

氏名	内 田 正 哉
学位（専攻分野）	博士（学術）
学 位 記 番 号	総研大甲第174号
学位授与の日付	平成 8 年 3 月 2 1 日
学位授与の要件	数物科学研究科 放射光科学専攻 学位規則第4条第1項該当
学 位 論 文 題 目	微小領域回折法による薄片資料中のオリビンの結晶学的研究
論文審査委員	主 査 教 授 下 村 理 教 授 安 藤 正 海 教 授 松 下 正 教 授 大 隅 一 政 助教授 飯 田 厚 夫 教 授 宮 本 正 道（東京大学）

論文内容の要旨

1. 研究目的

隕石は、太陽系の形成、惑星の起源や進化に関する貴重な情報を有する。その一つであるユレイライト隕石は、主にオリビン、ピジョン輝石よりなるエコンドライトである。それら鉱物粒子の間を炭素が埋めている。炭素の多くはグラファイトであるがダイヤモンドなどが存在する場合がある。ユレイライト隕石の成因について、多くの論争があるがその詳細は明らかではない。ユレイライト隕石の熱履歴はダイヤモンドの成因やその成因を考える上で極めて重要な制限条件となる。そこで、ユレイライト隕石の熱履歴を明らかにするために、ユレイライト隕石中のオリビンを対象としてX線回折法による研究を行った。

オリビンは地殻やマントルの主要構成鉱物である。隕石にもごく普通に存在する。オリビン構造中の酸素八面体の中心を占めるM(Mg^{2+} や Fe^{2+})イオンの席には結晶学的に異なる2種類があり、M1席及びM2席とよばれる。M1席は比較的歪みのない八面体配位であり、M2席はM1席にくらべて大きく歪んだ八面体配位である。 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} イオンなどの陽イオンはM1席とM2席に任意の割合で分配する。この分配の割合は、オリビンの化学組成、生成温度、冷却過程等に依存する。従って、オリビンの熱履歴を推定する上でM1、M2席に対する陽イオンの分配様式(席占有率)を知ることが重要である。席占有率は、単色X線回折法やメスバウアー法によって、地球の火山岩や、月の石、隕石等、多くの異なった産地のオリビンに対して研究されている。本研究では薄片試料を用いることから、微小領域回折法により研究を行った。この方法によれば、薄片から試料を取り出すことなくX線回折実験が可能となる。

従来、鉱物薄片試料におけるミクロン程度の微小領域を対象とする解析は、光学顕微鏡観察、走査型電子顕微鏡観察、顕微ラマン分光あるいはEPMA等の手法で行われている。しかしながら、これらの手法では定量化された結晶学的情報を得ることは困難である。そこで、本研究では放射光白色X線を利用する微小領域回折法により得られる微小領域の定量化された結晶学的情報から、ユレイライト隕石(国立極地研究所: Yamato791538)中のオリビンの席占有率を含む構造精密化を行い、ユレイライト隕石の熱履歴を推定することを目的とした。

2. 実験方法

実験は文部省高エネルギー物理学研究所放射光施設のBL-4Bにおける微小領域回折装置を用いて行った。微小領域を対象とするマイクロビームは試料直前にマイクロピンホールを設置して生成した。今回使用したマイクロピンホールから得られたビーム径は、試料位置で直径 $1.7\mu m$ と測定された。また、検出器にはイメージングプレートを用いた。

測定箇所は上記隕石中の1つのオリビンドメイン中の結晶性のよい領域(P1, P2)、及び炭素による還元作用を受けた領域(P4~P9)を測定の対象とした。

3. 解析法

3-1. 白色振動写真法による格子定数の決定

本研究で行った微小領域回折法において、白色X線を用いる格子定数を提案・利用した

ので以下に述べる。

この方法では吸収端での回折強度の変化を利用する。ラウエ反射 h の積分反射強度 I は各々のブラッグ反射の回折強度の和として表される。

$$I = k \sum |F(nh)|^2 L p(\lambda_h/n) A(\lambda_h/n) E(\lambda_h/n) J_0(\lambda_h/n) P(\lambda_h/n) \quad (3.1)$$

ここで、 k はスケール因子、 n は指数 h をもつ反射に重なる高次反射の次数、 L はローレンツ因子、 p は偏向因子、 A は吸収因子、 E は消衰因子、 J_0 は試料位置における入射光のスペクトル、 P はイメージングプレートの感度特性である。

吸収端近傍で原子散乱因子に大きな変化があるので、吸収端での回折強度が急激に変化する。また、適当なフィルターを試料前に置くことにより、フィルターに含まれる原子の吸収端で入射光のスペクトル J_0 にギャップが生じ、吸収端での回折強度が変化する。我々は吸収端での回折強度の変化を測定するために、試料を連続的に振動させ回折像を得た。

3-2. ラウエ法での構造精密化

3.1式において、 J_0 及び P は波長のみによる関数である。これらの積 $J_0 P(\lambda)$ が非対称ガウス関数で近似できるものとして最適化する。

構造の精密化はラウエ反射の積分反射に基づき、

$$R = \sum (I_0 - k \cdot I_c)^2 / \sum I_0^2 \quad (3.2)$$

の値を最小にすることで行う。ここで、 I_0 、 I はそれぞれ積分反射強度の観測値と計算値である。精密化する結晶構造パラメータは原子座標、等方性温度因子、席占有率である。

4. 測定結果

4-1. 格子定数測定

格子定数を測定するために、Zrフィルターを試料前に置き、試料を振動させながら、放射光白色X線を照射することにより回折像を得た。回折線上に急激な強度変化を持つことが観測された。この境界での角度 2θ はブラッグ条件 $2d\sin\theta = \lambda_{Zr}$ を満たす。ここで、 λ_{Zr} はZrの吸収端波長である。これに基づき、最小2乗法で得られた格子定数はP1に対して $a = 4.760(6) \text{ \AA}$ 、 $b = 10.223(10) \text{ \AA}$ 、 $c = 5.998(8) \text{ \AA}$ 、P2に対して $a = 4.762(6) \text{ \AA}$ 、 $b = 10.228(10) \text{ \AA}$ 、 $c = 5.989(8) \text{ \AA}$ である。この方法により得られた格子定数はAkimotoらの結果と標準偏差の範囲内で一致する。

4-2. 構造精密化

3-2で述べた手続きに従い、構造精密化を行った。このとき、格子定数は上記で得た実験値を、原子座標並びに等方性温度因子はForsteriteを出発構造模型とした。また、 Mg^{2+} 及び Fe^{2+} イオンの席占有率についてはEPMによる組成分析値に基づく規格化を行った。構造精密化の結果、席占有率 $[Mg/(Mg+Fe)]$ はP1に対して $0.909(5)[M1]$ 、 $0.925[M2]$ 、P2に対して $0.908(4)[M1]$ 、 $0.926[M2]$ が得られた。

5. ユレイライト隕石の熱履歴

測定点P1、P2に対する構造精密化の結果、得られた構造は互いに 3σ の範囲で一致し、特に席占有率については σ の範囲で一致する結果が得られた。

M1及びM2席への Fe^{2+} と Mg^{2+} イオンの分配様式を表すのに結晶内分配係数 K

$$K = (Mg^{2+}[M2]/Fe^{2+}[M2]) / (Mg^{2+}[M1]/Fe^{2+}[M1]) \quad (4.1)$$

が用いられる。P1, P2に対して、各々 $K=1.24$ 、 $K=1.26$ が得られた。低温まで徐冷されたものでは K が1に近く、高温($\sim 1000^{\circ}\text{C}$)から急冷されたものでは1より大きい($K=1\sim 1.4$)ことが報告されている。これに従えば、Y-791538試料は高温から急冷されたものと結論される。

また、この試料中にオリビンと共に高温で安定なピジョン輝石が含まれていることが確認され、この事実からも、ユレイライト隕石が急冷された履歴があるという結論は支持される。

一方、P4~P9に対するラウエ像から炭素による還元反応に伴う結晶性の劣化が確認された。

論文審査の要旨

内田正哉君の博士論文内容は放射光白色X線を利用する微小領域回折装置を用いて、ユレイライト隕石の破片状試料（国立極地研究所：Yamamoto 795318）の中にカンラン石（ $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ ）を対象をして精密構造解析を行い、結晶学的に非等価な陽イオン席（M1, M2）における Mg^{2+} 及び Fe^{2+} の席占有率（ $\text{Mg}/[\text{Mg} + \text{Fe}]$ ）を精密に決定し、この値から結晶内分配係数を求めて、カンラン石の熱履歴をX線回折法によって決定した惑星物質科学的研究である。この結果は他の手法による結果と調和的であり、それらの結果の信頼性を高めると共に、それらによって支持されるものである。

微量不純物質等が存在する鉱物結晶の微小領域を対象として精密構造解析を可能とした要因に、白色X線回折法に対して同君の提案した「格子定数測定法」の利用が挙げられる。衝撃等の履歴が明らかな隕石中の結晶はクラック等様々のスケールの欠陥を数多く含んでいる。また天然物であるため不純物も存在している。この様な結晶に対して結晶性の良い部分を選んで信頼性の高い回折強度データを収集し、それに基づく精密構造を決定するため、 $1.7\mu\text{m}$ 径のマイクロビームを用いて結晶性の良好な部分を探索した。更に、結果の信頼性を高める目的で、同一結晶内の他の結晶性の良好な微小領域を見出して精密解析を行い、得られた両構造が互いに等しいことを確認している。薄片試料中から取り出すことなく精度の高い解析を行い得たことは、貸与されている貴重な試料を損なわず、顕微鏡観察、化学組成分析（EPMA）等の他の手法による同一サイズ同一微小部分の研究結果と直接対比できることを意味する重要な結果である。

また、マイクロビームを用いて炭素に覆われて還元環境下にある結晶周縁部分の組成変化に対応した結晶性の乱れを確認し、将来の結晶学的研究課題を提案した。

以上を研究は数物科学研究科放射光科学専攻の博士学位論文としての内容に値し、新しい測定法の提案・応用を含めて、実試料に対するX線マイクロビームの適用による物質科学への貢献を示すものである。