

地球化学用マイクロ PIXE 測定
システムの高度化研究

—PIXEによる鉱物と流体包有物の微量元素定量法の開発—

(先行基礎工学研究に関する共同研究報告書)

2003年5月

筑波大学
核燃料サイクル開発機構

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松4番地49

核燃料サイクル開発機構

技術展開部 技術協力課

電話：029-282-1122 (代表)

ファックス：029-282-7980

電子メール：jserv@jnc.go.jp

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:

Technical Cooperation Section,

Technology Management Division,

Japan Nuclear Cycle Development Institute

4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184, Japan

© 筑波大学 (University of Tsukuba)

核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)

2003

地球化学用マイクロ PIXE 測定システムの高度化研究
—PIXE による鉱物と流体包有物の微量元素定量法の開発—

(先行基礎工学研究に関する共同研究報告書)

黒澤 正紀 ※, 上野 健一 ※², 吉川 英樹 ※²,
油井 三和 ※²

要 旨

本報告書は、筑波大学が核燃料サイクル開発機構との共同研究により実施した研究成果に関するものである。本研究では、岩石中の核種移行と花崗岩起源流体に対する基礎的研究手法の確立を目的に、マイクロ PIXE 法による鉱物と流体包有物の微量元素定量法の開発を行った。鉱物の微量元素定量法は Campbell (1995) の手法とガラス標準物質を用いた検出感度決定法に基づいており、その方法によってガラスや鉱物中の微量元素を相対誤差±10% (平均) で定量できた。流体包有物の元素定量法は、Ryan et al. (1993) と Campbell (1995) の手法を組み合わせで開発した。この方法により、理想状態では流体包有物中の微量元素を±7%の相対平均誤差で定量できた。但し、天然の流体包有物分析では、包有物の埋没深度を光学顕微鏡で決定する際の誤差が加わる。筑波大学の測定条件では、石英中の半径 30 μm、埋没深度 20 μm の流体包有物を分析する場合、Ca を±40%で、Fe を±16% で、Zn を±13% で、Sr を±12%、Br と Rb を±11%の総合誤差で定量できる。開発した定量法によって花崗岩起源の熱水石英脈の流体包有物を分析した結果、花崗岩起源の熱水流体には、数十—数万 ppm の Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Pb、更には微量の Ba と軽希土類元素が含まれていることが分かった。

※ 筑波大学

※² 核燃料サイクル開発機構 東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部 処分バリア性能研究グループ

Development of micro-PIXE method for geochemical analysis
- Quantitative trace element analyses of minerals and
single fluid inclusions by micro-PIXE -

(Document on Collaborative Study)

Masanori Kurosawa ※, Kenichi Ueno ※2, Hideki Yoshikawa ※2,
Mikazu Yui ※2

Abstract

This work was performed by University of Tsukuba under contract with Japan Nuclear Cycle Development Institute. In this study, quantitative trace element analytical techniques for minerals and single fluid inclusions by micro-PIXE have been developed investigate a behavior of radioactive nuclide in rocks and chemical compositions of deep underground water that is retained in minerals as fluid inclusions. By using the developed methods, trace elements in glasses and minerals were determined with average estimated relative error of $\pm 10\%$. For single fluid inclusions, elements with concentrations of 10 to 1000 ppm were measured with average estimated relative error of $\pm 7\%$. For natural fluid inclusions with 30 μm radius and 20 μm depth in quartz, the total analytical errors were estimated to be $\pm 40\%$ relative for Ca, $\pm 16\%$ for Fe, $\pm 13\%$ for Zn, $\pm 12\%$ for Sr, and $\pm 11\%$ for Br and Rb, by considering uncertainties in microscopic measurements of inclusion depths. Detection limits of 4 to 46 ppm for elements of mass numbers 25-50 were achieved for analyses of a spherical fluid inclusion with 30- μm radius and 20- μm depth in quartz at an integrated charge of 1.0 μC . The trace element compositions of single fluid inclusions in hydrothermal quartz veins from Nagano and Nagasaki Prefecture were also determined by using the developed method. High concentration (wt.%) of Ca and Fe, and tens to thousands ppm Mn, Zn, Cu, Br, Rb, Sr, Pb, and Ge, were observed in the fluid inclusions, indicating higher metal contents in hydrothermal fluid released from granite.

※ University of Tsukuba

※2 Barrier Performance Group, Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works, JNC

目次

1. はじめに	1
2. PIXEによる鉱物中の微量元素の定量分析法の開発	4
2.1 定量分析の原理	4
2.2 測定法と測定条件	8
2.3 標準試料と検出感度の決定	10
2.4 固体試料分析での検出限界	19
2.5 固体中でのX線発生と分析の空間分解能	20
2.6 固体中の微量元素の定量	22
3. PIXEによる流体包有物中の微量元素の定量分析の開発	27
3.1 流体包有物の定量分析の原理	27
3.2 模擬的流体包有物の作成	31
3.3 測定条件とデータ解析	32
3.4 模擬的流体包有物の測定と定量計算の信頼度	33
3.5 流体包有物分析の検出限界	36
4. PIXEによる熱水石英脈中の流体包有物中の分析	38
4.1 花崗岩体に伴う熱水流体と地層処分研究での重要性	38
4.2 流体包有物試料と測定条件	38
4.3 天然の流体包有物分析での不確定性と分析誤差	41
4.4 石英脈中の流体包有物の微量元素濃度	43
5. おわりに	47
6. 参考文献	48
7. 付録：東海事業所のマイクロイオンビーム装置の試料室の開発	付(1)

目 次

図 1	厚みの薄い試料と厚い試料での X 線発生と吸収の違い	5
図 2	筑波大学加速器センターのマイクロ PIXE 装置 (a) と測定系 (b) の概略図	9
図 3	サイクル機構東海事業所のマイクロ PIXE 装置の概略図	11
図 4	4 MeV プロトンによる 1000 ppm の薄膜標準試料の測定スペクトル	13
図 5	1.9 MeV プロトンによる 1000 ppm の薄膜標準試料の測定スペクトル	13
図 6	1.9 MeV プロトンによる 1000 ppm の L-X 線用薄膜標準試料の測定スペクトル	14
図 7	4 MeV プロトンによる NIST SRM-1412 標準ガラス試料の測定スペクトル	15
図 8	1.9 MeV プロトンによる NIST SRM-1412 標準ガラス試料の測定スペクトル	16
図 9	4 MeV プロトンでの各元素の検出感度	17
図 10	1.9 MeV プロトンでの各元素の検出感度	18
図 11	1.9 MeV プロトンによる固体試料中の元素の検出限界	19
図 12	NIST SRM-1412 標準ガラス試料内部でのプロトンのエネルギー減衰	21
図 13	NIST SRM-1412 標準ガラス試料の深さ方向の X 線発生量	21
図 14	玄武岩ガラスの測定スペクトル	22
図 15	サマルスキー石の測定スペクトル	24
図 16	流体包有物分析の概略図	28
図 17	1000 ppm の模擬的流体包有物の測定スペクトル	33
図 18	模擬的流体包有物の定量値と基準値との比較	35
図 19	流体包有物分析での検出限界	37
図 20	長野県川端下産石英の流体包有物の顕微鏡写真	39
図 21	長崎県対州鉦山産石英の流体包有物の顕微鏡写真	40
図 22	長野県川端下産石英の流体包有物の測定スペクトル	43
図 23	長崎県対州鉦山産石英の流体包有物の測定スペクトル	45
付-1 図 1	サイクル機構東海事業所のマイクロ PIXE 装置の試料室 (上面)	付(3)
付-1 図 2	サイクル機構東海事業所のマイクロ PIXE 装置の試料室 (側面)	付(4)
付-1 図 3	ビームサイズとビーム電流値の関係	付(6)

表 目 次

表 1	PIXE による玄武岩ガラスの分析値	23
表 2	PIXE によるサマルスキー石の分析値	25

記号表

EPMA (Electron Probe Microanalyzer)

電子線マイクロプローブアナライザーの略称。固体試料に電子線を照射し、発生する特性X線を分光することで、元素分析を行う装置。数 wt.%～0.1wt.%の元素定量分析が可能で、信頼性が高い。

LAM-ICP-MS (Laser Ablation Microprobe-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry)

レーザーアブレーションマイクロプローブ誘導結合プラズマ質量分析計の略称。固体試料にレーザーを照射し、発生する試料微粉末を誘導結合プラズマ部でイオン化し、それらを質量分析することで微量元素分析を行う装置。固体中の元素の検出限界が 10 ppb 程度で、超微量元素分析の手法として重要。

PIXE (Particle Induced X-ray Emission)

粒子線励起X線分析法の略称。粒子線には主に陽子線が使われるため、陽子線励起X線分析法ともいう。試料に数 MeV のエネルギーの陽子線を照射し、発生する特性X線を分光することで、元素分析を行う装置。数 ppm までの元素の非破壊分析が可能で、固体以外に液体・気体・粉体を対象試料にできる。陽子線をミクロンサイズに絞って使用する場合、**micro-PIXE** と呼ぶ。

SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry)

二次イオン質量分析計の略称。固体試料に数～数十 keV のエネルギーのイオン線を照射し、発生する二次イオンを質量分析することで、数～0.1ppm までの元素分析を行う装置。定量分析はやや困難。

SR-XRF (Synchrotron Radiation-X-ray Fluorescence)

放射光蛍光X線分析の略称。試料に数十 keV のエネルギーの放射光 (X線) を照射し、発生する特性X線を分光することで、数 ppm までの元素分析を非破壊で行う装置。基本的には **PIXE** に似る。

1 はじめに

放射性廃棄物地層処分研究では、岩石・鉱物中の核種移行の可能性を予見することが重要である。岩石・鉱物中での元素移動は、粒界・割れ目を通じた拡散、地下水・熱水など流体による運搬などが主要な過程と考えられている。従って、核種移行をナチュラルアナログの立場から検討するには、粒界・割れ目など局所的に存在する目的元素を分析し、更に地殻内部を移動する流体中の溶存元素量を把握することが一つの課題となる。地殻内部の流体は、移動の過程で鉱物中のミクロンサイズの空洞や割れ目に捕獲され、それら鉱物内部に捕獲された流体を流体包有物と呼んでいる。この流体包有物の溶存元素量を定量分析できれば、流体移動に伴う核種移行を定量的に評価できる。

鉱物やその粒界及び流体包有物の分析には、固相・液相・気相の3相中の多元素分析が可能で、微小領域の低濃度元素を高感度に分析する手法が要求される。また、その手法は、分析後も他手法でキャラクタリゼーションできるように、非破壊分析であると更に望ましい。現時点で以上の条件を満たす手法は、放射光蛍光X線分析法 (SR-XRF) と粒子線励起X線分析法 (PIXE) だけである。SR-XRF は放射光のX線源を必要とするため、その応用はまだ限られているが、PIXE は小型加速器による陽子線を使用するため、通常の実験室でルーチン的に利用できる。そのため、PIXE は材料分析・環境分析・医療検査・美術品検査など幅広く利用されている。

PIXE による元素の定量分析は、薄膜試料や微量粉末に対しては簡便な手法で実行できるが、試料厚さが 1 μm 以上の物質や物体中に埋没した目的物質に対しては、特別な解析手法が必要である (Campbell, 1995)。鉱物試料には厚みがあり、流体包有物は鉱物中に埋没しているため、その定量分析には特別なアルゴリズムや分析上のノウハウが求められる。しかし、国内では PIXE が固体分析の定量的手法として認識されなかったため、それらの基礎研究は十分進められていなかった。

PIXE による固体中の微量元素定量法の開発は、1980 年代後半からオーストラリアやカナダで積極的に始められ (Sie et al., 1989; Campbell et al., 1990; Ryan et al., 1990a,b)、1989 年には固体分析専用の汎用的パッケージソフトウェアが完成している (Maxwell et al., 1989; Ryan et al., 1990a)。特に、カナダのゲルフ大学で開発された解析ソフトウェア (GUPIX) は、これまで評価困難とされた検出器の立体角と検出効率を装置定数という独自の測定可能量で置き換えるなど、多数の優れた点を持つ (Maxwell et al., 1989, 1995)。しかし、この装置定数の決定に、均質で濃度既知かつビームのエネルギー減衰とX線吸収のない標準物質を測定する必要があることや、3MeV を越えるプロトンビームの測定では使用できないなど、実行困難な点や汎用性に欠ける

部分もある。このため、世界 50 ケ国に販売されながらも、実際にそのソフトでの定量分析結果の報告は少ないのが現状である。

また、流体包有物中の元素分析は、鉱床探査や流体による元素移動解明の観点から地質学の先端課題と認識されており、*Nature* や *Science* 誌にも予察的結果が報告されている (Ulrich et al., 1999; Audétat and Günther, 1999)。PIXE による流体包有物分析は 1980 年代後半から既に試みられてきたが、その殆どは定性分析や半定量分析に留まっていた (e.g., Horn and Traxel, 1987; Ryan et al., 1991; Damman et al., 1996)。これは、流体包有物中の定量分析に必要な、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が複雑なため、解析的に計算できなかったことが原因である。これらを考慮したアルゴリズムの開発は、Ryan et al. (1993) が初めて成功し、正確な定量が可能になったが、彼らのアルゴリズムは、ビーム強度の複雑な初期条件設定や独自のスペクトル解析プログラムを必要とし、更にプロトンエネルギーを 3MeV 以下に想定する点で、一般に利用するには困難がある。また、この定量法による天然の流体包有物分析も既に行われているが (Heinrich et al., 1992; Ryan et al., 1993, 1995)、微量元素定量の精度や正確度についてはまだ十分に議論されていない。

こうした状況を踏まえ、筑波大学では数年前から地球科学試料分析専用の PIXE 装置を開発し、それをを用いた鉱物の微量元素定量法の開発と単一の流体包有物の定量法の基礎研究を進めてきた (黒澤他 1996, 1997; Kurosawa et al., 1998, 1999, 2000)。しかし、定量分析の基本となる標準物質とそれによる検出感度の決定法、及び流体包有物分析用アルゴリズムの信頼性を検証する方法が、充分ではなかった。そこで、本研究では、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することを目的に、適切な標準試料の作成とそれによる鉱物中の微量元素定量法の開発、人工流体包有物と定量用アルゴリズムの開発、そしてそのアルゴリズムによる人工流体包有物の定量を通じて定量分析法の妥当性の検証を行った (Kurosawa et al., 2003a,b)。

標準物質は、標準溶液を薄膜上に滴下して作成することが良く行われてきたが、ビーム照射中にヒ素・鉛・ビスマスなど揮発性の元素が失われることが多く、そのことが定量の際の不確定性の要因となっていた。そこで、今回は薄膜標準試料以外に、ビーム照射に安定なガラス標準試料を作成・探索することを試みた。人工流体包有物については、形状と元素濃度が既知の試料を作成することがこれまで困難で、定量法の検証ができない状態であった。そこで、今回は人工流体包有物の作成も試みた。この人工流体包有物を PIXE で実際に測定し、開発した定量用アルゴリズムで計算した値と既知元素濃度

を比較することで、流体包有物の分析精度を決定することができる。

また、筑波大学のマイクロ PIXE 装置では、必要とするビーム電流量を確保しながらビーム径を 50 μm 以下に絞ることは困難で、より局所的な分析を必要とする場合は核燃料サイクル開発機構東海事業所（以下、サイクル機構東海事業所）のマイクロイオンビーム装置の使用が適切である。この装置は、局所分析でのビーム条件は満たしながらも微小部分の観察光学系がないため、不均質鉱物試料や微小流体包有物の分析位置の探索と決定が事実上できない状態にあった。そこで、新たに観察光学系を備えた試料室の開発も今回の研究の一環として行った (Kurosawa et al., 2003c)。この結果や基本性能は付録にまとめた。

2 PIXE による鉱物中の微量元素の定量分析法の開発

ここでは初めに PIXE による測定法と元素分析の原理について概説し、筑波大学と東海事業所の装置と測定条件の概略、標準物質の作成とその測定結果、最後に鉱物中の微量元素の定量結果を述べる。

2.1 定量分析の原理

PIXE は、加速器で加速した数 MeV のエネルギーのプロトンビームを試料表面に照射し、そこから放出される特性 X 線を半導体検出器で測定することで、主成分から微量成分までの元素分析を非破壊で行う手法である。原理的には電子線マイクロプローブ (EPMA) と良く似るが、PIXE は EPMA よりも X 線発生におけるバックグラウンドが 2 桁小さいため、EPMA より 2 桁低い検出感度、即ち数 ppm の検出限界が得られる。ビームを μm サイズに絞って使用する場合、特にマイクロ PIXE と呼ばれる。この手法の最大の特徴は、ビームの加速エネルギーが高いことである。そのため、試料深部にビームが浸透し、鉱物中に埋没した流体包有物などを非破壊で分析できる。さらに空気中でのビームのエネルギー減衰も小さいため、ビームを大気中に取り出すことができる。そのため、真空試料室に入れられない含水生体試料・液体試料、ポーリングコア・美術品など巨大試料の分析も可能である。また、X 線の検出は主にはエネルギー分散法によっているため、多元素の同時 (迅速) 分析ができる。

特性 X 線の発生は、基本的にプロトンと試料構成元素の 2 体間での相互作用として記述できるため、幾つかの境界条件を与えて X 線発生をモデル化すれば、その発生強度を理論的に計算できる (Reuter et al., 1975; Campbell, 1995)。このモデル計算を利用して実際の定量を行う。試料に照射されたプロトンは、ビームエネルギーに応じて試料構成元素を内殻励起しながら、内部に浸透する。内殻励起した元素は原子番号に依存した割合で特性 X 線を放出し、元の状態に戻る。この X 線の発生量は、試料内部の目的元素の濃度に依存するので、仮に 1 ppm 当たりの目的元素の X 線発生量が既知であると、測定 X 線強度から試料中の目的元素濃度を知ることができる。但し、厚みの薄い試料 (厚さ $0.1 \mu\text{m}$ 以下) と厚みのある試料では X 線発生の状況が異なるため、定量のためのモデル計算も異なる。

薄い試料では、プロトンがビームエネルギーを殆ど失わずに試料を突き抜けるため、試料内部での目的元素の X 線発生効率 (内殻励起効率) は変わらない (図 1)。ところが、厚い試料では内部への進入に伴いビームのエネルギーが連続的に失われていく。そのため、そのエネルギー減少に伴って、目的元素の X 線発生効率も低下し、それにより X 線

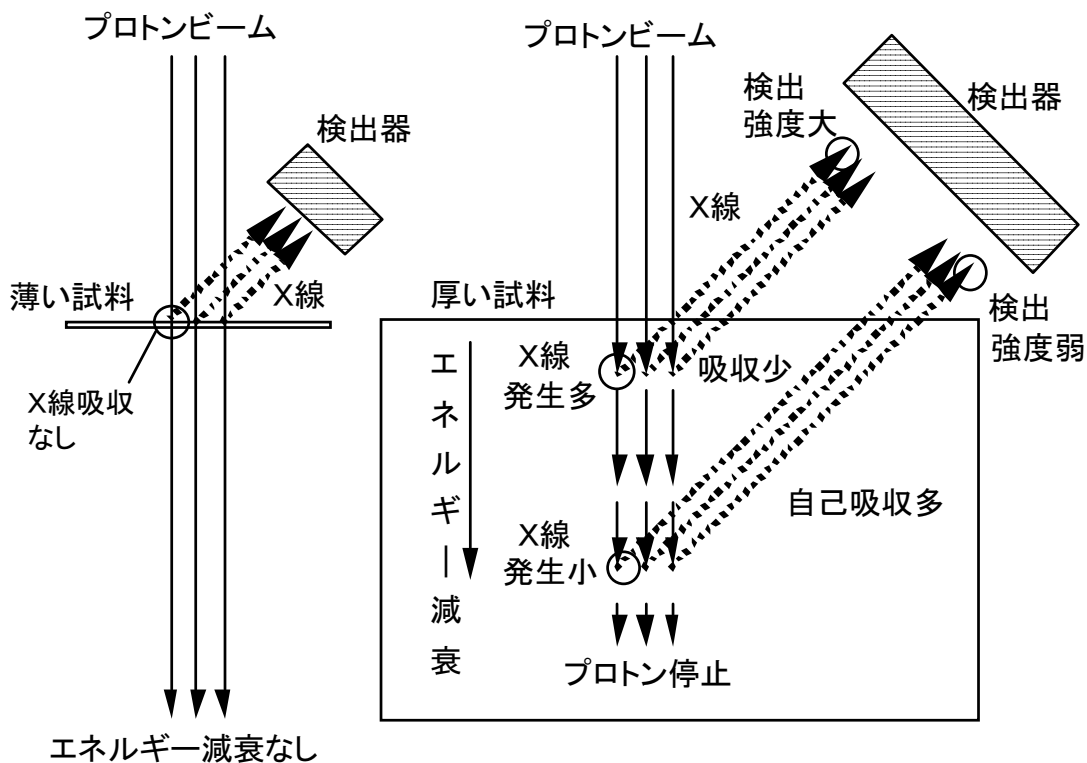


図1 厚みの薄い試料と厚い試料での X 線発生と吸収の違い

発生量も減少する。また、発生した X 線は、薄い試料では試料マトリックスによる自己吸収の効果を殆ど受けないが、厚い試料では深部で発生した X 線ほど吸収の効果を受ける (図1)。従って、薄い試料と厚い試料に同じ量の目的元素が均質に含まれていても、目的元素の X 線測定強度は見かけ上、厚い試料の方が小さくなる。そのため、厚い試料から発生した X 線を利用して定量分析を行うには、ビームのエネルギー減衰と X 線の自己吸収の効果を予めモデル計算により補正する必要がある。これらは、試料の主成分組成が既知であれば、原子核物理での様々な物理定数のデータを用いて計算することができる。(更に試料の密度も既知であると都合が良い。) 多くの場合、EPMA の測定から試料の主成分組成を求め、その情報を基に PIXE で微量成分を決定することが行われている (Ryan et al., 1990b)。

一般に、厚い試料から放出される目的元素 i の K-X 線の強度 Y_i は次の様に記述できる (Campbell, 1995a)。

$$Y_i = \frac{S_i}{\sigma_{i,4\text{MeV}}} C_i \rho B \iiint \sigma_i(x, y, z) T_i(x, y, z) dx dy dz \quad (1)$$

$$S_i = \frac{N_{\text{av}} \omega_i r_i \tau_i \varepsilon_i (\Omega/4\pi)}{A_i} \sigma_{i,4\text{MeV}} \quad (2)$$

ここで、 S_i は元素 i の検出感度で、単位濃度・単位ビーム密度あたりの X 線強度として定義される。 $\sigma_{i,4\text{MeV}}$ は入射プロトンエネルギーでの元素 i の K-X 線の発生断面積 (cm^2) で、筑波大学の装置の場合は、4 MeV での値である。 C_i は元素 i の濃度、 ρ は試料密度 (g cm^{-3})、 B は照射領域でのプロトンの積算電荷 ($\mu\text{C cm}^{-2}$)、 $\sigma_i(x,y,z)$ は試料中の微小点 (x,y,z) でのプロトンエネルギーに応じた K-X 線の発生断面積 (cm^2)、 $T_i(x,y,z)$ は試料中の点 (x,y,z) で発生した X 線が試料を通過する際に吸収される割合である。また、 N_{av} はアボガドロ数、 ω_i は元素 i の蛍光収率、 r_i は測定する K-X 線の岐率、 τ_i は試料と検出器の間に置かれたフィルターに対する K-X 線の透過率、 ε_i は検出器の内部効率、 $(\Omega/4\pi)$ は検出器の立体角、 A_i は試料中の元素 i の原子量 (g) である。上の 2 つの式は L-X 線に対しても同様に記述できる。この式を用いて基本的に測定強度 Y_i から元素濃度 C_i が求められる。

この式 (1) では、 $\sigma_i(x,y,z)$ と $T_i(x,y,z)$ が、上述したビームのエネルギー減衰に伴う X 線発生効率と X 線の自己吸収の効果となっており、ビームが浸透する表面から深さ方向への効果を立体的に求めるために三重積分で表現される。この三重積分の項は形状補正項と呼ばれ、薄い試料の分析では $T_i(x,y,z)$ の積分値が 1 となり、 $\sigma_i(x,y,z)$ の積分値は $\sigma_{i,4\text{MeV}}$ の値 (即ち、初期ビームエネルギーでの値) と等しくなるため、(1) 式の分子にある $\sigma_{i,4\text{MeV}}$ を相殺することになる。

厚い試料の分析ではこの三重積分を解くことが定量の鍵となるが、 $\sigma_i(x,y,z)$ と $T_i(x,y,z)$ の積をビームが進入して X 線が発生する領域全体にわたって直接積分することは実際上困難である。そこで今回は、最初に、試料表面からの内部に進入するプロトンのエネルギーを深さの関数として計算し、各深さでの X 線発生効率と X 線吸収量の計算から、検出器で観測できる X 線強度の 99.5% が発生する深さを求めた。この深さは、元素によって異なる。

試料内部のある深さ z でのビームエネルギー $E_{p,z}$ (MeV) は以下のように、プロトンに

対する試料の阻止能 $S_{Ep,z}$ (MeV cm^{-1}) を計算することにより求めることができる。

$$E_{p,z} = \rho \int^d S_{Ep,z} dz \quad (3)$$

ここで、 $S_{Ep,z}$ は試料を構成する各元素のプロトンに対する阻止能を重量比に従って合計したものである。今回は、 $S_{Ep,z}$ を EPMA による分析結果と Janni (1982) 及び ICRU(1983)の阻止能の値から計算した。 $S_{Ep,z}$ はプロトンエネルギーに依存するので、試料表面から内部へとビームエネルギーが減衰する過程で、その値も変化していく。求めるべき阻止能はそれらを表面から深さ z まで積分した値となる。この計算のため、重量比に従って合計した阻止能も、プロトンエネルギーの関数として準備した。

ある深さ z での各元素の X 線発生効率、即ち X 線発生断面積は、この $E_{p,z}$ (MeV) に応じた値となる。従って、(3) 式で $E_{p,z}$ を計算し、その結果を基にその深さ z での X 線発生断面積が求められる。今回は K-X 線の発生断面積に Paul and Sacher (1989) の値を、L-X 線の発生断面積には Cohen and Harrigan, (1985) の ECPSSR モデルによる理論値を用いた。Paul and Sacher (1989) のデータは、4MeV 程度のエネルギーでは誤差は約 $\pm 4\%$ 未満であり、特に原子番号 $11 \leq Z \leq 30$ で誤差が小さいため、今回の定量には最適である。Cohen and Harrigan (1985) の K-X 線の発生断面積の使用も検討したが、全体的な整合性が悪かったので、今回は採用しなかった。実際の定量計算では、これらの発生断面積もプロトンエネルギーの関数として準備する。

また、試料による X 線吸収 T_i は以下のように記述される。

$$T_{iK} = \frac{I}{I_0} = \text{Exp}\left(-\left(\frac{\mu}{\rho}\right) \rho H\right) \quad (4)$$

ここで、 $\frac{\mu}{\rho}$ は試料の質量減弱係数 (cm^2/g)、 ρ は密度、そして H は試料内部を X 線が通過する最短距離 (cm) である。試料の質量減弱係数は、試料を構成する各元素の質量減弱係数を重量比に従って合計したものである。今回は、各元素の重量比を EPMA の分析結果から求めた。各元素の質量減弱係数は、NIST の XCOM (Berger and Hubbell, 1987) と Salomon et al. (1988) の値を用いた。NIST の XCOM は NIST が公開している X 線減弱係数のデータベースであり、PIXE で検出できるすべての元素がデータベース化され、多くの分析で用いられている。また、今回は X 線取り出し角度が

45° なので、 H は表面からの深さ z を $\sqrt{2}$ 倍した値となる。従って、X線吸収 T_i も深さ z の関数として表現できる。

求められた $\sigma_i(x,y,z)$ と $T_i(x,y,z)$ の積を深さ Z の関数として計算すると、表面での積の値の百分の一の値にまで低下する深さが求められる。この深さは、各元素 (の X線ピーク) ごとに異なる。形状補正項の計算は、ビーム径に相当する底面積とこの深さをもつ円柱状の領域を試料内部に仮定し、その体積全体にわたって $\sigma_i(x,y,z)$ と $T_i(x,y,z)$ の積の数値積分を行うことで計算できる。数値積分はシンプソン則を用いて行った。

また、定量には、検出感度 S_i の値を求めておくことが必要である。この検出感度は、式 (2) のように個別のパラメーターから求めるのではなく、一定の分析条件でエネルギー減衰と自己吸収のない標準物質を測定し、その強度と標準物質中の目的元素濃度から直接 S_i を決めることが多い。未知試料の測定を同一条件で行えば、その検出感度を使用することができる。この検出感度の決定については 2.3 節で述べる。

2.2 測定法と測定条件

ここでは、標準物質や未知試料測定のための装置条件と分析条件、そしてデータ処理について概説する。測定は筑波大学加速器センターのマイクロ PIXE コースと核燃東海事業所 地層処分基盤研究施設の MIB 装置 (神戸製鋼社) を用いて行われた。

筑波大学の測定では、負イオン源からの水素イオンをタンデム加速器で 4 MeV に加速し、生成したプロトンビームをスリットと四重極マグネットを用いて $50 \times 50 \sim 200 \times 200 \mu\text{m}$ の大きさに絞って試料に照射した (図 2a)。ビームは試料面に対して垂直に入射し、特性 X 線を試料面に対して 45° の角度で取り出し、Si(Li) 半導体検出器で測定した (図 2b) (Kurosawa et al., 1998)。この検出器 (Princeton Gamma Technology 社) の入射窓の面積は 30 mm^2 で、エネルギー分解能は、5.9 keV で 145 eV であった。今回の測定対象は、Ca よりも重い元素なので、それ以外の軽元素 (特に Si) からの強い特性 X 線の抑制と散乱プロトンの検出器への進入を防ぐ目的で、厚さ 1.3 mm のグラファイトを検出器の前面に吸収体として設置した。ビーム電流量は、計数率を考慮して 0.1 ~ 3 nA とした。有効積算電荷はターゲット電流の積算によって測定され、統計的な精度を考慮し、1.0 ~ 2.5 μC になるまで測定が行われた。この測定では、電荷の一部が二次電子として失われないように、試料表面付近に -500 V の電圧をかけたサプレッサーを置いている。ビームの照射位置・形状・サイズ・焦点の決定は、ビームを蛍光鉱物の willemite ($\text{ZnSiO}_4: \text{Mn}$) に照射し、その様子を専用試料室に備えられた光学顕微鏡と CCD カメラを通じてモニターで観察することによって行った。willemite は

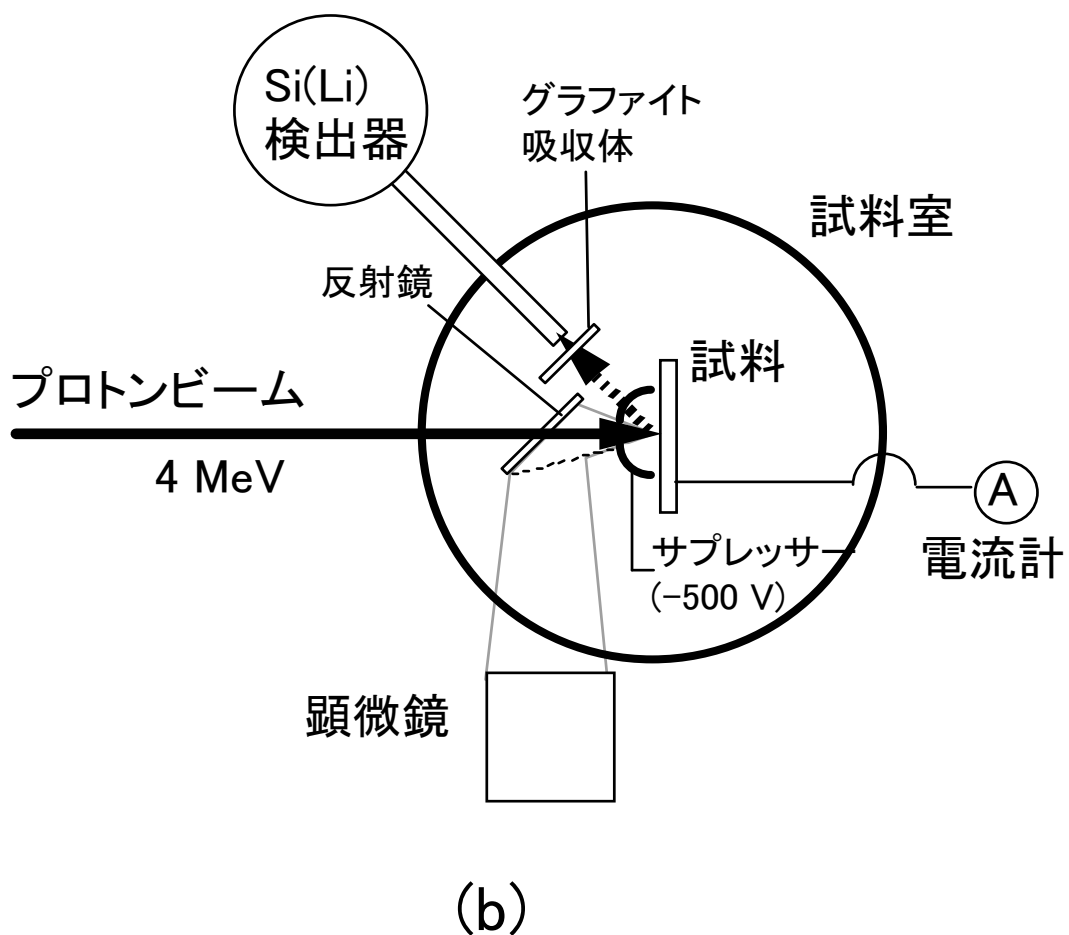
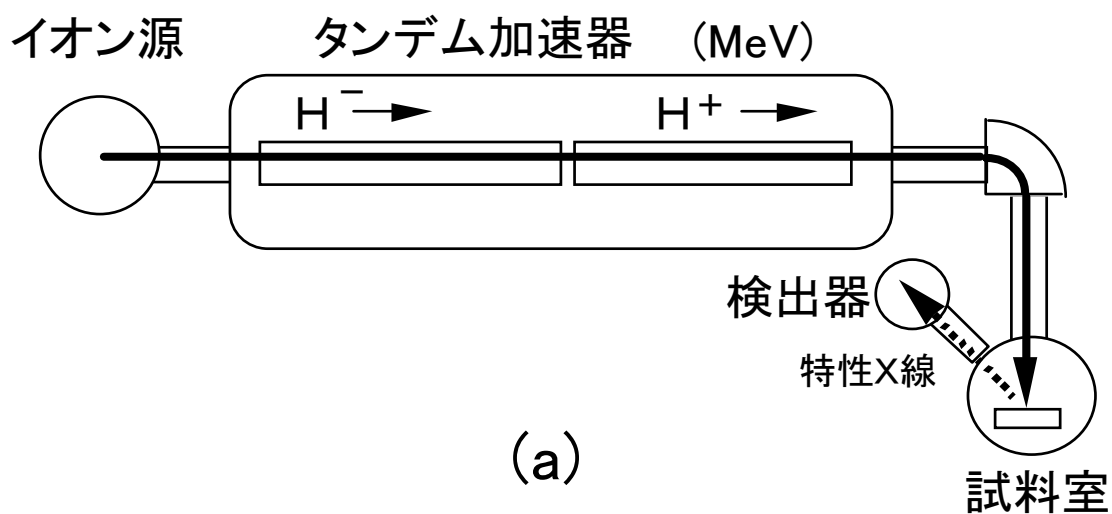


図2 筑波大学加速器センターのマイクロPIXE装置(a)と測定系(b)の概略図

強烈な緑色の蛍光を発生し、その発光部分のサイズはビーム直径とほぼ同じであることを確認している。また、分析点の確認も同様に光学顕微鏡と CCD カメラを通じたモニターで行われた。データ収集は AD コンバーターを介したマルチチャンネルアナライザーで行われた。

東海事業所の装置では、小型のタンデム加速器で加速した **1.9 MeV** のプロトンビームをスリットと四重極マグネットを用いて $50 \times 50 \sim 500 \times 500 \mu\text{m}$ の大きさに絞って試料に照射した (図 3)。ビームは試料面に対して垂直に入射し、特性 X 線を試料面に対して **45°** の角度で取り出し、**Si(Li)** 半導体検出器で測定した (付-1 図 1、2 を参照)。検出器のエネルギー分解能は、**5.9 keV** で **151 eV** であった。今回の測定対象は、軽元素一重元素と幅広いので、厚さ **60 μm** のマイラー (ポリエチレンテレフタレート) 膜を検出器前面に吸収体として設置した。ビーム電流量は、計数率を考慮して **0.1~3 nA** とした。有効積算電荷はターゲット電流の積算によって測定され、統計的な精度を考慮し、**1.0 ~ 15.0 μC** になるまで測定が行われた。ビームの照射位置と試料上の分析点の確認は専用試料室に備えられた光学顕微鏡と CCD カメラを通じて行われた。データ収集はマルチチャンネルアナライザーで行われた。

試料は、両装置それぞれの専用試料ホルダーに固定され、ターゲット電流測定のために試料表面と積算電流計の導通が確保される形で試料室内に挿入された。試料室内の真空度はほぼ **0.4 μPa** である。

収集された X 線スペクトル中の各元素の X 線ピークは、ガウス型のピーク形状を仮定してフィッティングされ、その面積強度が求められた。ピークフィッティングの際のバックグラウンドの除去は、単一ピークの場合はピークの両裾の基部を結ぶ直線的バックグラウンドを仮定し、複数ピークが重なる場合は複数ピーク基部に山形のバックグラウンドを仮定することで行われた。流体包有物の測定の場合には、流体を含まない空の人工的流体包有物や流体が漏れ出た天然包有物の測定から、山形のバックグラウンドを仮定することでその除去が行われた。複数元素の K_{α} と K_{β} ピークが重なっている場合、予め測定した各元素の K_{α}/K_{β} ピーク比を元にそれぞれのピーク強度を計算した。フィッティングの際の不確定性は、その面積強度に応じており、数万カウントで相対誤差 $\pm 0.3\text{-}1.0\%$ 、数千カウントで $\pm 1.0\text{-}5.0\%$ 、数百カウントで $\pm 5\text{-}10\%$ 、数十カウントで $\pm 10\text{-}20\%$ であった。

2.3 標準試料と検出感度の決定

定量分析では、各元素の検出感度 S_i の決定と検出器のエネルギー校正、そして測定

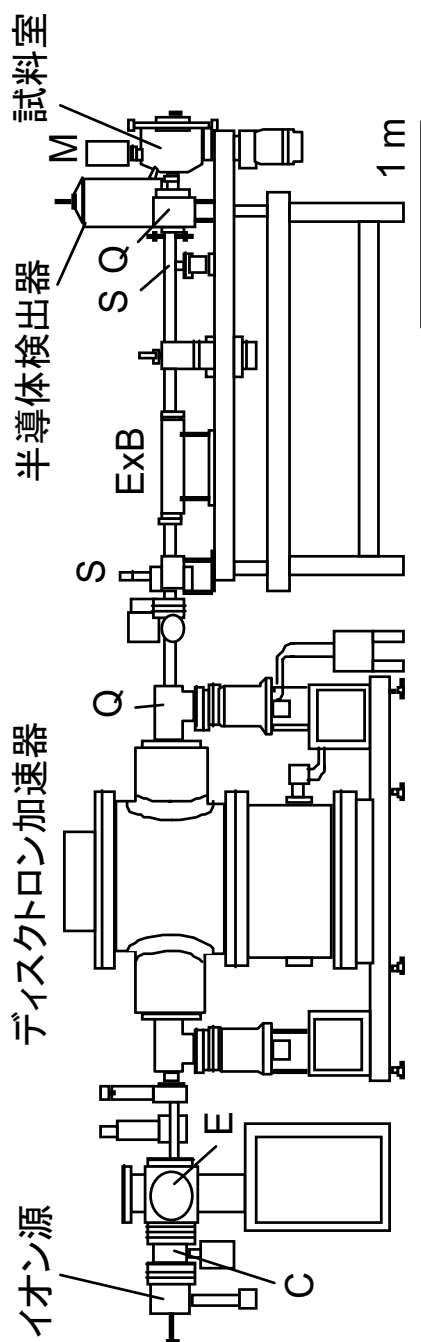


図 3 サイクル機構東海事業所のマイクロ PIXE 装置の概略図
(C : 荷電変換セル、E : アインツェルレンズ、Q 四十極電磁石、S : スリット、
E×B : ウィーンフィルター、M : 長焦点顕微鏡)

系の状態チェックのために、最初に標準物質を測定する。これまで、標準物質としては、エネルギー減衰と自己吸収が無視できるという観点から、多元素標準溶液を薄膜上に滴下・乾燥して作成した「薄膜滴下標準試料」が使用されてきた。しかし、真空試料室内でビームを薄膜滴下標準試料に照射すると、時間と共にヒ素・鉛・ビスマスなどの揮発性元素が失われることが多かった。そこで今回は、これまでの薄膜滴下標準試料以外に、揮発性元素の損失がない固体の標準物質を使用することを試みた。これまで固体の標準物質が使用されなかった理由は、2.1 節で述べた形状補正項、即ち $\sigma_i(x,y,z)$ と $T_i(x,y,z)$ の三重積分が直接解けなかったことによる。

今回の薄膜滴下標準試料は、厚さ $3\mu\text{m}$ のマイラー膜上に SPEX 社製の認証多元素標準溶液 XSTC-535 を $0.2\mu\text{l}$ 滴下し、デシケーター内で1週間乾燥させることで作成した。XSTC-535 は5%硝酸溶液で、Cr, Ni, Fe, Zn, Ga, Ge, Sr, Mo, Ag, Cd, In, Ba の12種の元素を各 1000ppm ずつ含む。この標準溶液は、今回特別にX線分析用として SPEX 社に製作を依頼したもので、各元素濃度がアメリカの NIST の国家標準によって保証されており、正確さとトレーサビリティの上でも信頼性が高い。

薄膜滴下標準試料の殆どは、揮発性元素の損失を防ぐため、乾燥後にその上に厚さ $10\mu\text{m}$ の熔融石英ガラス製のカバーグラス (密度 2.23g/cm^3) を被せ、周囲を樹脂で固定した。このカバーグラスは Si と O 以外の検出可能な全元素が 1ppm 以下であることをレーザーアブレーションマイクロプローブ誘導結合プラズマ質量分析計 (LAM-ICP-MS: Kurosawa et al., 2002) による分析によって確認している。また、XSTC-535 の薄膜滴下標準試料以外に、厚さ $3\mu\text{m}$ のマイラー膜上に SPEX 社製の認証多元素標準溶液 XSTC-530 を $0.2\mu\text{l}$ 滴下した試料も作成した。XSTC-530 は10%硝酸溶液に、Bi, Ce, Eu, Er, Pb, Lu, Tl, Yb の8元素を各 1000ppm ずつ含む。この標準溶液も特注である。

固体の標準物質にはアメリカの NIST (National Institute for Standards and Technology) の標準ガラス物質 SRM-1412 を使用した。SRM-1412 はホウ珪酸ガラス (密度 2.85g/cm^3) でその組成は放射性廃棄物のガラス固化体の組成に類似しており、PIXE で検出可能な元素が、ピーク同士の重なりが少ない組み合わせで含まれているため、検出感度決定に最適な物質である。但し、SRM-1412 は大きさ数 μm の細粒ガラスの焼結体であるため、不均質性の点からビームサイズを広げることが重要である。今回は、 $150\mu\text{m}$ のビーム径で測定を行った。

作成した薄膜滴下標準試料を筑波大学のマイクロ PIXE で測定すると、Cr から Ba までの K-X 線のピークが検出された (図 4)。これらの元素は同じ濃度であるが、4 MeV のプロトンによる測定では原子番号 28 付近の元素の測定強度が最も高く、それより軽

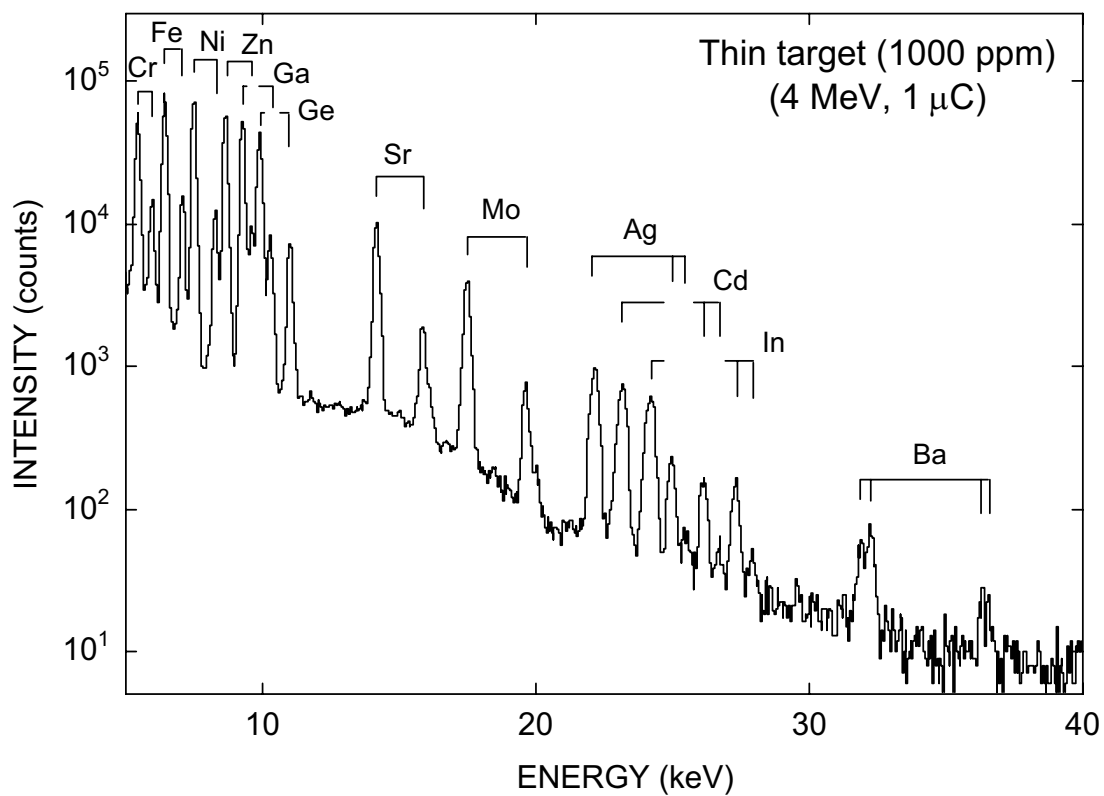


図4 4MeVプロトンによる1000ppmの薄膜標準試料の測定スペクトル

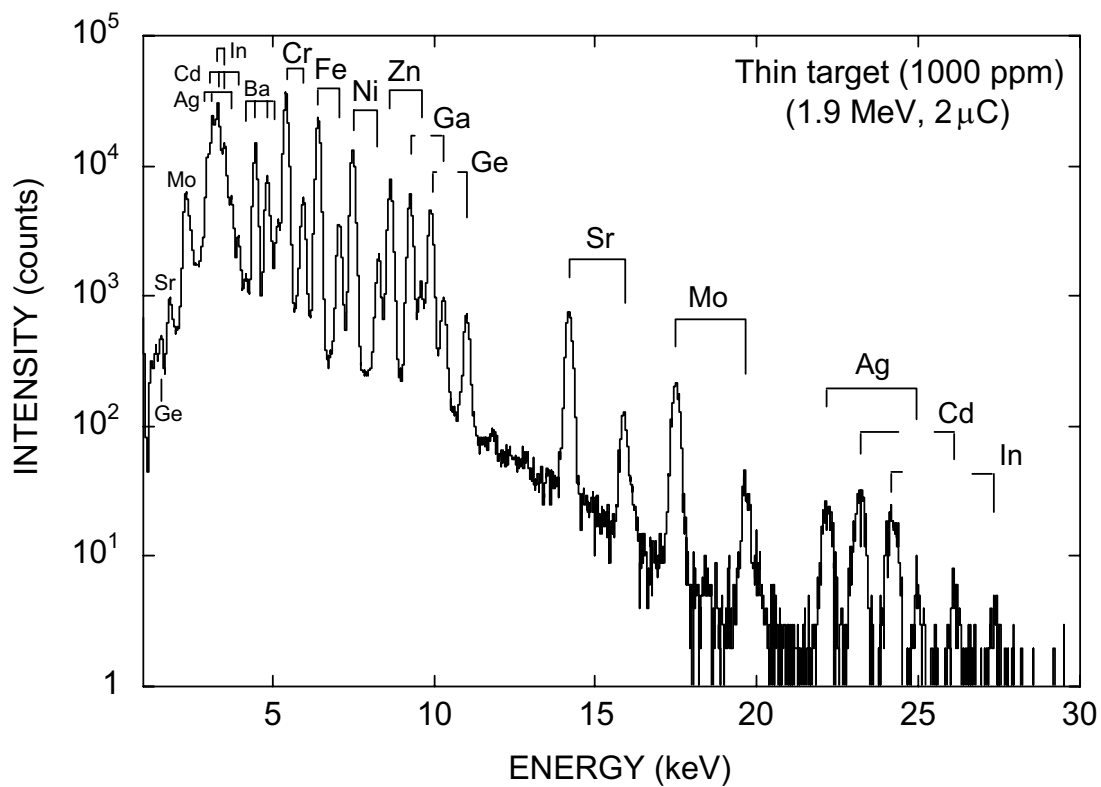


図5 1.9MeVプロトンによる1000ppmの薄膜標準試料の測定スペクトル

いあるいは重い元素の強度は徐々に減少することがわかる。これは、軽い元素からの低エネルギーの X 線が検出器前面のグラファイト吸収体によって吸収されること、重い元素は X 線発生効率が小さく、更に検出器固有の検出効率が高エネルギー側で低いことによっている。

同じ試料を東海事業所の装置で測定した結果を図 5 に示す。Cr から In までの K-X 線と Ge から Ba までの L-X 線のピークが観察された。図 4 と異なっている理由は、使用したプロトンのエネルギーが 1.9 MeV で、エネルギーが低いためにより小さい原子番号の所に最高の検出感度が現れ、また In よりも重元素での K-X 線の発生効率が小さいこと、吸収体の違いによって低エネルギー側の X 線ピークも検出されたことによる。図 6 は、東海事業所の装置で測定した L-X 線用の薄膜滴下標準試料のスペクトルである。各元素の主要な La ピーク以外は、互いに重なっている。また、4 keV 以下の低エネルギー側には Tl, Pb, Bi の M-X 線も認められる。

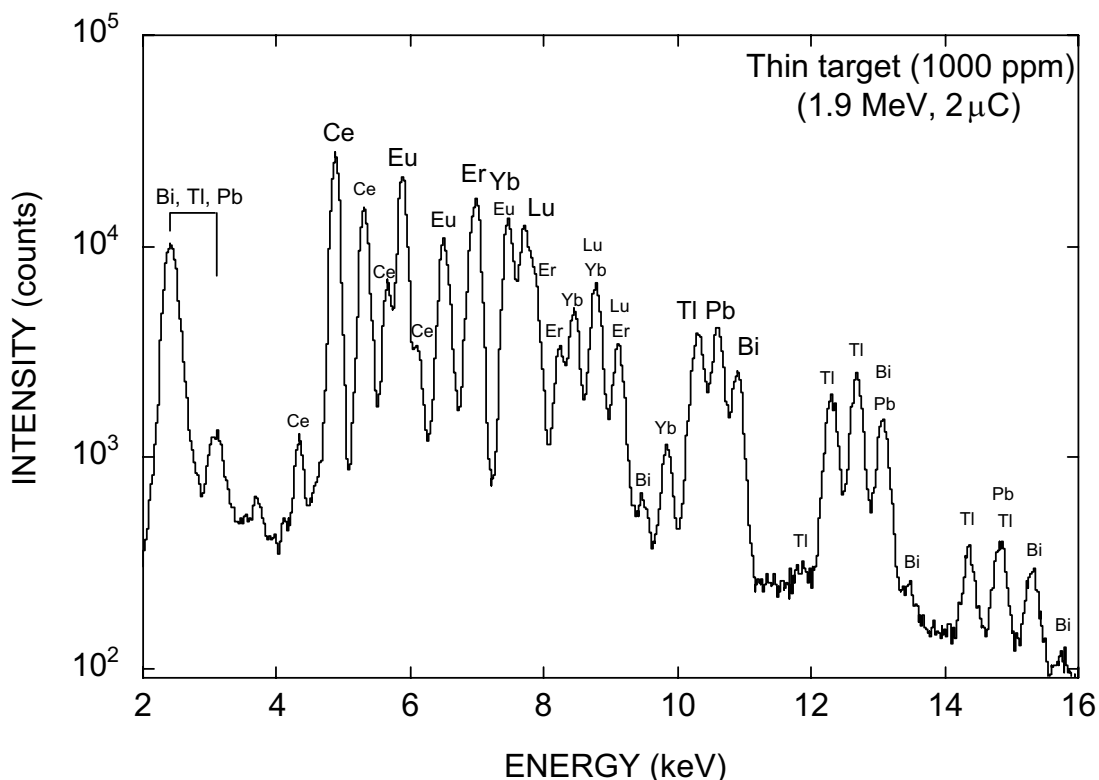


図 6 1.9MeV プロトンによる 1000ppm の L-X 線用薄膜標準試料の測定スペクトル (3keV 以下の Bi,Tl,Pb のピークは M-X 線)

SRM-1412 ガラス試料を筑波大学のマイクロ PIXE で得られた X 線スペクトルを図 7 に示す。Ca から Ba までの K-X 線ピークと Cd, Ba, Pb の L-X 線ピークが検出された。Sr と Cd の K-X 線ピークの中に現れている小さなピークは、Zn ピークのパイルアップピークで、この発生は検出器の X 線補足効率の低下を意味するので、検出感度決定の際にその低下分を補正した。また、同じ試料を東海事業所の装置で測定した結果を図 8 に示す。Mg, Si, Al, K, Ca, Fe, Zn, Sr, Cd の K-X 線ピークと Cd, Ba, Pb の L-X 線ピークが検出された。K, Ca の K-X 線ピークと Cd, Ba の L-X 線ピークの一部は重なっている。検出されたピークが図 7 より多いのは (Mg, Si, Al の K-X 線、Sr, Cd の L-X 線)、1.9 MeV プロトンでの測定の方が低エネルギー側での検出感度が高いためである。

これらの試料のスペクトルから得られた X 線強度を元に、検出感度を計算した。薄膜滴下標準試料では、カバーガラスでのプロトンビームの減衰と発生 X 線の吸収の効果を補正し、SRM-1412 ガラス試料では、パイルアップと形状補正項を計算により補正した。

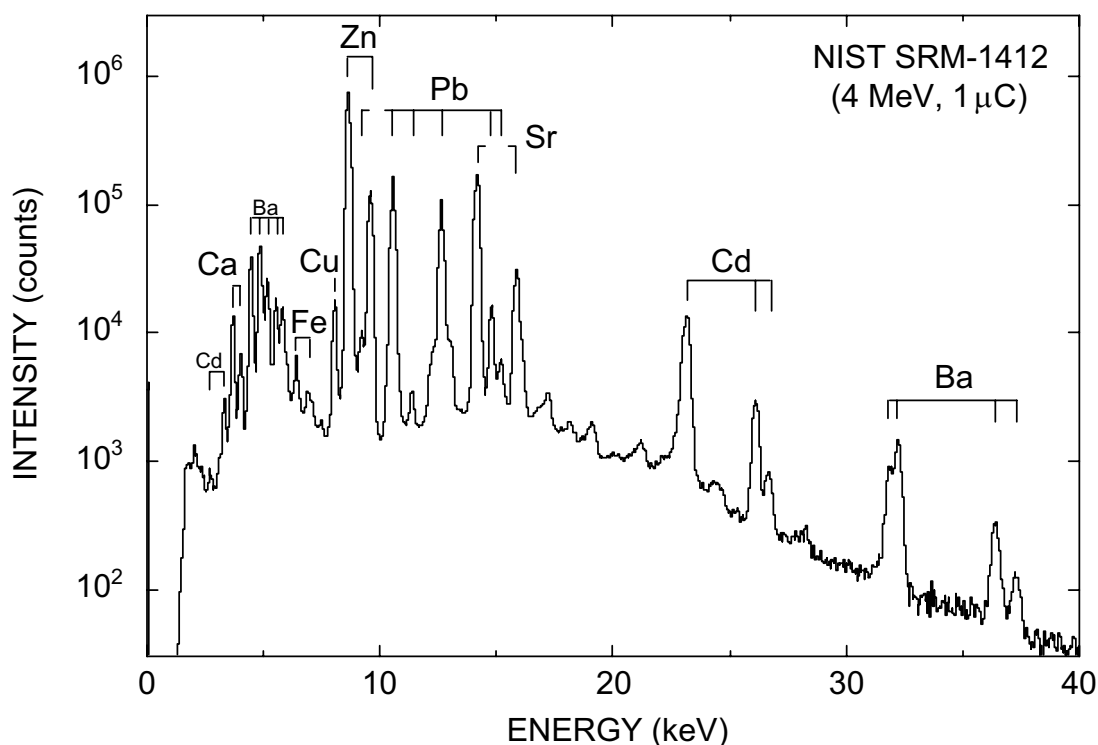


図 7 4MeV プロトンによる NIST SRM-1412 標準ガラス試料の測定スペクトル

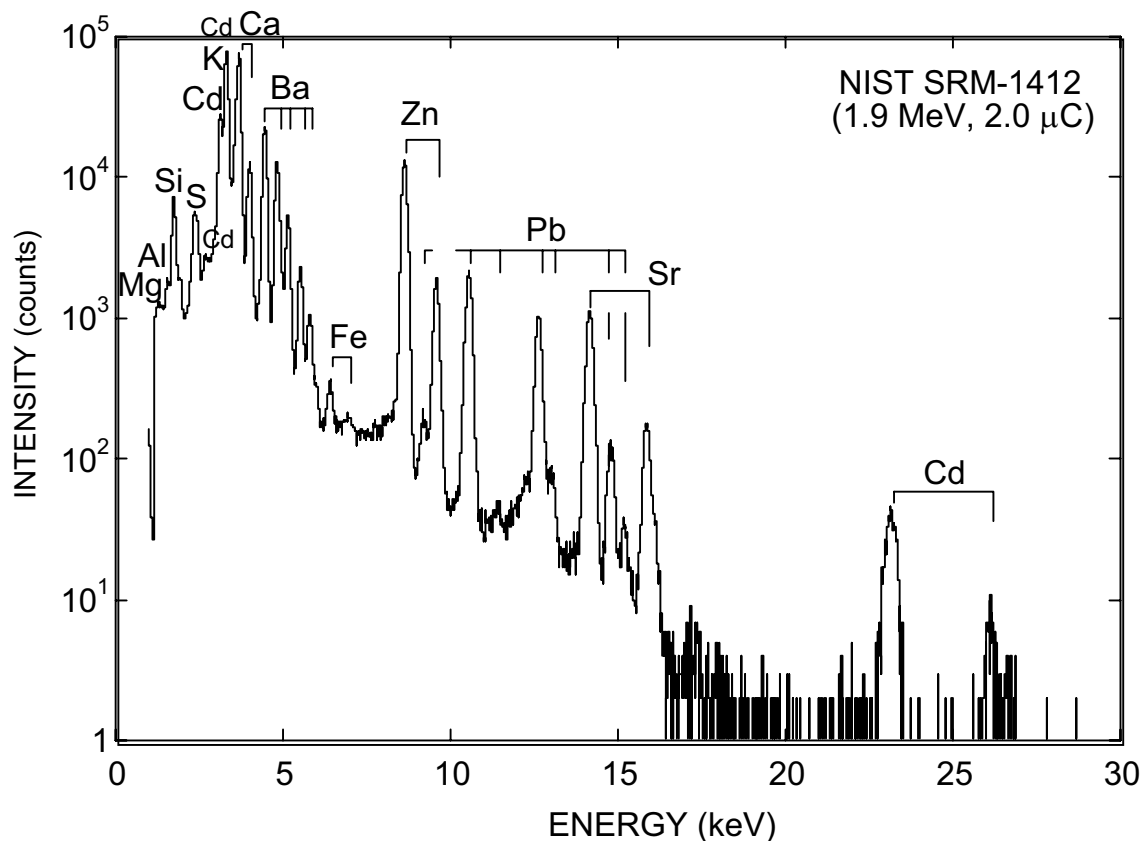


図8 1.9MeVプロトンによる NIST SRM-1412 標準ガラス試料の測定スペクトル

4 MeV プロトンでの複数回測定によって、薄膜滴下標準試料と SRM-1412 ガラス試料から得られた検出感度を図 9 に示す。白四角は薄膜試料から得られた検出感度、黒丸はガラス試料から得られた検出感度である。両者のエラーバーは複数回測定での標準偏差 (1σ) で、薄膜試料では相対標準偏差で 20-30% (平均)、ガラス試料では 3% (平均) である。揮発性元素の Cd は薄膜試料の方が低い値をとるが、それ以外では両者は誤差範囲で一致している。この揮発性元素の低い値はビーム照射での損失によると考えられるので、この結果は、SRM-1412 ガラス試料によっても検出感度が決定できることを示す。このことは、2.1節の (1) 式の形状補正項が十分な精度で計算可能なことも示唆する。また、SRM-1412 ガラスから得られた検出感度の複数回測定での相対標準偏差 (1σ) は 3% で、薄膜試料の値よりより小さいことから、直径 $150\mu\text{m}$ の空間分解能ではほぼ均質であること、更には標準ガラスにより決定した測定感度の方がより繰り返し測定での信頼性が高いことを示している。そこで、本研究の定量には、標準ガラス試

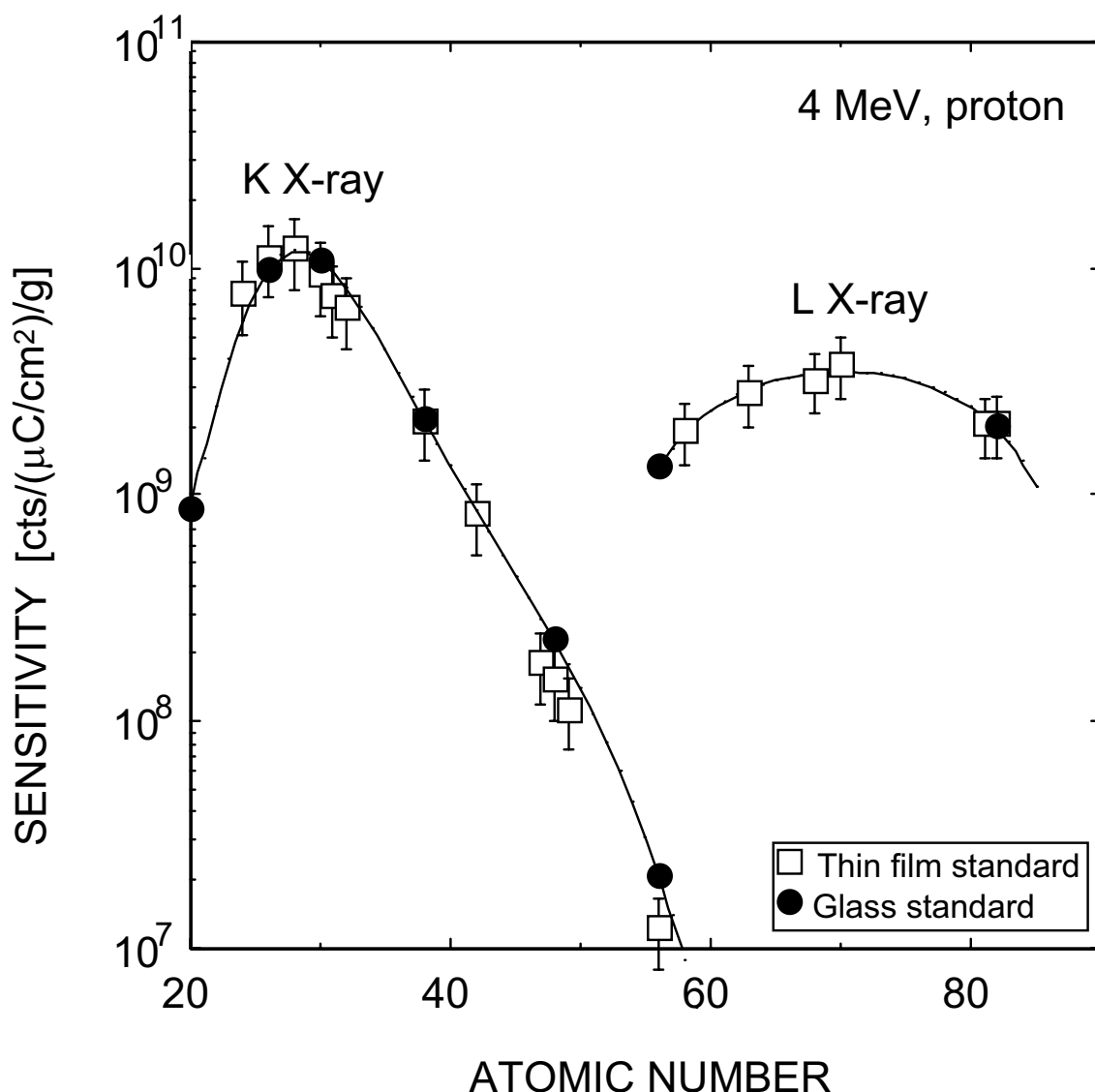


図9 4MeVプロトンでの各元素の検出感度

料による測定感度を使用した。測定した以外の元素の検出感度については、図9の曲線を原子番号の関数としてフィッティングして検出感度曲線（図中の曲線）を求めた。

図10は、1.9 MeVプロトンでの薄膜滴下標準試料とSRM-1412ガラス試料の測定により得られた検出感度である。白四角は薄膜試料、黒丸はガラス試料の値で、Cdを除けば、ここでも両者は誤差範囲内で一致している。そこで、東海事業所でも、ガラス試料で得られた検出感度を原子番号の関数としてフィッティングし、計算された感度曲線

(図中の曲線) の値を各元素での検出感度とした。図 9 と比較すると、K-X 線の測定では、4 MeV の時には原子番号 28 に最高の検出感度を示す位置があるのに対し (図 9)、1.9 MeV では原子番号 20 付近である (図 10)。L-X 線の測定では、4 MeV の時には原子番号 70 付近で最高の感度を示すのに対し、1.9 MeV では原子番号 50 付近である。

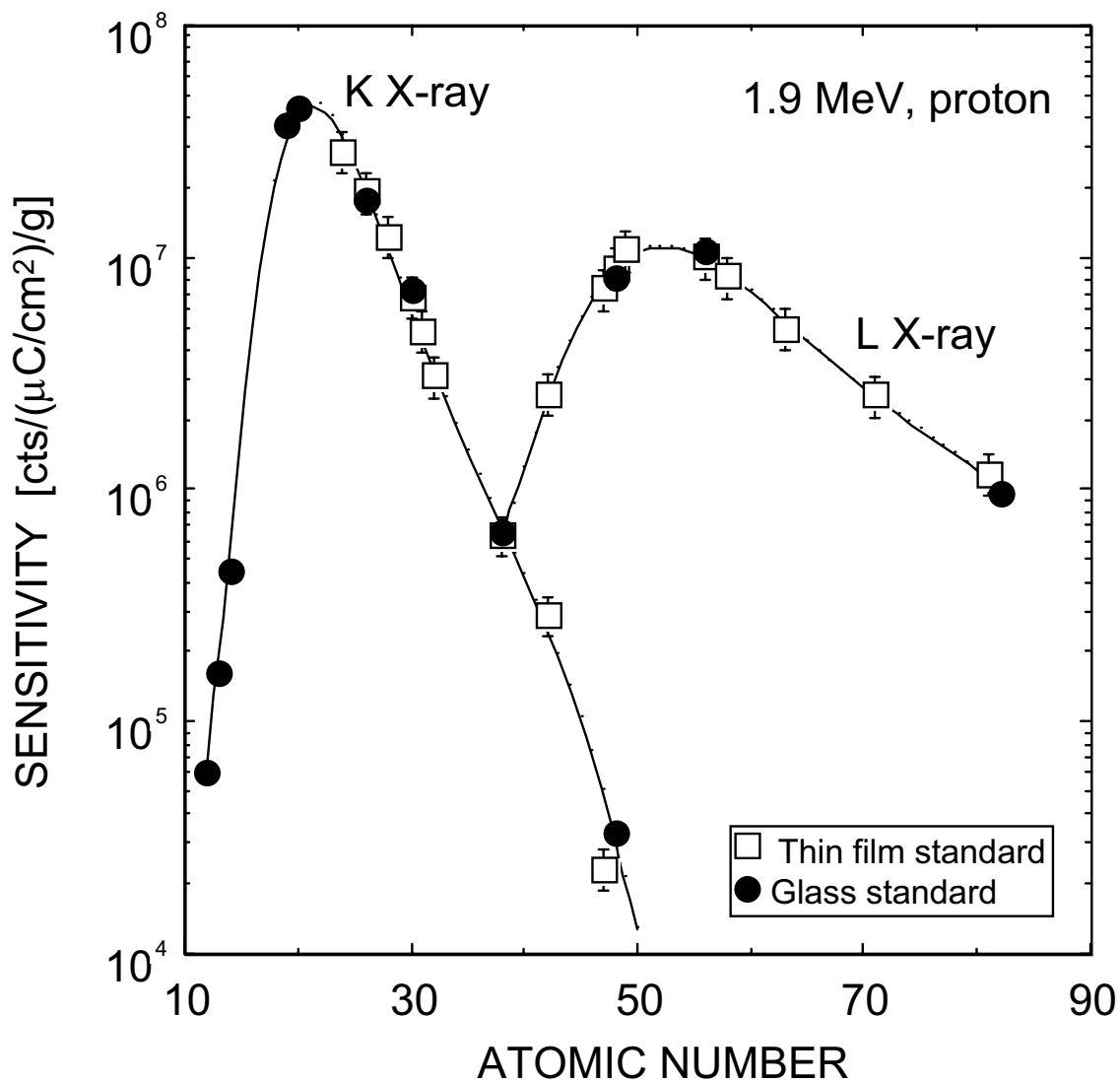


図 10 1.9MeV プロトンでの各元素の検出感度

2.4 固体試料分析での検出限界

微量元素分析では、検出限界の値も重要である。検出限界は、その測定系で検出できる元素濃度の上限または下限で、ここではその下限を指す。検出限界は、ある元素ピークでのバックグラウンドと検出感度によって決まり、通常、バックグラウンド強度の標準偏差の3倍 (3σ) に相当する濃度である。概算値は理論的に計算できるが、測定系に内在する誤差も含めた実質的な検出限界は、試料の実測値から求められる。

ここでは、東海事業所での SRM-1412 ガラス試料の測定結果を元に、1.9 MeV プロトンを 2.0 μC 照射した際の検出限界を示す (図 11)。

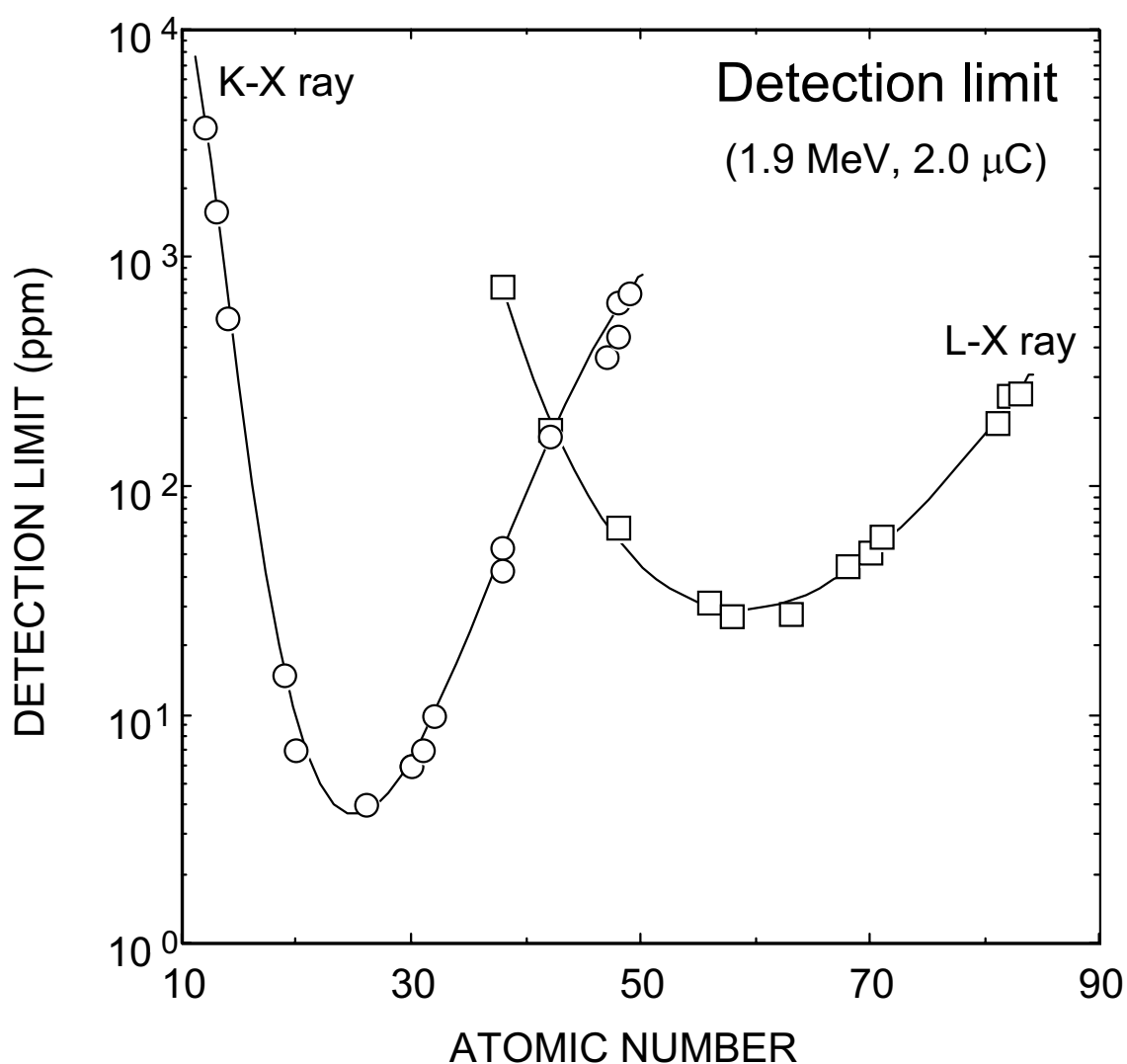


図 11 1.9MeV プロトンによる固体試料中の元素の検出限界
(Kurosawa et al.(2003c)より)

この結果から、1.9 MeV プロトンでの固体試料分析の検出限界は、K-X 線の測定では原子番号 20-30 の元素で数 ppm、L-X 線の測定では原子番号 56-83 の元素で数 10 ppm であることが分かる。検出限界と原子番号との関係が下に凸の曲線の形状になるのは、軽元素からの X 線が試料による自己吸収の影響をより多く受け、重元素では原子番号が大きいほど X 線発生効率が低下するためである。検出限界は積算電荷に比例するので、より大きな積算電荷での分析によって検出限界は更に良くなる。また、バックグラウンド強度はマトリックスの種類によって変動するため、測定試料の種類によって検出限界も多少上下することになる。

2.5 固体中での X 線発生と分析の空間分解能

マイクロ PIXE で酸化物や珪酸塩を分析する場合、50~100 μm の厚さの試料が必要となる。これは、プロトン他の分析手法に比べると比較的深部まで浸透してからそのエネルギーを失うためである。図 12 は、SRM-1412 ガラス試料に 1.9 MeV のプロトンが進入した時、そのエネルギー減衰の様子を表面からの深さの関数として示したものである。入射プロトンは、深さ 97 μm の部分で 0.1 MeV のエネルギーまで低下し、これより深部で急激にエネルギーを失って停止する。エネルギーが 0.1 MeV になると、K-X 線の発生断面積（内殻電離断面積）も極めて小さくなるので、これより深い場所から X 線は事実上発生しない。実際には、マトリックスによる X 線吸収の影響があるので、検出器で観測する X 線は、それよりも更に浅い部分から発生したものとなる。

図 13 は、SRM-1412 ガラス試料を 1.9 MeV のプロトンで測定した場合、発生する特性 X 線量を深さの関数として示したものである。元素によって異なるが、観測される特性 X 線の 90 % が発生する深さは 2~47 μm で、比較的浅い部分からの組成情報を伝えることが分かる。また、多元素同時分析であっても、軽元素は表面付近の情報、重元素は表面から深部までの幅広い組成情報であることが分かる。このように、深さ方向での情報の空間分解能が元素により異なっているので、深さ方向に均質でない試料の分析結果の解釈には注意が必要である。一方、横方向の空間分解能は、ビームが進入に伴って殆ど広がらないため、EPMA のような電子線を用いた分析よりはるかに良い分解能を示す。ちなみに、3 MeV のプロトンを照射する場合、特性 X 線の 90 % が発生する深さは、元素により多少の違いはあるが、 FeNiS_2 で約 27 μm 以下、 FeCr_2O_4 で 22 μm 以下、 SiO_2 で 42 μm 以下、 ZrSiO_4 で 28 μm 以下となっており、試料には最低 50 μm の厚さが必要となる (Campbell et al., 1995)。

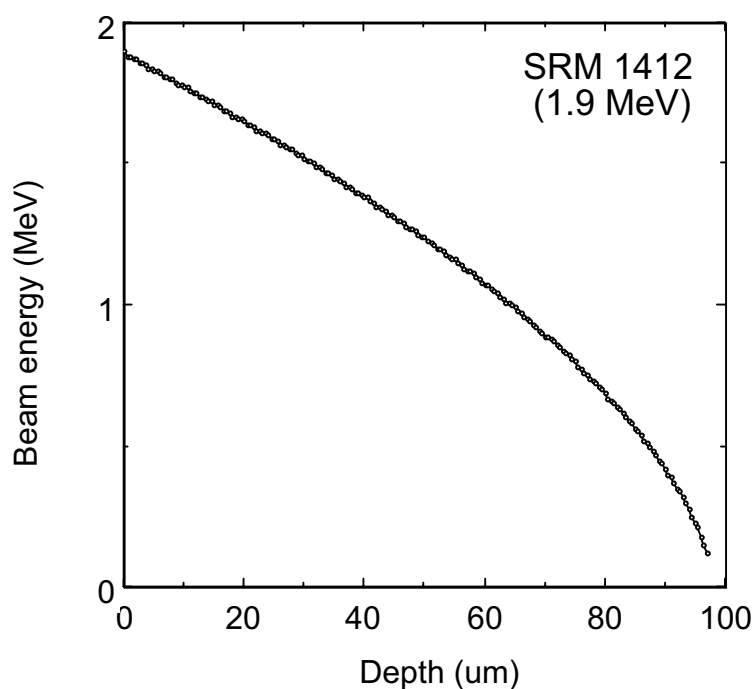


図 12 NIST SRM-1412 標準ガラス試料内部でのプロトンのエネルギー減衰

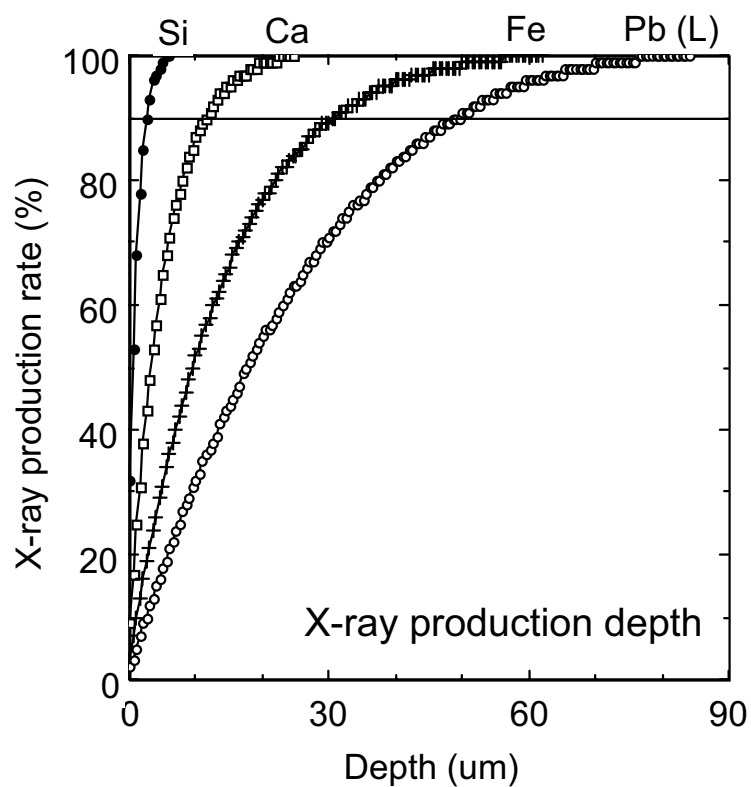


図 13 NIST SRM-1412 標準ガラス試料の深さ方向の X 線発生量

2.6 固体中の微量元素の定量

上述の検出感度を用いて、筑波大学で玄武岩ガラスの微量元素を、東海事業所でサマルスキー石の微量元素の定量を行った。

玄武岩ガラスの分析は、ppm レベルの微量元素定量での正確さを検討するために行われた。使用した玄武岩ガラスは、通産省地質調査所（現 産業技術総合研究所）から頒布されている標準岩石粉末試料 JB-1a を白金チューブに封入して高周波で急速溶解し、その後、急冷する事で作成された (Kurosawa et al., 1999)。作成されたガラスは大きさ 3 mm 程で、光学顕微鏡観察により不均質性がないことを確認後、樹脂に固定して表面研磨を施し、表面に炭素蒸着を行った。また、マイクロ PIXE での測定の前に、EPMA で主成分分析を行い、組成不均質性がないこと及びその組成が地質調査所の推奨値 (Imai et al., 1995) と一致することを確認した。この情報を用いて、試料の阻止能と X 線の自己吸収を計算した。

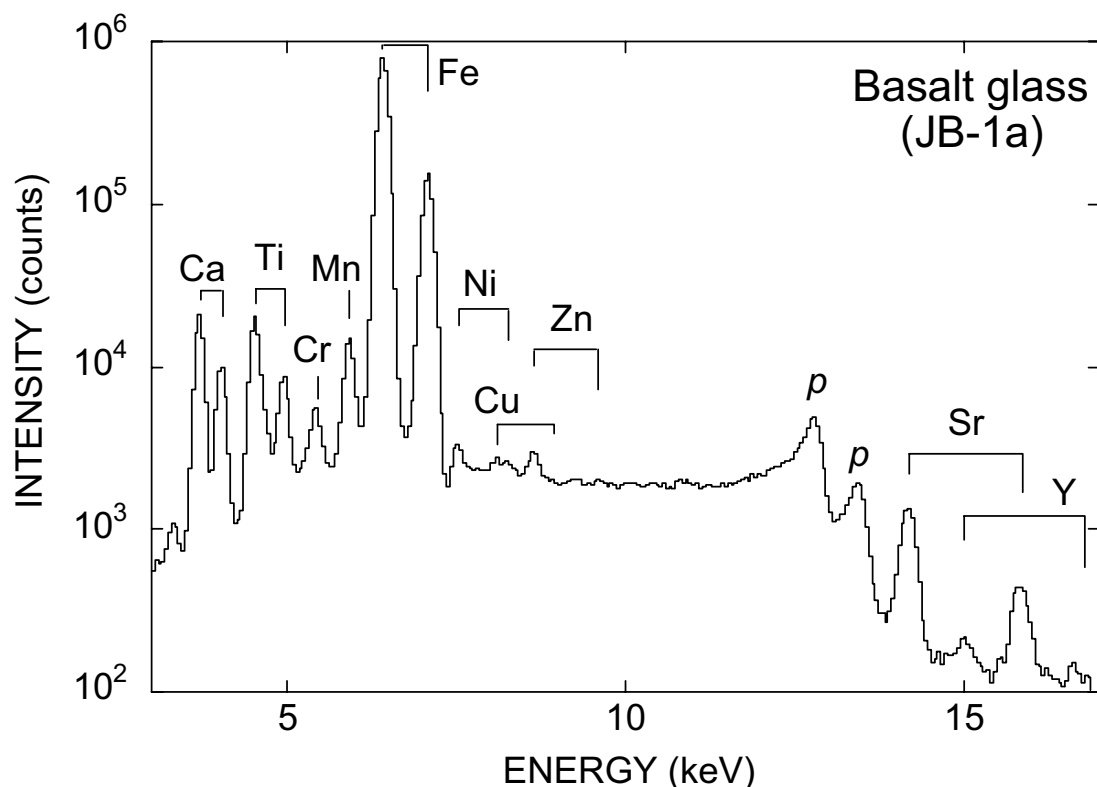


図 14 玄武岩ガラスの測定スペクトル

PIXEによる測定では、Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Y の K-X線ピーク以外に、Fe のパイルアップピーク（図中の p で示されたピーク）も観察された（図 14）。このピークは、多数の X線信号が同時に検出器に入る時に生じるもので、それらが生じると検出器のデッドタイムが長くなるため、各 X線ピークの実質計測時間が短くなる。そのため、積算電荷量から推定される X線量よりも、観測強度が相対的に低くなる。但し、この X線強度の低下はどの元素ピークに対しても同じ割合で起こるので、今回の定量では、パイルアップ生成による減少分を本来の Fe 濃度（EPMA による値）と PIXE により定量された Fe の値の比から割り出し、その減少分を補正することで各元素の濃度を定量した。この定量値は二次蛍光励起の効果も補正してあるが、その値は補正前の値と変わらなかった。ppm レベルでは二次蛍光励起の効果は小さいと考えられる。

補正した定量値を地質調査所の推奨値（Imai et al., 1995）と比較すると、両者はほぼ相対誤差±9%（平均）で一致した（表 1）。Ca, の誤差が大きいが、この原因については今後の検討が必要である。今回の平均誤差は、これまで報告されている PIXE によるガラス中の微量元素分析での誤差とほぼ同じで（e.g., Czamanske et al., 1993; Kurosawa et al., 1999）、微量元素分析としては実用的な正確さに到達していると考えられる。

表 1 PIXE による玄武岩ガラスの分析値

	micro-PIXE		Reference*1	
	concentration (ppm)		concentration (ppm)	rel. dif (%)*2
Ca	51844	± 218	66500	-22
Ti	7435	± 33	7700	-3
Cr	383	± 6	392	-2
Mn	1229	± 9	1150	7
Ni	119	± 4	139	-14
Cu	58	± 4	56.7	3
Zn	84	± 3	82.1	2
Sr	361	± 5	442	-18
Y	23	± 3	24	-5

*1: Imai et al. (1995).

*2: $(\mu\text{-PIXE value} - \text{EPMA value}) / (\text{EPMA value})$

サマルスキー石は、阿武隈山地の花崗岩ペグマタイト形成に伴う希元素の挙動と放射性鉍物の風化変質に伴うウラン・トリウム・希土類の挙動を検討するため、福島県郡山

市中田町一盃山の花崗岩ペグマタイトから採取された。サマルスキー石は、鉄・チタンを含むニオブ酸塩でウランや希土類を多量に含み、それらの放射能により結晶がメタミクト状態（非晶質）となっている。そのため、高レベル放射性廃棄物ガラスのナチュラルアナログ物質として適当な鉱物である。サマルスキー石試料は大きさ 5 mm 角で、樹脂に固定して表面研磨を施し、炭素蒸着を行った。また、マイクロ PIXE での測定に先立ち、主成分組成を EPMA で決定し、その情報を用いて、試料の阻止能と X 線の自己吸収を計算した。

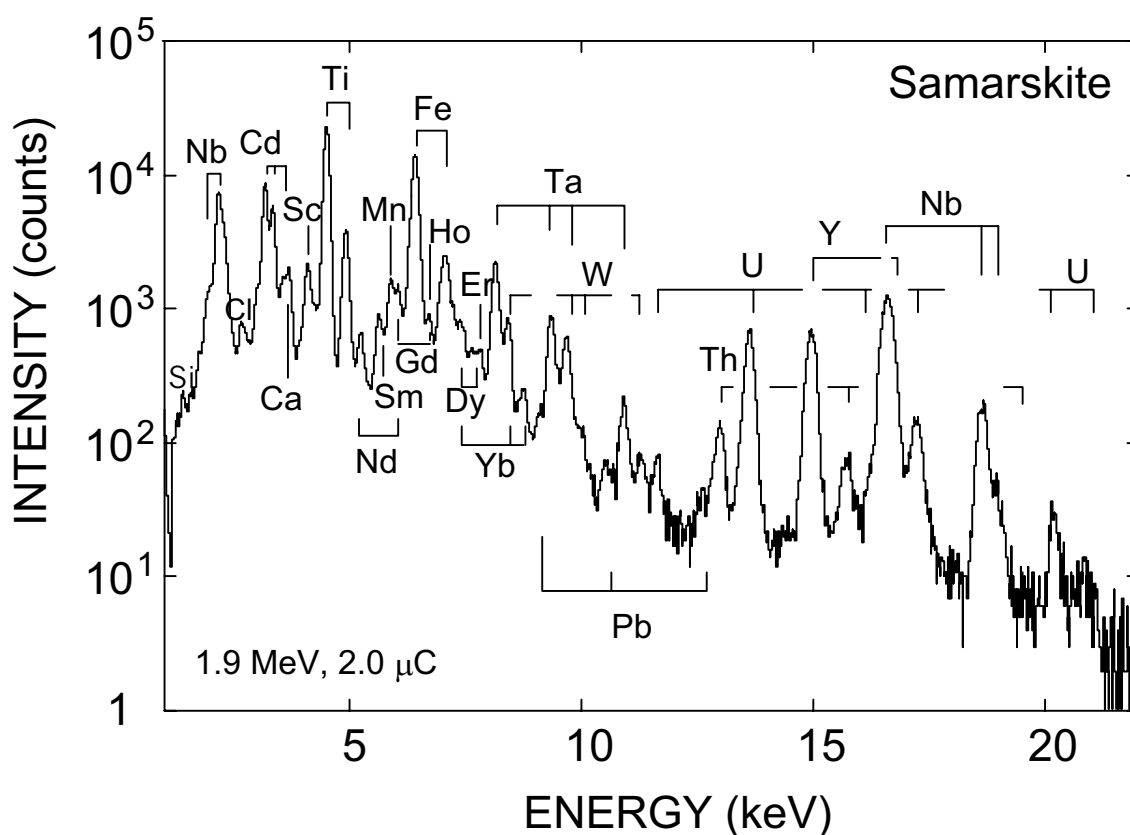


図 15 サマルスキー石の測定スペクトル(Kurowawa et al.(2003c)より)

サマルスキー石の PIXE スペクトルを図 15 に示す。Si, Cl, Ca, Sc, Ti, Mn, Fe, Y, Nb の K-X 線ピークと Nb, Cd, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Ta, W, Pb, Th, U の L-X 線ピークが認められた。このうち、Cd は EPMA では認められなかった元素である。各元素の定量値と EPMA による分析値の比較した結果を表 2 に示した。Pb は $L\alpha$ ピークの

測定強度が十分でないため、定量していない。殆どの重元素の値は、EPMA による値と相対誤差±10%以下で一致している（表2）。今回のように L-X 線を用いた定量は、L-X 線に対する X線発生断面積や質量吸収計数などのデータ表の精度が充分でないため、結果の正確さもそれほど高くないとされていたが、今回は良い一致を示している。一方、一致していない元素（Ti, Mn, Fe, W）は、サマルスキー石の結晶格子中で Cd と置換するものであり、今回の測定点が Cd の多い箇所であったため置換によりそれら元素の濃度が減少し、EPMA による値と異なった可能性がある。また、EPMA では相対的に表面付近の組成情報をもたらすが、PIXE ではやや深い部分からの情報も伝えているので、そのことが影響しているかもしれない。この点については今後別の手法で確認する予定である。

表2 PIXE によるサマルスキー石の分析値*

	micro-PIXE	EPMA	rel. dif (%)**
	concentration (wt.%)	concentration (wt.%)	
Ca	0.14 ± 0.01	0.14 ± 0.06	0
Sc	0.27 ± 0.01	0.29 ± 0.02	-5
Ti	3.36 ± 0.02	4.15 ± 0.24	-19
Mn	0.45 ± 0.01	0.59 ± 0.13	-23
Fe	4.92 ± 0.02	6.35 ± 0.36	-22
Y	7.60 ± 0.12	6.90 ± 0.13	10
Nb	26.89 ± 0.28	24.83 ± 0.18	8
Nd	0.28 ± 0.03	0.30 ± 0.03	-5
Sm	0.51 ± 0.03	0.50 ± 0.03	2
Gd	1.14 ± 0.04	1.24 ± 0.09	-8
Dy	2.05 ± 0.00	1.97 ± 0.04	4
Ho	0.57 ± 0.04	0.61 ± 0.05	-7
Er	1.05 ± 0.07	1.00 ± 0.04	4
Yb	0.95 ± 0.05	0.98 ± 0.03	-3
Ta	6.09 ± 0.09	5.90 ± 0.17	3
W	3.15 ± 0.06	4.14 ± 0.15	-24
Th	1.42 ± 0.08	1.42 ± 0.12	0
U	13.26 ± 0.21	13.81 ± 0.39	-4

*Kurosawa et al. (2003c)のデータから

**(μ-PIXE value – EPMA value)/(EPMA value).

以上の結果から、今回開発した計算法を用いれば、マイクロ PIXE によって固体中の微量元素を相対誤差±10%程度で定量できることが分かった。この誤差はオーストラリアやカナダのグループの分析誤差ともほぼ同じで (Ryan et al., 1990a; Campbell et al., 1993)、微量元素分析としては十分な正確度であると考えられる。また、今回の定量計算法は、実験的に求める検出感度係数と EPMA による主成分情報から計算する形状補正係数を用いた方法で、簡便な割に実用的であると考えられる。

3 PIXE による流体包有物中の微量元素の定量分析の開発

この章では、初めに PIXE による流体包有物中の定量法について概説し、その測定法と測定条件の概略、模擬的流体包有物の作成と測定結果から分析の正確度と検出限界について述べる。

3.1 流体包有物の定量分析の原理

これまで流体包有物分析では、2.1節で触れた形状補正項を、包有物のように限定した形状を持つものに対して適切に計算することができなかった。この計算を簡単にするため、流体包有物が試料中に無限に広がる層状に存在すると仮定し、定量分析が試みられたこともあるが (Zhou et al., 1996; Volfinger et al., 1997; Bureau et al., 2000)、実際の流体包有物は層状ではなく部分的に限定された形状を持つので、正確な定量には有限の形状を考慮して補正を行う必要がある (Ryan et al., 1993)。

そこで、今回は、Ryan et al. (1993)のモデルに Campbell (1995)の手法を組み合わせ、新たな流体包有物定量分析法を開発した。この開発したモデルでは、マトリックスに埋没した流体包有物中の点 (x,y,z) での元素 i の $\sigma_i(x,y,z)$ とそこから発生する元素 i の特性 X 線の $T_i(x,y,z)$ を、微小点 (x,y,z) に到達するまでのビームエネルギーの減衰とマトリックス及び流体によるその X 線の吸収を考慮して計算する (図 16)。この微小点での $\sigma_i(x,y,z)$ と $T_i(x,y,z)$ の積を流体包有物の体積全体にわたって積分すれば、流体包有物全体から放出される元素 i の形状補正項が求められる。実際の定量では、未知試料の流体包有物と同じサイズ・形状・埋没深度・マトリックスのモデル流体包有物を仮定し、その条件での形状補正項を計算する。この形状補正項と上述の検出感度、未知試料の元素 i の測定強度から 2.1節の (1) 式を用いて、未知試料中の元素 i の濃度 C を決定する。

天然の流体包有物は主に負結晶と呼ばれる形をしているので、モデル流体包有物の形状を回転楕円体 (長径 l 、短径 w 、厚みの半分 t) として近似している (図 16)。石英中の流体包有物の負結晶は、Fron del (1962) は形状を様々なバリエーションで分類している。それらを楕円体で近似した場合、体積の推定に対して ± 0.9 – 15.4% の誤差を生じる。流体包有物のモデル計算では、体積推定の誤差と分析結果全体の誤差が正比例しているため、この体積推定の誤差を小さくすることが肝要である。この体積推定の誤差は、楕円体で近似する負結晶のサイズの短径と長径の比に依存しており、今回測定した天然流体包有物はその比が $1 : 1.5$ なので、実質的な体積誤差は ± 0.9 – 3.6% である。この体積誤差は、各元素の分析結果に $\pm 3\%$ 以下の不確定性しか与えないので、今回の

微量元素の定量では殆ど問題とならない。また、後述する模擬的流体包有物はほぼ真球なので、その定量ではモデル流体包有物を球（図 16で、 $l = w = t$ ）として計算した。

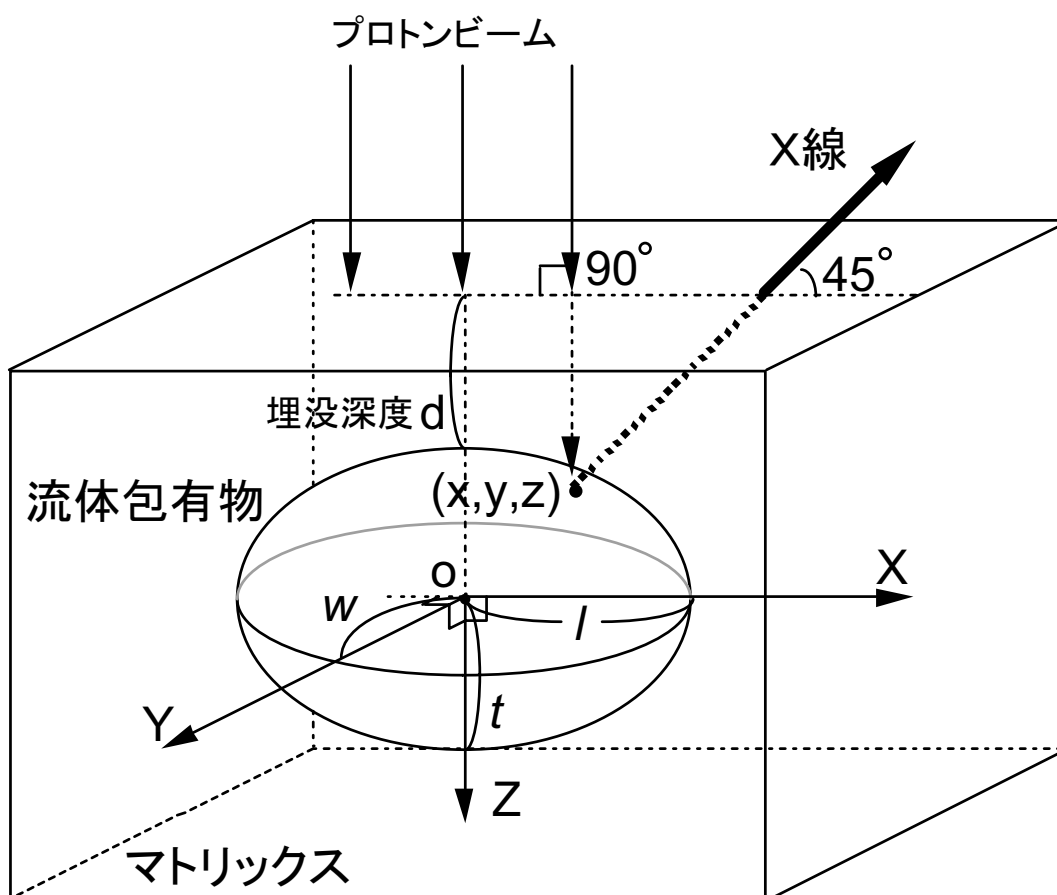


図 16 流体包有物分析の概略図(Kurosawa et al.(2003b)より)

このモデル計算では、包有物のサイズや埋没深度だけでなく、マトリックス及び流体の主成分組成と密度が必要となる。模擬的流体包有物の場合は、3.2節で述べるように人工的に作成したものであるため、全てのパラメータが既知であるが、天然の流体包有物の場合は、多くのパラメータを光学顕微鏡の観察から推定することになる。今回の計算では、均質な流体包有物が、均質マトリックス中に深さ d で埋没しており、そこに試料面に垂直なプロトンビームが入射、試料面から 45° 方向に出た X 線を検出することを仮定した

(図 16)。厳密には、ビーム内部のエネルギー分布も考慮する必要があるが (Ryan et al., 1993)、実際の測定では包有物サイズより少し大きめのビームを照射したので、包有物に照射された部分のビームのエネルギー密度はほぼ一定とみなした。これらの状況下で、ビームの進行方向に Z 軸、その垂直面に X 軸と Y 軸の座標系を設定した(図 16)。ここで重要な点は、同じ深さ z であっても、 x, y が異なれば、ビームがマトリックスと流体を通過した距離が異なり、更に発生 X 線が検出器に到達するまでに通過するマトリックスと流体の距離も異なる。結局、流体包有物分析の $\sigma_i(x, y, z)$ と $T_i(x, y, z)$ の計算で重要点は、流体 (H_2O) とマトリックス (SiO_2) でのプロトンのエネルギー減衰と X 線吸収の違いを座標によって考慮することである。

最初に流体包有物中の点 (x, y, z) での元素 i の X 線発生効率 $\sigma_i(x, y, z)$ の計算を考えてみる。この計算には、まず、流体内部の点 (x, y, z) でのプロトンのエネルギー $E_{p,z,f-i}$ が必要となる。 $E_{p,z,f-i}$ は、4 MeV の入射プロトンが表面から点 (x, y, z) まで進入した際にマトリックス内部を透過した距離 M_p (μm) と流体内部での透過距離 F_p (μm) を用いて以下のように記述できる。

$$E_{p,z,f-i} = 1.6875 \sqrt{1.747 / 1.590} \sqrt{4^{1.590} - 1.590 \times 183.0 \cdot \rho_{SiO_2} \cdot M_p - 1.747 \times 248 \cdot \rho_{H_2O} \cdot F_p} \quad (5)$$

$$F_p = \left| z - \sqrt{t^2 \cdot \left(1 - \frac{x^2}{l^2} - \frac{y^2}{w^2}\right)} \right| \quad (6)$$

$$M_p = \left| t + d - \sqrt{t^2 \cdot \left(1 - \frac{x^2}{l^2} - \frac{y^2}{w^2}\right)} \right| \quad (7)$$

ここで、 ρ_{SiO_2} と ρ_{H_2O} は SiO_2 と H_2O の密度 (g/cm^3) である。 $\sigma_i(x, y, z)$ は、 $E_{p,z,f-i}$ の値と Paul and Sacher (1989) と Cohen and Harrigan, (1985) のデータから計算した。

また、流体包有物中の点 (x, y, z) から発生した元素 i の X 線の吸収 $T_{i,f-i}(x, y, z)$ は、発生した X 線が検出器に到達するまでにマトリックス内部を通過した距離 M_x (μm) と流体を通過した距離 F_x (μm) を用いて以下のように記述できる。

$$T_{i,f-i} = \exp \left\{ - \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{i,\text{SiO}_2} \cdot \rho_{\text{SiO}_2} \cdot M_X - \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{i,\text{H}_2\text{O}} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot F_X \right\} \quad (8)$$

$$F_X = \sqrt{2} \cdot \left| \frac{t^2 wx + l^2 wz + lt \cdot \sqrt{-w^2(x-z)^2 + l^2(w^2 - y^2) + t^2(w^2 - y^2)}}{(l^2 + t^2)w} \right| \quad (9)$$

$$M_X = \sqrt{2} \cdot \left| \frac{l^2 wx(t+d) + t^2 w(t+d-x-z) - lt \cdot \sqrt{-w^2(x-z)^2 + l^2(w^2 - y^2) + t^2(w^2 - y^2)}}{(l^2 + t^2)w} \right| \quad (10)$$

以上の $\sigma_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ と $T_{i,f-i}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ の積に対して三重積分を行うと、流体包有物分析での形状補正項が求められる。ここで、積分を簡単にするために、座標 $(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ を以下のように極座標へ変換した。

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r l \sin\theta \cos\phi \\ r w \sin\theta \sin\phi \\ r t \cos\theta \end{pmatrix} \quad (11)$$

ここで、 r は座標原点から $(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ までの距離、 θ は r と X 軸との間の角度、 ϕ は r と Y 軸との間の角度である。

この座標変換によって、(1)式は、以下のように記述される。

$$F_i = \iiint f(\mathbf{k}) r^2 \, d\rho \, d\theta \, d\phi \quad (12)$$

$$f(\mathbf{k}) = l w t r^2 \sin\theta \exp \left\{ \sum_{n=0}^5 C_n \ln(E_{p,z,f-i})^n - \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{i,\text{SiO}_2} \cdot \rho_{\text{SiO}_2} \cdot M_X - \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{i,\text{H}_2\text{O}} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot F_X \right\} \quad (13)$$

この(12)式を10-point Gauss-Legendreの積分公式を用いて、 $0 \leq r \leq 1$, $0 \leq \theta \leq 1$, $0 \leq \phi \leq 2\pi$ の範囲で数値積分(三重積分)を行った。この方法は、多項式で表現される関数について、幾つかの分点での値とその重み付けから数値積分値を計算するもので、少

ない分点で高精度の値を得ることができる。また、分点座標とその重みは予め決まっているため、計算を簡便にできる。今回は 10 点の分点で計算した。

天然の流体包有物には気泡が認められるが、この気泡については Ryan et al. (1993) のモデルを用いて補正した。この補正は、まず、包有物全体に流体が充填していると仮定して式 (12) の値を計算し、その値から気泡の体積に相当する式 (12) の値を差し引くことで行われる。また、マトリックス中の不純物から発生する X 線については、試料中をビームが円柱状に透過する場合に発生する不純物からの X 線総量を求め、そこから包有物体積分から発生する不純物からの X 線総量を差し引くことで計算した。

模擬的包有物は、ガラス中の気泡に穴を開けて標準溶液で満たすことで作成するため、この包有物は上端部が平滑に削り取られている。この場合の補正は単純に流体の体積から平滑部分の体積を差し引くことで行われた。

3.2 模擬的流体包有物の作成

PIXE では、既に多くの天然流体包有物の定量分析が行われているが、既知濃度の流体包有物を定量して分析精度を検討した例は 1 例しかない。Ryan et al. (1995) は、人工流体包有物の定量により初めて精度の検討を行い、流体中の 0.1wt% 以上の元素に対して相対誤差 $\pm 10-15\%$ の正確度で定量できるとした。しかし、彼らの人工流体包有物試料は、既知元素濃度の溶液の入った熱水合成炉中にヒビのある石英を入れ、ヒビの癒着の際に溶液を包有物として捕獲する形で作成したため、熱水容器からの金属不純物の混入が避けられず、そのため作成した流体包有物中の元素濃度が本当に最初に投入した値と一致するのかが不明であった。また、不純物混入の効果を考慮して高濃度の流体包有物しか作成・検討できなかったが、天然流体包有物の元素濃度は ppm オーダーなので、微量元素分析での精度は不明である。更に、定量精度は元素種（原子番号）に依存する可能性が高いが、精度の検討が 5 種類の元素に限定されているため、全体の誤差の傾向が不明である。これらの問題の解決には、形状既知で含有元素濃度が正確に保証されている流体包有物の作成が必要で、それらの定量によって分析の確度や精度を初めて検討することができる。そこで本研究では、開発した定量分析法の正確さを明らかにする目的で、濃度と形状が既知の流体包有物のアナログ試料を新たに作成することを試みた。

既知形状の模擬的流体包有物は、溶融過程で気泡の入った高純度溶融石英ガラスを準備し、その気泡に多元素標準溶液を充填し、高純度溶融石英ガラス製のカバーガラスを被せて封入することで作成した。これらの高純度溶融石英ガラスは、密度が 2.23g/cm^3

で、LAM-ICP-MS の分析により各元素の不純物濃度が 1ppm 以下であることが確認されている。石英は主要造岩鉱物で、他鉱物に比べ内部流体が漏れにくい性質を持つので流体包有物の保存が良く、そのため石英中の流体包有物は極めて良く研究されている (Roedder, 1984)。従って、熔融石英ガラスを模擬的流体包有物のマトリックスとすることは、流体包有物分析の精度決定に対して实际的である。

その作成法では、最初に熔融石英ガラスをスライドグラス状に加工し、表面を研磨して、スライドグラス表面に気泡の上部が一部露出するようにした。天然の流体包有物の直径は $30\mu\text{m}$ 以下のものが一般的であるが、測定精度を上げるために、半径 $50\mu\text{m}$ から $130\mu\text{m}$ の気泡にマイクロインジェクターを用いて標準溶液を充填した。使用した標準溶液は SPEX 社の認証多元素標準溶液 XSTC-535, XTC-534, XTC-533, XTC-532, XTC-531 の 5 種類で、5% の硝酸溶液に Cr, Ni, Fe, Zn, Ga, Ge, Sr, Mo, Ag, Cd, In, Ba の 12 種の元素が各 1000, 500, 100, 50, 10ppm の 5 種類の濃度で含まれている。充填された標準溶液は微量のため、冷熱光源下の場合でも 5 分程度で蒸発する。そのため、標準溶液の充填後 30 秒以内に、充填した気泡上に厚さ 10 または $20\mu\text{m}$ の熔融石英ガラス製のカバーガラスを被せ、それらをシアノアクリレート系接着剤で素早く接着することで溶液を気泡内に封入した。封入後、光学顕微鏡による観察によって、気泡容積に対する溶液の充填率を決定した。最後に、チャージアップ防止とビームの積算電荷測定のため、表面に炭素蒸着を施した。

この模擬的流体包有物試料は、これまでの人工流体包有物試料に比べて不純物混入の可能性が小さく、マトリックスが高純度石英ガラスである点、認証標準溶液を用いている点で極めて信頼性が高いものとなっている。また、この模擬的流体包有物試料は 10^{-6}torr 程度の真空でも破裂しなかった。今回の方法によって、濃度と形状が既知で、真空およびプロトン照射による温度上昇に強い模擬的流体包有物試料が初めて完成した。

3.3 測定条件とデータ解析

模擬的流体包有物の測定は、筑波大学加速器センターのマイクロ PIXE コースで行われた。測定の際のプロトンエネルギーや検出器の幾何学的配置などは、検出感度決定での測定条件 (2.2節) と同様にした。ビーム径は、流体包有物全体を測定するため、模擬的流体包有物のサイズに近い大きさとした ($50 \times 50 \sim 200 \times 200\mu\text{m}$)。模擬的流体包有物は、ビーム電流量が 0.4nA 以上では破裂するので、それ以下の $0.1 \sim 0.3\text{ nA}$ の電流量で測定した。また、測定での計数統計を稼ぐため、模擬的包有物中の標準溶液濃

度が 1000ppm と 500ppm の場合は $0.5 \mu\text{C}$ の積算電荷になるまで測定を行い、100ppm では $0.75 \mu\text{C}$ 以上、50ppm では $1.5 \mu\text{C}$ 以上、10ppm では $2.0 \mu\text{C}$ 以上の積算電荷になるまで測定を行った。分析に先立ち、SRM-1412 ガラス試料の測定によって各元素の検出感度を決定し、測定系の最適化も同時に図った。

測定された X 線スペクトル中の各元素のピークは、2.2 節と同様に、ガウス型のピークを仮定してフィッティングされ、その面積強度が決定された。その面積強度と式 (1)、(12)、(13) を元に各元素の濃度が決定された。

3.4 模擬的流体包有物の測定と定量計算の信頼度

模擬的流体包有物の測定で得られた X 線スペクトルを図 17 に示す (Kurosawa et al., 2003b)。1000ppm の標準溶液を含む模擬的流体包有物のスペクトルでは、各元素の濃度は同じであるが、主に検出感度の原子番号依存性によってその強度は変化している。

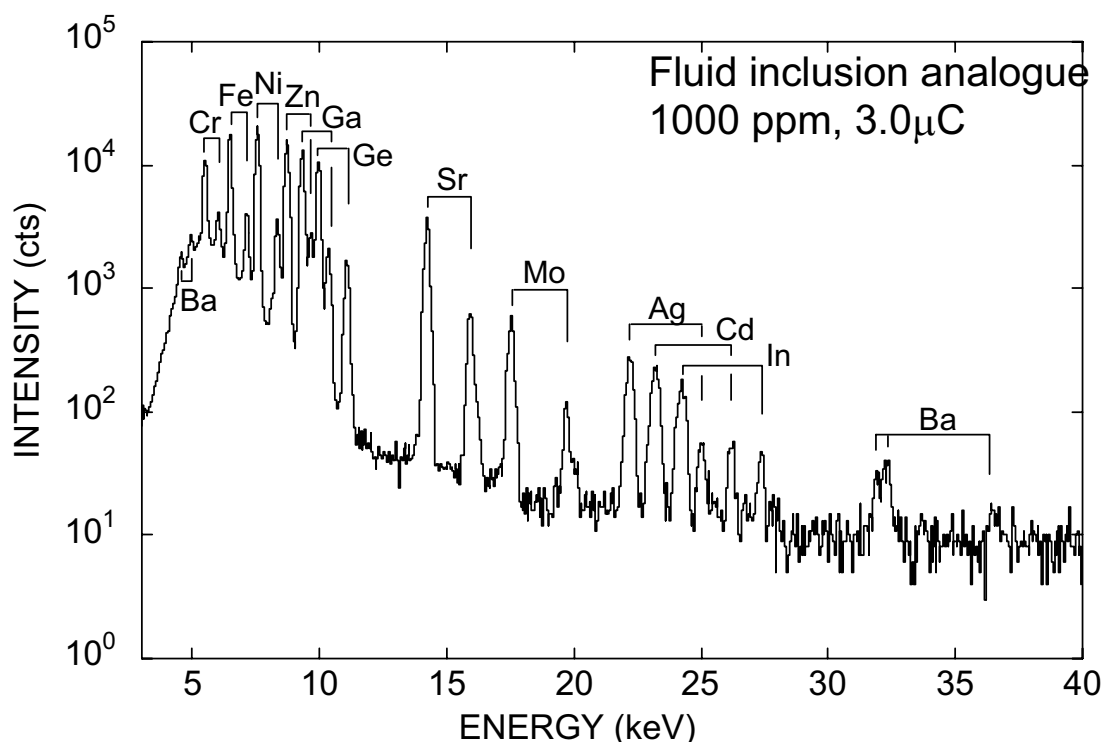


図 17 1000ppm の模擬的流体包有物の測定スペクトル(Kurosawa et al.(2003b)より)

模擬的包有物中の標準溶液濃度が 1000ppm、500ppm、100ppm の場合は Cr から Ba までの全ての元素の K_{α} と K_{β} ピークを検出できたが、10ppm の場合には、検出感度が低いために Ba のピークが検出できないこともあった。また、In は、用いた Si(Li)検出器の結晶近傍に不純物として存在していたため、100ppm 以下の濃度の模擬的包有物では本来の X 線強度よりも測定強度が大きくなることが認められた。この現象は In 以外の元素では観察されず、また、その影響は In の濃度が 500ppm 以上であれば無視できる。

各元素の X 線ピーク強度から計算された濃度と充填した標準溶液の濃度を比較したのが図 18 である (Kurosawa et al., 2003b)。各元素での定量値は、各濃度に対する 3 つの試料の結果の平均値で、エラーバーはその標準偏差 (1σ) である。Cr, Fe, Ni, Zn, Ga, Ge, Sr, Mo, Ag, Cd, In, Ba は全てのプロットがほぼ一対一の直線上に乗っており、エラーバーも小さいため、1000ppm から 10ppm の濃度範囲で正確度・精度の良い定量であることが分かる。

50ppm 以下の In の結果を除くと、今回の定量分析での平均相対誤差は、10ppm～1000ppm の濃度範囲で $\pm 7\%$ であった。この誤差は、Ryan et al. (1995) の高濃度元素 (0.1wt%以上) に対する相対誤差 $\pm 10\text{-}15\%$ よりも小さく、Philippot et al. (1998) による SXRF での流体包有物中の微量元素定量の平均相対誤差 ($\pm 30\%$) よりも小さいことから、今回開発した定量法は、これまでの流体包有物分析法と比較すると正確度が高い分析であることが分かる。このことはまた、今回開発した流体包有物中の元素定量のアルゴリズムが極めて妥当で信頼性が高いものであることを示している。

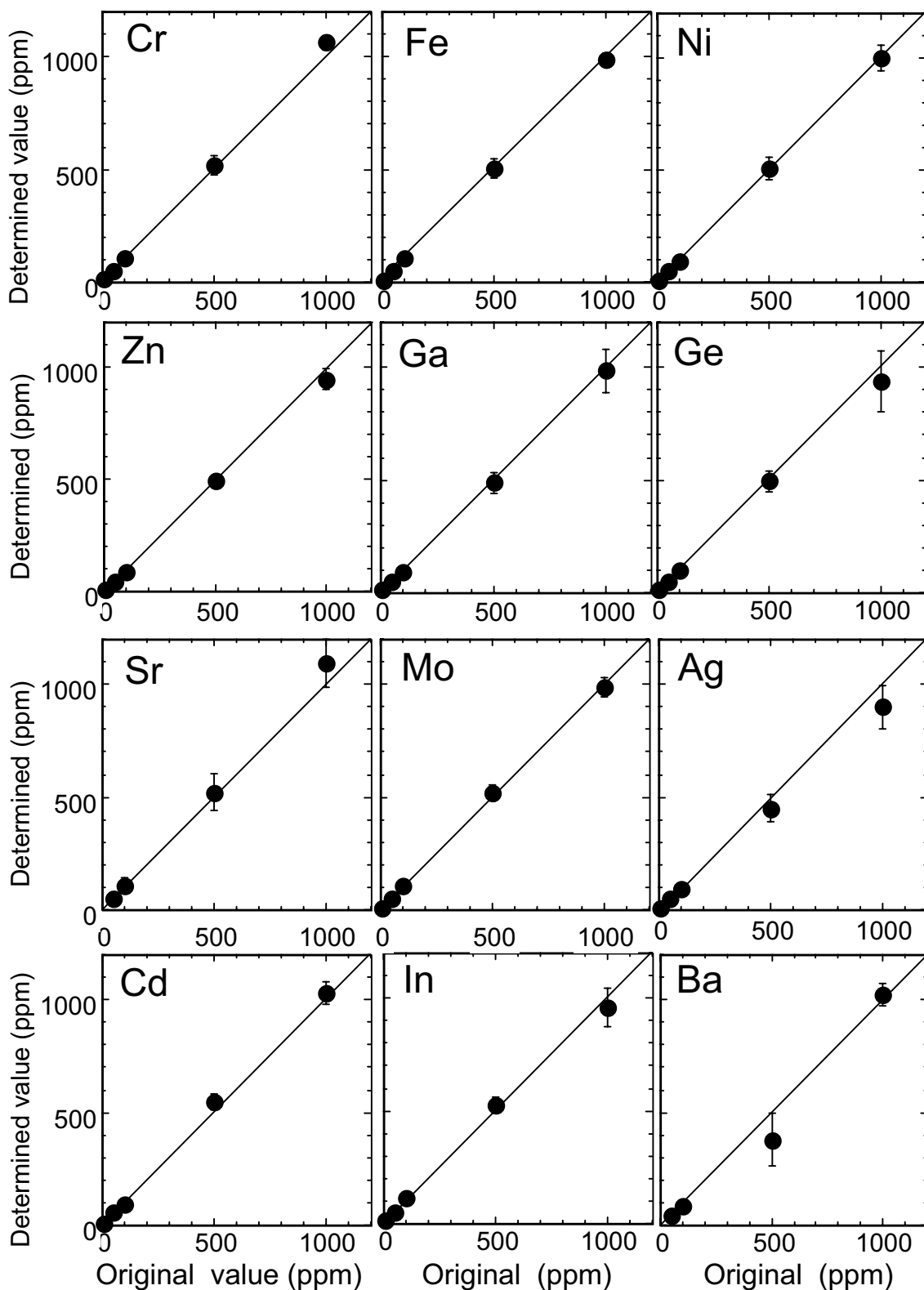


図 18 模擬的流体包有物の定量値と基準値との比較(Kurosawa et al.(2003b)より)

3.5 流体包有物分析の検出限界

流体包有物分析での検出限界は、2.4節のように試料の実測値から求められる。今回は、天然の流体包有物分析を考慮して、各元素ピークでのバックグラウンド強度は天然石英の測定から求めた。流体が完全に漏出した包有物と石英の測定スペクトルは同じで、両者共に元素ピークは認められず、連続X線による山形のバックグラウンドが観察されるだけである。

得られたバックグラウンド強度の標準偏差を $st(Y_{meas})$ とすると、検出限界濃度 C_{limit} は以下のように記述される。

$$C_{limit} = \frac{3 st(Y_{meas}) \sigma_{i,K}}{S_{i,K} \rho B} F_i \quad (14)$$

ここで、検出感度 S_i は検出感度、 σ_i はX線発生断面積、 ρ は試料密度、 F は形状補正項、 B は積算電荷で $1.0 \mu C$ とした。流体包有物中の元素の検出限界濃度は、固体の場合のようにある積算電荷で一定の値をとるのではなく、流体包有物のサイズと埋没深度に応じて変化する。これは、含有する流体量が多い大きな流体包有物では低濃度の元素からも多量のX線が放出されること、マトリックスでの埋没深度が深いとX線の吸収の影響が軽元素に対して強く現れることによる。当然、表面からの埋没深度が浅く、流体包有物半径が大きい場合、検出限界は低くなる。そこで、石英中の埋没深度 $20 \mu m$ 、半径 $30 \mu m$ の流体包有物を $4 MeV$ のプロトンで $1.0 \mu C$ の積算電荷の条件で測定した場合の各元素の検出限界を示す (図 19)。この条件では、原子番号 $25 \leq Z \leq 50$ の元素の検出限界は $4-46 ppm$ であり、天然の石英中の流体包有物分析には十分な検出能力であることが分かる。筑波大学の測定では、検出器前の吸収体として厚さ $1.3 mm$ のグラフィットを用いているが、これをベリリウムとマイラーに交換すると、検出限界は更に向上する。

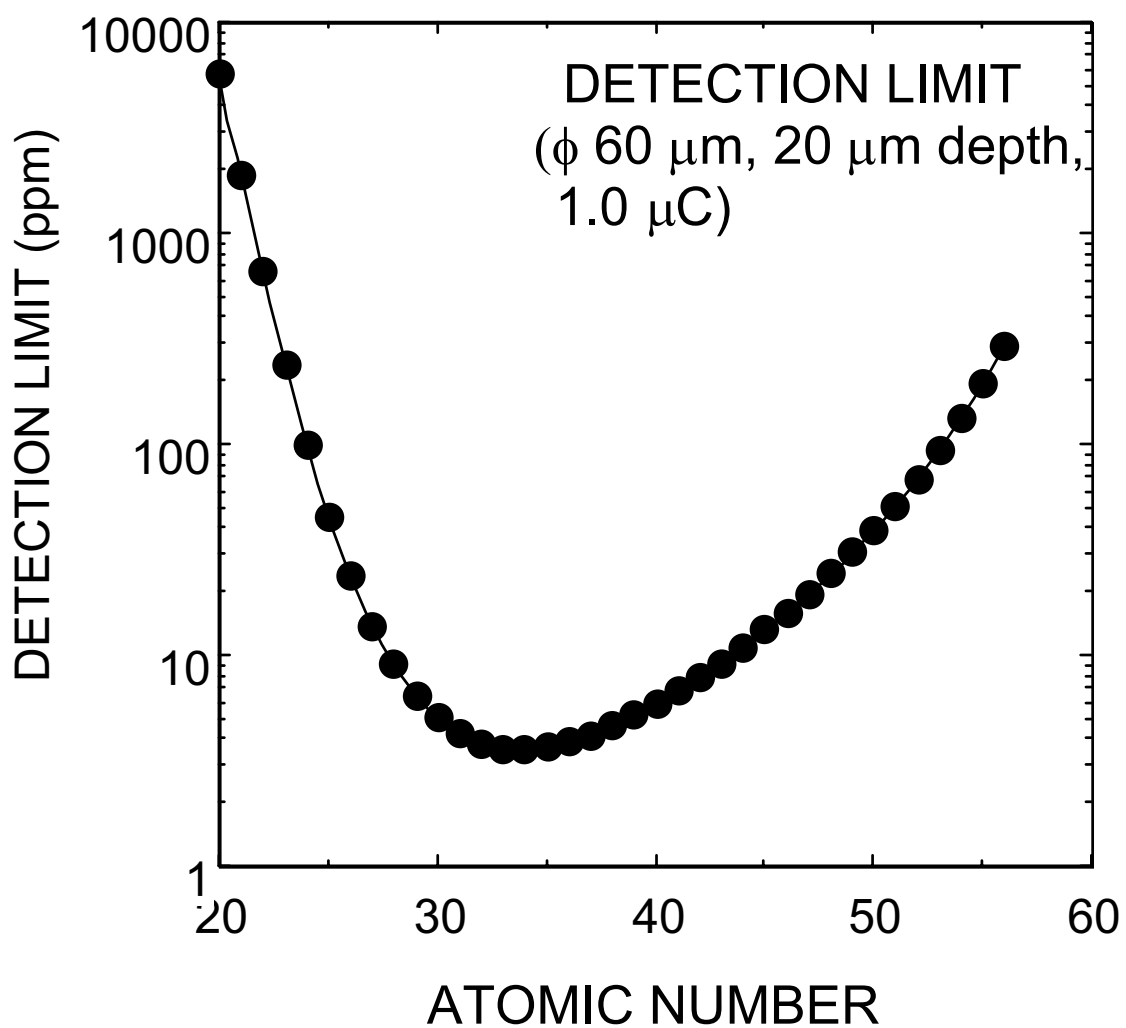


図 19 流体包有物分析での検出限界(Kurosawa et al.(2003b)より)

4 PIXE による熱水石英脈中の流体包有物中の分析

4.1 花崗岩体に伴う熱水流体と地層処分研究での重要性

本研究では、花崗岩体形成に伴い放出される流体の化学組成を検討するため、開発した流体包有物定量法を用いて、花崗岩に関連する石英脈の流体包有物分析を行った。花崗岩起源流体は、熱水性金属鉱床・スカルン鉱床・斑岩銅鉱床など有用元素の濃集に密接であるため、地殻内部での流体移動に伴う有用元素の挙動を考える上で極めて重要である。

また、花崗岩体の鉱物中に流体包有物として捕獲された流体は、その後の地殻内部応力により花崗岩が破壊される過程で鉱物内部から少しずつ漏出していき、地表水と混合することで花崗岩体付近の地下水組成を支配している可能性が高い。この場合、流体包有物組成が通常の水に近ければ良いが、高濃度塩水や炭酸水であったり、地層処分場に悪影響を与えるような元素を多量に含む場合は注意が必要である。例えば、高濃度の塩水や炭酸水・アルカリ元素は処分場のコンクリート建造物に影響を与える、多量のアルカリ元素は緩衝材として使用する粘土（ベントナイト）の安定領域を狭めてゼオライトに変化させる、放射性でない天然のセシウムが多量にベントナイトに吸着されると、本来吸着するはずの放射性セシウムの補足効率を低下させる、などの影響が考えられる。実際、スウェーデン、フィンランド、カナダの花崗岩体の地層処分場候補地では、花崗岩体内部から高濃度塩水が湧出し、それらの起源は花崗岩中の流体包有物ないし過去の熱水流体であると推定されている（Nordstrom et al., 1989; Gascoyne et al., 1992; Pitkänen et al., 1992, 1994, 1996）。従って、花崗岩体付近に処分場候補地を検討する場合、花崗岩体中の流体包有物の組成を調査すれば、そこが適切な候補地であるかを考える指標の1つになり、また、適切な混合モデルを設定すれば、処分場地下を将来通過する流体の組成を予測することも可能になる。これらは、PIXE による流体包有物の組成分析法が地質学だけでなく、地層処分研究においても今後、重要技術になる可能性を示している。

そこで、ここでは、天然の流体包有物測定の際に生じる固有の分析誤差の問題を議論した後、花崗岩体に関連した石英脈中の流体包有物の分析結果について示すことにする。

4.2 流体包有物試料と測定条件

測定試料には、長野県南佐久郡川上村川端下の熱水性石英脈中の自形石英を使用した。また、比較のため、長崎県下県郡巖原町対州鉱山億富鉱脈の不毛石英帯の石英も試料と

して使用した。

川端下の石英脈は、甲府花崗岩体から 800m 離れた堆積岩（ホルンフェルス）中に貫入しており、基本的に単純石英脈であるが、部分的には周囲の石灰質堆積岩との反応による小さなスカルン部分も存在する。石英脈から約 300m 離れた地点には、花崗岩の貫入に伴う熱水流体により生じた「スカルンを伴う銅・鉄鉱床」が存在し、石英脈も同時期に花崗岩からの熱水流体により生じたと考えられている。そのため、この石英脈中の流体包有物は、花崗岩体からの熱水の挙動と金属鉱床の関係を議論するのに最適の試料である。測定用の流体包有物を含む石英試料は、長さ 5cm の乳白色の石英単結晶で、成長末期に微小な緑泥石を固相包有物として取り込んでいる。この自形石英を厚さ約 150 μm で c 軸に平行にスライスして両面を研磨し、表面に炭素蒸着を施した。

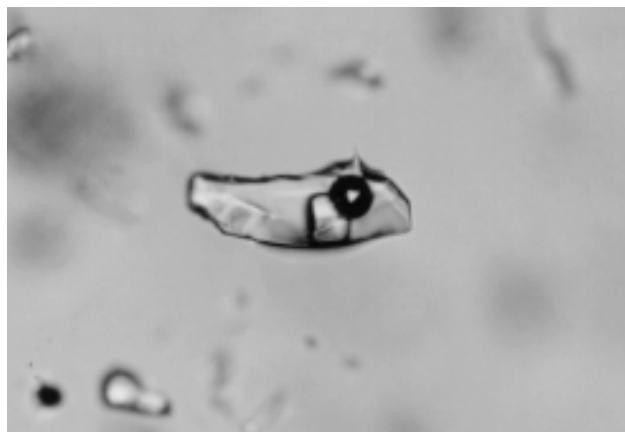


図 20 長野県川端下産石英の流体包有物の顕微鏡写真

この石英試料中には、石英形成時に初生的に形成されたと考えられる孤立巨大流体包有物と、石英形成後にできた割れ目が癒着して同時形成された複数個の二次流体包有物の列が多数含まれている。これらの流体包有物は、小さいもので長径 10 μm × 短径 6 μm × 深さ方向半径 6 μm 、大きいもので長径 50 μm × 短径 20 μm × 深さ方向半径 20 μm のサイズで、いずれも負結晶の形状を示し、内部に気泡と NaCl の娘結晶を含んでいる（図 20）。図 20 の流体包有物は、長さ 100 μm である。このように NaCl 結晶を含む巨大流体包有物が多数存在している試料の報告は、日本列島では今回が初めてである。NaCl 結晶を含む包有物の均質化温度は 272-406°C、加熱過程で最初に NaCl 結晶が溶解し、次に気泡が消失して均質化した。塩濃度は全て約 30%であった。この試料

にはごく僅かに、気体に富み、NaCl 結晶を含まない二次流体包有物も存在した。その均質化温度はほぼ 360℃であった。以上の流体包有物を測定対象とした。

長崎県対州鉱山は花崗岩体近傍に位置する日本有数の熱水性の鉛・亜鉛鉱山である。この地域は地質学的条件が単純なため、花崗岩流体と鉱床との関係が議論しやすいこと、亜鉛鉱石にカドミウムが多量に含まれているため、揮発性の重元素の挙動を研究できるという特徴がある。対州鉱山億富脈は、数ある鉱脈の中でも花崗岩体の最も近くに位置する脈で、鉱脈下部に石英に富む部分（石英帯）がある(上原, 1959)。石英帯の脈石石英は乳白色の多結晶石英で、少量の緑泥石を固相包有物として含む以外は他鉱物を伴わない。この石英を厚さ約 150 μm にスライスして両面研磨し、表面に炭素蒸着を施した。

この石英中の流体包有物は殆どが二次流体包有物で、サイズは小さいもので長径 12.5 μm × 短径 10 μm × 深さ方向半径 10 μm 、大きいもので長径 25 μm × 短径 25 μm × 深さ方向半径 25 μm 、いずれも負結晶ないし涙型の形状を示し、内部に気泡と NaCl の娘結晶を伴う多相包有物と液体と気泡のみの二相包有物の 2 種類が存在する (図 21)。図 21 の多相包有物の長さは 100 μm である。このような多相包有物の塩濃度は約 30% である (Imai et al., 1971)。今回は、これらの包有物を測定対象とした。

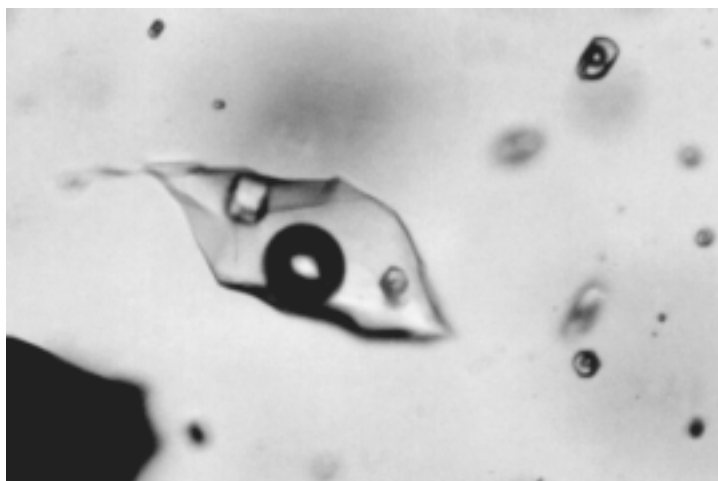


図 21 長崎県対州鉱山石英の流体包有物の顕微鏡写真

これら試料の測定は、筑波大学加速器センターのマイクロ PIXE コースで行った。測定の際のプロトンのエネルギーや幾何学的配置などは検出感度測定時の条件 (3.3節) と同様にした。プロトンのビーム径は、流体包有物全体をカバーするように流体包有物の

大きさに近いビームサイズにした。プロトンビームの電流値は、埋没深度が 10 μm 以下の場合を除いて、模擬的流体包有物試料の測定とは異なり、破裂が起こることはないため、可能な限り高い電流値($\sim 0.4\text{nA}$)にした。積算電荷はターゲット電流の積分値によって決定し、統計誤差を低くするために 0.5 μC 以上の積算電荷まで測定した。

定量計算では、包有物形状を楕円体として近似し、その長径と短径及び埋没深度を光学顕微鏡による観察で決定した。定量計算において、流体は H_2O として近似し、その充填率と塩濃度から流体密度を 1.10 g/cm^3 とした。

4.3 天然の流体包有物分析での不確定性と分析誤差

天然の流体包有物分析では、模擬的流体包有物の定量の所で述べた定量誤差以外に、様々な誤差要因が存在する。一番主要な要因は、顕微鏡による包有物の埋没深度の決定の際に生じる不確定性である (Ryan et al., 1993)。

天然の流体包有物分析では、包有物のサイズや埋没深度を光学顕微鏡によって決定する必要がある。マトリックス中に埋没した包有物の縦横のサイズは、光学顕微鏡の分解能すなわち 1 μm 以下の精度で決定できるが、埋没深度の決定には他の不確定性が伴う。通常、埋没深度は、最初に光学顕微鏡の焦点を高倍率でマトリックス表面に合わせ、次に包有物のウェストに焦点を合わせ、その間の距離をフォーカスノブをミクロン単位で調整しながら決定する (Heinrich et al., 1992)。この場合、フォーカスノブの調整に関わる誤差と、埋没した包有物がマトリックスの屈折率によって浮き上がって見える効果が問題となる。後者の効果はマトリックスの屈折率が分かれば簡単に補正できるが、前者の誤差は実測を通じて推定する必要がある。

そこで、ガラス中に既知の深さで存在する多数の気泡について、その埋没深度を光学顕微鏡で決定し、埋没深度決定の不確定性を検討した。使用した試料は 5mm \times 5mm \times 10mm の石英ガラスの直方体ブロックで、直径 20-50 μm の気泡を多数含んでいる。表面から内部にある気泡までの深さは、その直交方向から観察することで正確に決定できる。様々な深さで埋没する多数の包有物を顕微鏡で観察した結果、包有物の埋没深度を $\pm 2.6 \mu\text{m}$ の精度で決定できる事が分かった (Kurosawa et al., 2003b)。同じ包有物の埋没深度の繰り返し測定での精度は $\pm 2 \mu\text{m}$ 以下で、埋没深度の不確定性よりは充分小さかった。今、石英中に半径 30 μm 、埋没深度 20 μm の流体包有物があるとき、埋没深度の不確定性が $\pm 2.6 \mu\text{m}$ あると、筑波大学の分析条件 (4 MeV プロトンビーム) では、流体包有物分析の誤差が Ca で $\pm 33\%$ 、Fe で $\pm 9\%$ で、Zn で $\pm 6\%$ 、Sr で誤差 $\pm 5\%$ 、Br と Rb で $\pm 4\%$ の相対誤差が生じる。軽元素ほど誤差が大きいのは、この

埋没深度決定の不確定性がX線吸収に大きく影響するためである。この埋没深度決定の誤差は、流体包有物中のClのK α とK β のピーク比を用いて $\pm 1 \mu\text{m}$ 程度にできるとされている (Ryan et al., 1995)。今回の4 MeVの測定条件では、吸収体でのClのX線透過率がほとんどないため、この方法を利用できなかったが、1.9 MeVの測定条件では利用できるので、東海事業所では、更に小さな誤差で定量が可能である。

以上のことを考慮すると、天然の流体包有物分析の総合誤差は、先ほどの定量自体の誤差 $\pm 7\%$ とこの埋没深度決定の不確定性による誤差を合わせたものになり、結局、筑波大学の条件では、Caを相対誤差40%で、Feを $\pm 16\%$ で、Znを $\pm 13\%$ で、Srを $\pm 12\%$ 、BrとRbを $\pm 11\%$ の誤差で定量できる事になる (Kurosawa et al., 2003b)。

これ以外の要因としては、楕円体による包有物形状の近似による誤差、塩水である天然流体をH₂Oとして近似した誤差、NaCl娘結晶の存在による影響が考えられる。

楕円体による包有物形状の近似による誤差は、3.1で触れたように体積決定の誤差として現れ、その体積誤差は今回の天然包有物形状の場合は $\pm 0.9\text{-}3.6\%$ である。この体積誤差は、各元素の分析結果に $\pm 0.8\text{-}3\%$ の不確定性しか与えないので、先ほどの総合誤差より充分小さい。

また、今回はNaCl 30%の塩水である天然流体をH₂Oとして近似しているが、流体密度を1.10 g/cm³として計算しているため、実際に発生する誤差は小さく、石英中の半径30 μm 、埋没深度10 μm の流体包有物の分析では、Mn, Fe, Cu, Zn, Sr, Pbの定量値に+7%、+5%、+1%、+1%、-3%、-1%の相対誤差を与えるだけである。

NaCl娘結晶の存在は、NaCl結晶からのX線発生と結晶によるX線吸収による影響を生じると考えられるが、NaCl結晶は事実上遷移金属を固溶しないのでX線発生に対する影響はなく、NaCl結晶とNaCl 24%の塩水のX線吸収の効率は同じで (Vanko et al., 2001)、しかも今回の試料中のNaCl娘結晶は小さいので、その影響は殆ど無視できる (Kurosawa et al., 2003b)。

従って、今回の天然の流体包有物分析での誤差は、先述の総合誤差にほぼ近い値になると考えられる。

4.4 石英脈中の流体包有物の微量元素濃度

川端下の孤立巨大流体包有物の測定スペクトルを図 22 に示す。Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Rb, Sr の K-X 線ピークと Pb, Ba, La, Ce の L-X 線ピークが認められる。他の流体包有物のスペクトルも、気相に富む包有物を除けば、強度の違いはあるが基本的には類似したスペクトルを示す。気相に富む流体包有物は全く異なるスペクトルを示しており、Cu, Ge, Br, Pb の X 線ピークのみ認められた。これらのスペクトルの各元素の強度を元に定量分析を行った。孤立巨大流体包有物の Ba, La, Ce のピークは強度が小さいので定量の対象とはしなかった。また、マトリックスの石英の測定では微小な Cu のピークが認められたため、Cu についてはマトリックスからの X 線強度を差し引いて定量計算を行なった。

定量の結果、流体包有物中には 0.2-9 wt% の Ca と Fe, 300-8000 ppm の Mn と

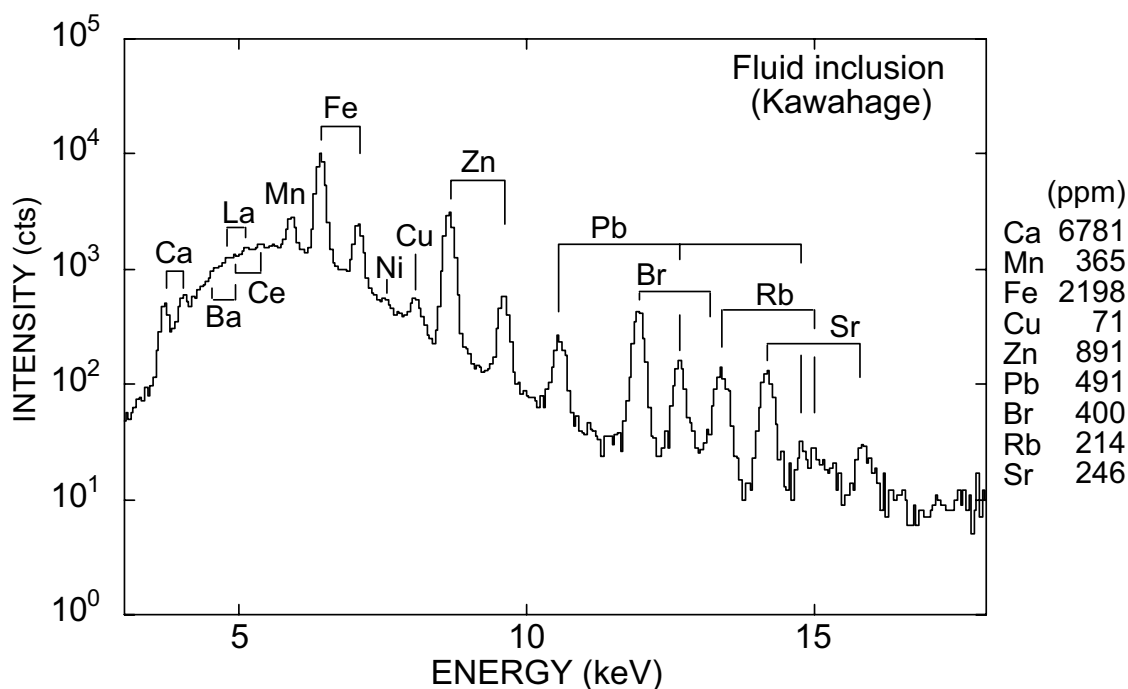


図 22 長野県川端下産石英の流体包有物の測定スペクトル
(Kurosawa et al.(2003b)より)

Zn、40-3000 ppm の Cu、100-4000 ppm の Br, Rb, Sr, Pb, そして 100 ppm 以下の Ge が含まれていた (Kurosawa et al., 2003b)。これらの元素種と濃度範囲は、オーストラリアの Mole 花崗岩の熱水脈やユタ州 Bingham の斑岩銅鉱床中の流体包有物などから報告された値とほぼ一致している (Ryan et al., 1991; Heinrich et al., 1992; Audétat et al., 2000; Vanko et al., 2001)。これは、花崗岩形成に伴い放出される流体には、基本的に上述の元素種が上述の濃度で含まれていることを示唆している。今回の流体包有物中の Mn, Fe, Cu 濃度は、石英脈の付近に湧出する高食塩泉の増富温泉の温泉水に含まれる濃度 (杉原・島口, 1985) より約 1000 倍高く、包有物を形成した熱水流体は、銅・鉄鉱床を形成するのに十分な遷移金属を含んでいたと考えられる。この高濃度の Mn, Fe, Cu は、付近の同じ熱水起源とされる銅・鉄鉱山の存在と調和的である。また、巨大流体包有物の測定で観察された Ba, La, Ce も熱水脈の流体包有物ではしばしば検出されている (Audétat et al., 2000)。川端下では未確認であるが、甲府花崗岩体付近の石英脈はモナザイトを含むことが知られており、花崗岩起源流体には軽希土類元素も濃集することを示している。

今回の測定では、一つの割れ目が癒着してできた複数の二次流体包有物の元素濃度も、分析誤差 (上述の総合誤差) の範囲を超えて 1 桁にわたる濃度変化が認められた。これらは本来ならば、同じ流体が捕獲されてできたものなので同じ元素濃度を示すはずであるが、大きな濃度変化が認められた。また、これらの元素は、互いに正の相関を示し、濃度は変化しているが、元素の相対的存在比は変化していないことを示していた。これらの変化は、流体包有物から転位を通じて H₂O が失われたために生じたとする考え (Audétat and Günther, 1999) もあるが、その原因究明には今後の研究が必要である。また、これらの傾向が一般的であるとする、何らかの理由によって、捕獲された流体の元素濃度は変化する可能性があるが、元素の相対比については、元の熱水流体の情報を保存していることを示唆している。

今回の石英単結晶には、Mn, Fe, Cu, Zn, Pb を多量に含むものと、Cu, Ge, Pb を含む、2 種類の流体包有物が確認された。このことは、単結晶中では複数回の流体通過情報がリセットされずに保存されることを示し、石英に記録された流体包有物からある場所の下の過去の流体履歴を解釈することが可能であることを示唆している。Ge は通常、石英中に 0.8-3.3 ppm 程度含まれているが (Bernstein, 1985)、今回の石英マトリックスには Ge は認められていない。流体包有物中の Ge は世界で初めての報告であるが、今回の石英脈の近傍にある熱水性銅脈からは、Ge を 70-500 ppm 含む硫砒銅鉱の産出が知られているため (安藤, 1964)、この地域付近には、Ge を多量に含む熱水流体が花崗岩体からもたらされたことが推定される。

対州鉱山の NaCl 結晶を含む流体包有物の測定スペクトルを図 23 に示す。川端下のスペクトルと同様に、Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Rb, Sr の K-X 線ピークと Pb の L-X 線ピークが認められる。NaCl 結晶を含むものと含まない流体包有物では、NaCl 結晶を含む方がピーク強度が強いが、他にスペクトルの違いは認められなかった。石英マトリックスを測定すると、川端下の場合と同様に Cu が微小ピークとして検出されたので、流体包有物の定量は、この効果を差し引いて行なった。

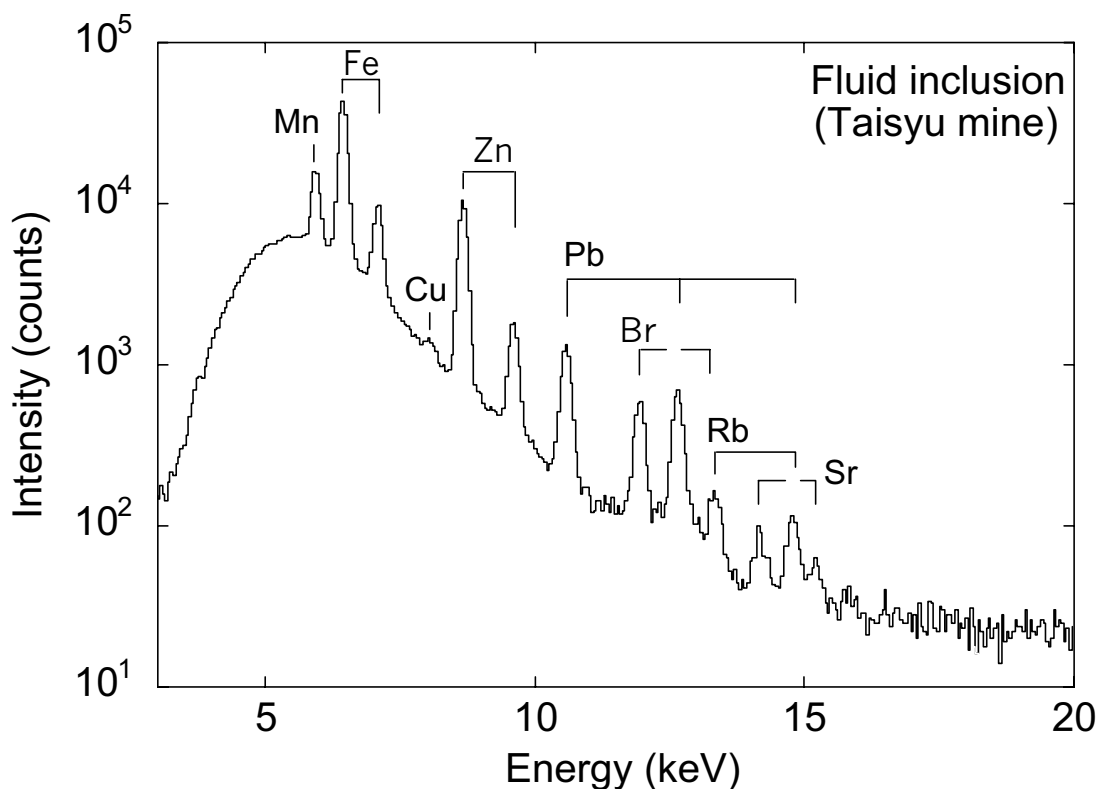


図 23 長崎県対州鉱山産石英の流体包有物の測定スペクトル

定量の結果、流体包有物中には、700 ppm の Ca、0.7-13 wt% の Fe、700-40000 ppm の Mn、100-1700 ppm の Cu、40-20000 ppm の Zn、100-2000 ppm の Br、10-40 ppm の Rb、20-300 ppm の Sr、20-5000 ppm の Pb 含まれていた。基本的には NaCl 結晶を含まない流体包有物で元素濃度が低い。川端下の結果と比較すると、含まれてい

る元素種や元素濃度はそれほど大きな違いはないが、川端下よりも濃度範囲が広いこと、相対的に Ca が少なく、高濃度の Zn と Pb を含む包有物が認められる。元素種がほぼ同じなのは、花崗岩起源流体の特徴と考えられ、相対的に Ca が少なく、Zn と Pb が多いのは、この鉱脈がスカルンを伴わない鉛・亜鉛タイプの熱水性鉱床であることを反映していると考えられる。また、川端下と同様、各元素の濃度は Cu を除けば互いに正の相関を示し、濃度範囲が広いことから形成途中での天水による元素濃度の希釈の過程が推定されるが、基本的には同じ起源の流体の活動により一連の包有物が生成したことを示唆する。但し、気泡の割合が大きい包有物と小さい包有物ではわずかに元素間の相関の傾きが異なっており、異なる 2 種類の流体の存在を意味するかもしれない。また、この天水による希釈によって、流体中の軽希土類元素濃度は低下し、そのため花崗岩流体の影響が強いにも関わらず、軽希土が検出できなかった可能性がある。Cu が他の元素と相関を示さない理由については検討中である。

以上の 2 つの天然流体包有物の分析結果をまとめると、花崗岩起源の熱水流体には、数十～数万 ppm の Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Pb、更には微量の Ba と軽希土類元素が含まれていることが分かった。今回の NaCl 結晶を含む流体包有物は、いずれも年代の若い花崗岩体（14～17 Ma）に伴う熱水性石英脈に含まれている。その年代から花崗岩の削剥が充分進んでいないことを考えると、高塩濃度の花崗岩起源流体は花崗岩体の周辺部や頂部に流体包有物として保存されている可能性を示唆している。これらの組成の流体が、実際にどのような影響をおよぼすかは今後の研究が必要であるが、花崗岩近傍での地下廃棄物処分場の設置に何らかの情報をもたらす可能性がある。

5 おわりに

本研究では、岩石中の核種移行と花崗岩起源流体に対する基礎的研究手法の確立を目的に、マイクロ PIXE 法による鉱物と流体包有物の実用的な微量元素定量法の開発を行った。今回の鉱物中の微量元素定量法は Campbell (1995) の手法に基づき、新たに NIST SRM-1412 ガラス標準物質を用いた検出感度決定法を加えることで、更に実用的な分析法とした。このガラス標準物質を用いることで、検出感度を 3% の不確実性で決定することができる。今回開発した計算法を用いれば、マイクロ PIXE によってガラスや鉱物中の微量元素を相対誤差 $\pm 10\%$ (平均) で定量できることが分かった。この正確さは、これまで PIXE で報告されてきた値とほぼ同じであり、非破壊の微量元素分析としては十分な精度である。今後は、この手法を用いて、サマルスキー石など放射性鉱物の周囲にどのような元素がどの程度拡散しているかを検討する予定である。

流体包有物の微量元素定量法は、Ryan et al. (1993) の定量モデルに Campbell (1995) の手法を組み合わせで開発した。世界で初めて作成された「形状と元素濃度が既知でビーム照射で安定な模擬的流体包有物」をこの方法で定量する事により、理想状態では流体包有物中の微量元素を $\pm 7\%$ の相対平均誤差で定量できることが分かった (Kurosawa et al., 2003b)。この正確度は、これまでの流体包有物分析では最も高いもので、開発した定量計算法が妥当なものであることを示している。但し、天然の流体包有物分析では、包有物の埋没深度を光学顕微鏡で決定するという制約から、その誤差にさらに深度決定に起因する誤差が加わる。筑波大学の測定条件では、石英中の半径 $30\ \mu\text{m}$ 、埋没深度 $20\ \mu\text{m}$ の流体包有物を分析する場合、Ca を $\pm 40\%$ で、Fe を $\pm 16\%$ で、Zn を $\pm 13\%$ で、Sr を $\pm 12\%$ 、Br と Rb を $\pm 11\%$ の総合誤差で定量できる (Kurosawa et al., 2003b)。これ以外の誤差の要因としては、楕円体による包有物形状の近似による誤差、塩水である天然流体を H_2O として近似した誤差、NaCl 娘結晶の存在による影響が考えられるが、これらは小さな影響しかないことが分かった。結局、今回の天然の流体包有物分析は、ほぼ上述の総合誤差で定量できたと考えられる。また、石英中の埋没深度 $20\ \mu\text{m}$ 、半径 $30\ \mu\text{m}$ の流体包有物を $4\ \text{MeV}$ のプロトン、 $1.0\ \mu\text{C}$ の積算電荷の条件で測定した場合、遷移金属元素の検出限界は $4\text{--}46\ \text{ppm}$ で、天然の流体包有物分析には十分な検出能力であることが分かった。

開発した定量法を用いて、花崗岩起源の熱水石英脈の流体包有物を分析した結果、花崗岩起源の熱水流体には、数十～数万 ppm の Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Pb、更には微量の Ba と軽希土類元素が含まれていることが分かった。これらの元素種と濃度は、世界各地の花崗岩起源の熱水脈や熱水鉱床の流体包有物分析で報告されている値

とほぼ同じである。今後、日本各地の花崗岩起源の熱水脈や熱水鉱床の流体包有物分析を通じて、花崗岩起源流体による有用元素の挙動、更には温泉水との関係を検討する予定である。また、花崗岩体及びその周辺部での高塩濃度流体についても探索を行い、地下廃棄物処分場との関係についても検討を行う予定である。

謝辞

今回の研究では、筑波大学院生の島野貞純氏が実質的な研究の推進力となった。特別の感謝の意を表したい。筑波大学院生の中島恒彦氏には阿武隈山地のペグマタイト研究に協力していただいた。また、筑波大学加速器センターの石井聡氏・島邦博助教授、筑波大学地球科学系の加藤工助教授・故末野重穂教授、株式会社クレステックの故新宮輝男取締役には筑波大学での共同研究を実施していただいた。国立環境研究所の久米博博士、産業総合技術研究所の村尾智博士、株式会社クレステックの大井英之社長には東海事業所での共同研究にご協力いただいた。東海事業所の柏崎博氏、福本雅弘氏には東海事業所での共同実験にご協力いただいた。また、東海事業所のマイクロPIXEの専用試料室の開発では、神戸製鋼所の結城隆裕氏にご協力いただいた。以上の方々に記して感謝を表したい。

6 参考文献

- 安藤厚: “硫化金属鉱床に伴うゲルマニウムの地球化学的研究”, 地質調査所月報, 208, pp. 1-72, (1964)
- Audétat, A. and Günther, D.: “Mobility and H₂O loss from fluid inclusions in natural quartz crystal, *Contrib. Mineral. Petrol.*”, 137, pp. 1-14, (1999)
- Audétat, A., Günther, D., and Heinrich, C. A.: “Formation of a magmatic-hydrothermal ore deposit: insights with LA-ICP-MS analysis of fluid inclusions”, *Science*, 279, pp. 2091-2094, (1998)
- Audétat, A., Günther, D., and Heinrich, C. A.: “Magmatic hydrothermal evolution in a fractionating granite: a microchemical study of the Sn-W-F-mineralized Mole granite”, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64, pp. 3373-3393, (2000)
- Berger, M. J. and Hubbell, J. H.: National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, NBSIR 87-3597, Maryland, U.S.A., (1987)
- Bernstein, L. R.: “Germanium geochemistry and mineralogy”, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, pp. 2409-2422, (1985)

- Bureau, H., Keppler, H., and Metrich, N.: "Volcanic degassing of bromine and iodine: experimental fluid/melt partitioning data and applications to stratospheric chemistry", *Earth Planet. Sci. Lett.*, 183, pp. 51-60, (2000)
- Campbell, J. L., Maxwell, J. A., Teesdale, W. J., Wang, J-X, and Cabri, L. J.: Micro-PIXE as a complement to electron probe microanalysis, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.*, B44, pp. 347-356, (1990)
- Campbell, J. L.: Instrumentation, fundamentals, and quantification. In: *Particle-Induced X-ray Emission Spectrometry (PIXE)* (eds. S. A. E. Johansson, J. L. Campbell and K. G. Malmqvist), John Wiley, New York, pp. 19-100 (1995a).
- Campbell, J. L., Teesdale, W. J., and Halden, N. M.: Theory, practice and application of micro-PIXE analysis and element-distribution maps, *Can. Mineral.*, 33, pp. 279-292, (1995b)
- Cohen, D. D. and Harrigan, M.: "K- and L-shell ionization cross sections for protons and helium ions calculated in the ECPSSR theory", *At. Data Nucl. Data Tables*, 33, pp. 255-343, (1985)
- Czamanske, G. K., Sisson, T. W., Campbell, J. L., and Teesdale, W. J.: "Micro-PIXE analysis of silicate reference standards", *Am. Mineral.*, 78, pp. 893-903, (1993)
- Damman, A. H., Kars, S. M., Touret, J. L. R., Rieffe, E. C., Kramer, J. A. L. M., Vis, R. D., and Pintea, I.: "PIXE and SEM analyses of fluid inclusions in quartz crystals from the K-alteration zone of the Rosia Poieni porphyry-Cu deposit", Apuseni Mountains, Rumania, *Eur. J. Mineral.*, 8, pp. 1081-1096, (1996)
- FrondeL C.: "Quartz. In *The System of Mineralogy*", 7th Ed., vol.III, Silica Minerals, John Wiley, New York, pp. 9-250 (1962).
- Gascoyne, M., Kamineni, D. C., and Fabryka-Martin, J.: Chlorine-36 in groundwaters in the Lac Du Bonnet granite, southeastern Manitoba, Canada. In *Water-Rock Interaction-Proceedings of 7th International Symposium, WRI-7* (eds. Y. K. Kharaka and A. S. Maest), Balkema, Rotterdam, pp.931-933 (1992)
- Heinrich, C. A., Ryan, C. G., Mernagh, T. P., and Eadington, P. J.: "Segregation of ore metals between magmatic brine and vapor: a fluid inclusion study using PIXE microanalysis", *Econ. Geol.*, 87, pp. 1566-1583, (1992)

- Horn, E. E. and Traxel, K.: "Investigations of individual fluid inclusions with the Heidelberg proton microprobe - A nondestructive analytical method", *Chem. Geol.*, 61, pp. 29-35, (1987)
- ICRU: Stopping powers and ranges for protons and alpha particles, ICRU Rep., 49, pp. 117-180, (1993)
- Imai, H., Takenouchi, S., and Kihara, T.: "Fluid Inclusion Study at the Taishu Mine, Japan, as related to geologic structure", *Soc. Mining Geol. Japan, Spec. Issue 3*, pp. 321-326, (1971)
- Imai, N., Terashima, S., Itoh, S., and Ando, A.: 1994 compilation values for GSJ reference samples, "Igneous rock series", *Geochem. J.*, 29, pp. 91-95, (1995)
- Janni, J. F.: Proton range energy tables, 1 keV-10 GeV -energy loss, range path length, time-of flight, straggling, multiple scattering, and nuclear interaction probability-, *At. Data Nucl. Data Tables*, 27, pp. 147-339, (1982)
- 黒澤正紀, 村尾智, 大井英之: "地球科学用 PIXE とその特性", *地質調査所月報*, 47, pp. 471-483, (1996)
- 黒澤正紀, 末野重穂, 神谷博道, 紀本静雄, 島邦博, 大島弘行, 石井聰: "マイクロ PIXE のためのサンプルチャンバーの開発", *放射線*, 23, pp. 31-38, (1997)
- 黒澤正紀, 大井英之, 出口 匡, 村尾 智, W. J. Teesdale and J. L. Campbell: "マイクロ PIXE によるステンレスと珪酸塩ガラス中の微量元素の分析", *地質調査所月報*, 48, pp. 673-689, (1997)
- Kurosawa, M., Sueno, S., Shima, K., Ohshima, H., Ishii, S., Kamiya, H., Kimoto, S., Ohya, H., and Hayashi, K.: "Development of a new sample chamber for proton microprobe analysis of mineral samples", *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, B142, pp. 599-605, (1998)
- Kurosawa, M., Campbell, J. L., Teesdale, W. J., Ohya, H., Deguchi, Y., and Murao S.: "Quantitative trace element analyses of silicate reference materials and a stainless steel using the proton microprobe", *Chem. Geol.*, 160, pp. 241-250, (1999)
- Kurosawa, M., Shimano, S., Nakajima, T., Kato, T., Sueno, S., Shima, K., and Ishii, S. Development of quantitative analysis of individual fluid inclusions using proton-induced X-ray emission, *Ann. Rep., Tandem Accelerator Center, Univ. Tsukuba*, 68, pp. 94-99, (2000)

- Kurosawa, M., Jackson, S. E., and Sueno, S.: “Trace element analysis of NIST SRM 614 and 616 glass reference materials by laser ablation microprobe-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LAM-ICP-MS)”, *Geost. Newslet.*, 26, pp. 75-84, (2002)
- Kurosawa, M., Shimano, Ishii, S., Shima, K., Nakajima, T., and Kato, T.: “Quantitative PIXE Analysis of Single Fluid Inclusions in Quartz Vein: Chemical Composition of Hydrothermal Fluids Related to Granite”, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, B210, 464-467, (2003a)
- Kurosawa, M., Shimano, Ishii, S., Shima, K., and Kato, T.: “Quantitative trace element analysis of single fluid inclusions by proton-induced X-ray emission (PIXE): application to fluid inclusions in hydrothermal quartz”, *Geochm. Cosmochim. Acta*, 67, in press, (2003b)
- Kurosawa, M., Ueno, K., Kume, H., Kashiwazaki, H., and Muraio, S.: “Development of the Tokai Nuclear Microprobe for Natural Analogue Studies of Nuclear Waste”, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, B210, 468-471, (2003c)
- Maxwell, J. A., Campbell, J. L., and Teesdale, W. J.: “The Guelph PIXE software package”, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, B43, pp. 218-230, (1989)
- Maxwell, J. A., Teesdale, W. J., and Campbell, J. L.: “The Guelph PIXE software package II”, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, B95, pp. 407-421, (1995)
- Nordstrom, D. K., Ball, J. W., Donahoe, R. J., and Whittemore, D.: “Groundwater geochemistry and water-rock interactions at Stripa”, *Geochm. Cosmochim. Acta*, 53, pp.1727-1740, (1989)
- Paul, H. and Sacher, J.: “Fitted empirical reference cross sections for K-shell ionization by proton”, *At. Data Nucl. Data Tables*, 42, pp. 105-156, (1989)
- Philippot, P., Ménez, B., Chevallier, P., Gibert, F., Legrand, F., and Populus, P.: “Absorption correction procedures for quantitative analysis of fluid inclusions using synchrotron radiation X-ray fluorescence”, *Chem. Geol.*, 144, pp. 121-136, (1998)
- Pitkänen, P., Snellman, M., and Leino-Forsman, H.: Modeling of water-rock interaction at TVO investigation sites—Summary report, YJT-92-30, Nuclear Waste Commission of Finnish Power Companies, Helsinki, p.96, (1992)

- Pitkänen, P., Snellman, M., Leino-Forsman, H., and Vuorinen, U.: “Geochemical modeling of the groundwater at the Olkiluoto site”, YJT-94-10, Nuclear Waste Commission of Finnish Power Companies, Helsinki, p.89, (1994)
- Pitkänen, P., Snellman, M., and Vuorinen, U.: “On the origin and chemical evolution of groundwater at the Olkiluoto site”, POSIVA-96-04, POSIVA Oy, Helsinki, p.44, (1996)
- Reuter, W., Lurio, A., Cardone, F., and Ziegler, J. F.: “Quantitative analysis of complex targets by proton-induced x rays”, *J. Appl. Phys.*, 46, pp. 3194-3202, (1975)
- Roedder, E.: Fluid inclusions, *Reviews in Mineralogy Vol.12*, Mineralogical Society of America, p.646 (1984)
- Ryan, C. G. and Griffin, W. L.: “The nuclear microprobe as a tool in geology and mineral exploration”, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, B77, pp. 381-398, (1993)
- Ryan, C. G., Cousens, D. R., Sie, S. H., Griffin, W. L., and Suter, G. F.: “Quantitative PIXE microanalysis of geological material using the CSIRO proton microprobe”, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, B47, pp. 55-71, (1990a)
- Ryan, C. G., Cousens, D. R., Sie, S. H., and Griffin, W. L. Quantitative analysis of PIXE spectra in geoscience applications, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.*, B49, pp. 271-276, (1990b):
- Ryan, C. G., Cousens, D. R., Heinrich, C. A., Griffin, W. L., Sie, S. H., and Mernagh, T. P.: “Quantitative PIXE microanalysis of fluid inclusions based on a layered yield model”, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, B54, pp. 292-297, (1991)
- Ryan, C. G., Heinrich, C. A., and Mernagh, T. P.: “PIXE microanalysis of fluid inclusions and its application to study ore metal segregation between magmatic brine and vapor”, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.*, B77, pp. 463-471, (1993b)
- Ryan, C. G., Heinrich, C. A., van Achterbergh, E., Ballhaus, C., and Mernagh, T. P.: “Microanalysis of ore-forming fluids using the scanning proton microprobe”, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, B104, pp. 182-190, (1995)

- Salomon, E. B., Hubbell, J. H., and Scofield, J. H. X-ray attenuation cross sections for energies 100 eV to 100 keV and elements Z=1 to Z=92, *At. Data Nucl. Data Tables*, 38, pp. 1-197, (1988)
- Sie, S. H., Ryan, C. G., Cousens, D. R., and Griffin, W. L.: "Application to the proton microprobe in mineral exploration and processing", *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, B40/41, pp. 690-697, (1990)
- Sie, S. H., Ryan, C. G., Cousens, D. R., and Suter, G. F.: "A tandetron-based microbeam system", *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, B45, pp. 543-547, (1990)
- 杉原 健・島口 たけみ: 山梨県の温泉の化学的研究 (第6報), 山梨大学教育学部研究報告, 36, pp. 23-27, (1985)
- 上原幸雄: "対州鉍山の地質鉍床とその探鉍について", 鉍山地質, 9, pp. 265-275, (1962)
- Ulrich, T., Günther, D., and Heinrich, C. A.: "Gold concentrations of magmatic brines and the metal budget of porphyry copper deposits", *Nature*, 399, pp. 676-679, (1999)
- Vanko, D. A., Bonnin-Mosbah, M., Philippot, P., Roedder, E., and Sutton, S. R.: "Fluid inclusion in quartz from oceanic hydrothermal specimens and the Bingham, Utah porphyry-Cu deposit: a study with PIXE and SXRFM", *Chem. Geol.*, 173, pp. 227-238, (2001)
- Volfinger, M., Choi, C.G., Ramboz, C., Aissa, M., and Edon, M.: "Tracking fossil and present day fluids in rocks: application of the nuclear microprobe", *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, B130, pp. 692-699, (1997)
- Zhou, S., Ren, C., Lin, Z. and Yang, F.: Micro-PIXE and PIGE analysis of individual fluid inclusions. *Rad. Phys. Chem.*, 47, pp. 847-853, (1996)

7 付録：東海事業所のマイクロイオンビーム装置の試料室の開発

今回の東海事業所でのマイクロ PIXE 分析は、地層処分基盤研究施設に設置された神戸製鋼社製のマイクロイオンビーム 極微細表面分析装置 (MB 2020-EW) を利用して行われた。この装置は、デュオプラズマトロンイオン源からの水素イオンをタンデム加速器 (ディスクトロン) で加速し (最高 1.9 MeV)、スリットと四重極マグネットで絞って試料室内 (真空槽) に導くものである (図 3)。組成不均質を持つ鉱物や微小な流体包有物の分析には、ビームの照射位置と試料の測定位置が μm オーダーで決定できる専用観察光学系を備えた試料室が必要である。東海事業所の装置には、この観察光学系が欠けていたので、新たに顕微鏡付き試料観察光学系を設置した。ここでは、その新しい試料室の概要と性能について報告する (Kurosawa et al., 2003c)。

一般に、化学的に不均質な試料の局所分析には、以下のような機能を備えた試料室が必要である (Sie et al., 1989, 1990; Ryan and Griffin, 1993; 黒澤他, 1997; Kurosawa et al., 1998)。

- 1) バックグラウンド抑制のため、ビームが直接当たる部分はグラファイトかアルミ製
- 2) 二次電子による連続 X 線を抑制するため、検出器を入射ビームに対し 135° に設置
- 3) ビームは試料面に対して垂直入射、ビームの光軸と観察光学系の光軸が同一なこと
- 4) 試料面に対して垂直に観察できる顕微鏡を備えた光学系 (低倍での試料観察も必要)
- 5) 透過及び反射像が観察可能
- 6) 蛍光物質に照射したビームを観察しながらビーム調整が可能
- 7) 薄片を 2 枚以上載せられ、それを観察しながら移動できる試料ステージ
- 8) 試料ステージ駆動のためのモーターは試料室外に設置
- 9) 試料電流の測定のため、ステージは試料室と絶縁され、サブレッサーがあること
- 10) パイルアップ除去や目的元素の選択測定のため、複数の吸収体の交換機能
- 11) 試料を迅速に交換するための真空排気予備室
- 12) 主成分元素・構造情報の同時採取のため、他の検出器を置く空間的余裕

これらの機能を可能な限り満たす試料室が望ましいが、今回の分析で特に重要なのは、3) と 4) である。ビームの垂直入射の場合、信号発生領域は観察点と一致するが、斜め入射では観察点よりも横に離れた部分からも特性 X 線が発生し、組成累帯の発達した鉱物の分析では、測定箇所と組成の異なる部分からも特性 X 線が発生することになる。流体包有物は試料内に埋没しているため、斜め入射では表面から包有物までの距離がビーム内の位置により異なるので、定量計算が複雑になる。

試料面を垂直に観察できる光学系は、測定位置やビーム照射位置を精度良く決定する

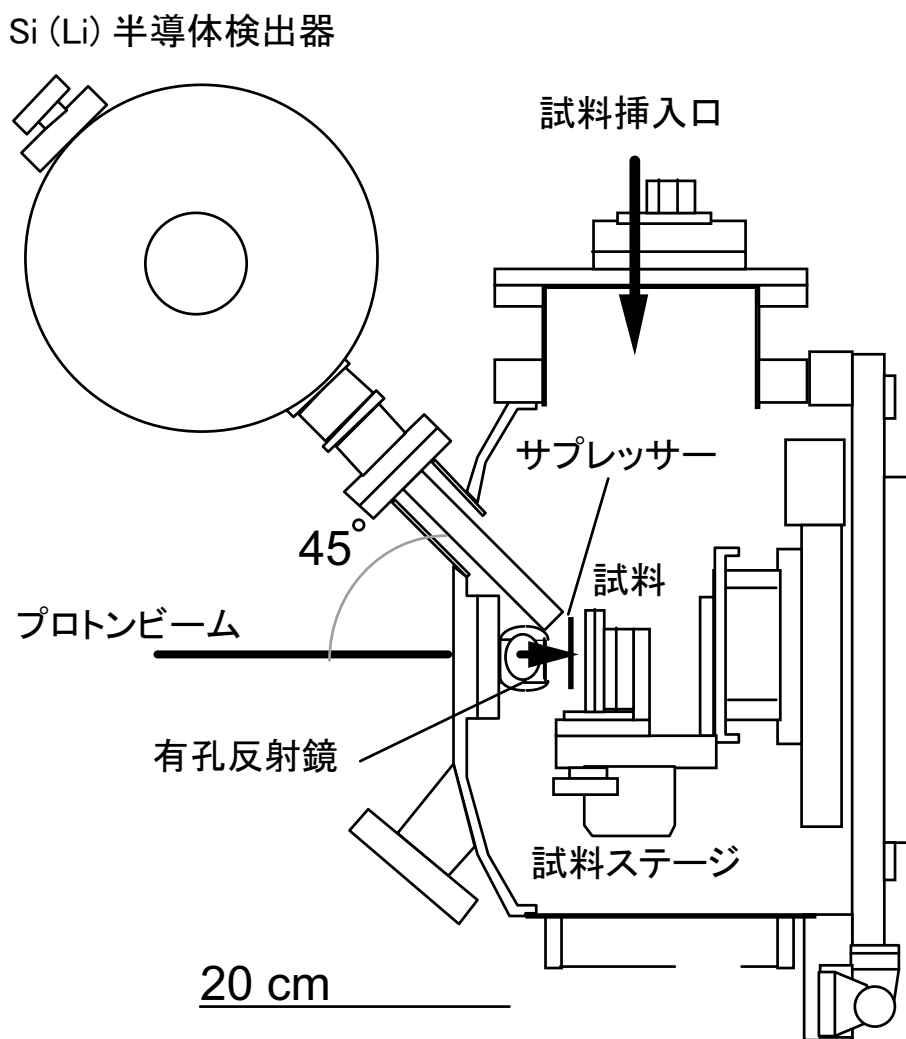
のに重要である。斜め方向からの観察は、屈折の関係から埋没した包有物の測定位置の決定に不向きである。また、ビームの光軸と観察光学系の光軸が同一でないと、ビーム照射位置と試料測定位置に齟齬をきたす可能性が高い。更に、高倍率での観察の必要性から顕微鏡光学系が必要で、その顕微鏡には低倍での観察用にズーム機能があることが望ましい。

今回の開発では、長焦点顕微鏡と有孔反射鏡の利用により、7)、10)、11) 以外の全ての条件を満たした専用試料室の作成に成功した。10) の検出器前面の吸収体（フィルター）に関しては、今回の分析では厚さ $60\ \mu\text{m}$ のマイラー膜だけで充分であったため、支障はなかった。

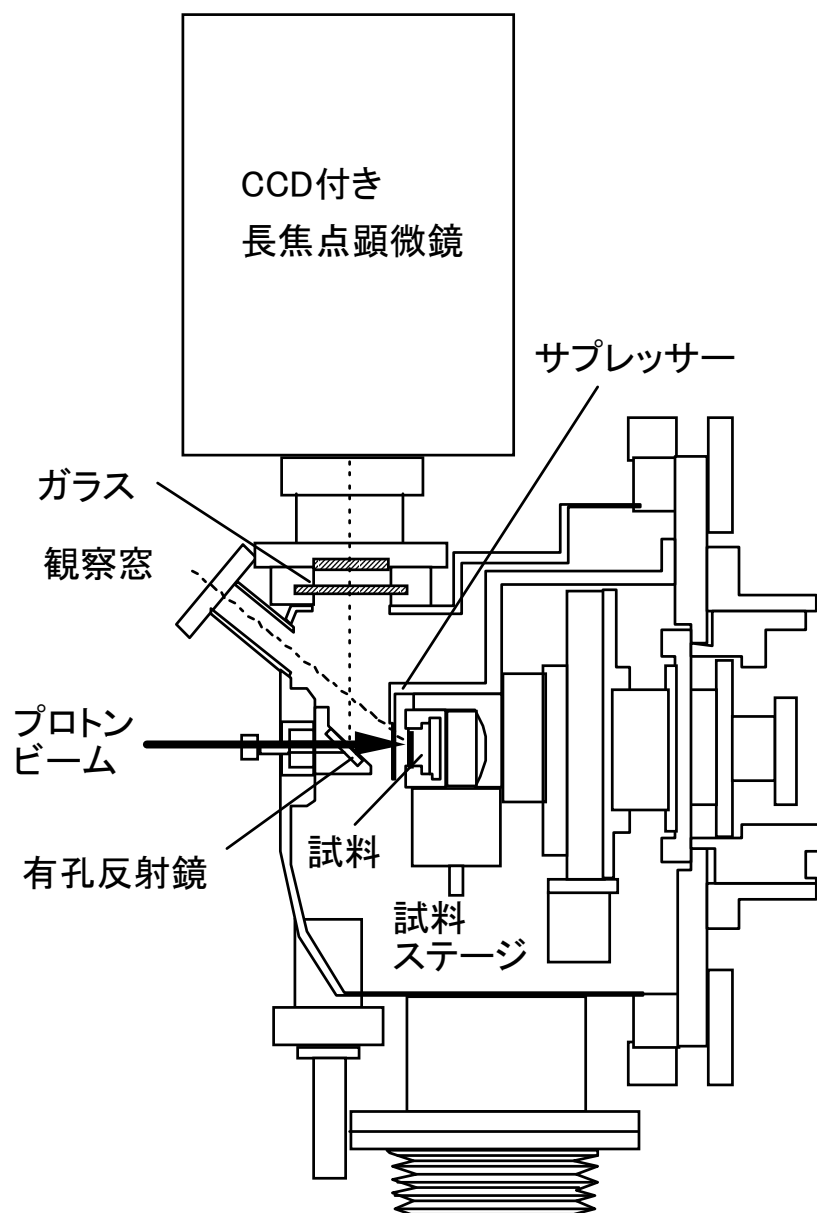
開発した試料室は、主要部分がアルミ製で、ビームは試料に対して垂直入射、Si(Li) 半導体検出器が 135° の位置に置かれている（付図1）。側面の 90° 方向には、試料挿入口が設置されている。試料室上側にはガラス窓があり、その上方に Questar 社の長距離顕微鏡（QM100SZM microscope）が設置されている（付図2）。顕微鏡からの光路は、途中で $25 \times 25\ \text{mm}$ の反射鏡により直角に曲げられ、試料面を垂直に観察できるようになっている。この反射鏡の中心にはビーム通過のために直径 $2\ \text{mm}$ の穴が開けられており、観察光学系の光軸はビームの光軸と同一になっている。試料の観察は、顕微鏡に付設した CCD カメラを通じてカラーモニターで行う。顕微鏡は3段階のズーム機能を備えており、モニター上での拡大倍率は、それぞれ 125 倍、380 倍、1170 倍であった。一般に、有孔反射鏡を用いた観察用光学系は、顕微鏡の焦点距離が長くなるため最高倍率がやや低倍になることが多いが、今回の開発で微小な流体包有物分析に対しても十分な拡大倍率が実現できた。また、透過光と反射光の両方による観察が可能である。

試料ステージはアルミ製で、室外に置かれたステッピングモーターにより、最小移動距離 $1\ \mu\text{m}$ 、位置決め精度 $\pm 5\ \mu\text{m}$ 以下で移動できる。また、試料ステージ後方から光を入れて透過光で試料観察を行うため、試料ステージは穴開きの状態になっている。試料ホルダーは試料ステージに正確にはめ込まれるように作られており、現状では岩石試料観察用の薄片（ $28 \times 48\ \text{mm}$ ）が1枚載せられるサイズである。

ビーム位置・形状・サイズ・焦点の決定は、ビームを蛍光鉱物の willemite ($\text{ZnSiO}_4\text{:Mn}$) に照射し、その様子をモニターで観察することによって行う。1.9 MeV のプロトンビームの場合、willemite の発光サイズは、ナイフエッジの測定により求めた実際のビームサイズの 1.56 倍であった。筑波大学の 4 MeV プロトンビームでの測定では、ほぼ1倍であったので、ビームの加速電圧によって、発光サイズと実際のビームサイズの関係は変化するようである。



付-1 図1 サイクル機構東海事業所のマイクロ PIXE 装置の試料室 (上面)
(Kurasawa et al.(2003c)より)

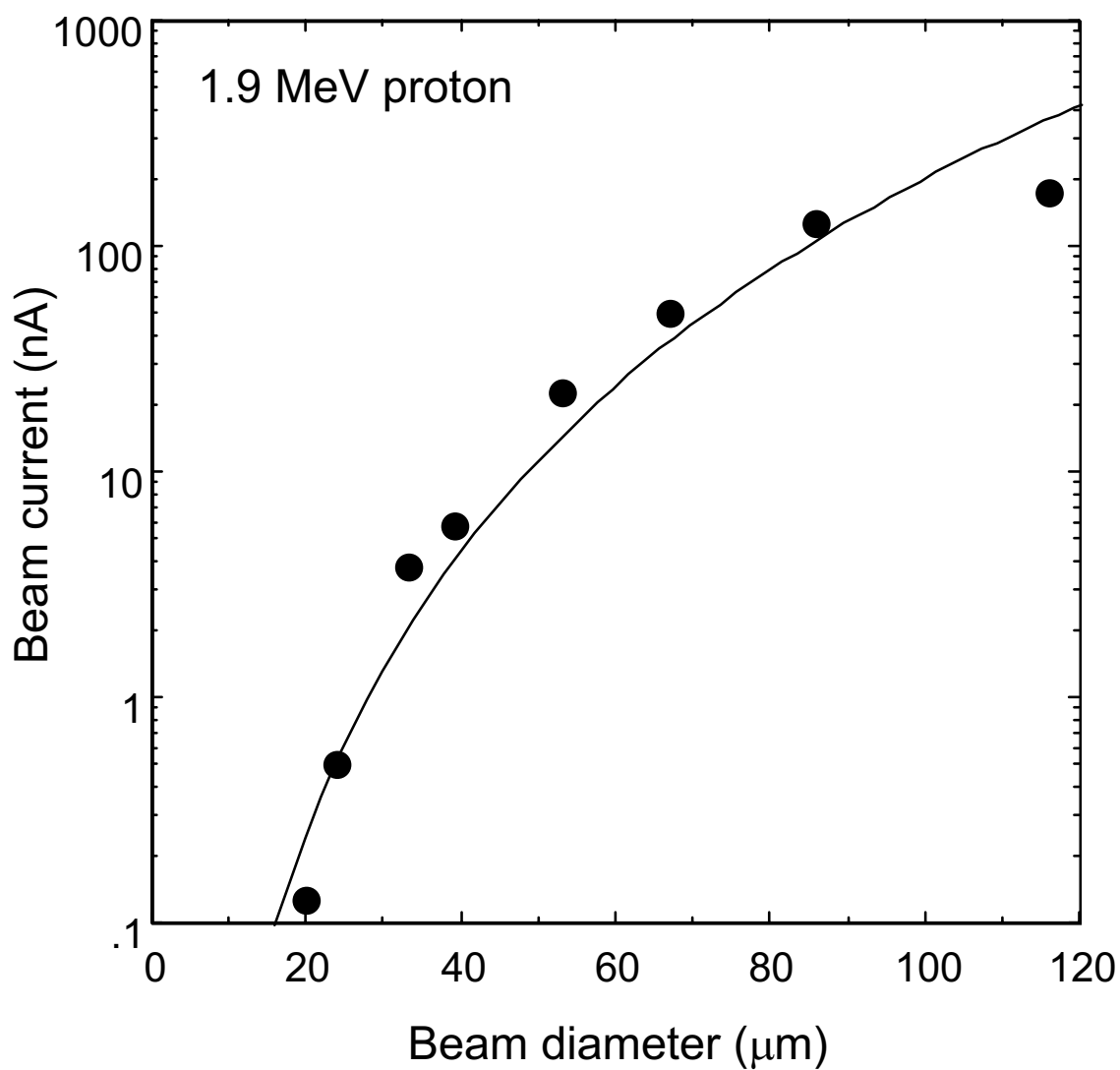


付-1 図2 サイクル機構東海事業所のマイクロ PIXE 装置の試料室 (側面)
(Kurosawa et al.(2003c)より)

試料にダメージを与えない強度のビームを照射するには、ビーム電流の正確な測定が必要である。試料挿入前のビーム電流値は、試料ステージ後方のファラデーカップで行い、試料挿入後は試料電流（ターゲット電流）の測定によって行う。積算電荷も試料電流の測定により決定される。鉍物など絶縁試料の測定の場合、電荷の一部が二次電子として失われるのを防ぐため、試料表面近傍に -1000 V の電圧をかけたサプレッサーを使用している。サプレッサーなしでは、みかけの試料電流量は真の値の約 6 割程度に減少する。

この装置では、ビーム電流量の調整は、ビームライン途中のスリット幅の調整によって行われる。従って、イオン源レベルなどの特殊な調整の場合を除けば、ビーム電流量とビームサイズは不可分の関係になっている。鉍物や流体包有物の分析では、ビーム直径 $10\text{-}30\ \mu\text{m}$ の時に $0.1\text{-}5\ \text{nA}$ の電流値があれば、効率的な測定時間で分析を行うことができる。ところが、以前の装置ではビームラインでのビーム透過率が低かったため、そのような条件を実現することは困難であった。そこで、今回の試料室の開発に合わせ、ビームラインの調整も行った。調整後に、ビーム電流量とビームサイズの関係性を測定した結果が、付図 3 である。この結果から、現在、実用的にはビーム径 $25\ \mu\text{m}$ で電流値 $0.5\ \text{nA}$ の条件が達成されていることが分かる。今後、ビームラインの再調整によっては、更にビームの透過率が上昇し、ビーム電流量も稼げる可能性がある。また、従来の検出器の位置関係を変え、検出器－試料間の距離を $2.5\ \text{cm}$ にしたところ、固体分析での検出限界が大幅に改善し、1.4 の図 10 のような検出限界が得られた。

以上のことから、今回の試料室の開発によって、鉍物や流体包有物の局所分析に有効な専用観察光学系を備えたマイクロ PIXE 装置が完成したことになる。



付-1 図 3 ビームサイズとビーム電流値の関係