

海洋環境におけるイリジウムの地球化学的サイクルに関する基礎的研究

Basic study on geochemical cycle of iridium in marine environment

研究代表者 東京大学海洋研究所助手 天川裕史

Ocean Research Institute, University of Tokyo

Hiroshi AMAKAWA

A method to determine the trace level iridium concentration in marine geological samples has been studied. It is shown that the negative thermal ionization mass spectrometry(N-TIMS) technique can afford a stable ion beam using only 100pg of iridium. This might enable us to obtain high precision data even for the samples with low iridium concentration. The iridium concentration of one ferromanganese nodules from Pacific Ocean close to Japan shows 0.363ng/g, which is compatible with the previous study.

The ruthenium abundance in marine ferromanganese nodules has been also determined using an inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS). The average value of 11 samples from Atlantic Ocean was 12ng/g.

1. 研究目的

白金族元素 (ルテニウム (Ru), ロジウム (Rh)、パラジウム (Pd)、オスミウム (Os)、イリジウム (Ir)、白金 (Pt) の6元素の総称) は地殻において ppt(10^{-12} g/g)のオーダーで存在する極めて微量な元素群である。これは白金族元素が地殻を構成する珪酸塩鉱物に比べ、地球内部のコアに濃集するためである。それ故、人類は古来から貴金属として珍重してきた。又、近年になって工業的な方面、特に触媒としての需要も多い。

一方、地球化学の分野では、白金族元素は、ある種の出来事 (イベント) を示すトレーサーとなることが知られている。その代表的なものは白亜紀と第三紀の境界 (K-T 境界) の地層におけるイリジウムの異常な濃集である。1982年にアルバレスらによって発見

されたこの現象は、地殻に比べてはるかに高い白金族元素の濃度を示す (ppb オーダー、 10^{-9} g/g) 隕石の衝突によってもたらされたものと解釈された。K-T境界は丁度、恐竜の絶滅という地球上における大きなイベントと対応している。そして、この巨大な隕石の衝突が地球上の気候等のシステムを乱し、ひいては恐竜の絶滅につながったとする説が現在有力視されている。

しかしながら、K-T境界の地層はそもそも海洋で形成されたものであり、そこにいかなるプロセスでイリジウムが濃集されたかという点については不明な点が多い。その最大の要因は、イリジウムをはじめとする白金族元素の海洋における挙動が十分に理解されていないことが挙げられる。さらにその背景には、その挙動を明らかにするための掘り

所となる様々な海洋試料の濃度からして、正確に決まっていなかった状況がある。

そこで本研究は、海洋における白金族元素の挙動を理解すべく、その礎となる海洋試料の濃度を求めることを目的とした。元素としてはイリジウムに主眼を置き、その比較としてルテニウムの定量も併せて行った。

2. 研究経過

海底に存在するマンガン団塊のイリジウムとルテニウムの定量を試みた。ルテニウムも併せて測定した理由は、イリジウム同様、これまで文献値が皆無に等しく、海洋における濃度が確定していないためである。

本研究で行ったことは以下の3つにまとめられる。1) 負イオン表面電離質量分析法 (N-TIMS) による微量イリジウムのイオン化の検討、2) マンガン団塊中のイリジウムの定量のための化学分離の検討及び実際の定量、3) マンガン団塊中のルテニウムの定量、である。

この他に、東京大学海洋研究所の白鳳丸のインド洋航海に参加し、イリジウム及びルテニウムの定量用の海水試料を17個(各250リットル)採水し船上で濃縮を行った。

従来のイリジウムの定量方法としては放射化分析法や原子吸光分析法が用いられてきた。しかしながら、いずれも感度や精度の点で問題がある。その上、前者については放射化を行うための原子炉が必要であり、且つ放射能を帯びた試料が生ずるといった問題点がある。そこで、近年白金族元素とりわけオスミウムの同位体比測定や定量法の代表的な手法として定着したN-TIMSによる定量の可能性を検討した。オスミウムに関しては数pgでの同位体比測定が実現されている。今回は報告に至らなかったが、極低濃度が予想される海水試料中のイリジウムの定量はこの手法以外の方法は考えられない。

今回海洋試料として選んだマンガン団塊は、海底に存在する鉄とマンガンを主成分とするアモルファス状の鉱物である。大きさとしては数センチのものから大きいもので数十センチ以上のものである。形成の際に海水の微量成分を取り込んでおり、海水の様々な成分や元素の同位体比を忠実に反映しているものと考えられている。そこで、マンガン団塊を用いて、イリジウムの分離法の検討を行った。しかしながら、後で述べるように分離の際に他の元素を十分に除去することが出来ず、結果的にN-TIMSによる定量が可能な状態に至らなかった。そこで共存する元素がある程度存在しても測定が可能な誘導結合プラズマイオン源質量分析法 (ICP-MS) による定量法を採用した。そしてこの方法でマンガン団塊中のイリジウムの定量が十分可能であることが示された。

3) については、本研究室でほぼ確立していた手法でルテニウムの分離、精製を行った。こちらも当初、N-TIMSで定量を行う予定であったが、分離の際に使用する試薬由来のクロムの除去が困難であったためICP-MSによる定量を行い、極めて良好なデータを得ることに成功した。

3. 研究成果

1) N-TIMSによる微量イリジウムのイオン化の検討

オスミウムの分析方法として今や最も一般的な手法となったN-TIMSであるが、イリジウムへの適用例は極めて少ない。天然に存在する試料の定量に成功した研究グループは、世界的に見ても1つのみである。そこで、微量のイリジウムの定量のためにN-TIMSによるイリジウムのイオン化の検討を行った。

TIMS (表面電離質量分析法) は通常、金属のフィラメントに測定対象とする元素

を塗布し、質量分析計内で電流を通しイオン化を行う。N-TIMS の場合は白金のフィラメントを用いる。厚さ 0.03mm の白金フィラメントにイリジウム標準試薬を 100ng から 100pg 塗布しその上からバリウムを 20 μ g 塗布する。バリウムは加熱すると容易にイオン化しその結果としてフィラメント上に過剰の電子が残り、その結果負イオンが生ずるといわれている。こうして作成したフィラメントを、東京大学海洋研究所に設置してあるサーモクレスト社製 THQ で測定を行った。測定の際に検出されるイオンは IrO_2^+ であり、質量数は 223 ($^{191}\text{Ir}^{16}\text{O}_2$) と 225 ($^{193}\text{Ir}^{16}\text{O}_2$) である。質量数 225 には $^{191}\text{Ir}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ と $^{191}\text{Ir}^{17}\text{O}_2$ が干渉するので、その補正を行う。その結果を文献値と併せて表 1 に示す。表示されている同位体比は数回の測定値を荷重平均したものである。

表 1 イリジウム標準溶液の同位体比

塗布量	$^{193}\text{Ir}/^{191}\text{Ir}$	誤差
100ng	1.6851	0.0011
10ng	1.6785	0.0014
5ng	1.6790	0.0023
1ng	1.6801	0.0011
100pg	1.6786	0.0056
文献値	1.6810	

いずれのデータも文献値と 1% 以内で一致した。100ng のデータがやや高い傾向を示すが、それ以外は誤差範囲内で一致している。100ng のデータにおいても他のデータと 0.5% 程度の相違にとどまっている。定量に際しては、安定同位体濃縮スパイク (ここでは ^{191}Ir) を加え、同位体希釈法を行うが、この場合最終的に計算して得られる濃度の誤差は 1% 前後であれば十分である。従って、

この標準溶液の結果は 100pg という極微量のイリジウムにおいてもこの手法で十分定量が可能であることを示唆している。

2) マンガン団塊中のイリジウムの定量のための化学分離の検討及び実際の定量

マンガン団塊中のイリジウムの化学分離は Yi and Masuda(1996)にしたがい、陰イオン交換樹脂を用いる方法を採用した。彼らは、酸によって分解した固体試料を 0.1 M 程度の塩酸に溶解後、陰イオン交換カラムに通しイリジウムを吸着させ、塩酸 (6 M) と過塩素酸 (6 M) の混合溶液で回収している。しかしながら、過塩素酸は加熱除去するにあたって時間を要するので、ここでは 9.5 M の塩酸で代用した。この方法で、スパイクを加えず酸分解したマンガン団塊試料を化学分離し溶離液を加熱乾固したところ、相当量の残さが認められた。こうした場合、フィラメントに適切に塗布することができないので N-TIMS による測定は困難となる。そこで、これを酸に溶解し ICP-MS (横川アナリティカルシステムズ PMS2000) に導入し、イリジウムの検出が可能か確認を行った。すると、質量数 191 に分子イオンが干渉しており、このままでは同位体希釈法による定量は難しいことが分かった。

そこで、陰イオン交換分離の後にさらに陽イオン交換樹脂を通し、鉄やマンガンをはじめとする陽イオンを除去し、ICP-MS で測定を行った。すると標準溶液と同じ同位体組成を示すイリジウムのスペクトルが得られた。これによって ICP-MS で測定する場合においても共存元素 (マトリックス) を極力除去する必要があることが分かった。しかし、この場合でも N-TIMS で測定を行うにあたって十分な分離までは至らなかった。

上記の手法を、日本近海のマンガン団塊に適用し定量した結果は 0.363ng/g となった。

Goldberg et al.(1986)は日本近海のマンガ
ン団塊のイリジウムの定量を行っており、
0.4ng/g という値を報告している。本研究
の値はこれとほぼ同じといえる。

3) マンガン団塊中のルテニウムの定量

マンガン団塊のルテニウムの定量を ICP-
MS を用い同位体希釈法で行った。測定した
マンガン団塊は全て大西洋のものである。

ルテニウムの分離方法には、二クロム酸カ
リウムを使用する蒸留法を用いた。これはス
パイクを加え酸分解した試料に二クロム酸
カリウムを添加して加熱を行い、ルテニウム
を酸化し揮発性の RuO_4 の化学形にして分
離精製を行う方法である。上記のイリジウム
のイオン交換による分離法に比べて、マン
ガン団塊の主成分はほぼ除去可能である。し
かし酸化剤由来のクロムが蒸留の際に混入
することで N-TIMS での測定は現時点では難
しい状況にある。結果を表 2 に示す。

表 2 マンガン団塊のルテニウムの濃度

Sample	Ru(ng/g)
Mn-2	22.57±0.01
Mn-3	6.65±0.02
Mn-4	17.92±0.12
Mn-5	12.08±0.04
Mn-6	12.62±0.32
Mn-8	5.66±0.16
Mn-9-1	13.05±0.02
Mn-9-2	13.64±0.02
Mn-10	14.55±0.01
Mn-11	7.40±0.10
Mn-12	13.60±0.18
Mn-13-1	6.47±0.09
Mn-13-2	6.78±0.10
Average	12.09

Koide et al.(1991)は主に太平洋から採取し
たマンガン団塊のルテニウムの定量を行い
平均値として 14.5ng/g という値を得ている。

従って、本研究のデータもその結果とはほぼ同
じ値である。ただ、Koide et al.の個々のデ
ータは最低でも 10%の誤差を含むのに対し
て、こちらのデータは最大で 3%、通常 1%
程度の誤差である。従って、データ自身の信
頼性は本研究の方が勝ることは明白である。

4. 今後の課題と発展

当面の課題としてはルテニウムの定量に
成功したマンガン団塊のイリジウムの定量
を行い、ルテニウム/イリジウム比を求める。
そしてその比を大陸地殻や海洋地殻のそれ
と比較し海洋におけるルテニウムとイリジ
ウムの分別について考察する。

一方、マンガン団塊以外の海洋試料(海水
も含む)はマンガン団塊に比べて濃度がさら
に薄いことが予想されるので、N-TIMS に
よる分析に頼らざるを得ない。その際に、現在
の化学分離の方法では不十分なので、この方
面での更なる手法の開発を行う。

サンプリングした 250 リットルの海水中
には数 10pg 程度のイリジウムが存在して
いるものと予想される。これは標準試薬を用
いて N-TIMS で試みた量に比べ 1 桁低い。
従って、より性能の良い質量分析計の使用も
視野に入れた感度の向上も必要不可欠であ
る。

最終的には白金族元素全ての定量を行い、
それらが海洋中でいかに分別するかといっ
た議論まで進めたいと考えている。

5. 発表論文リスト

なし