

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 1 日現在

機関番号：14501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25800294

研究課題名(和文)長石のカソードルミネッセンスを用いた衝撃変成作用の解明

研究課題名(英文)Clarification of shock metamorphism using cathodoluminescence of feldspar

研究代表者

鹿山 雅裕 (Kayama, Masahiro)

神戸大学・理学(系)研究科(研究院)・研究員

研究者番号：30634068

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：天体衝突時の圧力や温度、保持時間を理解することで、隕石が受けた衝撃変成作用の詳細を把握することが可能となり、さらにこれらは太陽系形成や生命誕生を紐解く重要な鍵となる。従来手法では、各パラメーターを定量的に評価することは困難であったものの、本研究から月や火星隕石を構成する長石のカソードルミネッセンス特性と圧力とに密接な関係性を見出すことができ、高圧実験により得られた長石の青色発光と圧力との検量線を用いて、天体衝突時の衝撃圧力と圧力保持時間を推定するに至った。さらに、月や火星隕石の衝撃圧力を系統的に評価することに成功し、月や火星表面で生じた天体衝突過程の全容が明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Shock pressure, temperature and the duration time of impact event in Moon and Mars are important parameters that need to interpret the collisional history of asteroid and planetesimal, and provide vital information on formation process of early solar system and origin of life during late heavy bombardment. However, it is difficult to estimate these parameters quantitatively by conventional methods such as reflective index and phase diagram of high-pressure minerals. In this study, we successfully developed new shock pressure barometer using cathodoluminescence of feldspar, based on high-pressure experiments. There is a positive correlation between blue luminescence intensity and pressure on feldspar by high-pressure experiments, and therefore the calibration curve allow us to evaluate shock pressure and the duration during shock metamorphism on feldspar in lunar and martian meteorite. This should be progressively helpful for understanding the collision history on Mars and Moon.

研究分野：数物系科学

キーワード：カソードルミネッセンス 隕石 長石 天体衝突 高圧実験 火星 月

1. 研究開始当初の背景

(1) 太陽系における天体の衝突過程を理解することは、ジャイアント・インパクトによる初期地球と月の形成過程の解明や後期重爆撃期における隕石群の衝突と生命誕生の解釈、さらには火星表面に分布するクレーターの形成過程の推定など太陽系形成史を紐解く重要な鍵となる。天体衝突による衝撃変成作用を明らかにする上で、天体衝突時に各種隕石が受けた衝撃圧力、温度ならびに保持時間を評価することは非常に重要な課題であるにもかかわらず、従来の手法、例えば屈折率法や相平衡図を用いた高圧鉱物の組み合わせでは、非破壊かつ高空間分解能でこれらのパラメーターを定量的に評価することは困難である。そのため、現在までに発見されている隕石のうちの一部にしか衝撃圧力、温度ならびに保持時間の推定は適用されていない。

(2) 天体衝突時には数から数十 GPa もの高い圧力と数百度までに及ぶ温度が発生することから、隕石を構成する鉱物の結晶構造中に構造欠陥や転位、双晶が生成され、また高圧・高温条件下では鉱物のガラス化が生じることが知られている。このような構造欠陥の生成やガラス化を評価する上で分光分析は有効な手段とされているものの、ラマン分析や赤外吸収分析では欠陥の生成やガラス化の進行に伴い信号が微弱になるため、定量評価は難しいとされてきた。そのため、本研究では非破壊かつ高空間分解能(数 μm)で結晶構造に内在する構造欠陥を鋭敏かつ容易に検出することのできるカソードルミネッセンス(Cathodoluminescence: CL)に注目し、隕石に普遍的に含まれる発光鉱物である長石の CL から衝撃圧力ならびに圧力保持時間の定量評価を試みた。

2. 研究の目的

(1) 衝撃変成作用を理解する上で重要なパラメーターのうち、衝撃圧力ならびに圧力保持時間は隕石などの細粒物質においてもその分布は均一であるとされている。このことから他のパラメーターと比べて値の定量化が比較的容易と考えられる。よって、様々な隕石に普遍的に存在している長石を対象に動的ならびに静的圧縮実験から試料に既知の圧力保持時間で加圧を行い、各種高圧実験の回収試料の CL 分析から衝撃変成作用を受けた長石の発光特性を明らかにする。

(2) 月や火星などの隕石に含まれる長石は特異的な発光を有することが先行研究により確認されていることから、衝撃変成作用が実際に隕石に分布する長石に何らかの影響を及ぼしていることは間違いない。しかし、この特異的な発光特性を定量的かつ体系的に記載した報告例は無いことから、CL 分光分析装置ならびに CL 画像撮影装置を用いて実際の隕石に分布する長石の CL をキャラクタリゼーションする。さらに、各種高圧実験の回収試料から得られた CL データと比較す

ることで、実際に月や火星隕石が被った衝撃圧力ならびに圧力保持時間を定量的に評価する。

3. 研究の方法

(1) 長石の中でもカリウム成分に富むサニディン、ナトリウムに富むアルバイト、カルシウムに富むアノサイトならびにナトリウムとカルシウムの中間成分であるアンデシンを対象に一段式火薬銃を用いた動的圧縮実験ならびにダイヤモンドアンビルセルによる静的圧縮実験を試みた。10 から 40 GPa の範囲を 10 GPa 置きに各種長石試料に加えた。圧力保持時間については、動的圧縮実験は 10^{-6} s、静的圧縮実験は 10^2 から 10^3 s の条件とした。また、実際の衝撃変成作用では減圧後の残留温度が物性に大きな影響を及ぼすことから、各種高圧実験での加圧後の試料に対して加熱実験を行った。

(2) 衝撃圧力ならびに圧力保持時間の定量的な評価を行う上で、隕石試料として月隕石である NWA4734 を、火星隕石として Dhofar 019、NWA2975、Shergotty および Yamato 000593 を用いた。各種隕石にはナトリウムに富むアルバイトとカルシウムに富むアノサイトが主に含まれており、微量ではあるもののカリウムに富むカリ長石も存在する。また、一部の火星隕石では衝撃変成作用により生じる高圧・高温条件により生成した長石ガラス(マスケリナイト)が産出する。

(3) 高圧実験の回収試料ならびに各種隕石に含まれる長石の CL 測定には、走査型電子顕微鏡に回折格子型分光器を組み込んだカソードルミネッセンス分光装置を用いた。同装置は回折格子による波長分解が可能であることから、高分解能での CL スペクトル分析を実現する。さらに、高感度の CL 画像撮影装置もあわせて組み込んでおり、CL 強度分布を波長分解した CL 画像として取得することもできる。得られた CL スペクトルに対して波形分離解析を行い、発光成分の検出ならびに発光特性(発光強度、半値幅ならびにピーク位置)の定量化を行う。

4. 研究成果

(1) 衝撃変成作用が各種長石の発光特性に及ぼす影響を明らかにするべく、一段式火薬銃を用いた動的圧縮実験ならびに DAC による静的圧縮実験を行い、回収試料の CL 像観察ならびに CL スペクトル測定を試みた。出発試料であるサニディン、アルバイト、アノサイトおよびアンデシンは CL 像においてそれぞれ青、赤、黄および白色発光を示す。このうち、サニディン、アルバイトおよびアノサイトの発光分布は均一であるものの、アンデシンについては光学および電子顕微鏡において認められるラメラ構造に対応して発光強度が変化する。各長石試料に対して一段式火薬銃による動的圧縮実験を行ったところ、10 GPa の条件で加圧した試料では CL 像において発光挙動に変化はほとんどない。一方、20 GPa の回収試料では各長石に共通し

て脈状の幅数 μm 程度の顕著な青色発光領域が認められる。この脈状発光領域に対してラマン分光分析を行った結果、560 および 610 cm^{-1} 付近にブロードなバンドスペクトルが認められ、これは先行研究で報告されている長石ガラスのスペクトルパターンに一致する。さらに、30 GPa 以上の回収試料における CL 像観察から、顕著かつ発光強度の均一な青色発光が認められた。各回収試料ともラマン分光分析から長石ガラスに特徴的なスペクトルパターンがいずれの領域からも検出された。これらのことから、長石の発光挙動は種類を問わず、ガラス化に伴い強い青色発光強度が顕著になる傾向を見出すことができた。さらに各長石の回収試料に対して CL スペクトル測定を試みた。出発試料である各長石には 400-420 および 720-740 nm 付近にブロードなピークが認められる。先行研究から青色領域の発光は Al 欠陥中心、 Ti^{4+} 不純物中心ならびに Eu^{2+} 不純物中心に、赤色から赤外領域の発光は T 席の Fe^{3+} 不純物中心に帰属される。さらにアルバイト、アノーサイトおよびアンデシンには 560 nm 付近にブロードなバンドを有し、これは Mn^{2+} 不純物中心に起因する。これらの発光は動的圧縮実験による衝撃圧力の増加に伴い減少し、20 GPa 以上の試料において発光が完全に消失する。一方、10 GPa 以上の回収試料では、出発試料に認められなかった 440 nm 付近のピークが検出された。さらに、20 GPa 以上の回収試料においては 330 および 380 nm 付近にスペクトルピークが認められ、その発光強度は衝撃圧力に依存することが判明した。得られたスペクトルデータについては発光特性の定量化を行うべく、波形分離解析を試みた。出発試料のスペクトルに対する波形分離解析の結果、3.05、2.81、2.20 および 1.6-1.7 eV の発光成分を検出するに至った。これをもとに、動的圧縮実験の回収試料に対してもスペクトルの波形分離解析を行った。その結果、出発試料では検出されなかった 2.95、3.26 および 3.88 eV の発光成分が新たに確認することができた。これら三つの発光成分のうち、2.95 eV は 10 GPa の回収試料においても認められることから長石およびガラスの両方に共通して認められる構造欠陥が原因と示唆される。一方、3.26 と 3.88 eV はラマン分析において長石ガラスと判断される領域にのみ検出されることからガラス化に伴い生成される構造欠陥に起因すると考えらえる。積分強度は衝撃圧力に正の相関関係を有する。また、長石の Si 含有量にも依存し、同じ衝撃圧力の条件では、Si 含有量にほとんど差の無いサニディンとアルバイトの各成分における積分強度は同程度であるものの、Si 成分が多いアノーサイトやアンデシンの積分強度は高く、さらにアノーサイトに関しては強度の増加が 30 から 40 GPa の範囲において飽和している。これらのことから、動的圧縮実験の回収試料にのみ検出される発光成分は衝撃変

成作用により生成される構造欠陥に起因し、2.95 eV については Si 四面体の構造の歪みにより生成される欠陥中心に、3.26 および 3.88 eV については長石のガラス化に伴い Si 四面体の結合が破断して生成される欠陥中心に帰属される。

(2) 長石試料のうち、単結晶かつ試料処理が容易なサニディンおよびアルバイトに関しては DAC による静的圧縮実験を併せて行っており、回収試料の CL 像ならびに CL スペクトルを測定した。静的圧縮実験による圧力の増加に伴いサニディンおよびアルバイトの CL 像ともに発光強度の不均一性が顕著になる傾向がみられた。これは DAC 内の圧力および歪の分布に不均一性が生じていることが原因と考えられる。25-30 GPa の回収試料における CL 像では部分的に青色発光の強い領域が認められ、さらに 30 GPa 以上の試料では顕著な青色発光のみ認められた。圧力の値は異なるものの静的圧縮実験による回収試料の CL 像観察からも動的圧縮実験と同様の発光挙動の変化が認められた。各回収試料に関して CL スペクトル測定を行った結果、30 GPa 以下の試料においては 400-420、560 および 720-740 nm 付近のピークが認められるものの、それ以上の圧力ではこれらの発光は検出されない。ラマン分光分析によりこの圧力で長石がガラス化していることが判明した。さらに 30 GPa 以上の試料において 330 および 380 nm 付近にピークが認められた。これら二つのピークは静的圧縮実験の圧力の増加に伴い発光強度が顕著になる。サニディンおよびアルバイトの回収試料から得られた CL スペクトルに対しても波形分離解析を行い発光成分の定量化を試みた。やはり、動的圧縮実験からの回収試料と同様に 2.95、3.26 および 3.88 eV 付近に発光成分が検出され、各成分の積分強度は圧力とよい正の相関を有する。動的圧縮実験により得られた検量線と比較すると、同じ圧力条件では、静的圧縮実験の試料のほうが動的圧縮実験よりも高い積分強度を示す。さらに、静的圧縮実験の圧力保持時間が異なる試料 (10^2 および 10^3 s) の発光強度を比較したところ、圧力保持時間の長い試料の方が各成分の積分強度が高い傾向を示した。このことから、上記した三つの発光成分は圧縮過程の差に依存せず加圧により共通して生成されるものの、その構造欠陥の欠陥密度は加圧時の圧力、圧力保持時間および長石の Si 含有量に依存することが判明した。実際の隕石における圧力保持時間は 10^{-2} から 10^0 s であることから、隕石に含まれる長石の化学組成に適した動的ならびに静的圧縮実験から得られた検量線を選定することで、隕石が受けた衝撃圧力範囲を決定することが可能となる。

(3) 衝撃変成作用を受けた月ならびに火星隕石に存在する斜長石ならびにカリ長石に対して CL 像観察ならびに CL スペクトル測定を行った。CL 像観察において、先行研究によ

り衝撃変成作用の程度が高いと推定されている火星隕石 NWA2975 および Shergotty の斜長石は均一な赤紫色発光を示し、中程度の火星隕石 Dhofar 019 および月隕石 NWA4734 は赤紫色と黄色発光を有する粒子が認められ、程度が低い Yamato 000593 は全て黄色発光の斜長石からなる。一方でカリ長石については全て青色発光を有するものの、衝撃変成作用の程度が高い隕石ほど発光強度は強いように見える。各隕石の斜長石を対象に CL スペクトル測定を行った結果、Yamato 000593 の斜長石およびカリ長石には共通して 400-420 nm および 720-740 nm 付近にピークを有し、斜長石のみ 560 nm 付近にもピークが存在する。その他の中程度ならびに高程度の衝撃変成作用を受けた隕石に含まれる斜長石およびカリ長石は共に 330、380 および 440 nm 付近にピークを有し、斜長石のみ 620 nm 付近にもピークを示す。ラマン分光分析から、これら紫外から青色領域に認められるピークを有する斜長石およびカリ長石はすべて長石ガラスに同定される。得られた CL スペクトルに対する波形分離解析から、やはり動的ならびに静的圧縮実験からの回収試料と同様に 2.95、3.26 および 3.88 eV の発光成分が検出された。これら発光成分の積分強度をもとに、動的圧縮実験から得られた検量線を用いて圧力推定すると、低程度の Yamato 000593 は約 7 GPa、中程度の Dhofar 019 は約 26 GPa、高程度の Shergotty は約 31 GPa、NWA2975 は約 34 GPa と推定された。これは動的圧縮の回収試料をもとに評価されている屈折率法の値と調和的である。さらに、静的圧縮実験から得られた検量線を用いて圧力推定すると、得られた値は動的圧縮実験と比べて全体的に 5-10 GPa ほど低く見積もられる。これらのことから、隕石が受けた衝撃圧力を構成鉱物の物性をもとに推定する上で、圧力保持時間の評価が極めて重要であることが言える。現在まで用いられている隕石やインパクト・クレーター試料の衝撃変成作用の評価は主に動的圧縮実験の結果のみをもとに評価されているため、相対的な評価である衝撃変成度については全体的に正しい判断と考えられるが、絶対的な衝撃圧力スケールについては最大圧力が 50-90 GPa と今では現実的に起こりえない値と考えられている。これについては、圧力保持時間を考慮していないことが原因であり、衝撃圧力スケールの見直しが必要である。

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 5件)

Y. Tsuchiya, M. Kayama, H. Nishido, Y. Noumi, Electron irradiation effects on cathodoluminescence in zircon, *Journal of Mineralogical and Petrological Science*, 査読有、109 巻、2014、18 - 22

D. Kaushik, P. P. Chakraborty, Y. Hayasaka, M. Kayama, S. Saha, K. KIMURA, c. 1450 Ma regional felsic volcanism at the fringe of the East Indian Craton: constraints from geochronology and geochemistry of tuff beds from detached sedimentary basins, *Geological Society*, 査読有、43 巻、2015、207-221

M. Kayama, H. Nishido, S. Toyoda, K. Komuro, A. A. Finch, M. R. Lee, K. Ninagawa, Cathodoluminescence of alkali feldspars and radiation effects on the luminescent properties, 査読有、99 巻、2014、65-75

M. Kayama, H. Nishido, S. Toyoda, K. Komuro, A. A. Finch, M. R. Lee, K. Ninagawa, Response of cathodoluminescence of alkali feldspar to He⁺ ion implantation and electron irradiation, *Geochronometria*, 査読有、40 巻、2013、244-249

A. Gucsik, T. Endo, H. Nishido, K. Ninagawa, M. Kayama, S. Berczi, S. Nagy, P. Abraham, Y. Kimura, H. Miura, I. Gyollai, I. Simonia, P. Rozsa, J. Posta, D. Apai, K. Mihalyi, M. Nagy, U. Ott, Cathodoluminescence microscopy and spectroscopy of forsterite from Kaba meteorite: An application to the study of hydrothermal alteration of parent body, 査読有、48 巻、2013、2577-2596

(学会発表)(計 7件)

鹿山雅裕、富岡尚敬、関根利守、宮原正明、Götze Jens、西戸裕嗣、大谷栄治、小澤信、月隕石 NWA2727 における高圧鉱物と天体衝突史の解明、日本鉱物科学会 2014 年年会、2014.9.17、熊本大学(熊本)

M. Kayama, H. Nishido, T. Sekine, N. Tomioka, S. Kaneko, M. Miyahara, E. Ohtani, S. Ozawa, Y. Katoh, K. Ninagawa, Formation process of maskelynite in meteorite analyzed by cathodoluminescence spectroscopy and microscopy, The 21th General Meeting of the International Mineralogical Association, 2014.9.1、Johannesburg (South Africa)

鹿山雅裕、富岡尚敬、関根利守、Götze Jens、西戸裕嗣、大谷栄治、宮原正明、小澤信、月隕石におけるシリカ多形の形成過程の解明、日本地球惑星科学連合 2014 年大会、2014.5.1、パシフィコ横浜(神奈川)

M. Kayama, H. Nishido, T. Sekine, E. Ohtani, M. Miyahara, Quantitative application of cathodoluminescence microscopy and spectroscopy to earth and planetary sciences, CORALS-2013 Conference on Raman and Luminescence Spectroscopy in the Earth Sciences, 2013.07.04、Vienna (Austria)

鹿山雅裕、大谷栄治、宮原正明、金子詳平、西戸裕嗣、関根利守、小澤信、蜷川清隆、

平尾直久、微小部分分析を用いた隕石中のザイフェルタイトの記載、高圧討論会 2013.11.16、朱鷺メッセ(新潟)

鹿山雅裕、大谷栄治、宮原正明、金子詳平、西戸裕嗣、関根利守、小澤信、蜷川清隆、平尾直久、非破壊・微小部分分析によるシリカ高圧相の同定と記載、日本鉱物科学会 2013 年年会、2013.9.11、筑波大学(茨城)

鹿山雅裕、大谷栄治、宮原正明、金子詳平、西戸裕嗣、関根利守、小澤信、蜷川清隆、平尾直久、ラマンおよびカソードルミネッセンス分光分析を用いたシリカ高圧相の同定、日本地球惑星科学連合 2013 年大会、2013.05.20、幕張メッセ(千葉)

〔図書〕(計 0 件)

なし

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

なし

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

取得状況(計 0 件)

なし

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鹿山 雅裕(KAYAMA, Masahiro)

神戸大学・大学院理学研究科・惑星学専攻・
研究員

研究者番号: 30634068

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: