

(続紙 1)

京都大学	博士 (理学)	氏名	横山 隆臣
論文題目	In-situ quantitative analysis of trace elements in metal grains from H,L and LL ordinary chondrites using femtosecond laser ablation-ICP-mass spectrometry		
<p>近年、地球化学及び宇宙化学分野では、微量元素（マイクログラム）あるいは超微量元素（ナノグラム以下）の存在分布情報が重要な役割を果たしている。誘導結合プラズマイオン源質量分析計（ICP-MS）の実用化以降、微量元素情報に関する情報の質と量は飛躍的に向上しており、試料の生成形成環境や形成過程を知るためのツールとして幅広い研究分野で利用されるようになった。本研究は、金属質試料から正確な微量元素存在度情報を引き出すことが可能な新しいレーザーサンプリング法を開発するとともに、元素情報の定量化に不可欠な標準物質の合成とその均質性の評価を行った。さらに本研究では、ここで開発した高感度元素分析法を応用して始源的隕石に普遍的に存在する金属相の形成過程に対して新しい知見を引き出した。</p> <p>本研究で開発されたマルチスポットアブレーション法は、フェムト秒レーザーとガルバノメトリック光学系を組み合わせた独自のレーザーサンプリング法であり、高感度質量分析計に応用することで、微小サイズあるいは複雑な形状をもつ試料から、正確な微量元素情報を引き出すことが可能となる。このマルチスポットアブレーション法では、検量線法にくわえ、内標準検量線法、標準添加法等を応用した定量分析が可能となり、分析法としての汎用性・応用拡張性が高めることも可能である。さらに本研究では、多元素同時分析用金属質標準物質を独自に合成した。ここではアーク溶融法による標準物質の合成を行うとともに、圧延・熱アニーリング処理を行うことで、標準試料として利用可能な均質性を確保することができた。こうして合成した標準物質とマルチスポットアブレーション法に組み合わせることで、金属質試料から宇宙化学的に重要な14種類の親鉄性元素に対して、信頼性の高い定量分析を行うことが可能となった。</p> <p>本研究を通じて開発したマルチスポットアブレーション法を用いて、3種の普通コンドライトのFe-Ni金属相に含まれる14種類の微量元素分析を行った。鉄、ニッケル、コバルトといった主成分元素濃度が大きな分別を受けていないのに対し、微量親鉄性元素濃度は大きく変動しており、金属相の成因を強く反映していることが示唆された。揮発性の高い親鉄性元素濃度に関しては、先行研究の結果を整合的であり、従来の金属相の成因モデルを支持するとともに、本研究を通じて開発した分析技術の信頼性が評価できた。一方で、隕石の二次的変成の影響を受けにくい難揮発性親鉄性元素に注目すると、従来の地球化学的な元素分別過程、あるいは宇宙化学的分別過程では説明できない元素分別を受けていることを見いだした。現時点でこの元素分別効果がどのような隕石形成過程を反映したものは特定できていないが、例えば始源的隕石では副成分鉱物が強く関係した可能性が示唆された。これらの結果から、マルチスポットレーザーサンプリング法を組み合わせたICP-MS法は、これまで分析が困難であったナノグラムレベルの超微量元素分析に応用可能な分析法になるとともに、隕石試料の系統的分析を通じて、金属相の成因に対して強い宇宙化学的制約条件を付すことが可能であると結論づけた。</p>			

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

申請者の博士論文は全5章からなり、第1章は概要と研究背景を、第2章では高感度・高分解能元素分析を行うためのフェムト秒レーザーアブレーション-ICP質量分析法の開発、第3章では正確な定量分析を行うための標準物質の合成とその均質性の評価、第4章ではここで開発・実用化した高感度分析法と定量分析用標準物質を用いて、隕石中の普遍的に含まれる金属相の成因に関する宇宙化学的議論を、そして第5章では総括として本研究を通じて開発した分析手法と宇宙化学的研究の応用性と展望を論じている。本研究の成果は、これまで難しかった金属試料中の微量元素分析を、独創的かつ精密な分析手法の開発を通じて実現しており、地球化学・宇宙化学の拡張性・応用性を飛躍的に拡大し得る内容を含んでいる。

申請者は、太陽系内での金属相の形成・進化過程を調べる目的で、始源的隕石に普遍的に存在する金属相（鉄・ニッケル金属）に注目し、その微量元素分析を通じて宇宙化学的知見を引き出す試みを行った。申請者はこの目的のために、固体試料の複数の分析点を同時にサンプリングできるマルチスポット・レーザーアブレーション装置を開発するとともに、定量分析に不可欠な濃度標準物質の合成・均質性の評価を行っている。マルチスポットアブレーション法は先行研究があったものの、申請者が開発した装置では高発振周波数フェムト秒レーザーと高速ガルバノメトリック光学系を統合制御しており、マルチスポットアブレーション法の定量分析への応用性・拡張性を飛躍的に高めることができた。また標準物質の合成に関しても、宇宙化学的研究に重要となる親鉄性元素を網羅した標準物質は市販されておらず、均質性の評価法や均質性を高めるための試料処理法は試行錯誤を繰り返しながらの実験となっている。申請者はこの分析法を隕石中の金属相に応用し、14種類の主要～超微量親鉄性元素の存在分布情報を引き出すことができた。ここで得られた分析データは、先行研究と整合的であり、分析手法としての信頼性の高さが実証できた。さらに本研究ではこれまで報告例が殆どない難揮発性親鉄性元素の系統的分析も進めており、従来の金属相形成過程では説明できない元素分別過程を見いだすことにも成功している。申請者はさらに、この元素分別過程に関して、特殊な副成分鉱物が関与したとする仮説を提案するに至っている。このように申請者は独創的な発想で新しい分析手法を開発するとともに、開発した手法を応用して隕石から新しい宇宙化学的知見を引き出すことに成功した。これらの手法は、始源的隕石に含まれる金属相や鉄隕石の宇宙化学的研究に応用できるだけでなく、将来的には隕石に含まれるミクロンサイズの微小金属ナゲットの成因を調べる上で重要な分析手法になるものと期待できる。

よって、本論文は、京都大学大学院理学研究科における博士論文に相応しい内容と独創性を備え、学位論文として価値あるものと認めた。また、平成26年6月6日、論文内容及びそれに関連した口頭試問を公開で行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 年 月 日以降