

特集「初期太陽系物質科学の最前線」

Acfer 094隕石における宇宙シンプレクタイトの存在度

阿部 憲一¹, 坂本 直哉², 坂本 尚義^{1,2}

2010年7月12日受領, 2010年11月4日受理.

(要旨) 宇宙シンプレクタイト(COS)は現在知られている太陽系物質の中で最も重い酸素同位体組成を持ち、太陽系初期の水に由来することが示唆されている。COSが原子数比でFe : O : S ≈ 4 : 4 : 1の特徴的な化学組成を保持していることを利用して、FE-SEM-EDSによりAcfer 094隕石の広範囲かつ高空間分解能なX線元素マッピングを行い、COSを探索した。1 mm四方の元素マップを7面取得し、1~260 μm²の大きさのCOSを66個同定した。COSの平均面積は32 μm²、個数存在度は9個/mm²であり、Acfer 094隕石マトリックスにおいて体積存在度521 ppmで普遍的に存在することが明らかになった。

1. はじめに

酸素は太陽系において3番目に存在度が高い元素で、固体物質においては最も存在度が高い元素である。また、酸素はいろいろな化合物を形成し、固体・気体・液体のすべての相に分配される。そのため、酸素同位体は太陽系の物質進化の最もよいトレーサーの一つだと考えられている。

酸素には質量数16, 17, 18の3つの安定同位体が存在し、天然ではそれぞれ99.757 : 0.038 : 0.205(%)の割合で存在している。酸素同位体の変化の割合は、地球の標準平均海水(SMOW)からの偏差を千分率(‰)で表したδ値 $\delta^{i}O = [(^{i}O/^{16}O)_{\text{試料}} / (^{i}O/^{16}O)_{\text{SMOW}} - 1] \times 1000$ (i = 17, 18)が一般的に用いられている。蒸発や凝縮などの熱力学が支配するプロセスにおいて、酸素同位体組成は質量差に依存し、縦軸にδ¹⁷O、横軸にδ¹⁸Oをとった3酸素同位体図上でその変化は傾き1/2の直線で表される。

隕石の主要な構成物であるCaやAlに富む難揮発性包有物(CAI)やコンドリュール、それらの間を埋めるマトリックス物質はこの地球型質量分別線から外れ、

傾き約1の直線で表される酸素同位体異常を示すことが分かっている。この傾き約1の直線は¹⁶O成分に富む端成分と、^{17,18}Oに富む端成分の2成分混合によって説明されている。これまでに¹⁶Oに富む物質は前述したCAIの他に、アメーバ状オリビン凝集物(AOA)などの星雲ガスからの高温凝縮物から見つかっているが[1]、^{17,18}Oに富む物質は特定されていなかった。

2007年に坂本らによって炭素質コンドライトAcfer 094隕石から発見された物質は3酸素同位体図上で隕石構成物の傾き約1の直線の延長線上に位置し、現在見つかっている太陽系物質の中で最も^{17,18}Oに富む極端に重い酸素同位体組成を持つ(δ^{17,18}O = +180‰)[2]。瀬戸らによる鉱物学的研究により、この物質は直径10~30 nm、長さ100~200 nmの柱状の磁鉄鉱(Fe₃O₄)と100~300 nmの大きさを持つワーム状の鉄ニッケル硫化物からなるシンプレクタイト構造をしていることが明らかにされ、宇宙シンプレクタイト(COS)と名付けられた[3]。この磁鉄鉱と鉄ニッケル硫化物は約1:1の割合で混ざり合っているため、COS粒子全体の原子数比はFe : O : S ≈ 4 : 4 : 1というユニークな化学組成を持つ。このような組成はCOSに特徴的で、他の隕石構成物からは見つかっていない。この物質は原始太陽系星雲のH₂O(水あるいは水蒸気)によって金属鉄又は硫化鉄が酸化されて形成され、

1. 北海道大学大学院理学院
2. 北海道大学創成研究機構
abeken@ep. sci. hokudai. ac. jp

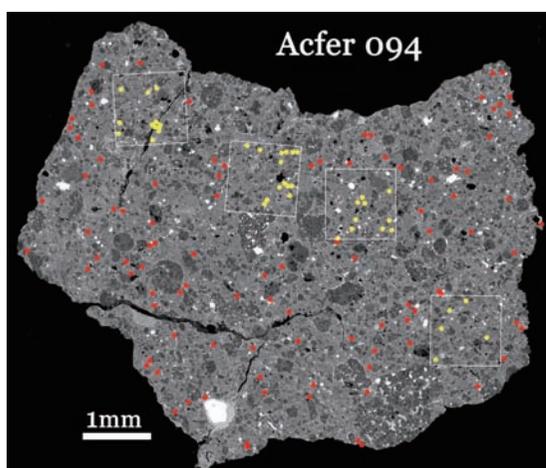


図1: Acfer 094隕石の反射電子像。白枠は1 mm四方のX線元素マッピング領域。赤丸は反射電子像のコントラスト観察により発見したCOS, 黄丸はX線元素マッピングにより発見したCOSを示す。

H₂Oの酸素同位体組成を反映するものと考えられている [2, 3]。

本研究では, Acfer 094隕石中のCOS粒子の存在度とサイズ分布を決定する事を試みた。これまでにCOSについては酸素同位体異常を利用した探索が行われてきたが, 同位体分析は広領域を分析するのに長時間を要するので, 存在度やサイズ分布のような統計学的研究に対してサンプル数を増やす事は難しく, 精度を上げられない。そこで本研究では, COSが持つ特徴的な化学組成に着目した。COSと同様の化学組成を持つ物質はすべて同位体異常を示すことが報告されているので [2], COSは化学組成による同定が可能である。そこで, X線元素マッピング法を用いてAcfer 094隕石の広範囲の系統的なCOSの探索を行い, その体積存在度と粒子サイズ分布を見積もった。

2. 広範囲高解像度X線元素マッピング法

本研究では炭素質コンドライトAcfer 094隕石の異なる2枚の研磨薄片を用いた (Acfer 094#1, Acfer 094#2)。薄片全体の大きさはそれぞれAcfer 094#1が23 × 17 mm, Acfer 094#2が8 × 5 mm (図1)である。

薄片観察およびCOSの探索にはエネルギー分散型X線分析装置(EDS, Oxford INCA Energy)が付属した電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM, JEOL JSM-7000F)を用いた。反射電子像は物質の平均原子番号

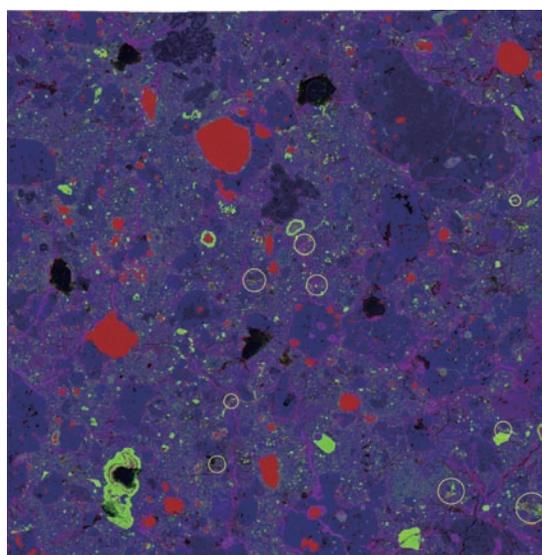


図2: Acfer 094隕石の1 mm四方領域のRGBカラー合成X線元素マップ。Feを赤, Sを緑, Oを青として合成している。青色はケイ酸塩鉱物又は酸化鉱物, 赤色は金属鉄, 黄緑色は硫化鉄鉱物に相当する。紫色の脈は地球上の風化で形成される水酸化鉄鉱物。COSは特徴的なオレンジ色に表示されるため発見することができる。黄丸は発見したCOSの位置を示している。

の差によりコントラストがつくため, COSは磁鉄鉱(Fe_3O_4)よりは明るく, 硫化鉄(FeS)よりは暗く見える。COSはこの反射電子像の微妙なコントラストの違いからも発見することはできる (図1赤丸)が, 人為的な見落としがあるため系統的な探索は困難である。そこで本研究ではX線元素マッピング法を用いた。X線元素マップは加速電圧15 kV, 照射電流10 nAの分析条件で取得された。電子顕微鏡像観察により発見した最小のCOSが同定できるように, X線元素マップは45 μm × 60 μm の領域を256 × 192ピクセルの画素で取得した。このとき, 同時に反射電子像も取得した。これらのマップの画素解像度は約0.2 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ に相当するが, 薄片内での電子線の拡がりのため, X線元素マップの実際の空間分解能は1 μm 程度である。この高空間分解能を保持したまま広範囲(1 mm × 1 mm)を分析するために, 同じ大きさのX線元素マップを432面取得した。1 mm四方に相当する領域のX線元素マップを取得するのに約20時間を要した。これは同じ面積を同位体分析した場合に比べ約10分の1の時間である。取得したX線元素マップの1ピクセルあたりのX線の積算時間は約2.3ミリ秒であった。得られたX

線元素マップはわずかに強度差があるものがあるため、Adobe Photoshopを用いてすべてのX線元素マップ間のレベル補正をした。その後、薄片におけるCOSの位置の同定を容易にするために、これらのX線元素マップを結合して1 mm四方のモザイクマップを作成した。X線元素マップの結合にはAdobe PhotoshopのPhotomerge機能を用いた。正確にマップを結合するために、画像のコントラストが最もはっきりしている反射電子像を最初に結合し、結合した各面の位置情報を保存したファイルを作成した。X線元素マップのモザイクマップはその位置情報ファイルを用いて反射電子像と全く同じ結合位置になるよう作成にした。

COS粒子を同定するために、COSを構成する元素であるFeとO、SのX線元素マップを用いた。これらのX線元素マップからFeを赤、Sを緑、Oを青としたRGBカラーの合成元素マップを作成した(図2)。そのFe-S-O合成元素マップにおいて隕石の大部分を構成しているコンドリュールやマトリックス物質などのケイ酸塩鉱物や酸化鉱物は青色、金属鉄は赤色、硫化鉄鉱物は黄緑色に見える。Acfer 094隕石は砂漠で発見された隕石であるため、地球上で風化を受けた時に形成される水酸化鉄鉱物(FeOOH)の脈が薄片の至る所に存在している。Fe-S-O合成元素マップ上でこの水酸化鉄鉱物は紫色に見える。また、水酸化鉄鉱物と似た元素で構成されている磁鉄鉱(Fe_3O_4)は、Acfer 094隕石における存在度は極めて低いながらも存在しており、マップ上で水酸化鉄鉱物に比べ少し赤い紫色に見える。一方、COSは特徴的なオレンジ色に見え(図3(b))、他の物質から明確に区別することが可能である。COSを同定するために、マップから発見したすべてのCOS粒子に対してX線スペクトルを取得し、すでに報告されているCOS [2]の化学組成を持つ事を確認した。X線スペクトルを取得する際に、硫化鉄鉱

物と水酸化鉄鉱物の境界付近からはCOSのスペクトルと似たものが得られるため注意が必要である。

同定されたそれぞれのCOS粒子に対し、10~50 nmの画素解像度を持つ反射電子像を取得し粒子面積を計算した。硫化鉄鉱物を伴っているCOS粒子は、反射電子像にFe-S-O合成元素マップをオーバーレイしたイメージからCOS領域の境界を定め、硫化鉄鉱物を取り除いた領域を1個のCOS粒子として面積を算出した(図3)。本研究では、COS粒子は不規則な形状をしているので、この面積値を求めることによりCOS粒子サイズと対応させることにする。

COSはマトリックス中に存在しているが、1 mm四方のFe-S-O合成元素マップ中にはコンドリュールやCAIなどの大きな隕石構成物や、それらの鉱物破片も含まれている。Acfer 094隕石は特に角礫岩化された隕石であるため、1 mm四方のマップにおけるマトリックス領域が占める割合には変動があり、COSの存在度を算出する時にマトリックス領域で規格化する必要がある。そこで、すでにAcfer 094隕石のマトリックス存在度を見積もっているNewtonら [4]と同様の定義を用いて50 μm より小さい物質をマトリックス物質とし、マップ中のマトリックス存在度を見積もった。マップ中から50 μm 以上の物質を除外するために反射電子像およびFe-S-O、Mg-Ca-Al合成元素マップを用いた。Fe-S-O合成元素マップは金属鉄や硫化鉄鉱物を、Mg-Ca-Al合成元素マップはケイ酸塩鉱物の形状をトレースするのに有効である。

3. Acfer 094 隕石におけるCOSの存在度

Acfer 094隕石で1 mm四方のX線元素マップを7領域取得し、合計66個のCOS粒子を同定した。取得したすべての1 mm四方のX線元素マップからCOSは必ず発見され、1 mm四方のX線元素マップ1領域におけるCOSの個数存在度は最も多い領域で15個、最も少ない領域で5個であり、1領域あたりに平均9個のCOS粒子が含まれていた。同定したCOS粒子の最小面積および最大面積は、それぞれ0.9 μm^2 と261.6 μm^2 であり、本研究で用いたX線元素マップの空間分解能にほぼ等しい面積のCOS粒子まで発見された。図4に同定したCOS粒子の面積分布を示す。ヒストグラムは小さいCOS粒子ほど指数関数的に増加してい

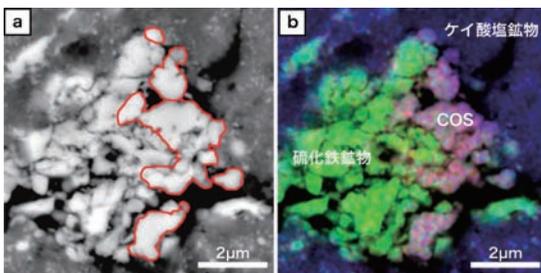


図3: COSの反射電子像(a)とFe-S-O合成X線元素マップ(b)。
(a)の赤線はCOS粒子を示している。

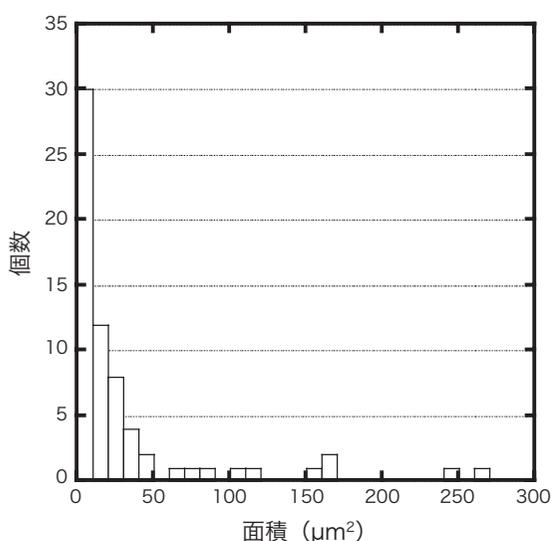


図4: COS粒子の面積分布. 粒子面積が小さくなるほど個数が指数関数的に増加している.

るように見える, 同定したCOS粒子の平均面積は $32.4 \mu\text{m}^2$ であった.

7 mm^2 のX線元素マッピング領域におけるマトリックス領域は 4.11 mm^2 と計算された. これはマトリックスの存在度が59%であることに相当する. 大きなコンドリュールが多数含まれているマッピング領域が2領域あるため, [4]で報告された63%に比べわずかにマトリックス存在度が低くなっている. マトリックスで規格化したCOSの体積存在度は $521 \pm 64 \text{ ppm}$ と計算され, COSはAcfer 094隕石マトリックス中に普遍的に存在していることが分かった.

4. COSがAcfer 094隕石のみから発見される原因

本手法によりCOSはAcfer 094隕石1 mm四方の領域からは普遍的に発見された. しかし, 他の炭素質コンドライトから同様の手法を用いてCOSの探索を行っているが, 現在までに発見されていない [5]. 何故Acfer 094隕石からしかCOSは見つからないのだろうか. これには(1) Acfer 094隕石以外には元々COSが無かった, (2) COSは他の隕石にも元はあったが, 減少した(無くなった)の2つの可能性が考えられる. ここからはそれぞれの可能性について考察する.

(1)については, Acfer 094隕石の特殊性が考えられ

る. 炭素質コンドライトは隕石母天体の形成領域や時期を反映した原材料の違いに由来すると考えられている8つの化学的グループに分類され, それには全岩化学組成と全岩酸素同位体組成が一般的に用いられている. しかし, Acfer 094隕石は, 全岩化学組成はCMコンドライト [6, 7], 全岩酸素同位体組成はCOコンドライトに類似した特徴を持ち [8], どの化学的グループにも分類されていないユニークな隕石である. 従って, Acfer 094隕石は他の隕石とは異なる特別な隕石であり, COSはAcfer 094隕石に固有の物質である可能性が考えられる.

(2)については, Acfer 094隕石の始原性が考えられる. 走査電子顕微鏡および透過電子顕微鏡によるマトリックスの詳細な研究から, Acfer 094隕石のマトリックスには隕石母天体での水質変成作用で形成されると考えられている層状ケイ酸塩鉱物がほとんど含まれず (1 vol%以下), 典型的に $200 \sim 400 \text{ nm}$ 程度の大きさを持つフォルステライト組成のカンラン石やエンスタタイト組成の輝石, 硫化鉄鉱物, そして大量のアモルファス物質 (40 vol%)を含んでいることが報告されている [9]. 組織や化学組成から, このアモルファス物質は分子雲又は太陽系星雲からの凝縮物であり, FeO成分に乏しいケイ酸塩鉱物は太陽系星雲中でアモルファス物質からの結晶化又はアニーリングにより形成されたことが示唆されている. ALHA77307隕石もマトリックスにアモルファス物質を含んでいることから [10], Acfer 094隕石と同程度に始原的だと考えられているが, 近年, 始原的な隕石のさらに詳細な分類により低度の熱変成作用を受けていることが示唆されている [11]. また, Acfer 094隕石マトリックスには他の隕石に比べて高いプレソーラー粒子の濃集が報告されている [e.g., 4, 12]. 以上の特徴からAcfer 094隕石は隕石母天体での水質変成や熱変成の作用を受けた証拠が無く, 太陽系初期の情報をよく保存した最も始原的な隕石の1つだと考えられている [e.g., 4, 9]. 従って, COSが見つまっているAcfer 094隕石は他の隕石に比べて“超”始原的であり, 他の隕石では水質変成や熱変成などの二次作用によってCOSが破壊されてしまったために発見されないという可能性が考えられる. この場合, COSは高度に始原的な隕石を識別するよい指標になると考えられる.

現時点で(1)と(2)のどちらかを判断することはでき

ないが、Acfer 094隕石が特別な隕石であるという他の特徴に乏しいことから、(2)の方がもっともらしいように思われる。COSは現在までにAcfer 094隕石以外から発見されていないことから、他の隕石におけるCOSの存在度はかなり低いことが予想される。そのため、Acfer 094以外の隕石について本手法を用いてマトリックス部分の分析面積をさらに増やしていく必要がある。

5. おわりに

本研究で用いた広範囲高解像度X線元素マッピング法により、Acfer 094隕石の7 mm²の領域から1~260 μm²の大きさを持つCOSを合計66個同定した。同定したCOSは平均面積32.4 μm²、個数存在度9個/mm²であった。マトリックスで規格化した体積存在度は521 ppmで、Acfer 094隕石マトリックス中に普遍的に存在していることが分かった。この手法で得られた元素データはCOSの探索だけでなく、他にもプレソーラー SiCや炭酸塩鉱物などの特徴的な化学組成を持つ物質の探索にも活用することができる。

現在、我々が手に入れることができる隕石物質は、たまたま地球に落ちて来たものだけである。その中であって、Acfer 094隕石のように太陽系初期の情報を多く保存している高度に始原的な隕石は非常に希少であり、同じような隕石が落ちてくる可能性は極めて低いだろう。今後のサンプルリターンに期待したい。

謝 辞

Krot, A. N.博士には大変貴重なAcfer 094隕石薄片を提供して頂きました。また、投稿原稿を丁寧に査読して頂いた木村眞博士、本記事の執筆機会を与えて下さった橘省吾博士にこの場をお借りして深く感謝の意を申し上げます。

参考文献

- [1] Clayton, R. N. et al., 1973, *Science* 182, 485.
- [2] Sakamoto, N. et al., 2007, *Science* 317, 231.
- [3] Seto, Y. et al., 2008, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72, 2723.
- [4] Newton, A. et al., 1995, *Meteoritics* 30, 47.
- [5] 阿部ら, 2008, 連合大会, P137-008
- [6] Wlotzka, F. 1991, *Meteoritics* 26, 255.
- [7] Spettel, B. et al., 1992, *Meteoritics* 27, 290.
- [8] Bischoff, A. et al., 1991, *Meteoritics* 26, 318.
- [9] Greshake, A., 1997, *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 437.
- [10] Brearley, A., 1993, *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 1521.
- [11] Kimura, M. et al., 2008, *Meteoritics & Planetary Science* 43, 1161.
- [12] Floss, C. and Stadermann, F. 2009, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73, 2415.