

PIXEによる単一流体包有物の微量元素分析 Trace-element analysis of single fluid inclusions by PIXE

黒澤 正紀^{1*}, 笹 公和², 石井 聡³Masanori Kurosawa^{1*}, SASA, Kimikazu², ISHII, Satoshi³¹ 筑波大・生命環境, ² 筑波大・数理物質, ³ 筑波大・応用加速器¹Univ. Tsukuba, Life and Environ. Sci., ²Univ. Tsukuba, Pure and Applied Sci., ³Univ. Tsukuba, Tandem Accelerator Complex

流体包有物は、惑星内部での流体の組成や挙動を示す直接的証拠であり、その組成情報は、鉱床・岩石・地質体の形成プロセスを検討する上で重要な手がかりとなる。流体包有物はサイズが微小で含有流体も微量、しかも鉱物単結晶内には組成や起源の異なる複数の包有物が存在する。そのため、流体による地質現象の関与を高い分解能で検討するには、結晶内の個別包有物をマイクロビームで高感度に分析することが必要となる。流体包有物の組成分析は、主成分組成についてはラマンなどの分光学的手法やマイクロサーモメトリーによる手法が確立されており、微量成分分析についてもレーザーアブレーションによる質量分析(LA-ICP-MS)や加速器を用いたX線分析(PIXE, SR-XRF)が成果を挙げている。ここでは、その中の粒子線励起X線分析法(PIXE)による単一流体包有物中の微量元素分析について紹介する。

PIXEは、加速器からのプロトンビームを試料に照射し、そこから放出される特性X線を半導体検出器で分析する手法で、原理的には電子線によるSEM-EDS分析に類似する。分析上の特徴は、非破壊、多元素同時分析、ppmレベルの元素定量可能、ビーム浸透深さが鉱物に埋没する包有物分析に適切などの特徴がある。希土類など重元素の検出感度は質量分析に劣るが、流体の起源を検討する上で重要なハロゲン元素(Cl, Br)が容易に検出可能で、特に少量物質中の元素の検出感度が高い。我々のグループでは、筑波大学研究基盤総合センターの1MVのタンデム加速器を利用してPIXE分析を実施している。

定量分析は、基本的に、測定感度(単位濃度当たりの発生X線量)を用いて、検出されたX線強度から濃度へと換算することで行われる。その際に、鉱物と包有物内部の深さ方向へのビームエネルギーの減衰に起因するX線発生量の低下とX線の自己吸収の効果を補正し、さらに包有物内部の気泡による空隙の効果および流体中の塩濃度の効果を補正する。定量精度を検討するため、既知濃度と既知形状を持つ模擬的な流体包有物をこの手法で定量した結果、流体包有物中の数ppm~数wt.%の元素を相対誤差7%で定量できることが分かった。天然の流体包有物分析では、この誤差にさらに包有物の埋没深度の決定誤差が加わり、標準的な測定条件では、Clで約±14%、K, Caで約±9%、Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Rb, Sr等で約±8%の分析誤差となる。検出限界(下限)は、原子番号や包有物のサイズ、分析条件に依存するが、平均的な分析条件で、Clで2300ppm、原子番号25?38の元素(Mn?Sr)に対して15?40ppmの検出限界となる。濃度でみるとそれ程少量でもないが、絶対量でみると 4×10^{-14} gの遷移金属元素の検出が可能で、包有物中の微量元素の分析に威力を発揮する。長時間測定では検出感度が向上し、より低濃度の元素検出が可能となる。

これまで世界で行われたLA-ICP-MS, PIXE, SR-XRFによる流体包有物の研究は、大陸地域の花崗岩起源熱水流体の化学組成と挙動の研究が中心であった。そこで、我々のグループでは、島弧の花崗岩起源流体の組成と挙動を解明するため、新第三紀花崗岩体の石英中の流体包有物を分析している。これまで、山梨県の甲府花崗岩体と長崎県対馬の内山花崗岩体の研究を実施した。両花崗岩体には5種類の包有物(2相・多相・気相・液相・CO₂の各包有物)が含まれており、主要な包有物は2相・多相・気相包有物であるので、それらを分析した。その結果、組成上の特徴として、島弧のカルクアルカリ花崗岩の多相包有物に含まれる微量元素の組成と濃度は、大陸地域のアルカリ花崗岩などのそれと殆ど同じであるが、KやRbにやや乏しいこと、Geに富むことが分かった。各包有物の微量元素の濃度は、基本的に塩素濃度(塩濃度)に比例し、熱水系では塩素錯体としての挙動が重要なことを示す。特に、流体の減圧沸騰により生じた高濃度塩水(多相包有物)には殆どの元素が濃集する。CuやPbなど一部元素は沸騰で生じた水蒸気(気相包有物)にも濃集する。ハロゲン元素の比(Br/Cl)は、流体包有物の種類と産状によって変化することが分かった。2相包有物や気相包有物のBr/Cl比は海水より低いかほぼ同じ値を示し、これまでマグマ起源とされた熱水流体の値の範囲内にある。一方、多相包有物はそれよりも高い値を示し、特に内山岩体では塩濃度と共に増大し、その増大の傾向も産状(晶洞・石英・鉱脈)で異なっていた。この傾向はマグマ流体および塩水-水蒸気の間でのBr/Cl分配で説明できる可能性がある。その情報を用いると、石英・鉱脈を作った流体は晶洞の流体よりも深所から上昇し、深所での高温による元素分配が金属鉱床形成に有利に働いたことが読み取れる。

キーワード: 流体包有物, 微量元素, X線分析, 花崗岩, PIXE, イオンビーム

Keywords: Fluid inclusion, trace element, X-ray analysis, granite, PIXE, ion beam