

令和 4 年 6 月 14 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K14776

研究課題名(和文) 非晶質ケイ酸塩の“高温その場TEM観察”から探る初期太陽系の固体物質進化過程

研究課題名(英文) Insight into evolution of solid materials in the early solar system based on in-situ heating experiments on amorphous silicates in primitive solar materials

研究代表者

松本 恵 (Matsumoto, Megumi)

東北大学・理学研究科・助教

研究者番号：50725455

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、始原的隕石中に含まれる“非晶質ケイ酸塩物質”について電子顕微鏡観察を行い詳細な特徴を明らかにすると共に、それらの太陽系小天体内での加熱による進化を模擬した高温その場電子顕微鏡観察を実施した。これにより、加熱に伴い非晶質ケイ酸塩をもとにして、新たにケイ酸塩結晶が生成・成長する様子をナノスケールで明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、惑星の主要な固体原材料の一つとされる“非晶質ケイ酸塩粒子”に着目し、それらが初期太陽系内で集積し小天体を形成した当初の状態から、小天体内での加熱によりどのように進化したのかを高温その場電子顕微鏡観察を通して実験的に明らかにした。近年、太陽系小天体のサンプルリターンが次々に計画・実施され、小惑星や彗星の構成物質を直接調べることができるようになってきている。本研究の成果は、それら小天体物質の起源や熱履歴を解明する指標の一つとして用いることができる惑星科学的に重要な情報である。

研究成果の概要(英文)：This study revealed detailed characteristics of amorphous silicate matrices in the primitive carbonaceous chondrites by transmission electron microscopy (TEM). In situ heating TEM experiments of the amorphous silicate matrices, that simulate thermal metamorphism of small bodies in the early solar system, revealed that nano-sized crystalline silicates newly formed in the matrices by replacing the amorphous silicates. The silicate crystals grew in the matrices as heating continued. These results can be used as barometers of thermal evolution of primitive solar materials in extraterrestrial samples.

研究分野：惑星物質科学

キーワード：炭素質コンドライト 小惑星 熱変成 水質変成 非晶質ケイ酸塩 その場観察 電子顕微鏡

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 1. 研究開始当初の背景

### (1) 惑星の固体原材料としての非晶質ケイ酸塩

近年の天文観測によって、星間空間や原始惑星系円盤には、非晶質ケイ酸塩ダストが多く存在することが分かってきており、惑星の主要な固体原材料の一つと考えられている<sup>[1, 2]</sup>。実際に彗星塵や始原的隕石など太陽系形成当初から大きな変化を受けていない物質には、非晶質ケイ酸塩が特徴的に含まれている<sup>[3, 4]</sup>。彗星塵の体積の大部分を占める非晶質ケイ酸塩粒子は、金属鉄・硫化鉄ナノ粒子をインクルージョンとして含み、GEMS (Glass with Embedded Metal and Sulfide) と呼ばれている (図1)。GEMS の起源には論争があったが、最新の3次元観察や再現実験から、現在は晩期星星周または原始惑星系円盤における高温ガスからの凝縮物と考えられている<sup>[5]</sup>。当初、GEMS は彗星塵中のみ見つかっていたが、最近では、二次的な変成作用の影響が極めて小さい始原的炭素質コンドライトのマトリクスにも GEMS に似た非晶質ケイ酸塩が含まれることが報告されている<sup>[4]</sup>。このことは、GEMS 様の非晶質ケイ酸塩が、彗星の故郷である太陽系外縁部～隕石母天体が集中する太陽系内側領域まで太陽系内に普遍的に存在し、天体の原材料となったことを示している。

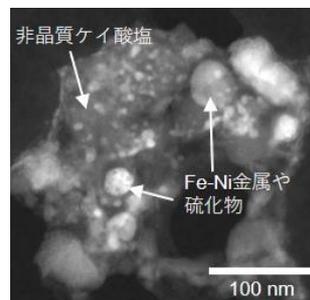


図1. 彗星塵中の GEMS.

### (2) 初期太陽系における非晶質ケイ酸塩の進化

GEMS 様非晶質ケイ酸塩は、初期太陽系円盤での (例えばコンドリュールを形成した) 加熱イベントや、微惑星への集積後に  $^{26}\text{Al}$  の放射壊変熱を熱源とする熱変成、その際に氷が融けて起こった水質変成など、様々な二次変成作用を被ったと考えられる。実際に隕石中では、少数の極めて始原的なものには GEMS 様の非晶質ケイ酸塩は含まれておらず、大部分の隕石のマトリクスは、主に結晶のケイ酸塩 (カンラン石、輝石、含水層状ケイ酸塩など) からなる。それら隕石マトリクス中の結晶のケイ酸塩は、GEMS 様の非晶質ケイ酸塩をもとにして、熱変成や水質変成により天体内で二次的に形成した可能性がある。このように、これまで初期太陽系での非晶質ケイ酸塩の進化過程は、彗星塵や隕石試料の観察から定性的に議論されてきたが、それを実験的に検証し物質科学的な証拠を示した研究例は殆どない。

## 2. 研究の目的

### (1) 太陽系始原物質中の非晶質ケイ酸塩の組織的・化学的特徴を明らかにする

GEMS 様の非晶質ケイ酸塩は、少数の極めて始原的な太陽系物質中には含まれておらず、特に隕石中では報告例が少なくその特徴はよく分かっていない。本研究では、先ず実際の始原的隕石や彗星塵に含まれる非晶質ケイ酸塩について透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行い、その詳細な特徴を明らかにする。

### (2) 太陽系始原物質中の非晶質ケイ酸塩の加熱による進化過程を明らかにする

近年の電子顕微鏡分析技術の発展により、試料を様々な環境 (高温、液体やガスとの共存など) 下に置き、変化の様子をナノスケールでその場観察することが可能になってきている。本研究では、この技術を惑星科学の分野に応用し、実際の太陽系始原物質中の非晶質ケイ酸塩について、高温加熱 TEM ホルダーを用いた“高温その場 TEM 観察”を行い、加熱による微細組織の変化を詳細に明らかにする。

### (3) 天然の様々な彗星塵や始原的隕石の熱履歴を見積もる

高温その場 TEM 観察から得られた非晶質ケイ酸塩の熱変成組織の詳細な特徴をもとに、様々な彗星塵や始原的隕石の熱履歴 (加熱温度や加熱期間など) を見積もる。これにより、初期太陽系の物質進化に関する新たな知見を得ることを目指す。

## 3. 研究の方法

### (1) 高温その場 TEM 観察に向けた試料準備

TEM によるナノスケールの組織観察・化学組成分析・電子線回折から、始原的隕石や彗星塵に含まれる GEMS 様非晶質ケイ酸塩の記載と構造評価を行い、その特徴を詳細に明らかにする。これら GEMS 様非晶質ケイ酸塩について、高温その場 TEM 観察に向けた試料加工を集束イオンビーム加工装置 (FIB) を用いて行う。FIB を用いることで、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察下で、 $\text{Ga}^+$  イオンビームを使ったマイクロサンプリングが可能である。

## (2) 高温その場 TEM 観察

FIB で作製した GEMS 様非晶質ケイ酸塩試料について、高温加熱 TEM ホルダーを用いた“高温その場 TEM 観察”を行い、加熱による変化の過程を詳細に明らかにする。二軸傾斜機構を備えた高温加熱 TEM ホルダーを用いることで、試料を任意の昇温（降温）速度で、最高で約 1300℃の高温まで加熱しながら、ナノメートルスケールでの組織観察や結晶構造解析を行うことが可能である。その場観察を通して、加熱による微細組織変化（結晶成長、共存相との相互作用など）を逐一記録し、従来の高温炉による加熱・回収試料の観察では得られない新たなデータを得る。

## 4. 研究成果

### (1) 始原的隕石中の非晶質ケイ酸塩の組織的・化学的特徴の解明

炭素質コンドライトのなかでも、熱変成・水質変成を殆ど受けていない“始原的炭素質コンドライト”と呼ばれる隕石について、TEM 観察を行いその詳細な特徴を明らかにした。

Acfer 094 隕石 : Acfer 094 隕石は、既存の炭素質コンドライト化学的グループ (CI, CM 等) には属さない始原的炭素質コンドライトであり、マトリクスと呼ばれる細粒組織中に非晶質ケイ酸塩を含む。この隕石の切断研磨断片から FIB を用いて数十 μm 角のマトリスブロックおよび薄膜試

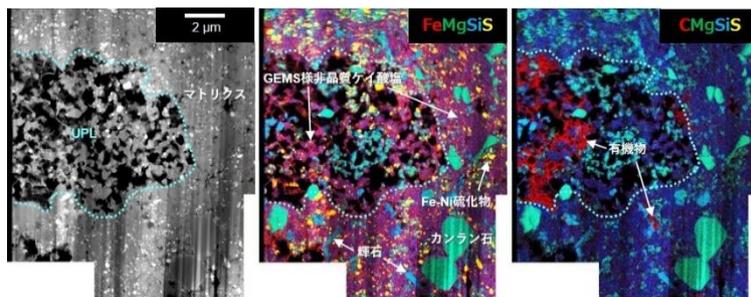


図 2. Acfer 094 隕石中の UPL とマトリクス<sup>[6]</sup>.

料を切り出し、それぞれ SPring-8 BL47XU における放射光 X 線 CT (SR-XCT) 撮影および TEM 観察を行った。SR-XCT 撮影は当初の研究計画には含まれていないが、およそ 200nm の実効空間分解能で、非晶質ケイ酸塩を含む多くの鉱物相・有機物・水などを同定し空間分布を調べることができ、隕石研究に有効であるため用いることとした。これにより、ブロック試料中に極めて多孔質な領域を発見し UPL (Ultra-porous Lithology) と名付けた<sup>[6]</sup>。UPL は主に数百 nm の大きさ

の非晶質ケイ酸塩粒子、ケイ酸塩結晶、硫化鉄、有機物からなり、非晶質ケイ酸塩粒子は硫化鉄ナノ粒子のインクルージョンを含む GEMS 様組織を示す (図 2)。このような構成物・多孔質組織は彗星塵と類似している。また、UPL の非晶質ケイ酸塩は少量の水を含み、弱い水質変成を受けたものと考えられる。一方、マトリクスは空隙が殆どないコンパクトな組織を示すが、構成物は UPL と基本的に変わらない。またマトリクスと UPL の境界は明瞭で、UPL には圧縮等の変形を受けた痕跡が見られない。UPL とマトリクスを構成する物質が同時に天体に集積したとすると、集積当時 UPL の空隙を充填する固体物質が存在しなければこのような特徴を説明できない。UPL と彗星塵の特徴が類似していることから、空隙部はかつて氷が充填しており、UPL の空隙は“氷の痕跡”であると考えるのが妥当である。この氷はやがて融けて、周囲の非晶質ケイ酸塩に弱い水質変成を及ぼしたと考えられる。氷で充填された UPL は、太陽系の H<sub>2</sub>O スノーライン (太陽系において H<sub>2</sub>O が気相で存在する領域と固相で存在する領域との境界位置) 付近でのダストの焼結作用<sup>[7]</sup>により形成し得る。以上のことや Acfer 094 隕石の水質変成程度 (非晶質ケイ酸塩の含水量) から、Acfer 094 隕石母天体が H<sub>2</sub>O スノーライン以遠で集積しはじめ、H<sub>2</sub>O スノーラインを超えて太陽系内側まで移動しながら成長し、やがて内部の氷が融けて水質変成が天体全体に広がったという天体形成モデルを提唱した (図 3)<sup>[6]</sup>。以上の成果は、近年提唱された、木星等の巨大惑星の軌道変化に伴い、初期太陽系外側の低温領域で形成した小天体が木星軌道より内側の小惑星帯まで運ばれたとする太陽系の進化モデル<sup>[8]</sup>に対する、物質科学的な証拠の一つとなった。

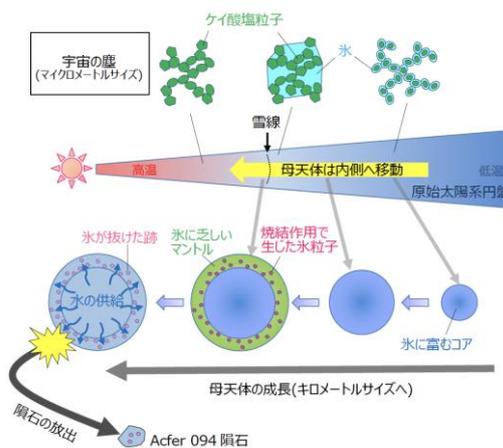


図 3. Acfer 094 隕石母天体の形成モデル<sup>[6]</sup>.

MIL 090657 隕石と NWA 1232 隕石 : Acfer 094 隕石の観察から、非晶質ケイ酸塩は硫化鉄ナノ粒子のインクルージョンを含み GEMS 様の組織を呈すること (ただし彗星塵の GEMS と異なり金属鉄は含まない)、弱い水質変成を受けており低結晶質の含水ケイ酸塩となっていること、彗星

塵の GEMS と比べ均質な Fe-Mg に富む組成であることが明らかとなった。同様に始原的炭素質コンドライトである MIL 090657 隕石 (CR) と NWA 1232 隕石 (CO) について TEM 観察を行ったところ、MIL 090657 隕石中にもよく似た GEMS 様で低結晶質の含水ケイ酸塩が含まれることが分かった (図 4) [9]。一方、NWA 1232 隕石中の非晶質ケイ酸塩は、低結晶質の含水ケイ酸塩であるが硫化鉄ナノ粒子のインクルージョンに乏しく、非晶質ケイ酸塩粒子間の隙間を埋めるように酸化鉄が形成しており、GEMS 様非晶質ケイ酸塩から水質変成が進んだと考えられる特徴を示した。異なる化学的グループ (CR, CO) の始原的隕石に非晶質ケイ酸塩が見られることは、GEMS 様非晶質ケイ酸塩が太陽系内に広く存在し、天体の主要な原材料となったことを支持する。また、いずれの隕石中の非晶質ケイ酸塩も水を含むことから、氷を含む (H<sub>2</sub>O スノーライン以遠の低温領域で集積した) 微惑星では、集積後初期に、氷が融けて生じた水による非晶質ケイ酸塩の含水化が起こっていたことが示唆された。

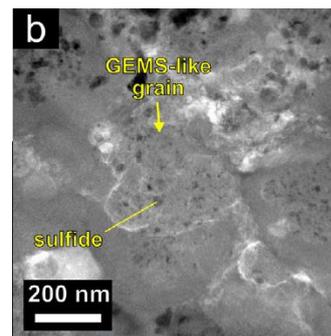


図 4. MIL 090657 隕石中の GEMS 様非晶質ケイ酸塩 [9].

## (2) 始原的隕石中の非晶質ケイ酸塩の加熱に伴う変化の解明

始原的炭素質コンドライトや彗星塵は試料の存在数・量が極めて少ない貴重な試料であるため、本研究では、比較的試料量の豊富な NWA 1232 隕石を用いて高温その場 TEM 観察を実施した。

NWA 1232 隕石から、非晶質ケイ酸塩 (低結晶質含水ケイ酸塩) を含む領域を FIB を用いて取り出して加熱チップ上に設置し、高温その場 TEM 観察を行った (図 5)。室温から 800°C まで 100°C ステップで昇温し、各温度で ~20 分間保持して組織観察、電子線回折パターンを取得し加熱に伴う変化を追跡した。加熱開始後 500°C 程度までは顕著な変化は見られなかったが、500°C ~ 800°C にかけて、低結晶質含水ケイ酸塩の脱水によるものと考えられる電子線回折パターンの変化や顕著な試料の変形が確認された (図 6)。また 800°C で温度を保持すると、低結晶質含水ケイ酸塩を置き換えて新たにケイ酸塩結晶ナノ粒子が形成する様子が観察された。このようなケイ酸塩結晶の形成は温度保持を始めてから 1 時間程度で顕著となり、時間経過と共に結晶が成長し結晶由来の電子線回折スポットが明瞭になっていく様子が確認された (図 6)。800°C で約 20 時間観察を続けたところ、非晶質ケイ酸塩の大部分が結晶化した。電子線回折パターンの解析等から、加熱によって生成したのはカンラン石の結晶であり、個々の結晶は 50nm 程度の大きさに成長していることが分かった。また加熱前後の元素分布を比較すると、硫化鉄の存在量が顕著に減少しており、硫黄などの揮発性成分が加熱により失われた可能性が示唆された。

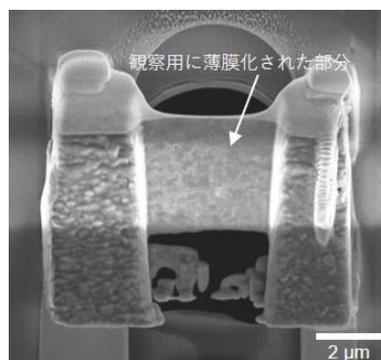


図 5. 加熱チップ上の NWA 1232 隕石試料。

熱変成の進んだ炭素質コンドライトのマトリクスは主にカンラン石結晶 (数百 nm ~ μm サイズ) からなり、非晶質ケイ酸塩マトリクスをもとに加熱による結晶化作用を受けて形成された可能性が考えられてきたが、上記の実験結果から、これを支持する物質科学的な証拠が得られた。一方で、例えば加熱実験中に揮発した硫黄成分の行先など、天体内のより大きなスケールでの加熱に伴う変化は今回の実験では検証できておらず、今後、その場観察とブロック状の大体積試料を使った加熱実験等を合わせて行い、微惑星の熱進化過程を調べる必要がある。

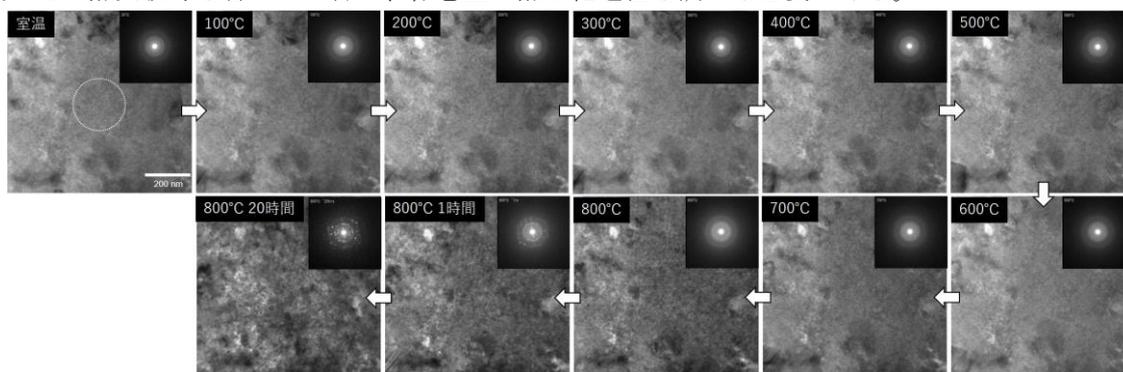


図 6. NWA1232 隕石中の低結晶質含水ケイ酸塩の加熱に伴う組織・電子線回折パターン変化。

### (3) 宇宙シンプレクタイトの成因の解明

Acfer 094 隕石観察の過程で、宇宙シンプレクタイト (COS: Cosmic Symplectite) と呼ばれ非常に重い酸素同位体組成を持つことで知られる希少な粒子<sup>[10]</sup>を見出した。初期太陽系には、<sup>16</sup>O に富むリザーバー (ガス相) と <sup>17,18</sup>O に富むリザーバー (H<sub>2</sub>O 氷) が存在したと考えられているが、特に後者の素性や分布はよく分かっていない。COS は <sup>17,18</sup>O に富むリザーバに由来する物質であり、太陽系の水の起源を調べる上でトレーサーとなる物質と考えられているが、研究例は乏しく成因は明らかでない。そこで、見出した COS 粒子について SR-XRD 撮影と TEM 観察を行い特徴を詳細に調べた。SR-XCT 撮影により、COS 内部に初めて Na 硫酸塩のインクルージョンを見出し、TEM 観察から、COS は Na 硫酸塩と Fe-Ni 金属が高温で反応することで形成したと考えられる Fe 酸化物、Fe 硫化物、Fe-Ni 硫化物からなる複雑な層状構造を呈することを明らかにした (図 7)。推定される COS 形成温度条件では、上述の加熱実験結果から、非晶質ケイ酸塩マトリクスの結晶化が進むと考えられるため、COS は母天体集積前に形成し、非晶質ケイ酸塩等とともに母天体に集積したと考えるのが妥当である。具体的な COS 形成領域の制約には至らなかったが、未解明だった COS の成因について新たな知見を得ることができた<sup>[11]</sup>。

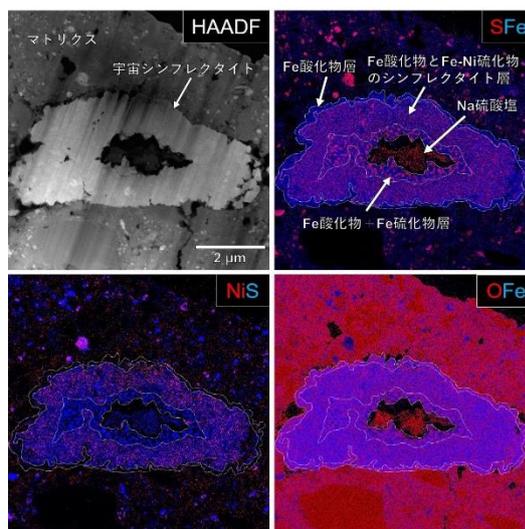


図 7. Acfer 094 隕石中に見つかった宇宙シンプレクタイト粒子<sup>[11]</sup>。

この他、様々な組成の非晶質ケイ酸塩の加熱による結晶化過程、より水質変成の進んだ隕石の加熱に伴う変化について知見を得るため複数の共同研究を行い、学会発表や論文発表等を行った<sup>[12, 13]</sup>。

#### <引用文献>

1. F. Kemper et al. (2004) *Astrophysical Journal*, 609, 826-837.
2. R. van Boekel et al. (2004) *Nature*, 432, 479-482.
3. Keller L. P. and Messenger S. (2011) *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, 5336-5365.
4. H. Leroux et al. (2015) *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 170, 247-265.
5. J. Matsuno et al. (2021) *Astrophysical Journal*, 911, 47.
6. M. Matsumoto et al. (2019) *Science Advances*, 5, eaax5078.
7. S. Sirono (2011) *Astrophysical Journal Letters*, 733, L41.
8. F. E. DeMeo and B. Carry (2014) *Nature*, 505, 629-634.
9. T. Obase et al. (2021) *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 312, 75-105.
10. N. Sakamoto et al. (2007) *Science*, 317, 231-233.
11. M. Matsumoto et al. (2022) *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 323, 220-241.
12. M. Mujin et al. (2021) *Journal of Crystal Growth*, 560-561, 126043.
13. M. Matsumoto et al. (2020) Japan Geoscience Union Annual meeting 2020, PPS10-P09.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Matsumoto Megumi, Tsuchiyama Akira, Nakato Aiko, Matsuno Junya, Miyake Akira, Kataoka Akimasa, Ito Motoo, Tomioka Naotaka, Kodama Yu, Uesugi Kentaro, Takeuchi Akihisa, Nakano Tsukasa, Vaccaro Epifanio	4. 巻 5
2. 論文標題 Discovery of fossil asteroidal ice in primitive meteorite Acfer 094	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Science Advances	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1126/sciadv.aax5078	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Obase Tomoya, Nakashima Daisuke, Choi Jisu, Enokido Yuma, Matsumoto Megumi, Nakamura Tomoki	4. 巻 312
2. 論文標題 Water-susceptible primordial noble gas components in less-altered CR chondrites: A possible link to cometary materials	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Geochimica et Cosmochimica Acta	6. 最初と最後の頁 75 ~ 105
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.gca.2021.08.012	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Matsumoto Megumi, Tsuchiyama Akira, Miyake Akira, Ito Motoo, Matsuno Junya, Uesugi Kentaro, Takeuchi Akihisa, Kodama Yu, Yasutake Masahiro, Vaccaro Epifanio	4. 巻 323
2. 論文標題 Three-dimensional microstructure and mineralogy of a cosmic symplectite in the Acfer 094 carbonaceous chondrite: Implication for its origin	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Geochimica et Cosmochimica Acta	6. 最初と最後の頁 220 ~ 241
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.gca.2022.02.024	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Megumi Matsumoto, Junya Matsuno, Akira Tsuchiyama, Yuri Fujioka, Tokoki Nakamura, Akira Miyake, Masahiro Yasutake, Shota Okumura, Kentaro Uesugi, Akihisa Takeuchi
2. 発表標題 Combined XRD-XCT-FIB-TEM analysis of experimentally heated Murchison CM chondrite
3. 学会等名 Japan Geoscience Union Meeting 2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yukina Hashimoto, Tomoki Nakamura, Megumi Matsumoto
2. 発表標題 Formation process of a multi-layered chondrule rim and a relationship of fine-grained rim and matrix in two LL chondrites
3. 学会等名 Japan Geoscience Union Meeting 2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松本恵、土山明、安武正展、三宅亮、上杉健太郎、竹内晃久、中野司、中村智樹
2. 発表標題 非加熱・実験加熱Murchison隕石の放射光X線CT
3. 学会等名 日本鉱物科学会2020年年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Megumi Matsumoto, Akira Tsuchiyama, Masahiro Yasutake, Akira Miyake, Kentaro Uesugi, Akihisa Takeuchi, Tsukasa Nakano, Tomoki Nakamura
2. 発表標題 Synchrotron radiation-based X-ray computed nanotomography of unheated and experimentally heated Murchison CM chondrite
3. 学会等名 Japan Geoscience Union Meeting 2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松本恵、土山明、中藤亜衣子、松野淳也、三宅亮、片岡章雅、伊藤元雄、富岡尚敬、兒玉優、上杉健太郎、竹内晃久、中野司、エピファニオ・バツカロ
2. 発表標題 Ultra porous lithology, a fossil asteroidal ice, in carbonaceous chondrite Acfer 094: Implication for parent body formation by icy dust agglomeration
3. 学会等名 82nd annual meeting of the meteoritical society (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松本恵、土山明、三宅亮、富岡尚敬、伊藤元雄、兒玉優、松野淳也、安武正展、中藤亜衣子、上杉健太郎、竹内晃久、中野司、エビファニオ・バッカロ
2. 発表標題 Acfer 094隕石中の宇宙シンプレクタイトのTEM観察
3. 学会等名 日本鉱物科学会2019年年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松本恵
2. 発表標題 隕石中の氷の痕跡とその母天体進化
3. 学会等名 日本惑星科学会, 衝突研究会, 天体の衝突物理の解明 (XVII) (招待講演)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	土山 明  (Tsuchiyama Akira)		
研究協力者	三宅 亮  (Miyake Akira)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
英国	The Natural History Museum, London			