

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：11101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23710017

研究課題名(和文)鉄の環境動態を解き明かすセリウム安定同位体分析手法の確立

研究課題名(英文)Development of new geochemical tracer using stable and radiogenic cerium isotopes

研究代表者

田副 博文(Hirofumi, Tazoe)

弘前大学・学内共同利用施設等・助教

研究者番号：60447381

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：陸源物質の供給源および供給過程の新たな指標としてセリウム安定同位体比分別の分析法開発を行い、さらに海水試料への適用を試みた。分析法としてダブルスパイク法を用いた表面電離型質量分析と外部補正によるICP質量分析を検討したが、天然試料への適用を考慮しダブルスパイク法を用いることとした。この時の分析精度は100ngの供試料量で0.015%であった。これを用いて河川水試料および海水試料の分析を行ったところ、河口域および海洋表層について優位な同位体異常が見られた。これらの分別は粒子除去による同位体分別と一致している。しかしネオジウム同位体分別とほぼ一致しており、酸化還元過程の関与は小さいと考えられる。

研究成果の概要(英文)：New geochemical tracer for lithogenic elements was developed by using stable and radiogenic cerium isotopes, and adopted to environmental sample, river and seawater. Double spike method using thermal ionization mass spectrometry and external standard method using MC-ICP-MS were examined. In order to seawater sample, double spike method was suitable for environmental sample, because of correction to mass dependent fractionation during chemical separation. Required sample size was 100ng to achieve 0.015% of analytical error. Proposed method was adopted for analysis of river and seawater. Estuary and surface seawater samples showed distinct isotopic fractionation. These variations were thought to be depends on the removal process. Nd isotopic fractionation was consistent with those of Ce. It suggested that influence of the redox process was relatively small to the isotopic fractionations.

研究分野：環境学

科研費の分科・細目：環境動態解析

キーワード：セリウム安定同位体 酸化還元過程 鉄 陸源物質 放射壊変起源同位体 希土類元素 供給源

### 1. 研究開始当初の背景

海洋生物生産にとって、鉄を代表とした陸源性の遷移金属元素が重要な役割を担っているが、その供給源・反応過程については不明な点が多く残されている。本研究ではセリウムの安定同位体比を用いた新たな鉄の環境動態指標の確立を目指す。

希土類元素に属するセリウムとネオジウムは放射壊変起源の同位体が存在し、それぞれの同位体比は環境中では供給源となる岩石の年代を反映している。風化により海洋へと供給されたのちこの同位体比は保存的に振る舞うため、供給源の推定や海水循環の指標に用いられてきた。一方で、環境中における様々な化学過程において安定同位体組成はわずかながら変化し、その過程を示す手がかりとなることが期待される。すでにストロンチウム (Sr) やモリブデン (Mo) 同位体には生物への取り込み過程や酸化還元過程の中で優位な同位体分別が報告されている。環境中で常に3価として存在するネオジウムに対し、セリウムは酸化還元状態を反映して4価へと酸化される特性を持つ。溶存酸素の豊富な海洋表層環境では不要性の高い4価へ酸化され、粒子に対する高い反応性を示す。一方で有光層内の光還元によって再溶解することも知られている。これらの特性のため、セリウムは縁辺海では陸域からの供給により高濃度に存在するが、同時に高い粒子フラックスにより速やかに吸着除去される。外洋への供給過程は大気ダストの寄与が大きく、貧栄養海域である西部北太平洋では水会ごとに均一な同位体比、すなわち同一の供給源を示す。この輸送過程の中で酸化還元過程により大きな安定同位体分別が起き、ネオジウム同位体と比較検討することで、化学プロセスの解明へと近づくことができる。

また、放射壊変起源同位体を用いた情報から供給源と輸送経路に関する知見を得ることが可能である。これらを組み合わせることでセリウムおよびネオジウムといった陸源物質が、どこからどのような経路・過程を経て環境中に存在しているのか解明する指標となりえる。

放射壊変起源の同位体分析には研究代表者を含め多くの研究例と分析法が確立されていたが、セリウムの安定同位体分析に関する報告はなかった。そこでこの分析法の開発と各化学過程での同位体分別の分析、環境試料を用いた同位体分析の順に研究を推進する必要がある。

### 2. 研究の目的

鉄を代表とした陸源性の遷移金属元素が海洋生物生産にとって、重要な役割を担っている。しかし、その供給源や海洋中での動態に関する情報は得難く、優れた供給源・反応過程のトレーサの開発が望まれる。本研究ではセリウムの安定同位体比という新たな指標を用い、これらの解明に迫ることを目的と

する。このため、セリウムおよびネオジウム安定同位体比分析法を確立する。化学過程における分別過程を明らかにするとともに、環境試料、河川水および海水試料の分析から変動要因と有用性を検討する。

### 3. 研究の方法

#### 安定同位体分析法の開発

同位体比分析法として表面電離型質量分析計を用いたダブルスパイク法と ICP 質量計を用いた Sm 外部標準補正法を検討した。ダブルスパイク法ではセリウム標準溶液に Ce 同位体スパイク Ce-138 および Ce-136 を添加し、化学分離の後、表面電離型質量分析計で測定を行った。化学分離及び同位体比分析中の同位体分別はスパイクとして添加した Ce-136/Ce-138 比を用いて補正し、Ce-142/Ce-140 比を求めた。スパイク中に Ce-140 および Ce-142 が含有されるため、補正時の誤差が最小になるようスパイクの混合比および添加量を最適化した。

一方、Sm による外部補正では化学分離後に Sm 標準溶液を添加し、マルチコレクター型 ICP 質量分析計で測定を行う。分析時に起きる同位体分別に関しては Sm の同位体分別と同等とみなし補正する。この場合、化学分離時の同位体分別を最小に抑えるため、化学収率を 95% 以上とする必要がある。

室内吸着実験による同位体比分別係数の決定

1ppm セリウム標準溶液 200mL に塩化マンガンを加えた後、過マンガン酸カリウム水溶液を加え不均化反応に  $-MnO_2$  を生成した。このマンガンを濾別し、ろ液中のセリウムをイオン交換法により化学分離した後、安定同位体比 (Ce-142/Ce-140) の分析を行った。比較のため、ネオジウム (Nd-146/Nd-144) に関しても同様の操作を行った。さらに吸着材として酸化還元過程を含まない鉄やシリカゲルについても同様の実験を行い、比較を行った。

河川水中のセリウムおよびネオジウム同位体比の変動

多摩川の上流・中流・河口付近の3か所において同位体分析用試料を採取した。マンガンを被覆した吸着材にマグネチックポンプを用いて河川水を 3 L/min の流速で通過させ、溶存するセリウムおよびネオジウムを吸着捕集した。研究室に持ち帰った試料は塩酸 + 過酸化水素に溶解し、安定同位体比分析試料と放射壊変起源同位体比分析用試料に分配した。安定同位体比分析用には同位体スパイクを添加した後、化学分離を行った。セリウムおよびネオジウムをそれぞれ単離した後、表面電離型質量分析計を用いて同位体比分析を行った。また、放射壊変起源同位体比 (Ce-138/Ce-140, Nd-143/Nd-144) に関しても分析を行った。

海水試料の採取・分析

平成 24 年度 8 月から 10 月に実施された研究

船白鳳丸による KH12-4 次航海に乗船し、海水試料の採取を行った。対象海域は日本列島東方海域および北緯 47 度上の北太平洋亜寒帯域であった。亜寒帯域では大気経由での鉄や

セリウムの供給に加え、キリルカムチャツカ島弧の風化物の寄与や生物生産による環境変動の影響を検証することが可能で重要なフィールドであった。観測を実施した亜寒帯域 BD-14 (北緯 47 度、西経 170 度) では、日油技研製大量採水器を用い、0m, 100m, 500m, 1000m, 2000m での各層 1000L 採水を行い、このうち 250L をセリウム安定同位体分析試

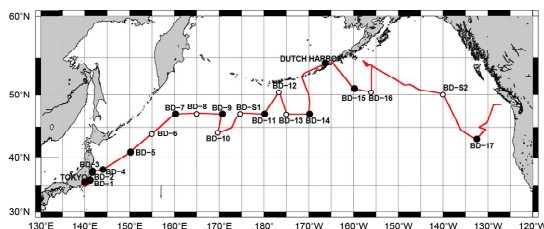


図 1 研究船白鳳丸 KH - 12 - 4 次航海における試料採取地点

料、750L を放射壊変起源同位体分析試料として用いた。安定同位体比分析試料は塩酸を用いて酸性化し担体となる鉄を加えた後、アンモニア水により中和し水酸化鉄共法により試料を濃縮し陸上へと持ち帰った。この試料は塩酸に溶解後、同位体スパイクを添加し、イオン交換法およびキレート樹脂 TRU Resin、LnResin を用いてセリウムとネオジウムをそれぞれ化学分離した。その後、レニウムフィラメントに塗布し、それぞれ同位体比分析を行った。一方、放射壊変起源同位体比については船上でマンガン酸化物吸着材に捕集し、持ち帰り、酸に溶解後、溶媒抽出およびイオン交換により化学分離した。その後、同様に表面電離型質量分析計を用いて同位体比分析を行った。

#### 4. 研究成果

##### ①安定同位体分析法の開発

ダブルスパイク法では回収率によらず添加した同位体スパイクの比を用いて分離操作中の同位体分別を補正することができる。セリウム標準溶液に同位体スパイクを添加し、同位体分析 (Ce-136, Ce-138, Ce-140, Ce-142) の測定を行った。100ng の試料量で 0.015% (2SD) の精度で分析することが可能となった。

一方で、サマリウム内標準法では質量分析の際のセリウムとサマリウムの同位体分別係数が同一であるとみなし、補正を行う。しかし、化学分離ではセリウムが定量的に回収される必要がある。Tazoe et al. (2007) で開発した海水中のセリウム濃縮法ではマンガン酸化物への吸着率が約 90% であるため、本研究では吸着法および化学分離方法の再検討を試みた。しかし、大量かつ高マトリックスの海水試料から定量的にセリウムを回

収することが困難であったため、海水実試料の分析にはダブルスパイク法を用いることとした。

同位体比測定に必要な試料量としては 100ng 程度であり、外洋表層海水に換算して 200L 程度である。現在保有する大量採水器および海水処理システムで対応することが可能であることが確認された。

室内吸着実験による同位体比分別係数の決定

-MnO<sub>2</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub>, シリカへの吸着実験ではいずれも固相への吸着率に対して液相残留成分の Ce および Nd 同位体比が増加する傾向が観察された。この傾向は MnO<sub>2</sub> で最も大きく、マンガン酸化物上への吸着時に生じる酸化的な吸着過程に起因するものと考えられる。一方で Fe(OH)<sub>3</sub> とシリカでは両者に優位な相違は見られなかった。Nakada et al. (2013) の吸着実験や Ohono et al. (2013) のイオン交換クロマトグラフィーによる同位体分別の観察において同等の報告が得られ

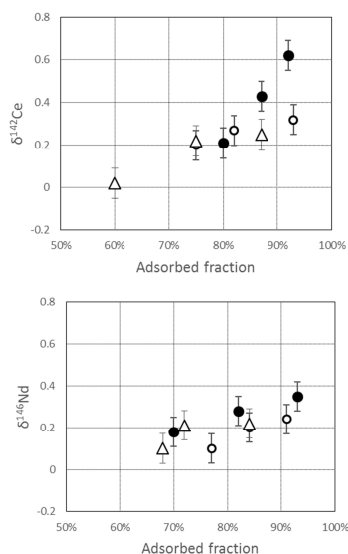


図 2 吸着実験によるセリウムおよびネオジウムの安定同位体比の変動

ている。

河川水中のセリウムおよびネオジウム同位体比の変動

多摩川の河川水中のセリウム濃度は上流部では 58pmol/kg であったが、河口では減少し、22pmol/kg であった。これは河口域での海水との混合によってコロイド状セリウムが凝集・除去された結果であると考えられる。ネオジウムについても同様に 38pmol/kg から 14 pmol/kg へと減少した。この時、両者の安定同位体の変動は  $0.1 \pm 0.05$  であり、標準試料との優位な分別は観察されなかった。本実験ではすべての試料を 0.5 $\mu$ m のろ過材でろ過を行っているため、これ以下の分画に存在するセリウムおよびネオジウムは河口域での除去過程の影響が少ないことを示している。

海水試料の分析

海水実試料として BD-14 における鉛直 5 層の試料を得た。表層および 100m におけるセリウム安定同位体はもっとも大きな安定同位体分別を示し、それぞれ  $0.42 \pm 0.07$  および  $0.44 \pm 0.09$  であった。一方、1000m 以深では分別は少なく、 $0.15$  および  $0.05$  であった。ネオジウム同位体比に關しても同様の傾向を示し、表層および 100m に大きな同位体異常が觀察された。これらのことは海洋表層における生物生産と生物起源粒子による除去を反映していると考えられる。セリウムとネオジウムの同位体比異常に明確な相違が見られなかったことからこれらの除去過程に酸化還元過程の居が少ないことを示唆している。一方で供給源の情報を示す放射壊変起源同位体比は表層では明確にマントル起源の寄与が卓越していることを示している。キリル-カムチャツカに代表される島弧の風化が起源となっており、アジア大陸からの水平輸送や風成塵による寄与よりも卓越していることを示している。

#### 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 4 件)

1. Tazoe, H.; Hosoda, M.; Sorimachi, A.; Nakata, A.; Yoshida, M. A.; Tokonami, S.; Yamada, M. RADIOACTIVE POLLUTION FROM FUKUSHIMA DAIICHI NUCLEAR POWER PLANT IN THE TERRESTRIAL ENVIRONMENT. Radiation Protection Dosimetry 2012, **152** (1-3), 198-203.
2. van de Flierdt, T.; Pahnke, K.; Tazoe, H. 他 GEOTRACES intercalibration of neodymium isotopes and rare earth element concentrations in seawater and suspended particles. Part 1: reproducibility of results for the international intercomparison. Limnology and Oceanography-Methods 2012, **10**, 234-251.
3. Amakawa, H.; Tazoe, H.; Obata, H.; Gamo, T.; Sano, Y.; Shen, C. C. Neodymium isotopic composition and concentration in the Southwest Pacific Ocean. Geochemical Journal 2013, **47** (4), 409-422.
4. Tazoe, H.; Obata, H.; Gamo, T. Coupled isotopic systematics of surface cerium and neodymium in the Pacific Ocean. Geochemistry Geophysics Geosystems 2011, **12**. doi:10.1029/2010GC003342

[学会発表](計 4 件)

1. Hirofumi Tazoe, Hiromi Sato, Hisao Nagai, Hajime Obata and Toshitaka Gamo, Surface Nd isotopic distribution in

the South Pacific Ocean and the Pacific sector of the Southern Ocean, 43rd International Liege Colloquium on Ocean Dynamics, 2011年5月6日, Liege, Belgium.

2. Hajime Obata, Hirofumi Tazoe, Hiromi Sato, Hisao Nagai, Toshitaka Gamo, Distribution of neodymium isotopic composition in surface waters of the western South Pacific. Ocean Sciences Meetings, 2012年2月22日, Salt Lake, Utah, USA
3. Hirofumi Tazoe, Masahiro Hosoda, Atsuyuki Sorimachi, Akifumi Nakata, Mitsuki Yoshida, Shinji Tokonami, Masatoshi Yamada, Radioactive pollution in the terrestrial environment released by the accident of Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant. International Symposium on the Natural Radiation Exposures and Low Dose Radiation. Hirosaki Japan, February 29- March 3, 2012.
4. 田副博文、木村太郎、井上慶祐、山形武靖、永井尚生、ネオジウム同位体比から見るインド洋および南太平洋表層への陸源物質の供給、日本地球化学会年会、2011年9月14日~9月16日

[図書](計 1 件)

1. 田副博文. 日本地球化学会編 地球と宇宙の化学事典(分担執筆). 朝倉書店. 2012年

[その他]

ホームページ等

[http://www.irem.hirosaki-.ac.jp/?page\\_id=81](http://www.irem.hirosaki-.ac.jp/?page_id=81)

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

田副 博文 (TAZOE, Hirofumi)

弘前大学・被ばく医療総合研究所・助教

研究者番号: 60447381