

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：34504

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26550020

研究課題名(和文) 金属元素同位体トレーサーを用いた化石燃料燃焼由来重金属の環境負荷量の定量的把握

研究課題名(英文) Quantitative estimation of anthropogenic input of metallic elements to the environment using non-traditional isotope ratios

研究代表者

谷水 雅治 (Tanimizu, Masaharu)

関西学院大学・理工学部・教授

研究者番号：20373459

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：第一遷移金属元素及び軽金属元素において、確立した再現性の高い同位体分析法と迅速単離技術を主要な地質学的・環境学的試料に適用し、目的元素の天然での同位体比の変動幅を測定した。第一遷移金属元素のうち、ニッケルの同位体変動は銅や亜鉛に比べて小さく、また、ホウ素やリチウムには、大きな同位体比の変動幅が認められた。特にエアロゾル試料に含まれるこれらの元素は人為起源由来の割合が大きく、自然由来の試料の同位体比とは異なった値を取るため、人為的に放出された金属元素の環境への負荷量を定量的に把握する同位体指標としての可能性を提案した。

研究成果の概要(英文)：Natural isotopic variations of metallic elements were determined among geological and environmental samples collected from the earth surface. Rapid and low blank chemical purification techniques were developed for some first transitional elements and light elements. Precise isotopic determination techniques with high sample throughput of the elements were also established by ICP-MS. Resultant isotopic variation observed for nickel among these samples was small compared to other transitional elements like copper and zinc. Wide isotopic variations of boron and lithium were also confirmed using the developed techniques. Their isotope ratios of some samples with anthropogenic origin have large isotopic shifts apart from those with natural origin. The application of the mass-dependent isotopic fractionation of metallic elements as the isotopic proxy may be possible for a better understanding of the anthropogenic input to the environment.

研究分野：地球化学

キーワード：同位体 物質循環 環境動態 金属元素 質量分析

### 1. 研究開始当初の背景

すべての物質は周期表に整然と並べられている元素から構成されている。多くの元素には複数の安定同位体が存在するが、各元素の安定同位体の存在度は、試料の経てきた物理的・化学的過程により、わずかに変動する。この変動を指標として、試料の変遷を把握する地球化学的研究が試みられてきた。

安定同位体の同位体存在度の比(同位体比)を精密に測定する研究は、相対質量差が大きい軽元素では、質量に依存した同位体分別の程度が大きく、同位体変動を指標として利用する研究の中心であった。これに対して、質量数の大きな重元素については同位体間の相対質量差が小さいため、質量に依存した同位体分別の程度は非常に小さく、長半減期放射性核種の放射壊変に伴う壊変核種の同位体存在度の変化を検出する研究がほとんどであった。

しかし近年の質量分析計の発展により、原子番号が大きな元素のわずかな同位体変動が迅速かつ比較的簡便に検出できるようになってきており、精力的に研究が進められている。とくに多重検出器を配置した、扇状磁場を用いた質量選別部を備えた ICP 質量分析計の発達により、複数の同位体のイオン強度を同時検出することで、ICP イオン源でのイオン信号の不安定性を相殺できるようになった。また、従来の重元素の高精度同位体測定に用いられてきた質量分析計で問題であった、時間に依存した同位体比の変動が ICP 質量分析計では抑えられることも、本研究分野の発展の原動力となっている。

### 2. 研究の目的

金属元素の天然での同位体変動幅は、おおまかには原子番号(正確には質量数)に応じて小さくなっていくが、分析元素の化学種変化により、時として大きな変動幅が認められることがある。その変動幅のなかでも、人為起源的に環境中に放出された元素の同位体比は、自然由来の元素同位体比に比べて大きく変化している場合があり、これを逆に指標として、同位体比測定から、人為起源的な金属元素の環境中への放出割合の定量的な把握が試みられている。本研究の目的は、人為起源的な大気への放出量が多い金属元素について、その同位体比の天然での変動幅を把握することであり、特に化石燃料の燃焼によって大気に放出される金属元素に注目する。

### 3. 研究の方法

石炭や原油に多く含まれる金属元素成分を対象元素として、元素の高精度同位体測定法の手法確立と、試料毎に最適化された目的元素の化学的単離法の確立を行う。これらの手法をさまざまな地質学的・環境学的試料に適用し、目的元素の天然での同位体存在度の変動幅を把握する。人為起源的に放出された金属元素が特異的な同位体比を持つかどうか

かについて検討する。

### 4. 研究成果

#### (1) 金属元素単離法の確立

国内では金属元素の質量に依存した安定同位体存在度の変動に関する研究はあまり例がない。特に、同位体比の変動幅が小さいと予想される元素や、化学分離が難しい元素についての報告例は少なく、本研究ではこれらの元素の同位体測定に注力した。

安定同位体が複数存在する第一金属元素の中では、まだほとんど研究が進んでいないニッケル(Ni)について、さまざまな環境試料からの Ni 単離法を確立した。高精度 Ni 同位体測定のための従来の化学分離法は、ジメチルグリオキシムを利用した有機配位子による抽出法であるが、本研究では複数の固相抽出法と溶離液組成の最適化により、迅速な Ni 単離法の確立を試みた。

地質学的・環境学的試料からの Ni の単離では、対象試料中の主成分元素であるマグネシウム(Mg)との化学分離における化学的挙動の類似性が問題となっている。本研究ではキレート樹脂を利用して、低い pH ではアルカリ土類金属がキレート樹脂に安定的に捕捉されない性質を利用して両元素を分離した。また、鉄(Fe)とチタン(Ti)も試料中の主成分元素であり、Ni 同位体に同体重体干渉もしくは多原子分子イオンとして干渉する可能性があるため、これらの元素が陰イオンのフッ化物錯体を形成しやすい性質を利用して、Ni と分離した。さらに、同位体測定で添加する銅(Cu)についても、Ni が Cl イオンと錯形成しない性質を利用して相互に分離した。

得られた結果として、本研究の分析対象試料から Ni を効率よく単離し、さらに Ni の回収率は 90%を超える手法であることを確認した。本手法は、従来法とは異なり有機配位子を利用しないため、化学処理中に加えた有機物が新たなマトリックス元素として、Ni の化学分離や同位体分析に支障をきたすことなく、迅速に化学分離を行うことができる。また、化学分離中に使用する試薬から混入する Ni 量(Ni のブランク値)は従来の方法と比べて一桁以上低く抑えられていることも特徴である。

Ni 以外にも、第一遷移金属元素である銅や亜鉛について、海水試料から迅速に脱塩し、当該元素を単離する手法を確立した。また、ホウ素(B)やリチウム(Li)といった、原子番号の小さい金属元素についても、イオン交換法を利用したブランク値の低い迅速な単離法を確立した。

#### (2) 同位体測定法の確立

第一遷移金属元素の安定同位体の質量数は、ICP 質量分析計のイオン源であるアルゴン(Ar)プラズマに起因する  $ArN^+$  や  $ArO^+$ 、 $ArCN^+$  など、さまざまな多原子分子イオンの干渉が発生する。また、分析試料中の主成分元素と

の間で、ArNa<sup>+</sup>や ArMg<sup>+</sup>などの干渉も発生する可能性がある。したがって、対象とする質量数の高精度同位体測定は、金属元素の同位体測定の中でもっとも慎重に行う必要がある。

高精度 Ni 同位体測定については、<sup>65</sup>Cu/<sup>63</sup>Cu 同位体比既知の標準物質を試料に添加してマトリックス効果を補正することにより、Ni の安定同位体である <sup>58</sup>Ni, <sup>60</sup>Ni, <sup>61</sup>Ni, <sup>62</sup>Ni, <sup>64</sup>Ni のイオン強度測定が可能となった。従来の Ni 同位体測定法では、ひとつの Ni 安定同位体に濃縮した物質を二つ混合したダブルスパイク（多くの場合、<sup>61</sup>Ni と <sup>62</sup>Ni）を試料に添加するため、<sup>58</sup>Ni/<sup>60</sup>Ni 同位体比のみの測定が可能であった。本同位体測定法では、複数の Ni 同位体比が測定可能なため、上記のような多原子分子イオンの干渉の有無が容易に判定でき、信頼性の高い高精度 Ni 同位体測定が可能となる。

原子番号が小さい金属元素である B と Li の同位体比測定については、第一遷移金属元素と同様に、<sup>11</sup>B/<sup>10</sup>B と <sup>7</sup>Li/<sup>6</sup>Li 同位体比の測定に Ar<sup>4+</sup>や N<sup>2+</sup>などの干渉が存在する。また、両元素とも質量分析計の導入ラインに残存しやすい元素であるため、測定後の残存信号を迅速に低減するよう、洗浄に使う溶媒の最適化を行った。これにより従来法に比べて迅速な同位体分析が可能となり、大量の試料の分析が容易になった。

### (3) 地質学的試料・環境学的試料への応用

確立した単離手法と同位体分析手法を用いて、岩石圏・水圏・大気圏に由来する試料の Ni をはじめとした第一遷移金属や B、Li の同位体比を分析した。Ni については、それぞれ複数の玄武岩、マンガン団塊、大気エアロゾル試料から Ni の化学分離と同位体比測定を行った。その結果、Ni 同位体比には試料間に 0.05%程度の変動が認められた。この Ni 同位体比の天然での変動幅は、報告されている銅や亜鉛のものとは小さいことがわかった。エアロゾル試料の Ni 同位体比は重い同位体に富んでおり、これは石油や石炭などの化石燃料の燃焼により人為起源的に大気に放出された Ni の同位体比を反映している可能性があると考えられた。この同位体変動を指標として、環境中へ排出された人為起源的 Ni の割合の定量的評価を含めた、Ni の地球表層での循環様式の詳細把握への応用が期待される。

B および Li についても、岩石や地下水、エアロゾルの同位体分析を行った。両試料では数%におよぶ幅広い同位体変動が観測された。とくにエアロゾルは石炭などの人為起源物質や、海水をはじめとしたさまざまな自然由来の物質の複雑な混合物であると考えられ、今後は他の元素同位体比や化学種測定などにより、その起源についてさらに詳細に検討を重ねていく予定である。

### (4) 結論と展望

研究期間の中で、Ni をはじめとした第一遷移金属元素や、B と Li といった原子番号の小さな金属元素の安定同位体存在度の高精度測定法を、化学分離法とともに確立した。同位体測定法については、複数の同位体比の測定を行うことや、適切な溶媒を利用することでマトリックス効果と残存信号強度を低減し、再現性の高い分析法を確立した。目的元素の試料からの化学的単離法についても、分離環境および分離試薬からの元素の混入を従来よりも低く抑えることに成功した。今後さまざまな試料を分析していくとともに、本研究で蓄積されたノウハウをもとにして、他の金属元素の同位体研究への応用を計画している。

### 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 8 件)

1. A simple and rapid method for isotopic analysis of nickel, copper, and zinc in seawater using chelating extraction and anion exchange, Takano, S., Tanimizu, M., Hirata, T., Shin, K.-C., Fukami, Y., Suzuki, K., and Sohrin, Y., *Anal. Chim. Acta*, 967, 1-11 (2017). DOI: 10.1016/j.aca.2017.03.010 査読有

2. Stable isotope fractionation of tungsten during adsorption on Fe and Mn (oxyhydr)oxides, Kashiwabara, T., Kubo, S., Tanaka, M., Senda, R., Iizuka, T., Tanimizu, M., and Takahashi, Y., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 204, 52-67 (2017). DOI:10.1016/j.gca.2017.01.031 査読有

3. Cerium stable isotope ratios in ferromanganese deposits and their potential as a paleo-redox proxy, Nakada, R., Takahashi, Y., and Tanimizu, M., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 181, 89-100 (2016). DOI:10.1016/j.gca.2016.02.025 査読有

4. Very low isotope ratios of iron in fine aerosols related to its contribution to the surface ocean, Kurisu, M., Takahashi, Y., Iizuka, T., and Uematsu, M., *J. Geophys. Res. Atmos.*, 121(11), 119-136 (2016). DOI:10.1002/2016JD024957 査読有

5. Variation of iron isotope ratios in anthropogenic materials emitted through combustion processes, Kurisu, M., Sakata, K., Miyamoto, C., Takaku, Y., Iizuka, T., and Takahashi, Y., *Chem. Lett.*, 45,

970-972 (2016). DOI:10.1246/cl.160451  
査読有

6. 高感度無機質量分析法によるごく微量核種定量の試み, 谷水雅治, 放射線, 40, 209-213 (2015). 査読有

7. 重元素の質量に依存した安定同位体存在度変動の検出, 谷水雅治, Isotope News, 2015年9月号, 7-11 (2015). 査読無

8. Takano, S., Tanimizu, M., Hirata, T., and Sohrin, Y., Isotopic constraints on biogeochemical cycling of copper in the ocean, Nature Communications, 5, #6663 (2014). DOI:10.1038/ncomms6663 査読有

〔学会発表〕(計 30 件)

1. Kobayashi, Y., Takano, S., and Tanimizu, M. Development of a rapid and quantitative nickel purification technique for accurate nickel isotopic analysis in geochemical reference materials, European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry 2017, 2017年2月23日, St. Anton, Austria.

2. Tanimizu, M., Nakai, R., Sugimoto, N., and Mori, Y., Geochemical characteristics of hydrothermal fluids observed along Median Tectonic Line in Mie-Prefecture, Japan, European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, 2017, 2017年2月23日, St. Anton, Austria.

3. 小林裕基, 高野祥太郎, 谷水雅治, 高分解能・高回収率の新たな Ni 単離法の確立と地球化学標準物質の Ni 高精度同位体分析, 2016年度日本質量分析学会同位体比部会, 2016年11月17日、秋田温泉さとみ(秋田県秋田市)。

4. 谷水雅治, プラズマイオン源質量分析法を用いた元素同位体分析の海洋分野への応用展開, 2016年度日本地球化学会年会, 2016年9月16日, 大阪市立大学(大阪府吹田市)。

5. 小林裕基、高野祥太郎、谷水雅治、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、2016年度日本地球化学会年会、2016年9月15日、大阪市立大学(大阪府吹田市)。

6. Takano, S., Uehara, W., Shin, K.-C., Hirata, T., Tanimizu, M., and Sohrin, Y., Distribution of nickel, copper and zinc isotopes in the North Pacific Ocean, Goldschmidt 2016, 2016年6月29日, パシフィコ横浜(神奈川県横浜市)。

7. 小林裕基, 高野祥太郎, 谷水雅治, 3段階のイオン交換分離法による高分解能かつ高回収率の地質学的試料からの新たな Ni 単離法の確立, 第 64 回質量分析総合討論会、2016年5月20日, ホテル阪急エキスポパーク(大阪府吹田市)。

8. 永石一弥, 谷水雅治, 石川剛志, 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, 2015年度日本地球化学会年会, 2015年9月17日, 横浜国立大学(神奈川県横浜市)。

9. 高野祥太郎, 宗林由樹, 上原渉, 申基, 谷水雅治, 平田岳史, 海水中ニッケル, 銅, 亜鉛同位体比の迅速・精密分析法の開発, 2015年度日本地球化学会年会, 2015.9.16, 横浜国立大学(神奈川県横浜市)。

10. Sakata, S., Sakaguchi, A., Takahashi, Y., Nagaishi, K., and Tanimizu, M., Boron isotope fractionation during transportation of sea-salt particle, Goldschmidt Conference 2015, 2015年8月19日, プラハ(チェコ共和国)。

11. Tanimizu, M., Kohno, M., Asahara, Y., Minami, M., and Hosono, T., Reconstruction of heavy element emission history from a peat-rich pond in the western Pacific region, Goldschmidt Conference 2015, 2015年8月18日, プラハ(チェコ共和国)。

12. Takano, S., Tanimizu, M., Hirata, T., Sohrin, Y., Little, S, and Archer, C., Determination of isotopic ratio of nickel, copper, and zinc in seawater using an ethylenediaminetriacetic acid chelating resin, Goldschmidt Conference 2015, 2015年8月17日, プラハ(チェコ共和国)。

13. 谷水雅治, 永石一弥, ICP 質量分析法を用いた  $^7\text{Li}$  値迅速分析法の確立, 日本地球化学会 2014 年度年会, 2014 年 9 月 18 日, 富山大学(富山県富山市)。

14. 谷水雅治, ICP-MS の高アバundance感度化による新たなアプリケーションの展望, 日本分析化学会 2014 年大会, 2014 年 9 月 17 日, 広島大学(広島県東広島市)。

15. Tanimizu, M., Accurate determination of trace elements in high-matrix samples by ICP-MS/MS, Asia Oceania Geosciences Society 11th Annual Meeting, 2014 年 7 月 29 日, ロイトン札幌ホテル(北海道札幌市)。

16. Takano, S., Tanimizu, M., Hirata, T., and Sohrin, Y., Asia Oceania Geosciences

Society 11th Annual Meeting, 2014 年 7 月  
29 日, ロイトン札幌ホテル(北海道札幌市).

17. 谷水雅治, 永石一弥, 石川剛志, 高精度ホウ素同位体比迅速分析法の地下水・火山岩への応用, 日本地球惑星科学連合 2014 年大会, 2014 年 5 月 1 日, パシフィコ横浜(神奈川県横浜市).

〔図書〕(計 3 件)

1. 谷水雅治, 広島大学出版会, 地球のしくみを理解する, 2015, 256-275.

2. 高橋嘉夫, 広島大学出版会, 地球のしくみを理解する, 2015, 298-316.

3. 坂口綾, 広島大学出版会, 地球のしくみを理解する, 2015, 276-291.

〔その他〕

ホームページ等

プレスリリース: 「海洋における銅同位体比の分布を高精度で解明」

[http://www.jamstec.go.jp/j/about/press\\_release/20141205/](http://www.jamstec.go.jp/j/about/press_release/20141205/)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

谷水 雅治 (TANIMIZU, Masaharu)

関西学院大学・理工学部・教授

研究者番号: 2 0 3 7 3 4 5 9

(2) 研究分担者

高橋 嘉夫 (TAKAHASHI, Yoshio)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・教授

研究者番号: 1 0 3 0 4 3 9 6

坂口 綾 (SAKAGUCHI, Aya)

筑波大学・数理物質系・准教授

研究者番号: 0 0 5 2 6 2 5 4