

令和 2 年 6 月 8 日現在

機関番号：82706

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K18814

研究課題名(和文)微小炭酸塩鉱物の局所高精度同位体比分析による地球惑星表層環境研究への挑戦

研究課題名(英文)Challenging research on Earth and Planetary surface environment by in-situ high precision isotope analyses of fine-grained carbonate minerals

研究代表者

牛久保 孝行 (USHIKUBO, Takayuki)

国立研究開発法人海洋研究開発機構・超先鋭研究開発部門(高知コア研究所)・技術研究員

研究者番号：10722837

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,600,000円

研究成果の概要(和文)：海洋研究開発機構高知コア研究所が所有するマルチコレクター型二次イオン質量分析計IMS 1280-HRを用いて炭酸塩の炭素同位体比(13/12C)、酸素同位体比(18/17/16O)と、硫化鉱物の硫黄同位体比(34/32S)の局所分析手法を確立し、応用研究を実践した。隕石の炭酸塩研究では、一部の小惑星は固体CO₂が集積するほど寒冷な遠方で形成されたことを突き止めた。クロマグロの耳石研究では、不定形試料を固定研磨する方法を確立し、酸素同位体比から水温が異なる産卵海域産の個体を識別する事に成功した。海底熱水鉱床研究では、鉱床の成長過程で硫黄同位体比が20パーミル以上変動する事を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

柔らかい炭酸塩や硫化鉱物を平滑に研磨できるようになり、微小試料の精密な元素・同位体比分析が可能となった。炭酸塩は耳石やプランクトン炭酸塩殻の様に生態や環境変動の記録を調べたり、熱水活動などの無機的な化学反応の変動を調べたりするなど、多様な研究に於いて有効な鉱物である。局所同位体比分析手法を確立し、かつクロマグロ耳石試料や隕石試料研究で成果を上げた事で、同手法が研究手法として実用的である事を証明した。

研究成果の概要(英文)：We have established analytical techniques for in-situ carbon, oxygen, and sulfur isotopes with the ion microprobe, IMS 1280-HR of Kochi Institute, JAMSTEC. We applied these techniques for various geologic and meteoritic studies. We found that carbonates in Tagish Lake meteorite have extremely high d13C value in contrast with those of most carbonates in CM chondrites, indicating of accretion of CO₂ ice into its parent body. By analyzing bluefin tuna otoliths, we could distinguish difference of seawater temperatures of spawning ocean areas. We also found that sulfur isotope ratios of pyrites in the seafloor hydrothermal deposit significantly changed by more than 20 permil according to growth of the deposit, indicating of change of supply sources of sulfur and growth mechanisms.

研究分野：地球惑星物質科学

キーワード：二次イオン質量分析計 SIMS 炭酸塩 隕石 耳石 クロマグロ 有孔虫 同位体

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。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

海洋研究開発機構と高知大学では、国際深海科学掘削計画 (IODP) を中心とする海洋科学・掘削科学研究拠点として高知コアセンター (KCC) を協力して運営している。IODP で取得される海洋底試料の古環境情報は僅か数十 μm に満たない生物起源の微細炭酸塩粒子に保存されている。こうした脆くて微細な炭酸塩粒子を平滑に研磨し、同位体比分析を精密に行うための技術開発が必要であった。

2. 研究の目的

生物学的あるいは非生物学的プロセスによって流体 (海水や地下水等) から沈積する炭酸塩鉱物の酸素同位体比及び炭素同位体比を調べる事で、形成環境 (温度、塩分濃度) や形成過程、水や溶解無機炭素の供給源等を明らかに出来る。本研究では、海洋底試料に典型的な数十 μm に満たない生物起源の微細炭酸塩粒子を平滑に研磨し、海洋研究開発機構高知コア研究所に設置されたマルチコレクター型二次イオン質量分析計: IMS 1280-HR を用いて局所炭素・酸素同位体比分析する一連の分析技術の開発を目的とした。

また、開発した分析技術を用いて有孔虫炭酸塩殻と隕石試料中の炭酸塩の研究を行い、地質学・惑星科学分野における分析技術の有効性を実証する事を目指した。

3. 研究の方法

(1) まず初めに特殊研磨盤とラッピングフィルムを活用して、樹脂包埋した生物起源炭酸塩試料や炭酸塩を含む岩石試料の研磨法を確立した。研磨法と SIMS を用いた同位体比分析法の確立は研究代表者の牛久保が担当した。

(2) 有孔虫炭酸塩殻や魚類耳石試料を研磨して微細構造を観察し、局所酸素同位体比分析法を用いて微細構造と酸素同位体比の相関を調べ、古環境情報や生態に関する情報を読み解くことを目指した。有孔虫試料の選抜と研究方針については主に研究分担者の池原博士とその学生が担当し、同位体比分析を牛久保が担当した。

(3) 隕石試料の炭酸塩鉱物粒子の酸素・炭素同位体比分析を行い、45.6 億年前の微惑星で起きた熱水活動の正体を調べた。隕石試料の選抜と研究方針については主に研究分担者の藤谷博士とその学生が担当し、同位体比分析を牛久保が担当した。

(4) 確立された技術を活用できる共同研究も積極的に行った。本研究課題では、クロマグロ耳石研究と海底熱水鉱床の硫化鉱物研究に取り組んだ。

4. 研究成果

(1) 分析技術開発

特殊研磨盤とラッピングフィルムを組み合わせた研磨を行う事で、炭酸塩や細粒の硫化鉱物を、脱落を最低限に抑えながら平滑に研磨できるようになった。崩れやすい微細構造を持つ試料については、浸透性の高い樹脂で包埋してから研磨を行う事で研磨が達成できた。

炭酸塩鉱物の酸素同位体比分析については、直径約 10 μm の分析領域の $\delta^{18}\text{O}$ を $\pm 0.3\text{‰}$ 、 $\Delta^{17}\text{O}$ ($=\delta^{17}\text{O} - 0.52 \times \delta^{18}\text{O}$) を $\pm 0.5\text{‰}$ の精度、直径約 3 μm の分析領域の $\delta^{18}\text{O}$ を $\pm 0.7\text{‰}$ 、 $\Delta^{17}\text{O}$ を $\pm 1.0\text{‰}$ の精度でそれぞれ分析出来るようになった。炭酸塩鉱物の炭素同位体比では直径約 7 μm の分析領域の $\delta^{13}\text{C}$ を $\pm 1.0\text{‰}$ の精度で分析できるようになった。硫化鉱物 (Pyrite) の硫黄同位体比分析では直径約 3 μm の分析領域の $\delta^{34}\text{S}$ を $\pm 0.4\text{‰}$ の精度で分析できるようになった。これら確立された手法を用いて以下の研究を実践した。

(2) 隕石試料分析研究

隕石は小惑星の破片であり、小惑星は今から約 45.6 億年前に形成した微惑星の名残である。炭素質隕石からみつける炭酸塩は、当時の微惑星内部で起きた熱水反応で形成されたものであり、炭酸塩から微惑星内に存在した揮発性物質の情報を調べることが出来る。炭素質隕石の炭酸塩の酸素同位体比は直線の相関を示す (図 1b)。これは、酸素同位体比が炭酸塩の形成温度を反映していると解釈できる。一方で、炭素同位体比は酸素同位体比と相関が無い (図 1a)。これは、炭酸塩の炭素同位体比の変化が、炭酸塩の形成温度の変化に比べてはるかに大

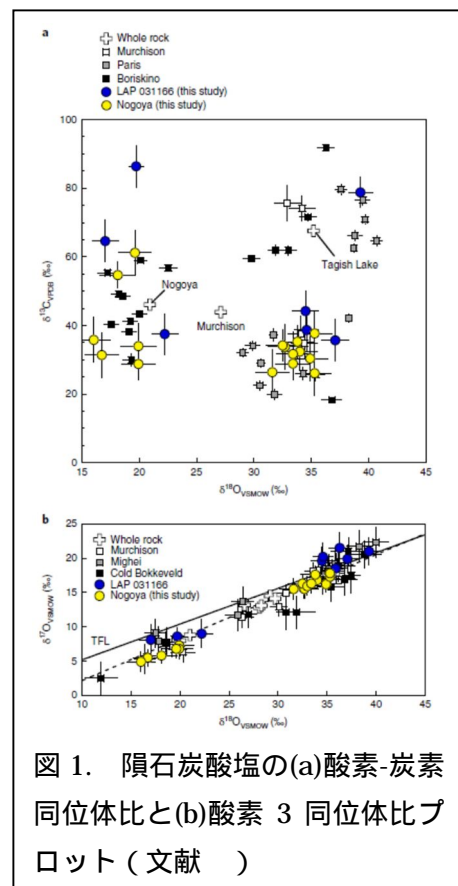


図 1. 隕石炭酸塩の(a)酸素-炭素同位体比と(b)酸素 3 同位体比プロット (文献)

きな炭素供給物質の不均一性を反映しているためと考えられる（文献 ）。

CM コンドライトは小惑星帯遠方側に多く見つかる C 型小惑星起源であると考えられているが、CM コンドライトの炭酸塩は主に $\delta^{13}\text{C}=+30\%$ 前後の値を示す（文献 ）。一方で、小惑星帯よりもさらに遠方に分布する D 型小惑星起源と考えられている Tagish Lake 隕石の炭酸塩の炭素同位体比は $\delta^{13}\text{C}=+70\%$ と高い。この高い炭素同位体比が彗星コマ（彗星が太陽に接近して温度が上昇して氷が昇華して出てくるガス成分）の CO_2 成分の炭素同位体比に一致する事から、Tagish Lake 隕石の炭酸塩の炭素供給源が母天体に集積した固体 CO_2 （ドライアイス）だった可能性を提唱している。（文献 ）。

(3) 有孔虫炭酸塩殻研究

有孔虫は炭酸塩殻を形成する単細胞生物で、生息域で底生有孔虫と浮遊性有孔虫に大別される。どちらも炭酸塩殻の酸素同位体比は炭酸塩殻形成時の生息場所の海水温を反映していると考えられる。本研究では、南太平洋で採取された浮遊性有孔虫、底生有孔虫、及び一部の底生有孔虫が形成するフロートチャンバの炭酸塩殻の酸素同位体比分析を行い、それぞれの生息水温の推定を行う事を目指した。その結果、浮遊性有孔虫と底生有孔虫の最外殻に形成された炭酸塩殻では厚さが $10\mu\text{m}$ 程度あり、SIMS を使った局所同位体比分析を行うことが出来た（図 2 左）。分析結果は Conventional な IRMS の分析値と誤差の範囲で一致する結果を得た。一方で、一部の底生有孔虫がある時期に浮遊するために形成するフロートチャンバについては、炭酸塩殻の厚さが $1\mu\text{m}$ 未満と極めて薄いため、本研究では同位体比分析を行うことが出来なかった。

しかし、図 2（右）に示すように、そのような極めて薄い炭酸塩殻であっても、研究成果（1）で確立した樹脂包埋と研磨の技術で表面観察が可能な状態が達成できていることが明らかになった。FE-SEM を用いた表面観察の結果から、フロートチャンバの炭酸塩殻は結晶性が弱く、組成も均一でない事が示唆された。フロートチャンバはわずか数時間のうちに急速に形成されることから、空隙率が高いか、あるいは炭酸塩形成の種となった有機膜との混合物で構成されている可能性が示唆される。

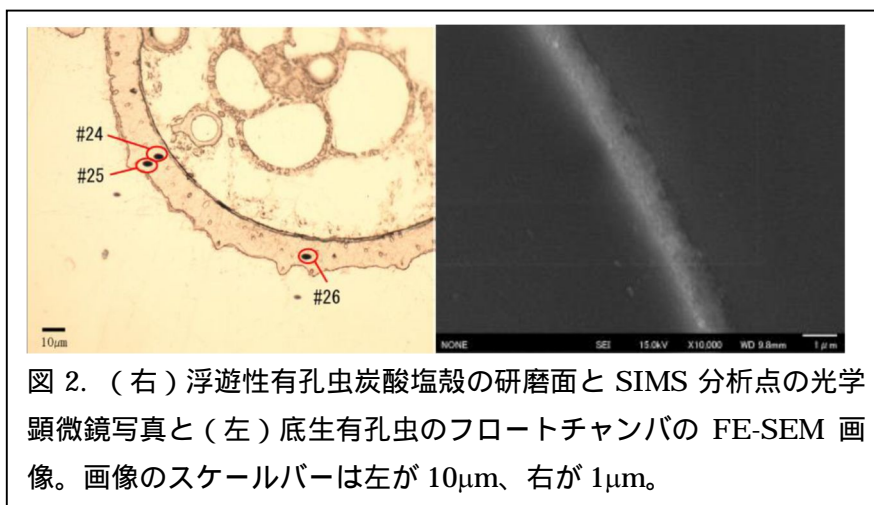


図 2.（右）浮遊性有孔虫炭酸塩殻の研磨面と SIMS 分析点の光学顕微鏡写真と（左）底生有孔虫のフロートチャンバの FE-SEM 画像。画像のスケールバーは左が $10\mu\text{m}$ 、右が $1\mu\text{m}$ 。

(4) クロマグロ耳石試料分析研究

魚類の産卵地海水温を研究するためには、耳石の中心付近を分析する必要がある。クロマグロの耳石は三次元的に複雑な形状を持つので、耳石の中心を通る研磨面を作るのが難しい。研究協力者である東京大学大気海洋研究所の木村博士、学生の羽根さんらによって耳石の中心を表面に露出させる切断・研磨法が確立され、クロマグロの耳石研究が出来るようになった（文献 ）。

魚類の耳石は主にアラゴナイトで出来ており、同じ CaCO_3 の組成を持つ標準試料のカルサイトとは異なる結晶構造を持つ。また、耳石には微量の有機物も含まれているため、酸素同位体分析データの補正係数がカルサイトと異なる可能性がある。そこで、耳石の補正係数を正確に決めるため、同じ耳石試料を SIMS と IRMS で分析してデータを比較した。その結果、耳石とカルサイトで補正係数に 0.4% の差がある事が明らかになった（文献 ）。この差は、過去に報告されたタラの耳石とカルサイトとの補正係数の差と誤差の範囲で一致している（文献 ）。

これらの基礎研究を踏まえ、クロマグロの耳石中心付近の酸素同位体比を分析して、産卵地の温度推定を行った。その結果、水温 $27\sim 31$ と産卵地と考えられる海域の海水温と一致する温度が得られた。また、太平洋産と日本海産で系統的な海水温の違いがみられた。これらの成果は論文としてまとめ現在査読中である（Hane et al., in revision）。

(5) 海底熱水鉱床研究

海底熱水鉱床は高温の熱水が海水と混合して急速に冷却される際に鉱床鉱物が沈殿して形成される。透水性が高く空隙の多い層で熱水からの沈殿と交代作用で鉱床が発達するため、鉱床形成の初期段階では固結性が低く細粒の鉱物が多く含まれる。こうした試料を研究するには本研究で確立した試料研磨法と局所同位体比分析法が有効である。また、研究協力者の清水博士と共同で硫黄同位体比分析に取り組んでいた事から（文献 ）、新たに研究協力者として野崎博士、長瀬博士らに参画してもらい、硫化鉱物の硫黄同位体比を分析して鉱床成長過程との比較に取り組む共同研究を実施した。

海洋研究掘削で回収された海底熱水鉱床試料では、細粒の Framboidal pyrite が散在する成長初期段階のものから、連続的で Framboidal pyrite を置き換えた様な硫化鉱物組織を持つ鉱床へと発達する様子が確認された。硫黄同位体比も Framboidal pyrite では $\delta^{34}\text{S} < -20\text{‰}$ が見られるのに対し、成長した自形 pyrite では $\delta^{34}\text{S} \sim 0\text{‰}$ と同位体比の大きな変動が見られ、硫化鉱物を作る硫黄の供給源が変化していることを示唆している（文献 ）。

<引用文献>

- Fujiya et al. (2019) Nature Astronomy, 3, 910-915.
- Fujiya et al. (2020) Geochimica et Cosmochimica Acta, 274, 246-260.
- Hane et al. (2017) PICES 2017 Annual Meeting abstract.
- Hane et al. (2018) 4th CLIoTOP symposium abstract.
- Matta et al. (2013) Rapid Communications in Mass Spectrometry 27, 691-699.
- Shimizu et al. (2019) Geochemical Journal, 53, 195-207.
- Nozaki et al. (2020) Goldschmidt conference abstract.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Fujiya Wataru, Aoki Yuto, Ushikubo Takayuki, Hashizume Ko, Yamaguchi Akira	4. 巻 274
2. 論文標題 Carbon isotopic evolution of aqueous fluids in CM chondrites: Clues from in-situ isotope analyses within calcite grains in Yamato-791198	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Geochimica et Cosmochimica Acta	6. 最初と最後の頁 246 ~ 260
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.02.003	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Fujiya W., Hoppe P., Ushikubo T., Fukuda K., Lindgren P., Lee M. R., Koike M., Shirai K., Sano Y.	4. 巻 3
2. 論文標題 Migration of D-type asteroids from the outer Solar System inferred from carbonate in meteorites	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nature Astronomy	6. 最初と最後の頁 910 ~ 915
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1038/s41550-019-0801-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Fukuda Kohei, Fujiya Wataru, Hiyagon Hajime, Makino Yoshiki, Sugiura Naoji, Takahata Naoto, Hirata Takafumi, Sano Yuji	4. 巻 52
2. 論文標題 Beryllium-boron relative sensitivity factors for melilitic glasses measured with a NanoSIMS ion microprobe	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 GEOCHEMICAL JOURNAL	6. 最初と最後の頁 255 ~ 262
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi:10.2343/geochemj.2.0510	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計16件（うち招待講演 1件/うち国際学会 9件）

1. 発表者名 Takayuki Ushikubo, Kenji Shimizu
2. 発表標題 Development for in-situ volatile element abundances, and hydrogen and sulfur 2-isotope analyses of silicate glasses by SIMS
3. 学会等名 82nd Annual Meeting of the Meteoritical Society (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 牛久保 孝行
2. 発表標題 無水鉱物の酸素同位体比から水の存在を探る
3. 学会等名 水惑星学全体会議
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 木村 伸吾、羽根 由里奈、横山 裕典、牛久保 孝行、石村 豊穂、宮入 陽介、小川 展弘
2. 発表標題 耳石酸素安定同位体比分析によるクロマグロの仔魚経験水温の推定
3. 学会等名 2019年水産海洋学会研究発表大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 野口 高明、大橋 憲昭、ブラッドレー ジョン、中嶋 大輔、中村 智樹、木村 眞、牛久保 孝行、木多 紀子、今栄 直也
2. 発表標題 GEMSを産する微隕石と惑星間塵に含まれるコンドルールと何揮発性包有物について
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2019年大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤谷 渉、青木 佑斗、牛久保 孝行、橋爪 光
2. 発表標題 Yamato 791198 CMコンドライト中の 炭酸塩鉱物粒子内における酸素・炭素同位体比の不均一性と水質変成過程での同位体比の変化
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2019年大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 牛久保 孝行、木村 眞
2. 発表標題 タギッシュレイク隕石のコンドルールとアイソレートオリビン粒子の酸素同位体比分布
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2019年大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤谷 渉
2. 発表標題 小惑星の揮発性物質存在量
3. 学会等名 2019年日本地球化学会年会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hane Y., Kimura S., Yokoyama Y., Miyairi Y., Ushikubo T., Ogawa N.
2. 発表標題 The application of SIMS d18O analysis for estimating spawning temperature of Pacific bluefin tuna using otolith.
3. 学会等名 6th International Otolith Symposium 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hane Y., Kimura S., Yokoyama Y., Miyairi Y., Ushikubo T., Ogawa N.
2. 発表標題 Identifying natal origin of Pacific bluefin tuna using otolith oxygen isotopes measured by SIMS.
3. 学会等名 4th CLIO TOP symposium (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kimura S., Hane Y., Yokoyama Y., Miyairi Y., Ushikubo T., Ogawa N.
2. 発表標題 Effects of global warming on spawning behavior of the Pacific bluefin tuna based on otolith oxygen stable isotope analysis.
3. 学会等名 PICES-2018 Annual Meeting (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ushikubo T., Fujiya W.
2. 発表標題 In situ oxygen three-isotope analysis of carbonates with 15um and 3um beam: Preliminary results.
3. 学会等名 Hayabusa 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ushikubo T., Kimura M.
2. 発表標題 Oxygen isotope systematics of chondrules and isolated olivine grains from the Tagish Lake C2 chondrite.
3. 学会等名 50th Lunar and Planetary Science Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Noguchi T., Ohashi N., Bradley J. P., Nakashima D., Nakamura T., Kimura M., Ushikubo T., Kita N. T., Imae N.
2. 発表標題 Chondrule-like objects and a refractory inclusion in GEMS-bearing antarctic micrometeorites and Interplanetary dust particles.
3. 学会等名 50th Lunar and Planetary Science Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Fujiya W., Aoki Y., Ushikubo T., Hashizume K.
2. 発表標題 Evolution of fluid composition inferred from calcite in the Yamato 791198 CM chondrite.
3. 学会等名 50th Lunar and Planetary Science Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yulina Hane
2. 発表標題 Development of methodology for analyses of larval ambient water temperature of Pacific bluefin tuna using SIMS
3. 学会等名 PICES-2017 Annual Meeting (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 牛久保 孝行
2. 発表標題 SIMSによる局所同位体比分析の地球科学への応用
3. 学会等名 北陸古海洋勉強会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	藤谷 涉 (Fujiya Wataru) (20755615)	茨城大学・理工学研究科(理学野)・助教 (12101)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	池原 実 (Ikehara Minoru) (90335919)	高知大学・教育研究部自然科学系理工学部門・教授 (16401)	
研究協力者	清水 健二 (Shimizu Kenji)	国立研究開発法人海洋研究開発機構・超先鋭研究開発部門(高知コア研究所)・技術研究員 (82706)	
研究協力者	木村 伸吾 (Kimura Shingo)	東京大学・新領域創成科学研究科・教授	
研究協力者	羽根 由里奈 (Hane Yulina)	東京大学・新領域創成科学研究科・大学院生	
研究協力者	木村 眞 (Kimura makoto)	国立極地研究所・特任教授	
研究協力者	野口 高明 (Noguchi Takaaki)	九州大学・基幹教育院・教授	
研究協力者	中嶋 大輔 (Nakashima Daisuke)	東北大学・理学研究科・講師	
研究協力者	野崎 達生 (Nozaki Tatsuo)	国立研究開発法人海洋研究開発機構・海底資源センター・グループリーダー代理 (82706)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 協力 者	長瀬 敏郎 (Nagase Toshiro)	東北大学・学術資源研究公開センター・准教授	