

ラマン分光法による二酸化炭素の炭素同位体の測定：マントル捕獲岩中の流体包有物への適用

Carbon isotope analysis of carbon dioxide using Raman Spectroscopy: Application to fluid inclusions in mantle xenolith

吉岡 貴浩^{1*}, 山本 順司², 水上 知行³, 荒井 章司³

Takahiro Yoshioka^{1*}, Junji Yamamoto², Tomoyuki Mizukami³, Shoji Arai³

¹ 京都大学大学院理学研究科地球惑星科学専攻, ² 北海道大学総合博物館, ³ 金沢大学自然システム学系地球学コース

¹Division of Earth and Planetary Sciences, Graduate School of Science, Kyoto University, ²The Hokkaido University Museum,

³Department of Earth Sciences, Kanazawa University

マントル由来の岩石には炭素が含まれていることが知られており、その炭素同位体の情報から地球内部の炭素循環の議論がなされてきた。岩石中に含まれる炭素の一形態として、二酸化炭素を主成分とする流体包有物が存在することが知られている。従来、岩石中の炭素同位体組成は加熱や粉砕によって放出される炭素を質量分析計により測定し得られてきたが、Arakawa et al. (2007, Applied Spectroscopy) により、ラマン分光法による二酸化炭素の炭素同位体比の測定の可能性が示された。この手法が確立されれば、非破壊で簡便に個々の流体包有物の炭素同位体比を測定できることになる。

本研究では、Arakawa et al. で挙げられた問題点を解決するとともに、実際にこの測定法を天然試料に適用した場合に発生する問題点を発見、解決しようと試みた。測定には金沢大学地球学の顕微ラマン分光装置を用い、試料は天然のかんらん石中の流体包有物を用いた。二酸化炭素のフェルミ分別ピーク、ホットバンド、“collision-induced”バンドを含む波数 1240-1514 cm^{-1} のスペクトルに対して独自のピークフィットを行い、 $^{13}\text{CO}_2$ と $^{12}\text{CO}_2$ 由来のピーク強度比を算出した。

Arakawa et al. で挙げられた最大の問題点は、分光器の回折格子と検出器の位置関係に起因するものであったが、高分解能の測定機器 (0.27 $\text{cm}^{-1}/\text{pixel}$) を用いれば深刻な誤差要因とならないことが判明した。また、天然試料特有の問題として、二酸化炭素以外のスペクトル (ホスト鉱物など) を多く取得した場合に、系統誤差が生じ測定精度が低下することがわかった。この問題が起こらない場合には、測定誤差として ^{13}C 換算で $\pm 2.5\%$ 程度 (1) の精度で測定することができた。

十分な大きさと密度を持つ天然包有物であれば上記の系統誤差は回避できると期待される。最終的には数%の精度で流体包有物の炭素同位体比を測定でき、炭素の起源や循環について十分に議論ができることになるだろう。

キーワード: ラマン分光法, 二酸化炭素, 炭素同位体, 流体包有物, マントル捕獲岩

Keywords: Raman spectroscopy, Carbon dioxide, Carbon isotope, Fluid inclusion, mantle xenolith

シングルステージ加速器質量分析計を用いた高精度放射性炭素年代測定 Radiocarbon dating using new AMS system

宮入 陽介^{1*}, 横山 祐典¹

Yosuke Miyairi^{1*}, Yusuke Yokoyama¹

¹ 東京大学 大気海洋研究所

¹ AORI Univ.Tokyo

加速器質量分析法を用いた放射性炭素年代測定法の進歩は目覚ましく、現在は測定誤差 2.5 ‰程度の超高精度測定が主流となってきた。さらに分析装置の小型化も進み、以前は加速電圧 5MV の大型タンデム加速器で測定をしていたものが、近年は加速電圧 500KV の小型のタンデム加速器やさらに小型の 250KV のシングルエンド型加速器も用いられるようになってきた。小型の加速器を用いるメリットは設置場所の省スペース化も大きい。ビームの伝達距離が短くなることによる調整パラメーターの減少も大きい。大型加速器では総延長 50m 以上もある長いビームラインを、多くのレンズ系やステアラを用いてビームを収束させながら、可能な限り高い伝達効率で最終検出器まで導かなければならない。高エネルギーの加速器質量分析システムは、最終検出部での高い同重体分解能をという長所は持つものの、前述のビームの伝達距離の長さ等による調整の難しさ等があるために超高精度の ¹⁴C 分析には非常な困難を伴った。それに対して小型の加速器質量分析計を ¹⁴C 測定に特化した設計で ¹⁴C 専用機として制作することで、高精度放射性炭素測定を可能としたシステムが登場してきている。

今回、講演者らが本年の 2 月に国内で初めて導入したシングルステージ型加速器質量分析計 (SS-AMS) は、5m × 7m の小型の放射性炭素分析に特化した AMS 装置であり、250KV の加速電圧で AMS 分析をする。従来の装置に対して小型で少し広めな一般の実験室にも導入可能で、高精度な測定が可能なシステムである。今回の講演ではこの新たな小型加速器質量分析計の紹介と、この小型 AMS 装置を用いた応用研究の可能性について紹介をする。

キーワード: 加速器質量分析, 放射性炭素年代測定, ¹⁴C

Keywords: AMS, Radiocarbon, Accelerator Mass Spectrometry, ¹⁴C

単一カラムによる地質試料からの Hf-Nd 分離方法の開発 Development of single-step column separation method for Hf and Nd isotopic analyses of geological rock samples

新城 竜一¹, 護得久 奈央^{2*}, 伊計 杏²
Ryuichi Shinjo¹, Nao Goeku^{2*}, Anzu Ikei²

¹ 琉球大学理学部, ² 琉球大学大学院理工学研究科

¹Dept. Physics & Earth Sci., Univ. Ryukyus, ²Dept. Physics & Earth Sci., Univ. Ryukyus

火山岩中の Hf や Nd は、マグマ生成に関わった物質の地球化学的情報をもたらす有効なトレーサーである。またこれらの元素は熱や変質の影響を受けにくいいため、古い時代の岩石でもオリジナルな組成を保っていることが多い。質量分析のための地質試料からの Hf、Nd の化学分離では、それぞれの元素を分離するのにこれまで多段階のカラム分離が必要であった。今回、我々は 1 回のカラム分離で Hf と Nd の両元素を高純度で分離する方法を検討した。実験では 1 ml の Ln 樹脂を詰めた小カラムを用いる。HF+HNO₃+HClO₄ で試料を酸分解後、HCl に溶かした溶液をカラムにロードした。そして主成分と La、Ce などの元素を洗い落とし、Nd フラクシオンを回収した。その後、Ti、Zr などの HFS 元素を流した後に Hf フラクシオンを回収した。同位体比の測定には MC-ICP-MS (Neptune Plus) を使用し、感度向上を図るため脱溶媒システム (Aridus II) も用いた。USGS および GSJ の標準岩石を用いて分離の有効性とデータの正確さを検証した。回収率は一部の試料を除き、80 % 以上で概ね良好であった。測定値も推奨値の範囲内にあり正確であることを確認した。

銀河化学進化の研究に向けた同位体希釈-TIMS法による極微量U・Th定量技術の開発

Determination of extremely small amount of U and Th by ID-TIMS for the study of U-Th cosmochronology

渡辺 龍哉^{1*}, 横山 哲也¹
Tatsuya Watanabe^{1*}, Tetsuya Yokoyama¹

¹ 東京工業大学大学院理工学研究科

¹ Tokyo Institute of Technology, Graduate School of Science

Primitive chondrites are known to have internal isotope anomalies for various elements due to the existence of presolar grains. These grains provide information on stellar nucleosynthesis where the grains have formed before the onset of Solar System. In particular, abundance ratios of radioactive r-process nuclides such as ²³²Th, ²³⁵U and ²³⁸U in presolar grains would provide the age of r-process nucleosynthesis. Of presolar grains, silicon carbide (SiC) can be a promising target because it has relatively larger grain size and contains abundant trace elements compared to the other presolar grains. The amount of U and Th in presolar SiC grains separated from 1 gram of carbonaceous chondrite is expected to be less than 1 pg. Therefore, we need to develop a micro analytical technique that enables to determine extremely small amount of U and Th.

Historically, presolar grains have been analyzed using secondary ion mass spectrometry (SIMS), but spot analysis of trace elements with <ppm abundance is very difficult. In contrast, thermal ionization mass spectrometry (TIMS) is suitable to measure very small amount of trace elements because it provides stable beam intensity relative to the other mass spectrometry, especially when chemical separation has been carried out before analysis. In this study, we have developed the determination of sub-pg amount of U and Th by using TIMS coupled with isotope dilution method.

The performance of TIMS measurement was evaluated by repeatedly analyzing variable amounts of U and Th standard materials with the addition of ²³⁶U and ²²⁹Th enriched spikes. The analytical precisions for determining 1 pg of U and Th were 0.36% and 0.92%, respectively.

In addition to TIMS analysis, we have also developed a separation method for extremely small amount of U and Th utilizing two-step ion exchange column chemistry. In the first column, the sample solution was dissolved in 0.1 mL of 5M HNO₃ and passed through 0.01 mL of U/TEVA spec. Thorium was eluted with 0.1 mL of 5M HCl together with Zr, followed by U elution with 0.1 mL of 0.3M HF-0.1M HNO₃. The Th fraction was dried and dissolved in 0.1 mL of 8M HNO₃ to pass through the second column that consists of 0.05 mL of AG1x8. Using these systems, we were able to separate major elements from U and Th, and achieved U and Th recovery yields of 93% and 82%, respectively.

キーワード: TIMS, 微量サンプル, ウラン, トリウム, コンタミネーション, 化学分離

Keywords: TIMS, small amount samples, uranium, thorium, contamination, chemical separation

局所サンプリングによるCBコンドライト中のメタル相におけるオスミウム同位体分析

Determination of in-situ Os isotope compositions in metal phases from CB chondrites using a micro sampling technique

中西 奈央¹, 横山 哲也^{1*}, 臼井 寛裕¹, 宇野 正起¹, 岩森 光¹

Nao Nakanishi¹, Tetsuya Yokoyama^{1*}, Tomohiro Usui¹, Masaaki Uno¹, Hikaru Iwamori¹

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

Metal has played a major role in the early Solar System for fractionating siderophile elements from lithophile elements, generating different chemical reservoirs in the early Solar System. In particular, metal in chondrites has a historic record of thermal and chemical processes in the solar nebula. To examine metal phases, highly siderophile elements (HSEs: Re, Os, Ir, Ru, Pt and Pd) are powerful tracers because HSEs have a great affinity to Fe-Ni metal relative to silicate phases. The origin of metals in chondrites has been extensively studied based on HSE data obtained by LA-ICPMS [e.g. 1-2]. Of all chondrites, CB and CH are metal rich (60-70 vol. %) and thus are interesting target to investigate. The CB chondrites are subdivided into CB_a and CB_b depending on the metal abundances, chondrule sizes and chemical compositions. The origin of CB metals is still debated. One argued that CB_a metals may be the product of an impact plume at planetary collision or other non-nebular event [1], while those in CB_b are thought to be a condensation product in the solar nebula [2]. However, Rubin et al. [3] raised a possibility that CB_b metals formed by condensation in a gas of non-nebular origin, such as an impact plume.

Here we present Os isotopic compositions in metal phases from three CB chondrites with high spatial resolution. In-situ Os isotope analysis by LA-ICP-MS has been hindered because of ¹⁸⁷Re interference. In this study, we collected metal samples using a micro milling system equipped with a diamond drill bit (Geomill 326, Izumo-web) from three CB chondrites, Bencubbin (CB_a), Gujba (CB_a), and Isheyev (CB_b). A sliced meteorite specimen was drilled with a single drop of Milli-Q water. The drilled metal powder was recovered in a glass vial together with water. To obtain sufficient amount of Os for isotopic analysis, one or two conic pit(s) with a radius of 500 μm and depth of 550 μm was dedicated for a single measurement. The metal powder was dissolved by the mixture of HCl and HNO₃ in a sealed Carius tube, and Os was purified by solvent extraction and micro distillation. Osmium isotopic composition was measured by N-TIMS. The major element compositions and HSE abundances in metals adjacent to the drill pit were measured by EPMA and fs-LA-ICP-MS, respectively.

All the ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os ratios of CB metals obtained in this study have limited variation (0.1251-0.1273) which fall within the range of bulk carbonaceous chondrites. Interestingly, the majority of CB metals have ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os ratios close to the bulk CI chondrite (0.1264-0.1265), while the rests have lower values. Furthermore, these data generally plot on the 4.56-Ga Re-Os reference isochron of IIIAB iron meteorites. Therefore, the ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os variations in CB metals reflects the variation of Re/Os in individual grains at the time of their formation at 4.56 Ga. Osmium isotopic deviation from the CI value would suggest Re-Os fractionation from a putative bulk nebula composition, either in a hot nebula or impact plume. Early removal of a high-temperature condensate may have generated a reservoir with Re/Os less than CI, assuming that Re has been preferentially incorporated into high temperature condensates relative to Os. Our data also suggest limited variation of the other HSE relative abundances such as Os/Ir. However, Pd/Fe and Ni/Fe ratios in CB_a and CB_b metals are all variable with a positive correlation, which cannot be explained by nebular condensation but condensation in extremely high gas pressure (10⁷ x solar nebula). This reconciles with the formation of CB metals in impact plume of planetary collision, while fractionation of HSEs with relatively high 50% condensation temperatures (e.g., Re, Os, Ir) was restricted during metal formation.

References: [1] Campbell, A. et al. (2002) GCA 66, 647 [2] Campbell, A., Humayun, M. (2004) GCA 68, 3409 [3] Rubin A. et al. (2003) GCA 67, 3283

キーワード: コンドライト, 金属相, CB コンドライト, オスミウム同位体, 強親鉄性元素, 局所分析

Keywords: Chondrite, Metal phase, CB chondrite, Osmium isotopes, Highly siderophile elements, In-situ analysis