科学研究費助成事業

平成 2 7 年 6 月 5 日現在

研究成果報告書

機関番号: 24402 研究種目: 基盤研究(C) 研究期間: 2012~2014 課題番号: 24540519 研究課題名(和文)顕微メスバウアー分光器の製作と地球科学への応用

研究課題名(英文)A Mossbauer micro-spectrometer and its application to geosciences

研究代表者

篠田 圭司 (Shinoda, Keiji)

大阪市立大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号:40221296

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文):鉱物中の鉄イオンの価数比(2価3価比)は地球科学的に重要な意味を持つ。岩石薄片中の単 一鉱物中の鉄の2価3価比を精度よく見積もるため、京都大学原子炉実験所共同利用を通じて、マルチキャピラリーX線 レンズ(MCX)を用いた顕微メスバウアー分光器を製作した。製作した顕微メスバウアー分光器のガンマ線焦点を評価し た結果、焦点の半値幅は400µmでピーク形状は等方的であることがわかった。顕微メスバウアー分光器で単結晶の鉱物 試料を測定する基礎データとして、黒雲母と磁鉄鉱の定方位薄片のメスバウアースペクトルを測定し、ピーク強度比を 粉末試料と比較した。

研究成果の概要(英文): The ratio of Fe2+/Fe3+ in Fe-bearing minerals is an important value in Geosciences. In order to quantitatively evaluate the ratio of Fe2+/Fe3+ in Fe-bearing single crystal in petrographic thin sections, Mossbauer micro-spectrometer using multi-capillary X-ray lense was constructed in Research Reactor Institute of Kyoto University. The full width at half maximum of the -ray focus was revealed to 400 µm by scanning tungsten edge, and the peak distribution of the -ray focus was fairly isotropic. As basic data of Mossbauer spectra of single crystal, Mossbauer spectra of crystallographically oriented thin sections of biotite and magnetite were measured and relationships between peak intensity ratio and Fe2+/Fe3+ ratio of two minerals were discussed.

研究分野:鉱物科学

キーワード: メスバウアー分光 顕微分光 鉄含有鉱物

1. 研究開始当初の背景

鉱物中の鉄イオンの価数比(2価3価比) はその鉱物の生成時の酸素分圧や、生成後の 高温酸化、低温酸化、風化作用などの過程を 反映していると考えられるので、地球科学的 に重要な意味を持つ。鉱物中の鉄の2価3価 比を精度よく見積もる方法は限られており、 地球科学分野ではメスバウアー分光法が主 要な方法である。メスバウアー分光法はガン マ線分光の一種で、鉄の分析法としてたいへ ん優れた方法であるが、ガンマ線の集光法が なかったため顕微分光には用いられてこな かった。研究開始当初、X 線集光用のマルチ キャピラリーX線レンズ(MCX)が開発され、 MCX を鉄の顕微メスバウアー分光に応用する 試みが、吉田・副島(2010)によって始まっ ていた。

2. 研究の目的

(1)地球科学的試料に最適化させた、MCX を用いた顕微メスバウアー分光器の製作 (2)岩石薄片中の磁鉄鉱と黒雲母単結晶の顕 微メスバウアースペクトル測定、

3.研究の方法

以下のような要領で顕微メスバウアー分 光器を製作した。トランスデューサー・ガン マ線源・ガンマ線検出器およびメスバウアー 分光解析系は、京都大学原子炉実験所に設置 されている現有のメスバウアー分光装置を 用いた。この現有の分光器に、焦点距離 102mmのマルチキャピラリーX線レンズ (MCX)を組み込んだガンマ線集光系を自作 し顕微メスバウアー分光器を製作した。顕微 メスバウアー分光器は、機械中心設定のため

のレーザー光源部、トランスデューサーおよ びガンマ線源部、XYZ 微動および 2 軸傾斜機 能付き MCX 部、XZ 自動マッピングステージ (最小ステップ幅 1μ m)付のピンホール部、 XZ 自動マッピングステージ(最小ステップ

AZ 自動マッピンクスワーシ(取小スケック 幅 1μm)付の試料台、及び検出器(現有) からなる。各部の機械的中心合わせのために、 ガンマ線源と MCX を光学系から除いた状態 で、レーザー光源を用いて、トランスデュー サー、MCX、ピンホールが一直線上に並ぶよ うに各微動機構を用いて調整する。調整後ガ ンマ線源と MCX を光学系に装着し、ピンホ ールまたはタングステン製の刃をガンマ線 に対して垂直な平面内で2次元走査し、透過 ガンマ線の強度分布からガンマ線集光位置 とガンマ線焦点径を測定した。また磁鉄鉱と 黒雲母の単結晶定方位薄片のメスバウアー スペクトルを測定し、メスバウアーピークの 結晶異方性を検討した。

4. 研究成果

図1は本研究で製作した顕微メスバウアー 分光器の模式図である。図中のメスバウアー 分光系にあたる部分が京大原子炉現有の装 置、ガンマ線集光系にあたる部分が本研究で 製作した集光系である。



図1 本研究で製作した顕微メスバウ アー分光器の模式図

自動マッピングステージを用いて、ピンホ ール(530,350、290 μ m ϕ)の二次元走査 を行い MCX 焦点位置でのビーム形状を測定 した。図 2 は 290 μ m ϕ のピンホールを





100 \mu m 間隔、±600 \mu m の範囲で二次元走 査したときのガンマ線の強度分布である。検 出器には比例計数管を用いた。図2が示すよ うにビーム形状は同心円状の強度分布を持 つ等方的な良質な焦点であることがわかっ た。

図3はタングステン製の刃を一次元走査 したときの MCX 焦点位置でのガンマ線強度 分布である。検出器には比例計数管を用いた。 両端のバックグラウンド部の延長線と集光 部の強度変化の直線回帰線の交点からビー ム半値幅を推定したところ、14.4keVのガン マ線半値幅は約400 µmと見積もられた。し かしエッジ走査により得た半値幅 400 µmは、 別に測定した二次元検出器による半値幅 150 μ m の間にはい大きな差があり、最終的な半 値幅確定には至っていない。この差の原因と してエッジ走査で用いた検出器がエネルギ ー分解のあまり良くない比例計数管であっ たため、ピークのバックグラウンドがピーク 強度評価に影響して半値幅が大きく見積も られた可能性と、二次元検出器測定では



図3 タングステン製刃の一次元走査 (20 μm幅で2000 μm範囲) したときの14.4keV のガンマ線強度分布。

17keVのエックス線を用いたため、エネルギ 一差により半値幅が小さく出た可能性があ る。

図4はガンマ線源から 14.4keV のガンマ 線と同時に発生する 6keV のエックス線の一 次元走査時の強度分布である。走査条件は図 3と同じである。6keV のエックス線に対す る MCX 焦点の半値幅は 650 μ m と見積もら れた。図3の 14.4keV のガンマ線半値幅に比 べてエネルギーの低い 6keV のエックス線に 対する MCX の集光径が明瞭に異なる結果を 得た。これは MCX の性能評価の点で興味深 い。



図4 タングステン製刃の一次元走査(20 μm幅で2000μm範囲)したときの6keV のエックス線強度分布。

平成 25 年度終了時点で以上の顕微メスバ ウアー分光器はほぼ完成したが、この時期か ら京大原子炉実験所の研究原子炉と顕微メ スバウアー分光器設置のトレーサー棟を含 む施設が運転停止及び管理区域の変更に伴 う原子力規制庁の再審査期間に入り、トレー サー棟での密封線源を使用した実験ができ なくなった。この再審査期間は当初平成 26 年度6月程度には終了する予定であったが、 結局再審査が長引き現在も実験不能である。 従って顕微メスバウアー分光器を用いて天 然試料のメスバウアースペクトル測定を数 こなすことはできなかった。そこで将来顕微 メスバウアー分光器を用いて岩石薄片中の 鉱物単結晶のメスバウアースペクトル測定 の際の基礎データとして、磁鉄鉱と黒雲母の 単結晶定方位薄片のメスバウアースペクト ル測定を、密封線源を用いた実験が可能な京 大原子炉実験所ホットラボで行った。 Fe²⁺/Fe³⁺比の異なる黒雲母単結晶のメスバ ウアースペクトルと黒雲母粉末のメスバウ アースペクトルを比較したところ、両者から 求められる Fe²⁺/Fe³⁺比はほぼ1対1相関を 持つことがわかった。また空孔量の異なる2 つの産地の磁鉄鉱単結晶を用いて(100), (110), (111)薄片を作成し、それぞれのメスバ ウアースペクトルを測定し、磁鉄鉱の磁気分

裂による6本のメスバウアーピークの強度比 を比較した。粉末試料の場合6本の磁気分裂 ピークの強度比は 3:2:1:1:2:3 と平均化され るが、単結晶定方位試料の測定ではこの比か ら大きくはずれた。磁鉄鉱における磁化容易 軸は<111>方向で、その磁化容易軸を持つ磁 区の存在確率に試料の形状異方性を考慮す るとこの比を説明できることがわかった。こ れらの結果は岩石薄片中の単結晶を顕微メ スバウアー分光器を用いて測定する際の基 礎データとなる。 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) 〔学会発表〕(計9件) ①メスバウア分光法による定方位試料と粉 末試料から求めた黒雲母中のFe³⁺比の比較、 日高伸也、篠田圭司、小林康浩(日本鉱物科 学会2014-9-19、熊本市熊本大学) ②顕微メスバウアー分光器の製作とビーム 評価2、<u>篠田圭司、小林康浩</u>、副島啓義(日 本鉱物科学会2014-9-19、熊本市熊本大学) ③ Measurements of the vacant sites in titanomagnetite by Mössbauer spectroscopy. Chihiro Tomita, Keiji Shinoda. American Meeting. Geophysical Union, 2012 Fall 2012/12/7, Moscone center, San Francisco (USA) ④顕微メスバウアー分光器の製作とビーム 評価、篠田圭司、小林康浩、副島啓義(日本 鉱物科学会2013-9-12、つくば市筑波大学) ⑤顕微メスバウアー分光器の製作と地球科 学への応用(招待講演)、篠田圭司、小林康 浩、副島啓義(日本地球惑星科学連合2013年 大会、千葉市幕張メッセ5月22日) ⑥チタノマグヘマイトの酸化度測定、谷口隆 文、篠田圭司、小林康浩(日本鉱物科学会 2012-9-20、京都市京都大学) ⑦メスバウアー分光法による天然マグネタ イトの空孔量測定、富田千尋、篠田圭司、小 林康浩(日本鉱物科学会2012-9-20、京都市 京都大学)

⑧顕微メスバウアー分光器の製作と地球科学への応用、<u>篠田圭司</u>、副島啓義、<u>小林康浩</u>(日本鉱物科学会2012-9-21、京都市京都大学)

⑨メスバウアー分光法による天然マグネタイトの空孔量測定、富田千尋、<u>篠田圭司、小林康浩</u>(日本地球惑星科学連合2012年大会5月20-25日、千葉市幕張メッセ)

 6.研究組織
(1)研究代表者
篠田 圭司 (SHINODA Keiji)
大阪市立大学・大学院理学研究科・准教授 研究者番号:40221296 小林 康浩 (KOBAYASHI Yasuhiro) 京都大学・原子炉実験所・助教 研究者番号:00303917

(4)研究協力者

- 富田 千尋(TOMITA Chihiro)
- 谷口 隆文 (TANIGUCHI Takafumi)
- 日高 伸也 (HIDAKA Shinnya)
- 上領 卓也 (KAMIRYO Takuya)

(2)研究分担者