

論文の内容の要旨

論文題目

Lithium isotope ratios in playas, submarine hydrothermal fluids, and rivers: implication for global lithium cycles at earth surface environment

(プラヤ, 海底熱水, 河川におけるリチウム同位体比: 地球表層リチウム循環の解明に向けて)

氏 名 荒岡 大輔

修士課程において私は、琉球列島の海岸に広範囲に存在する津波石とよばれる化石サンゴに着目し、その放射性同位体を用いた年代測定を行うことで、過去の津波発生時期や再来周期の推定を行った(Araoka et al. 2010; Araoka et al. 2013)。本論文においては、これまで培ってきた同位体地球化学に関する知識を生かし、リチウムの同位体比に着目することで、地球表層リチウム循環の理解に取り組んだ。

レアメタル元素の一つであるリチウムは資源的な価値も高く、大陸にはプラヤなどの盆地地形に大規模な岩塩型のリチウム鉱床を形成していることが知られている。このようなリチウム鉱床の成因に関する研究は、鉱物の元素濃度に基づいたものが多く、濃度は鉱床形成過程で大きく変化するため、成因に関する十分な証拠とはなっていなかった。また、リチウムの同位体比を鉱床に応用した例は皆無であった。地球表層でのリチウム循環や鉱床の成因を理解することは、資源の偏在性の解明にもつながり、ひいては資源探査・開発にも資する研究となる。

またリチウムは、水への溶解度が高く、水を介した化学風化反応や沈み込み帯での物質循環などの研究で注目を集めている元素である。現在の海水リチウム組成は、河川を通じて流入するリチウムと、海洋地殻との高温の水-岩石反応によって供給される海底熱水系のバランスで決まっているが、新生代を通じて海水リチウム組成は大きく変化してきたことが知られている。河川水のリチウムの 9 割以上は大気中の二酸化炭素を消費するケイ酸塩鉱物の風化によって供

給されていることから、地球表層でのリチウム循環を理解することは、大気中二酸化炭素変遷などの長期の気候変動の解明につながるものである。一方で、特に海底熱水系では、リチウム同位体に関する研究は中央海嶺系に限られており、リチウムフラックスの見積もり島弧・背弧系を含めた海洋へのリチウムフラックスの見積もりが必要である。また、島弧・背弧における海底熱水系のリチウムの挙動は全くわかっていない。河川水についても、リチウム同位体に関する研究は少なく、特に、世界の大河川において空間的かつ季節毎のリチウム同位体について体系的に研究した例は限られており、流下過程における河川内でのリチウムの挙動はほとんどわかっていない。

そのため、本論文においてはリチウムの同位体比($\delta^7\text{Li}$)に着目した。リチウムには質量数 6 と 7 の 2 つの安定同位体が存在する。リチウムは二つの安定同位体の相対的な質量差が特に大きいので、他の元素に比べて、水を介した元素の移動・反応過程において大きな同位体分別を起こすという特徴をもつ。そのため、リチウム同位体比は水-岩石反応の指標として近年注目されているが、リチウム濃度は他の主要元素に比べて格段に低いため、同位体比の測定が容易ではない。しかし、近年の分析機器の進歩によって、様々な物質で少量かつ高精度のリチウム同位体比の測定が可能になってきた。

本論文では、地球表層でのリチウム循環を考える上で重要な系を代表して、(1)ネバダ州ブラヤから採取された蒸発岩、(2)北西太平洋の島弧・背弧海底熱水系、および(3)ガンジス・ブナマプトラ・メグナ川の河川水を対象に、リチウム同位体比という新しい同位体指標と各種元素・同位体分析を通じて、各リザーバー内におけるリチウム濃度・同位体比の規定要因および変動要因について考察を行った。また、(1)ではリチウム同位体比によるリチウム鉱床の成因解明に、(2)および(3)ではそれぞれの系が地球表層リチウム循環に与える影響について考察した。本論文は上記に述べた序論である Preface、(1)(2)(3)の研究に関する 3 つの Chapter、および全体のまとめである Synthesis で構成されている。

(1) リチウム同位体比によるネバダ州ブラヤにおけるリチウムの起源推定

ネバダ州のブラヤには蒸発岩および粘土鉱物で覆われたリチウム鉱床が存在するが、起源については諸説あり、十分な確証が得られていない。そこで私は、リチウムの同位体を使ってリチウムの起源の推定を試みた。まず、得られた蒸発岩および粘土鉱物について XRD による鉱物同定およびリーチング実験を行い、溶出液の各種元素・同位体比分析により、起源を推定する上で最適な分析法を決定した。その上で、起源として考え得る各種リザーバーのリチウム同位体比と比較することで、リチウムの起源を推定した。

ブラヤから採取された試料のリチウム同位体比は河川水より総じて低く、地熱流体や大陸地殻に近い結果が得られた。リチウムが溶出する際の温度による同位体分別効果および蒸発岩形

成時の同位体分別を考慮すると、ネバダ州のプラヤのリチウムの起源が地熱流体であることがわかった。本研究は、プラヤにおけるリチウム同位体比の初の報告例であり、リチウム同位体比がリチウム鉱床の成因やリチウム濃集プロセスの推定に有効であることを明らかにした (Araoka et al. in press)。

(2) 北西太平洋の島弧・背弧海底熱水系のリチウム同位体比組成

海底熱水系は、海洋への重要な熱および物質の供給源として知られている。熱水組成の地球化学的研究は、中央海嶺系を対象としたものがほとんどであり、多様な地質学的セッティングを持つ島弧・背弧海底熱水系を対象とした、特にリチウム同位体比に関する研究はほとんどない。そこで、島弧・背弧海底熱水系における海底熱水中でのリチウムの挙動を明らかにするため、北西太平洋の熱水サイト 5 地点、計 11 の噴出熱水についてリチウム濃度および同位体比を算出した。

その結果、堆積物がない熱水系、二層分離が起こっている熱水系、堆積物に被覆された熱水系それぞれにおいて、リチウム濃度と同位体比は異なった特徴を示すことから、リチウムが熱水系での海水-岩石反応、二層分離反応、海水-堆積物反応における有用なトレーサーであることが明らかになった。さらに、全体的に島弧・背弧海底の熱水は中央海嶺の熱水より低い同位体比を示した。これらの値を用いて、熱水系全体での海洋へのリチウムフラックスとその同位体比組成を再計算した結果、従来考えられていた組成とは異なったことから、地球表層リチウム循環をより良く制約するために島弧・背弧海底熱水系も考慮すべきであることがわかった。

(3) 河川水中のリチウム濃度・同位体組成の規定要因の推定

ーガンジス・ブナマプトラ・メグナ水系によるケーススタディー

河川水中のリチウムはケイ酸塩鉱物の風化により供給されているため、河川水中のリチウム同位体比は風化強度の指標として注目されているが、流下過程での河川内反応、特にリチウムの挙動については未解明な点が多い。そこで、活発な化学風化が指摘されているガンジス・ブナマプトラ・メグナ水系をケーススタディとして、それぞれの河川について流下過程での広範囲の調査および季節毎の採水を実施し、河川内でのリチウムの挙動とその規定要因について考察を行った。

その結果、ガンジス・ブナマプトラ川の流下過程で、リチウム濃度および同位体比は大きな変動を示し、これは風化起源の 2 次鉱物と河川水中の溶存態のリチウムの反応によるものであることがわかった。また、メグナ川のような比較的小さな河川では地下水等の別の流入源の影響が大きいことが明らかになった。さらに、季節による河川水中のリチウムの差は風化強度と流量および流速の違いで説明可能である。河川から海洋へのリチウムフラックスとその同位体比組成を考える際に、従来は河川の代表点による値を用いてきたが、今回の結果から河川内反応を考慮した上で海洋へのフラックスとその同位体比組成を考慮すべきことがわかった。

近年発達してきたリチウム同位体研究は、沈み込み帯における物質循環や、地球表層での化学風化反応を理解する上で重用されてきた。本結果から、リチウム同位体比が陸上鉱床の成因など資源地質学分野でも有用であることが示された。今後の研究により、同位体による鉱床探査手法の開発や資源ポテンシャル評価が可能になるであろう。また、熱水や河川水など従来研究されてきた分野でもリチウム同位体比の流体とレーサーとしての応用範囲が数多く残されていることがわかった。また、従来見積もられていた河川水や熱水からの海洋へのフラックスについても見直しが必要であることがわかり、河川内部や熱水中での変動要因を考慮しつつ、知見を増やしていくことで、より正確なフラックスと同位体比組成が明らかになるであろう。