

GSJ共同利用実験室における 微小領域分析機器－EPMAとSEM-EDS

下司信夫¹⁾・斎藤元治¹⁾

1. はじめに

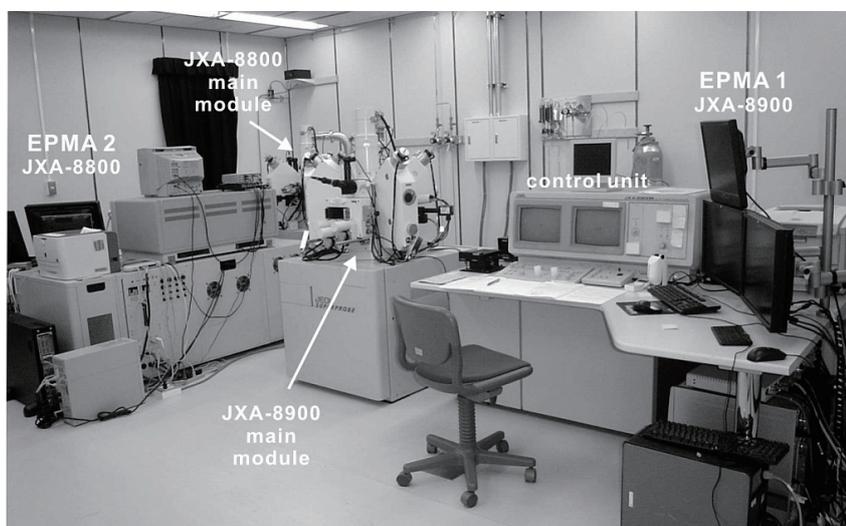
地質試料はその成因を反映した微細な組織・構造を持つ物質であり、その微小な領域の化学組成の決定は地質現象の定量的な理解に不可欠な情報をもたらす。地質調査総合センター共同利用実験室（GSJ 共同利用実験室）では、地質試料等の微小領域の化学組成分析を行うための実験装置として、エックス線波長分散型の電子線マイクロアナライザー（EPMA）と、エネルギー分散型エックス線解析装置（EDS）を搭載した走査型電子顕微鏡（SEM）を運用している。これらの分析機器は、地質試料内における微小領域の化学組成の測定やその分布を分析することが可能であり、地質学・岩石学・鉱床学において広く使用されている。産総研地質分野では主に火山噴出物解析や鉱床鉱物分析に使用されており、幅広い成果を上げている。2011年3月の東日本大震災での地震動や停電によるこれらの機材へのダメージは幸いにも最小限にとどまり、その後の復旧作業により比較的速やかに元の機能を回復できたほか、実験機器の1階への集約によってより効率的な運用を行う環境が

整えられた。ここでは、これらの装置の概要を紹介し、また今後の運用方針やその課題について取りあげる。

2. 共同利用実験室における微小領域化学分析装置

2.1 電子線マイクロアナライザー

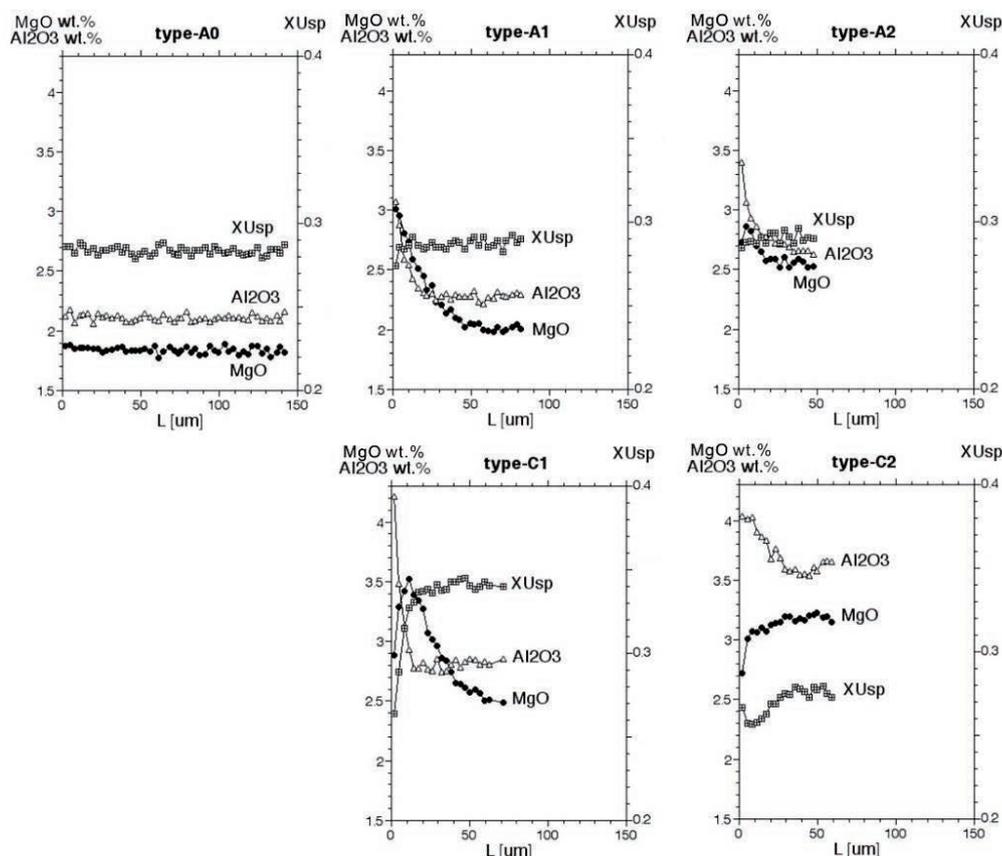
電子線マイクロアナライザー（EPMA）は、最小径1 μ m程度に絞った電子線ビームを試料に照射し、試料から発生する特性エックス線を分光・解析し、元素ごとの特性エックス線の波長と強度から構成元素濃度を測定する装置である。電子線を最も細く絞った場合には試料表面から数 μ m³程度のごく微小な領域をほぼ非破壊で分析することが可能である。EPMAによる微小領域の分析には、後述のEDSに比べ高い波長分解能・検出限界で化学組成を決定できるという利点がある。EPMAにおける元素分析では、分析対象とする元素の特性エックス線に対して、適当な分光結晶を装備した検出器を割り当てて分析するため、一度に分析できる元素数はEPMAが搭載している検出器の個数（5個）以下に制約されるが、試料に含まれる元素が既知



第1図 7-1棟151号室に設置された2台の電子線マイクロアナライザー。

1) 産総研 地質情報研究部門

キーワード：共同利用実験室、微小領域分析、EPMA、SEM-EDS



第2図 EPMAにより得られた霧島山新燃岳2011年噴出物に含まれる磁鉄鉱の化学組成プロファイルの例。1月26~27日準プリニー式噴火の灰色軽石に含まれる磁鉄鉱斑晶のゾーニングパターンをEPMAの解析結果から5種類に分類し、その成因を明らかにした。横軸は斑晶縁からの距離。XUsはウルボスピネル成分(主成分)のモル比(東宮昭彦氏による:産業技術総合研究所,2012の第1図を改変)。

の場合、あるいは測定対象の元素が決まっている場合には、高い精度での定量分析が可能である。また、ステージ駆動による連続分析により、無人分析や試料表面の元素分布マップの作成が可能である。

GSJ 共同利用実験室では、日本電子製のJXA-8800とJXA-8900の2台のEPMAを運用している(第1図)。これらのEPMAは基本構成が同じであるため、利用者は2台の機器を区別無く使用することができる。今回のGSJ共同利用実験室の集約により、2台のEPMAが一つの実験室に集中配備されたため、部品の共通利用など、運用の利便性がより高まった。

GSJ 共同利用実験室EPMAによる最近の分析対象は、火山噴出物や、変成岩、鉱床鉱物、津波堆積物など多岐にわたっている。最近の使用例としては、有珠、三宅島、霧島山新燃岳などの火山噴出物に含まれる鉱物や火山ガラスの精密な化学組成分析による、マグマ上昇過程や火山ガス放出過程の研究などがあげられる。特に、EPMAの特性を生かした高い空間精度での高精度の化学組成分析は、火山岩中の鉱物粒子内の累帯構造の解析(第2図)を可能とし、マグマ溜

まり滞留時から火道内上昇過程、あるいは噴出後の冷却過程について定量的な情報を得ることができる。こうした解析により、有珠火山では、噴出物に含まれる斑晶鉱物の化学組成やその分布から、過去数100年の火山活動を駆動しているマグマ溜まりにおけるマグマの長期間の進化を明らかにする研究が行われた。また三宅島2000年噴火では、噴出物中の斑晶鉱物が持つガラス包有物中の揮発性成分(硫黄や塩素など)の解析が行われ、大量の火山ガスの放出メカニズムの解明に貢献した。2011年の霧島山新燃岳噴火では、噴出物中の斑晶鉱物の化学組成およびその構造(第2図)から、マグマの上昇過程の定量的な推定が行われた。このようにGSJ共同利用実験室で整備された設備を使用して、マグマの上昇過程やマグマ混合のタイムスケールといった噴火準備プロセスに関する定量的な情報を噴火継続中あるいは直後に取得し公表することが可能となった。

2.2 エネルギー分散型エックス線解析装置

エネルギー分散型エックス線解析装置(EDS)は、走査型電子顕微鏡(SEM)に搭載された検出器と解析系からな

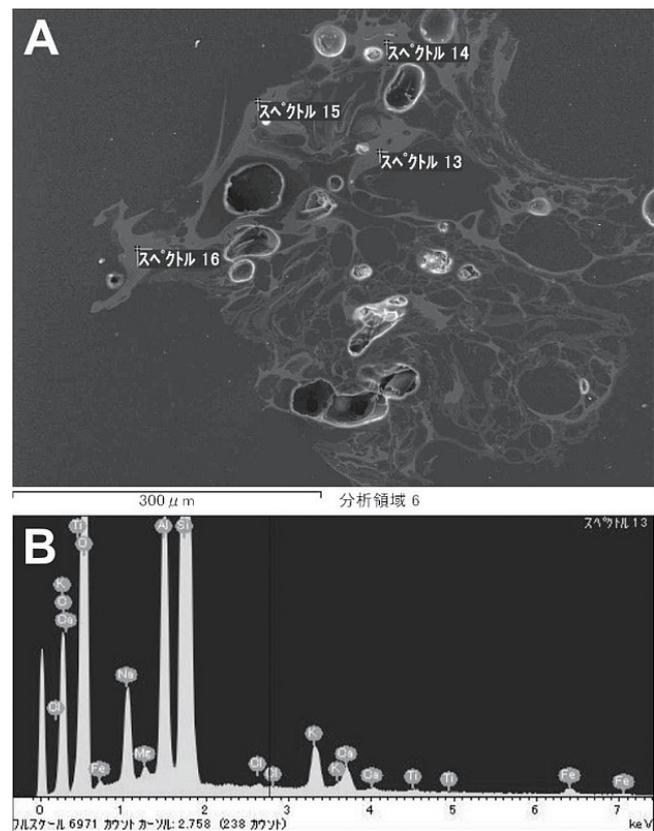
る装置で、SEMの電子銃によって発生させた電子線ビームを径1 μm以下に絞って試料に照射し、試料から発生する元素ごとの特性エックス線のエネルギーと強度から構成元素濃度を分析する装置である。EPMA同様、電子線を最も絞った場合には試料表面から数 μm³程度の領域を分析することが可能である。前述のEPMAに比べると検出限界・分解能が劣るが、1つの検出器を用いて広いエネルギー領域のエックス線のスペクトル解析を行うため、ピークを認識できたすべての元素を同時に分析できる利点がある。また、定性分析と定量分析を同時に行うことが可能である。したがって、含有される元素が未知の試料を効果的に分析することができる。さらに、照射電流がEPMAに比べて1桁以上小さいために試料の損傷が比較的軽微であり、ガラス等の易損試料中の軽元素の分析に優れている。また、電子線を走査させることにより、試料表面の元素分布マップの作成が可能であり、検出されたすべての元素について同時にマップを作成することができる。

GSJ共同利用実験室で運用している、日本電子製の走査型電子顕微鏡JSM-6610LVにはOxford Instrumental社製のEDS検出器X-max20を装備している(第3図)。このSEMは高真空モードでの観察に加え、数10Pa～数100Paでの低真空における観察が可能であり、導電性物質のコーティングなしに試料観察・元素分析をすることができる。もちろんSEM単独での使用も可能であり、試料表面形状の観察などにその威力を発揮している。SEMは電子線が照射された試料から発生する二次電子や反射電子をそれぞれ固有の検出器により検出・解析することで、試料の表面形状や試料面の密度分布を知ることが可能である。共同利用実験室のSEMに搭載されたEDS検出器はシリコンドリフト検出器を装備しており、液体窒素による冷却は不要であり、電子的な冷却での動作が可能であるため、電源投入後使用可能になるまでの時間が数分程度と極めて短い。

最近のGSJ共同利用実験室におけるSEM-EDSの分析は、主に火山噴出物の表面形状・内部組織の解析や、試料に含まれる鉱物や火山ガラスの化学組成の決定に使用されている。最近の使用例としては、新燃岳2011年噴火や最近の桜島噴火における噴出物(火山灰粒子)の形状や内部組織、鉱物やガラスの化学組成の解析から、マグマの噴出過程の研究に用いられている。また、火山ガラスの組成を容易に測定できるため、陸上および海底試料中の鉱物や火山ガラスの組成測定によるテフラの同定にも利用されている。特に、電子線照射によるガラスの損傷とそれに伴う軽元素の損失が



第3図 7-1棟153号室に設置された走査型電子顕微鏡。中央に電子銃(SEM gun)があり、その左面にエネルギー分散型エックス線解析装置の検出器(EDS)が搭載されている。装置本体右面にはカソードルミネッセンス検出器(CL)が装備されている。



第4図 エネルギー分散型エックス線解析装置による分析位置の設定(A)と得られた試料の特性エックス線スペクトル(B)の例。図Aでは、二次電子像上に複数の分析領域が設定されており、自動で順次分析が行われる。図Bはその一つの分析点において得られたX線スペクトルの例。横軸がエックス線のエネルギー、縦軸が各エネルギーにおけるエックス線強度を表す。分析試料は桜島火山の薩摩テフラの火山ガラス。0.1 wt.%程度の濃度である塩素(Cl)のピークも捉えられている。

無視できないため、EPMA に比べて弱い電子線を任意の領域に走査させながら照射できる SEM の特性を生かした火山ガラスの化学組成分析に有効である。また、SEM に搭載されている利点を生かし、SEM による形状観察と、EDS による化学組成分析を組み合わせた解析が行われている。微小領域の化学組成の測定がごく簡便に行えることから、試料中に含まれる未知鉱物の同定等にも活用されている。

2. 3 試料準備設備など

微小領域の化学組成分析のためには、試料表面の鏡面研磨や導電性物質によるコーティングなどの前処理が必要となる。これまで、試料準備に関しては必ずしも系統的な体制が取られていなかったが、今回の実験室の移動集約に伴い、樹脂包埋用の各種器具、各段階の研磨機・ダイヤモンド琢磨機、炭素蒸着機等が EPMA と SEM-EDS 実験室の間にある一実験室に集約された。これにより、研磨剤や潤滑剤等の消耗品類の集約化などが図られ、運用の効率性が高まった。また、同時に再整備された 7-3A 棟 2 階の岩石カッター室の機器と組み合わせれば、岩石薄片・樹脂埋込試料の作製から切断、研磨、蒸着までが一連の実験設備で実施できるようになったため、装置使用者がその使用目的に応じて試料の前処理～準備を効率的に行うことが可能となった。

正確な化学組成分析のためには適切な標準試料を使用する必要がある。GSJ 共同利用実験室では、地質試料で想定されるさまざまな元素に対応した標準試料を備えている。また、比較的良好に使用する元素については、装置管理者が典型的な分析条件下での標準試料測定ファイルを随時作成・更新し利用者に提供しているため、利用者本人による標準試料測定の必要性が軽減されている。

3. 装置運用についての課題

EPMA, SEM-EDS とも、主な利用者が装置管理者となり、装置の維持やトラブル対応等を行っている。EPMA は装置の維持のために常時運転状態であり、良好な測定環境を維持するためには、装置本体の真空排気系や冷却水循環系、検出器に導入されているガスの供給等の日常的なメンテナンスが不可欠である。また、電子銃に使用しているタングステンフィラメントは 1～2 ヶ月で断線するため、その交換と調整が必要である。さらに、分光結晶と X 線検出器を特定の幾何光学的配置に保つ機械的な駆動機構を有するため、それらの調整やメンテナンスも定期的 (1～2 年に 1 回) に

必要である。装置を良好な状態に維持するための装置管理体制や予算の確保が引き続き課題となるだろう。また、これまで本館 5 階に設置されていたため、地震動による機械の停止が頻繁に発生し、真空排気系のターボ分子ポンプが損傷したケースもあった。今回の 1 階への移転により、地震動に対する耐性が高まったが、今後も機器の耐震性については対策を重ねる必要があるだろう。

現在 2 台運用している EPMA のうち 1 台 (JXA-8800) は導入から 18 年が経過し、またもう一台も 12 年が経過している。いずれも現在のところ良好な状態が維持されており、十分使用可能であるが、将来的には後継機の導入を検討せねばならない。

SEM-EDS については、分析時のみ運転する運用形態をとっているため、EPMA に比べて日常のメンテナンスの負担は小さい。また、日常的なメンテナンスが必要となるような装置本体の冷却水循環系や機械的な駆動部、検出器冷却のための液体窒素供給などが不要な装置を選定しているため、メンテナンスの負担は小さい。

現在運用している SEM-EDS は導入から 2 年と新しく、装置更新について当面問題となることはない。また、電子後方散乱パターン (EBSP) 検出器を搭載した新たな SEM-EDS 装置の導入を進めており、2012 年度中の運用開始を予定している。この EBSP 解析装置の導入により結晶粒子毎の結晶方位や結晶系の測定が可能となるほか、結晶粒の方位分布から集合組織や結晶相分布が解析可能となる。現在運用している SEM-EDS 装置との役割分担により、さらに機能・効果的な装置運用が期待される。一方、微細な組織観察・解析に特化した SEM の導入も検討課題の一つだろう。なぜなら光学像では観察できないような微細な組織観察・解析は SEM の得意な分野であり、地質試料の微細組織観察は今後より重要性を増すと考えられるからである。現在導入されている EDS や EBSP 検出器を備えた SEM はそれぞれの解析に特化した調整がなされたり、分析・解析に長時間機器が占有されたりすることが予想される。そのため、利用実態に合わせて SEM 本体の機能である微細な組織観察・解析に特化した、顕微鏡としての SEM の導入も検討すべきであろう。SEM のような汎用性が高い機器は、その効率的な運用という視点から考えると多くの利用者が予想される共同利用実験室で整備・運用することが望ましい。

このように、GSJ 共同利用実験室ではそれぞれ異なる特徴を持つ EPMA と SEM-EDS という 2 種類の分析装置を運用し、様々な地質試料に対する化学組成分析を行っている。

より効率的な研究の推進のためには、これらの機器の特性を理解し、目的とする分析に対して最適な機器を使用できる体制を維持してゆくことが必要である。また、現在の利用目的以外にも幅広い地質分野の研究に対してこれらの機器は有効であるため、これらの機器の能力を発揮できる潜在的なニーズを掘り起こしていくことも必要であろう。

4. まとめ

GSJ 共同利用実験室における微小領域の化学分析装置として、2 台の EPMA と 1 台の SEM-EDS 装置が運用され、噴火研究や鉱床鉱物の研究などに活用されている。今回の共同利用実験室の集約化により、実験装置とその試料準備施設を含めて効率的な配置が実現できた。地質調査や火山

活動、鉱物資源の研究をはじめとする様々な地質分野の研究課題に対して、これらの分析機器は今後も高いパフォーマンスを発揮すると期待される。

文 献

産業技術総合研究所 地質調査総合センター (2012) 新燃岳2011年1月準プリニー式噴火のマグマ過程とその時間スケール. 気象庁火山噴火予知連絡会会報, no. 110, 1-6.

GESHI Nobuo and SAITO Genji (2013) Micro-space analysis of geological samples in GSJ-Lab: EPMA and SEM-EDS systems.

(受付: 2012年12月10日)