

令和 6 年 6 月 6 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K17882

研究課題名（和文）陸域における重元素同位体比変動と環境復元指標としての評価

研究課題名（英文）Impact of estuaries on heavy metal isotope ratios of river water: Implications for redox proxy

研究代表者

伊藤 茜 (Ito, Akane)

九州大学・工学研究院・助教

研究者番号：30844659

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：古環境の復元において重要な酸化還元プロキシであるクロム同位体比に焦点を当て、海洋堆積物内に保存されたクロム同位体比が過去の酸化の程度を示唆するという仮説に基づいて、「陸域から海洋へのクロム同位体比の保存性」を検証した。具体的には、高知県の二つの河川においてクロム濃度、化学種、同位体比の変動を調査した。その結果、淡水域では六価クロムが還元され、汽水域では海水との混合や河床堆積物からの放出により同位体比が大きく変化することが明らかとなった。陸域から海洋へのクロム同位体比の保存性については、さらなる研究が必要であるが、本研究の成果から河床堆積物の影響評価の重要性が示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究において存在が示唆されたクロムの溶存有機錯体は、地球表層におけるクロムの物質循環の議論において、未だ情報が少なく空白となっている領域である。本研究で開発した有機-無機の化学種一斉分析法を発展させることで、その生成機構や環境条件の理解が深まることが期待される。また、これらの情報の拡充により、陸域から海洋間のクロム同位体比の保存性に関するより良い制約が得られ、堆積岩中のクロム同位体比から表層の酸化還元環境の変遷を復元することが可能となり、縞状鉄鉱床などの表層大気の進化に伴い形成された金属鉱床の新規発見など、資源開発の発展にもつながる可能性がある。

研究成果の概要（英文）：This study focused on the chromium isotope ratio, an important redox proxy for reconstructing ancient environments, and tested the hypothesis that the chromium isotope ratio preserved in marine sediments suggests the extent of past oxidation. Specifically, we examined the "preservation of chromium isotope ratio from land to sea" in two rivers in Kochi Prefecture, Japan, investigating variations in chromium concentration, chemical species, and isotope ratios. As a result, it became evident that hexavalent chromium is reduced in freshwater areas, while in brackish waters, the isotope ratio undergoes significant changes due to mixing with seawater and release from riverbed sediments. Further research is needed to understand the preservation of chromium isotope ratios from land to sea, but our study suggests the importance of evaluating the influence of riverbed sediments based on our findings.

研究分野：環境動態解析

キーワード：河川水 汽水 クロム 重元素同位体 化学種 有機物 物質循環 酸化還元指標

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年の質量分析装置の発展により分析可能になった重元素安定同位体比の一つである、クロム (Cr) の安定同位体比 ($\delta^{53}\text{Cr}$ (‰): $[(^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}_{\text{試料}})/(^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}_{\text{標準}})-1]\times 1000$) は、酸化還元反応による価数変化により顕著な変動を示すことから、酸化還元プロセスの高感度なトレーサーとして注目されている (e.g., Ellis *et al.*, 2002). 近年、縞状鉄鉱層、頁岩、および石灰岩などの海成堆積岩中に保存された $\delta^{53}\text{Cr}$ 値は、過去の海洋の値を反映していると考えられ、その時空間的変遷から地球表層の大気酸化史を解読する試みがなされている。岩石・鉱物中に含まれる三価クロム (Cr(III)) が風化により溶出し、酸化的环境下で六価クロム (Cr(VI)) に酸化される際、Cr(VI)の $\delta^{53}\text{Cr}$ 値は元の Cr(III)と比較して高くなることが室内実験研究の成果より明らかになっている。いくつかの海成堆積岩試料で報告された、地球を構成する火成岩と比較して有意に高い $\delta^{53}\text{Cr}$ 値は、当時の大気中にすでに遊離酸素が存在していた事を示唆していると考えられており、地質時代を通じて形成された堆積岩の $\delta^{53}\text{Cr}$ 値の変動の大きさは、古地表の大気酸素レベルを示す代替指標 (プロキシ) となることが期待されている (Frei *et al.*, 2009). しかしながら、古環境の酸化還元プロキシとしての応用には、陸域と海洋を繋ぐ河川や汽水において $\delta^{53}\text{Cr}$ 値の変動がない、もしくは十分に小さい事が前提にあるが、この問題を検証した研究は数例のみであり (e.g., Wu *et al.*, 2017; Goring-Harford *et al.*, 2020), 系統的な理解は得られていない。

Cr を含む多くの微量元素は、岩石の化学風化により河川や地下水を通して海洋へ供給されるが、輸送中に生じる様々な物理化学反応により濃度や酸化数が変化し、同位体組成にも影響を与える可能性がある。従来の研究では、Cr の濃度-酸化数-同位体比のうち、いずれかもしくは幾つかの情報に基づき議論が行われているが、これらのマルチ分析が Cr の挙動の詳細な解明に必要であるという認識が強まっている (Wei *et al.*, 2020). また、Cr の溶存化学種としては無機態のみが考慮されてきたが、近年の研究により、河川水中の溶存 Cr 濃度と溶存有機炭素濃度に正の相関がある事が報告され、溶存有機物が Cr の移動性に関与している可能性が示唆されている (Novak *et al.*, 2017). 濃度-酸化数-同位体比と合わせて有機錯体などの存在形態も考慮することで、陸域から海洋への輸送過程での Cr 同位体比の変動要因についてより良い制約を与え、酸化還元プロキシとして評価できる可能性がある。

2. 研究の目的

陸域から海洋を繋ぐ、河川および汽水域において流下に伴う Cr の濃度-酸化数-存在形態-同位体組成の変化を調査し、これらを支配する地球化学的反応を明らかにする。また、得られた結果をもとに、Cr 同位体比の古環境における酸化還元プロキシとしての有用性を検討する。

3. 研究の方法

先行研究の水質調査結果より、河川水中の溶存 Cr 濃度が比較的高く、いずれも太平洋に注ぐ高知県桜川および久万川を研究地域とした。これら二つの河川の上流から下流において水試料を採取し、流下に伴う Cr の溶存濃度、化学種、存在形態、および同位体比の変動を把握し、陸域から海洋までの Cr 同位体比の保存性について検証する。さらに、両河川の水質や溶存有機物濃度を含む化学的特徴と河床堆積物間隙水の化学組成などの条件の違いから、Cr 同位体比の変動要因を検討する。具体的な研究方法については以下の通りである。(1) 高速液体クロマトグラフィー (HPLC) と誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS) を組み合わせたユニット (HPLC-ICP-MS) による環境水中の Cr 化学種別迅速定量法を開発する。(2) 河川水・汽水試料の総 Cr 濃度、化学種別濃度、主要微量元素濃度および溶存有機炭素濃度分析を行い、流下に伴う変化を把握する。(3) 微量溶存 Cr の安定同位体分析のための Cr 濃縮法の条件最適化を行い、最適化した手法を用いて河川水・汽水・海水試料の Cr 安定同位体比分析により、河川から海洋までの Cr 同位体比の変化を把握する。(4) 河床堆積物から遠心分離により間隙水を抽出し、河川水・汽水試料と同様に化学組成分析および Cr 化学種定量を行う。(5) 以上の情報を統合し、二つの河川における Cr 同位体比の変動要因について、海水と淡水の単純混合で説明可能か検証する。単純混合では説明が困難な場合は、酸化還元反応や懸濁物への吸着、または間隙水の流入の可能性について、微量元素濃度との相関等から総合的に評価する。

4. 研究成果

(1) HPLC-ICP-MS を用いた環境水中の Cr 化学種別迅速定量法の開発

HPLC-ICP-MS を用いた Cr の化学種別定量法は、従来のジフェニルカルバジド法に代わる新たな高感度定量法として注目されている。Cr(III)と Cr(VI)は溶液中でそれぞれ陽イオンと陰イオンであり、一般的に単一のイオン交換カラムでは両者を保持できない。また、ICP-MS は高感度な検出装置だが、Cr の主要同位体 (^{52}Cr , ^{53}Cr) とプラズマガスであるアルゴン (Ar) や夾雑物由来の分子イオン ($^{35}\text{Cl}^{16}\text{OH}^+$, $^{35}\text{Cl}^{17}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$, $^{35}\text{Cl}^{17}\text{OH}^+$, $^{35}\text{Cl}^{18}\text{O}^+$, $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ar}^{12}\text{CH}^+$) が同重体干渉を引き起こすことが課題であった。先行研究では、Cr(III)と選択的に反応し有機配錯体を形成する 2,6-pyridine dicarboxylic acid (PDCA) により Cr(III)を陰イオンに導き、陰イオン交換カラムを用

いて Cr(VI)や干渉要因となる塩化物イオン (Cl⁻)と相互に分離可能な溶出液条件を決定した (Shigeta *et al.*, 2018). しかしながら、溶離液に難揮発性元素を含むという欠点があった. そこで本研究では、これらの課題を解決するため、酢酸アンモニウム溶液を溶離液に用い、送液速度を最適化することで、簡便かつロバストな分離法定量法を開発した (Ito *et al.*, 2024 in prep). さらに、陰イオン交換カラムでは、Cr(VI)の保持力が大きく、分析に時間を要するため、本研究では新たに、親水性-疎水性の差による分配や化合物の分子量の違いによる保持を利用した、親水性相互作用クロマトグラフィー (HILIC) カラムを用いた、従来法とは全く異なる機構による Cr 化学種の迅速定量法を開発した (Ito *et al.*, 2024). PDCA により Cr(III)の化学種を統一し、酢酸アンモニウムと PDCA およびアセトニトリルの混合溶離液を用いて、Cl⁻, Cr(VI), Cr(III)をそれぞれ分離可能な溶離液条件と装置条件を決定した. 最適条件下で Cr(VI)および Cr(III)はそれぞれ 4 分、5.5 分で分析可能であり、Cl⁻とも分離された (Fig. 1). 検出下限値はそれぞれ 0.19 μg/L および 0.35 μg/L であり、HPLC-ICP-MS を用いた Cr 化学種分析の先行研究と同程度である. 本手法は、従来のイオン交換クロマトグラフィーと異なり Cr(VI)が先に溶出するため、Cr(VI)が卓越する酸化環境水の迅速定量や、網羅的な分析を要する環境モニタリングにおいて特に有用である. また、HILIC は糖類などの親水性有機化合物の分離分析にも用いられており、腐植物質のような溶存有機物と結合した Cr を無機態と分離し同時に分析することも原理的に可能である.

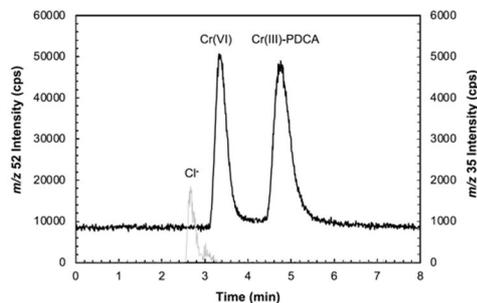


Fig. 1 Chromatogram showing complete separation of Cr(III)-PDCA, Cr(VI) (black), and Cl⁻ (gray) in less than 6 min using optimized HPLC conditions (50 mmol L⁻¹ CH₃COONH₄ + 2 mmol L⁻¹PDCA + 4% ACN).

(2) 流下に伴う Cr 濃度、化学種、同位体比の変動

総 Cr 濃度は、両河川において流下に伴い減少する傾向を示し、特に淡水域 (塩濃度 < 0.5 PSU) での減少が顕著であった. 一方、汽水域 (> 0.5 PSU) では、久万川においてのみわずかに増加する傾向が確認された. 桜川では、Cr(VI)が支配的であるのに対し、久万川では流下に伴い Cr(VI)濃度は減少するが、Cr(III)濃度が大きく増加した (Fig. 2a). 両河川の上流における Cr(VI)濃度の減少傾向は、海水の Cr(VI)濃度との混合では説明不可能であり、Cr(VI)から Cr(III)への還元と懸濁物もしくは堆積物への吸着等による河川水からの除去が考えられる. 一方、下流では、Cr(VI)濃度の減少は海水の Cr(VI)濃度との混合直線上にプロットされることから (Fig. 2a)、主に海水による希釈の影響を受けていると推察された. さらに、久万川では、総 Cr 濃度が増加することから、淡水と海水の混合に加えて第三の端成分となる Cr(III)の起源の存在が示唆された. ⁵³Cr 値は両河川において流下に伴い淡水域では増加、汽水域では減少傾向を示した. また、海水の ⁵³Cr 値との混合モデルを計算し分析値と比較したところ、桜川では概ね計算値と分析値は良い一致を示し、⁵³Cr 値の変化は海水との混合と見なすことができるが、久万川では分析値は混合モデルよりも低い値を示した (Fig. 2b). 久万川の汽水域では Cr(III)濃度の増加が見られたことから、軽い Cr 同位体に富んだ Cr(III)の混入源が存在する可能性を示唆している. 以上より、Cr 濃度の変動は主に河川の淡水域で顕著であり、その変動は 0.6-3.3 μg/L であった. また、⁵³Cr 値は上流から下流において約 1.5‰と大きな変動を示す. これらは、河川中で Cr は化学反応により濃度と同位体比の変化を伴うことを意味しており、岩石風化のシグナルとしての流域の情報を代表とするかは慎重に検討する必要がある.

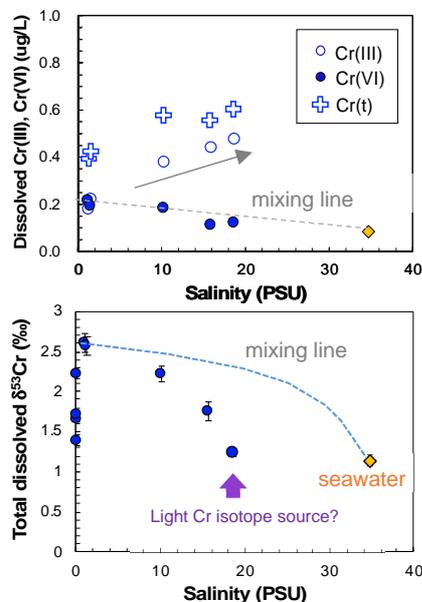


Fig. 2 The concentration of Cr(III), Cr(VI), and Cr(t) (a) and ⁵³Cr values along the salinity in the Kuma River (b).

(3) 汽水域における低い ⁵³Cr 値を持つ Cr の起源推定

(2)で存在が示唆された低い ⁵³Cr 値を持つ Cr の起源について、付加される Cr(III)の ⁵³Cr 値は各地点で変化しないと仮定し、次の式を用いて分析値の再現を行った.

$$\delta^{53}\text{Cr}_{(t)} = \text{Cr}_{(VI)} \times \delta^{53}\text{Cr}_{(VI)} + \text{Cr}_{(III)} \times \delta^{53}\text{Cr}_{(III)}$$

Cr(VI), Cr(III)はそれぞれの濃度の分析値、 $\delta^{53}\text{Cr}_{(VI)}$ と $\delta^{53}\text{Cr}_{(III)}$ はそれぞれ汽水の最上流地点での Cr(VI)の $\delta^{53}\text{Cr}$ 値、および任意に設定した Cr(III)の $\delta^{53}\text{Cr}$ 値を示す. 計算の結果、 $\delta^{53}\text{Cr}_{(VI)}$ は+4.0‰、 $\delta^{53}\text{Cr}_{(III)}$ は+1.0‰の場合に $\delta^{53}\text{Cr}_{(t)}$ と分析値は最も良い一致を示した. 本研究で予想された $\delta^{53}\text{Cr}_{(III)}$ の値は、先行研究で報告されている河川水中の溶存有機錯体や堆積物間隙水に含まれる Cr(III)

の $\delta^{53}\text{Cr}$ 値 (-0.13~+0.13‰, Goring-Harford *et al.*, 2020) と比較して高いが、もともと高い $\delta^{53}\text{Cr}$ 値を持つ Cr(VI)から還元された、もしくは酸化と部分還元反応を繰り返した経路の場合、Cr(III)の $\delta^{53}\text{Cr}$ 値は先行研究と比較して高くなるのが想定される。久万川の $\delta^{53}\text{Cr}$ 値は上流から下流を通じて先行研究で報告されている河川・汽水試料が示す $\delta^{53}\text{Cr}$ 値よりも約 1.0-1.5‰高く、このことが Cr(III)の $\delta^{53}\text{Cr}$ 値にも反映されている可能性がある。

Cr(III)の起源については、大きな支流等が存在しないことから、河床堆積物に存在する可能性について検討した。河床堆積物から抽出した間隙水中の総 Cr 濃度と Cr(VI)濃度の比 (Cr(VI)/Cr(t)) が桜川では 0.7-0.9 であるのに対し、久万川では <0.05 であることから、久万川の河床堆積物間隙水には Cr(III)もしくはその有機錯体やコロイド態が存在する可能性が示唆された。

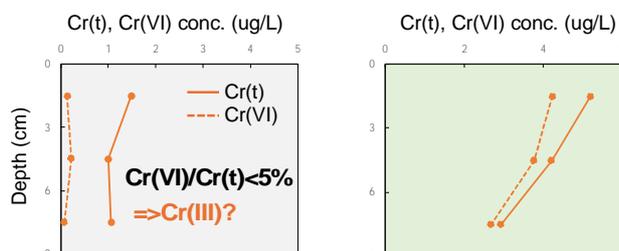


Fig. 3 The Cr(t) and Cr(VI) concentrations in river sediment porewater at Kuma River (left) and Sakura River (right).

久万川と比較して桜川の河床堆積物間隙水中の Cr(VI)割合が高い要因は明らかではないが、河川水中の溶存有機物 (TOC) 濃度は久万川の方が高く、これは久万川下流において生活排水由来の有機物が混入していることが要因であると考えられ、TOC 濃度の違いが Cr(VI)の還元や有機錯体形成に影響を与えている可能性がある。一色ら (2002)は、久万川の汽水域における河床堆積物および間隙水中の重金属元素濃度と逐次抽出による存在形態別割合を調べた。彼らの研究結果より、多くの重金属元素は難溶性の鉱物相に含まれるが、それ以外では、Co, Cr, Cu は低分子の腐植物質画分と無定形の鉄鉱物相に多く含まれると報告されている。実際に、久万川では、間隙水中の Cr 濃度と Cu 濃度に正の相関が確認されたことから、Cr は腐植物質などと有機錯体を形成し溶存している可能性がある。また、熱力学的考察より、間隙水の酸化還元電位 (Eh) および pH 範囲においては、Cr は Cr(OH)₃ の固相が安定であると予想されるが、溶存有機錯体を形成する場合は溶存可能な濃度が高くなる可能性があり、久万川の汽水域において増加する Cr(III)は堆積物 (間隙水) の Cr(III)溶存有機錯体由来であることを支持する。一方、河川水試料では Cr 濃度と Cu 濃度には明瞭な相関関係は確認されなかったが、HILIC カラムを用いて PDCA による Cr(III)の錯化処理をせずに試料を導入分析したところ、Cr()とは異なる溶出位置にもピークが確認された。Cr(III)はカラムに強く保持され溶出されないため、この事は Cr に Cr(III), Cr(VI)以外の形態が存在する可能性を示唆している。今後、フミン酸やフルボ酸などの標準物質と錯化した Cr(III)を用いて溶出位置の確認し、UV-vis 検出器により吸収波長を分析することで、未特定の Cr の存在形態について詳細を明らかにできる可能性がある。

(4) 陸域から海洋間の Cr 同位体比の保存性

本研究で調査した高知県桜川および久万川の淡水域では、流下に伴い Cr 濃度と Cr(VI)濃度の減少および $\delta^{53}\text{Cr}$ 値の増加という共通の傾向が見られ、これは Cr(VI)から Cr(III)への還元と懸濁物や河床堆積物への吸着による影響と考えられる。一方、下流の汽水域では桜川では Cr(VI)が支配的であるのに対し久万川は Cr 濃度と Cr(III)濃度が増加するという対照的な傾向が確認され、 $\delta^{53}\text{Cr}$ 値は海水と淡水の単純混合と低い $\delta^{53}\text{Cr}$ 値を持つ Cr(III)の付加の三成分混合により説明できる可能性を示した。Mallick *et al.* (2022)では、河川および汽水における Cr の挙動と同位体比変動について先行研究を調査を行った。彼らの調査結果によると、多くの例で総 Cr 濃度は海水との単純混合ではなく、Cr(VI)濃度は単純混合である例、それ以外の例が約半数、Cr(III)濃度は単純混合以外である例が過半数であった。いずれの場合も Cr(VI)および Cr(III)は河川水中から除去される。これらの先行研究と本研究結果を対比したところ、Cr()は海水との混合、Cr(III)はそれ以外の要因により変化することから、概ね他の河川・汽水域で観察されている傾向と合致することが分かった。しかしながら、先行研究では汽水域において Cr(III)濃度が増加する例は報告されていない。従って、久万川の汽水域で観察された Cr(III)濃度の増加は稀な事例であると考えられる。一方、同位体比への影響は小さくないことから、汽水域における有機錯体やコロイド態の Cr(III)の存在についてはさらなる調査が必要であると考えられる。

また、従来は河川水の (主に淡水域) の Cr 濃度と $\delta^{53}\text{Cr}$ 値が外洋に流入する河川の流入フラックスとして利用されてきたが、桜川および久万川における淡水域の Cr 濃度は汽水域と比較して 5.5 倍であり、実際の流入フラックスを過大評価する危険性がある。さらに、 $\delta^{53}\text{Cr}$ 値は流域を通して +1.5‰の変動を示した。多くの先行研究でも海水との混合以外の要因による Cr 濃度の減少が確認されていることを考えると、同様に $\delta^{53}\text{Cr}$ 値の変動が予想される。従って、Cr 同位体比を地球表層の酸化史の復元のツールとして用いるには、河川・汽水域におけるさらなる研究が必要であると考えられる。特に、本研究結果より Cr の移動性に影響を与えることが示唆された溶存有機物の存在については、その役割 (Cr(VI)の還元沈殿, Cr(III)有機錯体形成, Cr(III)の凝集沈殿な

ど) について未解明な部分が多く残されており、これらの情報が拡充されることで陸域から海洋間における Cr 同位体比の保存性について体系的な理解が得られると期待する。

<引用文献>

- 1) Ellis, A. S., Johnson, T. M., & Bullen, T. D. (2002). Chromium isotopes and the fate of hexavalent chromium in the environment. *Science*, 295(5562), 2060–2062.
- 2) Frei, R., Gaucher, C., Poulton, S. W., & Canfield, D. E. (2009). Fluctuations in Precambrian atmospheric oxygenation recorded by chromium isotopes. *Nature*, 461(7261), 250–253.
- 3) Goring-Harford H.J., Klar J.K., Donald H.K., Pearce C.R., Connelly D.P., & James R.H. (2020). Behaviour of chromium and chromium isotopes during estuarine mixing in the Beaulieu Estuary, UK. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 536, 116166.
- 4) Ito A., Morishita Y. Morimoto T., & Tanimizu M. (2024) Rapid determination of chromium species in environmental waters using a diol-bonded polymer-stationary column under water-rich conditions coupled with ICPMS. *Anal. Sci.*, 40, 359–366.
- 5) Mallick D., Wang X., & Beebe D. A. (2022). Impact of estuaries on fluvial Cr input into the ocean: Perspectives from the Mobile Bay Estuary, Northern Gulf of Mexico. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 334, 187-200.
- 6) Novak M., Kram P., Sebek O., Andronikov A., Chrastny V., Martinkova E., Stepanova M., Prechova E., Curik J., Veselovsky F., Myska O., Stedra V., & Farkas J. (2017). Temporal changes in Cr fluxes and $\delta^{53}\text{Cr}$ values in runoff from a small serpentinite catchment (Slavkov Forest, Czech Republic). *Chem. Geol.*, 472, 22-30.
- 7) Shigeta K., Fujita A., Nakazato T., & Tao H. (2018). A Robust Method for the Determination of Cr(VI) and Cr(III) in Industrial Wastewaters by Liquid Chromatography-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Combined with a Chelating Pretreatment with 2,6-Pyridinedicarboxylic Acid. *Anal. Sci.*, 34, 925–932.
- 8) Wei W., Kläbe R., Ling H.-F., Huang F., & Frei R. (2020).. Biogeochemical cycle of chromium isotopes at the modern Earth's surface and its applications as a paleo-environment proxy. *Chem. Geol.*, 541, 119570.
- 9) Wu W., Wang X., Reinhard C.T., & Planavsky N.J. (2017). Chromium isotope systematics in the Connecticut River. *Chem. Geol.*, 456, 98-111.
- 10) Isshiki K., Tsurumi S., & Fujiyama A. (2002). Chemical speciation of heavy metals in Kuma River sediment. *Bulletin of Kochi Women's University*, 52, 1-9.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 1件）

| | |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名 Tanimizu M., Sugimoto N., Hosono T., Kuribayashi C., Morimoto T., Ito A., Umam R., Nishio Y., Nagaishi K., Ishikawa T. | 4. 巻 55 |
| 2. 論文標題 Application of B and Li isotope systematics for detecting chemical disturbance in groundwater associated with large shallow inland earthquakes in Kumamoto, Japan | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 GEOCHEMICAL JOURNAL | 6. 最初と最後の頁 241 ~ 250 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2343/geochemj.2.0633 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 該当する |
| 1. 著者名 Ito Akane, Otake Tsubasa, Maulana Adi, Sanematsu Kenzo, Sufriadin, Sato Tsutomu | 4. 巻 71 |
| 2. 論文標題 Geochemical constraints on the mobilization of Ni and critical metals in laterite deposits, Sulawesi, Indonesia: A mass balance approach | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Resource Geology | 6. 最初と最後の頁 255 ~ 282 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1111/rge.12266 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である） | 国際共著 該当する |
| 1. 著者名 Murofushi Ayaka, Otake Tsubasa, Sanematsu Kenzo, Zay Ya Kyaw, Ito Akane, Kikuchi Ryosuke, Sato Tsutomu | 4. 巻 57 |
| 2. 論文標題 Mineralogical evolution of a weathering profile in the Tagaung Taung Ni laterite deposit: significance of smectite in the formation of high-grade Ni ore in Myanmar | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Mineralium Deposita | 6. 最初と最後の頁 1107 ~ 1122 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s00126-021-01089-6 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 該当する |
| 1. 著者名 Umam Rofiqul, Tanimizu Masaharu, Nakamura Hitomi, Nishio Yoshiro, Nakai Ryo, Sugimoto Naoto, Mori Yasunori, Kobayashi Yuuki, Ito Akane, Wakaki Shigeyuki, Nagaishi Kazuya, Ishikawa Tsuyoshi | 4. 巻 56 |
| 2. 論文標題 Lithium isotope systematics of Arima hot spring waters and groundwaters in Kii Peninsula | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 GEOCHEMICAL JOURNAL | 6. 最初と最後の頁 e8 ~ e17 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2343/geochemj.GJ22015 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 該当する |

| | |
|---|---------------------------|
| 1. 著者名 Morimoto Takahiro, Ito Akane, Tanimizu Masaharu | 4. 巻 39 |
| 2. 論文標題 Simultaneous and sensitive analysis of glyphosate, glufosinate, and their metabolites in surface water by HPLC-ICP-MS/MS | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 Analytical Sciences | 6. 最初と最後の頁 1047 ~ 1052 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s44211-023-00346-0 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|---|-------------------------|
| 1. 著者名 Ito Akane, Morishita Yuhei, Morimoto Takahiro, Tanimizu Masaharu | 4. 巻 40 |
| 2. 論文標題 Rapid determination of chromium species in environmental waters using a diol-bonded polymer-stationary column under water-rich conditions coupled with ICPMS | 5. 発行年 2024年 |
| 3. 雑誌名 Analytical Sciences | 6. 最初と最後の頁 359 ~ 366 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s44211-023-00475-6 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計12件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件)

| |
|--|
| 1. 発表者名 伊藤茜, 森下雄平, 谷水雅治 |
| 2. 発表標題 親水性相互作用クロマトグラフィーを用いたクロムの化学形態別迅速定量法の確立 |
| 3. 学会等名 2022年度日本質量分析学会総合討論会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 伊藤茜, 谷水雅治, 森下雄平 |
| 2. 発表標題 HILIC-ICP-MSによるCr(III)およびCr(VI)の迅速同時定量法の確立 |
| 3. 学会等名 2022年度日本分析化学会年会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 伊藤茜, 諫本和土, 山下勝行, 谷水雅治 |
| 2. 発表標題 MC-ICPMSによる河川水中クロムの高精度同位体分析法の基礎検討 |
| 3. 学会等名 第12回同位体環境学シンポジウム |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|----------------------------------|
| 1. 発表者名 諫本和土, 伊藤茜, 森本貴裕, 谷水雅治 |
| 2. 発表標題 汽水域における河川水-堆積物間のCrの挙動 |
| 3. 学会等名 第12回同位体環境学シンポジウム |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 滝澤 和樹, 伊藤 茜, 谷水 雅治 |
| 2. 発表標題 固相抽出法を用いた環境水中の微量6価クロム濃縮法の検討 |
| 3. 学会等名 第11回同位体環境学シンポジウム |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Ito A., Otake T., Yamashita T., Maulana A., Sanematsu K., Sufriadin, Sato T., Tanimizu M. |
| 2. 発表標題 Mobilization and isotope fractionation of chromium in Ni laterites, Indonesia |
| 3. 学会等名 Goldschmidt Conference 2021 (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 伊藤 茜, 大竹 翼, Adi Maulana, 実松 健造, Sufriadin, 佐藤 努 |
| 2. 発表標題 Geochemical constraints on the mobilization of Ni and critical metals in laterite deposits, Sulawesi, Indonesia: A mass-balance approach |
| 3. 学会等名 資源地質学会第71回年会 (招待講演) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 A. Ito, K. Isamoto, M. Tanimizu |
| 2. 発表標題 Geochemical and isotopic behavior of chromium in estuarine mixing zones: Insights from two rivers in Kochi Prefecture, Japan |
| 3. 学会等名 Water Rock Interaction (WRI-17)-Applied Isotope Geochemistry (AIG-14) (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 C. Kuribayashi, K. Miyakawa, A. Ito, M. Tanimizu |
| 2. 発表標題 Origin of dissolved uranium in a deep groundwater in siliceous mudstone aquifer evaluated from $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ activity ratios |
| 3. 学会等名 Water Rock Interaction (WRI-17)-Applied Isotope Geochemistry (AIG-14) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 伊藤 茜, 諫本 和士, 谷水 雅治 |
| 2. 発表標題 Chromium behavior and isotopic signature in the estuarine mixing zone |
| 3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2023年大会 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 諫本 和士, 伊藤 茜, 森本 貴裕, 谷水 雅治 |
| 2. 発表標題 HPLC-ICP-MSによる価数別定量法を用いた汽水域河床堆積物での間隙水中クロムの挙動の理解 |
| 3. 学会等名 2023年度日本地球化学会年 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 伊藤 茜, 諫本 和士, 谷水 雅治 |
| 2. 発表標題 MC-ICPMSによる陸水中微量溶存クロムの高精度同位体分析法の開発 |
| 3. 学会等名 第13回同位体環境学シンポジウム |
| 4. 発表年 2023年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|-------|----------------------------------|-----------------------|----|
| 研究協力者 | 谷水 雅治 (Tanimizu Masaharu) | | |
| 研究協力者 | 申 基チヨル (Shin Ki Cheol) | | |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|