

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 22 日現在

機関番号：82108
 研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2009～2011
 課題番号：21540499
 研究課題名（和文） 放射光大半径ガンドルフィカメラ法での微小試料の非破壊鉱物相定量法の開発
 研究課題名（英文） Development of non-destructive mineral phase determination of micro amount samples by a large radius synchrotron Gandolfi camera
 研究代表者
 田中 雅彦（TANAKA MASAHIKO）
 独立行政法人物質・材料研究機構・高輝度放射光ステーション・主席エンジニア
 研究者番号：60249901

研究成果の概要（和文）：

第三代放射光を X 線源とし、試料-検出器距離 955mm を持つ大半径高分解能ガンドルフィカメラを開発した。このカメラを用いることにより平均試料半径 $\sim 70\mu\text{m}$ 程度の天然の鉱物集合体の結晶性試料より良好な粉末 X 線回折図形を得ることに成功している。本手法を宇宙航空研究開発機構（JAXA）の探査機「はやぶさ」が回収した小惑星イトカワ回収の表面微粒子の X 線回折分析に適用し斜長石温度計の適用でその結晶化温度の決定に成功した。

研究成果の概要（英文）：

A high angular resolution Gandolfi camera with the camera radius of 955mm was successfully developed for 3rd generation synchrotron X-ray source. With the Gandolfi camera we successfully observed high quality powder X-ray diffraction data from a small volume natural samples that composed of several mineral crystals. We have adopted the camera for analysis of small particles recovered from the surface of an asteroid “Itokawa” by the JAXA’s space probe, “Hayabusa”. As the result of plagioclase thermometry using the X-ray powder diffraction data obtained by the Gandolfi camera, the crystallization temperatures of the plagioclase were determined.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2010 年度	500,000	150,000	650,000
2011 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：

数物系科学

科研費の分科・細目：

地球惑星科学 岩石・鉱物・鉱床学 4406

キーワード：ガンドルフィカメラ、シンクロトン放射光、X 線回折、微小試料、非破壊分析、結晶構造、小惑星試料、はやぶさ

1. 研究開始当初の背景

申請者らは、これまで太陽系物質進化過程の解明のため、宇宙探査によって取得される微小試料の鉱物組成比を非破壊で定量する

方法の開発を進めてきた。対象物質は直径 $\sim 200\mu\text{m}$ 以下の地球外物質（微小隕石・宇宙塵など）で通常は微小な結晶相の集合体である。これらの物質は主にケイ酸塩鉱物や鉄

-Ni の硫化鉱物より構成されているがこの鉱物相の相対的存在量を決定することでその物質の起源を推定することが可能となる。

我々は、擬似的に全方向を向くように試料を回転させ単結晶に近いあるいは結晶集合の試料から非破壊でX線粉末回折図形を得るガンドルフィカメラをシンクロトロン放射光実験施設に設置し、試料から擬似粉末回折図形を得てこれを結晶構造精密化法Rietveld解析により各鉱物相の半定量を行う方法の開発を実施してきた。しかしながら本手法は次のような問題点があった。測定対象となる微小地球外試料はその鉱物組成の主成分はケイ酸塩鉱物からなり、これら主要構成鉱物の結晶構造はケイ素-酸素の四面体とその骨格をなしているためケイ素-酸素四面体に由来する結晶面間隔が卓越する。このため従来のガンドルフィカメラ（カメラ半径75mm）によって得られる粉末回折図形は主要鉱物の回折ピークが一定の角度領域で互いに重なりあうため、X線回折ピークの指数付けの困難さから鉱物相の同定の失敗や多成分Rietveld解析時のピーク分離の困難さが測定精度の上限を規定してしまうため、その精度には限界が生じていた。

2. 研究の目的

955mmという大半径の検出器を有する放射光用ガンドルフィカメラの開発を行い、微量（直径にして200 μ m以下）の多相鉱物試料から高角度分解な擬似粉末X線回折図形を取得する。結晶相の同定、各鉱物相の結晶学的情報の決定を容易にするとともに、多相Rietveld解析法を適用した場合の、微量鉱物試料からの、鉱物相の非破壊定量法の精度向上を試みる。さらに得られる粉末回折図形を高い角度分解能を生かした手法により解析し天然微小試料の熱圧力などの履歴を解析する手法を探索する。

3. 研究の方法

ガンドルフィカメラは兵庫県西播磨の大型放射光施設SPRING-8の物質・材料研究機構の専用ビームラインBL15XUで開発した。粉末X線回折用のカメラ半径約955mm持つ2次元検出器イメージングプレート（IP）をガンドルフィカメラの検出器として用いた。通常のガンドルフィカメラのカメラ半径は75mmであるが、今回開発したカメラの半径は955mmである。単純にX線回折の2 θ 方向での最小角度分解能がこれまでの12.7倍に改善された。装置を設置するBL15XUビームラインは第三世代放射光施設のX線アンジュレ-

タ光源と窒素冷却モノクロメータを装備しているため試料位置でのビームサイズは1mm \times 1mm以下となる。一方検出系として使用するカメラ半径は955mmという大半径であり極めて試料位置の設定精度に敏感である。実際に検出器のIP設定時には50 μ m以下の位置ずれが観測可能である。そのためガンドルフィカメラヘッドはX-Y-Z-Ry-Rzの5軸をもち各設置精度が1 μ m程度の十分な精度をもつ設置架台上に置き回折計の回転中心および放射光ビームに正確に設置できるようにした。

大半径化に伴う空気の吸収による回折強度の低下と空気散乱によるデータのS/N比の低下は、放射光パイプ末端から試料までをカバーする真空パス、資料周りのHeチャンバー、試料後のダイレクトX線をとどめるダイレクトストッパーの製作にて改善した。

標準粉末回折試料や構造・組成の判明している典型的鉱物試料を一定割合で混合・固化させた標準試料を作成し、開発したガンドルフィカメラの評価を実施した。JAXAの探査機「はやぶさ」が小惑星イトカワより回収した微粒子のX線回折実験も実施した。

4. 研究成果

(1)大半径シンクロトロンガンドルフィカメラの開発。

従来の12.7倍のカメラ半径を持つシンクロトロン放射光用高分解能ガンドルフィカメラの開発を行った。本ガンドルフィカメラは第三世代大型放射光施設SPRING-8の物質材料研究機構ビームラインBL15XUの回折計に搭載し、光源に第三世代放射光の挿入光源、2軸回折計の大半径IPを検出器とする形にて開発を行った。本放射光用ガンドルフィカメラの緒元を以下に列挙する。

A. カメラ半径（試料検出器距離）：955mm

B. カメラヘッド：Italia Tenno社製

C. 標準使用X線：19keV、

D. 2 θ 範囲：11 \sim 90度

E. 最小角度分解能：0.003度（2 θ ）

F. カメラ位置調整架台：X-Y-Z-Ry-Rzの5軸調整架台。

G. チャンバー：オリジナルのチャンバーを改造することでHe充填を可能しバックグラウンド散乱の低減を実施。

H. コリメータ、ビームストッパー：バックグラウンドノイズの低減のため、回折計の幾何学的条件に合わせ作製した。

(2)大半径シンクロトロンガンドルフィカメラの性能

開発した高分解能シンクロトロン放射光

用ガンドルフィカメラの性能評価および実際の応用目的のためにX線回折実験を行った。試料は、NIST-CeO₂標準、天然鈳物結晶の混合粉末（多相試料）、標準岩石粉末などを約50~200 μmφの大きさに樹脂にて固化させガラス棒の先端に接着したもの、また地球外物質微粒子をそのままカーボンファイバーの先端に接着した試料などを使用した。回折実験では適正に粉末回折パターンを取得できることを確認した。露光時間は上記の試料サイズで数分のオーダーであった。角度分解能をNIST-CeO₂の標準粉末試料からの回折ピークを用いて評価した。回折プロファイルより求めたΔd/dの値は0.1% (X-ray:19keV, 面間隔d=1.36~1.42Åの反射による)となり設計通りの高い角度分解能が得られていることが判った。回折データのS/N比を向上させるために実施した試料周りの散乱低下も良好に作動し、サイズ30 μmφ程度の試料からも十分なS/N比の粉末回折強度データを取得することができた。

NIST-CeO₂粉末試料からの粉末回折データを用いてRietveld解析で結晶構造解析を実施した。取得した回折強度データは連結や原点、角度補正などの補正を実施後、Rietveld法に結晶構造解析を実施した。解析の結果は最終信頼度因子Rp=2.57, Rwp= 3.67,という構造解析による原子位置決定に十分な精度の結果を得ており、データ取得その後のデータ処理などが適正に実施できていることが示された。本ガンドルフィカメラは非破壊で微量試料中の相の同定、結晶学的データの取得のみならず、良好な粉末回折データが得られれば微小試料の結晶構造決定にも有効であると考えられる。

(3) 探査機「はやぶさ」が回収した小惑星イトカワ表面微粒子のX線回折分析

高分解能放射光ガンドルフィカメラを用いて、宇宙航空研究開発機構(JAXA)の探査機が小惑星イトカワの表面から回収した微粒子のX線回折実験を実施した。

細いグラファイトファイバーの先端に樹脂で接着されたイトカワ微粒子を搭載し、19 keVの単色X線を照射し、試料からの回折X線を観測した。回折X線は円筒形IP上に記録しデータ連結などの処理の後粉末回折図形として取り出した。空気散乱によるバックグラウンドノイズを低減するため試料周りに半径約60mmのチャンバーを設置しHeを1 l/minで実験の間導入した。X線回折データはシンクロトロンCTおよび粒子表面の電子顕微鏡観察の結果もとに選択した20粒子か

ら収集した。これらの試料の平均サイズは77 μm。最小径で30 μm、最大径で190 μmであった。露光時間は試料体積に応じて変えたが600~9000秒であった。2θ=60度までの範囲から回折強度データを収集した。

得られた粉末回折試料はピーク指数付けにより鈳物相の同定を行うとともに、微粒子に含まれるの斜長石の地質温度計を用いて結晶生成温度の推定を実施した。この地質温度計は斜長石の格子定数から結晶化温度を推定する手法で隕石中のコンドライトの生成温度推定にも利用されている。この温度計には斜長石の2本のX線回折ピーク位置の差を求める必要がある。今回の微粒子より得られた粉末回折図形では斜長石の回折ピークはカンラン石や輝石の回折ピークと重なることが多かったが、我々のガンドルフィカメラの高い角度分解能により5個の微粒子から斜長石地質温度計が適用できる良質の回折図形を得ることができ、斜長石の結晶化温度の決定に成功した。

(4) まとめ

本手法は非破壊で微小な(~200 μmφ以下)の単結晶に近いあるいは結晶集合の試料から良好な粉末回折データを収集できることが実証できた。これにより天然人工を問わず微小な試料で単結晶に近いあるいは結晶集合の試料であればその構成相の同定、各相の結晶学的データの取得、各相の相対的存在度、結晶構造情報などが良好に取得できることが示された。この手法は天然の鈳物や惑星物質科学の分野のみでなく、材料開発初期の不均一の微量試料しか得られない物質の結晶構造情報の取得などへの応用も期待できる。

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2件)

- 1) Tomoki Nakamura, Takaaki Noguchi, Masahiko Tanaka, Michael E. Zolensky, Makoto Kimura, Akira Tshuchiyama, Aiko Nakato, Toshihiro Ogami, Hatsumi Ishida, Masayuki Uesugi, Toru Yada, Kei Shirai, Akio Fujimura, Ryuji Okazaki, Scott A. Sandford, Yukihiro Ishibashi, Masanao Abe, Tatsuki Okada, Munetaka Ueno, Toshifumi Mukai, Makoto Yoshikawa, Junichiro Kawaguchi, Itokawa dust particles: A direct link between S-type asteroids and ordinary chondrites, *Science*, **333** (2011), 1113-1116. 査読有
- 2) Tanaka, M., Nakamura, T., Noguchi, T.

Katsuya, Y. and Matsushita, Y., Development of a New High-resolution Synchrotron Gandolfi Camera, *The Abstract Series of the journal of the Acta Mineralogica-Petrographica*, **6** (2010), 678-678. 査読有

〔学会発表〕 (計 8 件)

- 1) Development of a high-resolution Synchrotron Gandolfi Camera - Applications for Analysis of Materials Properties -, Masahiko Tanaka, Katsuya Yoshio, Yoshitaka Matsushita, The 6th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-6), June 26 - 28, 2012. Mielparque-Yokohama, Yokohama, Japan.
- 2) イトカワ母天体の材料物質, 中村智樹, 野口高明, 田中雅彦, Mike Zolensky, 木村真, 中藤亜衣子, 大神稔皓, 石田初美, 土山明, 岡崎隆司, Scott Sandford, 脇田茂, はやぶさキュレーションチーム, 日本惑星科学会 2011 年度秋季講演会, 2011 年 10 月 22 日, 相模原市立博物館
- 3) シンクロトロンガンドルフィカメラの評価と鉱物科学への応用, 田中雅彦, 中村智樹, 野口高明, 勝矢良雄, 松下能考, 日本鉱物科学会 2011 年年会・総会, 2011 年 9 月 9 日~11 日, 茨城大学水戸キャンパス
- 4) 小惑星探査機はやぶさが回収したイトカワ微粒子の鉱物学的研究, 中村智樹, 野口高明, 田中雅彦, マイク・ゾレンスキー, 木村真, 土山明, 中藤亜衣子, 大神稔皓, 石田初美, 上相真之, 矢田達, 白井慶, 岡崎隆司, スコット・サンドフォード, 脇田茂, 藤村彰夫, 石橋之宏, 安部正真, 岡田達明, 上野宗孝, 向井利典, 吉川真, 川口淳一郎, 日本鉱物科学会 2011 年年会・総会, 2011 年 9 月 9 日~11 日, 茨城大学水戸キャンパス
- 5) Preliminary examination of Hayabusa asteroidal samples: mineralogy and mineral-chemistry, 中村智樹, 野口高明, 田中雅彦, Mike Zolensky, 木村真, 中藤亜衣子, 大神稔皓, 石田初美, 土山明, 上相真之, 矢田達, 白井慶, 岡崎隆司, 藤村彰夫, 石橋之宏, 安部正真, 岡田達明, 上野宗孝, 向井利典, 日本地球惑星科学連合 2011 年大会, 5 月 22 日~27 日, 幕張メッセ国際会議場
- 6) T. Nakamura, T. Noguchi, M. Tanaka, M. E. Zolensky, M. Kimura, A. Nakato, T. Ogami, H. Ishida, A. Tsuchiyama, T. Yada, K. Shirai, R. Okazaki, A. Fujimura, Y. Ishibashi, M. Abe, T. Okada, M. Ueno, T. Mukai, Mineralogy and Major Element Abundance of the

Dust Particles Recovered from Muses-C Regio on the Asteroid Itokawa, 42nd Lunar and Planetary Science Conference, March 7-11, 2011, The Woodlands, Texas, U.S.A.

- 7) 田中雅彦, 中村智樹, 野口高明, 勝矢良雄, 松下能考, 高分解能シンクロトロンガンドルフィカメラの開発と鉱物相対量決定法への応用, 2010 年度 日本鉱物科学会 年会・総会, 平成 22 年 9 月 23-25 日, 島根大学松江キャンパス.
- 8) Masahiko Tanaka, Tomoki Nakamura, Takaaki Noguchi, Yoshio Katsuya and Yoshitaka Matsushita, Development of a New High-resolution Synchrotron Gandolfi Camera, The 20th General Meeting of the International Mineralogical Association, 21-27 August 2010, Budapest, Hungary.

〔図書〕 (計 1 件)

日本放射化学会編、朝倉書店、放射化学の辞典、「シンクロトロン放射光による X 線回折—小惑星イトカワ微粒子の Gandolfi カメラによる解析—」項、2013 年春刊行予定

〔その他〕

- 1) 小惑星イトカワの微粒子が物語る宇宙 ~ 200 ミクロンの奇跡~, *SPRING-8 News* **61** (2012)
- 2) 「イトカワの解析技術」-下-, 日刊工業新聞 2011 年 11 月 29 日 27 面

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 雅彦 (TANAKA MASAHIKO)
独立行政法人物質・材料研究機構・高輝度放射光ステーション・主席エンジニア
研究者番号: 60249901

(2) 研究分担者

中村 智樹 (NAKAMURA TOMOKI)
東北大学・理学研究科・準教授
研究者番号: 20260721

野口 高明 (NOGUCHI TAKAAKI)
茨城大学・理学部・教授
研究者番号: 40222195

(3) 連携研究者

なし