

太陽系初期に分化した惑星物質の年代学的研究： ^{60}Fe - ^{60}Ni 年代測定法の確立
**Chronological study of the differentiated planetary materials in the early solar system:
Establishment of ^{60}Fe - ^{60}Ni chronometry**

日高 洋^{1*}・齊藤天晴¹・南 雅代²・李 承求³
Hiroshi Hidaka^{1*}, Takaharu Saito¹, Masaya Minami², Seung-Gu Lee³

¹名古屋大学大学院環境学研究科・²名古屋大学宇宙地球環境研究所・³韓国地質資源研究院

¹Department of Earth and Planetary Sciences, Nagoya University, Chikusa, Nagoya 464-8601, Japan.

²ISEE, Nagoya University, Chikusa, Nagoya 464-8601, Japan.

³Korea Institute of Geosciences and Mineral Resources (KIGAM), Daejeon 34132, Republic of Korea.

*Corresponding author. E-mail: hidaka@eps.nagoya-u.ac.jp

Abstract

太陽系内惑星の初期進化過程を年代学的に研究することを目的とし、太陽系初期に分化した小惑星天体ベスタの地殻部に由来すると考えられている隕石種であるダイオジェナイトの形成年代を測定する手法の確立を行った。従来の ^{87}Rb や ^{147}Sm などの長寿命放射性核種の放射壊変系を利用した年代測定の適用が困難なダイオジェナイトに対して、半減期260万年の短寿命放射性核種 ^{60}Fe から ^{60}Ni への壊変系は、分化惑星物質中においてFe/Ni元素存在比がより高くなるために有利であると考えられる。本研究では、Fe-Ni壊変系を用いたダイオジェナイトの形成年代決定に先駆け、それに必要となるNi同位体精密測定法ならびに惑星物質からNiを効率よく化学分離する手法の確立を目指した。

複数検出器を搭載した高分解能ICP質量分析計(MC-ICP-MS)を用い、質量分解能 $M/\Delta M=1100$ に調整することにより、各Ni同位体比について0.01%以下の繰り返し誤差での測定精度を実現可能とした。また、3種類のイオン交換カラムを用いた4段階の化学分離操作により、惑星物質中の微量Niを90%以上の回収率で化学分離する手法を確立させた。

Keywords: diogenite; Ni isotopes

1. はじめに

HED隕石(ホワルダイト、ユークライト、ダイオジェナイトの各隕石種の総称)は、太陽系内の始原惑星から初期分化を遂げた小惑星天体ベスタに起源をもつと考えられ、惑星の初期進化過程の記録を保存している物質である。特に、ダイオジェナイトについては、始原物質から初期分化過程を遂げたタイミングを把握するうえで詳細な形成年代を得ることが可能な物質として重要視されているが、輝石を主成分としていることから惑星物質年代決定のために汎用される ^{87}Rb - ^{87}Sr 壊変系や ^{147}Sm - ^{143}Nd 壊変系の分析対象となるRb, Sr, Sm, Nd等の元素含有量が極めて少ないこと、隕石試料として希少であるため研究用として使用できる数量に制約があること、などの理由により、一般の年代学的研究を展開することが非常に困難である。

本研究に先駆け、筆者らは ^{176}Lu - ^{176}Hf 壊変系を利用した年代測定を9種のダイオジェナイトに適用し、その形成年代を 44.0 ± 3.8 億年と導き出すことに成功した(Saito et al., 2019)。ただし、この値は年代値として比較的大きな分析誤差を有するため、ユークライト種の形成年代として一般的に知ら

れている 45.9 ± 1.5 億年 (Bouvier et al. 2015) と比較すると誤差範囲内で有為な差が認められない結果となり、ダイオジェナイトとユークライト両者間での進化過程の違いを年代学的観点から区別するには至らなかった。本研究のさらなる発展のために、ダイオジェナイトの詳細な年代測定法の確立が重要となる。

本研究では、260万年の半減期を有する放射性核種 ^{60}Fe の放射壊変系 ^{60}Fe - ^{60}Ni に基づく年代測定を個々のダイオジェナイトに適用することを試みる。 Fe は輝石の主要成分元素であるため、 Ni 同位体比の精密測定が可能となれば、 ^{60}Fe - ^{60}Ni 年代学はダイオジェナイトの形成年代測定への適用が十分に期待できる。

2. ^{60}Fe - ^{60}Ni 壊変系にもとづく年代測定の方法

^{60}Fe - ^{60}Ni 年代学を確立させるためには ^{60}Fe の壊変によって ^{60}Ni に付け加わることになる $^{60}\text{Ni}/^{58}\text{Ni}$ 同位体比の過剰成分を定量的に見積もる必要があり、そのために繰り返し測定誤差0.05%以下での精密測定が必須となる。 Ni には質量数58, 60, 61, 62, 64の5つの安定同位体が存在する。

原始太陽系内における ^{60}Fe の存在の可能性については太陽系内の最初期凝縮物として始原隕石に含まれる Ca および Al に富んだ包有物 (CAI) の ^{60}Ni 同位体過剰成分の存在から検証されている (Birck and Lugmair, 1988)。太陽系内で初期分化した惑星物質の場合、化学分別により始原物質より Fe/Ni 元素比が高い物質が形成される可能性がある。ダイオジェナイトは、それに該当する物質であるため ^{60}Fe - ^{60}Ni 年代測定により詳細な年代決定が期待できる。

Lu - Hf 年代測定の際に使用した手持ちの9種のダイオジェナイトについて、 Fe/Ni 元素比から見積もった ^{60}Ni 同位体比の過剰成分をもとに、ダイオジェナイト試料に見いだされる ^{60}Ni 同位体過剰成分と Fe/Ni 元素比との相関図を図1に示した。

なお、 ^{60}Ni 同位体比の過剰成分を見積もるにあたり、以下のパラメータを用いた。

- ①手持ち試料の予備分析の結果から Fe/Ni 元素比=2000~5000。
- ②太陽系形成時の ^{60}Fe の存在度として $^{60}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}=1 \times 10^{-8}$ (Tang and Dauphas, 2012)。
- ③ ^{60}Fe の半減期として 2.62×10^6 年 (Rugel et al., 2009)。

3. Ni の化学分離法の確立

Ni の同位体測定は李博士の所属するKIGAMに設置の複数検出器搭載の高分解能ICP質量分析計 (MC-ICPMS: Neptune Plus) を用いて行った。同装置は9つのファラデーカップ検出器を搭載し、同時に9つの同位体を検出することが可能である。このうち6つの検出器を使用して、 Ni の5つの安定同位体 ^{58}Ni , ^{60}Ni , ^{61}Ni , ^{62}Ni , ^{64}Ni に加え、 ^{58}Ni の質量スペクトルに同重体干渉を与える可能性がある ^{58}Fe の存在度を知る目的で ^{57}Fe の質量領域をモニターするように設定を行った。同装置はイオン源に Ar プラズマを使用しているために、質量スペクトルにおいて ^{57}Fe の質量領域には $^{40}\text{Ar}^{17}\text{O}+^{40}\text{Ar}^{16}\text{OH}$ 、 ^{58}Ni においては $^{58}\text{Fe}+^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}$ が干渉する。これらの干渉を抑制するために、イオン光学系を調整することにより質量分解能を通常仕様 ($M/\Delta M=700$) から高分解能仕様 ($M/\Delta M=1100$) に設定した。これにより、

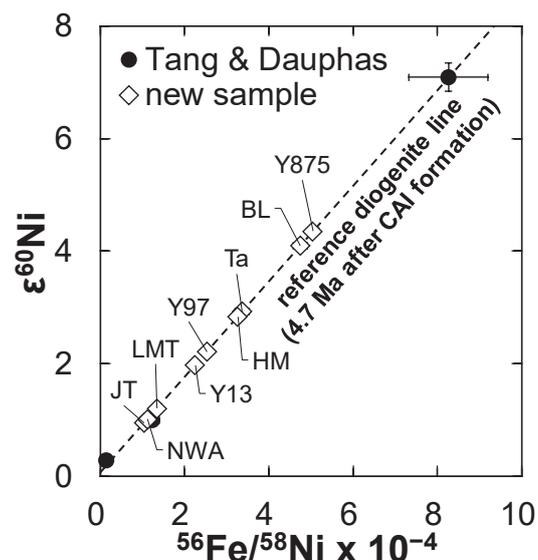


図1：ダイオジェナイト試料の ^{60}Fe - ^{60}Ni アイソクロンの予想図。図中の●はTang and Dauphas(2012)より引用した文献値。○は9種の手持ち試料の予備分析の結果をもとに見積もった期待値。図中の点線の傾きからダイオジェナイトの ^{60}Fe の相対存在度 $^{60}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$ を見積もることができる。

例えば⁵⁸Fe (原子質量単位57.933276 u) と⁵⁸Ni (57.935343 u) をスペクトル上で分離することは不可能であるが、⁵⁷Fe (56.935394 u) を⁴⁰Ar¹⁷O (56.96151 u) と⁴⁰Ar¹⁶OH (56.96512 u) から分離することが可能であるため、不純物として⁵⁸Feが存在した場合は、常時モニターしている⁵⁷Feの存在度から⁵⁸Feを正確に補正することが可能となる。図2にマルチスキャン測定による⁵⁷Ni, ⁵⁸Ni, ⁶⁰Niの質量領域における質量スペクトルを示す。

Ni同位体の国際標準物質NIST SRM986による測定結果を表1に示した。測定中に生じる装置内同位体質量分別は、先行研究 (Gramlich et al., 1989) にならって⁶¹Ni/⁵⁸Ni=0.016744を規格値としてexponential lawを用いて補正した。

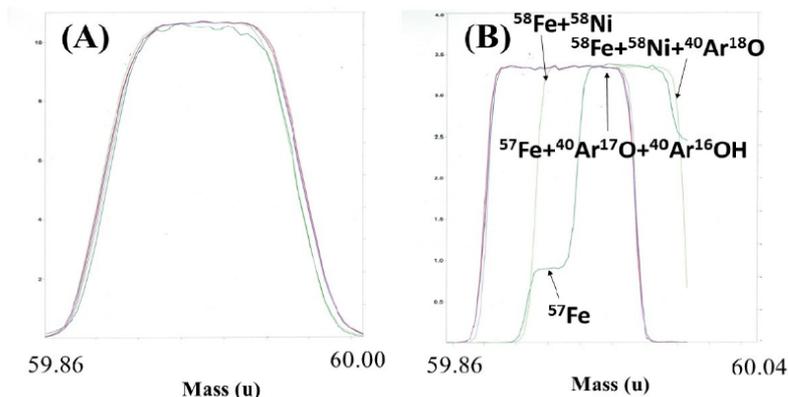


図2：質量分解能の異なるNi同位体に関するマルチスキャンによる質量スペクトル

⁶⁰Niの質量スペクトル (赤色) に質量数57 (緑色：⁵⁷Fe+⁴⁰Ar¹⁷O+⁴⁰Ar¹⁶OH)、58 (黄緑色：⁵⁸Fe+⁵⁸Ni) のスペクトルを重ねて示してある。(A)通常分解能 (M/ΔM=700) によるスペクトルでは同重体干渉の有無が区別できていないのに対し、(B)高分解能では⁵⁷Feと⁴⁰Ar¹⁷O+⁴⁰Ar¹⁶OHを質量分離して区別可能であることがわかる。

表1：Ni標準試料NIST SRM986の同位体比測定結果

	⁶⁰ Ni/ ⁵⁸ Ni	⁶¹ Ni/ ⁵⁸ Ni	⁶² Ni/ ⁵⁸ Ni	⁶⁴ Ni/ ⁵⁸ Ni
本研究				
(A) 通常分解能	0.385054 (5)	=0.016744	0.0533367 (15)	0.0136465 (14)
(B) 高分解能	0.385258 (17)	=0.016744	0.0533188 (21)	0.0135951 (20)
参考値				
Gramlich et al. (1989)	0.385200	=0.016744	0.0533900	0.0135960

- ・各同位体比は⁶¹Ni/⁵⁸Ni=0.016744を規格値として使い、exponential lawによる装置内同位体質量分別を補正している。
- ・カッコ内の数字はは繰り返し測定による標準誤差を2σで示したもので、表記した数値の最後の桁に付与するもの。
- ・参考値はGramlich et al. (1989)から引用。

4. Niの化学分離法の確立

Niの化学分離に関して、一般的な無機溶媒によるイオン交換クロマトグラフィーではNiとアルカリ土類金属の分離が困難なことから、これまで、岩石試料からのNiの分離にはジメチルグリオキシム (DMG) とNiの錯形成反応が広く利用されてきた (e.g., Shimamura and Lugmair, 1983; Victor, 1986)。しかし、この手法ではNiをDMG錯体として回収するため、DMGの分解・除去に長時間を要する問題点があった。DMGが試料中に残存すると、MC-ICP-MSによる同位体測定時に質量スペクトルに干渉を及ぼす要因になり得る。本研究では、先行研究 (Chernozhkin et al., 2015; Spivak-Bimdor et al., 2017; Render et al., 2018) を参考に検討を重ね、以下の工程による3種のイオン交換カラムを用いた4段階の分離法を確立した。

①試料を3 mLのHCl-アセトン溶液 (80%アセトン+20% 10M HCl) とし、一番目の陽イオン交換カラム (AG50W-X8, 200-400メッシュ, 2 mL) に通した後、カラムを12 mLのHCl-アセトン溶液に次いで2

mLの水で洗浄し、次いで10 mLの6M HClを流して回収する。

②上記回収フラクションを蒸発乾固後、1 mLの0.9M HNO₃に再溶解し、二番目の陽イオン交換カラム (AG50W-X8, 200-400メッシュ, 1.5 mL) に通した後、15 mLの0.9M HNO₃で洗浄し、次いで5 mLの6M HClを流して回収する。

③上記回収フラクションを蒸発乾固後、5 mLの0.5M HF-1M HClに再溶解し、三番目の陰イオン交換カラム (AG1-X8, 100-200メッシュ, 2 mL) に通した後、5 mLの0.5M HF-1M HClで洗浄し、次いで5 mLの0.5M HF-1M HClを流して回収する。なお、ここで用いた陰イオン交換カラムを次の工程④のために7 mLの6M HClで洗浄する。

④上記回収フラクションを蒸発乾固後、2 mLの6M HClに再溶解し、三番目の陰イオン交換カラムに通した後、5 mLの6M HClを流して回収する。

上記の工程に基づき、岩石試料から90%以上のNiが回収できることを確認した。

5. 今後の展開

本研究で確立したNi同位体測定手法および効率的なNiの化学分離手法をダイオジェナイト試料に速やかに適用し、Fe-Ni年代測定法に応用させることを試みる予定である。

謝辞

本研究はISEE国際共同研究の一環として実施された。

引用文献

- Birck, J.L., Lugmair G.W. (1988) Ni and Cr isotopes in Allende inclusions. *Earth Planet. Sci. Lett.* **90**, 131-143.
- Bouvier, A., Blichert-Toft J., Boyet M., Albarède F. (2015) ¹⁴⁷Sm-¹⁴³Nd and ¹⁷⁶Lu-¹⁷⁶Hf systematics of eucrite and angrite meteorites. *Meteor. Planet. Sci.* **50**, 1896-1911.
- Chernozhukin, S.M., Goderis S., Lobo L., Claeys P., Vanhaeckle F. (2015) Development of an isolation procedure and MC-ICP-MS measurement protocol for the study of stable isotope ratio variations of nickel. *J. Anal. At. Spectrom.* **30**, 1518-1530.
- Gramlich, J.W., Machlan L.A., Barners I.L., Paulsen P.J. (1989) Absolute isotopic abundance ratios and atomic weight of a reference sample of nickel. *J. Res. N.I.S.T.* **94**, 347-3356.
- Render, J., Brennecke G.A., Wang S.-J., Wasylenko L.E., Kleine T. (2018) A distinct nucleosynthetic heritage for early solar system solids recorded by Ni isotope signatures. *Astrophys. J.* **862**, 26 (18pp).
- Rugel, G., Faestermann T., Knie K., Korschinek G., Poutivtsev M., Schumann D., Kivel N., Gunther-Leopold I., Weinreich R., Wohlmuther M. (2009) New measurement of the ⁶⁰Fe half-life. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 072502.
- Saito, T., Hidaka H., Lee S.-G. (2019) ¹⁷⁶Lu-¹⁷⁶Hf and ⁸⁷Rb-⁸⁷Sr systematics and rare earth element abundances of nine diogenite meteorites: Evidence for their crystallization from partial melts of the Vestan mantle. *Astrophys. J.* **877**, 73 (10pp).
- Shimamura, T., Lugmair G.W. (1983) Ni isotopic compositions in Allende and other meteorites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **63**, 177-188.
- Spivak-Birndorf, L.J., Wang S.-J., Bish D.L., Wasylenko L.E. (2018) Nickel isotope fractionation during continental weathering. *Chem. Geol.* **476**, 316-326.
- Tang, H., Dauphas N. (2012) Abundance, distribution, and origin of ⁶⁰Fe in the solar protoplanetary disk. *Earth Planet. Sci. Lett.* **359/360**, 248-263.
- Victor A.H. (1986) Separation of nickel from other elements by cation-exchange chromatography in dimethylglyoxime/hydrochloric acid/acetone media. *Anal. Chim. Acta* **183**, 155-161.