

## マイクロ XAFS 法と FISH 法を組み合わせた新しいバイオミネラリゼーション観察手法の開発

### Development of a new method to observe the biomineralization using FISH combined with micro-XAFS

光延 聖<sup>1\*</sup>, 白石 史人<sup>2</sup>

MITSunobu, Satoshi<sup>1\*</sup>, Shiraiishi, Fumito<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 静岡県立大学環境科学研究所, <sup>2</sup> 広島大学大学院理学研究科

<sup>1</sup>Institute for Environmental Science, University of Shizuoka, <sup>2</sup>Graduate School of Science, Hiroshima University

Ubiquitous presence of microbes in aquatic systems and their inherent ability of biomineralization make them extremely important agents in the geochemical cycling of inorganic elements. However, the detailed mechanisms in environments are largely unknown, because there are few adequate analytical techniques to observe in situ the biogenic reactions. Here, we report a novel technical approach to characterize specific biomineral associated with a target microbe on high spatial resolution. The technique was developed by combining directly in situ phylogenetic analysis, fluorescence in situ hybridization (FISH), with a synchrotron microprobe method, micro X-ray absorption fine structure spectroscopy (micro-XAFS), and was applied to iron deposition by iron-oxidizing bacteria (IOB). In situ visualization of microbes revealed that in natural iron mats, Betaproteobacteria dominated by IOB were dominantly localized within 10 micrometer of the surface. Furthermore, in situ chemical speciation by the synchrotron microprobe suggested that the Fe local structure at the IOB accumulating parts was dominantly composed of short-ordered Fe-O6 linkage, which is not observed in bulk iron mat samples. The present study demonstrated that coupled XAFS-FISH technique could provide direct information on specific biogenic reaction mediated by target microorganism.

キーワード: XAFS, バイオミネラル, FISH, マイクロ XAFS

Keywords: XAFS, biomineral, FISH, micro-XAFS

## 水酸化鉄およびマンガン酸化物への吸着における希土類元素安定同位体分別に関する実験的研究

An experimental study on stable isotopic fractionation of rare earth elements (REE) during the adsorption on iron and manganese hydroxides

中田 亮一<sup>1\*</sup>, 高橋 嘉夫<sup>1</sup>, 谷水 雅治<sup>2</sup>

NAKADA, Ryoichi<sup>1\*</sup>, Yoshio Takahashi<sup>1</sup>, Masaharu Tanimizu<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 広島大学 大学院理学研究科, <sup>2</sup> 海洋開発研究機構

<sup>1</sup> Graduate School of Science, Hiroshima University, <sup>2</sup> Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology (JAMSTEC)

Regarding the isotopic fractionation during the adsorption, it has been clarified that heavier isotopes adsorb onto a solid phase for elements existing as cations in a solution, while elements existing as oxyanions in a solution adsorb lighter isotope fractionation onto a solid phase. However, our study on the stable isotope fractionation of Ce during adsorption on ferrihydrite and d-MnO<sub>2</sub> showed that the heavier isotopes remained in the liquid phase, though Ce should be dissolved as free cation under the experimental condition. This study, therefore, exhibits the results of stable isotopic fractionation of rare earth element (REE) during the adsorption experiment to discuss the cause of the isotopic fractionation among REE.

Lanthanum, Ce, Nd, and Sm chloride solutions were respectively added to both synthesized ferrihydrite and d-MnO<sub>2</sub>, with the concentration of REE systematically changed. In all the systems, pH was adjusted to 5.00 ( $\pm 0.05$ ) and shaken for 6 hours before the filtration. Stable isotope ratios in both liquid and solid phases were determined using MC-ICP-MS. REE-Cl<sub>3</sub> solutions used in the adsorption experiment were employed as standard solutions and the isotope ratio of each element was expressed in epsilon notation relative to the average standards, which is shown in the equation as follows:  $\epsilon = (R_{sample}/R_{STD} - 1) \times 10^4$ , where  $R = {}^{139}\text{La}/{}^{138}\text{La}$ ,  ${}^{142}\text{Ce}/{}^{140}\text{Ce}$ ,  ${}^{145}\text{Nd}/{}^{143}\text{Nd}$ , and  ${}^{149}\text{Sm}/{}^{147}\text{Sm}$ , respectively. For solid phase, K-edge EXAFS was measured at BL01B1 in SPring-8 to obtain the information of the coordination environment.

Though accurate determination of La isotope ratio was difficult due to the large difference in the isotopic abundance between  ${}^{138}\text{La}$  and  ${}^{139}\text{La}$ , a broad trend obtained here suggested that the lighter isotope was partitioned into the solid phase. On the other hand, in Nd and Sm systems, results clearly show that lighter isotopes remain in the liquid phase, suggesting that physicochemical factors have been changed between Ce and Nd. According to the EXAFS analysis, split first shell (La-O bond) was observed for La-adsorption system, which suggests that the first coordination sphere is distorted in the system. Such distortion is also expected for Ce-adsorption system. On the other hand, split first shell was not observed for Nd and Sm systems. Thus, it is expected that the coordination environment, which can also cause the difference in their hydration numbers, affect the different isotope fractionations among REE.

Keywords: rare earth element, stable isotopic fractionation, XAFS

## 走査型透過軟 X 線顕微鏡を用いた地球惑星試料の微小領域有機化学 Organic chemistry within submicron regions of Earth and planetary materials using Scanning Transmission X-ray Microscopy

藪田 ひかる<sup>1\*</sup>

YABUTA, Hikaru<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> 大阪大学理学研究科

<sup>1</sup>Department of Earth and Space Science, Osaka University

Scanning Transmission X-ray Microscopy (STXM) は、サブミクロンの集光 X 線に対して、微小な試料を走査して、透過した X 線の強度を検出し軟 X 線吸収 (X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES) スペクトルを測定することが可能な、化学状態分析に有力な手法である。STXM はローレンス・バークレー国立研究所の Advanced Light Source にある Polymer STXM ビームラインで利用することができる (Kilcoyne et al. 2003)。ポリマーの主成分である炭素、窒素、酸素などの K 吸収端をカバーする 250-800 eV の範囲に渡り、数十 nm サイズの軟 X 線を利用できる実験ステーションである。軟 X 線が十分に透過するように、試料はウルトラマイクロトームで約 100 nm の厚みに調製される。測定で得られた炭素、窒素、酸素の K 吸収端 XANES スペクトルには、有機物の化学結合に由来する微細構造が現れ、その強度から、元素組成分析に加えて化学状態の定量を行うことができる。

STXM では、微小試料の x, y 軸方向への精密微動や、試料に対するゾーンプレートの Z 軸位置を、干渉計で制御する。また、Order selection aperture (OSA) をゾーンプレートと試料との間に設置することで不要な 0 次回折光を遮光し、1 次回折光のみを通過させ、S/N 比を向上させている。試料を透過した X 線は光電子増倍管で検出され、次式により吸光度に変換される;  $OD(\text{optical density}) = \ln(I_0/I)$ 。ここで、I は試料透過後の X 線強度、 $I_0$  は試料のない部分を透過した後の X 線の強度である。STXM 本体は、脱気・ヘリウム置換を施し、光子の吸収を抑え、チャンバー内を熱的に安定化し、干渉計のドリフトや装置の加熱を防ぐ。

STXM はもともと、90 年代初めにポリマー材料の分野で発展した分析法であるが、今日では宇宙・地球化学の幅広い分野でその威力を発揮している。たとえば、NASA による世界初の彗星塵サンプルリターン計画「STARDUST」では、2006 年に 81P/Wild 2 彗星の塵が地球へ持ち帰られ、彗星塵の初期分析の一環として種々の有機物分析が行われた際、彗星塵中のサブミクロン領域における炭素成分の識別と、それを構成する有機官能基の定性・相対定量に STXM が適用された (Sandford et al. 2006; Cody et al. 2008)。その他、生物地球化学分野では、海底熱水環境中の粒子性有機炭素における C と Fe の化学状態マッピング (Toner et al. 2009) や、38 億年以上前の縞状鉄鉱床に含まれる結晶性に乏しい炭素物質の STXM 分析 (Papineau et al. 2011) などの研究が行われている。さらに最近では、STXM を、集束イオンビーム (FIB)、透過電子顕微鏡 (TEM)、同位体顕微鏡と組み合わせることで、試料中で特に着目すべき微小領域の分子組成、同位体比、形態の関係を明らかにすることができるようになった (Yabuta et al. 2012, JPGU abstract)。また、STXM による角度走査ナノトモグラフィーを用いたポリマーの 3 次元元素マッピング法も開発されている (Hitchcock et al. 2008)。このように、高い空間分解能を備え、試料の抽出・分離などの前処理を不要とする局所分析技術は、自然界に存在する有機物の化学的不均一性・多様性を明らかにする上で非常に優れている点で、地球化学における STXM の要求は今後ますます高くなるものと思われる。

### 参考文献

- Cody, G. D. (2008) Meteor. Planet. Sci. 43, 353-365.  
Hitchcock et al. (2008) Appl. Phys. A. 92, 447-452.  
Kilcoyne, A. L. D. et al. (2003) J. Synchrotron. Rad. 10, 125-136.  
Sandford, S. A. (2006) Science 314, 1720-1724.  
Toner et al. (2009) Nature Geoscience 2, 197-201.  
Papineau et al. (2011) Nature Geoscience 4, 376-379.  
Yabuta et al. (2012) JPGU2012, abstract.

キーワード: 走査型透過 X 線顕微鏡, X 線吸収端近傍構造, 軟 X 線, 有機物, 局所分析, 空間分解能

Keywords: Scanning Transmission X-ray Microscopy, X-ray Absorption Near Edge Structure, soft X-ray, organic matter, Advanced Light Source, high spatial resolution

## J-PARC(MUSE) ミュオンビームを用いた軽元素の深度プロファイル分析 ?地球惑星 試料分析の実用化に向けて? Depth profile analysis of light elements using J-PARC MUSE

寺田 健太郎<sup>1\*</sup>, 大澤崇人<sup>2</sup>, 橋 省吾<sup>3</sup>, 上相 真之<sup>4</sup>, 二宮和彦<sup>2</sup>, 三宅康博<sup>5</sup>, 久保謙哉<sup>6</sup>, 河村成肇<sup>5</sup>, 髭本亘<sup>2</sup>, 土山 明<sup>7</sup>, 海老原 充<sup>8</sup>

TERADA, Kentaro<sup>1\*</sup>, Takahito Osawa<sup>2</sup>, TACHIBANA, Shogo<sup>3</sup>, UESUGI, Masayuki<sup>4</sup>, Kazuhiko Ninomiya<sup>2</sup>, Yasuhiro Miyake<sup>5</sup>, Kenya Kubo<sup>6</sup>, Naritoshi Kawamura<sup>5</sup>, Wataru Higemoto<sup>2</sup>, TSUCHIYAMA, Akira<sup>7</sup>, EBIHARA, Mitsuru<sup>8</sup>

<sup>1</sup> 大阪大学, <sup>2</sup> 日本原子力研究開発機構, <sup>3</sup> 東京大学, <sup>4</sup> 宇宙航空研究開発機構, <sup>5</sup> 高エネルギー加速器研究機構, <sup>6</sup> 国際基督教大学, <sup>7</sup> 京都大学, <sup>8</sup> 首都大学東京

<sup>1</sup>Osaka University, <sup>2</sup>Japan Atomic Energy Agency, <sup>3</sup>University of Tokyo, <sup>4</sup>Japan Aerospace Exploration Agency, <sup>5</sup>High Energy Accelerator Research Organization, <sup>6</sup>International Christian University, <sup>7</sup>Kyoto University, <sup>8</sup>Tokyo Metropolitan University

負ミュオン ( $\mu^-$  粒子) は、電荷-1、質量が電子の約 200 倍の不安定素粒子である。近年、大強度陽子加速器施設 J-PARC MUSE(MUon Science Establishment) では、世界最高強度のパルスミュオンビームを生成する事に成功し、様々な分野への応用が期待されている (Miyake et al. 2009 ほか)。

ミュオンビーム分析の最大の特徴は、測定試料内で  $\mu^-$  粒子が重い電子として振る舞う事である。そのため、 $\mu^-$  粒子は電子よりも原子核に近い軌道を周回し、結果として、EPMA のような電子プローブ分析に比べ、約 200 倍のエネルギーをもつ特性 X 線を発生する (例えば、 $\mu^-$ -C K 線=75keV、 $\mu^-$ -N K 線=102keV、 $\mu^-$ -O K 線=133keV)。このような高いエネルギーの X 線は、厚み数 mm のケイ酸塩の透過が可能であり、さらには cm オーダーの物質内部の化学組成の情報を得るポテンシャルを有する。

本研究では、J-PARC MLF 施設の負ミュオンビームを SiO<sub>2</sub>, C(グラファイト), BN(窒化ボロン)、SiO<sub>2</sub> の 4 層 (各 1mm、計 4mm) からなる試料に照射した結果について報告する。 $\mu^-$  粒子の運動量を 37.5MeV/c から 57.5MeV/c まで段階的に変化させ、発生する X 線を 2 台の Ge 半導体検出器でモニターしたところ、SiO<sub>2</sub> 越しに、B, C, N, O の有意なシグナルを随時検出することに成功した。従来の電子プローブ分析では、試料の自己吸収や検出器の入射窓による遮蔽効果により、Na よりも軽い元素の定性分析は困難とされてきたが、本結果は、軽元素の非破壊 3 次元定量分析への可能性を示すものである。今後、堆積岩中の有機物を含む層の位置の特定や、はやぶさ 2 が目指す C 型小惑星からのリターンサンプルの非破壊分析 (真空容器に封入したままでの測定、リターン試料内部の軽元素分布解析) への実用化が期待される。

キーワード: ミュオン, J-PARC, 特性 X 線, 非破壊分析, 深度プロファイル分析

Keywords: Muon, J-PARC, Characteristic X-ray, Non-destructive measurement, depth profile analysis

## 加速器質量分析装置による宇宙線生成核種を用いた地球表層プロセスの研究 Earth surface process study using in situ produced cosmogenic nuclides

横山 祐典<sup>1\*</sup>, 中村 淳路<sup>1</sup>, 城谷 和代<sup>1</sup>, 山根 雅子<sup>1</sup>, 宮入 陽介<sup>1</sup>

YOKOYAMA, Yusuke<sup>1\*</sup>, NAKAMURA, Atsunori<sup>1</sup>, SHIROYA, Kazuyo<sup>1</sup>, YAMANE, Masako<sup>1</sup>, MIYAIRI, Yosuke<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 横山祐典

<sup>1</sup> Yusuke Yokoyama

The in-situ terrestrial cosmogenic nuclides (TCN) are produced from the interactions with cosmic ray bombardments with terrestrial rocks. The TCN exposure history measurement method is undergoing major developments in the Earth Science field. This method can be applied to various geological problems including tectonics, coastal environments changes and climate changes. The method is employed in the geological studies of which time scale ranges from  $10^2$  to  $10^7$  years using currently established method ( $^3\text{He}$ ,  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{21}\text{Ne}$ ,  $^{26}\text{Al}$ , and  $^{36}\text{Cl}$ ). Combining measurements of nuclides which have different half-lives is particularly useful to determine the history of the surface process and hence quartz grains have been widely used for this types of research since they contain both in-situ  $^{10}\text{Be}$  and  $^{26}\text{Al}$ . In this paper we present some examples using TCN to reveal past histories of earth surface processes.

キーワード: 宇宙線生成核種, 地形, 氷床, 浸食, 加速器質量分析装置, 年代測定

Keywords: cosmogenic nuclides, geomorphology, glacier, erosion, accelerator mass spectrometry, dating

## 化石の三次元像解析と微量元素・同位体分析：化学古生物学に向けて Chemopaleontology: 3D images and trace element and isotope analyses of fossils

小宮 剛<sup>1\*</sup>

KOMIYA, Tsuyoshi<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> 東京大学・駒場・総合文化研究科

<sup>1</sup>Dept. Earth Science & Astronomy, Komaba, The University of Tokyo

Earth is a unique planet, which is filled with a large variety and number of life. Recent active planetary expeditions and telescopic observations of extrasolar planets allow us to expect possibility of life in other planets. But, presence of metazoan distinguishes biosphere of the earth from others. Conventional paleontology is based on morphological comparison of fossils with modern biota. The methods are very useful to investigate ancient animals and plants with the same body forms and tissues of modern biota, and allow to successfully decoding biological evolution based on some fossils with well-preserved tissues since the Cambrian (e.g. Shu, 2008 Gondwana Research). However, it is well known that body forms of *trilobite* animals at the dawn of the Metazoa are very strange and are often out of our insight even for the Cambrian fauna (e.g. Gould, 1989) as well as for many biota in the Ediacaran (e.g. Hultgren et al., 2011, Science; Schiffbauer et al., 2011, GSA meeting). We need another tool to investigate fossils: 3D observations and chemical compositions of microfossils.

Recent X-ray micro-CT analyses of the microfossils provide new methods to observe the internal structures (e.g. Donoghue et al., 2006). Compared with microscopic and SEM observations of cutting planes of the microfossils, this technique has two advantages of *nondestructive* analyses on *any* cross-sections of internal structures. We started to observe three-dimensional structures of the Early Cambrian microfossils including embryo and larvae stage fossils and SSF, and Chengjiang fossils including an echinoderm, a fish, arthropods with/without eggs, a mollusk, and a brachiopod, South China with a Synchrotron X-ray micro-CT at SPring-8. The observations of microfossils reveal the internal structures of animal embryo fossils, which are partly covered with envelopes and contain, often shriveled, globules, larvae of cnidarians, which comprise an umbrella-like top and relatively small column at bottom, often with pentaradial symmetry, and a polyp or a sea anemone. Although preliminary, the three dimensional observation of an echinoderm, which possesses gill-like structures, shows a relict of an internal cavity. The synchrotron micro-CT technique provides convenient and effective observations of internal structures for microfossils with complicated, small internal structures and even for completely compressed fossils. In addition, the reconstructed 3D images are very helpful to determine the most effective crosscutting planes for geochemical analyses.

Recent drastic progress of paleontology of the earliest metazoan fossils provides many candidates for arthropods with their eggs, chordates with notochords, the oldest fishes with spines and gills, and putative animal embryos, calcite, aragonite and Ca-phosphate biomineralizing fauna, earliest animals with sexuality, quite high trophic levels and others. However, only morphological comparison with the modern equivalents is still insufficient to provide the evidence for the above. Another tools to obtain the evidence for evolution of biological functions are required. We would like to propose some geochemical possibilities such as Ca, Fe, Mo, N, C and Cu isotopes, and trace element accumulation in specific tissues.

キーワード: 化石古生物学, マイクロ CT, 三次元像, 微量元素分布, 同位体組成

Keywords: chemopaleontology, micro-CT, 3D images, trace element distribution, isotope composition

## 次世代高分解能 LA-ICP 質量分析法による地球化学研究の新展開 High Resolution Imaging Mass Spectrometry using Laser Ablation-ICPMS Technique : multifaced tool in Earth and Bioscienc

平田 岳史<sup>1\*</sup>, 岩野秀樹<sup>2</sup>, 牧 賢志<sup>1</sup>, 横山隆臣<sup>1</sup>, 鈴木敏弘<sup>3</sup>, 昆 慶明<sup>4</sup>

HIRATA, Takafumi<sup>1\*</sup>, Hideki Iwano<sup>2</sup>, Kenshi Maki<sup>1</sup>, Takaomi D. Yokoyama<sup>1</sup>, Toshihiro Suzuki<sup>3</sup>, Yoshiaki Kon<sup>4</sup>

<sup>1</sup> 京都大学大学院, <sup>2</sup> 京都フィッショントラック, <sup>3</sup> 海洋研究開発機構, <sup>4</sup> 産業技術研究所

<sup>1</sup>Kyoto University, <sup>2</sup>Kyoto Fission Track Co Ltd., <sup>3</sup>JAMSTEC, <sup>4</sup>Geological Survey of Japan

As a result of its continuous development, LA-ICP-MS provides ever more precise elemental and isotopic data. Enhancements in elemental sensitivity achieved for ICP-MS, together with newly developed dual or triplicated-ion detection system (combination of multiplier ion counting and a charge integration-Faraday collectors), provides flexible multi-element determinations for both the trace- and major-elements in the samples. Moreover, fast-mass scanning protocol achieved by the ion deflector devices, equipped on a magnetic sector, have led to successive improvements in the precision of isotope ratio measurements. The ICP-MS technique is likely to become a method of choice for many geochemists because it is much more versatile and user friendly and efficient method for elemental and isotopic analyses of trace elements.

Many geologists and geochemists are increasingly interested in processes in rocks that operate at the microscopic scale such as zoning or metamorphic recrystallizations. These processes have implications for the larger scale behavior of the Earth and new technique for chemical and isotopic measurements at the um-scale need to be developed. The combination of laser ablation sample introduction technique and ICP-mass spectrometry (LA-ICPMS) has now become a fast and accurate method of in-situ trace-elements and isotopic analysis for solid geochemical and biochemical samples [1]. Laser ablation utilizing UV-light with a frequency-quintupled (213 nm) Nd:YAG laser, Ti:S femtosecond lasers equipped with THG devices (260 nm) or an ArF Excimer laser (193 nm) offers reduced elemental fractionation during ablation and better spatial resolution with a small ablation pit size, and is now the most widely used system for LA-ICP-MS. The progresses in the LA-ICPMS technique are well demonstrated in the precision and accuracy of the U-Pb age data for zircons. We are now trying to measure the U-Pb age data for zircons from smaller ablation pit sizes (2-5 um). For zircons with U contents of higher than 100 ug/g, we can measure U-Pb ages from zircons with the ablation pit size of smaller than 5 um. Moreover, 2-dimensional mapping (imaging mass spectrometry) for trace-elements can be made with a ablation pit size of 2 um. The resulting analytical-spatial resolution achieved in this study was better than 5um, and this is almost comparable to the conventional ion microprobe technique. It should be noted that the spatial resolution achieved by the LA-ICPMS technique can be improved by the new generation laser optics. In fact, ablation pit size of smaller than 1um could be achieved by the near field optics. Moreover, it should be noted that the laser ablation was made under the atmospheric pressure. This suggests that in-situ elemental and isotopic analyses can be made on a wet samples including cell or fluid samples (biochemical samples). With high-sensitivity ICP-MS instrument with new generation laser ablation technique, the LA-ICPMS technique has immediate potential as a reconnaissance method and given increasing improvement in instrumentation will in the future produce data comparable or even better quality to ion probes of nano-SIMS type.

### References

[1] D. Gunther and B. Hattendorf, Trends in Anal. Chem., 24, 255-265 (2005).

キーワード: 固体地球化学, 局所同位体分析, 質量分析, レーザー質量分析, イメージング

Keywords: Geochemistry, Cosmochemistry, Imaging mass spectrometry, Isotope chronology, Laser ablation technique, Plasma mass spectrometry

## レーザーアブレーション ICP 質量分析法による第四紀ジルコン U-Pb 年代測定 U-Pb age determination for Quaternary zircons using a laser ablation-ICP-mass spectrometry

岩野 英樹<sup>1\*</sup>, 平田 岳史<sup>2</sup>

IWANO, Hideki<sup>1\*</sup>, HIRATA, Takafumi<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 京都フィッショントラック, <sup>2</sup> 京都大学大学院理学研究科地球惑星科学専攻

<sup>1</sup>Kyoto Fission-Track Co., <sup>2</sup>Graduate School of Science, Kyoto University

Age data for the Quaternary zircons are very important to understand the time sequence of many interesting and scientifically valuable events in the past, such as origin and evolution of the life, climate changes as well as geological events including volcanic eruption and earthquakes. Among the various chronometers, fission-track (FT) and K-Ar (Ar/Ar) method of dating have been widely used to define the age of young rocks or minerals. Despite the obvious success in obtaining reliable age data, because of very long half-life of the spontaneous fission, the number of tracks found in minerals is not large enough to define the precise age data for the young samples. For the age data obtained by the K-Ar (Ar/Ar) systems, better time resolution (i.e., precision and reliability) could be achieved from single grain of K-bearing minerals such as biotite or sanidine. However, system closure for the K-Ar isotope systems could be lost through weathering of the biotite grains. Moreover, the sanidine grains are not ubiquitously presented in the rocks, and the practical utility of the sanidine K-Ar (Ar/Ar) dating method is severely restricted. Zircon geochronology is one of the principal dating tools available to geologists and its use has revolutionized our understanding of the evolution of continental crust or unveiled Archean history. Especially, the U-Pb chronology on zircons has been widely used to understand the timing of the geological events with high time resolution. This is because, (a) age data were intrinsically very accurate because the decay constants for both the <sup>235</sup>U and <sup>238</sup>U are well calibrated and established, (b) system closure can be evaluated by comparing the <sup>238</sup>U-<sup>206</sup>Pb and <sup>235</sup>U-<sup>207</sup>Pb ages (i.e., level of concordance) and (c) zircon contains high concentration U with almost very low Pb. In order to take full advantage of the zircon U-Pb chronology, we have developed a new analytical protocol to measure U-Pb age data for Quaternary zircons using a laser ablation-ICP-mass spectrometry.

In order to derive the precise and reliable U-Pb age data from young zircons, both the high elemental sensitivity of the ICPMS instrument and high transportation efficiency of the laser-induced sample aerosols from sample to the ICP ion source are essential. Moreover, evaluation and correction of the background signal especially on <sup>207</sup>Pb is still key issue. We have applied the ABLATION BLANK protocol to obtain the true background signal of <sup>207</sup>Pb using laser ablation of Pb-free samples. The resulting signal intensities of <sup>206</sup>Pb and <sup>207</sup>Pb obtained with the laser ablation (ablation blank) were systematically higher than the signal intensities obtained without laser ablation (gas blank). Moreover, signal intensities of <sup>206</sup>Pb and <sup>207</sup>Pb obtained by laser ablation of synthesized zircons were higher than those obtained with the ablation blank for high-purity Si wafer. This suggests that the release of the residual sample aerosols can be enhanced through the laser-induced shockwave on the zircon materials, and therefore, ablation blank must be measured on identical sample matrix or minerals. For the U-Pb age determinations for young zircons, isotope ratio measurements with high dynamic range over 5 orders of magnitude is highly desired. To overcome this, we have employed the suppressor technique on our ion counting devices, which enables us to measure isotope ratio with over 9 orders of magnitude. Using this technique, we can measure signal intensity of very small <sup>207</sup>Pb signals together with very high intensity <sup>238</sup>U signal from the optimum laser ablation conditions. We will demonstrate the resulting U-Pb age for young zircons of various ages ranging from 0.6 to over 2000 Ma. The U-Pb age data obtained in this study demonstrate clearly that the LA-ICPMS technique has a potential to become a significant tool for geological study using Quaternary zircons.

キーワード: ICP 質量分析法, レーザーアブレーション, U-Pb, 年代測定, ジルコン, 第四紀

Keywords: ICP-MS, laser ablation, U-Pb, dating, zircon, Quaternary



## 硝酸の自然同位体組成を指標に用いた窒素循環速度定量化手法の開発：人工トレーサー添加法との比較検証

### Quantifying nitrate dynamics in hydrosphere using the natural stable isotopes as tracers

角皆 潤<sup>1\*</sup>, 蓼沼 雪衣<sup>1</sup>, 大山 拓也<sup>1</sup>, 小松 大祐<sup>1</sup>, 中川 書子<sup>1</sup>, 梅田 信<sup>2</sup>, 田中 敦<sup>3</sup>

TSUNOGAI, Urumu<sup>1\*</sup>, Yukie Tadenuma<sup>1</sup>, OHYAMA, Takuya<sup>1</sup>, KOMATSU, Daisuke<sup>1</sup>, NAKAGAWA, Fumiko<sup>1</sup>, UMEDA, Makoto<sup>2</sup>, Atsushi Tanaka<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 北海道大学大学院理学研究院, <sup>2</sup> 東北大学大学院工学研究科, <sup>3</sup> 国立環境研究所

<sup>1</sup>Earth and Planetary System Science, Faculty of Science, Hokkaido University, <sup>2</sup>Graduate School of Engineering, Tohoku University, <sup>3</sup>National Institute for Environmental Studies

硝酸 ( $\text{NO}_3^-$ ) はアンモニアとともに自然環境中の固定態窒素の主要な存在形態であり、一次生産の制限因子となっていることも多い。水環境中における  $\text{NO}_3^-$  の多くは有機体窒素から硝化反応を経て再生した  $\text{NO}_3^-$  ( $\text{NO}_3^-_{re}$ ) と考えられるが、それ以外に、大気からの沈着によってもたらされた  $\text{NO}_3^-$  ( $\text{NO}_3^-_{atm}$ ) も存在する。

これまで水環境中の一次生産に伴う  $\text{NO}_3^-$  の同化速度 ( $F_{up}$ ) は「 $^{15}\text{N}$  トレーサー培養」、すなわち、(1) (培養容器への) 試料採取、(2) 人工  $^{15}\text{NO}_3^-$  の添加、(3) 現場環境 (もしくは疑似現場環境) 下での培養、(4) 粒子状有機体窒素の回収と質量分析に基づく  $^{15}\text{N}$  移行速度の定量、という一連の煩雑な作業を経て定量化されてきた。またこうして得られた  $F_{up}$  データには、培養操作に伴う物理・化学環境変化とか、競合反応 (有機体窒素の再無機化反応など) の同時進行とか、同化された窒素の溶存態への流出といった点に関して、補正を加える必要がある。さらにこれで得られる  $F_{up}$  は特定水塊における特定時期の  $F_{up}$  でしかなく、対象とする湖沼 (or 海域) について通年平均の  $F_{up}$  が必要となる場合には、深度毎や季節毎に  $F_{up}$  を定量する必要があり、さらに通年平均の  $F_{up}$  の長期変化を定量する場合には、この一連の作業を毎年繰り返す必要がある。作業量や予算は多大になる一方で、信頼に足るデータを出すのは容易では無かった。

そこで本研究グループは、 $\text{NO}_3^-$  の天然同位体組成である三酸素同位体組成 ( $\Delta^{17}\text{O}$ ) に着目した。 $\Delta^{17}\text{O}$  値は、 $\text{NO}_3^-_{re}$  と  $\text{NO}_3^-_{atm}$  の間で値が大きく異なる上に、同化反応や脱窒反応を受けても変化しない。したがって  $\text{NO}_3^-$  の  $\Delta^{17}\text{O}$  値分布を実測するだけで、対象とする湖沼 (or 海域) 全体の  $\text{NO}_3^-$  に含まれる  $\text{NO}_3^-_{re}$  と  $\text{NO}_3^-_{atm}$  の混合比の定量化が実現し、これと対象とする湖沼 (or 海域) 全体に大気から供給される  $\text{NO}_3^-_{atm}$  の沈着速度を組み合わせることで、対象とする湖沼 (or 海域) 全体の  $F_{up}$  が定量出来ることを、摩周湖における観測を例に実証した (Tsunogai et al., Biogeosciences, 8, 687-702, 2011)。さらに時期を変えて複数回観測を行うことで、観測インターバル間の  $F_{up}$  の時間変化を求めることが出来ることも明らかにした。

この新手法の汎用性と信頼性を検証するため、本研究グループでは、北海道の支笏湖と倶多楽湖において、従来法である  $^{15}\text{N}$  トレーサー法との直接比較による検証実験を行った。本講演では、その結果について報告する。

キーワード: 硝酸, 大気沈着, 同化, 硝化, 窒素循環, 三酸素同位体

Keywords: nitrate, atmospheric deposition, assimilation, nitrification, nitrogen cycle, triple oxygen isotopes

## 超高感度希ガス質量分析技術の応用による希ガス・ハロゲン多元素同時分析が紐解くマントル内の水の起源

### Ultrahigh-sensitive simultaneous determination of halogens and noble gases reveals the origin of water in the mantle

角野 浩史<sup>1\*</sup>, 小林真大<sup>1</sup>, 清水 綾<sup>2</sup>, 長尾 敬介<sup>1</sup>, Ray Burgess<sup>3</sup>, Chris J. Ballentine<sup>3</sup>

SUMINO, Hirochika<sup>1\*</sup>, KOBAYASHI, Masahiro<sup>1</sup>, SHIMIZU, Aya<sup>2</sup>, NAGAO, Keisuke<sup>1</sup>, BURGESS, RAY<sup>3</sup>, BALLENTINE, Chris J.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 東大院理・地殻化学, <sup>2</sup> 東京都立産業技術研究センター, <sup>3</sup> 英国・マンチェスター大学

<sup>1</sup>GCRC, University of Tokyo, <sup>2</sup>Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute, <sup>3</sup>SEAES, University of Manchester, UK

Noble gas isotope ratios in various geochemical components in the Earth are significantly different, making them useful tracers to constrain origin of volatiles in the mantle. The development of noble gas mass spectrometry during the last decade has enabled us to detect less than 10000 noble gas atoms (e.g., [1]). Noble gases are generally concentrated in fluid/melt inclusions in mantle-derived minerals resulting from their high incompatibility and volatility. Noble gases in the inclusions can be extracted distinctively from mineral-hosted component by use of in vacuo crushing or laser microprobe. The great advantages of the latter are that it makes it possible to analyze an individual inclusion or small clusters of inclusions having the same origin and that it can be applied for the inclusion samples on which preceding non-destructive analyses, such as microthermometry and micro spectroscopy have been performed. Although this method remains quite challenging due to extremely low noble gas concentrations in a fluid inclusion, we have successfully applied the laser-microprobe to noble gas analysis of melt/mineral inclusions in olivine phenocrysts in kimberlites.

An extension of Ar-Ar and I-Xe dating methods enables us to simultaneously determine trace amounts of noble gases, halogens, K, Ca, Ba and U by use of ultrahigh-sensitive noble gas mass spectrometry on neutron-irradiated samples. This method has several advantages: (i) detection limits for halogens are two or three orders of magnitude lower than those of other conventional analytical methods, and (ii) several components of different origin can be distinguished based on their relationships with specific noble gas isotopes such as mantle-derived <sup>3</sup>He and by using various noble gas extraction methods.

By using this method, we analyzed halogens and noble gases in exhumed mantle wedge peridotites and eclogites from the Sanbagawa-metamorphic belt, southwest Japan in which relicts of slab-derived water are contained as hydrous mineral/fluid inclusions trapped at a depth ranging from 40 to 100 km [2, 3]. The striking similarities of the observed noble gas and halogen compositions with marine pore fluids challenge a popular concept, in which the water flux into the mantle wedge is only by hydrous minerals in altered oceanic crust and sediment (e.g., [4]). This is the first evidence of subduction of porefluid-derived water into the mantle wedge.

On the other hand, MORB-like <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He and halogen ratios of olivines in lavas from the northern Izu-Ogasawara arc and a peridotite from the Horoman alpine-type peridotite complex in northern Japan indicate insignificant contribution to the mantle wedge of radiogenic <sup>4</sup>He and porefluid-like halogens both observed in the subduction fluids in the Sanbagawa samples. This implies a relatively small amount of the pore water subduction fluids would be released from the Izu slab at a sub-arc depth resulting in further subduction to great depths in the mantle, resulting in the seawater-like heavy noble gas composition of the convecting mantle [5].

These results demonstrate that simultaneous determination of noble gases and halogens in mantle-derived rocks yields important information about the origin of slab-derived water-rich fluids and recycling of halogens and noble gases in the mantle.

[1] Sumino et al. (2001) J. Mass Spectrom. Soc. Jpn. 49, 61-68. [2] Sumino et al. (2010) Earth Planet. Sci. Lett. 294, 163-172. [3] Sumino et al. (2011) Mineral. Mag. 75, 1963. [4] Schmidt & Poli (1998) Earth Planet. Sci. Lett. 163, 361-379. [5] Holland & Ballentine (2006) Nature 441, 186-191.

キーワード: 希ガス, ハロゲン, 質量分析, マントル, 水, 沈み込み

Keywords: noble gas, halogen, mass spectrometry, mantle, water, subduction

## 高速デジタイザを用いた飛行時間型質量分析のイオンカウンティング法 Development of pulse counting system for TOF-MS with high-speed digitizer

馬上 謙一<sup>1\*</sup>, 藤岡修<sup>2</sup>, 江端新吾<sup>1</sup>, 石原盛男<sup>3</sup>, 内野喜一郎<sup>4</sup>, 圀本尚義<sup>1</sup>

BAJO, Ken-ichi<sup>1\*</sup>, Fujioka Osamu<sup>2</sup>, Ebata Shingo<sup>1</sup>, Ishihara Morio<sup>3</sup>, Uchino Kiichiro<sup>4</sup>, Yurimoto Hisayoshi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>北海道大学, <sup>2</sup>日本ナショナルインスツルメンツ株式会社, <sup>3</sup>大阪大学, <sup>4</sup>九州大学

<sup>1</sup>Hokkaido University, <sup>2</sup>National Instruments Japan Corporation, <sup>3</sup>Osaka University, <sup>4</sup>Kyushu University

二次イオン質量分析法 (SIMS) は高い空間分解能と多元素を高感度に定量することが出来るため微小領域の同位体分析において重用されている。また、飛行時間型質量分析法 (TOF-MS) は、幅広い質量範囲のマスペクトルを1回のスペクトル取得イベントで取得でき、飛行距離を伸ばすだけで質量分解能を上げることができる。我々は高感度・高空間分解能・高質量分解能を目指し、一次イオンビームにより生成した二次中性粒子をフェムト秒レーザーによりポストイオン化する質量分析装置 (Laser Ionization MAss nanoScope: LIMAS, [1]) を開発している。LIMAS に用いられた質量分析計は MULTUM-II [2] と呼ばれる多重周回型質量分析計であり、質量分解能 10 万以上の性能を誇る。セクター型質量分析装置のような連続イオン化・イオン検出の方式と対照的に、TOF-MS は検出するイオンが  $m/z$  に従って1つのバケットとして検出器に到達する。つまりイオン検出の時間スケールが短く (ナノ秒程度)、マスペクトルを得るためには帯域が GHz 程度の高速オシロスコープが必要となる。また、TOF-SIMS は1回の一次イオンによるスパッタ (イオンのパルス幅 300 ns) で放出される二次イオンは連続ビームで放出される量の 1 万分の 1 程度であり、取得できる信号強度はこれに伴い微弱になる。微弱なアナログ入力信号をそのままデジタル値として取り込むと、信号以外のノイズも同時に集録してしまい、結果 S/N 比の低いデータとなる。微小な信号を定量的に扱うためには入射イオンに対してパルスカウント法を用いて検出するのが一般的である。

LIMAS のイオン検出システムは以下の構成となっている。イオンの入力信号を増幅する 2 段の MCP とプリアンプによって入射イオンの電気信号を増幅する。MCP にイオンが 1 個入射された時にアンプから出力されるパルスの半値幅は 3 ns で、高さは -58 mV 程度である。一方で、ノイズレベルの平均値は約 -6 mV でその変動は  $\pm 7$  mV (3%) なのでパルス出力とノイズを区別することができる。この出力信号は 1 秒間で最大 12.5 G サンプル集録可能な高速デジタイザ NI PXIe-5185 (以下 5185) を用いて集録している。集録は 2 枚の測定レンジが異なる 5185 を使い、分配器で出力信号を 2 つに分岐し、一枚はアナログ出力を収録、もう一枚でパルスカウントを行う。装置の各部位のタイミングはディレイジェネレータ (BNC model-575) を用いて管理している。

5185 に収録された波形データは各点が 8bit で表記された要素を持ち、1 kHz の基準トリガから指定した時間 (数マイクロ秒) 収録した配列である。取得した配列は 1/0 の配列にリアルタイムで解析される。解析のアルゴリズムは単純で、ある任意の連続した 3 点の中央値がその他の 2 点よりも低く、しかもその値が指定した閾値よりも小さい時にはその中央値の指標の値は 1、それ以外は 0 となる。このパルスカウント法の時間分解能はデジタイザのサンプリングレート (現在は 3 GS/s) と MCP の応答速度 (0.5 ns) に依存しており、現在の時間分解能は 2 ns 程度である。すなわち、この検出システムで検出できるイオンの量は、一定の繰返し周期のイオン入射の場合、1 から  $5 \times 10^8$  cps であるが、統計的な入射周期ゆらぎのため数え落しが小さいのは  $5 \times 10^7$  cps 程度までである。この最大カウント率は、TOF-MS のスペクトルデータの 1 マスピークあたりのカウントに換算する一回のスパッタ当たり 1.7 イオンである。そのため、それ以上の強度の質量信号は分配器で分岐したアナログ出力をもう一つの 5185 でデジタイズして測定している。

[1] 圀本ら (2011) 応用物理, 80, 979. [2] Okumura et al. (2005) Eur. J. Mass Spectrom., 11, 261.

キーワード: NI PXIe-5185, 高速デジタイザ, パルスカウント法, 飛行時間型質量分析法

Keywords: NI PXIe-5185, High-speed digitizer, Pulse counting, TOF-MS

## 炭素および水素の複合同位体分別を利用した微生物メタン酸化の解析 Applying dual isotopic fractionation of methane as sensitive tracers for microbial oxidation

小松 大祐<sup>1\*</sup>, 佐藤晋太郎<sup>1</sup>, 中川 書子<sup>1</sup>, 角皆 潤<sup>1</sup>, 田中敦<sup>2</sup>

KOMATSU, Daisuke<sup>1\*</sup>, Shintaro Sato<sup>1</sup>, NAKAGAWA, Fumiko<sup>1</sup>, TSUNOGAI, Urumu<sup>1</sup>, Atsushi Tanaka<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 北海道大学大学院理学院, <sup>2</sup> 国立環境研究所

<sup>1</sup>Faculty of Science, Hokkaido University, <sup>2</sup>National Institute for Environmental Studies

The dual (carbon and hydrogen) isotopic compositions in methane have provided important information regarding their sources, transportations, and reactions in the environments. Recently, a highly sensitive continuous-flow IRMS (CF-IRMS) method was developed to analyze the carbon and hydrogen isotope compositions of methane in atmosphere and environment with enriched methane. They have reduced the required sample size drastically. However, they have room for improvement. Applying methods to various environmental samples has been difficult, especially for those with depleted levels of methane.

We developed a rapid, sensitive, and automated analytical system to determine carbon and hydrogen isotope compositions of methane in nmol quantities in natural waters by using continuous-flow isotope ratio mass spectrometry (CF-IRMS).

The analytical system consisted of a purging line to extract dissolved methane in waters, a gas chromatograph for further purification of methane, a thermal furnace to decompose methane to molecular hydrogen, and a CF-IRMS system. In addition, we used pneumatic valves and pneumatic actuators in the system so that we could operate the system automatically based on timing software on a personal computer. The analytical precision was better than 4 per mil for hydrogen isotopic analysis with more than 2 nmol methane injections for a single measurement.

We determined the dual isotopic compositions of methane in Lake Towada in September in 2011. We found distinct carbon and hydrogen isotopic fractionation of methane during microbial oxidation in hydrothermal plume.

キーワード: メタン, 熱水プルーム, 水素同位体分別, 炭素同位体分別

Keywords: methane, hydrothermal plume, hydrogen isotope fractionation, carbon isotope fractionation, dual isotopic compositions

## 生物源炭酸塩試料の局所微量元素分析に向けた東京大学大気海洋研究所レーザーアブレーション質量分析装置の開発 Laser Ablation ICP-MS for analyzing trace elements in biological carbonates at AORI, The University of Tokyo

川久保 友太<sup>1\*</sup>, 横山 祐典<sup>1</sup>, Not Christelle<sup>1</sup>, 宮入 陽介<sup>1</sup>, 井上 麻夕里<sup>1</sup>, 川幡 穂高<sup>1</sup>

KAWAKUBO, Yuta<sup>1\*</sup>, YOKOYAMA, Yusuke<sup>1</sup>, NOT, Christelle<sup>1</sup>, MIYAIRI, Yosuke<sup>1</sup>, INOUE, Mayuri<sup>1</sup>, KAWAHATA, hodaka<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 東京大学大気海洋研究所

<sup>1</sup> Atmosphere and Oceanic Research Institute, University of Tokyo

Geochemical features in biological carbonates such as foraminifera, coral, shell and otolith have been widely used as a useful recorder of the past oceanic conditions. During their growth, biological calcium carbonates composed of their skeleton may incorporate trace elements from their ambient seawater. The amount of the trace elements contained in the skeleton is depending on the seawater environments when they grown, hence trace elements in their skeleton preserve historical records of the physical and/or chemical oceanographic information. For example, corals, which live in the low latitude, has the potential for recording the seasonal variations of the oceanic conditions since they have annual bandings and the rapid rates of growth. Strontium in coral skeleton is currently used widely as a proxy of sea surface temperature and uranium is used for ocean redox condition.

In these days, Laser Ablation Inductively Coupled Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) has been introduced in the marine environmental studies, which is the powerful technique for analyzing small samples almost undistruptive way. Compared with the conventional solution-based method, it enables us to measure multi-elements in high spatial resolution with little sample preparation. These advantages make LA-ICP-MS a cost effective and attractive analytical tool for analyzing trace elements in biological carbonates.

At present we are trying to set up and develop the method to measure the trace elements in biological carbonates using LA-HR-SF-ICP-MS system at the Atmosphere and Ocean Research Institute, The University of Tokyo. We will present the preliminary results we have obtained so far and the future prospects of our studies.

キーワード: 生物源炭酸塩, レーザーアブレーション質量分析法, 古気候

Keywords: Biological carbonate, Laser ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Paleoclimate

## ナノ-加速器マスの開発 Development of NanoAMS

佐野 有司<sup>1\*</sup>, 平田 岳史<sup>2</sup>, 小宮 剛<sup>3</sup>  
SANO, Yuji<sup>1\*</sup>, HIRATA, Takafumi<sup>2</sup>, KOMIYA, Tsuyoshi<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 東京大学大気海洋研究所, <sup>2</sup> 京都大学大学院理学研究科, <sup>3</sup> 東京大学大学院総合文化研究科

<sup>1</sup> Atmosphere and Ocean Research Institute, University of Tokyo, <sup>2</sup> Graduate School of Science, Kyoto University, <sup>3</sup> Graduate School of Arts and Sciences, University of Tokyo

地球惑星科学の研究分野において、我々人類は深海底、地球超深部、宇宙へとその研究領域を拡大し続けてきた。そして、今や地球や月・火星の試料を用いて、40億年前の地球史や100km以浅の地球内部を詳細に描くことができるようになった。しかし、地球形成の根源に相当する最初の6億年や地球超深部の物質は、高硬度の鉱物中の極微細な包有物として含まれているため、現在の分析技術では正確な情報を引き出すことができない。また、生命の誕生と進化を記録するバクテリアや生物を構成するタンパク質、膜物質などの分析には、ナノスケールの空間分解能が必要であり、それらを直接分析するのは極めて困難である。そこで、地球惑星科学のみならず化学、物理学、医学、工学の広い研究分野の革新的推進に寄与できるナノスケールでの微量元素・同位体分析を実現するナノ-加速器マスの開発が切望される。

### ナノ-加速器マスの画期的・独創的なポイント

これまで不可能であった、50ナノメートル・スケールでの微量元素および同位体組成の高精度分析を実現化する。その結果として地球惑星科学の対象として重要であるが、手付かずであった1ミクロン以下のサイズの鉱物内包有物、鉱物界面物質、地殻内細胞、エアロゾル、生物内細胞やタンパク質や膜物質などの微小生物物質とその化石、地球外天体からのリターン物質など様々な試料から物質科学として重要な起源と進化の情報を引き出すことができる。さらに、100ナノメートル以下の粒子は、粒子表面を構成する原子の数が粒子を構成する原子を上回るため、物質の物理化学的性質が既存概念(鉱物学・結晶学)とは全く異なることが予想され、自然界でのナノメートルサイズ粒子の挙動を調べることは、全く新しい物質学の創成につながる可能性がある。また、本装置では、生体試料(いわゆるウェットな試料)等の分析に有利な新規大気圧試料導入系の実用化も行う。これにより、将来的には生体、臨床試料等の医学的・生理学的分析展開に素早く対応できる。

### ナノ-加速器マスの構成

本装置は広い分析局面に対応するため2種類のイオン源を開発する。一つ目はフランス・カメカ社により市販されているNanoSIMSのイオン源の心臓部(分解能は30-50ナノメートル)を用いる。固体試料のイオン化の効率を向上させるために、フェムト秒レーザー光によるポスト・イオン化機構を開発して装着する。もう一つのイオン源は、レーザーサンプリング法を組合せた大気圧高温プラズマイオン源である。次世代近接場光学系を用いることで60ナノメートルの空間分解能を得る。いずれのイオン源も二次イオン光学系として、アメリカ・NEC社から市販されている大型の加速器質量分析計(6メガAMS)を用いる。NanoSIMSのイオン源と加速器質量分析計を接続するためのインターフェースの開発や、元素分析感度を飛躍的に向上するためのポスト・イオン化技術の設計・製作を行う。

キーワード: 加速器マス, ナノシムス, 同位体, 微量元素

Keywords: AMS, NanoSIMS, Isotopes, Trace elements

## 現場型自動分析装置を用いた海水中の極微量鉄(II)分析法の開発 Determination of picomolar Fe(II) in seawater using an automated in-situ flow analyzer

小畑元<sup>1\*</sup>, 脇山 真<sup>1</sup>, 馬瀬 輝<sup>1</sup>, 蒲生 俊敬<sup>1</sup>, 丸尾 雅啓<sup>2</sup>, 岡村 慶<sup>3</sup>, 紀本 英志<sup>4</sup>

OBATA, Hajime<sup>1\*</sup>, WAKIYAMA, Shin<sup>1</sup>, MASE, Akira<sup>1</sup>, GAMO, Toshitaka<sup>1</sup>, MARUO, Masahiro<sup>2</sup>, OKAMURA, Kei<sup>3</sup>, KIMOTO, Hideshi<sup>4</sup>

<sup>1</sup> 東京大学大気海洋研究所, <sup>2</sup> 滋賀県立大学, <sup>3</sup> 高知大学, <sup>4</sup> 紀本電子工業

<sup>1</sup> AORI Univ. Tokyo, <sup>2</sup> Univ. Shiga Prefecture, <sup>3</sup> Kochi Univ., <sup>4</sup> Kimoto Electronics

### 1. はじめに

植物プランクトンにとっての必須元素である鉄は、酸化された海水中では主に Fe(III) として存在し、その大部分は有機リガンドと錯生成していると考えられている。さらに、近年の研究では、海水中には Fe(II) も微量ながら存在することが明らかになってきた。Fe(II) と Fe(III) では植物プランクトンによる利用性が異なるため、それぞれの化学種の分布と挙動を把握することが重要な課題となっている。しかし、外洋海水中での Fe(II) 濃度は pM レベルと報告されており、分析には高感度な検出法が必要である。また、酸素を豊富に含む海水中において、Fe(II) が半減するのに掛かる時間は数分程度と言われており、正確に Fe(II) を測定するには酸化される前に濃度を測定する必要がある。この困難な分析を可能にするため、本研究では現場型自動分析装置を用いて、海水中の Fe(II) の分析法の開発を行った。

### 2. 方法

現場型自動分析装置にはフロー系を用いたルミノール化学発光法 (King et al., 1995) を適用した。分析システムは、海水中の Fe(II) とルミノールを反応させるフロー反応系と、光電子増倍管によって発光強度を測定する検出系から構成される。本研究では現場測定装置としてすでに開発されている Geochemical Anomaly Monitoring System (GAMOS, Okamura et al., 2001) を Fe(II) 測定用に改造した。GAMOS は被圧部、耐圧部、バッテリー、試薬バックに分けられる。ペリスタリックポンプのモーターと流路を切り替える 2 方テフロンバルブは、シリコンオイルを満たした被圧容器内に配置した。光電子増倍管は耐圧容器内に収納し、アクリル製窓を通して発光強度を測定した。装置の制御、データの取り込みを行う CPU についても耐圧部に入れた。流路は全てテフロンチューブによって接続し、分析はすべて自動で行った。こうして開発した分析法は、白鳳丸 KH-09-5 次研究航海 (西部インド洋)、KH-11-7 次研究航海 (西部北太平洋)、KH-11-10 次研究航海 (東部南太平洋) において観測に用いた。

### 3. 結果と考察

インド洋の観測においては、海水中の Fe(II) の鉛直的な濃度変化を把握できることを確認した。しかし、キャリブレーション用システムが完成されておらず、濃度を正確に見積もることは難しかった。また、海水の pH 調整法によっては Fe(II) 濃度を過剰に見積もってしまう可能性があった。

これらの問題を解消するため陸上の実験室において検討を行い、海水を直接ルミノール溶液と混合しても外洋海水を分析するのに十分な感度を得られることを明らかにした。さらに、観測現場において海水に Fe(II) 標準溶液を添加し、キャリブレーションを行うシステムを構築した。これらの基礎検討をもとに現場型自動分析計を改良し、西部北太平洋および東部南太平洋において水深 1000m までの海水中の鉄(II) 測定を行った。検出限界は 20pM 以下であり、海洋表層における鉄の循環過程の研究に利用できる分析法となった。

キーワード: 現場型自動分析装置, 海水, 鉄(II), 太平洋

Keywords: In-situ autoanalyzer, seawater, Fe(II), Pacific Ocean

## フェリハイドライトに吸着した硫酸表面錯体のその場赤外分光観察 In-situ infrared spectroscopic observations of sulfate surface

楊 晨<sup>1\*</sup>, 北台 紀夫<sup>2</sup>, 福士 圭介<sup>3</sup>  
YANG, Chen<sup>1\*</sup>, KITADAI, Norio<sup>2</sup>, FUKUSHI, Keisuke<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 金沢大学大学院自然科学研究科, <sup>2</sup> 大阪大学大学院理学研究科, <sup>3</sup> 金沢大学環日本海域環境研究センター

<sup>1</sup>Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, <sup>2</sup>Graduate School of Science, Osaka University,

<sup>3</sup>Graduate School of Science, Osaka University Institute of Nature & Environmental Technology, Kanazawa

### <<フェリハイドライトに吸着した硫酸表面錯体のその場赤外分光観察>>

金属酸化物表面への溶質の吸着は、天然水中の溶質濃度や移動性を支配する重要なプロセスである。鉱物表面の水酸基と結合した溶質の分子構造は表面錯体構造と呼ばれる。溶質の吸着挙動は、表面錯体構造に支配されることが指摘されている。表面錯体構造は鉱物と溶質の種類により一義的に決められるものではなく、鉱物が接している溶液の水質条件（pH、イオン強度、溶質濃度）によっても大きく変化する。従って、溶質の吸着挙動の理解には様々な水質条件における表面錯体構造を明らかにする必要がある。天然水中における主要溶存種である硫酸イオン（SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>）は共存するほかの無機陰イオンや微量金属、有機酸の吸着に影響を与えている。フェリハイドライトは地球表層に広く分布する低結晶性鉄酸化物であり、巨大な比表面積に加え、天然水の中では表面が正に帯電することから、陰イオンの優れた吸着体と考えられている。硫酸イオンのフェリハイドライトへの吸着は共存元素の移動性を支配する重要な反応であるが、表面錯体構造などの吸着特性はあまり理解されていない。

減衰全反射赤外分光（ATR-IR）法は光が全反射する際に界面に潜り込む性質を利用した赤外吸収スペクトルの測定法で、水溶液中における表面錯体構造の直接観察を行うことができる（Hug, 1997）。Peak et al., (1999) は ATR-IR を利用した吸着反応の「その場」観察システムを提案している。本研究では、Peak et al. (1999) によるその場観察システムを用いて様々な pH、イオン強度、硫酸濃度条件におけるフェリハイドライト表面における硫酸の表面錯体構造を明らかにすることを目的とする。

キーワード: 表面錯体, その場赤外分光観察, フェリハイドライト, 硫酸, 吸着, 減衰全反射赤外分光法 (ATR-IR)

Keywords: surface complexation, In-situ infrared spectroscopic observations, ferrihydrite, sulfate, Adsorption, Attenuated total reflectance-infrared spectroscopy (ATR-IR)



## XAFSによる構造解析に基づく固液界面でのモリブデンおよびタングステンの同位体分別機構の解明 A XAFS study of isotopic fractionation mechanisms of molybdenum and tungsten at solid/water interface

柏原 輝彦<sup>1\*</sup>, 高橋 嘉夫<sup>2</sup>

KASHIWABARA, Teruhiko<sup>1\*</sup>, TAKAHASHI, Yoshio<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 海洋研究開発機構, <sup>2</sup> 広島大学

<sup>1</sup>Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology, <sup>2</sup>Earth and Planetary System Science, Hiroshima University

Recent development of mass spectrometry has revealed isotopic variations for a number of heavy elements in natural environment. However, a large part of the molecular mechanisms of their isotopic fractionation in natural environment have not been understood, yet. We suggest that X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy is a promising approach to understand the *non-traditional* stable isotope systems, especially, at the solid/water interface.

Molybdenum (Mo) shows large mass-dependent isotopic fractionation during adsorption on ferromanganese oxides, which is responsible for isotopic composition of Mo in modern oxalic seawater. This fractionation process, although its mechanism is still unclear, is the basis of the utility of Mo isotope system as a paleocean redox proxy. We investigated the structure of Mo species on ferromanganese oxides by XAFS to understand the mechanism of its isotopic fractionation during adsorption on natural ferromanganese oxides.

Ferromanganese oxides are aggregates of amorphous Fe (oxyhydr)oxide (ferrihydrite) and Mn oxide ( $\delta$ -MnO<sub>2</sub>). Our XAFS analyses revealed that (i) Mo forms a  $T_d$  outer-sphere complex on ferrihydrite, (ii) distorted  $O_h$  inner-sphere complexes on  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>, and (iii)  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> is the dominant host phase of Mo in the natural ferromanganese oxides [1]. This structural information provides a molecular explanation for preferential adsorption of lighter Mo isotopes on natural ferromanganese oxides that the structural change from  $T_d$  MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ion, major species in seawater, into distorted  $O_h$  species sorbed on  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> phase in natural ferromanganese oxides is the cause of observed isotopic fractionation of Mo, which is supported by quantum mechanical insights [2]. The structure of Mo on a series of other crystalline Fe oxides were also revealed by our studies and showed the excellent correlation with the isotopic fractionation of Mo reported in previous studies: the proportion of  $O_h$  species in Mo surface species become larger along with the degree of isotopic fractionation [3,4]. These relationships between molecular structure and isotopic fractionation imply that isotopic fractionation as the case of Mo could occur for other elements when the symmetry change occurred between dissolved and adsorbed species. We expect that tungsten (W), which is a congener of Mo, could also show isotopic fractionation during adsorption on ferromanganese oxides because it shows symmetry change between dissolved  $T_d$  WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ion in seawater and distorted  $O_h$  species on ferromanganese oxides as is the case of Mo [5].

### Reference

- [1]Kashiwabara et al., (2009) *Geochem. J.*, 43, e31-e36. [2] Bigeleisen and Mayer (1947) *J. Chem. Phys.* 15, 261-267. [3]Kashiwabara et al., (2011) *Geochim. Cosmochim. Acta*, 75, 5762-5784. [4]Goldberg et al., (2009) *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73, 6502-6516. [5]Kashiwabara et al., (2010) *Chem. Lett.*, 39, 870-871.

キーワード: XAFS, 同位体分別, 固液界面, モリブデン, タングステン, 吸着構造

Keywords: XAFS, isotopic fractionation, solid/water interface, molybdenum, tungsten, structure of adsorbed species

## In-situ spectroscopic observation of transformation of monohydrocalcite in aqueous solutions

## In-situ spectroscopic observation of transformation of monohydrocalcite in aqueous solutions

白井 涼大<sup>1\*</sup>, 北台 紀夫<sup>1</sup>, 福土 圭介<sup>1</sup>  
SHIRAI, Ryota<sup>1\*</sup>, KITADAI, Norio<sup>1</sup>, FUKUSHI, Keisuke<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 金沢大学大学院自然科学研究科

<sup>1</sup> Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University

モノハイドロカルサイト (MHC) は  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  の組成をもつカルシウム炭酸塩鉱物の準安定相である。カルシウム炭酸塩鉱物は少なくとも6つの異なる結晶相が確認されており、無水結晶の多形として、カルサイト、アラゴナイト、ファテライトが存在する。含水系として、1水結晶であるモノハイドロカルサイト、6水結晶であるイカイト、コロイド(非結晶)が確認されている (Clarkson et al.1992)。モノハイドロカルサイトは水溶液中で安定相のカルサイトやアラゴナイトに変質することが分かっているが、その変質速度は様々である。

室内で合成したモノハイドロカルサイトは水溶液中で数時間から数日程度で安定相のカルサイトやアラゴナイトに変質することが報告されている (Fukushi et al. 2011)。一方、福本 (2010MS) ではフスグル湖の湖底堆積物から数10万年前に相当する深度にモノハイドロカルサイトが生成していることを見出した。変質速度がこれほど異なる原因の解明にはモノハイドロカルサイトの変質挙動について定量的に理解することが必要である。

水溶液中におけるモノハイドロカルサイトの変質挙動と速度に関する検討は Munemoto and Fukushi(2008) により行われている。その検討では10,25,40,50 の条件でモノハイドロカルサイトの懸濁液を攪拌させ一定時間ごとに懸濁液を採取した。採取した懸濁液を濾過・濃縮させ、スライドガラスに塗布し乾燥後に粉末X線回折 (XRD) により鉱物同定を行うとともに、ピーク面積から変質速度を定量化した。この結果によると、モノハイドロカルサイトの変質挙動はモノハイドロカルサイトが変質せずに維持されている誘発時間とアラゴナイトへの変質が起こる後半の変質時間の2つのステップから構成されることを示した。

一方彼らの方法は、試料の採取時間間隔が25 の条件では120分であり、実験の時間解像度は高くない。また、分析は試料の乾燥後に行うため溶液中で起こっている反応とは違う現象を観察している可能性は否定できない。

Munemoto and Fukushi(2008) での問題点を解決するためには、溶液中で生じる反応をその場で観察・分析することが必要である。その場観察ができる手法として減衰全反射赤外分光法 (ATR-FTIR) が挙げられる。減衰全反射赤外分光法は光が全反射する際に界面に潜り込む性質を利用した赤外吸収スペクトルの測定法である。この方法を利用すると、溶液中に鉱物が懸濁したままの状態を構成する分子の結合状態をその場で観察することができる。また赤外分光の測定時間が他の分析法と比べて短く高い時間解像度で分析を行うことが期待できる。

本研究は ATR-FTIR 法による鉱物変質過程を追跡できるシステムを構築するとともに、モノハイドロカルサイトの変質挙動を明らかとすることを目的とする。

キーワード: モノハイドロカルサイト, その場分光観察

Keywords: monohydrocalcite, in-situ spectroscopic observation

## 室内実験及び量子化学計算に基づくカルサイト-水界面でのオキソ酸陰イオンの挙動解析

### Experimental and computational studies on immobilization of oxyanions at the calcite-water interface

横山 由佳<sup>1\*</sup>, 高橋 嘉夫<sup>1</sup>, 田中 雅人<sup>1</sup>

YOKOYAMA, Yuka<sup>1\*</sup>, TAKAHASHI, Yoshio<sup>1</sup>, TANAKA, Masato<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 広島大学大学院理学研究科

<sup>1</sup> Graduate School of Science, Hiroshima University

Geochemical processes at mineral-water interfaces (e.g., mineral growth/dissolution, mobilization/immobilization of trace elements) play a critical role in determining contaminant transport and nutrient availability in natural water environments. Understanding such processes is central to many environmental challenges we are facing today such as the prediction of the long term fate of contaminants for nuclear waste disposal, the design and implementation of carbon sequestration strategies, and trapping of metal contaminants as impurities. Recent advances in computing power and development of computational methods have made possible their physicochemical investigation at the molecular level. This presentation introduces one of the geochemical studies at mineral-water interfaces based both on laboratory experiments and quantum chemical calculations (QCC).

Calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) is known as a mineral which can play a role as an effective scavenger of toxic elements in the surface environment. This study focused on the interactions of arsenic (As) and selenium (Se) oxyanions with calcite. The contamination of natural water with them is occurring in various areas in the world. Especially, migration of  $^{79}\text{Se}$  from nuclear wastes to biosphere will pose a serious problem for the safe geological disposal of nuclear wastes.

Our coprecipitation experiments and XANES measurements revealed that calcite selectively incorporated arsenate rather than arsenite, and selenite was selectively incorporated rather than selenate. Although molecular geometries of dissolved selenite and selenate are similar to those of arsenite and arsenate, respectively, there is no relationship between their molecular geometries and incorporation behavior into calcite. EXAFS analyses using FEFF shows that these oxyanions are incorporated into calcite through substitution with carbonate ion, which indicated that these impurities are combined with  $\text{Ca}^{2+}$  ion when they deposit on the calcite surface. In order to determine the factor controlling the preferences of arsenate and selenite for the incorporation of As and Se, respectively, into calcite, their affinities to  $\text{Ca}^{2+}$  ion, which reflect their reactivities with calcite at the calcite-water interface, were evaluated based on the QCC.

Estimation of intermolecular binding energies between each oxyanion and  $\text{Ca}^{2+}$  ion by QCC shows that the affinity orders for  $\text{Ca}^{2+}$  ion are arsenite > arsenate and selenite > selenate. The preference of selenite for incorporation into calcite is related to its higher affinity to  $\text{Ca}^{2+}$  ion than selenate. On the other hand, though QCC shows that arsenite has higher affinity for  $\text{Ca}^{2+}$  ion than arsenate, arsenite is hardly incorporated into calcite as shown experimentally. This preference can be attributed to the much lower abundance of deprotonated arsenite as shown in its large dissociation constant ( $\text{p}K_a = 9.3$ ). Other oxyanions (arsenate, selenite, and selenate) dissociate into their anionic forms and can interact with  $\text{Ca}^{2+}$  ion under pH conditions where calcite can precipitate, whereas neutrally charged arsenite cannot display its high affinity for  $\text{Ca}^{2+}$  ion except for under high alkaline condition. Hence, the factors controlling their preferences for the incorporation into calcite are different between As and Se; for As, the charge of the aqueous species is important, whereas affinity to  $\text{Ca}^{2+}$  ion is important for Se. Additional QCC on the interactions between the oxyanions and calcite surface with the cluster models mimicking calcite-water mineral interface is expected to contribute to further investigation at the molecular level. The present findings should provide some insights into natural behavior of As and Se because their oxidation states are variable in subsurface environment, and into physicochemical systematics of oxyanions interaction with calcite.

キーワード: XAFS 法, 量子化学計算, 固液界面, カルサイト

Keywords: XAFS, Quantum chemical calculation, Mineral-water interface, Calcite

**X線吸収法を応用した地球化学・環境化学：現状と将来展望**  
X-ray absorption spectroscopy in geochemistry and environmental chemistry: present status and future prospect

高橋 嘉夫<sup>1\*</sup>

TAKAHASHI, Yoshio<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> 広島大学

<sup>1</sup>Hiroshima University

In this session, we include a series of presentations related to X-ray absorption spectroscopy (XAS), or X-ray absorption fine structure (XAFS). The presentations in this session focus on the applications of XAS technique to relatively new fields in geochemistry and environmental chemistry including (i) application of scanning transmission X-ray microscopy (STXM) to carbons in geochemical samples, (ii) understanding of mechanism of isotopic fractionation based on the speciation analysis by XAS, (iii) interpretation of XAS results by molecular simulation, and (iv) coupling of micro-XAFS with fluorescence in-situ hybridization (FISH) method.