

機関番号：14501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21740378

研究課題名(和文) 始原的隕石に含まれる酸素同位体異常物質の起源の解明

研究課題名(英文) Origin of oxygen isotopically anomalous material in carbonaceous chondrite

研究代表者

瀬戸 雄介 (YUSUKE SETO)

神戸大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：10399818

研究成果の概要(和文)：

炭素質コンドライト Acfer 094 のマトリックスに存在する異常な酸素同位体組成を持つ物質(COS)について、放射光 X 線回折実験(SR-XRD)および透過電子顕微鏡(TEM)による詳細な観察を行い、その生成条件を検討した。観察の結果、COS は酸化鉄と硫化鉄からなり、両相が数十ナノメートル程度のオーダーで虫食い状に入り組んだ組織を示していることが分かった。このような微細結晶が互いに入り組んだ構造は、両方の結晶が同時期に成長した共晶組織である可能性が高い。

研究成果の概要(英文)：

Chemistry and microstructure of the isotopically anomalous material (COS) in the carbonaceous chondrite Acfer 094 are studied using synchrotron-radiation X-ray diffraction (SR-XRD) and transmission electron microscopy (TEM). SR-XRD and TEM observations shows that COS grain consists of magnetite + pyrrhotite (+ minor pentlandite) with a symplectitic texture in tens nm scale. Such a nano-metered inter-growth texture may suggest the simultaneous and rapid crystal growth of the constituent minerals at the time of formation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：鉱物学

科研費の分科・細目：地球惑星科学・岩石・鉱物・鉱床学

キーワード：隕石、同位体異常、電子顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

酸素は固体を構成する最も存在度の高い元素であり、その同位体組成は物質の起源・生成環境を知る重要な手がかりを与える。通常、速度論に支配される反応に伴う同位体分別は、その同位体どうしの質量差に依存する。例えば酸素の場合、 ^{16}O に比べて ^{17}O の反応速度は遅く、さらに ^{18}O の反応速度は遅いため、地球標準海水(SMOW)と比べたずれ量 $\delta^{17}\text{O}$ を $(^{17}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{sample}} / (^{17}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{SMOW}} - 1$ と定義すれば、 $\delta^{18}\text{O}$ は $\delta^{17}\text{O}$ の2倍変化する。ほ

とんどの地球物質はこの割合で同位体分別が起きることが知られている。

ところが30年以上前にClayton博士らは、始原的隕石中の難揮発性物質(CAI)に、質量に依存しない酸素同位体異常があることを見出した。彼らの報告によればCAIの酸素同位体は $\delta^{17}\text{O}$ と $\delta^{18}\text{O}$ が比を約1に保ちながら、0‰から-50‰に分布しており“軽い”組成を持つ。このような同位体の不均質性は、 ^{16}O に富むリザーバと、 $^{17,18}\text{O}$ に富むリザーバの機械的混合過程が過去に存在したことを示しているが、そ

の状況・条件については今も熱心な議論が続いている。現在もっとも有力な仮説は、原始太陽系星雲に多量に存在したCOガスが紫外線の解離反応によって非質量依存型同位体分別が起こり、 $^{17,18}\text{O}$ に富む(重い) H_2O と、 ^{16}O に富む(軽い)COが生成したというモデルである。ところで、軽いリザーバを反映するのがCAIだとすれば、重いリザーバを反映した物質は存在するのか、あるいは、元々地球(標準海水)が重いリザーバを反映したものなのだろうか。

最近、Clayton博士らが提出した30年来の疑問を解く鍵になるかもしれない物質が申請者を含むグループによって発見された。後にCOS(cosmic symplectite)と名付けられたこの物質はAcfer 094という隕石のマトリックスに点在し、地球標準海水と比べた $\delta^{17,18}\text{O}$ が180%に及ぶ値を示す(図1)。これまで知られている惑星物質の中ではとびぬけて“重い”酸素同位体をもつ物質である。申請者が中心となってこの物質について微細組織観察を進めたところ、硫化鉄と酸化鉄の連晶組織(シンプレクタイト)を示す極めて特異なものであることがわかってきた。このような同位体組成だけでは議論しえない情報(微細組織や対称性)は物質の起源を明らかにする上で極めて重要である。このような背景から、本研究が緊急に取り組むべき課題であるとの着想に至った。

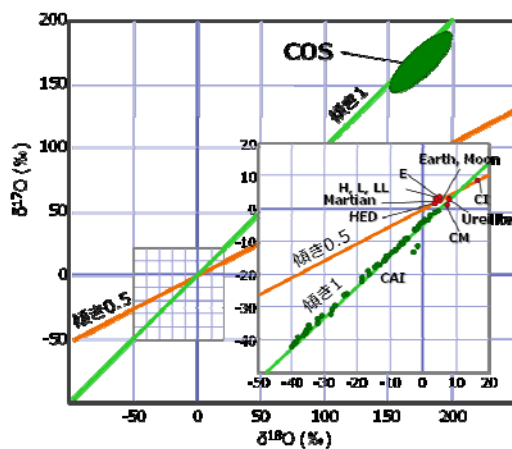


図1. 様々な物質の酸素同位体組成

2. 研究の目的

上述のような背景を踏まえて、本研究では、COSの鉱物相および微細組織を明らかにし、どのような加熱・冷却史をたどったのか、あるいはどのような化学反応を経たのかといったCOSの成長メカニズムを明らかにすることを最終目標として、具体的に以下の3つの目的を設定した。

(1) 微細試料加工技術の隕石への応用:

隕石試料は一般に体積が非常に少なく、如何にして試料を作成するかが研究の鍵を握

る。特に本研究対象であるCOSは、Acfer094のマトリックスにわずか $10\mu\text{m}$ のサイズで点在する非常に小さい物質である。また、COSは主にFe, S, O, Niといった元素からなり、(Fe,Ni):S:Oの比率はほぼ一定であるが、Fe:Ni比率は変動する。そのため、組成分析エリアと正確に一致した試料採取を行う必要がある。このような希少かつ貴重な物質の試料作製は惑星物質科学における大きな課題であった。そこで本研究では近年急速に発展しつつある集束イオンビーム(Focused Ion beam, FIB)加工装置と付随のマイクロサンプリング装置を用いた試料作成をおこない、高精度な試料作製法の確立を目指す。

(2) 放射光X線回折による結晶相の同定、および構造解析:

COS試料のサイズは $10\mu\text{m}$ に満たないため、通常のX線源では解析が極めて困難である。本研究では、放射光による強力なX線を利用した回折実験(Synchrotron Radiation X-Ray Diffraction, SR-XRD)をおこない、どのような結晶相で構成されているか、およびどのような格子定数をもつかを明らかにする。

(3) 電子顕微鏡による微細組織観察:

COSの組織はナノメートルスケールの鉱物相が混合したものである。この微細組織を分析装置付き透過型電子顕微鏡(Analytical Transmission Electron Microscopy, ATEM)によって観察し、結晶の組成の不均質性や粒子サイズ・形状、転位などの欠陥構造、界面などの様子を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) COSの分布と試料採取箇所の決定

Acfer 094隕石のマトリックスに分布する酸素同位体異常を示す物質COSは、特徴的な化学組成(Fe:O:S=4:4:1)を示すことが分かっているため、組成分析から比較的体積が大きいものを選びだすことで試料採取箇所を決定した。組成分析および表面観察にはエネルギー分散型X線分析装置付き走査電子顕微鏡(SEM-EDX, JEOL JSM-6480, 神戸大学)と電子線プローブマイクロアナライザ(EPMA, JEOL JXA-8900, 神戸大学)を用いた。

(2) FIBによる試料作成

上述の試料についてFIB加工装置(HITACHI FB-2100, 北海道大 および FEI Quanta 200 3Di, 京都大学)を用いて加工対象部分を30~40kVに加速したGa⁺イオンで掘削し、一辺が数ミクロン程度のブロック形状に切り出した。さらに、先端を細く加工したW(タングステン)の針でブロックを取り出し、ピラー状に加工したシリコンの上に固定する。このようにして作成した試料を放射光実

験ならびに電子顕微鏡実験に利用した。COSの組成はNiの含有量にバリエーションが見られるため、Niに富むもの(以下High-Ni COS)とNiに乏しいもの(以下Low-Ni COS)の両者について試料を作成した(表1)。

	Low-Ni COS	High-Ni COS		Low-Ni COS	High-Ni COS
Wt%			Oxide cation		
SiO ₂	0.30	n.d.	Si	0.12	-
FeO	22.60	22.00	Fe	24.47	24.24
Fe ₂ O ₃	50.20	48.90	Ca	0.1	0.07
CaO	0.20	0.10	O	32.97	32.39
Fe	14.10	12.10	Sulfide cation		
Ni	1.00	7.30	Fe	6.57	5.7
S	9.90	9.70	Ni	0.43	3.3
Total	98.20	100.20	S ≡	8	8
			Σ	24.69	24.31

表 1. FIB で採取した試料の化学組成

(3) 放射光 X 線回折実験

放射光実験は高輝度光科学研究センター SPring-8 の BL10XU および高エネルギー加速器研究機構 PF-AR NE1 で行った。一边が約 10 μ m のブロック状の試料を揺動させながら 15 μ m 程度にコリメートした単色 X 線(~0.4 \AA)を照射し、回折図形(デバイリングパターン)をイメージングプレートで 2 次元的に撮影した。X 線照射時間中に試料を回転揺動させることで、疑似的にランダム方位分布の多結晶体を再現し、統計的に偏りのない強度分布の回折図形を得ることができた。撮影した 2 次元強度データは申請者が開発した変換プログラムで強度-角度データに変換し、結晶相の同定、格子定数の精密化を行った。

(4) TEM による観察/分析

TEM用試料は上述のFIBで 100nm程度に薄膜化したのち、さらに低加速(~1kV)のAr⁺イオンを照射することで、Ga⁺イオン掘削中のダメージ層(非晶質層)を除去した。作成した試料は 200kV ATEM (JEOL JEM2010, 神戸大学)で予備観察をしたのち、300kV Ω フィルタ走査TEM(STEM, JEOL JEM-3200FSK, 九州大学超高压電顕室)を用いて、超高分解能像ならびに電子線回折図形を撮影した。

4. 研究成果

放射光X線回折実験(図 2)によってCOSを構成する結晶相の同定、格子定数の精密化を行ったところ、COSは酸化鉄や硫化鉄を含む複合相の集合体であることが分かった。High/Low-Ni COSは共に酸化鉄相として Magnetite (Mag, Fe₃O₄)を含む。また、High-Ni COSは硫化鉄相としてPentlandite ([Fe,Ni]₉S₈)を多く含むが、Low-Ni COS中の硫化鉄相はPyrrhotite (Fe₇S₈)からなることが分かった。X 線回折強度比を解析したところ、High-Ni COSの構成相体積比はMagnetite : Pentlandite が約 70 : 30 であり、Low-Ni COS では Magnetite : Pyrrhotite = 75 : 25 であった。

また、Low-Ni COS 中の magnetite は理想的

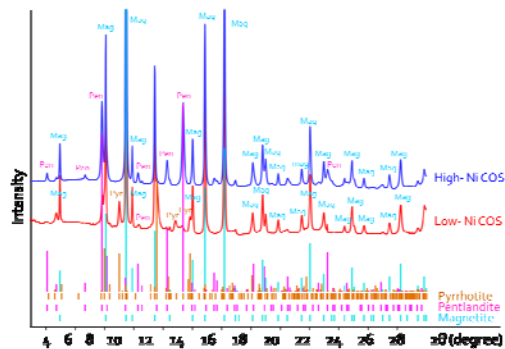


図 2. High/Low-Ni COS の X 線回折プロファイル

な格子定数を示すのに対し、High-Ni COS に含まれる Magnetite の格子定数はわずかに小さいことが分かった。そこで、電子線回折によって High-Ni COS 中の Magnetite の対称性を調べたところ、3 倍周期の超構造を持っていることが分かった(図 3)。これは、Magnetite 中の酸素格子欠陥位置が秩序化し、単位格子

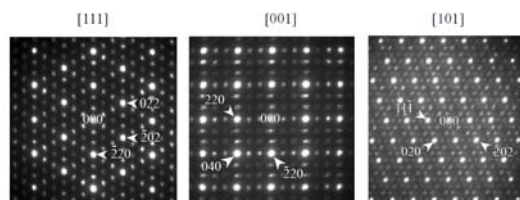


図 3. High-Ni COS に含まれる Magnetite の電子線回折図形。3 倍周期超構造に由来する回折スポットがみられる

が 3 \times 3 \times 3 に大きくなっていることを示している。このようなタイプの超構造はこれまで報告されておらず、特殊な条件下で COS が形成したことを示している。

次に STEM-EDX による元素マップを図 4 に

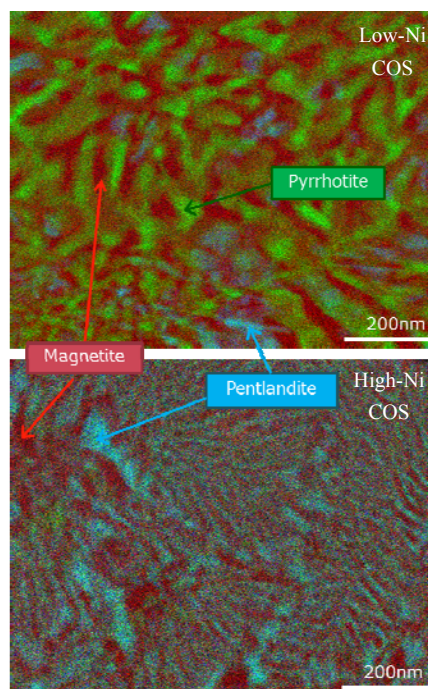


図 4. STEM による COS の元素マップ。RGB の各チャンネルはそれぞれ酸素、硫黄、ニッケル濃度を割り当てている。

示す。COS は Ni の含有量にかかわらず虫食い状組織(シンプレクタイト)を示していた。このようなナノメートルスケールの硫化鉄/酸化鉄シンプレクタイトは地球物質を含めてこれまで知られておらず、非常に特異な組織である。Low-Ni COS に比べて High-Ni COS のシンプレクタイト状組織は若干小さい傾向があった。

さらに硫化鉄-酸化鉄結晶間の境界に注目して高分解能像観察した(図 5)。Low-Ni COS については、Pyrrhotite と Magnetite の界面はスムーズな曲面(non-facet)であり、境界に非晶質相が存在せず直に接触していることが分かった。また、構成結晶の方向はランダムで結晶学的な方位関係は見られず、樹脂状結晶(dendrite)が絡み合ったような組織を示している。一方、High-Ni COS では Pentlandite が非晶質化しており、結晶由来のコントラストは観察されないが、界面はスムーズな曲線であった。非晶質化の原因は完全に特定できていないが、おそらく FIB による試料作成時のイオン衝撃か、TEM 観察中の電子線衝撃に伴うものだと考えられる。

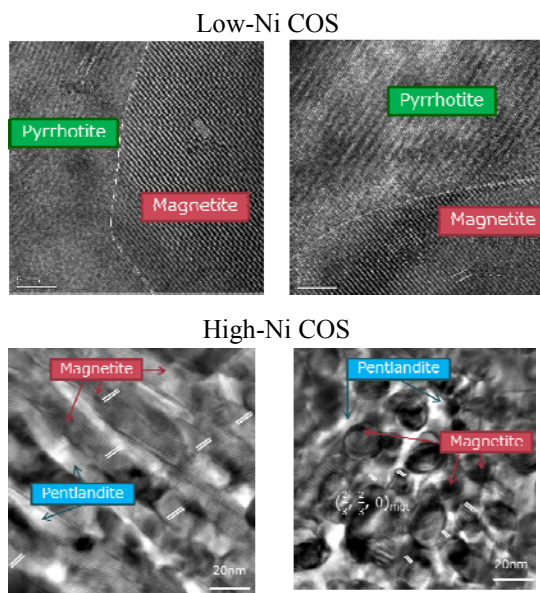


図 5. High/Low-Ni COS の高分解能像

以上の結果は、COS 構成相が単に機械的に混合したのではなく、同時期に成長したことを示している。すなわち、この組織は溶融急冷に伴う共晶組織である可能性が高い。さらに COS の形成過程に制限を与えるためには、模擬物質を用いた再現実験が極めて重要であると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件) 全て査読有

- ① 瀬戸 雄介, 浜根 大輔, 永井 隆哉, 佐多 永吉. (2010, Aug) X線回折実験における統合解析支援ソフトウェアの開発. 高圧力の科学と技術, 20 巻 3 号 269-276.
- ② Seto Y., Nishio-Hamane D., Nagai T., Sata N., and Fujino K. (2010) Synchrotron X-ray diffraction study for crystal structure of solid carbon dioxide CO₂-V. Journal of Physics: Conference Series, doi: 10.1088/1742-6596/215/1/012015.
- ③ Sugita M., Tomeoka K., Seto Y. (2009) Sodium-metasomatism of Ca-Al-rich inclusions in the anomalous carbonaceous chondrite Ningqiang. Journal of Mineralogical and Petrological Sciences, 104, 296-300.
- ④ Maeda M, Tomeoka K, Seto Y. (2009) Early aqueous alteration process in the QUE97990 and Y791198 CM carbonaceous chondrites. Journal of Mineralogical and Petrological Sciences, 104, 92-96.

[学会発表] (計 1 4 件)

瀬戸 雄介, 藤 昇一, 坂本 直哉, 冨本 尚義. Acfer 094 隕石中の酸素同位体異常物質 COS の高分解能像観察と成因の考察. 日本鉱物科学会 2010 年年会, 2010 年 9 月 23-25 日, 島根県松江市 島根大学.

- ① Seto Y. Crystallographic preferred orientation analyses using two-dimensional X-ray diffraction pattern. 8th International Workshop on Water Dynamics, March 8-10 2011, Sendai International hall, Japan.
- ② 瀬戸 雄介, 浜根 大輔, 永井 隆哉, 甕 聡子. 平面 IP 上のデバイリング解析による結晶の配向性の評価. 第 51 回高圧討論会, 2010 年 10 月 20-22 日, 宮城県 仙台市 戦災復興記念館.
- ③ 瀬戸 雄介, 藤 昇一, 坂本 直哉, 冨本 尚義. Acfer 094 隕石中の酸素同位体異常物質 COS の高分解能像観察と成因の考察. 日本鉱物科学会 2010 年年会, 2010 年 9 月 23-25 日, 島根県松江市 島根大学.
- ④ 井上 美幸, 瀬戸 雄介, 留岡 和重, 平島 崇男, 下林 典正, 野口 直樹, 大井 修吾, 小林 記之. CK 隕石の斜長石の鉱物学的特徴と熱・衝撃履歴. 日本鉱物科学会 2010 年年会, 2010 年 9 月 23-25 日, 島根県松江市 島根大学.
- ⑤ Seto Y., Nishio-Hamane D., Nagai T., Fujino K. Crystal structure of solid carbon dioxide CO₂-V: a possible host for subducted carbon in the lower mantle, 日本地球惑星科学連合 2010 年大会, 2010 年 5 月 23-28 日, 幕張メッセ 国際会議場.

- ⑥ 前田 誠, 留岡 和重, 瀬戸 雄介. CMコンドライト中のマグネタイトに富むクラスト:CM母天体における水質変成環境の考察. 日本地球惑星科学連合 2010 年大会, 2010 年 5 月 23-28 日, 幕張メッセ 国際会議場.
- ⑦ Seto Y., Crystal structure of solid carbon dioxide CO₂-V at high-pressure conditions. WINPTech 2009, Dec. 1-2 2009, Kobe University Centennial Hall, Japan.
- ⑧ 瀬戸 雄介, 浜根 大輔, 岡田 卓, 八木 健彦, 永井 隆哉. 高圧下における二酸化炭素(CO₂-V)の結晶構造. 日本鉱物科学会 2009 年会, 2009 年 9 月 8-10 日, 北海道大学.
- ⑨ 前田 誠, 留岡 和重, 瀬戸 雄介. CMコンドライト中のマグネタイトに富むクラスト:CM母天体における水質変成環境の考察. 日本鉱物科学会 2009 年会, 2009 年 9 月 8-10 日, 北海道大学.
- ⑩ 関川 知里, 留岡 和重, 瀬戸 雄介. マーチソン CM隕石の衝撃実験回収試料中の割れ目: 衝撃圧との定量的関係. 日本鉱物科学会 2009 年会, 2009 年 9 月 8-10 日, 北海道大学.
- ⑪ 森永 慎也, 大西 市朗, 留岡 和重, 瀬戸 雄介. カンラン石の水熱変成実験: コンドライトの水質変成におけるpHの効果. 日本鉱物科学会 2009 年会, 2009 年 9 月 8-10 日, 北海道大学.
- ⑫ 井上 美幸, 留岡 和重, 瀬戸 雄介. 強い熱・衝撃変成を受けたCKコンドライトの斜長石の形成履歴. 日本鉱物科学会 2009 年会, 2009 年 9 月 8-10 日, 北海道大学.
- ⑬ 梅原 まり子, 桐石 美帆, 留岡 和重, 瀬戸 雄介. NWA 1232 CO3 コンドライトに見つかった第 4 の岩相: 他岩相との形成履歴の比較. 日本鉱物科学会 2009 年会, 2009 年 9 月 8-10 日, 北海道大学.
- ⑭ Seto Y., Hamane D., Nagai T., Fujino K.. (2009) Synchrotron X-ray diffraction studies on solid carbon dioxide CO₂-V. International conference on high pressure science and technology, July 26-31 2009, Tokyo International Exchange Center, Japan.

[その他]

ホームページ等

<http://pmsl.planet.sci.kobe-u.ac.jp/~seto>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

瀬戸 雄介 (YUSUKE SETO)

神戸大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号: 10399818

(2) 研究分担者

なし
(3) 連携研究者
なし