

2B01

蛍光分光 XAFS 法によるマンガングラストや鉄隕石中の白金の化学状態解析

○高橋嘉夫¹, 柏原輝彦², 渡辺勇輔¹, 寺田靖子³,
新田清文³, 関澤央輝⁴, 宇留賀朋哉³

(¹東京大、²JAMSTEC、³JASRI/SPring-8、⁴電通大)

緒言 白金はレアメタルとよばれる金属元素の代表であり、その需要は増加傾向にある一方で、2050 年に現有埋蔵量をほぼ使い切る元素と目されている。白金は、現在は南アフリカなどに産出する陸上の白金族鉱床が主な供給源であるが、太平洋などの幅広い地域の深海底に存在する鉄マンガン酸化物（マンガングラスト、マンガン団塊）は、白金を数 ppm 程度（＝地殻平均濃度の 100 倍以上）に濃縮する上、広大な海域に存在するため、将来の白金資源として注目を集めている。この鉄マンガン酸化物への白金濃集メカニズムを解明できれば、一般的にどのような環境で白金濃集が見いだせるかなどの手がかりとなり、白金の資源探査において重要な知見となる。そのため本研究では、マンガングラスト中の白金の化学状態を調べるために、蛍光分光 XAFS 法の適用を行った。蛍光分光 XAFS 法では、目的とする蛍光 X 線を分光結晶で分離抽出し、バックグラウンドに対する目的の蛍光 X 線の強度比を高めて蛍光 XAFS を測定する。今回対象とするマンガングラスト中の白金に対しても、(i)主成分である鉄やマンガンの信号で蛍光 X 線を測定する半導体検出器が飽和する、(ii)白金より 1000 倍程度多く含まれている亜鉛(1000 ppm 程度)の蛍光 X 線 (K β 線 : 9.57 keV) と白金の L α 線 (9.4 keV) が近接しており半導体検出器では分離できない、などの問題点から、蛍光分光 XAFS 法により白金の検出感度を高めた測定が有効である。また予備的な測定として、鉄隕石中の白金についても分析を行った。

実験 試料として、IIAB タイプの鉄隕石 (Bennet County) とインド洋東部 (東経 87.85 度、南緯 13.1 度、水深 3548 m) で採取されたマンガングラストの分析を行った。分光結晶として、湾曲した Si 結晶を用いてラウエ型の配置で分光する Bent Crystal Laue Analyzer (DCA 0950, Oxford Danfysik 社製)を用いた。

結果と考察 鉄隕石: 主成分は鉄 (Fe, 94.3wt.%) とニッケル (Ni, 5.28wt.%) であり、白金濃度は 39.0 ppm である。Pt L α 線に直接干渉を与えるガリウム (Ga K α 線: 9.2 keV) と亜鉛は、それぞれ 40 ppm および 1 ppm 程度と高くないが、主成分である Fe と Ni からの強い蛍光 X 線により検出器が飽和し、BCLA を使用しない場合には有意な Pt L α 吸収端を観測できなかった。BCLA を挿入した場合、Pt L α 線を含む 9.1-9.5 keV のエネルギー範囲のバックグラウンド強度が 0.4%程度に低下し、有意な Pt L α 線の強度を検出することができ、鉄隕石の Pt L α 吸収端 XANES を測定できた。得られたスペクトルは、Pt(0)と類似のスペクトルを示し、鉄隕石中の微量白金は 0 価の状態であり取り込まれていることが分かった。

マンガングラスト: マングングラストは、マンガン酸化物と水酸化鉄を主成分とし、Ni や Zn が 1000 ppm 程度含まれる一方、この試料中の Pt 濃度は 1.73 ppm であった。BCLA を使用しない場合、鉄隕石の場合と同様に、有意な Pt L α 吸収端を観測することはできなかった。BCLA を挿入した場合、蛍光 X 線 Zn K β 線の強度が低下し、バックグラウンド強度が 1%程度に低下した。その結果、有意な Pt L α 線を検出し、Pt L α 吸収端 XANES を得ることができた。得られた結果から、マンガングラスト中で Pt は 4 価であり、またその化学形は海水中の主要化学種である塩化物錯陰イオンから酸化物形に変化することが分かった。これは、マンガン酸化物により Pt(II)が Pt(IV)に酸化され、マンガン酸化物中の酸素と直接結合することを示唆しており、天然試料の直接観察からマンガングラストに白金が酸化を受けて濃縮することを示した結果として重要である。

Speciation of platinum in manganese crust and iron meteorite by wavelength-dispersive fluorescence XAFS. Y. Takahashi, T. Kashiwabara², Y. Watanabe, Y. Terada, K. Nitta, O. Sekizawa, and T. Uruga⁴ (¹Univ. of Tokyo, ²JAMSTEC, JASRI/SPring-8, Univ. of Electro-Commun.)

2B02

高精度・高解像度でのマイワシ耳石の回遊履歴推定 - IRMSを用いた炭酸塩の高解像度解析の限界に挑む-

○石村豊穂¹・坂井三郎²・鐵智美¹・尾田昌紀³

(¹茨城高専, ²海洋研究開発機構, ³鳥取県水産試験場)

炭酸カルシウムで形成される魚類の耳石の酸素安定同位体比 ($\delta^{18}\text{O}$) は生息環境の温度を反映し, また炭素安定同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$) が餌や代謝といった生体内の情報を反映する. さらに, 耳石の日周輪形成とともにその日の安定同位体組成を記録する特徴を利用して, 生態推定や環境指標への活用が期待されている. しかしながら, 耳石を高解像度で成長段階ごとに切削し同位体比を定量するには, 切削した極微量の粉末試料の回収方法の検討と, 微量での同位体分析の実践が必要であった. 近年, 安定同位体比質量分析 (IRMS) における試料導入系の改良により, 極微量 ($0.1\mu\text{g}$ ~) での炭酸塩安定同位体比質量分析が可能になった (MICAL3c, Ishimura et al., 2008). この分析システムは耳石に残された環境情報を数十マイクロメートルオーダーで詳細に分析できる能力があることがわかっている. 本研究では, 高精度マイクロミルシステム Geomill326 を活用し, 回遊経路が未知のマイワシ個体の耳石を成長段階ごとに切削・回収し, それらの安定同位体比からマイワシの回遊履歴全体を高解像度で再現できるかどうかについて検討した.

1歳魚と推定される千葉県産マイワシの耳石を成長段階ごとに詳細に切削し安定同位体比を測定した. 成長輪に沿った切削は幅 $30\mu\text{m}$ 前後, 最大深度 $100\mu\text{m}$ でおこなった. 回収したサンプル量はそれぞれ $0.6\sim 5.5\mu\text{g}$ であった. 分析の結果, 成長段階によって安定同位体組成が明瞭に変動することを確認でき, このマイワシ耳石の同位体比の変動幅から北西太平洋を回遊する群集であることが推測された. そこで回遊経路を照合したところ, 黒潮から混合域, そして親潮へ移動した情報が耳石に明瞭に記録されており, 実際の回遊経路とも整合性があることが示された.

これらの結果から, Geomill326 と MICAL3c を組み合わせた微小領域における炭酸塩の安定同位体比分析は, 今後の高解像度環境解析に有効に活用できることを裏付けた. 分析限界の制限要因としては, サンプリング技術の要素も大きく, 今後はより正確に成長輪にそって耳石を切削すること, そして, 切削深度や切削に用いるサンプルの選定について検討する必要がある. 本研究では二次イオン質量分析法 (SIMS) による微小領域分析との比較と相互活用の利点についても紹介する.

High-resolution stable isotopic analysis of CaCO_3 by using MICAL-3c with Geomill326.

* ¹ISHIMURA, T., ²SAKAI, S., ¹TETSU, T., ³ODA, M. (¹National Institute of Technology, Ibaraki College, ²JAMSTEC, ³Tottori Prefectural Fisheries Experimental Station)

2B03

微生物による硫化カルボニル分解時における硫黄同位体分別とその大気化学への応用

○亀崎和輝¹、服部祥平¹、小川貴弘²、石野咲子¹、豊田栄¹、加藤広海³、片山葉子²、吉田尚弘^{1,4}

(¹東京工業大学、²東京農工大学、³東北大学、⁴地球生命研究所)

硫化カルボニル (Carbonyl sulfide, OCS または COS) は大気中で最も多く存在する気体状硫黄化合物である。OCS は対流圏において平均滞留時間が 2 年以上であるため成層圏へ輸送され、成層圏の光化学反応によって成層圏硫酸エアロゾルを形成する。この成層圏硫酸エアロゾルは地球の放射収支に負の影響を示し、その動態に不確実性が高いことから、この主たる前駆体である OCS の環境動態の理解は、地球の気候変動を理解・予測する上で重要である。しかし、他の温室効果関連気体(CO₂, CH₄, N₂O)と比較して大気への供給源や反応過程に不明点が多い。昨年、著者らの研究グループは OCS を安定同位体比質量分析計(IRMS)に直接導入し、イオンソース内で生成する S⁺フラグメント(*m/z*: 32, 33, 34)を測定する手法を開発した(Hattori et al., 2015 *Anal. Chem.*)。この手法では化学変換等の複雑な前処理を必要とせず、OCS の硫黄同位体組成($\delta^{33}\text{S}$, $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$)を決定することができる。著者らは、この新規測定法を用いて対流圏 OCS 動態の解析を行っている。

生物圏は対流圏 OCS の主要な消滅源であり、土壌微生物は OCS の分解に寄与していることが知られている。そこで、微生物 OCS 分解に伴う硫黄同位体分別係数を決定し、OCS 動態に対する生物圏の寄与を見積ることを試みた。本研究では、土壌から単離した既知の OCS 分解菌株 (*Mycobacterium* sp. THI401, THI402, THI404, THI405、*Williamsia* sp. THI410、*Cupriavidus* sp. THI414, THI415)を用いた培養実験を行い、OCS 濃度減少に伴う OCS の $\delta^{34}\text{S}$ 値の変化を分析した。その結果、すべての培養系で OCS 濃度減少に伴い $\delta^{34}\text{S}$ 値が上昇した。また、レイリー解析によって同位体分別係数を決定した。さらに OCS の微生物分解において硫黄の 3 種同位体は質量依存する分別を受けることが明らかとなり、OCS の微生物分解は対流圏硫酸に見られる正の同位体異常($\Delta^{33}\text{S}$ 値)の要因にならないことが示唆された。本発表では、微生物培養実験により求められた同位体分別係数と大気 OCS の $\delta^{34}\text{S}$ 値より、大気 OCS の $\delta^{34}\text{S}$ 値の変動予測に関する議論を行う。

Sulfur isotopic fractionation in carbonyl sulfide during microbial degradation

*Kazuki Kamezaki,¹ Shohei Hattori,¹ Takahiro Ogawa,² Sakiko Ishino,¹ Sakae Toyoda,¹ Hiromi Kato,³ Yoko Katayama,² and Naohiro Yoshida^{1,4} (¹Tokyo Institute of Technology, ²Tokyo University of Agriculture and Technology, ³Tohoku University, ⁴Earth-Life Science Institute)

2B04

超高空間分解能イメージングによる揮発性元素定量分析法の確立：メルト包有物への適用

○伊藤元雄¹、清水健二¹、羽生毅¹、牛久保孝行¹、小澤恭弘²、岩森光^{1,2}

(¹海洋研究開発機構、²東京工業大学・地球惑星科学科)

マグマが結晶化する際に、斑晶に周囲の珪酸塩メルトが捕獲されたものをメルト包有物と呼ぶ(例えば Roedder, 1979)。一般に、マグマが地表に噴出する際、溶け込んでいた揮発性元素の多くは発泡に伴い失われる。一方、地下深部で形成されたメルト包有物は、揮発性元素に関して脱ガスや二次的な影響が少なく、マグマのより初生的な情報を保持している。そのためメルト包有物はマグマの揮発性成分濃度を知るための「貴重なコンテナ」と考えられている。しかし、多くのメルト包有物は、直径 100 μm 以下、含まれる揮発性元素は数%以下であり、SIMS を用いた高空間分解能・高感度局所分析が必須となる(例えば Saal et al., 2013)。

本研究では、高知コア研究所所有の NanoSIMS 50L を用いた揮発性元素 (H_2O , CO_2 , S, F, Cl) と P の局所分析法 (2-10 μm の領域) 及び定量イメージング法 (空間分解能 200 nm で 40 μm の領域, Fig.1) を開発し、仏領ポリネシアの海洋島玄武岩のオリビン中のメルト包有物 (Hanyu, in prep.) に適用した。揮発性元素は、濃度既知の火山ガラス試料を作成し、標準物質として用いた (Shimizu, in prep.)。またリンは USGS の Basaltic Glass を標準物質として用い、定量性を担保している。

Fig.1 に大きさ 30 μm 程度のメルト包有物の揮発性元素イメージを示す。 ^{19}F , ^{35}Cl , $^{32}\text{S}/^{30}\text{Si}$ 図では、それぞれの元素が鉱物やガラスの各相に異なる濃度で分布している事が解る。 $^{16}\text{OH}/^{30}\text{Si}$ 図からメルト包有物中にはガラスの他に含水鉱物と無水鉱物(この場合は輝石)の存在が示唆される。ガラス部分よりも鉱物が水をより含むように見えるが、これは ^{16}OH に対するガラスと鉱物の感度が異なるためであろう。

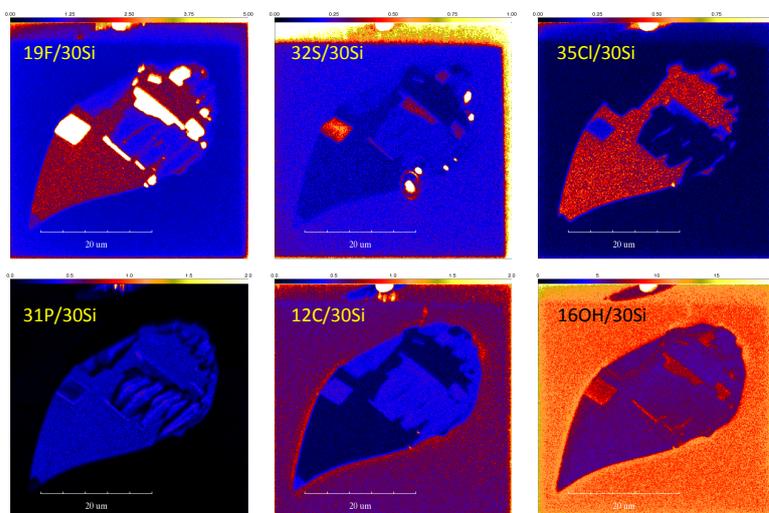
正確な定量分析のためには、ガラス、鉱物毎に検出感度補正を行う必要がある。

今後、1つのメルト包有物に対し多角的な分析(主要元素、揮発性元素、鉛同位体、水素同位体、微量元素、Sr 同位体など)を行うことで、複雑な形成過程の分離・解読を視野に入れている。SIMS による分析は、試料の損失が極めて少なく、その他の化学的・同位体的分析に十二分な試料量を残すことが可能であり、この「多元素・多同位体解析」に最適である。

High spatial resolution microanalysis and quantitative imaging of volatile elements in melt inclusions.

*M. Ito¹, K. Shimizu¹, T. Hanyu¹, T. Ushikubo¹, T. Ozawa², and H. Iwamori^{1,2} (¹JAMSTEC, ²Tokyo Inst. Tech., EPS)

Fig.1 Images of volatile elements in a melt inclusion in olivine



2B05

レーザーアブレーション-ICP質量分析法による 定量的イメージングの検討

○榎納好岐¹、平田岳史¹、鈴木敏弘²
(¹京大院理、²東工大院理工)

レーザーアブレーションによるサンプリングとICP質量分析法を組み合わせたLA-ICPMS法は、固体試料の高感度かつ迅速な表面分析法として、様々な分野で広く用いられている。5~75 μm まで絞り込んだレーザーを走査することで、サンプルの二次元元素分布情報（元素イメージング）を得ることができる。さらに、同一面に対してレーザーの走査を繰り返すことによって、深さ方向の元素イメージングを得ることも可能である。LA-ICPMS法は、サンプリングとイオン化が独立しているポストイオン化のため、マトリックス効果が小さく定量性の良いイメージングが可能である。その一方で、レーザーアブレーションでは、使用するレーザーのパラメーター（波長、パルス幅、エネルギー密度）や、サンプルの化学組成に応じてアブレーションされる体積は異なる。さらに、レーザーアブレーションはレーザーエネルギーに対して閾値を持つ現象であり、閾値以下のエネルギー密度ではアブレーションは起こらない。天然試料では、複数の化学組成を持つ相が混在しているため、一定のエネルギー密度での走査によっては、相ごとにサンプリングされる量に差異が生じてしまい、このような性質がLA-ICPMS法によるイメージング分析の定量性低下の要因となっていた。

本研究では、レーザーアブレーションによる掘削量ならびにICPMSの信号強度から、LA-ICPMS法によるイメージング分析の定量化を試みた。ArFエキシマレーザーとTi:Sフェムト秒レーザーを用い、パラサイト隕石のオリビン相、金属相、酸化物相、ガラス（NIST SRM610）に対して、異なるエネルギー密度および、走査回数でサンプリングを行い、分析後のクレーターについてレーザー顕微鏡を用いてサンプリング量を見積もった。これらの結果から、元素の分布とおおよその定量値を得ることができる。

本発表では、実験結果から考察されるLA-ICPMS法によるイメージングの定量性および分解能、技術的課題を発表する。

Evaluation of Analytical Capability of Laser Ablation -ICPMS technique for Quantitative Elemental imaging

*Y. Makino¹, T. Hirata¹, T. Suzuki² (¹Kyoto Univ., ²Tokyo Inst Tech.)

2B06

硫酸・硝酸の酸素同位体異常($\Delta^{17}\text{O}$): ハイスループット自動分析とその応用

○服部祥平¹、Savarino Joel²、石野咲子¹、吉田尚弘^{1,3}
(¹ 東京工業大学、² LGGE/CNRS、³ 地球生命研究所)

硫黄には四種、酸素には三種の安定同位体が存在し、一般にマイナーな同位体の比率は質量依存同位体分別(MDF; $\delta^{17}\text{O}\approx 0.52\times\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{33}\text{S}\approx 0.52\times\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{36}\text{S}\approx 1.9\times\delta^{34}\text{S}$)に従うと考えられてきた。しかし、特定の反応は質量非依存分別(Mass-Independent Fractionation (MIF), MDF 式からのずれで表す; $\Delta^{17}\text{O}=\delta^{17}\text{O}-0.52\times\delta^{18}\text{O}$, $\Delta^{33}\text{S}=\delta^{33}\text{S}-0.52\times\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{36}\text{S}=\delta^{36}\text{S}-1.9\times\delta^{34}\text{S}$)を引き起こし、他の反応ではほとんど変化しない。対流圏オゾン(O_3)は正の酸素同位体異常($\Delta^{17}\text{O}=25\sim 30\text{‰}$)を示すため、 O_3 に由来する大気酸化剤(O_3 , H_2O_2 等)によって生成する硫酸(SO_4^{2-})及び硝酸 (NO_3^-)にも正の $\Delta^{17}\text{O}$ 値が転移する。このため SO_4^{2-} 及び NO_3^- の $\Delta^{17}\text{O}$ 値は、その生成過程において経由した大気化学反応の記録を保存している。 SO_4^{2-} および NO_3^- は大気エアロゾルの主要無機成分であり、かつ氷床アイスコアにも保存されている物質であるため、その生成過程を解明できる酸素同位体異常は様々な地球化学研究の対象に適用が可能である。しかし、分析に複雑な前処理が必要であるため、その研究例は限られてきた。また、ともに大気エアロゾルの主要成分であり互いに関連付けて解析することができるにも関わらず、限られた研究グループのみしか分析ができないことが足かせとなり、結果として別々に研究されてきた経緯がある。

本発表では、 SO_4^{2-} および NO_3^- の $\Delta^{17}\text{O}$ 分析を可能な限り自動化し、ハイスループットに分析できる自動計測法を立ち上げたのでその報告を行う。 SO_4^{2-} は試料から抽出後イオンクロマトグラフによる自動分離精製に供試した後、イオン交換法により硫酸銀 (Ag_2SO_4) に変換した。元素分析計(EA)によって Ag_2SO_4 を熱分解し、生成した O_2 をオンラインで同位体比質量分析計(IRMS)に導入し三酸素同位体組成を分析し $\Delta^{17}\text{O}$ 値を決定した。他方、 NO_3^- は脱窒菌法により N_2O に変換した後、オートサンプラーで N_2O を抽出・精製ラインに導入し、 N_2O の放電分解法によって生成される N_2 及び O_2 を IRMS に導入し $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\Delta^{17}\text{O}$ を同時測定する手法を開発した。現時点で、それぞれ 1 試料あたり 23 分以内で高確度・高精度に自動同位体分析できる体制が整えられ、エアロゾル、雲水、陸水、アイスコア等の環境試料に応用が開始されている。その予察的な結果も踏まえ報告する。

Triple oxygen isotope analyses for sulfate and nitrate.

*S. Hattori¹, J. Savarino², S. Ishino¹, and N. Yoshida^{1,3} (¹Tokyo Institute of Technology, LGGE/CNRS, ³Earth-Life Science Institute)

2B07

植物中の自然同位体トレーサーを用いた硝酸の起源推定および同化過程の解析

○池谷康祐¹、安藤健太¹、中川書子¹、角皆 潤¹
 小松大祐^{1, #}、柴田英昭²、福澤加里部²

(¹名大院環境、²北大北方生物圏フィールド科セ、[#]現在：東海大海洋)

窒素 (N) は生物体の主構成元素の一つであり、植物にとって一次生産 (光合成) を行う上で必要不可欠な元素である。硝酸態窒素 (NO_3^-) は植物が同化する窒素栄養源の主要な形態の一つである。その同化過程は、 ^{15}N 濃縮トレーサーを対象植物に接種して培養を行い、培養後に植物体の窒素同位体組成 ($\delta^{15}\text{N}$) を定量することで解析されてきたが、特に木本類の場合は培養に長大な時間と労力を要する上に、培養操作そのものが環境を変化させてしまうといった問題があった。そこで本研究では、自然環境下で生育する植物体中から NO_3^- を抽出して、その窒素および三酸素同位体組成を定量することで、植物の個体内における NO_3^- の同化過程や起源を明らかにすることを試みた。

【試料および方法】 名古屋大学東山地区でセコイア (針葉樹)、アラカシおよびソメイヨシノ (広葉樹) を含む木本類、ササを含む草本類を採取し、超純水を用いて外表面部を洗浄後、凍結乾燥し、ブレンダーを用いて粉碎した。この粉碎試料から NO_3^- を超純水に抽出し、 $0.2 \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターで濾過した。抽出液中の NO_3^- は、一酸化二窒素 (N_2O) に化学的に変換してからその濃度および $\delta^{15}\text{N} \cdot \delta^{18}\text{O}$ 値を、さらに N_2O を O_2 に変換することによって NO_3^- の三酸素同位体組成値 ($\Delta^{17}\text{O}$ 値) を、それぞれ連続フロー型安定同位体比質量分析計を用いて分析した。

【結果】 採取した植物の葉に含まれていた NO_3^- の平均濃度は、セコイア ($0.3 \mu\text{mol g}^{-1}$)、アラカシ ($0.2 \mu\text{mol g}^{-1}$)、ソメイヨシノ ($0.1 \mu\text{mol g}^{-1}$)、ササ ($0.3 \mu\text{mol g}^{-1}$) で、顕著な季節変化はみられなかった。一方、 $\delta^{15}\text{N}$ 値は -6.5‰AIR 以下、 $\delta^{18}\text{O}$ 値は $+37\text{‰VSMOW}$ 以上を示し、特に $\delta^{18}\text{O}$ 値は大気由来 NO_3^- の寄与を示唆する値を示した (Fig. 1b)。そこで、さらに $\Delta^{17}\text{O}$ 値を定量したところ、セコイア ($+8.0\text{‰}$)、アラカシ ($+9.2\text{‰}$)、ソメイヨシノ ($+9.1\text{‰}$)、ササ ($+12.7\text{‰}$) といずれも大きな $\Delta^{17}\text{O}$ 値を示し (Fig. 1a)、抽出した NO_3^- のおよそ3割から半分は大気由来の NO_3^- であることが示された。

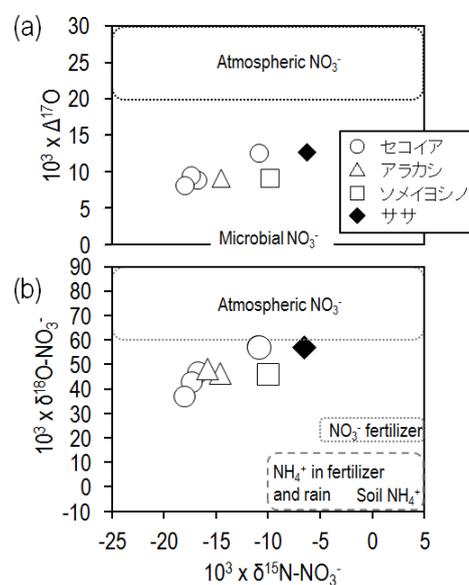


Fig. 1 葉抽出液中の $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ と $\Delta^{17}\text{O}$ (a)、 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ と $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ (b) の分布

Tracing nitrate uptake processes in plants using the natural stable isotopes as tracers

*K. Ikeya¹, K. Ando¹, F. Nakagawa¹, U. Tsunogai¹, D.D. Komatsu^{1, #}, H. Shibata² and K. Fukuzawa²
 (¹Environ. Stud., Nagoya Univ., ²FSCB., Hokkaido Univ., [#]Mar. Sci. Tech., Tokai Univ.)

2B08

古海洋プロクシとしての海底堆積物中モリブデン、 タングステン安定同位体比分析法の開発

○辻阪誠¹、高野祥太郎¹、村田レナ¹、平田岳史²、宗林由樹¹
(¹京都大学化学研究、²京都大学大学院理学研究科)

【はじめに】

近年のマルチコレクターICP 質量分析装置 (MC-ICP-MS) の発達により重金属安定同位体比の精密な測定が可能になった。海底堆積物中の重金属安定同位体比は、古海洋研究におけるプロクシとして有望である。堆積物中のモリブデン同位体比は酸化還元プロクシとしてさかんに研究されており、我々はタングステン同位体比が海底熱水活動の新たなプロクシになると考えている。しかし、MC-ICP-MS を用いる安定同位体比分析では、共存元素によるスペクトル干渉が正確な同位体比測定を妨げる。そのため目的元素を共存元素から分離する必要がある。さらに、器具や薬品など外部からの目的元素のコンタミネーションを防ぐクリーンな分離操作が必要であり、分離操作において同位体比分別が生じないように回収率は定量的でなくてはならない。本研究は、海底堆積物中のモリブデンとタングステンを同時に定量的に濃縮分離し、MC-ICP-MS で安定同位体比を正確に測定することを目的とした。

【実験方法】

堆積物試料は、HF、HNO₃、HCl、H₂O₂を加え、マイクロウェーブ分解装置 speedwave MWS-3⁺ (BERGHOF) で分解した。溶液を蒸発乾固し、残渣を HNO₃ に再溶解した。再溶解した堆積物溶液をキレート樹脂 NOBIAS Chelate PA-1 (日立ハイテックフィールドィング) のカラムに導入し、捕集したモリブデンとタングステンを NH₃、HNO₃ で溶離した。溶離液を蒸発乾固し、残渣を HF に再溶解した。再溶解した HF 溶液を陰イオン交換樹脂 AG1-8X (BIO RAD) のカラムに導入し、タングステンは溶離液として HCl を、モリブデンは溶離液として HNO₃ を用いて共存元素から分離した。溶離液を蒸発乾固し、NH₃ で再溶解した。同位体比測定には MC-ICP-MS である The Nu Plasma II (nu instruments) を使用した。

【結果・考察】

標準堆積物試料 NCS DC 74301 は、マイクロウェーブ分解装置を用いて完全に溶解することが出来た。また、NOBIAS Chelate PA-1 ならびに AGI-8X を用いた分離操作では、それぞれの操作でモリブデン、タングステンを共に定量的に回収することが出来た。今後モリブデン、タングステンの安定同位体比測定条件を確立し、報告する。

Determination of Stable Isotope Ratio of Molybdenum and Tungsten in Marine Sediments for Proxies in Paleooceanography

*M. Tsujisaka¹, S. Takano¹, R. Murata¹, T. Hirata², Y. Sohrin¹ (¹Institute for Chemical Research, Kyoto Univ., ²Kyoto Univ.)

2B09

塩素同位体比に関する分子軌道法計算と実験測定

○石川厚、成田進、山村舞、竹内あかり、大木寛、吉野和夫
(信州大学理学部)

【緒言】塩素同位体比は表面電離質量分析(TIMS)により $[^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+]/[^{133}\text{Cs}_2^{37}\text{Cl}^+]$ の信号強度比の測定から得られるが、この塩素同位体比は CH_3Cl^+ 分子イオンを使う気体質量分析法の測定結果と異なる場合がある。TIMSの場合、測定条件が原因とされる機構不明の塩素同位体比シフトが指摘されている。原因を探するため Cs_2Cl^+ の生成機構を考察し、TIMSの試料調製法を始めに研究した[1]。今回は測定中に Cs_2Cl^+ 分子が分解すると仮定して、反応($\text{Cs}_2\text{Cl}^+ \rightarrow 2\text{Cs}^+ + \text{Cl}^-$)の塩素同位体効果を分子軌道計算し、実験と比較した。

【分子軌道計算】一電子近似(ハートリーフォック計算、HF)に電子相関と相対論の効果を加えて分子軌道計算を行った。セシウム原子の波動関数には電子相関が考慮された相対論的縮約ガウス型基底関数(Sapro-DKH3-DZP-2012)[2]を使い、塩素原子には非相対論的縮約ガウス型基底関数(Sapro-DZP-2012)[2]を使った。計算に Gaussian 09 を使い、全ての電子に相関を入れた(CCSD(Full))。相対論計算に2次のDouglas-Kroll-Hess(DKH2)近似を使った。HF計算による $^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ 分子の構造最適化の後、CCSD(Full)とDKH2計算で構造補正を行い、分子中の全電子のエネルギーEと分子の振動数を求めた。 Cs^+ と Cl^- の計算にも電子相関と相対論を入れた。ギブス関数の値Gを求め、同位体交換反応($^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+ + ^{37}\text{Cl}^- \rightleftharpoons ^{133}\text{Cs}_2^{37}\text{Cl}^+ + ^{35}\text{Cl}^-$)に関するGの変化 ΔG と平衡定数Kを求めた。

【結果】分子は直線型($\text{Cs}-\text{Cl}-\text{Cs}^+$)で二つのCs-Clの距離は等しく3.165 Åとなった。塩素原子が化学結合軸に沿って振動する反対称伸縮振動に同位体効果があり、 $^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ は 204.5 cm^{-1} 、 $^{133}\text{Cs}_2^{37}\text{Cl}^+$ は 199.6 cm^{-1} であった。同位体効果のない対称伸縮振動(74.7 cm^{-1})と二重縮退の変角振動($^{133}\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$ は 39.2 cm^{-1} 、 $^{133}\text{Cs}_2^{37}\text{Cl}^+$ は 38.2 cm^{-1})も得た。 Cs_2Cl^+ は $E = -16022.311939\text{ hartree}$ 、 Cs^+ は $E = -7780.479992\text{ hartree}$ 、 Cl^- は $E = -461.115990\text{ hartree}$ となり、 Cs_2Cl^+ の分解は大きな吸熱エンタルピー変化となった($\Delta H^{298} = 148\text{ kcal/mol}$)。同位体比測定条件下(600K、 $1 \times 10^{-7}\text{ mbar}$)の塩素同位体交換反応は、 $\Delta G = -0.5\text{ cal/mol}$ となり、 $K = ([\text{Cs}_2^{37}\text{Cl}^+]/[\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+]) / ([^{37}\text{Cl}^-]/[^{35}\text{Cl}^-]) = 1.0004$ が得られた。 Cs_2Cl^+ に塩素37が偏る平衡となった($\delta^{37}\text{Cl} = 0.4\text{‰}$)。 Cs_2Cl^+ が分解した場合、 $R = [\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+] / [\text{Cs}_2^{37}\text{Cl}^+]$ は減少する。分解前の初期値を $R=3.1226$ とし、十分に分解が進行すれば $R=3.1214$ になった。この機構のみの場合、測定分子の分解程度に応じ、狭い範囲のRに塩素同位体比を測定できる。

[1] 石川, 山崎, 梅元, 三浦, 保柳, 吉野, 日本地球化学会, 第61回年会(富山)。

[2] T. Noro, M. Sekiya, and T. Koga, Theoret. Chem. Acc. 132, 1363 (2013).

A molecular orbital calculation on chlorine isotope ratio and experimental measurements,

*A. Ishikawa, S. Narita, M. Yamamura, A. Takeuchi, H. Ohki, and K. Yoshino (Fac. Sci. Shinshu Univ.)

2B10

ICP-MS/MS による高感度極微量放射性同位体 分析法の開発と環境放射能研究への応用

○大野 剛¹、廣野 睦¹、齋藤陽介¹、村松康行¹

(¹ 学習院大学理学部化学科)

ICP-MS はほとんどの元素について高いイオン化効率が得られることから微量元素・同位体分析の分野において重要な分析手法となっている。その一方、安定同位体に対し、同位体比が 10^{-6} 以下の極微量放射性同位体を測定するような分析はこれまで十分に行えなかった。これは安定同位体のピークの裾がテーリングし、極微量放射性同位体に干渉するためである。極微量放射性同位体を測定する場合、アバンダンス感度が重要になってくる。通常の ICP-MS のアバンダンス感度は 10^{-6} 程度であるが、近年開発されたトリプル四重極型 ICP-MS(ICP-MS/MS)は四重極を二つ持つため、アバンダンス感度は理論上掛け合わされ 10^{-12} まで改善されることになる。このため、安定同位体のテーリングによるスペクトル干渉の問題が解決できる。また、ICP-MS/MS は二つの四重極の間にコリジョン・リアクションセル(CRC)を持つため、一段目の四重極を用いて CRC に導入されるイオンを選別することができ、同重体イオンや分子イオンなどのスペクトル干渉を効果的に低減化することも可能となる。これにより、加速器質量分析法(accelerator mass spectrometry, AMS)での測定が必要だった極微量放射性同位体の測定が分析上様々な利点を持つ ICP-MS で可能となった(e.g. Ohno et al., 2013; Tanimizu et al., 2013)。

本研究では、福島原発事故により放出された極微量放射性同位体を調べることを目的に、学習院大学設置の ICP-MS/MS (Agilent 8800) を用いて極微量放射性同位体ストロンチウム 90 測定法の検討をおこなった。安定ストロンチウム溶液を用いて、質量数 90 の妨害信号/⁸⁸Sr 比を測定したところ、 5×10^{-12} の値が得られた。これは土壤中に安定ストロンチウムを含んでいても通常の ICP-MS 法に比べ影響が少ないことを意味している。また、リアクションガスに酸素を用いることにより同重体であるジルコニウム 90 を酸化物としてマスシフトさせ、一方で ICP-MS/MS の前段の四重極で酸化物として質量数 90 に干渉する可能性のあるイオンを除去することができるため、バックグラウンドノイズを効果的に低減化することが可能となった。さらに、脱溶媒試料導入法による試料導入効率の向上と分析計内の高真空化により従来法に比べ、数十倍程度の高感度化が達成された。

本発表では福島原発事故により汚染された土壌・環境試料の測定例を紹介し、ICP-MS/MS を用いた極微量放射性同位体分析の現状と環境放射能研究への応用について議論を行う。

Determination of ultratrace radioisotopes by ICP-MS/MS and its application to environmental radionuclides in Fukushima

*T. Ohno¹, M. Hirono¹, Y. Saito¹ and Y. Muramatsu¹ (¹Faculty of science, Gakushuin Univ.)

2B11

吸着および沈殿時のセリウム安定同位体分別における溶存錯体種の影響

○中田亮一^{1,2}, 田中雅人^{1,3}, 谷水雅治^{1,4,5}, 高橋嘉夫^{1,3,4}

(¹ 広島大・院理, ² 東工大・地球生命研究所, ³ 東大・院理, ⁴JAMSTEC・高知コア研究所, ⁵ 関西学院大・理工)

《はじめに》

吸着時および沈殿時に生じるセリウム(Ce)安定同位体分別は優れた酸化還元指標であることが示されているが, 先行研究は pH = 5.0 にて行われており天然環境に即座に応用できるものではない. Ce は低 pH 下では Ce³⁺として存在するが, pH の増加に伴い炭酸錯体を形成するため, 溶存種の違いが同位体分別に与える影響を評価する必要がある. そこで本研究では, 溶存錯体が異なる際の吸着および沈殿時の Ce 同位体比を測定し, XAFS 法および密度汎関数法(DFT)計算から同位体分別を支配する原因を議論する.

《実験と分析》

合成したマンガン酸化物と鉄水酸化物に, 濃度を系統的に変化させた塩化セリウム(III)溶液および NaHCO₃ を 2.25 mM になるよう添加し, pH を 6.80, 8.20, 11.0 (±0.05) に調整し 6 時間振とうした. また, 同溶液中で酸素ガスをバブリングさせることで Ce の自発的な沈殿を得た. 液相, 固相共に同位体比測定は高知コア研究所にて MC-ICP-MS を用いて行った. Ce 安定同位体比は, 実験に用いた塩化セリウム溶液に対する千分率偏差として, $\delta^{142}\text{Ce} = [({}^{142}\text{Ce}/{}^{140}\text{Ce})_{\text{sample}} / ({}^{142}\text{Ce}/{}^{140}\text{Ce})_{\text{CeCl}_3} - 1] \times 10^3$ と表記する. また, 固相試料の Ce K 端 EXAFS を SPring-8 BL01B1 にて測定した.

《結果と考察》

吸着における Ce 安定同位体分別では重い Ce 同位体が液相に分配され, 鉄水酸化物への吸着では Ce 安定同位体比に pH 条件による違いが確認されなかったのに対し, マンガン酸化物への吸着では pH の増加と共に固液間での同位体分別が小さくなった. 一方で Ce(CO₃)₂⁻ が支配的となる pH = 8.20 および 11.00 では重い Ce 同位体が選択的に沈殿していた. 固液間では吸着機構が同位体分別を支配することが多いが, Ce 沈殿の EXAFS スペクトルはいかなる pH 条件下においても変化は認められなかった. この結果は溶液の化学種が安定同位体分別を支配していることを示唆している. また, DFT 計算によって, [Ce(H₂O)₈]³⁺, [Ce(CO₃)(H₂O)₆]⁺ および [Ce(CO₃)₂(H₂O)₄]⁻ について換算分配関数比を求めた結果, 炭酸イオンが増加するにつれて軽い Ce 同位体が分配される傾向が示された.

Dissolved species controlling isotope effect for cerium during adsorption and precipitation

*R. Nakada^{1,2}, M. Tanaka^{1,3}, M. Tanimizu^{1,4,5}, and Y. Takahashi^{1,3,4}

(¹Hiroshima Univ., ²Tokyo Tech., ³The Univ. of Tokyo, ⁴JAMSTEC, ⁵Kwansei Gakuin Univ.)

2B12

サンゴ骨格のカルシウム同位体分別の変動要因について

○井上麻夕里¹、Nikolaus Gussone²、古賀奏子³、岩瀬晃啓³、鈴木 淳⁴、酒井一彦³、川幡穂高⁵

(¹ 岡山大学・院・自然科学、² ミュンスター大学・鉱物学科、³ 琉大・瀬底研究施設、⁴ 産総研・地質情報、⁵ 東大・大気海洋研)

サンゴ骨格を含む海洋石灰化生物殻中のカルシウム同位体比 ($\delta^{44}\text{Ca}$) は地球史における海洋のカルシウムサイクルを考える上で重要であり、各生物の生物鉱化作用を考察する上でも Ca の同位体分別がそれぞれどのように起きているかを検証することは重要である。本研究では、 CaCO_3 からなる造礁サンゴの骨格の材料となる Ca^{2+} の輸送経路を $\delta^{44}\text{Ca}$ より推察し、同位体分別の程度や分別がどのようにして起きているかを検討した。

サンゴの骨格試料は温度、光、pH をそれぞれ制御して飼育したサンゴ (*Porites australiensis*) から採取した。サンゴの飼育実験は琉球大学熱帯生物圏研究センター瀬底研究施設にて実施し、Ca 同位体分析については、ドイツ・ミュンスター大学鉱物学科所有の表面電離型質量分析装置 (Finnigan Triton T1, Re-single filament) にて測定を行った。主な測定法は Gussone et al. (2011) に基づき、約 400ng の Ca について ^{42}Ca - ^{43}Ca のダブルスパイク法で測定を行った。測定誤差は 0.09‰ (2SE, n = 253) であり、Ca 同位体比 ($\delta^{44}\text{Ca}$) は標準物質である NIST SRM 915a に対して、以下のように求めた。

$$\delta^{44}\text{Ca} = ((^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca})_{\text{sample}} / (^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca})_{\text{SRM915a}} - 1) \times 1000$$

サンゴの飼育実験と骨格中の Ca 同位体比測定の結果から、骨格成長は温度や pH などの環境によって有意に変動するものの、Ca の同位体分別は温度のみに見られ、温度依存性は 0.02 ‰/°C であった。また海水からの Ca の平均的な同位体分別は -1.2‰ であり、カルシウムチャンネルで Ca^{2+} が造骨細胞に輸送される時に、軽い ^{40}Ca が選択的に取り込まれていることが分かった。さらに、細胞を介して能動的に石灰化母液に送り込まれた Ca^{2+} はほぼ全てが骨格形成に使われており、チャンネル通過時以外の同位体分別は起きていないことが示唆された。pH や光実験では、サンゴの骨格成長には有意な差は見られたが、 $\delta^{44}\text{Ca}$ に有意差は見られなかったことから、カルシウムチャンネルの働きや Ca^{2+} の輸送が骨格成長に直接影響を与えているわけではないことが示された。

Reference: Gussone N., Nehrke G. and Teichert B. M. A. (2011), *Chem. Geol.* **285**, 194–202.

Controlling factors of Ca isotope fractionation in scleractinian corals

*M. Inoue¹, N. Gussone², Y. Koga³, A. Iwase³, A. Suzuki⁴, K. Sakai³ and H. Kawahata¹
(¹Okayama Univ., ²Institute für Mineralogie, Universität Münster, ³Sesoko St. Univ. Ryukyus, ⁴GSI, AIST, ⁵AORI, Univ. Tokyo)

2B13

単一花崗岩体におけるマグマ進化と Sr 安定同位体分別

○若木重行¹、若杉勇輝²、谷岡裕大²、石川剛志¹、壺井基裕²
(¹JAMSTEC 高知コア、²関西学院大理工)

一般に、火成岩類の重元素安定同位体組成には変動が見られない。これは、高温のマグマ過程では大きな同位体分別が生じるような化学反応が期待できない事と調和的である。しかし、一部の元素では火成岩類の重元素安定同位体組成に有意な変動が報告されている。例えば Sr の場合、玄武岩などほとんどの火成岩は $\delta^{88}\text{Sr} = 0.3\text{‰}$ と一定の安定同位体組成を示すのに対して、分化の進んだ花崗岩や流紋岩の一部には最大で 0.5‰ 程 “軽い” 同位体組成を示すものが報告されている (Ohno and Hirata, 2006; Charlier et al., 2012)。このような火成岩の Sr 安定同位体比変動には、斜長石の分別結晶作用が関与している可能性が指摘されているが (Charlier et al., 2012)、マグマ分化と Sr 安定同位体分別を直接に関連づけるような証拠は提示されていない。そこで本研究では、珪長質マグマの分化過程で Sr 安定同位体分別が生じている事を実証する目的で、単一の親マグマに由来する花崗岩体に対して系統的に Sr 安定同位体分析を行った。

福島県南西部に分布する只見川古期花崗岩類は、白亜紀後期の K-Ar 黒雲母年代を示す、中粒角閃石黒雲母花崗岩および粗粒黒雲母花崗岩である (谷岡ほか, 2014)。本研究では、24 試料の只見川古期花崗岩類 ($\text{SiO}_2 = 59.6 - 76.1 \text{ wt\%}$) の分析を行った。Sr 安定同位体分析は、高知コアセンター設置の TRITON を使用し、ダブルスパイク TIMS 法によって行った。本研究における $\delta^{88}\text{Sr}$ の分析精度は ± 0.02 であった。

只見川古期花崗岩類の主成分元素組成はハーカー図上で単一のトレンドを形成した。またほとんどの試料は、Rb-Sr アイソクロン図で 95.3 Ma に相当するアイソクロン上に分布した。これらの結果は、只見川古期花崗岩類が単一の親マグマが分化して形成した花崗岩体である事を示す。只見川古期花崗岩類の Sr 安定同位体比には、 $\delta^{88}\text{Sr}$ が 0.27 から -0.74 と、およそ 1‰ におよぶ非常に大きな変動が見られた。全岩の Sr 濃度はマグマの化学進化に伴って減少していく傾向を示す。 $\delta^{88}\text{Sr}$ の変動も Sr 濃度の減少とよく相関しており、 SiO_2 濃度の低い、より親マグマの組成に近いと考えられる試料の $\delta^{88}\text{Sr}$ は ~ 0.27 と、多くの火成岩と同様の値を示したが、 SiO_2 濃度の高い、より分化した試料ほど $\delta^{88}\text{Sr}$ が系統的に減少している。これらの結果から、マグマチャンバー内部での結晶分化作用によってマグマの化学組成が進化し、マグマから連続的に Sr が取り除かれる過程で Sr の安定同位体分別が定常的に生じている事が明らかになった。

Correlation between magma evolution and Sr stable isotopic fractionation within a single granitic pluton

*S. Wakaki¹, Y. Wakasugi², Y. Tanioka², T. Ishikawa² and M. Tsuboi² (¹Kochi, JAMSTEC, ²Sci. Tech., Kwansai Gakuin Univ.)