

研究紹介

## 地球化学用マイクロ PIXE 測定システムの高度化研究

黒澤正紀<sup>1</sup>・村尾 智<sup>2</sup>

Masanori KUROSAWA and Satoshi MURAO (2000) Improvement of micro-PIXE to quantify geochemical thick targets. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 51 (7), p. 325-328, 1 fig.

### 1. はじめに

核燃料サイクル開発機構の予算による「先行基礎工学分野研究協力」として標記研究が開始された。放射性廃棄物の地層処分事業においては処分場の候補地選定が重要な課題となる。本研究は処分場選定の際に参考となる科学的データの提供を行える可能性を持つ分析ツールとして PIXE を選び、これによる鉱物と流体包有物の微量元素定量法の開発をめざしている。システム開発は核燃料サイクル開発機構（以下サイクル機構と呼ぶ）および筑波大学がそれぞれ保有するマイクロ PIXE を改良し周辺環境を整備することで実現する。開発は核燃を中心に、筑波大学、地質調査所、(株)クレストックが役割分担をして行う。なお、PIXE (Proton Induced X-ray Emission) についてはすでに優れた教科書があり (Johansson, Campbell and Malmqvist eds., 1995), また、各分野ごとのレビューおよび応用例も多数存在するので解説は省略したい。

### 2. 研究の背景

放射性廃棄物の地層処分では、岩石中での核種の移行可能性を予見することが重要である。岩石鉱物中での元素の移動は、粒界や割目を通じた固体拡散、熱水などの流体による運搬などが考えられ、その両方とも地殻内部では普遍的な現象である。従って、地殻内部の核種の移動を検討するには、粒界・割目など鉱物中の局所に存在する元素を定量し、更に鉱物の粒界や粒内を横断した流体中の溶存元素量を定量することが必要である。地殻内部流体は、その移動の過程で鉱物中のミクロンサイズの空洞や割目に捕獲され、流体包有物となる事がある。従っ

て流体包有物中の元素を定量分析できれば、流体の移動に伴う核種移動を定量的に把握できる。これら鉱物粒界・割目・流体包有物の分析を実現するには、固相・液相・気相の3相における多元素同時分析が可能で、なおかつ、微小領域の低濃度元素を分析できる高感度局所分析法が必要となる。また、試料を他の様々な手法でキャラクタリゼーションしデータのクロスチェックを行うためには手法が非破壊分析であることが望ましい。現時点で以上の条件を満たす手法はマイクロ PIXE 法だけであるが、これによる鉱物と流体包有物中の微量元素の定量分析には、特別なアルゴリズムと校正のための標準物質が必要である。しかし国内ではその開発・作成や運用などの基礎研究が十分とは言い難い。そこで、本研究では岩石中での核種移行可能性を評価するため、マイクロ PIXE 法による鉱物と流体包有物中の微量元素定量法を確立し、実際に天然岩石中での Cs, Sr, 希土類元素の分布を調べることで、元素挙動の解析に対するマイクロ PIXE 法の有効性を明らかにする。

### 3. 研究の実施方法

本研究の内容は、1) 鉱物中の微量元素定量法の確立、2) 流体包有物の定量分析法の開発、3) 天然での Cs, Sr, 希土類元素の分布解明の3点からなる。

#### (1) 鉱物中の微量元素定量法の確立

マイクロ PIXE による固相中の微量元素の定量分析については、既にオーストラリア、カナダで汎用的な定量分析用解析プログラムが開発され (Maxwell *et al.*, 1989; Ryan *et al.*, 1990), 市販されている。特に、カナダのゲルフ大学のソフトは、これまで評価困難とされた検出器の立体角を、装置定数という独自の測定可能量で置き換えた点で優れている。しかし、この装置定数の決定には、均質で濃度既知、かつ目的試料とマトリック

<sup>1</sup> 筑波大学・地球科学系 (Institute of Geoscience, Tsukuba University, 1-1-1 Tennoudai, Tsukuba, 305-8571)

<sup>2</sup> 資源エネルギー地質部 (Mineral and Fule Resources Department, GSJ)

Keywords: thick target, fluid inclusion, geochemistry, micro-PIXE

スが類似の標準物質を測定することが必要である。今回は、筑波大学とサイクル機構双方のマイクロ PIXE による定量分析を可能にするため、均質で濃度既知、かつ目的試料とマトリックスが類似の標準物質を探索する。この場合、標準物質としては、X線分析用単元素薄膜試料、バルク分析用の標準物質が候補として考えられ、それらの適切さを検討するために、組成均質性と不純物分布をマイクロ PIXE で確認する。これらの標準物質に加えて、標準溶液を薄膜上に滴下して作成した標準試料や標準岩石試料を溶融してガラス化した試料も作成する。最終的にはそれらの測定を通じて装置定数の決定を行い、ゲルフ大学のソフトを用いた固相中の定量分析法の実用化をはかる。

#### (2) 流体包有物の定量分析法の開発

マイクロ PIXE による流体包有物の定量では、1) 鉱物マトリックス中に浸透するビームのエネルギー減衰量、2) 複雑な形状の包有物から発生する特性 X 線の総量、3) 鉱物マトリックスによる X 線吸収量、の3因子を正確に計算するアルゴリズム作成が重要な課題である。このアルゴリズムの基本部分は Ryan *et al.* (1993) によって提案されているが、数値積分の際の近似法の妥当性やビーム強度の複雑な初期条件の設定などに検討すべき課題が残されており、そのアルゴリズムを用いた場合の定量精度も不明確である。そこで本研究では、Ryan *et al.* (1993) のアルゴリズムを参考にしながら最も妥当な近似計算法の模索を行い、実用的な初期条件で高い精度が得られる定量アルゴリズムを開発する。

開発したアルゴリズムによる定量分析の妥当性とその精度は、形状と濃度が既知である人工流体包有物を PIXE で実際に測定し、その定量値と既知濃度を比較することで決定する。この実験用包有物は表面に直径約100  $\mu\text{m}$  の半真球の穴を備えた電子産業用石英ガラスに認証標準溶液を注入、その上を厚さ10  $\mu\text{m}$  の石英ガラスで密封する事で作成する。標準溶液は10, 50, 100, 500, 1000 ppm の5種を準備する。PIXE による測定は、サイクル機構東海事業所と筑波大学の両方の装置を使用して行う。筑波大学が予察的に行った PIXE 分析によると、ビームのサイズと流体包有物の直径の比がほぼ1であれば原子番号24 (Cr) 以上の元素を相対誤差 $\pm 15\%$ 以内で定量する事が可能である (Kurosawa *et al.*, 1999a)。今のところ筑波大学の PIXE ではビームを50  $\mu\text{m}$  以下に絞ることはできないので、より小さいビーム径を必要とする場合は、東海事業所の装置を使用する。以上述べた手続きにより精度の保証された定量アルゴリズムが確定することになる。最終的にその定量アルゴリズムを用いて、天然の流体包有物の化学組成決定を行う。

#### (3) 天然での Cs, Sr, 希土類元素の分布解明

阿武隈山地石川地域のペグマタイトには、放射性元素を多量に含む鉱物が多数含まれている。これらの鉱物は

地下深部で熱水及び地下水による二次的な変質を受けており、一部の元素の溶脱が認められる。この鉱物の周囲の岩石及び流体包有物を分析することによって、放射性 Cs, Sr, アクチニドのアナログとなる Cs, Sr, 希土類元素がどのように移行しているかを検討し、マイクロ PIXE の分析によって、どこまで情報が読み取れるかを検討する。

#### 4. 研究スケジュール

初年度は、標準物質の探索と均質性のチェックを行う予定である。適切な薄膜標準試料・固体試料の探索と共に、高周波溶融・急冷法による岩石試料の均質なガラス化と標準溶液滴下膜の作成も行う。その後、作成あるいは準備した標準試料を、筑波大学及び東海事業所のマイクロ PIXE 装置を用いて測定し、装置定数が適切に決定できるかどうかを検討する。

次年度は、既に作成法がある程度確立している模擬的流体包有物の作成を行う予定である。作成した模擬的流体包有物は、筑波大学及び東海事業所のマイクロ PIXE 装置を用いて測定する。このデータを使用し、昨年予備的に開発した流体包有物定量アルゴリズムについて、定量精度を低下させないように計算法の簡略化と洗練化を図る。鉱物と流体包有物中の定量分析結果で十分な精度が得られた場合、東海事業所のマイクロ PIXE 装置を用いて天然の試料を実際に定量し、測定や解析の過程でどんな誤差が生ずるか、測定や解析に不都合がないかを検討する。最終的には、ペグマタイト試料での分析から、元素挙動の解析に対するマイクロ PIXE の有用性の評価を行う。

#### 5. 期待される成果

マイクロ PIXE は鉱物や包有物の微量成分を非破壊のまま分析できる手法として最も注目されているものである (Anderson *et al.*, 1989; Campbell *et al.*, 1990; Ryan *et al.*, 1990; Heinrich *et al.*, 1992; Teesdale *et al.*, 1993; Potts, 1993; Sie, 1997; Volfinger *et al.*, 1997)。この分析法は、対象試料の状態 (液体・気体・固体) と形態を選ばないことから、流体や固相を通じた元素の挙動解析に適している。実際、固相と流体相の定量分析が確立されれば、岩石・水・大気における様々な核種の移行状況を迅速かつ正確に評価することができる。特に、流体包有物中の微量元素の解析は、1) 室内での流体相による元素の拡散実験及び天然での移行過程の、途中経過 (フラックス) を定量的に把握するための有力な手段であり、2) ある地域の地下の流体通過履歴、その流体の化学的特徴の把握をも可能にする。

この手法の確立はナチュラルアナログの研究に貢献す

るものである。天然の岩石には、鉱物粒内を横切った大量の流体包有物が普遍的に観察されている。これは、流体相の移動が、天然の差応力・温度・圧力条件下では鉱物粒界だけでなく、鉱物粒内を積極的に横断することにより行われていることの証拠である。この横断は、300°C以下の条件での極めて遅い歪み速度の差応力による変形と破壊(割目形成)に関係しているのか、あるいは差応力及び熱水条件下での積極的な空孔・転位の形成・移動、劈開・亜結晶粒界形成に関係しているのかは、まだ未解決の問題である。しかし、実際の元素の移動現象はそれらによって支配されている可能性が高いので、元素の挙動推定と廃棄物処理の安全性の検討には、それらを除外して考えることは現実的でないと考えられる。今回の技術開発は、この未解決問題と核種移行との関係の解明に大きく寄与するものである。

## 6. おわりに

筑波大学では、既設の超大型タンデム加速器を使用して、PIXE法による微小領域分析法の開発を進めてきた(黒澤・村尾 1996; Kurosawa *et al.*, 1998; Kurosawa *et al.*, 1990a, b)。この開発の過程で、地球科学試料測定に不可欠な高精度顕微鏡と試料移動ステージを持つ専用試料照射室(写真1)の開発、ゲルフ大学から購入した定量解析ソフトのインストールなど、地球科学試料分析に必要な基礎技術を蓄積している。流体包有物の定量分析ではビーム径が重要な要素である。ビーム径が流体包有物の直径と同じでないと、周囲の鉱物マトリッ

クスからの強い特性 X 線及び二次電子による制動放射線が、目的元素のピーク付近に高いバックグラウンドを発生させるからである。特に、目的元素の強度が低い場合、周囲のバックグラウンドの影響は大きい。天然の流体包有物は直径が50 $\mu\text{m}$ 以下である事が多いので、東海事業所の最新鋭マイクロ PIXE の利用が必要である。さらに実験に適する流体包有物の選定、試料準備、測定結果の地質学的意味づけは研究の流れを決定する重要な作業である。このため我が国において地質試料の PIXE 分析の先駆けであるとともに(Murao *et al.*, 1996; Murao and Sie, 1997; Murao *et al.*, 1999), さまざまな地質情報を有する地質調査所の参加が本研究では不可欠である。そこで、以上三者の協力により、徐々に本研究を軌道にのせていきたい。

**謝辞** PIXE について研究のきっかけを与えて下さった筑波大学の末野重穂教授(平成11年度で御退官)、実験について助言して下さいましたゲルフ大学の J. L. Campbell 教授、CSIRO の S. H. Sie 博士、岩手医科大学世良耕一郎助教授、日本アイソトープ協会二ツ川章二博士に感謝の意を表します。また、常日頃さまざまな討論をいただいている核燃料サイクル開発機構の柏崎 博、上野健一両氏および(株)クレステックの大井英之社長にも御礼申し上げます。

## 文 献

Anderson, A. J., Clark, A. H., Ma, X-P, Palmer,

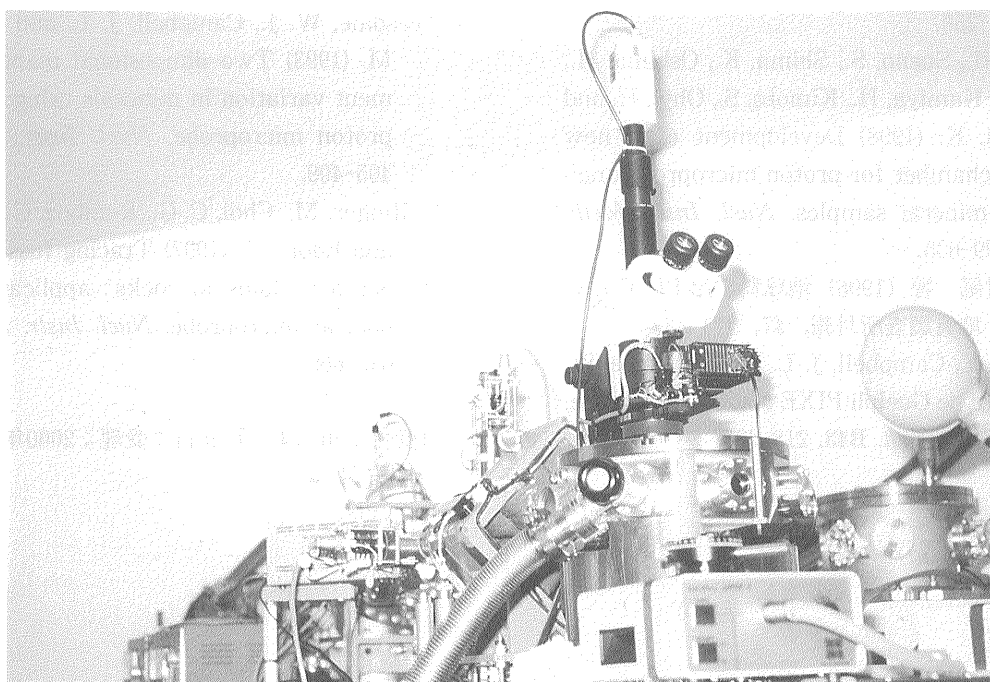


写真1 筑波大学が開発した地球科学用 PIXE の試料室。一度に複数個の試料を収納できる上、双眼顕微鏡で試料表面を観察することができ、さらにフィルターを簡単に交換できる。

- G. R., MacArthur, J. D. and Roedder, E. (1989) Proton-induced X-ray and gamma-ray emission analysis of unopened fluid inclusions, *Econ. Geol.* **84**, 924-939.
- Campbell, J. L., Maxwell, J. A., Teesdale, W. J., Wang, J.-X. and Cabri, L. J. (1990) Micro-PIXE as a compliment to electron microanalysis in mineralogy, *Nucl. Instr. Meth.* **B44**, 347-356.
- Heinrich, C. A., Ryan, C. G., Mernagh, T. P. and Eadington, P. J. (1992) Segregation of ore metals between magmatic brine and vapor: a fluid inclusion study using PIXE microanalysis, *Econ. Geol.* **87**, 1566-1583.
- Johansson, S. A. E., Campbell, J. L. and Malmqvist, K. G., eds. (1995) *Particle-Induced X-ray Emission Spectrometry (PIXE)*, Wiley Interscience Publication, NY, 451pp.
- Kurosawa, M., Shimano, S., Kato, T., Sueno, S., Shima, K., Ishii, S. and Ohshima, H. (1999a) Quantitative trace element analysis of single fluid inclusion using the PIXE, *Univ. Tsukuba Tandem Accelerator Center Ann. Rep.* 1998, 112-117.
- Kurosawa, M., Campbell, J. L., Teesdale, W. J., Ohyi, H., Deguchi, Y. and Murao, S. (1999b) Quantitative trace element analyses of silicate reference materials and a stainless steel using the proton microprobe, *Chem. Geol.* **160**, 241-250.
- Kurosawa, M., Sueno, S., Shima, K., Oshima, H., Ishii, S., Kamiya, H., Kimoto, S., Ohyi, H. and Hayashi, K. (1998) Development of a new sample chamber for proton microprobe analysis of mineral samples, *Nucl. Instr. Meth.* **B142**, 599-605.
- 黒澤正紀・村尾 智 (1996) 地球科学用 PIXE とその特性 地質調査所月報, **47**, 471-483.
- Maxwell, J. A., Campbell, J. L. and Teesdale, W. J. (1989) The Guelph PIXE software package, *Nucl. Instr. Meth.* **B43**, 218-230.
- Murao, S., Sie, S. H., Hu, X. and Suter, G. F. (1999) Contrasting distribution of trace elements between representative antimony deposits in southern China, *Nucl. Instr. Meth.* **B150**, 502-509.
- Murao, S. and Sie, S. H. (1997) PIXE (Particle/Proton Induced X-ray Emission): a powerful quantitative tool for mineral exploration, *Resource Geology* **47**, 21-28.
- Murao, S., Sie, S. H. and Suter, G. F. (1996) Distribution of rare metals in kuroko-type ore: a PIXEPROBE study, *Nucl. Instr. Meth.* **B109/110**, 627-632.
- Potts, P. J. (1993) Laboratory methods of analysis, In: *Analysis of Geological Materials* (Riddle, ed.), 123-220, Marcel Dekker, Inc, NY.
- Ryan, C. G., Heinrich, C. A. and Mernagh, T. P. (1993) PIXE microanalysis of fluid inclusions and its application to study ore metal segregation between magmatic brine and vapor, *Nucl. Instr. Meth.* **B77**, 463-471.
- Ryan, C. G., Cousens, D. R., Sie, S. H., Griffin, W. L., Suter, G. F. and Clayton, E. (1990) Quantitative PIXE microanalysis of geological material using the CSIRO proton microprobe, *Nucl. Instr. Meth.* **B47**, 55-71.
- Sie, S. H. (1997) Nuclear microprobe in geological applications: where do we go from here? *Nucl. Instr. Meth.* **B130**, 592-607.
- Teesdale, W. J., Campbell, J. L. and Halden, N. M. (1993) Two-dimensional mapping of element variation in minerals using the Guelph proton microprobe, *Nucl. Instr. Meth.* **B77**, 405-409.
- Volfinger, M., Choi, C. G., Ramboz, C., Aïssa, M. and Edon, M. (1997) Tracing fossil and present day fluids in rocks: application of the nuclear microprobe, *Nucl. Instr. Meth.* **B130**, 692-669.

(受付: 2000年 5月 9日; 受理: 2000年 5月 29日)