

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 5 月 19 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26247095

研究課題名(和文)希土類元素同位体宇宙化学の新展開

研究課題名(英文)Progress of REE isotopic studies on cosmochemistry

研究代表者

日高 洋(HIDAKA, HIROSHI)

名古屋大学・環境学研究科・教授

研究者番号：10208770

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 32,700,000円

研究成果の概要(和文)：希土類元素の化学的相互分離手法を確立し、種々の宇宙化学的試料の同位体測定を展開した。太陽系初期に分化したユークライト隕石のうち、砂漠産隕石では地球落下後の汚染によるRb-Sr放射壊変系への顕著な影響が確認されたがSm-Nd壊変系への影響は見られず、一連のユークライト隕石の年代学的情報を得るに至った。アポロ計画により月の最表面から採取された5試料について一連の希土類元素の精密同位体分析の結果、これら全ての試料は月面における長期にわたる宇宙線照射の影響によって核破碎反応と中性子捕獲反応を起こし、陽子過剰核をもつ同位体および中性子過剰核をもつ同位体に富むことがわかった。

研究成果の概要(英文)：The chemical technique for mutual separation of rare earth elements (REEs) was developed, and was applied for isotopic studies of cosmochemical materials. Among a series of eucrites that are considered to have been differentiated in the early solar system, desert eucrites showed significant effect of terrestrial contamination, and their Rb-Sr system were largely disturbed. On the other hand, the Sm-Nd system of a series of eucrites showed less effect of the terrestrial contamination, and provided chronological information on the early differentiation in the solar system. All five kinds of luna surficial materials collected by the Apollo mission showed isotopic excesses of lighter isotopes having proton-rich nuclides and heavier isotopes having neutron-rich nuclides of some REE caused by neutron capture and spallation reactions due to long-term exposure by cosmic rays.

研究分野：宇宙化学

キーワード：希土類元素 同位体 隕石 月 質量分析

1. 研究開始当初の背景

原子核の安定性はその存在度に反映されていることが多く、希土類元素の同位体存在度はその最たる例と言える。

太陽系内に存在する惑星物質に含まれる元素の同位体組成を精密に測定することにより、その同位体変動から原子核の性質を把握することができる。さらに、いくつかの核反応に起因する同位体変動からは原子核の中の素粒子に関する情報を引き出すことができる。

希土類元素はその原子における 4f 殻への電子配列の連続性から、様々な媒体中で連続的な変化を示すことが知られており、これらの固相・液相間への分配から考えられる希土類元素存在度パターン (Masuda and Matsui, 1966) は惑星物質の進化過程を考察するための画期的な手法として宇宙地球化学分野で 50 年近くもの間、広く用いられている。希土類元素の核化学的特徴を考慮すると、特に宇宙化学的試料に関しては、その同位体組成をシステムティックかつ詳細に調べ、「希土類元素同位体存在度パターン」を求めることは重要な意味をもたらす。

2. 研究の目的

本研究では各種希土類元素の同位体組成ならびに核化学的特徴に着目して、(1) 太陽系始原物質から太陽系物質を構成する元素の起源を探ること、(2) 太陽系内惑星初期分化物質から初期分化に伴う物質移動を読み取ること、(3) 惑星の初期分化過程(2)がいつ生じたかについて時間軸を設定すること、を目的とし、単核種元素、および Eu, Lu を除く 8 種の希土類元素について、その全ての「同位体存在度パターン」をシステムティックに解析し、太陽系の元素の起源の特定から惑星の形成・進化過程の解明を探求する。

本研究では、個々の地球外物質に含まれる希土類元素のうち、単核種元素および Eu, Lu を除く 8 元素 (La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb) の同位体存在度を系統的かつ精密に決定することで、(1) 放射壊変起源の同位体を含む Ce, Nd を通して始原惑星物質の形成から初期分化の素過程に厳密な時間的制約を加える、(2) 中性子捕獲反応生成物を含む Sm, Gd から惑星物質の段階的な宇宙線照射履歴 (レゴリス過程、母天体上、母天体から放出後) を明らかにする、(3) 希少合成原子核を含む La, Ce, Sm, Dy, Er, Yb から超新星爆発によるニュートリノ反応のメカニズムをより明らかにする、ことを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では太陽系始原物質であるコンドライト隕石、太陽系初期に分化を遂げたユークライト、ダイオジェナイトに代表される非コンドライト隕石、アポロ計画によってもたらされた月岩石、月起源の隕石、を選別し、

これら地球外惑星物質を研究対象とし、  
(1) 化学分離した 8 つの希土類元素について TIMS を用いた高精度同位体分析、  
(2) 隕石中に含まれる特定部位について SHRIMP を用いた局所領域同位体分析とその年代測定、  
を実施した。得られたデータを総合的に解析し、太陽系内惑星物質を構成している元素の起源、同惑星物質の形成から進化における素過程について同位体科学的に考察した。

4. 研究成果

(1) 希土類元素の化学分離手法の確立

2-エチルヘキシル オルソリン酸 (HDEHP) を抽出剤として有するイオン交換樹脂 (米国 Eichrom 社製 Ln-レジン) を用い、濃度の異なる HCl を溶離剤とすることで希土類元素の相互分離を試みた。

その結果、濃度の異なる 0.15 M, 0.20 M, 0.25M, 0.35M, 0.5M, 1.0M, 2.0M の 7 種類の HCl を用いることで La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Lu を化学的に相互分離することを可能とした。本研究では同手法を用いて太陽系内惑星物質の同位体研究を展開することとした。

(2) 太陽系初期分化惑星物質としてのユークライト隕石およびダイオジェナイト隕石

分化した隕石であるユークライトおよびダイオジェナイトは小惑星 4 ヴェスタの地殻部分に起源をもつと考えられているが、その形成過程は未だよくわかっていない。本研究では原始惑星内の地殻・マントル分化に伴う初期進化過程に関する地球化学・年代学的な知見を得ることを目的としてユークライトおよびダイオジェナイトの希土類元素および Sr, Ba に着目し、その同位体分析を試みた。元素濃度測定には ICP-MS、同位体測定には TIMS を使用した。

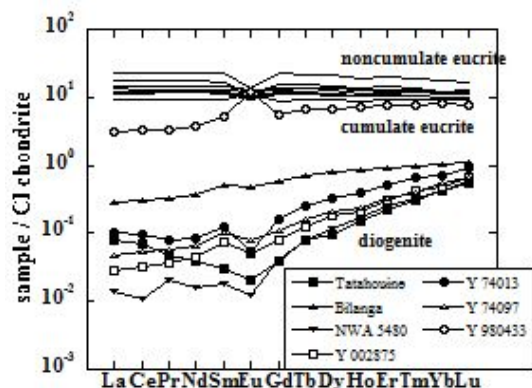


図 1. 本研究で測定したユークライトおよびダイオジェナイトの REE パターン

ユークライトはいずれも CI コンドライト数 ~ 十数倍ほどの希土類元素濃度を保持し、非集積岩タイプ試料は平坦な希土類元素存在度パターンを、集積岩タイプ試料は軽希土類元素に枯渇し正の Eu 異常を帯する希土類元素存在度パターンを示した。一方、ダイ

オージェナイトは CI コンドライトの数~数十分の一程度の希土類元素濃度を持ち、軽希土類元素に乏しく負の Eu 異常に対する希土類元素存在度パターンを示したが、そのパターンはユークライトに比べ多様性に富んでいたため複数のダイオージェナイト始原マグマが存在した可能性が示唆された

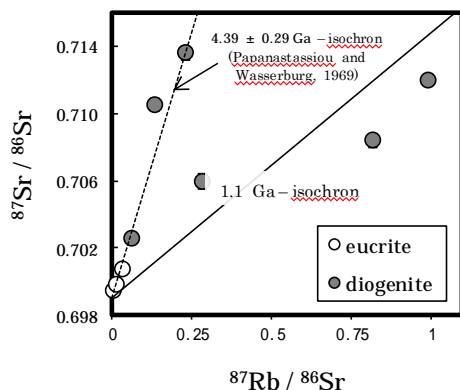


図 2. ユークライトとダイオージェナイトの Rb-Sr アイソクロン

$^{87}\text{Rb}$ - $^{87}\text{Sr}$  壊変系においてユークライトは先行研究で示されている 4.39 Ga アイソクロン (Papanastassiou and Wasserburg, 1969) に整合的な Sr 同位体比を示したが、4 つの非角礫岩ダイオージェナイト試料 (Tatahouine, Y-002875, Y-74013, Y-74079) はユークライトとは異なる Sr 同位体比トレンドを示し、それらが 2~1 Ga ほどに強い二次的な変成作用を被った可能性が示唆された。非集積岩ユークライトでは火成活動による Ba 同位体比の均質化がみられたが、集積岩ユークライトとダイオージェナイトではわずかながら原子核合成に起因する Ba 同位体異常が確認された。また、 $^{135}\text{Cs}$ - $^{135}\text{Ba}$  ダイアグラムにおいてもユークライトとダイオージェナイトは異なる同位体比トレンドを示し、太陽系の形成から 2 千万年以内に別々の分化過程を経た可能性が示唆された。

今後、同位体分析精度の更なる向上を図り、 $^{87}\text{Rb}$ - $^{87}\text{Sr}$ 、 $^{135}\text{Cs}$ - $^{135}\text{Ba}$ 、 $^{146}\text{Sm}$ - $^{142}\text{Nd}$ 、 $^{147}\text{Sm}$ - $^{143}\text{Nd}$  などの様々な壊変系を相補的に用いたより詳細な年代学的考察を行うことで、原始惑星地殻の初期進化過程についての体系的理解が進むことが期待される。

### (3) 月面最表層における宇宙線と物質の相互作用

月表層物質は銀河宇宙線照射の影響を受け、その物質内に核破砕や中性子捕獲などの核反応生成物が蓄積した結果、いくつかの元素の同位体組成においては検出可能なほどの変動が認められる。さらに、月面最表層では、銀河宇宙線ではなく、太陽から放出された高エネルギー粒子照射による核反応の痕跡が同位体比に反映されていると考えられる。本研究では、NASA のアポロミッションによって持ち帰られた月レゴリス試料のう

ち、月面から 5 mm 以内の深さから回収された 5 種の最表層試料 78481, 10084, 12001, 14259, 15001 を用い、銀河宇宙線以外に太陽風の照射がもたらす核反応に伴う同位体変動の検出を試みた。

各試料約 50~60 mg を分取し、0.5 mM  $\text{HNO}_3$  と 0.002 mM  $\text{HF}$  の混酸、2 M  $\text{HCl}$ 、王水を用いて段階溶出し、最後に残さを完全に酸分解することにより、各試料から計 4 つのフラクション (順に L1~L4) を得た。なお、本化学操作における最初のフラクション (L1) にはケイ酸塩微粒子の最表面から約 1  $\mu\text{m}$  厚の部分が選択的に溶出されている (Nishiizumi and Caffee, 2001) と考えられる。上記によって得られた各フラクションを二分し、その大部分は本研究で開発したイオン交換法 (1) に記載) を用いて Sr, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Gd を化学分離後、表面電離型質量分析計 (Triton-Plus) による高精度同位体比測定に用い、残りは ICP 質量分析計 (Agilent 7500cx) による Rb, Sr, Cs, Ba, REE の元素濃度測定に用いた。

各試料の L1 フラクションにおける Ba 同位体比は軽い同位体 ( $\epsilon_{130\text{Ba}}=+11.4 \sim +21.4$ ,  $\epsilon_{132\text{Ba}}=+13.4 \sim +28.3$ )、および重い同位体 ( $\epsilon_{137\text{Ba}}=+0.16 \sim +4.9$ ,  $\epsilon_{138\text{Ba}}=+1.5 \sim +6.0$ ) に顕著な過剰が確認された。Ba に見られるこれらの同位体過剰は溶出する酸の強度が増すにつれてその変動幅が小さくなる傾向が見られた。より重い同位体、つまり中性子過剰核  $^{137}\text{Ba}$ ,  $^{138}\text{Ba}$  における同位体過剰は中性子バーストなどの高中性子密度雰囲気下におかれた物質においてしばしば報告されている。一方、軽い同位体、つまり陽子過剰核  $^{130}\text{Ba}$ ,  $^{132}\text{Ba}$  の顕著な同位体過剰についてはこれまで報告例はない。ちなみに同一試料の同一フラクションから得られた Sm 同位体組成変動より見積もられる中性子フルエンスは  $(3.8 \sim 8.1) \times 10^{16} \text{ n cm}^{-2}$  であり、これは約 5 億年間の銀河宇宙線照射による中性子捕獲効果の蓄積を反映しているアポロ 15 号レゴリスコア試料に相当するレベルである。現在、その他の元素 (Sr, La, Ce, Nd, Gd) についても同位体測定を行っている。

### 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)

[雑誌論文](計 8 件)

H. Hidaka and S. Yoneda, Isotopic excesses of proton-rich nuclei related to space weathering observed in a gas-rich meteorite Kapoeta. *Astrophysical Journal*, 査読有, 786, 2014, 138 (8pp). DOI: 10.1088/0004-637X/786/2/138

M. Haba, A. Yamaguchi, K. Horie and H. Hidaka, Major and trace elements of zircons from basaltic eucrites: Implications for the formation of zircons on the eucrites parent body. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 査読有, 387, 10-21. DOI:

10.1016/j.epsl.2013.11.006

H. Hidaka, T. Higuchi and S. Yoneda. Redistribution of alkaline elements in association with aqueous activity in the early solar system. *Astrophysical Journal*, 査読有, 815, 2015, 76 (6 pp). DOI: 10.1088/0004-637X/815/1/76

S. Buckman, A.P. Nutman, J.C. Aitchison, J. Parker, S. Bembrick, T. Line, H. Hidaka and T. Kamiichi. The Watonga Formation and Tacking Pont Gabbro, Port Macquarie, Australia: Insights into crustal growth mechanisms on the eastern margin of Gondwana. *Gondwana Research*, 査読有, 28, 2015, 133-151. DOI: 10.1016/j.gr.2014.02.013

S. Saha, K. Das, H. Hidaka, K. Kimura, P.P. Chakraborty and Y. Hayasaka. Detrital zircon geochronology (U-Pb SHRIMP and LA-ICP-MS) from the Ampani Basin, Central India: Implication for provenance and Mesoproterozoic tectonics at East Indian cratonic margin. *Precam. Res.*, 査読有, 281, 2016, 363-383. DOI: 10.1016/j.precamres.2016.06.011

S. Bose, K. Das, K. Kimura, H. Hidaka, A. Dasgupta, G. Ghosh and J. Mukhopadhyay. Neoproterozoic tectonothermal imprints in the Rengali Province, eastern India and their implication on the growth of Singhbhum Craton: Evidence from zircon U-Pb SHRIMP data. *Journal of Metamorphic Geology*, 査読有, 34, 2016, 743-764. DOI: 10.1111/jmg.12201

A. Chatterjee, K. Das, S. Bose, P. Ganguly and H. Hidaka. Zircon U-Pb SHRIMP and monazite EPMA CHIME geochronology of granulites of the western boundary, EGB, India: new evidence for Neoproterozoic exhumation history. *Geological Society of London, Special Publication*, 査読有, 2017, 457, in press. DOI: 10.1144/SP457.1

H. Hidaka, K. Sakuma, K. Nishiizumi and S. Yoneda. Isotopic evidence for multi-stage cosmic-ray exposure histories of lunar meteorites: Long residence on the moon and short transition to the earth. *Astronomical Journal*, 査読有, 2017, in press.

[学会発表] (計 32 件)

H. Hidaka, K. Sera and S. Yoneda. Sr, Ba and REE isotopic studies of eucrites. Goldschmidt Conference 2014, 8-13 June 2014, Sacramento, USA.

H. Hidaka and S. Yoneda. Ba isotopic variations due to space weathering processes observed in lunar surficial soils. 77th Meteoritical Society Annual Meeting, 8-13 September 2014, Casablanca, Morocco.

H. Hidaka and N. Sakamoto. Chronological and geochemical characterization of lunar agglutinates. 7th International SHRIMP Workshop, 26 September-2 October 2014, Toyama, Japan.

H. Hidaka, K. Sera and S. Yoneda. Isotopic and geochemical studies of Sr and REE in eucrites and diogenites. 37th Antarctic meteorite symposium, 2-3 December 2014, Tachikawa, Japan

世羅浩平、日高 洋、米田成一。ユークライトの希土類元素、Sr および Ba 同位体研究。日本地球惑星科学連合大会。2014年4月28日～5月2日、パシフィコ横浜(神奈川県横浜市)

日高 洋、米田成一。月最表層物質中にみられるバリウム同位体変動。日本地球化学会年会。2014年9月16日～18日。富山大学(富山県富山市)

H. Hidaka, K. Sera and S. Yoneda. Isotopic studies of Sr, Ba, Ce, Nd, Sm and Gd in eucrites. 46th Lunar and Planetary Science Conference, 16-20 March 2015, The Woodlands, TX, USA.

H. Hidaka and S. Yoneda. Ba isotopic heterogeneity in the solar system. Goldschmidt Conference 2015, 16-21 August 2015, Prague, Czech Republic.

H. Hidaka and S. Yoneda. Systematic isotopic variations of Sr, Ba and REE of surficial lunar soils. 78th Meteoritical Society Annual Meeting, 26-31 July 2015, Berkeley, CA, USA.

M.K. Haba, A. Yamaguchi and H. Hidaka. Formation mechanism of zircons in mesosiderites. 78th Meteoritical Society Annual Meeting, 26-31 July 2015, Berkeley, CA, USA.

H. Hidaka, T. Higuchi and S. Yoneda. Redistribution of alkaline elements in chondrites of the Sayama (CM2) meteorite: Possible alteration effect in association with aqueous activity in the early solar system. 47th Lunar and Planetary Science Conference, 21-25 March 2016, The Woodlands, TX, USA.

H. Hidaka. Redistribution of alkaline elements in association with aqueous activity in the early solar system. 1st Japan-Korea SHRIMP meeting, 14-16 September 2015, Hiroshima, Japan.

K. Sakuma and H. Hidaka. Sm isotopic analyses of early condensates in the solar system. 1st Japan-Korea SHRIMP meeting, 14-16 September 2015, Hiroshima, Japan.

T. Ohnishi, Y. Shimizu, K. Sera and H. Hidaka. Differentiation process of eucrites studied from the REE abundances. 1st Japan-Korea SHRIMP meeting, 14-16 September 2015, Hiroshima, Japan.

日高 洋、樋口卓哉、米田成一。激しい水質変成を伴う狭山隕石(CM2)のコンドリュールにおけるアルカリ元素の再分配。日本地球化学会年会。2015年9月16日～18日。横浜国立大学(神奈川県横浜市)。

佐久間圭佑、日高 洋、米田成一。中性子捕獲反応による Sm 同位体変動からわかる月隕石の宇宙線照射履歴。日本地球化学会年会。2015年9月16日～18日。横浜国立大学(神奈川県横浜市)。

大西剛司、清水保宏、世羅浩平、日高 洋 . 希土類元素存在度から考えるユークライト隕石の分化過程 . 日本地球化学会年会 . 2015年9月16日~18日 . 横浜国立大学(神奈川県横浜市).

チャタジー・アマタバ、日高 洋、ダス・カウシク、ボス・サンカー . インド東ガーツ帯西部境界領域グラニュライトの年代学: ジルコンの U - Pb SHRIMP 年代とモナザイトの CHIME 年代によるアプローチ . 日本地球化学会年会 . 2015年9月16日~18日 . 横浜国立大学(神奈川県横浜市).

宮成 晃、日高 洋、ダス・カウシク、ボス・サンカー . 地質年代から捉えるインド Western Dharwar 南部境界におけるテクトニクス進化 . 日本地質学会年会 . 2015年9月11日~13日 . 信州大学(長野県松本市).

H. Hidaka, K. Nishiizumi and S. Yoneda. Cosmic-ray exposure histories of lunar meteorites. Goldschmidt Conference, 26 June-1 July 2016, Yokohama, Japan.

②①K. Sakuma, H. Hidaka and K. Yamashita. Ba isotopic study of the Tagish Lake meteorite. Goldschmidt Conference, 26 June-1 July 2016, Yokohama, Japan.

②②H. Hidaka and S. Yoneda. Rb-Sr and Cs-Ba systematics of eucrites. 79th Meteoritical Society Annual Meeting, 7-12 August 2016, Berlin, Germany.

②③H. Hidaka, T. Higuchi and S. Yoneda. Ba isotopic analysis of chondrules from the Sayama meteorite: Application for the development of  $^{135}\text{Cs}$ - $^{135}\text{Ba}$  chronometry in the early solar system. 8th International SHRIMP Workshop, 6-10 September 2016, Granada, Spain.

②④A. Miyanari, K. Das, H. Hidaka and S. Bose. Tectonic evolution of the southern boundary of Western Dharwar Craton, India. 8th International SHRIMP Workshop, 6-10 September 2016, Granada, Spain.

②⑤H. Hidaka. Geochemical and nucleochemical characteristics of the Oklo natural reactors. Algeria Nuclear Research Center 2016 annual meeting, 27-28 November 2016, Algier, Algeria.

②⑥H. Hidaka. Progress and perspective of REE isotopic studies for cosmochemistry. Algeria Nuclear Research Center 2016 annual meeting, 27-28 November 2016, Algier, Algeria.

②⑦H. Hidaka and S. Yoneda. Systematic isotopic variations of La, Ba and Sm due to cosmic-ray irradiation in lunar surface materials. 48th Lunar and Planetary Science Conference, 20-24 March 2017, The Woodlands, TX, USA.

②⑧日高 洋、世羅浩平、米田成一 . 地球での汚染が認められる砂漠産ユークライト隕石の Rb - Sr 壊変系 . 日本地球化学会年会 . 2016年9月14日~16日 . 大阪市立大学(大阪府大阪市).

②⑨大西剛司、清水保宏、世羅浩平、日高 洋 . 希土類元素存在度から考えるユークライト

隕石の分化過程(2). 日本地球化学会年会 . 2016年9月14日~16日 . 大阪市立大学(大阪府大阪市).

③⑩佐久間圭佑、日高 洋、米田成一 . 太陽系初期に隕石母天体上で生じた水質変成に伴うアルカリ元素の再分配挙動解析 . 日本地球化学会年会 . 2016年9月14日~16日 . 大阪市立大学(大阪府大阪市).

③⑪日高 洋 . ユークライト隕石の希土類元素同位体組成 . 日本質量分析学会同位体比部会年会 . 2016年11月16日~18日 . 秋田温泉さとみ(秋田県秋田市).

③⑫日高 洋 . 太陽風照射による惑星物質への相互作用 . 地球型惑星圏環境に関する研究集会 . 2016年12月26日~28日 . 立教大学(東京都豊島区).

〔図書〕(計2件)

日高 洋, 第1章 太陽系の誕生と初期生命(分担執筆): 地球のしくみを理解する, 広島大学出版会, 2015

日高 洋, 宇宙・地球化学(分担執筆): 放射化学の事典, 日本放射化学会編集, 朝倉書店, 2015

〔産業財産権〕

該当なし

〔その他〕

総説

日高 洋, 入門講座「精密同位体分析のための標準物質」, ぶんせき, 査読有, 2016, 11, 468-474.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

日高 洋 (HIDAKA, Hiroshi)

名古屋大学・大学院環境学研究科・教授

研究者番号: 10208770

(2) 研究分担者

米田成一 (YONEDA, Shigekazu)

国立科学博物館・理工学研究部・グループ

長

研究者番号: 60210788

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし