

3P01

2 種類の固相抽出法を用いた地質学的試料からの Ni 単離法の確立及び同位体比の高精度測定

○小林裕基¹、高野祥太郎²、谷水雅治¹

(¹ 関西学院大学大学院理工学研究科、² 京都大学化学研究所)

ニッケル(Ni)は海洋において栄養塩型の鉛直濃度プロファイルをとる微量元素であり、ある種の生物には必須元素の一つであるが、高濃度では、生体への毒性を有する。Niなどの第一遷移金属は海洋における一次生産に不可欠であり、これらの元素の地球化学的な循環を理解することは重要である¹。従来の地球表層における物質収支の定量的把握は濃度を元に進められてきたが、近年の同位体分析装置の発展等により、重金属元素の高精度同位体比測定が可能となり、軽元素安定同位体比と同様に微小な同位体変動を利用した循環の定量的把握が可能となった。この手法をNiへ応用するため、本研究では、地球表層における同位体変動の理解の基準となる岩石試料中のNi同位体比の決定を試みた。また、Niが多量に含まれているマンガングラスト、マンガング塊は、海洋における重要なNiの除去源であり、これらについても同位体比の決定を試みた。

岩石試料の複雑な構成成分のためにNiの単離は容易ではなく、過去に報告されているジメチルグリオキシムを用いた岩石試料からのNi単離法^{2,3,4}は、回収率の非定量性や分離したNiを含む有機物の加熱分解時間の冗長性が問題となっている。そのため、高分離能かつ高回収率の単離法の確立を行った。Niには質量数58, 60, 61, 62, 64の5つの安定同位体が存在するが、各核種にスペクトル干渉する元素及びNiに比べて多量に含まれる元素の分離が必要である。本研究では、岩石試料の主成分であるNa, Mg, Ca, Ti, Fe, Mnについて固相抽出法により、これらの元素からのNiの分離を行った。同位体比の測定時にCuによる外部補正を行うため、Cuについても除去した。

本研究では、固相抽出法に陽イオン交換分離、キレート樹脂分離、陰イオン交換分離を用いた。陽イオン交換分離では、HF系の溶離液によりTi, Feを分離した。キレート樹脂分離では、酢酸アンモニウム緩衝液を用いることにより、Na, Mgをはじめとするアルカリ・アルカリ土類金属及びMnを分離した。陰イオン交換分離では、Niと他の遷移金属を相互に分離した。これらの分離法を玄武岩の標準岩石試料であるJB-3に適用し、MC-ICP-MSにおいてCuによる外部補正を行い、 $\delta^{62/60}\text{Ni}$ を測定した(再現性は $\pm 0.02\%$; 2 s.d.)。測定に必要な約200 ngのNiを含む試料において分離を行った結果、回収率は90-98%であり、 $\delta^{62/60}\text{Ni}$ は報告されている玄武岩の値と整合的であった。本発表では、JB-3以外に同じ玄武岩の標準試料であるBHVO-2やマンガング塊の標準試料であるJMn-1についても測定値を報告する予定である。

1. Gall. L. et al., *Earth Planet. Sci. Lett.*, 375, 2013, 148-155.; 2. Gall. L. et al., *J. Anal. At. Spectrom.*, 27, 2012, 137-145.; 3. Gueguen. B. et al., *Geostand. Geoanal. Res.*, 37, 2013, 297-317.; 4. Chernozhkin. S. M. et al., *J. Anal. At. Spectrom.*, 30, 2015, 1518-1530.

Development of a quantitative nickel purification technique using solid phase extraction from geological samples

*Y. Kobayashi¹, S. Takano² and M. Tanimizu¹ (¹Kwansei Gakuin University, ² Institute for Chemical Research, Kyoto University)

3P02

希土類元素-ケイ酸錯体の生成定数の測定

○岩佐光太郎, 赤木右

(九州大理 地球惑星科学)

【はじめに】

海洋での希土類元素 (REE) のスペシエーションの議論において, REE-ケイ酸錯体 (REEOSi(OH)_3^{2+}) の存在は注目されることがなかった. しかし, REE のうち Eu とケイ酸との錯体について報告された安定度定数の値 (Thakur et al., 2007) の大きさを考慮すると, この錯体は, REE の化学種の中で無視できない割合で存在している可能性がある (Akagi, 2013).

前述の研究では, REE のうち Eu についてのみ, ケイ酸錯体生成定数が報告されている. そこで本研究では, Thakur らの手法を適用し, Eu 以外の REE についても安定度定数を決定することを目的とし, ICP-MS で検出するための実験系を構築した.

【手法】

溶媒抽出において, 水相-有機相間での REE の分配比がケイ酸濃度に依存して変化する. その変化から間接的に安定度定数を決定する. La-Lu までの REE を分配させた.

平衡状態における水相と有機相の REE の分配比 D と安定度定数との関係は,

$$(D_0 / D) - 1 = \beta_1 [\text{OSi(OH)}_3^-]$$

と表される. ここで, β_1 は REE-ケイ酸錯体の安定度定数, D_0 はケイ酸の濃度が 0 の場合の分配比である. 各 REE にこの関係が成り立つと仮定してそれぞれの安定度定数を求めた. 水相, 有機相中の REE 濃度の測定には ICP-MS を使用した.

【結果・考察】

La-Lu までを同時に分配させて安定度定数を求めると, $\log \beta_1$ がいずれも 8 前後で, 概ね重希土になるほど高くなるという結果が得られた. これは先行研究で言及されていた傾向と合致する. 今回得られた結果を用いて, REE のスペシエーションを議論する.

Determination of formation constants of REE complexes with *ortho*-silicic acid

*K. Iwasa, T. Akagi (Faculty of Sciences, Kyushu University)

3P03

石垣島サンゴ礁におけるマンガンと鉄の空間分布および過去 50 年間の時系列変動

○井上麻夕里¹、石川大策²、宮地 鼓³、山崎敦子⁴、鈴木 淳⁵、山野博哉⁶、川幡穂高²、渡邊 剛⁴

(¹岡大・院・自然科学、²東大・大気海洋研、³苫小牧市博物館、⁴北大・理学部、⁵産総研・地質情報、⁶環境研)

沿岸に発達するサンゴ礁域は河川を通じ流域より様々な環境負荷を受けることが知られており、これまでに、陸域物質の流入の指標としてハマサンゴ年輪に含まれるマンガン (Mn) や鉄 (Fe) が測定されている。これらの元素は塩分や浮遊粒子などの影響を受けやすいにもかかわらず、両元素のサンゴ骨格中での存在状態や、陸域に近い裾礁タイプのサンゴ礁海域においてどのような形態で両元素が存在しているか、といった基本的な情報はあまり研究されていない。

そこで本研究では石垣島白保サンゴ礁に影響を与える轟川の河口域より採取されたハマサンゴ試料について、サンゴ骨格内での両元素の存在状態を調べるためのクリーニング実験を行った。その後、年輪に沿って約 50 年の Mn と Fe の経年変化を復元した。サンゴ試料は、流域周辺の空間分布を調べるために河口から外洋側への 5 地点において採取したバルクサンプルと、時系列復元用のコアサンプルの 2 種類を用いた。

まずクリーニング実験の結果から、Mn はサンゴ骨格の結晶に取り込まれていることが明らかとなった。一方、Fe は結晶中ではなく、骨格間隙に取り込まれたり表面に付着するような形で存在していることが示唆され、両者でサンゴ骨格中での存在形態が異なることが示された。また、クリーニング有り/無しでの空間分布解析用のバルクサンプル中の Mn と Fe の測定結果から、両元素はこの海域における塩分や懸濁粒子の量を反映して、サンゴ礁内で変動していることが考えられた。一方、過去 50 年間の時系列解析の結果から、特に両元素のベースラインに着目すると、石垣島における土地利用の変遷を反映して両元素が変動していることが示唆された。しかしながら、特に Mn は海水温や一次生産量、降水量など複数の環境因子と関係していると考えられる季節変動が認められたため、サンゴ骨格中の Mn、Fe 共に堆積物流入の指標とするためには、サンゴ生息場所の海域においてこれら元素がどのような挙動を示すか、その特徴の把握が重要であることが示された。

Spatial distribution and 50 years records of Mn and Fe at the coral reef in Ishigaki Island, Japan

*M Inoue¹, D Ishikawa², T Miyaji³, A Yamazaki⁴, A Suzuki⁵, H Yamano⁶, H Kawahata², T Watanabe⁴
(¹Okayama Univ., ²AORI, Uni. Tokyo, ³Tomakomai City Museum, ⁴Hokkaido Univ., ⁵GSI, AIST, ⁶NIES)

3P04

「平成27年9月関東・東北豪雨」による沿岸域への淡水流入、海水安定同位体比変動の4ヶ月記録。 ～その寄与率と時系列変化～

○石村豊穂¹・添田周吾¹・大森溪一郎¹・齋藤伸輔²・徳永幸太郎²・小藤一弥²
(¹茨城高専, ²アクアワールド茨城県大洗水族館)

海水の酸素同位体比 ($\delta^{18}\text{O}$) は蒸発の影響や河川からの淡水の流入などによって変動し、塩分と相関があることが知られている。常に変動し続ける海水の $\delta^{18}\text{O}$ を、定点において高時間分解能で観測する研究例は少ない。特に沿岸域においては大量の淡水流入が、どの程度海水の $\delta^{18}\text{O}$ 変動(≒塩分変動)に影響を与えるのかといった評価や、その変動によって周辺環境に生息する水産資源にどのような影響をあたえるかについての評価が難しい。

本研究では、魚類耳石の安定同位体組成の基礎データを蓄積するため、水族館飼育海水の $\delta^{18}\text{O}$ の長期安定性について観測することを目的に、茨城県大洗沖の定点から汲み上げられた魚類飼育用海水を2015年8～12月の4ヶ月間にわたって採取して海水の $\delta^{18}\text{O}$ の測定を行った。しかし海水採取を開始して約1週間後に史上最大規模の集中豪雨である「平成27年9月関東・東北豪雨」が発生し、大量の淡水が海洋へと供給された。そのため、大雨による沿岸域への淡水の影響を海水の $\delta^{18}\text{O}$ から評価することに研究目的を再設定した。

<実験・結果>

研究試料には①大洗沖600m水深10mの定点から常時くみ上げられている飼育用海水(補給水)と、②マイワシ展示水槽内の飼育水を1～3日ごとに採取した海水(飼育水)を用いた。海水の $\delta^{18}\text{O}$ 値は CO_2 平衡法を用いて微量安定同位体比分析システム(MICAL3c)にて定量した。8月末に -0.2‰ 付近であった $\delta^{18}\text{O}$ 値は集中豪雨から2週間ほどかけて -0.7‰ 付近まで低下し、11月中旬までの1ヶ月間かけて $-0.1\sim-0.2\text{‰}$ まで上昇し安定したことが確認できた。このことから、大雨による大洗沖沿岸への淡水流入の影響のピークが約2週間後であり、その影響は1ヶ月にもおよぶことがわかった。また、海水の $\delta^{18}\text{O}$ と塩分換算式から求めた淡水の寄与率は最大規模の集中豪雨が起こった場合でも最大で9%程度であることがわかり、この数値をもとに飼育魚種や水産資源への影響を検討することが可能となる。今後はより長期間にわたる海水の採取と同位体分析を行うことにより、沿岸域における海水 $\delta^{18}\text{O}$ の変動を明らかにできると期待される。

The impact of the concentrated heavy rain (Sep. 2015, East Japan) to coastal area: the result of monitoring the fluctuations of stable oxygen isotope of seawater for four months.

* ¹ISHIMURA, T., ¹SOETA, S., ¹OMORI, K., ²SAITO, S., ²TOKUNAGA, K., ²KOFUJI, K.
(¹National Institute of Technology, Ibaraki College, ²Ibaraki Prefectural Oarai Aquarium)

3P05

放射性炭素同位体および炭素安定同位体による二枚貝類の殻・軟体部の炭素源の推定と海洋酸性化影響の評価

○西田 梢¹、Yue Chin Chew²、横山祐典²、鈴木 淳³、宮入陽介²、平林頌子²、林 正裕⁴、野尻幸宏⁵

(¹茨城高専、²東京大学大気海洋研、³産総研、⁴海生研、⁵弘前大学)

人為起源の二酸化炭素排出に伴い、地球温暖化とともに海洋酸性化が進行している。とりわけ、水産・観光資源として重要な有殻の海洋生物（軟体動物、サンゴ、棘皮動物など）の発生や生理、石灰化への影響が危惧されている。本研究では、海洋酸性化実験を実施した二枚貝試料を用いて、放射性炭素同位体 ($\Delta^{14}\text{C}$) および炭素安定同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$) 分析を実施した。 $\Delta^{14}\text{C}$ は $\delta^{13}\text{C}$ による補正が加えられているため、代謝による同位体効果 (metabolic effect) を除いた指標として、海水の溶存無機炭素 (DIC) の殻・軟体部成長への寄与率を推定できると期待される。さらに、殻の $\Delta^{14}\text{C}$ と $\delta^{13}\text{C}$ を比較することで、海洋酸性化による石灰化への代謝影響の推定を試みた。

アカガイ *Scapharca broughtonii* の一年貝を試料として、海洋生物環境研究所実証試験場（新潟県柏崎市）にて、2013年10月24日より12月18日までの55日間、酸性化実験を実施した。高精度な二酸化炭素分圧制御システム (AICAL2) を用い、水温 25°C一定条件下で、二酸化炭素分圧 ($p\text{CO}_2$) を 332, 463, 653, 872, 1137, 1337 μatm の6段階に設定し、流水式で飼育を行った。本システムは、海水に化石燃料起源の二酸化炭素ガスを添加しているため、 $\Delta^{14}\text{C}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ とも海水の $p\text{CO}_2$ と負の相関を示す。そのため、この海水の同位体傾斜をトレーサーとして、各実験区の殻や軟体部の $\Delta^{14}\text{C}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 値への海水の DIC の寄与率を推定できる。海水の DIC の貝類の軟体部および貝殻、エサ（植物プランクトン2種 *Pavlova lutheri*、*Tetraselmis tetrathele*）、海水の溶存無機炭素 (DIC) について、それぞれ、放射性同位体および炭素安定同位体比分析を実施した。

アカガイ軟体部の $\Delta^{14}\text{C}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ は6実験区間で有意な差がみられず、主要な炭素源はエサの植物プランクトンであると考えられる。一方、殻の $\Delta^{14}\text{C}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ とも $p\text{CO}_2$ と負の相関関係を示し、貝類の石灰化には海水の DIC 影響を強く受けていると予想される。殻の $\Delta^{14}\text{C}$ は、いずれの実験区でも海水の DIC とほぼ同一の値を示し、貝類の石灰化には海水の DIC が主な供給源であることが分かった。殻の $\delta^{13}\text{C}$ は、海水の DIC の $\delta^{13}\text{C}$ に比べて同位体比の変化が小さく、代謝効果 (metabolic isotope effect) による同位体分別が関わっていると予想される。よって、貝類の場合、石灰化への海水の寄与率推定には殻の $\Delta^{14}\text{C}$ 解析が有効と考えられ、さらに $\Delta^{14}\text{C}$ と $\delta^{13}\text{C}$ を対比することで、環境変化に伴う生理・代謝影響を評価できる。

Effects of ocean acidification on bivalve nutrient uptake and biomineralization as traced with radio- and stable carbon isotopes

*K. Nishida¹, Y. C. Chew², Y. Yokoyama², A. Suzuki³, Y. Miyairi², S. Hirabayashi², M. Hayashi⁴ and Y. Nojiri⁵ (¹National Institute of Technology, Ibaraki College, ²AORI, UTokyo, ³AIST, ⁴MERI, ⁵Hirosaki Univ.)

3P06

安定同位体を用いた北極海における N₂O 生成・消滅過程の解析

○柿本嵩人¹、豊田栄^{1,2}、吉田尚弘^{1,2,3}、小杉如央⁴、笹野大輔⁴、石井雅男⁴、亀山宗彦⁵、稲川満穂実⁵、吉川久幸⁵、西野茂人⁶、村田昌彦⁶

(¹東工大総合理工、²東工大物質理工、³東工大地球生命研、⁴気象研、⁵北大院地球環境、⁶海洋研究開発機構)

一酸化二窒素(N₂O)は温室効果気体であり、成層圏オゾンの破壊に関与する気体でもある(IPCC, 2013)。海洋は、N₂O の全球放出量の約 20%を占める重要な発生源であると考えられている。N₂O は硝化、脱窒などの微生物過程で生成すると同時に脱窒により消費されるが、溶存酸素濃度などの影響で生成・消滅過程は大きく変動するため、海洋全体の N₂O 放出量の見積もり幅は大きい。北極海においては、表層水中の溶存 N₂O が大気に対して過飽和であることが報告され、同位体比($\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}$)を用いた生成過程の解析も行われたが(Hirota et al., 2009)、観測例は限られており、時空間分布など未知な部分が多い。本研究ではベーリング海およびチャクチ海における溶存 N₂O の水平および鉛直分布を複数年にわたって明らかにするとともに、N₂O の分子内 ¹⁵N 分布(SP)も含む安定同位体比を用いて生成・消滅過程を解析することを目的とした。

海水試料は 2013-2015 年の 8-10 月に行われた JAMSTEC の「みらい」航海 (MR13-06, MR14-05, MR15-03) を利用して採取した。溶存 N₂O の濃度および同位体比を GC-IRMS を用いて測定した。

2014 年の N₂O 濃度は 11.3-22.7nmol/kg の範囲にあり、深度が増すにつれて高くなる傾向を示した。また大陸棚の浅い海域では、 $\delta^{15}\text{N}$ は深度が増すにつれて減少するのに対し、 $\delta^{18}\text{O}$, SP は増加する傾向を示した(図 1)。これらの結果から、本海域における N₂O の生成・消滅過程について定量的解析を行った。

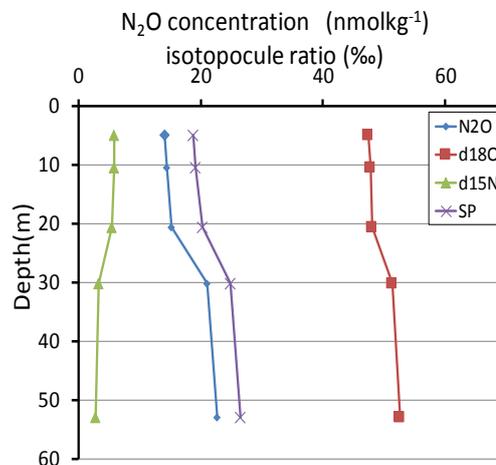


図 1. 2014 年の 67.5°N, 168.4°W における溶存 N₂O 濃度および同位体比の鉛直分布

Stable isotope analysis of N₂O production and consumption processes in the Arctic Ocean

*T. Kakimoto¹, S. Toyoda^{1,2}, N. Yoshida^{1,2,3}, N. Kosugi⁴, D. Sasano⁴, M. Ishii⁴, S. Kameyama⁵, M. Inagawa⁵, H. Yoshikawa-Inoue⁵, S. Nishino⁶, A. Murata⁶ (¹Interdisciplinary Grad. Sch. of Sci. & Eng., Tokyo Tech, ²Sch. of Materials & Chem. Tech., Tokyo Tech, ³ELSI, Tokyo Tech, ⁴MRI, ⁵Grad. Sch. of Environ. Sci., Hokkaido Univ., ⁶JAMSTEC)

3P07

東シナ海黒潮海流域における海水中水銀の形態別濃度とその鉛直分布

○丸本幸治¹、武内章記²、児玉谷 仁³、今井祥子¹、小畑 元⁴、張 頌⁵ (¹国立水俣病総合研究センター、²国立環境研究所、³鹿児島大、⁴東大海洋研、⁵富山大)

[はじめに] 水銀(Hg)に関する水俣条約の第 19 条においては、環境中における Hg の輸送量や循環量、並びにヒトを含めた生物への曝露量を把握するため、ヒトや環境中の Hg 濃度に関する長期的なモニタリングとモデル予測を実施することが求められている。とりわけ、ヒトへのメチル水銀 (MeHg) の生物蓄積は主に魚介類の摂取によるため、海域における動態の把握が重要である。そこで本研究では、データの少ない北太平洋西部の縁辺海である東シナ海の黒潮海流域に焦点をあて、水深 1000m 以下の大水深の地点も含む海水中の溶存態 Hg と粒子態 Hg、並びに溶存態 MeHg の鉛直分布を調べた。

[方法] 2015 年 10 月に実施された海洋研究開発機構所属「白鳳丸」KH-15-3 次航海において、黒潮海流域 5 地点の海水を鉛直方向に採取した。海水試料は船上にてろ過をし、適切な保存試薬を添加して冷蔵もしくは冷凍で保存した。帰港後、試料を実験室に持ち帰り、溶存態 Hg 及び粒子態 Hg を EPA method 1631 に準拠した方法で定量した。また、溶存態 MeHg を EPA method 1630 と環境省水銀分析マニュアルを組み合わせたハイブリッド法にて定量した。

[結果及び考察] 大陸棚近傍における水深 100m の地点では、溶存態 Hg 及び粒子態 Hg、溶存 MeHg の濃度はいずれも表層で低く、温度躍層下で高かった。温度躍層下では Chl-a 濃度や蛍光強度が急激に低下しており、栄養塩濃度も高くなっていた。そのため、再無機化による溶出が一因である可能性がある。一方、水深が 800m 以上の他の 4 地点では、どの地点も溶存態 Hg 及び粒子態 Hg の濃度は深度とともに高くなり、粒子態 Hg の割合が増加することがわかった。溶存 MeHg 濃度は表層でほぼ検出限界濃度 (1 pg/L) 以下であるのに対し、水深 100m 以深で数 pg/L となった。そして、水深 500m 付近において 30~50 pg/L の極大値を示し、それ以深は 10 pg/L 程度であった。T-S ダイアグラムから、MeHg 濃度の極大層では水塊構造が変化しており、それが大きく影響している可能性がある。今後、他の化学成分濃度のデータも併せて詳細に解析していく予定である。

本研究を遂行するにあたり観測でお世話になりました富山大学の堀川恵司准教授と学生諸氏、並びに白鳳丸の乗船員の皆様に厚く御礼申し上げます。また、観測機材の準備や水銀分析でお手伝いいただきました国水研の久保亜希子氏、鬼塚重美氏、宮川未来氏、森本茜氏に感謝いたします。本研究の一部は環境省の環境研究総合推進費 (課題番号 5-1405) の助成により実施されたため、ここに謝意を表します。

Vertical distributions of mercury in the seawater of the East China Sea and the Kuroshio waters

*K. Marumoto¹, T. Akinori², H. Kodamatani³, S. Imai¹, H. Obata⁴, J. Zhang⁵ (¹National Institute for Minamata Disease, ²National Institute for Environmental Studies, ³Kagoshima Univ., ⁴Tokyo Univ., ⁵Toyama Univ.)

3P08

プレート内破砕帯沈み込みに伴う南部チリ弧火成活動の多様性とマグマ生成過程の解明

○折橋裕二¹、市原美恵¹、安間 了²、新正裕尚³、遠山知亜紀⁴、角野浩史⁵、ホセ・ナランホ⁶、三部賢治¹、中井俊一¹

(¹東大地震研、²筑波大生命環境、³東経大経営、⁴海洋研究開発機構、⁵東大総合文化、⁶チリ鉱山局)

南米・チリ弧南部には明瞭なトランスフォーム破砕帯を数多く有するナスカプレートと南極プレートが沈み込んでいる。この両プレートは発散型プレート境界（中央海嶺）で分けられ、南緯 46 度付近で三重点（チリ三重点）を形成している。この三重点近傍約 350 km では火山フロントが消滅し非火山地帯となる。それよりも以北のハドソン火山から首都サンチアゴ（南緯 33 度）に至る全長約 1,200 km の範囲には南部火山帯（S V Z）と呼ばれる大陸弧火成作用により形成された 57 の第四紀火山が連なる（Stern, 2004）。Onuma and Lopez-Escobar (1987)は S V Z の火成作用の多様性とトランスフォーム破砕帯の位置関係について最初に着目し、Sr/Ca vs. Ba/Ca プロット図から得られた各火山の SB Index（無水カンラン岩の部分熔融度を示すファクター）が破砕帯直上部でピークを持つ波状振幅を示すことを見出した。この結果に基づき彼らは、沈み込んだ破砕帯がプレート下のアセノスフェア上昇流を誘発したため、特異な部分熔融度の増加となったと論じている。一方、対象火山数は 13 と少ないが、我々研究グループも同火山帯について予察的研究を行っている（Shinjoe et al., 2013; 遠山ほか, 2014）。我々は特に B やハロゲン元素、LIL 元素といった流体に親和性を持つ元素濃度に着目した全岩化学分析とデータ解析を行い、現段階では不明瞭ながら、SB Index と流体の付加量間に正の相関があることを見出した。このことは、トランスフォーム破砕帯に沿って加水した変質帯が通常より大量の流体をマントルウェッジに持ち込み、大陸弧（島弧）火成作用を活発化させるという新たなマグマ生成過程の構築の必要性を予期させる結果となった。その後、Manea et al. (2014)は S V Z の B/Zr 比の島弧沿い変化の特徴と数値モデリングから我々と類似した結論を見いだしている。

我々研究グループは、S V Z 中央部～南部域の火山を対象に、火山地質・地形解析、年代測定・全岩化学分析、高圧岩石実験で得られた盤石な総合データに基づき、大陸弧（島弧）火成作用での新しいマグマ生成過程の構築を目指している。本発表では、これまで得られた地形解析・地球化学データを中心に予察結果を報告する。

Variation of volcanic activity in Southern Volcanic Zone, Southern Chile and petrogenesis of its volcanic rocks: Constraint from subduction of fracture zones

*Y. Orihashi¹, M. Ichihara¹, R. Anma², H. Shinjoe³, C. Toyama⁴, H. Sumino⁵, Jose A. Naranjo⁶, K. Mibe¹ and S. Nakai¹ (¹ERI, Univ. Tokyo, ²Tsukuba Univ., ³Tokyo Keizai Univ., ⁴JAMSTEC, ⁵Univ. Tokyo, ⁶SERNAGEOMIN, Chile)

3P09

地球岩石における高精度 W 同位体分析 および Os 同位体比分析

○賞雅朝子¹、深海雄介¹、仙田量子¹、鈴木勝彦¹、
(¹ 海洋開発研究機構)

地球深部におけるマントルとコアは高温・高圧下で岩石層と液相金属が接し、平衡化学反応 (Walker, 2000, Rubie et al., 2004), 非平衡化学反応 (Knittle and Jeanloz, 1991), 同位体交換 (Puchtel and Humayun, 2000), などの相互作用が生じているとされており、周辺のマントルに特殊な同位体や化学的な特徴をもたらすと予測されている。また、マントルの循環モデルを考える場合、対流の起源と考えられており、重要な場となっている。

このようなマントル循環モデルやコアとマントルの共進化を解明するために、地球化学的なトレーサーとして、Hf-W 系列の ^{182}W 、Pt-Os 系列の ^{186}Os や、Re-Os 系列の ^{187}Os が用いられる。これらの系列では、親元素と娘元素が互いに親石性-親鉄性、液相濃集性-超液相濃集性など異なる性質を持つため、コアとマントルで異なる同位体比をもつことを利用している。またマントル表層では地殻が分化するため、地球初期における地殻の発達の研究でも、Hf-W 系列や Re-Os 系列、また Sm-Nd 系列の ^{142}Nd など重要なトレーサーとして研究に用いられる。

本研究では地球のコアとマントルおよび地殻の共進化過程を解明するために、まず地球岩石における高精度の W-Os-Nd 同位体分析を行い、時間軸および空間軸におけるこれらの同位体変動を明らかにしていきたいと考えている。

高精度 W 同位体比分析には海洋開発研究機構に新たに導入されたマルチコレクター型 ICP-MS の Neptune Plus (Thermo Scientific) を用いて行う。Os および Nd 同位体比分析には TRITON Plus (Thermo Scientific) を用いる予定である。

高精度 W 同位体比分析においては、岩石から低ブランク (pg レベル) での分離作業が要求されるため、岩石の分解および分離方法を改良し、ppm 単位 (標準試料に対して、100 万分率での差を分析) での分析を行う。

また測定する試料は、空間軸・時間軸を広げるため、Os 同位体比や Nd 同位体比に異常がある初期地球の岩石試料や、MORB、OIB (ハワイ島、南ポリネシア諸島、セントヘレナ諸島など)、キンバライト・巨大火成岩岩石区 (LIPs) などの試料を測定予定である。

High precision W and Os isotopes measurement of Earth's rock

*A. Takamasa¹, Y. Fukami¹, R. Senda¹, K. Suzuki¹ (¹JAMSTEC)

○滝嵐¹、平野直人²、山本順司³

(¹ 東北大・理学研究科、² 東北大・東北アジア研究センター、
³ 北海道大・総合博物館)

プチスポットとは、沈み込みの直前にあるアウターライズのような海洋プレートの屈曲場において、アセノスフェア上部からのマグマが噴出している小さな単成火山で、地球上に普遍的に存在していると考えられている (Hirano et al., 2006 など)。このような火山は、マンツル溶融物としてアセノスフェアの化学組成を知る手がかりになる可能性があり期待されている (Hirano, 2011; Yamamoto et al., 2014; Machida et al., 2015)。一方、溶岩はマンツルから地殻にかけて多数の捕獲岩および捕獲結晶を取り込んでおり、沈み込む手前の古い海洋プレートの情報を知るための直接的な情報を得ることが出来る (Yamamoto et al., 2009; 平野ほか, 2010 など)。三陸沖日本海溝付近の Site A、および北西太平洋東経 150 度付近の Site B ではマンツル捕獲岩が得られ、その詳細が報告されている (Yamamoto et al., 2009; Harigane et al., 2011; Yamamoto et al., 2014)。一方、YK14-05 航海のしんかい 6500 による調査では、福島宮城沖の Site C において複数のプチスポットを確認し、かんらん石の捕獲結晶が含まれている溶岩が得られた。本研究では、そのかんらん石捕獲結晶が持っている情報を考察する。

かんらん石捕獲結晶は Site A, B のマンツル捕獲岩のかんらん石 (Mg#: 90-93) と比べると Mg# が 88-90 と低い値を示した。日本海溝三陸沖および北西太平洋のマンツル捕獲岩とは異なった化学組成が想定される。かんらん石捕獲結晶にはキルクバンドが存在しているものや、メルト包有物・流体包有物が含まれているものがあり、マンツルの流動による変形を受け、包有物にはマンツルの情報が含まれていると推察できる。かんらん石捕獲結晶は、既に報告されている Site A, B のものと同様に、周囲をメルト起源の小さな結晶に取り囲まれているのが特徴で、メルト包有物の存在量や結晶の形状も多様性がある。一部、斜方輝石捕獲結晶も存在する。また、変質の程度が激しいにもかかわらず、周囲の小結晶は全く変質を受けていない捕獲結晶も存在する。このことは、捕獲前のマンツル中においてすでに変質を受けていたことを示唆する。他にも、シンプレクタイト構造のような特徴を示すかんらん石と磁鉄鉱が存在する。本研究では、これら捕獲岩から得られる情報との共通点・相違点を導き、捕獲結晶からもマンツル組成の地域差と本海域マンツルの化学組成を考察する。

Information of subducting mantle from xenocrysts in petit-spot lava.

*A. Taki¹, N. Hirano² and J. Yamamoto³ (¹ Graduate School of Science, Tohoku Univ., ² Center for Northeast Asian Studies, Tohoku Univ., ³ Hokkaido Univ. Museum)

炭酸塩鉱物沈澱反応におけるマグネシウム同位体分別の結晶構造依存性

○柵木彩花¹、肆矢俊浩¹、大野剛¹、小川雅裕²、福士圭介³、
山川庸芝明⁴、高橋嘉夫⁴

(¹学習院大学、²立命館大学、³金沢大学、⁴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、微量元素組成や同位体比から沈澱時の温度や pH などの古環境情報を読み取ることができるため、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炭酸塩中のマグネシウムの同位体分別が注目されている。天然炭酸塩鉱物には主にカルサイトとアラゴナイトの結晶形が存在し、マグネシウムの同位体分別はカルサイトで大きく、アラゴナイトで小さいことが報告されている (e.g. Chang *et al.*, 2004)。この指標の有用性を評価するためには、マグネシウムの同位体分別の変動要因を理解することが重要となる。本研究では、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結晶構造との関係性を明らかにすることを目的に、天然炭酸塩試料、合成カルサイト、合成アラゴナイトに含まれるマグネシウムの XAFS 法による局所構造解析と MC-ICP-MS によるマグネシウム同位体分析をおこなった。

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、天然のアラゴナイト試料はサンゴ(Coral: JcP-1)を用いた。さらにカルサイト・アラゴナイトとの比較のため、マグネシウムを吸着させたフェリハイドライトとモノハイドロカルサイト (MHC) も用いた。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、試料の一部は陽イオン交換法によりマグネシウムを精製後、MC-ICP-MS にて同位体比測定をおこなった。TG-DTA 測定によって、合成炭酸塩中の含水率も測定した。

結果と考察：マグネシウムの XAFS 法による局所構造解析の結果、合成アラゴナイト、サンゴ、フェリハイドライトおよび MHC の一部と XANES スペクトルの一致がみられた。また、TG-DTA 測定では、天然のサンゴ及び合成アラゴナイトが水分 (3%程度) を多く含んでいることが明らかとなった。以上のことより、アラゴナイト中のマグネシウムは結晶中で一部水和した状態で存在していることが示唆される。また、アラゴナイト中においてマグネシウムが水和状態で存在することにより、溶液中と結晶中での存在状態の差が小さくなり、マグネシウムの同位体分別もカルサイトより小さくなったと考えられる。

Effect of carbonate crystal structures on Mg isotopic fractionation during carbonate precipitation.

A. Masegi¹, T. Yotsuya¹, T. Ohno¹, M. Ogawa², K. Fukushi³, Y. Yamakawa⁴, Y. Takahashi⁴
(¹Gakushuin Univ., ²Ritsumeikan Univ., ³Kanazawa Univ., ⁴Univ. Tokyo)

炭酸塩鋁物の結晶構造が炭酸塩鋁物沈澱反応における
ホウ素分配係数及び同位体分別係数に与える影響○大谷朋子¹、坂田周平¹、大野剛¹(¹ 学習院大学)

【はじめに】海水中のホウ素はホウ酸およびホウ酸イオンとして存在する。ホウ素は pH によってその存在度が異なることから、海水洋の pH トレーサーとして炭酸塩中のホウ素同位体比(¹¹B/¹⁰B)が注目されている (e.g. Ohde and Zuleger, 1999)。炭酸塩にはホウ酸イオンが選択的に分配されることが知られているが、結晶構造 (カルサイト・アラゴナイト) の違いで、取り込まれ方にどのような違いが生じるかについて調べた研究例は少ない。そこで、本研究では実験室内にて pH 一定条件下で、無機的に炭酸塩(カルサイト及びアラゴナイト)を合成し、ホウ素の分配係数及び同位体分別係数が結晶構造の違いによってどのような影響を受けるかについて調べた。

【実験】本研究では、化学組成を制御した模擬海水を作成し、pH が一定になるよう制御した環境下で炭酸塩を沈澱させた。沈澱物は X 線回折 (XRD) 測定により構造を同定した。生成した炭酸塩を溶解させた後に、陽イオン交換樹脂を用いて、ホウ素以外の陽イオンを吸着させることで、ホウ素を精製した。多重検出器型 ICP 質量分析計 (MC-ICP-MS) を用いたホウ素の同位体比測定において、質量差別効果の補正法としてリチウムによる外部補正が提案されている(永石・谷水, 2012)。本研究では、質量差別効果の影響がより小さくなる高質量側のマグネシウムを用いた外部補正の検討を行い、ホウ素同位体測定における精度・確度の評価を行った。その後、MC-ICP-MS を用いて合成炭酸塩のホウ素同位体比分析を行った。

【結果及び考察】炭酸塩の合成において、pH 一定条件下で結晶構造別(アラゴナイト、カルサイト)に作り分けること、また結晶構造を固定し、炭酸塩を pH 別に合成することの両者が可能となった。試料を精製する際、永石・谷水 (2012) を参考に、ホウ素の揮発を抑えるべくマンニトールを添加した。しかし、マンニトールはマグネシウムによる外部補正を行う際に質量スペクトル干渉を引き起こし誤差の原因となることが分かった。そこで、マンニトールを用いることなくホウ素が揮発しない条件を決定し、その後、マグネシウム外部補正法を適用してホウ素同位体比測定を行った。その結果、挟み込み法のみの場合よりも、マグネシウム外部補正法を併用したことで、測定精度の向上がみられた。この補正法を用いて、無機的に合成した炭酸塩に含まれるホウ素の同位体測定をおこなったところ、分子振動の理論から算出される理論値と近い観測値が得られた。本発表では、結晶構造別のホウ素同位体分別について報告し、この結果を踏まえ、炭酸塩の結晶構造の違いによる同位体効果への影響について考察を行う。

Effect of carbonate crystal structures on partition coefficient and isotopic fractionation factor of boron during carbonate precipitation.

*T. Ohtani¹, S. Sakata¹, T. Ohno¹ (¹Gakushuin Univ.)

3P13

マントル-コア間における亜鉛同位体分別：結晶計算による理論的研究

○小野克真¹、浅井久瑠美¹、阿部穰里¹、今村穰¹、善甫康成²、Frederic Moynier³、波田雅彦¹

(¹ 首都大学東京大学院、² 法政大学大学院、³ Institut de Physique du Globe de Paris)

現在地球はマントルとコアの二層で形成されており、マントルは火口からサンプルが採取可能であるが、コアは地下 2900km 以下に存在するため試料は得られない。そのためコアに含まれる元素の情報は間接的に調べる必要がある。近年クロム元素のコアにおける分化に関して、始原的隕石とマントル成分中の同位体分別の実験値および、金属コアモデルとマントル間の同位体分別係数の理論値を利用した研究が報告されている。¹⁾

我々は今回、亜鉛元素のコアへの分化を理解するために、マントルとコアの間で起こる平衡状態を仮定した、同位体分別係数の理論計算を行った。固体結晶を対象とした同位体分別係数の理論計算は比較的少なく、本研究では 2 つの代表的な周期境界系を扱うプログラム、QuantumESPRESSO (QE) と Siesta を用いて比較を行った。どちらのプログラムでも密度汎関数理論に基づく電子状態計算を行うが、QE では平面波基底を用いるのに対し、Siesta では原子局在基底を用いている点で大きく異なる。コアのモデルとして亜鉛金属結晶を、マントルのモデルとして亜鉛を含むかんらん石を用いた。また Bigeleisen-Mayer の式²⁾を用いて、固体の振動計算から換算分配関数比($\ln\beta$)を求めた。

亜鉛金属結晶において、QE ではフォノン分散の効果として、q 点数を 1,8,12 点と変化させ $\ln\beta$ の変化を調べた。また Siesta では格子内の原子数を 4,8,16,24 と変化させることで同様の効果を確認している。表 1 より QE では、q 点が 1,8,12 という範囲では $\ln\beta$ の値はそれほど変わらず、0.11%程度になっている。一方 Siesta では Zn₈ 以上のモデルを採用すると $\ln\beta$ の値はおおよそ 0.17~0.19%程度に収束している。また金属結晶、かんらん石ともに、QE の方が Siesta より $\ln\beta$ を小さく見積もっているものの、どちらも概ね近い $\ln\beta$ を示しており、重い同位体がかんらん石に濃縮するという結論は一致した。

表 1. 亜鉛金属結晶とかんらん石における ⁶⁴Zn-⁶⁶Zn の換算分配関数比 [%] (T=1000K)

| プログラム(q 点数) | QE(1) | QE(8) | QE(12) | Siesta(1) | | | QE(1) | Siesta(1) | |
|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|-----------|-------|
| 結晶モデル | Zn ₄ | Zn ₄ | Zn ₄ | Zn ₄ | Zn ₈ | Zn ₁₆ | Zn ₂₄ | かんらん石 | |
| $\ln\beta$ | 0.092 | 0.117 | 0.107 | 0.129 | 0.174 | 0.190 | 0.172 | 0.229 | 0.284 |

1) F. Moynier, et al. *Science* **331**, 1417(2011). 2) J. Bigeleisen et. al., *J. Chem. Phys.* **15** 261 (1947)

Theoretical study of zinc isotope fractionation in crystal systems between Mantle and Core

*K. Ono¹, K. Asai¹, M. Abe¹, Y. Imamura¹, Y. Zenpo², F. Moynier³ and M. Hada¹ (¹Tokyo Metropolitan Univ., ²Hosei Univ., ³Institut de Physique du Globe de Paris)

○伊地知 雄太、大野 剛
(学習院大学)

鉄マンガン酸化物は、海洋環境に広く存在する鉄水酸化物及びマンガン酸化物の凝体であり、海洋中の様々な微量元素を濃集する。その中でモリブデン(Mo)は鉄マンガン酸化物に軽い同位体が選択的に取り込まれ、2 ‰程度の同位体分別を示す事が報告されている (Baring and Anbar, 2004)。Mo 同位体比の変動は古海洋酸化還元状態の指標になると考えられており、実験室内での吸着実験や XAFS 測定による表面構造解析によって同位体分別機構が考察されている(e.g. Kashiwabara *et al.*, 2009)。一方、マンガン酸化物にはバーネサイト及びバーナダイトが存在し、同一条件で、これらの吸着時の Mo 同位体分別係数を比較した例はほとんどない。そこで本研究では、バーネサイト及びバーナダイトをそれぞれ作り分け、それぞれに吸着する際の Mo 同位体分別係数を調べ、結晶度の違いが同位体分別係数に与える影響を考察することを目的とした。

バーネサイト、バーナダイト、フェリハイドライトを超純水に懸濁させ、各懸濁液をモリブデン酸ナトリウム溶液と混合し、吸着が定常状態に達した時点で液相と固相を分離した。また吸着時と脱離時の同位体分別を比較するために Mo 吸着後のマンガン酸化物を、Mo を含まない液相に移し一部を脱離させた。固相は 6 M HCl に溶解させ、液相と固相の元素濃度分析を誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS/MS) で行った。同位体比測定を行う前に、測定妨害となる他の元素を除くために陰イオン交換樹脂を用いた分離を行い、Mo を精製した。フェリハイドライトの溶解液は鉄を豊富に含み、陰イオン交換樹脂では分離ができないため、陽イオン交換樹脂を用いて分離を行った。Mo の精製後、二重収束型多重検出誘導結合プラズマ質量分析法 (MC-ICP-MS) で $^{97}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$ 比の測定をした。MC-ICP-MS による同位体比測定の結果、バーネサイト、バーナダイト、フェリハイドライトでの分別係数 ($\alpha_{\text{soln-solid}}$) は、 1.0015 ± 0.0002 , 1.0016 ± 0.0002 , 1.00061 ± 0.00009 となった。バーナダイトでの Mo 吸着・脱離時同位体分別 ($\Delta^{97/95}\text{Mo}_{\text{soln-solid}}$) は、それぞれ 1.6 ± 0.3 ‰, 1.28 ± 0.14 ‰であった。結晶性の異なるマンガン酸化物では分別の大きさに分析精度内での差は見られなかった。フェリハイドライト吸着時の分別が他の 2 つと比べて小さいのは表面錯体構造の違いとも一致している (kashiwabara *et al.*, 2009)。マンガン酸化物での吸着・脱離時の同位体分別はどちらの場合でも固相側に軽い同位体が濃集し、平衡論的な同位体交換反応が支配的であることが推測された。

Isotopic fractionation of molybdenum during adsorption onto ferromanganese oxides

○Y. Ijichi and T. Ohno (Gakushuin University)

○一野亘生¹、若木重行²、若杉勇輝¹、谷岡裕大¹、壺井基裕¹
(¹ 関西学院大理工、² 海洋研究開発機構 高知コア)

火成岩は高温環境下で形成されたため、その重元素安定同位体には大きな同位体分別が期待できないと考えられてきた。しかし、近年では Fe, Zn, Sr などの重元素で安定同位体の変動が報告されている (Ohno and Hirata, 2006; Heinmann et al., 2008)。火成岩の Sr 安定同位体は $\delta^{88}\text{Sr}$ が 0.39‰ から -0.19‰ に及ぶ大きな変動が見られ、その原因として斜長石の分別が指摘されている (Charlier et al., 2012)。また、火成岩の Fe 安定同位体は分化が進むにつれて $\delta^{56}\text{Fe}$ が系統的に増加し、その原因として結晶分化又は流体離溶が指摘されている (Telus et al., 2012)。いずれの場合もその明確な根拠は示されておらず、同位体分別メカニズムは明らかではない。そこで本研究では、火成岩における重元素安定同位体の中で Sr 安定同位体分別メカニズムに関与する要因を検討するため、単一花崗岩体の Sr 安定同位体分析及び組織観察を行った。

研究対象の福島県南西部に分布する只見川古期花崗岩類は、白亜紀後期から古第三紀前期の花崗岩であり、檜枝岐川花崗岩 (SiO_2 量 59.6–69.4 wt.%) と只見川花崗岩 (SiO_2 量 69.0–76.1 wt.%) に区分される (谷岡ほか, 2014)。只見川古期花崗岩類 (アプライトを含む) の Sr 安定同位体分析は高知コアセンター設置の Thermo Finnigan TRITON を用いてダブルスパイク TIMS 法によって行った。 $\delta^{88}\text{Sr}$ の分析精度は $\pm 0.02\text{‰}$ であった。

只見川古期花崗岩類 (アプライトを含む) の Sr 安定同位体比は $\delta^{88}\text{Sr}$ が 0.27‰ から -0.74‰ を示し、約 1‰ に及ぶ大きな同位体分別が見られた。只見川古期花崗岩類の $\delta^{88}\text{Sr}$ は Sr 量の対数値と直線的な相関を示したが、アプライトはその相関から外れた。これは、只見川古期花崗岩類の Sr 安定同位体分別がレイリー分別過程に従うことを示し、アプライトは別の同位体分別過程に従う可能性がある。SEM による離溶組織観察ではカリ長石-斜長石間に発達する Ab_{71-100} の Ab-rich な斜長石で構成される反応帯の幅が分化の進んだ一部の岩石で広くなる傾向が見られた。反応帯の形成はカリ長石-斜長石-流体における元素交換によると考えられていることから (Yuguchi et al., 2008)、分化の進んだ岩石では流体との関与が大きくなる可能性が高い。これらの結果から、只見川古期花崗岩類の Sr 安定同位体分別はレイリー分別過程に従うが、アプライトは別の同位体分別過程を考慮する必要がある。その可能性としては鉱物-流体間反応が考えられる。

Factors of Sr stable isotope fractionation within a single granitic pluton
*K. Ichino¹, S. Wakaki², Y. Wakasugi¹, Y. Tanioka¹, and M. Tsuboi¹ (¹Sci. Tech., Kwansei Gakuin Univ., ²Kochi, JAMSTEC)

3P16

分光式同位体比分析計による水の三酸素同位体組成の校正と降水試料への適用

○上地佑衣菜¹、植村立¹

(¹琉球大理)

【背景】

降水の水素と酸素の同位体比 (δD と $\delta^{18}O$) は水循環のトレーサーとして広く用いられている。近年、水の $\delta^{17}O$ の高精度測定が可能になり、 $\delta^{18}O$ と $\delta^{17}O$ を組み合わせた指標である ^{17}O -excess が提案された (Barkan and Luz, 2005; Luz and Barkan, 2010)。 ^{17}O -excess は、 d -excess ($= \delta D - 8 \times \delta^{18}O$) と同様に世界平均の天水線の切片として定義されている。したがって、理論的には分子拡散による同位体分別により、相対湿度が低いほど高い値を示すと考えられ、海洋上の水蒸気観測においても蒸発時の湿度依存性が確認されている (Uemura et al., 2010)。しかし、水の ^{17}O の測定には、 H_2O を O_2 に変換する必要があり、コストと時間を要していた。また、 ^{17}O -excess の変動は per meg (10^{-6}) オーダーであり、一般的な測定 10 分の 1 程度の分析精度が要求される。そこで、本研究では、近年市販が開始された分光式同位体分析計を用いて、水の $\delta^{17}O$ 値の高精度校正手法を検討し、沖縄の降水の $\delta^{17}O$ 測定を試みた。

【試料と方法】

キャビティリングダウン式分光計 (L2140-i, Picarro) を用いて同位体比分析を行った。内筒インサート付バイアルにワーキングスタンダード(純水)を入れ、1個のバイアルにつき20回の測定を行った。

【結果】

5本のバイアルの $\delta^{17}O$ 測定結果を図1に示す。各バイアルの平均値の標準偏差 ($= 1\sigma/\sqrt{n}$) は、 $\delta^{17}O$ が $\pm 0.007\%$ 、 $\delta^{18}O$ が $\pm 0.006\%$ であった。今後、VSMOW スケールへのデータ校正手法を詳細に検討し、沖縄の降水の測定を行う予定である。

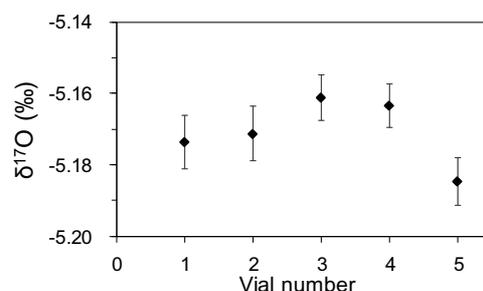


図1 WS水の繰り返し測定

参考文献 : Barkan E. and Luz B. (2005) *Rapid Commun. Mass. Spectrom.* 19, 3737; Luz and Barkan (2010), *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74 6276; Uemura R., Barkan E., Abe O. and Luz B. (2010), *Geophys. Res. Lett.* 37, L04402, doi:10.1029/2009GL041960.

Calibration for the triple isotopic compositions of water using CRDS

*Y. Uechi¹, R Uemura¹ (¹ Faculty of Science, University of the Ryukyus)

3P17

耐強酸および耐フッ化水素酸仕様の自動固相抽出システムの開発

○田副 博文、山田 正俊
(弘前大被ばく医療)

【はじめに】

地球化学の分野で試料の分解や化学分離操作には高濃度の酸や腐食性のフッ化水素酸などの試薬が頻繁に用いられる。様々な元素の分離に対応したキレート樹脂が開発され、酸の濃度や種類を変えることで目的元素を高い選択性で分離することができる。しかし、酸の種類によっては接液部にテフロン素材を用いる必要がある場合もある。また、疎水性の高い樹脂では重力落下による通液ができない。自動固相抽出装置も市販されているが、高価なうえ耐薬性の点で分析対象元素が限定されるか、用途に応じた改造が必要となる。本研究ではバルブやポンプなどの接液部をテフロンなどの化学的に不活性な素材からなるパーツを個別に入手し、高濃度の酸やフッ化水素酸を通液可能な分離システムを構築した。

【方法】

分析試料および移動相は PTFE 製のセレクターバルブに接続され、タイマー型コントローラー(RT731、ジーエルサイエンス)により制御した。PTFE チューブポンプを用いて送液 (2 mL/min) し、逆方向への送液制御も可能である。固定相として REE に対して高い選択的吸着性を持つ DGA Resin (Eichrom)を用いた。DGA Resin は高濃度の HNO₃ もしくは HCl 溶媒中で REE に対して高い分配係数を示す。TRU Resin や RE Resin と異なり、HNO₃ 条件では Fe を吸着しないため、鉍物試料や水酸化鉄共沈処理により濃縮した海水試料の分離において非常に有用である。Y を含む溶離液 (0.1M HCl 20 mL) をフラクションコレクタで個別に回収し、ICP-OES で定量した。

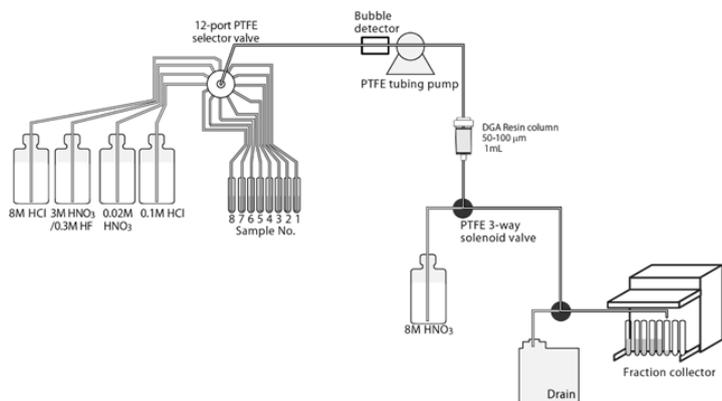


Fig. 3 Schematic of home-made automated separation system

【結果】

Y, La, Pb, Bi, Th, U を含む模擬試料とブランク試料を交互に処理し、Y 回収率・その他元素の除去効率・ブランク試料への汚染を確認した。合計 40 試料までの連続使用試験において、これらの性能の低下は見られず、Y の回収率は $98 \pm 3\%$ (n=22) であった。

Development of automated chemical separation system resistant to high concentration acid and hydrofluoric acid *H. Tazoe, M. Yamada (¹IREM, Hirosaki Univ.)

微量断層岩の微量元素・同位体比の包括分析：

1. マイクロサンプリングと主成分・微量元素分析

石川剛志¹、○川合達也²、永石一弥²、氏家恒太郎³、亀田純⁴、三島稔明⁵

(¹ 海洋研究開発機構、² マリン・ワーク・ジャパン、³ 筑波大学、⁴ 北海道大学、⁵ 大阪市立大学)

断層岩の金属微量元素・同位体分析は、地震時の断層で生じる流体岩石相互作用や摩擦融解等の物理化学的過程の理解に有効であることが近年明らかとなってきた。そのような物理化学過程は、厚さがミリメートルレベルかそれ以下の断層すべり帯に集中して起こるので、ごく狭い空間領域から採取された微量の試料について元素・同位体分析を多角的かつ高精度で行う必要がある。本研究では、断層岩試料からの微量試料の採取と、主成分・微量元素・同位体分析を包括的に行う手法を構築した。試料としては IODP Exp.343 (JFAST) で得られた日本海溝プレート境界断層の掘削コア試料を用いた。本発表では、サンプリングと主成分・微量元素分析について報告する。

サンプリングには PC 制御の高精度マイクロミル (Geomill326) を用いた。切削には タングステンカーバイト (WC) 製のドリルビットを使用した。サンプリングに際しては、断層岩チップを精密可動ステージに固定し、デジタル顕微鏡で決めた位置情報を PC 入力してライン切削を行った。主すべり帯 (PSZ) と考えられる岩相境界に沿って幅 100 マイクロメートルの領域だけに集中した切削を行ったほか、PSZ の両側それぞれ 3 箇所やや広い領域について走査切削を行うことで、計 7 試料 (重量約 1~2 mg) を採取した。得られた粉末試料のうち 1 mg 前後を HF-HNO₃-HClO₄ で分解して溶液化し、一部を分取して ICP 質量分析計 (Agilent 7700x) で主成分・微量元素分析を行った。

秤量以降の実験操作を断層岩試料と同等条件で行った標準岩石試料 JB-3 の分析値は推奨値と良い一致を示した。また、別試料についてのダイヤモンドビット、WC ビットの切削比較実験から、WC ビットからの元素汚染が大きい元素 (タングステン、ニッケル、タンタル等) 以外の微量元素については、良好な値が得られることが分かった。

JFAST プレート境界断層について得られた主成分・微量元素の分析値の多くは、アルミニウム濃度と強い相関を示した。これは、組成変化が粘土鉱物の量比でほぼ支配されていることを示す。しかし、一部の元素については、PSZ にのみ相関からの明らかなずれが認められ、断層すべりに伴う何らかの物理・化学過程が記録されていることが分かった。それらの成因、および断層研究における本手法の有効性について考察する。

Geochemical analysis of milligram-level fault rock samples: 1. Sampling and major and trace elements analyses.

T. Ishikawa¹, *T. Kawai², K. Nagaishi², K. Ujiie³, J. Kameda⁴ and T. Mishima⁵ (¹ JAMSTEC, ² Marine Works Japan Ltd., ³ Tsukuba Univ., ⁴ Hokkaido Univ., ⁵ Osaka City Univ.)

微量断層岩の微量元素・同位体比の包括分析：

2. Li・B・Sr・Nd・Pb 同位体分析

石川剛志¹、○永石一弥²、川合達也²、若木重行¹、氏家恒太郎³、
亀田純⁴、三島稔明⁵

(¹海洋研究開発機構、²マリン・ワーク・ジャパン、³筑波大学、
⁴北海道大学、⁵大阪市立大学)

断層岩の金属微量元素・同位体分析は、地震時の断層で生じる流体岩石相互作用や摩擦融解等の物理化学的過程の理解に有効であることが近年明らかとなってきた。そのような物理化学過程は、厚さがミリメートルレベルかそれ以下の断層すべり帯に集中して起こるので、ごく狭い空間領域から採取された微量の試料について元素・同位体分析を多角的かつ高精度で行う必要がある。本研究では、断層岩試料からの微量試料の採取と、主成分・微量元素・同位体分析を包括的に行う手法を構築した。試料としては IODP Exp.343 (JFAST) で得られた日本海溝プレート境界断層の掘削コア試料を用いた。本発表では、Li・B・Sr・Nd・Pb 同位体分析について報告する。

マイクロサンプリング (石川・川合ほか、本大会) で得られた、主すべり帯 (PSZ) を含む計 7 試料 (重量約 1~2 mg) については、同位体分析用に 2 種類の化学処理を行った。まず、主成分・微量元素分析用に調製した試料溶液 (試料約 1 mg 相当) の一部から、陽イオン交換樹脂、Sr レジン、TRU レジン、Ln レジンによる連続イオン交換処理 (川合ほか、2015 年地球化学会) により Li、Sr、Nd、Pb を化学分離した。B は他の元素と同じ化学処理を行うと揮散するので、0.5~1 mg 程度の試料を別個に HF-HCl-Mannitol で分解した。溶液の一部を分取し ICP 質量分析計で B 濃度を定量した後、陽・陰イオン交換樹脂による連続処理で試料溶液から B を化学分離した。Li・B・Pb 同位体比は多重検出型 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) で分析した。

JFAST プレート境界断層試料の Li・B・Sr・Pb 同位体比については、PSZ と他の試料の間で差異が認められなかったが、Nd 同位体比については、わずかな差が認められた。これは微量元素に認められたのと同様、断層すべりに伴う何らかの物理・化学過程を反映していると考えられる。また、Rb/Sr—⁸⁷Sr/⁸⁶Sr、U/Pb—²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb、Th/Pb—²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb には正の相関が認められた。これらは大陸から供給されたイライトの平均年代、および断層岩の原岩である堆積物の形成年代を反映している可能性がある。本発表では、これらの同位体組成の成因、および断層研究における本手法の有効性について考察する。

Geochemical analysis of milligram-level fault rock samples: 2. Li, B, Sr, Nd and Pb isotopic analyses.

T. Ishikawa¹, *K. Nagaishi², T. Kawai², S. Wakaki¹, K. Ujiie³, J. Kameda⁴ and T. Mishima⁵

(¹JAMSTEC, ²Marine Works Japan Ltd., ³Tsukuba Univ., ⁴Hokkaido Univ., ⁵Osaka City Univ.)

○奈良岡 浩

(九州大学・理学研究院 & 惑星微量有機化合物研究センター)

【はじめに】有機化合物は宇宙地球環境に広く存在し、炭素(C)を骨格として、水素(H)・窒素(N)・酸素(O)・イオウ(S)などを結合することにより、多種多様な化学構造をとることが大きな特徴である。近年の研究によれば、始原的な炭素質隕石には十万以上の C, H, N, O, S の組み合わせからなるイオン質量が検出され、複数の構造異性体や立体異性体を考えると、数十万種以上の有機化合物が存在すると考えられる。今まで地球外物質に同定された化合物は全体の1%程度に過ぎない。また、小惑星リターン物質や深海掘削岩石の試料量は極めて限られており、惑星物質から有機化合物に関する多くの情報を引き出すためには分析の感度や分離、質量分解を超高度化することが必須である。さらに、惑星物質では有機物が鉱物と強く相互作用している。含まれる多種多様な有機化合物をイオンビームやレーザーでイオン化し、その場局所分析することは難しく、新しい分析法の開発が必要である。本研究では、惑星物質中に存在する超微量有機化合物を今まで到達し得なかった超高度感度・超高分離・超高质量分解能・空間分布で研究する手法を確立し、構造の多様性と反応過程を明らかにすることである。

【研究方法】最新の分析技術を駆使または開発して、1)有機化合物の検出感度において、現在のフェムトモル(10^{-15} mol)からアットモル(10^{-18} mol)まで高度化する。化合物のイオン化などの効率上昇だけではなく、分析バックグラウンドを極低減化する。2)そのため有機化合物専用のクリーンルームを設置し、分析における汚染防止技術も確立する。3) 質量分析における分解能を高度化(質量分解能数十万および MS/MS)し、測定イオンの精密質量を用いて組成式決定を行う。4) シリカモノリスカラムやナノ LC などを用いて高分離クロマトグラフィー検討する。5) 試料表面の有機化合物をイオン化溶媒の吹付により、マイクロメートルスケールでその場局所分析する手法を開発する。これらを実現するために平成 28 年 3 月に九州大学「惑星微量有機化合物研究センター (Research Center for Planetary trace organic compounds, PTOC Center)」(時限)を設立した。

【期待される成果と応用】本研究によって、非常に多様な混合物である惑星有機物について、これまでの 5~10 倍の化合物を同定定量することができ、それらの起源と反応過程の解明に大きな成果が期待できる。また、今まで最低でもミリグラム単位の試料が必要だった研究をマイクログラム単位の試料量で遂行できる。2020 年に帰還予定の「はやぶさ 2」のサンプルリターン計画などでもたらされる微小惑星物質の有機物研究を成功させる技術の確立が期待できる。さらに、惑星試料のみならず、環境や生体などの様々な試料中に存在する極超微量有機化合物研究にも新たな展開をもたらすと考えられる。

Ultra-high resolution and sensitivity analyses of planetary materials

*H. Naraoka (Dept. Earth & Planet. Sci. and PTOC Center, Kyushu Univ.)

濱田修平¹、増田康瑛¹、○武蔵正明^{2,3}、大井隆夫¹
(¹上智大理工、²芝浦工大教、³首都大化)

【緒言】窒素 (N) は2つの安定同位体 (^{14}N と ^{15}N) を持ち、天然には ^{14}N が 99.6%存在する。最近の魚類の栄養段階とグルタミン酸 (Glu) の N 同位体に関する研究では、重い ^{15}N が選択的に生体内の Glu に濃縮し[1]、一方で軽い ^{14}N は生体外に排泄されると報告された[2]。同様な傾向は植物においても見られ、植物成長と共に生体内 Glu には ^{15}N が濃縮することが報告された[3]。しかしこの代謝を通じた N 同位体分別がどのような機構によるものかは未だ不明な点が多い。そこで本研究では第一段階として、生体内代謝の Glu-Asp (アスパラギン酸) アミノ基転移反応に着目し、酵素反応に伴う N 同位体効果の定量的実験を行うこととした。そして生体内代謝と N 同位体効果との関係を調べることを目的とした。

酵素反応実験において基質アミノ酸と生成アミノ酸とを分離回収する技術としては、誘導体化後にガスクロマトグラフ分離する方法が主流であるが、誘導体化反応が複雑であることや、アミノ酸毎の誘導体化効率の違いによる N 同位体比変動がこの手法の問題点である。そこで本報告ではアミノ酸を定量的に分離回収する手法として陰イオン交換 (AIE) 法を採用し、アミノ酸を定量的に分離回収する技術の確立を目指した。

【実験】まずアミノ酸定量法としてニンヒドリン (NH) 法を検討した。アミノ酸標準溶液 (L-Glu, 10 mM; L-Asp, 10 mM) を 0.5~2.0 mM の範囲で希釈し検量線溶液とした。標準溶液 0.1 mL に NH 溶液 1.0 mL を加え加熱した。この NH 反応における加熱時間は 30~90 min とし、反応後から吸光度測定までの保持時間は 60~120 min とした。反応後の試料は吸光度計 (570 nm) で強度を計測した。次にアミノ酸を分離回収法として AIE 法を検討した。アミノ酸混合溶液 (L-Glu, 5 mM; L-Asp, 5 mM) を強塩基性陰イオン交換樹脂 (Muromac 1x8) が充填された耐圧ガラスカラム (内径 0.8 cm, 長さ 30 cm) に流速 $0.125\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ で 8 分間 (10 cm^3) 送液した。その後同じ流速で 0.4 mM 酢酸を 20~40 cm^3 、3 mM 酢酸を 20~40 cm^3 流し、L-Glu と L-Asp を分離回収した。以上を踏まえアミノ基転移反応を実行した。リン酸緩衝溶液 (pH=7.4) 15 cm^3 と α -ケトグルタル酸溶液 (10 mM) 15 cm^3 の混合溶液に Glu 0.0147g を溶解した試料を恒温槽で 40°C に保ち、酵素 (Glutamic Oxaloacetic Transaminase) を加えた後、10~20 分放置した。煮沸により酵素を失活させた後、アミノ酸を AIE 法で分離し NH 法で定量した。

【結果と考察】NH 反応液の吸光度分析結果から、試料の退色影響を最低限とするために加熱時間 (30 min) 及び保持時間 (60 min) を調整することで、アミノ酸標準溶液の濃度範囲 (0.5~2.0 mM) で良い検量関係 (決定係数、0.99) にあることが分かった。AIE 法による Glu と Asp の分離回収実験から、良好な回収率 (Glu, 97%; Asp, 99%) を得た。その結果当該法が、Glu-Asp アミノ基転移反応に伴う N 同位体効果研究に利用可能な前処理システムであることを確認した。酵素によるアミノ基転移反応の実験結果から、リン酸溶液がアミノ酸分離に干渉していることがわかり、その除去法と N 同位体分別測定結果についても講演では報告する予定である。

[1]Chikaraishi *et al.* Limnol. Oceanogr.: Methods 7, 2009, 740–750, [2] 和田&南川. Tracer 8, 1983, 2-12, [3] 角田 他, 日本地球化学会要旨集, 広島, 2009, 1P10 08-P01.

Preliminary results on a study of nitrogen isotope effects during Glu-Asp transamination. S. Hamada¹, Y. Masuda¹, *M. Musashi^{2,3}, and T. Oi¹ (¹Sophia Univ., ²Shibaura Inst. Technol., ³TMU)

○平田岳史¹、大林秀行²、藤本万寿人²、槇納好岐²、鈴木敏弘³
(¹東大地殻化学、²京大地惑、³東工大理)

同位体分析技術の飛躍的な進歩により様々な元素から正確な同位体分析を行うことが可能となっている。最近では、固体地球化学試料の微小領域の同位体分析を行うことで分析対象元素の二次的移動あるいは汚染の影響を低減し、試料が形成された当時の正確な情報を引き出す試みも広く行われている。こうした計測では、分析元素信号は過渡的かつ不安定（経時変化の大きなもの）であり、従来の質量分析方式では十分な分析精度・正確度が得られない場合が多い。さらにレーザーアブレーション試料導入法を組み合わせた ICP 質量分析法では、試料輸送過程でのエアロゾル粒子の拡散により元素イメージング分析の空間分解能の低下が顕著である。演者らは応答性の高いイオン検出器の開発や試料エアロゾルの輸送過程での拡散挙動の解析を通じて、同位体分析精度・正確度の向上と元素イメージングの空間分解能の改善を図ってきた。

従来の精密同位体分析にはファラデー検出方式が広く用いられてきた。ファラデー検出方式は、広いダイナミックレンジ（入力出力直線性）と高い長時間安定性を有する優れたイオン検出器である反面、熱ノイズに由来する高い暗電流（1,000cps 相当）や、応答性の低さなどの問題から超微量の元素・同位体分析や過渡的信号では十分な分析性能を引き出せない問題があった。演者らは、ファラデー検出器に代え、複数のデイリーイオン検出器を用いた多重検出方式を用いることで、微弱かつ過渡的なイオン流束から正確な同位体信号の計測を行い、正確な局所同位体分析を行うことに成功した。その一方で、試料輸送過程での試料エアロゾルの拡散過程も分析装置の信号応答性に大きく影響し、その改善が同位体分析・イメージング分析性能の改善に重要であることも明らかとなった。

レーザーアブレーション試料導入法では、レーザー照射により生成された試料エアロゾルが輸送される過程で拡散し、時間的に広がった信号となって計測される。この拡散現象は元素イメージング分析の空間分解能の低下や分析時間の延長の原因となる。そこで本研究では、粒子エアロゾルの拡散挙動を定量的に解析し、数値補正することで元素イメージングの空間分解能を改善する試みを行った。本発表では、ここで開発した数値補正法の有効性を評価するため、コンドライト隕石中の PGE ナゲットに対しイメージング分析を行い、補正の有無による元素イメージングの空間分解能の差異を比較した。デイリーイオン検出器を用いた同位体分析と、数値的な試料エアロゾル拡散現象の補正法を組み合わせることで、より迅速かつ高精度な元素・同位体イメージングが可能となり、将来的にはより信頼性の高い年代分析が可能となるものと期待できる。

Effect of Response of the Mass Spectrometer onto in-situ Elemental and Isotopic Analysis

*T. Hirata¹, H. Obayashi², M. Fujimoto², Y. Makino², T. Suzuki³ (¹The Univ. Tokyo, ²Kyoto Univ., ³Titech)

3P23

誘導結合プラズマ質量分析計を用いた地球化学標準物質 JMn-1, Nod-A-1, Nod-P-1, JMS-2 の微量元素測定

○渡慶次聡¹、西圭介²、深海雄介¹、鈴木勝彦¹

(¹海洋研究開発機構、²高知大学)

深海底に分布するマンガン団塊やマンガングラストそしてレアアース泥は、レアメタルを高濃度を含むことから、将来の資源として経済的価値が注目されている。そのため、これら海底試料を高精度・高確度で元素濃度組成を測定することは、元素濃集プロセスだけでなく地球物質循環、地球環境変遷を科学的に理解するうえで極めて重要である。

本研究では、USGS が提供しているマンガン団塊標準物質 Nod-A-1 および Nod-P-1、産業技術総合研究所のマンガン団塊標準物質 JMn-1、遠洋性堆積物で化学組成的にレアアース泥に類似している JMS-2 を分析に用いた。これら粉末試料の水分吸着性を評価するために、110°C 加熱およびデシケーター内放冷後、重量法により H₂O(-)を定量した。また、できる限り多くの元素濃度を同時に測定するために、誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-QMS, NexION350S, Perkin Elmer, JAMSTEC)を用いて精密に測定した。具体的には、元素特性を基に34種の元素を2つのグループ(Li, Be, Rb, Sr, Y, In, Cs, Ba, REE, Tl, Pb, Bi, Th, U; Zr, Nb, Mo, Sb, Hf, Ta, W)に分け、同位体希釈内標準法(Makishima & Nakamura 2006; Lu et al. 2007)により、前者グループの試料希釈率を10,000倍、後者を6,000倍でそれぞれ測定を行った。

マンガン団塊・遠洋性堆積物標準物質は、3.3~11.8%の高い H₂O(-)を呈する。110°C 加熱後、デシケーター内に保存したとしても、これら H₂O(-)は短時間で急激に増加する傾向が見られた(3時間で最大 +5%)。この傾向は Terashima et al. (1995)の指摘と調和的である。すなわちマンガン団塊・堆積物の高い H₂O(-)および水分吸着性を考慮しなければ、微量元素測定の際に、秤量誤差に起因して真値よりも系統的に低濃度の分析結果を得ることが示唆される。

本研究と付随して測定した、産業技術総合研究所 JB-2, JB-3 の微量元素濃度は0.2ppm以下の元素を除いて、全て Makishima and Nakamura (1999)、Makishima (2016)、Lu et al. (2007)の値と±5%以内で一致した。一方、本研究で測定したマンガン団塊・遠洋性堆積物標準物質の微量元素濃度の繰り返し再現性は In(2~5%), Tl(3~11%), Bi(4~6%)を除いて、±3%(RSD, n=6)で得られた。本研究で用いた同位体希釈内標準法による高精度分析は、微量しか得られない希少な海底試料の地球化学的情報抽出に最適な手法と考えられる。

Determination of comprehensive trace elements in geochemical reference materials, JMn-1, Nod-A-1, Nod-P-1 & JMS-2 by ICP-QMS

*S. Tokeshi¹, K. Nishi², Y. Fukami¹ and K. Suzuki¹ (¹JAMSTEC, ²Kochi Univ.)

○榎本真吾¹、福田一志²、近藤康太郎²、小栗慶之²、吉田聡³、
村松康司⁴、大内貴仁⁴、濱中颯太⁴、癸生川陽子¹、小林憲正¹
(¹横浜国大院工、²東工大、³放医研、⁴兵庫県立大)

生命の誕生にはアミノ酸などの有機物が必要である。実際に隕石や彗星等にアミノ酸前駆体を含む有機物が検出されており、地球外有機物が地球上の生命の起源に寄与したのではないかと考えられている。このような地球外有機物は、分子雲中に存在する CO, CH₃OH, CH₄, NH₃, H₂O などの物質に宇宙線等が作用して生成した可能性が考えられている。模擬星間物質への粒子線照射生成物を酸加水分解するとアミノ酸が生成するため、アミノ酸の前駆体を含む有機物が形成されていると考えられるが、その分子構造についてはよくわかっていない。本研究ではこれらの生成物について、フーリエ変換型赤外分光光度計(FTIR)、NewSUBARU BL10 軟 X 線吸収測定装置を用いてアミノ酸の前駆体を含む生成物の分子構造の推定を行った。

Pyrex ガラス製容器に CO, CH₄, NH₃, H₂O などの混合ガスを封入し、これらに東京工業大学のタンデム加速器を用いて 2.5 MeV の陽子線 2 mC を照射した。また、CH₃OH, NH₃, H₂O 混合物(室温および 77 K)に HIMAC 重粒子線照射装置(放医研)を用いて 290 MeV/u の炭素線を照射した。照射後、各生成物は超純水で回収し、赤外吸収分光分析、C-K, N-K, O-K 吸収端の X 線吸収端近傍構造(XANES)分析により分子構造の分析を行った。

分析の結果から、陽子線照射により得られた生成物の特徴としてカルボニル基が多く含まれることが示唆された。また、重粒子線照射により得られた生成物の特徴として脂肪族炭素や芳香族炭素が多く含まれることが示唆された。そして陽子線照射において、CH₄ を出発物質に含むと生成物の側鎖の脂肪族炭化水素鎖を形成しやすいこと、重粒子線照射生成物は陽子線照射生成物に比べ、アミンが生成しやすい可能性があることがわかった。また、星間塵において生成する複雑なアミノ酸前駆体としてニトリルやアミドが考えられているが、本研究から得られた生成物中にはアミド結合を持つような物質が多いことが示唆された。

さらに詳細な構造を考える際、他の分析法と合わせた分析が必要であると考えられ、現在質量分析法の検討を進めている。

Molecular structural analysis of organic compounds obtained by particles irradiation of simulated interstellar media

*S. Enomoto¹, H. Fukuda², K. Kondo², Y. Oguri², S. Yoshida³, Y. Muramatsu⁴, T. Ouchi⁴, S. Hamanaka⁴, Y. Kebukawa¹, K. Kobayashi¹ (¹Yokohama Natl. Univ., ²Tokyo Inst. Tech., ³Natl. Inst. Radiol. Sci., ⁴Univ. of Hyogo)

紫外線およびガンマ線照射によるアミノ酸のエナンチオ過剰の創生と伝播

○鈴木菜摘¹、高橋淳一²、依田功³、加藤政博⁴、癸生川陽子¹、小林憲正¹

(¹横浜国大院工、²大阪大、³東工大、⁴分子研)

1. 緒言 宇宙空間で非生物的に生成した有機物が隕石等により地球に運ばれ、生命誕生の材料となった可能性が考えられている。しかし、非生物的に合成されたアミノ酸はラセミ体 (D/L 等量) であるが、地球生命が用いるアミノ酸は基本的に L 体であり、アミノ酸のホモキラリティーの起源は生命の起源を考える上での大きな謎である。1997 年にマーチソン隕石中の一部のアミノ酸に L-体エナンチオ過剰が報告されたこと (Cronin & Pizzarello, 1997)、宇宙にエナンチオ過剰生成に寄与するとされる円偏光が広がっている領域が発見されたこと (Fukue et al., 2010) などから、アミノ酸のラセミ体が宇宙環境下で円偏光紫外線などの影響により L-体過剰となるというシナリオが考えられるようになった。ただし、隕石中で L-体過剰が見つかったのは、イソバリン等の α -メチル (非タンパク質) アミノ酸に限られる。本研究では、隕石中に L-体過剰が見つかったイソバリン (意図的に L-体過剰としたもの) に γ 線 (無偏光) を照射し、生成するタンパク質アミノ酸とその D/L 比を測定することで、偏光の効果が無視できる条件での γ 線照射がアミノ酸のホモキラリティーに起因する可能性について検討を行った。

2. 実験 30% L-体過剰の DL-イソバリン水溶液 (pH 7, 9) に ⁶⁰Co 線源 (東工大) からの γ 線を 16.6~138 kGy 照射した。照射生成物は、陽イオン交換 HPLC によるアミノ酸定量、キラルカラムを用いた GC/MS によるアミノ酸の D/L 比の測定を行った。

3. 結果と考察 イソバリン溶液に γ 線を照射すると、イソバリンが分解し、アラニンやグルタミン酸などのタンパク質アミノ酸が生成することが分かった。中でもアラニンが最も生成しやすく、その理由として、生成するラジカル (エチル、メチル等) の安定性が寄与していると考えられる。また、生成したアラニンは、ほぼラセミ体であることが分かった。この理由として、イソバリンのエチル基が一度脱離すると D 体 L 体に関わらず同じ平面構造のラジカルとなり、水素ラジカルが結合する反応に面選択制がないためであると考えられる。今回の結果からは、星間のイソバリン等のエナンチオ過剰が、無偏光の γ 線による分解によりタンパク質アミノ酸に直接伝播した可能性は低いといえる。今後は、エナンチオ過剰アミノ酸の創生の可能性について探るため、ラセミ体の遊離アミノ酸およびアミノ酸前駆体 (ヒダントイン類など) に、分子研究所の UVSOR III にて円偏光紫外線を照射し、今回と同様に生成物の D/L 比の測定を行う予定である。

Generation and propagation of enantiomeric excesses of amino acids by UV and γ -ray irradiation.
*N. Suzuki¹, J. Takahashi², I. Yoda³, M. Katoh⁴, Y. Kebukawa¹ and K. Kobayashi¹ (¹Yokohama Natl. Univ., ²Osaka Univ., ³Tokyo Inst. Tech., ⁴Inst. Molec. Sci.)

○椎野朱里¹, 藪田ひかる¹, 押鐘寧²

(¹阪大理, ²阪大工)

【序論】 NASA のマーズ・サイエンス・ラボラトリーによって火星表層からメタン、塩素化炭化水素などの数種の有機分子が検出されたり (Freissinet et al. 2015)、マーズ・ルコネッサンス搭載機器で得られたデータ解析から流水の痕跡が示されるなど (Ojha et al. 2015)、火星における地球外の生命存在可能性が高まっている。日本の将来火星探査では、生体細胞を検出する目的で生体物質に反応する蛍光色素を用いた小型蛍光顕微鏡を搭載する計画があるが (山岸, 2011; 2012)、本装置にレーザー誘起蛍光分光 (Laser Induced Fluorescence Spectroscopy, LIFS) 法を備え付ければ、細胞に限られない惑星物質調査が可能になる。そこで、火星表層模擬試料の LIFS スペクトルを取得し、それらの特徴を理解することを目的とした。

【実験】 試料には 14 種の鉱物(モンモリロナイト、カオリナイト、タルク、ゼオライト、塩化マグネシウム六水和物、塩化カルシウム二水和物、硫酸銅五水和物、硫酸カルシウム二水和物、過塩素酸塩マグネシウム六水和物、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、ホウ酸、四ホウ酸ナトリウム、酸化鉄)を用いた。実験には波長 355 nm の YAG レーザー(出力 8 mJ/pulse, パルス幅 5 ns, レーザー径 8 mm)を用い、繰り返し数 10 Hz で発振した。合成石英セルに入った鉱物粉末にレーザーを入射し発生した蛍光を、レーザー散乱光を除去するためのアクリルフィルターを通して分光器 (波長範囲 375-725 nm) に導入し、ゲート動作のついた光増幅器と CCD カメラで測定した。スペクトル測定には、レーザー照射からの遅延時間を 0 ns、ゲート露出時間を 150 ns とした。蛍光寿命測定には、遅延時間を 0-18 ns まで 1 ns ずつずらし、ゲート露出時間を 3 ns とした。また標準光源を用いて装置関数を求め、スペクトル補正を行った。

【結果と考察】 4 種のケイ酸塩鉱物では 400-550 nm にピークを持つブロードな LIFS スペクトルが得られた。また 5 種の水和塩、ホウ酸、酸化カルシウムでは 405 nm に OH 由来と考えられる鋭いピークを検出した。炭酸カルシウムでは、435nm, 458 nm、四ホウ酸ナトリウムでは 435 nm にピークを持つスペクトルが得られた。しかし火星表層に一般的な酸化鉄からは蛍光は検出されなかった。蛍光寿命測定の結果、いずれの鉱物についても 9-10 ns で蛍光が減衰した。ケイ酸塩ではゼオライト、タルクで蛍光寿命が最も長く、カオリナイト>海砂>モンモリロナイトの順に短かった。四ホウ酸ナトリウムの蛍光寿命は本研究で用いた試料の中で最も短く、他の鉱物を明らかに区別することができた。一方、水和塩についてはいずれの蛍光減衰比も類似した。

Laser-induced fluorescence spectroscopy of Martian mineral analogues

A. Shiino¹, H. Yabuta¹, Y. Oshikane² (¹Graduate School of Science and ²Graduate School of Engineering, Osaka Univ.)

花崗岩の四種硫黄同位体比から読み解く海洋-地殻-マン
トルの硫黄循環○青山 慎之介¹、上野 雄一郎^{1,2,3}(¹東工大地惑、²地球生命研究所、³地球生命研究所)

花崗岩は最古のものをおよそ 40 億年前とし、また地球史を通じて、かつ大陸地殻の全域にわたって広く分布している深成岩である。花崗岩は沈み込み帯深部で発生すると考えられており、花崗岩質マグマの起源は主要元素組成や微量元素組成などの特徴から、泥質堆積物を起源とする還元的な S タイプ、苦鉄質火成岩を起源とする酸化的な I タイプの 2 つに大別される (Chappel & White, 1974)。これら源岩の違いは、花崗岩中の硫化鉍物の硫黄同位体組成にも反映される。微生物硫酸還元によって形成する堆積物硫化物は軽い同位体に富むから、S タイプ (チタン鉄鉍系列)花崗岩の硫化鉍物は低い同位体比 ($\delta^{34}\text{S}$)を持つ一方で、I タイプ (磁鉄鉍系列)花崗岩の硫化鉍物は海水硫酸の硫黄同位体比を反映した高い同位体比を持つ (Sakai & Ishihara, 1979)。

本研究では、特に花崗岩の年代を太古代 (>25 億年前)にまで拡張し、また従来の ^{32}S & ^{34}S に ^{33}S & ^{36}S も加えた四種硫黄同位体比分析を行う。太古代堆積岩中の硫化鉍物の多くは、無酸素大気中の質量に依存しない同位体分別に起因する正の硫黄同位体異常 ($\Delta^{33}\text{S}$)を示す (Farquhar et al., 2000)。そのため、S タイプやクラスタルコンタミネーションのある花崗岩は正の同位体異常を持つことが予想される。一方で、太古代海洋硫酸 (硫酸塩堆積物)は負の同位体異常を示すから、I タイプ花崗岩は負の同位体異常を持つことが期待できる。太古代の花崗岩は一般に TTG と呼ばれ、K に乏しく、La/Yb 比が 100 に達するほどの大きな値を持つものもある (Martin, 1986)。このような特徴は、高压条件下で海洋地殻の部分融解により TTG が形成したことを示唆している。中央海嶺の熱水循環によって海洋硫酸は海洋地殻に固定されるため、海洋地殻を由来とする太古代花崗岩は負の硫黄同位体異常を持つと考えられる。本研究は太古代花崗岩としてカナダ北西・アカスタ (およそ 40-35 億年前)、西オーストラリア・ピルバラ (およそ 35-33 億年前)、南インド・ダルワール (およそ 32-26 億年前)を用い、含有する硫化鉍物の四種硫黄同位体比の分析値を報告する。花崗岩の硫黄同位体の負異常は、正異常に卓越してマスバランスの合わない堆積岩の硫黄同位体異常を補う”ミッシングリザーバー”であることが示唆される。

Sulfur cycle among ocean-crust-mantle constrained by quadruple sulfur isotopes of granite

*S. Aoyama¹, Y. Ueno^{1,2,3} (¹Tokyo Institute of Technology [Titech], ²Earth-Life Science Institute [WPI-ELSI], ³Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology [JAMSTEC])

○伊規須素子¹、小宮剛²、池本夕佳³、耿野川²、上原啓幹²

(¹ 海洋研究開発機構、² 東京大学、³ 高輝度光科学研究センター)

先カンブリア時代の有機質微化石の局所化学分析は、構造が単純でサイズも小さい微化石の形態観察による分類を補ってきた。顕微赤外分光法はその一つで、非等核結合の検出に優れており、約 10 μm の空間分解能での非破壊局所分析が可能である。これまでに顕微赤外分光法は原生代のアクリタークや原核生物微化石といった形態分類が困難な試料に適用され、微化石を化学組成で分類する上で有用となり得る官能基が報告されてきた (例えば Marshall et al., 2005; Igisu et al., 2006)。しかしながら、顕微赤外分光法による微化石分析では検出された官能基が微化石構造中のどの部分から検出されたかを特定することが難しい場合がある。これは通常の顕微赤外分光法の空間分解能が 10 μm ~20 μm 程度であることに起因する。とりわけ原核生物微化石は直径 10 μm 程度かそれ以下であり、その膜構造は厚さサブミクロン程度であるため、通常の顕微赤外分光法では空間分解能が十分ではない。

大型放射光施設 (SPring-8) の赤外光を利用した顕微赤外分光分析では、高輝度の光源を利用できるため、従来より高い空間分解能の分析が期待できる。本発表では、放射光を利用した顕微赤外分光分析が微化石の高空間分解能分析を可能にすることを実証するために、原生代の原核生物微化石のマッピング測定を行った結果を報告する。

測定に用いたのは中央オーストラリアに位置する約 8.3 億年前の Bitter Springs 累層から産出した黒色チャート中に保存される糸状および球状微化石である。これらは通常の顕微赤外分光分析において、アパーチャーサイズ 20x20 μm^2 で微化石部分から脂肪族 C-H 結合が検出された試料である (Igisu et al., 2006)。

微化石を含んだ両面研磨薄片の測定を、室温で、透過配置、アパーチャーサイズ約 2 x 2 μm^2 、波数分解能 4 cm^{-1} 、積算回数 200 回、マッピングのステップ間隔約 2 μm で行った。得られた脂肪族 C-H 結合のピーク高さの空間分布から、糸状微化石では膜構造についての情報は得られなかったが糸状構造に沿って脂肪族 C-H 結合が分布することが分かり、球状微化石においては膜構造に沿って脂肪族 C-H 結合が分布する部位があることが分かった。これら結果は、放射光赤外顕微鏡が薄片中の微化石分析においてミクロンスケールの空間分解能で官能基の検出部位に制約を与えることが可能であることを示す。

Micron-sized mapping of spatial distributions of aliphatic C-H bonds in the Proterozoic prokaryotic fossils by synchrotron-based Fourier transform infrared microspectroscopy

*M. Igisu¹, T. Komiya², Y. Ikemoto³, Y. Geng², and H. Uehara² (¹JAMSTEC, ²Univ. of Tokyo, ³JASRI)

○坂田周平¹、岩野英樹²、檀原徹²、大野剛¹、平田岳史³

(¹学習院大学、²京都フィッション・トラック、³東京大学)

近年、アメリカの東部カリフォルニアに位置するロングバレーカルデラにおいて、火山噴出物 (Bishop Tuff) に含まれるジルコンのウラン-鉛年代 (767 ka) とサニディンのアルゴン-アルゴン年代より見積もられた噴出年代 (780 ka) が、見かけ上逆転するという現象が大きな議論を呼んでいる (Crowley et al., 2007; Simon et al., 2014)。この矛盾に対しては、Crowley et al. (2007)によるウラン-鉛年代の初生放射非平衡補正に用いられたメルト中 Th/U 比の見積もりが不完全であるという指摘が存在する (Simon et al., 2014)。しかしながら、Simon et al. (2014)の主張する補正係数を適用したとしても年代の逆転は完全には解消されない。こうした議論は ⁴⁰K の放射壊変に関する物理定数の見直しが行われたことに端を発しており (Renne et al., 2011)、新しい物理定数に対するコンセンサスは未だ得られていないと考えられるが、一つの可能性としてこうした矛盾を説明できるモデルを考察することは有用である。ここで、島弧の非常に若い (<100 ka) 火山岩中では、ウラン系列は放射平衡に達していないという報告例があり (例えば佐藤ほか, 2009)、ロングバレーカルデラのマグマ中でジルコンが結晶化した際に、親マグマが放射非平衡状態であった可能性がある。一連の非平衡状態を定量的に扱う数式を導入し、Bishop Tuff ジルコンのウラン-鉛年代を再計算すると噴出年代と矛盾しない年代 (約 780 ka) が得られる。しかしながら、一般に火山地下マグマ中におけるウラン系列中間核種の量的関係を精確に見積もることは非常に困難である。そのため、中間核種の放射非平衡状態の影響がほぼ無視できるトリウム系列を用いた放射年代 (すなわトリウム-鉛年代) をジルコンから引き出すことが重要となる。また、比較的年代が若いジルコン (<400 ka) についてはイオニウム法 (²³⁸U-²³⁰Th 法) の適用も効果的である。

本発表ではマグマの発生年代とジルコン晶出年代を定量的に決定する手法の開発を目標に、レーザーアブレーション ICP 質量分析法によるジルコンのトリウム-鉛年代、およびイオニウム年代測定に関する基礎的なデータを提示する。

引用文献: Crowley et al. (2007) *Geology* 35, 1123-1126; Renne et al. (2011) *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 5097-5100; 佐藤ほか, (2009) *Radioisotopes* 58, 129-143; Simon et al. (2014) *Contrib. Mineral. Petr.* 167, 1-34.

Development of dating technique of young zircon crystallization age for chronological study of magma process

*S. Sakata¹, H. Iwano², T. Danhara², T. Ohno¹, T. Hirata³ (¹Gakushuin Univ., ²Kyoto Fission-Track Co. Ltd., ³The Univ. of Tokyo)

伊豆・小笠原弧から採取された熱水性鉱石に含まれる重晶石の年代測定

○藤原泰誠¹、豊田新¹、内田乃¹、石橋純一郎²、野崎達生³
(¹岡山理科大学、²九州大学、³海洋研究開発機構)

海底熱水活動域から採取された鉱石試料の年代測定は、時間変動に伴う熱水活動の変遷史を解明するためだけでなく、熱水噴出域周辺に生息する生物圏の消長、また鉱床の成因を明らかにするためにも重要である。このような時間スケールを明らかにするための年代測定法として、これまで硫化鉱物の U-Th 法 (e.g. You and Bickle, 1998)、重晶石を用いた ^{226}Ra - ^{210}Pb 法、 ^{228}Ra - ^{228}Th 法、Ra-Ba 法が用いられてきた。

海底熱水活動域で、熱水中に含まれる Ba^{2+} と海水中に存在している SO_4^{2-} との反応・冷却によって重晶石 (BaSO_4) が形成される。熱水中には、岩石に含まれる放射性核種のラジウム (^{226}Ra , ^{228}Ra) が多量に溶け込んでおり、重晶石中のバリウムイオンと置換することでラジウムが含有する。近年、熱水性重晶石を用いた ESR (電子スピン共鳴) 年代測定が可能であることが示され (Okumura et al., 2010)、この報告以降、熱水性鉱石中の硫化鉱物と重晶石を用いた U-Th 法と ESR 法の二つの手法で比較的一致する年代が得られること (Takamasa et al., 2013)、沖縄トラフから採取された鉱石試料を用いて ESR 年代測定法が、数年～数千年の範囲に適用できること (Fujiwara et al., 2015) が報告された。

今回、伊豆・小笠原弧の海底熱水活動域周辺から採取された鉱石試料を用いた年代測定を、放射非平衡及び ESR 法により試みた。伊豆・小笠原弧はフィリピン海プレートの東縁部に位置し、火山フロントの七島-硫黄島海嶺を中心に西側の七島海嶺と東側の小笠原海嶺とからなる。本研究で分析対象とした試料は、NT13-09 航海により明神海丘と明神礁カルデラから採取された鉱石試料で、明神海丘カルデラ内から採取された鉱石試料は、最高温度 262°C を示す熱水噴出の見られるチムニー試料と熱水噴出の見られないチムニーから採取された試料である (水深: 1249m)。明神礁カルデラから採取された鉱石試料は、カルデラ内の中央火口丘西麓 (水深: 795m) に形成したフランジチムニーの試料である。これらの採取されたチムニー試料を、粉末状に砕き化学処理により硫化鉱物やシリカを溶解させ重晶石のみを抽出した。

年代測定の結果、熱水噴出の見られるチムニーから採取された試料では、両年代測定法で 10 年以下の年代が得られた。また、熱水噴出の見られないチムニー試料では、約 1000 年の年代が ESR 法により得られた。発表では、両年代測定法から得られた年代と鉱石試料の産状の関係について報告する。

Dating of barite in sea-floor hydrothermal sulfide deposits from Izu-Bonin arc

○T. Fujiwara¹, S. Toyoda¹, A. Uchida¹, J. Ishibashi², T. Nozaki³ (¹Okayama University of Science, ²Kyushu University, ³JAMSTEC)

火山噴気中の水蒸気の水蒸気同位体比測定法の開発

○高橋幸士^{1,2}、角皆潤¹、栗田直幸¹、中川書子¹(¹名大院環境、²産業技術総合研究所)

【はじめに】 火山噴気成分の 8 割以上を占める水蒸気 (H₂O) は、マグマ水起源か、天水起源であるかによって、安定水素・酸素同位体比 ($\delta^2\text{H} \cdot \delta^{18}\text{O}$ 値) が、大きく変化する。火山噴気が大気中で希釈 (大気と混合) されることで形成された噴煙中の水蒸気の水蒸気同位体比を定量化し、これを基に噴気中の H₂O の同位体比を推定出来れば、マグマ爆発と水蒸気爆発を区別出来る可能性がある。そこで本研究では、真空捕集瓶に採取した噴煙試料を実験室でキャビティリングダウン分光同位体分析装置 (Cavity Ring-Down Spectroscopy : CRDS) に導入することで、水蒸気の濃度と同位体比を高精度で測定する『真空捕集法』の開発を進めた。さらに、火山ガス中に含まれる SO₂ や H₂S が CRDS による水蒸気同位体比測定に及ぼす影響も評価した。

【実験】 本研究で開発した真空捕集法と従来法である低温凝縮法を用いて同一の実験室大気の水蒸気濃度・同位体比をそれぞれ分析し、結果を比較したところ、水蒸気濃度は、実験間でほぼ傾き 1 の対応を示し、真空捕集法によって現場の水蒸気濃度が測定可能であることを示した。一方、 $\delta^2\text{H} \cdot \delta^{18}\text{O}$ 値は、手法間でそれぞれ 3‰及び 1‰の差が見られた。これは、水と水蒸気では、CRDS への導入に伴う同位体分別の程度が異なるためと考えられた。ただし、その差がほぼ一定であることから、補正によって適切な同位体比が得られるものと結論した。また、大気試料にそれぞれ SO₂、H₂S 標準ガスを混合し、混合前後の安定同位体比を比較した結果、SO₂、H₂S 濃度が 30ppm 程度においても測定精度の範囲内で測定結果が一致し、火山ガス中の SO₂ や H₂S が、真空捕集法による水蒸気同位体比測定に大きな影響を及ぼさないことが示唆された。

【噴気地帯での検証】 本研究で開発した真空捕集法を用いて、神奈川県箱根山上湯場噴煙地帯の噴気孔から放出される水蒸気の水蒸気同位体比測定を実施した。その結果、噴煙中の水蒸気濃度と同位体比は、極めて明瞭な混合曲線を示した。混合曲線から推定された噴気孔由来の水蒸気の水蒸気同位体比は、 $\delta^2\text{H}$ 値で $\pm 10\text{‰}$ (2 σ)、 $\delta^{18}\text{O}$ 値で $\pm 2\text{‰}$ (2 σ) の誤差の範囲で、噴気孔より直接採取した水蒸気 (凝縮水：天水由来) と一致した。以上の結果から、真空捕集法によって噴煙中の水蒸気の水蒸気同位体比を定量することで、火山噴気孔から放出される水蒸気の水蒸気同位体比を遠隔推定出来る可能性が示唆された。

Development of remote sensing measurements for water vapor isotopic composition in volcanic fumarole

*K. U. Takahashi^{1,2}, U. Tsunogai¹, N. Kurita¹, F. Nakagawa¹ (¹Graduate school of Environmental Studies, Nagoya Univ., ²Advanced Industrial Science & Technology)

3P32

草津白根火山の火山ガスと温泉ガスの希ガス・炭素同位体比

○山根康平¹、角野浩史²、内藤大貴¹、加藤翔太¹、柴田卓巳¹、周楚凡¹、屋敷堯紀¹、小林真大³、寺田暁彦⁴

(¹東大教養、²東大総合文化、³東大理、⁴東工大火山流体研究センター)

【はじめに】火山ガス・温泉ガス中の希ガス（とくにヘリウム）や炭素の同位体比はマグマの活動度を反映して変動しうるため、火山活動のモニタリングに利用できると期待される。今回は2014年6月より火山活動が活発化した草津白根火山を対象に、火山ガス・温泉ガスの希ガスおよび炭素の同位体比を測定した。過去の測定結果と比較することで、それぞれの元素について起源の異なる成分の寄与率に変化があるか調べた。

【試料・分析手法】2014年10月から2016年6月にかけて、湯釜火口から3 km離れた噴気地帯の殺生河原で火山ガスを、6 kmほど離れた草津温泉街にある湯畑で温泉ガスをそれぞれ採取し、³He/⁴He比、⁴He/²⁰Ne比、CO₂/³He比、炭素同位体比（δ¹³C-CO₂値）を測定した。

【結果と考察】³He/⁴He比と⁴He/²⁰Ne比の関係をFig.1、CO₂/³He比と炭素同位体比の関係をFig.2に示す。³He/⁴He比には先行研究（Sano *et al.*, 1994）から現在に至るまで、大きな変化は見られず、火山活動の活発化と対応した変化は今のところ見られていない。炭素同位体比とCO₂/³He比は沈み込み帯の他の火山ガスや温泉ガスとほぼ同様の値を示しており、海成炭酸塩由来の炭素が最も多い。1994年と比較して、海成炭酸塩由来の炭素の割合がわずかに上昇していたが、火山活動の活発化との関係は現時点では不明である。上記の試料と同時に万代鉍温泉の温泉水も採取しているので、本発表では、この温泉水の希ガス同位体比測定結果も合わせ議論する予定である。

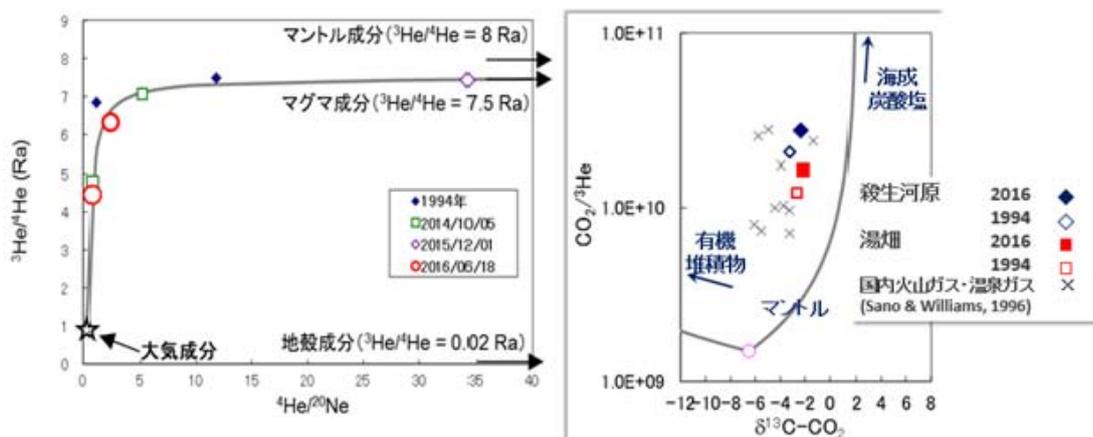


Fig.1 Helium isotope and ⁴He/²⁰Ne ratios Fig.2 Carbon isotope and CO₂/³He ratios

Noble gas and carbon isotope ratios at Kusatsu-Shirane volcano, Japan

*K.Yamane¹, H. Sumino², D.Naito¹, S.Kato¹, T.Shibata¹, S.Zhou¹, T.Yashiki¹, M.Kobayashi³, A.Terada⁴ (¹Col. Arts & Sciences, U-Tokyo, ²Dept. Basic Science, U-Tokyo, ³Grad. Sch. Sci., U-Tokyo, ⁴Volcanic Fluid Res. Cen., Tokyo Inst. Tech.)

○河野尊臣¹、平野直人²、森下泰成³、

(¹東北大学大学院理学研究科、²東北大学東北アジア研究センター、³海上保安庁海上情報部)

太平洋プレートの最古の部分を含むと考えられる西太平洋は、西太平洋海山区 (West Pacific Seamount Province, WPSP) と呼ばれ、無数のホットスポット海山列が存在している。しかし、南鳥島は地形的に見て WPSP のどの海山列にも属しておらず、連続的に海山を形成するホットスポットではない火成活動によって形成された可能性が考えられる。南鳥島に最も近い海山列はマーカス-ウェイク海山列と呼ばれ、約 80-120Ma に現在の南半球でホットスポット火山活動により形成されたと考えられている (Koppers et al., 2003)。しかし南鳥島は、この海山列から北方約 50km 離れて存在しており、その成因は明らかになっていない。本研究では、南鳥島に産する溶岩に対し岩石学的、地球化学的手法を用いて観察と分析を行い、島を形成した火成活動の起源を明らかにする。

2010 年に南鳥島山麓海底でしんかい 6500 による調査が行われた。潜航調査はその地形から、溶岩流地形、火山丘地形、リッジ地形の 3 地域に分けられており、それぞれ溶岩の産状・形態の観察、および溶岩の薄片観察を行い、更に岩石の XRF、ICP-MS を用いた溶岩の全岩組成を分析した。

岩石試料は、異なる火山活動が想定される 3 種類の地形 (溶岩流、火山丘、リッジ) から採取された。それぞれの溶岩の産状は、各 3 地域で枕状溶岩が観察され、溶岩流地形では特に大規模な溶岩流が、火山丘地形からは表面が水冷破碎した溶岩流がそれぞれ観察された。岩石はすべて玄武岩であり、火山丘地形とリッジ地形では発泡が著しい変質の進んだ溶岩が観察された点で特徴的であった。いずれもアルカリ玄武岩に分類され、特に Nb/Y、Nb/Zr 比においてマーカス-ウェイク海山列とは成因が異なっていることが判明した。一方、微量元素分析では変質や海水からのリン酸塩の付加の影響が見られ、それらの影響が少ない HFS 元素を用いた比較から、これら各火山地形の 3 地域の違いも見られた。これら地形、薄片観察、全岩組成分析に基づくと、南鳥島では各 3 種類の火成活動があり、ホットスポット火山に典型的な盾状期、再生期といった海山・海洋島の成長過程を示している可能性がある。

Volcanism of Marcus Island and surrounding knolls

*Takaomi KAWANO¹, Naoto HIRANO², Taisei MORISHITA³ (¹Division of Earth and Planetary Materials Science, Tohoku Univ., ²Center for Northeast Asian Studies, Tohoku Univ. ³Hydrographic and Oceanographic Department of Japan Coast Guard)

Sr, Nd 同位体比および希土類元素組成を利用した
磁鉄鉱-リン灰石鉱床の成因解析○眞野航大¹, 浅原良浩¹, 壺井基裕², Azizi, Hossein³(¹名大院・環境, ²関西学院大・理工, ³Kurdistan 大・工)

マグマ性鉱床の成因は、特定の元素が濃集する固相がマグマから晶出する機構と、不混和現象により酸化物マグマなどの特殊なマグマが形成される過程で特定の元素が濃集する機構、の2つに大別される。酸化物マグマは、鉄酸化物を主体としたものであり、固結することで磁鉄鉱を形成し、リン灰石や輝石などの珪酸塩鉱物を付随する鉱床を形成すると考えられている。酸化物マグマから形成される IOA (iron oxide apatite, 磁鉄鉱-リン灰石) 鉱床は、鉄だけでなく希土類元素 (REE) などの資源としても期待されている。リン灰石は REE を高濃度に濃集する鉱物であり、その形成過程の解明は重要である。IOA 鉱床の一種であるキルナ型鉱床の成因は、磁鉄鉱の酸素同位体比や流体包有物の均質化温度から、マグマ源に加え、熱水作用の寄与があると考えられているが、依然として議論は続いている (e.g., Knipping *et al.*, 2015; Nabatian *et al.*, 2013)。本研究では、キルナ型鉱床のリン灰石および磁鉄鉱の起源物質、成因を明らかにするため、これら2つの鉱物相の Sr, Nd 同位体および REE 存在度パターンから検討を行う。

試料は、イラン北西部 Zanjan 地域に胚胎する IOA 鉱床 (キルナ型) の鉱石試料である。Zanjan 地域には第三紀の安山岩または石英モンゾナイト (40 Ma) が広く分布している (Nabatian *et al.*, 2013)。鉱石試料の岩片から 1~2 mm サイズのリン灰石、磁鉄鉱部分をそれぞれ削り取って粉末化し、分析試料とした。リン灰石は塩酸、磁鉄鉱は塩酸+過酸化水素で溶解し、主要・微量元素の定量、Sr, Nd 同位体比測定を行った。

REE 濃度は、リン灰石、磁鉄鉱ともに高い (Σ REE=600~6000 ppm) が、特にリン灰石の方が磁鉄鉱よりも約 10 倍高濃度であった。また、LREE/HREE (例えば, La/Lu) はリン灰石、磁鉄鉱でともに高いが、磁鉄鉱でより高い値を示した。これらの違いは、マグマ-リン灰石間とマグマ-磁鉄鉱間の希土類元素分配係数の違いに起因すると考えられる。一方、リン灰石、磁鉄鉱ともに負の Eu 異常を示し、その程度はほぼ同じであった。これは、リン灰石、磁鉄鉱の REE が同一起源であることを示唆している。リン灰石ならびに磁鉄鉱の Sr 同位体比 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) はそれぞれ、0.70496~0.70539, 0.70503~0.70656 と低かった。リン灰石は Rb をほとんど含まず $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ は低いため、40 Ma における Sr 同位体初生値は現在値とほぼ同じである。この低い初生値は、リン灰石、磁鉄鉱ともにマグマ起源であることを示唆している。本発表では、Nd 同位体分析の結果も合わせて、起源、成因についてのより詳細な議論を行う。

Formation and source materials of magnetite-apatite deposit using Sr and Nd isotopes and REE abundances.

*K. Mano¹, Y. Asahara¹, M. Tsuboi², H. Azizi³ (¹Nagoya Univ., ²Kwansei Gakuin Univ., ³Univ. of Kurdistan, Iran)