

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26610182

研究課題名(和文) 重金属安定同位体比の精密測定に基づく新たな古海洋プロキシの開発

研究課題名(英文) Development of novel proxies for paleoceanography on the basis of precise analysis of heavy metal stable isotope ratios

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：堆積物中モリブデン、タングステンの濃度と安定同位体比の分析法の開発を進めた。キレート樹脂による固相抽出、陰イオン交換に基づく分析法をほぼ確立した。この方法を用いて、日本海中層堆積物コア試料の分析とデータの解析を進めた。モリブデンとタングステンを古海洋プロキシとして確立するために、今後異なる堆積環境の試料の分析を進める。海水中銅安定同位体比の太平洋、インド洋、大西洋における分布を明らかにした。海水中溶存態銅、ニッケル、亜鉛の安定同位体比精密分析法を確立した。さらに、沈降粒子とエアロゾルの分析法を開発した。国際共同研究を通して、モリブデンと亜鉛の安定同位体比の新しい標準物質を提案した。

研究成果の概要(英文)：We have been developing an analytical method for stable isotope ratios and concentrations of molybdenum and tungsten in sediments. The method that is based on chelating resin solid phase extraction and anion exchange has been almost established. Using this method, we have been analyzing a sediment core sample collected from the mid-depth bottom in the Japan Sea. In order to make clear the possibility of molybdenum and tungsten as proxies for paleoceanography, we are going to analyze more samples from different sedimentary conditions. We have elucidated the distribution of stable isotopes of dissolved copper in the Pacific, Indian, and Atlantic Ocean. We have developed a precise analytical method for stable isotope ratios of dissolved copper, nickel, and zinc in seawater. This method has been expanded for settling particles and aerosol particles. We have proposed new standard materials for stable isotope ratios of molybdenum and copper through international collaborative studies.

研究分野：水圏化学、分析化学

キーワード：海洋科学 化学海洋 地球化学 環境分析 環境変動 古海洋 重金属 安定同位体比

### 1. 研究開始当初の背景

近年、マルチコレクター型 ICP 質量分析装置(MC-ICP-MS)の発展により、ほとんどの重金属の安定同位体比精密測定が可能となった(Tanimizu et al., 2013)。堆積物などの重金属安定同位体比は、古海洋のプロクシとして非常に注目されている(Anbar and Rouxel, 2007)。しかし、その分析においては、多くの場合、目的成分と共存成分との分離が問題となる。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 などの共存元素から高い分離係数で分離しなければならない。試料の採取と濃縮分離の操作を通して、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、化学分離において同位体比分別が起こら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。申請者は、キレート樹脂固相抽出-ICP-MS 法による多元素定量において、世界最高水準の技術を有している(Sohrin and Bruland, 2011)。最近、この技術を応用して、キレート樹脂 TSK-8HQ を用いる濃縮分離に基づく海水中モリブデン同位体比の分析法を開発した(Nakagawa et al., 2008)。さらに、キレート樹脂 Nobias Chelate-PA1 による固相抽出と陰イオン交換を組み合わせ、海水中銅同位体比の分析法(Takano et al., 2013)を開発した。Nobias Chelate-PA1 は、エチレンジアミン三酢酸基とイミノ二酢酸基を有する新しいキレート樹脂である。これらの方法は、従来法に比べてはるかに簡便かつ高精度である。また、申請者は、堆積物中モリブデン/タングステン濃度比(Mo/W 比)の分析法を開発し、これが酸化還元環境のプロクシとして有用であることを見いだした。これらの経験を踏まえて、本研究では、重金属安定同位体に基づく新しい古海洋プロクシの開発を行う。

### 2. 研究の目的

本研究では、(1)堆積物中重金属の安定同位体比の簡便かつ精密な分析法を開発し、(2)開発した方法を海洋堆積物試料に適用し、古海洋プロクシとしての可能性を評価する。最初に目標とするのは、酸化還元環境のプロクシとしてのモリブデン同位体、海底熱水活動のプロクシとしてのタングステン同位体、および海洋生物地球化学サイクルのプロクシとしての銅同位体である。(3)研究が順調に進展すれば、さらに鉄、ニッケル、亜鉛などの同位体を検討する。

### 3. 研究の方法

(1)研究体制：大学院生のべ4名[現在、高野は本研究室の助教、辻阪は DI]と協力して研究を進めた。MC-ICP-MS の測定は、京都大平田教授(現在は東京大学教授)、JAMSTEC 谷水博士(現在は関西学院大学教

授)、地球研中野博士らの協力を得た。また、堆積物の研究については、高知大村山教授の協力を得た。さらに、研究の一部は、スイス ETH の Vance 教授ならびに台湾中央研究院 Ho 博士のグループとの共同研究として実施した。

(2)モリブデンとタングステン：我々は、モリブデンの分離にこれまで 8-ヒドロキシキノリン(8HQ)を官能基とする TSK-8HQ を用いていた。このキレート樹脂では、未反応の 8HQ および樹脂から遊離した 8HQ が溶解液に混入し、測定に干渉するという問題があった。本研究では、化学的・物理的により頑丈な Nobias Chelate-PA1 樹脂を採用した(Sohrin et al., 2008)。さらにイオン交換による分離を組み合わせ、1g 未満の堆積物試料を用いて、一度の前処理でモリブデン同位体比、タングステン同位体比、および Mo/W 濃度比を測定できる方法の開発を進めた。

(3)銅、ニッケル、亜鉛：先に開発した海水中銅同位体比の分析法(Takano et al., 2013)を発展させ、三元素の安定同位体比を測定できる方法の開発を進めた。まず、海水を対象試料とする分析法を開発し、その後、対象試料を懸濁粒子、沈降粒子、植物プランクトン、エアロゾル、堆積物などに広げてゆく方針をとった。

(4)堆積物試料への応用：日本海中層(岩内沖、水深 900 m)から採取された堆積物コア試料(コア長 7 m、堆積年代 4.6 万年前～)を用いて、堆積物中モリブデン、タングステンの変動を調べた。我々はすでに本コアの約 20 元素の濃度プロフィールを調べている。Mo/W 濃度比は、約 1 万年前(ヤングドリラス期)、1.5~2 万年前(最終氷期最寒冷期)などに高くなった。これは、底層海水に硫化水素が存在する強還元的環境が生じたことを示唆している。このコア試料について、多数の層で分析を行い、モリブデンとタングステンの同位体比の時間変化を明らかにすることをめざした。データを総合して、堆積物中モリブデンとタングステンの古海洋プロクシとしての可能性を評価する。この研究は、海洋地質学の専門家である村山教授と協力して実施した。

### 4. 研究成果

(1)モリブデンとタングステン：堆積物中モリブデン、タングステンの濃度と安定同位体比の分析法の開発を進めた。マイクロウェーブ分解、エチレンジアミン三酢酸基を有するキレート樹脂による固相抽出、陰イオン交換、蒸発乾固・再溶解に基づく分析法をほぼ確立した。さらに精度と確度を高め、方法の妥当性を証明するために、追加の最適化と検討が必要である。2017 年中に分析法を確立し、論文にまとめる予定である。

この方法を用いて、日本海中層堆積物コア試料の分析とデータの解析を進めた。Mo 濃度と Mo/W 濃度比の高いピークが 10000、

15000, 30000, および 46000 年前に見られた。W 濃度は Al 濃度と同じような比較的変動の小さいプロファイルを示したが、上記の層では減少が認められた。これらの年代には、堆積物表層が還元的となり、マンガン酸化物の溶解によるタングステンの遊離、および硫化物イオン存在下でのチオモリブデン酸の沈殿除去が起こったと考えられる。一方、 $\delta^{98/95}\text{Mo}$  はコア全体で 0.8%以下で、Mo/W 比と明らかな相関を示さなかった。文献によれば、強還元的環境の堆積物中では  $\delta^{98/95}\text{Mo}$  は 1%以上になることが多い。この堆積物では、濃度だけが大きく変動した理由、および  $\delta^{98/95}\text{Mo}$  の変動の原因は今後検討する。また、 $\delta^{186/184}\text{W}$  はコア全体でほぼ 0%であり、火成岩の値と同じであった。これはこの堆積物中のタングステンが、ほぼ陸源物質に支配されていたこと、陸源と自生起源のタングステンの割合はほぼ一定であったことを示唆する。Mo/W 濃度比およびモリブデンとタングステンの安定同位体比を古海洋プロクシとして確立するために、今後異なる堆積環境の試料の分析を進めていく。

国際共同研究を通して、モリブデン安定同位体比の新しい標準物質を提案した (Nägler et al., 2014)。

(2) 銅, ニッケル, 亜鉛: 海水中銅安定同位体比の太平洋, インド洋, 大西洋における分布を明らかにした。表層海水の銅同位体比は、河川水, 雨水および深層海水の混合によって決まる。植物プランクトンによる銅の取り込みは、海水中銅の濃度を約 10 分の 1 まで低下させるが、同位体比にはほとんど影響をおよぼさない。深層海水の銅同位体比は、海水の年齢のともに重くなる。これは、海水中でのスキャベンジが軽い銅同位体を優先的に除去するためである。銅の濃度と同位体比に基づいて、海洋の銅収支の新しいボックスモデルを構築した。これらの成果を Nature Communications に発表した。

海水中溶存態銅, ニッケル, 亜鉛の安定同位体比精密分析法を確立し、論文に発表した (Takano et al., 2017)。この方法を用いて、太平洋から採取された海水試料を分析し、濃度と同位体比の分布を調べた。また、この方法に基づいて、沈降粒子とエアロゾルの分析法を開発した。時間が足りなかったので、堆積物の分析は今後の課題として残った。

国際共同研究を通して、亜鉛安定同位体比の新しい標準物質を提案した (Archer et al., 2017)。

##### 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 6 件)

1. Takano, S., M. Tanimizu, T. Hirata, K.-C. Shin, Y. Fukami, K. Suzuki, and Y. Sohrin, A simple and rapid method for isotopic analysis

of nickel, copper, and zinc in seawater using chelating extraction and anion exchange. *Analytica Chimica Acta*, 2017. 967: p. 1-11. DOI: 10.1016/j.aca.2017.03.010

2. Archer, C., M.B. Andersen, C. Cloquet, T.M. Conway, S. Dong, M. Ellwood, R. Moore, J. Nelson, M. Rehkemper, O. Rouxel, M. Samanta, K.-C. Shin, Y. Sohrin, S. Takano, and L. Wasylenko, Inter-calibration of a proposed new primary reference standard AA-ETH Zn for zinc isotopic analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2017. 32(2): p. 415-419. DOI: 10.1039/C6JA00282J
3. 宗林由樹, 微量元素の高精度分析法の開発と海洋化学への応用 (2016 年度日本海洋学会賞受賞記念論文). *海の研究*, 2016. 25(6): p. 145-155. [kaiyo-gakkai.jp/jos/uminokenkyu/vol25/25-6/25-6-sorin.pdf](http://kaiyo-gakkai.jp/jos/uminokenkyu/vol25/25-6/25-6-sorin.pdf)
4. Takano, S., M. Tanimizu, T. Hirata, and Y. Sohrin, Isotopic constraints on biogeochemical cycling of copper in the ocean. *Nat Commun*, 2014. 5. DOI: 10.1038/ncomms6663
5. Nägler, T.F., A.D. Anbar, C. Archer, T. Goldberg, G.W. Gordon, N.D. Greber, C. Siebert, Y. Sohrin, and D. Vance, Proposal for an international molybdenum isotope measurement standard and data representation. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2014. 38(2): p. 149-151. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2013.00275.x
6. 高野祥太郎, 宗林由樹, 谷水雅治, 平田岳史, 銅同位体比精密測定法を用いた海洋における銅の生物地球化学循環解明. *月刊海洋*, 2014. 号外 55: p. 13-20.

〔学会発表〕(計 21 件)

1. 辻阪誠, 高野祥太郎, 平田岳史, 申基澈, 宗林由樹, 堆積物中モリブデン, タングステン安定同位体比分析法の開発および日本海中層海底における酸化還元史の推定. 日本分析化学会第 77 回分析化学討論会. 2017, 5. 27. 龍谷大学深草学舎, 京都.
2. 高野祥太郎, 谷水雅治, 平田岳史, 申基澈, T.-Y. Ho, W.-H. Liao, 鈴木勝彦, 深海雄介, 宗林由樹, 海水, エアロゾル, 沈降粒子試料中ニッケル, 銅, 亜鉛同位体比分析法の開発. 日本分析化学会第 77 回分析化学討論会. 2017, 5. 27. 龍谷大学深草学舎, 京都.
3. Takano, S., M. Tanimizu, T. Hirata, K.-C. Shin, Y. Fukami, K. Suzuki, and Y. Sohrin, NICKEL, COPPER AND ZINC ISOTOPES IN THE PACIFIC OCEAN. ASLO 2017 AQUATIC SCIENCES MEETING. 2017, 2. 27. Honolulu, Hawaii, USA.
4. 辻阪誠, 高野祥太郎, 平田岳史, 申基澈, 宗林由樹, 堆積物中 Mo, W 安定同位体比

- 分析法の開発及び日本海堆積物試料への応用. 第 6 回同位体環境学シンポジウム. 2016, 12. 22. 総合地球環境学研究所, 京都.
5. Sohrin, Y. Marine Geochemistry of Molybdenum and Tungsten. Invited Lecture at The Institute of Oceanography, National Taiwan University. 2016, 11. 17. The Institute of Oceanography, National Taiwan University, Taipei.
  6. 辻阪誠, 高野祥太郎, 平田岳史, 申基澈, 宗林由樹. 堆積物中モリブデン、タングステン安定同位体比分析法の開発ならびに日本海堆積物試料への応用. 日本地球化学会第 63 回年会. 2016, 9. 16. 大阪市立大学杉本キャンパス, 大阪.
  7. 高野祥太郎, 上原渉, 谷水雅治, 平田岳史, 申基澈, 宗林由樹. 北太平洋における海水中 Ni, Cu, Zn 濃度および同位体比分布の解明. 日本海洋学会 2016 年度秋季大会. 2016, 9. 13. 鹿児島大学郡元キャンパス, 鹿児島.
  8. Tsujisaka, M., S. Takano, and Y. Sohrin. Determination of the Stable Isotope Ratio of Molybdenum and Tungsten in Marine Sediments. Goldschmidt 2016. 2016, 6. 30. Pacifico Yokohama, Yokohama, Japan.
  9. Takano, S., W. Uehara, K.-C. Shin, T. Hirata, M. Tanimizu, and Y. Sohrin. Distributions of Nickel, Copper and Zinc Isotopes in the North Pacific Ocean. Goldschmidt 2016. 2016, 6. 29. Pacifico Yokohama, Yokohama, Japan.
  10. 辻阪誠, 高野祥太郎, 村田レナ, 平田岳史, 宗林由樹. 海底堆積物中モリブデン、タングステン安定同位体比分析法の開発. 東京大学大気海洋研究所共同利用研究集会「GEOTRACES 計画エンジン全開: 太平洋・インド洋における微量元素・同位体の生物地球化学研究の進展」. 2016, 3. 29. 東京大学大気海洋研究所, 柏.
  11. 高野祥太郎, 上原渉, 谷水雅治, 平田岳史, 申基澈, 宗林由樹. 海水中 Ni, Cu, Zn 同位体比一括分析法の開発と西部北太平洋海水試料への応用. 東京大学大気海洋研究所共同利用研究集会「GEOTRACES 計画エンジン全開: 太平洋・インド洋における微量元素・同位体の生物地球化学研究の進展」. 2016, 3. 29. 東京大学大気海洋研究所, 柏.
  12. 宗林由樹. 微量元素の高精度分析法の開発と海洋化学への応用. 2016 年度日本海洋学会春季大会 (2016 年度日本海洋学会賞受賞記念講演). 2016, 3. 16. 東京大学.
  13. 高野祥太郎, 上原渉, 宗林由樹, 平田岳史, 谷水雅治, 申基澈. 海水中 Ni, Cu, Zn 同位体比精密分析法の開発. 第 5 回同位体環境学シンポジウム. 2015, 12. 25. 総合地球環境学研究所, 京都.
  14. 辻阪誠, 高野祥太郎, 村田レナ, 平田岳史,

- 宗林由樹. 古海洋プロクシとしての海底堆積物中モリブデン、タングステン安定同位体比分析法の開発. 2015 年度日本地球化学会. 2015, 9. 17. 横浜国立大学常盤台キャンパス, 横浜.
15. 高野祥太郎, 宗林由樹, 上原渉, 申基澈, 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. 2015, 9. 16. 横浜国立大学常盤台キャンパス, 横浜.
  16. 村田レナ, 高野祥太郎, 宗林由樹, 平田岳史. 海水中タングステン安定同位体比分析法の開発. 2015 年度日本地球化学会. 2015, 9. 16. 横浜国立大学常盤台キャンパス, 横浜.
  17. 宗林由樹, 高野祥太郎. 重元素安定同位体海洋化学. 日本分析化学会第 64 年会 (依頼講演). 2015, 9. 11. 九州大学, 福岡.
  18. Takano, S., M. Tanimizu, T. Hirata, Y. Sohrin, S. Little, and C. Archer. Determination of Isotopic Ratio of Nickel, Copper, and Zinc in Seawater Using an Ethylenediaminetriacetic Acid Chelating Resin. Goldschmidt2015. 2015, 8. 17. Prague, Czech Republic.
  19. 平田岳史, 山方優子, 田中佑樹, 坂田周平, 服部健太郎, 宗林由樹. ICP 質量分析法を用いた安定同位体地球化学の現状と将来. 日本地球惑星科学連合 2015 年大会. 2015, 5. 27. 幕張メッセ国際会議場, 千葉.
  20. 宗林由樹. 微量元素・同位体による海洋断面観測 GEOTRACES. 日本分析化学会近畿支部平成 26 年度第 2 回支部講演会 (招待講演). 2014. 12. 11. 大阪科学技術センター, 大阪.
  21. Takano, S., M. Tanimizu, T. Hirata, and Y. Sohrin. Biogeochemical Cycling of Copper Isotopes in the Ocean. AOGS2014. 2014, 7. 29. Sapporo.

〔図書〕(計 1 件)

1. 宗林由樹. 微量元素と同位体, 海洋地球化学, 蒲生俊敬編. 2014, 講談社: 東京. p. 78-96.

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

取得状況 (計 0 件)

名称:  
発明者:

権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

#### 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

なし

##### (3) 連携研究者

なし

##### (4) 研究協力者

高野祥太郎 (TAKANO, Shotaro)  
辻阪誠 (TSUJISAKA, Makoto)  
上原渉 (UEHARA, Wataru)  
村田レナ (MURATA, Rena)  
平田岳史 (HIRATA, Takafumi)  
谷水雅治 (TANIMIZU, Masaharu)  
中野孝教 (NAKANO, Takanori)  
村山雅史 (MURAYAMA, Masafumi)  
VANCE, Derek  
HO, Tung-Yuan