

## 特集「初期太陽系の物質科学」

## イオンマイクロプローブによる隕石の酸素同位体局所分析

比屋根 肇<sup>1</sup>

## 1. 隕石中の酸素同位体異常の発見

1969年、メキシコにAllende隕石が落下し、その中に多数含まれているcmサイズの白色包有物が注目された。それは、主としてCa, Alに富む酸化物やシリケートなどの高温鉱物でできており、CAI (Ca-Al-rich Inclusion), あるいはRefractory Inclusion (難揮発性包有物)と呼ばれる。当時、Larimer and Anders [1,2] や Grossman [3] らの熱力学計算により、太陽系組成を持った物質がすべてガス化した高温状態から冷却する際に、さまざまな温度でどのような固相が平衡状態で存在し得るか(平衡凝縮モデル)が調べられていたが、その中で最初の5%の物質が凝縮したときの成分(あるいは温度を上げていったとき95%の物質が気化したときに残る固体成分)の組成が、まさにCAIの組成と酷似していたのである。その後、Allende隕石CAIについてPb-Pb年代等が詳しく調べられた結果、CAIは  $4566 \pm 2\text{Ma}$  (Ma: 百万年の単位)という現在知られている太陽系物質の中で最古の年代を示すことが明らかとなった。つまり、CAIは太陽系形成期の最も早い時期に生じた高温現象の記憶をとどめていると考えられるのである。(因みにCAIには揮発性の高いPbに比べて難揮発性のUが相対的に非常に濃集しているため、Pb同位体はほとんど放射性起源のものとなり、Pb同位体分析により正確な年代が求められたのである。)

CAIが注目を浴びたもう一つの理由は、それが様々な同位体異常、とりわけ以下に述べる酸素同位体異常を持つことが知られるようになったことである。1973年、

シカゴ大学のRobert Claytonら [4] は、Allende隕石中のCAIの中に大きな酸素同位体異常を発見した。酸素は<sup>16</sup>O(約99.76%), <sup>17</sup>O(約0.04%), <sup>18</sup>O(約0.20%)の3つの同位体からなる。図1は、Claytonらが分析したCAI鉱物の酸素同位体組成 [5] を、種々の隕石、地球、月などのバルク組成 [6] とともに3同位体プロット上に示したものである。縦軸  $\delta^{17}\text{O}$ , 横軸  $\delta^{18}\text{O}$  は、それぞれ (<sup>17</sup>O/<sup>16</sup>O), (<sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O) 比を標準海水 (SMOW) の組成と比較し、それからのずれを千分率(‰; パーミル)で表したもので、たとえば、 $\delta^{18}\text{O} = \left( \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{sample}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{SMOW}}} - 1 \right) \times 1000$  (‰) と定義される。蒸発・凝縮・拡散・分配などに伴う通常の質量分別効果(“質量依存同位体分別効果”; mass-dependent isotopic

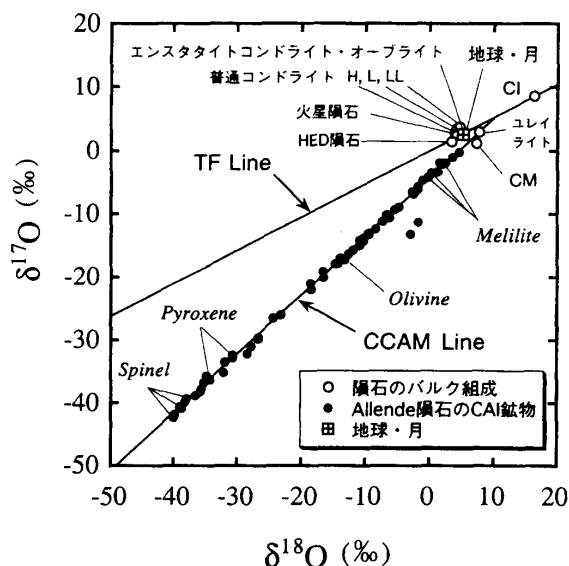


図1 酸素の3同位体プロット。地球、月、種々の隕石のバルク組成、およびAllende隕石から分離したCAI鉱物の組成を示す。データは[3][4]による。TF Lineは“地球物質の質量分別線”, CCAM Lineは“CAI鉱物の混合線”を示す。

<sup>1</sup> 東京大学大学院理学系研究科地球惑星物理学専攻

fractionation effect)が生じると、酸素同位体組成は( $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ )の変化:( $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ )の変化=1:2の変化を起こし、図上で傾き約0.5の直線上を動く。実際、地球の様々な試料の酸素同位体組成は、TF Lineと書かれた“地球物質の質量分別線”(terrestrial fractionation line;以後簡単に“地球分別線”)上に乗る。ところが、CAI鉱物のデータは傾き約1の直線的な相関を示し、明らかに通常の質量分別効果では説明できない。(この直線のことを“炭素質コンドライトの無水鉱物線”[CCAM Line; carbonaceous chondrite anhydrous minerals line],以後簡単に“CAIの混合線”と呼ぶ。)なかでもスピネル( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ )の酸素同位体組成は $\delta^{17}\text{O}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ともに-40%にも達する。つまりCAIのスピネルは、 $^{17}\text{O}/^{18}\text{O}$ 比が地球や種々の隕石のバルク組成とほとんど違わないのに $^{16}\text{O}$ だけが4-5%も濃集していることになる。酸素のような主要元素にこのような大きな同位体異常が存在することは驚くべきことである。実際、他の主要元素、たとえばMgやSiなどには酸素に見られるような同位体異常は見られず、また酸素同位体異常との相関も見いだせない。(  $^{26}\text{Al}$  [半減期72万年]の放射壊変による過剰 $^{26}\text{Mg}$ の存在はここで問題にしている同位体異常とは別である。)

このように、隕石中のCAIの示す酸素同位体異常は特異なものであり、その起源については諸説あるが、いまだに決着がついていない。しかし、CAIが原始太陽系最初期の高温イベントにより生成されたことは間違いなく、CAIが持つ酸素同位体異常の起源を明らかにすることは、原始太陽系星雲そのものを理解する鍵となる。

イオンマイクロプローブを用いて、隕石中の極微小領域( $\leq 10\ \mu\text{m}$ )の酸素同位体組成を“その場”で(即ち試料全体を破壊することなく)分析することが可能になったのは、わずかここ数年のことである。しかし、その数年の間に、CAIを初めとする隕石中のさまざまな構成物の酸素同位体組成について、予想もできなかった事実が次々と明らかにされてきた。本稿では、主として

筆者が実際に分析した隕石中の種々の固体構成粒子の酸素同位体データを紹介しつつ、それらの持つ酸素同位体異常の起源について改めて考察してみたい。

## 2. イオンプローブによる酸素同位体局所分析

二次イオン質量分析計(secondary ion mass spectrometer),あるいはイオン[マイクロ]プローブ(ion microprobe)は、 $\text{Cs}^+$ や $\text{O}^+$ などの一次イオンを加速して試料に衝突させ、試料表面の原子等を叩き出し、そのうち電離している原子または分子(二次イオン)を質量分析するものである。試料表面そのものがイオン源となるため、希ガスなど一部の元素を除いて検出感度が高く、多くの元素に対して同位体分析も可能である。しかしながら、肝心のイオン化の過程に未知の部分が多く、分析結果が試料の化学組成・結晶構造等に依存する“マトリックス効果”(matrix effect)が問題となる。通常、同一の(あるいは類似の)化学組成・結晶構造を持つ既知の試料を同一条件で分析することでマトリックス効果を補正する方法がとられる。しかし、実際に様々な鉱物試料を用いて分析をおこなってみると、たんに試料の材質の問題だけでなく、試料に当たってのビームの形状や強さ、試料表面の凹凸、表面の正電荷を中和するための電子ビームの一様性、さらに検出器の感度やイオン計測におけるデッドタイム(ひとつのイオンをカウントしてから次のイオンがカウントできるようになるまでの時間;通常20-30ns程度)の安定性など、数多くの微妙な要素が、しばしば結果に大きな影響を与えることがわかってきた。したがって、精密な同位体分析がおこなえるためには、これらの因子が最適化されねばならない。

隕石の酸素同位体分析の場合、問題となるのは最も存在度の少ない $^{17}\text{O}$ の分析である。存在度が少ない( $^{17}\text{O}/^{16}\text{O} \sim 4 \times 10^{-4}$ )ことに加え、 $^{17}\text{O}$ (質量数16.9991)のピークのすぐ隣に $^{16}\text{O}^1\text{H}$ (質量数17.0027)のピークがあ

り、しばしば後者の方が存在度が大きいいため、二つのピークを十分に分離するだけの質量分解能(>5000)が必要となる。

現在イオンプローブによる酸素同位体比の分析精度は $\pm 1-2\%$ の程度であり、従来の気体用質量分析計による分析精度( $\pm 0.1\%$ )と比較すると少なくとも1桁悪い。しかし、気体用質量分析計を用いた従来の酸素同位体分析が約1mgの試料(直径1mmのコンドルール1個分)を必要とするのに対し、イオンプローブでは通常の隕石薄片に対し $10\mu\text{m}$ 以下のスポット分析が可能である。イオンによる剥ぎ取りで生ずるクレーターの深さは約 $1\mu\text{m}$ 程度であるから、消費される試料の量はわずか $10^{-7}\text{mg}$ にすぎず、従来より7桁も少ない量である。このように $10\mu\text{m}$ を切るような水平方向の空間分解能で酸素同位体分析が可能になったことにより、隕石中の酸素同位体の分布に関して全く新しい世界が見えてきた。以下に最近の分析結果を紹介する。

### 3. イオンプローブによる新たな知見

#### (1) CAI

Allende隕石CAIの構成鉱物の酸素同位体組成は、各鉱物の平均値が従来型の質量分析計によって知られていた。それらは前述のように傾き1の混合線に分布し(図1)、酸素同位体異常の最大値は $\delta^{17}\text{O}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 共に $\sim 40\%$ (スピネル)、最小値は $\sim 0\%$ (メリライトとアノサイト)であった。これらの分析は、主にCAI内部の粗粒鉱物を選んだものである。その理由は先にも述べたように分析には一度に多量のサンプルが要求されるためである。

筆者は、イオンプローブの空間分解能( $\leq 10\mu\text{m}$ )の利点を生かして、従来分析不可能であったCAIのリム(CAIの縁取り部)とCAIを取り巻く極細粒の組織部分の微小分析を思い立った(図2参照)。前者はWark-Loveringリム(以後W-Lリム)と呼ばれ、CAI中心部の

回りを同心円状に取り巻く数層の鉱物層からなり、厚みは全体で $50\mu\text{m}$ 程度しかない。各層は単一の鉱物相からなり、最も内側がチェーン状に連なるスピネルまたはヒポナイトの層、最外層にはしばしばオリビンが見られる。内部が岩石的に異なるタイプのCAIでもW-Lリムはほぼ共通している。従ってリムの起源としては、高温でCAIが生成した後に、より低温で太陽系星雲のガスとの反応によって生じたと考えられた。太陽系の酸素の大部分を含むガスは太陽系の平均的な酸素同位体組成を持っていたはずであり、そのようなガスとの反応で生じたリムは当然正常な酸素同位体組成または軽微な酸素同位体異常しか示さないと推定された。

一方後者は、細かい( $< 1-10\mu\text{m}$ )鉱物粒子がCAIの回りに堆積したような組織を示し、アクリーショナルリム(accretionary rim; 堆積リム)と呼ばれる。最大4層ぐらいが識別でき、全体の厚みは場所によって大きく異なるが、特にCAIの窪みでは数 $100\mu\text{m}$ に達する(図2)。CAI生成後に低温でガスから凝縮した鉱物粒子がCAIに付着・集積したものと見られ、W-Lリムの場合以上に酸素同位体異常は期待されなかった。

予想は裏切られた。図3にイオンプローブによるAllende隕石CAIのデータの一例を示す。W-Lリムの第二最外層のディオプサイド(diopside;  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ )とい

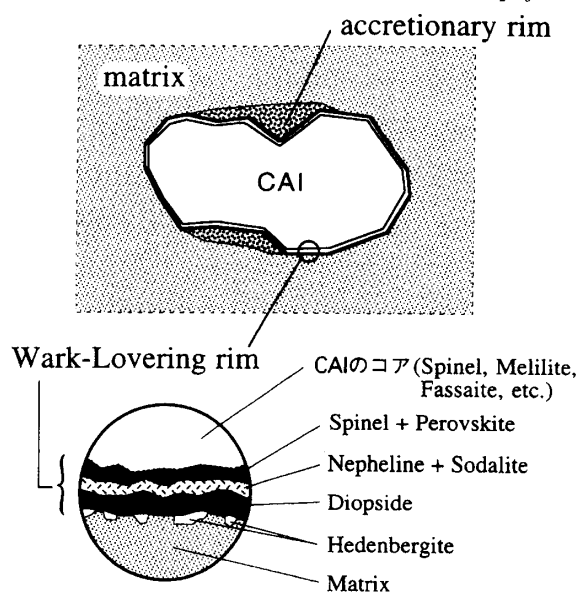


図2 典型的なCAIの構造の模式図。

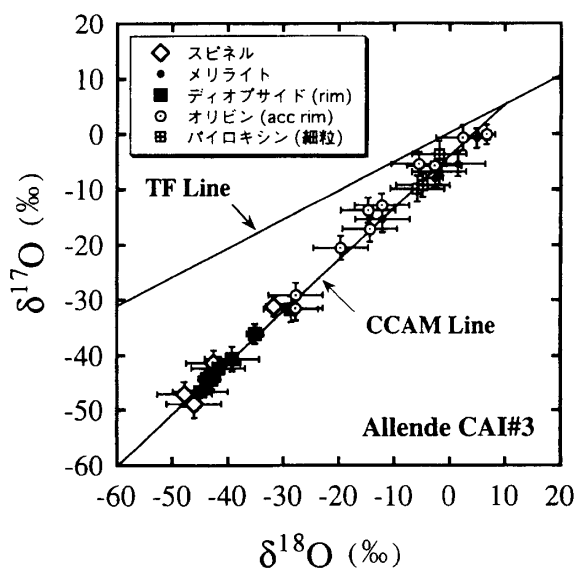


図3 Allende隕石CAIの酸素同位体データの一例。リムのディオプサイドの組成が $\delta^{17}\text{O} \sim \delta^{18}\text{O} \sim -45\%$ 、アクリーションリー・リムのオリビンが $\delta^{17}\text{O} \sim \delta^{18}\text{O} \sim -30\%$ もの酸素同位体異常を示している。データは[7]による。

う鉱物は最大 -45%の酸素同位体異常を記録した。この値は、CAI内部にあって太陽系星雲ガスからの“汚染”を免れたであろうスピネルの同位体異常の値に匹敵する。堆積リム中のオリビンの分析値もまた、最大 -30%の酸素同位体異常を示した。かくしてCAI(内部)だけに大きな酸素同位体異常が出現するという従来の認識は誤っていたことになる。これらのことは、酸素同位体異常に関して従来よりも一般的な説明を求める。星雲ガスまでを含めてCAIの生成環境自体が $^{16}\text{O}$ に富んでいたのか、それともCAIを含めた固体全般に $^{16}\text{O}$ を濃集させるメカニズムと条件が太陽系星雲のある時期に存在したのか。

## (2) オリビン・インクルージョン

最近、我々(Hiyagon and Hashimoto [8])は、二つの炭素質コンドライトに含まれるオリビンに富むインクルージョン(OI)の酸素同位体分析をおこない、それらもまた $\delta^{17}\text{O}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ の値にして -40~ -50%の酸素同位体異常を示すことを発見した(図4)。OI (olivine-rich inclusion)は殆どオリビンからなるやや粗粒でコンパクトなインクルージョンであり(図5)、体積にしてそれぞ

れの隕石の1%以上を占める。オリビンが主成分という点では、アモeba・オリビン・アグリゲイト(AOA; amoeboid olivine aggregate)と呼ばれる、数 $\mu\text{m}$ サイズの主としてオリビン粒子が集合したインクルージョンが知られていたが、従来のバルク分析では今回のような大きな酸素同位体異常は測定されていなかった。しかし、AOAについても、その後の筆者の分析により、 $\delta^{17}\text{O}$ ,  $\delta^{18}\text{O} = -40 \sim -50\%$ の酸素同位体異常が普通に見られることが明らかになってきた(図6)。

今回の発見の重要な点は、コンドライト隕石中に最

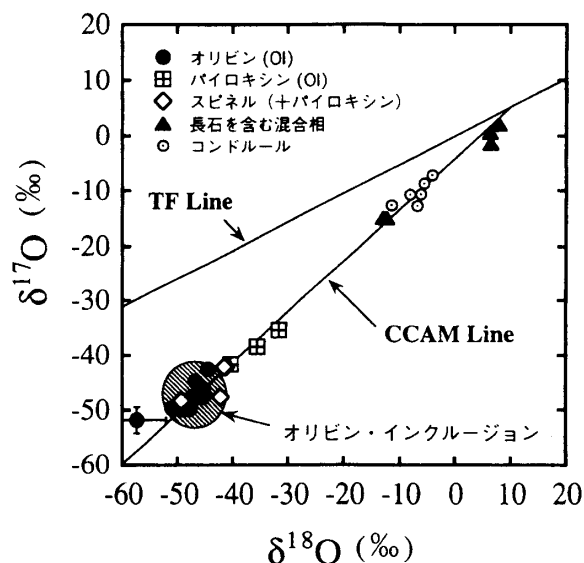


図4 Murchison (CM2)およびY-86009 (CV3)隕石中に見つかったオリビン・インクルージョン(OI)の酸素同位体組成。データは[8]による。

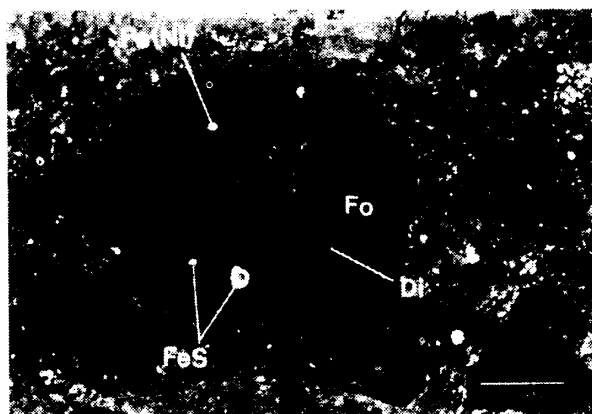


図5 走査電子顕微鏡で見たMurchison隕石中のオリビン・インクルージョン(OI)の例(反射電子像)。Fo=フォルステライト、Di=ダイオプサイド、FeS=トロイライト(硫化鉄)、Fe(Ni)=ニッケルを少量含んだ金属鉄。このインクルージョンのフォルステライトの分析値は、図4の左下斜線部に含まれる。

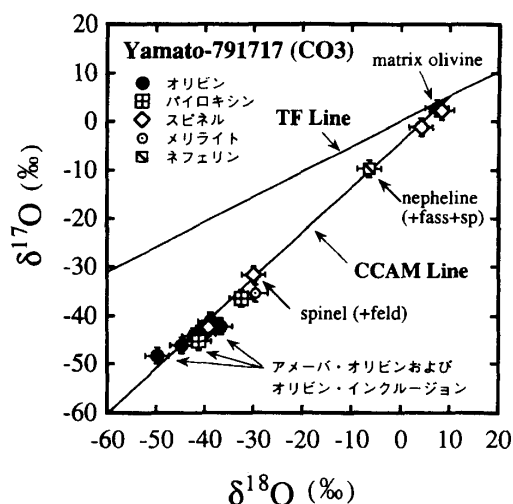


図6 Y-791717 (CO3)コンドライト中のインクルージョンの酸素同位体組成. アメーバ・オリビンやオリビン・インクルージョンの酸素同位体組成は $\delta^{17}\text{O} \sim \delta^{18}\text{O} \sim -40\%$ 前後に分布している. データは[21]による.

も普通に含まれるオリビンに同位体異常の最大値が測定されたことである. 即ち, この種の同位体異常( $\delta^{17}\text{O}$ ,  $\delta^{18}\text{O} = -40 \sim -50\%$ )はCAI中の難揮発性鉱物に特有のものではない. 従来の「酸素同位体異常=CAI=難

揮発性(高温凝縮物)」という図式は変更されねばならない. 酸素同位体異常は原始太陽系においてより一般的な特徴であり, その原因を考えることは太陽系の起源に関わる重大な問題である.

### (3) 酸素同位体異常を持つ鉱物

イオンマイクロプローブのいま一つの貢献は, CAI中の酸素同位体異常の分布の謎を解いたことである. 従来の酸素同位体のバルク測定法では, CAIに共存する鉱物のうち, スピネルとファッサイト(fassaite; Ca-Ti-Alに富む単斜輝石)に酸素同位体異常の最大値が測定される一方, メリライト(melilite;  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ - $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ の固溶体)やアノーサイト(anorthite;  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ )などの鉱物の $\delta^{17}\text{O}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ の値はゼロ‰に近かった. 後者における異常の欠如の解釈には諸説あったが, イオンマイクロプローブによりメリライトとアノーサイトにも酸素同位体異常の最大値を持つものが見つかるとなったのである. このことはCAI全体が

表1 大きな酸素同位体異常 ( $\delta^{17,18}\text{O} = -40 \sim -50\%$ ) を持つ隕石中の鉱物 (\*\*)

表1. 大きな酸素同位体異常 ( $\delta^{17,18}\text{O} = -40\% \sim -50\%$ ) を持つ隕石中の鉱物 (\*\*)

鉱物	化学式	インクルージョン	隕石
spinel	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$	CAIs	Allende (CV3), Murchison (CM2) 等
hibonite	$\text{CaAl}_2\text{O}_9$	CAIs	Allende (CV3)
fassaite	$\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Ti}, \text{Al})(\text{Al}, \text{Si})_2\text{O}_6$	CAIs	Allende (CV3)
diopside	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	CAI (W-L rim) (*)	Allende (CV3)
melilite	$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ - $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	CAI	Semarkona (LL3)
		CAI	Allende (CV3)
		CAI	Y-86009 (CV3)
forsterite	$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$	CAI (acc rim) (*)	Vigarano (CV3)
		Ols	Y-86009 (CV3), Murchison (CM2)
		Ols, AOAs	4 chondrites (CO3, CM2, CV3)
		Ols, AOAs	Y-791717 (CO3)
enstatite	$\text{MgSiO}_3$	CAI	ALH-77307 (CO3)
anorthite	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	CAI	Efremovka (CV3)

(\*) W-L rim = Wark Lovering rim (リム); acc rim = accretionary rim (アクリーショナルリー・リム)

(\*\*) データは[6][7][8][20][21]、および最近の国際会議(LPSC, Meteoritical Soc. Meeting)における東大、東工大、UCLAなどの研究グループによる発表からとった。

元々 -40～-50%に匹敵する酸素同位体異常を持っていたことを示唆している。

表1は、現在までに報告されている  $\delta^{17}\text{O}$ ,  $\delta^{18}\text{O} = -40\% \sim -50\%$  のシグナルを有する鉱物をまとめたものである。これによると、酸素同位体異常の起源を考えるにあたって、次のような論点が説明されねばならない。

(i) 第一に、同程度の酸素同位体異常が多種の鉱物、および異種のインクルージョン (CAI, OI, AOA) に現れることが挙げられる。同位体異常の原因は、生成条件または成因が異なるであろうこれらの物質に共通のものでなければならない。

(ii) 第二に、これらの物質の酸素同位体異常の最大値が常に  $\delta^{17}\text{O}$ ,  $\delta^{18}\text{O} = -40 \sim -50\%$  であることが挙げられる。なぜ -50% を超える同位体異常が見つからないのか。この最大値にはいかなる意味があるのだろうか。また、なぜ“CAIの混合線”(CCAM line)をはみ出した同位体異常が観測されないのだろうか。

## 4. 酸素同位体異常の起源に関する考察

では、以上の実験事実をもとに、酸素同位体異常の起源に関して考察してみよう。今までに提案されてきた説にはおよそ次のようなものがある。

- (A) 酸素同位体として $^{16}\text{O}$ のみを含む太陽系外起源の粒子の混入によるとする説。
- (B) 太陽系を作ったダスト(固体粒子)の酸素同位体組成がもともと  $\delta^{17}\text{O}$ ,  $\delta^{18}\text{O} \sim -40\%$  であり、ガス(原始太陽系星雲ガス)の組成 ( $\delta^{17}\text{O}$ ,  $\delta^{18}\text{O} \sim 0\%$ ) とは異なっていた。その後、大部分のダストはガスと平衡化した。何らかの原因で平衡化を免れたものがCAI等だとする説。
- (C) 原始太陽系内における何らかの化学反応において、“質量に依存しない同位体分別効果”(mass-independent isotopic fractionation effect) が生じ、

“normal” な同位体組成 ( $\delta^{17}\text{O}$ ,  $\delta^{18}\text{O} \sim 0\%$ ) から出発して  $\delta^{17}\text{O}$ ,  $\delta^{18}\text{O} \sim -40\%$  の組成が作られたとする説。

### (1) 太陽系外粒子起源説

A説は、「酸素同位体異常=CAI=難揮発性(高温凝縮物)」という図式が成り立っていた時期には整合性があるように思われた。かつてほとんどの物質がガス化した高温状態があったとし、その中でガス化を免れた太陽系外起源の高温安定鉱物(例えばコランダム;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )に含まれる酸素がほとんど純粋の $^{16}\text{O}$ であったとしよう。温度が下がるにつれて様々な成分が凝縮してくるが、これら酸素同位体異常を持った固体微粒子は凝縮の際の“種結晶”(seed crystal)として作用するはずで、最初の5%程度の物質が凝縮してCAIができたとき、ほとんどの種結晶はCAIに取り込まれてしまうはずである。したがって、CAI=高温凝縮物だけが $^{16}\text{O}$ に富む酸素同位体異常を持ち、それより低い温度で凝縮する大部分の物質には酸素同位体異常が見られないことが説明できる。

しかし、既に見てきたように、CAIだけでなく、より凝縮温度の低いオリビンその他の鉱物にもCAIスピネルと同程度の酸素同位体異常が見つかっている。表1に示されたような多様な鉱物が、ほぼ同じ割合で $^{16}\text{O}$ -richな太陽系外粒子を取り込み、同程度の酸素同位体異常を持つようにすることは事実上不可能である。

もうひとつの反証は、隕石から分離したコランダムやスピネルといった酸化物やシリケート(酸素の担体)組成の太陽系外粒子に関する精力的な研究の結果、純粋の $^{16}\text{O}$ に近い酸素同位体組成を持つ太陽系外粒子は約100例中1例しかなく、太陽系の酸素同位体異常を説明するには圧倒的に量が足りないことが明らかになってきたことである [9-11]。図7を見ると、今までに見つかっている大部分の酸化物・シリケートの太陽系外粒子は $^{17}\text{O}$ あるいは $^{18}\text{O}$ に富む組成を持っており、 $^{16}\text{O}$ に富む酸素同位体異常を生じる方向とは逆傾向になっていることがわかる。

これとは少々異なり、以下にとりあげるB説とも関連する考え方であるが、Donald D. Claytonら [12] は "cosmic chemical memory" という考え方でCAIの酸素同位体異常の説明を試みた。銀河系の元素組成・同位体組成は、何世代にもわたる多数の星の誕生と死の繰り返しにより、星の中での核反応生成物が蓄積され、時間と共に変化していく。彼らは、星間空間に存在する難揮発性のダストが他のダストに比べて平均的に寿命が長いとすれば、それらは銀河系における元素・同位体進化の一時代前の組成を反映する可能性があり、結果として難揮発性に富む成分(即ちCAI)が $^{16}\text{O}$ に5%程度富む組成を持つことが説明できるのではないかと考えた。しかし、この考え方も、難揮発性のCAIだけでなく、OI・AOAのオリビンなど表1に示した多様な鉱物が同様の酸素同位体異常を持つことは説明できない。

## (2) ダストとガスの初期組成が異なっていたとする説

Robert Claytonら [4] は、CAIの酸素同位体異常の発見当初、A説のような太陽系外粒子起源説をとった。

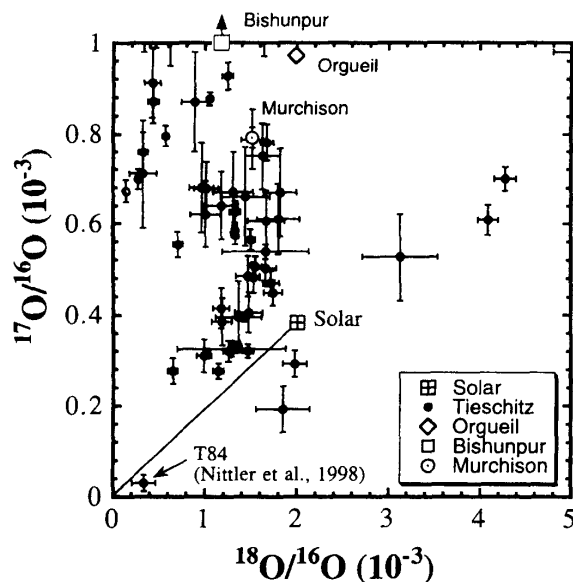


図7 隕石中から分離された酸化物やシリケートの太陽系外起源粒子(主としてコランダム、一部スピネル)の酸素同位体組成。組成のバリエーションが非常に大きいため、図1のような $\delta$ 値ではなく、同位体比の生の値でプロットしてある。 $^{18}\text{O}$ -richな酸素同位体を持つ粒子は、現在までに分析・同定された100個以上の太陽系外起源粒子のうちわずかに1個(図中T84と示された粒子)にすぎない。データは[9-11]による。

しかし、その後彼らは、ダストの組成はもともと  $\delta^{17}\text{O}$ ,  $\delta^{18}\text{O} \sim -40\%$ , ガスの組成は  $\delta^{17}\text{O} \sim \delta^{18}\text{O} \sim 0\%$  (正常値)であったとし、加熱イベントによりダストがガスと平衡化するにつれて酸素同位体組成が正常値に近づいていったと解釈するようになった [13]。つまりCAIは何らかの理由によりガスとの平衡化を免れた物質だというわけである。

現時点でこの説を否定することはできないように思えるが、しかし次のような問題点がある。まず、ダストの初期組成が  $\delta^{17}\text{O}$ ,  $\delta^{18}\text{O} \sim -40\%$ であったとするのは、あくまでも仮定にすぎない。しかも、もともと太陽系形成に寄与したダスト粒子は様々な起源を持つ固体微粒子の混合物であり、その酸素同位体組成もバリエーションに富んでいたと考えるのが自然である(たとえば図7を見よ)。したがって、何らかの平均化のプロセスがなければ上記(ii)で指摘したような均一な組成はつくりえない。実際、表1に示されたように、酸素同位体異常を示す鉱物は、蒸発・凝縮など、ガス相との反応を含む様々なプロセスを経て形成されたものと考えられる。そのとき“正常”な酸素同位体組成を持つ原始太陽系星雲ガスが共存していたならば、CAI, OI, AOA等はダストの初期酸素同位体組成を保持できないだろう。したがって、この説が成り立つためには、CAI, OI, AOA等は原始太陽系星雲ガスから切り離された「ガスなし」の環境で生じたと考えなければならないことになる。

もうひとつの問題は、これとは逆に、地球、月、火星(SNC隕石)や多くの隕石(小惑星帯起源と思われる)のバルク組成がいずれも正常であることをどう説明するかである。このような量的に圧倒的な固体部分をガスと平衡化して酸素同位体組成を正常にするプロセスを考え、なおかつCAI, OI, AOA等がそのプロセスを生き延びたことを説明しなければならない。

## (3) 質量に依存しない同位体分別効果による説

C説に関しては、実際にそのような“質量に依存しない同位体分別効果”が起こり得ることがThiemensらの

研究により明らかにされている。Thiemens and Heidenreich [14]は、放電により酸素ガス中でオゾンを生じさせた時、まさしく同位体プロット上で傾き1の同位体効果が生じ、 $O_2$ は $^{16}O$ -richに、 $O_3$ は $^{16}O$ -poorになることを実験的に示した。Wen and Thiemens [15]は、 $CO_2$ が主成分の系に微量の $O_3$ を混ぜ、紫外線を用いて酸素・二酸化炭素間の同位体交換反応を継続させたところ、最終的に生成されたOの酸素同位体組成が $CO_2$ の初期組成からみて、ちょうど $\delta^{17}O \sim \delta^{18}O \sim -40\%$ の程度であることを示した。このような“質量に依存しない同位体分別効果”は、反応に関与している気体分子(たとえば $O_3$ )の対称性の有無により生じると考えられた。(対称性のよい $^{16}O^{16}O^{16}O$ よりも非対称性のある $^{16}O^{16}O^{17}O$ や $^{16}O^{16}O^{18}O$ の方が安定性が高いため、 $O_3$ の同位体組成は $^{16}O$ -poorになる。)

このような“質量に依存しない同位体分別効果”は、実験室の中だけでなく、自然界でも生じている現象で、たとえば地球の成層圏の $O_3$ 、 $CO_2$ 、 $CO$ 、 $NO_2$ などで観測されている。(ただし、いずれも酸素同位体組成が“重く”なる[ $^{16}O$ -poorになる]方向の変化が観測されている。)

Thiemensはこのような“質量に依存しない同位体分別効果”はオゾンの関与した反応に限られるわけではなく、より一般的な反応であることを強調し、CAI等の酸素同位体異常の起源と関連して考察を加えている [16]。しかしながら、実際にCAI, OI, AOA等の形成と結びついたプロセスが可能かどうかは不明であり、現時点では仮説の域を出ない。この説が成り立つためには、(1)この効果は気相反応でのみ起こるため、気相で生じた酸素同位体異常を固相(鉱物)に定着させるプロセスが存在する、(2)生じた酸素同位体異常の大きさがちょうど $\delta^{17}O \sim \delta^{18}O \sim -40\%$ の程度である、の2つの条件が満たされる必要がある。上記のWen and Thiemensの実験は、3同位体プロット上でまさに傾き1の同位体分別を生じ、なおかつその大きさが $-40\%$ である点で画期的であったが、残念ながら、原始太陽系星雲では $CO_2$

も $O_3$ も主成分ではなく、これをそのままCAI等の酸素同位体異常を生むプロセスとして採用するわけにはいかない。

## 5. 分析データの問題点

### (1) サンプリングの偏り

現在までに得られているデータには、実は大きな偏りがある。それは、岩石学的にせよ同位体的にせよ、今までに研究されてきたインクルージョンは、大半がサイズの非常に大きな(数mm～cmサイズ)のものであり、隕石としてはCV3グループ、とくにAllende隕石に集中していた。たとえば、サイズで比較すると、炭素質隕石のCO, CMグループに含まれるインクルージョンはずっと小さくて、数十 $\mu m$ から数百 $\mu m$ が普通である。(たしかに、これだけ小さいと従来の方法では分析が極めて困難である。)したがって、従来のデータをもとに酸素同位体異常の起源を論じるにあたっては、サンプリングの偏りに関して慎重が必要である。特に上記の(ii)で指摘した、CAI, OI, AOAの持つ酸素同位体異常の均一性(ほとんどのデータが $\delta^{17}O \sim \delta^{18}O \sim -40\%$ から $-50\%$ の間に集中してくる事実)がどこまで成り立つかという点に関して、今後の検討が必要になってくる。

筆者は、このような観点から、小さなインクルージョンも含めて、いくつか異なるタイプの隕石の中の様々なインクルージョンの酸素同位体分析をおこなってきた。その結果を見ると、少なくともCV, CO, CMのグループに関しては、ほとんどのインクルージョンが $\delta^{17}O \sim \delta^{18}O \sim -40\%$ から $-50\%$ の組成を持つとってよさそうである(例えば図3, 4, 6)。すなわち、同一起源のCAI, OI, AOAがこれらの異なる隕石グループに「ばらまかれた」と考えても矛盾はない。では、他の少数派の隕石グループについてはどうだろうか。たとえば隕石のバルク組成で見ると、“地球分別線”(TF Line)と“CAIの混合線”(CCAM Line)に挟まれた中間的



な領域にくるようなCR, CHグループなどの隕石があるが、それらが含むインクルージョンも同様の組成を持つだろうか。また、インクルージョンの含まれる割合はわずかであるが、普通コンドライトやエンスタタイトコンドライトの中のインクルージョンはどのような組成を持つだろうか。残念ながら、筆者は現在それらの疑問に答えることができない。

## (2) コンドルールの酸素同位体組成

ここまで問題にしてこなかったが、実はコンドルールの酸素同位体比についても未知の部分が多い。コンドルール一粒ずつの酸素同位体分析は、従来の気体用質量分析計を用いた方法では、mmサイズの大きなものについては可能だが、少し小さくなると多数個をまとめて分析するしかない。このようにしてR. Claytonらが分析した普通コンドライトおよび炭素質コンドライト中のコンドルールの酸素同位体組成をみると、二つのコンドライトグループのバルク組成に対応するように、コンドルールの酸素同位体組成も二つの異なるグループを作っているように見える [17]。すなわち、普通コンドライトのコンドルールは酸素の $\delta$ 同位体プロットで“地球分別線”の上側に、炭素質コンドライトのコンドルールは下側にそれぞれ分布し、後者は“CAIの混合線”に近いが微妙に異なるほぼ傾きの直線上に分布する。ところが、イオンプローブを用いた最近の報告によれば、普通コンドライトのコンドルールの中にも $^{16}\text{O}$ -richなもの、即ち地球分別線の下に位置するものが見つかってきた [18]。また、普通コンドライトの中からAl-richコンドルールと呼ばれるタイプのコンドルールを選び出してイオンプローブで酸素同位体分析をおこなったところ、データは“地球分別線”と“CAIの混合線”に挟まれた中間的な位置に、後者とほぼ平行に並ぶとの報告も出されている [19]。これらの観測事実は、コンドルールにも $^{16}\text{O}$ -richな成分が多かれ少なかれ混ざっているらしいこと、しかしその組成は必ずしもCAIなどの組成とは一致しないこと、を示唆しているように

も見える。しかし、“CAIの混合線”からのずれは質量分別効果により説明できる可能性もあり、現段階ではそれらのデータが意味するところは明らかではない。

## 6. 今後の研究に向けて

現在、世界数カ所の大学・研究機関でイオンプローブによる隕石の酸素同位体分析が精力的に進められており、毎年新しいデータが報告されるたびに我々の認識が改められるという状態が続いている。しかし、インクルージョンおよびコンドルールの持つ酸素同位体異常の起源に関しては、依然として決着がついていない。

今後の研究を進めるにあたっては、分析面ではまずサンプリングの偏りを埋めていく作業が必要であろう。異なるグループに属する隕石(多くの場合バルク組成で見たときに酸素同位体組成が異なる隕石)は、それらの形成時における原始太陽系内での位置が異なっていたと考えられるから、それらの中に含まれる種々のインクルージョンやコンドルールがどのような酸素同位体組成を持ち、互いにどのような関係にあるかということは、原始太陽系の姿を理解する上できわめて重要である。異なるグループに属する隕石中のインクルージョンもやはり同じ酸素同位体組成を持つのだろうか。Al-richコンドルールに報告されている酸素同位体異常はCAIなどの持つ酸素同位体異常とどのような関係にあるのか。あるいは、そもそもコンドルールとインクルージョンとは、現在得られている年代差(本号の木多論文参照)も含めてどのような関係にあるのか。そういったさまざまな問いに答えていく必要がある。

もうひとつは、酸素同位体以外の情報も動員することである。たとえば大きな酸素同位体異常を持つOIなどのオリビンと多くのコンドルールのオリビンは、酸素以外の元素にも異なる特徴を残している可能性がある。それらには両者の成因の違いが反映されているはずであり、両者の起源や酸素同位体異常の起源を知る上で重要な鍵になると考えられる。実際イオンプローブを用

いれば同一ポイントに対して複数の元素の同位体分析も可能なのである。ただし、多くの陽イオンの分析には酸素（しかもマスフィルターを通すため純粋の $^{16}\text{O}$ !）の一次イオンビームを用いるため、人工的に酸素同位体異常をつくってしまう点には注意が必要である。

また、酸素同位体異常の起源としてひとつの有力な説である“質量に依存しない同位体分別効果”を検証するためには、どのような反応が関与しているのか、その反応がインクルージョンの酸素同位体異常を説明するための条件を満たすかどうかという点を、最終的には実験的に検証することが必要であると思われる。ただし、シリケートの成分が気化するような高温を想定しての実験が必要となるため、技術的には困難な問題を克服しなければならない。筆者自身は分析面で酸素同位体異常の起源の解明に貢献していきたいと思っている。

## 謝辞

この研究を始めた当初、隕石やその中のインクルージョンに関して知識の乏しかった筆者にとって、橋元明彦博士との多くの問題についての議論は非常に有益であったとともに、大きな励ましにもなった。橋元博士は本稿にも丁寧な目を通していただき、文章がわかりやすく正確になった。ここに感謝いたします。本研究の一部は文部省科学研究費補助金(no. 09440183)を用いておこなわれた。隕石試料の一部は国立極地研究所から入手した。

## 参考文献

- [1] Larimer, J. W. and Anders, E., 1967 : GCA 31, 1239-1270.
- [2] Larimer, J. W. and Anders, E., 1970 : GCA 34, 367-387.
- [3] Grossman, L., 1972 : GCA 36, 597-619.
- [4] Clayton, R. N. et al., 1973 : Science 182, 485-488.
- [5] Clayton, R. N. et al., 1977 : EPSL 34, 209-224.
- [6] Clayton, R. N. et al., 1976 : EPSL 30, 10-18.
- [7] Hiyagon, H. and Hashimoto, A., 1999 : Science 283, 828-831.
- [8] Hiyagon, H. and Hashimoto, A., 1999 : Science 283, 828-831.
- [9] Nittler, L. R. et al., 1998 : Nature 393, 222.
- [10] Nittler, L. R. et al., 1994 : Nature 370, 443-446.
- [11] Nittler, L. R. et al., 1998 : Astrophys. J. 483, 475-495.
- [12] Clayton, D. D. et al., 1989 : Astrophys. J. 346, 531-538.
- [13] Clayton, R. N., 1993 : Ann. Rev. Earth Planet. Sci. 21, 115-149.
- [14] Thiemens, M. H. and Heidenreich, III. J. F., 1983 : Science 219, 1073-1075.
- [15] Wen, J. and Thiemens, M. H., 1993 : JGR 98, 12801-12808.
- [16] Thiemens, M. H., 1996 : in "Chondrules and Protoplanetary Disk." eds. Hewins, R. et al., Cambridge Univ. Press), pp.107-118.
- [17] Clayton, R. N. et al., 1991 : GCA 55, 2317-2337.
- [18] Saxton, J. M. et al., 1998 : Meteoritics and Planet. Sci., 1998 : 33, 1017-1027.
- [19] Russel, S. S. et al., 1998 : LPSC XXIX, abstr. no. 1826.
- [20] Yurimoto, H. et al., 1998 : Science 282, 1874-1878.
- [21] Hiyagon, H. and Hashimoto, A., 1999 : Antarctic Meteorites XXIV. NIPR Symp., abstr.), 37-39.