SURE 静岡大学学術リポジトリ
Shizuoka University REpository

走査型X線分析顕微鏡画像の解析による層状斑れい岩の鉱物分布マップの作成

メタデータ	言語: jpn
	出版者:
	公開日: 2008-01-25
	キーワード (Ja):
	キーワード (En):
	作成者: 道林, 克禎, 戸上, 昭司, 足立, 佳子, 内山, 尚和
	メールアドレス:
	所属:
URL	https://doi.org/10.14945/00000385

静岡大学地球科学研究報告 29 (2002年7月) 103頁～112頁
Geosci. Repts. Shizuoka Univ., 29 (July, 2002), 103-112

走査型X線分析顕微鏡画像の解析による層状斑れい岩の鉱物分布マップの作成

道林克禎[1]・戸上昭司[2]・足立佳子[3]・内山尚和[4]

Image analysis of elemental X-ray maps of layered gabbro obtained by the scanning X-ray analytical microscope

Katsuyoshi MICHIBAYASHI[1], Shoji TOGAMI[2], Yoshiko ADACHI[3] and Hisakazu UCHIYAMA[4]

Abstract The pixel-intensities from X-ray fluorescence (XRF) images of a layered gabbro obtained using a scanning X-ray analytical microscope (SXAM) have been used to produce mineral-distribution images or maps of the layered gabbro. Maps of the major elements, including Al, Si, Ca, Fe, were obtained with the SXAM. To transform these element-distribution maps into mineral-distribution maps, we employed the Togami et al. (1998)'s method: a least squares method. The coefficient of XRF intensity and the proportion of a desired mineral was determined from the average value in a few thousand pixels that record the XRF intensity of the desired mineral in isolation. Experiments with the gabbro sample showed that the least squares method gives appropriate mineral-distribution maps if the acquisition time for the XRF maps is sufficiently long: e.g., at least 24 hours for the gabbro.

Key Words: gabbro, least-squares method, mineral-distribution map, scanning X-ray analytical microscope, XRF image

はじめに

岩石組織の情報は岩石の成因を知る上で重要なデータであるにもかかわらず，その解析は定性的なものになりがちである．岩石組織を客観的に定量化する手法の開発は地球惑星物質科学において重要な課題である．我々の研究グループは，岩石組織の定量的なデータをより客観的に容易に得るために，走査型X線分析顕微鏡を使って試料を測定し，得られた元素マップを鉱物マップに変換する方法を構築してきた．これまでに名古屋大学地球惑星科学教室所有の走査型X線分析顕微鏡（Horiba XGT-2000V）を使って花崗岩と花崗岩起源の変形岩について鉱物マップを作成した（戸上ほか，1998; Michibayashi *et al.*, 1999; Togami *et al.*, 2000）．最近，後継機種の走査型X線分析顕微鏡（Horiba XGT-2700）を使用したところ，戸上ほか（1998）で検討したXGT-2000V よりも元素マップの測定感度に向上が認められた．そこで，このXGT-2700で元素マップを測定し，さらに元素マップから鉱物マップに変換するアルゴリズムを改良することで，より客観的で再現性の高い鉱物マップを作成できるようにした．本論では，その概要について報告する．

試料にはアラビア半島のオマーン王国に露出するオフィオライトで採取した層状斑れい岩を用いた．オマーン・オフィオライトは，海洋地殻の層状構造と極めてよく一致した一連のオフィオライト層序を持ち，過去の海洋地殻-上部マントルが大規模に衝上したものとみなされている（e.g., Lippard *et al.*, 1986; Nicolas, 1989）．層状斑れい岩はかんらん岩体の直上に産し，海洋地殻の最下部層に相当する．主にかんらん石斑れい

[1]静岡大学理学部地球科学教室，〒422-8529 静岡市大谷836
[1]Institute of Geosciences, Shizuoka University, 836 Oya, Shizuoka, 422-8529 Japan
E-mail:sekmich@ipc.shizuoka.ac.jp (K.M.)
[2]名古屋大学大学院環境学研究科地球惑星理学専攻，〒464-8602 名古屋市千種区不老町
[2]Department of Earth and Planetary Sciences, Nagoya University, Nagoya, 464-8602 Japan
[3]新潟大学大学院自然科学研究科，〒950-2181 新潟市五十嵐2の町8050
[3]Department of Geology, Niigata University, Ikarashi, Niigata, 950-2181 Japan
[4]静岡大学理学部生物地球環境科学科，〒422-8529 静岡市大谷836
[4]Department of Biology and Geosciences, Shizuoka University, 836 Oya, Shizuoka, 422-8529 Japan

岩から構成され，鉱物量比の異なる岩石が互層する特徴的な層状構造を発達させている．これらの構造は，初生的なマグマチェンバーの形態をある程度反映していると考えられている(e.g., Pallister & Hopson, 1981; Nicolas *et al.*,1988; Kelemen *et al.*, 1997)．本論では顕微鏡の測定感度と層状斑れい岩の鉱物マップを作成するアルゴリズムについて述べることを主目的としているため，作成した鉱物マップから層状斑れい岩の構造の成因についての考察はしていない．これは今後の課題である．

装置

本研究で使用した走査型X線分析顕微鏡（Scanning X-ray Analytical Microscope; Horiba XGT-2700）の概要は以下のとおりである．X線発生管（30 kV, 1 mA）で発生させた一次X線は，X線導管に通されることにより高輝度で微細なX線ビームとなり試料に照射される（Nakazawa *et al.*, 1990; Hosokawa *et al.*, 1997)．試料から発生する蛍光X線はBe窓を通って高純度Si検出器で検出され，そのエネルギーの値が計測される（すなわちEDX：エネルギー分散型X線分光法)．そして試料表面を面的に走査することにより，表面（深さ：数十μm）の蛍光X線強度の2次元画像を得る．測定系はエネルギーウインドウを設定することで$_{11}$Na～$_{92}$Uの間から任意に30元素の蛍光X線を同時に測定する能力を持つ．

X線ビームは，X線導管の切り替えによって，径10μmと径100μmの2段階に設定できる．ただし，通常の測定では強いX線ビーム強度が得られるビーム径100μmのX線導管を使用している．一方，測定された2次元画像は256×256の画素（ピクセル）に分割され，蛍光X線強度が各元素ごとに諧調表示される．画像サイズは，最小で2.56×2.56mm（1画素10×10μm）から最大で100×100mm（1画素0.4×0.4mm）である．実際の測定では，試料を複数回走査することで，発生する蛍光X線強度を解析可能な強度まで各画素ごとに積算すると同時に，一次X線強度のゆらぎを平均化させることを行う．

この装置の特徴は，試料が空気中におかれていることにある．そのため試料交換などの操作が容易にできるので，効率のよい系統的な測定が可能である．また試料の表面は岩石の場合，研磨剤で磨かれている程度でよいため試料準備が大変効率よく行え，試料を非破壊非汚染で測定できる．ただし空気中の試料を測定することから生じるX線吸収のため，実際にはNaについての感度はきわめて悪く，画像を取得することはほとんど不可能である．けれども，戸上ほか（1998）で使用した走査型X線分析顕微鏡（Horiba XGT-2000V）ではMgについての画像の取得もほとんど不可能であったが，本研究で使用した装置（Horiba XGT-2700）ではMgの画像を取得できる程度まで測定感度が向上している．

鉱物の識別に関しては，一般に広い画像サイズと測定の迅速さから可視画像が用いられることが多い．しかし，実際には走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて計測される後方散乱電子像（Back-Scattered Electron image: 以下BSE image)，本研究で使用している走査型X線分析顕微鏡やSEMにEDXを取り付けたSEM-EDXそして電子線マイクロアナライザEPMA（WDX：波長分散型X線分光法）による元素濃度特性（X線強度）2次元画像などの方が可視画像よりも鉱物の識別に向いている．走査型X線分析顕微鏡は，画像の取り込み時間についてはSEM-EDXやEPMAと同様に長時間を要するものの，画像サイズは最大100×100mmと広く可視画像に匹敵する．画像取込み時間についても，SEM-EDXでは長時間測定すると試料表面が帯電するために測定時間が制限されるが，走査型X線分析顕微鏡では測定時間の制限はなく，十分なS/N比が得られるまで測定時間を長くすることが可能である．また，走査型X線分析顕微鏡は測定に長時間を要するといっても，試料のセットさえ済めばデータの取得まで自動的に測定が行われるため，実質的な作業時間はそれほど長くない．

Table 1. Chemical composition of minerals within the sample in this study. This analysis has been performed using an EPMA (JEOL JXA8600SX) at Niigata University.

	clinopyroxene	plagioclase	orthopyroxene
SiO2	52.02	48.12	55.01
TiO2	0.38	0.08	0.35
Al2O3	2.78	33.41	1.44
Cr2O3	0.59	-	0.00
FeO	5.75	0.32	13.97
MnO	0.15	0.01	0.29
MgO	16.52	0.04	26.73
CaO	21.43	16.63	2.24
Na2O	0.29	1.88	0.06
K2O	-	0.03	-
NiO	-		-
Total	99.91	100.52	100.09
Si	1.915	2.195	1.973
Al	0.120	1.796	0.061
Ti	0.011	0.003	0.010
Cr	0.017	-	0.000
Fe	0.177	0.012	0.419
Mn	0.005	0.000	0.009
Mg	0.906	0.003	1.428
Ca	0.845	0.813	0.086
Na	0.021	0.166	0.004
K	-	0.002	-
Ni	-	-	-
Total	4.017	4.990	3.990
Fo%	-	-	-
Mg#	0.837	-	0.773
Wo	43.8	-	4.4
En	47.0	-	73.9
Fs	9.2	-	21.7
An%	-	83.0	-

走査型X線分析顕微鏡による層状斑れい岩の測定

解析試料はオマーンオフィオライト層状斑れい岩体から採取された．主に単斜輝石と斜長石からなる斑れい岩であるが，斜方輝石を含むノーライト質の部分もある．また，微量ではあるが，イルメナイトーマグネタイトの鉄チタン酸化物も存在する．この層状斑れい岩体には一般にカンラン石を含むことが多いが，本試料はカンラン石を含まない．それぞれの鉱物の代表的な化学組成をTable 1に示す．走査型X線分析顕微鏡はNa以下の軽元素の測定が不可能なため元素マップから鉱

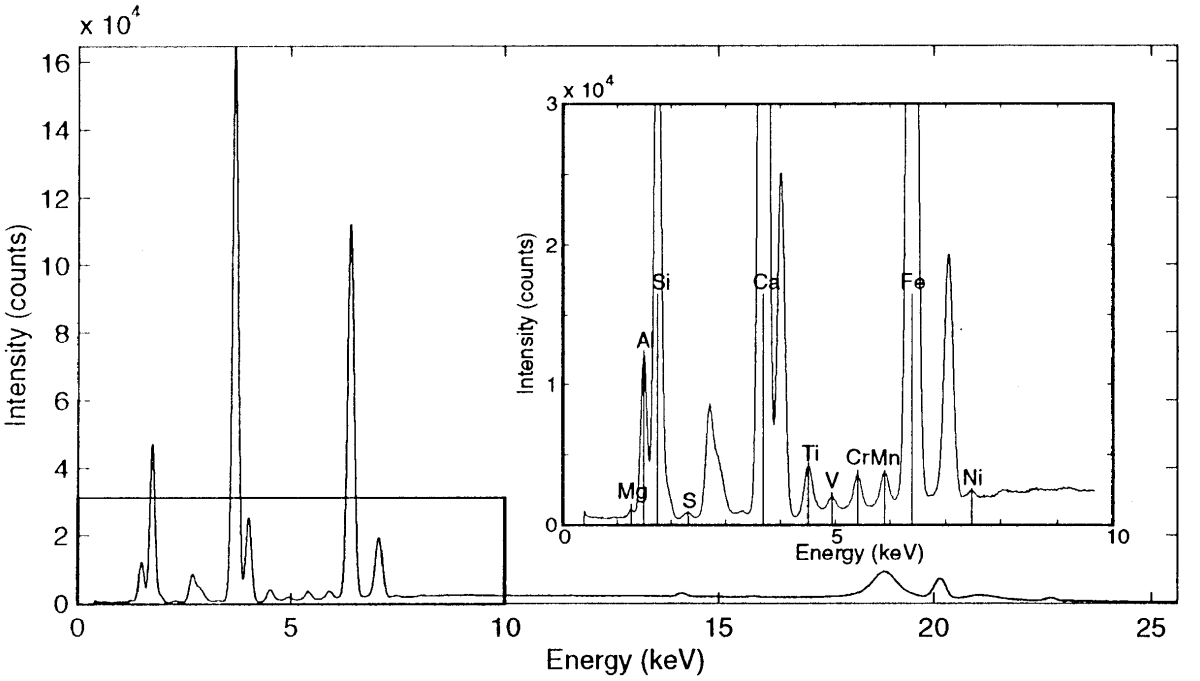

Fig. 1 The X-ray spectrum of a layered gabbro obtained by the scanning X-ray analytical microscope (Horiba XGT-2700) for operation time of 48 hours. 11 elements have been identified: Mg, Al, Si, S, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe and Ni.

物マップに変換できる鉱物に制限がある．しかし，以下に示すように層状斑れい岩の主要元素については，斜長石に含まれるNaを除けば測定可能である．また，これらの鉱物は数mmから数cm程度の粗い粒子であり，X線ビームの径100μmでも十分に個々の鉱物を識別可能である．このような理由により，層状斑れい岩は走査型X線分析顕微鏡を利用した鉱物マップの作成に適した岩石と考えられる．

分析する前処理として，最初に試料の片面を研磨した．本研究では，X線ビームの径100μmで試料をすき間なく測定するために，走査領域を25.6×25.6mmに設定し（つまり1画素＝100×100μm），全領域を1時間で1回走査できるように設定した．元素マップについては，測定時間の長短が解析結果に及ぼす影響を考察するため，同じ領域で測定時間の異なる元素マップ（正味の測定時間が6時間，12時間，24時間，48時間のもの）をそれぞれ取得した．

測定結果

蛍光X線強度スペクトル

走査型X線分析顕微鏡で得られた元素マップの中で測定時間が48時間の蛍光X線の強度スペクトルをFig. 1に示した．このスペクトルは測定領域全体から得られた蛍光X線を積算したものである．Fig. 1に示されているように，分析した層状斑れい岩にはMg，Al，Si，S，Ca，Ti，V，Cr，Mn，Fe，Niの11元素のスペクトルが確認された．この中で主要元素であるAl，Si，Ca，Feの4元素は強いピークを持つが，同様に存在量が多いはずのMgのピークは非常に弱い．これは，前述したように試料を大気中に置いているために，Mgの蛍光X線が大気中に吸収されてしまったためと考えられる．

元素マップ

蛍光X線の強度スペクトルで確認した11元素の中でMgを除いた主要4元素（Al，Si，Ca，Fe）の元素マップを測定時間毎にFig. 2に示した．それぞれの元素マップにおける各画素の測定値は，それぞれの元素の$K\alpha_1$線のエネルギーを中心とした約±0.1keVの幅（エネルギーウインドウ）に入るエネルギーをもったX線の光子数をカウントしたものである．各エネルギーウインドウを示すとAl（$K\alpha_1$＝1.49keV）が1.39～1.58keV，Si（$K\alpha_1$＝1.74keV）が1.64～1.83keV，Ca（$K\alpha_1$＝3.69keV）が3.58～3.79keV，Fe（$K\alpha 1$＝6.40keV）が6.27～6.52keVである．

元素マップの蛍光X線強度は，測定時間が長くなるに従って強くなっている（Fig. 2）．しかし，それぞれの元素マップの特徴は鉱物の化学組成(Table 1)に対応しており以下のように測定時間にかかわらず同じ傾向をもつ．

Alは斜長石にのみ含まれているため，蛍光X線強度の強い領域が斜長石に対応していると考えられる．Siは全ての鉱物に含まれているため鉱物間の蛍光X線強度の差は小さく，元素マップから特定の鉱物の分布を推察することは難しい．Caは単斜輝石と斜長石に多く含まれているので，元素マップの蛍光X線強度の強い領域がその2鉱物の分布に対応しているが，存在量の違いから蛍光X線強度のより強いところが単斜輝石を示し，強度のやや弱い領域が斜長石の分布に対応していると考えられる．Feは斜方輝石と単斜輝石に含まれるが，存在量の違いから元素マップで蛍光X線強度の最も強い領域が斜方輝石，その次に強い領域が単斜輝石に対応している．Fig. 2から明らかなように全ての元素マップの中で3鉱物の分布が最も推察しやすいのがFeの元素マップである．また，Feの元素マップには著しく蛍光X線強度の高い領域がわずかに見られるが，

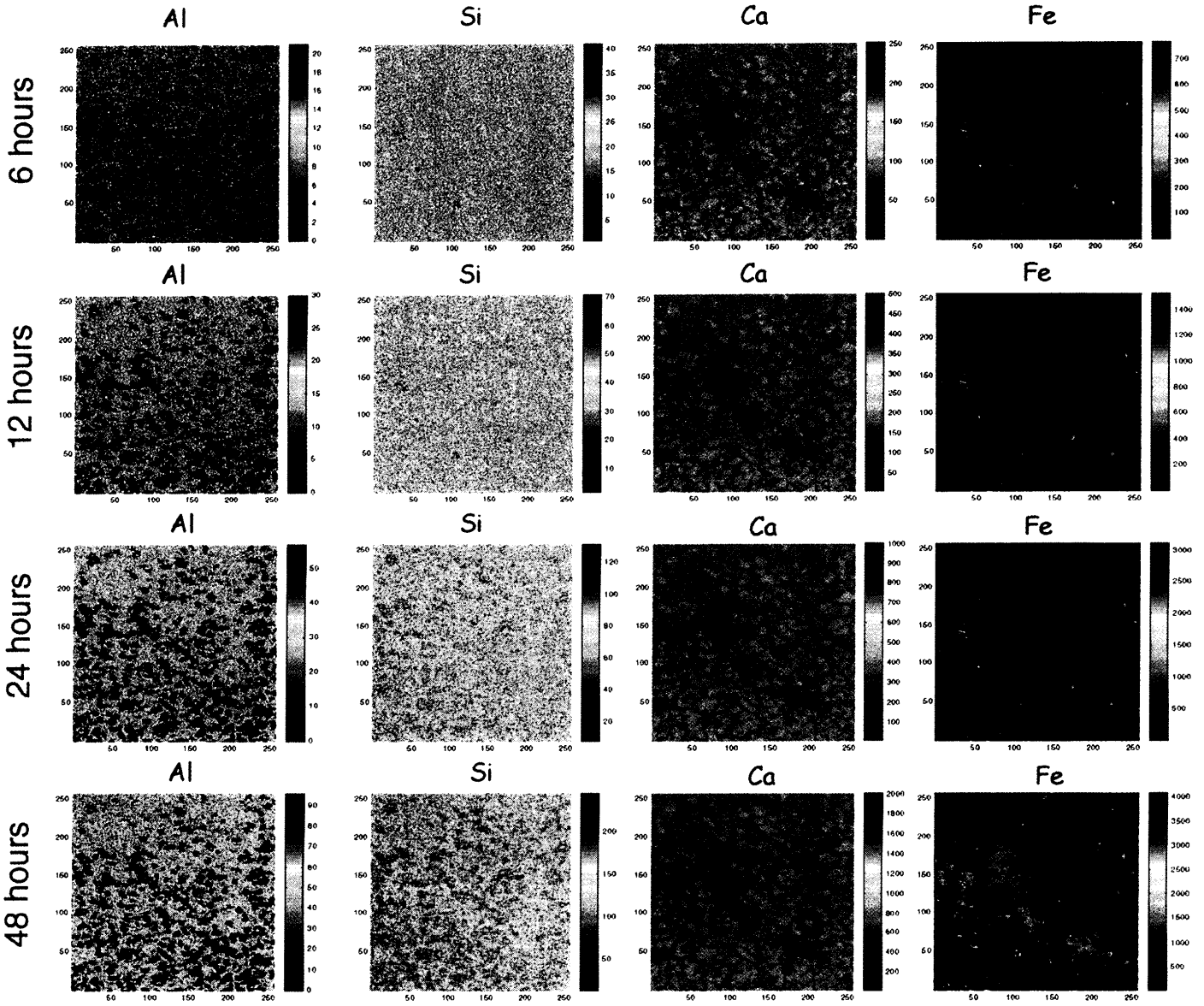

Fig. 2 XRF images of four major elements: Al, Si, Ca and Fe, for operation times of 6 hours, 12 hours, 24 hours, and 48 hours, with color scales indicating X-ray counts.

Si の元素マップにおいて蛍光X線強度の弱い領域に対応している．これらの領域はイルメナイトーマグネタイトと考えられる．

画像処理

観測方程式：元素マップを鉱物マップに変換する方法

元素マップから鉱物マップに変換する方法は戸上ほか（1998）と同じである．以下に，その概略を記す．

任意の画素中でのSi，Ca，Al，Feの各エネルギーウインドウで検出されるX線のカウント数をそれぞれ x_1, x_2, x_3, x_4 とし，その画素中に存在する3鉱物（斜方輝石，単斜輝石，斜長石）の割合（その画素内における鉱物組成，つまりモード値）をそれぞれm_1, m_2, m_3とする．既知数（x_i）から未知数(m_j)をもとめるが，これらの間を関係づける式を導くために次の3つの仮定をおいた．(1) 各鉱物の化学組成は一定であると仮定する．(2) 1画素内において，各元素のエネルギーウインドウ内でカウントされる当該元素の蛍光X線カウント数は各鉱物組成の線形結合で表すことができるとする．例えば，Siの蛍光X線カウント数（Si_{XRF}）は次のような式で表すことができる．

$$Si_{XRF} = a_1m_1 + a_2m_2 + a_3m_3 \quad (1)$$

ここで，a_1, a_2, a_3 は測定時間に依存する係数である．(3) 1画素内において，各元素のエネルギーウインドウ内でカウントされるX線で当該元素の蛍光X線以外のX線カウント数，すなわちバックグラウンドX線も各鉱物組成の線形結合で表されると仮定する．例えば，Si のエネルギーウインドウ内でカウントされるもの（Si_{bg}）は次のような式で表すことができる．

$$Si_{bg} = b_1m_1 + b_2m_2 + b_3m_3 \quad (2)$$

ここで，b_1, b_2, b_3 は測定時間に依存する係数である．これらの仮定の妥当性については，戸上ほか（1998）で詳しく議論されているので本論では言及しない．以上の仮定により，1画素あたりエネルギーウインドウ内でカウントされる測定値（x_i）と鉱物組成（m_j）を関係づける式は，Siの測定値（x_1）を例として取り上げると，次のような式で表される．

$$x_1 = Si_{XRF} + Si_{bg} = A_1m_1 + A_2m_2 + A_3m_3 \quad (3)$$

ここで，$A_i = a_i + bi$ （$i = 1, 2, 3$）．ほかの元素についても同様なので，まとめると以下のようになる．

$$\begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \\ A_{41} & A_{42} & A_{43} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} m_1 \\ m_2 \\ m_3 \end{bmatrix} \quad (4)$$

$$x = A \cdot m$$

この式は観測方程式と呼ばれるものであり，行列A（観測行列）の要素を決めれば，これをmについて解くことで各画素における鉱物組成を算出できる．以下に述べる画像処理法はMATLAB®（Ver.5.2 米国Mathworks製）によってプログラムを作成した．

観測行列（行列A）の決定法

任意の画素において，1画素中に含まれる鉱物が斜方輝石のみの場合，(4)式は次式のように表される．

$$\begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \\ A_{41} & A_{42} & A_{43} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_{11} \\ A_{21} \\ A_{31} \\ A_{41} \end{bmatrix} \quad (5)$$

つまり，このとき得られる各元素の蛍光X線強度は行列Aの第1列に相当する．このことから，斜方輝石の標準試料を用意し分析試料と同じ画像中に測定することで行列Aの第1列を決めることが可能である．一方，今回の試料は1画素の大きさに比べて鉱物の粒径が大きいため，主要3鉱物がそれぞれ単独で1画素を占めていると思われる領域を元素マップから選び出すことは可能である（戸上ほか，1998; Michibayashi *et al.*, 1999; Togami *et al.*, 2000）．しかし，これまでは画素の選択を元素マップから部分的に選び出していたために，測定者の主観が入る得る要素があった（戸上ほか，1998）．また，65536（256×256）画素の元素マップから同じ画素を繰り返して選択するのは非常に困難なため，決定される行列Aの再現性を保てない欠点があった．本研究では，画素の選択方法に主観的な要素を極力排除して再現性の高い行列Aを決定する方法を以下のように新たに考案した．

分析試料の層状斑れい岩の場合，3鉱物を最も識別しやすいのはFeの元素マップである（Fig. 2）．これを蛍光X線強度の頻度分布で見ると，3鉱物の分布が3つのピークとして識別できる（Fig. 3）．そこでFeの蛍光X線強度の頻度分布の3つのピークをそれぞれの鉱物のFeの平均の蛍光X線強度とみなし，それぞれのピークについて正規分布の平均と標準偏差の値を最小二乗法によって求めた（Fig. 3）．そして，それぞれの鉱物についてFeのカウント値が「平均±標準偏差」の範囲にある画素を抜き出し，その抜き出されたデータから改めて標本平均（行列Aの要素）と標本標準偏差を算出した．他の元素については，Feの元素マップから抜き出された画素と同位置の画素をそれぞれの鉱物について元素マップから選定し標本平均（行列Aの要素）と標本偏差値を求めた．これらの値は試料の測定時間により変わる．例として測定時間48時間における行列Aの値とその標準偏差(Σ_A)を示す．

$$A = \begin{bmatrix} 15.4 & 15.6 & 59.2 \\ 171.7 & 177.6 & 163.6 \\ 496.7 & 763.1 & 645.4 \\ 1585.2 & 1026.8 & 95.0 \end{bmatrix}$$

$$\Sigma_A = \begin{bmatrix} 6.6995 & 7.7604 & 8.3529 \\ 21.2364 & 17.3148 & 14.3262 \\ 71.4428 & 96.8746 & 44.2021 \\ 51.7141 & 50.4604 & 6.8032 \end{bmatrix}$$

行列Aの各要素は測定時間に比例する（Fig. 4）．

観測方程式の解法

(4)式の観測方程式を解くにはふつう最尤法が用いられる．最尤法の具体的なアルゴリズムは測定データの性質により異なる．測定データはある確率分布を示す母集団からの標本であると考えると，その確率分布に対応した最尤法を用いなければならない．今回扱うX線のカウント数は最も一般的には二項分布をとるが，これは確率が低いときにはポアソン分布に近似ができる．そのため，ふつうはポアソン分布で考えるが，X

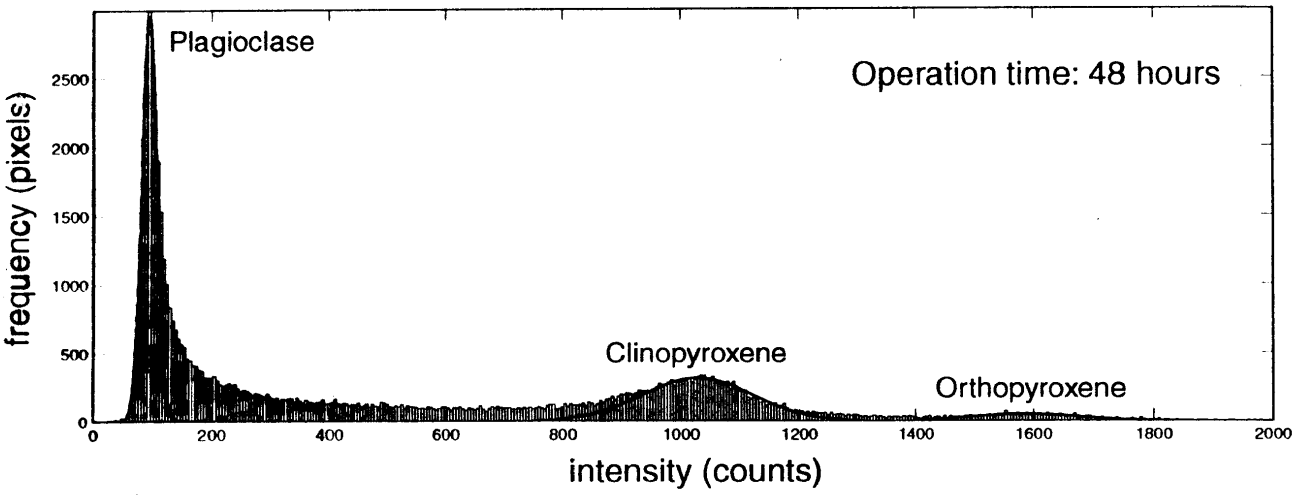

Fig. 3 A histogram for the XRF image of Fe for operation time of 24 hours. Gaussian curves have been fit by a least-squares method to estimate for XRF intensity distribution of three minerals: orthopyroxene, clinopyroxene and plagioclase, respectively.

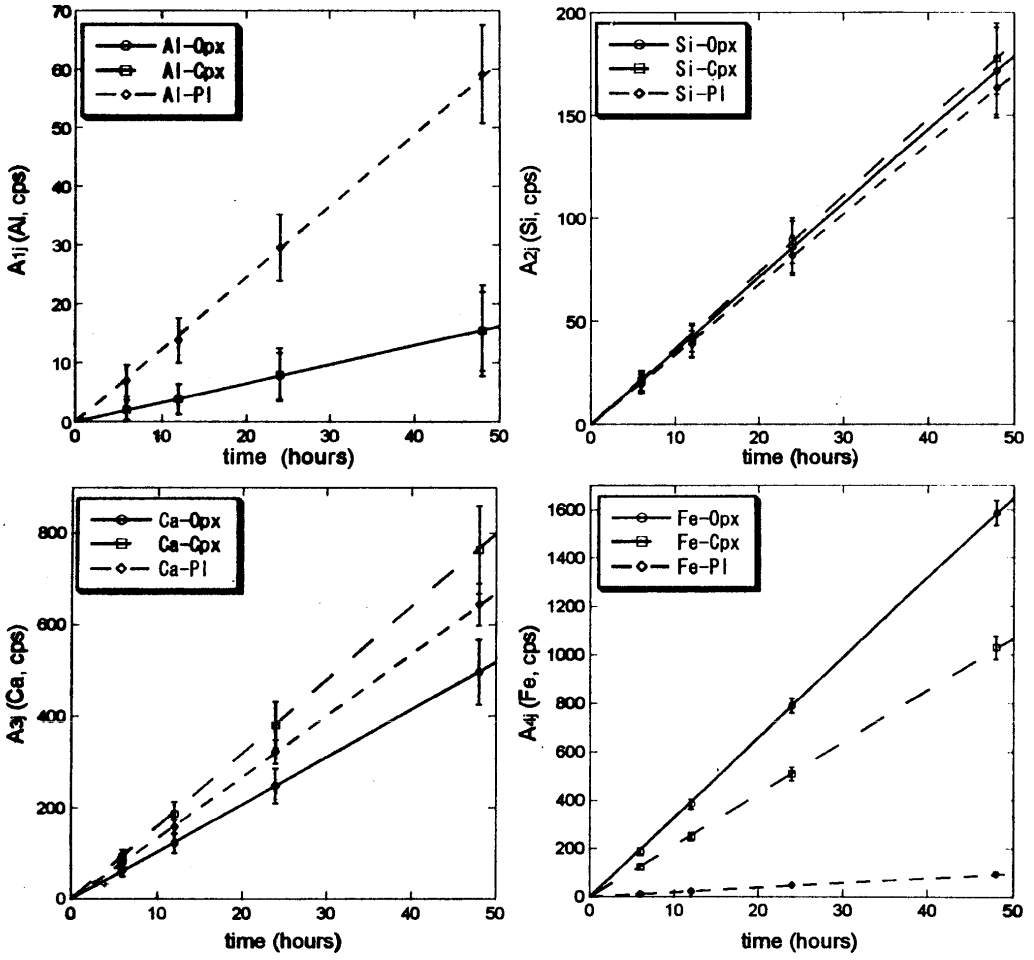

Fig. 4 Relationship between each element of the design matrix, A, and the operation time. Aij expresses each element of matrix A. The *i* denotes a row subscript, and the *j*, a column subscript. The points such as circles and squares, represent the estimated values of the design matrix, and the lines are fitted by the least-squares method. It is clear that any element is directly proportional to the operation time.

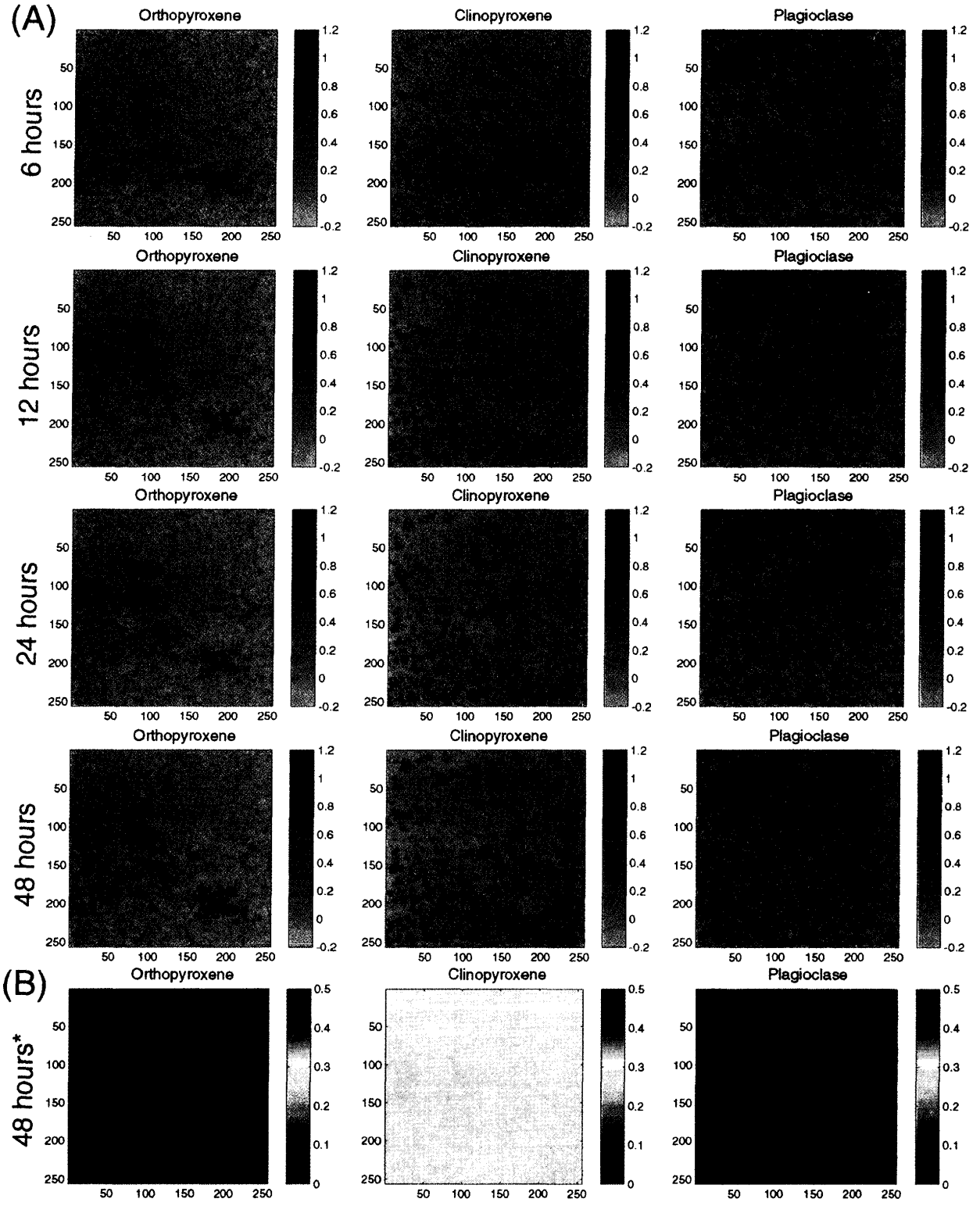

Fig. 5 (A) Mineral-distribution maps for three minerals: orthopyroxene, clinopyroxene and plagioclase, for operation times of 6 hours, 12 hours, 24 hours, and 48 hours, respectively. The color scales are correlated to their modal compositions. If a pixel represents only a desired mineral, the value is 1. If the desired mineral does not exist within the pixel, the value is 0. (B) Standard deviation maps for each mineral distribution maps for operation time of 48 hours. A value in each pixel represents the standard deviation for the value in the same pixel of minerals.

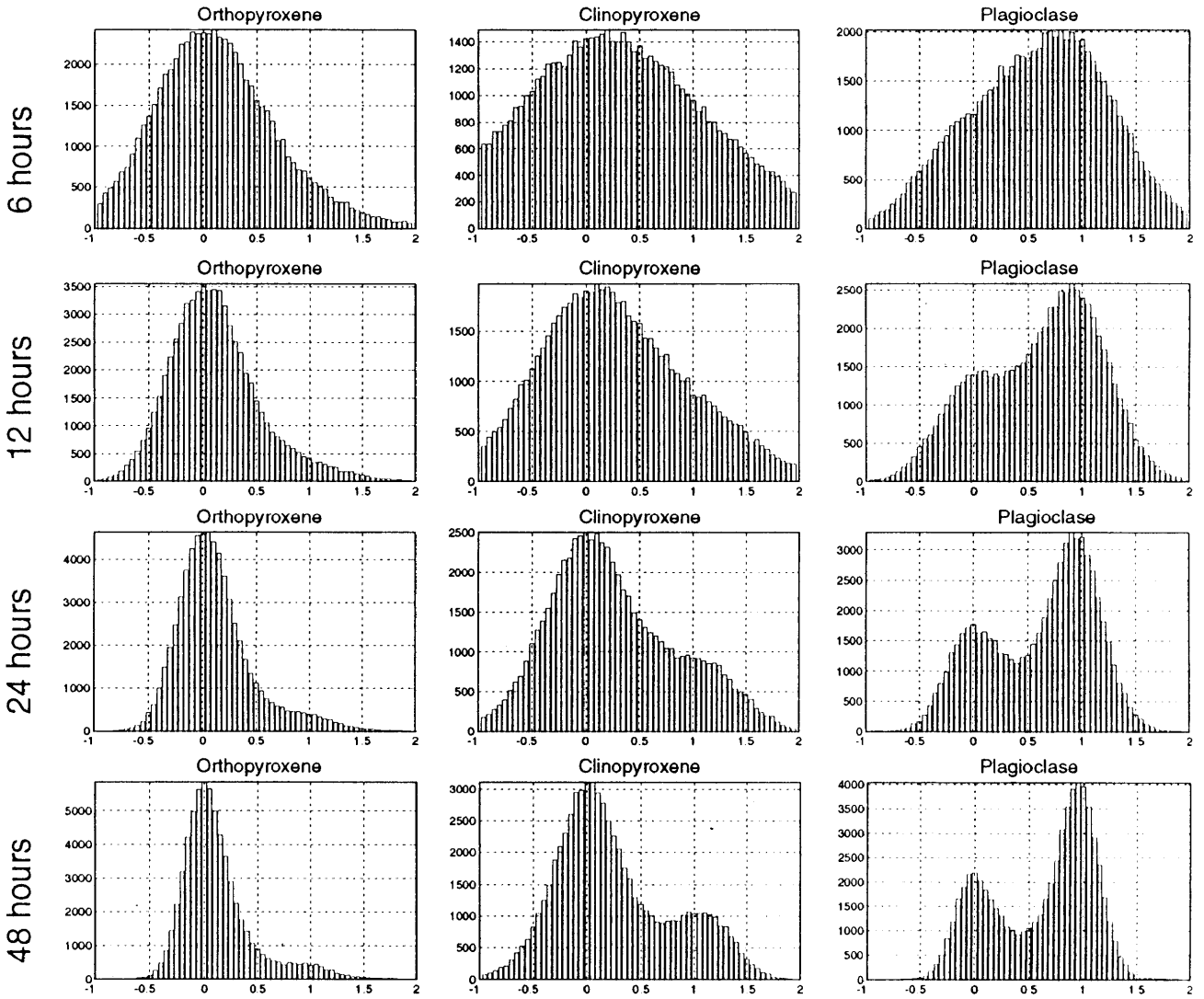

Fig. 6 Histograms of mineral-distribution maps of the sample in Fig. 5. The scales of x-axis are the same as the color scales in Fig. 5.

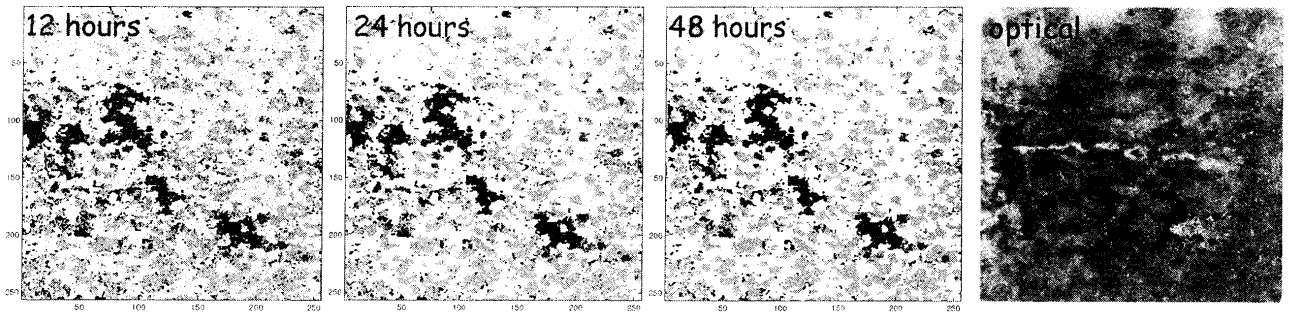

Fig. 7 Distribution images of three minerals: orthopyroxene, clinopyroxene and plagioclase, for operation time of 12 hours, 24 hours, and 48 hours, obtained by combining the mineral distribution maps (Fig. 5) into a single map. Black parts represent orthopyroxene, gray: clinopyroxene, and white: plagioclase. The optical image of the sample are shown for companion.

線のカウント数が大きく(>約20カウント)なると，平均値μのポアソン分布は平均値μ分散μの正規分布に近似できる．そこで，正規分布に対応した最尤法を考えると，この時の最尤法とは最小二乗法（重み付き）に相当する．つまり，

$$\sum_{i=1}^{4} \frac{(x_i - f_i)^2}{\sigma_i^2} \qquad (f_i = \sum_{j=1}^{3} A_{ij} m_j)$$

の値が最小となるm_jの値を求めればよい（戸上ほか，1998）．測定時間毎に最小二乗法で解いた鉱物マップをFig. 5に示し，これらの鉱物組成値の頻度分布をFig. 6に示す．ここで，各画素に鉱物が1種だけ存在する場合は1，全く存在しない場合は0となるように示されている．さらに，各画素で最も組成値が高い鉱物を1つのマップにまとめた構成鉱物分布図（すなわち岩石組織像）をFig. 7に示す．

また，作成した鉱物マップにどのくらいの不確定要素が存在するのか鉱物組成値の誤差マップを観測行列(A)の標準偏差(Σ_A)から求めることが可能である（戸上ほか，1998；Togami *et al.*, 2000）．例として，48時間測定した元素マップを鉱物マップに変換した場合(Fig. 5d)の誤差マップをFig. 5eに示す．

数値実験：解法の検討

戸上ほか（1998）の最小二乗法による解法では，X線カウント数が正規分布に近似できる程度に大きくなければならないが，X線カウント数を増やすためには測定時間を増やせばよい．そこで最小二乗法による解法の妥当性を検討するため，戸上ほか（1998）に従って次のような数値実験を行った．

最初に，あらかじめ鉱物分布の情報を与えた20×20画素の鉱物マップを設定する．次に，(4)式をもとに各測定時間の疑似元素マップを作成する．この疑似元素マップの値はポアソン分布データになるように作成する．そして，これらの疑似元素マップから重みつき最小二乗法を用いて鉱物マップを推定する．最後に，解析された鉱物マップと最初に設定した鉱物マップの鉱物組成値を比較して相関係数をとる．もし最初に設定した鉱物マップと最小二乗法によって解析した鉱物マップが完全に一致すれば，相関係数は1になるはずである．

相関係数と測定時間の関係をFig. 8に示す．最小二乗法によって推定した鉱物マップは，最初に設定した鉱物マップとは完全に一致しないものの，測定時間の増加とともにどの鉱物においても相関係数は1に近づいている．特に，測定時間24時間以降では全鉱物とも0.95を越える高い相関がある．

考察

走査型X線分析顕微鏡により取得された元素マップから鉱物マップを作成する手法は，これまでに花崗岩について検討されてきた（戸上ほか，1998; Michibayashi *et al.*, 1999; Togami *et al.*, 2000）．その結果，本手法に次のような制約条件が指摘された(戸上ほか，1998)．(1)構成鉱物を識別しており，鉱物の数が測定可能な元素数よりも少ないこと，(2)結晶粒径がX線ビーム径である100μmよりも大きいこと，(3)鉱物の化学組成が比較的均質であることなどである．また，解析の問題点として，(4)観測行列の値が客観的でないことがあげられた．

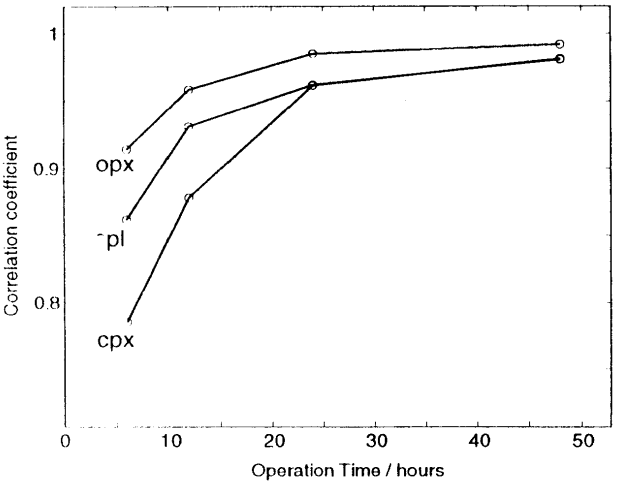

Fig. 8 Relationship of the correlation coefficient between each hand-drawn mineral-distribution map and each map derived by the analysis to the operation time.

本研究で解析した層状斑れい岩は，これまでに述べてきたように構成する3鉱物（斜方輝石，単斜輝石，斜長石）を特定しやすく，結晶粒径も1mmを超えるものが多い．化学組成については，本装置によって測定可能な元素が主体であり，元素数も鉱物数より多い．これらは制約条件の(1)と(2)を満たしている．また，結晶内の組成も均質であり，累帯構造をほとんど発達させていない．48時間測定した元素マップから作成した鉱物マップの誤差は，3鉱物とも0.3以下と良好な画像になっている(Fig. 5)．この誤差マップにおいて鉱物内の誤差の幅が大変小さいことは累帯構造の欠如を示している．よって(3)の条件はほとんど問題ない．以上の結果から，層状斑れい岩が走査型X線分析顕微鏡によって組織解析することは十分に可能であると考えられる．

(4)の解析の問題点については，本研究では元素マップのX線強度の頻度分布図を用いて観測行列を決定する方法を新たに採用することで解決できた．ただし，層状斑れい岩ではFeの元素マップから観測行列を求められたが，この方法には構成鉱物を分離可能な元素マップの存在が必要条件として残されている．

本研究で使用した走査型X線分析顕微鏡は，Mgの測定が可能になったことからわかるように感度が良好になっている．数値実験の結果（Fig. 8）は，24時間測定した元素マップであれば，相関係数が0.95以上となる鉱物マップを作成できることを示している．鉱物マップの頻度分布図(Fig. 6)からも測定時間が24時間を越えると鉱物組成値が0と1をピークとする分布になることがわかる．もちろん，測定時間については48時間の方が24時間よりも鉱物マップはさらに向上している．これは3鉱物をまとめた鉱物分布図(Fig. 7)においても明らかである．しかし，実際の岩石組織の解析には24時間以上測定すれば十分であろう．

まとめ

オマーンオフィオライト層状斑れい岩体から採取した岩石試料を走査型X線分析顕微鏡によって解析した．蛍光X線強度スペクトルからMg, Al, Si, S, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Niの11元素のスペクトルが確認された．この中で主要元素であるAl, Si, Ca, Feの4元素マップから観測方程式を用いて構成している3鉱物（斜方輝石，単斜輝石，斜長石）の鉱物分布マップを作成した．観測方程式の解法に必要な観測行列を決定するために，新たに元素のX線強度分布図を使う方法が考案された．また，鉱物分布マップを作成するために必要な元素マップの測定時間について検討したところ，24時間以上であれば信頼できる鉱物分布マップが得られることがわかった．

謝　辞

水産総合研究センター遠洋水産研究所外洋いか研究室の一井太郎室長と酒井光夫博士には，同研究室所有の走査型X線分析顕微鏡使用の許可と多くの便宜をはかっていただいた．名古屋大学理学部地球惑星科学教室の高野雅夫助教授には，本研究を進めるにあたり多くの助言をいただいた．新潟大学理学部地質科学教室の宮下純夫教授には，オマーン王国における層状斑れい岩試料採取の際に多くの協力及び助言をいただいた．宮下純夫教授（新潟大学）と石井和彦博士（大阪教育大学）には原稿と内容について有益な助言をいただいた．本研究の一部に日本学術振興会の科学研究費（海外学術調査：課題番号11691121，基盤研究(B)：課題番号11440149）を使用した．ここに記して感謝いたします．

引用文献

Hosokawa Y., Ozawa S., Nakazawa H. & Nakayama Y. (1997), An X-Ray guide tube and a desk-top Scanning X-ray Analytical Microscope. *X-ray Spectrometry*, **26**, 380-387.

Kelemen P. B., Koga K. & Shimizu N. (1997), Geochemistry of gabbro sills in the crust-mantle transition zone of the Oman ophiolite: implications for the origin of the oceanic lower crust. *Earth and Planetary Science Letters*, **146**, 475-488.

Lippard S. J., Shelton A. W. & Gass I. G. (1986), The Ophiolite of Northern Oman. *Geological Society Memoir*, **11**, 178pp.

Michibayashi K., Togami S., Takano M., Kumazawa M. & Kageyama, T. (1999), Application of scanning X-ray analytical microscope to the petrographic characterization of a ductile shear zone: an alternative method to image microstructures. *Tectonophysics*, **310**, 55-67.

Nakazawa H., Kanazawa Y., Nozaki H., Hosokawa Y., Wakiyama Y. & Komatani S. (1990), X-ray guide tube, a potential tool for a scanning x-ray analytical microscope. *In*: Shinohara, K. *et al.* (eds.): X-ray Microscopy in Biology and Medicine. *Japan Sci. Soc. Press*, Tokyo, 81-86.

Nicolas A., Reuber I. & Benn K. (1988), A new magma chamber model based on structural studies in the Oman ophiolite. *Tectonophysics*, **151**, 87-105.

Nicolas A. (1989), Structures of ophiolites and dynamics of oceanic lithosphere. Kluwer Academic Pub., Netherlands, 367pp.

Pallister J. S. & Hopson C. A. (1981), Samail ophiolite suite: field relations, phase variation, cryptic variation and layering and a model of a spreading ridge magma chamber. *Journal of Geophysical Research*, **86**, 2593-2644.

戸上昭司・高野雅夫・道林克禎・村上雅美・熊澤峰夫 (1998)，走査型X線分析顕微鏡画像の解析による鉱物分布画像の作成．鉱物学雑誌，**27**，203-212.

Togami S., Takano M., Kumazawa M. & Michibayashi K. (2000), An algorithm for the transformation of XRF images into mineral-distribution maps. *The Canadian Mineralogist*, **38**, 1283-1294.