電子線プローブマイクロアナライザー (EPMA) による $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 値マッピング

加 藤 丈 典*

$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ Mapping with an Electron Probe Microanalyzer (EPMA)

Takenori KATO*

Abstract

The relative intensities of Fe $L\alpha_{1,2}$ and $L\beta_1$ X-ray emission peaks differ significantly with valance state and bond association. These X-ray emission peaks cannot be distinguished from each other using an energy-dispersive spectrometer (EDS), because the difference in energy between these peaks is smaller than the spectral resolution of EDS (approximately 100–150 eV). However, these emission peaks can be distinguished from each other using a wavelength-dispersive spectrometer (WDS). A crystal whose 2d value is about 60 Å is considered to be suitable for analyzing the first order of Fe $L\alpha_{1,2}$ and $L\beta_1$ X-ray emission peaks. The second order of these peaks can also be analyzed using lead stearate (STE: 2d=100.4 Å) crystal. Although it is difficult to use the 'peak seek' routine for a mapping analysis, the effects of chemical shifts can be suppressed by configuring the spectrometer. The interferences of high orders of Si and Na emission peaks can be suppressed by a pulse height analysis. Applying a mapping technique to measuring Fe $L\alpha_{1,2}$ and $L\beta_1$ emission peaks, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ mapping can be obtained using an electron probe microanalyzer.

Key words : valance state of iron, mapping analysis, EPMA, nondestructive analysis

キーワード : 鉄の価数, マッピング, EPMA, 非破壊分析

I. はじめに

造岩鉱物中に2価と3価の鉄が共存し、その量比が問題になることがある。例えば鉄-マグネシウム交換反応を用いた地質温度計を用いる場合、鉱物中の2価の鉄と3価の鉄の量を知る必要がある。また、鉱物中の2価の鉄と3価の鉄の量は、系の化学組成、温度や圧力のほか、酸素分圧にも支配されている。したがって、鉱物中の2価の鉄と3価の鉄の量は、岩石の形成履歴を知る上でも

重要な情報である。

近年の非破壊点分析技術の発達により、地球科学の分野の研究は大きく進歩してきた。特に、面分析による組成累帯構造の分析が容易に行なえるようになり、造岩鉱物が複雑で微細な組織を有し、それは岩石の形成履歴を反映していることが明らかになってきた。面分析は主に元素の濃度の変化をとらえるために用いられているが、これを $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 値に応用できれば、岩石の形成履歴についてさらに詳細な情報を知ることができると期

* 名古屋大学大学院理学研究科地球惑星理学

* Department of Earth and Planetary Sciences, Graduate School of Science, Nagoya University.

待される。そこで、小論では EPMA を用いて直接 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 値を面分析する方法を述べ、実際に造岩鉱物に適用した例を示す。

II. $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 値の点分析

EPMA による点分析では、2 価の鉄と 3 価の鉄を区別することができない。酸素を定量して 2 価の鉄と 3 価の鉄の量比を求めた例もあるが（古田ほか, 1984）、多くの場合は酸素を定量せず EPMA の分析値から $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 値を求めるために理想的な組成式と各元素の陽イオン数などの関係について何らかの仮定を行なって推定されている（Cawthorn and Collerson, 1974; Brown and Bradshaw, 1979; Carpenter, 1979 の輝石専用の計算法や, Droop, 1987 の汎用の計算法）。しかし、この方法では、(1) 元素間の陽イオン数に関する仮定が厳密に成立していない場合は、分析値同士の比較が意味をなさなくなる可能性がある。さらに、理想的な組成式を用いて推定する方法を面分析に適用する場合には、分析や組成の計算に要する時間が長くなるという問題がある。一般に行なわれている面分析では特性 X 線の強度をはかるだけでバックグラウンド強度の測定は行なわない。Newbury *et al.* (1991) のような定量性のある面分析を試みた例はあるものの、造岩鉱物のような多成分系ですべての点で補正計算を行ない、化学組成を求めてから理想的な組成式を仮定して $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 値を求めるのは極めて困難である。そのため、容易に $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 値を直接分析できる、非破壊かつ点分析法が求められてはいたが、実際にこれまで報告された例は多くない。

造岩鉱物中の鉄の $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 値を直接点分析する方法としては、これまで X 線光電子分光法 (ESCA) や電子線マイクロアナライザー (EPMA) を用いた研究が報告されている。Adams *et al.* (1972) は、ESCA を用いてヘデン輝石、クロシドライトおよび緑れん石の $\text{Fe } 2p_{1/2}$ 、 $2p_{3/2}$ および $3s$ 軌道の結合エネルギーを測定したが、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 値の差によらず、いずれの鉱物も同じ結合エネルギーであった。一方、Stucki *et al.* (1976) は、粘土鉱物中の $\text{Fe } 2p_{3/2}$ 軌道の結

合エネルギーが、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 値により異なることを示した。ESCA で造岩鉱物中の $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 値を分析するのが困難であることは、分析深度が浅い（数 Å から数十 Å 程度）ため、試料の表面がバルクの状態と異なったもの（例えば表面がすぐに酸化されること）に変化することに起因すると考えられている。次に、EPMA について見ると、Fischer (1965) が、 $\text{Fe } L\alpha$ 線と $L\beta$ 線の強度比が Fe_3O_4 と Fe_2O_3 で異なっていることを報告している。そして、Albee and Chodos (1970) は、酸化物鉱物、非含水珪酸塩鉱物および含水鉱物について $\text{Fe } L\alpha$ 線と $L\beta$ 線の強度比を測定し、(1) 酸化物鉱物では、ある程度の半定量性があるが物質依存性が大きいこと、(2) 非含水珪酸塩鉱物は、物質によらずほぼ同じような傾向を示すこと、そして (3) 含水珪酸塩鉱物は、強度比があまり変化しないことを示した。 $L\alpha$ 線と $L\beta$ 線の強度比と価数により相関があり定量性があることは、鉄のみでなく、マンガン (Albee and Chodos, 1970) や銅 (高橋ほか, 1989) でも認められている。また、EPMA を用いた酸化状態の面分析としては、Takahashi and Okumura (1996) の方法もある。彼らは、酸素の $K\alpha$ 線の波形の変化やピークシフトを利用して銅の状態面分析を行ない、 CuO と Cu_2O を識別している。したがって、酸素の $K\alpha$ 線を用いた手法が、造岩鉱物中の $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 値面分析に応用可能かどうか今後検討していく必要があると考えられる。EPMA の場合は、ESCA に比べて分析深度が圧倒的に深いので、表面状態の変化はあまり影響しないと考えられる。

小論ではすでに $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 値の定量性が認められている Albee and Chodos (1970) の方法を応用し、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 値の面分析を行なう方法について検討する。それは、(1) 通常の EPMA 分析に用いる研磨薄片を用いることができ、(2) 非破壊分析である、(3) ESCA よりも表面数層の原子の状態変化による影響を受けにくいという利点を持つと期待される。

III. EPMA による $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 値の分析

EPMA により $\text{Fe } L\alpha_{1,2}$ 線と $L\beta_1$ 線の強度比を

図 1 エネルギー分散型 X 線分光器 (EDS) による Fe $L\alpha_{1,2}$ 線および $L\beta_1$ 線付近のピークプロファイル。
Fe $L\alpha_{1,2}$ 線と $L\beta_1$ 線は分離できず、一つのピークとなっている。

Fig. 1 X-ray spectra around Fe $L\alpha_{1,2}$ and $L\beta_1$ X-ray emission peaks analyzed by energy-dispersive spectrometer (EDS).
These peaks are observed as one peak because of low energy resolution of EDS.

測定する場合、いくつかの問題を解決しなければならない。X 線検出器の窓の吸収による X 線強度の低下やケミカルシフトのような、一般的な軟 X 線の分析テクニックに関する問題のほか、Fe $L\alpha_{1,2}$ 線と $L\beta_1$ 線に依存した問題がある。そこで、Fe $L\alpha_{1,2}$ 線と $L\beta_1$ 線の分析の問題点を検討する。

1) X 線分光器の選択

Fe $L\alpha_{1,2}$ 線と $L\beta_1$ 線の波長はそれぞれ 17.59 および 17.26 Å である。エネルギーはそれぞれ 705eV および 718eV である。両者のエネルギーの差が 13eV しかないため、エネルギー分散型の X 線分光器 (EDS: エネルギー分解能は 100 ないし 150eV 程度) では両者を分離することができない (図 1)。そのため波長分散型の X 線分光器 (WDS: エネルギー分解能は 10eV 程度) を用いる必要がある。

次に、WDS で Fe $L\alpha_{1,2}$ 線と $L\beta_1$ 線を測定する場合の問題点について、まず、どの分光結晶を用いるか検討する。通常、分光可能範囲は分光結晶の間隔のおよそ 0.4 倍から 1.8 倍程度の範囲であるため、Fe $L\alpha_{1,2}$ 線と $L\beta_1$ 線の分析に使用できる分光結晶は限られている。一般に、主要元素のうち Na から Si の $K\alpha$ 線に酸性フタル酸タリウム (TAP: $2d=25.757\text{Å}$) を、B から C の軽元素に

ステアリン酸鉛 (STE) のような $2d$ が 100 Å 程度の分光結晶が用いられる。この場合、ローランド円の半径 (R) が 140 mm の結晶直進型分光器では、Fe $L\alpha_{1,2}$ 線は TAP を用いて $L=191.22\text{ mm}$ の位置で測定することになる。一般に L 値が大きくなるほど測定される X 線強度は弱くなるので、Fe $L\alpha_{1,2}$ 線や $L\beta_1$ 線のような発生確率の小さい特性 X 線を測定する際に不利になる。しかし、2 次線を用いると、 $2d=100.4\text{ Å}$ の STE を使えば $L=98.11\text{ mm}$ の位置で測定が可能になる。ただし、2 次線は 1 次線よりも強度が小さいので、同じような位置で 1 次線を用いる場合よりも不利になる。また、次に述べる近接 X 線の妨害が問題になってくる。もし、Layered Dispersion Element (LDE) のような $2d=60\text{ Å}$ の分光結晶が使用できれば、 $L=82.09\text{ mm}$ の位置で Fe $L\alpha_{1,2}$ 線の 1 次線を測定できるので、強度の点でも近接妨害線の影響の点でも有利になると予想される。

分光結晶に TAP と STE しか選択肢がない場合は、実際に測定を行なって、強度や以下に述べるケミカルシフトの問題を含めてどちらを用いるか決める必要がある。Bastin and Heijligers (1991) は、N $K\alpha$ 線で STE と LDE ($2d=59.8\text{ Å}$) によるピークプロファイルを比較し、LDE 分光

結晶の優秀さを示している。したがって、このような分光結晶を使用することが可能であれば、それも含めて検討する必要があると考えられる。

2) ケミカルシフト

一般に軟 X 線を発生させるような領域では、電子の軌道のエネルギーが結合状態により変化し、特性 X 線の波長が変化しやすいことが古くから知られている (Fischer, 1965; Andersen, 1967; Dodd and Glen, 1968; Bastin and Heijligers, 1986)。Fischer (1965) は、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 値が変化すると、 $\text{Fe L}\alpha_{1,2}$ 線と $\text{L}\beta_1$ 線の強度比のみならず、 $\text{Fe L}\alpha_{1,2}$ 線と $\text{L}\beta_1$ 線の波長も鉄の状態により変化することを示した。このように、結合状態により特性 X 線の波長が変化する場合、EDS で一般に行なわれている面積強度を用いる方法が有効である。しかし、上に述べたように、EDS のエネルギー分解能では $\text{Fe L}\alpha_{1,2}$ 線と $\text{L}\beta_1$ 線を分離できないため、WDS を用いることになる。WDS を用いる場合は、(1) ピークプロファイルを作成して面積強度を求めるか、(2) ピーク強度を用いるかのいずれかになる。小論の目的である面分析で分析点ごとにピークプロファイルを作成するのは困難であるため、X 線強度として適当な検出位置でのピーク強度を用いるしかない。この場合ケミカルシフトの影響を考慮せずにピーク強度を測定すると、測定される X 線強度は実際の X 線強度よりも小さくなってしまう可能性がある。そのため、X 線強度比そのものの変化と、ケミカルシフトによる見かけの変化の合成を見ることになる。したがって、面分析を行なう際は、ケミカルシフトの影響をできる限り小さくするようにしなければならない。まず、酸化物鉱物および珪酸塩鉱物を例として、ピークプロファイルから鉄の価数とケミカルシフトの関係を検討する。図 2-A は、加速電圧 15 kV における赤鉄鉱 (Fe_2O_3) とチタン鉄鉱 (FeTiO_3) の $\text{Fe L}\alpha_{1,2}$ 線と $\text{L}\beta_1$ 線のピークプロファイルである。この図から、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 値が増加すれば $\text{Fe L}\beta_1/\text{Fe L}\alpha_{1,2}$ の強度比が増加することがわかる。また図 2-B は、加速電圧 15 kV におけるヘデン輝石とエジル輝石の $\text{Fe L}\alpha_{1,2}$ 線と $\text{L}\beta_1$ 線のピークプロファイルである。珪酸塩鉱物でも

図 2 A : 酸化物鉱物 (赤鉄鉱およびチタン鉄鉱), B : 輝石 (エジル輝石およびヘデン輝石) の $\text{Fe L}\alpha_{1,2}$ 線および $\text{L}\beta_1$ 線付近のピークプロファイル。

Fig. 2 X-ray spectra around $\text{Fe L}\alpha_{1,2}$ and $\text{L}\beta_1$ X-ray emission peaks on (A) oxide minerals (hematite and ilmenite) and (B) pyroxenes (aegirine and hedenbergite).

$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 値が増加すれば $\text{Fe L}\beta_1/\text{Fe L}\alpha_{1,2}$ の強度比が増加することがわかる。これは、Albee and Chodos (1970) の結果と一致している。しかし、ケミカルシフトの効果は、酸化物鉱物と珪酸塩鉱物で異なっている。酸化物鉱物では、鉄が 3 価である赤鉄鉱のほうが鉄が 2 価であるチタン鉄鉱よりも $\text{Fe L}\alpha_{1,2}$ 線が長波長側に移動している。一方、珪酸塩鉱物の場合は鉄が 3 価であるエジル輝石のほうが鉄が 2 価であるヘデン輝石よりも $\text{Fe L}\alpha_{1,2}$ 線が短波長側に移動している。

ケミカルシフトによる影響を防ぐため、筆者は分光結晶を調整してエネルギー分解能を犠牲にし

ている。筆者が使用している分光器（JEOL 製）は、分光結晶タンク内に分光器を取りつける構造になっている。そして、タンクと分光器の角度と分光結晶とその取り付け部との角度を調整できるようになっている。そこでこれらを適切に調整し、最高強度に近い X 線強度を保ち、かつ、許容範囲内のできるかぎり波長分解能が悪くなるように設定する。実際には X 線検出系の調整部位を動かしてピークプロファイルを取り、再度調整する作業を繰り返す。この作業により、ケミカルシフトによる見かけの強度の変化の影響が少なくなるようにしている。この調整が不十分であると、十分な X 線強度が得られなくなったり波長分解能が著しく悪くなるため、Fe $L\alpha_{1,2}$ 線と $L\beta_1$ 線の分離が不完全になったりする。

さらに、上記の赤鉄鉱-チタン鉄鉱やヘデン輝石-エジル輝石に見られるように、あらかじめケミカルシフトによる効果がわかっている場合は、

ケミカルシフトによる影響が Fe^{2+}/Fe^{3+} 値の影響と相乗効果を持つように検出位置を設定することができる。そのためには、Fe $L\alpha_{1,2}$ 線には 3 価の鉄の多い試料を、Fe $L\beta_1$ 線には 2 価の鉄の多い試料を標準試料として用いればよい。すると、3 価の鉄が多い試料では Fe $L\alpha_{1,2}$ 線の強度は真のピーク強度に近くなり、Fe $L\beta_1$ 線はケミカルシフトにより見かけの強度が低下する。そのため、 Fe^{2+}/Fe^{3+} 値の増加にともなって Fe $L\beta_1/Fe L\alpha_{1,2}$ の強度比が小さくなる効果がより強調されることになる。

3) 近接 X 線の妨害

X 線分光では常に近接 X 線の妨害について検討する必要がある。図 3 は、

1. 波長は 34 Å から 36 Å の範囲。
2. 通常の珪酸塩鉱物の分析で用いられる 15 keV よりも小さいエネルギーを持つもの。
3. 1 次線から 15 次線まで。

図 3 Fe $L\alpha_{1,2}$ 線および $L\beta_1$ 線付近の波長を持つ造岩鉱物中の主要元素の特性 X 線。縦軸は、X 線の次数を示している。

Fig. 3 Characteristic X-ray emission peaks of major elements in rock-forming minerals. The vertical axis shows order of X-ray peaks.

図 4 Fe $L\alpha_{1,2}$ 線 (●), Na $K\alpha_{1,2}$ 線 (○) および Si $K\alpha_{1,2}$ 線 (□) の波高プロファイル。

Fig. 4 Pulse height distributions of Fe $L\alpha_{1,2}$ (●), Na $K\alpha_{1,2}$ (○) and Si $K\alpha_{1,2}$ (□) lines.

4. 希ガスは除く。

5. 天然に存在しないものは除く。

の各条件をすべて満たすもので、White and Johnson (1970) に掲載されている特性 X 線のうち、Si, Ti, Fe, Mn, K および Na の特性 X 線を選び出したものである。この図から、Si, Na, Ti, K の特性 X 線の高次線および Mn $K\beta_{3,4}$ 線 (Fe $L\alpha_{1,2}$ 線や Fe $L\beta_1$ 線と同じ次数) が Fe $L\alpha_{1,2}$ 線と $L\beta_1$ 線に近接していることがわかる。多くの特性 X 線は奇数次線であり、それらは Fe $L\alpha_{1,2}$ 線と $L\beta_1$ 線の 1 次線を測定すれば問題にならない。したがって、 $2d=60 \text{ \AA}$ 程度の分光結晶を使用することが、Fe $L\alpha_{1,2}$ 線と $L\beta_1$ 線の分析では先に述べた強度の点だけでなく、近接妨害 X 線の影響の点でも望ましいと考えられる。STE を用いて 2 次線を分析する場合は、以下に述べる波高分析を行なって近接する特性 X 線の妨害を除去しなければならない。まず、図 3 にあげた特性 X 線で偶数次線のものについて検討する。K $K\beta_5$ および K β_1 , 3 の 10 次線で、もともとの強度が小さくまたエネルギーが大きく異なるので、これらは波高分析により容易に影響を除去することが可能である。しかし、Mn $L\beta_{3,4}$ 線は Fe $L\beta_1$ 線に近いエネルギー

を持っている。したがって、波高分析を用いても Mn $L\beta_{3,4}$ 線の影響を除去することは困難である。そのため、Albee and Chodos (1970) の方法で Mn を多く含む鉱物の $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 値を求めるのは困難であると予想される。

エネルギーの大きく異なる (すなわち、次数の異なる) 近接妨害 X 線を除去するには、波高分析が有効である。そこで、図 3 にあげた近接妨害 X 線のうち、多くの造岩鉱物の主要元素である Na と Si を例にして、Fe $L\alpha_{1,2}$ 線と $L\beta_1$ 線の 2 次線で分析する場合について検討する。図 4 は、Fe $L\alpha_{1,2}$ 線、Si $K\alpha_{1,2}$ 線および Na $K\alpha_{1,2}$ 線の波高と強度の関係である。Fe $L\alpha_{1,2}$ 線の波高が 4.6 V になるように設定している。この図から、Na $K\alpha_{1,2}$ 線と Fe $L\alpha_{1,2}$ 線の重なりが非常に大きいことがわかる。そこで、Fe $L\alpha_{1,2}$ 線の波高を 4.6 V に設定した場合で、5.0 V 以下の波高を持つものだけを計数するようにした場合の例を次に示す。図 5 は、赤鉄鉱、チタン鉄鉱、曹長石、カリ長石および石英のピークプロファイルで、図 5-A は波高分析を設定していない場合、図 5-B は波高分析を行なった場合のものである。この図から、まず、K $K\beta_5$ の 10 次線は波高分析を行なわなくても無視

図 5 赤鉄鉱，チタン鉄鉱，曹長石，カリ長石および石英のピークプロファイル。
A は波高分析を行なわない状態で，B は波高分析を行なった状態のもの。

Fig. 5 X-ray spectra of hematite, ilmenite, albite, K-feldspar and quartz (A) without pulse height analysis and (B) with pulse height analysis.

できることがわかる。そして，波高分析を行なわないと Si $K\alpha_{1,2}$ 線，Si や Na の K 線のサテライトピークが Fe $L\alpha_{1,2}$ 線に重なってしまうことがわかる。石英のピークプロファイルに注目すると，波高分析を行なえば Si K 線の妨害が除去されていることがわかる。また曹長石のピークプロファイルから，Fe $L\alpha_{1,2}$ 線のピークを妨害していないので，Na の特性 X 線の影響も除去できていると考えられる。以上のことから，Fe $L\alpha_{1,2}$ 線と $L\beta_1$ 線の 2 次線を用いた場合でも，波高分析により近接妨害 X 線の影響を除去することが可能であると言える。したがって，軽元素測定用として通常用

いる STE のような $2d=100 \text{ \AA}$ 程度の分光結晶でも，Fe $L\alpha_{1,2}$ 線と $L\beta_1$ 線の 2 次線を用いて $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 値の分析が可能である。

IV. 面分析への応用例

今まで述べた分析方法を用いて，実際に造岩鉱物の $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 値の 2 次元マッピングを行なった例を示す。以下の分析では JEOL 製 EPMA JCXA-733 を使用し，Fe $L\alpha_{1,2}$ 線と $L\beta_1$ 線の 2 次線を STE 分光結晶で測定した。照射電流およびプローブ径は，それぞれ 100-500 nA および $5 \mu\text{m}$ である。

図 6 ざくろ石の (左) Fe $K\alpha_{1,2}$ 線および (右) Fe $L\alpha_{1,2}/Fe L\beta_1$ の強度比のマッピング。

Fig. 6 (Left) Fe $K\alpha_{1,2}$ intensity and (Right) Fe $L\alpha_{1,2}/Fe L\beta_1$ ratio mappings of garnet.

まず、分光結晶の位置を Fe $L\alpha_{1,2}$ 線にあわせて面分析を行ない、X 線計数値を保存する ($I_{L\alpha}$)。次に、分光結晶の位置を $L\beta_1$ 線にあわせて面分析を行ない X 線計数を保存する ($I_{L\beta}$)。次に $(I_{L\beta})/(I_{L\alpha})$ を求め、その変化が Fe^{2+}/Fe^{3+} 値の変化であるとする。そして、通常の面分析と同じ処理を行なって表示、印刷を行なう。このような分析では、バックグラウンド強度を測定していないため、特性 X 線の強度比はバックグラウンド補正を行なわない見かけの強度の比である。

1) マトリクスの影響

金属元素の $L\alpha_{1,2}$ 線と $L\beta_1$ 線の強度比は、価数の違いだけでなく、吸収端における自己吸収の問題が起り得ることが指摘されている。そこで、Fe $L\alpha_{1,2}$ 線と $L\beta_1$ 線の強度比がマトリクス組成の影響を受け Fe^{2+}/Fe^{3+} 値以外の要因により変化しないか検討するため、鉄はすべて 2 価であると仮定できる試料を分析する。試料には、中国東部蘇魯超高压変成帯の大理石中のエクログジャイトに含まれるざくろ石を用いた。このざくろ石は組成累帯構造を持っていて、かつ、点分析により鉄はすべて 2 価であると仮定して差し支えないことがわかっている (Kato *et al.*, 1997)。もし Fe $L\alpha_{1,2}$ 線と $L\beta_1$ 線の強度比が Fe^{2+}/Fe^{3+} 値以外の要因による結合状態の変化に敏感であれば、組成

累帯構造に対応する何らかの変化が観察できると期待できる。図 6 は、 Fe^{2+}/Fe^{3+} 値 (Fe $L\beta_1/L\alpha_{1,2}$ の強度比) と、Fe $K\beta_1$ 線の強度の面分析の結果である。 Fe^{2+}/Fe^{3+} 値のマッピングを見ると、Fe $K\alpha_{1,2}$ 線で見られる化学組成の変化に対応するような変化が見られず、 Fe^{2+}/Fe^{3+} 値が一定であれば $L\alpha_{1,2}$ 線と $L\beta_1$ 線の強度比も一定であること、すなわちマトリクスの組成の影響を受けていないことがわかる。

2) アルカリ角閃石の累帯構造

アルカリ角閃石は、その温度、圧力および酸素分圧により化学組成が変化し、 Fe^{2+}/Fe^{3+} 値が変化することが知られている (Okay, 1980; 小津, 1997)。そこで、四国三波川帯のアルカリ角閃石の Fe^{2+}/Fe^{3+} 値マッピングを行なった結果を口絵 2-1 に示す。図中に散在する菱形の鉱物がアルカリ角閃石である。アルカリ角閃石は中心で鉄が少なく、リムで鉄が増加していることがわかる。そして、 Fe^{2+}/Fe^{3+} 値は中心で小さく、リムで大きくなっている。この組成および鉄の状態の累帯構造については、変成作用中の温度-圧力-酸素分圧条件の変化を示していると考えられ、一部は小津 (1997) により報告されている。

3) 黒雲母

黒雲母の理想的な組成式は $K_2 (Mg, Fe^{2+},$

$\text{Al})_{6-5}(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH}, \text{F})_4$ であり、風化過程で鉄が酸化されて2価から3価に変化していくと考えられている (Farmer *et al.*, 1971; 鈴木ほか, 1993)。口絵2-2は、花崗岩中の黒雲母の $\text{K K}\alpha_{1,2}$ 濃度および $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 値マッピングである。カリウムの濃度マッピングでは、(1)へき開部分でカリウムが減少していること、(2)図の右下のほうで鉄の濃度が減少していることがわかる。また、へき開に無関係な方向にもカリウムの少ない部分がある。 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 値マッピングを見ると、カリウムの少ない右下部分に $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 値の高い部分が多くなっていることと、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 値の高い部分が島上に分布していることがわかる。以上のことから、黒雲母は単にへき開に沿った部分の組成が変化しているだけでなく、複雑な構造を持っていると言える。したがって、ただ明瞭なへき開から離れているというだけでは変質の影響が小さいとは言えないと考えられる。足立ほか (1999) は、このような鉄の酸化が風化の初期段階で起こっていることを示している。したがって、黒雲母-ざくろ石温度計を用いる場合のように、形成時の組成が重要になる場合は、一見新鮮な岩石に見えてもどの点を分析するか慎重に検討しなければならないと言える。

V. まとめ

Albee and Chodos (1970) による $\text{Fe L}\alpha_{1,2}$ 線と $\text{L}\beta_1$ 線の強度比を測定する方法を面分析に応用することにより、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 値の変化を直接2次元分析することが可能になった。測定は、エネルギー分解能の高い波長分散型X線分光器を用いる必要がある。ローランド円の半径が140 mmの場合、 $\text{Fe L}\alpha_{1,2}$ 線と $\text{L}\beta_1$ 線の測定にはLDEのような $2d=60\text{\AA}$ 程度の分光結晶を用いることが望ましいが、軽元素測定用のSTE ($2d=100\text{\AA}$) でも、2次線を用いることにより測定が可能である。その場合は、波高分析を用いて、SiやNaの高次線による妨害を除去する必要がある。ケミカルシフトの影響は、X線分光系を適切に調整することにより解決することが可能である。さらに、検出位置を決定する際、 $\text{Fe L}\alpha_{1,2}$ 線をFeがすべて3価

とみなせる試料と、 $\text{L}\beta_1$ 線をFeがすべて2価とみなせる試料を用いることにより、ケミカルシフトの効果が $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 値の変化との相乗効果をもたらすようにすることができる。以上のように、適切に装置を調整し分析条件を設定すれば、容易に $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 値の面分析が可能であることが明らかになった。

謝 辞

マッピングに使用した試料のうち、中国蘇魯超高压変成帯のものは、日本学術振興会国際共同研究助成金によって行なわれた京都大学-中国科学院地質研究所共同の現地調査により採取されたものである。また、名古屋大学の鈴木和博教授と小津 博氏にも試料を提供して頂いた。名古屋大学の奥語節生氏には、薄片作成でお世話になった。名古屋大学の鈴木和博教授および日本電子(株)の大概正行博士、高橋秀之博士からは本論の査読の際有益な御意見を頂いた。また、名古屋大学の榎並正樹博士には、本論をすすめるにあたり助言をいただいた。以上、ここに記して感謝する。

文 献

- 足立香織・鈴木和博・長沢敬之助 (1999): 愛知県東部、新城トーナライトにおける黒雲母のパーミキュライト化過程, 粘土科学, **38**, 103-112.
- Adams, I., Thomas, J.M. and Bancroft, G.M. (1972): An ESCA study of silicate minerals. *EPSL*, **16**, 429-432.
- Albee, A.L. and Chodos, A.A. (1970): Semi-quantitative 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. *Amer. Mineral.*, **55**, 491-501.
- Andersen, C. A. (1967): The quality of X-ray microanalysis in the ultra-soft X-ray region. *Brit. J. Appl. Phys.*, **18**, 1033-1043.
- Bastin, G.F. and Heijligers, H.J.M. (1986): Quantitative electron probe microanalysis of carbon in binary carbides, Part I and II. *X-ray Spectr.*, **15**, 135-150.
- Bastin, G.F. and Heijligers, H.J.M. (1991): Quantitative electron probe microanalysis of ultra-light elements (boron-oxygen). In Heinrich, K.F.J. and Newbury, D.E. eds.: *Electron probe quantitation*. Plenum, New York, 145-161.
- Brown, E.H. and Bradshaw, J.Y. (1979): Phase relations of pyroxene and amphibole in greenstone, blueschist and eclogite of the

- Franciscan Complex, California. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **71**, 67-83.
- Carpenter, M.A. (1979): Omphacites from Geece, Turkey and Guatemala: Composition limits of cation ordering. *Amer. Mineral.*, **64**, 102-108.
- Cawthorn, R.G. and Collerson, K.D. (1974): The recalculation of pyroxene end-member parameters and the estimation of ferrous and ferric iron content from electron microprobe analyses. *Amer. Mineral.*, **59**, 1203-1208.
- Dodd, C.G. and Glen, G.L. (1968): Chemical bonding studies of silicates and oxides by X-ray K-emission spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, **39**, 5377-5384.
- Droop, G.T.R. (1987): A general equation for estimating Fe^{3+} concentrations in ferromagnesian silicates and oxides from microprobe analyses, using stoichiometric criteria. *Mineral. Mag.*, **51**, 431-435.
- Farmer, V.C., Russel, J.D., McHardy, W.J., Newman, A.C.D., Ahlrichs, J.L. and Rimsaite, J.Y.H. (1971): Evidence for loss of protons and octahedral iron from oxidized biotites and vermiculites. *Mineral. Mag.*, **38**, 121-137.
- Fischer, D.W. (1965): Changes in the soft X-ray L-emission spectra with oxidation of the first series transition metals. *J. Appl. Phys.*, **36**, 2048-2053.
- 古田俊夫・大槻正行・秋元孝敏 (1984): X線マイクロアナライザーによる酸素の定量分析 その1 Ti-Fe 酸化物鉱物を中心として. 火山, **29**, 267-276.
- Kato, T., Enami, M. and Zhai, M. (1997): Ultra-high-pressure (UHP) marble and eclogite in the Su-Lu UHP terrane, eastern China. *J. Metamorphic Geol.*, **15**, 169-182.
- Newbury, D.E., Marinenko, R.B., Myklebust, R.L. and Bright, D.S. (1991): Quantitative compositional mapping with the electron probe microanalyzer. In Heinrich, K.F.J. and Newbury, D.E. eds.: *Electron probe quantitation*. Plenum, New York, 335-369.
- Okay, A.I. (1980): Sodic amphiboles as oxygen fugacity indicators in metamorphism. *J. Geol.*, **88**, 225-232.
- 小津 博 (1997): 四国三波川帯, 高越地域の角閃石の累帯構造. 日本地質学会第104年学術大会講演要旨, 210.
- Stucki, J.W., Roth, C.B. and Baitinger, W.E. (1976): Analysis of iron-bearing clay minerals by electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA). *Clays Clay Min.*, **24**, 289-292.
- 鈴木和博・林田悦子・梶塚 泉・長沢敬之助 (1993): 愛知県足助町北部地域の風化黒雲母の化学組成変化. 名古屋大学古川総合研究資料館報告, **9**, 59-76.
- Takahashi, H. and Okumura, T. (1996): A novel mapping technique of oxide chemical states by electron probe microanalysis. *J. Electron Microsc.*, **45**, 518-521.
- 高橋秀之・奥村豊彦・瀬尾芳弘 (1989): EPMA による酸化物超伝導相の分析. 日本金属学会誌, **53**, 349-355.
- White, E.W. and Johnson, G.G. (1970): *X-ray and absorption wavelengths and two-theta tables*. ASTM data series DS37A, 2nd edn. Amer. Soc. Test. and Mat., Philadelphia.

(1998年12月14日受付, 1999年1月18日受理)