

機関番号：12601

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2010

課題番号：20340156

研究課題名（和文） ミクロン領域同位体分析法の開発から展開する銅の安定同位体地球化学

研究課題名（英文） Stable isotope geochemistry of copper, based on the development of isotope analyses of micron-size areas

研究代表者

野津憲治（NOTSU KENJI）

東京大学・大学院理学系研究科・名誉教授

研究者番号：80101103

研究成果の概要（和文）：1990年代以降、多重検出器型のプラズマイオン源質量分析装置によって銅の同位体比（ $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ ）の精密測定が行われ、各種天然試料の $\delta^{65}\text{Cu}$ は、標準物質NIST-SRM976に対して-16.3‰から+10.0‰まで変動することが示された。しかし、微小鉱物や粒子ごとの同位体比変動は不明のままであるため、微小領域同位体分析法の開発が進められた。本研究では、従来のチタンサファイヤ・フェムト秒レーザー（Ti:Sレーザー）を短波長化することにより、同位体分析のさらなる高精度化と分析空間分解能の向上を達成し、光学系の改造により、試料中の微小な銅鉱物の正確な観察と、より位置精度の高いレーザー照射を可能とした。さらに超微細鉱物試料（10ミクロン以下）に対する分析性能の向上を目指して、質量分析装置の高感度化と液中レーザーアブレーション法の実用化を図った。本研究により実用化した装置と実験法を用いて測定した各種天然試料銅の同位体比のデータをまとめて、銅の安定同位体地球化学の構築を図っている。

研究成果の概要（英文）：Precise determinations of $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ have been performed using a multi-collector type mass spectrometer with plasma ion source since 1990's, showing that the $\delta^{65}\text{Cu}$ values in various natural samples vary from -16.3 to +10.0‰ relative to NIST-SRM976 standard sample. The ratios of minute mineral grains or fine particles have not been measured because of analytical difficulty. In this work, Cu isotope analyses with higher precision and with higher space resolution were realized by shortening the wavelength of the conventional Ti:S femto-second laser. The remodeling of the optical system enables more accurate laser ablation to the minute mineral targets. Furthermore, The laser ablation in solutions was applied to analyze super-fine particles with less than 10 μm . Copper isotope data of various natural samples were obtained using above-mentioned novel apparatus and analytical methods to construct stable isotope geochemistry of copper.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	11,800,000	3,540,000	15,340,000
2009年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011年度	0	0	0
2012年度	0	0	0
総計	14,700,000	4,410,000	19,110,000

研究分野：同位体地球化学

科研費の分科・細目：地球惑星科学・地球宇宙化学

キーワード：プラズマイオン源質量分析、銅同位体組成、微小領域同位体分析、高精度同位体分析、フェムト秒レーザー、液中レーザーアブレーション法、銅鉱物、安定同位体地球化学

1. 研究開始当初の背景

(1) Cuには質量数63と65の二つの安定同位体が存在し、両同位体とも放射性壊変の影響を受けない。このため、同位体比に変動があるとすれば、異なった元素合成原子核反応の寄与が残って現れる場合と、天然で起きる現象の同位体効果を反映している場合に限られ、地球物質では、後者の同位体効果のみ考えればよい。したがって、各種の地球物質のCu同位体比変動は、地球で起きた同位体効果を伴う地学現象を反映している。

(2) 1960年代にShieldsらにより行われたCuの同位体比の先駆的な研究によれば、隕石も含めて天然試料で $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$ 比が12‰(12/1000)程度変動することが示されたが、当時の分析精度は95%信頼限界で1.5‰であったため、分析結果の記述以上の学問的な進展はなかった。

(3) 1990年代に入るとICP-MSの登場で、それ以前は分析誤差の範囲内で同位体比の変動が検出できなかった多くの元素について、 10^{-6} のオーダーの極めてわずかな同位体比変動が検出できるようになった。Cuもこのような元素の一つで、Cuの安定同位体地球化学の研究は、地球外物質を対象として太陽系の先駆物質を探る研究、銅鉱床に特化した詳細な鉱床成因の研究の2つの方向で進展してきた。しかし、火山岩やマントル由来岩石を対象として固体地球内部のCu同位体比分布を調べ、固体地球内の物質循環を調べる研究は進まなかった。

(4) 微小鉱物結晶の集まった岩石では、鉱物一つ一つが、生成された物理化学的環境を反映して異なる同位体比をもつ可能性があるが、試料を溶液化してCuを分離し、溶液で質量分析する従来の手法では、微視的な変動は無視した議論しか展開できなかった。近年、レーザーを使ってミクロンサイズの領域の質量分析を行う手法が開発されたが、従来のレーザーでは、主に分析感度・精度の点で、Cuを含む鉱物や金属試料の同位体分析が事実上不可能であった。

2. 研究の目的

(1) 本研究では、まず、超短パルス・フェムトレーザーを用い、微小領域(例えば鉱物一粒一粒)を気化させ質量分析を行なう方法を開発し、マントル岩、火山岩中の鉱物一つ一つのCu同位体組成を高精度に測定する方法を確立する。

(2) 新たに確立した方法を用いて、各種の地

球試料の分析を行ない、Cu同位体比のマントル内での不均質性、海嶺、島弧、ホットスポットなど異なった場での特長を明らかにする。マグマ生成と密接に関連して硫化鉱物が生成していることは、鉱物間のCu同位体比変動を指標として、マグマ生成に関与した物質の同定、それらの移動過程、反応メカニズムを研究する。

(3) 本研究の究極の目標は、Cuの安定同位体比変動を全地球の物質循環の解明に役立てようとするので、これまで使われてきたSrやNdの同位体比変動が放射性核種の壊変によるためCuとは異なる情報を与えるので、それらとも統合して新たな物質循環像が構築できる可能性がある。その結果は、例えば島弧で起きている地学現象の解明に役立つし、地球外物質の結果との比較は地球の始原物質の特定にも結びつく。

3. 研究の方法

(1) フェムト秒レーザーを用いることにより、金属試料の化学組成・同位体組成分析の信頼性は飛躍的に向上する。本研究では、従来のチタンサファイヤ・フェムト秒レーザー(Ti:Sレーザー)を短波長化することにより、同位体分析のさらなる高精度化と分析空間分解能の向上を目指す。

(2) 分析性能の向上(レーザービーム径の絞り込みと深さ方向の分析空間分解能の改善)をはかるとともに、分析装置としての性能の安定化(長時間にわたって分析性能を維持できる分析システムの構築)を進める。そのため、レーザー光の収束光学系を変更し、焦点面に光学レンズを配置しない光学系をとることで長時間分析での性能劣化を最小限に抑える。

(3) 試料形成過程の議論に不可欠な超微細鉱物試料(10ミクロン以下)に対する分析性能の向上を目指して、質量分析装置の高感度化と液中レーザーアブレーション法の実用化を図る。

(4) 本研究で開発した方法による銅の同位体データのトレーサビリティを保証するため、標準試料の分析を行う。その上で、地球上のマントル岩石、各種火山岩中の鉱物の銅同位体比のデータを蓄積し、地球上での銅の挙動を明らかにし、銅の循環モデルを構築する。

4. 研究成果

(1) 分析空間分解能の向上

本研究では、分析空間分解能の改善を目的にレーザー波長の紫外線化を図った。既存設備であるチタンサファイア超短パルスレーザー (CyberProbe 1) に新たに波長変換機 (THGユニット) を組み込むとともに、レーザー光を絞り込むための新規光学系の設計および製作を行った。この改造によりレーザー光径を従来の15-20ミクロンから5ミクロン程度まで絞り込むことが可能となった (図1)。

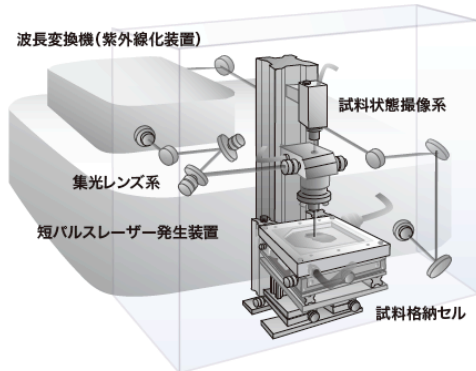


図1 本研究で設計・製作した紫外線超短パルスレーザー発振装置。レーザー本体から出てきたレーザー光 (近赤外線) を、波長変換機を通すことで紫外線化する。波長を短くすることで、レーザービームを小さく絞り込むことができる。

レーザー光を絞り込むことによりエアロゾル化される試料の量が少なくなり、同位体比データの精度や信頼性が低下する可能性が懸念されたが、本研究ではレーザーを絞り込んだ際にも分析精度の大幅な低下は観測されなかった。これはレーザー光を紫外線化することで、生成する試料エアロゾルサイズが微細化されるため、試料から質量分析計までの輸送効率が改善されたためと解釈できる。今回のレーザー波長の紫外線化により、分析感度を概ね維持したまま、分析空間分解能の大幅な改善が達成でき、より微細な鉱物試料から正確な同位体組成情報を引き出すことが可能となった。

(2) 分析データのトレーサビリティの向上

本研究グループでは、これまでに様々な銅鉱床試料に対して精密銅同位体分析を行ってきた。これまでの結果から、超短パルスレーザーを用いた場合でも、試料の化学組成の違いに起因する系統誤差 (マトリックス効果) が顕在することが明らかとなった。これは、地球化学試料から正確な分析結果を得るには、分析試料と同じ化学組成をもつ同位体標準物質が不可欠であることを意味する (Ikehata et al., JAAS, 2008)。そこで本研究を通じていくつかの鉱床試料に対応して、同じ化学組成をもつ同位体標準物質を準備し、同位体分析に適用してきた。しかし天然に存在する銅鉱床は多種多様であり、全ての自然銅鉱床に

対応した同位体標準物質を用意することは現実的ではない。そこで本研究では局所同位体分析データのトレーサビリティ (データの直接相互比較をすること) を確保するため、新たに液中レーザーアブレーション法 (laser ablation in liquid: LAL) の開発を行った。液中レーザーアブレーション法は、固体分析試料を超純水中に入れ、液中でレーザーアブレーションする方法である (図2)。レーザーによりエアロゾル化された試料は、殆ど損失することなく純水に捕獲される。LAL法は、従来は固体物質からナノ粒子を作る手法として広く用いられているが、本研究ではこの手法を化学分析に応用した。

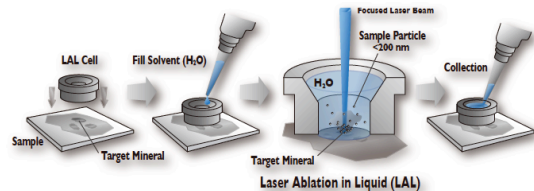


図2 本研究で開発した液中レーザーアブレーション法の概念図。固体分析試料を超純水中に設置し、水中で直接レーザーアブレーションを行う。生成した試料エアロゾルは、損失することなく水中で捕獲できる。捕獲した試料は、必要に応じて化学分解処理・元素分離操作を行い、化学組成・同位体分析する。

LAL法では試料は懸濁液として回収されるが、固体サイズが非常に小さい (20~100 ナノメートル程度) ため、容易に酸分解・溶液化が可能で、必要に応じて化学分離操作によって主成分元素や分析妨害元素の除去が可能である。従って、レーザーによる局所サンプリングであるという特長を維持したまま、試料のマトリックス組成の違いを低減した試料調製が可能となり、得られる同位体データの信頼性を大幅に改善することができる。このLAL法については、国際学術雑誌に受理されており、海外からも広く注目されている (Okabayashi et al., JAAS, in press)。また本研究グループでは、さらにその実用的応用を進めており、これまでに化学組成が連続的に変化する鉱床試料から正確な同位体データを取得することに成功している。ここで開発したLAL法は、複雑な地球化学試料、特に鉱床試料の局所同位体分析において、最も信頼性の高い同位体データを得られる分析手法になるものと期待している。

(3) 天然試料の測定と銅の安定同位体地球化学の構築

これまでに数多くの天然試料の $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ の精密測定が行われており、 $\delta^{65}\text{Cu}$ の変動幅は、標準物質 NIST-SRM976 の値に比べて -16.3%から+10.0%と報告されている。マンタル物質の測定例は極めて少ないが、海嶺玄武岩、海洋等玄武岩、マンタル起源岩石などは、-0.6~+0.4%の範囲に入り、始源的な地球物質はこの範囲で均一であるとされている。改良した装置と新しい分析法で多くの微小鉱

物の測定を行っており、すでに公表された別子型含銅硫化鉱床の結果(Ikehata et al., EG, 2011)を図3に示す。別子型鉱床は過去に起き

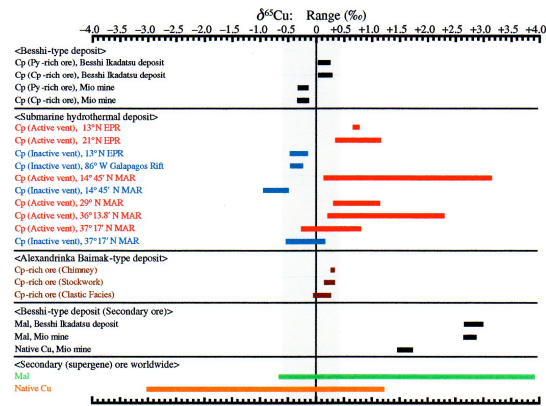


図3 別子型含銅硫化鉱床、海底熱水鉱床の銅同位体比

た海嶺熱水活動に伴う鉱化作用起源と考えられており、その Cu 同位体比は熱水活動が起きていた時代のマンツルの値を反映している。図3の結果は、熱水起源の一次鉱物は現在のマンツルの $\delta^{65}\text{Cu}$ 値の範囲に入り、マンツルの Cu 同位体比が1億年前から変化していないことを示している。一方、二次鉱物は鉱物生成に際して同位体効果を反映して高い $\delta^{65}\text{Cu}$ をもっている。まだ未投稿データであるが、伊豆小笠原弧の数多くの火山岩の $\delta^{65}\text{Cu}$ は $0 \sim +0.5\text{‰}$ で、マンツルの値の範囲よりわずかに高くシフトしているように見える。島弧マンツルが高い $\delta^{65}\text{Cu}$ の物質を取り込んでいる可能性があり、固体地球物質循環の重要な発見につながるため、再検討を行っている。

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27件)

- ① Ikehata, K., Notsu, K., and Hirata, T., Copper isotope characteristics of copper-rich minerals from Besshi-Type volcanogenic massive sulfide deposits, Japan, determined using a femtosecond LA-MC-ICP-MS, *Economic Geology*, 査読有, 106, 307-316 (2011).
- ② Sato, K., Santosh, M., Tsunogae, T., Chetty, T.R.K. and Hirata, T., Laser ablation ICP mass spectrometry for zircon U-Pb geochronology of metamorphosed granite from the Salem Block: Implication for Neoproterozoic crustal evolution in southern India, *J. Mineral. Petrol. Sci.*, 査読有, 106, 1-12 (2011)
- ③ Safonova, I., Maruyama, S., Hirata, T.,

Kon, Y. and Rino, S., LA ICP MS U-Pb ages of detrital zircons from Russia largest rivers: Implications for major granitoid events in Eurasia and global episodes of supercontinent formation, *J. Geodynam.*, 査読有, 50, 134-153 (2010)

- ④ Iizuka, T., Komiya, T., Rino, S., Maruyama, S., and Hirata, T., Detrital zircon evidence for Hf isotopic evolution of granitoid crust and continental growth, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 査読有, 74, 2450-2472 (2010)
- ⑤ Iizuka, T., Nakai, S., Sahoo, Y.V., Takamasa, A., Hirata, T. and Maruyama, S., The tungsten isotopic composition of Eoarchean rocks: Implications for early silicate differentiation and core-mantle interaction on Earth, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 査読有, 291, 189-200 (2010)
- ⑥ Nishizawa, M., Yamamoto, H., Ueno, Y., Tsuruoka, S., Shibuya, T., Sawaki, Y., Yamamoto, S., Kon, Y., Kitajima, K., Komiya, T., Maruyama, S. and Hirata, T., Grain-scale Iron isotopic distribution of pyrite from Precambrian shallow marine carbonate revealed by femtosecond laser ablation multi-collector ICP-MS technique: Potential proxy for the redox state of ancient seawater, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 査読有, 74, 2760-2778 (2010)
- ⑦ 野津憲治, 過去の地球の出来事を探る安定同位体比の変動を追う、*化学*, 査読無, 64(No. 7), 38-43 (2009)
- ⑧ Irisawa, K., Yin, Q.-Z. and Hirata, T., Discovery of non-radiogenic tungsten isotopic anomalies in the Allende CV3 chondrite, *Geochem. J.*, 査読有, 43, 395-402 (2009)
- ⑨ Iizuka, T., Komiya, T., Johnson, S.P., Kon, Y., Maruyama, S. and Hirata, T., Reworking of HADEAN crust in the Acasta gneisses, 1 northwestern Canada: Evidence from in-situ Lu-Hf isotope analysis of zircon, *Chem. Geol.*, 査読有, 259, 230-239 (2009)
- ⑩ Hirata, T., Tanoshima, M., Suga, A., Tanaka, Y., Nagata, Y., Shinohara, A. and Chiba, M., Isotopic analysis of calcium in blood plasma and bone from mouse samples by multiple collector-ICP-mass spectrometry, *Anal. Sci.*, 24, 1501-1507 (2008)
- ⑪ Ohno, T., Komiya, T., Ueno, Y., Hirata, T. and Maruyama, S., Determination of

$^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mass -dependent isotopic fractionation and radiogenic isotope variation of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in the Neoproterozoic Doushantuo Formation, Gondwana Res., 査読有, 14, 126-133 (2008)

- ⑫ Hirata, T. and Kon, Y., Evaluation of analytical capability of NIR femto-second laser ablation - inductively coupled plasma mass spectrometry. Anal. Sci., 査読有, 24, 345-353 (2008)
- ⑬ Ikehata, K., Hirata, T. and Notsu, K., In situ Cu isotope analysis of copper-rich materials by near-IR femtosecond laser ablation. J. Anal. Atom. Spectrom., 査読有, 23, 1003-1008 (2008)

[学会発表] (計20件)

- ① 平田岳史, レーザーアブレーション ICPMS 法 (LA-ICPMS 法) による U-Pb 年代測定 (招待講演)、第 35 回フィッショントラック研究会、2011 年 1 月 7 日、京都
- ② Hirata, T., Non-traditional Applications of Laser Ablation Technique into the Earth Sciences (invited), The international chemical congress of pacific basin societies (PACIFICHEM 2010), 2010 年 12 月 18 日、ホノルル
- ③ Hirata, T., Laser Ablation -ICP-mass spectrometry (invited), The 3rd Asia-Pacific Workshop on Laser Ablation, 2010 年 12 月 2 日、武漢
- ④ Hirata, T., Introduction of laser ablation-ICP mass spectrometry as a multifaced tool in Earth and Biosciences (invited), JAAS Symposium on Atomic Spectrometry, 2010 年 11 月 24 日、北京
- ⑤ Hirata, T., In-situ Elemental and Isotopic Analyses using Femtosecond-Laser Ablation -ICP-mass Spectrometry for Geochemical Samples (invited), Western Pacific Geophysical Meeting (WPGM), 2010 年 6 月 24 日、台北
- ⑥ Notsu, K., Ikehata, K. and Hirata, T. Copper isotope ratio ($^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$) as a tracer of volcanological studies, Cities on Volcanoes 6, 2010 年 6 月 1 日、テネリフェ (スペイン)
- ⑦ 平田岳史, 山崎絵里香、田中佑樹、高田和子、篠原厚子、千葉百子、元素代謝の新しいマーカーとしての同位体組成情報 (招待講演)、日本薬学会第 130 年会、2010 年 3 月 30 日、岡山
- ⑧ Hirata, T., New Application of the femtosecond laser ablation technique for high-spatial resolution isotope geochemistry (invited), MicroAnalysis

Processes Time (MAPT2009), 2009 年 8 月 31 日、エジンバラ (英国)

- ⑨ Ikehata, K., Notsu, K. and Hirata, T., Development of in-situ determination of Cu isotope ratios in copper-rich materials by NIR femtosecond-LA-MC-ICP-MS. European Winter Conference on Plasma Spectroscopy, 2009 年 2 月 16 日、グラッツ (オーストリア)
- ⑩ Hirata, T., In situ Cu isotope analysis of copper-rich materials by near-IR femtosecond laser ablation (invited), Asia-Pacific Winter Conference on Plasma Spectroscopy, 2008 年 11 月 20 日、つくば
- ⑪ Hirata, T., Ikehata, K., Notsu, K., Yamamoto, H., Nishizawa, N. and Ueno, Y., In-situ Isotopic Analysis of Fe and C in Geochemical Samples using NIR Femtosecond Laser Ablation-MC-ICP-Mass Spectrometry (invited), 9th European Workshop on Laser Ablation, 2008 年 7 月 8 日、ブラハ
- ⑫ Hirata, T., Elemental Analysis using Femtosecond Laser Ablation -ICP Mass Spectrometry in Earth's Science (invited), 9th International Symposium on Laser Precision Microfabrication, 2008 年 6 月 18 日、ケベック

[図書] (計1件)

- ① 野津憲治, 宇宙・地球化学、朝倉書店、pp.295 (2010)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.kueps.kyoto-u.ac.jp/~web-geochem/Home.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

野津 憲治 (NOTSU KENJI)

東京大学・大学院理学系研究科・名誉教授
研究者番号: 80101108

(2) 研究分担者

平田 岳史 (HIRATA TAKAFUMI)

京都大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号: 10251612