管状炉型雰囲気制御ガス浮遊システムの開発: コンドリュール組織の再現を目指して Development of ambient-controlled gas levitation system embedded in tube furnace and its application to chondrule formation

*鈴木 康太¹、庄田 直起¹、市村 隼¹、瀬戸 雄介¹ *Kouta Suzuki¹, Naoki Shoda¹, Shun Ichimura¹, Yusuke Seto¹

1. 神戸大学大学院理学研究科

1.Graduate school of Sciences, Kobe University

コンドリュールは、主にケイ酸塩鉱物で構成される直径0.1 ~ 10 mm程度の球状組織である。太陽系形成初期に、固体微粒子の集合体が、瞬間的な加熱イベントによって(部分)溶融した後、急速な冷却によって形成したと考えられている。コンドリュール内部の様々な凝固組織(例えば斑状カンラン石,棒状カンラン石,放射状輝石など)は、円盤中における微粒子の化学組成、周囲のガス種・分圧、最大加熱温度、加熱・冷却速度などを反映しており、当時の太陽系の情報を得る重要な手掛かりと考えられている。コンドリュール形成を再現する実験は数多く行われているものの、その形成場(真空・無重力・無接触状態)を模擬することは技術的に困難な点が多く、実験的な制約は十分に行われていない。レーザー加熱ガス浮遊法は、ノズルから噴き出す上昇ガスによって試料を空中で保持し、レーザーで試料を加熱するという比較的単純なシステムであり、材料科学の分野で広く用いられている。無接触状態での溶融・冷却を実現できるため、コンドリュール組織を再現する有力な手法であるが、雰囲気・温度制御が難しいという問題があった。そこで本研究では、精密な雰囲気・温度制御下におけるコンドリュール組織の再現を目指し、縦型管状炉にガス浮遊装置を組み込んだシステムの新規開発を行った。

開発した装置の概要は以下のとおりである。加熱システムにはシリコニット社製複ら管型管状炉(4.5 KW, 最高 温度1600 ℃)を使用した。外側の炉心管(高純度アルミナ製、内径50 mm、内径42 mm)の内部に細い炉心管(外径 32 mm、内径26 mm)を挿入し、さらに細い炉心管の上部にはカーボン製のノズル(ガス噴出穴径1 mm)を装着す る。外側と内側の炉心管の下部には独立にガス導入口を備えており、デジタルマスフローコントローラに よってガス流量を制御したH2+C02+Ar混合ガスを導入することで、還元雰囲気を実現するとともにノズル部 (カーボン)の損耗をふせぐ。内部の炉心管はノズル部と共にモーター制御パンタグラフによって昇降し、試料 交換位置と最高温度位置をスムースに移動する。この昇降システムによって、幅広い加熱・冷却速度(10E0 -10E6 K/hr)を実現することが可能となる。また、炉の上部には光学定盤を設置し、ミラーを介した長焦点 CCDカメラ(焦点距離2000 mm、視野領域~10 mm)によって、加熱浮遊中の試料を観察する。また1200 ℃を超える ような温度では、試料および周辺部の輻射が顕著となり像観察が困難となる。そのため、カメラ直前に500 nm以上の波長をカットするダイクロイックフィルターを設置し、さらに高出力LED光源(10 W)を用いた青色光 (~480 nm)を集光して試料部に近軸落射することで、高温でも明瞭な撮影を可能にした。開発した新型浮遊装置 の性能を評価するため、アルバイト(NaAlSi308)組成ガラスを出発物質とした実験を行った。アルバイトガラス は定比で酸化物を混合しマッフル炉で溶融急冷させた後、直径1~2 mmの球状に加工したものを用いた。 1100-1200 ℃の温度域で0.1 l/min程度の流量で安定した浮遊に成功した。回収試料はガラス光沢の真球状であ り、内部には微小(<1 µm)なシリカ鉱物やコランダムが表面部に析出している様子が観察された。本研究で開発 した手法は、惑星物質の溶融急冷組織の再現実験として非常に有効である。発表では他の系での実験結果や詳 細な結晶学的データも合わせて議論する。

キーワード:コンドリュール、ガス浮遊法、結晶成長

Keywords: Chondrule, Gas levitation technique, Crystal growth

コンドリュールの熱史推定のためのFe-FeSメルト冷却実験

Solidification experiments of Fe-FeS melt to estimate the cooling histories of chondrules

- *森 愛美¹、橘 省吾¹、Piani Laurette¹
 *Megumi MORI¹, Shogo TACHIBANA¹, Laurette PIANI¹
- 1. 北海道大学
- 1.Hokkaido University

Chondrules are sub-millimeter sized silicate spherules formed by instantaneous heating of solid precursors at the early stage of the solar system evolution [e.g., 1]. In order to constrain the chondrule formation mechanism, it is important to understand the thermal history of chondrules. Crystallization experiments of chondrules have shown that chondrule precursors were heated up to 1800-2200 K and cooled at the rate of 10-1000 K/h [e.g., 2]. The absence of isotopic fractionation of sulfur isotopes in chondrule sulfides indicates that chondrule precursors were heated at the rate of >10⁴ K/h [3]. However, there is no tight constraint on the cooling rate of chondrules at lower temperatures (below the solidus of silicates) although it would provide information on formation environments of chondrules. In this study, we focus on eutectic solidification textures of iron and iron sulfides to develop a new cooling speedometer for chondrules. Powders of Fe metal and FeS were mixed with a ratio close to the Fe-FeS eutectic composition (slightly enriched in S) to prepare starting materials for the experiments. The mixed powder was sealed in an evacuated silica glass tube with graphite, heated at 1400 degree C, and quenched in water. The quenched sample was grinded into 50-300 micron-sized powder. For solidification experiments of Fe-FeS melts, the starting materials were dispersed in silica wool, and sealed in a silica glass tube with FeS and graphite under vacuum. Pieces of FeS and graphite were put in the tube in order to suppress evaporation of sulfur from the sample and to make a reducing environment. The sealed tube was heated at 1330 degree C for 3 hours and cooled down to ~300 degree C with different the cooling rates of 25, 100, 500, and ~10,000 K/h. The run products were embedded in resin, and the polished sections were observed with FE-SEM-EDS (JEOL JSM-7000F, Spatial resolution: ~0.1 micron). The sizes of metallic iron grains were analyzed with the image analyzing software ImageJ.

The size distribution of metal grains changes with cooling rates. Iron metal grains become larger in samples cooled at slower rates. The typical size of metal grains formed below the eutectic temperature is 1-2 microns for the cooling rates of 25 and 100 K/h and smaller than 1 microns for the cooling rates higher than 500 K/h. The quenched sample (~10,000 K/h) contains dendritic/fan-shaped metal grains.

We compared the size distribution of metal grains in run products with those in opaque assemblages in CR chondrules (the images of opaque phases within CR chondrules were kindly provided by Devin Schrader, ASU). With the cooling speedometer developed in this study, we found that a part of the chondrules cooled at a rate slower than 25 K/h and others cooled at the rate faster than 500 K/h. References

[1] Lauretta D. S. et al. (2006) *Meteorites and Early Solar System II*, (Lauretta and McSween eds.). [2] Radomsky P. M. and Hewins R. H. (1990) *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 3475. [3] Tachibana S. and Huss G.R. (2005) *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 3075.

小惑星帯の化学組成累帯構造の成因と地球の起源 Genesis of chemical zoning of asteroid belt and origin of Earth

- *丸山 茂徳1、戎崎 俊一2
- *Shigenori Maruyama¹, Toshikazu Ebisuzaki²
- 1.東京工業大学地球生命研究所、2.理研
- 1.Earth-Life Science Institute, Tokyo Institute of Technology, 2.RIKEN

太陽系の諸惑星の化学組成は、惑星が誕生する直前の原始太陽系円盤の化学組成累帯によって決まると考えられる。火星の外側には小惑星帯と呼ばれる領域があり、2 AUから5 AUに及ぶ。そこには、数万個の大小さまざまな隕石や直径1000km程度の小天体がある。この小惑星帯に存在する小惑星の化学組成が望遠鏡と探査機によって調べられ、化学組成に系統的な違いがあることがわかってきた(DeMeo and Carry, 2014)。小惑星帯の中でも最内側にはエンスタタイトコンドライトと呼ばれる隕石があり、これは、ケイ酸塩鉱物を主成分とし、氷、有機物や含水ケイ酸塩鉱物を持たない非常に還元的な隕石である。一方、小惑星帯の外側では炭素質コンドライトがほぼ100%を占め、さらに、外側ほど揮発性成分が多く20%に達する。つまり、小惑星帯では化学組成の累帯構造があると考えられる。こういった化学組成累帯は、小惑星帯の領域のみならず、惑星形成以前の太陽系全体でもおそらく存在したはずで、太陽からの距離(=温度)に応じて安定に存在できる鉱物の種類と量比の違いを示唆すると考えられる。ミクロンサイズの鉱物から惑星が成長していくと、惑星の化学組成は、その惑星が形成された場の化学組成累帯を反映する。小惑星帯の領域では、大きな惑星ができなかったために、微惑星や小惑星の破片が残っている。従って、小惑星帯の化学組成を調べれば、この領域のもともとの化学累帯構造が解明されるはずである。

地球は、1 AUの軌道上に存在していたエンスタタイトコンドライトによって形成され、後に炭素質コンドライトの重爆撃によって現在のような大気・海洋成分を保持する惑星となった。原始大気は、少しずつ増加したために、地球表層の温度はもともと低く、最初は氷床が存在した可能性がある。大気中に蓄積されたCO2は原初大陸と化学反応を起こして炭酸塩鉱物として固定され、プレートテクトニクスによってマントル深部に運ばれた。原始大気の厚さは重爆撃の頻度とCO2の固定かとの競争によってきまるが、一般的には原始大気が晴れるまで、ある程度の時間を要したと考えられる。しかし、やがて可視光が地球表層に届くようになった。

キーワード:小惑星帯、化学組成累帯構造、地球の起源

Keywords: asteroid belt, chemical zoning, origin of Earth

ヴィガラノ隕石fluffy Type A CAIに記録された初期太陽系円盤の酸素同位体組成変化のAl-Mg年代学 Secular change of oxygen isotope composition in the solar protoplanetary disk recorded in a fluffy Type A CAI from Vigarano CV3 by Al-Mg chronological study

- *川崎 教行¹、伊藤 正一²、坂本 直哉³、圦本 尚義^{1,3}
 *Noriyuki Kawasaki¹, Shoichi Itoh², Naoya Sakamoto³, Hisayoshi Yurimoto^{1,3}
- 1.北海道大学大学院理学研究院自然史科学部門、2.京都大学大学院理学研究科地球惑星科学専攻、3.北海道大学創成研究機構
- 1.Natural History Sciences, Hokkaido University, 2.Department of Earth and Planetary Sciences, Kyoto University, 3.Isotope Imaging Laboratory, Creative Research Institution, Hokkaido University

隕石に含まれるCAI (Ca-Al-rich inclusion)は高温鉱物から成る太陽系最古の岩石である (Connelly et al., 2012)。CAIの構成鉱物は、CCAM (carbonaceous chondrite anhydrous mineral) ライン上に分布した不均一な酸素同位体組成を示す (Clayton et al., 1977)。CAIの鉱物内・鉱物間における不均一な酸素同位体組成は、CAIが、異なる酸素同位体組成をもつガス環境下 (Itoh and Yurimoto, 2003)において受けた熱プロセス (部分溶融や凝縮、固体中の拡散)や、母天体における二次変成作用により形成したと説明されている (e.g., Yurimoto et al., 1998; Kawasaki et al., 2015)。とくにfluffy Type A CAIは、初期太陽系星雲ガスから直接凝縮した固体の集合体であると考えられており (MacPherson and Grossman, 1984)、その構成鉱物の酸素同位体組成の不均一は、初期太陽系円盤のガスの酸素同位体組成変化に対応している (Katayama et al., 2012)。本研究では、初期太陽系円盤のガスの酸素同位体組成変化に年代学的制約を与えるために、fluffy Type A CAIの岩石鉱物学的観察と構成鉱物の酸素同位体分析、Al-Mg年代測定を行った。酸素、Al-Mg同位体分析はSIMS (Cameca ims-1280HR)を用いて行った。

試料に用いた,ヴィガラノ隕石(CV3コンドライト)産のCAI、V2-01は,約7 mmの大きさをもち,fluffy Type Aに分類される.このCAIは主にメリライトから構成され,スピネル,ファッサイトが少量見られる。メリライト結晶は50から600 µmの大きさをもち,逆累帯構造を示す。そのいくつかは,スピネルとファッサイトを結晶内に含む。V2-01は不規則な形状をもち,インクルージョン周囲は,メリライト,スピネル,アノーサイト,ディオプサイドの鉱物レイヤーから成る,ワークラバリングリム(Wark and Lovering,1977)で囲まれている。以上の観察からV2-01構成鉱物の形成順序は,メリライト結晶に囲まれたスピネルとファッサイト,次にメリライト,最後にワークラバリングリム構成鉱物であったと考えられる。

メリライトに囲まれたスピネルは、 16 0に富む酸素同位体組成(17 0~ $^{-24}$ 8)を示し、(26 Al/ 27 Al)。= (5.6 ±0.2) $x10^{-5}$ のモデルアイソクロン上にプロットされた。メリライトに囲まれたファッサイトは,酸素同位体組成のバ リエーション (Δ^{17} 0 ~ -12と-17%) を示し,同じく(26 Al/ 27 Al)。= (5.6 \pm 0.2) \times 10 $^{-5}$ のモデルアイソクロン上に プロットされた。メリライト結晶は、逆累帯構造の結晶成長に沿った酸素同位体組成の連続的な変化をもつこ とが先行研究により示されている (Katayama et al., 2012)。凝縮物であるメリライト結晶の酸素同位体組成 が,結晶中心部分の 16 0に乏しい組成(Δ^{17} 0 > $^{-10}$ 8)からリム部分の 16 0に富む組成(Δ^{17} 0 ~ $^{-25}$ 8)へと連続的に 変化することから、周囲の星雲ガスが、メリライト結晶成長中に、160に乏しい組成から富む組成へと変化して いたことが示唆される。本研究では6つのメリライト結晶それぞれのAl-Mgアイソクロンを求めることに成功し た。それら全てのアイソクロンは誤差内で等しく,その平均の 26 Al初生同位体比は(26 Al $/^{27}$ Al)。= (4.7 \pm 0.3) $x10^{-5}$ であった。この値は内包するスピネルとファッサイトのものよりも明らかに小さく,メリライトの形成年 代がスピネルとファッサイトより若いことを示す。一方ワークラバリングリムのスピネルとディオプサイド は,ともに 16 0に富む酸素同位体組成(Δ^{17} 0~ $^{-23}$ 8)を示し,鉱物アイソクロンが示す 26 A1初生同位体比は(26 $A1/^{27}A1)_a = (4.5 \pm 0.4) \times 10^{-5}$ であった。以上のV2-01構成鉱物それぞれの $^{26}A1$ 初生同位体比の変化は,岩石鉱物 学的観察から示唆された形成順序と調和的である。²⁶Al初生同位体比の変化の幅から, V2-01 CAIは, 18 ±7万 年かけて形成したと見積もられる。以上の結果から,初期太陽系円盤においてCAI周囲のガスが,¹⁶0に富む組 成から乏しい組成に変化し、再度 16 0に富む組成へと変化しており、それが太陽系誕生からおよそ 20 万年の間に 起きていたことが明らかになった。

キーワード:Al-Mg年代、Ca-Al-rich inclusion、SIMS、酸素同位体、初期太陽系円盤 Keywords: Al-Mg chronology, Ca-Al-rich inclusion, SIMS, oxygen isotopes, solar protoplanetary disk 複数回加熱により成長したType A CAIの岩石学的研究 Petrography of a Type A CAI evolved by multiple heating.

- *米山 舜¹、伊藤 正一²
- *Shun Yoneyama¹, Shoichi Itoh²
- 1.京都大学、2.京都大学理学研究科
- 1.Kyoto University, 2.Graduate school of Science, Kyoto University

カルシウムとアルミニウムに富んだ難揮発性包有物(CAIs)は初期太陽系において、最古の固体物質であり、 238 U/ 235 U比を補正したPb-Pb年代を用いて約4567万年という形成年代を示す(e.g., [1])。粗粒CAIはその岩石学や平均化学組成からtype A, type B, type Cに分類される[2]。すべてのタイプのCAIsは一度以上部分的に溶融している(e.g., [3, 4, 5])が、部分的な溶融による結晶分別作用を考慮した岩石学や同位体組織学をふまえたAl-Mg年代測定法などの局所年代測定の報告例は限られている[5]。本研究では、LA-ICP-MSを用いた広領域の微量元素マッピングと岩石学的研究を用いて部分溶融による領域を特定し、今後の局所年代学を展開する事を目指している。主要元素マッピングの測定には京都大学設置のFE-SEM-EDS(JSM-7001F と X-max 150)を用い、微量元素マッピングの測定には京都大学設置のLA-ICP-MS (NWR193 Laser Ablation system and iCAP Q ICP-MS)を用いた。

KU-N-01と名付けられた8 mmx6 mmの大型の完全に円形の形を残したCAIはNWA7865隕石から発見された。約80% はメリライトで構成されており、岩石学的にtype A CAIに分類される。けれども、KU-N-01の化学組成は Stolperの相図上において [6]、type A とtype Bの中間の値を示す。これは、このCAIがtype B CAIに対応するファッサイトとスピネルに富んだ領域を持つためであると考えられる。さらに、コアにはÅk $_{20-30}$ のメリライトが脈状のÅk $_{20-40}$ のメリライトに取り囲まれていることからも説明ができる。

これらの結果から、希土類元素はEuを除いて、結晶ではなくメルトの濃集しやすいため、ファッサイトと ゾーニングをもったメリライトは部分的に溶融したメルトから同時期に晶出し、Åk₁₅₋₂₈のメリライトは溶け 残ったと示唆される。また、リバースゾーニングを持ったゲーレナイトマントルは凝縮によって形成されたことと [7]、W-L rimの希土類元素パターンはグループ || に所属することから [8]、ゲーレナイトマントルと W-L rimは凝縮でできたと示唆される。このように、希土類元素の広領域マッピングを通して、CAI形成プロセスにおける部分溶融の検証を新たな視点から展開する。

謝辞:本研究を進めるにあたり、土`山教授の研究室にはFE-SEM-EDSの使用を、平田教授の研究室にはLA-ICP-MSの使用をさせていただいたことを心より感謝いたします。

[1] Connelly et al. (2012) *Science*, **338**, 651-655. [2] Grossman (1975) *GCA*, **39**, 433-454. [3] Yurimoto et al. (1998) *Science*, **282**, 1874-1877. [4] MacPherson and Davis (1993) *GCA*, **57**, 231-243. [5] Kawasaki et al. (2015) *GCA*, **169**, 99-114. [6] Stolper (1982) *GCA*, **46**, 2159-2180. [7] MacPherson and Grossman (1984) *GCA*, **48**:29-46 [8] Nagasawa et al. *GCA*, **41**.11 (1977): 1587-1600.

キーワード: CAIs、希土類元素、岩石学的研究

Keywords: CAIs, rare earth elements , petrography

炭素質コンドライト・普通コンドライト全岩におけるNd同位体異常

Nucleosynthetic Neodymium Isotope Anomalies in Carbonaceous and Ordinary Chondrites.

- *深井 稜汰1、横山 哲也1
- *Ryota Fukai¹, Tetsuya Yokoyama¹
- 1.東京工業大学地球惑星科学専攻
- 1.Department of Earth and Planetary Sciences, Tokyo Institute of Technology

We have performed high precision Nd isotope analysis of chondrites coupled with a new sample digestion technique that confirms complete dissolution of acid resistant presolar grains. We also developed an improved dynamic multicollection method using TIMS to improve the analytical reproducibilities. To test the analytical reproducibility in the dynamic method, we repeatedly analyzed a standard sample (JNdi-1) for eight months. The long-term reproducibilities obtained in the dynamic method were 4.2 ppm, 6.6 ppm and 9.7 ppm for $^{142}Nd/^{144}Nd$, $^{148}Nd/^{144}Nd$, $^{150}Nd/^{144}Nd$ (n = 35), which are 2-11 to times superior to the static and multistatic method. We analyzed eight ordinary chondrites, showing uniform isotope anomalies for $\mu^{142}Nd$ (-12 ±5 ppm), μ 148 Nd (10 ± 8 ppm) and μ^{150} Nd (20 ± 12 ppm). Although the μ^{142} Nd values for ordinary chondrites obtained in this study are generally consistent with those of previous studies, positive anomalies in $\mu^{148}Nd$ and µ¹⁵⁰Nd were not recognized in previous studies. In contrast to ordinary chondrites, carbonaceous chondrites show variable Nd isotope anomalies exceeding analytical uncertainties. individual carbonaceous chondrites are categorized into three groups as a function of $\mu^{142}Nd$; NWA 2090 (-5 ppm), Tagish Lake (-20 ppm), and Allende, DaG 190/082, and Dhofar 1432 (-30 ppm). The data points for ordinary chondrites are generally plotted on mixing line between the terrestrial composition and the putative s-process endmember. This means that the isotope anomalies in ordinary chondrites are induced by the heterogeneous distribution of s-process nuclides in early Solar System. By contrast, most of the carbonaceous chondrites deviate from the mixing line towards the direction with lower $\mu^{142}Nd$ values. We presume that the offset from the mixing line is caused by the heterogeneous distribution of p-nuclides in the early Solar System, because a part of ^{142}Nd was produced by the p-process nucleosynthesis and α decay of a pure p-nuclide ¹⁴⁶Sm. Although the Earth

and parent bodies of chondrites do not share building blocks with a common Nd isotopic composition, the excess ¹⁴²Nd signature of the Earth would not necessarily require the existence of a hidden reservoir with a subchondritic Sm/Nd ratio deep in the Earth's mantle as proposed previously.

キーワード:同位体異常、プレソーラー粒子 Keywords: isotope anomaly, presolar grain 太陽系におけるニオブ92の初期存在量と分布

The initial abundance and distribution of 92Nb in the Solar System

*飯塚 毅¹、ライ イージェン²、アクラム ワヒード²、アメリン ユーリー³、ションバクラー マリア² *Tsuyoshi Iizuka¹, Yi-Jen Lai², Waheed Akram², Yuri Amelin³, Maria Schönbächler²

1.東京大学、2.チューリッヒ工科大学、3.オーストラリア国立大学

1. University of Tokyo, 2. ETH Zürich, 3. Australian National University

Niobium-92 is an extinct proton-rich nuclide, which decays to ⁹²Zr with a half-life of 37 Ma. Because Nb and Zr can fractionate from each other during partial melting of the mantle, mineral crystallization and metal-silicate separation, the Nb-Zr system can potentially be used to determine the timescales of silicate differentiation and core segregation for infant planets. In addition, the initial ⁹²Nb abundance in the Solar System provides constraints on the nucleosynthetic site(s) of p-nuclei (p- denotes proton-rich). These applications require the initial abundance and distribution of 92Nb (expressed as 92Nb/93Nb) in the Solar System to be defined. Yet previously reported initial 92 Nb/ 93 Nb values range from ~10 $^{-5}$ to >10 $^{-3}$ [1-6], and remain to be further constrained. All but one of the previous studies estimated the initial 92Nb/93Nb using Zr isotope data for single phases with fractionated Nb/Zr in meteorites such as zircons and CAIs, assuming that their source materials and bulk chondrites possessed identical initial 92Nb/93Nb and Zr isotopic compositions [1-5]. To evaluate the homogeneity of the initial ⁹²Nb abundance, however, it is desirable to define internal mineral isochrons for meteorites with known absolute ages. Although Schönbächler et al. [6] applied the internal isochron approach to the chondrite Estacado and the mesosiderite Vaca Muerta, these meteorites include components of different origins and their formation ages are uncertain, which prohibits a precise determination of the solar initial 92 Nb abundance.

Here we present Nb-Zr data for mineral fractions from four unbrecciated meteorites, which originate from distinct parent bodies and whose U-Pb ages were precisely determined: the angrite NWA 4590, the eucrite Agoult and the ungrouped achondrites Ibitira. Our results show that the relative Nb-Zr isochron ages of the three meteorites are consistent with the time intervals obtained from the Pb-Pb chronometer for pyroxene and plagioclase, indicating that 92 Nb was homogeneously distributed among their source regions. The Nb-Zr and Pb-Pb data for NWA 4590 yield the most reliable and precise reference point for anchoring the Nb-Zr chronometer to the absolute timescale: an initial 92 Nb/ 93 Nb ratio of $(1.4 \pm 0.5) \times 10^{-5}$ at 4557.93 ± 0.36 Ma, which corresponds to a 92 Nb/ 93 Nb ratio of $(1.7 \pm 0.6) \times 10^{-5}$ at the time of the Solar System formation. On the basis of this new initial ratio, we demonstrate the capability of the Nb-Zr chronometer to date early Solar System objects including troilite and rutile, such as iron and stony-iron meteorites. Furthermore, we estimate a nucleosynthetic production ratio of 92 Nb to the p-nucleus 92 Mo between 0.0015 and 0.035. This production ratio, together with the solar abundances of other p-nuclei with similar masses, can be best explained if these light p-nuclei were primarily synthesized by photodisintegration reactions in Type Ia supernovae.

[1] Harper (1996) *ApJ* 466, 437. [2] Sanloup et al. (2000) *EPSL* 184, 75. [3] Yin et al. (2000) *ApJ* 536, L49. [4] Münker et al. (2000) *Science* 289, 1538. [5] Hirata (2001) *Chem. Geol.* 176, 323. [6] Schönbächler et al. (2002) *Science* 295, 1705.

キーワード:エコンドライト、初期太陽系年代学、元素合成

Keywords: achondrite, early Solar System chronology, nucleosynthesis

CBコンドライト中のメタル相におけるOs同位体組成と親鉄性元素分別

Os isotope compositions and fractionation of siderophile elements in metal phases from CB chondrites

*中西 奈央¹、横山 哲也¹、臼井 寛裕¹、岩森 光^{1,2}
*Nao Nakanishi¹, Tetsuya Yokoyama¹, Tomohiro Usui¹, Hikaru Iwamori^{1,2}

1.東京工業大学大学院理工学研究科地球惑星科学専攻、2.海洋研究開発機構

1.Department of Earth and Planetary Sciences Tokyo Institute of Technology, Japan, 2.Department of Solid Earth Geochemistry, Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology, Japan

Metal is one of the main components of chondritic meteorites and a significant reservoir of Fe along with silicates and sulfides. Metal plays a key role in physicochemical processes that fractionate siderophile elements from lithophile elements in the early solar system, generating variable chemical reservoirs before the onset of planetesimal formation. Highly siderophile elements (HSEs: Re, Os, Ir, Ru, Pt and Pd) have a great affinity for Fe-metal relative to silicate; HSEs are very refractory and exist as gas only at high temperature. Therefore, HSEs in metals in a variety of meteorites can provide an important clue for understanding of high temperature processes in the nebula. Specifically, the ¹⁸⁷Re-¹⁸⁷Os isotope system yields chronological information regarding the fractionation of HSEs. Numerous studies have conducted comprehensive analyses of HSE abundances in chondritic metals utilizing laser ablation ICP-MS (LA-ICP-MS) [e.g., 1-2]. However, these studies scarcely include in-situ Os isotope data due to analytical difficulties. We have developed a technique for in-situ measurement of Os isotopes in metal grains using a micro-milling system coupled with N-TIMS. Our previous study reported that individual CB metals have ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os ratios close to the bulk CI chondrite value with limited variation [3]. This study is a follow up of our previous investigation that places emphasis on spot analyses of HSEs and other siderophile elements in CB metals where 187 Os $/^{188}$ Os ratios have been obtained. We utilize fs-LA-ICP-MS for conducting precise HSEs analysis in metal samples. By integrating overall measurements, we discuss the origin of metal grains in different types of CB chondrites.

We examined multiple metal grains in three CB chondrites: Bencubbin (CB_a), Gujba (CB_a), and Isheyevo (CB_b). The details for Os isotope analysis using a micro milling system and N-TIMS are described in [3]. The concentrations of P, S, Cr, Fe, Co, and Ni in analytical spots adjacent to the sampling pits for Os isotope analysis were determined by EPMA (JEOL-JXA-8530F). The concentrations of HSEs in analytical spots adjacent to the sampling pits were analyzed with fs-LA-ICP-MS (IFRIT, Cyber Laser).

Our Re-Os isotope data are mostly plotted on the 4.567 Ga Re-Os reference line. Nearly homogeneous 187 Os/ 188 Os ratios in CB metals indicate that fractionation of Re and Os was minuscule during metal formation at ~4.57Ga. Because Re and Os are ultra-refractory elements with similar 50% condensation temperatures (Re: 1821 K, Os: 1812 K), the limited Re/Os variation may suggest simultaneous condensation of Re and Os from the nebular gas during metal formation. The limited Os isotopic variation suggests that the redistribution of Re and Os during metal formation associated with planetary collision was not significant as are the cases of solidification of liquid metal. A positive correlation of Re/Os ratios calculated from the 187 Os/ 188 Os ratios and Os/Ir for CB $_a$ metal grains suggests that the condensation of CB $_a$ metal grains occurred at an equilibrium condition in a cooling gas until the condensation temperature of Ir (~1600 K). Unlike ultra-refractory HSEs, Pd/Fe and Ni/Fe ratios in CB $_a$ and CB $_b$ metals exhibit a strong positive correlation. This positive correlation cannot be explained by nebular condensation but condensation in extremely high gas pressure (10 7 x solar nebula).

References: [1] Jacquet E. et al. (2013) Meteorit. Planet. Sci. 48, 1981–1999. [2] Campbell A. et al. (2002) GCA 66, 647–660. [3] Nakanishi N. et al. (2013) LPSC, abstract #2407.

キーワード: コンドライト、メタル相、CBコンドライト、オスミウム同位体、強親鉄性元素、局所分析 Keywords: Chondrite, Metal phase, CB chondrite, Osmium isotopes, Highly siderophile elements, In-situ analysis NWA 1232 CO隕石中のCO3.0-likeクラストに見られる水質変成の痕跡 Mineralogy of CO3.0-like clasts in the NWA 1232 CO3 breccia: Evidence for aqueous alteration on the parent body

*松本 恵1、留岡 和重2、瀬戸 雄介2、三宅 亮3

*Megumi Matsumoto¹, Kazushige Tomeoka², Yusuke Seto², Akira Miyake³

1.神戸大学研究基盤センター、2.神戸大学大学院理学研究科、3.京都大学大学院理学研究科

1.Center for Supports to Research and Education Activities, Kobe University, 2.Graduate School of Science, Kobe Univ., 3.Graduate School of Science, Kyoto Univ.

これまで、水質変成や角礫岩化の痕跡を示すCO隕石はほとんど報告されないため、CO母天体はドライで静的な天体と考えられてきた。しかし、2001年に発見されたNWA 1232隕石は、熱変成度の異なる3つのCO岩相 (A, B, C) からなり、明瞭な角礫岩組織を示す $^{[1]}$ 。岩相A, B, Cの岩石学的タイプはそれぞれ $^{[1]}$ 3.7, $^{[1]}$ 3.7 ある。最近我々は、NWA 1232隕石の岩相Aが多数の小さな(径 100-1800 μ m)CO岩相のクラストを含むことを明らかにした $^{[1]}$ 3.0 クラストの多くは極めて熱変成度が低い岩石学的タイプ $^{[1]}$ 3.0 に似た(CO3.0-like)鉱物学的特徴を示す。岩石学的タイプ $^{[1]}$ 3.0 の隕石は、母天体が星雲から集積したままの状態を保持していると考えられている。本研究では、NWA 1232隕石の形成過程の解明を目指し、岩相A中のCO3.0-likeクラストの鉱物学的特徴を詳細に調べた。

クラストは岩相A内の広い範囲に多数分布している。多くは単一のコンドリュールとその周りをリムのように囲む細粒なマトリックス物質からなるが、複数のコンドリュールやCAIを含むものも少数存在する。

クラスト内のコンドリュールはほとんどがType Iであり、オリビン斑晶は均質(${}^{\circ}$ Fa₁)である。このような特徴は、岩石学的タイプ3.0に相当する。岩石学的タイプ3.0の隕石は、熱変成の程度によりさらに細かく分類されている。本研究では、コンドリュール中のFe-Niメタルの組織と組成を基にクラストの熱変成度を見積もった。一般的にメタルノジュールは、初生の均質なマルテンサイト組織から、熱変成の初期段階でカマサイト中にnmサイズのNi-richメタルを高密度で含むプレサイト組織に変化し、さらに ${}^{\mu}$ mサイズのNi-richメタルを高密度で含むプレサイト組織に変化し、さらに ${}^{\mu}$ mサイズのNi-richメタルを合め、Ni-richメタルの粒子サイズ(断面積 1.63±3.91 ${}^{\mu}$ m²)はSemarkona隕石(type 3.01)に比べ大きく、type 3.03-3.05隕石より小さい。一方、メタルノジュール内のNi-richメタルの数密度(0.060±0.079 ${}^{\mu}$ m²)はSemarkona隕石に比べ小さく、type 3.03-3.05隕石と同程度である。また、メタル中の微量元素(Si, P, Cr, Co)組成は、type 3.03-3.05の隕石に近い。以上の結果から、クラストはtype 3.02-3.05相当の岩相と考えられる。

また、クラストには顕著な水質変成の痕跡がみられた。コンドリュール表面付近のケイ酸塩斑晶やメソスタシスは、微小な(10-20 nm)層状ケイ酸塩鉱物と0、Fe、Si、Mg、Alに富む非晶質物質に交代しており、これらの変成物質中にはFeに富む脈が形成されている。ケイ酸塩斑晶を交代している層状ケイ酸塩鉱物のほとんどはサーペンティンであるが、メソスタシスではサーペンティンの他にスメクタイトも比較的多く形成されている。一方、クラスト内のマトリックス物質は、大部分0、Si、Fe、Mg、Alに富む非晶質物質からなり、粗粒な(1-2 μm)マグネタイト、フォルステライト、エンスタタイト、細粒な(100-500 nm)オリビン、トロイライト、微小な(10-20 nm)サーペンティンを含む。また、Cに富む球形の非晶質物質(径100-200 nm)が少量含まれている。これはCI、CM隕石などから報告されている有機ナノグロビュール^[e.g. 3]である可能性がある。以上の結果から、NWA 1232母天体には熱変成度が極めて低く水質変成を経験した領域が存在し、クラストはそのような領域で形成されたと考えられる。ALHA 77307 CO3.0隕石やY-81020 CO3.0隕石にも層状ケイ酸塩が見つかっており^[4, 5]、CO母天体の熱変成度の低い領域では広く水質変成が起こっていた可能性がある。NWA 1232母天体の熱変成度の低い領域の一部は角礫岩化し、この作用により細かく破砕され分離したクラストがホストである岩相Aを成す物質と混合したと考えられる。

参考文献: [1] Matsumoto et al. (2015), JpGU Meeting (abstract). [2] Kimura et al. (2008), MAPS, 43, 1161-1177. [3] Nakamura et al. (2006), Science, 314, 1439-1442. [4] Brearley (1993), GCA, 57, 1521-1550. [5] Moriya et al. (2013), JpGU Meeting (abstract).

キーワード:CO隕石、角礫岩化、水質変成、熱変成、Fe-Niメタル、TEM

Keywords: CO chondrite, brecciation, aqueous alteration, thermal metamorphism, Fe-Ni metal, TEM

流体組成が規定する酸化還元条件と始原的惑星物質の水質変成過程 Aqueous alteration processes of primitive planetary materials with redox conditions controlled by fluid compositions

*磯部 博志¹、徳永 美里¹、堀口 幸洋¹ *Hiroshi Isobe¹, Misato Tokunaga¹, Koyo Horiguchi¹

1.熊本大学大学院自然科学研究科理学専攻

1.Department of Earth and Environmental Sciences, Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University

はじめに 始原的隕石に見出される層状ケイ酸塩鉱物や炭酸塩鉱物の存在量や産状,組成,組織等は極めて広い多様性を示すことが知られている。それはすなわち,原始太陽系で起こった水質変成過程が多様な条件で起こっていたことを示唆している。原始太陽系内のどのような場で,どのような組成を持つ流体相によって水質変成現象が起こっていたかについての理解は、固体惑星物質のみならず原始太陽系における揮発成分の分布とその変遷の解明につながると考えられる。本研究では、高温の原始太陽系星雲ガスの冷却による凝縮相として形成され始原的隕石物質が、微惑星から準惑星クラスに至る天体上で受けた流体相との反応を再現することを目的として、多様なH20、C02及び炭化水素組成を持つ流体を用いた水質変成実験を行った。

実験 出発物質は、水質変成を受けていない始原的隕石物質を代表するものとしてAllende隕石粉末を用いた。流体組成を規定する要因としては、太陽系元素存在度に基づいて、酸素がケイ酸塩鉱物及び流体相に分配されているとの仮定を置き、さらにCはC02と炭化水素相に様々な比で分配されるとした。また、原始太陽系星雲ガスの影響をより強く受けたであろう隕石母天体上での水質変成過程と、準惑星クラスの天体上に存在した流体組成の推定に基づいた流体による変質過程の比較を行った。また、微惑星や原始惑星にH20の氷を主成分とする天体が遅れて集積した場合を想定して、H20量の変動が水質変性過程に与える影響についても検討した。実験温度は100Cから300C、実験期間は3から最大24週である。水質変成に関与する流体が示す酸化還元条件は、H20、C02及び炭化水素組成によって規定されていると考えられる。酸素分圧は、炭化水素相を代表するものとして用いたC2H50Hと、H20-C02間の平衡によって推定した。実験は、金キャプセルにAllende隕石粉末とエタノール溶液及びC02供給源のシュウ酸銀を封入し、温度条件に対応した圧力容器を用いて、飽和水蒸気圧または超臨界圧の条件で保持することによって行った。

結果および考察 微惑星を想定した,太陽系元素存在度に忠実な元素組成において,CO2よりも炭化水素に富む流体組成を用いた実験では,炭酸塩鉱物は過渡的に形成されるのみであった。また,層状ケイ酸塩鉱物の形成も抑制された。一方,氷天体の付加的な集積を想定してH2O量を過剰とした実験では,CO2と炭化水素にCが等しく配分されたことを仮定した流体との反応において,200C以上で層状ケイ酸塩鉱物が顕著に形成された。しかし,炭酸塩鉱物は150Cでのみ時間と共に増加し,200C以上では8週以下の実験期間の生成物にのみ観察された。準惑星クラスの天体を想定し,Mousis and Alibert (2005)に基づいた流体組成を用いた実験では,200C未満の温度でMg-Fe系炭酸塩鉱物が,200C以上の温度でankeriteまたはcalciteが生成した。また,層状ケイ酸塩鉱物のMg-Fe比についても,200C未満ではよりFeに富む組成を,200C以上ではMgに富む組成を示した。この系の実験で用いた流体組成は,微惑星を想定した実験で用いた流体組成よりもさらにH2O存在量が高く,炭化水素相が少ない組成である。

本研究で用いた流体組成において、熱力学パラメータにより推定される酸素分圧はH20存在量が大きいほど高くなる傾向を示す。これは、出発物質に含まれる金属相、硫化物相の反応性が高くなること、及び生成物である炭酸塩鉱物相及び層状ケイ酸塩鉱物相のMg-Fe比がより鉄に富む組成を示すことと整合的である。さらに、H20相の増加は、炭酸塩鉱物及び層状ケイ酸塩鉱物の形成を強く促進する。炭酸塩鉱物の形成が、C02相の量よりもむしろH20量に依存することは、原始太陽系における水質変成過程を特徴付けるものと考えられる。

キーワード:水質変成、炭酸塩鉱物、層状ケイ酸塩鉱物、酸素分圧

Keywords: Aqueous alteration, carbonate, phyllosilicate, oxygen fugacity

走査-結像X線顕微鏡の炭素質コンドライト炭酸塩中の流体包有物候補への応用

Application of scanning-imaging x-ray microscopy to fluid inclusion candidates in carbonates of carbonaceous chondrites.

- *土山 明 1 、中野 司 2 、三宅 亮 1 、竹内 晃久 3 、上杉 健太朗 1 、鈴木 芳生、北山 晃 1 、松野 淳也 1 、ゾレンス キー マイケル 4
- *Akira Tsuchiyama¹, Tsukasa Nakano², Akira Miyake¹, Takeuchi Akihisa³, Kentaro Uesugi¹, Yoshio Suzuki, Akira Kitayama¹, Junya Matsuno¹, Michael E. Zolensky⁴
- 1.京都大学大学院理学研究科地球惑星科学専攻、2.産業技術総合研究所地質情報研究部門、3.高輝度光科学研究センター・スプリング8、4.NASAジョンソン宇宙センター
- 1.Division of Earth and Planetary Sciences, Graduate School of Sciece, Kyoto University, 2.AIST/GSJ, 3.JASRI/SPring-8, 4.NASA/JSC

In order to search for such fluid inclusions in carbonaceous chondrites, a nondestructive technique using x-ray micro-absorption tomography combined with FIB sampling was developed and applied to a carbanaceous chondrite [1,2]. They found fluid inclusion candidates in calcite grains, which were formed by aqueous alteration. However, they could not determine whether they are really aqueous fluids or merely voids.

Phase and absorption contrast images can be simultaneously obtained in 3D by using scanning-imaging x-ray microscopy (SIXM) [3]. In rrefractive index, $n=1-\delta+i\beta$, in the real part, $1-\delta$ is the refractive index with decrement, δ , which is nearly proportional to the density, and the imaginary part, β , is the extinction coefficient, which is related to the liner attenuation coefficient, μ . Many phases, including water and organic materials as well as minerals, can be identified by SIXM, and this technique has potential availability for Hayabusa-2 sample analysis too. In this study, we examined quantitative performance of d and m values and the spatial resolution in SIXM by using standard materials, and applied this technique to carbonaceous chondrite samples.

We used POM ($[\mathrm{CH_2O]_n}$), silicon, quartz, forsterite, corundum, magnetite and nickel as standard materials for examining the δ and μ values. A fluid inclusion in terrestrial quartz and bivalve shell (Atrina vexillum), which are composed of calcite and organic layers with different thickness, were also used for examining the spatial resolution. The Ivuna (CI) and Sutter's Mill (CM) meteorites were used as carbonaceous chondrite samples. Rod- or cube-shaped samples 20-30 μ m in size were extracted by using FIB from cross-sectional surfaces of the standard materials or polished thin sections of the chondrites, which was previously observed with SEM. Then, the sample was attached to a thin W-needle and imaged by SIXM system at beamline BL47XU, SPring-8, Japan. The slice thickness was 109.3 nm and the pixel size was mostly 100 nm.

It was found that μ and d values obtained by SIXM (μ_{SIXM} and d_{SIXM}) are proportional to the theoretical values (m_{calc} and d_{calc}), respectively, exept for large μ values (>~1000 cm⁻¹), and the following relations were obtained; $\mu_{\text{SIXM}} = 0.909(8) \times \mu_{\text{calc}}$ and $\delta_{\text{SIXM}} = 0.908(6) \times \delta_{\text{calc}}$. We can quantitatively identify fluid in inclusions of the terrestrial quartz and organic layers in the shell with the spatial resolution of >~1 μ m. If they are less than ~1 μ m, we cannot quantitatively identify them due to overlapping of the point sprad function.

A hexagonal platy inclusion with facets, or negative crystal (0.7 x 2.3 μ m) was found in a calcite grain of the Sutter's Mill meteorite as a fluid inclusion candidate [4]. The δ value of this inclusion is less than that of water, indicating that any aqueous fluid was not included. As its shape strongly suggests that it was once formed as a fluid inclusion during hydrous alteration in a parent boby, and then the fluid must be escaped. We cannot detect any aqueous fluids in other fluid inclusion candidates, such as a spherical inclusion (~1.8 μ m) in a calcite grain of the Sutter's

Mill meteorite, which seems to have a bubble inside [1], and a relatively large inclusion with facets in dolomite in the Ivuna meteorite.

References: [1] Tsuchiyama et al. (2014) *MAPS*, 49: A404. [2] Zolensky et al. (2014) *MAPS*, 49: 1997. [3] Takeuchi et al. 2013, *J. Synch. Rad.*, 20: 793. [4] Kitayama et al. (2016) *this volume*.

キーワード:トモグラフィー、スプリング8、はやぶさ2、水質変成 Keywords: Tomography, SPring-8, Hayabusa2, hydrous alteration Tagish Lake隕石の加熱実験: 加熱脱水炭素質コンドライトの熱進化過程の研究 HEATING EXPERIMENTS OF TAGISH LAKE METEORITE: INVESTIGATION OF THERMAL EVOLUTION PROCESS OF THE DEHYDRATED CARBONACEOUS CHONDRITES

*中藤 亜衣子¹、中村 智樹²、癸生川 陽子³、武一 泰男⁴、菅 大暉⁵、宮本 千尋⁶、間瀬 一彦⁴、高橋 嘉夫⁶
*Aiko Nakato¹, Tomoki Nakamura², Yoko Kebukawa³, Yasuo Takeichi⁴, Hiroki Suga⁵, Chihiro Miyamoto⁶, Kazuhiko Mase⁴, Yoshio Takahashi⁶

- 1.宇宙航空開発研究機構宇宙科学研究所、2.東北大学、3.横浜国立大学、4.高エネルギー加速器研究機構、5.広島大学、6.東京大学
- 1.Institute of Space and Astronautical Science, Japan Aerospace Exploration Agency, 2.Tohoku University, 3.Yokohama National University, 4.High-Energy Accelerator Research Organization (KEK), 5.Hiroshima University, 6.The University of Tokyo

Introduction: More than 20 thermally metamorphosed carbonaceous chondrites (TMCCs) have been identified based on the mineralogy, petrology, and organic materials [e.g., 1]. On the other hand, reflectance spectra of C-type asteroids suggest that some of them have dehydrated surface [2]. Therefore, the asteroids which experienced dehydration caused by heating after aqueous alteration can be the parent bodies of TMCCs. The Belgica group represents strongly heated TMCCs consisting of secondary silicates formed by decomposition of hydrous minerals during heating [e.g., 1]. Although the petrography of the Belgica group is apparently similar to typical CM2 chondrites, they are also similar to the Tagish Lake carbonate-poor lithology with respect to their bulk oxygen isotopic compositions and the chemical composition of the matrix [3]. To understand the formation process of the Belgica group TMCCs, we have performed heating experiments on fragments of the Tagish Lake meteorite and observed the mineralogical changes as a function of temperature and duration of heating.

Experimental procedures: To identify the Tagish Lake carbonate-poor lithology, X-ray computed tomography was carried out. Tagish Lake samples consisting of the carbonate-poor lithology were experimentally heated at four different conditions: 600 °C for 1 hour (hereafter 600 °C/1 h), 600 °C C/96 h, 900 ºC/1 h, and 900 ºC/96 h. During the heating period, the oxygen fugacity was kept at the IW buffer in order to reproduce the secondary iron-bearing minerals in the Belgica group meteorites. The mineralogy of the matrix was determined using synchrotron X-ray diffraction (XRD) analysis at KEK BL-3A. SEM/EDS observation was performed for the petrography. Organic materials of the heating experiment products were studied using the STXM technique and XANES analysis at KEK BL-13A. In addition, detailed mineralogy and chemical analysis were obtained by TEM observations. Results and discussion: The weight loss of the matrix during heating is 11% for the heating products at 600 °C, 17 % for 900 °C/1 h, and 20 % for 900 °C/96 h, respectively. The relative degrees of transformation of the Tagish Lake meteorite can be estimated as following; 600 $^{\circ}$ C/1 h \leq 600 $^{\circ}$ C/96 h < 900 $^{\circ}$ C/1 h < 900 $^{\circ}$ C/96 h. These degrees are obtained by observation of mineralogical changes of opaque minerals and crystallinity of secondary silicates as a heating parameter obtained by XRD analysis and SEM observation. The heating products at lower temperature, the constituent minerals are similar to unheated Tagish Lake. Hydrous minerals and framboidal magnetite can be observed throughout the entire matrix. In the samples heated at 900 oc, it is quite different from samples heated at 600 °C. Magnetite and hydrous minerals were not detected. Instead of these common phases, Fe-Ni metal, troilite, and low crystallized secondary silicates, olivine and pyroxene, dominate in the matrix. A comparison of the mineralogy of our experimental results to the Belgica group meteorites shows that the sample heated at 900 oC reproduces the mineralogical and textural characteristics of the Belgica group meteorites. We will present results of XANES analysis and TEM

observation of the matrices in these heating products. The coordinated study of organics and mineralogy in heating products will give us new information to understand dehydration process on C-type asteroids.

[1] Nakato A. et al. 2008. *Earth, Planets and Space, 60,* 855-854. [2] Hiroi T. et al. 1993. *Science,* 261, 1016-1018. [3] Ivanova M. et al. 2010. *Meteoritics & planetary Science,* 45, 1108-1123.

キーワード:タギシュレイク、炭素質コンドライト、熱変成、脱水

Keywords: Tagish Lake, carbonaceous chondrite, Thermal metamorphism, dehydration

地球外有機化合物の超高分解能HPLC-MSによる解析

Extraterrestrial organic compound distribution revealed by ultra-high resolution HPLC-MS

- *奈良岡 浩1
- *Hiroshi Naraoka¹
- 1. 九州大学大学院理学研究院地球惑星科学部門
- 1.Department of Earth and Planetary Sciences, Kyushu University

Many soluble organic compounds have been reported from carbonaceous meteorites in various solvent extracts ranging from non-polar hexane to polar water, in which amino acids and carboxylic acids have been targeted in the water-soluble fraction. The compostional and structural diversities of amino acids and carboxylic acids are well documented up to C8 observed with most structural isomers at each carbon number. The non-polar hexane extract contains non-polar components including aromatic hydrocarbons. To date, about a few thousands of soluble organic compounds have been identified in meteorites by GC and/or LC/MS. However, a high-resolution mass spectral study revealed ~160,000 ion peaks in various solvent extracts of the Murchison meteorite by electrosplay ionization using Fourier transform-ion cyclotron resonance/mass spectrometry (FT-ICR/MS) to assign ~50,000 elemental compositions consisting of CHO, CHNO, CHOS and CHNOS (Schmitt-Kopplin et al., 2010). The methanol extracts of carbonaceous meteorites are enriched in organic content with more enriched in D and 15N relative to other fractions, implying more primitive organic compounds. The FT-ICR/MS study did not clarified the detailed chemical structures due to no chromatographic separation. In particular, the organic compounds with their elemental compositions of CH and CHN were not discussed. In the previous study (Yamashita and Naraoka, 2014), homologous series of alkylated pyridines $(C_n H_{2n-4} N^{\dagger})$ and $C_n H_{2n-6} N^{\dagger})$ were predominant peaks in the MeOH extract. In this study, we further examine the distribution of soluble organic compound using ultrahigh-resolution HPLC/MS in order to investigate reaction mechanisms for extraterrestrial molecular evolution. The exact mass between the observed mass and calculated values matched within 1 ppm. Using a hydrophilic interaction liquid chromatography (HILIC) mode, complex compound mixtures were observed with mass peaks between m/z 80 and 1400, where strong ion peaks are distinguished between m/z 90 and 400 with the maximum at m/z ~300. Most peaks have CHN in composition with minor CHO and CHNO compositions. More than ~600 peaks match with the calculated masses for $C_n H_m N^+$ and $C_n H_m N_2^+$ with the range of 5 < n < 33. Extensive alkylated N-containing cyclic compounds are distinguished by every 14.0156 (-CH₂-) difference, which consisted of $C_nH_{2n-4}N^{\dagger}$, $C_nH_{2n-6}N$ $^{+}$, $C_nH_{2n-8}N^{+}$, $C_nH_{2n-10}N^{+}$ and $C_nH_{2n-12}N^{+}$ in the earlier retention time, and the $C_nH_{2n-4}N^{+}$, $C_nH_{2n-2}N^{+}$, $C_nH_{2n}N^{+}$, C_n $H_{2n-2}N^{+}$, $C_{n}H_{2n+3}N_{2}^{+}$, $C_{n}H_{2n+1}N_{2}^{+}$, $C_{n}H_{2n-1}N_{2}^{+}$ and $C_{n}H_{2n-3}N_{2}^{+}$ in the later retention time. In addition to the predominant $C_n H_{2n-4} N^{\dagger}$ (saturate-alkylated pyridines, $C_n H_{2n-5} N$) and $C_n H_{2n-6} N^{\dagger}$ (unsaturate-alkylated pyridines, $C_nH_{2n-7}N$), alkylated imidazole homologues were identified by MS/MS analysis. Both alkylpyridines and alkylimidazoles could be produced from aldehydes and ammonia through aldol condensation and imine formation under an alkaline environment. Further redox reactions could have proceeded during water-rock interaction to give alkylpiperidines and pyridine carboxylic acids. Aldehyde polymerization with ammonia is an important pathway to produce the relatively high-molecular alkylated N-containing cyclic compounds on the meteorite parent body.

キーワード:地球外有機化合物、化学進化、炭素質隕石、超高分解能クロマトグラフィー、超高分解能質量分 析

Keywords: extraterrestrial organic compounds, chemical evolution, carbonaceous meteorite, ultra-high resolution liquid chromatography, ultra-high resolution mass spectrometry

太陽系小天体におけるホルムアルデヒドとアンモニアの化学

Chemistry of formaldehyde and ammonia in the Solar System small bodies

*癸生川 陽子 1 、三澤 柊介 1 、河合 純 1 、三田 肇 2 、南部 啓太 3 、大内 貴仁 3 、村松 康司 3 、橘 省吾 4 、小林 憲 正 1

*Yoko Kebukawa¹, Shusuke Misawa¹, Jun Kawai¹, Hajime Mita², Keita Nanbu³, Takahito Ouchi³, Yasuji Muramatsu³, Shogo Tachibana⁴, Kensei Kobayashi¹

- 1.横浜国立大学 、2.福岡工業大学、3.兵庫県立大学、4.北海道大学
- 1. Yokohama National University, 2. Fukuoka Institute of Technology, 3. University of Hyogo,
- 4. Hokkaido University

Formaldehyde and ammonia is ubiquitous in the universe. Comets contain up to 4% H_2CO and up to 1.5% NH_3 relative to H_2O , and interstellar medium (ISM) contains up to 8% H_2CO and up to 80% NH_3 relative to H_2O [1]. Cody et al. [2] proposed the formation scenario of insoluble organic matter (IOM) in chondritic meteorites, in the presence of liquid water starting with formaldehyde and glycolaldehyde that is the simplest sugar produced by two H_2CO molecules. We have conducted further experimental studies and showed that the presence of ammonia enhanced the IOM like organic solid formation via formose reaction followed by carbonization [3]. These studies were focusing on the solid materials, and now we study the liquid phase of the products with various analytical methods including electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS), X-ray absorption near edge structure (XANES), infrared spectroscopy and amino acid analyses using high performance liquid chromatography (HPLC).

Each starting solution contained 1mL water with 2 mmol formaldehyde, 1 mmol glycolaldehyde, 0.4 mmol ammonia (equivalent to H_2O : C: N = 100: 7.2: 0.72) with catalytic amount of $Ca(OH)_2$, and was sealed in a glass tube, then isothermally heated at 90 degrees C up to 250 degrees C. XANES and FTIR analyses showed that aromatic or olefinic C=C bond abundance increased with temperature in the soluble fractions. This indicates that the insoluble residues precipitate as a result of increase in the hydrophobic moieties in the products as the reaction proceeds. This is consistent with the previous results that the amount of insoluble fractions (organic solids) increases with temperature [3]. Acid hydrolysis of the solutions produced various amino acids up to four carbons. Alanine abundance was larger than glycine, and may indicate high abundance of methyl (- CH_3) or methylene (- CH_2 -) substitutions in the amino acid precursor molecules. ESI-MS results suggested that various carbohydrates (CHO molecules) and these with nitrogen containing substitutions. This is somewhat consistent with ultrahigh-resolution ESI-MS analysis of the Murchison meteorite extract that shows various CHO and CHNO molecules [4], although only formaldehyde and ammonia chemistry cannot explain all of the diverse molecules found in this meteorite.

References:

- [1] Charnley, S. B. and Rodgers, S. D. (2008) Space Science Reviews, 138, 59-73.
- [2] Cody, G. D., et al. (2011) Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 108, 19171-19176.
- [3] Kebukawa, Y., et al. (2013) The Astrophysical Journal, 771, 19.
- [4] Schmitt-Kopplin, P., et al. (2010) Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 107, 2763-2768.

キーワード:隕石、小惑星、有機物

Keywords: Meteorites, Asteroids, Organic matter

NWA 801 CR2隕石中の有機物粒子の水素同位体組成とラマンスペクトル Hydrogen isotopic compositions and Raman spectra of organic particles in NWA 801 CR2 chondrite.

- *橋口 未奈子1、小林 幸雄2、圦本 尚義2
- *Minako Hashiguchi¹, Sachio Kobayashi², Hisayoshi Yurimoto²
- 1.宇宙航空研究開発機構、2.北海道大学
- 1.Japan Aerospace Exploration Agency, 2.Hokkaido University

[はじめに]

炭素質コンドライトは最大3-4%の有機物を含み,その大部分は不溶性有機物(IOM)である [1]。これまで,IOMや炭素質コンドライトマトリックス中から著しく重水素 (D)に富む有機物粒子が同定されている [e.g. 2, 3]。これらは,分子雲や原始太陽系星雲外縁部の極低温領域で形成され,地球外有機物の形成や進化過程を記録した始原的な有機物であると考えられている [e.g. 3]。

我々は先行研究で、NWA 801 (CR2)隕石マトリックスから、Dに富む (D-rich)有機物粒子を多数同定し、それらの水素同位体組成および形状が多様であることを示した [e.g. 3]。NWA 801隕石マトリックスには、Dの著しい過剰を示さない (Less D-rich)有機物粒子も見られた [3]。IOMのDの過剰は、変質や変成で減少することが示唆されているため [e.g. 4]、水素同位体組成は有機物の進化過程を紐解く重要なトレーサーとなる。また、有機物のラマンスペクトルは変成度の重要なパラメーターとなることが知られている [5]。本研究では、NWA 801隕石中のD-richまたはLess D-richな有機物粒子について、水素同位体組成とラマンスペクトルの比較を行い、それらの進化過程について議論した。

[実験]

NWA 801隕石の研磨薄片 [3]のマトリックス領域に対し、北海道大学の同位体顕微鏡 (SIMS (Cameca ims-1270)+SCAPS)を用いて水素同位体イメージングを行った。物質の水素同位体比 (2 sigma)がマトリックス物質の水素同位体比 (3 sigma)と区別出来る場合、「D-rich」な物質と定義し、区別できない場合「Less D-rich」な物質と定義した。Less D-rich有機物のH/C比の平均値が、CR2コンドライトIOMの平均値 [4]に相当すると仮定し、SIMSで取得したH-とC-の二次イオンカウントの比から有機物のH/C比を見積もった。有機物の観察にはFE-SEM-EDSを用いた。北海道大学オープンファシリティの顕微ラマンマイクロスコープ (Renishaw Invia Reflex Raman microscope)を用い、有機物のラマン分析を行った。レーザー (Nd: YVO4)の励起波長は532 nm、スポット径は約1 μmであり、強度は 300 μW以下で分析を行った。

[結果と考察]

Less D-rich有機物粒子は, nmサイズであり, それらの産状は D-rich有機物粒子の産状 (ケイ酸塩や酸化物を内包したリング状の有機物 (ring globule), 複数の粒子による集合体 (globule aggregate), 丸い粒子 (round globule), 不規則な形状の粒子 (irregular-shaped globule)) [3]と類似していた。

Less D-rich有機物粒子は、D-rich有機物粒子と類似したH/C比(多くの場合 1.5以下)を示した。IOMのH/C比は、変質や変成で減少する傾向が報告されている [4]。本研究の結果は、NWA 801隕石のLess D-rich有機物粒子は、D-rich有機物粒子が変質や変成によりDの過剰を失った物質ではないことを示唆する。D-rich有機物粒子、マトリックスのラマンスペクトルは、"Dバンド" (1400 cm⁻¹ 付近)と"Gバンド" (1550 cm⁻¹ 付近)を示した。"Dバンド"、"Gバンド"の強度比と半値幅、ピーク位置についてコンドライトIOM [5]と比較した結果、D-rich有機物粒子は、Less D-rich有機物とマトリックスよりも変成度が高いことが示唆された。NWA 801隕石の有機物粒子はmmサイズでありマトリックス中に散逸している [3]ことを考慮すると、D-rich有機物粒子は、隕石母天体に取り込まれる前の原始太陽系星雲中で、Less D-rich有機物粒子よりも強い熱変成 (温度が高いあるいは変成期間が長い)を経験したのではないかと考えられる。

[引用文献]

[1] Gilmour (2003) In Meteorites, Comets and Planets p.269. [2] Busemann et al. (2006) Science 312, 727. [3] Hashiguchi et al. (2013) GCA 122, 306. [4] Alexander et al. (2007) GCA 71, 4380. [5] Busemann et al. (2007) MAPS 42, 1387.

キーワード:炭素質コンドライト、有機物、ラマンスペクトル、水素同位体組成

Keywords: Carbonaceous chondrite, Organic materials, Raman spectrum, Hydrogen isotopic composition

Development FIB-SEM, NanoSIMS and TEM sequential analysis for micrometeorites from Antarctica.

Development FIB-SEM, NanoSIMS and TEM sequential analysis for micrometeorites from Antarctica.

- *伊藤 元雄1、富岡 尚敬1、今栄 直也2
- *Motoo Ito¹, Naotaka Tomioka¹, Naoya Imae²
- 1.海洋研究開発機構 高知コア研究所、2.情報・システム研究機構 国立極地研究所
- 1.Kochi Institute for Core Sample Research JAMSTEC, 2.Antarctic Meteorite Research Center, National Institute of Polar Research

The sequential analysis using different types of instruments is essential for small and precious sample. For example, Uesugi et al. (2014) proposed a coordinated analytical system for carbonaceous materials found in the Hayabusa returned samples, and successfully obtained maximum chemical, elemental and isotopic information in the materials using micro-Raman spectroscopy, FT-IR, XANES, ToF-SIMS, FIB, TEM/STEM and NanoSIMS. Part of this type of coordinated method has been applied to carbonaceous materials by Stardust cometary dust return mission (e.g., Sandford et al. 2006; Matrajt et al. 2008).

In this study, we focus on the development of coordinated FIB-SEM, NanoSIMS and TEM analysis to obtain the characteristics of isotopic compositions and mineral texture in fine-grained mineral assemblages in few tens to hundreds of micrometer-scale extraterrestrial samples. We, therefore, have chosen Antarctic micrometeorites as an analogue of Hayabusa 2 sample because of their size (10 to $800~\mu m$) and characteristics in terms of isotopes and constituent minerals.

The sample we used in this study is a scoriaceous type micrometeorite, named TT006B101, collected at Tottuki in Antactica in 2000 (Iwata and Imae, 2002), and provided from Antarctic micrometeorite collection in National Institute of Polar Research. The TT006B101 is sphere with ~200 micrometer in diameter, and was mounted on the carbon-nanotube Gecko Tape (Nitto Denko corp.). First measurement by EPMA with EDS (JEOL JXA-8200) was carried out at NIPR for the sample to obtain elemental abundances and BSE image. We, then, prepared a cross-section of the sample (60 x 25 x 5 micrometer) using an FIB instrument (Hitachi SMI4050). The cross-section was transferred into the FIB-SEM instrument (Hitachi SMJ4000L equipped with Oxford X-max150 EDS and Oxford NordlysNano EBSD). Mineral phases of olivine, magnetite and silicate glass were identified by EDS spectra and EBSD patterns on the sample surface. We have applied a rastered ion imaging by the JAMSTEC NanoSIMS 50L to investigate distributions of O isotopes on a part of the sample. All mineral phases showed homogeneous distributions of terrestrial O isotopic ratios. After the O isotopic imaging, we determine the detailed mineralogy and microstructure of the same area that we acquired O isotope map to gain insight into its petrogenesis by TEM (JEOL ARM-200F equipped with EDS) followed by FIB treatment to prepare an ultra thin section (20 x 25 x 0.1 micrometer). We confirmed three different mineral phases that was determined by SEM-EDS system exist in the thin section by mineralogical and crystallographic observation by TEM.

In this talk we will discuss about detailed analytical conditions and results of another micrometeorites (ie., smaller size of ~50 micrometer, unmelted type), and perspective to the Hayabusa 2 sample analysis.

キーワード: NanoSIMS、透過型電子顕微鏡、集束イオンビーム装置、南極微隕石、はやぶさ2

Keywords: NanoSIMS, TEM, FIB, Antarctic micrometeorites, Hayabusa 2

平衡コンドライト中のオリビン負晶の3次元形状:平衡形の推定とヒールドクラックの新旧関係 Observation of 3D shapes of olivine negative crystals in equilibrated chondrites:Estimation of equilibrium form and relative ages of healed cracks.

*中村 隆太 1 、土山 明 1 、三宅 亮 1 、瀧川 晶 1,2 、伊神 洋平 1 、大井 修吾 3 、中野 司 5 、上杉 健太朗 4 、竹内 晃久 4 、松本 徹 6

*Ryuta Nakamura¹, Akira Tsuchiyama¹, Akira Miyake¹, Aki Takigawa^{1,2}, Yohei Igami¹, Shugo Ohi³, Tsukasa Nakano⁵, Kentaro Uesugi⁴, Akihisa Takeuchi⁴, Toru Matsumoto⁶

1.京都大学大学院理学研究科地球惑星科学専攻、2.京都大学白眉センター、3.滋賀大学教育学部、4.高輝度光科学研究センター、5.産業技術総合研究所地質情報研究部門、6.宇宙航空研究開発機構/宇宙科学研究所
1.Division of Earth and Planetary Sciences, Kyoto University, 2.the Hakubi Center for Advanced Research, Kyoto University., 3.Faculty of Education, Shiga University, 4.Japan Synchrotron Radiation Research Institute, 5.Geological Survey of Japan, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 6.Japan Aerospace Exploration Agency / Institute of Space and Astronautical Science

オリビンは地球から宇宙にかけて普遍的に存在する鉱物であり、その結晶形状を理解することは様々な物理化学プロセスに影響するため重要である。例えば、進化末期星の周りで観測される赤外線スペクトルの微細構造は粒子形状に影響される(e.g., [1])。また、地球の水の起源の一つの鉱物吸着水はオリビン表面の水分子吸着の異方性の影響を受ける[2]。結晶形状には成長形と平衡形という考え方がある。成長形は成長環境を反映する結晶形状であり、平衡形は表面自由エネルギーと面積の積の総和が最小となる形状である。成長形は実験や天然の試料から求められてきたが、平衡形は理論的な手法のみである。最近、オリビンの平衡形は第一原理計算による表面自由エネルギーに基づいて議論されている[3]。しかし、天然のサンプルからオリビンの平衡形を求めた研究は存在しない。昨年度の連合大会では一つの平衡コンドライト中のオリビンから、負晶の形状を抽出し平衡形を議論した[4]。本研究では複数の平衡コンドライトから平衡形を推定した。また、負晶形状からannealの程度を調べ、比較することでヒールドクラックの新旧関係も求めた。

サンプリングはTuxtuac(LL5)から3つとY793214(LL5)から2つ、Kilabo(LL6)隕石から2つ行った。サンプリング手順は偏光顕微鏡によって空隙が面上に分布しているところを探し、FIB (FEI Quanta 200 3DS)によりマイクロサンプル(20-30um)を作成した。サンプルはマイクロCT撮影(SPring-8 BL47XU 7-8 keV 実効空間分解能:約150nm)を行い、3次元形状を把握した。サンプルの結晶方位は母結晶のSEM/EBSD(JEOL 7001F/HKL CHANNEL5)により決定した。CT画像とEBSDの結晶方位から負晶の軸長比の抽出と結晶面の同定を行った。負晶は0.5-8.0umのサイズでヒールドクラックだと考えられる面上に分布していた。2つのヒールドクラックが存在するサンプルも存在した。Tuxtuac隕石サンプル中のオリビン負晶はサイズに関係なく軸長比が似ていることから、熱変成または衝突時加熱によるannealをよく受けていて平衡形に近づいていると考えられる。これらの負晶において発達している面は{100}と{010}、{021}面であった。第一原理計算によると(100)面は表面自由エネルギーが高い[3]ため本来現われないはずである。{100}が出現したことは第一原理計算と負晶の生成条件の相違が原因であると考えられる。原因としてはCO分子の表面吸着か化学組成の違いによる可能性が挙げられる。最後に、ヒールドクラックの新旧関係は、同じ熱履歴を持つ同一岩片内のヒールドクラックについて、負晶の軸長比のばらつきを比べることでannealの程度を比較し、ヒールドクラックの新旧関係を求めることが可能であった。

- [1] Takigawa et al. (2012) ApJ, 750:149.
- [2] de Leeuw et al. (2000) Phys Chem Minerals, 27:332.
- [3] Bruno et al. (2014) JCP, 118:2498.
- [4] Nakamura et al. (2015) JpGU, PPS22-06.

キーワード:平衡形、負晶、平衡コンドライト、オリビン、表面自由エネルギー、新旧関係

Keywords: equilibrium form, negative crystal, equilibrated chondrite, olivine, surface free energy, relative age

普通コンドライトのエンスタタイトに見られるラメラ状Feゾーニング Lamellar Fe zoning in low-Ca pyroxene in ordinary chondrites

- *富岡 尚敬1、山本 貴史2、安東 淳一2
- *Naotaka Tomioka¹, Takafumi Yamamoto², Jun-ichi Ando²
- 1.海洋研究開発機構高知コア研究所、2.広島大学大学院理学研究科地球惑星システム学専攻
- 1.Kochi Institute for Core Sample Research, Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology,
- 2.Department of Earth and Planetary Systems Science, Graduate School of Science, Hiroshima University

Diffusion is an important fundamental process for atomic transportation in rocks. It is well known that dislocation (one-dimensional defect) acts a high-speed diffusion pathway of atoms, namely pipe diffusion. Due to larger spatial connectivity within a crystal than dislocation network, two-dimensional defects such as stacking faults and twining are also expected to be effective diffusion pathway. Our current study is focusing on natural occurrences of cation diffusion along planar defects in silicate minerals.

Following previous studies on lamellar Fe zoning found in chondritic low-Ca pyroxene [1, 2], we have investigated two unequilibrated ordinary chondrites, Felt (L3.5) and NWA7676 (LL3.5) by electron microcopies. SEM-EDS analyses clarified that a few of low-Ca pyroxene grains in chondrules of both samples showed bright lamellar contrast less than ~10 µm in width by back-scattered electron imaging. The lamellar zoning is significantly dominant compared to normal core-rim zoning, and it corresponds to Fe concentration in X-ray chemical mapping. The bright portions were further processed into ultrathin films by focused ion beam equipment and examined by TEM-EDS. The pyroxene grains showed numerous stacking faults on the (100) plane. Its orientation is consistent with that of lamellar Fe zoning observed by SEM-EDS. However, such lamellar Fe concentration has not been clearly seen under TEM-EDS analysis. It is probably due to very small Mg-Fe heterogeneity in a sub-micrometer scale. In Felt, low-Ca pyroxene grain also showed high density of elongated dislocations parallel to the (100) plane. The portion showed distinct lamellar Fe zoning even in sub-micrometer scale.

Stacking disorder on (100) in low-Ca pyroxene in chodrules is thought to have formed during inversion from protoenstatite to clinoenstatite mainly due to cooling from above 1000 °C [3]. The straight dislocation microstructure in Felt would have formed by impact deformation based on its shock stage (S4). The lamellar Fe zoning is likely to have been produced by diffusion along stacking fault planes and dislocation arrays, and subsequent volume diffusion along lateral direction to the (100) plane. The present results preliminary imply that planar defects as well as dislocation array is a potential high-speed atomic diffusion pathway in low-Ca pyroxene during heating events in chondrites.

References:

- [1] A. Tsuchiyama, T. Fujita, N. Morimoto (1988) Proc. NIPR Symp. Antarct. Meteorites, 1, 173-184.
- [2] R. H. Jones (1994) Geochim. Cosmoshim. Acta, 58, 5325-5340.
- [3] M. Kitamura, M. Yasuda, S. Watanabe, N. Morimoto (1983) Earth Planet. Sci. Lett., 63, 189-201.

キーワード:輝石、Fe拡散、面欠陥、普通コンドライト、透過電顕 Keywords: pyroxene, Fe diffusion, planar defect, ordinary chondrite, TEM 火星のレオロジー構造の進化 Evolution of rheological structure of Mars

- *東 真太郎¹、片山 郁夫² *Shintaro Azuma¹, Ikuo Katayama²
- 1.東京工業大学地球生命研究所、2.広島大学理学研究科地球惑星システム学専攻
- 1.Earth-Life Science Institute, Tokyo Institute of Technology, 2.Hiroshima University

火星は地球と同じく主に岩石と金属から成る地球型惑星である。しかし、現在の火星には液体の水や生命は存在せず、そして地球において定常的な物質循環を支配するプレートテクトニクスが火星では働いていないことが分かっている[e.g., Solomatov and Moresi 1997]。これらのことから火星は地球と異なる進化の道を辿ってきたことが予想される。このような惑星の進化やテクトニクスを考察する際、重要な要因の一つとして、レオロジー構造が挙げられる。レオロジー構造は惑星内部の変形機構や強度を表わす。岩石レオロジーは温度や水、組成に強く依存するため、惑星内部に強いレオロジーの層構造を形成する[e.g., Burgamann and Dresen, 2008]。このレオロジー層構造が惑星のテクトニクス、対流様式を支配し、結果として惑星の進化に大きな影響を及ぼす。本研究では、熱史と水のリザーバーの進化を考慮した火星のレオロジー構造の時間進化を考察することが目的である。

レオロジー構造は温度や水に敏感である。本研究ではまず火星内部の温度構造を決定した。今回は比較的浅い部分(<100 km)に焦点を当て、熱生産(heat production)[Hahn et al., 2011]や、熱流量(heat flow)[Ruiz et al., 2011]を用いた熱伝導方程式と、放射性元素の濃度から、North Pole(低地)そしてSolis Planum(高地)における10億年ごとの温度構造を決定した。

この温度構造を基に、斜長石(地殻)[Rybacki and Dresen 2000; Azuma et al., 2014]と、かんらん石(マントル) [Karato and Jung, 2003; Katayama and Karato, 2008]の流動則を用いてレオロジー構造を決定した。過去の先行研究では、火星の塑性変形領域の岩石強度はpower-law creepの流動則から考察されているが[e.g., Grott and Bruer, 2008]、比較的温度が低く、応力の高い領域(<1000°C, >~400 MPa)では、Peierls mechanismが岩石のレオロジーを支配することが指摘されている[Tsenn and Carter, 1987]。本研究では、power-law creepだけでなく、このPeierls mechanism とdiffusion creepも考慮する。そして脆性破壊領域についてもByerlee's lawだけでなく[Byerlee, 1978]、粘土鉱物のような低い摩擦係数を持つ物質と水の効果も考慮に入れ[Morrow et al., 2000; Kubo and Katayama, 2015]、より正確なレオロジー構造を計算した。この計算されたレオロジー構造から、火星におけるそれぞれの時代のリソスフェアの強度を決定し、火星のレオロジー構造の進化について考察を行った。

本研究で計算されたレオロジー構造において、火星のモホ付近での変形はpower-law creepではなくPeierls mechanismが支配的であることがわかった。これはpower-law creepで予測された火星のリソスフェアの強度は過大評価されている可能性を示す。そして、どの時代においてもドライな条件よりウェットな条件のほうが、惑星のリソスフェアの厚さは小さく、強度が低くなることと、ドライな条件とウェットな条件ではリソスフェアの発達の速さにも大きな差が生まれる可能性が示された。さらに、最近の研究では、火星隕石の水素同位体比から、火星の水は40億年前にそのほとんどが失われた可能性が示されている[Kurokawa et al., 2014]。この水の進化も考慮に入れると、40億年前に火星のリソスフェアの強度は著しく高くなり、プレート境界の発達やプレートの運動、沈み込みは非常に難しい環境へと遷移したことが予想される。

キーワード:火星、レオロジー構造、進化

Keywords: Mars, Rheological structure, Evolution

シャーゴッタイト鉛同位体変動の新たな解釈: 火星不均質マントルと地殻同化作用の証拠 A New Interpretation of Pb Isotopic Variation of Shergottites: Evidence for Heterogeneous Mantle and Crustal Assimilation on Mars

*飛田 南斗¹、臼井 寛裕¹、横山 哲也¹
*Minato Tobita¹, Tomohiro Usui¹, Tetsuya Yokoyama¹

1. 東京工業大学大学院理工学研究科地球惑星科学専攻

1.Department of Earth and Planetary Sciences, Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology

Geochemical studies of shergottites (Martian basalts) based on the Rb-Sr, Sm-Nd, and Lu-Hf isotopic systems have provided clues to understanding of the geochemical evolution of Martian mantle and identification of the source reservoirs. On the other hand, the U-Pb isotopic systematics has been used to a limited extend for the shergottite petrogenesis, because it is generally difficult to discriminate the indigenous magmatic Pb component from secondary Martian near-surface components and terrestrial contamination. This study compiles and reassesses all the available Pb isotopic compositions of shergottites; the datasets include whole-rocks and mineral separates with acid leaching experiments.

Three geochemical groups of shergottites (enriched, intermediate, and depleted) have different Pb isotopic compositions, reflecting different $\mu(^{238}\text{U}-^{204}\text{Pb})$ values of their sources. The enriched and depleted shergottites individually exhibit distinct linear arrays in the $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}-^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ diagram, providing apparent isochron ages of ~4.1 Ga and ~4.3 Ga, respectively. These linear arrays in the Pb isotopic diagram are interpreted as reflecting either (1) a Pb-Pb isochron or (2) a mixing of two components with distinct Pb isotopic compositions. Four possibilities have been suggested to explain the linear variations in the Pb isotopic compositions of shergottites: (1a) Pb-Pb isochron representing a shergottite crystallization age, (1b) Pb-Pb isochron for the formation ages of the shergottite source reservoirs, (2a) mixing of a terrestrial Pb component, and (2b) mixing of Martian surficial Pb by alternation. However, these interpretations of the Pb isotopic variations are inconsistent with other isotopic systematics such as Rb-Sr, Sm-Nd, and Lu-Hf for shergottites.

We propose a new model for the shergottite Pb isotopic variations along with other geochemical evidence, in which the two linear arrays defined by the enriched and depleted shergottites represent assimilation of an ancient high- μ crustal component that has high $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}$ Pb ratios. Differences in the other ends of the linear arrays are interpreted as reflecting the geochemical heterogeneity of the Martian mantle (i.e. enriched and depleted mantle sources). These interpretations of the Pb isotopic variations are consistent with two models proposed by other geochemical signatures of shergottites, "crustal assimilation" and "mantle heterogeneity".

キーワード:火星、シャーゴッタイト、鉛同位体 Keywords: Mars, Shergottite, Pb isotope

ユークライト隕石リン酸塩鉱物のU-Pb年代・水素同位体分析

In-situ U-Pb dating and hydrogen analyses of apatite in the basaltic eucrites

*小池 みずほ¹、飯塚 毅¹、高畑 直人¹、佐野 有司¹
*Mizuho Koike¹, Tsuyoshi Iizuka¹, Naoto Takahata¹, Yuji Sano¹

1.東京大学

1.the University of Tokyo

Introduction: Water is one of the most important volatiles that determine the planetary environments (e.g. magmatic activities, climates and habitability). Despite its importance, questions concerning its origin, such as when and from where the water was supplied to the inner solar system have been poorly understood. Eucrites, a group of howardites-eucrites-diogenites meteorites (HEDs), are considered to be samples of the ancient crustal components from the asteroid 4 Vesta [1], which experienced planetary differentiation by ~5 million years after CAI [2]. The water records in the early differentiated bodies such as Vesta will provide us the insight to the source and the timing of water supply to the terrestrial planets. Igneous phosphates in the eucrites (e.g. apatite) may have preserved the magmatic water during the Vesta's crustal formation, as well as U-Pb chronological information. In this study, we conducted the in-situ U-Pb dating and the hydrogen analyses of apatite in the two basaltic eucrites, Agoult and Camel Donga. Samples: Agoult is an unbrecciated granulite, which experienced the strong reheating with partial re-melting [3]. The Pb-Pb age of its zircon and plagioclase are 4554 ±2.0 Ma [4] and 4532.4 ±0.8 Ma, respectively [5]. Camel Donga is a monomict breccia with abundant Fe metal (~2wt%), associated with the later reduction of igneous phases [6]. The Pb-Pb age of its zircon is 4531 ±10 Ma [7], younger than those of Agoult and other eucrites. By SEM-EDX observation of the polished sections, we identified several euhedral to subhedral apatite grains (20-100µm) in Agoult and anhedral apatite grains (10-200µm) in Camel Donga.

<u>Analyses:</u> Both U-Pb and hydrogen analyses were conducted using NanoSIMS 50 at AORI, UTokyo. The sample sections were first baked at \sim 100C in the NanoSIMS air-lock overnight and then kept in the vessel at < 5E-9 torr for 1 week, to remove the adsorbed water. The previously established NanoSIMS analytical methods of U-Pb were applied [8]. For hydrogen analyses, negative secondary ions of H, D, 12 C and 18 O were collected to calculate water contents and D/H ratios. The background level of hydrogen is \sim 56 ppm as H_2 O.

Results & Discussion: The Agoult apatite has concordant ²³⁸U-²⁰⁶Pb and ²⁰⁷Pb-²⁰⁶Pb ages at 4476 ±160 Ma and 4486 ±61 Ma, respectively. The total Pb/U age is 4523 ±13 Ma, significantly younger than Agoult zircon but consistent with the plagioclase and Camel Donga zircon. It is suggested that these younger minerals may have recorded the same reheating event at ~4523 Ma or the slow cooling in the Vesta's crust. The Camel Donga apatite has U-Pb and Pb-Pb ages at 4478 ±86 Ma and 4474 ±83 Ma, indicating it may have the same thermal records to that of Agoult apatite. The H₂O contents of them are < 100 ppm for Agoult and < 1,000 ppm for Camel Donga. Though their D/H ratios cannot be determined due to the low water contents, such dry apatite is consistent with the reductive conditions, previously estimated from the Agoult zircon [4] and Camel Donga metal [6]. Our results suggest that Vesta's crust, at least locally, was depleted in water at ~4523 Ma.

Refs: [1] McSween et al. (2013) MaPS 48, 2090-2104. [2] Srinivasan et al. (1999) Sci. 284, 1348-1350. [3] Yamaguchi et al. (2009) GCA 73, 7162-7182. [4] Iizuka et al. (2015) EPSL 409, 182-192. [5] Iizuka et al. (2013) LPSC abst. 1907. [6] Palme et al. (1988) Meteoritics 23, 49-57.

[7] Zhou et al. (2013) GCA 110, 152-175. [8] Koike et al. (2014) GJ 48, 423-431.

キーワード:ユークライト、含水量・水素同位体比、アパタイト、ウランー鉛年代、NanoSIMS Keywords: eucrite, water contents & hydrogen isotopic ratios, apatite, U-Pb chronology, NanoSIMS 集積岩ユークライト中に含まれるQuartz及びTridymiteの鉱物学的研究 Mineralogical study of quartz and tridymite in cumulate eucrites

*大野 遼¹、竹之内 惇志¹、三河内 岳¹
*Haruka Oono¹, Atsushi Takenouchi¹, Takashi Mikouchi¹

- 1. 東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻
- 1.Department of Earth and Planetary Science, The University of Tokyo

はじめに:シリカ鉱物は地球では地殻を構成する主要な造岩鉱物の一つで、様々な温度圧力条件によって23種以上の多形を持つことが知られている [Sosman, 1965]。地球外物質中ではシリカ鉱物の産出は多くないが、いくつかの異なる多形(α-quartz, tridymite, cristbalite など)として存在することが報告されている。しかし、多くの場合、シリカ鉱物としてのみ記載されるだけで、具体的な鉱物種まで言及されることは稀である。地球外物質中のシリカ鉱物で、最も普遍的に存在するのはTridymiteであるが、単斜晶系と直方晶系が主に存在しており、地球外物質中に見られるものはほとんど単斜晶系である [Kimura et al., 2006]。高温ではこれら両者とも六方晶系であるが、単斜晶系のものは、冷却過程でいくつかの異なる直方晶系を経ることが知られており、その転移過程や結晶構造の関係は非常に複雑である [Graetsch and Florke, 1991]。このように、シリカ鉱物は多様な多形を持つが、相安定関係を用いた議論は地球外物質中のシリカ鉱物についてはほとんど行われていない。本研究では、3つの集積岩ユークライト中のシリカ鉱物に着目し、その岩石の冷却過程や形成環境とシリカ鉱物間の転移速度について考察を行った。

試料・手法: 試料には3つの集積岩ユークライト(Moore County, Moama, Y980433)を用いた。光学顕微鏡と SEMによる観察およびEPMAによる元素マッピングによりシリカ鉱物の位置を特定し、その後、EBSD像解析と顕微 ラマン分光によってシリカ鉱物の相同定を行った。

結果・考察:Moore CountyとMoamaにはTridymiteのみが含まれていたが、Y980433にはTridymiteとQuartzが存 在していた。Moore CountyのTridymite(すべて単斜晶系)は他の隕石に比べてサイズの大きいもの(~3 mm) が複数含まれていた。Moore Countyは、一度990 ℃から0.00016 ℃/年で730 ℃まで徐冷された後、930℃ まで再加熱され、その後、0.3 ℃/yrで730 ℃まで急冷されたと見積もられている [Miyamoto et al., 1992]。他の隕石よりも大きなTridymiteが存在したのは、第一段階の冷却速度が他の2つよりも遅かったためと 考えられる。Moama中のTridymiteは約0.5 mmの結晶が最大であり、それ以外は0.1 mm以下であった。多くの Tridymiteは、SEM観察によるとラメラ状の組織をしており、ホストは単斜晶系であったが、ラメラの部分は直 方晶系であった。Moamaは0.0004 ℃/年ほどの冷却速度と見積もられており [Harlow et al., 1979]、Moore Countyより冷却速度は少し速い。Moama中の直方晶系のTridymiteラメラは単斜晶系から直方晶系への冷却速度 の違いによる部分的な転移の可能性があるが、その成因ははっきりしない。Y980433中のTridymiteは自形 で、EBSDの結果によると、単斜晶系と六方晶系が存在したが、ラマン分光ではすべて単斜晶系であった。これ は、六方晶系のものは単斜晶系の結晶による双晶または連晶、あるいはEBSD像解析のフィッティングエラーと 考えられる。QuartzはY980433に存在するメルト脈の縁や輝石と斜長石の粒間などに確認できた。Quartzの粒形 は不定形をしており、Tridymiteとは明らかに異なる産状である。このことから、Quartzは例えば衝撃変成のよ うな二次的な過程により晶出した可能性がある。Y980433中のメルト脈は斜長石が一部マスケリナイト化してい ることなどから、ショックメルトと考えられる。

結論:以上のように集積岩ユークライト中に見られるTridymiteは結晶化末期に晶出したと考えられ、岩石の熱履歴に対応して異なった晶系で存在していることが明らかになった。衝撃などの外部からの影響を受けずに徐冷したと考えられているMoamaから2種類の異なった晶系のTridymiteがラメラ状の組織で確認できたが、これは転移速度に関係して形成された可能性がある。また、Y980433に見られるQuartzはどれも他形であったことから、衝撃溶融などの変成を受けて二次的に晶出したものであると考えられる。このように、シリカ鉱物を観察することで冷却速度や変成条件等が推測できることが期待されるが、シリカ鉱物、特にTridymiteは非常に複雑な多形を示し、単純に単斜晶系、直方晶系と言う分け方では済まない可能性があるため、さらなる結晶構造の解明が必要である。

キーワード:シリカ鉱物、ユークライト、冷却速度、転移、トリディマイト Keywords: silica minerals, eucrite, cooling rate, inversion, tridymite 始原的エコンドライトの起源解明に向けたNWA 6704の鉱物学的および同位体宇宙化学的研究 The origin of primitive achondrites inferred from a mineralogical and isotope cosmochemical study of NWA 6704

- *日比谷 由紀¹、飯塚 毅¹、小澤 一仁¹、山口 亮² *Yuki Hibiya¹, Tsuyoshi Iizuka¹, Kazuhito Ozawa¹, Akira Yamaguchi²
- 1.東京大学大学院理学系研究科、2.国立極地研究所
- 1.Graduate School of Science, The University of Tokyo, 2.National Institute of Polar Research

Introduction: NWA 6704 is an ungrouped primitive achondrite found in 2010. It's composed predominantly of low-Ca pyroxene, with less abundant olivine, feldspar, chromite, awaruite, sulfides and whitlockite. The U-Pb dating shows the crystallization age of 4563.75±0.41Ma (Iizuka et al., 2013). This ancient primitive achondrite provides unique insights into the differentiation of asteroids in the very early stage of solar system evolution. To better understand the formation processes of NWA 6704, we've conducted textural and mineral-chemical study of thin sections using SEM-EDS-EBSD and EPMA. Furthermore, we've determined Cr and Ti isotope compositions using MC-ICP-MS to clarify genetic relationships of this unique meteorite and other grouped meteorites. Results & Discussion: SEM images show that the texture is represented by aggregates of orthopyroxene (opx) megacrysts up to 1.56 cm in length ($Fs_{40-42}En_{53-57}Wo_{3-4}$) with finer interstices including olivine (Fa₅₀₋₅₃), chromite (Cr/(Cr+Al)~0.93), awaruite (~80wt% Ni), feldspar (Ab₀₁₋₀₃An₅₋₆Or $_{2-3}$) and whitlockite. Feldspars separated with each other share the same optical extinction position over up to 1 cm irrespective of its occurrence either as complete inclusions of or interstitial to opx megacrysts. Feldspars isolated in the megacrysts have apparently euhedral rectangular morphology, but the facets are controlled by crystallographic orientation of opx megacrysts. These observations suggest that opx crystals are actually "hollow" megacrysts so that many interstices are connected with one another. Although most olivines are subrounded and found in the interstices, Fe-rich olivine occurs as inclusions showing vermicular morphology in one place of each opx megacryst. Such vermicular olivine is considered to be the relict decomposition product of the precursor pyroxene through abrupt heating to cause incongruent melting (ca.>1300℃; Tsuchiyama et al., 1986) followed by rapid cooling, which is most plausibly realized by impact-induced heating. This is consistent with the abnormally large size of opx and its hollow morphology and we argue that the initial crystallization occurred under rapid cooling (ca.1-10² ℃/hr; Lofgren et al., 1980). On the other hand, later slow cooling is suggested by the existence of pigeonite containing thin augite exsolution lamellae and the relatively homogeneous mineral compositions. Using the geospeedometry based on Mg-Fe exchange between chromite and silicate phases (Fabriès, 1979; Ozawa, 1984), we estimate the cooling rate at 950-850 $^{\circ}$ C to be 10 $^{-4}$ -10 $^{-2}$ $^{\circ}$ C/hr. The olv-spl oxygen geobarometer (Ballhaus et al., 1991) gives $f0_2$ of FMQ-2.6.

Cr and Ti are successfully extracted with a new five-stage column chromatographic procedure. The Ti isotope analyses yielded ϵ^{50} Ti = 2.28±0.23, which is distinct from differentiated meteorites and ordinary and enstatite chondrites but within the range of carbonaceous chondrites (Warren et al., 2011). Given that the oxygen isotope composition of NWA 6704 is plotted near the fractionation line of CR chondrite (Irving et al., 2011), its carbonaceous chondritic ϵ^{54} Cr (Sanborn et al., 2013) and ϵ^{50} Ti even more likely support its genetic link with carbonaceous chondites. Our results have indicated that the presence of carbonaceous chondrite-like asteroid at about ≤ 3.55 Ma (after CAI formation; U-Pb age). This is consistent with preservation of ϵ^{26} Al in the undifferentiated parent asteroid at about T=2-3.5Ma (Sahijpal et al., 2007). This and the inferred thermal history suggest high internal temperature of the parent body owing to ϵ^{26} Al decay was augmented by impact to have

achieved abrupt heating up to above liquidus, followed by rapid cooling and later slower cooling owing to blanketing effect of impact ejectas pilled up on the parental body.

キーワード:始原的エコンドライト、NWA 6704、衝突加熱、Cr、Ti、安定同位体

Keywords: Primitive achondrite, NWA 6704, impact-induced heating, Cr, Ti, stable isotope

斜方輝石に富むロドラナイト、Yamato 983119の岩石鉱物学的研究

Petrological and mineralogical study of a orthopyroxene-rich lodranite Yamato 983119.

- *安武 正展^{1,2}、山口 亮^{1,2}
- *Masahiro YASUTAKE^{1,2}, Akira Yamaguchi^{1,2}
- 1.総合研究大学院大学、2.国立極地研究所
- 1.SOKENDAI, 2.National Institute of Polar Research

<u>Introduction</u> Primitive achondrites show achondritic textures, but have relatively chondritic bulk chemical features. Acapulcoites and lodranites are a group of primitive achondrites. They suffered few% to <20% partial melting. They are thought that formed in the same parent body which experienced various degree of heating [1]. Therefore they are suitable sample to better understand evolutionary history of a planetesimal.

Yamato (Y) 983119 was collected in Yamato Mountains, Antarctica by JARE39. This meteorite was classified into a lodranite [2]. Although its mg# (molar Mg/(Fe+Mg)) of pyroxene and olivine and O-isotopic compositions are similar to those of acapulcoites and lodranites, it is unusually rich in orthopyroxene (Opx) and poor in olivine. We examined petrology and mineralogy of this meteorite in detail and compared with other acapulcoites and lodranites.

Sample and Methods We analyzed one polished thin section of Y 983119. For comparison, we analyzed thin/thick sections of 3 acapulcoites (Acapulco, Y 74063, Y 981505) and 7 lodranites (Y 74357, Y 791491, Y 791493, Y 981619, Y 981670, Y 981725, Y 981988). These samples are observed by an optical microscope and FE-SEM (JEOL JSM-7100F) at NIPR. Elemental maps were obtained by an EDS-system (Oxford AZtec Energy) equipped with FE-SEM. Modal abundances of each sample were obtained from elemental maps by using of a software ImageJ (NIH). Sizes of the analyzed areas are from \sim 2 x 4 to 10 x 14 mm. We also performed fabric analysis to reveal lattice-preferred orientation (LPO) of Opx by using EBSD technique. Chemical compositions of constituent minerals were obtained by EPMA (JEOL JXA-8200).

Result Y 983119 has a coarse-grained texture (\sim 0.5-2.0 mm) and composed of Opx (73 vol. %) and plagioclase (14 vol. %), and minor kamacite and taenite (5 vol. %), olivine (4 vol. %), troilite (2 vol. %) and augite (2 vol. %), and traces of phosphate, chromite and schreibersite. Opx has a rounded or tabular shape and some grains have zigzagged rim. Most of them contain numerous augite inclusions (few tens of μ m in size) and thin lamellae. There is one rare augite inclusions partly surrounded by K, Al, Si-rich glass in Opx. Olivine and augite show an amoeboid shape. One olivine grain is penetrated by plagioclase and troilite. Plagioclase is distributed interstitially to olivine and Opx grains. Some plagioclase grains enclose olivine and Opx grains. EBSD analysis indicates that Opx grains are randomly oriented.

Compositions of mafic silicates are within the ranges of acapulcoites and lodranites: Opx (Wo_{2.3} En $_{94.2}$ Fs_{3.6}), augite (Wo_{45.4} En_{53.1} Fs_{1.5}) and olivine (Fa_{3.0}). However, the Mg/Mn ratios of Opx are significantly higher (molar Mg/Mn = 189) than the other samples we examined (molar Mg/Mn = ~100-120). Plagioclase has relatively anorthitic composition (Or_{1.7} Ab_{69.6} An_{28.7}) than those of the others (An₋₁₀₋₂₀).

We conclude that Y 983119 is classified into acapulcoites and lodranites clan but has unusually high abundance of Opx (73 vol. %) and low abundance of olivine (5 vol. %). This rock might have been cumulates crystallized from melt formed by larger degree of partial melting.

References [1] C. Floss (2000) Meteorit. and Planet. Sci., 35, 1073-1085 [2] Yamaguchi et al., (2012) Meteorite Newsletter, vol. 21

キーワード:プリミティブエコンドライト、アカプルコアイトーロドラナイト隕石、微惑星 Keywords: Primitive Achondrites, Acapulcoite-Lodranite Meteorites, Planetesimals