT 84-21	45.19	100.98	0.2215 ± 0.0018		2.180 ± 0.039	
RT 84-22	63.02	187.20	0.2103 ± 0.0003		1.639 ± 0.062	
RT 84-24	50.80	145.43	0.2055 ± 0.0022		1.699 ± 0.027	

法の有効性を確認するために、海水よりOs濃度が高いカナダRottenstone ニッケル-銅鉱床の硫化物についてそのOsを分析し、Os同位体変化を調べた。本研究でトレーサーとして用いるのは質量数187のOs(^{187}Os)であり、この同位体が試料の履歴によって変化するため、変化しない質量数188のOsとの比を見ることにより、研究目的で述べたような情報が得られる。質量数187のOsの変化は質量数187のレニウム(^{187}Re)の放射壊変に起因するため、今回は同時にOsより原子番号が一つ小さい元素Reの濃度も求めた。表1に示すように非常に高精度、高感度でOs同位体比が得られた。図

Fig.2 Isochron of Rottenstone sulfides



2に示すように横軸に $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ 、縦軸に $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ をとってプロットすると2本の直線が得られる。また、データが直線に並んでいることから、この鉱床が27億

6500万年に生成し、3億5500万年に火成活動か何らかの変質作用を受けたことが判明した。また図2の縦軸の値が試料によって4倍ほど異なることは、現在用いられているストロンチウム、鉛などの同

位体トレーサーよりはるかに変化が大きく、それらのトレーサーにない分解能が得られることを示している。方法のテストを兼ねた実験で得られたデータではあるが、③で触れる負イオン表面電離型四重極質量分析計を用いて天然試料中の^{0s}同位体を測定した世界で初めてのデータとして、これ自身非常に重要なデータであり、近々論文として投稿予定である。以上の結果から、海水、玄武岩を対象とした本プロジェクトに必要な^{0s}の分離方法は確立されたと考える。

③質量分析法としては負イオン表面電離型質量分析計(N-TIMS)を用いた

Table 2. Os isotope ratio data

	isotope ratio	std deviation	deviation %
234/240	0.02295	0.00039	1.68
235/240	0.04023	0.00053	1.30
236/240	0.19287	0.00127	0.656
237/240	0.23347	0.00130	0.555
238/240	0.38584	0.00058	0.151

(Creaser et al., 1991)。測定は東大海洋研究所に設置されている、N-TIMSの中でも四重極質量分析計を用いた。四重極質量分析計は測定時間が早いことが特徴である。表2は約1ng (10⁻⁹g)の^{0s}標準の同位体比を測定した結果である。1ngという超微量の^{0s}ながら、非常に高い精度の同位体比が得られた。

さて微量^{0s}の分析の試みを繰り返す中で、思わぬ新しい知見が得られた。岩石試料、特に硫化物鉱物中の^{0s}は、その岩石生成後の変質作用などに対して変化を受けにくいと考えられてきた。ところが、硫化物鉱物中の^{0s}が移動することが

実験的に確かめられた。これは従来考えられてきた^{0s}の天然中での挙動とは異なる新事実であり、環境中の^{0s}の挙動を考える上で非常に重要な発見である。今年4月にドイツで開催された国際会議で発表した結果、予想外に高い評価を受けた。その結果の一部は論文として受理され、現在印刷中である。

今後の課題と発展

現在日本の学会の錚々たるメンバーが天然試料中の^{0s}の分析を試みていることが示すように、^{0s}同位体に対する期待は大きい。しかしながら、実際に天然試料に関してデータを出しているのは残念ながら私の一連の研究のみである。今回の研究で最終的なターゲットである海水の準備は整ったと考える。今後天然試料の分析に入り、近い内に本プロジェクトを完成させる予定である。

発表論文リスト

Katsuhiko Suzuki, Hiroshi Shimizu and Akimasa Masuda (1996) Re-Os dating of molybdenites from ore deposits in Japan; implication for closure temperature of Re-Os system for molybdenite and cooling history of molybdenum ore deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, (in press).