

平成 22 年 5 月 1 日現在

研究種目： 基盤研究(C)  
 研究期間： 2007 ~ 2009  
 課題番号： 19540503  
 研究課題名（和文） 電子線マイクロアナライザを用いた酸素定量分析と三価鉄定量見積もり：温度計の新展開  
 研究課題名（英文） New developments in geo-thermometry based on quantitative oxygen analysis using a microprobe to estimate iron oxidation ratio

研究代表者  
 ウォリス・サイモン (WALLIS R. Simon)  
 名古屋大学・大学院環境学研究科・准教授  
 研究者番号： 30263065

## 研究成果の概要（和文）：

ザクロ石-輝石の Fe/Mg 比は地球内部温度構造を推定するために利用される。ただし、輝石中の鉄酸化状態の不確かさがあるために大きな誤差を含む。酸素は輝石の唯一のアニオンであり、鉄は唯一の複数の三価状態に存在する主要カチオンなので、電荷均衡を仮定し、酸素とカチオンの分析から鉄の三価状態を算出できる。EPMA による精度の良い酸素定量分析を実現するために分光結晶、試料表面、バックグラウンド測定位置、最適な補正計算を改良した。その結果、1%程度の誤差で分析に成功した。

## 研究成果の概要（英文）：

Uncertainty in the oxidation state of iron in pyroxene leads to significant uncertainties in estimating the temperature of the inner earth. Oxygen is the only anion in pyroxene and assuming electrical balance, accurate measurements of cation contents allow the iron oxidation ratio to be estimated. Oxygen measurements using EPMA were optimized by examining the analyzing crystal, sample surface, ways of identifying the background, and appropriate correction factors. We are now able to determine the weight percentage of oxygen to within one percent.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2008 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2009 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	2,800,000	840,000	3,640,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学・岩石・鉱物・鉱床学

キーワード：酸素 EPMA 微小領域分析 岩石学温度計

## 1. 研究開始当初の背景

下部地殻・上部マントルにおける温度構造を推定する為にザクロ石(Gt)-単斜輝石(Cpx)の

Fe と Mg 比に基づいた温度計は幅広く使われる。ただし、この温度計は大きな欠点を抱えている。Mg は Fe<sup>++</sup>と歯科交換できない

め、温度計を適応する為に Gt-Cpx の Fe<sup>++</sup> と Fe<sup>+++</sup>を推定しなければならない。鉱物の微小領域での定量測定に EPMA は使われるが、Fe<sup>++</sup>と Fe<sup>+++</sup>の定量分析は不可能である。一般的に、科学量論に基づいて Fe<sup>+++</sup>を推定するが鉱物化学組成は科学量論の期待値に近似できるかは自明ではない。従来の Fe<sup>+++</sup>/Fe<sup>++</sup>推定方法より信頼の高い新しい試みとして、本研究は EPMA を用いた酸素定量分析に挑戦した。鉱物は科学量論組成でないとしても電荷均衡を仮定できる。Gt-Cpx の唯一な陰イオンである酸素の定量分析ができれば、酸素・全 Fe 及びそのたの陽イオンの分析値から信頼できる Fe<sup>+++</sup>の推定は可能になる。

## 2. 研究の目的

本研究では、Fe-Mg 交換に基づいた地質温度計の向上の為に必要不可欠である鉱物中の微小領域における鉄 2 価と鉄 3 価の定量的見積もりを目的としている。鉱物の微小領域での定量元素分析に一般的に用いられる EPMA では、鉄 3 価と鉄 2 価の区別は不可能であるが、全鉄及びその他の陽イオンを測定し、また鉱物の陰イオンを測定すれば、鉄 3 価と鉄 2 価の比の算出は可能である。本研究では、地下深部における温度構造を推定するために一般的に使われる輝石とザクロ石の Fe-Mg 交換温度計に着目した。輝石と石榴石の唯一な陰イオンは酸素であるので、酸素定量分析により鉄 2 価 / 3 価の見積もりも可能になる。

## 3. 研究の方法

酸素定量分析は一般的に地質学的試料の EPMA で行われていなく、機械を改良することが必要である。EPMA の改良や調整を行う予定である。分析に必要なスタンダード試料の入手し、十分の分析精度に達するために、機械の改良と別に補正計算モデルを再評価した。

機械とコンピュータプログラムの改良と同時、分析に用いるエクログジャイト試料の収集も行った。本研究では、下部地殻や沈み込み帯深部で形成したエクログジャイト岩石の形成温度の見直しを行った。鉄 2 価と鉄 3 価の定量的な見積もりにより、地球深部における温度分布に関する従来の考え方が大きく変わる可能性が高い、すなわち科学的な価値が最も高い試料を選別するために、国内外の協力研究者に協力していただき、試料を入手した。

## 4. 研究成果

EPMA による造岩鉱物中の酸素の定量分析法の開発

EPMA による造岩鉱物中の酸素の定量分析法を開発するため、以下の点について検討した。

- (1) 分光結晶
- (2) 表面損傷の軽減
- (3) 波長分散型分光器におけるバックグラウンド測定位置
- (4) 補正計算

### (1) 分光結晶

酸素の特性 X 線を検出する分光結晶として、TAP (thallium acid phthalate)、Pb-STE (Pb-stearate) 及び累積多層膜疑似結晶が考えられる。これらのうち酸素の定量分析にもっとも適した分光結晶について検討を行った。Pb-STE は、酸素の検出位置が極めて低角であり、低角側のバックグラウンド測定位置が分光器の駆動範囲を超えてしまうため用いることができない。TAP は、酸素の検出位置が高角であり、また単結晶であるため波長分解能が高く、ケミカルシフト等が観察される。波長分散型分光器による定量分析では、通常ピーク強度を特性 X 線の強度として取り扱う。しかし、ケミカルシフトが観察されるため、(1) ピーク位置と (2) ピーク強度と面積強度の比が物質ごとに変化してしまう。そのため、定量分析に応用するのは容易ではない。累積多層膜疑似結晶について、日本電子株式会社の LDE1 を用いたところ、ケミカルシフトの問題もなく、また、分光器の位置も適切であることが確認された。よって、酸素の定量分析では累積多層膜疑似結晶 (日本電子株式会社製の EPMA においては LDE1) が最も適切であると結論付けられる。

### (2) 表面損傷の軽減

電子線照射により、試料室内の炭化水素等に起因する表面損傷が発生する。これにより、

試料表面に炭素が付着する。酸素の K 線のエネルギーは、炭素の K 吸収端に近いので、表面損傷により酸素の X 線強度が変化する恐れがある。

表面損傷を軽減する方法として、液体窒素トラップと酸素ガスジェットがある。液体窒素トラップは、冷却したフィンを試料直上に挿入してコールドトラップとして作用させるものである。酸素ガスジェットは、電子線照射位置に酸素ガスを吹き付けて炭化水素を酸化させるものである。

酸素ガスジェットでは、その酸素が励起されて特性 X 線を発生させるため、酸素の定量分析に用いることができない。そこで、液体窒素トラップを用いることとした。

### (3) 波長分散型分光器におけるバックグラウンド測定位置

造岩鉱物には様々な元素が含まれており、X 線の干渉が問題となりうる。そこで、以下の 22 の物質を用いてバックグラウンドの測定位置を決定した：KNbO<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、CoO、SrTiO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、MgO、MgSiO<sub>3</sub>、MnO、NiO、YAG、亜鉛—鉛ガラス、モナズ石、閃ウラン鉱、方トリウム鉱、燐灰石、赤鉄鉱、珪灰石、ヒスイ輝石及びカリ長石。バックグラウンド位置決定のための測定は、名古屋大学年代測定総合研究センターにおいて日本電子株式会社製 JCXA-733 を用いて、加速電圧 15kV で行った。その結果、最も適切な低角側及び高角側バックグラウンド位置を決定した。累積多層膜疑似結晶の波長分解能は単結晶にくらべて低いため、バックグラウンドオフセットが一般的な主要元素分析に比べて大きな値となった。そのため、バックグラウンド補正においては直線近似による補間ではなく、曲線（例えば指数関数）を用いなければならないことが明らか

になった。

バックグラウンド測定位置決定後、X 線の干渉について検討を行った。その結果、(1) 酸素の K 線にクロム及びナトリウムが干渉すること、及び(2) 低角側バックグラウンドにクロムが干渉することが明らかになった。そのため、定量分析ではこれらの元素について干渉補正を行う必要がある。

### (4) 補正計算

1990 年代の研究により、酸素のような超軽元素の定量分析では、double Gaussian モデルを持ちなければならないことが明らかになっている (Merlet, 1992, 1994, 1995; Bastin et al., 1998)。Merlet のモデルは超軽元素からウランまで幅広く適用可能であるが Bastin らのモデルは原子番号 47 以下に制限されている。さまざまな元素を含む造岩鉱物に対応させるため、Merlet (1994 & 1995) のモデルを用いて補正計算を行うことにした。

### (5) 測定法の検証

以上の結果を踏まえ、以下の 12 の物質で酸素の定量分析を実施した：TiO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、MgO、MgSiO<sub>3</sub>、MnO、NiO、赤鉄鉱、珪灰石、ヒスイ輝石及びカリ長石。その結果、酸化物として補正計算を行って得られた酸素濃度が正しいと仮定して誤差を評価したところ、rms = 1.007 という値が得られた。これは、実際の鉱物の測定において、組成が同じ領域を 10 点程度測定して平均すれば、その誤差が 1%以下になることを示していると考えられる。したがって、造岩鉱物中の酸素を高精度で測定可能になったと結論付けられる。また、1 点の測定では 2%程度の誤差が生じるが、これは表面損傷に注意しながら測定時間を長くすることで解決可

能であると推測される。

## 引用文献

- Basting, G.F., Dijkstra, J.M. & Heijligers, H.J.M. (1998) *X-ray Spectrom.*, **27**, 3.  
Merlet, C. (1992) *X-ray Spectrom.*, **21**, 229.  
Merlet, C. (1994) *Mikrochim. Acta*, **114/115**, 363.  
Merlet C. (1995) *Microbeam Anal.* **4**, 239.

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計6件)

- (1) Wallis, S.・水上知行 (2010) 東赤石岩体-アンチゴライトとカンラン岩の変形に関する天然の実験結果 (Mt Higashiakaishi as an outstanding field laboratory for studying deformation of antigorite-bearing peridotite in subduction zones) 月刊地球 volume **32**, 2-8 .  
(2) Hattori, J., Wallis, S. R., Enami, M. & Mizukami, T. (2010) Subduction of mantle wedge peridotites: Evidence from the Higashi-akaishi ultramafic body in the Sanbagawa metamorphic belt. *Island Arc* **19**, 192-207.  
(3) Endo, S., Wallis, S., Hirata, T. An czkiewicz, R., Platt, J., Thirlwall, M. & Asahara, Y. (2009) Age and early metamorphic history of the Sanbagawa belt: Lu-Hf and P-T constraints from the Western Iratsu eclogite. *Journal of Metamorphic Geology* **27**, 371-384.  
(4) Aoya, M., Mizukami, T., Uehara, S.-I. & Wallis, S. R. (2009) High-P metamorphism, pattern of induced flow in the mantle wedge, and the link with plutonism in paired metamorphic belts. *Terra Nova* **21**, 67-73.  
(5) Wallis, S. R., Anczkiewicz, R., Aoya, M., Platt, J. P., Thirlwall, M. & Hirata, T. (2009) Plate movements, ductile deformation and geochronology of the Sanbagawa belt, SW Japan: tectonic significance of 89-88 Ma Lu-Hf eclogite ages. *Journal of Metamorphic Geology* **27**, 93-105  
(6) Mizukami, T., Wallis, S.R., Enami, M. & Kagi, H. (2007) Forearc diamond from Japan. *Geology* **36** 219-222

[学会発表] (計5件)

- (1) 加藤丈典・ウォリス サイモン. (2010) Quantitative electron probe microanalysis of oxygen in rock-forming minerals. 変成岩などシンポジウム 2010年3月20日広島

(2) Endo, S., Wallis, S. R. & Anczkiewicz, R. (2009) Two distinct phases of subduction metamorphism in the Sanbagawa belt: Evidence from Lu-Hf geochronology and geothermobarometry for the Western Iratsu eclogite. American Geophysical Union fall meeting 2009.12.1, San Francisco

(3) 遠藤俊祐, ウォリス・サイモン (2009) 四国三波川帯・西部五良津岩体のP-T-t経路: チタナイトを含む鉱物共生からの制約. 日本地質学会第116年学術大会 2009.9.1, 岡山理科大

(4) 遠藤俊祐 Wallis, S. R. 浅原良浩 平田岳史 Anczkiewicz, R. (2008) ザクロ石中のLu及びHfの分布-Lu-Hf年代解釈における重要性 日本地質学会 2008年9月22日 秋田

(5) 水上知行 榎並正樹 毛利崇 ウォリス・サイモン (2008) 三波川帯東赤石岩帯周辺のザクロ石中石英包有物の残留圧力 地質学会 2008年9月22日 秋田

[図書] (計1件)

Itaya, T. & Wallis, S. R. (ed.) (2009) *Microchronology and microgeochemistry: problems, perspectives and geological applications.* *Island Arc* **18** No. 2, pp. 246-305

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

○取得状況 (計0件)

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

ウォリス・サイモン (WALLIS R. Simon)  
名古屋大学・大学院環境学研究科・准教授  
研究者番号: 30263065

(2) 研究分担者

加藤 丈典 (KATO Takenori)  
年代測定総合研究センター・准教授  
研究者番号: 1390187528