

[2024104107]

中性子放射化分析法を用いた南極隕石の元素組成に関する研究 Elemental composition of Antarctic meteorites studied by neutron activation analysis

海老原充^{A)}, 白井直樹^{B)}, 山口亮^{C)}, 大澤崇人^{D)},
Mitsuru Ebihara^{A)}, Naoki Shirai^{B)}, Akira Yamaguchi^{C)}, Takahito Osawa^{D)}

^{A)} Tokyo Metropolitan University

^{B)} Kanagawa University

^{C)} National Institute of Polar Research

^{D)} Japan Atomic Energy Agency

Abstract

Eleven elements, Ca, Mg, Ti, Si, Co, Ni, Fe, Cr, Mn, S, Cl, and H, were determined by PGA of ten Antarctic meteorites classified as CM. Of these, chlorine and H showed more than 40% variation as RSD (1s). Comparison of wet-chem and PGA data for the four meteorites shows differences of more than 15% for six elements (Ti, Co, Ni, Mn, S, and H). Systematic differences were observed, especially for H, with wet chem/PGA = 1.22 ~ 1.43. 3. The average S, chlorine, and H contents of the 10 meteorites determined by PGA were found to be significantly different from the compiled values found in the literature. There was a significant difference between the mean values from wet-chem and PGA in S and H. These comparisons suggest that the major elemental composition of CM chondrites needs to be reexamined for several elements. Relationships $CI > CY_i > CY_m > CM$ for Mn and S contents, and $CI > CY_i > CM > CY_m$ for chlorine and H contents were confirmed even using CM means based on PGA values, which reaffirms the argument of the GCA paper. Differences in correlations between chlorine and H contents were observed between CM and CY chondrites. The extent of aqueous alteration and subsequent thermal metamorphism in the CM chondrite parent body may have varied greatly locally

Keyword Antarctic meteorites, Carbonaceous chondrites, Neutron-induced prompt gamma-ray analysis (PGA), Major element composition, CM

1 はじめに

1969年に始まった米国のアポロ計画による月試料の回収を機に、地球外物質の地球への回収は21世紀に入り、ますます盛んになってきた。そうした中、惑星科学の研究を展開するうえで、隕石の重要性はますます高くなっている。隕石の中でもコンドライト質隕石、とりわけ炭素質コンドライトはその始原的特徴から、太陽系の初期環境や、太陽系形成過程を研究するための必須試料と位置づけられている。

隕石を物質科学的に理解するうえで、全岩試料の化学組成は基礎的データであるとともに、最も重要な情報である。そうした認識にもかかわらず、全岩試料中のHやSの含有量については報告値が少なく、信頼できる値となるとさらに少ないのが現状である。隕石を含めた岩石試料の全試料分析法としては、湿式化学分析（以下、wet-chem）法が標準分析法として常用されてきた。湿式分析には分析者に相応の経験が必要で、経験者の分析値には高い信頼性が寄せられてきた。通常、gオーダーの試料を利用し、分析によって試料を損失するので、隕石試料、特に回収量の少ない希少隕石試料への適用においては、その適用に対して慎重な判断が必要とされる。本研究で利用する即発ガンマ線分析（PGA）法は中性子放射化分析法の一手法で、wet-chem法と同等の元素定量機能をもつことから、wet-chem法に代わりうる元素定量手法である。PGAではSi, Fe, Mgを始め、

ほとんどの主成分元素が定量可能であり、HやS、塩素など、INAAでは実質的に定量できない元素も定量できることから、wet-chemと同等の分析法であると同時に、INAAと相補的手法であると言える。

本研究では日本の南極観測隊が南極大陸で発見・回収し、国立極地研究所に保管されている南極隕石試料コレクションのなかで、炭素質コンドライトと分類される試料から10試料を選んでPGA法で全試料元素分析を行った。本研究で取り上げる10隕石は化学組成や酸素同位体組成からCMグループに分類される。CMコンドライトはその母天体上で水質変成を受け、更に熱変成をうけたことが知られている。しかしながら、これらの変成によって全岩化学組成がどのように変化したかという点における理解は十ないのが現状である。本研究では、水質変成、熱変成の程度の異なるCMコンドライト対象に、PGAによりその主成分元素組成を求め、個々の隕石の特徴を明らかにするとともに、CM母天体における物質進化について考察することを目的とした。

2. 実験

2.1 試料

分析した試料は国立極地研究所から入手した。汚染の影響を避けるために、隕石内部から小片試料を採取した。1試料量あたり0.2~0.4gを分析に用いた。本研究で用いた南極隕石を表1に示す。

2.2 PGA

[2024104107]

PGA 実験は JAEA の研究用原子炉 JRR-3 の PGA 測定装置を用いて実施した。同装置は JRR-3 の炉心から約 50m の位置に設置されている。炉心から中性子導管で引き出された熱中性子を試料に照射し、放出される即発ガンマ線分析をゲルマニウム半導体検出器で測定する。試料位置での熱中性子束は約 1×10^7 n/cm²/s で、測定は二酸化炭素雰囲気下で行った。試料の交換はロボットによって自動化されている。測定装置系に関しては[1]を参照のこと。

小片状の隕石試料（質量は表 1 参照）を約 1.5 cm x 1.5 cm の FEP 製フィルム袋に溶封した。試料をテフロン製糸で試料フレームに固定し、PGA 測定装置にセットした。フレームや測定装置の内壁はすべてテフロン製である。1 試料あたりの測定時間は約 6000~15000 秒に設定した。元素の定量は比較法で行った。比較標準試料には化学試薬と岩石・隕石標準試料を用いた。化学試薬を用いて定量した元素は H, Mg, Si, S, Cl, Ca, Cr, Co, Ni で、それ以外の元素 (Ti, Fe, Mn) の定量には玄武岩標準試料 (JB-1) (日本地質調査所作成) と Allende 隕石粉末試料 (米国スミソニアン博物館作成) を利用した。比較標準試料の測定時間は約 600~6000 秒に設定した。

3. 結果と考察

本研究で研究対象とした南極炭素質 CM コンドライト 10 試料に対して、PGA によって H, Mg, Si, S, Cl, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni の合計 12 元素の定量値を得た。

図 1 は PGA で求めた 12 元素の存在度を示す (ただし、Al のデータは示されていない)。示されている値は Orgueil 隕石で代表される非南極 CI コンドライトの元素含有量[2]で規格化した相対存在度で、さらにケイ素の値で規格化されている。図中には個々の CM コンドライトの値と、その平均値を示した。元素の配列は元素の凝縮温度の高いものから順に並べられている。分析した 10 隕石間の含有量のばらつきは、Co, Ni, Ca で 16~18% (相対標準偏差; 1s), S, Cr, Fe, Ti, Mn で 9~12% であるのに対し、Cl, H でそれぞれ 41%, 52% と大きなばらつきが認められた。

分析した 10 隕石のうち、4 隕石については wet chem による全岩分析データが報告されていて、本研究の PGA 値との比較が可能である。6 元素 (Ti, Co, Ni, Mn, S, H) で 15% 以上の違いが見られた。特に H で系統的な違いが認められ、wet chem/PGA 比で 1/22~1.43 と、wet chem の値が大きくなる傾向が見られた。PGA で小さな値となる要因は考えにくく、wet chem の操作も含めて、原因を明らかにすることが求められる。表 2 に本研究の PGA の値 (平均値)、wet chem による値 ([3], [4]) をまとめた。値は CI コンドライトと各隕石の Si の値で規格化した数値である。wet chem の Ti, S, H の値は分析者によって有意な違いが見られる、PGA の値との比較では Ti と H で違いが見られるが、それ以外の元素では良い一致が認められる、特に、文献[4]の値との一致度は高い。表には CM の全岩組成値 (コンパイル値) ([5], [6]) も合わせて示した。表の下段 2 行には PGA の平均値と

コンパイル値との比も合わせて示した。S, Cl, H を除く元素では両者は 90% 以内で一致する。一致度の悪い S, Cl, H のうち、S については本研究の PGA の値と文献[4]の wet chem の値と一致する。コンパイル値[5, 6]はどちらもこれらの値よりも大きく、修正が必要であろう。Cl については、PGA の値が 2 つのコンパイル値の間に入る。南極隕石は落下後に南極大陸で風化の影響を受け、そのために Cl 濃度が変動していることが報告されている[7]。しかし、CY コンドライトの PGA の結果を議論した論文[8]で述べた通り、CY コンドライト同様、CM コンドライトのように金属相をほとんど含まない隕石ではその影響は小さいと考えられる。したがって、本研究の PGA の値を CM コンドライトの平均組成とすることは妥当であろう。同様の議論は H 含有量についても成り立つ。本研究の値は wet chem による報告地より系統的に低いことも、南極大陸での風化による影響は小さかったことを示唆する。

本研究に先立って、CI コンドライトに類似する炭素質コンドライトを PGA で元素組成を求め、その結果に基づき、これらのコンドライトは CI でも CM でもない、新しいコンドライトグループ CY に属することを明らかにした[8]。そこでの議論には、CM コンドライトの元素組成値としてコンパイル値[5, 6]を用いた。図 2 は今回求めた CM コンドライトの分析値の平均値を用いて、CY コンドライトの値と比較したものである。CY として、CI に似た CY_i と、CM に似た CY_m に区別して示した。図で明らかのように、Mn と S については、存在度の大きさに CI = CY_i > CY_m > CM の関係が、Cl, H については、CI > CY_i > CM > CY_m の関係が認められる。これらの関係は文献[8]で指摘したのと同様であり、本研究で求めた新しい CM 組成値を用いても文献[8]で展開した CY コンドライトの元素組成に関する議論に変更を加える必要がないことが明らかとなった。

上で述べたように、Cl と H は南極大陸での風化の影響を受けやすい元素であるが、本研究で分析した CM 試料ではその影響はかなり小さいと考えられる。一方、これらの元素は宇宙化学的に揮発性元素に分類され、熱による影響を受けやすい。また、CM コンドライトは母天体において水質変成を受けたことが明らかにされており、H の含有量はその影響を受けた可能性は高い。同様に、CY コンドライトにおいても水質変成や熱変成の影響を受けたことは十分考えられ、事実、CY コンドライトの PGA の結果、その証拠が見出された[8]。図 3 は PGA に拠って得られた Cl と H の含有量の関係を CY コンドライトと CM コンドライトで比較したものである。Cl, H の値は CI コンドライトの値、及び Si 含有量で規格化したものである。CY のグラフは文献[8]から引用しものである。CY コンドライトでは Cl と H との間に明瞭な正の相関関係が見られる。一方、CM コンドライトにおいても、Cl と H の含有量の間には正の相関が見られるが、相関の程度は CY に比べて低い。母天体上での水質変成と、それに続く熱変成のイベントが、母天体的に普遍的かつ、その程度が均一に起こった

[2024104107]

ものではなく、かなり局所的に異なるイベントとして起こったことを示唆する。宇宙塵等の研究から、CM コンドライト様の物質は、太陽系初期の物質として広く普遍的に広がって存在したものと考えられていて、その母天体は大きかったとすれば、諸変成活動も均一でなかったとする考えと整合する。

参考文献

- [1] Osawa T. (2015) Development of an automatic prompt gamma-ray activation analysis system. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 303, 1141-1146.
- [2] Anders E. and Grevesse N. (1989) Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 197-214.
- [3] Kimura, M., Imae, N., Yamaguchi, A., Haramura, H, and Kojima, H. (2018) Bulk chemical compositions of Antarctic meteorites in the NIPR collection. 15, 22-28.
- [4] Jarosewich, E. (1990) Chemical analyses of meteorites: A compilation of stony and iron meteorite analyses. *Meteoritics* 25, 323-337.
- [5] Wasson, J.T. and Kallemeyn, G.W. (1988) Compositions of meteorites. *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* A325, 535-544.
- [6] Lodders, K. (2021) Relative atomic solar system abundances, mass fractions, and atomic masses of the elements and their isotopes, composition of the solar photosphere, and compositions of the major chondritic meteorite groups. *Space Science Reviews* 217:44.
- [7] Langenauer, M. and Krahenbühl, U. (1993) Halogen contamination in Antarctic H5 and H6 chondrites and relation to sites of recovery. *Earth Planet. Sci. Lett.* 120, 431-442.
- [8] Ebihara, M, Shirai, N., Osawa, T. and Yagaguchi, A. (2024) Chemical characteristics of the Yamato type (CY) carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 289, 200-210 (2025).

Table 1 CM chondrites samples analyzed by PAG

Meteorite name	Recovered mass (g)	Sample mass (mg)	Classification (MetSoc) ¹
A 12437	123.36	241.4	CM
A 09474	119.2	331.9	CM
A 12236	93.65	427.1	CM
Y-984044	93.65	355.5	CM
Y-793321	279.73	188.1	CM2
Y-791198	179.8	223.5	CM2
Y-82098	94.5	342.1	CM2
Y-791191	70.1	385.0	CM2
A-881655	36.6	160.0	CM2
Y-82042	37.1	324.8	CM1/2

¹ Classification recommended by the Meteoritical Society.

Table 2 Comparison of PGA data with wet-chem values and compiled values

	Al	Ca	Ti	Si	Co	Ni	Mg	Fe	Cr	Mn	S	Cl	H
PGA mean	1.08	1.12	=1	0.80	0.82		0.82	0.96	0.68	0.33	0.37	0.37	
wet-chem-1	1.26	1.14	1.78	=1	0.79	0.81	0.99	0.91	0.92	0.76	0.42		0.71
wet-chem-2	0.15	1.13	1.32	=1	0.88	0.84	0.95	0.89	0.89	0.72	0.33		0.51
compiled-1	1.13	1.09	=1	0.96	0.90		0.91	0.95	0.71	0.44	0.19	0.57	
compiled-2	1.04	1.12	=1	0.90	0.92		0.89	0.94	0.69	0.39	0.54	0.46	
PGA/com-1	0.96	1.04		0.85	0.92		0.90	1.01	0.96	0.77	1.97	0.64	
PGA/com-2	1.04	1.01		0.90	0.91		0.92	1.02	0.99	0.86	0.69	0.80	

wet-chem-1: Analyst: Haramura (from Kimura et al., 2018); n = 13.

wet-chem-2: Analyst: Jarosewich (from Jarosewich, 1990); n = 6.

compiled-1: Wasson and Kallemeyn (1988).

compiled-2: Lodders (2021).

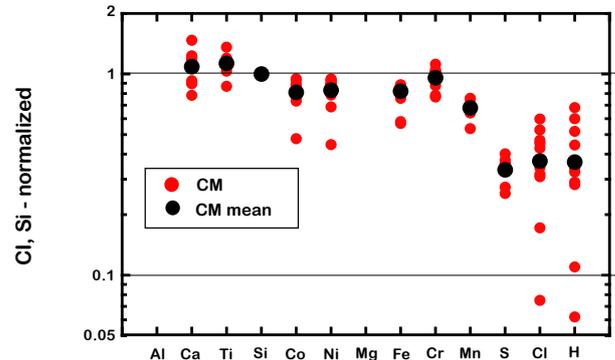


Fig. 1 CI and Si-normalized abundances of the elements quantified by PGA in this study. Data are presented for both individual meteorites and CM means.

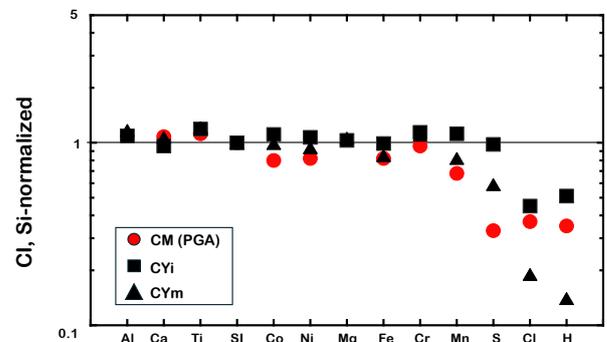


Fig. 2 Comparison of CI, Si-normalized elemental abundances of CM with those of CY. As CY values, both CYi and CYm abundances [8] are shown. All these data including those of CY are obtained by PGA.

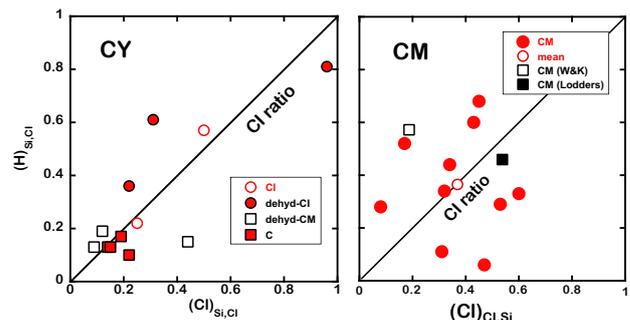


Fig. 3 Comparison of CI, Si-normalized abundances of chlorine and H for CM and CY chondrites.