

# 地球科学試料への蛍光 XAFS の利用： TES の利用や高エネルギーマイクロ XAFS

高橋 嘉夫

東京大学 大学院理学系研究科 地球惑星科学専攻

地球科学・環境試料中の微量元素の化学種を解明するために、放射光を用いた蛍光 XAFS 法や、X 線マイクロ/ナノビームを用いた蛍光 X 線 (XRF) 検出による元素マッピング法および局所 X 線吸収微細構造 (XAFS) 法 (マイクロ XRF-XAFS) 法は、大きな役割を果たしてきた。一方、このような XRF を用いた手法において最も大きな問題は、目的元素の蛍光 X 線に対するそれ以外の元素の蛍光 X 線や散乱 X 線の干渉である。例えば、頻りに利用される 4-20 keV のエネルギー範囲に限ると、これら試料中では通常軽い元素ほど濃度が高いため、このエネルギー範囲に K 吸収端・K 線がある元素 (Ca~Zr) が、より濃度が低くこの領域に L 吸収端・L 線がある元素 (Sn~U、希土類元素 (REE) 含む) の XRF-XAFS の測定をしばしば妨害する。この問題を解決するため、我々は共同研究者から多大なご協力を頂き、以下の 2 つの方法に取り組んできた。

## 高エネルギー X 線を用いたマイクロ/ナノ XRF-XAFS

SPring-8 BL37XU に導入された 40 keV 以上の X 線を 100 nm 程度まで集光できる Kirkpatrick-Baez (K-B) mirror を用いて作成したマイクロ/ナノビームを用いて、主に天然試料中の希土類元素 (レアアース、REE) の XRF マッピング・XAFS・局所定量分析を行った。この手法によって K 吸収端・K 線を利用した REE の分析に着目することで、L 吸収端利用では主要元素の妨害を受ける REE の局所分布・化学種解析が可能になると共に、同じ試料に対して同じセットアップで 10 keV 以下の K 吸収端・K 線 (鉄など) の XAFS 分析を行うことが可能になった。さらにこのエネルギー範囲では、通常用いる薄片試料 (厚み 30  $\mu\text{m}$  程度) による入射 X 線および蛍光 X 線の吸収は殆ど無視できるため、容易に REE の局所濃度分析が可能であることが分かった。この方法は、レーザーアブレーション ICP-MS 法に比べて空間分解能が高く、試料ダメージも小さいなどの利点があり、新しい微量元素の局所濃度分析としても注目される。

## 超伝導転移端検出器 (TES) を用いたマイクロ/ナノ XRF-XAFS 分析

我々はこれまで、環境試料中の超微量の元素のマイクロ/ナノ XRF-XAFS 分析のために、蛍光分光法を利用し、多くの成果を得てきた。しかしこの方法では、まず比較的高濃度に目的元素を含む参照試料を用いて分光結晶の調整を行うが、実試料では、試料中の目的元素の発光点が参照試料とは異なることが影響するためか、分光結晶の最適位置が変化する上、目的元素が低濃度であるため、分光結晶の調整に 6-12 時間程度を要する場合が殆どであった。また、一度分光結晶を調整すると、目的元素に限られるため、他元素まで含めた分析をする上では効率が非常に悪い。これらの問題を一挙に解決できるのが、極めて高いエネルギー分解能 (6 keV での分解能が 5 eV 程度) を持つエネルギー分散型の検出器である TES の利用である。これにより、REE などの第 6 周期元素の L 線と干渉する遷移金属の K 線を分離して、これまででない検出感度で微量元素の XRF マッピング・XAFS 分析を行うことが可能である。またさらに TES を用いた高いエネルギー分解能での発光分光 (XES) が可能になれば、高分解能 XANES と XES スペクトルが同時に得られるなど、利点が多い。