

# シンクロトロン放射による 岩石のX線マイクロプローブ分析

飯田厚夫<sup>1)</sup>・早川慎二郎<sup>2)</sup>・合志陽一<sup>2)</sup>・青木貞雄<sup>3)</sup>・佐藤興平<sup>4)</sup>

## 1. はじめに

光速に近い速度で運動する電子（または陽電子）が磁場でその軌道が曲げられるとき、その接線方向に電磁波を放射する。このような電磁波はシンクロトロン放射（Synchrotron Radiation=SR、日本では Synchrotron Orbital Radiation=SOR と呼ばれることもある）あるいは単に放射光と呼ばれる。放射光は歴史的にみると高エネルギー加速器運転に伴って生じるあまり望ましくない現象（電子は放射光の放出によりエネルギーを失う）と考えられてきたが、放射光は極めて輝度の高い、赤外からX線にわたる連続光源であることが認識されるようになってから、放射光を利用するための専用リングが建設され、物質科学から医学診断に及ぶ広範な分野の研究が行われている。現在では世界各国に約20の放射光が使えるリングが存在し、日本にも4ヶ所の施設がある（物性研、電総研、分子研、高エネ研）。このうちX線領域まで使えるリングは、高エネルギー物理学研究所放射光実験施設（Photon Factory=PF）にある加速エネルギー2.5GeVの蓄積リングである（口絵参照）。PFは（陽）電子を加速する線形加速器（写真1）、放射光を発生するための各種の電磁石を持つリング（口絵2、写真2）、そして放射光を使って各種実験を行うための測定装置（口絵3、写真3-5）から構成されている。放射光は極めて多方面の研究に使われているが、ここでは筆者らの関係しているX線マイクロプローブの開発とその分析への応用について述べる。

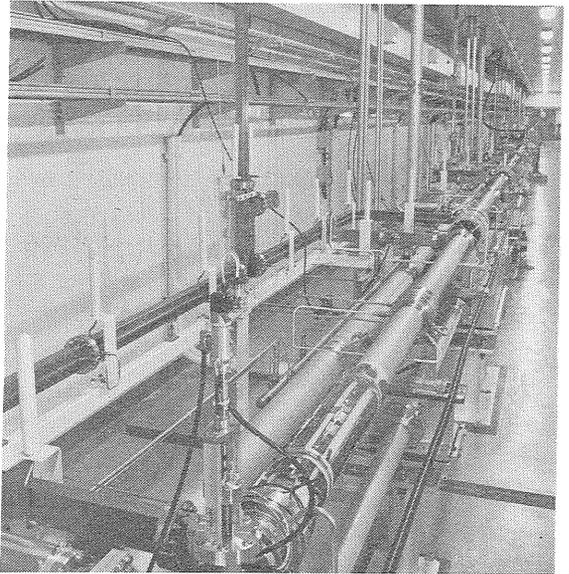


写真1 長さ400mの線形加速器。電子または陽電子を2.5 GeV（25億電子ボルト）に加速する。奥に向かうパイプの中を（陽）電子が走る。（高エネルギー物理学研究所提供）

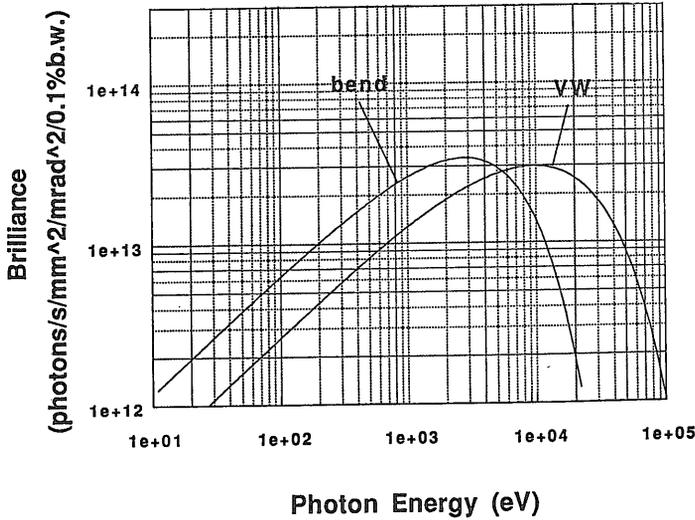
## 2. シンクロトロン放射の特徴

放射光の発生の原理については適当な参考書に譲り、その特徴をまとめると次のようになる。

① 赤外からX線領域までの連続スペクトルを持った光源である（第1図）。実際によく使われているのは真空紫外からX線の波長領域である。連続光であることは、適当な分光器を用いることにより任意の波長を取り出せることを意味している（波長可変性）。従来の光源が線スペクトルを主に利用していたことを考えると正に画期的なことである。また特殊な電磁石を用いて電子の軌道に

1) 高エネルギー物理学研究所：〒305 つくば市大穂 1-1  
2) 東京大学工学部  
3) 筑波大学物理工学科  
4) 地質調査所鉱物資源部

キーワード：シンクロトロン放射，岩石，X線マイクロプローブ



第1図 シンクロトロン放射スペクトル。  
PFリング, 加速エネルギー2.5GeV, 電流300mA の場合を示す。偏向電磁石 (bend) 及び挿入型光源の一種である垂直型ウィグラー (VW) からのスペクトル。(高エネルギー物理学研究所北村英男氏による)

変調を与えると狭い波長領域にエネルギーの集中した極めて輝度の高い放射光を得ることができる (挿入型光源)。

② 輝度の極めて高い光源である。光源サイズはmm<sup>2</sup>程度, ビームの発散角は mrad 程度である。試料位置でのX線強度はX線管に比べて1,000倍程度強いといわれる。

③ 電子の軌道面内に平行な電場ベクトルを持つ直線偏光が得られる。また挿入型光源を用いると円偏光も可能である。

④ パルス光源である。

このような新しい光源を用いて原子・分子の励起状態の解明, 物性研究などの基礎研究から, エレクトロニクス, バイオテクノロジーなどの応用研究, 更にはX線リソグラフィや医学診断などへの応用へとその分野は拡大しつつある。もともと電磁波は原子・分子やその集合体である固体の研究には欠かすことができないプローブである。放射光は電磁波をプローブとする発光・吸収・散乱・回折全ての領域で革新をもたらしている。物質中の原子や分子の間隔に対応した波長のX線を使えば, X線回折の手法を用いて高精度で物質構造の決定ができるばかりでなく, 物質を構成する原子の内殻電子から結合電子にわたる電子の共鳴エネルギーに対応する電磁波を用いて分光学的手法による電子状態に関する極めて高度な情報を得ることができる。また, これまでは困難であった物質の時間変化 (動的研究) や, 微小試料や微小領域における研究などが可能となっており, エネルギー・運動量・時間・空間の測定精度が飛躍的に向上している。ここでは放射光の高感度微小領域分析への応用としてX線マイクロプローブを用いた蛍光X線分析について概略を紹介する。

### 3. X線マイクロプローブ

蛍光X線分析法は元素分析法の代表的な手法であり, 市販の分析装置を用いたルーチン分析は, 材料評価や, 生物試料や岩石試料の分析, 環境試料の分析などに不可欠の方法となっている。蛍光X線分析法の特徴は, 非破壊分析であり, 軽元素を除いて全ての元素分析ができ, また定量精度も高い点にある。また多元素同時分析も可能であるなどの特徴を持っている。実験室系の装置においては, 試料の励起光源としてX線管が用いられているが, SR を励起光源に用いることにより, これらの特徴に加えて微量元素分析, 表面分析, 微小領域分析, 状態

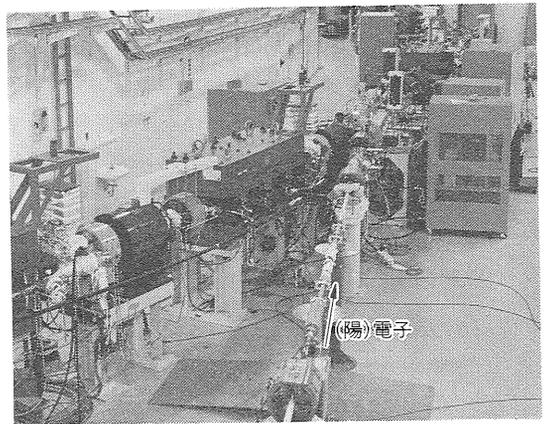


写真2 直径約50mの蓄積リングの一部。線形加速器からの(陽)電子が手前のパイプよりリングに入射される(リングは床から1.2m)。放射光は偏向電磁石より, 円形軌道の接線方向に放射される。(高エネルギー物理学研究所提供)

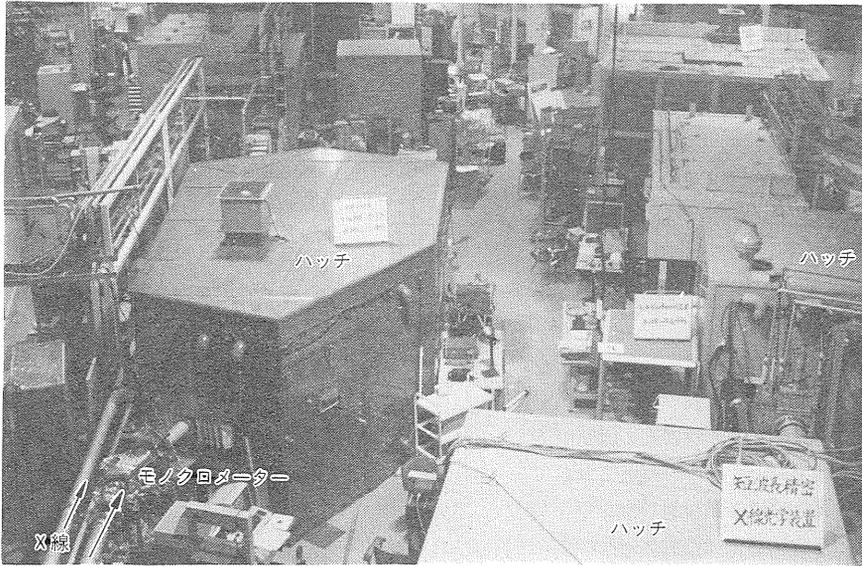


写真3

実験ホールの一部。放射光は真空パイプにより各実験ステーション（総数約50）に導かれる。測定装置は放射線シールド（ハッチ）の中に設置されている。

分析などが可能になりつつある。ここではSRを集光した微小領域分析への応用の試みについて述べる。

多くの応用分野において微小領域、微小試料分析の重要性は広く認識され、様々な微小領域分析法が開発されている。例えば電子やイオンのマイクロビームをプローブとしたものには、EPMA (Electron Probe Micro Analyzer), SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometer), PIXE (Particle Induced X-ray Emission) などがある。X線マイクロプローブ分析の有用性は早くから認識されていたが、X線領域には、有効な集光光学系が存在しないとされていた。近年ナノメートルレベルでのX線光学素子作製技術とその評価技術の進展、そして輝度の高いX線

源であるSRの出現によりX線のマイクロビーム化が可能となりつつある。X線マイクロプローブを用いた蛍光X線分析の特徴は、他のマイクロプローブ分析と比較した場合、試料損傷が極めて少ない、定量精度が高い、感度が高い、測定雰囲気が大気中でも良い、測定可能濃度範囲が広いなどの点である。このような特徴を生かした応用分野としては、生物学的試料や臨床試料、鉱物学的試料、工業材料などが考えられている。

X線の物質に対する屈折率は1に極めて近いため、可視光に対する透過型のレンズは使用できず、一般にX線全反射ミラーまたは結晶を使った反射型の光学系を必要とする。各国のSR施設で様々な光学系を使ったX線マ

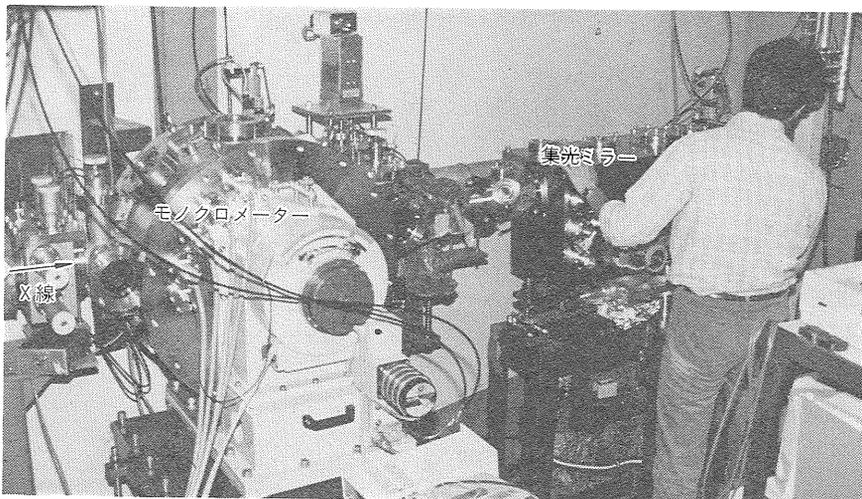
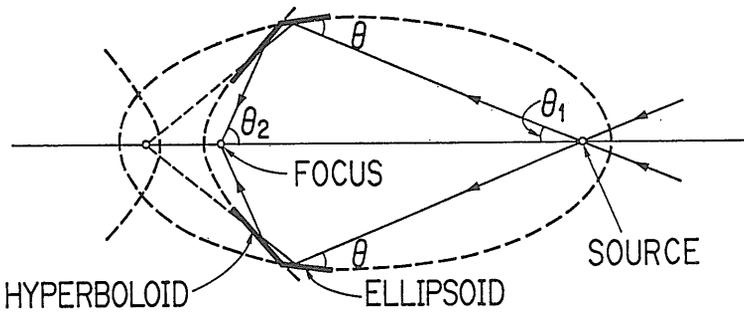


写真4

放射X線マイクロプローブシステムのX線光学系。ハッチ（人物の右側）への導入部。



第2図 Walter型集光ミラーの原理。光源から出た光は共焦点の回転楕円面と回転双曲面との2回反射により集光する。 $\theta$ はミラーへのX線の視斜角。

マイクロビームの計画が進んでいるが、ここでは高エネルギー物理学研究所 (PF) での実験について述べる。PFでは第2図に示すようなWalter型と呼ばれる回転楕円面と回転双曲面とを組み合わせたミラーを用いてX線の集光を行っている。この光学系は光学収差が少ないことが特徴であるが、このような曲率半径の大きい非球面ミラーの製作はこれまで困難であるとされていたものである。全体のシステムは第3図に示すようになり、このWalter型ミラーを集光と対物に用いて高い縮小率を得ている。対物ミラーは軸対象の一体型ミラーで、レプリカ法で作製されている。ミラーの前の2結晶分光器はSR連続X線から希望のエネルギーのみを取り出すために使われている。SRマイクロプローブではX線のビームを走査するのは困難なので、測定位置の調整や2次元元素分布の測定においては試料を走査する。試料部及び検出部を写真5に示す。試料から発生した蛍光X線の検出には効率の高い半導体検出器を用いている。測定位置の同定には光学顕微鏡を用いる。現在このシステムにおける空間分解能は $10\mu\text{m}$ 程度、また検出限界は数ppm程度であるが、ミラー表面の粗さに起因する散乱を省けば数 $\mu\text{m}$ の分解能が得られると考えられる。

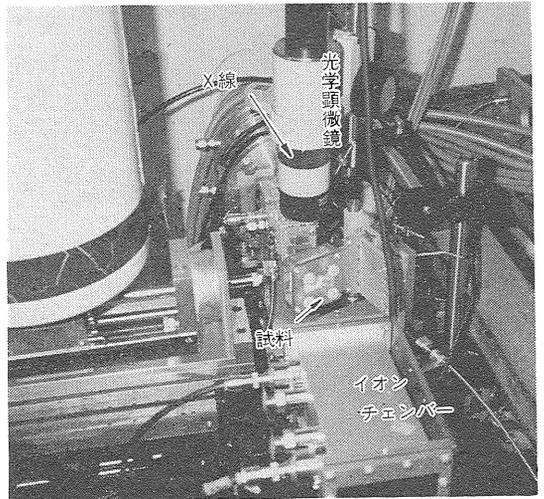
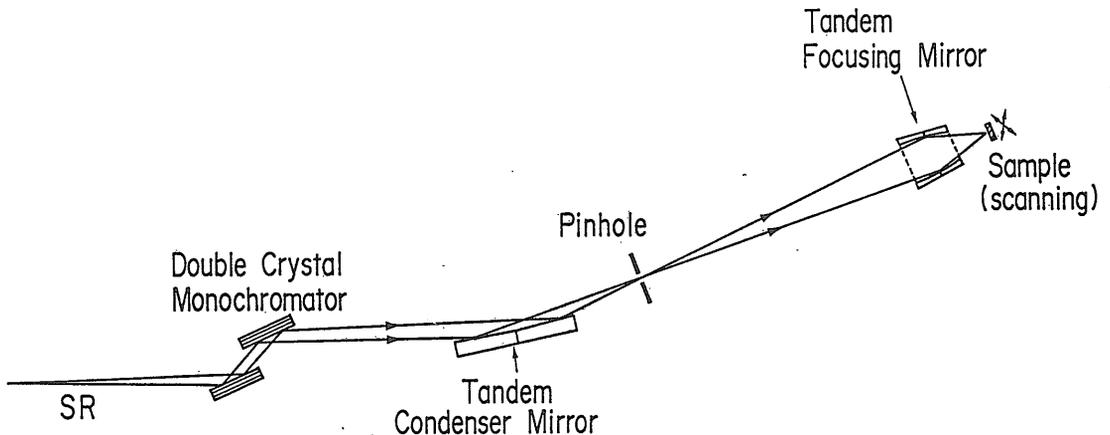
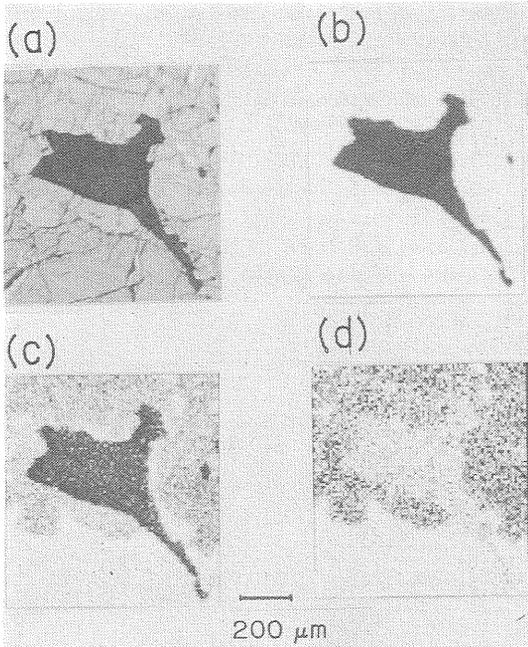


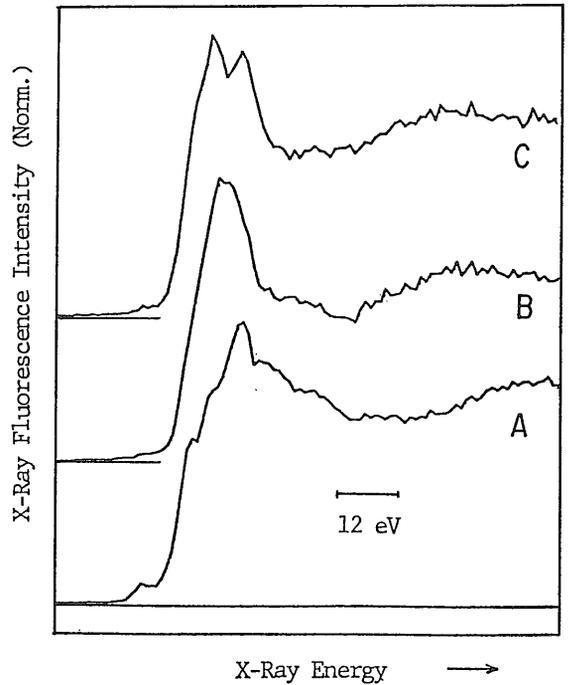
写真5 シンクロトロンX線マイクロビーム分析装置の試料走査部及び検出器付近。細く絞られたX線ビームは写真の向う側から入射する。試料(矢印部のホルダーに装着)をX(水平)、Z(鉛直)方向に走査し元素の分布を求める。左方は蛍光X線検出用の半導体検出器、上方は測定位置観測用の光学顕微鏡、手前は透過X線モニター用のイオンチェンバー。



第3図 SRX線マイクロプローブ光学系の模式図。光源からmonochromatorまでの距離は約10m、試料までの距離は約15m。



第4図 かんらん岩の光学顕微鏡写真(a)と同じ試料のクロム(b)、鉄(c)、ニッケル(d)の蛍光X線イメージ。



第5図 第4図の試料の各鉱物からの鉄蛍光X線強度スペクトル(入射エネルギー依存性)。A: Cr-Spinel, B: Olivine, C: Diopside

#### 4. X線マイクロプローブの岩石試料への応用

3で述べたX線マイクロプローブの応用のうち、ここでは岩石試料への応用例について述べる。X線マイクロプローブの岩石・鉱物試料への応用は、生物学への応用と並んで、早くからその応用の有効性が指摘されていた分野の一つである。従来のEPMA分析などが主成分あるいは少量成分を主な分析対象にしていたのに対し、SRマイクロプローブでは微量成分を分析対象とすることができるので、岩石を構成する鉱物中の微量元素の濃度分布の測定により岩石の生成過程についてのより深い知見が非破壊で得られることが期待される。分解能が更に向上すれば粒界構造についても定量的な議論が可能になると考えられている。また隕石や月の岩石などの貴重試料に対しては、X線分析の非破壊性が特に重要である。

マイクロプローブのための試料として、ここではかんらん岩を取り上げた。この試料は、地質調査所発行の岩石標準試料JP-1 (GSJ R17296)の原石であり、北海道日高帯の幌満岩体から採取したかんらん岩である。第4図(a)に示した光学顕微鏡写真の中央部にはCr-spinel、その周囲をolivineが囲み、更にその周辺にdiopsideがある。第4図(b)~(d)に示したのはこのかんらん岩をX線マイクロプローブで走査して得られた、クロム・鉄・ニッ

ケルの蛍光X線強度のイメージであり、これは元素別イメージに対応している。それぞれの構成鉱物に対応した元素分布像が得られている。この種の鉱物では主要元素からの信号強度が非常に強いため、微量元素の像を同時に測定することは困難であるが、測定領域を決定したのち、スポット分析を行うことにより、主要元素分布との対応関係を得ることができる。

更に我々のシステムでは元素の化学状態(酸化数など)についても同時に分析が可能である。良く知られているように、吸収端近傍の吸収曲線は、元素の化学状態を強く反映する。入射X線のエネルギーを特定元素のX線吸収端で走査し蛍光X線強度のエネルギー依存性を測定すると、X線吸収曲線を得ることができる。従ってこの様な方法で、岩石を構成する元素の微小領域での化学状態についての知見を得ることができる。第5図に示したのは第4図に示した3種類の鉱物中の鉄の吸収端近傍での吸収スペクトルである。それぞれの鉱物中での鉄の存在状態を反映した吸収スペクトルが得られることが分かった。この他にもW-Cu鉱床を構成する鉱石や火山岩中の磁鉄鉱などについても測定を行っている。これらの実験はまだモデル実験の域を出ていないが、今後この方面の研究者との共同研究を一層発展させたいと考えてい

る。

なお、このような分析法の開発にとっては各種の標準試料は極めて重要であり、地質調査所から配布されている岩石標準試料は、我々もSRを用いた分析法の感度測定や装置の校正に使用してきていることを付記し、便宜をはかって戴いた地質調査所の安藤厚氏（現在資源探査用観測システム研究開発機構）に感謝する。

## 文 献

個々の文献を挙げることは省略し総説を付記する。

日本物理学会編「シンクロトロン放射」培風館 1986

E. E. Koch ed. "Handbook on Synchrotron Radiation" (North-Holland) 1983

PFでの研究成果については高エネルギー物理学研究所より毎年発行されている"Photon Factory Activity Report"を参照されたい。本論に関係したものとして、たとえば、Hayakawa et al. (1989): Micro fluorescence EXAFS/XANES from rock sample. がある。

<受付：1989年10月16日>

## 地学と切手

### ナイジェリアの錫鉱業切手

P. Q.



西アフリカのニジェールからナイジェリアにかけては結晶片岩、千枚岩、角閃岩、花崗岩等からなる先カンブリア時代の基盤岩が分布し、それらがナイジェリアの国土の半分を占めている。花崗岩は旧期と新期の2つがあり、旧期は先カンブリア時代に属している。新期はジュラ紀から白亜紀前期にかけて、北東—南西方向に生じた割れ目に侵入したものである。一つの岩体の規模は直径10~25kmの円形または楕円形で、外側に環状岩脈や流紋岩などの火山岩を伴うことが多い。新期花崗岩はエジリン、リーベック閃石、アルベゾン閃石などを含む過アルカリ花崗岩と、黒雲母花崗岩からなるが、北のニジェールは前者の方が優勢で、南に向うにつれて後者の方が多くなる。特にナイジェリアのホス地方には黒雲母花崗岩が多い。黒雲母花崗岩には錫石やコロンブ石等の鉱化作用が伴われている。

ナイジェリアの錫石は数世紀にわたって稼行されて来たらしいが、大々的に開発されるようになったのは、ホス地方で錫石の漂砂鉱床が発見された20世紀初頭以降で

ある。1960年代には毎年約1万トンの錫石が輸出されていた。その頃の確定鉱量は約10万トンと見込まれていたため将来性は余りなかった。錫の大きな鉱床は削剝された準平原の広い谷を埋める厚い沖積層の基底部に多く、現在の河川とは必ずしも一致していない。現河川の鉱床はいずれも小規模である。

錫と共に重要なのはニオブとタンタルである。ニオブは超合金に、タンタルはコンデンサーに使用される戦略物資で、いずれもわが国には産出しない。ナイジェリアのニオブは新期の黒雲母花崗岩に含まれる。鉱石はほとんどがコロンブ石であり、一部にパイロクロアが過アルカリ花崗岩に伴われる。コロンブ石は錫石の生成と直接の関係はない。黒雲母花崗岩の一部が曹長石化しており、コロンブ石はこれに随伴鉱物として含まれる。多くの場合はトン当たり50g以下であるが、時には1kgまたは5kgの部分も見られる。ニオブとタンタルの比は5:1以上である。花崗岩の風化部から採取される。ニオブ鉱石の積み出しは1928年に最初に行われた。1953年には3,000tのコロンブ石が輸出された。現在では自由世界の数%の産出量である。

切手は1½dは1936年に発行され、ジョージ5世が画かれている。2dは1953年発行と1956年それに加刷されたものである。それぞれエリザベス二世が画かれている。