

平成23年 5月13日現在

機関番号：15301
 研究種目：基盤研究(C)
 研究期間：2008～2010
 課題番号：20540467
 研究課題名(和文) TEM-EELSによる惑星物質のサブミクロンスケールでの構造・化学解析
 研究課題名(英文) TEM-EELS analyses of structure and chemistry of planetary materials in submicron scale
 研究代表者
 富岡 尚敬 (TOMIOKA NAOTAKA)
 岡山大学・地球物質科学研究センター・准教授
 研究者番号：30335418

研究成果の概要(和文)：高温・高圧・高酸素分圧が惑星物質に与える鉱物学的影響を調べるため、石質隕石の高温酸化実験と衝撃回収実験を行った。この結果、1) 鉄に富むカンラン石の酸化による超構造への相転移と赤外スペクトル変化との関連性、2) 1万気圧程度の弱い衝撃の加熱においては、含水鉱物の脱水反応は顕著ではないこと、を明らかにした。また、石質隕石の主要鉱物である斜長石の静的圧縮実験を行い、3) 斜長石の圧力誘起非晶質化は温度及び時間依存性を持つことを、明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Oxidation experiments and shock recovery experiments of stony meteorites have been demonstrated in order to investigate the effects of high-temperature, -pressure, and -oxygen fugacity on the mineralogy of the meteorites. TEM analyses of the recovered samples showed that 1) a correlation between mid-infrared spectra and a superstructure transition of Fe-rich olivine during oxidation, and 2) dehydration of hydrous minerals is not significant in shock heating at ~1 GPa. Static compression experiments of plagioclase and TEM and Raman analyses of the recovered samples, revealed that 3) the pressure-induced amorphization of plagioclase has considerable temperature and time dependence.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2009年度	600,000	180,000	780,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究代表者の専門分野：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：透過電子顕微鏡, 衝撃変成, ライフーナイト, マスケリナイト, 蛇紋石, ダイヤモンドアンビルセル

1. 研究開始当初の背景

隕石や宇宙塵の様な固体惑星物質は、構成する結晶・非結晶物質が非常に細粒（1ミクロン以下）であることも多く、こうした試料の解析には分析透過電子顕微鏡（TEM-EDS）が不可欠である。近年、これまで材料科学を中心に用いられていたエネルギー損失電子分光器（EELS）を付属したTEMが、欧米の地球惑星科学でも普及しつつある。TEM-EELSでは、試料中での入射電子の非弾性散乱により、試料を構成する原子の電子状態や化学組成に関する情報を、サブミクロン〜ナノスケールで得ることが可能である。具体的には、原子の配位数の決定、また、遷移金属元素の価数決定や、EDSでは測定できないホウ素より軽い元素、定量が困難な酸素より軽い元素の定量分析を行うことができ、TEM-EDS-EELSシステムを用いた惑星物質の研究に注目があつまりつつある。

2. 研究の目的

固体惑星物質、特に隕石や宇宙塵、それらの模擬物質に対し、TEM-EDS-EELSによりナノスケールでの構造、及び化学的性質の解析を行う。また、その結果をラマン分光、赤外分光法によるスペクトル解析の結果と比較検討し、上記の惑星物質が経験した温度・圧力・酸素分圧とその鉱物的影響を調べることが本研究の目的とした。特に、小惑星に表層における熱と衝撃の影響を理解するための基礎データを得るため、（1）高酸素分圧下での加熱による隕石中のカンラン石の酸化と超構造相転移（2）斜長石の圧縮実験による非晶質化と温度・圧力保持時間の影響（3）小惑星表層での弾丸打ち込みサンプリング法における、含水隕石の衝撃加熱による脱水分解反応、の3つのプロセスに着目した実験を行った。

3. 研究の方法

（1）3種類の炭素質コンドライト隕石の基質（マトリクス）、及び鉄に富むカンラン石を空気中で約600℃まで加熱し、高温下での赤外スペクトルその場観察実験を行った。回収物はTEMにより微細組織と電子線回折の解析を行った。

（2）衝撃回収実験より圧力保持時間を長くとることのできる外熱式ダイヤモンドアンビルセルを用い、 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 組成の斜長石粉末の圧縮実験を行った。試料は20-41 GPaの圧力範囲で加圧後、室温から270℃の温度範囲で加熱して約30分保持した。その後室温まで冷却し、減圧した。回収物に対し、TEMとレーザーラマン分光装置で構造同定を行った。

（3）ハヤブサ2ミッションで検討されている弾丸打ち込みサンプリング法のシミュレーション実験として、含水炭素質コンドライトの開放系での衝撃回収実験を行った。試料は窒素ガス銃によりステンレス弾丸を打ち込むことで約1GPaの衝撃圧を与えたマーチソン隕石である。回収物を試料の形状と大きさに応じて、従来型イオンミリング装置、イオンスライサ、集束イオンビーム装置（FIB）を使い分けて薄膜試料を作成し、TEM観察を行った。

4. 研究成果

（1）実験に使用したコンドライトのマトリクスは主に鉄に富むカンラン石（フォルステライト（Fo）成分26-85%）からなる。477℃までの加熱において、中赤外スペクトルはカンラン石に特徴的な10, 11, 12 μm 付近の強いピークを示したが、大きなスペクトル変化は見られなかった。しかし、572℃以上の加熱では、11 μm のピークのスプリット、及び10 μm と11 μm のピーク強度の逆転が生じた。また、合成した鉄に富むカンラン石（ Fo_{47} ）の空气中

600°Cでの加熱実験を行い室温に冷却後、赤外スペクトル測定を行ったところ、コンドライトと同様のスペクトル変化が観察された。更にこのスペクトル変化の原因を調べるため、隕石と合成カンラン石の回収試料をTEMで詳しく観察した結果、それぞれの試料のカンラン石は、加熱前の試料には全く見られない(001)面上の積層欠陥を高頻度で有し、この欠陥はカンラン石C軸の3倍に相当する超構造(ライフーナイト)に相当することが明らかになった(図1)。

以上の事から、空気中の加熱によるコンドライトマトリクスの赤外スペクトル変化は、隕石中の鉱物間の化学反応や部分溶融によるものではなく、マトリクスの第一成分である含鉄カンラン石中の酸化に伴う超構造への構造変化に起因することが明らかになった。この赤外スペクトル変化は、将来の探査機による火星や小惑星の赤外スペクトル観測において、表層の酸化還元状態を知るための有用な標準データと成りうる。

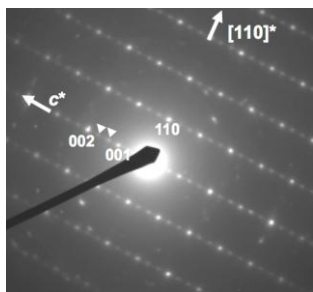


図1 超格子反射(矢印)を示す加熱酸化した炭素質コンドライト中のカンラン石の電子線回折像。

(2) 回収試料のラマンスペクトルとTEMによる観察結果(図2)とは矛盾なく、静的圧縮により斜長石が完全に非晶質化する圧力は、170°Cでは室温とほとんど同じ37GPa程度であるが、270°Cでは31GPaと有意な圧力低下がみられた。この結果は斜長石の非晶質化は熱活性化過程であることを示す。また、静的圧縮(圧力保持時間 10^3 秒)における非晶質化圧力

は従来衝撃回収実験(圧力保持時間 10^{-6} 秒)に基づき求められた圧力より10GPa以上低く、非晶質化量は有意な時間依存性を持つことが明らかになった。本研究の結果は、従来の圧力保持時間の短い衝撃回収実験に基づく隕石の衝撃圧力スケールは圧力を過剰に見積もっており、速度論的効果を踏まえた見直しが必要であることを示唆している。

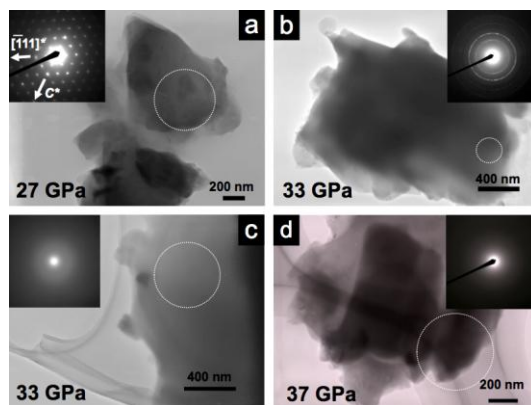


図2 室温で加圧した斜長石のTEM像と電子線回折像。(a) 27 GPaで加圧した試料。電子線回折像は斜長石単結晶を示す。(b) 33 GPaで加圧、電子線回折像は斜長石極微粒子(粒径100 nm以下)集合体からのリングパターン、(c)、(d)はそれぞれ33 GPa、37 GPaで加圧した試料で、非晶質を示すハローパターンを示す。

(3) 弾丸付着物、破碎飛散物試料共にマーチソン隕石マトリクス本来の微細組織をかなり残しており、含水層状鉱物である短冊状、チューブ状、繊維状のトチリナイト、Fe-Mg蛇紋石が確認された。短冊状の粒子は結晶度の高いFe-Mg蛇紋石であった。アルゴンイオンで作成した試料中のチューブ状、繊維状粒子の多くは、Fe-Mg蛇紋石とトチリナイトの中間組成を持つ。これらが示す電子線回折リングの一部はFe-Mg蛇紋石、トチリナイトで指数付けできるが、マグネタイト、トロイライトの回折リングも観察された。衝撃実験で約600°C以上の加熱を受けたマーチソン試料

について過去に報告と同様な, Fe-Mg 蛇紋石, トチリナイトの分解反応が生じたと考えられる. Fe-Mg蛇紋石, トチリナイトの常圧での分解温度はそれぞれ500-600°C, 245°Cであり, 薄膜加工時のアルゴンイオン照射による加熱 (200°C以下) が原因とは考えにくい. 少なくとも一部のFe-Mg 蛇紋石は, 衝撃加熱が原因で分解した可能性が高い. 今後, 衝撃前試料の薄膜加工ダメージも詳細に検討し, 含水鉱物の分解プロセスを明らかにしていく予定である.

当初, 平成 20 年度に予定されていた FETEM-EELS の岡山大学地球物質科学センターへの導入は諸般の事情により, 1 年以上延期された. そのため, TEM 観察の多くは神戸大学機器分析部門において行われ, EELS による解析は試験的にガーネット中の鉄の 2 価と 3 価の EELS ピーク分離を試験的に行ったに留まった. 今後は上述の実験回収試料を中心とした EELS 解析を進める予定である.

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 7 件)

- ① 富岡尚敬, 木村眞, 天体衝突におけるケイ酸塩鉱物の高圧相転移, 日本結晶学会誌, 査読有, 53, 2011, 76-80
- ② Tomioka, N., Kondo, H., Kunikata, A., and Nagai, T., Pressure-induced amorphization of albitic plagioclase in an externally heated diamond anvil cell, Geophysical Research Letters, 査読有, 37, 2010, doi:10.1029/2010GL044221
- ③ Morlok, A., Koike, C., Tomioka, N., Mann, I., and Tomeoka, K., Mid-infrared spectra of the shocked Murchison CM

chondrite: Comparison with astronomical observations of dust in debris disks, Icarus, 査読有, 207, 2010, 45-53

- ④ Katsura, T., Shatskiy, A., Manthilake, G., Zhai, S., Yamazaki, D., Matsuzaki, T., Yoshino, T., Yoneda, A., Ito, E., Sugita, M., Tomioka, N., Nozawa, A., and Funakoshi, K., P-V-T relations of wadsleyite determined by in situ X-ray diffraction in a large-volume high-pressure apparatus, Geophysical Research Letters, 査読有, 36, 2009, doi:10.1029/2009GL038107
 - ⑤ Zolensky, M. et al. (Tomioka, N. is the 16th of 32 authors), Comparing Wild 2 particles to chondrites and IDPs, Meteoritics & Planetary Science, 査読有, 43, 2008, 261-272
 - ⑥ Tomeoka, K., Tomioka, N., and Ohnishi, I., Silicate minerals and Si-O glass in Comet Wild2 samples: A transmission electron microscope study, Meteoritics & Planetary Science, 査読有, 43, 2008, 273-284
 - ⑦ 留岡和重, 富岡尚敬, 大西市朗, スターダストが回収したヴィルト2彗星塵の鉱物科学: 透過電子顕微鏡による研究, 遊星人, 査読有, 16, 2008, 290-298
- [学会発表] (計 15 件)
- ① Sougawa, M., Sumiya, T., Mori, Y., Takarabe, K., Okada, T., Gotou, H., Yagi, T., Tomioka, N., Yamazaki, D., Katsura, T., Structure study of a new carbon-nitride-related-material, 5th Asian Conference on High Pressure Research, 12 November, 2010, Matsue (Kunibiki Messe)
 - ② 富岡尚敬, 超高圧相から読み解く小天体

- の衝突過程, 衝突研究会「衝突と物質科学」
2010年11月5日, 札幌(北大低温研究所)
- ③ 寒川匡哉, 隅谷隆洋, 財部健一, 森嘉久,
岡田卓, 後藤弘匡, 八木健彦, 山崎大輔,
富岡尚敬, 桂智男, 窒化炭素の合成と評価,
高圧討論会, 2010年10月20日, 仙台(仙
台市戦災復興記念館)
- ④ 丸山誠史, 富岡尚敬, ヴィガラノ CV3 隕
石の Ca, Al, Fe に富む包有物, 日本鉱物
科学会年会, 2010年9月23日, 松江(島
根大学)
- ⑤ 富岡尚敬, 丸山誠史, 大西市朗, ヴィガ
ラノ隕石の難揮発性包有物中の CaAl_2O_4 相,
日本鉱物科学会年会, 2010年9月23日,
松江(島根大学)
- ⑥ 丸山誠史, 富岡尚敬, ヴィガラノ CV3 隕
石の Ca, Al, Fe に富む包有物, 地球化学
会, 2010年9月9日, 熊谷(立正大学)
- ⑦ 富岡尚敬, 電子顕微鏡による太陽系天文
学, 分野融合型研究会「第2回 天体観測,
隕石分析, 天体核物理学による同位体組成
と元素の起源の研究」, 2010年2月17日,
三鷹(国立天文台)
- ⑧ 近藤瞳, 國方篤志, 富岡尚敬, 永井隆哉,
外熱式 DAC による斜長石の非晶質化(2),
日本鉱物科学会, 2009年9月10日, 札幌
(北海道大学)
- ⑨ Tomioka, N., Kondo, H., Kunikata, A.,
Nagai, T., The plagioclase-maskelynite
transition in an external heated
diamond anvil cell, Annual Meeting of
the Meteoritical Society, 15 July, 2009,
Lyon (Faculty of Law)
- ⑩ 富岡尚敬, ATEM による微細組織観察から
探る惑星物質の起源と進化, 日本顕微鏡学
会第65回学術講演, 2009年5月27日,
仙台(仙台国際センター)
- ⑪ 留岡和重, 富岡尚敬, 大西市朗, スター
ダストが回収したヴィルト2彗星塵の TEM
による研究, 日本鉱物科学会, 2008年9
月22日, 秋田(秋田大学)
- ⑫ 近藤瞳, 國方篤志, 富岡尚敬, 永井隆哉,
山中高光・成田利治, 外熱式 DAC による斜
長石の非晶質化, 日本鉱物科学会, 2008
年9月20日, 秋田(秋田大学)
- ⑬ 留岡和重, 富岡尚敬, 大西市朗, ヴィル
ト2彗星粒子中のケイ酸塩鉱物及び Si-O
ガラス: TEM による研究, 日本地球化学会,
2008年9月19日, 東京(東京大学)
- ⑭ Tomioka, N., Morlok, A., Koike, C., Grady,
M., Oxidation of synthetic and
meteoritic Fe-rich olivine by heating
in air, Annual Meeting of the
Meteoritical Society, 8 July, 2008,
Matsue (Kunibiki Messe)
- ⑮ 富岡尚敬, モーロック・アンドレアス,
小池千代枝, グレーディー・モニカ, 空気
中で加熱した隕石中のカンラン石及び合
成カンラン石の FTIR, TEM 観察, 日本地球
惑星科学連合大会, 2008年5月25日, 幕
張(幕張メッセ)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

富岡 尚敬 (TOMIOKA NAOTAKA)

岡山大学・地球物質科学研究センター・准
教授

研究者番号: 30335418

(2) 研究分担者

該当なし.

(3) 連携研究者

安東 淳一 (ANDO JUN-ICHI)

広島大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号: 50291480