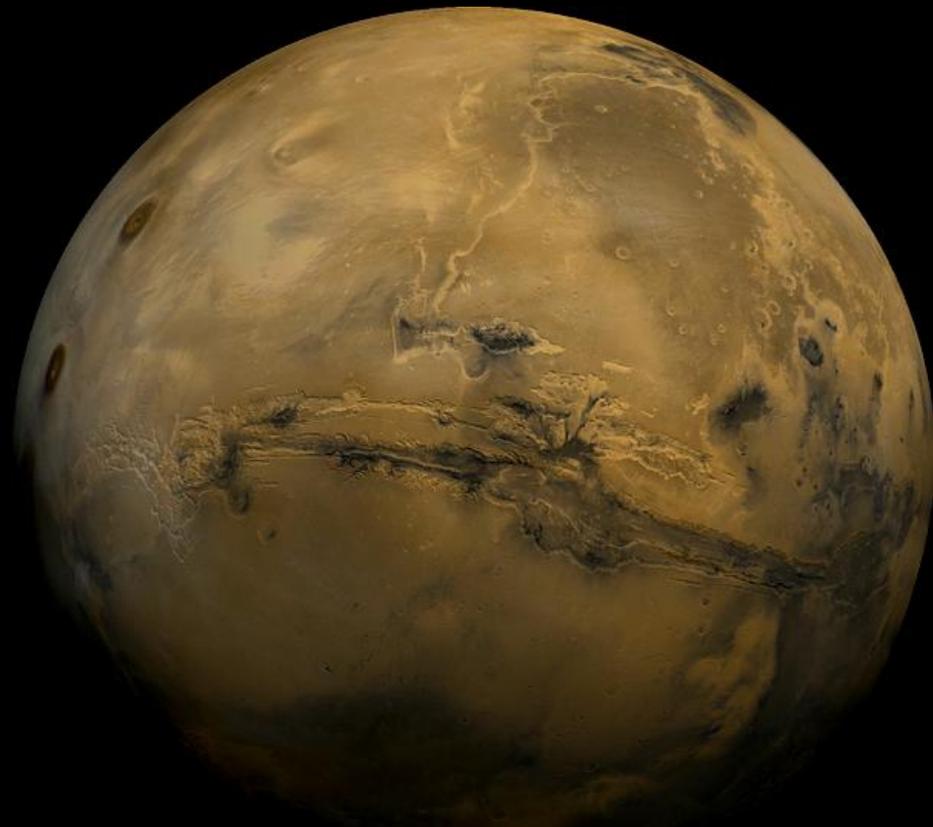
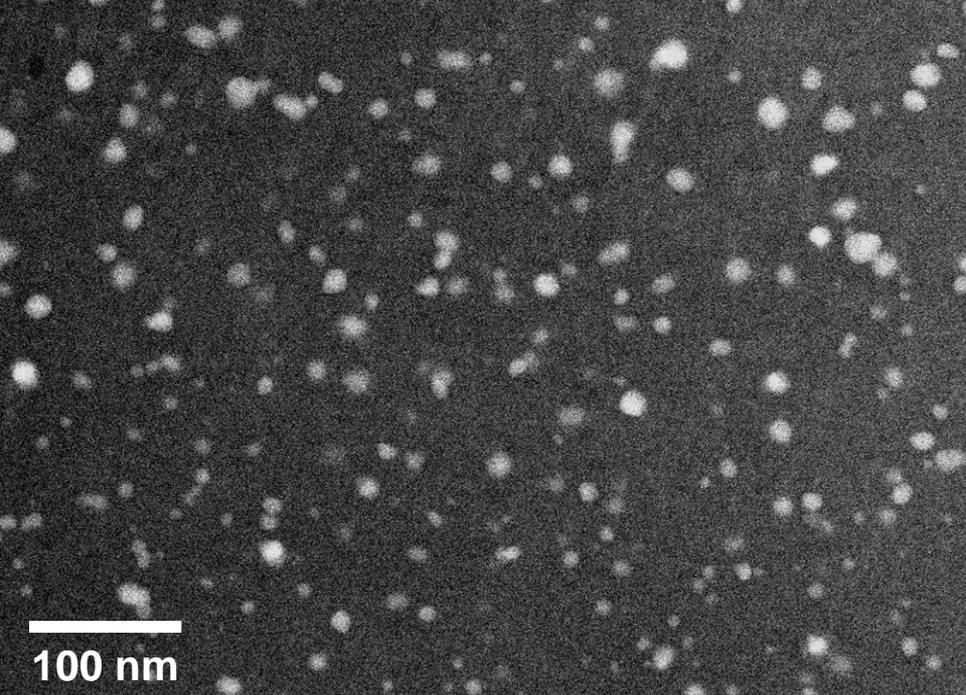


火星隕石に含まれる 黒色カンラン石： 衝撃変成作用による 鉄ナノ粒子の形成



三河内 岳
(東大・理・地球惑星科学)

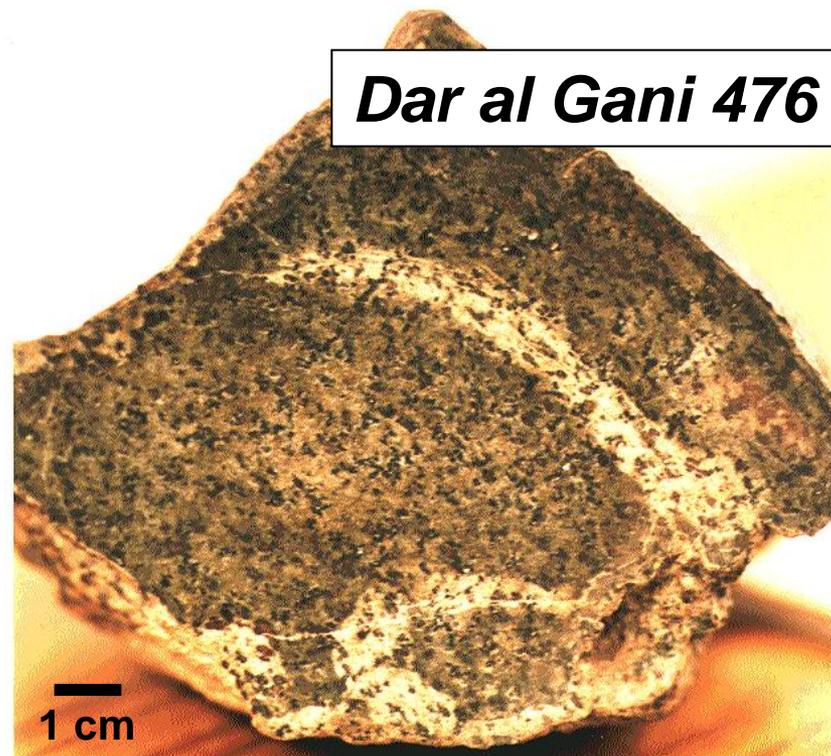
栗原 大地 (東大・地惑)
大西 市朗 (JEOL)
笠間 丈史 (デンマーク工科大)
V. H. Hoffmann (ミュンヘン大)
小泉 英祐 (RESTEC)

本日の話の流れ

- ① 火星隕石について
- ② 「黒色」カンラン石の電子顕微鏡観察
- ③ カンラン石の衝撃実験
- ④ 鉄ナノパーティクル存在の重要性

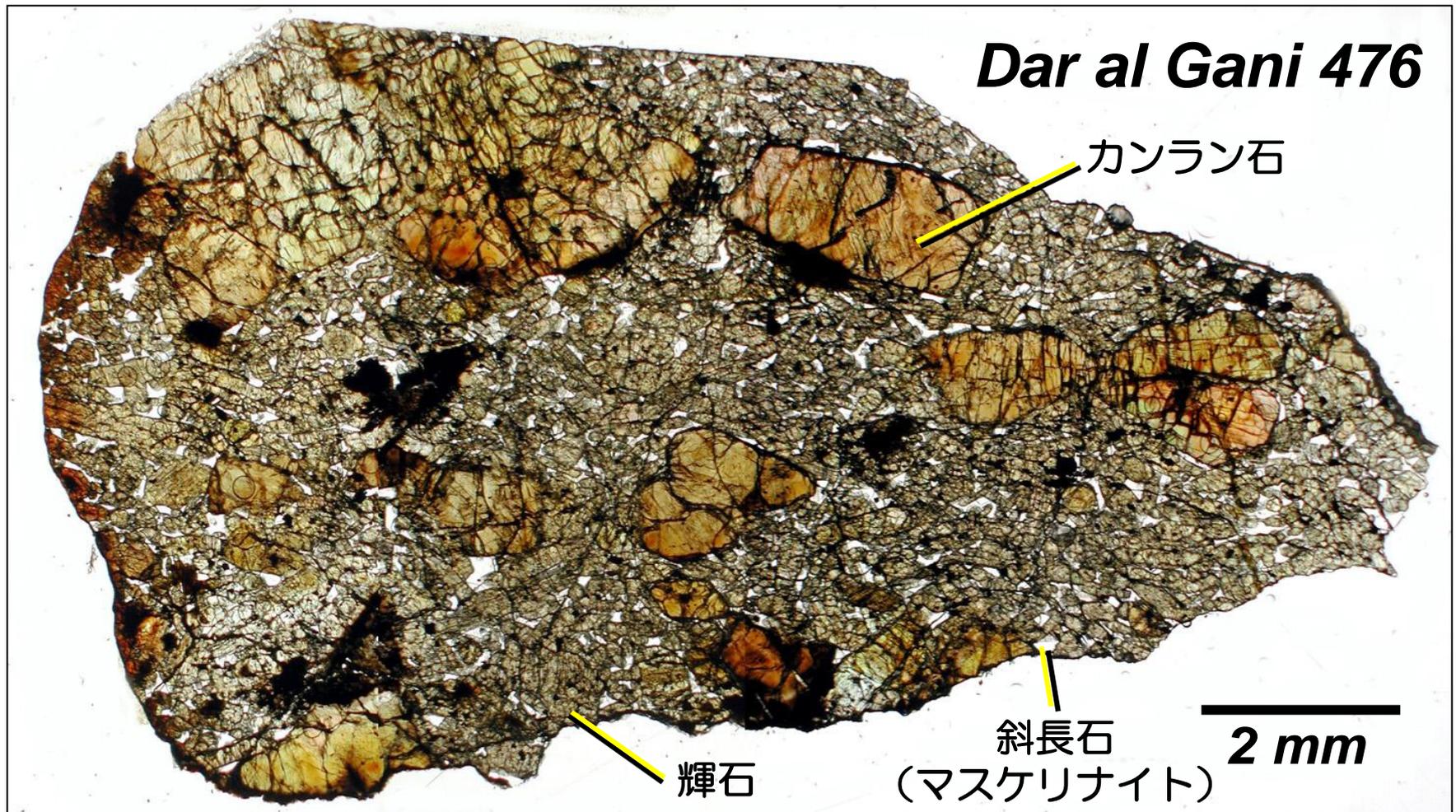
火星隕石とは？

- 隕石衝突により火星表面（近く）から宇宙空間にはじき出された岩石がその後に地球に落下したもの
 これまでに60個強見つかっている（隕石総数：～6万個）
 いずれも「火成岩」である
 → 火星のマグマ活動・組成、マントルなどの情報



火星隕石の岩石学的特徴

- いずれも「**火成岩**」である
岩石学的特徴により大きく6つのグループに分けられる



火星隕石の分類

シャーゴッタイト

- 玄武岩質シャーゴッタイト

輝石と斜長石からなる

玄武岩

- カンラン石フィリック質シャーゴッタイト

カンラン石、輝石、斜長石からなる

玄武岩

- レールゾライト質シャーゴッタイト

カンラン石、輝石、斜長石からなる

玄武岩

- ナクライト

単斜輝石、カンラン石からなる

単斜輝石岩

- シャシナイト

カンラン石からなる

カンラン岩

- ALH84001

斜方輝石からなる

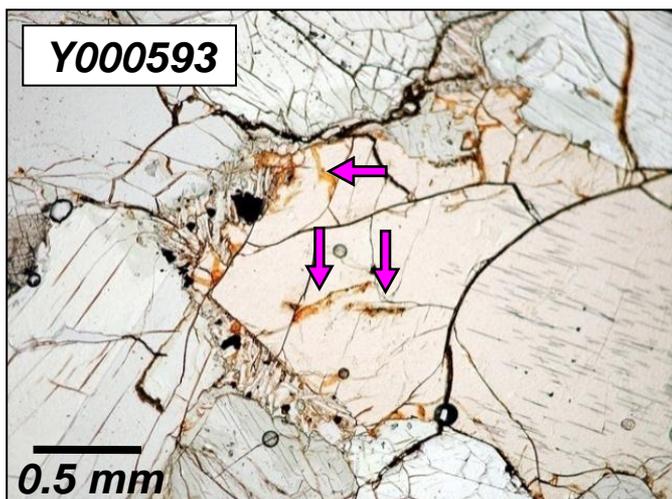
斜方輝石岩

火星隕石＝火星起源の根拠

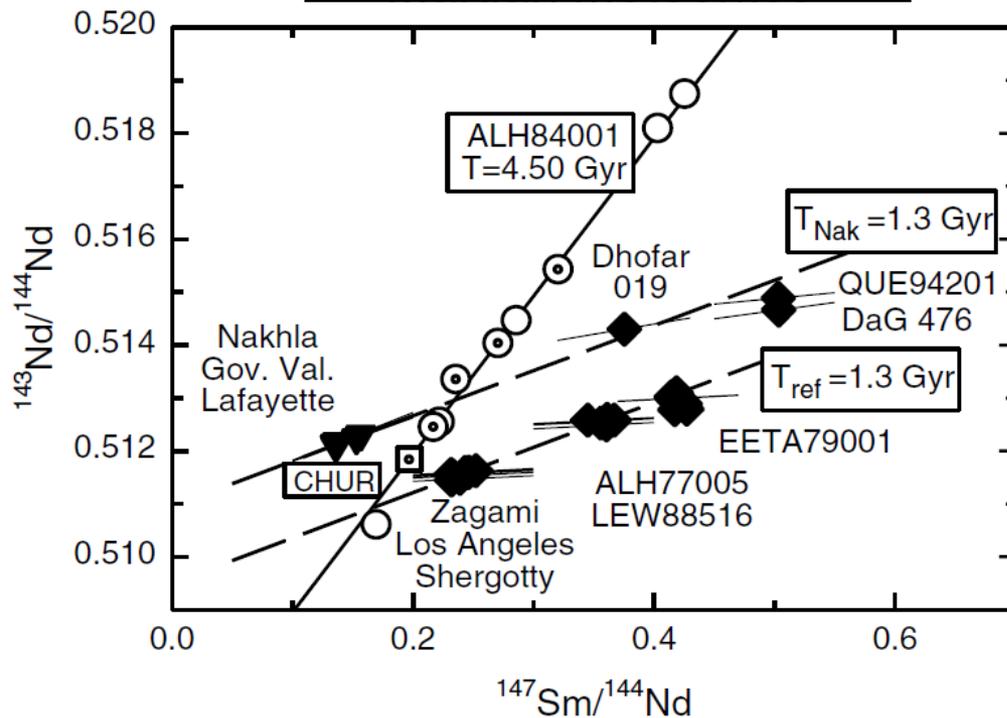
いくつかの間接的証拠から、そう考えられている

- 若い結晶化年代
- 酸化的環境で形成
- 風化物の存在
- 「水」の存在
- 集積岩組織

火星隕石中の粘土鉱物



火星隕石の結晶化年代



Nyquist *et al.* (2001)

火星隕石＝火星起源の根拠

いくつかの間接的証拠から、そう考えられている

- 若い結晶化年代
- 酸化的環境で形成
- 風化物の存在
- 「水」の存在
- 集積岩組織
- 強い衝撃変成作用
ショックメルト
マスクェリナイト

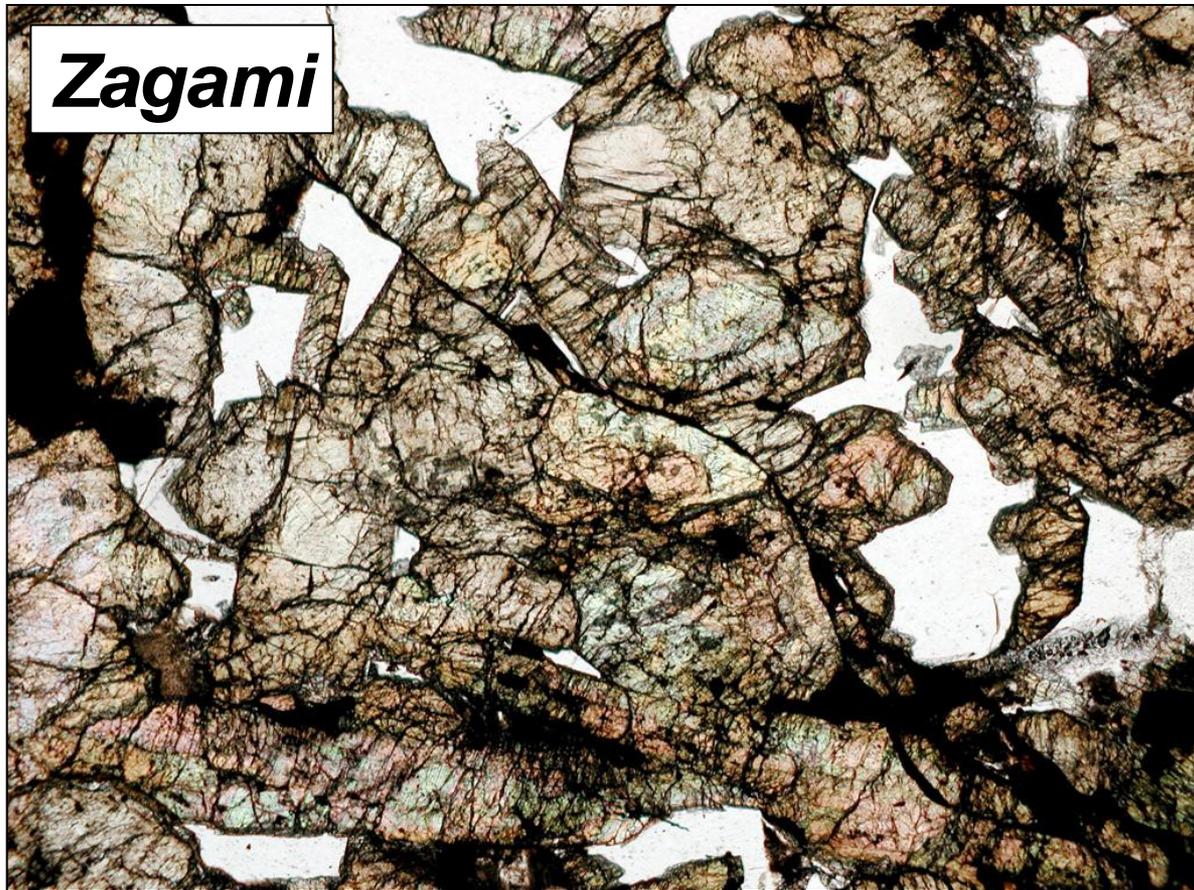
ショックメルト脈



0.5 mm

火星隕石の衝撃組織

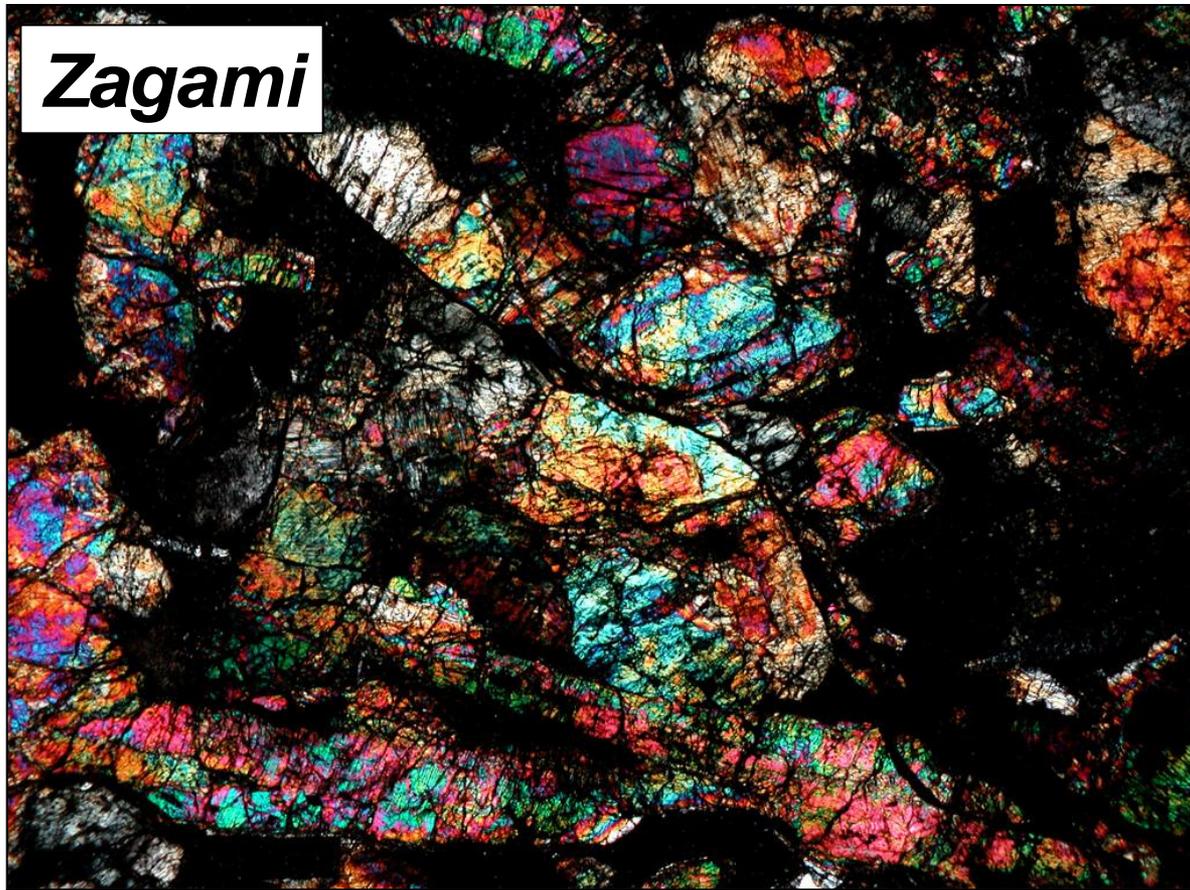
「マスクェリナイト」→ 斜長石がガラス化



0.2 mm

火星隕石の衝撃組織

「マスクェリナイト」→ 斜長石がガラス化



0.2 mm

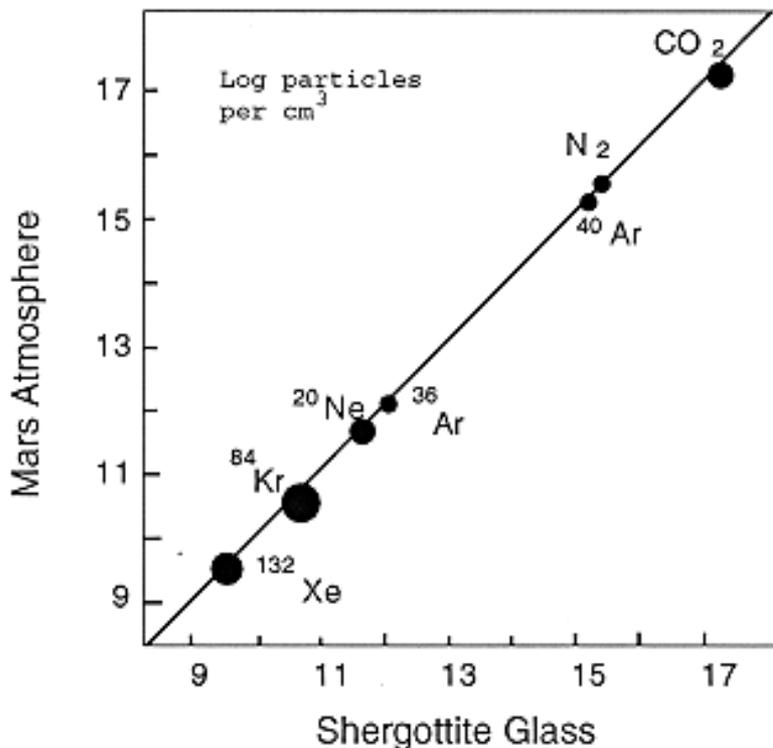
火星隕石＝火星起源の根拠

● 「直接」証拠の発見

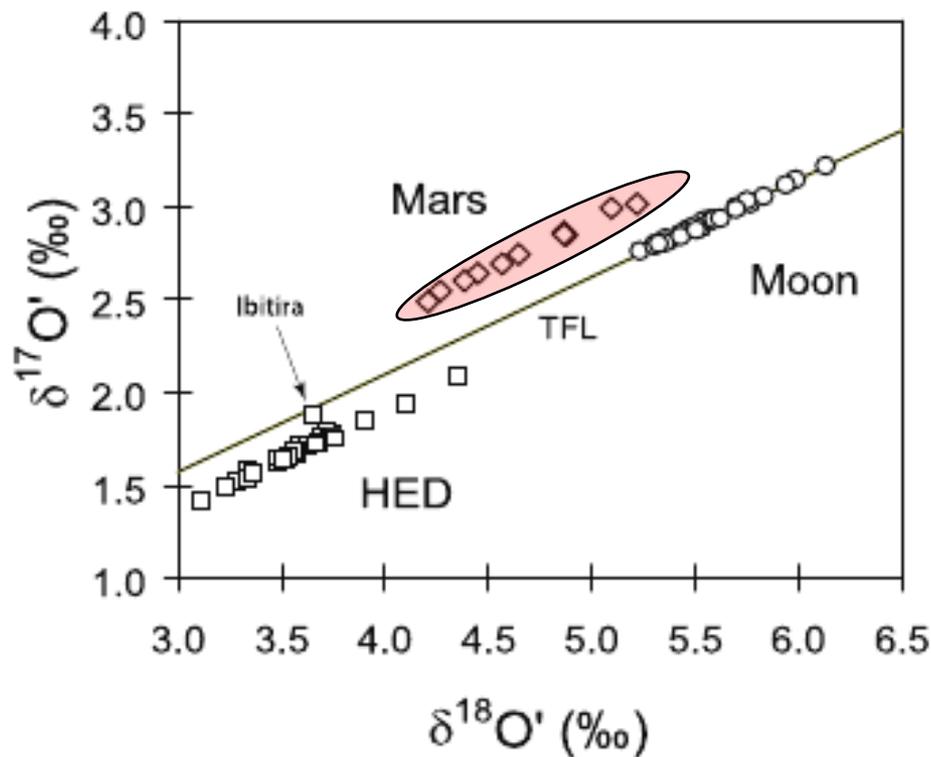
隕石中の希ガス組成 = Viking探査機の火星大気組成

ただし、EETA79001とZagamiの2試料のみ

その他の試料については、酸素同位体から結論



Wiens and Pepin (1988)



Wiechert et al. (2004)

火星隕石の分類

シャーゴッタイト

- 玄武岩質シャーゴッタイト

輝石と斜長石からなる

玄武岩

- カンラン石フィリック質シャーゴッタイト

カンラン石、輝石、斜長石からなる

玄武岩

- レールゾライト質シャーゴッタイト

カンラン石、輝石、斜長石からなる

玄武岩

- ナクライト

単斜輝石、カンラン石からなる

単斜輝石岩

- シャシナイト

カンラン石からなる

カンラン岩

- ALH84001

斜方輝石からなる

斜方輝石岩

これまでに見つかっている火星隕石 (2012年2月時点)

Name	Location	Year	Weight (g)	Class
Shergotty	India	1865	~5,000	Basaltic shergottite
Zagami	Nigeria	1962	~18,000	Basaltic shergottite
EETA 79001	Antarctica	1980	7,900	Basaltic shergottite
QUE 94201	Antarctica	1994	12	Basaltic shergottite
Los Angeles	USA	1999	698	Basaltic shergottite
Dhofar 378	Oman	2000	15	Basaltic shergottite
Northwest Africa 480/1460	Morocco	2000-2001	98	Basaltic shergottite
Northwest Africa 1669	Morocco	2001	36	Basaltic shergottite
Northwest Africa 856	Morocco	2001	320	Basaltic shergottite
Northwest Africa 5029	Morocco	2003	15	Basaltic shergottite
Northwest Africa 3171	Algeria	2004	506	Basaltic shergottite
Northwest Africa 2975 + 14 others	Morocco	2005	70	Basaltic shergottite
Northwest Africa 2800	Morocco	2007	686	Basaltic shergottite
Northwest Africa 4864	Northwest Africa	2007	94	Basaltic shergottite
Northwest Africa 5298	Northwest Africa	2008	445	Basaltic shergottite
Northwest Africa 4480	Morocco	2006	13	Basaltic shergottite
Northwest Africa 5718	Algeria	2006	91	Basaltic shergottite
Northwest Africa 5990	Morocco	2009	59	Basaltic shergottite
Northwest Africa 6963	Morocco	2011	83	Basaltic shergottite
Northwest Africa 7032	Morocco	2011	85	Basaltic shergottite
Northwest Africa 7042	Morocco	2011	3033	Basaltic shergottite
Jiddat al Harasis 479	Oman	2008	553	Basaltic shergottite
ALHA 77005	Antarctica	1977	482	Lherzolithic shergottite
Yamato 793605	Antarctica	1979	16	Lherzolithic shergottite
LEW 88516	Antarctica	1988	13	Lherzolithic shergottite
GRV 99027	Antarctica	2000	10	Lherzolithic shergottite
Yamato 000027/47/97 +Y984028	Antarctica	2000	38	Lherzolithic shergottite
Northwest Africa 1950	Morocco	2001	815	Lherzolithic shergottite
GRV020090	Antarctica	2002	10	Lherzolithic shergottite
Northwest Africa 2646	Algeria or Morocco	2005	9	Lherzolithic shergottite
Northwest Africa 4468	Western Sahara	2006	675	Lherzolithic shergottite
RBT04261/04262	Antarctica	2007	79	Lherzolithic shergottite
Northwest Africa 4797	Morocco	2007	15	Lherzolithic shergottite
Northwest Africa 6342	Algeria	2010	72	Lherzolithic shergottite
Dar al Gani 476 + 6 others	Libya	1996-1999	10,414	Olivine-phyric shergottite
Yamato 980459	Antarctica	1998	82	Olivine-phyric shergottite
Sayh al Uhaymir 005 + 10 others	Oman	1999-2004	11,390	Olivine-phyric shergottite
Dhofar 019	Oman	2000	1,056	Olivine-phyric shergottite
Northwest Africa 1068 + 6 others	Morocco	2001-2004	797	Olivine-phyric shergottite
Northwest Africa 1195	Morocco	2002	315	Olivine-phyric shergottite
Northwest Africa 2046	Algeria	2003	63	Olivine-phyric shergottite
Northwest Africa 2626	Algeria	2004	31	Olivine-phyric shergottite
Northwest Africa 4480	Morocco	2006	13	Olivine-phyric shergottite
Northwest Africa 4527/4925	Algeria	2006	232	Olivine-phyric shergottite
Northwest Africa 4222	Morocco	2006	17	Olivine-phyric shergottite
LAR06319	Antarctica	2006	79	Olivine-phyric shergottite
Northwest Africa 4925	Morocco	2007	282	Olivine-phyric shergottite
Northwest Africa 2990 + 3 others	Mauritania	2007	640	Olivine-phyric shergottite
Northwest Africa 5789	Morocco	2009	49	Olivine-phyric shergottite
Northwest Africa 6162	Morocco	2010	89	Olivine-phyric shergottite
Tissint	Morocco	2011	500	Olivine-phyric shergottite
Nakhla	Egypt	1911	~10,000	Nakhlite
Lafayette	USA	1931	~800	Nakhlite
Governador Valadares	Brazil	1958	158	Nakhlite
Yamato 000593/749/802	Antarctica	2000	15,020	Nakhlite
Northwest Africa 817	Morocco	2000	104	Nakhlite
Northwest Africa 998	Algeria or Morocco	2001	456	Nakhlite
MIL 03346 + 3 MILs	Antarctica	2003	1871	Nakhlite
Northwest Africa 5790/6148	Mauritania	2008	425	Nakhlite
Chassigny	France	1815	~4,000	Chassignite
Northwest Africa 2737	Morocco	2000	611	Chassignite
ALH 84001	Antarctica	1984	1,940	Orthopyroxenite

22個

12個

17個

8個

2個

1個

火星隕石の分類

シャーゴッタイト

- 玄武岩質シャーゴッタイト

輝石と斜長石からなる

玄武岩

- カンラン石フィリックシャーゴッタイト

カンラン石、輝石、斜長石からなる

玄武岩

- レールゾライト質シャーゴッタイト

カンラン石、輝石、斜長石からなる

玄武岩

- ナクライト

単斜輝石からなる

単斜輝石岩

- シャシナイト

カンラン石からなる

カンラン岩

- ALH84001

斜方輝石からなる

斜方輝石岩

NWA2737 : 2個目のChassignite



Chassigny



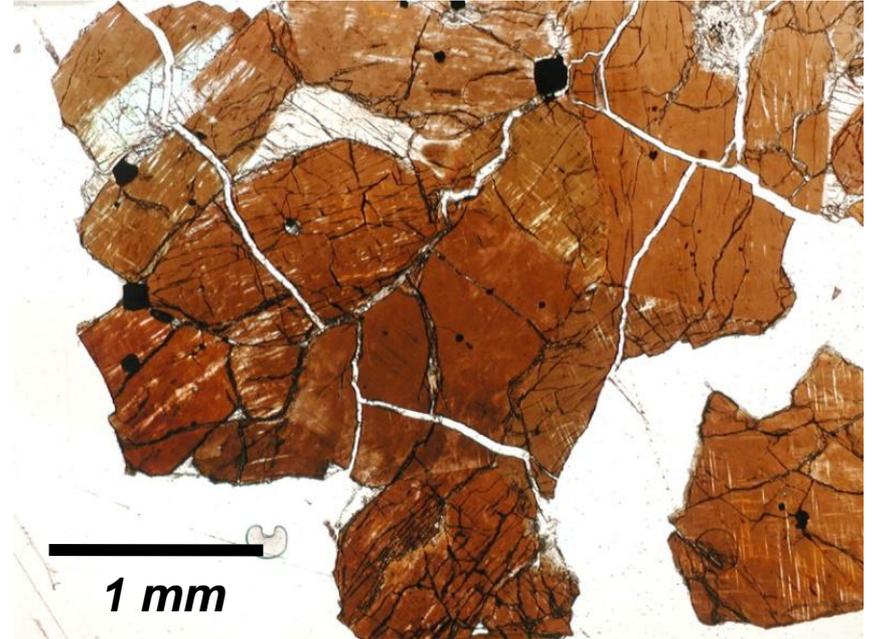
NWA2737

NWA2737は2個目のChassigniteで、オリジナルのChassignyとともにカンラン岩である（鉱物組成もよく似ている： Fo_{80-70} ）が、外観の色が大きく異なる

ChassignyとNWA2737



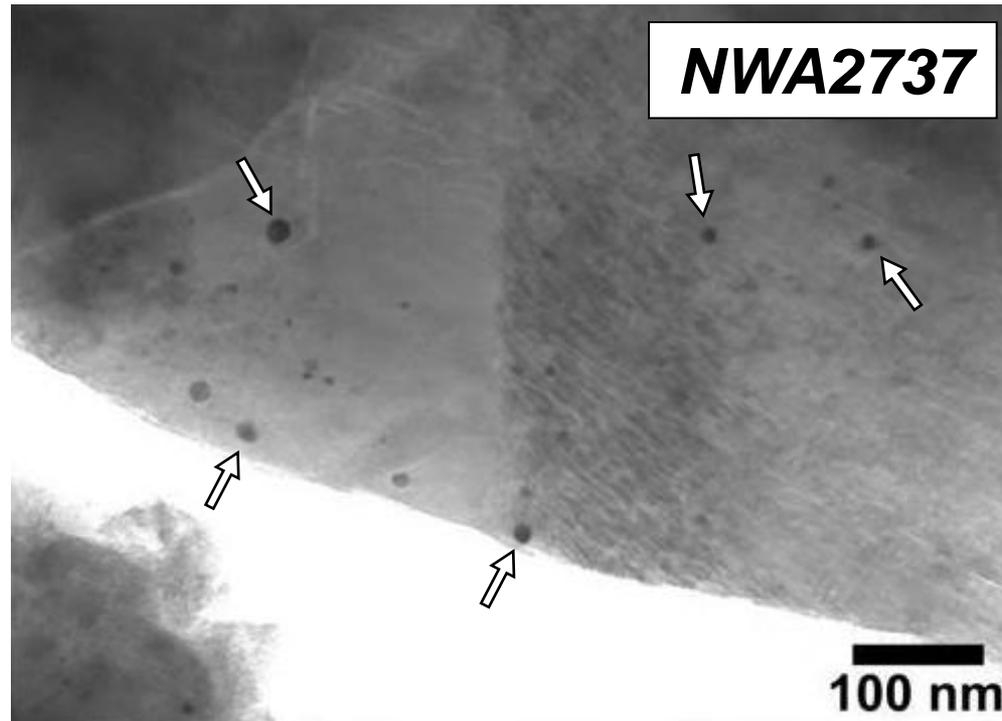
Chassigny 1 mm



NWA2737

NWA2737のカンラン石は薄片上で茶色を呈する

NWA2737中カンラン石：Fe-Ni金属ナノ粒子の存在



Treiman et al. (2007)

NWA2737のカンラン石の呈色は直径10-20nmのFe-Ni金属ナノ粒子によるものである

Treiman et al. (2007), Van de Moortèle et al. (2007)

黒色のカンラン石は実は火星隕石に普遍的に見られる
→ 同様のFe-Ni金属ナノ粒子が存在？

火星隕石中の黒色化したカンラン石

カンラン石：主要構成鉱物のひとつ

着色したカンラン石は、特にレールゾライト質シャーゴットタイト、カンラン石フィリック質シャーゴットタイトに普遍的に見られる



Y000097

0.5 mm



LAR06319

0.3 mm

火星隕石中の黒色化したカンラン石

- これまでに分析した試料

レールゾライト質シャーゴッタイト

ALH77005, LEW88516, NWA1950, Y000097

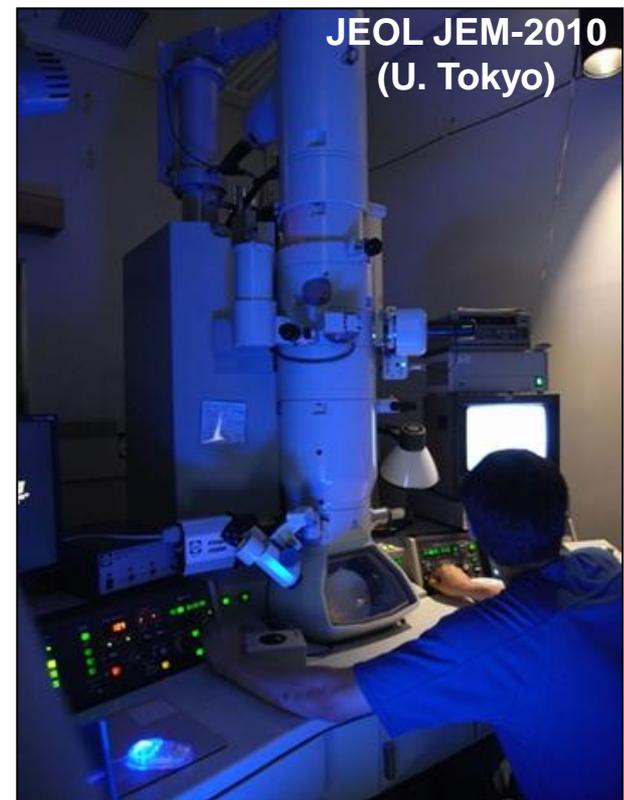
カンラン石フィリック質シャーゴッタイト

LAR06319, Dhofar 019

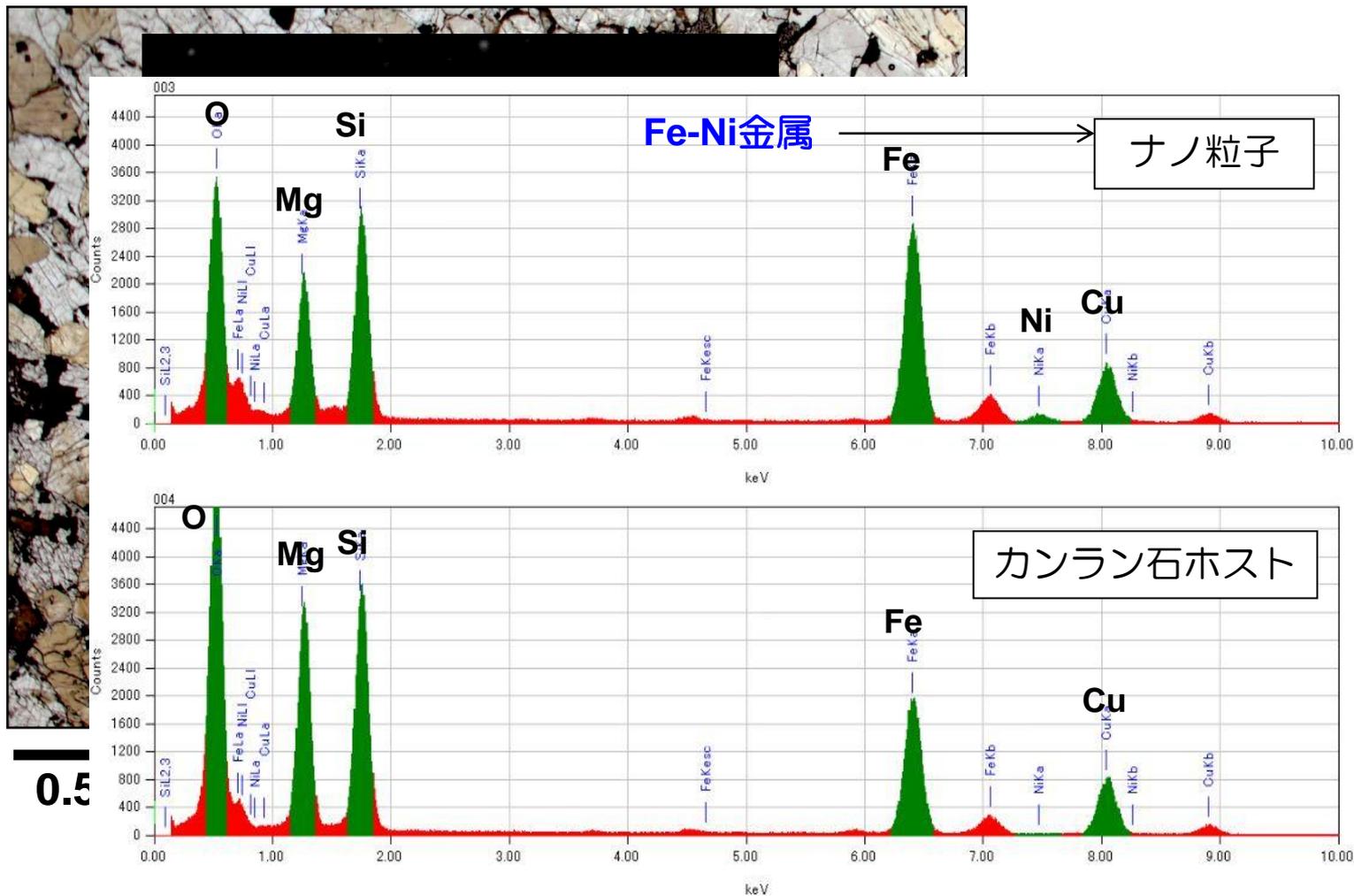
- 分析手法

透過型電子顕微鏡 (TEM)

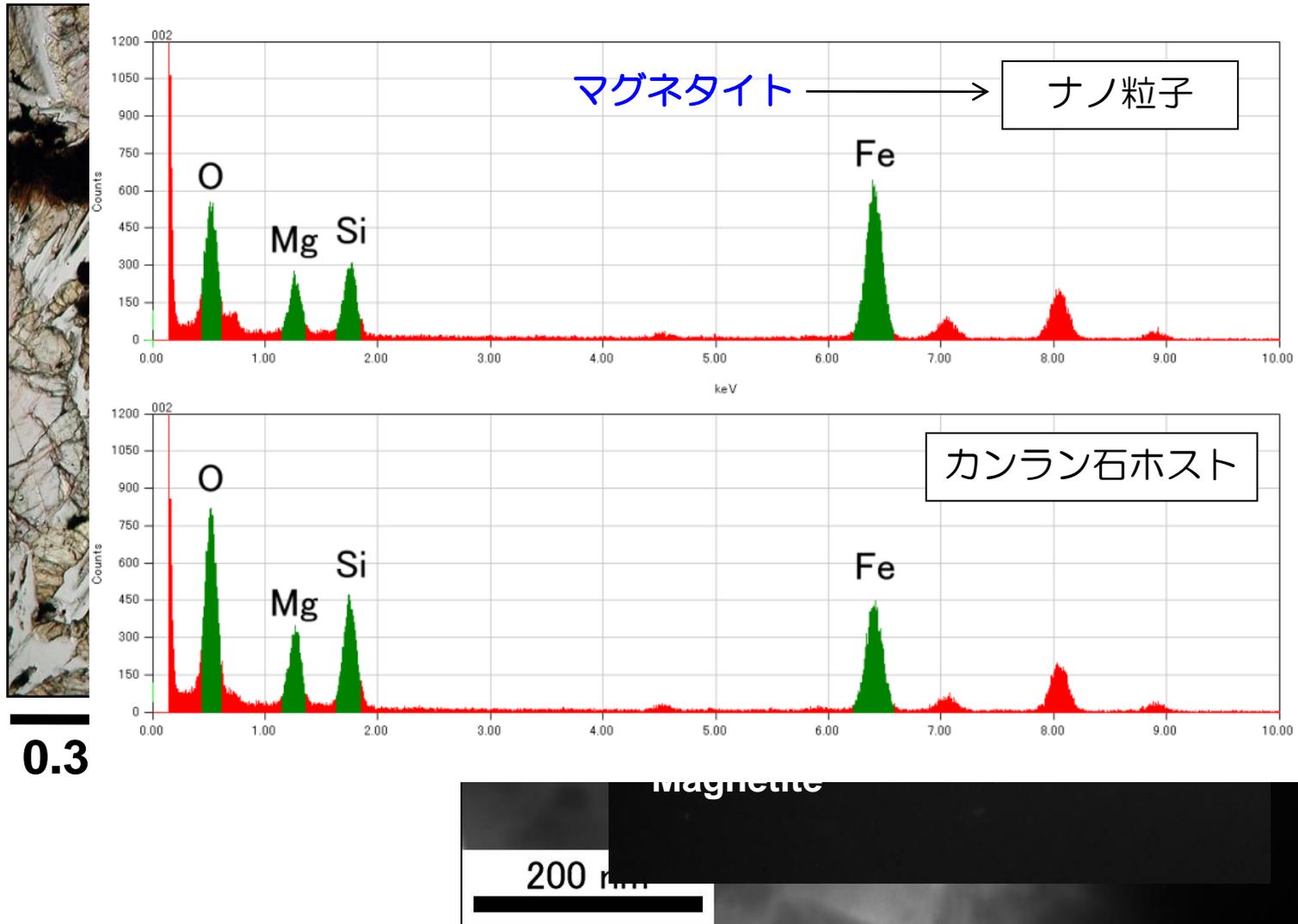
- JEOL JEM-2010 (U. Tokyo)
- JEOL JEM-2100 (JEOL Lab)
 - SEM-FIB (JEOL JIB-4600F)
- FEI Titan 80-400 (Tech. Univ. Denmark)
 - SEM-FIB (FEI Helios Nanolab)



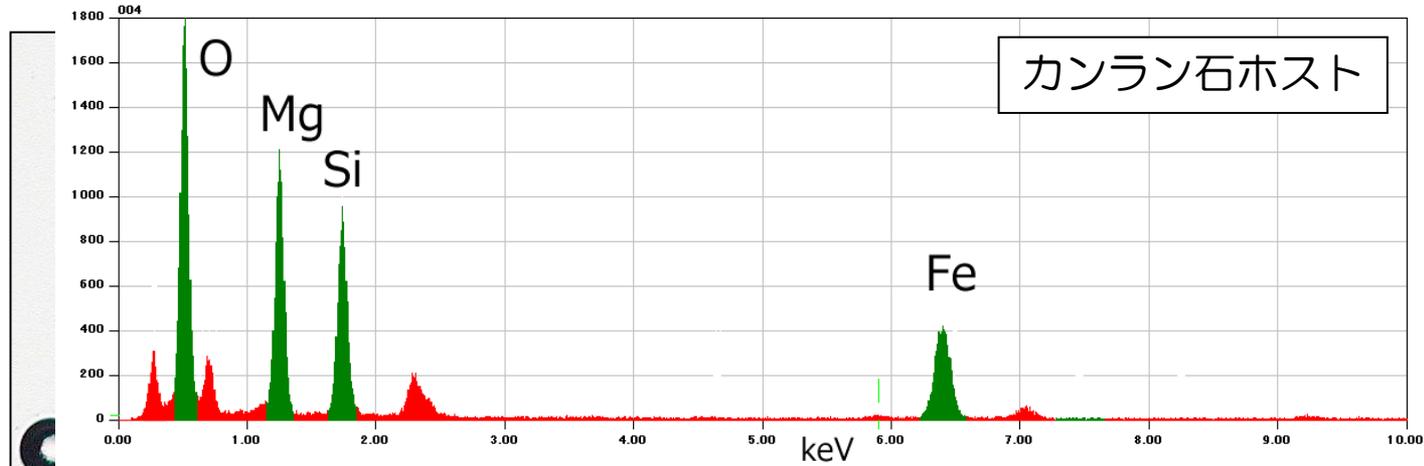
ALH77005 : レールゾライト質シャーゴタイト



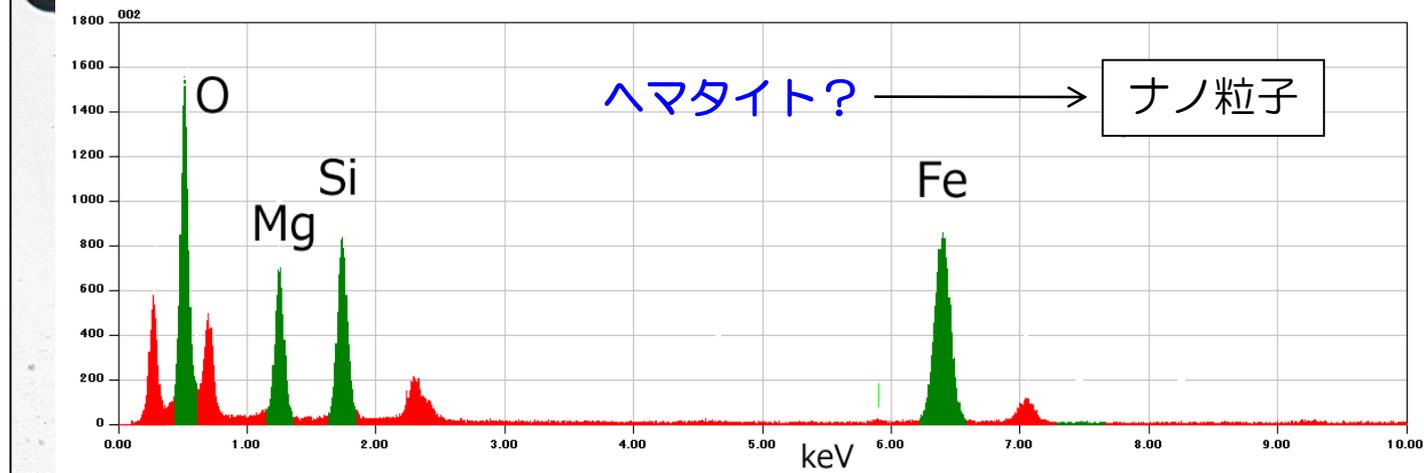
LAR06319 : カンラン石フィリック質シャーゴタイト



NWA1950 : レールゾライト質シャーゴタイト



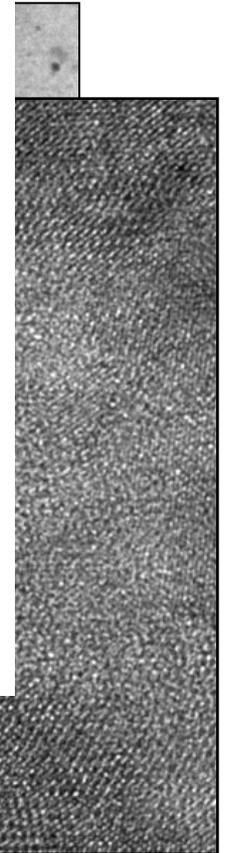
による
料作製



0.2 mm

10 nm

O1

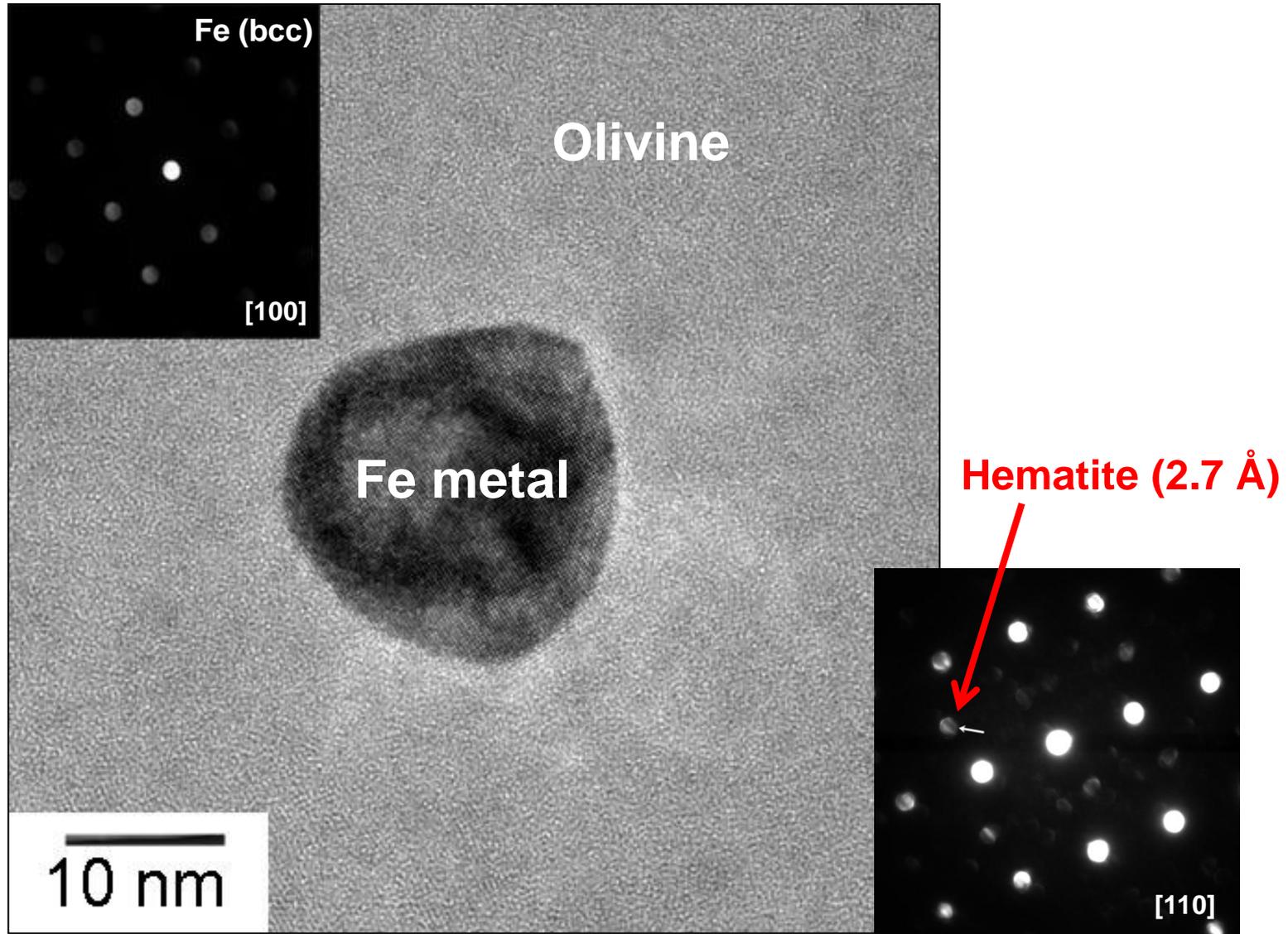


火星隕石中のナノ粒子

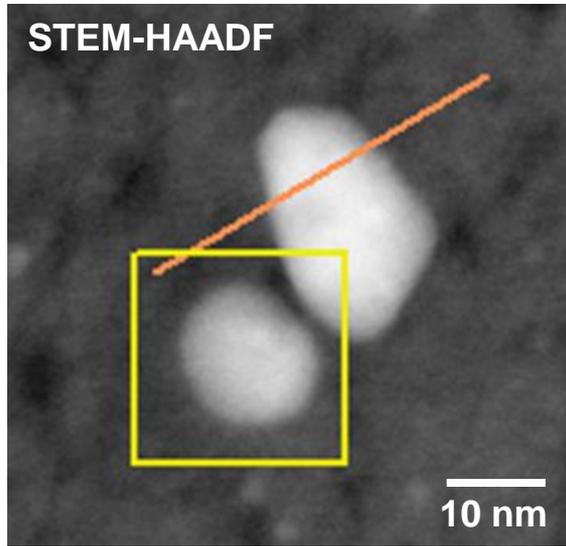
隕石名	岩石タイプ	ナノ粒子の種類
ALH77005	Lherzolitic	Fe-Ni金属 ¹
Y000097	Lherzolitic	Fe-Ni金属 ¹
LEW88516	Lherzolitic	マグネタイト ¹
NWA1950	Lherzolitic	金属鉄 ² , マグネタイト ¹ ヘマタイト ³
LAR06319	Olivine-phyric	マグネタイト ¹
Dhofar 019	Olivine-phyric	マグネタイト ¹
NWA2737	Chassignite	Fe-Ni金属 ^{2,4}

¹Kurihara et al. (2009), ²Van de Moortèle (2007), ³Kurihara et al. (2010), ⁴Treiman et al. (2007)

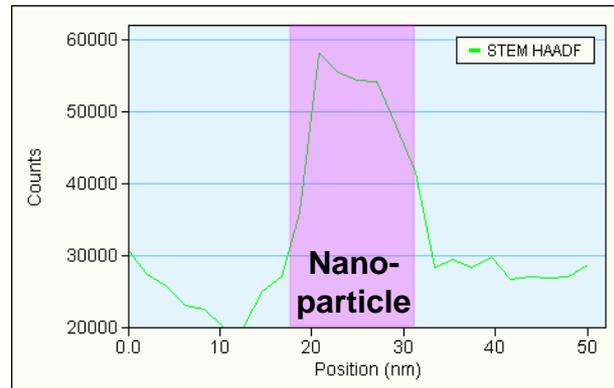
NWA1950中のカンラン石: 高分解能像



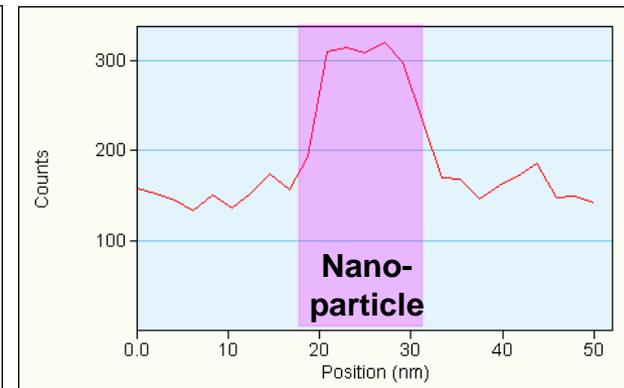
NWA1950中のカンラン石: TEM-EDX線分析



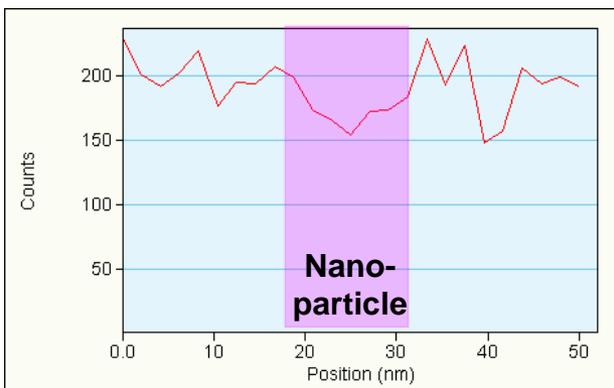
STEM-HAADF



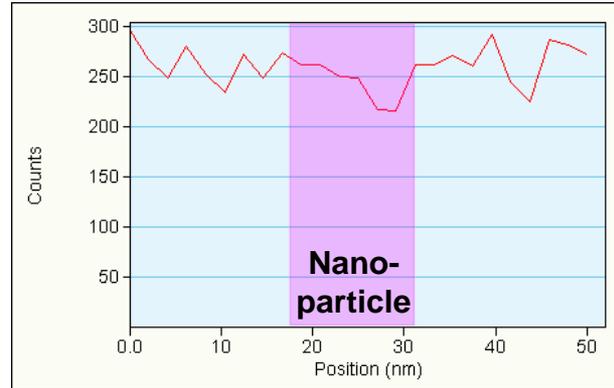
Fe



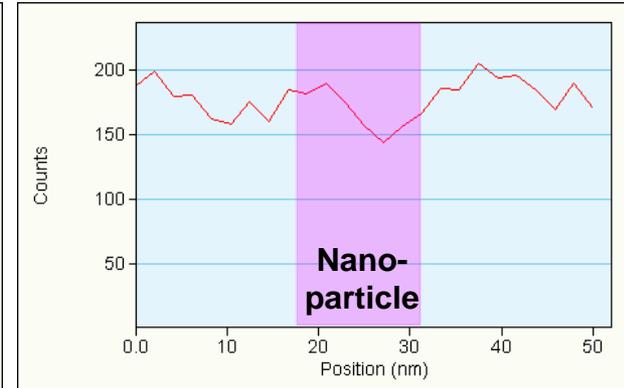
Si



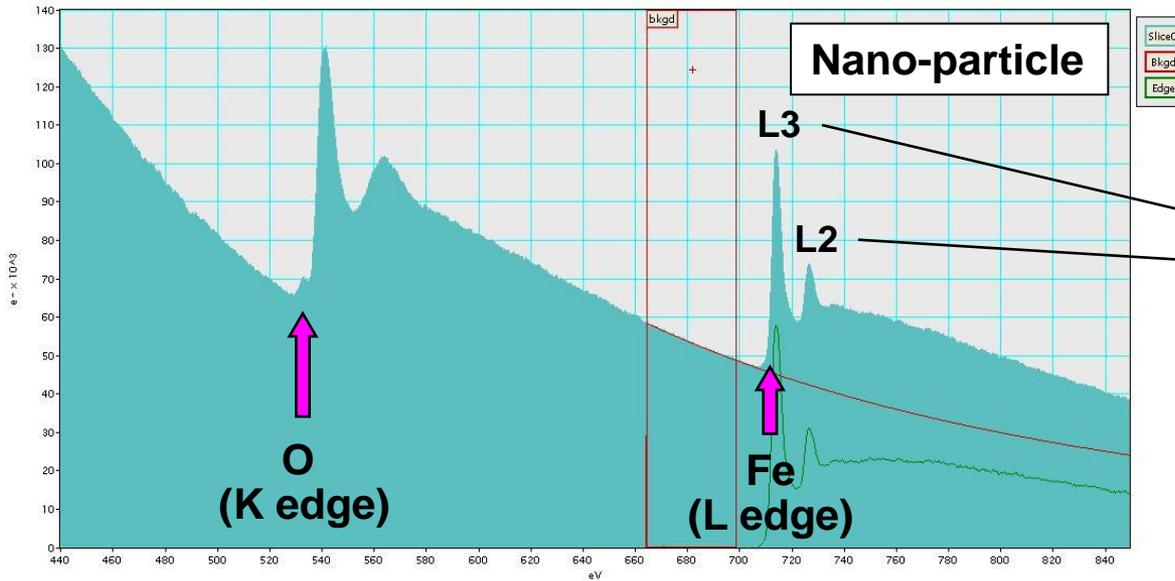
O



Mg



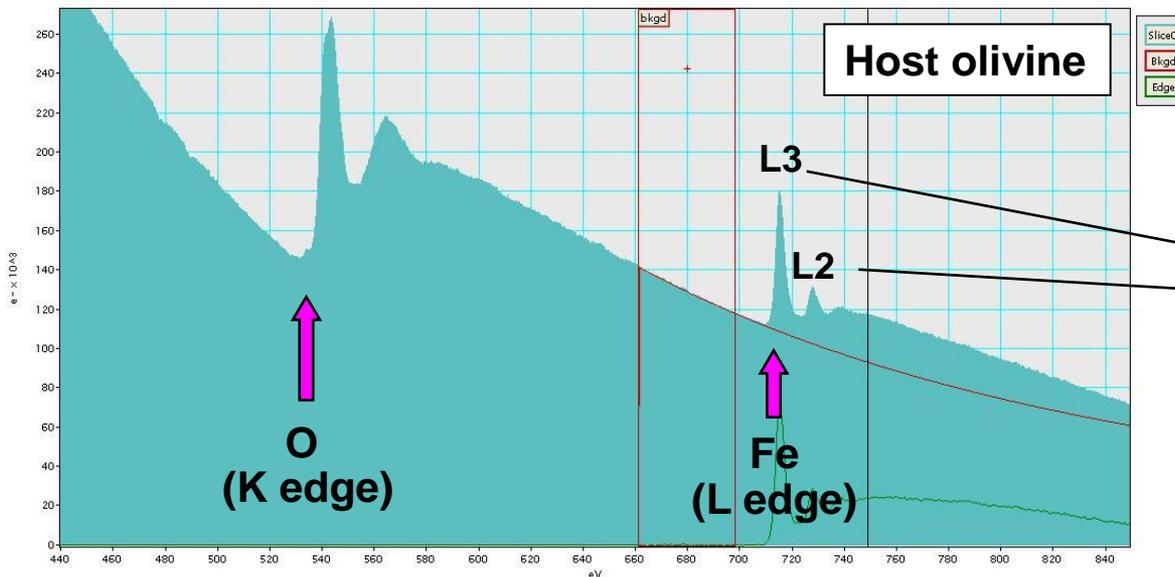
NWA1950中のカンラン石: TEM-EELS分析



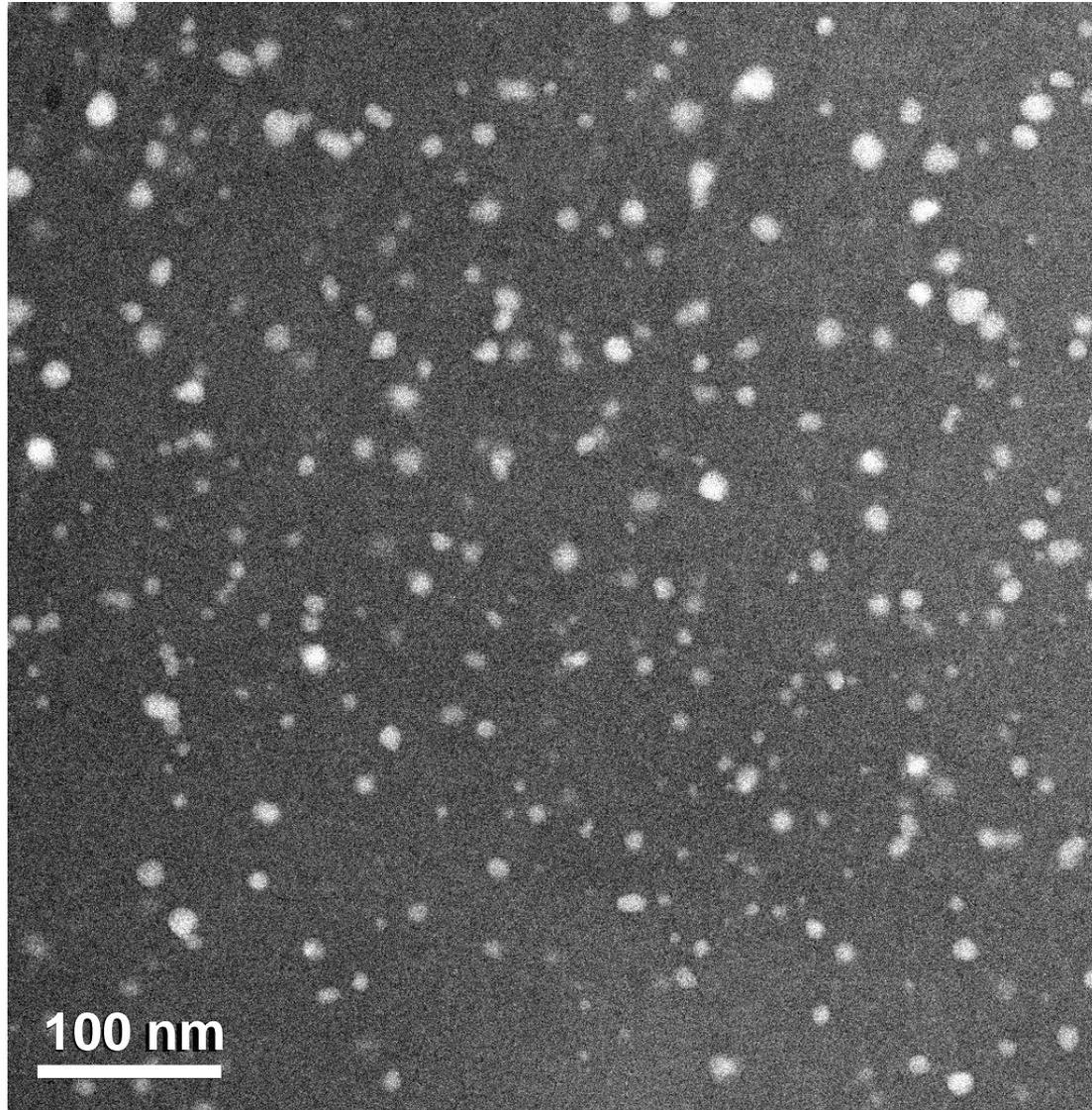
$L3/L2=3.8$

$L3/L2$ is smaller for smaller Fe valence

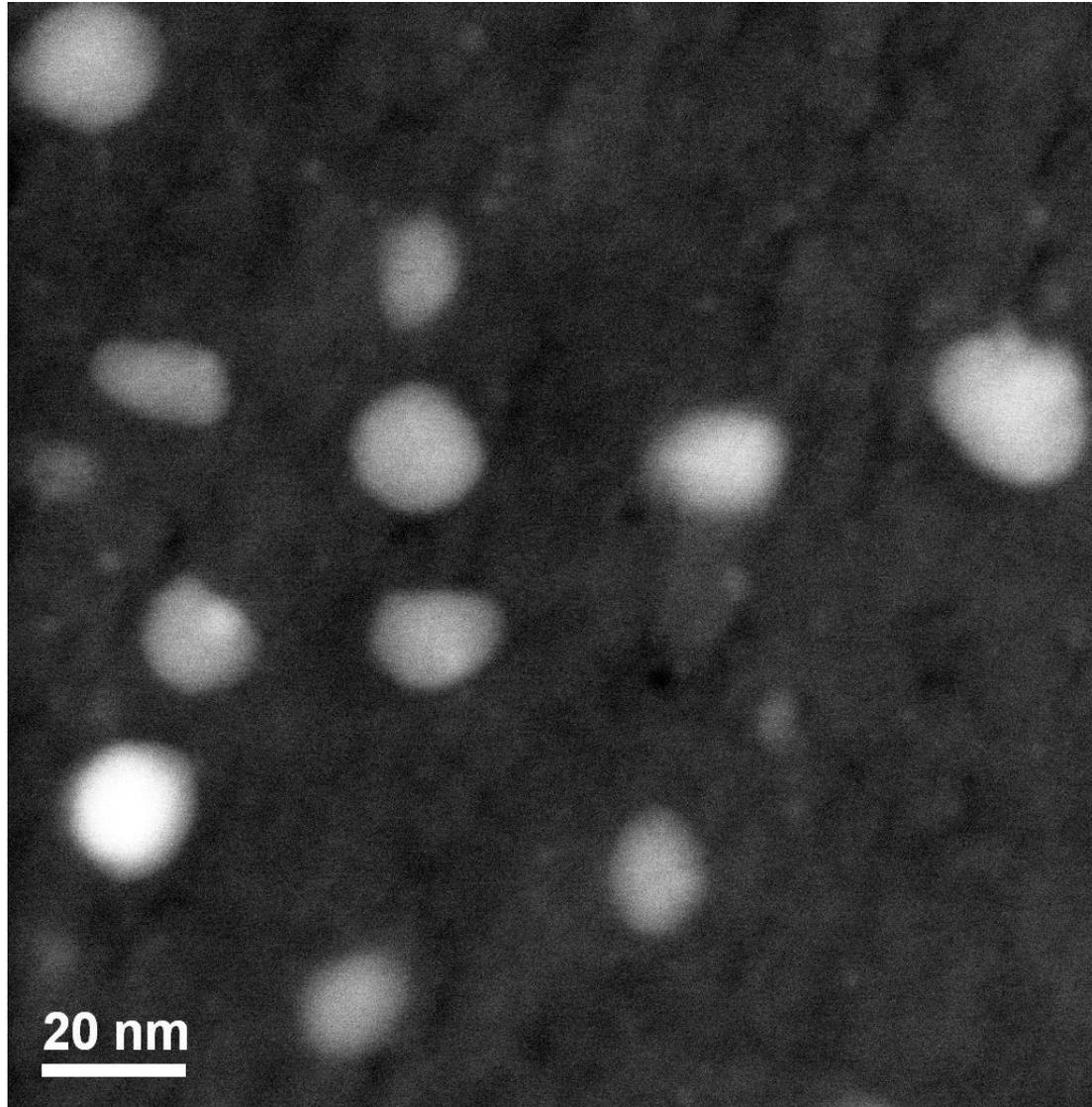
$L3/L2=4.3$



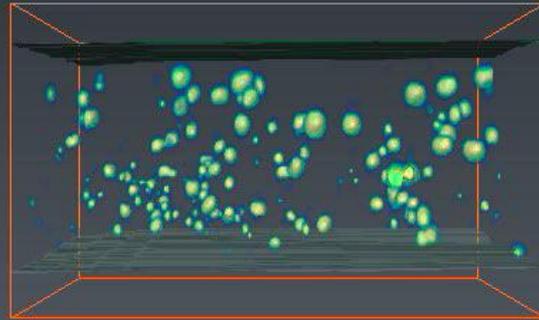
NWA1950中のカンラン石: STEM-HAADF像



NWA1950中のカンラン石: STEM-HAADF像

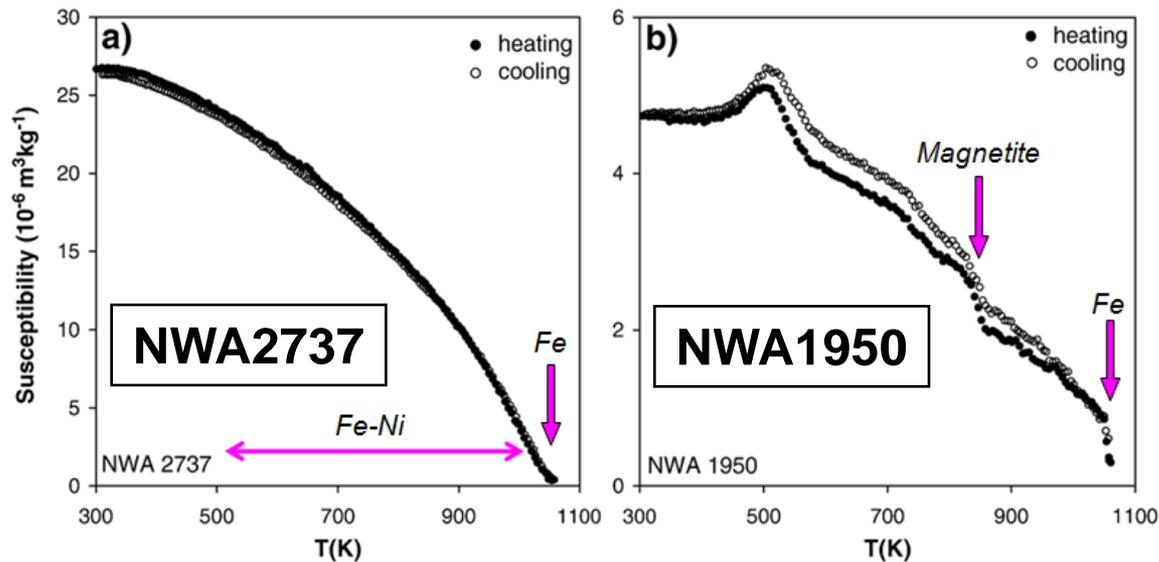


NWA1950中のカンラン石: 電子トモグラフィ



NWA1950: TEM観察のまとめ

- 金属鉄のナノ粒子+少量のヘマタイトが共存
Van de Moortèle (2007)、Kurihara et al. (2010)の両方と一致
⇒ ヘマタイトはFIBによる試料準備により形成
- 分析した試料にはマグネタイトは見られず
磁性データはマグネタイトの存在を示している



Data from 0.2-0.3 g samples

Van de Moortèle et al. (2007)

⇒ NWA1950中には金属鉄とマグネタイトが共存

火星隕石中の黒色化したカンラン石

- いずれの試料中のカンラン石にも直径10-20 nmサイズのナノ粒子が観察された

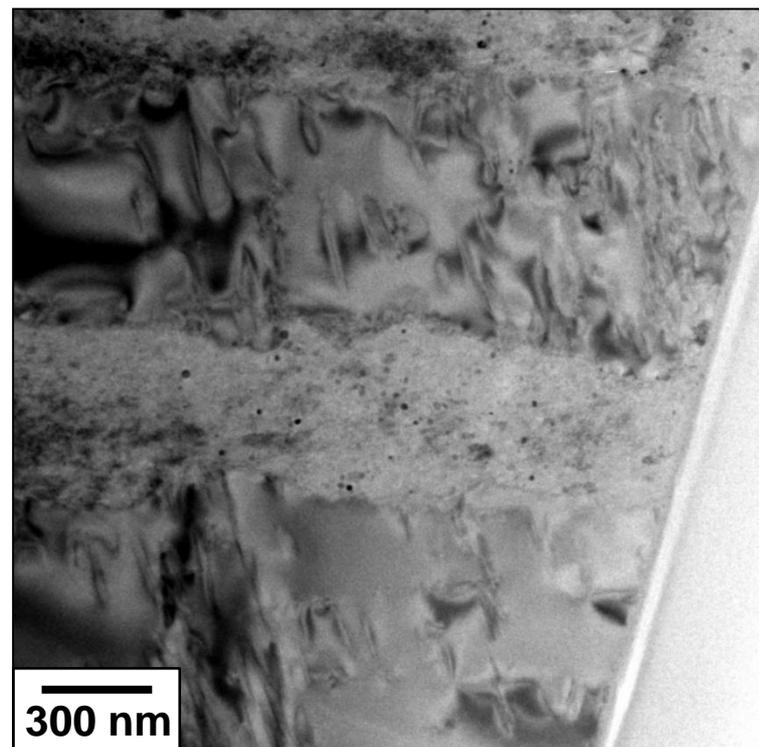
鉱物種：Fe-Ni金属とマグネタイト (Fe_3O_4)

ナノパーティクルの存在密度と「色」の強さに
関連性あり

→ 衝撃による高温でカンラン石が還元し、Fe成分が析出して形成されたと考えられている

Treiman et al. (2007),
Van de Moortèle et al. (2007)

→ ① 衝撃実験による検証



火星隕石中の黒色化したカンラン石

- 2種類の鉄鉱物（Fe-Ni金属とマグネタイト）が存在

- 酸素分圧の違い？

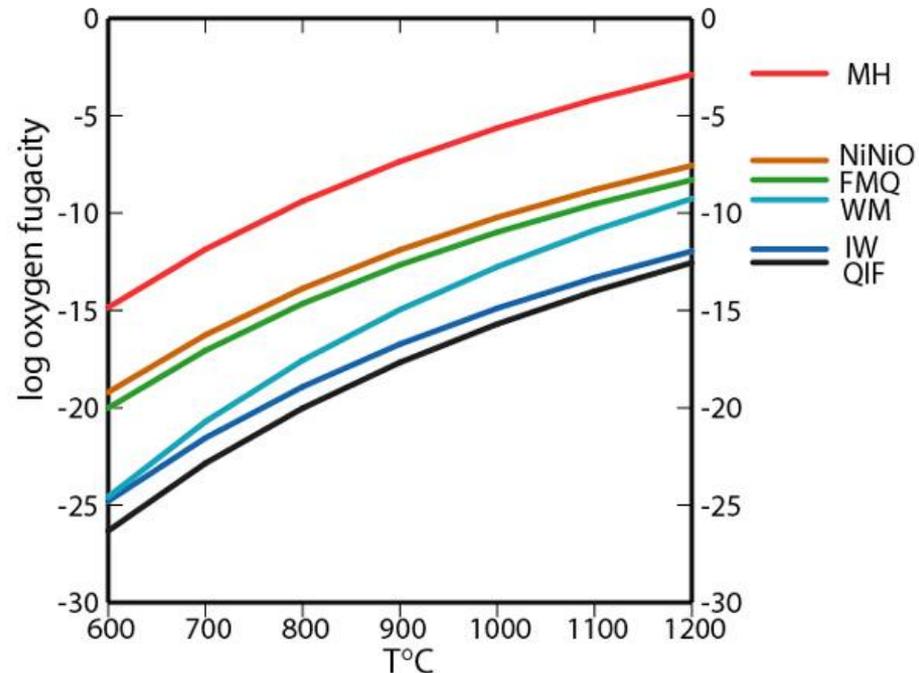
 - 還元条件下ではFe-Ni金属

 - 酸化条件下ではマグネタイト

- 温度の違い？

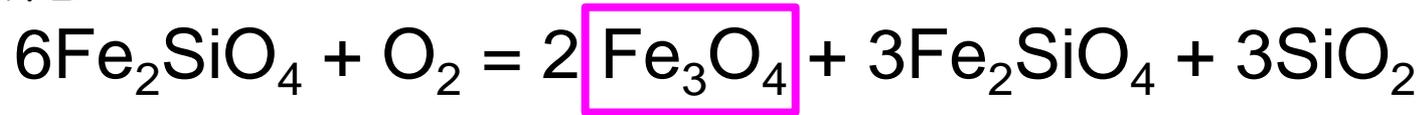
 - 高温下ではFe-Ni金属

 - 低温下ではマグネタイト

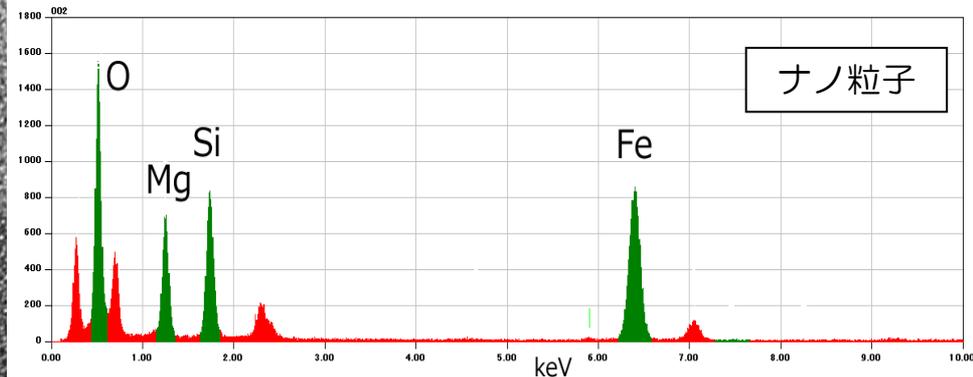
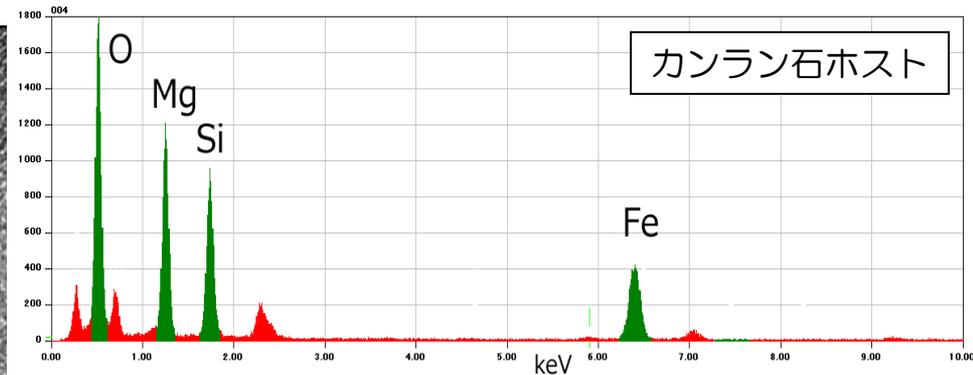
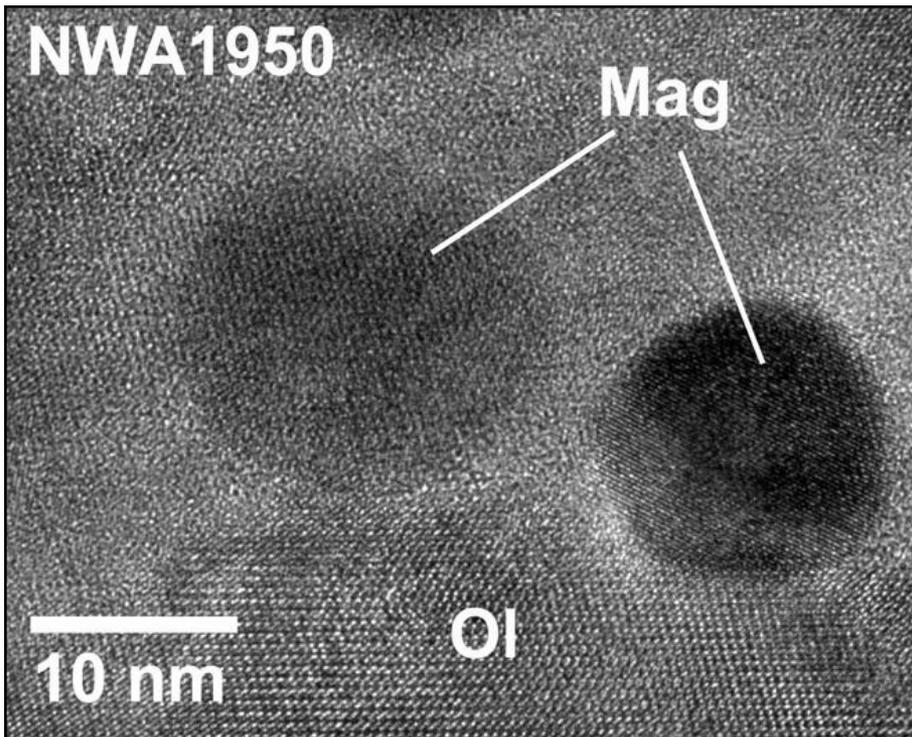


カンラン石の酸化還元反応

●酸化



●還元



火星隕石中の黒色化したカンラン石

- 2種類の鉄鉱物（Fe-Ni金属とマグネタイト）が存在

酸素分圧の違い？

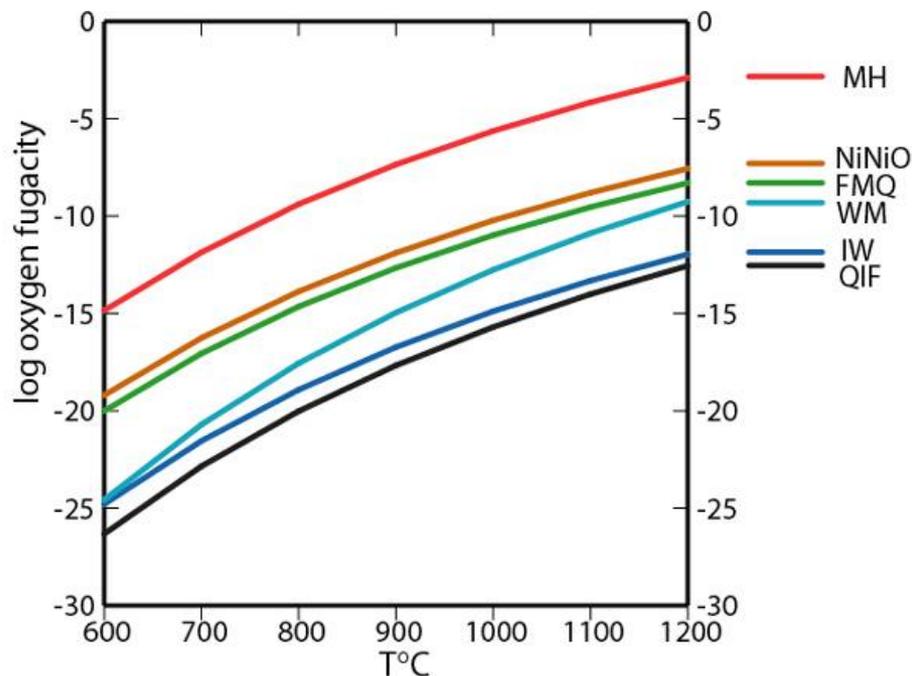
還元条件下ではFe-Ni金属
酸化条件下ではマグネタイト

同一岩体起源と考えられるレー
ルゾライト質シャーゴタイト
にFe-Ni金属を含む隕石とマグ
ネタイトを含む隕石が混在する

温度の違い？

高温下ではFe-Ni金属
低温下ではマグネタイト

→ ② 試料を加熱した衝撃
実験による検証



カンラン石の衝撃実験

- 一段式火薬銃
@物質材料研究機構・超高压カステーション

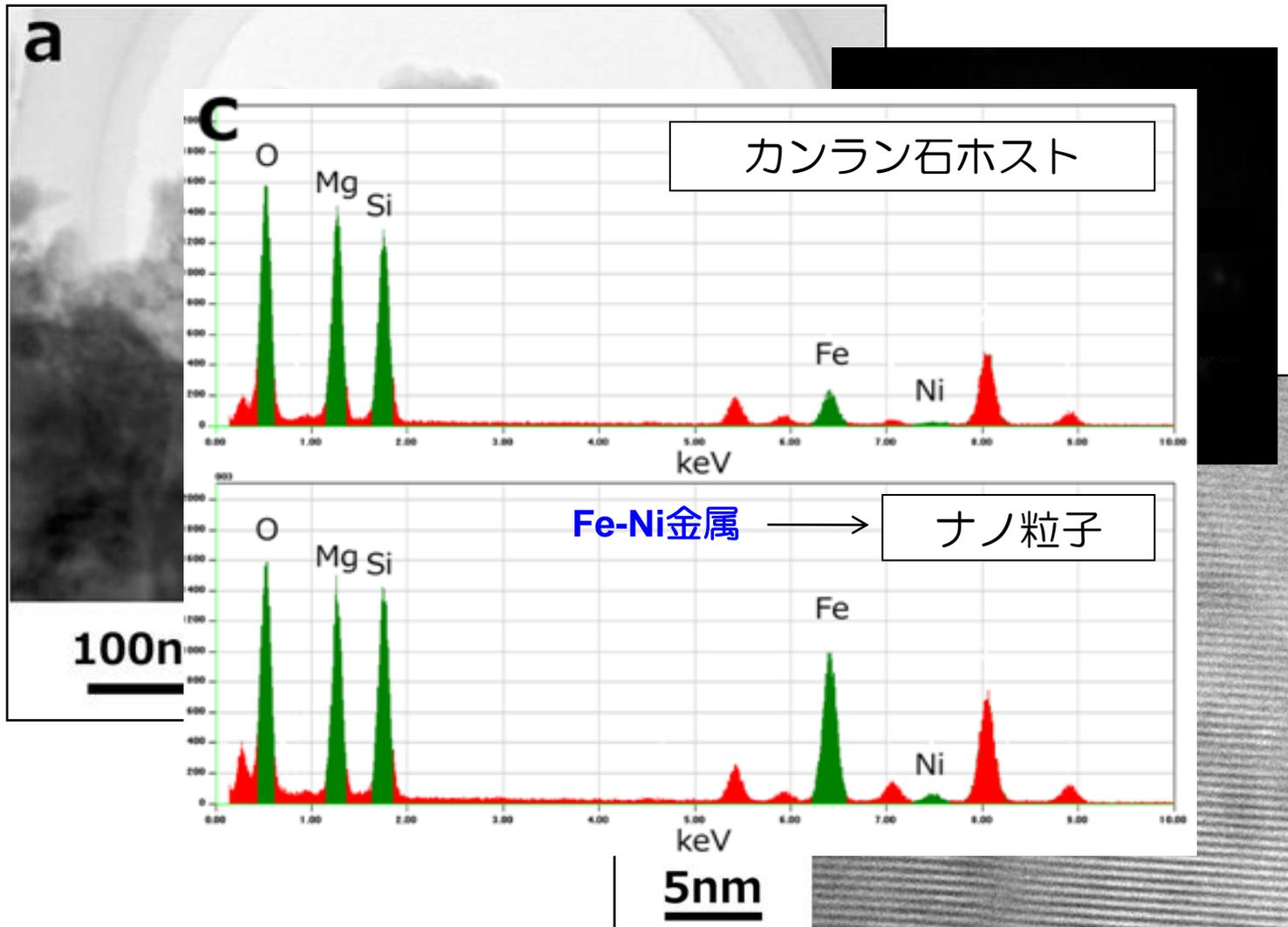
- 試料
カンラン石粉末
San Carlos 産 (Fo_{90})
粒径 $<100 \mu\text{m}$

- 衝撃圧
20, 30, 40, 46 GPa

- 加熱した実験
@400, 800 °C
@40 GPa



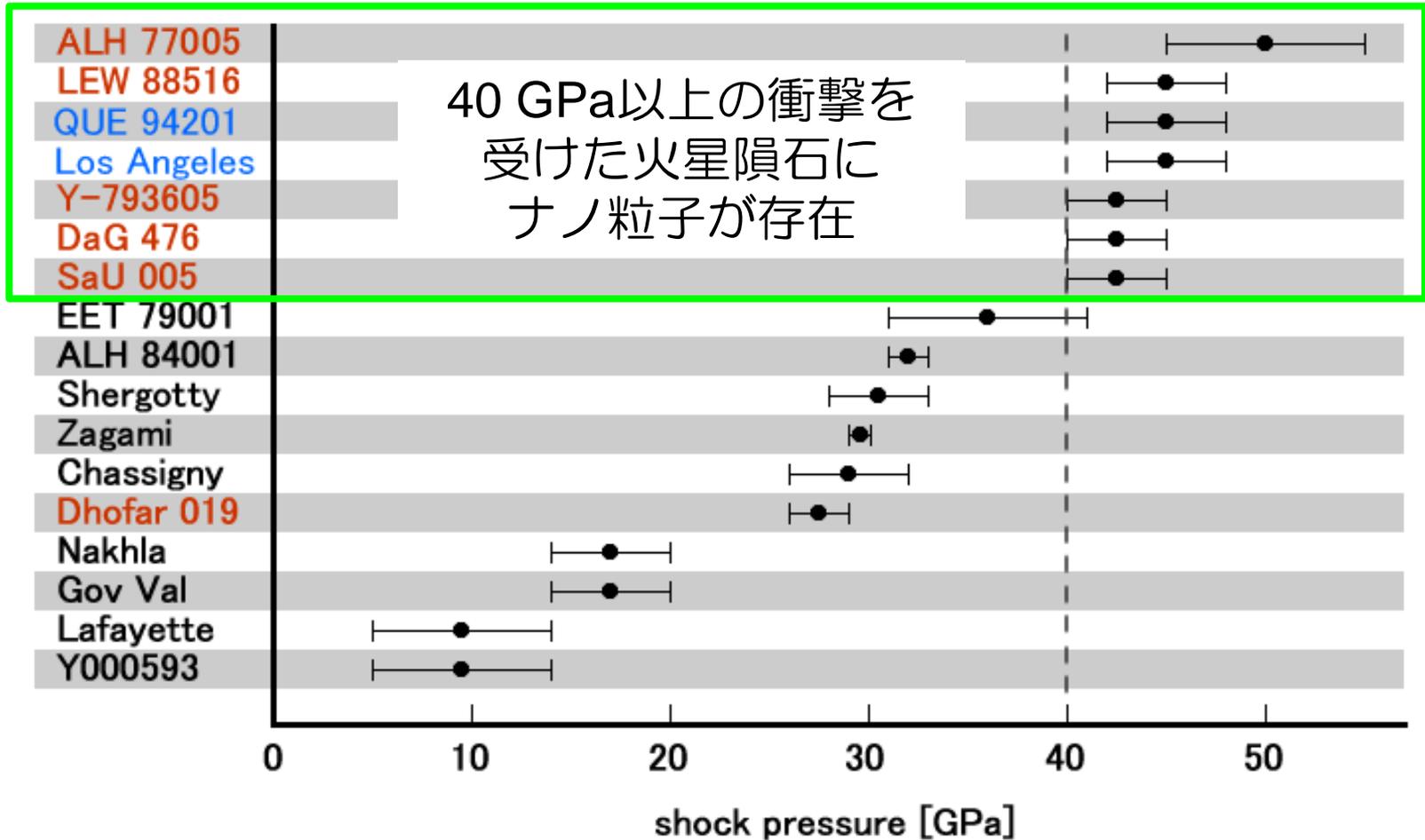
カンラン石（400 °Cに加熱）：40 GPa



衝撃実験のまとめ

試料	衝撃圧	加熱したか？	ナノ粒子の形成？
Olivine	20 GPa	No	No
Olivine	30 GPa	No	No
Olivine	40 GPa	No	マグネタイト
Olivine	46 GPa	No	マグネタイト
Oliv.+Graphite	20 GPa	No	No
Oliv.+Graphite	30 GPa	No	No
Oliv.+Graphite	40 GPa	No	Fe-Ni金属
Oliv.+Graphite	46 GPa	No	Fe-Ni金属
Olivine	40 GPa	400 °C	Fe-Ni金属
Olivine	40 GPa	800 °C	Fe-Ni金属

火星隕石の推定衝撃圧力



Data from Fritz et al. (2005)

赤色：黒色化したカンラン石を含む火星隕石

青色：玄武岩質シャーゴタイトのためカンラン石を含まず

鉄ナノ粒子存在の重要性

- 反射スペクトルの変化

NWA2737やALH77005ではカンラン石の1 μm 吸収帯が消滅する
Pieters et al. (2008)

宇宙風化と似た現象

- 磁氣的性質の変化

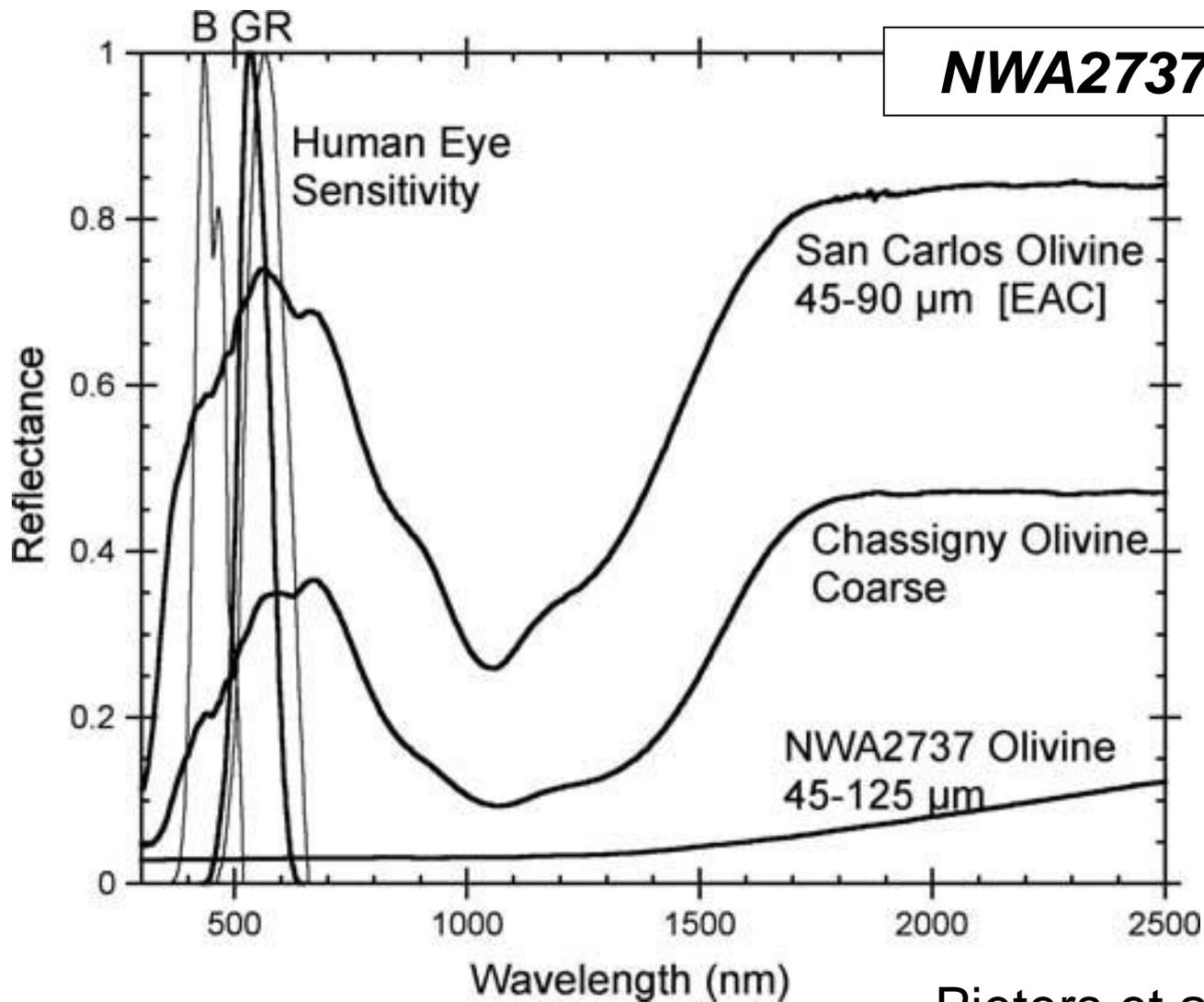
形成されるナノ粒子はいずれも磁性鉱物なのでバルクでの磁氣的性質が変化
Hoffmann et al. (2008)

- 他の天体では？

火星サイズの天体での大規模衝撃では普遍的に形成？

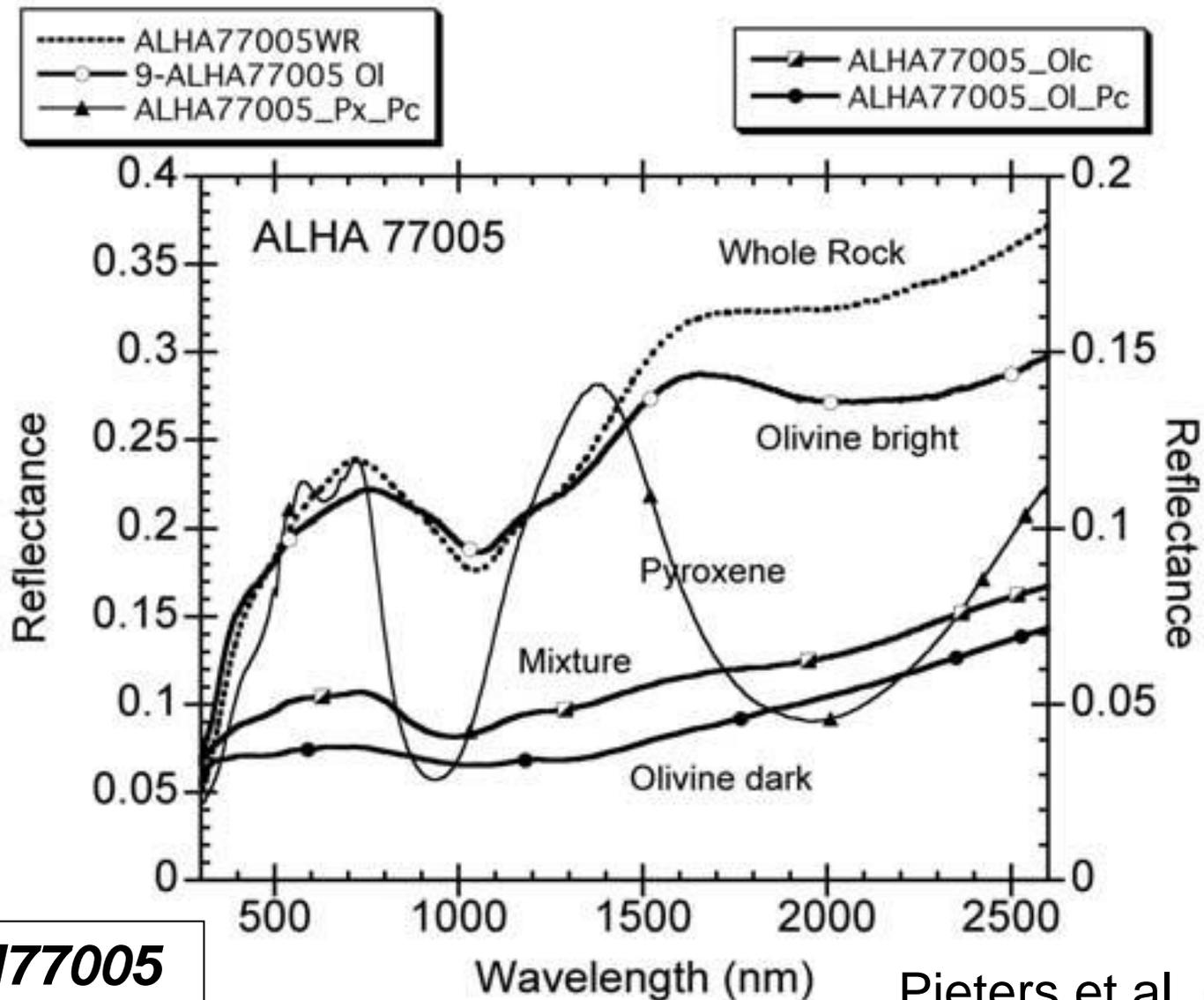
月隕石のカンラン石中にもナノ粒子が存在

ナノ粒子による反射スペクトルの変化



Pieters et al. (2008)

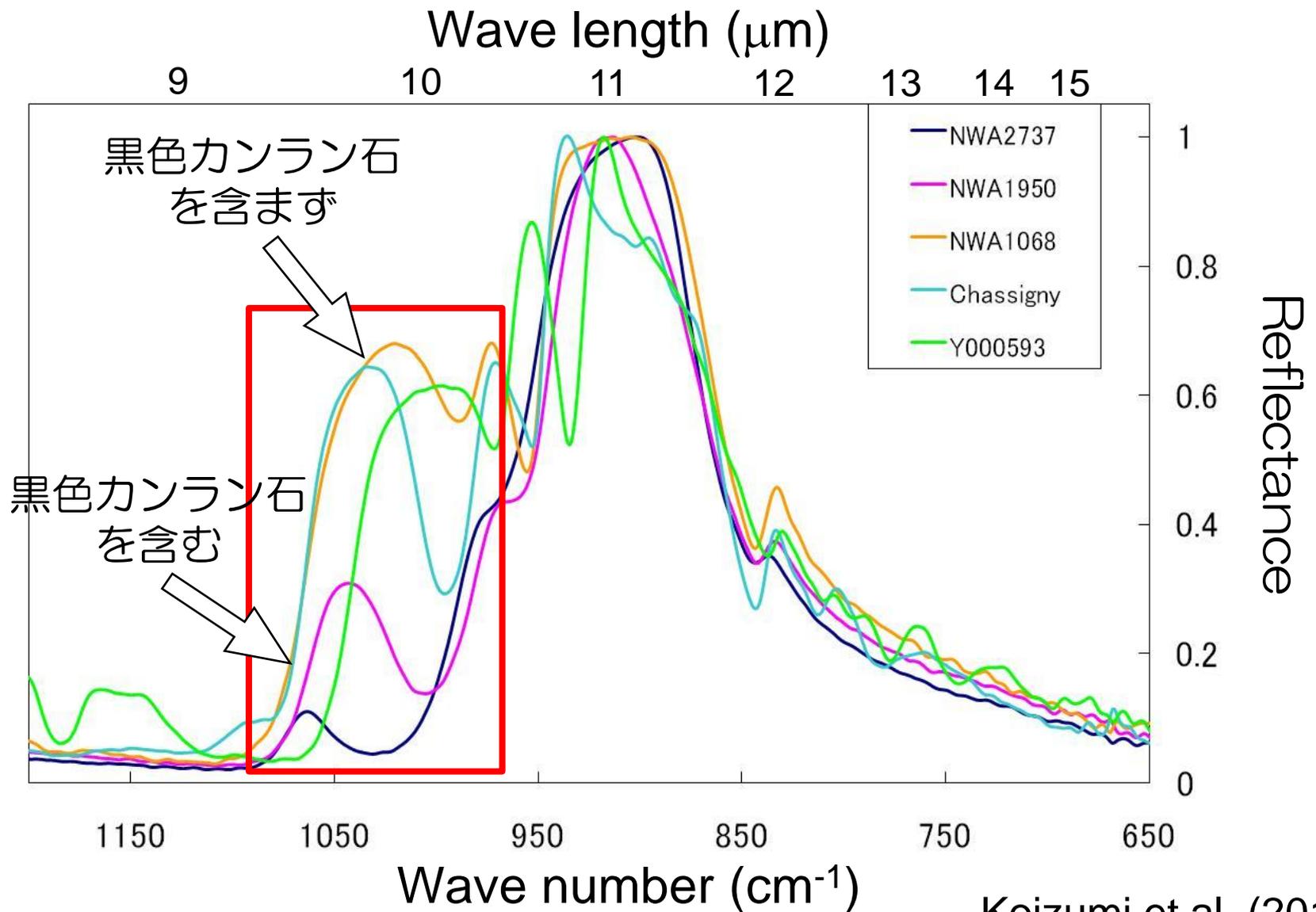
ナノ粒子による反射スペクトルの変化



ALH77005

Pieters et al. (2008)

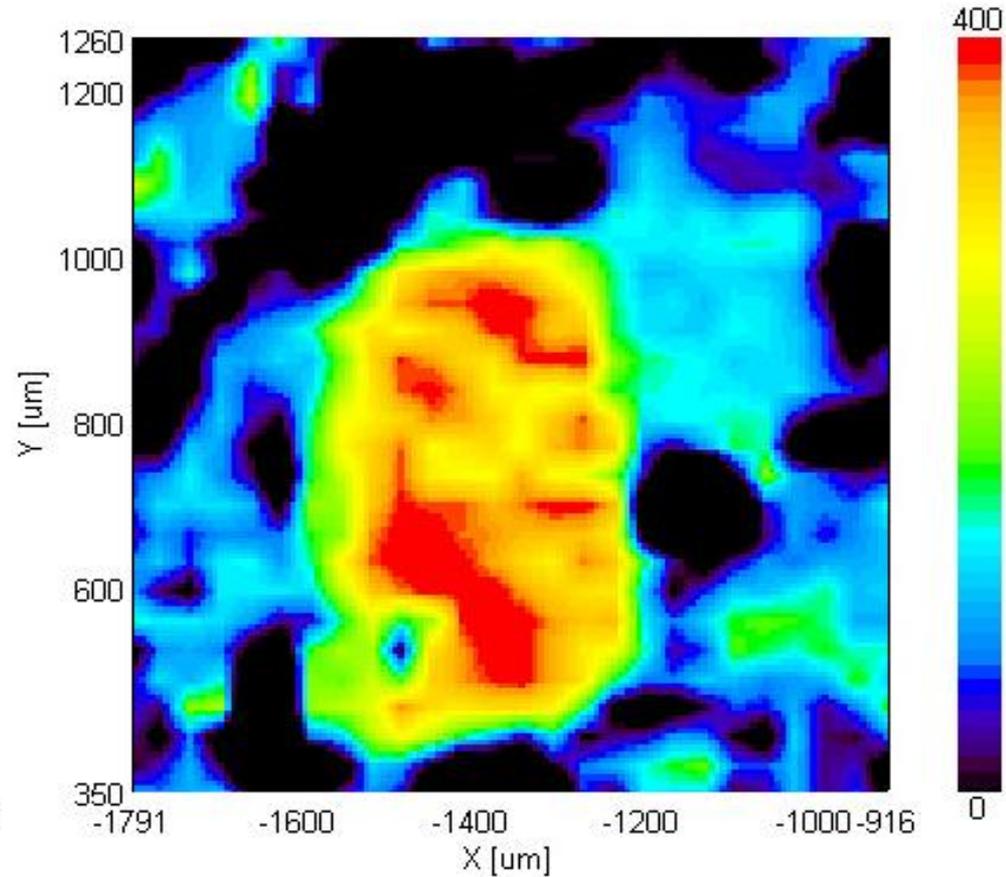
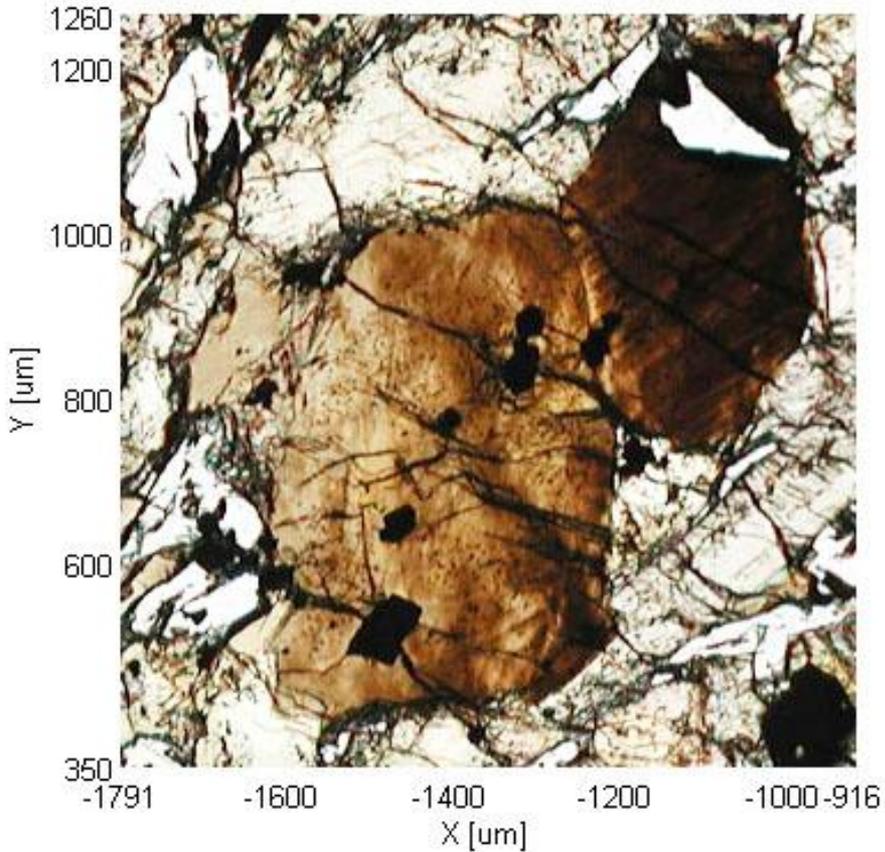
ナノ粒子による反射スペクトルの変化



ナノ粒子による反射スペクトルの変化

LAR06319

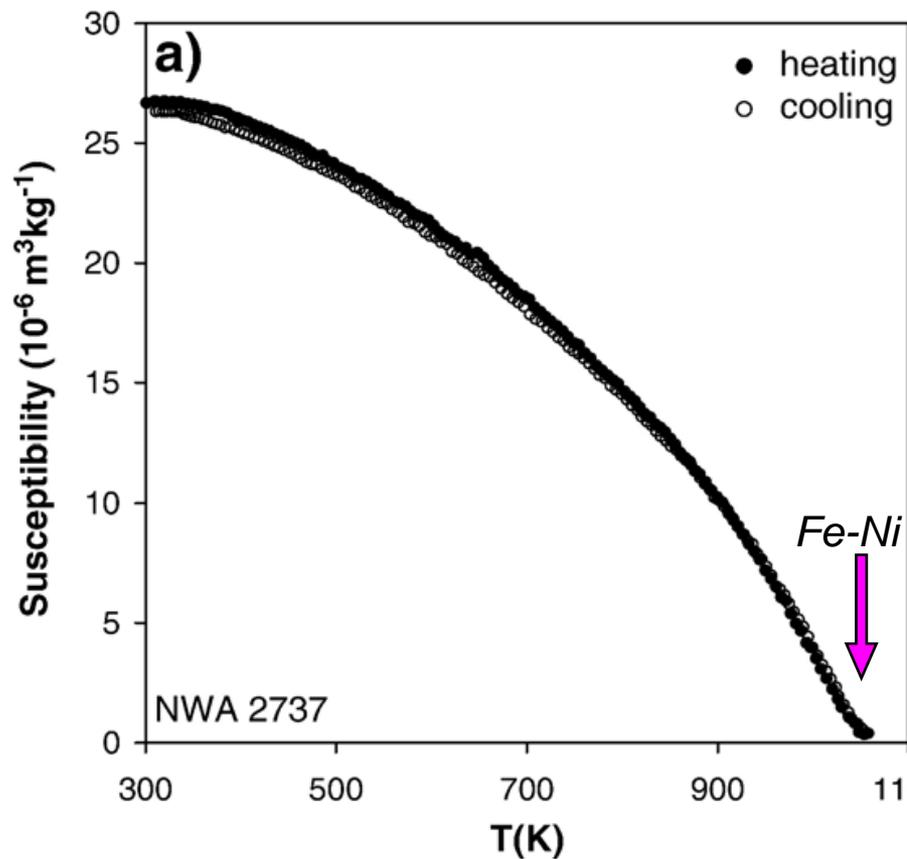
1050 cm^{-1} 付近のピーク強度



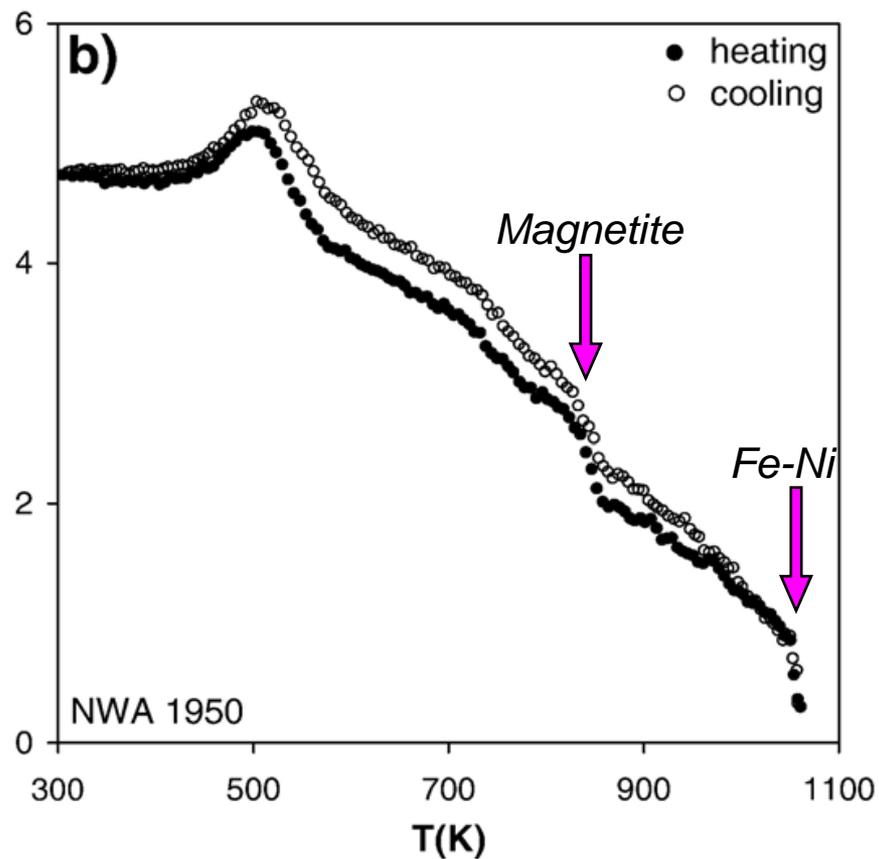
Koizumi et al. (2010)

磁氣的性質の變化

NWA2737

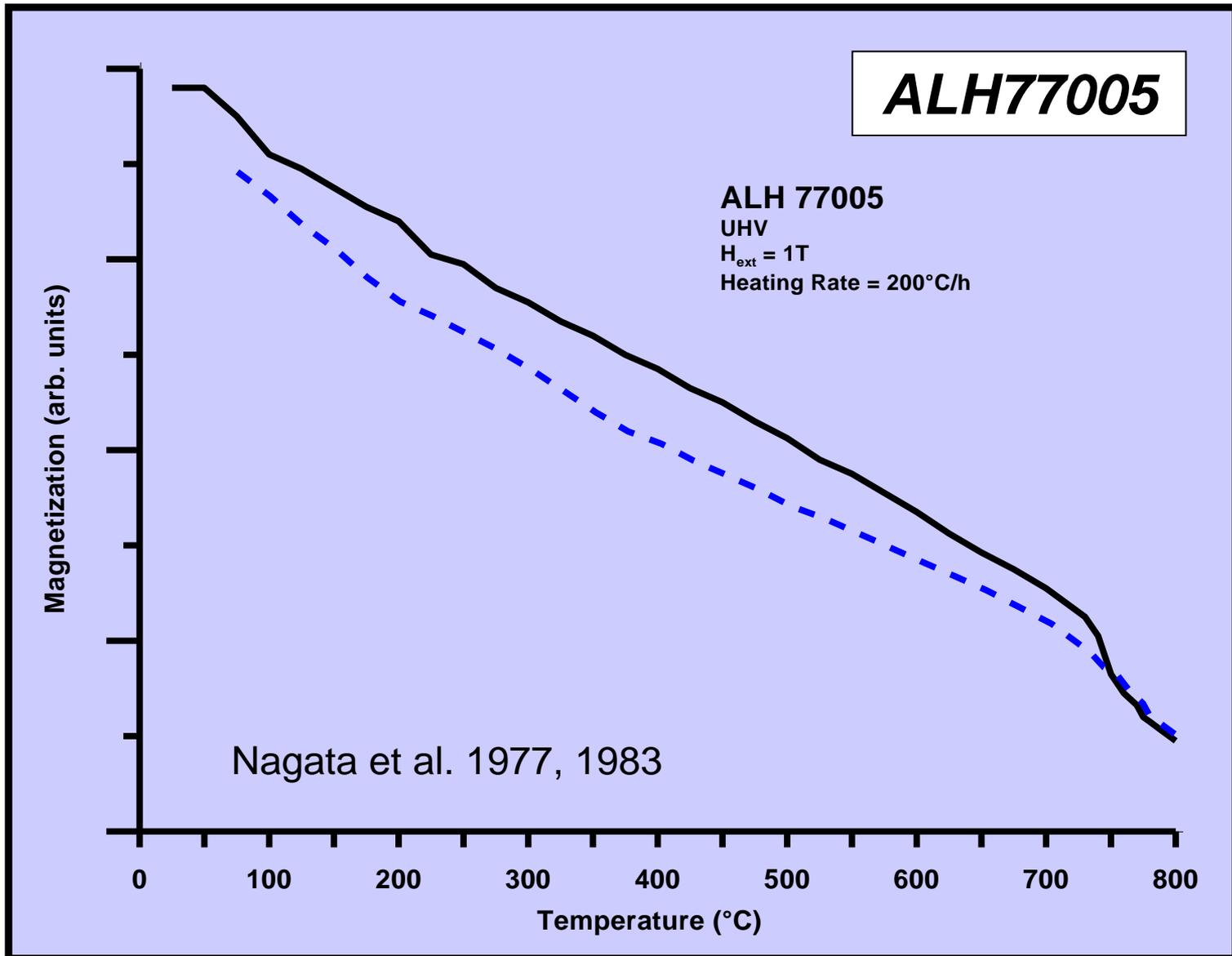


NWA1950



Van de Moortèle et al. (2007)

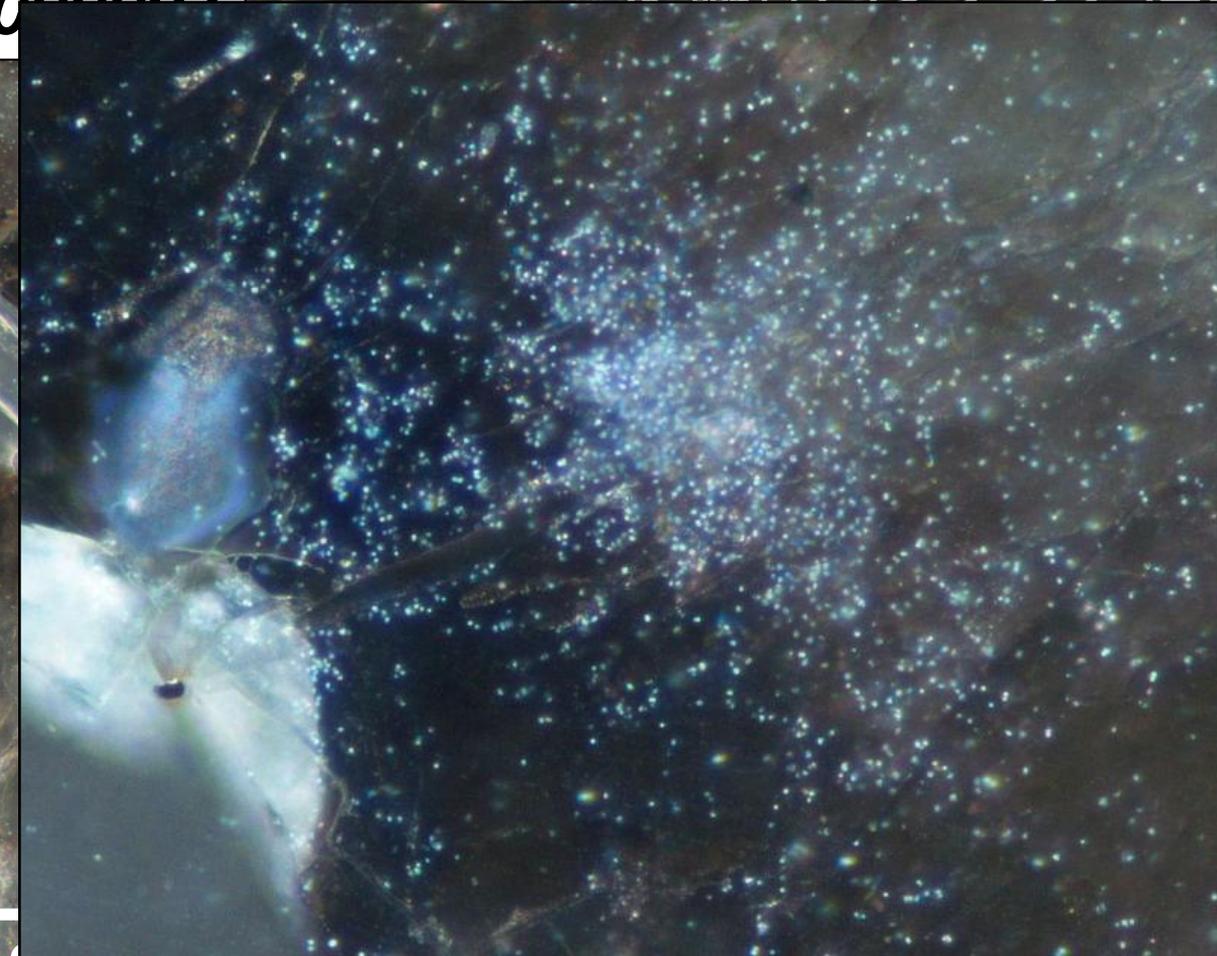
磁氣的性質の變化



磁氣的性質の変化

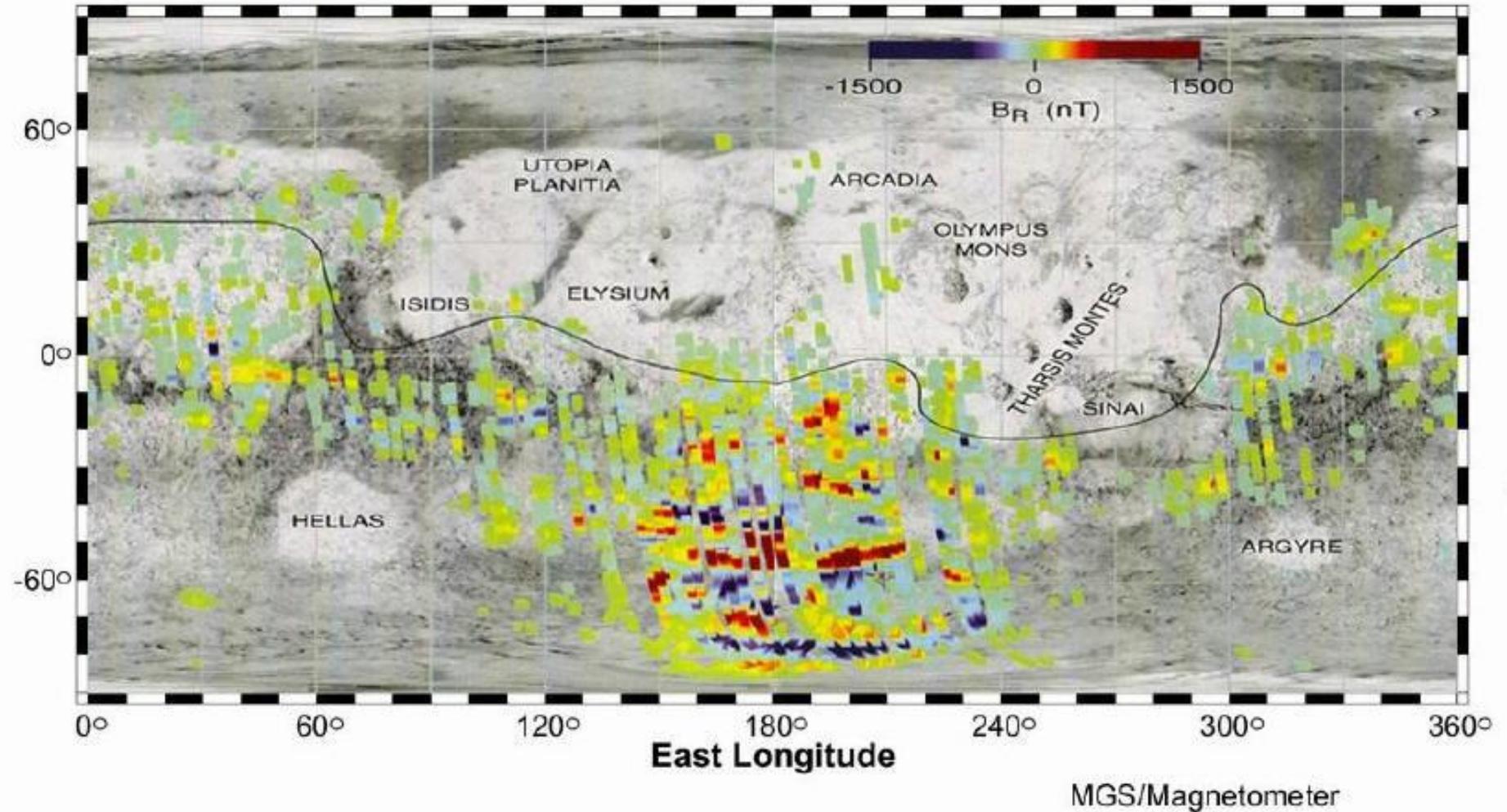
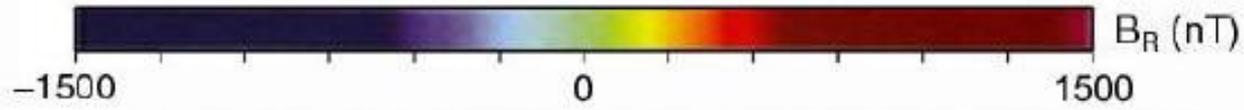
Y000007

走磁性バクテリアによる
定



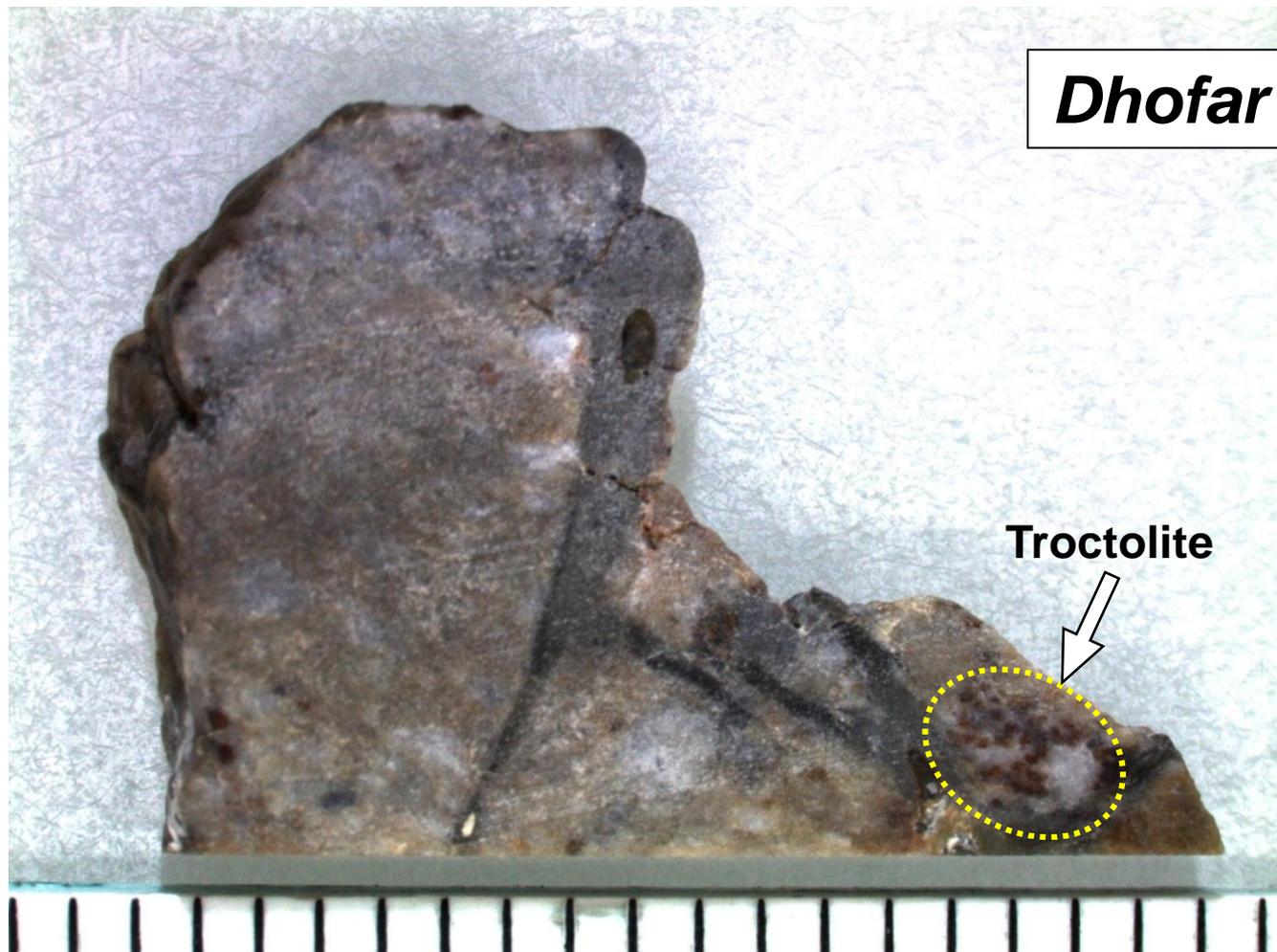
0.5 mm

磁気的性質の変化

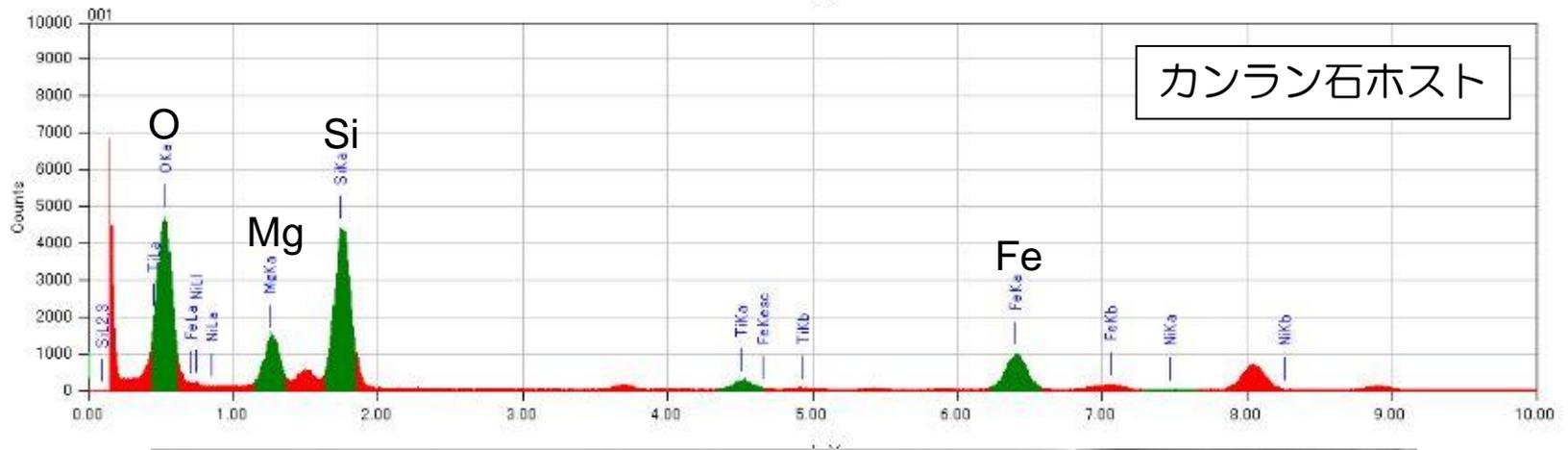
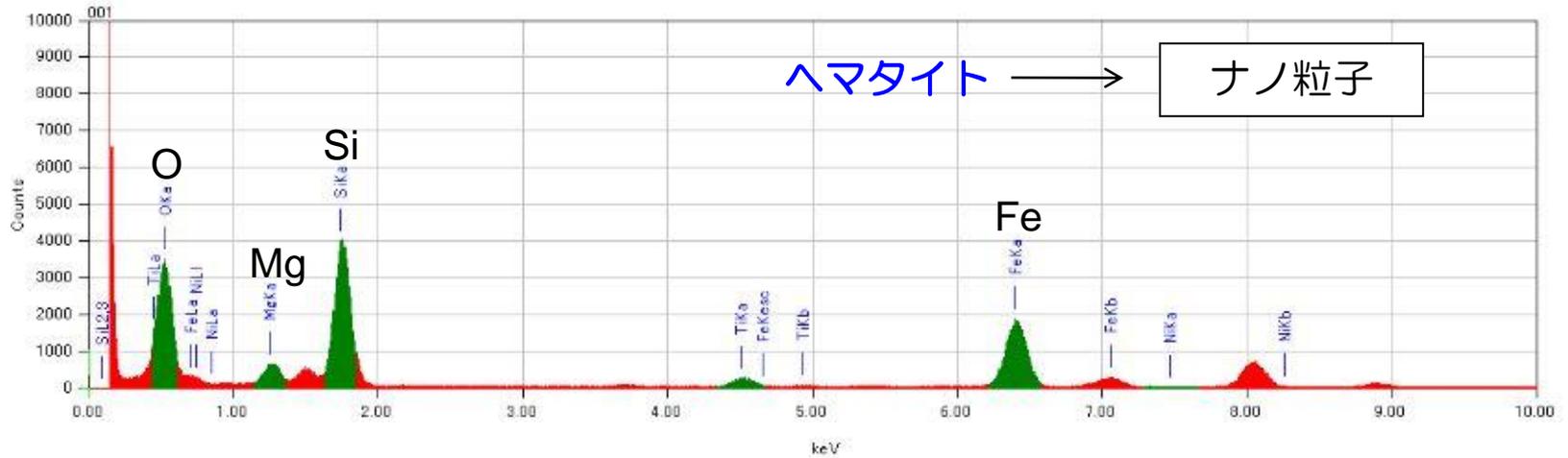


ナノ粒子は大型天体では普遍的に形成？

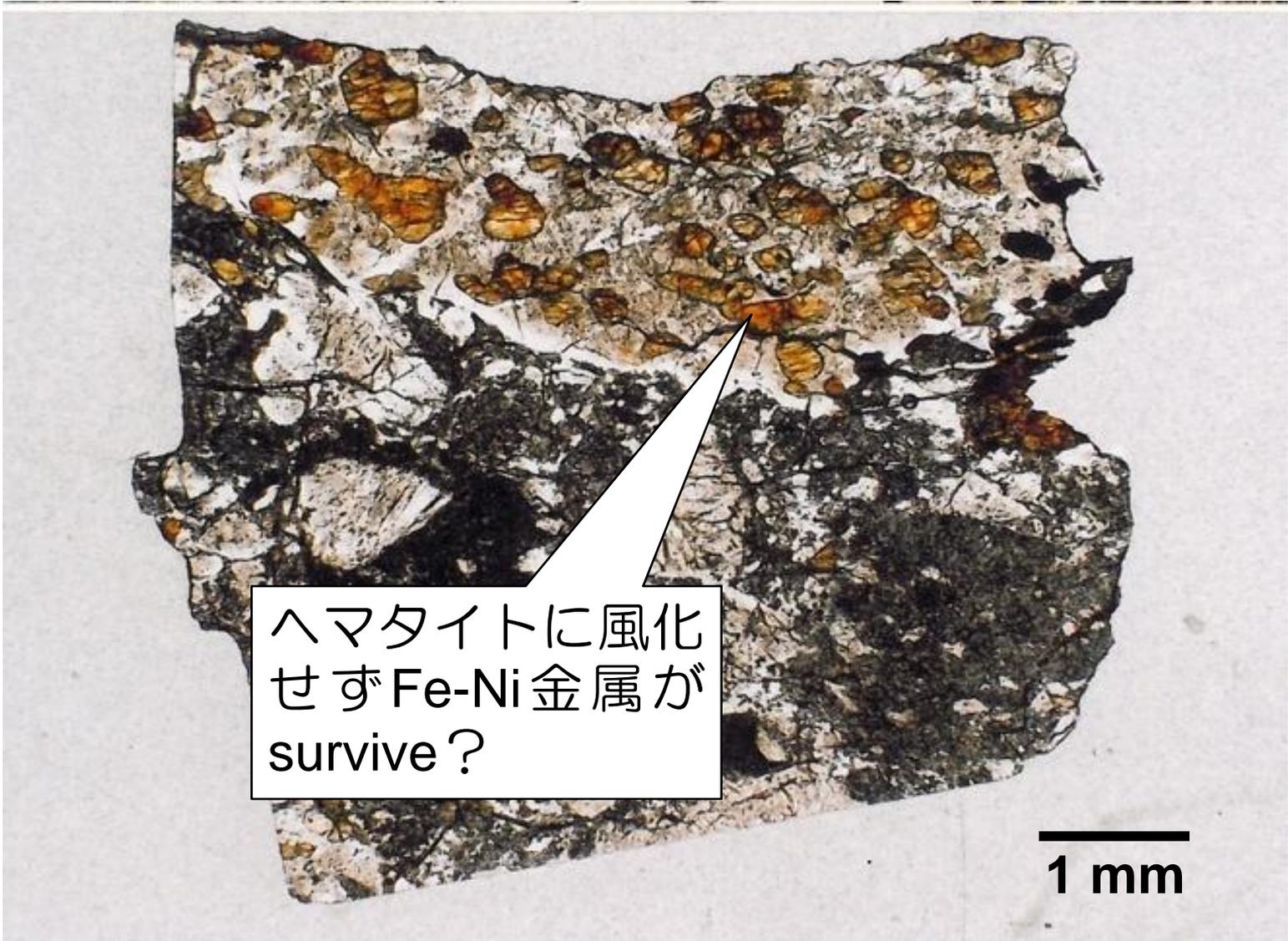
月隕石中にも着色カンラン石は存在



Dhofar 489 : 月隕石



Dhofar 489 : 月隕石



ヘマタイトに風化
せずFe-Ni金属が
survive?

1 mm

まとめ ①：分析・実験結果

- 黒色化したカンラン石を含む火星隕石には、カンラン石中に直径約10-20 nmのFe-Ni金属またはマグネタイトのナノ粒子が含まれており、着色の原因になっている
- これらの火星隕石の推定衝撃圧力は、いずれも40GPa以上であり、衝撃時にカンラン石の酸化・還元によりナノ粒子がカンラン石より析出したと考えられる
- カンラン石の衝撃実験の結果、40GPa以上の衝撃圧で同様のサイズ・種類の鉄ナノ粒子が形成された
- Fe-Ni金属とマグネタイトの2種類の異なった鉄ナノ粒子が形成するのは衝撃時のピーク温度の違いで説明できる

まとめ ② : Implications

- 鉄ナノ粒子の存在により、カンラン石の反射スペクトルで $1\ \mu\text{m}$ 付近の吸収が消失する
 - リモートセンシングデータの解釈の際に注意が必要
- 鉄ナノ粒子の形成により、衝撃を受けていない試料よりも大きな磁化率を持つようになる
 - 火星南半球の強い磁気異常の原因？
 - 表面に広く分布するヘマタイトの起源？
- 月隕石中のカンラン石にも鉄ナノ粒子が見られる
 - 大型天体では衝撃変成で普遍的に形成？

天体表層進化にナノスケールからグローバルスケールへの影響を持つ可能性

未解決の問題

- 月隕石にはDhofar 489+ペアしか着色カンラン石は見つかっていない
- 小惑星起源隕石には全く着色カンラン石は見つかっていない
CKコンドライトにはある（ただし、vesicleの存在による）
ショックを受けたL6コンドライトなどにはない
- 火星（隕石）にしか、ほとんど存在しないらしいということになる
なぜ火星隕石だけ？ → 水が関与？ →しかし状況証拠なし
- 着色していないカンラン石にも、衝撃を受けたものには、ナノ粒子があるのかも？（着色するほどのアバundanceはない）
- 輝石はどうだろう？ →カンラン石よりも拡散が遅いからできない
- 火星・月隕石中のナノ粒子サイズと衝撃実験でできたナノ粒子サイズが同じなのはなぜか？
説明できない：衝撃時間は実験室の方がはるかに短いはず
衝撃実験試料にはほとんどナノ粒子は含まれず
→たまたま、高温になり、徐冷した場所に形成されたのか？
だとすれば、大規模衝突でしかできないことを説明可能？