

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25610161

研究課題名(和文) 流体包有物の流体のその場同位体分析法の開発

研究課題名(英文) Development of in-situ isotope analysis of fluid inclusions' fluid

研究代表者

垆本 尚義 (YURIMOTO, HISAYOSHI)

北海道大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：80191485

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：鉱物中の流体包有物は、その鉱物が晶出時の母液を取り込んだもので地下深部流体を直接分析できる貴重なサンプルである。流体には水素、酸素、炭素、窒素等の元素が含まれておりその同位体組成は流体の起源を探る鍵として使われている。本研究では、流体包有物を凍結して、研磨を行い、流体を表面に露出させた後、二次イオン質量分析法で流体構成元素の同位体分析を行う試料作成法を開発した。

研究成果の概要(英文)：Fluid inclusions in minerals represent host fluid when the mineral has been grown in planet interior and in the past. The fluid consists of hydrogen, oxygen, carbon and nitrogen and their isotopic compositions are useful to study origin of the fluid. In this study, we developed a novel analytical method for isotopic analysis of fluid inclusions applying secondary ion mass spectrometry with cryogenic freezing of samples. We also developed grinding and polishing techniques to expose fluid inclusions on the sample surface under cryogenic conditions.

研究分野：宇宙地球化学

キーワード：地球化学 宇宙化学 惑星起源・進化 岩石・鉱物・鉱床学 流体

1. 研究開始当初の背景

鉱物形成場の化学システムの理解とその形成場の成因を研究することは地球化学研究の基本的な研究テーマの一つである。流体包有物は鉱物が晶出したときの周囲の母液がトラップされたものであり、地下流体の直接のサンプリング試料である。

一方、流体の構成元素である水素、酸素、炭素、窒素、硫黄等の同位体比は流体の成因を解明するための非常に有用なデータであることが知られている。流体中のこれらの元素の同位体比を測定するためには mm サイズ以上の大きな流体包有物が必要であった。鉱物中に多量に存在する流体包有物は μm サイズであるので、従来の方法では個々の流体包有物を測定することが不可能であった。もし、この普通の流体包有物の構成元素の同位体比をその場分析できれば、その鉱物の生成場の化学システムを知るのみならず、結晶成長につれて、化学システムがどのように変遷していったかも知ることができる。

本研究は、これまで極めて困難で一部の特殊な例においてでしか実現されていなかった鉱物中の流体包有物の流体構成元素の同位体比の場分析を可能とする分析方法を開発に挑戦するものである。

申請者はこれまで二次イオン質量分析法(SIMS)の開発を研究の一つとして行ってきた。SIMSの特徴は、固体試料中の μm サイズの微小領域の同位体分析ができることである。これまで、鉱物の微小領域の水素、酸素、炭素、窒素、硫黄の同位体測定を 1~10% の精度で分析する方法を開発してきた。もし流体包有物を固体にして SIMS のサンプルチャンバーに入れることができたなら、同程度の精度で流体包有物のその場分析が可能であることが期待できる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、鉱物中の流体包有物の流体のその場同位体分析法を開発することである。流体包有物はその鉱物が晶出時の母液を取り込んだもので地下深部流体を直接分析できる貴重なサンプルである。流体には水素、酸素、炭素、窒素等の元素が含まれておりその同位体組成は流体の起源を探る鍵として使われている。本研究では、流体包有物を凍結して、研磨を行い、流体を表面に露出させた後、二次イオン質量分析法で流体構成元素の同位体分析を行う試料作成法を開発する。この試料作成法が完成すれば、 μm サイズの流体包有物から水素、酸素、炭素、窒素の同位体比がその場分析可能になる。鉱物成長の化学システムを決定することは地球化学研究の基礎であるため、本研究は地球化学研究全分野に役立つ実用的にも応用可能な研究課題と考えられる。

3. 研究の方法

本研究期間内に実施した研究は、流体包有物の流体を鉱物表面に露出させ、研磨し、SIMS により流体の二次イオンを検出するまでの試料作成方法の確立である。

流体包有物を凍結研磨し測定という基本的な考え方はオーソドックスなので斬新性はない。しかし、オーソドックスな考え方でできるはずであるのに、本研究以前に流体包有物のその場分析が実用化されず普及していない状況を鑑みると本研究のチャレンジ性は大きい。チャレンジしなければならない点は、

- (1) 流体包有物の流体は塩濃度が高いので、試料温度は、食塩と水の共晶点温度 (-21.3°C) より低温、より安全性を考慮して -30°C 以下の温度で測定が終わるまでのすべての実験が行われること。
- (2) 流体凍結研磨により凍った流体を試料表面に露出させること。
- (3) 結霜防止のため水蒸気フリーの雰囲気中で研磨すること。
- (4) 測定時のチャージアップ防止のため、凍結流体上に金属薄膜コーティングをすること。
- (5) 凍結流体が表面暴露時から SIMS 測定終了まで蒸発・融解しないこと。

であった。

本研究では、SIMS による同位体分析に適合するように研究計画を企画した。SIMS では試料の平滑表面に流体包有物を露出させる必要がある。研磨のために流体を凍結状態に保つ必要がある。サンプルチャンバーは超高真空であるため、流体は凍結させる必要がある。また、SIMS 分析時のチャージアップ除去法を考慮する必要がある。このうち、分析時の試料冷却ステージの準備は別予算で既に開発している。1年目には、試料の凍結研磨法、2年目にはチャージアップ除去法の研究開発計画を予定した。

上記(1)の条件をクリアするため、試料研磨盤に液体窒素プールを作成し、 -100°C 程度まで冷却可能な研磨機を設計し北大電子科学研究所技術部機械工作室において製作した。このとき、研磨盤と駆動部との間の断熱性を十分とることが必要であった。この研磨盤の上にベアリング機構を持つスライド式試料研磨機構を設計製作した。また、研磨盤への液体窒素自動補給装置を設計製作した。

次に、窒素雰囲気コントロールできるグローブボックスを製作し、研磨装置全体をその中に設置した。この機構により、上記(2)の条件をクリアした。

次に、冷凍ステージ(新規製作)を装備した反射顕微鏡をグローブボックスに設置した。この顕微鏡による試料表面観察を行い、上記(3)の条件をクリアした。この試料に対し、試料表面に露出した凍結流体包有物を速やかに観察できるようにし、研磨による露出程度を迅速に検定し SIMS 最適試料の製作を

できる様にした。

2 年度は表面に暴露した凍結流体上に金の薄膜コーティングを行う装置開発を行った。この装置は既存の金薄膜イオンコーターの試料台を試料冷却台に改良し、極低温で金薄膜をスパッタ蒸着することにより、金蒸着中の凍結流体の蒸発と融解を防止した。そして、上記(4)の条件をクリアした。また、この段階で重要なことは、霜がつかない清浄な凍結流体表面をずっと維持することである。そのためイオンコーターもグローブボックス内に設置した。

表面に金蒸着を施した試料は冷却ステージを装備した SIMS のサンプルチャンバーに移送される。グローブボックスと SIMS サンプルチャンバーは室内中の移動が伴うため、この間の移送期間中に試料が空気に触れないような不活性ガス環境試料冷却機構付きトランスポーター装置が必要になる。この装置を設計製作した。

最後の条件は上記(5)である。このため、SIMS 装置のサンプルチャンバーに冷却ステージを装着した。この冷却ステージは液体窒素により約 -190°C の一定温度に測定中の試料を保つことができる。この温度の時の氷の蒸気圧は 10^{-19} Pa なので測定中の凍結流体の蒸発は無視できると考えられる。

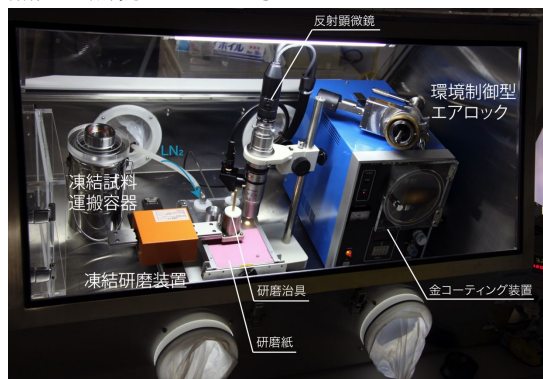


図1 凍結研磨システム。



図2 表面に露出した食塩結晶中の流体包有物。

以上の実験操作をスムーズに繰り返すことができるように、調整改良加工を繰り返し、SIMS 分析可能な凍結流体包有物試料作成方法、チャージアップ防止方法を最適化し、最終的にすべての実験操作がスムーズに繰り返すことができるように各段階の実験装置と操作を調整

し流体包有物のその場同位体分析法を完成させた。

4. 研究成果

本研究で開発した凍結研磨システムの写真を図1に示す。液体窒素による凍結研磨装置、表面観察用光学顕微鏡、金コーティング装置が窒素雰囲気グローブボックス内に配置されている。本研磨装置を用いて作成した凍結流体包有物の表面露出研磨片を図2に示す。図3は冷却ステージを装備した SIMS により流体包有物の同位体分析を測定中の写真である。

図2のサンプルに金蒸着を施し、流体が凍結状態のまま SIMS 分析を行った結果が図4と図5である。図4には ^{17}O (左)と ^{16}OH (右)のフラットピークが得られている。氷からの二次イオン強度は ^{16}OH 強度が ^{17}O 強度より5000倍大きい。そのため、 ^{16}OH 強度の影響を1%以下にするには、超高質量分解能モードが必要である。



図3 冷却ステージを装備した SIMS。

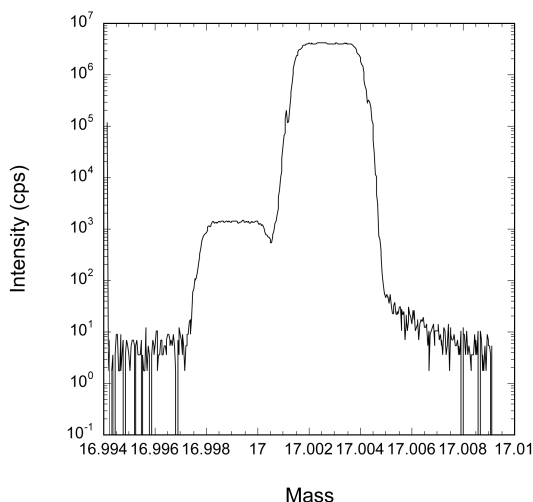


図4 流体包有物の質量数 17 のスペクトル。

本研究で行われた 3 酸素同位体分析結果と従来の方法(Yurimoto et al. 2014)との比較を図5に示す。従来の方法では、試料表面

の静電的チャージアップが不可避であり、そのため、分析結果は図上の傾き 1/2 の直線にそった見かけの質量分別効果を除去できなかった。しかしながら、本課題で開発した分析法では見かけの質量分別による分析結果の分散が起こらず、数%の再現性で安定した分析が行われていることがわかる。

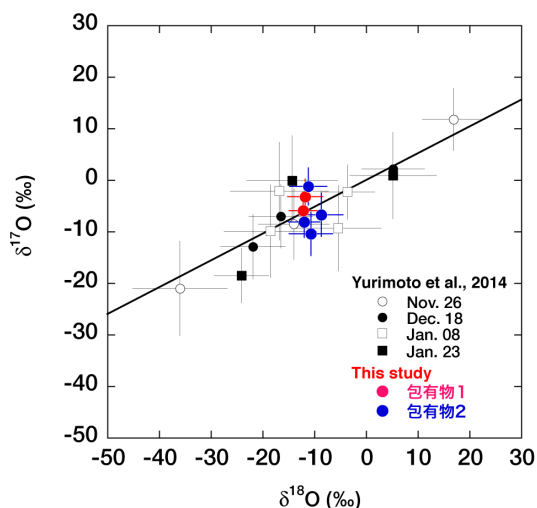


図5 本分析法による酸素同位体分析の誤差の向上。

以上の研究成果は、今後、次のような研究に直接応用され、役立つと考えられる。

- (1) 地殻流体や地球深部流体の直接分析：地殻流体のその場サンプリングは困難であるが、流体包有物は地下深部における鉱物生成場の流体をトラップしたものである。
- (2) 地球外流体の直接分析：地球外流体のサンプリングはされていないが、コンドライト中の鉱物には流体包有物が存在していることが知られている。
- (3) 堆積作用、続成作用、変成作用における流体の科学
- (4) 金属鉱床における鉱化作用
- (5) 石油探鉱

したがって、地球化学、宇宙化学、岩石学、体積学、地質学、資源地質学、環境科学等多くの分野に貢献できると考えられる。

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 16 件)

Yurimoto, H., Itoh, S., Zolensky, M., Kusakabe, M., Karen, A. and Bodnar, R. (2014) Isotopic compositions of asteroidal liquid water trapped in fluid inclusions of chondrites. *Geochem. J.* 48, 549-560. 査読有
 Zellmer, G. F., Hwang, S.-L., Sakamoto, N., Iizuka, Y., Harada, S., Kimura, J.-I., Tamura, Y. and Yurimoto, H. (2014) Interaction of arc magmas with subvolcanic hydrothermal systems: insights from compositions and metasomatic textures of olivine crystals in

fresh basalts of Daisen and Mengameyama, Western Honshu, Japan. In G. F. Zellmer, M. Edmonds and S. M. Straub, Eds. *The Role of Volatiles in the Genesis, Evolution and Eruption of Arc Magmas*, Special Publications, 410. Geological Society of London, London. Doi: 10.1144/SP410.1. 査読有

Uesugi, M., Noguchi, R., Matsumoto, T., Matsuno, J., Nagano, T., Tsuchiyama, A., Harada, S., Yokoyama, K., Yodo, Y., Takeda, N., Yada, T., Yakame, S., Karouji, Y., Ishibashi, Y., Abe, M., Okada, T., Fujimura, A., Ebihara, M., Kitajima, F., Nagao, K., Nakamura, T., Naraoka, H., Noguchi, T., Okazaki, R. and Yurimoto, H. (2014) Investigation of cutting methods for small samples of Hayabusa and future sample return missions. *Meteorit. Planet. Sci.* 49, 1186-1201. 査読有

Zhang, A.-C., Itoh, S., Sakamoto, N., Wang, R.-C. and Yurimoto, H. (2014) Origins of Al-rich chondrules: Clues from a compound Al-rich chondrule in the Dar al Gani 978 carbonaceous chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 130, 78-92. 査読有

Wakita, S., Nakamura, T., Ikeda, T. and Yurimoto, H. (2014) Thermal modeling for a parent body of Itokawa. *Meteorit. Planet. Sci.* 49, 228-236. 査読有

Zellmer G. F., Sakamoto N., Iizuka Y., Miyoshi M., Tamura Y., Hsieh H.-H. and Yurimoto, H. (2014) 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 SW Japan. In *Orogenic Andesites and Crustal Growth*, Geological Society, London, Special Publications, Vol. 385 (ed. A. Gómez-Tuena, S. M. Straub, and G. F. Zellmer), 161-184. doi: 10.1144/SP385.3. 査読有

Shiao, J.-C., Itoh, S., Yurimoto, H., Iizuka, Y. and Liao, Y.-C. (2014) Oxygen isotopic distribution along the otolith growth axis by secondary ion mass spectrometry: Applications for studying ontogenetic change in the depth inhabited by deep-sea fishes. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 84, 50-58. 査読有

Paque, J. M., Sutton, S. R., Simon, S. B., Beckett, J. R., Burnett, D. S., Grossman, L., Yurimoto, H., Itoh, S. and Connolly, H. C. (2013) XANES and Mg isotopic analyses of spinels in Ca-Al-rich inclusions: Evidence for formation under oxidizing conditions. *Meteorit. Planet. Sci.* 48, 2015-2043. 査読有
 Zhang, A.-C. and Yurimoto, H. (2013) Petrography and mineralogy of the ungrouped type 3 carbonaceous chondrite Dar al Gani

978. Meteorit. Planet. Sci. 48, 1651-1677. 査読有

Hashiguchi, M., Sakaguchi, I., Sakamoto, N., Yurimoto, H., Hishita, S. and Ohashi, N. (2013) Ion implantation and diffusion of zinc in dense SnO₂ ceramics. Journal of the Ceramic Society of Japan 121, 1004-1007. 査読有

Sakaguchi, I., Sakamoto, N., Hashiguchi, M., Yurimoto, H., Hishita, S. and 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. 査読有

Hashiguchi, M., Kobayashi, S. and Yurimoto, H. (2013) In situ observation of D-rich carbonaceous globules embedded in NWA 801 CR2 chondrite. Geochim. Cosmochim. Acta. 122, 306-323. Doi:10.1016/j.gca.2013.08.007. 査読有

Negishi, H., Arai, S., Yurimoto, H., Ito, S., Ishimaru, S., Tamura, A. and Akizawa, N. (2013) Sulfide-rich dunite within a thick Moho transition zone of the northern Oman ophiolite: implications for the origin of Cyprus-type sulfide deposits. Lithos 164-167, 22-35. 査読有

Imamura, K., Ogasawara, Y., Yurimoto, H. and Kusakabe, M. (2013) Carbon isotope heterogeneity in metamorphic diamond from the Kokchetav UHP dolomite marble, northern Kazakhstan. International Geology Review 55, 453-467. 査読有

Ebata, S., Ishihara, M., Kumondai, K., Mibuka, R., Uchino, K. and Yurimoto, H. (2013) Development of an ultra-high performance multi-turn TOF-SIMS/SNMS System "MULTUM-SIMS/SNMS". J. Am. Soc. Mass Spectrom. 24, 222-229. DOI 10.1007/s13361-012-0528-2. 査読有

Wakaki, S., Itoh, S., Tanaka, T. and Yurimoto, H. (2013) Petrology, trace element abundances and oxygen isotopic compositions of a compound CAI-chondrule object from Allende. Geochim. Cosmochim. Acta 102, 261-279. 査読有

[学会発表](計10件)

Yurimoto, H., Bajo, K., Olinger, C. T., Jurewicz, A. J. G., Sakaguchi, I., Suzuki, T., Ito, S., Ishihara, M., Uchino, K., Wieler, R. and Burnett, D. S. (2015) In-Situ Depth Profile of Solar Wind Helium from Genesis Diamond-Like Carbon. 46th Lunar and Planetary Science Conference, LPI Contribution No. 1832, p.1766. 46th Lunar and Planetary Science Conference (March 16-20, 2015, The Woodlands, Texas, USA)
Yurimoto, H., Bajo, K., Jurewicz, A., Olinger,

C. T., Burnett, D. S., Sakaguchi, I., Suzuki, T., Ito, S., Ishihara, M., Uchino, K. and Nagao, K. (2014) Depth profiling analysis of solar wind helium implanted in NASA Genesis samples and implications to JAXA Hayabusa samples. HAYABUSA 2014: Symposium of Solar System Materials (December 4-5, 2014, Sagami-hara, Japan)

Yurimoto, H., Itoh, S., Zolensky, M., Kusakabe, M., Karen, A. and Bodnar, R. (2014) Isotopic compositions of asteroidal liquid water trapped in fluid inclusions of chondrites. The 5th Symposium on Polar Science (December 2-5, 2014, Tachikawa, Tokyo, Japan)

Yurimoto, H. (2014) First results of He depth profiling in a Genesis solar wind sample. The Institute for Planets and Exoplanets Lunch Seminar (October 10, 2014, UCLA, Los Angeles, USA)

Yurimoto, H. (2014) Helium depth profiling. Genesis Earth Return. 10th Anniversary Meeting (October 7-9, 2014, JPL, Pasadena, USA)

Yurimoto, H. (2014) Variations of isotopic compositions of H, N and O between planets in the solar system. China-Japan Joint Forum on Geochemistry and Cosmochemistry (September 16, 2014, Toyama, Japan)

Yurimoto, H., Bajo K-I, Ito, S., Ishihara M & Uchino K (2014) Towards in situ 3-D Analysis of Noble Gases from Surface of Itokawa Particles and Genesis Targets. Goldschmidt2014 (June 8-13, 2014, Sacramento, USA)

Hisayoshi Yurimoto (2014) Development of SIMS, Isotope microscope and Isotope nanoscope for Earth and Planetary Sciences: A state-of-the-art geochemical analysis. 南京大学地球科学与工程学院講演会 (May 21, 2014, Nanjing, China)

塚本尚義 (2014) 小惑星イトカワ微粒子の同位体顕微鏡分析. 日本顕微鏡学会第70回記念学術講演会 JSM-2014 (May 11-13, 2014, Makuhari, Chiba, Japan)

Yurimoto, H. (2014) SCAPS, a two-dimensional ion detector for mass spectrometer. European Geoscience Union General Assembly 2014 (April 27-May 02, 2014, Vienna, Austria)

[図書](計2件)

塚本尚義 (2014) 1.2.4 (4) 分析機器の主要構成・質量分析. マイクロビームアナリシス・ハンドブック (日本学術振興会マイクロビームアナリシス第141委員会編), オーム社, 100-102.

伊藤元雄, 塚本尚義 (2014) 7.5 宇宙惑星科学関連試料の分析・質量分析法. マイクロビームアナリシス・ハンドブック (日

本学術振興会マイクロビームアナリシス
第 141 委員会編), オーム社, 595-603.

〔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://vigarano.ep.sci.hokudai.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

坂本 尚義 (YURIMOTO HISAYOSHI)

北海道大学・大学院理学研究院・教授

研究者番号: 80191485

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし