

## 標準試料の測定に基づく徳島大学 EDS における

### 珪酸塩鉱物化学組成データの補正

青矢睦月\*・小泉比架留\*\*

\*徳島大学大学院社会産業理工学研究部, 〒770-8506 徳島市南常三島町 2-1

E-mail: aoya@tokushima-u.ac.jp

\*\*徳島大学理工学部 〒770-8506 徳島市南常三島町 2-1

---

Correction for mineral chemistry of silicates obtained by EDS at  
Tokushima University based on measurements of standard minerals

Mutsuki AOYA\* and Hikaru KOIZUMI\*\*

\*Graduate School of Technology, Industrial and Social Sciences, Tokushima University, Tokushima, 770-8506, Japan

\*\*Faculty of Science and Technology, Tokushima University, Tokushima, 770-8506, Japan

#### Abstract

In order to obtain as closely accurate stoichiometry by EDS at Tokushima University (Hitachi SU3500 with EDAX Elements) as by WDS, we carried out EDS analyses for chemical composition of 10 standard minerals (albite, almandine, biotite, bustamite, diopside, jadeite, kaersutite, olivine, plagioclase An65 and sanidine), compared the measured values with their recommended values and then, determined correction factors for 9 major elements in silicate minerals. Linear regressions were adopted for 6 elements, Ca, Al, Mg, Ti, Mn and Fe, and proportional correction factors ranging from 0.9083 for Ca to 1.0574 for Mg were determined for each element. For Na and K quadratic approximations were adopted and yield 1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> order correction factors for each. For Si, due to the output style of the EDS data with the cation total normalized to 100%, uses of a common (average) correction factor for all silicate minerals are improper because of the relative over- or under-estimate of Si against the other combined elements that depends on mineral species. The correction factor for Si, therefore, is not fixed and is determined manually for each mineral specie so as to achieve its stoichiometric total cation number. It is confirmed that use of the above-mentioned correction factors improves stoichiometries for all the silicate minerals examined in this study. Total of 3 times of determinations for correction factors carried out over a period of about 6 months, during which the filament of the electron-gun was once broken and replaced to new one, suggest that errors in stoichiometry due to different aging conditions of the filament are negligible and the first set of correction factors determined on June 29<sup>th</sup> 2021 can be used semi-permanently.

**Key Words:** EDS at Tokushima University, silicate minerals, stoichiometry, correction factor

---

## 1. はじめに

鉱物化学組成分析に用いられる電子線微小分析装置 (EPMA = Electron Probe Micro Analyzer) には、波長分散型 (WDS = Wave-length Dispersive System) とエネルギー分散型 (EDS = Energy Dispersive System) の2種類があり、一般には、EDSの分析精度 (エネルギー分解能) はWDSに比べて約1桁劣るとされている (高橋, 2005 ; JEOL 日本電子株式会社, 2024). また, EDSによる測定法には, 分析の度ごとに標準試料と未知試料を測定する「スタンダード同時測定法」と標準試料を全く用いない「スタンダードレス法」の2通りがある. スタンダード同時測定法では, 一般的な造岩鉱物について, WDSに近い測定精度が得られている例もある (Nakamura, 1995; Wallis & Aoya, 2000; Aoya, 2001 など). 一方, スタンダードレス法では常に内蔵の標準スペクトルを参照するため, その測定精度は一般に同時測定法に比べてかなり劣ることが知られている (JEOL 日本電子株式会社, 2024).

2019年9月に徳島大学の総合科学部3号館1S04室 (電顕室) に設置されたSEM-EDS (以後, 徳大EDSと呼ぶ. 注: SEM = Scanning Electron Microscope) は, 日立社製のSEM「SU3500」にEDAX社製のEDS検出器「Element」を搭載したシステムで, EDSによる定量分析ではスタンダードレス法が採用されている. また, この徳大EDSではスペクトルの取り込みからデータ出力までのプロセスが全自動であるため, その中途に標準試料の測定を組み込むこと, すなわちスタンダード同時測定法を導入することは実質, 不可能である.

そこで本研究では, 徳大EDSで取得した鉱物化学組成のストイキオメトリーを改善し, WDSに近い分析精度を得るため, 出力された定量分析値に, 後から補正計算を施すことを試みる. 具体的には, ASTIMEX社製の標準試料鉱物セットMINM25-53 (図1; 計53試料搭載) から10種類の珪酸塩鉱物を選んで定量分析を行う. そして, 主要造岩鉱物の主成分9元素 (Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, Ti, Mn) について実測値と推奨値を比較し, 両者の差異に基づいて各元素に対する補正係数の導出を行う.

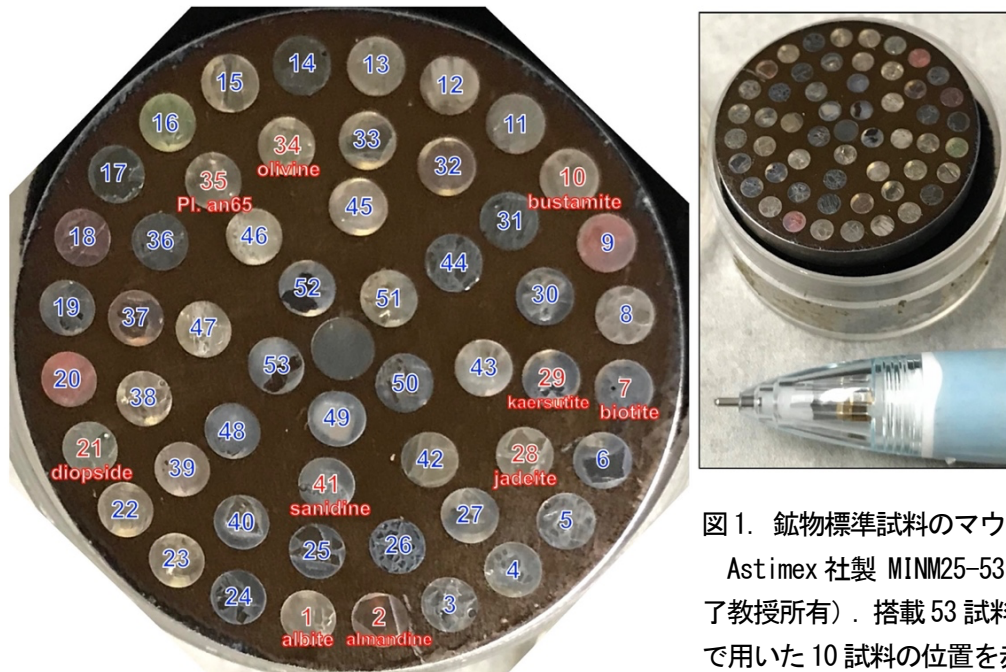


図1. 鉱物標準試料のマウント

Astimex社製 MINM25-53 #00-46 (安間了教授所有). 搭載53試料のうち本研究で用いた10試料の位置を赤で示した.

## 2. 過去の経緯: ダイヤモンド研磨と酸素除外の原則化

まず, 2019年12月の授業「地球科学実験1」で, 徳大EDSを用いて行ったガーネットを含む緑色片岩薄片 (GS コイズミ) に対する分析結果を吟味した. 定量分析値は, この薄片に含まれるガーネット, 曹長石 (albite), 緑れん石 (epidote) について得られていたが, 各鉱物の生データから計算したストイキオメトリ

一の陽イオン総数は以下の通りであった：(1) ガーネット (O=12 に規格化)：理想値 8 に対して 8.12-8.24 (分析数 n=3；図 2 の 1500 番研磨後)；(2) 曹長石 (O = 8 に規格化)：理想値 5 に対して 5.06-5.27 (分析数 n=6)；(3) 緑れん石 (O = 12.5 に規格化)：理想値 8 に対して 8.06-8.10 (分析数 n=4)。つまり、陽イオン総数には、いずれも理想値から 0.06~0.2 程度の大きなずれが生じていた。また、データ相互のばらつきも 0.04-0.2 程度とかなり大きい。

この薄片の表面状態は 1500 番研磨までの比較的粗い状態であったため、その後、同一試料の別薄片 (GS サクライ) にダイヤモンド研磨を施した上で、同様にガーネット、曹長石、緑れん石の定量分析を行うことによって、表面の平滑度による分析値向上を評価した (2021 年 3 月 25 日に実施)。一方、徳大 EDS では測定対象元素の総和が 100% (重量%) に規格化されるため、分析時に測定対象から酸素を除外しない場合は、定量データのリストには 30-40%もの酸素が含まれてくる。しかし、軽元素である酸素は本来、EPMA では正確に分析できないため、分析対象に酸素を含めると、100%への規格化の際、本来の測定対象である陽イオンの量比にまで誤差が波及するものと推測される。そこで、測定対象に酸素を含めた分析、除外した分析、という両者を実行し、結果として算出されるストイキオメトリー (陽イオンのモル比) を比較した。

ガーネットの例 (図 2) を見てみると、次のことがわかる：(1) ダイヤモンド研磨を施すことでデータ相互のばらつきが小さくなる；(2) さらに酸素を測定対象から除外することで、固定値であるべき陽イオン総数 (理想値 8)、Si (理想値 3)、Al (理想値 2)、及び Ca+Mg+Fe+Mn (理想値 3) が全てそれぞれの理想値に近づいている。すなわち、薄片にダイヤモンド研磨を施すことで繰り返し測定の精度が向上し、また測定対象から酸素を除外することでデータの確度が向上することが判明した。また曹長石と緑れん石でも同様のデータ改善が確認できた。そこで、以後の分析では「ダイヤモンド研磨」と「酸素の除外」を原則とした。

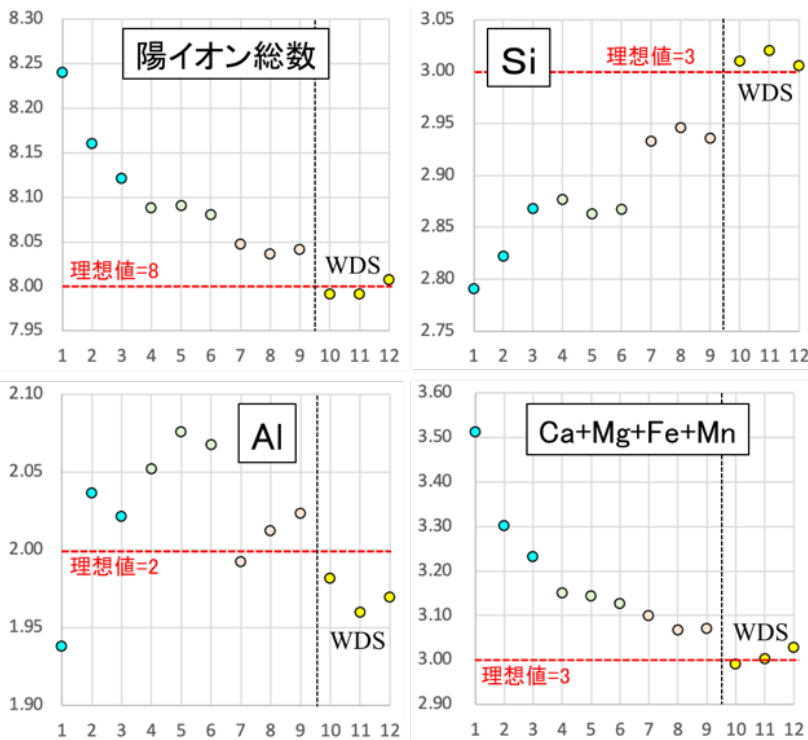


図 2. 徳大 EDS による緑色片岩中のガーネットの分析例 (1-9) 縦軸はストイキオメトリー表での数値. 10-12 は高越エクロジャイト (KT1B) の WDS データ.



### 3. 定量データの出力形式（酸素除外）

前述の通り、徳大 EDS では測定対象元素の重量の総和が必ず 100 %に規格化される。従って、酸素を測定対象から除外した場合、その他の陽イオンの総和が 100%となるようにデータが出力される（表 1）。本研究では、酸素除外時のデータ表を標準のデータ出力形式として使用する（表 3 など）。

Garnet			Albite			Epidote			Phengite		
GSサクライ210325			GSサクライ210325			GSサクライ210325			KT1B-210326		
wt.%	area2-3	area2-4	wt.%	area3-5	area3-6	wt.%	area4-7	area4-8	wt.%	area8-1	area8-2
O	36.6	除外	O	43.5	除外	O	41.2	除外	O	43.3	除外
Na			Na	11.8	15.9	Na			Na	0.7	1.0
Mg	1.3	1.9	Mg			Mg			Mg	2.8	4.3
Al	12.4	19.1	Al	11.9	20.4	Al	15.9	25.4	Al	15.6	25.7
Si	17.8	29.1	Si	32.6	63.3	Si	17.9	31.4	Si	24.4	44.9
K			K	0.0	0.1	K			K	9.6	17.8
Ca	10.0	15.8	Ca	0.2	0.3	Ca	19.2	33.1	Ca	0.1	0.2
Ti	0.1	0.2	Ti			Ti			Ti	0.3	0.3
Cr			Cr			Cr			Cr		
Mn	2.5	3.9	Mn			Mn			Mn	0.2	0.2
Fe	19.4	29.9	Fe			Fe	5.8	10.1	Fe	3.1	5.5
Ni			Ni			Ni			Ni		
Total	100	100	Total	100	100	Total	100	100	Total	100	100

表 1. 酸素 O 除外前（左列）と除外後（右列）の重量%組成データ出力形式の比較  
ガーネット (garnet) , 曹長石 (albite) , 緑れん石 (epidote) , 及び  
フェンジャイト (phengite) の例を示した。

### 4. 本研究で使用する標準試料鉱物（10 試料）

定量分析に使用する 10 試料について Astimex 社が示した鉱物化学組成の推奨値を表 2 上段に示す。この表は酸素を含めた形式となっている点に注意が必要である。また定量分析の際には、データの精度を確保するため、酸素だけでなく、(a) 表 2 上段での重量比が 0.4%に満たず、精度良く測れない微量元素；及び (b) 予備測定（2021 年 6 月 3 日実施）の結果、実測値が推奨値から大きく外れた准微量元素（Jadeite における Ca と Fe）も測定対象から除外した。なお、EDS 分析の検出限界の目安は 0.2%程度で 1%未満の元素の検出は難しいとされるが（JEOL 日本電子株式会社, 2024）, 本研究では Almandine (Mn 濃度 0.46% : 表 2) を Mn の検量線導出に用いるため、微量元素の上限値は便宜的にそれより小さな 0.4%とした。以下、個別の試料について簡単な説明を加える。図 4-8 の中で用いる鉱物名の略称は Whitney & Evans (2010) に従う。また、本章での重量%の記述は全て酸素を含む場合の値（表 2 上段）を用いている。

#### 4.1 Albite (略称 Ab, 化学式 : $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ )

ほぼ Na 端成分の斜長石 (plagioclase)。無水鉱物であり、ストイキオメトリーは O=8 に規格化する（表 2 下段）。10 試料中では Na が 8.60%と Jadeite の 10.54%に次いで高く、Na の補正において鍵となる鉱物である。K (0.18%) と Ca (0.09%) は微量元素として測定対象から除外した。

#### 4.2 Almandine (略称 Alm, 化学式 : $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ )

Fe に富むガーネット。Fe の席には Ca, Mg, Mn も固溶する。無水鉱物であり、ストイキオメトリーは O = 12 に規格化する（表 2 下段）。10 試料中では Fe が 18.09%と最も高く、Fe の補正において鍵となる鉱物である。Mn の 0.46%は Bustamite を除く全試料中で最高値であるため、Mn の補正のために強制的に測定した。除外対象の成分はない。

#### 4.3 Biotite (略称 Bt, 化学式 : $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_3(\text{AlSi})_4\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$ )

Si 席 (4 配位席) だけでなく、Mg, Fe 席 (6 配位席) にも Al が少量入る。含水鉱物であり、ストイキオメトリーは O=11 に規格化する（表 2 下段）。6 配位席の総数が固定値 3 となる。10 試料中では K が 8.23%と Sanidine の 10.05%に次いで高く、K の補正において鍵となる鉱物である。Ca (0.07%) と Mn (0.03%) は

微量元素として測定対象から除外した。なお、微量に含まれる Cl, F が検出される場合があるので測定対象元素から除外しておく。

#### 4.4 Bustamite (略称 Bst, 化学式: $(Ca, Mn)_2Si_2O_6$ )

相当量の Mn を固溶した珪灰石 (Wollastonite) 族鉱物 (準輝石)。Ca, Mn の席には Fe も固溶する。無水鉱物であり、ストイキオメトリーは O=6 に規格化する (表 2 下段)。10 試料中では Mn が 18.83% と最も高く、Mn の補正において鍵となる鉱物である。Na (0.04%), Mg (0.13%), Al (0.02%), K (0.05%) は微量元素として測定対象から除外した。

#### 4.5 Diopside (略称 Di, 化学式: $CaMgSi_2O_6$ )

ほぼ CaMg 端成分の単斜輝石 (clinopyroxene)。無水鉱物でありストイキオメトリーは O=6 に規格化する (表 2 下段)。10 試料中では Ca が 18.39% と最も高く、Ca の補正において鍵となる鉱物である。Al (0.05%), Ti (0.05%), Mn (0.04%), Fe (0.04%) は微量元素として測定対象から除外した。

#### 4.6 Jadeite (略称 Jd, 化学式: $NaAlSi_2O_6$ )

ほぼ NaAl 端成分の単斜輝石 (clinopyroxene)。和名はひすい輝石。無水鉱物でストイキオメトリーは O=6 に規格化する (表 2 下段)。10 試料中では Na が 10.54% と最も高く、Na の補正において鍵となる鉱物である。予備測定 (2021 年 6 月 3 日実施) において、酸素を除外した表における Ca の実測平均値 (n=5) が 0.9% と理想値の 2.94% から大きく外れた。また同表で Fe の実測平均値 (n=5) も 0.64% と理想値の 1.93% から大きく外れたことから、Ca と Fe は精度の確保できない准微量元素として測定対象から除外した。

std No.	1	2	7	10	21	28	29	34	35	41
wt. %	Albite	Almandine	Biotite	Bustamite	Diopside	Jadeite	Kaersutite	Olivine	Pl. An65	Sanidine
O	48.76	42.01	43.95	38.39	44.30	46.49	42.83	43.89	47.08	46.28
Na	8.60			0.04		10.54	1.81		3.23	2.23
Mg		6.45	11.77	0.13	11.23		7.57	30.42	0.08	
Al	10.34	11.67	8.01	0.02	0.05	11.74	6.54		15.10	9.93
Si	32.03	18.32	18.10	22.46	25.88	27.63	18.74	19.44	25.34	30.23
K	0.18		8.23	0.05			0.97		0.34	10.05
Ca	0.09	3.00	0.07	13.56	18.39	1.54	8.26		8.43	
Ti			1.06		0.05		3.02		0.04	
Cr										
Mn		0.46	0.03	18.83	0.04		0.14	0.08		
Fe		18.09	8.33	6.32	0.04	1.01	9.51	5.87	0.29	0.14
Ni								0.30		
Total	100.0	100.0	99.6	99.8	100.0	99.0	99.4	100.0	99.9	98.9
mol. ratio										
O	8	12	11	6	6	6	23	4	8	8
Si	2.99	2.98	2.81	2.00	2.00	2.03	5.98	1.01	2.46	2.99
Ti			0.10				0.57		0.00	
Al	1.01	1.98	1.30	0.00	0.00	0.90	2.17		1.52	1.02
Cr										
Fe2+		1.48	0.65	0.28	0.00	0.04	1.53	0.15	0.01	0.01
Mn		0.04	0.00	0.86	0.00		0.02	0.00		
Mg		1.21	2.11	0.01	1.00		2.79	1.82	0.01	
Ca	0.01	0.34	0.01	0.85	0.99	0.08	1.85		0.57	
Na	0.98			0.00		0.95	0.71		0.38	0.27
K	0.01		0.92	0.00			0.22		0.02	0.71
Ni								0.01		
total	5.00	8.03	7.90	4.00	4.00	3.99	15.83	2.99	4.98	5.00

表 2. 標準試料 10 試料の鉱物化学組成推奨値(上段)とストイキオメトリー (下段)

推奨値 (上段) は酸素 O を含めた形式となっている点に注意。

\* 緑のセル: 表中で重量比が 0.4wt% に満たない微量元素

\* 桃色セル: 予備測定で実測値が推奨値から大きく外れた准微量元素

#### 4.7 Kaersutite (略称 Krs, 化学式 : $\text{Ca}_2\text{Na}(\text{Mg, Fe})_4\text{TiSi}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ )

Ti に富む Ca 角閃石 (calcic amphibole). 含水鉱物であり, ストイキオメトリーは  $\text{O}=23$  に規格化する (表 2 下段). 10 試料中では Ti が 3.02% と最も高く, Ti の補正において鍵となる鉱物である. Mn (0.14%) は微量元素として測定対象から除外した.

#### 4.8 Olivine (略称 Ol, 化学式 : $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$ )

かんらん岩の主要構成鉱物. 和名はかんらん石. 無水鉱物であり, ストイキオメトリーは  $\text{O}=4$  に規格化する (表 2 下段). 10 試料中では Mg が 30.42% と最も高く, Mg の補正において鍵となる鉱物である. Mn (0.08%), Ni (0.30%) は微量元素として測定対象から除外した.

#### 4.9 Plagioclase An65 (略称 An65, $(\text{CaAl})(\text{NaSi})\text{AlSi}_2\text{O}_8$ )

灰長石 (anorthite=An) 成分を 60mol% 程度含む斜長石. 無水鉱物であり, ストイキオメトリーは  $\text{O}=8$  に規格化する (表 2 下段). Al+Si が固定値 4 となる. 10 試料中では Al が 15.10% と最も高く, Al の補正において鍵となる鉱物である. Mg (0.08%), K (0.34%), Ti (0.04%), Fe (0.29%) は微量元素として測定対象から除外した.

#### 4.10 Sanidine (略称 Sa, 化学式 : $(\text{K, Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ )

30mol% 程度の曹長石 (albite) を固溶したカリ長石. 無水鉱物であり, ストイキオメトリーは  $\text{O}=8$  に規格化する (表 2 下段). Al+Si が固定値 4 となる. 10 試料中では K が 10.05% と最も高く, K の補正において鍵となる鉱物である. Fe (0.14%) は微量元素として測定対象から除外した. なお, リスト外の Ba を 0.98% 含むので同様に測定対象元素から除外しておく.

### 5. 標準試料推奨値 (wt. %) の規格化

表 2 上段から酸素, 及び前節で述べた測定対象外の元素を除外し, 測定対象元素 (陽イオン) の総和が 100wt. % となるように規格化した標準試料鉱物の化学組成を表 3 の中段に示す. この表 3 の中段に示された数値群が, 定量分析から得られる実測値と直接比較すべき推奨値となる.

### 6. 各標準試料における測定箇所を選定

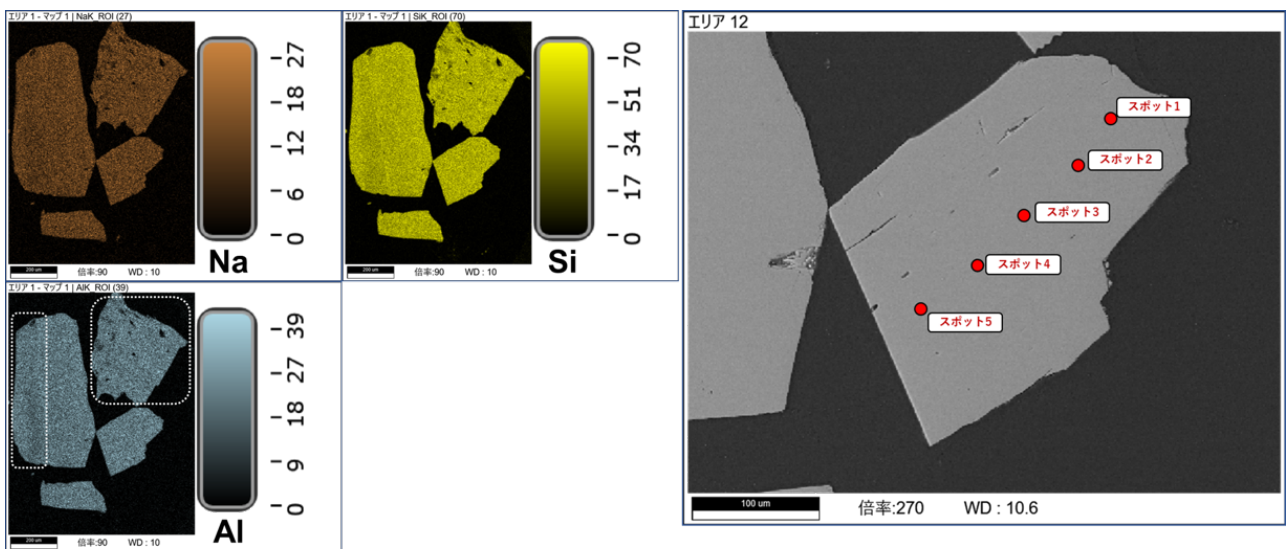
定量分析に先立ち, 各鉱物に測定対象として不適切な不均質領域がないかどうかを確認するため, 全 10 試料についての元素マッピングを行った. マッピングの結果認識された不均質部を図 3(a)-(j) の左側に白枠, または白矢印で示す.

### 7. 定量分析

各標準試料について, 図 3 左側に示した不均質箇所を除いた均質領域内でそれぞれ 5 点ずつの定量分析を行った. 各測定点は BSE 像で見て, 割れ目や起伏のない平坦部分から選択した (図 3a-j 右側). 測定条件はフォーカス位置を 10mm とし, 加速電圧は 15kV, ライブタイムは 20 秒に設定した. 得られた 5 つの定量分析データの平均値を計算し, これを各試料を代表する「実測値」として後の議論で用いた. 各鉱物試料の実測値 (2021 年 6 月 29 日測定) は表 3 の上段に示した.

↓実測値	Albite	Almandine	Biotite	Bustamite	Diopside	Jadeite	Kaersutite	Olivine	Pl. An65	Sanidine		
O (除外)	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***		
Na	15.08					19.68	3.86		6.88	5.12		
Mg		10.49	19.52		19.11		13.22	51.71				
Al	20.87	20.72	15.47			25.25	12.77		28.23	18.73		
Si	64.05	31.35	32.78	35.58	44.30	55.07	32.18	37.51	46.34	55.99		
K			14.53				1.38			20.16		
Ca		5.42		23.97	36.59		15.76		18.54			
Ti			1.58				5.70					
Mn		0.96		30.49								
Fe		31.08	16.12	9.96			15.14	10.79				
Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0		
↓推奨値												
O (除外)	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***		
Na (recom)	16.87					21.12	3.21		6.20	4.25		
Mg (recom)		11.12	21.21		20.23		13.42	54.59				
Al (recom)	20.29	20.12	14.43			23.52	11.59		28.98	18.94		
Si (recom)	62.84	31.59	32.61	36.72	46.63	55.36	33.21	34.88	48.64	57.65		
K (recom)			14.83				1.72			19.16		
Ca (recom)		5.17		22.17	33.14		14.64		16.18			
Ti (recom)			1.91				5.35					
Mn (recom)		0.79		30.78								
Fe (recom)		31.20	15.01	10.33			16.86	10.53				
Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0		
補正係数	↓補正值	0.922	1.006	0.999	1.020	1.053	1.034	1.034	0.934	1.078	1.054	
X^2	X^1	O (除外)	***	***	***	***	***	***	***	***	***	
0.0125	0.8572	Na (corr)	15.77				21.71	3.50		6.49	4.71	
0	1.0574	Mg (corr)		11.09	20.64			13.98	54.67			
0	0.9757	Al (corr)	20.36	20.21	15.10		24.63	12.46		27.55	18.27	
0	1.0108	Si (corr)	59.05	31.53	32.74	36.29	46.65	56.95	33.27	35.03	49.95	
-0.0128	1.2085	K (corr)			14.86			1.64			19.16	
0	0.9083	Ca (corr)		4.92		21.77	33.24		14.31		16.84	
0	0.9588	Ti (corr)			1.51			5.46				
0	1.0094	Mn (corr)		0.97		30.78						
0	1.0076	Fe (corr)		31.31	16.25	10.03		15.25	10.87			
Total			95.2	100.0	101.1	98.9	100.1	103.3	99.9	100.6	100.8	101.2

表3. 酸素Oを除外して規格化した推奨値（中段），実測値（上段），及び補正值（下段）  
 2021年6/29の第1回測定による。補正係数は下段左側に示した。Siの標準補正係数は1.0108だが（図8左），下段の表に示したSi値は，Siの個別補正係数（下段上端）を用いて計算してある。



↑図3(a). Albite

図3(a-j). 標準試料鉱物の元素マップ（左），及び分析点を示したBSE像（右）  
 各試料の不均質箇所を元素マップ内に白枠，白矢印で示す。

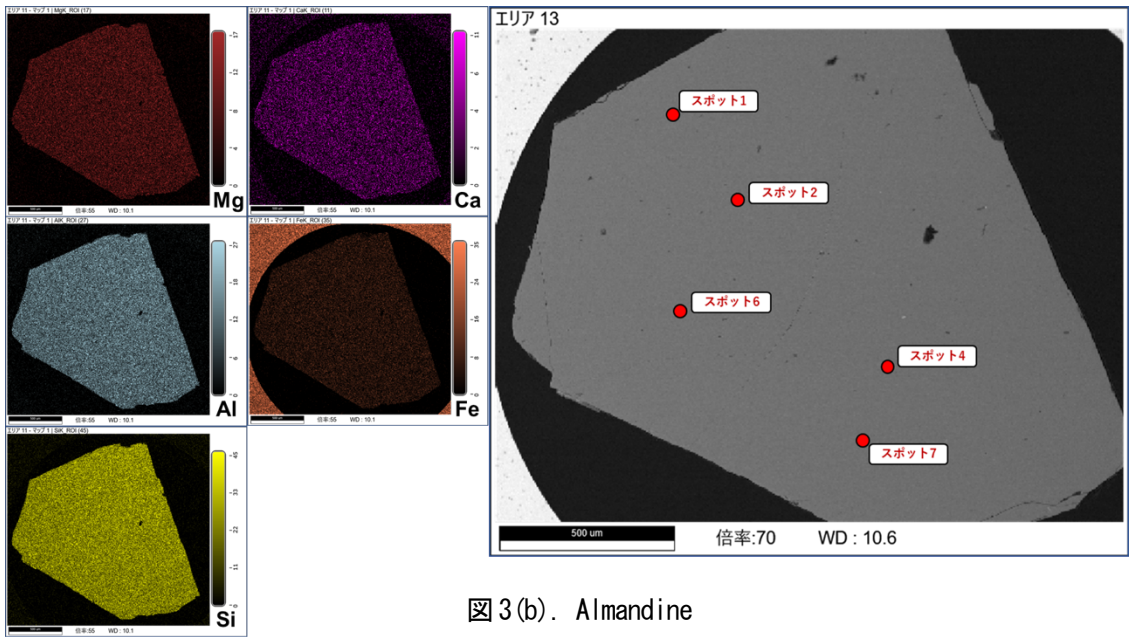


図 3(b). Almandine

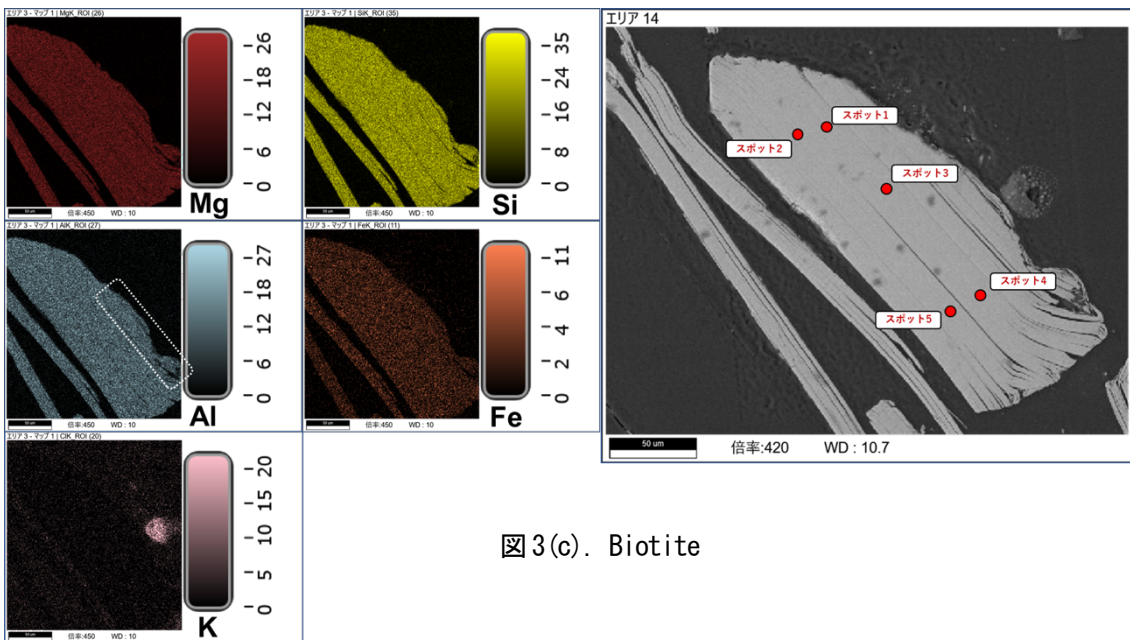


図 3(c). Biotite

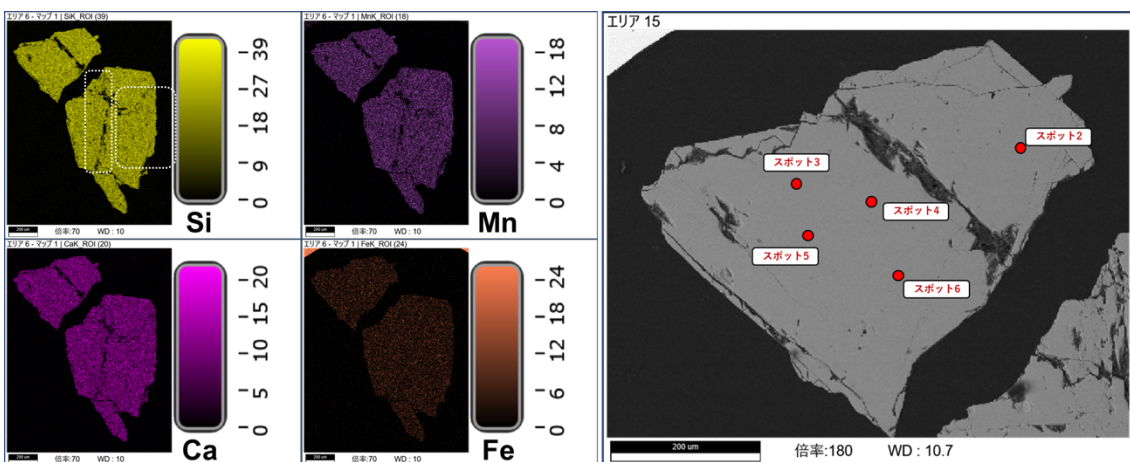


図 3(d). Bustamite



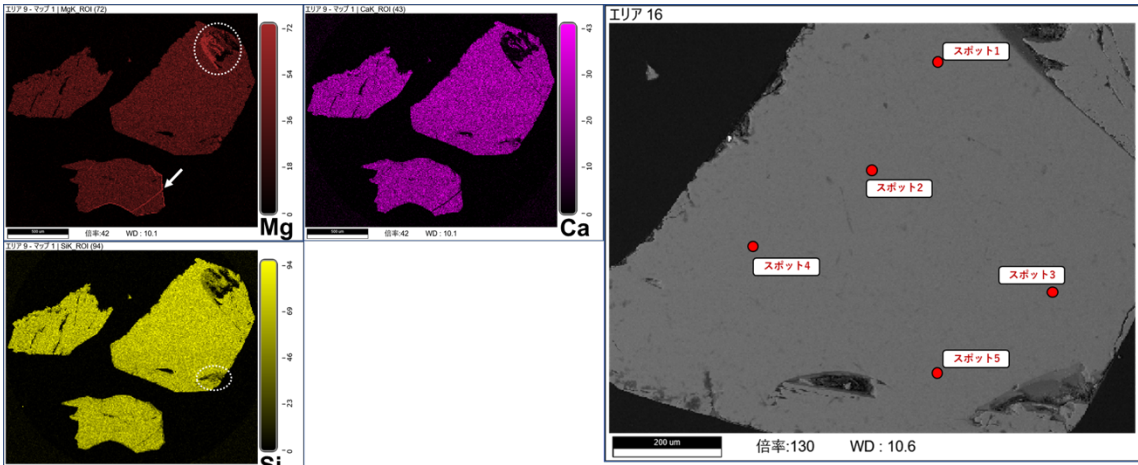


図 3(e). Diopside

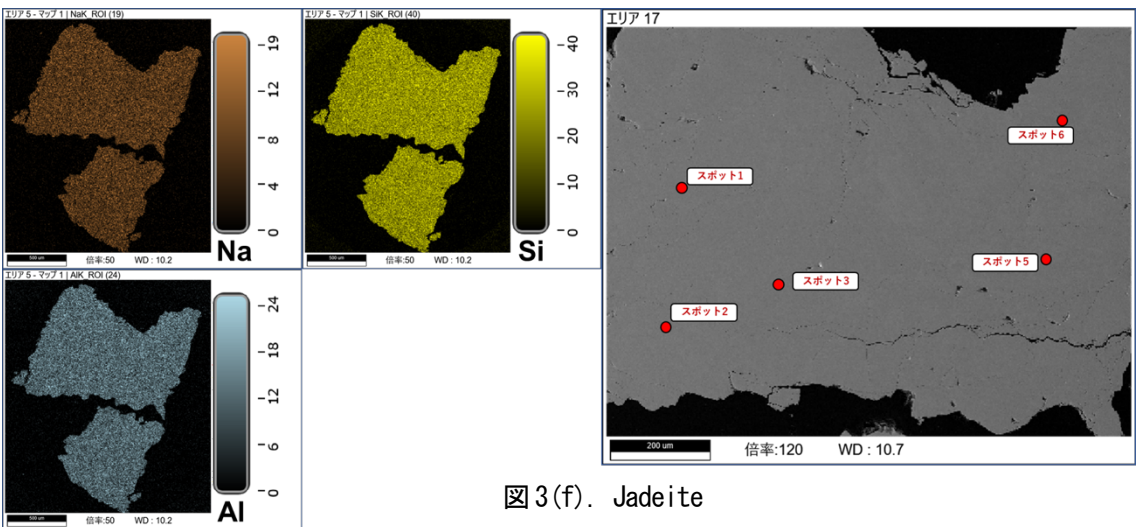


図 3(f). Jadeite

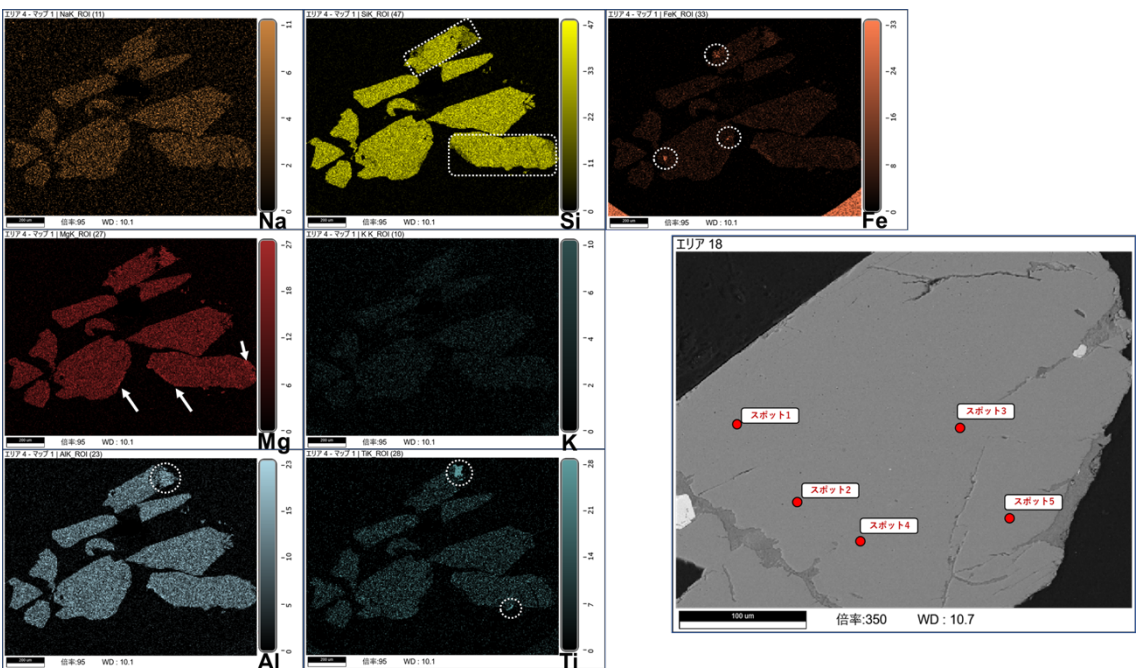


図 3(g). Kaersutite

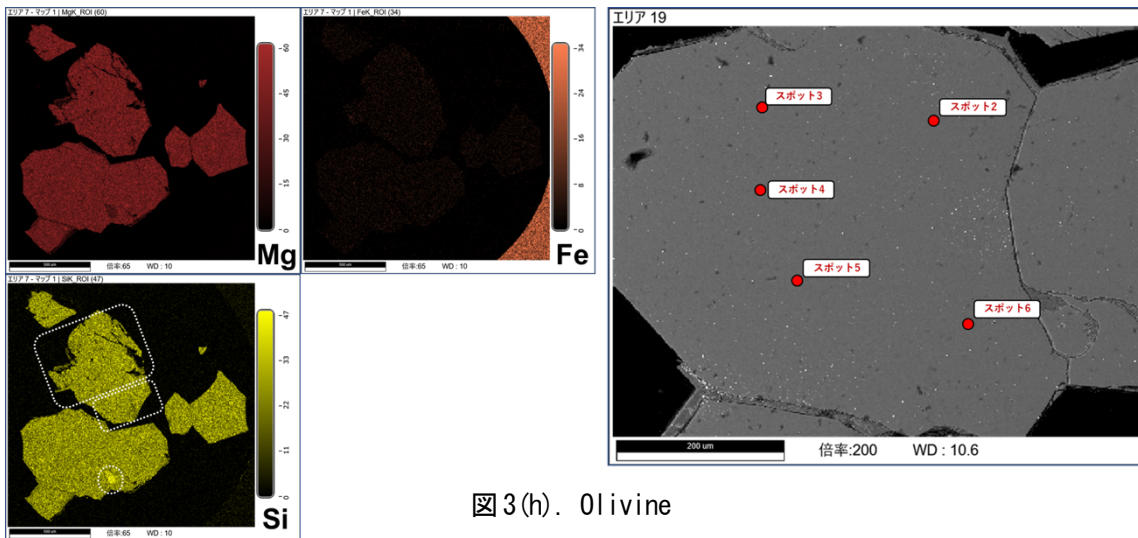


図 3(h). Olivine

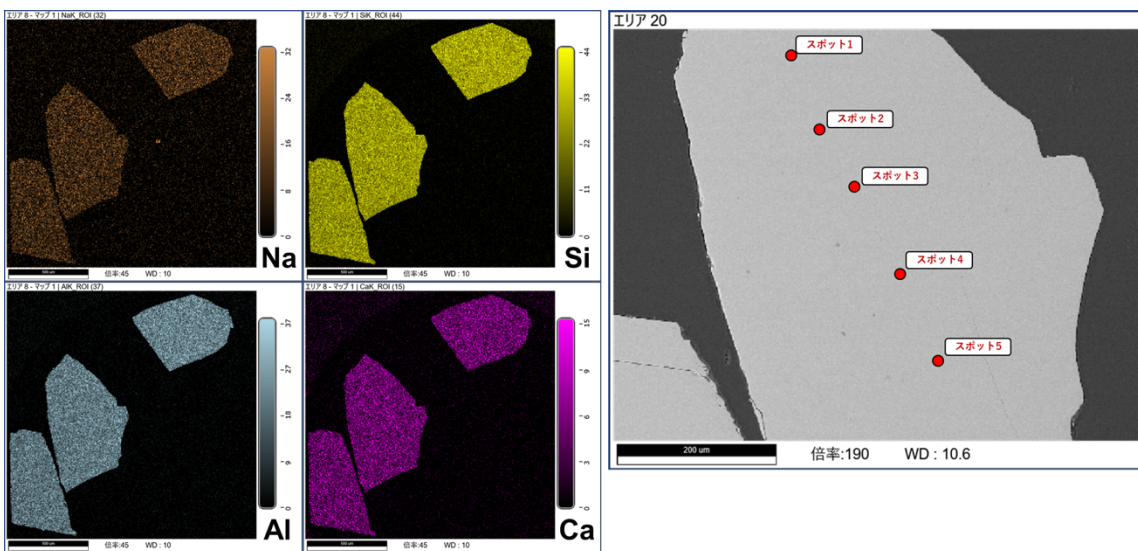


図 3(i). Plagioclase An65

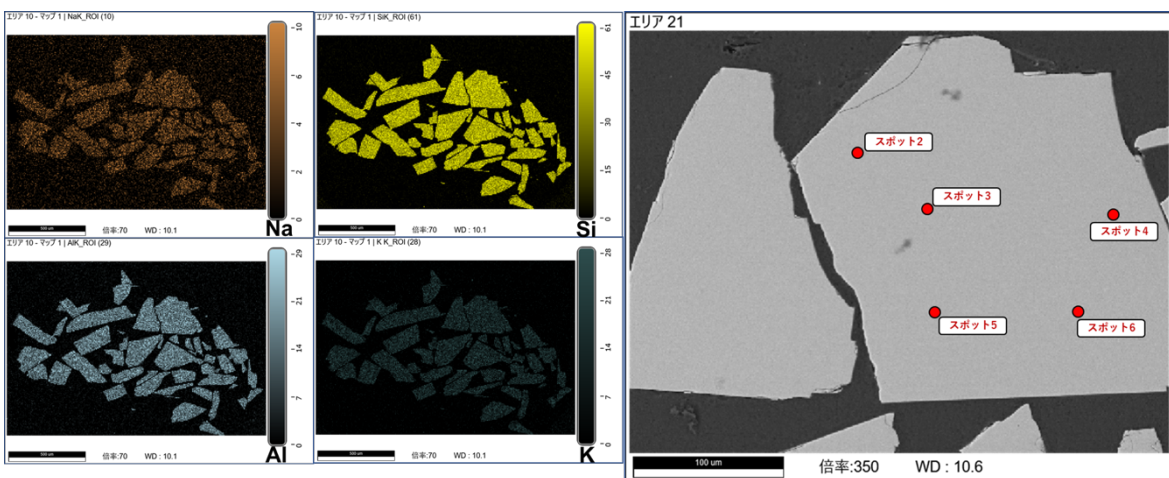


図 3(j). Sanidine

## 8. 検量線と補正係数の導出

本研究で補正対象とする9元素 (Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, Ti, Mn) のそれぞれについて、標準試料10試料から得られた「実測値」(表3上段)を横軸Xに、また「推奨値」(表3中段)を縦軸Yに取った散布図を作成し、実測値の推奨値からのずれを吟味した(図4-8)。これらの図では、実測値と推奨値が一致する場合には $Y=X$ の直線上にデータがプロットされる。すなわち、データが $Y=X$ の左方にプロットされると実測値が推奨値よりも小さい「過小評価」、また右方にプロットされると実測値が推奨値よりも大きい「過大評価」と判断できる。また9元素の図、それぞれについて、原点(0,0)を通り、プロットされたデータ群に最もフィットする直線(回帰直線)を最小二乗法により導出した。求められた直線の式、及び回帰直線の決定係数 $R^2$ はそれぞれのグラフ内に示した。

### 8.1 実測値が系統的に過大評価となる元素 (Ca, Al : 図4)

Ca(図4左)は全5試料において実測値の方が推奨値よりも大きく、徳大EDSによる分析値が系統的に過大評価となっていることが判明した。また回帰直線の決定係数は0.9996と1に近いことから、この直線はデータ群によくフィットしている。そこで、得られた回帰直線 $Y=0.9083X$ を検量線とみなし、実測値にかけ算すべき補正係数として0.9083を採用する。

Al(図4右)では7試料中2試料(P1.An65とsanidine)で実測値が推奨値よりもやや小さくなっているが、その他の5試料では実測値が推奨値よりも大きく出しており、全体としては過大評価とみなせる。回帰直線の決定係数は0.9983で、Caに比べるとやや1からの隔たりが大きいが、得られた補正係数0.9757(データを97.57%まで減じることを意味する)はそれほど極端な補正ではない。過小評価の2鉱物(P1.An65とsanidine)へのデータ悪化影響は小さく、その他の鉱物のデータの改善が期待できることから、0.9757をそのまま補正係数として採用する。

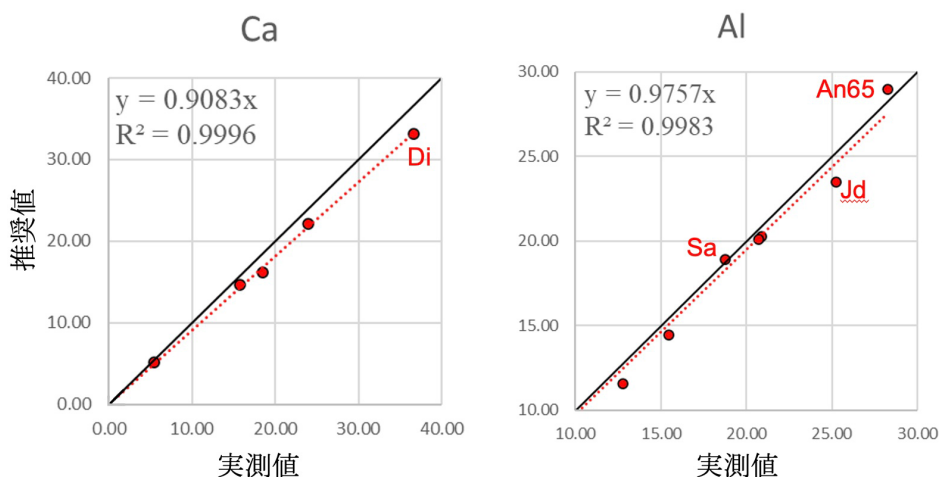


図4. 実測値が系統的に過大評価となる元素(Ca, Al)

### 8.2 実測値が系統的に過小評価となる元素 (Mg : 図5)

Mg(図5左)は全5試料において実測値の方が推奨値よりも小さく、徳大EDSによる分析値は系統的に過小評価となっていることが判明した。また、回帰直線の決定係数は0.9998と1に近いことから、この直線はデータ群によくフィットしている。ゆえに、得られた回帰直線 $Y=1.0574X$ を検量線とみなし、1.0574を補正係数として採用する。

なお、Mgについては、後に述べるSi個別補正との比較のため、補正後の散布図も示した(図5右)。共通の補正係数(1.0574)を全鉱物の実測値に乘じる「標準補正」の場合、補正後の回帰曲線は厳密に $Y=X$ となるが(図5右)、その決定係数 $R^2$ (データのばらつき)は補正の前後で全く同じ値(0.9998)を取り、変化しない。

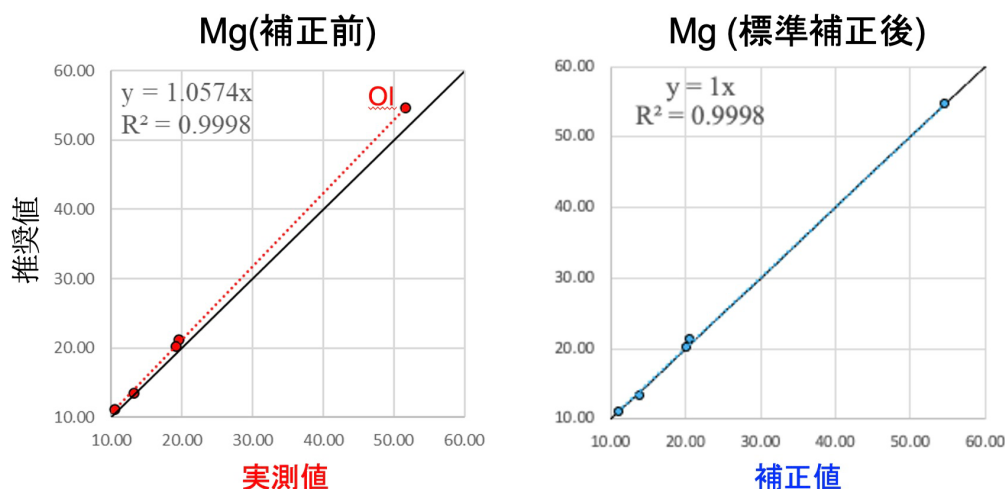


図5. 実測値が系統的に過小評価となる元素 (Mg)

後に述べる Si 個別補正との比較のため、補正前の散布図 (左) に加えて補正後の散布図 (右) も示した。共通の補正係数 (1.0574) を全鉍物の実測値に乘じる「標準補正」の場合、補正後の回帰直線は厳密に  $Y=X$  となるが (右)、その決定係数  $R^2$  (データのばらつき) は補正の前後で全く同じ値 (0.9998) を取り、変化しない。

### 8.3 系統的なずれが認められない元素 (Ti, Mn, Fe : 図6, 図8)

Ti (図6左) の測定鉍物は2試料のみだが、表3で推奨値が5.35%と高い kaersutite では実測値が過大評価となり、また1.91%と低い biotite では実測値は逆に過小評価となった。また曲線での近似を行うには、参照データ数2というのは統計的に十分な数ではない。そこで、今回得られた回帰直線  $Y=0.9588X$  の係数0.9588をそのまま補正係数として採用するが、この補正はTiを比較的多く含む鉍物でのみ機能し、Ti量が少ない鉍物の測定の際には機能しない可能性が高い点に留意すべきである。

Mn (図6中央) の測定鉍物も2試料 (almandine, bustamite) のみだが、こちらは回帰直線の決定係数が1であるため、得られた補正係数1.0094をそのまま採用する。

Fe (図6右) の測定鉍物は5試料で、表3で推奨値が31.20%と最も高い almandine、及び推奨値が10%強と低い2試料 (bustamite, olivine)、計3試料はほぼ得られた回帰直線上にのる。一方、推奨値が16%前後の biotite は過大評価、kaerusutite は過小評価となったが、5試料全体として回帰直線はまずまずよくフィットしているとみなし、得られた補正係数1.0076をそのまま採用する。

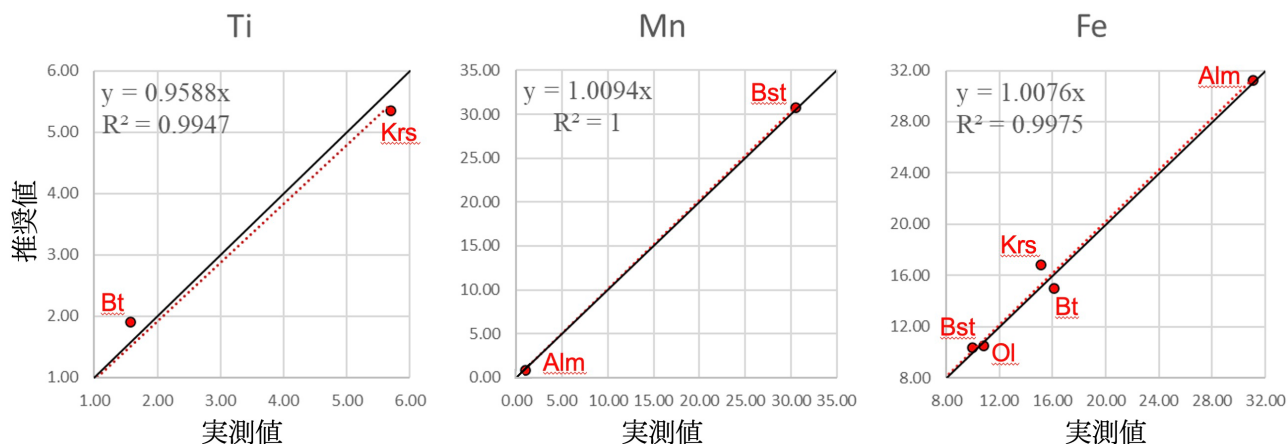


図6. 系統的なずれが認められない元素(Ti, Mn, Fe)

#### 8.4 二次関数による回帰曲線の導入 (Na, K : 図7)

Na (図7左) の測定鉱物は5 試料だが, 表3で推奨値が3.21~6.20%と低い3 試料(kaersutite, sanidine, plagioclase An65) は実測値が全て過大評価であるのに対し, 推奨値が16.87%, 21.12%と有意に高い albite, jadeite ではともに過小評価となった. このように含有量によって過小と過大が分かれる元素については曲線による近似が有効であることから, Naについては2次曲線による近似を試みた. 得られた回帰曲線  $Y=0.0125X^2+0.8572X$  は, 直線近似 ( $Y=1.0622X$ ) の場合に比べ, 明らかに低含有量3 鉱物のデータによくフィットしている (図7左下). また決定係数  $R^2$  は直線近似の場合に0.9947 (図7左上), 二次曲線でも0.9947 (図7左下) と同じ値となるため, 少なくとも二次曲線近似によって悪化はしない. そこで, Naの検量線として上記の二次曲線を採用し,  $X^2$ の補正係数  $a=0.0125$ ,  $X$ の補正係数  $b=0.8572$ を採用する.

K (図7右) の測定試料は3 試料だが, 表3で推奨値が最小 (1.72%) の kaersutite は過小評価, 中間 (14.83%) の biotite もやや過小評価, そして最大 (19.16%) の sanidine では過大評価に転じている. つまり, Naと同様, 含有量によって過小と過大が分かれることから2次曲線による近似を試みた (図7右下). 得られた回帰曲線  $Y=-0.0128X^2+1.2085X$  は, 直線近似 ( $Y=0.9753X$ ) の場合に比べ, 明らかに低含有量2 鉱物のデータによくフィットしている (図7右下). また決定係数  $R^2$  は直線近似の場合に0.9986であったのに対し (図7右上), 二次曲線では1 (図7右下) となり, 明らかな改善を示している. そこで, Kの検量線として上記の二次曲線を採用し,  $X^2$ の補正係数  $a=-0.0128$ ,  $X$ の補正係数  $b=1.2085$ を採用する.

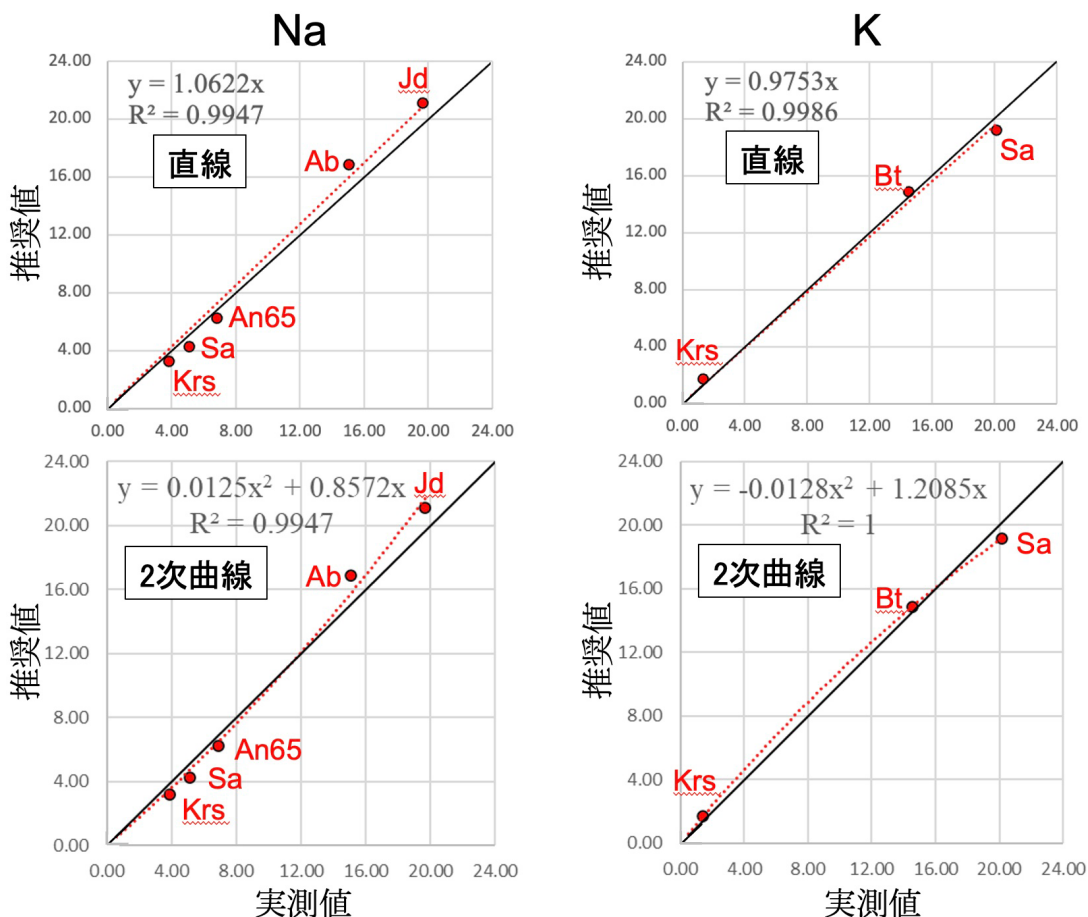


図7. 二次関数による回帰曲線を導入した元素 (Na, K)

## 8.5 Si の補正係数の取り扱い

本研究で使用した標準試料鉱物は全て珪酸塩鉱物であるため、Si は測定した 10 試料の全てに含まれる。また徳大 EDS では測定した元素の総量を必ず 100%へと規格化することから、例えば、Si 以外の元素が過大評価であれば Si は相対的に過小評価になり、また、Si 以外の元素が過小評価であれば、Si は相対的に過大評価になる。つまり、Si は Si 以外の測定元素の組み合わせに依存して過小評価となったり過大評価となったりすると推測される。Si の散布図 (図 8 左) を見ると、2 試料 (albite, olivine) は明らかに過大評価、5 試料 (sanidine, plagioclase An65, diopside, bustamite, kaersutite) は明らかに過小評価であり、残りの 3 試料 (almandine, biotite, jadeite) では推奨値と実測値がほぼ一致している。また、含有量が低い試料から高い試料へ向かって、評価が過大から過小 (あるいは過小から過大) へと変化する傾向は認められない。この測定結果は、Si の推奨値からのずれが主に Si 以外の元素の組み合わせ、すなわち、鉱物固有の化学式に依存していることを支持している。鉱物は一般に多様な化学式を持つため、Si の過大・過小の度合いを規定する単一の指標を作ることは困難である。そこで、本研究では、各鉱物のストイキオメトリーにおける陽イオン総数が推奨値 (未知試料の場合は理想値) と一致するよう、鉱物ごとに個別に Si の補正係数を設定する方法を試みた。

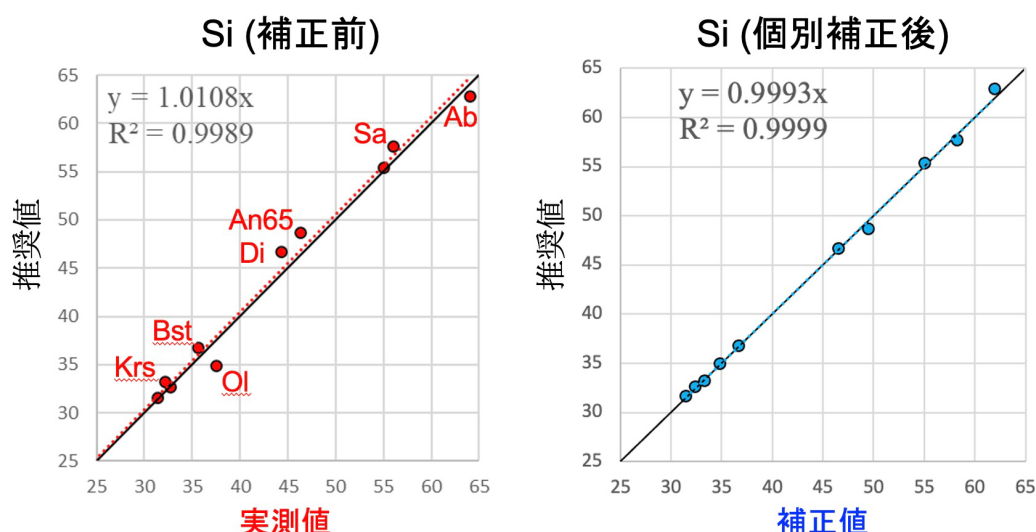


図 8. Si についての補正前 (左) , 及び個別補正後の散布図 (右)  
補正後の図 (右) は陽イオン総数 (表 3 下段) を 100%に規格化した上で作成した。

Si 個別補正の実行例として、Albite の場合を図 9 に示した。図 9 の左表は測定した 5 点 (図 3a) の実測値のリスト、また右表は「補正前 (実測値の平均)」、 「標準補正後」、 「Si 個別補正後」、 及び「推奨値」のデータを比較のために並べたものである。右表の上端部には Albite について、実測値に乗ずるべき Si の個別補正係数として 0.9220 が入力されているが、これはストイキオメトリーにおける陽イオン総数が推奨値 (4.990) と一致するよう、手動で少しずつ入力値を変化させ、試行錯誤によって決定したものである。全ての鉱物について、同様に手動で Si の個別補正係数を決定した (表 3 下段, 最上部)。この Si 個別補正を施した後の Si の「補正值」を横軸、「推奨値」を縦軸に取った散布図は図 8 右のようになる。回帰直線はほぼ  $Y=X$  ( $Y=0.9993X$ ) で、その決定係数は 0.9999 となり、明らかに補正前の値 0.9989 (図 8 左) よりも改善していることがわかる。

なお、未知試料の分析では、ストイキオメトリーにおける固定値が設定できない鉱物 (例: 角閃石) を測定した場合に、上記のような Si 補正係数の個別設定が実質不可能である。そういった場合には図 8 左で Si について求められた標準的な補正係数 1.0108 を用いた標準補正を行うようにする。

↓Siの個別(Ab用)補正係数(手動)

std No.	1	除外対象					average	σ	補正前 average	標準補正	Si個別	推奨値	補正係数	
wt.%	Albite	area12	area12	area12	area12	area12							X^2	X^1
O (除外)	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	0.0125	0.8572
Na	16.87	15.04	14.94	14.95	15.34	15.12	15.08	0.15	15.08	15.77	15.77	16.87	0	1.0574
Mg													0	0.9757
Al	20.29	20.97	20.92	20.93	20.80	20.73	20.87	0.09	20.87	20.36	20.36	20.29	0	1.0108
Si	62.84	63.99	64.14	64.11	63.86	64.15	64.05	0.11	64.05	64.74	59.05	62.84	-0.0128	1.2085
K													0	0.9083
Ca													0	0.9588
Ti													0	1.0094
Mn													0	1.0076
Fe													0	0.0000
Total	100	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0		100.0	100.9	95.2	100.0		
*all component listed														
mol. ratio								補正前	標準補正	Si個別	推奨値			
O	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
Si	3.00	3.01	3.02	3.02	3.01	3.02	3.02	3.02	3.02	3.03	2.96	3.00		
Ti														
Al	1.01	1.03	1.02	1.03	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	0.99	1.06	1.01		
Fe3+														
Mn														
Mg														
Ca														
Na	0.98	0.87	0.86	0.86	0.88	0.87	0.87	0.87	0.87	0.90	0.97	0.98		
K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
total	4.99	4.91	4.90	4.90	4.92	4.91	4.91		4.906	4.924	4.990	4.990		

標準補正 (×1.0108)

ストイキオメリー表

ストイキオメリーにおける陽イオン総数が推奨値4.990と一致するように手で設定する

図9. Si 個別補正の実行例(Albite の場合)を示したデータ表

左の表は5点の実測値のリスト. 右の表には左から順に「補正前(実測値の平均)」、  
「標準補正後」、 「Si 個別補正後」、 及び「推奨値」のデータを比較のために並べてある。

## 9. 補正計算の方法

本研究でここまで求めた補正係数、及び補正後の化学組成データは表3に示してある。補正は以下のように行った。

(1) Al, Fe, Ca, Mg, Ti, Mnについては比例関数での補正なので、ここまで得られた一次の補正係数を実測値に直接かけ算することで補正値を得る。

(2) Na, Kについては二次曲線での補正となるので、実測値をXとし、それぞれの補正係数a, bを $Y=aX^2+bX$ に用いることで補正値Yを得る。

(3) Siについては、ストイキオメリーにおける補正後の陽イオン総数が推奨値と一致するように鉱物ごとに手で補正係数を設定し、これを実測値にかけ算して「個別補正値」を得る(表3)。

以後の比較検討のため、単純にSiに標準補正係数1.0108(図8左)をかけ算したSiの「標準補正値」も本研究では別途計算しておく(図9)。

なお、各鉱物における補正後の成分の総和(wt.%)は必ずしも100%にならない点に注意しておく(表3下段)。図8右に示したSi個別補正後の散布図は、これらの総和(wt.%)を100%に規格化した上で作成してある。ストイキオメリーは元素相互の重量比のみから決まるので、この操作はストイキオメリーには一切影響しない。

## 10. 補正の効果の検討

以下では「実測値」「標準補正値」「Si 個別補正値」及び「推奨値」に対して計算される各鉱物のストイキオメリーを吟味し、補正の効果を検討する。鉱物化学組成の元データとストイキオメリーは、標準試料について表4に、また未知試料について表5にそれぞれ示した。

長石族 (図10a)												
Albite				Plagioclase An65				Sanidine				
1.09220				1.0780				1.0540				
wt.%	補正前	標準補正	Si個別	推奨値	補正前	標準補正	Si個別	推奨値	補正前	標準補正	Si個別	推奨値
O (除外)	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***
Na	15.08	15.77	15.77	16.87	6.88	6.49	6.49	6.20	5.12	4.71	4.71	4.25
Mg												
Al	20.87	20.36	20.36	20.29	28.23	27.55	27.55	28.98	18.73	18.27	18.27	18.94
Si	64.05	64.74	59.05	62.84	46.34	46.84	49.95	48.64	55.99	56.60	59.02	57.65
K									20.16	19.16	19.16	19.16
Ca					18.54	16.84	16.84	16.18				
Ti												
Mn												
Fe												
Total	100.0	100.9	95.2	100.0	100.0	97.7	100.8	100.0	100.0	98.7	101.2	100.0
mol. ratio												
O	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
Si	3.02	3.03	2.96	3.00	2.41	2.46	2.52	2.47	2.95	2.99	3.02	2.99
Ti												
Al	1.02	0.99	1.06	1.01	1.53	1.50	1.45	1.53	1.03	1.00	0.97	1.02
Fe2+												
Mn												
Mg												
Ca					0.68	0.62	0.60	0.58				
Na	0.87	0.90	0.97	0.98	0.44	0.42	0.40	0.38	0.33	0.30	0.29	0.27
K									0.76	0.73	0.70	0.71
total	4.906	4.924	4.990	4.990	5.047	4.998	4.959	4.959	5.078	5.024	4.993	4.993
Ca+Na+K	0.87	0.90	0.97	0.98	1.11	1.04	0.99	0.96	1.09	1.03	1.00	0.98
Si+Al	4.04	4.02	4.02	4.01	3.93	3.96	3.96	4.00	3.98	3.99	3.99	4.01

表 4.

標準試料の鉱物化学組成表

実測値 (補正前), 標準補正值, Si 個別補正值, 及び推奨値の重量%組成表 (上段) とストイキオメトリ (下段) を全 10 鉱物について示した.

輝石・準輝石族 (図10b)												
Bustamite				Diopside				Jadeite				
1.0200				1.0530				1.0340				
wt.%	補正前	標準補正	Si個別	推奨値	補正前	標準補正	補正後	推奨値	補正前	標準補正	Si個別	推奨値
O (除外)	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***
Na												
Mg					19.11	20.20	20.20	20.23	19.68	21.71	21.71	21.12
Al									25.25	24.63	24.63	23.52
Si	35.58	35.97	36.29	36.72	44.30	44.78	46.65	46.63	55.07	55.67	56.95	55.36
K												
Ca	23.97	21.77	21.77	22.17	36.59	33.24	33.24	33.14				
Ti												
Mn	30.49	30.78	30.78	30.78								
Fe	9.96	10.03	10.03	10.33								
Total	100.0	98.5	98.9	100.0	100.0	98.2	100.1	100.0	100.0	102.0	103.3	100.0
mol. ratio												
O	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Si	1.97	2.00	2.00	2.00	1.95	1.97	2.00	2.00	2.04	2.05	2.06	2.07
Ti												
Al									0.98	0.94	0.93	0.92
Fe2+	0.28	0.28	0.28	0.28								
Mn	0.86	0.87	0.87	0.86								
Mg					0.97	1.03	1.00	1.00				
Ca	0.93	0.85	0.84	0.85	1.13	1.03	1.00	1.00				
Na									0.89	0.98	0.96	0.97
K												
total	4.033	4.001	3.995	3.995	4.050	4.027	4.000	4.000	3.914	3.968	3.953	3.953

ガーネット族 (図10c)				雲母族 (図10c)				角閃石族 (図10c)				かんらん石族 (図10c)					
Almandine				Biotite				Kaersutite				Olivine					
1.0060				0.9990				1.0340				0.9340					
wt.%	補正前	標準補正	Si個別	推奨値	補正前	標準補正	Si個別	推奨値	補正前	標準補正	Si個別	推奨値	補正前	標準補正	Si個別	推奨値	
O (除外)	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	
Na																	
Mg	10.49	11.09	11.09	11.12	19.52	20.64	20.64	21.21	3.86	3.50	3.50	3.21		51.71	54.67	54.67	54.59
Al	20.72	20.21	20.21	20.12	15.47	15.10	15.10	14.43	13.22	13.98	13.98	13.42					
Si	31.35	31.68	31.53	31.59	32.78	33.13	32.74	32.61	12.77	12.46	12.46	11.59					
K					14.53	14.86	14.86	14.83	32.18	32.52	33.27	33.21		37.51	37.91	35.03	34.88
Ca	5.42	4.92	4.92	5.17					1.38	1.64	1.64	1.72					
Ti					1.58	1.51	1.51	1.91	15.76	14.31	14.31	14.64					
Mn	0.96	0.97	0.97	0.79					5.70	5.46	5.46	5.35					
Fe	31.08	31.31	31.31	31.20	16.12	16.25	16.25	15.01	15.14	15.25	15.25	16.86		10.79	10.87	10.87	10.53
Total	100.0	100.2	100.0	100.0	100.0	101.5	101.1	100.0	100.0	99.1	99.9	100.0		100.0	103.5	100.6	100.0
mol. ratio																	
O	12	12	12	12	11	11	11	11	23	23	23	23		4	4	4	4
Si	2.96	2.98	2.98	2.98	2.83	2.83	2.81	2.82	5.79	5.87	5.93	5.99		1.07	1.05	1.01	1.01
Ti					0.08	0.08	0.08	0.10	0.60	0.58	0.57	0.57					
Al	2.04	1.98	1.99	1.98	1.39	1.34	1.35	1.30	2.39	2.34	2.31	2.17					
Fe2+	1.48	1.48	1.49	1.48	0.70	0.70	0.70	0.65	1.37	1.38	1.37	1.53		0.15	0.15	0.16	0.15
Mn	0.05	0.05	0.05	0.04													
Mg	1.14	1.21	1.21	1.21	1.95	2.03	2.05	2.12	2.75	2.91	2.88	2.79		1.70	1.75	1.82	1.83
Ca	0.36	0.32	0.33	0.34	0.00	0.00	0.00	0.00	1.99	1.81	1.79	1.85					
Na					0.00	0.00	0.00	0.00	0.85	0.77	0.76	0.71					
K					0.90	0.91	0.92	0.92	0.18	0.21	0.21	0.22					
total	8.022	8.026	8.031	8.031	7.847	7.884	7.898	7.898	15.924	15.877	15.826	15.826		2.930	2.950	2.990	2.990
↓Ca+Mg+Fe+Mn	3.03	3.06	3.07	3.07	0.90	0.91	0.92	0.92						1.86	1.90	1.98	1.98
↓K+Na+Ca																	

測定時に除外した元素  
Siの個別補正係数 (上) と補正後のSi値 (下)  
図10でグラフを示した要素 (固定値)  
図10にグラフを示した要素 (非固定値)  
推奨値



### 10.1 標準試料への補正 (図 10)

**標準補正の効果** 測定した標準試料 10 試料について、陽イオン総数、及びその他の代表的要素（主に固定値となるもの）を抽出し、まずは補正前の「実測値」と「標準補正值」を比較したところ、全 28 要素で実測値よりも標準補正值の方が推奨値に近い値となった (図 10a-c)。これは、標準補正の効果が普遍的であり、この補正を施すことで珪酸塩鉱物一般のストイキオメトリーが改善することを示している。ただし、標準補正のみで推奨値とほぼ同様の値が得られた鉱物はガーネット族の Almandine (図 10c) のみにとどまった。

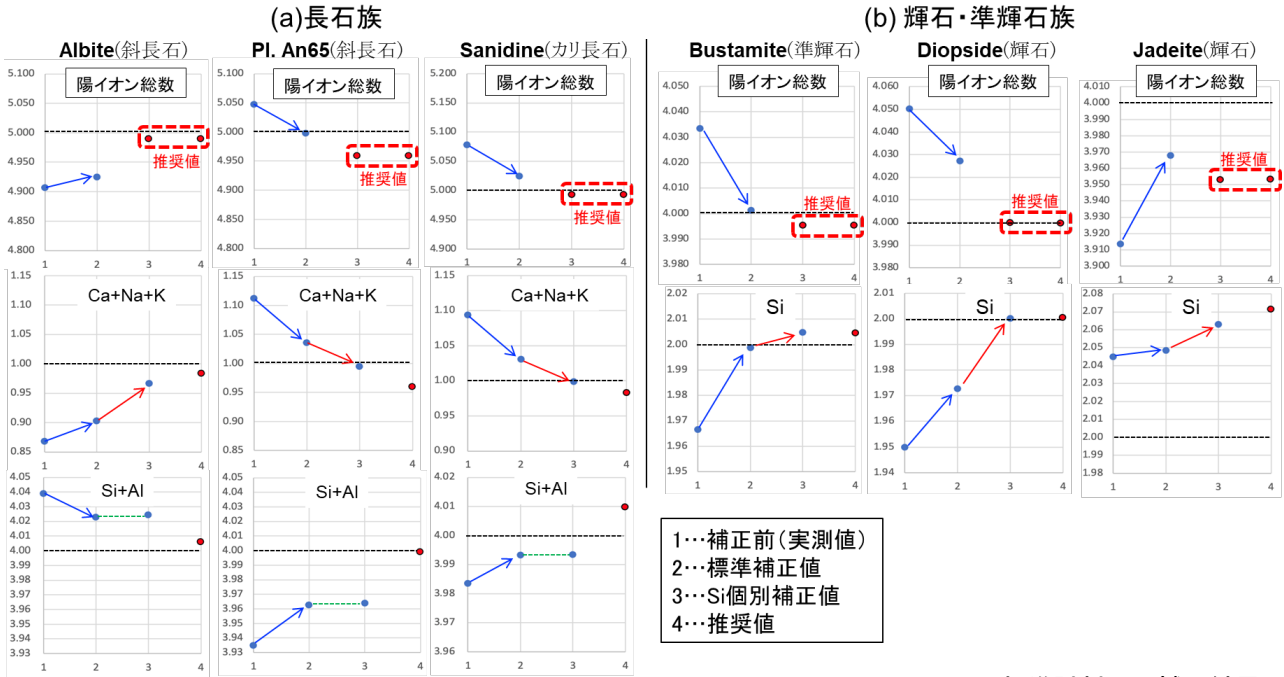
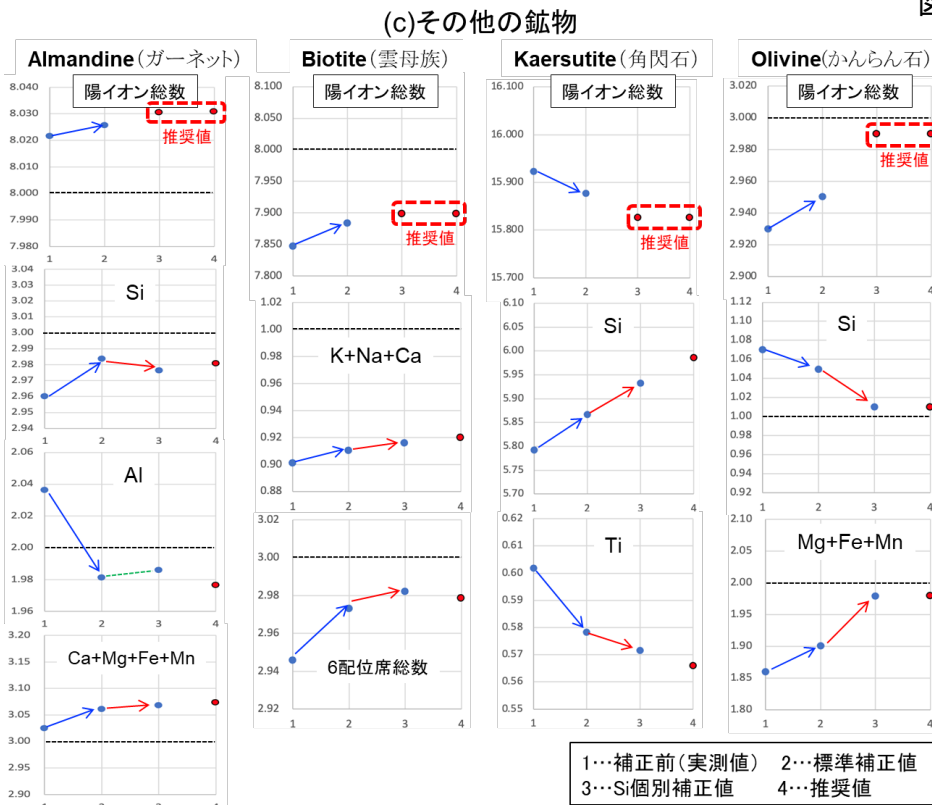


図 10. 標準試料への補正結果



縦軸はストイキオメトリーにおける各要素 (図中に表示) の値。黒点線は理想値。標準補正 (1→2) で推奨値に近づいた場合は青色の矢印を付した。さらに Si 個別補正 (2→3) によって推奨値に近づいた場合は赤矢印、近づかない場合には緑点線を記入した。

(a) 長石族 ;  
 (b) 輝石・準輝石族 ;  
 (c) その他の鉱物。

**Si 個別補正の効果** 次に、標準補正值と Si 個別補正值を比較してみる。Si 個別補正は陽イオン総数を強制的に推奨値と一致させて算出するため、その効果は陽イオン総数「以外」の 18 要素で判断する。例えば、albite (図 10a) の上端の図で、Si 個別補正によって陽イオン総数を強制的に推奨値と一致させたところ、その下の図の Ca+Na+K の値も推奨値に近づいたことがわかる。つまり、Si 個別補正によってストイキオメトリーの別要素も改善したことになる。このように陽イオン総数「以外」の 18 要素を吟味したところ、14 要素で補正後の値が推奨値に近づいていた (図 10a-c 中の赤矢印)。特に olivine や、角閃石族の kaersutite (図 10c)、及び輝石・準輝石族の bustamite, diopside, jadeite (図 10b) では Si 個別補正の効果が顕著であり、これらの鉱物の測定において Si 個別補正はほぼ必須と考えられる。一方、Si 個別補正によってデータの改善が見られなかった要素は長石族の 3 鉱物 (albite, plagioclase An65, sanidine) における Si+Al (図 10a)、及びガーネット族の Almandine における Al 値 (図 10c) という 4 要素のみであった (図 10a, c 内の緑点線)。そして、唯一データの悪化が見られた Almandine の Al 値でも、悪化の幅は 0.0047 であり、理想値 2 に対する比率はせいぜい 0.24% 程度である。つまり、Si 個別補正を行うことで起こり得るデータの悪化は無視できる程度の小さなものとみなせる。以上のことから、標準補正に加え、珪酸塩鉱物一般に対して Si 個別補正をも原則化して差し支えないと結論する。

## 10.2 未知試料への補正

**緑色片岩 (GS サクライ ; 図 11)** 第 2 章で言及した緑色片岩 (GS サクライ) に対して既に得られているガーネット、曹長石、緑れん石のデータ (2021, 3/25 取得) に対して、本研究の標準補正、及び Si 個別補正を施した結果を図 11(a)-(c) に示す。こういった未知試料に対する Si 個別補正は、取得したデータの陽イオン総数の「平均値」が、理想値と一致するように行った。例えばガーネット (図 11a) の場合、3 つの測定点の陽イオン総数の平均値が理想値 8 となるように Si の補正係数 1.017 (表 5) を設定した。

sample mineral	GSサクライ210325(area2) <b>Garnet (図11a)</b>			GSサクライ210325(area3) <b>Albite (図11b)</b>			GSサクライ210325(area4) <b>Epidote (図11c)</b>			KT1B-210326(area8) <b>Phengite (図12a)</b>			KT1B-210326(area9) <b>Omphacite (図12b)</b>		
	実測値	標準補正	Si個別	実測値	標準補正	Si個別	実測値	標準補正	Si個別	実測値	標準補正	Si個別	実測値	標準補正	Si個別
補正係数			1.0170			0.9810			0.9950			1.1075			1.0680
wt. %	n=3	n=3	n=3	n=3	n=3	n=3	n=3	n=3	n=3	n=3	n=3	n=3	n=4	n=4	n=4
O	除外	除外	除外	除外	除外	除外	除外	除外	除外	除外	除外	除外	除外	除外	除外
Na				15.9	16.79	16.79				1.17	1.02	1.02	9.95	9.77	9.77
Mg	1.83	1.94	1.94							4.43	4.69	4.69	7.88	8.33	8.33
Al	19.03	18.57	18.57	20.4	19.90	19.90	25.63	25.01	25.01	25.63	25.01	25.01	8.35	8.15	8.15
Si	28.97	29.28	29.46	63.3	63.98	62.10	31.57	31.91	31.41	44.90	45.38	49.73	44.25	44.73	47.26
K				0.1	0.12	0.12				17.67	17.35	17.35			
Ca	15.77	14.32	14.32	0.3	0.27	0.27	32.97	29.94	29.94	0.13	0.12	0.12	17.43	15.83	15.83
Ti	0.27	0.26	0.26							0.27	0.26	0.26	0.03	0.02	0.02
Cr															
Mn	4.67	4.71	4.71							0.30	0.30	0.30	0.08	0.08	0.08
Fe	29.43	29.66	29.66				9.83	9.91	9.91	5.50	5.54	5.54	12.05	12.14	12.14
Ni															
Total	99.97	98.73	98.91	100.00	101.07	99.18	100.00	96.77	96.27	100.00	99.68	104.02	100.00	99.04	101.57
mol. ratio															
O	12	12	12	8	8	8	12.5	12.5	12.5	22	22	22	6	6	6
Si	2.94	2.99	3.00	3.01	3.02	3.00	2.95	3.04	3.01	6.80	6.87	7.10	1.94	1.96	2.00
Ti	0.02	0.02	0.02							0.02	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00
Al	2.01	1.97	1.97	1.01	0.98	1.00	2.50	2.48	2.50	4.04	3.94	3.72	0.38	0.37	0.36
Cr															
Fe3+**	-	-	-				0.46	0.47	0.48	-	-	-	0.15	0.15	0.15
Fe2+	1.50	1.52	1.52				-	-	-	0.42	0.42	0.40	0.11	0.12	0.11
Mn	0.24	0.25	0.25							0.02	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00
Mg	0.21	0.23	0.23							0.78	0.82	0.77	0.40	0.42	0.41
Ca	1.12	1.03	1.02	0.01	0.01	0.01	2.16	2.00	2.01	0.01	0.01	0.01	0.54	0.49	0.47
Na				0.92	0.97	0.99				0.22	0.19	0.18	0.53	0.52	0.50
K				0.00	0.00	0.00				1.92	1.89	1.78			
Ni															
total	8.04	8.01	8.00	4.95	4.98	5.00	8.07	7.99	8.00	14.23	14.18	14.00	4.06	4.04	4.00
↓Ca+Mg+Fe+Mn				↓Ca+Na+K			↓Al+Fe3+			↓K+Na+Ca			**Fe3+ for omphacite is calculated as Na-Al		
固定値	3.08	3.02	3.01	0.94	0.98	1.00	2.96	2.95	2.97	2.15	2.09	1.97			

Siの個別補正係数(上)と補正後のSi値(下) 図11, 12でグラフを示した要素(固定値)

表 5. 未知試料の鉱物化学組成表 (平均値)

実測値 (補正前), 標準補正值, 及び Si 個別補正値の重量%組成表 (上段) とストイキオメトリー (下段) を示した. 青字は Si 個別補正における設定値.

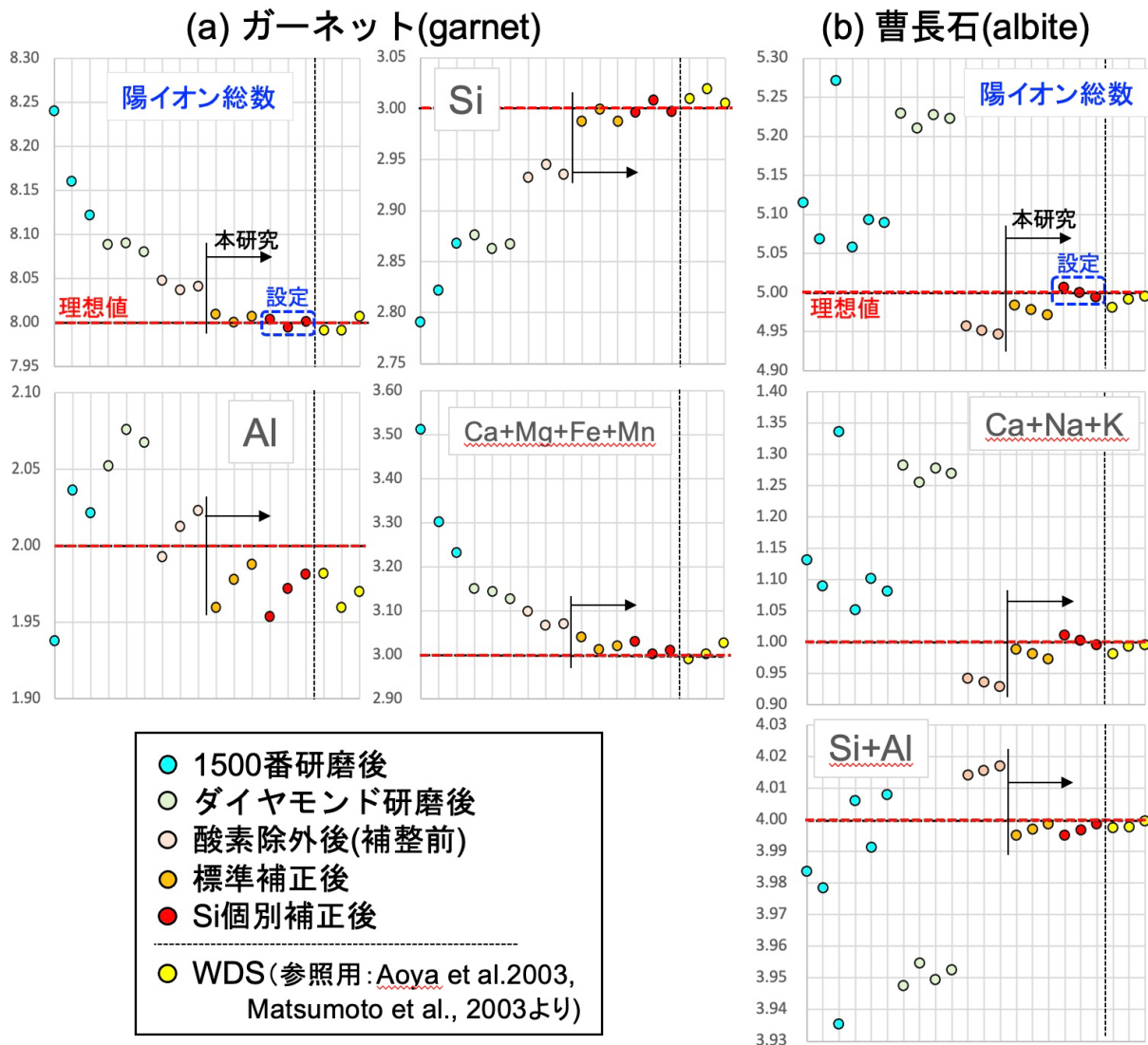


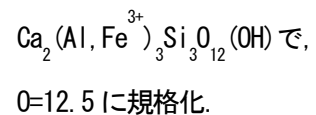
図 11. 未知試料への補正結果  
(緑色片岩)

Si の個別補正係数は陽イオン総数の  
の平均値 (n=3) が理想値と一致する  
ように設定した。

(a) ガーネット ;

(b) 曹長石 ;

(c) 緑れん石. 化学式は



結果を見ると、ガーネットでは標準補正によってデータはすべて改善し、「陽イオン総数」「Si」「Al」及び「Ca+Mg+Fe+Mn」という4要素について全てWDSでの分析値(Aoya et al., 2003; Matsumoto et al., 2003)とほぼ同様の値が得られた。また、さらにSi個別補正によって陽イオン総数の平均値を8.00に設定することで、その他の3要素はわずかに改善している(図11a)。

曹長石に(図11b)についても、同様に標準補正が効果的であり、さらにSi個別補正を加えると「Ca+Na+K」がわずかに改善してほぼ厳密に理想値1となる。一方、このSi個別補正によって「Si+Al」に変化が見られない(図11b)のは、標準試料の長石族鉱物と同様の傾向である(図10a)。

緑れん石(図11c)でも標準補正によってかなり理想値に近いデータが得られているが、「Al+Fe<sup>3+</sup>」だけはわずかに悪化した。しかし、さらにSi個別補正を行うと「Al+Fe<sup>3+</sup>」は補正前よりも理想値に近づき、同時に「Si」もより理想値に近づくことから、緑れん石ではSi個別補正まで行った方がより良いストイキオメトリーが得られるものと判断する。

**高越エクロジャイト (KT1B; 図12)** Matsumoto et al. (2003), 及びAoya et al. (2003)によって既にWDSデータが報告されている高越エクロジャイトの薄片(KT1B)について、2021年3月26日に徳大EDSで分析を行った。その際に取得したデータの中から、Kを主成分として含むフェンジャイト、及びNaを主成分として含み、Fe<sup>2+</sup>とFe<sup>3+</sup>の両者を含むオンファス輝石について、本研究の補正を施した結果を図12に示す。

フェンジャイトの結果(図12a)を見ると、標準補正によって「陽イオン総数」と「K+Na+Ca」は共にやや改善はするものの、この段階でWDSデータとは共に0.2程度の大きな差がある。ところが、さらにSi個別補正を施し、陽イオン総数の平均を理想値14に設定すると、「K+Na+Ca」の値が大きくWDSデータに近づき、理想値2をやや下回る値に落ち着いた。つまり、フェンジャイトでは標準補正よりもSi個別補正の効果の方が大きく、Si個別補正が必須の操作であると考えられる。

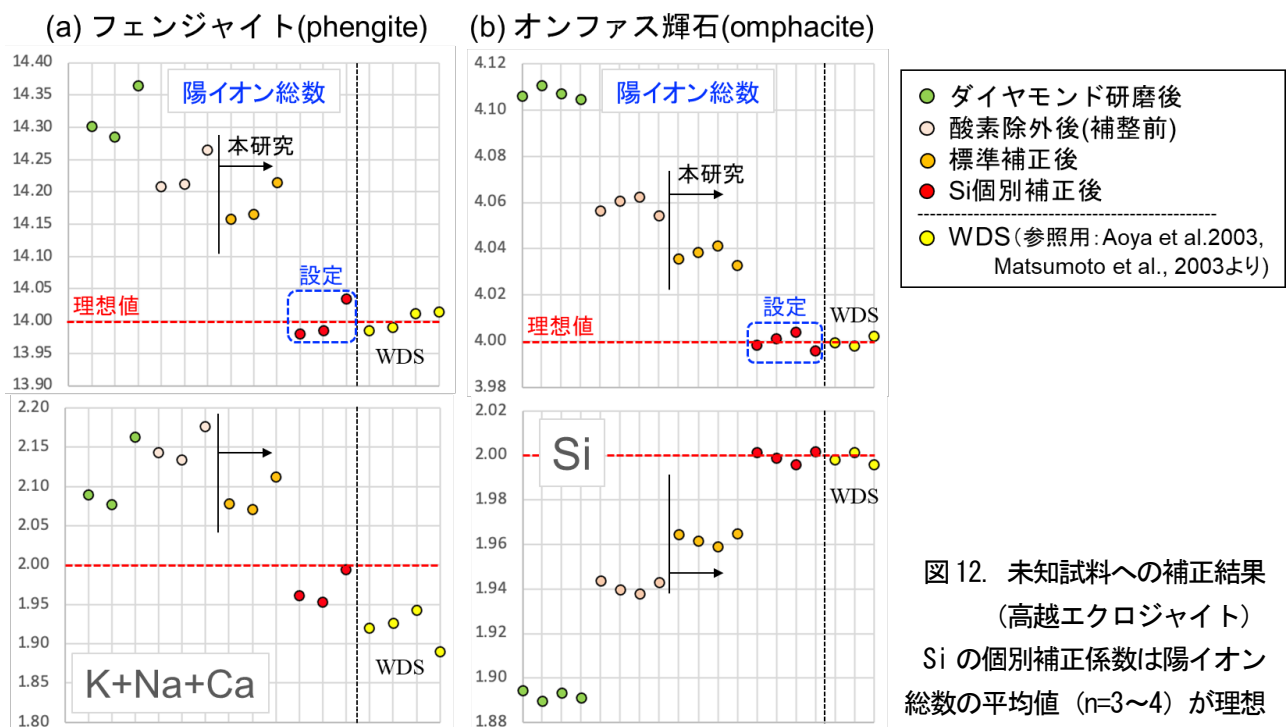


図12. 未知試料への補正結果  
(高越エクロジャイト)  
Siの個別補正係数は陽イオン  
総数の平均値 (n=3~4) が理想  
値と一致するように設定した。

(a) フェンジャイト. 化学式は  $K_2(Al, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mg)_4(Si, Al)_8O_{20}(OH)_4$  で、0=22に規格化;

(b) オンファス輝石 (Na単斜輝石). 化学式は  $(CaMg, CaFe, NaAl, NaFe^{3+})Si_2O_6$  で、0=6に規格化。

オンファス輝石 (図 12b) についても同様の傾向が見られた。すなわち、標準補正によって「陽イオン総数」と「Si 値」の両者に若干の改善が見られるものの、その改善の幅は小さく、この段階では WDS データとは共に 0.3 以上の大きな差が残る。ところが、さらに Si 個別補正を施し、陽イオン総数の平均を理想値 2.00 に設定すると、「Si 値」が大幅に改善し、ほぼ厳密に理想値の 2 となった。つまり、オンファス輝石についても Si 個別補正は有効かつ必須の操作と考えられる。

### 11. 補正係数とその効果の長期的変動の検討

ここまでに導出した補正係数 (表 3 左下) は 2021 年 6 月 29 日 (1 回目) の標準試料測定によって得られたものである。この 1 回目の補正係数、及びその効果に長期的な変動があるかどうかを吟味するため、同年 9 月 28 日、及び 12 月 7 日にも同様の測定を行い、対象 9 元素に対する補正係数を決定した。ここで、同年 10 月 1 日には電子銃のフィラメント交換が行われたことを補正しておく。つまり、9/28 (2 回目) の測定はフィラメント切断直前の消耗状態、また 12/7 (3 回目) の測定はフィラメント装着後約 2 ヶ月という新品に近い状態で行われた測定であり、6/29 (1 回目) の測定はそれらの間の時期のものと捉えられる。これら 3 回の測定によって得られた補正係数、およびその変化の履歴は図 13 に示した。

#### 11.1 補正係数の長期的安定性

図 13 からわかるように、Mg, Si (標準値), Mn, Fe, Al, Ca という 6 元素の補正係数 (1 次) には 3 回の測定を通じてほとんど変化が認められない。つまり、1 回目の補正係数を固定値として継続的に使用しても補正の効果は保持されるものと期待できる。

補正係数 (数値)			
No.	1	2	3
日付	210629	210928	211207
測定者	小泉	小泉	小泉
$X^{\wedge}1$			
Na	0.8572	0.8831	0.8056
Mg	1.0574	1.0611	1.0614
Al	0.9757	0.9779	0.9797
Si (標準値)	<b>1.0108</b>	<b>1.0073</b>	<b>1.0121</b>
K	1.2085	1.2047	1.0953
Ca	0.9083	0.9022	0.9080
Ti	0.9588	0.8763	0.9225
Cr			
Mn	1.0094	1.0106	1.0094
Fe	1.0076	1.0128	1.0126
Ni			
$X^{\wedge}2$			
Na	0.0125	0.0116	0.0154
K	-0.0128	-0.0119	-0.0075
↓ Si 補正係数 (手動)			
Olivine	0.934	0.929	0.933
Albite	0.922	0.920	0.947
Biotite	0.999	0.983	1.005
Almandine	1.006	1.012	1.030
標準値	<b>1.0108</b>	<b>1.0073</b>	<b>1.0121</b>
Bustamite	1.020	1.027	1.012
Kaersutite	1.034	1.020	1.020
Jadeite	1.034	1.017	1.018
Sanidine	1.054	1.034	1.050
Diopside	1.053	1.053	1.052
Plagioclase An65	1.078	1.034	1.073

1- 補正係数1回目 2021, 6/29測定  
 2- 補正係数2回目 2021, 9/28測定  
 <フィラメント交換2021, 10/1>  
 3- 補正係数3回目 2021, 12/7測定

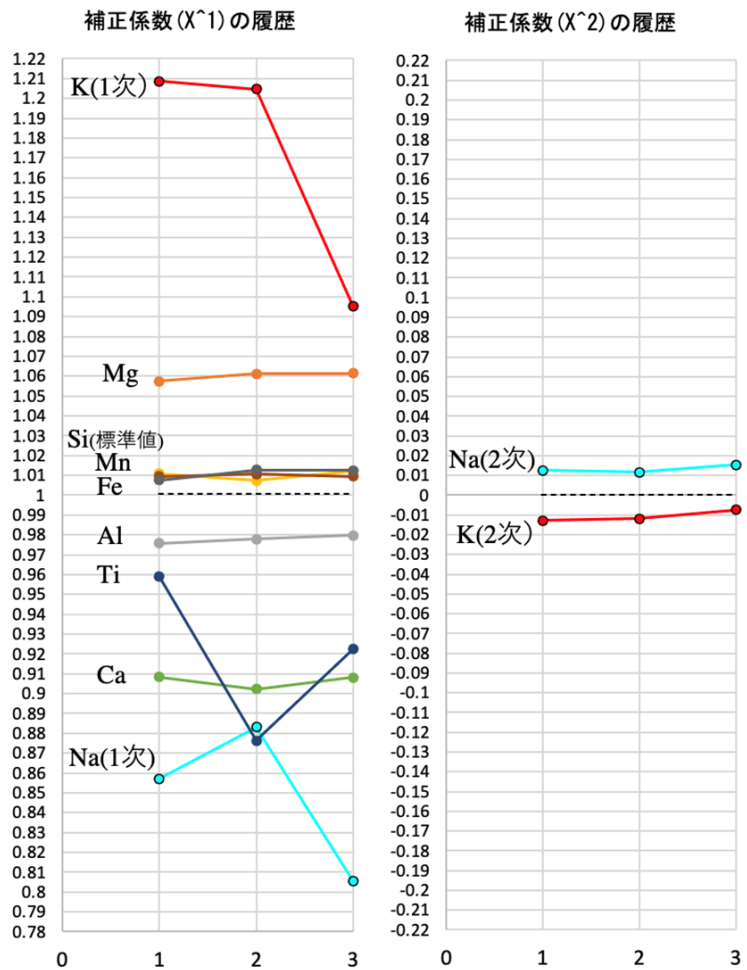


図 13. 補正係数 (1~3 回目) の履歴

**Tiの補正係数** 一方, Tiの補正係数はかなり不安定である. すなわち, 1回目が0.9588だったものが2回目は0.8763とかなり小さくなり, 3回目には0.9225というそれらの中間の値となった(図13). ただし, 本研究で用いた標準試料鉱物のうちTiを最も多く含むkaersutiteでも, その含有量は3.02wt.% (酸素も含めた推奨値; 表2)にとどまる. つまり, この補正係数の不安定性は主に参照鉱物のTi濃度の低さによるものと考えられる. 補正の結果, Ti濃度の低い鉱物に対するTi補正の大小は, 鉱物全体のストイキオメトリーにはほとんど影響しない(例: 後述する表6のガーネット, フェンジャイト, オンファス輝石). また, より多くのTiを含む鉱物に対して本研究の補正係数を適用できるかどうかは今のところ不明である. そこで, ひとまずTiの補正係数については補正が極端なものとならないよう, 3回のうち最も1に近い(無補正に近い)1回目の値, 0.9588を当面の固定値としておく.

**2次曲線近似の補正係数** NaとKは2次曲線による近似を採用したために(図7), 原点での傾きに当たる1次の補正係数のばらつきが大きい(図13). すなわち, 原点付近にプロットされる低含有量鉱物のデータのわずかな変動によって, 1次の補正係数が大きく変化する. ただし, Naの1次補正係数については, 2回目(フィラメント消耗時)の値が0.8831で最大, 3回目(フィラメント新品時)の測定が0.8056で最小になっているため, 補正係数を固定するのであれば, それらの中間値0.8572を1次係数とする1回目の補正係数セットを用いるのが妥当と思われる. 一方, Kについては, 図13のデータのみから1~3回目のどの補正係数セットが固定値として最も妥当かという判断は難しい.

## 11.2 未知試料への補正結果の長期的安定性

10.2節で述べた通り, GSサクライ中のガーネット, 曹長石, 緑れん石の実測値(表5)は2021年3月25日に, またKT1B中のフェンジャイト, オンファス輝石の実測値(表5)は同年3月26日に取得したものである. これらのデータに対し, 1回目(6/29), 2回目(9/28), 及び3回目(12/7)の標準試料測定によって決定した3つの異なる補正係数セットによる補正をそれぞれ行い, 得られたデータを比較することで未知試料に対する補正結果の長期的変動を調べた(表6). Siの個別補正係数は各回とも手動で決定しており,

sample mineral	GSサクライ210325(area2)				GSサクライ210325(area3)				GSサクライ210325(area4)				KT1B-210326(area8)				KT1B-210326(area9)					
	Garnet				Albite				Epidote				Phengite				Omphacite					
補正係数	実測値	1回目	2回目	3回目	実測値	1回目	2回目	3回目	実測値	1回目	2回目	3回目	実測値	1回目	2回目	3回目	実測値	1回目	2回目	3回目		
wt.%	n=3	n=3	n=3	n=3	n=3	n=3	n=3	n=3	n=3	n=3	n=3	n=3	n=3	n=3	n=3	n=3	n=4	n=4	n=4	n=4		
O(除外)	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***		
Na		1.0170	1.0180	1.0200	15.9	0.9810	0.9910	0.9770		0.9950	0.9900	0.9950		1.1075	1.1193	1.0915		1.0680	1.0730	1.0640		
Mg	1.83	1.94	1.95	1.95		16.79	16.97	16.70						1.17	1.02	1.05	0.96	9.95	9.77	9.94	9.54	
Al	19.03	18.57	18.61	18.65	20.4	19.90	19.95	19.99	25.63	25.01	25.07	25.11	25.63	4.43	4.69	4.70	4.71	7.88	8.33	8.36	8.36	
Si	28.97	29.46	29.49	29.55	63.3	62.10	62.73	61.84	31.57	31.41	31.25	31.41	44.90	49.73	50.26	49.01		44.25	47.26	47.48	47.08	
K					0.1	0.12	0.12	0.11						17.67	17.35	17.57	17.01					
Ca	15.77	14.32	14.22	14.32	0.3	0.27	0.27	0.27	32.97	29.94	29.74	29.93		0.13	0.12	0.12	0.12		17.43	15.83	15.72	15.82
Ti	0.27	0.26	0.23	0.25										0.27	0.26	0.23	0.25	0.03	0.02	0.02	0.02	
Mn	4.67	4.71	4.72	4.71										0.30	0.30	0.30	0.30	0.08	0.08	0.08	0.08	
Fe	29.43	29.66	29.81	29.80					9.83	9.91	9.96	9.96		5.50	5.54	5.57	5.57	12.05	12.14	12.20	12.20	
Total	99.97	98.91	99.03	99.22	100.00	99.18	100.04	98.91	100.00	96.27	96.02	96.41	100.00	104.02	104.87	103.04		100.00	101.57	101.96	101.28	
mol. ratio	0	1	2	3	0	1	2	3	0	1	2	3	0	1	2	3	0	1	2	3		
O	12	12	12	12	8	8	8	8	12.5	12.5	12.5	12.5	22	22	22	22	6	6	6	6		
Si	2.94	3.00	3.00	3.00	3.01	3.00	3.00	2.99	2.95	3.01	3.00	3.01	6.80	7.10	7.12	7.06	1.94	2.00	2.00	2.00		
Ti	0.02	0.02	0.01	0.01									0.02	0.02	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00		
Al	2.01	1.97	1.97	1.97	1.01	1.00	0.99	1.01	2.50	2.50	2.51	2.50	4.04	3.72	3.70	3.77	0.38	0.36	0.36	0.36		
Fe3+*	-	-	-	-					0.46	0.48	0.48	0.48	-	-	-	-	0.15	0.15	0.15	0.13		
Fe2+	1.50	1.52	1.53	1.52									0.42	0.40	0.40	0.40	0.11	0.11	0.11	0.13		
Mn	0.24	0.25	0.25	0.24									0.02	0.02	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00		
Mg	0.21	0.23	0.23	0.23									0.78	0.77	0.77	0.78	0.40	0.41	0.41	0.41		
Ca	1.12	1.02	1.01	1.02	0.01	0.01	0.01	0.01	2.16	2.01	2.00	2.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.54	0.47	0.46	0.47		
Na					0.92	0.99	0.99	0.99					0.22	0.18	0.18	0.17	0.53	0.50	0.51	0.49		
K					0.00	0.00	0.00	0.00					1.92	1.78	1.79	1.76						
total	8.04	8.00	8.00	8.00	4.95	5.00	5.00	5.00	8.07	8.00	8.00	8.00	14.23	14.00	14.00	14.00	4.06	4.00	4.00	4.00		
↓Ca+Mg+Fe+Mn	3.08	3.01	3.01	3.01	0.94	1.00	1.01	1.00	2.96	2.97	2.99	2.98	↓K+Na+Ca	2.15	1.97	1.98	1.94	**Fe3+ for omphacite is calculated as Na-Al				

Siの個別補正係数(上)と補正後のSi値(下) 固定値(図11, 12に示した要素)

表6. 未知試料の実測値(表5)とそれに対する1~3回目の補正值  
ストイキオメトリーは下段に示した.

結果として補正後のストイキオメトリーにおける各鉱物の陽イオン総数は全て理想値と一致している (表 6)。陽イオン総数以外で固定値となるべき要素の数値変化は、図 14 にグラフとして示した。例えば、ガーネットの Si、及び Ca+Mg+Fe+Mn (ともに理想値 3) では、補正値がそれぞれ 3.00 と 3.01 で安定し、3 つの補正係数による差はほとんど見られない。同様に、オンファス輝石の Si の補正値もほぼ理想値 2 で安定している (図 14)。つまり、ガーネットやオンファス輝石では、補正の効果に長期的な変動は認められない。一方、その他の要素については 2 回目の補正値が 1, 3 回目の補正値とわずかにずれる傾向が見られる (図 14)。すなわち、フィラメント切断の直前期に決定した補正係数を用いた場合に、わずかなずれが生じるようである。ただし、もっともずれの大きいフェンジャイトの K+Na+Ca (理想値 2) でも、最大となった 2 回目 が 1.98, 最小となった 3 回目 が 1.94 と (表 6), その差は理想値 2 に対して 0.04 (2%程度) にとどまっている。つまり、機械の状態によってこの程度の差が生じ得ることを許容すれば、今後の測定では、本研究における 1 回目の補正係数を固定値として継続的に使用しても差し支えないものと考えられる。

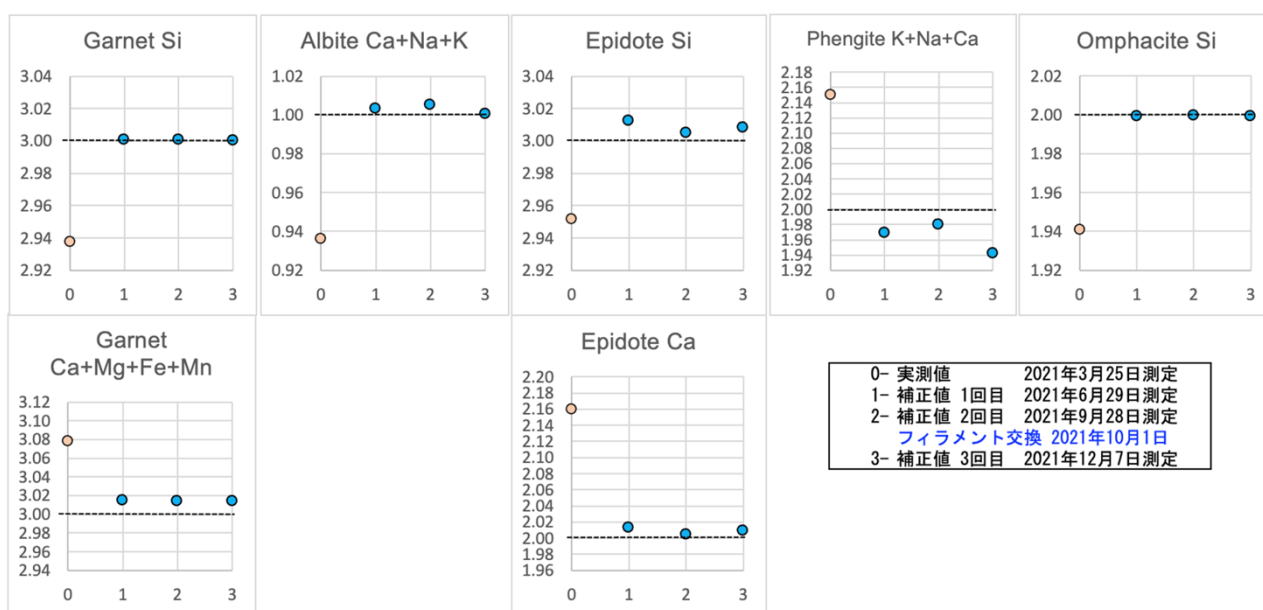


図 14. 未知試料鉱物への補正結果(1~3 回目) の履歴

縦軸はストイキオメトリーにおいて固定値となるべき要素の数値。元データは表 6 に示した。

## 12. まとめ

徳大 EDS での鉱物化学組成分析におけるストイキオメトリーの精度を向上させるため、主要造岩鉱物の主成分 9 元素について標準補正係数を決定し (表 3 左端), これらを用いれば珪酸塩鉱物のストイキオメトリーがほぼ普遍的に改善することを確認した (図 10)。また陽イオン総数が固定値となる鉱物については鉱物ごとに Si 個別補正係数を決定した (表 5)。標準補正のみでは補正の効果が不十分な鉱物でも Si 個別補正まで行くと WDS に近い良好なストイキオメトリーが得られた (図 12)。また Si 個別補正によるストイキオメトリーの悪化はほとんど認められないため (図 10), 標準補正に加えて Si 個別補正も原則化して差し支えない。さらに、中途にフィラメント交換を挟む約 6 ヶ月間に渡って 3 回の補正係数決定を行い (図 13), それらを同一の未知試料データに施して比較したところ, 結果のストイキオメトリーにほとんど差が認められなかったため (図 14), 今後は本研究の 1 回目の補正係数 (表 3 左端) を継続的に使用して問題ないと結論する。

**謝辞** 徳島大学総合科学部 3 号館 1S04 室設置の SEM-EDS (日立 SU3500+EDAX 社 Element) の管理者であり, 本研究で使用した標準試料の所有者でもある大学院社会産業理工学研究部の安間 了教授には, これらの機器・試料の使用をご快諾頂いたのに加え, 査読を通じて素稿の改善につながる多くの貴重なご意見を頂いた。また西山賢一准教授には編集作業の労をお執り頂いた。ここに記し, 両氏に心より感謝申し上げる。

## 文献

- Aoya M. (2001) P-T-D path of eclogite from the Sambagawa belt deduced from combination of petrological and microstructural analyses. *Journal of Petrology*, vol.42, p.1225-1248.
- Aoya M., Uehara S., Matsumoto M., Wallis S. R. and Enami M. (2003) Subduction-stage pressure-temperature path of eclogite from the Sambagawa belt: Prophetic record for oceanic-ridge subduction. *Geology*, vol.31, p.1045-1048.
- JEOL 日本電子株式会社 (2024) エネルギー分散 X 線分光法. 走査電子顕微鏡基本用語集 HP, <https://www.jeol.co.jp/words/semterms/>. 最終閲覧日: 2024 年 9 月 3 日.
- Matsumoto M., Wallis S., Aoya M., Enami M., Kawano J., Seto Y. and Shimobayashi N. (2003) Petrological constraints on the formation conditions and retrograde P-T path of the Kotsu eclogite unit, central Shikoku. *Journal of Metamorphic Geology*, vol.21, p.363-376.
- Nakamura D. (1995) Comparison and interpretation of graphitization in contact and regional metamorphic rocks. *The Island Arc*, vol.4, p.112-127.
- 高橋秀之 (2005) 第 10 章 SEM-EDS, 蛍光 X 線分析の実際 (中井泉 (編)), p.152-168, 朝倉書店.
- Wallis S. and Aoya M. (2000) A re-evaluation of eclogite facies metamorphism in SW Japan: proposal for an eclogite nappe. *Journal of Metamorphic Geology*, vol.18, p.653-664.
- Whitney D.L. and Evans B.W. (2010) Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American Mineralogist* vol.95, p.185-187.

原稿受付: 2024 年 8 月 8 日

改訂受付: 2024 年 9 月 3 日

論文受理: 2024 年 9 月 4 日