鉱物の分析・解析のコツと勘どころ

EPMAによる $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ および $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 比の見積もり

木村佳央*・赤坂正秀*

Estimation of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ and $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ Ratios by Electron Probe Micro Analyzer

Yoshio KIMURA* and Masahide AKASAKA*

Abstract: We have reinvestigated the relationship between the relative intensities of L_{α} and L_{β} X-ray emission peaks, $[L_{\beta}/L_{\alpha}]$, and $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ or $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ -ratios in silicate minerals. For Fe-bearing silicates, two kinds of regression lines were obtained; (1) $0 \leq [\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})] \leq 0.74$: $[L_{\beta}/L_{\alpha}]_{\text{Fe}} = 0.1414 \times [\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})] + 0.4121$ ($R^2 = 0.986$), (2) $0.74 \leq [\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})] \leq 1.00$: $[L_{\beta}/L_{\alpha}]_{\text{Fe}} = 0.8024 \times [\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})] - 0.0798$ ($R^2 = 0.973$). By using these regression lines, it is possible to estimate semiquantitative $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ -ratio of Fe-silicates containing total FeO more than 5 wt.%. For Mn-bearing silicates, a regression line of $[L_{\beta}/L_{\alpha}]_{\text{Mn}} = 0.46 \times [\text{Mn}^{2+}/(\text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{3+})] + 0.554$ ($R^2 = 0.968$) was obtained. However, even if samples contain total MnO more than 10 wt.%, standard deviation of $[L_{\beta}/L_{\alpha}]_{\text{Mn}}$ -ratio for each sample is large. Thus, $[L_{\beta}/L_{\alpha}]_{\text{Mn}}$ -ratio can not be used for semiquantitative determination of $\text{Mn}^{2+}/(\text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{3+})$ -ratio but gives us qualitative information.

1. はじめに

鉱物中の遷移金属元素の酸化数は鉱物の生成条件によって変化する。遷移元素は酸化数の違いによって結晶化学的挙動が異なり、鉱物の物理的性質は鉱物中の遷移元素の酸化数によって変化する。特に鉄とマンガンは地殻存在量も多く、主要鉱物の主成分であり、それらの酸化数を知ることは、鉱物の生成条件を推定したり物理的性質を理解する上で重要である。

筆者らは鉄の酸化数を決定するために、メスbauer分光法を用いているが、純粋な試料を必要量分離するのに時間がかかったり、それが不可能な場合もある。鉱物としては1相でも、化学組成が不均質な場合もある。鉱物中のマンガンの酸化数がひとつでない場合には、その酸化数や存在量の決定は鉄の場合よりもさらに困難である。このように、遷移元素の酸化数の決定はただでさえ

面倒であるが、筆者らはこの数年間、鉄とマンガンの両方を含み、かつ、生成温度が低いために微細で化学組成的に不均質であるパンベリー石族鉱物の鉄とマンガンの酸化数と席選択性を検討してきた(Togari and Akasaka, 1987¹⁾; Togari et al., 1988²⁾; 木村ほか, 1996³⁾; Akasaka et al., 1997⁴⁾)。これらの研究ではEPMA分析、メスbauer分光分析、示差熱分析を行って間接的にマンガンの酸化数を求めたが、試料の均質性、複数の方法を用いることによる誤差などの問題もあり、クロスチェックする方法を検討してきた。

Albee and Chodos (1970)⁵⁾は特性X線の L_{α} 線と L_{β} 線の強度が $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比、 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 比と相関関係を示すことを利用し、EPMAによって珪酸塩鉱物および酸化物中の Fe^{2+} 、 Fe^{3+} および Mn^{2+} 、 Mn^{3+} の半定量分析が可能であることを示唆した。Smith and O'Nions (1971)⁶⁾およびO'Nions and Smith (1971)⁷⁾は、鉄酸化物について同様の検討を行い、Feの酸化数と $[L_{\beta}/L_{\alpha}]_{\text{Fe}}$ 比の間の相関を理論的に説明したが、X線強度比が加速電圧や取り出し角度によって大きく変化することなどから、定性的なことしか言えないであろうと述べ、この方法の定量的実用性に疑問を

1999年6月1日受理

* 島根大学総合理工学部地球資源環境学科

Department of Geoscience, Shimane University, 1060 Nishikawatsu, Matsue 690-8504, Japan

Table 1 Chemical compositions of standard minerals.

epidote* ¹			aegirineaugite* ²			Na-melilitite* ³			clinopyroxene KH-1* ⁴			clinopyroxene 69-27* ⁵			pyrope* ⁶			almandine* ⁷			fayalite* ⁸		
EPMA			EPMA			EPMA			mainly EPMA			Wet EPMA			mainly EPMA			EPMA			EPMA		
Av.(n=18) s.d.			Av.(n=16) s.d.			Av.(n=24) s.d.			AA Av.(n=10) s.d.			Av.(n=12) s.d.			AA Av.(n=18) s.d.			Av.(n=18) s.d.			Av.(n=17) s.d.		
SiO ₂	38.34	0.34	53.18	0.38		43.12	0.26		49.57	49.53	0.34	51.40	51.53	0.42	42.16	42.09	0.47	38.26	0.14		29.83	0.53	
TiO ₂	0.08	0.07	0.05	0.04		-	-		0.82	0.81	0.06	0.53	0.50	0.05	0.38	0.34	0.04	0.00	0.00		0.02	0.02	
Al ₂ O ₃	25.5	0.73	2.62	0.20		-	-		8.74	8.71	0.09	5.51	5.24	0.10	23.05	23.41	0.32	21.77	0.11		0.00	0.00	
Cr ₂ O ₃	0.01	0.02	0.01	0.20		-	-		0.06	0.04	0.02	0.61	0.66	0.04	0.11	0.12	0.02	0.00	0.00		0.01	0.01	
Fe ₂ O ₃	10.64	0.83	18.46	1.71		13.90	0.83		1.86	-	-	1.00	-	-	0.77	-	-	-	-		-	-	
FeO	-	-	-	-		-	-		4.38	5.96	0.08	2.90	3.93	0.11	8.98	9.46	0.09	33.22	0.30		61.97	0.38	
MnO	0.07	0.04	4.41	1.35		-	-		0.15	0.14	0.03	0.08	0.09	0.03	0.30	0.3	0.02	0.25	0.03		7.22	0.11	
NiO	0.01	0.01	0.03	0.02		-	-		-	0.00	-	0.06	0.04	0.02	-	0.00	0.00	0.00	0.00		0.01	0.02	
MgO	0.02	0.01	4.08	0.30		7.49	0.43		15.66	15.89	0.21	16.07	15.80	0.26	19.38	19.05	0.26	5.00	0.18		0.28	0.02	
CaO	23.58	0.15	7.18	1.17		30.66	0.62		17.90	17.95	0.07	21.06	21.02	0.19	5.34	5.37	0.06	2.01	0.14		0.01	0.02	
Na ₂ O	0.01	0.01	9.29	0.87		4.69	0.34		1.02	1.02	0.02	0.95	0.88	0.02	0.10	0.01	0.01	0.07	0.01		0.07	0.02	
K ₂ O	0.03	0.01	0.04	0.01		-	-		0.00	0.00	0.00	0.05	0.03	0.01	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00		0.03	0.01	
Total	98.29		99.35			99.86			100.16	100.05		100.22	99.71		100.57	100.18		100.58			99.45		
O=12.5			O=6			O=7			O=6			O=6			O=12			O=12			O=4		
Si	3.009	0.007	2.013	0.009		2.005	0.006		1.779	1.803	0.002	1.866	1.883	0.003	2.992	2.996	0.006	3.007	0.006		1.010	0.009	
Ti	0.005	0.004	0.001	0.001		-	-		0.022	0.022	0.002	0.014	0.014	0.001	0.020	0.018	0.002	0.000	0.000		0.001	0.001	
Al	2.358	0.054	0.117	0.009		-	-		0.374	0.374	0.002	0.236	0.226	0.003	1.928	1.964	0.010	2.017	0.007		0.000	0.000	
Cr	0.001	0.001	0.000	0.000		-	-		0.002	0.001	0.001	0.018	0.019	0.001	0.006	0.007	0.001	0.000	0.000		0.000	0.000	
Fe ³⁺	0.629	0.053	0.526	0.048		0.486	0.029		0.051	-	-	0.027	-	-	0.041	-	-	-	-		-	-	
Fe ²⁺	-	-	-	-		-	-		0.133	0.182	0.003	0.088	0.120	0.003	0.533	0.563	0.008	2.184	0.018		1.754	0.017	
Mn	0.005	0.003	0.142	0.048		-	-		0.005	0.004	0.001	0.002	0.003	0.001	0.018	0.018	0.001	0.017	0.002		0.207	0.002	
Ni	0.001	0.001	0.001	0.044		-	-		-	0.000	0.000	0.002	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000		0.000	0.000	
Mg	0.003	0.001	0.230	0.000		0.519	0.030		0.847	0.862	0.007	0.870	0.860	0.009	2.050	2.022	0.013	0.586	0.021		0.014	0.001	
Ca	1.983	0.014	0.291	0.017		1.528	0.030		0.696	0.700	0.005	0.819	0.823	0.010	0.406	0.409	0.004	0.169	0.012		0.000	0.001	
Na	0.003	0.001	0.681	0.049		0.422	0.030		0.072	0.072	0.001	0.067	0.062	0.002	0.014	0.002	0.001	0.011	0.002		0.004	0.002	
K	0.001	0.001	0.002	0.062		-	-		0.000	0.000	0.000	0.002	0.001	0.001	0.000	0.002	0.001	0.000	0.000		0.001	0.001	
Total	7.998		4.004			4.960			4.001	4.020		4.011	4.012		8.008	8.002		7.991			2.991		

*¹ Locality: the Kamaishi mine. Total Fe as Fe₂O₃. Total Mn as MnO.*² Locality: manganeseiferous iron ore deposit, Tokoro belt, Hokkaido (Togari et al., 1988)²⁾. Mössbauer analysis revealed that all Fe is trivalent in oxidation state.*³ Synthesized at 1 atm and 1000 °C (Akasaka and Ohashi, 1985)⁸⁾. Mössbauer analysis revealed that all Fe is trivalent in oxidation state.*⁴ Analyst of atomic absorption analysis: Dr. J. Ito of Chicago Univ. Total Fe of EPMA data is shown as FeO.*⁵ Analyst of wet analysis: Dr. Kiss of Australian National Univ. Total Fe of EPMA data is shown as FeO.*⁶ Analyst of atomic absorption analysis: Dr. J. Ito of Chicago Univ. Total Fe of EPMA data is shown as FeO.*⁷ Locality: Antarctica (Katsushima and Yanai, 1985)⁹⁾. Total Fe as FeO. Total Mn as MnO.*⁸ Locality: unknown. Total Fe as FeO. Total Mn as MnO.

呈した。しかし同時に、彼らは、その後の研究によって半定量的情報を得られるかもしれないと含みを残している。EPMA分析によって、微細鉱物や不均質な鉱物の局所部のFe²⁺/Fe³⁺比、Mn²⁺/Mn³⁺比について手がかりが得られるのであれば、理論的説明や厳密な定量分析は困難だとしても魅力的な方法である。そこで筆者らはAlbee and Chodos (1970)⁵⁾の方法を、ケイ酸塩鉱物および鉄酸化物について追試した。この際、Albee and Chodos (1970)⁵⁾の方法にいくつか工夫をした。本論では、著者らの行った測定方法とケイ酸塩鉱物に関する結果の一部を紹介したい。

2. 実験方法

使用した標準試料をTable 1に示す。Fe³⁺-ケイ酸塩鉱物の標準試料のうち、エジリンオーザイト(北海道常呂帯含マンガン鉄鉱床産; Togari et al., 1988)²⁾、合成Na-メリライト (Akasaka and Ohashi, 1985)⁸⁾ は化学組成の分

析およびメスバウアー分光分析が行われており、すべてのFeがFe³⁺であることがわかっている。緑簾石(釜石鉱山新山鉄床産)についてはメスバウアー法による検討がなされていないが、構造式で判断する限りすべてのFeを3価とみなして差し支えない。Fe²⁺とFe³⁺を含むケイ酸塩鉱物として、パイロープおよび2種類の単斜輝石KH-1と69-27を用いた。これらは湿式分析によってFe²⁺とFe³⁺が定量されている(パイロープ: J. Ito, 未公表データ; 単斜輝石KH-1: J. Ito, 未公表データ; 単斜輝石69-27: Kiss, 未公表データ)。Fe²⁺-ケイ酸塩鉱物として用いたアルマンディン(南極Ytrehovdeholmen島のgarnet gneiss産; Katsushima and Yanai, 1984)⁹⁾、ファヤライト(産地不明)に関しては、構造式で判定するかぎりすべてのFeをFe²⁺とみなして良い。

含マンガンケイ酸塩鉱物の標準試料については、Mn³⁺のみを含む鉱物として常呂帯含マンガン鉄鉱床産紅簾石(Akasaka et al., 1988)¹⁰⁾と合成のSr紅簾石(鈴木ほか、

Table 1 (Continued)

	piemontite* ⁹		Sr-piemontite* ¹⁰		spessartine* ¹¹		rhodonite* ¹¹		pyroxmangite* ¹¹		tephroite* ¹¹	
	EPMA		EPMA		EPMA		EPMA		EPMA		EPMA	
	Av.(n=15)	s.d.	Av.(n=23)	s.d.	Av.(n=11)	s.d.	Av.(n=5)	s.d.	Av.(n=15)	s.d.	Av.(n=7)	s.d.
SiO ₂	35.89	0.22	36.37	0.94	36.72	0.24	47.04	0.33	46.88	0.20	30.57	0.46
TiO ₂	0.06	0.04	-	-	0.30	0.12	0.01	0.02	0.01	0.02	0.03	0.03
Al ₂ O ₃	17.83	0.53	18.99	2.22	20.57	0.17	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	-	-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02
V ₂ O ₃	0.08	0.03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	3.37	0.67	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn ₂ O ₃	15.95	0.72	17.90	2.40	-	-	-	-	-	-	-	-
FeO	-	-	-	-	12.23	2.98	0.67	0.11	6.17	0.51	15.64	0.44
MnO	-	-	-	-	26.32	2.04	48.28	1.69	42.60	0.50	50.39	0.71
NiO	0.01	0.02	-	-	0.01	0.00	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02
MgO	0.16	0.06	-	-	0.24	0.12	0.81	0.22	0.85	0.12	3.21	0.12
CaO	22.23	0.16	17.98	2.68	4.27	0.51	3.49	1.51	3.74	0.54	0.24	0.08
SrO	-	-	6.16	2.90	-	-	-	-	-	-	-	-
Na ₂ O	0.03	0.02	-	-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00
K ₂ O	0.03	0.01	-	-	0.03	0.01	0.04	0.01	0.04	0.01	0.03	0.01
Total	95.65		97.40		100.69		100.39		100.31		100.13	
	O=12.5		O=12.5		O=12		O=15		O=21		O=4	
Si	2.998	0.009	3.039	0.051	2.983	0.010	5.017	0.007	7.014	0.022	1.002	0.010
Ti	0.004	0.003	-	-	0.018	0.007	0.001	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001
Al	1.756	0.049	1.869	0.206	1.969	0.012	0.001	0.001	0.002	0.002	0.000	0.000
Cr	0.000	0.000	-	-	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
V	0.006	0.002	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe ³⁺	0.212	0.042	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn ³⁺	1.014	0.046	1.140	0.164	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe ²⁺	-	-	-	-	0.832	0.205	0.060	0.009	0.772	0.061	0.424	0.015
Mn ²⁺	-	-	-	-	1.810	0.134	4.445	0.049	5.398	0.062	1.403	0.022
Ni	0.001	0.001	-	-	0.001	0.001	0.002	0.002	0.001	0.001	0.000	0.001
Mg	0.020	0.007	-	-	0.029	0.014	0.130	0.034	0.190	0.025	0.157	0.006
Ca	1.990	0.013	1.608	0.227	0.371	0.043	0.323	0.016	0.600	0.087	0.009	0.003
Sr	0.000	0.000	0.299	0.128	-	-	-	-	-	-	-	-
Na	0.005	0.003	-	-	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.002	0.000	0.000
K	0.003	0.001	-	-	0.003	0.001	0.006	0.001	0.007	0.002	0.001	0.001
Total	8.009		7.956		8.016		9.985		13.998		2.997	

*⁹ Locality: manganiferous iron ore deposit, Tokoro belt, Hokkaido (Akasaka et al., 1988)¹⁰.Total Mn as Mn₂O₃. Total Fe as Fe₂O₃.*¹⁰ Synthesized at 300 MPa and 550°C (Suzuki et al., 1996)¹¹. Total Mn as Mn₂O₃.*¹¹ Locality: manganese ore deposit, Tottori Prefecture (Watanabe and Akasaka, 1995)¹².

Total Mn as MnO. Total Fe as FeO.

1996)¹¹), Mn²⁺のみを含む鉱物として鳥取県のマンガン鉱床産のテフロアイト, パイロキシマンジャイト, ロードナイト(渡辺・赤坂, 1995)¹²)を用いた。残念ながら, Mn²⁺とMn³⁺の両方を適量含む試料は準備できなかった。

EPMAはJEOL JXA-8800Mで, 分光結晶はTAPを用いた。Albee and Chodos (1970)⁵)は, 電子線による試料のダメージが少ない測定条件の設定を喚起しているが, 予察的な測定の結果, 加速電圧が15 kV, PCD電流が3.0×10⁻⁸ A, ビーム径が5から10 μmであればほぼ適当な条件であると判断された。

FeのL_α線, L_β線についてはTAPのL値が186 mmから193 mmまで, Mnについては206 mmから213 mmまでの範囲を, ステップ間隔0.05 mm, 1ステップあたりの測定時間を10秒で強度の測定を行った。なお, 分光結晶のL値はX線発生点から分光結晶までの距離であり, ローランド円半

径R(JEOL分光器ではR=140 mm), 分光結晶の面間隔d(Å), 特性X線の波長λ(Å), 反射の次数nの間にL=(R/d)×nλの関係がある。測定したスペクトルを最小二乗法でカーブフィッティングし, 強度の読み取りに人為的誤差が入るのを防いだ。各分析点について5回測定し, 最大値と最小値を除いた3つの測定値の平均値を測定点のL_β/L_α比とした。

3. 結果

3.1 Fe²⁺/(Fe²⁺+Fe³⁺)比と[L_β/L_α]_{Fe}比の関係

Fig. 1およびTable 2 Aにスペクトルとフィッティングした結果を示す。Albee and Chodos (1970)⁵)はL_α, L_β線のみからなるスペクトルを示しているが, 著者らの測定では分光結晶TAPのL値が189 mm付近にFe K_α線の弱いピークが認められる。しかし, L_αおよびL_β線の強度に大きな影響を及ぼすほどではないので, L_αおよびL_β線のみでフィッティングした。エジリンオージャイト, 合成Naメリライト, 緑簾石の平均total Fe₂O₃はそれぞれ18.5, 13.9, 10.6 wt.%であるが, それらの[L_β/L_α]

比は0.40±0.01, 0.41±0.03, 0.42±0.01である。Albee and Chodos (1970)⁵)は, 4配位席にFe³⁺を含む合成Feマイクロクリンの[L_β/L_α]_{Fe}比が6配位席にFe³⁺を含む合成エジリンの[L_β/L_α]_{Fe}比より高いと述べている。しかし, 筆者らの結果では, 4配位席にFe³⁺を含む合成Naメリライトと6配位席にFe³⁺を含むエジリンオージャイトおよび緑簾石の[L_β/L_α]_{Fe}比は誤差内でほぼ一致しており, 配位席の違いによる[L_β/L_α]_{Fe}比の変化は認められなかった。アルマンディンおよびファヤライトの平均total FeOはそれぞれ33.2および42.0 wt.%であるが, [L_β/L_α]_{Fe}比はそれぞれ0.74±0.02および0.72±0.02ではほぼ一致している。FeO+Fe₂O₃含有量がそれぞれ約9 wt.%および6 wt.%である単斜輝石KH1およびパイロープは良好なスペクトルであるが, FeO+Fe₂O₃含有量が約4 wt.%である単斜輝石69-27のスペクトルはかなり劣化する。

Fig. 1 Microprobe wavelength scans and fitted patterns for L_α and L_β emission peaks of Fe and Mn in silicates.

Fig. 1 (Continued)

Table 2 Fitting parameters for L_{α} and L_{β} emission peaks of Fe (A) and Mn (B)

A	epidote		aegirineaugite		Na-melilite		clinopyroxene		clinopyroxene		pyrope		almandine		fayalite	
	Av.	s.d.	Av.	s.d.	Av.	s.d.	Av.	s.d.	Av.	s.d.	Av.	s.d.	Av.	s.d.	Av.	s.d.
L_{β} Position (nm)	187.56	0.03	187.51	0.04	187.40	0.02	187.63	0.07	187.57	0.18	187.62	0.07	187.72	0.01	187.75	0.02
L_{α} Position (nm)	190.55	0.03	90.61	0.01	190.57	0.03	190.52	0.04	190.51	0.08	190.62	0.05	190.94	0.01	191.03	0.01
L_{β} FWHH (nm)	1.79	0.14	1.44	0.22	1.43	0.34	2.18	0.21	2.04	0.16	1.56	0.52	0.91	0.04	0.88	0.05
L_{α} FWHH (nm)	1.44	0.08	1.32	0.11	1.35	0.02	1.44	0.08	1.46	0.06	1.56	0.34	0.88	0.04	0.89	0.02
L_{β} Intensity	22.8	0.4	35.6	1.3	26.5	1.8	16.4	1.2	11.3	0.7	30.9	2.2	94.9	6.6	148.8	6.8
L_{α} Intensity	54.6	3.3	88.3	5.4	64.0	0.4	31.5	2.8	22.0	0.6	47.5	3.4	128.7	6.9	206.1	15.3
L_{β}/L_{α}	0.418	0.026	0.404	0.014	0.414	0.027	0.521	0.018	0.514	0.026	0.651	0.012	0.737	0.021	0.722	0.023

B	piemontite		Sr-piemontite		spessartine		rhodonite		pyroxmangite		tephroite	
	Av.	s.d.	Av.	s.d.	Av.	s.d.	Av.	s.d.	Av.	s.d.	Av.	s.d.
L_{β} Position (nm)	207.66	0.13	207.69	0.08	207.93	0.03	207.96	0.01	207.97	0.07	207.99	0.04
L_{α} Position (nm)	210.75	0.02	210.87	0.05	211.04	0.03	211.31	0.04	211.33	0.06	211.35	0.03
L_{β} FWHH (nm)	1.14	0.45	1.48	0.13	1.32	0.32	1.18	0.07	1.18	0.04	1.12	0.06
L_{α} FWHH (nm)	1.85	0.45	1.69	0.15	1.73	0.21	1.26	0.14	1.19	0.18	1.23	0.05
L_{β} Intensity	9.1	3.5	10.9	1.4	32.8	3.3	50.4	1.2	43.5	5.0	55.8	1.5
L_{α} Intensity	16.1	3.5	19.8	2.3	30.6	5.4	50.2	1.2	42.6	4.1	59.2	5.5
L_{β}/L_{α}	0.552	0.095	0.556	0.091	1.082	0.127	1.005	0.022	1.021	0.047	0.946	0.069

* Standard samples are described in Table 1

Fig. 2 $\text{L}_\beta/\text{L}_\alpha$ ratios for silicates of Fe (A) and Mn (B)

これらの結果を $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+})$ 比と $[\text{L}_\beta/\text{L}_\alpha]_{\text{Fe}}$ 比の関係として図示したのが Fig. 2A である。Albee and Chodos (1970)⁵⁾ では Fe^{2+} と Fe^{3+} の両方を含む試料のデータがな

く、回帰直線で近似していたが、本研究の結果では少なくとも回帰直線で相関関係を近似するのは不適当であることが判明した。本研究では Fe^{2+} と Fe^{3+} の両者を含

む鉱物の数が限られているため、Fig. 2 Aに示すように、ファヤライト、アルマンディンとパイロープ、単斜輝石KH-1、単斜輝石69-27の間での回帰直線、および2種の単斜輝石KH-1、69-27とNa-メリライト、エジリンオーザイト、緑簾石の間での回帰直線によって $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+})$ 比と $[\text{L}_\beta/\text{L}_\alpha]_{\text{Fe}}$ 比の相関関係を示す；

$$\textcircled{1} \quad 0 \leq [\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+})] \leq 0.74:$$

$$[\text{L}_\beta/\text{L}_\alpha]_{\text{Fe}} = 0.1414 \times [\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+})] + 0.4121 \quad (R^2=0.986)$$

$$\textcircled{2} \quad 0.74 \leq [\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+})] \leq 1.00:$$

$$[\text{L}_\beta/\text{L}_\alpha]_{\text{Fe}} = 0.8024 \times [\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+})] - 0.0798 \quad (R^2=0.973).$$

これらの回帰直線のうち、②の勾配が大きく、 Fe^{2+} および Fe^{3+} の見積もりを行うのにより適している。

3.2 $\text{Mn}^{2+}/(\text{Mn}^{2+}+\text{Mn}^{3+})$ 比と $[\text{L}_\beta/\text{L}_\alpha]_{\text{Mn}}$ 比の関係

測定に使用したマンガンケイ酸塩鉱物のスペクトルとフィッティングした結果をFig. 1に、また、解析結果をTable 2Bに示す。バラ輝石、パイロキシマンジャイト、テフロ石の平均total MnOは、それぞれ 48.3 ± 1.7 wt.%($n=5$)、 42.6 ± 0.5 wt.%($n=15$)、 50.4 ± 0.7 wt.%($n=7$)である。これらの鉱物のスペクトルは比較的良好で、 $[\text{L}_\beta/\text{L}_\alpha]_{\text{Mn}}$ 比はそれぞれ 1.01 ± 0.02 、 1.02 ± 0.05 、 0.95 ± 0.04 であった。他方、total Mn_2O_3 含有量がそれぞれ 16.0 ± 0.7 wt.%($n=15$)および 17.9 ± 2.4 wt.%($n=23$)である天然および合成の紅簾石のスペクトルはあまり明瞭でなく、スペクトルの測定ごとのばらつきも大きい。 $[\text{L}_\beta/\text{L}_\alpha]_{\text{Mn}}$ 比は、 0.55 ± 0.10 、 0.56 ± 0.09 と誤差内で一致しているが、標準偏差が大きい。本研究で用いたMnケイ酸塩鉱物には Mn^{2+} と Mn^{3+} の両者を含むものはないので、 $\text{Mn}^{2+}/(\text{Mn}^{2+}+\text{Mn}^{3+})$ 比が0.00と1.00の $[\text{L}_\beta/\text{L}_\alpha]_{\text{Mn}}$ 比を用いて、 $\text{Mn}^{2+}/(\text{Mn}^{2+}+\text{Mn}^{3+})$ 比と $[\text{L}_\beta/\text{L}_\alpha]_{\text{Mn}}$ 比の関係を回帰直線であらわすと、

$$[\text{L}_\beta/\text{L}_\alpha]_{\text{Mn}} = 0.46 \times [\text{Mn}^{2+}/(\text{Mn}^{2+}+\text{Mn}^{3+})] + 0.554 \quad (R^2=0.968)$$

という結果となった(Fig. 2 B)。

4. 考察とまとめ

Albee and Chodos (1970)⁵⁾の追試を行った結果、 Fe^{2+} ： Fe^{3+} 比および Mn^{2+} ： Mn^{3+} 比と $[\text{L}_\beta/\text{L}_\alpha]_{\text{Fe}}$ および $[\text{L}_\beta/\text{L}_\alpha]_{\text{Mn}}$ の間に相関関係があることが確認された。しかし、ケイ酸塩鉱物中のFeについてはAlbee and Chodos (1970)⁵⁾が推定した直線回帰は不適当であることが明らかとなった。 $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+})$ 比が75 %以上であれば ± 3 %程度の誤差で $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+})$ 比を見積もることが可能であるが、 $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+})$ 比が75 %以下では $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+})$ 比が求められても誤差が大きく実用上は問題がある。しかし、他の方法で見積もった $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+})$ 比をクロスチェックする目的ならば使用可能であろう。例えば、メスバウアー法によって $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+})$ 比が17.6 %と決定された

Feバンベリー石(Akasaka et al., 1997)⁴⁾について $[\text{L}_\beta/\text{L}_\alpha]_{\text{Fe}}$ を求め、上で述べた検量線を用いて $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+})$ 比を求めたところ15.3 %という値が得られた。ケイ酸塩鉱物中のtotal FeOが5 wt.%以上であれば15 kVの加速電圧、 3×10^{-8} A程度のPCD電流値で良好なスペクトルが測定でき、ピークをフィッティングすることによりピーク強度読み取りの際の人為的誤差をなくすることができるので、ここで紹介した方法はケイ酸塩鉱物の $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+})$ 比を見積もる際にやってみる価値があると考ええる。なお、本研究では雲母族鉱物についての追試を行っていないが、Albee and Chodos (1970)⁵⁾は雲母族鉱物中の $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+})$ 比は $[\text{L}_\beta/\text{L}_\alpha]_{\text{Fe}}$ と明瞭な相関を示さないことを明らかにしている。これが雲母族鉱物の結晶構造に関係した不可避的現象なのか、あるいは加速電圧などの測定条件の調整によって解決できる問題なのかについては不明であり、今後の更なる検討が必要である。このような問題があるので、対象としている鉱物にこの方法を適用する際には、適当な標準試料を準備して測定条件と測定結果の検討を行っておく必要がある。

Mnケイ酸塩鉱物については、今回の測定条件ではMn含有量がtotal MnOとして10 wt.%以上でなければ明瞭なスペクトルが測定できず、かつ、測定毎のばらつきが大きい。さらに、 Mn^{2+} ： Mn^{3+} 比が中間付近の試料に関する $[\text{L}_\beta/\text{L}_\alpha]_{\text{Mn}}$ 比のデータもないので、現時点ではAlbee and Chodos (1970)⁵⁾の方法で Mn^{2+} ： Mn^{3+} 比を見積もるのは難しい。しかし、この限界を認識した上で使用すれば有益な情報をもたらしてくれるであろう。たとえば、示差熱分析法で含水量を、また、メスバウアー法でFeの酸化数を決定し、チャージバランスから $\text{Mn}^{2+}/(\text{Mn}^{2+}+\text{Mn}^{3+})$ を26 %と推定したオホーツク石(木村ほか, 1996³⁾；Akasaka et al., 1997⁴⁾)について、 $[\text{L}_\beta/\text{L}_\alpha]_{\text{Mn}}$ から推定した $\text{Mn}^{2+}/(\text{Mn}^{2+}+\text{Mn}^{3+})$ は40 %であった。したがって、少なくともこのオホーツク石には Mn^{3+} だけでなく Mn^{2+} も存在することは間違いない。

鉄酸化物については、磁鉄鉱と赤鉄鉱を測定したのみで、Albee and Chodos (1970)⁵⁾、Smith and O'Nions (1971)⁶⁾、O'Nions and Smith (1971)⁷⁾らの研究ほど系統的な検討を行っていないので紹介を控える。しかし、磁鉄鉱を薬品処理した際の表面上の Fe^{2+} の濃度変化を $[\text{L}_\beta/\text{L}_\alpha]_{\text{Fe}}$ 比によって検出できたことから、鉄酸化物の場合にも目的に応じてこの方法を活用できると考える。

この方法は労多くして実りが少ないと感じた方も多いかと思われる。しかし、最初に述べたように遷移元素の酸化数を見積もるためのいくつかの方法は、一長一短があって、ひとつで万能というわけには行かず、今後いろいろ

いろいろな方法の開発が行われるであろう。EPMAは現在ではどこの大学にもあるし、点分析した部分のFeやMnの酸化数を見積もることができる可能性があるのだから、測定条件や標準試料の検討、あるいはこの方法の有効性と限界の検討をさらに行うべきであると考ええる。

謝辞：本論を書く機会を与えてくださった新潟大学 赤井純治氏に感謝します。分析に使用したEPMA用標準試料の一部を提供していただきました八木健三 北海道大学名誉教授、本研究に有益なご助言をいただきました信州大学 山口佳昭氏、同 牧野州明氏、九州大学 進野 勇氏、無機材質研究所 大橋晴夫氏、および本論を査読していただきました査読者に深く感謝いたします。

文 献

- 1) Togari, K. and Akasaka, M. (1987): Okhotskite, a new mineral, an Mn^{3+} -dominant member of the pumpellyite group, from the Kokuriki mine, Hokkaido, Japan. *Mineral. Mag.*, **51**, 611–614.
- 2) Togari, K., Akasaka, M., Sakakibara, M. and Watanabe, T. (1988): Mineralogy of manganese iron ore deposits and chert from the Tokoro Belt, Hokkaido. *Mining Geol. Special Issue*, **12**, 115–126.
- 3) 木村佳央・赤坂正秀・榊原正幸・進野 勇・戸荻賢二 (1995): オホーツク石における Fe^{3+} および Mn^{3+} の席選択性。島根大学地質学研究報告, **14**, 43–54.
- 4) Akasaka, M., Kimura, Y., Omori, Y., Sakakibara, M., Shinno, I. And Togari, K. (1997): ^{57}Fe Mossbauer study of pumpellyite-okhotskite-julgoldite series minerals. *Mineral. Petrol.*, **61**, 181–198.
- 5) Albee, A. L. and Chodos, A. A. (1970): Semiquantitative electron microprobe determination of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ and $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ in oxides and silicates and its application to petrologic problems. *Am. Mineral.*, **55**, 491–501.
- 6) Smith, D. G. W. and O'Nions, R. K. (1971): Investigations of the Fe $L_{II,III}$ X-ray emission spectra of Fe by the electron microprobe. Part 1. Some aspects of the Fe $L_{II,III}$ spectra from metallic iron and hematite. *Brit. J. Appl. Phys.*, **4**, 147–159.
- 7) O'Nions, R. K. and Smith, D. G. W. (1971): Investigations of the Fe $L_{II,III}$ X-ray emission spectra of Fe by the electron microprobe. Part 2. The Fe $L_{II,III}$ spectra of Fe and Fe-Ti oxides. *Am. Mineral.*, **56**, 1452–1463.
- 8) Akasaka, M. and Ohashi, H. (1985): ^{57}Fe Mössbauer study of synthetic Fe^{3+} -melilites. *Phys. Chem. Minerals*, **12**, 13–18.
- 9) Katsushima, T. and Yanai, K. (1984): Geology of several islands of the west of Langhovde, east Antarctica. *Mem. National Inst. Polar Research Special Issue*, **33**, 155–168.
- 10) Akasaka, M., Sakakibara, M. and Togari, K. (1988): Piemontite from the manganese hematite ore deposits in the Tokoro belt, Hokkaido, Japan. *Mineral. Petrol.*, **38**, 105–116.
- 11) 鈴木やよい・赤坂正秀・Zheng Yuanyuan (1996): 紅簾石におけるSr最大固溶量。日本鉱物学会1996年年会講演要旨集, pp24.
- 12) 渡辺弘明・赤坂正秀(1995): 鳥取県東部層状マンガニ鉱床における接触変成と熱水作用による鉱石鉱物と脈石鉱物。資源地質学会・日本岩石鉱物鉱床学会・日本鉱物学会 平成7年度秋季連合学術講演会講演要旨集, pp.138.