

## エアロゾル中の人為起源鉄の著しく低い安定同位体比の検出と海洋表層への寄与の評価

### Detection of low isotopic ratio of iron in anthropogenic aerosols and evaluation of its contribution to the ocean

栗栖 美菜子<sup>1\*</sup>; 飯塚 毅<sup>1</sup>; 宮原 彩<sup>2</sup>; 山川 庸芝明<sup>1</sup>; 宮本 千尋<sup>1</sup>; 坂田 昂平<sup>2</sup>; 坂口 綾<sup>3</sup>; 高橋 嘉夫<sup>1</sup>  
KURISU, Minako<sup>1\*</sup>; IIZUKA, Tsuyoshi<sup>1</sup>; MIYAHARA, Aya<sup>2</sup>; YAMAKAWA, Yoshiaki<sup>1</sup>; MIYAMOTO, Chihiro<sup>1</sup>;  
SAKATA, Kohei<sup>2</sup>; SAKAGUCHI, Aya<sup>3</sup>; TAKAHASHI, Yoshio<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 東京大学大学院理学系研究科, <sup>2</sup> 広島大学大学院理学研究科, <sup>3</sup> 筑波大学数理物質系

<sup>1</sup>Graduate School of Science, The University of Tokyo, <sup>2</sup>Graduate School of Science, Hiroshima University, <sup>3</sup>Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba

Productivity of phytoplankton affects global carbon cycle, and may also affect the climate. Iron (Fe) is an essential element for phytoplankton, but its solubility is low and much of it is removed as Fe (III) hydroxide. Therefore, it has been reported that phytoplankton growth in the High Nutrient-Low Chlorophyll (HNLC) regions is limited by Fe concentration (Martin and Fitzwater, 1988). Aerosols are important sources of Fe species to the surface seawater. They are classified into anthropogenic and natural ones. Particle sizes of anthropogenic aerosols are generally smaller than those of natural ones because of their different formation processes (Whitby, 1977). Previous studies have shown that high soluble Fe species were included in anthropogenic aerosols (e.g., Takahashi et al., 2013). In terms of Fe isotope composition, Mead et al. (2013) compared Fe isotopic compositions between coarse aerosols ( $> 2.5 \mu\text{m}$ ) and fine ones ( $< 2.5 \mu\text{m}$ ) and suggested that the Fe isotopic composition of finer aerosols (anthropogenic source;  $\delta^{56}\text{Fe} = -0.10 \text{‰}$ ) is lighter than that of coarse aerosols (natural source;  $\delta^{56}\text{Fe} = 0.08 \text{‰}$ ). However, it is possible that the separation of the aerosols at the particle size of  $2.5 \mu\text{m}$  cannot fully separate the two sources. The purpose of this study, therefore, was to detect anthropogenic aerosols and measure their Fe iron isotopic compositions. Size-fractionated aerosol samples were collected at Higashi-Hiroshima City using a cascade impactor (particle sizes:  $> 10.2 \mu\text{m}$ ,  $4.2 \sim 10.2 \mu\text{m}$ ,  $2.1 \sim 4.2 \mu\text{m}$ ,  $1.3 \sim 2.1 \mu\text{m}$ ,  $0.69 \sim 1.3 \mu\text{m}$ ,  $0.39 \sim 0.69 \mu\text{m}$ ,  $< 0.39 \mu\text{m}$ ), which could specify the isotopic compositions of anthropogenic Fe. Iron isotopic compositions of bulk aerosols and soluble aerosols for simulated rain water were measured using multi-collector inductivity-coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS; Neptune Plus, Thermo Scientific). The chemical species were also identified by employing Fe K-edge X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy and their solubility for seawater was evaluated by leaching experiments. As a result, Fe isotopic compositions ( $\delta^{56}\text{Fe}$ ) of larger particles were around  $+0.25 \text{‰}$ , whereas smaller particles showed lower isotopic composition ( $-0.5 \sim -2 \text{‰}$ ). In addition, smaller particles of soluble component for simulated rain water showed much lower  $\delta^{56}\text{Fe}$  values ( $\delta^{56}\text{Fe} = -3.9 \text{‰}$ ) than bulk particles, suggesting that anthropogenic Fe has much lower isotopic compositions. The value was the lowest among other environmental samples reported so far. This means that the large isotopic fractionation of anthropogenic aerosols occurs when Fe species evaporate.  $\delta^{56}\text{Fe}$  value of the remaining materials after the water-extraction experiment was calculated using the values of bulk Fe and soluble Fe, and it was revealed to be similar to that of earth's crust ( $+0.25 \text{‰}$ ). This means that the anthropogenic Fe in aerosol is completely soluble and has very low  $\delta^{56}\text{Fe}$ . It has been suggested that Fe in aerosol contributed significantly to the supply of Fe in surface seawater. When considering Fe isotopic budget for surface seawater using the value measured in this study as a  $\delta^{56}\text{Fe}$  of anthropogenic aerosol ( $-3.9 \text{‰}$ ), it is suggested that aerosols is main source of Fe dissolved in the surface seawater.

キーワード: 鉄安定同位体比, エアロゾル, 人為起源鉄

Keywords: iron isotopic composition, aerosol, anthropogenic iron

## トンネルイオン化SNMS装置 (LIMAS) の飛行時間型質量分析計の評価 The evaluation for ion trajectory and transmittance of Laser Ionization MASS nanoScope (LIMAS)

殿谷 梓<sup>1\*</sup>; 馬上 謙一<sup>1</sup>; 坂本 尚義<sup>1</sup>  
TONOTANI, Azusa<sup>1\*</sup>; BAJO, Ken-ichi<sup>1</sup>; YURIMOTO, Hisayoshi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 北海道大学大学院理学研究院

<sup>1</sup> Department of Natural History Sciences, Graduate School of Science, Hokkaido University

隕石中に残存する星間物質の同位体分析では、対象とする物質の大きさが100nmより小さい。そのため、ナノメートル領域のその場分析において高感度および高質量分解能の能力が分析機器に求められる。我々は、Ga集束イオンビーム、フェムト秒レーザー、多重周回型質量分析計 (MULTUM II) からなるトンネルイオン化スパッタ中性粒子質量分析装置 (LIMAS) を開発した (Ebata et al., 2012)。収束イオンによりスパッタされた試料中の中性粒子はフェムト秒レーザーによりトンネルイオン化されるため全元素に対してイオン化効率が良い。また多重周回型の質量分析装置は原理的に飛行時間を無限大にできるため、高質量分解能を達成することが可能である。

本研究では、イオン光学計算ソフト SIMION を使ったシミュレーションの結果をもとに、MULTUM II とその導入光学系のアインツェルレンズとディフレクターの印加電圧を調整し、LIMAS の質量分析部を評価した。

LIMAS では、サンプルをグラウンド電位に保ち、質量分析部に-4kV を印加することにより正のポストイオン化したイオンを MULTUM II に導入している。導入光学系は3枚の電極からなる引込みレンズ、2段のアインツェルレンズ、2段2方向のディフレクターから成る。MULTUM II への二次イオン導入率は、MULTUM II 内に入る前の二次イオンの飛行条件により決まる。二次イオン引込み光学系の引込みレンズの1枚目と2枚目の電極電圧を大きくすると、イオン軌道の開き角が大きくなり、焦点がサンプル位置側へ移動する。引込みレンズを通過したイオンの開き角と1段目のアインツェルレンズ印加電圧の大きさにより、MULTUM II 内へ導入されるイオン軌道の収束位置が決定する。シミュレーション結果をもとに、これらのパラメータを調整した。また、MULTUM II 内の電位バランスを調整し、トロイダル電場を最適化した。その結果、イオン軌道収束の最良ポイントを導き出し、高いイオン強度および高い質量分解能のマススペクトルを得た。SIMS モードでの質量分解能は半値幅で27000 ( $^{24}\text{Mg}^+$ , 100周回)、同様にSNMSモードでの質量分解能は40000 ( $^{24}\text{Mg}^+$ , 100周回) を実現した。周回数と二次イオン透過率の関係については、20cycleでの透過性 (0cycleを100%とした場合と比較) は、SIMSモードで28%、SNMSモードで5%、100cycleでの透過性は、SIMSモードで26%、SNMSモードで2%であった。

キーワード: TOF-MS, SNMS, fs-laser

Keywords: TOF-MS, SNMS, fs-laser

高知コア研究所における SIMS を用いた高精度局所同位体比分析法開発の取り組みと、今後の研究の展望  
A current status of high precision in situ isotopic analysis by SIMS in JAMSTEC and perspectives for future researches

牛久保 孝行<sup>1\*</sup>; 伊藤 元雄<sup>1</sup>; 富岡 尚敬<sup>1</sup>; 清水 健二<sup>1</sup>; 石川 剛志<sup>1</sup>  
USHIKUBO, Takayuki<sup>1\*</sup>; ITO, Motoo<sup>1</sup>; TOMIOKA, Naotaka<sup>1</sup>; SHIMIZU, Kenji<sup>1</sup>; ISHIKAWA, Tsuyoshi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 海洋研究開発機構 高知コア研究所

<sup>1</sup>Kochi Institute for Core Sample Research, JAMSTEC

Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) has a unique capability of isotopic and elemental measurements for micrometer-scale distributions in region-of-interests in variety of samples. With this unique capability, researches with SIMS brought out new evidence for understanding of processes occurred under extreme environment (e.g., Earth's earliest crust formation, reactions in Earth's deep interior, and high temperature processes in the solar nebula) and processes caused by biological/biochemical activities (e.g., biomineralization, metabolic functions of microorganisms).

While SIMS is a destructive technique, required amount of sample with SIMS analyses is very small (e.g., for oxygen two-isotope analysis, less than 1ng with a pit of ~10 micrometer in size and ~1 micrometer in depth) [e.g. 1,2]. SIMS analysis with a smaller beam and improvement of efficiency of analysis are highly required for multilateral analyses of the same sample.

A large geometry and ultra-high sensitivity magnetic sector SIMS with multiple detectors (CAMECA IMS 1280-HR) was installed in the Kochi Institute for Core Sample Research, JAMSTEC in early 2014. The Kochi's latest generation IMS 1280-HR has a capability to perform in-situ stable isotope analyses with sub-permil (down to +/-0.2 permil, 2SD) precision and accuracy for samples of a few to tens micrometer in size [1,3].

Here, we will present preliminary results of oxygen two-isotope (<sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O) measurements in selected minerals using two Faraday cup detectors in multi-detection, and the Pb three-isotope (<sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb/<sup>208</sup>Pb) measurements in several standard materials using an axial electron multiplier detector with mono-collection. The achieved spot-to-spot reproducibility for <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O is ~+/-0.3 permil (2 SD) with a ~10 micrometer spot for silicates and carbonates. The achieved precision and spatial resolution are promising to explore seasonal variations of precipitation recorded in speleothems [e.g., 4]. The spot-to-spot reproducibility for Pb three-isotopes is ~+/-7 permil with a ~20 micrometer spot for USGS BCR-2G standard glass ([Pb]=11ppm). Developed Pb isotopic measurements can be applied to researches for glass inclusions entrapped in minerals, which elucidate heterogeneity of the Earth's mantle [e.g., 5]. In the future work, we will use multiple electron multipliers to detect three Pb isotope signals simultaneously. This may provide better precision with a smaller spatial scale (~10 micrometer).

In addition to the development of high precision and high spatial resolution analysis with SIMS, we are planning to build a coordinated analytical system which provides information of microstructure and elemental/isotopic distributions for smaller-scale samples, such as a piece of asteroid which will be returned by the JAXA Hayabusa-2 mission in 2020 and samples of the ultra-deep drilling by Chikyu.

[1] Valley J. W. and Kita N. T. (2009) In Mineralogical Association of Canada Short Course 41 (M. Fayek Eds), pp.19-63.

[2] Page F. Z., Ushikubo T., Kita N. T., Riciputi L. R., and Valley J. W. (2007) *American Mineralogist*, 92, 1772-1775.

[3] Ushikubo T. (2010) *Planetary People* (Journal of the Japanese Society for Planetary Sciences), 19, 287-294 (in Japanese).

[4] Orland I. J., Bar-Matthews M., Ayalon A., Matthews A., Kozdon R., Ushikubo T., Valley J. W. (2012) *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 89, 240-255.

[5] Saal A. E., Hart S. R., Shimizu N., Hauri E. H., and Layne G. D. (1998) *Science*, 282, 1481-1484.

キーワード: 高精度局所同位体比分析, 二次イオン質量分析計, 酸素同位体, 硫黄同位体

Keywords: high precision in situ isotopic analysis, ion microprobe, SIMS, oxygen isotope, lead isotope

## 日本の地球化学の針路 How to build a habitable planet for geochemists in Japan ?

角皆 潤<sup>1\*</sup>  
TSUNOGAI, Urumu<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> 名古屋大学環境学研究科

<sup>1</sup> Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University

代表コンビーナの平田先生から、「地球化学がどのようにして地球惑星科学分野を先導するか」紹介せよとのかなり難しい講演を依頼された。地球化学会の十八番の放言大会になるだけと予想しつつも、いくつかの負い目からつい引き受けてしまった。「地球化学」を専門と自称する研究者でも、研究の進め方や地球化学に対する思いは多様である。それらを一括りにして議論することなど出来るはずは無いのだが、私なりに知恵を絞って考えた結果をご紹介します。

結論として、地球惑星科学的に重要な試料の採取法の発展を後推しすること、分析技術に優れた研究者が分析を担当出来るような地球惑星科学研究推進システムの構築を後推しすることが、(個別の地球化学研究者の目指す道は無く)地球化学分野全体として最も必要でかつ重要だと思っている。「はやぶさ」を見ても明らかなように、試料があれば、分析に絶対の技術を持つ地球化学の独壇場になる。この世界には100前後の元素とその何倍もの同位体、さらにそれらを何通りにも組み合わせた分子から成り立っている。それらの精確な分析値が得られれば、対象を知り尽くした地質屋の根拠の不明確な経験値にも、ありきたりのデータを数だけ増やしてモデルや計算でそれらしく整合性を取った物理屋の理論にも、遅れをとることは無いだろう。

ただし課題は多くある。宇宙惑星とか、固体地球とか、大気水圏とかいうように、最小単位が対象研究分野で分断された日本の地球惑星科学コミュニティーの中で、対象研究分野が多岐にまたがる地球化学の声が大きな位置を占めるのは難しい。さらに地球化学の研究者は、個人レベルでも研究分野が複数にまたがるのが珍しく無いが、そうすると個別の研究分野内では、リーダーシップは発揮しにくい。また地球化学会が過去に起こした多くの内ゲバ事件を見ればわかるように、そもそも研究分野が異なる地球化学者間で意見を一つにまとめること自体が非常に難しい。「試料の採取法の発展を後推し」と言ったが、その対象分野を何にするかで採めるだろう。処方箋は無いし、あればやっているが、とりあえず出来ることは、せめて地球化学コミュニティー内で意見をまとめる努力はすることであろうか。また実績と人望のある地球化学者が、地球惑星科学者に便利に使われること無く、私心を捨てて自らリーダーシップを発揮して行くことも重要だろう。

なおこの一連の話は、「試料があれば、分析に絶対の技術を持つ地球化学の独壇場になる」こと、つまり個別の地球化学者が、最高の分析技術を保持し、また日々発展させていることが前提となっている。金に物を言わせて市販の機器を購入し、業者のセッティングした通りに使うのであれば、少なくとも地球惑星科学を先導することは出来ない。この点で現在の地球化学は問題無いと自負しているが、将来に関しては雲行きが怪しくなっているように思う。20-30年ほど前までは、学部で化学を専門とした学生が地球化学を志すケースは多かったが(今回の講演者5名のうち3名が該当)、化学分野の基幹講座の多くから地球化学の教員が姿を消した現在は激減してしまった。分析化学は地球惑星科学的な重要性が高ければ高いほど、実試料への応用まで時間がかかる。地球惑星科学研究を指向する学生を、当面地球惑星科学的な成果は期待出来ない地道な分析化学研究に従事させることは難しく、間もなく日本の地球化学にとって深刻な問題になると思う。この問題も根が深く、処方箋などあるはずも無いが、せめて教育者に回った地球化学者が、時間をかけて自ら分析化学手法を開発することの重要性を、次世代に向けてしっかり教育する必要があるだろう。多数の大学の地球惑星科学系に数人レベルで散らばった現状でこれを実現するのは難しいが、大学間で連携するなど工夫して実現を目指すさないとはいえない。これは地球化学分野というより、地球惑星科学全体の将来のためにきわめて重要であると思う。

キーワード: 日本地球化学会, 日本地球惑星科学連合, 試料採取法, 教育

Keywords: The Geochemical Society of Japan, JpGU, Sampling method, Education

## その石は地球代表か？ —岩石学における「超高速」大量分析の必要性— Is it representative of the Earth? -Necessity of ultrahigh-speed massive analysis in petrology-

小木曾 哲<sup>1\*</sup>  
KOGISO, Tetsu<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> 京都大学人間・環境学研究所

<sup>1</sup> HES, Kyoto Univ.

地球惑星科学は、地球や太陽系といった、空間スケールの極めて大きなものを対象としている。それに対し、我々が実際に取り扱うことができる地球惑星物質は小さい。したがって、地球惑星物質から直接データを得ることを方法論とする研究分野では、直接扱える小さな試料から、その何桁も大きな空間スケールで起こる現象を読み解かなくてはならない。岩石学の場合、扱う岩石の大きさは、通常はせいぜい手のひら大が最大である。また、試料となる岩石は、基本的には地面より下にあり、試料を採取するだけでも大変な労力と時間がかかるため、大気や海洋のように、全球から大量の試料を採取することができない。つまり、限られた地域で得ることができる、数少ない小さな試料たちから、もっと大きな空間スケールで起こっている現象を読み解くことが要求される。このような場合に問題になるのは、「我々が扱っているその試料が、知りたい対象や現象を本当に代表しているのか」という点である。

私は最近、地球形成時の層構造形成やその後の地球内部物質分化を読み解くツールとしての白金族元素に着目し、マントル中の白金族元素の挙動を解明するための研究を行っている。マントルカンラン岩中の白金族元素は、Fe・Ni・Cuを主成分とする卑金属硫化鉱物 (Base Metal Sulfide: BMS) や、白金族元素を主成分とする白金族鉱物 (Platinum Group Mineral: PGM) に濃集している。したがって、これら白金族元素のホスト相の安定条件や生成条件を知ることが、マントル中での白金族元素の挙動を解明するためには不可欠である。BMS や PGM は微小 (BMS <math><10^{-100}</math>

この問題を解決するには、一つのカンラン岩試料のできるだけ広い範囲から BMS・PGM を見つけ出して記載し、その試料中での一般的な産状を明らかにすることが必要である。しかも、BMS・PGM は、岩石薄片サイズ (数 cm) を遥かに越えた空間スケールで不均質に分布している可能性があるため、「一つのカンラン岩試料」の分析は 10 cm<sup>3</sup> 1 m を越える空間スケールで行う必要がある。それだけでなく、同じことを様々な場所から採取された多くのカンラン岩試料について行わなくてはいけない。つまり、見つけるのさえ困難な微小鉱物を、大量の試料の広範囲から見つけ出して観察・分析しない限り、カンラン岩中の BMS・PGM からマントル中の白金族元素の挙動を理解することにはつながらない。

したがって、今後の岩石の分析手法の発展方向として期待するのは、より微量・微小な試料からより高精度のデータを得ること、ではなく、限られた時間で大量のサンプルから大量のデータを得るための「超高速分析」である。分析精度・確度は多少は犠牲にしてもかまわない。白金族元素の場合、濃度のデータなら ±100% の確度でさえ、それから読み取れることはたくさんある。次世代の分析手法が目指すべき方向性は、精度・確度を上げるだけではない。分析速度を上げることで、地球惑星科学に新たな展開をもたらすことが期待できるのである。

キーワード: 微小領域分析, 広範囲分析, 大量分析, マントル, 不均質性

Keywords: small-scale analysis, wide-area analysis, massive analysis, mantle, heterogeneity

## 地球内部科学と Geochemistry Studies of the Earth's Interior and Geochemistry

岩森 光<sup>1\*</sup>  
IWAMORI, Hikaru<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> 海洋研究開発機構, <sup>2</sup> 東京工業大学

<sup>1</sup>Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology, <sup>2</sup>Tokyo Institute of Technology

In this presentation, I would like to discuss the following points, in terms of the relationship between studies of the Earth's interior and geochemistry, referring to several examples from the combined studies. First, geochemistry concerns both geoscience and chemistry. How we balance the two does matter for both geochemists and the others. Second, how we relate mechanisms and processes of an elemental scale to global scale-phenomena requires some concrete methods which lie often outside geochemistry. An approach bridging the two scales may play an important role. Third, since the Earth (and the planetary) system is highly complex, there is no doubt that combining information available from all geoscience fields (including geochemistry) is crucial. As an example, 'Geofluid Map' in the crust and mantle is discussed.

We are always on the frontier!  
We are always on the frontier!

塚本 尚義<sup>1\*</sup>  
YURIMOTO, Hisayoshi<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> 北海道大学  
<sup>1</sup>Hokkaido University

Oxygen isotope anomaly in the solar system was found from a meteorite by Clayton et al. (1973). The origin is still unknown and it is principally unsolved although we can infer it precisely. More interesting puzzle for the oxygen isotope anomaly than the origin may be the anomalous distribution among minerals and within a mineral in a Ca-Al-rich inclusion (CAI). CAIs are the oldest rock in the solar system, and are largely mm to cm in size. The CAIs formed in the solar nebula by crystallization from liquid droplet or from surrounding hot gas. However, nobody has been succeeded to describe how to establish heterogeneous oxygen isotope anomaly in a CAI according to known chemical reactions so far because the oxygen isotopic distribution is apparently inconsistent with phase relation and crystal growth in the chemical system of CAIs. This is mysterious because the chemical system of CAIs seems to be much simple comparing with terrestrial rocks. In this talk, I show an attempt to clarify this mystery predicts that oxygen isotope anomaly distributes globally but changes the degree systematically on all solar system objects including outer planets. The global change of oxygen isotope anomaly in the solar system should involve isotope anomalies of hydrogen and nitrogen. The attempt also predicts that isotope anomalies of these three elements are universally observed in exoplanetary systems, which degrees may be an indicator for habitability. These predictions can be proved by development of planetary explorations and astronomical observations, which are parts of cosmochemistry, even if the origin of the oxygen isotope anomaly in the solar system is principally an unsolved issue.

References:

Yurimoto, H. (2014) That's One Thing, This Is Something Else! Kakenhi NEWS 2014, vol. 2, 7.  
[http://www.jsps.go.jp/j-grantsinaid/29\\_essay/no63.html](http://www.jsps.go.jp/j-grantsinaid/29_essay/no63.html)  
[http://www.jsps.go.jp/english/e-grants/kakenhi\\_essay/grants11\\_63.html](http://www.jsps.go.jp/english/e-grants/kakenhi_essay/grants11_63.html)

Yurimoto, H. (2009) Anatomy of Protosolar System. JGL 5 (3), 8-9.  
<http://www2.jpgu.org/publication/jgl/JGL-Vol5-3.pdf>

Yurimoto, H. (2006) Preface. Yuseijin 15, 43.  
<https://www.wakusei.jp/book/pp/2006/2006-2-01/2006-2-01.pdf>

キーワード: 地球化学, 最前線  
Keywords: Geochemistry, Frontiers

## 鉱物物理における地球化学者としてのアイデンティティ My identity as a geochemist in mineral physics

鍵 裕之<sup>1\*</sup>  
KAGI, Hiroyuki<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> 東京大学大学院理学系研究科

<sup>1</sup> Graduate School of Science, The University of Tokyo

In the long-standing progress of earth sciences, the interplay between seismology and high-pressure mineral physics greatly contributed to understanding of deep earth. It is my understanding that scientists in these fields establish the communities and share the observational data, large facilities and so on. In contrast, it seems to me that many of geochemists, including myself in a sense, construct their own laboratories equipping state-of-the-art device. The difference in research style is noteworthy and may give a clue to the breakthrough of traditional geochemistry.

One of my research interests is to investigate the structure and properties of hydrous materials which potentially exists in deep earth. To achieve these research projects in Japan, I joined to a research consortium and we have constructed a new high-pressure beamline at the spallation neutron source, J-PARC for deep-earth mineralogy. We have been studying structures of hydrous materials and ices; recent progress will be introduced in my talk.

Recently, our attention is focused into chemical evolution of organic materials during planetary shock bombardment process generating high pressure and high temperature simultaneously. We try to understand temperature-induced reaction and pressure-induced reaction independently. Our recent study on pressure-induced reactions on organic compounds and insights into evolution of organic materials will be introduced.

キーワード: 高圧, 中性子回折, 有機物

Keywords: high pressure, neutron diffraction, organic compounds



## 21世紀の Goldschmidt 的地球化学: 分子地球化学 Molecular Geochemistry as a Future Topic in Geochemistry

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

<sup>1</sup> 東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻

<sup>1</sup>Department of Earth and Planetary Science, Graduate School of Science, The University of Tokyo

Professor V. M. Goldschmidt is a father of geochemistry. He wrote in 1954 that *geochemistry is the study of the distribution and amounts*. Based on this concept, he discussed (i) substitution of trace elements into major element within a certain crystal, (ii) reaction of metal ions with the ligands in water in terms of ion potential ( $= z/r$ ;  $z$ : charge;  $r$ : ionic radius), and (iii) classification of all the elements in the periodic table in terms of chemical bonding nature such as ionic, covalent, and metallic bonding. Using X-ray emission spectroscopy, which was the state-of-the-art method at that time, he determined abundances of trace elements in various geochemical samples.

However, his discussion on the distribution of these elements *on the basis of the properties of their atoms and ions* could not be proved by any methods, since it was difficult at that time to clarify the chemical species (bonding nature and structure) of trace elements. At present, on the other hand, we can determine the neighboring atom and interatomic distance of trace elements in various samples by advanced speciation methods such as by X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy. As shown in our recent studies, abundances and isotopic compositions of various elements in natural samples strongly depend on the chemical state of various elements in nature. This fact shows that we can predict behaviors and isotopic fractionation of various elements based on physico-chemical properties. This field can be called as "Molecular Geochemistry". This field includes (i) identification of organic polymolecules in nature which can be used for the paleoenvironment reconstruction, (ii) isotopomers of various molecules, and (iii) fundamental understanding of isotopic fractionation such as mass-independent fractionation. Thus, I propose "Molecular Geochemistry" as an important future topic of geochemistry, which cannot be conducted by researchers in other fields in earth and planetary sciences and must be conducted by Prof. Goldschmidt if he could use the methods to reveal the atomic- and molecular-level information in geochemical samples.

キーワード: 分子地球化学, ゴールドシュミット  
Keywords: Molecular Geochemistry, Goldschmidt

## フェムト秒レーザーアブレーションICP質量分析法による第四紀広域テフラ中に含まれる火山ガラスの58主要-微量元素同時分析 Simultaneous determinations of 58 elements in volcanic glass shards using the femtosecond laser ablation ICP-MS

丸山 誠史<sup>1\*</sup>; 服部 健太郎<sup>2</sup>; 平田 岳史<sup>2</sup>; 鈴木 毅彦<sup>3</sup>; 檀原 徹<sup>1</sup>

MARUYAMA, Seiji<sup>1\*</sup>; HATTORI, Kentaro<sup>2</sup>; HIRATA, Takafumi<sup>2</sup>; SUZUKI, Takehiko<sup>3</sup>; DANHARA, Tohru<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 株式会社 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地質学鉱物学教室, <sup>3</sup> 首都大学東京大学院都市環境科学研究科地理学教室

<sup>1</sup>Kyoto Fission-Track Co., Ltd., <sup>2</sup>Department of Geology and Mineralogy, Faculty of Science, Kyoto University, <sup>3</sup>Department of Geography, Tokyo Metropolitan University

第四紀広域テフラに含まれる火山ガラスの化学的分類はこれまで、電子ビーム分析法 (EPMA や EDX) による  $\text{Al}_2\text{O}_3$  や  $\text{CaO}$  など主要成分含有量に基づいて行われてきた。火山ガラスに含まれる微量元素濃度の測定は、INAA 法や ICP-AES 法、レーザーアブレーション ICP-MS (LA-ICP-MS) 法といった微量成分分析法によって行われてきたが、測定対象となる微量元素は専ら、希土類元素や Sr や Th、U など幾つかの元素に限定されていた。本研究では、フェムト秒 LA-ICP-MS 法を用いて、火山ガラスに含まれる合計 58 元素 (リチウムからウランまで、主要元素と微量元素の両方を含む) を同時に定量分析した。LA-ICP-MS 法による主要成分の定量分析値と電子ビーム分析法による測定値の比較のために、INTAV 試料 (Kuehn et al., 2011 に詳細な記載) にマウントされている 4 種の火山ガラス試料に関して測定を行った。その結果、LA-ICP-MS 法による主要成分の定量値は 10% 未満の逸脱に収まることが確認された。本研究の測定結果より、LA-ICP-MS 法は微量元素のみならず、これまで電子線を用いて測定されてきた主要元素の定量分析に関しても、十分に適用可能であることが示された。現在まで始良 Tn テフラや阿蘇 4 テフラなど 22 種の日本列島及び周辺地域のテフラ試料と北米大陸の 4 試料を測定した結果から、各種元素の存在度とそれらのパターンによって、火山ガラスは明瞭に識別・分類が可能であることが確認できた。火山ガラスの主要・微量元素存在度とそれらのパターンは、テフラ試料のより正確な識別・分類に大いに役立つものと期待できる。

キーワード: 火山ガラス, テフラ, LA-ICP-MS 法, 元素存在度, 元素パターン, フェムト秒レーザー

Keywords: volcanic glass, tephra, LA-ICP-MS, element abundance, element pattern, femtosecond laser

## 微小重力環境を用いて堆積物中から花粉化石を分離する試み Attempt to measure magnetization of single pollen in microgravity condition

植田 千秋<sup>1\*</sup>; 荻野 理史<sup>1</sup>; 久好 圭治<sup>1</sup>  
UYEDA, Chiaki<sup>1\*</sup>; OGINO, Satoshi<sup>1</sup>; HSAYOSHI, Keiji<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 大阪大学理学研究科  
<sup>1</sup> Graduate School of Science

地球科学で対象とする試料は、異種粒子が無作為に混合された集合体である場合が多く、走査電顕やマイクロプローブの観察により研究が行われてきた。しかし上記の観察では、試料を構成する粒子をもれなく識別できているか確認が得られない場合が多い。かつてレーザー粒子が隕石全岩を溶解することで初めて見出された事例を見ても、上記観察に”もれ”が存在することは明らかである。そこで分析の初期段階で粒子集合体から個々の粒子を抽出し、それらを識別することが望まれる。私たちは、このような識別を実現するための原理を反磁性および常磁性粒子について提案してきた [1]。この方法では、微小重力条件下で浮遊する粒子に、勾配磁場を印可し誘導される並進運動を用いる。この運動を解析することで物質固有の磁化率が検出され、これを文献値と比較する事で物質が同定される [1]。今回、この手法を用いて、堆積物中の花粉化石が分離できないか検討した。周知のように花粉化石は、その堆積時期の植生・気候・古環境を推定する有効な手段として知られ、分析において一定量の堆積物中から検出される化石の量の限界を下げる事が望まれる。磁場による花粉の識別を実現する前提として、その磁化率が堆積物（常磁性シリカ）のそれと大きく異なる必要がある。これを確認するため、振動磁力計を用いて数種類の現生の花粉の磁化過程を計測したところ、植物の種類により異なる結果が得られた。一方、微小重力実験は室内型の小型落下シャフトを用いて行った。落下距離は 1.8m でその間の微小重力継続時間は約 0.5 秒である。実験装置は 30 × 30 × 20cm の直方体の落下ボックス内に配置できるよう設計した。装置は、NdFeB 磁石製の磁気回路 ( $B < 0.6T$ )、磁場勾配を利用した可動式試料台を装備した真空チャンバー、および撮影用 HV カメラで構成される。なお上記の磁気回路の導入により、微小重力下の磁気実験が、通常の研究室ではじめて実施可能となった。この装置を用いた実験により、種類の異なる花粉が、磁化率の差で識別できるか考察する。

[1] K. Hisayoshi & C. Uyeda, J. Jpn. Soc. Microgravity Appl., (2012).

キーワード: 花粉化石, 識別, 磁化過程, 磁場勾配, 微小重力  
Keywords: pollen, fossil, identification, magnetic field gradient, microgravity

## 年代サイトメトリー推進のための ICP 質量分析計の開発 Development of new ion collector for U-Pb Age cytometry

平田 岳史<sup>1\*</sup>; 服部 健太郎<sup>1</sup>; 坂田 周平<sup>1</sup>; 折橋 裕二<sup>2</sup>  
HIRATA, Takafumi<sup>1\*</sup>; HATTORI, Kentaro<sup>1</sup>; SAKATA, Shuhei<sup>1</sup>; ORIHASHI, Yuji<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 国立大学法人京都大学, <sup>2</sup> 国立大学法人東京大学地震研究所  
<sup>1</sup>Kyoto University, <sup>2</sup>Earth Research Institute, The University of Tokyo

Age distribution (age cytometry) is one of the most principal and versatile information to decode the geological events underlying the Earth evolution. To take full advantage of the age cytometry, both the high analytical throughput and the better precision in the age determination is severely desired. Combination of laser ablation sampling technique and the high-sensitivity ICP-mass spectrometer (LA-ICPMS) enables us to measure precise U-Pb ages directly from the small area in the solid samples. Recently, both the precision and reliability of the U-Pb age data was dramatically improved by both the newly developed ion counting technique using the attenuator device and the correction technique for the initial disequilibrium for the U-Th-Pb decay series (Sakata et al., 2014). Moreover, magnetic sector-based mass spectrometry equipped with the multiple-ion counting system results in much higher analytical precision in the Pb/U and Pb/Th isotope ratio measurements. With the multiple-ion counting system, the analysis time for the U-Pb age determination could be dramatically shortened down to 1 - 5 sec, which was almost 1/4 - 1/10 levels over the conventional U-Pb age determinations using the single collector ICPMS instruments. This suggests that both the higher analytical throughput and the better precision in the Pb/U ratio measurements could be achieved. The problem associated with the multi-ion counting technique would be a time-dependent changes in the gain and the background (dark noise) of the multipliers. This is one of the large sources of analytical error in the U-Th-Pb age determinations. To overcome this, multiple-ion counting system using Daly ion collectors was employed in our MC-ICPMS system.

Several unique features could be achieved by the Daly ion counter, such as (a) wider dynamic range of the ion counting up to <10 Mcps, (b) smaller time-changes in gain and background level of the collector, and (c) better peak parallelism (peak flatness) over the conventional multipliers. Only the problem associated with the Daly counter is that the width of the Daly collector would be significantly larger than the mass dispersion for the heavier elements. In this study, two pairs of ion deflectors were used to obtain wider mass dispersion for the ion beams. With the multiple ion counting using the Daly ion counters, better precision and smaller contribution of the time-dependent changes in the gain and background counts could be achieved.

In this presentation, new ion collector system was applied to the MC-ICPMS system, and the preliminary results on the Pb/U and Pb/Th isotope ratio measurements and age determinations on zircon samples will be described.

Keywords: Age Cytometry, Multiple Ion Counting, Laser Ablation, U-Pb Dating, Zircon Chronology