

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 5 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2022

課題番号：17K14423

研究課題名(和文) マルチアソトープ年代学から解き明かす原始太陽系星雲における揮発性元素凝縮過程

研究課題名(英文) Condensation processes of volatile elements in the primordial solar nebula revealed by multi-isotope chronology

研究代表者

横山 立憲 (Yokoyama, Tatsunori)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・核燃料・バックエンド研究開発部門 東濃地科学センター・研究職

研究者番号：10750846

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：隕石等の惑星物質の揮発性元素組成には、太陽組成と比較して欠乏が認められる。本研究では、隕石中の「アルカリ元素に富む岩片」に着目し、その年代学的研究から原始太陽系星雲中で凝縮した揮発性元素の痕跡を捉えることで、欠乏のタイミングや現象を解明することを目的とした。これまで用いてきた放射年代測定法に加え、Cs-Ba同位体系での年代測定を実施することで、岩片中のアルカリ元素濃集が原始太陽系星雲中で生じていたのか解明することを試みた。その結果、Ba同位体の測定手法の確立及びコンドライト等の試験試料の同位体組成の取得に成功したが、現段階で原始太陽系星雲中でのアルカリ元素濃集の痕跡を捉えることはできなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

太陽系の形成進化を解明する惑星科学分野において、最も根本となる(小)惑星の材料物質に関する原始太陽系星雲中での元素分別過程への理解は、未だ不十分である。揮発性元素の凝縮物の痕跡を明確に捉えることは、原始太陽系星雲中での元素分別過程の全容解明へつながり、太陽系の形成進化過程に重要な制約を与えることができる。研究期間内でアルカリ元素に富む岩片から元素凝縮の証拠を得ることはできなかったが、確立した手法により引き続き実試料の分析を実施し、得られた成果は速やかに公表する。

研究成果の概要(英文)：Lacks in volatile element compositions of planetary materials such as meteorites are recognized in comparison with solar compositions. In this study, we focused on "rock fragments rich in alkaline elements" in meteorites and aimed to elucidate the timing and phenomena of the lack by capturing traces of volatile elements that condensed in the primitive solar nebula through chronological studies of these fragments. In addition to the radiometric dating methods used so far, we attempted to elucidate whether the concentration of alkaline elements in rock fragments occurred in the early solar nebula by conducting dating using Cs-Ba isotope systems. As a result, we succeeded in establishing a Ba isotope measurement method and obtaining isotopic compositions of test samples such as chondrites. However we were unable to detect traces of alkaline element concentrations in the early solar nebula at this stage.

研究分野：宇宙地球化学

キーワード：原始太陽系における元素凝縮 マルチアイソトープ セシウム-バリウム同位体系

1. 研究開始当初の背景

太陽系の始まりである原始太陽系星雲中では、主に温度に依存した元素の凝縮があった。この凝縮過程の後期には、難揮発性元素及び主要元素の凝縮に次いで、低温となった星雲ガスから揮発性の高い中程度揮発性元素や揮発性元素が凝縮する。Calcium, Aluminum-rich Inclusion(s) (CAIs) に代表される難揮発性元素の凝縮物が、炭素質コンドライト等から普遍的に確認される一方で、揮発性元素(以下、中程度揮発性元素と揮発性元素を併せて「揮発性元素」と呼ぶ)の凝縮物は、角礫岩コンドライト等の始原的な惑星物質中からでさえも、直接的証拠として観察された報告はない。また、惑星大規模分化の有無を問わず(小)惑星規模で揮発性元素の欠乏が確認されている(Gast, 1960; Wasson and Chou, 1974; Kargel and Lewis, 1993 等)。この惑星物質の揮発性元素の欠乏についてはその具体的な時期や現象について半世紀ほど議論されており、原始太陽系星雲中での蒸発-凝縮過程において、揮発性元素が高温で気相に分配され、取り去られたことを原因とする不完全凝縮説(Larimer and Anders, 1967; Grossman and Larimer, 1974; Wasson and Chou, 1974; Palme *et al.* 1988 等)や、太陽系星雲を形成する以前に星間分子雲中で、太陽系の材料物質の元素分別が既に起きており、惑星物質に認められる揮発性元素の分別や同位体異常はその名残であるという主張もある(Yin, 2005)。研究代表者は、この惑星物質の揮発性元素の欠乏の謎を解くカギは、揮発性元素に富む一部の惑星物質について同位体化学的研究を行うことにありと考へ、角礫岩コンドライト中に見つかるアルカリ元素(揮発性元素に分類される)に富む岩片(以下、アルカリ岩片)に着目し、その同位体化学的研究を行ってきた。

角礫岩コンドライトである Yamato (Y)-74442 (LL4), Bholra (LL3-6), Krähenberg (LL5), Siena (LL5), Acfer 111 (H3-6) には、著しくアルカリ元素に富む岩片が含まれている。研究代表者は Y-74442 中のアルカリ岩片について同位体分析を行い、 ^{87}Rb - ^{87}Sr 年代及び初生 Sr 同位体比の情報から、アルカリ岩片の形成は、「太陽系初期 (~45.67 億年) に凝縮した揮発性元素の凝縮物と太陽系組成を持つ物質が小惑星表層での混合したこと(混合作用が起きた年代は 44.2 億年前)で説明できる」と提示した(Yokoyama *et al.*, 2013)。また、これまで惑星物質ではほとんど適用例のなかった、 ^{40}K - ^{40}Ca 年代を適用し、得られた年代値と初生 Ca 同位体比の情報から、アルカリ岩片の形成についてクロスチェックを実施した(Yokoyama *et al.*, 2017)。これらの成果は、太陽系初期の揮発性元素の凝縮過程の解明に迫るものであった(図 1)。

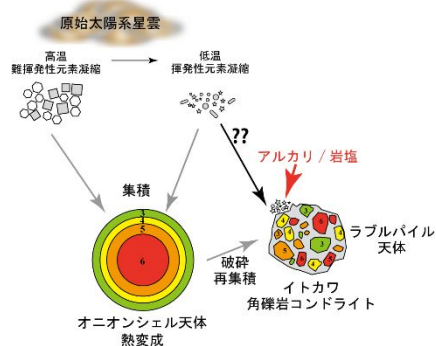


図 1. 原始太陽系星雲中での元素の凝縮とその後の(微)惑星形成

2. 研究の目的

研究開始当初の既往研究からは、Y-74442 に含まれるアルカリ岩片はあくまでも 44.2 億年前の混合作用で形成された物であることが示されたことに留まり、研究代表者らが提示した形成過程についても一つの仮説であった。そのため、アルカリ岩片から揮発性元素の凝縮物の痕跡を明確に捉えることができれば、原始太陽系星雲中での揮発性元素の凝縮過程の解明及び元素分別過程の全容の解明につながると考えた。本研究では、これまで研究代表者が実施してきた ^{87}Rb - ^{87}Sr 及び ^{40}K - ^{40}Ca 同位体系に加え、消滅核種 ^{135}Cs を親核種とする ^{135}Cs - ^{135}Ba 同位体系を適用することで、消滅核種の痕跡の有無を把握する、すなわち、アルカリ岩片が太陽系星雲中での凝縮過程の痕跡を記録しているかを明確にすることを目的とした。

^{135}Cs は半減期約 230 万年で ^{135}Ba に壊変する消滅核種である。 ^{135}Cs の壊変寄与にあたる ^{135}Ba の過剰をアルカリ岩片より検出することができれば、 ^{135}Cs が太陽系より消滅する前の痕跡を有することとなり、アルカリ岩片が原始太陽系星雲中で形成された揮発性元素の凝縮物を起源とする決定的な証拠となる。 ^{87}Rb - ^{87}Sr 、 ^{40}K - ^{40}Ca 及び ^{135}Cs - ^{135}Ba 同位体系から揮発性元素の凝縮物の痕跡を捉え、凝縮過程や揮発性元素の損失の時期を決定することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、アルカリ岩片から原始太陽系星雲中での凝縮過程の痕跡を探るために、新たに導入する ^{135}Cs - ^{135}Ba 同位体系での年代測定に係る Cs 濃度の定量分析手法と Ba 同位体の分析手法の整備に注力した。同時に新たに入手を予定していた岩塩結晶や他のコンドライト中のアルカリ岩片の ^{87}Rb - ^{87}Sr 、 ^{40}K - ^{40}Ca 同位体系での年代測定に向け、研究開始当初に不足していた濃縮同位体(スパイク)の調製(^{40}K - ^{46}Ca 混合スパイク)も並行して行った。スパイクの逆定量に係る同位体標準物質の繰り返し測定及びスパイクと標準物質の混合溶液の測定についても表面電離型質量分析計(TIMS)により行った。 ^{135}Cs - ^{135}Ba 同位体系での年代測定に係る Cs 濃度の定量分

析では、誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS) を用いて、検量線法による定量分析を実施した。Ba 同位体の分析では、TIMS を用いた。

TIMS による同位体分析では、国立科学博物館所有の装置を用い、装置使用及び取得データに係る解釈にあたっては、国立科学博物館の米田成一 理化学グループ長 (現・理工学研究部長) に研究協力を仰いだ。スパイクの調製等の前処理は、国立極地研究所のクリーンルーム及び東濃地科学センターのクリーンブース (2021 年度に整備) 内で実施し、国立極地研究所の三澤啓司 併任准教授 (現・特別客員研究員) に調製及び同位体分析に関する協力と助言を頂いた。また、2022 年度には、K-Ca 年代測定の精度向上のため、より高精度な Ca 同位体分析手法の整備に向けて、熊本大学の TIMS を利用して Ca 同位体分析手法を整備した。熊本大学の分析では、可児智美 助教に研究協力を仰いだ。

本研究は、外部機関での前処理及び分析を中心に計画していたために、研究期間内 (2019 年度に期間延長申請、2020 年度及び 2021 年度に再延長承認申請) の 2019 年度末より始まった新型コロナウイルスの感染拡大の影響を受け、特に試料の前処理及び分析計画において大きな影響と遅れが生じた。

4. 研究成果

研究期間中は、アルカリ岩片の ^{135}Cs - ^{135}Ba 同位体系による年代測定に主軸をおき、研究を進めたため、ここでは Ba 同位体分析手法の整備に係る成果と、実試料の分析結果を示す。

(1) 高精度 Ba 同位体分析手法の整備

Ba 標準物質 (Johnson Matthey Ba chloride (Puratronic, 99.999%) (以下、JM) 及び SPEX Ba standard solution (以下、SPEX)) の繰り返し測定によって分析精度の評価を行った。同位体分析には国立科学博物館のマルチコレクタ型の TIMS (Thermo Fisher Scientific, Triton-Plus) を使用した。測定は Re-Re ダブルフィラメント法を採用した。 $^{138}\text{Ba}^+ \sim 2.5 \times 10^{-11}$ A (イオン化フィラメントの温度 $\sim 1430^\circ\text{C}$) の信号強度で測定を開始し、スタティックモードで 1 サイクル 8 s の積分時間とし、540-560 サイクルのデータを 1 試料のデータセットとした。同位体質量分別の補正は、指数則に従い $^{134}\text{Ba}/^{136}\text{Ba}=0.307776$ として規格化 (Hidaka *et al.*, 2003) した。 ^{138}La , ^{136}Ce , ^{138}Ce の同重体干渉については、Ba 同位体と共に ^{139}La と ^{140}Ce を同時にモニターし、 $^{138}\text{La}/^{139}\text{La}$ 比と $^{136,138}\text{Ce}/^{140}\text{Ce}$ 比を天然同位体組成と仮定して補正した。

Ba 標準物質として用いた JM (n=27/29, 2 data reject) 及び SPEX (n=18/18) のそれぞれの分析結果 (図 2) から、本手法による Ba 同位体の各分析の不確かさは $^{135}\text{Ba}/^{136}\text{Ba}$ 比、 $^{137}\text{Ba}/^{136}\text{Ba}$ 比、 $^{138}\text{Ba}/^{136}\text{Ba}$ 比で、それぞれ 20 ppm, 30 ppm, 40 ppm (2SE: Standard Error) 程度であることがわかった。JM の 29 回 (内、27 データ) の繰り返し測定の結果、 $^{135}\text{Ba}/^{136}\text{Ba}=0.8393092 \pm 0.0000249$ (29.6 ppm) (2SD: Standard Deviation)、 $^{137}\text{Ba}/^{136}\text{Ba}=1.429136 \pm 0.000073$ (50.7 ppm) (2SD)、 $^{138}\text{Ba}/^{136}\text{Ba}=9.129909 \pm 0.000825$ (90.3 ppm) (2SD) を得た。また、SPEX の 18 回の繰り返し測定の結果、 $^{135}\text{Ba}/^{136}\text{Ba}=0.8393032 \pm 0.0000259$ (30.8 ppm) (2SD)、 $^{137}\text{Ba}/^{136}\text{Ba}=1.429130 \pm 0.000044$ (30.6 ppm) (2SD)、 $^{138}\text{Ba}/^{136}\text{Ba}=9.129833 \pm 0.000561$ (61.4 ppm) (2SD) を得た。JM と SPEX の分析から、Ba 同位体の標準値を $(^{135}\text{Ba}/^{136}\text{Ba})_{\text{standard}}=0.8393068 \pm 0.0000257$ 、 $(^{137}\text{Ba}/^{136}\text{Ba})_{\text{standard}}=1.429134 \pm 0.000062$ 、 $(^{138}\text{Ba}/^{136}\text{Ba})_{\text{standard}}=9.129879 \pm 0.000728$ とした。

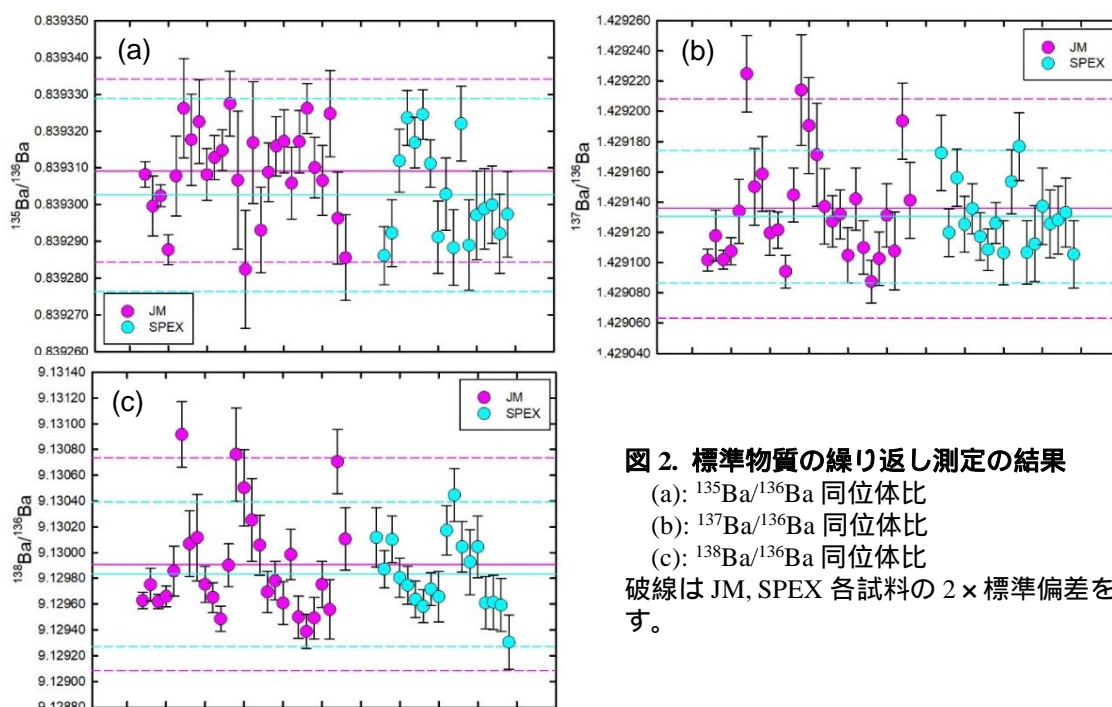


図 2. 標準物質の繰り返し測定の結果

(a): $^{135}\text{Ba}/^{136}\text{Ba}$ 同位体比

(b): $^{137}\text{Ba}/^{136}\text{Ba}$ 同位体比

(c): $^{138}\text{Ba}/^{136}\text{Ba}$ 同位体比

破線は JM, SPEX 各試料の $2 \times$ 標準偏差を示す。

(2) 試験試料の Ba 同位体分析結果

隕石試料、数～数十 mg に含有される微量な Ba ($[Ba] < 50 \text{ ng}$) の同位体分析手法の整備のため、試験試料として 5 種の普通コンドライト全岩 (WR: Whole-Rock) 試料 (Leedey (L6), Peace River (L6), Zhaodong (L4), Guangrao (L6), Shaw (L6/7)) と微小な (~1 mg) アルカリ岩片試料を模擬して難揮発性元素に富む Allende 中のバードオリピンコンドリュール 2 試料 (0.5–5 mg) を準備した。また、アルカリ岩片を含む普通コンドライト Y-74442 と Bhola の全岩試料についても分析を行った。Ba を単離する化学分離操作には、陽イオン交換樹脂 (Bio-Rad AG50W-X8, 200–400 mesh)、溶媒抽出樹脂 (Eichrom DGA resin column (particle size: 50–100 μm)) 及び溶媒抽出樹脂に含まれる有機物の除去のために吸着剤 (三菱ケミカル株式会社製 CHP) を用いた。

バリウムには 7 つ安定同位体が存在し、 ^{130}Ba , ^{132}Ba は、p 過程 (超新星爆発の光崩壊を伴う元素合成) から、 ^{134}Ba , ^{136}Ba は s 過程 (赤色巨星による遅い中性子捕獲反応) のみから、 ^{135}Ba , ^{137}Ba , ^{138}Ba は s 過程、r 過程 (超新星爆発による急速な中性子捕獲反応) いずれからも生成される核種である。従って、 ^{135}Cs – ^{135}Ba 同位体系では、 ^{135}Ba の成因に係る評価が重要となる。 $\epsilon^{137}\text{Ba} \sim 0$ かつ $\epsilon^{135}\text{Ba} > 0$ ならば、標準物質に対する過剰分の ^{135}Ba は、 ^{135}Cs の β 壊変生成物とみなすことができる。試験試料から得られたデータについて、(1) で示した標準物質との Ba 同位体組成差を $\epsilon^{13X}\text{Ba} = [(^{13X}\text{Ba}/^{136}\text{Ba})_{\text{sample}} / (^{13X}\text{Ba}/^{136}\text{Ba})_{\text{standard}} - 1] \times 10^4$ ($X=4, 5, 6, 7, 8$) として表し、図 3 に示す (すべての試料について、 $^{134}\text{Ba}/^{136}\text{Ba} = 0.307776$ として同位体質量分別の補正を行っている)。

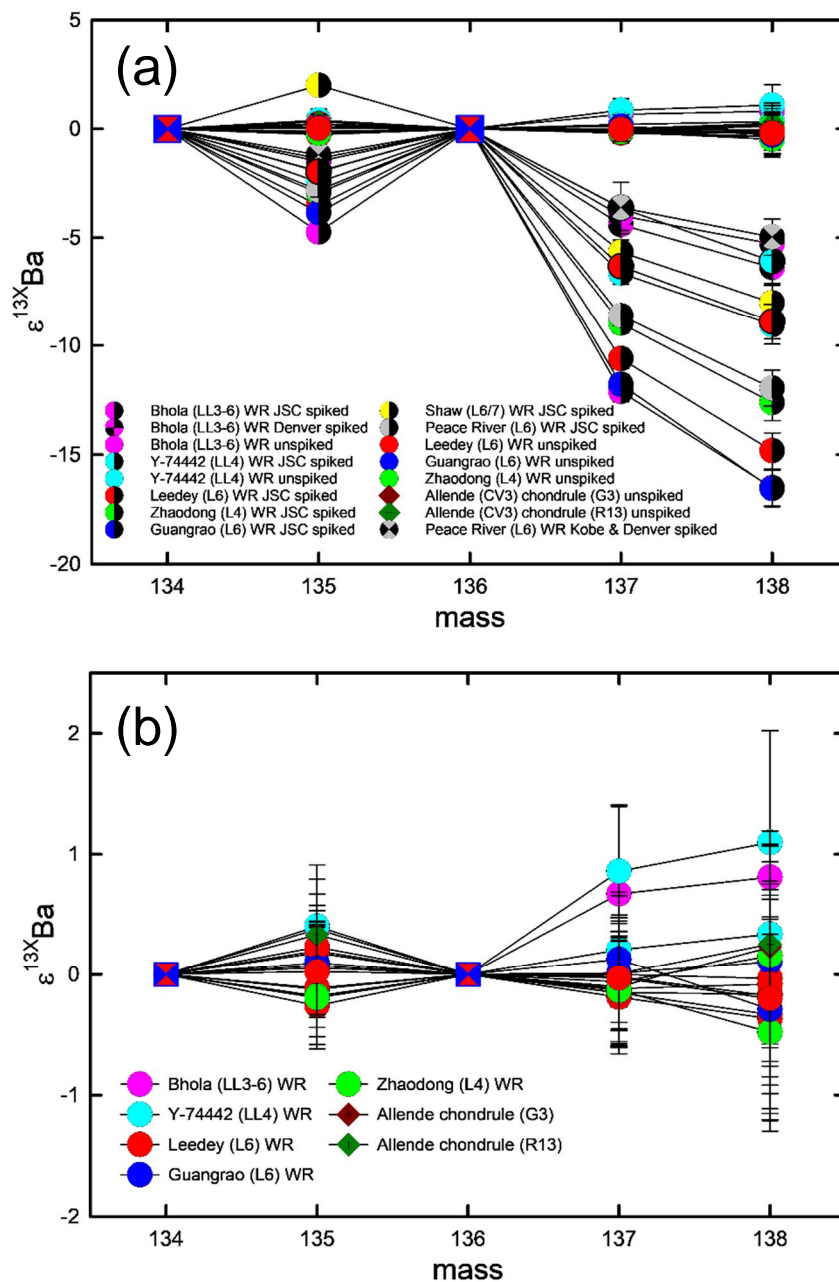


図 3. 試験試料の Ba 同位体分析結果

(a) 分析した全試料、(b) Rb-Sr, K-Ca 年代測定等のためのスパイクを添加していない試料 [JSC: K-Ca and Rb-Sr spikes; Denver: Rb-Sr spike; Kobe: REEs spike]

試験試料の Ba 同位体分析結果から、Rb–Sr, K–Ca 年代測定のためにスパイクを加えた試料において、 $\epsilon^{135}\text{Ba}$ (Shaw を除く), $\epsilon^{137}\text{Ba}$, $\epsilon^{138}\text{Ba}$ 値に顕著な負の異常が認められた。同じ試料でスパイクを加えなかったものと比較して組成差が大きいこと、スパイクを添加した試料が同じ傾向の異常を示すことから、スパイクの Ba 同位体組成の影響を受けていると考えられる。従って、Ba 同位体組成を求めるためには、スパイクを添加していない試料を準備するか、スパイクの調製時に Ba を除く化学分離操作を行う必要があることが判明した。一方で、スパイクを添加していない試料の分析結果から、3 種の普通コンドライト (Leedey, Guangrao, Zhaodong) 全岩試料や Allende 中のコンドリュールの Ba 同位体組成には異常が認められなかった。アルカリ岩片を含む Bholá, Y-74442 の全岩試料からは $\epsilon^{135}\text{Ba}$, $\epsilon^{137}\text{Ba}$, $\epsilon^{138}\text{Ba}$ がいずれも正となる r-プロセス由来のような異常が認められたが、このうち、 $\epsilon^{135}\text{Ba}$ の正の異常に ^{135}Cs の放射壊変による異常が含まれているかは現在までに明らかにできていない。

本研究の遂行により、前処理法を含めて ^{135}Cs – ^{135}Ba 同位体系による年代測定のための高精度 Ba 同位体分析の手法が整備された。普通コンドライトの Ba 同位体組成について、データの蓄積も達成できた。一方、その過程で Rb–Sr, K–Ca 同位体分析でスパイクを使用した試料については、Ba 同位体の分析結果からスパイク由来と考えられる Ba の混入が認められた。アルカリ岩片の ^{135}Cs – ^{135}Ba 同位体系による年代測定をおこなうためには、新たに Bholá, Y-74442 など隕石試料から岩片を拾い出し、他の年代測定とは別にして (あるいは溶解した溶液をそれぞれの分析用途に分けて) プロセスする必要があることが判明した。

引用文献

- Gast, P. W., Alkali metals in stone meteorites, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 19, 1960, pp.1-4.
- Wasson, J. T., Chou, C.-L., Fractionation of moderately volatile elements in ordinary chondrites, *Meteoritics*, 9, 1974, pp.69-84.
- Kargel, J. S., Lewis, J. S., The Composition and Early Evolution of Earth, *Icarus*, 105, 1993, pp.1-25.
- Larimer, J. W., Anders, E., Chemical fractionations in meteorites – II. Abundance patterns and their interpretation, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 31, 1967, pp.1239-1270.
- Grossman, L., Larimer, J. W., Early chemical history of the solar system, *Reviews of Geophysics and Space Physics*, 12, 1974, pp.71-101.
- Palme, H., Larimer, J. W., Lipschutz, M. E., 1988. Moderately volatile elements. in Meteorites and the early Solar System (eds J.F. Kerridge, M.S. Matthews), Tucson, AZ: University of Arizona, 1988, pp.436-461.
- Yin, Q.-Z., From dust to planet: the tale told by moderately volatile elements. in Chondrites and Protoplanetary Disk (Eds., Krot, A. N., Scott, E. R. D., Reipurth, B.), ASP Conference Series, 341, 2005, pp.632-644.
- Yokoyama, T., Misawa, K., Okano, O., Shih, C.-Y., Nyquist, L. E., Simon, J. I., Tappa, M. J., Yoneda, S., Rb–Sr isotopic systematics of alkali-rich fragments in the Yamato-74442, *Earth and Planetary Science Letters*, 366, 2013, pp.38-48.
- Yokoyama, T., Misawa, K., Okano, O., Shih, C.-Y., Nyquist, L. E., Simon, J. I., Tappa, M. J., Yoneda, S., Extreme early solar system chemical fractionation recorded by alkali-rich clasts contained in ordinary chondrite breccias, *Earth and Planetary Science Letters*, 458, 2017, pp.233-240.
- Hidaka, H., Ohta, Y., Yoneda, S., Nucleosynthetic components of the early solar system inferred from Ba isotopic compositions in carbonaceous chondrites, *Earth, and Planetary Science Letters*, 214, 2003, pp.455-466.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 横山立憲、三澤啓司、米田成一
2. 発表標題 アルカリ元素に富む惑星物質に残された初期太陽系での揮発性元素分別の痕跡
3. 学会等名 2018年度 日本地球化学会 第65回年会
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
研究協力者	三澤 啓司 (Misawa Keiji) (70212230)	国立極地研究所・先端研究推進系・准教授 (62611)	
研究協力者	米田 成一 (Yoneda Shigekazu) (60210788)	国立科学博物館・理工学研究部・部長 (82617)	
研究協力者	可児 智美 (Kani Tomomi) (60332863)	熊本大学・大学院先端科学研究部(理)・助教 (17401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------