

“Hydrogen diffusion in Apatite: Constraints on the Preservation of Primordial Hydrogen Isotope Signatures”

「アパタイト中の水素拡散：始原的水素同位体比の保存に関する制約」

宇宙地球化学分科 吉元史

水素同位体比 (D/H) は、太陽系形成期における水の起源を解明するための重要なトレーサーである。特にアパタイトは多様な惑星物質に普遍的に存在し、OH 基としてその内部に水素を保持しうる重要な鉱物である。しかし、アパタイト中の水素同位体は、拡散現象により変動する可能性があるため、拡散係数を定量的に評価する必要がある。これまでも拡散係数を実験的に求める研究は存在するが、実験値のばらつきや、研磨ダメージによる高速拡散の影響、微視的メカニズムの不明瞭さといった課題が残されていた。また、微小領域における水素同位体分布を定量的かつ高精度に可視化する分析手法の確立も求められている。本論文は、拡散実験、ニューラルネットワークポテンシャルを用いた分子動力学 (NNP-MD) 法によりアパタイト中の水素拡散特性を包括的に解明するとともに、二次イオン質量分析法 (SIMS) による定量イメージング法を統合し、天然試料 (LL6 コンドライト) へ適用することで、初期太陽系における水素同位体不均質の起源と保持について制約を与えることを目的とした。

第二章は実験的アプローチとして、フッ素アパタイト単結晶を用いた水蒸気フロー法による水素拡散実験について述べている。化学研磨により表面損傷層を除去し、高速拡散の影響を排除することで、格子拡散係数の決定に成功した。その結果、水素拡散は *c* 軸に垂直な方向が平行な方向に比べて約 3 倍速いという異方性を示したが、活性化エネルギーはいずれも約 205–208 kJ/mol と誤差の範囲内で一致した。これは、従来の報告値よりも高いエネルギー障壁であり、水素の酸素空孔を介した OH 基としての移動、あるいは酸素サイト間のジャンプ律速で拡散していることを示唆している。さらに実験的に得られた拡散係数を用いて、様々な冷却速度下におけるアパタイトの閉鎖温度を計算した。その結果、高速拡散の影響を受けた試料に基づく従来の推定値は閉鎖温度を 100°C 以上も過小評価していたことが明らかになった。したがって、本研究で得た閉鎖温度は、惑星物質由来のアパタイト内の水素同位体保持がより強固であることが示された。

第三章では、理論的アプローチとして、NNP-MD 法を用いて原子レベルでの拡散メカニズムを検証した。欠陥を含まない系や、P を Si 置換し F 空孔を導入した系では水素は *c* 軸方向にならぶ X サイトのチャンネル内に留まるが、Ca 空孔と酸素空孔を含む系では、水素がチャンネルから脱出し、周囲の酸素ネットワーク上を Grotthuss 機構 (プロトンホッピング) により等方的に拡散する様子が観察された。このチャンネル脱出のエネルギー障壁 (約 475 kJ/mol) と、実験で得られた活性化エネルギー (約 200 kJ/mol) の差異は、実験値が拡散経路の形成 (局所的な構造緩和等) を反映している可能性を示唆しており、理論からの拡散現象の理解を与えた。

さらに第四章では分析的アプローチとして、SIMS における MCP/蛍光板/CMOS カメラを用いたスティグマティック・イメージング法の定量化を行った。検出器内で生じる電子ブルーミング（信号の滲み）が統計誤差の過小評価を招く問題を解決するため、ブルーミングの理論モデルを構築し、画素ごとの特性曲線と誤差補正係数（ECF）を導入した。これにより、局所的な同位体比の変動を正しい誤差評価のもとで定量的に議論することが可能となった。

最後に第五章では、確立した拡散パラメータとイメージング法を LL6 コンドライト（Bandong 隕石）中のアパタイトの水素同位体比に適用した。その結果、アパタイト結晶中心部に高い D/H 比が保存されていることを見出した。拡散モデルを用いた解析から、この高 D/H 比が二次的な拡散によるものであったとしても、44.9 億年前以前には高 D/H リザーバーとの相互作用が開始していなければならないことが判明した。単純なレイリー分別による重水素濃集では説明できないほど高い D/H 比であるため、元々の D/H 比が高いリザーバーが必要である。このような高い D/H リザーバーとして、その豊富さから分子雲の氷を起源とする H_2O が主に考えられる。したがって、分子雲起源の重水素に富む始原的な水が、惑星形成初期の内部太陽系（LL 母天体領域）に運搬され、その痕跡がアパタイト中に保持され続けたことを示唆する。

本研究は、アパタイト中の水素拡散係数とメカニズムを再定義し、高精度な同位体イメージング技術と組み合わせることで、惑星物質中の水素同位体記録を解読するための強固な基盤を構築した。これにより、アパタイトが太陽系物質の水素同位体比を測定する上で極めて堅牢なレコーダーであることが実証された。