

二次イオン質量分析計を用いた有機物炭素窒素同位体比同時分析法の開発と地質試料への応用について

Simultaneous in situ analysis of C and N Isotope ratios in organic matter by SIMS: application for geological samples

*石田 章純^{1,4}、Kitajima Kouki²、Williford Kenneth³、Tuite Michael³、掛川 武⁴、Valley John²

*Akizumi Ishida^{1,4}、Kouki Kitajima²、Kenneth H Williford³、Michael L Tuite³、Takeshi Kakegawa⁴、John W Valley²

1. 東北大学高度教養教育・学生支援機構、2. WiscSIMS Lab., NASA Astrobiology Institute, department of Geoscience, University of Wisconsin, Madison WI、3. Planetary, Chemistry and Astrobiology, Jet Propulsion Laboratory、4. 東北大学大学院理学研究科地学専攻

1. Institute for Excellence in Higher Education, Tohoku University、2. WiscSIMS Lab., NASA Astrobiology Institute, department of Geoscience, University of Wisconsin, Madison WI、3. Planetary, Chemistry and Astrobiology, Jet Propulsion Laboratory、4. Department of Earth Science, Graduate School of Science, Tohoku University

二次イオン質量分析計 (SIMS: IMS 1280@University of Wisconsin-Madison) を用いた有機物中炭素・窒素同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$ および $\delta^{15}\text{N}$) の同時測定法の開発に成功したのでここに報告する。通常、SIMSによる炭素同位体比の分析では単原子イオンの比($^{13}\text{C}^-/^{12}\text{C}^-$)を用いるのが一般的であり、有機物、炭酸塩鉱物、ダイヤモンドなどの微小領域分析に適用されている[1,2,3]。一方で窒素は単独で陰イオンとしてイオン化されることが無く、 $^{12}\text{C}^{14}\text{N}^-$ のように炭素との分子イオンとして検出される。炭素の単原子イオンと窒素の分子イオンでは質量電荷比が倍以上異なるため、これらのイオンをSIMS分析で同時に検出することは困難であった。そこで本研究では、 $^{12}\text{C}_2^-$ 、 $^{12}\text{C}^{13}\text{C}^-$ 、 $^{12}\text{C}^{14}\text{N}^-$ 、 $^{12}\text{C}^{15}\text{N}^-$ の4種の二次イオンをファラデーカップ及び電子増倍管によって同時に測定可能な検出器のポジション及び2次イオン光学系条件を設定し、1次イオンスポット径約12 μm の空間分解能で測定を行なった[4]。

標準試料として、過去の研究で炭素同位体比が均質と保証されている無煙炭試料[3]を複数種分析し、そのうちUWLA-1無煙炭 (95.7wt% C, 1.2wt% N) の均質性が炭素窒素共に最適になることを確認した。この標準試料の4種イオン同時分析による繰り返し分析精度は、 $\delta^{13}\text{C}$ が0.16‰、 $\delta^{15}\text{N}$ が0.56‰ (2SD) であった。SIMSによる炭素同位体比分析の際には水素化物の干渉によるバイアスがしばしば問題になる[5]。これを評価するために上記4種のイオンの測定後に $^{12}\text{C}_2\text{H}^-$ イオンを測定し検証を行った。その結果、炭素同位体比のバイアスと $^{12}\text{C}_2\text{H}^-/^{12}\text{C}_2^-$ 比との間に負の相関が観察された。これは炭素単原子イオンを用いた過去の研究と整合的な結果である。一方で、水素化物イオンと窒素同位体バイアスとの相関はなく、窒素同位体の質量バイアスは水素とは独立して決定できることがわかった。

開発した手法により、約19億年前のGunflint層 (カナダ) の炭酸塩岩中有機物のその場分析を行った。22点の分析の結果、平均値で $\delta^{13}\text{C} = -33.5\text{‰}$ および $\delta^{15}\text{N} = +5.2\text{‰}$ であることがわかり、これらの値が同じ堆積岩から酸処理で抽出したケロジェンの同位体分析結果と分析誤差以内で一致した。

さらに、本研究により炭酸塩鉱物における $^{12}\text{C}_2^-$ イオンのイオン化効率が、有機物におけるそれよりも著しく低いことが見出された。これは各物質の炭素結合様式の違い (i.e., C-OとC-C) に起因するものと考えられる。このことは $^{12}\text{C}_2^-$ イオンの測定が、炭酸塩鉱物をマトリックスにもつマイクロメートルスケールの有機物の分析に対し非常に有効であることを示している。

本研究で開発した手法は様々な分野に応用が可能である。例えば、先カンブリア代堆積岩中の有機物炭素・窒素の同位体比を、堆積構造や共存鉱物の産状を保存したまま分析することで、初期地球における生

命・環境の共進化に新たな制約を与えることが期待される。さらに、堆積岩に残された微細な有機物の炭素窒素同位体比分析による過去の食物連鎖指標としての利用や、化石に基づく古生態系の解明、海洋生物の炭酸塩骨格中有機物の分析による代謝や古海洋環境の解析など、幅広い地球化学分野に応用が可能である。

[1]House et al., 2000, *Geology*, [2]Wacey et al., 2013, *PNAS*, [3]Williford et al., 2016, *Geobiology*, [4]Ishida et al., 2018, *Geostandards Geoanalytical Research* (in revision), [5]Sangely et al., 2005, *Chemical Geology*

キーワード：二次イオン質量分析計、窒素同位体、炭素同位体、有機物、微小領域

Keywords: secondary ion mass spectrometry, nitrogen isotope, carbon isotope, geobiology, micro scale