

令和元年6月10日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K18794

研究課題名(和文)ピコモル炭素に適用できる新たな炭素同位体比測定法の開発

研究課題名(英文)Development of a new analysis method for isotope ratios of pico-mole carbon

研究代表者

山本 順司(Yamamoto, Junji)

北海道大学・総合博物館・准教授

研究者番号：60378536

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、炭素同位体比から読み取れる事象の空間分解能を飛躍的に高めることをめざし、ピコモルレベルの極微量炭素に適用できる革新的な炭素同位体比分析法の開発をめざした。炭素は物質の起源を探る上で重要な指標となっている。この分析に必要な炭素量を少なくできれば読み取る領域の空間分解能を向上させることができる。

本研究ではまず、炭酸塩鉱物のリン酸分解によって二酸化炭素を生成させるガラスラインの作製を行った。次いで、冷却固化させた二酸化炭素(ドライアイス)のラマン分光分析から、炭素同位体比を測定することに成功した。これにより、極微量炭素の分光炭素同位体分析法を確立するに至った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、炭素同位体比分析をピコモルレベルの炭素量で可能にする技術の開発をめざした。このような極微量炭素の同位体比分析法が確立すれば、局所抽出技術と組み合わせることで、炭素同位体比分析における空間分解能の限界を破ることができる。

本研究で開発した同位体比分析法は炭素に限定されるものではない。ラマン活性を持つ分子は多くあり、窒素や硫黄、酸素など、様々な元素に応用していくことが可能である。つまり、当手法は多くの元素に適用できる新たな同位体比分析法として発展する余地があり、既存の分析法では困難な局所および極微量物質に適した多元素同位体比分析法として普及していくことが期待できる。

研究成果の概要(英文)：Carbon isotope ratio is an important indicator for examining the origin of a material. Organic matters have subducted into the Earth by plate tectonics, and they could have affected carbon reservoir in the Earth's deep interior. Investigation of carbon isotopic composition of deep-derived materials tells us the material circulation between deep and surface of the Earth.

In this study we made a standard CO<sub>2</sub> gas for carbon isotopic analyses by phosphating carbonates, then performed carbon isotopic analyses of the CO<sub>2</sub> solidified by low-temperature. This system enables us to analyze carbon isotopic ratios of a tiny amount of carbon.

研究分野：地球化学

キーワード：炭素 同位体 ラマン分光分析

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

### 1. 研究開始当初の背景

炭素同位体比は様々な物質の起源をさぐるトレーサーとして多用されており、その同位体比分析に必要な炭素量が少なくなればなるほど、必要とする試料のサイズも小さくなるため、物質の起源や動き、不均質性などをより高い空間分解能で調べることができる。本研究開始当初、我々は地球内部に存在する炭素の起源を精密に調べるための工夫を重ねる過程で次の3つの技術を培った。(1) 顕微ラマン分光技術。(2) CO<sub>2</sub> の固体濃縮技術。(3) 分光同位体比分析技術。そして、より微細な領域の炭素を調べる技術を模索する中で、上記の技術を組み合わせる考えに行き着いた。つまり、局所に冷却固化させた CO<sub>2</sub> のラマンスペクトルを顕微ラマン分光分析器によって得ることができれば、極微量炭素の同位体比分析が可能となる。さらに、本手法は炭素以外の元素にも適用可能である。それゆえ、将来的には、ほかの元素にも応用していくことで、本手法を多元素に適用できる新たな同位体比分析法へと発展させていくことができるであろう。

### 2. 研究の目的

炭素は様々な物質を構成する基本元素である。その同位体比は化学反応や動的分別過程などを扱う基礎研究の世界だけでなく、食品の産地同定や古代人の生活推定、地球内外をつなぐ物質循環系の探索など、環境動態を探る上においてもきわめて有効な指標として機能する。その測定に要する炭素量が少なくなればなるほど、物質から読み取れるデータの時空間スケールが精密になるため、測定感度の向上を目指した技術開発が盛んに進められてきた。空間分解能が高く、また、必要な炭素量が少ない炭素同位体比分析法としては、二次イオン質量分析法 (SIMS) が挙げられる。しかし、SIMS の測定試料は固体に限られ、さらに測定面の研磨が必要になるため、適用できる試料が大幅に限られる。現在主流の炭素同位体比分析法は、有機物等を酸化させ、二酸化炭素にすることでその炭素同位体比を、磁場型質量分析器を用いて分析する手法である。この手法では、少なくともナノモル程度の炭素が必要であるため、対象試料の炭素同位体分布をマイクロメートルレベルで解析することは不可能である。そこで本研究では、試料の酸化によって生成させた二酸化炭素を冷却によって固体化し、そのラマン散乱光から炭素同位体情報を得ることで、これまでに到達できていない、ピコモルレベルの極微量炭素に適用できる炭素同位体比分析法の開発をめざした。

### 3. 研究の方法

本研究には大別して2つの作業を行った。

#### (1) 二酸化炭素の冷却固化濃集

現在主流の炭素同位体分析法は、気体の二酸化炭素を測定試料としている。もしこのガスを液化または固化して同位体分析を行えるならば、必要試料量を1/1000程度に圧縮することが可能となる。既存の手法の中で固体試料のその場同位体分析が可能なのは二次イオン質量分析器であるが、測定試料の琢磨が必要であるため、冷却固化濃集した二酸化炭素の同位体分析は困難である。一方、光による分析ならば試料表面の加工は必要ないため、冷却固化濃集二酸化炭素に適用できる。そこで、微量の炭酸塩をリン酸によって分解し、発生させた二酸化炭素ガスを耐圧顕微鏡セルまで導き、セル内に配した冷却プローブ上で冷却固化させた。

#### (2) 顕微ラマン分光分析による炭素同位体分析

光を用いる炭素同位体分析法として、フーリエ変換赤外吸光分析による炭素同位体測定は普及しつつあるが、その感度は極めて低い。本研究では、顕微鏡を通してレーザー光を微小な固体試料に収束させ、ラマン散乱光の分光スペクトルから <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C 比を測定した。冷却によって温度由来のピークを除去できるため、これまでにない波形解析精度が得られた。

### 4. 研究成果

#### (1) 二酸化炭素濃集ユニットの組み上げ

本研究では、二酸化炭素流体のラマン分光分析によって、<sup>13</sup>C<sub>2</sub> および <sup>12</sup>C<sub>2</sub> ピークから炭素同位体比を分析することをめざしている。そのためには同位体標準物質として炭素同位体比既知の二酸化炭素流体を合成しなければならない。我々は液体二酸化炭素を加圧する設備を有しているため、そのシステムに炭酸塩物質を酸分解できるユニットをつなげることで、炭素同位体比既知の高密度二酸化炭素流体をセル内に生成することができる。そこで炭酸塩物質のリン酸分解ユニットを備えた炭素同位体比既知の二酸化炭素ガス生成ガラスラインを作製した。また、冷却固化ユニットに導入した二酸化炭素ガスを冷却プローブによってドライアイス化させることにも成功した。

#### (2) 顕微ラマン分光分析による冷却固化二酸化炭素の炭素同位体分析

我々は既に液体二酸化炭素のラマンピークから <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C を測定する手法を開発している

(Arakawa et al., 2007 Applied Spectroscopy). しかし、炭素同位体比の測定精度は 20 パーセント程度と、天然物質に適用できるレベルに達していなかった。この誤差の原因の一つは温度由来のピークである。本研究で実施した二酸化炭素の冷却固化によって、ホットバンドと呼ばれる温度由来のラマンピークを除去することに成功した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 10 件)

(1) Shitaoka Y., Saito T., Yamamoto J., Miyoshi M., Ishibashi H. and Soda T. (2019) Eruption age of Kannabe volcano using multi-dating: implications for age determination of young basaltic lava flow. *Geochronometria* 46, 49–56. (査読あり)

(2) Nakamura Y., Ishibashi H., Yasuda A., Hokanishi N. and Yamamoto J. (2019) Ultra-magnesian olivine-bearing ultramafic lava blocks within Cenozoic accretionary sediments at Shizuoka, Japan: Implications for young, hot plume activity beneath the western Pacific Plate. *Lithos* 324–325, 315–324. (査読あり)  
DOI:10.1016/j.lithos.2018.11.009

(3) Yamamoto J., Yoshino T., Yamazaki D., Higo Y., Tange Y. and Torimoto J. (2018) Thermal expansion of natural mantle spinel using in situ synchrotron X-ray powder diffraction. *Journal of Materials Science* 54, 139–148. (査読あり)  
DOI:10.1007/s10853-018-2848-5

(4) Hagiwara Y., Takahata K., Torimoto J. and Yamamoto J. (2018) CO<sub>2</sub> Raman thermometer improvement: comparing hot band and Stokes and anti-Stokes Raman scattering thermometers. *Journal of Raman Spectroscopy* 49, 1776–1781. (査読あり)  
DOI:10.1002/jrs.5461

(5) Yamamoto J., Kawano T., Takahata N. and Sano Y. (2018) Noble gas and carbon isotopic compositions of petit-spot lavas from southeast of Marcus Island. *Earth and Planetary Science Letters* 497, 139–148. (査読あり)  
DOI:10.1016/j.epsl.2018.06.020

(6) Hagiwara Y., Sogo Y., Takahata K. and Yamamoto J. (2018) Temperature dependence of CO<sub>2</sub> densimetry using micro-Raman Spectrometry at laboratory conditions. *Geochemical Journal* 52, 379–383. (査読あり)  
DOI: 10.2343/geochemj.2.0523

(7) Sato Y., Hirano N., Machida S., Yamamoto J., Nakanishi M., Ishii T., Taki A., Yasukawa K., and Kato Y. (2018) Direct ascent to the surface of asthenospheric magma in a region of convex lithospheric flexure. *International Geology Review* 60, 1231–1243. (査読あり)  
DOI:10.1080/00206814.2017.1379912

(8) Ono K., Harada Y., Yoneda A., Yamamoto J. and Watanabe T. (2018) Determination of elastic constants of single crystal chromian spinel by resonant ultrasound spectroscopy and implications for fluid inclusion geobarometry. *Physics and Chemistry of Minerals* 45, 237–247. (査読あり)  
DOI:10.1007/s00269-017-0912-3

(9) Shibano Y., Takahata K., Kawano J., Watanabe T., Enomoto D., Kagi H., Kamiya N. and Yamamoto J. (2017) Raman spectroscopic determination of Sr/Ca ratios of calcite samples. *Journal of Raman Spectroscopy* 48, 1755–1761. (査読あり)  
DOI:10.1002/jrs.5235

(10) Yamamoto J., Ishibashi H. and Nishimura K. (2017) Cooling rate responsiveness of pyroxene geothermometry. *Geochemical Journal* 51, 457–467. (査読あり)  
DOI:10.2343/geochemj.2.0477

〔学会発表〕（計 3 件）

（1）Yamamoto J.

Boundary depth of layered mantle. 質量分析学会同位体比部会, 2018 年 11 月 9 日, 大韓民国太田市 (Yousung Hotel)

（2）Yamamoto J., Kawano T., Takahata N. and Sano Y.

Noble Gas and Carbon Isotopic Compositions of Petit-Spot Lavas from Southeast of Marcus Island. Goldschmidt conference, 2018 年 8 月 14 日, Boston, USA

（3）山本順司, 石橋秀巳, 萩原雄貴, 横倉伶奈, 新井田清信

世界最大のかんらん石. 日本地球化学会年会, 2017 年 9 月 13 日, 東京都目黒区 (東京工業大学)

〔図書〕（計 1 件）

惑星地球の時空間 (山本順司著), 2017 年, 中西出版, 84 ページ.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年:

国内外の別:

○取得状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.museum.hokudai.ac.jp/jyama/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名: 吉村 俊平

ローマ字氏名: Yoshimura Shunpei

所属研究機関名: 北海道大学

部局名: 理学研究院

職名: 助教

研究者番号 (8 桁): 20706436

### (2) 研究協力者

研究協力者氏名:

ローマ字氏名:

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。