X線マイクロアナライザによる全岩分析の ためのガラスの新作製法

A new preparation method of rock glasses for bulk analyses
with the electron probe microanalyzer

鈴木 和 博 (Kazuhiro Suzuki)*
佐 脇 貴 幸 (Takayuki Sawaki)*
堀 内 達 郎 (Tatsuro Horiuchi)*

A new method of preparing rock glasses for electron probe microanalyses is presented, including direct fusion of rock powders on a molybdenum-film heater under a nitrogen vapor pressure of about 50 mmHg. Glass samples of olivine-nephelinite, JB-1 basalt, augite-olivine andesite, spessartite and JG-1 granodiorite were analyzed with the electron probe microanalyzer, and the analytical results of major and some minor elements agree well to those obtained by wet chemical methods.

全岩化学組成を求める時、ガラスにするとX線マイクロアナライザ(XMA)で主成分から数10 ppm程度の微量成分まで迅速・簡便に分析できるが、均質なガラス試料を作ることに難点がある。ガラスの作製法として、これまでに、融剤添加法(Gulson and Lovering, 1968; Mori *et al.*, 1971)・白金線ループ法(福山・棚山, 1976)・イリジウム箔法(Nicholls, 1974; 先山ら, 1979)等が提唱されている。融剤添加法は低温で均質なガラスが得られているが、融剤で試料が希釈されるため微量成分の分析が困難となる。白金線ループ法は簡便な岩石の直接熔融法である。しかし、熔融できる試料の量が少ないため、ペレットが岩石の組成、特に微量成分を代表するよう細かく均質に岩石を粉砕する必要がある。また、電気炉の温度に制約されてSiO₂やMgOの多い試料を熔融できない。イリジウム箔法は岩石粉末を高温で瞬間熔融するのでアルカリ等の蒸発が少なく迅速だが、イリジウムが高価である。

我々は、イリジウムの代わりに、安価なモリブデン箔を用いて、固体窒素の蒸気圧下で岩石粉末を直接熔融してガラスを作成した。この方法によれば、通常の真空蒸着装置を転用するだけで、イリジウム箔法と同程度に岩石の瞬間熔融ができる。

モリブデンは融点が高く(2620℃)、鉄との反応性も小さい(Walker *et al.*, 1977)ので、岩石試料を熔融するときの発熱・試料保持材としてすぐれている。しかし、空気中ではモリブデンが酸化する。真空中ならモリブデンの酸化は防げるが、アルカリ等が蒸発する。例えば、JB-1玄武岩を真空中において1400℃で4分間熔融するとアルカリの大部分が蒸発する。酸化や蒸発を抑えるために1気圧の不活性ガスや窒素を流して熔融すると、発熱体の熱損失が大きくなって低電流で高温を得ることができない。また、温度分布も不均一になりやすい。そこで我々は固体窒素の蒸気圧下で熔融した。

モリブデンボートは、厚さ50 μmのモリブデン箔を5×50 mmの短冊型に切り、縁を折り曲げ溝状にして作る。この場合、40-50Aの電流で約2300℃まで昇温するので、真空蒸着装置の電源が利用できる。このボート上に約100 mgの粉末試料をボートに密着するように加圧して載せる。100 mlのポリビーカーに液体窒素約30 mlを入れ、全体をベルジャーで覆う。液体窒素を約30秒蒸発させ、ベルジャー内を窒素で満たした後、油回転真空ポンプで排気する。約1分で窒素が固体化し、ベルジャー内の圧力を固体窒素の蒸気圧、約50

* 名古屋大学理学部地球科学教室

(昭和59年12月21日受付
昭和60年5月22日受理)

mmHg, に保つことができる。

昇温は、遮光ガラスを通して観察しながら 30-120 秒かけて行なう。急激に昇温させると試料がポートから浮き上がることが多い。完全に融けたあと流動状態(玄武岩質: 1350°C 前後, 花崗岩質: 1600°C 前後)を 2-5 分間保って均質化を図り, 電流を切ってクエンチする。ポートに貼り付いているガラスをそのままエポキシ系樹脂で固定し, ポートに直交する断面で研磨薄片を仕上げる。融け残りの有無やポートと試料との反応をチェックして, XMA で分析する。分析は JEOL: JCSA-733 で行ない Bence and Albee (1968) の方法で補正した (プログラム名: MANGY, JASCAL 言語, DEC: LSI-11/2)。分析条件は, 加速電圧 15 kV, 試料電流約 0.01 μ A, ビーム径 5 μ m (微量元素分析では試料電流最大 0.05 μ A, ビーム径 10 μ m) である。X 線計測時に試料を動かすことをせずに, 10 点分析値の平均を岩石の組成とした。各成分の合計は 97-99% で, 100% に満たない。この不足分は湿式分析値の H₂O 含有量と相関するので, 熔融時にはほとんど脱水していない可能性がある。分析結果を Table 1 と Fig. 1-4 に示す。Table 1 の熔融温度は光高温計で測定した熔融体の表面温度である。ポートの温度は熔融体表面より 100-150°C 高い。結果を要約すると次のとおりである。

(1) モリブデン箔を用いて, MgO $\approx$ 29% の超苦鉄質岩から JG-1 花崗閃緑岩までのガラス試料を作るこ

とができる。玄武岩類は 1300°C-1350°C・3-4 分の熔融で XMA の測定誤差範囲内で均質なガラスになる (Fig. 1)。スペッサルタイトは 1400°C の温度で 4 分必要である。花崗岩は 1600°C・4 分でガラスになるが, 表面部分に少量の気泡が残る。ガラスの気泡のない部分はほぼ均質であるが, 気泡の周囲 50-100 μ m の範囲は不均質である (Fig. 2)。アルカリの蒸発が無視できる温度・時間条件下では, 花崗岩の均質なガラスを得られない。また, Table 1-k より MgO に富む超苦鉄質岩 (MgO が約 32% 以上) ではクエンチ結晶が生じて均質なガラスができない。

(2) アルカリの蒸発は, Table 1 の熔融条件の場合ほとんど無視できる。しかし, JG-1 花崗閃緑岩を 1800°C で 5 分間融かすとアルカリが蒸発して, Na₂O = 2.3%・K₂O = 3.6% となる。また, 1700°C・7 分では Na₂O = 2.9%・K₂O = 4.0% である。粘性の低いかんらん石ネフェリナイトでは 1600°C・4 分の熔融でも Na₂O が一部蒸発する。

(3) ポートと試料表面の温度差は 100°C 以上になるが, ソーレ効果で特定の成分がポート側や試料表面側に濃集または減少することはない (Fig. 1)。モリブデンの混入はポートと熔融ガラスの境界から約 20 μ m 離れると検出限界以下になる (Fig. 3)。試料中の鉄は, スペッサルタイトを 1700°C で 3 分熔融した場合, ポートから約 70 μ m の範囲で減少し, ポートに 0.1-0.2%

Table 1. Chemical compositions of the glasses of olivine-nephelinite, JB-1 basalt, augite-olivine andesite, spessartite, JG-1 granodiorite and altered lherzolite prepared with the new fusion method (volatile-free, recalculated to 100%)

	Olivine nephelinite		JB-1 basalt		Augite-olivine andesite		Spessartite		JG-1 Granodiorite		Altered lherzolite
Temp. Duration Number	(a) ¹	(b) 1300°C 3min n=10	(c) ²	(d) 1350°C 3min n=5	(e) ³	(f) 1350°C 4min n=10	(g) ⁴	(h) 1400°C 4min n=10	(i) ²	(j) 1600°C 4min n=14	(k) 1550°C 4min n=10
SiO ₂	41.73	41.2 (0.2)	53.33	53.5 (0.3)	53.74	53.6 (0.3)	57.18	56.7 (0.4)	72.89	72.6 (0.5)	43.1 (0.3)
TiO ₂	3.83	3.96 (0.03)	1.37	1.33 (0.05)	1.61	1.65 (0.04)	1.69	0.79 (0.03)	0.27	0.28 (0.02)	0.018 (0.004)
Al ₂ O ₃	8.74	8.62 (0.07)	14.85	14.9 (0.1)	18.80	18.1 (0.2)	14.15	14.3 (0.2)	14.35	14.3 (0.3)	12.8 (0.2)
Cr ₂ O ₃	0.085	0.094 (0.009)	0.059	0.064 (0.002)	-	0.033 (0.008)	0.062	0.066 (0.005)	-	-	0.541 (0.013)
FeO	14.40	14.3 (0.1)	8.28	8.23 (0.11)	8.52	8.86 (0.20)	8.02	7.85 (0.20)	2.00	2.07 (0.08)	4.50 (0.11)
MnO	0.14	0.17 (0.01)	0.15	0.155 (0.008)	0.14	0.156 (0.012)	0.14	0.17 (0.02)	0.06	0.07 (0.01)	0.096 (0.008)
MgO	15.65	15.4 (0.1)	7.91	7.85 (0.09)	4.36	4.23 (0.09)	7.88	8.18 (0.09)	0.74	0.86 (0.05)	29.4 (0.2)
NiO	0.049	0.052 (0.004)	-	-	-	-	-	-	-	-	0.034 (0.003)
CaO	11.96	12.1 (0.1)	9.44	9.42 (0.08)	7.84	7.96 (0.15)	8.01	8.05 (0.05)	2.19	2.27 (0.11)	9.55 (0.03)
Na ₂ O	2.15	2.42 (0.03)	2.86	2.89 (0.04)	3.99	4.29 (0.11)	1.71	2.33 (0.04)	3.41	3.39 (0.07)	0.026 (0.005)
K ₂ O	0.58	0.67 (0.01)	1.47	1.47 (0.04)	0.71	0.84 (0.03)	1.01	1.27 (0.02)	3.99	4.07 (0.07)	0.0
F ₂ O ₅	0.68	1.07 (0.03)	0.27	0.264 (0.006)	0.29	0.300 (0.030)	0.22	0.24 (0.02)	0.10	0.11 (0.01)	0.0

(): Standard deviation 1 σ

1 : Wet chemical analysis, Analyst: K. Suzuki

2 : Recommended value (Ando et al., 1974)

3 : Wet chemical analysis, Analysts, Katsura and Haramura (Kuno, 1960)

4 : Wet chemical analysis (Suzuki and Shiraki, 1980)

Fig. 1. Compositional profiles for ten major elements across glass samples of augite-olivine andesite. Open circles represent the glass fused at 1350°C for 3 minutes and solid ones do the glass fused at 1400°C for 3 minutes. The beam diameter is 3 μ m.

混入している。この鉄の減少する領域は熔融温度が高い程、また粘性が低い程大きくなるので、必要以上の温度で熔融しない方がよい。

(4) Fig. 4は、JB-1およびJG-1ガラスについて測定したCrK α ピーク周辺のプロファイルである。X線強度と濃度は100 ppm以下でも比例関係を保っている、岩石を直接熔融してガラスを作成すれば、数10 ppmまでの微量成分もXMAで容易に分析できる。

モリブデン箔を用いて作成したガラスは、XMAで全岩の主成分・微量成分を分析するのに必要な均質性をほぼ満足するものである。分析目的に応じて、モリブデン箔法・融剤添加法・白金線ループ法・イリジウム箔法などのガラス試料作成法を使い分けることが望ましい。なお、本方法を用いる場合には、酸化モリブデンの毒性に注意し、また、高熱による破損に備え真空蒸着装置のガラスペルジャーを金属網で覆うか金属ペルジャーに交換するなどの工夫が必要である。

Fig. 2. Compositional profiles for SiO₂, Al₂O₃, Na₂O and K₂O across JG-1 granodiorite glass fused at 1600°C for 4 minutes. The beam diameter is 5 μ m.

Fig. 3. Compositional profiles for FeK α and MoL α from Mo-boat to glass sample of spessartite. The sample was fused at 1700°C for 3 minutes. The beam diameter is 2 μ m.

Fig. 4. X-ray emission spectra of CrK α region for glass samples of JB-1 basalt and JG-1 granodiorite.

最後に、本研究を進めるにあたって、名古屋大学の諏訪兼位教授から多くの有益な御助言を頂いた。ここに記して感謝する。

引用文献

Ando, A., Kurasawa, H., Ohmori, T. and Takeda, E. (1974), 1974 compilation of data on the GSJ

geochemical reference samples JG-1 granodiorite and JB-1 basalt. *Geochem. J.*, **8**, 175-192.

Bence, A.E. and Albee, A.L. (1968), Empirical correction factors for the electron microanalysis of silicates and oxides. *J. Geol.*, **76**, 382-403.

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

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

Kuno, H. (1960), High-alumina basalt. *J. Petrol.*, **1**, 121-145.

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

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

先山 徹・加々美寛雄・田崎耕一・麻田 斉 (1979), X線マクロアナライザーによる標準岩石試料 JB-1, JG-1 の分析. 岡山大温研報告, 第 48 号, 7-11.

Suzuki, K. and Shiraki, K. (1980), Chromite-bearing spessartite from Kasuga-mura, Japan, and their bearing on possible mantle origin andesite. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **71**, 313-322.

Walker, D., Longhi, J., Lasaga, A., Stolper, E.M., Grove, T.L. and Hays, J.P. (1977), Slowly cooled microgabbros 15555 and 15065. *Proc. Lunar Sci. Conf.*, **8**, 1521-1547.