

角礫岩コンドライトに含まれるアルカリに富む岩片の同位体年代学研究

横 山 立 憲

総合研究大学院大学
複合科学研究科
極域科学専攻

平成 24 年度
(2012)

目次

第1章	はじめに	1
1.1.	惑星物質研究の重要性	1
1.2.	隕石の分類.....	1
1.3.	太陽系での元素分別過程.....	4
1.3.1.	揮発性による分別（気相-固相）	4
1.3.2.	原始太陽系星雲における凝縮過程.....	6
1.3.3.	（小）惑星下での元素分別（固相-液相）	9
1.3.4.	惑星物質に認められる（中程度）揮発性元素の損失.....	9
1.4.	アルカリ元素に富む岩片.....	11
1.5.	研究背景	11
1.6.	研究目的	12
1.6.1.	角礫岩コンドライト研究の位置づけ	12
1.7.	分析値の取り扱い	18
第2章	アルカリに富む岩片の岩石鉱物学的研究	19
2.1.	試料	19
2.2.	研究手法	19
2.3.	結果	30
2.3.1.	アルカリ元素に富む岩片の組織	30
2.3.2.	アルカリ元素に富む岩片のバルク組成	40
2.4.	議論	40
2.4.1.	アルカリに富む岩片とホストとの関係性	40
2.4.2.	アルカリに富む岩片の形成過程	40
2.4.2.	アルカリに富む岩片の起源物質	42

2.5. 結論	42
第3章 アルカリに富む岩片の同定.....	43
3.1. 研究目的	43
3.2. 先行研究	43
3.3. イメージングプレート(IP)の原理	43
3.4. 背景放射の遮蔽の必要性.....	43
3.5. 手法	45
3.6. 結果	45
3.6.1. イメージングプレートの感光	45
3.6.2. 定量分析.....	45
3.7. 議論	49
3.7.1. 試料の同定	49
3.7.2. 感光期間と検出限界（予備実験結果）	49
3.8. 結論	50
第4章 同位体年代学的研究	52
4.1. Rb-Sr 同位体系	52
4.1.1. アイソクロン法(Rb-Sr 同位体系)による年代測定の原理	52
4.2. ^{40}K - ^{40}Ca 同位体系.....	54
4.2.1. アイソクロン法(^{40}K - ^{40}Ca 同位体系)による年代測定の原理.....	56
4.3. 同位体希釈法	57
4.4. 試料	61
4.5. 化学分離操作	61
4.5.1. 目的元素の単離	61

4.7. 結果	65
4.7.1. K-Rb-Ca-Sr 存在度	65
4.7.2. Rb-Sr 年代	70
4.7.3. K-Ca 年代.....	70
4.8. 議論	77
4.8.1. 先行研究との比較	77
4.8.2. アイソクロンの検証	77
4.8.3. 起源物質の化学的特徴の推定	79
4.8.4. 前期アルカリ元素分別(4568~4429 Ma).....	83
4.8.5. 後期アルカリ元素分別.....	91
4.8.6. アルカリ元素に富む凝縮物の隔離および輸送.....	95
4.8.7. Rb-Sr, K-Ca, Ar-Ar 同位体系からみたアルカリに富む岩片の熱履歴....	96
4.8.8. 混合過程	96
4.8.9. 中程度揮発性元素の凝縮過程	96
4.8.10. 元素分別への更なる制約	97
4.9. 結論	99
第5章 結論 (総合)	100
付録 A 標準試料分析.....	102
付録 B カラムクロマトグラフィー	105
B.1. 陽イオン交換樹脂カラムクロマトグラフィー	105
B.2. Sr spec. (溶媒抽出) カラムクロマトグラフィー.....	105
B.3. TODGA (溶媒抽出) カラムクロマトグラフィー	106
謝辞.....	113
引用文献	114

第1章 はじめに

1.1. 惑星物質研究の重要性

我々が現在地球上で手にすることのできる主な地球外物質として、大気圏を通過して地表へと落下した隕石、地球上空で航空機により回収された、もしくは南極氷床、および南極の雪から採取された微隕石が挙げられる。サンプルリターンによりもたらされた試料としては、月試料（アポロ計画、ルナ計画）、彗星塵（スターダスト計画）、小惑星表層のレゴリス試料（はやぶさ計画）がある。1969年に日本南極観測隊により南極隕石が発見されて以来、多くの隕石が南極氷床上で回収されている。近年、隕石はサハラ砂漠に代表される世界各地の砂漠地帯でも採取されている。これまでに、隕石や微隕石などの地球外物質の物質科学的研究を通して、太陽系形成過程が解き明かされてきた。

1.2. 隕石の分類

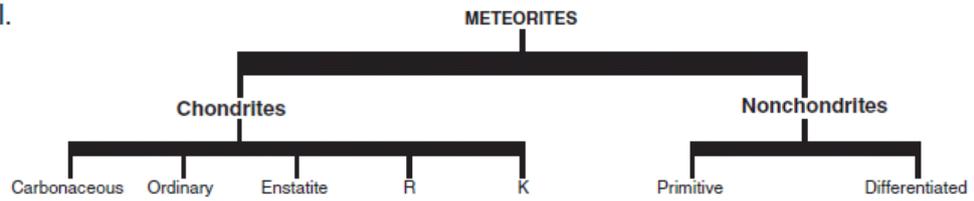
隕石の分類を表 1.1 に示す。隕石は、主に Fe-Ni 合金、およびケイ酸塩鉱物から構成されており、その量比により鉄隕石（隕鉄）、石鉄隕石、および石質隕石に大別される。石質隕石は、岩石組織、および化学的特徴を基に、コンドライトとエコンドライトに細分される。コンドライトは全岩の元素組成が揮発性元素を除いて、太陽系の平均組成に類似しており、未分化で始原的な母天体を起源とする隕石である。一方、エコンドライトは大規模分化を経験した母天体を起源とする分化隕石である。近年では、岩石組織、および化学的特徴に基づく分類だけでなく、酸素、クロム、チタン、ニッケルの同位体組成に基づいた新たな分類法も提唱されている(Warren, 2011)(図 1.1)。本論では、始原的隕石に分類される LL コンドライトを使用した。

表 1.1 隕石の分類

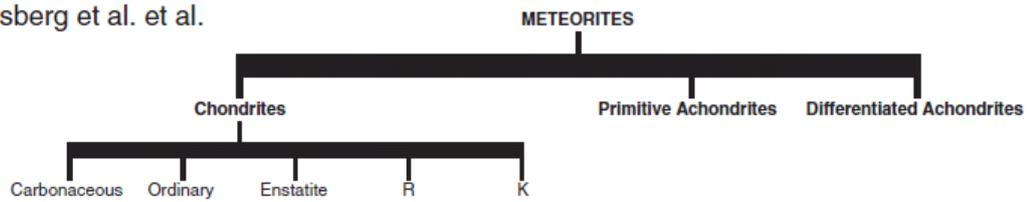
形態に基づく分類		隕石の種類		始原性による分類
鉄隕石 Iron meteorites			Hexahedrite Octahedrite Ataxite Pallasite Mesosiderite Siderophyre	分化隕石 Differentiated meteorites
石鉄隕石 Stony-iron meteorite			Aubrite Ureilite Brachinite Angrite	
石質隕石 Stony meteorites	エコンドライト Achondrites	HED 隕石 HED meteorites	Howardite Diogenite Eucrite	
		火星起源隕石 Martian meteorites	Shergottite Nakhlite Chassignite ALH-84001	
		月起源隕石 Lunar meteorites	Anorthositic breccia Basaltic breccia Diabase-Gabbro	
		始原的エコンドライト Primitive achondrite	Acaplucoite Lodranite Winonite	
		エンスタタイトコンドライト Enstatite chondrites	EH EL	
	コンドライト Chondrites	普通コンドライト Ordinary chondrites	H L LL	
		炭素質コンドライト Carbonaceous chondrites	CI CM CK CO CV CR CH CB	
		ルムルチ群	R	
		カカンガリ群	K	

Brealey and Jones (1998)の分類を一部改変。

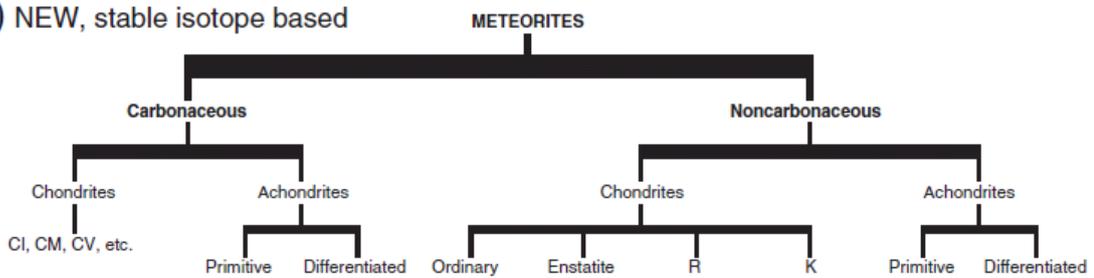
A) Krot et al.



B) Weisberg et al. et al.



C) NEW, stable isotope based



Warren (2011)

図 1.1 隕石の分類

A), B)はそれぞれ Krot et al.(2004), Weisberg et al. (2006)により纏められた主要元素組成、および組織に基づく隕石分類。C)は Warren (2011)によって纏められた、酸素、クロム、チタン、ニッケルの同位体組成に基づいた隕石分類。

1.3. 太陽系での元素分別過程

始原的な隕石であるコンドライト隕石は、太陽系の元素組成をよく保存している。中でも、Ivuna, Orgueil に代表される CI(C1)コンドライトは、天文学的観測を基に得られる太陽（光球）組成と揮発性の高い水素、およびヘリウムなどの親気元素の損失を除いて、その全岩化学組成がほぼ等しく (Lodders et al., 2009 など)、太陽系の元素組成、および同位体組成を最もよく保持していると考えられている。そのため、CI コンドライトの元素組成を基準として、地球物質を含む惑星物質の元素組成、および元素分別が議論されてきた経緯がある。CI コンドライト以外の惑星物質は、何らかの元素分別過程を経験しており、母天体での熱変成をほとんど受けていない CI を除く他の炭素質コンドライトもその例外ではない。中でも、太陽系内側(inner solar system)の惑星物質に認められる揮発性元素、および中程度揮発性元素の損失（分別）過程については長年に渡り議論されてきた。普通コンドライトの中程度揮発性元素の損失を図 1. 2a に示す。一般に、太陽系内側の（微）惑星を形成した材料物質は、CI コンドライトと同様の元素組成を持っていたと考えられているが、（微）惑星形成過程において下に挙げるような元素分別過程を経験している。

1.3.1. 揮発性による分別（気相－固相）

元素の揮発性の違いで、物質が蒸発もしくは凝縮する際に分別が起こる。隕石中に含まれる代表的な元素を揮発性で細分すると次のようになる。ここで、 T_{50} は全圧 10^{-4} bar においてそれぞれの元素の 50% が凝縮する温度を示している (Palme, 2001; Lodders, 2003)。

難揮発性元素($T_{50} = 1850-1400$ K):

白金族元素(PGE), Zr, Hf, Nb, Ta, Sc, Al, Ca, 希土類元素(REE), Y, V, U, Th, Ba, and Sr

カルシウム(Ca), アルミニウム(Al)の酸化物、およびこれらに付随する希土類元素(REE), ジルコニウム(Zr), ハフニウム(Hf), スカンジウム(Sc)などの微量元素は太陽系星雲ガスから最も早く凝縮する。タングステン(W), オスミウム(Os), イリジウム(Ir)などは、低圧下で金属(metal)として凝縮する。難揮発性元素の凝縮物は、全凝縮物の約 5% を占めるとされている (Grossman and Larimer, 1974)。

主要元素($T_{50} = 1350-1250$ K):

Fe, Mg, Si, Cr, Li, Ni, Co, Pd

凝縮物の大半を占める元素で、中でもケイ素(Si), マグネシウム(Mg), 鉄(Fe)との酸化物の存在度が最も高い。還元的な環境下では鉄は金属鉄として凝縮し、Mg, Si は苦土かんらん石(forsterite; Mg_2SiO_4)として凝縮する。また、forsterite は低温下で SiO ガスと反応し、頑火輝石(enstatite; $MgSiO_3$)が生成される。惑星物質に認められる Mg/Si 比の変動は、

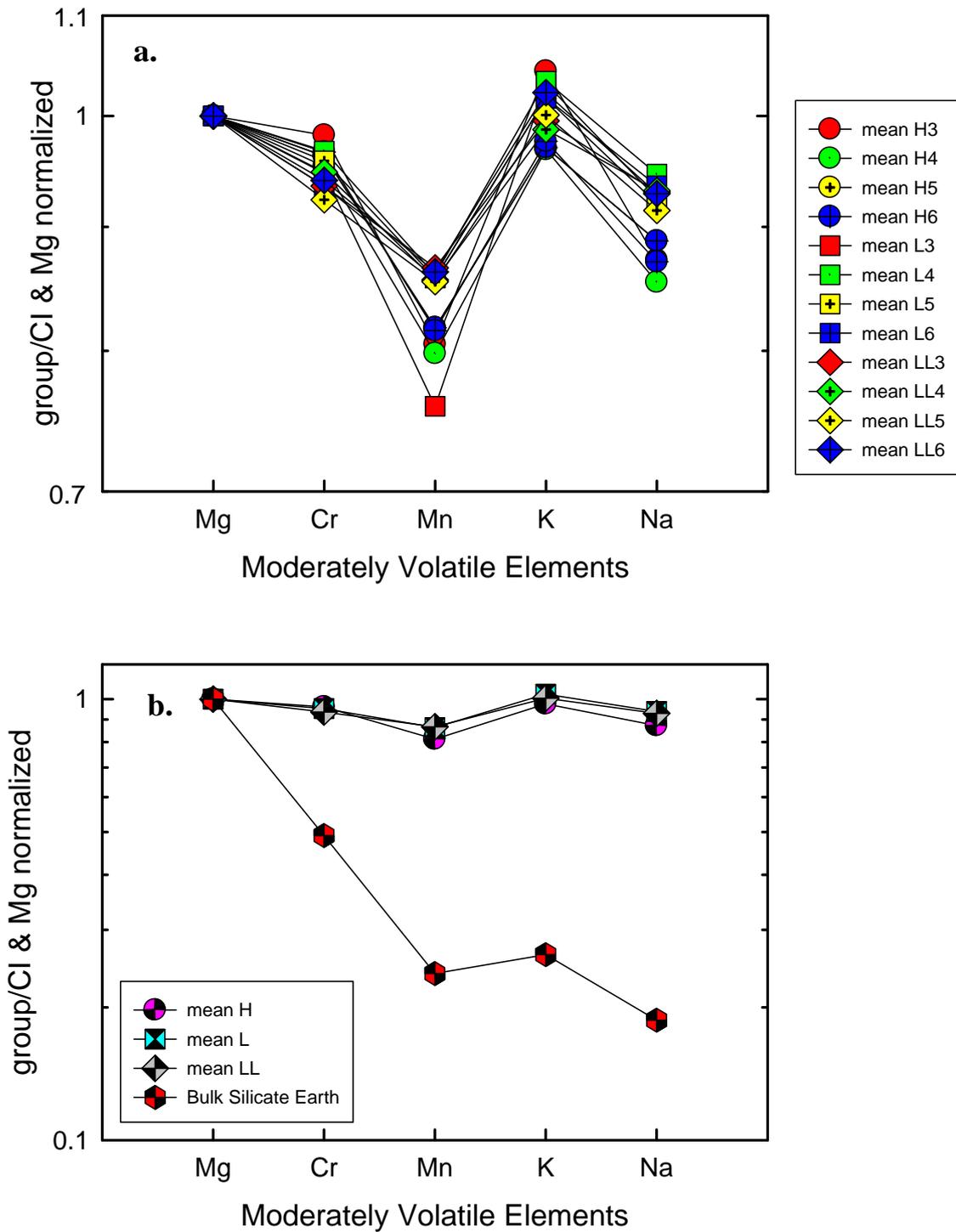


図 1.2 中程度揮発性元素の分別パターン

a. 普通コンドライト変成度別の中程度揮発性元素存在度

b. 普通コンドライト、および地球全岩の中程度揮発性元素存在度

普通コンドライト(H, L, LL); Kallemeyn *et al.* (1989), Bulk Silicate Earth; Kargel and Lewis (1993)による。

forsterite の凝縮と、Si の単独な凝縮によって説明付けられている。金属鉄は forsterite とほぼ同じ温度下で凝縮し、その序列は圧力に依存する(Grossman and Larimer, 1974)。

中程度揮発性元素($T_{50} = 1230-640$ K):

Mn, P, Na, Rb, K, F, Zn, Au, Cu, Ag, Ga, Sb, Ge, Sn, Se, Te, S

中程度揮発性元素の中で、最も存在度の高いものは硫黄(S)である。S は 710 K において S のガスと固相の Fe との反応で、圧力に依存することなく凝縮する。他の中程度揮発性元素は、主要元素と共に固溶体として取り込まれる。中程度揮発性元素は硫化物、ケイ酸塩、および金属それぞれに分配される。

揮発性元素($T_{50} < 640$ K):

B, Cl, Br, I, Cs, Tl, C, O, 希ガス, In, Bi, Pb, Hg, N, H

硫化鉄(FeS)よりも凝縮温度が下回る元素。揮発性元素、および中程度揮発性元素に分類される元素のうちのいくつかは、完全には凝縮しておらず、最も揮発性元素に富む Orgueil (CI コンドライト)においても損失が認められる(Anders and Grevesse, 1989 など)。

1.3.2. 原始太陽系星雲における凝縮過程

原始太陽系星雲における元素の凝縮過程の詳細は、Lodders (2003)に纏められている。Lodders (2003)に従い、元素の揮発性と化学的特徴(親鉄元素、親銅元素、親石元素)ごとに凝縮過程を記述すると、次のようになる(各元素の太陽組成ガス;全圧 10^{-4} bar 下での 50% 凝縮温度(T_{50})は Lodders (2003)に基づく)。

主要元素: Al, Ca, Mg, Si, Fe

($T_{50} = 1800-1650$ K)

原始太陽系星雲の主要凝縮物の中で、最も難揮発性であるのは、Ca-Al-Ti を含む化合物であり、隕石中からは Ca-Al-rich inclusion (CAIs)としてみつかると。温度の低下に伴い、初期の Ca, Al に富む相(corundum; Al_2O_3 , hibonite; $CaAl_{12}O_{19}$, grossite; $CaAl_4O_7$)は、melilite ($Ca_2Al_2SiO_7$ - $Ca_2MgSi_2O_7$)の端成分である gehlenite に転換される。次に、anorthite ($CaAl_2Si_2O_8$)と spinel ($MgAl_2O_4$)が形成される。Si, Mg を含む凝縮物のなかで、最も早く凝縮するものは、それぞれ gehlenite, melilite, spinel であるが、星雲ガスからの Si, Mg の凝縮を最も促すものは、forsterite (Mg_2SiO_4)と enstatite ($MgSiO_3$)である。金属鉄の凝縮温度は forsterite に近い。岩石を構成する元素の中で、最も存在度の高い Mg, Si, Fe の凝縮は、100 K 程度の狭い温度領域で起きる。Si, Mg, Fe は“common elements”と呼ばれ、これらの元素、また、その凝縮温度は、難揮発性元素、および揮発性元素を決める指標となっている。すなわち、Si, Mg, Fe よりも高温で凝縮するものは難揮発性元素と呼ばれ、より低温で凝縮するものは揮発性元素と呼ばれる。

難揮発性微量元素: W, Re, Os, Ir, Mo, Pt, Rh, Ru, Zr, Hf

($T_{50} = 1800 - 1650$ K)

遷移金属である W, Re, Os, Ir, Mo, Pt, Ru, Ru は、金属鉄の凝縮($T_c = 1334$ K)よりも高温で凝縮する。難揮発性金属の小塊は“直接凝縮したナゲット(fremdlinge)”として知られており、隕石中の難揮発性包有物中に認められる。また、これらは S を含む星雲ガスによる変質を受けている。Zr, Hf, Y, Sc は、主要元素(Fe, Mg など)の酸化物よりも高温で酸化物として凝縮する難揮発性親石元素である。

親石元素(Ca Titanates, Hibonite への凝縮): Ba, Sr, Sc, Y, V, Nb, Ta, Th, U, 希土類元素 (REE)

($T_{50} = 1650 - 1400$ K)

Ba, Sr, Sc, Y, V, Nb, Ta, Th, U, 希土類元素(REE)は、カルシウムチタン酸塩(Ca Titanates; ペロブスカイト(CaTiO_3), $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$)、およびカルシウムアルミン酸塩であるヒボナイト(hibonite)を主要相として凝縮する。ヒボナイトの凝縮の後、これらの元素のうちより難揮発性である元素(Sc, Y, Th, U, 重希土)の 50 % はペロブスカイトの凝縮よりも前に、ヒボナイトへ凝縮する。V, Nb, Ta, 軽希土類元素はペロブスカイトもしくは他のカルシウムチタン酸塩へ凝縮する。この元素群のうち、最も揮発性の高い元素は Eu で、 Eu^{2+} として長石へと凝縮する。

親石元素(Melilite への凝縮): Be

($T_{50} \sim 1450$ K)

Be は $T_{50} = 1421$ K でメリライト(Melilite; gehlenite ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7$)と åkermanite ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$)を端成分とする固溶体)を主要相として凝縮する。

親石元素(かんらん石; Forsterite、輝石; Enstatite への凝縮): Cd, Li, Mn, Zn

($T_{50} = 1150 - 650$ K)

Li, Mn, Zn, Cd はマグネシウムケイ酸塩に取り込まれるため、forsterite, enstatite を主要相として凝縮する。forsterite の凝縮とともに Li, Mn, Zn, Cd の凝縮が始まり、低温において forsterite (Mg_2SiO_4)の enstatite (MgSiO_3)への転換が起きると、引き続き enstatite へと凝縮する。Cd はこれらのグループのうち最も揮発性が高く、化学的特徴は Zn と近いが、より親銅元素的なふるまいをする。微量の Cd は輝石へと凝縮するが、大半はより低温でトロイライト(troilite; FeS)へと凝縮する。

親石元素(長石; Feldspar への凝縮): B, Cs, Ga, K, Na, Rb

($T_{50} = 1000 - 800$ K)

Na, K, Rb, Cs, B, および Ga の一部は anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), orthoclase (KAlSi_3O_8) を主要相として凝縮する。長石の凝縮は anorthite の凝縮 (1387 K) から始まる。K, Na の凝縮は anorthite の凝縮温度よりもそれぞれ ~400 K, ~440 K 低い温度領域で起こる。Rb, Cs は化学的に K の挙動に従い、 KAl_3SiO_3 構造の中でのカリウムケイ酸塩と同様の挙動をとると考えられ、その凝縮温度は、それぞれ $T_{50} = 800, 799 \text{ K}$ とされている。B は長石の格子において Al と置換し、その凝縮温度は $T_{50} = 908 \text{ K}$ とされている。Ga は B 同様 Al と置換するが、親鉄元素の特徴もあるため、長石および金属鉄へと凝縮する。

親鉄元素(Fe 合金への凝縮): Ag, As, Au, Bi, Co, Cr, Cu, Ge, Ni, P, Pb, Pd, Sb, Sn, Te

($T_{50} = 1350 - 700 \text{ K}$)

純粋な金属鉄(Fe)は 1357 K で凝縮を始めるが、Fe の凝縮自身は、より難揮発性な金属合金の形成時に起きる。しかしながら、Fe よりも難揮発性な親鉄元素の存在度は Fe に比べ低く、その金属合金の組成は、Fe の凝縮温度 (1357 K) 付近で決められる。金属 Co, Ni, Pd の凝縮は 1300 K 以上で起こる。P, Cr の凝縮温度は 1200–1300 K の温度領域で起きる。P の凝縮により、schreibersite ($(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{P}$) が形成され、隕石中では金属と共存してみつかる。Cr, P の主要相として、chromite (FeCr_2O_4), whitlockite ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) が隕石中に認められるが、これらの凝縮は、Cr, P の金属への凝縮と対峙して起きる可能性があると考えられている。しかし、chromite, whitlockite の形成は、schreibersite の形成や Cr の鉄合金への凝縮よりも低温で起きる酸化過程と関与している。Cu, As, Au は 1100–1000 K で金属合金へ取り込まれる。Ag, Bi, Ge, Pb, Sb, Sn, Te は、これらの元素群の中で最も揮発性が高く、その凝縮温度は、FeS (troilite) の凝縮温度である 704 K に近い。

親銅元素(Troilite への凝縮): Cd, Hg, In, Se, Tl

($T_{50} = 700 - 250 ? \text{ K}$)

Troilite の凝縮は鉄合金が H_2S ガスによって腐食を受ける $T_{50} = 704 \text{ K}$ から始まる。Fe の存在度は S の存在度の 2 倍程度であり、Fe のおよそ半分が FeS へと転換される。Troilite は Se, In, Tl, Cd の凝縮する主要相であり、コンドライト中に普遍的に認められる。親銅元素と親和性の強い元素の大半は親鉄元素であり、S が存在しない場合、親銅元素は金属へ凝縮する。Te, Pb, Ag は troilite へ凝縮するが、これらの凝縮温度は、FeS よりも高く、Te, Pb は金属合金へと凝縮の後、Fe の硫化が始まると、troilite へ再分配される。金属の凝縮温度は、全圧が低下に伴い、低くなるのに対して、troilite の凝縮温度は全圧とは無関係である。Hg は 252 K の低温で、troilite に凝縮する。

ハロゲン: F, Cl, Br, I

($T_{50} = 940 - 550 \text{ K}$)

ハロゲンの凝縮温度は、未だによくわかっていない。ハロゲンは、隕石中でフッ化もしくは塩化 apatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl})$)としてみつかる。Br, I は troilite 中からも検出される。Cl は apatite よりも高温で凝縮する sodalite ($\text{Na}_4(\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12})\text{Cl}$)中に存在する。Sodalite は、凝縮過程において、もしくは隕石母天体上で分解されるため、Cl を含む apatite が形成されると考えられている。

1.3.3. (小) 惑星下での元素分別 (固相-液相)

惑星の大規模分化に伴い、コア形成が起きることで親鉄元素 (コアに濃集) と親銅・親石元素 (マントル、および地殻に濃集) の固相-液相反応の支配的な元素分別が起こる。分化天体において、岩石の部分溶融作用によるマグマの発生や、マグマの分別結晶の際に、イオン半径が大きく、もしくは価数が多いことにより鉱物中に陽イオンとして固相に入りにくい元素はマグマに濃集する。このように陽イオンの位置に合わない元素は不適合元素または液相濃集元素と呼ばれる。不適合元素には、K, Rb, Cs, Sr, Ba, 希土類元素、Th, U などのイオン半径が大きいため固相に入りにくい LIL (Large-Ion-Lithophile) 元素と、Zr, Nb, Hf, Ta などイオン価が大きく固相に入りにくい HFS (High-field-Strength) 元素とがある。コンドライトは、分化していない (小) 惑星を起源とされ、一般に、このような元素分別は経験していないと考えられている。

1.3.4. 惑星物質に認められる (中程度) 揮発性元素の損失

揮発性元素、および中程度揮発性元素の損失は、主に原始太陽系星雲中での蒸発-凝縮過程において、(中程度) 揮発性物質が高温で気相に分配され、取り去られたことが原因と考えられている (Larimer and Anders, 1967; Grossman and Larimer, 1974; Wasson and Chou, 1974; Palme *et al.* 1988 など) [(これを一般に不完全な凝縮 (incomplete condensation) と呼ぶ)]。揮発性元素の存在度は隕石グループごとに異なる。コンドライト (特に炭素質コンドライト) の揮発性元素の欠乏した化学的特徴を説明するため、Anders (1964) は揮発性元素を保持した CI コンドライト物質と、不完全な凝縮を経験し揮発性元素を失った物質との 2 成分混合モデルを提唱した。この 2 つの成分の混合比が隕石グループごとに固有であったとすれば、コンドライト隕石の揮発性元素存在度をうまく説明できると主張した。これに対し、Wai and Wasson (1977) は、揮発性元素の損失パターンに凝縮温度と存在度の相関が強く認められることから、揮発性元素が凝縮過程において気相もしくは固相へ分配されたことに起因すると主張した。Anders (1977) はこれに強く反発し、揮発性元素存在度のパターンは、ほぼフラットであり、気相-固相間での元素分別のみでこれを説明することはできないと反論した。Yin (2005) は、太陽系星雲を形成する以前に、星間分子雲中において材料物質の元素分別が既に起きており、惑星物質に認められる揮発性元素の分別や同位体異常はその名残であると主張している。

原始太陽系星雲中における元素の凝縮温度については、1930年代から現在にかけて、数多くの研究がなされてきた。Wildt (1933), および Russell (1934) により凝縮を考慮した太陽系の熱化学的な計算がおこなわれ、Lord (1965) によって、太陽系星雲中のガス組成や、元素、および元素からなる合成物の凝縮温度が議論されて以来、太陽系星雲中での元素の凝縮について様々な研究がなされてきた(Larimer, 1967; Larimer, 1973; Grossman, 1972; Grossman and Larimer, 1974; Boynton, 1975; Wai and Wasson, 1977; Sears, 1978; Fegley and Lewis, 1980; Saxena and Eriksson, 1983; Wasson, 1985; Fegley and Palme, 1985; Kornacki and Fegley, 1986; Palme and Fegley, 1990; Lodders and Fegley, 1998; Lodders, 2003; Lodders *et al.*, 2009)。近年では、太陽系星雲のガス-ダスト比の異なる状況を考慮した、元素、および合成物の凝縮過程についての詳細な研究がおこなわれている(Ebel and Grossman, 2000)。平衡凝縮を仮定した元素の凝縮温度の計算はおこなわれてきたが、非平衡な凝縮過程を想定したものはなく、原始太陽系星雲中での元素の凝縮過程の理解は未だに不十分である。

地球を含む分化天体はコンドライト隕石を構成する物質が、衝突、合体、分裂を繰り返して成長することにより、形成されたと考えられている。そのため、分化した天体の全岩組成は、強い揮発性を示す元素（水素、希ガスなど）を除いて、コンドライト的な組成となることが期待される。しかしながら、コンドライト隕石と比較して、地球全岩のアルカリ元素の欠乏が、Gast (1960) によるアルカリ元素存在度の測定、および Rb/Sr 同位体研究によって指摘された。地球の地殻、上部マントル中の元素存在度の分析(Kargel and Lewis, 1993)から、地球のアルカリ元素を含む中程度揮発性元素の存在度が CI コンドライト組成に比べ乏しいことが報告されており（図 1.2）、この中程度揮発性元素の損失、分別は地球化学において長年にわたり問題とされてきた(Urey, 1955; Hurley, 1957; Gast, 1960; Wasserburg *et al.*, 1964)。Wasserburg *et al.* (1964) によれば、地球の K/U 比は 10^4 程度であり、普通コンドライトの 1/8 程度である。アルカリ元素の損失は、天体の成長過程において固相のケイ酸塩相に取り込まれず、その高い揮発性から損失、分別したと考えられているが、還元的原始地球での天体の分化過程においてコアに濃集し、実際は損失していないとする説(Lodders, 1995)も提唱されている。

惑星物質の揮発性元素、およびアルカリ元素を含む中程度揮発性元素の損失が報告されている一方で、このような元素に富む惑星物質の報告例は極めて少なく、また、その元素分別過程の理解は不十分である。

1.4 アルカリ元素に富む岩片

惑星物質のアルカリ元素の損失が報告されている一方で、いくつかの角礫岩コンドライト中から、著しくアルカリ元素に富む岩片が報告されている。

アルカリ元素は、親石元素として分類される。また、イオン半径が大きいため、結晶分化作用において液相に濃集する元素である。また、主に中程度揮発性元素（Cs は揮発性元素）に分類され、凝縮過程などの固相-気相反応では比較的低温領域(~1000 K)まで気相に分配される。凝縮過程におけるホストフェーズは(斜)長石であるとされている(Lodders, 2003)。角礫岩コンドライトに含まれるアルカリ元素に富む岩片の物質科学的研究は、原始太陽系における元素分別の解明、および惑星分化過程の熱史の解明において重要な役割を果たすと考えられる。

1.5. 研究背景

始原的な隕石である Bhola (LL3-6) (Fredriksson *et al.*, 1974; Noonan *et al.*, 1978) (図 1.3), Krähenberg (LL5) (Rath, 1869; Wahl, 1950; Kempe and Müller, 1969) (図 1.4), Acfer 111 (H3-6) (Wlotzka *et al.*, 1992) (図 1.5), Siena (LL5) (Fodor and Keil, 1978) (図 1.6), Yamato-74442 (Y-74442) (LL4) (Yanai *et al.*, 1978; Ikeda and Takeda, 1979) (図 1.7) から、著しくアルカリ元素に富む岩片が報告されている。これらの隕石は、様々な岩片、鉱物片、コンドリュール(片)を含んだ、いわゆる角礫岩である。中でも Bhola と Krähenberg 中には数 cm の大きさを持つアルカリ元素に富む岩片が報告されている。この岩片は重いアルカリ元素ほど存在度が高く、Bhola, Krähenberg の岩片のアルカリ元素存在度は LL コンドライトと比較して Na が約 0.5 倍、K が約 12 倍、Rb が 45 倍、Cs が約 70 倍であった(Wlotzka *et al.*, 1983)。Y-74442 の岩石鉱物学研究から、アルカリ元素に富む岩片が火成活動により形成された可能性が示唆されていた(Ikeda and Takada, 1979)。また、Bhola と Krähenberg に含まれる岩片について、微量元素を含めたバルク組成分析が行われ、岩片中の希土類元素存在度が Eu の負の異常を除いて、コンドライト的な組成を持つことから、この岩片のアルカリ元素の濃集、分別は、長石間での気相を介した元素(ナトリウムとカリウム)の交換反応(Orville, 1963; Fournier, 1976)によって起こったと結論されている(Wlotzka *et al.*, 1983)。また、Krähenberg の岩片の Rb-Sr 同位体系から得られた形成年代は、岩片が 4662 ± 28 Ma (Kempe and Müller, 1969) (壊変定数 $\lambda(^{87}\text{Rb}) = 1.402 \times 10^{-11} \text{year}^{-1}$ を用いて再計算、Ma = 100 万年前)であり極めて古いことが報告されている。また、Krähenberg の岩片の初生 Sr 同位体比は $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.6989 \pm 0.0010$ であり、太陽系最古の物質である Ca-and Al-rich inclusions (CAIs) と同等に低い値を持つことが報告されている。Minster and Allègre (1981) は Kempe and Müller (1969) のおこなった測定において、1) Rb 同位体測定において、同位体質量分別を考慮していないこと、2) スパイク補正に問題があることを指摘した。Bhola, Krähenberg に含まれる岩片の Ar-Ar 年代は共に約 4200 Ma を示し、Ar の脱ガス(部分的な脱ガス)を引

き起こす衝撃作用が約 4200 Ma にあったことが示唆されている (Trieloff *et al.*, 1994)。また、Y-74442 の高温域のスペクトルを含めた全岩の Ar-Ar 年代は、約 4200 Ma であることが報告されている (Kaneoka and Nagao, 1993) が、低温域のプラトーから得られた年代は 4600 Ma を示している。この原因は、中性子照射の際の反跳による ^{39}Ar の再分配 (リコイル) の影響と考察されており、正確な年代は求められていない。

惑星形成過程においては、質量の違いが反映する蒸発-凝縮過程などの物理的過程によって、質量依存性の同位体分別が起こると考えられる。Humayun and Clayton (1995) は、惑星物質 (Krähenberg のアルカリに富む岩片を含む) 中のカリウムの同位体組成分析を行い、ほとんどの試料では質量依存性のカリウムの同位体分別が認められないことを報告した。これは、アルカリ元素 (カリウム) などの高い揮発性を持つ元素の同位体分別は、太陽系形成の極めて初期の段階で起こり、その後、蒸発-凝縮過程による質量分別はなかったことを示唆している。これに対し、Davis and Richter (2003) は、惑星物質のカリウム同位体の均質性は、蒸発、および凝縮過程が熱力学的に平衡な環境下で起きたかどうかの指標であり、蒸発-凝縮過程の有無を決めるものではないと批判した。しかしながら、同位体質量分別を伴わない具体的な熱変成過程は、今のところ明確ではない。

1.6. 研究目的

始原的隕石に含まれるアルカリ元素に富む岩片の研究は、太陽系形成、(微) 惑星形成過程において、アルカリ元素がいつ、どのような過程で分別したか、また、惑星に認められるアルカリ元素損失の解明について重要な制約を与え得る。

本論では、(1) Bholā, Krähenberg, Yamato-74442 に含まれるアルカリに富む岩片の組織観察と主要元素化学組成分析に基づいて、岩片の形成過程の解明を目指した。また、(2) Rb-Sr、および K-Ca 同位体系を用いた年代学研究を通して、アルカリ元素に富む岩片の形成年代と、岩片の起源物質のもつ化学的特徴について考察し、アルカリ元素分別過程の解明から、太陽系形成における元素分別過程へ新たな制約を与えることを目的とした。

1.6.1. 角礫岩コンドライト研究の位置づけ

普通コンドライトには、一つの岩石中に複数の岩石組織のみられるものがある。このようなコンドライトを角礫岩コンドライトと呼ぶ。角礫岩コンドライトの中には、母天体表層で太陽風によって希ガスをたたき込まれ、岩石中にその痕跡を残しているものがあり (Wasson, 1974; Keil, 1982; Bunch and Rajan, 1988)、これらは母天体表層の砂礫 (レゴリス) が衝突による変成作用で固化したと考えられ、特にレゴリス角礫岩と呼ばれる。角礫岩コンドライトには、同じグループのみのコンドライト岩片 (および衝撃溶融物) を含むモノミクト角礫岩、同じ化学的グループで岩石学的タイプの異なるコンドライト岩片から成るゲノミクト角礫岩、および異なる化学的グループの岩片を含むポリミクト角礫岩がある (Hutchison, 2004) が、その大半は、ゲノミクト角礫岩である。このことは、角礫岩コンドラ

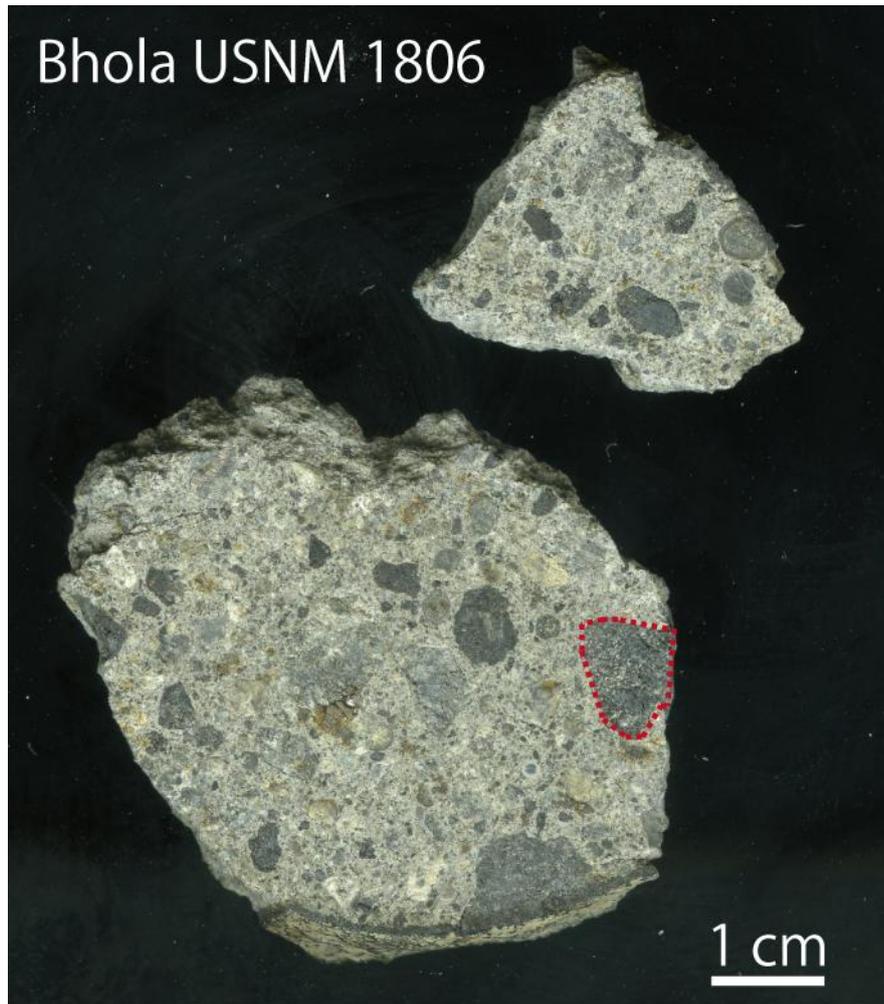
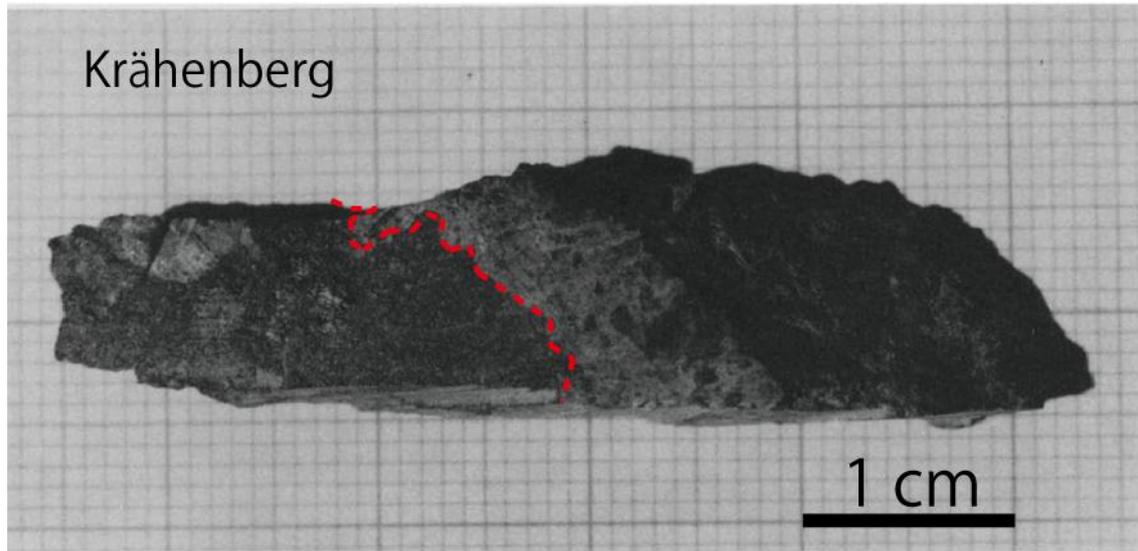


図 1.3 Bhola USNM 1806 の実体顕微鏡写真

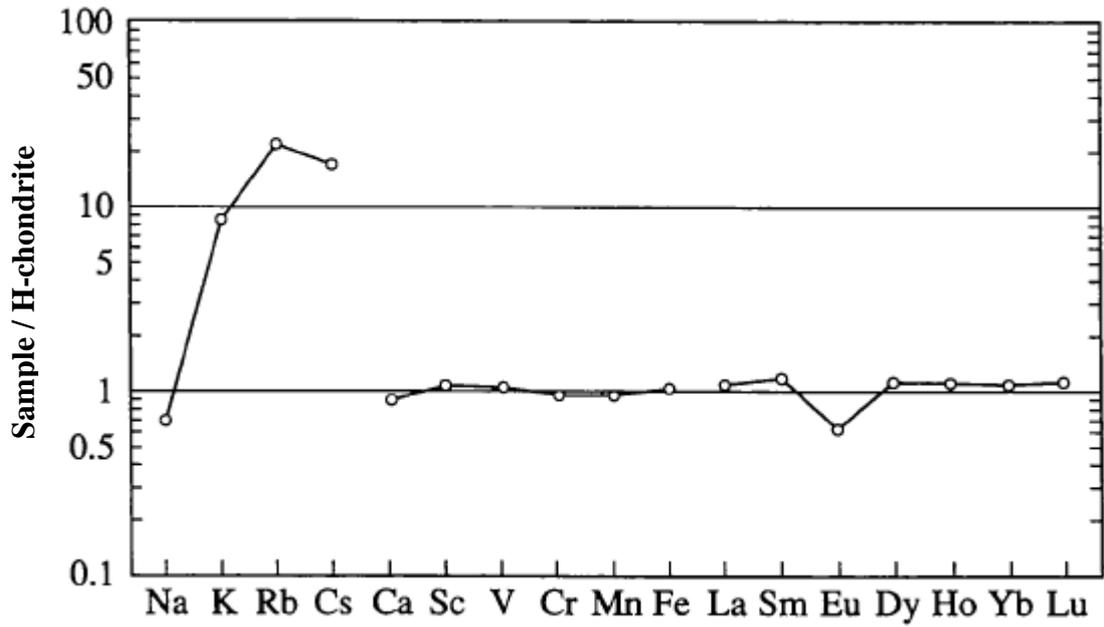
赤破線部はアルカリに富む岩片(~1×1 cm)。写真下部にはフュージョンクラストが認められる。(暗色) 岩片 (数 mm–1 cm) が複数確認されるが、肉眼で同定できるアルカリに富む岩片は、赤破線部のみである。球状の産状を残したコンドリュールが複数認められる。



Wlotzka et al. (1983)

図 1.4 Krähenberg のスライスの写真

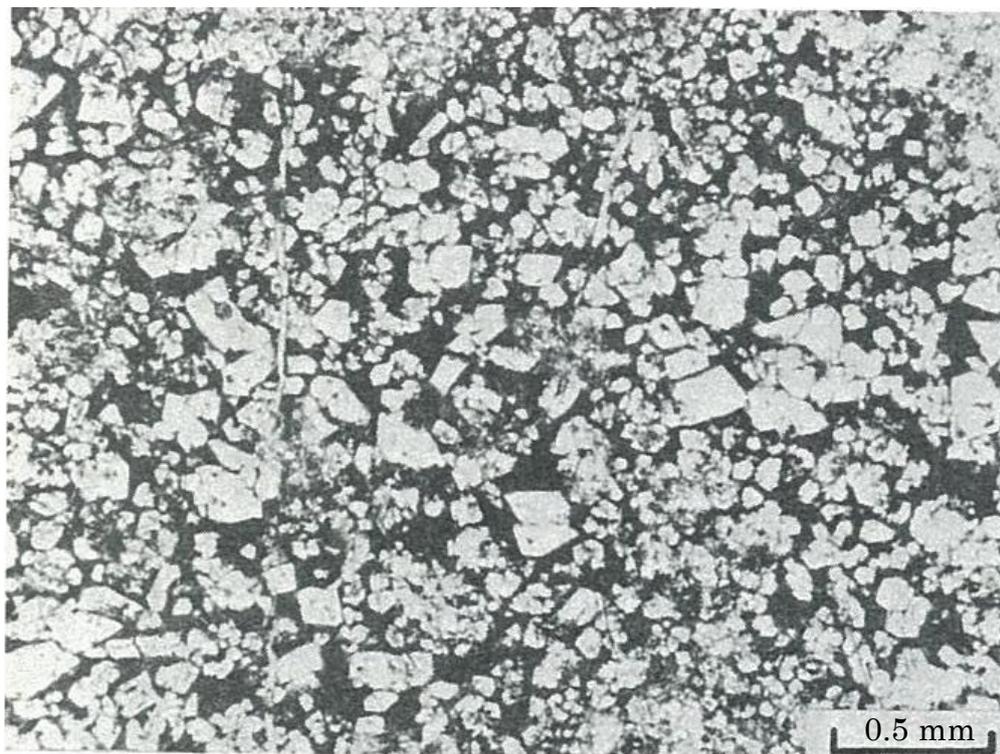
赤破線部から左部分の暗色岩片がアルカリに富む岩片(~1 × 3 cm)である。右 1/3 ほどを占める暗色部はフェュージョンクラストである。コンドリュールは、はっきりと確認できない。



Wlotzka et al. (1992)

図 1.5 に含まれるアルカリに富む岩片の元素存在度

Acfer 111 に含まれるアルカリに富む岩片のアルカリ元素および希土類元素存在度は Bhole, Krähenberg の岩片の元素存在度(Wlotzka et al., 1983)と同様なパターンを示す。縦軸は岩片の元素存在度を H コンドライトのシリケイトの元素存在度平均値で規格化したもの。



Bulk analysis (wt. %)	
Glass (to microcrystalline)	
SiO ₂	62.6
Al ₂ O ₃	10.3
Cr ₂ O ₃	0.23
FeO	4.7
MnO	0.10
MgO	6.7
CaO	7.3
Na ₂ O	2.3
K ₂ O	5.4
Total	99.63

Fordor and Keil (1978)

図 1.6 Siena (LL5)に含まれるアルカリに富む岩片とガラス質石基の化学組成

Siena に含まれるアルカリに富む岩片は、かんらん石とガラス質石基からなり、Yamato-74442, Bhole, Krähenberg の岩片と組織がよく似ている。



1 cm

Yanai (1981)

図 1.7 Yamato-74442 の全体写真と拡大写真

a. Yamato-74442 の全体写真。

b. a. 写真赤線部の拡大写真。球状のコンドリュールが認められる。Bhola, Krähenberg と異なり、肉眼で同定できるほど大きなアルカリに富む岩片は認められない。写真では、表面が風化している様確認されるが、内部の風化は進んでいない(Yanai,1981)。

イトの構成物が、一つの母天体、あるいは同様の化学組成を持つ母天体を起源にしていることを示唆している。

角礫岩コンドライトに含まれる岩片は、衝撃変成作用など、特に母天体形成の熱史についての情報を保持しており、母天体上での熱変成や物質の混合過程についてさまざまな知見を得ることができる。本論では、角礫岩コンドライト中に認められる、アルカリ元素に富む岩片に着目し、太陽系形成における元素分別過程の解明を目指した。

1.7. 分析値の取り扱い

本論では、特に注釈を用いない限り、CI コンドライト的であることを「コンドライト的」と表現する。また、CI コンドライトの化学組成は Anders and Grevesse (1989)、および Lodders (2009)の値を用いた。

第 4 章で議論する同位体年代学的研究において、年代計算には Isoplot/Ex program version 4.15 (Ludwig, 2009)を用いた。 ^{87}Rb の壊変定数は $(^{87}\text{Rb}) = 0.01402 \text{ Ga}^{-1}$ (Minster *et al.*, 1982)を、 ^{40}K の壊変定数は $(^{40}\text{K}) = 0.5543 \text{ Ga}^{-1}$ (Steiger and Jäger, 1977)をそれぞれ用いて計算をおこない、引用した年代データは全てこの壊変定数を用いて再計算したものである。Sr、および Ca 同位体比の機器的質量分別の補正は $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 8.375209$ (Nier, 1938), および $^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca} = 0.31221$ (Russell *et al.*, 1978)をそれぞれ用いて、指数則(exponential law)に従っておこなった。Rb については、 $^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb}$ 比を用いて定量をおこない、標準試料の $^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb}$ 比を $^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb} = 2.59265$ (Catanzaro *et al.*, 1969)で規格化した。スパイクを加えた試料の Sr 同位体比の機器的質量分別補正には、質量分別補正係数 (Russell *et al.*, 1978)を用いた。また、各研究室の分析機器ごとに異なる測定値を補正するため、NBS 987, NBS 915 をそれぞれ Sr 標準試料、Ca 標準試料として用い、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比、および $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ 比をそれぞれ $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.710250$ (Nyquist *et al.*, 1994), $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca} = 47.16223$ (Caro *et al.*, 2010)で規格化して、データを統一したうえで比較した。

第2章 アルカリに富む岩片の岩石鉱物学的研究

2.1. 試料

岩石鉱物学研究にあたって、国立極地研究所の Y-74442 の薄片試料 3 枚 (PTS ,101-2 ,101-3 ,101-4), スミソニアン自然史博物館(Smithsonian National Museum of Natural History)の Bhola の薄片試料 6 枚(USNM 1806-1, -2, -3, USNM 1805-4, -5, -6), ゼンケンベルグ自然博物館(Senckenberg Forschungsinstitut und Naturmuseum Frankfurt)の Bhola, および Krähenberg の薄片それぞれ 1 枚(Bhola; MPK 3042L, Krähenberg; sectionA)を使用した。Y-74442, Bhola, Krähenberg の岩石学的タイプはそれぞれ LL4, (Yanai *et al.* 1978; Ikeda and Takeda, 1979; Yanai and Kojima, 1995), LL3-6 (Noonan *et al.*, 1978), LL5 (Kempe and Müller, 1969)と分類されており、いずれも角礫岩コンドライトである。

2.2. 研究手法

偏光顕微鏡を用いて、薄片試料の組織や鉱物の特徴を観察した。詳細な岩石組織は、走査型電子顕微鏡(SEM: JEOL JSM-5900LV)を用いて観察した。

X 線マイクロアナライザ(EPMA: JEOL JXA-8200)を用いて、鉱物およびガラスの主要元素組成の分析をおこなった。分析条件は、加速電圧 15 kV、プローブ電流、およびビーム径は鉱物、ガラスそれぞれに対して条件を変え、鉱物に対しては 9 nA の焦点(1 μm)ビームを、ガラスに対しては電子ビームによる試料損傷の影響でアルカリ元素が損失するのを避けるため、3 nA の 5 μm ビームを用いた。得られた鉱物、およびガラスのデータは Bence and Albee 法(Bence and Albee, 1968)で補正をおこなった。かんらん石の組成のばらつきを評価するため、EPMA 分析により求めたかんらん石の鉄とマグネシウムの原子比から Fa# (= $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg}) \times 100$)を用いて組成範囲とその平均値を求めた。また、組成のバラつきは、Percent Mean Deviation (PMD)により評価した。アルカリに富む岩片の全岩組成は、ポイントカウンティング法を用いて算出した。岩片組織のかんらん石とガラス質石基の同定は、格子間隔 50 μm でおこない、ガラス質石基中の輝石、クロマイト、トロイライト、FeNi 合金の詳細な同定は、より細かい格子間隔 20 μm でおこなった。

Yamato-74442

Y-74442 の全岩化学組成(Yanai and Kojima, 1995)は、LL コンドライトの組成範囲内であった(Dodd, 1981)。Y-74442 は様々なタイプのコンドルール片、コンドライト岩片、鉱物片、およびアルカリ元素に富む岩片を含んでいた。コンドルールは、そのほとんどが原形をとどめておらず、主にコンドルール片としてみつかった。自形かんらん石からなる斑状かんらん石コンドルール片、棒状かんらん石と鉱物間を埋める輝石で構成される棒状かんらん石コンドルール片、不透明鉱物相でリムを覆われたコンドルール片が認められた。岩片はガラス質相もしくは極めて細粒の鉱物集合体からなるものと、平衡な化学組成を持つ、

かんらん石、および輝石からなる岩片が認められた。Ikeda and Takeda (1979)は前者の岩片を non-crystallized lithic fragments、後者を crystallized lithic fragments として詳細な記載、および化学組成分析をおこなった。鉍物片は主にかんらん石、輝石、斜長石のシリケイト、および不透明鉍物(Fe-Ni 合金、トロイライト)であった。マトリクスの主要構成相も同様に、サブミクロンサイズのかんらん石、輝石、不透明鉍物であった。1 mm ほどのアルカリ元素に富む岩片が点在しており、岩片の主要構成相はかんらん石、およびガラス質相であった(図 2.1-2.3)。アルカリ元素に富む岩片の組織、および化学組成の詳細については 2.3.1 にて記載する。

Bhola

Y-74442 と同様に、岩片、コンドルール、コンドルール片、鉍物片、アルカリ元素に富む岩片からなる。コンドルールのマトリクスに対する量比は Y-74442 よりもやや多かった。原形を残した円形のコンドルールも認められた。マトリクス、およびコンドルール中に含まれるかんらん石の組成(Fa₂₇₋₃₀; Fredriksson *et al.* 1974)は LL コンドライトの範囲内(Dodd, 1981)であった。しかしながら、マトリクス中からマグネシウムに富む Fa₁₈ のかんらん石が見つかったこと、輝石からなるコンドルール中に鱗ケイ石(tridymite)が残っていること(Fredriksson *et al.*, 1974)から、全岩で平衡ではないと考えられており、岩石学的タイプは LL3-6 に分類された。アルカリ元素に富む岩片は、Y-74442 と同様に~1 mm 程度のものが点在しており、最も大きいものでは~1 cm 程度のものが認められた(図 2.4-2.9)。組織の連続性からみて、薄片 Bhola, USNM 1806-1, -2, -3 に含まれるアルカリに富む岩片は同一の岩片であり、薄片試料は連続していた。

Krähenberg

Y-74442, Bhola と同様に、岩片、コンドルール、鉍物片、アルカリ元素に富む岩片からなる(Kempe and Müller, 1969)。岩石学的タイプは LL5 に分類されている。主要構成相は、かんらん石、輝石、Fe-Ni 合金、トロイライト、クロマイトであり、局所的には黄銅鉍、金属銅を含む(Kempe and Müller, 1969)。Krähenberg からは、~3 cm ほどのアルカリ元素に富む岩片が報告されている(Kempe and Müller, 1969; Wlotzka *et al.*, 1983)。本論で使用した薄片試料は、全岩試料ではなく、アルカリ元素に富む岩片のみのものであった。

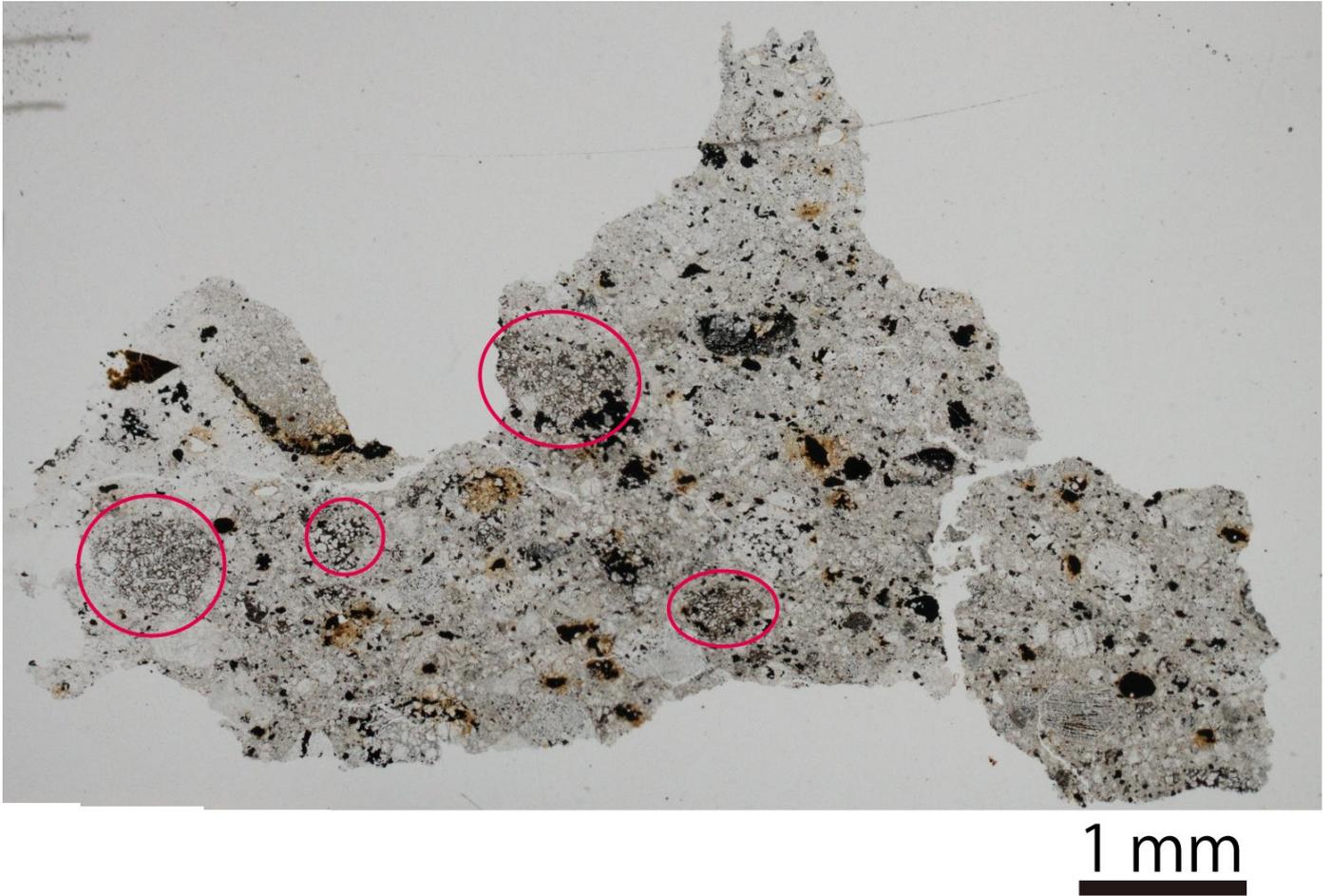


図 2.1 Y-74442,101-2 透過顕微鏡写真

Y-74442,101-3 はコンドルール片(0.3–0.5 mm)、鉍物片、Fe-Ni 合金とトロイライトの塊状組織、主に自形のかんらん石と輝石からなる岩片、アルカリに富む岩片、およびマトリクスからなる。コンドルール片とマトリクスの境界はやや不明瞭であり、原形をとどめていると考えられるコンドルールはない。コンドルール片中のかんらん石は斑状である。輝石は斑状もしくは放射状である。斑状組織を示す岩片中のかんらん石には波動消光を示すものが認められる。失透し、灰色に見えるガラスと自形かんらん石からなる岩片(~0.5 mm)が存在するが、アルカリに富む岩片とは組成が異なり、ナトリウムに富む。アルカリに富む岩片は1×0.5 cm ほどの薄片試料から4つ確認され(赤丸)、いずれもマトリクス、他の岩片等のホストとの境界は明瞭である。

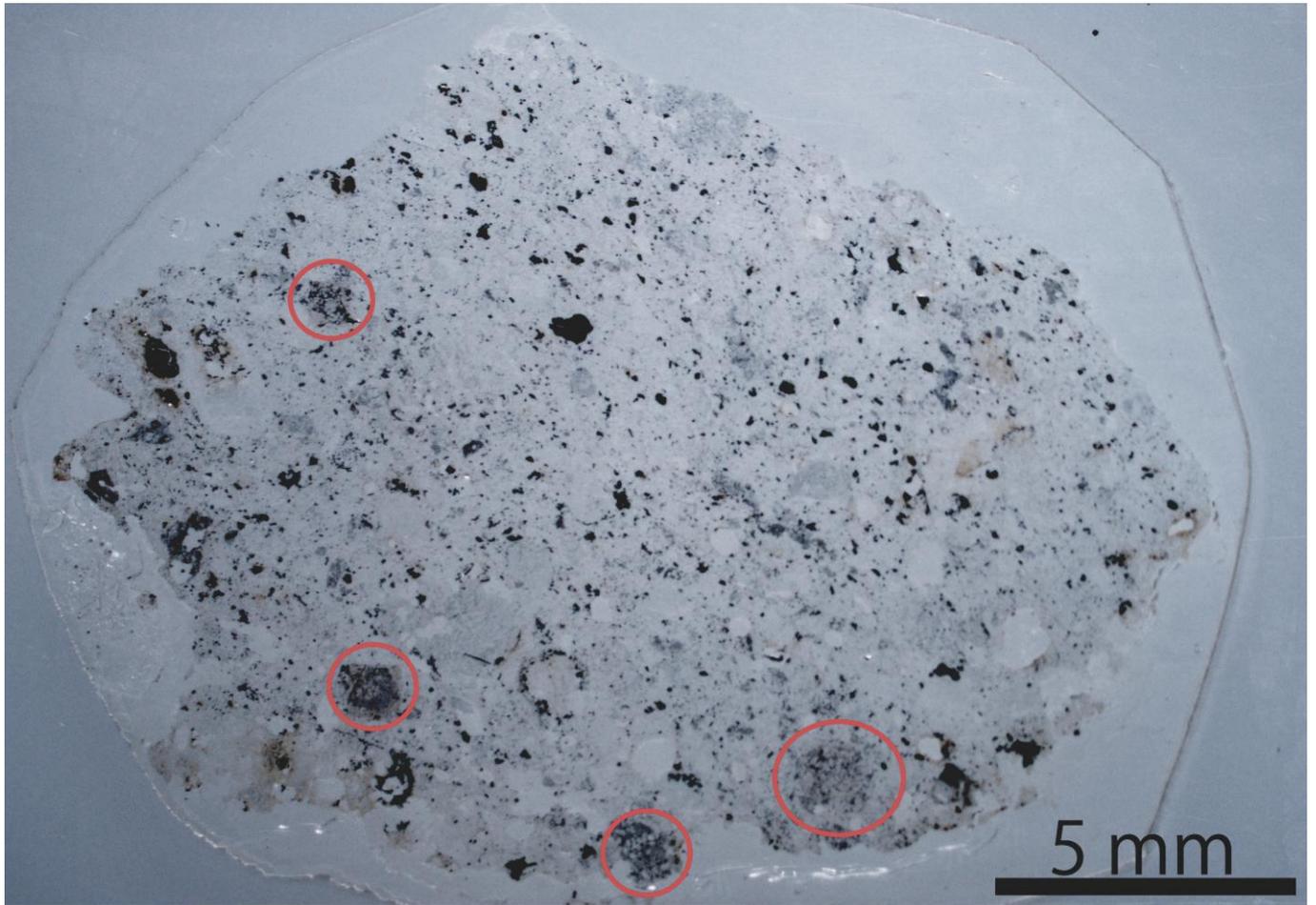


図 2.2 Y-74442,101-3 透過顕微鏡写真

Y-74442,101-3 はコンドルール(~1 mm)、コンドルール片、鉍物片、Fe-Ni 合金とトロイライトの塊状組織、自形のかんらん石と輝石からなる岩片、自形かんらん石およびガラス質の石基からなり肉眼で灰色にみえる岩片、アルカリに富む岩片、およびマトリクスからなる。少数の境界が明瞭なコンドルールの中には、トロイライトからなるリムを伴っているものも存在する。コンドルール片とマトリクスの境界は不明瞭である。コンドルール片中のかんらん石は斑状であり、輝石は斑状もしくは放射状である。斑状組織を示す岩片中のかんらん石には波動消光を示すものが認められる。アルカリに富む岩片は2 × 1.5 cmほどの薄片試料から4つ確認され(赤丸)、いずれもマトリクス、他の岩片等のホストとの境界は明瞭である。

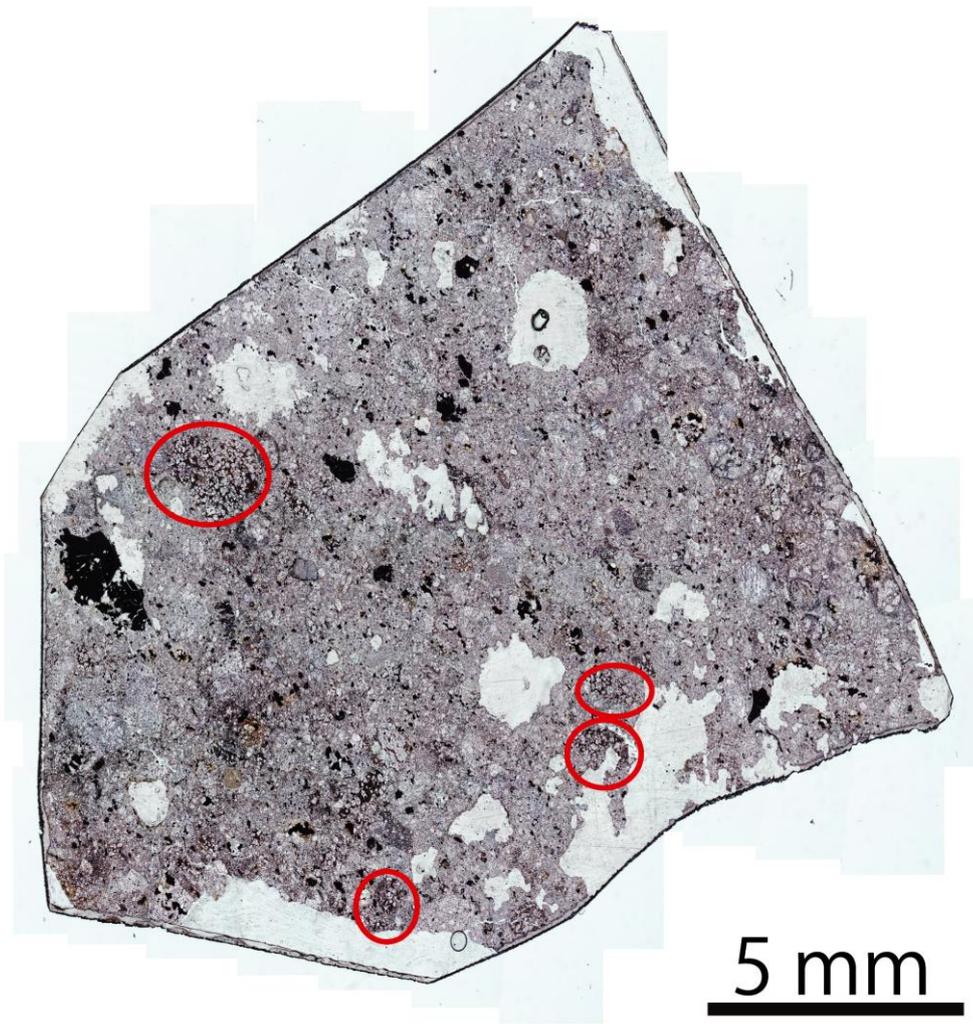


図 2.3 Y-74442,101-4 透過顕微鏡写真

Y-74442,101-4 はコンドルール片(< 1 mm)、鉍物片、Fe-Ni 合金とトロイライトの塊状組織、主に自形のかんらん石と輝石からなる岩片、アルカリに富む岩片、およびマトリクスからなる。コンドルール片とマトリクスの境界は不明瞭である。コンドルール片中のかんらん石は斑状であり、輝石は斑状もしくは放射状である。かんらん石の鉍物片の中には波動消光を示すものがある。アルカリに富む岩片は 1.5 × 1.5 cm ほどの薄片試料から 4 つ確認され (赤丸)、いずれもマトリクス、他の岩片等のホストとの境界は明瞭である。

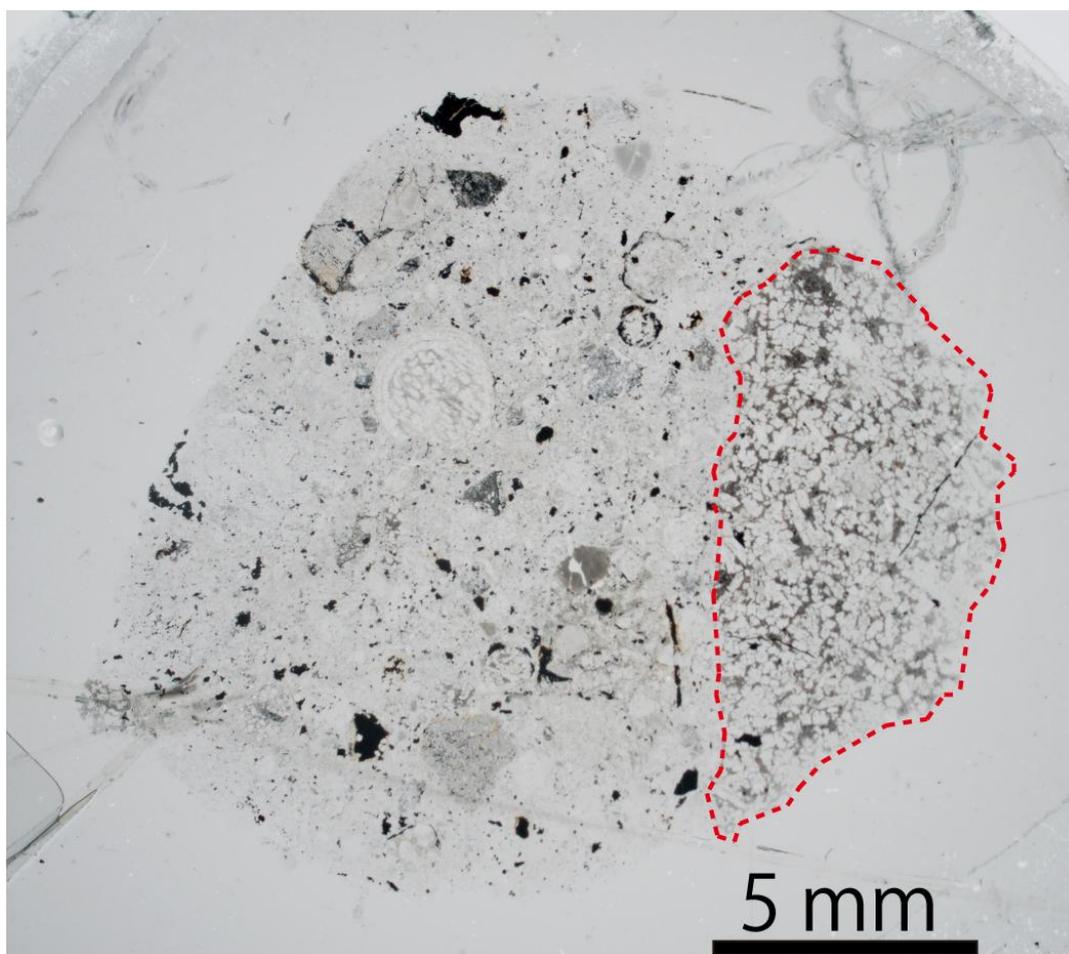


図 2.4 Bhola, USNM 1806-1 透過顕微鏡写真

Bhola (USNM 1806-1)はコンドルール(1-2 mm)、コンドルール片、鉍物片、Fe-Ni 合金とトロイライトの塊状組織、主に自形のかんらん石と輝石からなる岩片、アルカリに富む岩片、およびマトリクスからなる。コンドルールとマトリクスとの境界は明瞭であり、多くはケイ酸塩鉍物もしくはトロイライトのリムを伴っている。Y-74442と比較して、コンドルールおよびコンドルール片が多い。コンドルール中のかんらん石は斑状もしくは棒状であり、輝石は斑状もしくは放射状である。コンドルール中のかんらん石および鉍物片には波動消光を示すものがある。アルカリに富む岩片は、 $\sim 2 \times 2$ cm の薄片試料から $\sim 0.5 \times 0.7$ cm のものが1つ確認され(破線部)、マトリクス、他の岩片等のホストとの境界は明瞭である。アルカリに富む岩片には2 mm ほどの割れ目があり、トロイライトで埋められている。

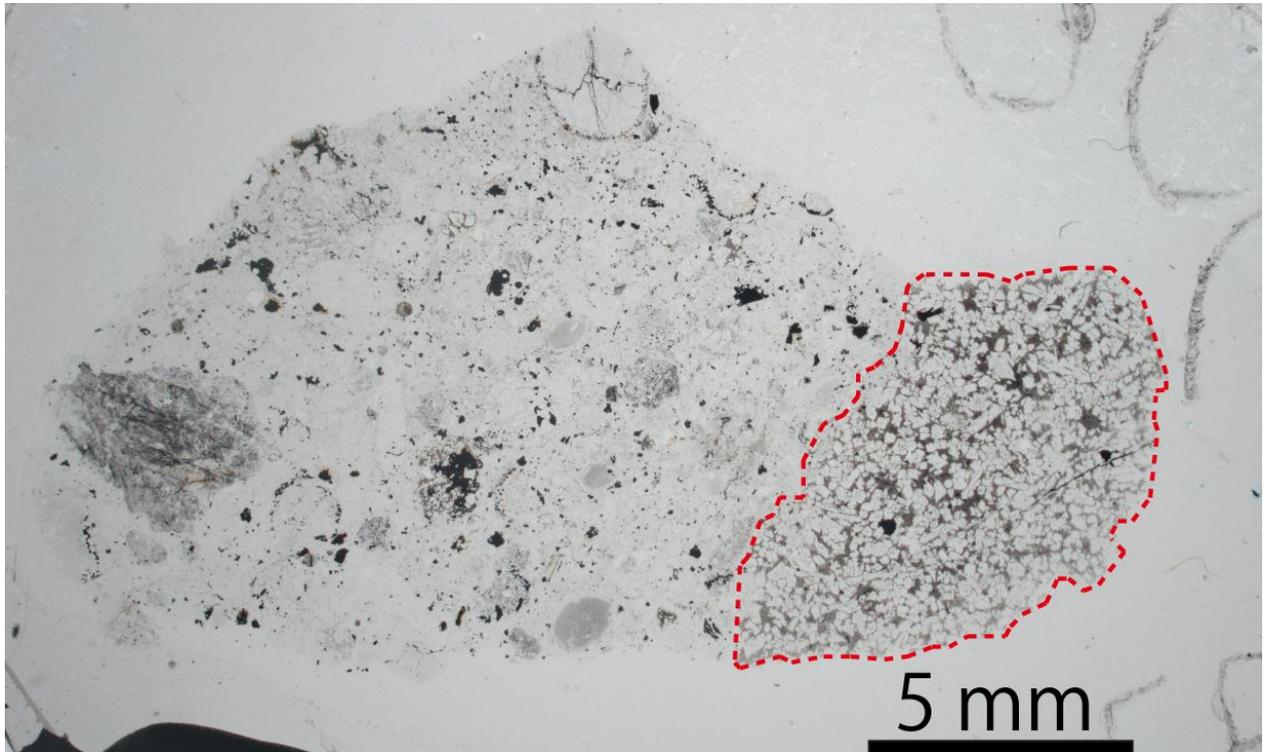


図 2.5 Bhola, USNM 1806-2 透過顕微鏡写真

Bhola (USNM 1806-2)はコンドルール(~1 mm)、コンドルール片、鉍物片、Fe-Ni 合金とトロイライトの塊状組織、主に自形のかんらん石と輝石からなる岩片、アルカリに富む岩片、およびマトリクスからなる。ケイ酸塩鉍物およびガラスからなる暗色化した隠微晶質の熔融組織が認められる。コンドルールとマトリクスとの境界は明瞭であり、多くはケイ酸塩鉍物もしくはトロイライトのリムを伴っている。コンドルール中のかんらん石は斑状もしくは棒状であり、輝石は斑状もしくは放射状である。コンドルール中のかんらん石および鉍物片には波動消光を示すものがある。アルカリに富む岩片は~2×1 cmの薄片試料から~0.7×0.7のものが1つ確認され(赤破線部)、マトリクス、他の岩片等のホストとの境界は明瞭である。アルカリに富む岩片には2 mmほどの割れ目があり、トロイライトで埋められている。

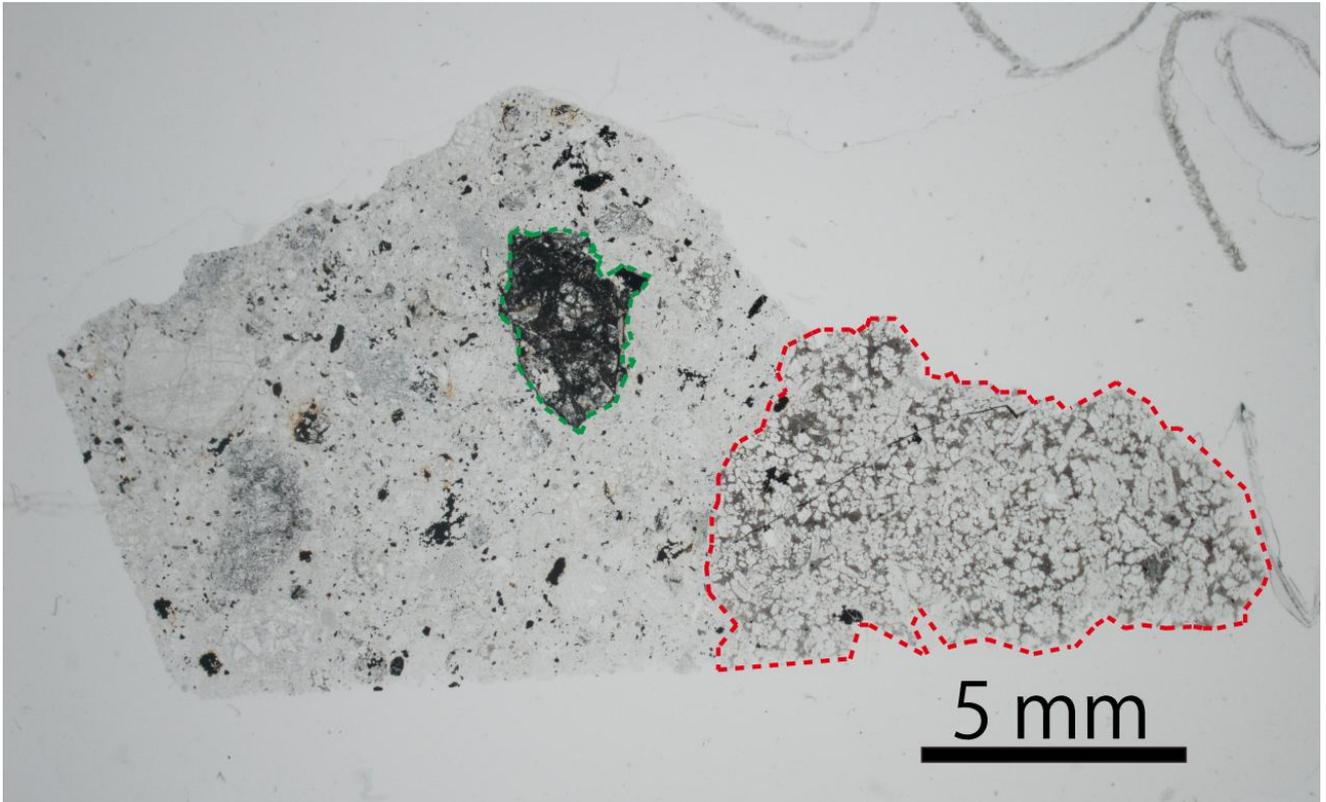


図 2.6 Bhole, USNM 1806-3 透過顕微鏡写真

Bhole (USNM 1806-3)はコンドルール片、鉍物片、Fe-Ni合金とトロイライトの塊状組織、主に自形のかんらん石と輝石からなる岩片、アルカリに富む岩片、およびマトリクスからなる。ケイ酸塩鉍物およびガラスからなる暗色化した隠微晶質の溶融組織が2箇所認められ、1つ（緑破線部）は著しく失透している。コンドルールとマトリクスとの境界はやや不明瞭である。コンドルール中のかんらん石は斑状であり、輝石は斑状もしくは放射状である。コンドルール中のかんらん石および鉍物片には波動消光を示すものがある。アルカリに富む岩片は2×1 cmほどの薄片試料から~1.0×0.5 cmのものが1つ確認され（赤破線部）、マトリクス、他の岩片等のホストとの境界は明瞭である。アルカリに富む岩片には5 mmほどの割れ目があり、トロイライトで埋められている。

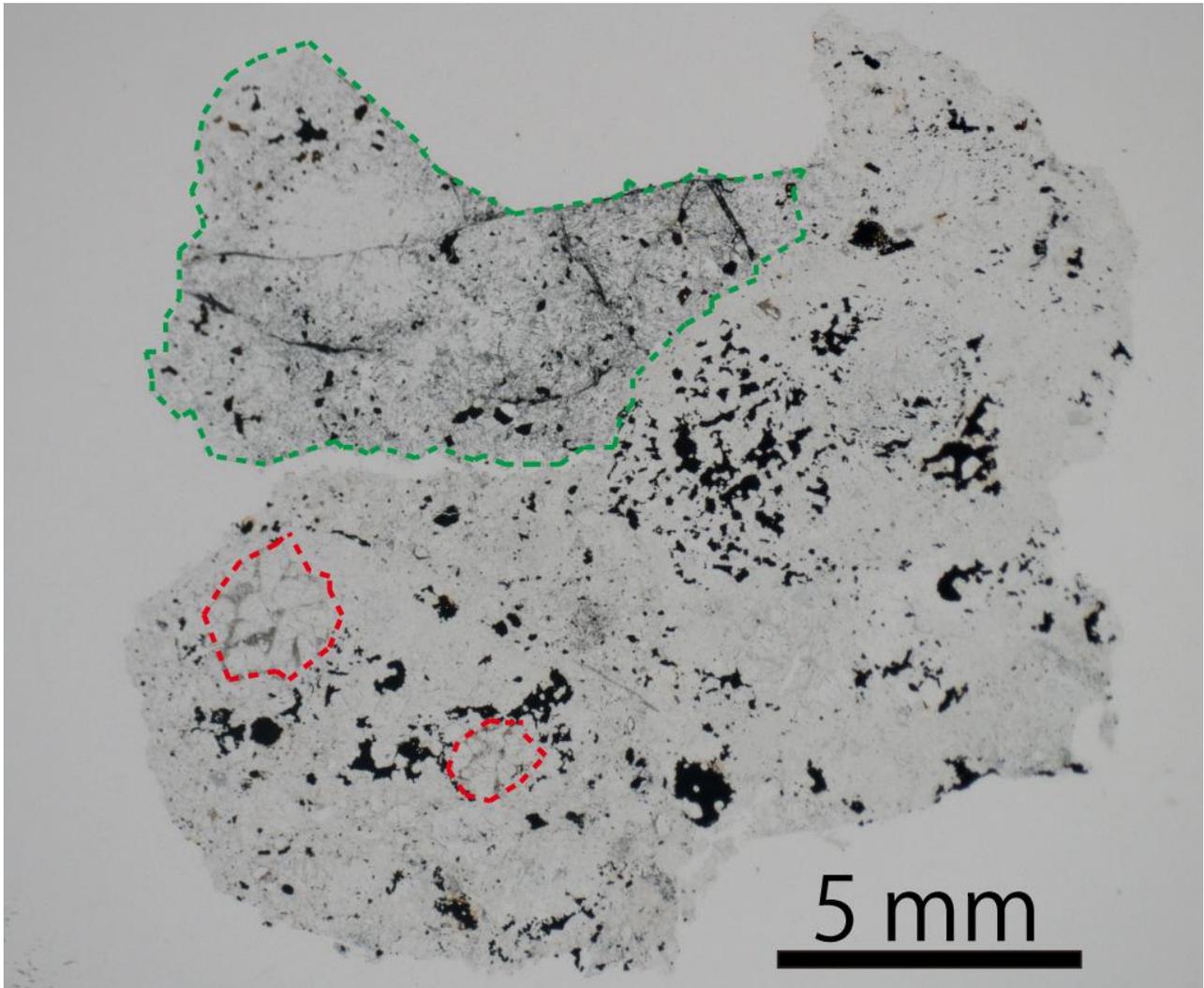


図 2.7 Bhole, USNM 1805-4 透過顕微鏡写真

Bhole (USNM 1805-4)はコンドルール片、鉍物片、Fe-Ni 合金とトロイライトの塊状組織、主に自形のかんらん石と輝石からなる岩片、アルカリに富む岩片、およびマトリクスからなる。上部の岩相（緑破線中）に存在するガラスはやや失透している。コンドルールとマトリクスとの境界はやや不明瞭である。コンドルール中のかんらん石は斑状であり、輝石は斑状もしくは放射状である。コンドルール中のかんらん石および鉍物片には波動消光を示すものがある。アルカリに富む岩片は $\sim 2 \times 2$ cm の薄片試料から $\sim 0.2 \times 0.2$ cm のものが1つと $\sim 0.1 \times 0.1$ cm のものが1つ確認され（赤破線部）、マトリクス、他の岩片等のホストとの境界は明瞭である。

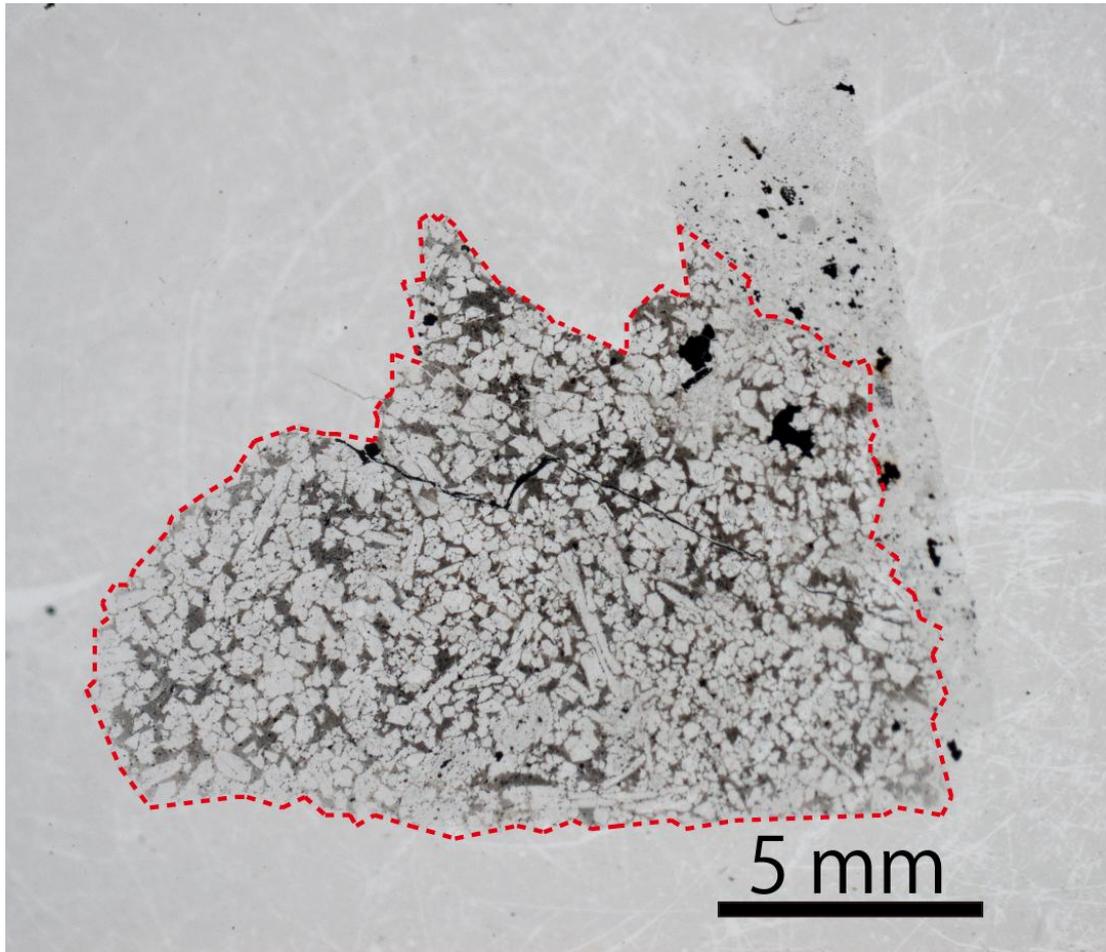


図 2.8 Bhola, USNM 1805-5 透過顕微鏡写真

Bhola (USNM 1805-5)は、アルカリに富む岩片、コンドルール片、鉍物片、Fe-Ni 合金とトロイライトの塊状組織、主に自形のかんらん石と輝石からなる岩片、およびマトリクスからなる。コンドルールとマトリクスとの境界は不明瞭である。コンドルール中のかんらん石および輝石は斑状である。アルカリに富む岩片は $\sim 2 \times 2$ cmの薄片試料のほとんどを占め（赤破線部）、マトリクス、他の岩片等のホストとの境界は明瞭である。アルカリに富む岩片には1 cmほどの割れ目があり、トロイライトで埋められている。

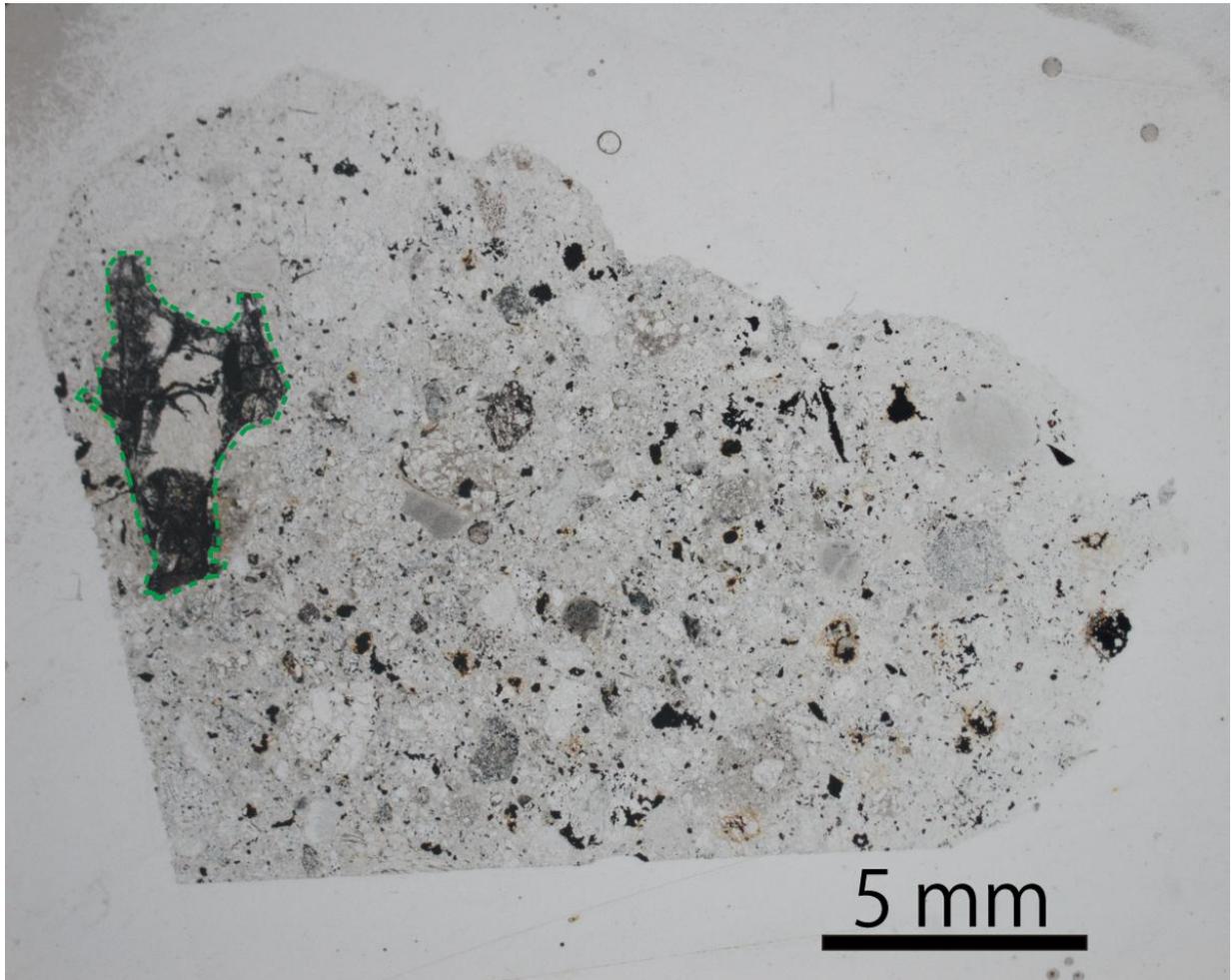


図 2.9 Bhola, USNM 1805-6 透過顕微鏡写真

Bhola (USNM 1805-6)はコンドルール片、鉍物片、Fe-Ni 合金とトロイライトの塊状組織、主に自形のかんらん石と輝石からなる岩片、およびマトリクスからなる。細粒のシリケートおよびガラスからなる暗色化した隠微晶質の溶融組織が1箇所認められ、中央のケイ酸塩質の岩片が著しく失透したガラスで覆われ、溶融脈が貫入している（緑破線部）。コンドルールとマトリクスとの境界はやや不明瞭である。コンドルール中のかんらん石は斑状であり、輝石は斑状もしくは放射状である。コンドルールおよび岩片中のかんらん石には波動消光を示すものがある。アルカリに富む岩片は確認されない。

2.3. 結果

2.3.1 アルカリ元素に富む岩片の組織

Y-74442, Bhola, Krähenberg に含まれるアルカリに富む岩片は、~1 mm から 2–3 cm のものまで、大きさの異なる岩片を含んでいるが、組織は類似していた (図 2.10–2.13)。アルカリに富む岩片の主要構成相は、自形もしくは半自形のかんらん石であり、鉍物間を茶褐色のガラスが埋めていた。アルカリに富む岩片とホストマトリクス (コンドリュール、マトリクス、および他の岩片を含む相; 以下ホスト) との境界は明瞭であり、相互作用の痕跡は認められなかった。Fe–Ni 合金は極めて少なく、ガラス中の比較的大きなトロイライト (20 μm) と共存することが多かった。Y-74442, Krähenberg のアルカリに富む岩片にはトロイライトのリムを有するものが存在する (図 2.11, 2.13) が、Bhola の岩片にはリムはみられなかった。Y-74442, Bhola の薄片からは、散在する岩片が確認された。

かんらん石

かんらん石は自形、および半自形を示し、特に Bhola, Krähenberg の岩片中においては自形のかんらん石が卓越していた。粒径は Y-74442, Bhola, Krähenberg でわずかに差がみられ、それぞれ 10–50 μm , 50–100 μm , 50–100 μm であった。Y-74442, Bhola, Krähenberg のアルカリに富む岩片中のかんらん石の組成は、それぞれ Fa_{24-30} , Fa_{24-29} , Fa_{24-28} ($\text{Fa}\# = \text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg}) \times 100$) で平均組成は、それぞれ $\text{Fa}\# = 27.3 \pm 1.2$, 26.2 ± 0.8 , 26.2 ± 0.5 mol% であった。一方で Y-74442, および Bhola (Krähenberg はアルカリに富む岩片のみのため、未測定) のホストのかんらん石の組成は、それぞれ Fa_{26-30} , Fa_{26-28} であり、平均組成は、それぞれ $\text{Fa}\# = 27.9 \pm 0.7$, 27.2 ± 0.4 あった。

かんらん石組成の変動 (バラつき) は、Percent Mean Deviation (McSween and Grimm, 1983) によって判定される [$\text{PMD} = (\overline{\text{Fe}}_{\text{A.D.}}/\overline{\text{Fe}}_{\text{Ave.}}) \times 100$, $\overline{\text{Fe}}_{\text{A.D.}}$ は Fe 組成 (wt. %) の平均偏差; $\overline{\text{Fe}}_{\text{Ave.}}$ は Fe 組成 (wt. %) の平均を表す]。アルカリに富む岩片試料のかんらん石の組成はホストに比べ、ややマグネシウムに富み、PMD の値もやや高いが、概ね LL コンドライト組成範囲内 (Dodd, 1981) に収まる (図 2.14)。

ガラス質石基

ガラス質石基中には樹枝状の輝石 (~1 μm)、クロマイト (~1 μm)、および細粒のトロイライト (数 μm) と極微量の Fe–Ni 合金 (数 μm) が認められ急冷組織を示していた。Y-74442 に含まれる岩片の中には、ガラス質石基中に溶解残りと考えられる比較的大きな (数 μm) 輝石を含むものがあつた (図 2.11)。Y-74442, Bhola, Krähenberg のガラス質石基の化学組成を、 SiO_2 , $\text{Na}+\text{K}+\text{Al}$ の酸化物、 $\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Ca}$ の酸化物を端成分とする三角ダイアグラム上にプロットすると、かんらん石・輝石成分と斜長石成分の混合を示す同一直線上に並び、重なり合った (図 2.15)。また Siena (LL5) に含まれるアルカリに富む岩片のガラス質石基の組成 (Fodor and Keil., 1978) も同様の組成を持つ。ガラス質石基の K_2O の平均組成は ~4 wt% で

極めて高かった。 K_2O 組成は同一岩片ではほぼ均質であるが、岩片ごとの平均組成には、ややバラつき(K_2O ; 3~6 wt%)が認められた。図 2.15 中の楕円は、K, Al, Si に富む液相と Fe に富む液相との液相不混和の境界を示す(Roedder, 1951)。Yamato-74442, Bhole, Krähenberg のアルカリに富むガラス質石基の化学組成は、K, Al, Si に富む液相の領域にほぼ収まった。

鉍物量 (モード) 比

Y-74442, Bhole, Krähenberg に含まれるアルカリに富む岩片それぞれ一つ一つに対し、ポイントカウンティング法によりの鉍物量比 (モード比) を求めた。Y-74442, Bhole, Krähenberg の格子間隔 50 μm でのカウント点は、それぞれ、809 点、1530 点、1530 点であり、格子間隔 20 μm でのカウント点は、643 点、848 点、631 点であった。Y-74442, Bhole, Krähenberg に含まれるいずれの岩片もかんらん石が~60%, ガラス質石基が~40%であった。ガラス質石基中に晶出している輝石のモード比は、隕石ごと、および同一隕石中でも岩片ごとに違いが認められ、特に Y-74442 で低い(~3%)ものがあった。輝石のモード比の低いものは、樹枝状の輝石が支配的で、モード比の高いものは比較的粒径の大きい(数 μm)溶け残りの輝石が支配的であった。ガラス質石基中の不透明鉍物(トロイライト、クロマイト、Fe-Ni 合金)のモード比は岩片ごとに相違はなく、ほぼ等しかった(表 2.1)。

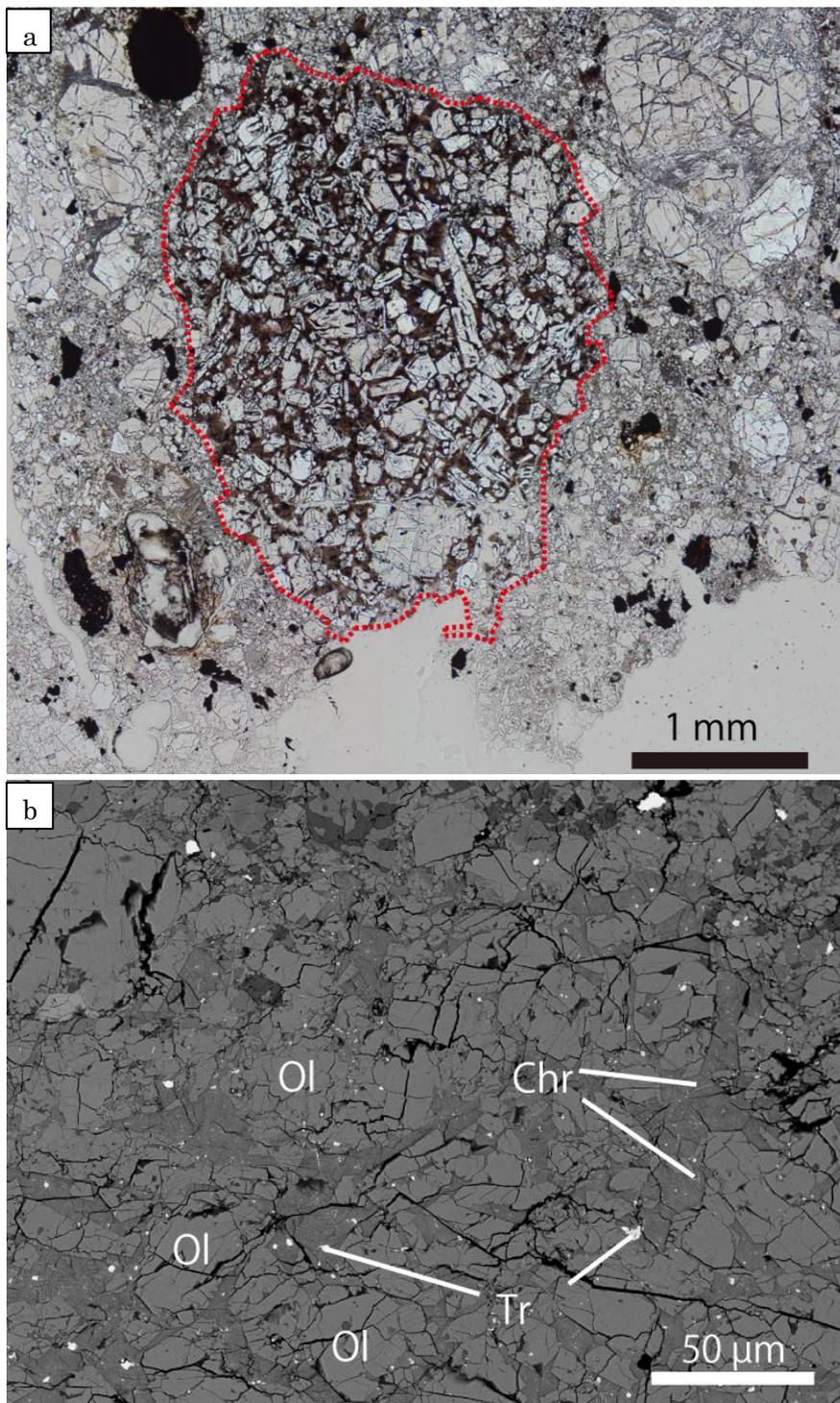


図 2.10 Yamato-74442,101-2 に含まれるアルカリに富む岩片 1

a. 光学顕微鏡写真, b. 反射電子像

主要構成相はかんらん石およびガラス質石基である。ガラス質石基中には樹枝状の輝石およびクロマイトが晶出している。

Ol = olivine, Chr = chromite, Tr = troilite

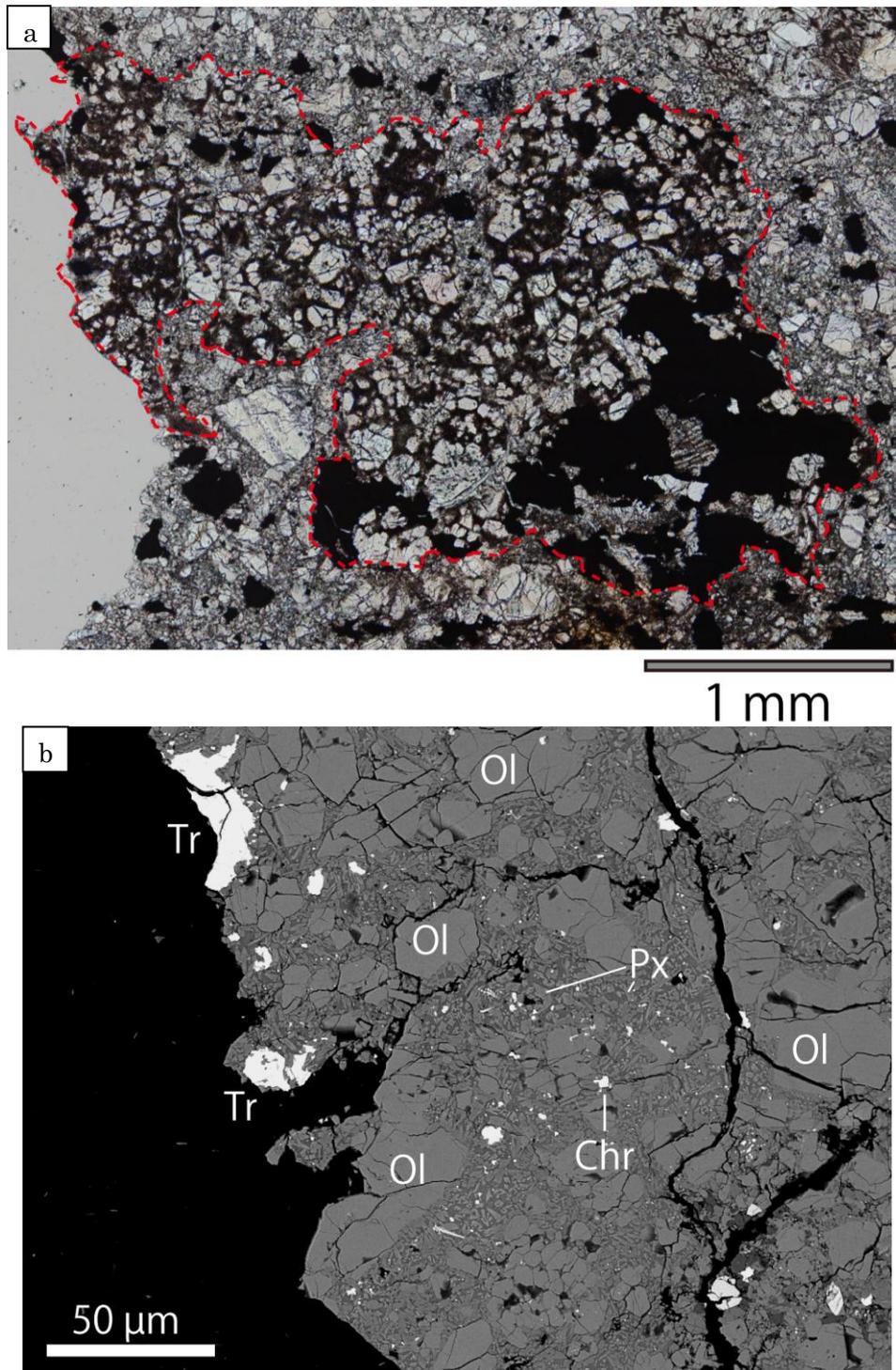


図 2.11 Yamato-74442,101-2 に含まれるアルカリに富む岩片 2

a. 光学顕微鏡写真, b. 反射電子像

一部に硫化物のリムが存在する。主要構成相は、岩片 1 と同様にかんらん石およびガラス質石基であるが、ガラス質石基中には溶解残りと考えられるサブミクロンサイズの輝石およびクロマイトが存在する。

Ol = olivine, Px = pyroxene, Chr = chromite, Tr = troilite

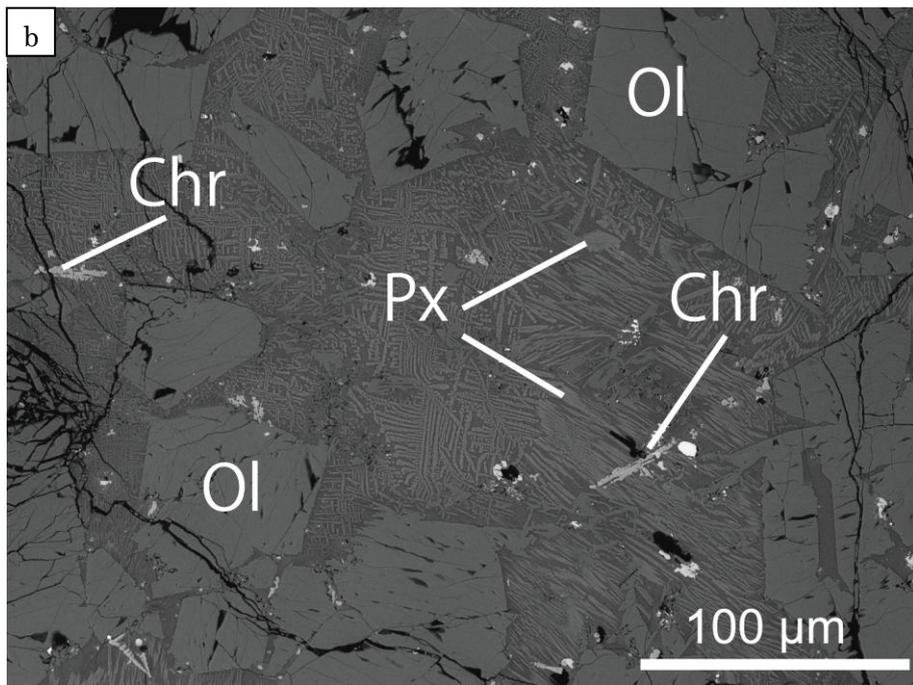
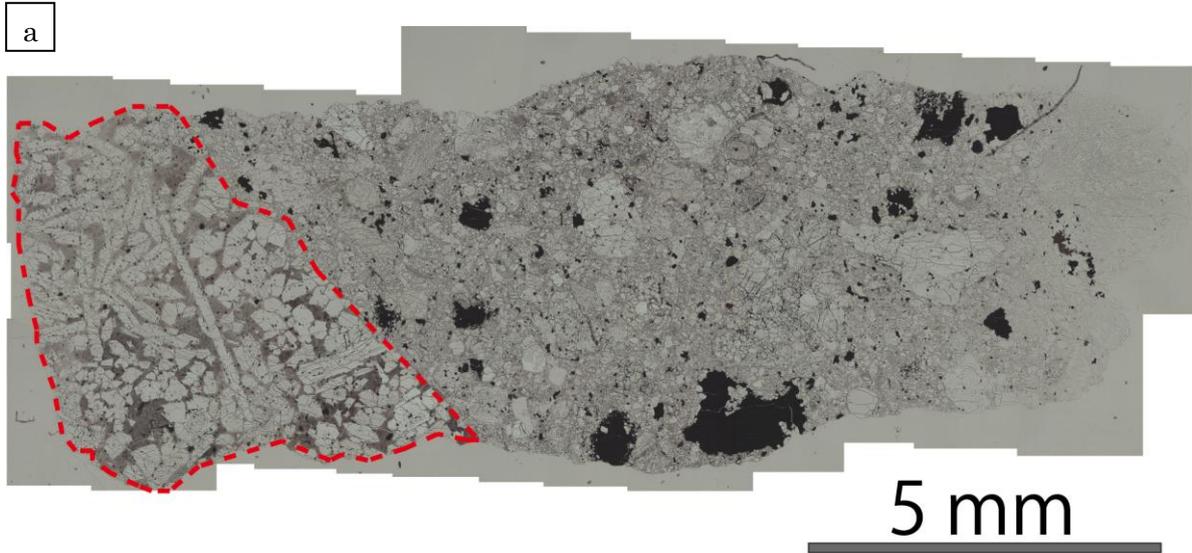


図 2.12 Bhole MPK 3042 L の光学顕微鏡写真およびアルカリに富む岩片の反射電子像

- a. 光学顕微鏡写真全体像；アルカリに富む岩片（写真左の茶色岩片）とホストとの境界が明瞭に確認できる。
- b. アルカリに富む岩片の反射電子像；ガラス質石基中には、Yamato-74442 の岩片 1 と同様に樹枝状の輝石およびクロマイトが確認できる。

Ol = olivine, Px = pyroxene, Chr = chromite

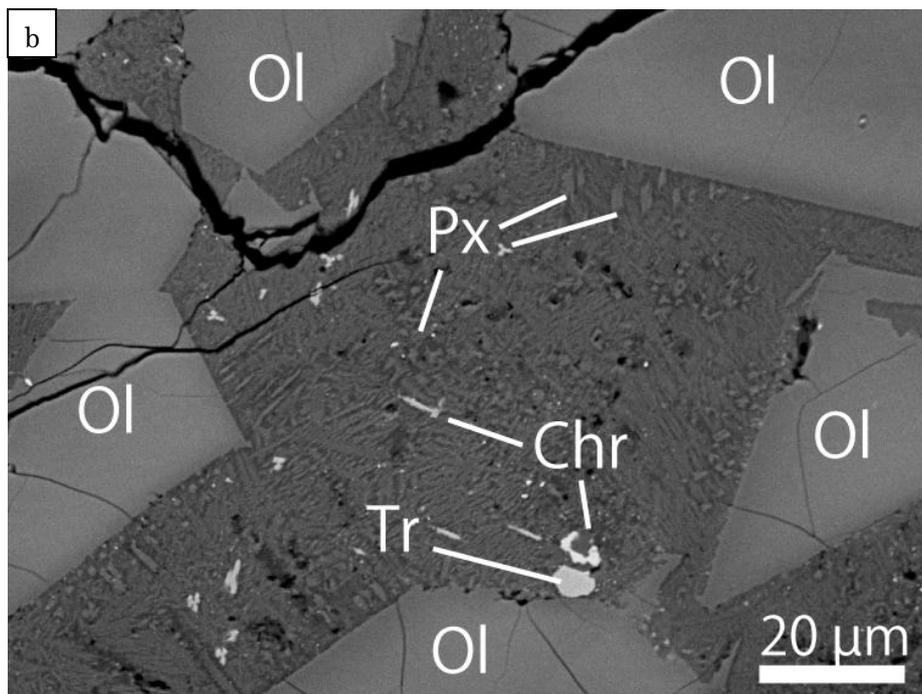
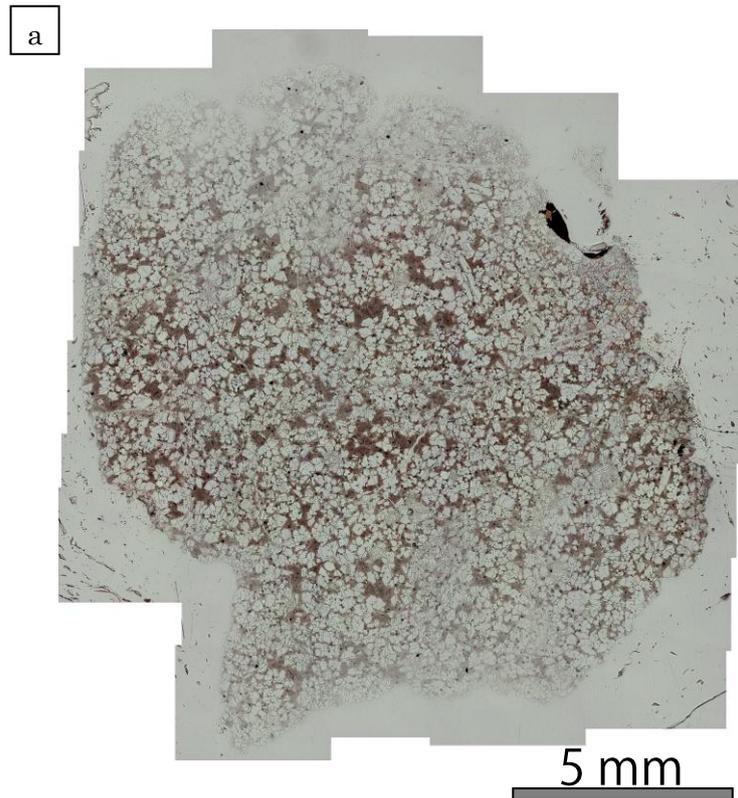


図 2.13 Krähenberg section A の光学顕微鏡写真およびアルカリに富む岩片の反射電子像

a. 光学顕微鏡写真全体像；section A はアルカリに富む岩片のみからなる。

b. アルカリに富む岩片の反射電子像；ガラス質石基中には、Yamato-74442 の岩片 1 および Bhola と同様に樹枝状の輝石およびクロマイトが確認できる。

Ol = olivine, Px = pyroxene, Chr = chromite, Tr = troilite

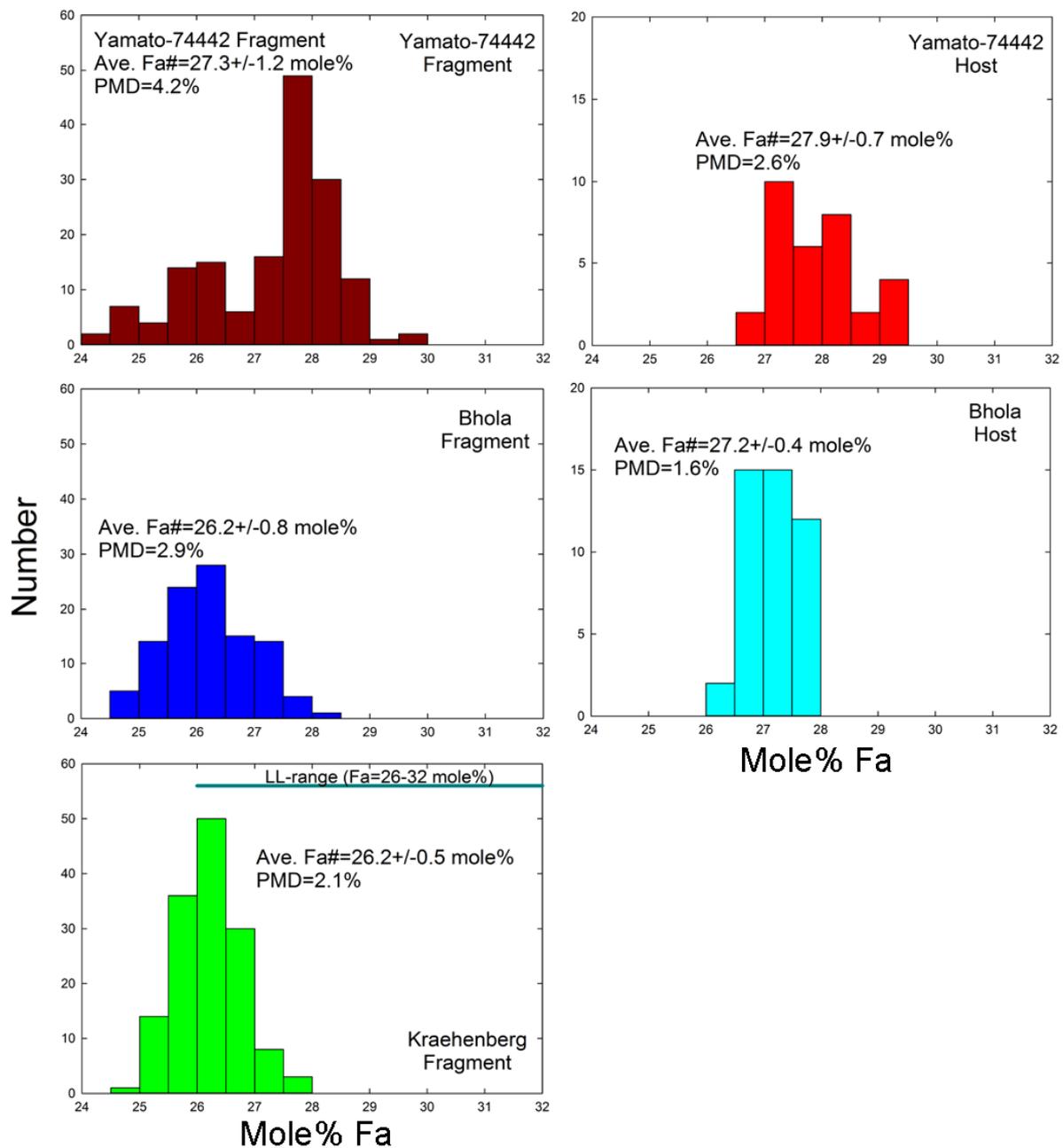


図 2.14 かんらん石の化学組成

Yamato-74442, および Bhola のホストのかんらん石, および Yamato-74442, Bhola, Krähenberg に含まれるアルカリに富む岩片のかんらん石の化学組成は Fa# = 26–32 mol% の LL コンドライト組成範囲内にほぼ収まった。Yamato-74442 の岩片中のかんらん石の組成は Bhola, Krähenberg に比べ変動 (PMD = 4.2 %) が大きかった。

PMD = Percent Mean Deviation

表 2.1 Yamato-74442, Krähenberg, Bholā に含まれるアルカリに富む岩片の鉍物量比 (モード比) および LL コン
 ドライト平均鉍物量比との比較

試料	Yamato-74442	Krähenberg	Bholā	LL (4-6)
かんらん石	59.5	59.9	63.8	~58
ガラス	32.5	14.4	19.3	~10
輝石	2.77	21.6	15.0	~22
(ガラス+輝石)	(35.3)	(36.0)	(34.3)	(~32)
トロイライト	3.02	2.29	0.81	5
クロマイト	2.14	1.84	1.11	<1
鉄ニッケル合金	<1	<1	<1	2

鉍物量比はポイントカウンティング法によりおこなった。20 μm の比較的荒い格子を用いて岩片のかんらん石とガラス質石基を同定し、10 μm の細かい格子を用いてガラス質石基中の輝石、トロイライト、クロマイト、および鉄ニッケル合金の同定をおこなった。

カウント数($N=20 \mu\text{m}$ grid, $n=10 \mu\text{m}$ grid): Y-74442 ($N_Y=809$, $n_Y=643$), Krähenberg ($N_K=1530$, $n_K=631$), Bholā ($N_B=1530$, $n_B=848$)

LL (4-6) のデータは Dodd (1981) および Hutchison (2004) による。

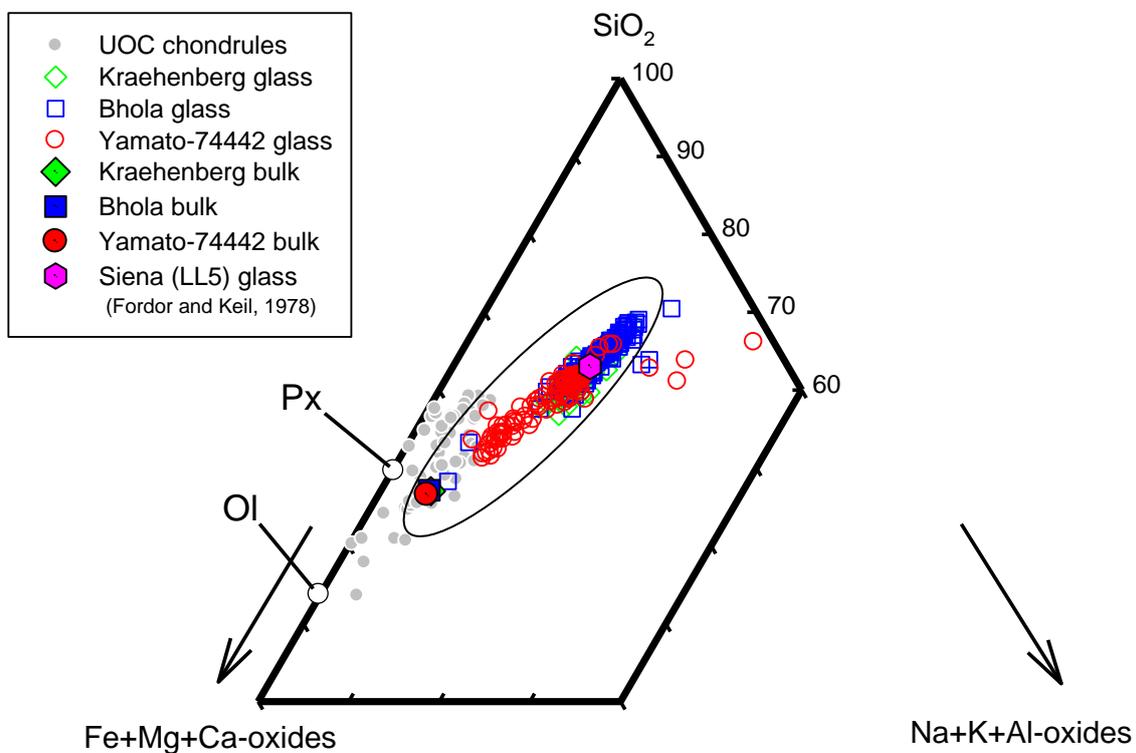


図 2.15 ガラス質石基の化学組成

Yamato-74442, Bhola, Krähenberg のアルカリに富むガラス質石基の化学組成を三角ダイアグラム上にプロットすると、ほぼ一致する。また、Siena (LL5) (Fordor and Keil, 1978)の岩片中のガラス質石基の組成も Yamato-74442, Bhola, Krähenberg の組成と一致する。アルカリに富む岩片のバルク組成は、非平衡コンドライト中に含まれるコンドルール(UOC chondrule)の組成(McSween, 1977)と比較しても大きな差は認められない。楕円は、K, Al, Si に富む液相と Fe に富む液相との液相不混和の境界を示す(Roedder, 1951)。Yamato-74442, Bhola, Krähenberg のアルカリに富むガラス質石基の化学組成は、前者の領域にほぼ収まり、元素分別が液相不混和によって生じた可能性が示唆された。

表 2.2 アルカリに富む岩片の平均組成 (wt %)

	<u>Yamato-74442</u>		<u>Krähenberg</u>		<u>Bhola</u>		<u>LL (average)</u>
	Ol	Py + Gl	Ol	Px + Gl	Ol	Px + Gl	silicate
SiO ₂	38.23	59.62	38.50	60.23	38.38	62.66	44.0
Na ₂ O	0.03	1.32	0.02	1.00	0.02	1.94	0.90
CaO	0.03	8.72	0.12	9.62	0.06	8.28	1.90
NiO	n. a.	n. a.	0.02	0.08	0.03	0.06	n. a.
FeO	24.71	7.49	23.75	7.16	23.90	7.77	21.2
MgO	36.87	8.07	37.49	6.53	37.73	4.45	27.7
Al ₂ O ₃	0.01	7.92	0.01	7.94	0.01	8.54	2.80
K ₂ O	0.01	4.88	0.01	5.69	0.01	4.58	0.17
Cr ₂ O ₃	0.02	0.54	0.02	0.36	0.02	0.44	0.48
MnO	0.42	0.00	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	0.31
Total	100.33	98.56	99.94	98.61	100.16	98.72	99.46

Ol; olivine, Px + Gl; pyroxene + glass, n. a. = not analyzed

Y-74442, Krähenberg, Bhola に含まれるアルカリに富む岩片のガラス質石基の組成分析は、電子線によるアルカリ元素の散逸を防ぐため 5 μm のブロードビームにより測定をおこなった。そのため、ガラス中に晶出している樹枝状輝石を避けられず、ガラス質石基の組成は Px + Gl として取り扱った。LL コンドライトケイ酸塩の平均組成は Fodor and Keil (1978)による。

2.3.2. アルカリ元素に富む岩片のバルク組成

かんらん石、およびガラス質石基の組成(表 2.2)、鉱物モード比から Y-74442, Bhola, Krähenberg のアルカリに富む岩片のバルク組成を求めた。その結果、Na の損失($0.6-0.9 \times CI$)、および K の濃集($20-30 \times CI$)が確認された。その他の元素組成は、LL コンドライト平均組成とほぼ一致していた(図 2.16)。岩片の Ca の濃集は、主にガラス質石基中に存在する樹枝状の輝石からの寄与であった。岩片の Na/K 比は 0.5 よりも低く、CI コンドライトの Na/K 比(~ 9)と比較しても一桁低かった。SiO₂, Na+K+Al の酸化物、Fe+Mg+Ca の酸化物を端成分とする三角ダイアグラム上で、Y-74442, Bhola, Krähenberg の岩片のバルク組成はよく一致した(図 2.15)。岩片のバルク組成は、非平衡コンドライト中に含まれるコンドリュールの組成(McSween, 1977)と比較しても、差はみられなかった。

2.4. 議論

2.4.1. アルカリに富む岩片とホストとの関係性

Y-74442, Bhola, Krähenberg のいずれの隕石においても、アルカリに富む岩片とホストとの境界は明瞭であり、相互作用の痕跡は認められなかった。また、岩片の大きさは様々に隕石中に散在していた。これは、岩片がホストと独立した過程で形成され、その後の角礫岩化作用によって取り込まれたことを示唆する。岩片中のかんらん石の鉄-マグネシウム比は、LL コンドライト組成範囲内に収まった。このことから、岩片は、ホストと同一環境(酸化還元状態)下で形成されたと考えられる。しかしながら、岩片のかんらん石は、ホストのかんらん石と比較してマグネシウムに富むものが認められ、鉄-マグネシウム比の変動も大きく完全には平衡化していない。岩片の主要元素バルク組成と、ホストのバルク組成を比較すると、ナトリウムとカリウムの存在度を除いてほぼ一致することから、岩片の材料物質は主要元素存在度においては、アルカリ元素分別を除いて LL コンドライト的なものであったと考えられる。

2.4.2. アルカリに富む岩片の形成過程

アルカリに富む岩片は急冷組織を示し、自形のかんらん石とガラス質石基からなる Type IIA コンドリュールと良く似た組織をもっていた。岩片の熔融温度はリキダスに近く、およそ 1700 K であり、斜長石が晶出されないほどの急冷を受けたと考えられている(Wlotzka *et al.*, 1983)。また、岩片は 2 K/秒程度の冷却過程で自形かんらん石を晶出し、その後 5 K/秒程度の急冷過程により(斜)長石を晶出することなく固化したことが示唆されている(Wlotzka *et al.*, 1983)。Y-74442, Bhola, Krähenberg に含まれる岩片の組織は類似しており、晶出している構成鉱物も同一であることから、同様の、もしくは同一の冷却過程であったことが示唆される。Y-74442 に特に認められる、岩片ごとのガラス質石基の組成の変動は、わずかな冷却速度の差によって、かんらん石・輝石成分(固相)と長石成分(液相)とに元素が分配された結果であると考えられる。すなわち、比較的冷却速度が遅く、

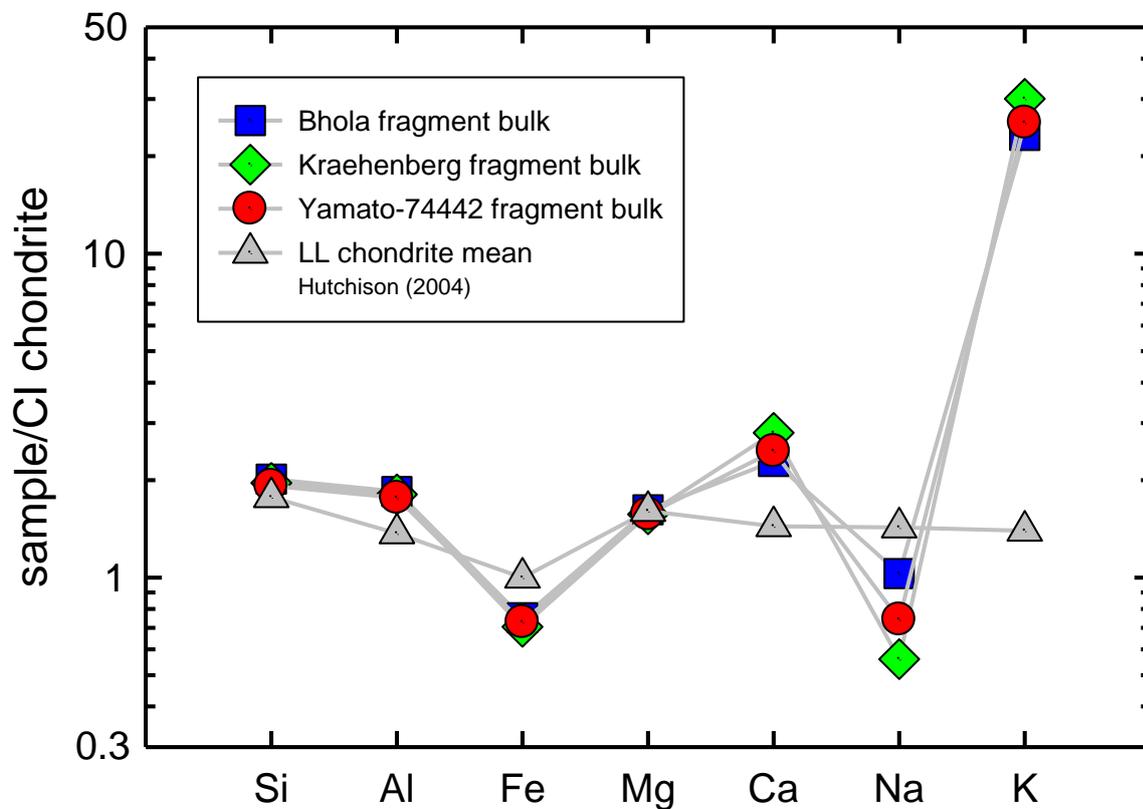


図 2.16 ホストとアルカリに富む岩片の主要元素存在度の比較

Yamato-74442, Krähenberg, Bhola のアルカリに富む岩片および LL コンドライト(Hutchison, 2004)の主要元素存在度を CI コンドライトと比較すると、アルカリに富む岩片は Na の損失および K の過剰を除いて、ほぼ LL コンドライト的な元素組成を持つことが示された。Na の損失の程度に各隕石間で差がみられた (赤楕円部)。LL 全岩と比較して、アルカリに富む岩片に Ca の濃集が認められる (青楕円部)。これはガラス質石基中に存在する輝石の組成を反映していると考えられる。

大きな輝石が晶出している岩片においては、ガラスの組成が、より Na, K, Al (斜長石成分) に富む組成に偏り、冷却速度が速く、輝石が成長していない岩片においては、Fe, Mg, Ca (輝石成分) に富む組成に偏ったと考えられる。また、Y-74442, Bhola, Krähenberg のアルカリに富むガラス質石基の化学組成は、K, Al, Si に富む液相組成にほぼ収まり、岩片の元素分別が K, Al, Si に富む液相と Fe に富む液相との液相不混和(Roedder, 1951)によって生じた可能性が示唆された。

2.4.3. アルカリに富む岩片の起源物質

アルカリに富む岩片の鉱物モード比は Y-74442, Bhola, Krähenberg 間で良く一致し、主要元素化学組成もほぼ一致することから、岩片のバルク組成はほぼ等しいことが確認された。このことは、Y-74442, Bhola, Krähenberg に含まれる岩片が、同一起源もしくは同様の材料物質から形成されたことを示唆する。しかしながら、岩片の Na の存在度には隕石間ごとに差が認められた。これらの組成の差は、材料物質の組成の違いを反映している可能性がある。

2.5. 結論

Y-74442, Bhola, Krähenberg に含まれるアルカリに富む岩片の組織は類似している。このことから、岩片の形成は同様の過程により形成され、およそ 1700 K 程度で熔融した後、2 K/秒程度の冷却過程で自形かんらん石を晶出し、その後 5 K/秒程度の急冷過程により (斜長石を晶出することなく固化したと考えられる。Y-74442 の岩片ごとに認められる組織の違いとガラス質石基の化学組成の変動は、岩片ごとの冷却速度にわずかな差があったことを示唆する。K, Al, Si に富む液相と Fe に富む液相の液相不混和の領域を考慮すると、ガラス質石基の化学組成は、前者の組成範囲内にはほぼ全て収まり、岩片の元素分別が液相不混和によって生じた可能性が示唆された。岩片の主要元素化学組成隕石間で良く一致し、LL コンドライト平均組成と比較しても、Na の存在度にわずかな多様性が認められるものの、存在度パターンはほぼ等しかった。このことは、これらの岩片が同一の起源物質もしくは同様の材料物質を基に形成されたことを強く示唆する。岩片とホストとの相互作用が認められず、Y-74442, Bhola の岩片が散在している様子が確認されることから、岩片はホストと独立に形成された後、角礫岩化作用によって取り込まれたことがわかった。

第3章 アルカリに富む岩片の同定

3.1. 研究目的

Yamato-74442 に含まれるアルカリ元素に富む岩片は、サイズが数 mm 以下、重量が数 mg 程度の微小試料であり、実体顕微鏡を用いて色や形に基づいて識別することは極めて困難であった。Rb-Sr, および K-Ca 同位体年代学研究を進める上で、アルカリに富む岩片の同定は必要不可欠であり、分離した岩片試料をさらに化学処理するため、汚染がないように留意しなければならなかった。隕石中からアルカリに富む試料を非破壊、汚染なしで容易に分離できれば、微量元素分析、同位体分析の効率化につながる。そこで、イメージングプレート(IP)を用いて、隕石試料中からアルカリ元素(カリウム、ルビジウム)に富む岩片を汚染することなく分離する手法の確立を目指した。さらに、アルカリに富む岩片中のカリウムとルビジウムの(半)定量分析を試みた。

3.2. 先行研究

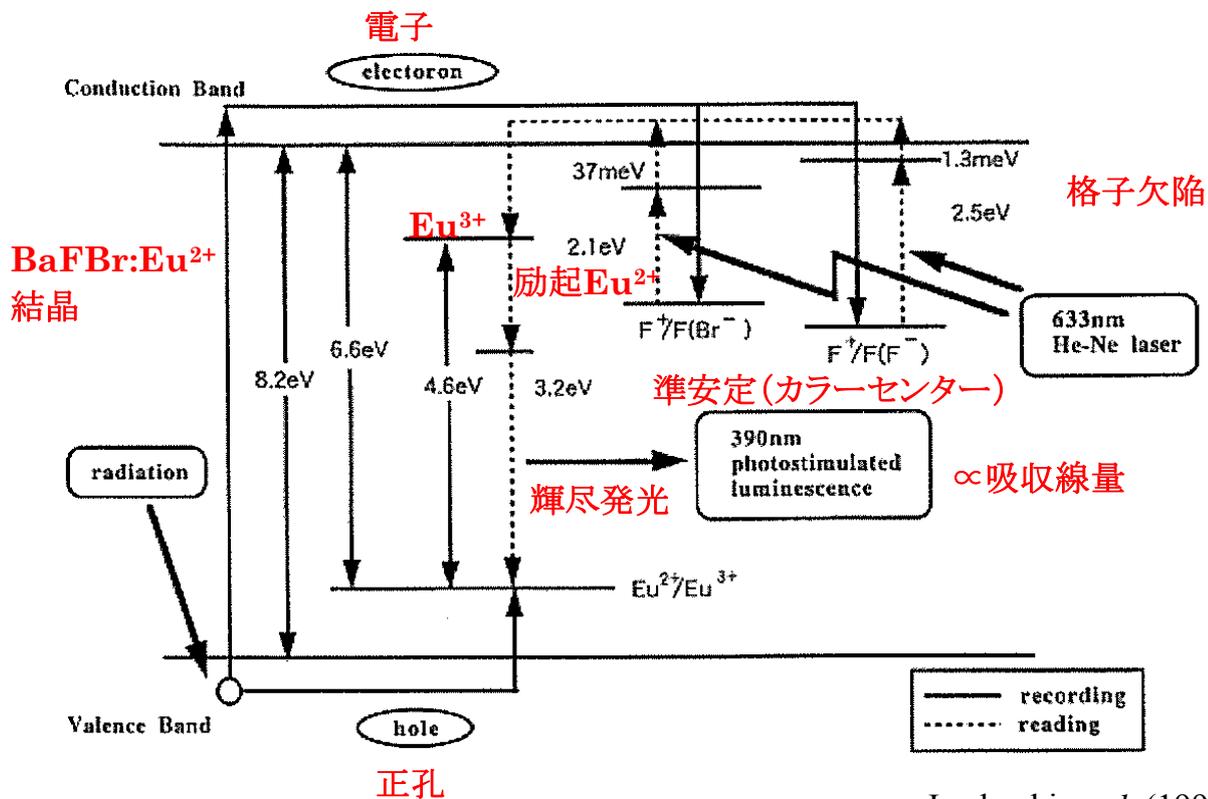
IP は、X 線フィルムの代替品として、また、近年においては生体試料中の放射能の検出など様々な分野で用いられている。岩石薄片試料からの放射線を、直接 IP で検出する例として Hareyama *et al.* (2000)があるが、カリウム、ウラン、トリウムに富む鉱物を含む花崗岩に限られ、また研究例はきわめて少ない。Okano *et al.* (2011)は、K, Rb 含有量を推定するために IP を用いた。Okano *et al.* (2011)は、ジュラルミン製の試料ホルダーを用いていたため、ジュラルミンからの背景放射について無視できない影響があった、背景放射に言及せずに微量のカリウム、およびルビジウムの検出をおこなうことは難しい。

3.3. イメージングプレート(IP)の原理

IP は X 線フィルムの 1000 倍にもおよぶ感度を有するため、極微量放射能分布測定(ラジオグラフィ)に用いられてきた。また、IP のダイナミックレンジは X 線フィルムよりも 2-3 桁ほど高く、測定できる放射線エネルギー範囲が広い。X 線フィルムと異なり、情報(感光)をリセットすることができ、繰り返し用いることができる利点がある。感光の原理を図式化したもの(Iwabuchi *et al.*, 1994)を図 3.1 に示す。

3.4. 背景放射線の遮蔽の必要性

微量放射能による IP の感光をおこなう場合、1 週間から 2-3 か月にわたる長期露光が必要となる。長時間の露光では、主に ^{40}K の背景放射線による潜像の蓄積が問題となることから、遮蔽箱を利用する必要がある。本論では、東京大学宇宙線研究所の地下 25 m にある微弱放射能測定設備で実験をおこない、さらに鉛遮蔽箱を利用して背景放射線の影響を最小限に抑えた。試料の固定には背景放射線の高い金属板(放射性元素を不純物として含む)を避け、アクリル板を加工した固定具を用いて試料ホルダーからの背景放射を



Iwabuchi *et al.* (1994)

図 3.1 イメージングプレートの構造と感光の原理

イメージングプレート(IP)は、特殊な蛍光体(BrFBr: Eu²⁺)をプラスチックの支持板状に塗布した放射線画像センサーである。富士フィルム製 BAS タイプの IP は、250 μm 厚の PET (ポリエチレンテレフタレート) 製支持体に 150 μm 厚の蛍光体を塗布し、さらに表面を 10 μm 厚の PET 製保護層で覆ってある。輝尽発光体(BrFBr: Eu²⁺)に放射線を照射すると、結晶中に電子と正孔が生成される。正孔は結晶中の発光センサーである Eu²⁺ イオンに捕獲されて Eu³⁺ イオンとなり、電子は伝導帯に持ち上げられる。もともと結晶中に存在していた格子欠陥である F イオン空格子および Br イオン空格子は、この電子を捕獲して準安定状態のカラーセンターを形成する。これが潜像の記憶過程である。F センターに吸収される He-Ne レーザーなどの PSL 励起光を照射すると、捕獲されていた電子は再び伝導帯に励起される。さらに、Eu³⁺ イオンに捕獲されていた正孔と再結合し、Eu³⁺ イオンは Eu²⁺ イオンの励起状態となる。この Eu²⁺ イオンが励起状態から基底状態に戻る際に 390 nm の吸収線量に比例した輝尽発光が発生する。IP 上でこの輝尽発光の位置および強度を計測することにより、線量分布が得られる(Iwabuchi *et al.*, 1994)。

最小限に抑えた。

3.5. 手法

本論では IP (Fujifilm, model BAS III2040)を用いた。Y-74442 からハンドピックした暗色岩片試料(27個)、および標準試料 KCl 粒子 2 試料(カリウム換算;524 μg , 786 μg)、および RbCl 標準試料 (ルビジウム換算 ; 1 ng, 2 ng, 20 ng) をポリエチレンフィルムで包み、薄片試料 1 枚(Y-74442,101-3)とともに、アクリル製試料ホルダー3組に試料を固定した。RbCl 標準試料は、コンドライト 10 mg のルビジウム含有量を想定(10 mg \times 2.3 ppm (OC) = 23 ng)し、RbCl 標準溶液を目的量(1 ng, 2 ng, 20 ng)に応じて濾紙($\sim 5 \times 5$ mm)にしみ込ませ、乾燥させることにより作製した。試料直上に、動かないように IP をセットした。東京大学宇宙線研究所、低バックグラウンド室内の高純度 Ge 半導体ガンマ検出器の余剰スペースに試料を封入し窒素によって空気をパージして、50 日間 IP の感光実験をおこなった。感光させた IP の潜像の解析には、慈恵会医科大学のレーザースキャナー (GE Healthcare, model Typhoon FLA 7000) を用いた。試料の移動中 (宇宙線研 \rightarrow 慈恵会医大) に IP の感光がリセットされるのを防ぐため、鉛袋(HANSA, X-ray Proof Bag 800M)をもちいた。標準物質を用いた検量線法により、岩片の定量分析を試みた。

3.6. 結果

3.6.1. イメージングプレートの感光

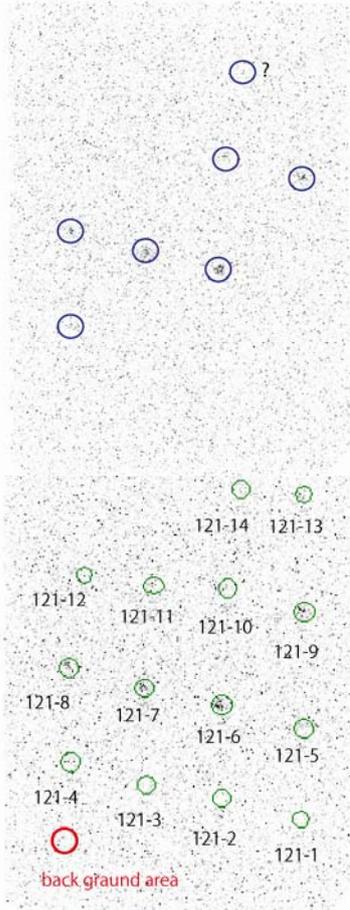
50 日間感光をおこなった結果を、図 3.2 に示す。Y-74442 暗色岩片 27 試料のうち、8 試料について十分な感光を確認できた。薄片試料については、スライドガラス (ソーダガラス) からの背景放射が強く、試料からの感光をとらえることができなかった。ルビジウム標準試料による感光は認められなかった。

3.6.2. 定量分析

50 日間の感光に同封した、KCl スタANDARD 2 試料から検量線を外挿し、Y-74442 岩片試料の定量分析をおこなった。これらの結果と、後におこなった表面電離型質量分析計 (TIMS)によるカリウム定量分析結果との比較を表 3.1 に示す。検量線を外挿し、得られたカリウムの定量値は実際に質量分析によって求められたカリウム存在量よりも概ね低かった (図 3.3)。



Y-74442,121



Y-74442,130

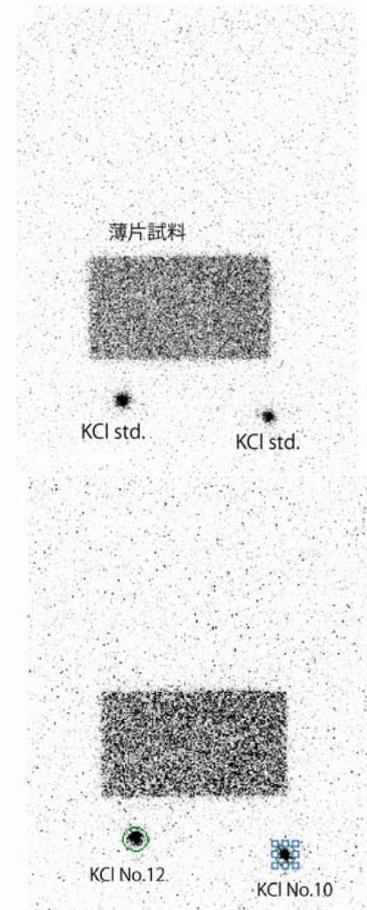
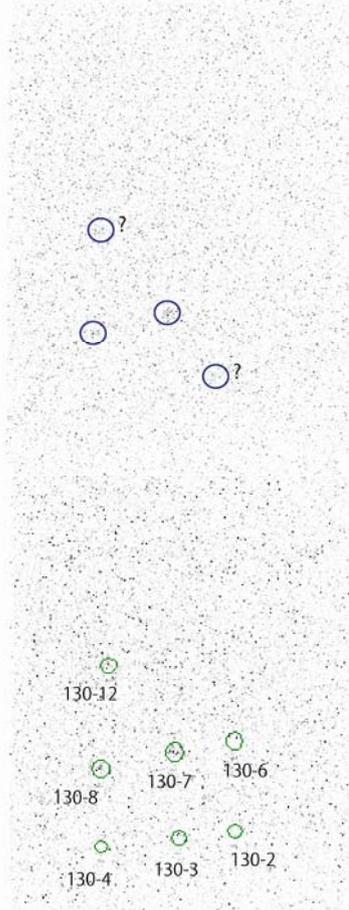


図 3.2 Y-74442 岩片 27 試料および薄片試料(Y-74442,101-3)の感光

Y-74442 の岩片 8 試料について十分な感光が認められた。薄片試料はガラスからの背景放射が強く、試料の感光を捉えることができなかった。ルビジウム（写真中ろ紙試料 3 つ）による感光はも認められなかった。

表 3.1 検量線法によるカリウムの定量値

Sample	IP Volume	extrapolation K (μg)	actual K (μg)	sample weight (mg)
Yamato-74442				
,121-6	525000	58.6	98.4	15.5
,121-7	499000	55.7	143.4	17.3
,121-8	266000	29.7	38.8	11.5
,121-9	333000	36.9	42.4	11.8
,121-10	142000	15.8	31.1	11.6
,130-7	201000	22.5	95.1	11.5
,130-8	122000	13.6	20.7	3.8
Standard KCl particles				
KCl_P10	6280000		786	
KCl_P12	4600000		524	

Calibration curve obtained from standard

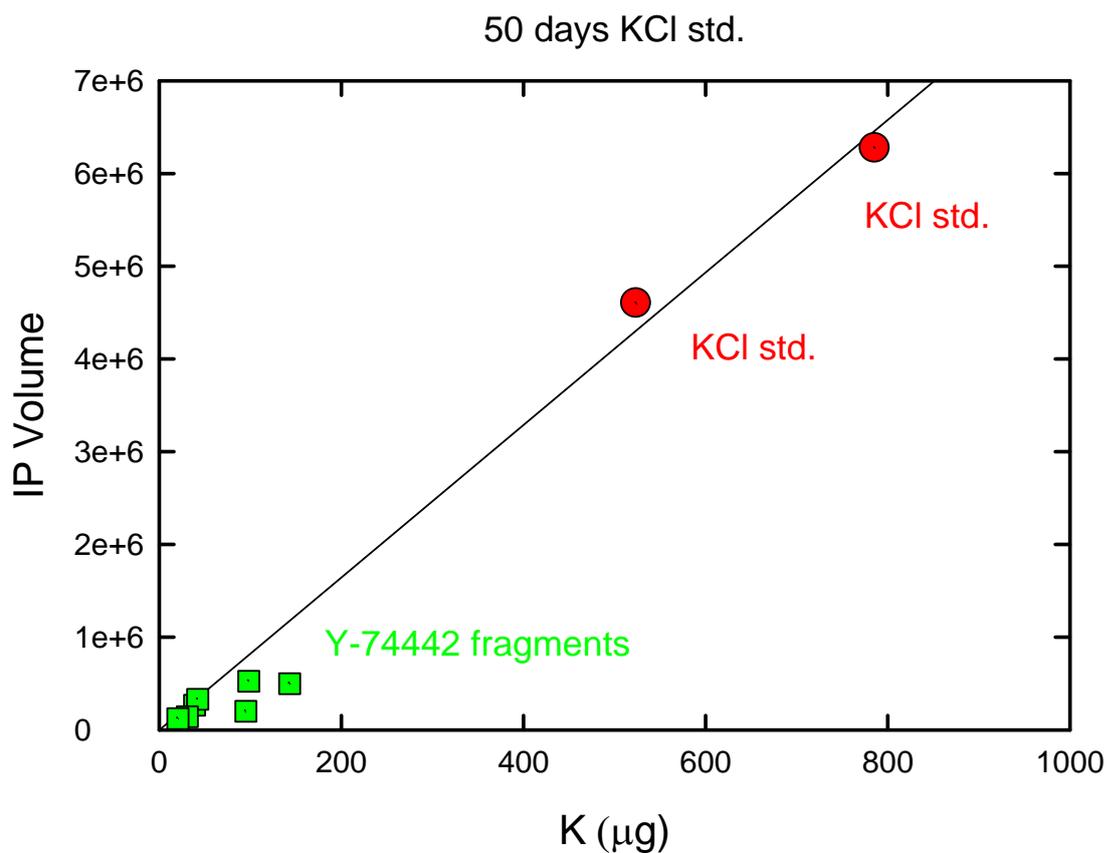
$$\text{IP Volume} = 8224 \times \text{K} (\mu\text{g})$$

表面電離型質量分析計を用いて同位体希釈分析をおこなった7試料 (IPの感光が十分に認められたもの) について、検量線法により得られたカリウムの定量値と質量分析によって得られた定量値との比較をおこなった。検量線法によって得られた値は、質量分析によって得られた値に比べ低い(×0.3-0.8)。

IP Volume は、IP の感光量を示し、背景放射による感光量 (図 3.2 中、赤丸部分) を差し引いた値である。

Extrapolation K は、スタンダード 2 試料から得られたキャリブレーションカーブを基に算出した値を示し、

actual K は、定量分析によって得られた定量値を示す。



calibration curve; IP Volume = 8224 x K (μg)

図 3.3 検量線法によるカリウム定量値と質量分析計による定量値との比較

直線は KCl 標準試料 2 試料から得られた検量線を示す。質量分析で得られたカリウム含有量は、検量線法による定量値より高かった。カリウム存在度に応じたイメージングプレートの十分な感光がおこなわれなかったと考えられる。

3.7. 議論

3.7.1. 試料の同定

IP の感光実験により、Y-74442 に含まれるアルカリに富む岩片を同定した。ルビジウム標準試料の感光は認められなかったこと、また、U, Th は存在度が低い（と予想される）ことから、IP を感光させた放射線は、試料中のカリウム(^{40}K)の壊変に伴うベータ線であると考えられる。同定された岩片を実体顕微鏡下で観察すると、暗色のガラス中にかんらん石の結晶が認められ、薄片観察の結果と一致した。十分な感光が認められなかった 19 試料について、同様に観察をおこなったところ、感光のみられた 8 試料と同様の組織であった。しかしながら、試料の大きさは、8 試料よりも小さい。このことから、IP の感光のなかった試料は、カリウムの放射能が IP の検出限界を下回っていたと予想された。

3.7.2. 感光期間と検出限界(予備実験結果)

IP に蓄えられる潜像の記録は、背景放射の影響を受けやすい。背景放射の影響は、IP の設置される環境にも依存するが、感光期間が長ければ背景放射の影響も絶対量として当然大きくなる。IP の感光実験をおこなううえで、適切な感光期間の検証はあまりおこなわれておらず、また、極微量の放射能検出については全く検証されていない。そこで、適切な感光期間の検証と、IP の検出限界（特にカリウムについて）についての予備的な実験をおこなった。

予備実験においては、岩片試料で充分感光の認められたもののカリウム存在度を基に、KCl 標準溶液からカリウム換算 120 μg , 60 μg , 12 μg , 6 μg の試料をそれぞれ 6 試料、計 24 試料用意した。また、ルビジウムの感光について再度検証をおこなうため、RbCl 標準溶液から、ルビジウム換算 8 ng, 200 ng, 1000 ng の試料をそれぞれ 3 つ準備した。カリウム、およびルビジウム標準試料は、テフロンシート($\sim 5 \times 5 \text{ mm}$)に標準溶液を滴下し、ホットプレートで乾燥させ、2 重のポリエチレン小袋に封入した。さらに、比較的カリウム存在度の高い標準試料(KCl 粒子; $\text{K} > 500 \mu\text{g}$)を 3 試料準備した。1 つのホルダーにカリウム標準試料を 8 試料(120 $\mu\text{g} \times 2$, 60 $\mu\text{g} \times 2$, 12 $\mu\text{g} \times 2$, 6 $\mu\text{g} \times 2$)とルビジウム標準試料を 3 試料(8 ng $\times 1$, 200 ng $\times 1$, 1000 ng $\times 1$)、および KCl 粒子を 1 試料封入した。感光期間は 1, 2, 3 週間とし、試料ホルダー 2 つに封入したものについて、1 週間、および 2 週間の感光実験をおこない、残りの 1 つのホルダーを 3 週間の感光実験に使用した。実験は慈恵会医科大学の RI 施設内にある RI 貯蔵室でおこない、ホルダーは光によるリセットを防ぐため、アルミニウムもしくは鉛袋に包んで鉛貯蔵庫内に封入した。スタンダード(KCl 標準溶液)をもちいた予備的な定量実験により、IP の感光に必要なカリウムの最小存在量はおよそ 60 μg であることがわかった。これは Y-74442 の岩片試料のカリウム存在度(10 mg \times 6000 ppm = 60 μg)とほぼ一致する。ルビジウムによる感光は認められなかった。IP の感光量は期間に応じて増加するが、あるところで感光量が頭打ちになる傾向が認められた (図 3.4)。これらのことから、岩片試料には厚み (岩片試料 \sim 数 mm) があり、IP に接地していない部分が

あるため、 β 線が試料自身によって吸収され、存在量に応じた感光が完全にはおこなわれなかったと考えることができる。感光期間については、50日間の感光量が3週間の感光量に比べ低くなっていることから、3週間から1か月程度の感光期間が望ましいと考えられる。

3.8. 結論

Y-74442に含まるアルカリに富む岩片27試料(カリウム存在度の高いもの8試料、低いもの19試料)を同定した。IPの感光に必要なカリウム量は60 μg 程度であり、感光期間は3週間から1か月程度が望ましい。Hareyama *et al.* (2000)の研究例のように薄片試料などの2次元試料については、試料中の放射性元素によるIPの感光が充分におこなわれると考えられるが、岩片試料などの3次元試料については放射性元素の存在度に応じた十分な感光は得られない可能性がある。

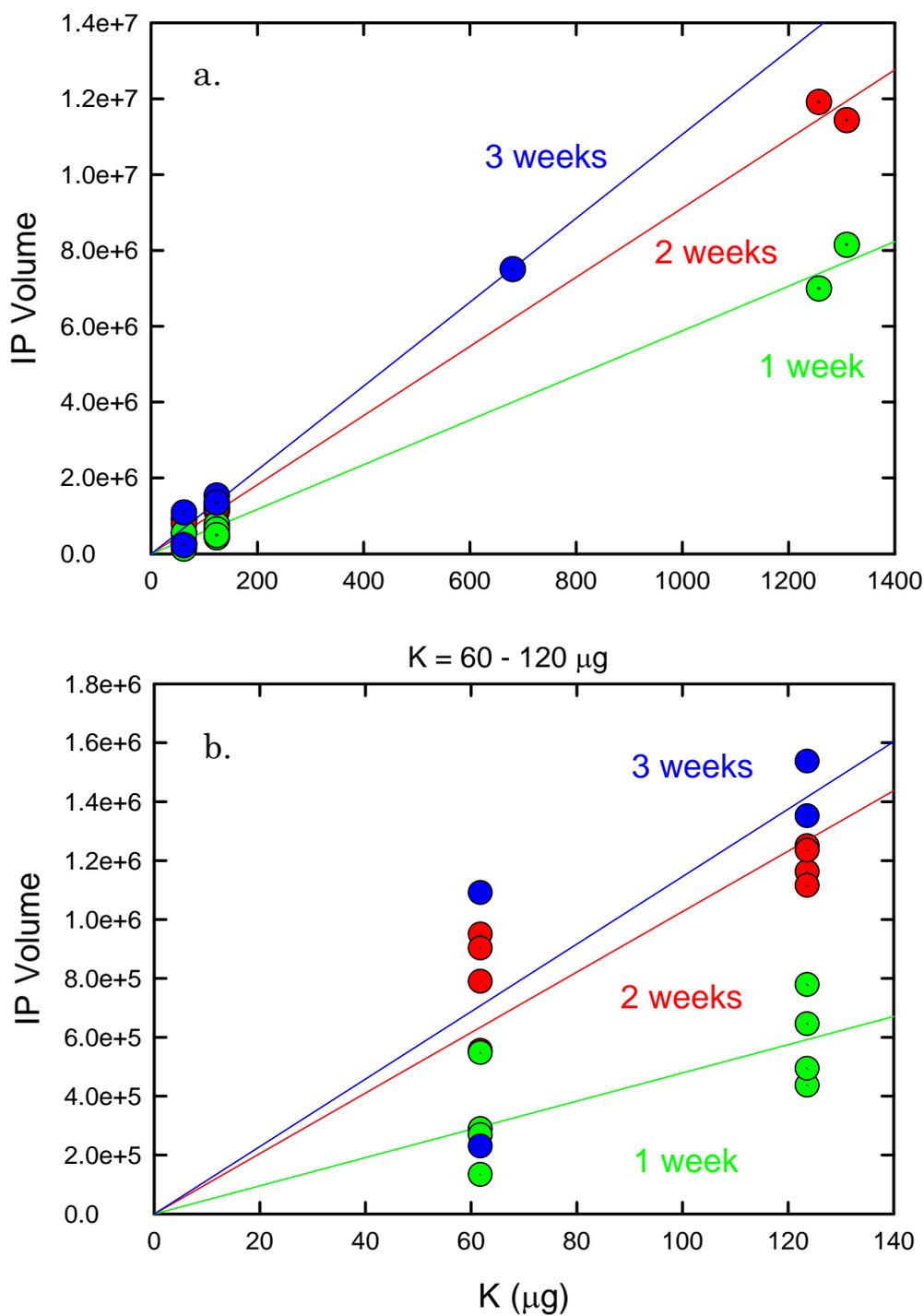


図 3.4 低存在度カリウム標準試料の定量性と感光期間による感光量の変化

- a. 比較的カリウム存在度の高い($K > 600 \mu\text{g}$)KCl 粒子を含めた標準試料から得られる検量線
 b. 図 a の低存在度域($60-120 \mu\text{g}$)の拡大

存在度の低い域に関しては定量性が悪い。感光期間が長ければ感光量は増すが、その増加量は一定でなく頭打ちになっているように見える。

第4章 同位体年代学研究

4.1. Rb-Sr 同位体系

^{87}Rb は半減期約 494 億年 (壊変定数 $\lambda(^{87}\text{Rb}) = 1.402 \times 10^{-11} \text{ a}^{-1}$; Minster *et al.*, 1982) で ^{87}Sr に壊変する放射性同位体である。1950 年代には Rb, および Sr の同位体希釈法を用いた高精度な定量分析法が確立された (Davis and Aldrich, 1953)。また、Rb-Sr 同位体系を用いたアイソクロン年代測定法は、1950 年代末~1960 年代はじめに確立された手法であり (Schreiner, 1958; Compston and Jeffery, 1959; Compston *et al.*, 1960; Allsopp, 1961; Hales, 1961; Nicolaysen, 1961 など)、地球物質、および地球外物質の岩石試料の年代測定に広く用いられてきた。

4.1.1. アイソクロン法(Rb-Sr 同位体系)による年代測定の原理

ある試料に取り込まれた、放射性同位体 ^{87}Rb は半減期約 494 億年で ^{87}Sr へ β 壊変する (壊変定数 $\lambda(^{87}\text{Rb}) = 1.402 \times 10^{-11} \text{ a}^{-1}$)。ある試料中の t_0 (Rb-Sr 同位体系に対して系が閉鎖した時刻)、および t (t_0 からの経過時間 t の時の時刻)での ^{87}Rb , ^{87}Sr をそれぞれ $(^{87}\text{Rb})_0$, $(^{87}\text{Rb})_t$, $(^{87}\text{Sr})_0$, $(^{87}\text{Sr})_t$ とすると、次の関係が成り立つ。

$$(^{87}\text{Rb})_t = (^{87}\text{Rb})_0 \exp(-\lambda t) \quad (1)$$

$$(^{87}\text{Rb})_0 - (^{87}\text{Rb})_t = (^{87}\text{Sr})_t - (^{87}\text{Sr})_0 \quad (2)$$

ここで λ は ^{87}Rb の壊変定数を表す。(1), (2)式から $(^{87}\text{Rb})_0$ を消去して次式を得る。

$$(^{87}\text{Sr})_t = (^{87}\text{Sr})_0 + (^{87}\text{Rb})_t [\exp(\lambda t) - 1] \quad (3)$$

(3)式の両辺を安定核種 ^{86}Sr [$(^{86}\text{Sr})_0 = (^{86}\text{Sr})_t$] で割ると次式のようになる。

$$\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_t = \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_0 + \left(\frac{^{87}\text{Rb}}{^{86}\text{Sr}}\right)_t [\exp(\lambda t) - 1] \quad (4)$$

ここで、 $\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_t$ および $\left(\frac{^{87}\text{Rb}}{^{86}\text{Sr}}\right)_t$ は測定可能であり、時間 t と $\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_0$ が未知数である。

$\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_0$ は測定試料の系が閉鎖系になった時刻に持っていた $\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_0$ 比で、初生 Sr 同位体

比と呼ばれ、起源物質を考察する上で重要である。

ここで、 $\left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}}\right)_t$, $\left(\frac{{}^{87}\text{Rb}}{{}^{86}\text{Sr}}\right)_t$ をそれぞれ縦軸、横軸にプロットし、同じ t と $\left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}}\right)_0$ を

持つ複数の測定点を結ぶと直線が得られる。この直線に載る点は同じ年代を持つもので、得られる直線はアイソクロン（等時線）と呼ばれる。アイソクロンと縦軸の交点から初生 Sr 同位体比が決定される。また、アイソクロンの傾きを a とすると、 a は $[\exp(\lambda t) - 1]$ に等しいので、時間 t は次式により得られる。

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln(a + 1) \quad (5)$$

数式のみからは、2つの試料の $\left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}}\right)_t$, $\left(\frac{{}^{87}\text{Rb}}{{}^{86}\text{Sr}}\right)_t$ を測定することにより、 t と $\left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}}\right)_0$ が

計算によって得られるが、年代値の信頼度が低いため、通常は2試料のみによる年代決定はなされていない。

岩石の測定値のみからなるアイソクロンによって得られる年代値のことを **Rb-Sr** 全岩アイソクロン年代と呼び、1種類の岩石とそれから分離した数種類の鉱物からなるアイソクロンによって得られる年代値は、**Rb-Sr** 全岩-鉱物アイソクロン年代、あるいは **Rb-Sr** 内的アイソクロン年代と呼ばれる。**Rb-Sr** 全岩-鉱物アイソクロンで全岩の測定点を用いない場合、得られる年代値は、特に **Rb-Sr** 鉱物アイソクロン年代と呼ばれる。**Rb-Sr** 全岩アイソクロン年代と **Rb-Sr** 全岩-鉱物アイソクロン年代による年代値は一致する場合もあるが、一般的には前者のほうが古い年代を示す。

4.2. ^{40}K - ^{40}Ca 同位体系

天然のカリウムは3つの同位体(^{39}K , ^{40}K , ^{41}K)を持つ。存在度 0.0117%の ^{40}K のうち 10.48 %が電子捕獲して ^{40}Ar に、89.52 %が β 壊変して ^{40}Ca に壊変する (半減期約 12.5 億年: 壊変定数 $\lambda(^{40}\text{K})_{\text{E.C.}} = 0.581 \times 10^{-10} \text{ a}^{-1}$, $\lambda(^{40}\text{K})_{\beta} = 4.962 \times 10^{-10} \text{ a}^{-1}$, $\lambda(^{40}\text{K})_{\text{total}} = 5.543 \times 10^{-10} \text{ a}^{-1}$) (Steiger and Jaeger, 1977) (図 4.1)。なお、 ^{40}K は、陽電子 β^+ 放出によっても ^{40}Ar に壊変するが、壊変系のわずか 0.001%であり無視することができる。 ^{40}K - ^{40}Ar (応用としての $^{40}\text{Ar}^*$ - ^{39}Ar) 系は、年代測定に広く応用されているが、 ^{40}K - ^{40}Ca 系は同位体年代学にはほとんど利用されなかった。その理由として、(1) 娘核種 ^{40}Ca の天然の存在度が 97%と圧倒的に大きいうえに Ca が主成分元素であることから、放射起源 ^{40}Ca の付加量を高精度で求めることが困難となり、放射壊変の寄与を検出しにくい、(2) Ca 同位体の質量数の差が最大 (^{40}Ca と ^{48}Ca の質量数の差; ~8)で質量数の 20 %にもおよび、同位体分析中に質量分別が起こり、高精度の同位体分析が困難である、ことが挙げられる。 ^{40}K - ^{40}Ca 系は、カリウムに富み年代が古い地球岩石試料 (雲母などの鉱物や花崗岩) に限定的に適用されてきた。

Russell *et al.* (1978)によって、地球物質、コンドライト、月試料の Ca 同位体分析がおこなわれ、Ca 同位体過剰がほとんど認められない($\delta^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca} < 2.5\%$)ことから、惑星物質の Ca 同位体の均質性が示唆された。Lee *et al.* (1978)と Lee *et al.* (1979)は太陽系最古の物質とされる CAI のうち、Allende (CV3)中の最も高温で凝縮したと考えられるヒボナイトに着目し、Ca 同位体異常を報告した。この同位体異常は太陽系星雲ガス中の Ca 同位体の不均質を示唆し、そのうち、質量に依存しない同位体異常は Ca 同位体組成の異なるものの混合として解釈された(Lee *et al.*, 1979)。質量に依存した Ca 同位体変動は、太陽系星雲中における蒸発-凝縮過程の繰り返しによって起きたと解釈された(Niederer and Papanastassiou, 1984)。Simon *et al.* (2009)は Allende に含まれる CAI に認められる Ca 同位体異常と、コンドライト、および大規模分化を経験したエコンドライトの均質な Ca 同位体組成との比較から、Ca 同位体組成は CAI 形成から 100 万年のタイムスケールではほぼ均質化され、惑星集積過程による均質化作用は CAI 形成後 2000-4000 万年まで続いていたと結論した。惑星物質の Ca 同位体異常から、Ca 同位体の均質性について議論されることはあったが、 ^{40}K - ^{40}Ca 系を適用した年代学的研究に関しては、月の花崗岩3例(Shih *et al.*, 1993; Shih *et al.*, 1994; Simon *et al.*, 2011)だけであり、コンドライトについての年代学的研究はこれまでに例がない。

アルカリ元素に富む岩片はカリウムの存在度が高いため、 ^{40}K 放射壊変起源の ^{40}Ca が十分に検出できることが期待できた。また、K-Ca 年代と Rb-Sr 年代とを比較することから、アルカリに富む岩片の形成年代に重要な制約を与えることができると考えた。 ^{40}K - ^{40}Ca 同位体分析においては、高精度な $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ 同位体比の測定が必要である。Ca 同位体の天然の存在度が $^{40}\text{Ca} = 96.941\%$, $^{42}\text{Ca} = 0.647\%$, $^{43}\text{Ca} = 0.135\%$, $^{44}\text{Ca} = 2.086\%$, $^{46}\text{Ca} = 0.004\%$, $^{48}\text{Ca} = 0.187\%$ であることから、質量分析において ^{44}Ca を精度良く分析するためには、Ca の強いシグナルを得る必要がある。しかしながら、Ca の強いシグナルを得るためにフィ

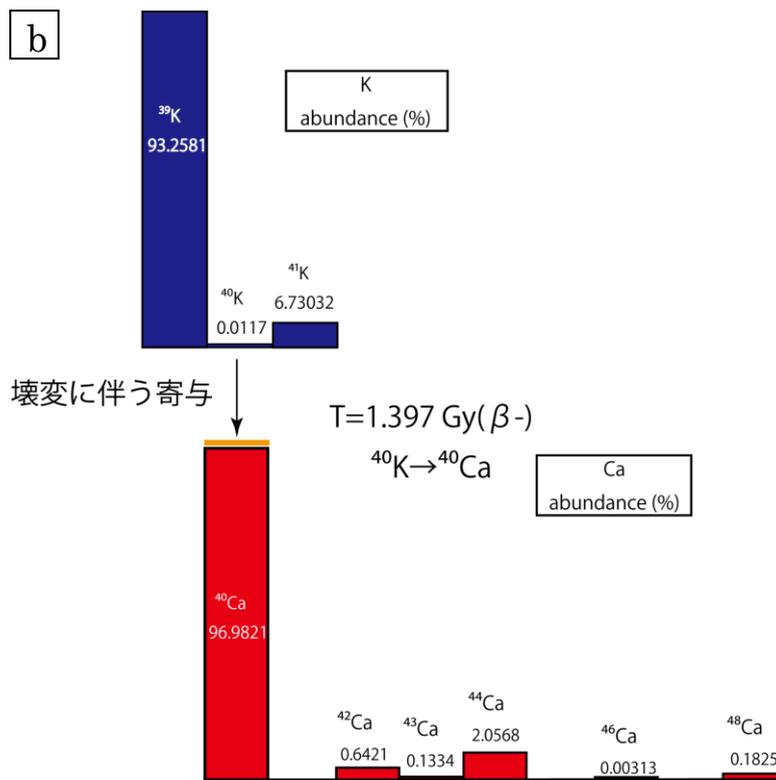
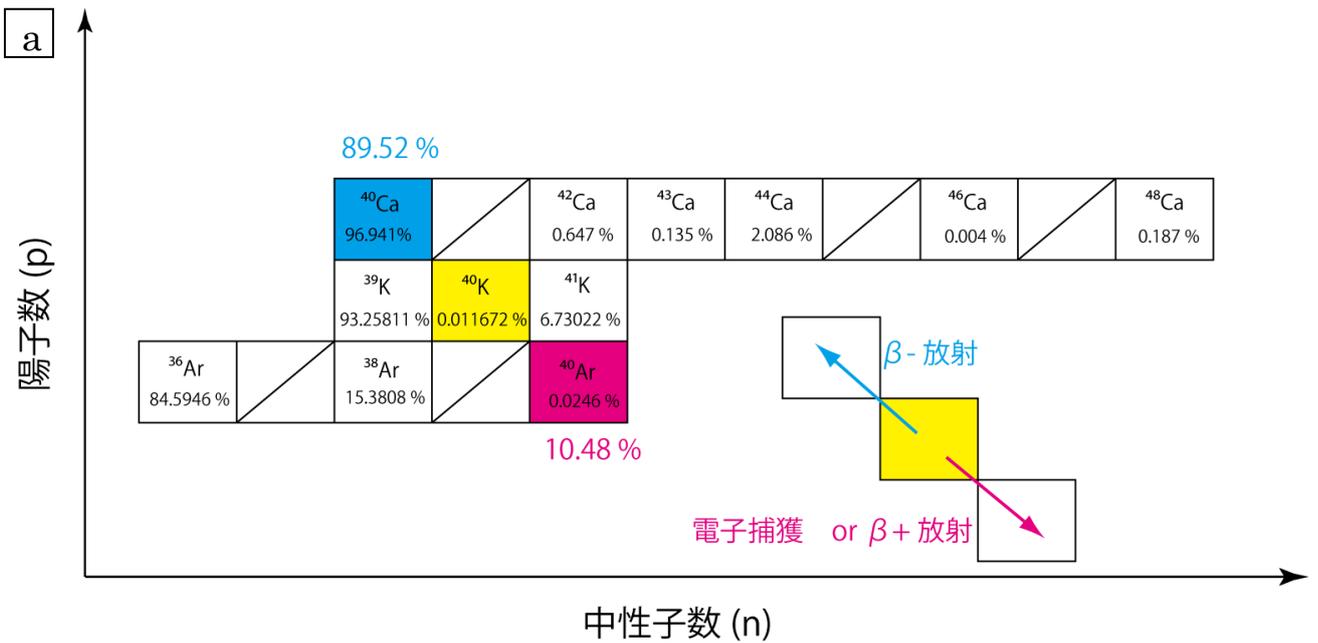


図 4.1 カリウム-カルシウム同位体系

a. 崩壊系列

b. カリウムおよびカルシウム同位体存在度

^{40}K の 89.52 % は半減期 13.97 億年で ^{40}Ca へ β 崩壊し、10.48 % は半減期 119.3 億年で電子捕獲反応により ^{40}Ar へ崩壊する。一般的に、 ^{40}K の存在度が低く、 ^{40}Ca の存在度が高いため、壊変寄与が小さい。

ラメントの温度を上昇させると蒸発が進行し、結果として質量に依存した同位体分別が起こるなど分析上の問題も多い。本論では、Ca 同位体分析について、Caro *et al.* (2010)など、先行研究で用いられている手法を参考にした。

4.2.1. アイソクロン法(^{40}K - ^{40}Ca 同位体系)による年代測定の原理

アイソクロン法の原理は基本的に ^{87}Rb - ^{87}Sr 同位体系と同様である。これを ^{40}K - ^{40}Ca 同位体系の式で示すと、次のようになる。

$$\left(\frac{^{40}\text{Ca}}{^{44}\text{Ca}}\right)_t = \left(\frac{^{40}\text{Ca}}{^{44}\text{Ca}}\right)_0 + \left(\frac{\lambda_\beta}{\lambda_{K\text{total}}}\right) \left(\frac{^{40}\text{K}}{^{44}\text{Ca}}\right)_t [\exp(\lambda_{K\text{total}}t) - 1] \quad (6)$$

^{87}Rb - ^{87}Sr 同位体系にはなかった $\left(\frac{\lambda_\beta}{\lambda_{K\text{total}}}\right)$ の項が加わっている。これは ^{40}K が電子捕獲と β^-

壊変によって ^{40}Ar と ^{40}Ca が生成されること(崩壊分岐、branching)によるものである。

^{87}Rb - ^{87}Sr 同位体系と同様に、 $\left(\frac{^{40}\text{Ca}}{^{44}\text{Ca}}\right)_t$, および $\left(\frac{^{40}\text{K}}{^{44}\text{Ca}}\right)_t$ は測定可能であり、時間 t と

$\left(\frac{^{40}\text{Ca}}{^{44}\text{Ca}}\right)_0$ が未知数である。そのため 2 試料以上の $\left(\frac{^{40}\text{Ca}}{^{44}\text{Ca}}\right)_t$, および $\left(\frac{^{40}\text{K}}{^{44}\text{Ca}}\right)_t$ を測定するこ

とにより、 ^{40}K - ^{40}Ca 年代 t と初生 Ca 同位体比 $\left(\frac{^{40}\text{Ca}}{^{44}\text{Ca}}\right)_0$ を得ることができる。

4.3. 同位体希釈法

同位体希釈法は、元素の同定、感度、精度、確度の点などで、最も優れた微量元素定量分析法であり、地球惑星物質の微量元素分析では広く使われてきた手法である。既知の濃縮安定同位体（もしくは濃縮長半減期放射性同位体）をスパイクとして加えて、その絶対量と試料中の目的元素、スパイク、および混合物の同位体比から含有量を算出する。原理的にこの手法を適用することができない元素は、複数の安定同位体、あるいは適当な長半減期放射性同位体を持たない元素に限られる。目的元素の定量は、下記の式を用いておこなう。

一般に、 n 個($n \geq 2$)の安定同位体をもつ元素について考える。今、各々の原子分率で表わして、 $a_1, a_2, \dots, a_n \left(\sum_{i=1}^n a_i = 1 \right)$ である同位体組成の元素が試料中に x 原子存在するものとし、これに各々の原子分率が $b_1, b_2, \dots, b_n \left(\sum_{i=1}^n b_i = 1 \right)$ である同位体組成の同一元素の既知量 y 原子を、スパイクとして加え、均一に混合したとする。そのとき、この混合物中の任意の同位体、 i および k , 2つの同位体比 $\frac{c_i}{c_k}$ は式(7)で表わすことができる。

$$\frac{c_i}{c_k} = \frac{xa_i + yb_i}{xa_k + yb_k} \quad (7)$$

測定しようとする未知の x について解けば、

$$x = y \times \frac{B_{ik} - C_{ik}}{C_{ik} - A_{ik}} \times \frac{b_k}{a_k} \quad (8)$$

ここで、 A_{ik} , B_{ik} , C_{ik} はそれぞれ試料、スパイク、および混合溶液中の同位体 i および k の同位体比、すなわち $A_{ik} = \frac{a_i}{a_k}$, $B_{ik} = \frac{b_i}{b_k}$, および $C_{ik} = \frac{c_i}{c_k}$ である。今、原子数 x, y をグラム数 X, Y で表わすには、同一元素であっても両者の原子量は異なるから、各々の原子量 $M_X = \sum_{i=1}^n a_i M_i$, および $M_Y = \sum_{i=1}^n b_i M_i$ で換算し整理すれば、式(9)となる。

$$X = Y \times \frac{B_{ik} - C_{ik}}{C_{ik} - A_{ik}} \times \frac{b_k}{a_k} \times \frac{M_X}{M_Y} \quad (9)$$

式(18)から明らかなように、3 個以上の同位体をもつ元素についても、混合物中の 2 個の同位体比 C_{ik} だけを測定すれば充分である。

また、スパイクとして加える量は誤差拡大率(E)が最小になるようにすることが望ましく、誤差拡大率 E は以下の式により与えられる。

$$E = (B_{ik} - A_{ik}) \left[\frac{C_{ik}}{(C_{ik} - A_{ik})(B_{ik} - C_{ik})} \right] \quad (10)$$

また、

$$\frac{dE}{dC_{ik}} = \frac{(B_{ik} - A_{ik})(C_{ik}^2 - A_{ik}B_{ik})}{(C_{ik} - A_{ik})^2(B_{ik} - C_{ik})^2} \quad (11)$$

(20)式より、

$B_{ik} > C_{ik} > A_{ik} > 0$ (or $A_{ik} > C_{ik} > B_{ik} > 0$) より、 $C_{ik} = \sqrt{A_{ik}B_{ik}}$ のとき E は最小値をとり、

$$E_{\min} = \frac{\sqrt{A_{ik}} + \sqrt{B_{ik}}}{|\sqrt{A_{ik}} - \sqrt{B_{ik}}|} \quad (12)$$

となる。つまり、混合物の同位体比が、試料中の同位体比とスパイクの同位体比との幾何平均になるようにスパイクを加えることが理想的である。

本論では、 ^{87}Rb - ^{84}Sr および ^{40}K - ^{48}Ca 混合スパイクを用いた(表 4.1)。混合スパイクは、アイソクロンを求めるために必要となる ^{87}Rb / ^{86}Sr および ^{40}K / ^{44}Ca (アイソクロンダイアグラムの横軸) を求める際に、添加したスパイクの質量 (もしくは容量) の秤量誤差に依存しないため、より精度の高い分析値を得られるメリットがある。一方で、混合スパイクを用いる場合、例えば、 ^{87}Rb - ^{84}Sr スパイクを加える上では、 Rb , Sr いずれかの濃度に合わせて誤差拡大率が最小になるように添加すると、もう一方の元素の定量において誤差拡大率が大きくなる可能性がある。誤差拡大率 E を最小にするため、加えるスパイクの量を Rb - Sr 同位体測定用に準備した全岩試料については、試料中の Sr 濃度をコンドライト的な濃度 (~10 ppm) と仮定して、また、アルカリに富む岩片試料については Rb ~100 ppm を想定して(4)式より誤差拡大率が低くなるようにスパイクの添加をおこなった。同様に K - Ca 同位体測定用に準備した全岩試料には、 K 濃度をコンドライト的な濃度 (~800 ppm) と仮定し、アルカリに富む岩片試料には、 K 濃度を ~1 % を想定してスパイクを添加した。混合スパイクは、測定する試料がコンドライト的であることを想定して調製してあり、全岩試料の同位

体測定については問題ない。アルカリ元素に富む岩片試料については、想定されるアルカリ元素の濃度に合わせてスパイクを添加した。このとき、Sr, Ca の定量に伴う誤差拡大は十分に小さいことを確認した。

表 4.1 スパイク組成

⁸⁷ Rb- ⁸⁴ Sr composite spike #7		
Abundance (mol %)	⁸⁵ Rb	0.0085
	⁸⁷ Rb	0.9915
	⁸⁴ Sr	0.99336
	⁸⁶ Sr	0.00248
	⁸⁷ Sr	0.00061
Concentration	⁸⁷ Rb	0.59809 nmol/g
	⁸⁴ Sr	0.30433 nmol/g
⁸⁷ Rb- ⁸⁴ Sr composite spike JSC		
Abundance (mol %)	⁸⁵ Rb	0.0085
	⁸⁷ Rb	0.9915
	⁸⁴ Sr	0.99234
	⁸⁶ Sr	0.00142
	⁸⁷ Sr	0.00059
Concentration	⁸⁷ Rb	2.2727 mol/ml
	⁸⁴ Sr	0.3666 mol/ml
⁴⁰ K- ⁴⁸ Ca composite spike JSC		
Abundance (mol %)	³⁹ K	0.90614
	⁴⁰ K	0.03945
	⁴¹ K	0.05441
	⁴⁰ Ca	0.024
	⁴² Ca	0.00026
	⁴⁴ Ca	0.00077
	⁴⁸ Ca	0.97492
Concentration	⁴⁰ K	0.4036 mol/g
	⁴⁸ Ca	0.10367mol/g

⁸⁷Rb-⁸⁴Sr composite spike #7 は岡山大学(mat-262)で同位体分析をおこなった試料に添加したもの。⁸⁷Rb-⁸⁴Sr composite spike JSCおよび⁴⁰K-⁴⁸Ca composite spike JSCはNASA Johnson Space Center (Triton) および国立科学博物館(Triton-plus)で同位体分析をおこなった試料に添加したもの。

4.4. 試料

Y-74442, および Bhola の全岩試料それぞれ 124 mg, 175 mg をボロンカーバイド(B₄C)乳鉢を用いて粉状にし、Y-74442 全岩[whole-rock (WR)], Bhola 全岩[whole-rock (WR)]サンプルとした。Y-74442 に含まれるアルカリに富む岩片試料は、IP を用いて同定した (第 3 章参照)。Bhola のアルカリに富む岩片は、走査型電子顕微鏡(SEM; JEOL JSM-5900 LV)に備え付けられたエネルギー分散型 X 線分析装置(EDS)を用いて、低真空モード下で同定をおこなった。四分法により取り分けた Y-74442 WR, および Bhola WR サンプルと、Y-74442, および Bhola のアルカリに富む岩片試料を PTFE バイアルに測りとり、HNO₃, および HF をそれぞれ適量加え、100 °C のホットプレート上で WR 試料に関しては約 1 週間、岩片試料に関しては約 1 日かけて溶解した。試料が十分に分解されたことを確認し、100 °C のホットプレート上で試料を乾固させた。フッ化物の除去のため、HClO₄ を適量加え、200 °C のホットプレート上で 1 日間強熱した。フッ化物が取り除かれた (反応が終わり、白煙がなくなったのち、試料全体が褐色になる) ことを確認し、6M HCl を加えて試料を溶解し、100°C のホットプレート上で乾燥させ、最終的に 2M HCl 溶液とした。スパイクの添加は適宜この 2M HCl 溶液に対しておこなった(図 4.2)。

4.5. 化学分離操作

4.5.1. 目的元素の単離

⁸⁷Rb-⁸⁷Sr 同位体系、および ⁴⁰K-⁴⁰Ca 同位体系の分析のためには、マトリクス効果を防ぐため、目的元素である Rb, Sr, K, Ca の単離が必要となる。陽イオン交換樹脂(AG50W-X12 #200-400)を用いて、試料溶液を K+Rb, Ca, Sr, および REE のフラクションに分離した。National Aeronautics and Space Administration の Johnson Space Center (NASA-JSC)での化学分離操作では、K+Rb フラクション、Ca フラクションについて、さらにもう一段階分離操作をおこなった。溶媒抽出樹脂である Eichrom Sr spec. resin (粒径 50-100 μm) を用いて Sr のフラクションを妨害元素である Ca から単離した後、Sr 同位体分析用試料とした。陽イオン交換樹脂、および Sr spec. resin を用いた化学分離操作の詳細については、付録 B に記述する。

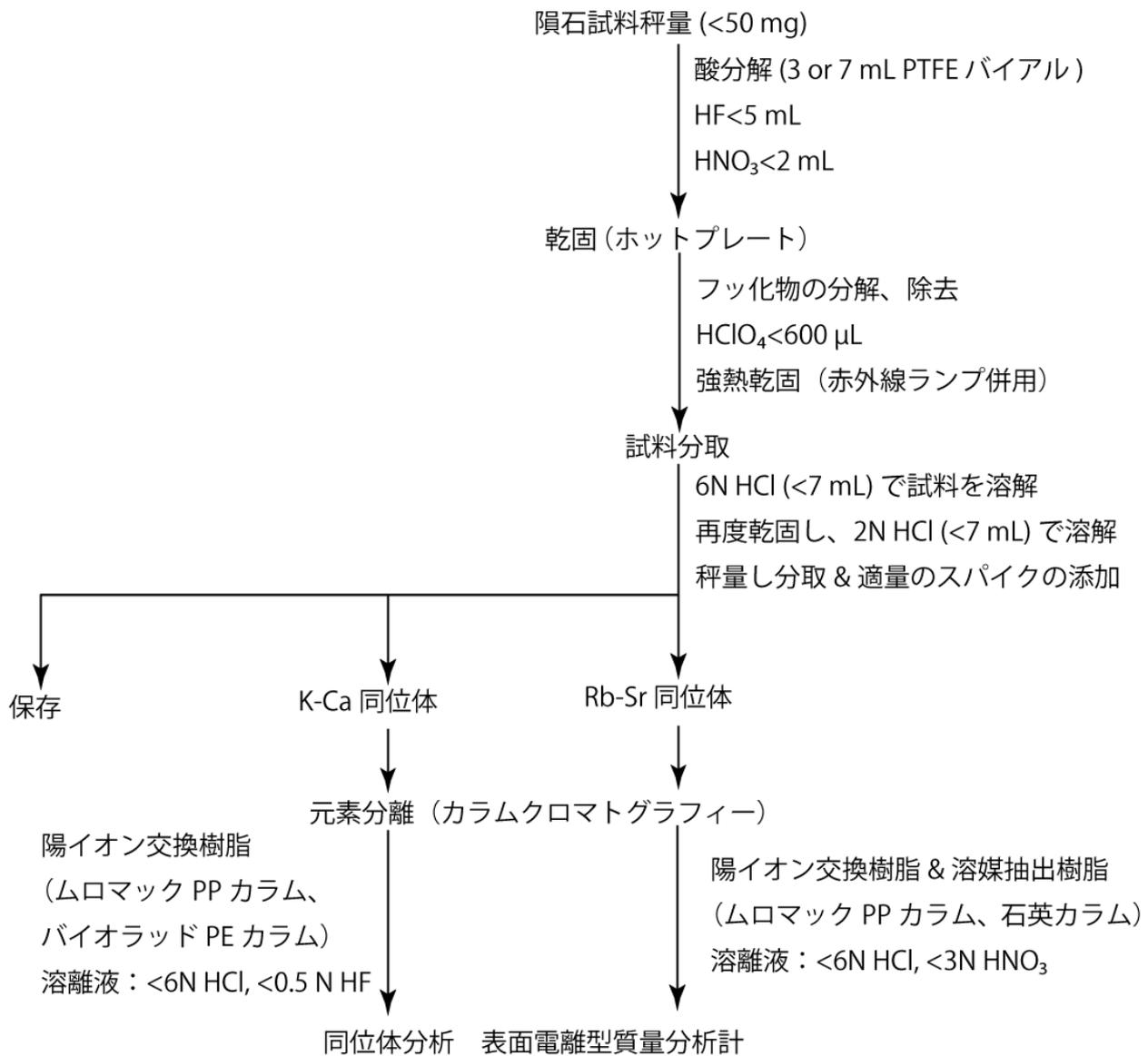


図 4.2 化学分離操作フローチャート

4.6. 分析手法

Rb–Sr, および K–Ca 同位体分析をマルチコレクター表面電離型質量分析計を用いておこなった(Finnigan MAT 262 (岡山大学), Thermo Finnigan Triton (NASA–JSC), Thermo Finnigan Triton plus (国立科学博物館))。Finnigan MAT 262, Thermo Finnigan Triton, Triton plus はファラデーカップをそれぞれ5つ、9つ、9つ有する。ファラデーカップの配置を図4.3に示す。Triton はイオンビームの収束、および分散を可能とするズームオプティクスを搭載しており(図4.3中のFocus, Dispersion)、電圧をかけてイオンビームを適切なファラデーカップへと送ることが可能となっている。

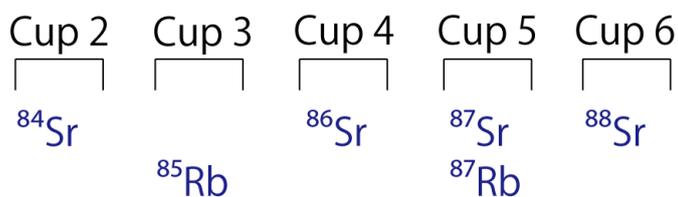
Rb–Sr 同位体分析

Sr 同位体測定においては、 ^{87}Rb の ^{87}Sr への干渉を ^{85}Rb をモニターすることから補正した。Rb 同位体組成分析はレニウム–レニウム(Re–Re)ダブルフィラメント(NASA–JSC; Triton, 国立科学博物館; Triton-plus)、もしくはタンタル–レニウム(Ta–Re)ダブルフィラメント法(岡山大学; mat-262)によりおこない、Sr 同位体組成分析はレニウムシングル(NASA–JSC; Triton)、もしくはタングステンシングル法(岡山大学; mat-262, 国立科学博物館; Triton-plus)によりおこなった。Rb, Sr 同位体分析はファラデーカップを目的とする同位体に対して固定する、スタティックモードでおこなった。Sr 測定時の同位体質量分別は exponential law を用いて補正した。Rb, Sr の定量はそれぞれ得られた $^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb}$, および $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ を基に算出した。スパイクを添加したサンプルの $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比の質量分別の補正は質量分別補正係数 (Russell *et al.*, 1978)を用いておこなった。 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比の平均値は、スタンダードである NBS 987 の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.710250$ (Nyquist *et al.*, 1994)を基に規格化した。

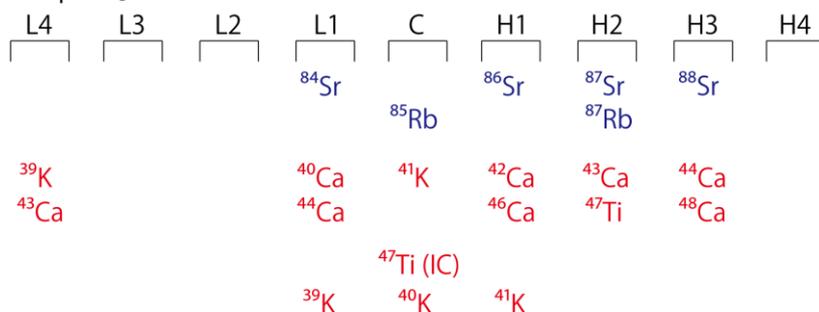
K–Ca 同位体分析

Ca 同位体測定においては ^{40}K の ^{40}Ca への干渉を、また ^{48}Ti の ^{48}Ca への干渉をそれぞれ ^{39}K , ^{47}Ti をモニターすることで補正した。K 同位体組成分析はレニウム(Re)ダブルフィラメント法(NASA–JSC; Triton, 国立科学博物館; Triton-plus)によりおこない、Ca 同位体組成分析はレニウム–レニウム(Re–Re)ダブルフィラメント法(NASA–JSC; Triton, 国立科学博物館; Triton-plus)によりおこなった。Ca 同位体分析は一度に測定できる同位体が限られるため、測定を3ライン(国立科学博物館)または4ライン(NASA–JSC)に分けておこなう、マルチダイナミックモードで測定をおこなった。Ca 測定時の同位体質量分別は exponential law を用いて補正した。K, Ca の定量はそれぞれ得られた $^{40}\text{K}/^{41}\text{K}$, および $^{48}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ 比を基に算出した。 $^{48}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$, および $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ 比の補正は Shih *et al.* (1993), および Shih *et al.* (1994)に従っておこなった。 $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ 比の平均値は、スタンダードである $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca} = 47.16223$ (Caro *et al.*, 2010)を基に規格化した。質量分別の補正は、本来同一測定ラインの同位体比を用いておこなう必要があるが、Triton plus のカップ可動範囲は Triton に比べ狭かったため、Ca 同位体比($^{48}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ 比)の補正は測定ラインの異なる $^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ 比(図4.3中 NMNS; line 1)を用いておこなった。

MAT 262 Rb-Sr

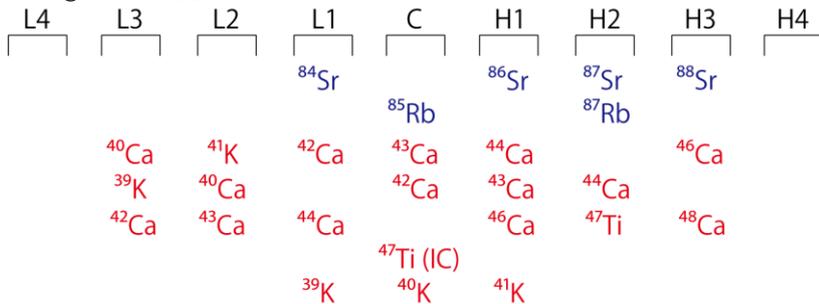


Triton plus @ NMNS



Zoom lenses (V)	
Focus	Dispersion
-15	65
-0.9	10

Triton @ NASA-JSC



Zoom lenses (V)	
Focus	Dispersion
0	0
-5	16.5
5	-27.4

図 4.3 表面電離型質量分析計のファラデーカップ配置

Sr 同位体測定において干渉元素となる ^{87}Rb の補正は、 ^{85}Rb をモニターして天然の $^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb}$ 比を仮定しておこなった。同様に、Ca 同位体測定において干渉元素となる ^{48}Ti の補正は ^{47}Ti をモニターして天然の $^{48}\text{Ti}/^{47}\text{Ti}$ 比を仮定しておこなった。

4.7. 結果

Rb–Sr, および K–Ca 同位体分析質量分析の結果を、それぞれ表 4.2, および 4.3 に示す。

4.7.1. K–Rb–Ca–Sr 存在度

Y-74442, Bhola の全岩試料(Y-74442 WR, Bhola WR)、およびアルカリに富む岩片 11 試料(Y-74442: ,87-101 ,87-114 ,121-6 ,121-7 ,121-8 ,121-9 ,121-10 ,130-7 ,130-8)、1 試料(Bhola: USNM 1806-1)、それぞれの K–Rb–Ca–Sr 存在度を図 4.3 に示す。Y-74442, および Bhola のアルカリに富む岩片のカリウム濃度は、CI コンドライトの 5 倍から 15 倍であり、ルビジウム濃度も CI の 15 倍から 70 倍程度の濃集が認められた。Y-74442, Bhola の全岩試料に関しても、CI コンドライトに比べ 2–3 倍の濃集が確認された。アルカリに富む岩片の Na/K 比、および K/Rb 比はコンドライト的な値($[\text{Na}/\text{K}]_{\text{CI}} = 9.17$, $[\text{K}/\text{Rb}]_{\text{CI}} = 235$)よりも低く、それぞれ $\text{Na}/\text{K} = 0.253$, $\text{K}/\text{Rb} = 51.2$ ほどである。一方で、ストロンチウム、およびカルシウムの濃度は全岩試料、岩片試料共にコンドライト的な値を示した。Y-74442 のアルカリに富む岩片 9 試料の Rb/Sr 濃度比の平均値は $\text{Rb}/\text{Sr} = 6.85$ であり、K/Ca 濃度比の平均値は $\text{K}/\text{Ca} = 0.37$ であった。Rb/Sr 比は CI コンドライトの濃度比($[\text{Rb}/\text{Sr}]_{\text{CI}} = 0.295$)と比べて 25 倍ほど高く、K/Ca 比は CI コンドライトの濃度比($[\text{K}/\text{Ca}]_{\text{CI}} = 0.063$)の 6 倍ほどの値を示す。

表 4. 2 Yamato-74442 に含まれるアルカリに富む岩片の Rb および Sr 分析結果

Sample	wt. (mg)	Rb (ppm)	Sr (ppm)	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}^{\text{a}}$
<i>Yamato-74442 Alkali-rich fragments</i>					
,87-94 ^e	1.19	257	7.14	348.8 ± 29	24.3497 ± 28
,87-99 ^e	0.98	160	5.04	199.5 ± 3.8	12.43646 ± 68
,87-101	2.41	97.0	10.4	33.12 ± 0.60	2.824430 ± 91
,87-114	2.07	51.3	10.0	16.61 ± 0.29	1.781480 ± 48
NBS 987 Sr standard		(14 analyses; Jun, 2011):			0.710253 ± 37 ^b
,121-6	15.50	121	11.7	37.5 ± 1.0	3.132269 ± 18
,121-7	17.30	163	10.8	61.3 ± 2.1	4.655607 ± 16
,121-8	11.45	49.7	11.9	13.29 ± 0.22	1.567606 ± 14
,121-9	11.80	47.7	11.6	13.04 ± 0.22	1.544362 ± 17
NBS 987 Sr standard		(7 analyses; Mar, 2012):			0.710242 ± 28 ^b
,121-10	11.60	42.4	11.3	11.83 ± 0.17	1.471359 ± 11
,130-7	11.50	31.4	13.8	6.980 ± 0.093	1.161945 ± 10
,130-8	3.80	96.9	12.7	26.14 ± 0.45	2.393995 ± 17
NBS 987 Sr standard		(6 analyses; Apr, 2012):			0.710245 ± 12 ^b
<i>Bhola Alkali-rich fragments</i>					
1806-1 ^e	2.91	111	5.59	89.4 ± 1.7	6.14355 ± 50
NBS 987 Sr standard		(14 analyses; Jun, 2011):			0.710253 ± 37 ^b
1806-2	13.48	91.9	4.09	110.6 ± 2.1	7.641768 ± 71
NBS 987 Sr standard		(6 analyses; Apr, 2012):			0.710245 ± 12 ^b
<i>Whole-rock samples</i>					
Y-74442	10.42 (121) ^c	5.82	10.5	1.641 ± 0.020	0.807986 ± 11
Bhola	10.83 (175) ^c	7.06	10.9	1.924 ± 0.025	0.827997 ± 13
Peace River	8.72 (224) ^d	2.55	10.3	0.732 ± 0.007	0.749148 ± 11
NBS 987 Sr standard		(9 analyses; Jan, 2011):			0.710255 ± 22 ^b

表 4.2 (続き)

Sample	wt. (mg)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}^a$
<i>Whole-rock samples (unspiked; only $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio)</i>		
Peace River (L6)	8.12 (224) ^d divided into 5 parts	0.749038 ± 34
		0.749106 ± 28
		0.749070 ± 22
		0.749050 ± 34
		0.749051 ± 11
Shaw (L6/7)	9.83 (757) ^d divided into 4 parts	0.753698 ± 29
		0.753649 ± 24
		0.753580 ± 28
		0.753658 ± 21
NBS 987 Sr standard	(10 analyses; Apr, 2011):	0.710262 ± 26 ^b

^a データの不確かさは試料ごとの測定誤差 $\pm 2\sigma_m$ で最後の2桁を表記。試料の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比は $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 8.37521$ により質量分別補正をおこない、NBS 987 測定値平均を $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.710250$ (Nyquist *et al.*, 1994)と規格化して求めた。

^b データの不確かさは、各NBS 987 測定の平均値に対する標準偏差 $\pm 2\sigma_p$ で最後の2桁を表記。

^c 括弧内は均質化した試料の質量。

^d 括弧内は溶解した試料の重量。

^e 測定誤差が大きい(有機物の影響による)ため、その後の計算から除外した試料。

表 4.3 Yamato-74442 に含まれるアルカリに富む岩片の K および Ca 分析結果

Sample	wt. (mg)	K (ppm)	Ca (ppm)	$^{40}\text{K}/^{44}\text{Ca}$	$^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}^a$
<i>Yamato-74442 Alkali-rich fragments</i>					
,121-6	15.50	6350	14720	0.002510 ± 3	47.184 ± 10
,121-7	17.30	8390	15520	0.003147 ± 3	47.190 ± 10
,121-8	11.45	3390	14340	0.001375 ± 2	47.171 ± 10
,121-9	11.80	3590	15030	0.001387 ± 2	47.174 ± 10
,121-10	11.60	2680	12020	0.001298 ± 2	47.172 ± 10
,130-7 ^d	11.50	8270	13580	0.003542 ± 4	47.170 ± 10
,130-8	3.80	5450	16250	0.001953 ± 4	47.178 ± 10
NBS 915 Ca standard		(6 analyses; Aug, 2012)			47.1639 ± 44^c
<i>Bhola Alkali-rich fragment</i>					
1806-2	13.48	9570	13330	0.004175 ± 4	47.193 ± 10
<i>Whole-rock samples (unspiked; only $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ ratio)</i>					
Leedey (L6)	20.51 (449) ^e				47.163 ± 10
					47.160 ± 10
	20.53 (449) ^e				47.162 ± 10
NBS 915 Ca standard		(3 analyses; Jul, 2012)			47.1630 ± 56^b

^a データの不確かさは試料ごとの測定誤差 $\pm 2\sigma_m$ で最後の1桁を表記。試料の $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ 比は $^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca} = 0.32121$ により質量分別補正をおこない、NBS 915 測定値平均を $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca} = 47.16223$ (Caro et al., 2010) と規格化して求めた。標準試料を除く試料のデータには、分析誤差として実際の測定誤差よりも大きい0.0010の誤差をつけている。

^c データの不確かさは、各NBS 915 測定の平均値に対する標準偏差 $\pm 2\sigma_p$ で最後の2桁を表記。

^d アイソクロンから明らかに外れる組成を持つため、計算から除外した試料。

^e 括弧内は溶解した試料の重量。

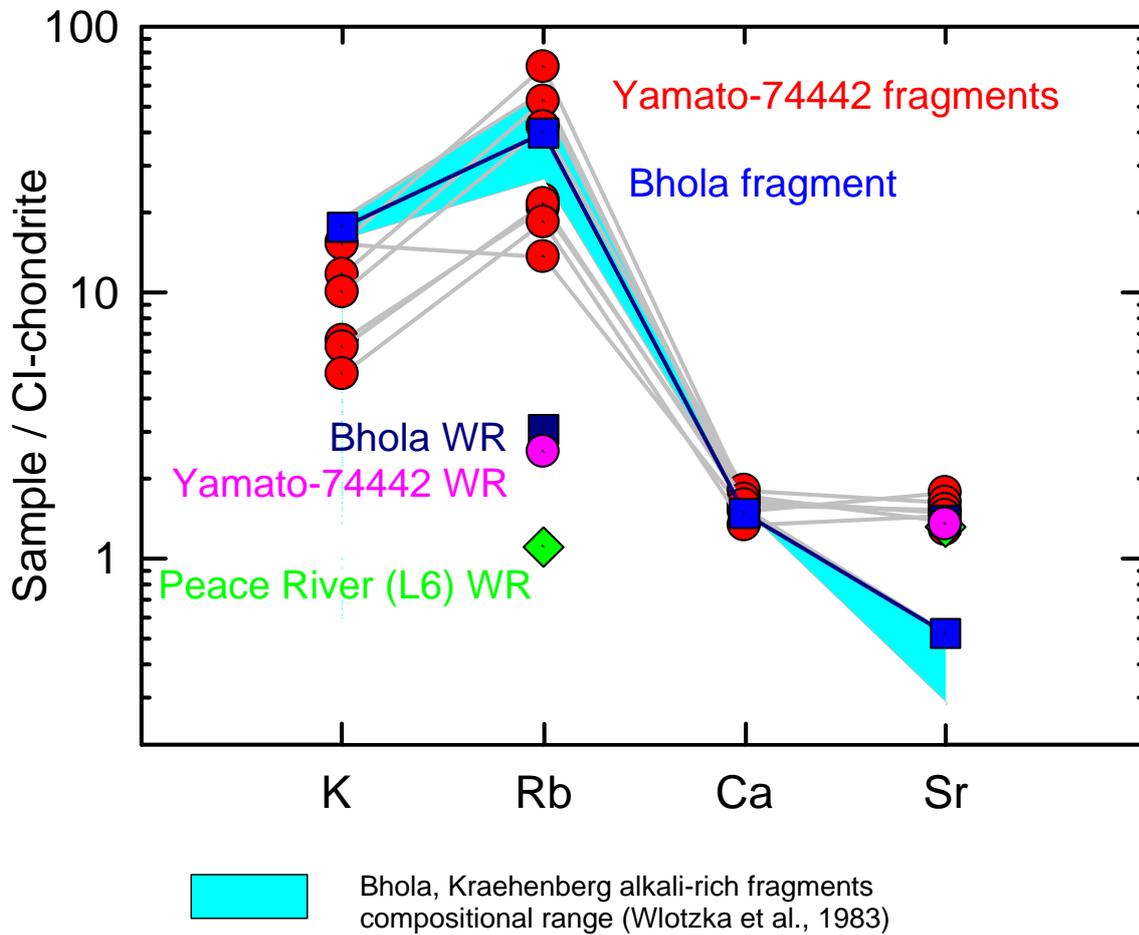


図 4.4 K-Rb-Ca-Sr 存在度

Y-74442 および Bhola に含まれるアルカリに富む岩片 K-Rb-Ca-Sr 存在度パターン。それぞれの元素存在度は CI コンドライトで規格化している。Y-74442 全岩、Bhola 全岩および Peace River (L6) 全岩試料を比較としてプロットした。Y-74442 のアルカリに富む岩片のカリウムおよびルビジウムは CI コンドライトのそれぞれ 5-18 倍、14-70 倍の濃集が認められる一方で、ストロンチウムおよびカルシウムの存在度はほぼ CI コンドライト的(1.3-1.8 × CI)であった。Bhola のアルカリに富む岩片のカリウムおよびルビジウム存在度は Y-74442 と同様の濃集が認められる(K = 20 × CI, Rb = 40 × CI)が、ストロンチウム存在度は明らかに低い(0.4 × CI)。水色の領域は、Wlotzka *et al.* (1983)により得られた Bhola および Krähenberg のアルカリに富む岩片の元素存在度を示す。

4.7.2. Rb–Sr 年代

Y-74442 のアルカリに富む岩片 11 試料、および Bhola の岩片 1 試料、Y-74442, Bhola の全岩試料、また比較として測定をおこなったコンドライト (Peace River (L6), Shaw (L6/7)) の分析値を表 4.2 に示す。Y-74442,87-94, および,87-99 は試料が極めて小さく (~1 mg)、Sr 含有量が少ない (~10 ng) ため、測定において同位体分析に十分なイオンシグナルを得ることができなかった。また、一部のコンドライト試料の測定においても Sr のイオンシグナル強度が弱いものが確認された。Sr spec.樹脂を用いた化学分離操作における有機物の混入が、イオン化を阻害していることが判明した。その後の化学分離操作においては、有機物の分解を図ったため、十分なイオンシグナル強度を得ることができた。上記の理由から、測定誤差の大きな試料については計算から除外した。

Y-74442 の岩片 9 試料から得られた Rb–Sr 同位体分析値より得られた Rb–Sr 年代は、 4429 ± 54 Ma (2σ error) を示し、初生 Sr 同位体比は、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7144 \pm 0.0094$ (2σ error) であった (図 4.5)。アイソクロンは Isoplot/Ex program (Ludwig 2009) により求めた。得られた年代は、LL コンドライト全岩の Rb–Sr 年代の 4541 ± 14 Ma (Minster and Allègre, 1981) よりも若い年代を示した。また、アルカリに富む岩片の初生 Sr 同位体比は LL コンドライト全岩 ($[^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}]_{\text{LL}} = 0.699015 \pm 0.000076$, Minster and Allègre, 1981) よりも有意に高いことがわかった。アイソクロンダイアグラム上で、それぞれの試料から得られた分析値のアイソクロンからのずれは、 ± 50 ϵ -units の範囲にとどまる。

Y-74442 の岩片 9 試料に全岩試料データを加えた Rb–Sr 年代は、 4492 ± 29 Ma (2σ error) を示し、初生 Sr 同位体比は、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7016 \pm 0.0016$ (2σ error) である (図 4.6)。Y-74442 の薄片からは、図 4.7 に示すように、コンドルール、およびコンドルール片が確認され、アルカリに富む岩片試料はホストとは独立に存在する。また、岩片中のかんらん石の鉄–マグネシウム比には、ホストと比較して大きなバラつき認められるため、岩片とホストが平衡化しているとは考えにくく、Rb–Sr 同位体系からみても岩片と全岩試料とを同一の系として取り扱うべきではない。このことを考慮して、岩片 9 試料から得られた年代値 (および初生 Sr 同位体比) を岩片の形成年代として考察する。以下、K–Ca 同位体系から得られた年代についても、岩片試料から得られた年代を岩片の形成年代と考える。

Bhola に含まれるアルカリに富む岩片 1 試料の分析値を、Y-74442 から得られたアイソクロン上にプロットすると、アイソクロンの best-fit line からのずれは大きいものの、誤差の範囲内にプロットされることがわかった。しかしながら、Bhola の岩片については信頼度の高い分析値が 1 点のみであるため、年代、および初生 Sr 同位体比の決定をおこなうことができなかった。

4.7.3. K–Ca 年代

Y-74442 のアルカリに富む岩片 7 試料、および比較として測定をおこなったコンドライト (Leedey (L6)) の分析値を表 4.3 に示す。

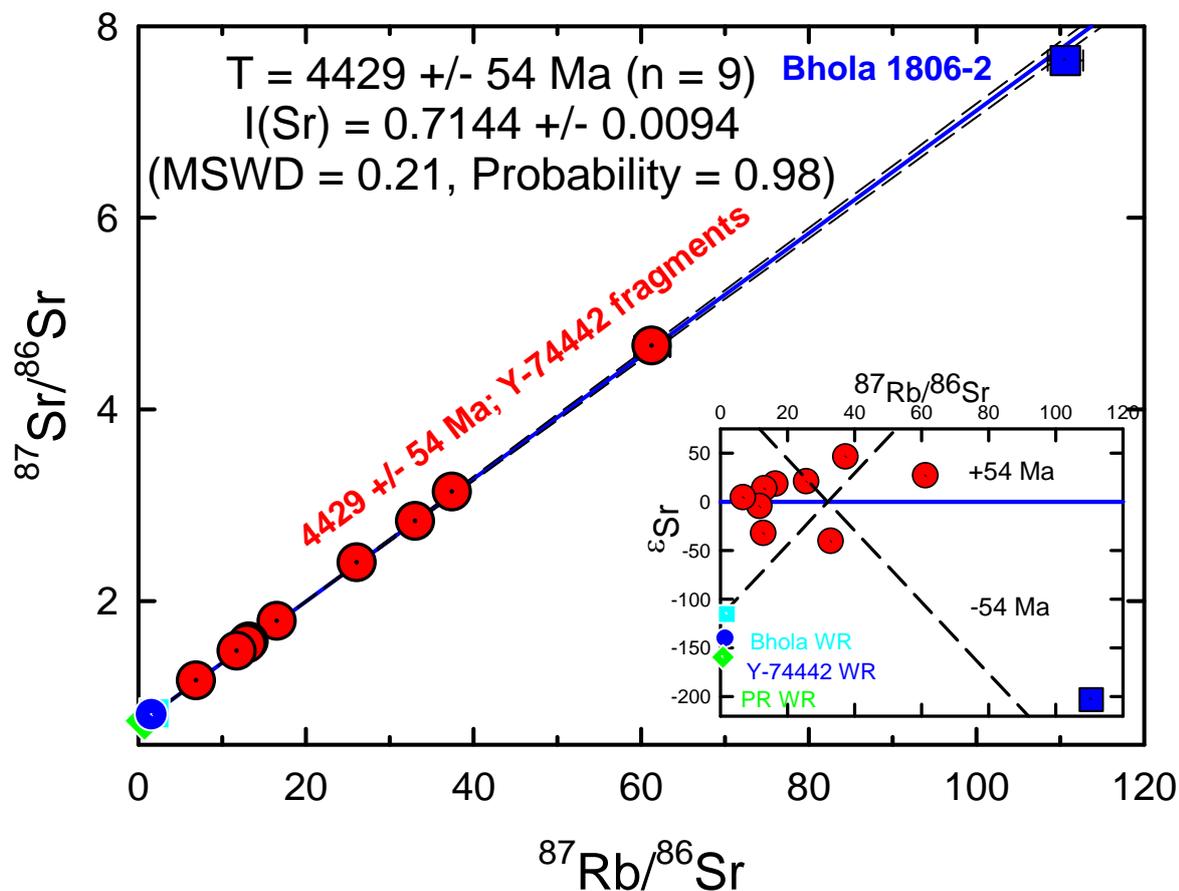


図 4.5 Rb-Sr アイソクロンダイアグラム

Y-74442 に含まれるアルカリに富む岩片 9 試料より得られる Rb-Sr アイソクロン年代は、 $4429 \pm 29 \text{ Ma}$ 、初生 Sr 同位体比は $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7144 \pm 0.0094$ であった。挿入図は、横軸に $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ 、縦軸に測定値のアイソクロン(best-fit line)からのずれ $\epsilon\text{Sr} = \left\{ \frac{(^{86}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{measured}}}{(^{86}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{best fit}}} - 1 \right\} \times 10^4$ をとり、測定値 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ がアイソクロンに対してどれほどのずれを持つかを示したものである。 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比の測定誤差は、図中のシンボルの大きさより小さい。比較として Y-74442, Bhola および Peace River (L6)全岩の測定値をプロットした。Y-74442 全岩の測定値は岩片のアイソクロンから大きく(-140 ϵ -units)外れる。

Bhola のアルカリに富む岩片 1 試料を同一アイソクロンダイアグラム上にプロットすると、Y-74442 の岩片の Rb-Sr アイソクロン上にはのるが、best-fit line からのずれは(-200 ϵ -units)大きい。

MSWD; Mean Squared Weighted Deviation 重み付き平均平方偏差

Yamato-74442 fragments & Whole-Rock

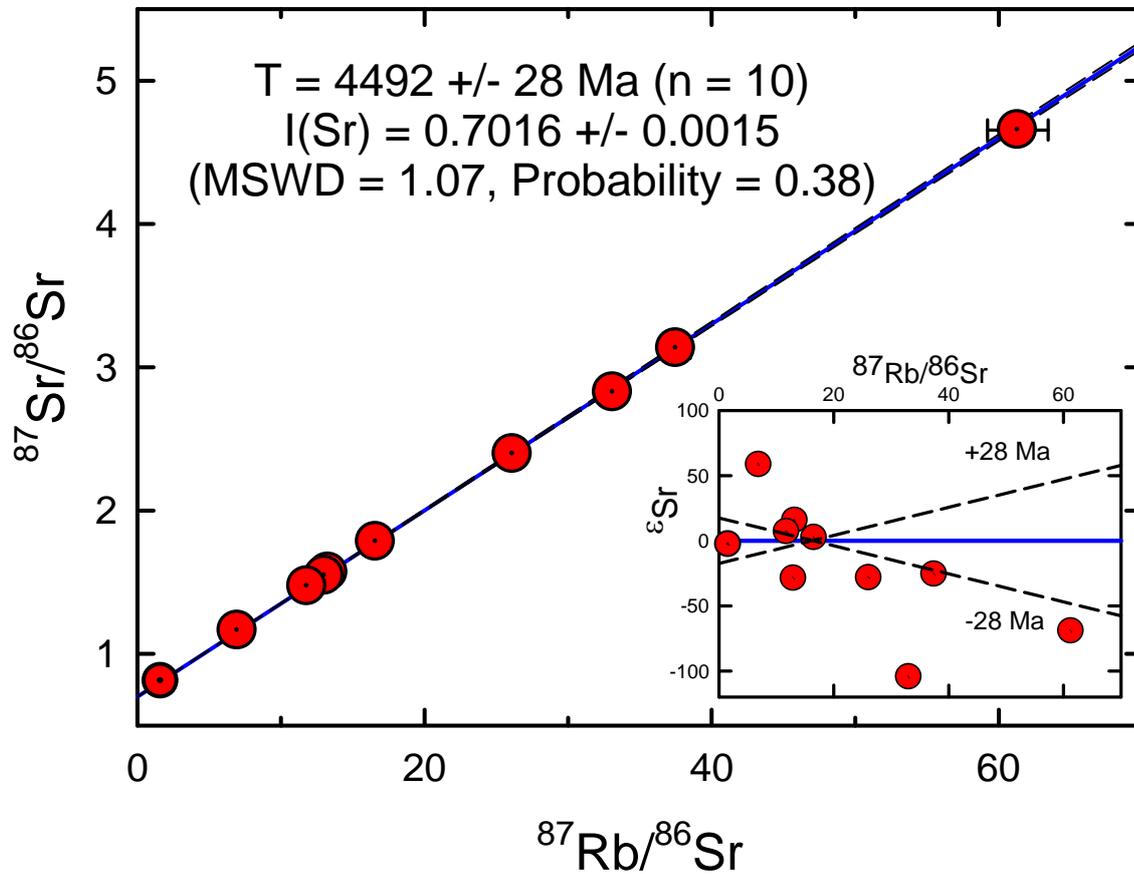


図 4.6 Y-74442 全岩試料を加えた Rb-Sr アイソクロンダイアグラム

Y-74442 のアルカリに富む岩片 9 試料に Y-74442 全岩試料を加えた 10 試料から得られる Rb-Sr アイソクロンダイアグラム。挿入図は、横軸に $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ 、縦軸に測定値のアイソクロン(best-fit line)からのずれ ${}^8\text{Sr} = [\{ (^{86}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{measured}} / (^{86}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{best fit}} \} - 1] \times 10^4$ をとり、測定値 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ がアイソクロンに対してどれほどのずれを持つかを示したものである。得られた Rb-Sr 年代は、 $4492 \pm 29 \text{ Ma}$ 、初生 Sr 同位体比は $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7016 \pm 0.0015$ であった。しかしながら、アルカリに富む岩片はホストと独立に形成されたことが示唆されるため、(第 2 章および図 4.7 参照) 得られた年代値は岩片の形成年代を示していないと考えられる。

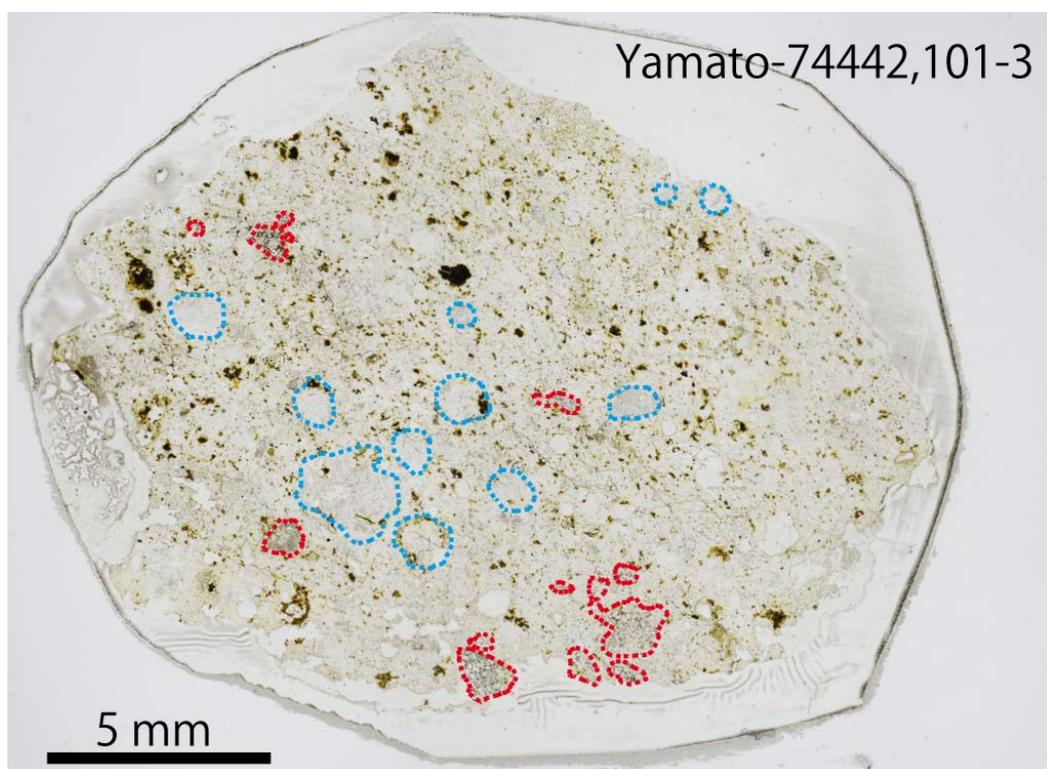


図 4.7 Y-74442,101-3 薄片の光学顕微鏡写真

アルカリに富む岩片（赤点線部）とホストとの境界は明瞭に確認され、コンドリュールおよびコンドリュール片（青点線部）が確認される。このことは、アルカリに富む岩片がホストと独立に形成されたことを示唆し、ホストとは同位体平衡に達していないと考えられる。そのため、岩片とホストの同位体組成は独立として考え、Rb-Sr および K-Ca アイソクロン年代の計算は、岩片から得られた測定値を基におこなった。

得られた試料の Ca 同位体比とある基準となる物質の Ca 同位体比との差は ϵ^XCa を用いて表される。ここで ϵ^XCa は、

$$\epsilon^XCa = \left[\frac{\left(\frac{X}{44}Ca \right)_{sample}}{\left(\frac{X}{44}Ca \right)_{std}} - 1 \right] \times 10^4 \quad (13)$$

である。アルカリに富む岩片試料の $\epsilon^{40}Ca$ は、他の惑星物質(Marshall and DePaolo, 1989; Simon *et al.*, 2009; Caro *et al.*, 2010)と比較して有意に高く、 ^{40}K の壊変寄与の ^{40}Ca を十分に確認することができた(図 4.8)。Y-74442, 120-10 の測定値は、K 存在度が高いが、 $^{40}Ca/^{44}Ca$ 比は低く、他の試料から得られるアイソクロンから大きく外れるため、計算から除外した。Y-74442 のアルカリに富む岩片 6 試料から得られた K-Ca 同位体分析値より得られた K-Ca 年代は、 4513 ± 230 Ma (2 σ error)を示し、初生 Ca 同位体比は、 $^{40}Ca/^{44}Ca = 47.1587 \pm 0.0032$ であった(図 4.9)。アイソクロンは Rb-Sr 系と同様に、Isoplot/Ex program (Ludwig 2009)を用いて求め、崩壊の分岐比は $\lambda_{\beta}/\lambda_{e.c.} = 89.52/10.48 = 8.54198$ とした。Rb-Sr 年代に比べ K-Ca 同位体系から得られた年代の中心値 4513 Ma はやや古い年代を示すが、誤差の範囲内で一致する。試料の中で、特にカリウム濃度が高く、 ^{40}K の壊変寄与が大きいと考えられる 3 試料の分析値から得られる K-Ca 年代は、 4511 ± 170 Ma (2 σ error)であり、年代の中心値はほぼ変わらないが、誤差は小さくなる。このことから、 ^{40}K の壊変寄与の小さい試料について Ca 同位体の分析誤差が大きいため、年代データの不確かさが拡大していることがわかる。

Bhola に含まれるアルカリに富む岩片 1 試料の分析値を、Y-74442 から得られたアイソクロン上にプロットすると、アイソクロンから明らかに外れ、K-Ca 年代は Y-74442 に含まれる岩片とは異なると考えられる(図 4.9)。

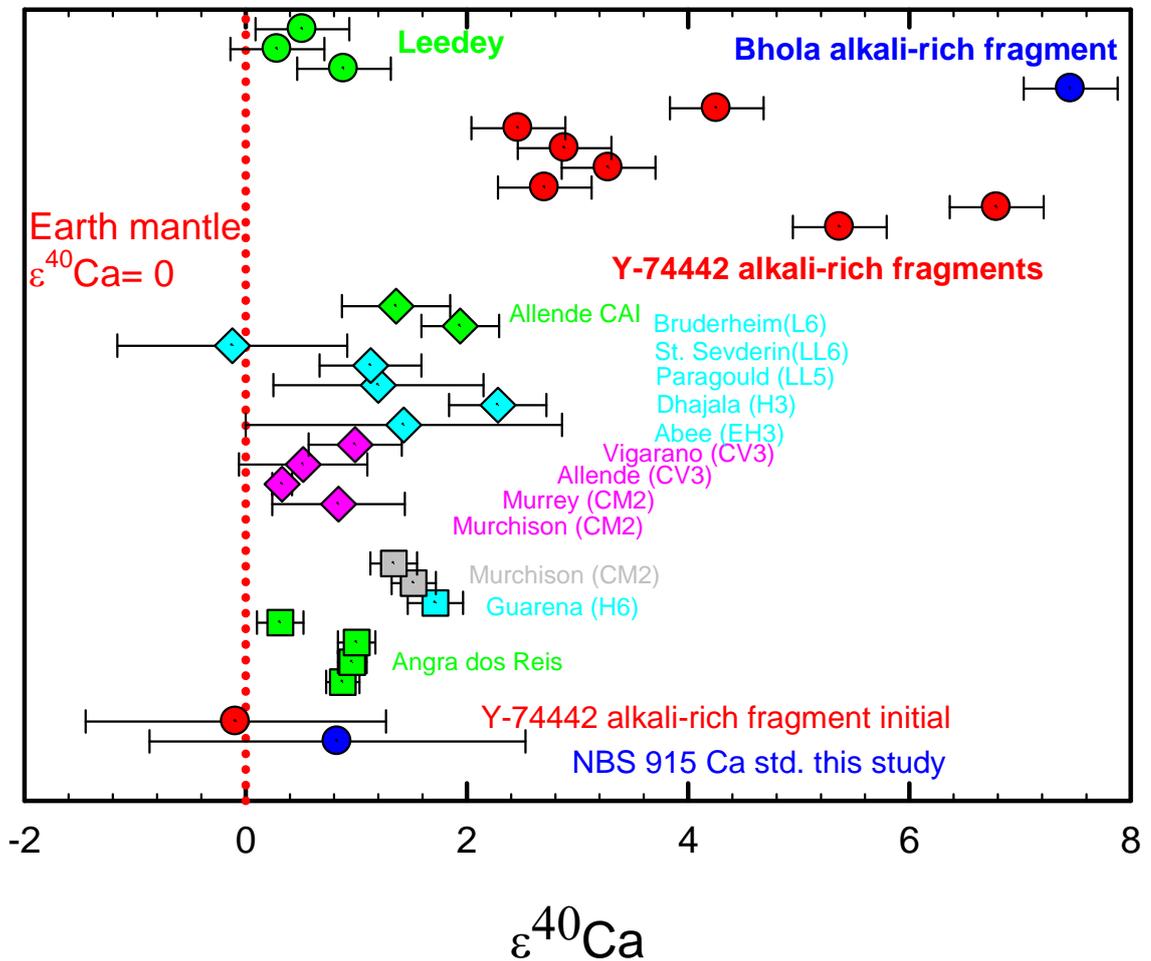


図 4.8 Y-7444 に含まれるアルカリに富む岩片のカルシウム同位体組成

Y-74442 に含まれるアルカリに富む岩片の $\epsilon^{40}\text{Ca}$ 値は、他の惑星物質と比較して有意に高く、 ^{40}K の壊変寄与が十分に確認できる。

Symbol, square; Caro et al. (2010), diamond; Simon et al. (2009).

$(^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca})_{\text{Earth mantle}} = 47.15832$

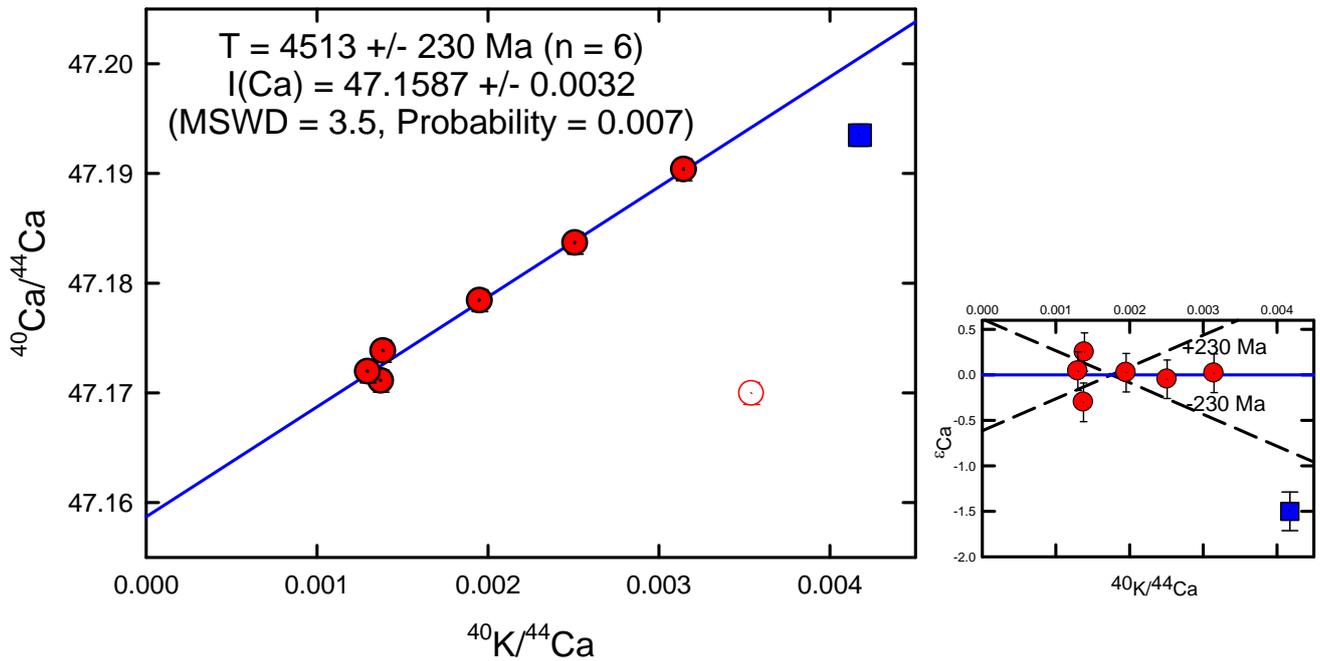


図 4.9 K-Ca アイソクロンダイアグラム

Y-74442に含まれるアルカリに富む岩片6試料からより得られるアイソクロンから求めたK-Ca年代は、 $4513 \pm 230 \text{ Ma}$ であり、初生Ca同位体比は $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca} = 47.1587 \pm 0.0032$ であった。 $^{40}\text{K}/^{44}\text{Ca}$ の測定誤差は、図中のシンボルの大きさより小さい。右図は、横軸に $^{40}\text{K}/^{44}\text{Ca}$ 、縦軸に測定値のアイソクロン(best-fit line)からのずれ $\epsilon_{\text{Ca}} = \left\{ \frac{(^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca})_{\text{measured}}}{(^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca})_{\text{best fit}}} - 1 \right\} \times 10^4$ をとり、測定値 $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ がアイソクロンに対してどれほどのずれを持つかを示したものである。Y-74442, 130-7はアイソクロンから明らかに外れる(best-fit lineからのずれは-5.1 ϵ -units) (白抜き赤丸)。

Bholaのアルカリに富む岩片1試料を同一アイソクロンダイアグラム上にプロットすると、Y-74442の岩片のK-Caアイソクロン上にはのらない(best-fit lineからのずれは-1.5 ϵ -units)。

MSWD; Mean Squared Weighted Deviation 重み付き平均平方偏差

4.8. 議論

4.8.1. 先行研究との比較

Y-74442 に含まれるアルカリに富む岩片の Rb–Sr 年代は 4429 ± 54 Ma を示し、初生 Sr 同位体比は $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7144 \pm 0.0094$ であった。これに対し、40 年以上前におこなわれた Kempe and Müller (1969) の研究による Krähenberg に含まれるアルカリに富む岩片の Rb–Sr 同位体年代学的研究から得られた Rb–Sr 年代、および初生 Sr 同位体比は、それぞれ 4662 ± 28 Ma, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.6989 \pm 0.0010$ であった。Minster and Allègre (1981) は、Kempe and Müller (1969) の分析データについて、Rb の同位体質量分別を考慮していないこと、およびスパイクの補正に問題があることを指摘している。また、Y-74442 に含まれるアルカリに富む岩片と Bhola のアルカリに富む岩片の K–Ca 年代が異なることから、Y-74442, Krähenberg, Bhola それぞれに含まれるアルカリに富む岩片の形成年代は異なると考えられる。Okano *et al.* (1990) は Y-74442 の全岩試料と 2 種類の分離試料である暗色岩片、およびホストに富む試料の 3 試料から、Y-74442 の Rb–Sr 年代は 4593 ± 520 Ma, 初生 Sr 同位体比は $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.700 \pm 0.020$ であることを報告した。Okano *et al.* (1990) の分析した暗色岩片は、Rb/Sr = 0.567 であり、他の 2 試料（全岩試料、およびホストに富む試料）より低く、本論で分析をおこなったアルカリに富む岩片とは異なる岩片であると考えられる。また、得られた Rb–Sr 年代は、アルカリに富む岩片試料、コンドルール、マトリクス、および他の岩片試料を含む混合物に対する年代と考えられ、Y-74442 のアルカリに富む岩片の年代値ではない。

得られた年代が先行研究と異なる原因を上述のように解釈したうえで、Y-74442 に含まれるアルカリに富む岩片に関して Rb–Sr、および K–Ca 年代について考察し、初生 Sr 同位体比から、岩片の起源物質、および形成過程について議論する。

4.8.2. アイソクロンの検証

アイソクロン法によって得られた年代値が、他の地質学的情報と矛盾し、得られた直線がアイソクロンを示していないことがある。例えば、互いに起源の異なる 2 種類以上の混合物の分析値も、アイソクロンダイアグラムにおいて 1 つの直線上にのり、混合線 (mixing line) が得られる。2 つの成分が様々な割合で混合した場合、それらがアイソクロンダイアグラムにおいて直線上にプロットされる理由を Rb–Sr 同位体系を例として説明すると次のようになる。

アイソクロンダイアグラムに物質 a と物質 b の $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ 比、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比をプロットする。2 点から得られた直線を $y = mx + C$ とすると、それぞれの $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ 比、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比は次のように表すことができる。

$$\left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}}\right)_a = m \left(\frac{{}^{87}\text{Rb}}{{}^{86}\text{Sr}}\right)_a + C \quad (14)$$

$$\left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}}\right)_b = m \left(\frac{{}^{87}\text{Rb}}{{}^{86}\text{Sr}}\right)_b + C \quad (15)$$

したがって、

$${}^{87}\text{Sr}_a = m {}^{87}\text{Rb}_a + C {}^{86}\text{Sr}_a \quad (16)$$

$${}^{87}\text{Sr}_b = m {}^{87}\text{Rb}_b + C {}^{86}\text{Sr}_b \quad (17)$$

物質 a 中の ${}^{87}\text{Sr}$ の混合率を f とすると、物質 b 中の ${}^{87}\text{Sr}$ の混合率は $(1-f)$ で表すことができる。ここで混合物 M について考えると、 ${}^{87}\text{Sr}_M$ 、 ${}^{87}\text{Rb}_M$ 、 ${}^{86}\text{Sr}_M$ のモル数は次式で与えられる。

$${}^{87}\text{Sr}_M = f {}^{87}\text{Sr}_a + (1-f) {}^{87}\text{Sr}_b \quad (18)$$

また、全ての $y = mx + C$ 上で ${}^{87}\text{Sr}/{}^{87}\text{Rb} = m$ より、

$${}^{87}\text{Rb}_M = f {}^{87}\text{Rb}_a + (1-f) {}^{87}\text{Rb}_b \quad (19)$$

$${}^{86}\text{Sr}_M = f {}^{86}\text{Sr}_a + (1-f) {}^{86}\text{Sr}_b \quad (20)$$

すなわち、(7)-(13)式より、

$$\begin{aligned} {}^{87}\text{Sr}_M &= f(m {}^{87}\text{Rb}_a + C {}^{86}\text{Sr}_a) + (1-f)(m {}^{87}\text{Rb}_b + C {}^{86}\text{Sr}_b) \\ &= m(f {}^{87}\text{Rb}_a + {}^{87}\text{Rb}_b - f {}^{87}\text{Rb}_b) + C(f {}^{86}\text{Sr}_a + {}^{86}\text{Sr}_b - f {}^{86}\text{Sr}_b) \\ &= m {}^{87}\text{Rb}_M + C {}^{86}\text{Sr}_M \end{aligned} \quad (21)$$

したがって、

$$\left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}}\right)_M = m \left(\frac{{}^{87}\text{Rb}}{{}^{86}\text{Sr}}\right)_M + C \quad (22)$$

となり、物質 a、および b の混合物から得られる混合線も同一の傾き、同一の切片を持つ直線になることがわかる。

この直線は偽アイソクロン(pseudo-isochron; false-isochron; fictitious-isochron)と呼ばれており、同位体年代学的研究をおこなう上で十分に注意を払う必要がある。Rb-Sr アイソクロンダイアグラム上で得られた直線から算出された年代値が偽りかどうかは、初生

Sr 同位体比と 1/Sr 比を用いて検証することができる(Faure, 1977)。得られた年代値が疑わしく、他の同位体系で得られた年代(t)が真の値であると考えられた場合、この年代値 t を用いて、改めて試料ごとの初生 Sr 同位体比を計算する。縦軸に初生 Sr 同位体比、横軸に 1/Sr (重量濃度の逆数) をとった図に算出された値をプロットした時、直線性のある関係が認められると、アイソクロン上で得られた直線が 2 つの物質の混合により生じた偽りのアイソクロンの可能性があるとして解釈される。

Y-74442 のアルカリに富む岩片それぞれの $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 測定値とそれぞれの Sr 濃度 ($1/[\text{Sr}]$ 濃度)、および $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ 測定値とそれぞれの Ca 濃度 ($1/[\text{Ca}]$ 濃度) との間に関係性は認められず、2 成分の混合ラインではないことを示している(図 4.11)。このことは、アイソクロンダイアグラムで得られた直線がアルカリに富む岩片のアイソクロンであることを意味する。得られた年代 $4429 \pm 54 \text{ Ma}$ はアルカリに富む岩片がメルトから結晶化した年代を示している。

4.8.3. 起源物質の化学的特徴の推定

横軸に Rb–Sr 年代(T)、縦軸に初生 Sr 同位体比(I_{Sr})をとったダイアグラム(T–I ダイアグラム)を用いることによって、惑星物質の Sr 同位体比の進化を議論することができる(図 4.12)。太陽系最古の物質は CAI と考えられており、 ^{207}Pb – ^{206}Pb 同位体系から得られた形成年代は 4568 Ma である(Bouvier and Wadhwa, 2010)。また、CAI の初生 Sr 同位体比は $I_{\text{Sr}} = 0.69889$ (Gray *et al.*, 1973) である。惑星起源物質の Sr は全てこの $T = 4568 \text{ Ma}$, $I_{\text{Sr}} = 0.69889$ から進化したと仮定する。ある時刻 T_0 から時刻 T までの Sr 同位体比($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)の進化を考えた時、Sr 同位体比の進化(^{87}Rb が壊変し、 ^{87}Sr が生成され、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比が大きくなる)に必要な出発物質の Rb/Sr 値(時間平均 Rb/Sr 値; time-averaged Rb/Sr value)は次式により与えられる。

$$\left(\frac{\text{Rb}}{\text{Sr}}\right)_{\text{source}} = \frac{Ab^{86}\text{Sr} * WRb}{Ab^{87}\text{Rb} * WSr} \times \left(\frac{^{87}\text{Rb}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{\text{source}} = 0.3456 \times \frac{\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_T - \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{T_0}}{\exp(\lambda T_0) - \exp(\lambda T)} \quad (23)$$

ここで、 $Ab^{86}\text{Sr}$ 、および $Ab^{87}\text{Rb}$ は ^{86}Sr , ^{87}Rb それぞれの同位体存在度、 WSr , WRb は Sr, Rb

それぞれの原子量である。また、 $\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_T$ は時刻 T における $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比であり、 λ は ^{87}Rb

の壊変定数 $\lambda = 1.402 \times 10^{-11} \text{ a}^{-1}$ である。

LL コンドライト全岩の Rb–Sr 年代は $4514 \pm 14 \text{ Ma}$ であり、初生 Sr 同位体比は(I_{Sr}) $_{\text{LL}} = 0.699015$ であることが報告されている(Minster and Allègre, 1981)。LL コンドライト全岩について、 $T = 4568 \text{ Ma}$ から $T_{\text{LL}} = 4541 \text{ Ma}$ までの時間に出発物質 $I_{\text{Sr}} = 0.69889$ から (I_{Sr}) $_{\text{LL}} = 0.699015$ まで Sr 同位体が進化するために必要な Rb/Sr 値は、0.107 である。これは、太陽

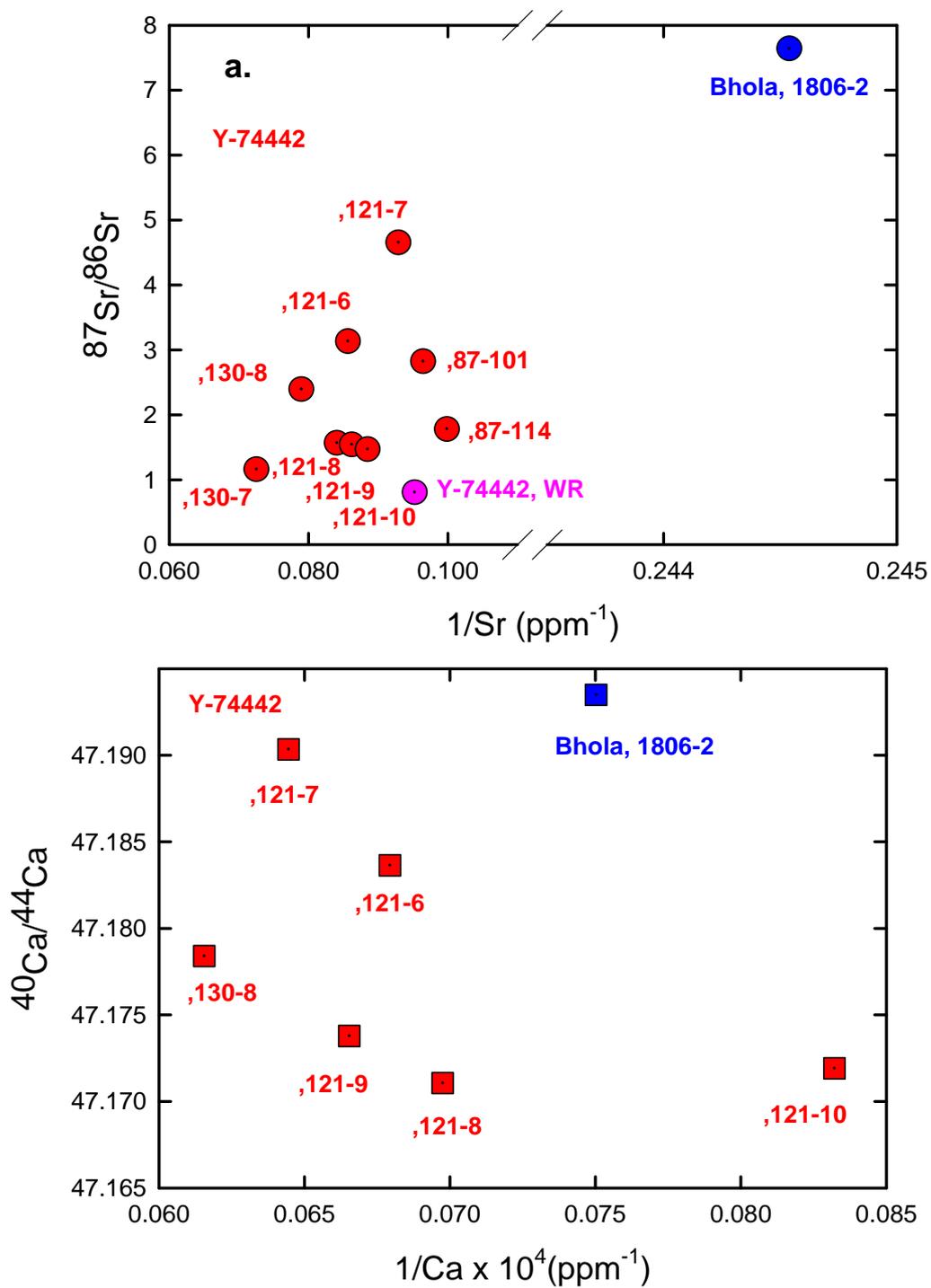


図 4.10 アイソクロンの検証

- a. Y-74442, Bholia に含まれるアルカリに富む岩片および Y-74442 全岩の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 測定値と $1/[\text{Sr}$ 濃度] による検証
 - b. Y-74442, Bholia に含まれるアルカリに富む岩片の $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ 測定値と $1000/[\text{Ca}$ 濃度] による検証
- a, b 共に直線性は認められず、得られたアイソクロンが偽りのアイソクロンではないことが示された。

組成の Rb/Sr 比(0.467) 、および CI コンドライトの Rb/Sr 比(0.296)と比較して低い値である。一方で、Y-74442 に含まれるアルカリに富む岩片の時間平均 Rb/Sr 値は、Rb/Sr = 2.58 (+0.91/-0.93)であり、LL コンドライト全岩の Rb/Sr 比に比べ極めて高く、太陽組成、および CI コンドライトの Rb/Sr 比と比較しても 5–10 倍程度高い値である。初生 Sr 同位体比は、アイソクロンダイアグラムの y 切片の値であり、原点(x,y) = (0,0)から離れたデータポイントから y 切片を求める時、原点に近いデータポイントから求める場合と比較して大きな誤差が生じ得る。アルカリに富む岩片は、Rb 存在度が極めて高い一方で、コンドライト的な Sr 存在度を持つため、得られる $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ 値は高く (原点から離れている)、アイソクロンから初生 Sr 同位体比を求める上で、比較的大きな誤差が生じる。しかしながら、最も低い初生 Sr 同位体比の値を用いて時間平均 Rb/Sr 値を求めた場合でも、その値は Rb/Sr ~1.65 であり、LL コンドライト全岩、太陽組成、および CI コンドライトの全てに対して有意に高い。Rb の濃集が Y-74442 母天体上で $T=4429\text{ Ma}$ に起きたとすると、 ^{87}Rb 壊変起源の ^{87}Sr は 4429 Ma において存在しないため、アルカリに富む岩片の初生 Sr 同位体比 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) $_{T=4429\text{ Ma}}$ は、 $T=4429\text{ Ma}$ における LL コンドライト全岩の Sr 同位体比と同等の値をとるはずである。アルカリに富む岩片の比較的若い形成年代 $4429 \pm 54\text{ Ma}$ と高い初生 Sr 同位体比 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7144 \pm 0.0094$ 、および高い時間平均 Rb/Sr 値[Rb/Sr = 2.58 (+0.91/-0.93)]は、Rb (アルカリ元素) の濃集が岩片の固化した時期より前に、すなわち太陽系のごく初期に起きたことを強く示唆する。4568 Ma から 4429 Ma までの岩片の Sr 同位体の進化を与えた(Rb/Sr = 2.58 を与えた)、元素分別を前期アルカリ元素分別過程として議論をおこなう。

Rb–Sr アイソクロンが得られた 9 試料の岩片の (現在の) Rb 濃度は、30–160 ppm である。一方で、Sr 濃度はほぼ均質である(11–12 ppm)。ゆえに、それぞれの Rb/Sr 比、Rb/Sr = 2.28 (Y-74442,130-7) ~ 15.1 (,121-7)と幅をもち、平均すると Rb/Sr ~7 である。この値は、アルカリに富む岩片の 4568 Ma から 4429 Ma までの Sr 同位体の進化時の Rb/Sr = 2.58 よりも高い。岩片は、ハンドピックで選別し、同定をおこなった試料であるため、ガラスに富む (比較的アルカリに富む)、かんらん石に富む (比較的アルカリに乏しい) ような、偏った選別であった可能性は否定できないが、Rb/Sr 比の変動はこの偏りのみでは説明できない。したがって、Rb/Sr 比の不均質性は 4429 Ma で岩片の Rb–Sr 同位体系が閉鎖系となった後に、それぞれの岩片に対して Rb の分別 (主に付加) があったことを示唆する。Rb の付加を与えた 4429 Ma の元素分別を後期アルカリ元素分別として議論する。

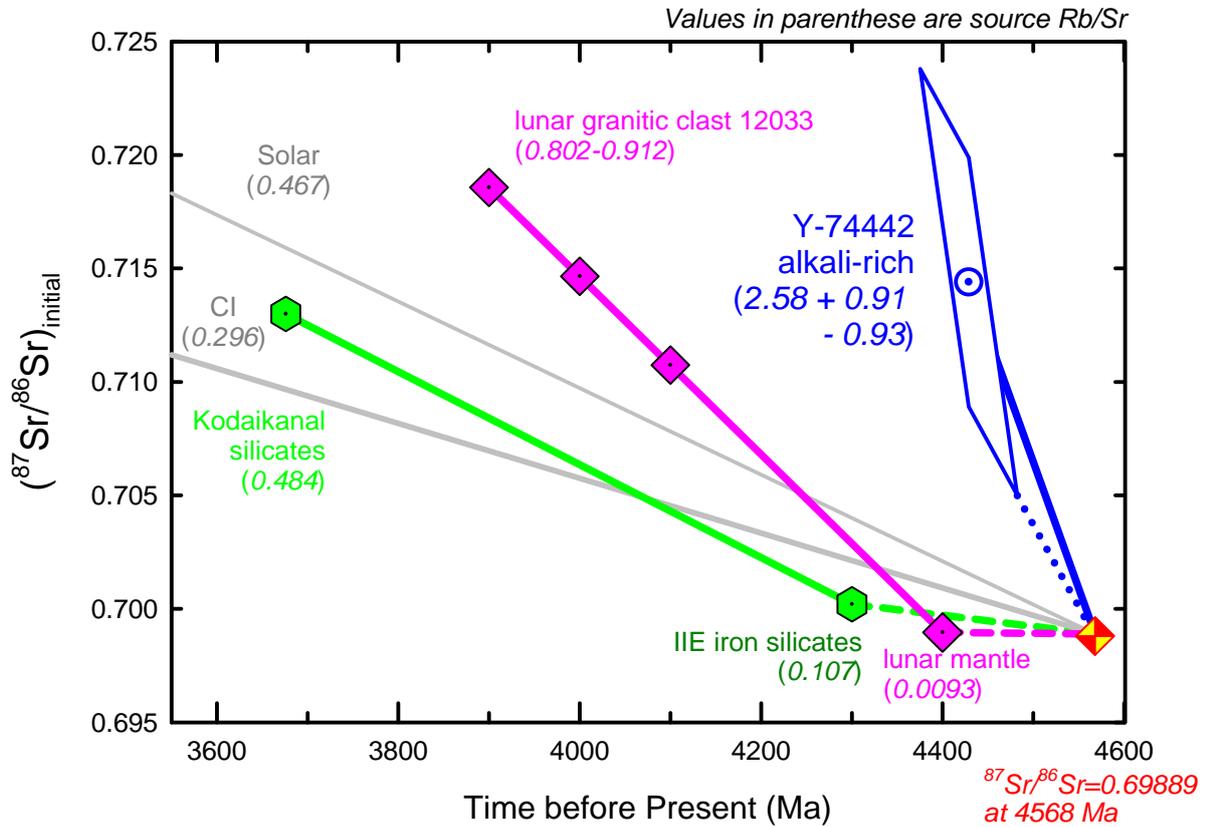


図 4.11 Time vs Initial ratio of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (T-I)ダイアグラム

Y-74442に含まれるアルカリに富む岩片のSr同位体($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)の進化線と、月の花崗岩片およびKodaikanal IIE鉄隕石のSr同位体比の進化線を比較すると、出発物質をCAI(T = 4568 Ma, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.69889$)として、それぞれの初生Sr同位体比への進化に必要な時間平均Rb/Sr比(time-averaged Rb/Sr ratio)は2.58, 0.802-0.912, 0.484であり、Y-74442のRb/Sr比は有意に高いことが示された。また、Yamato-74442の岩片のtime-averaged Rb/Sr ratioはCIコンドライトのRb/Sr比より10倍近く高かった。誤差範囲内で取り得るY-74442の岩片のRb/Sr比の下限值は、Rb/Sr = 1.65であった(青点線の進化)。下限値を考慮しても、Y-74442の岩片のRb/Sr比は、結晶分化を経験した惑星物質や、CIコンドライトおよび太陽組成と比較して、有意に高かった。

4.8.4. 前期アルカリ分別過程(4568 ~ 4429 Ma)

Y-74442のアルカリに富む岩片の(^{87}Rb の放射壊変寄与の)高い初生Sr同位体比は、4429 Maのアルカリ元素の濃集過程のみで説明することはできない。Wlotzka et al. (1983)はアルカリに富む岩片の元素分別過程について、(1) マグマの結晶分化(固相-液相分配)、(2) 液相不混和、(3) 衝撃溶融過程における蒸発-凝縮(気相-液相分配)、および(4) Na-Kの気相を介した交換反応を挙げ、(4) Na-Kの気相を介した交換反応がもっともらしいと結論している。本論では、同様に、(1)-(4)の元素分別過程について考察をおこない、アルカリに富む岩片の起源物質として考え得る(5) コンドライトに認められる岩塩結晶、および(6) 原始太陽系星雲中でのアルカリ元素凝縮物について新たに議論する。

マグマの結晶分化

Rb(アルカリ元素)はイオン半径が大きい不適合元素であるため、液相に分配される。そのため、マグマが冷え固まり、火成岩を生成する結晶分化作用において残液にアルカリ元素が濃集する、もしくは部分溶融において液相にアルカリ元素がはき出される。したがって、マグマの結晶分化作用は、アルカリ元素に富む岩片の高い Rb/Sr 比を説明し得る。母天体上において結晶分化作用が 4429 Ma より極めて早い時期に起き、岩片の Rb, Sr の分別が起きたと仮定する。

火成作用によりアルカリ元素が濃集した惑星物質の例として、Kodaikanal IIE 鉄隕石中のカリ長石を含むケイ酸塩包有物と、アポロ月試料 (12033)中の花崗岩片が挙げられる。Kodaikanal IIE 鉄隕石中のケイ酸塩包有物の形成年代(Rb-Sr、および U-Pb 年代)は 3676 Ma であり、初生 Sr 同位体比は $I_{\text{Sr}} = 0.713 \pm 0.020$ である(Burnett and Wasserburg, 1967; Göpel et al., 1985) (図 4.13)。 $T = 4568 \text{ Ma}$, $I_{\text{Sr}} = 0.69889$ を出発物質として、同様に時間平均 Rb/Sr 値を求めると、ケイ酸塩包有物の起源物質の持つ Rb/Sr は 0.368 となり、CI コンドライトもしくは太陽組成の Rb/Sr 比と同等の値を示す。ここで、IIE 鉄隕石母天体の典型的な分化年代 4300 Ma (Bogard et al. 2000)までに、母天体でケイ酸塩包有物のアルカリ元素分別が生じ、その後 3676 Ma に衝撃変成作用で溶融、および結晶化したとする。この場合の時間平均 Rb/Sr 値は 4300 Ma から、3676 Ma までの値となり、起源物質の Rb/Sr 比は 0.484 となる。 $T = 4568 \text{ Ma}$, $I_{\text{Sr}} = 0.69889$ を出発物質とした時より 30%ほど値は高くなるが、いずれの場合も起源物質の Rb/Sr 比は、Y-74442 に含まれるアルカリに富む岩片の起源物質の 1/5~1/7 程度である。また、月の花崗岩片が月のマントル物質($T = 4400 \text{ Ma}$, $I_{\text{Sr}} = 0.698954$; Nyquist et al., 1994)から進化したとして、時間平均 Rb/Sr 値を求めると、Rb/Sr = 0.802-0.912 (Shih et al., 1994)となる。この花崗岩片の起源物質についても、Rb/Sr 比はアルカリに富む岩片の起源物質の 1/2 程度である。アルカリに富む岩片の起源物質の Rb/Sr 比が、とり得る下限値(Rb/Sr = 1.65)であったと仮定しても、Kodaikanal ケイ酸塩包有物、および月の花崗岩片と比較して 2 倍以上高い。また、Y-74442, Bhola, Krähenberg のアルカリに富む岩片

のバルク組成が、アルカリ元素分別を除いて、それぞれのホスト、および非平衡普通コンドライト中のコンドリュールの化学組成と一致することは、これらの岩片が結晶分化作用によるものではないことを支持する。さらに、Wlotzka *et al.* (1983)によれば、Bhola, Krähenberg に含まれるアルカリに富む岩片の希土類元素存在度は、Eu の負の異常を除いてコンドライト的であり、結晶分化作用による元素分別の痕跡は認められない。岩石組織の酷似した Y-74442 と Bhola, Krähenberg のアルカリに富む岩片の元素分別過程が同一、もしくは同様のものであるとすれば、マグマの結晶分化によってアルカリ元素分別が起きたとは考えにくい。

液相不混和

Roedder (1951)は、K, Al, Si に富む液相とより塩基性で Fe に富む液相の不混和性を実験的に示した。月試料中には、液相不混和の履歴を顕著に残した包有物が確認されている (Roedder and Weiblen, 1970)。この液相不混和によって、K に富み Na に乏しくなるようなアルカリ元素の分別は説明され得ると考えられる。しかしながら、Y-74442 に含まれる岩片は Bhola, Krähenberg に含まれる岩片と同様に、かんらん石とアルカリ元素(K, Rb, Cs)に富むガラス質石基からなり、そのバルク組成はアルカリ元素の分別を除いてホストの組成とほぼ等しく(第2章 2.4.1.参照)、Al や Si に富む組成ではない。アルカリ元素に富むガラス質石基の形成と、岩片中で共存しているかんらん石の形成を独立に考える液相不混和での元素分別は、現実的なものではなく、Wlotzka *et al.* (1983)においても、Bhola および Krähenberg に含まれる岩片について、同様の言及がなされている。さらに、彼らは Bhola, Krähenberg に含まれるアルカリに富む岩片から Eu の負の異常が認められることに触れ、液相不混和によって岩片の元素分別が液相不混和で起きたならば、2 価の Eu (Eu^{2+})は、K に乏しい塩基性な液相に比べ、K に富む液相に分配され、Eu に富む正の異常が認められると考察し、液相不混和による元素分別過程に否定的である。

衝撃溶融過程における蒸発-凝縮

Y-74442, Bhola, Krähenberg の岩片に認められる、Na に乏しく K, Rb, Cs に富む特徴的なアルカリ元素分別は、衝撃溶融過程を経験した物質に普遍的に認められるものではなく、一般に、コンドライトの衝撃溶融により生じたガラスは Na に富み、K/Na は極めて小さい ($\ll 1$) (e.g. Niihara *et al.*, 2011)。そのため、アルカリ元素の分別が、母天体上での衝撃溶融による蒸発-凝縮過程において起きたと仮定すると、アルカリ相互の元素分別を説明することが困難である。コンドライト母天体上での衝撃溶融によって、岩片のアルカリ元素分別が起きたとは考えにくい。

気相を介した Na, K の元素交換反応

Wlotzka *et al.* (1983)は、Bhola, Krähenberg 中の岩片のアルカリ元素分別は、アルカリ

長石とコンドライト母天体に存在する気相との間、および気相を介した長石間の Na と K (K より重いアルカリ元素) の交換反応によって起きたと結論した。彼らは、LL コンドライト母天体で形成された、アルカリ長石が低温で固溶体分離し、カリ長石が形成されたことを仮定して、これらのカリ長石が低温で気相と反応することで K の濃集が起きたと述べている。Bhola, Krähenberg のホストに含まれる斜長石は K に乏しく、Na に富むことを積極的な根拠としているが、アルカリ元素分別が起きた後、カリ長石が溶融、および急冷過程を受ける（アルカリに富む岩片が形成される）上で、固溶体分離により生じたカリ長石と斜長石の広域にわたる空間的な分離は難しいと考えられ、K と Na の十分な分別が起こるとは考えにくい。また、アルカリに富む岩片の組織を説明する形成過程については、言及されておらず、カリ長石の形成がいつであったか、その後どのような過程で岩片が形成されたかは明確でない。しかしながら、カリ長石が極めて早い時期に形成され、K (および Rb, Cs) の選択的な濃集が初期太陽系で起きたとすれば、岩片の Sr 同位体の進化を説明し得る。

岩塩結晶および塩水

角礫岩コンドライトである Monahans (H5), Zag (H3-6) から、塩化ナトリウムの結晶である岩塩結晶 (halite)、および塩化カリウムの結晶であるカリ岩塩結晶 (sylvite) がみついている (Zolensky *et al.*, 1999a, b)。Monahans はレゴリス角礫岩コンドライトであり、これらの岩塩結晶は数百 μm ~ 数 mm の大きさのものがみつかり、みつかった岩相は最も太陽風の打ちこみのあった岩相であることがわかっている。これらの岩塩結晶中には、泡を含む塩水包有物が存在する。Monahans 中の 1 つの halite から得られた Rb-Sr モデル年代は、47 億年を示した。また、この halite の Rb/Sr 比は ~15 と高く (Rb; 3.75 ppm, Sr; 0.257)、 ^{87}Rb 放射起源の ^{87}Sr の過剰 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 3.59$) が認められたため、初期太陽系での形成物質であることが示唆された。Whitby *et al.* (2000) は Zag に含まれる halite から、消滅核種 ^{129}I の痕跡である ^{129}Xe を検出し、岩塩結晶が初期太陽系での形成物質であるという見解で一致している。Zolensky *et al.* (1999a) は、これらの岩塩結晶に含まれる塩水の起源が、小惑星内の流体か、彗星のような塩を含んだ氷天体であると推察した。また、Whitby *et al.* (2000) は、初期太陽系における蒸発残留岩の痕跡であると結論している。さらに、これらの岩塩結晶の水素、および酸素同位体の組成にはバラつきが認められ (δD ; Monahans, -330 ~ +1200 ‰; Zag, -300 ~ +90 ‰, $\Delta 17\text{O}$; Monahans, -16 ~ 18 ‰; Zag, +3 ~ +27 ‰) (Yurimoto *et al.*, 2010)、普通コンドライト母天体の水素、および酸素同位体組成とは異なることから、H コンドライト母天体とは異なる天体上で氷火山の活動 (cryovolcanism) によって形成され、Monahans の母天体へ飛来した可能性が示唆されている (Zolensky *et al.*, 2012)。Monahans 中の halite と共にみつかった、いくつかの sylvite は、最も高いもので ~500 ppm と高い Rb 濃度を示すが、その K 濃度は ~27 ‰ であり、K/Rb 比は ~500 である (Wieler *et al.*, 2000)。

Y-74442 に含まれるアルカリに富む岩片の K 濃度は平均で ~5450 ppm であり、Rb 濃度は平均で 77.9 ppm である。したがって、岩片の K/Rb 比は ~70 となり、岩塩結晶の K/Rb

比とは明らかに異なる。Y-74442 に含まれるアルカリに富む岩片の元素分別は重いアルカリ元素の存在度が相対的に高い特徴があり、岩塩結晶のアルカリ元素分別とは異なる。そのため、岩片のアルカリ元素分別を岩塩結晶と同様の元素分別に求めることはできない。

太陽系星雲での凝縮

原始太陽系星雲中での蒸発-凝縮過程において、難揮発性元素の凝縮の後、残留している気相（ガス）には比較的揮発性の高い元素存在度が高くなっていると考えられる。凝縮過程におけるアルカリ元素の凝縮する序列は十分に理解されていないが、Lodders *et al.* (2003)によれば、50%凝縮温度(太陽組成ガス；全圧 10^{-4} bar 下)は K (1006 K) > Na (958 K) > Rb (800 K) > Cs (799 K)であり、Rb, Cs は K, Na に比べ凝縮温度は低い。凝縮過程において、太陽系星雲の温度が下がると、アルカリ元素に富むガスが残り、その存在度は高くなると考えられる。Rb, Cs の化学的特徴が K に従うとすれば、Rb, Cs は K と同様にカリ長石をホストフェーズとして凝縮することが示唆されている(Lodders, 2003)。すなわち、Na と K, Rb, Cs は選択的に凝縮する可能性が示唆されており、これは Y-74442, Bhola, Krähenberg に含まれる岩片のアルカリ元素存在度パターンと一致する。岩片の Rb (および Cs)濃集は K の濃集に比べ著しく、より低温で凝縮する元素に富んでいる傾向が認められる(図 4.3)。比較的低温なガスが凝縮し、原始太陽系星雲中で、K より重いアルカリ元素が Na と分別して凝縮し、この凝縮物が岩片の起源物質であったと仮定した。

ここで、Y-74442 に含まれる岩片アルカリに富む岩片のコンドライト的な主要元素組成を説明するため、アルカリに富む凝縮物(成分 A)と苦鉄質なコンドライト物質(成分 B)との2成分混合モデルを提唱し、岩片の Sr、および Ca 同位体の進化について考察する。

i. Rb-Sr 同位体系からみた混合

2成分の混合が起きた年代を Rb-Sr 同位体系から得られた $T = 4429$ Ma とし、混合を受けた時の2成分それぞれの Rb, Sr 濃度、および $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比は異なるとする。すべての物質（成分）の Sr 同位体組成は、太陽系最古の物質と考えられている Allende 中の CAI の Sr 同位体組成($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.69889$; $T_0 = 4568$ Ma)から進化したと仮定する。アルカリに富む成分 A、および苦鉄質成分 B の $T = 4429$ Ma における $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比は次式で与えられる。

$$\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{X,T_1} = \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{X,T_0} + \left(\frac{^{87}\text{Rb}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{X,\text{source}} [\exp(\lambda t_0) - \exp(\lambda t_1)] \quad (24)$$

ここで、 $\left(\frac{^{87}\text{Rb}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{X,\text{source}}$ は成分 X (X = A or B)の $\frac{^{87}\text{Rb}}{^{86}\text{Sr}}$ 比、また、 $\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{X,T}$ は成分 X の時

刻 T における $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比である ($T_0 = 4568$ Ma, $T_1 = 4429$ Ma)。 λ は ^{87}Rb の壊変定数であり、 $\lambda = 1.402 \times 10^{-11} \text{ a}^{-1}$ である。 t は時刻 T から現在までの時間を表し、 $t_0 = 4568$ Myr, $t_1 = 4429$

Myr である。

アルカリに富む成分 A の混合比を f_A とすると、苦鉄質成分 B の混合比は $1-f_A$ で表すことができる。また、 $T = 4429$ Ma における混合物 M (アルカリに富む岩片) の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比は次式で与えられる。

$$\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{M,T=4429} = \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{A,T=4429} f_A \left(\frac{Sr_A}{Sr_M}\right) + \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{B,T=4429} (1-f_A) \left(\frac{Sr_B}{Sr_M}\right) \quad (25)$$

ここで、 Sr_A , Sr_B , Sr_M はそれぞれアルカリに富む成分 A、苦鉄質成分 B、混合物 M の Sr 濃度を示し、 $\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{M,T=4429}$ はアルカリに富む岩片の初生 Sr 同位体比 (= 0.7144 ±

0.0094) である。

また、苦鉄質成分 B、すなわち LL コンドライト全岩の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位体比は CAI の初生 Sr 同位体比 ($(I_{Sr})_{\text{ALL}} = 0.69889$; 4568 Ma から $\left(\frac{Rb}{Sr}\right)_{B,\text{source}} = 0.107$ (Minster and Allègre, 1981 よ

り算出) で 4429 Ma まで進化したと仮定すると、 $\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{B,T=4429} = 0.69953$ となる。

また、ここで、Sr 濃度、および Rb 濃度には次の関係式が成り立つ。

$$Sr_M = f_A Sr_A + (1-f_A) Sr_B \quad (26)$$

$$Rb_M = f_A Rb_A + (1-f_A) Rb_B \quad (27)$$

さらに、混合物 M の $(Rb/Sr)_M$ は、 $\left(\frac{Rb}{Sr}\right)_{M,\text{source}} = 2.58$ (下限値 1.65) で与える。

アルカリに富む成分 A、および苦鉄質成分 B の Sr 濃度、 Sr_A , Sr_B を与えることにより、アルカリに富む成分 A の Rb/Sr 比、および混合比 f_A を得ることができる。ここで、アルカリに富む成分 A は難揮発性元素に乏しいアルカリ元素に富む凝縮物を想定しているため Sr 濃度は、 $Sr_A = 0.1-10$ ppm を仮定した。また、苦鉄質成分 B の Sr 濃度は $Sr_B = 11.7-13.0$ ppm (コンドライト的、かつ Sr_M (アルカリに富む岩片の Sr 濃度平均 = 11.6 ppm) < Sr_B) を仮定した。この時、アルカリに富む成分 A の Rb/Sr 比は 20-32000 の値をとり、混合比は $f_A = 0.009-0.175$ となる。すなわち、成分 A と成分 B は A : B = 0.9 : 99.1 - 17.5 : 82.5 の割合で混合したことがわかった(図 4.14) (表 4.4)。

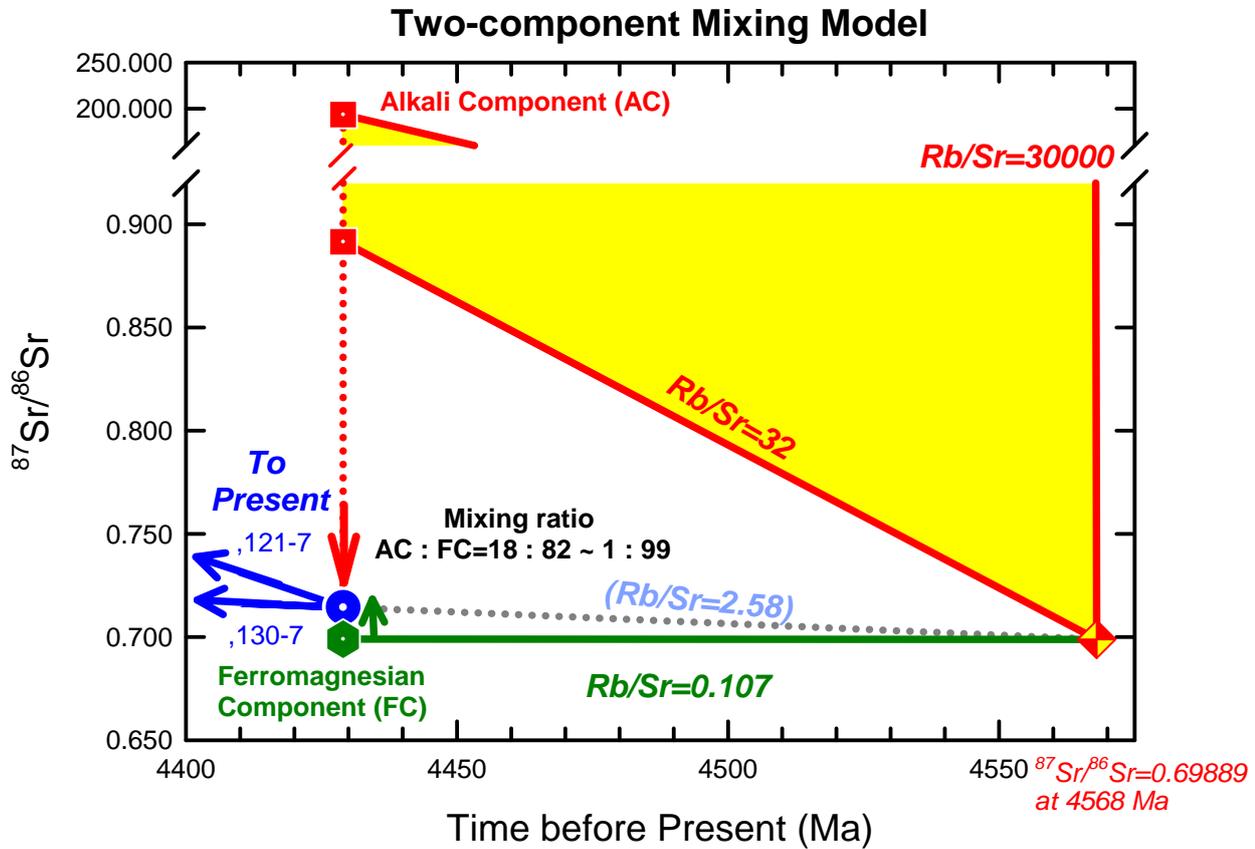


図 4.12 2 成分（アルカリに富む成分と苦鉄質成分）混合モデル

Y 太陽系星雲中での凝縮過程においてアルカリに富む成分(AC)が生成され、4429 Ma に苦鉄質成分(FC)と混合し、Yamato-74442 のアルカリに富む岩片が形成されたと仮定し、AC および FC の起源物質の Rb/Sr を与えると、それぞれの Sr 同位体比($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)は赤線と、緑線の進化線をたどる。さらに、混合物（アルカリに富む岩片）の初生 Sr 同位体比から、4429 Ma における AC と FC の混合比は、AC : FC = 0.9: 99.1~17.5:82.5 程度であったことがわかった。

表 4.42 成分混合のパラメータ(Rb-Sr 同位体系)

Sr _A (ppm)	Sr _B (ppm)	(⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr) _A (4429 Ma)	Mixing ratio (A.C. : F.C.)	(Rb/Sr) _A
0.1	11.7	193.6 (118.4)	0.9 : 99.1	32100 (19600)
	13.0	16.15 (10.18)	10.9 : 89.1	2570 (1580)
0.5	11.7	37.95 (23.4)	0.9 : 99.1	6200 (3790)
	13.0	3.693 (2.54)	11.2 : 88.8	499 (306)
1.0	11.7	18.49 (11.56)	0.9 : 99.1	2960 (1810)
	13.0	2.137 (1.581)	11.7 : 88.3	239 (147)
5.0	11.7	2.928 (2.060)	1.5 : 98.5	371 (227)
	13.0	0.892 (0.818)	17.5 : 82.5	32 (20)

Sr_A; アルカリに富む成分 A の Sr 濃度。

Sr_B; 苦鉄質成分 B の Sr 濃度。

(⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)_A (4429 Ma); 4429 Ma におけるアルカリに富む成分 A の ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比。括弧内は、アルカリに富む岩片の起源物質の Rb/Sr 比が下限値である 1.65 をとったと仮定したときの値。

Mixing ratio; 成分 A と B の混合比。

(Rb/Sr)_A; アルカリに富む成分 A の Rb/Sr 比。括弧内は、アルカリに富む岩片の起源物質の Rb/Sr 比が下限値である 1.65 をとったと仮定したときの値。

ii. K–Ca 同位体系からみた混合

同様に、K–Ca 系から得られた初生 Ca 同位体比から起源物質への制約を与えることができる。Rb–Sr 系と同様に、CAI などの太陽系星雲での形成物質の初生 Ca 同位体比を出発物質として Ca 同位体の進化を議論することが望ましいが、星雲物質の Ca 同位体比に関する研究例は数少ない(Niederer and Papanastassiou, 1984; Simon *et al.*, 2009 など)。基本的に K/Ca 比の低い物質の Ca 同位体は ^{40}K の壊変寄与を受けていないため、例えば地球マンツルの Ca 同位体比を最も始原的な同位体比として議論を展開しても問題ないと考えられ、先行研究においても出発物質を地球マンツルの Ca 同位体比として議論されている (Marshall and DePaolo, 1982 など)。Marshall and DePaolo. (1982)の分析によって得られた地球マンツルの $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ 比は $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca} = 47.15832$ (NBS 915; $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca} = 47.16223$ (Caro *et al.*, 2010)で規格化した値)であり、この $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ 比を出発物質として $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ 同位体の進化を考える。Y-74442 のアルカリに富む岩片の形成 (2 成分の混合) が、K–Ca 系から得られた年代 4513 Ma に起こったと仮定する。(25)式を K–Ca 系で書き換えると次のようになる。

$$\left(\frac{^{40}\text{Ca}}{^{44}\text{Ca}}\right)_{X,T_1} = \left(\frac{^{40}\text{Ca}}{^{44}\text{Ca}}\right)_{X,T_0} + \left(\frac{\lambda_\beta}{\lambda_{K\text{total}}}\right)\left(\frac{^{40}\text{K}}{^{44}\text{Ca}}\right)_{X,\text{source}} [\exp(\lambda t_0) - \exp(\lambda t_1)] \quad (28)$$

ここで、 $\left(\frac{^{40}\text{K}}{^{44}\text{Ca}}\right)_{X,\text{source}}$ は成分 X (X = A or B)の $\frac{^{40}\text{K}}{^{44}\text{Ca}}$ 比、また、 $\left(\frac{^{40}\text{Ca}}{^{44}\text{Ca}}\right)_{X,T}$

の時刻 T における $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ 比である ($T_0 = 4568$ Ma, $T_1 = 4513$ Ma)。 λ_β , $\lambda_{K\text{total}}$ は、それぞれ ^{40}K の β 壊変における壊変定数 ($\lambda_\beta = 4.962 \times 10^{-10} \text{ a}^{-1}$)、および ^{40}K の全ての壊変系を総合したときの壊変定数である ($\lambda_{K\text{total}} = 5.543 \times 10^{-10} \text{ a}^{-1}$)。 t は時刻 T から現在までの時間を表し、 $t_0 = 4568$ Myr, $t_1 = 4513$ Myr である。

また、Sr 同位体比と同様に Ca 同位体比には次の式が成り立つ。

$$\left(\frac{^{40}\text{Ca}}{^{44}\text{Ca}}\right)_{M,T=4513} = \left(\frac{^{40}\text{Ca}}{^{44}\text{Ca}}\right)_{A,T=4513} f_A \left(\frac{\text{Ca}_A}{\text{Ca}_M}\right) + \left(\frac{^{40}\text{Ca}}{^{44}\text{Ca}}\right)_{B,T=4513} (1 - f_A) \left(\frac{\text{Ca}_B}{\text{Ca}_M}\right) \quad (29)$$

ここで、 Ca_A , Ca_B , Ca_M はそれぞれアルカリに富む成分 A、苦鉄質成分 B、混合物 M の

Ca 濃度を示し、 $\left(\frac{^{40}\text{Ca}}{^{44}\text{Ca}}\right)_{M,T=4513}$ はアルカリに富む岩片の初生 Sr 同位体比 (= $47.1587 \pm$

0.0032)である。また、Ca 濃度、および K 濃度には次の関係式が成り立つ。

$$\text{Ca}_M = f_A \text{Ca}_A + (1 - f_A) \text{Ca}_B \quad (30)$$

$$K_M = f_A K_A + (1 - f_A) K_B \quad (31)$$

Y-74442 に含まれるアルカリに富む岩片、すなわち混合物 M の Ca 濃度の平均値は、Ca = 14500 ppm であり、Sr 同位体組成の進化を議論した時と同様に、4568 Ma から 4513 Ma までの間に、Y-74442 に含まれるアルカリに富む岩片の Ca 同位体比($^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$)が、 $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca} = 47.1583$ から $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca} = 47.1587$ まで進化するのに必要な時間平均 K/Ca 値を算出すると、 $\left(\frac{K}{Ca}\right)_{M,source} = 0.208$ である。アルカリに富む成分 A の Ca は、Sr (0.1–5 ppm)と同様に損失があると仮定し、LL コンドライトの Ca 濃度(~1.3 wt%; Hutchison, 2004)の 1/10 ~ 1/2 程度であるとする、6500–1300 ppm の値をとる。さらに、苦鉄質成分 B の Ca 濃度を 14600–15000 ppm (コンドライト的、かつ Ca_M (アルカリに富む岩片の Sr 濃度平均 = 14500 ppm) < Ca_B) とすると、アルカリに富む成分 A の K/Ca 比、および混合比 f_A は(30), (31), (32) 式より求まる。この時、アルカリに富む成分 A の K/Ca 比は K/Ca = 5–210 の値をとり、混合比は $f_A = 0.008\text{--}0.063$ となる。すなわち、成分 A と成分 B は $A : B; 0.8 : 99.2 - 6.3 : 93.7$ の割合で混合したことがわかった(図 4.15, 表 4.5)。

Rb–Sr、および K–Ca 同位体系から得られたアイソクロン年代は、1 億年ほど差があるため、直接比較することは困難であるが、2 成分の混合モデルで Sr、および Ca の同位体の進化を説明可能であることがわかった。

Wlotzka et al. (1983)の主張する、気相を介した元素の交換反応による元素分別の可能性は否定できないが、Sr、および Ca 同位体の進化からみて、Y-74442 の岩片のアルカリ元素分別が、太陽系星雲中における、凝縮過程によって起きた可能性が示唆された。

4.8.5. 後期アルカリ元素分別

Y-74442 の岩片それぞれの Rb/Sr 比は 2.28–15.1 と幅をもち、平均すると Rb/Sr~7 である。これは、前期アルカリ元素分別過程(4568 Ma ~ 4429 Ma)の Rb/Sr 比(Rb/Sr = 2.58)よりも高い。これは、4429 Ma に更なるアルカリ元素分別があったことを示唆する。

LL コンドライトの Rb 濃度には不均質性が認められ、特に衝撃溶融過程を経験した LL コンドライトでは顕著に認められる(Okano et al., 1990)。Okano et al. (1990)は、LL コンドライトの Rb 濃度分布が Rb に富む成分と Rb に乏しい成分の混合ライン上にプロットされることから、LL 母天体上で衝撃溶融により蒸発した Rb の再分配で説明できると考察している(図 4. 16)。ここで、液相(メルト)での分配を仮定すると、Rb 濃度だけでなく Sr 同位体組成も変化し、Y-74442 に含まれるアルカリに富む岩片のアイソクロンを説明することが困難となる。衝撃溶融過程において気相に分配された Rb が岩片(固相)のガラス相に濃集したと仮定すれば、難揮発性の Sr 組成を変化させることなく Rb の付加を説明できる。しかしながら、気相–固相での分別過程では、同位体質量分別が起こることから、Humayun and Clayton (1995)によって示された Krähenberg に含まれる岩片の K 同位体の均

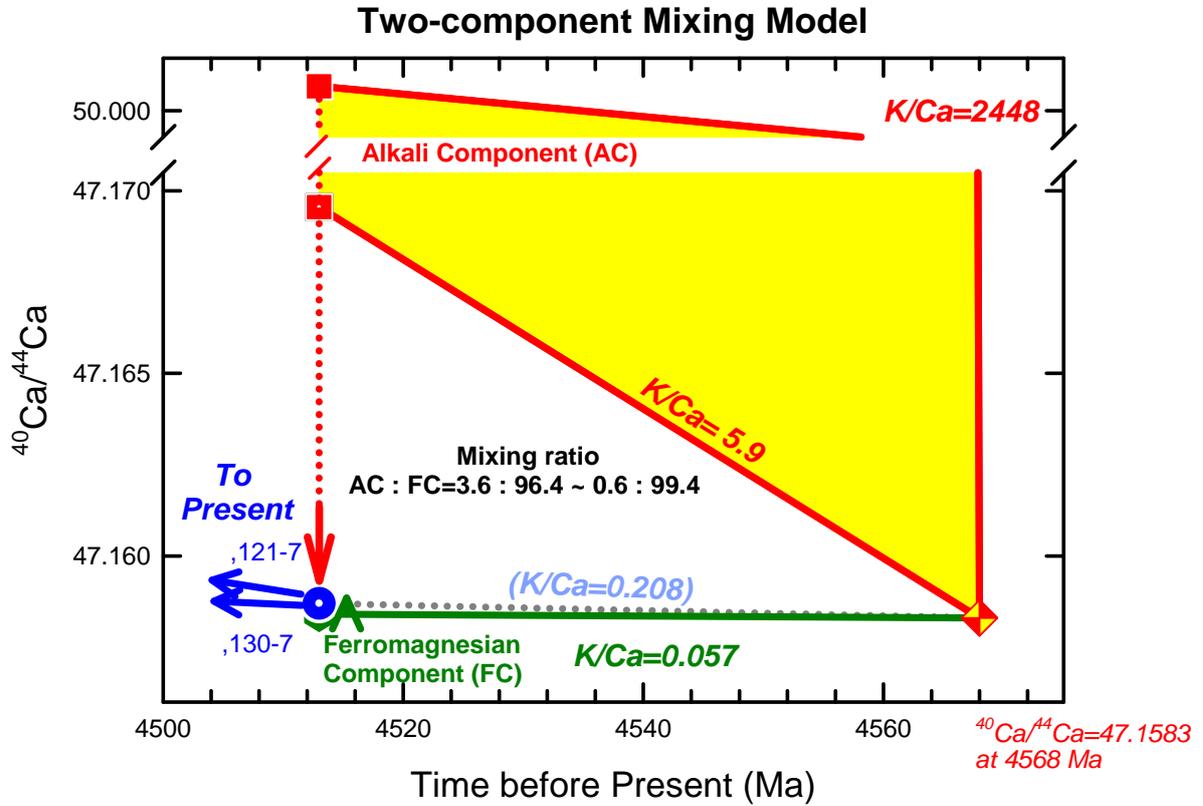


図 4.13 Time vs Initial ratio of $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ (T-I)ダイアグラム

K-Ca 年代 4513 Ma に混合があった場合の、アルカリに富む成分(AC)と苦鉄質成分(FC)との混合。アルカリに富む成分の K, Ca が Rb, Sr と同様の分別をしたと仮定し、アルカリに富む成分の Ca 濃度を LL コンドライト (~13 ppm) の 1/10~1/2 としてアルカリに富む成分と苦鉄質成分の混合を考えた時、4513 Ma における AC と FC は、AC : FC = 0.6: 99.4~3.6 : 86.4 程度で混合したことがわかった。

表 4.52 成分混合のパラメータ(K-Ca 同位体系)

Ca _A (ppm)	Ca _B (ppm)	⁴⁴ Ca/ ⁴⁰ Ca _A (4513 Ma)	Mixing ratio (A.C. : F.C.)	(K/Ca) _A
130	14600	51.854	0.6 : 99.4	2448
	15000	48.133	3.4 : 96.6	508
650	14600	48.064	0.7 : 98.5	472
	15000	47.347	3.5 : 96.5	98
1300	14600	47.590	0.8 : 99.2	225.0
	15000	47.248	3.6 : 96.4	46.9
6500	14600	47.211	1.2 : 98.8	27.5
	15000	47.170	5.9 : 94.1	5.9

Ca_A; アルカリに富む成分 A の Ca 濃度。

Ca_B; 苦鉄質成分 B の Ca 濃度。

⁴⁴Ca/⁴⁰Ca_A (4513 Ma); 4513Ma におけるアルカリに富む成分 A の ⁴⁴Ca/⁴⁰Ca 比。

Mixing ratio; 成分 A と B の混合比。

(K/Ca)_A; アルカリに富む成分 A の K/Ca 比。

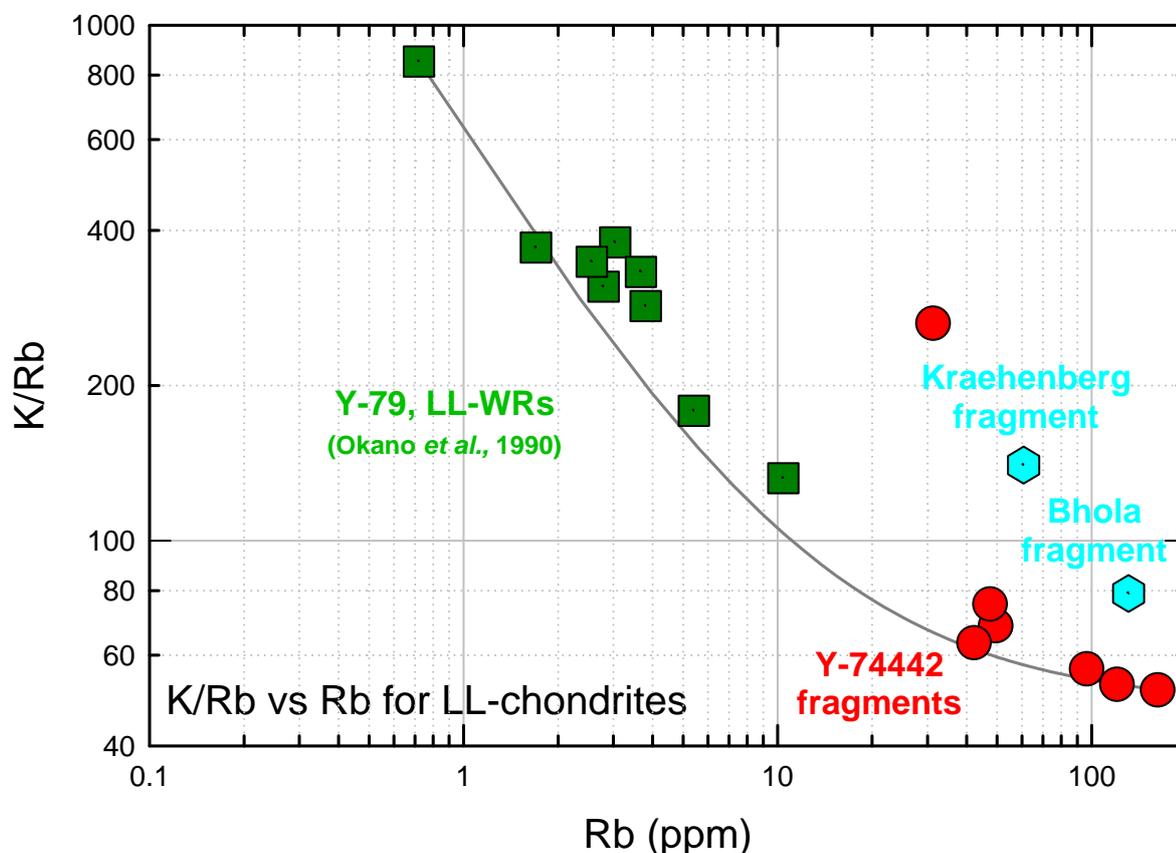


図 4.14 LL コンドライトおよび Y-74442 に認められる Rb の分別

Y-74442 に含まれるアルカリに富む岩片それぞれの Rb/Sr 比は 2.28–15.1 と幅をもち、平均すると $Rb/Sr \sim 7$ である。一方で、岩片の Sr 濃度はほぼ均質(11–12 ppm)であるため、Rb 存在度に大きな変動が認められる。Rb 存在度の変動は衝撃溶融を経験した LL コンドライトからも確認されており(図中 Y-79 WRs)、この Rb 存在度の変動は、衝撃溶融の際の蒸発によって気相に分配した Rb の再分配によるものと考えられている(Okano et al., 1990)。図中の曲線は、Y-79 WRs の中で最も Rb 濃度の低いものと Y-74442 の岩片試料の中で最も Rb 濃度が高いものを結んだ混合ラインである。試料のほとんどがこの混合ライン上にのり、衝撃溶融を経験した LL コンドライト物質は、Rb の分配が起きている様子が確認された。一方で、アルカリに富む岩片への Rb の付加を考えると、岩片の Rb 濃度よりも高い物質を仮定しなければならない。Rb の付加過程がどのようなものであったのか、はっきりしない。

質性と必ずしも整合しない。Davis and Richter (2007)は、惑星物質の蒸発-凝縮過程について、部分的な蒸発は比較的重い同位体に富む蒸発残留物を生み、部分的な凝縮は比較的軽い同位体に富む凝縮物を生む可能性を述べた上で、このような状況にない蒸発-凝縮過程では、同位体分別は起こらないと主張している。K 同位体を質量分別させない特別な分別過程を考える必要があるが、このような元素分別過程は今のところ明確でない。

4.8.6. アルカリ元素に富む凝縮物の隔離および輸送

アルカリに富む起源物質が太陽系星雲中で凝縮により形成されたとすれば、その形成年代は少なくとも CAI の形成年代 4568 Ma から数 Ma の年代をとり得る。Rb-Sr 同位体系から得られた Y-74442 に含まれる岩片の形成年代は 4429 Ma であり、アルカリに富む起源物質の考えられ得る形成年代よりも 1 億年ほど若い。アルカリに富む起源物質は太陽系星雲での凝縮の後、他の物質と約 1 億年間隔離されていなければならない。太陽系星雲中で生成された CAI やコンドルールなどの輸送システムは、太陽系の内側から外側まで生成物を運んだと解釈されている(Ciesla, 2007)。アルカリに富む起源物質が、1 億年間他の物質との反応を避けることのできる太陽系の外側へ輸送され、4429 Ma に LL コンドライト母天体上で、コンドライト的な化学組成を持つ苦鉄質成分との混合を受けたと理解することができる。揮発性元素の濃集は他にも惑星間塵(Interplanetary Dust Particles; IDPs)に認められ(Flynn *et al.*, 1996)、これらの揮発性元素の濃集過程についても、太陽系星雲後期の難揮発性元素の取り除かれたガスからの凝縮と考えることができる。

4.8.7. Rb–Sr, K–Ca, Ar–Ar 同位体系からみたアルカリに富む岩片の熱履歴

K–Ca 同位体系は Rb–Sr 同位体系に比べ熱変成に強く擾乱を受けにくいことが知られている(Shih *et al.*, 1994)。Y-74442 の Rb–Sr 同位体分析から得られた、それぞれのデータポイントのアイソクロンからずれは小さかった($< \pm 50$ units)。このことは、Rb–Sr 同位体系が、岩片の形成から熱的擾乱を受けていないことを示し、さらに、Rb–Sr 同位体系よりも熱変成に対して強い K–Ca 同位体系についても擾乱を受けていないと考えられる。Bhola に含まれるアルカリに富む岩片から得られた Ar–Ar 年代は 4200 Ma を示すことから(Trieloff *et al.*, 1994)、Y-74442 が Bhola と同様に 4200 Ma に衝撃変成を受けたならば、この衝撃変成によって岩片が溶融することはなかったと考えられる。Rb–Sr 同位体系から得られた年代と K–Ca 同位体系から得られた年代は誤差の範囲内で一致し、岩片の形成過程をアルカリに富む成分 A と苦鉄質成分 B の混合に求め、一定の混合比 (およそ A:B = 10:90–1:99) を仮定すると、Sr 同位体の進化、および Ca 同位体の進化について、共に説明することができる。

4.8.8. 混合過程

Y-74442, Bhola, Krähenberg にみつかるとアルカリに富む岩片は、(半) 自形のかんらん石と、主に樹枝状の輝石を含んだガラス質石基からなる急冷組織であった。岩片の溶融温度はリキダスに近く、およそ 1700 K であり、斜長石が晶出されないほどの急冷を受けたことが示唆されている(Wlotzka *et al.*, 1983)。このことは、アルカリに富む岩片が急冷を伴う溶融過程で形成されたことを示唆する。アルカリに富む起源物質と母天体に存在した苦鉄質物質が、衝撃溶融により混合したと考えられる。また、アルカリに富む岩片それぞれの Rb/Sr 比は不均質であり、この不均質は混合過程において蒸発したルビジウムが、溶融後固化した岩片へ再分配されたことに起因することが示唆された。しかしながら、ルビジウムの再分配過程の詳細は明確ではない。

Y-74442 および Bhola 全岩試料にカリウム、ルビジウムの濃集が認められることから、アルカリに富む岩片は隕石中に散在し、岩片形成後の衝撃変成作用により混合物 (岩片の母体) が粉砕され、角礫岩化作用により Y-74442, Bhola, Krähenberg 中に取り込まれたと考えられる。

4.8.9. 中程度揮発性元素の凝縮過程

Y-74442, Bhola, Krähenberg に含まれるアルカリに富む岩片の起源物質のアルカリ元素分別は原始太陽系星雲中で起こったことが示唆された。一方、同等の温度領域 (~ 1000 K) で凝縮する親銅元素(Cu, As, Au など)について、その存在度は Bhola、および Krähenberg それぞれのホストに比べアルカリに富む岩片中で低いことが報告されている(Wlotzka *et al.*, 1983)。これは、凝縮するホストフェーズが異なることに起因すると考えられる。親石元素であるアルカリ元素はシリケート (長石) へと凝縮し、親銅元素は主に金属もしくは低温

で硫化金属のフェーズに凝縮する(Lodders, 2003)ため、原始太陽系星雲中での凝縮において親石元素と親銅元素の分別が生じていたとすれば、アルカリに富む凝縮物の形成を説明できる。一般に、普通コンドライトの中程度揮発性元素の損失は、親石元素について比較的小さく、親銅元素および、凝縮温度の低い揮発性元素について著しい(図 4.17;Wai and Wasson, 1977)。これは、凝縮過程による元素の特性に基づいた元素分別の痕跡ととらえることができる。Anders (1964)の主張する、CI コンドライト的な物質と揮発性元素を失った物質の混合モデルでは、元素の特性および凝縮温度に依存した元素分別を十分に説明することができない。また、Yin (2005)の主張する、星間分子雲中での元素のガスおよびダストへの分配を仮定すると、アルカリ元素の濃集を説明することができない。また、Wai and Wasson (1977)の主張するモデルでは、元素の凝縮温度と存在度に着目しているため、これらの元素分別を説明することができる。アルカリに富む岩片の起源物質の元素分別は、原始太陽系星雲中において、Wai and Wasson (1977)の主張するような凝縮温度に依存したガス(気相)–ダスト(固相)への元素の分配により起きたと考えられる。

4.8.10. 元素分別過程への更なる制約

Ca 同位体分析においては、測定誤差が大きく年代決定に大きな影響を与えた。より確度の高い K–Ca アイソクロン年代を求めるためには、 ^{40}K の壊変寄与が大きく $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ 値が高い試料でなければならない。アルカリに富む岩片の鉍物分離をおこない、さらに岩片のガラス中の輝石をガラスと分離できれば、より確度の高い年代決定をおこなうことができると思われる。

また、アルカリに富む岩片の元素分別は太陽系星雲中で起こったならば、消滅核種の痕跡がみつかることが期待される。岩片のアルカリ元素分別は重いアルカリ元素ほど相対的な存在度が高いため、コンドライト的な組成と比較してセシウムの存在度が著しく高い。消滅核種 ^{135}Cs (半減期 230 万年) を壊変起源とする ^{135}Ba の同位体の過剰が認められれば、アルカリ元素分別の年代に更なる制約を与えることができる。

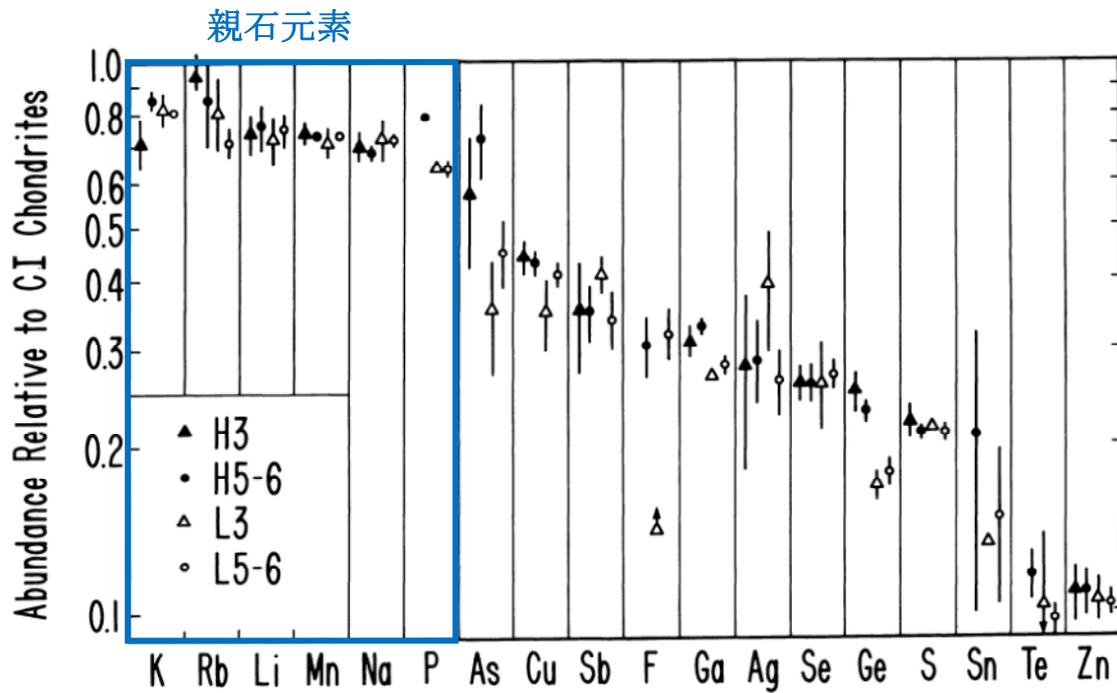


図 4.15 普通コンドライトの中程度揮発性元素の分別

普通コンドライトの中程度揮発性元素存在度の損失は、親石元素についてその程度は比較的小さく、親銅元素および、凝縮温度の低い揮発性元素について著しい(Wasson and Chou, 1974)。凝縮過程による元素の特性に基づいた元素分別の痕跡と理解される。

4.9. 結論

Y-74442 に含まれるアルカリに富む岩片の Rb–Sr 年代は $4429 \pm 54 \text{ Ma}$ であり、初生 Sr 同位体比は $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7144 \pm 0.0094$ であった。また、K–Ca 年代は $4513 \pm 230 \text{ Ma}$ であり、初生 Ca 同位体比は $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca} = 47.1587 \pm 0.0032$ で、Rb–Sr 年代と誤差の範囲内で一致した。アルカリに富む岩片の LL コンドライトの形成年代 (4541 Ma ; Minster and Allègre, 1981) よりも若い Rb–Sr, K–Ca 年代、および太陽系星雲中での形成物質である CAI よりも有意に高い初生 Sr 同位体比は、岩片のアルカリ元素分別が太陽系初期に起きたことを強く示唆する。また、CAI を出発物質として、アルカリに富む岩片の Sr、および Ca 同位体の進化を考察すると、アルカリ元素分別を隕石母天体上での分別過程(元素の固相–液相分配)で説明することは困難であることがわかった。そのため、アルカリ元素分別が、太陽系星雲中での凝縮過程によって起こったと仮定し、中程度揮発性元素であるアルカリ元素が、難揮発性元素の後に凝縮をしてアルカリに富む物質 ($\text{Rb}/\text{Sr} = 20\text{--}30000$) が形成されたとすると、 4429 Ma での苦鉄質な物質 (LL コンドライト的な物質) との混合 (アルカリに富む物質 : 苦鉄質な物質 = $10 : 90\text{--}1 : 99$ 程度) によって、アルカリに富む岩片の Sr、および Ca 同位体の進化が理解された。このアルカリに富む物質は、約 1 億年間苦鉄質な成分と隔離され、独立に存在していたと考えられる。また、 4429 Ma での衝撃溶融による混合過程の際に (後期アルカリ元素分別)、気相に存在したルビジウムがそれぞれの岩片へ再分配され、さらにルビジウムに富んだ岩片が形成されたと考えられる。

第5章 結論（総合）

Y-74442, Bhole, Krähenberg に含まれるアルカリに富む岩片の岩石鉱物学研究、および Y-74442, Bhole の岩片の同位体年代学研究から得られた結果を基に、本論での岩片の形成過程を纏めると以下のようなになる。

(1). 原始太陽系星雲中でのアルカリ元素の凝縮（前期アルカリ元素分別）

原始太陽系星雲中で、中程度揮発性元素の凝縮する温度領域(~ 1000–800 K)で Na と K, Rb, Cs の分別したアルカリ元素の凝縮物が生成された。このアルカリに富む凝縮物の Rb/Sr 比は、20–32000 程度であった。）

(2). アルカリ元素に富む凝縮物の隔離

アルカリに富む凝縮物は、約 1 億年間、他の惑星物質との反応を避け、独立に存在していた。

(3). アルカリ元素に富む凝縮物とコンドライト的な物質との混合（溶融）

アルカリに富む凝縮物は、4429 Ma に LL コンドライト母天体上で、コンドライト的な苦鉄質な物質と混合した。この時、アルカリに富む凝縮物(AC)と苦鉄質な物質(FC)との混合比は AC:FC = 1:99 – 10:90 であった。混合過程は、衝撃変成作用によるもので、1700 K 程度の溶融過程であった。

(4). 冷却過程（固化）

溶融した混合物は、2 K/秒程度の冷却過程で自形かんらん石を晶出し、その後 5 K/秒程度の急冷過程により（斜）長石を晶出することなく固化した。

(5). ルビジウムの付加（後期アルカリ元素分別）

固化した混合物は、母天体に存在した Rb に富む気相と反応して、Rb を不均質に取り込んだ。このときのルビジウムの付加は、質量依存性の同位体分別を起こさないものであった。

(6). 角礫化作用

母天体への衝撃変成作用により、混合物は（溶融することなく）粉碎され、角礫化作用によって、隕石中に取り込まれた。

太陽系のごく初期に起きたアルカリ元素分別（前期アルカリ元素分別）については、コンドライト母天体上での気相を介した交換反応であった可能性も否定できない。しかしながら、本論の議論に従うと、原始太陽系星雲中において、凝縮温度(T_{50})を 1000–800 K とする、親石元素であるアルカリ元素の選択的な凝縮があったことが示唆された。このことから、原始太陽系星雲中において、凝縮温度また、元素の特性に依存した凝縮があった可能性が示された。

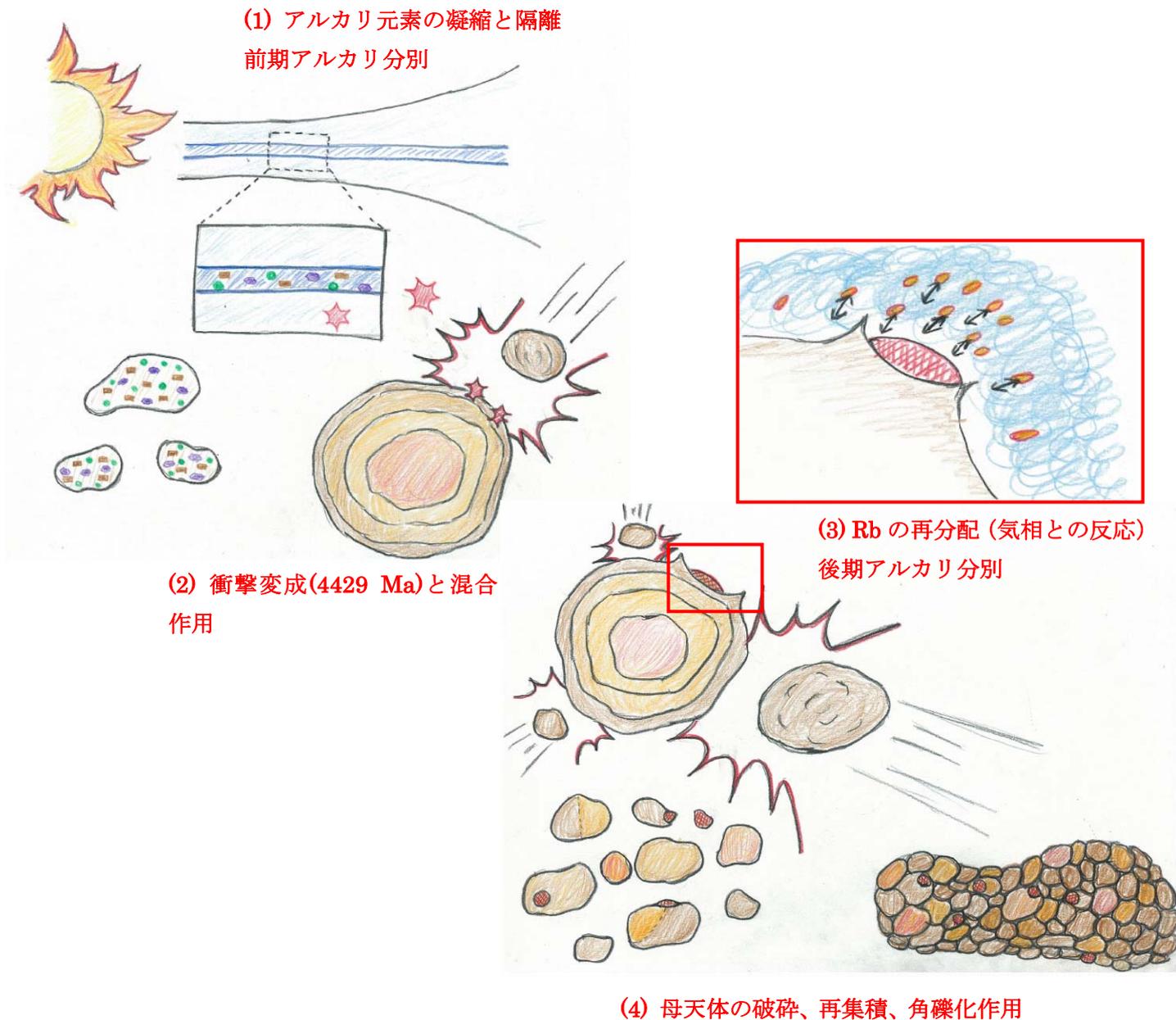


図 5.1 アルカリに富む岩片の形成過程

(1) 太陽系星雲中で難揮発性元素の凝縮の後、比較的低温でアルカリ分別（濃集）した成分が凝縮し他の惑星物質との反応を避け1億年ほど独立して存在した。その後、(2) 4429 Maに母天体での衝撃変成作用により、苦鉄質な成分との混合を受けた。(3) 熔融、固化した混合物は、母天体上でRbの付加を受けた。(3) 母天体の破碎、再集積によって粉碎された混合物が角礫化作用により、Y-74442に取り込まれた。

付録 A 標準試料分析

Sr および Ca の標準試料(NBS987, NBS915)の分析値

岡山大学、NASA-JSC、国立科学博物館でおこなった表面電離型質量分析計(それぞれ、mat-262, Triton, Triton-plus)を用いた同位体分析における、Sr (NBS 987)、および Ca (NBS 915)標準試料の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比、および $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ 比の測定値の変動をそれぞれ図 A.1, A.2 に示す。

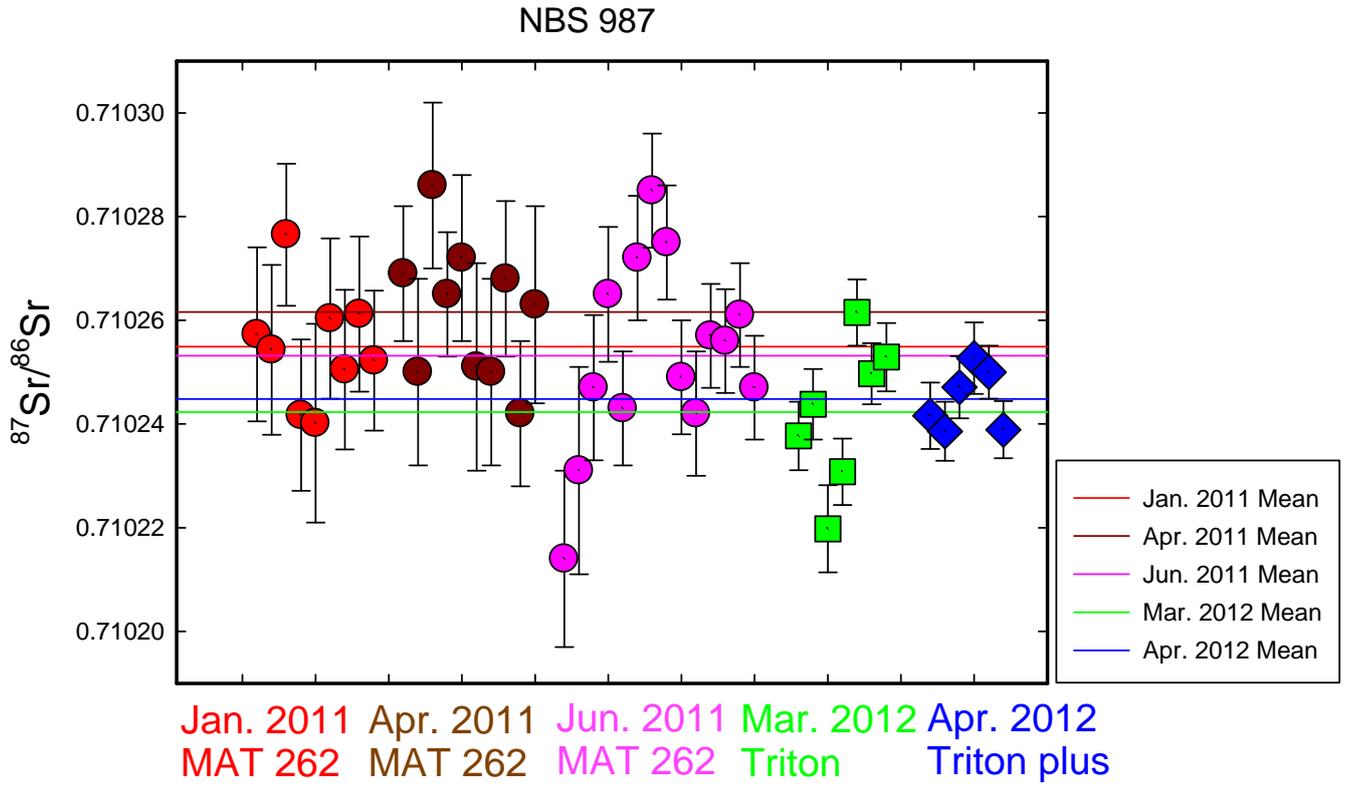


図 A.1 NBS 987 Sr スタンダードの $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比の変動

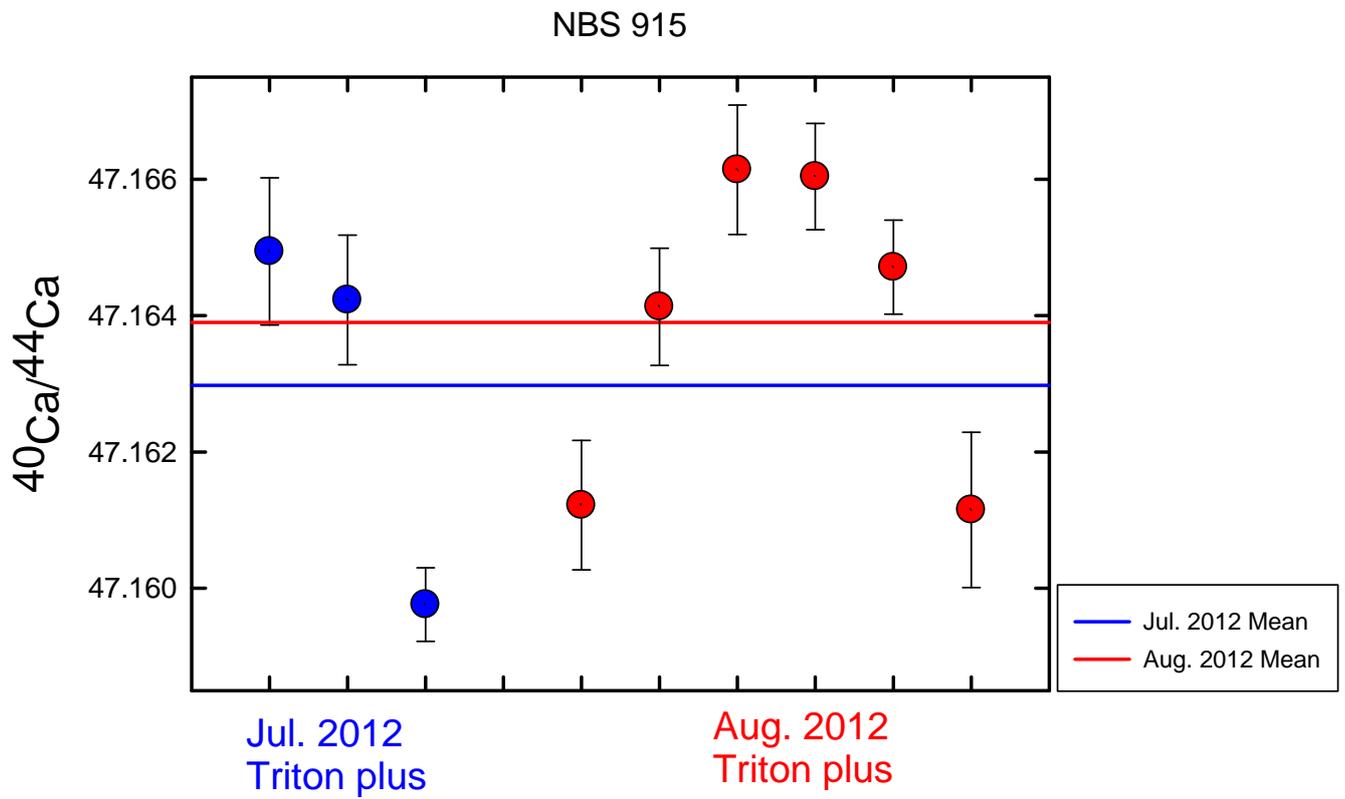


図 A.2 NBS 915 Ca スタンドアードの $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ 比の変動

付録 B カラムクロマトグラフィー

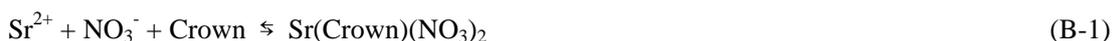
B.1. 陽イオン交換樹脂カラムクロマトグラフィー

陽イオン交換樹脂は、スチレンジビニルベンゼン共重合体にスルホン酸基を導入している(R-SO₃)。陽イオン交換樹脂を用いたカラムクロマトグラフィーでは、陽イオンの分配係数の違いを利用し、溶離液の種類、濃度を変えることによって目的元素を単離する。本研究では、ポリプロピレン製(PP)カラム (樹脂容量= 1 ml)、および NASA-JSC で用いられている、石英製カラムを用いて化学分離操作をおこなった(図 B.1, B.2)。樹脂は、バイオラッド AG50W-X12 #200-400 もしくは AG50W-X8 #200-400 を用いた。石英カラムを用いた化学分離操作(NASA-JSC)では、K+Rb フラクションについて、さらにもう一段階分離操作をおこなった(図 B.3)。Ca フラクションに関しては、質量分析において ⁴⁸Ca の妨害となる Ti (⁴⁸Ti)の影響を軽減するため、同じ陽イオン交換樹脂バイオラッド AG50W-X8 #200-400 を用いて Ti の分離をおこなった(図 B.4)。Ca の分離操作ではフッ化水素を用いるため、カラムにはバイオラッドポリエチレン製(PE)カラム(樹脂量= 500 μl)を用いた。一部の試料[比較として Ca 同位体分析をおこなった Leedey (L6)]については、Ca フラクションからの Ti の分離に、Eichrom TODGA (tetraoctyl-diglycolamide) resin をもちいた(図 B.5)。

B.2. Sr spec. (溶媒抽出) 樹脂カラムクロマトグラフィー

一般に、隕石試料中の Ca の濃度は Sr の濃度の 1000 倍程度であり、Sr の化学収率を落とさずに陽イオン交換樹脂のみで Ca と Sr を分離することは難しい。陽イオン交換樹脂カラムクロマトグラフィーにより Sr フラクションを得るが、(Ca のフラクションに続いて回収されるフラクションであるため)Ca の混入を完全に避ける事は困難である。表面電離型質量分析計を用いて Sr の同位体分析を行う上で、Sr フラクションに Ca が存在すると、Sr のイオン化が著しく妨げられることが知られている。本研究では、溶媒抽出樹脂である Sr spec. resin (粒径 50-100 μm) (Eichrom)を用いて、より効率的な Sr の単離を試みた(図 B.6)。

Sr spec. resin は、bis-t-Butyl-cis-Dicyclohexano-18-Crown-6 とオクタールをサポート樹脂 Amberchrom CG-71ms に吸着させたいわゆる溶媒抽出樹脂である。分離には石英カラム(樹脂容量= 200 μl)を用いた。Sr²⁺, NO₃⁻, Crown エーテルの平衡式は次式により示される。



B-1 式で、NO₃⁻濃度が増加すると反応は右に進み、Sr²⁺は有機相に入り (樹脂に吸着し)、NO₃⁻濃度が低下すると反応は左に進み、Sr²⁺が水相に移る。Sr²⁺の分配係数は HNO₃ の濃度と温度 (室温、および溶液の温度) に依存し、温度が高いと低くなる。Sr. spec における Ca などの主要元素の分配係数は Sr の 1/100 以下であり、Sr をより選択的に回収できる。

Sr. spec resin を用いたカラムクロマトグラフィーをおこなった試料に、有機物の残存が認められた。有機物は、表面電離型質量分析計での質量分析において Sr のイオン化を著しく阻害することが判明したため、過塩素酸を加え、ホットプレート上で強熱することによって有機物を分解した。

B.3 TODGA (溶媒抽出) 樹脂カラムクロマトグラフィー

TODGA resin (Eichrom)は、Sr 同様に溶媒抽出樹脂である。Ti および Al を Ca のフラクションから除くため、一部の試料で使用した。TODGA resin は無極性溶媒に高い溶解度を示す一方で、水中にほとんど溶解しない。Ti, Al は 3 規定程度の比較的規定度の低い硝酸溶離液においては TODGA resin へ分配されることなく、選択的に取り除くことができる。TODGA resin を用いてカラムクロマトグラフィーをおこなった試料には、有機物の残存はなかった（分析に影響は及ぼさなかった）。

なお、陽イオン交換樹脂 AG50W-X12 #200-400、および AG50W-X8 #200-400 は繰り返し使用し、Sr. spec resin、および DGA resin は、使用后廃棄し、繰り返しの使用はおこなわなかった。

陽イオン交換樹脂
(ムロマック) PP カラム (S)

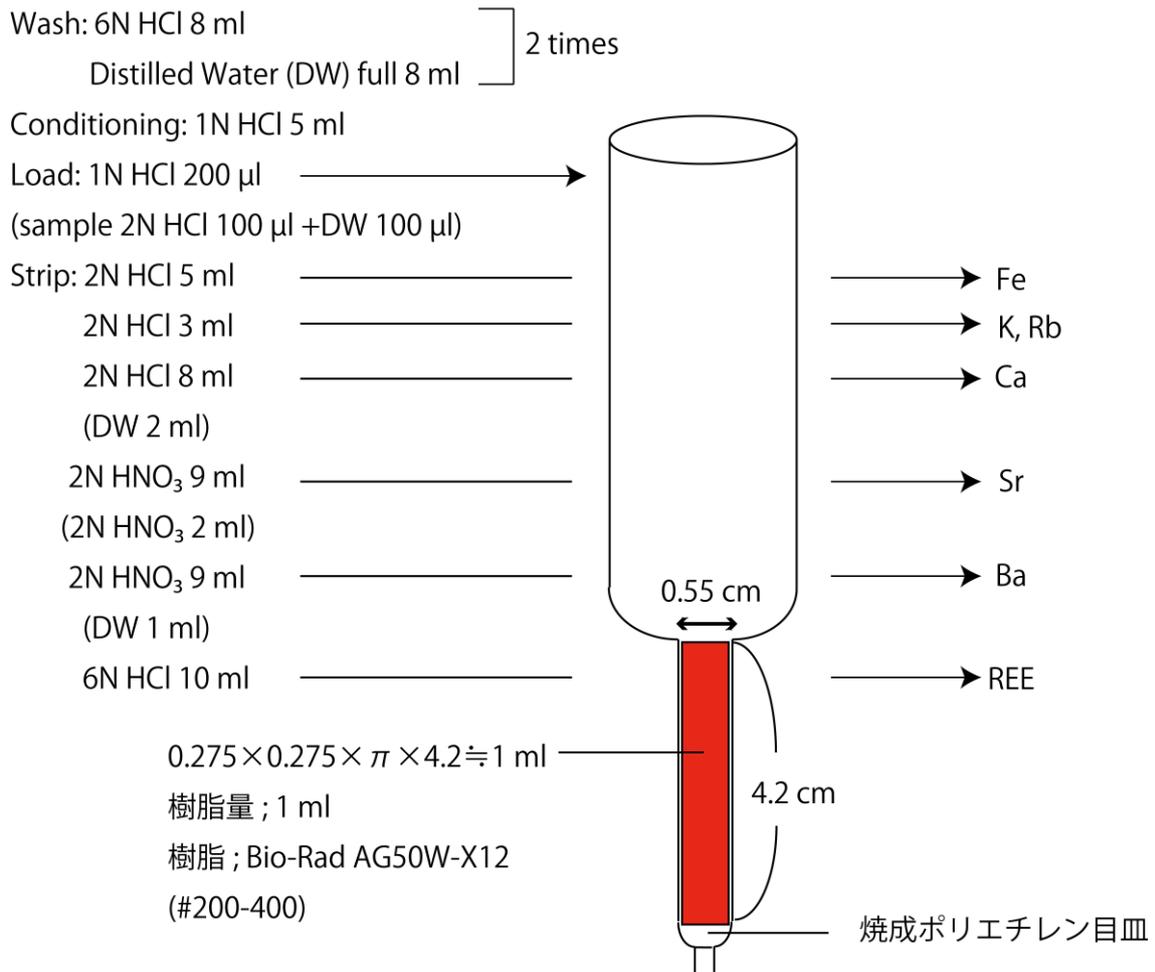


図 B.1 陽イオン交換樹脂カラムクロマトグラフィー

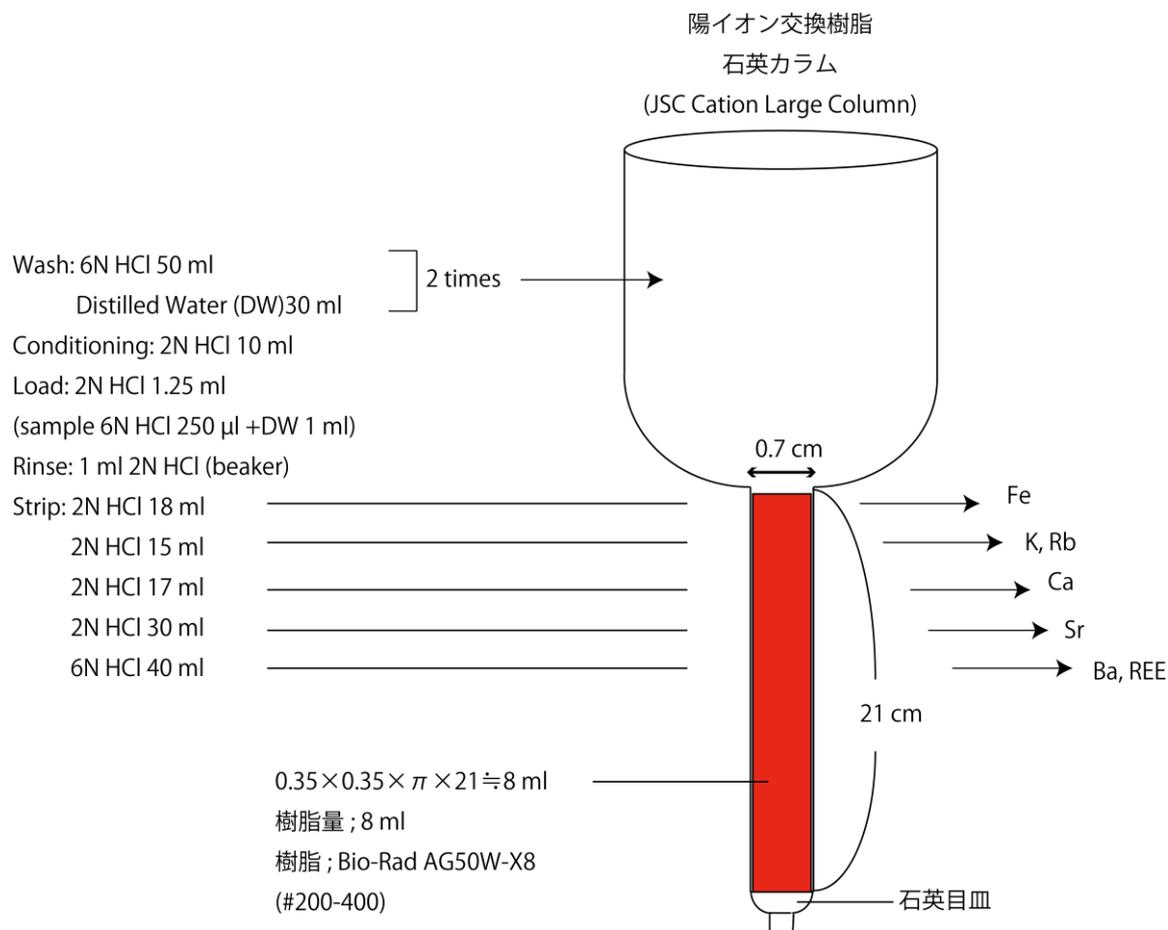


図 B.2 陽イオン交換樹脂カラムクロマトグラフィー(JSC Cation Large Column)

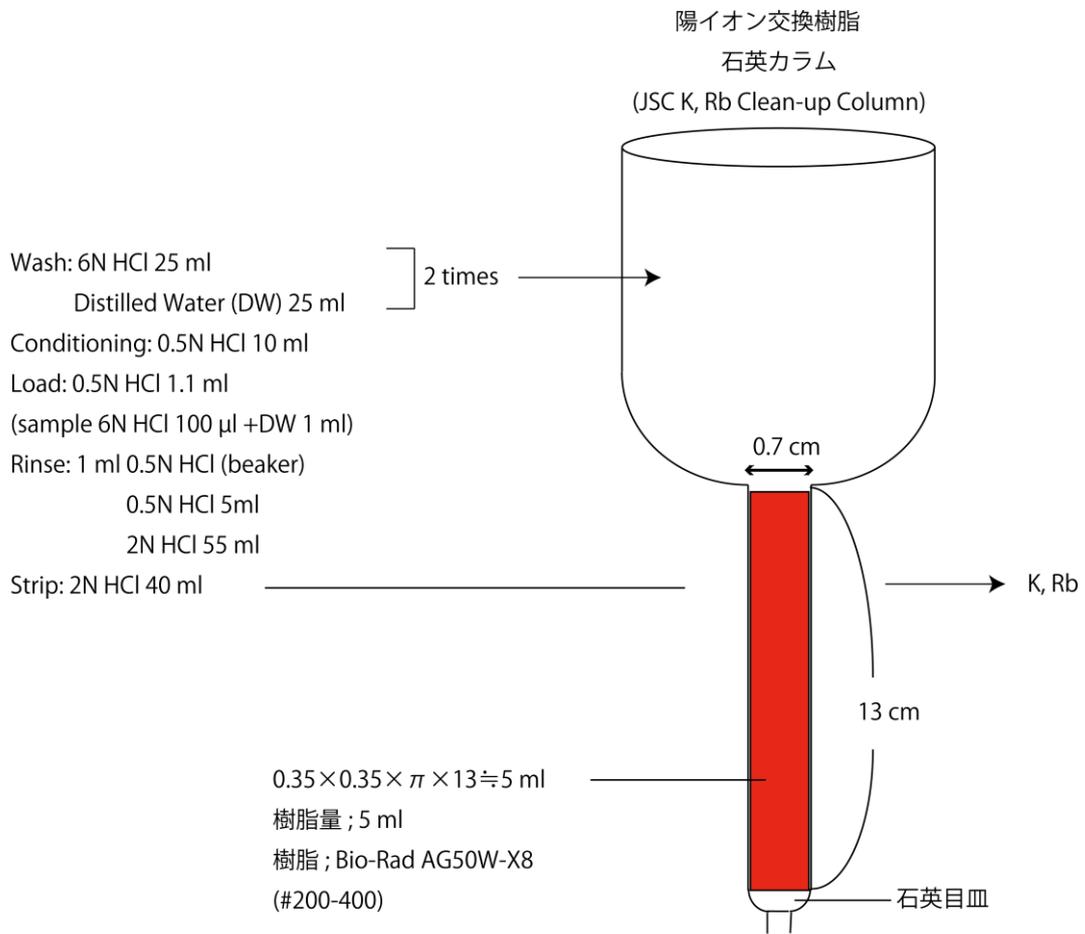


図 B.3 陽イオン交換樹脂カラムクロマトグラフィー(JSC K, Rb Clean-up Column)

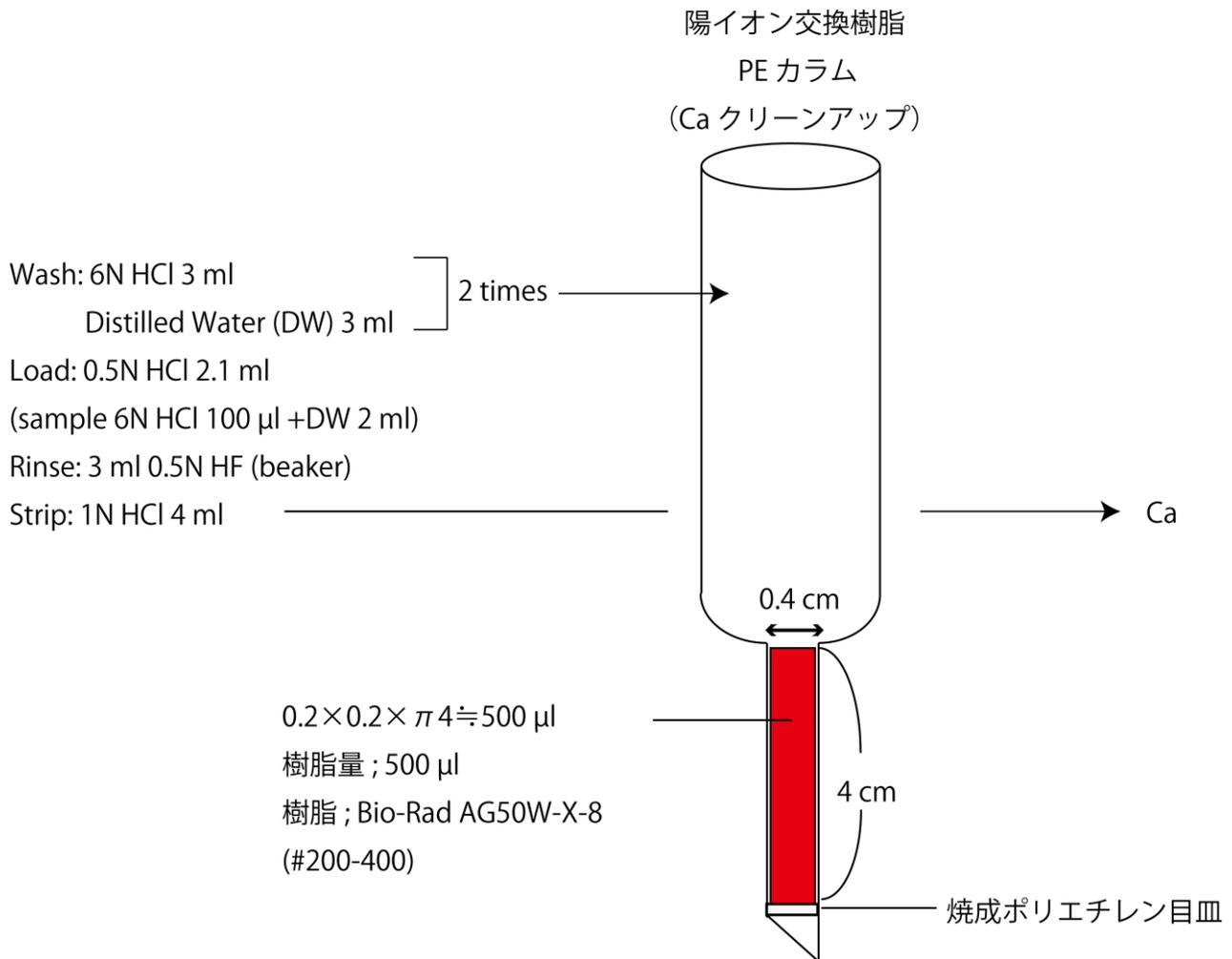


図 B.4 陽イオン交換樹脂カラムクロマトグラフィー(JSC Ca Clean-up PE Column)

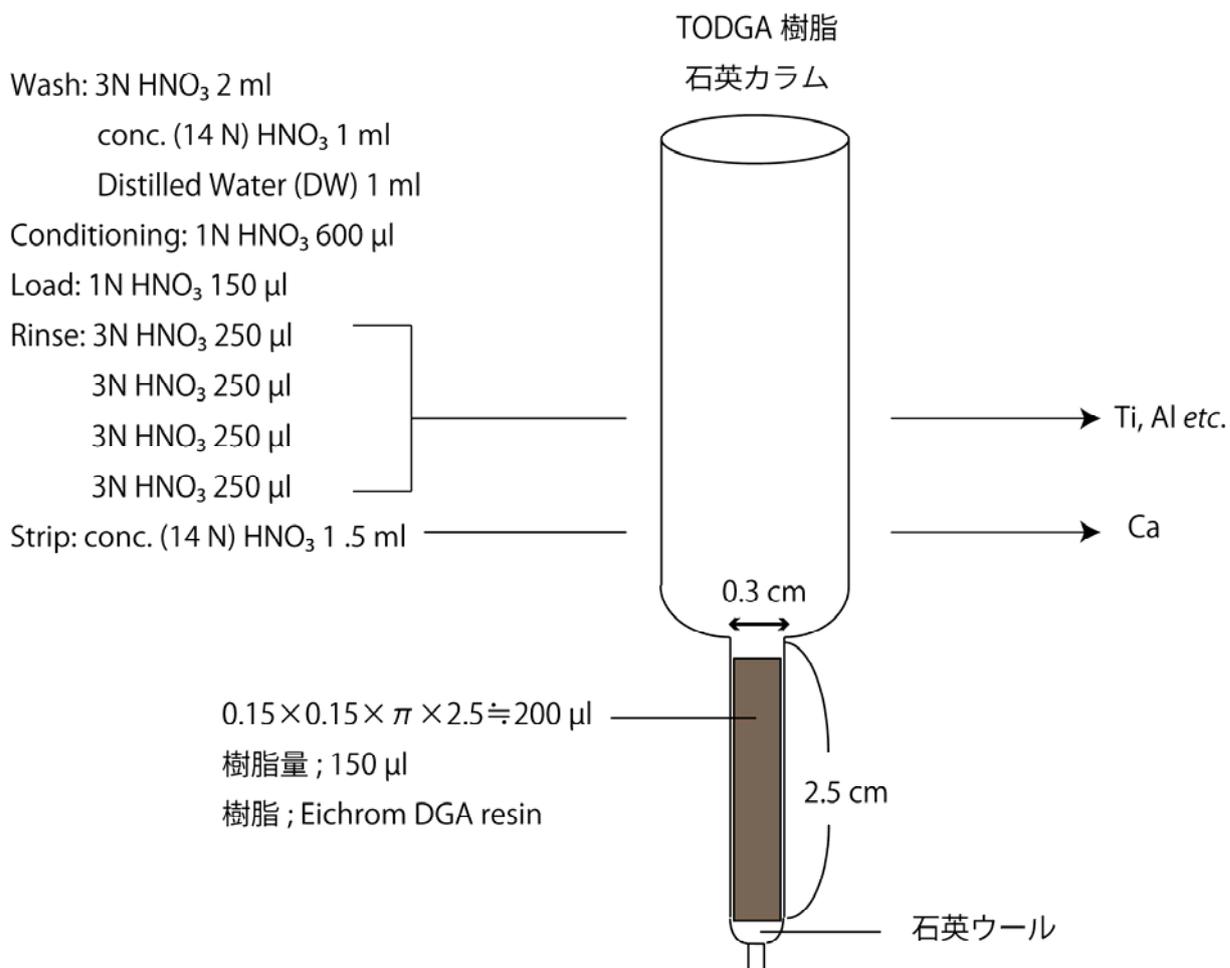


図 B.5 TODGA spec. 溶媒抽出樹脂カラムクロマトグラフィー

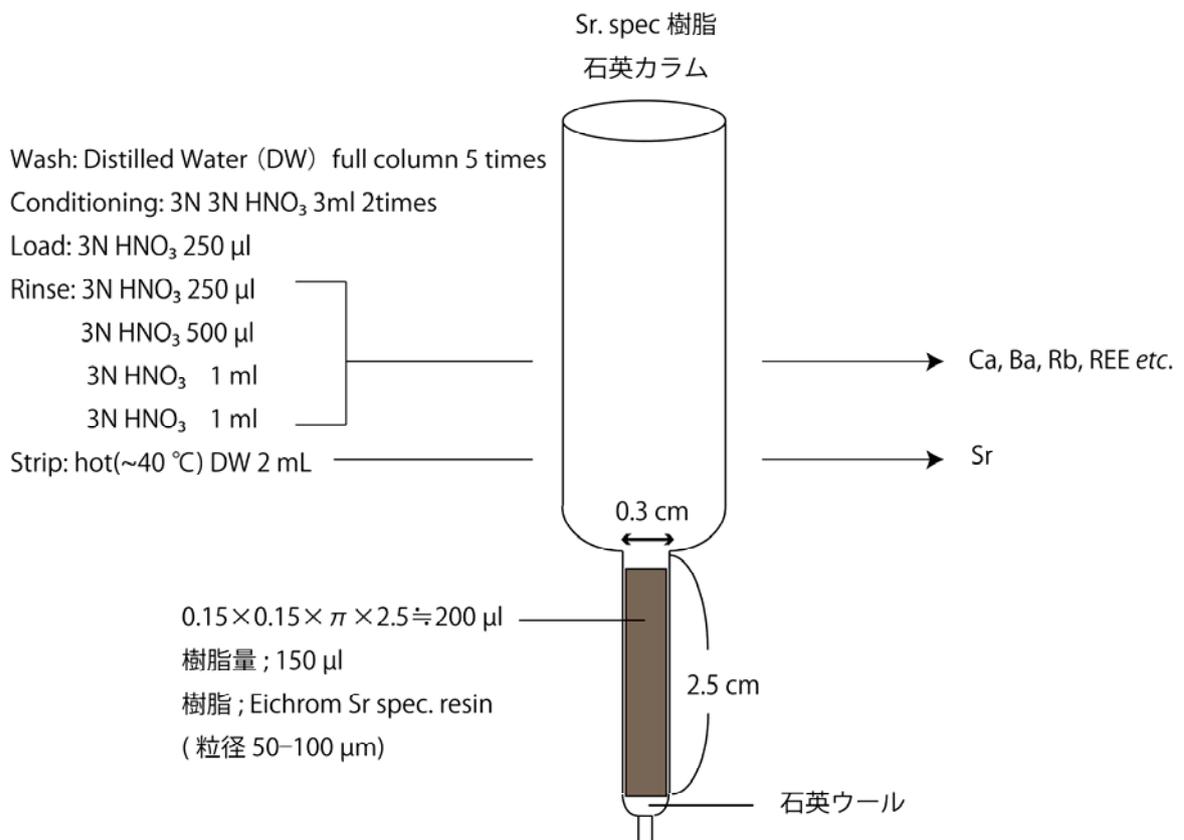


図 B.6 Sr spec. 溶媒抽出樹脂カラムクロマトグラフィー

謝辞

本研究を進めるにあたり、指導教員である三澤啓司准教授をはじめ、小島秀康教授、海田博司助教、山口亮助教、今榮直也助教には、終始格別のご指導、ご助言をいただいた。また、岡山大学での同位体質量分析においては、岡野修助教にご指導をいただき、ご討論をさせていただいた。Lunar and Planetary Institute のご協力によりおこなった同位体質量分析では、NASA-JSC の Laurence E. Nyquist 博士、Justin I. Simon 博士をはじめ、Chi-Yu Shih 博士、Michael J. Tappa 氏からご指導を受け、ご討論をさせていただいた。国立科学博物館での同位体質量分析においては、米田成一博士にご指導を受けた。イメージングプレート の感光実験においては、立正大学の福岡孝昭教授、および慈恵会医科大学の箕輪はるか助教にご協力していただいた。現 Lunar and Planetary Institute 所属の新原隆史博士からもご助言をいただいた。立川統氏には試料ホルダーの作製などにおいてご助言、ご協力をいただいた。また、国立極地研究所からは Yamato-74442 の試料、および薄片を、スミソニアン自然史博物館 (The Smithsonian National Museum of Natural History)からは Bhola の試料、および薄片を、ゼンケンベルグ自然博物館 (The Senckenberg Forschungsinstitut und Naturmuseum Frankfurt)からは Bhola、および Krähenberg の薄片をご提供いただいた。

以上の方々に、厚く感謝の意を表します。

引用文献

- Allsopp H. L., 1961. Rb-Sr age measurements on total rock and separated-mineral fractions from the old granite of the central Transvaal. *Journal of Geophysical Research*, 66, 5, p. 1499.
- Anders, E., 1964. Origin, age, and composition of meteorites. *Space Science Reviews*, 3, 5–6, pp. 583–714.
- Anders, E., 1977. Critique of 'Nebular condensation of moderately volatile elements and their abundances in ordinary chondrites' by Chien M. Wai and John T. Wasson. *Earth and Planetary Science Letters*, 36, 1, p. 14–20.
- Anders, E., Grevesse, N., 1989. Abundances of the elements — Meteoritic and solar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53, p. 197–214.
- Bence, A. E., Albee, A. L., 1968 Empirical Correction Factors for the Electron Microanalysis of Silicates and Oxides. *The Journal of Geology*, 76, 4, pp. 382–403.
- Bogard, D. D., Garrison, D. H., McCoy, T. J., 2000. Chronology and petrology of silicates from IIE iron meteorites: Evidence of a complex parent body evolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 2133–2154.
- Bouvier, A., Wadhwa, M., 2010. The age of the Solar System redefined by the oldest Pb–Pb age of a meteoritic inclusion. *Nature Geosci.* 3, 637–641.
- Boynton, W. V., 1975. Fractionation in the solar nebula-Condensation of yttrium and the rare earth elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 39, p. 569–584.
- Brealey A. J., Joens R. H., 1998. Chondritic meteorites. *Planetary materials*, ed. By Papike, J. J. Washington, D. C., Mineral. Soc. America, pp. 3–1 to 3–398.
- Bunch, T. E., Rajan, R. S., 1988. Meteorite regolithic breccias. *Meteorites and the Early Solar System*. Tucson, AZ, University of Arizona Press, p. 144–164.
- Burnett, D. S., Wasserburg, G. J., 1967. Evidence for the formation of an iron meteorite at 3.8×10^9 years. *Earth Planet. Sci. Lett.* 2, 137–147.

- Caro, G., Papanastassiou, D. A., Wasserburg, G. J., 2010. ^{40}K - ^{40}Ca isotopic constraints on the oceanic calcium cycle. *Earth and Planetary Science Letters*, 296, 1–2, p. 124–132.
- Catanzaro, E. J., Murthy, T. J., Gamer, E. L., Shields, E. R., 1969. Absolute isotopic abundance ratio and atomic weight of terrestrial rubidium. *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 73A, 511–516.
- Ciesla, F. J., 2007. Outward transport of high-temperature materials around the midplane of the solar nebula. *Science* 318, 613–615.
- Compston, W., Jeffery, P. M., 1959. Anomalous ‘Common Strontium’ in Granite. *Nature*, Volume 184, Issue 4701, pp. 1792–1793.
- Compston, W., Jeffery, P. M., Riley, G. H., 1960. Age of Emplacement of Granites. *Nature*, Volume 186, Issue 4726, pp. 702–703.
- Davis, A. M., Grossman, L., 1979. Condensation and fractionation of rare earths in the solar nebula. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 1611–1632.
- Davis, A. M., Richter, F. M., 2003. Condensation and Evaporation of Solar System Materials. *Treatise on Geochemistry*, Volume 1. Editor: Andrew M. Davis. Executive Editors: Heinrich D. Holland and Karl K. Turekian. pp. 711. Elsevier, p.407–430.
- Davis, G. L., Aldrich, L. T., 1953. Determination of the age of lepidolites by the method of isotope dilution. *Geological Society of America Bulletin*, 64, 3, p. 379–380.
- Dodd, R. T., 1981. *Meteorites – A petrologic-chemical synthesis*. Cambridge University Press. pp. 368.
- Ebel, D. S., Grossman, L., 2000. Condensation in dust-enriched systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 2, pp.339–366
- Faure, G., 1977. *Principle of Isotope Geology*, 1st ed. Wiley, New York.
- Fegley, B., Lewis, J. S., 1980 Volatile element chemistry in the solar nebula - Na, K, F, Cl, Br, and P. *Icarus*, 41, p. 439–455.

- Fegley, B., Palme, H., 1985. Evidence for oxidizing conditions in the solar nebula from MO and W depletions in refractory inclusions in carbonaceous chondrites. *Earth and Planetary Science Letters*, 72, 4, p. 311–326.
- Flynn, G. J., Bajt, S., Sutton, S. R., Zolensky, M. E., Thomas, K. L., Keller, K. L., 1996. The abundance pattern of elements having low nebular condensation temperatures in interplanetary dust particles: Evidence for a new chemical type of chondritic material. in *Physics, Chemistry, and Dynamics of Interplanetary Dust* (Eds. Gustafson, B. A. S. and Hanner, M. S.). ASP Conference Series 104, 291–294.
- Fodor R.V., Keil K, 1978 Catalog of lithic fragments in LL-chondrites, *Inst. Meteoritics Spec. Publ. No. 19*, pp. 38, Univ. New Mexico, Albuquerque.
- Fournier, R. O., 1976. Exchange of Na + and K + between water vapor and feldspar phases at high temperature and low vapor pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40, 12, pp.1553–1561.
- Fredriksson, K., Noonan, A., Nelen, J., 1974. The Bhole stone - a true polymict breccia? *Meteoritics*, 9, p.338.
- Gast, P. W., 1960. Alkali metals in stone meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 19, 1, pp.1–4.
- Gray, C. M., Papanastassiou, D. A., Wasserburg, G. J., 1973. The identification of early condensates from the solar nebula. *Icarus* 20, 213–239.
- Grossman, L., 1972. Condensation in the primitive solar nebula. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 36, 5, pp.597–619.
- Grossman, L., Larimer, J. W., 1974. Early chemical history of the solar system. *Reviews of Geophysics and Space Physics*, 12, p. 71–101.
- Göpel, C., Manhès, G., Allègre, C. J., 1985. Concordant 3676 Myr U–Pb formation age for the Kodaikanal iron meteorite. *Nature* 317, 341–344.

- Hales, A. L., 1961. An Upper Limit to the Age of the Witwatersrand System. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 91, 2 Geochronology, pp. 524–528.
- Hareyama, H., Tsuchiya, N., Takabe, M., Chida, T., 2000. Two-dimensional measurement of natural radioactivity of granitic rocks by photostimulated luminescence technique. *Geochemical Journal*, 34, pp. 1–9.
- Humayun, M., Clayton, R. N., 1995. Potassium isotope cosmochemistry: Genetic implications of volatile element depletion. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 10, pp.2131–2148.
- Hurley P. M., 1957. Test on the possible chondritic composition of Earth's mantle and its abundance of uranium, thorium, and potassium. *Bulletin of the Geological Society of America*. 68, 379–382.
- Hutchison, R., 2004. *Meteorites – A petrologic, chemical and isotopic synthesis*. Cambridge University Press. pp. 506.
- Ikeda, Y., Takeda, H., 1979. Petrology of the YAMATO-74442 Chondrite. *Memoirs of the National Institute of Polar Research Special Issue*, 15, 123–139.
- Iwabuchi, Y., Mori, N., Takahashi, K., Matsuda, T., Shionoya, S., 1994. Mechanism of Photostimulated Luminescence Process in *BaFBr: Eu²⁺* Phosphors. *Japanese Journal of Applied Physics*. 33, pp. 178–185.
- Kallemeyn, G. W., Rubin, A. E., Wang, D., Wasson, J. T., 1989. Ordinary chondrites - Bulk compositions, classification, lithophile-element fractionations, and composition-petrographic type relationships. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53, p. 2747–2767.
- Kaneoka, I., Nagao, K., 1993. ⁴⁰Ar–³⁹Ar analyses of a lunar meteorite (Yamato-86032) and a few LL3 and LL4 chondrites from Antarctica. *Seventeenth Symposium on Antarctic Meteorites. Proceedings of the NIPR Symposium*, 6, p.88.
- Kargel, J. S., Lewis, J. S., 1993. The Composition and Early Evolution of Earth. *Icarus*, 105, 1, p. 1–25.

- Keil, K., 1982. Composition and origin of chondritic breccias. Workshop on Lunar Breccias and Soils and their Meteoritic Analogs. Edited by G. J. Taylor and L. L. Wilkening. LPI Technical Report 82-02, published by Lunar and Planetary Institute.
- Kempe, W., Müller, O., 1969. The stony meteorite Krähenberg. Its chemical composition and the Rb-Sr age of the light and dark portions. in *Meteorite Research* 418 pp.
- Kornacki, A. S., Fegley, B., 1986. The abundance and relative volatility of refractory trace elements in Allende Ca,Al-rich inclusions - Implications for chemical and physical processes in the solar nebula. *Earth and Planetary Science Letters*, 79, 3-4, p. 217-234.
- Krot, A. N., Keil, K., Goodrich, C. A., Scott, E. R. D., Weisberg, M. K., 2004. Classification of meteorites. In: Davis, A. M. (Ed), *Treatise on Geochemistry. : Meteorites, Comets, Planets*, 1. Elsevier-Peramon, Oxford, pp. 83-128.
- Larimer, J. W., 1967. Chemical fractionations in meteorites—I. Condensation of the elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 31, 8, p. 1215-1238.
- Larimer, J. W., 1973. Chemical fractionations in meteorites--VII. Cosmothermometry and cosmobarometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37, 6, pp.1603-1623.
- Larimer, J. W., Anders, E, 1967. Chemical fractionations in meteorites—II. Abundance patterns and their interpretation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 31, 8, p. 1239-1270.
- Lee, T., Papanastassiou, D. A., Wasserburg, G. J., 1978. Calcium isotopic anomalies in the Allende meteorite. *Astrophysical Journal, Part 2 - Letters to the Editor*, vol. 220, p. L21-L25.
- Lee, T., Russell, W. A., Wasserburg, G. J., 1979. Calcium isotopic anomalies and the lack of aluminum-26 in an unusual Allende inclusion. *Astrophysical Journal, Part 2 - Letters to the Editor*, vol. 228, p. L93-L98.
- Lodders, K. 1995 Alkali elements in the Earth's core: Evidence from enstatite meteorites. *Meteoritics*, 30, 1, p. 93-101.

- Lodders, K., 2003. Solar System Abundances and Condensation Temperatures of the Elements. *The Astrophysical Journal*, 591, 2, pp. 1220–1247.
- Lodders, K., Fegley, B., 1998. *The planetary scientist's companion*. New York : Oxford University Press.
- Lodders, K., Palme, H., Gail, H. P., 2009. Abundances of the elements in the solar system. In *Landolt- Bornstein, New Series, Vol. VI/4B, Chap. 4.4*, (ed. J.E. Trümper), Springer-Verlag, pp. 560–630.
- Lord, H. C., 1965. Molecular Equilibria and Condensation in a Solar Nebula and Cool. *Icarus*, 4, p.279
- Ludwig, K. R., 2009. *User's Manual for Isoplot/Ex version 3.7 A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel*, Berkeley Geochronology Center Special Publication No. 4.
- Marshall, B. D., Depaolo, D. J., 1989. Calcium isotopes in igneous rocks and the origin of granite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53, 4, pp.917–922.
- McSween, Jr., H. Y., 1977. Chemical and petrographic constraints on the origin of chondrules and inclusions in carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 1843–1860.
- McSween, H. Y., Grimm, R. E., 1983. Measures of Chondrite Equilibration. *Lunar and Planetary Science Conference XIV*, P. 491–492. Abstract.
- Minster, J. F., Allègre, C. J., 1981 ^{87}Rb – ^{87}Sr dating of LL chondrites. *Earth and Planetary Science Letters*, 56, p. 89–106.
- Minster, J. F., Birck, J. L., Allegre, C. J., 1982. Absolute age of formation of chondrites studied by the ^{87}Rb – ^{87}Sr method. *Nature*, vol. 300, Dec. 2, 1982, p. 414–419.
- Nicolaysen, L. O., 1961. Graphic Interpretation of Discordant Age Measurements on Metamorphic Rocks. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 91, 2 Geochronology, pp. 198–206.
- Niederer, F. R., Papanastassiou, D. A., 1984. Ca isotopes in refractory inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, p. 1279–1293.

- Nier, A. O., 1938. The isotopic constitution of strontium, barium, bismuth, thallium and mercury. *Phys. Rev.* 5, 275–279.
- Niihara, T., Imae, N., Misawa, K., Kojima, K., 2011. Petrology and mineralogy of the shock-melted H chondrites Yamato–791088 and LaPaz Ice Field 02240. *Polar Science*, 4, 4, 558–573.
- Noonan, A. F., Rajan, R. S., Nelen, J. A., Fredriksson, K., 1978 Petrologic and isotopic constraints on the origin of Bhola chondrite. Short Paper 4. International Conference Geochronology, Cosmochronology, Isotope Geology. Geological Survey Open File Report 78–701, pp. 311–312.
- Nyquist, L. E., Bansal, B., Wiesmann, H., Shih, C.-Y., 1994. Neodymium, strontium and chromium isotopic studies of the LEW86010 and Angra dos Reis meteorites and the chronology of the angrite parent body. *Meteoritics* 29, 872–885.
- Okano, O., Nakamura, N., Nagao, K., 1990. Thermal history of the shock-melted Antarctic LL-chondrites from the Yamato–79 collection. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 3509–3523.
- Okano, O., Yokoyama, T., Minowa, H., Mori, K., Saito, K., Kusuno, H., Fukuoka, T., Misawa, K., 2011. Identification of K-rich fragments in chondritic breccias using Imaging Plate (IP): an application to the planetary materials. *Antarctic Meteorites XXXIV*, 66–67.
- Orville P. M., 1963. Alkali ion exchange between vapor and feldspar phase. *American Journal of Science*, 261, 201–237.
- Palme, H., 2001. Chemical and isotopic heterogeneity in protosolar matter. Origin and early evolution of solid matter in the Solar System. *Roy Soc of London Phil Tr A*, 359, 1787, p.2061–2075.
- Palme, H., Fegley, B., 1990. High-temperature condensation of iron-rich olivine in the solar nebula. *Earth and Planetary Science Letters*, 101, 2–4, p. 180–195.
- Palme, H., Larimer, J. W., Lipschutz, M. E., 1988. Moderately volatile elements. in *Meteorites and the early Solar System* (eds J.F. Kerridge , M.S. Matthews), Tucson, AZ: University of

Arizona, pp. 436–460.

Palme, H., Larimer, J. W. Lipschutz, M. E., 1988. Moderately volatile elements. Meteorites and the early solar system (A89–27476 10–91). Tucson, AZ, University of Arizona Press, 1988, p. 436–461.

Rath G. vom, 1869. Über den Meteoriten von Krähenberg, gefallen am 5. Mai 1869. Poggendorfs Annalen Physik u. Chemie 137, 328–336.

Roedder, E., Weiblen, P. W., 1970. Lunar petrology of silicate melt inclusions, Apollo 11 rock. *Geochimica et Cosmochimica Acta Supplement*, 1. Proceedings of the Apollo 11 Lunar Science Conference held 5–8 January, 1970 in Houston, TX. Volume 1: Mineralogy and Petrology. Edited by A. A. Levinson. New York: Pergamon Press, p. 801.

Roedder E., 1951. Low temperature liquid immiscibility in the system $K_2O-FeO-Al_2O_3-SiO_2$. *American Mineralogist*, 36, 282–286.

Russell, H. N., 1934. Molecules in the Sun and Stars. *Astrophysical Journal*, vol. 79, p.317

Russell, S. S., Srinivasan, G., Huss, G. R., Wasserburg, G. J., MacPherson, G. J., 1996. Evidence for widespread ^{26}Al in the solar nebula and constraints for nebula time scales. *Science* 273, 757–762.

Russell, W. A., Papanastassiou, D. A., Tombrello, T. A., 1978. Ca isotope fractionation on the earth and other solar system materials. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42, p. 1075–1090.

Saxena, S. K., Eriksson, G., 1983. Low- to medium-temperature phase equilibria in a gas of solar composition. *Earth and Planetary Science Letters*, 65, 1, p. 7–16.

Schreiner, G. D. L. 1958. Comparison of the $^{87}Rb \rightarrow ^{87}Sr$ Ages of the Red Granite of the Bushveld Complex from Measurements on the Total Rock and Separated Mineral Fractions. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, Volume 245, Issue 1240, pp. 112–117

Sears, D. W., 1978. Condensation and the composition of iron meteorites. *Earth and Planetary Science Letters*, 41, 2, p. 128–138.

- Shih, C.-Y., Nyquist, L. E., Dasch, E. J., Bogard, D. D., Bansal, B. M., Wiesmann, H., 1993. Ages of pristine noritic clasts from lunar breccias 15445 and 15455. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 4, p. 915–931.
- Shih, C.-Y., Nyquist, L. E., Bogard, D. D., Wiesmann, H., 1994. K–Ca and Rb–Sr dating of two lunar granites: Relative chronometer resetting. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 3101–3116.
- Simon, J. I., DePaolo, D. J., Moynier, F., 2009. Calcium Isotope Composition of Meteorites, Earth, and Mars. *The Astrophysical Journal*, 702, 1, pp. 707–715.
- Simon, J. I., Shih, C.-Y., Nyquist, L. E., 2011. K–Ca and Rb–Sr Dating of Lunar Granite 14321 Revisited. 42nd Lunar and Planetary Science Conference, LPI Contribution No. 1608, p.2754.
- Steiger, R. H., Jäger, E., 1977. Subcommittee on geochronology: Convention on the use of decay constants in geo- and cosmochronology. *Earth and Planetary Science Letters*, Volume 36, Issue 3, p. 359–362.
- Trieloff, M., Jessberger, E. K., Oehm, J., 1989. Ar–Ar ages of LL chondrites. *Meteoritics* 24, 332.
- Trieloff, M., Kunz, J., Jessberger, E. K., 1994. High-resolution Ar-40/Ar-39 dating of K-rich chondritic inclusions. *Meteoritics*, 29, 4, p. 541–542.
- Urey, H. C., 1955. The Cosmic Abundances of Potassium, Uranium, and Thorium and the Heat Balances of the Earth, the Moon, and Mars. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 41, 3, pp. 127–144.
- Wahl, W., 1950. A check on some previously reported analyses of stony meteorites with exceptionally high content of silic constituents. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1, 1, pp.28–32.
- Wai, C. M., Wasson, J. T., 1977. Nebular condensation of moderately volatile elements and their abundances in ordinary chondrites. *Earth and Planetary Science Letters*, 36, 1, p. 1–13.
- Warren, P. H., 2011. Stable-isotopic anomalies and the accretionary assemblage of the Earth and Mars: A subordinate role for carbonaceous chondrites. *Earth and Planetary Science Letters*, 311, 1, p. 93–100.

- Wasserburg, G. J., MacDonald, G. J. F., Hoyle, F., Fowler, W. A. 1964. Relative Contributions of Uranium, Thorium, and Potassium to Heat Production in the Earth. *Science*, 143, 3605, pp. 465–467.
- Wasson, J. T., 1974. *Meteorites: Classification and properties*. Berlin, Springer-Verlag New York, pp 316.
- Wasson, J. T., 1985 *Meteorites: Their record of early solar-system history*. New York, W. H. Freeman and Co., 1985, 274 p.
- Wasson, J. T., Chou, C.-L., 1974. Fractionation of moderately volatile elements in ordinary chondrites. *Meteoritics* 9, 69–84.
- Weisberg, M. K., McCoy, T. J., Krot, A. N., 2006. Systematic and evaluation of meteorite classification. In: Lauretta, D. S., McSween Jr., H. Y. (Eds.), *Meteorites and the Early Solar System II*. Univ Arizona Press, Tucson, pp. 19–52.
- Whitby, J., Burgess, R., Turner, G., Gilmour, J., Bridges, J., 2000. Extinct ^{129}I in halite from a primitive meteorite: Evidence for evaporite formation in the early solar system. *Science* 288, 1819–1821.
- Wieler, R., Günther, D., Hattendorf, B., Pettke, T., Zolensky, M. E., 2000. Chemical composition of halite from the Monahans chondrite determined by laser ablation ICP–MS. *Lunar Planet. Sci.* XXXI, abstract #1560.
- Wildt, R., 1933, Kondensation in Sternatmosphären. (Veröffentlichungen der Universitäts-Sternwarte Göttingen Nr. 33.) Mit 1 Abbildung. *Zeitschrift für Astrophysik*, 6, p.345.
- Wlotzka, F., Palme, H., Spettel, B., Wanke, H., Fredriksson, K., Noonan, A. F., 1983. Alkali differentiation in LL-chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47, p. 743–757.
- Wlotzka, F., Spettel, B., Pedroni, A., 1992. K-rich lithic clasts in the Acfer 111 H-chondrite. *Meteoritics* 27, 308.

- Yanai, K., 1978. Yamato-74 Meteorites Collection, Antarctica from November to December 1974. *Memoirs of the National Institute of Polar Research Special Issue*, 8, 1–37. Proceedings Paper.
- Yanai, K., 1981. *Photographic Catalog of the Selected Antarctic Meteorites*. National Institute of Polar Reserch. pp.32
- Yanai, K., Kojima, H., 1995. *Catalog of the Antarctic meteorite—collected from December 1969 to December 1994, with special reference to those represented in the collections of the National Institute of Polar Reserch*. National Institute of Polar Reserch. pp. 46.
- Yin, Q.-Z., 2005. From dust to planet: the tale told by moderately volatile elements. in *Chondrites and the Protoplanetary Disk*, (Eds., Krot, A. N., Scott, E. R. D., Reipurth, B.), ASP Conference Series, 341, 632–644.
- Yurimoto, H., Itoh, S., Zolensky, M. E., Kusakabe, M., Karen, A., 2010. Isotopic Compositions of Fluid Inclusions in Halites from Ordinary Chondrites. *Meteoritics and Planetary Science Supplement*, id.5178.
- Zolensky, M. E., Bodnar, R. J., Gibson Jr., E. K., Nyquist, L. E., Reese, Y., Shih, C.-Y., Wiesmann, H., 1999a. Asteroidal water within fluid inclusion-bearing halite in an H5 chondrite, Monahans (1998). *Science* 288, 1377–1379.
- Zolensky, M. E., Bodnar, R. J., Rubin, A. E., 1999b. Asteroidal Water Within Fluid-Inclusion-bearing Halite in Ordinary Chondrites. *Meteoritics & Planetary Science*, 34, Supplement, A124.
- Zolensky, M. E., Fries, M. D., Steele, A., Bodnar, R. J., 2012. Searching for organics preserved in 4.5 billion year old salt. *Life Detection in Extraterrestrial Samples*, abstract #6024.