### 研究成果報告書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テ	·一マ 和文) AB	ネオジムおよびイッテルビウム安定同位体分別に基づく古海洋 pH 指標の確立							
研究テーマ (欧文) AZ		The establishment on the paleocean pH indicator based on the neodymium and ytterbium stable isotope ratios							
研 究氏	ከタカナ cc	姓) ナカダ	名)リョウイチ	研究期間 в	2014~ 2015 年				
代	漢字 CB	中田	亮一	報告年度 YR	2015 年				
表名 者	<b>□-7</b> 字 cz	NAKADA	RYOICHI	研究機関名	東京工業大学				
研究代表者 cp 所属機関・職名		東京工業大学 地球生命研究所・WPI 研究員 ※現職:国立研究開発法人海洋研究開発機構 高知コア研究所・技術研究員							

概要 EA (600 字~800 字程度にまとめてください。)

本研究助成では申請時の研究目的に加えて、古環境模擬試料でのセリウム安定同位体比変動や溶存錯体種が安定同位体分別に与える影響(本申請の着想を得るに至った研究)のメカニズム解明も行った。以下に詳細を示す。

## 1. 古環境模擬試料のセリウム (Ce) 安定同位体比変動

本研究では、申請者らが世界に先駆けて研究を行った Ce 安定同位体比を、初めて天然試料に応用したものである。具体的には、現在採取可能な古環境模擬沈殿物として鉄マンガン沈殿物を島根県の三瓶温泉および太平洋海底から採取し、Ce を分離抽出して安定同位体比の測定を行った。その結果、相対的に酸素の少ない(還元的な)環境で沈殿した鉄沈殿物と比べて、酸化的環境で沈殿したマンガン沈殿物の Ce 同位体比が大きくなっていること、さらにその変動が実験室系での結果と調和的であることを示した。さらに、海底から採取した試料では、形成環境によって Ce 同位体比が異なることを示した。

#### 2. 溶存錯体種が安定同位体分別に与える影響の詳細なメカニズム解明

本研究は、申請書提出段階において既に安定同位体比のデータは取得していたものの、本当に溶存錯体種が同位体分別を支配しているのかについては明らかに出来ていなかった。そこで、様々な pH 条件下での吸着実験を行い、Ce 化学種を放射光施設 SPring-8 で測定した。その結果、固相側の Ce 化学種は pH 変化によらず一定であることが明らかとなった。さらに密度汎関数法(DFT)計算からも、溶存錯体種の影響であることを支持する結果が得られた。これらの結果は、現在発展著しい重元素安定同位体地球化学において極めて重要となる成果である。

### 3. 希土類元素安定同位体分別を用いた古海水 pH 指標の確立

本来の申請課題である。対象として選んだ REE はネオジム (Nd) とイッテルビウム (Yb) であるが、本課題をより確かなものにするべく行った上記 2 研究および申請者の異動の影響もあり、現時点では Yb のデータが取得できていない。しかし、pH が変化する際の Nd の安定同位体分別は予想通りの変化を示しており、古海水 pH 指標の確立は十分に可能であると考えている。

キーワード FA	希土類元素	安定同位体	古海洋	化学種

#### (以下は記入しないでください。)

助成財団コード тд			研究課題番号 🗚					
研究機関番号 AC			シート番号					

勇	発表文献(この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。)											
雜言誌	論文標題GB	Cerium stable isotope ratios in ferromanganese deposits and their potential as a paleo-redox proxy										
	著者名 GA	R. Nakada, Y. Takahashi, and M. Tanimizu	雑誌名 GC	Geochimica et Cosmochimica Acta								
	ページ GF	~	発行年 GE					巻号 GD	印刷中			
雑誌	論文標題GB											
	著者名 GA		雑誌名 GC									
	ページ GF	~	発行年 GE					巻号 GD				
雑	論文標題GB											
誌	著者名 GA		雑誌名 GC									
	ページ GF	~	発行年 GE					巻号 GD				
図	著者名 HA											
書	書名 HC											
	出版者 нв		発行年 HD					総ページ HE				
図書	著者名 на											
	書名 HC											
	出版者 #8		発行年 HD					総ページ HE				

# 欧文概要 EZ

In this study, I have not only performed experiments written in the original application form of the Sumitomo Foundation but also (i) studied stable isotopic fractionation of cerium using natural analogs and (ii) analyzed the mechanism controlling the stable isotopic fractionation under various soluble species conditions. These studies are strongly related to the main goal of this study, the establishment on the paleocean pH indicator based on the neodymium and ytterbium stable isotope ratios.

- (i) Cerium (Ce) stable isotope ratios in modern analog for paleo-environment
- We applied Ce stable isotope ratio to investigate natural samples collected from the Sambe hot spring precipitates and seafloor ferromanganese deposits. We showed that the Ce isotope ratio became larger from relatively less oxic iron precipitate to highly oxic manganese precipitate, and the magnitude of the isotopic fractionation is consistent with the experimental based prediction. In addition, Ce stable isotope ratio reflects formation conditions for the seafloor ferromanganese deposits.
  - (ii) Effect of dissolved species on the stable isotopic fractionation
- Although we have already obtained data of Ce stable isotopic fractionation when I submitted the application form to the Sumitomo Foundation, whether dissolved species really controlled the stable isotopic fractionation was still unclear. We thus performed adsorption experiments under various pH conditions and the Ce species were determined at SPring-8, and showed that the Ce species in the solid phase were not varies irrespective of the pH conditions. Density functional theory (DFT) calculation also support that dissolved species affect the stable isotopic fractionation. These results are very important for the isotope fractionation for the non-traditional heavy elements.
- (iii) Establishment on the paleocean pH indicator based on the stable isotopic fractionation of REEs This is the main topic on this application. Although I am planning to study neodymium (Nd) and ytterbium (Yb), stable isotopic fractionation of Yb has not performed yet, since it took time to complete above two studies. It should be noted that Nd stable isotopic fractionation under various pH conditions was consistent with what I have expected, and thus, it is possible to establish the paleocean pH indicator using Nd and Yb.