

様式 C-19

科学研究費補助金研究成果報告書

平成23年 6月 7日現在

機関番号 : 13901

研究種目 : 基盤研究(A)

研究期間 : 2006~2009

課題番号 : 18204053

研究課題名 (和文)

希土類元素の安定同位体分別と放射起源同位体変動による地球化学サイクルの研究

研究課題名 (英文)

Studies on geochemical cycle using stable and radiogenic isotopes of rare earth elements

研究代表者 :

田中 剛 (TANAKA TSUYOSHII)

名古屋大学・年代測定総合研究センター・名誉教授

研究者番号 : 00236605

研究成果の概要 (和文) :

本研究において、二つの分析技術が開発された。一つは、極微量の Nd 同位体比測定を目的とした TEN (total evaporation normalization 質量分析) 法である。TEN 法は、原子力関連の分野で開発された total evaporation 質量分析法の分析操作と、従来の Nd 同位体比測定で機器的質量分別作用の補正に用いられる normalization (内部補正) 法を組み合わせた手法である。本手法によって、0.5ng の Nd 試料に対する $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比の測定精度は 140ppm と、従来の手法と比較して一桁ほど向上した。本手法の導入によって、1ng に満たない量の Nd 試料に対して地球化学的な議論を行うに十分な精度で $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比の測定を行う事が、初めて可能になった。開発された第二の分析技術は、DS-TIMS 法を用いた Nd および Sm の高精度安定同位体分析法である。本研究では、測定時に生じる機器的同位体分別作用を正確に計算する事が可能なダブルスパイク (DS) 法を採用した。DS 法の解析には、TIMS 法によって得られる精度を維持するために反復計算を新たに導入した。本研究で開発した高精度安定同位体分析法によって、様々な地殻物質中の Nd および Sm 安定同位体が分析された。

研究成果の概要 (英文) :

Two mass spectrometric techniques are developed in this study to make high precision stable isotope analysis of REEs possible by thermal ionization mass spectrometry (TIMS). The first technique is total evaporation normalization (TEN) method developed for the analysis of very small amount of Nd samples. It is a combination of two existing techniques: total evaporation technique and internal normalization technique. Combination of these two existing techniques allows precise radiogenic Nd isotope ratio measurements of sub-ng Nd samples. The external precision of the $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio for 0.5 ng Nd sample was 140 ppm. This precision is order of magnitude smaller than that obtained by the conventional measurements. The precision achieved by the TEN method for the measurement of sub-ng Nd sample is sufficient for the application of $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio as a geochemical tracer.

The second technique developed in this study is a combined double-spike TIMS technique for high-precision stable isotope analysis of two REEs, Nd and Sm. The double-spike TIMS technique is a method of choice to meet these requirements. Several refinements in the double spike TIMS technique were made to minimize the introduction of possible error during deconvolution. Adjustment of free-parameters such as isotope composition of the double

spike and sample-spike mixing ratio is important in double-spike analysis, because the degree of error magnification during the deconvolution process is considerably affected by these parameters. These parameters are optimized for Nd and Sm analyses by means of error propagation simulation. Precision of the developed technique is estimated from the analysis of in-house reference materials. The long-term reproducibility of the $\epsilon^{146}\text{Nd}$ and $\epsilon^{148}\text{Sm}$ values of the in-house reference materials were ± 0.2 (2SD, $n = 44$) and ± 1.2 (2SD, $n = 44$), respectively. Accuracy of the developed technique is confirmed from the analysis of isotope fractionation behavior during cation exchange chromatography for both elements. In addition, eleven commercial Nd oxide reagents were analyzed for their stable Nd isotope composition. The $\epsilon^{146}\text{Nd}$ value (reference to the in-house reference material JNdi-1) of the 11 reagents ranges from -2.5 to +0.3. No correlation was found between $\epsilon^{146}\text{Nd}$ value and the purity of the reagents. Therefore, it is not clear whether the observed stable isotopic variation among these reagents reflects the difference of the degree of isotope fractionation during production and purification processes of these reagents or the difference of the isotope composition of their source materials.

Various terrestrial materials were analyzed for Nd stable isotopes by the developed double-spike TIMS technique. The stable Nd isotope composition of 8 igneous rocks (including 3 basalts, 2 granites and 3 rhyolites) agreed within analytical error. The average $\epsilon^{146}\text{Nd}$ value of the igneous rocks was -0.2 ± 0.4 (2SD). The consistency of stable Nd isotopes in igneous rocks suggests uniform stable Nd isotope composition of the mantle material since the effect of isotope fractionation is negligibly small in high-temperature reactions. Thus, the average Nd isotope composition of igneous rocks is a good estimate of the Nd isotope composition of the bulk silicate earth (BSE).

Stable isotope composition of Nd in the modern seawater is estimated from the analysis of Mn nodule and coral. The $\epsilon^{146}\text{Nd}$ value of Mn nodule and coral were 0.2 ± 0.2 (2SD, $n = 2$) and -0.2 ± 0.2 (2SE), respectively. REEs in Mn nodule and coral are of seawater origin. The consistency of the $\epsilon^{146}\text{Nd}$ values in Mn nodule and coral implies that no isotope fractionation took place during the REE incorporation from seawater into these materials: if isotope fractionation occurs, the degree of the fractionation will be different among different chemical compounds. Therefore, stable Nd isotope composition of the modern seawater is directly represented by Mn nodule and coral.

Difference of the REE concentrations between carbonate rocks and organic calcite, precursor material of the carbonate rocks, suggests that REE was concentrated in carbonate rocks via inorganic chemical reaction between calcite and seawater during diagenesis. REE concentration in most of the carbonate rock samples is consistent with the concentration of the calcite equilibrated with modern seawater. The stable isotope composition of Nd in carbonate rocks probably reflects equilibrium or near equilibrium isotope fractionation between seawater and inorganic calcite.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	8,700,000	2,610,000	11,310,000
2007年度	5,600,000	1,680,000	7,280,000
2008年度	4,800,000	1,440,000	6,240,000
2009年度	3,900,000	1,170,000	5,070,000
総計	23,000,000	6,900,000	29,900,000

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：同位体，希土類元素，同位体質量分別，放射壊変，地球化学サイクル

1. 研究開始当初の背景

希土類元素存在度パターンは、地球惑星科学の研究全体で広く重用される地球化学的ツールの一つである。希土類元素存在度パターンの解析により、マグマ作用であるいは水圏で何が起こったか？について概略の地球惑星科学的情報を読み取る事が出来る。いつ事が起こったか？については希土類元素存在度パターン(Sm/Nd比)に ^{147}Sm - ^{143}Nd 放射壊変系を併用する事により読み取る事が可能になった。さらに望まれるのは、酸化・還元で代表されるどのような環境場で起こったか？についての情報である。

2. 研究の目的

本研究は、上記「どのような環境場で起こったか？」を特定することを主たる目的とした。まず、セリウムは、3価の希土類元素の中で唯一4価をとる。4価の存在状態は地質試料の中にセリウムの存在度異常として記録されている。セリウムの存在度異常が生じた時は、申請者らによって開発・発展させてきた ^{138}La - ^{138}Ce 放射壊変系を ^{147}Sm - ^{143}Nd 放射壊変系と対比しながら用いることにより求められる。一方、ユーロピウムは3価の希土類元素の中で唯一2価をとる。2価の存在状態は、ユーロピウム異常として記録されている。申請者らにより開発が進められているダブルスパイク添加表面電離質量分析法で天然の同位体分別を精密に測定する手法が開発されたサマリウムの同位体分別度を2価をとり得るユーロピウムの同位体分別度と比較する事により、いわゆるユーロピウム異常が生じた環境を特定する。この一連の同位体的研究の組み合わせにより、希土類元素存在度パターンにみられる変化が、1)いつ、2)どのような環境下で、3)何が起こったかを示しているのか、を総合的に読み取る。

3. 研究の方法

本研究において、二つの分析技術が開発された。一つは、極微量のNd同位体比測定を目的としたTEN(total evaporation normalization 質量分析)法である。TEN法は、原子力関連の分野で開発されたtotal evaporation 質量分析法の分析操作と、従来のNd同位体比測定で機器的質量分別作用の補正に用いられるnormalization(内部補正)法を組み合わせた手法である。本手法によって、0.5ngのNd試料に対する $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比の測定精度は140ppmと、従来の手法と比較して一桁ほど向上した。本手法の導入によって、1ngに満たない量のNd試料に対して地球化学

的な議論を行うに十分な精度で $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比の測定を行う事が、初めて可能になった。

本研究で開発された第二の分析技術は、DS-TIMS法を用いたNdおよびSmの高精度安定同位体分析法である。原子番号が大きな元素であるNd($z=60$)およびSm($z=62$)では、期待される天然の同位体存在度変動は小さい。従って、MC-ICP-MSに比べ、より精度の高い同位体分析が可能なTIMS(表面電離型質量分析計)の利用が有効である。また、質量分析計によって同位体比測定を行う際には、必ず測定機器内部で同位体分別が生じる。機器的な同位体分別の程度は期待される天然の同位体存在度変動よりも大きい場合、正確な補正が必要となる。通常同位体比測定で機器的質量分別作用の補正に用いられる内部補正法は、天然の同位体分別と機器的同位体分別とを区別できず、天然で生じた同位体分別の効果をも消してしまう。そこで、本研究では、測定時に生じる機器的同位体分別作用を正確に計算する事が可能なダブルスパイク(DS)法を採用した。DS法の解析には、TIMS法によって得られる精度を維持するために反復計算を新たに導入した。

DS法では、解析過程で生じる誤差拡大率がスパイクの同位体組成やスパイク-試料混合比などの分析条件によって大きく変化する。そこで、分析に先立って誤差伝播モデリングを行い、誤差伝播が最小となるスパイク組成および分析条件を求めた。NdおよびSmの分析に最適化された本手法によるNdおよびSm安定同位体分析の精度は、 $\epsilon^{146}\text{Nd}$ (試料の $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比を標準試薬の同位体比で規格化した一万分率)において $\pm 0.2\epsilon$ (2SD, $n=44$)、 $\epsilon^{147}\text{Sm}$ (試料の $^{147}\text{Sm}/^{150}\text{Sm}$ 比を標準試薬の同位体比で規格化した一万分率)において $\pm 1.6\epsilon$ (2SD, $n=69$)であった。分析の確度は、陽イオン交換クロマトグラフィーに伴うNdおよびSmの同位体分別を測定する事で確認された。さらに、市販のNd酸化物試薬11試料の安定同位体分析を行った。これらの試薬は、 $\epsilon^{146}\text{Nd} = -2.5 \sim +0.3$ と幅広い同位体組成を示す。試薬の公称純度と $\epsilon^{146}\text{Nd}$ には相関がなく、 $\epsilon^{146}\text{Nd}$ の差異が、試薬精製過程などで生じた同位体分別を示すのか、材料物質の違いを反映しているのかは不明である。

4. 研究成果

本研究で開発した高精度安定同位体分析法によって、様々な地殻物質中の Nd 安定同位体が分析された。分析された試料のうち、火成岩（玄武岩、花崗岩および流紋岩：いずれも地質調査所岩石標準試料）は、それぞれ誤差範囲内で一致した同位体比を示し、その平均は $\epsilon^{146}\text{Nd} = -0.2 \pm 0.5$ (2SD, n=11) であった。高温条件下の反応では同位体分別の効果は無視できると考えられる。異なるマグマソースより生成された岩石間に同位体存在度の変動が見られない事、また、これらの火成岩の元となったマグマはマントルにその起源を持つと考えられる事から、マントルにおける Nd 安定同位体存在度は均質であると推測される。従って、この値を本研究における全地球 Nd 安定同位体存在度の推定値とする。また、海水起源と考えられるマンガンノジュールおよび珊瑚（いずれも地質調査所岩石標準試料）は、それぞれ $\epsilon^{146}\text{Nd} = 0.2 \pm 0.2$ (2SD, n=2) および $\epsilon^{146}\text{Nd} = 0.2 \pm 0.2$ (2SE) と誤差範囲内で一致した同位体比を示した。マンガンノジュールおよび珊瑚に含まれる REE は海水起源であり、その Nd 安定同位体存在度が一致した事から、海水の $\epsilon^{146}\text{Nd}$ はおよそ 0.2 と推測できる。

一方で、海成炭酸塩岩（石灰岩およびドロマイト）16 試料の Nd 安定同位体比は、 $\epsilon^{146}\text{Nd} = -0.1 \sim 2.6$ の範囲に分布し、明らかに重い同位体組成を示した。これらの炭酸塩岩類は、REE パターンに海水の特徴を示す典型的な海山型石灰岩およびドロマイトであり、その生成過程は次のようにモデル化できる：1) 石灰岩前駆物質である生物性炭酸塩が生物体によって海山上部に生成、2) 生物体死滅後に生物性炭酸塩が続成作用を受け石灰岩が生成、3) 一部の試料はドロマイト化作用により石灰岩がドロマイトに変成。REE パターンの類似性より炭酸塩岩中の Nd は海水起源であると考えられ、1) 生物性炭酸塩生成に伴う生物学的反応、2) 続成作用に伴う無機化学反応、3) ドロマイト化作用に伴う無機化学反応、のいずれかの過程で海水—炭酸塩間に同位体分別を伴う REE 濃縮が生じたと考えられる。石灰岩前駆物質である生物性炭酸塩中の REE 濃度は炭酸塩岩のそれと比較しておよそ 1/100 であり、前駆物質である生物性

炭酸塩の同位体存在度は石灰岩の同位体存在度にほとんど影響を与えない。また、ドロマイトのみならず石灰岩も重い Nd 同位体存在度を示す事に加え、同じ岩体のドロマイトと石灰岩の間に REE 濃度の差が見られずドロマイト化作用に伴う REE の濃縮が観測されない事から、ドロマイト化作用は Nd 同位体分別を生じさせる主要な反応とはなり得ない。従って、海成炭酸塩岩に見られる Nd 同位体の分別は、続成作用時の REE 濃縮反応に伴って生じたと考えられる。

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）

〔雑誌論文〕（計 25 件）

1. Azizi, H., Chung, S-L., Tanaka, T. and Asahara, Y. (2011) Isotopic dating of the Khoy metamorphic complex (KMC), northwestern Iran: A significant revision of the formation age and magma source. *Precambrian Res.* vol.185, 87-94. (査読有)
2. 田中 剛 他 2 名 (2010) 天然放射線を用いたガーネムアリ遺跡の土壌対比。名大博物館報告 26 号, 59-70. (査読無)
3. Lee, S-G., Asahara, Y., Tanaka, T., Kim, N.H. 他 3 名 (2010) La-Ce and Sm-Nd isotopic systematic of early Proterozoic leucogranite with tetrad REE pattern. *Chem. Geol.* vol.276, 360-373. (査読有)
4. 田中 剛・片岡良輔 (2010) 歩道放射線の多様性とその天然放射線通路標識 (Radio Guide Way) としての利用。地質ニュース 688 号 68-71. (査読無)
5. Nakamura, T., Hoshino, M., Tanaka, T., Yoshida, H. 他 10 名 (2010) Early Bronze age strata at Tell Ghanem Al-Ali along the Middle Euphrates in Syria: A preliminary report of ^{14}C dating results. *Radiocarbon* vol. 52, 383-392. (査読有)
6. Hoshino, M., Tanaka, T., Nakamura, T., 他 6 名 (2010) Geological and Chronological Study in the Bishri Region. AL-RAFIDAN Special Issue 「Formation of Tribal Communities: Integrated Research in the Middle Euphrates, Syria」9-19. (査読有)
7. 田中 剛 (2008) 地球化学図と中性子放射化分析による多試料・多元素分析。

TRACER vol.44, 3-8. (査読無)

8. Kim, K.H., Nagao, K., Sumino, H., Tanaka, T. 他3名 (2008) He-Ar and Nd-Sr isotopic compositions of late Pleistocene felsic plutonic back arc basin rocks from Ulleungdo volcanic island, South Korea: implications for the genesis of young plutonic rocks in a back arc basin. *Chem. Geol.* vol.253, 180-195. (査読有)

9. Ahmad, T., Dragusanu, C. and Tanaka, T. (2008) Provenance of Proterozoic Basal Aravalli mafic volcanic rocks from Rajasthan, Northwestern India: Nd isotopes evidence for enriched mantle reservoirs. *Precambrian Res.* v.162, 150-159. (査読有)

10. Ahmad, T., Tanaka, T., Asahara, Y. 他3名 (2008) Geochemical and isotopic constraints on the age and origin of the Nidar Ophiolitic Complex, Ladakh, India: Implications for the Neo-Tethyan Subduction along the Indus Suture Zone. *Tectonophys.* v.451, 206-224. (査読有)

11. Kim, K.H., Nagao, K., Sumino, H., Tanaka, T. 他3名 (2008) He-Ar and Nd-Sr isotopic compositions of late Pleistocene felsic plutonic back arc basin rocks from Ulleungdo volcanic island, South Korea: implications for the genesis of young plutonic rocks in a back arc basin. *Chem. Geol.* v.253, 180-195. (査読有)

12. Senda, R., Tanaka, T. and Suzuki, K. (2007) Os, Nd and Sr isotopic and chemical compositions of ultramafic xenoliths from Kurose, SW Japan: Implications for contribution of slab-derived material to wedge mantle. *Lithos* v.95, 229-242. (査読有)

13. Yamamoto, K., Tanaka, T., Minami, M., Mimura, K., Asahara, Y. 他4名 (2007) Geochemical mapping in Aichi Pref., Japan: Its significance as a useful dataset for geological mapping. *Applied Geochem.* v. 22, 306-319. (査読有)

14. Takagi, M. and Tanaka, T. (2007) An attempt to determine the age of geological fractures by applying Rb-Sr mineral isochron dating to fracture-filling

minerals. *Geochem. J.* v.41, 165-172. (査読有)

15. Wakaki, S., Shibata, S. and Tanaka, T. (2007) Isotope ratio measurements of trace Nd by the total evaporation normalization (TEN) method in thermal ionization mass spectrometry. *Internatio. J. Mass Spec.* v.264, 157-163. (査読有)

16. Senda, R., Kachi, T. and Tanaka, T. (2006) Multiple records from osmium, neodymium and strontium isotope systems of the Nikubuchi ultramafic complex in the Sambagawa metamorphic belt, central Shikoku, Japan. *Geochem. J.* v.40, 135-148. (査読有)

17. 田中 剛 (2006)セム系部族社会の形成に「環境学」を求めて. 文科省科研費補助金 特定領域研究「セム系部族社会の形成」ニュースレターNo.2, 22-24. (査読無)

18. Asahara, Y., Ishiguro, H., Tanaka, T., 他4名 (2006) Application of Sr isotope to geochemical mapping and provenance analysis: the case of Aichi Pref., central Japan. *Applied Geochem.* v. 21, 419-436. (査読有)

19. Minami, M., Shibata, S. and Tanaka, T. (2006) INAA trace element analysis of stream sediments collected from the northeastern areas of Aichi Prefecture, central Japan. *Jour. Earth Planet. Sci. Nagoya Univ.* vol. 53, 15-32. (査読有)

20. Shibata, S., Tanaka, T. and Yamamoto, K. (2006) Crystal structure control of the dissolution of rare earth elements in water-mineral interactions. *Geochem. J.* vol. 40, 437-446. (査読有)

[学会発表] (計 31 件)

1. Wakaki, S., Itoh, S., Tanaka, T. and Yurimoto, H. (2010) Petrology, rare earth element composition and oxygen isotopic composition of a compound CAI-chondrule inclusion from Allende. 40th Lunar and Planetary Science Conference. March 22-26 Houston (口頭)

2. Suzuki, K., Asahara, Y., Mimura, K. and Tanaka, T. (2009) Huge difference of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios between adjacent,

same-aged seamount type limestones in Japan. 19th V. M. Goldschmidt Conference, June 21-26, 2009, Davos. (ポスター)

3. Tanaka, H., Wakaki, H., Tanimizu, M. and Tanaka, T. (2009) Natural isotope variation of Europium among geological samples. 19th V. M. Goldschmidt Conference, June 21-26, 2009, Davos. (口頭)

4. Hoshino, M., Tanaka, T., Nakamura, T., Yoshida, H., Saito, T., Tsukada, K., Katsurada, Y., Aoki, Y. and Oho, S. (2009) Geological and Chronological Study in the Bishri Region. International Symposium 「Formation of Tribal Communities, Integrated Research in the Middle Euphrates, Syria.」 Nov. 21-23, 2009 Tokyo (口頭)

5. Tanaka, T. (2008) Recent new approach on thermal ionization mass spectrometry at Nagoya. The KIGAM Workshop on Isotope Geochemistry, March 12, 2008. Daejeon, South Korea (招待講演)

6. Tanaka, T. (2008) Application of neutron activation analysis for geochemistry and mineral resources exploration. The Forum of Nuclear Cooperation in Asia, Oct. 16-20, 2008, Dalat, Vietnam (招待講演)

7. Wakaki, S. and Tanaka, T. (2007) Stable isotope geochemistry of Nd in various terrestrial rocks. 17th V. M. Goldschmidt Conference, Aug. 20- 24, 2007, Koln.

8. Nakao, T., Tanaka, T. and Kojima, S. (2007) Rb-Sr single bed isochron dating with evidence of isotopic equilibrium. 17th V. M. Goldschmidt Conference, Aug. 20- 24, 2007, Koln. (ポスター)

9. Tanaka, T., Wakaki, S., Tanimizu, M. and Asahara, Y. (2007) Elemental and isotopic fractionation in some organs of bamboo. 17th V. M. Goldschmidt Conference, Aug. 20- 24, 2007, Koln. (ポスター)

〔図書〕(計1件)

1. 田中 剛 (2010) 自然を理解するための実験法. 地球化学講座第8巻『地球化学実験法』1-6, 培風館 (共同編集、分担執筆)。

〔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：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 剛 (TANAKA TSUYOSHI)
名古屋大学・年代測定総合研究センター・
教授
研究者番号：00236605

(2) 研究分担者

浅原良浩 (ASAHARA YOSHIHIRO)
名古屋大学・環境学研究科・助教
研究者番号：10281065

谷水雅治 (TANIMIZU MASAHARU)
海洋科学技術センター・研究員
研究者番号：20373459

(3) 連携研究者

()

研究者番号