

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 23 日現在

機関番号：62611

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26610185

研究課題名(和文) ナクライト水質変成鉱物のカルシウム同位体から探る火星表層での岩石-水相互作用

研究課題名(英文) Water-rock interaction on martian surface deduced from calcium isotopic composition of alteration products in nakhlites

研究代表者

三澤 啓司 (Misawa, Keiji)

国立極地研究所・研究教育系・准教授

研究者番号：70212230

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：惑星物質のアルカリ土類元素安定同位体変動に基づいて、惑星表層での変成や変質、風化を定量的に議論するために、普通コンドライト隕石全岩試料(Yamato-74442, Bholu, Shaw, Peace River, Leedey, Zhaodong, Guangrao)とアングライト隕石全岩試料(D'Orbigny)カルシウム同位体分析とストロンチウムダブルスパイクの調製をおこなった。予察的な分析から、地球炭酸塩岩の $\Delta 88\text{Sr}$ 値が高精度で得られた。このことから、水-岩石相互作用が認められる惑星表層物質について、ストロンチウム安定同位体変動を議論できることが示された。

研究成果の概要(英文)：To better understand alteration and weathering effects on the planetary surface, we measured Ca isotopic compositions of planetary materials along with preparation of Sr-84, -87 double spike (DS) to obtain stable Sr isotopic fractionation of alteration materials. We have obtained primitive Ca isotopic compositions from a whole-rock sample of the D'Orbigny angrite. Two Sr-carbonates enriched in ^{84}Sr and in ^{87}Sr were used in order to prepare an ^{84}Sr - ^{87}Sr DS solution. Preliminary data obtained from terrestrial carbonate rock demonstrate the potential of the $\Delta 88\text{Sr}$ for studying aqueous alteration products on planetary surface.

研究分野：宇宙地球化学

キーワード：カルシウム ストロンチウム 安定同位体 ダブルスパイク

1. 研究開始当初の背景

かつて大量の水が存在していた火星表層では、岩石圏-水圏-大気圏の物質循環により地球と同様に質量に依存したカルシウム同位体分別が起きていたはずである。火星隕石ナクライトでは、火星表層の液体の水とオリビンが反応して層状珪酸塩や炭酸塩が二次的に形成されている。水-岩石の相互作用により形成された層状珪酸塩+炭酸塩のカルシウム同位体分別を検出できれば、水質変成とその後の水の散逸に制約を与えられる。

ナクライトの水質変成年代については、分析データが少なく精度も低い。水質変成により形成されたナクライトの層状珪酸塩+炭酸塩は、水の散逸とともに同位体系を閉じたので、層状珪酸塩+炭酸塩のRb-Sr年代は火星表層で水質変成が終息した時期(火星表層が干上がった時期)となる。このようにして水の散逸年代を決めた例はない。

ナクライト水質変成鉱物に、カルシウム同位体分別が認められるのか、地球マントルペリドタイトの水質変成と比較して、カルシウム同位体から火星表層での水-岩石相互作用を議論する。ナクライト水質変成鉱物のRb-Sr年代と初生⁸⁷Sr/⁸⁶Sr同位体比にもとづき、火星表層には何時まで液体の水が存在していたのか、明らかにする。火星表層から液体の水が散逸した時期がはじめて特定される。過去の火星水圏-岩石圏、水圏-大気圏の相互作用と進化過程を、より定量的に議論することが可能となる。火星マントル-地殻の分化過程に制約を与えることができる。

2. 研究の目的

火星隕石ナクライトでは、オリビンの水質変成によってカルシウムを含む層状珪酸塩や炭酸塩が形成されている。カルシウムは6つの安定同位体をもち(質量数40-48)、その質量差は20%に達する。本研究では、大規模な地球化学サイクルのトレーサーとなるカルシウムの同位体分別に着目し、1) 水質変成鉱物のカルシウム同位体分別とストロンチウム同位体組成を基に、火星表層ではどのような水質変成が起きていたのかを検証し、2) 水質変成鉱物のRb-Sr同位体系から火星表層に液体の水が存在していた時期を高精度で決定し、火星表層の環境変遷に制約を与える。

3. 研究の方法

カルシウム標準試料 NIST SRM 915a 溶液からカルシウム 3 μg をレニウム-レニウムフィラメントに塗布し、⁴⁰Ca のイオン強度が 20-25 × 10⁻¹¹ A となるようフィラメント温度を調節して同位体組成を求めた。

カルシウムダブルスパイクの逆定量をおこなうために、カルシウム標準試料 NIST SRM 915b 溶液を調製した。

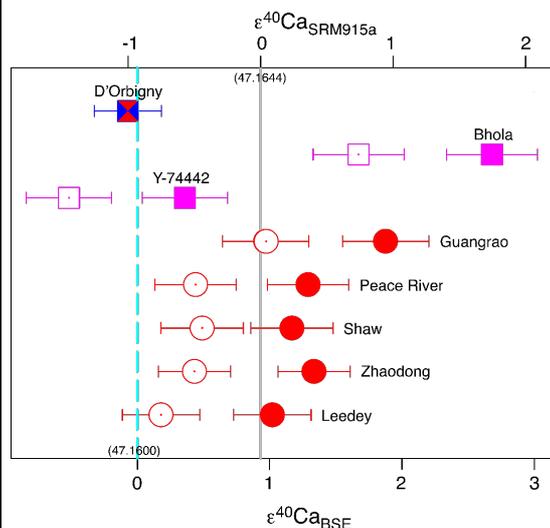
カルシウム濃縮スパイクを添加したときに、バリウム同位体組成に影響するのか確認するために、⁴⁰K-⁴⁸Ca スパイクを添加して K-Ca 年代を求めた試料のバリウム同位体組成を測定し、バリウム標準試料の同位体組成

と比較した。

カルシウムダブルスパイクについては、他のアルカリ土類元素の同位体組成に影響を与えることから、Ca-42, 43 ダブルスパイクの調製はいったん休止し、ストロンチウムダブルスパイクを調製してその有用性を確認することとした。

4. 研究成果

標準試料 NIST SRM 915a を 29 回測定して (⁴⁰Ca/⁴⁴Ca)_{SRM915a} = 47.1644 ± 0.0047 (誤差は 2σ_p) を得た。7 個の普通コンドライト全岩試料とアングライト D'Orbigny 全岩試料のカルシウム同位体組成を下図に示した (ただし ε⁴⁰Ca_{SRM915a} = [(⁴⁰Ca/⁴⁴Ca)_{sample} / (⁴⁰Ca/⁴⁴Ca)_{SRM915a} - 1] × 10⁴, 誤差は 2σ_m, 白抜きは 4.563 Ga の年代補正をしている)。アルカリ元素に欠乏している D'Orbigny は、⁴⁰K の β 壊変による放射起源 ⁴⁰Ca の蓄積がきわめて小さい。今回得られた D'Orbigny のカルシウム同位体組成は、Marshall & DePaolo (1982, 1989) と Simon et al. (2009) が提唱している地球マントルの ε⁴⁰Ca 値と誤差の範囲で一致していることから、太陽系形成時のカルシウム同位体組成とみなすことができる。この初生値を基に、角礫岩コンドライト Yamato-74442 に含まれるアルカリに富む岩片の起源物質の K/Ca 比を推定した (K/Ca = 0.43 ± 0.18)。この結果は、岩片起源物質が著しくカリウムに富んでいたことを示唆している。



ストロンチウム安定同位体組成を高精度で求めるために、Sr-84, 87ストロンチウムダブルスパイクを調製した。NIST SRM 987標準試料とダブルスパイクの混合試料の同位体組成から、調製したダブルスパイクの同位体同位体存在度とストロンチウム濃度を決定した。

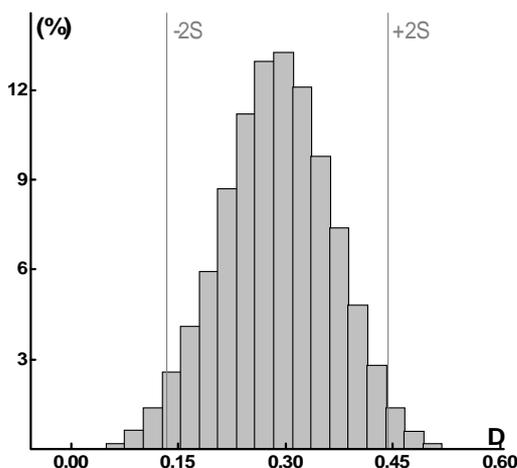
- ⁸⁴Sr = 0.5156406
- ⁸⁶Sr = 0.0054917
- ⁸⁷Sr = 0.4372578
- ⁸⁸Sr = 0.0416099

Sr in DS = 11.3362 [nmol/g]

このダブルスパイクを用いて、予察的に地球の炭酸塩岩についてストロンチウム安定同位体変動を求めた (⁸⁸Sr/⁸⁶Sr = 8.37762 ±

0.00064, $\delta^{88}\text{Sr} = 0.288 \pm 0.078$, 以下の $\delta^{88}\text{Sr}$ ヒストグラム参照。

この結果から、火星隕石に含まれる変質鉱物についてストロンチウム安定同位体変動を求め、その成因を議論することが可能となったといえる。



カルシウム安定同位体研究については、Ca-42, 43ダブルスパイクからのストロンチウム、バリウムブランクの除去、質量分析計のファラデーカップの組み合わせ、ダブルスパイク補正プログラム計算などについて、さらなる見直し、検討が必要である。

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 1 件)

1. Yokoyama T., Misawa K., Okano O., Minowa H., Fukuoka T. (2016) Photostimulated luminescence applicable to pre-screening of potassium-rich phases in chondritic breccias. *J. Radioanal. Nuclear Chem.*
doi:10.1007/s10967-016-4846-x. (査読あり)

[学会発表](計 13 件)

1. Kaiden H., Misawa K., Niihara T. (2016) Model for the shock-resetting conditions of uranium-lead systematics of baddeleyite: Implications for Martian meteorite chronology. *47th Lunar Planetary Science Conference*, Woodlands, Texas, USA (2016/3/22)
2. Niihara T., Misawa K., Yokoyama T. (2016) Petrology and mineralogy of an igneous clast in Northwest Africa 1685: Comparison with alkali-rich igneous rock fragments in Yamato-74442. *47th Lunar Planetary Science Conference*, Woodlands, Texas, USA (2016/3/22)
3. Kaiden H., Misawa K., Niihara T. (2015) Evaluation of the shock-resetting conditions of U-Pb isotopic systematics for baddeleyite in the

Martian shergottites. *6th Symposium on Polar Science*, National Institute of Polar Research, Tachikawa (2015/11/17)

4. Misawa K., Yokoyama T., Yoneda S. (2015) Barium isotopic compositions of ordinary chondrites. *6th Symposium on Polar Science*, National Institute of Polar Research, Tachikawa (2015/11/17)
5. 海田 博司, 三澤 啓司, 新原 隆史 (2015) 火星隕石シャーゴットタイトに含まれるパデレイトの衝撃による U-Pb 同位体系リセットの再検討 2015 年度日本地球化学会年会 横浜国立大学 横浜 (2015/9/18)
6. 三澤 啓司, 横山 立憲, 米田 成一 (2015) 普通コンドライト隕石のバリウム同位体組成 2015 年度日本地球化学会年会 横浜国立大学 横浜 (2015/9/18)
7. Tobita M., Usui T., Niihara T., Misawa K., Yokoyama T. (2015) Preliminary report on lead isotopic systematics of martian meteorite Zagami. *2015 Goldschmidt Conference*, Prague, CZ (2015/8/18)
8. Yokoyama T., Misawa K., Okano O., Shih C.-Y., Nyquist L.E., Simon J.I., Tappa M.J., Yoneda S. (2015) Early solar system alkali fractionation events recorded by K-Ca isotopes in the Yamato-74442 LL-chondritic breccia. *46th Lunar Planetary Science Conference*, Woodlands, Texas, USA (2015/3/17)
9. Niihara T., Misawa K., Nyquist L.E., Park J., Hirata D., Yamashita H., Miyamoto H. (2015) Complicated magmatism on basaltic shergottites: Implication from pyroxene zoning in Zagami. *46th Lunar Planetary Science Conference*, Woodlands, Texas, USA (2015/3/17)
10. Misawa K., Yokoyama T., Yonder S. (2014) Ca isotopic composition of planetary materials. *37th Symposium on Antarctic Meteorites*, National Institute of Polar Research, Tachikawa (2014/12/2)
11. 三澤 啓司, 横山 立憲, 米田 成一 (2014) Ca 初生同位体比と同位体進化 2014 年度質量分析学会同位体比部会 筑波 (2014/11/28)
12. 横山 立憲, 三澤 啓司, 岡野 修, 箕輪 はるか, 福岡 孝昭 (2014) イメージングプレートを用いた放射性元素の定量手法とその応用 2014 年度質量分析学会同位体比部会 筑波 (2014/11/27)
13. 三澤 啓司, 横山 立憲, 米田 成一 (2014) 惑星物質のカルシウム同位体組成 2014 年度日本地球化学会年会 富山大学 富山 (2014/9/18)

[図書](計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等
なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

三澤 啓司 (Misawa, Keiji)
国立極地研究所・研究教育系・准教授
研究者番号： 70212230

(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

()

研究者番号：