

「2014年度最優秀発表賞受賞論文」

TEMによる三次元観察から探るGEMSの起源

松野 淳也¹, 土山 明¹, 三宅 亮¹, 中村 圭子²,
MESSENGER Scott²

2015年4月13日受領, 2015年4月22日受理.

(要旨) 彗星塵に存在するGEMSは太陽系初期に存在した非晶質固体微粒子であるが, その起源・形成過程は議論中である. これらに制限を与えることを目的とし, 本研究ではGEMSの三次元観察を行った. 結果, 複数のGEMSがクラスターをつくっている様子が確認され, 金属鉄・硫化鉄の包有物の数は1つのものや複数のものなど様々であることがわかった. またGEMSの外形が明瞭に確認できるものや, その境界が不明瞭であるものが確認できた. 凝縮実験でも金属鉄包有物をつつまたは複数含む球形の非晶質珪酸塩が生成しており, GEMSは凝縮物であることが示唆され, クラスター中で外形が不明瞭な粒子は弱い変成の影響であると考えられる.

1. はじめに

宇宙空間には広くダストと呼ばれる固体微粒子(典型的には100 nm程度)が存在しており, 進化末期の赤色巨星や超新星爆発が放出する高温のガスが冷やされる際に形成されると一般的に考えられている. ダスト候補物質の分光データ[e.g., 1]と天文観測を比較することで, 珪酸塩ダストは星周領域では90%以上[2]が, 星間空間では98%以上[3]が非晶質であることが示唆される. このような珪酸塩ダストは初期太陽系にも広く存在したと考えられており, 惑星形成の出発物質と考えられている[e.g., 4].

一方, 彗星は太陽系外縁部の低温領域で形成された天体であるため, 初期太陽系に存在していたダストを現在まで保持していると考えられており, 太陽系の物質進化を考えるには重要な天体である. 実際に, 彗星由来と考えられる惑星間塵(成層圏中で捕獲される10 μm 程度の宇宙塵のうち, ほぼコンドライト組成で多孔質なタイプの惑星間塵でCP-IDP, chondritic porous interplanetary dust particleと分類されるもの)中には

太陽系の最も始原的な物質の一つと考えられているGEMS (glass embedded with metal and sulfides) と呼ばれる直径100-500 nmの非晶質珪酸塩ダストが普遍的(およそ50 wt%)に存在している(図1). GEMS粒子は5-50 nmの金属鉄や硫化鉄からなる包有物を含み, その平均化学組成は太陽組成よりもSiに富み, 個々の粒子のバルク組成はばらつきが大きいという特徴を持つ[5]. 非晶質珪酸塩からなるサブミクロン粒子という鉱物学的特徴に加え, その赤外スペクトルが星間ダストのものとよく合致する事から[6], GEMSは星間ダストの生き残りではないかと唱えられ, 天文分野において広く受け入れられてきた. GEMSの中には10 nm程度の微小結晶が含まれており, その外形がGEMSの外形とよく一致するという報告もあることから, GEMSは星間空間で結晶が非晶質化したものだという考えもある[7]. 一方で, GEMSの大多数は初期太陽系の高温ガスの凝縮物であるという説も提唱されている[5]. このモデルでは, 大多数(全体の94%)のGEMSは太陽系の酸素同位体組成を持つこと, またGEMSの硫化鉄はGEMS表面にのみ存在しているようにみえることから, 原始太陽系星雲において, 高温ガスからforsterite (Mg_2SiO_4)や金属鉄といった平衡凝縮理論における高温凝縮物が先ず凝縮し, その残渣で

1. 京都大学大学院理学研究科

2. NASA ジョンソンスペースセンター

jmatsumo@kueps.kyoto-u.ac.jp

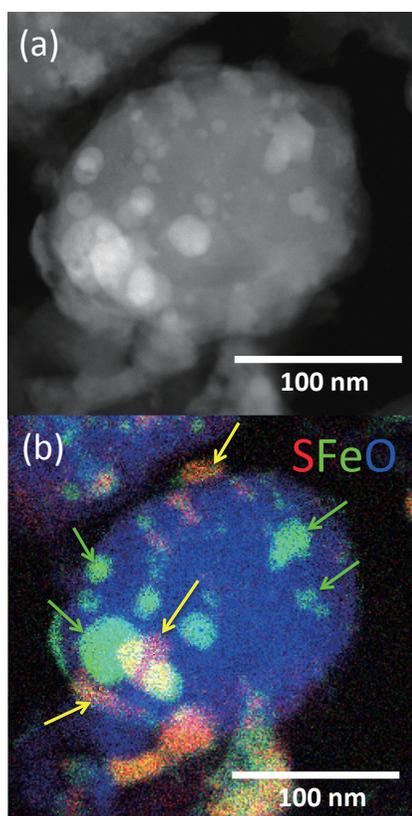


図1：Cluster CP-IDP L2036AA10cluster4中のGEMSのSTEMによる二次元観察。(a)HAADF-STEM像。輝度が明るいほど、重い元素を含むことを意味する。(b)：(a)の元素組成像。赤、緑、青がそれぞれS、Fe、Oに対応。緑の矢印は金属鉄、黄の矢印は硫化鉄に対応。

あるSiに富むガスから金属鉄を含む非晶質珪酸塩が凝縮し、さらに低温でその粒子表面付近に存在した金属鉄がガス中の硫黄と反応することによってGEMSは形成されたと考えられている。

またGEMSは彗星塵中だけにみられるのではなく、最近では極めて始原的な炭素質コンドライトの水質変成をほとんど受けていないマトリックスから類似した組織をもつものが報告されている[8]。さらに、わずかに水質変成を受けたマトリックス中にもGEMSを水質変成実験したときに特徴的にみられる組織と類似した組織が見つかった[8,9]。このことは、かつてGEMSは少なくとも一部の炭素質コンドライト母天体形成領域から彗星形成領域までの初期太陽系に広く存在した極めてありふれた始原物質であるということを示唆し、初期太陽系での物質進化を考える上でも鍵

となる物質である。

このようにGEMSは太陽系形成初期の記憶をとどめる天文学的にも惑星科学的にも極めて重要な物質であり、GEMSの起源・形成過程を絞り込むことによって原始太陽系星雲や星間空間での環境に関する情報(高温ガスの冷却時間や宇宙線照射時間など)が引き出せるであろうと期待される。また若い星の星周で起きているとされるカンラン石や輝石などの非晶質珪酸塩からの結晶化[e.g., 1,2,10]においても重要な物質で、GEMSはその出発物質の候補と言える。先に述べた二つの形成過程・起源論に制約を与えるため、電子線トモグラフィーによる三次元観察を行った。従来のIDPs中のGEMSの組織観察は透過型電子顕微鏡(TEM, transmission electron microscope)を用いた二次元観察にとどまっている。しかしながら、切片の厚みに対して十分に大きいわけではないGEMSの組織(包有物の空間分布、形状など)をもってその形成過程を議論するには、従来の二次元の投影像だけでは不十分であると言わざるを得ない。そこで本研究ではGEMSの起源と形成過程に制約を与えるため、電子線トモグラフィーによる三次元観察を行った。

2. GEMSの三次元観察

2.1 電子線トモグラフィー

CT(computed tomography, コンピューター断層撮影法)とは、物体をある軸の回りに180度回転させながら撮影した透過像を再構成し、物体内部の組織を取得する撮像・分析手法である。近年では放射光X線を用いたX線CTによりはやぶさ粒子の形状や内部組織を非破壊で分析した例がある[11]が、さらに粒径が小さいGEMSのようなサブミクロンサイズの微粒子に対しては空間分解能(約40 nm/画素)が不十分である。そこで本研究ではTEMの電子線を用いたCT撮影(電子線トモグラフィー)をGEMSに対して行い、その形状や内部組織を評価した。また本手法では3次元構造が得られるだけでなく、二次元観察では試料厚み(通常70 nm)により制限されていた空間分解能がTEM透過像の画素サイズ(数 nm)程度まで上げることが原理的には可能になるため、ナノメートル単位での不均一性をもつGEMSには極めて有効な観察手段といえ

る。

ところで通常の超薄切片を用いた電子線トモグラフィーでは、試料の回転角度が大きくなるとホルダーや超薄切片をマウントしているグリッドが電子線を遮るため180度の回転角で透過像を取得することはできず、回転範囲は約 $\pm 65^\circ$ 程度に制限されてしまう。この場合でも再構成し一連のCT像を得ることができる(不完全トモグラフィー)[12]が、取得されたCT像には偽像が出現し、また電子ビームの照射方向に像が伸びるため、三次元形状の評価が厳密には行えないという問題が生じる。

2.2 完全トモグラフィーの為の試料作成

本研究ではこの問題を解決するための手法開発を行い、完全トモグラフィーによるGEMSの三次元観察を行った。京都大学大学院理学研究科に設置してあるTEM(JEM-2100F, JEOL)を用い、明視野透過顕微鏡法(BF-TEM)、および高角散乱環状暗視野走査透過顕微鏡法(HAADF-STEM)法により透過像を取得した。またTEMに搭載されているEDS (energy dispersive spectroscopy, エネルギー分散型分光法: JED-2300T,

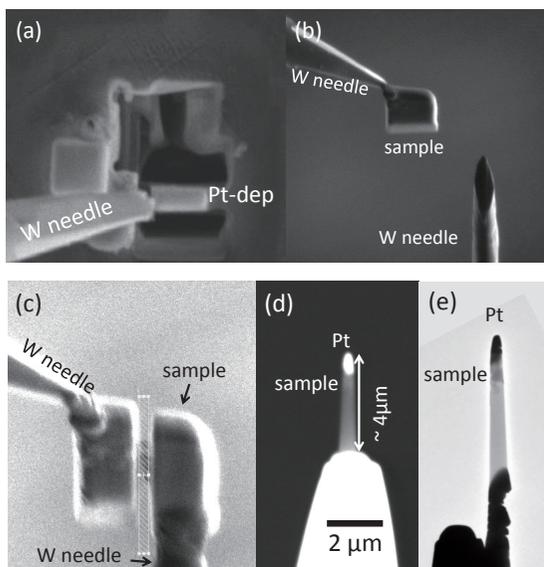


図2：完全トモグラフィー用の試料準備方法。(a)樹脂埋めしたIDP試料断面をFIBにより彫り、W針で引き上げる。試料表面にはビーム照射保護用のPt膜で覆ってある。(b)引き上げた試料を別のW針に載せ替える。(c)試料サイズをFIBにより整え、針状に削る。(d)完成した針状試料の後方散乱電子像。高さは約 $4\ \mu\text{m}$ 、太さは試料部で約 $400\ \text{nm}$ 。(e)図(d)のBF-TEM像。

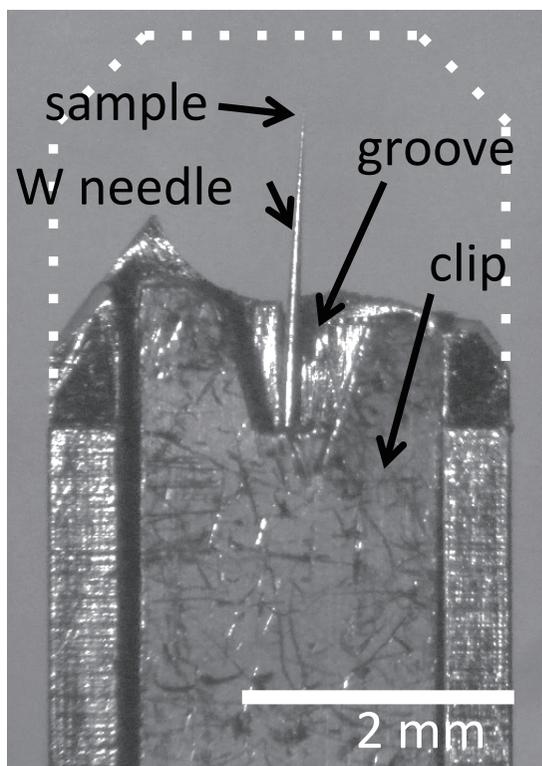


図3：試料を載せたW針をTEMホルダーに装着した様子(光学顕微鏡像)。通常のTEMホルダーを用いると高傾斜角度においてホルダーの縁が影となり電子線を遮るため、ホルダー先端部を切断してある。なお図の垂直方向中央部が電子線トモグラフィーの回転軸となる(W針と回転軸はおよそ一致する)。

JEOL)を用いて組成分析を行った。

まず樹脂に埋めた彗星塵(cluster CP-IDP)の断面をFE-SEM(field emission scanning electron microscope, FE-SEM; JSM-7001F, JEOL)で観察し、三次元観察をおこなう領域を決めた。次に集束イオンビーム(focused ion beam, FIB; Quanta 200 3DS, FEI)を用いて、観察領域の周囲を彫り込み、あらかじめ電解研磨法にて先端を約 $5\ \mu\text{m}$ まで尖らせたタンゲステン(W)針により引き上げた(図2(a))。なおFIBのガリウム(Ga^+)イオンによる照射ダメージを抑えるため、試料表面にはプラチナ(Pt)薄膜を堆積させた。この試料を別のW針に載せ替え(図2(b))、形状を整えた後、FIBを用いて先端部分の観察領域約 $400\ \text{nm}$ の太さになるまで加工した(図2(c))。詳細な加工条件は、文献[13]を参照されたい。

このようにして作成した針状試料(図2(d),(e))を、

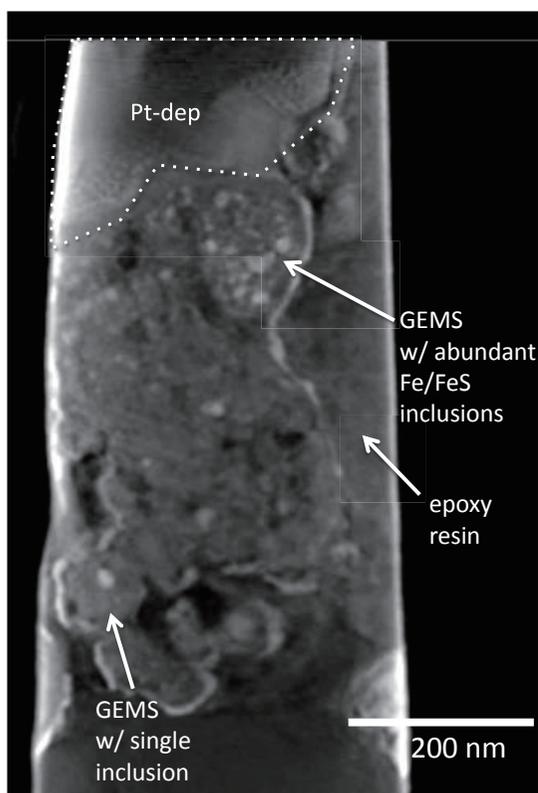


図4：Cluster CP-IDP L2036AA10 cluster4の針状加工試料のHAADF-STEMによる完全トモグラフィーのCT像。エポキシに埋まった多数のGEMSが確認できる。多数の包有物を含むGEMSや、包有物をつつしか含まないGEMSが見られる。試料上方のPtはFIB加工時に堆積させたもの。

先端部を切断加工したTEMホルダーに装着した(図3)。このホルダーは高傾斜角度においても、通常のTEMホルダーのようにホルダー縁が電子線を遮ることはないように設計されている。このようにして透過像を回転角度約 $\pm 90^\circ$ の範囲で取得することで、完全トモグラフィーによるCT像を得ることに成功した。

2.3 完全トモグラフィーによる観察

Cluster CP-IDP (L2036AA10 cluster4)中のGEMSの観察を図4に示す。図4はHAADF-STEMで撮影した透過像をもとに再構成したCT像で、3次元の画素(ボクセル)サイズは2.443 nmである。試料中には多数のGEMSがクラスターを作って存在していることが確認できた。なお球状や、やや楕円形状のGEMSの外形が確認できる粒子もあれば、各粒子の境界が不明瞭なものもあった。またGEMSの包有物の数も各

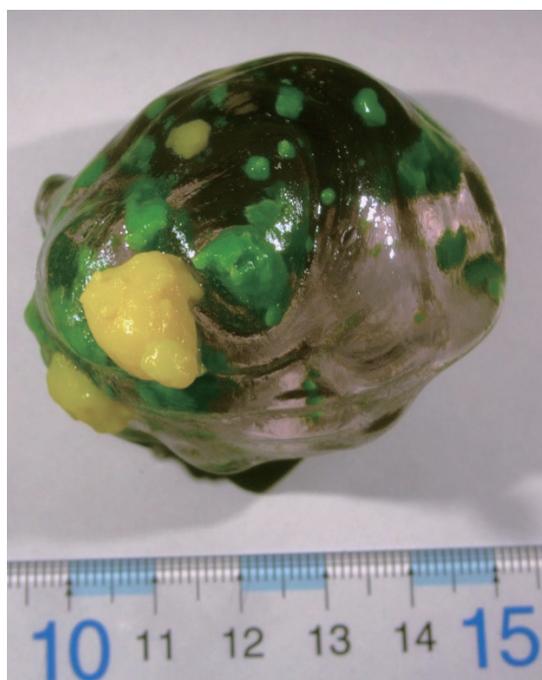


図5：3Dプリンターで約30万倍に拡大出力した図1のGEMSの模型。HAADF-STEM-CT像と元素組成図(図1(b))をもとにGEMSの外形、金属鉄、硫化鉄を抽出し、それぞれ透明色、緑色、黄色の紫外線硬化型液体ポリマーを用い造形した。(カラー図は電子版のみ)

GEMSでばらつきがあることが確認でき、複数の包有物を持つ粒子や、観察した倍率においては包有物がひとつしか確認できないGEMSもあった。なおこの針状試料の直径は観察部で約400 nmと電子線が十分に透過するにはやや大きい。樹脂部とGEMSの珪酸塩部分のコントラスト差がつきづらく、各々のGEMSの外形抽出や各包有物の相同定は行えなかった。今後、より細かい試料を作成することで、これらの分析が可能になると考えている。

2.4 3次元プリンターによる造形

このようにして得られた3次元構造の理解を容易にするには、3Dプリンターを用いた造形が有効である。今回用いた3Dプリンター(Connex3, ストラタシス・ジャパン)では、紫外線により硬化する液体ポリマーを噴出し即座に紫外線ランプで硬化させレイヤーを重

ねることで、その3次元構造を忠実に造形できる。図1に示すcluster CP-IDP (L2036AA10 cluster4)の超薄切片中のGEMSに対してHAADF-STEMによる電子線トモグラフィーを行って得られたCT像を、拡大出力した(図5)。この模型では、非晶質珪酸塩の部分は無色透明ポリマーで作っているため、GEMSの包有物である金属鉄(緑色)や硫化鉄(黄色)を見ることができ、硫化鉄がGEMSの表面に存在するのに対し、金属鉄はGEMSの内部に存在する様子が確認できた。今回みられた包有物の分布は、GEMSの硫化物は金属鉄が硫黄を含むガスと反応して硫化したものであるとする先行研究のモデル[5]と調和的である。

3. GEMSの形成過程・起源

先行研究[5]ではGEMSが初期太陽系に存在した高温ガスからの凝縮物であるというモデルを提案しているが、GEMSが高温ガスから生成されることを再現する実験は今までに報告されていない。室内実験によりGEMSを再現することは極めて重要であり、我々の研究チームはGEMSを再現するための凝縮実験も行っている[14]。東京工業大学(現在は九州大に移設)の誘導熱プラズマ装置(induction thermal plasma, ITP)[15]を用いたGEMS平均組成の高温ガスの凝縮実験により、直径約100 nmの球状の非晶質珪酸塩中に直径10-30 nm程度の金属鉄粒子を1つまたは複数包有する粒子が合成された。特に、金属鉄は非晶質珪酸塩内部に分布するのに対し、硫化鉄は非晶質珪酸塩表面に分布していた。この粒子は先行研究で報告されているGEMSの鉱物学的特徴(含まれる鉱物相、粒子サイズなど)や赤外線スペクトルとよく似ていることから、高温ガスの凝縮によりGEMSが再現できたと結論づけた[14]。今回行ったGEMSの三次元構造観察結果もこの凝縮実験生成物の特徴とよく一致(特に金属鉄・硫化鉄の空間分布)したことから、GEMSが高温ガスから凝縮したという形成モデル[5]に矛盾がない。

先に述べたように、今回三次元で観察したGEMSのクラスター中には個々の粒子形状が不明瞭な部分もあれば、球～楕円形状の外形が確認できる粒子もあり、その粒子の金属鉄・硫化鉄の包有物の数は1つのものもあれば複数の物もあった。これらの特徴は、凝縮実験の合成物は球形で金属鉄包有物の数は1つまたは複

数である[14]という特徴と類似している。このことは、球～楕円形状の外形のGEMSが高温ガスから凝縮したGEMSの一次粒子であり、個々の粒子の外形が不明瞭になっている部分は、凝縮した複数のGEMS一次粒子がお互いに何らかの弱い変成(熱変成など)を受けたということを示唆する。この変成が惑星間塵の母天体(彗星)上で局所的に起こったものなのか、あるいは母天体に集積する前に、弱い変成を受けたGEMSクラスター上に変成を受けていないGEMS一次粒子が付着したものなのかは今のところわからないが、いずれにせよ、GEMSクラスターの表面構造はGEMSの局所的な弱い変成を示唆しているようにみえる。

GEMSの酸素同位体比の分析の結果、大部分のGEMSは太陽系の酸素同位体比を持つことから大部分のGEMSは原始惑星系円盤で形成される必要がある[5]。

今回の観察結果もまた、多くのGEMSが原始惑星系円盤内の高温ガスから凝縮したことを支持している。惑星間塵の大気圏突入時に受けた加熱でもGEMSが変成し、元素組成や同位体比が変化してしまうという主張[16]もあるため厳密にどの程度の太陽系の酸素同位体比をもつGEMSが太陽系を起源にしているのかはよくわからないが、彗星塵に存在するカンラン石や輝石などの結晶質珪酸塩は気相からの凝縮で形成したと考えられている[17]。多くのGEMSが初期太陽系の高温ガスから凝縮したとすると、彗星塵にみられる珪酸塩の多くは気相からの凝縮物であるといえる。

なお惑星物質に対して完全トモグラフィーに成功した例は本研究が初の報告となる。ところで、本手法で用いる針の太さは一般的なTEM薄片試料よりも厚いため、EDSを用いた特性X線による元素分析の際には試料のX線吸収が無視できなくなり、針状試料中の元素の定量分析が困難となる。針試料の元素分析を行う場合には電子線トモグラフィー後にさらにFIBを用いて薄膜化を行うなど追加加工が必要となる。彗星塵やコンドライトマトリックスなどにはサブミクロンサイズの始原的物質が多く含まれており、本研究で開発したTEMによる完全トモグラフィーによって、それらの起源・形成過程も明かされてゆくことが期待される。

謝 辞

(株)システムインフロンティアの堀井則孝氏, (株)日本電子の青山佳敬博士, 大西市朗博士, (株)メルビルの宮崎伸介氏, 福岡大学の藤昇一博士には, TEMトモグラフィーの技術指導, ご助言を頂きました。また査読者である東北大学大学院理学研究科の中村智樹教授には本稿に対し有益なコメントと適切な指摘を頂きました。これらの方々に感謝致します。本研究は日本学術振興会の特別研究員奨励費(13J01031)の助成を受けておこなわれました。

参考文献

- [1] 茅原弘毅ほか, 2006, 遊星人 15, 44.
- [2] Honda, M. et al., 2003, ApJ 585, L59.
- [3] Kemper, F. et al., 2004, ApJ 609, 826.
- [4] 奥住聡, 2014, 遊星人 23, 371.
- [5] Keller, L. P. and Messenger, S., 2011, GCA 75, 5336.
- [6] Bradley, J. P. et al., 1999, Science 285, 1716.
- [7] Bradley, J. P. and Dai, Z. R., 2004, ApJ 617, 650.
- [8] Leroux, H. et al., 2013, 44th LPSC, #1528 (abstr.).
- [9] Nakamura-Messenger, K. et al., 2011, MAPS 46, 843.
- [10] 木村宏, 2006, 遊星人 15, 58.
- [11] Tsuchiyama, A. et al., 2011, Science 333, 1125.
- [12] Matsuno, J. et al., 2014, 77th Metsoc, #5079 (abstr.).
- [13] Miyake, A. et al., 2014, Microscopy 63, i24.
- [14] Matsuno, J. et al., 2014, 45th LPSC, #1335 (abstr.).
- [15] Watanabe, T., 2006, J. Aerosol Res. 21, 201.
- [16] Ishii, H. A. et al., 2014, 77th Metsoc, #5421 (abstr.).
- [17] Bradley, J. P. et al., 1983, Nature 301, 473.