

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月31日現在

機関番号：15401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23654192

研究課題名（和文） ナノビーム分析技術を駆使したダイヤモンドの新成因に係わる物質科学的検証

研究課題名（英文） Material science to investigate a new process of diamond formation approached by nano-beam technology

研究代表者

日高 洋 (HIDAKA HIROSHI)

広島大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：10208770

研究成果の概要（和文）：高エネルギー粒子の多量照射によってダイヤモンドが生成される可能性（Kaminsky 仮説）を検証するために、オクロ天然原子炉内部から採取された炭質物からダイヤモンドが濃集すると予想されるフラクションを抽出し、ダイヤモンドの存在の有無について確かめた。ラマンスペクトルからは複数の微粒子についてダイヤモンド固有のピークを確認することができた。現在、透過型電子顕微鏡による微粒子の構造観察について検討している。

研究成果の概要（英文）：In order to investigate the new process of diamond formation induced from the irradiation of high energy particles supported by Kaminsky's hypothesis, chemical separates from natural organic matters in the Oklo natural nuclear reactors were used in this study. The chemical separates were further purified, and used for Raman spectroscopic observations. Raman spectra of some particles sized 50-100  $\mu\text{m}$  diameters show a clear peak at  $1332\text{ cm}^{-1}$ , suggesting the existence of nano-sized diamonds in the particles. TEM (Transmission Electron Microscope) observation of the particles are now in progress.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学・地球宇宙化学

キーワード：天然原子炉，ダイヤモンド

## 1. 研究開始当初の背景

天然のダイヤモンドの多くはその形成年代が10億年よりも古いため、地球科学的観点からも興味深い物質であり、地球の進化過程を解明するうえでも重要な情報をもたらすと考えられる。地球に産するダイヤモンドのほとんどは、地下深部の高圧下のマントル中で結晶化したものであるが、ダイヤモンドの微結晶どうしがダイヤモンド（sp<sup>3</sup>）結合している多結晶質ダイヤモンドであるカルボナドのように、成因が明らかに異なると考えられるものが存在する。異質なダイヤモンドの成因として、(1)生物起

源炭酸カルシウムの隕石落下の衝撃波によるもの（Smith and Dawson, 1985）、(2)地表の炭質物のウランの自発核分裂によって放出される高エネルギー粒子照射によるもの（Dubinchuk et al., 1976; Kaminsky, 1987）などの説（カミンスキー仮説）が提唱されているものの未だ明らかではない。

特に、カミンスキー仮説）を支持する科学的データとして、(1)カルボナドから顕著な量の核分裂起源Xe, Krの検出（Ozima et al., 1991）、(2)ウランを濃縮した地層から採取された炭質物に見出されたナノメートルサイズのダイヤモンド微粒子の存在

(Daulton and Ozima, 1996), がある。カルボナド中の核分裂起源キセノン, クリプトンの存在は, これらの粒子がダイヤモンドの結晶格子中に外部から打ち込まれたことを, またウラン濃縮部の炭質物中に含まれるダイヤモンド微粒子の存在は, ウランの核分裂による放出エネルギーがダイヤモンド生成に関与していたことを示唆している。

## 2. 研究の目的

本研究では, 前述のカミンスキー仮説の実験的検証のために, 中央アフリカ・ガボン共和国東部オクロ地区のウラン鉱床内部から採取された炭質物についてダイヤモンド成分の存在の有無を確かめる。カミンスキー仮説では, ダイヤモンドへの転移に必要な高エネルギー粒子源がウランの核分裂によることを示唆している。オクロ鉱床は今から20億年前に鉱床内部で大規模な核分裂連鎖反応を起こした形跡が部分的に存在する天然原子炉の化石として知られている。オクロ鉱床は通常のウラン鉱床と比較して数十万倍以上の高エネルギー粒子が過去に発生していたと考えられており, 天然原子炉の化石と言われている。さらに, オクロ鉱床には多量の天然炭質物が含まれていることから, 前述の仮説を検証するには格好の研究対象と言える。本研究では天然原子炉心部起源の炭質物を研究対象とし, ダイヤモンド粒子の存在の有無を探り, 上記仮説を検証する。

## 3. 研究の方法

高エネルギー粒子の多量照射を受けた履歴のあるオクロの天然原子炉内部から採取された炭質物からダイヤモンドが濃集すると予想されるフラクションを抽出し, ダイヤモンド存在の有無を確かめる。

表1. 世界の主なウラン鉱床の核分裂反応に関する基礎データ。引用文献: Oklo from Hidaka and Holliger (1998); ARF from Maas and McCulloch (1990); Others from Hidaka and Gauthier-Lafaye (2000)

試料名	産地	U 濃度 (wt.%)	形成年代 (億年)	中性子フルエンス ( $\times 10^{15}$ n/cm <sup>2</sup> )
Oklo	ガボン	3.0~24	20	530,000~800,000
ARF	豪州	1.0~64	16~17	0.8~5.7
Bois Noirs	フランス	0.28	2.8	<0.1
Chameane	フランス	48.2	2.8	1.4
Labrador	カナダ	64.5	17.2	0.71
MAD	マダガスカル	8.31	5.5	0.80
Morogoro	タンザニア	53.1	8.0	0.17
Orphan	米国	3.11	1.8~3.0	<0.1
Shinkolobwe	ザイール	69.5	6.2~6.7	2.0
Schwartz	米国	83.9	0.69	<0.1
Wilberforce	カナダ	39.1	10.8	<0.1

表1にオクロ鉱床と他のウラン鉱床との比較となる基礎データを示す。データが示す通り, オクロ鉱床試料はカミンスキー仮説を検証するうえで最適の試料と言える。

本研究の実験操作過程を図1に示す。本研究組織は研究代表者以外に2名の海外共同研究者と1名の連携研究者から構成される。フランス・ストラスブールにある国立科学研究センター表層地球化学研究所(以下CGS)に保管されているオクロ鉱床試料から, 過去の核化学的データに基づき

(Hidaka and Holliger, 1998), 本研究の目的に最適と考えられる試料を選別する。選別した試料からウラン鉱物を酸処理によって除去し, 酸残さを精製する。本操作にあたっては海外共同研究者であるCGSのF. Gauthier-Lafaye教授の協力のもと, CGS施設内で実施する。

次に, 上記で得られた酸残さからダイヤモンドを濃集していると予想されるフラクションを化学分離する。化学操作は炭素質コンドライト隕石からナノメートルサイズの微小ダイヤモンドを分離する手法(Amari et al., 1994)に基づく。本操作にあたっては海外共同研究者であるS. Amari教授の協力のもと広島大学で行う。

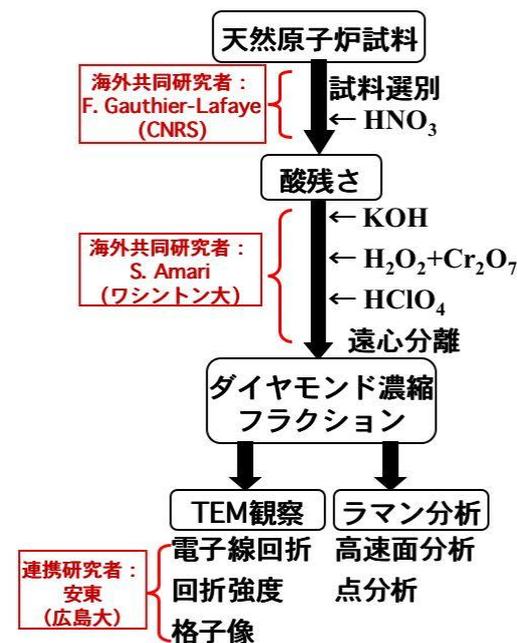


図1. 本研究の実験操作過程を示すフローチャート。研究連携体制については左側に枠で囲って記してある。

分離・回収したダイヤモンドフラクションの一部について, ラマンスペクトルによりダイヤモンドの同定を行う。さらに透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた電子線回折像, 回折強度プロファイル, 格子像イメージをもとにダイヤモンドの詳細な同定を行う。

TEM 観察に関しては連携研究者である安東淳一博士の協力のもと実施する。

#### 4. 研究成果

F, Gauthier-Lafaye 教授の協力を得て、4 種類のオクロ鉱床試料を選別し、CGS 施設内にてウラン鉱物を酸処理によって完全に除去し、炭質物を含む酸残さを分離した。S. Amari 教授の協力のもと、ウラン鉱物の酸残さから天然有機物フラクションを、さらに同フラクションからダイヤモンド濃集フラクションを分離する化学操作法を確立し、4 種類のオクロ鉱床試料について、その分離を実施した。

分離したフラクション中の 20~100 $\mu\text{m}$  径の個々の微粒子をハンドピックし、電子線プローブマイクロアナライザー (EPMA) を用いて化学組成分析を行い、炭素を主成分とする粒子のみを選別した (図 2)。

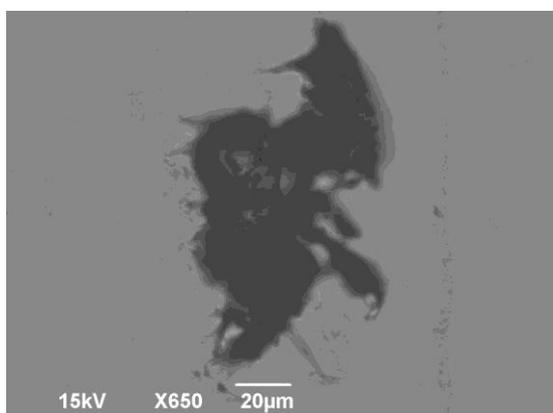


図 2. ダイヤモンド濃縮フラクションから得られた微粒子の一例。EPMA による化学組成分析結果は炭素を主成分とすることを示している。

選別した粒子についてラマンスペクトルによる同定を行ったところ、いくつかの粒子の局所領域において、ダイヤモンドに固有のピーク ( $1332\text{ cm}^{-1}$ ) を確認することができた (図 3)。ラマンスペクトルから、測定対象の微粒子は純粋なダイヤモンドのみから構成されているわけではなく、他の炭質物が混在していることが示唆される。ラマン測定に用いたレーザー径が約  $1\ \mu\text{m}$  であることから、粒子中に含まれるダイヤモンド状物質の大きさはそれ以下であることがわかる。微粒子中のダイヤモンド状物質のみを特定するには nm スケールでの構造観察が必要不可欠である。現在、ダイヤモンド特有のラマンスペクトルが得られた微粒子について透過型電子顕微鏡による構造観察を実施している。

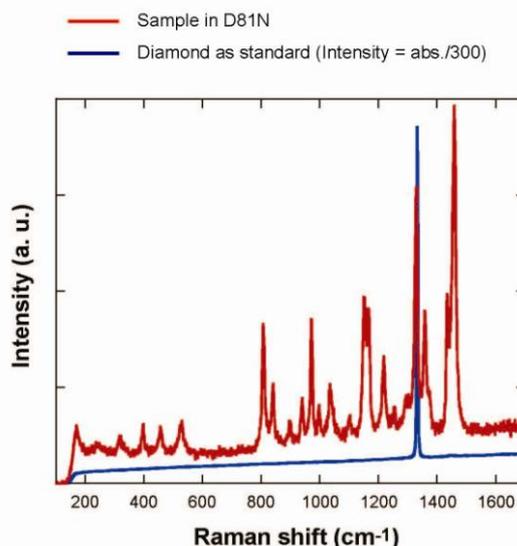


図 3. 炭素を主成分とする微粒子のラマンスペクトルの一例。赤線は微粒子、青線はダイヤモンド標準試料のスペクトル。純粋なダイヤモンドは  $1332\text{ cm}^{-1}$  に特徴的な鋭いピークを示す。微粒子は  $1332\text{ cm}^{-1}$  に鋭いピークを示すが、他の波数領域にもピークをもつことがわかる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

1. H. Hidaka, and S. Yoneda, Radioactive Cs capture in the early solar system. *Sci. Rep*, 査読有, 3, 2013, 1330(1-5). DOI: 10.1038/srep01330.
2. H. Hidaka, and S. Yoneda, Heterogeneous isotopic anomalies of Sm and Gd in the Norton County meteorite: Evidence for irradiation from the active early Sun. *Astrophys. J.*, 査読有, 746, 2012, 132(1-8). DOI: 10.1088/0004-637X/746/2/132.
3. 且高洋, オクロ天然原子炉についての基礎知識と最近の同位体研究の進歩. *RADIOISOTOPES*, 査読有, 61, 2012, 331-341.

[学会発表] (計 6 件)

1. 且高洋, 惑星物質と宇宙線の相互作用: 隕石の同位体研究の見地から. 複合的アプローチで探る宇宙の化学進化研究集会. 2012年10月26-28日. 伊豆.
2. H. Hidaka and S. Yoneda, Heterogeneous neutron capture record of the Norton County enstatite achondrite. 75 Annual Meteoritical Society Meeting, 12-17

- August, 2012, Cairns, Australia.
3. H. Hidaka, In-situ Sm isotopic analysis of neutron-irradiated materials. 6th International SHRIMP Workshop, 1-4 August, 2012, Brisbane, Australia.
  4. H. Hidaka and S. Yoneda, Large and heterogeneous isotopic anomalies of Sm and Gd in the Norton County meteorite. 2012 Goldschmidt Conference, 24-29 June, 2012, Montreal, Canada.
  5. 日高洋, 放射性セシウムの長期的挙動: オクロ天然原子炉の例. 2011年度日本地球化学会. 2011年9月14日. 札幌.
  6. 日高洋, 天然原子炉が示唆する地球環境中における核分裂生成核種の長期的挙動. 第47回X線分析討論会. 2011年10月28日. 福岡.

[図書] (計1件)

1. 日高洋, 朝倉書店, 地球と宇宙の化学事典, 2012年, 472ページ (4ページを分担執筆)

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

日高 洋 (HIDAKA HIROSHI)  
広島大学・大学院理学研究科・教授  
研究者番号: 10208770

##### (2) 研究分担者

なし

##### (3) 連携研究者

安東淳一 (ANDO JUN-ICHI)  
広島大学・大学院理学研究科・准教授  
研究者番号: 50291480

