

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2006～2010

課題番号：18104010

研究課題名(和文) 隕石中の希ガスの主要成分の起源とその宇宙地球化学的示唆

研究課題名(英文) The origin of the main component of noble gases in meteorite and its cosmogenic/geochemical implications

研究代表者

松田 准一 (MATSUDA JUN-ICHI)

大阪大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：80107945

研究成果の概要(和文)：本研究は隕石中の希ガスの担体 Q を希ガス分析、ラマン分光、電子顕微鏡観察などを用いて同定することであった。ラマン分光は、当初有効な手段と思われたがさまざまな問題点があることもわかった。本研究から Q は独立した単一の成分ではなく、単に化学処理の際に結合が破れて脱ガスされるものではないかという結論に至ったが、Q は大変微小な物質でいつも他の成分に覆われているということも否定できない。また、隕石中で最高の Q 濃縮成分を分離することにも成功した。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to identify the noble gas carrier Q in meteorite through noble gas analyses, Raman spectroscopy and transmission electron microscopy. Although Raman spectroscopy is a useful tool for the carbon material, we found that there were several problems. We indicated the possibility that the phase Q was not an independent phase and that the release of Q-gas was simply released from the rearrangement of carbon structure during oxidation. Of course we cannot rule out the possibility that phase Q consists of very fine grains. We also succeeded to get the fraction having the highest Q-gas content.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	58,700,000	17,610,000	76,310,000
2007年度	4,300,000	1,290,000	5,590,000
2008年度	4,300,000	1,290,000	5,590,000
2009年度	4,300,000	1,290,000	5,590,000
2010年度	4,400,000	1,320,000	5,720,000
総計	76,000,000	22,800,000	98,800,000

研究分野：数物系科学

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：隕石科学、希ガス、同位体、Q、プレソーラーダイヤモンド、炭素

1. 研究開始当初の背景

希ガスは、化学的に不活性であり、揮発性が高いことから、その挙動は温度圧力などの物理的条件によってのみ支配され、化学反応に関係しないトレーサーとして、惑星の起源や進化といった問題の解明に大きく貢献してきた。しかし、希ガスは隕石の中に一様に分布しているのではなく、Q という炭素物質

の中に偏在している。Q は塩酸/フッ酸処理では溶けないが硝酸などの酸化剤処理では溶け去ってしまう。この隕石中の希ガスの担体 Q は、どのような化学結晶形態の炭素物質であるのか、またその希ガス取り込み機構などもよくわかっていない。Q はピリジン等で処理すると、一部が溶けることがフランスのグループから報告されたが、スイスのグルー

プは別の隕石では変化がなかったという矛盾した研究報告もなされていた。

2. 研究の目的

本研究では、室内実験やさまざまな隕石の物理化学的処理、また希ガスやラマン分光測定などから、**Q**とは何かを解明することである。また、その解明を通して、太陽系初期で起こったさまざまな事象に対しての情報を得ようとするものである。

3. 研究の方法

Qは炭素物質であることがわかっているの、ラマン分光分析が有益であると思われる。さまざまなタイプの隕石の化学処理、あるいは物理的手段により、**Q**を含む物質を濃縮し、それらの試料について、電子顕微鏡による化学分析、希ガス測定を行う。また、ラマン分光装置をもちいて、バンド位置や半値幅などさまざまなラマン分光パラメーターを得て、炭素の結晶形態を探る研究を行う。

4. 研究成果

以下のような結果が得られた。なお、引用した論文番号は、この次の「5. 主な発表論文等」に書かれた論文番号に該当する。

(1)ラマン分光は、当初有効な手段と思われたが、さまざまな問題点があることがわかった。まず、炭素物質の同定に使われるGバンドやDバンドの位置や高さ、半値幅などが、励起レーザーのエネルギーによって大幅に変わること、また、その変化の様子は、炭素物質の種類によることがわかった (Morishita et al., 2011 ①)。このことは、他の研究者により得られたラマン分光データの直接的な比較も不可能であることを示唆している。我々も当初この効果に気付かなかった (Matsuda et al., 2009 ⑨)。しかし、これらの経験からラマン分光測定の手法に精通することになった。ラマン分光の研究からグラフアイトのこれらの分光学的パラメーターがきれいに同位体効果を持つこともわかった (Morishita et al., 2010 ④)。

(2)化学処理ではなく純粋に物理的な方法で希ガスの濃縮成分を分離する技法は、我々が炭素質隕石である Allende 隕石について世界で初めて見つけたものである。その後、同じ技法を普通隕石に適用して実験を行なうと、同様な物質は得られるものの、希ガスは濃縮していない事を報告していた (Matsuda et al., 2006 ⑩)。そこで、Allende 隕石と同じ炭素質隕石である CM2 の Murchison 隕石と CV3 である NWA2086 隕石について、この物理的手法を適用した。両方の隕石で、同様の物質 (フローティングフラクション) は得ら

れたが、希ガス測定の結果では、Murchison 隕石には希ガスが濃縮していないことがわかった (Matsuda et al., 2006 ⑩)。NMA869 については、希ガスが濃縮していたが、その濃縮度は Allende 隕石ほどではなかった (Matsuda et al., 2007 ⑪)。Allende 隕石だけがこの物理的手法に対して特殊なようである。この浮き上がる成因については、まだ謎のままである。

(3) 鉄隕石中にも **Q** が残っていないかどうか探索した。Saint Aubin 鉄隕石中のさまざまな包有物 (クロマイト、トロイライト、シュライバーサイトなど) について、希ガスの元素存在度と同位体比の詳細測定を行った。始源的成分はほとんどなく、**Q** 成分もみられなかったが、シュライバーサイトだけの中に、宇宙線照射と核分裂起源としても説明できないわけではないが、Xe-HL 成分が残っている可能性を指摘した (Nishimura et al., 2008 ⑫)。

(4)タイプ4の隕石は、HL成分がなく、**Q**成分だけが残っていることが期待されているので、普通コンドライトのタイプ4のいくつかの隕石について、酸処理を行い、残渣を用意した。これについて、全岩と化学残渣の希ガスの元素存在度と同位体比を測定した。Saratov 隕石(L4)には、確かにHL成分がなく**Q**だけが残っていること、**Q**は全岩の希ガスの約50%しか担っていない、酸処理で溶けた成分が残りの50%を担っていること、またそれは、**Q**よりも放出温度が高いことなどの結果を得た。この隕石の**Q**と溶解部分の希ガス元素比は、ともにタイプ3の一番高いサブグループの隕石中の**Q**の希ガスの元素比と同じで、Xeに比べてAr, Krが選択的に抜けていることがわかった。熱変成では、Kr, Xeの同位体組成には変化がなく元素比だけが変わること、また、Ne-**Q**については、 $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ vs. $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ の3同位体比プロット上で直線上に並ぶこと、この端成分が宇宙線照射成分と**Q**であるが、従来のNe-**Q**の点とは異なり、Ne-HL側によることがわかった。この原因として、(a)熱変成の時にNe-HLを取り込んだ。(b)Neの脱ガスの際のレーリー過程による。(c)最初からいろいろな種類のNe-**Q**があったという3つの説が考えられるが、Ne-**Q**の値と隕石のタイプに相関がないことから、(c)がもっともらしいとした (Matsuda et al., 2010 ⑬)。

この隕石については、その後、さまざまな酸・アルカリ環境下でコロイダル/非コロイダルの成分を作成し、希ガス分析を行った。この処置から、これまで報告されている最高の**Q**濃縮成分を得ることに成功した (Amari and Matsuda, 2011 ⑭)。

普通コンドライトの Hamlet(LL4)の化学残渣については、希ガスの元素存在度と同位体比の測定を行ったが、プリソーラーグラファイトが担う Ne-E の存在が認められた。再測定でもそれを確認した。

(5)Allende 隕石について、我々の開発した物理的手段により作成した Q に富む試料について、希ガス測定とラマン分光測定を行った。希ガスデータとそれらラマン分光データとの比較から、もっとも Q に富む炭素物質のラマン分光学的特性を決定した。その結果、励起エネルギーの低い状態では、ラマンスペクトルのさまざまなパラメーターに大差はないが、大きい励起エネルギーで測定すると、照射の際の熱の影響で大きく別れることが判明した。Q に富む炭素物質は、グラファイト構造をしていること、またその結晶サイズが大きいなどの情報を得た (Matsuda et al., 2009 ⑨)。

さらに、この Allende 隕石について、通常どおりの化学的酸処理を行った際、コロイドになる成分に Q が濃縮しているのを見つけた。これらの試料について希ガスの元素存在度や同位体比、ラマン分光、電顕観察などの研究を行い Q についての特性を調べたが、Q の濃縮している成分のラマン特性に共通の性質がみられなかった(Matsuda et al., 2010 ⑦)。Q は、フッ酸・塩酸処理では溶けないが硝酸などの酸化剤では溶けるという性質をもっている。これまでは、独立したある炭素物質成分ではないかと考えられていたが、Q は単一の独立成分ではなく、希ガスを打ち込まれ非晶質的になった部分が化学処理の際に結合が切れ、それに伴い脱ガスされる成分ではないかという説を提唱した (Matsuda et al., 2010 ③)。もっとも、Q は大変微小で、いつも他の成分に覆われていて、ラマン分光ではこの他の大量の炭素物質を見ているだけにすぎないということも否定できない。

(6)本研究を始めた当初、Q が pyridine により影響を受けるかどうかということに関して、フランスとスイスの研究グループで相反した結果を得ていた。これについては、追試を行い、Orgueil 隕石では確かに希ガスが減少するが、Allende 隕石では変化がないという結果を得た。また、Orugeil 隕石は、フランスのグループの発表とは少し異なり、Xe の同位体比などには変化がなかった。Pyridine 処理により影響を受けているのは、Q ではなく有機物であり、母天体で水質変成を受けた際に Q の一部を取り込んだのだろうという結果になった (Matsuda et al., 2010 ⑤)。

(7)ユレイライト中のダイヤモンドはQと大変良く似た希ガス存在度パターンを示すが、このユレイライト中のダイヤモンドと炭素物質についても起源を探る目的からラマン分光研究を行った。ユレイライト中のダイヤモンドは、プラズマ過程を経て生成したというモデルを確認した (Nagashima et al., 2010 ⑧)。これにより、ユレイライト中のダイヤモンドとQは、プラズマ状態での希ガスのイオン化と打ち込みという同様の希ガス取り込み機構であることがわかった。希ガス存在度パターンはこのイオン化の時の割合を示している。

(8)本研究を行う過程で、Ar 測定の際の改良点を見つけたり (Miyakawa et al., 2007 ⑩)、年代測定における同位体測定と年代についての誤差に関して、ある種のパラドックスがあることを見つけて、それらも論文にした (Matsuda, 2007 ⑭)。

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] (18 件) 全部査読あり

- ① Morishita M, Nara M., Amari S. and Matsuda J. (2011) On the effect of laser-induced heating in Raman spectroscopic study of carbonaceous material in meteorite. *Spectroscopy Lett.* 44, 459-463.
- ② Amari S. and Matsuda J. (2011) Search for Q in Saratov (L4). *Meteorit. Planet. Sci.* 46, A9.
- ③ Matsuda J., Morishita K., Tsukamoto H., Miyakawa C., Nara M. and Amari S., (2010) An attempt to characterize phase Q: Noble gas, Raman spectroscopy and transmission electron microscopy in residues prepared from the Allende meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 5398-5409.
- ④ Morishita K., Nara M. and Matsuda J. (2010) Raman spectroscopic investigation of the isotopic effects in graphitic carbon and the interpretation of D-band. *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.* 58, 167-168.
- ⑤ Matsuda J., Amari S., Morishita K., Nagashima K. and Nara M. (2010) The effect of pyridine treatment on phase Q: Orgueil and Allende. *Meteorit. Planet. Sci.* 45, 1191-1205.
- ⑥ Matsuda J., Tsukamoto H., Miyakawa C. and Amari S. (2010) Noble gas study of the Saratov L4 chondrite. *Meteorit. Planet. Sci.* 45, 361-372.
- ⑦ Matsuda J., Morishita K., Nara M. and Amari S. (2010) Raman spectroscopic study of Allende (CV3) and Saratov (L4) original and residues and their etched residues. *Meteorit. Planet. Sci.* 45, A128.

- ⑧ Nagashima K., Morishita K., Nara M. and Matsuda J. (2010) Study of diamond in carbonaceous veins of ureilites by micro Raman spectroscopy. *Meteorit. Planet. Sci.* 45, A146.
- ⑨ Matsuda J., Morishita K., Nara M. and Amari S. (2009) Raman Spectroscopic study of the noble gas carrier Q in the Allende meteorite. *Geochem. J.* 43, 323-329.
- ⑩ Matsuda J. and Amari S. (2009) Reexamination of the effect of pyridine treatment on phase Q in Orgueil. *Meteorit. Planet. Sci.* 44, A134.
- ⑪ Nishimura C., Matsuda J. and Kurat G. (2008) Noble gas contents and isotope abundances in phases of the Saint-Aubin (UNGR) iron meteorite. *Meteorit. Planet. Sci.* 43, 1333-1350.
- ⑫ Matsuda J., Nara M. and Amari S. (2008) Raman spectroscopic feature of the noble gas carrier Q in meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, A604.
- ⑬ Matsuda J., Tsukamoto H., Miyakawa C. and Amari S. Nara M. and Nishimura C. (2008) Noble gas study of the Saratov chondrite (L4). *Meteorit. Planet. Sci.* 43, A92.
- ⑭ Matsuda J. (2007) On the error paradox at the radiogenic age determination. *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.* 55, 375-377.
- ⑮ Miyakawa C., Matsumoto T. and Matsuda J. (2007) The effect of the collector in the precise measurement of Ar isotopic ratios. *J. Mass. Spectrom. Soc. Jpn.* 55, 378-380.
- ⑯ Matsuda J., Matsuo M., Nara M. and Nishimura C. (2007) On the physical separation of a small fraction of noble gases for MWA2086 (CV3). *Meteorit. Planet. Sci.* 42, A99.
- ⑰ Matsuda J., Matsuo Y., Nishimura C. and Amari S. (2006) Continued search for Q in different types of meteorites by the physical separation. *Meteorit. Planet. Sci.* 41, A115.
- ⑱ Matsuda J., Akane A. and Nishimura C. (2006) Noble gas features of two desert meteorites, Dhofar008 and Northwest Africa 869. *Meteorit. Planet. Sci.* 41, A210.
- [学会発表] (計 33 件)
- ① Amari S. and Matsuda J. (2011) Search for Q in Saratov (L4). 74th Annual Meeting of Meteoritical Society, London, England (August 8-12, 2011).
- ② Amari S. and Matsuda J. (2011) Noble gas analysis of Q-rich fractions from Saratov (L4). Formation of the first solids in the solar system, Kauai, Hawaii (November 7-9, 2011).
- ③ 松田准一, 甘利幸子 (2011) 希ガスの担体 Q の探求, 2011 年度日本地球化学会年会、北海道大学学術交流会館 (H23.9.14-16) .
- ④ Matsuda J., Morishita K., Nara M. and Amari S. (2010) Raman spectroscopic study of Allende (CV3) and Saratov (L4) original and residues and their etched residues. 73rd Annual Meeting of Meteoritical Society, New York, USA (July 26-30, 2010).
- ⑤ Nagashima K., Morishita K., Nara M. and Matsuda J. (2010) Study of diamond in carbonaceous veins of ureilites by micro Raman spectroscopy. 73rd Annual Meeting of Meteoritical Society, New York, USA (July 26-30, 2010).
- ⑥ 長島加奈, 森下和彦, 奈良雅之, 松田准一 (2010) 顕微ラマン分光によるユレイライト隕石中の炭素質物質の分析, 日本地球惑星科学連合 2010 年大会、幕張メッセ国際会議場 (H22.5.23-28) .
- ⑦ 長島加奈, 奈良雅之, 松田准一 (2010) ユレイライト隕石中に含まれている炭素質脈のラマン研究, 2010 年度日本地球化学会年会、立正大学熊谷キャンパス (H22.9.7-9) .
- ⑧ 長島加奈, 奈良雅之, 松田准一 (2010) ユレイライト中の炭素質脈における異なる励起レーザーエネルギーでの分析比較, 日本質量分析学会同位体比部会、別府鉄輪温泉山水館 (H22.11.17-19) .
- ⑨ Matsuda J. and Amari S. (2009) Reexamination of the effect of pyridine treatment on phase Q in Orgueil. 72th Annual Meeting of Meteoritical Society, Nancy, France (July 13-18, 2009).
- ⑩ 森下和彦, 奈良雅之, 甘利幸子, 松田准一 (2009) Structural analysis of the carbonaceous materials in the Allende meteorite: Raman spectroscopy and TEM observation, 日本地球惑星科学連合 2009 年大会、幕張メッセ国際会議場 (H21.5.16-21) .
- ⑪ 森下和彦, 奈良雅之, 甘利幸子, 松田准一 (2009) Orgueil・Allende・Saratov 隕石中に存在する炭素質物質のラマン研究, 2009 年度日本地球化学会年会、広島大学 (H21.9.15-17) .
- ⑫ 森下和彦, 奈良雅之, 松田准一 (2009) Phase-Q 探索と酸化処理による炭素構造の変化, 日本質量分析学会同位体比部会、箱根高原ホテル (H21.12.2-4) .
- ⑬ 長島加奈, 森下和彦, 奈良雅之, 松田准一 (2009) ユレイライト中のダイヤモンドの顕微ラマン分光による研究, 日本質量分析学会同位体比部会、箱根高原ホテル (H21.12.2-4) .

- ⑭ Matsuda J., Nara M. and Amari S. (2008) Raman spectroscopic feature of the noble gas carrier Q in meteorite. 18th Goldschmidt Conference, Vancouver, Canada (July 13-18, 2008).
- ⑮ Matsuda J., Tsukamoto H., Miyakawa C. and Amari S. Nara M. and Nishimura C. (2008) Noble gas study of the Saratov chondrite (L4). 71th Annual Meeting of Meteoritical Society, , Kunibiki Messe, Matsue, Japan (July 28-August 1, 2008).
- ⑯ 松田准一, 奈良雅之, 甘利幸子 (2008) 隕石における希ガスキャリア Q の特定：ラマン分光研究、日本地球惑星科学連合 2008 年年会、幕張メッセ国際会議場 (H20.5.25-30) .
- ⑰ 森下和彦, 松田准一, 奈良雅之 (2008) ラマン分光法によるグラファイト様物質の同位体効果、日本地球惑星科学連合 2008 年年会、幕張メッセ国際会議場 (H20.5.25-30) .
- ⑱ 森下和彦, 奈良雅之, 松田准一 (2008) L4 Saratov 隕石中に存在するグラファイト様物質のラマン研究、2008 年度日本地球化学会年会、東京大学 (H20.9.17-19) .
- ⑲ 白石智一, 松田准一, Gero Kurat (2008) 鉄隕石中の shreibersite における希ガス同位体比分析、2008 年度日本地球化学会年会、東京大学 (H20.9.17-19) .
- ⑳ 佐部友希恵, 松田准一, 甘利幸子 (2008) 隕石中の化学残滴中の希ガス同位体比測定(Hamlet)、日本質量分析学会同位体比部会 2008、モリトピア愛知 (H20.11.5-6) .
- ㉑ 白石智一, 松田准一, Gero Kurat (2008) 火成起源鉄隕石中 shreibersite 包有物から見る始源的希ガス成分の可能性、日本質量分析学会同位体比部会 2008、モリトピア愛知 (H20.11.5-6) .
- ㉒ 森下和彦, 奈良雅之, 甘利幸子, 松田准一 (2008) レーザラマン分光法における表面強度依存性について、日本質量分析学会同位体比部会 2008、モリトピア愛知 (H20.11.5-6) .
- ㉓ Matsuda J., Matsuo M., Nara M. and Amari S. (2007) On the physical separation of a small fraction of noble gases for MWA2086 (CV3). 70th Annual Meeting of Meteoritical Society, Tucson, Arizona, USA (August 13-17, 2007).
- ㉔ 松田准一, 松尾行浩, 奈良雅之 (2007) NWA2086 隕石(CV3)中の希ガス濃縮成分の物理的分離、2007 年度日本地球化学会年会、岡山大学 (H19.9.19-21) .
- ㉕ 塚本英智, 宮川千絵, 甘利幸子, 松田准一 (2007) Saratov 隕石 (L4) に含まれる始源的希ガス成分 Q の熱変成による変化、2007 年度日本地球化学会年会、岡山大学 (H19.9.19-21)
- ㉖ 宮川千絵, 塚本英智, 甘利幸子, 松田准一 (2007)、Allende 隕石中の希ガス同位体分析、2007 年度日本地球化学会年会、岡山大学 (H19.9.19-21) .
- ㉗ Matsuda J., Matsuo Y., Nishimura C. and Amari S. (2006) Continued search for Q in different types of meteorites by the physical separation. 69th Annual Meeting of Meteoritical Society, Zurich, Switzerland (August 6-11, 2006).
- ㉘ Matsuda J., Akane A. and Nishimura C. (2006) Noble gas features of two desert meteorites, Dhofar 008 and Northwest Africa 869. Desert Meteorite Workshop, Casablanca, Morocco (August 3-4, 2006).
- ㉙ 松田准一, 松尾行浩, 西村智佳子, 甘利幸子, 奈良雅之 (2006) 隕石中の希ガス濃縮物質の物理的分離と炭素質の特性について、2006年度日本地球化学会年会、日本大学 (H18.9.13-15) .
- ㉚ 西村智佳子, 松田准一, Gero Kurat (2006) 鉄隕石中chromite包有物に見られる希ガス同位体組成、2006年度日本地球化学会年会、日本大学 (H18.9.13-15) .
- ㉛ 塚本英智, 西村智佳子, 松田准一 (2006) 水質変成によるCM2マーチソン隕石中の希ガス成分の変化、2006年度日本地球化学会年会、日本大学 (H18.9.13-15) .
- ㉜ 宮川千絵, 松田准一 (2006) Ar同位体比の精密測定に向けて、2006年度日本質量分析学会同位体比部会、鬼怒川温泉 (H18.11.8-10) .
- ㉝ 松尾行浩, 松田准一, 甘利幸子, 奈良雅之 (2006) 始源的隕石から物理的に分離させた物質の希ガス同位体組成、2006年度日本質量分析学会同位体比部会、鬼怒川温泉 (H18.11.8-10) .

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松田 准一 (MATSUDA JUN-ICHI)
大阪大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：80107945

(2) 研究分担者

奈良 雅之 (NARA MASAYUKI)
東京医科歯科大学・教養部・教授
研究者番号：90301168