

南極隕石と 2つの炭素質隕石の超微量元素、および炭素質サハラ隕石中の金属中の超微量元素について

藤巻宏和 岩村 武 世良耕一郎*1 ニツ川章二*2

東北大学大学院理学研究科地球物質科学科
980-8758 宮城県仙台市青葉区字青葉

*1 岩手医科大学サイクロトロンセンター
020-0173 岩手県岩手郡滝沢村滝沢留が森 348-58

*2 (社)日本アイソトープ協会仁科記念サイクロトロンセンター
020-0173 岩手県岩手郡滝沢村滝沢留が森 348-58

1. はじめに

地球上に生命が発生して以来何億年も時間が過ぎている。その間、地球上の生命は何回もの大量絶滅に見舞われている。そのたび毎に古い時代の生物はほぼ絶滅し、新しい時代の種族が繁栄するということを繰り返してきた。生物の大量絶滅は地球環境の急変など、さまざまな原因が考えられてきた。そのようなときにアルバレス等¹⁾は、6500 万年前の恐竜やアンモナイトなどの絶滅は小天体の落下によるインパクトであるとの革新的なアイデアを提案した。彼等の詳細な分析実験の結果によると、6500 万年前の生物絶滅境界の部分構成している地層にイリジウムが濃集しており、その部分の上下の地層にはイリジウムはほとんど認められない。地表にはほとんど存在しないはずの、白金族元素を濃集させるのは簡単ではなく、そのようなメカニズムを考えること自体大変困難である。このようなことを根拠に最近では、6500 万年前の大量絶滅以外の 10 回以上も起きた全ての大量絶滅が小天体のインパクトであると考えられる研究者も大勢いる。

一方で地球環境の急激な変化が大量絶滅を引き起こしたと考える研究者も大勢いて、恐竜は 7000 万年以上から漸減を始めていたとか、アンモナイトは 6500 万年以前に絶滅していたと主張する研究者も現れた。またイリジウムは火山からも徐々に放出され、イリジウムが小天体の落下の証拠にはならないと考える研究者も現れた。

そこで我々は白金族元素のうちイリジウムだけを使って提案されたモデルを検証する必要があると考えた。地球外小天体にイリジウムを含む白金族元素がどの程度含まれているかを調べた結果、非常にデータが乏しく、白金族元素のデータがそろって報告されているのはほとんど無いことがわかった。また比較的多く報告されている隕鉄中のイリジウムについても、実際の濃度は非常に低く²⁾、アルバレス等¹⁾のモデルを検証するためには他の白金族元素の濃度を知る必要があると考えた。宇宙存在度の観点から考えると^{3), 4)}白金はイリジウムの約 2 倍の濃度があり、適当な分析方法を選べばイリジウム以上の決定的な指標になりえると考え PIXE 分析を試みた。

このような問題と同時に、落下してきた小天体が隕鉄なのか隕石なのかが議論的になっている。しかし詳細な議論ができるほどの質のよいデータのセットは十分ではない。隕石は珪酸塩鉱物と金属鉄の集合体でできており、太陽系惑星の元となった高温の星雲から凝縮したものの集合体で、白金族元素はきわめて初期のころ高温の星雲から単体の金属として凝縮したものであろうと考えられる^{5), 6), 7)}。このような仮定が正しければ隕鉄に限らず、通常の隕石にも白金族元素がある程度含まれていると考えられる。そのときは金属鉄粒に取り込まれているか、はじめに凝縮した白金族元素の周囲に金属鉄が集まっている可能性も否定できない。そこで本実験では、石質の隕石から金属鉄と珪酸塩を分離し、どこに白金族元素が集まっているかを調べることを試みた。また、PIXE の全元素一斉分析の利点を生かして、白金族以外の元素を複数組み合わせることで小天体の落下の証拠・指標になり得る元素を探ることを試みた。

2 試料

用いた試料は国立極地研究所から提供を受けた南極隕石の普通隕石である Yamato-750728

Yamato-750719、Yamato-790757 の 3 試料と、炭素質隕石 Allende、Dal el Gani-194 の 2 試料である。このうち南極隕石は国立極地研究所より提供された試料で、年代測定や希土類元素測定にもちいた試料のうち容器の壁についていたものを可能な限り集め、8-10mg をそのまま分析に供した。Allende 隕石は微量を削り粉末にして分析に用いた。Dal el Gani-194 は 200 グラム以上の試料が準備できたので、金属粒と珪酸塩を分離して別々に分析した。金属粒は全て 0.01mg 程度の重さであり極めて小さい。粉碎した試料の粉末から実体鏡の下でピンセットを持って 13 粒をハンドピックした。珪酸塩部分については、マトリックスの部分について径 1mm のダイヤモンドドリルを用いて削りだした。削りだした量は 8-10mg 程度であり、そこから微弱な磁石を用いて極細粒の金属片を除いた。除かれた金属片は極微量であった。3 つの南極隕石についての記載はすでに行われており、もっとも一般的な普通のコンドライトであり、母天体上で多少の衝撃変成作用を受けているが、元素が大きく移動しているとは考えられない。

3 分析実験

分析は日本アイソトープ協会仁科記念サイクロトロンセンターの小型サイクロトロンから 2.9MeV の陽子ビームを試料に照射し、発生した X 線を検出器で測定した。粉末試料はパラジウムを内部標準としてもちい、極細粒の金属粒はあらかじめ、主要成分である鉄とニッケルを分析しておき、それを内部標準とみなして他の微量塩素を分析した。これらの分析方法はすでに報告されている方法^{8), 9)}とほぼ同様である。

4 分析結果

試料の分析結果を下の表に示す。南極で収集された普通隕石 3 個は、当初の目的とした白金族の元素に乏しく、中でも Pt は Y-750782 が 26 $\mu\text{g/g}$ 含まれていただけで、他の 2 試料からは検出もされなかった。これに対して、Rh はせいぜい 20 $\mu\text{g/g}$ 以下程度であるが検出限界は十分超えている。In はこれ等よりもっと多く、最大 300 $\mu\text{g/g}$ を超えているがたった 3 試料についただけでも 10 倍以上の濃度変化がある。従来と異なりニッケルやマンガン、クロミウムなどの濃度も同時に測定されており、非常に多いことが確認できた。地球上の岩石はマンガンの方がクロミウムよりもおお^{10), 11)}のが一般的であるが、隕石中のクロミウムはマンガンよりもおおく 2 倍以上に達しているものもある。太陽系惑星の元になった星雲中でクロミウムのほうがマンガンよりも多いのは大変深刻な説明の必要がある。Pb、Cu、Zn はほとんど測定されていないが、数 10 $\mu\text{g/g}$ 程度ふくまれてり、名には定量限界を下回っているものもあるが、この表では一応表示した。Cd の濃度がどのような意義を持つか不明であるが 2 試料について定量限界を超えて含まれている。このような元素は S と化合して硫化物を作り微小な粒子として金属鉄の中に、不均質に含まれているのかもしれない。

表1. 南極産普通隕石と炭素質隕石、およびそのマトリックス中の超微量元素($\mu\text{g/g}$)とニッケル含有量(wt%)

試料名	南極産普通隕石			炭素質隕石全岩	炭素質隕石マトリックス(Dal el Gani-194)		
	Yamato-750782	Yamato-750719	Yamato-790757	Allende	194-1	194-2	194-3
Cu	69.7	11.6	81.3	193.5	146.0	138.9	122.3
Zn	44.7	1.1	84.8	161.3	74.4	105.0	148.0
Pb	14.9	n.d.	n.d.	15.4	n.d.	n.d.	n.d.
Pt	25.9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Rh	12.5	14.8	19.8	25.6	n.d.	n.d.	n.d.
In	25.6	135.6	327.5	177.8	n.d.	n.d.	n.d.
Ni(wt%)	1.6	1.5	1.4	1.6	1.4	2.0	1.6
Cd	24.5	23.8	n.d.	36.9	n.d.	n.d.	n.d.
Cr	3525.8	3742.2	4368.6	5745.2	7550.0	9597.5	10200.0
Mn	2748.2	2834.9	3147.4	2432.2	3162.7	4363.3	4150.2

n. d. は定量限界以下か、検出されなかったもの

Allende 隕石は普通隕石と同様、白金族元素が少ない。特に Pt は検出限界以下である。それに比較して Cu や Zn の濃度はともに 150 $\mu\text{g/g}$ を超えている。一方 Pt の少なかった Allende 隕石には Rh や In などは検出限界を超えて含まれている。クロミウムとマンガンの逆転関係はここでも認められ、南極隕石で認められた違いよりもはるかに大きい差が認められた。

Dal el Dani-194 の炭素質隕石は、微小の金属片と、珪酸塩鉱物の粉体に分離して分析した。珪酸塩の粉体からは Pt のみならず、Rh や In などの元素も検出されなかった。一方 Cu や Zn に富んでいるが Pb はほとんど含まれていない。クロミウムとマンガンの関係は天然の宇宙存在度、地球の表面の元素存在度と逆転していることは同じである。もっとも白金族元素の濃集が期待される金属粒であるが、13 試料のうち Pt の分

析限界を超えて含まれていた試料は4試料だけであった。前岩試料と比べて、RhやInの量が多いものがある。ただし、全ての試料に同じような濃度のRhやInが含まれているわけではなく、定量限界をはるかに下回る程度のRhやInしか含まれていないものも多い。イリジウムは本分析方法では検出できなかった。クロミウムとマンガンの量比については今回実験を行った隕石を通して同じで、クロミウムが多くマンガンがその半分近くである。

表2. 炭素質隕石 Dal el Gani 194 中に含まれる金属粒子中の超微量元素 ($\mu\text{g/g}$) とニッケル含有量 (wt%)

試料番号	Metal 1	Metal 2	Metal 3	Metal 4	Metal 6	Metal 7	Metal 8	Metal 9	Metal 11	Metal 12	Metal 13
Cu	155.0	94.6	n.d.	386.7	150.1	227.5	516.1	258.5	4.1	117.0	296.3
Zn	224.5	211.3	174.7	489.6	327.5	391.2	365.6	597.0	69.0	606.2	336.4
Pb	326.1	278.8	395.2	192.6	2.0	160.9	329.7	363.1	199.1	494.2	129.9
Pt	n.d.	104.8	152.7	191.6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	36.5	n.d.
Rh	n.d.	52.6	378.5	n.d.	n.d.	95.4	346.1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
In	923.7	618.0	n.d.	342.7	176.3	522.9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	140.0
Cd	286.7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	153.1	385.5	436.7	32.9	110.5
Ni (wt%)	2.8	1.7	4.2	3.1	2.1	2.9	2.5	3.4	3.2	2.7	2.7
Cr	10267.7	9042.5	10603.3	10258.7	7744.8	9815.7	9688.0	8421.0	9943.1	9765.2	10587.0
Mn	5116.5	5665.3	5733.4	5651.0	5122.6	5254.2	4583.8	6486.9	4336.0	2536.5	5925.3

Dal el Gani-194 中の金属粒子 (使用した金属粒子の重量は 1-2mg 程度)

n. d. は定量限界以下か検出されなかったもの

金属粒の特徴としてあげておかななくてはいけない点がある。金属粒は少数の例外を除いて Cu にも Zn にもかなり富んでいるということである。Pb も普通隕石全体や、マトリックスと比較すると金属粒には顕著に多い。Metal 5 と Metal 10 はフィルムから剥離してしまい、分析が行われなかった。

5 議論

既に隕石中に白金族の元素がたくさん含まれていないことは報告されており^{12), 13)} たとえ隕鉄でさえもきわめてわずかな白金族元素を含んでいるに過ぎない²⁾。今回普通隕石 3 個の全岩の分析を行ったが、Pt は非常に少なく 1 試料から検出されたものの、他の 2 試料は定量限界以下の程度しか Pt を含んでいなかった。このことから考えて、石質の小天体の落下を Pt で検出するのは大変困難であるといわざるを得ない。イリジウムは 3 試料全てについて定量限界以下であった。イリジウムの太陽系星雲中の元素存在度が Pt の半分であることを考慮すると、ごく自然な結果である。

分化の進んでいない隕石から取り出した微小な金属片にはかなりの量の Pt が含まれているものがあることがわかった。一方で、Pt を定量限界以下しか含んでいない金属片も多くあった。一般的には分化した母天体の内部で層状の構造ができ、中心部に鉄でできた金属核をもつようになると、そこに白金族元素の大部分が集められると想像され、元素分配の実験結果もそれを支持している。しかし今回の実験結果からみると、分化する前から $100 \mu\text{g/g}$ 程度かそれ以上の Pt を含んでいるものがあり、金属核に集められる以前に、未分化な状態ですでに一定量の Pt を含んでいる金属片があることが明らかになった。同じ白金族に含まれる Rh もいくつかの金属粒子について、定量限界以上の Rh を含んでいることも明らかになったが、Pt の量との相関関係は認められない。Os は全てについて定量限界以下であった。金属粒子とその周辺のマトリックスの組成を比較すると、マトリックスには白金族元素がほとんどみとめられないということであり、白金族元素は、鉄などの親鉄元素と一緒に、あるいは先に凝縮した白金族元素などの周りを取り囲むようにして集積した可能性が高い。

今回の実験方法は極微量の試料で多元素を同時に分析できるという方法であり、きわめて有用である。こんかいの実験結果をまとめて、地表を構成している元素と、隕石または隕鉄を構成している元素が非常に対照的であることから、いくつかの条件を満たせば必ずしも小天体の落下を推定するのに白金族の元素にこだわる必要は無いような印象を持った。以下の隕石の化学組成を特徴付けている元素と、地表の岩石を特徴付けている元素の対比を行ってみた。隕鉄を図からは除いてある。図 1 には横軸にクロム、縦軸にニッケル濃度をしめし、隕石の化学組成と地表の岩石の対比を行ったものである。この図上で隕石は全て 1wt% 以上のニッケルを含有している。ニッケルとクロムが地表の岩石とまったく対照をなしていることを示しており、特殊な条件がそろって地表にクロムやニッケルが濃集した場合を除き、純粋に地表の岩石だけであるか、エキゾチックなものが混入しているかを推定する 1 つの根拠にはなりえる。地球上の堆積物のデータは湖底堆

積物など、陸地の堆積物が主であるが、海洋底の堆積物だけを用いても大きな違いは現れない。そのほか、

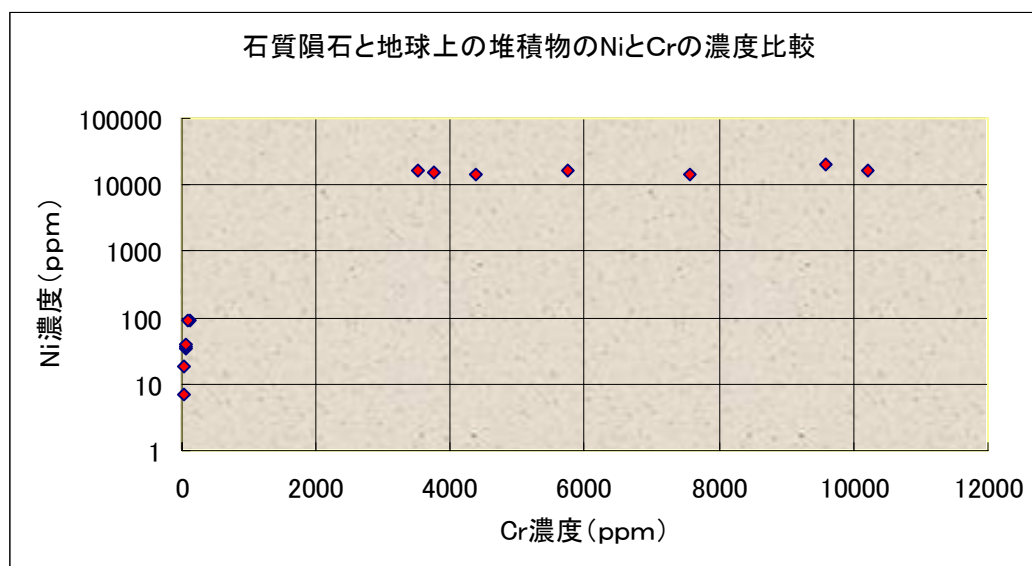


図 1 地球の堆積物は Imai のデータ¹⁴⁾を用いている。一般的な地表の堆積物と比較してもこの違いははっきりと残る。また前述のように隕石・隕鉄の中にはクロムのほうがマンガンよりもおおいが、地表の堆積物ではこの関係が逆転している。この逆転を指標として利用できる可能性もある。図 2 にはクロムと銅の濃度の関係を示した。この図で隕石は全て数千 ppm 程度の

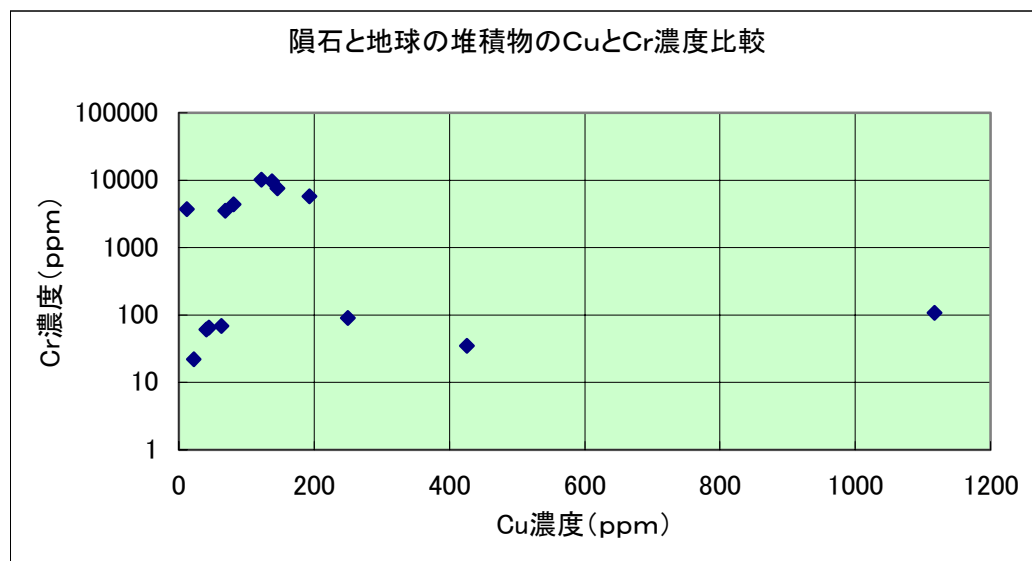


図 2 地球の堆積物のデータは Imai のデータ¹⁴⁾のデータを用いている。クロムを含んでいる。地表の堆積物との対照性はもっぱらクロム濃度の違いに起因している。どのような元素を組み合わせると比較しても、ニッケルとクロムの違いは著しい。この事実も、白金族元素だけではなく、小天体の落下の指標に使うべきであろう。また特別に変質に強い鉱物や、特殊な化学組成の記録をとどめているような鉱物を発見することもきわめて重要な証拠になるであろう^{15), 16)}。

6 終わりに

地球外物質と地球の表面を構成している堆積物との間には、白金族元素以外にも大きな違いのある元素(群)がありそうである。隕石は大変貴重であり、その化学的データは、破壊分析しようとするとは極めてわずかしが使用できず、同時に多数の元素を分析するのは大変困難である。また、放射化分析は破壊分析と同じように、試料は回収できない。PIXE 分析は非破壊で多元素同時分析が可能であり、非常に貴重で破壊しさらに溶解するといったようなことがためられる地球外惑星物質の分析には最適であろう。

謝辞

今回 PIXE 分析を行わせていただいた岩手医科大学と、日本アイソトープ協会の仁科記念サイクロトロン
の現地スタッフの方々には大変お世話になりました。ここに記して謝意を表明いたします。また貴重な南極
隕石を貸与してくださった国立極地研究所に深く感謝いたします。

引用文献

- 1) Alvarez, L.W., W. Alvarez, F. Asaro, and H. Michel., Extraterrestrial cause for the Cretaceous-Tertiary extinction, **Science**, **208**, 1095-1108 (1980).
- 2) Wasson, J. T., Ouyang Xinwei, Jerde, E.: Chemical classification of iron meteorites; Multi-element studies of 38 new irons and the high abundance of ungrouped irons from Antarctica, **Geochim. Cosmochim. Acta**, **53**, 735-744 (1989)
- 3) Anders, E. and Grevasse, N.: Abundances of the elements: meteorites and solar, **Geochim. Cosmochim. Acta.**, **53**, 197-214 (1989).
- 4) Anders, E.: How well do we know "cosmic abundances", **Geochim. Cosmochim. Acta**, **35**, 516-522 (1971)
- 5) Grossman, L. and Larimer. J. W.: Early history of the solar system, **Rev. Geophys. Space Phys.** **12**, 71-101 (1974)
- 6) Sears, D. W. G. and Dodd, R. T., Overview and classification of meteorites, In **Meteorite and the Early Solar System** (Kerridge, J. F. and Mathews, M. S. ed.) Univ. Arizona Press, 3-31 (1988).
- 7) Grossman, L.: Condensation in the primitive solar nebula, **Geochim. Cosmochim. Acta**, **36**, 597-619 (1972)
- 8) 世良耕一郎、二ツ川章二、畠山智他：無標準定量法の開発-第二報、NMCC 共同研究成果報文集、5、223 - 248 (1997)
- 9) Sera, K. and Futatugawa, S.: A few approaches to remove ambiguous factors in X-ray spectrum analysis, **Int. J. PIXE**, **3**, 283-294 (1993)
- 10) Ronov, A. B.: Common tendencies in the evolution of the Earth's crust, ocean, and atmosphere, **Geochemistry**, **8**, 715-743 (1971)
- 11) Ronov, A. B. and Migdisov, A. A: Geochemical history of the crystalline basement and sedimentary cover of the, Russian and North American plat forms, **Sedimentology**, **16**, 137-185 (1971).
- 12) McCoy. T.J., Scott. E.R.D., Jones, R. H., Keil.,K.,and Taylor G. J.: Composition of chondrule silicates in LL3-5 chondrites and implications for their nebular history and parent body metamorphism, **Geochim. Cosmochim. Acta**, **55**, 601-619 (1991)
- 13) El goresy A, Nagel, K. and Ramdohr, P.: Type A Ca, Al-rich inclusions in Allende meteorite: Origin of the perovskite-fassite symplectite around rhonite and chemistry and assemblages of the refractory metals (Mo, W) and platinum metals (Ru, Os, Ir, Re, Rh, Pt), **abstr. Meteoritics**, **12**, 216 (1977)
- 14) Imai N.. **Geostandards Newsletter**, **20**, 165-216 (1996)
- 15) Fahey, A. J., Goswami, J. N., McKeegan, K. D. and Zinner, E. K.: ²⁶Al, ²⁴⁴Pu, ⁵⁰Ti, REE and trace element abundances in hibonite grains from CM and CV meteorites, **Geochim. Cosmochim. Acta**, **51**, 329-350 (1989)
- 16) Macpharson, G. J., Wark, D. A. and Armstrong J. I.: Primitive material surviving in chondrites: refractory inclusions, In **Meteorite and the Early Solar System** (Kerridge, J. F. and Mathews, M. S. ed.) Univ. Arizona Press, 746-807 (1988).