

X線分析顕微鏡による堆積物コア主要元素組成の非破壊・迅速・定量分析の可能性

Possibility of non-destructive, speedy, major element analysis of wet sediment cores 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

古気候記録高解像度解析への要請と共に、堆積コア微小区間の非破壊・迅速分析の必要性が増してきた。堀場X線分析顕微鏡は、試料の元素組成半定量マッピングを大気中で行う装置だが、表面状態や間隙水の影響のため、含水堆積物試料定量分析への応用は行われていない。本研究でその評価を行った結果、測定過程での表面乾燥の影響が最も大きく、Al, Si等の軽元素でX線強度が2倍に増加した。これは表面にマイラー膜をかける事で解決できるが、軽元素のX線強度は更に30%低下する。間隙水の影響も軽元素で大きく、X線強度は含水率45%で60%低下した。こうした影響を評価または排除できれば、コア試料の非破壊・迅速分析が可能となる。

第四紀気候変動の解明のため、堆積物コア試料の高解像度分析の要請が高まっている。そのためには、非破壊・迅速かつ高空間解像度を持つ分析方法の確立が求められている。X線分析顕微鏡は堀場製作所が開発した装置で、内部を真空化したX線導管(X-ray Guide Tube)を試料に1mmまで近づけ、照射範囲を100 μ mに絞り、発生した蛍光X線スペクトルを測定することにより、試料の微小部分の元素組成を大気中で半定量的に測定することができる。さらにスキャン機能を利用することにより、0.5 \times 0.5mm \sim 100mm \times 100mmの領域の元素マッピングおよび平均組成の半定量も可能である。このように本装置は堆積物コアの非破壊・迅速・高空間解像度分析に適していると考えられるが、堆積物試料の定量分析への応用はまだ行われていない。その原因として、表面状態および間隙水によるX線強度低下の影響がある。

そこで、本研究ではコアサンプルの非破壊・定量分析を行なう上で、間隙水による蛍光X線の吸収によるX線強度の低下の影響を評価した。まずXRFによって主要元素組成が求められている第三紀珪質頁岩の乾燥粉末試料を用いて定性分析を行ない、次にその粉末に純水を加え、含水率を45%前後に調節した湿潤試料で定性分析を行なうことで、間隙水による主要元素のX線強度の低下率を測定した。測定容器には筒型のプラスチック容器のふたを1mmの厚さに調節したものを使用し、容器によるコンタミを防いだ。そして、試料を入れた後、均一に1mmの厚さになるように表面を平らに整形した。

乾燥粉末試料の定性分析結果からAl, Si, K, Ca, Ti, Feの6元素が同定された。次に間隙水によるX線強度の低下率を調べるため、湿潤試料をラップをかけない状態で測定した結果、X線強度は乾燥試料に比べて全ての元素で低下した。しかし、測定時間と共に全ての元素でX線強度が増加し、値が安定しなかった。これは、表面が乾燥するにつれ、間隙水による蛍光X線吸収の影響が小さくなったためと考えられる。特に、AlとSiは表面乾燥によるX線強度の増加率が非常に大きく、試料中の水分が50%蒸発した状態でのX線強度は測定開始時の約2倍に達した。一方、他の元素は表面乾燥による影響は小さく、1.1から1.3倍ほどだった。

一定時間ごとに湿潤試料の重量欠損を計測して求めた含水率と、その間のX線強度の平均値は、AlやSiなどの軽元素で反比例の関係を示し、相関係数も-0.85 \sim -0.95と大きい。一方、その他の元素は反比例関係を示すものの、軽元素に比べて相関計数が小さかった。このことは、軽元素ほど水による吸収の影響が大きく、Kより重い元素ではその影響は小さくなる事を示すと考えられる。また、この反比例の関係から、含水率が45%の湿潤試料ではX線強度は軽元素でおよそ60%前後、その他の元素で10 \sim 30%前後低下していたことが分かった。

以上の結果から、ラップをかけない状態で湿潤試料を測定すると、測定過程での試料表面からの水の蒸発に起因した蛍光X線強度の増加の影響が生じる事が明らかになった。そこで、マイラー膜と呼ばれる高分子膜を用いて試料表面をラップしたのち測定を行った。その結果、マイラー膜でラップする事により、試料表面からの水の蒸発は防がれ、測定過程でのX線強度変化は認められなくなった。但し、膜をかぶせた事により、AlとSiのX線強度がそれぞれ30%前後および20%前後低下した。他の元素については \pm 5%以下とX線強度にほとんど変動がなかった。このことは、含水率が45%の湿潤試料をマイラー膜でラップした状態で測定すると、軽元素のX線強度が乾燥試料の70%前後低下することを示唆している。これを検証するため前述の条件で測定した結果、軽元素のX線強度は60%以上低下し、測定誤差を考慮すると予想される結果とほぼ一致した。

以上をまとめると次のようになる。

(1)試料表面をラップしない場合、測定過程での表面からの水分の蒸発に起因した蛍光X線強度の増加が著しく、

測定の再現性が得られない。

(2) 試料表面にマイラー膜をかけた場合、試料表面からの水分の蒸発の影響は防ぐ事ができるが、Al と Si の X 線強度は大きく低下する。それ以外の元素にはほとんど影響がない。

(3) 試料の含水率と X 線強度には反比例の関係が存在し、軽元素ほど含水率に起因する蛍光 X 線強度の減少率が大きい。

(4) 含水率を評価できれば、含水率と蛍光 X 線強度減少率の関係から、乾燥状態での蛍光 X 線強度を推定できる。すなわち、定量分析が可能となる。