

水圏微量元素の化学量論比と安定同位体比に基づく地球化学的研究

○宗林由樹¹

(¹京都大学化学研究所)

石橋雅義先生は 1936 年京都大学理学部教授に就任し、分析化学と海洋化学を車の両輪とする研究を開始した(藤永太一郎 et al., 2005). 以来京都学派はその伝統を受け継いでおり、私の研究もその一部である. 今回の日本地球化学会賞受賞にあたり、恩師の桑本融先生、中山英一郎先生、松井正和先生、ならびにその他の共同研究者に心より感謝する. 私は 1983 年から水圏微量元素の多元素定量法、安定同位体比分析法、化学種別定量法を開発し、地球化学的研究に応用してきた. 最近、化学量論比と安定同位体比を組み合わせることで議論をより深められるようになった. 本講演では二つの例を紹介したい.

私たちは北太平洋における白鳳丸 KH-05-2, KH-11-7, KH-12-4 航海で得られた海水試料を分析して、Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb の鉛直断面分布をあきらかにした(Zheng et al., 2019; Zheng et al., 2021; Zheng and Sohrin, 2019). Ni, Cu, Zn, Cd は従来一次元の鉛直分布に基づいて同じ栄養塩型と分類されたが、断面分布には大きな差が見られた. 溶存態金属とリン酸の濃度比 (dM/PO_4) および溶存態金属の濃縮係数 ($EF(dM) = (dM/dAl)/(M/Al)_{crust}$) の解析に基づいて、その原因はスキャベンジであり、スキャベンジの強さは $Cd < Ni, Zn < Cu$ の順であると考えた. 一方、溶存態 Cd の安定同位体比 (δCd) は世界の深層水ではほぼ一定であると報告されていたが、私たちは δCu が見かけの酸素消費量とともに増加することを見いだした(Takano et al., 2014). この結果は、深層水では軽い Cu 同位体が優先的にスキャベンジされることを示す. よって、化学量論比と安定同位体比の独立なデータがスキャベンジによって統一的に理解できる.

また、Mo と W は地殻存在度がほぼ等しいが、私たちは海水中の dMo/dW 比は約 2000 であることを見いだした(Sohrin et al., 1987). 鉄マンガノジュールへの分配係数に基づいて、その原因が酸化的な海洋における鉄マンガノ酸化物への分配の差であると考えた. 近年、私たちは海水中の δMo と δW をあきらかにした(Fujiwara et al., 2020; Nakagawa et al., 2012). それらと鉄マンガノ酸化物中の δMo と δW との差は、室内分配実験での同位体分別とほぼ一致する. よってこの場合も二つの独立なデータが酸化物への分配によって統一的に理解できる.

Geochemical study on trace metals in the hydrosphere based on stoichiometry and stable isotope ratio

*Yoshiki Sohrin¹ (¹Institute for Chemical Research, Kyoto University)

局所高精度同位体比分析法の開発と初期太陽系の物質進化過程の研究

○木多紀子¹

(¹University of Wisconsin-Madison)

隕石や惑星探査による回収試料などの地球外物質の地球化学的研究からは、太陽系初期に存在した固体物質の詳細な化学・同位体比組成や形成年代を知ることができ、地球や惑星の成り立ちを調べる上で、天体観測や物理モデルだけではわからない様々な情報を与えてくれる。未分化で始原的なコンドライト隕石や NASA のスターダスト計画で得られた彗星の捕獲粒子には、原始太陽系円盤中の多様な環境で形成した物質が μm のスケールで混在しており、同位体比も不均質である。このような地球外物質の起源を探るために、ウィスコンシン大学の二次イオン質量分析計 (WiscSIMS) を用いて局所同位体比分析の高精度化を図り、主要元素の中でも変動が極めて大きい酸素同位体比分析と、消滅核種 ^{26}Al (半減期 70 万年で ^{26}Mg に壊変) 相対年代測定を行ってきた。

分析手法の開発においては、高感度 SIMS の特性を活かしファラデーカップ及び電子増倍管を用いたマルチコレクター分析によって測定精度が飛躍的に向上した。装置の質量分別効果に対する試料表面形状や鉱物化学組成 (マトリックス) の依存性を評価し、分析の信頼性を高めた。さらに、試料表面に一次イオンビームを照射する位置を正確に決められるように、SIMS に備わる光学顕微鏡を改良して $1.3 \mu\text{m}$ の光学分解能を達成した。その結果、酸素やマグネシウムの同位体比について、 $1\text{-}10 \mu\text{m}$ の小さな領域を高精度 ($\leq 0.1\text{-}1\%$) で分析できるようになり、始原的なコンドライト隕石に含まれる難揮発性包有物 (Ca, Al-rich inclusion ; CAI) やコンドルール、彗星中の珪酸塩鉱物の系統的な酸素同位体比の相違や ^{26}Al 年代の差異を 10 万年単位で議論できるようになった。

CAI は、太陽と同じ元素組成をもつ高温ガスの冷却に伴い最初に凝縮する鉱物から構成されており、最古の U-Pb 年代を持つことで知られる。WiscSIMS で測定した CAI の酸素同位体比は地球マントルと比較して一様に ^{16}O が 50%程度富み、太陽風粒子の分析から推定された太陽の酸素同位体比に近い値を示す。初生 ($^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$)₀ 比は主に $(4\text{-}5) \times 10^{-5}$ の狭い範囲に限られ、太陽系形成後約 20 万年程度の期間、太陽近傍の熱的に活発な円盤中で CAI が形成されたのであろう。

コンドライト隕石に普遍的に含まれる mm サイズのコンドルールは、惑星形成が進行しつつあった原始太陽系円盤中の塵がガスの中で加熱急冷されて形成したと考えられている。その加熱機構には惑星成長に伴う衝撃波の発生や原始惑星と微惑星の衝突などが提唱されている。WiscSIMS を用いて様々なコンドライトグループの多数のコンドルールについて詳細な酸素同位体比分析を行った。それ以前のバルク分析の結果から、酸素同位体比がコンドルール内部でゾーニングを持っていると信じられていたが、SIMS を用いた高精度同位体比分析の結果、個々のコンドルールは内部で酸素同位体比が均質

であることが判明した。塵が沈積した円盤の赤道面でコンドルールが溶融する際には、周囲の塵から酸化物が蒸発や凝縮を起し、円盤中の塵の平均的な酸素同位体比を示す均質なメルトが形成したと考えられる。

炭素質コンドライト (CC) のコンドルールと普通コンドライトなどのそれ以外のコンドライト (NC) のコンドルールでは酸素同位体比と ^{26}Al 年代において、系統的な違いがあることが、ここ数年の測定結果によって明らかになりつつある。これは、隕石全岩の Ti, Cr, Mo 等の同位体比に CC と NC グループの間で、明らかな差異があるという最新の研究 (Kruijer et al. 2020, *Nature Astron.*) に関連する興味深い結果である。CC コンドルールの酸素同位体比は傾き 1.0 の非質量依存同位体分別を示すが、普通コンドライトでは、傾き 0.5 の質量依存同位体分別を示す。コンドルール中の酸化鉄の存在量との相関から、CC コンドルールは ^{16}O に乏しい H_2O が氷として凝縮する領域 (Snow Line) の近傍で形成し、NC コンドルールはより内側の一様に ^{16}O に乏しい領域で形成したと考えられる。普通コンドライトのコンドルールは、CAI から 180-220 万年後の短い期間に形成したが、CC コンドルールは 220 万年より後に形成した。これらの結果はコンドルール形成が太陽系の内側で先に起こり、徐々に外側へ移動した可能性を示し、惑星成長が内側ほど早く起こったことを示しているかもしれない (詳細は福田他、本学会)。

NASA が探査機を用いて Wild 2 彗星から回収したミクロンサイズの粒子 (スターダスト計画) は太陽系最遠部にかつて存在し、彗星中に保持された固体物質である。10 μm に満たない細粒な粒子の SIMS 分析は極めて困難であったが、FIB (Focused ion beam) を用いたマーキング法の開発や 100 nm 単位で一次イオンを偏向するなど装置の改良を加え、1-2 μm のビーム径を用いた酸素同位体比とマグネシウム同位体比測定が可能となった。化学組成と同位体比の分析から、彗星粒子は小惑星から飛来する隕石中のコンドルールや CAI とよく似た特徴を示していることが明らかになり、太陽系の内側から外側へ固体粒子が輸送された物理過程があることを示唆する。彗星粒子は初生 ($^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$)₀ 比が低いことも特徴的で、上限値しか得られていない。これは彗星粒子の形成が CAI 形成から 300 年以上遅れていたことを意味する。コンドルールに見られる形成時刻と形成場所の関係がさらに太陽系の遠方まで拡張されている可能性を示しており、今後さらに測定精度を向上させ、彗星粒子の初生 ($^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$)₀ 比を決定することが重要である。

地球外物質の研究は小さく貴重な試料を、より精密に測定しようとする挑戦の連続である。その結果の意味を、想像力を働かせて原始太陽系円盤の進化に求めることは、重要である。牛久保孝行博士、中嶋大輔博士を始め、ウィスコンシン大学で共に研究を進めた多くの才能ある若手研究者や、共同研究者の方々に負うところが大変大きく、改めて感謝申し上げたい。ウィスコンシン大学の John Valley 博士、実験室の同僚の方々には多大な恩恵を頂いており、ここに感謝を表したい。

Developments of high precision in-situ isotope analysis for the study of early solar system solids

*N. T. Kita¹ (¹University of Wisconsin-Madison)

難揮発性包有物の同位体分析を通じた太陽系最初期の物質進化

○川崎 教行
(北海道大学)

隕石に含まれる難揮発性包有物、CAI (Ca-Al-rich inclusion)は、太陽系最古の岩石であり [1], 太陽組成の化学系における難揮発性元素の鋳物群により構成されている [2]。近年二次イオン質量分析法により、CAI の高精度 ^{26}Al - ^{26}Mg 鋳物アイソクロンが取得され始め、個々のCAIそれぞれの、形成時の $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ 初生比が明らかになってきた [e.g. 3-5]。CV コンドライト中の fluffy Type A CAI や細粒 CAI といった「凝縮 CAI」は、約 5.2×10^{-5} の均一な $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ 初生比をもつが、太陽系円盤内で熔融・再固化を経験したとされる「火成 CAI」は、約 5.2 から 4.2×10^{-5} にかけての $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ 初生比の広がりを示す。この $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ 初生比の広がり、20-30 万年の形成年代幅に対応する。しかし、凝縮 CAI の高精度 ^{26}Al - ^{26}Mg 鋳物アイソクロンの測定例は、当時 3 例のみと少数であったため、その形成年代幅を火成 CAI のそれと単純に比較することは困難であった。そこで本研究では、CV コンドライト隕石であるエフレモフカ・ヴィガラノ・TIL 07007・NWA 8613、に含まれる凝縮 CAI 9 つ (fluffy Type A CAI が 2 つと細粒 CAI が 7 つ) の高精度 ^{26}Al - ^{26}Mg 鋳物アイソクロンデータを、二次イオン質量分析計 (CAMECA ims-1280HR, 北海道大学)を用いて新たに取得した。

新たに得られた 2 つの fluffy Type A CAI の ^{26}Al - ^{26}Mg 鋳物アイソクロンはそれぞれ、 $(4.70 \pm 0.08) \times 10^{-5}$ と $(4.39 \pm 0.08) \times 10^{-5}$ という $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ 初生比を示し、7 つの細粒 CAI は、 $(5.19 \pm 0.17) \times 10^{-5}$ から $(3.35 \pm 0.21) \times 10^{-5}$ の間で $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ 初生比の連続的な広がり示した [6-9]。なお、同分析条件を用いて行った、CAI 主要鋳物を模した合成ガラスの分析データによると、アイソクロンが示す $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ 初生比の系統誤差は 2%未満である [10]。この凝縮 CAI の $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ 初生比の有意な広がり、44 ± 7 万年の形成年代幅に相当する。これまで、CV コンドライト中の CAI の全岩 Al-Mg 同位体データが、一つのアイソクロンライン上にきれいにプロットされていることから、CV コンドライト中の CAI の形成領域において ^{26}Al が均一に分布し、さらに、CAI ダストの高温凝縮プロセスは、太陽系形成最初期の約 2 万年以内に完了していた、とされていた [11,12]。しかし、本研究により得られた凝縮 CAI の初生 $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ 比の広がり、CAI 形成領域において ^{26}Al が均一に分布していた場合には、太陽系星雲ガスからの CAI の高温凝縮プロセスが、太陽系形成最初期の少なくとも約 40 万年間続いていたことを示す [8]。また、本研究により明らかとなった凝縮 CAI の $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ 初生比の広がり、火成 CAI のもの (5.2 から 4.2×10^{-5}) とほぼ同様もしくは若干大きい。太陽系形成最初期において、凝縮と熔融・結晶化という CAI を形成した熱プロセスが、少なくとも 20-30 万年間起こり続けていたことを示す。

しかしながら、本研究データの示す $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ 初生比の連続的な広がり、CV コンドライトの CAI 形成領域における、 $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ 比の、少なくとも 3.4×10^{-5} から 5.2×10^{-5} にわたる不均一分布に対応しているという可能性は完全には否定できない。CAI 形成領域、あるいは太陽系円盤における ^{26}Al の均一性の解明は、初期太陽系年代学における重大な課題であり [e.g. 13]、不均一の程度によっては、Al-Mg 年代系は機能しない。一方、火成 CAI は、複数回加熱による部分溶融を経て形成したことが知られている [e.g. 14] ことから、我々は、部分溶融時に起きた、CAI の Al-Mg 系の内部リセットに注目している。部分溶融時の内部リセットにより記録された、CAI 内の異なる形成イベントで形成した鉱物間の $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ 初生比の違いは、形成領域における ^{26}Al の均一性に影響されないからである。これまでに、CAI-コンドリュール複合物と Type B CAI において、部分溶融イベントで溶け残った鉱物と、溶融・結晶化した鉱物にそれぞれついて、 ^{26}Al - ^{26}Mg 鉱物アイソクロンを取得した。CAI-コンドリュール複合物においては、溶け残った鉱物と、溶融・結晶化した鉱物との間で 160 万年以上の形成年代差を示したが [15]、Type B CAI においては、測定誤差数万年での有意な年代差は見られなかった [16]。本アプローチでは、部分溶融履歴を詳細に明らかにし、その上で、複数の鉱物アイソクロンを取得する必要があるため、まだデータ数が限られており、今後の課題の一つとして考えている。

[1] Connelly et al. (2012) *Science* 338, 651–655. [2] Grossman (1972) *GCA* 36, 597–619. [3] MacPherson et al. (2012) *EPSL* 331–332, 43–54. [4] Kita et al. (2012) *GCA* 86, 37–51. [5] Kawasaki et al. (2018) *GCA* 221, 318–341. [6] Kawasaki et al. (2017) *GCA* 201, 83–102. [7] Kawasaki et al. (2019) *EPSL* 511, 25–35. [8] Kawasaki et al. (2020) *GCA* 279, 1–15. [9] Wada et al. (2020) *GCA* 288, 161–175. [10] Kawasaki et al. (2021) *Geochem. J.* 10.2343/geochemj.2.0634. [11] Jacobsen et al. (2008) *EPSL* 272, 353–364. [12] Larsen et al. (2011) *ApJL* 735, L37–L43. [13] Bollard et al. (2020) *GCA* 260, 62–83. [14] Yurimoto et al. (1998) *Science* 282, 1874–1877. [15] Kawasaki et al. (2015) *GCA* 169, 99–114. [16] Kawasaki et al. (2021) *MaPS* 56, 1224–1239.

A study on the evolution of earliest solar system materials by in situ isotope analyses of refractory inclusions

*Noriyuki Kawasaki (Hokkaido University)

三畳紀末生物大量絶滅事件に関する地質学・地球化学的研究

○藤崎 渉¹

(¹筑波大学生命環境系)

顕生代には少なくとも5回の生物大量絶滅事件が生じたことが化石記録から示唆されており、それらを総称してBIG5と呼んでいる[1]。そのBIG5の一つである、約2億年前に生じた三畳紀末絶滅事件では、当時の超大陸パンゲア分裂に伴う大規模火成活動が引き金となり[2]、急激な表層環境変動が生じた結果、絶滅事件が生じたと考えられている[3]。絶滅事件と表層環境変動の因果関係を明らかにすることは、生命と地球の共進化を理解する上で非常に重要な研究課題である。しかし、先行研究では局地的な情報を反映してしまう浅海域のデータを中心に議論が展開されているため[3]、これらの因果関係についてはよくわかっていない。本公演では、全球的な情報を反映すると考えられる、当時の世界の約7割を占めた超海洋パンサラッサ中央部に堆積した岩石を用い、演者がこれまでに系統的に取得してきた地球化学的データセットから新たに明らかになった絶滅事件と表層環境変動の因果関係について紹介する。

当時の超海洋パンサラッサ中央部(遠洋域)にて堆積した岩石(層状チャート)が全球的な表層環境記録媒体として非常に有用であることから[4]、三畳紀~ジュラ紀層状チャートが連続的かつ良好に保存されている愛知県犬山地域に着目した[5]。同地域にて三畳紀末絶滅事件の古環境解読を進めるにあたり、演者のオリジナリティは以下の3点に集約される: (1)ドローンによる空撮写真に基づいた野外での地質図作成、及び絶滅境界を跨いだ完全連続層序の認定[6]、(2)認定層序においてチャート層だけではなく、堆積速度がより遅い頁岩層も加味した完全連続採取、そして(3)採取した頁岩層を用い、同一岩石試料からMoやUといった酸化還元鋭敏元素や窒素・炭素同位体比測定を行った点[7, 8]である。特に(3)の窒素・有機炭素同位体比測定に関しては、新たに標準岩石試料(海洋、河川、湖底堆積物)を用い様々な条件下(酸の濃度、酸分解温度)で前処理を施すことで、分析データがどの程度変動するかを系統的に評価し、自身が扱う岩石試料に最適な前処理法の提案も行っている[9]。

これら地質学的及び地球化学的分析の結果、(A)酸化還元鋭敏元素組成と窒素同位体変動から、絶滅事件前後にて遠洋域は、浅海域とは異なり、酸化的かつ海洋の硝酸が相対的に増加しており[6, 8]、また(B)炭素循環摂動に関しては、絶滅事件時だけではなく絶滅事件以前にも2回生じ、かつそれら全てが大規模火成活動に起因することを初めて明らかにした[7]。これらの新規結果に加え、先行研究[e.g., 10]と本研究を微化石記録及び炭素同位体比を用いて統合することで、3回の大規模火成活動により徐々に表層環境は劣悪化し、最後の火成活動時に最も環境が劣悪化(大気二酸化炭素分圧上昇に伴う温暖化、浅海域の無酸素化)した結果、絶滅事件が引き起こされたという新説を提唱するに至った[7]。特に重要な点は、浅海域とは異なり、これまでほとんどわかっていなかった遠洋域の絶滅原因について、全球的な温暖化によって引き起こされた海洋

循環の停滞に伴う酸素極小層の拡大が大きく関わっている可能性を世界で初めて提示したことである[8]。

引用文献

- [1] Sepkoski Jr. (1984) *Paleobiology* 10, 246–267. [2] Marzoli et al. (2004) *Geology* 32, 973–976. [3] Thibodeau et al. (2016) *Nat. Commun.* 7:11147. [4] Isozaki et al. (1990) *Tectonophysics* 38, 1095–1098. [5] Kimura and Hori (1993) *J. Struct. Geol.* 15, 145–161. [6] Fujisaki et al. (2016) *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 449, 397–420. [7] Fujisaki et al. (2018) *Earth Planet. Sci. Lett.* 500, 105–115. [8] Fujisaki et al. (2020) *Earth Sci. Rev.* 204, 103173. [9] Fujisaki et al. (in revision) *Geostand. Geoanal. Res.* [10] Kuroda et al. (2010) *Geology* 38, 1095–1098.

英語タイトル End-Triassic mass extinction: An integrated geological and geochemical study

* W. Fujisaki¹ (¹ Faculty of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba)