

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 10 日現在

機関番号：17401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23740378

研究課題名(和文) 溶融宇宙塵の化学組成から求める大気酸素分圧の時代変遷

研究課題名(英文) Geochemical and mineralogical study for estimating past oxygen partial pressure from ancient cosmic spherules

研究代表者

尾上 哲治 (Onoue, Tetsuji)

熊本大学・自然科学研究科・准教授

研究者番号：60404472

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円、(間接経費) 990,000円

研究成果の概要(和文)：宇宙空間に存在する直径1 mm以下の固体微粒子を宇宙塵とよぶ。地球に流入した宇宙塵の一部は大気圏突入時に溶融し、大気圧下で酸化鉱物を晶出する。この酸化鉱物のうち、スピネル類に含まれる鉄の化学組成を調べることにより、過去の地球大気の酸素分圧を定量的に求めることが可能であると考えられる。本研究では、過去2億5千万～1億7千万年前と32億年前のチャート層から回収した溶融宇宙塵に含まれるスピネル類の化学組成を明らかにし、さらにそこに記録された各地質時代における地球大気の酸素分圧を解読するための鉱物学的、地球化学的基礎研究を行なった。

研究成果の概要(英文)：Cosmic spherules are subspherical to spherical particles of <1 mm diameter which are produced by melting of interplanetary dust and large objects during atmospheric entry. Although cosmic spherules are known principally from the ice sheets of polar regions and Cenozoic deep-sea sediments, a few spherules older than Mesozoic were recovered from the sedimentary rocks of pelagic limestone and radiolarian chert. The cosmic spheres from these sedimentary rocks contain atmospheric oxygen, and their final oxidation state is determined by the past oxygen content of the atmosphere. Systematic studies of ancient cosmic spherules in the sedimentary rocks could detect long-term changes in the past oxygen partial pressure of the atmosphere.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学・地質学

キーワード：宇宙塵 中生代 付加体

1. 研究開始当初の背景

宇宙空間に存在する直径 1 mm 以下の固体微粒子を宇宙塵とよぶ。宇宙塵は、深海底堆積物や極域の氷床などから回収されており、そのほか過去の遠洋性堆積岩や炭酸塩岩、岩塩からも報告されている。このうち堆積岩から報告されている宇宙塵は主に鉄質タイプのコズミックスフェールからなり、磁石を用いて磁性成分を分離する方法で回収されている。また日本のジュラ紀付加体の層状チャートからも、これまで鉄質タイプのコズミックスフェールが報告されている。

宇宙塵が地表に到達するまでには、大気圏突入時に溶融し、大気の酸化作用を受ける。溶融した宇宙塵が被る 1300-1700 °C、大気酸素分圧下での酸化現象を電気炉で再現した実験からは、宇宙塵を構成する酸化鉱物のうちスピネル類の Fe^{2+} と Fe^{3+} の含有量の割合は、晶出時の酸素分圧に依存する地質酸素分圧計として使用できることが明らかになっている。すなわち低酸素分圧下 (= 還元的大気) では Fe^{2+} が多いスピネル粒子が晶出し、高酸素分圧下 (= 酸化的大気) では Fe^{3+} が多く含まれることが定量的に求められている。

このような背景のもと、申請者は過去の地球に降下した宇宙塵の化学組成・降下量の時系列変動を解明するために、日本、北米付加体の中生代チャート中にみつかるといわれる宇宙塵について研究を進めてきた。これまでに中生代の層状チャートから約 400 個の溶融宇宙塵を発見し、その鉱物組成や化学組成に関するデータを蓄積してきた。この研究の過程で、過去の地球に流入した溶融宇宙塵中に含まれるスピネル類の「 Fe^{3+}/Fe^{2+} 比」は、晶出時の酸素分圧依存性があるという点で、当時の大気酸素分圧を記録した最も直接的な、可測的なインディケータであることに気が付いた。

2. 研究の目的

本研究では、太古代～中生代に地球に流入した溶融宇宙塵を構成するスピネル類に含まれる鉄の化学組成を解明し、そこから過去の大気酸素分圧の時代変遷を解読するための鉱物学的、地球化学的基礎研究を行う。この目的を達成するため、本研究では以下の研究を行なった。

- (1) 2 億 5 千万～1 億 7 千万年前、32 億年前の溶融宇宙塵をチャート中から回収する。
- (2) 化学組成を定性分析し、宇宙起源物質であることを確かめる。
- (3) 鉱物組成を調べ酸素分圧決定のためのスピネル類が含まれていることを確認する。
- (4) 宇宙塵を構成するスピネル類の鉄の化学組成 (Fe^{3+}/Fe^{2+} 比) を決定し、鉱物晶出時の大気酸素分圧を求める。

3. 研究の方法

中・古生代および太古代の地球に付加した宇宙塵を取り出すために、各地質時代のチャート試料の採取を行った。中生代の研究試料は申請者の経験から選定した、1) 秩父帯 (大分県津久見市)、2) 美濃帯 (愛知県犬山市)、3) スロバキア (テトラ山脈)、4) オーストリア西部、5) カナダ (ブリティッシュコロンビア、ウィリントン湖) の三畳系～ジュラ系チャート・遠洋性石灰岩から採取した。太古代 (32 億年前) のチャート試料については、西オーストラリアのクレーバビル地域から掘削された試料を用いた。

溶融宇宙塵は磁鉄鉱などの磁性鉱物を含むため、磁性分離により効率的に回収できる。申請者がこれまで行ってきた宇宙塵分離の方法により、採取した試料は粉碎後 500 mT の外部磁場で磁性分離した。磁性分離により取り出した溶融宇宙塵候補は、エネルギー分散型 X 線分析装置付きの走査型電子顕微鏡 (SEM-EDX) を用いて定性元素分析を行い、宇宙塵か否かの判別を行った。

宇宙起源と判断された溶融宇宙塵について

て構成鉱物を調べるため、放射光 X 線回折分析 (SR-XRD: 高エネルギー加速器研究機構) を行い、全岩鉱物組成に関するデータを得た。以上の非破壊分析を終えた溶融宇宙塵は、導電性エポキシ樹脂で埋め込み、断面の研磨後に X 線光電子分光分析 (XPS), X 線マイクロアナライザー (EPMA) で化学組成分析を行った。

4. 研究成果

採取した試料は超音波洗浄により表面の付着物を丹念に取り除き、宇宙塵候補を磁性分離した。分離された磁性成分は、純水でよく洗った後にシャーレに移し乾燥させ、実体顕微鏡を用いて宇宙塵の拾いだしを行なった。人工物の汚染がない限り、黒色で球状の粒子が宇宙塵候補である可能性が高いので、これを銅板で作成した試料台上に回収した。

銅板にのせた宇宙塵候補は、エネルギー分散型 X 線分析装置付きの走査型電子顕微鏡 (SEM-EDX) を用いて定性元素分析を行い、宇宙塵か否かの判別を行った。本研究では (1) Al, Mg, Si, Fe, Ni の元素スペクトルがコンドライト的であること、もしくは (2) Fe, Ni, Cr, Mn 以外に % オーダーの元素を含まないことを宇宙塵の条件とした。これらの主要元素組成をもつ宇宙塵は、それぞれ (1) コンドライト的な組成をもつ珪質タイプスフェルールと (2) Fe, Ni, Cr に富む鉄質タイプのスフェルールに相当すると考えられる。三疊紀～ジュラ紀のチャートから取り出される宇宙塵は、多くが Fe を 70% 以上含む鉄質タイプのスフェルールに分類されることが明らかになった。また秩父帯の中部三疊系層状チャートからは、258 個のコズミックスフェルールが回収されたが、このうち鉄質タイプが 93%、石質タイプが 4%、樹枝状磁鉄鉱を含むガラス質タイプが 3% 含まれることが明らかになった。

層状チャートからみつかる鉄質タイプのスフェルールは、南極氷床や深海底からみつ

かっているものと同様に、表面組織の特徴から、多角形 (polygonal), インターロッキング (inter locking), 樹枝状 (dendritic), 平滑 (smooth) といった 4 種類の組織に分類されることが明らかになった。また層状チャートからみつかる珪質タイプのスフェルールは、斑状組織をもつものが明らかになった。さらに、オーストラリアクリーバビル地域に分布する 32 億年前のチャートからは、平滑タイプのみ鉄質宇宙塵が見つかった。

ここまで宇宙塵と同定された粒子については、放射光の強力な X 線を利用して、細粒な宇宙塵一粒の粉末 X 線回折分析を行なった。三疊紀中期の層状チャートから得られたコズミックスフェルールに対して、放射光を利用した X 線回折パターンを得た結果、珪質タイプのスフェルールは、カンラン石, Ca に乏しい輝石, 磁鉄鉱から構成されており、鉄質タイプのスフェルールを構成する鉱物は、磁鉄鉱, マグネシオウスタイト, 鉄ニッケル金属 (アウルアイト) であることが明らかになった。このような鉱物学的特徴は、南極から報告されている宇宙塵の特徴と基本的に同じである。また層状チャートからは、粗粒タイプの非溶融宇宙塵もみつかった。これらの鉱物組成も南極の非溶融宇宙塵と同様に、カンラン石, Ca に乏しい輝石, 磁鉄鉱からなる。さらに、オーストラリア 32 億年前のチャートからみつかった、鉄質タイプの宇宙塵は、磁鉄鉱のほかに鉄ニッケル金属 (カマサイト, テーナイト) やマグネシオウスタイトなどの鉱物から構成されている事が明らかになった。

鉱物の同定を行った粒子はエポキシ樹脂で埋め込み、断面の研磨後に、X 線マイクロアナライザー (EPMA) で含有元素の定量分析を行った。三疊紀中期の珪質タイプスフェルールについて、主要元素組成を Si で規格化し、炭素質コンドライト隕石の元素存在度と比較した結果、これらのスフェルールは、南極

から得られているスフェルールと同様にコンドライト的な元素存在度を持つことが明らかになった。層状チャートからみつかった珪質タイプスフェルールは Na や P に枯渇しているが、これは大気圏突入時の蒸発によるものと思われる。また層状チャートからみつかった非溶融宇宙塵も、南極の非溶融宇宙塵と同様に、コンドライト隕石に近い組成であることが明らかになった。

スピネル鉱物中に含まれる Fe^{2+} と Fe^{3+} の化学組成比は、XPS 装置を用いて試料への X 線照射による光電子のエネルギーシフトから定量する。分析にあたり試料断面削り出し後の表面の酸化皮膜の影響をさけるため、アルゴンビームで表面のスパッタリングを行った後で分析を行った。XPS による元素マッピングの結果、スフェルールの中心部に比べて、周辺部に Fe^{3+} が多く含まれることが明らかになった。ただし、 Fe^{3+}/Fe^{2+} 比の定量については、アルゴンビームによる軽元素の選択的スパッタリングの影響により、本分析からは精度の良い値を得る事ができない事が明らかになった。また EPMA を用いて、試料への X 線照射による特性 X 線のエネルギーシフトから Fe^{3+}/Fe^{2+} 比を求める方法も試みた。しかし得られた定量値の測定誤差が大きく、地質時代による明瞭な差異は確認できなかった。 Fe^{3+}/Fe^{2+} 比を求める分析手法については、今後の課題として残された。

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 9 件)

1. 尾上哲治・佐藤峰南, 日本の三疊紀・ジュラ紀層状チャートに記録された地球外物質の付加. 地質学雑誌, 2014. (採録決定済, 査読有り)
2. Sato, H., Onoue, T., Nozaki, T., Suzuki, K.,

Osmium isotope evidence for a large Late Triassic impact event, *Nature Communications*, 4, 2455, doi: 10.1038/ncomms3455, 2013. (査読有り)

3. Onoue, T., Sato, H., Nakamura, T., Noguchi, T., Hidaka, Y., Shirai, N., Ebihara, M., Osawa, T., Hatsukawa, Y., Toh, Y., Koizumi, M., Harada, H., Orchard, M.J., Nedachi, M., Deep-sea record of impact apparently unrelated to extinction in the Late Triassic, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 109, 19134-19139, 2012. (査読有り)
4. Uno, K., Onoue, T., Hamada, K., Hamami, S., Palaeomagnetism of Middle Triassic red bedded cherts from southwest Japan: equatorial palaeolatitude of primary magnetization and widespread secondary magnetization, *Geophysical Journal International* 189, 1383-1398, 2012. (査読有り)
5. Sano, H., Onoue, T., Orchard, M. J., Martini, R., Early Triassic peritidal carbonate sedimentation on a Panthalassan seamount: The Jesmond succession, Cache Creek Terrane, British Columbia, Canada, *Facies* 58, 113-130, 2012. (査読有り)
6. Senowbari-Daryan, B., Stanley, G. D. Jr., Onoue, T., Upper Triassic (Carnian) reef biota from the Sambosan Accretionary Complex, Kyushu, Japan, *Facies* 58, 113-130, 2012. (査読有り)
7. Onoue, T., Nakamura, T., Haranosono, T., Yasuda, C., Composition and accretion rate of fossil micrometeorites recovered in Middle Triassic deep-sea deposits, *Geology* 39, 567-570, 2011. (査読有り)
8. Onoue, T., Nikaido, T., Zamoras, L. R., Matsuoka, A, Preservation of larval bivalve shells in a radiolarian chert in the Late Triassic (Early Norian) interval of the Malampaya Sound Group, Calamian Island, western Philippines, *Marine*

Micropaleontology 79, 58-65, 2011. (査読有り)

9. Chablais, J., Martini, R., Kobayashi, F., Stampfli, G. M., Onoue, T., Upper Triassic foraminifers from Japanese Panthalassan mid-oceanic carbonate buildups (Sambosan Accretionary complex): palaeobiogeographic implications. *Micropaleontology* 57, 93-124, 2011. (査読有り)

[学会発表](計 21件)

1. 佐藤峰南, 山下勝行, 米田成一, 白井直樹, 海老原充, 野崎達生, 鈴木勝彦, 尾上哲治, 日本の三畳紀後期イジェクタ堆積物の地球化学的検討: とくに衝突隕石の起源について, 日本地球惑星科学連合 2014 年大会, パシフィコ横浜, 2014 年 4 月 30 日.

2. 山下大輔, 安田知佳, 佐藤峰南, 尾上哲治, 三畳紀後期カーニアン~ノリアン前期におけるアンモナイト・コノドント・放散虫化石層序, 日本地球惑星科学連合 2014 年大会, パシフィコ横浜, 2014 年 4 月 28 日.

3. 尾上哲治, 山下大輔, 富永隆志, 佐藤峰南, 三畳紀後期ノリアンにおける放散虫群集変化と隕石衝突イベント, 日本地球惑星科学連合 2014 年大会, パシフィコ横浜, 2014 年 4 月 28 日.

4. Yamashita, K., Sato, H., Onoue, T., Yoneda, S., Geochemical evidence for ~215 Ma extraterrestrial impact event on Earth, Japanese-French Frontiers of Science Symposium, Metz, France, January 25, 2014.

5. 佐藤峰南, 白井直樹, 海老原充, 野崎達生, 鈴木勝彦, 尾上哲治, 遠洋性堆積岩中の白金族元素 (PGE) 組成にもとづく三畳紀新世衝突隕石の起源とサイズの推定, 日本地質学会第 120 年学術大会 (仙台大会), 東北大学, 2013 年 9 月 14 日.

6. 尾上哲治, 佐藤峰南, 野崎達生, 白井直樹, 海老原充, 鈴木勝彦, 三畳紀新世の隕石衝突層準における堆積相および放散虫群集組成

の垂直変化, 日本地質学会第 120 年学術大会 (仙台大会), 東北大学, 2013 年 9 月 14 日.

7. Sato, H., Onoue, T., Nozaki, T., Suzuki, K., Osmium isotope evidence for a large impact event in the Late Triassic, goldschmidt2013, 202, Florence, Italy, August 28, 2013.

8. Onoue, T., Sato, H., Nozaki, T., Kuroda, J., Suzuki, K., Meteorite impact, volcanism, and radiolarian faunal turnover recorded in the Upper Triassic of Japan, goldschmidt2013, Florence, Italy, August 28, 2013.

9. Yamashita, K., Sato, H., Onoue, T., Yoneda, S., Chromium isotopic anomaly preserved in deep-sea sediments: An evidence for an Upper Triassic impact event, 76th Annual Meeting of the Meteoritical Society, #5162, Edmonton, Canada, July 30, 2013.

10. 佐藤峰南, 白井直樹, 海老原充, 尾上哲治, 西南日本の上部三畳系深海底堆積岩から発見されたイジェクタ層の地球化学的特徴, 日本地球惑星科学連合 2013 年大会, 幕張メッセ, 2013 年 5 月 24 日.

11. 尾上哲治, 佐藤峰南, 野崎達生, 黒田潤一郎, 鈴木勝彦, 美濃帯の上部三畳系チャート層に記録された隕石衝突, 火山活動, 放散虫群集変化, 日本地球惑星科学連合 2013 年大会, 幕張メッセ, 2013 年 5 月 19 日.

12. 富永隆志, 佐藤峰南, 尾上哲治, カナダ, ブリティッシュコロンビア州, ウィリントン湖周辺に分布する上部三畳系石灰岩の岩相, 地質学会西日本支部会, 島根大学, 2013 年 2 月 23 日.

13. 佐藤峰南, 尾上哲治, 野崎達生, 鈴木勝彦, 日本地質学会, 美濃帯層状チャートの Os 同位体組成から復元された三畳紀後期天体衝突イベント, 日本地質学会第 119 年学術大会 (大阪大会), 大阪府立大学, 2012 年 9 月 17 日.

14. Sato, H., Onoue, T., Tatsuo Nozaki, Katsuhiko Suzuki, Os isotope evidence for a Late

Triassic impact event from an ancient Pacific site, IAS meeting of Sedimentology, 73, Schladming, Austria, September 12, 2012.

15. Onoue, T., Sato, H., Relationship between impact and extinction events in the Late Triassic: Record from deep-sea sediments, IAS meeting of Sedimentology, 72, Schladming, Austria, September 12, 2012.

16. 佐藤峰南, 尾上哲治, 中村智樹, 野口高明, 初川雄一, 大澤崇人, 小泉光生, 藤暢輔, 海老原充, 美濃帯の上部三畳系遠洋性堆積岩中に記録された天体衝突の証拠, 日本地質学会第 118 年学術大会(水戸大会), 茨城大学, 2011 年 9 月 11 日.

17. Onoue, T., Sato, H., Nakamura, T., Noguchi, T., Hatsukawa, Y., Osawa, T., Toh, Y., Koizumi, M., Orchard, M.J., Nedachi, M., Ebihara, M., Sedimentary record of a Late Triassic impact event in an ancient Pacific pelagic site: Manicouagan impact ejecta?, Canadian Paleontology Conference Proceedings 9, 39-40, 2011.

18. Sato, H., Onoue, T., Nakamura, T., Noguchi, T., Hatsukawa, Y., Osawa, T., Toh, Y., Koizumi, M., Orchard, M., Nedachi, M., Ebihara, M., Iridium anomaly, impact spherules, and Ni-rich spinels in an Upper Triassic (Norian) deep-sea deposit from Japan, Canadian Paleontology Conference Proceedings 9, 42-43, 2011.

19. 佐藤峰南, 尾上哲治, 中村智樹, 野口高明, 初川雄一, 大澤崇人, 藤暢輔, 小泉光生, 美濃帯南部, 上部トリアス系層状チャートからみつかったイリジウム異常, Ni に富むスピネル粒子, マイクロスフェルール, 日本地球惑星科学連合 2011 年大会, 幕張メッセ, 2011 年 5 月 24 日.

20. 尾上哲治, 佐藤峰南, 中村智樹, 野口高明, 初川雄一, 大澤崇人, 藤暢輔, 小泉光生, 美濃帯坂祝セクションの上部トリアス系チャートからみつかったイジェクタ層の堆積

年代, 日本地球惑星科学連合 2011 年大会, 幕張メッセ, 2011 年 5 月 24 日.

21. 濱田和優, 宇野康司, 尾上哲治, 東九州津久見地域の赤色チャートの多成分自然残留磁化, 日本地球惑星科学連合 2011 年大会, 幕張メッセ, 2011 年 5 月 26 日.

〔図書〕(計 1 件)

清川昌一, 伊藤 孝, 池原 実, 尾上哲治, 地球全史スーパー年表, カラー年表 1 枚, 解説 24 ページ, 岩波書店, 2014.

〔その他〕

熊本大学自然科学研究科

尾上哲治研究室ホームページ

<http://www.sci.kumamoto-u.ac.jp/~onoue/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

尾上 哲治 (ONOUE TETSUJI)

熊本大学・大学院自然科学研究科

・准教授

研究者番号: 60404472

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし