

火山ガスブルームの高感度同位体分析に基づく火山の「遠隔」観測手法開発：薩摩硫黄島における検証

Remote sensing on volcanoes from stable isotopic compositions in the plume

角皆 潤^{1*}, 小松 大祐², 中川 書子²

Urumu Tsunogai^{1*}, Daisuke Komatsu², Fumiko Nakagawa²

¹ 名古屋大学環境学研究科, ² 北海道大学大学院理学研究院

¹Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University, ²Faculty of Science, Hokkaido University

【はじめに】

火山の噴気温度は、火山活動の現状や山体内部におけるマグマ脱ガス過程に関する重要な指標となる。しかし、活火山の噴気に近づいて直接測定することは不可能なケースが多く、また赤外放射を利用した遠隔測定では、観測距離が100メートルを超えて離れると正確な噴気温度測定は困難になる。

そこで筆者らは、噴気ガス中に含まれている水素分子 (H_2) と主成分である水蒸気 (H_2O) の間の水素同位体 (1H および D) 交換反応の反応速度が、室温ではほとんど進行しないのに対して 400 度程度より高温の領域では極めてすみやかに進行して平衡に達し、しかもその際の同位体分別係数が温度とともに大きく変化するという特性に着目し、ブルーム中の H_2 の $D/^1H$ 比から噴気中の H_2 の $D/^1H$ 比を推定してこれを温度に換算することで、噴気孔の温度を遠隔から測定する新手法 (HIRETS: Hydrogen Isotope Remote Temperature Sensing) を考案した (Tsunogai *et al.*, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **75**, 4531-4546, 2011)。もちろん噴気中の H_2 が噴気孔から放出されると、大気中の H_2 と混合してその $D/^1H$ 比は変化してしまう。しかし、この変化は濃度の異なるブルーム試料を複数採取して大気中の H_2 との間の混合線を求めることで補正することができる。そもそも H_2 は噴気ガスでは主成分の一つであるのに対して、大気中には 0.5 ppmv 程度と極微量にした含まれないため、大気由来の H_2 の補正は容易である。また、噴気中の水蒸気 (H_2O) については、高温噴気であればマグマ水の値で代用できる。

本研究グループはこれまで樽前山の A 火口等をフィールドに、ある特定の噴気孔が形成するブルーム中の H_2 の $D/^1H$ 比から、その供給元となっている噴気孔の温度が遠隔で高精度に推定可能なことを実証してきた。しかし、実際の活火山から放出されるブルームは、多様な温度の噴気孔から放出されたものが混合して形成されることも多く、そのような混合ブルームから HIRETS 法で求められる温度がどのような噴気孔の温度に相当するのか明らかになっていない。そこで今回、山頂火口原内に 100 度程度から 800 度超に及ぶ多様な温度の噴気孔が存在することが知られている薩摩硫黄島の硫黄岳山頂火口において、火口壁上の何点かで採取したブルーム試料の H_2 濃度と $D/^1H$ 比から HIRETS 温度を算出し、火口原内の多数の噴気孔で実測された噴気温度の記録と比較してみたので、その結果について報告する。

【実験・結果】

ブルーム試料の分析の結果、噴煙中の H_2 濃度は、平均で 3.8 ppmv、最高で 14.4ppmv に達した。またブルーム中の H_2 濃度が高くなるほど $D/^1H$ 比が低下する傾向がみとめられ、 $D/^1H$ 比と濃度の逆数が明瞭な直線関係 ($r^2 = 0.994$) を示した。ブルーム中では、噴気由来の H_2 が様々な割合で一般大気中の H_2 と混合しており、全 H_2 中に占める噴気 H_2 の混合比は、平均で 84%、最大で 96% と見積もられた。このブルーム試料中の H_2 の $D/^1H$ 比に対する一般大気由来の H_2 の寄与を補正することで得られた噴気 H_2 の $D/^1H$ 比は、デルタ表記で -185.0 per mil (v.s. VSMOW) となり、これと噴気を利用して求めた HIRETS 温度は、819 度 (1 sigma 誤差 10 度) となった。噴煙試料中の H_2 の $D/^1H$ 比と H_2 濃度の逆数が採取場所とは無関係に明瞭な直線関係を示したこと、および、推定した HIRETS 温度が、同火口原内でも最も高温の噴気孔の出口温度に相当する高い温度を示したことから、ブルーム中の H_2 の大部分は最高温に近い高温噴気から供給されており、HIRETS 温度は実質的に火口内の噴気の最高温度を反映している可能性が高いことが明らかになった。HIRETS 法による遠隔温度測定法は多くの火山で最高噴気温度の推定やその時間変化の定量に活用できるものと考えられる。

キーワード: 火山ガス, ブルーム, 水素, 安定同位体, 同位体交換平衡, 遠隔温度測定

Keywords: fumarolic gases, volcanic plume, molecular hydrogen, stable isotopes, isotope exchange equilibrium, remote temperature sensing

海水中の微量金属元素分析のためのクリーンサンプリング技術 Clean sampling technique for analysis of trace metals in seawater

小畑 元^{1*}, 金 泰辰¹, 蒲生 俊敬¹, 西岡 純²
Hajime Obata^{1*}, Taejin Kim¹, Toshitaka Gamo¹, Jun Nishioka²

¹ 東京大学大気海洋研究所, ² 北海道大学低温科学研究所

¹ Atmosphere and Ocean Research Institute, University of Tokyo, ² Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University

Introduction

Some trace metals, like iron, copper and zinc, in seawater are now known to be essential nutrients for phytoplankton growth in the ocean. The roles of trace metals in marine ecosystem have been recognized, but their biogeochemical cycles have not been understood fully yet. Recent progress of analytical chemistry enables us to reveal the isotopic composition and speciation of the trace metals in seawater, which will provide us with strong tools for the biogeochemical studies of trace metals in seawater. To apply the state-of-the-art analytical techniques for the trace metals in seawater, we need to collect the samples without any contamination. Especially for contamination-prone trace metals, such as iron and zinc, we must be very careful during seawater samplings. We have examined some sampling methods in Japanese GEOTRACES programs to establish the clean sampling technique for trace metals in seawater.

Methods

Research cruise: This study was carried out during the KH-12-4 research cruise (23 August to 5 October, 2012) of R. V. Hakuho-maru under Japanese GEOTRACES program. We occupied at the sampling stations in the western and central subarctic North Pacific.

Sampling methods: Seawater samples were collected with Teflon-coated Niskin-X samplers. The samplers were deployed onto CTD-CMS, which was connected to titanium-armored cable. The samplers were also attached to titanium wire and Kevlar wire. After recovering the samplers, seawater was filtered with 0.2 micrometer-pore size capsule filter directly from the sampler. The filtered samples were collected in each sample bottle in class-100 air space in the laboratory of R.V. Hakuho-maru.

Onboard analytical methods: Seawater samples were acidified with hydrochloric acid to < pH 1.8. Zinc was determined with cathodic stripping voltammetry (van den Berg, 1984) by using ammonium-pyrrolidine dithiocarbamate (ADPC) onboard the clean laboratory of Hakuho-maru. For the voltammetric analyses, interfering organic substances in the samples were decomposed by UV-irradiation. The samples were readjusted to pH 7.0 with aqueous ammonia and buffer solution, and then analyzed. The detection limit was 0.03 nM. Iron was determined with chelating resin preconcentration and chemiluminescence detection method (Obata et al., 1993) in the same laboratory. The samples were readjusted to pH 3.2 with aqueous ammonia and buffer solution, and then analyzed. The detection limit was 0.03 nM. All the analyses were performed in the No. 4 clean laboratory of R. V. Hakuho-maru.

Results and Discussion

We have determined iron and zinc in seawaters collected with the three different sampling methods. Iron concentrations in the seawater samples collected with three different methods were identical. On the other hand, we obtained higher zinc concentrations in seawater samples collected with Niskin-X attached to Kevlar wire than those with other methods. Because we used the same Niskin-X bottles during titanium wire and Kevlar wire samplings, the contamination was caused during the sampling operation. Many sacrifice Zn anodes were used in the research vessel, especially around the propellers of the Hakuho-maru. By minimizing the influence from the propellers, we obtained the identical Zn concentrations from the seawater samples collected with three different methods. To collect the seawater samples without contamination, we need to know the detailed structure of the research vessel.

キーワード: 海洋, 微量金属元素, クリーン技術, サンプリング技術
Keywords: ocean, trace metal, clean technique, sampling technique

フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴型質量分析法を用いた陸水中溶存有機物の分子レベルキャラクターゼーション

Molecular-level characterization of dissolved organic matter in inland waters using FT-ICR MS

杉山 裕子^{1*}, 高橋勝利², Patrick G. Hatcher³

Yuko Sugiyama^{1*}, TAKAHASHI, Katsutoshi², HATCHER, Patrick G.³

¹ 兵庫県立大学環境人間学部, ²(独) 産業技術総合研究所, ³ オールドドミニオン大学

¹School of Human science and Environment, University of Hyogo, ²The National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, ³Old Dominion University

フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴型質量分析 (FT-ICR MS) は、現在のところ、数千～数万種の有機化合物からなる溶存有機物 (DOM) に対し、検出されるそれぞれの質量イオンピークに分子式を計算するのに足る質量分解能を有する、唯一の質量分析法である。近年この FT-ICR MS を用いた様々な起源を有する天然水試料の有機分子組成に関する報告がなされてきた。FT-ICR MS が提供することができる DOM の組成解析のために利用できるパラメータには、分子式から計算される元素組成比 (H/C や O/C)、不飽和度 (Double bond equivalents: DBE)、Kendrick Mass Defect (KMD) 分析による官能基解析などがある。

我々は、様々な起源を有する陸水試料 (河川水・湖水・雨水・土壌水など) に FT-ICR MS 分析を適用し、上記のパラメータを比較することにより試料に含まれる有機分子の特徴を捉えることを試みた。

キーワード: フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴型質量分析, 溶存有機物, キャラクターゼーション

Keywords: Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry, Dissolved Organic Matter, Characterization

DFT 計算を用いた水-金属酸化物表面間におけるモリブデンおよびクロムの同位体分別 Isotope fractionations of molybdenum and chromium at the water/metal oxide interfaces by DFT calculation

有賀 大輔^{1*}, 田中 雅人¹, 柏原 輝彦², 高橋 嘉夫¹

Daisuke Ariga^{1*}, Masato Tanaka¹, Teruhiko Kashiwabara², Yoshio Takahashi¹

¹ 広島大・院理, ² 海洋研究開発機構

¹ Graduate School of Science, Hiroshima University, ² JAMSTEC

The adsorption reaction to ferromanganese oxides is one of the most important processes that considerably influence the behaviors of trace elements in modern oxalic seawater. In particular, understanding of the adsorption reaction is needed to consider the concentration and isotopic composition of molybdenum (Mo) and chromium (Cr) in seawater, since ferromanganese oxides can be important sink of these oxyanions. For Mo, large isotopic fractionation has been suggested between seawater and ferromanganese oxides where the lighter isotopes of Mo were preferentially adsorbed on ferromanganese oxides ($d^{97/95}\text{Mo} = -2.2 \text{ ‰}$). However, the mechanism of this striking isotopic fractionation of Mo during adsorption to ferromanganese oxides is unclear. Recently, it is reported that this large Mo isotope fractionation is caused by the structural change during adsorption based on the experimental evidences (Kashiwabara et al., 2011). On the other hand, theoretical explanations of this large isotopic fractionation have not been established yet although there are many studies performing quantum chemical calculations. Previous studies using quantum chemical calculations only took into account the dissolved chemical species without considering the interaction with the adsorbent surface. In this study, density functional theory (DFT) calculations are conducted to reveal the large isotopic fractionation of Mo during the adsorption, by which we discussed the relationship between adsorption reaction and isotope fractionation.

DFT calculations were performed with the GAUSSIAN 09 program. Structures (inner- or outer-sphere complex) of molybdate and chromate adsorbed on manganese and iron oxides, which cluster used to consider the interaction with the adsorbent surface directly, were determined through the optimization by DFT calculations with a hybrid functional, B3LYP. After this procedure, molybdate or chromate with clusters of the metal oxide clusters at the surface was taken out from the optimized cluster. For this cluster including molybdate or chromate, vibrational analysis was conducted by single point calculation. Finally, isotope fractionation between hydrated molybdate or chromate and those adsorbed on manganese or iron oxides were calculated from vibrational frequencies.

For molybdate, the largest isotopic fractionation factor ($d^{97/95}\text{Mo} = -1.89 \text{ ‰}$) was obtained when Mo formed inner-sphere complex with octahedral coordination. On the other hand, inner-sphere complex with tetrahedral coordination and outer-sphere complex did not show significant isotopic fractionation. These results support Kashiwabara et al. (2011) which suggested that the isotopic fractionation of Mo during the adsorption on ferromanganese oxide is controlled by the change of symmetry around Mo ion. This study suggested that taking into account of the adsorbent in DFT calculation is needed to estimate the isotope fractionation at the water/solid interface. Similar study on chromate adsorption will be also given in the presentation.

キーワード: モリブデン, 同位体, DFT 計算, 吸着

Keywords: molybdenum, isotope, DFT calculation, adsorption

標準岩石試料の強親鉄性元素濃度およびオスミウム同位体比の再評価 Reevaluation of highly siderophile element concentrations and Re-Os isotopes in geological reference materials

石川 晃^{1*}, 仙田 量子², 鈴木 勝彦²

Akira Ishikawa^{1*}, Ryoko Senda², Katsuhiko Suzuki²

¹ 東京大学・総合文化研究科, ² 独立行政法人海洋研究開発機構・地球内部ダイナミクス領域

¹Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo, ²Institute for Research on Earth and Evolution, Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology

Highly siderophile elements (HSEs: Re, Au, Ir, Os, Ru, Rh, Pt and Pd) and the Pt-Re-Os isotope systems embedded within these elements are recognized as important tracers for understanding the origin and evolution of the Earth, complementary to the more commonly used lithophile elements and isotopes. Current database on HSE concentrations and Os isotopes in meteorological/geological samples are dominated by data from isotope dilution-mass spectrometry (ID-MS), which is expected to yield high quality data (excepting monoisotopic Rh and Au) regardless of chemical recovery. In most cases, ID-MS is coupled with sample digestion using inverse aqua regia in closed glass vessels under high pressure (~130 bars) and temperature (220-320°C) such as a Carius tube (CT) and high-pressure asher system (HPA). These acid digestion techniques are now apparently preferred over traditional flux fusion techniques such as NiS fire assay (NiS-FA) because of (1) much lower procedural blank levels; (2) less chance of incomplete spike/sample equilibration; and (3) capability of Re-Os determinations on the same sample aliquot. By contrast, two major issues have been associated with the limitation of acid digestion procedure. First, typical CT and HPA techniques, which can only process 1-2 g portions of samples, are vulnerable to the so-called nugget effect because most HSEs in rocks are generally concentrated in minor accessory phases such as base metal sulfides and platinum-group minerals. The second issue concerns the incomplete digestion if aqua regia cannot leach out any of the HSEs hosted in silicates and other acid-resistant phases such as spinel and HSE alloys. In order to overcome these potential drawbacks, considerable efforts have been devoted to obtaining better accuracy and precision by modifying CA and HPA digestion techniques.

We describe in this presentation a renewed analytical protocol that is suitable for small amount of samples (<2 g), with the aim of obtaining accurate ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os ratios and HSE concentrations (except for mono-isotopic Rh and Au) from a single aliquot of geological samples by using ID-ICPMS and ID-NTIMS. The optimum digestion method adopted after intensive tests with varying methodologies (i.e. Carius tube or microwave), conditions (i.e. temperature and duration) and protocol (i.e. HF desilicification before or after aqua regia attack) includes the regular inverse aqua regia attack in Carius tubes followed by a desilicification step with HF in order to liberate HSEs contained in residual silicates. Although the method has already been introduced for determining Ir, Ru, Pt and Pd concentrations of mid-oceanic ridge basalt (MORB) glasses by Bezos et al. (2005) and Tongan arc basalts by Dale et al. (2012), we extend the application to the Re-Os isotope systems which are not fully evaluated in previous studies. The importance of the desilicification step for different sample type was examined by comparing the results of replicate analyses of basaltic (TDB-1 and BIR-1), ultramafic (UB-N and JP-1) and sedimentary (SCO-1 and SDO-1) rock reference materials digested with and without HF. Resultant analytical values for the reference materials, which are compared to literature values, support the previous notion that HF treatment is necessary for some basaltic materials but not for typical ultramafic and sedimentary samples.

Keywords: highly siderophile elements, Re-Os isotopes, isotope dilution analysis, ICP-MS, N-TIMS

隕石における高精度モリブデン同位体比分析法の開発 Development of highly precise and accurate molybdenum isotope analysis using N-TIMS in meteorites

永井 友一郎^{1*}, 横山 哲也¹
Yuichiro Nagai^{1*}, Tetsuya Yokoyama¹

¹ 東京工業大学大学院理工学研究科地球惑星科学専攻
¹Dept. of Earth and Planet. Sci., Tokyo Tech

Recent developments of mass spectrometry have made it possible to detect isotope anomalies of some heavy elements present in a variety of meteorites. Some of the anomalies are only marginal with <10 ppm deviations from terrestrial samples. To make highly precise and accurate isotope analysis, it is essential to develop the following techniques: 1) Completely dissolve terrestrial and extraterrestrial materials. 2) Separate target elements in the materials with high recovery. 3) Develop isotope analysis of the elements using state-of-the-art mass spectrometer. These points are very important not only to preserve precious meteorites but also to detect the isotopic compositions in tiny materials.

Molybdenum is one of the promising elements for the study of isotopic anomalies in meteorites. It has seven stable isotopes that were synthesized from three different nucleosynthetic processes (s-, r- and p- process). A recent study using MC-ICP-MS reported variable Mo isotope anomalies in some meteorites [1], but there still remains an unsolved question regarding the origin of the anomalies because Mo isotopic compositions in meteorites have been reported only in limited studies. As a preliminary stage to produce a new comprehensive dataset of highly precise and accurate Mo isotopes in bulk meteorites and their components, here we have developed a new chemical separation method for Mo, W and HFSE from meteorite sample. We also developed highly precise and accurate isotope analysis of Mo using N-TIMS.

The separation method consists of a two-stage column chemistry using anion exchange resin (Eichrom 1X8, 200-400 mesh). We have evaluated the performance of our technique by using powdered terrestrial rock samples (JB-3 and JLk-1) and meteorites (Charcas and Allende). A quadrupole-type ICP-MS (X SERIES II, Tokyo Tech) was used to determine the elution profiles as well as recovery yields of Mo, W and HFSE. Recovery yields of these elements were near 100%.

Molybdenum isotope analysis was carried out using N-TIMS (TRITON plus, Tokyo Tech) equipped with nine moveable Faraday cups. Molybdenum dissolved in HNO₃-HCl solution was loaded on degassed Re filament, and it was covered with Gd, La and Ca as emitter. The filament was heated to 1230-1280 degrees C for stable analysis of Mo isotopic compositions. The isotopes were measured as MoO₃⁻ ion. No interferences from Zr and Ru isotopes were observed. The precision of isotope analysis was determined by repeated analysis of a standard Mo solution (Kanto Chem.) and some terrestrial rock samples. The accuracy of isotope analysis was evaluated by measuring multiple in-house Mo isotope standards that were gravimetrically prepared by mixing the Mo standard solution with ⁹⁷Mo enriched and ¹⁰⁰Mo enriched spikes in different proportions.

References: [1] Burkhardt C. et al. (2011) EPSL, 312, 390-400.

キーワード: モリブデン, 隕石, TIMS, 同位体, 分析
Keywords: molybdenum, meteorite, TIMS, isotope, analysis

コンドライト隕石の¹⁴²Nd同位体異常の再検討 ¹⁴²Nd isotope anomaly in chondrite revisited

横山 哲也^{1*}, 高橋 宏和¹, 山崎 洋¹
Tetsuya Yokoyama^{1*}, Hirokazu Takahashi¹, Hiroshi Yamazaki¹

¹ 東京工業大学地球惑星科学専攻

¹Department of Earth and Planetary Sciences, Tokyo Institute of Technology

A variety of isotope anomalies have been documented in chondrites and differentiated meteorites for some elements such as Cr, Ti, Mo and Ru, suggesting heterogeneous isotope distribution in the early Solar System. For Nd, chondrites are known to have ¹⁴²Nd/¹⁴⁴Nd ratios 20 ppm lower than terrestrial materials. The finding most likely suggests the occurrence of large scale silicate differentiation that fractionated Sm-Nd in early history of the Earth when short-lived ¹⁴⁶Sm existed. However, most of the Nd isotope data in chondrites were determined by incomplete sample digestion which could not dissolve acid resistant, isotopically anomalous presolar grains. Thus, the origin of ¹⁴²Nd/¹⁴⁴Nd anomalies in chondrites is still debated.

To resolve this issue, we have developed a new method for determining Nd isotope ratios in meteorites with ultra-high precision using thermal ionization mass spectrometry (TIMS: TRITON plus at Tokyo Tech), coupled with complete sample decomposition technique using a pressure digestion system (DAB-2, Berghof, Germany). Meteorite samples were put in Teflon inserts together with a mixture of HF, HNO₃ and H₂SO₄. The insert was placed in a stainless jacket, tightly sealed and heated at 240 °C for 12 hours under high pressure. The existence of H₂SO₄ facilitates digestion of acid resistant presolar SiC. Subsequently, the insert was opened and dried at 120 °C for 12 hours to evaporate HF and HNO₃. Then the solution was transferred to a quartz glass beaker and completely dried at 300 °C. The dried sample was dissolved in 1M HCl and passed through cation exchange resin and Ln spec to isolate Nd. The separation efficiency was Ce/Nd < 2.1x10⁻⁴ and Sm/Nd < 1.0x10⁻⁹, respectively. In the TIMS analysis, we have modified three points; chemical form of sample loaded on filament, temperature control of filaments and determination of Ce interference. The improved method increased ¹⁴²Nd⁺ beam intensity from 2 V to 20 V, resulting in an excellent analytical precision of ¹⁴²Nd/¹⁴⁴Nd (2 ppm, 2SD) for repeated analysis of 500 ng of JNdi-1.

Using the techniques, we determined Nd isotope compositions in four chondrites; Murchison (CM2), Saratov (L4), Chergach (H5) and NWA4814 (R4), as well as terrestrial samples. These chondrites have ¹⁴²Nd/¹⁴⁴Nd ratios of 23 +/- 3ppm lower than the terrestrial samples, although the ¹⁴⁵Nd/¹⁴⁴Nd, ¹⁴⁸Nd/¹⁴⁴Nd and ¹⁵⁰Nd/¹⁴⁴Nd ratios were not resolvable from the terrestrial. This indicates that Nd isotopes were homogeneously distributed in the early Solar System, and the deficit of ¹⁴²Nd/¹⁴⁴Nd is the result of the ¹⁴⁶Sm decay in the depleted mantle produced by silicate differentiation in the early Earth. Our result supports the existence of enriched hidden reservoir whose chemical composition is complementary with depleted mantle that formed early history of the Earth while ¹⁴⁶Sm existed.

キーワード: コンドライト隕石, 同位体異常, ¹⁴²Nd, プレソラー粒子, 完全分解法

Keywords: chondrite, isotope anomaly, ¹⁴²Nd, presolar grain, complete sample decomposition

顕微メスbauer分光の製作と地球科学への応用 Mossbauer microspectroscopy for geosciences

篠田 圭司^{1*}, 小林康浩², 副島啓義³

Keiji SHINODA^{1*}, KOBAYASHI, Yasuhiro², SOEJIMA, Hiroyoshi³

¹ 大阪市立大学理学部地球学科, ² 京都大学原子炉実験所, ³ 応用科学研究所

¹Osaka City Univ. Department of Geosciences, ²Kyoto Univ. Research Reactor Institute, ³Applied Science Lab.

鉱物中の鉄イオンの価数比(2価3価比)はその鉱物の生成時の酸素分圧や、生成後の高温酸化、低温酸化、風化作用などの過程を反映していると考えられるので、地球科学的に重要な意味を持つ。鉱物中の鉄の2価3価比を固体状態のまま精度よく見積もる方法は限られており、地球科学分野ではメスbauer分光法が主要な方法である。メスbauer分光法は目的とする原子核による線の無反跳共鳴吸収効果を利用した分光法で、鉄原子核の場合は⁵⁷Feによるガンマ線吸収の超微細構造から鉄の化学状態、磁気構造、2価3価比、席占有率などを、固体状態のまま精度よく測定する方法であり、すでに鉱物のメスbauerスペクトルのデータベースとして膨大なデータが蓄えられている。メスbauer分光法は鉄の分析法としてたいへん優れた方法であるが、ガンマ線の集光方法がなかったため顕微分光は行われてこなかった。しかし近年、X線集光用のマルチキャピラリーX線レンズ(MCX)が開発され、X線回折に应用されている。このX線集光用MCXを鉄の顕微メスbauer分光に応用する試みが、吉田・副島(2010)によって始まっている。この点に着目し、筆者は地球科学的試料とダイヤモンドアンビルセルに最適化させた、MCXを用いた顕微メスbauer分光器の製作を開始し、現在線のビーム評価を行っている。製作した顕微メスbauer分光器を用いて0.5mmでの鉄薄膜のメスbauerスペクトル測定が可能となることは確認できたが、以下のような問題点がある。

線源としての⁵⁷Co原子核からは電子捕獲により⁵⁷Feに転換後に⁵⁷Feの第1励起状態から基底状態への遷移に伴う目的とする14.4 keVのガンマ線の他に、第2-第1遷移に伴う121 keVの線も放出される。この121 keVのガンマ線はMCXを単純に透過して試料にあたり、蛍光X線を励起する。この蛍光は測定のバックグラウンドを上げるので121 keVを遮断するためにMCXの焦点位置に鉛製のピンホールをおく必要がある。この鉛のピンホールにより線強度スペクトルのS/Nは改善されるが、ピンホールとして用いる鉛のL線が蛍光として混入する。鉛のL線は10.6 keVなので目的とする14.4 keVに近く、メスbauerスペクトルのS/Nを落とす原因となる。この問題を解決するために分光系を最適化中である。

キーワード: メスbauer分光, 顕微分光

Keywords: Mossbauer spectroscopy, microspectroscopy

PIXEによる単一流体包有物の微量元素分析 Trace-element analysis of single fluid inclusions by PIXE

黒澤 正紀^{1*}, 笹 公和², 石井 聡³

Masanori Kurosawa^{1*}, SASA, Kimikazu², ISHII, Satoshi³

¹筑波大・生命環境, ²筑波大・数理物質, ³筑波大・応用加速器

¹Univ. Tsukuba, Life and Environ. Sci., ²Univ. Tsukuba, Pure and Applied Sci., ³Univ. Tsukuba, Tandem Accelerator Complex

流体包有物は、惑星内部での流体の組成や挙動を示す直接的証拠であり、その組成情報は、鉱床・岩石・地質体の形成プロセスを検討する上で重要な手がかりとなる。流体包有物はサイズが微小で含有流体も微量、しかも鉱物単結晶内には組成や起源の異なる複数の包有物が存在する。そのため、流体による地質現象の関与を高い分解能で検討するには、結晶内の個別包有物をマイクロビームで高感度に分析することが必要となる。流体包有物の組成分析は、主成分組成についてはラマンなどの分光学的手法やマイクロサーモメトリーによる手法が確立されており、微量成分分析についてもレーザーアブレーションによる質量分析(LA-ICP-MS)や加速器を用いたX線分析(PIXE, SR-XRF)が成果を挙げている。ここでは、その中の粒子線励起X線分析法(PIXE)による単一流体包有物中の微量元素分析について紹介する。

PIXEは、加速器からのプロトンビームを試料に照射し、そこから放出される特性X線を半導体検出器で分析する手法で、原理的には電子線によるSEM-EDS分析に類似する。分析上の特徴は、非破壊、多元素同時分析、ppmレベルの元素定量可能、ビーム浸透深さが鉱物に埋没する包有物分析に適切などの特徴がある。希土類など重元素の検出感度は質量分析に劣るが、流体の起源を検討する上で重要なハロゲン元素(Cl, Br)が容易に検出可能で、特に少量物質中の元素の検出感度が高い。我々のグループでは、筑波大学研究基盤総合センターの1MVのタンデロン加速器を利用してPIXE分析を実施している。

定量分析は、基本的に、測定感度(単位濃度当たりの発生X線量)を用いて、検出されたX線強度から濃度へと換算することで行われる。その際に、鉱物と包有物内部の深さ方向へのビームエネルギーの減衰に起因するX線発生量の低下とX線の自己吸収の効果を補正し、さらに包有物内部の気泡による空隙の効果および流体中の塩濃度の効果を補正する。定量精度を検討するため、既知濃度と既知形状を持つ模擬的な流体包有物をこの手法で定量した結果、流体包有物中の数ppm?数wt.%の元素を相対誤差7%で定量できることが分かった。天然の流体包有物分析では、この誤差にさらに包有物の埋没深度の決定誤差が加わり、標準的な測定条件では、Clで約±14%、K, Caで約±9%、Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Rb, Sr等で約±8%の分析誤差となる。検出限界(下限)は、原子番号や包有物のサイズ、分析条件に依存するが、平均的な分析条件で、Clで2300ppm、原子番号25?38の元素(Mn?Sr)に対して15?40ppmの検出限界となる。濃度でみるとそれ程少量でもないが、絶対量でみると 4×10^{-14} gの遷移金属元素の検出が可能で、包有物中の微量元素の分析に威力を発揮する。長時間測定では検出感度が向上し、より低濃度の元素検出が可能となる。

これまで世界で行われたLA-ICP-MS, PIXE, SR-XRFによる流体包有物の研究は、大陸地域の花崗岩起源熱水流体の化学組成と挙動の研究が中心であった。そこで、我々のグループでは、島弧の花崗岩起源流体の組成と挙動を解明するため、新第三紀花崗岩体の石英中の流体包有物を分析している。これまで、山梨県の甲府花崗岩体と長崎県対馬の内山花崗岩体の研究を実施した。両花崗岩体には5種類の包有物(2相・多相・気相・液相・CO₂の各包有物)が含まれており、主要な包有物は2相・多相・気相包有物であるので、それらを分析した。その結果、組成上の特徴として、島弧のカルクアルカリ花崗岩の多相包有物に含まれる微量元素の組成と濃度は、大陸地域のアルカリ花崗岩などのそれと殆ど同じであるが、KやRbにやや乏しいこと、Geに富むことが分かった。各包有物の微量元素の濃度は、基本的に塩素濃度(塩濃度)に比例し、熱水系では塩素錯体としての挙動が重要なことを示す。特に、流体の減圧沸騰により生じた高濃度塩水(多相包有物)には殆どの元素が濃集する。CuやPbなど一部元素は沸騰で生じた水蒸気(気相包有物)にも濃集する。ハロゲン元素の比(Br/Cl)は、流体包有物の種類と産状によって変化することが分かった。2相包有物や気相包有物のBr/Cl比は海水より低いかほぼ同じ値を示し、これまでマグマ起源とされた熱水流体の値の範囲内にある。一方、多相包有物はそれよりも高い値を示し、特に内山岩体では塩濃度と共に増大し、その増大の傾向も産状(晶洞・石英・鉱脈)で異なっていた。この傾向はマグマ流体および塩水-水蒸気の間でのBr/Cl分配で説明できる可能性がある。その情報を用いると、石英・鉱脈を作った流体は晶洞の流体よりも深所から上昇し、深所での高温による元素分配が金属鉱床形成に有利に働いたことが読み取れる。

キーワード: 流体包有物, 微量元素, X線分析, 花崗岩, PIXE, イオンビーム

Keywords: Fluid inclusion, trace element, X-ray analysis, granite, PIXE, ion beam

. 磁気体積力を利用した単一粒子の同定

Material Identification of single particle using magnetic volume force

植田 千秋^{1*}, 久好 圭治¹Chiaki Uyeda^{1*}, Keiji Hisayoshi¹¹ 植田 千秋¹ Chiaki Uyeda

静磁場が固体粒子に及ぼす力学的作用は、磁鉄鉱や Fe・Ni 合金のような自発磁化を有する物質でのみ認識されてきた。造岩鉱物を構成する通常の鉱物粒子、あるいは生物起源の有機物質などが、磁場の作用を受け得るかどうかの可能性は、地球惑星科学のみならず自然科学のどの分野でも、ほとんど検討されて来なかった。近年、重力が無視できる希薄な空間に開放した弱磁性（反磁性 & 常磁性）の粒子が、その内部に誘導される磁化およびその異方性のために、永久磁石レベルの磁場で並進および回転運動を引き起こすことが報告された [1]。物質は各々固有の磁化率および異方性を有する。従って上記の運動からそれらの値を決定して報告されている文献値と比較する事で、粒子の物質同定が実行できる [2]。

地球惑星科学の諸分野で扱う試料は、起源の異なる粒子の集合体であることが多いため、最先端のマイクロ・プローブ技術による局所分析を基盤とした研究が進められている。しかし上記のプローブ分析だけで、特異性のある粒子を明確に把握できるか否かについては疑問が残る。例えば予見されていないタイプの presolar 粒子が、隕石中で発見されずに埋もれている事も、可能性として残る。そこで局所精密分析の前段階として、集合体の個々の粒子の同定を非破壊で実行し、目的とする粒子を特定する技術が望まれる。それを簡単に実現する原理の一つとして、磁気運動を利用した上記の磁化測定が挙げられる。

上に述べた並進運動の原因である磁場勾配力は、物体の質量および磁化率（単位質量当り）比例する。このため磁場勾配が既知の時、運動の加速度は粒子質量に依存せず磁化率のみに依存する、という新規の特性を有する（例えば、磁場が一方向に減少する空間内の一点で、質量の異なる 2 個の黒鉛粒子を、初速度ゼロで同時に開放した場合、両者は同速度のまま集団を保って、磁場の外に放出される）。一方、均一磁場空間に浮遊する結晶の磁氣的安定軸は磁場に対して回転振動する。その周期は、磁場強度、物質固有の（単位質量当りの）異方性磁化率、および試料の回転半径に依存し、やはり結晶質量に依存しない。すなわち既存の測定法では必須条件であった試料質量をすることなく、運動を観測するだけで無制限に小さな試料の磁化測定が実現する。その値に基づく物質の同定も可能である。

今回、代表的な星周鉱物であるパイロキシンについて、上記の磁気並進運動の特性を sub-mm サイズで検証した。さらにこのサイズの方解石および水晶の単結晶粒子に関して、回転振動の特性を新たに検証したので、報告する。微小重力条件の発生には、以前から磁気運動の観測に用いていた室内用の小型落下 box（直径 30cm）を利用した。観測装置の満たすべき条件として、1) 装置全体が box 内に収納されること、2) 0.5 秒の短い微小重力時間内に、目的とする力学運動が完了する、の 2 点が挙げられる。そこで小型のネオジム磁石プレート 2 枚からなる磁気回路を磁場発生部として導入することで、磁気並進運動の空間を 2cm 以下に縮小した。この縮小により、粒子が終端速度に到達する所要時間も 0.5 秒以下に短縮された。回転振動の観測では、試料サイズが 1mm 以下になったことで試料の回転半径が減少し、振動周期を 0.5 秒以下に抑えることができた。これにより最低でも 1 周期分の運動が観察でき、振動が磁気異方性に起因していることが確認できた。今回 sub-mm 粒子で確立した技術は、今後ミクロンサイズあるいはそれ以下のサイズの粒子の計測を実現する上で、重要な足がかりとなる。ミクロンサイズの粒子運動を観測するため、上記の観測システムに可視の光学顕微鏡を導入する準備を現在進めている。ナノサイズの粒子運動は、蛍光紫外線顕微鏡を導入することで、原理的には十分である。

今回の分析原理は、初めに述べた presolar 粒子の探査以外にも、探査機用の粒子分析器への応用などが考えられる。これ以外にも、堆積岩や深部物質に含まれる微小かつ希少な種々の包有物の探索にも有効である。惑星物質が進化する諸領域では、磁場とダストの両方が遍在しているが、これらの領域でのダストの力学的挙動については、まだ完全には理解されていない。従って惑星進化に関与する力学運動の一つとして、想定され得る磁気運動の特性を検証しておく必要があると考えられる。

[1] C. Uyeda et al (2010) J. Phys. Soc. Jpn, 79, 064709.

[2] K. Hisayoshi et al (2011) J. Phys.: Conf. Ser. 327 012058

キーワード: 物質同定, レゴリス, 磁気異方性, 磁化率, 磁気放出, 磁気回転振動

Keywords: magnetic ejection, magnetic oscillation, material identification, diamagnetic anisotropy, magnetic alignment, dust alignment

J-PARC(MUSE) ミュオンビームを用いた地球惑星試料分析の実用化に向けて Development on analysis of planetary materials by using negative muon capture

寺田 健太郎^{1*}, 二宮和彦¹, 大澤崇人², 橋省吾³, 三宅康博⁴, 久保謙哉⁵, 河村成肇⁴, 髭本亘², 上相真之⁶, 土山明⁷, 海老原充⁸

Kentaro Terada^{1*}, Kazuhiko Ninomiya¹, Takahito Osawa², Shogo Tachibana³, Yasuhiro Miyake⁴, Kenya Kubo⁵, Naritoshi Kawamura⁴, Wataru Higemoto², Masayuki Uesugi⁶, Akira Tsuchiyama⁷, Mitsuru Ebihara⁸

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

¹Osaka University, ²Japan Atomic Energy Agency (JAEA), ³Hokkaido University, ⁴KEK, ⁵International Christian University, ⁶JAXA, ⁷Kyoto University, ⁸Tokyo Metropolitan University

負ミュオン (μ^- -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 Pulsed Negative Muon Beam 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 μ^- -粒子が重い電子として振る舞う事である。そのため、 μ^- -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、 μ^- -C K 線=75keV、 μ^- -N K 線=102keV、 μ^- -O K 線=133keV)。この様に高いエネルギーの特性 X 線は、透過能力が高いことから、cm オーダーの物質内部の化学組成の情報を非破壊で得るポテンシャルを有する。昨年のセッションでは、 μ^- -粒子の運動量を 32.5MeV/c から 57.5MeV/c まで段階的に変化させながら、SiO₂, C(グラファイト), BN(窒化ボロン)、SiO₂ の 4 層 (各 1.4mm、計約 6mm) からなる試料に照射し、B, C, N, O の深度プロファイル分析が可能であることを示した。本講演では、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を想定し、ガラスチューブに封入したマーチソン隕石の分析結果について報告する。

キーワード: ミュオン分析, J-PARC, 非破壊分析, 隕石, 化学組成

Keywords: Muon analysis, J-PARC, Non-destructive measurement, meteorite, chemical composition

分光学的測定による高温高压下での石英のH₂流体への溶解反応の評価 Spectroscopic measurements on dissolution mechanism of quartz in C-O-H fluid under high pressure and temperature.

篠崎 彩子^{1*}, 鍵 裕之¹, 野口 直樹¹, 平井 寿子², 大藤 弘明², 岡田 卓⁴, 中野 智志³, 八木 健彦²

Ayako Shinozaki^{1*}, Hiroyuki Kagi¹, Naoki Noguchi¹, Hisako Hirai², Hiroaki Ohfuji², Taku Okada⁴, Satoshi Nakano³, Takehiko Yagi²

¹ 東京大学理学系研究科地殻化学実験施設, ² 愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター, ³ 物質・材料研究機構, ⁴ 東京大学物性研究所

¹Geochimical Research Center, Graduate School of Science, The university of Tokyo, ²Geodynamics Research Center, Ehime university, ³NIMS, ⁴Institute for Solid State Physics, The university of Tokyo

C-O-H 流体はケイ酸塩鉱物の化学組成や融点に大きな影響を与えることから、マントル深部の鉱物組成やメルトの生成条件やを明らかにする上で重要な物質である。マントルは深部に向かうにつれて還元的になることから、マントル深部で C-O-H 流体は H₂O だけでなく、H₂ として存在すると考えられている。本研究では、H₂ 流体が、もっとも単純な化学組成を持つケイ酸塩鉱物である石英の安定性に影響を与えるのかを明らかにすること、また、石英が溶解が観察される場合はそのメカニズムを明らかにすることを目的として、高温高压実験を行った。圧力の発生にはダイヤモンドアンビルセルを用い、圧力の測定にはルビー蛍光法を用いた。目的の圧力まで加圧した後、CO₂ レーザーを用いて試料の加熱を行った。温度は輻射光のスペクトル分光により求めた。

1.7 GPa から 3.0GPa、1500 K から 1700 K での加熱後、石英が溶けていることが高压下の試料の光学顕微鏡による観察、回収試料の SEM 観察より明らかになった。さらに石英が溶解した H₂ 流体の高压下におけるその場観察を、ラマン、赤外吸収測定を用いて行った。その結果、SiH 基や H₂O 分子由来と考えられる OH 基が観察された。SiO₂ 成分は SiH₄、H₂O 分子として H₂ 流体へと溶解していると考えられる。これは、H₂O 流体に溶解した SiO₂ 成分が、SiOH 基などとして存在している事と対照的である。

キーワード: C-O-H 流体, 石英, レーザー加熱ダイヤモンドアンビルセル, ラマン, 赤外分光

Keywords: C-O-H fluid, quartz, laser heated diamond anvil cells, Raman, IR

ダイヤモンドの起源を顕微赤外分光分析と希ガス質量分析で探る Comprehensive studies to reveal the origin of diamonds using micro-FT-IR spectroscopy and noble gas mass spectrometry

角野 浩史^{1*}, 田子修也¹, 豊島大地¹, 鍵 裕之¹, 長尾 敬介¹, Dmitry A. Zedgenizov², Alexey L. Ragozin²
Hirochika Sumino^{1*}, Syuya Tago¹, Daichi Toyoshima¹, Hiroyuki Kagi¹, Keisuke Nagao¹, Dmitry A. Zedgenizov², Alexey L. Ragozin²

¹ 東京大学理学系研究科地殻化学実験施設, ² ロシア科学アカデミー鉱物岩石研究所

¹GCRC, Grad. Sch. Sci., Univ. Tokyo, ²Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, SB, RAS

Chemical and isotopic compositions of volatile species in diamonds have a potential to constrain the origin of the host diamonds. Among them, noble gas isotopes can provide unique insights because they show different values between the more primordial plume source, which is possibly stored in the deep mantle, and the depleted MORB source in the convecting mantle. On the other hand, noble gases must be extracted by crushing or heating the samples, resulting in complete destruction of the sample which makes further investigation using other analytical methods impossible. Here we present comprehensive studies on various types of diamonds using non-destructive micro-spectroscopic methods and following noble gas isotope analysis to extract as much information as possible from a single diamond crystal.

Cubic diamonds from the Udachnaya kimberlite pipe, Siberia with abundant micro-inclusions [1] were investigated to clarify their origin and genetic relation to the host kimberlite. According to the distribution of inclusions traced by carbonates observable with FT-IR mapping, the samples were cut into several pieces and noble gases in each of them were extracted using in vacuo stepwise heating or crushing. The crush-released He exhibited $^3\text{He}/^4\text{He}$ of 4-7 R_A , indicating that the inclusion-hosted He has similar $^3\text{He}/^4\text{He}$ to that of the host kimberlite magma (6 R_A , [2]). A correlation between CO_3^{2-} and ^3He contents suggests that mantle-derived noble gases are trapped in the carbonate-rich inclusions. In contrast, predominant release of radiogenic ^4He by the heating indicates that diamond-lattice-hosted He is dominated by radiogenic ^4He produced in situ from trace amounts of U and Th after the diamond formation. The crush-released inclusion-hosted Ne isotope ratios obtained by the crushing several diamond stones together, which exhibits similar volatile compositions each other based on FT-IR investigation, showed a striking similarity to that of the host kimberlite magma, indicating they have the common origin. Since their source He-Ne isotopes are explainable by a mixing between a plume-like and a radiogenic/nucleogenic components [2], the diamond-forming fluids and incipient carbonatitic fluids/melts of the kimberlite magma may originate from SCLM peridotite previously metasomatized by a plume, or HIMU plume involving recycled material.

The primary source of alluvial diamonds from a placer deposit in the northeastern Siberian Platform has not been well constrained (e.g., [3]). Because secondary minerals might have formed in abundant cracks in the diamonds, micro FT-IR analysis was applied before and after each heating step of noble gas extraction up to 1100 deg. C, to trace possible decomposition of secondary minerals. Subsequently the samples were crushed in vacuum to extract noble gases from inclusions enclosed in the host diamond. Neither change in FT-IR spectra nor noble gas release was significantly observed during the heating, indicating negligible contribution of secondary noble gases adsorbed and/or trapped in the cracks. While carbonate-rich diamonds showed He and Ne isotope ratios similar to MORB, significant radiogenic/nucleogenic contribution were observed in carbonate-poor samples, suggesting that the latter formed in a subducted slab. Although crustal noble gases in polycrystalline diamonds have been reported (e.g., [4]), it has not been well clarified whether such noble gases are hosted by the diamonds or secondary minerals. Our observation using FT-IR spectroscopy and noble gas mass spectrometry revealed that the crustal noble gas feature is intrinsic to some of the Siberian alluvial diamonds and that the origin of unknown source diamonds can be constrained by their primary noble gas signatures.

[1] Zedgenizov et al. (2004) Mineral. Mag. 68, 61. [2] Sumino et al. (2006) GRL 33, L16318. [3] Ragozin et al. (2009) Dokl. Earth Sci., 425A, 436. [4] Honda et al. (2004) Chem. Geol. 203, 347.

キーワード: 希ガス, 顕微赤外分光, ダイヤモンド, マントルブルーム, 大陸下リソスフェリックマントル, 漂砂鉱床ダイヤモンド

Keywords: noble gas, micro-FTIR spectroscopy, diamond, mantle plume, subcontinental lithospheric mantle, alluvial diamond