

エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 及び透過型分析電子顕微鏡による 微細非晶質物質の非破壊化学分析

丸 茂 克 美¹⁾

1. はじめに

堆積物, 土壌, あるいは海水の中に含まれる微細な非晶質物質を分析する場合, 2つの大きな関門があります. 最初の関門は, こうした非晶質物質をどのような方法を用いて抽出・分離するかということであり, 次の関門は, どのような手段を用いて, 抽出・分離された非晶質物質を同定し, 分析するかということです.

もし, 堆積物の中から, 特定の微細非晶質物質, 例えば鉄の酸化水和物やアロフェンやイモゴライトを少なくとも数100 mg のオーダーで抽出・分離することができれば, それをガラス化したり, プレスして蛍光 X 線分析法で化学分析することができます. しかし, 実際には堆積物の中から特定の非晶質物質のみを数100 mg も抽出・分離することは困難なので, 分別抽出法を用いて特定の非晶質物質を選択的に溶解し, その溶液を ICP や原子吸光法で化学分析する方法が一般化しています(本特集の児玉, 及び金井の報告参照).

鉄の酸化水和物やアロフェンやイモゴライトといった非晶質物質は, いずれも溶液に分散しやすい極微細な粒子であり, 溶液の pH がコントロールされていれば, 粗粒の結晶質鉱物と異なり, 溶液中に長時間浮遊しています. こうした微細非晶質物質は, フィルターを用いて濾過することにより, 溶液から分離・抽出させ, 分析することが可能です. 溶液中の微細非晶質物質濃度が低い場合には, 濾過された微細非晶質物質はフィルター上に薄膜として回収さ

れますが, これらを薄膜のまま非破壊分析することができれば(薄膜分析), 微細非晶質物質に関する知見は飛躍的に増大するはずですが.

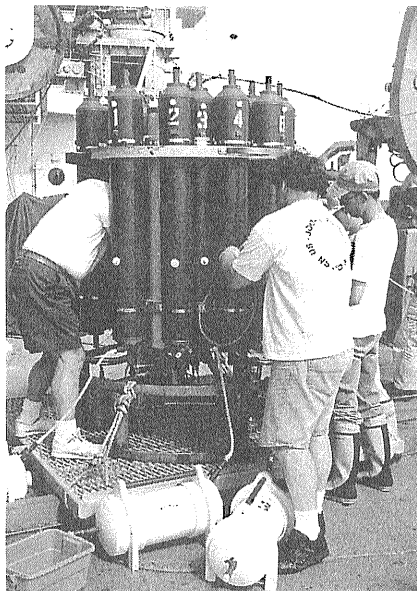
実際, 海水中や河川水中に鉄の酸化水和物などの微細非晶質物質が浮遊する場合, それらをメンブランフィルターを用いて分離することができます. もし, フィルター上に回収された鉄の酸化水和物の薄膜を, そのままの状態で蛍光 X 線分析装置を用いて化学分析することができれば, きわめて効率的に, その化学組成の概要を知ることが可能です. また, この薄膜の一部を摘出し, それを透過型分析電子顕微鏡を用いて観察・分析することができれば, 10万倍以上の高倍率で試料の観察と分析を同時に行えます.

科学技術振興調整費“海嶺におけるエネルギー・物質フラックスの解明に関する国際共同研究”で実施された, 1993年の“リッジフラックス航海”では, 南緯13度30分から18度40分までの南部太平洋海膨(拡大速度は年間150 mm)の水深2,200~2,600 mの熱水活動によってできた温度・濁度異常を有する水塊(熱水ブルーム)の調査が実施されました. こうした熱水ブルームには, 鉄の酸化水和物を主体とする非晶質微粒子が多量に含まれています.

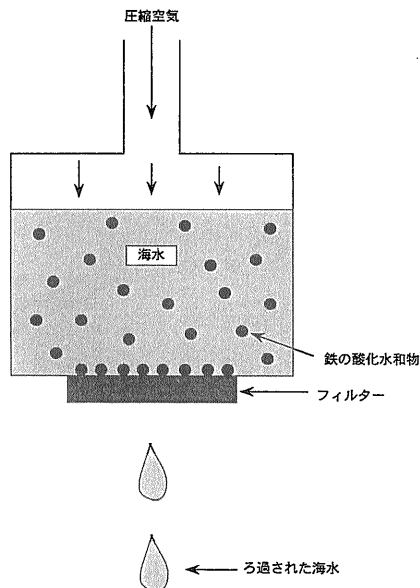
本報告では, こうした熱水ブルームより得られた海水から, 鉄の酸化水和物を主体とする非晶質微粒子をどのように分離し, 薄膜分析法を活用して蛍光 X 線による非破壊分析を実施するか, また, こうした粒子を透過型分析電子顕微鏡を用いてどのように観察・化学分析するかについて言及します.

1) 地質調査所 国際協力室

キーワード: 非晶質物質, 海底熱水系, 熱水ブルーム, 薄膜分析, エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置, 透過型分析電子顕微鏡



第1図 ロゼット採水システム(CTD)



第2図 海水の加圧濾過法

2. 海水に含まれている微細な鉄酸化水和物の抽出・分離法

熱水ブルーム中の海水を採水するために、まず内部をテフロン加工したニスキン採水ボトルを24個装備したロゼット採水システム(CTD)を用いました(第1図)。海水に含まれる、微細な鉄酸化水和物を分離・抽出するためには、通常10ℓ以上の海水を採水し、硝酸で洗浄済みのポリカーボネート(Nuclepore polycarbonate)製のフィルター(径36 mm, 孔径0.4 μm)を用いて濾過しなくてはなりません。この際、鉄酸化水和物のような微細粒子が多量に含まれる場合には、5ℓ程度の海水を濾過するだけでフィルターが目詰まりを起こしてしまいます。しかし、通常は10ℓ程度の海水を濾過しなくては、分析に必要な量の鉄の酸化水和物を得ることはできません。

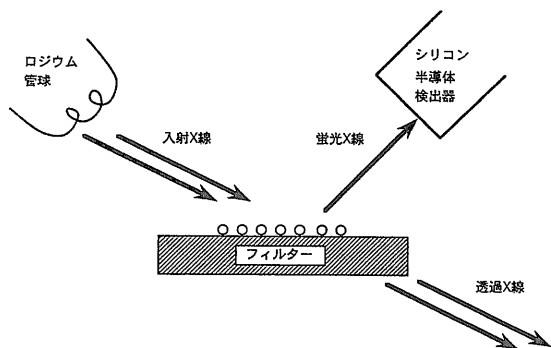
濾過作業にあたって留意すべき点は、第2図に示すように濾過すべき海水を加圧して、濾過を促進することです。また、孔径が0.4 μmより細かいフィルターを利用すると、すぐに目詰まりを起こしてしまうので、濾過する粒子よりも目の粗いフィルターを活用する必要があります(Baker and Piper, 1976; Feely and Massoth, 1991)。

3. エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置を用いた、微細非晶質物質の薄膜分析

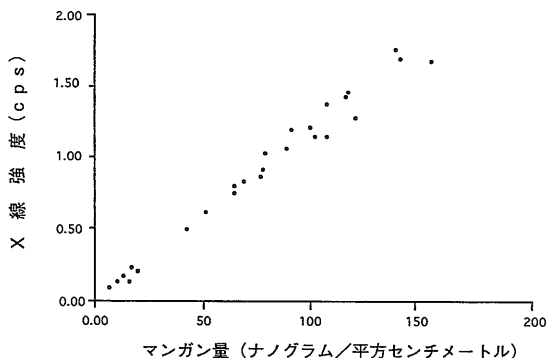
岩石や鉱石を蛍光 X 線分析装置を用いて分析する場合、通常これらの試料を粉体にし、それをプレスするか、あるいはガラス化する必要があります。しかし、こうした試料調整法では、数100 mg～数 g の試料が必要です。また、試料のマトリックス効果が大きい場合、試料に近い状態の(例えば試料が堆積物なら、標準試料も堆積物が理想で、鉱石などは適していない)、しかも化学組成も類似した標準試料が、不可欠な上、複雑な補正計算をしなくてはなりません(Meltzer and King, 1991)。

一方、試料をフィルター上に塗布(1 cm²当たり数100 μg～数 mg)した後、蛍光 X 線分析をすれば(いわゆる薄膜分析、第3図)、従来の方法のように多量の試料は必要とされません。また、この薄膜分析法では、試料の物性の違いに起因するマトリックス効果を著しく軽減することができ、シグナル・ノイズ比を向上させることが可能です(Tertian and Claisse, 1982; Meltzer and King, 1991)。

さらに、薄膜分析の場合、波長分散型蛍光 X 線分析装置(WDXRF)のような高出力タイプの装置を用いなくても、低出力タイプのエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置(EDXRF)でも精度の高い分析が可



第3図 蛍光X線による薄膜分析法



第4図 X線管球電圧30 kV, 管電流0.3 mAにおけるマンガンの検量線

能になります。もちろん、EDXRFは、WDXRFのように分解能が高くはありませんが、高出力でないため、管球電圧・電流を安定させることが容易であり、総合的にはWDXRFにさほど見劣りしない分析ができます。また、EDXRFは低出力であるため、試料に対するX線ビームダメージを軽減させることができ、同一試料を後述する透過型分析電子顕微鏡で観察・分析することができるメリットもあります。

ここで紹介するEDXRF分析は、スペクトレス社製モデル6000を用い、ロジウムX線管球電圧を8~50 kVに調整し、管球電流を0.35 mAにして実施したものです。各元素のK線やL線のX線のピーク/バックグラウンド比を向上させるためには、管球電圧をこまめに調整しなくてはなりません。すなわち、管球電圧を8 kV程度にすると、マグネシウム、アルミニウム、シリコン、燐の分析効率が向上し、30 kV程度ではカリウム、カルシウム、チタン、バリウム、バナジウム、クロム、マンガンの分析効率が向上します。さらに、鉄、ニッケル、銅、亜鉛、ヒ素、鉛、ストロンチウムの分析効率は管球電圧を50 kV程度にすると向上することになります。また、管球電圧を30 kV, 50 kV程度に設定して分析する場合、試料と管球との間にアルミニウム、パラジウムなどの材質でできたフィルター(ビームフィルター)をセットすると、分析効率はより向上します。

次に、定量分析をする場合には、分析すべき元素を含む標準試料(例えばシリコンを分析する場合、シリコン含有量の異なる花崗岩と玄武岩など)を用いて、検量線を作成することが必要です。標準試料

の分析にあたっては、標準試料の微細粉末を水で十分に分散させた後、X線がほとんど貫通できる程度に薄膜となるよう、フィルター上に塗布しなくてはなりません。このような薄膜の分析の場合には、上述したように、試料のマトリックス効果等は問題にならなくなり、試料中の分析対象元素の特性X線強度は、試料に含まれるその元素の量に比例することになります。この特性X線強度は、薄膜としての試料の“厚み”が厚いほど、また、分析対象元素の相対量比が高いほど、それに比例して増加する(Baker and Piper, 1976; Holmes, 1981; Feely and Massoth, 1991)わけです。

すなわち、試料中の元素Aの単位面積あたりの量 C_A (mol/cm²) と、そのX線強度 I_A (cps) との間には、次の式が成立します。

$$C_A = K_A \cdot I_A$$

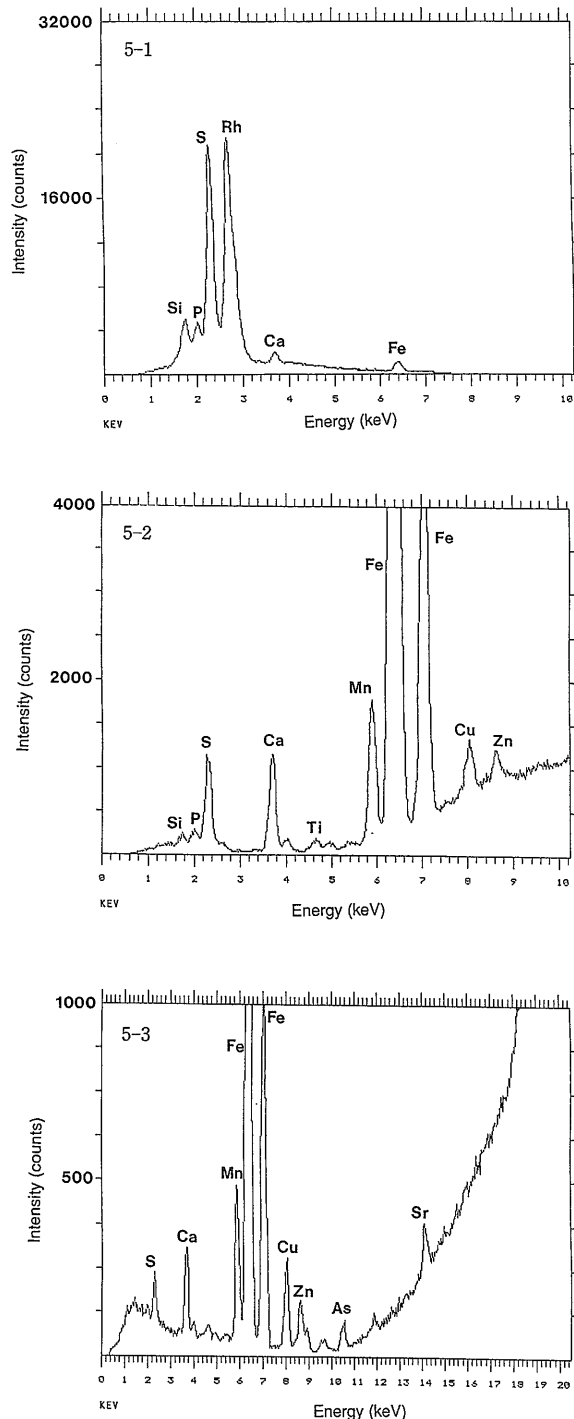
この式において、 K_A は分析条件(例えばX線管球電圧など)によって決定される定数で、単位面積あたりの元素Aの存在量のおかっている標準試料を活用すれば求めることが可能です。

薄膜の分析の場合の標準試料は、紛体をプレスしたり、ガラス化して分析する場合のように、試料に近い状態の、しかも化学組成も類似した標準試料である必要はありません。例えばヒ素やアンチモンを含む鉱石の微粉末や、堆積物や土壌の微粉末も標準試料として利用することができます。

第4図は、米国地質調査所の提供しているGXR-1(Drum Mountains, Utah州産ジャスパー)、GXR-2(Park City, Utah州産土壌)、GXR-4(Utah州、ポーフィリーカッパー鉱床産の鉱屑)、GXR-6(Davidson City, North Carolina州産土壌)、

MAG-1 (Wilkinson Basin, Maine 州産海底堆積物), 及び中国地球物理・化学探査研究所の海底堆積物 (GSD-1) の微細粉末試料 (Abbey, 1983) を標準試料とし, それらを水に分散しフィルターに塗布して, マンガンの $K\alpha$ 線の X 線強度を測定して得た, マンガン分析用の検量線です. この検量線の作成にあたっては, 上述した各種標準試料を, フィルター上に様々な厚さにして塗布し, X 線管球電圧と電流をそれぞれ 30 kV, 0.35 mA に設定して, アルミニウム製のフィルターを用いて X 線強度を測定しました. こうした検量線を各元素について得ることができれば, フィルターに塗布された試料中の各元素の量を求めることが可能となります.

第 5 図は, “リッジフラックス航海” における, 南緯 18 度 27 分, 西経 113 度 24 分の深度 2,338 m から得られた熱水ブルーム中の海水を濾過し, フィルターに塗布された微細粒子 (EG85) の EDXRF スペクトルです. この微粒子はフィルター上に, 鉄の酸化水和物特有の赤褐色を呈する薄膜として, 付着しています. X 線管球電圧と電流をそれぞれ 8 kV, 0.35 mA に設定して分析した場合 (第 5-1 図), シリコン, 燐, 硫黄, カルシウム, 及び鉄の各 K 線のピークが検出されています. 硫黄及び鉄の一部は, 主に硫化物 (黄鉄鉱, 黄銅鉱, 閃亜鉛鉱等) に含まれていると考えられます. こうした硫化物の存在は, 後述するように透過型分析電子顕微鏡で確認されています. また, シリコン, 燐, カルシウムの一部は, 鉄酸化水和物に吸着・固定されています (後述). X 線管球電圧・電流が 30 kV・0.35 mA の場合には (第 5-2 図), 8 kV のときに検出された元素の K 線以外に, チタン, マンガン, 銅, 及び亜鉛の各 K 線のピークが検出されます. また, X 線管球電圧・電流を 50 kV・0.35 mA に設定した場合には (第 5-3 図), ヒ素やストロンチウムの K 線のピークが検出されています. この EG85 という試料の分析の結果, 海水の中には微細粒子態として, シリコンが 51 nmol/l (ナノモル/リットル), 燐が 15 nmol/l, 硫黄が 106 nmol/l, カルシウムが 18 nmol/l, マンガンが 15 nmol/l, 鉄が 99 nmol/l, 銅が 0.7 nmol/l, 亜鉛が 0.5 nmol/l, ストロンチウムが 0.2 nmol/l, それぞれ存在することが確認されました.



第 5 図 熱水ブルーム中の微細粒子 (EG85) の EDXRF スペクトル. 第 5-1 図は X 線管球電圧 8 kV, 管電流 0.35 mA, 第 5-2 図は X 線管球電圧 30 kV, 管電流 0.35 mA, そして第 5-3 図は X 線管球電圧 50 kV, 管電流 0.35 mA での分析結果

4. 透過型分析電子顕微鏡を用いた、微細非晶質物質の観察と薄膜分析

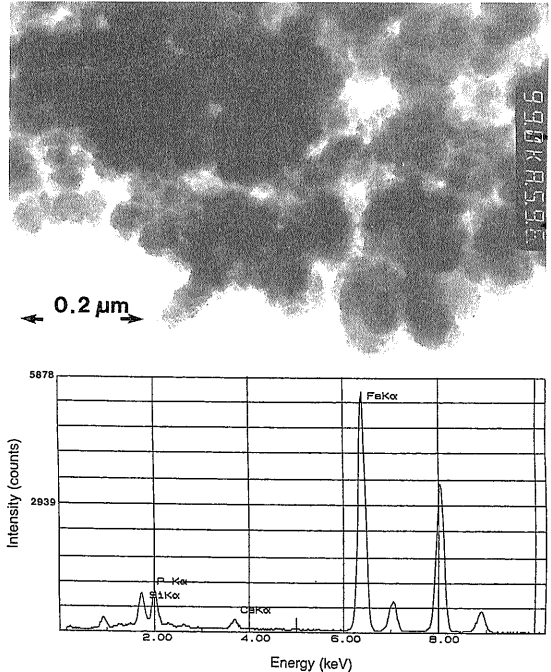
熱水プルーム中の、鉄の酸化水和物を主体とする非晶質微粒子は、走査型電子顕微鏡下で数千倍～1万倍の倍率で観察しても、個々の粒子を識別するのは困難なほど細粒です。こうした場合、透過型電子顕微鏡を用い、十万倍以上の高倍率で観察するのが有効です。透過型電子顕微鏡を用いて電子線回折を行えば、試料が結晶質なのか、あるいは非晶質なのかを判断することも可能です。また、上述したEDXRFで用いたような、シリコン半導体検出器を活用すれば、個々の粒子のスポット分析(EDS分析)を行うこともできます。

透過型電子顕微鏡用の試料を作成するためには、フィルター上に塗布された微粒子の一部を剝離し、イオン交換水に浸した後、超音波洗浄器を用いて、微粒子を十分に分散させる必要があります。この分散済の溶液をマイクログリッドメッシュ上に一滴たらし、十分乾燥させれば、透過型電子顕微鏡観察用の試料ができあがります。この際、試料が十分に分散されていないと、個々の微粒子が重なってしまい、高倍率(10万倍～50万倍)での観察が困難となります。

シリコン半導体検出器を活用して、個々の微粒子を分析する場合、電子線がほとんど透過できる程度に試料が薄膜であることが必要です。もし粒子が厚いと、電子線によって励起されて発生したX線の吸収が起きてしまい、試料中の各元素量は、その元素のX線強度に比例しなくなってしまいます。試料が電子線に対して十分に薄膜と見なし得る場合には、以下に示すような計算式により、試料中の元素AとBとの濃度比(C_A/C_B)をそれらの励起X線強度比(I_A/I_B)から計算することができます(Hughes et al., 1990)。

$$C_A/C_B = K_{A \cdot B} \cdot (I_A/I_B)$$

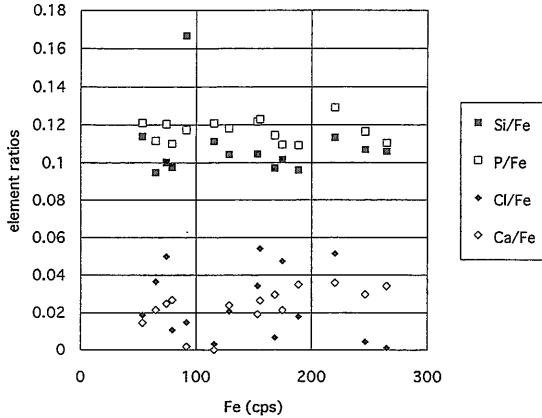
この式において、 $K_{A \cdot B}$ は言わば電子顕微鏡やシリコン半導体検出器に特有の機械定数です。実際には、例えばシリコンと他の元素(B)とのK値($K_{Si \cdot B}$)を決定して、シリコンに対する他の元素の濃度をX線強度から求めることとなります。また、このK値は、試料の電子線照射時間によって変化するので(Hughes et al., 1990)、厳密には、X線の測



第6図 熱水プルーム中の鉄酸化水和物の微細粒子の電子顕微鏡写真とそのEDSスペクトル

定時間を統一して分析する必要があります。

さて、熱水プルーム中の、鉄の酸化水和物を主体とする非晶質微粒子を透過型電子顕微鏡(フィリップスCM12STEM)を用いて観察した結果、直径0.1 μm以下の大きさの、極微細粒子が見いだされました(第6図)。こうした微細粒子は電子線回折をしても明瞭な回折パターンを示さないことから、フェリハイドライトのような非晶質物質と断定できます。前述したEG85から抽出された、鉄の酸化水和物を主体とする非晶質微粒子の、スポット分析(EDS分析)の結果、シリコン、磷、塩素、カルシウム、鉄の各ピークが検出されました。このうち、シリコン、磷、カルシウムと、鉄のX線強度比(I_{Si}/I_{Fe} , I_P/I_{Fe} , I_{Ca}/I_{Fe})は、どの粒子においてもほぼ一定しています(第7図)。もし、シリコンや磷が独自の相を形成し、鉄の酸化水和物中に混在しているのなら、シリコンや磷と鉄の各ピーク強度比はこのように一定ではないはずですが、従って、EDS分析結果は、鉄の酸化水和物を主体とする非晶質微粒子が、実はシリコン、磷、カルシウムを一定量含んでいることを示唆しています。塩素と鉄のX線強度比(I_{Cl}/I_{Fe})が一定でないのは、おそらく海水起源の

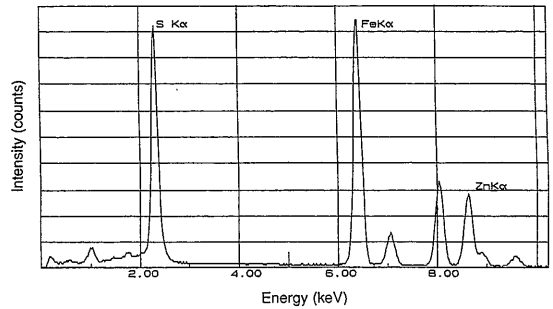
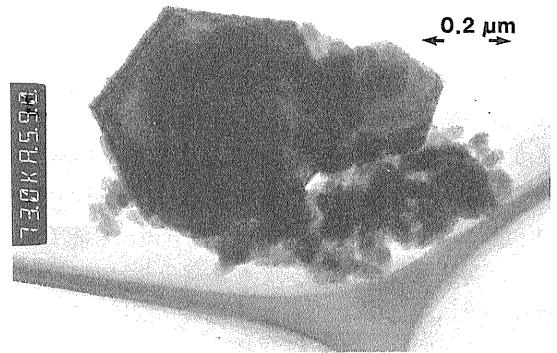


第7図 熱水ブルーム中の鉄酸化水合物(EG-85)の各微細粒子のシリコン、リン、塩素、カルシウムと、鉄の X 線強度比 (I_{Si}/I_{Fe} , I_P/I_{Fe} , I_{Cl}/I_{Fe} , I_{Ca}/I_{Fe}) を縦軸に、またこれらの粒子の鉄の X 線強度 (cps) を横軸としたもの。粒子が比較的大きい場合(厚みのある場合)、鉄の X 線強度は大きくなり、また粒子が小さい場合(厚みのない場合)には鉄の X 線強度は小さくなる。

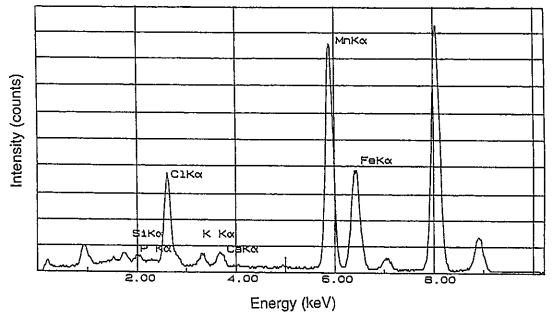
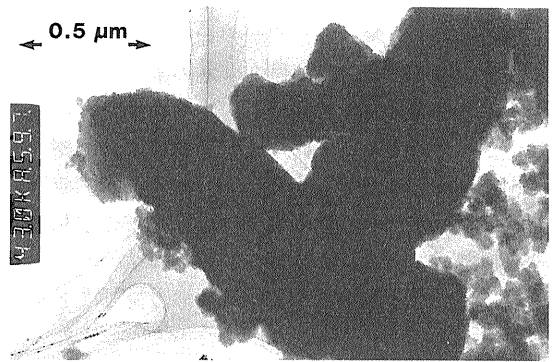
塩素が含まれているためであると考えられます。

しかし、こうしたシリコンとリンが、非晶質微粒子にどのように含まれているのか、例えば吸着なのか、化合物なのかは未定です。ただし、この非晶質微粒子がゲータイトのような構造を有しているならば、磷酸イオンなどの陰イオンのサイトがあり、また、ケイ素(+4 価)とカルシウム(+2 価)のイオンが、2つの鉄イオン(+3 価)と交換されるなら、これらの陽イオンも構造に取り込まれる可能性があります。

熱水ブルーム中には、こうした鉄の酸化水合物を主体とする非晶質微粒子のほかに、長径 $0.5 \mu\text{m}$ 程度の大きさの、鉄と亜鉛を含む微細な硫化鉱物(第8図)や、マンガンと鉄を主成分元素として含む、長径 $1 \mu\text{m}$ 、短径 $0.4 \mu\text{m}$ 程度の大きさのチューブ状の微粒子が存在します(第9図)。このマンガンを含む微粒子はマンガンを固定することのできる細菌の遺骸で、その一部を鉄が交代したのかもかもしれません。こうしたマンガンを含む微細粒子は、電子線回折をしても明瞭な回折パターンを示さないことから、非晶質微粒子と考えられます。



第8図 熱水ブルーム中の鉄と亜鉛を含む硫化鉱物の電子顕微鏡写真とそのEDS スペクトル



第9図 熱水ブルーム中の含マンガン微粒子(細菌起源?)の電子顕微鏡写真とそのEDS スペクトル

5. おわりに

今回実施した、薄膜分析法による蛍光X線分析は、鉄の酸化水和物やアロフェンやイモゴライトのような、溶液中に分散している極微細粒子の分析に適しています。特にこの分析法は、極少量の試料(1 mg 以下でも)さえ回収できれば分析が可能です。また、薄膜分析法による蛍光X線分析は非破壊分析なので、蛍光X線分析を実施した後に、同一試料の一部をフィルターから剝離し、走査型分析電子顕微鏡や透過型分析電子顕微鏡を用いて、個々の粒子を観察・分析できます。また、鉄を含む試料の場合には、メスパワー分光分析を行って、鉄のサイトや価数を決定することも可能となります。

薄膜分析法による蛍光X線分析の今後の最大の課題は、どのようにして各種元素の標準試料を得るかという問題です。今回の分析では、主成分元素や一部の微量元素の標準試料はあるものの、まだ標準試料のない元素も多数あります。標準試料の不備は、透過型分析電子顕微鏡による薄膜分析の場合でも同様です。

薄膜分析法におけるもう一つの課題は、どのようにして目的とする物質、例えば鉄の酸化水和物やアロフェンのみを濾過・分離し、その薄膜を作るかという点です。透過型分析電子顕微鏡による観察・分析結果を論じるまでもなく、フィルターで回収された熱水プルーム中の微細粒子には、鉄酸化水和物のほかに様々な物質が少量含まれています。もし、濾過する前に余分な物質を化学的に取り除くことが出

来れば、目的とする物質のみを濾過・分析することが出来るはずです。今後は微細非晶質粒子の溶液中における挙動を解明し、様々な薬品を試みて、目的の微粒子のみを分散・凝集させる研究も必要でしょう。

文 献

- Abbey, S. (1983): "Studies in "Standard Samples" of silicate rocks and minerals 1969-1982" Geological Survey of Canada. Paper 83-15.
- Baker, E. T. and Piper, D. Z. (1976): "suspended particulate matter: Collection by pressure filtration and elemental analysis by thin film X-ray fluorescence". *Deep sea Res.*, **23**, p. 181-186.
- Feely, R. A. and Massoth, G. J. (1991): "Sampling of marine particulate matter and X-ray fluorescence spectrometry, in *Marine Particulates: Analysis and Characterization*" *Geophys. Monogr. Ser.*, **63**, edited by D. C. Hurd and D. W. Spencer, p. 251-257, AGU, Washington, D. C..
- Holmes, G. S. (1981): The limitation of accurate "thin film" X-ray fluorescence analysis of natural particulate matter; problems and solutions", *Chem. Geol.*, **33**, p. 333-353.
- Hughes, C. R., Curtis, C. D., Whiteman, J. A., Heping, S., Whittle, C. K. and Ireland, B. J. (1990): "Selected Applications of Analytical Electron Microscopy in Clay Mineralogy". in *cms workshop lectures 2*, p. 70-88.
- Meltzer, C. and King Bi-Shia (1991): "Trace element analysis of solutions at the ppb level" *Advances in X-ray Analysis*, **34**, 41-55.
- Tertian, R. and Claisse, F. (1982): "Principales of quantitative X-ray Fluorescence Analysis", Heyden & Son, London. 385P.

MARUMO Katsumi (1995): Non-destructive chemical analysis of amorphous materials by EDXRF and ATEM.

〈受付：1994年12月26日〉