

SIMS による高感度・高分解能同位体分析 —欧州における研究の最新動向を探る—

森 下 祐 —1)

1. はじめに

本特集号の「地球化学における微量・微小分析技術」というテーマは、SIMS の得意分野である。SIMS は、高感度・高空間分解能で高質量分解能同位体測定が可能である。SIMS に関しては地質ニュース第450号(1992年2月)のSIMS 特集号でその概要と応用の一部が紹介されているが、SIMS は究極の局所分析法となる可能性を秘めている。ところで、SIMS とは二次イオン質量分析法(Secondary Ion Mass Spectrometry)の略称である。装置そのものを指す二次イオン質量分析計(Secondary Ion Mass Spectrometer)の略称も同じなので、どちらを指すかは文脈で判断していただきたい。また、本稿で言う SIMS とはある種の SIMS を想定して呼んでいるのだが、それが何かは後で述べたい。

筆者は最近(1993年1月)欧州において同位体研究室の研究動向調査をする機会を得て、SIMS についても地球科学における最先端の研究を目の当たりにしてきた。世界の動きを見ると、地球科学分野での研究に SIMS を活用するケースが急速に増加している。ところが残念なことに、地球科学における我が国唯一の国立総合研究所では SIMS を所有していない。本稿の目的は SIMS の特徴を述べ、それが如何に高い性能と可能性を持ち、広い応用分野を持つかに言及することだが、早く自前の SIMS を手当てしたいとの思いが読者の琴線に触れるかどうか、「優れたものの SIMS を自分ならこんな事に使いたい」などと考えるきっかけになれば良いとか、以下の文にはそんな趣旨もにじませた。

2. 局所分析法としての SIMS

2.1 局所分析法

固体試料を対象とした局所分析法には種々あるが、要は「何らかの粒子線」を細く絞って試料に照射し、「そこからでてきた何か」を分析する、と言うことに尽きる。「何らかの粒子線」をプローブ粒子と呼び、「照射点から出てきた何か」を観測粒子と呼ぶことにすると、それぞれ電子、イオン、光子の内のどれかである。これらの組合せを用いた分析法のうち、地球科学分野で良く使われるものを第1表に示す。

プローブ粒子に電子を用いた分析法(例えば EPMA)では局所分析が可能だが、検出限界がやや高めである。微小領域には微量の試料しかないのが通例で、本特集号のテーマである「微量」と「微小」は、この限りではほぼ同じ意味である。微量試料で検出限界を下げるためには高感度分析が必要であり、それが達成できなければ空間分解能と分析精度(及び低い検出限界)の両方を同時に求めることは不可能である。オージェ電子分光法(AES)は、表面薄層における軽元素の分析に用いられる。

次に、プローブ粒子に光子を用いたものに FT-IR がある(第1表)。比較的安価な機器で高感度分析が可能だが、微小領域での分析はあまり得意ではない。LAMMA は高感度局所分析が可能であり、試料の種類によっては有効である。レーザー光でイオン化する方法は、SIMS についてもポストイオン化の手法として有力である。

最後に、イオンを使うイオンプローブの出番であるが、PIXE, SIMS とも何れ劣らぬ高感度ぶりである。

1) 地質調査所 鉱物資源部

キーワード: 二次イオン質量分析法, SIMS, 同位体分析, 高感度分析, 高空間分解能, 高質量分解能

第 1 表 地球科学分野での局所分析法

プローブ粒子	観測粒子	分 析 法
電子	二次電子, X 線	走査型電子顕微鏡 (SEM)
	X 線	X 線マイクロアナリシス (EPMA)
	オージェ電子	オージェ電子分光法 (AES)
光子	光スペクトル	フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR)
	イオン	レーザーマイクロプローブ質量分析法 (LAMMA)
	イオン	レーザーサンプリング誘導結合プラズマ質量分析法 (LS-ICPMS)
イオン	X 線	粒子励起 X 線分光法 (PIXE)
	二次イオン	二次イオン質量分析法 (SIMS)
	後方散乱イオン	ラザフォード後方散乱分光法 (RBS)

ある。RBS(第1表)は He イオンビームを使って深さ方向元素分析を行うが、格子欠陥のイメージング等、結晶内部情報を得ることができる。まず PIXE 法について簡単に紹介し、次に SIMS の特徴やユニークな点について述べる。

2.2 PIXE 法

PIXE (Particle Induced X-ray Emission) 法は、スウェーデンの Lund 大学 (Lund University) 原子核物理学科 (Department of Nuclear Physics) の S.A.E. Johansson 教授が考案・開発した方法である。PIXE 法の原理は、タンデム加速器(陰イオンを高電圧で加速し、陽イオンに変換して更に加速する装置)で加速した陽子を試料に当て、試料元素の内殻電子がはじき出されて外殻電子が落ち込む時に発生する特性 X 線の波長を分光する、というものである。PIXE 法の特徴は、Al から U までの元素が高感度で分析でき、非破壊であり、核反応分析 (Nuclear Reaction Analysis) との組み合わせが可能である等である。

タンデム加速器(写真1)を用いた巨大な分析ラインの終端に試料室があり、そこで発生した X 線は検出器、増幅器を通して多チャンネル波高分析器に入る。試料を通過した陽子はファラデーカップで測定される。PIXE 法の検出限界は相対濃度で表示すると特に低いわけではないが、検出可能絶対量は極めて小さい。このため、大気中浮遊粒子等の環境試料の分析に用いられる。地質学では、GEOGAS 法地化学探査で PIXE 法を用いている。GEOGAS 法は Lund 大学に隣接する Ideon Research Park (官民共同企業体による学園都市) の SEMTECH 社 (Scandinavian Emission Technology AB) が開発・

実施しており(例えば、Kristiansson and Malmqvist, 1987), わが国でも鉱床地域において調査・研究が行われている(例えば、金属鉱業事業団, 1991)。

2.3 SIMS

SIMS は極めて汎用性の高い分析装置で、様々な分野で活躍している。地質ニュースの SIMS 特集 (1992年2月) では対象分野が地球科学に限定されていたため(だけではないが)、ある種の SIMS を想定して議論されていた。SIMS とは加速して細く絞ったプローブ粒子(一次イオン)を真空中で試料表面に照射し、スパッタリングにより飛び出した観測粒子(二次イオン)を質量分析する分析法である(第1表)。イオン源は通常、デュオプラズマトロン(酸素またはアルゴン)か Cs を用いるが、他のイオン源を使うことも可能である。質量分析部は二重収束型(セクター型)質量分析計であるのが(地球科学分

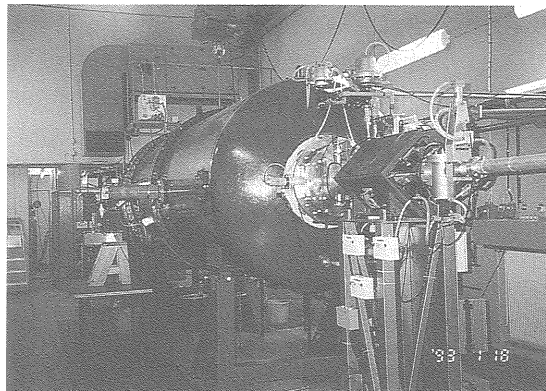


写真1 Lund 大学のタンデム加速器。
加速された陽子は手前右へ引き出される。

野では)一般的で、上述の「ある種の SIMS」とはこれを指す。この他、四重極型質量分析計(Q マス、マスフィルター)を使った SIMS や、飛行時間(TOF)型質量分析計を用いたものもある。二重収束型 SIMS は質量分析部が静電場と電磁場の各セクターに分かれており、イオン流を二重収束させるものである。しかし、近年三重収束型の SIMS も現れたので、これらを総称してセクター型 SIMS と呼ぶ方が適当であると思われる。

SIMS を質量分析計の範疇で捉えると、セクター型磁場をもつ気体質量分析計(電子衝撃型イオン源)や固体質量分析計(表面電離型イオン源)との類似点は多い。一方、誘導結合プラズマ発光(ICP)分析法は質量分析とは無縁の分析法だが、ICP 中で多くの元素がイオン化していることに着目し、質量分析計と結合した ICP-MS が開発された。ICP-MS は高感度・多元素分析法として極めて有用な機器であり、レーザーサンプリング法を採用した LS-ICPMS(第1表)は局所分析法としての地位を確立しつつある。先に述べた LAMMA も電気絶縁物の局所同位体分析が単時間で可能と言う有望な分析法である。

これら有力な分析法がしのぎを削る中で、何故セクター型 SIMS でなければならないのか、その特徴をまとめてみたい。

1. μm オーダーの領域から ppb オーダーの低い検出限界が得られる(高感度・高空間分解能)
2. nm オーダーの深さ方向分析(depth profiling)を含め、三次元分析ができる
3. 水素を始めとした全ての元素の分析ができる
4. 同位体比分析ができる(高質量分解能)

この中でセクター型 SIMS の最も重要な点は nm オーダーの深さ方向分解能を含めた空間分解能の高さと、分子イオンの妨害を受けない高質量分解能による精密同位体比分析が可能なことである。

μm オーダーの空間分解能を持つ分析法は EPMA, LAMMA, LS-ICPMS などいくつかあるが、これらの分析法では分析深さも同程度のオーダーである。一方、SIMS では条件によっては一次イオンビームを μm 以下に絞れることに加え、深さ方向の分解能が3桁高い(nm オーダー)ので、総合的な空間分解能が極めて高い。つまり、横の試料を縦にすればその方向での組成の変化を nm オーダーで測定

することができるのである。例えば、同位体比の depth profile を極めて高い深さ方向分解能で測定することができるため、SIMS は拡散キネティクス研究に大きく貢献してきた(例えば、森下, 1992)。

SIMS では、試料の極微小領域からスパッタリングで得られる二次イオンを質量分析するため、非常に高感度であり、かつ本質的に同位体比分析に向いている。分析装置内での感度低下や質量分別を防ぐために、二次イオン光学系における transmission efficiency(分析管内でのイオンの透過効率)を高める努力がされており、ある条件下ではほぼ100%の値が得られている(後述)。また、二次電子増倍管のデッドタイムを短くするなど、イオン検出系の改良も進められている。これに加えてスパッター粒子のイオン化効率が高まれば、試料表面からサンプリングした原子(イオン)を一つずつ測定する究極の高感度分析法となる。

四重極型 SIMS では同位体比測定は不可能であり、ここではセクター型 SIMS の独壇場となる。最近開発された巨大なセクター型超高感度・超高分解能 SIMS (CAMECA ims-1270や VG Isolab 120)では極めて高い質量分解能が得られる。現在の地球科学における未知課題を解決するためには、これら最先端の装置が不可欠である。セクター型 SIMS と四重極型 SIMS はどちらも SIMS には違いないが、性能や使い道に大きな違いがある。上に述べたセクター型超高感度・超高分解能 SIMS と四重極型 SIMS では、少なくとも F1 レーシングカーと軽自動車程度の違いはある。軽自動車と F1 レースに出場しようと言うのは、心意気はともかく、何か意味のあることとは思えない。逆に、近所のスーパーマーケットに買物に行くのに F1 レーシングカーに乗っていく必要はない(宇都浩三氏談)との指摘も、もっともである。どんな分析装置にも自ずとそれ相応の役割があることは明らかで、誰でも F1 カーを運転すれば良い訳ではない。しかし、F1 レーシングカーでないで実現できない研究テーマを持っている人は、仮に運転が難しくても、やはりそれを運転すべきである。F1 レーシングカーのドライバーも、初めから運転技能を持って生まれ落ちたとは思えないからである。

本稿で SIMS と言えば、特に断らない限りセクター型 SIMS を指す。地質ニュース第450号の

SIMS 特集でも、各論文ともセクター型 SIMS を念頭に置いて書かれたことは明らかである。

3. 欧州における SIMS

筆者は金属鉱業事業団の依頼を受け、欧州における同位体研究の動向、特に SIMS の活用ぶりについて調査を行った(1993年1月実施)。渡航先国はフランス、英国及びスウェーデンで、SIMS メーカーを抱えたフランス(CAMECA 社)と英国(VG 社)では、SIMS を用いた研究の現場で最新の動向を知ることができた。それぞれの研究機関でどの様に SIMS を使っているのか、やや詳細に述べる。

3.1 Edinburgh 大学

英国の Edinburgh 大学地質地球物理学科(Department of Geology and Geophysics)における研究分野は、地質では岩石学、地球化学、堆積学、構造地質学、石油地質学、水理地質学、環境化学等である。

地球化学研究室にある SIMS は CAMECA 社の ims-4f である。1987年に同大学は SIMS 購入のための予算を Natural Environmental Research Council より獲得し、1988年から運用を始めた。この ims-4f は Edinburgh 大学の教授や大学院学生等他に英国の他大学・研究所の研究者も利用することができ、現在は総勢38名が研究に用いている。

本研究室の SIMS は多くの研究者が利用するため、分析試料も多様である。分析は高真空下で行う必要があるため、試料から揮発性成分が脱ガスすると測定のため妨げとなる。このため本研究室の CAMECA ims-4f には、試料室に四重極型質量分析計が取り付けられており、不純物ガスの種類とその分圧を測定することができるようになっている(写真2)。

本研究室で SIMS を用いて行われている研究の主なものを以下に紹介する。

○微量元素の定量分析：SIMS を用いた定量分析では、NBS 610標準試料を使って検量線を求めている。SIMS で測定した NBS 610と未知試料の値は、コンピューターで同時に処理され、14元素(ソフトウェアの改良により27元素)までの濃度を直ちに得ることができる。このように、現時点では SIMS による定量には均質な標準試料を必要とするが、標準試料を使わずに珪酸塩鉱物中の微量元素を定量分



写真2 CAMECA ims-4fの試料室に取付けられている四重極型質量分析計のリードアウト部(Edinburgh 大学)。

析することを目標として、各元素の二次イオン収率を調べる研究も行われている(Hinton, 1990)。

○ジルコン中の希土類元素の定量：Hinton and Upton (1991)はジルコンの単結晶中に見られる成長帯ごとの希土類元素を SIMS で局所分析した。この研究では、25~40 mmの微小領域ごとにコンドライト規格化REEパターンが得られた。

○磁鉄鉱の酸素同位体比：Valley and Graham (1991, 1992)は、磁鉄鉱の酸素同位体比を SIMS を用いて1%オーダーの再現性で測定した。測定領域は2~8 μmで、コンベンショナルな分析法に比べて11桁も少量の試料から同位体比が得られた。

○同位体イメージング：アルカリ長石は顕微鏡下でしばしば濁って見えるが、このμmサイズの擾乱は微小空隙によるものであることが示された(Worden et al., 1990)。これら微小空隙は内部で連結していると考えられ、K-Ar法やAr-Ar法年代測定において生成年代より若い値が得られる原因になり得る(Parsons et al., 1988)。Walker (1990)はアルカリ長石を重水と高温・高圧で反応させ、SIMSによりこの長石の酸素同位体像を得た。これによると、微小空隙の多い領域では酸素18が結晶内部にまで入っていたが、それらのない領域では検出されなかった。この実験により、アルカリ長石内の微小空隙が互いに連結しているとの考えが実証された。微小空隙によりアルカリ長石の実効粒径は著しく減少し、拡散現象にも大きな影響を与えることが考えられる。Elphick et al. (1991)はこれらの問題に触れながら、走査型 SIMS と投影型 SIMS による同位体イメージングの応用として鉱物-溶液間の相互作用に関する研究を紹介している。

○ダイヤモンドの炭素同位体比: Harte and Otter (1992) は天然ダイヤモンドの炭素同位体比を SIMS で測定した。SIMS を用いた局所同位体比分析により、単結晶中での炭素同位体比の変動幅が 6% に及ぶことが明らかになったが、カソードルミネセンスで見られる成長帯と炭素同位体比の関係については明確な対応が見られなかった。

3.2 Cambridge 大学

英国の Cambridge 大学地球科学科 (Department of Earth Sciences) は、海洋地球物理学、理論地球物理学、鉱物物理学、地球化学の 4 研究分野からなる。

Robert K. O'Nions 教授の研究室では、超高感度・超高分解能二次イオン質量分析計 Isolab 120 (VG 社製) を主な武器として研究を行っている。現在の研究テーマはモナザイトの微小領域放射年代測定、マンガン団塊中の Sr 同位体、Be 同位体、Hf 同位体等である。本研究室に導入され最近本格稼働を始めた VG Isolab 120 は、世界で最も高感度かつ質量分解能の高い SIMS の一つである。本装置は O'Nions 教授の研究室が独自に購入したもので、共同利用研究施設とはなっていない。このため、ある特定の研究だけを目的として装置の改良が行われており、いくつかの機能については世界最先端の装置である。

超高感度・超高分解能 SIMS には、現在の所この VG 製 Isolab 120、後述の CAMECA 製 ims-1270 及び ANU-TECH 製 SHRIMP II がある。このうち SHRIMP は、古い時代のジルコンの微小領域放射年代を測定したことにより一躍有名になった。この分野での役割は大きなものがあり評価も高いが、どの程度の汎用性があるかは未知数であり、我が国において装置の保守が担保されるかどうかも今後の課題として残されている。

超高感度・超高分解能 SIMS では高真空を達成することが不可欠である。Isolab 120 では、メカニカルポンプ+ターボ分子ポンプで荒引きした後、イオンポンプを用いて分析管内を 10^{-10} Torr に保つようになっている。分析管全体では 60 l/s のイオンポンプを 5 台、260 l/s のイオンポンプを 3 台、そして 1000 l/s のチタンサブリーメーションポンプの計 2000 l/s を越す強力な排気システムである。イオンポンプの特徴として、高真空が得られることと停電

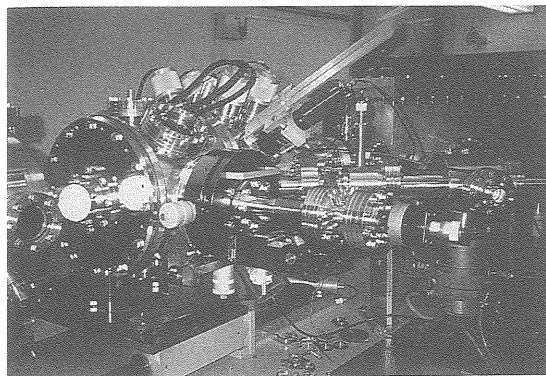


写真3 Cambridge 大学に設置されている VG Isolab 120 の試料室。Nd-YAG レーザービームを導入することができる。右奥に二次イオン光学系、手前右に一次イオン光学系が見える。

時に真空が破れないことが挙げられる。一次イオン光学系とサンプル導入部では、ターボ分子ポンプが使われている。

本研究室の Isolab 120 は一次イオン源にデュオプラズマトロンを備え、酸素又はアルゴンを一次イオンとして用いる。試料は試料室(写真3)の後ろにある試料導入部のカルセルに装着し、1つずつ試料室へ入れる。サンプルホルダーにはサーマルイオン化源も装着することができる。SIMS ではスパッタリングにより飛び出た中性粒子のポストイオン化にレーザー光を用いてイオン化効率を高める手法がある(例えば、島村, 1992)が、レーザー光の特性や中性粒子のふるまいの関係から、効率の良いイオン化は難しいと考えられている。本装置では、Nd-YAG レーザー光を試料の上面に側方から照射できるが、イオン化効率を高めるために二次イオンの引出しをゆっくり行うようにしている。この機構がどの程度有効かについてはまだ詳しく調べていないとのことだが、10倍位の効率改善が期待されている。本研究室の SIMS では測定条件を限定すると、二次イオン光学系の transmission efficiency (透過効率) が 100% になる (O'Nions et al., in prep.). これは画期的なことで、ある測定条件、測定元素において、SIMS 内での mass discrimination (質量分別) が無視できる程度に小さければ、同位体比測定に大きな貢献をすることができる。

本研究室では ^{10}Be の測定が大きな研究課題となっている。 ^{10}Be は宇宙線により生成し、半減期



写真4 Cambridge 大学 Isolab 120 の2nd ESA(静電場セクター)。巨大なESA(O'Nions 教授の頭と比較されたい)の真空を確保するため、手前に60 l/sのイオンポンプが2つ取付けてあり、右底面には260 l/sのイオンポンプへ向かう太い管が見える。右端にある二次電子増倍管で¹⁰Beを測定する。

1.5×10⁶年で¹⁰Bになる。これを利用し、¹⁰Beの測定により深海底堆積物、マンガノジュールや氷河の氷等の年代を知ることができる。しかし、微量¹⁰Beの検出は難しく、これまで加速器質量分析に頼らざるを得なかった。タンデム加速器を用いた¹⁰Be分析にもまだ改良の余地はある(例えば、永井ほか, 1991)が、O'Nions 研究室のSIMSではイオンビームを二重収束させた後に2番目のESA(静電場セクター)を設け、これを通過してきた¹⁰Beを二次電子増倍管で測定している。⁹Beは2番目のESA(写真4)を通らずに、その手前にある法拉デーカップで測定される。このように本研究室では、目的とする同位体に合わせて三重収束型のSIMSを完成させて使用している。高空間分解能という点ではガーネット中の径10 μm程度のモナズ石インクルージョンの鉛-鉛法放射年代を一つずつ求めることができる(O'Nions et al., in prep.)。

3.3 CAMECA 社

3.3.1 概要

CAMECA 社は第二次世界大戦前に設立された会社で、当初は映画撮影用の55 mmカメラを製作していた。戦後トムソン・グループの傘下に入り、科学アカデミーの協力を得ながら高度な科学技術機器製作の研究開発を進めてきた。現在では主力のSIMSの他にEPMAやAESを製造している。同社ではセクター型SIMSの他に、四重極型SIMS

やTOF(Time-of-Flight)型SIMSも販売している。CAMECA社のセクター型SIMSは日本にも既に50台以上輸出されているが、そのほとんどが半導体を中心とする材料メーカーや分析会社で使われている。CAMECA社の事務所はパリ郊外の本社の他に合衆国、ドイツ、日本及び英国にある。本社の職員は200名で、技術者はそのうち50名である。

CAMECA社におけるセクター型SIMSは、ここ15年間でims-3f, 4f, 5fとグレードアップしてきている。基本的な設計思想とイオン光学系は変わらないが、いくつかの改善が行われてきた。最新のims-5fは完全なコンピューター制御となり、イオン光学系の調整もキーボードから行うことができる。また、珪酸塩鉱物等絶縁体の測定時に起こるcharge build-upを打ち消すために、電子銃をオプションで取り付けることもできる。製造台数はims-5fが年間15~20台、EPMAが同じく25~30台である。SIMSの組立ては防塵設備の大部屋で行われており、地下では自社製品を使って種々の基礎データを取得している。

3.3.2 CAMECA ims-1270

CAMECA ims-1270はims-3f~5fの流れに乗らない超高感度・超高分解能SIMSである。イオン源等はこれまでの技術的な蓄積を使っているが、イオン光学系の設計は新しくなされた。

ims-1270がims-5fと最も大きく異なる点は、イオン光学系の大きさである。電磁場セクター(写真5)や静電場セクターの半径は格段に大きくなっており、分析管全体も巨大なものである。その大きな装置を真空に引くのは、ドライポンプとターボ分子ポンプの組合せで荒引きし、イオンポンプで高真空を得る。装置が大きくなると部分的に真空を破る必

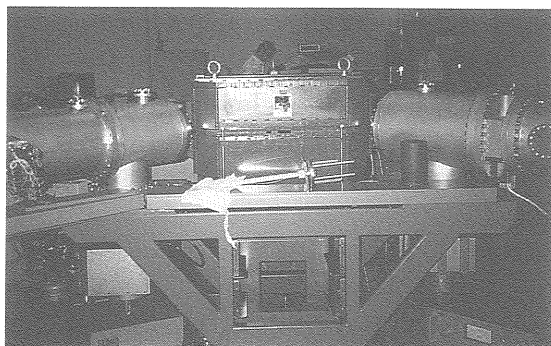


写真5 CAMECA ims-1270の電磁場セクター

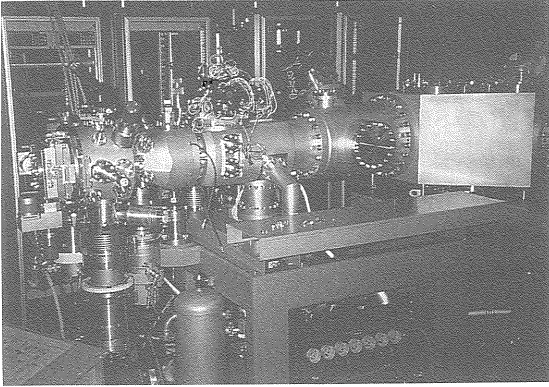


写真6 CAMECA ims-1270の試料室(左端)から静電場セクター(右端)までのイオン光学系

要も出てくるが、要所にバルブを設けて遮断できるようにしてあるのも Cambridge 大学の Isolab 120 と同様である。

磁場の半径以外には二次イオンの加速電圧を従来の 5 kV から 10 kV にしたことが大きな変更点である。これに伴い、イオン光学系を新しく設計した。この他、四重極型レンズを六重極型にしたり、レンズの形の改良により、透過効率を 8~15 倍改善することができた。以上はイオン光学系における本質的な変更点であるが、この他に以下のような変更が加えられている。

1. 試料室(写真6)に多くのポートが設けられ、種々の用途での測定に対応できる。
2. 電磁場の強さを細かく測定し、常に一定に保つようにしている。これにより、高精度分析に不可欠な磁場の安定性を確保している。
3. 測定系に multi-collection system を置くことができる。これにより、5 種類の質量数を持つイオンを同時に測定できる。

CAMECA ims-1270 の第 1 号機は 1992 年末に完成し、米国の UCLA に納められた。これに先立ち、本機を使って透過効率等の基礎データが蓄積された。絶縁体試料における charge build-up についても検討が進んでおり、一次イオンに陽イオンを使う場合は電子銃で対処し、陰イオンを使う場合は二次イオンの加速電圧を変更する方法で良い結果が得られている。これらの点は、基礎データを十分に取ったことにより解決に向かったと考えられる。ims-1270 の第 2 号機は現在組み立て中で、1993 年末を目途にフランス Nancy にある CRPG/CNRS(後述)

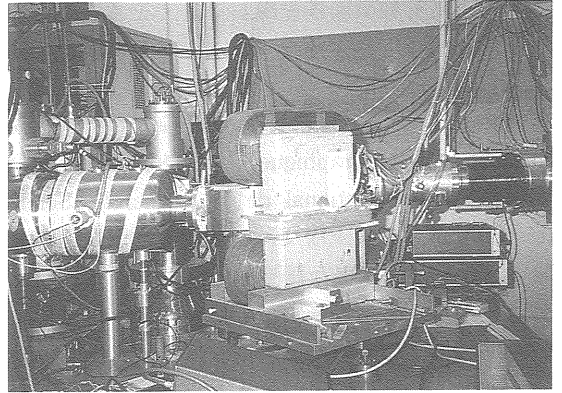


写真7 Paris-Sud 大学で35年前に作られたプロト SIMS。中央のマグネットのみ当時のまま使われている。検出系は右端の蛇腹を左右に動かして CCD カメラと二次電子増倍管を切替える素朴な機構である。

へ納められることになっている。

3.4 Paris-Sud 大学

フランスの Orsay にある Paris-Sud 大学固体物理研究室(Laboratoire de Physique des Solides)では、35年前に初代 SIMS(写真7)を製作し、CAMECA ims-300 や ims-4f と共に現在も使用している。

Slodzian 教授は CAMECA 社と共に SIMS の研究開発をしてきた物理学者であり、SIMS の発展とともに歩んできた人である。SIMS の内部で起こっている現象については、まだ完全には解明されていない。例えば岩石試料中の元素濃度を、SIMS を用いた測定と計算だけで求めることは現在の所できない。物理学者の彼は SIMS に関する種々の問題に対して慎重であり、懐疑的でした。例えば、レーザー光による光励起や共鳴吸収を利用した中性粒子のポストイオン化について、イオン化効率を高めるための本質的な解決策にはならないのではないかと考えを示した。まだ解明されていない機構があるにもかかわらず SIMS が応用分野で活躍しているのは、現象に再現性があるからに他ならない。このため標準試料を使ったり、同一条件で同位体比を測定するなどして、定量分析や同位体比分析を行うことができる。

地質学者の Lorin 博士は鉱物の酸素同位体比を SIMS を使って測定してきた(Lorin, 1992)が、地球科学を専攻する大学院生とポスドク留学生在が新たに加わったので、最近導入された CAMECA ims-

4f を使って初期太陽系や隕石の研究をすることになっている。

3.5 CRPG/CNRS

フランスの Nancy にある CRPG (Centre de Recherche Pétrographiques et Géochimiques) は CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique) に属する研究所で、実験岩石学と同位体地球化学の2つの大きな研究グループのほかに構造地質学等の研究も行われている。Nancy にはいくつかの研究機関が集まっており、ENSG (Ecole Nationale Supérieure de Géologie) は CRPG と密接な関係がある。CRPG にある CAMECA ims-3f は両者共同で使われており、研究者の交流も盛んである。

本研究室の CAMECA ims-3f (写真 8) はこのシリーズでは旧式だが、真空装置、二次電子増倍管の計数装置、コンピューターシステムが改良されており、ims-4f と同等以上の性能を発揮している。SIMS を使って行われている研究テーマの主なものを以下に列挙する。

- 超塩基性岩中の角閃石の分析によるマンツルの水素同位体的不均質の研究 (Deloule et al., 1991)
- 上部マンツルにおけるホウ素の分配 (Chaussidon and Libourel, 1993)
- 白亜紀/第三紀境界のインパクトグラスについての研究 (Sigurdsson et al., 1991)

安定同位体研究室では、コンベンショナルな前処理ラインの他にレーザープローブ法ライン (Sharp,

1990 に準拠) が設置されており、珪酸塩鉱物等の酸素同位体比の測定やダイヤモンドの炭素同位体比の測定が行われている。硫化鉱物の局所硫黄同位体比分析は、SIMS を用いて行われている。SIMS による測定では大きな同位体分別が生じるが、この大きさは硫化鉱物の種類により異なる。しかし、 $\delta^{34}\text{S}$ 値の再現性は比較的良好 ($\pm 1\%$ 程度) ため、他の元素を同時に測定することにより鉱物種を定量して補正することができる。この測定法を用いて、微小硫化物包有物の分析によるマンツルの硫黄同位体的不均質の研究 (Chaussidon et al., 1987, 1989) 等が行われている。

先に述べたように、本研究所には1993年末を目的に超高感度・超高分解能 SIMS である CAMECA ims-1270 が導入されることになっている。CRPG は比較的小規模ながら研究領域が岩石学と地球化学に集中しており、非常に充実した研究所である。CAMECA ims-1270 が設置されれば、研究活動が更に飛躍するものと考えられる。

4. ま と め

4.1 SIMS の特徴

最後に、他の分析法と比べて SIMS が特に優れている点をまとめる。SIMS は極めて高い空間分解能を持つ局所分析法であり、特に nm オーダーの分解能を持つ深さ方向分析 (depth profiling) は他の分析法の追従を許さない。また、分析感度が高いため、微小領域の分析を行う際にも検出限界は低い。地球科学では物質の起源や移動を論じる際に、固体中の同位体組成を議論する機会が多い。SIMS では局所同位体比分析ができるが、最近開発された超高感度・超高分解能 SIMS では極めて高い質量分解能を持ち、分子イオンの妨害を殆ど受けない分析が可能である。

4.2 SIMS の活用

地球科学の分野でセクター型 SIMS を持っている研究機関は多くない。米国でも両手で数えられる位である。しかし、SIMS を活用している研究所では高いレベルの研究が数多く行われている。SIMS の威力が最も発揮されるのは同位体比分析においてであり、これまでに地殻、マンツル試料や隕石中の軽元素の同位体比分析が行われてきている。H, C,

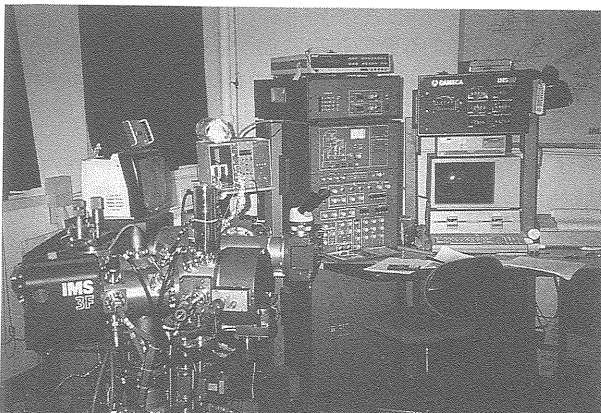


写真 8 CRPG の CAMECA ims-3f. クライオポンプや液体窒素トラップを増設したほか、エレクトロニクスも最新のものに交換してある。

N, O, S は気体質量分析計を使って多くのデータが出されてきたが、この他 Be, B, Mg, Al, Si 等の同位体比が SIMS で測定されている。また、Rb-Sr 法や U-Pb 法などによる放射年代も測定されるようになってきた。

SIMS による同位体比分析の特徴は、極めて高い空間分解能が得られることである。微小領域から個々の放射年代が得られるので、従来は平均値でしか得られなかった同位体組成の不均質性が明らかになり、そこから多くの情報を引出すことができる。特に、同位体比の depth profiling は SIMS の特徴的な使い方であり、深さ方向の高い空間分解能を利用して拡散キネティクス研究に応用されている。同位体分析で常に問題になる分子イオンの妨害も、超高感度・超高質量分解能 SIMS の登場により、殆ど解消されてきている。

バッキーボールの愛称がある Buckminsterfullerene (C_{60} クラスタ)の発見は最近では大きな出来事の一つである。サッカーボール構造を持つ C_{60} だけでなく、更に大きな種々のサイズの炭素クラスタが現在進行形で研究されている。こうした画期的な物質がグラファイト棒のアーキ放電というありふれた方法で簡単に生成するばかりでなく、反応性には富むが炭素クラスタの骨格構造は安定であるという事実は印象深いことである。このバッキーボールが発見されたのは、レーザーサンプリング TOF-SIMS による質量スペクトルからである。一方、Cs イオン源を持つセクター型 SIMS も炭素クラスタ分析に使われる。高感度であるため、高質量領域の質量スペクトルから巨大炭素クラスタに対応するピークが得られる。また、高い質量分解能を利用して、質量スペクトルの ^{13}C 同位体存在度が理論値と比較できることから、それが炭素クラスタそのものであることが確認できる。このように、SIMS を用いると高感度・高質量分解能でフラウンを検出することができる。しかし、イオン化時のエネルギーが大きいのでクラスタの一部がフラグメンテーションを起こす可能性もあり、他の方法と併用して用いられている(例えば、篠原, 1992)。

定量分析の世界でも SIMS は有望である。微小領域における多元素同時分析を高感度で行う事ができるのは大きな魅力である。シリコンウェハー中の不純物元素の定量については半導体メーカーで技術

的な蓄積があるが、複雑な組成を持つ岩石・鉱物試料についても研究が進みつつある。また、SIMS の別なポテンシャルとしてイメージング(二次元マッピング)がある。研究テーマによっては定量値よりも相対的な値の変化や空間的な組成の変動の方に関心がある場合もあり、SIMS によるイメージングは利用範囲が広いと思われる。この他、未踏課題といわれている研究テーマの中に SIMS を活用できるシーンがいくつもあるのではないかと考えられる。現在は行われていない SIMS の使い方が将来の主流になる可能性も十分に考えられることであり、SIMS はその期待に応えるだけのポテンシャルを持った装置である。

5. おわりに

これまで述べてきたように、SIMS は極めて強力な分析装置である。しかし、それなりに高価な機器であることも事実である。私は、科学技術庁長期在外研究員として米国で SIMS の威力を目の当たりにし、SIMS の能力を地質調査所でも活用したいと考えた。SIMS の購入を熱望しているのは、私の個人的な興味や特定の研究を想定してのことではなく、多くの研究分野において SIMS は最先端の研究に寄与する能力を秘めた強力な機器だからである。微小領域における放射年代測定や微小領域における多元素同時分析など、地球科学者なら誰でも興味を持つ分野は勿論、SIMS は研究テーマや使い方によって極めて広範な分野で活躍するポテンシャルを持った装置である。先に述べたように、Edinburgh 大学では38人の研究者がそれぞれの研究テーマで SIMS を利用しているが、多様な目的や使い方に対応できる SIMS は地球科学の多くの分野で活用され、最先端の研究に計り知れない刺激を与えている。だから、導入が実現して5年も経てば研究者の多くが直接の恩恵を被り、SIMS のない地質調査所は考えられない、という環境になっているのではないかと想像する。

最先端の超高感度・超高分解能 SIMS は、VG 社の Isolab 120 が Cambridge 大学で稼働しており、CAMECA 社の ims-1270 が UCLA に納入されたところである。UCLA では今年3月にお披露目の式典が行われており、今後本格的に運転されるものと

見られる。UCLA に続く研究機関としてはフランスの CRPG が ims-1270 の 2 号機を手に入れることになっているが、スカンジナビア連合と米国のウッズホール海洋研究所も予算獲得に成功した模様である。このように海外における動きが急であり、我が国としても超高感度・超高分解能 SIMS の可及的速やかな導入が切望されている。現在稼働している SIMS の大半は半導体メーカーの研究所や分析会社にあるが、超高感度・超高分解能 SIMS は現在のところ全て地球科学分野での研究に使われることになっている。このように、高感度・高分解能という特徴が地球科学の研究において特に重要なキーワードになっていることがわかる。今後も、SIMS 導入に向け多くの方々の理解と支持を背景に粘り強い努力が必要であると考えている。

謝辞：欧州における研究動向調査は金属鉱業事業団の依頼を受けて行ったものであり、同事業団の石川丘理事長をはじめ、多くの方々のお世話になりました。特に、調査計画に種々の助言を頂いた地質調査所の青木正博氏及び調査に同行された金属鉱業事業団の菱田 元氏に感謝します。

文 献

- Chaussidon, M., Albarède, F. and Sheppard, S. M. F. (1987): Sulphur isotope heterogeneity in the mantle from ion probe measurements of sulphide inclusions in diamonds. *Nature*, **330**, 242-244.
- Chaussidon, M., Albarède, F. and Sheppard, S. M. F. (1989): Sulphur isotope variations in the mantle from ion microprobe analyses of micro-sulphide inclusions. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **92**, 144-156.
- Chaussidon, M. and Libourel, G. (1993): Boron partitioning in the upper mantle: An experimental and ion probe study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, in press.
- Deloule, E., Albarède, F. and Sheppard, S. M. F. (1991): Hydrogen isotope heterogeneities in the mantle from ion probe analysis of amphiboles from ultramafic rocks. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **105**, 543-553.
- Elphick, S. C., Graham, C. M., Walker, F. D. L. and Holness, M. B. (1991): The application of scanning ion imaging techniques in the experimental study of fluid-mineral interactions. *Mineral. Mag.*, **55**, 347-356.
- Harte, B. and Otter, M. (1992): Carbon isotope measurements on diamonds. *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, **101**, 177-183.
- Hinton, R. W. (1990): Ion microprobe trace-element analysis of silicates: Measurement of multi-element glasses. *Chemical Geology*, **83**, 11-25.
- Hinton, R. W. and Upton, B. G. J. (1991): The chemistry of zircon: Variations within and between large crystals from syenite and alkali basalt xenoliths. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 3287-3302.
- 金属鉱業事業団(1991):平成2年度鉱物資源探査技術開発調査報告書—ガス地化学探査法の開発—. 160pp.
- Kristiansson, K. and Malmqvist, L. (1987): Trace elements in the Geogas and their relation to bedrock composition. *Geoexploration*, **24**, 517-534.
- Lorin, J. C. (1992): Oxygen isotope analysis on the Cameca ims-300. *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, **101**, 193-195.
- 森下祐一(1992):二次イオン質量分析法による安定同位体比分析—造岩鉱物中の拡散キネティクス研究—. *地質ニュース*, 450号, 42-52.
- 永井尚生・今村峯雄・小林紘一・吉田邦夫・大橋英雄・山下 博(1991):加速器質量分析による¹⁰Beと²⁶Alの測定. *質量分析*, **39**, 315-327.
- Parsons, I., Rex, D. C., Guise, P. and Halliday, A. N. (1988): Argon-loss by alkali feldspars. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 1097-1112.
- Sharp, Z. D. (1990): A laser-based microanalytical method for the *in situ* determination of oxygen isotope ratios of silicates and oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 1353-1357.
- 島村 匡(1992):スパッタ中性粒子質量分析法. *地質ニュース*, 450号, 36-41.
- 篠原久典(1992):C₆₀と高次フレーレンの質量分析とその同定. *質量分析*, **40**, 203-215.
- Sigurðsson, H., Bonté, Ph., Turpin, L. Chaussidon, M., Metrich, N., Steinberg, M., Pradel, Ph. and D'Hondt, S. (1991): Geochemical constraints on source region of Cretaceous/Tertiary impact glasses. *Nature*, **353**, 839-842.
- Valley, J. W. and Graham, C. M. (1991): Ion microprobe analysis of oxygen isotope ratios in granulite facies magnetites: Diffusive exchange as a guide to cooling history. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **109**, 38-52.
- Valley, J. W. and Graham, C. M. (1992): Oxygen isotope measurement of magnetites. *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, **101**, 173-176.
- Walker, F. D. L. (1990): Ion microprobe study of intragrain micropermeability in alkali feldspars. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **106**, 124-128.
- Worden, R. H., Walker, F. D. L., Parsons, I. and Brown, W. L. (1990): Development of microporosity, diffusion channels and deuteric coarsening in perthitic alkali feldspars. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **104**, 507-515.

MORISHITA Yuichi (1993): Isotope analysis by secondary ion mass spectrometry: Analysis with high sensitivity, high spatial resolution and high mass resolution

〈受付：1993年5月31日〉