

名古屋大学博物館のSEM-EDXによる無水珪酸塩鉱物化学組成の 定量分析

Quantitative analysis of chemical composition of anhydrous silicate minerals using SEM-EDX installed at Nagoya University Museum

東田 和弘 (TSUKADA, Kazuhiro)

〒464-8601 名古屋市千種区不老町 名古屋大学博物館

Nagoya University Museum, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, 464-8601, Japan

はじめに

走査型電子顕微鏡に搭載されたエネルギー分散型X線分光器 (SEM-EDX) は、試料に含まれる元素の定性・半定量分析には有用であるが、厳密な定量分析には不向きとされることが多かった (大場ほか, 2011 など)。しかし近年、機器性能の向上に伴い、SEM-EDXによる珪酸塩鉱物などの高精度・高確度定量分析が実用化されている (佐野, 2003; 川野ほか, 2010; 大場ほか, 2011; 小暮ほか, 2014 など)。名古屋大学博物館設置のSEM-EDXでは、試料の定性・半定量分析は可能であるものの、厳密な定量分析を行うことはできなかった。そこで今回、当博物館のSEM-EDXについて、無水珪酸塩鉱物の定量分析を試みたのでここに報告する。

名古屋大学博物館設置のSEM-EDXの概要

名古屋大学博物館に設置されているSEM-EDXは、日立ハイテクノロジーズ社の走査型電子顕微鏡 (SEM, HITACHI S-3400N) にOxford Instruments社のエネルギー分散型X線分光器 (EDX, X-Max) を搭載したものである。SEMはタングステンフィラメントが用いられており、加速電圧は0.3~30 kVの範囲で変えることができるが、電流値を自分で管理することはできない。真空設定は高真空モードと低真空モードが選択でき、EDXにて化学組成の定量を行う場合は、高真空モードにて炭素表面蒸着を行なった鏡面研磨試料を用いるのが望ましい。EDXによって検出された特性X線は、コンピューターにインストールされたソフトウェア (Inca) によって解析され、含有元素の定性・定量分析が行われる。

表1 SEMとEDX (Inca) の設定。
Table 1 Settings of SEM and EDX (Inca).

| SEM setting | | EDX (Inca) setting | |
|----------------------------|-------------|--------------------|------------|
| Accel voltage | 15 kV | Analytical method | Analyzer |
| Vacume setting | High vacume | Live time | 40 seconds |
| Working distance | 10 mm | Process time | "5" |
| Objective aperture setting | "3" | Spectrum range | 0-20 keV |
| Magnification | × 10000 | Channel | 2 K |
| Gain (in case of BSE) | "2" | | |
| Coating | Carbon | | |

その他の仕様については、小暮ほか (2014) が詳述している。今回、SEMの設定は、ワーキングディスタンス 10 mm, 加速電圧 15 kV, 対物絞り "3", 分析倍率 10000 倍, ゲイン "2" とした (表1)。測定条件は、測定時間 40 秒, プロセスタイム "5" とした (表1)。

スタンダード試料

当博物館のSEM-EDXで厳密な定量分析を行うためには、Incaにてスタンダード試料のX線スペクトルと化学組成推奨値の入力を行い、目的元素の“スタンダード登録”をする必要がある。今回は、化学組成が既知のSiO₂, TiO₂, Al₂O₃, チタン磁鉄鉱, MnO, MgO, CaSiO₃, 曹長石, 正長石, Cr₂O₃, ベニト石試料（以上、鉱物名で記した物は天然、化学組成で記したものは合成）のスペクトルと組成値を入力し、それぞれSi, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, Cr, Baのスタンダードとした（表2）。またそれぞれのスペクトルについて、Incaの“定量設定”にてプロファイル最適化を行った。なお、スタンダード登録とプロファイル最適化については、小暮ほか（2014）に詳細が記載されている。

表2 スタンダード試料の化学組成推奨値 (wt.%)

Table 2 Recommendation values (wt.%) of the chemical compositions of the standard specimens.

| standard specimens | Synthetic SiO ₂ | Synthetic TiO ₂ | Synthetic Al ₂ O ₃ | Natural Ti-magnetite | Synthetic MnO | Synthetic MgO | Synthetic CaSiO ₃ | Natural Albite | Natural Orthoclase | Synthetic Cr ₂ O ₃ | Natural Benitoite |
|----------------------------------|----------------------------|----------------------------|--|----------------------|---------------|---------------|------------------------------|----------------|--------------------|--|-------------------|
| SiO ₂ | 100.00 | - | - | - | - | - | 51.72 | 68.58 | 64.85 | - | 43.60 |
| TiO ₂ | - | 100.00 | - | 2.80 | - | - | - | - | - | - | 19.32 |
| Al ₂ O ₃ | - | - | 100.00 | - | - | - | - | 19.51 | 18.55 | - | - |
| Cr ₂ O ₃ | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 100.00 | - |
| Fe ₂ O ₃ * | - | - | - | 96.90 | - | - | - | - | - | - | - |
| MnO | - | - | - | - | 100.00 | - | - | - | - | - | - |
| MgO | - | - | - | - | - | 100.00 | - | - | - | - | - |
| CaO | - | - | - | - | - | - | 48.28 | 0.09 | 0.02 | - | - |
| Na ₂ O | - | - | - | - | - | - | - | 11.66 | 1.32 | - | - |
| K ₂ O | - | - | - | - | - | - | - | 0.15 | 14.85 | - | - |
| BaO | - | - | - | - | - | - | - | 0.02 | 0.42 | - | 37.08 |
| Total | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 99.70 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.01 | 100.01 | 100.00 | 100.00 |

Fe₂O₃* : total iron as Fe₂O₃, - : undetected

データの再現性

名古屋大学博物館のSEMでは“プローブ設定”機能によってプローブ電流を増減させることは可能であるが、プローブ電流値そのものをコントロールすることはできない。特性X線を使用した定量分析では、プローブ電流値をスタンダード登録時と未知試料測定時とで同一にする必要があり、未知試料測定時のプローブ電流値がスタンダード登録時より低いと、各元素の分析値とその合計が低くなり、未知試料測定時のプローブ電流値が高いと各元素の分析値とその合計が高くなることが知られている（大場

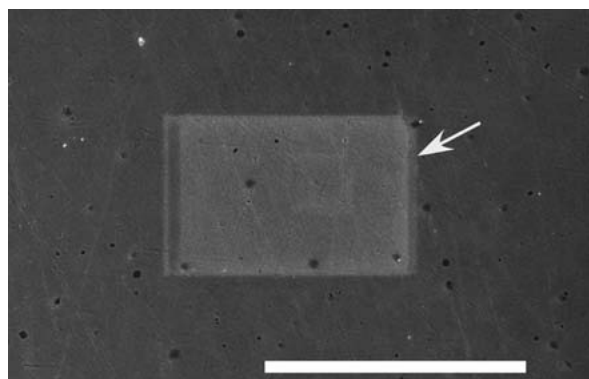


図1 コバルト標準試料の反射電子像。10分間電子線を当てた領域（矢印）が、電子線照射のダメージを受けている。スケールバーは40 μm。

Fig. 1 Back-scattered electron image of Co standard specimen. The area which has been exposed for 10 minutes (white arrow) was damaged by electron beam. Scale bar denotes 40 μm.

ほか, 2011)。しかし一方、分析値そのものがプローブ電流変化に左右されても、各元素の濃度比が一定であれば、分析値の合計を100%に規格化することによって各元素の真の濃度を見積もることができる（例えば、大場ほか, 2011）。本章では、名古屋大学博物館のSEM-EDXについてプローブ電流と分析値の相関について記載し、各元素の分析値の合計を100%規格化した時の各元素濃度（規格化値と呼ぶ）の再現性について検証する。検討には、比較的組成が均質である飛騨外縁帯岩坪谷層のbasalt Bに含まれる単射輝石斑晶を使用した（Tsukada *et al.*, 2017）。

まず、プローブ電流の変動が分析値に与える影響と、規格化値の再現性を検討するため、異なる

るプローブ設定 (50, 70, 80) において, 同一の単射輝石斑晶の5回繰り返し分析を行った. 電子線の照射による試料ダメージが, 分析値に影響を与えることが知られている (例えば, 木村, 1994; 小暮, 2014: 図1). したがって, 各回の分析箇所はそれぞれ 10 μm ずつずらした. プローブ設定が 50, 70, 80 の時, 分析値の合計はそれぞれ約 40%, 約 100%, 約 260% であり, 各元素の分析値は合計値に比例して変化した (図2). 各回の分析値の標準偏差は, 全ての元素で約 0.7 wt.% 以下, 相対標準偏差は 5%

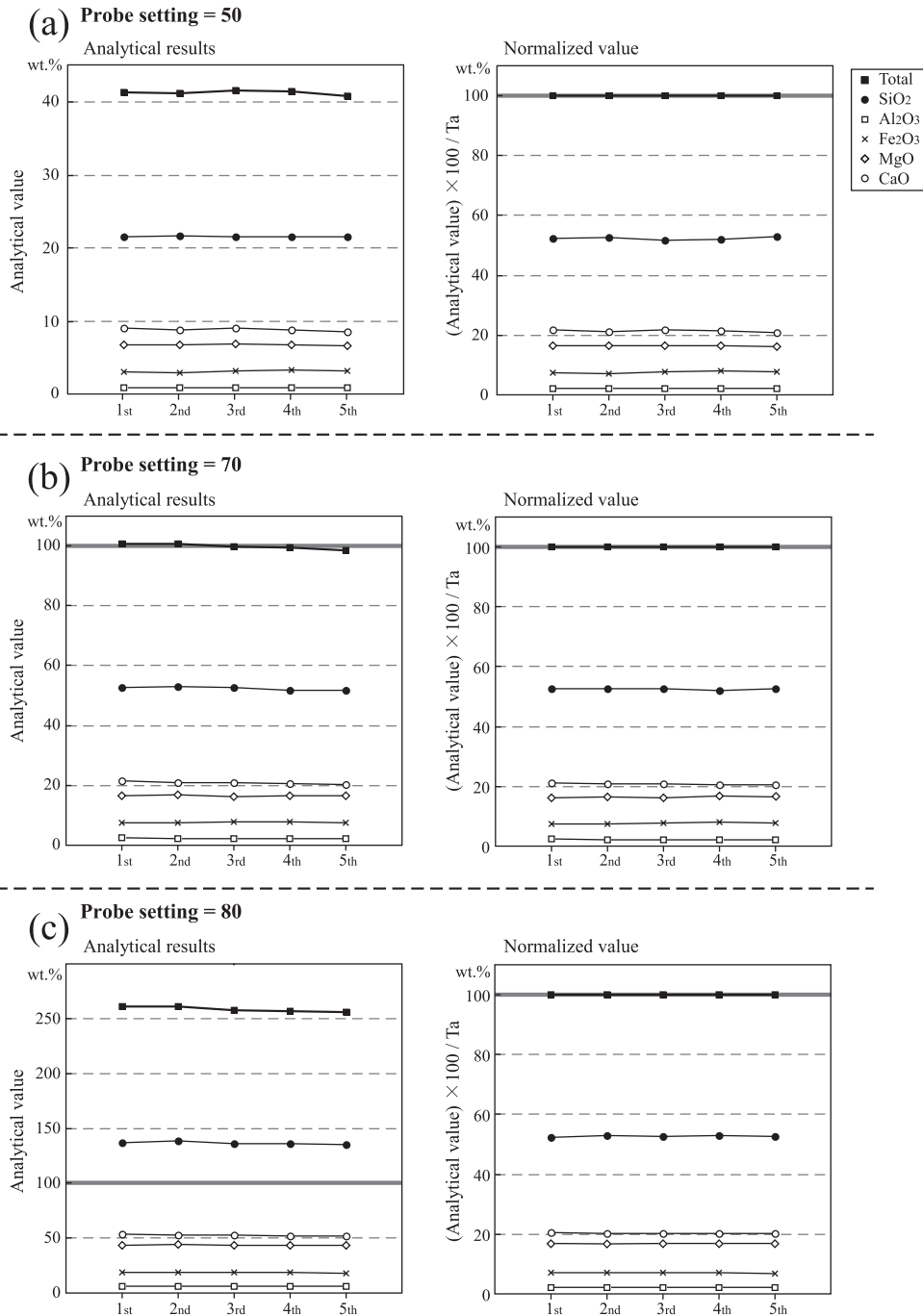


図2 プローブ設定, (a) 50, (b) 70, (c) 80における単射輝石斑晶の分析結果 (wt.%) とその規格化値 (wt.%). Ta : 分析値の合計値.

Fig. 2 Comparison among the analytical results (wt.%) and normalized values (wt.%) of a clinopyroxene phenocryst in “probe settings” = (a) 50, (b) 70, and (c) 80. The “normalized value” is defined as (analytical value) \times 100 / (total of analytical values). Analytical values vary along with the probe current drifting. This is calibrated by normalization of the analytical values. Ta: Total of analytical values.

表3 単射輝石斑晶の化学組成について、プローブ設定50, 70, 80における分析結果と、その規格化値。X線カウント数(収集計数率) : ca. 3000 cps, 不感時間(デッドタイム) : ca. 11%。

Table 3 Analytical results and their normalized values of a clinopyroxene phenocryst in “probe settings” = 50, 70, and 80. Collecting count: ca. 3000 cps; dead time: ca. 11%.

| Probe settings | Analytical results | | | | | | | | | Normalized values | | | | | | | | |
|----------------|----------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|------|------|----------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|------|------|
| | 1st | 2nd | 3rd | 4th | 5th | Avg. | SD | RSD | | 1st | 2nd | 3rd | 4th | 5th | Avg. | SD | RSD | |
| 50 | SiO ₂ | 21.59 | 21.73 | 21.52 | 21.52 | 21.61 | 21.59 | 0.08 | 0.36 | SiO ₂ | 52.21 | 52.72 | 51.71 | 51.98 | 52.93 | 52.31 | 0.45 | 0.87 |
| | Al ₂ O ₃ | 0.89 | 0.94 | 0.94 | 0.90 | 0.88 | 0.91 | 0.03 | 2.78 | Al ₂ O ₃ | 2.15 | 2.28 | 2.26 | 2.17 | 2.16 | 2.20 | 0.05 | 2.47 |
| | Fe ₂ O ₃ * | 3.07 | 3.00 | 3.24 | 3.30 | 3.15 | 3.15 | 0.11 | 3.46 | Fe ₂ O ₃ * | 7.42 | 7.28 | 7.78 | 7.97 | 7.71 | 7.63 | 0.25 | 3.28 |
| | MgO | 6.80 | 6.80 | 6.85 | 6.82 | 6.63 | 6.78 | 0.08 | 1.14 | MgO | 16.44 | 16.50 | 16.46 | 16.47 | 16.24 | 16.42 | 0.09 | 0.57 |
| | CaO | 9.00 | 8.75 | 9.07 | 8.86 | 8.56 | 8.85 | 0.18 | 2.05 | CaO | 21.77 | 21.23 | 21.79 | 21.40 | 20.96 | 21.43 | 0.32 | 1.48 |
| | Total | 41.35 | 41.22 | 41.62 | 41.40 | 40.83 | 41.28 | 0.26 | 0.63 | Total | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | | |
| 70 | SiO ₂ | 52.81 | 52.87 | 52.71 | 51.72 | 51.86 | 52.39 | 0.50 | 0.95 | SiO ₂ | 52.54 | 52.60 | 52.78 | 52.19 | 52.81 | 52.58 | 0.22 | 0.42 |
| | Al ₂ O ₃ | 2.37 | 2.26 | 2.30 | 2.18 | 2.08 | 2.24 | 0.10 | 4.47 | Al ₂ O ₃ | 2.36 | 2.25 | 2.30 | 2.20 | 2.12 | 2.25 | 0.08 | 3.69 |
| | Fe ₂ O ₃ * | 7.48 | 7.64 | 7.74 | 7.96 | 7.60 | 7.68 | 0.16 | 2.10 | Fe ₂ O ₃ * | 7.44 | 7.60 | 7.75 | 8.03 | 7.74 | 7.71 | 0.20 | 2.53 |
| | MgO | 16.45 | 16.70 | 16.31 | 16.67 | 16.40 | 16.51 | 0.15 | 0.93 | MgO | 16.36 | 16.62 | 16.33 | 16.82 | 16.70 | 16.57 | 0.19 | 1.15 |
| | CaO | 21.41 | 21.04 | 20.80 | 20.57 | 20.26 | 20.82 | 0.39 | 1.89 | CaO | 21.30 | 20.93 | 20.83 | 20.76 | 20.63 | 20.89 | 0.23 | 1.09 |
| | Total | 100.52 | 100.51 | 99.86 | 99.10 | 98.20 | 99.64 | 0.89 | 0.89 | Total | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | | |
| 80 | SiO ₂ | 137.08 | 138.16 | 136.04 | 135.72 | 134.95 | 136.39 | 1.12 | 0.82 | SiO ₂ | 52.82 | 53.24 | 53.12 | 53.06 | 53.14 | 53.08 | 0.14 | 0.26 |
| | Al ₂ O ₃ | 5.86 | 5.78 | 5.82 | 5.79 | 5.85 | 5.82 | 0.03 | 0.54 | Al ₂ O ₃ | 2.26 | 2.23 | 2.27 | 2.26 | 2.30 | 2.27 | 0.02 | 1.08 |
| | Fe ₂ O ₃ * | 18.99 | 18.87 | 18.43 | 18.75 | 17.98 | 18.60 | 0.36 | 1.95 | Fe ₂ O ₃ * | 7.32 | 7.27 | 7.20 | 7.33 | 7.08 | 7.24 | 0.09 | 1.27 |
| | MgO | 43.58 | 43.97 | 43.26 | 43.32 | 43.16 | 43.46 | 0.29 | 0.67 | MgO | 16.79 | 16.95 | 16.89 | 16.94 | 17.00 | 16.91 | 0.07 | 0.40 |
| | CaO | 53.99 | 52.70 | 52.54 | 52.21 | 52.00 | 52.69 | 0.70 | 1.32 | CaO | 20.81 | 20.31 | 20.52 | 20.41 | 20.48 | 20.50 | 0.17 | 0.81 |
| | Total | 259.50 | 259.48 | 256.09 | 255.79 | 253.94 | 256.96 | 2.19 | 0.85 | Total | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | | |

Avg.: average, SD: standard deviation, RSD: relative standard deviation.
Fe₂O₃*: total iron as Fe₂O₃.

表4 単射輝石斑晶の化学組成について、プローブ設定50, 70, 80における分析結果の規格化値(平均値: wt.%)の比較。

Table 4 Comparison among the normalized values of analytical results (wt.%) of a clinopyroxene phenocryst in “probe settings” = 50, 70, and 80.

| | Probe settings | | | Avg. | SD | RSD |
|----------------------------------|----------------|--------|--------|--------|------|------|
| | 50 | 70 | 80 | | | |
| SiO ₂ | 52.31 | 52.58 | 53.08 | 52.66 | 0.32 | 0.60 |
| Al ₂ O ₃ | 2.20 | 2.25 | 2.27 | 2.24 | 0.03 | 1.14 |
| Fe ₂ O ₃ * | 7.63 | 7.71 | 7.24 | 7.53 | 0.21 | 2.75 |
| MgO | 16.42 | 16.57 | 16.91 | 16.63 | 0.21 | 1.24 |
| CaO | 21.43 | 20.89 | 20.50 | 20.94 | 0.38 | 1.81 |
| Total | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | | |

Avg.: average, SD: standard deviation, RSD: relative standard deviation.
Fe₂O₃*: total iron as Fe₂O₃.

未満であった(図2, 表3)。一方, 分析値の合計を100%規格化した場合, 規格化値を各プローブ設定で比較すると, すべての元素で標準偏差は0.4 wt.%未満, 相対標準偏差は3%未満であり, 各設定で規格化値に大きな差異は認められなかった(表3, 4)。したがって, 電流値の変化により分析値が変動しても, 元素濃度の相対比はほぼ一定であり, 規格化値には大きな違いが生じないと結論できる。

次に, プローブ電流の経時変化と分析値の相関について検討する。名古屋大学博物館のSEMは時間とともにプローブ電流が減少し, プローブ電流値がSEM起動後200分間で約60%減少する(図3)。ここでは15分ごと90分間にわたり合計7回, 同一単射輝石斑晶の分析を行い, 分析値の合計を100%規格

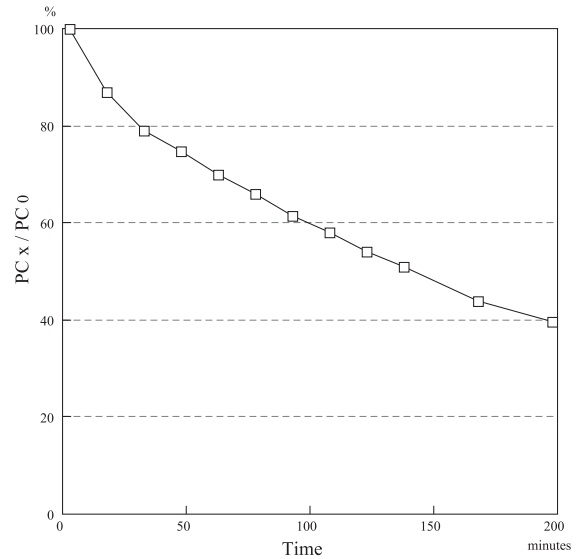


図3 SEM-EDX(名古屋大学博物館)の, 200分間のプローブ電流の経時減少。初生プローブ電流を100%とした時の相対比で示す。PC₀: 初生プローブ電流, PC_x: x分後のプローブ電流。

Fig. 3 Reduction of the probe current during 200 minutes in SEM-EDX (Nagoya University Museum). The data are shown as relative ratio against initial probe current. PC₀: initial probe current, PC_x: probe current after “x” minute.

化した時の規格化値の再現性について検証を行った。検証の際、プローブ設定は70とした。90分の間にエミッション電流は約80 μA から70 μA へと、単位時間あたりに計測できたX線カウント数（収集計数率）は6300 cpsから4200 cpsへと、不感時間（デッドタイム）は25%から16%へと減少した（表5）。プローブ電流の経時減少に伴い、分析値の合計は97 wt.%から57 wt.%へと減少し、また各元素の分析値はそれに伴って減少した（図4, 表5）。一方、分析値の合計を100%規格化したところ、規格化値はプローブ電流の経時減少とは関係なく、ほぼ一定の値を示した（図4, 表5）。なお、規格化値の標準偏差は0.5 wt.%未満、相対標準偏差は約7%以下であった（表5）。

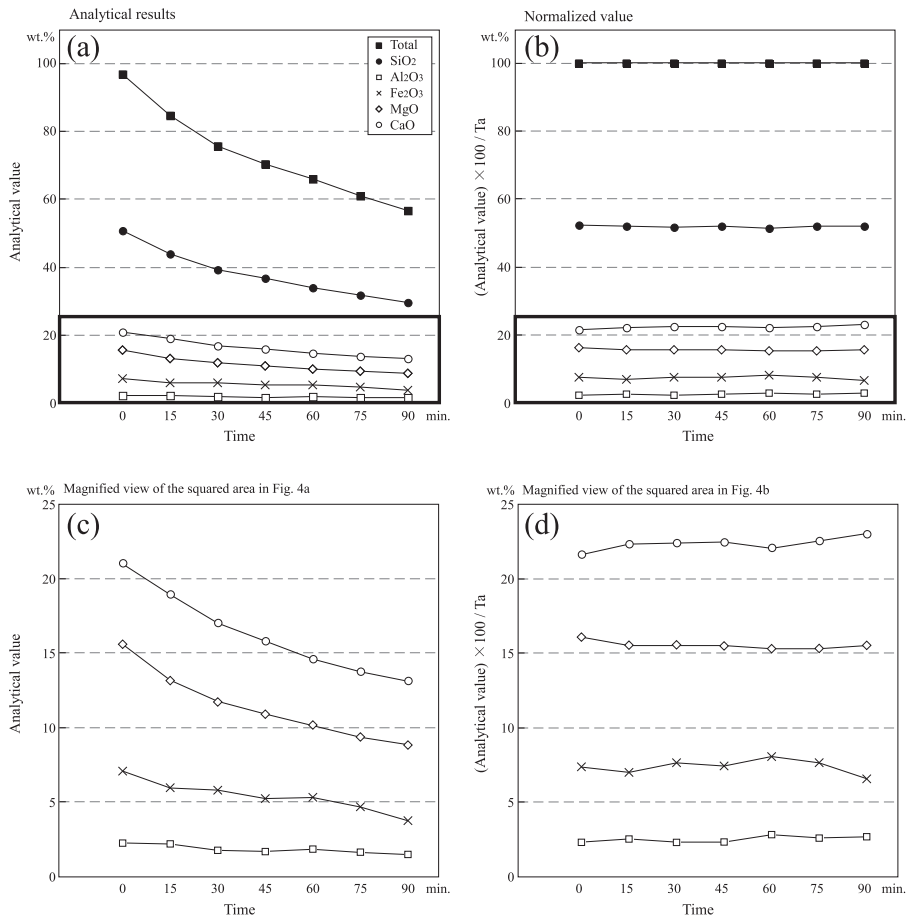


図4 単射輝石斑晶の分析値 (wt.%) とその規格化値 (wt.%) の比較. (a) 分析値, (b) 規格化値, (c) 図4aの太枠部を拡大したもの, (d) 図4bの太枠部を拡大したもの. Ta: 分析値の合計値, min.: 分.

Fig. 4 Comparison between the analytical results (wt.%) and their normalized values (wt.%) of a clinopyroxene phenocryst. Analytical values, which are reduced with time, are calibrated by normalization. (a) Analytical results, (b) normalized values, (c) magnified view of the squared area in Fig. 4a, and (d) magnified view of the squared area in Fig. 4b. Ta: Total of analytical values, min.: minutes.

表5 単射輝石斑晶の化学組成について、プローブ設定70で、90分間、7回分析した時の、分析値 (wt.%) とその規格化値 (wt.%) の比較.

Table 5 Analytical results of a clinopyroxene phenocryst (wt.%: seven times in 90 minutes) in “probe setting = 70” and their normalized values.

| | | 0 min. | 15 min. | 30 min. | 45 min. | 60 min. | 75 min. | 90 min. | Avg. | SD | RSD |
|---------------------------|----------------------------------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|-------|-------|
| Analytical results | SiO ₂ | 50.72 | 44.01 | 39.27 | 36.66 | 33.94 | 31.77 | 29.66 | 38.00 | 6.83 | 17.96 |
| | Al ₂ O ₃ | 2.24 | 2.19 | 1.76 | 1.67 | 1.86 | 1.61 | 1.52 | 1.84 | 0.26 | 14.17 |
| | Fe ₂ O ₃ * | 7.12 | 5.95 | 5.78 | 5.25 | 5.32 | 4.66 | 3.76 | 5.41 | 0.98 | 18.06 |
| | MgO | 15.59 | 13.15 | 11.74 | 10.93 | 10.10 | 9.35 | 8.83 | 11.38 | 2.19 | 19.20 |
| | CaO | 20.94 | 18.89 | 16.97 | 15.80 | 14.57 | 13.77 | 13.09 | 16.29 | 2.64 | 16.18 |
| | Total | 96.61 | 84.19 | 75.52 | 70.31 | 65.79 | 61.16 | 56.86 | 72.92 | 12.81 | 17.57 |
| Normalized values | SiO ₂ | 52.50 | 52.27 | 52.00 | 52.14 | 51.59 | 51.95 | 52.16 | 52.09 | 0.26 | 0.51 |
| | Al ₂ O ₃ | 2.32 | 2.60 | 2.33 | 2.38 | 2.83 | 2.63 | 2.67 | 2.54 | 0.18 | 7.18 |
| | Fe ₂ O ₃ * | 7.37 | 7.07 | 7.65 | 7.47 | 8.09 | 7.62 | 6.61 | 7.41 | 0.43 | 5.86 |
| | MgO | 16.14 | 15.62 | 15.55 | 15.55 | 15.35 | 15.29 | 15.53 | 15.57 | 0.25 | 1.64 |
| | CaO | 21.67 | 22.44 | 22.47 | 22.47 | 22.15 | 22.51 | 23.02 | 22.39 | 0.38 | 1.69 |
| | Total | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | | |
| Collecting count (cps) | | 6300 | 5800 | 5300 | 5000 | 4800 | 4500 | 4200 | | | |
| Dead time (%) | | 25 | 23 | 20 | 18 | 18 | 17 | 16 | | | |

Avg.: average, SD: standard deviation, RSD: relative standard deviation, min.: minutes.

Fe₂O₃*: total iron as Fe₂O₃.

X-Max と Inca システムでは、純金属標準試料を用いてプログラムの定量最適化を行うことができる。そこで今回、定量最適化が分析値に与える影響について検証した。検証にあたり、90分間に合計6回、同一単射輝石斑晶の分析を行い、各分析の前にコバルト標準試料を用いて定量最適化を行なった。検証の際、エミッション電流は約68 μA で一定であり、プローブ電流は90分間で23%減少した。収集計数率は6000 cps から5000 cps へと、デッドタイムは24%から19%へと減少した(表6)。分析各回前に定量最適化を行なったところ、プローブ電流の経時減少とは関係なく、分析値の合計は約100 wt.% で一定であり、また各元素の分析値はほとんど変化しなかった(図5, 表6)。また、規格化値の標準偏差は0.15 wt.% 未満、相対標準偏差は約5%以下であり、定量最適化を行なった方が、定量最適化を行わない場合よりもデータの再現性が高いことが示された(表6)。

表6 単射輝石斑晶の化学組成について、プローブ設定70における、定量最適化後の分析値 (wt.%) と、その規格化値 (wt.%) の比較.

Table 6 Analytical results of a clinopyroxene phenocryst (wt%: quantity optimized) in “probe setting” = 70 and their normalized values.

| | | 0 min. | 15 min. | 30 min. | 60 min. | 75 min. | 90 min. | Avg. | SD | RSD |
|---------------------------|----------------------------------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|------|------|
| Analytical results | SiO ₂ | 53.75 | 53.96 | 54.34 | 54.66 | 54.28 | 54.81 | 54.30 | 0.37 | 0.68 |
| | Al ₂ O ₃ | 3.06 | 2.76 | 2.84 | 3.02 | 2.88 | 2.63 | 2.87 | 0.14 | 5.00 |
| | Fe ₂ O ₃ * | 6.61 | 6.79 | 6.97 | 6.97 | 7.02 | 6.76 | 6.85 | 0.15 | 2.12 |
| | MgO | 16.25 | 16.63 | 16.70 | 16.55 | 16.75 | 16.85 | 16.62 | 0.19 | 1.15 |
| | CaO | 23.98 | 24.23 | 24.12 | 24.48 | 23.88 | 24.37 | 24.18 | 0.21 | 0.86 |
| | Total | 103.65 | 104.40 | 104.97 | 105.68 | 104.81 | 105.42 | 104.82 | 0.67 | 0.64 |
| Normalized values | SiO ₂ | 51.86 | 51.69 | 51.77 | 51.72 | 51.79 | 51.99 | 51.80 | 0.10 | 0.19 |
| | Al ₂ O ₃ | 2.95 | 2.67 | 2.71 | 2.86 | 2.75 | 2.49 | 2.74 | 0.14 | 5.27 |
| | Fe ₂ O ₃ * | 6.38 | 6.50 | 6.64 | 6.60 | 6.70 | 6.41 | 6.54 | 0.12 | 1.79 |
| | MgO | 15.68 | 15.93 | 15.91 | 15.66 | 15.98 | 15.98 | 15.86 | 0.14 | 0.85 |
| | CaO | 23.14 | 23.21 | 22.98 | 23.16 | 22.78 | 23.12 | 23.06 | 0.14 | 0.63 |
| | Total | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | | |
| Probe current (%) | | 100 | 92 | 87 | 80 | 79 | 77 | | | |
| Collecting count (cps) | | 6000 | 5500 | 5500 | 5100 | 5000 | 5000 | | | |
| Dead time (%) | | 24 | 20 | 20 | 18 | 18 | 19 | | | |

Avg.: average, SD: standard deviation, RSD: relative standard deviation, min.: minutes.

Fe₂O₃*: total iron as Fe₂O₃.

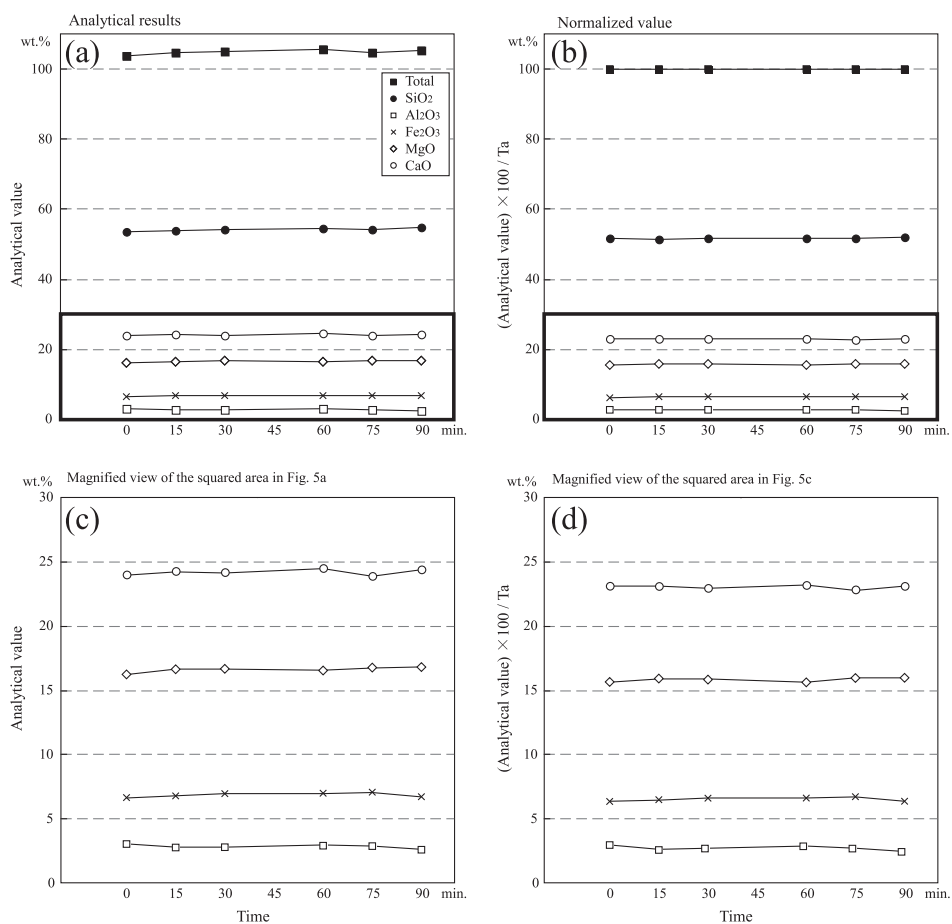


図5 単射輝石斑晶の定量最適化後の分析値 (wt.%) と、その規格化値 (wt.%) の比較。(a) 分析値, (b) 規格化値, (c) 図5aの太枠部を拡大したもの, (d) 図5bの太枠部を拡大したもの。Ta: 分析値の合計値, min.: 分。

Fig. 5 Analytical results (wt.%; quantity optimized) and their normalized values (wt.%) of a clinopyroxene phenocryst. (a) Analytical results, (b) normalized values, (c) magnified view of the squared area in Fig. 5a, and (d) magnified view of the squared area in Fig. 5b. Ta: Total of analytical values, min.: minutes.

分析値の確度

本章では、SEM-EDXの分析確度について検討する。ここでは、元素濃度が既知のかんらん石、単射輝石、ざくろ石、曹長石、正長石について当博物館のSEM-EDXで連続して5回分析し、その規格化値の平均と各鉱物試料の推奨値との比較を行う。X-MaxとIncaシステムでは、分析時の条件として、デッドタイム30%前後が推奨されている(オックスフォード・インストゥルメンツ株式会社, 2008)。そこで今回はデッドタイムを約30%に保つようにし、また各鉱物試料の分析前にコバルト標準試料を用いて定量最適化を行った。なお、電子線による試料ダメージの影響を避けるため、分析箇所はそれぞれ10 μmづつずらして測定した。各鉱物試料の平均規格化値、規格化値の標準偏差と相対標準偏差、推奨値、推奨値と平均規格化値の絶対誤差と誤差率を表7に示す。

検討した全ての鉱物において、各元素の平均規格化値と推奨値の絶対誤差は概ね0.5 wt.%以下であり、主成分元素組成を議論する上で問題となる差ではない(表7)。誤差率については、規格化値が0.5 wt.%以上の元素は低いが、規格化値が0.5 wt.%以下の元素は高い(表7)。また今回の分析条件では、推奨値が0.5 wt.%以下の元素は、検出できないことが多かった(表7)。

表7 かんらん石, 単射輝石, ざくろ石, 曹長石, 正長石の平均規格化値 (wt.%) と推奨値 (wt.%) の比較.

Table 7 Comparison between the normalized values of analytical results (wt.%) and the recommendation values (wt.%) of olivine, clinopyroxene, garnet, albite, and orthoclase.

| | | Avg. (n=5) | SD | RSD | Rec. Value | ϵ | $100 \times \epsilon R$ | Standard |
|----------------------|----------------------------------|------------|------|--------|------------|------------|-------------------------|--------------------------------|
| Olivine | SiO ₂ | 40.28 | 0.08 | 0.20 | 40.68 | 0.40 | 0.98 | SiO ₂ |
| | Fe ₂ O ₃ * | 11.20 | 0.17 | 1.51 | 10.31 | 0.89 | 8.63 | Ti-magnetite |
| | MnO | - | | | 0.14 | | | MnO |
| | MgO | 48.52 | 0.15 | 0.31 | 48.87 | 0.35 | 0.72 | MgO |
| | Total | 100.00 | | | 100.00 | | | |
| | Mg# | 89.57 | | | 90.24 | | | |
| Clinopyroxene | SiO ₂ | 48.87 | 0.32 | 0.65 | 48.39 | 0.47 | 0.98 | SiO ₂ |
| | TiO ₂ | 1.41 | 0.08 | 5.70 | 1.38 | 0.03 | 2.15 | TiO ₂ |
| | Al ₂ O ₃ | 8.68 | 0.12 | 1.33 | 9.01 | 0.33 | 3.63 | Al ₂ O ₃ |
| | Fe ₂ O ₃ * | 9.73 | 0.22 | 2.26 | 10.36 | 0.63 | 6.10 | Ti-magnetite |
| | MnO | - | | | 0.15 | | | MnO |
| | MgO | 13.00 | 0.17 | 1.30 | 12.94 | 0.05 | 0.42 | MgO |
| | CaO | 16.29 | 0.07 | 0.45 | 15.73 | 0.57 | 3.61 | CaSiO ₃ |
| | Na ₂ O | 2.02 | 0.02 | 0.86 | 2.02 | 0.00 | 0.09 | Albite |
| | Total | 100.00 | | | 100.00 | | | |
| Garnet | SiO ₂ | 39.38 | 0.17 | 0.42 | 39.38 | 0.10 | 0.25 | SiO ₂ |
| | TiO ₂ | 0.55 | 0.05 | 8.80 | 0.59 | 0.04 | 6.95 | TiO ₂ |
| | Al ₂ O ₃ | 21.87 | 0.15 | 0.67 | 21.70 | 0.11 | 0.53 | Al ₂ O ₃ |
| | Cr ₂ O ₃ | - | | | 0.01 | | | Cr ₂ O ₃ |
| | Fe ₂ O ₃ * | 17.92 | 0.29 | 1.60 | 18.20 | 0.32 | 1.78 | Ti-magnetite |
| | MnO | 0.18 | 0.02 | 4.62 | 0.40 | 0.22 | 9.68 | MnO |
| | MgO | 14.78 | 0.09 | 0.60 | 14.38 | 0.36 | 2.50 | MgO |
| | CaO | 5.31 | 0.07 | 1.40 | 5.27 | 0.03 | 0.52 | CaSiO ₃ |
| | Na ₂ O | - | | | 0.07 | | | Albite |
| | Total | 100.00 | | | 100.00 | | | |
| Albite | SiO ₂ | 68.90 | 0.17 | 0.25 | 68.57 | 0.32 | 0.47 | SiO ₂ |
| | Al ₂ O ₃ | 19.44 | 0.14 | 0.72 | 19.51 | 0.07 | 0.36 | Al ₂ O ₃ |
| | CaO | - | | | 0.09 | | | CaSiO ₃ |
| | Na ₂ O | 11.47 | 0.06 | 0.52 | 11.66 | 0.18 | 1.59 | Albite |
| | K ₂ O | 0.19 | 0.08 | 0.75 | 0.15 | 0.04 | 28.02 | Orthoclase |
| | BaO | - | | | 0.02 | | | Benitoite |
| | Total | 100.00 | | | 100.00 | | | |
| Orthoclase | SiO ₂ | 65.26 | 0.12 | 0.18 | 64.84 | 0.42 | 0.64 | SiO ₂ |
| | Al ₂ O ₃ | 18.20 | 0.08 | 0.46 | 18.55 | 0.35 | 1.90 | Al ₂ O ₃ |
| | CaO | - | | | 0.02 | | | CaSiO ₃ |
| | Na ₂ O | 1.32 | 0.07 | 4.85 | 1.32 | 0.00 | 0.00 | Albite |
| | K ₂ O | 15.22 | 0.22 | 1.46 | 14.85 | 0.38 | 2.53 | Orthoclase |
| | BaO | - | | | 0.42 | | | Benitoite |
| Total | 100.00 | | | 100.00 | | | | |

Avg. : average of normalized values, SD : standard deviation, RSD : relative standard deviation, Rec. Value : recommendation value, ϵ : absolute error, ϵR : relative error, - : undetected. Fe₂O₃* : total iron as Fe₂O₃.

鉱物化学組成分析では, 主成分元素の化学量論係数が正確であることが求められる. かんらん石の平均規格化値から算出した化学量論係数は Si:M²⁺ = 1.00:2.00 で, 理想値 (Si:M²⁺ = 1:2) と同一であった. また単射輝石とざくろ石の平均規格化値から算出した化学量論係数は, それぞれ T:M1:M2 = 2.00:1.00:1.00 と T:M1:M2 = 2.94:2.09:2.97 であり, 理想値 (単射輝石は T:M1:M2 = 2:1:1, ざくろ石は T:M1:M2 = 3:2:3) との有意な差は認められなかった. 曹長石と正長石についても, 化学量論係数はそれぞれ T:M = 4.02:0.98 と T:M = 4.00:1.01 で, 理想値 (T:M = 4:1) とほぼ同じ値を示す. また,

表8 かんらん石, 単射輝石, ざくろ石, 曹長石, 正長石の規格化値から算出した化学量論値.

Table 8 Stoichiometric examinations (calculated as O = 24) of olivine, clinopyroxene, garnet, albite, and orthoclase estimated from the normalized values of the analytical results.

| Cations | Olivine | Clinopyroxene | Garnet | Albite | Orthoclase |
|------------------|---------|---------------|--------|--------|------------|
| Si | 5.99 | 7.27 | 5.91 | 9.02 | 9.02 |
| Ti | | 0.16 | 0.07 | | |
| Al | | 1.52 | 3.87 | 3.00 | 2.96 |
| Fe ²⁺ | 1.25 | 1.09 | 2.08 | | |
| Mg | 10.76 | 2.88 | 3.29 | | |
| Ca | | 2.60 | 0.87 | | |
| Na | | 0.58 | | 2.91 | 0.35 |
| K | | | | 0.03 | 2.68 |
| Total cation | 18.01 | 16.10 | 16.09 | 14.96 | 15.02 |
| Ideal value | 18.00 | 16.00 | 16.00 | 15.00 | 15.00 |
| Oxygen | 24.00 | 24.00 | 24.00 | 24.00 | 24.00 |

表9 かんらん石をスタンダードとした時の, かんらん石試料の平均規格化値 (wt.%).

Table 9 Analysis of olivine using olivine standard.

| | Avg. (n=5) | SD | RSD | Rec. Value | ε | 100 × ε R | Standard |
|----------------------------------|------------|------|------|------------|---------------|-----------------------|----------|
| SiO ₂ | 40.76 | 0.16 | 0.39 | 40.68 | 0.08 | 0.20 | Olivine |
| Fe ₂ O ₃ * | 10.38 | 0.11 | 1.11 | 10.31 | 0.07 | 0.68 | Olivine |
| MnO | - | | | 0.14 | | | Olivine |
| MgO | 48.86 | 0.09 | 0.19 | 48.87 | 0.01 | 0.02 | Olivine |
| Total | 100.00 | | | 100.00 | | | |
| Mg# | 90.32 | | | 90.24 | | | |

Avg. : average of normalized values, SD : standard deviation, RSD : relative standard deviation,

Rec. Value : recommendation value, ε : absolute error, ε R : relative error, - : undetected.

Fe₂O₃* : total iron as Fe₂O₃.

酸素イオンを 24 mol と仮定した場合の陽イオン合計 (mol) は, かんらん石が 18.01, 単射輝石が 16.10, ざくろ石が 16.09, 曹長石が 14.96, 正長石が 15.02 であり, いずれも化学量論値 (かんらん石 = 18, 輝石 = 16, ざくろ石 = 16, 斜長石 = 15, 正長石 = 15) とほぼ一致する (表 8). さらに, かんらん石の場合, Mg# (=100 Mg/(Fe + Mg)) 値によってその生成環境が議論されることが多く, Mg/Fe が重要視される. 平均規格化値と推奨値から算出した Mg# は, それぞれ 89.57, 90.24, と近い値であった (表 7). 以上のことより, 主成分元素 (> 0.5 wt.%) については, 今回の分析条件で確度の高い定量が可能と判断できる.

なお今回の検討において, かんらん石試料の Fe₂O₃* の絶対誤差と誤差率がやや大きい. 大場ほか (2011) は, 未知試料とスタンダード試料が同一の組成を持つ場合に, より高い確度の分析結果が得られることを指摘している. そこで, Inca にかんらん石試料のスペクトルと推奨値をスタンダード登録し, その上でかんらん石試料を 5 回分析し, 平均規格化値と推奨値の比較を行った. その結果, 全ての元素で絶対誤差が 0.1 wt.% 未満, 誤差率が 1% 未満となり, また平均規格化値から算出した化学量論係数は Si : M²⁺ = 1.01 : 1.99, Mg# は 90.32 で, 推奨値のそれらに近い値を示した (表 9). したがって大場ほか (2011) と同様に, 未知試料とスタンダード試料が同一組成である場合, 確度の高い定量結果が得られることが示された.

まとめ

名古屋大学博物館に設置されているSEM-EDXについて、無水珪酸塩鉱物の定量分析を試みた。分析値はプローブ電流値の変動とともに大きく変化するが、分析値の合計を100%に規格化することで、電流変化による分析値の変動を補正できることが示された。また、純金属標準試料を用いてプログラムの定量最適化をこまめに行うことにより、プローブ電流変化の影響をより軽減できることが示された。

元素濃度が既知のかんらん石、単射輝石、ざくろ石、曹長石、正長石について規格化値と各鉱物試料の推奨値との比較を行った。分析時にはデッドタイムを約30%に保つようにし、各鉱物の分析前にコバルト標準試料を用いて定量最適化を行った。その結果、全ての鉱物において各主要元素の分析精度は高く、また分析結果から計算された化学量論値は理想的化学量論値とよく一致した。したがって無水珪酸塩鉱物の定量分析にあたり、名古屋大学博物館のSEM-EDXの規格化値は十分に実用可能な精度・精度を有すると判断される。一方、規格化値が0.5 wt.%以下の元素は推奨値との誤差率が高く、また推奨値が0.5 wt.%以下の元素は検出できないことが多かった。このことは、今回の分析条件では濃度が0.5 wt.%以上の元素の定量は実用可能であるが、それより濃度が低い元素については精度の高い定量ができないことを示している。EDXの検出限界濃度は、電流値と測定時間の積の平方根に反比例し、電流値と測定時間を大きくすれば、検出限界濃度が下がる。また木村(1994)は、測定時間を長くすることによって、0.5 wt.%以下の微量成分をEDXでも安定的に測定できると報告している。微量成分元素の定量分析については、今後の課題である。

謝辞

本研究に際し、平成29年度名古屋大学博物館館長裁量経費を使用した。名古屋大学宇宙地球環境研究所の榎並正樹教授と、環境学研究科の瀬瀬結衣助教には、スタンダード試料を提供していただいた。名古屋大学全学技術センターの高木菜都子技術員には、スタンダード試料の鏡面研磨薄片を作成していただいた。株式会社日立ハイテクノロジーズの二村和孝氏とOxford Instruments株式会社の森田博文氏には、SEM-EDXの設定などについて、種々ご教示いただいた。名古屋大学博物館の苗村康輔特任助教と野崎ますみ研究員には、本研究全般にわたりご議論いただいた。以上の各位に心から感謝する次第である。

引用文献

- 川野良信・管野稔洋・三浦亜由美(2010) SEM-EDXによる珪酸塩鉱物の定量化学分析. *地球環境研究*, **12**, 99-107.
- 木村純一(1994) エネルギー分散型X線マイクロアナライザーによる火山ガラスの定量化学分析. *福島大学教育学部論集理科報告*, **54**号, 19-31.
- 小暮岳実・清水隆一・川野良信(2014) SEM-EDSによる火山ガラスの定量分析と問題点. *地球環境研究*, **16**, 9-19.
- 大場 司・林 信太郎・鈴木真悟・近藤 梓・葛巻貴大・緒方武幸(2011) 秋田大学における造岩鉱物科学組成分析: 教育文化学部SEM-EDXと工学資源学部WD-EPMAの定量分析値の整合性について. *秋田大学大学院工学資源学研究科研究報告*, **32**号, 1-6.
- オックスフォード・インストゥルメンツ株式会社編(2008) *Inca Energy取扱説明書*. 153p.
- 佐野貴司(2003) 走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型分析装置を用いた鉱物および珪酸塩ガラス中の元素の定量-. *富士常葉大学研究紀要*, **3**号, 251-270.
- Tsukada, K, Yamamoto, K, Onon, G, and Manchuk, N. (2017) Early Paleozoic subduction initiation volcanism of the Iwatsubodani Formation, Hida Gaien belt, Southwest Japan. *International Journal of Earth Sciences*, **106**, 1429-1451.