

平成 30 年 6 月 6 日現在

機関番号：62611

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03754

研究課題名(和文) コンドリュールのカルシウム同位体組成から探る惑星物質の初期進化

研究課題名(英文) Ca isotopic compositions of chondrules: Implication for early evolution of planetary material

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) 9,500,000円

研究成果の概要(和文)：コンドライト隕石の主要構成要素であるコンドリュールは、太陽系初期の化学、同位体分別の記録を保持していると考えられる。コンドリュールの材料物質中に、先太陽系物質の寄与があるか、カルシウム、ストロンチウム、バリウム同位体組成から判定しようと試みた。惑星物質に適用できるカルシウム、ストロンチウム、バリウムの化学分離法および同位体分析法の確立に努めた。熊本大学に導入された表面電離型質量分析計を用いて、Allende 棒状カンラン石コンドリュールについてカルシウムを分離して同位体分析をおこなった。先太陽系物質の寄与を示す明確な同位体の変動(Ca-48の過剰あるいは欠乏)は認められなかった。

研究成果の概要(英文)：Chondrules are main constituent of chondritic meteorites and thus, they have preserved chemical and isotopic fractionations which occurred in the early solar system. To better understand whether there is a contribution of pre-solar materials in chondrule precursors, we have tried to determine calcium isotopic compositions of individual chondrules. We finally established chemical separation and analytical methods of calcium, strontium and barium, which can be applied to planetary materials. Using the thermal ionization mass spectrometer installed at Kumamoto University, barred-olivine chondrules in the Allende CV3 chondrite were analyzed for calcium isotope. As a result, no clear isotope fractionation (excess or deficiency of Ca-48) was observed, indicating a contribution of the pre-solar material to the chondrule precursors was limited.

研究分野：宇宙化学

キーワード：コンドリュール カルシウム ストロンチウム バリウム 同位体

## 1. 研究開始当初の背景

難揮発性親石元素に分類されるCaは、惑星を構成する主要な元素であり、6つの安定同位体をもつ( $m = 40, 42, 43, 44, 46, 48$ )。地球上のCa同位体は、 $^{40}\text{K}$ の $\beta$ -壊変の寄与がある $^{40}\text{Ca}$ を除いて均質で、質量に依存した同位体分別だけを示す。隕石試料では、これとは対照的に、中性子が最も多い $^{48}\text{Ca}$ に過剰あるいは欠乏が認められている。原始太陽近傍の恒星内で起きた核反応によって生成されたCaが、原始惑星円盤内で均質化しないまま隕石母天体(微惑星)に取り込まれたため、このような同位体の不均質が生まれたと考えられている。原始惑星円盤の材料物質とは異なった同位体組成をもつ先太陽系物質は、原始太陽を取り巻く星の天体物理環境を直接探る手がかりとなり、天文学的手法により取得される情報を補い、星の元素合成に関する重要な知見を与える。

隕石中のCa同位体異常は、炭素質コンドライト隕石のCaとAlに富む包有物(Ca, Al-rich inclusions: CAIs)から発見された。さらに鉄近傍のTiとCrにおいても中性子が多い核種に同位体異常が見つかり、最近では分化したエコンドライト隕石においても、 $^{48}\text{Ca}$ 同位体異常が報告されている。過剰な $^{48}\text{Ca}$ は、稀なタイプの超新星SNIa起源であることから、微惑星スケールでのCa同位体の不均質性を詳細に検討することにより、微惑星の材料物質が集積した場所と時間に制約を与えられる。

コンドライト隕石を特徴づけるコンドリュールは、直径数百 $\mu\text{m}$ –数mmの珪酸塩からなる球粒で、太陽系初期に(CAIs形成後200万年)前駆物質の溶融により形成されたと考えられている。小惑星の90%がコンドライト質であることを考慮すると、原始惑星円盤の進化過程においてコンドリュール形成は重要なイベントのひとつといえる。申請者は、コンドリュール前駆物質が星雲ガスからの凝縮物であること、前駆物質が重い同位体 $^{26}\text{Mg}$ に富んでいたことを示した。しかし、前駆物質と先太陽系物質の関係、普通コンドライトと炭素質コンドライトコンドリュールでの前駆物質の違い(含まれる先太陽系塵の種類と量)については不明な点が多い。惑星物質のRb-Sr, K-Ca同位体年代学研究を推し進めるなかで、新世代のマルチコレクター表面電離型質量分析計を用いれば、個々のコンドリュールについて高精度のカルシウム同位体分析が可能であるという確信を得た。種々の隕石について $^{54}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ と $^{50}\text{Ti}/^{47}\text{Ti}$ が標準物質からどれだけ隔たっているか1万分率で示すと、炭素質コンドライトと普通コンドライト-地球-月-火星では、中性子が多い核種( $^{50}\text{Ti}$ と $^{54}\text{Cr}$ )の存在度に系統的な違いが認められる。さらに中性子の多い $^{48}\text{Ca}$ と $^{50}\text{Ti}$ の同位体異常の相関から、これらの同位体変動は、SNIaに関連しているらしい。それでは隕石全岩試料にみられる中性子が多い核種の存在度の違いは、どこからきたのか? マスバランスを考慮しても、炭素質コンドライト

に含まれるCAIsの寄与だけでは到底説明できない。コンドライト隕石の40–80 vol.%を占めるコンドリュールが、全岩試料の同位体組成に大きな影響を与えているはずである。Ca同位体に関する研究はCAIsに限定され、コンドライト・エコンドライトの全岩データが公表されたのはごく最近である。コンドリュールのCa同位体に関する研究はなされておらず、Ca同位体のヒントとなるTi同位体データがわずかに報告されているだけであった。各種コンドライト隕石のコンドリュールについてCa同位体組成を高精度で求めることができれば、前駆物質に超新星由来の塵がどの程度混入していたのか、太陽系を形成した材料物質について重要な知見が得られるはずであると考えた。

## 2. 研究の目的

各種隕石全岩試料および個々のコンドリュールについて、Ca同位体組成をダブルスパイクにより高精度で決定し、隕石母天体、コンドリュール前駆物質に寄与した星間塵の起源をあきらかにする。CAIs形成後200万年経過して前駆物質の溶融によってコンドリュールが形成したとすれば、A(CAIs形成前)、B(コンドリュール形成前)、C(コンドリュール形成後)、D(母天体集積前)どのタイミングで星間塵が混入したのか。可能であれば、同一試料においてあわせてSr, Ba同位体分析をおこない、重元素同位体組成も考慮したうえで先太陽系物質の種類と混入時期を議論する。

## 3. 研究の方法

太陽系初生カルシウム同位体比

地球マンツルのK/Ca比( $\sim 0.01$ )が小さいことから、太陽系のCa同位体初生比として $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca} = 47.1487$  ( $\equiv$  Earth's mantle)が用いられている。しかし、この値は30年以上前に得られた地球岩石のCa同位体データを基にしていることから、隕石に適用できるか検証が必要である。そこで、太陽系初期に形成されたアルカリに乏しいエコンドライト(アングライト)全岩試料について高精度のCa同位体データを取得し、太陽系初生Ca同位体比 $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ を決定する。この太陽系初生Ca同位体比が決まれば、種々の惑星物質のCa初生同位体比から起源物質のK/Ca進化を議論することができる。

Sr, Ba同位体分析

太陽系は様々な元素合成核反応に由来した物質の混合によって形成され、始原的な隕石の同位体組成は、材料となった物質(先太陽系+太陽系)の生成環境と混合比を反映し複雑に入り組んでいる。本研究で準備する隕石全岩試料(250–3,000 mg)では、Caと同じアルカリ土類元素であるSrとBaについても高精度同位体分析をおこなう。Srは4つの同位体をもち、 $^{84}\text{Sr}$ はp-過程[恒星核崩壊を伴う超新星Type II SNの( $\gamma, n$ )あるいは( $\gamma, \alpha$ )反応]で、 $^{86}\text{Sr}$ はs- (赤色巨星による遅い中性子捕獲反応)、 $^{88}\text{Sr}$ はs-, r- (超

新星爆発による急速な中性子捕獲反応過程で生成される( $^{87}\text{Sr}$ は $^{87}\text{Rb}$ の $\beta$ 壊変の寄与がある)。先行研究では、CAIsについてp-過程核種 $^{87}\text{Sr}$ の過剰が報告されている。

バリウムには7つ安定同位体が存在し、 $^{130}\text{Ba}$ ,  $^{132}\text{Ba}$ はp-過程、 $^{134}\text{Ba}$ ,  $^{136}\text{Ba}$ はs-過程、 $^{135}\text{Ba}$ ,  $^{137}\text{Ba}$ ,  $^{138}\text{Ba}$ はs-過程、r-過程いずれからも生成される。先行研究では、全岩試料についてs-, r-過程核種の異常が報告されている。

#### コンドリュールのCa同位体

マグネシウム同位体を分析したAllendeコンドリュールの試料溶液からCaを分離して同位体分析をおこなう。得られた同位体データを基に、コンドリュールにおけるカルシウム同位体変動(同位体異常)について考察し、前駆物質に含まれていた星間塵の起源を特定する。

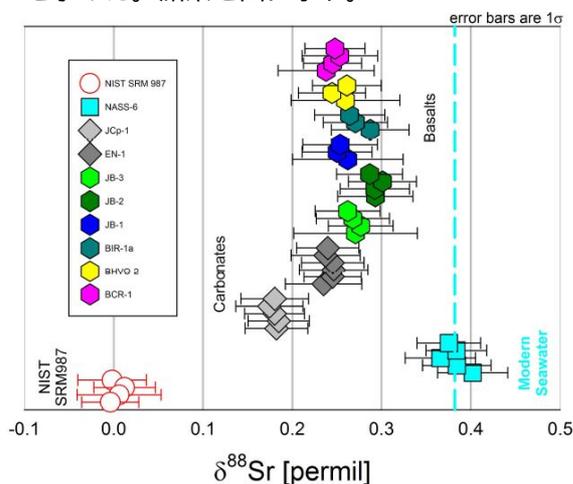
### 4. 研究成果

#### 4.1. アングライトのCa同位体組成

D'Orbignyアングライト全岩試料から、 $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca} = 47.1597 \pm 12$  (n=5)を得た。この値は、標準試料NIST SRM915aの同位体組成よりも-1.0  $\epsilon$ -units低い。アングライトのCa同位体を太陽系初生値と仮定して、太陽系初期における普通コンドライト[Y-74442 (LL4), Bhola (LL3-6), Leedey (L6), Peace River (L6), Shaw (L6/7), Zhaodong (L4), Guangrao (L5)]のCa同位体進化を論じた。

#### 4.2. Sr安定同位体組成

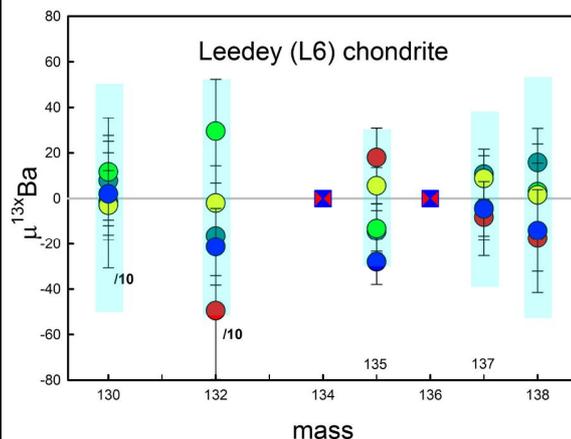
$^{84}\text{Sr}$ ,  $^{87}\text{Sr}$ 濃縮同位体を混合して、 $^{84}\text{Sr}$ - $^{87}\text{Sr}$ ダブルスパイクを調製した。このダブルスパイクとNIST SRM987標準試料を混合して同位体組成を測定することにより、ダブルスパイクの同位体存在度を決定した( $^{84}\text{Sr} = 0.5156582 \pm 88$ ,  $^{86}\text{Sr} = 0.005491562 \pm 33$ ,  $^{87}\text{Sr} = 0.4372401 \pm 76$ ,  $^{88}\text{Sr} = 0.0416101 \pm 12$ ;  $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 93.90010$ ,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 79.62036$ ,  $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.08069$ )。このダブルスパイクを用いて、標準海水(NASS-6)、炭酸塩標準試料(EN-1, JcP-1)、玄武岩標準試料(BCR-1, BHVO-2, BIR-1a, JB-1, JB-2, JB-3)のSr安定同位体組成を求めた。結果を図に示す。



#### 4.3. コンドライトのBa同位体組成

Leedey (L6)コンドライトのBa同位体分析をおこなった。1 mL陽イオン交換樹脂カラム(AG50W-X12, 200-400 mesh)を用いてK+Rb, Srフラクションを溶離した後2M硝酸によりバリウムを分離した。このフラクションをさらに150  $\mu\text{L}$ のDGAカラムに通すことによってREEを除いた。BaはRe-Reダブルフィラメントモードにより測定し、妨害シグナル $^{138}\text{La}$ ,  $^{136}\text{Ce}$ ,  $^{138}\text{Ce}$ は $^{139}\text{La}$ と $^{140}\text{Ce}$ をモニターして天然の $^{138}\text{La}/^{139}\text{La}$ および $^{136,138}\text{Ce}/^{140}\text{Ce}$ 比を用いて補正した。質量分別は、 $^{134}\text{Ba}/^{136}\text{Ba} = 0.3078$ により補正した。

Johnson Matthey社の塩化バリウム(Puratronic, 99.999%)溶液とSPEX社のBa溶液を標準試料として用いた。標準試料の繰り返し測定(n=36)により、 $^{130}\text{Ba}/^{136}\text{Ba} = 0.0134869 \pm 67$ ,  $^{132}\text{Ba}/^{136}\text{Ba} = 0.0129027 \pm 68$ ,  $^{135}\text{Ba}/^{136}\text{Ba} = 0.839341 \pm 26$ ,  $^{137}\text{Ba}/^{136}\text{Ba} = 1.429063 \pm 55$ ,  $^{138}\text{Ba}/^{136}\text{Ba} = 9.12900 \pm 50$ を得た。Leedey (L6)コンドライト全岩試料の結果を図に示す(n=4)。標準試料と誤差範囲内で一致していた。標準試料の測定誤差は水色のバンドで示してある。



#### 4.4. AllendeコンドリュールのCa同位体組成

妨害イオンをできるだけ除去しながらCaフラクションをロスなく回収するために、化学分離法を改良し、陽イオン交換樹脂AG50W-X12カラム、DGAレジカラム、REレジカラムを用いた3段階の化学分離を行った。DGAおよびREカラムにおいては、有機物を除去するためにレジカラム+合成吸着剤のハイブリッドカラムとした。

熊本大学に導入された質量分析計は、つくば科博の質量分析計よりもファラデーコレクターの可動範囲が広い。ズームレンズを使用しないスタティックモードにて標準試料等を測定した。 $^{44}\text{Ca}$ のシグナルが $\sim 1\text{E}-11\text{A}$ になるまでフィラメント電流をあげ、 $^{47}\text{Ti}$ をモニターして、妨害ピーク $^{46}\text{Ti}$ ,  $^{48}\text{Ti}$ を見積もった。ところが、質量領域47-50をスキャンしてみると、47/49比が常に天然Tiの推奨値よりも低く、質量数47のシグナルはチタンだけではないことが判明した。Ca標準試料NIST SRM915a, 915b

を測定したところ、誤差の範囲で文献値と一致していた。

Allende棒状カンラン石コンドリュールについて、Ca同位体分析用の試料を準備した。Ti-46, -48同重体の妨害については、イオン強度が小さいことから無視できるとすると、Ca同位体組成は、分析精度の範囲内で標準試料(NISR SRM 915a)と差がないことが判明した。このことから、難揮発性元素に富むAllende棒状カンラン石コンドリュール前駆物質においては、先太陽系物質の寄与が小さいことが示唆された。

#### 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. Extreme early solar system chemical fractionation recorded by alkali-rich clasts contained in ordinary chondrite breccias. Yokoyama T., Misawa K., Okano O., Shih C.-Y., Nyquist L.E., Simon J.I., Tappa M.J., Yoneda S. *Earth Planet. Sci. Lett.* **458**, 233-240.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2016.10.037>

〔学会発表〕(計 7件)

1. Stable and radiogenic strontium isotope ( $\delta^{88}\text{Sr}$ ,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) in seawater across Middle-Late Permian boundary. Kani T., Isozaki Y., Misawa K., Ishikawa A., Yoneda S. *Geological Society America 2017 Annual Meeting*, Seattle, USA, 2017年10月24日
2. Stable and radiogenic strontium isotope variation ( $\delta^{88}\text{Sr}$ ,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) in Middle-Upper Permian mid-oceanic paleo-atoll carbonates. Kani T., Isozaki Y., Misawa K., Yoneda S. *JpGU-AGU Joint Meeting 2017*, 幕張, 2017年5月24日
3. 惑星物質のカルシウム同位体進化 三澤啓司, 横山立憲, 米田成一, 2016年度日本地球化学会年会, 大阪市立大学, 2016年9月16日
4. アルカリ岩片の年代学からみた初期太陽系の揮発性元素分別過程 横山立憲, 三澤啓司, 米田成一, *惑星物質科学のフロンティア*, 東京大学宇宙線研究所, 2016年4月7日
5. Petrology and mineralogy of an igneous clast in Northwest Africa 1665: Comparison with alkali-rich igneous rock fragments in Yamato-74442. Niihara T., Misawa K., Yokoyama Tatsunori *47th Lunar & Planetary Science Conference*, Woodlands, TX, USA, 2016年3月22日
6. Barium isotopic compositions of ordinary chondrites. Misawa K., Yokoyama Tatsunori, Yoneda S. *6th Symposium on Polar Science*,

National Institute for Japanese Language and Linguistics, 2015年11月17日  
7. 普通コンドライト隕石のバリウム同位体組成 三澤啓司, 横山立憲, 米田成一  
2015年度日本地球化学会年会, 横浜国立大学, 2015年9月18日

〔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

新原 隆史 (NIIHARA, Takafumi)  
東京大学・総合研究博物館・特任助教  
研究者番号: 20733679

海田 博司 (KAIDEN, Hiroshi)  
国立極地研究所・研究教育系・助教  
研究者番号: 10302811

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・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

米田 成一 (YONEDA, Shigekazu)  
独立行政法人国立科学博物館・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：

(4) 研究協力者  
( )