

ボールミル粉砕による forsterite ナノ粒子の微細構造変化とその影響

The effect of microstructural changes in forsterite nanoparticles by ball milling

岡田慧*, 興野 純

筑波大学生命環境系地球進化科学専攻

〒305-8572 茨城県つくば市天王台 1-1-1

Satoru OKADA* and Atsushi KYONO

Division of Earth Evolution Sciences

Faculty of Life and Environmental Sciences

University of Tsukuba

1-1-1 Tennodai, Tsukuba, 305-8572, Japan

1 はじめに

Forsterite (苦土橄欖石, Mg_2SiO_4) は上部マントルの主要な構成鉱物の 1 つであるとともに、宇宙塵の主要な構成鉱物の 1 つでもある。Flynn et al. (2016) は太陽系における固体物質の起源を原始太陽系星雲でのガスの冷却による凝縮に求めており、forsterite を含むマグネシウム珪酸塩鉱物は 1350 K 程度で形成されたと推定した。太陽系初期段階におけるこれら固体物質の挙動について、Scott (2007) は衝突や合体を繰り返すことで巨大化し、やがて原始惑星を構成するに至ったとするシナリオを述べている。Taylor et al. (2016) は現在みられるような直径 10 μm 程度の惑星間塵も太陽系の初期段階で形成された物質を多く含んでいるとしている。また Messenger et al. (2005) は彗星塵中においてより小さい 100 nm 程度の forsterite による多結晶凝集体を報告しているほか、Brownlee (2016) は惑星間塵中にマグネシウム珪酸塩のガラスを示した。これらの事から、宇宙塵は実際には結晶質の物質と非晶質の物質とで構成されており、そのうち結晶のサイズは nm オーダーであることが伺える。

Forsterite のナノ粒子は粗粒のものとは異なる物性を示すことが知られており、Liu et al. (2018) は非常に高い強度や硬度、拡散率を持つことを述べている。しかしながら、非晶質のマグネシウム珪酸塩を含めた微細構造や、どのような性質を示すかといった理解は進んでいない。したがって、本研究は粉砕に伴い forsterite ナノ粒子の微細構造はどのように変化し、また高圧特性にどのような影響が生じるかを評価することを目的に実施した。

Forsterite のナノ粒子は粗粒のものとは異なる物性を示すことが知られており、Liu et al. (2018) は非常に高い強度や硬度、拡散率を持つことを述べている。しかしながら、非晶質のマグネシウム珪酸塩を含めた微細構造や、どのような性質を示すかといった理解は進んでいない。したがって、本研究は粉砕に伴い forsterite ナノ粒子の微細構造はどのように変化し、また高圧特性にどのような影響が生じるかを評価することを目的に実施した。

2 実験

本研究で用いるナノ粒子は市販のアメリカ・アリゾナ州 San Carlos 産の olivine を Fritsch 製の遊星型ボールミル P-5 により粉砕することで作製した。使用した容器・ボールともに瑪瑙製で、容器の容積は 80 mL、ボールの直径は 10 mm、回転速度は最大で 300 rpm とした。

試料を封入後 1 h 粉砕する度に開封し、粉砕が正常に進行していることを確認したほか、適宜粉砕試

料を回収することで試料間での粉砕過程の連続性を保った。粉砕時間は 1, 2, 4, 8, 12, 16, 24 h の 7 段階とした。

粉砕後の試料について、粒子形状を確認する目的で走査電子顕微鏡による観察を、微細構造を確認する目的で透過電子顕微鏡による観察を、それぞれ実施した。走査電子顕微鏡 (日本電子製 JSM6330F) により 24 h 粉砕した試料を観察した。試料はカーボンテープの上に固定し Pt-Pd 蒸着によって導電処理した。観察時の加速電圧は 5.0 kV、放電電流は 12 mA とした。

物質・材料研究機構の透過電子顕微鏡 (日本電子製 JEM2100F) により 1h, 24 h 粉砕した計 2 試料を観察した。加速電圧は 200 kV とし、TEM 像並びに制限視野電子回折パターンを得た。

フーリエ変換赤外分光光度計 (日本分光製 FT/IR-6800) により 1, 4, 8, 12, 16, 24 h 粉砕した計 6 試料を測定した。測定には KBr 法を用い、測定条件は、端数範囲を 4000~400 cm^{-1} 、分解能を 400 cm^{-1} とした。

粉砕後の試料について、常圧及び高圧下での粉末 X 線回折実験を、高エネルギー加速器研究機構のフotonファクトリー (PF) において実施した。ビームライン BL-8B にて全 7 試料の粉末 X 線回折実験を実施した。NIST の CeO_2 で校正した X 線の波長は 0.68576 Å であった。得られた 2 次元 X 線回折像は IPAnalyzer (Seto et al., 2010) により 1 次元化し、PDIndexer (Seto et al., 2010) により相相同定ならびに格子定数の算出を行った。ビームライン BL-18C にて 1, 24 h 粉砕した計 2 試料の高圧粉末 X 線回折実験を実施した。NIST の CeO_2 で校正した X 線の波長は 0.6405 Å であった。圧力測定には BL-18C に設置されている顕微ラマン分光装置を用いた。得られた 2 次元 X 線回折像は IPAnalyzer (Seto et al., 2010) により 1 次元化し、PDIndexer (Seto et al., 2010) により相相同定ならびに格子定数の算出を行った。また、単位格子体積から EosFit7c (Angel et al., 2014) により 3 次の Birch-Murnaghan 状態方程式でフィッティングを行い、体積弾性率を算出した。

3 結果および考察

3.1 走査電子顕微鏡観察

図1は24h粉砕した試料のSEM像である。試料は10 μm 程度で球形に近く、結晶片からなる無配向した粉末が集合体を形成していた(図1a)。個々の結晶片同士の境界は明瞭で、結晶片の大きさは1 μm ~数百nmである。結晶片には明瞭な劈開面は観察できなかった。結晶片を拡大したSEM像を図1bに示す。結晶片もまた無配向した粒子の凝集体のような組織を形成していた。表面には点在する数nmサイズの粒子も観察できるが、概ね80~150nm程度の大きさの粒子が付着している。これらの粒子は丸みを帯びた球状に近い形状を示している。また、結晶片には粒子同士が密着し境界が不明瞭となった表面組織が観察でき、これによって表面の凹凸が顕著になっている(図1b)。したがって、結晶片は80~150nm程度の粒子が互いに凝集成長したものと思われる。さらに、結晶片も構成粒子の形状と同じように球状に近い形状を示している(図1b)。

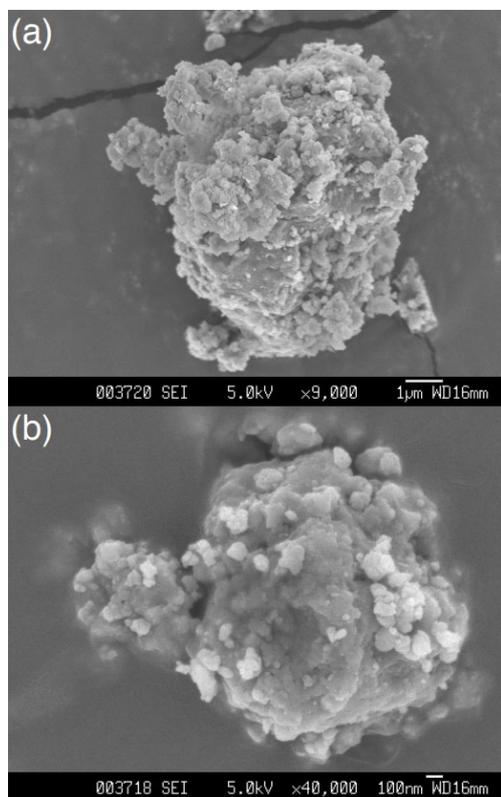


図1：24h粉砕した forsterite の SEM 像。
(a) 倍率 9000 倍, (b) 倍率 40000 倍

3.2 透過電子顕微鏡観察

図2aは1h粉砕した試料のTEM像である。試料は100~200nm程度の大きさの結晶片が無配向した集合体を形成していた(図2a)。個々の結晶片からは直線的な面が観察され、面指数を特定することは困難ではあるが、劈開面であると考えられる。図2bは1h粉砕した試料の高分解能TEM像である。Forsteriteの(100)の面間距離は $a = 4.749 \text{ \AA}$ であるこ

とから(Bostrom, 1987), (100)面と考えられる格子面が確認された。この格子面は約20nmの幅で広域に広がっていた。1h粉砕した試料の制限視野電子回折像からは,(20-3)面方向から投影した明瞭な回折像が得られた。したがって,1h粉砕では,forsteriteは原子配列を維持したまま100~200nmまで細粒化されていた。

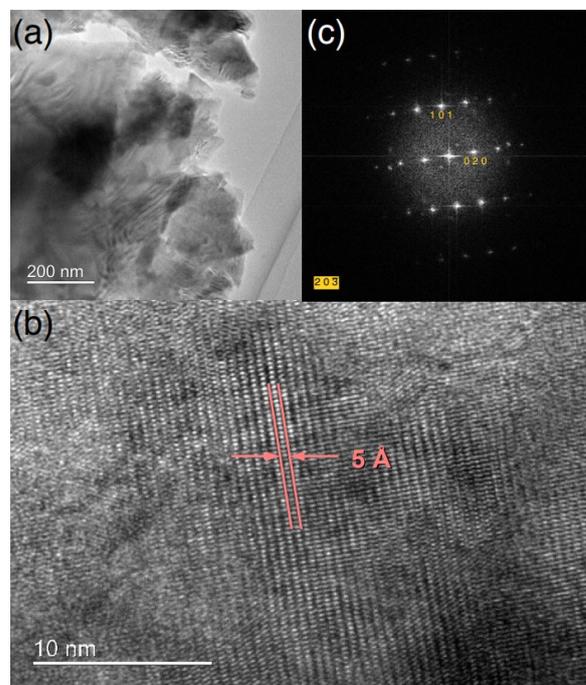


図2：1h粉砕した forsterite の(a)TEM像, (b)高分解能TEM像, および(c)制限視野電子回折像。

図3aは24h粉砕した試料のTEM像である。明暗のコントラストから試料は10~20nm程度の大きさの粒子が互いに密着し積層したものに見えるが、粒界は非常に不明瞭となっていた。互いに密着した粒子は100nm程度の大きさの凝集体を形成していた。個々の粒子からは劈開面と思われる直線的な面を観察することはできなかった。図3bは24h粉砕した試料の高分解能TEM像である。試料全体に及ぶ格子面の周期配列は完全に失われており、10nm未満の幅を持つ格子面が局所的に点在していることが確認できる。一方、試料内には不規則に配列する格子像が幅広く分布しており、これは非晶質領域であると考えられる。すなわち,24h粉砕した試料には結晶質と非晶質が明らかに混在していた。このことから,粉砕時間の増加に伴い結晶質領域が減少し,非晶質領域が増加することが明らかになった。図3bにおける非晶質領域の制限視野電子回折像を図3cに示す。非晶質物質に特徴的な回折リングが明確に観察された。しかし回折点も同時に観察され,その回折パターンは少なくとも2種類の結晶に由来するものであった。したがって,24h粉砕により forsterite

の結晶は 10 nm 以下まで細粒化され、さらに結晶方位は無配向に凝集することが示された。

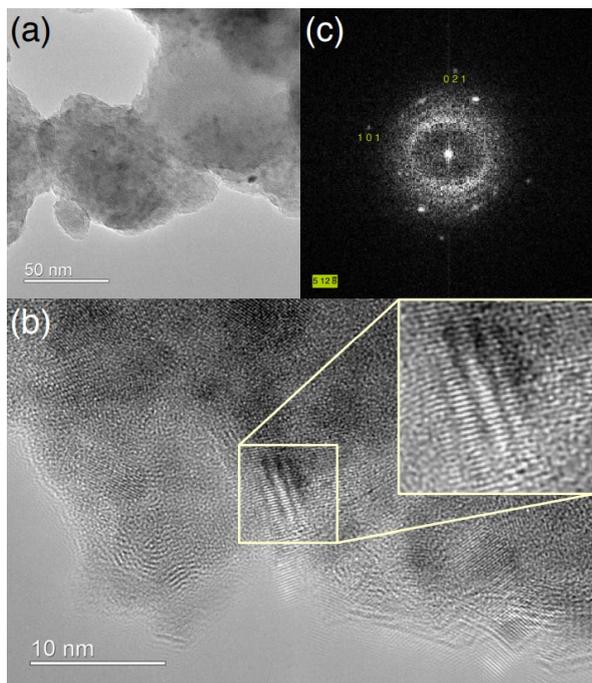


図 3 : 24 h 粉碎した forsterite の、(a)TEM 像、(b) 高分解能 TEM 像、および (c) 制限視野電子回折像。

3.3 フーリエ変換赤外分光測定

図 4a は粉碎時間による forsterite の赤外線吸収スペクトルの 1400 ~ 400 cm^{-1} の範囲での変化である。Forsterite の赤外線活性モードは $14B_{1u} + 10B_{2u} + 14B_{3u}$ で合計 38 個である。このうち、21 個が 1000 ~ 400 cm^{-1} の範囲に出現する (Oehler and Günthard, 1969)。1000 ~ 850 cm^{-1} の領域には 3 つのバンドが出現し、 SiO_4 四面体の Si-O 非対称伸縮振動に由来する。825 cm^{-1} 付近のバンドは SiO_4 四面体の Si-O 対称伸縮振動に由来し、610 ~ 460 cm^{-1} の領域に出現する 4 つのバンドは Si-O 非対称変角振動に由来している (Hamilton, 2010)。しかし、950 cm^{-1} に観察される Si-O 非対称伸縮振動と 460 cm^{-1} に観察される Si-O 非対称変角振動は非常に弱い吸収を示した。そのため、4 h 粉碎した試料からはこれら 2 つのバンドは不明瞭となったものの、他の吸収バンドははっきりと観察することができた。粉碎時間の増加に伴い、吸収バンドはバンド位置を維持したままピークがブロードニングする傾向を示した。特に 990, 890 cm^{-1} の吸収バンドのブロードニングが顕著であった。また、422 cm^{-1} の吸収バンドの吸光度の減少も著しく、24 h 粉碎により吸光度は 20% 以下に低下した (図 4b)。一般に、吸光度は試料の濃度と厚みに比例するため、単純に吸光度の変化を forsterite の構造変化に結びつけることは出来ない。しかし、forsterite の吸収バンドが 1000 ~ 400 cm^{-1} の範囲に 21 個存在していることから、粉碎によって forsterite の

分子構造が変化し、伸縮振動と変角振動に影響を及ぼすことでブロードニングを引き起こしていると考えられる。したがって、赤外線吸収スペクトルのブロードニングと吸光度の低下は、forsterite の非晶質化に起因しているものと考えられる。

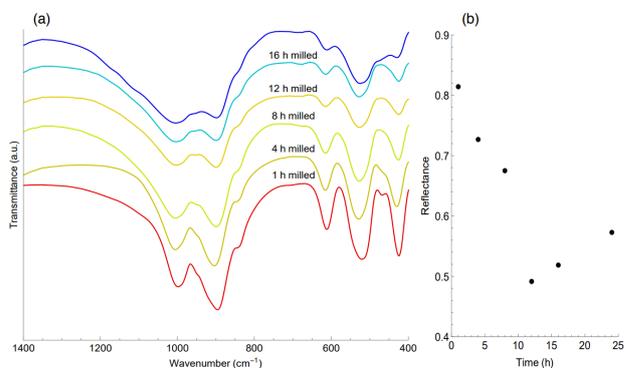


図 4 : (a)FTIR 測定による forsterite の吸収スペクトル変化および、(b)422 cm^{-1} バンドの吸収強度変化。

3.4 粉末 X 線回折実験

図 5a は粉碎時間による forsterite の XRD スペクトルの変化である。

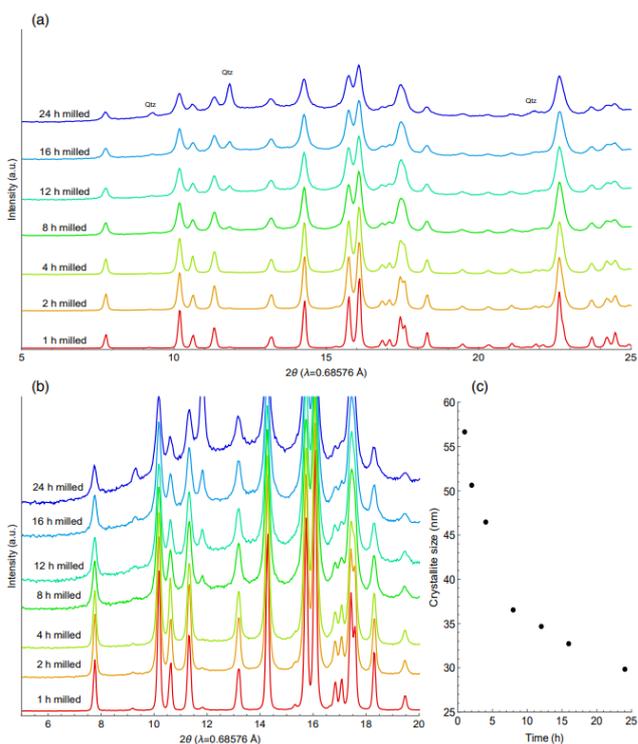


図 5 : (a) 粉末 XRD 測定による forsterite の回折パターンの変化、(b) アモルファスハロの変化、および (c) 結晶子サイズの変化。

1 h 粉碎した試料のスペクトルに見られる回折ピークはいずれも forsterite 由来のものであった。また、粉碎時間の増加に伴い徐々に出現する 3 個のピ

ークは quartz に由来するものであり、これは粉碎に用いたボールまたは容器から剥離したものが試料に混入したものと考えられる。各試料のスペクトルから算出した格子定数を表 1 に示す。

表 1 : 粉碎時間による forsterite の格子定数変化

Mill (h)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)
1	4.742(5)	10.170(11)	5.965(10)	287.7(10)
2	4.742(6)	10.173(13)	5.966(12)	287.8(12)
4	4.744(4)	10.176(9)	5.970(8)	288.2(8)
8	4.746(5)	10.186(10)	5.966(9)	288.4(9)
12	4.747(9)	10.171(19)	5.967(18)	288.1(17)
16	4.744(4)	10.184(9)	5.959(8)	287.9(8)
24	4.749(3)	10.184(6)	5.966(6)	288.5(6)

粉碎に伴う格子定数及び単位格子体積への明瞭な変化は認められなかった。一方、forsterite 由来のピークは粉碎時間の増加に伴いブロードニングする傾向を示し、アモルファスハロについても粉碎時間の増加に伴い増加する傾向を示した (図 5b)。ピークブロードニングを基に、Scherrer の式から結晶子サイズを求めたところ、1 h 粉碎した試料では 57 nm であった結晶子サイズが 24 h 粉碎した試料では 30 nm まで低下していた (図 5c)。したがって、粉碎に伴って、forsterite は結晶の大きさが減少するとともに、非晶質化が進行することが示された。

3.5 高压粉末 X 線回折実験

図 6 は、1 h 粉碎した試料の加圧に伴う XRD スペクトルの変化である。常圧 (図 5a) で確認された forsterite の回折パターンは加圧実験を実施した範囲内 (≤5.4 GPa) では変化しなかった。一方、図 7a は 24 h 粉碎した試料の加圧に伴う XRD スペクトルの変化である。Forsterite の回折ピークは確認できたものの、その強度は著しく低下していた。これらの回折スペクトルから算出した格子定数を表 2 に示す。加圧に伴い単位格子体積が減少していた。この結果から、圧縮に関する関係式である Birch-Murnaghan 状態方程式でのパラメータを算出したところ、1 h 粉碎した試料では 137.9 GPa であった体積弾性率 K_0 が 24 h 粉碎した試料では 122.4 GPa まで減少していた (表 3)。したがって、forsterite は細粒化に伴って圧縮率が上昇したと考えられる。

また、24 h 粉碎した試料の XRD スペクトルからはアモルファスハロの圧力シフトがみられた (図 7b)。アモルファスハロとしてのピークは 0.6 GPa で $2\theta = 10.5^\circ$ 、5.7 GPa で $2\theta = 12.5^\circ$ である。ここで、それぞれの 2θ に対応する d 値は 0.6 GPa で 3.5 Å、5.7 GPa で 2.95 Å であるから、非晶質領域はこれらの d 値を格子定数とする立方晶系で、なおかつ圧縮も等方的であるという強い仮定の下 Birch-Murnaghan 状態方程式でのパラメータを算出すると、 $V_0 = 50 \text{ \AA}^3$ 、 $K_0 = 3.28 \text{ GPa}$ 、 $K_p = 3.03$ が得られた。こ

の仮定の限りでは、forsterite は非晶質化に伴ってもまた圧縮率が上昇したと考えられる。

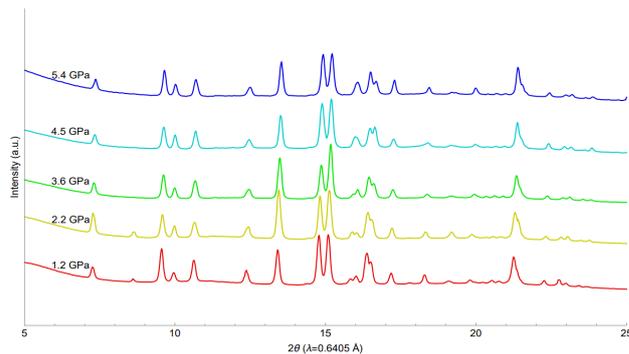


図 6 : 高压粉末 XRD 測定による 1 h 粉碎した forsterite の回折パターンの変化。

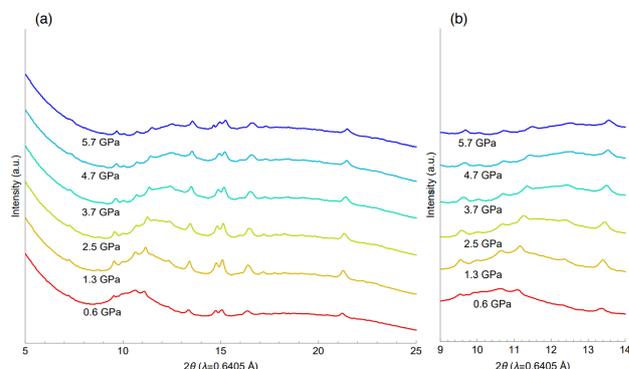


図 7 : (a) 高压粉末 XRD 測定による 24 h 粉碎した forsterite の回折パターンの変化および (b) アモルファスハロの変化。

表 2 : Forsterite の格子定数の圧力変化

P(GPa)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)
Mill 1h				
1.2	4.720(2)	10.110(3)	5.933(3)	283.1(3)
2.2	4.713(2)	10.079(5)	5.920(4)	281.2(4)
3.6	4.705(3)	10.050(6)	5.903(6)	279.1(6)
4.5	4.705(2)	10.018(4)	5.891(4)	277.7(4)
5.4	4.701(3)	9.981(7)	5.880(6)	275.9(6)
Mill 24h				
0.6	4.724(5)	10.139(5)	5.938(2)	284.4(5)
1.3	4.719(1)	10.119(1)	5.935(1)	283.4(1)
2.5	4.696(3)	10.099(3)	5.924(1)	281.0(3)
3.7	4.705(14)	10.033(13)	5.897(7)	278.4(14)
4.7	4.735(2)	9.956(2)	5.864(1)	276.4(2)
5.7	4.711(15)	9.959(14)	5.856(7)	274.8(15)

表 3 : Birch-Murnaghan 状態方程式のパラメータ

Mill (h)	$V_0(\text{\AA}^3)$	$K_0(\text{GPa})$	K_p
1	285	137.9	6.93
24	286	122.4	5.13

4 考察

4.1 粉砕による forsterite ナノ粒子の微細構造変化

1999年に打ち上げられた宇宙探査機スターダストは、彗星 81P/Wild 2 から星間塵サンプルの回収に成功した (Brownlee et al., 2006). この彗星は、太陽系形成以前の物質の集合体で構成されている (Bockelée-Morvan et al., 2004). Wild 2 の宇宙塵サンプルの分析から、これらは高温で形成された Mg に富む結晶性珪酸塩 (forsterite と enstatite) に富み、さらに nepheline や複雑な芳香族炭化水素も含んでいることが明らかになった (Nakamura-Messenger et al., 2011). また、凝集体の中には、微量の Mg, Al, Ca, Cl を含む 1 ~ 100 nm の珪酸系ガラス粒子や、直径約 250 nm の Ca-Mg-Al 輝石と組成的に類似した粒子も含まれていた (Tomeoka et al., 2008). Wild 2 の forsterite 粒子は直径約 6 μm の丸みを帯びた少量のクロム鉄鉱を含む単結晶であり、粒子のコアは Fo99 であるのに対し、粒子の外側の約 10 ~ 20 nm は Fo97 であり、Fe がわずかに増加していた (Nakamura-Messenger et al., 2011). 彗星の結晶性珪酸塩は、一般的に太陽系の高温ガスからの直接凝縮または非晶質星間粒子のアニーリングのいずれかによる生成物であると考えられている (Hanner et al., 1994). Wild 2 の forsterite の高分解能 TEM と制限視野電子回折からは、forsterite 粒子には (100) に沿って配向した平行な面欠陥が高密度に含まれていることが明らかになった (Tomeoka et al., 2008; Nakamura-Messenger et al., 2011). このことは、Wild 2 の forsterite 粒子が衝撃イベントを経験したことを示唆している. この粒子に見られる面欠陥はエアロゲルコレクターに衝突した際に形成されたものと推察されているが、実験では、約 6 km/s の超高速でエアロゲルに衝突した forsterite に同様の欠陥が発生することが示されている (Stodolna et al., 2010). また、一方では、約 2.8 km/s という低い速度でも発生することが示されている (Lederer et al., 2008). したがって、Wild 2 の forsterite 粒子は、粒子と粒子の衝突中に宇宙の自由粒子として、または彗星の表面への大規模な衝突中に Wild 2 の表面に存在しているときに、この衝撃イベントを経験した可能性が示唆されている.

本研究では、粉砕に伴って forsterite は直径 100 nm 程度の粒子が直径 10 μm 程度の凝集体を形成するようになった. これらの粒径は、Flynn et al. (2016) や Messenger et al. (2005), Taylor et al. (2016) が報告している宇宙塵の大きさとよく合致している. また、粉末 XRD 実験の結果から、Scherrer の式から求めた結晶子サイズは、forsterite の粉砕実験の結果 (Tan et al., 2015) とよく合致するものであった. これらの事から、粉砕に伴って細粒化が連続的に進行したと言える.

細粒化した forsterite 粒子について高分解能 TEM 観察を行った結果、試料の大部分が非晶質領域で構

成され、残存する結晶質領域は 10 nm 以下まで縮小していた. さらに、FT-IR 測定の結果は、この非晶質化が連続的に進行したことを示していた. これらの結果から、ボールミル破砕に伴って、forsterite は徐々に非晶質化していったが、粒子そのものが完全に非晶質化するのではなく、部分的に非晶質化することを繰り返すことで結晶質と非晶質の混合物へと変化したと考えられる. さらに、高分解能 TEM 観察から、ボールミル粉砕に伴う細粒化、非晶質化の過程において、1 つの粒子が細分化しただけではなく、破砕された粒子同士が再度密着し、凝集成長した可能性が示された. また、制限視野電子回折像は、1 つの粒子内に複数の結晶方位を持つ結晶が無配向状態で凝集していることを示していた. 宇宙塵の forsterite 粒子に観察される衝突の痕跡は、(100) に沿って配向した面欠陥が特徴である. Wild 2 の forsterite 粒子には高密度の面欠陥が発生しており、その間隔は約 20 nm であった (Tomeoka et al., 2008; Nakamura-Messenger et al., 2011). したがって、forsterite 粒子中の配向の有無が、宇宙塵の衝突イベントとボールミル粉砕の違いであることが明らかになったが、細粒化した結晶質 forsterite の大きさは、宇宙塵の衝突イベントとボールミル粉砕の両方で比較的類似している.

4.2 細粒化に伴う forsterite の高圧特性の変化

一般に、体積弾性率は固体において高く、流体において低いことが知られている. Couvy et al. (2010) は合成 forsterite 粒子を圧縮し、その高圧特性について評価した. この実験では粗粒及びナノ粒子の forsterite が常温ではそれぞれ 7.8, 6.5 GPa まで加圧され、体積弾性率についてそれぞれ 129.6, 123.3 GPa とされた. また、Adjaoud et al. (2008) では Mg_2SiO_4 流体の挙動が示され、2390 K における体積弾性率は 27 GPa とされた. この値は、常温の非晶質 Mg_2SiO_4 でも同様であり、また体積そのものは 5 GPa まで加圧した段階で常圧の 8 割程度になると考えられている (Benmore et al., 2011).

本研究では、粉砕に伴って体積弾性率が 137.9 GPa から 122.4 GPa まで減少した. この結果は、細粒化に伴って体積弾性率が低下するという面では Couvy et al. (2010) と整合的ではあるものの、その下げ幅は明らかに大きいものであった.

また、アモルファスハロに対して、24 h 粉砕した試料の非晶質領域が等方的に圧縮されるとの仮定の下で計算した体積弾性率は 3.28 GPa であり、先行研究よりも 1 桁下回る結果となった. このため、仮定した等方的な圧縮は妥当ではないと言える. 一方、仮定した d 値は先行研究における体積と同様の割合で減少したが、これらの間に明確な関連性を見出すことはできなかった.

これらの事から、変動幅において先行研究との相違はあるものの、forsterite は細粒化のみならず非

晶質化によっても高圧特性が変化することが判明した。

5 結語

本研究では、ボールミル粉砕により forsterite ナノ粒子を作製し、その微細構造と高圧特性を評価した。一連の粉砕において forsterite の細粒化並びに非晶質化が連続的に進行し、粉砕後の粒子は以下のような階層性を持った微細構造を示した：

- (1) 10 nm 程度の結晶質 forsterite
- (2) 無配向した (1) 及び非晶質マグネシウム珪酸塩による 100 nm 程度の球状粒子
- (3) (2) による 10 μm 程度の球状ないし楕円体状凝集体

また、Birch-Murnaghan 状態方程式により細粒化と非晶質化に伴って forsterite の加圧による圧縮率が上昇することが確認された。これらの事から、本論文の結論は以下の通りとなる：

- ・ Forsterite 粒子の微細構造を観察することで、迎ってきた衝撃イベントの種類や履歴を復元できる可能性が示唆された。
- ・ Forsterite の高圧特性はナノ粒子化によって変化し、より高い圧縮率を示すことが確認された。
- ・ 非晶質マグネシウム珪酸塩の圧縮率は結晶質 forsterite よりも高いことが確認され、また圧縮は等方的ではないことが示唆された。

謝辞

物質・材料研究機構電子顕微鏡解析ステーションの西宮ゆき氏、左右田龍太郎氏には透過電子顕微鏡による観察を実施していただきました。ここに感謝致します。

参考文献

- Adjaoud, O., Steinle-Neumann, G., Jahn, S. (2008) *Chemical Geology*, 256, 184–191
- Angel, R.J., Gonzalez-PlatasJavier, J., Alvaro, M. et al. (2014) *Zeitschrift für Kristallographie*, 229, 405–419.
- Benmore, C.J., Soignard, E., Guthrie, M. et al. (2011) *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357, 2632–2636.
- Bockelée-Morvan, D., Crovisier, J., Mumma, M.J. et al. (2004) In *Comets II*, edited by M.C. Festou, H.U. Keller, H.A. Weaver, Tucson, Arizona: The University of Arizona Press. pp. 391–423.
- Bostrom, D. (1987) *American Mineralogist* 72, 965–972.
- Brownlee D., Tsou P., Aléon J. et al. (2006) *Science*, 314: 1711–1716.
- Brownlee, D.E. (2016) *Elements*, 12, 165–170.
- Couvy, H., Chen, J., Drozd, V. (2010) *Physics and Chemistry of Minerals*, 37, 343–351.
- Flynn, G.J., Nittler, L.R., Enggrand, C. (2016) *Elements*, 12, 177–183.
- Hamilton, V.E. (2010) *Chemie der Erde*, 70, 7–33.

- Hanner M.S., Lynch D.K., Russell R.W. (1994) *Astrophysical Journal* 425, 274–285.
- Lederer S.M., Cintala M.J., Olney R.D. et al. (2008). 39th Lunar and Planetary Science Conference. CD-ROM.
- Liu, Y., Liu, P., Hu, C. (2018) *Ceramics International*, 44, 23339–23343.
- Messenger, S., Keller, L.P., Lauretta, D.S. (2005) *Science*, 309, 737–741.
- Nakamura-Messenger, K., Keller, LP., Clemett, SJ., et al. (2011) *Meteoritics & Planetary Science*, 46, 1033–1051.
- Oehler, O., Günthard, H.H. (1969) *Journal of Chemical Physics*, 51, 4719.
- Scott, E.R.D. (2007) *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 35, 577–620.
- Seto, Y. Nishio-Hamane, D., Nagai, T., et al. (2010) *Review of High Pressure Science and Technology* 20, 269–276.
- Stodolna J., Jacob D., Burchell M.J., et al. (2010) 41st Lunar and Planetary Science Conference. CD-ROM.
- Tan, Y.M., Tan, C.Y., Ramesh, S. et al. (2015) *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 123, 1032–1037.
- Taylor, S., Messenger, S. Folco, L. (2016) *Elements*, 12, 171–176.
- Tomeoka K., Tomioka N., Ohnishi I. (2008) *Meteoritics & Planetary Science*, 43, 273–284.

* s-okada@geol.tsukuba.ac.jp