実 験 室

放射光蛍光 X 線分析法による地球・惑星鉱物の キャラクタリゼーション

中 井 泉*

Characterization of Earth and Planetary Minerals by Synchrotron Radiation Induced X-ray Fluorescence Analysis

Izumi NAKAI*

Abstract: Successful applications of SR-XRF technique to the analyses of earth and planetary minerals were demonstrated. The measurements were made at Photon Factory, Tsukuba utilizing an XRF system with Si(Li) detector and monochromatic X-ray obtained with Si(111) double crystals. Advantages of SR-XRF technique over conventional techniques were illustrated through the following examples of applications. Microprobe Fe and Ti K-XANES spectra of chondrule in meteorites were measured by X-ray fluorescent detection and their oxidation states were clarified. Two dimensional chemical state analysis of a geological sample was made based on the selective excitation of specific chemical species by using tunable SR and revealed two dimensional distribution of Fe^0 , Fe^{2+} , and Fe^{3+} in the sample.

1. はじめに

近年の機器分析法の進歩は著しく、得られる情報も単なる元素濃度にとどまらず、試料のもつあらゆる属性が高度な分析データとして引き出せるようになり、分析法からキャラクタリゼーション法へと質の変遷をとげつつある。本稿で紹介する、シンクロトロン放射光(以下、放射光、SRと略する)を利用する蛍光 X 線分析法(SR-XRF)は、2次元の超微量分析と状態分析を可能にした、新しい“キャラクタリゼーション法”である。筆者は本法が地球・惑星鉱物試料のキャラクタリゼーションにきわめて有効であると考え、1987年より高エネルギー物理学研究所の放射光実験施設で応用研究を開始した。本稿では、SR-XRFによる地球惑星鉱物のキャラクタリゼーション法の概略を、これまでに得られた成果^{1)~4)}の一部を紹介しながら解説する。

2. 地球・惑星鉱物の分析の特殊性

地球・惑星鉱物の分析では、組織に対応した分析データを得ることが本質的に重要で、EPMA、分析電顕、SIMSなど空間分解能を有する分析法が組成分析に広く利用されてきた。ところが、これらの分析法は高真空を必要とし、特にEPMAや分析電顕は試料と相互作用の著しい電子線をプローブに用いることから、含水鉱物やアルカリ金属などの揮発性の元素を含む試料の分析にはあまり適さない。また、電子線を用いると散乱によるバックグラウンドが高いため、微量成分の分析が難しい。一方、SIMSは、微量分析には適しているが、粒子線と試料との相互作用など未解決の問題が残されている。

さて、鉱物の分析では、化学分析値だけからではその化学式を決められない時がある。たとえば、鉄やマンガンを含む鉱物では、それらの元素の酸化数が式をつくる上で問題となることが多い。また、鉱物に含まれる元素の酸化(電子)状態を知ることは、鉱物の生成環境や変成条件などを研究する上でも重要な課題である。特に隕石の成因は、太陽系の発達史や惑星の形成過程と直接結び

1991年5月13日受理

* 筑波大学化学系

Department of Chemistry, University of Tsukuba Tsukuba-city, Ibaraki 305

ついているので、その生成環境における酸化還元状態を推定することに大きな関心を持たれている。

元素の電子状態を解析する状態分析法としては、すでに種々の方法が開発されているが、2 次元的分解能を有するものは少ない。前述の 3 つの分析法は、いずれも状態分析には不向きである。EPMA については、ケミカルシフトを利用した状態分析の試みも見られるが、シフト量が小さく実用的には普及していない。メスハウアー分光法は、鉄や錫などの金属元素の状態分析に有力な方法であるが、分析可能な元素が限られていることと、2 次元分析を行うことはできない点で、地球科学試料の分析には大きな制約がある。また X 線光電子分光法も有力な状態分析法であるが表面分析法であり、現状ではやはり 2 次元分析には適さない。赤外、可視、蛍光スペクトルなどの光スペクトル法は、顕微分光法により、微小領域の測定が可能であるが、選択性が低く妨害元素の影響を受け易いので、そのスペクトルの解釈は困難なことが少なくない。

これから紹介する SR-XRF は、まだ開発途上ではあるが、非破壊で微小領域の超微量分析と状態分析ができるので、地球・惑星鉱物試料にとって強力な分析手段となる可能性を秘めている。

3. 放射光の蛍光 X 線分析への応用

物質に X 線を当てると、その構成原子はイオン化して励起状態となる。この励起状態の原子が基底状態に戻るとき、緩和エネルギーが蛍光 X 線として放出される。蛍光 X 線分析は、この蛍光 X 線のエネルギーと強度を測定する事により、元素の種類と存在量を知る方法であり、古くから定性、定量分析に広く利用されてきた。ただし、X 線を電子線のように微小ビームにすることは困難であるので、蛍光 X 線分析は岩石試料の平均組成の分析のようなバルク分析にとどまっていた。さらに通常の X 線管を X 線源として用いる従来法の蛍光 X 線分析では、微量元素の定量が難しい、妨害元素の影響を受けやすいなどの問題点もあった。

放射光の応用は、蛍光 X 線分析法のこれらの問題を解決するとともに、従来法では得られない新しい情報を得る道を拓いた。放射光については、すでに鉱物学の分野でも広く利用されており³⁾、解説書も出版されている⁴⁾ことから、ここではその説明は省略する。

ここで、放射光を光源として用いる蛍光 X 線分析法 (SR-XRF) の利点を以下に列挙する。

① 放射光は連続 X 線源であるので、モノクロメータにより任意のエネルギーの単色 X 線を利用することが

Table 1 Comparison of SR-XRF with EPMA in the analysis of earth and planetary minerals.

	SR-XRF	EPMA
分析対象元素	Na~	Be~
空間分解能	10 μm	0.1 μm 以下
測定雰囲気	空気中 $\sim 10^{-2}$ torr	真空中 $< 10^{-6}$ torr
検出限界	~ 10 ppb, $\sim \text{pg}$	$\sim 0.01\%$
定量分析	未完成	ルーチン
試料前処理	不要	表面研磨, 炭素蒸着
非破壊性	優	電子線損傷
状態分析	優	可

可能である。単色 X 線励起では、連続 X 線励起に比べて散乱によるバックグラウンドを低減する事ができるので、微量元素の分析に適している。また、選択励起により、特定の元素、あるいは特定の化学状態に着目した分析も可能である。

② 放射光は高輝度の連続 X 線源であるので、ppm~ppb レベルの微量元素の多元素同時分析が可能である。

③ 平行光で発散が少なく、単位面積あたりの輝度が高いので、マイクロビーム化が容易であり、微小領域の分析およびイメージングに適している。

④ X 線による励起は、電子や粒子線に比べて試料に与えるダメージが非常に小さいので、含水鉱物や貴重な試料も非破壊で分析する事ができる。

⑤ 蛍光 X 線を検出して着目元素の X 線吸収端スペクトルを測定することができるので、元素の状態分析が可能になる。

⑥ 光源と試料が離れているため試料周りの空間的自由度が大きく、大型の岩石なども非破壊で分析対象とする事ができる。

このような利点を活かすと、従来の蛍光 X 線分析では困難であった特徴ある分析が可能となる。なお参考までに、地球科学試料の分析によく用いられている EPMA と、SR-XRF のそれぞれの特徴ある性能を比較して Table 1 に示す。SR-XRF は現在まだ開発段階であり、今後改良が期待されるが、Table 1 には現時点で高エネルギー物理学研究所放射光実験施設 (Photon Factory, 略称 PF) で測定可能な性能を示した。

4. 実 験

4.1 測定システム

測定は、PF のビームライン-4A で行っている。測定装置は、放射線防御のため 1 辺約 3 m の鋼鉄製のハッチとよばれる箱の中に設置され、放射光の高真空のスト

Fig. 1 Schematic illustration of the XRF measurements system at the Photon Factory.

ーレジリングとは、ベリリウムの窓を介して隔てられている。測定システムのブロック図を Fig. 1 に示す。基本システムは施設に備え付けの設備を利用でき、試料ステージは自作のものをを用いた。

放射光は、赤外領域から硬 X 線領域までの幅広いエネルギーを持つ連続光であるので、通常は Si 単結晶の (111) 面を利用した二結晶モノクロメータで任意のエネルギーに単色化する。ビームライン 4A で利用できる励起 X 線のエネルギーは、低エネルギー側はベリリウムの窓を用いているため、4~5 keV が限度で、高エネルギー側は 30 keV 位までである。単色化された X 線は 4 象限スリットまたはピンホールで適当な大きさのビームに絞って試料に照射する。試料とスリットの間にはイオンチェンバーを置き、入射 X 線強度の変動をモニターして蛍光 X 線強度を規格化している。蛍光 X 線の検出には Si(Li) 半導体検出器 (エネルギー分解能 160 eV (5.9 keV)) を用いている。

4.2 サンプリング

試料は、X 線励起の特徴を活かして基本的には未処理で測定に供した。イメージングでは、データ解釈の都合上、表面を研磨して平滑にした試料を用いた。試料はパルスモータ制御 XZ ステージ (最小ステップ 1 μ) に、両面粘着テープ等を用いて固定した。

測定には、隕石試料として数種のコンドライト (Allende, Murchson, Semarkona, Krymka)、島根県広瀬町の武石と呼ばれる黄鉄鉱の仮品をなす針鉄鉱、鉛の硫酸塩などを用いた。また状態分析の標準には Fe, Cr, Ti を含む各種の天然鉱物や試薬を用いた。

5. SR-XRF の実際

5.1 点分析

放射光の利用は、蛍光 X 線による超微量分析を可能

にした。微量分析では、試料からの蛍光 X 線計数率 (S) を高め、散乱 X 線によるバックグラウンド計数率 (B) を下げることで、すなわち S/B 比を高めることが本質的に重要である。放射光の偏光性と高輝度性を生かして、単色光による励起がこの目的の為に最も望ましい。さらに、放射光が平面偏光していることを利用して、検出器を放射光の軌道面上で入射 X 線に対して垂直に置くことにより、試料からの散乱 X 線によるバックグラウンドをもっとも低く抑えることができる⁷⁾。励起 X 線のエネルギーは、分析元素の吸収端エネルギーよりやや高めのエネルギーに設定すると、感度がもっとも良くなる。本測定ではエネルギー分解能の良い、Si(111) 二結晶分光器からの単色 X 線を励起源として用いているので、X 線管球からの X 線と比較して、S/B 比の良いスペクトルが得られる。検出下限 (MDL) は相対濃度で管球の数十倍、絶対量で 10^4 程度的大幅な改善が得られ、数十 ppb、数 pg レベルの微量分析が可能になっている。たとえば地球・惑星鉱物試料の微量分析では、Saito らは鉄隕石中の ppm レベルのルテニウムの分析を行い、定量に成功している⁸⁾。

高濃度マトリックス中の微量成分の分析において、測定上しばしば直面する問題点としては、蛍光 X 線検出器に半導体検出器を用いているので、デッドタイムのために計数率上限が決まり、マトリックスの主成分元素の X 線で検出器が飽和してしまい、強度が強いという SR の利点をいかせないことがある。このような場合、X 線のビーム径を絞ったり、フィルターの挿入により励起 X 線強度を下げることで対応せざるを得ないが、もしマトリックスの元素の励起エネルギーが、目的元素のそれより高い場合は、以下に述べる事例の様に、励起 X 線のエネルギーを両者の間に設定することで、妨害元素による検出器の飽和を避けることができる。

ヒ素の $K\alpha$ 線 (エネルギー 10.542 keV) と鉛の $L\alpha$ 線 (10.550 keV) はエネルギーがほぼ等しく、両者の蛍光 X 線スペクトルは重なってしまい分離する事は従来の X 線源を用いては不可能であった。ところが鉛を励起するのに必要なエネルギーは、13.044 keV でヒ素は 11.863 keV であり、鉛の方が励起するのに高エネルギーの X 線を必要とする。そこで両者の中間のエネルギーの X 線で励起すると、鉛の L 線は励起されない。Fig. 2(a) は鉛板を、13.5 keV の X 線で励起した場合の蛍光 X 線スペクトルである。Fig. 2(b) は、(a) と同一試料を 12.5 keV の X 線で励起した場合で、鉛の L 線は完全に消えて妨害がなくなっている。このような技法は、たとえば鉛の硫酸塩中の微量のヒ素のような高濃度マトリ

Fig. 2 Application of SIXES (Selectively Induced X-ray Emission Spectroscopy) technique to the determination of As in the presence of Pb. XRF spectra of Pb plate excited at (a) 13.5 keV and at (b) 12.5 keV and (c) that of andorite $\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$ excited at 12.5 keV. Trace amount of As is successfully detected in the case of (c) without interference of Pb $L\alpha$ line.

ックス中の微量金属元素の分析への応用に適している。Fig. 2(c) は、andorite $\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$ を 12.5 keV の X 線 で励起した時のスペクトルで、鉛に妨害されない微量のヒ素のスペクトルを明瞭に得ることができた。このような方法は、選択励起法(SIXES, Selectively Induced X-ray Emission Spectroscopy)⁹⁾と呼ばれ、従来光源を用いた分析では不可能な、SR-XRF の優れた利用法の一つである。

5.2 2次元分析法(SR-XRF イメージング)

SR-XRF イメージングでは、使用するビームの大き

さでは空間分解能がきまる。放射光をマイクロビーム化するには、4 象限スリットあるいはピンホールで単に絞る方法と、ミラー等による集光法がある。前者は簡便であり任意の波長の X 線を使えるが、実用的には約 50 μ のビーム径が下限であり集光法のように強度を強くすることもできない。一方集光法を用いると、現状では 10 μ 程度のビームを利用することができ、高空間分解能で集光による分析の高感度化もはかれる¹⁰⁾が、約 10 keV より高いエネルギーの X 線を集光する事ができないこと、試料配置に制限が大きいことなどが短所である。著者らは、扱う試料の形状、スケールが多様で、様々な波長の X 線を必要とするため、4 象限スリットによる方法を用いている。

データ収集の方法としては、試料を XZ ステージにのせて動かすことにより、1 点 1 点分析するマッピングの方法と、画像再構成の方法¹¹⁾が一般に使われている。前者は分解能は高いが測定に時間がかかり、後者は分解能では劣るが測定が短時間で済むという利点がある。本稿では筆者らが行っているマッピング法を使った例を紹介する。

測定は、四象限スリットで絞ったビームを、XZ ステージ上のサンプルに照射する。サンプルをビームの大きさと同程度のステップ幅で XZ 方向に移動させ、各分析点における着目する元素の特性 X 線強度をシングルチャンネルアナライザーで計数し、パソコンに蓄える。PF のシステムでは同時に 4 元素の分析が可能である。分析結果はパソコンで、各点の蛍光 X 線強度に比例する 8~16 段階の濃淡(濃いほど高濃度)または色相によるイメージとしてグラフィック表示する。

5.3 X 線吸収スペクトルによる状態分析

5.3.1 原理と測定法

X 線吸収スペクトルは試料の X 線に対する透過吸収係数(=線吸収係数, μ)のエネルギー変化として定義される。元素の X 線吸収スペクトルの吸収端の高エネルギー側には、スペクトルに波打ち構造が見られる。その解析により、吸収原子の局所構造についての知見を得ることができ、EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure: 広域 X 線吸収端微細構造)としてシンクロトロン放射光の利用拡大とともに、近年著しく発達しており、鉱物学の分野でも広く用いられるようになっていく¹²⁾。一方、X 線吸収スペクトルの吸収端近傍前後数十 eV の微細構造は、吸収原子の電子状態や配位構造に敏感であることから、XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure: X 線吸収端近傍構造)として、近年 EXAFS とともに利用されるようになってきた。X 線吸収

Fig. 3 Normalized Fe K-edge XANES spectra of some standard samples of iron. (a) metallic iron (b) pyrrhotite 5C (c) magnetite (d) olivine (e) chrysotile (f) aegirine

スペクトルは通常透過法で、入射 X 線の強度 I_0 と透過 X 線の強度 I を X 線のエネルギー E の関数として測定することにより得られる。その比の対数 $\ln I_0/I$ は線吸収係数 μ と試料の厚み t の積 ($=\mu t$) に等しい。

さて蛍光 X 線の発生と、X 線の吸収は表裏の関係にあり、 E を変えながら発生する蛍光 X 線の強度 I_f を測定して得られる、 I_f/I_0 は、試料濃度が希薄で薄膜であれば μ に比例する。このような測定は蛍光法とよばれ、透過法にくらべ S/B 比がよく、信号の積算により ppm レベルの微量元素も測定対象とする事ができる。XANES に必要な測定点数は、吸収端近傍の百点余りであるので、1 試料 10 分から 1 時間と測定時間も短時間である。さらに、微小 X 線ビームを用いて、固体試料の任意の微小領域を非破壊で測定することができる。従って、本法により地球・惑星鉱物のように組織のある試料について数多くの微量元素の 2 次元状態分析が可能になる。

XANES スペクトルは、着目元素の吸収端の前後 100 eV 程度の領域について、低エネルギー側から高エネルギー側へ入射 X 線のエネルギーを走査し、逐次蛍光 X 線強度を定時 (1~20 秒) 計数して、入射 X 線強度で規格化した蛍光 X 線強度をエネルギーに対してグラフにプロットすることにより得られる。

高濃度試料や厚みの厚い試料では、吸収の影響により、蛍光 X 線強度と吸収係数の比例関係が成立しなくなり、吸収端が見かけ上低エネルギー側にシフトすることがある。本研究では、非破壊性を活かすために、バルクのまま (近似的に厚み無限大) の試料を用いることにより厚み条件をほぼ一定にした。種々の目的元素濃度をも

Fig. 4 Normalized Fe K-edge XANES spectra of meteorite sample. (a) sulfide region, (b) chondrule (c) fine grained CAI in Allende and (d) unknown phase in Murchison.

つ多数の鉱物種を標準に用いたところ、XANES によるキャラクター化においては、多くの場合無限厚の試料のスペクトルでも実用上問題なく利用できることがわかった。

5.3.2 応用例

Fig. 3 は、蛍光 X 線検出による鉄の各種標準試料の XANES スペクトルである。吸収端の位置は、本研究では、スペクトルの吸収端ピークの半分の高さ (半価点) のエネルギー値として定義する。Fig. 3 より鉄の酸化数の上昇に伴い、吸収端が高エネルギー側へケミカルシフトするという一般的傾向が見られる。また、磁硫鉄鉱とオリビンでは同じ 2 価の鉄を含んでいるにもかかわらず、後者の方がケミカルシフトが大きく、共有結合性の硫化物よりもイオンの 2 価のほうが、より陽性であることを示している。また、スペクトルの形状はそれぞれの吸収原子の配位構造を反映して、特徴的な形状を示すこともわかる。さらに磁硫鉄鉱や磁鉄鉱などのスペクトルには 7.113 keV 付近に小さなピークが見られる。これは pre-edge ピークとよばれ、1s から 3d への遷移によるもので、鉄のサイトが対称心のある 6 配位 8 面体では、禁制であるが、8 面体が歪んで対称が低下した場合や 4 面体サイトでは出現する。さらに 1s-3d 遷移は、1s- t_{2g} と 1s- e_g の 2 成分からなるので、2 つのピークとして観察される場合もある。このように、吸収端スペクトルの構造から、吸収原子の電子状態についての知見を得ることも可能である。

Allende と Murchison 隕石について 100 μm 四方の微小領域について測定した、Fe K-XANES スペクトルの例を Fig. 4 に示す。図より、コンドリュールでは、標準

Fig. 5 Normalized Ti K-edge XANES spectra of some standard samples of titanium. (a) metallic titanium (b) TiO (c) Ti_2O_3 (d) TiO_2 (anatase) (e) CaTiSiO_5 (titanite) (f) chondrule in Semarkona meteorite.

試料のオリビン中の鉄とほぼ同様のスペクトルが得られ、鉄は2価で両者は同一の電子状態にあることが明らかとなった。

他の金属の例として、チタンについての実験結果を紹介する。標準試料のTi K-XANES スペクトルをFig. 5に示す。図より、チタンの酸化数の上昇に伴い、吸収端が高エネルギー側にシフトしていることが分かる。さらにFig. 5(d)の TiO_2 のスペクトルにみられるように、d軌道が空の4価のチタンは、 $1s$ から t_{2g} または e_g への遷移確率が高く、それとともなって顕著な pre-edge ピークを持つことがわかる。従って、4価のチタンは容易に判別する事が可能である。

一例としてFig. 5(f)に、Semarkona 隕石のコンドリュール中に含まれるTiのXANES スペクトルを示す。測定は $100\ \mu\text{m}$ のビーム径で行った。図からわかるようにコンドリュールに含まれるチタンのスペクトルは、くさび石のスペクトルと酷似しており、チタンは4価でくさび石におけるチタンと同様の電子的環境にあることが

Fig. 6 Normalized Fe K-edge XANES spectra of metallic iron, pyrite, and goethite.

明らかとなった。

5.4 2次元状態分析法

5.4.1 原理と測定法

X線吸収端のケミカルシフトを利用すると、元素の状態別分析が可能であり、イメージング法と組み合わせることで状態別2次元イメージを得ることができる¹³⁾。今簡単の為にある元素(たとえば鉄)の異なる2つの状態*i, j*(たとえば2価と3価)を含む系を考える。吸収端の高エネルギー側 E_H において観測される蛍光X線の強度を I_H 、低エネルギー側 E_L で観測される強度を I_L とし、*i, j*成分の濃度をそれぞれ C_i, C_j とする。エネルギー E_H を、両方の状態の元素が同じ効率で励起されるような吸収端より十分高エネルギー側にとり、 E_L を2つの状態の励起効率に大きな差のあるエネルギーにとると、それぞれのエネルギーで観測される蛍光X線の強度は次式で与えられる。

$$I_H = A(C_i + C_j)$$

$$I_L = A(F_L C_i + F_L C_j)$$

ここで、 A は定数、 F_L, F_L は規格化したスペクトルのエネルギー E_L における、*i*成分と*j*成分の励起効率(たとえばFig. 6の7.117 keVのエネルギーでは0.7と0.2)である。この式を利用すると、2つのエネルギー E_L, E_H で強度を測定することにより、それぞれの成分の濃度 C_i, C_j をもとめることができる。強度測定を2次元的に行えば、2次元の状態別濃度分布が得られることになる。

5.4.2 応用例

鉄についての実例で説明する。Fig. 6に金属鉄(0価)、黄鉄鉱(2価)、針鉄鉱(3価)のFe K-XANES スペクトルを示す。Fig. 6より7.1123 keVのX線を試料

Fig. 7 Two dimensional chemical state analysis. (a) sample: pseudomorph of goethite after pyrite. Two dimensional distribution of (b) divalent and (c) trivalent iron.

に照射すると主として0価の鉄(=金属鉄)が励起され、7.1170 keVでは主に0価と2価の鉄が、吸収端より約0.5 keV離れた7.5989 keVのX線では、全鉄が励起されることが予想される。それぞれのエネルギーで、鉄について前述のイメージング(2次元分析)を行い、規格化して差をとることにより、状態別の鉄の2次元分布を得ることができる。Fig. 7はこのようにして得られたもので、武石(写真a)における(b)2価の鉄と(c)3価の鉄の2次元分布を8段階の濃淡で表している(濃い程高濃度(ピクセルサイズ $200 \times 200 \mu\text{m}^2$))。両者の分布は、それぞれもともとあった黄鉄鉱と、黄鉄鉱が酸化されて針鉄鉱化した部分とにそれぞれ良く対応している。このような、2次元状態分析は、放射光を利用する蛍光X線分析で初めて可能になった方法である。

なお2次元分析は時間がかかるので、通常は複数の特徴的な励起エネルギーで1次元分析を行い、グラフにプロットし、比較する方が簡便である。この方法では、Ca, Siなど他の元素も同時に測定できるので、元素分布

の相関もわかる。それらの結果をもとに、興味のある分析点にXZステージを移動させ、XANESスペクトルを測定すれば、短時間に状態分析を行うことができ、実用上は利点が多い。

6. 結 び

今後ますます分析に対して高度な要求がなされてくるであろう。単一の分析法ですべてをカバーすることは不可能になりつつあり、キャラクタリゼーションのニーズに応じて、最適の方法を選択し、場合によっては複数の分析法を並行して用いる必要がある。本法はまだ発展段階にあり、Table 1でみたようにEPMAと相補的なところがある。特に主成分の定量分析ではEPMAと併用することが必要である。今後光学系の改良により、定量性も改善されさらに微小な領域の測定が可能になれば、まさにX線顕微鏡とよぶことができるであろう。

現在、西播磨に科学技術庁の次世代の大型放射光実験施設SPring-8が建設されつつある。8 GeVという高い

エネルギーで、強度も格段に強くなることから、SR-XRF の性能も一段と向上する。たとえば従来まで L 線を使っていた希土類元素などの重元素の分析が、K 線を利用できるので、共存元素による妨害が著しく低減される。また、K 吸収端は L 吸収端より、ケミカルシフトが大きいので、本稿でのべた状態分析においても魅力的な光源である。もっとも SPring-8 の実現は、まだ 7, 8 年先のことであるので、近い将来実験を希望される方は、高エネルギー物理学研究所の PF の利用をおすすめる。大学や公立の研究所は無料である。本法を利用した潜在的なテーマは沢山有ると思われるが、通常は、実際のニーズと新しい分析手段とがなかなか一致しないのが常である。この小文を読まれて、本法が直面する問題の解決に役に立ちそうだと思われた方は、ぜひ PF での実験を試みていただきたい。

謝辞：本研究は、PF の共同利用実験(受理番号 87-056, 89-070)として進行中である。PF における SR-XRF の基礎は、同施設の飯田厚夫助教授と東大工学部合志陽一教授、桜井健次博士(現金金属材料技術研究所)、早川慎二郎博士らの研究グループの努力によって築かれたものである。記して敬意を表したい。また本研究で用いた隕石試料は、阪大土山明氏と茨大野口高明氏より提供されたもので、現在同氏らと共同研究を進めている。測定を行うにあたって協力下さった名工試の宮脇律郎氏、東大物性研究所の今井克宏氏、筑波大化学の沼子千弥さん、鈴木拓氏に感謝いたします。なお本研究は文部省科学研究

費一般研究(B)(課題番号 02453049)の補助を受けてなされた。

文 献

- 1) Nakai, I. and Iida, A. (1991): *Advances in X-ray Analysis*. Plenum Press in preparation.
- 2) Nakai, I., Suzuki, Y. and Iida, A. (1988): Photon Factory Activity Report, #6, 141.
- 3) Nakai, I., Tsuchiyama, A. and Miyawaki, R. (1989): Photon Factory Activity Report, #7, 153.
- 4) Nakai, I., Tsuchiyama, A., Noguchi, T. and Miyawaki, R. (1990): Photon Factory Activity Report, #8, 50.
- 5) Augustithis, S. S. ed. (1988): *Synchrotron Radiation Application in Mineralogy and Petrology*, Theophrastus Publ., Athens.
- 6) 日本物理学会編(1986)「シンクロトロン放射」, 培風館
- 7) Sakurai, I., A. Iida and, Y. Gohshi. (1988): Anal. Sci. 4, 3.
- 8) Saito, J., Toyoda, K., Nakamura, T., Yamaguchi, A., Saiki, K. Takeda, H., and Iida, A. (1990): Photon Factory Activity Report, #8, 68.
- 9) Sakurai, I., Iida, A. and Gohshi, Y. (1988): Anal. Sci. 4, 37.
- 10) Hayakawa, S., Iida, A., Aoki, S., and Gohshi, Y. (1989): Rev. Sci. Instr. 60, 2452.
- 11) Iida, A., Takahashi, M. Sakurai, K. and Gohshi, Y. (1989): Rev. Sci. Instr. 60, 2458.
- 12) 小藤吉郎(1990): 鉱物学雑誌, 19, 357-360.
- 13) Sakurai, I., Iida, A. and Gohshi, Y. (1988): Jpn. J. Appl. Phys. 27, L1768.