

平成 30 年 6 月 18 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13589

研究課題名(和文) 衝撃鉱物マスケリナイトの構造マッピングと火星隕石形成史の解明

研究課題名(英文) Structural Analysis of Maskelynite and Genesis of Martian Meteorites

研究代表者

杉山 和正 (Sugiyama, Kazumasa)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：40196762

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：微小領域非晶質試料の散乱強度を測定し動径分布関数を導出するため、ソラースリットおよび試料移動ステージを整備した。本システムを用いて月隕石のマスケリナイトの構造解析を行った。人工マスケリナイトの合成に関しては、初期結晶相が衝撃圧縮によって得られる構造変化は達成できたが、非晶質構造の再現には至らなかった。黒色かんらん石の研究においても、初期結晶相に至る導入をもたらすことのみ成功している。マスケリナイトや黒色かんらん石は衝撃圧とともにその後の高温環境が必要ではないかと考えている。本研究では、K-Pg境界粘土などに含有される微量元素の局所構造を解析し、生成条件に関する制約を与えることに成功している。

研究成果の概要(英文)：In order to analyze the amorphous structure, a solar-slit system and a sample stage was prepared for the X-ray diffractometer installed at IMSS. The structural analysis of maskelynite in ASCA881757, was performed by the developed analytical system. As for the synthesis of artificial maskelynite, present trial by the impact compression test did not succeed to obtain a sample with fully amorphous state. The similar test of parent olivine could not serve the black one with nano-meter sized iron. These observations suggest that the formation of maskelynite and black olivine in Martian meteorites require the high impact compression together with the following high temperature heating. This project also studied the structure of materials produced by the meteorite impact. As an example, the local structural analysis of the trace elements in the clay of K-Pg boundary was conducted and succeeded to discuss the genesis of such interesting materials.

研究分野：物質科学

キーワード：鉱物 非晶質 構造解析

1. 研究開始当初の背景

マスクェリナイトは斜長石が強い衝撃変成作用によって非晶質化したもので火星隕石には普遍的に見られる。マスクェリナイトは光学的には等方的であるが、火成起源の累帯構造を残しており、マクロスケールに見ると元素の大きな移動は起こっていない。マスクェリナイトの形成過程に関しては、諸説あり、固相-固相の反応によるものか液相を経て形成したものかについても未解明である。一方、火星隕石にはマスクェリナイト以外にも、高压鉍物や黒色かんらん石など強い衝撃変成作用を受け形成されたと考えられる複雑な組織構造が記録されている。これらの鉍物構造科学的諸問題は火星隕石が受けた際の衝撃圧の見積りや結晶化年代を理解する上で非常に重要である。

2. 研究の目的

本研究プロジェクトは、ミクロンメートルサイズの非晶質鉍物の構造を解析する技術の開発を行い、火星隕石に含有されるマスクェリナイトに記録された宿主火星隕石の形成史を解読することを主眼目的とする。より具体的には、①放射光実験施設に研究代表者が所属の組織によって整備済みである回折計を改造し、微小領域非晶質試料の構造解析ができるように改作する。②主として火星隕石中に含有されるマスクェリナイトなどの特殊鉍物の構造解析を行う。③熊本大学パルスパワー研究所に所属の衝撃圧縮装置を用いて、人工マスクェリナイトを作製するなど物質科学的、火星隕石に天然特殊鉍物の成因に関する議論を行う。

3. 研究の方法

申請者は、酸化物・金属を問わず構造ランダム系非晶質物質の構造解析の専門家であり、非晶質構造解析を実施するためのX線回折ゴニオメータを物質構造科学研究所放射光実験施設に設置整備済みである。しかし、これまでの研究では酸化物ガラスおよび非晶質金属など主として合成物の構造解析を主眼としてきたため、今回の目的のような微小試料の解析を実施したことない。今回の研究プロジェクトでは、試料の保持には単結晶用ゴニオメータヘッドを利用でき、さらに回折アームには高角度分解能測定ができるようにソラースリットを装備する改造を行った。測定試料に関しては、天然火星隕石試料に関しては、東京大学理学系研究科三河内准教授の提供を受けた。特に、マスクェリナ

イトの解析に際しては、高温熔融方によって作製したガラス試料および熊本大学パルスパワー研究所にて調整した衝撃圧縮回収試料を用いた。試料の構造解析は、放射光源を用いた XAFS 局所構造解析法およびX線動径分布解析を行った。

4. 研究成果

(1) 長石ガラスの構造

実験室系線源を用いて本研究の標準解析資料となる $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ガラスの構造解析を行った。図に散乱強度および求めた動径分布関数を示す。動半径分布関数からわかるとおり、 SiO_4 および AlO_4 ユニットを主成分とする明瞭な局所構造単位の存在とともに、 2\AA 前半のNa-O 相関、 2\AA 後半のO-O相関および 3.2\AA のSi-Si相関が明瞭に観測され、結晶類似の SiO_4 および AlO_4 局所構造単位の連結を基本とする構造の存在が明瞭となった。回折プロファイルはケイ酸塩ガラス特有な散漫な回折図形を示し、結晶質の混入は見とめられなかった。

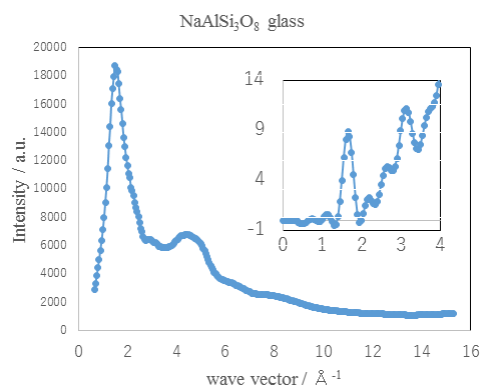


図1 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ガラスの構造解析

(2) マスクェリナイト

マスクェリナイトは斜長石が強い衝撃変成作用によってガラス化したもので火星隕石には普遍的に見られる。マスクェリナイトは光学的には等方的であるが、火成起源の累帯構造を残しているのが特徴であり、マクロスケールに見ると大規模な元素の移動は起こっていないことを示唆している。マスクェリナイトの形成過程についても、固相-固相の反応によるものか、液相を経て形成したものかについても未解明である。

火星隕石RBT04262およびLAR06319はそれぞれ輝石オイククリスティックシャーゴットイトとカンラン石フィリックシャーゴットイトと分類できる。含有される斜長石はマスクェリナイト化している。一方、熱変成作用を受けたLLコンドライトからなる小惑星イトカワの

塵試料に含まれる斜長石はほとんど衝撃の影響を受けていない、さらに、Chelyabinsk隕石は強い衝撃変成を受けているが、斜長石はマスクェリナイト化するまでには至っておらず、偏光顕微鏡下で波状消光を示す程度である報告(Mikouchi et al. 2013)を統合すると、強い衝撃圧縮の効果だけでは、長石のマスクェリナイト化は生じないことが推定される。

天然月隕石Asuka881757に存在するマスクェリナイトの構造解析を行った。測定した回折パターンの中には、酸化物非晶質に特有な散漫な散乱プロファイルのなかに結晶質の存在を示すものもあったが、総じて図2に示すような典型的な酸化物非晶質の散乱パターンが観測できた。内側から3つのリングが観測されるが、これらは、図1の散乱ベクトル 5\AA^{-1} 以下の領域に観測できる3つのピークに対応する。基本プロファイルは、図1に示す $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ガラスの散乱パターンと類似しており、当初予想したような微結晶と分類できる長石の散乱パターンとは大きく異なる。これまでの研究から、衝撃圧縮でできたマスクェリナイトはその後の熱履歴によって、部分的に長石結晶へと再結晶化することが知られている。さらに月隕石に含まれる同種のマスクェリナイトに関しては、火星隕石中のものとは多少異なり、熔融被膜に接した場所では結晶質に戻っているとの報告と調和的である。月隕石のマスクェリナイトは、火星隕石中のマスクェリナイトよりも衝撃による結晶構造の乱れの程度が小さかったものと考えられる。定性的ではあるが、各隕石に含まれる衝撃変成斜長石から示唆される衝撃の度合いは、母天体の大きさにほぼ対応していると考えられる。

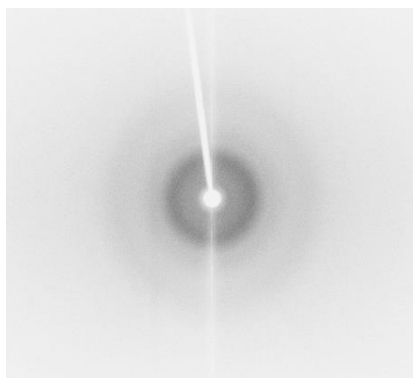


図2 Asuka881757のマスクェリナイト

(3) マスクェリナイトの合成

火星隕石マスクェリナイトのシミュレーションとして熊本大学パルスパワー研究所にて衝撃圧縮プロセスを用いて天然長石試料を用い

て人工マスクェリナイトの合成を試みた。本研究では、2種類の長石試料の衝撃圧縮実験を行った。試料は、Na単成分 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ にちかい albaiteおよびマスクェリナイト類似組成の bytownite($\text{Ca}_{0.7-0.9}, \text{Na}_{0.3-0.1}(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_8$)の衝撃圧縮実験を行った。粉末試料を図3に示すようなステンレス容器に挿入し、一段式火薬銃で衝撃圧縮実験を行い試料の回収をおこなった。



図3 長石の衝撃圧縮実験に用いたセル

一例として、マスクェリナイト類似組成の bytowniteの衝撃圧縮実験回収試料に関する粉末回折実験およびXFAS法によるCa周囲の局所構造解析をおこなった。粉末回折実験の結果を図4に示す。衝撃圧縮を施した長石試料の回折ピークは初期状態のものと比較し散漫になり、衝撃によってもたらされた歪が蓄積されていることが判明した。さらに、より高压で圧縮した試料の格子定数は有意に短くなっていた。しかし、結晶構造が明瞭に残存し非晶質(マスクェリナイト)化には至っていない。この実験事実は、衝撃圧縮実験の見積もった圧力が10GPa以下であり、これまでに報告されているマスクェリナイトの生成に必要な圧力(>20から35GPa)に達していないことと調和的である。さらに、推定圧力さらにXAFS解析の結果からは、Ca周囲の局所構造には大きな変化が得られておらず、粉末回折実験の結果と調和的である。

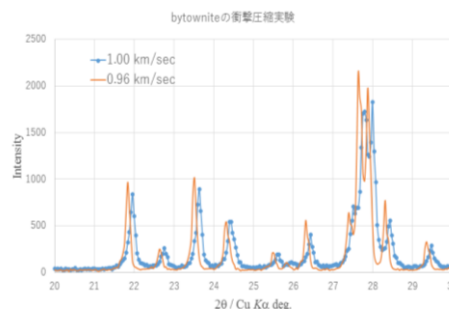


図3 bytowniteの粉末回折図形

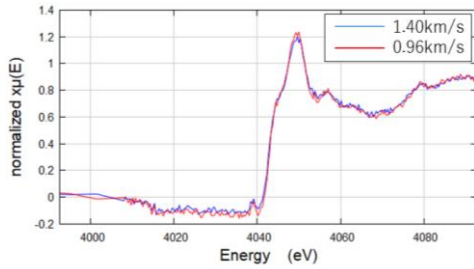


図4 bytowniteのCa XAFSプロファイル

(4) 火星隕石の黒色オリビンの微細構造

マスケリナイトと同様に強い衝撃変成作用により晶出した鉄ナノ粒子が原因であると考えられている火星隕石シャーゴットイトに含まれる黒色化カンラン石についても研究を進めた。カンラン石は様々な度合いの衝撃変成に対して特徴的な光学的性質の変化をすることが知られており、特に高い衝撃変成を受けると、カンラン石の高圧相への相転移が起こる。このような特徴に加えて、一部の火星隕石においては、カンラン石が黒色化していることが知られている。カンラン石の黒色化の原因は、衝撃によるカンラン石の自己酸化還元反応により金属鉄のナノ粒子が形成することによるとされているが、詳細な形成機構については議論が続いている。

シャーゴットイトに含まれるカンラン石の回折パターンは散漫な特徴を示し、衝撃によってもたらされた歪が蓄積している。一方黒色部のかんらん石は、透明部位と比較し衝撃圧縮で記録された歪が緩和されているすなわち高温の温度履歴の痕跡が明らかに残されていることが本研究で明らかとなった。

カンラン石黒色領域は細い溶融脈を伴っていることから、不均一な温度上昇を記録していると考えられる。さらに、黒色カンラン石を含むシャーゴットイトは斜長石がマスケリナイト化しているにも関わらず高圧鉱物を含まないため、衝撃後も高温が保たれ高圧鉱物を残さない温度履歴をたどったと考えられる。

一方、単結晶かんらん石の衝撃実験からは、約45GPaまでの回収試料に関して、いずれの衝撃圧でも波状消光を示していたが、非晶質化や黒色化が起こっている様子は観察されなかった(図5)。さらにカンラン石結晶には微小な割れ目が存在していたにもかかわらず、高圧相は観測されていない。黒色かんらん石形成には衝撃後も高温を保つことができる特殊な温度履歴が不可欠であると判断できる。

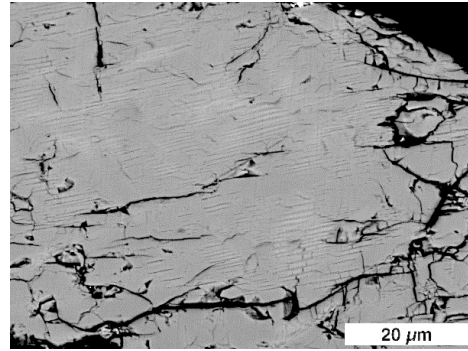


図5 衝撃実験後のかんらん石のSEM像

(5) 隕石に含まれる非晶質物質

また本研究では、衝撃圧縮プロセスにおいて作製される各種非晶質物質の構造解析も推進した。たとえば、K-Pg および D-C 境界に産する粘土に含まれる微量元素のXAFS局所構造解析を行った。一例として、K-Pg および D-C 境界に産する粘土および各種標準物質のTi XANESスペクトルを図6に示す。K-Pg 境界に産する粘土に含まれるTiの局所構造は、酸素5つに囲まれることにその特徴があり、*impact glass*のスペクトルと類似することを見出した。この実験事実は、K-Pg 粘土に含まれるTi元素の局所構造は、隕石衝突イベントに関わる高温高圧の環境を記録しているのではないかと考えられる。一方、D-C粘土に含まれるTi元素の局所構造は、通常anataseおよびobsidianなどの局所構造と類似する。また、シャーゴットイトに含まれるZrの局所構造から、本隕石が母天体で形成されているときの情報と隕石衝突によって母天体からダツツリしたときに得た情報を分別して議論できる可能性を明らかとすることができた。

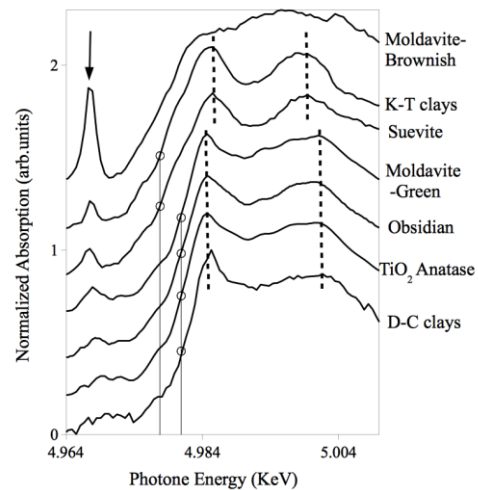


図6 K-Pg および D-C 境界に産する粘土のTi XANESスペクトル。

(6)まとめ

本研究では、微小領域の非晶質試料の散乱強度を測定し、動径分布関数を導出するため、本研究グループで放射光施設に設置している回折計の改作を行い、分解能向上のためのソラースリットの設置および試料移動ステージを設置した。この改作により、微小領域の非晶質試料の構造解析システムを整備できた。そして、本システムを駆使して月隕石のマスクケリナイトの構造解析を行った。また、人工マスクケリナイトの合成に関しては、熊本大学パルスパワー研究所にて衝撃圧縮実験を行った。今回終了した実験の範囲では、初期結晶相が衝撃圧縮によって得られる構造変化は観測できたが、残念ながら非晶質構造を示す人工マスクケリナイトの合成には至らなかった。同様に、火星隕石中の黒色かんらん石の研究も実施し、衝撃圧縮実験による再現を試みたが、長石の場合と同様に初期結晶相に歪の導入をもたらすことにのみ成功した。以上の結果を鑑みると、火星隕石に存在するマスクケリナイトや黒色かんらん石は、衝撃圧とともにその後の高温環境が必要ではないかと考えることができる。さらに、本研究ではK-Pg および D-C 境界に産出する粘土そして隕石に存在する微量元素の局所構造を解析することによって、それらの生成条件に関する制約を与えることに成功している。

本研究では、月隕石、火星隕石だけでなく、その他の多くの特殊環境で生成する天然試料に着目した研究を推進した結果、衝撃に起因する様々な変成組織を捉えることができた。今後は、改作した微小領域の構造解析システムを駆使して、長石の衝撃ガラス化メカニズムをさらに研究追尾したい。

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)

- (1) Local structures of Ca, Ti, Fe in shergottite fusion glass, T.Tobase, M.Nespolo, A.Yoshiasa, H.Hongu, M.Okube, H.Arima, and K.Sugiyama, Acta Crystallographica A73(a2), C625(2017).
- (2) Local structures of Ca, Ti and Fe in meteorite fusion crusts., T.Tobase, A.Yoshiasa, T.Hiratoko, H.Hongu, H.Isobe, A.Nakatsuka, H.Arima, and K.Sugiyama, (XAFS16), Journal of Physics: Conference Series, 712, 012095 (2016).
- (3) Weathering and precipitation after meteorite impact of Ni, Cr, Fe, Ca and Mn in K-T boundary clays from Stevns Klint. Y.Miyano, A.Yoshiasa, T.Tobase, H.Isobe, H.Hongu, M.Okube and K.Sugiyama (XAFS16), Journal of Physics: Conference Series, 712, 012097 (2016).
- (4) XAFS study of Zr in Cretaceous-Tertiary boundary clays from Stevns Klint, T.Tobase, A.Yoshiasa, L.Wang, T.Hiratoko, H.Hongu, M.Okube, and K.Sugiyama, J. Min. Petrol. Sci. **110**, 88-91 (2015).
- (5) Transmission electron microscopy of silico-apatite in D'Orbigny, T.Mikouhi, K.Sugiyama, A.Yasuhara, and T.Mihira, Meteoritics & Planetary Science 50, 5287 (2015).

[学会発表] (計 7 件)

- (1) Tissint 産Shergottite 隕石のガラス部中心一表面におけるZr 局所構造のXAFS 法による解析, 鳥羽瀬翼, 吉朝朗, マッシモ ネスポロ, 本宮秀朋, 磯部博志, 有馬寛, 杉山和正, 日本結晶学会, 2017年11月23日-24日, 広島
- (2) XAFS 法による元素の局所構造解析と濃集過程の推定: 白亜紀-第三紀境界粘土層中のSb, As について, 本宮秀朋, 鳥羽瀬翼, 吉朝朗, 磯部博志, 奥部真樹, 有馬寛, 杉山和正, 宮脇律郎, 日本結晶学会, 2017年11月23日-24日, 広島
- (3) XAFS法による元素の局所構造解析と濃集過程の推定: K-T境界粘土層中のSb, Asについて, 本宮秀朋, 鳥羽瀬翼, 吉朝朗, 磯部博志, 奥部真樹, 有馬寛, 杉山和正, 宮脇律郎, 日本鉱物科学会, 2017年9月12日-14日, 愛媛
- (4) Tissint 隕石のガラス部コア一表面のZr 局所構造解析, 鳥羽瀬翼, 吉朝朗, ネスポロマッシモ, 本宮秀朋, 磯部博志, 有馬寛, 杉山和正, 日本鉱物科学会, 2017年9月12日-14日, 愛媛
- (5) XAFS法によるK-RG境界層年度のTi局所構造解析: 新たな巨大隕石衝突の痕跡の可能性, 鳥羽瀬翼, 吉朝朗, ネスポロマッシモ, 本宮秀明, 磯部博志, 奥部真樹, 有馬寛, 杉山和正, 日本鉱物科学会, 2016年9月23日-25日, 金沢

- (6) XAFS法によるデボン紀—石炭紀および白亜紀—古第三紀境界層粘土中のTiとZrの局所構造解析：隕石衝突と大量絶滅の検証方法，鳥羽瀬翼，マッシモネスポロ，吉朝朗，本宮秀明，小松俊文，前川匠，奥部真樹，有馬寛，杉山和正，日本結晶学会，2016年11月17日-18日，水戸
- (7) アングライト隕石中の含Siカルシウムリン酸塩の鉱物結晶学，三河内岳，杉山和正，日本鉱物科学会，2015年9月25日-27日，東京

6. 研究組織

(1) 研究代表者

杉山 和正 (SUGIYAMA KAZUMASA)
東北大学・金属材料研究所・教授
研究者番号：40196762