

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 16 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2013

課題番号：22340165

研究課題名(和文) 同位体希釈中性子放射化分析による珪長質岩中の白金族元素の高精度定量と岩体形成機構

研究課題名(英文) Accurate determination of platinum group elements in felsic rocks using isotope dilution neutron activation analysis to study the genesis of the rocks

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・名誉教授

研究者番号：00236605

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,500,000円、(間接経費) 1,650,000円

研究成果の概要(和文)：イリジウム、オスミウムやルテニウムなどの白金族元素は花崗岩など珪長質岩石中での存在度が極めて低く(標準岩石試料でも正確には求められていないが、数十pptと見なされている)測定がなされていない。本研究では、100g以上の大量の岩石から白金族元素を抽出できるファイヤーアッセー法、抽出率が悪くてもそれを補正できる同位体希釈法、白金族元素の感度が良い中性子放射化分析法を組み合わせた分析法を開発し、岩石の分析を行った。

研究成果の概要(英文)：Platinum group elements such as iridium, osmium and ruthenium are contained very small abundance in felsic rocks and even the abundance in reference rocks have not been determined clearly. This study combined fire assay method to concentrate platinum group elements from big amount of samples with isotope dilution neutron activation analysis to get accurate recovery and high sensitivity for the elements. The original research plan was modified by shutdown of research nuclear reactor at Tokai by big earthquake in 2011.

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：白金族元素 同位体希釈分析 中性子放射化分析 ファイヤーアッセー法 珪長質岩石 地球化学図

1. 研究開始当初の背景

白金族元素は、マグマの分化過程で、もっとも鉱物集積相に集まり易い元素として、その存在度およびオスmium同位体が研究されてきた。いわゆるオフィオライトと呼ばれる、地質時代の海底火成作用の産物、それらに伴う鉱床、それらの形成年代とテクトニクス上の位置づけが地球化学的研究の主たる目的であった。

珪長質岩は地殻表層物質の過半を占めるにもかかわらず、白金族元素からのアプローチは極めて稀であった。それには二つの大きな理由がある。一つは、存在度の低さである。ppm に近い量を含む隕石なら、ほとんど前処理もなく、中性子放射化分析で存在度の定量ができ、複雑な前処理に手を煩わすことなく、ICP-MS で同位体を測ることができる。存在度が ppb を超える超苦鉄質岩も、3 ppt の玄武岩も、カリウスチューブ等を用いる分解法と ICP-MS や負イオン質量分析で再現性の良い値が得られるようになった。しかし、1 ppt の花崗岩では、測定感度も不足し、試薬などからの汚染も無視出来ない量となる。が、何にもまして、地球化学的に正確な値を得る障害となったのは、試料中の白金族元素の不均質な分布である。中～酸性岩において白金族元素の多くは、鉄を含む磁性鉱物やケイ酸塩鉱物の離溶相に含まれる。(そのことを逆手に取り、すべての磁性鉱物を集め、その分析値を全岩の値とする論法もあった)したがって、数百ミリグラムの全岩試料へ一粒の鉄鉱物の混入は、得られた分析値のおおきなバラツキとなる。その不確かさが、分析に携わる者への無言のプレッシャーであった。数十グラムの岩石試料を処理し得るファイヤーアッセーのものもある。しかし、ファイヤーアッセーは、超苦鉄質岩のように ppb レベルの白金族を含む試料からは、ほぼ定量的に、白金族元素を回収出来るが一 ppt では、回収率が悪くその変動も大きい。放射化学的中性子放射化分析 (RNAA) を用いるなら、回収率の補正をなし得る。しかし、数十グラムの岩石試料への中性子照射は、現実的ではない。また、カリウスチューブも数グラムを超える試料の処理は困難である。

これらの困難を解決し得るのが、大量の試料処理ができるファイヤーアッセー法と、回収率の補正ができる同位体希釈法の併用である。さらに、ファイヤーアッセー後、化学処理を行わない中性子放射化 (INAA) を用いるなら、ブランク値を一段と低く抑えられる。

2. 研究の目的

マグマの結晶分化に関する研究からは、花崗岩マグマが、塩基性マグマの最末期の残液として生成されるなら、その量は塩基性初生マグマの 1 / 10 量ほどにしかなり得ない。

しかし一方、地殻表層部には広大な花崗岩体が分布する。なぜか？ 両論のその矛盾点は大きな謎であった。一つの解決案として、地殻を構成する堆積岩の再溶融が考えられ、高度の熱変成岩が花崗岩に推移する野外の観察もそれを支持した。一方、ストロンチウムやネオジウム同位体の研究からは、マントルや下部地殻に由来する花崗岩の存在が示唆されている。前記の、花崗岩化作用にも『その堆積岩の融解熱を何処から得るのか？』という更なる疑問が残されている。

申請者らにより、その存在度が希薄で、しかも不均質に存在する、花崗岩中の白金族元素の高確度定量法として『**安定同位体希釈中性子放射化分析法**』の開発が進んだ。技法の詳細は、次項で説明するが、テスト分析として、多くの分析がなされているかんらん岩、玄武岩と共にいくつかの花崗岩を分析した。大半の花崗岩中のイリジウムとオスmiumは十数 ppt であり、注意深く分析された他地域の花崗岩と似た値であったが、愛知県東部に広大に分布する、武節花崗岩中の存在度は、繰り返し分析によっても、数百 ppt と異常に高く、玄武岩中の存在度に比肩されることがわかった。

<花崗岩中の白金族元素存在度は低い>という先入観は崩れた。次は、確実な分析手法により、どのタイプのどの花崗岩/どの流紋岩に白金族元素の存在度が多いか、少ないかを定量的に確定し、従来のさまざまなデータと合わせ考え、それが何に左右されているのか！なぜか！を見いだすのがステップとしての本研究である。日本の代表的な花崗岩/流紋岩、東アジアおよびオーストラリアの代表的な花崗岩/流紋岩をターゲットとして、安定同位体希釈中性子放射化分析による高確度分析を進め、他の地球化学データとあわせ、その原因を突き止める。

3. 研究の方法

本研究では、Takeda, M. and Tanaka T. (2007) が、12th International Conference on Modern Trends in Activation Analysis において、<Isotope diluted NAA for accurate determination of iridium and osmium in the crustal materials> と題して発表した新分析法をルテニウムとレニウムにも拡張し、国内外のさまざまなタイプの珪長質岩に応用する。上記予備研究における、白金族高含有花崗岩の成因を解明すべく、既存の鉱物や硫黄同位体のデータとあわせ、白金族元素の地球化学サイクルから珪長質岩の新成因論に挑むものである。申請者らは、安定同位体希釈質量分析と放射化分析に豊富な経験を持つ。放射化分析は、原研施設共同利用研究による中性子照射と、名古屋大学共同利用施設としてのアイソトープ総合センターのゲルマニウム検出器を用いて行う。した

がって独自に必要な経費の大半は、試料の採集旅費、試料粉碎器具、ファイヤーアッサー用消耗品、中性子照射用合成石英管などで、大掛かりな新規設備投資はない。

新しい分析法として、白金族元素の一つルテニウムの中性子放射化分析法を完成させる。ルテニウムは、通常 $^{102}\text{Ru}(n, \gamma)^{103}\text{Ru}$ による 497.0keV(半減期 39.7d)を測定する。同位体希釈中性子放射化分析では、 ^{104}Ru をスパイクし、 $^{104}\text{Ru}(n, \gamma)^{105}\text{Ru}$ による 469.6keV(半減期 4.44h)を測定する。短い半減期をもつ核種を安全に定量するには、これまでのように、照射済み試料を名古屋大学に郵送し、大学の RI センターで測定はできない。東海原子炉に隣接する、大学開放研のゲルマニウム検出器を使い、最適な冷却期間を定めるなど、最適測定法の開発を行う。

4. 研究成果

平成22,23年度は、これまでの予備研究ならびに、他分析法による Sr や Nd などの同位体データがある、超苦鉄質岩、玄武岩等と共に沢入、蛭川、武節の花崗岩を分析すべく、大量の岩石粉碎が可能な連続粉碎ボールミルを開発、その試運転をおこなった。このボールミルにより、連続して大量のケイ酸塩粉碎が可能となった。さらに、珪長質岩の化学組成分布の基本となっている愛知県東部～岐阜県南部の地球化学図における元素存在度相互の関係を解析した。(粉碎関連成果:論文 No.6、講演No.3, 5.後年度発表を含む)

全岩試料の中性子放射化分析を準備したが、アイソトープセンターのゲルマニウム検出器電子冷却システムの不調により、一部の分析を23年度に繰り越し、23年度に分析を行った。(中性子放射化分析関連成果:論文 No12, 講演 No18, 25. 後年度発表を含む)

平成 23 年 3 月 11 日に発生した東北大地震により、中性子照射に用いていた東海村の JRR-3, JRR-4 の運転が休止された。原子炉自体に大きな損傷は無く、安全検査の後、運転が再開される事を予想した研究計画を進めていた。しかし、安全検査の後も運転認可審査に至らず、研究方針を、白金族に類する地球化学的性格を持つ新鉄元素の分布に関する研究へ転換した。地球化学図を用いた新鉄元素(特に貴金属)に関する研究成果を得た。(地球化学図関連成果:論文 No.5, 16, 講演 No.4, 6, 13, 14, 19, 21, 24. 後年度発表を含む)

さらに、原子炉が復活したとき、所期の研究目的を達成するため、韓国でのフィールド調査と、既存の同位体を組み合わせた珪長質岩石の地球化学的研究をすすめた。経費は、韓国科学技術学会総連合(KOFST)および韓国地質資源研究院(KIGAM)から支給された。(論文 No.1,2,7,20,講演 No.1,16)さらに、同位体希釈中性子放射化分析に代わる、同位体希釈 ICP-MS 技術の開発に成功した。(講演 No.27) 今後の大発展が予想させる。

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、無査読論文には*印)

【雑誌論文】(計 24 件)

- 1) *田中 剛・長谷部徳子 (2014 印刷中) 韓国で外国人研究者工業視察に参加して。GSJ 地質ニュース vol.3.
- 2) *田中 剛・金 兌勲 (2014 印刷中) 拡大する韓国の地球科学: 2013 年韓国地質学会に参加して。GSJ 地質ニュース vol.3.
- 3) *富山慎二・加藤ともみ・坂田 健・田中 剛 (2013) 基礎セミナーの素材としての名古屋大学キャンパス内の放射線量。名古屋大学博物館報告 29号, 13-22.
- 4) 田中 剛・加藤丈典 (2013) Allende 隕石マトリクス中に 56.7 億年の年代を持つ先太陽系 Ba(Ti・Th) $_3$ 微粒子の発見『2043 年の「地球化学」想定論文集』論文 1。地球化学 vol.47, 171-179.
- 5) *田中 剛 (2013) 地球化学図からテクトニクスを読む -黒潮古陸は再浮上するか?-。GSJ 地質ニュース vol.2, 270-273.
- 6) *田中 剛・三村耕一 (2013) ケイ酸塩岩も ^{14}C 年代測定の対象となるか? -岩石の粉碎反応による CO_2 の迅速吸収-。名古屋大学加速器質量分析計業績報告書 (XXIV) 168-176.
- 7) Lee, S-G., Asahara, Y., Tanaka, T., Lee, S-R. and Lee T. (2013) Geochemical Significance of the Rb-Sr, La-Ce and Sm-Nd isotope systems in A-type rocks with REE tetrad patterns and negative Eu and Ce anomalies: the Cretaceous Muamsa and Weolaksan granites, South Korea. Chemie der Erde/Geochemistry vol.73, 75-88.
- 8) Wakaki, S., Itoh, S., Tanaka, T. and Yurimoto, H. (2013) Petrology, trace element abundances and oxygen isotopic compositions of a compound CAI-chondrule object from Allende. Geochim.Cosmochim. Acta. vol.102, 261-279.
- 9) Wakaki, S. and Tanaka, T. (2012) Stable isotope analysis of Nd by double spike thermal ionization mass spectrometry. International Jour. Mass Spectrometry. vol.323-324, 45-54.
- 10) *水野将人・丹羽陽太・富山天耀・柳瀬里枝・渥美雅己・加藤弘太郎・川口陽平・古居竜太郎・久保翔輝・下間祥子・高須泰良・鄭卓涵・菅野慶文・五十嵐夕香莉・三宅 明・田中 剛 (2012) 環境放射線を用いた環境教育 -愛知教育大学における試み-。名古屋大学加速器質量分析計業績報告書 (XX) 190-195.
- 11) Suzuki, K., Asahara, Y., Mimura, K. and Tanaka, T. (2012) Another sea area separated from the Panthalassic Ocean in

the Norian, the Late Triassic: the lowest Sr isotopic composition of the Ishimaki limestone in central Japan. *Ghemie der Erde/Geochemistry* vol.72, 77-84.

12) Bennett, J. W., Ebihara, M., Tanaka, T., Armishaw, P., Iavetz, R., Cao, V. D., Hossain, S. M., Huang, D., Stisna, Salim, N. A. Abd. (2012) A trial proficiency test of eight NAA laboratories in Asia using stream sediments. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* vol.291, 535-541.

13) Azizi, H., Tanaka, T., Asahara, Y., Chung, S. L. and Zarrinkoub, M. H. (2011) Discrimination of the age and tectonic setting for magmatic rocks along the Zagros thrust zone, northwest Iran, using the zircon U-Pb age and Sr-Nd isotopes. *Jour. Geodynamics* vol.52, 304-320.

14) * 田中 剛・片岡良輔(2011) 名古屋大学前歩道放射線の多様性とその天然放射線通路標識(Radio Guide-way)の提案。名古屋大学加速器質量分析計業績報告書(XXII) 82-87.

15) * Hoshino, M., Tanaka, T., Nakamura, T., Saito, T. and Aoki, Y. (2011) Geological and geographical field survey in the Eighth working season. *AL-RAFIDAN XXX*, 206-209.

16) * 田中 剛 (2011) 元素の地図、同位体の地図。培風館発行図書総目録。p.130, 培風館、pp.337.

17) 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.

18) * 三村耕一・星野光雄・田中 剛(2010) 生活用具に使用された天然アスファルトの産地同定の試み。名古屋大学博物館報告 26号, 85-93.

19) * 田中 剛・於保 俊・桂田祐介(2010) 天然放射線を用いたガーネムアリ遺跡の土壌対比。名古屋大学博物館報告 26号, 59-70.

20) Lee, S-G., Asahara, Y., Tanaka, T., Kim, N.H., Kim, K-H., Yi, K., Masuda, A., Song, Y-S. (2010) La-Ce and Sm-Nd isotopic systematic of early Proterozoic leucogranite with tetrad REE pattern. *Chemical Geology* vol.276, 360-373.

21) * 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(2010年12月) 68-71.

22) Nakamura, T., Hoshino, M., Tanaka, T., Yoshida, H., Saito, T., Tsukada, K., Katsurada, Y., Aoki, Y., Ohta, T., Hasegawa,

A., Kiuchi, T., Ohnuma, K., Al Khabour, A. and Al Maqdissi, M. (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.

23) * 浅原良浩・南 雅代・丸山一平・吉田英一・田中 剛 (2010) 放射性炭素を用いたコンクリートの中性化時期の推定。名古屋大学加速器質量分析計業績報告書(XXI) 53-60.

24) Hoshino, M., Tanaka, T., Nakamura, T., Yoshida, H., Saito, T., Tsukada, K., Katsurada, Y., Aoki, Y. and Oho, S. (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.

【学会発表】(計 27 件)

1) Lee, S.-G., Asahara, Y., Tanaka, T. and Lee, S.R. (2014) REE and Nd isotope Geochemistry of Dhofar 700 diogenites. 24th V. M. Goldschmidt Conference, June. 8-13, 2014. (ポスター)

2) Tanaka, T. and Mimura, K. (2013) Quick mechanochemical reaction of CO_2 and silicate rocks with crushing. 2013 Annual Meeting Geological Society of Korea 23 Oct.~27 Oct. 2013 at Jejudo Korea.

3) 田中 剛、三村耕一 岩石・鉱物の粉碎反応による二酸化炭素の迅速吸収。日本地球惑星科学連合 2013 大会(幕張メッセ 2013 年 5 月 22 日)

4) 田中 剛、黒潮古陸は再浮上するか? - 地球化学図からテクトニクスを読む-。2013 年日本地球化学会年会(筑波大学 2013 年 9 月 11~13 日)ポスター

5) 田中 剛、三村耕一 岩石・鉱物の粉碎に伴う二酸化炭素の迅速吸収。2013 年日本地球化学会年会(筑波大学 2013 年 9 月 11~13 日)

6) Tanaka, T. (2012) 2011~2012 progress report on the geochemical mapping sub-project in Japan. FNCA Workshop: Nov. 27, 2012 at Ha Noi

7) Tanaka, T. (2012) Isotope dilution mass spectrometry: Ultimate analytical technique for precision. Seminar at Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources. March 16, 2012 (招待講演)

8) 田中 剛、竹内 誠、片岡達也 環境放射能を用いた教養教育-地球科学への応用を探る- 2012 年日本地球化学会年会(九州大学 2012 年 9 月)ポスター

9) 若木重行、伊藤正一、田中剛、坂本尚義 Al-Mg 放射壊変系より推察する CAI-コンド

リユール複合包有物の溶融条件 2012 年日本地球化学会年会(九州大学 2012 年 9 月)

10) 田中 剛, 竹内 誠, 片岡達也 地学教養教育としての放射線測定 日本地質学会第 119 年学術大会 (大阪府立大学 2012 年 9 月) ポスター

11) 田中 剛 愛知の温泉の活用について。平成 24 年度愛知県温泉協会研修会(名古屋クラウンホテル 2012 年 10 月) 招待講演

12) 田中 剛, 三村耕一 ケイ酸塩岩も ^{14}C 年代測定の対象となるか? -岩石の粉碎反応による CO_2 の迅速吸収-。第 25 回名古屋大学年代測定総合研究センターシンポジウム(名古屋大学野依記念学術交流館 2013 年 1 月)

13) 田中 剛 河川堆積物の地球化学マップの経緯と現状 第 2 回 同位体環境学シンポジウム(総合地球環境学研究所 2013 年 2 月)

14) 田中 剛 環境放射能マップへの試み 第 2 回 同位体環境学シンポジウム(総合地球環境学研究所 2013 年 2 月) ポスター

15) Minami, M., Tanaka, T., Takeuchi, M. and Mito S. (2011) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, ^{18}O , and ^{13}C in calcareous sandstones indicate quick reaction of CO_2 and silicate minerals. Isotope-ratio mass spectrometry meeting Nov. 23-25 2011 Haeunde Grand Hotel in Busan (ポスター)

16) Song, Yong-sun, Lee, Seung-gu, Asahara, Y. and Tanaka T. (2011) La-Ce and Sm-Nd isotope geochemistry of felsic granulite in the Jirisan complex, yeongnam Massif Korea. 21th V. M. Goldschmidt Conference, Aug. 14-19, 2011, Prague. (ポスター)

17) Minami, M., Tanaka, T., Takeuchi, M. and Mito S. (2011) Reaction of silicate with released CO_2 by inorganic precipitations of marine carbonate in sandstone: Evidence from $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, ^{18}O and ^{13}C isotopes in calcareous sandstone. 21th V. M. Goldschmidt Conference, Aug. 14-19, 2011, Prague. (ポスター)

18) Bennett, J.W., Ebihara, M., Tanaka, T., Armishaw, P., Cao V.D., Hossain, S.M., Huang D., Sutisna and Salim N. A. A. (2011) An International Proficiency test of Eight NAA Laboratories in Asia using Stream Sediment Standards. Modern Trends in Activation Analysis - 13. March 13-18 Texas A&M University (口頭)

19) 田中 剛 放射線を地学フィールドワークに生かす。名城大学理工談話会(名城大学理工学部 2011 年 6 月 18 日)(招待講演)

20) 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)

21) 田中 剛 地球と月の環境・資源を調べる化学マップ. 1.地球化学マップとは 日本地球化学会市民講演会(立正大学 2010 年 9 月 5 日) 招待公演

22) 田中 剛, 片岡良輔 歩道放射線の多様性と天然放射線通路標識(Radio Guide Way)の提案 2010 年日本地球化学会年会(立正大学 2010 年 9 月)

23) 鈴木和博, 浅原良浩, 三村耕一, 田中 剛 鳥羽市神島石灰岩体の堆積年代と Sr 同位体組成. 2010 年日本地球化学会年会(立正大学 2010 年 9 月)

24) 田中 剛, 山本鋼志, 南 雅代, 三村耕一, 浅原良浩, 吉田英一, 竹内 誠 ナショナルイベントリーマップとしての地球化学図 日本地質学会第 117 年学術大会(富山大学 2010 年 9 月)(ポスター p198)

25) 田中 剛 地球化学図「明日のナショナルイベントリーマップ」に挑む INAA 2010 放射化学年会・第 54 回放射化学討論会(大阪大学 2010 年 9 月)

26) 田中 剛, 片岡良輔 名古屋大学前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。第 23 回名古屋大学年代測定総合研究センターシンポジウム(名古屋大学野依記念学術交流館 2011 年 1 月 13 日)

27) Tanaka, T., Seung-Gu Lee, Taehoon Kim, Jungjin Moon, Hyo Min Lee, Seung Ryeol Lee and Jong Ik Lee, Isotope dilution ICP-MS for REE analysis in geological samples. 2014 Petrol. Soc. Korea Meeting, 2014年 5月23日、釜山)

【図書】(計 2 件)

1) 田中 剛 (2012) 「地球化学図」地球と宇宙の化学事典 8-17. pp.322-323, 口絵 16, 朝倉書店(項目執筆)。

2) 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:
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

6. 研究組織 (所属は研究終了時)

(1)研究代表者

田中 剛 (名古屋大学名誉教授・年代
測定総合研究センター 招聘教員)
研究者番号：00236605

(2)研究分担者

()
研究者番号：

(3)連携研究者

南 雅代 (名古屋大学年代測定総合研
究センター 准教授)
研究者番号：90324392

鈴木和博 (名古屋大学名誉教授・年代
測定総合研究センター 招聘教員)
研究者番号：90111624

足立 守 (名古屋大学名誉教授・特任
教授)
研究者番号：10113094