

## 【学位論文審査の要旨】

### 1 研究の目的

本研究で対象とするテクタイトとは、隕石に代表される地球外物質が地球に衝突し、その際に地殻物質が熔融され、急冷して生じたガラス状物質である。現在、テクタイトが集中的に発見される地域 (strewn field と呼ばれる) としては、北アメリカ strewn field、中央ヨーロッパ strewn field、アフリカ象牙海岸 strewn field、オーストラリア-アジア (以下オーストラリア) strewn field の4 つが知られている。このうち、オーストラリア strewn field は広大で、全地球表面積の約1/10 にあたるが、そのクレータの場所は4 つの strewn field のなかで唯一特定されていない。テクタイトはそれぞれの strewn field ごとに共通の地球化学的特徴をもっていることが知られている。

テクタイトの研究は半世紀以上にわたって、多くの研究者によって行われてきたが、その研究の目的は大きく、次の三つにまとめられる；(1) テクタイトの源物質は何か、(2) テクタイト形成時にどのような物質分別過程が起こったか、(3) テクタイト形成の原因となった地球外物質を特定できるか。上記の様に、4 つの strewn field ごとに特有の化学的特徴を示すことから、それぞれの strewn field で見いだされるテクタイトの源物質はその地域の地殻物質に類似すると考えられる。各クレータの形成年代は求められているので、テクタイトの化学分析を通してその時代のクレータ形成地域の地殻の化学的特徴を明らかにする事が出来る。この際、テクタイト形成時の物質の変質過程を考慮する必要がある。本研究では4 つの strewn field から回収されたテクタイト試料を用いて、その化学的特徴を詳細に調べ、上に記した三つの課題について取り組んだ。特にオーストラリア・テクタイトに注目して、テクタイト形成をもたらした地球外物質について考察した。

### 2 研究の方法と結果

研究方法 研究には4 つの strewn field から回収された25 個のテクタイト試料を用いた。

テクタイトの化学的特徴を詳細に調べるために、機器中性子放射化分析 (以下INAA) 、誘導結合プラズマ原子発光分析 (以下ICP-AES) 、誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) の3 つの分析手法を用いた。テクタイトは変形した球状のガラス質固体で、分析に先立ち、表面を研磨、あるいは酸によるエッチングをして清浄にした後、乳鉢にて粉碎し、粉末試料を調整した。INAA ではこの粉末試料をそのまま分析に用いたが、ICP-AES、ICP-MS では分析する元素に応じて、溶液試料とした。ICP-AES、および希土類元素 (以下REE) 、トリウム、ウランを分析するためのICP-MS の場合、粉末試料を酸分解して溶液試料とした。

一方、白金族元素 (以下PGE) を分析するためのICP-MS の場合、ニッケル硫化物形成 fire assay 法を用いてPGE を分離抽出後、溶液試料とした。

テクタイト試料中のPGE の分析に先立ち、いくつかの標準岩石試料を分析して、分析法の確立を目指した。本研究で最も重要な課題はテクタイト中に存在する極微量PGE の定量

であり、その為に、PGE 濃度の異なる5 つの標準岩石試料 (UMT-1、FC-1、FC-2、GPt-1、JA-2) の分析を行い、得られた値を文献値と比較した。このうち、JA-2 以外の4 試料中の PGE 含有量は比較的高く、文献値、報告値も参照でき、相互比較が可能であった。その結果、本研究で得られた分析値はそうした値を再現するものが少なからずあった。しかし、試料によっては誤差を超えて不一致が認められる元素もあり、客観的に判断して、本研究で得られた値の方が信頼性が高いものと推察された。これらの分析値は今後論文として報告される予定であり、標準試料の認証値の信頼性向上に寄与するものと期待される。一方、JA-2 中のPGE 含有量は非常に低く、また文献値も殆どない状況であるが、テクタイトを分析する上ではこの濃度レベルでの信頼性の高い定量が求められることもあり、繰り返し分析した。その結果、一部元素では実験操作に伴うブランク値がJA-2 中のPGE 含有量より高く、PGE 6 元素の定量は望めないことが判った。こうした比較標準試料の分析によって、低濃度レベルPGE の分析法を確立した後、テクタイト試料の分析を行った。

### 研究結果

(1) INAA によって29 元素を定量することができた。INAA では主成分元素のほか、微量元素の組成も求まることから、テクタイトの化学的特徴を多角的に記述し、テクタイトの源物質を考察する上で大変有用な情報源となることがわかった。以下、各strewn field ごとのテクタイトの特徴を簡単にまとめる。中央ヨーロッパstrewn field のテクタイトである moldavite を分析した結果、化学組成が均一でないものの、たとえばLa/Th 比を指標として考えると、地殻の堆積物と元素組成が似ていることがわかった。北アメリカstrewn field テクタイトはいわゆる適合元素の含有量が高い特徴を示すとともに、回収される場所に固有のRb/Cs 比を示すことがわかった。この北アメリカstrewn field テクタイトはチェサピーク湾に衝突し、クレータを残した地球外物質によって作られたもので、bediasite と georgiaite の二つが知られているが、これらの中で化学組成が系統的に異なるのは一義的には源物質の違いを反映したものと考えられるが、二次的な組成変化を与える過程も考慮する必要があることがわかった。象牙海岸strewn field 由来のテクタイトはCo やSc などの適合元素やLa やTh などの不適合元素の両方で始生代 (Archean) 堆積物と組成が似ていることがわかった。この地域のテクタイトにはこれまでの研究でPGE の含有量が他の地域のテクタイトに比べて多く含まれていることが知られていたが、本研究でのINAA では同分析法でとりわけ感度の高いIr でも有意な定量値を得ることはできなかった。

オーストラリアstrewn field テクタイトは他の地域に比べてMg、Ca、Ni、Co、Cr の含有量が他の地域のテクタイトに比べて大きく変動することがわかった。これはこのstrewn field は広大で、まだ特定されていないものかなり大きなクレータ形成に伴って大量のテクタイトが生成され、クレータ形成地域を構成する物質 (=クレータ源物質) の地域的特徴を反映した結果と解釈することができる。この地域のテクタイトでは太陽系の組成で規格したREE の相対存在度 (以下REE パターン) でEu の大きな負の異常が認められるが、Archean 以降 (post-Archean) の上部地殻の特徴と類似する。オーストラリア・テクタイ

ト形成に関わる地球外物質の衝突年代は他の3つのクレータ形成年代に比べて若く、100万年より若いとされるので、この化学的特徴はその年代と整合する。本研究ではオーストラリアン・テクタイトとしてヴェトナム・ダラット近郊で採取されたテクタイト (indochinite と呼ばれる) を多く分析したが、REEs、Th、U のデータは上部地殻やPost-Archean オーストラリア頁岩 (PAAS) の値と類似していて、このPAAS がオーストラリアンstrewn field テクタイトの源物質と考えられた。

(2) 研究方法の項で述べたように、テクタイト中のPGE の含有量は非常に低く、その定量値を求めるには5~10 g の試料を用いる必要があった。INAA で用いる試料量は通常、50~100 mg、ICP-MS によるREE の定量には10 mg 程度であることを考えると、PGE の定量は充分大きなテクタイトに限られ、従って13 試料についてのみ分析が行われた。また、分析した試料は全てヴェトナム・ダラット近郊で採取されたindochinite に限定された。これまでの研究で、中央アジアのmoldavite に関してはPGE 含有量が非常に低いことが知られていたが、本研究で得られた親鉄性元素Cr、Co、Ni の含有量も他のstrewn field 由来のテクタイトに比べて非常に低く、Ni/Co とCr/Co の間に相関も認められなかった。この地域のテクタイトの源物質にはこれらの親鉄元素が元々乏しかつたと推察された。一方、象牙海岸テクタイトはこれらの親鉄性元素に富むことから、その特徴は源物質に由来するものと考えられた。オーストラリアン・テクタイトの場合、南オーストラリアや西オーストラリアで見つかるテクタイトではこれら元素が上部地殻物質の濃度より低い、ヴェトナムやカンボジアで見つかるテクタイトでは濃度が高いことがわかった。この地域のテクタイト中のCr、Co、Ni などの親鉄元素の起源としては超塩基性岩 (ultramafic rocks) の寄与か隕石物質の寄与が考えられるが、前者の場合20%、後者の場合5%と見積もられた。隕石物質として5%の寄与は以下に述べるヴェトナム・ダラットのテクタイト中のPGE の含有量と整合しないことから、超塩基性岩の寄与と推察された。

試料量が充分得られたダラット・テクタイト13 試料についてPGE の詳細分析をおこなった。太陽系の元素組成で規格化したPGE 存在度パターンを求めたところ、3 試料で上部地殻含有量より高いIr 濃度が測定されたほか、13 試料すべてで地殻物質より高い濃度のRuとRh の定量値が得られた。一方で、Pd はどの試料においても上部地殻の含有量と比べて枯渇していることがわかったが、この傾向はPt でも同様であった。こうしたPGE 含有量の特徴を説明するために次の3つの可能性を考えた；(1) 塩基性岩の寄与、(2) 隕石物質の寄与、(3) 母岩本来の特徴。(1)の塩基性岩がテクタイトに寄与する可能性は地質学的には考え得るが、PGE 以外の元素組成の特徴はダラット・テクタイトの源物質としては堆積岩がより相応しい。一見不整合に見えるこの化学的特徴をどう説明すれば良いか、現時点で明快な解は得られなかった。(2)の隕石の寄与の可能性であるが、PGE 存在度パターンの特徴が地球への落下頻度の最も高いコンドライト物質の寄与と考えることはできない。PGE 含有量がある程度高く、PGE 間での分別を示す隕石としては、分化隕石として分類される鉄隕石と始原的エコンドライトが考えられる。後者の始原的エコンドライトは落下頻度が他の

隕石グループに比べて極端に小さく、また、地球で回収される隕石も小さいものが殆どであることを考えるとその可能性は低いと考えられる。鉄隕石はかなり大きな隕石として地上に落下することが珍しくなく、隕石の候補としては一番可能性が高い。但し、鉄隕石として上記PGE 存在度パターンをそのまま説明できるものが存在しないことから、鉄隕石の寄与と断定することは難しい。(3)の源物質由来とする考え方も、その対象となる物質が特定できない点で説得力に欠ける。但し、オーストラリアン・テクタイトのなかで、親鉄性元素の含有量に大きな差が見られることは、明らかに源物質の不均質を反映していると考えられる。PGE の定量には用いる試料の量で制約を受け、現時点でオーストラリアン・テクタイトでPGE の分析を行ったのがダラット・テクタイトのみであるが、PGE でも他の親鉄元素と同様の地域差が認められれば、源物質由来とする考え方は説得力をもつと考えられる。本研究では上記3 つの可能性のどれかを断定するには至らなかったが、可能性を提示し、PGE 存在度パターンをもとに、それぞれの可能性に対して詳細な議論をする事ができた。

### 3 審査の結果

本論文は以下の3つの点でそれぞれ顕著な成果を得ることができた。まず、世界で知られる4つのstrewn field 由来のテクタイトの元素組成をINAA によって求め、文献値と比較しながら相互の化学的特徴を明らかにした。こうした取り組みはこれまでになく、4つのstrewn field ごとの違いが明確になった。2つ目は低濃度のPGE の含有量を精度、確度ともに高く定量するICP-MS 法による分析操作を多角的に検討し、信頼性の高い分析法を確立した。その結果、世界共通に用いられる岩石標準物質の元素組成認証値の質の向上に寄与する分析値を多数取得した。3つめは、2で述べたPGE 分析法を用いてダラット・テクタイト中のPGE を精密に定量し、その起源を詳細に検討した。これら成果の一部は国際論文誌に掲載され、また、残りの部分を投稿準備中である。また、これらの成果は、2014年3月に米国で開催された「月惑星科学会議」で発表され、少なからぬ研究者に注目され、高い評価を得ることができた。

以上の理由により、本研究は博士（理学）の学位に十分値するものと判定した。

### 4 最終試験の結果

本学の学位規定に従って最終試験を行った。公開の席上で論文内容の発表を行い、分子物質化学専攻教員による質疑応答をもって論文および関連分野についての最終試験とし、合格と判定した。