

## X線分析顕微鏡による泥質岩の非破壊、迅速、高解像度元素分析の定量性評価

## Evaluation of non-destructive, rapid, high-resolution, major element analysis of rocks by the X-ray analytical microscope

木戸 芳樹[1], # 越川 敏忠[2], 多田 隆治[3]  
Yoshiki Kido[1], # Toshitada Koshikawa[2], Ryuji Tada[3]

[1] 東大・理・地球惑星, [2] 東大・院・理・地球惑星, [3] 東大・理・地質

[1] Earth and Planetary Sci., Tokyo Univ, [2] Earth and Planetary Sci., Tokyo Univ, [3] Geol. Inst., Univ. of Tokyo

<http://www.geoph.s.u-tokyo.ac.jp/jp/index.html>

堆積物を用いた高時間解像度古環境復元には、微小領域の非破壊、迅速、定量分析が不可欠である。掘場 X 線分析顕微鏡は、試料の非破壊、迅速、高解像度元素マッピングに広く使われているが、定量分析には余り用いられていない。そこで本研究では、本装置による堆積物微小領域の元素組成定量分析の可能性評価を行った。その結果、見かけが均質な泥質岩試料では、最小で 0.5×0.5mm 領域を 100s で測定可能であり、Na、Mg を除く主要元素の X 線強度が  $2 < 10\%$  で再現可能だった。また同一試料の定量分析結果を用いて本装置の定量性の評価を行った所、Si は重量組成で 10%以下、それ以外の元素は 1%以下の誤差で定量が可能だった。

現在の古気候学、古海洋学において重要視されている高時間分解能の古環境復元を実現するためには、堆積物を高空間解像度で分析する事が必要である。Horiba XGT - 2700 (X - ray Guide tube) は、サンプルを非破壊、迅速、高解像度で半定量分析及び元素マッピングするエネルギー分散型蛍光 X 線分析顕微鏡である。本装置は口径 100  $\mu\text{m}$  の高輝度 X 線マイクロビームを大気中に置かれた試料に照射する。X 線プローブは試料面上を走査しながら照射することが可能であり、最小で 0.512×0.512mm 領域の平均的エネルギー分散の元素スペクトル (Mg から U まで) を得ることができる。また試料面は 1mm 以内の精度で平坦に加工すればよい。本装置は定性分析マッピングには広く用いられているが、元素組成の定量分析には未だ活用されていない。そこで本研究では本装置による堆積物元素組成の定量分析の可能性を検討する目的で、乾燥させた板状泥質岩試料を用いて、最も高い分析精度が得られ、かつ迅速で空間解像度も高い測定条件を検証した。

まず定量性を検討するためには、測定における再現性を乱す様々な誤差要因について 1 つ 1 つ検証することが不可欠である。考えられる誤差要因としては、装置自体の再現性によるものがあり、これは測定時間、走査範囲、走査速度に依存するものと考えられる。また試料状態の違いにより生じる誤差も考えられ、これは試料の組成不均質、表面状態、粒度等に依存するものと考えられる。以上各項目の測定誤差について、主要元素ごとに評価を行った。

#### 1. 測定時間についての評価

同一走査範囲では、どの元素も測定時間を長くするほど蛍光 X 線強度の積算値の再現性を表す相対誤差 (2 %) は小さくなり、測定時間 100 秒以上で安定することが分かった。

#### 2. 走査範囲、走査速度についての評価

均質試料において、同一測定時間という条件では、走査範囲を広げることにより走査速度を速くしても蛍光 X 線強度の積算値の再現性 (2 %) はほとんど変化しない。しかし、蛍光 X 線強度の積算値は、走査速度を速くすると数%減少する事が分かった。

#### 3. 試料の組成の違いについての評価

1 で評価された安定時間及び各元素の蛍光 X 線強度の積算値の再現性 (2 %) は、どの元素についても元素濃度によらない事が分かった。

#### 4. 試料の表面状態の違いについての評価

平坦な試料の表面を 180 番、400 番、800 番の研磨剤で研磨した場合についてそれぞれ測定を行ったが、各元素ともこれによる蛍光 X 線強度の変化は繰り返し測定のばらつきの範囲内であり、測定結果にほとんど影響しない事が分かった。

#### 5. 試料の粒度の違いについての評価

粒度が粗いほど蛍光 X 線強度の積算値の再現性を表す相対誤差 (2 %) は大きくなる事が分かった。

以上の結果より、泥質岩試料に対しては 0.512×0.512mm の領域を最低 100s で走査測定する事により、再現性の良い測定結果を得る事が可能であり、繰り返し測定の再現性は相対誤差で Al、K、Ca、Ti に関しては  $\pm 5\%$  前後、Si、Fe に関しては  $\pm 1.5\%$  以内である事が分かった。

次に元素組成が分かっている泥質岩試料を用いて検量線を作成した。その結果 Mg を除く各主要元素について、蛍光 X 線強度と重量組成 (wt%) とが非常に高い正の相関を示し、重量組成で Si は  $\pm 5\text{wt}\%$ 、Al、Ca、Fe は  $\pm 0.5\text{wt}\%$ 、

Ti と K は  $\pm 0.05\text{wt}\%$  以内の絶対誤差で定量可能であることが分かった。但し、本測定結果は孔隙率による蛍光 X 線強度の変化が未評価である。蛍光 X 線強度は孔隙率が下がるにつれて増す傾向が予想されるため、孔隙率による影響を補正できればさらに測定精度を上げることが可能であると考えられる。

以上より XGT - 2700 は、乾燥泥質岩試料を非破壊で、 $0.512 \times 0.512\text{mm}$  の微小領域を 100 秒という比較的短時間で測定可能であり、Si は  $\pm 5\text{wt}\%$ 、Al、Ca、Fe は  $\pm 0.5\text{wt}\%$ 、Ti と K は  $\pm 0.05\text{wt}\%$  以内の絶対誤差で定量可能であることから、泥質岩(あるいは細粒岩)の高解像度定量分析に有効である。