EGJ
Engineering Geology of Japan

岩石分析作業における LIBS 分析の活用

郷津 知太郎 [1)]

キーワード：デジタルマイクロスコープ，LIBS分析，化学組成

1．はじめに

2024年度から弊社ではレーザー誘起ブレークダウン分光法（Laser Induced Breakdown Spectroscopy: LIBS）を搭載した株式会社キーエンス製のデジタルマイクロスコープ（VHX-X1）の運用を開始した（図1）．これを用いた本格的な業務も開始しつつあるが，それとは別に，従来の業務の補助としてもこれを用いて業務の効率化を図っている．その中でもこの装置の特徴的な分析オプションであるLIBS分析が有用であると感じた場面が何度かあったため，これを紹介すべく稿を起こすものである．

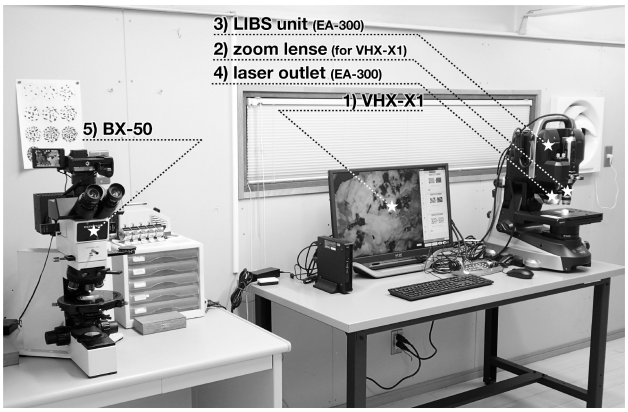

図 1　LIBS を搭載した株式会社キーエンス製デジタルマイクロスコープ「VHX-X1」の外観（およびそれと並べて使用されている偏光顕微鏡「BX-50」）．1）VHX-X1：デジタルマイクロスコープの本体部分となるコンピューター．ユニット名として「VHX-X1」が与えられている．2）zoom lense：VHX-X1 で観察を行うためのレンズ．弊社のシステムに搭載されているレンズは 20 倍から 200 倍まで拡大が可能なもの．3）LIBS unit（EA-300）：LIBS による元素分析を行うためのユニット．4）laser outlet（EA-300）：EA-300 の最下部に位置する「レーザー射出口」．観察のためのレンズ（「2）zoom lense」）とは光軸をずらして設置されており，分析の際にはこの射出口が試料の直上に自動で移動してくるように設定されている．なおこの部分にも別途観察用のレンズが取り付けられており，上記の「2）zoom lense」とは別に 300 倍から 1,000 倍までの観察ができるようになっている．5）BX-50：オリンパス社製の偏光顕微鏡．反射光を用いた観察ユニットを搭載している．年代物．

2．LIBS分析とは

LIBS はレーザー光を試料上に集光させて照射し，プラズマ化した試料が示す発光の発光スペクトルを分析することで試料中に含まれる元素の検出，および各元素の量比を決定することができる．分析は大気雰囲気で行うことができ，レーザーの照射時間はミリ秒以下とごく短い．分析システムは卓上の装置に搭載できる程度に小型化でき，VHX-X1には分析用ヘッド（EA-300）として取り付けることができる．そのため顕微鏡観察で分析対象を見出し，その場で対象部分の分析を行うことができる．なお定量性の良い分析は難しいようであり，また含有量がパーセントオーダー以下の元素は結果に反映されないこともある．ただしビームの照射時間を長くして分析精度を改善することや，検量線を用いた分析を行うことができるようになっている．

3．LIBS分析の利点について

岩石学の分野において鉱物の化学組成分析には一般にEPMA が用いられる．また岩石の化学組成分析には成分にもよるが一般にはXRF分析やICP分析が，結晶構造から鉱物種を同定するにはXRD分析が用いられる．いずれの手法も十分確立していて良いデータを得ることが可能であるが，これらの分析を行うための機器は大型であり，真空部分，大きな電力，冷却水を必要とし，また試料処理や装置の取り扱いにまとまった時間（マシンタイムの確保，装置の立ち上げ，分析作業，終了操作など）を要する．X線業務従事者としての登録が必要な場合もある．これらのことから，概査的なデータを比較的短時間で手に入れたいというような場合には既存の機器を用いることは難しい．

一方LIBS分析は上記の通り卓上にて大気雰囲気で行うことができ，しかも分析時間はごく短時間である．また分析箇所の確認に支障さえなければ，特に試料表面を研磨する必要もなく，試料表面への導電物質の蒸着も必要ない．顕微鏡に付属している装置であることから，ワーキングディスタンスや積載重量に制約はあるが（弊社では分析用試料として4〜5cm四方，厚さ1〜2cm程度の岩石片を用いている），上記の特徴により，例えば肉眼観察や各種顕微鏡観察などの岩石分析作業から，LIBS分析に移行するまでのタイムラグがほとんどない．これは非常に画期的であり，目的にもよるが大きな利点となり得る．分析の精度や確度に若干の難はあるものの，微小領域の化学組成を必要な時に随時知ることができることで，後述するような既存の分析作業で生じていた問題の解決にLIBS分析を活用できる可能性があり，実際にいくつかの場面では効果を発揮できていると感じている．岩石分析作業におけるLIBS分析の活用例を以下に紹介する．

[1)] 株式会社蒜山地質年代学研究所　〒703-8252 岡山市中区中島2番地5　（gouzu@geohiruzen.co.jp）

4. 岩石分析作業におけるLIBS分析の活用例

4. 1. XRF分析

地質系の分析を生業とする会社であれば，XRF分析を依頼される試料のほとんどはいわゆる「岩石」となりそうなものである．しかし実際の業務は必ずしもそうならない．例えば化学組成のよくわからない析出物や沈殿物が試料として持ち込まれることもあるし，多量の有機分を含んだ土壌のような試料の場合もある．これらの試料の化学組成について，ガラスビードを作製してXRF分析で調べるように依頼されることが実際にしばしばある．その場合に問題になるのが「試料中にどのような元素がどのくらいの量ずつ含まれるか」を推定することである．これは，XRF分析では各元素について含有量を定量できる範囲が検量線の都合で予め決まっているためである．どうしても難しい場合には標準物質を様々な量比で混ぜ合わせて特殊な検量線を引くこともあるが，業務としてこれを毎度行うことは実務上難しい．次善的な方法として，試料中の各元素の含有量を適当に推定した上で，各元素の含有量が検量線の値に収まるように，例えば純度の高いSiO_2で希釈して分析することを行っている．しかし希釈率を決めることはやはり容易ではない．薄め方が中途半端で結局検量線の範囲に入らないことも，薄めすぎて定量性が確保できなかったり検出できなかったりすることもある．ある程度推定できたと思っても，念のため希釈率を変えたガラスビードを複数作るような手間をかけることもある．なお最近の装置では試料を粉末化して定性的〜半定量的なXRF分析を行うことも可能だが，そのような予察的な分析は実務上はなかなか難しいのが実情である．

そうした問題を，最近はXRF分析用の試料粉末をLIBSで分析することで解決している．試料を構成する元素の種類や，各元素の含有量の推定がある程度できるようになり分析の方針が立てられるようになってきた．数〜10ミクロン程度のビーム径で試料粉末を測定することは，必ずしも理想的な分析状況とは言えないかも知れないが，分析時間が短いことを利用して10点程度の分析を行い，得られた値を平均化することで試料中の元素の含有量を実用的なレベルで推定することが可能となっている．

4. 2. 反射顕微鏡観察

反射顕微鏡観察は金属元素を含む不透明鉱物を同定するために有用な分析手段であるが，業務として行うには難しいことも多い．

その難しさとして，まず反射顕微鏡で得られる情報がかなり相対的であることが挙げられる．不透明鉱物を観察する際には，対象となる鉱物の色，多色性，光学的異方性，反射率，硬さ（研磨時の傷のつき方），内部反射，そして粒子の形状や劈開を反映した独特な形状（ピットなど）などの情報を記載した上で鉱物種を推定している．なお油浸による観察は環境を整えていないため実施していない．これらの情報は定量的に評価しにくい特徴がある．同じ光源やフィルターを用いて観察を繰り返すことで，ある程度の評価基準をそれぞれが体得できるようになるのは確かだが，透過光を用いた偏光顕微鏡観察に比べて条件は悪いと言える．

実務上の困難は別のところにもある．すなわち観察の対象となる不透明鉱物の量が少ない場合があるという問題である．鉱石と呼ばれるような試料であればその限りではないが，試料中に観察すべき不透明鉱物の量がほとんど含まれないという場面にしばしば遭遇し，またその不透明鉱物も1〜2種のみということも少なくない．こういう場合，特に色や反射率，硬さについては，試料中に比較の対象がないために微妙な違いを判定しにくくて困ることがある．例えばエレクトラムを同定する際に個人的に重要視しているのは反射率の高さである．しかし同じ試料から何枚か研磨薄片を作製してみてもそれらしい鉱物が1粒しか見つけられないようなことがある．この時に，その1粒について得られた情報と特徴的な反射率の高さからエレクトラムであると判定しても，その反射率を本当に高いと言って良いのかと迷うこともあるのが正直なところである．

現在はやはりLIBS分析を行うことで，反射顕微鏡観察による同定の妥当性を短時間で検討することが可能になった．反射顕微鏡用試料は試料表面に鏡面研磨を施しているため，同様の分析はEPMA分析を行うことでも可能である．しかし分析のために試料表面に導電物質の蒸着が必要なことや，前述の手間を考えると業務の中でチェックのためだけにEPMA分析を行うことは難しい．LIBS分析なら表面処理も必要なく，例えばエレクトラムらしき鉱物に対してもわずかな時間でその粒子中に金や銀が含まれるかどうかを判定することができる．エレクトラムだけでなく，銅や鉄の硫化物の識別や，珍しい金属元素を含む不透明鉱物も，元素種やそれらのおおよその量比を分析した上で，反射顕微鏡の観察結果と併せて検討することができるのは鑑定を限られた時間で行わなければならない技術者として非常に助かっている．

4. 3. 偏光顕微鏡観察

反射顕微鏡観察と比較して，偏光顕微鏡観察で得られる情報は相対的に多いと考えている．特に薄片の厚さを一定に作ることによる複屈折の値の推定，エポキシ樹脂の屈折率との比較による屈折率の値の推定，消光角やコノスコープ像の観察による光軸角の情報は，ある程度幅があるとはいえ数値として比較することが可能であり，鉱物の同定には有用である．また透過光を用いることで結晶系の推定や正号負号の別，伸長の正負の決定などをしやすいことも偏光顕微鏡観察の特徴だろう．

しかしそれでも鏡下に見える鉱物の同定で困ることはある．実はLIBS分析の有用性を初めて認識したのはこの偏光顕微鏡観察を行っている時であった．その時は変質岩を観察していたが，高い屈折率をもち光学的に等方体の鉱物について同定ができず困っていた．この鉱物については弊社の別の技術者と二人がかりで検討して，それでも同定しかねていた．その粒子だけを見れば，「ザクロ石」と記載できそうな鉱物だったが，分布状況から考えるとその様には書きにくかった．そして「恐らく『閃亜鉛鉱』ではないか」という推定は二人の間では早い段階で一致していたが，それにしては色が薄いように見え，何より当該鉱物の試料

中における存在量がずいぶん多いように見えたので逡巡したのである．すなわち特に鉱石のように見えない岩石で，かつ鉄や銅といった金属元素もあまり含まれない（不透明鉱物の分布状況から推定）のに，亜鉛だけが多量に含まれると記載をする勇気がなかった．

そんな時にたまたま株式会社キーエンスの営業の方がデジタルマイクロスコープのデモで実機を伴われて会社に来られた．一通り装置のデモと説明を受けた後「何か測定を試されたいものがあれば」と言われてこの試料のことを思い出し，薄片を作製したあとのチップ上のそれらしい部分をLIBS で分析してもらった．すると何のことはない，ほんの一瞬で亜鉛と硫黄からなる物質であることが明らかになって懸案が解決した．

5．おわりに

上記で挙げた場面の他にも，例えば年代測定用の鉱物分離の際に，目的とする鉱物以外の不純物をLIBS で分析することもできる．鉱物分離作業の各段階で不純物の化学組成の特徴を明らかにし，その不純物を除去する方策を検討できることも画期的である．ただし元素分析の結果を盲目的に信じてしまうと，例えば反射顕微鏡観察では起こり得ないような黄鉄鉱と白鉄鉱の混同が起きることも考えられる．LIBS 分析の結果を採用して良い場面かどうかも常に注意しながら，省けた労力をより良い分析業務の展開に活用していきたいと考えている．

なお本稿は蒜山地質年代学研究所の竹下浩征博士と同，岡田郁生博士による校閲により改善された．

2025 年 9 月 18 日受付，2025 年 9 月 22 日受理 .

Engineering Geology of Japan, No. 15, ‘The special issue of 30th anniversary of Hiruzen Institute for Geology and Chronology’, 105–107 (2025)

LIBS analysis to optimize petrological works

Chitaro Gouzu [1)]

[1)] Hiruzen Institute for Geology and Chronology, Co., Ltd., 2-5 Nakashima, Naka-ku, Okayama 703-8252, Japan

© 2025 Hiruzen Institute for Geology and Chronology. All rights reserved.