

Readout

HORIBA Technical Reports

特集 元素をはかる

July 1992 ■ No.5

X線マイクロアナリシスから見た惑星構成物質の形成史

Formation history of Planetary Material
Revealed from X-ray Microanalysis

北村雅夫・村瀬 潤・大堀謙一

Masao KITAMURA, Jun MURASE, Kenichi OBORI

(Pages 20-28)

株式会社 堀場製作所

X線マイクロアナリシスから見た惑星構成物質の形成史

Formation History of Planetary Materials Revealed
from X-ray Microanalysis

北村 雅夫*・村瀬 潤・大堀 謙一

Masao Kitamura, Jun Murase, Kenichi Obori

要旨

X線マイクロアナリシス(X-ray microanalysis : XMA)は、試料に細く絞った電子線を照射して、発生した特性X線により微小領域の元素分析を行う分析手法で、電子線マイクロアナリシス(electron probe microanalysis : EPMA)とも呼ばれる。X線マイクロアナリシスは、太陽系の惑星の構成物質が形成された過程を物質科学的に解明する研究において重要な役割を果たしている。ここでは、結晶の成長や溶解の過程に関する知見から、X線マッピングにより観察できる鉱物内の化学組成の不均一性がどのように解釈され、鉱物の経てきた履歴の情報を引き出されてきたかを示す事例として、隕石、火山岩などの研究を紹介する。

Abstract

X-ray microanalysis (XMA), which is also called electron-probe microanalysis, is a method of carrying out element analysis in a submicroscopic scale using the characteristic X-rays generated from the specimen surface by the irradiation of a focused electron beam. XMA has been applied to the study of the formation process of planetary materials or minerals in terms of materials science. This paper introduces an X-ray mapping method of XMA to observe the chemical inhomogeneities in minerals from a meteorite and igneous rocks induced by growth and/or dissolution processes, and also describes how the formation history of the minerals was interpreted from the inhomogeneities.

1. はじめに

我々の住む地球や太陽系の他の惑星、そしてそれらを構成している物質がどのような進化過程を経て形成されてきたかを知ることは、単に地球・惑星科学者の興味の対象だけではなく、今後の地球をとりまく環境がどのように変化していくかを知る上でも重要である。

* 京都大学理学部助教授

惑星の進化を研究するにはいくつかの立場がある。たとえば、原始太陽系星

雲からどのような過程で形成されたかを力学的な立場からシミュレートする研究が行われている。一方、惑星を構成している物質(鉱物)に残された履歴に関する情報を読み取って、その鉱物を含んでいた惑星の進化過程を実証的に明らかにしようという物質科学的研究もある。この惑星の考古学とも言うべき研究は、惑星科学にとって重要でかつ不可欠の研究方法である。最近の物質科学の分野における研究方法や分析機器の急速な進展とあいまって、惑星物質の研究が大きく進展しており、重要性が一段と増してきている。

研究対象としている鉱物が均質であれば、むしろ形成過程についての情報は限られたものになる。一方、鉱物の形成期やその後の履歴を反映した組織は、多くの情報をもたらすことになる。多くの鉱物は多種の元素を含んでいるため、内部に残された化学組成の変動を知ることによって多くの情報を得ることができる。また、後で述べるように、化学組成から鉱物の形成温度を知ることが可能であるため、鉱物の化学組成とその変動を精度良く分析することが重要となる。

物質内の化学組成やその変動を研究するにはいくつかの方法がある。その中でも、物質に電子線を照射した時に発生する特性X線を用いて分析するX線マイクロアナリシスは、微小領域の化学組成の絶対値を知り、さらに濃度の空間変化を知るためには、有用である。この方法では、ほとんど非破壊で多くの元素についての情報を得ることが可能であるとともに、光学顕微鏡用に作製した岩石薄片で化学分析が行えるなどの長所をもつ。ここでは、X線マイクロアナリシスを用いて行われている惑星物質の研究の一端を紹介するとともに、マイクロアナリシスの果している役割について述べよう。

2. X線マイクロアナリシス

2.1 原理

物質に電子線を照射すると、電子と原子との相互作用により元素に固有のエネルギーをもった特性X線が発生する。物質から放出される特性X線のエネルギーを計測することにより、物質に含まれる元素の同定ができ、特性X線の放出量を計測することにより元素の濃度を知ることができる。

特性X線を計測するためには試料から発生したX線をエネルギー(波長)別に分光する必要がある。波長分散法では、分光結晶へのX線の入射角度に応じて特定の波長のX線だけが反射する現象(Bragg反射)を利用する。エネルギー分散法はシリコン(Si)素子にX線が入射するとX線のエネルギーに比例した電荷が生成されることを利用している。

本稿で紹介する分析はシリコン検出器を用いたエネルギー分散形X線マイクロアナリシスである。エネルギー分散法の最大の特長は、多元素同時分析が容易という点である。最近では、X線マイクロアナリシスは走査型電子顕微鏡や透過型電子顕微鏡にシリコン検出器を取り付けて行われることが多い。図1に走査型電子顕微鏡に組み合わせたエネルギー分散形X線マイクロアナライザーを示す。

ここで紹介する分析は、走査型電子顕微鏡を用いたものである。分析の空間分解能は、走査型電子顕微鏡に組み合わせた場合は μm オーダーである。透過型電子顕微鏡で分析する場合には、数10nm以下の空間分解能での分析が可能となるが、薄膜試料を作成するための前処理に特殊な技術を要する。走査型電子顕微鏡の場合には、バルク試料で分析が可能のため、試料の前処理が容易であ

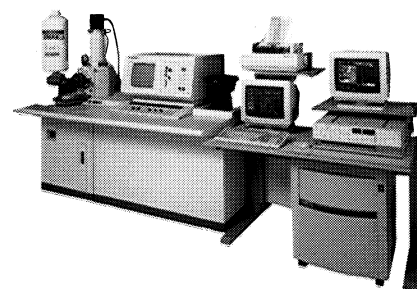


図1 エネルギー分散形X線マイクロアナライザー(EMAX-5770)、走査型電子顕微鏡(日立製S-2400)に装着
Energy-dispersive X-ray microanalyzer (Horiba : EMAX-5770) installed on scanning electron microscope(Hitachi : S-2400).

る。さらに、光学顕微鏡用に作成した試料がそのまま分析できるため、光学顕微鏡で観察した岩石の組織と分析位置との対応付けが容易であるという長所がある。

2.2. デジタルマッピング

電子線を走査しながらX線を計測することにより、試料中の元素の2次元分布を得ることができる。図2はエネルギー分散形X線マイクロアナライザーを使ったデジタルマッピング装置の構成である。

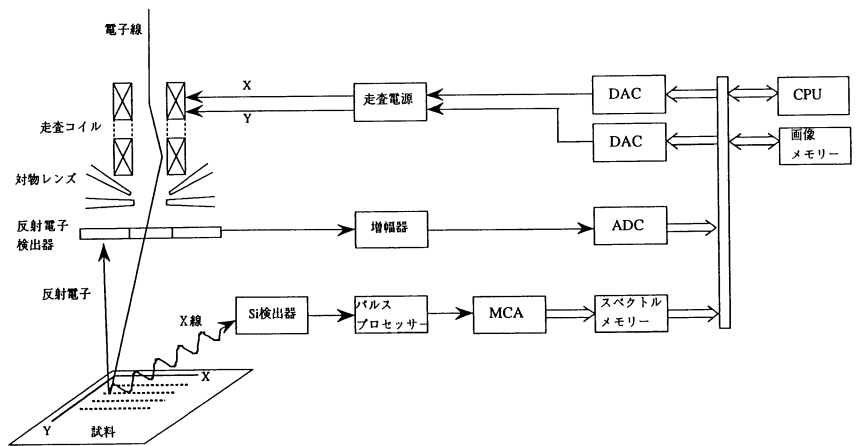


図2 エネルギー分散形X線マイクロアナリシスによるデジタルマッピング装置構成
Configuration of digital-mapping equipment using energy-dispersive X-ray microanalyzer

X線マイクロアナライザーから走査型電子顕微鏡の電子線の照射位置をデジタル・アナログ変換器(digital to analog converter : DAC)により制御し、10～数100ミリ秒間走査を停止する。その間に検出器に達した一つ一つのX線は波高値がエネルギーに比例した電気パルスに変換される。マルチチャンネル波高分析器(multi channel pulse height analyzer : MCA)は個々のパルス波高値をデジタル化し、波高値に対応するデータメモリのアドレス(チャンネル)にパルスの個数が記録され、X線のエネルギースペクトルが形成される。エネルギースペクトルから着目している元素に対応する特性X線の個数を積算し、X線像の輝度として画像メモリに送る。このように、電子線の照射位置をX方向、Y方向に順次変えて行くことにより、画像メモリに元素の分布を表すデジタル画像が得られる。

また、走査型電子顕微鏡の2次電子や反射電子検出器の信号をアナログ・デジタル変換器(analog to digital converter : ADC)により取り込むことにより2次電子、反射電子の像も得られる。

エネルギー分散形X線マイクロアナリシスのデジタルマッピングは同時多元素分析の特長を活かすことができる。また、デジタル画像が得られるため、コンピュータによる各種のデータ処理が可能となる。図3にコンドルールと呼ばれる隕石の包含物のデジタルマッピングの例を示す。

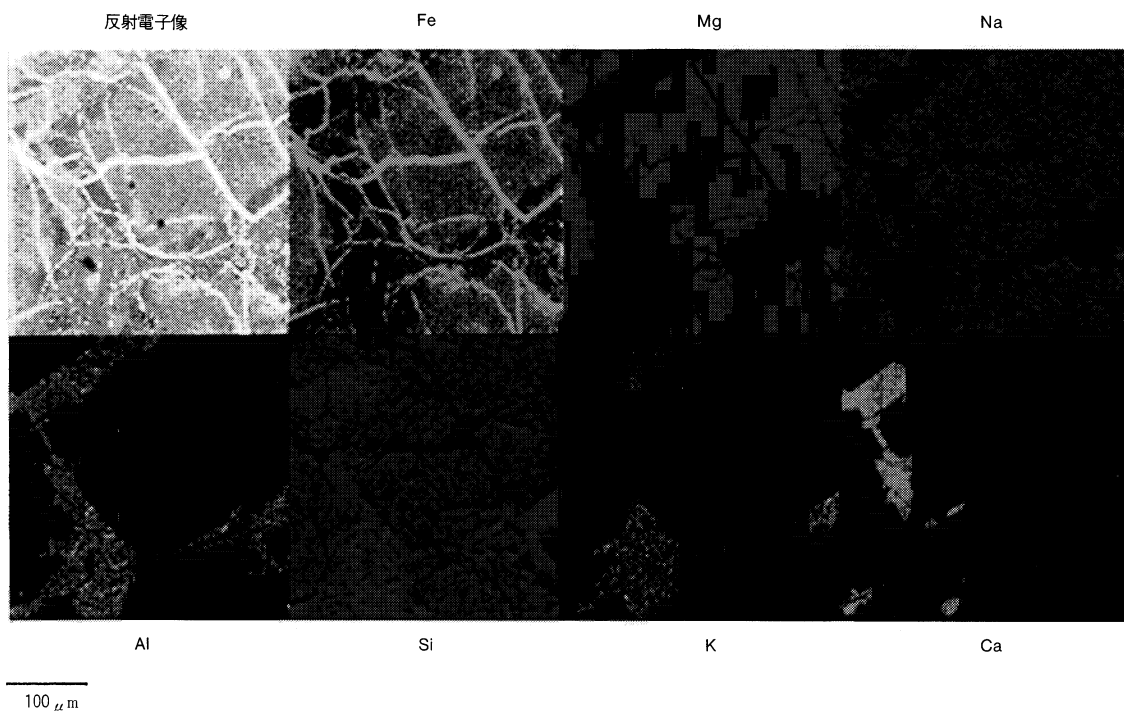


図3 エネルギー分散形X線マイクロアナライザーによるマッピング例
試料：コンドルール
Digital X-ray map of a chondrule with an energy-dispersive X-ray microanalyzer

3. 惑星物質の元素分析と形成史

岩石を構成する元素は親石元素とよばれる。惑星を構成する岩石の平均的な化学組成では、主要な親石元素はマグネシウム (Mg)、シリコン (Si)、酸素 (O) などである。ナトリウム (Na)、アルミニウム (Al)、カルシウム (Ca) の存在量はそれらの1割程度である。これら以外の親石元素は、さらに1桁以上少ない。これらの元素からなる鉱物のほとんどが珪酸塩鉱物と呼ばれる珪素を含んだ酸化物である。とくに、地球の地殻や上部マントルでは、かんらん石 ((Mg, Fe)₂SiO₄)、輝石 ((Mg, Fe, Ca)SiO₃)、斜長石 (NaAlSi₃O₈-CaAl₂Si₂O₈) などの珪酸塩鉱物が主要なものである。

これらの鉱物はその化学組成式が示すように、珪素以外の元素として2種類以上の元素を含んでいる。たとえば、かんらん石では Mg²⁺イオンと Fe²⁺イオンをまるで溶液のように入れ換えることが可能であるため、このような結晶は固溶体結晶と呼ばれている。したがって、主要な珪酸塩鉱物のほとんどが固溶体結晶と言える。

かんらん石の模式的な相平衡図を図4に示した。この図から分かるように、共存する結晶と液体は、違った化学組成を持つ。したがって、固溶体結晶が成長したり溶解したりする時、結晶内で元素の拡散が遅いと化学組成の不均一が形成される。このような結晶内に残された化学組成変化から逆に成長や溶解過程があったことを知るができるわけである。さらに、多くの他の現象によっても化学組成の変動が形成される。ここでは、X線マイクロアナリシスによる化学組成変動の分析から、①隕石中の鉱物の形成過程、②地下深部での鉱物の熱履歴、そして③マグマ中での鉱物の結晶化作用、について行なった研究を紹介する。

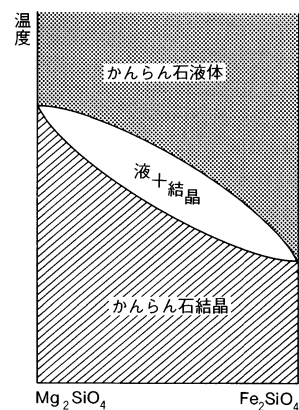


図4 かんらん石の相平衡図(模式図)
Schematic phase diagram of olivine

3.1 コンドルールの形成史

地球や月の岩石のうち、現在最も古いと考えられている岩石は約38億年前に形成されたものである。太陽系の形成はさらに古く約46億年前と考えられている。したがって、地球や月の岩石から、太陽系創世期での惑星形成に関する情報を引き出すことはできない。一方、地球外物質である隕石の多くは太陽系創世期の年齢をもつ。さらに、コンドライトと呼ばれる隕石は、最も原始的な岩石であると考えられている。このようなことから、古代エジプト文字の解読の鍵を与えた文字盤をもじって、コンドライトは太陽系の創世期を解明するための「ロゼッタ・ストーン」と呼ばれることもある。

コンドライトは、一般に、鉱物とガラスとからなるコンドルールと呼ばれる球体を含む。コンドルールはその組織から、珪酸塩溶融体が急冷して出来たものであると考えられている。隕石の成因を知る上で、なぜコンドルールが一度溶融したのかが最も重要な問題の一つである。たとえば、地球上では珪酸塩鉱物を加熱すると容易に溶融体が得られるが、これは1気圧下での現象である。原始太陽系では、地球上のような「高圧状態」が定常的には存在しないと考えられており、液体相が存在したこと自身が問題となるわけである。溶融の原因と共に、どのような状態の物質が溶融したのかが問題となる。すなわち、コンドルールの前駆物質が、ガスであったのか固体であったのかという問題である。

図5(A)に、コンドルールの偏光顕微鏡写真を示す。このコンドルールは、数個のかんらん石結晶とそれらの間を埋めるガラスからなっている。このかんらん石結晶は、包有物を多く含んだコアとそれを取り巻いたクリアーなリムからなっている。この結晶のX線マッピング(図5(B))からわかるように、コアとリムはFe/Mg比が異なっている。さらにX線の線分析により詳細にみると、コアからリムへとFe/Mg比が減少するが、リムから結晶端へはFe/Mg比が増加する(図5(C))。

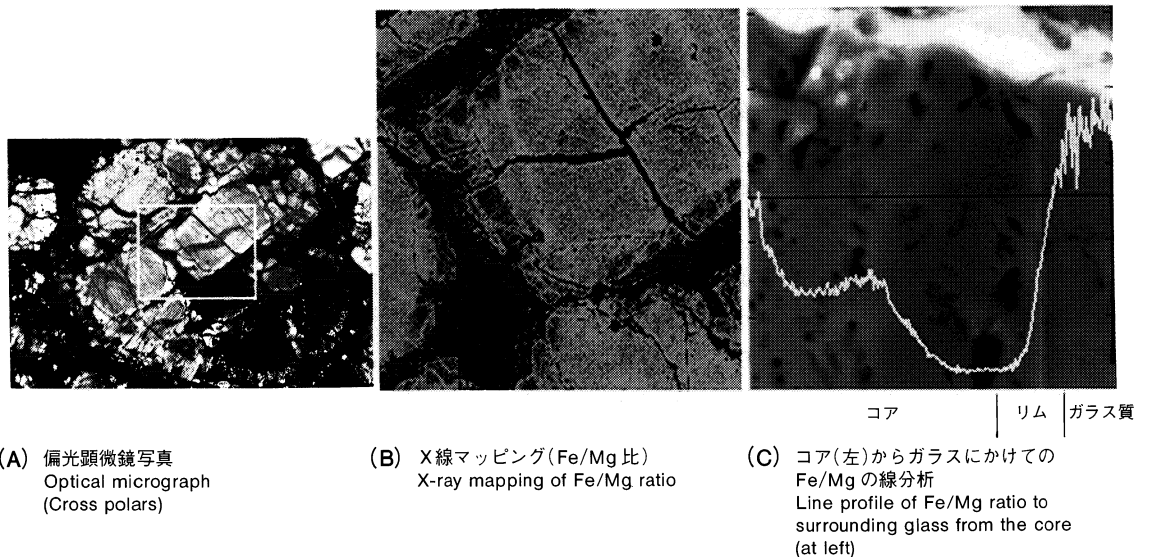


図5 コンドルール
Chondrule

まず、結晶端に向かってのFe/Mg比の増加を解釈してみよう。かんらん石の相平衡図(図4)からわかるように、結晶にくらべ液体はよりFe成分に富み、Mg成分に乏しい。その結果、結晶化が進むと、結晶内部から液体との界面へとFe/Mg比が増加する組成分布が残されることになる。実際、かんらん石の結晶端に接したガラスにはFe/Mg比が高くなっていることが、図5(C)から

読み取れる。したがって、リム部から結晶端にかけては、結晶を取り巻く溶融体(現在はガラス)から結晶化したものであると結論づけできる。

一方、固溶体結晶が溶融するとき、結晶化とは反対の濃度変化をもつ組成分布が、拡散により結晶内に形成される。すなわち、結晶内部から溶けている界面へとFe成分が減少し、Mg成分が増加することになる。リムからマントルにかけてのFe/Mg比の減少は、このような溶融過程で形成されたものである。また、コアの大量の包有物も、溶融時の温度上昇や酸素分圧の変化によってコアから析出したものであると解釈できる。

これらのことから、このコンドルールでは、かんらん石結晶の一部が溶融し、その後ガラスができる程度の比較的速い速度で冷却され、この冷却にともなってかんらん石が再成長したものであると結論できる。この結果、コンドルールの前駆物質として、すくなくとも現在見られるコアより大きなかんらん石結晶が存在したことがわかる。このようにして、隕石成因論にとって最も重要な問題の一つがX線マイクロアナリシスによって解決されてきたのである。

コンドルールの前駆物質の溶融の原因も、さらに研究することで明らかになってきている。コンドルール中の溶け残ったコア部分を透過型電子顕微鏡によって観察すると、コア部分はマントル部より有意に高い転位密度をもつ。このことは、マントル部の成長以前に大きな変形が起こったことを意味しており、最も可能性のあるプロセスとして衝撃圧縮がある。したがって、コンドルールの溶融が衝撃溶融によるものであると考えられる。さらに、最近衝撃圧縮による再現実験からもこの説が支持されている。このように、原始太陽系で起こった物質進化が、次第に明らかになりつつある。

3.2 地下深部の岩石の熱履歴

鉱物の化学組成から地球の内部での温度を計測する手法がよく用いられる。低温ではお互いの成分をほとんど含まない鉱物のペアでも、温度が上昇するとエントロピーを増大させるために相互の成分を含むようになることがある。

図6に、輝石を例にとってその相平衡図を模式的に示した。Mgに富む輝石もCaに富む輝石も温度の上昇と共にその固溶領域が拡大している。このように、共存する鉱物の化学組成が温度とともにどのように変化するかを実験的に決定しておく、天然の鉱物ペアの化学組成から、それら鉱物が何度で平衡に達していたかを知ることができる。このような温度計は、地質温度計と呼ばれている。

さらに、図6のような相関係をもつ鉱物ペアが高温下で形成された後、温度が低下した場合を考えよう。鉱物間の元素の拡散が十分に行われる場合には、鉱物ペアは各々の固溶体成分を交換し、低温で平衡な化学組成となるであろう。一方、結晶粒のサイズほどの距離にわたって元素の拡散が行われない場合、結晶内に固溶体成分を減らすため、相手側の鉱物を析出する。この現象は離溶現象と呼ばれている。固溶体成分を減少させる時、鉱物間の元素の交換反応によるか、離溶によるかは、元素の拡散距離ひいてはその時の温度に依存することになる。

地球内部の構造がどのように進化し、どのような状態にあるのかを知るためには、地下深部から由来した岩石を研究することが重要である。日本列島の地下深部から由来した岩石は、おもに日本海側に噴出した火山岩のマグマの上昇中に捕獲されて地表に上昇してきたものである。

秋田県の一の目潟に産する捕獲岩も地下深部から由来したものである。この

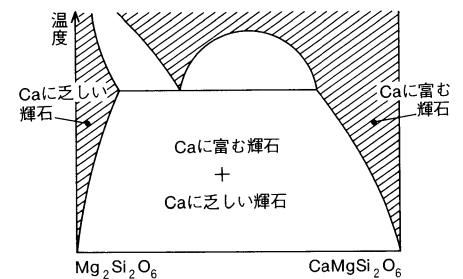
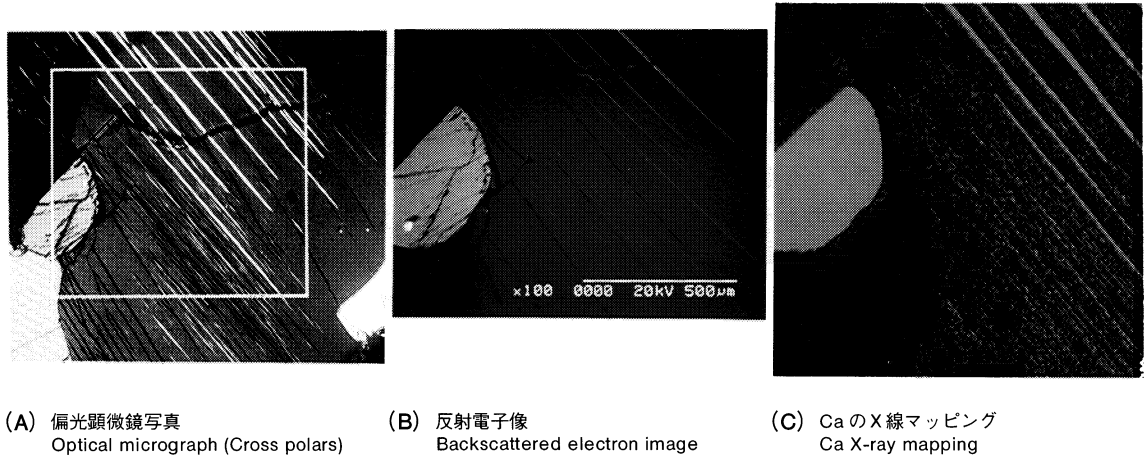


図6 輝石の相平衡図(模式図)
Schematic phase diagram of pyroxene

捕獲岩は、主に、かんらん石や輝石からなっている。Caに乏しい輝石の偏光顕微鏡写真とX線マッピングを図7に示した。この輝石は、結晶中央部にCaに富む輝石を離溶相として含んでいる。また、図の左端にあるCaに富む輝石の小さな結晶粒と接している。結晶の中心部に離溶相の密度が高く結晶端では低いことから、Ca濃度が全体としては結晶端に向かって減少していることがわかる。



(A) 偏光顕微鏡写真
Optical micrograph (Cross polars)

(B) 反射電子像
Backscattered electron image

(C) CaのX線マッピング
Ca X-ray mapping

図7 一の目潟の捕獲岩
Ichinomegata xenolith

このCaに富む離溶相は、輝石の結晶化の後、温度が低下したために離溶して形成されたものである。この時、結晶端では、Caに富む輝石と接しているため、交換反応が行われ、Ca成分が減少したと考えられる。このCaに富む輝石と接している領域での化学組成から、その共存温度を見積ると800℃程度となる。これは、上部マントルでも比較的浅い場所のできごとであると考えられる。

さらに、透過型電子顕微鏡を用いて詳細にこの離溶組織を観察すると、Caに乏しい輝石中への再溶解による、わずかな離溶相変化が観察できる。これは、温度の低下による離溶の後に、再加熱したことを示している。分析電子顕微鏡によるX線マイクロアナリシスによって分析した離溶相とその周りの化学組成から再加熱温度を見積ると約1000℃となる。この温度での再加熱は、マントルに貫入したマグマによって引き起こされたものであると考えられる。このような熱履歴を経た後、この岩石は火山岩のマグマに捕獲され、急速に地表にもたらされたものである。以上のように、一かけらの鉱物に残された化学組成の変動とそのマイクロアナリシスから、その鉱物の経てきた履歴と共に、地球内部の温度を知ることが可能である。このような、地下深部の岩石の熱履歴の研究から、現在では地下深部の進化がかなりの程度理解されるようになってきている。

3.3 マグマ中での結晶化過程

地球内部で岩石が部分熔融して形成されたマグマが、地表に噴出することは、よく知られた現象である。マグマが地表に運ばれるまでに、ある程度冷却され斑晶とよばれる、比較的大きな結晶が晶出する。この斑晶には化学的な不均一

性が残されている場合が多く、マグマ内での結晶化の過程やマグマの熱的な履歴を知ることができる。

最近、噴出して話題となっている、雲仙の火山岩にも複数の種類の斑晶が含まれている。これらの斑晶のうち、最も顕著な化学的不均一性を示すものが長石である。その長石の反射電子線像と対応するX線マッピングを図8に示した。

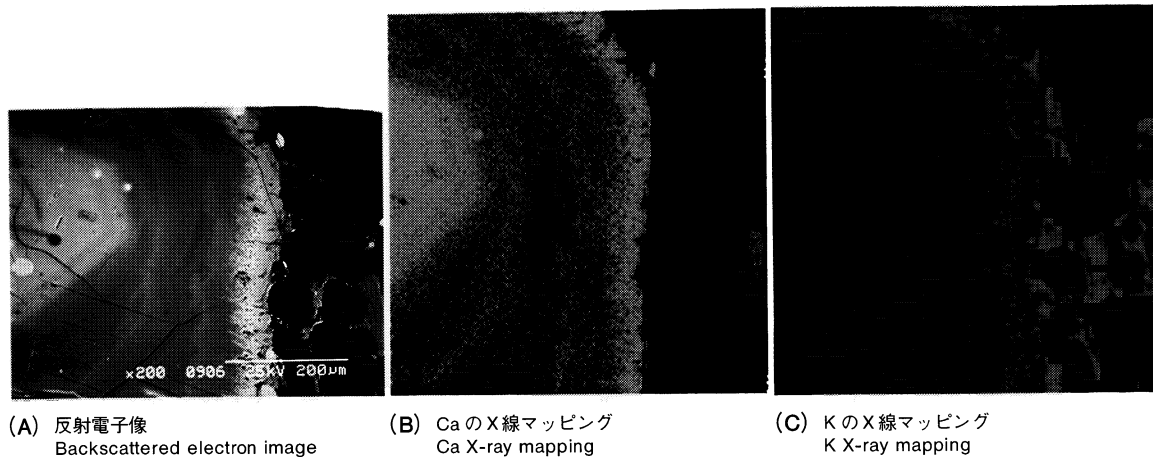


図8 雲仙火山岩石中の斑晶(長石)
Phenocryst of feldspar in lava from Unzen (Japan)

これらの図からわかるように、結晶の中心部は灰長石成分($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)に富み、結晶周辺部では曹長石($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)成分に富む。さらに、結晶端近くで灰長石成分が再び増加する組成変化が現れている。一方、マグマはこのような斜長石を晶出して、Kなどのアルカリ成分に富んだものとなっていく。

斜長石はマグマの温度では、灰長石・曹長石成分からなる広い固溶体領域を形成し、図4と同様の相平衡図を持っており、灰長石の融点の方が高い。したがって、この斜長石成分の一連の変化は、マグマの冷却にともなって、結晶の晶出時に形成されたものである。結晶端近傍での灰長石成分の増加は、そのすぐ内側の溶解した組織にともなって起きていることから、より高温で、それ以前のマグマと少し異なった化学組成を持った、新しいマグマの供給によって引き起こされたものであると解釈できる。

このような結晶中心部から結晶端への大きな組成変動に重なって、曹長石成分の多い領域(写真の中央部)には、複雑な化学組成の変動と、曲線的な成長界面をもつ部分が見られる。このような高い空間周波数を持った組成変動は、火山岩の斜長石ではよく知られたものであり、比較的成長速度の速いときに起こる現象であるが、その原因は現在までわかっていない。成長界面が曲面的であるのも、成長速度の速いときの特徴である。いずれにしても、この複雑な組織は、急速な結晶成長によるものである。

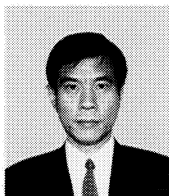
マグマの冷却や再供給といった地下深部で起こる現象を、鉍物に残された化学的不均一性から解明するためには、まだまだ多くの研究を行う必要がある。しかしながら、地下深部でのマグマの挙動は、人類とくに日本人の社会生活にとって関係の深いものであり、今後の研究に期待するものが大きいといえよう。

4. まとめ

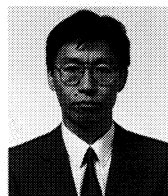
X線マイクロアナリシスの惑星物質の物質科学的研究への応用例として、鉍

物内の化学組成変動から、結晶の成長や溶解過程の履歴の情報が得られることを示した。

X線マイクロアナリシスの対象はほとんどあらゆる固体におよび、目的も研究開発から品質管理と広範囲で利用されるようになった。ほとんどの読者は惑星物質の研究とは縁がないと思われるが、分析業務の合間に太陽系や、地球の歴史に思いを馳せて頂ければ幸いである。



京大物理学部助教授
北村雅夫
Masao Kitamura, Dr. Sci.
理学博士



村瀬 潤
Jun Murase
営業本部分析センター 課長
1949年6月20日生
大阪大学
基礎工学部物性物理工学科卒業



大堀謙一
Kenichi Obori
生産本部科学計測開発部 係長
1955年6月7日生
京都大学大学院修士課程
工学研究科原子核工学修了

