



# Precise determination of chlorine concentrations and stable isotopic compositions of silicate materials and its applications to primitive meteorites

Fujitani, Tatsuya

---

(Degree)

博士 (理学)

(Date of Degree)

2006-03-25

(Date of Publication)

2012-08-27

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲3698

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1003698>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



【 272 】

氏 名・(本 籍)	藤谷 達也	( 兵庫県 )
博士の専攻分野の名称	博士 (理学)	
学 位 記 番 号	博い第316号	
学位授与の 要 件	学位規則第5条第1項該当	
学位授与の 日 付	平成18年3月25日	

【 学位論文題目 】

Precise determination of chlorine concentrations and stable isotopic compositions of silicate material and its applications to primitive meteorites  
(珪酸塩物質中の塩素濃度及び塩素安定同位体組成の精密測定と始原的隕石への応用)

審 査 委 員

主 査	教 授	中 村	昇
	教 授	佐 藤	博 明
	教 授	寺 門	靖 高

水素、酸素、炭素、硫黄など軽元素の安定同位体比に関する宇宙地球化学的研究は広い範囲で行われており、多くの成果が上げられている。揮発性軽元素の一つである塩素についても、その安定同位体比 ( $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ ) は地球のマントル・地殻・水圏・気圏の物質循環や隕石の生成・進化にいたるまで、流体の関わる様々なプロセスを探るトレーサーとして重要な役割を果たすと考えられる。しかし、これまで精密な塩素同位体分析法が十分確立されておらず、宇宙地球化学への応用はあまりなされてこなかった。

近年、Xiao and Zhang (1992)、Magenheim et al. (1994)らによりTIMSによる分子イオン ( $\text{Cs}_2\text{Cl}^+$ ) の測定法が開発された。また、Numata, Nakamura and Gamou (2001) は、TIMSによる微量の  $\text{Cs}_2\text{Cl}^+$  の同位体分析法を確立し、種々の無機・有機塩素化合物について塩素同位体分析を行った。しかしながら、火山岩や隕石などの珪酸塩物質中の塩素同位体比の測定は、微量の試料からの塩素の抽出に困難さを伴うため、高濃度の試料以外はあまり多くは行われていない。隕石の全岩分析値に至っては現在のところ、3個のコンドライトの値のみが知られているにすぎない。また、同位体比だけではなく岩石中の塩素濃度についての高精度の分析も多くはない。

本研究では、微量の珪酸塩物質中の塩素濃度および塩素安定同位体比の精密分析法について検討し、標準岩石試料中の塩素濃度及び塩素安定同位体比を正確に求めた。さらに、その結果をいくつかの始原的隕石に応用し、従来知られていない隕石グループ間の塩素同位体比の変動を明らかにした。

陰イオン表面電離型質量分析計による塩素の同位体希釈分析法について、これまで以上に精密な方法を開発した。約10mgの珪酸塩試料にスパイクを加え、フッ酸により分解する。水酸化カルシウムで中和、フッ化カルシウムを除去後、塩化銀を沈殿させ塩素を分離する。塩化銀のアンモニアアルカリ溶液を質量分析用試料とする。

この手法によるJB1およびJR1の繰り返し測定の結果は $\pm 1-2\%$ という非常に高い精度を示した。今回分析した他の標準岩石 (JB2, JB3, JA3, JR2, JG3, AGV1, GSP1) の塩素濃度も同様の精度を得られたと考えられる。今回の結果は、各地質調査所の推奨値とよい一致を示すものもあるが、AGV1のように一致しないものもある。しかしながら、陰イオン質量分析計を用いた塩素の同位体希釈法により、微量の試料中でしかも低濃度の塩素について高精度の分析結果を得ることが出来、今後の応用の可能性を示すことが出来た。

次に、数百ミリグラムという少量の珪酸塩試料に含まれる塩素の安定同位体比の表面電離型質量分析計による精密分析法を、火成岩標準岩石を用いて検討した。フッ酸を用いたリーチングにより、数百ミリグラムの珪酸塩試料から約50  $\mu\text{g}$  の塩素を

抽出する。塩素は塩化銀の沈殿により回収しアンモニアで溶解後、Cs形の陽イオン交換樹脂を用いてCsCl溶液に転換する。2  $\mu\text{g}$  の塩素を含むCsCl溶液にイオン化を促進するためにグラファイト粉末を混ぜたものをTaフィラメントに塗布する。同位体比測定は  $\text{Cs}_2^{36}\text{Cl}^+$  (質量数301) および  $\text{Cs}_2^{37}\text{Cl}^+$  (質量数303) を用いて行う。

同位体比分析は1回の測定で、1ブロック20 ratiosの測定を20回繰り返し、総計400 ratiosを得る。海水および2次標準物質であるCsCl試薬の塩素同位体比の繰り返し測定において、 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$  の1回の測定の内部標準誤差 ( $2\sigma_m$ ) は、0.1-0.2%であった。また、繰り返し測定における外部誤差は1標準偏差で0.22%であった。さらに岩石試料については1試料に通常は10回程度繰り返し測定を行い、繰り返し測定における1標準偏差は0.17~0.37%という高い精度を得た。

試料の塩素同位体比は標準海水の値との偏差を千分率 ( $\delta^{37}\text{Cl}_{\text{SMOC}}: \%$ ) で示し、9個の標準岩石 (JB1, JB2, JB3, JA3, JR1, JR2, JG3, AGV1, GSP1) の塩素同位体比  $\delta^{37}\text{Cl}$  値はJR1の  $+0.25 \pm 0.26\%$  からAGV1の  $+4.30 \pm 0.30\%$  まで、比較的小さな変動を示す。しかし、試料間の値の違いは明白である。今回得られたすべての火成岩の  $\delta^{37}\text{Cl}$  値はすべて、標準海水より相対的に $^{37}\text{Cl}$ が富む傾向を示すが、岩石の種類による違いはみられない。

以上のような結果をふまえて、始原的隕石である7つの炭素質コンドライト、3つのエンスタタイトコンドライト、それに8つの普通コンドライトについて、それらの塩素濃度及び塩素安定同位体組成を精密に求めた。また、Allende隕石中のコンドライトについても同様の分析を行った。

炭素質コンドライト中の塩素濃度は760ppmから282ppm、エンスタタイトコンドライトでは、824ppmから217ppm、普通コンドライトでは412ppmから44.3ppmであった。また、17隕石中、20試料について塩素同位体組成を求めた。結果はLタイプ普通コンドライトを除いて、ほかのほとんどすべての隕石は  $\delta^{37}\text{Cl}$  値がプラスで、標準海水に対して相対的に $^{37}\text{Cl}$ が富む組成を示した。地球の火成岩組成の傾向もこれらと対応している。一方、4つのLタイプ普通コンドライトは  $\delta^{37}\text{Cl}$  値が $-4.60\%$  から  $-0.74\%$  の範囲で、標準海水に対し $^{37}\text{Cl}$ が相対的に欠乏している組成を示し、明らかに他のコンドライトグループと異なっている。このように、本研究によりコンドライトグループ間の全岩塩素同位体比の変動が初めて明らかになった。

氏名	藤谷 達也		
論文 題目	Precise determination of chlorine concentrations and stable isotopic compositions of silicate materials and its applications to primitive meteorites (珪酸塩物質中の塩素濃度及び塩素安定同位体組成の精密測定と始原的隕石への応用)		
審査委員	区分	職名	氏名
	主査	教授	中村 昇
	副査	教授	佐藤 博明
	副査	教授	寺門 靖高
	副査		

## 要 旨

惑星物質の化学組成と同位体組成はその起源と進化を探る基本的、かつ不可欠な情報であり、これまでも種々の研究がなされてきた。とりわけ水素、炭素、窒素、酸素、硫黄などの軽元素に関する研究は、従来より惑星物質研究の重要な一翼を担ってきた。ところが軽元素の一つである塩素については、その重要性が認識されつつも精密な定量分析と同位体分析が困難なため、珪酸塩質の惑星物質の研究は極めて限られている。本研究は、珪酸塩岩石の代表的な火成岩 9 個を対象に安定同位体希釈法による塩素濃度の精密測定法と塩素の安定同位体の精密な質量分析法を確立し、さらにその分析技術を始原的隕石へ応用することを目的になされたものである。

本論文は、4つの章からなる。第1章においては、軽元素同位体の研究の意義、とりわけ塩素同位体研究の意義と過去の研究例が紹介されている。例えば、 $\text{CH}_3\text{Cl}$ -gas 質量分析法で地下水や鉱床中の流体 (Fluids) や蒸発岩など比較的塩素濃度の高い試料については精密な塩素同位体分析がなされているが、大量の試料が必要であることが指摘されている。一方負イオン質量分析法 (N-TIMS) では高感度の同位体分析が可能だが、精度に劣る。これに対し比較的高感度かつ精度にも優れている方法が  $\text{Cs}_2\text{Cl}^+$  による表面電離質量分析法 (P-TIMS) である。この方法の場合には数マイクログラムの塩素量 ( $\text{CH}_3\text{Cl}$  法の約数百の一) でよい精度 ( $\sim 0.2\%$ ) が得られる。しかしこの方法には化学処理過程に難しい部分があるので、一般的には岩石の分析は困難とされている。本研究では、比較的最近開発されたフッ化水素酸リーチング法を採用することにより問題点をクリアーし、精密な質量分析法 (TIMS) が実現した。岩石中の塩素濃度の決定には約 1% 程度の精度があれば十分であり、同位体比の精度は  $\sim 0.1\%$  の N-TIMS が適当と考えられる。本研究ではこの方法を応用して標準岩石の分析法を確立したことが述べられている。本研究では N-TIMS 質量分析による同位体希釈法により、従来よりはるかによい精度を達成し微量惑星物質への応用すること可能にした。

第2章では、標準岩石中の塩素の定量法として最も感度のよい N-TIMS 法による同位体希釈法 (ID) を採用したことが述べられており、この方法の詳細な記述と分析結果が比較検討されている。まず、 $^{37}\text{Cl}$ -スパイク溶液を調整し、高純度の NaCl 標準試薬で評定をした。また、塩素の国際標準試薬 2 種 (NIST SRM 318; 2975a) を分析し、塩素濃度及び同位体比が推奨値と完全に一致する結果がえられ、スパイクの濃度の精度が十分信頼されることが示された。試料中の塩素の抽出にはフッ酸リーチング法により、約 10mg 程度を分解した後、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  で中和しフッ素イオンを除いた後で上澄み液中の塩素イオンを塩化銀沈殿として分離した。さらに塩化銀にアンモニアを加え、可溶性の錯化合物にして質量分析用のフィラメントに塗布し質量分析をした。化学処理過程のブランクは大部分が  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  試薬に由来し、試料中の塩素に最大 1.2% の影響が認められた。塩素の同位体比測定には表面電離型質量分析計を用いて、1 回の測定は塩素同位体比 (37/35) を 5 ブロック [100 個の同位体比] からなり、その平均値は十分によい精度 ( $\leq 0.1\%$ ) である。標準岩石 9 個のうち JB-1 と JR-1 については、試料分解と同位体比測定を各 5 回ずつ繰り返し、1% 以上の再現性が得られた。他の試

氏名	藤谷 達也
<p>料についてもそれぞれ 2 回ずつ分析操作を繰り返し、多くの場合 1% 以内で一致したことより本研究で達成された分析精度は 1-2% としている。塩素濃度は 156ppm (AGV-1) から 1008ppm (JR-1) まで幅広い範囲で最小限 6mg の試料まで精密かつ迅速で簡便な同位体希釈法を確立した。この結果は今後の惑星物質の塩素の研究に新たな一歩として評価される。</p> <p>第3章では、化学処理法としてフッ酸リーチング法と精密な塩素同位体分析法として <math>\text{Cs}_2\text{Cl}^+</math> 法 (P-TIMS) について検討がなされている。化学処理法については、基本的には第2章で述べたのと同じ方法であるが、同位体比測定への応用について詳細な方法が述べられている。1 回の同位体比測定に必要な塩素量は <math>2\mu\text{g}</math> であり、それを通常数回前後繰り返すのに必要な試料量は約 70-500mg である。化学処理過程におけるブランクを下げるための工夫や塩素の回収に使われる種々の試薬のブランクの測定結果が述べられている。酸リーチングから質量分析に至るまでの塩素の収率は 57-89% (平均 78%) であることから、約 20% の塩素の損失の原因についても検討がなされている。</p> <p>塩素同位体比は標準海水に対する千分率偏差、<math>\delta^{37}\text{Cl}_{\text{SMOC}}</math> (‰) で表示される。塩素の同位体比測定は、未知試料の測定と平行して常に <math>\text{CsCl}</math> 標準試薬の測定がなされ、先に確立した <math>\text{CsCl}</math> 試薬の標準値 (<math>\delta^{37}\text{Cl}_{\text{SMOC}} = -2.49\%</math>) に規格化する方法がとられた。標準試薬の塩素同位体比は、大部分の期間は一定であるが、装置の条件の変化で一時的に系統的なズレを生ずることがあった。その間、試料 (JB1) も同様な同位体比のシフトを示したことから、標準試料でその補正を行った。9 個の標準岩石の塩素同位体比の変動巾は <math>\delta^{37}\text{Cl}_{\text{SMOC}} = +0.44 \pm 0.17\%</math> から <math>+4.30 \pm 0.30\%</math> である。小さいながらも試料間の同位体比の違いが明確に認められたが、岩石タイプとは直接には関係ないことが明らかになった。</p> <p>第4章では、始原的隕石中の塩素の分布を探る意義と 2 次的変成作用や風化変成作用を探る手がかりとしての重要性が指摘されている。</p> <p>本研究では、炭素質コンドライト (CI, CM, CV, CK) 7 個、エンスタタイトコンドライト (EH, EL) 3 個、普通コンドライト (H, L, LL) 8 個及びアエンデ炭素質コンドライト (CV) のコンドライトの 19 試料について精密な同位体希釈法と同位体比を測定をした。その中でアエンデ隕石の 2 つの試料には 10% 程度の濃度の不均一性が認められたが、文献値の範囲内である。また、一般に熱変成を受けた普通コンドライトやエンスタタイトコンドライトは低い濃度 (44-150ppm) であることが明らかとなった。</p> <p>同位体比測定用試料の酸リーチングの収率は、大部分の場合で 70-89% を示す。標準試薬の塩素同位体比は当研究室の従来値ともよく一致した。それぞれの隕石について数回以上同位体比の測定を繰り返してその平均値を求めた結果、精密な同位体比 (精度: <math>\pm 0.2-0.3\%</math>) が得られた。それぞれのコンドライトグループについて、幾つかの興味深い結果が得られた。<math>\delta^{37}\text{Cl}_{\text{SMOC}}</math> 値: (炭素質コンドライト); CM グループ: <math>+2.27 \sim +7.99\%</math>, CV グループ: <math>+0.87 \sim +4.43\%</math>, CK グループ: <math>-0.56 \sim +0.54\%</math>, (エンスタタイトコンドライト): <math>+3.05 \sim +5.22\%</math>, (普通コンドライト); L グループ: <math>-4.46 \sim -0.74\%</math>, H グループ: <math>-0.57 \sim +5.02\%</math>, LL グループ: <math>+0.76\%</math>。</p> <p>以上のように、それぞれのコンドライトグループの塩素同位体組成は相対的に狭い変動巾を示し、炭素質コンドライトでは、<math>\delta^{37}\text{Cl}_{\text{SMOC}}</math> 値は <math>\text{CK} &lt; \text{CV} &lt; \text{CM}</math> の順、普通コンドライトではおおよそ <math>\text{L} &lt; \text{LL} &lt; \text{H}</math> の順となっている。また一般的傾向として普通コンドライト <math>&lt;</math> 炭素質コンドライト <math>&lt;</math> エンスタタイトの順が認められる。このように、本研究によって初めて始原的隕石の塩素同位体組成の全般的特長、特にコンドライトグループの特異な塩素同位体組成が明らかになった意義は大きい。</p> <p>以上のように、本研究は標準岩石 9 個と始原的隕石 19 試料について塩素濃度と同位体組成の分布を研究したものであり、惑星物質の塩素の濃度及び同位体組成分布について重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認める。よって学位申請者の藤谷達也は、博士 (理学) の学位を得る資格があると認める。</p>	