

PIXE 法による宇宙塵、マンガンノジュールの微量元素分析

関本 俊、長田直之、曹 順美、高宮幸一、沖 雄一、柴田誠一

京都大学原子炉実験所

590-0494 大阪府泉南郡熊取町朝代西 2 丁目 1010

1 はじめに

深海底堆積物中には、直径数十から数百マイクロメートルの球状の物質で磁性をもつ、磁性球粒と呼ばれる試料が存在することが知られており、それらの中には地球外起源の試料が存在することが、チャレンジャー号の報告に記されている¹⁾。これらの磁性球粒試料においては、その化学組成や鉱物組成を、隕石試料中のこれらの組成と比較することにより、試料の起源について研究が行われてきた²⁻⁴⁾。球粒試料の化学組成の分析には、機器中性子放射化分析(INAA)が用いられ、この分析法において非常に高感度である親鉄元素、特に、試料中のイリジウムの含有量を調べることにより、地球外起源をもつと考えられる試料である宇宙球粒の選別が行われてきた^{5,6)}。これまでの研究では、多くの宇宙球粒の化学組成が明らかにされているが、それらの化学組成の観点からは、球粒試料を地球外起源物質であると判定する基準について、また宇宙球粒の前駆物質や生成機構について、十分に説明されていない。

太陽系形成以来、地球は多くの変成作用を経ており、地球物質中には太陽系形成初期の状態を知る手がかりは、すでに失われている。しかし、隕石に代表される地球外起源物質の中には、太陽系形成以来、変成作用をほとんど受けず初期の状態を保持していると推定されるものが存在し、それらは太陽系形成初期の状態を探る上で貴重な試料となっている。このような地球外起源物質のひとつである宇宙球粒試料について、その前駆物質や生成機構をより詳細に考察することは、地球が形成された太陽系初期、またはその後の地球の変成時における出来事について新たな知見を得ることにつながると期待される。

これまでに、我々のグループでは、ハワイ沖の水深約 5800 m の深海底堆積物から選別した 200 個を超える磁性球粒試料について、京都大学原子炉実験所の研究炉(KUR)において INAA を行い、試料中の鉄、コバルト、ニッケル、イリジウム、スカンジウム、クロム、マンガンを中心に定量を行った。それらの定量結果に基づいて、まず本研究で用いた INAA における各元素の検出限界値を示し、KUR を用いた INAA により宇宙球粒試料の分析が十分に可能であることを確認した。各試料におけるイリジウム、ニッケルの含有量及び、本研究で新たに提案した、鉄とコバルトの含有量に関する試料の起源の判定基準に基づいて、178 個の磁性球粒試料を地球外起源と判定した。次に、地球外起源と判定した試料中のマンガンやスカンジウムの含有量と、コンドライト質隕石や鉄隕石中の両元素の濃度を比較した結果、本研究で分析を行った宇宙球粒試料の前駆物質は、コンドライト質隕石であるとする、実験結果を矛盾なく説明できることを示した。さらに、地球外起源と判定した磁性球粒試料についてのニッケル-イリジウム、ニッケル-コバルト相関において、

これらの3元素が、金属相とケイ酸塩相との間、及び固体金属と熔融金属との間でどのように分別するかを示しながら、前駆物質と考えられるコンドライト質隕石からの、試料の生成機構について提案した。またイリジウムを定量できた試料においては、分析を行った各元素のCIコンドライトで規格化した存在度が、元素間で異なる試料と、少数ではあるが、ほぼ一定の試料があることが見いだされた。特に前者の試料の元素存在度は、各元素の凝縮温度に基づいた各元素の凝縮過程に影響されていると考えられ、後者の試料とは異なる生成機構をもつことが示唆された。以上が、磁性球粒試料のINAAにより、これまでに得られた成果である。

そこで本研究では、磁性球粒試料の起源の判定基準や、試料の前駆物質や生成機構について、より詳細に議論することを目指し、PIXE法を用いて、特にINAAでは定量できなかった元素を中心に分析を行うことを試みた。また我々のグループでは、マンガンノジュールについても、その表面からの深さの関数として元素含有量を測定し、同時にBe-10やAl-26などの長寿命核種を同様に深さの関数として加速器質量分析法で測定することにより、得られた結果からその相関を調べ、ノジュールの生成機構、成長年代について考察することを計画している。今回はその予備的な検討として、PIXE法を用いて、深海底堆積物から得られるマイクロマンガンノジュールの元素分析を試みた。本報告では、これらの試料について、これまでに得られた予備的な元素分析結果について述べる。

2 PIXE法による分析結果

2.1 磁性球粒試料

今回分析を行った磁性球粒試料は、ハワイ沖の水深約5800mでドレッジされた堆積物をふるいにかけ、90~300µmの成分を選別後、電磁石で磁性成分を採取し、顕微鏡を用いて球状であることを確認した3試料である。これらをPIXE法により分析した結果をTable 1に示す。PIXE法を用いることにより、これまでに行ってきたINAA⁷⁾でも定量が可能であったマンガンと鉄以外の13元素においても分析可能であることがわかった。今後、より多くの試料の分析を行い、また従来のINAAでは定量することが困難なケイ素、硫黄、鉛の定量値にも注目することにより、磁性球粒試料の起源の新たな判定基準の提案や、試料の前駆物質や生成機構の検証を行っていくことを考えている。

Table 1. Measured contents of individual spherules in µg·g⁻¹, unless otherwise noted

	Ye1	613	D9
Weight (µg)	20.8	10.2	11.2
Na	245 ± 91	-	-
Mg	-	701 ± 282	-
Si	177 ± 39	515 ± 188	808 ± 90
S	91 ± 26	1043 ± 142	401 ± 59
Cl	110 ± 27	425 ± 140	262 ± 53
Ca	451 ± 119	3427 ± 459	543 ± 47
V	-	-	270 ± 85
Mn	208 ± 32	378 ± 89	466 ± 87
Fe (%)	6.1 ± 0.2 %	9.5 ± 0.3 %	12.6 ± 0.4 %
Cu	-	21 ± 10	-
Zn	7 ± 2	49 ± 9	10 ± 4
Rb	-	-	55 ± 21
Mo	17 ± 5	-	-
Hg	-	-	24 ± 10
Pb	37 ± 8	82 ± 20	128 ± 14

-: not determined

2.2 マイクロマンガンノジュール

今回分析を行ったマイクロマンガンノジュールは、深海底堆積物から磁性球粒試料を選別した際に得られた5試料であり、これらをPIXE法により分析した結果をTable 2に示す。これらと同様の試料において、INAAにより予備的に分析を行った際に定量できたスカンジウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル以外の17元

素について、PIXE法により定量が可能であることが確認できた。今後、より多くの試料の分析を行い、元素の定量値のデータを蓄積することにより、ノジュールの生成機構、成長年代について考察することを考えている。

Table 2. Measured contents of individual micro-manganese nodules in $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, unless otherwise noted

	N06	NYE7	NYE9	NYE8	MY-1
Weight (μg)	15.0	15.5	21.1	16.5	11.7
Na	-	1561 \pm 451	476 \pm 209	-	4492 \pm 521
Mg	-	766 \pm 317	-	2571 \pm 885	2506 \pm 650
Al	731 \pm 356	1028 \pm 264	1242 \pm 145	3970 \pm 723	1627 \pm 285
Si	3184 \pm 320	4234 \pm 270	5935 \pm 243	1.2 \pm 0.1*	8156 \pm 374
S	1361 \pm 218	849 \pm 146	180 \pm 72	-	715 \pm 149
Cl	910 \pm 211	364 \pm 128	180 \pm 65	5198 \pm 410	1033 \pm 169
K	1506 \pm 172	1167 \pm 118	831 \pm 69	2565 \pm 334	1914 \pm 160
Ca	5126 \pm 252	2040 \pm 160	1325 \pm 113	5940 \pm 370	4529 \pm 226
Sc	631 \pm 288	-	-	-	-
Ti	411 \pm 74	342 \pm 62	1742 \pm 76	1062 \pm 134	2158 \pm 164
V	116 \pm 44	141 \pm 37	194 \pm 31	337 \pm 78	-
Mn (%)	13.4 \pm 0.4	2.6 \pm 0.1	3.1 \pm 0.1	17.4 \pm 0.5	9.9 \pm 0.3
Fe (%)	1.7 \pm 0.1	4845 \pm 168**	2.9 \pm 0.1	2.0 \pm 0.1	3.3 \pm 0.1
Co	514 \pm 140	269 \pm 76	604 \pm 115	1335 \pm 266	520 \pm 84
Ni	2141 \pm 144	1576 \pm 97	483 \pm 49	6176 \pm 345	1361 \pm 72
Cu	4156 \pm 210	1239 \pm 74	702 \pm 53	6284 \pm 320	1462 \pm 65
Zn	873 \pm 62	278 \pm 24	233 \pm 22	1632 \pm 108	366 \pm 23
Br	-	-	-	-	22 \pm 7
Sr	101 \pm 26	-	104 \pm 16	146 \pm 36	172 \pm 18
Zr	-	-	102 \pm 23	101 \pm 48	-
Mo	149 \pm 43	-	74 \pm 20	227 \pm 65	276 \pm 31
Pb	1132 \pm 115	186 \pm 34	906 \pm 78	722 \pm 110	271 \pm 38

*%, ** $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, -: not determined

3 まとめと今後

ハワイ沖の深海底堆積物中から選別した磁性球粒試料及びマイクロマンガンノジュールにおける、PIXE法を用いた予備的な元素分析結果について報告した。今後、磁性球粒試料においては、PIXEによる分析をすすめて、これまでに INAA により得られた分析結果とあわせて、試料に関する宇宙化学的な考察を行う予定である。

参考文献

- (1) Murray, J. and Renard, A. F. Report Scientific Result Voyage H. M. S. Challenger. **3**, Neill and Co. (1891)
- (2) Smales, A. A., Mapper, D. and Wood, A. J. *Geochim. Cosmochim. Acta* **13**, 123-126, (1958)
- (3) Millard, Jr., H. T. and Finkelman, R. B. *J. Geophys. Res.* **75**, 2125-2134, (1970)

- (4) Blanchard, M. B., Brownlee, D. E., Bunch, T. E., Hodge, P. W. and Kyte, F. T. *Earth Planet. Sci. Lett.* **46**, 178-190, (1980)
- (5) Nogami, K., Shimamura, T., Tazawa, Y. and Yamakoshi, K. *Geochem. J.* **14**, 11-18, (1980)
- (6) Kobayashi, T. and Ebihara, M. *Chikyukagaku (Geochemistry)* **32**, 233-241, (1998)
- (7) Sekimoto, S., Kobayashi, T., Takamiya, K., Ebihara, M. and Shibata, S. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **272**, 447-450, (2007)

PIXE analysis of trace elements in cosmic dust and manganese nodule

S. Sekimoto, N. Osada, S. Cho, K. Takamiya, Y. Oki and S Shibata

Research Reactor Institute, Kyoto University
2-1010 Asashiro-nishi, Kumatori, Sennan, Osaka 590-0494, Japan

Abstract

Chemical compositions of spherule samples separated from deep sea sediment dredged off Hawaii island were measured by instrumental neutron activation analysis (INAA) using Kyoto University Reactor (KUR). From their chemical compositions, the origin of spherules was judged to be extraterrestrial or not. Additionally, the formation mechanism of the extraterrestrial spherules was investigated on the basis of their chemical compositions. In this work, PIXE analysis of trace elements in spherule samples was attempted to propose the criteria for judging the origin of spherules and to discuss formation mechanism of them in further detail.

Micro manganese nodule samples which were able to be obtained from deep sea sediment were preliminarily analyzed by PIXE. Based on the PIXE results and the contents of cosmogenic nuclides in those nodule samples, it is suggested that formation mechanism and growth rate of those nodule samples can be investigated.