

Readout

HORIBA Technical Reports

特集 医用計測システム

April 1998 ■ No.16

縞状鉄鉱層（BIF）のX線分析 顕微鏡による測定 —地質学的意義と測定意義—

Analyses of Banded Iron Formation (BIF) using
X-ray Analytical Microscope

小出 良幸・大石 誠

Yoshiyuki KOIDE, Makoto OISHI

(Pages 37-41)

株式会社 堀場製作所

縞状鉄鉱層(BIF)のX線分析顕微鏡による測定
- 地質学的意義と測定意義 -Analyses of Banded Iron Formation(BIF)using
X-ray Analytical Microscope

小出良幸* 大石 誠

(* 神奈川県立生命の星・地球博物館)

要旨

堀場製作所が開発したX線分析顕微鏡(XGT-2000)を用いて縞状鉄鉱層(BIF)の分析をおこなった。BIFの実際の分析手順とその結果の詳細を示した。また BIF の地質学的特徴をまとめ、本装置を用いておこなった分析結果との比較検討をおこなった。本装置の地球科学、地質学、岩石学への適用の可能を検討した。

Abstract

We analyzed BIF (Banded Iron Formation) using X-ray analytical microscope (XGT-2000). In this paper, we described the analytical procedure and its results in detail. The geological feature of BIF is compiled and their chemistries compared with the analyzed results. On the basis of the compilation and comparison, the ability of this machine is discussed for the geological application.

1. はじめに

X線分析顕微鏡(XGT-2000)は、分解能 $10\mu\text{m}$ のマイクロX線ビームを試料に順次照射し、発生する2次X線のエネルギーレベルから組成を定性的・定量的に分析し、2次元表示する面分析装置である。本装置は、蛍光X線像、透過X線像、可視像などを同時にマッピング表示できるなどの豊富な機能を持っているが、新しいコンセプトの装置であるため地球科学分野での応用例が少ない。

本稿では、縞状鉄鉱層(Banded Iron Formation: BIF)を用いて、地球科学での実際の利用例を示したい。このような利用法が、本装置の新たな分野での利用を促すことになれば幸いである。

2. 試料

今回、分析を行ったBIFは、神奈川県立生命の星・地球博物館の所蔵のもので、産地はオーストラリア、西オーストラリア州、ハマスレー、ピルバラである。このBIFの形成年代は、上下の地層から約20億年前に形成されたと考えられている。

本試料は、スペリオール型のハマスレイ層群のもので、赤褐色と白色の数mm程度の細互層を持つものである。一般にBIFは、本試料とほぼ同じような岩層からできている。赤褐色部は酸化鉄が多い部分で、白

色部は珪質の部分である。今回は、細互層部をできるだけたくさん含んだ試料を用いた。

層理面に垂直に切断し、縦130mm、横29mmのほぼ長方形で、厚さは8.3mm、重量は6.6gである。試料上部には小褶曲があり、部分的には欠落があるが、地質学的には連続試料である。ダイヤモンド・カタで切断したのち、表面をコランダム研磨剤とグラインダーで平坦化し、最後は、ダイヤモンド・ペーストで、光学顕微鏡でも傷が目立たない程度までに研磨した(図1)。



図1 BIF 試料
Specimen of BIF

3. 測定条件の設定

XGT-2000は照射X線の径が $100\mu\text{m}$ または $10\mu\text{m}$ と小さいめ、広い領域を測定したり、より高い分析

精度を得るためには測定時間を長く設定する場合があります。

今回は2回の面分析をおこなった。1回目は試料の概略を調べるごく普通の分析を想定したものである。2回目は、試料を本装置の通常測定時でとりうる最上の条件を想定したものである。点分析や微小部分のスペクトル分析は、事前分析をせず、その場で必要に応じておこなうことができる。測定条件の詳細は表1にまとめた。図2に本試料のX線透過像と元素マッピング像を示す。

表1 測定条件
Analyzed Condition

	第1回 面分析	第2回 面分析	点分析
X線管電圧	30 kV	50 kV	50 kV
電流	1 mA	1 mA	1 mA
X線照射径	φ 100 μm	φ 10 μm	φ 10 μm
測定時間	300 sec × 15回	800 sec × 125回	400 sec × 1回
総測定時間	4,500 sec (75 min)	99,200 sec (27.6 hour)	400 sec
パルス処理	P2	P3	P3
画素数	512 × 512	256 × 256	
測定日	96.8.8	96.8.17~18	96.8.19

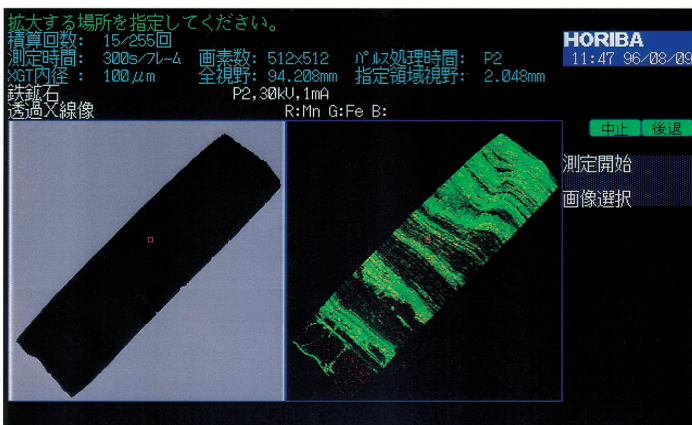


図2 X線透過像と元素マッピング像
X-ray transmission image and elementary mapping image of BIF

4. BIFの地質学的特徴

BIFには縞状構造がある。これは堆積岩がもつ縞状構造とはやや違った性質のものである。その差異として、岩相、構造、形成年代と分布などが考えられる。

(1) 岩相

BIFには、4つの岩相が認められている⁷⁾。酸化物相、珪酸塩相、炭酸塩相、硫化塩相の4つである。BIFの岩相としては、珪酸塩相と酸化物相が主となる。

珪酸塩相は、石英が主要構成鉱物で、ジャスパーを含むこともある。石英は、クリプト結晶質～マイクロ結晶質である。その他に緑泥石、ミネソタイ

ト、スチルブノメレンがたくさん含まれることがある。酸化物相は赤鉄鉱を主とし、磁鉄鉱や褐鉄鉱を伴うこともある。磁鉄鉱が多い時は、炭酸塩や珪酸塩鉱物を伴う。炭酸塩相は、菱鉄鉱を主とし、時々アンケライトを伴う。硫化物相は黄鉄鉱である。

(2) 構造

BIFの構造として、スケールの違う3つのバンドがある¹³⁾。大きいものから、マクロバンド、メソバンドそしてマイクロバンドの3つである。

マクロバンドは厚さが数mから数10mに達するもので、バンドの境界部には薄い頁岩を挟む。メソバンドは、鉄に富む部分と珪質の部分の厚さ数mmから数cmの互層である。層境界はシャープである。メソバンドがBIFの特徴的な模様をつくっている。マイクロバンドは、珪質のメソバンドの中にみられる、酸化物・炭酸塩・珪酸塩の鉄鉱物からできている。1層の珪質のメソバンドの中に3～50枚のマイクロバンドがある。

(3) 形成年代と分布

最古のBIFはグリーンランドのIsuaに産する38億年前のものである⁹⁾。その後、BIFは主として太古代の30～35億年前頃と原生代の20～25億年前頃に主として産する。そして18億年前以降、BIFの産出はほとんどなくなる(図3)。

太古代のBIFは、グリーンストーン帯に産することが多く、アルゴマ型と呼ばれる。アルゴマ型は比較的小規模で、岩相変化も激しい。

一方、原生代のBIFは、巨大タイプで広大な分布をもつものが多く、スペリオール型と呼ばれる。巨大なBIFは、カナダのラブラドル地方、ブラジルのミナスジェライス地方、南アフリカ

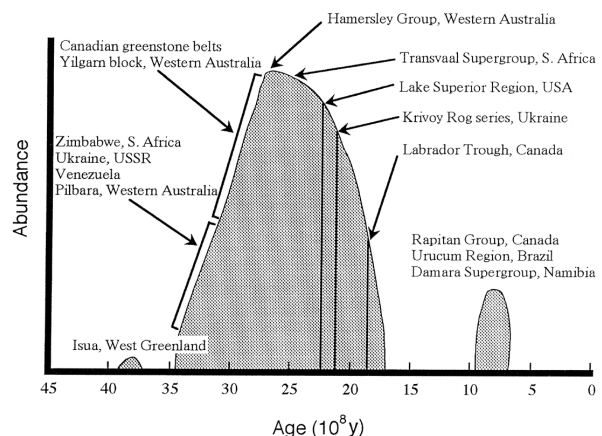


図3 BIFの形成年代
縦軸はハマスレイ層群のBIFに対する相対的量比を示す(参考文献8)を改変。
Formation age of BIF
Vertical axis indicates relative abundance of BIF to the Hamersley Group (Modified from 8))

のトランスバール地方，オーストラリアでのハマスレイ地方に分布する。古地理を復元すると，西側は北米中部-南米東部-オーストラリア西部で，東側は北欧-アフリカ西岸-インドに続く2列のBIF帯がある(図4)。プレートを復元すれば，両者は接しており，一連の巨大なBIF帯として連続する¹²⁾。



図4 BIFの分布
黒丸(●)がBIFの代表的産地を示す。
5大縞状鉄鉱層の産地を1から5の番号で示した。
1: Labrador, 2: Minas Gerais, 3: Transvaal,
4: Krivoy Rog, 5: Hamersley³⁾。

Distribution of BIF
Solid circles indicate the representative distributed localities of BIF. The numbers of 1 to 5 show the large five localities of BIF.

初期原生代のBIFは，全堆積物の15%の層厚を占める。そして，全BIFの92%は初期原生代に形成されたものである。このようなことから，スペリオール型のBIFの堆積場は非常に巨大なものであったことがわかる。

アルゴマ型とスペリオール型の特徴を表2にまとめた。

BIFの化学組成は，時代や地域を異にしても，主要な化学組成は類似している。そしてBIFの化学組成はFe-Si-O系で近似できる。Alとアルカリはほとんど含まず，CaとMgの量も微量である。元素のうち，Fe, Mn, Mg, Ca, Co, Rbは化学的沈殿物に由来し，Al, Ti, Zr, V, P, Kは火山性物質に由来すると考えられている¹¹⁾。

表2 BIF二つのタイプの比較
Correlation between two types of BIF

	アルゴマ型	スペリオール型
形成時代	太古代	原生代
母岩	グリーンストーン帯 火山岩や火山砕屑岩中	砕屑性堆積岩や化学的堆積岩中
岩相	炭酸塩相と硫化物相が発達 水平方向の相変化が激しい 火山性堆積物を含むことがある 縞状構造が不明瞭のことがある	酸化物相が卓越 砕屑岩を含まない 縞状構造が明瞭
岩体サイズ	小規模 厚さ < 100 m 広がり < 数 10 km	大規模 厚さ 数 10 m ~ 数 100 m 広がり 数 100 km ~ 1,000 km

5. 分析結果とその意義

試料全体のスペクトル分析結果(図5)を見ると，Fe, Mn, Zr, Si, Cr, Ni, Zn, Pb, Sr, Ca, Rhと考えられるピークが認められる。なお，RhはX線管に起因するものと思われる。スペクトル強度は，装置の設定条件に依存するため，必ずしも濃度とは一致しない。

試料全体にわたる面分析の結果を見ると，主要成分はFeとSiで，Mnが少量伴われる程度である(図6)。

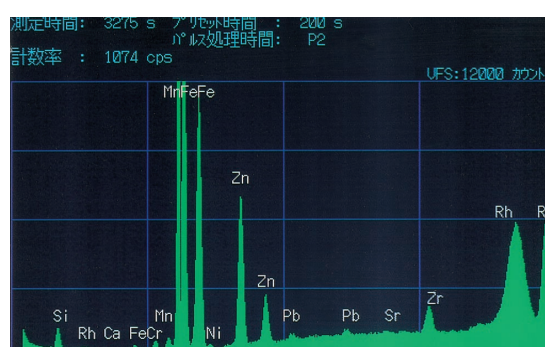


図5 試料全体のスペクトル分析
Spectral analysis of the whole specimen

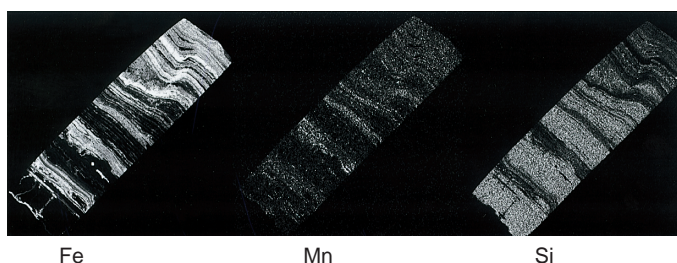


図6 Fe, Mn, Siの元素分布
Abundance of Fe, Mn and Si

Alなどの元素は試料全体に微量に含まれており，典型的な珪酸塩相と酸化物相の細かい互層部である。

Feに富む部分とMnの濃集部が重なっており，Fe濃集部内に散在していることが分かる(図7)。これ

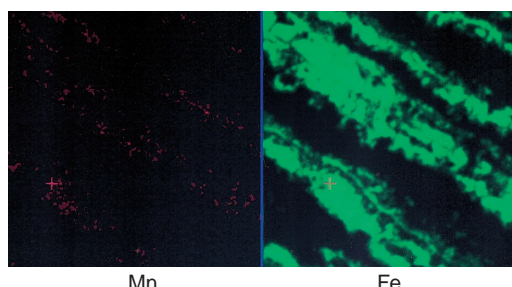


図7 Feに富む部分の拡大
Feの濃集している所にMnの濃集部が重なる。MnはFe濃集部全体にあるのではなく，Fe濃集部内に散在している。
Close-up of Fe-rich part
Mn-rich part overlaps Fe-rich part. Mn-rich part does not distribute the all over area of Fe-rich part, disperses within Fe-rich part.

は、Fe-Mnを含む鉱物が混在していることを示す。しかし、Mnが特に濃集している部分にMn-Fe鉱物が認められることもまれにある。また、Feの濃集部にはSiが少ないことも分かる(図8)。

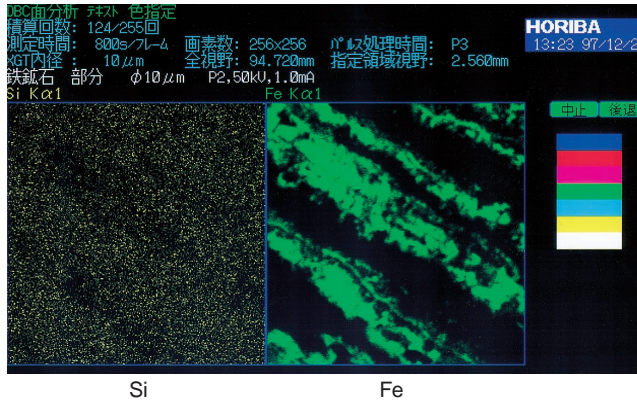


図8 Feの濃集部
Fe-rich part

Fe濃集部とSi濃集部、そして一カ所だけあったCa濃集部の点分析をおこなった。

点分析の結果を見ると(表3)、Fe濃集部はFe₂O₃が90 wt%以上あり、MnOが0.8 wt%程度含んでいる。またSiO₂も数 wt% 含んでいる。これは、珪酸塩/鉱物を含む鉄鉱物としてあるのではなく、まわりにある珪酸塩、鉱物を一緒に測定した可能性がある。一方、Si濃集部は、97 wt% がSiO₂で、3 wt% 弱のFe₂O₃を含んでいる。そして、MnOはほとんど含まれない。Ca濃集部は12wt%のCaOと80 wt%以上のSiO₂を含む。SiO₂の多いのは、まわりにある珪酸を一緒に測定し

表3 点分析結果
Results of point analyses

oxides	Part(wt%)			BIF average*
	Ca-rich	Fe-rich	Si-rich	
SiO ₂	84.49	6.75	96.94	43.61±6.36
Al ₂ O ₃	-	-	-	1.24±1.70
TiO ₂	-	-	-	0.12±0.19
Fe ₂ O ₃	1.89	92.21	2.61	16.74±9.61
FeO	-	-	-	19.28±6.82
Cr ₂ O ₃	0.52	0.08	0.16	-
MgO	-	-	-	3.04±1.49
MnO	0.01	0.84	0.05	0.88±0.71
NiO	0.17	0.11	0.18	-
ZrO ₂	0.61	-	-	-
CaO	12.32	0.01	0.07	2.71±3.31
Na ₂ O	-	-	-	0.07±0.04
K ₂ O	-	-	-	0.19±0.46
P ₂ O ₅	-	-	-	0.09±0.06
S	-	-	-	0.05±0.02
CO ₂	-	-	-	10.42±6.01
H ₂ O	-	-	-	1.74±1.08
Total	100.01	100.00	100.01	100.18

*: Biwabik Iron-Formation東部の値⁹⁾

た結果と考えられる。

このような、化学組成の明瞭な違いは、縞模様と一致する。分析で見えた縞模様は、メソバンドである。分析値で、典型的なFe濃集部にSiO₂を含み、典型的なSi濃集部にFe₂O₃を含むのは、本装置の分解能のせいではなくマイクロバンドを一緒に分析をしたせいだと考えられる。本装置は、BIF中の数mm程度のマクロバンドの構造を見るのに適している。

6. BIFの起源

地球の岩石の中でも、BIFはその成分、分布、形成年代、産状などにおいて非常に特異なものである。その特異性ゆえに、地球史におけるBIFの重要性は高い。

成分は、Feに富むという特異なものである。それが地球深部から由来したものではなく、地表で形成されていることである。なおかつ比重の重い岩石が地表にとどまっているということは物理法則を破った不安定な状態で存在することを意味する。

また分布と形成年代は非常に限られている。主要な分布は、太古代のグリーンストーン帯か原生代のBIF帯である。形成年代も30～35億年前と、20～25億年前に集中し、18億年以降はほとんど認められない。

BIFは堆積岩である。鉄が堆積物として直接溜まったのか、それとも生物が直接関与していたのか、遊離酸素の供給源として間接的に関与していたのかも決着が着いていない。

地球初期に形成されたBIFの成因は、地球表層が酸化的でなかったためにFe²⁺が海水に溶存して、何らかの理由でFe³⁺になれば、Fe(OH)₃が形成され難溶性の化合物として沈殿すると考えられる。しかし、その酸化が何故起こったかはよく分かっていない。地球形成初期にも生命活動があり遊離酸素を形成していたという説⁶⁾やH₂Oの光分解で1/2 O₂ができるという説、高エネルギーの紫外線によって直接Fe²⁺がFe³⁺に酸化されるという説⁷⁾などがあるが決着は着いていない。

アルゴマ型のBIFは、火山活動に伴う噴気性の起源でBIF岩相変化は堆積盆内の堆積相の変化と考えられていた⁵⁾。しかし、グリーンストーン帯内の堆積盆という考えは、付加テクトニクスの導入で改変にせまられている。スペリオル型の堆積場は、浅海で陸からの破屑物が供給の乏しい場が想定されている。温暖で蒸発の活発な海でできたという説⁴⁾、漂礫岩を含む堆積岩もあることから寒冷な環境だという説²⁾も

あり，決着はついていない。

一番の興味は名称の由来の縞状構造の成り方である。縞状構造から，何らかの周期性を読み取り，そこに天体運行の影響を読みとるという考えがある。縞模様は年輪や，23.3年のHale cycle(太陽黒点周期の2倍)，1750年周期の地球の公転軌道面からのずれなどが読み取れるという^{12,13)}。年輪は季節変化で後背地の雨期・乾期の反映や生物活動の活性によるものなどが考えられている。しかし，まだ結論は出ていない。

以上の述べてきたように，BIFの正体は不明というのが現状である。しかし，近年，BIFに対して，新しい手法や観点で研究をする人たちが出てきた。それは，従来の地質学や堆積学の範囲にとどまらず，天文学や計算物理学，最新の分析技術の導入など多様な専門家が取り組みだした。近いうちに新しい知見が出てくるであろう。

7. まとめ 地質学への適用の可能性

BIF試料の分析を通して，X線分析顕微鏡の地質学への適用の可能性について考えてみると，本装置の特性を生かした利用範囲は広いと考えられる。

本装置の最大の特徴は，大型の試料を広く大局に把握するのに役立つ点である。エネルギー分散型であるため，成分が全く未知の試料の分析に適している。

もう一つは，試料ステージが，10kgまでの試料の最大400×200mmの範囲の分析が可能である。地質学的試料は時間軸が連続する長いものがたくさんある。たとえば堆積岩がその良い例で，数100mあるいは数kmにわたって連続する試料がある。このような連続試料は，時間の切れ間のない地球の歴史のタイムカプセルである。それを，欠損部を最小にして簡便に組成分析できる点は，本装置を地質学的に活用する上で最大の特徴と言えよう。

今後，分析領域，画素数，データのファイル形式などソフト面により融通性を待たせることにより，X線分析顕微鏡の地質学への適用分野が一層広がるものと期待している。

参考文献

- 1) Anbar, A. D. and Holland, H. D. 1992. The photochemistry of manganese and the origin of banded iron formations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 2595-2603.
- 2) Beukes, N. J. 1973. Precambrian iron-formations of southern Africa. *Econ. Geol.*, 68, 960-1004.
- 3) Eichler, J. 1976. Origin of the Precambrian banded iron-formations. In Wolf, K. H. ed., *Handbook of strata-bound and stratiform ore deposits. Au, U, Fe, Mn, Hg, Sb, W, and P deposits*. 7, Elsevier Sci. Pub. Co., Amsterdam, 157-201.

- 4) Eugster, H. P. and Chou, I. -M. 1973. The depositional environments of Precambrian banded iron-formations. *Econ. Geol.*, 68, 1144-1168.
- 5) Goodwin, A. M. 1973. Archean iron formations and tectonic basins of the Canadian shield. *Econ. Geol.*, 68, 915-933.
- 6) Holland, H. D. 1984. *The Chemical Evolution of the Atmosphere and Ocean*. Princeton Univ. Press, Princeton, 582p.
- 7) James, H. L. 1954. Sedimentary facies of iron-formation. *Econ. Geol.*, 49, 235-293.
- 8) Klein, C. and Benkes, N. J. 1992. Proterozoic Iron-Formation. In Condie, K. C. ed., *Proterozoic crustal evolution*, 383-418. Elsevier.
- 9) Moorbath, S., O'Nions, R. K. and Pankhurst, R. J., 1973. Early Archean age for the Isua iron formation, West Greenland. *Nature*, 245, 138-139.
- 10) Money, G. B., 1992. Chemical composition of the eastern Biwabik Iron-Formation (early Proterozoic), Mesabi Range, Minnesota. *Econ. Geol.*, 87, 1649-1658.
- 11) Robinson, D. J. 1984. Silicate facies iron-formation and strata-bound alteration: Tuffaceous exhalites derived by mixing - Evidence from Mn garnet-stilpnomelane rocks at Redstone, Timmins, Ontario. *Econ. Geol.*, 79 1796-1817.
- 12) 島崎英彦, 1993. 先カンブリア縞状鉄鉱層. *地学雑誌*, 102, 685-697.
- 13) Trendall, A. F. 1972. Revolution in early history. *Jour. Geol. Soc. Australia*, 19, 287-311.
- 14) Trendall, A. F. 1973. Verve cycles in the Weely Wollie Formation of the Precambrian Hamersley Group, western Australia. *Econ. Geol.*, 68, 1089-1097.

小出良幸

Yoshiyuki KOIDE

神奈川県立生命の星・地球博物館
主任研究員
理学博士



大石 誠

Makoto OISHI

テクニカルプラザ ジョブリーダー
1990年入社
分析機器のデモンストレーション及び
分析技術の研究開発



