

顕微ラマン分光法を使った定量分析法の開発と熱水性シリカノジュールの分析への応用

Quantitative analysis of binary mineral mixtures using micro-Raman spectroscopy: An opaline silica nodule of volcanic origin

野口 直樹 [1]; 篠田 圭司 [1]

Naoki Noguchi[1]; Keiji Shinoda[1]

[1] 大阪市大・理・地球

[1] Geosciences, Osaka City Univ.

[はじめに]

同質多形の関係にある鉱物の同定には、一般的に粉末 X 線回折や赤外吸収分光法、ラマン分光法が使われている。ラマン分光法は前 2 者に比べて空間分解能がよく、なおかつ、一回の測定時間が短いという利点がある。もし、ラマン分光法を用いて定量分析ができれば、微小な固体包有物の定量分析やマッピング分析による相分布の研究といったアプリケーションが可能になるであろう。地球科学分野で一般的に使われている顕微ラマン分光器は、市販の顕微鏡ユニットを利用した後方散乱型のものである。本研究では、この後方散乱型の顕微ラマン分光器を使い 2 種類の鉱物から成る混合物の定量分析する方法を開発した。本発表ではその方法を紹介するとともに、信頼できる分析結果を出すのに必要な分光器の感度較正法と励起体積の評価についても報告する。また、応用例として熱水性のシリカノジュールに含まれる微晶質石英とオパール C の定量分析を行ったので、この結果についても報告する。

[検量線の作成]

定量を行うには試料のラマンバンドの強度と試料濃度の関係を表した検量線を決定する必要がある。そのためには、定量する成分の濃度が既知で、なおかつ、その 2 成分が均質に混ざっている参照物質を準備しなければならない。種類の異なる鉱物を粉末にして混ぜ合わせても、ビーム径内で均質に混ざり合っている保証はない。そこで我々は、回転ステージを作成し、2 種類の鉱物の粉末を混ぜ合わせた錠剤を回転させながら測定することによって、その錠剤の平均的な組成を反映したラマンスペクトルを測定した。この方法でカルサイトとアラゴナイト、石英とクリストバライト、石英とコヤサイトの 2 成分系の検量線を決定した。

[顕微ラマン分光器の励起体積]

分析試料として 2 種類の鉱物が混じりあった混合物を仮定した場合、その混合物を構成する鉱物 1 粒の体積に対して、顕微ラマン分光器によって励起される体積が十分大きくなければならない。それゆえ、励起体積を把握しておくことは重要である。レーザービームを試料の表面に合わせたときのビームスポットサイズは理論式と実験値はよく知られているが、深さ方向はどれ位の試料の表面からどれ位の深さまでがサンプリングされているのかよく分かっていない。そこで、このサンプリング実効深度を評価する実験を行った。くさび型の薄片を作成して、厚さと石英の 465cm^{-1} のラマンバンドの強度と測定箇所の石英の厚みの関係を調べた。その結果、石英の厚みが薄いところではラマンバンドの強度は試料の厚さに比例して大きくなるが、ある厚みを超えると強度がほぼ一定になることが分かった。この厚みがサンプリング実効深度として定義できる。今回の実験に用いた対物レンズは M Plan Apo SL 20 (N.A. 0.28, Mitutoyo Inc.) と M Plan Apo SL 50 (N.A. 0.42, Mitutoyo Inc.) で、前者のレンズではサンプリング深度は $60\ \mu\text{m}$ 、後者では $30\ \mu\text{m}$ であった。このように、対物レンズの開口数 (N.A.) が大きいほど浅くなることが分かった。分析試料の粒径に応じて対物レンズを選択しなければならない。

[天然試料への応用: 熱水性シリカノジュールの分析]

今回分析した熱水性シリカノジュールは石川県小松市赤瀬産の流紋岩中で見つかったアノソクレーズ球類の中を充填しているもので、大きさは約 5cm である。このシリカノジュールは XRD と薄片の顕微鏡観察によって、微晶質石英とオパール C で構成されていることが分かった。このオパール C は低温型のクリストバライトの結晶構造をもっている。微小質石英とオパール C の分布を調べるために顕微ラマン分光器を使って分析を行った。その結果、微晶質石英が卓越する領域とオパール C が卓越する領域があり、その両者の間にはオパール C と石英が共存する領域があり、連続的に量比が変化していくことが分かった。このように相分布が一樣でないことは、この石英微小質石英はオパール C が変質して出来たものでなく、初生的なものであることを示している。