

平成 30 年 5 月 22 日現在

機関番号：82706

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03750

研究課題名(和文) 欠陥場におけるマンタル鉱物中の原子拡散プロセスの解明

研究課題名(英文) Atomic diffusion in defect fields in mantle minerals

研究代表者

富岡 尚敬 (TOMIOKA, Naotaka)

国立研究開発法人海洋研究開発機構・高知コア研究所・主任技術研究員

研究者番号：30335418

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,300,000円

研究成果の概要(和文)：ケイ酸塩鉱物中の欠陥場における陽イオン拡散を明らかにするため、天然試料と実験回収試料について、透過電子顕微鏡を中心とするナノスケールでの微細組織・結晶構造・元素分布の解析を行った。特に、天然の輝石とカンラン石の欠陥中のFeイオンの拡散現象を検討した結果、結晶中の欠陥構造である転位と積層欠陥が、高速拡散路として重要な役割を果たすことが定性的ながら示された。また、本研究課題の一部として隕石鉱物の欠陥構造の記載を行う過程で、輝石とカンラン石のそれぞれについて新高圧相を発見し、マンタルに沈み込む海洋プレート内の高圧相転移メカニズムについて、新たな知見が得られた。

研究成果の概要(英文)：We have performed nanoscale observations of natural and synthetic silicate minerals by transmission electron microscopy to clarify cation diffusion processes in their defect fields. Based on relationships between defect structures and elemental distributions in the samples, it was qualitatively revealed that dislocations and stacking faults behave as a high-speed diffusion path within mineral grains. In addition, during characterization of the defect structures, we incidentally discovered new high-pressure phases of olivine and pyroxene, which provide some insights for better understanding of transformation mechanisms of silicate minerals in subducting lithospheres into the Earth's mantle, in shocked meteorites.

研究分野：鉱物学

キーワード：欠陥 マンタル鉱物 原子拡散 透過電子顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

鉱物中のイオンの移動プロセスは地球内部物質の元素分布とレオロジーを規制する最も基礎的なパラメーターの一つである。これまで、さまざまな造岩鉱物について構成イオンの自己拡散・相互拡散係数の測定が活発に行われてきた。実際に地球内部を構成している物質は、これらの鉱物粒子が組み合わさった多結晶体であり、体拡散だけではなく、粒界における拡散と濃集も非常に重要な要素である。拡散実験によりこれらの拡散係数の知見が蓄積され、地球内部の岩石の熱履歴や元素分布の解析に用いられてきた。一方で、天然の鉱物の構造は決して完全ではなく、線欠陥(転位)や面欠陥(積層欠陥・双晶など)を持つことが少なくない。そのため、鉱物の欠陥は、イオンの拡散について粒界と同等な役割を果たしている可能性がある。

2. 研究の目的

研究代表者は 20 年に渡って様々な鉱物試料の微細組織観察を経験する中で、マントル鉱物のほとんどは線欠陥だけでなく、多様な面欠陥をも形成しやすいことを目の当たりにした。このことは、地球深部では線欠陥の二次元的ネットワークに加え、面欠陥が原子の重要な高速拡散路としての役割を果たし、マントル岩石中の体拡散を支援する効果を持っているという発想を得た。本研究では、上部マントルからマントル遷移層にかけての主要構成鉱物(輝石・カンラン石とそれらの高压相)において、線欠陥と面欠陥のキャラクター化を行い、これらの欠陥に対して溶質元素である陽イオンがどのように分布するかを、天然・拡散実験試料の高空間分解能分析により検証することを目的とした。

3. 研究の方法

天然の輝石・カンラン石については、研磨片または研磨薄片にした試料を、走査電子顕微鏡(SEM)を用いて組織観察を行うと共に、エネルギー分散型X線分光装置(EDS)により元素マップを取得し、粒子全体の陽イオンの二次元分布を確認した。その後、目的の部位を集束イオンビーム装置(FIB)とアルゴンイオンミリング装置により超薄切片化した。超薄切片試料は分析透過電子顕微鏡(TEM)を用いて、サブミクロンスケールでの高分解能像と電子線回折像の観察を行うことで、欠陥のキャラクター化を行った。さらに、欠陥近傍の領域にて高角度環状暗視野(HAADF-STEM)法による原子番号コントラスト像とEDSによるX線マッピングで元素分布を調べた。

カンラン石の転位への鉄の濃集実験には、出発物質として 10^{17}cm^{-2} の転位密度を持つカンラン石をグリッグス変形装置で合成した後、雰囲気コントロール炉にて、FMQ-IW バッファ

ーの酸素分圧、1200~1400 の条件の下、最大 1 週間程度の加熱を行った。回収試料は超薄切片化にして、TEM-EDS で転位近傍の Fe/(Mg+Fe)比プロファイル分析を行った。

4. 研究成果

本研究課題では、(1, 2)天然の輝石とカンラン石の欠陥中の Fe イオン濃度プロファイルの観察、(3) Fe イオン拡散を伴う面欠陥形成による新しいカンラン石高压相転移の発見、(4)カンラン石の転位への Fe 濃集の検証、を試みた。また、副次的ではあるが、(5)輝石の新高圧相の発見についての成果が得られた。以下に個々の概要を述べる。

(1) 普通コンドライトである Felt (L3), NWA7676(LL3)隕石のコンドリユルに含まれるエンスタタイト(MgSiO₃ 輝石)の粒子中に縞状の Fe ゾーニングを見出した。この粒子には、高密度の(100)面上の積層欠陥がみられ、それらは Fe に富むゾーニングの配向と一致する(図1)。このことは、積層欠陥面が Fe イオンの高速拡散路としての役割を果たしている可能性を示唆する。

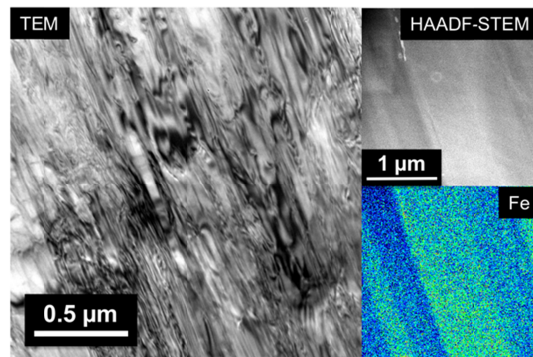


図1 Felt 隕石のエンスタタイト中の(100)面欠陥に沿った Fe の縞状ゾーニング

(2) マリアナ前弧の蛇紋岩海山から採取したカンラン石試料について、欠陥組織観察と元素マッピングを行った。蛇紋石化(含水化)の進行に伴い、残存するオリピン中の転位線に沿って Fe イオンが選択的に拡散濃集する現象(パイプ拡散)を高空間分解能で直接観察することができた。上部マントルのカンラン石の変形で形成される結晶亜粒界は、Fe や H イオンの高速拡散路として重要な役割を果たしている可能性が高い。

(3) 強い衝撃変成を受けたコンドライト隕石中に、理論的考察でのみ報告されていた準スピネル構造の新ケイ酸塩高压相(イブシロン相)を発見した。イブシロン相はカンラン石の安定高压相であるリングウッダイト粒子とトポキシャルな結晶方位関係を持ち、数ナノメートルのラメラ状の形態を示す。また、高分解能元素マッピングは、イブシロン相が母相のリングウッダイトに比べて Fe に枯渇していることを示した(図2)。同相は、衝

撃圧力の解放過程でリングウツダイトから準安定的に形成され、相転移直後にイプシロン相から母相のリングウツダイトに向かってFeが拡散したと考えられる。イプシロン相は、カンラン石が無拡散型メカニズムでリングウツダイトやワズレイアイトへ高压相転移する際の間接構造としての役割を担っている。このカンラン石の新しい高压相転移メカニズムは、隕石の衝撃変成の温度圧力履歴を制約するだけでなく、沈み込みスラブ中での相転移カイネティクスにも重要な役割を果たしている可能性がある。

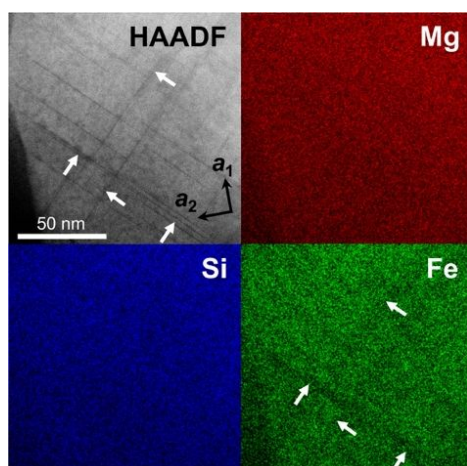


図2 隕石中の(Mg,Fe)₂SiO₄スピネル(リングウツダイト)中に見られるイプシロン相を含む{110}面欠陥とその近傍のFeの枯渇

(4) 合金系で報告されている転位芯への鉄の濃集(コットレル雰囲気)が、ケイ酸塩鉱物中でも生じるかを検証する実験を行った。変形により転位を導入した含鉄カンラン石を1200~1400 で加熱した試料のTEM観察では、いずれからも有意なコットレル雰囲気は確認されなかった(図3)。原子寸法差因子に基づく計算も行ったが、マンツルの温度条件下ではコットレル雰囲気は非常に弱い、という結果を支持した。今後、高封圧下での加熱による検証も行う必要があるが、カンラン石の欠陥近傍における化学組成不均質は、上部マンツルのレオロジーに大きな影響を与えない可能性が示唆された。

(5) 超高压合成した正方晶の(Mg,Fe)SiO₃メジャライトには高密度の集片双晶が卓越することが報告されている(Tomioka et al. 2002)。強い衝撃変成を受けたTenham隕石中に含まれる立方晶(Mg,Fe)SiO₃メジャライトの面欠陥の観察を試みる過程で、冷却時に陽イオン秩序化が進んだ結果生じた、正方晶の(Mg,Fe)SiO₃メジャライトを天然で初めて発見した。このメジャライトと超高压合成試料について、急冷速度と電子線回折強度との関係を調べ、熱拡散数値モデルと比較す

ることで、衝撃変成時の加熱後の急冷速度が10³ /秒オーダー以上と極めて早いこと、衝撃によるTenham隕石の平均的温上昇は高々900 であること、を明らかにした。

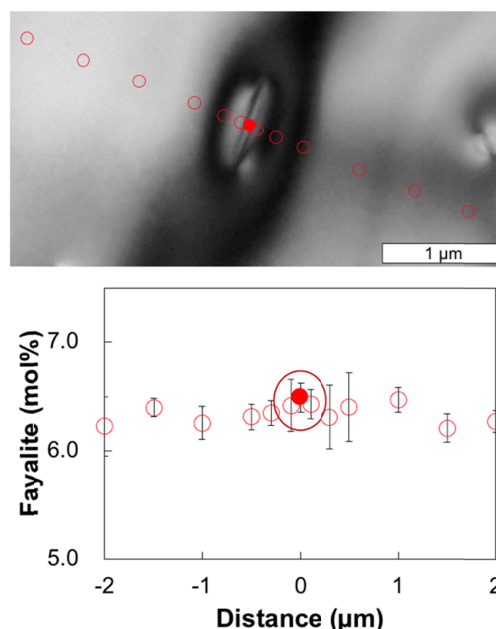


図3 1400 で80時間加熱したカンラン石試料中の転位(上)とその近傍のfayalite成分[Fe/(Mg+Fe)*100]のプロファイル(下)

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計8件)

富岡尚敬(2018)隕石と地球深部におけるメジャライトガーネットの秩序-無秩序転移,日本結晶学会誌,60,2-8.(査読有)

Tomioka, N. and Okuchi, T. (2017) A new high-pressure form of Mg₂SiO₄ highlighting diffusionless phase transitions of olivine, Scientific Reports, 7, 17351. (査読有)

Tomioka, N. and Miyahara, M. (2017) High-pressure minerals in shocked meteorites. Meteoritics & Planetary Science, 52, 2017-2039. (査読有)

Yamamoto, T., Ando, J., Tomioka, N., Das, K., Ghosh, G., and Bose, S. (2017) Microstructural observations of fracture-filling goethite vein from crustal fluid along the Kerajang Fault Zone in Rengali Province, Eastern India and its tectonic implication. Journal of Mineralogical and Petrological Sciences, 112, 102-107. (査読有)

Yamamoto, T., Ando, J., Tomioka, N., and Kobayashi, T. (2017) Deformation history of Pinatubo peridotite

xenolith: constraint from microstructural observation and determination of olivine slip system. *Physics and Chemistry of Minerals*, 44, 247-262. (査読有)
Tonai, S., Ito, S., Hashimoto, Y., Tamura, H., and Tomioka, N. (2016) Complete ^{40}Ar resetting in an ultracataclasite reactivation of a fossil seismogenic fault along subduction plate interface in the Mugi Melange of the Shimanto accretionary complex, southwest Japan. *Journal of Structural Geology*, 89, 19-29. (査読有)
富岡尚敬 (2016) エポックメイキングな隕石たち (その8): Tenham 隕石~小惑星から探る地球マントル鉱物~, 遊星人 (日本惑星科学会誌), 25, 64-67. (査読有)
Tomioka, N., Miyahara, M., and Ito, M. (2016) Discovery of natural MgSiO_3 tetragonal garnet in a shocked chondritic meteorite. *Science Advances*, 2, e1501725. (査読有)

[学会発表](計 16 件)

富岡尚敬、谷理帆、鹿山雅裕、ダス カウシク、IODP-ICDP Expedition 364 Science Party、巨大隕石孔形成プロセス解明に向けての鉱物学的研究、日本鉱物科学会、2017 年、愛媛大学 (愛媛県松山市)
R. Tani, N. Tomioka, M. Kayama, Y. Chang, H. Nishido, D. Kaushik, A. Rae, L. Ferrière, S. P. S. Gulick, J. V. Morgan and IODP-ICDP Expedition 364 Scientists, Shock pressure estimation in basement rocks of the Chicxulub impact crater using cathodoluminescence spectroscopy of quartz, AGU Fall meeting, 2017, New Orleans (USA)
迫田夜空、山本貴史、安東淳一、富岡尚敬、芳川雅子、ピナツボカンラン岩ゼノリスの変形履歴、日本鉱物科学会、2017 年、愛媛大学 (愛媛県松山市)
兒玉優、富岡尚敬、伊藤元雄、今栄直也、トリプルビーム FIB による EBSD 試料加工法の開発および南極微隕石試料への応用、日本鉱物科学会、2017 年、愛媛大学 (愛媛県松山市)
谷理帆、富岡尚敬、鹿山雅裕、常昱、西戸裕嗣、Das Kaushik, Rae Auriol, Ferrière Ludovic、石英のカソードルミネッセンスを用いたチクシュループ クレーターの基盤岩の圧力推定、日本鉱物科学会、2017 年、愛媛大学 (愛媛県松山市)
奥地拓生、Purevjav Narangoo、尾崎典雅、松岡健之、高橋謙次朗、瀬戸雄介、丹下慶

範、犬伏雄一、矢橋牧名、富岡尚敬、関根利守、田中和夫、兒玉了祐、フォルステライト単結晶の超高速一軸圧縮と格子すべり相転移、高圧討論会、2017 年、名古屋大学 (愛知県名古屋市)
N. Tomioka, M. Miyahara, M. Ito, Tetragonal majorite: New constraint on shock histories of meteorites, Meteoritical Society Meeting, 2016, Berlin (Germany)
富岡尚敬、山本貴史、安東淳一、普通コンドライトのエンスタタイトに見られるラメラ状 Fe ゾーニング、日本地球惑星科学連合大会、2016 年、幕張メッセ (千葉県千葉市)
兒玉優、伊藤元雄、富岡尚敬、今栄直哉、FIB-SEM、NanoSIMS、TEM によるリンケージ分析技術の開発と南極微隕石への応用、地球化学会、2016 年、大阪市立大学 (大阪府大阪市)
山本貴史、安東淳一、富岡尚敬、小林哲夫、ピナツボカンラン岩の微細組織観察: 交代作用及び変形履歴の推定、日本地球惑星科学連合大会、2016 年、幕張メッセ (千葉県千葉市)
伊藤元雄、富岡尚敬、今栄直也、Development FIB-SEM, NanoSIMS and TEM sequential analysis for micrometeorites from Antarctica. 日本地球惑星科学連合大会、2016 年、幕張メッセ (千葉県千葉市)
M. Ito, N. Tomioka, Y. Kodama, N. Imae, A FIB-NanoSIMS-TEM study of unmelted Antarctic micrometeorite TT006D107. The Seventh Symposium on Polar Science, 2016 年、国立極地研究所 (東京都立川市)
富岡尚敬、ナノスケールで探る海洋と惑星の物質: コア研 TEM/FIB ラボの現状、第 6 回広島大学・海洋研究開発機構合同シンポジウム、2015 年、広島大学 (広島県東広島市)
富岡尚敬、宮原正明、伊藤元雄、衝撃を受けた隕石中の正方晶系ガーネットの発見、日本鉱物科学会、2015 年、東京大学 (東京都文京区)
富岡尚敬、宮原正明、伊藤元雄、衝撃を受けた隕石中のメジャーライトガーネットの対称性、日本地球惑星科学連合大会、2015 年、幕張メッセ (千葉県千葉市)
山本貴史、安東淳一、富岡尚敬、伊藤元雄、森下知晃、大藤弘明、天然で変形したオリビンの転位芯に認められる鉄の濃集、日本地球惑星連合大会、2015 年、幕張メッセ (千葉県千葉市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

富岡 尚敬 (TOMIOKA, Naotaka)
国立研究開発法人海洋研究開発機構・高知

コア研究所・主任技術研究員
研究者番号：30335418

(2)研究分担者

安東 淳一 (ANDO, Jun-iti)
国立大学法人広島大学・理学部・教授
研究者番号：50291480

Das Kaushik (DAS, Kaushik)
国立大学法人広島大学・理学部・准教授
研究者番号：40634077

伊藤 元雄 (ITO, Motoo)
国立研究開発法人海洋研究開発機構・高知
コア研究所・グループリーダー代理
研究者番号：40606109

(3)研究協力者

大西 市朗 (OHNISHI, Ichiro)