

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25800299

研究課題名(和文) 隕石含水鉱物におけるOH基の酸素の起源

研究課題名(英文) Origin of -OH in meteoritic hydrous minerals

研究代表者

坂本 直哉 (Sakamoto, Naoya)

北海道大学・創成研究機構・助教

研究者番号：30466429

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：隕石には、水質変質鉱物が含まれており、母天体の水の情報を保持していると考えられている。隕石の始原的構成物に含まれる鉄は元々酸素を含まないため、様々な条件で実験的に再現し隕石と比較することは初期太陽系の酸化還元状態を知る手掛かりとなると考えられる。本研究では、自動化した同位体顕微鏡システムによる酸素同位体イメージング手法を用いて、系統的にCMコンドライトに含まれる含水鉱物の酸素同位体分析を行い、含水鉱物間で酸素同位体組成が異なっている事が分かった。また、ソーptionポンプを用いて同位体ドーブ実験を行うシステムを構築した。

研究成果の概要(英文)：Meteorites contain aqueous altered minerals having information of parent body water. Because metal in primitive meteorites contains no oxygen species originally, comparison between oxidized metal in meteorite and experimental products is useful to understand the oxidation in the early solar system. In this study, oxygen isotope imaging for aqueous laterd minerals was performed using automated isotope microscope system and developed an oxygen isotope experimental instrument using a sorption pump.

研究分野：宇宙化学

キーワード：隕石 水質変質 含水鉱物 酸素同位体イメージング

1. 研究開始当初の背景

隕石には、OH 基を有する水質変質鉱物が含まれており、母天体の水の情報を保持していると考えられている。特に、CI、CM グループに分類される炭素質コンドライトには水質変質鉱物が多く、特徴的に CM コンドライトには主要な含水鉱物相として PCP が含まれる。PCP は、トチリナイトとクロンステッドタイトの混合相であり、水質変質が進むと蛇紋石部分が多くなる。トチリナイトは、ブルーサイト(Fe, Mg)(OH)₂ とマッキナワイト(Fe, Ni, Cu)S の層状構造を持ち、酸素はブルーサイトの OH 基にのみ存在する。しかし、その酸素同位体組成は申請者が太陽系の始原水の研究 (Sakamoto et al., 2007 Science) を行った際の分析例しか無い。

これまで PCP の酸素同位体が分析されてこなかった理由として、標準試料とするトチリナイトの合成が難しい事、蛇紋石と複雑に入り組んだ組織を示すため局所分析が困難である事、また、全岩の酸素同位体分析から提出された水質変質モデルが広く浸透したために顧みられなくなってしまっていた事が考えられる。

2. 研究の目的

(1) 含水鉱物の酸素同位体イメージング

隕石中の水質変質鉱物について系統的に酸素同位体イメージングを行い、各々の鉱物について酸素同位体組成を明らかにする。CM コンドライト中のトチリナイトに関して、水質変質の度合を示すフィロケイ酸塩の量と酸素同位体組成の相関を明らかにする。

(2) 同位体ドープ実験システムの開発

天然における存在度の低い酸素同位体である ¹⁸O を濃縮した試薬を用いて同位体ドープ実験を行う装置の設計製作を行い、実験的に水質変質鉱物の酸素がどのような割合でガス、水および珪酸塩などの持つ酸素から由来するのか評価可能なシステムを構築する。

3. 研究の方法

(1) 酸素同位体イメージングには、北海道大学に設置された投影型二次イオン質量分析装置 (Cameca ims-1270) とイオンイメージセンサ SCAPS を組み合わせた同位体顕微鏡システムを用いた。分析には開発した自動分析ソフトウェアを用い、昼夜連続運転により同位体イメージを取得した。試料には、マーチソン隕石の研磨薄片を用いた。

(2) 同位体ドープ実験システムでは、ドープした酸素を保持するために ULVAC 社のソーブションポンプ PSM-10B を用いた。加熱炉には光洋サーモシステム株式会社の KTF030N1 と石英管を用いた。これらにターボポンプ、ロータリーポンプを接続配管し、ULVAC 社 G-TRAN 真空計を設置した。

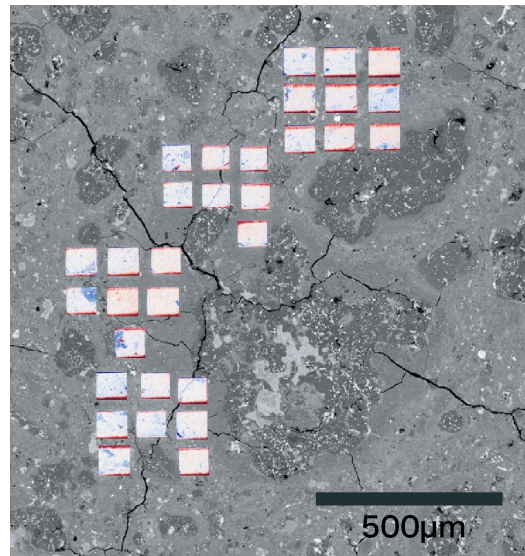


図1 自動分析による高精度酸素同位体比イメージングの例。カラー部分が分析領域。色は酸素同位体組成の違いを表す。

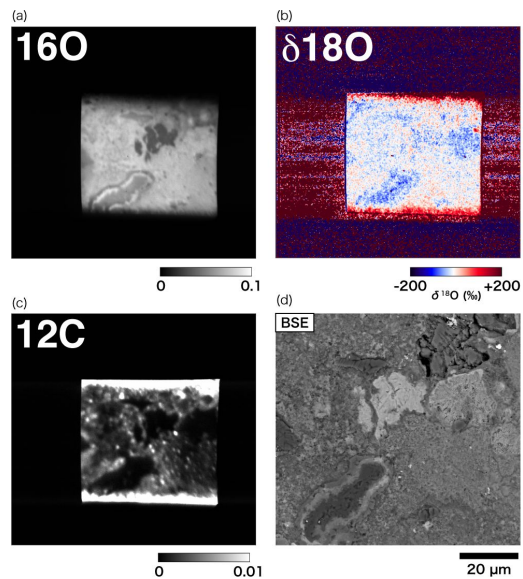


図2 マーチソン隕石中の含水鉱物を含む領域の同位体イメージと電子顕微鏡写真(右下)

4. 研究成果

(1) 含水鉱物の酸素同位体イメージング

図1に本研究で行った自動化された同位体顕微鏡による隕石の酸素同位体イメージングの例を示す。カラーで示す部分が分析領域で、100 ミクロン四方の領域について ¹²C, ¹⁶O, ¹⁸O の同位体イメージを一回のセッションで自動的に最大9領域取得することに成功した。図2に CM コンドライトであるマーチソン隕石から得られた1領域分の分析例を示す。図2(b)は酸素同位体比イメージであり青が ¹⁶O に富み、赤が ¹⁸O に乏しい事をしており、同一視野内において酸素同位体が異なる構成鉱物が存在する事が分かる。電子顕微鏡観察の結果、この領域には水質変質し

た難揮発性包有物, Fe に富む PCP および Mg に富む PCP が含まれており, それぞれの酸素同位体組成は異なっていた. 多くの難揮発性包有物は ^{16}O に富むが, 水質変質を受けた部分が ^{16}O に乏しく変化していた. 注目すべきは, この領域の Fe に富む PCP の酸素同位体組成は ^{16}O に乏しく, Mg に富む PCP では ^{16}O に富んでいた事である. PCP の水質変質が進行するとフィロケイ酸塩の割合が増えて Mg に富むようになるが, この部分では Fe に富む PCP に比べ酸素同位体も ^{16}O に富んでいた. 従来モデルでは, 母天体での水質変質は ^{16}O に乏しい水によって行われると考えられており, この Mg に富む PCP の酸素同位体を説明するのは難しい.

(2) 同位体ドープ実験システムの開発

各種酸素源をソープションポンプに吸着させる事により, 目的の酸素源を用いて一定の割合で安定して真空加熱炉へ供給するシステムを構築した. 実験終了後, 液体窒素でポンプを冷却する事により回収し, 同条件下での再現実験が可能となっている. ショープションポンプ内のモレキュラーシーブを含めたシステム全体の真空度は $5 \times 10^{-5} \text{Pa}$ 程度であり, 吸着量をコントロールすることにより低圧での実験も可能となっている. また, 実験試料の表面状態が反応の場として重要であるため, ワイヤカット放電加工および振動式自動研磨機により金属試料の表面研磨を効率よく行う方法を開発した. 実験試料表面に皮膜状にできる反応生成物を観察するため, 研磨前に数種類のシアノアクリレートによる保護層の作成を試行し研磨方法を確立した.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

- (1) Zhang, A.C., Ma, C., Sakamoto, N., Wang, R.C., Hsu, W.B. and Yurimoto, H. (2015) Mineralogical anatomy and implications of a Ti-Sc-rich ultrarefractory inclusion from Sayh al Uhaymir 290 CH3 chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 163, 27-39. (査読有)
- (2) Matsui, Y., Sakamoto, A., Nakao, S., Taniguchi, T., Matsushita, T., Shirasaki, N., Sakamoto, N., Yurimoto, H. (2014) Isotope Microscopy Visualization of the Adsorption Profile of 2-Methylisoborneol and Geosmin in Powdered Activated Carbon. *Environ. Sci. Technol.*, 2014, 48 (18), pp 10897-10903. DOI: 10.1021/es5024515 (査読有)
- (3) Kuga, Y., Sakamoto, N. and Yurimoto, H. (2014), Stable isotope cellular



図3 同位体ドープ実験システムの外観

imaging reveals that both live and degenerating fungal pelotons transfer carbon and nitrogen to orchid protocorms. *New Phytologist*, 202: 594-605. DOI: 10.1111/nph.12700 (査読有)

- (4) Watanabe, T., Kouho, R., Katayose, T., Kitajima, N., Sakamoto, N., Yamaguchi, N., Shinano, T., Yurimoto, H. and Osaki, M. (2014), Arsenic alters uptake and distribution of sulphur in *Pteris vittata*. *Plant, Cell & Environment*, 37: 45-53. DOI: 10.1111/pce.12124 (査読有)
- (5) Zhang, A., Itoh, S., Sakamoto, N., Wang, R., Yurimoto, H. (2014), Origins of Al-rich chondrules: Clues from a compound Al-rich chondrule in the Dar al Gani 978 carbonaceous chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 130: 78-92. DOI: 10.1016/j.gca.2013.12.026 (査読有)
- (6) Hashiguchi, M., Sakaguchi, I., Sakamoto, N., Yurimoto, H., Hishita, S., Ohashi, N. (2013), Ion implantation and diffusion of zinc in dense SnO₂ ceramics. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 121: 1004-1007. DOI: 10.2109/jcersj2.121.1004 (査読有)
- (7) Sakaguchi, I., Sakamoto, N., Hashiguchi, M., Yurimoto, H., Hishita, S., Ohashi, N. (2013), Characterization of oxygen defect and zinc segregation in the dense tin dioxide ceramics added with zinc oxide. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 121: 956-959. DOI: 10.2109/jcersj2.121.956 (査読有)
- (8) Hyodo, H., Furukawa, J., Sakamoto, N., Yurimoto, H., Satoh, S. and Iwai, H. (2013) Tissue Specific Localization of Pectin-Ca²⁺ Cross-linkages and Pectin Methyl-esterification during Fruit Ripening in Tomato (*Solanum lycopersicum*). *PLoS One*, PONE-D-13-23131R1. DOI: 10.1371/journal.pone.0078949 (査読有)
- (9) Hamasaki, T. Matsumoto, N. Sakamoto, N.

Shimahara, S. Kato, A. Yoshitake, A. Utsunomiya, H. Yurimoto E. Gabazza and T. Ohgi (2013) Synthesis of 180-labeled RNA for application to kinetic studies and imaging. Nucl. Acids Res., 41(12):e126. DOI: 10.1093/nar/gkt344 (査読有)

〔学会発表〕(計8件)

- (1) Zhang, A.C., Ma, C., Sakamoto, N., Hsu, W.B., Wang, R.C. and Yurimoto, H. (2014) Mineralogy and oxygen isotope compositions of a Ti-Rich refractory inclusion from the CH chondrite SaU 290. 45th Lunar and Planetary Science Conference (March 17 - 21, 2014, The Woodlands, Texas, USA)
- (2) Greenwood, J. P., Itoh, S., Sakamoto, N., Yanai, K., Singer, J. A. and Yurimoto, H. (2014) Hydrogen isotopes of water in the moon: evidence for the giant impact model from melt inclusions and apatite in apollo rock samples. 45th Lunar and Planetary Science Conference (March 17 - 21, 2014, The Woodlands, Texas, USA)
- (3) Park, C., Sakamoto, N., Wakaki, S., Kobayashi, S. and Yurimoto, H. (2013) High precision oxygen isotope imaging of refractory minerals with isotope microscope system. The 19th International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS-19) (September 29 - October 4, 2013, Jeju, Korea)
- (4) Kuga, Y., Sakamoto, N., and Yurimoto, H. (2013) Visualizing stable isotope tracers in plant-fungal symbiotic cells. The 19th International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS-19) (September 29 - October 4, 2013, Jeju, Korea)
- (5) Ogasawara, K., Sakamoto, N., Higashiyama, T., Naito, S., Takano, J. and Yurimoto, H. (2013) Direct imaging of micronutrients in plant tissue using isotope microscope system. The 19th International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS-19) (September 29 - October 4, 2013, Jeju, Korea)
- (6) Greenwood, J. P., Itoh, S., Sakamoto, N., Warren, P. H., Taylor, L. A. and Yurimoto, H. (2013) The Moon: Getting Wetter all the Time (A Survey of Apatite in Apollo 12 Basalts). 44th Lunar and Planetary Science Conference (March 18-22, 2013, The Woodlands, Texas, USA)
- (7) Zhang, A. C., Itoh, S., Sakamoto, N., Wang, R. C. and Yurimoto H. (2013)

Heterogeneous Oxygen Isotopic Compositions in a Sapphirine-Bearing Al-Rich Chondrule from the DaG 978 Carbonaceous Chondrite. 44th Lunar and Planetary Science Conference (March 18-22, 2013, The Woodlands, Texas, USA)

- (8) Sakamoto, N. (2013) Principle of ion imager SCAPS and applications. Workshop: Cosmochemical Perspective on the Early Evolution of the Early Solar System (February 20-22, 2013, Hokkaido Univ., Sapporo, Japan)

〔図書〕(計1件)

- (1) Zellmer, G. F., Sakamoto, N., Iizuka, Y., Miyoshi, M. Tamura, Y. Hsieh, H. and Yurimoto, H. (2013) Crystal uptake into aphyric arc melts: insights from two-pyroxene pseudo-decompression paths, plagioclase hygrometry, and measurement of hydrogen in olivines from mafic volcanics of southwest Japan. In: Gomez-Tuena A., Straub S. M., Zellmer G. F. (eds) Orogenic and andesites and crustal growth. Geological Society, London, Special Publications. #OroAnd-350R3. pp161-184.

〔その他〕

ホームページ等

北海道大学 宇宙化学研究室

<http://vigarano.ep.sci.hokudai.ac.jp/>

文部科学省：先端研究施設共用促進事業「安定同位体元素イメージング技術による産業イノベーション」

<http://iil.cris.hokudai.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

坂本 直哉 (SAKAMOTO, Naoya)

北海道大学・創成研究機構・助教

研究者番号：30466429

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし