PR0101

ラマン質量分析装置を用いた炭酸カルシウムの酸素同位体比の試み

○井上裕貴[1]、熊谷和華[1]、山本順司[1]
（[1]九州大学理学部）

本研究では耳石をはじめとした微小領域における炭酸カルシウムの酸素同位体比分析の手法開発を目指した。炭酸塩の$\delta^{18}O$は、過去の気候や水文変動を推定するためによく用いられる。しかし、炭酸カルシウムの同位体組成は、鉱物形成時における水溶液の変化や鉱物の成長速度によって、結晶内でもマイクロメートルオーダーで同位体比が変化する。そこで、1 μm の空間分解能を持ち、非破壊で測定可能な顕微ラマン分光法に注目した。これまでラマン分光法を用いた同位体比分析例はほとんどなく、酸素同位体比に関しては方解石のラマンスペクトルを測定し、その強度比から 210‰の誤差を求めた[1]。また、二酸化炭素流体の酸素同位体比の精度を 31‰と報告した[2]。しかし、天然の酸素同位体比の存在範囲は 166‰であるが、どちらの報告も天然試料への応用は困難である誤差であった。本研究では、炭酸カルシウムの酸素同位体比精度を炭酸カルシウムの酸素同位体比温度計が 5 ℃に相当する 1 ‰とした。

方解石のラマンスペクトルは 1086 cm^{-1} と 1066 cm^{-1} に CO_3 の伸縮振動のピークが見られた(図 1)。1066 cm^{-1} は $^{40}Ca^{12}C^{16}O^{16}O^{18}O(\nu^{102})$であり、1086 cm^{-1} は $^{40}Ca^{12}C^{16}O_3$ (ν^{100})である。ラマンスペクトルのν^{102}/ν^{100} の強度比と面積比を同位体比とし、強度比および面積比を求めた。$^{40}Ca^{12}C^{16}O^{16}O^{18}O$ の強度が増加することによって精度が向上し、最高で強度比で 4.1‰、面積比で 6.1‰であった。しかし、一定の強度以上では精度の向上が見られず、測定時間の長期化が要因と考えられる。測定時間の長期化は室温変化などの影響を受け検出器や分光器による誤差が積算することによって誤差が拡大したと考えられる。そのため、精度を向上させるためには室温変化を 0.1℃以下の精度かつ、短時間で測定することで精度が向上すると考えられる。

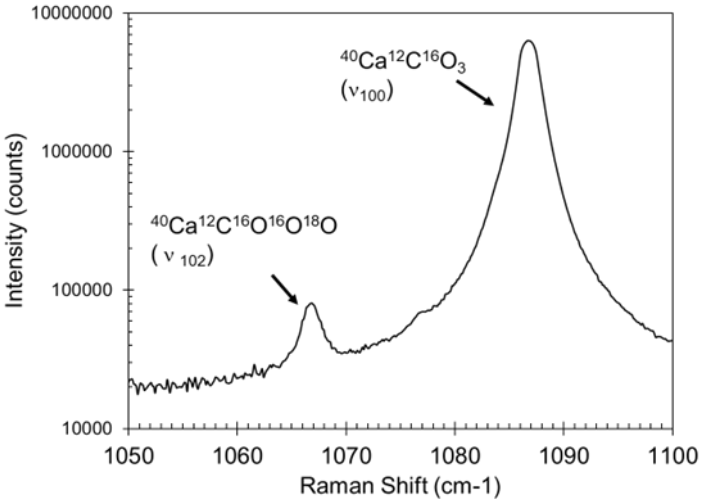

図１．炭酸カルシウムのラマンスペクトル

【参考文献】

[1] McKay et al. (2012）*J. Raman Spectros.*,44(3), 469-474
[2] Inoue et al. (2023) *Geochem. J.*, 57(2), 92-99

Challenging the oxygen isotope ratio of calcium carbonate using Raman mass spectrometry

*Y. Inoue[1], W. Kumagai[1] and J. Yamamoto[1] ([1] School of Science, Kyushu Univ.)