

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 15 日現在

機関番号：82706

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25800302

研究課題名(和文)地球はコンドライト的か?-月形成に伴う原始地球のNd安定同位体分別

研究課題名(英文)Neodymium stable isotope analysis of the earth and the moon. Is it chondritic?

## 研究代表者

若木 重行(Wakaki, Shigeyuki)

国立研究開発法人海洋研究開発機構・高知コア研究所・技術研究員

研究者番号：50548188

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：ダブルスパイク表面電離質量分析法と低ブランク高収率の化学分離法を用いて、難揮発性元素であるネオジウムとストロンチウムの超高精度安定同位体分析法を新たに開発した。また、これまでは分析困難だった極微量のNdに対する同位体比測定法を開発した。開発された分析法を用いて地球物質および惑星物質の安定同位体分析を行い、高温の化学プロセスでも難揮発性元素安定同位体の変動する事を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：A technique for high-precision stable isotope analysis is developed for two refractory elements, Nd and Sr, by using double spike thermal ionization mass spectrometry and low-blank high-yield chemical separation technique by extraction chromatography. Mass spectrometric technique to measure isotope ratios of ng to sub ng sized Nd samples is developed by total evaporation thermal ionization mass spectrometry. Stable isotopic compositions of both Nd and Sr are surveyed for various igneous, sedimentary and carbonate rocks as well as extraterrestrial samples. Systematic analysis of felsic igneous rocks revealed that significant isotope fractionation was induced by high-temperature chemical reaction in the magmatic environment.

研究分野：同位体地球化学

キーワード：ネオジウム同位体 安定同位体分別 ダブルスパイク質量分析法 ストロンチウム同位体 高温同位体分別

## 1. 研究開始当初の背景

全地球の Sm/Nd 存在度は、これまでコンドライト隕石の平均化学組成と同一だと仮定されてきた。地球は、太陽系形成の初期段階に微惑星が集積して形成した。コンドライト隕石は、微惑星が現在まで保存された物質である。従って、この仮定は第一近似としては尤もらしい。Sm-Nd 放射壊変系は初期地球の分化やマンツルの化学進化に関する研究に多用されているが、多くの議論はこの仮定に基づいていた。

ところが近年、地球物質がコンドライト隕石と比較して僅かに高い  $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  比を示す事が明らかとなった。これは、太陽系形成初期にコンドライト隕石と地球が異なる Sm/Nd 存在度を持っていた事を意味する。全地球の Sm/Nd 存在度がコンドライト的であるという仮定に立脚する学説では以下のような主張がなされる。すなわち、(1) 地球の形成直後にマンツルの大規模な分化が生じ、(2) その結果コンドライト的な地球から Sm/Nd 比の高い reservoir が形成され、(3) 現在地表に見られる火成岩はこの reservoir に由来する、(4) 同時に生じる Sm/Nd 比の低い reservoir は下部マンツルに隔離されて隠れている。低い  $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  比で特徴づけられるはずの、隠された Sm/Nd 比の低い reservoir の痕跡を探す試みは、現在のところ成功しておらず、この説は裏付けられていない。

一方で、地球の材料物質がそもそもコンドライト隕石の平均とは異なる Sm/Nd 存在度・Nd 同位体組成を持っていたという可能性がある。Nd 同位体存在度異常に基づく地球-コンドライト間の同位体均質性の検証が行われたが、地球とコンドライト間に明らかな Nd 同位体存在度異常は発見されなかった。

このように、地球物質とコンドライト隕石間の  $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  比の差異が意味するところは未だ明らかではなく、全地球の Sm/Nd 存在度がコンドライト組成と同一であるかどうかもまた、解決された問題ではない。

## 2. 研究の目的

地球史の最初期に大規模な元素分別を生じうるイベントとして、ジャイアントインパクトによる月の形成が挙げられる。形成直後の地球は火星サイズの天体に衝突され、放出された破片物質から月が形成された。衝突エネルギーの解放によって破片物質は熔融し高温状態となり、揮発性元素のガス相への逸脱が生じたと考えられている。高温状態になった地球-月系における難揮発性元素の挙動は明らかでないが、ジャイアントインパクトに際して難揮発性元素である Yb も部分的に失われた事が月試料に対する Yb 同位体組成の研究から示唆されている。Sm および Nd の揮発性は Yb と同程度であるため、ジャイアントインパクトに際して、Sm および Nd が系から部分的に逸脱した事によって、地球-月系の Sm/Nd 存在度が変化した可能性がある。

しかし、この可能性は未だ検証されていない。

そこで本研究では、ジャイアントインパクトによる月形成イベントに際して Nd および Sm が地球-月系より逸脱した可能性、またそれに伴い全地球の Sm/Nd 存在度が変化した可能性を、Nd 安定同位体分析を用いたアプローチによって検証する事を最終的な目的とした。

## 3. 研究の方法

珪酸塩メルトからガス相へ元素の部分的な逸脱が起きて元の相から元素の一部が失われる場合、元素の揮発性に依存した速度論的效果によって元素間の分別が生じるが、同時に、同位体間の速度論的效果によって安定同位体分別も生じると考えられる。地球-月系に含まれていた Nd の一部が蒸発によって系外に逸脱するならば、軽い Nd 同位体が選択的に逸脱する。その結果、地球及び月の Nd 安定同位体組成はコンドライトの Nd 安定同位体組成と比較して僅かに重く変化することが期待される。このような Nd の安定同位体分別は、ジャイアントインパクトによって Nd が地球-月系から逸脱した事を示す強い証拠となると考えられる。

このような Nd の安定同位体分別は、既存の Nd 同位体分析法では検出ができない。そこで本研究では、新たに微小な Nd 安定同位体分別を高精度で検出する為の超高精度 Nd 安定同位体分析法の開発を行った。また、試料量が限られる隕石試料を分析する必要がある為、新たに極微量の Nd に対する同位体比測定法についても開発を行った。

地球物質と地球外物質間の Nd 安定同位体分別を報告した文献はこれまでに存在しない。そこで、開発された分析法を用いて、地球物質・地球外物質の Nd 安定同位体組成を系統的に研究し、地球と月およびこれらの材料物質を代表すると考えられるコンドライト隕石の Nd 安定同位体組成を相互に比較検討することを狙った。

## 4. 研究成果

### (1) 超高精度 Nd 安定同位体分析法の開発

地球物質や隕石物質の Nd 安定同位体分別は、これまでに国内外を問わずほとんど研究がなされていない。これは、一つには分析化学上の障壁があったためである。天然物質の Nd 安定同位体分別の程度は、質量分析計での測定時に生じる機器的質量分別作用の程度にくらべて一桁、あるいはそれ以上小さい。従って、天然物質の安定同位体分析、質量分析では不可避な機器的質量分別作用を精密・正確に補正する分析手法が不可欠である。

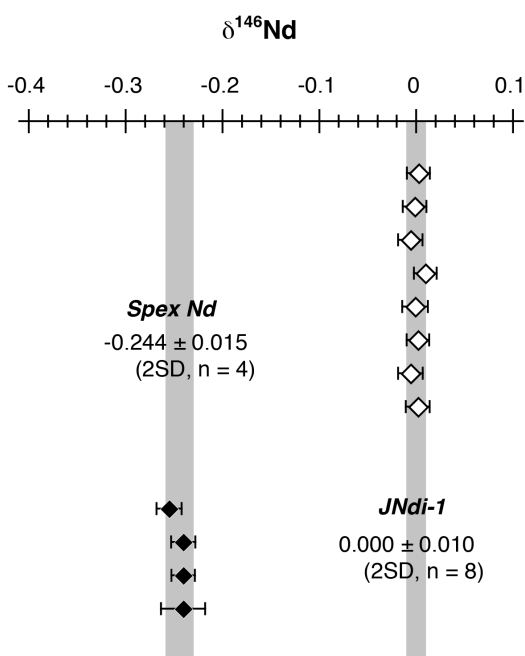
そこで本研究では、超高精度 Nd 安定同位体分析法を実現する為、高精度で Nd 同位体比測定が可能な表面電離質量分析法と、機器的質量分別作用を正確に補正することが可能なダブルスパイク法を組み合わせたダブルスパイク表面電離質量分析法を採用し、

同位体分析手法の開発を行った。

Nd 安定同位体組成は、 $^{146}\text{Nd}$  値 ( $^{146}\text{Nd} = [ (^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{sample}} / (^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{STD}} - 1 ] \times 10^4$ ) として標準試薬に対する相対値の一万分率で表現する。本研究で開発した Nd 安定同位体分析法によって、 $^{146}\text{Nd}$  値の再現性が  $\pm 0.010$  という高精度で Nd 安定同位体分析が可能になった (図1および学会発表)。

また、開発したダブルスパイク表面電離質量分析法を応用し、主要な難揮発性元素の一つである Sr の高精度安定同位体分析法の立ち上げを行った (学会発表、および)。

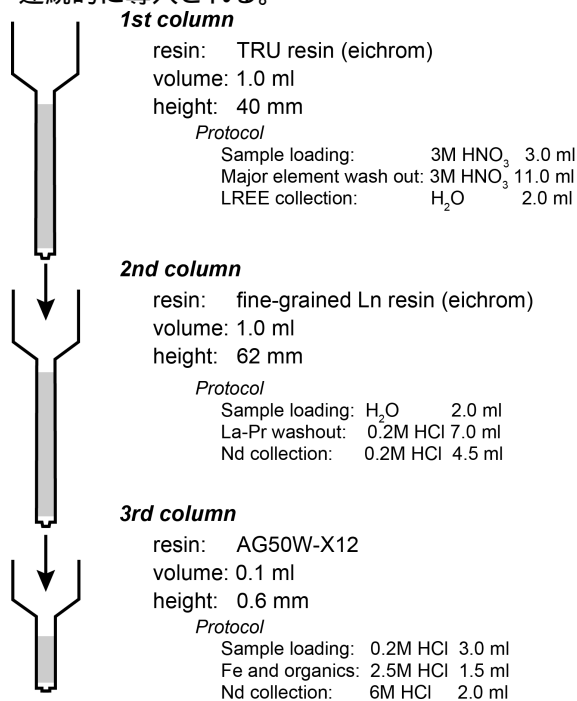
図1 ダブルスパイク表面電離質量分析法による標準試薬の Nd 安定同位体比分析結果。本手法によって Nd 安定同位体組成の高精度分析が実現された。



### (2) 低ブランク・高収率の Nd 化学分離法の確立

岩石試料の Nd 安定同位体比を、高い精度・確度で行うには、試料中の Nd を他の元素より科学的に分離する事が必須である。本研究では、抽出樹脂を用いた 3-4 段階の連続カラムクロマトグラフィーによって、低化学ブランク ( $< 10\text{pg}_{\text{Nd}}$ ) および高収率で Nd を主要元素および他の希土類元素から単離するプロトコルを、試料の化学組成・量に応じて複数確立した (図2および学会発表、および)。本手法によって、単一の試料溶液から Nd に加え Sr, Pb, Ce, Sm, Eu を単離する事が可能になった。また、本手法では中間段階における試料溶液の蒸発乾固を省いた結果、従来の方法よりも迅速に Nd の化学分離を行うことが可能となった。

図2 本研究で確立された Nd の化学分離プロトコルの一例。試料溶液は 3 段階のカラムに連続的に導入される。



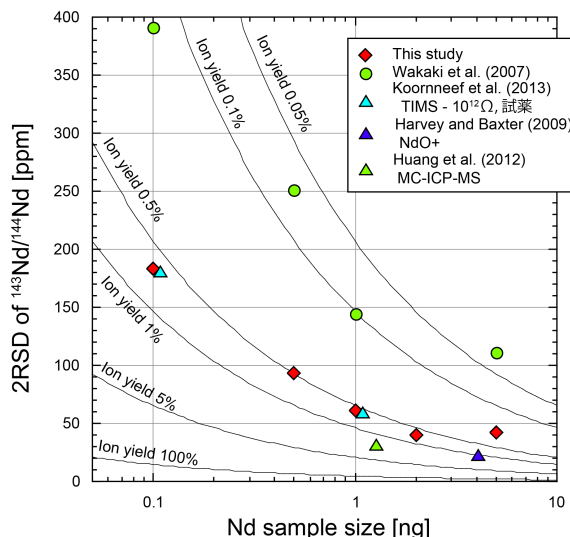
### (3) 極微量 Nd に対する同位体比測定法の開発

隕石物質および月試料は入手可能な試料量が限られるため、微量の Nd に対する同位体比測定が必要となる場合がある。従来の手法では、数 ng からサブ ng という極微量の Nd に対して同位体比測定を行うことは困難であった。本研究では、トータルエバポレーション表面電離質量分析法を応用することで、数 ng からサブ ng の極微量 Nd に対する同位体比測定法を確立した (学会発表)。本研究の表面電離質量分析法における Nd のイオン収率はおよそ 0.5~1% 程度であったが、極微量の Nd 標準試料に対する Nd 同位体比繰り返し測定精度は、イオン収率は 0.5~1% から期待される (計数誤差由来の) 分析精度の下限理論値とよく一致した (図3)。これは本手法による同位体比測定値のくりかえし測定誤差における誤差要因の大部分が計数誤差に起因する事を意味する。また、これは本手法においては、少ない試料量に起因する低い S/N 比などの他の誤差要因が最小化されていることを示唆する。

開発された測定法は、浮遊性有孔虫の炭酸塩殻より古海水の放射性 Nd 同位体比を経時的に還元し古気候変動との関連を議論する研究に適用された (学会発表、および)。有孔虫は小さな生物でありまたその Nd 含有量も ppm 程度と低いため、通常 Nd 同位体分析は用意ではなく、本手法の応用例として適している。はじめに、学術研究船「白鳳丸」によって取得された南太平洋掘削コア表層試料から、浮遊性有孔虫と底生有孔虫を分離し、本分析法により Nd 同位体比を測定した

ところ、両者の Nd 同位体比が一致し、かつ表層水の Nd 同位体比とは異なるという結果が得られた。有孔虫の炭酸塩殻に含まれる Nd は海底面で獲得され底層水の Nd 同位体比を反映すると考えられているが、本研究の結果はこの考えを支持した。Nd 同位体比の経時変化については予備的な結果が得られた(学会発表)。

図3 微量試料の Nd 同位体比測定における Nd 試料量に対する  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  比測定再現性の百万分率の関係。実線は試料量から期待される分析精度の下限値(計数誤差)を示す。



#### (4) 地球物質および地球外物質の Nd 安定同位体組成サーベイ

火成岩や堆積岩に代表される地球物質と月および隕石の地球外試料に対して、本研究の過程で開発した分析手法を用いて、難揮発性元素(Nd および Sr) 安定同位体組成の系統的な研究を行った。

同位体分別の理論では、同位体分別の大きさは反応温度の2乗に逆相関するため、低温の化学反応では相対的に大きな同位体分別が、高温の化学反応では相対的に小さな同位体分別が期待される。地球物質に対する Nd 安定同位体比の予備的な分析結果では、高温マグマ由来の火成岩には有意な Nd 安定同位体比の変動は観測されなかったが、低温の表層環境で形成された堆積岩・炭酸塩岩からは最大で2 /amuに相当する有意な安定同位体比の変動が見いだされた。

対照的に、火成岩の Sr 安定同位体比には有意な変動が観測された。マフィックな火成岩は誤差範囲で同一の Sr 安定同位体比を示したもののフェルシクな火成岩の一部は最大で1%程度の  $^{87}\text{Sr}$  値変動を示した(学会発表 および)。Sr 安定同位体比変動の要因を探るため、単一マグマ由来の花崗岩体に対して系統的に Sr 安定同位体組成分析を行った結果、Sr 安定同位体組成と岩石の化学進化の度合いに相関が見いだされ、マグマの

分化に伴い高温で Sr 同位体分別が生じている事が示唆された(学会発表 および)。

月試料に対する予備的な Nd 安定同位体分析の結果、月試料と地球の火成岩類の間で有意な Nd 安定同位体比の差異は現時点では観測されなかった。地球-月系とコンドライト隕石間の Nd 安定同位体分別を明らかにする為には、今後さらなる地球物質及び地球外物質の Nd 安定同位体データ蓄積が必要と考えられる。

#### 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)

[学会発表](計11件)

若木 重行、石川 剛志、ダブルスパイク-TIMS法による超高精度 Nd 安定同位体分析、日本質量分析学会2015年同位体比部会、平成27年11月26日、湯の宿木もれび(滋賀県大津市)

若木 重行、若杉 勇輝、谷岡 裕大、石川 剛志、壺井 基裕、単一花崗岩体におけるマグマ進化と Sr 安定同位体分別、2015年度日本地球化学会第61回年会、平成27年9月17日、横浜国立大学(神奈川県横浜市)

Yuki Wakasugi、Yudai Tanioka、Shigeyuki Wakaki、Motohiro Tsuboi、Tsuyoshi Ishikawa、Strontium stable isotope fractionation within a single pluton、Goldschmidt conference 2015、平成27年8月20日、プラハ・チェコ共和国

Shigeyuki Wakaki、Toshihiro Yoshimura、Junichiro Kuroda、Naohiko Ohkouchi、Tsuyoshi Ishikawa、Isotope analysis of ng-sized Nd by total evaporation TIMS and its application to foraminifera samples、Goldschmidt conference 2015、平成27年8月20日、プラハ・チェコ共和国

若木 重行、吉村 寿紘、黒田 潤一郎、大河内 直彦、石川 剛志、有孔虫の Nd 同位体分析を目的とした極微量 Nd 同位体分析法の開発、日本地球惑星科学連合2015年大会、平成27年5月24日、幕張メッセ(千葉県千葉市)

若木 重行、吉村 寿紘、石川 剛志、極微量 Nd の同位体分析-有孔虫の Nd 同位体分析に向けて、日本質量分析学会2014年同位体比部会、平成26年11月27日、彩香の宿一望(茨城県つくば市)

若木 重行、谷岡 裕大、若杉 勇輝、

壺井 基裕、石川 剛志、火成岩類の高精度 Sr 安定同位体分析、2014年度日本地球化学会第60回年会、平成26年9月18日、富山大学（富山県富山市）

若木 重行、松岡 淳、永石 一弥、石川 剛志、DS-TIMS 法による海水 Sr 安定同位体組成の高精度分析、日本質量分析学会2013年同位体比部会、平成25年12月5日、湯坂温泉郷賀茂川荘（広島県竹原市）

若木 重行、松岡 淳、永石 一弥、石川 剛志、DS-TIMS 法を用いた超高精度 Sr 安定同位体分析、2013年度日本地球化学会第59回年会、平成25年9月12日、筑波大学（茨城県つくば市）

Shigeyuki Wakaki, Masaharu Tanimizu, Tsuyoshi Ishikawa, Tsuyoshi Tanaka, Stable isotopic fractionation of Sr and Eu among igneous rocks, Goldschmidt conference 2013, 平成25年8月19日、フィレンツェ・イタリア共和国

若木 重行、松岡 淳、石川 剛志、DS-TIMS 法による超高精度 Sr 安定同位体分析法の開発、日本地球惑星科学連合2013年大会、平成25年5月20日、幕張メッセ（千葉県千葉市）

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

若木 重行 (Wakaki, shigeyuki)

国立研究開発法人海洋研究開発機構・高知コア研究所・技術研究員

研究者番号：50548188