

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成23年 5月27日現在

機関番号：14501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2012

課題番号：23740392

研究課題名（和文） 宇宙シンプレクタイト生成メカニズムの再現実験的解明

研究課題名（英文） Experimental approaches for formation mechanism of cosmic symplectite

研究代表者

瀬戸雄介 (SETO YUSUKE)

神戸大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：10399818

研究成果の概要（和文）：

COS (cosmic symplectite)と呼ばれる、始原的炭素質コンドライトに存在する異常な酸素同位体組成を持つ物質について、その成因を解明することを目的として、出発物質の組成や冷却速度を変数とした再現実験を行った。実験の結果、酸化鉄と硫化鉄からなる、数百ナノメートル程度の共晶組織を再現することに成功した。隕石中で見出される COS も溶融急冷のイベントによって共晶成長した組織である可能性が高い。

研究成果の概要（英文）：

In order to estimate a formation mechanism of isotopically anomalous material COS in the carbonaceous chondrite, melting and quenching experiments were performed varying chemical composition and cooling rate. Symplectitic texture consisting of magnetite and pyrrhotite in hundreds nm scales were reproduced in Ni-free system under rapid cooling condition. The present results suggest that COS also formed by simultaneous and rapid crystal growth.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：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：隕石、同位体異常、電子顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

酸素の同位体組成は惑星物質の起源・生成環境を知る重要な手がかりである。通常の物理/化学反応で生成した物質の場合、同位体分別効果は質量に依存するため、地球標準海水(SMOW)を基準とした偏差量 $\delta^{18}\text{O}$ は $\delta^{17}\text{O}$ の2倍変化することが知られている。ところが始原的隕石中の難揮発性物質(CAI)は、質量に依存しない酸素同位体分別があることが知られている。CAIの酸素同位体は $\delta^{17}\text{O}$ と $\delta^{18}\text{O}$ の比を約1.0に保ちながら、0%から-50%に分布しており、標準海水に比べて“軽い”組成を持っている。このような同位体組成異常は、太陽系形成初期に ^{16}O に富むリザーバと $^{17,18}\text{O}$ に富むリザーバとが機械的に混合した過程が

存在したことを示している。軽いリザーバを反映するものがCAIだとすれば、重いリザーバを反映した物質は存在するのか、あるいは、元々地球(標準海水)が重いリザーバを反映したものなのかという疑問は惑星科学の大きな問題点であった。最近、この質量非依存型同位体分別作用の起源を解く鍵になるかもしれない物質が北海道大学の同位体顕微鏡システムによって発見された。後に宇宙シンプレクタイト(COS, cosmic symplectite)と名付けられたこの物質はAcfer 094 という極めて始原的な炭素質コンドライト隕石のマトリックスに $\sim 10\mu\text{m}$ サイズで点在しており、地球標準海水と比べた $\delta^{17,18}\text{O}$ が180%に及ぶ値を示す(図1)。これまで知られている惑星物質

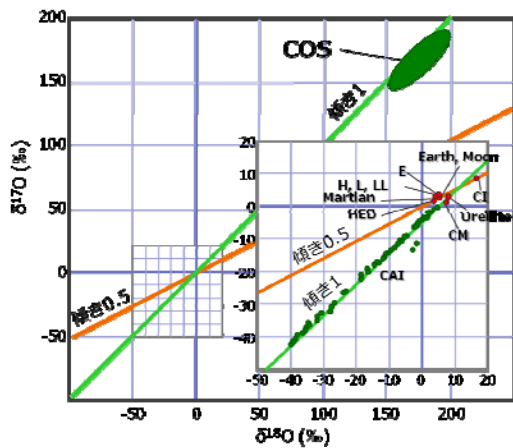


図1. 様々な物質の酸素同位体組成

の中でとびぬけて“重い”酸素同位体をもつ物質である。本研究の代表者がこの物質の微細組織観察を取組んだ(若手(B) 2009~2010年)ところ、以下のようなことがわかってきた。

- ・ COS には Ni に乏しいもの(Low-Ni COS)と富むもの(High-Ni COS)とがある。
- ・ Low-Ni COS の構成鉱物相 Magnetite (Fe_3O_4)と Pyrrhotite (Fe_7S_8)からなり、High-Ni COS は Magnetite (Fe_3O_4)と Pentlandite ($[Fe,Ni]_9S_8$)からなる。
- ・ 硫化鉄と酸化鉄が数十 nm スケールで入り組んだシンプレクタイト状の連晶組織を示す(図2)。

このように微細組織についての観察データは揃いつつあるが、次なる疑問は COS がなぜこのような特異な組織を示すのか、どの

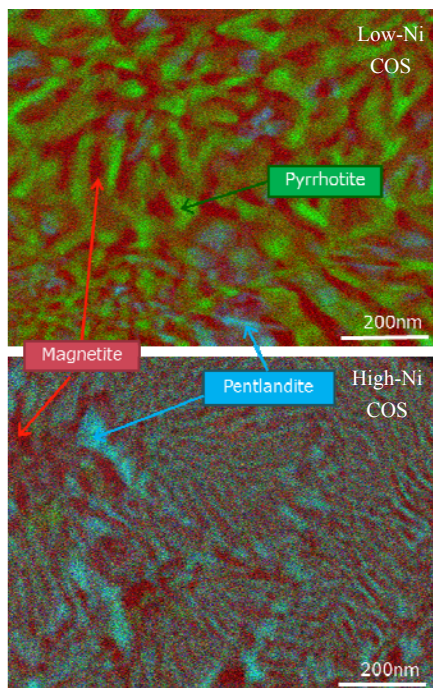


図2. COS の元素マップ。RGB の各チャンネルはそれぞれ酸素、硫黄、ニッケル濃度を示す。

ような生成環境であったか、ということである。研究代表者が予備的な実験を行ったとこ

ろ、COS のような微細な組織は液相からの急冷共成長組織でできた可能性が高いことがわかってきた。ただし、出発物質組成が実際の COS 組成からずれていること、ニッケルを考慮していないこと、冷却速度をコントロールできていないことなど、問題点があった。

2. 研究の目的

COS 中の超微小スケールの硫化鉄-酸化鉄シンプレクタイト組織について、地球物質や隕石にはこれまで報告例がない。もしこの特異な組織を再現する条件が正確にわかれば、酸素リザーバの混合過程を解き明かす大きな手掛かりになる。この特異な物質の起源に関する研究の進展は国内外から大きな注目を集めており、本研究が緊急に取り組むべき課題であるとの着想に至った。

本研究の目的は、宇宙シンプレクタイト組織がどのような状況でできるのか、その出発物質・熱史・雰囲気条件を明らかにすることである。そのため本研究では、縦型管状高温炉を用いて High/Low-Ni COS を模擬した出発物質を全溶解させたのち急冷して組織再現を試みた。液相からの共成長の場合、その組織やスケールは冷却速度が重要なパラメータとなる。そこで本研究では管下部からの不活性ガス導入による冷却システムを導入し、幅広い冷却温度での再現実験を行った。さらに、宇宙シンプレクタイトは光学顕微鏡では認識不可能なスケールの組織であるため、回収試料は電子顕微鏡(SEM, TEM)によって評価した。特に電界放出型 SEM (FE-SEM) などによるナノテク技術を駆使して生成組織を観察し、鉱物相の同定、組成の不均質性や粒子サイズ・形状、界面などの様子を明らかにすることを行った。以上の再現実験による組織を実際の隕石中の組織と比較することによって、太陽系初期における COS 形成史の解明を目指した。

3. 研究の方法

隕石中のCOS中には酸化鉄相と硫化鉄相がある。酸化鉄はスピネル構造の Magnetite であり、Ni をほとんど含まないが、硫化鉄相には Pyrrhotite 相と Pentlandite 相があり、Pyrrhotite の Ni/(Fe+Ni) 比率(wt%)は最大で 0.01 程度であるが、Pentlandite は 0.3-0.6 程度である。本研究ではCOSを模擬した出発物質として、Ni を①全く含まないもの、②Ni/(Fe+Ni) = 0.01 の Pyrrhotite を含むもの、③Ni/(Fe+Ni)=0.50 の Pentlandite を含むものを用意した。②、③は前述の Low-Ni COS と High-Ni COS に対応する。これらの出発物質は FeS_2 (天然試料) と Fe, Fe_2O_3, Ni (和光純薬工業) の混合物として用意した。なお、Magnetite - Pyrrhotite あるいは Magnetite - Pentlandite の疑 2 成分系は共融効果によって融点変動するが、保持材である

金の融点を考慮して、1000°Cで全溶解するような割合で配合した(図3)。

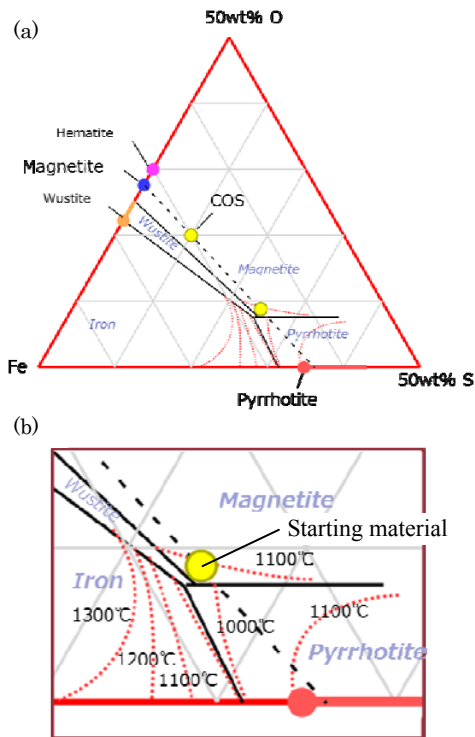


図3. Fe-S-O 三成分系の状態図。(a) 全体図。(b) 本研究で用意した出発物質の組成付近の拡大図。

これらの出発物質は、金チューブに導入したのち両端を溶接封入し、シリコニット炉を用いて1000°Cの状態に24時間加熱を行った。冷却には(1)水への落下急冷、(2)室温環境への落下急冷、(3)金チューブを入れたままシリコニット炉を冷却、の3つの条件で行った。(3)については、炉心管下部から Ar ガスを導入し、冷却速度を速める工夫を行っている。回収した金チューブは樹脂に包埋し、切断研磨して走査型電子顕微鏡(JEOL JSM6480LAI)を用いて微細組織観察ならびに組成分析を行った。さらに、電解放出型 SEM (JEOL JSM7000F)とこれに付属の電子線後方散乱回折(EBSD)検出器(HKL CHANNEL 5)を用いて、合成試料の結晶相同定ならびに方位解析を行った。EBSD 試料は、機械研磨時の表面のダメージ層を除去するためコロイダルシリカによる化学研磨を行っている。

4. 研究成果

出発物質として Ni に乏しい①および②を用いた実験では、すべての冷却速度条件において、Magnetite と Pyrrhotite が曲線的 (non-facet) な界面をもって虫食い状に絡み合ったシンプレクタイト組織を再現していることが分かった(図4)。Ni 成分は、すべて Pyrrhotite 相に含まれており、Pentlandite 相は確認されなかった。一方、出発物質として Ni を多く含む③を用いた実験では、シンプレ

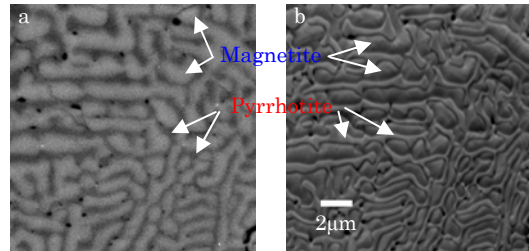


図4. 再現実験によって得られたシンプレクタイト組織の例。(a) 後方散乱電子像、(b) 前方散乱電子像。

クタイト状組織は再現できず、粗粒(~10 µm)で自形性の良い Magnetite と Pentlandite からなる等粒状組織を示した。

シンプレクタイト組織を再現した実験から、冷却速度の上昇とともに、その共晶組織は小さくなる傾向があることが分かった。すなわち、水への落下急冷(冷却速度: ~10⁶ K/hrs)の場合で数100 nm程度、大気環境への落下急冷(冷却速度: ~10⁵ K/hrs)の場合で数µm程度、炉心管中で冷却(冷却速度: ~10⁴ K/hrs)で最大10µm程度であった。さらに電子線後方散乱回折(EBSD)法を用いて結晶方位を解析したところ、観察視野中に見られる酸化鉄相と硫化鉄相は、それぞれ結晶学的に同方位であることが分かった(図5)。すなわち、二次元断面上では独立した粒子のように見えているが、三次元的にネットワークを形成している。酸化

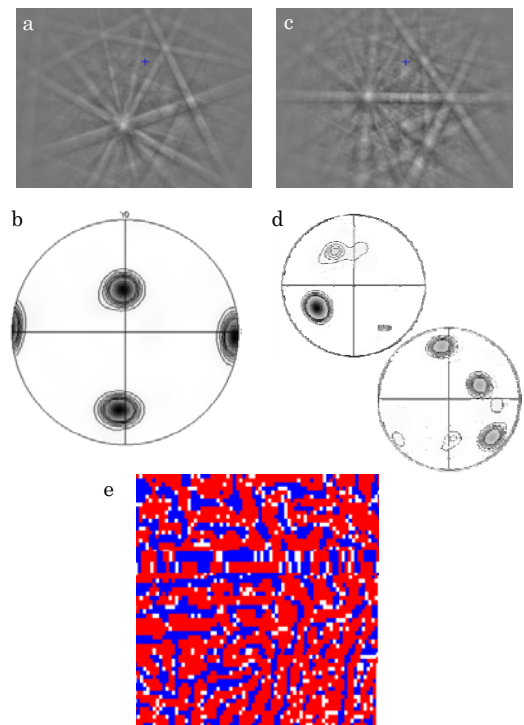


図5. 再現実験によって得られたシンプレクタイト組織のEBSD解析結果. Magnetiteの(a) EBSDパターンと(b)方位分布. PyrrhotiteのEBSDパターンと(d)方位分布. (e) 図4と同一視野の結晶相/方位マップ. 赤色は Magnetite、青色は Pyrrhotite を示す。

鉄相と硫化鉄相の結晶方位関係には特定の関係は見られず、樹脂状結晶(dendrite)が絡み合ったような組織を呈す。また、透過電子顕微鏡による観察では、転位や点欠陥が非常に少ない様子が観察された。

本研究で再現した微細組織の特徴は、隕石中の COS とよく一致するものであり、COS は構成相が単に機械的に混合したのではなく、熔融急冷のイベントによって共晶成長した可能性が高いこと示している。ただし、共晶組織のスケールが実際の COS と比べてやや大きいことや、高 Ni 含有量の系ではシンプレクタイト組織を再現することが出来なかった点で、忠実に実組織を再現したとは言い難い。実際の COS 組織は、無重力かつ無容器状態で形成したと考えられる。このような場合は極めて大きな過冷却の状態下での結晶成長が起こるため、本研究で再現できなかった可能性が高い。そのため、液滴浮遊法などによる無容器加熱冷却実験を行うことによって、さらなる生成条件の制限が可能となるだろう。

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6件)

- (1) 瀬戸雄介. 多結晶体からの二次元回折パターン解析手法の開発. (2012) 高圧力の科学と技術, 22 巻 2 号 144-152. (査読あり)
- (2) Yurimoto H., Abe K., Abe M, Ebihara M, Fujimura A, Hashiguchi M, Hashizume K, Ireland TR, Itoh S, Katayama J, Kato C, Kawaguchi J, Kawasaki N, Kitajima F, Kobayashi S, Meike T, Mukai T, Nagao K, Nakamura T, Naraoka H, Noguchi T, Okazaki R, Park C, Sakamoto N, Seto Y, Takei M, Tsuchiyama A, Uesugi M, Wakaki S, Yada T, Yamamoto K, Yoshikawa M, Zolensky ME. (2011) Oxygen Isotopic Compositions of Asteroidal Materials Returned from Itokawa by the Hayabusa Mission. Science 333, 1116-1119 DOI: 10.1126/science.1207776. (査読あり)
- (3) Takasawa S., Nakamura A. M., Kadono T., Arakawa M., Dohi K., Ohno S., Seto Y, Maeda M., Shigemori K., Hironaka Y., Sakaiya T., Fujioka S., Sano T., Otani K., Watari T., Sangen K., Setoh M., Machii N. and Takeuchi T. (2011) Silicate Dust Size Distribution from Hypervelocity Collisions: Implications for Dust Production in Debris Disks. Astrophysical Journal Letters 733:L39(4p), DOI: 10.1088/2041-8205/733/2/L39. (査読あり)

[学会発表] (計25件)

- (1) 瀬戸雄介. 二次元検出器を用いた多結晶体のX線回折図形の全パターンフィッ

ティングによる配向性・応力場同時解析. 日本鉱物科学会 2012 年年会, 京都府 京都大学, 2012/9/19-21 (発表 20 日)

- (2) 瀬戸雄介. 二次元検出器を利用した多結晶体の結晶選択配向および格子歪み解析手法の開発. 日本地球惑星科学連合 2012 年大会, 千葉県 幕張メッセ国際会議場, SIT42-P14, 2012/5/20-25 (発表 22 日).
- (3) 瀬戸雄介. 角度分散型 2 次元 X 線回折図形の全パターンフィッティング手法の開発と多結晶体試料への応用について. 第 52 回高圧討論会, 沖縄県 沖縄キリスト教学院, 2011/11/9-11 (発表 11 日).
- (4) 瀬戸雄介, 関川 知里, 三宅 亮, 留岡和重. エフレモフカ隕石中衝撃溶融脈の微細組織観察: 衝撃溶融による物質進化過程. 日本鉱物科学会 2011 年年会, 茨城県 茨城大学, 2011/9/9-11 (発表 10 日)

[その他]

ホームページ等

<http://pmsl.planet.sci.kobe-u.ac.jp/~seto>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

瀬戸雄介 (SETO YUSUKE)

神戸大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号: 10399818

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし