

## 結晶内に存在する有機高分子によるバイオミネラル結晶の構造制御 Structural control of biominerals by intracrystalline organic macromolecules

奥村 大河<sup>1\*</sup>, 鈴木 道生<sup>2</sup>, 長澤 寛道<sup>2</sup>, Peter R. Buseck<sup>3</sup>, 小暮 敏博<sup>1</sup>

Taiga Okumura<sup>1\*</sup>, Michio Suzuki<sup>2</sup>, NAGASAWA, Hiromichi<sup>2</sup>, BUSECK, Peter R.<sup>3</sup>, Toshihiro Kogure<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 東京大学 大学院理学系研究科 地球惑星科学専攻, <sup>2</sup> 東京大学 大学院農学生命科学研究科 応用生命化学専攻, <sup>3</sup> School of Earth & Space Exploration & Department of Chemistry/Biochemistry, Arizona State University

<sup>1</sup> Department of Earth and Planetary Science, Graduate School of Science, The University of Tokyo, <sup>2</sup> Dept. Applied Biological Chemistry, Grad. Sch. Agricultural and Life Sciences, The Univ. Tokyo, <sup>3</sup> School of Earth & Space Exploration & Department of Chemistry/Biochemistry, Arizona State University

高等生物がつくる骨や歯、貝殻といったバイオミネラルは、無機的に形成された鉱物とは違った微細構造や諸特性を示すものが多い。この要因として、無機結晶内部に含有されている微量な有機画分あるいは有機高分子が様々な影響を与えている可能性が議論されている。しかしながら、有機高分子がどのように無機結晶と相互作用をしてこれらの微細構造や諸特性が発現されているかは、ほとんど明らかにされていない。我々は透過型電子顕微鏡 (TEM) や走査透過電子顕微鏡 (STEM) のコントラストにより結晶内の有機高分子が可視化できることに着目し、この手法によって有機高分子が結晶の微細構造や特性にどのように機能しているかを調べてきた。さらに、バイオミネラルから抽出された有機画分を添加して *in vitro* で形成された結晶を同様に評価し、結晶と有機物の相互作用を解明する研究を進めている。本発表でその成果の一部を紹介することで、有機-無機相互作用の解明を目指す本研究が地球惑星物質科学の他分野にも応用可能かどうか、検討してもらえればと思う。

本研究では、二枚貝の貝殻を構成する稜柱層と呼ばれる構造に着目した。アコヤガイ (*Pinctada fucata*)、タイラギ (*Atrina pectinata*)、イワガキ (*Crassostrea nippona*) という三種類の貝殻を比較することで、それぞれの稜柱層に含まれる有機画分の機能を考察した。これらの貝殻の稜柱層はすべて方解石であり、柱状の結晶の集合体で構成されている。まず熱重量分析 (TG) を用いて結晶内部に含まれる有機画分の量を概算すると、どの試料にもおよそ 3 wt.% 含まれていることが分かった。次に集束イオンビーム試料加工装置 (FIB) を用いて定方位の薄片試料を作製し、TEM で観察した。これらの貝殻の方解石結晶の明視野像において、フォーカス量を大きく変化させると粒状の Fresnel コントラストが結晶中に分散していることが確認できた。この Fresnel コントラストの大きさは十数 nm であり、結晶内の有機高分子に対応する可能性が考えられた。これを確認するために、STEM を用いた電子線エネルギー損失分光分析 (EELS) を粒状の Fresnel コントラストの部分とその周囲で行い、比較した。炭素 (C) の K 吸収端の微細構造に注目すると、Fresnel コントラストから得られたスペクトルだけに有機物由来と考えられるピークが検出された。以上により、この粒状の物質は結晶内有機高分子であると示唆された。さらに STEM により得られる Z-contrast 像の電子線トモグラフィーを使って、結晶内有機高分子の三次元分布を可視化した。すると、アコヤガイやイワガキでは結晶を sub-grain に分けるように有機高分子が分布しているのに対し、タイラギでは一様に分布していた。アコヤガイやイワガキのように有機高分子が偏って分布することにより、結晶に小角粒界や歪みを導入し、その微細構造に影響を与えるのみならず、劈開の抑制のような機械的な性質にも影響を与えていることが示唆された。

また、貝殻から抽出した有機物を添加して *in vitro* で方解石結晶を成長させる実験も行った。その結果、同様に結晶内部に Fresnel コントラストが観察され、EELS によってこれらが有機物であることが確認された。また、アコヤガイの有機物には結晶に欠陥を導入する性質があることが示唆され、天然の貝殻で見られた微細構造がある程度再現された。

キーワード: 結晶内有機高分子, バイオミネラル, 炭酸カルシウム, 有機-無機相互作用, 電子顕微鏡, 微細構造

Keywords: intracrystalline organic macromolecules, biomineral, calcium carbonate, organic-inorganic interaction, electron microscopy, microstructure

## 超炭素質南極微隕石に記録される有機物-鉱物-氷相互作用：氷質小天体でのごくわずかな水質変成の痕跡

### Evidence of minimum aqueous alteration in rock-ice body recorded in ultracarbonaceous micrometeorite

藪田 ひかる<sup>1\*</sup>, 野口 高明<sup>2</sup>, 伊藤 正一<sup>3</sup>, 辻本 真一<sup>2</sup>, 坂本 直哉<sup>3</sup>, 橋口 未奈子<sup>3</sup>, 阿部 憲一<sup>3</sup>, キルコイン デイビッド<sup>4</sup>, 大久保 彩<sup>5</sup>, 岡崎 隆司<sup>6</sup>, 橘 省吾<sup>3</sup>, 寺田 健太郎<sup>1</sup>, 中村 智樹<sup>7</sup>, 海老原 充<sup>8</sup>, 永原 裕子<sup>5</sup>

Hikaru Yabuta<sup>1\*</sup>, Takaaki Noguchi<sup>2</sup>, Shoichi Itoh<sup>3</sup>, TSUJIMOTO, Shinichi<sup>2</sup>, Naoya Sakamoto<sup>3</sup>, Minako Hashiguchi<sup>3</sup>, ABE, Ken-ichi<sup>3</sup>, KILCOYNE, David A. L.<sup>4</sup>, OKUBO, Aya<sup>5</sup>, Ryuji Okazaki<sup>6</sup>, Shogo Tachibana<sup>3</sup>, Kentaro Terada<sup>1</sup>, Tomoki Nakamura<sup>7</sup>, Mitsuru Ebihara<sup>8</sup>, Hiroko Nagahara<sup>5</sup>

<sup>1</sup> 大阪大学, <sup>2</sup> 茨城大学, <sup>3</sup> 北海道大学, <sup>4</sup> パークレー国立研究所, <sup>5</sup> 東京大学, <sup>6</sup> 九州大学, <sup>7</sup> 東北大学, <sup>8</sup> 首都大学

<sup>1</sup>Osaka University, <sup>2</sup>Ibaraki University, <sup>3</sup>Hokkaido University, <sup>4</sup>Advanced Light Source, <sup>5</sup>Tokyo University, <sup>6</sup>Kyusyu University, <sup>7</sup>Tohoku University, <sup>8</sup>Tokyo Metropolitan University

#### Introduction:

Ultracarbonaceous micrometeorites (UCMMs) are unique extraterrestrial materials that represent large sizes of high carbon contents [1]. In our recent study of an UCMM D05IB80 collected from near the Dome Fuji Station, Antarctica [2], it has been revealed that: (i) ten-micron-sized large organic material accounted for most part of the sample, (ii) the organic material was extremely rich in nitrogen functional groups such as nitrile, imine, and amide, (iii) sulfur is identified within the organic material surrounded by pyrrhotite rim, and (iv) there was no anomalies in hydrogen, carbon and nitrogen isotopic compositions. These features have not been observed from typical chondritic organic material, while they are partially similar to those from CR3 chondrite [3] and some particles from Comet Wild 2 [4]. In order to enhance our understanding of the origin and formation of UCMMs, we have carried out TEM observation of the focused ion beam (FIB) section of D05IB80.

#### Experimental:

Bulk mineralogy of an UCMM D05IB80 was investigated by using synchrotron radiation X-ray diffraction (SR-XRD) at the Photon Factory. D05IB80 was embedded in epoxy and ultramicrotomed into 70-nm-thick sections. After ultramicrotomy, the potted butt of the micrometeorite was analyzed by a Hokudai isotope microscope system at Hokkaido University. A thin section was prepared by the dual beam FIB-SEM JEOL JIB-4501 at Ibaraki University. Carbon-, Nitrogen-, and Oxygen-X-ray absorption near edge structure (XANES) spectra of the FIB section were acquired using a scanning transmission x-ray microscope (STXM) at the beamline 5.3.2.2., Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory. After STXM, the FIB section was observed by JEOL JEM-2100F field emission TEM at JEOL Corporation and by JEOL JEM-2100 at Ibaraki University.

#### Results and discussion:

Elemental mapping analysis and high resolution observation of the boundaries between the UCMM and the epoxy were performed. There are two types of boundaries between them, one is smooth and another is globular. Although morphologies are considerably different between these boundaries, high-resolution images revealed that there are very thin (< 5 nm) layers composed of less electron transparent material than carbonaceous material at the surfaces of both boundaries. Both of the surface areas containing less electron transparent material are enriched in C, O, Si, S, and Fe.

Minor crystalline phases identified are olivine and Ni-bearing pyrrhotite. Olivine occurs as a polycrystalline ag-gregate. On the other hand, Ni-bearing pyrrhotite occurs as fine-grained subhedral to rounded crystals embedded in amorphous silicate. The size and morphology of the amorphous silicate object containing Ni-bearing pyrrhotite are similar to GEMS (glass with embedded metal and sulfide) that are commonly observed in chondritic porous inter-planetary dust particles (CP IDPs) (e.g., [5]). However, no Fe-Ni alloy was identified from these GEMS-like objects. Observation of Ni-bearing pyrrhotite and GEMS-like objects without metals implies that the UCMM are very slightly aqueously altered. This condition could have been locally occurred at the early formation stage of the rock-ice bodies including comets and icy asteroids. The repetitive warming process of ice might have promoted the formation of ten micron-sized large, nitrogen-rich organic material observed from D05IB80. Association of organic material and sulfur supports the presence of fluid chemistry on the parent body. These features appear to be a very pristine signature of interaction of mineral, ice, and organics in the primitive small body.

#### References:

[1] Nakamura et al. (2005) MAPS 40, A110. [2] Yabuta et al. (2012) LPSXXXXIII, Abstract 2239. [3] Peeters et al. (2012) LPSXXXXIII, Abstract 2612. [4] De Gregorio et al. (2010) GCA, 74, 4454. [5] Bradley and Dai (2004) Ap. J. 617, 650. [6] Dworkin et al. (2001) PNAS 98, 815.

キーワード: 超炭素質南極微隕石, 有機物, 有機物-鉱物-氷相互作用, 氷質小天体, 水質変成, 走査型透過電子顕微鏡

# Japan Geoscience Union Meeting 2013

(May 19-24 2013 at Makuhari, Chiba, Japan)

©2013. Japan Geoscience Union. All Rights Reserved.



---

PPS24-02

会場:106

時間:5月23日 11:15-11:30

Keywords: ultracarbonaceous antarctic micrometeorite, organic compounds, organics-minerals-ice interaction, rock-ice body, aqueous alteration, STEM

## 炭素質コンドライトの大きな同位体異常をもつ隕石有機物の水素・窒素同位体組成と産状

### Isotopic compositions and morphology of isotopically anomalous organic matters in carbonaceous chondrites

橋口 未奈子<sup>1\*</sup>, 小林 幸雄<sup>2</sup>, 坂本 尚義<sup>1</sup>

Minako Hashiguchi<sup>1\*</sup>, Sachio Kobayashi<sup>2</sup>, Hisayoshi Yurimoto<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 北海道大学大学院理学研究院自然史科学部門, <sup>2</sup> 北海道大学創成研究機構

<sup>1</sup>Natural History Sci., Hokkaido Univ., <sup>2</sup>CRIS, Hokkaido Univ.

[はじめに] 炭素質コンドライト隕石には、D や <sup>15</sup>N に富む有機物が含まれている (Busemann et al., 2006; Nakamura-Messenger et al., 2006 など)。D や <sup>15</sup>N の過剰をもつことから、このような有機物は分子雲や初期太陽系円盤外縁部において生じたと考えられているが、その起源や進化過程は議論の最中である。隕石から分離した不溶性有機物 (IOM) は、不均質な水素・窒素同位体組成を示す (Busemann et al., 2006) ことから、隕石有機物の起源や進化過程は多様であったと考えられる。そのため、個々の隕石有機物の特徴を明らかにしていくことが重要である。また、同位体異常をもつ有機物は、多様な産状をしていることが報告されており (Hashiguchi et al., 2011)、産状の違いは有機物の形成や進化過程を反映している可能性がある。

CM, CR コンドライト隕石は、有機物を多く含む隕石である (Alexander et al., 2007)。また、水質変質を経験しているため (Brearley, 2006)、隕石母天体上の有機物の進化過程が記録されている可能性がある。本研究では、CM, CR コンドライト隕石の大きな同位体異常をもつ有機物の水素・窒素同位体組成、産状を明らかにし、その起源や進化過程に制約を与えることを目的とした。

[実験手法] 試料は NWA 801 (CR2) 隕石と、Murchison (CM2) 隕石の研磨薄片である。同位体比分析には、北海道大学の同位体顕微鏡 (Cameca ims-1270 + SCAPS) (Yurimoto et al., 2003) による同位体イメージングを用いた。有機物の産状観察には FE-SEM-EDS を用いた。

[結果] NWA 801 隕石マトリックス部約 0.08 mm<sup>2</sup>, Murchison 隕石マトリックス部 0.04 mm<sup>2</sup> から、D あるいは <sup>15</sup>N に富み、水素と窒素を含む炭素質スポットを合計 28 個見いだした。D の過剰は最大で 7,920 パーミル、<sup>15</sup>N の過剰は最大で 2,620 パーミルであり、その幅は CR2 コンドライト隕石および Murchison 隕石の不溶性有機物中のホットスポットの値 (Busemann et al., 2006) と同等であった。同位体組成と元素組成から、これらの大きな D や <sup>15</sup>N の過剰を持つ物質は隕石有機物に対応すると考えられる。

大きな同位体異常を持つ隕石有機物において D の過剰と <sup>15</sup>N の過剰の程度の相関性は強くなく、片方だけの大きい過剰を示す有機物が大部分であった。また、Murchison 隕石には、NWA 801 隕石よりも D に富む有機物の割合が少なかった。産状観察の結果、D や <sup>15</sup>N に富む有機物は、単独で存在する粒子または複数の粒子によるアグリゲイトであった。Murchison 隕石と NWA 801 隕石のどちらにおいても、有機物の産状の違いと D や <sup>15</sup>N の過剰の大きさの違いには関連が見られなかった。

[議論] 同位体的特徴から、大きな H と N の同位体異常を示す物質は、分子雲や初期太陽系円盤外縁部において、イオン分子反応 (Millar et al., 1989; Rodgers and Charnley 2008 など) や塵表面反応 (Watanabe and Kouchi, 2008)、自己遮蔽効果 (Le Petit et al., 2002; Lyons et al., 2009 など) による多様な同位体分別効果によって生じた同位体過剰を引き継いで形成した有機物であると考えられる。

Murchison 隕石には、NWA 801 隕石に比べて大きく D 過剰を示す有機物が少ないという結果は、隕石母天体上の二次的な変化を反映していると考えられる。CM2 コンドライト隕石は CR2 コンドライト隕石よりも水質変質の程度が大きいと考えられている (Brearley, 2006)。また、太陽系の水は隕石有機物のような大きな D の過剰を示さない (Robert, 2006) ことから、Murchison 隕石の有機物の D の過剰は、水質変質時の水との同位体交換反応で小さくなった可能性がある。

本研究において、有機物の同位体組成は水質変質の影響を受けていることが示唆されたが、有機物の産状の違いと水素・窒素同位体組成に関連は見られなかった。我々の先行研究では、NWA 801 隕石の、大きく D 過剰を示す有機物粒子において、産状の違いと D の過剰の大きさに関連がないことを示している (Hashiguchi et al., 2011)。これらの結果は、隕石母天体への集積前に、既に多様な形状や多様な同位体組成をもつ有機物が形成していた事を反映していると考えられる。

キーワード: 隕石有機物, 炭素質コンドライト, 同位体組成, 産状, 同位体イメージング

Keywords: Chondritic organic matters, Carbonaceous chondrites, Isotopic composition, Morphology, Isotope imaging



## 隕石中の炭素質ゼノリスクラストの有機物分析 Characterization of Carbonaceous Xenolithic Clasts in Meteorites

癸生川 陽子<sup>1\*</sup>, Zolensky Michael<sup>2</sup>, Kilcoyne David<sup>3</sup>, Rahman Zia<sup>4</sup>, Cody George<sup>1</sup>  
Yoko Kebukawa<sup>1\*</sup>, Michael Zolensky<sup>2</sup>, A. L. David Kilcoyne<sup>3</sup>, Zia Rahman<sup>4</sup>, George D. Cody<sup>1</sup>

<sup>1</sup>カーネギー研究所, <sup>2</sup>NASA Johnson Space Center, <sup>3</sup>Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory, <sup>4</sup>Jacobs-Sverdrup

<sup>1</sup>Carnegie Institution of Washington, <sup>2</sup>NASA Johnson Space Center, <sup>3</sup>Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory, <sup>4</sup>Jacobs-Sverdrup

Primitive xenolithic clasts are found in many regolith-bearing meteorites [1]. They are most commonly similar to type 1-2 carbonaceous chondrites, but significant differences usually exist. Here we report organic analyses of these carbonaceous clasts in Sharps (H3.4), Zag (H5) and Kapoeta (Howardite) using C-, N-, and O- X-ray absorption near edge structure (XANES), and Fourier transform infrared micro-spectroscopy (microFTIR), with mineralogical observations using a transmission electron microscope (TEM).

Approximately 100 nm-thick sections were extracted with a focused ion beam (FIB) at JSC from the carbonaceous clasts. The sections were analyzed using the micro FTIR, and the scanning transmission X-ray microscope (STXM) on beamline 5.3.2.2 at the Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory for XANES spectroscopy. After XANES analysis, some of the sections were observed by TEM.

C-XANES and FTIR spectra of clasts in Zag and Kapoeta show a mostly aromatic nature with minor aliphatic signatures. The carbonyl features obtained by C-XANES might have been caused by the focused ion beam (FIB) used in sample preparation. C-XANES spectra of clasts in Zag and Kapoeta do not show significant  $1s \rightarrow \pi^*$  exciton features, suggesting that these clasts have not experienced high temperature, probably  $<200^\circ\text{C}$  [2], although their parent meteorites have been subjected to strong thermal processing.

The clasts in Sharps have distinctive features from those in Zag and Kapoeta. Sharps (H3.4) meteorite contains unusual large carbonaceous clasts up to  $\sim 1$  cm in diameter, which have been reported earlier as poorly graphitized carbon with Fe,Ni metal [3]. C-XANES spectra show two types of carbonaceous material in the Sharps clasts: (1) aggregates of graphite-like carbon, and (2) poorly graphitized carbon with O-bearing functional groups. Graphite-like carbon aggregates show significant  $1s \rightarrow \pi^*$  exciton features which indicate they have been subjected to high temperatures ( $\sim 700$ - $1000^\circ\text{C}$ ) [2]. TEM observation indicates these aggregates are poorly-crystallized graphite with lattice fringes of 3.5-3.75 Å. The other type of carbonaceous material is distributed throughout the clast. C-XANES of these areas shows carbonyl groups as well as aromatic C=C with a small amount of aliphatic C-H. Lower  $1s \rightarrow \pi^*$  exciton intensities observed in the matrix area indicate that this phase did not experience heating temperatures as high as the graphite-like carbon. TEM observation of this area reveals mainly pyroxene and olivine, the former as laths as in anhydrous chondritic interplanetary dust particles (IDPs) [4].

These primitive xenolithic clasts in Sharps, Zag and Kapoeta have organic features that are distinct from their parent meteorites and preserve their history from before final accretion on single parent bodies. However, they may also have been affected by secondary processes on their parent bodies. In addition, clasts in Sharps contain graphite-like carbon which experienced higher temperatures compared to their surrounding materials. The origin of the graphite-like carbon is probably different from its surrounding material, which indicates a very complex history. Our results from these clasts support the idea of radial mixing in the early Solar System.

**References:** [1] Zolensky M. Z. et al. 2009. 40th Lunar & Planetary Science Conference, Abstract #2162. [2] Cody G. D. et al. 2008. Earth and Planetary Science Letters 272: 446-455. [3] Brearley A. J. 1990. Geochimica et Cosmochimica Acta 54: 831-850. [4] Zolensky M. E. et al. 1990. Cosmic dust catalog 11. NASA Johnson Space Center/Planetary Science Branch Publication 83: 170.

## 地球と小惑星の水素・窒素・酸素の同位体組成類似性の起源：水の起源 Origin of H, N and O isotopic correlations between Earth and asteroids: Origin of water

垓本 尚義<sup>1\*</sup>

Hisayoshi Yurimoto<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> 北海道大学理学研究院

<sup>1</sup>Natural History Sciences, Hokkaido University

水素同位体の同一性の観点から、地球の水は地球に集積した小惑星によりもたらされたという説が学界では主力である。しかしながら、なぜ、小惑星の水の水素同位体比を決定した原因についての考察は収束していない。この問題を収束させるためには直接比較できるパラメーターを追加する事が必要であり、ここでは水素、窒素、酸素の同位体組成を同時に考えることにより地球の水の起源を考える。

内惑星と小惑星の酸素同位体比は地球とほぼ同じ値を持っている (Yurimoto et al, 2008)。窒素同位体組成においても同様と思われる (Marty et al, 2011; Alexander et al, 2012)。水素同位体比は内惑星間において非常に大きな変動を示すが、火星と金星の重水素濃縮はどちらも惑星大気形成後現在までの大気散逸の結果だと考えられており、元々は地球と同じ値を持っていたと考えられている。いくつかの小惑星についても大きな重水素濃縮が見られるが、それらを除くと小惑星も地球とほぼ同じ水素同位体組成を持っていたと考えてよい (Marty et al, 2011; Alexander et al, 2012)。以上の結果は小惑星を含む内惑星はこれらの3つの元素において元々同じ同位体組成を持っていたと考えて良いことを示唆する。筆者は太陽系全体におけるこれらの元素の同位体組成の変動が太陽系の氷成分を考えることにより統一的に説明できる事を示した(本大会)。同様のバックグラウンドを適用することにより内惑星領域のこれらの元素の同位体均質性の起源を説明する。その結果によると、内惑星のこれらの同位体比は内惑星領域において原始太陽系星雲ガスから凝縮した氷と外惑星領域に存在した氷が惑星形成のための集積により適当な割合でミキシングした事を示唆する。

このような過程が惑星系世紀に存在した事は、最近分析された小惑星上の液体の水の酸素と水素の同位体組成により実証された。これらの結果は、将来の惑星探査による小惑星、彗星、氷衛星の低温凝縮成分を含む固体(氷)の分析が重要であり、地球の水の起源の特定の鍵となる情報を与える事が明らかになった。

キーワード: 小惑星, 地球, 同位体, 水

Keywords: asteroid, Earth, isotope, water, H<sub>2</sub>O

## エフレモフカ隕石 Type A Ca-Al-rich inclusion のメリライトの酸素同位体と化学組成ゾーニング

### Oxygen isotopic and chemical zoning of melilite crystals in a Type A Ca-Al-rich inclusion of Efremovka CV3 chondrite

川崎 教行<sup>1\*</sup>, 坂本 直哉<sup>2</sup>, 坂本 尚義<sup>3</sup>

Noriyuki Kawasaki<sup>1\*</sup>, Naoya Sakamoto<sup>2</sup>, Hisayoshi Yurimoto<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 北海道大学大学院理学学院自然史科学専攻, <sup>2</sup> 北海道大学創成研究機構, <sup>3</sup> 北海道大学理学研究院自然史科学部門

<sup>1</sup>Natural History Sciences, Hokkaido University, <sup>2</sup>CRIS, Hokkaido University, <sup>3</sup>Natural History Sciences, Hokkaido University

コンドライト隕石に含まれる難揮発性包有物 CAI (Ca-Al-rich inclusion) は、高温鉱物の集合体であり (Grossman, 1972)、初期太陽系星雲の最内縁部で形成したとされている (MacPherson et al., 2005; Yurimoto et al., 2008)。CAI の鉱物間、鉱物内の酸素同位体分布から、CAI 形成領域である初期太陽系星雲の最内縁部では、<sup>16</sup>O に富むガスと <sup>16</sup>O に乏しいガスの混合が起こっていたことが示唆されている (e.g. Itoh and Yurimoto, 2003; Yurimoto et al., 2008)。

Fluffy Type A CAI に含まれる逆累帯構造の化学組成ゾーニングをもつメリライト結晶は、初期太陽系星雲ガスからの凝縮物であると考えられており (MacPherson and Grossman, 1984)、ガスの酸素同位体組成を保存していることが期待される。本研究では、エフレモフカ隕石の Type A CAI, HKE 01 のメリライトの酸素同位体と化学組成を分析し、その形成過程と、初期太陽系星雲の Type A CAI 形成領域のガスの酸素同位体組成を明らかにした。

試料の観察と元素分析は FE-SEM-EDS (JEOL JSM-7000F; Oxford INCA Energy) を用いて行った。メリライトの結晶方位解析は EBSD システム (HKL Channel 5) で行い、個々のメリライト粒子の結晶境界を決定した。酸素同位体分析は SIMS (Cameca ims-1270) で行った。

HKE 01 は、それぞれコア・マントル構造から成る二つのドメインで構成されていた。逆累帯構造の化学組成ゾーニングをもつメリライトが両ドメインのマントル部で見られた。一つのドメインのメリライトは、CCAM (carbonaceous chondrite anhydrous mineral) ライン上で  $\delta^{18}\text{O} = 5\text{-}10$  パーミルと <sup>16</sup>O に乏しい均一な酸素同位体組成を示した。これは、このドメインのメリライトが <sup>16</sup>O に乏しい単一のリザーバー下で形成したことを示唆する。一方で、もう一つのドメインのメリライトの酸素同位体組成は、CCAM ライン上で <sup>16</sup>O に乏しい組成から <sup>16</sup>O に富む組成まで連続的に分布していた。また、酸素同位体組成はドメイン内部から外縁に向かうにつれ、<sup>16</sup>O に富んでいく傾向を示したため、<sup>16</sup>O に乏しい組成から <sup>16</sup>O に富む組成へと酸素同位体組成が変化するリザーバー下で形成したと考えられる。逆累帯構造の化学組成ゾーニングをもつメリライト結晶は、圧力が下がる過程で凝縮し形成したと考えられているため (MacPherson and Grossman, 1984)、本研究の結果から、ガスが <sup>16</sup>O に乏しい組成から <sup>16</sup>O に富む組成へと変化するときに、ガスの圧力も減少していたことが示唆される。この環境の変化は、太陽系星雲の最内縁部では <sup>16</sup>O に富む太陽ガスと <sup>16</sup>O に乏しい星雲ガスが混ざり合っていると考えられている (Yurimoto et al., 2008) ので、その交じりあう前線領域 (Itoh and Yurimoto, 2003) が領域をまたぐ動径方向のドメイン輸送 (Ciesla, 2007) の途中に対応すると考えられる。二つのドメインはそれぞれの形成後に合体し、HKE 01 を形成した。

キーワード: Type A CAI, メリライト, SIMS, 酸素同位体, 初期太陽系星雲

Keywords: Type A CAI, melilite, SIMS, oxygen isotopes, solar nebula

## 二次イオン質量分析計を用いた FUN ヒボナイト包有物に関する同位体的研究 An ion microprobe study of FUN-like hibonite-bearing inclusions from the Murchison (CM2) meteorite

福田 航平<sup>1\*</sup>, 比屋根 肇<sup>1</sup>, 佐々木 翔吾<sup>1</sup>, 藤谷 渉<sup>2</sup>, 高畑 直人<sup>3</sup>, 佐野 有司<sup>3</sup>, 森下 祐一<sup>4</sup>

Kohei Fukuda<sup>1\*</sup>, Hajime Hiyagon<sup>1</sup>, Shogo Sasaki<sup>1</sup>, Wataru Fujiya<sup>2</sup>, Naoto Takahata<sup>3</sup>, Yuji Sano<sup>3</sup>, Yuichi Morishita<sup>4</sup>

<sup>1</sup> 東京大学 大学院理学系研究科, <sup>2</sup> マックスプランク研究所, <sup>3</sup> 東京大学 大気海洋研究所, <sup>4</sup> 産業技術総合研究所 地質情報研究部門

<sup>1</sup> Graduate School of Science, The Univ. of Tokyo, <sup>2</sup> Max Planck Institute for Chemistry, <sup>3</sup> AORI, The Univ. of Tokyo, <sup>4</sup> Geological Survey of Japan, AIST

難揮発性包有物の中には FUN 包有物と呼ばれるマイナーなグループが存在し、それらは3つの同位体的特徴(1. O, Mg, Si などにおいて重い同位体に富んだ質量依存同位体分別を示す 2. 安定同位体(特に 48Ca, 50Ti)に起源の不明な同位体異常を持つ 3. 26Al 壊変起源である 26Mg の過剰が見られない)を示すことから、一般的な CAI とは区別される。26Mg の過剰が見られないことから、FUN 包有物の形成時期は 26Al が完全に壊変した後かもしくは 26Al が太陽系に持ち込まれる以前であったことが考えられるが、48Ca や 50Ti に同位体異常がみられる事実はそれらが太陽系最初期に形成された可能性を示唆する。FUN 包有物の起源は未だ詳しく理解されておらず、これらの形成プロセスを理解することは、太陽系における物質進化や同位体均一化のプロセスを考察する上で非常に重要である。

マーチソン隕石から分離したヒボナイト包有物に対して二次イオン質量分析計を用いた Mg 同位体分析を行った結果、大きな質量依存同位体分別 (<50 ‰/amu) と初生 26Al/27Al 比が誤差の範囲でゼロを示す3つの FUN らしき包有物 (MC037, 040, 003) を発見した。本研究では、これら3つの包有物と FUN 包有物との関連を調べるため、二次イオン質量分析計 NanoSIMS 50 および ims-1270 を用いた Mg, Ca, Ti 同位体分析を行った。

Mg 同位体分析の結果、MC040 と MC003 は比較的均一な質量依存同位体分別(それぞれ 26Mg=97~107 ‰, 29~35 ‰)を示したのに対し、MC037 は粒子ごとに大きくばらついた分別度合いを示した(26Mg=27~95 ‰)。おそらく、MC037 に含まれるヒボナイトやスピネルは蒸発イベント継続中の様々な段階で晶出したが、MC040, 003 に関しては蒸発イベントの最終段階に結晶化したことが示唆され、それぞれの包有物は異なる加熱イベントを経験したと考えられる。また、Ca, Ti 同位体測定の結果、MC037, 040 に関しては 48Ca に誤差を超えた同位体異常は検出されなかったが、50Ti に小さな同位体異常 (<10 ‰) が検出された。MC003 においては、48Ca, 50Ti ともに同位体異常が確認された。

大きな Mg 同位体分別や、初生 26Al/27Al 比が誤差の範囲でゼロを示すこと、さらには 48Ca や 50Ti に異常が確認されたことから、これら3つのヒボナイト包有物は新しい FUN 包有物であることが示唆される。以上の結果や先行研究の結果を踏まえると、これらの要素(質量依存分別、26Al の量、安定同位体異常の度合い)には包有物ごとに大きなバリエーションがあることが見えて来た。これらの包有物の相互関係や形成環境に関する知見を得るために、ヒボナイト包有物に対して今後さらなる SIMS 分析を行って行く予定である。

キーワード: FUN 包有物, ヒボナイト, 二次イオン質量分析計, マグネシウム同位体, カルシウム同位体, チタン同位体

Keywords: FUN inclusion, hibonite, ion microprobe, Mg isotope, Ca isotope, Ti isotope



## LIME カンラン石からみる炭素質コンドライトの変成履歴

### Low-iron, manganese-enriched olivine in amoeboid olivine aggregates in carbonaceous chondrites.

小松 睦美<sup>1\*</sup>, Fagan Timothy<sup>2</sup>, 三河内 岳<sup>3</sup>  
Mutsumi Komatsu<sup>1\*</sup>, Timothy Fagan<sup>2</sup>, Takashi Mikouchi<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 早稲田大学高等研究所, <sup>2</sup> 早稲田大学教育学部地球科学教室, <sup>3</sup> 東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻

<sup>1</sup>Waseda Institute for Advanced Study, Waseda University, <sup>2</sup>Department of Earth Sciences, Waseda University, <sup>3</sup>Department of Earth and Planetary Science, Graduate School of Science, University of Tokyo

#### Introduction:

Low-iron, manganese-enriched (LIME) silicates (olivine and pyroxene) are important components found in some primitive materials formed in the early solar system. This type of silicate has wt % MnO/FeO >0.1, and usually <1.0 wt.% FeO, and is interpreted as a condensate that preserves the redox state of solar nebula gas [1]. LIME silicates were originally identified in IDPs and matrix in primitive chondrites [2], and subsequently found in chondrules in primitive chondrites [3], and in cometary particles from the Stardust samples [e.g., 4].

LIME olivine has been also described in amoeboid olivine aggregates (AOAs) from CR chondrites [5], and Y-81020 and Acfer 094 [6]. In this study, we have studied seven carbonaceous chondrites (Efremovka, Leoville, Vigarano, Y-86009, Allende, Y-81020, NWA 1152) with variable degree of alteration in order to examine the relationship between Mn content in olivines and their formation and alteration conditions.

#### Results and Discussion:

Low-Fe, Mn-rich olivine is observed in AOAs from Y-81020 (CO3.0) and Y-86009 (CVoxB). In the NWA 1152 (ungrouped C) AOAs, most olivines are forsteritic (Fo92-99), and several olivine analyses show enrichments in MnO (up to 0.4wt.%) and MnO/FeO ratio up to 0.7. Although the MnO/FeO ratio of Mn-rich olivine in NWA 1152 AOAs is not as high as in LIME olivine, it is likely that the formation of Mn-rich olivine is related to LIME olivine. Thermodynamic models show that LIME-like olivine in AOAs can form by gas-solid reactions as temperature declines to near 1100 K [e.g., 1]. The model of Ebel et al. [1] indicates that Mn-rich, Fe-poor olivine forms under relatively low oxygen fugacities (solar composition, no dust enrichment). Based on our observations, when the Mn-rich olivine is present in AOAs, it generally occurs at the edges of the inclusion. This is consistent with the condensation calculation that predicts Mn-enrichment with decreasing temperature [1].

The CV chondrites are subdivided into the reduced (CVred) and two oxidized subgroups. The CVoxB (e.g., Kaba, Bali) experienced hydrous alteration that resulted in formation of phyllosilicates, magnetite, fayalite, andradite, and salite-hedenbergite pyroxenes [7]. On the other hand, the CVoxA (e.g., Allende) experienced alteration under different conditions resulting in formation of nepheline, sodalite, andradite, salite-hedenbergite pyroxenes, fayalitic olivine, and zoning toward Fe-rich rims (Fo55) in primary olivines (Fo98). Compared to the oxidized subgroups, secondary minerals are rare in CVred.

Mn-rich olivine is observed in Y-86009 (CVoxB), however, it is not observed in reduced CV chondrites and Allende. Thermal alteration occurred in both reduced CVs (to a minor extent) and Allende (to a higher degree). The absence of Mn-rich olivine in the two types of meteorites may indicate the loss of Mn from olivine during the thermal alteration. Because Fe is introduced to AOA olivines during thermal alteration [e.g., 8], loss of Mn from olivine would occur with the Fe-enrichment in olivines.

It has been also shown that the rimmed AOAs which experienced annealing after aggregation tend to have lower Mn contents [6]. This is consistent with our prediction that Mn was lost by heating. It is likely that Mn-rich olivine was originally present in many AOAs as a primary phase, and then lost during the thermal processing. Therefore, Mn-rich olivine in AOAs can be a sensitive indicator for the thermal processes such as annealing in the solar nebula [1] and parent body thermal alteration.

[1] Ebel D. S. et al., 2012. *MaPS* 47:585-593.

[2] Klock W. et al., 1989. *Nature* 339: 126-128.

[3] Ichikawa and Ikeda, 1995. *Proc. NIPR symp.* 8:63-78.

[4] Zolensky M. E. et al. 2006. *Science* 314: 1735-1753.

[5] Weisberg M. K. and Connolly Jr. H. C. 2008. *Lunar Planet. Sci. Conf.* 37, #1981.

[6] Sugiura N. et al. 2009. *MaPS* 44:559-572.

[7] Krot A. N. et al., 1998. *MaPS* 33:623-645.

[8] Chizmadia L. et al., 2002. *MaPS* 37:1781-1796.

# Japan Geoscience Union Meeting 2013

(May 19-24 2013 at Makuhari, Chiba, Japan)

©2013. Japan Geoscience Union. All Rights Reserved.



PPS24-08

会場:106

時間:5月23日 14:15-14:30

キーワード: 隕石, 炭素質コンドライト, 2次変成, AOA

Keywords: meteorites, carbonaceous chondrites, secondary alteration, AOA

## Ningqiang 隕石中のコンドリュール・CAIのNa交代変成プロセスの解明 Sodium metasomatism of chondrules and Ca-Al-rich inclusions in the Ningqiang carbonaceous chondrite

松本 恵<sup>1\*</sup>, 留岡 和重<sup>1</sup>, 瀬戸 雄介<sup>1</sup>, 三宅 亮<sup>2</sup>, 浜根 大輔<sup>3</sup>

Megumi Matsumoto<sup>1\*</sup>, Kazushige Tomeoka<sup>1</sup>, Yusuke Seto<sup>1</sup>, Akira Miyake<sup>2</sup>, Daisuke Hamane<sup>3</sup>

<sup>1</sup>神戸大・院理, <sup>2</sup>京都大・院理, <sup>3</sup>東京大・物性研

<sup>1</sup>Kobe Univ. Sci., <sup>2</sup>Kyoto Univ. Sci., <sup>3</sup>Univ. Tokyo, ISSP

初期太陽系の氷微惑星において、揮発性・水溶性の高い元素は流体の活動に伴って活発に挙動し、微惑星上の様々な化学的变化に関与したと考えられる。CV, CO隕石中のCAI・コンドリュールは、ネフェリンやソーダライトなどのNaに富む鉱物を様々な量含んでいる。これらのNaに富む鉱物は、CAIやコンドリュール中に含まれる初生の斜長石やガラス、メリライトを交代して二次的に形成しており、このような変成作用はNa交代変成と呼ばれる。近年のCOコンドリュールの研究から、Na交代変成は、隕石母天体の熱変成度と正の相関関係を示すことが明らかになり、隕石母天体におけるNaに富む熱水と初生鉱物との反応過程であった可能性が高いと考えられている。Ningqiang隕石は他のコンドリュール隕石と異なり、マトリックス中に豊富にネフェリンとソーダライトを含んでいる。また、コンドリュールとCAI中にもネフェリンとソーダライトを含んでいるが、その量や特徴は明らかにされていない。本研究では、Ningqiang隕石中のCAI、コンドリュールのNa交代変成に注目し、それぞれに含まれるネフェリンとソーダライトの成因を調べた。

SEM, TEM, STEM観察から、CAIとコンドリュールは強いNa交代変成を受けていることが分かった。97% (66/68個)のコンドリュールはメソスタシスを含んでいるが、コンドリュールに対して占める体積(5.4 vol.%)はCV, CO隕石に比べて非常に小さい。メソスタシス中の斜長石の一部は、ネフェリンやソーダライト、Feに富むカンラン石、ヘデンバージャイトによって交代されている。このような変成は、コンドリュールの縁から中心に向かって進行しており、比較的大きい(>1mm)コンドリュールの中心部分にのみ、斜長石は残っている。比較的小さい(<1mm)コンドリュール中には斜長石は含まれておらず、メソスタシスは細粒(~10µm)なネフェリン、ソーダライト、ディオプサイド、Feに富むカンラン石、ヘデンバージャイトで構成されている。これらのことは、メソスタシス中の斜長石やガラスが全て二次的な鉱物に置き換わる強いNa交代変成が起こったことを示唆している。

CAIはNingqiang隕石中に少量(1 vol.%)しか含まれておらず、同様に顕著なNa交代変成の痕跡を示す。TEM, STEM観察から、マトリックスと接する部分でCAI中のメリライトを交代して、ネフェリンやソーダライト、トリライト、Feに富むカンラン石・スピネルが形成していることがわかった。ネフェリンとFeに富むカンラン石中には、しばしばメリライトの微粒子(<100nm)が観察された。このような変成は、CAIの縁部分で顕著である。

本研究の結果から、コンドリュール・CAI中でNaに富む鉱物(ネフェリン、ソーダライト)とFeに富む鉱物(Feに富むカンラン石、輝石、スピネル)が二次的な変成作用により、同時に形成していることが示された。これらの二次的な鉱物は、Ningqiang隕石のマトリックス中にも含まれている。これらのマトリックス中の鉱物は、Na交代変成を受けたコンドリュールやCAIから供給された可能性がある。

キーワード: Ningqiang, nepheline, Na-metasomatism, chondrule, CAI, TEM

Keywords: Ningqiang, nepheline, Na-metasomatism, chondrule, CAI, TEM

## Allende 隕石に含まれる特異な dark clast の微細組織：前駆岩相と変成履歴の推定 Microtextures of unusual dark clasts in the Allende chondrite: Implications for their pre-cursor and alteration processes

酒井 碧<sup>1\*</sup>, 留岡 和重<sup>1</sup>, 瀬戸 雄介<sup>1</sup>, 三宅 亮<sup>2</sup>

Midori Sakai<sup>1\*</sup>, Kazushige Tomeoka<sup>1</sup>, Yusuke Seto<sup>1</sup>, Akira Miyake<sup>2</sup>

<sup>1</sup>神戸大院・理, <sup>2</sup>京都大院・理

<sup>1</sup>Kobe Univ. Sci., <sup>2</sup>Kyoto Univ. Sci.

Dark clasts (also known as dark inclusions) commonly occur in CV and CO chondrites. They range in texture from chondritic one, with chondrules and Ca-Al-rich inclusions (CAIs) embedded in a matrix, to aggregates consisting almost exclusively of fine-grained Fe-rich olivine. In the past, dark clasts were considered to be primary aggregates of condensates from the solar nebula<sup>[1]</sup>. However, more recent studies have shown that dark clasts exhibit evidence indicating parent-body alteration processes such as chondrule-pseudomorphs, fibrous and vesicular olivines<sup>[2,4]</sup>, and thus they suggested that dark clasts underwent aqueous alteration and subsequent thermal metamorphism in the meteorite parent body. We found two unusual dark clasts from the Allende CV chondrite that are mineralogically different from the dark clasts studied in the past in many respects. Here we present the results of mineralogical and petrological study of those two dark clasts using an SEM-EDS, an EPMA-WDS, and a TEM-EDS.

The two dark clasts (~86 mm<sup>2</sup> and ~5 mm<sup>2</sup>) were found in a polished thin section of the Allende meteorite (~1066 mm<sup>2</sup> in total area). Both clasts contain chondrule-pseudomorphs (~0.17 mm in average diameter), which are considerably smaller than chondrules (0.49 mm) in the host meteorite. The entire clasts, including pseudomorphs, mainly consist of fine grains (<10 micron in diameter) of Fe-rich olivine (~91 vol%) and Ca-rich pyroxene (6 vol%) and minor amounts of nepheline and opaque minerals (pentlandite and awaruite). From the criteria proposed by Krot et al. (1995a)<sup>[3]</sup>, they can be classified as type B. Type B dark clasts are considered to have experienced extensive aqueous alteration and subsequent dehydration in the parent body<sup>[2,4]</sup>. Olivine grains in the dark clasts are very homogeneous in composition (~Fo<sub>60</sub>) and most of them contain vesicles and Fe-Ni sulfide inclusions. Some of the pseudomorphs have abundant nepheline, spinel, and perovskite. Nepheline is known as a secondary mineral produced by Na-metasomatism of plagioclase and melilite in CAIs<sup>[6]</sup>. Perovskite and spinel are typical primary minerals in CAIs. Therefore these pseudomorphs were probably formed from CAIs.

The dark clasts are surrounded and intersected by Ca-rich veins. These veins have three layered structure. The central layer consists of andradite and kirschsteinite and other layers consist of hedenbergite-diopside pyroxene. The boundary between veins and the clasts is clear, whereas that of veins and surrounding Allende matrix is irregular and gradational.

Previous studies on type B dark clasts in Allende reported that chondrule pseudomorphs in dark clasts and chondrules in their host are similar in size distribution, and thus concluded that the precursor of dark clasts have a lithology identical to the host<sup>[4]</sup>. However pseudomorphs in the clasts we studied show much smaller sizes than chondrules in the Allende host. This suggests that the precursor lithology of the clasts was different from Allende. Other previous studies suggested that Ca-rich veins were formed by aqueous alteration that occurred after incorporation of the clasts into the host meteorite<sup>[5,7]</sup>. However our observations show that such veins are absent in the host meteorite. These results suggest that the veins probably formed in the precursor lithology of the dark clast, before incorporation of the dark clasts into the host meteorite. The presence of the veins penetrating one of the clasts indicates that the veins were formed after the dark clast lithology was converted to fine-grained aggregates by extensive alteration.

[1]Kurat et al. (1989) Z.Naturforsch, 44a, 988-1004.

[2]Kojima et al. (1993) Meteoritics, 28, 649-658.

[3]Krot et al. (1995a) Meteoritics, 30, 748-775.

[4]Kojima and Tomeoka. (1996) GCA, 60, 2651-2666.

[5]Buchanan et al. (1997) GCA, 61, 1733-1743.

[6]Russell et al. (1998) GCA, 62, 698-714.

[7]Krot et al.(2000) Geochemistry International, 38, S351-S368.

キーワード: dark clast, 水質変成, 熱変成, Allende, 炭素質コンドライト

Keywords: dark clast, aqueous alteration, thermal metamorphism, Allende, carbonaceous chondrite



## Yamato81020 CO3.0 コンドライトに含まれる層状ケイ酸塩鉱物に富む CI-like なクラスト

## CI-like phyllosilicate-rich microclasts in the Yamato81020 (CO3.0) chondrite

森家 智嗣<sup>1\*</sup>, 留岡 和重<sup>1</sup>, 瀬戸 雄介<sup>1</sup>, 三宅 亮<sup>2</sup>Satoshi Moriya<sup>1\*</sup>, Kazushige Tomeoka<sup>1</sup>, Yusuke Seto<sup>1</sup>, Akira Miyake<sup>2</sup><sup>1</sup>神戸大 院理, <sup>2</sup>京都大 院理<sup>1</sup>Kobe Univ. Sci., <sup>2</sup>Kyoto Univ. Sci.

炭素質コンドライトは、現存する物質の中で極めて始原性の高い隕石と考えられており、微惑星集積初期の天体環境を知ることに最も適した物質である。そして、この炭素質コンドライトの始原性を表す指標の一つとして、岩石学タイプによる分類が提唱されている [1]。CO コンドライトは、この分類上最も変成程度の小さいとされるタイプ 3.0 のコンドライトを持ち、その一つが今回研究に用いた Yamato81020 コンドライトである。Yamato81020 コンドライトは、水や熱による変成の影響が極めて小さい隕石で、角礫化の痕跡や衝撃の影響も見られない [2-3]。しかし今回、Yamato81020 コンドライトを調査したところ、マトリックス中から、明らかに水質変成の影響を受けたクラストを 20 個発見したため、その鉱物学的特徴を示し、成因について考察する。

本研究の組織観察および化学組成分析には SEM-EDX および TEM-EDX を、結晶相同定には SPring-8 BL10XU の SR-XRD を用いた。また TEM, SR-XRD の試料作製には集束イオンビーム加工装置を用いた。

本研究で発見したクラストは、大きさ 30- 300  $\mu\text{m}$  の比較的小さな組織である。組織は主に、 $< 1 \mu\text{m}$  の細粒な鉱物で構成されており、内部に  $\sim 10 \mu\text{m}$  の鉱物斑晶を含むが、コンドリュールや CAI などの隕石構成組織は含まない。そして全岩化学組成を分析したところ、ホストのマトリックスと比べて、Mg, Si, Al に富み、Fe に乏しい。クラストの細粒な構成鉱物の鉱物相を同定するために、クラスト 20 個の中からランダムに 6 個のクラストを選び出し、放射光 X 線回折実験を行った。回折ピークを同定したところ、オリビンやマグネタイトの回折ピークに加え、全てのクラストから、サーペンティンやスメクタイトなどの層状ケイ酸塩鉱物のピークを発見した。TEM 観察を行ったところ、11- 14 Å の層間隔を持つスメクタイトの存在を確認した。今回 TEM 観察ではサーペンティンの存在は確認できなかった。また、20 個中 8 個のクラストの組織内部に、水質変成組織であるマグネタイトの球状微粒子の集合体（フランボイダル・マグネタイト）が含まれていることがわかった。さらにそのうち 4 個のクラストには、マグネタイトの板状（プラケット）組織も共存することが確認できた。これらの岩石学的特徴は、大きく水質変成の影響を受けたとされる CI コンドライトと似通っており、これらのクラストは CI コンドライトに似た環境下で生成されたと考えられる。また、ホストのマトリックスについても同様に、放射光 X 線回折によって鉱物相を同定した結果、微弱ながら層状ケイ酸塩鉱物であるサーペンティンのピークを確認できた。

これらの結果から、Yamato81020 コンドライトでは、母天体全体として水質変成を経験しており、また、クラストとマトリックスの様な大小様々な変成度の領域が存在したことが考えられる。またそれらの変成度の異なる領域が混じり合う、角礫化の過程が存在したことが示唆され、Yamato81020 隕石母天体は、現在考えられているよりも複雑な進化過程を経ていることが考えられる。

[1] Van Schmus and Wood (1967) *GCA* **31**, 747. [2] Rubin and Wasson (2005) *GCA* **69**, 211. [3] Scott et al. (1992) *GCA*, **56**, 4281.

キーワード: CO3.0, Yamato81020, CI-like, クラスト, 層状ケイ酸塩, 水質変成

Keywords: CO3.0, Yamato81020, CI-like, clast, phyllosilicate, aqueous alteration

## コンドライト母天体におけるネフェリン形成条件の推定：水熱変成実験による溶液/岩石比と溶液 pH への制約

### Constraints on water/rock ratio and solution pH of nepheline formation in chondrite parent bodies.

市村 隼<sup>1\*</sup>, 瀬戸 雄介<sup>1</sup>, 留岡 和重<sup>1</sup>, 三宅 亮<sup>2</sup>

Shun Ichimura<sup>1\*</sup>, Yusuke Seto<sup>1</sup>, Kazushige Tomeoka<sup>1</sup>, Akira Miyake<sup>2</sup>

<sup>1</sup>神戸大 院理, <sup>2</sup>京都大 院理

<sup>1</sup>Kobe Univ. Sci., <sup>2</sup>Kyoto Univ. Sci.

揮発性の強い Na を多く含むネフェリン ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) やソーダライト ( $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$ ) といった鉱物が、しばしば CO、CV 隕石の難揮発性包有物 (CAI) やコンドリュールに存在する。かつて、これらの鉱物は原始星雲中で形成されたと考えられていたが、近年の研究によって、母天体中で CAI やコンドリュールが  $\text{Na}^+$  に富む熱水と反応し形成された可能性が高いことが分かってきた。しかし、その変成については未だ十分な実験的な検証は行われておらず、不明なことが多い。本研究では、ネフェリンの前駆物質と考えられるメリライトおよび斜長石が、異なる pH の Na 溶液との反応でどのように変化するかを調べた。また、母天体中のネフェリン生成プロセスにおける熱による脱水過程を想定した加熱実験も行った。

メリライト (ゲーレンナイト端成分  $\text{Geh}_{100}$ ,  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ) は電気炉を用いて合成し、これを水熱変成実験の出発物質とした。斜長石は天然の  $\text{An}_{50}$  組成 ( $\text{Na}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{2.5}\text{O}_8$ ) のものを用いた。pH の異なる 4 種類の溶液、HCl (pH 0),  $\text{H}_2\text{O}$  (pH 7), 0.1N-NaOH (pH 13), 1N-NaOH (pH 14) を用いて実験した。また、それぞれの溶液について NaCl を溶解させ  $\text{Na}^+$  濃度が 1 mol/l に揃うように調整した。メリライトを出発物質とした実験では、二酸化ケイ素を様々な量比で加えた。各々の実験は、粉末試料と溶液 (36 mg / 1.68 ml) を PTFE 製のオートクレーブに導入し、温度 200 °C、圧力約 15 気圧の条件下で 168 時間行った。加熱実験では、水熱変成実験で生成が確認された鉱物を温度 500-800 °C、24 時間の条件で電気炉を用いて実験を行った。実験回収試料の相同定は、X 線回折装置 (XRD) および走査型電子顕微鏡 (SEM-EDS) を用いて行った。

メリライトと pH 14-7 の溶液を用いた実験では、ハイドログロシユラーの生成が確認された。メリライトと二酸化ケイ素 (重量比 10 : 6) の混合物と pH 14 の溶液を用いた実験では、ネフェリンハイドレート ( $\text{Na}_3\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{H}_2\text{O}$ ) の生成が確認され、pH 13, 7 の溶液を用いた実験ではアナルサイム ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6\text{H}_2\text{O}$ ) の生成が確認された。一方、同一試料 / 溶液について、溶液 / 試料 (W/R) 比を 10 倍にして行った実験では、ネフェリンハイドレートの生成は確認されなかった。メリライトと二酸化ケイ素の混合物と pH 0 の溶液を用いた実験では、いずれもメリライトが大部分液相に溶解したが、生成物はなく二酸化ケイ素だけが残った。斜長石と pH 14 の溶液を用いた実験では、ネフェリンハイドレートとアナルサイム両方の生成が確認されたが、それ以外の pH 13, 7, 0 の溶液を用いた実験結果は、メリライトと二酸化ケイ素の 10 : 10 の混合物の実験結果とほぼ同じであった。加熱実験では、水熱合成実験の生成鉱物であるアナルサイムを出発物質とした。500-700 °C の実験では変成生成物は確認されなかった。800 °C の条件で行った実験では、アナルサイムは非晶質化した。

これらの実験から、メリライトおよび斜長石は、200 °C で、 $\text{Na}^+$  に富む水溶液によって含水のネフェリンハイドレート、アナルサイムに容易に変成することがわかった。それら変成生成物の種類や量は、溶液の pH や  $\text{SiO}_2$  濃度に強く依存している。また、変成には溶液 / 試料比が重要な要素の一つであり、溶液 / 試料比が高いと変成が起こりにくくなる傾向があることもわかった。以上の結果は、ネフェリンは隕石の水質変成を解読する上で、層状ケイ酸塩とは別の視点から、重要な手がかり (pH、 $\text{SiO}_2$  濃度、溶液 / 岩石比などに制約) を与える可能性のある物質であることを示している。今回の加熱実験ではアナルサイムからネフェリンに変成する条件を求めることはできなかったため、今後さらに実験を行う必要がある。

キーワード: ネフェリン, メリライト, 水質変成, 水熱変成実験, 炭素質コンドライト

Keywords: nepheline, melilite, aqueous alteration, hydrothermal experiments, carbonaceous chondrite

## アポロ 16 号レゴリス角礫岩に含まれるセンチメートルサイズ衝撃溶融岩片に記録された後期重爆撃の痕跡

## Evidence for Late Stage Heavy Bombardment from Centimeter-sized Impact Melt Clasts in Apollo 16 Regolith Breccias

新原 隆史<sup>1\*</sup>, ベアード スカイ<sup>2</sup>, スウィンドル ティモシ<sup>2</sup>, クリング デービッド<sup>1</sup>  
Takafumi Niihara<sup>1\*</sup>, BEARD, Sky P.<sup>2</sup>, SWINDLE, Timothy D.<sup>2</sup>, KRING, David A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>CLSE LPI-USRA, NASA Lunar Science Institute, <sup>2</sup>アリゾナ大学, NASA Lunar Science Institute

<sup>1</sup>CLSE LPI-USRA, NASA Lunar Science Institute, <sup>2</sup>University of Arizona, NASA Lunar Science Institute

Isotopic ages from lunar rocks cluster around 4.0-3.8 Ga [e.g., 1,2] and are interpreted to indicate terminal lunar cataclysm [3]. However, this age cluster can be also interpreted as the overprint of a single large impact event; the Imbrium basin forming event. To evaluate this issue, we are focusing on impact melt clasts in ancient regolith breccias that lithified ~3.8 Ga recovered at the Apollo 16 traverse site. Norman et al. [4] first addressed and reported that at this issue and report at least 4 distinct impact events are required based on petrological textures and Ar-Ar ages of large-sized Apollo 16 impact melt rocks. Among 25 samples, they found ages from 3.75 to 3.96 Ga. To further test this issue, we examined 11 impact melt clasts from 60016, 65095 and 61135 [6-8].

To clarify the origins of impact melt clasts, we focus on compositions of relict minerals and bulk compositions. Relict minerals could remain information about original target materials if the shock-metamorphic overprint is not severe. For 6 melt clasts from 60016, at least 4 different target regions are required; Clast 1 comes from a terrain with high bulk Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (26.4 wt. %) and bimodal compositions in mafic minerals (Mg-suite and ferroan anorthosite), Clasts 2, 3 and 4 come from a terrain with low Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20.4-16.4 wt %) composition and relatively ferroan composition in mafic minerals (Mg-suite), Clast 5 comes from a terrain with high-bulk Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (23.9 wt. %) and high Mg# in mafic minerals (Mg-suite), and Clast 6 comes from a terrain with low bulk Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (18.6 wt. %) and high-Mg# in mafic minerals (Mg-suite). All clasts have high- K<sub>2</sub>O (>0.3 wt. %) and - P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (>0.3 wt. %), and require KREEPy material [6]. Three clasts from 65095 have similar relict mafic mineral (Mg# in olivine = ~79.5) and bulk (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = ~23.5 wt. %; K<sub>2</sub>O = 0.16 wt. %; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 0.22 wt. %) compositions among the clasts implying they have a same origin, however, different origin from clasts form 60016 [7]. Five regions in 2 clasts from 61135 might be generated by mixing of two end member melts; high-K (K<sub>2</sub>O = 0.72 wt. %) and low-K (K<sub>2</sub>O = 0.27 wt. %) and require at least one distinct impact site [8].

We obtained Ar-Ar shock retention ages for 6 impact melt clasts from 60016 and a clast from 65095 [6]. We find evidence for at least five different impact events clustered within short span of 4.0-3.7 Ga for 6 clasts from 60016. However, a recent thermal disturbance of the K-Ar system means that the formation age of the one clast in 65095 analyzed so far cannot be determined precisely enough to compare. Analyses of siderophile elements in some of these clasts also point to multiple impact events [9].

From the combined results from relict minerals and bulk compositions, 11 melt clasts require at least 6 individual target regions with KREEPy material. Ar-Ar ages confirm that clasts from 60016 originated from at least 5 distinct impact events. Thus, multiple impact events occurred in or near the PKT region and impact melt clasts were not produced by a single (i.e., Imbrium) impact event.

References: [1] Papanastassiou D.A. and Wasserburg G.J. 1971. EPSL 11. 37-62. [2] Turner G et al., 1973. Proc. LPSC 4, 1889-1914. [3] Tera F et al., 1974. EPSL 22, 1-21. [4] Norman M.D. et al., 2006 GCA. 70, 6032-6049. [5] Korotev R.L. 1994. GCA 58, 3931-3969. [6] Niihara T. et al., 2012.GCA submitted. [7] Niihara T. and Kring D.A. 2012 MAPS 47, Suppl. #5074. [8] Niihara et al., 2013 LPSC 44 submitted. [9] Liu et al., 2013 LPSC 44 submitted.

キーワード: アポロ 16 号, 衝撃溶融岩片, 後期重爆撃, KREEP

Keywords: Apollo16, Impact melt, Late Stage Heavy Bombardment, KREEP



## D'Orbigny のガラスの起源：angrite 母天体の理解に向けて Origin of D'Orbigny glass: Towards the understanding of the angrite parent body

鈴木 博子<sup>1\*</sup>, 三河内 岳<sup>1</sup>, 小澤 一仁<sup>1</sup>  
Hiroko Suzuki<sup>1\*</sup>, Takashi Mikouchi<sup>1</sup>, Kazuhito Ozawa<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻

<sup>1</sup> Department of Earth and Planetary Science, The University of Tokyo

D'Orbigny は angrite の中でもガラスを豊富に持つ点で特異な存在であり (Kurat et al., 2001), ガラスの成因を明らかにすることは D'Orbigny の形成過程, そして angrite 母天体の物理化学的性質の理解に重要である. これまで D'Orbigny のガラスについては, Varela et al. (2003) や Kurat et al. (2004) により, 星雲ガスからの凝縮物が交代作用により変質を受けたものであると主張されてきた. しかし, ガラスだけでなく結晶部も星雲ガスからの凝縮物であるとするこの説は, D'Orbigny を火成岩と考える諸説 (Mittlefehldt et al., 2002 など) と相反するものである. 本研究では, 実体顕微鏡・SEM 観察や EPMA・EDS 分析に基づいてガラスの成因を明らかにし, ガラスの起源が不明であるために錯綜していた D'Orbigny の成因に関する議論を解決し, angrite 母天体内部の過程に関する情報をより正確に抽出できるようになったことを示す.

D'Orbigny は緻密部と多孔質部よりなる (Kurat et al., 2001). 本研究で用いた試料は晶洞が存在することから多孔質部であると考えられる. 試料中のガラスは厚さ 0.1mm の膜状に薄く広がって D'Orbigny の鉱物と接している. 薄く広がったガラスの表面は Varela et al. (2003) が foamy glass と称した泡状の構造を持つ. ガラス断面には円や楕円状の空隙が見られ, まれに Fe 酸化物や輝石の樹枝状結晶ができています. さらに, angrite にはないカリ長石, 石英, 斜方輝石など地球由来の鉱物片を含む平均粒径 10 ミクロン以下の破片の集合体が D'Orbigny ガラスを覆い, 接触部に沿って D'Orbigny ガラスとは異なり K を含み SiO<sub>2</sub> に富んだガラスが挟在する. 鉱物片集合体は, ガラスの近傍で部分融解組織を示すこともある. D'Orbigny 結晶部には, ガラスとの境界から 0.5mm の範囲に限って, 結晶の溶解や FeS が二相に分解している組織が認められる.

D'Orbigny ガラスの平均化学組成は全岩と同じである. 組成のばらつきは酸化物プロット上で D'Orbigny の主要鉱物組成を結んだ範囲に入る. Varela et al. (2003) が報告しているように, 組成の異なる部分が墨流し様の流理構造を示すものもある. ガラスに接する D'Orbigny の olivine は, 内側に最大 5 ミクロンの厚さで外に向かって Mg に富む層を持ち, その外側には 2 ミクロンの厚さで外に向かって Fe に富む層を持つ. さらに, ガラスは, olivine に向かって Fe と Mg に乏しくなっている.

D'Orbigny ガラスの平均組成は全岩組成とほぼ一致しているため, 外部からのメルト等の混入は考えにくい (Varela et al., 2003). 最大粒径が 1mm 程度の結晶からなる完晶質な岩相と全岩と同じ組成のガラスは, それらの生成に必要な冷却速度が大きく異なるため, 両者を同時に形成することは不可能である. 衝撃変成の証拠はまったくないため, 衝撃による融解の可能性も排除される (Varela et al., 2003). また, D'Orbigny 組成のガラスの表面が, SiO<sub>2</sub> に富んだガラスを挟んで地球由来の鉱物片集合体に覆われることから, 融解が地球上で起きたと判断される. ガラスと olivine の組成不均一は, olivine がいったん溶けた後に急成長したことを示している. 以上から, D'Orbigny ガラスは angrite 母天体上で形成されたものではなく, D'Orbigny が地球の大気圏を落下中に摩擦熱によって融解し, そのメルトが結晶の隙間や晶洞などに入り込み, 地球上で固結したものであると結論される. D'Orbigny は多孔質な特徴を持ち, 隕石内部にメルトが移動し易かったと考えられる. この結論は D'Orbigny の希ガスが, バルクでは宇宙線照射起源のものが多く, ガラスでは太陽 (地球大気) 成分を多く含む (Busemann et al., 2006) ことも整合的である.

D'Orbigny のガラスは, 地球の大気圏落下中の摩擦発熱によるものである. D'Orbigny の組織と空隙に向かう系統的な鉱物組み合わせ, 化学組成のゾーニングなどからも D'Orbigny は火成岩であると考えて良い (Mittlefehldt et al., 2002; Suzuki et al., 2012). 以上の結論から, D'Orbigny の持つ様々な情報から地球での現象によるものを区別し, マグマ生成や分化等の母天体過程に関する情報を正確に抽出し, 母天体内部の物理化学的性質の理解が可能となった.



## ETV-MC-ICPMS 法による隕石試料のタングステン同位体分析 Tungsten isotope analysis of meteorite samples using ETV-MC-ICPMS technique

岡林 識起<sup>1\*</sup>, 坂田 周平<sup>1</sup>, 平田 岳史<sup>1</sup>  
Satoki Okabayashi<sup>1\*</sup>, Shuhei Sakata<sup>1</sup>, Takafumi Hirata<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 京都大学大学院理学研究科地球惑星科学専攻

<sup>1</sup>Department of Earth and Planetary Sciences, Kyoto University

Hf-W chronometer is based on the decay of <sup>182</sup>Hf to <sup>182</sup>W with a half-life of 8.9 Myr. Hf is strongly lithophile elements, whereas W is moderately siderophile elements. Thus, the Hf-W age can provide critical information about the timing of metal-silicate differentiation (core formation) processes at the early stage of the planetary formation. Moreover, both the Hf and W is strongly refractory elements, the Hf-W age can reflect the timing of condensation or segregation of the metallic nuggets from chondritic reservoir at the early sequence of the solar system.

The thermal ionization mass spectrometry (TIMS) is widely used for W isotope analysis. However, a micro-gram amount of W is desired for Hf-W chronological studies in this technique. The ICP-MS technique coupled with the conventional nebulization technique is also used for W isotope measurement. With this technique, total amount of W required for the isotopic ratio measurements could be 50 - 100 ng. On the other hand, typical ion transmission efficiency from sample to ion collector would be <0.1% under the sample introduction using the nebulizer. This suggests that the sample introduction efficiency (i.e., high transmission efficiency) can be dramatically improved when the loss of sample mist could be minimized. To achieve this, we have developed a sample introduction technique using the electrothermal vaporization (ETV) technique for W isotope analysis.

In this study, W sample in 2% HNO<sub>3</sub> solution is loaded on the Re filament located in a small volume ETV chamber to achieve minimum loss of W vapor and also to reduce the memory of W within the chamber. Temperature of the Re filament is controlled by the incident current (0 - 4 A). The W evaporation is carried out under the two different ambient gasses, Ar or He. We found that W signal intensity profile obtained under the Ar carrier gas is spiky and unstable, and this is not suitable for the precise isotopic analysis. In strike contrast, the signal intensity profile obtained under the He carrier gas is very smooth and stable. Moreover, with the He carrier gas, total number of W atoms was about 1.7 times higher than that achieved by the Ar carrier gas. Taking these points into account, He carrier gas was used throughout the W isotope measurements.

The isotope analysis was carried out using various amount of W solution sample. As a result, we found that <25 ng of W can reveal the precise W isotope ratio. The W isotope ratios of some meteorite samples were also measured using the ETV-MC-ICPMS technique. The results will be discussed in this presentation.

Keywords: MC-ICP-MS, isotope, ETV, meteorite

## 超高感度極微量質量分析装置を用いた太陽風起源希ガスの分析 Development of novel mass spectrometer to analyze solar wind noble gases

馬上 謙一<sup>1\*</sup>, 糸瀬悟<sup>2</sup>, 松谷幸<sup>2</sup>, 石原盛男<sup>3</sup>, 内野喜一郎<sup>4</sup>, 工藤政都<sup>2</sup>, 坂口勲<sup>5</sup>, 坂本尚義<sup>1</sup>

Ken-ichi Bajo<sup>1\*</sup>, Itose Satoru<sup>2</sup>, Matsuya Miyuki<sup>2</sup>, Ishihara Morio<sup>3</sup>, Uchino Kiichiro<sup>4</sup>, Kudo Masato<sup>2</sup>, Sakaguchi Isao<sup>5</sup>, Yurimoto Hisayoshi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>北海道大学, <sup>2</sup>日本電子, <sup>3</sup>大阪大学, <sup>4</sup>九州大学, <sup>5</sup>物質材料研究機構

<sup>1</sup>Hokkaido University, <sup>2</sup>JEOL Ltd., <sup>3</sup>Osaka University, <sup>4</sup>Kyushu University, <sup>5</sup>NIMS

Solar-gas-rich regolith breccia from asteroids has been studied [e.g., 1, 2], which were irradiated by solar wind (SW) on the parent body surface. Regolith breccia was lithified by compaction process from regolith soils. The compaction processes which were recorded in the breccias should reveal a migration, deposition, SW irradiation of the soil. To figure out the SW distribution in the breccia high spatial resolution is required because SW implanted layer is less than 100 nm [2].

LIMAS (Laser Ionization Mass nanoScope) [3] is a time-of-flight sputtered neutral mass spectrometer (TOF-SNMS) with non-resonant laser post-ionization system which can observe in-situ distributions of all elements in solid materials down to tens nm level. LIMAS is mainly composed of Ga focused ion beam (FIB) for sputtering, femtosecond laser for post-ionization of sputtered particles, and multi-turn mass spectrometer (MULTUM II [4]).

An n-type Si wafer, which was irradiated by 30 keV <sup>4</sup>He of  $2 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> was used to evaluate and confirm sensitivity for He. The sputtering crater was  $6.4 \times 15.2$  μm<sup>2</sup> and measurement area is  $2.1 \times 4.1$  μm<sup>2</sup> of the center. The detection limit of <sup>4</sup>He for the system is about  $10^{18}$  ions/cm<sup>3</sup> for <sup>4</sup>He. The performance of LIMAS should be improved towards higher sensitivity and lower background noises because bulk concentrations of solar-He in gas-rich meteorite is  $10^{-2}$ - $10^{-4}$  cm<sup>3</sup>STP/g [e.g., 1] which can be translated into  $10^{16}$ - $10^{18}$  atoms/cm<sup>2</sup> for rocky material (density ~ 3 g/cm<sup>3</sup>).

References: [1] Goswami J. N. et al. (1984) Space Sci. Rev., 37, 111-159. [2] Wieler R. et al. (2002) in Rev. Mineral. Geochem., 47, 21-70. [3] Ebata S. et al. (2012) Surf. Interface Anal., 44, 635-640. [4] Okumura D. et al. (2005) Eur. J. Mass Spectrom., 11, 261-266.

キーワード: 希ガス, 太陽風, 局所分析, 質量分析

Keywords: Noble gas, Solar wind, Microscopic analysis, Mass spectrometry

## イトカワレゴリス粒子の宇宙風化微細組織の評価：太陽風を模擬したイオン照射実験との比較

### Estimation of space weathering morphologies of Itokawa regolith particles by comparison with ion irradiation experiments

松本 徹<sup>1\*</sup>, 土山 明<sup>2</sup>, 瀧川 晶<sup>2</sup>, 安田啓介<sup>3</sup>, 中田吉則<sup>3</sup>, 三宅 亮<sup>2</sup>

Tooru Matsumoto<sup>1\*</sup>, Akira Tsuchiyama<sup>2</sup>, Aki Takigawa<sup>2</sup>, Keisuke Yasuda<sup>3</sup>, Yoshinori Nakata<sup>3</sup>, Akira Miyake<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 阪大. 理. 宇宙地球科学, <sup>2</sup> 京大. 理. 地球惑星科学, <sup>3</sup> 若狭湾エネルギー研究センター

<sup>1</sup>Osaka University, <sup>2</sup>Kyoto University, <sup>3</sup>The Wakasa wan energy research center

探査機はやぶさが回収した小惑星イトカワのレゴリス粒子は、大気のない固体天体表面の現象についての情報を保持すると期待される。3次元形状分析より、エッジの丸い粒子が存在することが観察され、粒子の丸みは小惑星表面での地震振動による機械的摩耗もしくは太陽風によるスパッタリングにより形成した可能性が指摘された [1]。一方で透過型電子顕微鏡 (STEM) により、粒子表面に太陽風照射に起因する 100nm 程度の厚さの宇宙風化層が観察された [2,3]。しかし、これら宇宙風化層の厚さとエッジの丸みには、はっきりとした相関が認められなかった [4]。これより粒子の丸みは機械的摩耗が原因である可能性が高いと考えられた。しかし CT 分析 (数  $\mu$  m スケール) と STEM 分析 (nm スケール) の比較はスケールに差があり直接的な比較としては不十分であり、また太陽風照射が粒子形状に与える効果も明らかでない。これまで数十 nm から数  $\mu$  m の観察に適する走査型電子顕微鏡 (SEM) でイトカワ粒子表面が観察されており [5]、観察された表面組織を太陽風に起因する構造に注目して評価する事が重要である。そこで本研究では、太陽風によるイトカワ粒子の宇宙風化を模擬した高エネルギー粒子照射実験を行うとともに、照射試料とイトカワ粒子の表面微細組織の比較を試みた。照射実験は若狭湾エネルギー研究センターにて行われた。イトカワ粒子模擬物質として、イトカワ粒子のオリビンと近い組成を持つ 100  $\mu$  m 程度のスリランカ産オリビン粒子 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) を使用した。10 keV から 50 keV の  $\text{H}^+$ ,  $^4\text{He}^+$  イオンを  $1 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> から  $1 \times 10^{18}$  ions/cm<sup>2</sup> の照射線量にて試料に照射した。照射前後で、試料表面を電界放出型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM JSM7001F: 京都大学) による表面組織の微細観察を行い表面形態の変化を評価した。また、照射後の試料の一部は集束イオンビーム加工装置 (FEI Quanta 200 3DS: 京都大学) で切り出し、透過型電子顕微鏡 (H8000k: 京都大学) によって試料断面の構造を観察した。FE-SEM 観察の結果、 $3 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> 以上の照射量では試料表面に多数の blister (水膨れ状) の構造が観察された。blister のサイズは 100 nm から 3  $\mu$  m であり、照射イオンのエネルギーが大きい試料ほど blister の平均サイズは大きい傾向にあった。200 nm から 300 nm の blister に覆われた照射試料の断面を TEM 観察した結果、表面下に数 nm から 200 nm の大きさの空隙で満たされた層が観察され、100 nm 以上の大きさの空隙が表面を押し上げ blister を形成していることが明らかとなった。空隙は H, もしくは He イオンで満たされていたと考えられる。同様の空隙構造を持つ宇宙風化層が、イトカワレゴリス粒子の超薄切片的 STEM 観察により観察されている [3]。層の厚さが He の貫入深さと一致することから、太陽風の He イオンによりこれらの空隙が形成されたと推測されている。また、FE-SEM を用いた観察によりイトカワ粒子表面にも空隙と同サイズの blister 構造が観察されている [5]。実験における照射量  $3 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> は He の太陽風の照射年代に換算すると、およそ 1500 年になり、イトカワレゴリス粒子の blister は  $10^3$  年オーダーの太陽風照射期間を経て形成されたと考えられる。宇宙風化層に観察される Solar flare track 密度から算出した太陽風照射年代は 1000 年程度であると見積もられ [3]、本研究により見積もった照射年代とおおよそ一致している。このように太陽風による宇宙風化層の形成は粒子のレゴリス層の滞在期間 (<約 3 百万年) [6] より短い時間で起こると考えられる。対して粒子の丸みをもたらす機械的な摩耗はレゴリス層中で数百万年の時間で作用した可能性がある。[1] Tsuchiyama A. et al. (2011) Science, 333, 1125-1128. [2] Noguchi T. et al. (2011) Science, 333, 1121-1125. [3] Noguchi T. et al. (2012) Met. Planet. Sci. submitted. [4] Tsuchiyama A. et al. (2013) LPSC XLIV,2169. [5] Matsumoto T. et al. (2013) LPSC XLIV, 1441. [6] Nagao K. et al. (2011) Science, 333, 1128-1131.

キーワード: イトカワ, レゴリス, 宇宙風化

Keywords: Itokawa, regolith, space weathering

## 大気のない天体でのレゴリス粒子の摩耗：イトカワと月レゴリスの比較 Abrasion of regolith particles on airless bodies: comparison between Itokawa and lunar regolith

土山 明<sup>1\*</sup>, 松島 亘志<sup>2</sup>, 松本 徹<sup>3</sup>, 中野 司<sup>4</sup>, 雨宮 大樹<sup>1</sup>, 松野 淳也<sup>1</sup>, 永野 宗<sup>3</sup>, 島田 玲<sup>3</sup>, 上杉 健太郎<sup>5</sup>, 竹内 晃久<sup>5</sup>, 鈴木 芳生<sup>5</sup>, 大竹 真紀子<sup>6</sup>

Akira Tsuchiyama<sup>1\*</sup>, Takashi Matsushima<sup>2</sup>, Tooru Matsumoto<sup>3</sup>, Tsukasa Nakano<sup>4</sup>, Daiki Amemiya<sup>1</sup>, Junya Matsuno<sup>1</sup>, Takashi Nagano<sup>3</sup>, Akira Shimada<sup>3</sup>, Kentaro Uesugi<sup>5</sup>, Akihisa Takeuchi<sup>5</sup>, Yoshio Suzuki<sup>5</sup>, Makiko Ohtake<sup>6</sup>

<sup>1</sup> 京都大学大学院理学研究科地球惑星科学専攻, <sup>2</sup> 筑波大学大学院システム情報工学科, <sup>3</sup> 大阪大学大学院理学研究科宇宙地球科学専攻, <sup>4</sup> 産業技術総合研究所, <sup>5</sup> 高輝度光科学研究センタースプリング 8, <sup>6</sup> 宇宙航空研究開発機構宇宙科学研究所  
<sup>1</sup>Division of Earth and Planetary Sciences, Graduate School of Science, Kyoto University, <sup>2</sup>Graduate School of Systems and Information Engineering, University of Tsukuba, <sup>3</sup>Department of Earth and Space Science, Graduate School of Science, Osaka University, <sup>4</sup>AIST, <sup>5</sup>JAXA/SPring-8, <sup>6</sup>ISAS/JAXA

Preliminary examination of Hayabusa samples suggests that Itokawa regolith have experienced following processes on the airless body [1]. (1) Formation of fine particles (~100 μm) by impact of small objects onto Itokawa [2]. (2) Irradiation and implantation of solar wind to particles on Itokawa's uppermost surface [3]. (3) Formation of space weathering rims (thin amorphous layers (<100 nm) with Fe-rich nano-blobs and sometimes blisters) on the particle surfaces mainly due to implantation of solar wind He with the time scale of ~10<sup>3</sup> yr [4,5]. (4) Abrasion of the particles, called "space erosion", probably due to grain motion by impact-induced seismic waves in a regolith layer with time scale of sufficiently longer duration than 10<sup>3</sup> yr [1,2,6]. Processes (3) and (4) should be repeated [3]. (5) Final escape of particles from the asteroid by impact within the residence time of < 8 Myr [3].

Evidence for the abrasion is mainly based on their 3D shapes and surface micro-morphologies obtained by x-ray micro-tomography [2]. The shape distribution of Itokawa particles cannot be distinguished from that of fragments formed by high-speed impact experiments [7], indicating that the particles are consistent with fragments mechanically crushed by impact. About 3/4 of the particles examined have sharp edges while rest of them have rounded edges at least on a part of the particle surface, suggesting that the fragments have been abraded. The shape distribution of lunar regolith particles (Apollo 16 highland samples: 60501) [8] was also compared. It was suggested that they are more spherical than the Itokawa and impact particles [2]. However, the lunar regolith samples were not imaged grain-by-grain by tomography [8], and imperfect separation of grains might affect the shape distribution data.

In the present study, 3D shapes of lunar regolith particles were obtained by the same method as the Itokawa particles. Particles (~50-100 μm) picked up from 60501 and 10084 (Apollo 11 mare sample) were imaged grain-by-grain at BL47XU of SPring-8 using imaging tomography system with the effective spatial resolution of 200 or 500 nm. The longest, middle and shortest axis lengths (a, b and c) were obtained by ovoid approximation of solid portion extracted from CT images. The 3D shape distributions in b/a vs. c/b diagram were compared using Kolmogorov-Smirnov (K-S) test.

The shape distribution of 60501 particles (number of particles: N=21) can be clearly distinguished from those of the Itokawa particles (N=59) and impact fragments (N=6201) with P=0 (P: probability in the K-S test) while this cannot be distinguished from the previous 60501 data (N=55) with P=0.80. The rest of the lunar particles (N~90) will be analyzed. It has been reported that the mean b/a and c/b ratios of mare lunar regolith (0.72-0.78 and 0.73-0.86, respectively [9]) is larger than those of impact fragments (0.71 [8]). The present results and the previous data show that lunar regolith is more spherical than the impact fragments although lunar regolith is clearly the product of impact on the lunar surface. This strongly suggests that the regolith was abraded. The cause of the abrasion may be grain motion during gardening by impacts. The degree of abrasion is larger than the Itokawa particles due to larger scale of impacts and longer regolith residence time.

References: [1] Tsuchiyama A. et al. (2013) LPS XLIV, Abstract #2169. [2] Tsuchiyama A. et al. (2011) Science, 333, 1125-1128. [3] Nagao K. et al. (2011) Science, 333, 1128-1131. [4] Noguchi T. et al. (2011) Science, 333, 1121-1125. [5] Noguchi T. et al. (2012) Meteoritics & Planet. Sci., submitted. [6] Matsumoto T. et al. (2013) This volume. [7] Capaccioni F. et al. (1984) Nature, 308, 832-834. [8] Katagiri J. (2010) Proc. 12th Internat. Conf. Engin., Sci., Construct., Operat. in Challenging Environments, Am. Soc. Civil Engin., 254-259. [9] Heiken G. H. et al., Eds., Lunar Sourcebook (1991).

キーワード: はやぶさ計画, アポロ計画, 宇宙風化, 衝突, X線CT, スプリング 8

Keywords: Hayabusa mission, Apollo mission, space weathering, impact, x-ray tomography, SPring-8