

令和 2 年 6 月 4 日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05710

研究課題名(和文) 惑星物質 - 大気相互作用を規定する過渡的現象の実験的研究

研究課題名(英文) Experimental study on transient phenomena involving interactions between planetary materials and atmosphere

研究代表者

磯部 博志 (Isobe, Hiroshi)

熊本大学・大学院先端科学研究部(理)・教授

研究者番号：80311869

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：FMQバッファよりも低い酸素分圧条においても、金属鉄が酸化されて酸化鉄メルトが生じ、冷却過程において磁鉄鉱の急冷結晶の成長が見られた。H₂/CO₂混合ガスを用いた系においては、温度に応じてH₂、CO₂、CO、H₂O比が決まり、それらと平衡なfO₂が実現するとされる。本研究により、低fO₂条件における微粒子のごく短時間での酸化の進行には、O₂以外の分子(CO₂、CO)の衝突が関与することが示唆された。微小隕石形成過程における鉄の酸化挙動には、O₂だけでなくCO₂やCO分子との衝突頻度も影響を及ぼしている可能性がある。

研究成果の学術的意義や社会的意義

惑星物質と地球大気との相互作用において、大気中の酸素の存在量のみが金属鉄の酸化反応を規定するものと考えられてきた。しかし、本研究の成果により、磁鉄鉱の形成条件よりも低い酸素分圧条件において惑星物質中の金属鉄が酸化され、溶融微小隕石に極めて類似した組織を示す磁鉄鉱が形成することが示された。これは、酸素分子以外の酸素を含む分子、恐らく二酸化炭素が、金属鉄の酸化をもたらす可能性があることを示している。この知見は、原始地球や他の地球型惑星における大気進化の理解において極めて重要である。

研究成果の概要(英文)：Micrometeorites are the most abundant planetary materials accumulating to the Earth. Melted micrometeorites can record fO₂ of upper atmosphere. Compositions of FeS derived melt in fine spherules are following Fe-S-O phase relations even in a few seconds. Troilite in micrometeorite is melted, oxidized and vaporized depending on oxygen fugacity. Magnetite crystals occur in artificial micrometeorites as a liquidus phase in rapid cooling processes of iron oxide melt produced from metallic iron with fO₂ lower than FMQ buffer curve. Oxidation of micrometeorites may be controlled by accumulated interaction with oxygen molecules not only oxygen molecules but also CO₂ in the heating path of micrometeorites.

研究分野：地球惑星物質科学

キーワード：溶融微小隕石 磁鉄鉱 硫化鉄 急冷樹枝状結晶 酸素分圧 大気組成 過渡的現象

1. 研究開始当初の背景

惑星間空間から地球へ降り注ぐ物質のうち最大のフラックスをもつ粒子のサイズは直径 0.2mm 程度であり、その質量は年間 1 万トンを超える (Love and Brownlee, 1993)。地球に突入するこのサイズの惑星物質は地球高層大気において完全に溶融した後急冷され、cosmic spherules と呼ばれる溶融微小隕石を形成し、広い年代にわたる海洋底堆積物や南極氷床などに見いだされている。溶融微小隕石に相当する粒子に起こる加熱/冷却過程とそれに伴う大気との相互作用は、高層大気環境条件に影響を与えると同時に、形成される溶融微小隕石は高層大気の組成等の情報を保持していると考えられる。高層大気における惑星物質と大気の相互作用は、原始地球や火星における大気進化過程においても大きな役割を果たしていることが指摘されている (Court and Sephton, 2011; Tomkins et al., 2016)。しかし、数秒以内に起こる低酸素分圧条件下での酸化・揮発現象については、実験的検証がなされていなかった。

大気中で起こる過渡的現象による地球惑星物質の加熱/冷却過程については、Schaller et al. (2016) によって Paleocene-Eocene 境界イベントに関連する可能性がある新たな Impact ejecta が報告されるなど、地史的現象との関連が注目されている。また、硫化物相のみならずケイ酸塩メルトや金属相中の Fe-Ni の酸化還元反応や、急冷条件におけるケイ酸塩鉱物相の組織形成過程の理解は、原始太陽系星雲から現在の地球大気に至る多様な場における気相中の地球惑星物質の挙動についての普遍的理解につながると考えられる。

2. 研究の目的

微粒子試料に対して酸素分圧条件を制御した条件で急加熱/冷却する実験系は Isobe and Gondo (2013) によって確立されており、溶融微小隕石の形成過程が関わる過渡的現象を実験的に再現することによって惑星物質と大気の相互作用についての知見が得られることが期待される。本研究は、地球高層大気条件を模擬した気体中で、ケイ酸塩・金属・硫化物微粒子を急加熱/冷却し、低酸素分圧条件下での酸化・揮発現象を伴う高温メルト微粒子の冷却過程を再現することを試みる。実験生成物の示す組織、組成を、結晶化過程を規定する相平衡関係に基づいて解析し、不混和を伴うケイ酸塩・金属・硫化物メルトに起こる過渡的現象と、それによる組織形成過程を理解する。

3. 研究の方法

Isobe and Gondo (2013) は、雰囲気制御ケラマックス縦型管状炉に試料供給機構および制御範囲を拡大したガス供給装置を備える微粒子瞬間加熱炉を構築した。試料供給機構は、出口内径を約 0.5mm に加工した石英ガラス管であり、上部から供給された粉末試料はあたかも砂時計の砂が一定の速さで落下するように石英ガラス管出口から自由落下する。炉心管下端から供給する Ar、CO₂、H₂ 混合ガスの量比および総流量を制御することにより、酸素分圧条件および粒子落下速度を制御する。この炉を用いて、溶融微小隕石が加熱される場である現在の地球高層大気酸素分圧条件に対応する複数の酸素分圧条件において、硫化鉄および鉄隕石から作成した Fe-Ni 金属微粒子を用いた溶融実験を行い、極めて短時間での酸化・揮発とメルトからの冷却を伴うこれら試料の挙動を解明した。代表的な実験条件を Table 1 に示す。

回収した実験生成物は、光学顕微鏡観察の後、外形及び表面組織を走査型電子顕微鏡で観察した。その後、観察試料を樹脂包埋し、研磨断面を電子顕微鏡観察して内部組織及び各相の組成を分析した。これにより、Fe、Ni、S の酸化・揮発挙動および結晶化過程と組織形成について解析した。

Table 1 ガス流量と酸素分圧条件
Exp. 1~3; FeS 粒子, Exp. 4~6; Fe-Ni 系金属粒子

	Ar (l/min)	CO ₂ (ml/min)	H ₂ (ml/min)	Total (l/min)	fO ₂ at 1500 °C (atm., log unit)
Exp. 1	2	440	60	2.5	-6.0 (FMQ-0.5)
Exp. 2	2	487	13	2.5	-4.5 (FMQ+1.0)
Exp. 3	2	498	2	2.5	-3.1 (FMQ+2.4)

	Ar (l/min)	CO ₂ (ml/min)	H ₂ (ml/min)	Total (l/min)	fO ₂ at 1500 °C (atm., log unit)
Exp. 4	1	136	115	2.5	-8.0 (FMQ-2.5)
Exp. 5	1	220	30	2.5	-6.0 (FMQ-0.5)
Exp. 6	1	249	1	2.5	-3.1 (FMQ+2.4)

4. 研究成果

硫化鉄を用いた実験 (Exp. 1-3) では、実験生成物粒子のほとんどは完全な溶融状態を経たことを示す外形を示し、表面には酸化鉄皮殻が形成していた。出発物質粒子の組成不均質および酸化の進行により酸化鉄に富む組成となった粒子は、粒子全体にわたって一定方位の磁鉄鉱結晶が格子状構造体を作っているのがみられる。また、粒子表面に放射状の樹枝状構造を持つ磁鉄

鉱結晶が存在するものもある。研磨断面の分析の結果、熔融部分の組成は均質化しており、その組成は出発物質粒子の平均組成と比較して粒子毎に異なる比率で S の減少と O の増加が起っていた。ただし、Fe と (S + O) の比はほぼ 1:1 で一定であることが特徴的である。

粒子内部の組織観察の結果、硫黄に富む粒子ではリキダス相である FeS 相が樹枝状急冷結晶として晶出・成長している。これにより、結晶粒間メルト組成は相対的に硫黄に乏しくなる (Fig. 1)。一方、磁鉄鉱結晶が急冷結晶として晶出・成長している粒子では、結晶粒間メルトは相対的に硫黄に富む (Fig. 2)。磁鉄鉱結晶に閉じ込められた領域では、金属鉄が現れる場合がある (Fig. 2c)。

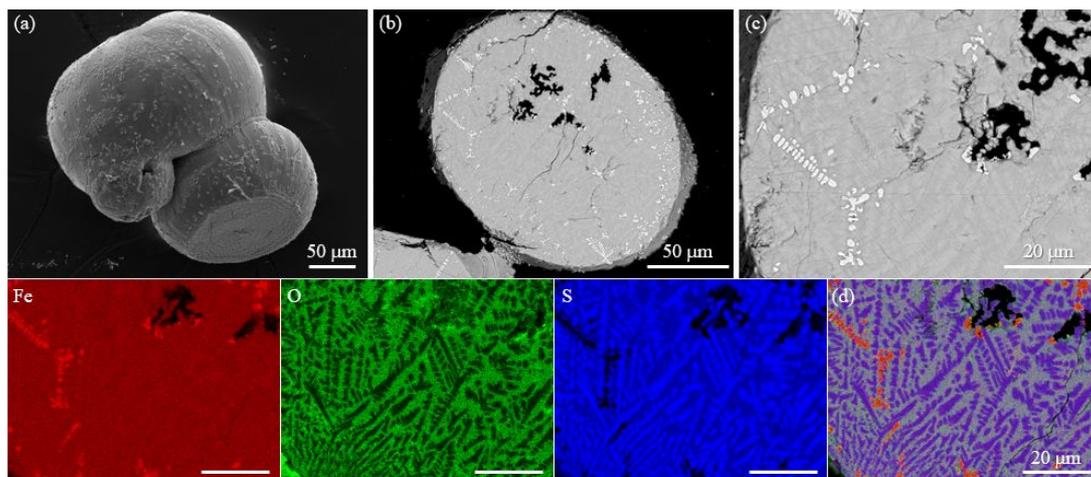


Fig. 1 Exp. 1 による実験生成物。粒子内部には FeS の樹枝状急冷結晶が成長しており、周囲のメルト相は S に乏しい組成を示す。

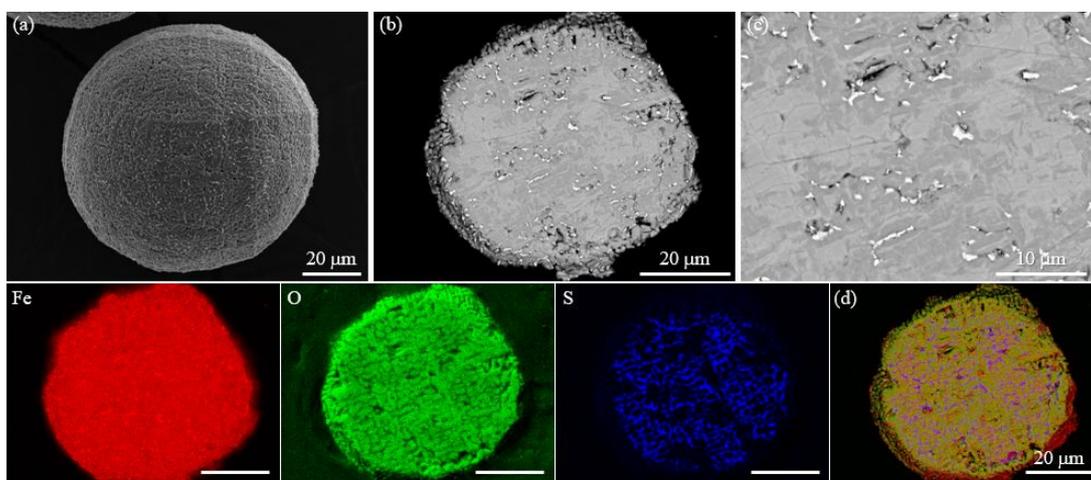


Fig. 2 Exp. 2 による実験生成物。粒子内部には格子状組織を持つ磁鉄鉱 (Fe_3O_4) の急冷結晶が成長しており、周囲のメルト相は O に乏しく S に富む組成を示す。磁鉄鉱結晶に挟まれた領域には、金属鉄が生成している。

低酸素分圧下では酸化が進まず、リキダス相が FeS となるため硫黄の揮発が抑制される。一方、リキダス相として磁鉄鉱結晶が晶出する組成まで酸化が進んだ場合は、メルトはバルク組成と比較して硫黄に富むこととなるため、硫黄の揮発がさらに促進されると考えられる。

この結果は、秒単位の急冷過程においても、メルト相の Fe-S-O 系組成に対応したリキダス相 (FeS 相または磁鉄鉱) が急速に晶出することを示しており、Fe-S-O 三成分系の相関係において FeS - FeO tie line 付近に FeO および FeS に飽和したリキダス面が存在すること (Ueda et al., 2008) と整合的である。

鉄隕石から作成した Fe-Ni 系金属粒子を用いた実験 (Exp. 4-6) では、FMQ バッファよりも低い酸素分圧系においても金属鉄が酸化されて酸化鉄メルトが生じ、冷却過程において粒子表面や内部に磁鉄鉱の急冷結晶の成長が見られた。その組織は、熔融した I-type 微小隕石に酷似している (Fig. 3)。

表面組織、研磨断面に観察される内部組織共に、酸化鉄熔融相から成長した特徴的な樹枝状組織を示す磁鉄鉱の急冷結晶と、球粒状の熔融金属鉄相の共存を示している。また、硫化鉄粒子を用いた実験と同様、酸化鉄メルトからの樹枝状磁鉄鉱結晶の成長が普遍的に起っている。

酸化鉄メルトの冷却による結晶化過程は、Fig. 4 に示す相平衡図（Shishin et al., 2015 より改変）によって解釈される。酸化鉄メルトは広い酸素分圧条件において存在し、リキダス相は磁鉄鉱である。磁鉄鉱より酸素に乏しい酸化鉄メルト中で磁鉄鉱が急速に成長すると、結晶周囲のメルトは酸素が奪われ、局所的な金属鉄相の形成という極めて過渡的な現象が起こることが見いだされた。

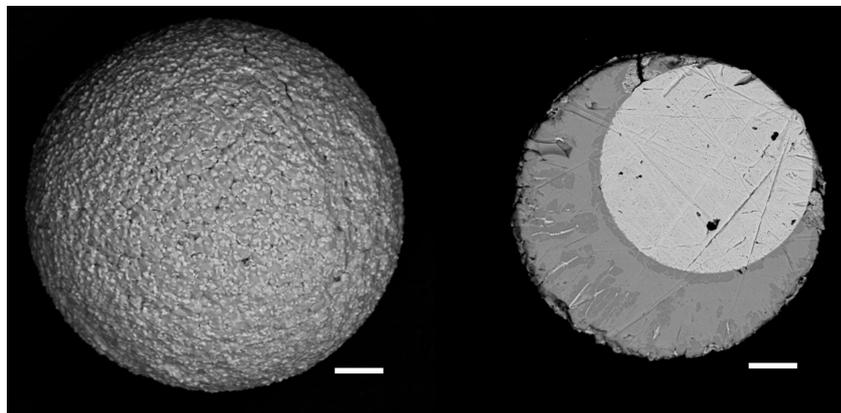


Fig. 3 Exp. 4 による実験生成物。左：粒子外形、右：同粒子断面。スケールバーは 10 μ m。最も低い酸素分圧条件での実験であるにもかかわらず、酸化鉄メルトが生成している。金属鉄メルトと酸化鉄メルトの付混和による組織が観察される。また、磁鉄鉱急冷結晶が粒子表面及び金属鉄表面から成長している。粒子表面から内部に成長している磁鉄鉱結晶の間には金属鉄が存在する

本研究で用いた、H₂/CO₂ 混合ガスによって酸素分圧を制御する系においては、温度に対応して H₂, CO₂, CO, H₂O 比が決まり、それらと平衡な酸素分圧が実現する（Table 2）。本実験条件においては、O₂ のモル比（酸素分圧）は CO₂ および CO と比較すると極めて小さいため、試料の酸化還元挙動は主に CO₂ および CO 分子との反応によって規定されている可能性がある。微小隕石形成過程で生じる、低酸素分圧条件における金属鉄微粒子のごく短時間での酸化の進行には、O₂ 以外の分子（CO₂, CO）との衝突頻度が大きな影響を及ぼしていることが示唆される。

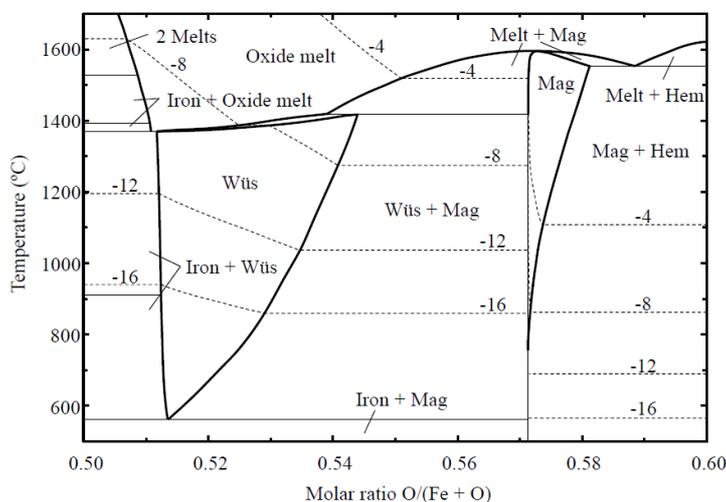


Fig. 4 Shishin et al., 2015 による Fe-O 系相平衡図。横軸を O/(Fe+O)モル比となるよう改変。酸化鉄メルト相の冷却によって最初に現れるリキダス相は磁鉄鉱である。点線は log(f_{O_2})を示す。

Table 2 H₂ - CO₂ - CO - H₂O - O₂ 平衡系における相対存在比(%)

	Temp. (°C)	H ₂	CO ₂	CO	H ₂ O	O ₂	log f_{O_2} (atm)
Exp. 1	1300	0.6	76.6	11.4	11.4	8.5E-7	-8.1
	1500	0.5	76.5	11.5	11.5	1.0E-4	-6.0
Exp. 2	1300	0.02	94.8	2.6	2.6	2.6E-5	-6.6
	1500	0.02	94.8	2.6	2.6	3.1E-3	-4.5
Exp. 3	1300	0.0006	99.2	0.4	0.4	1.1E-3	-4.9
	1500	0.0006	99.0	0.6	0.4	7.6E-2	-3.1
Exp. 4	1300	14.4	23.2	31.2	31.2	1.1E-8	-10.0
	1500	13.1	21.9	32.5	32.5	1.0E-6	-8.0

現在の地球高層大気においては、溶融微小隕石が通過する経路の長さを考慮すれば金属鉄を酸化して磁鉄鉱急冷結晶などをもたらすために必要な十分な量の酸素が存在している可能性がある。しかし、CO₂ に富む低酸素濃度の大气であっても、CO₂ などによる酸化過程が起こるのであれば、Tomkins et al., (2016)によって議論されている、I-type 微小隕石に酸化鉄が存在することを根拠とした太古代の酸素に富む大気の使用は否定される可能性がある。

本研究により、低酸素分圧条件における微粒子のごく短時間での酸化の進行には、O₂ 以外の分子（CO₂, CO）の衝突が関与することが示唆された。微小隕石形成過程における鉄の酸化挙動には、O₂ だけでなく CO₂ や CO 分子との衝突頻度も影響を及ぼしている可能性がある。これは、I-type 溶融微小隕石の組織、組成から地球高層大気中の酸素分圧条件の変遷を解析する上で極めて重要な知見である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Imae Naoya, Isobe Hiroshi	4. 巻 473
2. 論文標題 An experimental study of chondrule formation from chondritic precursors via evaporation and condensation in Knudsen cell: Shock heating model of dust aggregates	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Earth and Planetary Science Letters	6. 最初と最後の頁 256 ~ 268
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.epsl.2017.05.040	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 -

〔学会発表〕 計17件（うち招待講演 0件/うち国際学会 7件）

1. 発表者名 Huimin Shao, Hiroshi Isobe and Bingkui Miao
2. 発表標題 Compositional fractionation in reproduced I-type cosmic spherules in Fe-Ni-O system
3. 学会等名 日本鉱物科学会年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 磯部博志・室園健人
2. 発表標題 大気加熱時の酸素分圧条件による硫化鉄微粒子の酸化・揮発現象
3. 学会等名 日本鉱物科学会年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroshi ISOBE and Kento MUROZONO
2. 発表標題 Oxidation and evaporation of iron sulfide fine particles by heating experiments with various oxygen fugacity conditions
3. 学会等名 American Geophysical Union Fall Meeting 2018（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 磯部博志
2. 発表標題 Fe-S-O系メルト微粒子の急冷による組織形成過程
3. 学会等名 地球惑星科学関連学会合同大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 磯部博志
2. 発表標題 人工微小隕石作成実験による高層大気酸素分圧条件の再現
3. 学会等名 日本鉱物科学会年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroshi ISOBE
2. 発表標題 Oxidation behavior of micrometeorites in upper atmosphere based on melting experiments in controlled oxygen fugacity
3. 学会等名 American Geophysical Union Fall Meeting 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 磯部博志
2. 発表標題 Fe-S-O系メルト微粒子の急冷による組織形成過程
3. 学会等名 地球惑星科学関連学会合同大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 磯部博志
2. 発表標題 人工微小隕石作成実験による高層大気酸素分圧条件の再現
3. 学会等名 日本鉱物科学会年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroshi ISOBE
2. 発表標題 Oxidation behavior of micrometeorites in upper atmosphere based on melting experiments in controlled oxygen fugacity
3. 学会等名 American Geophysical Union Fall Meeting 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroshi Isobe and Minami Ohno
2. 発表標題 Compositional fluctuation of silicate minerals in formation processes of artificial cosmic spherules
3. 学会等名 Japan Geoscience Union, Japan Geoscience Union Meeting
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Huimin Shao, Hiroshi Isobe and Bingkui Miao
2. 発表標題 Reproduce of I type cosmic spherules from iron meteorite powder
3. 学会等名 Japan Geoscience Union, Japan Geoscience Union Meeting
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 N. Imae, K Horie and H. Isobe
2. 発表標題 REPRODUCTION OF TYPE I CHONDRULES AND THE IMPLICATIONS
3. 学会等名 “Experiments and Modeling in Investigation of Extraterrestrial Material” 81st Annual Meeting of The Meteoritical Society (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 磯部博志・室園健人
2. 発表標題 大気加熱時の酸素分圧条件による硫化鉄微粒子の酸化・揮発現象
3. 学会等名 日本鉱物科学会年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroshi ISOBE and Kento MUROZONO,
2. 発表標題 Oxidation and evaporation of iron sulfide fine particles by heating experiments with various oxygen fugacity conditions
3. 学会等名 American Geophysical Union Fall Meeting (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 室園健人・磯部博志
2. 発表標題 硫化鉄微粒子の大気突入における熔融急冷過程再現実験
3. 学会等名 地球惑星科学関連学会合同大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Hiroshi Isobe, Takaaki Gondo and Kento Murozono
2. 発表標題 Oxidation of iron sulfide in artificial micrometeorites
3. 学会等名 The Eighth Symposium on Polar Science (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Hiroshi ISOBE and Kento MUROZONO
2. 発表標題 Oxidation and evaporation of sulfur species at atmospheric entry of iron sulfide fine particles
3. 学会等名 American Geophysical Union Fall Meeting 2017 (国際学会)
4. 発表年 2017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