地球圏外物質の鉱物結晶学

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 大隅一政

Kazumasa OHSUMI: Crystallography on Extraterrestrial Materials

1. はじめに

これからの地球惑星科学は、理論および観測を主とする研究領域と、直接試料を扱う物質科学的研究手法を主とする研究領域に大別されるであろう。後者は、更に地球惑星内部の構造を研究する高温高压下における物質の挙動の解明を目指す分野と、地球の環境問題をも視野に入れた地球表層における生命圏を含めた物質の変遷を研究対象とする分野、および地球圏外物質の研究によって太陽系生成初期から現在までの物質の進化変遷を明らかにしようとする分野に分けられよう。

ここでは、これらの中で結晶学が関係する分野として我々がここ数年に亘って行ってきた惑星間塵の解析の中から一例を示し、21世紀にはますます盛んになるであろうサンプルリターン計画によってもたらされる微小結晶からなる地球圏外物質と鉱物結晶の有する構造の結晶学的特徴について述べよう。

2. サンプルリターン計画

これまで地球圏外物質として我々が手にすることができた試料は地球上に降下した隕石および惑星間塵が主であった。20世紀後半から始まった宇宙開発によって地球圏外から直接収集した物質の最大のものは、米国航空宇宙局 (NASA) のアポロ計画による数次にわたる人類の月面着陸によってもたらされた350 kgを超える試料である。これらによって月に関する物質科学的な情報量が飛躍的に増大し、引き続いて行われた観測およびシミュレーションにより月の形成・進化に関する理解は大きな進展を見せたことはご承知の通りである。その後の大きな話題として、南極隕石中に発見された火星隕石の解析から生命の痕跡を窺わせる走査型電子顕微鏡像が示されたことも記憶に新しい。

惑星探査では、21世紀初頭に地球圏外物質を持ち帰るサンプルリターン計画と呼ばれるプロジェクトが数種類準備されている。^{1), 2)} 我が国においては、文部省宇宙科学研究所にNASAとの共同プロジェクトとして2006年に

近地球小惑星の小惑星ネレウスからグラム程度の試料を地上に持ち帰るMuses-Cと呼ばれる計画がある。同じく2006年に、NASAではStardust計画と称して、彗星81P/Wild-2の核から150 kmまで接近して彗星から吐き出される塵をマイクログラム程度捕獲して地上に持ち帰ることが計画されている。同様にNASAでは、太陽を構成する物質を調べる目的で、2004年に太陽風および流星(beta-meteoroids)から塵を持ち帰るGenesis計画を持っている。いずれの計画も、最近のロケットおよび惑星探査車の事故等により当初の計画より遅れることが見込まれるが、何時れは実現するであろうし、これらの結果を踏まえて、21世紀中には更に惑星探査が進展するものと期待される。しかしいずれの場合でも、最先端の計画においては常に持ち帰ることのできる試料量は限られており、これらの少量試料からいかにして無駄なく最大限の物質科学的情報を引き出し、太陽系を構成する物質の理解に貢献する装置技術および解析法を検討することが急がれている。来春(2001年)には米国でナノグラム試料の分析法をテーマとするシンポジウムが日米欧の研究者が一堂に会して開催されることになっている。

3. 微小結晶の解析³⁾

ナノグラム程度の試料は、鉱物結晶の場合はサイズに換算すれば概ね4ミクロン角程度である。通常のX線発生装置を用いた場合の扱い得る試料の最小サイズは、20~30ミクロン程度であるとされることから、X線源としては強力な放射光X線の利用が不可欠である。また同時に、空気散乱をはじめとするあらゆるバックグラウンドを可能な限り低減することも必須である。

これまでにスペースシャトル等によって採集されている惑星間塵は数ミクロンから十数ミクロンの粒状であるから、市販されている装置を用いてガラスキャピラリーの先端をミクロン径程度に整形し、簡単なマイクロコンピュータを光学顕微鏡下で操作すれば回折実験のための試料準備に特段の困難はない。

回折実験に先立って行う組成分析から試料が何である

かを推定できる場合には、放射光白色 X 線によるラウエ法を用いることもできる。この方法は、全測定時間に亘って多数の反射が同時に回折条件を満たすことから、全測定時間を短縮できる利点があるが、得られるラウエ像に基づく試料の同定、更には構造精密化が一般的には行われていない点が問題であろうか。これに対して、試料サイズが 5 ミクロン程度であれば、第 2 世代の放射光源を利用した場合でも単色 X 線による振動写真法で回折強度データを収集することが可能である。

4. 惑星間塵 (L2005AG17) の解析⁴⁾

我々は、米国航空宇宙局ジョンソンスペースセンター (NASA/JSC) との共同研究として、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所の放射光を利用して惑星間塵の結晶学的研究を行っている。この研究では、惑星間塵の中でも地球圏外物質に普遍的に存在する磁硫鉄鉱 (Fe_{1-x}S , pyrrhotite) を研究対象としている。磁硫鉄鉱は、構造の特殊性を反映して生成条件によって複雑な変調構造をとることでも知られた物質である。磁硫鉄鉱の構造は基本的にはニコライト (NiAs , niccolite) と同型であり、硫黄 (S) 原子が造る六方最密充填構造の 8 面体席に鉄 (Fe) 原子が入る。そして Fe サイトが空隙となることによってさまざまな組成の変調構造を示す。

解析に用いた惑星間塵のサイズは最長辺 17 μm であり、組成分析の結果から磁硫鉄鉱であろうと予想される。比較的サイズの大きな試料であるため、回折実験では、Si (111) を用いた 2 結晶単色器により得られた 1 Å の X 線を用いた振動写真法により、振動範囲 30 度/ショット、合計 6 ショットによって 180 度の逆空間をカバーした。回折図形から試料結晶は 3C 型であることが明らかであるが、軸立てを行わずに振動写真を撮ったため、結晶方位を精密化すると同時に報告されている三方晶系の 3C 型構造^{5), 6)}の格子定数 ($a = 6.8673$ (9), $c = 17.062$ (2) Å⁵⁾) を用いて格子定数を精密化した ($a = 6.89$ (2), $c = 16.8$ (1) Å)。今回の試料の回折プロファイルは、 c^* 方向に著しく伸長しており格子定数の測定精度が低い。3C 型構造の単位胞は、ニコライト型の FeS に対して a 軸が約 2 倍、 c 軸は約 3 倍である。従来明らかにされている 3C 型構造から期待される回折対称を検討したが、今回の試料から得られた強度分布には、明らかに 3 回々転対称及び c^* 軸を含む鏡映対称は存在しない。 c^* 軸に垂直な鏡映面に関しては、強度の不一致の程度はわずかではあるが存在しない。したがって試料結晶の対称は三斜晶系である。

一方、回折図形には以下に示す 2 種の超過消滅則^{7), 8)}が見出された。

- (1) $00l$ 反射: $l = 6n$ (n は整数) 以外は消滅
- (2) hkl 反射: h and/or $k = \text{odd}$ の時に $l = 3n$ (n は奇数の整数) は消滅

条件 (1) は多形 (polytype) に見られる消滅則であるが、この構造の場合は各層が空隙となる Fe の数と位置によって互いに異なる構造をとる可能性があるために必ずしも多形とは限らず、この超過消滅則は、構造を c 軸に投影した一次元構造が各層で同一であることを示すことになる。すなわち、単位層中の Fe の空隙数が各層で等しいことを意味する。条件 (2) から導かれる構造の特徴は、構造を a 軸あるいは b 軸、もしくは両軸を夫々 1/2 長になるように畳み込んで得られる構造において、更に c 軸を 1/3 長とするよう畳み込んだ構造が c 軸に対して 1/2 の並進対称を持つ、すなわち元の 3C 構造の c 軸長の 1/6 の周期を持つ構造になることを示している。

これら 2 種の超過消滅則から可能な構造モデルが制限され、それら可能なモデルに対して観測および計算構造因子の一致の程度を調べ、最も一致の良い構造モデルが試料結晶の構造モデルとして決定された。この構造モデルは、従来報告されている合成で得られた 3C 型とは異なり、これまで天然あるいは合成物を問わず見出されていない新鉱物である。

ここで得られた構造モデルは以下の特徴を持つことが明らかになった。それらは、

- (1) 構造モデルは、三斜晶系でありながら、単斜晶系の回折対称を与える。(回折対称の上昇, diffraction enhancement of symmetry⁹⁾)
- (2) 得られた構造モデルには、他に 2 種の homometric structures が存在する。^{10), 11)}

上記 (1) に関して、試料結晶の回折対称は三斜晶系 (Laue class $\bar{1}$) であることを上に述べたが、その後に云う構造モデルとは、幾何学的に理想的な構造を指し、実際は空隙等で歪みを持つであろう構造 (試料結晶の構造) とは異なるため、試料結晶の回折対称と構造モデルのそれとは異なることに注意して欲しい。同じく上記 (2) に関して、homometric structures とは、まったく同一の回折パターンを与える互いに異なる構造を云い、通常の X 線回折実験からはどちらの構造が真の構造であるかを決定できない。しかしこの場合も、構造モデルとは異なるであろう歪みを持つ構造が homometric structures を持つか否かはいまだ不明である。いずれの場合も X 線の異常分散効果を用いて真の構造を特定できる場合もある。

これらの構造上の特徴は厳密には鉱物結晶を初めとする無機結晶で見られることが知られているが、その本質はいまだ完全には理解されていない。

5. 鉱物結晶学

上述した特徴をもって現実に現れる構造は、いずれも単位胞中に構造単位と呼ばれる構造を持ち、これらが空間群対称とは異なる局所対称操作で関係する特殊な構造である。このような構造が認識されたのは、故伊藤貞市

(東大名誉教授, 日本学士院会員) によって斜方輝石の構造は単斜輝石の単位胞スケールの双晶によって得られることが示されたのが初めての例である.⁸⁾ 彼と彼の共同研究者は, その後, このような構造を多数解析して空間群論の拡張として双晶空間群論を構築した.¹²⁾ その後, 伊藤の共同研究者であった定永両一 (東大名誉教授, 日本学士院会員) は, Dornberger-Schiff, K. が積層構造の解釈に際して導入した OD structure (order-disorder structure) に適用した亜群 (groupoid: Brandt, 1926 年) を用いて双晶空間群の数学的構造を与えた.^{13), 14)} 同じく伊藤の共同研究者であった竹内慶夫 (東大名誉教授) および森本信男 (阪大名誉教授, 京大名誉教授) は, 単位胞を構成する構造単位が化学組成の変化を伴ってより複雑な超構造を成す実例を多く挙げて, 超構造は構造単位中での原子空孔も含めた原子種の分布様式によってもたらされるという現象を精密構造解析から示して超構造の一様式を明らかにした.¹⁵⁾

上にその一部を簡略に述べた鉱物結晶学および数理結晶学とそれらの発展については, 「日本の結晶学—その歴史的展望—」に詳しく述べられている.¹⁵⁾

6. おわりに

惑星間塵の中で我々が研究対象としている磁硫鉄鉱は, 宇宙空間においても十分に生成可能と考えられ, また地球圏外物質中に最も普遍的に存在し, 更に化学組成を微妙に変えながら幅広い組成変化に対応して複雑多岐にわたる結晶構造を与える物質である. このような物質は, 多くの場合に単位胞が複数の構造単位から構成されており, それら構造単位相互の幾何学的関係の多彩さが多様な超構造を生ぜしめる. これらの結晶構造の特徴は上述の様に 1930 年代に認識され, 鉱物結晶学においては今日に到るまでの基本的な構造論として重要な地位を占めている. これらの研究が開始されたのは日本結晶学会の創立以前であったが, それまでの研究の集大成として “X-ray Studies on Polymorphism” (Ito, T., Maruzen, 1950) が出版された年に学会が創立され, その後も理論・実験の

両面から上述の如き研究が継続されて成果を挙げてきた. この期間は学会が認知され確立してゆく時期と一致する.

今後の鉱物結晶学が, 結晶学そのものの他に地球惑星科学の一分野としても発展するためには, これらの大きな業績を継承して更に発展させることが必要であろうし, またこれは真に魅惑的な研究課題でもある.

文 献

- 1) M. E. Zolensky: 私信 (1999).
- 2) 三河内岳: 私信 (2000).
- 3) K. Ohsumi, K. Hagiya and M. Ohmasa: *Jour. Appl. Cryst.* **24**, 340 (1991).
- 4) K. Ohsumi and M. E. Zolensky: *XXVII IMA (Toronto)*, **A19** (1998).
- 5) M. E. Fleet: *Acta Cryst.* **B27**, 1864 (1971).
- 6) A. Nakano, M. Tokonami and N. Morimoto: *Acta Cryst.* **B35**, 722 (1979).
- 7) T. Ito: *Z. Krist.* **90**, 151 (1935).
- 8) T. Ito: “X-ray Studies on Polymorphism”, Tokyo, Maruzen (1950).
- 9) R. Sadanaga and H. Takeda: *Acta Cryst.* **B24**, 144 (1968).
- 10) A. L. Patterson: *Nature* **143**, 939 (1935).
- 11) R. Sadanaga and K. Ohsumi: *Acta Cryst.* **A35**, 115 (1979).
- 12) 定永両一: 鉱物学雑誌 **4**, 1 (1959).
- 13) 定永両一: 日本結晶学会誌 **5** [2] 10 (1963).
- 14) “Recent Progress of Natural Science in Japan”, 3, Science Council of Japan (1978).
- 15) 日本結晶学会編「日本の結晶学—その歴史的展望—」(1989).

プロフィール

大隅一政 Kazumasa OHSUMI

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所
Institute of Materials Structure Science, High Energy
Accelerator Research Organization (KEK)

〒305-0801 つくば市大穂 1-1

1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

最終学歴: 東京大学大学院理学系研究科鉱物学専攻博士課程

専門分野: 放射光 X 線結晶学

現在の研究テーマ: 放射光 X 線による微小領域解析実験法の開発と結晶学的手法による物質科学的研究