

NWA1232 CO3 隕石中の微小クラストの集合からなる岩相

神戸大学(惑星物質科学研究室) 松本恵

これまで角礫岩組織を持つ CO 隕石はほとんど報告されていないことから、CO 母天体は角礫岩化を経験していない静的な天体であると考えられてきた。しかし、2001 年にモロッコで発見された NWA1232 CO3 隕石は、異なる熱変成度を示す 3 つの岩相 (A, B, C) からなる明瞭な角礫岩組織を呈している (Kiriishi and Tomeoka, 2008; Umehara et al., 2009)。そのため、この隕石から CO 母天体の形成過程について新たな情報が得られる可能性は高い。

NWA1232 隕石の岩相 A は、多数の小さな (直径 100–400 μm) クラストを含むことが知られている (Kiriishi et al. 2009)。これらのクラストは、ほとんど熱による変成を受けておらず、多くは単一のコンドリュールとその周りを囲む細粒のマトリックス (以下リムと呼ぶ) からなる。このようなクラストは、これまで他の CO 隕石からは見つかっていない。本研究では、さらなる詳細な観察を行い、岩相 A 全体が異なる熱変成度を示す多数のクラストの集合からなることを示す結果を得たので報告する。

本研究に用いた NWA1232 隕石の薄片は、岩相 A (738 mm^2) , B (624 mm^2) , C (196 mm^2) からなる。薄片の観察と分析には SEM-EDS, EPMA, (S)TEM-EDS を、マトリックスとリムの結晶相同定には SPring-8 BL10XU の X 線回折装置 (SR-XRD) を用いた。また、(S)TEM 観察, SR-XRD 分析に用いる微小試料の加工には FIB-SEM を用いた。

岩相 A のコンドリュールのオリビン斑晶の組成 ($\sim\text{Fa}_{17\pm 13}$) は、コンドリュールごとに大きく異なり、岩相 B ($\sim\text{Fa}_{34\pm 5}$) , C ($\sim\text{Fa}_{8\pm 2}$) に比べてばらつきが非常に大きい。コンドリュールのオリビン斑晶の Fe/Mg 組成とホスト隕石の熱変成度には相関があることが知られており、オリビン斑晶の組成から見積もられる岩相 B と C の熱変成度は、それぞれ CO3.7, 3.4 である。岩相 A の熱変成度は、組成のばらつきが大きく一意には決まらない。このことは、岩相 A 内に互いに熱変成度の異なるコンドリュールが混在していることを示している。

岩相 A の多くのコンドリュールの周りには細粒リムが存在する。これらのリムの構成物の種類、粒径、組成は内部のコンドリュールの熱変成度により異なる。すなわち、熱変成度の非常に低いコンドリュールの周りのリムは、主に Fe, Si, Mg に富む非晶質物質からなり、オリビンやマグネタイトの粒子 (0.1–1 μm) を含み、ALHA77307 CO3.0 隕石のマトリックスに特徴が類似している。一方、熱変成度の非常に高いコンドリュールの周りのリムは、主に粗粒 (>500 nm) で均質な組成のオリビン ($\sim\text{Fa}_{40}$) からなり、CO3.6–3.7 隕石のマトリックスに特徴が類似している。また、その他の中間的な熱変成度のコンドリュールの周りのリムは、主に細粒な (100–500 nm) オリビンからなり、少量の Fe, Si, Mg に富む非晶質物質を含み、中程度の熱変成を受けた CO 隕石のマトリックスに特徴が類似している。

以上のような岩相 A に見られる化学的・組織的な不均質性は、岩相 A が、均質な熱変成を受けた岩相ではなく、熱履歴の異なる複数の岩相由来のクラストの集合からなることを示唆している。このことは、CO 母天体内において、複数の異なる岩相が互いに異なる程度の熱変成を経験した後、細かく角礫岩化し、その結果生成したクラスト (その多くはコンドリュール/リムからなる) が混合し、固化するプロセスがあったことを示唆している。

月隕石 NWA2727 における高圧鉱物と天体衝突史の解明

神戸大学(惑星物質科学研究室) 鹿山雅裕

月面に分布するクレーターやレゴリスはこれまでに幾度となく繰り返された天体衝突の痕跡であり、このような衝突現象、例えばジャイアント・インパクトや後期重爆撃期における隕石群の衝突が月の進化過程に寄与したことが知られている。多くの場合、衝突時に発生した高温高圧条件により、天体から放出された隕石には種々の高圧鉱物が存在する。しかし、月からの回収試料や月隕石から熔融物は確認されているものの、高圧鉱物についてはいまだに発見されていなかった。最近になり、月隕石 Asuka-881757 や NWA4734 からシリカ高圧相が見出され (Ohtani et al. 2011; Miyahara et al. 2013)、相平衡条件から月で生じた天体衝突史が明らかとなってきた。今回、月隕石 NWA2727 から、コーサイトと共存するモガナイトが地球外物質では初めて発見された。しかし、現状ではモガナイトの高圧相転移に関する研究はほとんどないため、天体衝突に関する詳細な議論はできない。そこで本研究では、地球に産するモガナイト (Gran Canaria, Spain) の DAC 実験から相転移の温度・圧力条件を決定すると共に、NWA2727 に含まれるモガナイトや高圧相の記載を行うことで月隕石が受けた衝突過程を明らかにする。

DAC を用いたラマン分光分析によるその場観察から、 504 cm^{-1} に位置するモガナイトのピークは、圧力の増加に伴い長波長側へシフトする。波数の圧力依存性は傾きが 23 GPa 以上で突然緩やかになることから、モガナイトの圧縮特性もしくは構造に変化が生じたと示唆される。その場観察ならびに回収物のラマンピークは共に、 23 GPa 付近で強度の急激な減少を示した。 23 GPa 以上の回収物からシリカガラスの信号が得られており、モガナイトの一部がガラス化したと推察される。 $37\text{-}42\text{ GPa}$ の試料では、その場観察および回収物共にモガナイトのピークは認められず、回収物に関してもシリカガラスの信号のみ検出される。このことから、完全にガラスに相転移したと示唆される。

NWA2727 は各種クラスト (玄武岩質、鉄はんれい岩質、かんらん岩質、ストロー状組織など) とそれらを膠結する基質から構成されている。クラストと基質を横断するように直線的な衝撃熔融脈が分布することから、熔融脈は礫岩化後、つまり月面から放出された際の衝突現象により形成したと示唆される。かんらん岩質クラストや基質において、モガナイトはコーサイトを必ず伴い、空隙を埋積して産出する。熔融脈から離れた領域では、石英との微晶質粒子として産し、粒子の外縁部にはコーサイトが認められる。熔融脈中ではモガナイトがクリストバライト、コーサイトおよびシリカガラスと共存する。クリストバライトへの相転移条件から (Miehe and Graetsch 1992)、熔融脈の最大到達温度は $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上と考えられ、シリカガラスと共存することから衝撃圧力は 23 GPa 以下と推定される。

プロトエンスタタイトの相転移における 粒径とすりつぶしによる効果

京都大学(鉱物学講座) 尾塚辰弥

【はじめに】

エンスタタイト(MgSiO_3)の高温安定相であるプロトエンスタタイト(斜方晶, 空間群 $Pbca$)は急冷不可な相で、常温下ではオルソエンスタタイト(斜方晶, $Pbca$)あるいはクライノエンスタタイト(単斜晶, $C2/c$)に相転移すると考えられている。実際に天然試料中からはプロトエンスタタイトの存在を報告する例はないが、Lee and Heuer (1987)のように、実験生成物からはプロトエンスタタイトが常温で観察された例がある。また、Smyth (1974)と Lee and Heuer (1987)は共にプロトエンスタタイトの急冷実験を行っているが、出発物質に単結晶を用いた Smyth (1974)は常温でクライノエンスタタイトのみが出現したのに対し、粉末を用いた Lee and Heuer (1987)の場合常温でプロトエンスタタイトとクライノエンスタタイトが共に出現している。また、Mielcarek et al. (2004)は、粒径によっては本来の相転移温度よりもはるかに低温で、プロトエンスタタイトからクライノエンスタタイトへの相転移が開始されると報告しており、粒径がプロトエンスタタイトの相転移に影響を与える可能性が示唆されている。

そこで本研究では、プロトエンスタタイトが常温で回収可能となる具体的な条件を明らかにすることを目的とし、特に粒径に着目してプロトエンスタタイトの冷却実験を行った。

【実験】

小嶋 (1982)に従いフラックス法により合成したオルソエンスタタイト単結晶を粉砕し、ナイロンメッシュや音波ふるいを用いるなどして粒径 63~125 μm 、95~106 μm 、51~73 μm 、32~63 μm 、10 μm 以下に分別した。それらの試料をそれぞれ白金管に詰め、1200 $^{\circ}\text{C}$ で20時間加熱保持しプロトエンスタタイトに相転移させた後、毎分 5 $^{\circ}\text{C}$ の速さで冷却した。加熱・冷却後の各試料は、めのう乳鉢などによる粉砕を行わずに、そのままキャピラリー法による粉末 X 線回折実験を行い相を同定した。また、プロトエンスタタイトのピークが現れた試料について、すりつぶしによる変形の効果をみるため、今度は測定前にめのう乳鉢ですりつぶしを行い再度測定を行った。

【結果・考察】

X 線回折実験の結果、平均粒径約 100 μm (ふるい径 95~106 μm)ではクライノエンスタタイトのピークのみしか現れなかったが、平均粒径約 60 μm (ふるい径 51~73 μm) より小さくなると、クライノエンスタタイトおよびプロトエンスタタイトのピークが両方現れた。また、プロトエンスタタイトの 310 反射とクライノエンスタタイトの 310 反射の強度比を求めたところ、粒径が小さくなるほどプロトエンスタタイトの割合が増加した。

また、粉末 X 線回折測定前に試料をすりつぶすことで、プロトエンスタタイトのピークが減少していき、やがて消滅することがわかった。

放射光粉末X線回折実験によるsillimaniteの高温相関係の検討

京都大学(鉱物学講座) 伊神洋平

【はじめに】

sillimanite(珪線石)は Al_2SiO_5 多形の一つであり、温度・圧力の指標となるため地質学的に非常に重要な鉱物である。また、sillimaniteを加熱することで生成されるmullite(ムライト)は窯業での応用が盛んな鉱物である。そのため、sillimaniteの高温での相関係については、長年に渡り多くの研究がされてきた(たとえばGreenwood, 1972)が、未だに不明点が多く残っている。

第一に、sillimaniteからmulliteへの反応温度が不明確である。たとえばTomba et al. (1999) はsillimaniteを加熱し、X線回折実験にてmulliteピークが出現開始する温度は約 $1500^{\circ}C$ 以上としているが、Holm & Kleppa (1966)は熱量計算によって反応温度を約 $1130^{\circ}C$ と導いており、両者の値は大きく異なっている。第二に、sillimaniteを高温に加熱した際には、Al/Siの無秩序化により、mulliteとは異なる「高温型sillimanite」へ相転移する可能性がGreenwood (1972)などにより示唆されてきたが、未だに直接の確認はされていない。たとえばNavrotsky et al. (1973)は、加熱したsillimaniteの融解熱測定にて、経験温度の高温化に伴うエンタルピー変化を検出し、 $1700^{\circ}C$ 以上での高温型sillimaniteについて論じているが、あくまで可能性の示唆にとどまっている。また、Rahman et al. (2001) は $1600^{\circ}C$ で加熱したsillimaniteの101反射の割れや消滅に着目し、加熱に伴うSi/Al無秩序化を示しているが、mulliteに変化する過程を捉えたものとして、高温型sillimanite相の存在は述べていない。

このように、sillimaniteとmulliteの構造および高温型sillimaniteの想定構造との差異が非常にわずかで、実験的な識別が困難なこともあり、sillimaniteの高温での相関係は曖昧な状態のまま現在に至っている。そこで本研究では、sillimaniteからmulliteへの分解温度や高温型sillimaniteの存在の検討を目的として、sillimaniteの高温加熱実験および高分解能放射光粉末X線回折実験を行った。

【手法】

出発物質には南極Lützow-Holm岩体のRundvågshetta産sillimaniteを用い、常圧下のさまざまな条件下で加熱した37試料($1000\sim 1530^{\circ}C$ 、 $10\sim 175$ h)および、ピストンシリンダーを用いて $0.9GPa$ 、 $1300^{\circ}C$ で24h保持した1試料を作成した。X線回折実験は、放射光施設PFのビームラインBL-4B2に設置されている高分解能粉末X線回折装置を用いて行った。入射X線の波長は、面間隔分解能を高めて結晶構造のわずかな差異を検出可能とするため、約 1.75 \AA に設定した。

【結果・考察】

①mulliteへの分解

実験の結果、sillimaniteのピークに加えmulliteのピークが検出された(SiO_2 -glassのピークを示すものもあった)。TEM観察ではsillimaniteとmullite、 SiO_2 -richなglass inclusionが見つかっており、対応のとれた結果となった。このmulliteピーク出現に関してTTT(Time-Temperature-Transformation)-ダイアグラムを作成することで、常圧でのmullite分解温度は $<1120^{\circ}C$ と推定できた。この結果は、Holm & Kleppa (1966) と調和的である。

②sillimanite中Al/Siの秩序度変化

加熱した試料中のsillimaniteピークは、出発物質のsillimaniteピークに比べて低角側にシフトしていることが分かった。TEM-orderでsillimanite領域に反位相構造のような組織が見られたこともあり、高温でAl/Siが無秩序化したと考えられる。このシフトは $1000^{\circ}C$ で加熱した試料にもわずかに見られ、加熱温度が高くなるほど、シフト量も増加していた。そのため、ある程度のAl/Si無秩序化は $<1000^{\circ}C$ でも起きていることが分かった。

③高温型sillimaniteの存在

sillimanite と mullite に加えて、高温型 sillimanite と考えられる新たなピークの検出に成功した。特に、 $1300^{\circ}C$ 、 $0.9GPa$ で 24h 加熱した試料については、mullite ピークは出現せずに sillimanite と高温型 sillimanite のピークが共存していた。そのため、この高温型 sillimanite は安定相として出現した可能性が高い。もし $1300^{\circ}C$ 、 $1GPa$ が高温型 sillimanite の安定領域であるならば、Navrotsky et al. (1973)が存在を示唆した温度である $>1700^{\circ}C$ よりもかなり低温の領域である。

ナノ秒パルスレーザー照射模擬実験による 宇宙風化作用における硫化鉄の効果の検証

大阪大学(惑星物質学研究室) 岡崎瑞祈

大気のない天体表面が宇宙空間にさらされることで見た目の色や明るさが変化していく現象を宇宙風化作用というが、そのメカニズムは太陽風や微小隕石の衝突などによりナノ鉄微粒子が形成され、スペクトル変化が起こるとされている(Hapke,2001)。ナノ鉄微粒子は月のソイルでも見られているが、ナノ秒パルスレーザーを鉱物表面に照射するとナノ鉄微粒子を実験的に生成することができ、宇宙風化作用のスペクトル変化を模擬出来る。

また、はやぶさが小惑星イトカワから持ち帰った微粒子の宇宙風化された表面の電子顕微鏡観察・元素分析から硫化鉄のナノ微粒子を含む層が発見されるなど、硫化鉄に関して興味深い事実が明らかになっている。ここから、硫黄は揮発性に富むため天体表面で起こる宇宙風化作用に関係があるのではと推測し、粒子サイズ 45~75 μm のカンラン石に同サイズの硫化鉄を 10%、20%混ぜた試料を作成しナノ秒パルスレーザーを照射してスペクトル変化を引き起こした。また対照実験として同サイズの鉄 10%混ぜたものや、粒子サイズ 45 μm 以下の硫化鉄を混ぜたものでも実験を行った。

その結果から、硫化鉄が含まれる場合は、スペクトルが赤化も強く、また近赤外領域も暗化していることが確認された。鉄のみが含まれる場合は赤化は見られるものの暗化は見られないのに対し、硫化鉄が含まれる場合では赤化に加え、レーザー照射前に比べ暗化もはっきりと見られた。またレーザー照射部を FE-SEM や実体顕微鏡で観察したところ、表面が加熱され溶けたようになっており、硫化鉄は光沢が出て周囲を暗く汚していた。これらから、硫化鉄微粒子の形成が反射スペクトルの変化を大きくしている可能性が示唆された。

高温高圧下その場観察実験を用いた CuBr 融解曲線の決定

大阪大学(惑星物質学研究室) 安廣佑介

Key words: 高温高圧その場観察、銅ハライド、X線回折実験

銅ハライドとは1-7族化合物であり、高温高圧下で超イオン伝導を示す物質である。私たちの研究グループでは、高温高圧下での液体の局所構造の理解のため、この銅ハライドについて高温高圧下での振る舞いを調べてきたが、CuBrについては高圧下における融点付近の振る舞いが不明であった。

そこで、高エネルギー加速器研究機構(KEK)のPF-AR NE-5Cに設置されているマルチアンビルプレスMAX-80で2段加圧方式MA6-6を用いてX線回折その場観察を行った。X線その場観察実験とは、強力な放射光と超高压発生装置を組み合わせることで物質の高温高圧下での振る舞いをリアルタイムで観察することができる実験手法である。

この実験で得られたデータを用いてCuBrの融解曲線を決定した。これにより、その融解曲線は3GPa付近で極大を持つであろうことが判明した。この融点極大は、CuBrが固相で起こす4配位構造から6配位構造への相転移を局所構造として反映しているのではないかと考えられる。

