

けい光X線による珪酸塩岩石の主成分分析

中田, 節也
九州大学理学部

柳, 哮
九州大学理学部

前田, 俊一
八千代エンジニアリング (株)

方, 大赫

他

<https://doi.org/10.15017/4495644>

出版情報 : 九州大学理学部研究報告. 地質学. 14 (3), pp.103-115, 1985-01-25. 九州大学理学部
バージョン :
権利関係 :

けい光X線による珪酸塩岩石の主成分分析

中田 節也・柳 哮・前田 俊一*・
方 大赫**・山口 勝

X-ray fluorescence analysis of major elements in silicate rocks

Setsuya NAKADA, Takeru YANAGI, Shun-ichi MAEDA,
Dahe FANG and Masaru YAMAGUCHI

Abstract

This paper describes sample processing and the results on X-ray fluorescence analysis of 10 major elements in silicate rocks by mounting sample glass-disks on the spectrometer. The sample disk was made by fusing and molding in a Au-Pt crucible of a mixture of 1 g of rock powder, 5 g of flux ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$), and about 30 mg of lithium bromide ($\text{LiBr}\cdot\text{H}_2\text{O}$). Synthetic glasses prepared from pure chemical reagents yielded reliable and useful calibration curves for wide optimal ranges of composition. The use of the synthetic glasses for calibration eliminates errors which are usually associated with the geochemical standards. As a result, it is possible to estimate the matrix effects correctly.

Detailed investigation of matrix effects on each spectrum was made possible to classify the measured elements into the following three groups, 1) elements with their $K\alpha$ lines longer than the absorption edge of Si, whose $K\alpha$ lines are absorbed mostly by oxygen, 2) elements with the absorption edges lying between Si- $K\alpha$ and Cr- $K\alpha$, some of which are excited secondary by Si- $K\alpha$ and the others are suppressed their $K\alpha$ radiation by the absorption of Si, and 3) elements with the absorption edges shorter than Cr- $K\alpha$, whose $K\alpha$ lines are absorbed by Fe. For the correction of the the matrix effects to the intensity of X-ray radiated from the measure element, it was found sufficient to consider only the element with the next largest mass absorption coefficient to get reliable analytical results. The effects of other elements are mostly negligible. It should be noticed that the Si- $K\alpha$ line excites the associated Al to give additional Al- $K\alpha$ radiation.

Analytical results of geochemical inter-laboratory standards, which are very close to their recommended values, were listed in Table 4.

I. はじめに

けい光X線分析装置による岩石の定量分析は、簡便さ、迅速性、再現性の点で他の分析法より優れているといえる。また、通常の湿式化学分析法のように熟練を必要とせず、個人差をほとんど生じない。近年、けい光X線による珪酸塩岩石の全岩分析法が多くの研究者によって開発されてきた(例えば、NORRISH & HUTTON, 1969; 大森, 1976; 杉崎ほか, 1977; 松本・

浦辺, 1980; 小林ほか, 1981)。最近のけい光X線による全岩主成分分析は、試料に融剤を添加し、溶融調整したガラス円板を用いる方法が多い。これによって、鉍物効果を除去し、マトリックス効果を減少させることができる。これまでに報告されたガラス円板による分析法では、標準試料として、各国の地質調査所などで出している標準岩石試料を採用している。すなわち、多くの標準岩石試料を用いて検量線を作製し、推奨値の検量線からのずれを共存元素の濃度で補正する手法

1984年7月20日受理

*現在: 八千代エンジニアリング(株)九州支店

**研究生, 現在: 黒竜江省地質科学研究所

をとっている(杉崎ほか, 1977; 松本・浦辺, 1980), しかし, 標準岩石試料は一度に大量作製されるため, ロットごとの組成にある程度の偏りがあると思われる。また, 推奨値は統計的に意味があるのであって, 検量線作製に求められる基準値とは異なる。さらに, 標準岩石試料の多くは火成岩であるため, 主成分元素間にはお互いに相関がある。このため標準岩石試料を基にして作製された検量線とマトリックス補正法にはいくつかの問題が含まれている。我々は標準試料を市販の

できるだけ純度の高い化学薬品から合成することによって, 種々の場合に対応する検量線の作製を可能にした。その結果, けい光X線による主成分分析法において, 本質的に不可欠なマトリックス効果について, より厳密な補正が可能になった。ここではその方法の概要を述べたい。この方法によれば, けい光X線分析に携わる者は各自の目的に合った検量線を自由に作製することが可能となるであろう。

第1表 分析装置の定量条件
Table 1 Instrumental operating conditions

Element	Detector	Crystal	Counting time(s)	2θ		Base line	Window width
				Peak	Background		
Si	PC	EDDT	20	108.10	106.10-110.10	50	250
Ti	SC	LiF	10	86.18	85.00-86.80	50	300
Al	PC	EDDT	20	142.78	141.28-144.28	50	300
Fe	SC	LiF	10	57.52	56.02-59.02	50	300
Mn	SC	LiF	40	62.98	61.98-63.98	50	300
Mg	PC	ADP	40	136.67	135.67-138.67	100	160
Ca	SC	LiF	10	113.07	111.07-115.07	50	250
Na	PC	TAP	100	55.17	54.05-56.30	50	250
K	PC	EDDT	10	50.32	48.32-54.32	50	250
P	PC	EDDT	40	88.72	87.72-89.72	150	120

Cr-tube, 50kV-40mA, Vacuum, Slit=3S, Sample spin ON, Linking ON, Gain 6, Fine gain=max, Mode diff.=xl, PR gas flow rate=100cc/min.

II. 分析装置と分析条件

使用したけい光X線分析装置は, 理学電機社製・ガイガーフレックス 3063 P である。管球には Cr 対陰極管を使用し, 印加電圧・電流を 50kV・40mA とした。ガラス円板試料は, 試料の下からの2次X線の発生を防ぐため, アルミ板に変えてアクリル板を敷き, 内径 25mm の銅製マスクで押えて測定に用いた。試料室には一度に6個の試料を入れることができるが, そのうちの1個はけい光X線強度を基準化するための標準試料(ここでは JB-1 組成の合成試料)用に当てた。各元素の分析条件を第1表に示した。本分析装置は, 元素ごとに回折角が前もって設定されたプログラム・ユニット中から測定元素を指定し, スタート・ボタンを押せば自動的にカウント・打ち出し・試料送りを行う。しかし, 測定元素ごとに波高分析器のベースライン, ウィンドウ幅, 測定時間を設定しなおす必要がある。バックグラウンドは, 自動状態で回折角変換ダイヤルをあらかじめ定めた値に合せて測定する。現

在のところ, 上記操作と打ち出された結果の処理は自動化できていない。

シンチレーターの NaI 結晶と分光結晶の TAP・ADP には潮解性がある。たとえ分光室を真空状態にしたまま装置を止めて一晩放置しても, 分光室に空気が次第に入り込み, これら結晶の潮解が進行する。このため, 分光室・試料室の排気系を常に稼働させておく必要がある。また, 測定時におけるこれら結晶の潮解を防ぐため, 測定試料自体もけい光X線分析装置と同様に, 除湿・恒温設備の部屋に保管している。

本分析装置による測定値の再現性は良好で, X線強度の比較的弱い Mg-Kα や Na-Kα でも, 5回測定の変動幅はカウント数の1%以下である。実際の分析に当たっては3回以上のカウント数の平均値を採用した。

III. ガラス円板の作製

ここでは杉崎ほか(1977)や松本・浦辺(1980)と同様に, 試料の希釈率を6倍とし, 粉末試料 1.0g に対し融剤(無水四ホウ酸リチウム: $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) 5.0g

を混ぜた。この6倍希釈法は、大森(1976)や小林ほか(1981)の11倍希釈法に比べて、Si-K α 、Na-K α の強度がそれぞれ約2.1倍、約2.6倍になる。一方、それらのバックグラウンド強度にはほとんど差が生じない。この結果、S/N比が改善されるという利点がある。

粉末試料は溶融中に融剤と分別をおこさないように充分細かくしておく必要がある。融剤はメルク社の同一ロットの顆粒状の無水四ホウ酸リチウムを使用し、110°Cで4時間乾燥の後用いた(この無水四ホウ酸リチウムは110°C・2時間乾燥で約0.25%の減量をみる)。また、溶融中の泡除きを容易にし、ガラスの表面張力を増加させ、ルツボからの剝離を容易にするため、約30mgの臭化リチウムを加える(松本・浦辺, 1980)。臭化リチウムの量を毎回一定にすることが測定値のばらつきを少なくするために重要である。

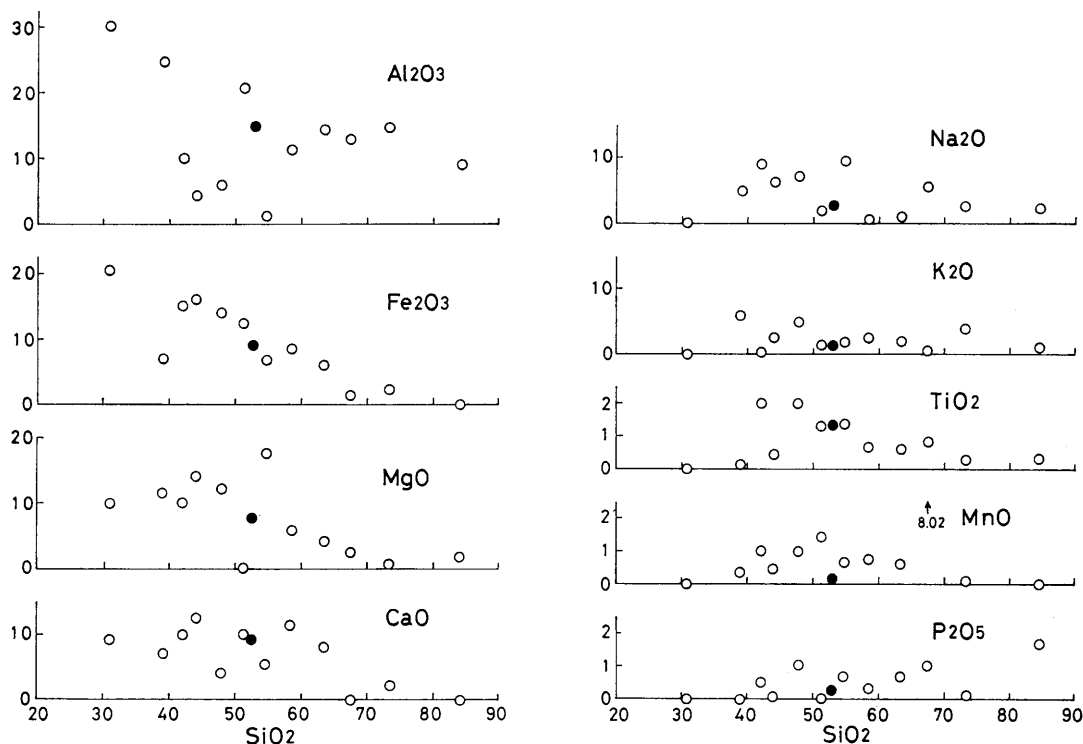
臭化リチウムは潮解性が著しいが、秤量皿に量りとした無水四ホウ酸リチウムの粉山に直接落とすことにより容易に秤量できる。別々に量りとした試料と融剤

+臭化リチウムを大きめのメノウ乳鉢中で約15分間混ぜる。これも溶融中の分別を防ぐために重要である。

臭化リチウムを加えることによって、Brの特性X線が他の元素のそれと重なり、一部の微量元素の定量ができなくなるという議論(小林ほか, 1981)があるが、中田(1985)が示すように、適当な補正を加えることによって微量元素の定量にもこのガラス円板を使用することができる。何より、ルツボの底面精度の改善の上で、臭化リチウムの添加は今のところ不可欠である。

乳鉢中で充分混合し細かくした試料・融剤・臭化リチウムを合金ルツボ(金5%, 白金95%)に移す。白金トングによる電気炉への出し入れを容易にするため、平底で内径33mm・口径41mm・高さ30mm・肉厚約0.55mmのバケツ型ルツボ(フルヤ金属図番P-105-2419; 総重量約52g)を用いる。これは口部が高さ5mmにわたって肉厚約2mmになっており、高温で白金トングで扱っても変形しないように設計されている。

あらかじめ溶融温度(約1050°C)まで加熱されて



第1図 標準合成試料のSiO₂変化図。黒丸は基準試料(JB-1組成)。

Fig. 1 Variation diagrams of standard synthetic samples used to get calibration curves. Solid circle represents the reference sample which has the same composition as JB-1.

いる電気炉へルツボを入れ、15～20分間放置する。電気炉の温度が低いうちにルツボを入れると均質なガラスはできない。その後、ルツボを電気炉から引き出し、トングで持ったままルツボを傾け溶融ガラス中の泡を取り除く。引き続き、ルツボを水平にしたままゆっくり回転し攪拌する。ルツボの壁に溶け残りやガラスのしずくが付着している場合には、ルツボを傾け溶融したガラスに取り込む。その後、再びルツボを電気炉にもどす。電気炉へのルツボの出し入れは何回繰り返しても良く、延べ溶融時間が1時間近く達してもNaなどの軽元素の蒸発がみられない。電気炉ではさらに約10分間放置する。

電気炉から取り出したルツボを、あらかじめホットプレート上で加熱してあった耐火レンガの上に直ぐ置き冷却させる。冷却中に固化したガラスはルツボから容易に剥れる。泡取り・攪拌後の溶融時間が短い場合や、耐火レンガの加熱が不十分な場合には、できたガラスは不均質になる。こうして得られたガラス円板の大きさは、径33mm、厚さ約3.5mmである。通常、ルツボの底に当たっていたガラスの面を測定面として用いる。

第2表 標準合成試料作製に用いた化学薬品とその乾燥温度・時間および減量

Table 2 Chemical reagents of standard synthetic samples, and their heating temperature-duration and the weight loss

Reagents	Heating Temp.	Duration	Weight Loss
SiO ₂	1 1000°C	10min.	0.11%
TiO ₂	2 600	30	0.07
Al ₂ O ₃	1 1000	10	0.20
Fe ₂ O ₃	3 600	30	0.12
MnO	4 110	30	0.00
MgO	5 600	60	2.46
CaCO ₃	5 400	60	0.03
Na ₂ CO ₃	1 400	60	0.57
K ₂ CO ₃ ·1.5H ₂ O	3 400	90	16.42
(KPO ₃) _n	1 400	90	0.93
Li ₂ B ₄ O ₇	3 110	120	0.25

- 1 : 和光純薬 (Wako Pure Chemical Ind. Ltd.)
- 2 : キシダ化学 (Kishida Chemical Co. Ltd.)
- 3 : メルク (Merck Co. Ltd.)
- 4 : 三津和化学 (Mitsuwa Chemical Co. Ltd.)
- 5 : 片山化学 (Katayama Chemical Ltd.)

IV. 標準合成試料の調整

標準試料は市販のできるだけ純度の高い化学薬品を乾燥し、混合して合成した。第2表に用いた化学薬品名・製造所・加熱温度・加熱時間・加熱減量を示した。加熱温度は各薬品を熱天秤・示差熱分析計で吸熱・脱水温度を測定し定めた。Ca, Na, Kには炭酸塩を用いた。融剤を加えた標準合成試料の溶融後の減量は、標準合成試料中の二酸化炭素が全て蒸発した場合に計算される値よりわずかに多い。このため、標準合成試料に加えた炭酸塩中の二酸化炭素は、ガラス円板中にはほとんど残っていないと推定される。

1つの標準合成試料は、秤量誤差(1mg)を考慮し、合計約20.0gになるように量りとり、メノウ乳鉢中で90分間以上混合した。

混合した標準合成試料は、150°Cで4時間以上乾燥した後、デシケーター内で保管する。融剤と混合する際には、二酸化炭素を除いて(すなわち、酸化物のみとして)1.0gになるよう秤量する。

1つの標準合成試料から作製した3枚のガラス円板の各主成分元素のX線強度のばらつきは、P(潮解性のあるリン酸カリを用いる)を除けば、分析装置の計数誤差内に納まっている。P-K α は測定強度の3%台のばらつきを示すが、通常の岩石の分析においては問題ない誤差である。検量線用に作製した標準合成試料の組成を第1図に示した。このうち2個はJB-1とJG-1の組成を持っている。通常の試料を測定する際の基準試料には、JB-1組成の標準合成試料を用いる。

V. 回帰関数(検量線)について

ガラス円板から放射されるある元素のけい光X線強度は、その元素の濃度に依存するほか、他の共存元素によっても影響される(マトリックス効果)。このため、定量に当っては、目的元素のけい光X線強度に対するマトリックス効果を調べておく必要がある。

岩石試料が融剤で希釈されることによって、ガラス円板の取り得る組成範囲は狭められ、同時に岩石を構成する主成分元素間のけい光X線に関する相互作用は弱められる。この結果、ある元素のけい光X線に対して影響の少ない元素が現われ、その元素の影響は実質的に無視できるようになる。このため、ある元素の定量に当って、そのけい光X線強度に測定誤差を越えて影響を与える元素を特定し、その効果を調べることが重要である。多くの場合、そのような元素は1目的元素に対して1種である。

A, B, C, ……元素からなる未知試料中A元素のけい光X線強度 (I_A) と基準試料 (r) 中のそのけい光X線強度 (I_{Ar}) との比 (R_A) は、共存元素による内部励起がない場合、次のように示される (MÜLLER, 1972).

$$R_A = \frac{I_A}{I_{Ar}} = \frac{C_A}{C_{Ar}} \cdot \frac{\int_{\lambda_0}^{\lambda_A} \frac{\mu_A(\lambda) I_0(\lambda) d\lambda}{\mu(\lambda)/\sin\varphi + \mu(\alpha)/\sin\psi}}{\int_{\lambda_0}^{\lambda_A} \frac{\mu_r(\lambda) I_0(\lambda) d\lambda}{\mu_r(\lambda)/\sin\varphi + \mu_r(\alpha)/\sin\psi}} \quad \dots\dots(1)$$

ただし

$$\mu(\lambda) = \sum C_i \mu_i(\lambda)$$

$$\mu(\alpha) = \sum C_i \mu_i(\alpha)$$

$\mu_i(\lambda)$, $\mu_i(\alpha)$ はそれぞれ波長 λ , α における元素 i の質量吸収係数。 C_i は元素 i の濃度。 $I_0(\lambda)$ は波長 λ の励起X線強度。 φ は励起X線の照射角。 ψ はけい光X線の放射角。 λ_0 は端波長。 λ_A はA元素の吸収端の波長。 α はA元素の特性X線の波長である。

この R_A を次の形で表わすことにする。

$$R_A = F \cdot C_A \quad \dots\dots(2)$$

共存元素による内部励起が伴う場合も、 R_A を類似の形で表わすことができる (MÜLLER, 1972を参照)。

$$R_A = G \cdot C_A \quad \dots\dots(3)$$

今、ガラス円板中で、ある成分 C_0 が1に近く、他の成分 ($C_A, C_B, C_C, \dots\dots$) が0に近い組成を持つ場合の、A元素のけい光X線強度について考える。

(i) $C_A, C_B, C_C, \dots\dots$ が非常に小さく0に近い場合

この場合、 $C_i \mu_i / C_0 \mu_0$ も小さく、 i 元素濃度変化によって生じる $\mu(\lambda)$, $\mu(\alpha)$ の変化は小さく無視できる。このような場合、(1)式の R_A は C_A について1次式とみなすことができる。(2)式をテイラー展開し、 R_A を C_A の1次項として書くことができる。

$$R_A = F_0 \cdot C_A \quad \dots\dots(4)$$

ただし、 F_0 は $C_A=0$ の時の F の値。すなわち、Aについての検量線は原点と基準点 ($C_{Ar}, 1.0$) を通る直線である。 F_0 の値は $1/C_{Ar}$ であるほか、 C_A を変化させ R_A を求めることによって実験的に求められる。後述のように、Na, Mg の検量線がこれに当る。

(ii) C_A の変化によって生じる $\mu(\lambda)$, $\mu(\alpha)$ の変化が無視できない場合 ($C_A \mu_A / C_0 \mu_0$ が他の元素のそれより大きい場合)

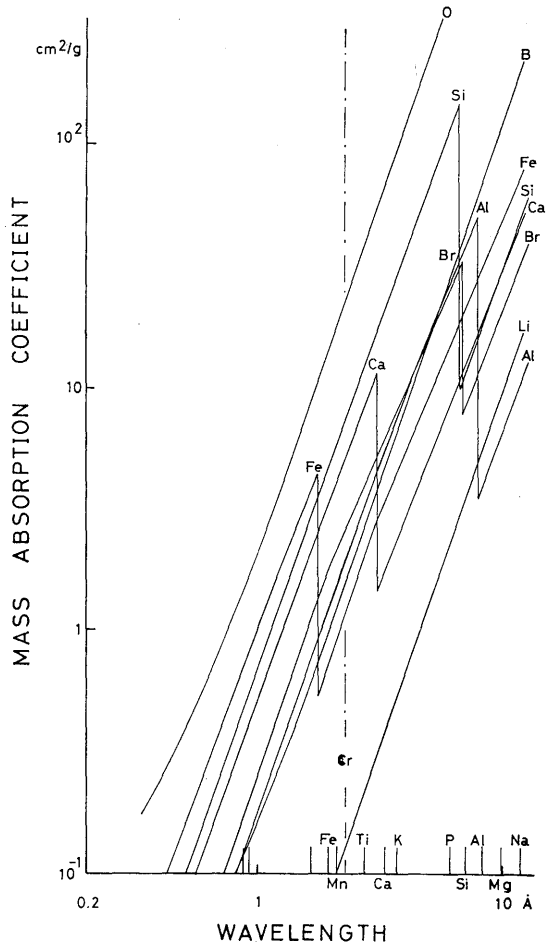
(2)式と(4)式との間の差 (ΔR_A) は次式で表わされる。

$$\Delta R_A = (F - F_0) \cdot C_A \quad \dots\dots(5)$$

この時 C_A は0に近い値であるから

$$F - F_0 = \left(\frac{\partial F}{\partial C_A} \right)_0 \cdot C_A$$

ただし、 $\left(\frac{\partial F}{\partial C_A} \right)_0$ は $C_A=0$ における $\left(\frac{\partial F}{\partial C_A} \right)$ 。



第2図 基準ガラス (JB-1 組成) の質量吸収係数と波長の関係。ガラスは60mgの臭化リチウムを含んでいると仮定した。

Fig. 2 Mass absorption coefficients of elements in the reference sample (JB-1 composition). It contains 60mg of lithium bromide.

よって,

$$\Delta R_A = \left(\frac{\partial F}{\partial C_A}\right)_0 \cdot C_A^2 \dots\dots\dots(6)$$

$$R_A = F_0 \cdot C_A + \left(\frac{\partial F}{\partial C_A}\right)_0 \cdot C_A^2 \dots\dots\dots(7)$$

R_A について(2)式のライラー展開の2次項まで表示されたことになる。実験的には、原点と基準点 (C_{Ar} , 1.0) を結ぶことによって(4)式の勾配 F_0 を求め、 $R_A = F_0 \cdot C_A$ から計算される値と測定値との差 ΔR と $(C_A)^2$, または、 $\Delta R/C_A$ と C_A の関係を調べることによって2次項の必要性を判断する。Feの検量線がこれに当る。

(iii) 共存元素の $C_{B\mu F}$ の値が比較的大きい場合
 (5)式の $F - F_0$ は C_B の変化が比較的小さければ,

$$F - F_0 = \left(\frac{\partial F}{\partial C_B}\right)_{Br} \cdot \Delta C_B \dots\dots\dots(8)$$

ただし、 $\left(\frac{\partial F}{\partial C_B}\right)_{Br}$ は $C_A = 0, C_B = C_{Br}$ の時の $\left(\frac{\partial F}{\partial C_B}\right)$.
 $\Delta C_B = C_B - C_{Br}$. よって,

$$\Delta R_A = \left(\frac{\partial F}{\partial C_B}\right)_{Br} \cdot \Delta C_B \cdot C_A \dots\dots\dots(9)$$

$$R_A = F_0 \cdot C_A + \left(\frac{\partial F}{\partial C_B}\right)_{Br} \cdot \Delta C_B \cdot C_A \dots\dots\dots(10)$$

実験的には(9)式の $\Delta R_A/C_A$ と ΔC_B の関係を調べる
 ことによって $\left(\frac{\partial F}{\partial C_B}\right)_{Br}$ は求められる。Kの検量線が

これに当り、Siの量に依存する。

(iv) 共存元素によって内部励起がおこる場合
 (5)式と同様な形式で(3)式から,

$$\Delta R_A = (G - G_0) \cdot C_A \dots\dots\dots(11)$$

ただし、 G_0 は $C_A = 0$ における G の値で、内部励起をおこす成分 $C_C = 0$ の時 (あるいは一定の C_{Cr} の時) の $R = G_0 \cdot C_A$ の勾配である。A元素に対して内部励起効果を持つC元素の濃度変化が小さければ,

$$G - G_0 = \left(\frac{\partial G}{\partial C_C}\right)_{Cr} \cdot \Delta C_C \dots\dots\dots(12)$$

ただし、 $\left(\frac{\partial G}{\partial C_C}\right)_{Cr}$ は $C_A = 0, C_C = C_{Cr}$ の時の

$\left(\frac{\partial G}{\partial C_C}\right) \cdot \Delta C_C$ は $C_C - C_{Cr}$ である。よって,

$$\Delta R_A = \left(\frac{\partial G}{\partial C_C}\right)_{Cr} \cdot \Delta C_C \cdot C_A \dots\dots\dots(13)$$

$$R_A = G_0 \cdot C_A + \left(\frac{\partial G}{\partial C_C}\right)_{Cr} \cdot \Delta C_C \cdot C_A \dots\dots\dots(14)$$

実験的には(13)式の $\Delta R/C_A$ と ΔC_C の関係を調べ、
 $\left(\frac{\partial G}{\partial C_C}\right)_{Cr}$ を求められる。Si-K α による Al-K α の励起がこれに当る。

以上のように、ある元素のけい光X線強度に対するマトリックス効果は4種ある。このうちどれが効果的であるかは、どの場合にも共通する $\Delta R_A/C_A$ を使って調べることによってわかる。

第3表 主成分元素の回帰関数と定量誤差

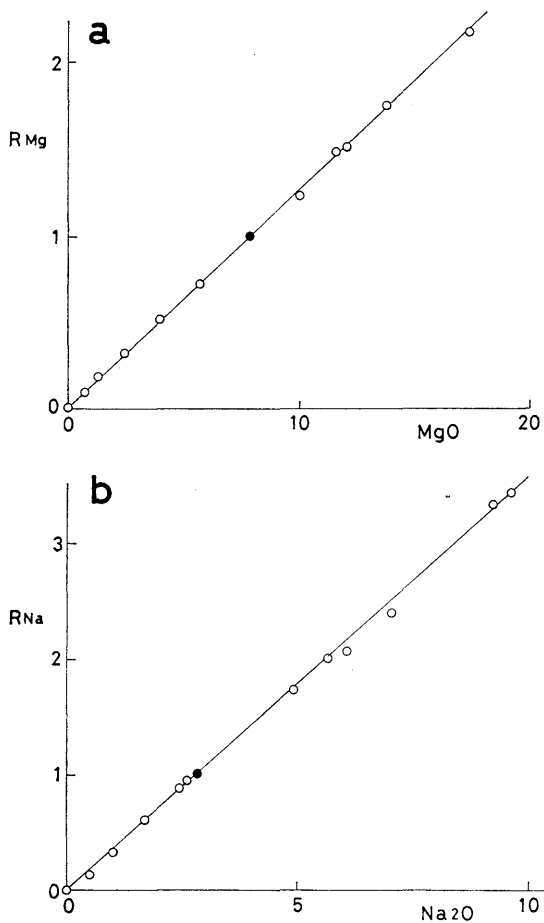
Table 3 Regression functions for major elements and the analytical errors

Oxides	Calibration Curve	Error (in wt%)
SiO ₂	$R = 0.01669 \cdot C_{SiO_2} + 4.325 \cdot 10^{-5} \cdot C_{Si_2O_2}^2$ $R = (0.01655 + 1.853 \cdot 10^{-5} \cdot C_{CaO}) \cdot C_{SiO_2} + 4.325 \cdot 10^{-5} \cdot C_{Si_2O_2}^2$	0.333 0.229
TiO ₂	$R = 0.7353 \cdot C_{TiO_2}$	0.032
Al ₂ O ₃	$R = (1.866 \cdot 10^{-4} \cdot C_{SiO_2} + 0.05785) \cdot C_{Al_2O_3}$	0.126
Fe ₂ O ₃	$R = 0.04731 + 0.1099 \cdot C_{Fe_2O_3} - 5.926 \cdot 10^{-4} \cdot C_{Fe_2O_3}^2$	0.209
MnO	$R = 0.3225 + 4.843 \cdot C_{MnO}$	0.013
MgO	$R = 0.1274 \cdot C_{MgO}$	0.215
CaO	$R = 0.1067 \cdot C_{CaO}$	0.183
Na ₂ O	$R = 0.3564 \cdot C_{Na_2O}$	0.132
K ₂ O	$R = (0.7520 - 1.357 \cdot 10^{-3} \cdot C_{SiO_2}) \cdot C_{K_2O}$	0.094
P ₂ O ₅	$R = 0.1147 + (3.839 - 0.01025 \cdot C_{SiO_2}) \cdot C_{P_2O_5}$	0.015

Error: $\sqrt{\frac{\sum(C_1 - C_2)^2}{n}}$ (C_1 and C_2 are calculated and original values)

VI. 各主成分元素の検量線

第1図に示す標準合成試料を用い、JB-1組成の標準合成試料(基準ガラス)を基準にした場合の検量線の回帰関数を第3表に示した。主成分元素の検量線を以下の3組に分けマトリックス効果について検討する。

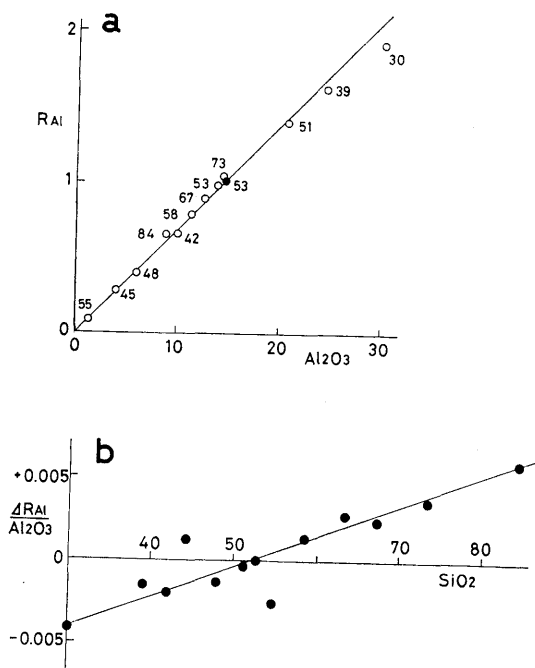


第3図 MgOとNa₂Oの検量線。縦軸は基準ガラスに対するMg-Kα, Na-Kαの強度。黒丸は基準ガラス。

Fig. 3 Calibration lines for MgO and Na₂O. R_{Mg} and R_{Na} mean intensities of Mg-Kα and Na-Kα in a sample, normalized by those in the reference sample, respectively. Solid circle represents the reference sample.

1) 吸収端がSi-Kαより長波長側にある元素

第2図に基準ガラスの質量吸収係数と波長の関係を示した。Si-Kαより長波長の吸収端を持つ元素としては、Mg, Naがある。この波長領域における質量吸収係数は大部分酸素によって占められ、他の元素の質量吸収係数は酸素の100分の1以下である。このため、試料の主成分元素濃度変化によるガラス円板の質量吸収係数変化は非常に小さく、無視できる。MgとNaの検量線を第3図に示した。測定結果は原点と基準点(C_{MgOr} , 1.0; C_{Na2Or} , 1.0)を結ぶ直線上に、そ



第4図 a) Al-Kα強度とAl₂O₃量の関係。直線は原点と基準点を通してある。図中の数字はSiO₂量を示す。

b) 上図直線からの測定点のずれ($\Delta R_{Al} / Al_2O_3$)とSiO₂量の関係。

Fig. 4 a) Normalized Al-Kα intensity and Al₂O₃ content. A straight line is drawn to pass through the reference point and the origin (0,0). Numbers in the figure represent SiO₂ content.

b) SiO₂ content and residual intensity which is observed between the straight line in a) and analytical points.

れぞれ良い集中を示す。これは前章の (i) に相当する。

2) 吸収端が Si-K α から Cr-K α の波長領域にある元素

この領域における質量吸収は、酸素と、その値の約3分の1に達する Si に負っている (第2図)。試料中の Si の濃度変化がガラス円板の質量吸収係数に変化を引きおこすと同時に、Si-K α は内部励起効果を引きおこすと考えられる。

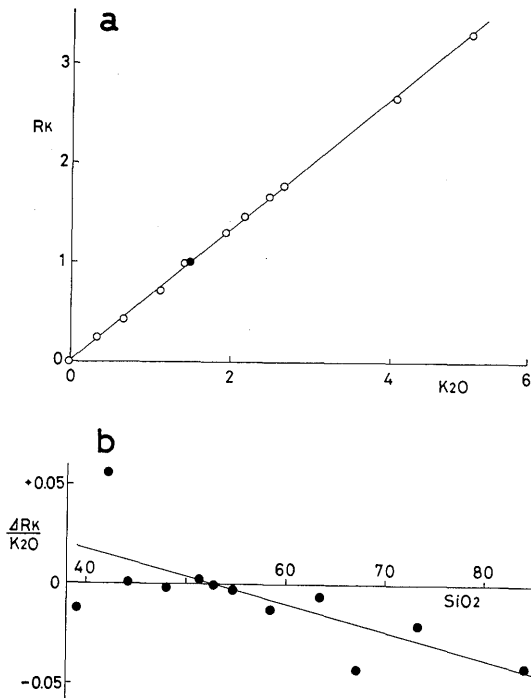
(a) Si-K α による内部励起効果

Si-K α の波長は Al の吸収端に短波長側でほぼ一致する。このため、Si-K α による内部励起効果は Al-K α で最大と見積られる。第4a図に Al の測定

結果を示した。測定結果は原点と基準点を結ぶ直線上に集中しない。基準ガラスより SiO₂ 量に富むものが高 R_{Al} 側にずれ、逆のものは低 R_{Al} 側へずれている。第4b図では、 $\Delta R_{Al}/C_{Al_2O_3}$ と C_{SiO_2} が正の相関を持っていることが示される。すなわち、Al₂O₃ の定量に当っては共存する SiO₂ の補正が必要である (第3表参照)。これは前章の (iv) に当る。

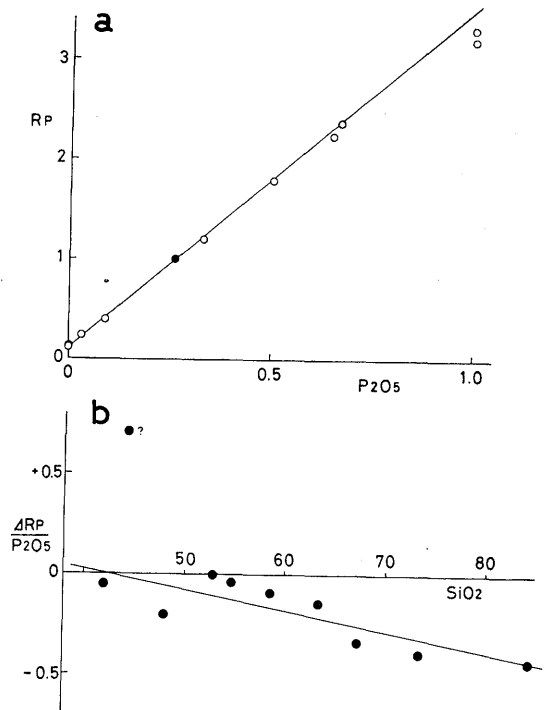
(b) Si による吸収効果

第5a図に K の測定結果を示した。K の場合は、みかけ上、原点と基準点を結ぶ直線上に集中しているが、SiO₂ 量が多い程 K-K α の強度は弱められている。第5b図に $\Delta R_K/C_{K_2O}$ と C_{SiO_2} の関係を示したが、厳密には、前章の (i) で扱えないこと



第5図 a) K-K α 強度と K₂O 量の関係、直線は原点と基準点を通してある。
b) 上図直線からの測定点のずれと SiO₂ 量の関係。

Fig. 5 a) Normalized K-K α intensity and K₂O content. A straight line is drawn to pass through the reference point and the origin.
b) SiO₂ content and residual intensity which is observed between the straight line in a) and analytical points.



第6図 a) P-K α 強度と P₂O₅ 量の関係、直線は切片と基準点を通してある。
b) 上図直線からの測定点のずれと SiO₂ 量の関係。

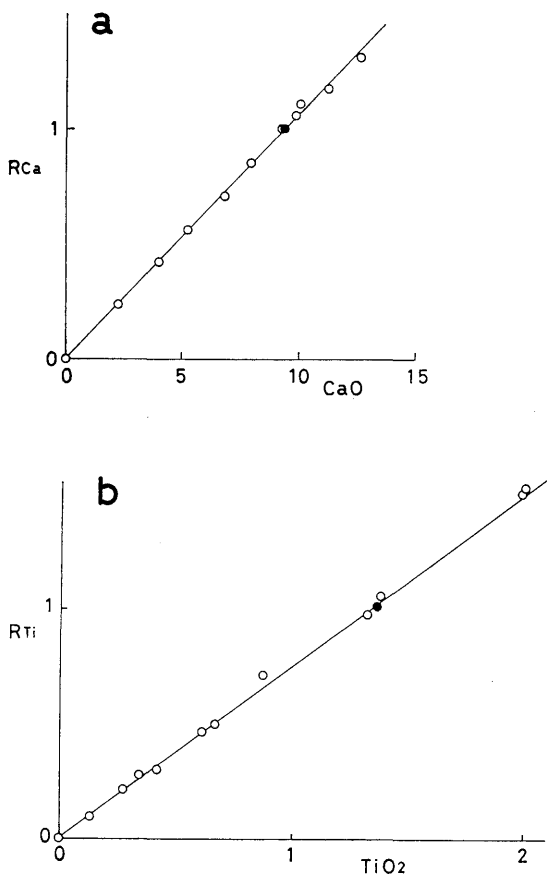
Fig. 6 a) Normalized P-K α intensity and P₂O₅ content. A straight line is drawn to pass through the reference point and the intercept.
b) SiO₂ content and residual intensity which is observed between the straight line in a) and analytical points.

になる。K₂Oの定量に当ってはSiO₂による補正をすべきである(第3表)。Kと同様の効果がPにもみられる(第6a, b図)。P-Kαは銅マスクからでくるCu-Kαの高次のけい光X線と重なり、波高分析器では完全に分離できないため、検量線は原点を通過しない(第6a図)。一方、Cr-Kαの近くにあるTi, CaについてはSiO₂による効果が実験的には認められなかった(第7図)。これら2元素においてSiの吸収効果が認められないのは、さらに短波長側の元素による内部励起効果も同時に作用しているためと考えられる。

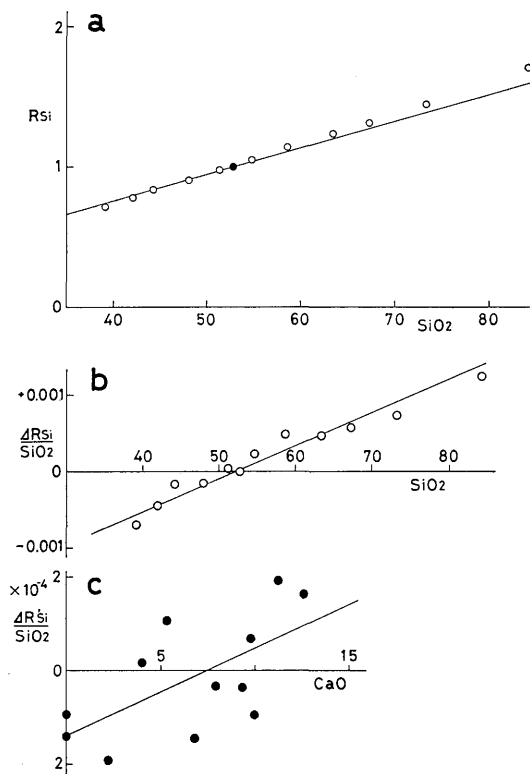
第8a図はSiについての結果である。測定点はほぼ直線に並ぶが、その直線は原点を通過しない。第8b図に示すように、 $\Delta R_{Si}/C_{SiO_2}$ はSi自身と相関を示す。第8c図に、bの結果を使った補正值(2次式; 第3表)と測定値との差に対するC_{CaO}の関係を示し

た。これらは、SiO₂の定量に当ってはSi自身による補正(すなわち2次式で回帰させる)が必要であるし、さらに、Caによる補正を加えると定量値が改善されることを示している(第3表)。

3) 吸収端がCr-Kαより短波長側にある元素



第7図 CaO と TiO₂ の検量線。
Fig. 7 Calibration lines for CaO and TiO₂.



第8図 a) Si-Kα強度とSiO₂量の関係。直線は原点と基準点を通してある。
b) 上図直線からの測定点のずれとSiO₂量の関係。
c) b)に従って補正した強度のa)の直線からのずれとCaO量の関係。

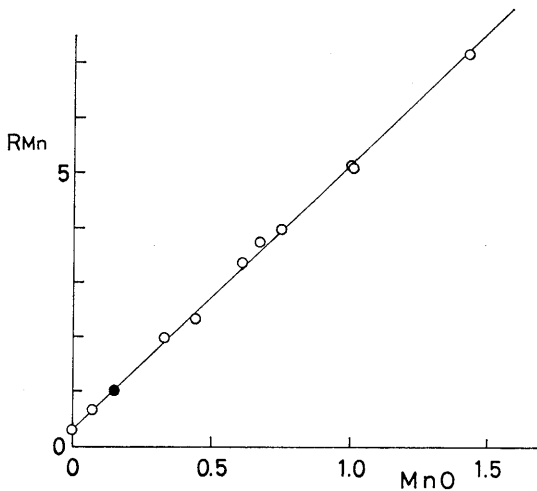
Fig. 8 a) Normalized Si-Kα intensity and SiO₂ content. A straight line is drawn to pass through the reference point and the origin.
b) SiO₂ content and residual intensity which is observed between the straight line in a) and analytical points.
c) CaO content and secondary residual intensity which is observed between the straight line in a) and the values corrected by SiO₂ content.

Fe, Mn がこれに当る. この領域では酸素に次いで Fe が大きな質量吸収係数を示し, その大きさは酸素の約 2 分の 1 に達する (第 2 図). 第 9 図に Mn の測定結果を示した. Mn-K α は Cr-K β のスペクトルの高角側に重なり, 独立のスペクトルを示さない. このため測定点は原点を通らない. 第 10a 図に Fe の測定結果を示した. 測定点は直線で近似できない. 第 10b 図に示すように, ΔR_{Fe} は $(C_{Fe_2O_3})^2$ に依存している. すなわち, Fe-K α には Fe 自身による吸収効果が生じており, その検量線は Si の場合と同様に 2 次式で回帰される (第 3 表).

Ⅶ. 測定面の位置と表面精度, および

Mn-K α のバックグラウンド変動

通常の測定では, ルツボの底に当たっていたガラスの面を測定面として用いるため測定面の形状にばらつきはないが, 試料ホルダーの締め付け具合, ホルダーベースへのゴミの付着, および装置自身のホルダーベースの高さなどによって試料ごとに X 線照射面の高低差が生じうる. このような照射面の位置のずれが, 取り出されるけい光 X 線にどのような効果をもたらすかを調べておく必要がある. 特にけい光 X 線を取り出す側のソーラースリットの分散角が小さければ小さい程, 照射面位置のずれによるけい光 X 線強度の変化は大きいと予想される. 第 11 図は測定面の位置 (ガラス円板表面の高さ) と Fe-M α , Si-K α の強度の関係を示している. ガラス円板の表面の位置変化に対するけい光 X 線強度変化は大きく, 0.1mm の変動に対して約

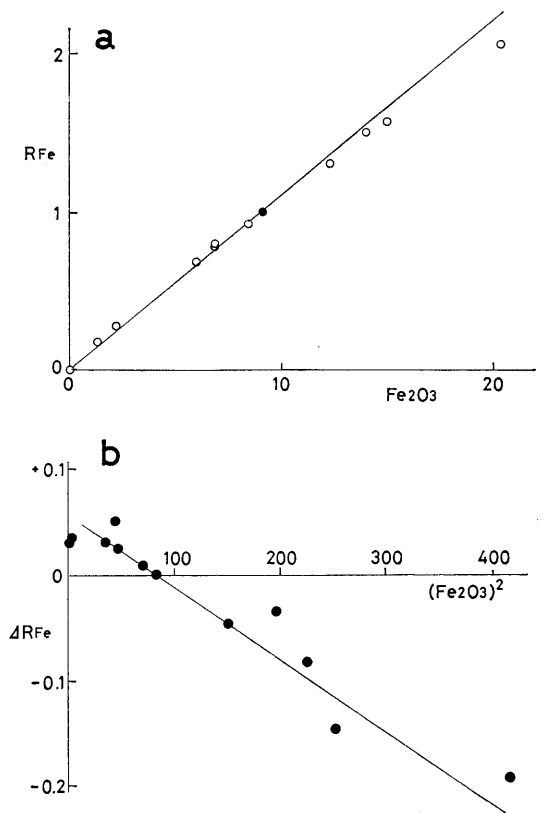


第 9 図 MnO の検量線.
Fig. 9 Calibration line for MnO.

0.5% の強度変化が生じる. しかもその変化率は波長によって異なり, 長波長側の元素程大きい. このことは, 測定面の位置を全ての試料ホルダーについて一定にする前調整が不可欠であることを物語っている.

ルツボの底面精度が悪くなった場合には, 測定面に細かい凹凸が生じ, そのため放射されるけい光 X 線強度に変化がおこる. この変化率は長波長側の元素においてより大きく (例えば, MÜLLER, 1972), Mg, Na の定量に大きく影響する. したがって, ルツボの定期的改鑄によって測定面精度の改善が必要である.

前述のように, Mn-K α は管球に用いている Cr の



第 10 図 a) Fe-K α 強度と Fe₂O₃ 量の関係. 直線は原点と基準点を通してある.
b) 上図直線からの測定点のずれと Fe₂O₃ 量の 2 乗の関係.

Fig. 10 a) Normalized Fe-K α intensity and Fe₂O₃ content. A straight line is drawn to pass through the reference point and the origin.
b) Fe₂O₃ content and residual intensity which is observed between the straight line in a) and analytical points.

特性X線 (Cr-K β) スペクトルと高角側で重なる。このため、Mn-K α のバックグラウンド強度 (すなわち $C_{Mn0}=0$ の時の R_{Mn}) は管球の消耗具合によって変化すると考えられる。Mn の定量に当っては、定期的に検量線を作製しなおす必要がある。超塩基性岩のような Cr 含有量の多い試料では、Cr-K β スペクトルがやや変化するため、ここで示した検量線でもって信頼できる MnO の値を得ることが難しい。しかし、一般的には管球からの Cr-K β に比べて試料からのそれは圧倒的に小さいので、2桁まで求めれば充分な通常の全岩分析においては、Cr 管球を用いて MnO の

定量を行っても大きな問題は生じない。一方、W管球を用いれば Mn について原点を通過する検量線を作製し得るが、Cr 含有量の多い試料に関しては、Cr 管球の場合より補正の必要性が生じる。何より、迅速性を重んじるけい光X線分析では単一の管球だけで充分な測定を行えることが望ましい。

VII. 分析結果と分析精度

合成試料から算出される各元素の含有量と検量線で求められた含有量の差の標準偏差値を第3表に示した。これらの値は従来の標準岩石試料を用いて作製した検

第4表 標準岩石試料のけい光X線分析値とその推奨・提案値
Table 4 X-ray fluorescence analyses of inter-laboratory standard samples and their recommended or proposed values

Analysed Values by XRF										
	JB-1	SY-2	JG-1	JP-1	JGb-1	JB-2	JB-3	JA-1	JR-1	JR-2
SiO ₂	52.98	61.23	72.91	42.05	43.90	53.04	50.38	64.22	76.84	76.99
TiO ₂	1.36	0.13	0.27	<0.01	1.63	1.19	1.45	0.89	0.10	0.06
Al ₂ O ₃	14.60	12.11	14.08	0.66	17.81	14.52	17.18	15.09	12.74	12.63
Fe ₂ O ₃ ^α	9.02	6.27	2.14	9.98	15.23	14.72	12.10	7.34	0.91	0.78
MnO	0.15	0.32	0.06	0.13	0.19	0.21	0.18	0.15	0.10	0.12
MgO	7.85	2.66	0.73	46.05	7.57	4.41	5.08	1.46	0.11	0.04
CaO	9.32	7.71	2.09	0.54	11.95	9.71	9.77	5.68	0.68	0.49
Na ₂ O	2.79	4.36	3.40	0.03	1.19	1.89	2.70	3.80	4.12	4.27
K ₂ O	1.51	4.58	3.96	<0.01	0.24	0.42	0.81	0.78	4.33	4.38
P ₂ O ₅	0.27	0.45	0.06	<0.01	0.05	0.08	0.30	0.15	0.01	<0.01
Total	99.85	99.82	99.70	99.44	99.77	100.19	99.95	99.56	99.94	99.76
Recommended or Proposed Values (Recalculated to 100% without H ₂ O)										
	JB-1 ^a	SY-2 ^b	JG-1 ^a	JP-1	JGb-1 ^c	JB-2 ^c	JB-3 ^c	JA-1 ^c	JR-1 ^c	JR-2 ^c
SiO ₂	52.91	60.78	72.75		43.75	52.88	50.89	64.64	76.38	76.77
TiO ₂	1.36	0.14	0.27		1.63	1.18	1.45	0.88	0.10	0.09
Al ₂ O ₃	14.73	12.26	14.33		17.79	14.58	16.84	15.12	13.06	13.01
Fe ₂ O ₃ ^α	9.06	6.34	2.20		15.16	14.14	11.75	6.97	0.96	0.87
MnO	0.15	0.32	0.06		0.17	0.20	0.16	0.15	0.10	0.11
MgO	7.85	2.73	0.73		7.89	4.63	5.18	1.62	0.09	0.05
CaO	9.37	8.07	2.18		12.07	9.83	9.83	5.73	0.64	0.46
Na ₂ O	2.84	4.39	3.40		1.24	2.02	2.81	3.90	4.15	4.09
K ₂ O	1.46	4.53	3.98		0.26	0.43	0.80	0.83	4.50	4.55
P ₂ O ₅	0.26	0.43	0.10		0.05	0.10	0.29	0.16	0.02	0.01

α: total iron as Fe₂O₃. a: TIBA (1970). b: ABBEY (1980). c: ANDO (*per. comm.*, 1984). Descriptions of geochemical standards from GSJ; JB-1: basalt (slit 7), JG-1: granodiorite (s 9), JP-1: peridotite (s 10 position 78), JGb-1: gabbro (s 9, p 79), JB-2: basalt (s 4, p 40), JB-3: basalt (s 5, p 94), JA-1: andesite (s 2, p 36), JR-1: rhyolite (s 5, p 54), JR-2: rhyolite (s 7, p 79). From CCRMP; SY-2: syenite.

量線に対するそれ（例えば、杉崎ほか，1977；松本・浦辺，1980）と比べても大きくない。第4表は、日本とカナダの地質調査所から出ている標準岩石試料についての分析結果である。それぞれ1板のガラス円板の1回測定（各元素について3回以上のカウント数の平均を使用）の結果である。岩石試料は無水状態にして融剤と混合した。推奨値（JB-1, SY-2, JG-1；JB-1とJG-1の分析値は同一ロットの湿式分析値）と分析値との相対誤差は、10wt%以上の含有量の元素について2%以下、10wt%未満の含有量の元素（JG-1の P_2O_5 を除き）について5%以下である。JG-1の P_2O_5 量は別に作製したガラス円板においても第4表と同値を得た。一方、提案値との比較では、10wt%以上の含有量の元素について5%以下、10wt%未満の含有量の元素（0.1wt%以下のものを除き）について13%以下である。提案値では、ロットごとの真値のばらつきが誤差を大きくしている可能性がある。以上の分析精度は、迅速性を重視するけい光X線分析では

全く問題のないものであるし、岩石化学的議論にも充分貢献しうるものといえる。

IX. ま と め

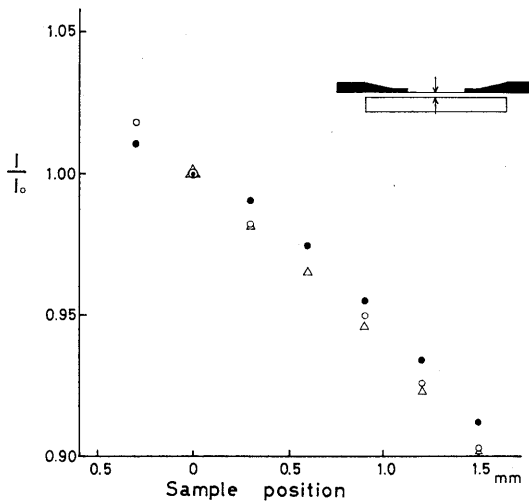
けい光X線分析装置により、珪酸塩岩石中の10主成分元素の定量分析を行った。試料にその5倍の重さの融剤を加え、熔融調整して得られたガラス円板を測定試料とした。検量線作製には、化学薬品を混合して得られた標準合成試料を用いた。

分析結果の再現性に最も影響を与えるのは、ガラス円板の均質性と形状である。前者は熔融以前に試料を充分粉碎し、乳鉢中で融剤・臭化リチウムと充分混合しておくことと、熔融中にルツボをゆすることによって保証される（また、熔融物を一旦冷却・固化後、粉碎し再熔融することによって更に改善される）。

共存元素のマトリックス効果を4つの場合に分けて検討した。その結果、1つの測定元素については、ガラス円板中で、質量吸収係数が酸素に次いで大きい1つの元素で補正を加えれば、充分な定量値を得ることがわかった。その他の元素の影響は測定誤差内である。MgO, Na_2O の検量線は、みかけ上、最も単純で、Mg-K α , Na-K α の吸収はほとんど酸素に依存している。これより短波長側における元素の吸収は酸素のほか主にSiに依存している。Al-K α はSiによって強く励起される。K-K α , P-K α にはSiによる吸収効果がみられる。Fe-K α にはFe自身による吸収効果がおこっている。通常の測定においては、 Al_2O_3 に対しては SiO_2 の補正を加え、 SiO_2 と Fe_2O_3 を2次の回帰曲線で計算しさえすれば、ほぼ満足いく結果が得られる。

謝 辞

この研究に使用した日本およびカナダの標準岩石試料は、それぞれ、地質調査所安藤厚博士と京都大学坂野昇平教授（当時金沢大学）から譲って頂いた。また、熱天秤・示差熱分析計の使用に際しては本教室鉱物学講座の方々を煩わせた。以上の方々にお礼を申し上げます。本研究に使用した分析装置および付属消耗品には文部省科学研究費（昭和54年度一般A、代表者山口勝、課題番号442015；昭和55年度奨励A、中田節也、課題番号574331）と昭和55年度九州大学特定研究経費（代表者白水晴雄）の一部を使用した。



第11図 測定面の位置とけい光X線強度の関係。各強度は正常な位置での強度との比で示されている。黒丸と白丸はガラス試料の、それぞれ、Fe-K α とSi-K α の強度。白三角はチタン板のTi-K α の強度。

Fig. 11 X-ray intensity and position of analyzed surface of sample. Intensities are normalized by the intensity at the normal position (0.0mm). Solid and open circles are for Fe-K α and Si-K α , respectively, from glass sample. Open triangle is for Ti-K α from titanium metal.

文 献

- ABBEY, S. (1980): Studies on "standard samples" for use in the general analysis of silicate rocks and minerals. part 6: 1979 edition of "usable" values. *Geol. Surv. Canada, Paper* 80-14, 30p.
- 小林英夫・渡辺暉夫・飯泉 滋 (1981): 珪酸塩岩石主成分元素の蛍光X線による全自動分析. 島根大理学部紀要, 15, 115-124.
- 松本 良・浦辺徹郎 (1980): ガラス円板試料による珪酸塩岩石中の主成分の自動蛍光X線分析. 岩鉱, 75, 272-278.
- MÜLLER, R. O. (1972): *Spectrochemical analysis by X-ray fluorescence*. Plenum Press, New York, 326p.
- 中田節也 (1985): ガラス円板を使った珪酸塩岩石中微量元素のけい光X線分析. 九大理研報 (地質), 14, 117-127.
- NORRISH, K. and HUTTON, J. T. (1969): An accurate X-ray spectrographic method for the analysis of a wide range of geological samples. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33, 431-453.
- 大森貞子 (1976): 岩石および鉱物中の主成分のけい光X線分析法——第2報ガラス円板を使用した検量線法による定量分析. 地調月報, 27, 425-442.
- 杉崎隆一・下村孝行・安東和人 (1977): 蛍光X線による珪酸塩岩石の主成分元素の自動分析. 地質雑, 83, 725-733.
- TIBA, T. (1970): JB-1 and JG-1 — Geological Survey of Japan silicate rock standards —. *Jour. Geol. Soc. Japan*, 76, 441-447.