

PPS021-P01

会場:コンベンションホール

時間:5月23日 16:15-18:45

LA-ICP-MSによる隕石の微量元素イメージングと同時定量分析 Trace element imaging and semi-quantitative analysis of meteorites by Laser ablation ICP-MS

福島 聡一郎^{1*}, 中井 泉¹, 大石 昌弘²
Souichiro Fukushima^{1*}, Izumi Nakai¹, Masahiro Oishi²

¹ 東京理科大学, ²TDK

¹Tokyo University of Science, ²TDK

【序】宇宙地球科学試料中に含まれる元素の2次元分布を調べる手段として、これまではEPMAが広く用いられてきたが、微量元素に対する分析感度は低い。これまで、唯一放射光マイクロビーム蛍光X線イメージングが高い感度を有していたが、微量重元素のマイクロビーム分析は困難であった。そのため、隕石中の微量重元素のイメージングはほとんど行われていない。本研究では高感度分析が可能なLA-ICP-MSを応用し、隕石中に含まれる白金族や希土類元素といった宇宙地球科学的に重要な微量重元素の2次元イメージング法の開発を行った。本法により、72元素におよぶ多元素同時分析が可能であることから、隕石中の微量重元素の分布を知ることが可能となり、隕石中に含まれる様々な元素の挙動を明らかにすることができる。また、イメージングと同時に得られた測定値より半定量分析を行い、イメージング像の定量化を試み、元素間の相関を明らかにした。

【実験】測定に用いた試料は石質隕石のCV3コンドライト North west Africa2086、鉄質隕石のSikhote-Alin、Gibeon、Odessa、Henbury、Nantan、石鉄隕石のFukang Pallasiteである。分析に用いたLA-ICP-MSは、Agilent 7500s(Agilent Technologies, USA)にLUV266X(New Wave Research)を組み合わせたものと、Agilent7500c(Agilent Technologies, USA)にUP 213 Universal Platform(New Wave Research, USA)を接続したものである。半定量分析の標準試料にはNIST612を用いた。測定は一定の面積で線分析を行い、各ラインから得られたデータを結合することによって2次元イメージング像を得た。

【結果と考察】石質隕石のLA-CP-MSによるイメージングの結果、CAI部分にOs, Ir, Ptなどの白金族元素やLa, Ce, Sm, Euなどの希土類元素を代表として、さまざまな重元素が凝集していることが分かった。さらにマトリックス部分においては、NiやCoなどの親鉄元素の間で分布に相関をみることができた。鉄隕石、石鉄隕石の鉄に富む部分では局所的に元素間の相関が見られるものの、全体的に均一に元素が分布していることがわかった。希土類元素の半定量分析の結果から、希土類元素間の特徴的分布パターンを明らかにすることができた。そのため、定量的イメージングの可能性を示すことができた。

LA-ICP-MSによるイメージングは従来法によるイメージングに比べ、非常に多くの微量元素に対する情報を1度に得ることが可能である。そのため、宇宙地球科学試料の強力な分析手段となることが期待される。

キーワード: ICP-MS, イメージング, 半定量分析

Keywords: ICP-MS, imaging, semi-quantitative analysis

Allende 隕石から分離した富 Q ガス、貧 Q ガス炭素物質の X 線吸収分光学的比較 Carbon-XANES spectroscopic comparison of Q-gas rich and depleted fractions from Allende meteorite

藪田 ひかる^{1*}, 甘利幸子², 松田准一¹, 長谷川紀昭³, デイビッドキルコイン⁴
Hikaru Yabuta^{1*}, Sachiko Amari², Jun-ichi Matsuda¹, Toshiaki Hasegawa³, David Kilcoyne⁴

¹ 大阪大学理学研究科宇宙地球科学専攻, ² ワシントン大学, ³ 大阪大学超高压電子顕微鏡センター, ⁴ バークレー国立研究所

¹Osaka Univ., Dept. Earth and Space Sci., ²Washington Univ. Lab. Space Sci., ³Osaka University, UHVEM, ⁴Advanced Light Source, LBNL

Introduction:

Although the planetary noble gases enriched in the heavy noble gases, Q gases, have been frequently studied, phase Q itself is yet to be identified. Matsuda et al. (2010) has reported that TEM observations did not show clear difference between Q-rich- and depleted- carbonaceous materials, while the Raman spectroscopic differences were observed between the two. They concluded that release of Q gases is not accompanied by mass loss but resulted from rearrangement of carbon structure during removal of Q (oxidation). Our previous study has revealed that the physically separated Q-rich density fraction may be rich in diamond-related sp³ carbon. Thus, the release of Q gases and/or phase Q could be related to carbon functional group chemistry rather than carbonaceous morphology. This study focuses on the XANES analyses of Q-rich- and depleted- materials from Allende meteorite to refine carbon chemistry that is likely associated to the release of Q gases. Moreover, Q-rich fractions obtained via the suspension and physical separation from Allende, respectively, are analyzed for comparison.

Experimental:

An Allende meteorite was treated with HF-HCl for preparing an acid resistant carbonaceous residue. During the removal of elemental S from the residue with CS₂, One-seventh of the total fraction of the residue suspended in the supernatant was recovered (AMD3). The rest of the fraction (AMD1), which is rich in Q gases, was further treated with Na₂Cr₂O₇ to remove Q gases, yielding the oxidized residue, AMD2. Apart from AMD samples, a Q-rich floating fraction (G1), was obtained by the freeze-thaw disaggregation of Allende meteorite in stainless beaker. All the samples were embedded in sulfur and ultramicrotomed. Carbon-XANES of these samples was conducted using STXM at Beam line 5.3.2, at the Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory.

Results and discussion:

In C-XANES spectra of AMD1 and 2, aromatic and aliphatic carbons are much lower in AMD2 than those in AMD1. Carbonyl carbon is slightly higher in AMD2 than that in AMD1. On the other hand, the peak intensities of 1s-sigma* exciton derived from graphene, are not changed between AMD1 and 2. The differences in molecular features between AMD1 and 2 may not be directly reflected by phase Q, but more likely indicate the changes in major organic macromolecule by oxidation. Nonetheless, the depletion of aliphatic and production of carbonyls probably influence the structural rearrangement related with the release of Q-gases. No quantitative change of 1s-sigma* exciton intensity before and after oxidation indicates that phase Q is unlikely related to graphene.

Only one clear difference between C-XANES spectra of AMD1 and 3 is a peak at 287.43 eV in AMD 3 is remarkably developed compared to AMD1. A peak around at this energy is generally assigned to aliphatic carbon, or alternatively, another sp³ carbon such as -C-CF of fluorinated diamond (Yu et al. 2003). The peak may have an important relation to Q-richness, since noble gas concentrations in AMD3 are 2-4 times higher than those of AMD1 (Amari et al. 2003).

G1 showed a quite different C-XANES spectrum from those of AMD1 and 3. While aromatic carbon is low, two unidentified peaks are detected. One of the two peaks is possibly derived from diamonds or their related compounds. Such spectral features are very similar to those in the Q-rich density fraction. Additionally, C-XANES spectra of different regions of G1 are heterogeneous. These spectra are not exactly the same as those of individual density fractions in our previous study. It may be because the individual density fractions show more detailed spectral features that were covered in bulk fractions, or might have been partially contaminated with Teflon beaker used in the past treatment by Matsuda et al. (1999). To summarize, it is further suggested that some sp³ carbon may be related to the release of Q gases and/or phase Q.

キーワード: 隕石, コンドライト, Q, 炭素物質, XANES, 希ガス

Keywords: meteorite, chondrite, Q, carbonaceous matter, XANES, noble gas

シリカエアロゲルへ高速衝突した隕石有機物の赤外・ラマン分光分析 Infrared and raman spectroscopic analyses of the chondritic organic matter shot into silica aerogel by impact experiment

緒方 雄一郎^{1*}, 藪田ひかる¹, 中嶋悟¹, 奥平恭子², 森脇太郎³, 池本夕佳³, 長谷川直⁴, 横堀伸一⁵, 三田肇⁶, 小林憲正⁷, 今井栄一⁸, 橋本博文⁴, 田端誠⁴, 河口優子⁵, 杉野朋弘⁵, 矢野創⁴, 山下雅道⁴, 山岸明彦⁵, たんぼぼ WG⁴
Yuichiro Ogata^{1*}, Hikaru Yabuta¹, Satoru Nakashima¹, Kyoko Okudaira², Taro Moriwaki³, Yuka Ikemoto³, Sunao Hasegawa⁴, Shinichi Yokobori⁵, Hajime Mita⁶, Kensei Kobayashi⁷, Eiichi Imai⁸, Hirofumi Hashimoto⁴, Makoto Tabata⁴, Yuko Kawaguchi⁵, Tomohiro Sugino⁵, Hajime Yano⁴, Masamichi Yamashita⁴, Akihiko Yamagishi⁵, TANPOPO Working Group⁴

¹大阪大学, ²会津大学, ³(財)高輝度光科学研究センター, ⁴宇宙航空研究開発機構宇宙科学研究本部, ⁵東京薬科大学, ⁶福岡工業大学, ⁷横浜国立大学, ⁸長岡技術科学大学

¹Osaka University, ²University of Aizu, ³JASRI/SPring-8, ⁴ISAS/JAXA, ⁵Tokyo University of Pharmacy, ⁶Fukuoka Institute of Technology, ⁷Yokohama National University, ⁸Nagaoka University of Technology

序論: 今日、地球に宇宙物質が年間総量数万トン降下していることが知られている。同様に、約46億年前の初期地球にも、隕石や宇宙塵などの宇宙物質が多量に供給され、その中に含まれている有機物が地球の生命原材料物質となったという「Exogenous delivery」という考え方がある(Chyba & Sagan, 1992)。これらの始原小天体有機物の構造や組成を明らかにすることによって、生命原材料物質の起源と宇宙での化学進化について理解することは重要である。

宇宙有機物は隕石や宇宙塵に保存される形で地表に到達するものもあるが、大気圏突入の際に熱変成を受けたり、地球物質による汚染を受ける可能性がある。それらの影響を排除するために、国際宇宙ステーション上に、極めて密度の低いシリカエアロゲルを設置して、宇宙塵を採集する「たんぼぼ計画」が計画されている。ただし、この捕集法の場合でも、宇宙塵がエアロゲルとの衝突により変成することが考えられる。そこで、本研究では、隕石微粒子の高速衝突模擬実験を行い、衝突前後の隕石有機物の分子構造の変化を見出すことを目的とした。

実験: 宇宙科学研究所・スペースプラズマ実験施設の二段高速ガス銃を用いて、マーチソン隕石微粒子(撃ち込み前の粒径は約100 μm)を4 km/sでシリカエアロゲルに撃ち込んだ。エアロゲルに撃ち込まれた隕石微粒子をタングステン針と細筆で取り出し、2枚のアルミ板(約5mm角)にはさんでハンドプレスした。撃ち込みを行っていないマーチソン隕石粒子も、同様に調製した。このようにして圧着された隕石微粒子を、片方のアルミ板上に載せた状態で、赤外線分光装置FTIR-620とラマン分光装置で測定を行った。また、SPring-8、BL43IRの高輝度赤外線分光装置IFS120HRで10 μm毎にマッピング分析を行った。測定条件はいずれも反射モード、分解能は4cm⁻¹で行った。

結果: 赤外分光測定では、3種類の隕石微粒子で脂肪族炭素(3000、2900、2880cm⁻¹)、芳香族炭素(約1600cm⁻¹)、SiO(1100cm⁻¹)に帰属すると考えられるピークが検出された。また高輝度赤外線分光でマッピング測定を行った結果、隕石微粒子中で脂肪族炭素、芳香族炭素、SiOに富む領域がそれぞれ検出された。脂肪族炭素と芳香族炭素の領域の分布は似ていたが完全には一致していなかった。SiOと考えられる領域は二箇所あり、一方は脂肪族炭素と芳香族炭素と一致したが、もう一方は一致しないという波数による分布の差異が見られた。一般に、熱作用を経験した隕石有機物は脂肪族炭素を消失しやすいことが知られているが(Yabuta et al. 2005)、今回の研究では脂肪族炭素が検出されたので、4km/sの衝撃による有機物の変成は低いと考えられる。

顕微ラマン分光測定では、赤外スペクトルで炭素由来のピークが検出された3種類の微粒子から、炭素物質に特徴的なDバンド(約1350cm⁻¹)とGバンド(約1580cm⁻¹)が検出された。ガス銃撃ち込みを行った隕石微粒子のピーク位置、半値幅の大きさは、撃ち込み前の隕石微粒子と近い値を取り、撃ち込みによる有機分子構造の変成は少ないことが考えられる。本研究で得られたGバンドのピーク位置と半値幅は、Murchison隕石の不溶性有機物を測定した値(Busemann et al., 2007)に近かった。一方で、Dバンドの値は文献値と異なっていた。本研究で、撃ち込み前後での隕石微粒子のラマンパラメータの値は近い範囲に収まっていることから、文献値との差は測定条件の違いによるものだと考えられる。

以上の赤外分光とラマン分光の両実験から、4km/sの衝撃を受けた隕石粒子は、有機物を含む微粒子と含まない微粒子に分かれること、有機物が検出された隕石微粒子については、脂肪族炭素と芳香族炭素を共に含んでいる点で衝撃前の隕石有機物の組成に似ていたことから、変成の影響は低いことが明らかとなった。ラマン分光でD、Gバンドが検出された領域は赤外分光で炭素由来のピークが見られた領域と重なることから、互いの測定結果は確からしい。赤外、ラマン分光でピークが検出される粒子とされない粒子が存在するのは、撃ち込みの衝撃作用による揮発性物質の部分的な蒸発あるいは分布の移動によるものかもしれない。たんぼぼ計画での宇宙塵採集の実現性を示すため、今後さらに多くの分光測定を要する。

キーワード: 隕石, 宇宙塵, 高速衝突, 赤外分光, ラマン分光, たんぽぽ計画

Keywords: meteorite, cosmic dust, impact heating, infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, TANPOPO mission

ALH84001 中のリン酸塩鉱物の U-Pb 年代と D/H 比 U-Pb Dating and D/H Ratio of Phosphates in the Martian Meteorite ALH84001.

太田 祥宏^{1*}, 高畑 直人², 佐野 有司², 杉浦 直治¹
Yoshihiro Ota^{1*}, Naoto Takahata², Yuji Sano², naoji sugiura¹

¹ 東京大学理学系研究科, ² 東京大学大気海洋研究所

¹School of Science, University of Tokyo, ²AORI, University of Tokyo

火星における水の存在については探査機の成果の他、隕石の元素や同位体分析によって明らかにされてきた。火星隕石中で水をターゲットにした局所分析では OH 基を含むことがあるリン酸塩鉱物 (アパタイト ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3[\text{F}, \text{Cl}, \text{OH}]$) や ウィットロカイト ($\text{Ca}_9[\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}](\text{PO}_4)_6(\text{PO}_3\text{OH})$) を用いることが多い。この OH 基に由来すると考えられている水素同位体比の研究が多く行われてきた [1], [2]。またリン酸塩鉱物には U も濃集しやすいため、U-Pb 系での年代測定も多く行われている [3]。そこで本研究では高精度な空間分解能を持つ NanoSIMS を用いて火星隕石におけるリン酸塩鉱物中の水の濃度、水素同位体比が隕石の年代によってどのように変動しているのか調べることを目標とし、最初にもっとも古い年代を持つとされる火星隕石の ALH84001 に含まれるリン酸塩鉱物での U-Pb 年代の測定と D/H 比の測定、水の濃度の測定を行った。あらかじめ SEM-EDS でリン酸塩鉱物の場所を探した隕石薄片を金でコーティングしておいた。U-Pb 年代の測定条件は O^- を一次イオンとして使用し、ビーム強度は 10nA、約 10 μm のスポット径でリン酸塩鉱物の 1 つのグレイン中で複数点の測定を行った。スタンダードとして年代が正確に分かっているカナダの Prairie Lake で産出された PRAP と呼ばれるリン酸塩鉱物 (アパタイト) を用いた [4]。その結果、このリン酸塩鉱物の U-Pb 系と Pb-Pb 系の年代がともにおよそ 40 億年という値になった。この結果はエラーの範囲内で先行研究 [3] の結果と調和的であった。D/H 比の測定条件は同じく O^- を一次イオンとして使用し、ビーム強度は 1nA、3 μm 程度のスポット系で U-Pb 系の年代測定を行ったものと同じ粒の他、いくつかのリン酸塩鉱物の粒で D/H 比の測定を行った。表面に吸着した水は 10^{-7} torr の高真空下で 80 程度に熱した状態で 1 昼夜焼くことで除去できた。スタンダードとしてモロッコ産のアパタイトの他、地球のいくつかの産地で採れたアパタイトを用いた。モロッコ産のアパタイトに関してはガスマスをを用いて 1200 で 1 時間加熱することで水を抽出し、水の濃度のスタンダードとして用いた。この結果得られた ALH84001 の D/H 比は地球の軽い水とのミキシングラインに乗るような傾向を示し、エンドメンバーとして、最低でも 3000 % を越えるような重い水を発見した。また水の量は非常に少ないことがわかった。この結果は先行研究よりも少し重い結果を示している [5]。これまでの研究では複数のリン酸塩鉱物のデータをまとめて 1 つの年代を引いていたが、本研究では 1 つリン酸塩鉱物だけでも年代を決定することに成功した。また同時に年代を測定したリン酸塩で D/H 比の測定を行うことに成功し、おそらく地球の水ではなく火星の水と思われる結果を得ることができた。ポスターではこの結果を紹介し、それが示す年代と水の同位体比の意味と今後の方針について議論したい。

[1] Leshin L. A. et al.(2000) *Geophys Res. Lett.* **27** 2017-2020, [2] Greenwood J. P. et al.(2008) *Geophys Res. Lett.* **35** L05203, [3] Terada K. et al.(2003) *Meteoritics&Planet.Sci.* **38** 1697-1703, [4] Sano Y. et al.(1999) *Chem. Geol.* **153**, 171-179. [5] Sugiura N. and Hoshino M. (2000) *Meteorol. Planet. Sci* **35**, 373-380.

キーワード: 火星隕石, ALH84001, U-Pb 年代測定, D/H 比, リン酸塩

Keywords: martian meteorite, alh84001, U-Pb dating, D/H ratio, phosphate

Efremovka CV3 炭素質コンドライト中に見られる衝撃溶融脈の鉱物学的特徴とその形成過程について Mineralogical characterization and formation process of shock-induced melt veins in the Efremovka CV3 chondrite

関川 知里¹, 瀬戸 雄介^{1*}, 三宅 亮², 留岡 和重¹
Chisato Sekigawa¹, Yusuke Seto^{1*}, Akira Miyake², Kazushige Tomeoka¹

¹ 神戸大・院・理, ² 京都大・院・理

¹Dept. Earth and Planet. Sci., Kobe Univ., ²Dpt. Geology and Mineral., Kyoto Univ.

An understanding of shock effects is important to bring out the impact history of the solar system. A shock-induced melt vein is one of the typical textures caused by impact; the vein is considered to be formed by rapid shear melting and be solidified along the shearing plane in extremely short times. Mineralogy of the shock-induced melt veins have been well studied in highly shocked ordinary chondrites so far, while there are few studies of carbonaceous chondrites which are usually considered to have been experienced relatively weak shock metamorphism.

Efremovka, grouped as a CV3 carbonaceous chondrite, is known to be experienced a strong shock metamorphism classified with a shock stage of S4. Although the previous studies on Efremovka mainly focused on the chemical/isotopic properties, the detailed mineralogical and petrographic characteristics remain to be known. We made a SEM observation of the Efremovka thin sections with a total area of about 200 mm², and found distinguish veins or puddles including spherical globules of Fe-Ni metal, Fe-sulfide in the matrix. In order to clear whether these objects have been actually experienced melting or not, and to clear its formation process, we undertook a mineralogical study regarding on the veins (tentatively called "melt vein") compared with the other area of the matrix (called "normal matrix") using transmission electron microscopy (TEM) and synchrotron radiation X-ray diffraction (SR-XRD).

The veins are often observed near chondrule-matrix boundaries, and sometimes penetrate into the adjacent chondrules or matrices. For site-specific samplings, the melt veins and the normal matrix were lifted up from the thin section and were trimmed to feasible shapes for SR-XRD and TEM experiments using a focused ion beam (FIB) technique. The SR-XRD and TEM experiments show the clear differences between the melt veins and the normal matrix, especially as to the constituent olivines. The unit cell volume data from SR-XRD and the TEM-EDX analyses consistently indicate that the olivine of the melt veins (Fo₇₃) is poorer in Fe contents than that of the normal matrix (Fo₄₅). A clear difference is also seen in the grain size; the olivine size in the melt veins is significantly larger (~300 nm) than that in normal matrix (~100 nm). Moreover, appearances of lattice defects in the olivines is different; from TEM observation, dislocation densities in the melt vein's olivines are much lower than those in normal matrix in spite of the evidence of the heavy shock impact.

These results indicate that the melt veins have certainly experienced a different formation process from that of normal matrix, which are apparently affected by melting and quenching processes. During these processes, olivine in the veins grew larger in size and become poorer in Fe contents than those in original matrix. On the other hand, as for most parts of Efremovka matrix escaping from melting, the shock wave effect can be found in compaction of matrix and high dense dislocations in the constituent minerals. The present study reveals that chemical and mineralogical disproportions are caused by melting and quenching process. Such shock-induced process may be one of the factors generating a diversity of meteorites.

キーワード: 炭素質コンドライト, 溶融脈, 衝撃変成, エフレモフカ, 透過電子顕微鏡, 放射光 X 線回折
Keywords: carbonaceous chondrite, melt vein, shock metamorphism, Efremovka, TEM, SR-XRD

Bensour 隕石 (LL6) の化学組成・鉱物組成の不均一性: はやぶさサンプル分析との関連 Heterogeneity of chemical and mineral compositions of Bensour meteorite (LL6) in relation to Hayabusa sample analysis.

永野 宗^{1*}, 土 山明¹, 下林典正², 瀬戸雄介³, 今井悠太¹, 野口遼¹, 松本徹¹, 松野淳也¹
Takashi Nagano^{1*}, Tsuchiyama Akira¹, Shimobayashi Norimasa², Yuusuke Seto³, Yuuta Imai¹, Ryo Noguchi¹, Tooru Matsumoto¹, Matsuno Junya¹

¹ 阪大. 院理. 宇宙地球, ² 京大. 院理. 地球惑星, ³ 神戸大学. 院理. 地球惑星

¹Earth and Space Sci., Osaka Univ., ²Earth and Planetary Sci., Kyoto Univ., ³Earth and Planetary Sci., Kobe Univ.

昨年6月小惑星探査機「はやぶさ」が地球に帰還した。「はやぶさ」は小惑星イトカワを観測し、イトカワ表面のサンプルを持ち帰ってくることに成功した。小惑星はそれが誕生したころの記録を比較的良好にとどめていると考えられており、そのサンプルを分析することにより太陽系初期の様子を知る手がかりを得ることができると期待されている。しかし、実際に「はやぶさ」が持ち帰ったサンプルは、大きくとも100 μm程度であり、多くは10 μm以下の粒子である[1]。このように試料が微小な場合、試料から得ることのできる化学組成や含まれる鉱物の割合はイトカワ表面を構成する物質を代表しないと思われる。そこで、試料が小さくなるとバルクと比べて化学組成や鉱物組成がどのように変化するかを、隕石組織と関連して調べる必要がある。

はやぶさ探査機の赤外観測によりイトカワの表面物質はコンドライト隕石(LL5, 6)に類似していると考えられている[2]。そこで、本研究ではLL6コンドライトであるBensour隕石をもちいて、元素マッピングをおこなうことにより、サンプルサイズを小さくすると化学組成や鉱物組成がどの程度変動するのかを定量的に調べた。元素マッピングは、研磨薄片上の約4 mm × 4 mmの領域2カ所において、1024 × 1024画素サイズで、13元素(Al, Ca, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, S, Si, Ti)について行った。また、得られた元素マップから鉱物マップを作成した。測定範囲に含まれていた鉱物は、olivine, Ca-poor pyroxene, Ca-rich pyroxene, plagioclase, apatite, whitlockite, taenite, kamacite, chromiteであった。

得られた元素マップおよび鉱物マップを、画像上において4分割、16分割と分割数を大きくしていき、各分割数で分割された領域での特性線強度や鉱物モードの標準偏差を求めた。特性線強度や鉱物モード、および分割数を増やしていくことによるこれらの標準偏差の変化は、2つの測定領域で大きく異なることはなく、今回測定した領域が隕石のおおよその平均的な特徴を代表していると考えられる。各元素について、特性線強度で規格化した標準偏差が分割数を大きくするとどのように増加するかを比較した。P, NiやCrといった存在度の小さな元素は、SiやMgといった存在度の大きな元素に比べて、規格化した標準偏差が大きい。これは、このような存在度の小さな元素が局所的に分散して存在している特定の鉱物(それぞれ、Caリン酸塩鉱物、taeniteやchromite)に濃集しているためである。一方、存在度が小さくても規格化した標準偏差が比較的小さい元素(K, Mn, Ti)もあり、これらの元素はモードの大きな鉱物(Kはplagioclase, Mn, Tiはpyroxene)中に低濃度で存在していることによるものである。今回の解析により、はやぶさサンプルの初期分析で分配された粒子サイズ[3]において、LL6コンドライトで各元素のばらつきがどの程度になるかを定量的に予想することができる。

Bensour隕石の研磨薄片を提供していただいた早稲田大学のT.Fagan博士に謝意を表す。

[1] Nakamura T. et al. (2011) abstract in 42nd LPSC. [2] Abe M. et al. Science, 312, 1334-1338. [3] Tsuchiyama A. et al. (2011) abstract in this conference.

キーワード: はやぶさ計画, コンドライト隕石, 組織
Keywords: Hayabusa, chondrite meteorite, composition

Conditions of aqueous alteration of C-type asteroids deduced from mineralogy and oxygen isotope ratios of CM chondrite G Conditions of aqueous alteration of C-type asteroids estimated from oxygen isotope ratios of carbonate in CM chondrites

吉岡 勝樹^{1*}, 中村智樹¹, 藤巻宏和¹, 嘉数勇基¹

Katsuki Yoshioka^{1*}, Tomoki Nakamura¹, Hirokazu Fuzimaki¹, Yuki Kakazu¹

¹ 東北大学大学院理学研究科地学専攻

¹Department of Earth and Planetary Science

CM chondrites have undergone prevailed aqueous alteration that changed mineralogical and isotope signatures of water-bearing C-type asteroids (Zolensky and McSween, 1998; Clayton and Mayeda 1984). In the present study, we studied a CM chondrite GRA06172 that has never been studied in detail in order to estimate the degree and the conditions of aqueous alteration occurred on a meteorite parent body. A polished section was observed by a SEM/EDS and analyzed by an EPMA/ WDS. A small piece (200 microns in size) of matrix was analyzed by synchrotron radiation X-ray diffraction to identify minerals, since matrix minerals are too small to identify by using a scanning electron microscope.

SEM observations suggest that approximately half of the meteorite consists of primary rocks (Metzler et al., 1992) where chondrules were mantled by thick fine-grained rims and aggregates of PCPs occur on the rims. The other half is clastic matrix that was produced by fragmentation of the primary rock. This observation indicates that the meteorite is a breccia. Mesostasis glasses in both type-I and ?II chondrules are aqueously altered but most of anhydrous silicates such as olivine and low- and high-Ca pyroxenes are unaltered.

The results of the X-ray diffraction analysis indicate that matrix is composed mainly of serpentine and tochilinite, which suggests that matrix has undergone aqueous alteration. The presence of tochilinite limits the temperature experienced by this meteorite to be lower than 245°C. (Gooding and Zolensky, 1992). In addition, sharp diffraction peaks from low-Ca pyroxene were detected. This indicates that some of anhydrous silicates survived aqueous alteration.

The EPMA analysis suggests that most of matrix composition fall within the area enclosed by composition PCP and two serpentine compositions on a Si-Mg-Fe ternary diagram as was reported in the McSween (1986). The average matrix composition changes with progressive alteration (McSween, 1986) and suggests that the degree of aqueous alteration experienced by GRA06172 is similar to or even higher than that for Murchison.

In addition, the mineralogical alteration index defined by Browning (1995) (when the number of oxygen of serpentine is nine, the index is calculated by $2 - (\text{Fe}^{3+} / (2 - \text{Si}))$) is approximately 0.65, which indicates that the meteorite altered to a degree higher than Murchison (1.57). Based on the CM chondrite classification scheme (CM2.6-2.0) defined by Rubin (2007), the average value of FeO/SiO₂ in PCP (2.8) and mineralogical and other characteristics of the meteorite suggest that it is classified to CM2.5 that is the same as Murchison. These results suggest that the extent aqueous alteration on GRA06172 is intermediate similar to or slightly higher Murchison, although small gaps are present between estimations from different models (i. e., McSween, 1986 vs Rubin, 2007).

There are many carbonate with sizes up to 100 microns in the matrix. Oxygen isotope analysis of the carbonate and co-existing serpentine is in progress using SIMS at Tohoku University (CAMECA ims-6F) so as to estimate water temperature and water / rock ratio during aqueous alteration.

キーワード: 炭素質コンドライト, 水質変成, 酸素同位体

Keywords: carbonatous chondrite, aqueous alteration, oxygen isotope

PPS021-P08

会場:コンベンションホール

時間:5月23日 16:15-18:45

Type B CAIの局所 Al-Mg 同位体分布: 部分溶融と年代の関係 Al-Mg isotope distribution in Type B CAI: partial melting and chronology

伊藤 正一^{1*}, Steven Simon², Lawrence Grossman², 坂本 尚義¹
Shoichi Itoh^{1*}, Steven Simon², Lawrence Grossman², Hisayoshi Yurimoto¹

¹ 北海道大学理学研究院自然史科学部門, ²Dept. Geophys. Sci., The Univ. Chicago

¹Natural History Sci., Hokudai, ²Dept. Geophys. Sci., The Univ. Chicago

我々太陽系最古の岩石である Ca-Al に富む包有物 (CAIs) の酸素及び Al-Mg 同位体組成は、極初期数百万年間の太陽系の環境を解明することにつながる特有の痕跡を残していることがわかってきた。一つの CAI における鉱物間及び鉱物内における酸素同位体組成が、¹⁷O, ¹⁸O で地球の標準海水の値と比べ約 4 パーセント異なる分布を示し、不均一に分布している。この不均一な酸素同位体分布は、複数回溶融イベントにより形成した酸素同位体組成の異なる液から結晶化した結果であるといわれている。さらに、これら異なる酸素同位体組成を示す鉱物は、Al-Mg アイソクロン図において、一つの直線上に分布している場合や複数の直線上に分布している場合が、一般的に報告されている。本研究で用いた Allende 隕石中の Golfball 及び TS34 と名付けられた type B CAI は、一般的な Type B CAI 全岩組成を示す。特に golfball CAI は、特有な岩石学的組織を示し、メリライト結晶に富むコアがファッサイト結晶に富むマントルに囲まれている組織を示す。岩石学的研究及び酸素同位体分布から、これらの CAI は、少なくとも 2 回の溶融イベントを経験していることがいわれている。本研究では、溶融時期の異なるスピネル結晶及びメリライト結晶の Al-Mg 年代アイソクロンを明らかにし、部分溶融による鉱物アイソクロンの年代系を評価することを目指した。

結果と考察: 局所 Al-Mg 同位体分析には、北海道大学設置の Cameca ims-1270 SIMS を用いた。Golfball CAI の Al-Mg 同位体組成は、二つの異なるアイソクロンを示し、ゲーレンナイト成分に富んだコア部は、 $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ 初生比で、 $4.9 \pm 0.8 \times 10^{-5}$ 、リム部のメリライトで、 $1.9 \pm 1.2 \times 10^{-5}$ となり、その年代差は、約百万年となった。スピネルは、前者の線の上にプロットされ、一方、コア部の塊状メリライトは、後者の線の上にプロットされた。以上から、Golfball は酸素同位体交換を伴う複数回溶融イベントにより形成したと考えられた。TS34 CAI は、二つの異なるアイソクロンを示し、マントルのメリライトは、 $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ 初生比で、 $.5 (6) \times 10^{-5}$ 、スピネルは、初生 $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ 比を 0 とし、 $5.5 (4) \times 10^{-5}$ となり、その年代差は、約 20 万年となった。これらの結果は、複数回溶融により結晶化したと考えられている酸素同位体組成および岩石学的研究の結果と調和的である。

キーワード: SIMS, Al-Mg isotope, CAI, oxygen

Keywords: SIMS, Al-Mg isotope, CAI, oxygen

高感度イオン撮像素子 SCAPS-II のノイズ評価 Noise analysis of SCAPS-II ion imager

坂本 直哉^{1*}, 青山 聡², 川人 祥二³, 坂本 尚義⁴

Naoya Sakamoto^{1*}, Satoshi Aoyama², Shoji Kawahito³, Hisayoshi Yurimoto⁴

¹ 北大・創成, ² ブロックマン・テクノロジー, ³ 静大・電工, ⁴ 北大・理

¹CRIS, Hokudai, ²Brookman Technology Inc., ³Electronics, Shizuoka Univ., ⁴Natural History Sci., Hokudai

天然における元素や同位体比の存在度は6桁を超えるレンジに分布している。その分析には高感度な質量分析法が広く適用され、ほとんどの場合、信号としてイオンが用いられる。これらの二次元分布を定量的に測定するために、計数を蓄積して信号の統計的変動を小さくできる積分型のイオンイメージャSCAPSが開発され、投影型二次イオン質量分析装置と組み合わせてサブミクロンの空間分解能を保ったままパーミルオーダーの精度を実現している。SCAPSはイオンを直接検出可能な35万個の独立した画素で構成され、各画素が50000イオンを蓄積可能であり読み出しノイズ2~3イオン相当を達成している。しかし、1枚のイメージ取得に20秒かかり、1秒あたりの最大計数率は約1000イオン/画素であった。本研究では、高速に画素信号を読み出すことで時間あたりに計数可能なイオン数を向上させるイオンイメージャSCAPS-IIを開発してノイズの評価を行い、シングルイオンからの検出を試みた。

画素信号を高速に読み出すには、読み出し回路のノイズに打ち勝つように入射イオンにより画素キャパシタに蓄積する信号電荷を効率よく出力電圧に変換する必要がある。そのために、SCAPS-IIでは画素の信号電荷を複数回サンプリングして積分することで相対的にノイズを低減する多重サンプリング機構を組み込んだ。さらに、信号電荷Qを蓄積する画素キャパシタCの容量を14fFから3.5fFへと小さくすることにより、 $Q=CV$ の関係に従ってイオン1個が入射したときの出力電圧V(変換ゲイン)を増大させた。また、イメージのダイナミックレンジを向上させるために、蓄積した信号電荷が飽和レベルに達した画素だけを検出器内部でダイナミックにリセットするコンディショナルリセット機能も追加した。

SCAPS-IIのイオンに対する応答性を求めるために、二次イオン質量分析計Cameca ims-1270を用いて10keVで加速したSi⁺イオンを検出器中央部に均一に照射した。検出器は熱雑音を抑制するために液体窒素を用いて-100℃に冷却した。1画素あたりの入射イオン数が100イオン以上の時、入射イオン数が増えるにつれて画素からの出力電圧は高くなり10000イオン/画素で飽和した。この時、イオン照射領域の画素出力のノイズは傾き1/2で増大していき統計的変動に従う。画素出力とノイズの延長線が150マイクロボルトで交わることから、変換ゲインは150マイクロボルトと見積もられ、従来(30マイクロボルト)の5倍向上したことが分かった。読み出し速度は1回サンプリング時で12.5Hz、16回サンプリング時では8.3Hzを達成した。

しかし、1回サンプリング時のノイズが450マイクロボルトであるのに対し、16回サンプリング積分時で250マイクロボルト(1.7イオン相当)であった。統計的には4分の1まで低減されるべきであるため、統計に従わないノイズ源が存在することを示す。ノイズ源を特定する為に、画素を切り離して多重サンプリング機構に信号源として一定電圧を印可し、複数回サンプリングを行った所、サンプリング回数に応じて統計的にノイズが低減されたため、多重サンプリング機構そのものは理想的にノイズが低減させていた。そこで、多重サンプリングして得たイメージをさらに複数枚平均化してノイズを低減する事を試みた所、平均化するイメージ枚数を増やすにつれてノイズは減少していったが、ある枚数からは増加に転じた。これは時間に依存したノイズの存在を示す。CMOSセンサにおいて、時間に依存したノイズとして1/fノイズがノイズ源として考えられる。イメージを複数枚平均化する手法を用いて、イオン照射を行った。3.5フレーム/秒のイメージを50枚平均(合計14.4秒)した時、ノイズレベル50マイクロボルトであり、イオンが入射した部分のヒストグラムでは1イオンの信号を示す150マイクロボルトのピークを分離することができた。フレーム速度をより高速に行う事で、リアルタイムにシングルイオン検出が可能となると考えられる。

PPS021-P10

会場:コンベンションホール

時間:5月23日 16:15-18:45

非晶質ケイ酸塩の水熱合成実験:コンドライト変成過程と無機有機相互作用 Hydrothermal alteration experiments of amorphous silicates: effect of organic-inorganic interaction.

野口 遼^{1*}, 土山 明¹, 藪田 ひかる¹, 市川 聡²

Ryo Noguchi^{1*}, Akira Tsuchiyama¹, Hikaru Yabuta¹, Satoshi Ichikawa²

¹ 大阪大学大学院理学研究科宇宙地球科学専攻, ² 大阪大学ナノサイエンス教育研究センター

¹Earth and Space Sci., Osaka University, ²Nanoscience Design, Osaka University

炭素質コンドライトは太陽系初期の情報を記録している最も始原的な隕石である。中でもCIコンドライトは化学的に最も始原的である一方で、その母天体で強い水質変成作用を受けていることが知られている。太陽系始原物質の進化を考える上で、CIコンドライトの変成過程を理解することは重要である。我々は過去に、太陽系始原物質の模擬物質としてCIコンドライト類似組成の非晶質ケイ酸塩の水質変成実験を行い、水質変成過程で鉱物生成に与える水/岩石比などの影響を明らかにした [1]。本研究では、炭素質コンドライト中に豊富に含まれる (~2%) [2] 有機炭素が炭酸塩などの鉱物生成に影響を与えた可能性に注目し、コンドライト隕石の水質変成過程における無機有機相互作用の影響を明らかにする目的で、非晶質ケイ酸塩と有機物の水質変成実験を行った。非晶質ケイ酸塩試料として、鉄を含まないCI類似組成を持つガラス ($\text{SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Na}_2\text{O}$) をタングステン乳鉢を用いて砕いた粉末試料を用いた。有機物には、コンドライト中に存在するアミノ酸のうち、含有濃度の高いグリシンとアラニン、変成度の低いGRA95229隕石中のアミノ酸存在比 (1.00 : 2.56) [3] に基月混合したものをを用いた。これらの物質を、ステンレスの耐圧ジャケットを外装したテフロン容器中に超純水 (Milli-Q) と共に大気圧下で封入し、150度で1~8週間加熱した。水/岩石の質量比は1.0及び5.0とした。加熱して得られた実験生成物を溶液と固体物質に分離し、固体物質を真空中で乾燥した。固体の一部を24時間熱水抽出し、その溶液を高速液体クロマトグラフィーで分析した。残った固体物質を粉末X線回折を用いて分析した。

X線粉末回折分析より、全ての実験条件で、水質変成を受けたコンドライトに広く存在する saponite 及び serpentine が生成した事が分かった。加えて、一部の隕石中に見られる aragonite も全ての実験で生成したが、calcite は生成しなかった。高速液体クロマトグラフィーを用いた溶液の分析より、加熱時間の増加に伴ってアミノ酸の総量が減少する傾向が見られた。この結果は、水質変成が進行したコンドライトほどアミノ酸濃度は少ないことと調和的であった。一方で、アラニン/グリシンの比は水質変成の進行に従って減少し、水質変成が進行したコンドライトではアラニン/グリシン比が高いことと逆の傾向を示した。

[1] Noguchi et al. (2011) 42th LPSC, abstract #1789

[2] Pizzarello et al. (2006) Meteorites and the Early Solar System II. 625-651

[3] Martians et al. (2007) Meteoritics and Planetary Science 42, 2125-2136

キーワード: 炭素質コンドライト, 水質変成過程

Keywords: carbonaceous chondrites, aqueous alteration process