

# In-situ quantitative analysis of trace elements in metal grains from H, L and LL ordinary chondrites using femtosecond laser ablation-ICP-mass spectrometry

横山 隆臣

## Chapter 1 緒言

隕石から得られる金属相にはコンドライトに含まれるmmサイズの金属相等の比較的小さいサイズの小さな天体の金属核から、数百kmサイズの母天体を起源に持つと考えられる鉄隕石等がある。始源的隕石(コンドライト)中に見られる金属相はコンドライトの主要な構成鉱物の一つである。金属相には親鉄性元素が選択的に分配され、またその分配挙動は温度・圧力・酸素分圧等の物理化学的条件によって大きく変化する。従って、金属相に含まれる親鉄性元素の濃度・分配挙動を調べることで、金属相の形成過程に直接的な知見を引き出すことができる。Wassonらはこの性質を利用し、親鉄性元素、特にNi-Ga-Ge-Ir濃度の系統的な分析を通じて、鉄隕石の形成過程を詳細に議論してきた。その一方で、コンドライトに含まれるmmサイズの金属相については、金属粒子毎に親鉄性元素濃度が大きく変化するため、その分別挙動が粒子毎の成因を反映したものなのか、生成領域を反映したものかが明確ではなく、金属相の形成過程を系統的に理解するには至っていない。この背景には、金属相中の微量親鉄性元素の正確な定量分析が難しいという分析学的な問題がある。そこで本研究では、各金属粒子内での均質性・不均質性を評価しつつ正確な微量親鉄性元素濃度を決定するための新しいレーザーアブレーション-ICP質量分析法を開発し、親鉄性元素の分配挙動、各粒子内での不均質性を評価することとした。また本研究では、先行研究で殆ど報告例がない非平衡コンドライトに注目し、金属相中の親鉄性元素を分析した。

## Chapter 2 ガルバノメトリック光学系を用いたLA-ICPMS法の開発

**背景：** 大気圧高温プラズマをイオン源に用いた ICP質量分析法 (ICPMS法) は、最も高感度かつ迅速な多元素同時分析法として広く活用されている。イオン源が大気圧であることから様々な試料導入法が適用でき、液体、気体、固体等の多様な試料形態に対応できる。レーザーアブレーション法は、固体試料の特定部分に高出力レーザーを照射し、試料を蒸発あるいはエアロゾル化する手法であり、これをICPMS法に応用することで、固体試料から直接、元素組成・同位体組成情報を引き出すことが可能となる。ICPMS装置の分析性能の向上、レーザー発振技術の進歩 (出力安定性、集光技術、短波長化等)、さらにはレーザーアブレーション機構の解明が進んだことから、

レーザーアブレーション-ICPMS法の分析感度、分析空間分解能は飛躍的に向上し、様々な試料から微量元素情報を引き出すことが可能となった。その一方で、従来のレーザーアブレーション法では、熱拡散にともなうレーザーエネルギーの損失が顕著となるため、金属試料に対しては効率よく蒸発・エアロゾル化することが難しく、その結果、金属試料中の微量元素の正確な定量分析が困難であった。こうした問題に対し、近年、発振パルス幅を100 fs ( $10^{-13}$ 秒)のオーダーにまで短縮した短パルスレーザー(フェムト秒レーザー)がLA-ICPMS法に応用されるようになった。フェムト秒レーザーでは、金属試料の熱拡散よりも短い時間で全レーザーエネルギーを固体試料に印加することができるため、金属試料に対しても効率よく蒸発・エアロゾル化が達成できる。これにより、従来分析が困難であった金属相からも安定的な元素信号強度を得ることが可能となり、元素分析の感度および繰り返し再現性が改善され、定量性能が向上できた。さらに本研究では、定量性能のさらなる向上と分析汎用性の拡張を目的に、複数の分析ポイントあるいは複数の固体試料をほぼ同時にレーザーアブレーションできる多点同時アブレーション装置の開発を行った。これにより、不定形な鉱物や、複数の鉱物から高い分析空間分解能を保持したままレーザーサンプリング効率を向上することが可能になったうえ、固体試料においても分析元素の希釈や内標準元素の添加が可能になるなど、定量分析の汎用性が大きく拡張できた。本章では、多点同時アブレーション装置の分析性能を評価するために、二つの応用分析を行った。一つ目は、異なる固体試料を同時にアブレーションすることで、固体試料を「混合」する手法であり、本研究では固体試料中の微量元素分析に際し標準添加法の適用を試みた。二つ目の応用分析は、複数の微小鉱物試料を同時にレーザーアブレーションする手法である。複数の試料から放出された試料エアロゾルを「積分」することで、個々のレーザー照射径を10  $\mu\text{m}$ 以下にまで絞り込みつつ、分析に必要な試料量を確保することが可能となる。

**手法：**実験1（混合法）では、ガラス質標準物質のサンプリングスポット数を変化させることにより標準物質の添加量を変化させる手法により、ジルコンに含まれる希土類元素を定量した。実験2（積分法）では、レーザー照射径を8  $\mu\text{m}$ まで絞り込み、ジルコンのウラン-鉛年代測定を試みた。レーザー径を絞り込んでいるため単一のレーザー照射点での年代測定は難しいが、多点から放出された試料エアロゾルを積分しプラズマに導入することで年代測定を試みた。

**結果・考察：** 実験1では二つのジルコン標準物質中の希土類元素を分析した。標準手法により得られた希土類元素（14元素）の定量結果は、先行研究による報告値と

誤差範囲で一致し、マトリックス効果を低減した信頼性の高い定量分析性能が得られた。実験2では、レーザー照射径8 $\mu\text{m}$ を10スポット同時照射することで、空間分解能を維持したままプラズマに導入する試料量を確保した。得られた年代値(364 $\pm$ 51 Ma)は先行研究の結果 (364 $\pm$ 7 Ma)と誤差範囲で一致していた。多点同時アブレーション法により、レーザー照射径をより小さく絞り込むことが可能となった。これらの応用分析から、レーザーアブレーション法においても、分析元素の「積分」あるいは「添加」が可能となった。これは、溶液試料分析で広く行われている「混合」あるいは「希釈」操作であり、今後は固体試料に対しても、分析要請に対応した様々な定量分析法が適用できる。

### Chapter 3 親鉄製元素分析のためのFe-Ni合金標準試料の合成と評価

**背景：**フェムト秒レーザーの導入により、LA-ICPMS法を用いて金属試料に対しても正確な元素分析が可能となった。さらに多点同時アブレーション法の実用化により、検量線法だけではなく、標準添加法、さらには内標準検量線法などを用いた定量分析も、分析局面に応じて選択することが可能となった。その一方でLA-ICPMS法を用いた定量分析の主流は相対法であり、定量結果の信頼性は、標準試料の質が鍵を握る。本研究では、隕石中の金属相に含まれる微量親鉄性元素の分析を目的としているため、正確な元素濃度情報を引き出すには、均質な金属標準物質が不可欠である。金属試料に対しては、工業材料・新機能金属材料の元素分析を目的にいくつかの標準物質が用意されているが、本研究で分析対象とする親鉄性元素が網羅された金属質標準試料は市販されていない。こうした背景から、本研究では分析対象となる親鉄性元素を網羅したFe-Ni合金の金属標準物質の合成を行った。さらに隕石に含まれる金属相の不均質性を正確に評価するためには、レーザービーム径（10 $\mu\text{m}$ 程度）での試料の均質性を保証する必要がある。このため、様々な親鉄性元素を添加した鉄・ニッケル粉末をアーク溶融することで固体化するとともに、EPMAおよびLA-ICPMS法を用いて分析元素の均質性の評価を行った。

**手法：**高純度鉄、ニッケル粉末に、20種類の親鉄性元素（Ti, V, Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Ge, Mo, Ru, Rh, Pd, Cd, W, Re, Os, Ir, Pt, Au および Pb）を添加した後に、アーク融解法によって溶融・混合し、固体標準物質を合成した。合成した固体標準試料に対してEPMAによるNiマッピング、LA-ICPMSによる微量元素のマッピングを行い、10 $\mu\text{m}$ スケールでの試料の均質性を評価するとともに、必要に応じて圧延熱処理により分析元素の偏在を均質化した。

**結果・考察:** アーク融解法によって合成したFe-Ni合金試料に対しEPMAによるNiのマッピングを行った結果、試料内部に~100  $\mu\text{m}$ スケールの不均一があることが判明した。またLA-ICPMS法による微量元素マッピングの結果、Pdを除く白金族元素およびReがNiと同様の不均一分布をもつことが明らかとなった。一方でPdとAuの分布は、他の白金族元素およびReとは逆相間をもつことも明らかとなった。これらの元素の不均質は、急冷時の潜熱によって試料が固相と液相に分かれ、固相/液相間で元素分配が起こったものと考えられる。こうした不均一な元素分布を解消するために、金属試料を圧延後1200°Cで20時間の熱処理を行い、拡散による均質化を図った。この結果、作成した合金試料内の親鉄性元素を数 $\mu\text{m}$ 以下のスケールまで均質化することに成功し、LA-ICPMSによる金属相中の微量親鉄性元素定量分析に適用できる金属標準試料を合成することができた。

#### Chapter 4 普通コンドライト中金属粒子の宇宙化学的特徴

**背景:** コンドライトに含まれる金属相には、主成分元素 (Fe-Ni) の濃度の変動を伴わない難揮発性親鉄性元素の数桁におよぶ不均一が見られる。この親鉄性元素の大きな濃度変化には、高温の凝縮・蒸発のプロセスが大きく関係していると考えられている。Fe-Ni金属粒子は、形成過程においてコンドリュールと同様の溶融を経験していると考えられており、金属相の親鉄性元素の分別を追跡し、揮発性 (凝縮温度) や化学的特徴と対応させることによって、上記のようなコンドライト構成鉱物の形成過程に金属相から独立した制約を与えることが期待できる。しかしながら、金属相中の親鉄性元素の分析例は限定的であり、より客観的な金属相の進化過程を議論するには、金属粒子内あるいは金属粒子間での系統的な親鉄性元素濃度変化、特に殆ど報告例がない非平衡コンドライトに含まれる金属相から親鉄性元素情報を引き出す必要がある。本研究では第2章で開発した多点同時分析レーザーアブレーション法を用いることで、親鉄性元素に対する分析感度および分析精度 (測定の繰り返し再現性) を大幅に改善することに成功した。さらに、第3章で合成した金属質標準物質に基づき、鉄隕石試料中の親鉄性元素分析を行い、本研究で得られる分析データの信頼性を客観的に評価した。さらに本研究では、過去の研究では測定されていなかったRhに対しても正確な定量分析が可能となり、全ての白金族元素 (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) を用いることで、親鉄性元素の包括的な分配挙動を調べることが可能となった (岩石試料における希土類元素パターンと同様の議論が全白金族元素を分析することで実現できる)。さらに、隕石母天体上での酸化還元環境の変化に応じて分配挙動が大きく変化するMoとWに対しても、より高感度かつ正確な定量分析

が可能となった。第4章では、白金族元素、Mo、Wを含む14種類の親鉄性元素の分析を行い、普通コンドライト中の金属相の形成に対して宇宙化学的知見の取得を試みた。

**手法：**過去の研究により各親鉄性元素の絶対濃度が判明している鉄隕石に対して、本研究で開発した定量分析法を行い、分析手法の信頼性を評価した。さらに普通コンドライト金属相に対して同様の分析を行い、各粒子のカマサイト、テーナイト双方から独立に親鉄性元素濃度を求めた。本研究では、これまで分析例が殆どない非平衡コンドライトに注目し、Salaices H4, Julesberg L3.6, Richfield LL3.7に含まれる金属相を系統的に分析した。

**結果・考察：**本研究では2種の非平衡コンドライト（Julesberg L3.6, Richfield LL3.7）と、一種の平衡コンドライト（Salaices H4）に含まれる金属粒子に対して親鉄性元素の分析を行った。それぞれのコンドライトに対し、金属相約10粒子を選び、Julesberg 32点、Richfield 29点、Salaices 21点に対して元素分析を行った。いずれのコンドライトにおいても、主成分濃度（Fe-Ni-Co）および揮発性元素（Au, Pd, Cu, Ge）の変動を伴わない難揮発性親鉄性元素の濃度変動が確認できた。Re, Os, IrおよびPt濃度は、非平衡コンドライト（Julesberg、Richfield）の金属粒子間で数桁のオーダーで変動し、なおかつ測定した全ての金属粒子において相互に強い相間を示した。この結果はCampbell and Humayun (2003)による先行研究と整合的であった。注目すべき点は、同じ白金族元素の中でも異なる挙動を示す元素があることである。Pdは他の白金族元素と比較して高い揮発性を持つため、他の白金族元素とは大きく分別を受ける。しかし残りの5つの白金族元素（Ru, Rh, Os, Ir, Pt）はいずれも難揮発性元素であり、化学的にも宇宙化学的にも類似した挙動を示すと考えられる。一方で、Os, Ir, Ptの3元素は同じ挙動をするのに対し、Ru, Rhは濃度変動幅が小さい（1桁程度）うえ、相互に濃度相関がなく、Os, Ir, Ptの3元素とは明らかに異なる挙動をとっている。以上の2元素については、先行研究（Campbell and Humayun, 2003）で示されている二成分混合モデル（難揮発性元素に富む難揮発性成分凝縮物と難揮発性元素に枯渇した金属相の混合）で説明することは難しく、揮発性以外の特徴による元素分別を考慮すべきである。なぜRu, Rhが他の白金族元素と異なる挙動をとったのかは現時点では明確ではないが、地球化学的な特徴でも説明が難しい。地球化学的には白金族元素は二つのグループに分類される（IPGE : Ir, Os, Ru, PPGE : Pt, Rh, (Pd)）が、Os, Ir, PtとRu, Rhは両グループに混在しており、白金族元素相互の親和性を反映しているとは言い難い。検討すべき説明としては酸化還元環境の違いによる白金族元素の分配挙動の変化である。本研究の分析結果では、Ru-RhはRichfield LL3.7に濃集して

おり、同じ金属相にはMo-Wも濃集している。Mo-W濃度の変動が、過去の研究で指摘されている通りメタル形成時の酸化還元状態を反映したためと解釈すると、Ru-Rhに関しても、Mo-Wと同様に金属相形成時における酸化還元状態の変化、および硫黄との親和性を反映した可能性も指摘できる。本研究で見られる重PGEおよびReと軽PGEの分別に近い親鉄性元素パターンを持つ物質として現在知られているものは、CVコンドライトEfremovkaに存在するFremdringe(難揮発性新鉄元素に富む塊)の外縁部に存在する金属相、およびschreiberte ((Fe, Ni)<sub>3</sub>P)のみである。Schreiberteは、iron-wüstiteバッファー以下の低い酸素分圧下で熔融した金属相と気相の反応、あるいはFremdringe表面への沈殿によって形成され、Fremdringeにおける重PGEに乏しい金属相の前駆物質であると考えられている。以上より、本研究で得られた重PGEおよびReに乏しい親鉄性元素パターンを示す普通コンドライト中の金属粒子の前駆物質は、金属相形成以前、あるいは熔融時に形成したschreiberteとの関連が示唆される。今後は、重PGEおよびReに乏しい親鉄性元素パターンを示す粒子が、普通コンドライト全体にどのように分布するかを明らかにすることで、普通コンドライト形成領域における宇宙化学的背景に制約を与えたい。

## Chapter 5 まとめ

本研究では、普通コンドライト金属粒子中の局所親鉄性元素分析を行うべく、LA-ICPMS法の改善とその応用を行った。ガルバノメトリック光学系を用いたフェムト秒レーザーアブレーション装置を開発することにより、試料に対する高空間分解能を保ちつつ高感度化を達成した。また、市販されていない均質性が保証されかつ親鉄性元素が網羅された金属質標準試料の不足を補うべく、微量親鉄性元素を混合したFe-Ni合金試料を作成し、EPMAとLAICPMSによって均質性を評価した。急冷した合金試料中に見られた親鉄性元素濃度の不均一は、圧延後1200°Cで20時間の熱処理を行い、拡散による均質化を図った結果、親鉄性元素濃度分布を数 $\mu\text{m}$ 以下のスケールまで均質化することに成功した。本研究で測定したいずれの普通コンドライトにおいても、主成分濃度および揮発性元素の変動を伴わない難揮発性親鉄性元素の変動を確認した。また、過去の研究では見出されなかった元素間、および隕石の化学的グループ間に特徴的な濃度の変動を見出した。今後、さらに系統的にグループ間、タイプ間における変動および各粒子の特徴を調査することにより、金属相中の親鉄性元素によるコンドライトの形成過程の制約が期待できる。