

2P01

深海環境でのパイライト利用微生物群の解明

- 鈴木優美^{1,2}、牧田寛子^{2,1}、関野優也^{1,2}、田中英美子^{1,2}、
光延聖³、大橋優莉³、高村岳樹¹、高井研²
(¹神工大・工、²JAMSTEC、³静岡県大・院理)

【研究目的】

深海熱水活動域には、熱水噴出孔から供給される化学物質と海水との混合によって生じる化学的な勾配によって多様な微生物生態系が育まれている。活発な熱水活動域に見られるチムニーには鉄や硫黄が主要な元素として含まれており、それら固体状の鉄や硫黄は微生物のエネルギー源に利用されていると考えられる。既往の研究において、熱水活動が停止した場所で採取されたチムニー表面の微生物叢は、活発なチムニーの表面に生息する微生物叢とは異なることが報告されており (Suzuki et al., 2003)、検出されたそれら微生物群のエネルギー源は固体状の鉄である可能性がある。本研究では、パイライト (FeS₂) をチムニーにみたくて、深海の熱水活動域周辺と非熱水活動域の両者において、どのような微生物群が固体状の鉄をエネルギー源として利用できるのか、また熱水の存在がエネルギー源として固体状の鉄を利用する微生物群にどのような影響をもたらすのかを明らかにすることを目的とした。

【試料採取場所・分析手法】

2014年4月に実施した NT14-06 研究航海にて、伊豆・小笠原弧ベヨネース海丘の熱水活動域と熱水活動が見られない非熱水活動域の二カ所の海底面に、パイライト粉末 (粒径 50-100 μm) をプラスチック製の容器に括りつけ設置した。設置からそれぞれ 8 ヶ月後、12 ヶ月後に実施した、NT14-21 (2014年12月) と KY15-07 (2015年4月) 航海において、設置していたパイライト粉末試料を回収した。その際に周辺環境に生息する微生物群を明らかにする目的で設置場所の底泥も採取した。回収したパイライト粉末試料と底泥から DNA を抽出し、16S rRNA 遺伝子解析にて微生物叢を明らかにした。

本発表では、遺伝子解析から明らかになった新規鉄利用微生物の存在、熱水域と非熱水域での微生物群集構造の違い、設置期間による群集構造の変化について考察を進め、未解明な点が多い海洋性鉄利用微生物の生態について議論する。

Characterization of pyrite-utilizing microbes in deep-sea environment.

*Y. Suzuki^{1,2}, H. Makita^{2,1}, Y. Sekino^{1,2}, E. Tanaka^{1,2}, S. Mitsunobu³, Y. Ohashi³, T. Takamura¹ and K. Takai² (¹Grad. School of Eng., Kanagawa Inst. Tech., ²JAMSTEC, ³Grad. School of Sci., Univ. Shizuoka)

2P02

深海底での微生物現場培養実験から紐解く鉄を基盤とした海底下微生物圏：放射光源 X 線分析法を駆使した微生物による地殻内エネルギー獲得戦略の解明

○大橋優莉¹、光延聖¹、坂田昌弘¹、鈴木優美²、牧田寛子³、野崎達生³、川口慎介³ (¹静岡県立大、²神奈川工大、³JAMSTEC)

最近の研究によって、これまで生命活動が存在しないと考えられていた海底下に、多種多様な微生物が存在していることが明らかとなってきた(Mason et al., 2010 など)。とくに、地球表面積の約 70%を占める海底下の岩石圏に広大な「地下生命圏」が広がっている可能性が指摘され、地球生命科学に大きなパラダイムシフトが起こりつつある。

岩石圏の生態系における一次生産者は、無機物質をエネルギー源とする化学合成独立栄養微生物である。これらの微生物群がエネルギー獲得に用いる反応の1つとして、海洋地殻を構成する玄武岩等に含まれる2価鉄酸化反応がある(Edwards et al., 2003)。しかし、微生物による2価鉄酸化の反応機構、反応速度には不明な点が多い。

不明な点が多い理由は、以下の3点に集約される。

- (1) 海洋微生物の99%以上は難培養性で、海洋性鉄酸化微生物も殆ど単離されていない。
- (2) 深海底である海底岩石圏と実験室レベルでの培養/実験条件にバイアスが生じやすい。
- (3) 採取した岩石(鉱物)試料は、現在だけでなく過去の風化(酸化)イベント情報も含んでおり、現在の微生物相情報と玄武岩の酸化反応とを安易に関連付けられない。

これらを考慮すると、海底下岩石圏生態系の理解には、可能な限り実環境に近い条件で、一定期間、どのように微生物学的な鉄酸化が起きるのかを調べる必要がある。そこで本研究では、深海底にて一定期間ごとに、2価鉄を含む基質(玄武岩、パイライト)を用いた微生物の現場培養実験を実施し、鉄酸化微生物の生態および生物学的な鉄酸化プロセス、つまりエネルギー獲得機構を直接的に調べることを試みた。

2014年4月に実施したJAMSTEC研究航海(NT14-06)において、2価鉄を含む固体基質である玄武岩およびパイライトの粉末/薄片試料を伊豆小笠原弧ベヨネース海丘海底の熱水域/非熱水域(水深約700m)に設置した。設置の8ヶ月後および12ヶ月後に回収航海(NT14-21 & KY15-07)を実施し、設置試料を回収した。

回収した玄武岩、パイライト試料の表面には変質物が観察され、放射光源 X 線分析を用いて、変質物中の鉄や炭素の化学状態分析を現在進めている。X 線吸収微細構造(XAFS)法による分析の結果、パイライト表面に観察された変質物には水酸化鉄鉱物であるフェリハイドライト、炭酸鉄鉱物であるシデライトが主要鉱物として観察された。さらに走査型透過 X 線顕微鏡(STXM)を用いて、微生物-パイライト付着面の化学種分析をナノスケールでおこなった結果、微生物が金属錯生成能を有する細胞外有機物を鉱物表面で産生していることが明らかとなった。講演では、現場の化学条件に基づいた熱力学的計算結果も含め、微生物による固体状2価鉄の酸化機構やその地殻内生命圏での重要性について議論する。

In situ colonization experiment with Fe(II)-involved solids on deep seafloor for understanding a deep biosphere ecosystem in oceanic crust.

*Y. Ohashi¹, S. Mitsunobu¹, M. Sakata¹, Y. Suzuki², H. Makita³, T. Nozaki³, S. Kawagucci³ (¹Univ. Shizuoka, ²Kanagawa Inst. Tech., ³JAMSTEC)

2P03

モリブデンとタングステンのカルサイトへ分配挙動

○渡辺勇輔、高橋嘉夫
(東京大・院理)

[研究背景]

モリブデンとタングステンは 6 族の同族元素であり水圏ではオキソアニオンを形成して溶存するなど化学的性質が類似している。しかしこれらの元素は酸化還元環境の違いによって地球化学的挙動が異なってきたことが示唆されている。酸化海洋では W 鉄水酸化鉬物へ強く吸着するために溶存濃度が著しく低い。一方還元的環境においては硫化鉬物への親和性が高い Mo の方が溶解性が低いことがパイライトへの吸着実験などから示唆されている。このように Mo と W は酸化還元状態の違いにより水への溶解性が逆転していた可能性がある。カルサイト(CaCO_3)は幅広い酸化還元環境下で沈殿可能な炭酸塩鉬物であり、カルサイトに保存された元素組成を調べることで沈殿時の環境を推定できる可能性がある。しかしその目的のためには対象とする元素のカルサイトへの分配挙動やその後の安定性等を評価する必要がある。本研究では酸化還元状態によってその地球化学的挙動が大きく変化するモリブデン(Mo)とタングステン(W)がカルサイトへ取り込まれる際の反応素過程を明らかにすることで、カルサイト中の Mo と W の組成比からカルサイト沈殿時の酸化還元状態に関する情報を引き出すことを目的に研究を行った。

[実験方法]

0.16 M CaCl_2 溶液と 0.16 M NaHCO_3 溶液を等量混合する事でカルサイトの沈殿を生成させた。 NaHCO_3 溶液中に化学種の異なる Mo (MoO_4^{2-} , MoS_4^{2-})または W (WO_4^{2-} , WS_4^{2-})溶液を予め添加し、これらの元素をカルサイトと共沈させた。カルサイトと沈殿生成後の液相中の Mo と W 濃度を ICP-MS を用いて測定しカルサイトへの取り込み量を算出した。また X 線吸収微細構造(XAFS)法を用いて、カルサイトに取り込まれた Mo と W の化学種と配位構造を解析した。

[結果]

4 配位のオキソアニオンである WO_4^{2-} はカルサイト中において 4 配位の構造のまま取り込まれていた。また、 WO_4^{2-} は Ca 存在下で灰重石(CaWO_4)として沈殿するため、灰重石に飽和した条件下の試料では灰重石の生成が確認された。一方 S を配位したチオアニオンである WS_4^{2-} は、カルサイト共沈時に酸素配位の化学種として取り込まれていた。さらに灰重石を沈殿する濃度条件では灰重石として沈殿した。同様の構造のオキソアニオン、チオアニオンとして溶存する Mo は MoO_4^{2-} の共沈時に 4 配位から 6 配位へと構造が変化することが示唆された。一方、 MoS_4^{2-} は酸素配位の化学種に変化することはなく、分子サイズが大きいためカルサイトへは取り込まれなかった。以上の結果、Mo と W はカルサイトへの分配挙動がその溶存化学種によって異なっており、カルサイト中の Mo/W 比は、酸化還元状態によって大きく変動することが示唆される。

Distribution behavior of molybdenum and tungsten into calcite

*Y. Watanabe and Y. Takahashi (Graduate School of Science, The Univ. of Tokyo)

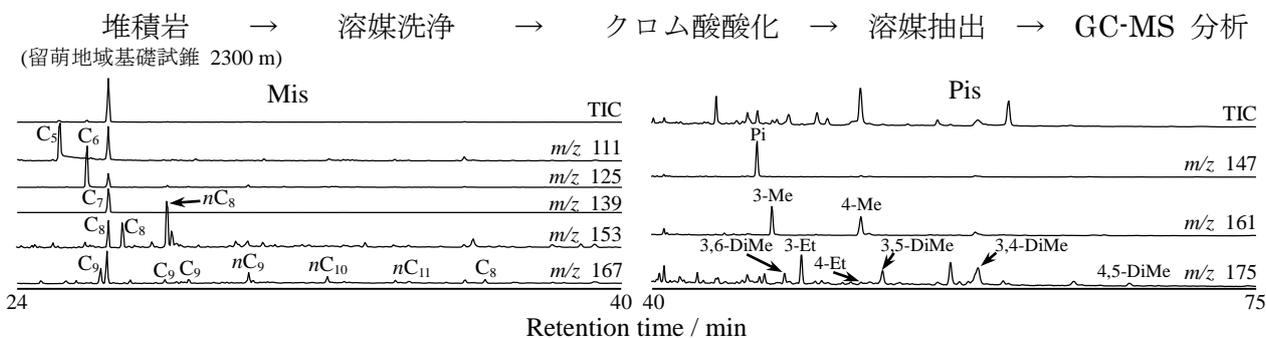
2P04

不溶性地層有機物中のクロロフィル由来物質： 結合態マレイミド類・フタルイミド類

○養田太一¹、朝比奈健太²、野本信也¹

(¹筑波大、²北大・創生)

様々な地質学的試料の抽出物中には光合成生物が保有するクロロフィル類のバイオマーカーである地層ポルフィリンや植物の代謝・酸化によって生成されるマレイミド類 (Mis) が含まれている。原油より抽出・精製されたニッケルまたはバナジルポルフィリンフラクション¹⁾のクロム酸酸化生成物中からは、それらの側鎖を残す Mis とフタルイミド類 (Pis) が検出されており、側鎖が直鎖に伸長した C₁₁ マレイミドなど様々な Mis が検出されている²⁾。一方で、洗浄した堆積岩試料をクロム酸酸化して抽出した試料にも Mis と Pis は含まれている。当研究室ではこれまでに、その Mis と Pis をそのままでは抽出不可能なクロロフィル由来のケロジェン結合態地層ポルフィリンの酸化生成物として分析を行い、また、地層ポルフィリン側鎖の続成変化の解明手法として、例えば、エチル-メチル側鎖などの着目する側鎖のみから成るモデルポルフィリンの加熱実験を行ってきた³⁾。加熱実験後のクロム酸酸化生成物からは、上述した C₁₁ マレイミドなど様々な Mis と種々の Pis が検出されており⁴⁾、その生成物の組成は堆積岩酸化性抽出物の組成 (Figure) と一致した。したがって、洗浄した堆積岩試料を直接クロム酸酸化して得られる Mis と Pis はクロロフィル由来物質であることが、これまでの結果から推定される。



Figure

- 1) A. J. G. Barwise and E. V. Whitehead. *Physics and Chemistry of the Earth*. **1980**, 12, 181-192.
- 2) J. Martin, E. Quirke, G. J. Shaw, P. D. Soper and J. R. Maxwell. *Tetrahedron*. **1980**, 36, 3261-3267.
- 3) 野本信也・熊谷現・朝比奈健太. *Chikyukagaku (Geochemistry)*. **2010**, 44, 221-232.
- 4) 朝比奈健太・小川洋平・浅野純也・熊谷現・野本信也. *Res. Org. Geochem.* **2011**, 27, 129-142.

Chlorophyll-related substances in the insoluble sedimentary organic matter: bound maleimides and bound phthalimides

*T. Yota¹, K. Asahina², S. Nomoto¹ (¹Tsukuba Univ., ²CRIS, Hokkaido Univ.)

2P05

水道水から放出される非メタン炭化水素

○猪狩俊一郎

(産業技術総合研究所)

【はじめに】当所では、光化学オキシダントの原料物質である空気中非メタン炭化水素 (NMHC) の測定を定期的に行っている。その際、試料容器内の空気を真空ポンプで NMHC 濃縮カラムに引き込むと、同量の水が試料容器に入る構造の装置を用いている。空気中の NMHC 濃度は数 ppb 程度であり低濃度であることが多いため、使用した加熱蒸留水の原水である水道水からの NMHC 放出量の把握が必要となる。また、一般的な実験においても、器具の洗浄等に使用される水道水からの NMHC 放出量の把握が重要となる。今回、築 36 年の産業技術総合研究所第七事業所において、水道管更新工事が行なわれた。そこで、工事前後の水道水から放出される NMHC 量を比較するとともに、その除去法について検討を行ったので結果を報告する。

【実験】試料容器 (ビール瓶) に純ヘリウムを封入し、ストップコックが二個ついたシリコンゴム栓で栓をする。ストップコックの一方を、シリコン管を介して、液体窒素で冷却した NMHC 濃縮管 (石英砂入りステンレスチューブ) に接続する。もう一方のストップコックはシリコンチューブを介して、水道水が入ったステンレス瓶に接続する。その後、真空ポンプにより試料容器内のヘリウムを濃縮管に引き込むと、同時にステンレス瓶内の水が試料容器内に入る。この水からは微量の NMHC が発生し、濃縮管内に濃縮される。その後、濃縮管を室温まで加熱すると NMHC は脱着するので、これをガスクロマトグラフで測定した。測定は朝一番に採取した水道水、一定量を廃棄した後の水道水、加熱した水道水、蒸留水製造装置を用いて水道水を蒸留した蒸留水等について行った。

【結果および考察】C2-C4 炭化水素については、朝一番に採取した水道水の場合、工事後に放出される濃度は工事前と比較して顕著に高くなったが、約 1 ヶ月後には工事前と、ほぼ同等の濃度まで回復した。リテンションタイムから C6 炭化水素と推定される炭化水素については、工事前には殆ど観察されなかったが、工事後には高濃度の放出が観察され、約一カ月経過しても濃度の低下は観察されなかった。C2-C4 炭化水素および C6 炭化水素については、加熱や、蒸留水製造装置による蒸留により、かなり除去できることが明らかになった。工事後の水道水については、より高分子の NMHC の放出が観察され、蒸留水製造装置によっても除去は不可能であった。今後はさらに NMHC 濃度の経時変化を観察していくとともに、高分子 NMHC の除去法についても検討していく予定である。

Concentration and removal method of nonmetahne hydrocarbon released from tap water.

S. Igari (AIST)

2P06

アルゼンチン Neuquén 盆地 K/Pg 境界堆積岩中の C・S 含有量分布と大量絶滅事変の南半球生命圏への影響

○赤井真道¹、藪田ひかる¹ (¹阪大理)

【序論】約 6500 万年前の生物大量絶滅と地球環境変動は、世界各地で発見されている白亜紀/第三紀(K/Pg)境界粘土層中の古生物学・地球化学的記録に証拠づけられている。例えば、大量絶滅の原因として有力な巨大天体衝突説を支持するイリジウム濃集(e.g., Alvarez et al. 1980)はほぼ全ての K/Pg 境界層に共通して見出されている。しかし一方で、全有機炭素量 (TOC) 等の分布が各境界層によって異なる点についてはあまり言及されていない。我々は、当時の地球環境変動が生命に及ぼした影響の地域的差異とその要因を理解するため、北半球に比べ研究の少ない南半球の K/Pg 境界層に着目した。具体的には、アルゼンチン Neuquén 盆地 K/Pg 境界堆積岩に含まれる炭素・硫黄含有量の分布を明らかにし、他地域の K/Pg 境界層におけるそれらの分布と比較した。

【実験】試料には、アルゼンチン Neuquén 盆地の K/Pg 境界層とその上下の層で採取された深度の異なる 15 種の堆積岩粉末(2-145mg)を用いた。3N 塩酸を滴下して炭酸塩を除去した試料を有機炭素分析に用意した。各試料の TOC、全硫黄量(TS)を高知大学海洋コア総合研究センターの CHNS 元素分析装置 (Flash EA 1112) で測定した。

【結果と考察】TOC は白亜紀層(平均値 0.37 ± 0.08 wt%)から境界層(平均値 0.16 ± 0.05 wt%)にかけて約 5 分の 2 に減少し、境界層上部で最小値 (0.09 wt%) を示した後、第三紀層で再び回復した(平均値 0.43 ± 0.06 wt%)。生物大量絶滅を明瞭に反映するこのような分布傾向は、TOC が境界層で増えているスペイン・カラバカ地域や (Kaiho et al. 1999)、TOC が境界層と上下層で一定値を取る北海道川流布地域 (Mita et al. 1996) とは対照的であった。この違いはおそらく、南半球では森林火災の影響が少なく煤の寄与が低かったためと考えられる。一方、TS は白亜紀層で検出限界以下であったが、境界層 (0.3 - 5.0 wt%) で増加しその上部で最大値 (5.00 wt%) を示した後、第三紀層 (0 - 0.28 wt%) にかけて再び減少した。このような硫黄の濃集は北海道川流布 (Kajiwara and Kaiho, 1992) やアメリカ・ドギークリーク (Maruoka et al. 2002) でも報告されており、硫酸還元菌の活動による硫化物生成とそのきっかけとして考えられている酸性雨が北・南半球に渡り地球規模であった可能性を支持する。

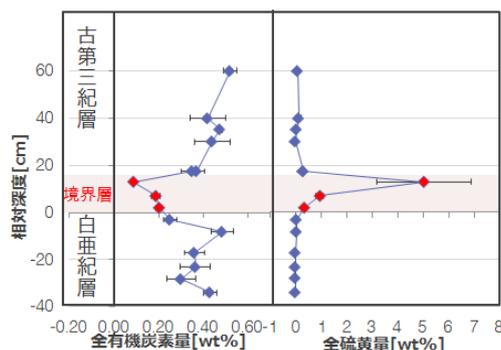


Figure1 | アルゼンチン Neuquén 盆地 K/Pg 境界層における TOC(左)と TS(右)の深度分布。

Carbon and sulfur contents in K/Pg boundary sediments, Neuquén basin, Argentina: Massive extinction affect on Southern hemisphere biosphere

*M. Akai¹, H. Yabuta¹ (¹ Dept. Earth and Space Science, Osaka Univ.)

2P07

森林域から流出する硝酸の起源： 土壌水中の硝酸との三酸素同位体組成比較

○小幡祐介^{1,2}、安藤健太¹、大山拓也¹、中川書子¹、角皆潤¹、
山下尚之³、齋藤辰善³、佐瀬裕之³

(¹名大院環境学、²三重大生物資源、³アジア大気汚染研究センター)

【はじめに】 森林生態系は一般に窒素栄養塩が欠乏しているが、窒素負荷量が慢性的に多い森林生態系などでは、多量の窒素が NO_3^- の形で渓流水に流出する窒素飽和と呼ばれる現象が見られる。高 NO_3^- 濃度渓流水の流出は、下流域の湖沼や沿岸海域の生態系に対して、富栄養化などの深刻な影響をもたらす可能性があるため、渓流水中の NO_3^- の起源や挙動を明らかにすることは極めて重要である。これまで NO_3^- の起源推定には $\delta^{15}\text{N}$ や $\delta^{18}\text{O}$ が用いられてきたが、一般の化学反応で変化しない三酸素同位体組成 ($\Delta^{17}\text{O}$) 指標を合わせることで、より有用な起源推定が行える可能性がある。本研究では、 $\Delta^{17}\text{O}$ を主要な指標として渓流水中に高濃度で存在する NO_3^- の起源を調べた。また、流域の森林土壌水中に含まれる NO_3^- の $\Delta^{17}\text{O}$ も同時に測定し、渓流水の結果と比較した。

【試料と実験】 新潟県加治川試験地で、降水、渓流水、土壌水 (深さ 20~60cm) をひと月毎程度の間隔で採取した。各試料の NO_3^- 濃度はイオンクロマトグラフを用いて定量し、 NO_3^- の各同位体組成 ($\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\Delta^{17}\text{O}$) は Chemical Conversion 法を用いて NO_3^- を N_2O 化または O_2 化した後、連続フロー型の質量分析システムで定量した。

【結果と考察】 渓流水中の NO_3^- 濃度は 36.5 ~75.0 ($\mu\text{mol/L}$) の範囲であり、季節とは無関係に、定常的に高濃度を示した。渓流水中の NO_3^- の年平均 $\Delta^{17}\text{O}$ 値 (+1.36‰) は、どの土壌水中の NO_3^- よりも高い $\Delta^{17}\text{O}$ 値を示した (Fig.1)。ただし、冬季に限ると土壌水の方が高くなる傾向が見られた。渓流水中の年平均 $\Delta^{17}\text{O}$ 値は、斜面中腹の土壌水の値に最も近く、次いで斜面上部の土壌水の値に近いことが分かった。このことから、中腹より上部に位置する斜面の土壌水中の NO_3^- が渓流水中の NO_3^- の主要起源となっている可能性が高いと考えられた。

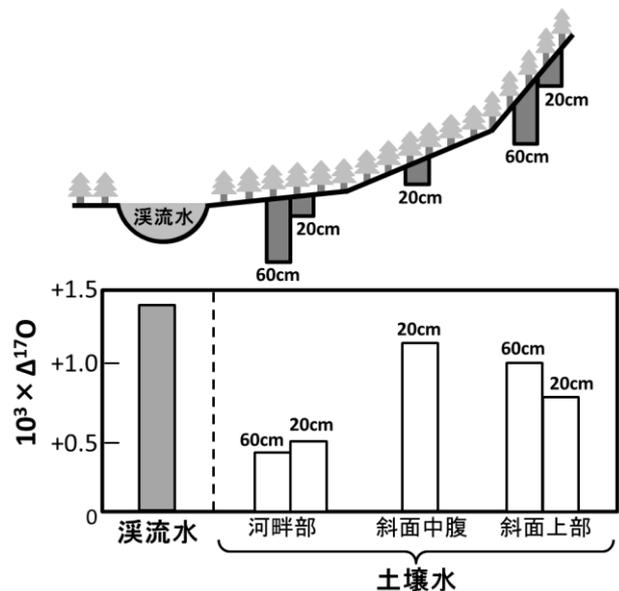


Fig. 1 渓流水と土壌水の $\Delta^{17}\text{O}$ 値比較

【謝辞】 本研究で供試した試料は、アジア太平洋地球変動研究ネットワーク ARCP 研究プロジェクト (ARCP2012-18NMY-Sase; ARCP2013-13CMY-Sase)、及び環境省越境大気汚染・酸性雨長期モニタリング事業によって得られたものである。また、試験地の設置・利用に関し、新潟県林業振興課及び県行造林管理人 (船山鋼平氏、並びに船山武雄氏) にご協力いただいた。ここに謝意を表します。

Origin of nitrate discharged from forested watershed : Comparing the triple oxygen isotopes with those in soil solutions

*Y. Obata^{1,2}, K. Ando¹, T. Ohyama¹, F. Nakagawa¹, U. Tsunogai¹, N. Yamashita³, T. Saito³, and H. Sase³ (¹Grad. School Environ. Studies, Nagoya Univ., ²Fac. Bioresources, Mie Univ., ³ACAP)

中富伸幸¹、*岨康輝²、田中健太郎³、葛西里美¹、山本修一¹
(¹創価大学、²東邦大学、³東京大学海洋研究所)

沿岸部の富栄養化によるサンゴ礁海域の栄養塩濃度の増加は、植物プランクトンの一次生産量の増加を促し、さらにはサンゴの餌となる動物プランクトンの増加を引き起こしている。造礁性サンゴ(以後、サンゴ)の骨格成長率は、海水の物理的環境要因に加えて、サンゴ自身の栄養動態(動物プランクトンの捕食による従属栄養と共生藻の光合成による独立栄養の比率)に影響を受けるため、サンゴ礁のプランクトン量の変動がサンゴ骨格成長率に与える影響は無視できないと考えられる。しかし、自然環境下において、サンゴの捕食量が骨格成長率に与える影響は未だに明らかになっていない。

サンゴの栄養動態と骨格成長率を比較するためには、サンゴの過去の従属栄養度を復元する必要がある。そこで我々は、サンゴ骨格中に含まれる脂肪酸に焦点を当て、サンゴが捕食によって同化した脂肪酸と共生藻の光合成によって得た脂肪酸の比率を、分子レベル安定同位体比を用いて推定する新たな指標の開発を進めている。本発表では、その前段階として、現在までに比較検討しているサンゴ骨格中有機物の抽出および分析のための適切な前処理方法について報告する。

本研究では、粉末状の炭酸塩標準物質(JCp-1, サンゴ骨格)と破片状の現生サンゴ骨格の試料を用いた。前処理は、NaOHとジクロロメタンによる洗浄の有無、それらの時間等の合計12系列を検討した。NaOHによる洗浄を行った結果、処理前後で脂肪酸の量と種類は優位に低下した。これは、NaOHによる洗浄によって骨格外面に付着していた有機物が十分に除去されたことを示唆する。一方、ジクロロメタンによる洗浄有無と洗浄時間を変えた結果、検出できる有機物組成に優位な変化はなかった。これは、脂肪酸抽出に超音波洗浄時間は大きく寄与しないことを示唆する。

今後は、①抽出・分析において安定かつ高精度の定量性を担保する試料量と操作条件を決定すること、②多種多属のサンゴから脂肪酸を分画抽出し、指標として最適な脂肪酸を決定すること、そして最終的には③長尺サンゴコアを数ヶ月時間分解能で同位体比分析を可能にし、サンゴ骨格中脂肪酸の炭素安定同位体比による従属栄養度の代替指標を提案していく予定である。

Pretreatments for compound-specific carbon stable isotope analysis of fatty acids in coral skeleton

N. Nakatomi¹, *K. Sowa², K. Tanaka³, S. Kasai¹, S. Yamamoto¹
(¹Soka Univ., ²Toho Univ., ³Tokyo Univ.)

2P09

鉄マンガングラストの成因研究に向けたテルル安定同位体分析法の開発

○深海雄介¹、木村純一¹、鈴木勝彦¹
(¹ 海洋研究開発機構)

鉄マンガングラスト等の海底に存在する鉄マンガン酸化物は地殻に対して一万倍以上ものテルル (Te) が濃集しており (Hein et al., 2010)、将来的な鉱物資源として注目されている。地球化学的にも沈殿生成時の海洋環境の情報を保持した物質として重要であり、モリブデン (Mo) 同位体比による古海洋の酸化還元環境の推定に用いられている (e.g. Barling et al., 2001)。加えて、鉄酸化物やマンガン酸化物に対する Mo の吸着構造が明らかにされ、Mo 同位体比変動と吸着構造について強く関連性があることが示されており (Kashiwagbara et al., 2011)、鉄マンガン酸化物の成因を議論する上で微量元素の吸着構造と同位体組成の変動を結びつけて理解することが重要であると考えられる。近年、Te についても鉄マンガン酸化物に対する吸着構造が明らかにされ (Kashiwabara et al., 2014)、これまで測定例の限られている天然における Te 安定同位体組成の変動幅を決定することで、鉄マンガングラスト等の生成過程、生成環境に対する議論をより深めることが出来ると期待される。

本研究では、鉄マンガングラスト中の Te 安定同位体組成の変動幅を明らかにする事を目的として、マルチコレクター型誘導結合プラズマ質量分析計 (MC-ICPMS) を使用した Te 安定同位体分析法の開発を行った。装置は JAMSTEC 所有の NEPTUNE (Thermo Scientific 社製) を用い、試料導入系として脱溶媒試料導入装置 (Aridus II、CETAC 社製) を使用した。分析装置内における質量差別効果の補正には、¹²²Te-¹²⁶Te スパイクによるダブルスパイク法を用いた。Te 試薬を用いた予察的実験の結果、1 測定あたり 30ng の Te を使用した分析の繰り返し再現性 (2SD) は、¹³⁰Te/¹²⁵Te 比について 0.03‰ が得られた。本研究で用いた Te 安定同位体分析手法を鉄マンガングラスト等の海底物質に適用することで、これまで明らかにされていない Te 安定同位体組成の変動幅を決定することが可能となる。

Development of Stable Isotope Analysis for Tellurium in the Ferromanganese Crusts.

*Y. Fukami¹, J.-I. Kimura¹, K. Suzuki¹ (¹JAMSTEC)

2P10

スズ同位体を用いた青銅器の産地推定の可能性

○中井俊一¹, 山崎絵理香^{1,2}, 横山哲也², 三船温尚³, 齋藤努⁴,
J. Chen⁵, Y. Sahoo¹

(¹ 東京大学地震研究所, ² 東京工業大学, ³ 富山大学, ⁴ 国立歴史民俗博物館, ⁵ 北京大学)

青銅器の産地推定は鉛の同位体を用いた研究がおこなわれているが、主成分元素であるスズを用いた産地推定の可能性を検討した。そのため、スズの主要鉱石である中国産のスズ石の同位体比の不均質性と、中国古代の青銅器のスズ同位体比の変動を比較した。また、スズは揮発性が高く鑄造の際に同位体分別を起こす可能性があることが指摘されている。鑄造実験を行い、同位体分別の大きさを評価した。

青銅器は塩酸分解後、スズ石はヨウ化水素酸で分解後、Eichrom社のTRU樹脂でスズを精製した。スズの精製の際におこる同位体分別は再現性があり、補正した値を議論に用いた。同位体比測定はMicromass社のICP質量分析計のIsoProbeで行った。同位体比は $^{124}\text{Sn}/^{120}\text{Sn}$ 比と標準物質として用いたSPEX社標準溶液との差($\delta^{124/120}\text{Sn}_{\text{SPEX}} = (^{124}\text{Sn}/^{120}\text{Sn}_{\text{sample}} / ^{124}\text{Sn}/^{120}\text{Sn}_{\text{SPEX}} - 1) \times 1000$)を用いて考察した。本研究ではすべての質量に依存する同位体比変動が観察された。

鑄造実験の結果、鑄造物の表面は材料のスズビーズに比べ $\delta^{124/120}\text{Sn}$ スケールで0.22%重くなっていた。これはスズが酸化物として蒸発する際に、軽い同位体が選択的に蒸発した影響を示していると解釈した。

中国出土の青銅器6試料は0.4%の変動を示した。この変動は小さいながら有意であり、また鑄造の際に起こる同位体分別よりも大きい。

今回の結果は、スズ同位体組成のスズ石、青銅器での変動が小さいため、産地推定への適用は難しいことを示唆している。しかし、同位体組成が特殊な青銅器試料に対しては、産地推定の可能性を示す物も存在した。発表では、スズ石との同位体組成の比較の結果を示す。

参考文献

Yamazaki et al., Tin isotope analysis of cassiterites from Southeastern and Eastern Asia. *Geochem. J.* 47, 21-35, 2013.

Yamazaki et al., Feasibility studies of Sn isotope composition for provenancing ancient Bronzes. *Jour. Archaeological Sci.* 52, 458- 467, 2014.

Feasibility studies of Sn isotope composition for provenancing ancient bronzes.

○S. Nakai¹, E. Yamazaki¹, T. Yokoyama², H. Mifune³, T. Saito⁴, J. Chen⁵, Y. Sahoo¹ (¹ERI, Univ. of Tokyo, ²Tokyo Institute of Technology, ³Toyama Univ., ⁴National Museum of Japanese History, ⁵Peking Univ.)

2P11

ケイ酸のプロトン化／脱プロトン化反応におけるケイ素の同位体分別

○藤井俊行¹、Emily A. Pringle²、Marc Chaussidon²、Frédéric Moynier²
(¹京都大学原子炉実験所、²パリ地球物理研究所)

生元素であるケイ素は3種類の安定同位体 (^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si) を有する。火成岩中のケイ素の同位体比の偏位は小さく、表層水や低温鉱物中のそれは大きいことから、ケイ素の同位体分別評価は、地球表層環境、古海水温度、ケイ酸の酸化鉄への吸着や生物への取り込み等の研究に広く利用されている。溶液内において、ケイ素の主な化学種は、ケイ素が4つの酸素原子で取り込まれたケイ酸及びその重合種である。ケイ素の同位体分別を理解するために、 Si-O^- の酸素が関係する化学交換反応系を研究した。

汎用量子化学計算プログラム Gaussian を用い、密度汎関数法によりケイ酸の単量体及びその水和錯体の分子構造及び振動解析を行った。ケイ酸の二量体及び三量体についても解析を行った。得られた結果から換算分配関数比を算出した。ケイ酸の重合による同位体効果は小さいが、ケイ酸単量体のプロトン化／脱プロトン化反応においては、室温において3‰ ($^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$) 程度の同位体分別が起こる可能性があることが分かった。

ケイ酸単量体のプロトン化／脱プロトン化反応が引き起こす同位体分別の実験検証を行った。メタケイ酸ナトリウム水和物を純水に溶解し、pHが9~11の、希薄なケイ酸溶液 (0.7 mmol/L) を調製した。この条件において、液内では中性錯体種の $\text{Si}(\text{OH})_4$ と陰イオン錯体種の $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ が支配的となる。この溶液を陰イオン交換カラムに通し、溶離液及び溶離後のカラムを塩酸で洗浄した溶液を回収した。前者には $\text{Si}(\text{OH})_4$ が、後者には $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ であった成分が回収されたこととなる。加熱によるケイ酸の化学変化を避けるため、化学実験後の試料は希釈操作のみに限定し、同位体比分析を行った。分析はパリ地球物理研究所所有の MC-ICP-MS (Neptune plus, Thermo Scientific) によって行った。共存するナトリウムの干渉については、別途、ケイ酸とナトリウムを混合した溶液を調製して同位体比分析を行い、補正を行った。

溶離液一回回収液間には2.8~3‰ ($^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$) の同位体分別が観測された。なお、両液間の元素及び同位体の物質収支は、実験誤差内で保たれている。実験結果と予測の一致から、ケイ酸系におけるケイ素同位体効果の予測は有効であり、地球化学への応用が期待できる。

参考文献 Fujii et al., *Geochim. Cosmochim. Acta*, DOI: 10.1016/j.gca.2015.07.003

Isotope Fractionation of Si in Protonation/Deprotonation Reaction of Silicic Acid

*T. Fujii¹, E. A. Pringle², M. Chaussidon² and F. Moynier² (¹Res. Reactor Inst., Kyoto Univ.,
²Inst. Phys. du Globe, Paris)

2P12

酸素同位体異常 ($\Delta^{17}\text{O}$) を指標とした南極大気中硫酸の生成過程の季節変動解析

○石野咲子¹、服部祥平¹、Savarino Joel²、Jourdain Bruno²、Preunkert Susanne²、Legrand Michel²、吉田尚弘^{1,3}

(¹ 東京工業大学総合理工学研究科、² LGGE/CNRS, フランス、³ 地球生命研究所)

酸素同位体異常($\Delta^{17}\text{O}$)は、大気中でオゾンを生成する反応において生じ、オゾンが関与する大気化学反応過程によってその他の物質に転移する。そのため大気中の硝酸・硫酸(オキシアニオン)の $\Delta^{17}\text{O}$ 値は、その生成過程における O_3 ($\Delta^{17}\text{O} = 20\sim 30\%$)とそれ以外の酸化剤(OH, H_2O_2 , RO_2 等、 $\Delta^{17}\text{O} = \sim 0\%$)の寄与率に依存して変動する。この性質を用いて、極域アイスコア中のオキシアニオンの $\Delta^{17}\text{O}$ 値に基づいて過去の大気酸化能の変動を復元する研究が行われてきた(Kunasek et al., 2008, 2010; Sofen et al., 2014 等)。しかし、これらの研究により算出された過去大気中の各酸化剤の濃度は、大気化学モデルの推測値に対し最大 10 倍異なっており、このことは現在の大気化学モデルが相当の不確実性を含んでいることを示している。このため、時間解像度の高いエアロゾル試料を用いて、現代のオキシアニオンの生成過程の変動要因を詳細に理解する必要がある。著者らは、南極沿岸部 Dumont d'Urville 基地(DDU)において週ごとの時間分解能で採取されたエアロゾルを用いて、 $\Delta^{17}\text{O}$ 値に基づくオキシアニオンの生成過程の季節変動の解析を進めている。

本発表では、最近確立した硫酸銀の熱分解法による $\Delta^{17}\text{O}$ (SO_4^{2-}) 測定法を用いて南極 DDU エアロゾル中の硫酸を分析した結果を報告する。現時点では夏期の $\Delta^{17}\text{O}$ (SO_4^{2-})は 1-2‰程度を示し、南極高原上の Dome C 基地において行われた先行研究(Hill-Fankenthal et al., 2013)と矛盾しない結果を得ている。本発表では、冬期も含めた $\Delta^{17}\text{O}$ (SO_4^{2-})の通年の測定結果を報告し、南極における SO_4^{2-} 生成過程の季節変動を解析する。すでに同一試料については、硝酸とオゾンの $\Delta^{17}\text{O}$ 値が分析済みであるため、南極大気中のオキシアニオン生成過程の共通点/相違点についても議論する。

Analysis of seasonal variation of formation process of sulfate in Antarctic atmosphere based on triple oxygen isotopic signature

*S. Ishino¹, S. Hattori¹, J. Savarino², B. Jourdain², S. Preunkert², M. Legrand² and N. Yoshida³
(¹Tokyo Institute of Technology, ²LGGE/CNRS, ³Earth-Life Science Institute)

2P13

炭酸塩鉱物沈澱反応におけるマグネシウム同位体分別と XAFS 法による局所構造解析

○柵木彩花¹、肆矢俊浩¹、大野剛¹、小川雅裕²、山川庸芝明³、高橋嘉夫³

(¹ 学習院大、² 立命館大学、³ 東京大学)

はじめに：炭酸塩鉱物はどの時代にも普遍的に存在し、微量元素組成 (Sr/Ca 比, Mg/Ca 比など) や同位体比には沈澱時の環境情報が保存されているため、地球環境の変遷を探る上で重要な役割を果たしてきた。近年、新たな環境指標として金属元素の同位体分別が注目されており、この指標の有用性を評価するためには、変動要因を理解することが重要となる。本研究では天然炭酸塩試料および合成カルサイトと合成アラゴナイトに含まれる Mg の化学状態、また Mg 同位体分別と結晶構造との関係性を明らかにすることを目的に、XAFS 測定による局所構造解析をおこなった。

実験：天然のカルサイト試料はカキ殻、有孔虫、石灰岩(Limestone: JLs-1)を用い、アラゴナイト試料はサンゴ(Coral: JcP-1)を用いた。合成炭酸塩試料についてはカルサイト用母液、アラゴナイト用母液を調整し、恒温槽 (25°C) を用いてビーカー内にて結晶を沈澱させた。立命館大学 SR センター BL-10 にて、炭酸塩試料中の Mg K 吸収端 XANES 測定をおこなった。また、試料の一部は XRD を用いて結晶構造の同定をおこない、陽イオン交換法により Mg を精製後、MC-ICP-MS を用いて同位体測定を行った。

結果と考察：カルサイト試料については、カキ殻、有孔虫、合成カルサイトのスペクトル形状が一致し、石灰岩に違いがみられた。石灰岩は炭酸塩沈澱後の続成作用の影響で変質したためマグネシウムの結合状態に違いがみられたと考えられる。また、アラゴナイト試料については、サンゴと合成アラゴナイトのスペクトル形状が一致した。一方、天然石のアラゴナイト(Finch and Allison, 2008)にみられる 1333 eV のピークは確認されなかった。これらの結果は海洋で生成する炭酸塩鉱物の Mg 化学状態を調べる際に、天然岩石を標準として用いることは適切でないことを示唆している。本研究の合成炭酸塩のマグネシウムと酸素の結合距離の結果は、アラゴナイトの方が短くなり、先行研究である Finch et al. (2007)の結果と一致した。25°Cにおける炭酸塩鉱物沈澱によるマグネシウムの同位体分別係数はアラゴナイトよりもカルサイトの方が大きくなった。マグネシウム同位体分別が結晶構造により異なるのは、アラゴナイトの結合距離の方が短いため結合が強く、重い同位体を取り込まれやすくなったためと考えられる。

Magnesium isotopic fractionation during carbonate precipitation and speciation study of Mg in carbonate using XAFS spectroscopy.

A. Masegi¹, T. Yotsuya¹, T. Ohno¹, M. Ogawa², Y. Yamakawa³, Y. Takahashi³ (¹Gakushuin Univ., ²Ritsumeikan Univ., ³Univ. Tokyo)

2P14

微量岩石試料の Li・Sr・Nd・Pb 同位体比の系統的解析のための化学分離法の検討

○川合達也¹、若木重行²、永石一弥¹、石川剛志²

(¹マリン・ワーク・ジャパン、²海洋研究開発機構高知コア研究所)

微量しか得られない希少な岩石試料について湿式化学分析による微量元素濃度および各種同位体比の高精度分析を行う場合、酸分解した単一試料からできるだけ多種の元素について同位体分析用試料を作成することが望ましい。単一試料から複数のイオン交換樹脂を用いて、ストロンチウム (Sr)・ネオジム (Nd)・鉛 (Pb) を化学分離する方法については、Makishima *et al.* (2008)、Pin *et al.* (2014) などの報告例がある。最近、我々のグループでは、Sr・Nd・Pb 同位体比と共に、固体地球における物質循環の新たな指標として用いられているリチウム (Li) 同位体比にも注目している。そこで本研究では、微量の単一岩石試料から ICP 質量分析計による微量元素濃度の定量用試料および Li・Sr・Nd・Pb 同位体分析用試料を系統的に作成する方法を検討したので報告する。

試料は<1~3 mg を秤量し、フッ化水素酸-硝酸-過塩素酸で酸分解後、乾固した試料に 1M 硝酸を加えて溶解した。その一部を分取し ICP 質量分析計 (Agilent 7700x) による微量元素濃度定量用とした。残りの溶液から同位体分析用試料を系統的に作成するため、4 種類のイオン交換・イオン抽出樹脂を用いた 4 段階のカラム分離法を構築した。溶液試料はまず、陽イオン交換カラム (AG50W-X8) に陽イオンを吸着させて 1M 硝酸-80%メタノール混合溶液で Li を分離し、その後、Sr、Nd、Pb 等を 6M 硝酸でまとめて回収した。次に、Míková and Denková (2007)、Pin *et al.* (2014) 等と同様の、Sr レジン・TRU レジン・Ln レジンを組み合わせた化学分離法で、Sr、Nd、Pb を順次抽出し単離した。Li・Pb 同位体比はマルチコレクター二重収束型 ICP 質量分析計 (Neptune)、Sr・Nd 同位体比は表面電離型質量分析計 (Triton) を用いて測定した。

本手法による実試料の微量元素・同位体測定の有効性および精度・確度を評価するため、まず、2~3 mg の標準岩石試料 (JB-2、JB-3、JR-2) について分析を行った。微量元素の定量値については試料の秤量誤差に起因すると思われる若干のばらつきが生じたほか、同位体分析については分離した元素量がきわめて少ないものについて同位体比の測定誤差が大きい傾向が認められたものの、本研究で得られた値はこれまでの報告値とほぼ一致し、おおむね良好な微量元素・同位体分析が行えることが分かった。秤量時の誤差を抑える工夫が今後必要であるが、本研究の手法によって、微量の希少試料やマイクロドリリング等で得られた微量試料等について、微量元素濃度と Li・Sr・Nd・Pb 同位体比の精密分析を、試料をロスすることなく系統的に行うことが可能になった。

Chemical separation method for Li, Sr, Nd and Pb isotope analyses of rock samples with small sample sizes

*T. Kawai¹, S. Wakaki², K. Nagaishi¹, T. Ishikawa² (¹Marine Works Japan Ltd., ²Kochi Institute for Core Sample Research, JAMSTEC)

2P15

^{113}In - ^{203}Tl ダブルスパイクを用いた同位体希釈内標準 ICP-MS 法による岩石の微量元素濃度測定

○横山 哲也¹、日野原 侑¹、永井 友一郎¹、森 智比古¹
(¹東京工業大学地球惑星科学専攻)

天然試料や実験生成物の元素濃度を高精度・高確度で測定することは地球化学において極めて重要である。岩石の微量元素濃度測定には高感度かつ多元素同時分析が可能な ICP-MS が普遍的に用いられる。試料を溶液化し ICP-MS で定量する場合、一般的には検量線法が適用されるが、非スペクトル干渉（マトリックス効果）などにより検量線の傾き（＝感度）は測定試料毎に変化する。この問題を解決するため、In を溶液に加える内標準法や、 ^{149}Sm スパイクを加える同位体希釈内標準法^[1]などの技術が開発されてきた。しかし ICP-MS の感度変化には質量依存性があるため^[2]、幅広いマスレンジの元素を同時測定する場合、1 種類の内標準では感度変化を正しく補正できない可能性がある。

本研究では ^{113}In - ^{203}Tl ダブルスパイクを用いた同位体希釈内標準法を新たに開発し、岩石中の 22 種の微量元素濃度（Rb, Sr, Y, Cs, Ba, REE, Pb, Th, U）を精密に測定した。本法の優れた点は、1) 質量数が異なる複数の内標準を用いることで質量依存の感度変化に対応すること、2) 岩石の In と Tl 存在度は内標準補正に影響を与えないこと、である。実際に岩石試料を用いて ICP-MS 測定中の感度変化を ^{84}Sr から ^{236}U の範囲において調べたところ、感度変化率は質量に対して直線的に変化した。試料希釈率が低くなる（マトリックス濃度が高まる）に従って感度変化の質量依存性は高まり、希釈率 1000 倍では ^{84}Sr と ^{236}U の感度変化率に最大 20% の差が生じた。 ^{113}In と ^{203}Tl の 2 同位体を用いて ^{84}Sr 、 ^{149}Sm 、 ^{236}U の感度変化率を推定したところ、いずれも誤差は 3% 以下であった。

次に、標準岩石試料 JB-2、JB-3 及び JA-2 の微量元素濃度を、各々試料希釈率を 1000 倍及び 4000 倍に調整して求めた。まず ^{113}In のみを内標準として濃度を計算したところ、異なる希釈率において定量値に最大 17% もの差が生じた。このことは 1 同位体のみを用いた内標準法では、マトリックス効果により誤った定量値を与えることを示している。一方 ^{113}In - ^{203}Tl 法により濃度を計算したところ、希釈率の違いで生じる定量値の差は全元素で 5% 以内であり、感度変化が正しく補正されていることが示された。 ^{113}In - ^{203}Tl 法により求めた JB-3 の微量元素存在度は、全て先行研究^[1]の値と $\pm 5\%$ 以内で一致した。JB-2 及び JA-2 に関しては一部元素で最大 10% の違いが見られたが、先行研究^[1]は ^{149}Sm のみを内標準としており、質量依存の感度変化を補正し切れていない可能性がある。

文献 [1] Makishima and Nakamura (2006) *Geostandard. Geoanal. Res.* **30**, 245 [2] Eggins et al. (2007) *Chem. Geol.* **134**, 311

Determination of trace elements in rock samples by ICP-MS with isotope dilution–internal standardization using ^{113}In - ^{203}Tl double spike

*T. Yokoyama¹, Y. Hinohara¹, Y. Nagai¹, and T. Mori¹ (¹Department of Earth and Planetary Sciences, Tokyo Institute of Technology)

2P16

同位体希釈 ICP 質量分析による JCp-1(サンゴ) および JCt-1(シャコガイ)中の 14 希土類元素の定量

○ 田中 剛^{1,3}、Seung-Gu Lee¹、Taehoon Kim²、Seunghye Han²、
Hyo Min Lee²、Seung Ryeol Lee²、Jong Ik Lee²

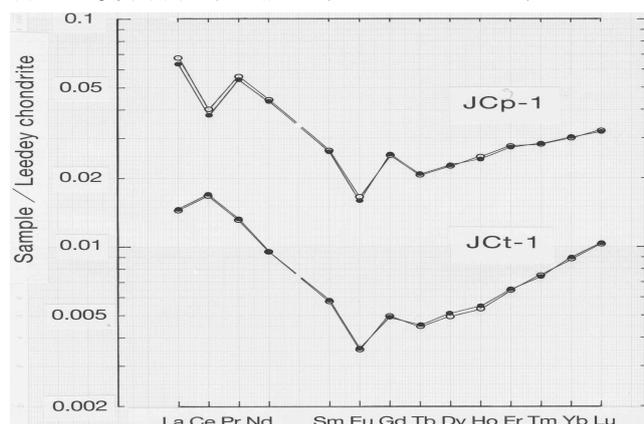
(¹ 韓国地質鉱物資源研究院、² 韓国極地研究所、³ 名大 年代セ)

はじめに： ICP 質量分析は、表面電離法ではイオン化が困難だった元素のイオン化と四重極による広質量域の高速度スキャンにより、迅速な元素分析を可能とした。しかし、多元素のイオン化はその反面、多様な同重体干渉を引き起こす。それらの包括的補正法として、内標準補正や化学操作による共存元素の除去などが試みられてきた（たとえば、平田, 地球化学講座第 8 巻 “地球化学実験法”）。希土類元素の分析においては、TIMS による同位体希釈分析が精度の高い手法であると認められるものの、分析に要する手間と長い時間から、近年その試みは皆無に近い。

本報告では、四重極 ICP 質量分析と、回収率や感度補正に有効な同位体希釈分析の利点を併せ持たせた「同位体希釈 ICP 質量分析による炭酸塩生物殻中の希土類元素の定量」を試みた。さらに、本定量値を非スパイク同位体（たとえば ¹⁴⁶Nd や ¹⁵⁵Gd）のピーク法による値と比較することにより二法の感度比を得、その率を隣接するプラセオジウムやテルビウムなどの単核種元素に敷衍、内標準分析に用いた。二法を併せて、全 14 希土類元素の迅速定量に良い結果を得た。

分析： 希土類元素スパイクには、これまで筆者らにより表面電離同位体希釈分析に用いてきた、¹³⁸La, ¹⁴²Ce, ¹⁴⁵Nd, ¹⁴⁹Sm, ¹⁵¹Eu, ¹⁵⁷Gd, ¹⁶³Dy, ¹⁶⁷Er, ¹⁷¹Yb and ¹⁷⁶Lu の濃縮同位体を用いた。これらの濃縮同位体には、¹³⁸La, ¹⁴²Ce と ¹⁷⁶Lu を除き、隣接する元素の同重体が無く、ICP 質量分析に適している。スパイクを添加した試料を酸分解の後、陽イオン交換樹脂で希土類元素を主成分元素から分離した。希土類元素のなかで酸化物や水酸化物イオンによる干渉を防ぐため、 α -HIBA を用いて、軽希土類元素(La, Ce, Pr, Nd)、中希土類元素(Sm, Eu, Gd, Tb)、重希土類元素(Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) の 3 つにグループ分離した。試料は 1% 硝酸溶液とし、測定には、韓国極地研究所(KOPRI)の ICP-MS (Elan 6100, Perkin Elmer)を用いた。

結果： 産総研地球化学標準物質 JCp-1, JCt-1 を試料重量/スパイク比を変え、それぞれ 2 回分析した。分析結果の隕石規格パターンを個別に示す。希薄な存在度にも拘らず、良い一致を得た。



Precise determinations of 14 REE in GSJ/AIST geochemical reference materials JCp-1(Coral) and JCt-1(Giant Clam) with isotope dilution ICP mass spectrometry

○ Tsuyoshi Tanaka^{1,3}、Seung-Gu Lee¹、Taehoon Kim²、Seunghye Han²、Hyo Min Lee²、
Seung Ryeol Lee²、Jong Ik Lee² (¹KIGAM, ²KOPRI, ³KOFST Brain Pool Researcher
on leave from CCR Nagoya Univ.)

2P17

ICP 質量分析計を用いた地球化学標準試料（岩石・海水・炭酸塩）のリチウム同位体比迅速分析

○永石一弥¹、谷水雅治^{2,3}、石川剛志²

(¹ マリン・ワーク・ジャパン、² 海洋研究開発機構高知コア研究所、³ 関西学院大学理工学部)

リチウム (Li) の安定同位体には ⁶Li と ⁷Li があり、その質量数の差が約 17% と大きいので、天然では同位体比 (⁷Li/⁶Li) が大きく変動する。それゆえ ⁷Li/⁶Li 比は様々な地質学的試料の起源推定、特に流体の移動を伴う現象を理解するための有用なトレーサーとして注目されてきた。また近年マルチコレクター二重収束型 ICP 質量分析計 (MC-ICP-MS) の普及により、比較的迅速かつ簡便に Li 同位体比が測定可能になり、Li 同位体比を用いた研究例も加速度的に増加している。

迅速分析性能を最大限重視して改良した、MC-ICP-MS を用いた Li 同位体比分析法については、昨年の本年会で報告したが (谷水・永石, 2014)、今回、地球化学標準試料 (岩石・海水・炭酸塩) を測定し、分析値の確度や繰り返し再現性精度についてさらに検証を行ったので、その結果を報告する。

ICP 質量分析法による Li 同位体比測定は、脱溶媒装置を用いドライプラズマ条件下で行う例が多い。しかしながら、この場合メモリー効果が大きくなり洗浄時間を長くとる必要がある。我々は迅速分析を重視し、メモリー効果の小さいウエットプラズマ条件を採用している。分析に必要な Li 量は 10 ng、分析時間は約 20 分である。また、試料の前処理に当たっては、分析に必要な Li 量に応じた試料量のマトリックス元素から Li を単離する必要があるが、試料量の低減により、化学分離に用いる陽イオン交換樹脂の容量を 2.5 mL に抑えることができた。その結果、本分析法では迅速な化学分離・同位体比測定 (分離日数が最短 1 日、翌日に 15 試料程度の自動測定) が可能となっている。

玄武岩・流紋岩の標準岩石試料 (JB-2 および JR-2)、および海水標準試料 (IRMM BCR-403) の繰り返し再現性精度は ±0.3‰ 程度であり、分析値の結果はこれまでの報告値とよく一致した。しかしながら、炭酸塩 (サンゴ) の地球化学標準試料 (JCp-1) については、繰り返し再現性精度は ±0.3‰ 程度であるものの、唯一報告されている文献値 (Huang *et al.*, 2010) とは数%異なる分析結果が得られており、現在様々な検証実験を実施し、測定値の確度を検証している段階である。本発表では、その検証実験の結果についても報告する予定である。

Determination of Li isotope ratios in geochemical reference samples (rock, seawater, and carbonate) by a high-throughput method using ICP-MS

*K. Nagaiishi¹, M. Tanimizu^{2,3}, T. Ishikawa² (¹Marine Works Japan Ltd., ²Kochi Institute for Core Sample Research, JAMSTEC, ³School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University)

フェムト秒レーザーとエキシマーレーザーによる INTAV 火山ガラス試料のレーザーアブレーション ICP-MS 多元素分析の比較

○丸山誠史¹、服部健太郎²、平田岳史²、鈴木毅彦³、檀原徹¹
 (¹ 株式会社京都フィッション・トラック、² 京都大学理学部、
³ 首都大学東京都市環境学部)

第四紀広域テフラに含まれる火山ガラスの化学的分類はこれまで、電子ビーム分析法 (EPMA や SEM/EDX) による Al₂O₃ や CaO など主要成分含有量に基づいて行われてきた。一方、微量元素濃度の測定は、INAA 法やレーザーアブレーション ICP-MS(LA-ICP-MS)法といった微量成分分析手法によって行われてきたが、測定対象は希土類元素や Sr や Th、U など幾つかの元素に限定されていた。本研究では LA-ICP-MS 法を用いて、研究施設間の測定値相互比較の目的で作成された”INTAV 試料“(Kuehn et al., 2011 に詳細な記載)にマウントされている 4 種の火山ガラス試料(Lipari obsidian ID3506, Sheep Track tephra, Laki tephra, Old Crow tephra)に関して、合計 58 元素(リチウムからウランまで、主要元素と微量元素の両方を含む)を同時に定量分析した。フェムト秒レーザー(パルス幅 600 fs, 波長 260 nm)とエキシマーレーザー(パルス幅 20 ns, 波長 193 nm)の二種類のレーザーによるアブレーションでは、両者共に主要成分の定量値は概して 10%未満の逸脱に収まる事が確認された。

また同時に測定された微量元素に関しては、4 試料ともに殆どの元素で、標準偏差(1 σ)の範囲内で互いに似通った値が得られた。しかしホウ素に関しては、フェムト秒レーザーとエキシマーレーザーの間で、測定値に大きな違いが見出された。フェムト秒レーザーによる測定では、微結晶が多いとされる Laki tephra のホウ素濃度は 4-4300 ppm と非常に広範囲かつ高濃度の数値を得たが、エキシマーレーザーによる測定では、6-16 ppm という結果になった。これはエキシマーレーザーによるアブレーションが通常深さ数 μm 程度(アブレーション時間 20 秒の場合)に留まるのに対し、フェムト秒レーザーでは同条件でも 20-30 μm とより深く掘削されるため、火山ガラス中に存在する含ホウ素微結晶(例えばトルマリン)も共にエアロゾル化される確率が高くなる事が原因と考えられる。対照的に微結晶が少ないとされる Lipari obsidian のホウ素濃度測定値は、両レーザーによる測定の間で似通っていた(~200 ppm)。この事実からも、ガラス中に存在する微結晶が、ホウ素濃度測定値に影響を与え得る事が示唆される。クロムやリンといった、測定点によって値のばらつきが比較的大きい元素に関しても、クロムスピネルやアパタイトなどの微結晶が測定値に影響を与えている可能性がある。LA-ICP-MS 法による定量分析では、掘削される試料量と微結晶の存在に留意する必要があると思われる。

本研究の測定結果より、二種類のレーザーを用いた LA-ICP-MS 法は両方とも、微量元素のみならず、これまで電子線を用いて測定されてきた主要元素の定量分析に関しても、十分に適用可能であることが示された。火山ガラスの主要・微量元素存在度とそれらのパターンは、テフラ試料のより正確な識別・分類に大いに役立つものと期待できる。

Comparisons of simultaneous determinations of wide-ranged elements in volcanic glass shards on the INTAV mount using the femtosecond laser- and the excimer laser-ablation ICP-MS

*S. Maruyama¹, K. Hattori², T. Hirata², T. Suzuki³, and T. Danhara¹ (¹Kyoto Fission-Track Co., Ltd., ²Kyoto University, ³Tokyo Metropolitan University)

2P19

高精度年代測定のための元素イメージング

○平田岳史¹、坂田周平¹、折橋裕二²、鈴木敏弘³

(京大院理¹・東大地震研²・東工大院理工³)

レーザーアブレーション試料導入法を組み合わせた ICP 質量分析法 (LA-ICPMS 法) は、迅速かつ高感度な多元素同時分析法として様々な研究分野に応用されている。ICP 質量分析計の高感度化や、イオン検出器のダイナミックレンジの拡大により、最近では 10 万年より若いジルコン試料から正確な U-Pb 年代を決定することも可能となっている。講演者らの研究グループでは、より普遍的な鉱物であり、なおかつ年代測定に対する学術的要請の高い炭酸塩岩およびリン酸塩岩の U-Th-Pb 年代測定を試みることにした。

U-Pb 年代測定において正確な年代データを得るためには、放射壊変起源の娘核種 (具体的には $^{206}\text{Pb}^*$ 、 $^{207}\text{Pb}^*$ 、 $^{208}\text{Pb}^*$) を正確に計測する必要がある。しかし、炭酸塩岩やリン酸塩岩中のウラン含有量は低く、従って放射壊変起源の鉛量も少ないため、高感度な鉛同位体分析技術が必要となる。さらに鉛は多くの岩石に普遍的に含まれる元素であるため、非放射壊変起源の鉛が二次的に汚染する場合も少なくない。坂田らは、 ^{204}Pb 信号ではなく ^{208}Pb 信号を用いて非放射性起源の鉛の影響を評価する試みを行っている。 ^{208}Pb 信号に基づいた非放射性起源鉛の評価を行うためには、 ^{232}Th の放射壊変起源の ^{208}Pb が無視でき、なおかつ二次的に混入した ^{208}Pb も無視できる必要がある。さらにアイソクロン法を用いて年代決定を行う場合は、得られる年代精度は横軸の広がり (U/Pb 比の変動幅) に強く依存するため、分析点の選択が重要となる。このため我々の研究グループでは、年代測定に先駆け LA-ICPMS 法を用いて、試料表面に対し U-Th-Pb 系の同位体マッピング (同位体イメージング) 分析を行い、どの部分を分析すべきか、あるいはどの部分は分析すべきではないかをあらかじめ評価することとした。

固体試料表面を研磨した後、四角形クレーター (一片 75 ミクロン) を走査することで、 ^{202}Hg 、 ^{204}Pb 、 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb 、 ^{232}Th 、 ^{238}U のマッピング分析をおこなった。四角形クレーターを用いることで、レーザー走査後も試料表面の平坦性が担保でき、そのまま年代測定のための U-Pb 同位体分析を行うことが可能である。U-Pb 同位体分析は、多重検出器型 ICP 質量分析計 (Nu Instruments Nu Plasma II) を用いた。この ICPMS 装置は 6 個の高感度イオン検出器を有しており、磁場走査することなく ^{202}Hg 、 ^{204}Pb 、 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb 、 ^{238}U 信号を同時に検出することが可能である。得られた U-Pb 同位体データに基づき、炭酸塩岩のアイソクロンを描いたところ、分析点の直線性が大きく改善され、非放射壊変起源の鉛の影響を低減することができた。本講演では、イメージング分析の原理と分析空間分解能、元素検出感度、さらに様々な年代測定法における同位体イメージング分析の有用性を議論する。

Elemental Imaging for High Precision In-situ U-Pb Dating using Laser Ablation-ICP Mass Spectrometry

*T. Hirata¹, S. Sakata¹, Y. Orihashi², T. Suzuki³ (Kyoto University¹, ERI, Univ. Tokyo², Tokyo Institute of Technology³)

2P20

多重検出器型-ICP 質量分析計のための高感度イオン 検出器の開発

○平田岳史¹、坂田周平¹
(京大院理¹)

レーザーアブレーション試料導入法を組み合わせたICP質量分析法(LA-ICPMS法)は、高感度な多元素同時分析法として様々な固体試料の元素・同位体分析に広く応用されている^{1,2)}。特に多重検出器型磁場型質量分析計を用いることで、同位体分析精度が大幅に改善されるとともに、信頼性イオン信号の取り込み効率(Duty Cycle)の向上と分析時間の大幅な短縮が実現できている。さらに最近になって、高感度イオン検出器(二次電子増倍管、固体増幅器等)を用いた多重検出器も実用化されており、さらなる分析試料のダウンサイジング化や分析点でのクレーター深さの低減が図られている。こうした技術改良により、今後は高精度・大量年代情報に基づく地質現象の包括的理解(全体像の評価、例外的事象の定量的取り扱い等)に広く活用されるものと期待できる。その一方で、高感度イオン検出器は、増幅率やバックグラウンドの時間変化が大きく、正確な年代情報を得るには検出器ごとの精密な信号校正が必要であり、多重検出方式の優位性を最大限に活用しているとは言えない。そこで我々の研究グループでは多重検出方式を目指したデイリー(Daly)イオン検出器³⁾の開発を続けている。デイリーイオン検出器は、イオン信号を電子に変換したのち、シンチレーターにより光に変換し、生成した光を光電子増倍管で検出・計測するものである。増倍管に高エネルギーイオンが直接入射されないため検出器の劣化がほとんどなく、長時間安定性が確保できるとともに、強いイオン信号を検出する際に見られる飽和現象が生じにくい等の数々の特長がある。その一方でデイリー検出器は検出器のサイズが大きいため、これまで多重検出方式に応用されたことがなかった。本研究では、デイリー検出器の小型化を図るとともに、ディフレクターを活用することでみかけの質量分散を大きくすることに成功し、複数のデイリーイオン検出器を組み込むことが可能となった。本講演では、デイリーイオン検出器から得られた基礎的分析性能を、従来のマルチプライアーのものと対比しながら紹介し、高精度同位体分析におけるデイリーイオン検出器の優位性を紹介する。

[1] Hirata et al. (2003) J. Anal. Atom. Spectrom., 158, 1283-1288. [2] Sakata et al., Geostand. Geoanal. Res., 38, 409-420. [3] Daly (1960) Rev. Sci. Instrum., 31, 264-267.

Development of High-Gain Daly Ion Collector for Multiple Collector-ICP-Mass Spectrometry

*T.Hirata¹, S.Sakata¹ (Kyoto University¹)

福島沖半外洋域に水平輸送される東京電力福島第一原子力発電所事故由来の粒状態放射性セシウム

Buesseler, K. O.¹, German, C. R.¹, 〇本多牧生², 乙坂重嘉³, Black, E. E.¹, 川上創², Manganini, S. J.¹, Pike, S. M.¹

(¹ウッズホール海洋研究所、²海洋研究開発機構、³日本原子力研究開発機構)

2011年3月11日に発生した東日本大震災（地震、津波、東京電力福島第一原子力発電所（以下FDNPP）事故）から約4ヶ月が経過した2011年7月から2014年6月までの約3年間、FDNPPの南東沖約100kmの地点（観測点F1：北緯36度28分／東経141度28分、水深1300m）の水深500mと1000mに時系列式セジメントトラップを設置して、時系列で粒子を捕集し、捕集粒子中の放射性セシウム（¹³⁴Csおよび¹³⁷Cs）を測定した。2011年7月～2012年7月の第I期係留期間中、水深500mでは¹³⁴Csフラックスが2011年9月～10月、12月～2012年1月、および2012年2～3月に増加した。水深1000mでも同様な季節変動をした。ただし水深1000mの¹³⁴Csフラックスの総量は水深500mの約1.5倍であった。2012年7月～2013年7月の第II期係留期間中の¹³⁴Csフラックス総量は第I期の1/5から1/6程度であり、やや高めの¹³⁴Csフラックスが10月頃に見られた。2013年7月～2014年7月の第III期係留期間中では、水深500mにおいて、第I期に匹敵する大きなフラックスが2013年9～10月に見られた。このように全ての試料から¹³⁴Csが検出され、FDNPP事故由来の粒状態放射性セシウムが3年経過した時点でも、同地点に輸送されている様子が窺えた。観測された¹³⁴Csフラックスの季節変動が、海洋表層の生物活動の季節変動とは異なること、捕集粒子の主要成分は鉱物起源物質であること等から、セジメントトラップに捕集された¹³⁴Csは、海洋表層から鉛直的に沈降したものに加え、底層を水平的に移動したものを多く含むと推測された。捕集粒子の¹³⁷Csと過剰²¹⁰Pbの比（¹³⁷Cs/²¹⁰Pb_{ex}）から、FDNPP起源の放射性セシウムが吸着した福島周辺の陸棚堆積物の一部が、冬季や荒天時に再懸濁して南東方向沖合へと運ばれたことが示唆された。特に、2013年秋季に観測された¹³⁴Csフラックスの増加は、福島沖を通過した複数の台風の影響によるものと推定された。現在、福島沖海底に蓄積したFDNPP起源の放射性セシウムの挙動（堆積分布、滞留時間、再懸濁・再移動）が注目されており、再懸濁した海底堆積物がどの程度外洋へ水平輸送されていくのか引き続き調査することが重要である。なお本講演は以下の投稿論文を紹介するものである。

Buesseler, K. O., C. German, M. C. Honda, S. Ootosaka, E. Black, H. Kawakami, S. Manganini, S. M. Pike: Tracking the fate of Particle associated Fukushima cesium in the ocean off Fukushima. Submitted to Environmental Science and Technology.

Lateral transport of Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident-derived particulate radiocesium to semi-pelagic ocean off Fukushima. K. O. Buesseler¹, C. R. German¹, *M. C. Honda², S. Ootosaka³, E. E. Black¹, H. Kawakami², S. J. Manganini¹ and S. M. Pike¹ (¹Woods Hole Oceanographic Institution, ²Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology, ³Japan Atomic Energy Agency)

2P22

名大キャンパス各所の放射線量を初年次教育に用いる

○ 田中 剛¹、椋本ひかり^{1,2}、富山慎二^{1,2}、加藤ともみ^{1,2}、坂田 健^{1,2}
(¹名古屋大年代測定総合研究センター、²名古屋大環境学研究科)

はじめに： 東京電力福島第一原子力発電所での事故は、これまでの日常生活において、気に留める必要がなかった放射性核種や放射線についての物理化学量を、意識の内に持ち込んだ。イスアの最高気温が-5度、あるいはカイロの最低気温が30度であると知れば、旅装にさほどの誤りは生じない。しかし、『政府は、被爆線量を年1ミリシーベルト以下に・・・』や『孔井から、1リットルあたり50万ベクレルのトリチウムが・・・』の記事を見た時、自分にその経験がなければ、評価は難しくなる。発電所のから放出された放射性物質そのものを、名古屋で直接観察する事は、容易には出来ない。しかし、自然界には、ウランやトリウムの娘核種やカリウムの放射壊変に伴う放射線が飛び交い、その量は、場所により異なる。本発表は、大学初年次を対象とした授業「基礎セミナー」における試みである。

測定： 放射線測定は、(1)受講生が日常生活において被爆している線量を知る。(2)大学キャンパス内の様々な場所の線量の違いとそれが何に起因するかを考える。(3)その線量を今回の発電所事故による値と比較する。この3点を目標とした。測定器具は、名古屋大学アイソトープ総合センターから借用した。(1)の測定には、5月の連休期間中アロカ社電子ポケット線量計「マイドーズミニ PDM-111 型」と予備電池を全員に渡し、日常生活における被爆線量を測定した。(2)の測定には2名1組のグループで、アロカ社シンチレーション サーバーメータ TCS-161を持ち、室内/屋外を問わず、各グループが注目した任意の場所での線量を測定した。

結果： 受講生の1日(24時間)の被爆線量は、測定者(場所)による差はほとんど見られず、1.7~2.3 μ Sv/24時間であった。受講生は、その多くの時間を、大学と自宅(下宿)で過ごしたようで、この値は、大学キャンパス内での測定値のうち、“室内”の空間線量に対応しており、室内での被曝量が通常的生活環境下での被曝量を規定している事がわかる。

キャンパス内での測定は、受講生が興味をもった任意の場所での測定をおこなった。学生達は、人工物からの放射線を気にしているようで、RIセンターの廃液貯蔵タンクや原子核工学実験棟近辺が真っ先に測定の対象となった。線量が高かったのは屋外の花崗岩石像やモニュメント脇、低かったのは、エレベーターの中やチャート礫を含む八事層中にある運動場であった。一般にコンクリート建物室内の空間線量は、屋外より高い。これらの理由を考えながら、授業は、放射年代測定や環境トレーサーの話へと展開する。

文献： ①と②は発表ポスター脇にあります。ご自由にお持ちください。

①京随一のパワースポット鞍馬山を科学する -人のある思い込みに導く試み- 名大加速器質量分析計業績報告 (XXVI) 120-125 (2015). ②基礎セミナーの素材としての名古屋大学 キャンパス内の放射線量。名大博物館報告 29号, 13-22 (2013). ③水野将人ほか 環境放射線を用いた環境教育 -愛知教育大学における試み-。名大加速器質量分析計業績報告 (XXIII) 190-195. (2012). Turning the topic of radioactivity in Nagoya University Campus to an instructive subject for the First Year Seminar. *T. TANAKA¹, H. MUKUMOTO^{1,2}, S. TOMIYAMA^{1,2}, T. KATO^{1,2} and K. SAKATA^{1,2} (¹Center for Chronological Res., ²Graduate School of Environmental Studies, Nagoya Univ.)

2P23

ICP 質量分析法による長半減期放射性同位体分析法の 開発と土壌試料への応用

○齋藤 陽介¹、大野 剛¹、村松 康行¹、廣野 睦¹
(¹学習院大学)

[序論]

2011年3月に発生した東日本大震災に起因し、福島第一原子力発電所において原発事故が発生した。この事故に伴い、多くの放射性核種が福島県周辺地域に放出され、放射能汚染を引き起こした。事故から約4年半が経過した現在では、半減期が短い核種はほとんど検出限界以下のレベルにまで減少した。一方、本研究で着目する長半減期放射性同位体の⁹⁰Srと¹²⁹Iは原発事故による放出量が極微量であり、容易に分析できないので報告例が少ないのが現状である。また、それらの分析には時間がかかるので多量の試料分析には不向きである。そこで、迅速分析が可能であり、環境放射能研究に有用なICP質量分析法を用いて同位体分析を試みた。これらの核種の迅速な分析法を確立し、新たな環境トレーサーとして利用されること、また、この分析法により福島第一原発付近で採取された土壌試料へ応用することが目的である。

[試料・実験方法]

用いた土壌試料は2011年9月に福島県大熊町のナシ園で深度別(0~2.5 cm, 2.5~5 cm, 5~10 cm)に採取した。均一性を良くするためにふるいにかけて2日間70°Cで乾燥させた。ストロンチウムの分析法として、土壌試料を500°Cで灰化し、硝酸を用いてストロンチウムを抽出し、抽出した溶液の一部をICP-MS(誘導結合プラズマ質量分析法)で⁸⁸Sr濃度を測定する方法を用いた。残りの溶液はSr resinを用いてストロンチウムを精製し、ICP-MSで⁹⁰Sr/⁸⁸Sr同位体比を測定した。また、ヨウ素の分析法として、加熱分離法により土壌試料からヨウ素を揮発させてトラップ溶液に捕集し、ICP-MSで¹²⁷I濃度・¹²⁹I/¹²⁷I同位体比を測定する方法を用いた。

[結果・考察]

ICP-MSによる同位体比測定において妨害となる同重体元素の除去の検討を行った。ストロンチウムは⁹⁰Yや⁹⁰Zr、ヨウ素は¹²⁹Xeが妨害となる。これらはICP-MS内のCRC(コリジョン・リアクションセル)のセルガスとして酸素を利用し、妨害となる同重体元素を酸化物としてマシフトさせる、または酸素への電荷移動で低減化を行った。

深度別に採取した土壌試料の同位体比を測定し、放射能濃度を算出した結果、⁹⁰Sr・¹²⁹Iともに土壌表層に多く存在し、深部への移行は少ないことが示された。しかし、深度5 cm以下の土壌試料のICP-MSによる同位体比測定においては検出限界値やバックグラウンド値の問題があり、低濃度での分析精度の向上が課題となった。

Determination of long half-life radionuclides by ICP-MS and its application of soil samples

*Y. Saito¹, T. Ohno¹, Y. Muramatsu¹, M. Hirono¹ (¹Gakushuin Univ.)