



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	A kinetic study on oxygen isotopic evolution of primitive amorphous silicate dust and refractory inclusions in the early Solar System [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	山本, 大貴
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第13578号
Issue Date	2019-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74395
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Daiki_Yamamoto_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（理 学） 氏 名 山本 大貴

学 位 論 文 題 名

A kinetic study on oxygen isotopic evolution of primitive amorphous silicate dust and refractory inclusions in the early Solar System
(初期太陽系における始原的非晶質ケイ酸塩ダストと難揮発性包有物の酸素同位体進化の速度論的研究)

隕石構成物質の酸素同位体組成は三酸素同位体図において、地球型質量分別線から外れる傾き ~ 1 の直線上に分布することから、 ^{16}O に富む酸素リザーバーと乏しい酸素リザーバーの混合がおこったことが示唆される。太陽の ^{16}O に富む酸素同位体組成から (McKeegan et al., 2011)、始原的固体物質は ^{16}O に富む酸素同位体組成を持って形成し、その後の ^{16}O に乏しい円盤ガスとの同位体交換を通じて ^{16}O に乏しい酸素同位体組成へと変化していった可能性がある (e.g. Yurimoto & Kuramoto, 2004)。太陽系での酸素は固相・気相の主要元素であり、原始太陽系円盤での化学・物理プロセスを理解する上で、始原的固体物質と円盤ガスとの酸素同位体交換のプロセスの定量的理解は必要不可欠である。本研究では、始原的物質と考えられる非晶質ケイ酸塩・難揮発性包有物 CAI と主要円盤ガスの水蒸気との酸素同位体交換の基本的かつ定量的なデータを取得し、初期太陽系円盤での酸素同位体進化に新たな制約を与えるために実験をおこなった。

非晶質ケイ酸塩と水蒸気との酸素同位体交換実験には、原始太陽系円盤を模した低水蒸気圧下での加熱を可能にする装置を考案し、フォルステライト・エンスタタイト組成の非晶質ケイ酸塩サブミクロン粒子を温度 803–1123 K, 水蒸気圧 ($P_{\text{H}_2\text{O}}$) 10^{-2} Pa, 0.3 Pa で加熱した。出発物質及び加熱後物質は、フーリエ変換型赤外分光装置 (FT-IR; JASCO FT-IR 4200) によって測定し、酸素同位体置換に伴う分子振動の違いを観察した。相同定は粉末 X 線回折 (XRD; Rigaku SmartLab)を用いた。粉末サンプルはペレット化した後、真空炉中で酸素同位体を保持したまま焼結結晶化させ、二次イオン質量分析装置 (SIMS; Cameca ims-6, 1280HR) を用いて酸素同位体測定をおこなった。

$P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0.3$ Pa において、非晶質フォルステライトは 803–883 K、非晶質エンスタタイトは 932–1003 K で、 H_2^{18}O 中で加熱した場合に Si-O 伸縮振動、O-Si-O 変角振動に対応する 10 μm 、18 μm 吸収帯のピーク位置が加熱時間に伴って光波長側にシフトした。一方、標準酸素同位体組成を持つ水蒸気中での加熱の場合には、このようなピークシフトは観察されなかったこ

とから、ピークシフトは同位体交換に起因すると考えられる。酸素同位体交換効率の時間変化は、三次元の球への拡散方程式 (Crank, 1975) で説明され、拡散支配の同位体交換効率を非晶質フォルステライト、エンスタタイトにおいてそれぞれ、 $D \text{ (m}^2 \text{ sec}^{-1}) = -1.5 \times 10^{-19} \exp[-(161.5 \text{ (kJ mol}^{-1}) R^{-1} (1/T-1/1200))]$ 、 $D \text{ (m}^2 \text{ sec}^{-1}) = -5.0 \times 10^{-21} \exp[-(161.3 \text{ (kJ mol}^{-1}) R^{-1} (1/T-1/1200))]$ と推定した。またより高温の 1073 K では、非晶質フォルステライトの結晶化が酸素同位体交換よりも先行しておこっている様子が観察された。

非晶質フォルステライトに関してはより低圧の $P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 10^{-2} \text{ Pa}$ 、803–883 K での同位体交換実験もおこなった。反応速度は 883 K および 853 K でほぼ等しく、水蒸気ガスの供給量が反応を律速している可能性を示唆する。このとき酸素同位体比の時間変化から、供給律速の場合での反応速度を求めた。一方、803 K では、 $P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0.3 \text{ Pa}$ での反応速度とほぼ一致することから、この温度条件ではガス供給でなく、大きな圧力依存性を持たない拡散が律速段階であると予想される。

実験結果をもとに、原始太陽系円盤条件における拡散律速、供給律速それぞれの場合において酸素同位体交換の時間スケールを推定した。その結果、非晶質ケイ酸塩ダスト (<1 μm) が $\sim 500\text{--}650 \text{ K}$ より高温で保持された場合、円盤ガスと酸素同位体交換を起こし、円盤ガス存在の時間スケール (1–10 Myr) で ^{16}O に富むと予想される初期酸素同位体組成を失うことが予測される。彗星塵、隕石構成物質中のケイ酸塩の多くは ^{16}O に乏しい比較的狭い範囲の酸素同位体組成を示す (e.g. Kunihiro et al., 2005; Krot et al., 2006; McKeegan et al., 2006; Aléon et al., 2009)。このことは地球型惑星、彗星を形成した原材料物質のケイ酸塩ダストの多くが、 ^{16}O に乏しい原始太陽系円盤の環境下で少なくとも $\sim 500\text{--}650 \text{ K}$ より高温を経験したことを示唆する。

難揮発性包有物と水蒸気との酸素同位体実験の出発物質には、溶融を経験した Type B CAI の平均化学組成に近い CAIB 組成 (Stolper, 1982) を選び、大気中で溶融・急冷されたスピネルを含有する合成ガラスを用いた。酸素同位体交換実験には非晶質ケイ酸塩の時と同様に ^{18}O に濃集した低水蒸気圧下での加熱を可能にするために考案した装置を用い、出発物質を温度 1390°C 、 $P_{\text{H}_2\text{O}} = 5 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ で 3–24 時間加熱をおこなった。加熱後物質は電界放出型走査型電子顕微鏡 (JEOL JSM-7000F) で相同定・組成分析をおこない、ガラス中の酸素同位体組成分析には二次イオン質量分析装置 (SIMS; Cameca 1280HR) を用いた。

加熱温度は大気中で決めたメリライト液相線よりも 10°C 高温であり、加熱後物質はスピネルとメルトから構成されていた。また蒸発による化学組成変化は観察されなかった。ガラス中の酸素同位体組成は、液滴表面に向かうにつれ ^{18}O に富むようにゾーニングしており、液滴表面での同位体組成は水蒸気と一致しなかった。このことから、表面での同位体交換と液

滴内部への酸素同位体拡散が同時に進行していることがわかる。酸素同位体プロファイルは表面での同位体交換速度 k とメルト内部への拡散係数 D を含む三次元の球への拡散方程式 (Crank, 1975) で説明でき、 $D \sim 1.9 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ 、 $k \sim 4.2 \times 10^{-7} \text{ cm sec}^{-1}$ と推定した。また得られた k の値から表面での同位体交換効率を表す無次元パラメータ α を ~ 0.3 と推定した。得られた速度定数をもとに原始太陽系円盤への応用をおこなったところ、1 mm–1 cm の CAI メルトにおいて典型的な原始太陽系円盤での水蒸気圧下 ($P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 10^{-1} - 10^{-4} \text{ Pa}$) では、酸素同位体交換反応は主にガス相からの H_2O 供給により律速されている可能性があることがわかった。Type B CAI は前駆物質の凝縮後、メリライト液相線付近まで再加熱された後に冷却結晶化した可能性があり (Grossman, 2000; Stolper & Paque, 1986)、Type B CAI 中のメリライトの ^{16}O に乏しく均質な酸素同位体分布から (e.g. Yurimoto et al., 1998; Kawasaki et al., 2018)、CAI メルトはメリライト液相線よりも高温で周囲の ^{16}O に乏しいガスと酸素同位体平衡に達するために少なくとも十数日程度加熱された可能性があることがわかった。