

X線マイクロアナライザーによる標準岩石試料 JB-1, JG-1 の分析

先山 徹*・加々美寛雄・田崎耕市・麻田 齊

温泉地質学部門
(1979年1月8日受付)

1. まえがき

X線マイクロアナライザー(以下、EPMA という)による岩石の主化学成分の分析は、その迅速性と簡便性といった面から注目されてきた。この方法で精度よく分析をおこなうためには、均質なガラスを得ることがもっとも重要である。これまでに、

- 1) 融剤を加えてガラスをつくる方法 (Gulson and Lovering; 1968, Mori et al.; 1971),
 - 2) 白金線のリングを用い電気炉内で熔融球をつくる方法 (福山・柵山, 1976),
 - 3) 大電流を流し加熱したイリジウム箔のフィラメント上で熔融させる方法 (Nicholls, 1974),
- などが考案されてきた。

1)は試料の濃度が低くなるため、分析の精度といった点でやや難があり、2)はSiO₂の多い岩石には適さないといった欠点がある。3)は低電圧で100A以上の電流がとり出せる大容量の変圧器を必要とするが、幅広い化学成分の岩石について均質な試料ガラスを容易に得ることができる点で目的にかなっている。

今回、筆者らは3)の熔融法につき、Nicholls (1974)の手法を参考にしつつ、二、三の点について改良したのでその結果について報告する。

2. 試料および熔融方法

2・1 試料調製

検討した試料は、標準試料 JB-1 および JG-1 である。試料を粉碎する際に鉄粉その他の不純物が混入することを避けるため、試料の細粉化には、タングステン・カーバイド球の衝突によって粉碎する方式の遊星型ボールミルを使用した。通常、15分間程度で、約40 μ m以下の細粉が得られる。

Nicholls (1974) は、中性岩で100メッシュ (<150 μ m)、酸性岩で325メッシュ (<40 μ m)の粉末を熔融し

て均質なガラスが得られるとしている。しかし、筆者らの実験では JG-1, JB-1 とともに30 μ m以上の粉末試料からは均質なガラスを得ることができなかった。

したがって、40 μ m以下に細粉化したあと少量の蒸留水を加え、さらに20分間ほどボールミルで粉碎することで、10 μ m以下の微細粉末を得た。

この試料粉末を10~20mgとり、できれば直径5mm程度の錠剤にして用いた。

2・2 装置

イリジウム・ヒーター：厚さ0.05mmのイリジウム箔を約1cm×5cm程度の短冊型に切りとりヒーターとする。この大きさの箔で約40個の試料を溶すことができる。このヒーターを保持する器具を Nicholls (1974)にしたがい、厚さ2.0mmの銅板で作製した(第1図)。

電源：低電圧(5V以下)、大電流(最大200A)の出力をもつ特殊な大型の変圧器が必要である。今回の実験には、当研究所設置の超高圧発生装置のヒーター用電源を使用した。

温度測定：試料を熔融するときの温度は、熔融の際、

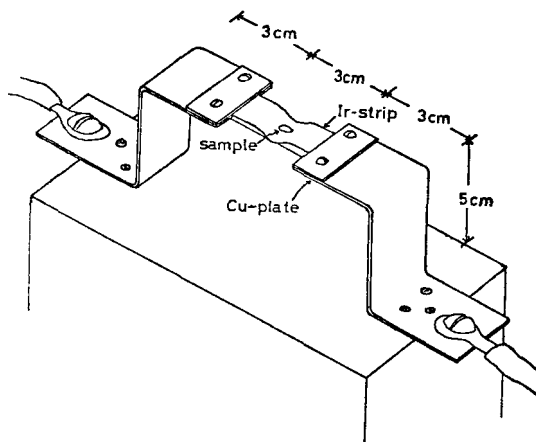


Fig. 1. Ir-heater mount

* 現在、広島大学

試料にもっとも近い位置のイリジウムの輝度を光高温計 (Optical Pyrometer) を用いて測定した。

2.3 溶融方法

試料を溶融する上で必要なことは、試料が十分均質なガラスとなり、かつアルカリ元素の蒸発がおこらないといったことで、このためには、1) 試料を溶融させる温度ができるだけ低くとれること、2) 時間をできるだけ短くすること、などが望ましい。

今回は、温度1400~1900°C、時間10~30秒、の範囲で各試料について溶融をおこない、さらに、融解中の試料を白金棒でかきませた場合とそうでない場合についても検討した。

かきませの操作は、発泡を防ぎガラスを均質にする上で、とくに酸性岩の場合には、必要であることがわかった。

溶融は、指定する温度になるよう変圧器の電圧をあらかじめセットしておき、スイッチの入一切で操作した。またでき上がった試料ガラスは光学顕微鏡で、溶け残りがどうかを調査した。汚れたイリジウム箔はフッ化水素酸で洗う。

3. EPMA 分析

3.1 研磨薄片

でき上がった試料は、へん平なごく薄い小さなガラス片である。一般に塩基性の岩石の場合には、溶融時に流動し

易いために薄くひろがってしまう。また酸性岩では、粘性が高く発泡がおこる。こうしたことのために、研磨薄片をつくる上では、下記のような方法を採用している。

A) ごく薄い試料：スライドガラス上に試料をおき、瞬間接着剤 (シアノボンド SS) を一滴たらし、試料をガラスに接着させ、周囲に流れた部分を拭う。つぎにセメダインスーパーを試料の浮き上がった部分がないように十分に塗り、試料のハクリを防ぐ。

B) やや厚目の試料：カバーガラス上に4個程度の試料をそれぞれ瞬間接着剤 (同上) で接着する。麻田 (1978) の方法にしたがい、リングをおき、リゴラック (ポリエステル系樹脂) を流しこみ固化させる。

研磨ははじめから細かい研磨材 (1500~3000番) を用いておこない、薄片は厚目に仕上げる。

つぎにダイヤモンドペーストによる仕上げをかるくおこなう。

3.2 分析方法

EPMA 分析の条件、標準試料、補正方法等については、田崎・平野 (1973) にしたがった。ガラス試料の場合、電子ビームを照射している間に試料表面の状態が変化し、とくにアルカリ元素の減衰が著しいので、あとに述べるような検討の結果、ビーム径を30~50 μm とし、試料を100 μm/min で移動させながら分析をおこなった。

Table 1. EPMA analyses of standard rock JG-1

No.	1		2		3		4		5		6		7
Sample	No.	σ(3)	No.	σ(3)	No.	σ(2)	No.	σ(9)	No.	σ(9)	No.	σ(1)	Ref.
SiO ₂	71.91	0.37	72.77	0.26	72.13	0.47	73.36	0.77	73.18	0.53	72.94		72.96
TiO ₂	0.23	0.01	0.26	0.01	0.24	0.00	0.24	0.01	0.26	0.01	0.24		0.27
Al ₂ O ₃	14.15	0.06	14.44	0.29	14.58	0.37	13.99	0.20	13.93	0.24	14.68		14.36
FeO*	1.79	0.06	1.89	0.05	1.95	0.11	1.94	0.03	2.04	0.09	1.87		2.00
MnO	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02		0.06
MgO	0.73	0.01	0.78	0.01	0.77	0.01	0.69	0.01	0.74	0.03	0.79		0.74
CaO	2.16	0.03	2.32	0.05	2.25	0.11	2.11	0.03	2.11	0.05	2.27		2.19
Na ₂ O	3.28	0.04	3.27	0.02	3.28	0.04	3.26	0.08	3.28	0.14	3.28		3.41
K ₂ O	3.63	0.02	3.75	0.02	3.48	0.06	3.62	0.07	3.73	0.07	3.75		4.00
Total	97.90		99.24		98.70		99.22		99.32		99.84		99.99
Fusion temperature	1910°C		1910°C		1910°C		1840°C		1840°C		1790°C		
Duration	30sec.		15sec.		12sec.		17sec.		15sec.		30sec.		
Stirring	10sec.		5sec.		10sec.		10sec.		6sec.		10sec.		

7; wet chemical analysis (Ando et al., 1974)

σ; standard deviation. Number in parentheses shows number of analyses.

Table 2. EPMA analyses of standard rock JB-1

No.	1		2		3		4		5		6		7
Sample	No. 72 σ(3)		No. 74 σ(3)		No. 75 σ(3)		No. 80 σ(3)		No. 81 σ(2)		No. 78 σ(3)		Ref.
SiO ₂	53.55	0.16	53.55	0.23	53.38	0.37	53.73	0.21	53.25	0.04	53.75	0.32	53.51
TiO ₂	1.37	0.06	1.29	0.01	1.34	0.02	1.32	0.02	1.33	0.01	1.23	0.02	1.37
Al ₂ O ₃	14.48	0.11	14.64	0.27	14.66	0.13	14.64	0.06	14.53	0.06	14.49	0.11	14.90
FeO	8.19	0.15	7.87	0.26	8.11	0.03	8.20	0.12	8.08	0.03	7.77	0.36	8.31
MnO	0.04	0.01	0.06	0.01	0.05	0.01	0.05	0.01	0.05	0.01	0.06	0.01	0.15
MgO	7.98	0.04	8.19	0.16	7.90	0.11	7.78	0.03	7.85	0.05	8.14	0.16	7.94
CaO	9.54	0.04	9.44	0.18	9.49	0.07	9.35	0.02	9.49	0.02	9.31	0.06	9.48
Na ₂ O	2.87	0.01	2.96	0.05	2.84	0.02	2.82	0.01	2.81	0.01	2.85	0.03	2.87
K ₂ O	1.38	0.01	1.33	0.02	1.38	0.03	1.38	0.01	1.39	0.01	1.36	0.05	1.48
Total	99.40		99.33		99.15		99.27		98.78		98.96		100.01
Fusion temperature	1630°C		1630°C		1570°C		1480°C		1480°C		1400°C		
Duration	17sec.		15sec.		17sec.		17sec.		25sec.		25sec.		
Stirring	10sec.		—		10sec.		10sec.		10sec.		10sec.		

7; wet chemical analysis (Ando et al., 1974)
 σ; standard deviation, Number in parentheses shows number of analyses.

4. 結果

4・1 ガラスの化学成分の均質性

温度・時間を変えて熔融させた試料の分析結果の一部を第1, 2表にしめた。

試料ガラスの成分の均質性は EPMA で線分析によって確認した。第2図に熔融条件をこととする5個のガラス試料についておこなったアルミニウムの線分析の結果をしめた。

No.27とNo.29は、JG-1について、同じ温度(1840°C)で、熔融のさいにかきまぜたもの(No.29)とかきまぜないもの(No.27)についての分析結果である。かきまぜないもので著るしい不均質がしめされている。

JB-1では、かきまぜたもの(No.72)とかきまぜないもの(No.74)との間で均質性に大きな差はない。

試料を熔融させる温度についてみると、JB-1の場合でも1400°Cでは不均質なガラスとなり(No.78)よい結果は得られず、すくなくとも1500°C以上で熔融させることが必要である。

JG-1については、おなじ理由から1800°C以上で熔融させることが必要である。

4・2 アルカリ元素の減衰

アルカリ元素、とくにナトリウムを含む試料に電子ビームを照射すると、ナトリウムの特性X線強度は時間とともに減少するが、この傾向は試料がガラスの場合とく

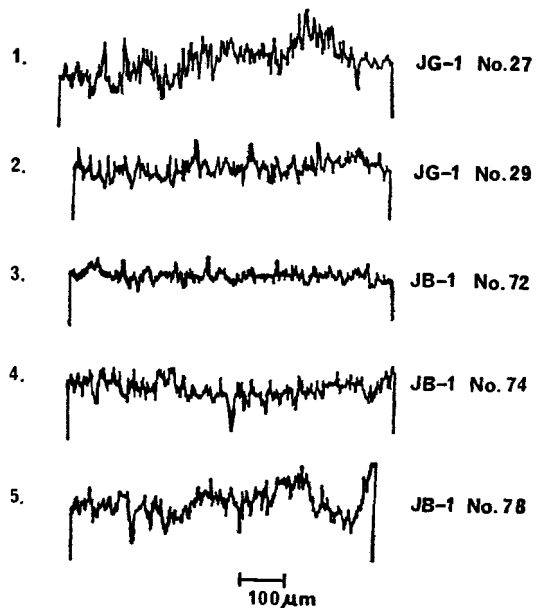
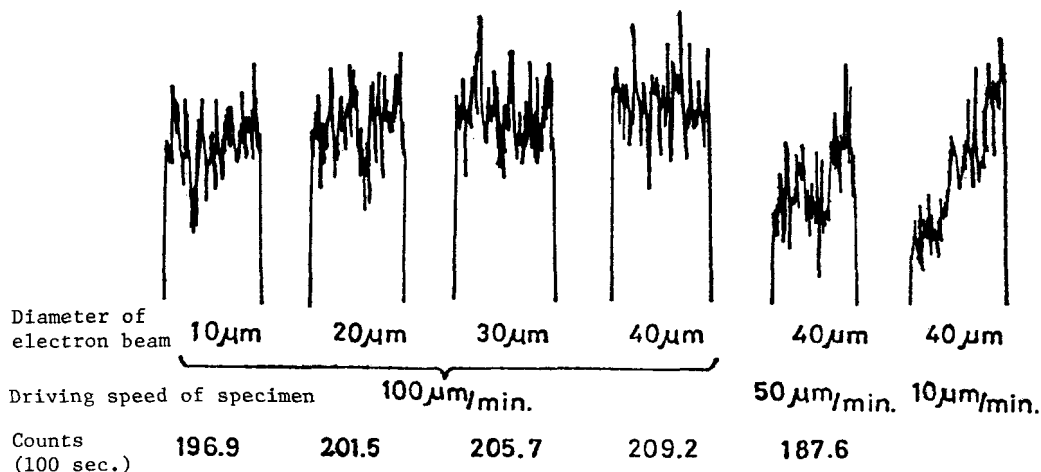


Fig. 2. Line scanning analyses (AlKα) of glasses. 1; 1840°C, 15 sec. (not stirred). Others refer to table 1 and 2.

に著るしい。

このようなナトリウムの減衰にたいしては、1)電子ビ

Fig. 3. Intensities of NaK α

ームの径を大きくすること、2)試料を移動させながら分析することが有効である。

電子ビームの径と試料の移動速度を変えた時のナトリウムの特性X線強度の変化について検討した結果を第3図にしめした。

この図から明らかなように、試料を100 μ m/min.程度で移動させること、電子ビーム径を30 μ m以上に拡げることが必要である。

このように電子ビーム径を拡げ、試料を移動させながら分析することで、試料自身の不均質性を打ち消す効果もある。

5. まとめ

第1, 2表にしめされるとおり、分析結果は、JG-1においてSiO₂の値がややばらつきが多いこと、Na₂OおよびK₂Oの値が公表されている分析値(Ando et al., 1974)に比較して、それぞれ約0.15, および0.5~0.3%低くなる傾向がある。これはJG-1を溶融させる温度が著しく高いために、アルカリ元素の一部が蒸発によって逸失してしまったことをしめすものであろう。

一方、JB-1においてはAl₂O₃の値が全般に0.3~0.4%低くなるほかは、公表された値によい一致をしめしている。

以上の結果から、この溶融法は十分実用性のあることがしめされた。

検討結果をまとめると、以下のようになる。

- 1) 試料粉末は10 μ m以下に粉碎することが望ましい。
- 2) 溶融温度は塩基性ないし中性岩で1500~1600°C, 酸性岩で1800~1900°C, 時間はともに20秒前後が適当である。

3) 試料をかきまぜることは溶融を促進させ、かつ均質なガラスを得るために有効である。

4) EPMAで分析する際、電子ビームの径を30~40 μ mとし、試料を100 μ m/min.程度に移動させながらおこなうことが必要である。

5. あとがき

本方法は、これまで述べてきたように岩石の主化学成分を精度よく、しかも簡単に分析できるので、従来の湿式法にくらべれば格段に能率がよい。イリジウム箔が国産品では得られずきわめて高価であること(50×50×0.05mmで約20万円)、および容量の大きい特殊な変圧器を必要とすることなどが欠点といえるであろうが、上記の大きさの箔で、200個近いガラスをつくれるなど長期的にみればこの方法は十分な利点をもっているであろう。

これまでの実験過程において、本間弘次教授からは試料の粉碎方法について、また伊藤英司助教授からは装置の作製および高圧装置のヒーター電源の使用法について、貴重な助言をいただいた。記して厚くお礼申し上げます。

7. 文献

ANDO, A., KURASAWA, H., OHMORI, T. and TAKEDA, E. (1974), Compilation of data on the GSJ geochemical reference samples JG-1 granodiorite and JB-1 basalt. *Geochem. J.*, vol. 8, 175-192.

麻田 斉 (1978), 各種岩石, 鈹物および粘土の研磨薄片製作法. 岡大温研報, no.47, 49-54.

福山博之・柵山雅則(1976), マイクロプローブによる岩石の全岩化学分析. 地質雑, vol.82, 345-346.

Gulson, B. L. and Lovering, J. F. (1968), Rock analysis using the electron probe. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol.32, 119-122.

MORI, T., JAKES, P. and NAGAOKA, M. (1971), Major element analysis of silicate rocks using electron probe microanalyzer. *Sci. Rep. Kanazawa Univ.*, vol.16, 113-120.

NICHOLLS, I. A. (1974), A direct fusion method of preparing silicate rock glasses for energy-dispersive electron microprobe analysis. *Chem. Geol.*, vol.14, 151-157.

田崎耕市・平野英雄(1973), X線マイクロアナライザー(JXA5A)の定量精度に関する2, 3の検討. 岡大温研報, no.42, 9-23.

MICROPROBE ANALYSIS OF JAPANESE STANDARD ROCKS JB-1 AND JG-1

By TORU SAKIYAMA, HIROO KAGAMI, KOICHI TAZAKI and HITOSHI ASADA *Division of Geology, Institute for Thermal Spring Research, Okayama University*

Abstract The Japanese standard rocks JB-1 and JG-1 are analyzed with the electron microprobe. The glass chips are prepared by direct fusion method by Nicholls (1974). Slight modifications of Nicholls' method for fusion temperature and preparation of rock powder give good results. Production of homogeneous glass chips needs fusion for 20 seconds at temperature 1500 to 1600 °C for basalt (JB-1) and 1800 to 1900°C for granodiorite (JG-1). Very fine rock powder less than 10 μ m is preferable.