



Experimental studies of aqueous alteration of chondrules in the carbonaceous chondrites

大西, 市朗

(Degree)

博士 (理学)

(Date of Degree)

2003-03-31

(Date of Publication)

2007-08-27

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲2787

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1002787>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



【 232 】

氏名・(本籍) 大西 市朗 (兵庫県)

博士の専攻分野の名称 博士(理学)

学位記番号 博い第208号

学位授与の要件 学位規則第4条第1項該当

学位授与の日付 平成15年3月31日

【 学位論文題目 】

Experimental studies of aqueous alteration of chondrules
in the carbonaceous chondrites
(炭素質コンドライト中のコンドルール水質変成に関する
実験的研究)

審査委員

主査 教授 留岡 和重
教授 向井 正
教授 佐藤 博明

コンドライト隕石中で観察されている2次含水鉱物の存在は、固体惑星物質の初期進化において、水質変成が重要な役割を果たしていた可能性を示す。これまで、その変質組織や層状珪酸塩などの2次含水鉱物の詳細な研究は行われてきたが、水質変成に関する基本的な問題は未だによく分かっていない。例えば、水質変成がどのような場所で起こったか(原始太陽系星雲中か、隕石母天体中か)、いつ起こったか、などの問題である。このような問題は、太陽系形成初期において、水がどのような状態(固相か、液相か)で存在していたのか、どれくらい存在していたのか、ということと密接に関連しており、多くの研究者達によって議論が繰り返されている。コンドライト隕石は多様な物質の不均質な集合体であり、2次鉱物や変質組織も多種多様である。したがって、これらの問題を解決するためにも、コンドラールやマトリックスなどの個々のコンドライト構成物と溶液・蒸気との反応過程を明らかにすることが必要となる。本研究は、I) コンドラール主要構成鉱物であるエンスタタイトの水熱合成実験、および、II) コンドラール水質変成の熱力学モデル計算、を行うことにより、コンドラール水質変成過程を明らかにしようとするものである。

第1章では、エンスタタイト水熱合成実験の序論として、その研究の背景を紹介している。エンスタタイトは主にコンドラール斑晶として存在し、斜方エンスタタイト(以下OEN)と単斜エンスタタイト(CEN)の2種類の多形が存在している。水質変成を受けたコンドライト隕石中のエンスタタイトはそのほとんどがCENであり、含水層状珪酸塩鉱物に2次的に交代変質している。その2次鉱物の種類はコンドライト隕石のタイプごとによって異なり、CVタイプのコンドライトでは、エンスタタイトはスメクタイトに変質しているのに対し、CMタイプでは、サーペンティンに変質している。また、CVタイプのエンスタタイトは、2次鉱物と特定の結晶学的方位関係をもつ、いわゆるトポタクティックに変質しているのに対し、CMタイプでは非トポタクティックに変質している。このような2次鉱物および変質組織の違いは隕石タイプごとの変成環境の違いを物語っていると考えられる。そこで、エンスタタイトの変質機構を調べ、隕石タイプごとの変成環境の違いを解明するために、エンスタタイトの水熱合成実験を行った。

第2章では、エンスタタイト水熱合成実験の方法と条件を述べている。実験1:人工OEN粉末を熱水条件下(温度100-300℃、圧力<1kb)で、さまざまなpHの溶液(pH=0-14)と反応させた。実験2:人工OEN粉末にFe粉末をOEN/Fe重量比9/1、5/5の割合で加え、300℃/1kbの条件で、1規定水酸化ナトリウム溶液(pH=14)と168時間反応させた。実験3:人工OENあるいはCEN単結晶にFe粉末を混合し、300℃/0.1kbの条件で、純水(pH=7)および1規定水酸化ナトリウム溶液(pH=14)と168時間反応させた。実験は水熱合成装置で行い、実験回収試料は粉末X線回折装置、走査型・透過型電子顕微鏡、電子線マイクロアナライザーで分析し、2次生成物の同定をした。

第3章は、水熱合成実験の結果の記述からなる。多くの実験で、2次鉱物としてサーペンティンあるいはスメクタイトの生成が認められた。実験1および2の結果を総括すると、2次鉱物に関して次のような傾向を示すことが分かった。1) サーペンティンは中性~弱ア

ルカリ溶液下で生成しやすく、スメクタイトは強アルカリ溶液下、特にNaに富む溶液で生成しやすい。2) サーペンティンよりもスメクタイトのほうがより高温の条件で生成されやすい。3) 溶液中のFe含有量が高いほど、スメクタイトよりもサーペンティンが生成されやすい。実験3からは、1) CENのほうがOENよりも変質しやすく、それはCEN結晶中に存在する割れやラメラに起因する、2) エンスタタイト変質の際、2次鉱物は、変質初期段階ではトポタクティックに形成され、変質後期においては非トポタクティックに形成される、ということが分かった。

第4章では、実験結果に基づいて、エンスタタイト変質機構とコンドラール変成過程を考察している。スメクタイトは、エンスタタイトから溶脱したMg、Siといった溶存イオンと溶液中のNaイオンから生成され、その生成には高Na含有量および高pH(強アルカリ性)条件が必要であることが分かった。一方、サーペンティンは、スメクタイトの不安定な低Na含有量および低pH(中性~弱アルカリ性)条件で生成し、FeあるいはMgといった陽イオンに富む条件であれば、中性からアルカリ性の広い範囲で生成することが分かった。エンスタタイト、特にコンドライト隕石中のエンスタタイトの大部分を占めるCENが溶液との反応によって層状珪酸塩鉱物に容易に交代変質されるという結果は、コンドライト隕石中のエンスタタイト変質組織がコンドラールと溶液の相互作用によって形成されたものであり、隕石母天体において水質変成が起こっていた可能性を強く示唆している。また、隕石タイプごとの2次鉱物の相違は、エンスタタイトと反応した溶液の組成とpHの違いに起因すると考えられる。そのような溶液の違いは、エンスタタイトと同時あるいは先立って変質を受けた初生鉱物の組み合わせの違いによるものであろう。おそらく、CVコンドライトではコンドラール中に存在するNaに富むメソスタシスガラスの選択的変質が起こり、溶液が高Na、高pHとなり、スメクタイトの安定な条件が形成されたのであろう。一方で、CMコンドライトでは、コンドラールとマトリックス双方が関与するような比較的大規模な変成があり、メソスタシスガラスの他にコンドラール中のFe-Ni金属・硫化物粒子あるいはマトリックス中の細粒のMg-Fe珪酸塩鉱物が変質してFeやMgといった陽イオンが溶液に供給され、2次鉱物としてサーペンティンが発達した、と考えられる。また、CVコンドライトでは、変質の程度が低いために、エンスタタイトはトポタクティックに変質したのに対し、CMコンドライトでは、より変質の程度の進んだ状態であったために、非トポタクティックに変質した、とみられる。

第5章では、コンドラール水質変成の熱力学モデル計算の序論として、その研究の背景を紹介している。水質変成を受けたコンドライト中のコンドラールには層状珪酸塩をはじめとするさまざまな2次含水鉱物が安定相として存在し、その鉱物組み合わせは、隕石タイプごとによって異なっている。そこで、未変成コンドラールと水溶液との反応によってどのような平衡状態が達せられ、天然で観察されるような多種多様な鉱物組み合わせが、どのような要因に依存しているのかを調べるため、コンドラール水質変成の熱力学モデル計算を行った。

(氏名:大西 市朗 No.4)

第6章は、コンドルール水質変成の熱力学モデル計算の方法と条件を述べている。計算の際、コンドライト中にもっとも多く存在する斑状タイプのコンドルール水質変成過程をモデル化し、次のような初生鉱物組み合わせを想定した。モデル1:コンドルール全体が変質した場合。反応系は、コンドルール構成物すべてを含む。モデル2:コンドールの一部が変質した場合。反応系は、コンドルール構成物のうちエンスタタイト、メソスタシス、Fe-Ni 金属・硫化物のみを含む。モデル3:コンドルール構成物の一部が変質した場合。反応系は、エンスタタイトとメソスタシスの一部を含む。3つのモデルにおいて、溶液のpH、温度、酸素分圧などその他の条件はすべて等しい。計算には地球化学モデル計算ソフトであるThe Geochemist's Workbenchを用いた。

第7章は、熱力学モデル計算の結果とその考察よりなる。計算の結果、それぞれのモデルで異なる結果が得られた。すなわち、モデル1では、2次鉱物としてサーペンティンと緑泥石が卓越し、モデル2においては、サーペンティンおよびトリナイトが優勢となり、モデル3では、サボナイトが優勢となった。これらの結果は、炭素質コンドライトの中で、それぞれ、CM1タイプ、CM2タイプ、CV3タイプのコンドルール中に見られる2次鉱物組み合わせに類似している。各モデルにおける反応系の違いは、水質変成に関与するコンドルール初生構成鉱物の組み合わせの違いを表しており、水質変成の程度の違いを反映している。おそらく、コンドールの2次鉱物組み合わせは水質変成の程度によって変化し、変成が進むにつれて、2次鉱物がスメクタイト優勢のものからサーペンティン優勢のものへと移行するのだろう。

第8章は、結びとして水熱合成実験および熱力学モデル計算の総括を述べている。本研究で得られた結果は、コンドルール中に見られる2次鉱物および変質組織が隕石母天体での溶液との反応によって形成されたことを示唆している。また、その変成過程において、初生鉱物の溶液に対する抵抗力とその組み合わせが2次鉱物の多様性を決める要因になることが導かれた。すなわち、コンドライト構成物のうち、メソスタシス、Fe-Ni 金属・硫化物、細粒のFe-Mg 珪酸塩などの変質に弱い初生鉱物がどの程度水質変成に関与したかによって、コンドルールに見られる2次鉱物および変質組織の多様性が実現されうる、と結論づけられる。これら水質変成に関与した初生鉱物の組み合わせは、溶液の量や初生pHに依存するものと考えられ、コンドライトの水質変成においては、初期水/岩石比が最も重要なパラメータとなるにちがいない。

氏名	大西市朗		
論文 題目	Experimental studies of aqueous alteration of chondrules in the carbonaceous chondrites (炭素質コンドライト中のコンドルール水質変成に関する実験的研究)		
審査 委員	区分	職名	氏名
	主査	教授	留岡和重
	副査	教授	向井正
	副査	教授	佐藤博明
	副査		
			印
要 旨			
<p>太陽系で最も始原的とされる炭素質コンドライト隕石は、さまざまな程度の水による物質変化(水質変成)を受けている。この変化は、46億年前に、原始太陽系星雲から集積した小天体が最初に受ける物質変化であり、その過程・条件を知ることは、初期小天体の形成・進化を解明する上で極めて重要である。本研究は、炭素質コンドライト中のコンドリュールの主要構成物であるエンスタタイト(Mgに富む輝石)に焦点を当て、その水質変成の実験的研究を行ったものである。本論文は2部によって構成されており、第1部はエンスタタイトの水熱変成実験、第2部は化学平衡にもとづくコンドリュールの水質変成のコンピュータ・シミュレーションに関する記述である。</p> <p>第1部、第1章は序論であり、炭素質コンドライトの水質変成に関するこれまでの研究の紹介、この研究の目的などが述べられている。水質変成を受けた炭素質コンドライト中のエンスタタイトは、主に含水層状ケイ酸塩に交代変成しており、層状ケイ酸塩の種類は隕石のタイプによって異なる。なぜ層状ケイ酸塩の種類が隕石のタイプによって異なるか、またその変成の機構および条件はよくわかっていない。これらの問題を解明する目的で、今回の実験的研究を行った。</p> <p>第2章は水熱変成実験の方法および実験データの記述である。斜方エンスタタイト、単斜エンスタタイト単結晶を自ら合成し、出発試料とした。これら試料の粉末および単結晶を水熱条件下で、pH、温度、時間を変えて変成させた。実験は、テフロン製高圧分解容器とテストチューブ型水熱合成装置を用い、以下の要領で行った：(I)斜方エンスタタイト粉末をさまざまなpH(0~14)の溶液と、100, 200, 300°Cの温度、24~336 hoursの時間で反応させた。(II)斜方エンスタタイト粉末にさまざまな量比のFe粉末を加えて反応させた。(III)斜方エンスタタイト、単斜エンスタタイト単結晶にFe粉末を加えて反応させた。行った実験(run)の総数は34である。回収試料の同定および観察・分析は、粉末X線回折装置、走査電子顕微鏡(SEM)、透過電子顕微鏡(TEM)、電子線マイクロアナライザー(EPMA)を用いて行った。</p> <p>第3章は実験回収試料の同定、そして観察・分析結果の記述である。ほとんどの実験で、エンスタタイトの変成生成物として、層状ケイ酸塩サーペンティンあるいはスメクタイトが生成した。実験(I)、(II)からは主に以下のことがわかった：(1)サーペンティンは中性~アルカリ性(pH=7~12)で生成しやすい。(2)スメクタイトは強アルカリ性(pH=12~14)で生成しやすい。(3)サーペンティンよりもスメクタイトの方がより高温で生成しやすい。(4)溶液中のFe²⁺イオンの濃度が高いほど、スメクタイトよりサーペンティンが生成しやすい。</p>			

これらの結果は、エンスタタイト変成鉱物の種類が溶液の pH、温度、 Fe^{2+} イオン濃度に強く関係していることを示している。また、実験 (III) から、単斜エンスタタイトの方が斜方エンスタタイトより変成しやすく、それは変成が単斜エンスタタイト内部の割れやラメラに沿って選択的に起るためであることがわかった。

第 4 章は実験結果の議論である。水質変成を受けたコンドリュールを含む主な炭素質コンドライトは、CV タイプと CM タイプである。CV 隕石では、その中のエンスタタイトを変成してできる鉱物はサポナイトであり、CM タイプではサーペンティンである。今回の実験結果は、CV 隕石はアルカリ性の強い溶液によって変成され、CM 隕石はそれよりアルカリ性の弱い溶液によって変成されたことを示唆している。また、CM 隕石の溶液には Fe^{2+} イオンが多く含まれていたことも示唆している。溶液の pH が、隕石によってこのように変化した原因として、コンドリュール内部だけで考えた場合、変成しやすいメソスタシス（アルカリ元素に富むガラス質物質）や Fe 金属・硫化物から溶け出たイオンの影響が考えられる。すなわち、それらのイオンが溶液の pH や組成を変化させ、エンスタタイト変成鉱物の違いをつくり出す要因となったことが考えられる。その他に、隕石タイプによってできる二次鉱物が異なるのは、水質変成の温度および時間も関係している可能性も示された。また、これまで、隕石中の単斜エンスタタイトが斜方エンスタタイトより水質変成を受けやすいのはなぜかわからなかったが、今回の研究によって、それが単斜エンスタタイト結晶中の内部構造に起因することが示された。

第 2 部、第 1 章では、これまでの隕石の水質変成に関する化学平衡モデル計算研究の紹介とこの研究の目的、手法が述べられている。化学平衡を仮定し水質変成のシミュレーションを行った場合、今回の実験とどのような一致あるいは不一致が見られるかを検証し、それらの理由を検討することが目的である。シミュレーションのために想定した 3 種類のモデルは以下の 3 通りである。モデル 1: コンドリュール構成物全部が変成した場合。モデル 2: コンドリュール構成物のうちオリビン以外の鉱物（エンスタタイト、メソスタシス、Fe-金属・硫化物）が変成した場合。モデル 3: コンドリュール構成物のうちエンスタタイトとメソスタシスの一部が変成した場合。

第 2 章は計算の結果とそれにもとづく議論である。計算の結果、それぞれのモデルで異なる結果が得られた。モデル 1 では生成物としてサーペンティンとクロライトが卓越し、モデル 2 ではサーペンティンおよびトリチナイトが優勢となり、モデル 3 ではサポナイトが優勢となった。モデル 1、2、3 のこれらの結果は、それぞれ実際の CM1、CM2、CV3 タイプ隕石のコンドリュールに見られる変成生成鉱物の組み合わせに概ね一致している。この結果からも、コンドリュールの水質変成の初期にはスメクタイトが優勢だが、変成が進むにつれて、サーペンティンが形成され優勢になっていくことが示された。

以上のように、本研究は、炭素質コンドライトの水質変成の過程・条件をより定量的に解明することを目的に行った実験的研究である。多くの実験にもとづき、隕石タイプによる水質変成生成物の違いが溶液の pH に依存することを初めてつきとめたことは、特に高く評価できる。その他にも、隕石の水質変成に関する多くの新たな情報・データが得られた。これらの結果は、今後の炭素質コンドライトの物質進化モデルにさまざまな制約を与えることが大いに期待できる。

よって、学位申請者・大西市朗は、博士（理学）の学位を得る資格があると認める。