

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月 8日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21350042

研究課題名（和文）重元素安定同位体海洋化学の創成を目指した同位体比精密分析法の開発

研究課題名（英文）Development of precise isotopic analysis for founding heavy stable isotope-marine chemistry

研究代表者

宗林 由樹 (SOHRIN YOSHIKI)

京都大学・化学研究所・教授

研究者番号：50197000

研究成果の概要(和文):重元素安定同位体比は,海洋化学の新しい武器として注目されている.本研究では,太平洋,南極海,大西洋から得られた海水試料を分析し,溶存態モリブデン同位体比が世界海洋で均一であることを実証した.海水中溶存態銅の安定同位体比精密測定法を確立した.さらに,堆積物中モリブデン,タングステンの安定同位体比精密測定法の最適化を行った.これら同位体比は,生物地球化学循環のトレーサー,古海洋研究の手掛かりとして期待される.

研究成果の概要(英文): Isotopic ratios of heavy elements are widely noticed as novel measures in marine chemistry. In the present study, we have analyzed seawater samples collected from the Pacific, Southern and Atlantic Oceans, confirming that the isotopic composition of dissolved molybdenum is uniform throughout the global ocean. We developed a precise method for isotopic analysis of dissolved copper in seawater. We also optimized an isotopic analysis method for molybdenum and tungsten in sediments. The isotopic ratios of these elements are promising as a tracer of biogeochemical cycling and a proxy in paleoceanography.

交付決定額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	9,400,000	2,820,000	12,220,000
2010年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2011年度	2,700,000	810,000	3,510,000
年度			
年度			
総計	14,800,000	4,440,000	19,240,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：環境分析

## 1. 研究開始当初の背景

(1) □ 安定同位体地球化学は,数年前まで H, C, N, O, S などの軽元素に限られていた.

しかし,最近の MC-ICP-MS の発展は,事態を一変させた. Cr, Fe, Cu, Zn, Se, Mo, W などの元素が自然界で同位体分別を生じるこ

とが発見され、宇宙・地球化学において革新的な知見が得られている。海洋の重元素は、生物必須元素として地球の炭素循環に関わっている。また、レアメタル循環の要である。これら重元素の安定同位体は、海洋環境の研究において新しい強力な武器になる。重元素は、海洋への供給、生物による取り込みと代謝、粒子への吸着と堆積などの過程において同位体分別を生じる。同位体比は、これらの過程を理解する上で有力な指標となる。

(2) 重元素安定同位体海洋化学のためには、海水中重元素同位体比を0.01%以下の精度で測定しなければならない。しかし、これを実現するには多くの問題がある。一般に重元素は海水中濃度が nmol/kg 以下ときわめて低い。通常の MC-ICP-MS で同位体比を精密に測定するには、数 10 倍から 1,000 倍以上の濃縮が必要である。また、同重体イオンの干渉やマトリクス効果を除くために、目的元素を Na, K, Mg, Ca などの主要元素から分離しなければならない。この分離濃縮では、大量の海水試料を処理しなければならない。このとき、試料の採取と分離濃縮の操作を通して、雰囲気、試薬、器具などから目的元素が混入汚染すること（コンタミネーション）を防ぐクリーン技術が必要である。さらに、化学操作中に同位体比分別が生じないようにするために、回収率は定量的でなければならない。これらすべての要求を満たす前処理は、容易でない。そのため、これまでに海水中溶存種の同位体比が報告されたのは、Mo, Cu, Zn, Cd などわずかな例のみである (Anbar and Rouxel 2007; Vance et al. 2008)。

(3) 宗林と則末は海水中生物活性微量元素 (Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb) や不適合元素 (Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W) の多元素分析法を開発し、海洋観測において多くの実績がある (Sohrin et al. 2008)。平田は岩石・鉱物・生物試料の安定同位体比精密測定において、世界最高水準の技術を有している (Iizuka and Hirata 2005)。本研究では、これらの技術・経験を総合して、海水中重元素 (Mo, W, Cu, Zn, Fe, Cd など) の同位体比精密分析法を開発する。この研究を進めるためには高度な化学分離技術と同位体分析技術の両方が必要であり、我が国では本研究グループがベストである。

## 2. 研究の目的

(1) 本研究は、海水および堆積物中重元素の同位体比精密分析法を開発することを目的とした。その基本要素は、次のようである。  
①クリーン技術に立脚したろ過法とキレート吸着剤固相抽出法による分離濃縮、②イオ

ン交換法による共存物質との精密分離、③ MC-ICP-MS による同位体比精密測定。当初の目的とした元素は、Mo, W および Cu である。研究が進展すれば、Zn, Fe, Cd などを検討する。

(2) 開発した方法をインド洋、太平洋、日本近海などにおける海洋観測に適用する。並行して、日本海堆積物コアの分析、ならびに海洋生物の Fe, Zn 同位体比の分析を進める。

## 3. 研究の方法

(1) 研究は、代表者と分担者 1 名、連携研究者 1 名および大学院学生 4 名が共同で遂行した。

### (2) MC-ICP-MS の高感度化

海水中微量元素の安定同位体比測定を可能にするために、MC-ICP-MS の改造を行った。大型のロータリーポンプとターボポンプを購入し、ICP-MS の初段排気装置につけて真空度を高めた。

### (3) モリブデン、タングステン同位体比

- ① 我々が開発した分析法 (Nakagawa et al. 2008) を用いて、太平洋、南極海、大西洋から得られた海水試料を用いて溶存態 Mo の安定同位体比の分布を調べた。データを解析し、論文発表した。
- ② 溶存態 W 同位体比を精度よく測定するためには、W を海水 150 L から 30,000 倍濃縮し、さらに多量に存在する Mo などを除去する必要がある。TSK-8HQ カラムによる大量濃縮とイオン交換法による精密分離を検討した。
- ③ Mo と W の濃度、同位体比は、きわめて強力な古海洋酸化還元プロキシンになると期待される。堆積物中 Mo, W の同位体比精密分析法を開発した。堆積物試料のクリーン分解法は、すでに確立した。堆積物試料では、Al, Fe, Ca などの主成分から Mo, W を分離しなければならない。この分離は、強酸水溶液に溶解した試料を TSK-8HQ カラムに流すことで達成できると予想される。

### (4) 海水中銅安定同位体比

Cu は生物の必須元素である。海洋ではフリーの Cu 濃度が高くなると、ある種の生物は生長が制限される。海水中 Cu の溶存濃度は、0.5~6 nmol/kg であり、生物地球化学サイクルによって大きく変動する。このとき同位体分別が生じると考えられる。酸性海水から溶存態 Cu を定量的に捕集し、主要成分であるアルカリ金属、アルカリ土類金属などと分離するキレート吸着剤固相抽出法を開発した。

エチレンジアミン三酢酸基を有するキレート吸着剤 (Sohrin et al. 2008) を用いた。同重体干渉を生じる共存元素をさらに分離するために、イオン交換法による精密分離を検討した。 $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$  同位体比の分析法を確立した。開発した分析法を用いて、海洋における Cu 同位体比の分布を調べた。

#### (5) インド洋、太平洋および日本海における海洋観測

海洋における溶存態重元素同位体比の分布を研究するため、クリーン採水が実施された GEOTRACES JAPAN の研究航海に参加し、海水試料を採取した。

#### 4. 研究成果

##### (1) モリブデン、タングステン安定同位体比

- ① 海水中モリブデン同位体比. 太平洋、南極海、大西洋から得られた 170 以上の海水試料を分析し、モリブデン同位体比が世界海洋で均一であること、したがって海水はモリブデン同位体比の標準物質となりうることを論文発表した (Nakagawa et al. in press).
- ② 海水中溶存態タングステン同位体比. 大量海水からのキレート吸着剤固相抽出法、イオン交換樹脂による精密分離、マルチコレクター-ICP 質量分析装置による同位体比精密測定をほぼ確立した。しかし、海洋学的研究に活用するためには、さらなる高感度化と必要な海水量の低減が必須である。今後海水試料を用いて、分析条件の最適化、精度・確度の評価を進める。
- ③ 堆積物中モリブデン、タングステン同位体比. 8-キノリノール樹脂を用いる堆積物中モリブデン、タングステンの分離法の最適化を行った。従来、溶離にはアンモニア溶液を用いていたが、タングステンの回収率に問題があった。溶離液にフッ化水素酸を用いることで、タングステンの定量的な回収を可能にした。また、溶離液に混入する有機物が同位体比測定の精確さを低下させることを見出した。その対策のため、8-キノリノール樹脂の洗浄および有機物の湿式灰化を検討した。あと少しで分析法の最適化を完了できる見込みである。その後、日本海岩内沖堆積物コアのモリブデン、タングステン同位体比の測定を行い、日本海の過去 7 万年の環境変動を考察する。

##### (2) 海水中銅安定同位体比

エチレンジアミン三酢酸基キレート樹脂を用いる固相抽出と陰イオン交換により、海水中溶存態銅を選択的・定量的に濃縮し、

MC-ICP-MS により銅安定同位体比を精密測定する方法を確立した。本法は従来法に比べて簡便かつ高精度である。現在、論文執筆を進めている。また、本法を用いて、太平洋および日本海の銅安定同位体比の分布を調べた。今後、さらにデータを集めて、銅の海洋循環を考察する。

#### (3) インド洋、太平洋および日本海における海水試料採取

- ① 平成 21 年 11 月から 22 年 2 月に実施された白鳳丸による GEOTRACES JAPAN インド洋航海 (KH-09-5) に参加し、各層海水試料を採取した。
- ② 平成 22 年 6 月から 7 月に行われた白鳳丸 KH-10-2 航海に参加し、日本海・日本近海の海水試料を採取した。
- ③ 平成 23 年 7 月から 8 月に実施された白鳳丸による西部北太平洋航海 (KH-11-7) に参加し、各層海水試料を採取した。

#### (4) 研究の総括と今後の展望

- ① 海水中 Mo 同位体比の分布は、計画通り論文にまとめることができた。海水中 Cu 同位体比精密分析法の開発も計画通りに進展し、さらに海洋分布の観測に進むことができた。また、海水試料の採取も予定通り進めることができた。しかし、海水中 W および堆積物中 Mo、W に関する研究は、さまざまな問題が生じ、予定より遅れた。
- ② 本研究では現有の MC-ICP-MS の高感度化を検討したが、本装置はきわめて低濃度である海水中微量元素の測定には、感度が不十分であることが分かった。そのため大量海水から高倍率の濃縮が必要となり、研究の進展に遅れを生じた。感度の不足を補うため脱溶媒試料導入装置を検討したが、銅では試料導入の際に質量分別が生じてしまい、不適切であることが分かった。今後、世界最高感度の最新鋭 MC-ICP-MS を導入すべく、大型研究費の獲得に傾注する。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① Nakagawa, Y., Takano, S., Firdaus, M.L., Norisuye, K., Hirata, T., Vance, D., Sohrin, Y., 2012. The molybdenum isotopic composition of the modern ocean. *Geochemical Journal*, 46,

131-141,  
<http://www.terrapub.co.jp/journals/GJ/abstract/4602/46020131.html>.

- ② Sohrin, Y., Bruland, K.W., 2011. Global status of trace elements in the ocean. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 30 (8), 1291-1307, DOI: 10.1016/j.trac.2011.03.006.
- [学会発表] (計 12 件)
- ① 高野祥太郎, 宗林由樹, 平田岳史, 谷水雅治, 2012, 3. 9. キレート樹脂を用いた海水中 Cu 安定同位体比精密測定法の開発. 東京大学大気海洋研究所共同利用研究会「白鳳丸クリーン観測による微量元素・同位体研究の現状と展望 (GEOTRACES 計画)」, 東京大学大気海洋研究所, 柏.
- ② Takano, S., Sohrin, Y., Hirata, T., Tanimizu, M., 2012, 2. 22. Development of a simple pretreatment method using NOBIAS CHELATE-PA1 resin for measurement of copper isotopic composition in seawater. 2012 Ocean Sciences Meeting, Salt Lake City, Utah, USA.
- ③ 高野祥太郎, 宗林由樹, 平田岳史, 谷水雅治, 2011, 9. 15. 海水中 Cu 安定同位体比精密測定法の開発. 2011 年度日本地球化学会第 58 回年会, 北海道大学札幌キャンパス, 札幌.
- ④ Sohrin, Y., 2011, 5. 26. Marine Geochemistry of Molybdenum and Tungsten. IUPAC International Congress on Analytical Sciences 2011 (invited), Kyoto International Conference Center, Kyoto.
- ⑤ Takano, S., Sohrin, Y., Hirata, T., 2011, 5. 25. Development of a Simple Pretreatment Method Using Nobias Chelate-PA1 Resin for Measurement of Copper Isotopic Composition in Seawater. IUPAC International Congress on Analytical Sciences 2011, Kyoto International Conference Center, Kyoto.
- ⑥ 村山雅史, 西田真輔, 森島唯, 宗林由樹, KH06-5 次航海乗船研究者一同, 2011, 1. 6. 堆積物から読み取る酸化・還元状態-地中海と日本海を例として-. 2010 年度古海洋シンポジウム, 東京大学大気海洋研究所, 柏.
- ⑦ 森島唯, 西田真輔, 中川裕介, 宗林由樹, 平田岳史, 村山雅史, 2010, 9. 9. 堆積物中モリブデン同位体比に基づく古日本海酸化還元状態の変動. 日本地球化学

会第 57 年会, 立正大学, 熊谷.

- ⑧ 宗林由樹, 森島唯, 西田真輔, 中川裕介, 平田岳史, 村山雅史, 2010, 5. 15. 堆積物中モリブデン安定同位体比の分析と古日本海酸化還元状態推定への応用. 第 71 回分析化学討論会, 島根大学松江キャンパス, 松江.
- ⑨ 中川裕介, 則末和宏, 宗林由樹, 平田岳史, 2009, 9. 25. 海水中タングステン精密同位体分析法の開発. 日本分析化学会第 58 年会, 北海道大学高等教育機能開発総合センター.
- ⑩ 宗林由樹, 西田真輔, 照井大介, 中川裕介, 森島唯, 村山雅史, 2009, 9. 25. 堆積物中モリブデン, タングステンの定量法とその古海洋酸化還元状態推定への応用. 日本分析化学会第 58 年会, 北海道大学高等教育機能開発総合センター.
- ⑪ 中川裕介, Firdaus, M.L., 則末和宏, 宗林由樹, 平田岳史, 2009, 9. 17. 水圏のモリブデン同位体組成. 2009 年度日本地球化学会第 56 回年会, 広島大学東広島キャンパス.
- ⑫ 宗林由樹, 2009, 5. 22. 水圏の酸素の物語. 平成 21 年度第 1 回ジオバイオテクノロジー振興会議 (GBO) 研究会 (招待講演), カネカ研修センター, 芦屋.

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

宗林 由樹 (SOHRIN YOSHIKI)  
京都大学・化学研究所・教授  
研究者番号: 50197000

### (2)研究分担者

平田 岳史 (HIRATA TAKAFUMI)  
京都大学・理学研究科・教授  
研究者番号: 10251612

### (3)連携研究者

則末 和宏 (NORISUYE KAZUHIRO)  
京都大学・化学研究所・助教  
研究者番号: 50335220

### (4)研究協力者

中川 裕介 (NAKAGAWA YUSUKE)  
京都大学・理学研究科化学専攻・博士課程

森島 唯 (MORISHIMA YUI)  
京都大学・理学研究科化学専攻・修士課程

高野 祥太郎 (TAKANO SHOTARO)  
京都大学・理学研究科化学専攻・修士課程

市脇 翔平 (ICHIWAKI SHOUHEI)  
京都大学・理学研究科化学専攻・修士課程