

# CV3 コンドライトのマトリックスを構成する

## オリビンの成因説明

神戸大学 留岡研究室 M1 庄田直起

CV3 コンドライトは主に、コンドリュールや難揮発性包有物、さらにその隙間を細粒の鉱物が埋めるマトリックスからなる。CV3 コンドライトの約 40 vol.%を占めるマトリックスは、主要構成鉱物として Fe に富むオリビンを含む。この Fe に富むオリビンは当初、高温状態の星雲ガスから凝縮した生成物と推察されていた (Palme and Fegley, 1990; Weisberg and Prinz, 1998) もの、Brearley (1999) により Allende CV3 コンドライトのオリビン粒子中から高温で不安定なペントランダイトや poorly graphitized carbon が発見され、これらの事実からより低温条件である母天体での水熱変成から形成したと示唆されている。Fe に富むオリビンは短冊状でマトリックスに分布することが多く (Peck, 1983)、さらにコンドリュールの外縁部にも存在する。先行研究から、このコンドリュールの外縁部にみられるオリビンについては、エンスタタイトの水熱変成作用により形成することが推察されている (Housley and Cirlin, 1983; Tomeoka and Ohnishi, 2014) もの、マトリックスに分布するオリビンの成因については定かではない。本研究では、マトリックスに分布する短冊状の Fe に富むオリビンに注目して、各種観察・分析装置を用いて鉱物学および結晶学的な観点からその形成メカニズムを明らかにする。

研究には CV3 コンドライトに属する Allende 隕石と Mokoia 隕石の薄片試料を供した。どちらも組織観察及び組成分析のために SEM-EDS を用い、Allende についてはコンドリュール外縁部に存在するオリビンの TEM 観察をあわせて行った。

両試料とも、マトリックスにおいて短冊状の Fe に富むオリビンが存在しており、一部のオリビンには SEM で観察可能なサブミクロンスケールの包有物が含まれる。また、コンドリュールの外縁部においても短冊状のオリビンが分布しており、エンスタタイトや Fe, Ni 硫化物などの不透明鉱物に隣接して産することから、これらが水熱変成を受けることで Fe に富むオリビンが形成されたと考えられる。コンドリュールの外縁部を対象とした Allende の TEM 観察から、Fe に富むオリビンが微小な包有物を有しており、エンスタタイトとそれに隣接するオリビンには特定の方角関係をもつことが分かった。今後は、Allende や Mokoia のコンドリュールの外縁部およびマトリックスに存在するオリビンについて TEM 観察をさらに進め、特にオリビンが有する包有物や結晶方位について隕石ごとに比較することで、マトリックスのオリビンが母天体プロセスで形成された可能性について議論する。

# CuBr の高温高圧相関係

○安廣佑介<sup>1</sup>, 大高理<sup>1</sup>, 有馬寛<sup>2</sup>, 斎藤寛之<sup>3</sup>, 平床竜矢<sup>4</sup>, 鳥羽瀬翼<sup>4</sup>, 吉朝朗<sup>4</sup>  
(<sup>1</sup>大阪大院理, <sup>2</sup>東北大金研, <sup>3</sup>原子力機構, <sup>4</sup>熊本大院自然科学)

Phase relations of CuBr under high temperature and high pressure

Yusuke YASUHIRO<sup>1</sup>, Osamu OHTAKA<sup>1</sup>, Hiroshi ARIMA<sup>2</sup>, Hiroyuki SAITO<sup>3</sup>,

Tatsuya HIRATOKO<sup>4</sup>, Tsubasa TOBASE<sup>4</sup>, Akira YOSHIASA<sup>4</sup>

(<sup>1</sup>Graduate School of Science, Osaka Univ., <sup>2</sup> Institute for Materials Research, Tohoku Univ.,

<sup>3</sup>JAEA, <sup>4</sup>Graduate School of Science and Technology, Kumamoto Univ.)

## 1. はじめに

CuBr は銅ハライドの一種である。銅ハライドは高温高圧力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、この銅ハライドについて X 線回折その場観察実験を用いて高温高圧力下での振る舞いを調べ[1][2][3]、CuBr については 6GPa 以下の領域で融解曲線が緩やかな弧を描くことを示唆したが[4]、それ以上の領域での融解曲線は不明のままであった。また、高温相として現われる  $\alpha$ -AgI 相が超イオン伝導性により回折パターンの変化から融点の判断を行うことは困難であることも判明した。そこで、高温高圧力下で XAFS 実験を行うことにより、6GPa 以上の領域での振る舞いを明らかにするとともに、液相での圧力誘起局所構造変化の観察を試みた。

XAFS とは X 線吸収微細構造(X-ray Absorption Fine Structure)の略称であり、対象原子の吸収端近傍に現われる固有の構造を解析することで、原子周辺の局所構造についての情報を得る手法である。この測定方法は対象物質に長期的な周期構造と必要としないため、液体の構造を調べることが出来る。

## 2. 実験方法

XAFS 実験は SPring-8 の BL14B1 に設置されているマルチアンビルプレス SMAP-2 で行った。X 線の単色化には Si(111)を用い、Br の K 吸収端について測定を行った。試料の CuBr は吸光度の jump を 1 程度に抑えるため、粉末 BN と重量比 CuBr : BN = 9 : 200 で混合している。温度測定には W/Re 熱電対を用い、XAFS スペクトルに熱電対からのシグナルが入ることを避けるため、グラファイトヒーターの真横を通し、アンビルを通して測定した。

## 3. 結果と考察

Fig.1 に XANES の比較を示している。XANES の変化から圧力変化による液相の構造変化が示唆される。本実験で得られたデータと[4]を統合した P-T 図を Fig.2 に示す。CuBr の融解曲線は 3GPa 付近で極大を持ち、その後 7GPa まで非常に緩やかな弧を描きながら

減少する。そして 7GPa 付近で  $\alpha$ -AgI 型相、disordered-rocksalt 型相と 3 重点を持ち、その後再び上昇することがわかった。これらの挙動は CuCl や AgI と類似している。

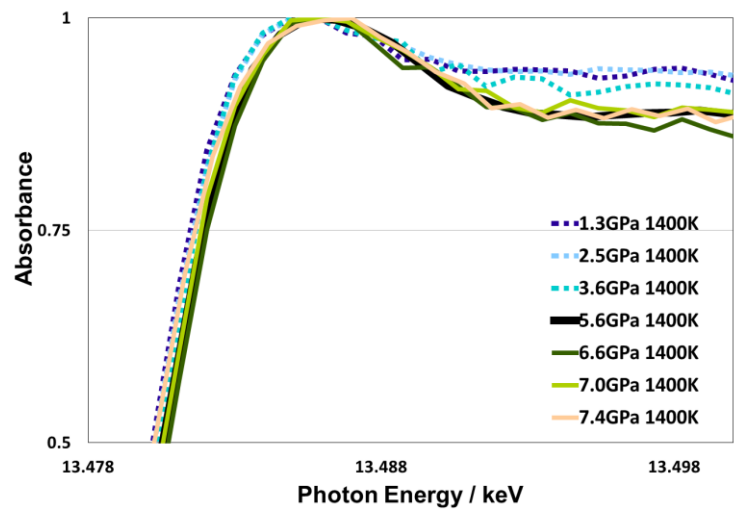


Fig.1. Comparison of XANES spectra

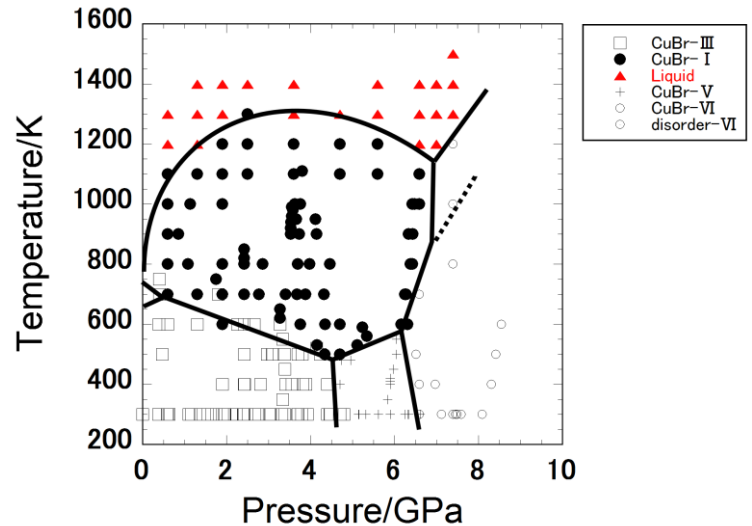


Fig.2. P-T phase diagram of CuBr

## 参考文献

- [1] 有馬ら: 第 47 回高圧討論会要旨集, 1A09 (2006).
- [2] O. Ohtaka et al., J. Phys. Soc. JPN, **79**, 51 (2010)
- [3] 平井ら: 第 53 回高圧討論会要旨集, 2P39 (2012).
- [4] 安廣ら: 第 55 回高圧討論会要旨集, 2P54 (2014)

## 小惑星・水星の宇宙風化作用における硫黄の効果

大阪大学 佐々木研究室 岡崎瑞祈

**はじめに** 宇宙風化作用とは、大気のない天体表面が宇宙空間に直接晒されることで物理的・光学的に変化する現象である[1]。そのメカニズムは、太陽風や微小隕石の衝突などによるナノメートルサイズの鉄微粒子( $npFe^0$ )の形成とされており、ナノ秒パルスレーザーを照射することで現象を再現することができる[2]。また、はやぶさが持ち帰った試料からも粒子表面に10 nm以下の宇宙風化層が見つかったが、その上部にナノ硫化鉄微粒子が分布していることが分かった[3]。硫黄は小惑星で普遍的な物質であり、イトカワ粒子の中でもトロイライト(FeS)を中心とした粒子が見つかった。また水星表面は鉄が非常に少なく、硫黄が地球や月の岩石の10倍以上も含まれることが分かっている[4]。これらのことから、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、宇宙風化作用における硫黄の効果を検証することを目的に実験を行った。

**実験** 45-75  $\mu\text{m}$ のカンラン石(San Carlos)をベースに、硫化鉄を2.5, 5, 10, 20 wt%混ぜた試料を作成した。硫化鉄は-25, -45, 45-75  $\mu\text{m}$ と粒子サイズを振った。試料は直径13 mmの銅製の皿に詰め、圧力2 トンを2分間かけて押し固めた。真空度 $3.0 \times 10^{-5}$  Torrのチェンバー内に置いた試料にレーザーを10 mJ で1, 2回照射し、照射領域を250-2500 nmの範囲で反射スペクトルを測定した。また実際の天体上では昼夜の温度変化を受けるため、レーザー照射後に150°Cで2時間の加熱実験も行った。照射領域はFE=SEM、実体顕微鏡、TEM、SEM-EDSを用いて観察した。

**結果と考察** 反射スペクトル測定では、硫化鉄を含む場合、赤化が強くまた近赤外領域も暗化することが確認された。45  $\mu\text{m}$ 以下の硫化鉄を2.5 wt%加えた試料では、45-75  $\mu\text{m}$ の硫化鉄を10 wt%加えた試料と同等の反射スペクトルの変化が確認できたことから、混ぜる硫化鉄が細かい程反射スペクトルの変化により大きな影響を及ぼすことがわかった。また加熱すると、若干の風化の弱まりが確認された。FE=SEM、実体顕微鏡の観察の結果、表面が加熱され溶けたようになっており硫化鉄に光沢が出て周囲を暗く汚していた。TEM観察より、照射したカンラン石粒子表面には厚さ200nm程度のアモルファス層があり、層の下部と最表面に10nm程度の微粒子が確認できた。アモルファス層下部の微粒子は $npFe^0$ であったが、最表面の微粒子は鉄を含むものの、硫黄はわずかであった。一方SEM-EDS観察では、混ぜた硫化鉄から硫黄が部分的に飛び、周囲のカンラン石表面から硫黄が検出されたため、硫黄が飛んで周囲のカンラン石表面の宇宙風化層にトラップされた可能性が示唆された。以上のことから、宇宙風化作用について、硫化鉄・硫黄の効果は無視できないものと考えられる。

**参考文献** [1] Hapke B. et al. (2001) J. Geophys. Res. 106, 10039-10073. [2] Sasaki S. et al. (2001) Nature 410, 555-557. [3] Noguchi T. et al. (2011) Science 333, 1121-1124. [4] D. L. Domingue et al. (2014) Space Sci. Rev. 181, 121-214

# 表層型メタンハイドレート胚胎環境下での海底堆積物中の 間隙水に含まれる C1 化合物深度分布とその環境との関わり

大阪大学 M2 山田恭平

メタンと水からなるメタンハイドレートは新たな資源として注目されており、研究・開発が進められている（例えば、Max, 2000; 松本良, 2009）。そのメタンは、熱による有機物分解や微生物代謝を起源としていることから、天然メタンハイドレート環境は微生物と深く関わっているとされる（例えば、柳川ら, 2012）。これまで、海底堆積物の間隙水に含まれるCO<sub>2</sub>やメタン、酢酸濃度分布に関する研究や、メタン生成菌に関する研究が広く行われてきた（例えば、吉岡&坂田, 2010）。しかし、微生物活動と密接に関係していると思われるメタノールなどのC1化合物の分布を海底環境下で調査した研究はほとんどない。先行研究としては、2010年の上越沖での調査航海（MD179航海）で採取した海底下最大約40mのピストンコア試料を対象に、海底堆積物の間隙水に含まれる水溶性C1化合物の濃度分布についての研究（Yamamoto et al., 2011）がある。

本研究では、先行研究で深部からのC1化合物の拡散が示唆されたため、「より深い領域」を、また、メタン菌等の微生物群集などの海底下環境の違いが考えられるため、「異なる海域」におけるC1化合物の濃度分布を調べるため、次の2項目について調査を行った。深さ40mより深い海底堆積物での濃度分布を明らかにすることを目的に、2014年6-7月に日本海東縁の上越沖と秋田・山形沖において実施されたHR14航海で採取した海底堆積物（最深部で海底から約120m）を、異なる海域での濃度分布を明らかにすることを目的に、2014年7月に隠岐周辺海域において実施されたUT14航海で採取した海底堆積物を本研究の分析対象にした。海底堆積物からスクイーザーを用いて間隙水を採取し、バイアル瓶に取り分けた。分析法はヘッドスペース-GC/MS法である。ほとんどの試料のメタノール濃度は、海底下浅部においては検出限界以下で、ある深度から増加する傾向が見られたが、深度に対して単調増加ではなかった。これらの結果は、山本らの先行研究と整合的であった。一方で隠岐周辺海域の一部の試料では、浅部でもメタノールが検出された。これらの結果から、メタノールは深部からの単調な拡散だけではないこと、同じ表層ハイドレート環境の中でも不均一な分布をしている可能性が示された。

本発表では、上記のメタノールに加え他のC1化合物（エタノール・アセトン・ホルムアルデヒド・アセトアルデヒド）の結果についても議論したい。

# プロト-クライノエンスタタイト相転移における 粒径、冷却速度及び摩砕による影響

京都大学 尾埜辰弥

## 【はじめに】

エンスタタイト ( $\text{MgSiO}_3$ ) 多形の高温安定相であるプロトエンスタタイト (PEN, 空間群:  $Pbcn$ ) は、一般的には急冷不可な相であると考えられている。実際、現在までのところ天然試料中に PEN が存在することを報告した例は無い。しかし、Foster (1951)、Lee and Heuer (1987) などは、実験により得られた試料から室温での PEN の存在を報告しており、天然試料の観察結果とは齟齬がある。

Smyth (1974) はエンスタタイト多形間の相転移に関する詳細な高温単結晶 X 線回折実験を行ない、PEN の冷却が速い場合はクライノエンスタタイト (CEN,  $P2_1/c$ ) に、冷却がゆっくりな場合はオルソエンスタタイト (OEN,  $Pbca$ ) に相転移することを示し、急速に進行する PEN と CEN 間の相転移はマルテンサイト的であると結論づけた。マルテンサイト変態は粒径や応力といった変数に影響を受けることが一般的に知られており、PEN-CEN 間相転移においても、粒径や冷却過程で生じる残留応力が、室温における PEN 残留の可否やその残留量に影響を及ぼしていると推論される。そこで本研究では、PEN が常温で残留可能となる具体的条件を明らかにするため、粒径や冷却速度に着目し、PEN の冷却実験を行なった。

## 【実験】

各実験の出発物質は小嶋 (1982) に従いフラックス法により合成した OEN を用いた。この OEN を粉砕し、ナイロンメッシュ等で各粒径 ( $\sim 3 \mu\text{m}$ ,  $\sim 10 \mu\text{m}$ ,  $35\sim 51 \mu\text{m}$ ,  $32\sim 63 \mu\text{m}$ ,  $51\sim 73 \mu\text{m}$ ,  $73\sim 96 \mu\text{m}$ ,  $63\sim 125 \mu\text{m}$ ,  $96\sim 105 \mu\text{m}$ ) に分別したものをそれぞれ白金管に詰め、箱型電気炉で  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  で 20 時間保持して OEN を PEN に相転移させた後、 $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  の速さで冷却した。また、 $\sim 3 \text{ mm}$  の OEN 粉末を出発物質とし、冷却速度を変化させた実験 (水冷,  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $0.1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ) も行なった。回収した各試料はキャピラリーを用いた X 線回折実験 (XRD: RIGAKU, SmartLab) により相を同定した。

## 【結果・考察】

粒径を変化させた実験では、粒径  $51\sim 73 \mu\text{m}$  以下の試料で PEN のピークが現れ、粒径が小さくなるほど室温での残留 PEN 量が増加する傾向があった。このように PEN-CEN 間の相転移は明らかに粒径に影響を受けていることが示された。また、冷却速度を変化させた実験では、残留 PEN 量は  $3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  の試料が最も多く、それより冷却が速くても遅くても PEN 量は減少した。冷却速度が速いほど、より多くの PEN が凍結されたまま常温で残留しやすくなる傾向にある一方で、試料内温度勾配等に起因した残留応力による相転移は促進されると考えられ、この両者の要因の兼合いにより PEN 残留量は決定されると考えられる。

# 平衡コンドライト中のオリビン負晶からの平衡系の推定

京都大学 中村隆太

最近、オリビンの平衡形が第一原理計算で表面エネルギーを求めることにより議論されている[1]。オリビン表面への分子吸着には異方性があり、星間空間での水素分子生成[2]や、地球の水の起源[3]の議論において結晶形状を理解することは重要である。一方、天然に産出するオリビンの結晶形状から、その生成環境に応じた成長形に関する情報が得られているが、平衡形についてはよくわかっていない。

平衡コンドライト中のオリビン結晶には数  $\mu\text{m}$  の負晶が存在する[4]。このような負晶は平衡コンドライトが熱変成（最高温度 $\sim 800^\circ\text{C}$ 、加熱時間数百万年）あるいは衝撃熱変成を受けたことにより、平衡形あるいはそれに近い形状をもつことが期待される。これまでこのような微細な負晶の3次元形状を定量的に測定する手段はなかったが、集束イオンビーム（FIB）を用いたサンプリングとマイクロX線CTを用いた手法が開発された[5]。本研究の目的は、平衡コンドライト中のオリビンに含まれる負晶の3次元形状を定量的に明らかにし、その平衡形を求め、第一原理計算結果と比較することにある。

LL5-6の平衡コンドライト隕石薄片(Tuxtuac, Kilabo, Y793214)と、比較のためにミャンマー産のFoとピナツボ火山の捕獲岩に含まれるO1をサンプルとして使用した。FIBにより切り出したサンプルの3次元構造をマイクロX線CTにより求め、母結晶のオリビンの結晶方位をEBSDにより分析した。その結果、Tuxtuac隕石の3サンプル、Y-793214隕石では各負晶の形状が類似しており、平衡形である可能性が高い。このとき、表面エネルギーの高いと考えられる(100)面が最もよく発達していた。Kilabo、ミャンマー産のFo、ピナツボ火山の捕獲岩に含まれるO1についても、今後解析をおこない、その成果について述べる。

[1] Bruno, M. et al, 2014, J. Phys. Chem. C, 118, 2498-2504.

[2] Vattuone. et al, 2013, Phil. Trans. R. Soc , A371, 20110585.

[3] Navaro-Ruiz. et al, 2014, PCCP .

[4] Tsuchiyama. et al, 2014, MAPS , 49, 172 .

[5] Tsuchiyama. et al, 2014, MAPS , 49, 404 .