第 1 部

EPMA による鉱物の定量分析に関する基礎的研究

Fundamental studies on the quantitative electron probe microanalysis of minerals

EPMA グループ*

Research group for electron probe
microanalysis of minerals

目 次

I. 本グループの設立の経緯と研究組織	3
II. EPMA の現状と問題点	5
III. 研究の計画と経過	8
IV. 分 析 試 料	9
V. 実 験 方 法	16
VI. 合成鉱物の測定結果および補正計算	22
VII. 合成鉱物の分析結果とその考察	37
VIII. 補正計算法の検討	47
IX. 総括および結論	71
参 考 文 献	73

I. 本グループの設立の経緯と研究組織

A) EPMA グループの設立の経緯

近年, EPMA (Electron probe X-ray microanalyser) が, 地質学, 鉱物学の分野に導入されてから, この分野の研究が飛躍的に発展してきた。とくに数 μ 〜数10 μ の微少鉱物の同定, 鉱物の離溶組織または累帯構造の研究, 鉱物粒の均質性の検討, 新鉱物の発見などは特筆すべきことであろう。しかしながら, EPMA による定量分析の精度および信頼性については, 必ずしも十分とはいえない。

なぜならば, EPMA による定量分析を行なうにあたっては, いろいろの問題が存在するからである。たとえば, 使用する分析装置から生ずる問題, 測定方法・測定技術上の問題, 補正計算法の問題などは, いずれも重要な基礎的問題である。にもかか

* 第1表(5頁)参照

わらずこれらの問題は、それぞれの研究者によって処理され、一般に最終結果のみが発表され、この結果をもとに議論がすすめられている。

そこで、EPMA を用いる研究者の間では、分析結果を検討する前に、測定方法、測定結果および補正計算法などについて、互に比較検討することが先決問題であると考え、まず EPMA による定量分析を確立すべきであるという声が高まってきた。

一方、鉱物合成の研究分野では、種々の方法で合成実験が行なわれているが、合成物が果して目的の化学組成をもつ化合物になっているか、また完全に反応して化学量論的組成の合成物が生成しているかなどの疑問がもたれ、合成物について化学組成および均質性を検討すべきであるという意見が出てきた。

すなわち、EPMA の研究者達は EPMA による定量分析の精度の向上と確立とを目指しており、一方、鉱物合成の研究者達は合成物の化学組成を検討したいという気運にあった。たまたま、EPMA グループの研究者と合成グループの研究者が集まり、両者の共同研究が提案され、本研究が開始されたのである。

以上の経過を経て、総合研究「天然および合成鉱物の諸性質と生成条件の関係」の中に、

A：「合成鉱物の物性および EPMA による化学組成の研究」

B：「層状珪酸塩における混合層構造とその生成機構の研究」

という2つの研究課題が設けられ、それぞれ独自に研究活動を行なうことになった。その後、A の課題はさらに合成関係 (A-1：合成鉱物の物性と生成条件) と EPMA 関係 (A-2：EPMA による合成鉱物の化学組成の検討) のサブグループに分けられたが、A-1、A-2 は合同で研究活動を行なうことになった。

したがって、本総研では略称として“EPMA グループ”と呼ぶことにした。

B) EPMA グループの研究組織

昭和46年6月(初年度)の分担者会議で、A (EPMA グループ)、B (粘土グループ) の2つのグループに分れて研究活動をするようになった。EPMA グループは、46年10月(山口大工学部)に、A-1 (合成)、A-2 (EPMA) の合同会議を開き研究組織について検討した。その結果、本グループ参加者は、(i) 原則として EPMA が設置された機関の研究者に限る。(ii) グループの規模は25～30名程度が望ましいが、過渡期であるので再度参加希望者を募り組織を作る。(iii) A-1 (合成)、A-2 (EPMA) の小グループにせず、合同で研究活動を行なうことにすることにした。その結果初年度は分担者・協力者総数37名となった。ついて47年6月第2回分担者会議(東大士会館)で新たな参加者9名が追加され、さらに48年6月第3回分担者会議(東大士会館)で、11名が追加され分担者・協力者総数約57名となった。

第1表に昭和48年10月現在の研究機関、研究者名(分担者・協力者)および分析装置の種類、型名を掲げることにする。

第 1 表 EPMAグループの研究組織と分析装置

研究機関	研究者名	分析装置
北大理	八木健三, 針谷 宥, 大沼晃助, 土屋 篁, 松本勝時, 渡辺暉夫	日立製作所 (XMA-5)
秋田大	由井俊三, 本多朗郎	日本電子 (JXA-5 型)
東北大	山岡一雄, 根建心具, 秋月瑞彦, (砂川一郎)	島津-ARL
東北大選研	谷田勝俊, 佐藤史生, 佐藤雄孝	日立製作所
金沢大理	杉浦精治, 佐藤博明	日立製作所 (XMA-5 型)
新潟大理	島津光夫, 小松正幸	日本電子 (JXA-50A 型)
地 調	嶋崎吉彦, 河内洋佑	日本電子 (JXA-3, JXA-5A)
東大理	立見辰雄, 竹内慶夫, 浦部徹郎, 豊 遥秋, 山中高光, 島崎英彦	日本電子 (JXA-5 型)
東大工	武内寿久彌, 正路徹也	島津-ARL
早大	鞠子 正, 堤 貞夫	明石製作所 (TRA-25 型)
無機材研	大橋晴夫	日本電子 (JXA-5A 型)
名大理	諏訪兼位, 長沢敬之助, 湯佐泰久, 都築芳郎	日本電子 (JXA-5A 型)
名大工	光田 武	日立製作所 (XMA-5 型)
阪大	森本信男, 小泉光恵, 久米昭一, 島田昌彦, 小藤吉郎, 木野村暢一, 上田 智	島津-ARL
岡山大温研	松本 隆, 田崎耕市	日本電子 (JXA-5A 型)
広島大	柿谷 悟, 添田 晶	日本電子 (JXA-5A 型)
山口大	菅木浅彦, 島 徹史, 北風 嵐, 渋谷五郎	日立製作所 (XMA-5 型)
九大理	広渡文利, 桃井 斉, 進野 勇, 島田允堯	日本電子 (JXA-5A 型)
九大生研	林 正雄	日本電子 (JXA-5A 型)
熊本大	津末昭生, 尾崎正陽	
鹿児島大	浦島幸世	島津-ARL

II. EPMA の現状と問題点

ここでは、やや解説的になるが EPMA の開発の歴史と現状、および今後の問題点

について述べることにする。

A) EPMA の開発の歴史と現状

1949年, Castaing, R.¹³⁾ らが EPMA の原理を発表してから, フランスの Cameca 社が製品第1号機を展示したのが1956年である。Castaing によって考案された装置は, 径1 μ 以下に絞られた電子線を試料に照射し, 発生する特性X線をX線分光器で測定し定量分析を行なうもので静止型X線マイクロアナライザと呼ばれるものである。

一方, 1956~1957年頃からイギリスの Cosslett, V. E., Duncumb, P. (1956)¹⁴⁾ らは, この装置に新しい工夫を加えた。すなわち, 径1 μ 以下に絞った電子線を試料面上に走査させ, 試料面から発生する特性X線の強度を利用し, ブラウン管の輝度変調を行ない, 試料面における各元素の2次元的な分布状態を直接ブラウン管上で観察することに成功した。したがって, 前述の静止型に対して, 走査型X線マイクロアナライザと呼ばれるものである。現在製作されているものは, この装置である。

この装置が開発されるようになって, この分野の製作が急激に進歩し, アメリカでは, Birks⁷⁾, Fisher²¹⁾, Wittry²²⁾ らにより, ソ連では Borovskii¹⁰⁾ らによって開発されてきた。

日本では, 芥川武 (1957~1958) によって文部省科学研究費によるX線マイクロアナライザに関する研究班が組織され, 五弓 勇雄, 榊 米一郎 (1960~1961), 篠田軍治 (1962) と引継がれ, 主として装置の開発・改良が行なわれた。

一方, この分野の国際会議は1956年に初めて第1回の会議が Cambridge で開かれた。この時は X-ray microscopy とされたが, 1959年の第2回の Stockholm の会議では X-ray microscopy and X-ray microanalysis となり, 1962年, 第3回の Stanford の会議から X-ray optics and X-ray microanalysis となった。第4回は1965年に Paris で開かれ, 第5回は1968年に Tübingen で行なわれ, 第6回は1971年に日本で開催されている。それらの結果は印刷され公表されている^{12) 18) 27) 34)}。

これらの研究の歴史をみると, 1956~1963年頃までは, 主として装置の開発・改良に創意と工夫が注がれ, ほぼこの頃に装置が完成したといえる。一方, 応用面とくに定量分析については, 補正計算法が定着せず, いろいろの補正計算法が提唱されてきた (後述, 補正計算法の項参照)。しかしながら, 1965~1969年頃までに補正計算法もほぼ確立したといえる。

さて, 日本においては, 1961年に金属材料研究所に Cameca 社の製品が購入され, 引きつづき八幡製鉄東京研究所および原子燃料公社にアメリカの ARL 製のものが設置された。一方国産製品が初めて試作されたのは, 日立製作所で, 1960年である。その後日本電子(株), 島津製作所が製作し, 1961年に明石製作所が製作した。国産製品が実用化されるようになったのは, 1961~1962年頃で東大工学部, 東北大金研, 選研,

阪大工学部、北大工学部などに設置され、その後各大学、研究所に設置された。しかしながら、これらの装置は主として金属、冶金学の分野であった。

地質学、鉱物学の分野に装置が導入されたのは1966年で、数年遅れている。

B) 地質学・鉱物学分野における現状

この分野で初めて設置されたのは地質調査所であり、1965年11月である。その後、各大学・研究所では文部省科学研究助成金、または校費によって購入が認められ、1967年頃から現在までに約20台が設置されている。(第1表参照)。

装置の種類も各社にまたがり、日本電子、日立、島津-ARL、明石製のものがあるが、同じメーカーでも製作時により型名が異なり、電子光学系、X線取り出し角、X線測定系、分光系、試料室などの設計・改良が加えられ、その装置・性能もそれぞれ異なっている。(第2表)。とくに定量分析に著しい影響をおよぼすX線取り出し角は、20°、25°、38°、40°、52.5° まである。

第 2 表 分析装置およびその性能

Instrument (type) (Maker)	XMA-5 (Hitachi)	JXA-5A (JEOL)	EMX-2 (Shimadzu)	TRA-25 (Akashi)
X-ray Spectrometer	3	2	3	2
Take-off angle	38°	40°	52.5°	25°
Analytical crystal	LiF ADP KAP	PET RAP KAP LiF	LiF ADP KAP	LiF Mica
Rowland circle (mm)	125 200	140	279 102	250
Slit width	1.0 0.5	0.3	0.5	
X-ray detector	FPC FPC+SPC	SPC FPC	SPC FPC	SC FPC

FPC : Gas flow type proportional counter

SPC : Gas sealed type proportional counter

SC : Scintillation counter

このように、地質学・鉱物学分野に設置された装置をみると、各大学・研究所がそれぞれ異なった装置を用い、それぞれの測定方法によって分析結果を報告している。元来、地質学・鉱物学分野における研究は、学問の性格上測定(実験)結果に重点をおき、その結果をもとに種々の地質学的、鉱物学的現象の解釈・説明を試みることがなされてきた。たとえば、1959年来、この分野で貢献した主な研究をあげれば、隕石の鉱物組成の研究、新鉱物の発見、微細微小鉱物の化学組成の検討、鉱物粒の均質性の検討、離溶組織・累帯構造の検討などであるが、今後はさらに応用面が広がるものと思われる。

しかしながら、EPMA は前述したように、その開発の歴史も浅く、装置、測定方

法、測定技術上の問題、および補正計算法など、必ずしも定着しているとはいえない。今後は、EPMA による定量分析の精度を検討し、定量分析法を確立し、さらに地質学・鉱物学分野の応用面における信頼性を確立すべきであろう。

III. 研究の計画と経過

昭和46年10月、EPMA グループとしての第1回分担者会議で、今後の研究方針、および事業計画を検討した結果、つぎのような研究方針をたてた。

(i) 同一の試料を定量分析するために、合成物を作製し、各大学・研究機関に配布し、それぞれの装置で定量分析を行なう。合成物は珪酸塩鉱物と硫化鉱物の2種類で、前者は北大理学部、前者は山口大工学部で作製する。なお、酸化鉱物の標準試料として Al_2O_3 、 TiO_2 、 NiO 、 CoO 、 Fe_2O_3 の合成試料を入手し、各機関に配布する。

(ii) 補正計算法を検討するために、同一の測定結果（酸化物、硫化鉱物の2種類）を用いて、それぞれの補正法によって補正計算を行なう。

(iii) (i), (ii) の結果をもちより、47年10月のシンポジウムで検討する。

以上の研究方針のもとに、つぎのような研究活動を行なった。

(i) の珪酸塩鉱物については、合成 diopside (X: ガラスから結晶させたもの、G: ガラス、S: 試薬混合物から sinter したもの) を合成し、47年3月末に各機関に配布した。また、硫化鉱物については、合成斑銅鉱 (Cu_5FeS_4 , 500°Cで合成)、合成ウィチヘン鉱 ($\text{Cu}_{78}\text{Bi}_{27}\text{S}_{77}$, 500°Cで合成) を標準試料として47年3月末に配布した。なお、組成未詳硫化鉱物試料として Bi-Sb-S 系鉱物を47年7月初旬に、それぞれの機関に配布した。

(ii) の補正計算については、basalt glass (Mid-Atlantic Ridge)、bornite (佐々連鉱山)、bournonite (秩父鉱山) の3種類の測定結果（相対強度）を、47年2月に配布した。

A) 第1回シンポジウムの開催

47年9月、上記シンポジウムを札幌市定山溪で行なった。すなわち、合成物（合成 diopside、組成未詳 Bi-Sb-S 系鉱物）の定量分析結果、および basalt glass, bornite, bournonite の補正計算結果を印刷し、シンポジウムの討論資料とした（要旨集, 1972）。

シンポジウムは、(1) EPMA 補正計算の検討、(2) 合成試料による分析結果の検討、(2)-a、合成方法とその試料、(2)-b、分析結果、(2)-c、総合討論とその問題点とし、それぞれについて討論が行なわれ、いくつかの問題点が指摘された。

翌48年2月、世話人会がもたれ、48年度の研究方針と計画が討議され、その結果、48年度の研究活動は、前年度に引き続き再び別種類の合成物（珪酸塩鉱物、硫化鉱

物)を作製し、EPMA によって定量分析を行なう。また補正計算法については、新たに測定データは配布しないが、前年度の補正計算法を検討するために、所定の記載用紙にデータを記入し、これについて検討する。なお、合成物の定量分析結果についても上記用紙に記入することにした。シンポジウムは48年10月秋田県横手市で行なうことにした。

合成物については、珪酸塩鉱物は北大理学部、硫化鉱物については山口大工学部に依頼した。すなわち、前者は $\text{And}_{80}\text{Gross}_{20}$ のざくろ石を合成し、48年7月に配布した。後者については、標準試料として合成 PbS 、合成 Sb_2S_3 、および組成未詳硫化鉱物 Pb-Sb-S 系鉱物の3種類を合成し、48年5月末にそれぞれの研究機関に配布した。

B) 第2回シンポジウムの開催

48年10月、上記シンポジウムを横手市で行なった。昨年同様シンポジウム以前に提出されたデータを印刷し、討論資料とした(要旨集, 1973)。

シンポジウムは、(1) 測定上および測定技術上の問題点、(2) 補正計算法とプログラミング、(3) 合成鉱物の定量分析結果、(4) 総合討論とした。

以上がEPMA グループの研究活動の経過であるが、本報告は、第1回のシンポジウムの研究成果および討論を中心とし、さらに第2回シンポジウムで追加された研究成果および討論を加えてまとめたものである。

なお、昭和48年度から総合研究「EPMA による鉱物の化学組成に関する基礎的研究」(代表者・草木浅彦)が採択されたので、第2回シンポジウムの成果は、草木総研でとりまとめることにしたことをお断りしておく。

本グループの世話人は、針谷宥、久米昭一、桃井斉、渋谷五郎、草木浅彦、広渡文利、島敏史、の7名であり、この執筆は草木浅彦、広渡文利、島敏史、北風嵐の4名が行なった。

IV. 分 析 試 料

EPMA による定量分析の方法および精度について検討をおこなうために、研究グループに属する各大学、研究所に送付された分析試料は、珪酸塩鉱物3種(総化学組成は同じだが合成方法の異なるもの)ならびに硫化鉱物1種の都合4試料である。これらは全てこの研究のためにあらたに調整された合成試料であり、分析者にはそれら試料の真の化学組成値はあらかじめ伝えられなかったが、4試料とも既知組成をもった鉱物試料であった。それらのうち珪酸塩鉱物試料は前述のとおり北大理学部の大沼により合成された stoichiometric diopside 組成をもつ glass および結晶など3試料であり、硫化鉱物の方は山口大工学部、草木、島、北風らにより合成された Bi_2S_3 -

Sb_2S_3 系固溶体である。

以下それらの合成の方法ならびに合成試料について簡単に述べる。

A) 合成珪酸塩鉱物試料

(i) 試料の合成について

試料の合成に用いられた出発物質は、化学試薬の MgO 、 CaCO_3 および天然産石英の3種である。それらのうち MgO は関東化学製特級試薬を $1,300^\circ\text{C}$ にて4時間焼成したものを、また CaCO_3 は半井化学製特級試薬を 110°C で48時間乾燥させたものを使用した。 SiO_2 原料として用いたブラジル産石英は、これをあらかじめ $1,500^\circ\text{C}$ に加熱して cristobalite に転移せしめたものを使用した。なおこのブラジル産石英は SiO_2 99.99% の純度をもっており、主な不純物は Al_2O_3 0.0009, Fe_2O_3 0.006, MgO 0.0002, CaO 0.001, Na_2O 0.001, K_2O 0.0003, Li_2O 0.0001 wt % である。

上に述べた3種類の原料 MgO 、 CaCO_3 、 SiO_2 をちょうど stoichiometric diopside $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ の組成になるように 1:1:2 mol の割合で正確に秤りとり、エチルアルコール中にて約4時間、メノウ乳鉢で磨砕混合した。このようにして注意深く調整された出発原料をもちい以下のべる3種類の方法にて合成が試みられ、分析用試料 G, X, S が作製された。

(i) diopside 組成の glass の合成 : G

上記のようにして準備された混合物出発原料を白金ルツボに入れ、白金線抵抗電気炉中にて、 $1,420 \sim 1,450^\circ\text{C}$ 、2時間加熱熔融したのち、これを水中に落して急冷してガラスとした。このガラスを取りだしてメノウ乳鉢で再び粉砕したのち熔融し急冷するという操作を都合5回くりかえし、その結果得られたガラスを分析試料 G として EPMA 分析に供された。

(ii) glass からの再結晶による diopside の合成 : X

上記(i)のようにしてあらかじめ作られた diopside glass の粉末を $1,200^\circ\text{C}$ にて3日間焼結し、これを約 200 mesh 程度に磨砕したのち、diopside の melting point $1,391^\circ\text{C}$ 下の温度 $1,300^\circ\text{C}$ で7日間 anneal した。この間、24時間ごとに試料をとりだして調べ、かたまっていればこれをメノウ乳鉢にて磨砕することをくりかえし、7日間にてほとんど固結しない状態になり、さらさらした白色粉末が得られた。このような方法でガラスから完全に結晶化された diopside が分析試料 X である。

(iii) 酸化物粉末混合物から固相反応による diopside の合成 : S

前述の化学試薬 MgO 、 CaCO_3 およびブラジル産石英の粉末混合物を、ガラスにすることなしに、まず $1,300^\circ\text{C}$ にて焼結したのちとりだし、得られた sinter をメノウ乳鉢で十分に磨砕し、さらに $1,330^\circ\text{C}$ にて加熱した。試料は24時間ごとに炉より取りだし、固結していれば未反応物質の残存が予想されるので、これを磨砕して再び $1,330^\circ\text{C}$ にて加熱するという操作をくりかえしつづけ、10日間加熱された反応生成物

が試料Sとして分析に供された。

(ii) 合成された試料について

上に述べたようにして、ていねいに合成された3種類の試料は、いずれも diopside の組成となるように調整されているので、出発物質が全て完全に反応し均一相が得られた場合には当然下記のような化学組成となる。

これら合成試料の均

質性その他を確かめる

ため、偏光顕微鏡、粉

末X線回折、さらには

EPMA などによりあ

らかじめ検討された。

(i) 分析試料：G

最初に述べた方法で得られた diopside glass G は顕微鏡的に全く均質なガラスであった。EPMA にて平坦に研磨された試料面上を 10 μ 間隔にて約 30 点、点分析をおこなった結果の X 線強度計数値の標準偏差 (s), 変動係数 (cv), および Boyd et al. (1968)¹³⁾ の homogeneity index ($S/\sqrt{N}$ ただし N は平均値) などを計算して、第3表に示した。この表にみられるとおり、Si, Ca, Mg の全ての元素について変動係数は 1.00 前後、homogeneity index は 1.00 以下* の小さな値を示しており、EPMA 分析方法の検討試料として十分に均質なガラス試料であることがわかる。

(ii) 分析試料：X

diopside ガラスを anneal して結晶化することにより得られた試料 X を偏光顕微鏡下にて観察すると、

完全に均質と思われる 20 ないし 60 μ 程度の不規則な形をした結晶粒の集合体であり、ガラス質の部分は全くみられず、この結晶の光学的諸性質は diopside のそれと完全に一致する。また X 線粉末回折の結果も diopside のそれと非常によく一致し、この結晶粒が diopside であることは疑う余地もない。この結晶の均質性を検討するべく melting range の測定を行なったが、その結果は Pt₈₇ Rh₁₃ 熱電対起電力で 20 μ V (約 1.5°C) であり、組成のばらつきはほとんどないものと考えられる。また

第3表 合成珪酸塩鉍物試料の均質性

Samples	EL	Mean	s	cv	H.I.
G	Si	11070	94.2	0.85	0.89
	Ca	7894	83.1	1.05	0.94
	Mg	6678	73.8	1.10	0.90
X	Si	11280	103.8	0.92	0.98
	Ca	7693	147.6	1.92	1.68
	Mg	7207	181.2	2.51	2.13

s : Standard deviation

cv : Coefficient of variation

H.I. : Homogeneity index

* Homogeneity index が 3.0 以上であると一般的に不均質であることを示し、3.0 以下であれば計数誤差範囲内で均質であることを示す。

EPMA による試料の均質性の検討結果は第3表および第1図に示した。第1図は約 30μ 大の一つの結晶粒の端から端まで 2μ 間隔で step scanning 定量分析を行なった結果を重量%にて図示したものである。分析値に多少の凸凹はあるとはいえ 30μ におよぶこの結晶粒は一応十分に均質であることが示されており、これはのちに詳しく述べられているように、diopside の組成に分析誤差の範囲内で一致する組成である。また第3表では25ヶの結晶粒を無差別に選り、点分析X線強度を

第1図 合成珪酸塩鉱物 X の step scanning 線分析

もとめ、前述の diopside glass の場合と同様に、その標準偏差、変動係数、homogeneity index などが計算されて示されている。変動係数 0.92, homogeneity index 0.98 とガラスの場合とほぼ同じ値を示した Si にくらべて、Ca と Mg、とくに Mg にやや大きいばらつきが認められるものの、これも homogeneity index が、2.13 と 3.0 以下であり、EPMA による分析試料という点では一応十分に均質であるといえることができる。以上の検討の結果を総合すると試料 X は、ほぼ完全に結晶化した均質な diopside 結晶であった*。

(イ) 分析試料：S

酸化物混合物である出発原料を熔融することなく、直接固相反応により diopside の合成が試みられた S は、注意深く $1,330^{\circ}\text{C}$ の高温で10日間も加熱されたにもかか

* EPMA 分析に供するため樹脂中に埋めこまれて研磨された試料片全体の中にやや組成の異なると思われる包有物が1, 2見られたが全体としては殆んど問題にはならなかった。

わらず、得られた試料は均質な diopside 単相ではなく、結果的には diopside 以外の相をも含んだ混合物であった。鏡下で観察すると一見ほとんど均質な diopside であり、また X 線粉末回折の結果も diopside の値と一致していたが、EPMA による検討の結果不均一相であることが確かめられた。EPMA による RE 像ならびに Ca, Mg, Si の X 線像を第 2 図に示した。図に明らかなように、試料の大部分を占めるほぼ均質な数十 μ 程度の結晶粒の間隙を埋めるような形で、Mg に乏しく Ca に富む相の存在が認められる。比較的間隙相の幅広い場所を選びこの部分を横切る方向線に沿って 2 μ 間隔で step scanning 定量分析をした結果は第 3 図に示されている。この図に明らかなように、結晶粒そのものはほとんど均質な diopside であることが示されているが、その粒間を埋める部分は Mg の非常に少ない相であることがわかる。

これまで珪酸塩鉱物の合成ならびに相平衡実験において、その合成生成物を EPMA によって検討した例は少ないが、今回のこの試料 S の結果は、1,300°C 程度の高温であってもなお合成の方法によっては、その均質性が問題になる場合があることを

第 2 図 合成珪酸塩鉱物 S の反射電子線像

第3図 合成珪酸塩鉱物 S の step scanning 線分析

示しており、この点注意を要する。

B) 合成硫化鉱物試料について

(i) 試料の合成について

試料の合成の際の最初の出発物質としては高純度金属ビスマス 99.99%, 金属アンチモン 99.99% および関東化学の特級試薬結晶イオウ 99.98% が用いられた。まずこれらの元素物質から Bi_2S_3 ならびに Sb_2S_3 の単純硫化物を真空石英ガラス管中にて合成した。 Bi_2S_3 は 550°C , 48 時間加熱を 2 度繰返し, その間一度, 試料を取出してアセトン中で十分磨砕することにより容易に合成されるが, Sb_2S_3 は 500°C 程度では反応速度が遅く, ために約 5 日間にわたり徐々に 700°C まで昇温せしめ試料を完全に融解せしめたのち 24 時間そのまま保ち, その後約 3 日間にわたり室温まで徐冷することにより合成された。

つぎに以上の手順で合成された Sb_2S_3 と Bi_2S_3 の粉末を 43.2: 56.8 mol% の比に精確に秤とりアセトン中にて十分に混合したのち石英管中に真空封入し 600°C の電気炉中で, 4 日, 4 日, 7 日と 3 度にわたって加熱した。その間, 固溶体が十分に均一となるように 2 度電気炉よりとり出しアセトン中で磨砕混合を行なった。結果として得られたものは銀灰色ないし暗青灰色の粉状鉱物であった。

(ii) 合成された硫化鉱物試料について

上記のようにして合成された試料は $43.2 \text{ Sb}_2\text{S}_3 \cdot 56.8 \text{ Bi}_2\text{S}_3$ の化学組成をもつ Sb_2S_3 - Bi_2S_3 系固溶体である。この系に関しては, かつて早瀬(1955)²²⁾が bismuthinite と stibnite の中間組成を有する鉱物を北海道幌別鉱山より発見し, これに幌別鉱

horobetsuite と名付けることを提唱したが、その後草木、島(1965)および Springer (1971)⁴⁵⁾ による合成実験での相平衡研究によれば少なくとも 300°C 以上の温度では連続固溶体の存在が確認されている。またこの固溶体は d (221) を精密に測定することにより X 線的にもその組成がかなりの精度で求め得ることが草木、島により報告されている。

合成された固溶体は鏡下では平均数 μ ないし 10 数 μ 程度の粒状、およびやや大きい 10 $\times$ 50 μ 程度の針状あるいは柱状結晶の集合体で均質であり、白色を呈し異方性強く、天然に産出する bismuthinite-stibnite 系鉱物の光学性とよく一致している。X 線粉末回折の結果もこの合成相がこの系の固溶体であることを示しており、前記の d (221) の精密測定値よりその組成を求めると

Bi_2S_3 56.7 mol % と予想される理論値によく一致した。EPMA を用いてこの合成試料の均質性を検討したが、その結果は第 4 表および第 4 図に示されている。第 4 図は比較的大きい鉱物粒の中央部を 2 μ step scanning 定量分析により線分析した結果であるが、その相対強度の変動は Bi, Sb, S 3 元素とも結晶の端から端までほとんどなく、十分均一であることが示されている。また第 4 表は任意に 30 粒を選び点分析を行ない、その X 線強度測定結果の標準偏差、変動係数、homogeneity index などを示したものであるが、それらはいずれも各鉱物粒間の

第 4 表 合成硫化鉱物試料の均質性

EL	Mean	s	cv	H.I.
Bi	11158	71.87	0.64	0.68
Sb	10331	129.71	1.25	1.27
S	5426	95.64	1.76	1.29

s : Standard deviation

cv : Coefficient of variation

H.I. : Homogeneity index

第 4 図 合成硫化鉱物の step scanning 線分析

組成に大きなばらつきはなく、全体として十分均質組成を有していることが示されている。

合成の際の計量値より得られるこの固溶体の化学組成は右記に示すとおりである。

	原 子 比	原 子 %	重 量 %
Sb	0.864	17.28	23.97
Bi	1.136	22.72	54.11
S	3.000	60.00	21.92
計	5.000	100.00	100.00

V. 実 験 方 法

EPMA で定量分析を行なう場合、試料、電子線、特性X線などの性質にもとづく効果を計算して補正を行わなければならないが、そのまゝに装置自身による電氣的、機械的誤差を正しく評価しておかなければならない。これらの誤差には 1) 高電圧計の誤差、2) X線検出系における数え落とし、3) 分光結晶の波長設定の機械的誤差、4) 装置の電氣的安定性などが考えられる。

また、試料の調整法も分析結果に影響をおよぼすことが考えられ、この点についても検討する必要がある。

以上の予備的な検討を行なった後に、定量分析を行なうが、この時、EPMA の測定条件、バックグラウンドの測定なども分析結果に影響をおよぼす。

これらの誤差の検討、あるいは分析法については多くの人々により解説されており (Birks⁷⁾, Sweatman & Long⁴⁷⁾, Smith & Rucklidge⁴¹⁾, 市の川³⁷⁾, 三本木・大森³⁸⁾, 荻木・島・北風⁴⁴⁻⁴⁶⁾, 内山・渡辺・紀本⁵⁰⁾) 詳細については省略するが、以下これらについて簡単にのべる。

A) 分 析 装 置

EPMA の分析に用いた装置は第1表および第2表に示すように研究室によってその使用機種はことなっている。これらのうち代表的なものは、a) 日立製作所製 XMA-5型、b) 日本電子製 JXA-5A型、c) 島津製作所製 EMX-2型および d) 明石製作所製 TRA-25型である。これらの装置のX線分光器および検出系の性能は第2表のようで、その装置の構造、仕様あるいは使用法およびX線検出器については多種多様である。このうち最も重要な相違点はX線取出角であり、a) XMA-5型は38°、b) JXA-5A型は40°、JXA-3A型は20°、c) EMX-2型は52.5°、d) TRA-25型は25°である。また用いられている分光結晶についても各機種ともまちまちであるが、それらの結晶による分析精度の差はとくに認められない。

実際にこれらの分析装置を用いて定量分析を行なう場合、前述のように試料の種類

とは関係ない装置自身の誤差がある。このため、これらの誤差についてあらかじめ検討しておく必要がある。

これらの装置自身にもとづく誤差には 1) 高電圧計の補正, 2) 電子線電流の安定性, 3) X線検出系の不感時間による誤差などが考えられる。このうちとくに補正しておかなければならないのは 1) および 3) の誤差である。加速電圧は後述する補正計算式の重要な係数となるので正確にその電圧値を求めておく必要がある。この加速電圧すなわち高電圧計の補正は測定加速電圧に近い励起電圧をもつ元素を主成分とする化合物を選び, 試料電流を一定にし, 測定加速電圧を変化させ, その元素の特性 X線強度を縦軸に高電圧計の読みを横軸に取り, X線強度が急に増加する立上り点を求め, この点を測定元素の励起電圧として高電圧計の補正を行なう。

2) の電子電流はX線の強度に比例的に影響をおよぼすので長時間一定値をとるような条件に設定しなければならない。試料電流が変化する場合, 電子光学系の調整不良のことが多いので, これを調整する必要がある。

3) の検出系の不感時間によるX線計数値の数え落しの補正については後述(V-D)する。

B) 試料の調整

試料の調整法は分析試料の形状あるいはその性質によって相違する。一般に粉末あるいは小塊状試料の場合には合成樹脂あるいは低融点合金(たとえばウッド・メタル)中に埋め込み固結後, 試料表面を鉄板あるいはガラス板上で研磨材を用いて平滑にし, 最後にアルミナまたはダイヤモンドペーストで琢磨仕上げを行なっている。試料埋め込み用の樹脂として常温硬化のポリエステル樹脂あるいはアラルグイトなどを, 加熱加圧成型用にフェノール樹脂, アクリル樹脂を用いている。加熱加圧成型を行なう場合同時に銅粉あるいはその他の金属を混合し, 樹脂に電導性をもたせる方法も用いられている。高温で硬化する場合, その温度まで試料が全く変化しないことが大切であり, 比較的低温で反応するような鋳物については, この方法はさけなければならない。

琢磨仕上げを行なう場合, 比較的軟い鋳物に対しては琢磨用アルミナを用いているが, 比較的硬い鋳物あるいは硬軟両鋳物が共存する場合ダイヤモンドペーストを用いて仕上げを行なっている。このとき不純物の混入を防ぐために, 分析元素を考慮して, この元素を全く含まない研磨剤を用いること, たとえばアルミナを含む珪酸塩鋳物についてはアルミナを用いることをさけるなどの注意を払う必要もある。試料を琢磨仕上げした後, 琢磨剤あるいはその他の付着した不純物を十分取り除くため, 蒸留水あるいはアセトン, クロロセンの洗滌液中で超音波洗滌などの処理を行なう必要がある。

合成樹脂中に埋め込んだ場合, あるいは珪酸塩鋳物などの電導性の悪い試料には, 密度の小さい電導性物質を試料表面に真空蒸着する必要がある。蒸着物質には試料中

の分析元素に影響の少ないものを選び、およそ 100~200Å 程度の厚さが適当である。酸化物、珪酸塩および硫化物の場合一般にカーボンまたはアルミ蒸着が用いられている。

定量分析を行なう場合、標準試料および分析試料とも蒸着膜の厚さは一定でかつ一様にしなければならない。このため試料と電極間とはできるだけ離して蒸着する。硫化鉱物あるいは金属酸化物で電導性をもつ鉱物であっても、カーボンあるいはアルミ蒸着を行なって分析するのが良い結果を与えている。とくに種々の鉱物が組み合せて共在する試料については、個々の鉱物により電導性に差があり、この影響を少なくするためにも蒸着することが望ましい結果をえるようである。

C) 測定条件

EPMA を用いて定量分析を行なう場合、あらかじめ 1) 測定加速電圧, 2) 電子線電流および電子線ビーム径, 3) 計数時間などの測定条件を設定しておかなければならない。本研究で行なった測定条件の数例を示せば第5表のようで、これらについて以下簡単に記述する。

第 5 表 EPMA による分析条件

Experimental condition	Silicates			
	1	2	3	4
Accelerating voltage (kV)	20	10	15	15.20
Specimen current (μA)	0.03	0.05*	0.02**	0.02
Counting time		10sec×7		10sec×5

Experimental condition	Sulfides			
	1	2	3	4
Accelerating voltage (kV)	20.25	15	20	20.25
Specimen current (μA)	0.02	0.01*	0.02	0.015** 0.010
Counting time			10sec×5	20sec×5

* : On sample ** : On pure iron

(i) 加速電圧

加速電圧の選択は試料中の X 線の発生、電子線の浸透深さに関連し、加速電圧が高くなれば X 線強度は増加し、電子線の浸透深さも大きくなる。逆に加速電圧を下けると同一試料電流であっても、X 線強度、電子線の浸透深さも減少する。特性 X 線を発生させるためには測定電圧は分析元素の励起電圧より高いことが必要である。これら

のため加速電圧の選択は分析試料の大きさ、含有元素の種類を考慮しなければならない。測定電圧は分析元素の励起電圧の2～5倍程度が望ましいとされているが、多種の元素を含むような試料の場合、各々の元素により測定電圧を変化させることは非能率的であり、また軽元素に対して数 kV の電圧ではX線強度が低下し、精度のよい分析値がえられないなどのため、珪酸塩鉱物の場合、第5表に示すように10～20kV、一般に10～15 kV、硫化鉱物の場合15～25 kV、一般に20～25 kV の範囲で測定されている。

(ii) 試料電流

試料電流はX線強度と比例的關係にあり、電流値が高いとX線強度も増加してくる。X線分析を行なう場合強度が高いと精度も良くなる傾向にあるが、EPMA で分析を行なう場合後述する計数値の数え落しにも関連し、精度がよくなるとはいえない。また以下で述べるコンタミネーションとも関係し、分析精度が低下しない範囲で、試料電流は少ない方が望ましい。一般には第5表にかかっているよう0.01～0.03 μA の試料電流で分析を行なっている。

電子線のビーム径とX線強度は数 μ ～数10 μ の範囲内にある場合、その影響は認められない^{44,45,46)}が、分析試料によっては注意を要する。とくに数 μ の微小鉱物、あるいは電子線に対して影響を受け易い鉱物の場合、ビーム径および試料電流の影響をあらかじめ検討する必要がある。

(iii) 計数時間

有機物蒸気存在(真空ポンプの油)下で電子線を照射した場合、試料表面にコンタミネーション層を形成する。この場合、電子線のスポット位置が確認されるという利点はあるが、層の厚さが増加するとX線強度は低下してくる*。このコンタミネーション層の形成は電子線電流、照射時間などに関連する。これを防ぐために、電子線電流、計数時間を適当な条件に設定することが必要となる。計数時間は統計的に精度が許される範囲のX線強度で、できるだけ短時間が望ましい。均質な試料では試料を微動させながら計数を行なうこともある。一般には第5表に例を示したように10秒間の計数を数回繰返している。この時1回の計数と次の計数の間に試料を数 μ 移動させ、コンタミネーションの影響を防いでいる。

D) 標準試料

EPMA による分析においては、化学組成が正確に知られている試料(標準試料)と分析試料の特性X線強度を基礎として議論されるため、標準試料の選択は重要な問題となる。とくに標準試料の平均原子番号と分析試料のそれとの差が大きくなれば、その補正係数は大きくなる傾向にあり、分析結果の信頼度が悪くなってくる。このた

* とくに軽元素を分析する場合にその影響は著しい。

め標準試料としてはその化学組成が正確に知られ、分析条件下で安定なこと、またミクロンのオーダーで均質な組成をもつことが必要とされる。

一般に酸化物および珪酸塩鉱物分析の標準試料には比較的簡単な組成の酸化物あるいは珪酸塩が用いられている。一方硫化鉱物あるいは合金などの分析の標準試料には純金属あるいは簡単な組成をもつ硫化物が用いられている。珪酸塩あるいは酸化物の分析に用いる標準試料と分析試料との平均原子番号の差は、含有元素が比較的小さい原子番号のものであるため小さく、その差による影響は比較的小さいと考えられるが、大きな原子番号たとえば Pb とか Bi という元素から S のような軽元素を含む硫化鉱物の分析においては、標準試料と分析試料の平均原子番号の差は大きく、それが分析精度に与える影響は大きく、選んだ標準試料の違いによって分析結果も相違してくる。

標準試料の違いによって分析結果も若干相違しているが、現在各研究室で用いられている標準試料はあまり統一されていない現状である。本研究で用いられた EPMA 分析の標準試料の数例を示せば第6表のようである。珪酸塩鉱物の分析に用いた標準試料は Si に対し、 SiO_2

CaSiO_3 および CaMg

Si_2O_3 ガラス; Mg に

は MgO , MgSiO_3 ,

$\text{CaMgSi}_2\text{O}_3$ ガラス;

Ca には CaSiO_3 , Ca

MgSi_2O_3 ガラスなど

である。また硫化鉱物

の場合、Bi, Sb などの

純金属あるいは Bi_2S_3 ,

Sb_2S_3 , CuFeS_2 などの

簡単な組成の硫化鉱物

を用いている。以上の

ように標準試料が相違

するため、得られた結果も、補正方法にもとづく誤差であるのか、標準試料にもとづくものであるか不明である。

E) 測定値の補正

(i) 数え落しの補正

EPMA で X線 の検出に用いられている検出器は第2表に示したように gas flow type, gas sealed type あるいはこれら両者を組み合わせた比例計数管であるので、計数値が 10^3 cps 以下のときには検出器およびその計数回路の不感時間による計数の

第6表 分析に用いた標準試料

EL	1	2	3	4
Si	SiO_2 (Synthetic)	CaSiO_3	SiO_2^* (Natural)	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_3$ (Glass)
Mg	MgO (Synthetic)	MgSiO_3	MgO (Synthetic)	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_3$ (Glass)
Ca	CaSiO_3 (Synthetic)	CaSiO_3	CaSiO_3 (Synthetic)	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_3$ (Glass)
Bi	Bi Metal	Bi Metal	Bi_2S_3	
Sb	Sb Metal	Sb Metal	Sb Metal	
S	CuFeS_2^{**} Natural	CuFeS_2 FeS_2	Bi_2S_3	

* : Brazil quartz

** : Kosaka mine (Cu 34.60, Fe 30.96, S 34.44 wt.%)

数え落しはわずかであるが、計数値が $10^4 \sim 10^5$ cps 程度になると数え落しが多くなり、その補正が必要になってくる。とくに純金属などを標準物質に用いた場合、その補正量が大きくなり、分析精度にも影響を与えるので、精度よく補正を行わなければならない。ここで実測した計数を I 、真の計数を I_0 とすれば両者の関係は次式で示される。

$$I_0 = I / (1 - \tau I)$$

ここで τ は検出系の不感時間を表わす。 τ の測定は一般に $I/i = \alpha (1 - \tau I)$ なる式を利用し、 I/i (i は試料電流) と I との関係を図示し、 $N = 0$ に外挿して α の値を求め、式より τ を決定する方法が用いられている。この不感時間 τ の値は経年変化をするため、定期的に測定する必要がある。この計数の数え落しの補正量を小さくするために、標準試料を分析試料と同程度の含有量にするか、試料電流を適当に選んで、計数が 10^4 cps 以下にするという方法がある。

(ii) バックグラウンドの補正

バックグラウンドは元素の特性 X 線によらない、連続 X 線あるいは宇宙線、X 線検出器のノイズに基づくものであるが、まず X 線検出器のノイズに基づく計数は波高分析器の base line の電圧、あるいは計数管にかけの管電圧を適当に選ぶことによりほとんどなくなる。連続 X 線あるいは宇宙線に基づくバックグラウンドは波高分析器を用いてもほとんど消去することはできない、このため以下の方法でバックグラウンドの計数を測定して補正を行なっている。

1) あらかじめ分析元素を全く含まず、また分析元素の波長に影響をおよぼす特性 X 線をもたないような元素の純物質あるいはそれらの化合物をバックグラウンド測定用物質に用いて、分析波長における X 線強度を測定し、バックグラウンド測定用物質の原子番号（あるいは平均原子番号）と X 線強度の関係を求め、分析試料の平均原子番号から分析波長におけるバックグラウンドを内そう法によって求める方法。

2) 分析波長におけるバックグラウンド X 線強度を共存元素の純物質について全て求め、この計数値と共存元素の濃度より、共存元素についてすべて、分析波長に及ぼすバックグラウンド計数値を求めて、バックグラウンドを補正する方法。

3) 分析元素の波長より、一定値だけ長波長および短波長側へ波長を動かして X 線強度を測定し、この両側における強度と波長の移動値から、分析元素の波長におけるバックグラウンドを求める方法。

以上 3 方法がバックグラウンド補正法として利用されているが、これらの方法には一長一短あり、その選択は各研究者によって異なる。1) の方法の場合、分析試料の平均原子番号に近いバックグラウンド測定用試料があれば正しく補正されるが、この両者の平均原子番号の差が大きくなれば、精度よく補正できない。2) の方法はわが国においてはほとんど用いられていないようである。3) の方法は全ての範囲に適用可

能であり、比較的正しく補正されるが、分析元素濃度が非常に低い場合誤差が大きくなる欠点をもつが、今回の分析ではほとんどの研究室においてこの3)の方法を採用している。

VI. 合成鉱物の測定結果および補正計算

分析試料として提供した試料は、前述したように、A) 合成 diopside (G, X, S の3種類)と、B) 合成 Bi-Sb-S 系鉱物の2試料である。

A) 合成 diopside の測定および分析結果

分析結果を提出した機関は、北大理、秋田大、東北大選研、東大理、新潟大理、地調、岡山大、山口大工、九大理、九大生研である。分析にあたっては使用した装置、X線取り出し角、加速電圧、試料電流、標準試料、X線強度の数え落とし補正、バックグラウンド測定法、および補正計算法など、それぞれの研究者によって異なるので、とくに装置名、測定条件、補正計算法などについて説明する。

(i) 分析結果：A*

装置は日立製 (XMA-5 型, 38°) を用い、G, X, S の3試料について、Ca, Mg, Si の3元素を3チャンネルで同時に分析した。測定条件はつぎのとおりである。加速電圧 10kV, 試料電流 0.05 μ A (標準 diopside 上) 電子ビーム径 3~4 μ , 使用X線および分光結晶 $\text{CaK}_\alpha(\text{ADP})$, $\text{MgK}_\alpha(\text{KAP})$, $\text{SiK}_\alpha(\text{ADP})$ である。計数時間は10秒で7回測定しその平均値を用いた。標準試料は合成

第7表 分析結果 (A)

Sample : G						
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A(Av.)
SiO ₂	55.1	55.2	55.4	55.4	55.5	55.3
MgO	18.6	18.4	18.6	18.6	18.6	18.6
CaO	26.0	25.8	25.8	25.9	25.7	25.8
	99.7	99.4	99.8	99.9	99.8	99.7

Sample : X						
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A(Av.)
SiO ₂	55.2	55.3	55.5	55.5	55.3	55.4
MgO	18.5	18.6	18.3	18.9	19.5	18.8
CaO	25.9	26.1	26.1	25.8	24.5	25.7
	99.6	100.0	99.9	100.2	99.5	99.9

Sample : S						
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A(Av.)
SiO ₂	55.3	55.4	54.7	54.6	55.6	55.1
MgO	18.9	19.0	19.3	19.4	18.9	19.1
CaO	25.7	25.3	25.2	25.4	25.3	25.4
	99.9	99.7	99.2	99.4	99.8	99.6

Sample : S'					
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
SiO ₂	60.5	59.7	60.2	59.6	59.3
MgO	1.9	2.8	4.8	3.7	3.6
CaO	37.3	37.0	35.2	36.4	37.0
	99.7	99.5	100.2	99.7	99.9

S' : Unknown phase in sample S

* 分析結果は、研究機関の名称を明記せず分析結果A, B, C……として説明する。

表 の 記 号 の 説 明

- (A)……(H) : () 中のアルファベットは測定者または測定機関を示す。その次の数字は実験, 測定, 計算例の番号である。
- G, X, S は合成 diopside 試料の記号である。
- Av : 平均値または平均 (Average)
- AcV : 加速電圧 (Accelerating voltage)
- EL : 化学元素 (Element)
- K : 相対強度 (Relative intensity)
- K' : 補正相対強度 (Corrected relative intensity)
- Bn : 補正係数 (Corrected coefficient), n は繰り返しの回数を示す。
- Cn : 補正濃度 (Corrected concentration), n は繰り返しの回数を示す。
- XR : 使用 X 線 (X-ray radiation)
- I : X 線強度 (X-ray intensity)
- DT : 不感時間 (Dead time)
- BG : バックグラウンド (Background)
- h : $1.2A/Z^2$ (A 原子量, Z 原子番号)
- σ : レナード係数 (Lenard coefficient)
- f(x) : $x = (\mu/\rho) \operatorname{cosec}\theta$; μ/ρ , 質量吸収係数 (mass absorption coefficient), θ , X 線取り出し角 (Take-off angle)
- FA : 吸収補正係数 ($f(x)_{\text{std}}/f(x)_{\text{sam}}$), (Absorption correction coefficient)
- EK : 臨界励起エネルギー (Critical excitation energy) kV
- EO : 入射エネルギー (Incident beam energy) kV
- E : $(EO + EK)/2$
- J : 平均イオンポテンシャル (Mean ionization potential)
- Z/A : Z, 原子番号; A, 原子量
- S-Bi : Bi のストッピングパワー (Stopping power for Bi)
- S-Sb : Sb のストッピングパワー (Stopping power for Sb)
- S-S : S のストッピングパワー (Stopping power for S)
- S/S : $S_{\text{sam}}/S_{\text{std}}$
- R-Bi : Bi の後方散乱因子 (Backscatter factor for Bi)
- R-Sb : Sb の後方散乱因子 (Backscatter factor for Sb)
- R-S : S の後方散乱因子 (Backscatter factor for S)
- R/R : $R_{\text{std}}/R_{\text{sam}}$
- FZ : 原子番号補正係数 $\{(R_{\text{std}}/R_{\text{sam}}) \times (S_{\text{sam}}/S_{\text{std}})\}$, (Atomic number correction coefficient)
- FF : 蛍光励起補正係数 $\{(1 + r_{\text{std}})/(1 + r_{\text{sam}})\}$, (Fluorescence effect correction coefficient)
- WA : 湿式化学分析 (Wet chemical analysis)

diopside* を用い補正計算を行なった。第7表に G, X, S の代表5個の結果を示す。

(ii) 分析結果: B

装置は日本電子製 (JXA-5 型, 40°) を用い, G, X, S の3試料の分析を行なった。測定条件は, 加速電圧 15 kV, および 20 kV を使用し, 標準試料は合成 SiO_2 , 合成 MgO , 合成 CaSiO_3 を用いた。補正計算法は Bence & Albee 法⁴⁾と Sweatman & Long 法⁴⁷⁾を用いて計算し比較した。その結果を第8表に示す。

(iii) 分析結果: C

装置は島津 ARL 製 (EMX-2 型, 52.5°) を用い, G, X, S の3試料の分析を行なった。測定条件は, 加速電圧 20 kV, 標準試料は合成 diopside* を使用した。補正計算にあたっては, (i) background のみを補正し補正計算をしない場合, (ii) 標準試料を CaSiO_3 , MgSiO_3 に変え, 補正計算は Bence & Albee 法を用いた場合, (iii) 標準試料を

第8表 分析結果 (B)

Sample : G					Sample : X				
	B-1	B-2	B-3	B-4	B-1	B-2	B-3	B-4	
SiO_2	56.3	56.1	56.8	56.6	56.3	55.6	56.8	56.1	
MgO	16.5	17.5	16.6	17.7	17.0	17.5	17.1	17.7	
CaO	26.0	25.9	25.9	25.8	25.6	25.4	25.5	25.4	
	98.8	99.5	99.3	100.1	98.9	98.5	99.4	99.2	

Sample : S					Sample : S'				
	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8	
SiO_2	56.1	56.1	56.6	56.6	59.7	59.6	60.1	59.8	
MgO	16.8	17.7	16.9	17.9	1.5	2.1	1.5	2.1	
CaO	25.8	25.3	25.7	25.3	36.9	36.4	36.8	36.4	
	98.7	99.1	99.2	99.8	98.1	98.1	98.4	98.3	

B-1 : AcV 15kV }
 B-2 : AcV 20kV } Calculated by Sweatman & Long's method
 B-3 : AcV 15kV }
 B-4 : AcV 20kV } Calculated by Bence & Albee's method
 S' : Unknown phase in samples S

第9表 分析結果 (C)

Sample	G			X	S	S'	
	C-1	C-2	C-3	C-1	C-1	C-4	C-5
SiO_2	55.55	56.50	55.40	55.1	55.1	58.8	58.9
MgO	18.69	18.60	18.85	19.1	19.1	3.6	3.0
CaO	25.80	25.61	26.06	25.6	25.5	36.6	37.9
	100.04	100.71	100.31	99.8	99.7	99.0	99.8

C-1 : Non correction
 C-2 : Standard specimens used synthetic CaSiO_3 and MgSiO_3 , and corrected by Bence & Albee's method
 C-3 : Standard specimens used synthetic 90 diopside + $10\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$, and corrected by Bence & Albee's method
 S' : Unknown phase in sample S

90CaMgSi₂O₆ · 10CaTiAl₂O₆ の glass を用い、Bence & Albee 法で補正を行なった場合を比較した。なお、C-4, C-5 は合成 diopside S と共存する別の相の分析結果である。その結果を第9表に示す。

(iv) 分析結果：D

装置は日立製 (XMA-5 型, 38°) を用い、G, S の2試料を分析した。測定条件は、加速電圧 15 kV, 試料電流 0.002 μ A, 標準試料は SiO₂, MgSiO₃, CaSiO₃ を用いた。補正計算は Bence & Albee 法を用いて計算したが、相対強度、補正 factor β を併記した。その結果を第10表に示す。

(v) 分析結果：E

装置は日本電子製 (JXA-5 型, 40°) を用い、G, X, S の3試料を分析した。測定条件は加速電圧 15kV, 標準試料は SiO₂ (ブラジル産), 合成 MgO, 合成 CaSiO₃ を用い、補正計算法は Bence & Albee 法を用いた。その結果を第11表に示す。

第10表 分析結果 (D)

Sample : G (D)					
	K	β_1	C ₁	β_2	C ₂
SiO ₂	49.80	1.1395	56.74	1.1402	56.78
MgO	15.48	1.1585	17.93	1.1579	17.92
CaO	22.03	1.1330	24.95	1.1333	24.96
	87.31		99.62		99.66

Sample : S (D)					
	K	β_1	C ₁	β_2	C ₂
SiO ₂	50.22	1.1385	57.17	1.1392	57.21
MgO	15.55	1.1578	18.00	1.1572	17.99
CaO	21.64	1.1339	24.53	1.1341	24.54
	87.41		99.70		99.74

K : Relative intensity, β_1 and β_2 : 1st and 2nd β -factors, C₁ and C₂ : 1st and 2nd corrected concentrations

第 11 表 分 析 結 果 (E)

Sample	G			X			S		
	E-1	E-2	E(Av.)	E-1	E-2	E(Av.)	E-1	E-2	E(Av.)
SiO ₂	55.06	55.65	55.36	55.32	55.33	55.33	55.38	55.10	55.24
MgO	18.48	18.26	18.37	19.70	18.78	19.24	18.99	19.11	19.05
CaO	25.84	25.98	25.91	24.53	25.54	25.04	25.98	25.68	25.83
	99.38	99.89	99.64	99.55	99.65	99.61	100.35	99.89	100.12

(vi) 分析結果：F

装置は日本電子製 (JXA-5A 型, 40°) を用い、G, S の2試料の分析を行なった。測定条件は、加速電圧 15 kV, 試料電流 0.02 μ A, 標準試料 SiO₂ (ブラジル産), 合成 MgO, 合成 CaSiO₃ を用い、分光結晶は MgK _{α} (RAP), SiK _{α} (RAP), CaK _{α} (PET) を用いた。補正計算は Bence & Albee 法を用いたが、 α -factor を Nakamura & Kushiro³⁰⁾ の値と Albee²⁾ の値を用い比較検討した。その結果を第12表

に示す。

第 12 表 分 析 結 果 (F)

Sample : G(F-1)							
	K	β_1	C_1	β_2	C_2	β_3	C_3
SiO ₂	50.73	1.1005	55.83	1.1034	55.98	1.1038	55.96
MgO	15.95	1.1443	18.25	1.1420	18.21	1.1420	18.21
CaO*	24.24	1.0674	25.87	1.0680	25.89	1.0680	25.89
							100.06

Sample : G(F-2)							
	K	β_1	C_1	β_2	C_2	β_3	C_3
SiO ₂	50.73	1.0786	54.72	1.0816	54.87	1.0815	54.86
MgO	15.95	1.1512	18.36	1.1511	18.36	1.1510	18.36
CaO**	23.15	1.1321	26.21	1.1306	26.17	1.1308	26.18
							99.40

Sample : S(F-1)							
	K	β_1	C_1	β_2	C_2	β_3	C_3
SiO ₂	51.34	1.1024	56.60	1.1045	56.71	1.1044	56.70
MgO	16.48	1.1407	18.80	1.1404	18.79	1.1403	18.79
CaO*	23.90	1.0687	25.54	1.0686	25.54	1.0686	25.54
							101.03

Sample : S(F-2)							
	K	β_1	C_1	β_2	C_2	β_3	C_3
SiO ₂	51.34	1.0799	55.44	1.0828	55.59	1.0827	55.59
MgO	16.48	1.1498	18.95	1.1496	18.95	1.1496	18.95
CaO**	22.82	1.1331	25.86	1.1315	25.82	1.1316	25.82
							100.36

* : $C_{w.s}/\beta_{w.s} = 0.4602$ ** : $C_{v.s}/\beta_{v.s} = 0.4395$ F-1 : Used Albee's α -factor F-2 : Used Nakamura's α -factor

(vii) 分析結果 : G

装置は日本電子製 (JXA-3 型, 20°) を用い, G, X, S の 3 試料を分析した。標準試料は SiO₂, MgO, CaCO₃ を用い, 補正計算は X, S については原子番号補正を Poole & Thomas 法³³⁾, 吸収補正は Philibert 法³²⁾を用いた。また, G については Sweatman & Long 法によった。Si, Mg, Ca の wt % として計算し, O はそれぞれ SiO₂, MgO, CaO として計算した。その結果を第13表に示す。

第 13 表 分 析 結 果 (G)

Sample	G	X	X'	S		G	X	X'	S
	G	G		G		G	G		G
Si	25.3	25.8	24.2	28.5	SiO ₂	54.1	55.2	51.8	61.0
Mg	11.5	11.1	6.2	13.1	MgO	19.1	18.4	10.3	21.7
Ca	17.8	17.7	26.1	14.0	CaO	24.9	24.8	36.5	19.6
O	43.5	43.7	42.1	44.8					
	98.1	98.4	98.6	100.4		98.1	98.4	98.6	102.3

X' : Unknown phase in sample X

(viii) 分析結果 : H

装置は日立製 (XMA-5 型, 38°) を用い, 標準試料は Si, Mg, CaF₂ を使用, 原子番号補正, 吸収補正を行なった。Si, Mg, Ca wt% として計算し, SiO₂, CaO, MgO で示した。その結果を第 14 表に示す。

(ix) 分析結果 : I

装置は日本電子製 (JXA-5A 型, 40°) を用い, G, X, S の 3 試料の分析を行なった。測定条件は加速電圧 15 kV, 試料電流 0.02 μ A, 標準試料は合成 SiO₂, 合成 MgO, 合成 CaSiO₃ を用いた。補正計算は Sweatman & Long 法を用いて計算した。その結果を第 15 表に示す。

(x) 分析結果 : J

装置は日本電子製 (JXA-5A 型, 40°) を用い, G, X, S の 3 試料に

第 14 表 分 析 結 果 (H)

Sample : G							
	H-1	H-2	H-3		H-1	H-2	H-3
Si	22.8	24.0	20.8	SiO ₂	48.7	51.4	45.5
Mg	12.5	12.8	11.8	MgO	20.7	21.2	19.5
Ca	19.6	20.0	19.1	CaO	27.4	27.9	27.7
					96.8	100.5	92.7

Sample : X							
	H-1	H-2	H-3		H-1	H-2	H-3
Si	24.2	24.0	23.9	SiO ₂	51.6	51.4	51.1
Mg	12.5	12.6	12.5	MgO	20.7	20.9	20.7
Ca	19.5	20.3	20.0	CaO	27.1	28.4	27.9
					99.4	100.7	99.7

Sample : S							
	H-1	H-2	H-3		H-1	H-2	H-3
Si	22.6	23.9	24.4	SiO ₂	48.4	51.0	52.2
Mg	12.5	12.8	11.8	MgO	20.7	21.2	19.5
Ca	19.6	19.7	19.7	CaO	27.4	27.5	27.6
					96.5	99.7	99.3

H-1, AcV 20KV; H-2, AcV 25KV; H-3, AcV 30KV.

第 15 表 分 析 結 果 (I)

Sample	G	X	S
	I	I	I
SiO ₂	55.40	55.54	55.21
MgO	18.57	18.70	18.63
CaO	25.43	25.42	25.66
	99.40	99.66	99.50

第16表 分析結果 (J-1) 加速電圧15KV

Sample : G (J-1)				
	K (Range)	K (Av.)	β	C
SiO ₂	51.19~52.01	51.54	1.1020	56.80
MgO	15.92~16.80	16.56	1.1416	18.91
CaO	22.84~23.84	23.75	1.0684	25.38
Analytical points, 6				101.09

Sample : X (J-1)				
	K (Range)	K (Av.)	β	C
SiO ₂	50.94~51.58	51.34	1.0966	56.30
MgO	15.74~17.24	16.71	1.1442	19.12
CaO	22.73~23.82	23.37	1.0886	25.44
Analytical points, 9				100.86

Sample : S (J-1)				
	K (Range)	K (Av.)	β	C
SiO ₂	50.65~51.19	50.64	1.1041	55.91
MgO	16.46~17.19	16.94	1.1409	19.33
CaO	22.99~23.59	23.29	1.068	25.36
Analytical points, 9				100.60

つづき (J-2) 加速電圧20KV

Sample : G (J-2)				
	K (Range)	K (Av.)	β	C
SiO ₂	47.13~48.75	47.82	1.1534	55.16
MgO	14.94~15.43	15.25	1.2220	18.63
CaO	23.02~23.35	23.26	1.0915	25.50
Analytical points, 5				99.29

Sample : X (J-2)				
	K (Range)	K (Av.)	β	C
SiO ₂	45.93~46.89	46.21	1.1614	53.67
MgO	15.13~15.89	15.55	1.2186	18.95
CaO	22.77~23.39	23.34	1.0918	25.49
Analytical points, 6				98.11

Sample : S (J-2)				
	K (Range)	K (Av.)	β	C
SiO ₂	46.32~48.59	47.46	1.1541	54.77
MgO	15.01~15.44	15.29	1.2205	18.66
CaO	23.01~23.32	23.13	1.0970	25.37
Analytical points, 6				98.80

ついて、それぞれ5~6粒を選び分析した。測定条件は加速電圧 15kV, 20 kV を用い、試料電流 0.02 μ A (純鉄上) 使用X線および分光結晶は SiK α (KAP), MgK α (KAP), CaK α (PET) を使用し、試料の均質性を調べるために line scanning を行ない均質な試料を選んだ。標準試料は合成 SiO₂, 合成 MgO, 合成 CaSiO₃ を用い、計数時間は10秒で5回測定し、平均値を用いた。補正計算は Bence & Albee 法を用いた。その結果を第16表に示す。

(xi) 分析結果 : K

装置は日本電子製 (JXA-5A 型, 40°) を用い、G, X, S の3試料を分析した。測定条件は、加速電圧 15kV, 試料電流 0.02 μ A, 標準試料は合成 SiO₂, 合成 MgO, 合成 CaSiO₃ を用いた。補正計算は Bence & Albee 法を用いた。ただし α -factor は、後述の第36表の Nakamura の値を使用した。その結果を第17表に示す。

(B) 合成 Bi-Sb-S 系鉱物の測定および補正計算の結果

合成 Bi-Sb-S 系鉱物は、組成未詳のまま分析試料として各機関に配布した。分析結果を報告した機関は、秋田大, 東北大選研, 東北大理, 山口大工, 九大理である。それぞれについて、装置名, 測定条件, 補正計算法などについて簡単に説明する。

(i) 分析結果 : A

装置は日本電子製 (JXA-5 型,

第17表 分析結果 (K)

Sample	G				S	Sample	X			X'	
	K-1	K-2	K-3	K (Av.)	K		K-1	K-2	K (Av.)	K-3	K-4
SiO ₂	53.82	55.25	55.52	54.86	54.13	SiO ₂	56.62	57.23	56.93	62.99	60.63
MgO	18.55	18.56	18.49	18.53	19.69	MgO	18.83	18.54	18.69	2.89	4.90
CaO	24.90	24.11	24.55	24.52	25.47	CaO	26.44	26.67	25.56	34.94	35.35
	97.27	97.92	98.56	97.91	99.29		101.89	102.44	102.18	100.82	100.88

X' : Unknown phase in sample X

第 18 表 分析結果 (A-1) および (A-2) (加速電圧20kV)

EL	XR	K		C		AR	
		(A-1-1)	(A-2-1)	(A-1-1)	(A-2-1)	(A-1-1)	(A-2-1)
Bi	Bi-L α	46.74		56.3		24.2	
	Bi-M α		50.02		57.2		24.5
Sb	Sb-L α	16.35	16.25	21.8	21.8	16.1	16.0
S	S-K α	21.44	21.44	21.3	21.3	59.8	59.5
		84.43	87.11	99.4	100.3	100.1	100.0
EL	XR	K		C		AR	
		(A-1-2)	(A-2-2)	(A-1-2)	(A-2-2)	(A-1-2)	(A-2-2)
Bi	Bi-L α	46.04		55.5		24.0	
	Bi-M α		49.34		56.5		24.3
Sb	Sb-L α	16.37	16.37	22.0	22.0	16.3	16.2
S	S-K α	21.31	21.31	21.2	21.2	59.8	59.5
		83.72	87.02	98.7	99.7	100.1	100.0
EL	XR	K		C		AR	
		(A-1-3)	(A-2-3)	(A-1-3)	(A-2-3)	(A-1-3)	(A-2-3)
Bi	Bi-L α	46.69		56.3		24.2	
	Bi-M α		49.63		56.8		24.4
Sb	Sb-L α	16.16	16.16	21.7	21.7	16.0	16.0
S	S-K α	21.38	21.38	21.3	21.3	59.8	59.6
		84.23	87.17	99.3	99.8	100.0	100.0
EL	A-1 (Av.)		A-2 (Av.)		AR : Atomic ratio(%)		
Bi	56.3		56.8				
Sb	21.5		21.8				
S	21.3		21.3				
	99.1		99.9				

40°) を用い、試料を研磨後、大きさ数 10μ の粒 3 個を選び分析した。測定条件はつぎのとおりである。加速電圧 20 kV, 25 kV を使用、試料電流 $0.02\mu\text{A}$ 、標準試料 Bi metal, Sb metal, chalcopyrite* (小坂内の俗産)、使用 X 線は Bi については $\text{Bi}L_{\alpha}$, $\text{Bi}M_{\alpha}$, $\text{Sb}L_{\alpha}$, SK_{α} 線を用いた。数え落し、バックグラウンド補正を行ない相対強度を算出し、補正計算は Sweatman & Long 法を用いた。すなわち、吸収補正は Philibert³²⁾、 σ 値は Heinrich²³⁾ の式、原子番号補正は Duncumb & Reed¹⁹⁾ 法、蛍光励起補正は特性 X 線による補正のみを行なった (Reed 法)³⁴⁾。ただし蛍光励起補正にあたっては、Reed は M_{α} 線に対する $J(A)$ 値を与えていないので、相当原子番号として $\text{Sb}L_{\alpha}$ 20.2, $\text{Bi}M_{\alpha}$ 16.4 を採用し、 $\text{Bi}M_{\alpha}$ と同波長の L_{α}

第 19 表 分析結果 (A-3) および (A-4) (加速電圧 25kV)

EL	XR	K		C		AR	
		(A-3-1)	(A-4-1)	(A-3-1)	(A-4-1)	(A-3-1)	(A-4-1)
Bi	$\text{Bi}-L_{\alpha}$	47.88		56.3		24.0	
	$\text{Bi}-M_{\alpha}$		51.73		57.9		24.5
Sb	$\text{Sb}-L_{\alpha}$	15.20	15.20	22.1	22.1	16.2	16.1
S	$\text{S}-K_{\alpha}$	19.29	19.29	21.6	21.6	59.9	59.5
		82.37	86.22	100.0	101.6	100.0	100.0

EL	XR	K		C		AR	
		(A-3-2)	(A-4-2)	(A-3-2)	(A-4-2)	(A-3-2)	(A-4-2)
Bi	$\text{Bi}-L_{\alpha}$	48.16		56.6		24.2	
	$\text{Bi}-M_{\alpha}$		50.79		56.9		24.3
Sb	$\text{Sb}-L_{\alpha}$	14.96	14.96	21.8	21.8	16.0	16.0
S	$\text{S}-K_{\alpha}$	19.24	19.24	21.5	21.5	59.9	59.8
		82.36	84.99	99.9	100.2	100.0	100.0

EL	XR	K		C		AR	
		(A-3-3)	(A-4-3)	(A-3-3)	(A-4-3)	(A-3-3)	(A-4-3)
Bi	$\text{Bi}-L_{\alpha}$	48.09		56.6		24.0	
	$\text{Bi}-M_{\alpha}$		51.06		57.2		24.2
Sb	$\text{Sb}-L_{\alpha}$	14.91	14.91	21.7	21.7	15.9	15.8
S	$\text{S}-K_{\alpha}$	19.39	19.39	21.7	21.7	60.1	59.9
		82.39	85.36	100.0	100.6	100.0	100.0

EL	A-3 (Av.)	A-4 (Av.)	AR : Atomic ratio(%)
Bi	56.5	57.3	
Sb	21.9	21.9	
S	21.6	21.6	
	100.0	100.8	

* Cu 34.60, Fe 30.96, S 34.44 % (wt.)

をもつ仮想元素の原子番号 42.6 に相当する $J(A)=0.013$ を採用した。すなわち, $r=0.0023$, $(1/1+r)=0.998$, $J(A)=0.1$, $(1/1+r)=0.983$ となる。その結果を第18, 19表に示す。

(ii) 分析結果: B

装置は島津 ARL 製 (EMX-2A 型, 52.5°) を用い, 代表的試料について分析を行なった。測定条件はつぎのとおりである。加速電圧 20 kV, 試料電流 0.01 μ A (試料上), 使用X線 BiL_{α} , BiM_{α} , SbL_{α} , SK_{α} を用い, 標準試料はそれぞれ Bi metal, Sb metal, $CuFeS_2$ を使用した。数え落とし, バックグラウンド補正を行ない, 相対強度を算出した。補正計算は Sweatman & Long 法を用いた。第20, 21表に補正計算法を示す。なお, 第22表に相対強度, 補正係数 F_A , F_B , F_F , および補正結果 (C_1) を示す。 C_2-C_5 はそれぞれ繰返し計算の結果を示す。 BiL_{α} は4回で収れん,

第 20 表 Bi-Sb-S 系鉍物の測定結果と補正計算
(加速電圧 20kV, BiL_{α} の場合)

EL & XR	Standard			Sample			
	Bi-Bi	Sb-Sb	$CuFeS_2-S$	Bi-La	Sb-La	S-K α	Total
I	6103	43305	10565	3081	8780	7946	
DT	6117	45361	10683	3084	8861	8012	
BG	985	602	66	720	547	107	
K				0.4607	0.1857	(0.7446) 0.2602	0.9066
h	0.036399	0.056165	0.114078				0.0663
σ	6655.1	3467.1	3315.3				
f(x)	0.9782	0.8625	0.6981	0.9832	0.7294	0.7549	
FA				0.9950	1.1825	0.9248	
C1				0.4583	0.2196	0.2406	0.9185
EK	13.42	4.13	2.47				
E	16.71	12.07	11.24				
J	1.1240	0.6920	0.1800				
S-Bi	1.1330	1.3981	2.3375	1.3897			
S-Sb	1.0037	1.2618	2.1750		1.2626		
			(1.8290)				
S-S	0.9754	1.2319	2.1395			1.2347	
S/S				1.2267	1.0007	0.6751	
R-Bi	0.8093	0.8691	0.9696	0.7865			
R-Sb	0.6589	0.7397	0.9148		0.6789		
			(0.8547)				
R-S	0.6373	0.7205	0.9044			0.6627	
R/R				1.0289	1.0894	1.2898	
FZ				1.2622	1.0902	0.8707	
C2				0.5785	0.2394	0.2095	1.0274
FF	1.0000	1.0000	0.9994	1.0000	0.9998	0.9985	
C3				0.5785	0.2394	0.2093	1.0272

第 21 表 Bi-Sb-S 系鉱物の測定結果と補正計算
(加速電圧 20kV, Bi-Ma の場合)

El & XR	Standard			Sample			
	Bi-Bi	Sb-Sb	CuFeS ₂ -S	Bi-Ma	Sb-La	S-Ka	Total
I	10328	43305	10565	5283	8780	7946	
DT	10440	45361	10683	5312	8861	8012	
BG	100	602	66	100	547	107	
K				0.5040	0.1857	(0.7446) 0.2602	0.9499
h	0.036399	0.056165	0.114078				h 0.0679
σ	3323.3	3467.1	3315.3				
f(x)	0.7277	0.8625	0.6981	0.7659	0.7161	0.7439	
FA				0.9501	1.2043	0.9385	
C1				0.4789	0.2237	0.2442	0.9468
EK	2.58	4.13	2.47				
E	11.29	12.07	11.24				
J	1.1240	0.6920	0.1800				
S-Bi	0.9773	1.2339	2.1419	1.2790			
S-Sb	1.0037	1.2618	2.1750		1.3061		
			(1.8290)				
S-S	0.9754	1.2319	2.1395			1.2770	
S/S				1.3088	1.0352	0.6982	
R-Bi	0.6387	0.7217	0.9051	0.6914			
R-Sb	0.6587	0.7397	0.9148		0.7075		
			(0.8547)				
R-S	0.6373	0.7205	0.9044			0.6903	
R/R				0.9237	1.0455	1.2381	
FZ				1.2090	1.0823	0.8645	
C2				0.5789	0.2421	0.2111	1.0321
FF	1.0000	1.0000	0.9994	1.0000	0.9998	0.9985	
C3				0.5789	0.2421	0.2109	1.0319

第 22 表 分 析 結 果 (B)

EL	XR	K	FA	FZ	FF	C1	C2	C3	C4	C5
Bi	Bi-La	46.07	0.9950	1.2622	1.0000	57.85	55.75	55.50	55.53	55.53
Sb	Sb-La	18.57	1.1825	1.0902	0.9998	23.94	23.97	23.95	23.85	23.85
S	S-Ka	26.02	0.9248	0.8707	0.9985	20.93	21.23	21.20	21.20	21.20
		90.66				102.72	100.95	100.65	100.58	100.58
Bi	Bi-Ma	50.40	0.9501	1.2090	1.0000	57.89	58.27	58.27		
Sb	Sb-La	18.57	1.2043	1.0823	0.9998	24.21	24.01	24.01		
S	S-Ka	26.02	0.9385	0.8645	0.9985	21.09	21.28	21.28		
		84.99				103.19	103.56	103.56		

Upper : XR Bi-La, AcV 20kV, Bottom : XR Bi-Ma, AcV 20kV

BiMa の場合は 2 回で収れんすることが分る。

(iii) 分析結果：C

装置，測定方法については，分析結果 B と同じであるが，標準試料，加速電圧を変えて測定を行なった。すなわち標準試料として Bi は Bi_2S_3 ，Sb は Sb metal，S は Bi_2S_3 を使用，加速電圧 20, 25, 30 kV で測定した。補正計算は，分析結果 B と同じであるので計算過程を省略し，最終結果のみを第 23 表に示す。

第 23 表 分 析 結 果 (C)

EL	XR	1	2	3
Bi	Bi-La	57.0	54.2	54.3
Sb	Sb-La	24.5	24.9	25.4
S	S-K α	19.4	20.1	19.4
		100.9	99.2	99.1

1, AcV 20KV; 2, AcV 25KV; 3, AcV 30KV

(iv) 分析結果：D

装置は日本電子製 (JXA-5A 型, 40°) を用い，3 点を選び分析した。試料は導電性樹脂にうめ，研磨後超音波によって洗滌し分析試料とした。測定条件はつぎのと

第 24 表 Bi-Sb-S 系鉱物の測定結果と補正計算
(加速電圧 20kV, BiMa の場合)

EL & XR	Standard			Sample			
	Bi-Bi	Sb-Sb	CuFeS ₂ -S	Bi-Ma	Sb-La	S-K α	Total
DT	5955.5	34132.7	8585.4	3017.0	5729.9	6502.1	
BG	56.4	40.5	11.6	36.3	11.9	22.3	
K				0.5053	0.1677	(0.7558) 0.2603	0.9333
h	0.036	0.056	(1.1139) 0.15				0.0714
σ	3324.8	3533.4	3315.2				
f(x)	0.6836	0.8380	0.6490	0.7159	0.6592	0.6908	
FA				0.9549	1.2712	0.9395	
Cl				0.4825	0.2132	0.2446	0.9403
EK	2.60	4.69	2.46				
E	11.30	12.345	11.23				
J	1.124	0.692	0.180				
Z/A	0.397	0.419	0.499				
S-Bi	(0.9782)	1.2335	2.1429	1.3391			
S-Sb	1.0112	1.2711	2.1844		1.3753		
S-S	0.9731	1.2309	(1.8282) 2.1397			1.3350	
S/S				1.3689	1.0820	0.7302	
R-Bi	(0.6390)	0.7220	0.9053	0.7270			
R-Sb	0.6662	(0.7461)	0.9180		0.7498		
R-S	0.6372	0.7203	(0.8544) 0.9041			0.7254	
R/R				0.8790	0.9951	1.1778	
FZ				1.2033	1.0767	0.8600	
C2				0.5806	0.2296	0.2104	1.0206

りである。

加速電圧は 20, 25 kV を使用し, 試料電流は $0.015 \mu\text{A}$, $0.010 \mu\text{A}$ (純鉄上), 測定時間 20 秒, 5 回測定し平均した。使用 X 線, 分光結晶は BiM_α (PET), SbL_α (PET), SK_α (PET) を用い, 標準試料として Bi metal, Sb metal, chalcopyrite (小坂内の岱産) を使用した。Bi の測定に BiL_α を用いなかったのは SbL_α , SK_α からの蛍光励起を除くためである。 BiM_α と SK_α 波長の重なりを防ぐため波高分析器を使用した。dead time, background の補正を行ない相対強度を算出し, 補正計算を行なった。その計算経過を第 24, 25 表に示す。補正計算法は Sweatman & Long 法で, 詳細は分析結果(A)で述べたとおりである。ただし, 蛍光励起補正は行なっていない。なお, 相対強度, 補正係数 F_A , F_Z , および補正結果 (D-1), (D-2) を第 26, 27 表に示す。

第 25 表 Bi-Sb-S 系鉱物の測定結果と補正計算
(加速電圧 25kV, BiM_α の場合)

EL & XR	Standard			Sample			
	Bi-Bi	Sb-Sb	CuFeS ₂ -S	Bi-M _α	Sb-L _α	S-K _α	Total
DT	4688.8	33028.3	7178.9	2422.1	4985.4	5464.8	
BG	46.6	83.7	9.4	27.4	28.4	17.6	
K				0.5159	0.1505	(0.7598) 0.2617	0.9281
h	0.036	0.056	(0.1139) 0.15				$\bar{h}$ 0.0714
σ	2275.7	2371.5	2271.2				
f(x)	0.5950	0.7755	0.5541	0.6326	0.5577	0.6042	
FA				0.9406	1.3905	0.9171	
Cl				0.4853	0.2093	0.2400	0.9346
EK	2.60	4.69	2.46				
E	13.8	14.845	13.73				
J	1.124	0.692	0.180				
Z/A	0.397	0.419	0.499				
S-Bi	(1.0544)	1.3167	2.2419	1.4181			
S-Sb	1.0849	(1.3462)	2.2770		1.4495		
			(1.9222) 2.2387				
S-S	1.0544	1.3140				1.4166	
S/S				1.3449	1.0767	0.7370	
R-Bi	(0.6322)	0.7159	0.9019	0.7202			
R-Sb	(0.6540)	(0.7353)	0.9123		0.7386		
			(0.8502) 0.9012				
R-S	0.6309	0.7147				0.7191	
R/R				0.8778	0.9955	1.1823	
FZ				1.1806	1.0719	0.8714	
C2				0.5729	0.2243	0.2091	1.0063

第26表 分析結果 (D-1)
(加速電圧 20 kV)

(D-1-1)					
EL	XR	K	FA	FZ	C
Bi	Bi-Mα	50.53	0.9549	1.2033	58.06
Sb	Sb-Lα	16.77	1.2712	1.0767	22.96
S	S-Kα	26.03	0.9395	0.8600	21.04
93.33				102.06	

(D-1-2)					
EL	XR	K	FA	FZ	C
Bi	Bi-Mα	50.76	0.9558	1.2012	58.28
Sb	Sb-Lα	16.83	1.2717	1.0757	23.02
S	S-Kα	25.63	0.9407	0.8595	20.73
93.22				102.03	

(D-1-3)					
EL	XR	K	FA	FZ	C
Bi	Bi-Mα	50.29	0.9551	1.2036	57.81
Sb	Sb-Lα	17.32	1.2691	1.0770	23.67
S	S-Kα	26.17	0.9399	0.8601	21.16
93.78				102.64	

EL	D-1 (Av.)
Bi	58.05
Sb	23.22
S	20.98
102.25	

第27表 分析結果 (D-2)
(加速電圧 25 kV)

(D-2-1)					
EL	XR	K	FA	FZ	C
Bi	Bi-Mα	51.59	0.9406	1.1806	57.29
Sb	Sb-Lα	15.05	1.3905	1.0719	22.43
S	S-Kα	26.17	0.9171	0.8714	20.91
92.81				100.63	

(D-2-2)					
EL	XR	K	FA	FZ	C
Bi	Bi-Mα	51.47	0.9418	1.1802	57.20
Sb	Sb-Lα	15.68	1.3875	1.0717	23.22
S	S-Kα	26.18	0.9183	0.8711	20.94
93.33				101.36	

(D-2-3)					
EL	XR	K	FA	FZ	C
Bi	Bi-Mα	50.87	0.9412	1.1810	56.55
Sb	Sb-Lα	15.50	1.3873	1.0725	23.06
S	S-Kα	26.12	0.9177	0.8718	20.90
92.49				100.51	

EL	D-2 (Av.)
Bi	57.01
Sb	22.90
S	20.92
100.83	

第 28 表 分析結果 (E) (加速電圧 15kV)

(E-1)								
EL		XR		K		C		Av
Bi	Bi-Mα	49.96	49.74	49.99	58.30	58.06	58.34	58.35
Sb	Sb-Lα	18.83	18.83	18.79	22.57	22.59	22.53	22.56
S	S-Kα*	25.97	26.00	25.94	20.23	20.26	20.21	20.23
					101.10	100.91	101.08	101.14
(E-2)								
EL		XR		K		C		Av
Bi	Bi-Mα	49.96	49.74	49.99	58.51	58.28	58.56	58.45
Sb	Sb-Lα	18.83	18.83	18.79	22.65	22.66	22.61	22.64
S	S-Kα**	25.70	25.80	25.79	20.56	20.65	20.64	20.62
					101.72	101.59	101.81	101.71

* : CuFeS₂

** : FeS

(v) 分析結果：E
装置，測定条件は前述の分析結果Dと同じであるが，加速電圧 15 kV，試料電流 0.01 μ A（純鉄上），標準試料として S の測定に Cu-FeS₂ と，FeS を用いた。また補正計算の原子番号補正を Poole & Thomas 法によって計算した。その結果を第28表に示す。

(vi) 分析結果：F
装置は日立製（XM-A-5 型，38°）を用い，試料を樹脂にうめ研磨し分析試料とした。測定条件はつぎのとおりである。加速電圧 20 kV，試料電流 0.05 μ A，標準試料として

- (i) Sb metal, Bi metal, chalcopyrite,
- (ii) Sb₂S₃, Bi₂S₃,

(iii) Sb₆Bi₄S₁₅ を用いて測定した。使用X線は BiL α , SbL α , SK α を用いた。また，(iv)合成試料として Sb₂S₃, 2Bi₂S₃・8Sb₂S₃, 4Bi₂S₃・6Sb₂S₃, 6Bi₂S₃・4Sb₂S₃, 8Bi₂S₃・2Sb₂S₃, Bi₂S₃ の 6 試料を用い，検量線法で測定した。それらの結果をまとめて第29表に示す。F-1 は Sb metal, Bi metal, CuFeS₂ を使用した場合，F-2 は Sb₂S₃, Bi₂S₃ を使用した場合，F-3 は Sb₆Bi₄S₁₅ を使用した場合，F-4 は検量線法を用いた場合である。

(vii) 分析結果：G

装置は日立製（XMA-5 型，38°）を用いて測定した。標準試料は Bi metal, Sb metal, CuFeS₂ を用い，加速電圧 20, 25, 30 kV を用いた。補正計算は，吸収補正を Philibert 法，原子番号補正を Poole & Thomas 法を用いて計算した。その

第29表 分析結果（F）（加速電圧 20kV）

Analytical data					Relative errors (%)		
(F-1)	1	2	3	Av	1	2	3
Sb	21.9	22.3	22.0	22.0	-8.6	-7.0	-8.2
Bi	55.3	55.3	55.3	55.3	+2.2	+2.4	+2.2
S	23.3	23.1	23.0	23.1	+6.3	+5.4	+4.9
Total	100.5	100.7	100.3	100.4			
(F-2)	1	2	3	Av	1	2	3
Sb	22.5	22.6	22.5	22.5	-6.1	-5.7	-6.1
Bi	56.2	56.2	56.3	56.2	+3.9	+3.9	+4.1
S	21.6	21.2	21.2	21.4	-1.5	-3.3	-3.3
Total	100.3	100.0	100.0	100.1			
(F-3)	1	2	3	Av	1	2	3
Sb	23.7	23.7	23.7	23.7	-1.1	-1.1	-1.1
Bi	53.4	53.4	53.2	53.4	-1.3	-1.3	-1.7
S	22.0	21.9	21.8	21.9	+0.4	-0.1	-0.6
Total	99.1	99.0	98.7	99.0			
(F-4)	1	2	3	Av	1	2	3
Sb	23.4	23.4	23.4	23.4	-2.4	-2.4	-2.4
Bi	53.9	54.1	53.9	54.0	-0.4	-0.2	-0.4
S	22.1	22.1	21.8	22.0	+0.8	+0.8	+0.6
Total	99.4	99.6	99.1	99.4			

F-1 : Standard, Sb, Bi and natural chalcopyrite

F-2 : Standard, Sb₂S₃ and Bi₂S₃

F-3 : Standard, Sb₆Bi₄S₁₅

F-4 : Calibration curve method

第30表 分析結果 (G)

	(G-1)	(G-2)	(G-3)
Bi	48.9	50.8	50.0
Sb	25.9	26.0	25.4
S	25.3	25.5	25.3
	100.1	102.3	100.7

G-1, AcV 20KV; G-2, AcV 25KV;
G-3, AcV 30KV

結果を第30表に示す。

VII. 合成鉱物の分析結果とその考察

以上, 合成 diopside, および合成 Bi-Sb-S 系鉱物について, 各研究機関にある分析装置でそれぞれの測定方法, 測定条件によって実験して, その結果をもとに補正計算を行ない, 定量分析結果を報告した。以下それぞれ

について検討してみたい。

(A) 合成 diopside (G, X, S) について

上記試料の測定方法および分析結果については前述したとおりであるが, これらの結果をみると分析装置の種類, および測定条件, とくに加速電圧, 標準試料の選択, 補正計算に用いる数値 (h, σ, α -factor), 補正計算法に相違がみられる。すなわち,

- (1) 分析装置により X線取り出し角が, $20^\circ, 25^\circ, 38^\circ, 40^\circ, 52.5^\circ$ まである。
- (2) 加速電圧は 10, 15, 20, 25, 30 kV まで選択されている。
- (3) 標準試料は Si については合成 SiO_2 , 天然石英, 合成 CaSiO_3 , 合成 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, Si metal を, Mg については合成 MgO , 合成 MgSiO_3 , 合成 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, Mg metal を, また, Ca については合成 CaSiO_3 (glass), 合成 CaSiO_3 (結晶), 合成 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, CaF_2 , CaCO_3 , 合成 90 (diopside) + 10 ($\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$) などが用いられている。

(4) 補正計算については, ほとんど Bence & Albee 法か, Sweatman & Long 法が用いられている。また 合成 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ を標準試料として用いて補正計算を行わない場合, 検量線法で測定した場合もある。Bence & Albee 法の場合は, 後述するように α -factor 値の選択によって補正結果に相違がみられる。

これらの分析結果を検討するために, できるだけ同じ条件で比較できるように整理してみるとつぎのようである。

i) 加速電圧 10 kV, 標準試料として合成 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ を用い補正計算を行なった場合。

ii) 加速電圧 15 kV, 標準試料として合成 SiO_2 , 合成 MgO , 合成 CaSiO_3 を用い, 補正計算は, Bence & Albee 法を用いた場合。

iii) 加速電圧, 標準試料は 2) と同じで, 補正計算は Sweatman & Long 法を用いた場合。

iv) 加速電圧 20 kV で, その他は 2) と同じである場合。

v) 加速電圧 20 kV で, その他は 3) と同じである場合。

vi) 加速電圧 20 kV, 標準試料として CaSiO_3 , MgSiO_3 , 90 ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) + 10 ($\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$) を使用し, 補正計算は Bence & Albee 法を用いた場合。

第 31 表 合成 diopside (G) の分析結果の比較

Analyst	SiO ₂	MgO	CaO	Total	TA deg.	AcV. kv	Std. Si-Mg-Ca	Cor.	α -f.
(B-3)	56.8	16.6	25.9	99.3	40	15	Qz-Pe-Wo	B-A	N
§	+2.25	-10.32	-0.15						
(D)	56.78	17.92	24.96	99.66	38	15	Qz-En-Wo	B-A	
§	+2.21	-3.19	-3.78						
(E)	55.36	18.37	25.91	99.64	40	15	Qz-Pe-Wo	B-A	N
§	-0.34	-0.76	-0.12						
(F-1)	55.96	18.21	25.89	100.06	40	15	Qz-Pe-Wo	B-A	N
§	+0.74	-1.62	-0.19						
(F-2)	54.86	18.36	26.18	99.40	40	15	Qz-Pe-Wo	B-A	A
§	-1.24	-0.81	+0.93						
(J-2)	56.80	18.91	25.38	101.09	40	15	Qz-Pe-Wo	B-A	N
§	+2.25	+2.16	-2.16						
(K)	54.86	18.53	24.52	97.91	40	15	Qz-Pe-Wo	B-A	N
§	-1.24	+0.11	-5.47						
(B-1)	56.3	16.5	26.0	98.8	40	15	Qz-Pe-Wo	S-L	
§	+1.35	-10.86	+0.23						
(I)	55.40	18.57	25.43	99.40	40	15	Qz-Pe-Wo	S-L	
§	-0.27	+0.32	-1.97						
(B-4)	56.6	17.7	25.8	100.1	40	20	Qz-Pe-Wo	B-A	N
§	+1.89	-4.38	-0.54						
(C-2)	56.50	18.60	25.61	100.71	52.5	20	Qz-En-Wo	B-A	B-A
§	+1.71	+0.49	-1.27						
(C-3)	55.40	18.85	26.06	100.31	52.5	20	*	B-A	B-A
§	-0.27	+1.84	+0.46						
(J-1)	55.16	18.63	25.50	99.29	40	20	Qz-Pe-Wo	B-A	N
§	-0.70	+0.65	-1.70						
(B-2)	56.1	17.5	25.9	99.5	40	20	Qz-Pe-Wo	S-L	
§	+0.99	-5.46	-0.15						
(C-1)	55.55	18.69	25.80	100.04	52.5	20	Di		
§	0.0	+0.97	-0.54						
(A)	55.3	18.6	25.8	99.7	38	10	Di		
§	-0.45	+0.49	-0.54						
(G)	54.1	19.1	24.9	98.1	20	20	Qz-Pe-Wo	S-L	
§	-2.61	+3.19	-4.01						
(H-1)	48.7	20.7	27.4	96.8		20	Si-Mg-Fl	S-L	
§	-12.33	+11.83	+5.63						
(H-2)	51.4	21.2	27.9	100.5		25	Si-Mg-Fl	S-L	
§	-7.47	+14.53	+7.56						
(H-3)	45.5	19.5	27.7	92.7		30	Si-Mg-Fl	S-L	
§	-18.09	+5.35	+6.78						

* : 90 ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) + 10 ($\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$)

§ : Relative errors (%)

Std : Qz=SiO₂, Pe=MgO, Wo=CaSiO₃, En=MgSiO₃, Di=CaMgSi₂O₆,

Si=Si metal, Mg=Mg metal, Fl=CaF₂

Cor : B-A, Bence & Albee's method; S-L, Sweatman & Lang's method

α -f : N, Nakamura's α -factor; A, Albee's α -factor

B-A, Bence & Albee's α -factor

vii) 加速電圧 20 kV, 標準試料として SiO_2 , MgO , CaCO_3 を使用し, Sweatman & Long 法を用いた場合。

viii) 加速電圧 20 kV, 標準試料として $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ を用い補正しなかった場合。

ix) 加速電圧 20, 25, 30 kV を用い, 標準試料として Si metal, Mg metal, CaF_2 を用い, Sweatman & Long 法を用いた場合。

などに分けられる。そこで合成 diopside の G, X, S の 3 種について, それぞれの結果をまとめてみると, 第 31, 32, 33 表に示すとおりである。なお, diopside の理論値 (SiO_2 55.55, MgO 18.51, CaO 25.94 wt%) に対する相対誤差*を計算し, 併記した。さらに相対誤差の histograms を第 5 図 a, b, c に示す。これらの分析結

第 32 表 合成 diopside (X) の分析結果の比較

Analyst	SiO_2	MgO	CaO	Total	TA deg.	AcV. kV	Std. Si-Mg-Ca	Cor.	a-f.
(A)	55.4 § -0.27	18.8 +1.57	25.7 -0.93	99.9	38	10	Di	S-L	
(B-3)	56.8 § +2.25	17.1 -7.62	25.5 -1.70	99.4	40	15	Qz-Pe-Wo	B-A	N
(E)	55.33 § -0.40	19.24 +3.94	25.04 -3.47	99.61	40	15	Qz-Pe-Wo	B-A	N
(J-2)	56.30 § +1.35	19.12 +3.30	25.44 -1.93	100.86	40	15	Qz-Pe-Wo	B-A	N
(K)	56.93 § +2.48	18.69 +0.97	26.56 +2.39	102.18	40	15	Qz-Pe-Wo	B-A	N
(B-1)	56.3 § +1.35	17.0 +8.16	25.6 -1.31	98.9	40	15	Qz-Pe-Wo	S-L	
(I)	55.54 § -0.02	18.70 +1.03	25.42 -2.00	99.66	40	15	Qz-Pe-Wo	S-L	
(B-4)	56.1 § +0.99	17.7 -4.38	25.4 -2.08	99.2	40	20	Qz-Pe-Wo	B-A	N
(J-1)	53.67 § -3.38	18.95 +2.38	25.49 -1.73	98.11	40	20	Qz-Pe-Wo	B-A	N
(B-2)	55.6 § +0.09	17.5 -5.46	25.4 -2.08	98.5	40	20	Qz-Pe-Wo	B-A	N
(C-1)	55.1 § -0.81	19.1 +3.19	25.5 -1.70	99.7	52.5	20	Di		
(H-1)	51.6 § -7.11	20.7 +11.83	27.1 +4.47	99.4		20	Si-Mg-Fl	S-L	
(G)	55.2 § -0.63	18.4 +0.59	24.8 -4.39	98.4	20	20	Qz-Pe-Ca	P-T	
(H-2)	51.4 § -7.47	20.9 +12.91	28.4 +9.48	100.7		25	Si-Mg-Fl	S-L	
(H-3)	51.1 § -8.01	20.7 +11.83	27.9 +7.56	99.7		30	Si-Mg-Fl	S-L	

Refer to footnote in Table 31. Cor : P-T, Poole & Thomas' method

* 相対誤差 (relative error) = $\frac{\text{測定濃度} - \text{真の濃度}}{\text{真の濃度}} \times 100(\%)$

第 33 表 合成 diopside (S) の分析結果の比較

Analyst	SiO ₂	MgO	CaO	Total	TA deg.	AcV. kV	Std. Si-Mg-Ca	Car.	α-f.
(A)	55.1	19.1	25.4	99.6	38	10	Di	B-A	
§	+0.81	+3.19	-2.08						
(B-3)	56.6	16.9	25.7	99.2	40	15	Qz-Pe-Wo	B-A	N
§	+1.89	-8.70	-0.93						
(D)	57.21	17.99	24.54	99.74	38	15	Qz-En-Wo	B-A	
§	+2.99	-2.81	-5.40						
(E)	55.24	19.05	25.83	100.12	40	15	Qz-Pe-Wo	B-A	N
§	-0.56	+2.92	-0.42						
(F-1)	56.70	18.79	25.54	101.03	40	15	Qz-Pe-Wo	B-A	N
§	+2.07	+1.51	-1.54						
(F-2)	55.59	18.95	25.82	100.36	40	15	Qz-Pe-Wo	B-A	A
§	+0.07	+2.38	-0.46						
(J-2)	55.91	19.33	25.36	100.60	40	15	Qz-Pe-Wo	B-A	N
§	+0.65	+4.43	-2.24						
(K)	54.13	19.69	25.47	99.29	40	15	Qz-Pe-Wo	B-A	N
§	-2.56	+6.37	-1.81						
(B-1)	56.1	16.8	25.8	98.7	40	15	Qz-Pe-Wo	S-L	
§	+0.99	-9.24	-0.54						
(I)	55.21	18.63	25.66	99.50	40	15	Qz-Pe-Wo	S-L	
§	-0.61	+0.65	-1.08						
(B-4)	56.6	17.9	25.3	99.8	40	20	Qz-Pe-Wo	B-A	N
§	+1.89	-3.30	-2.47						
(J-1)	54.77	18.66	25.37	98.80	40	20	Qz-Pe-Wo	B-A	N
§	-1.40	+0.81	-2.20						
(B-2)	56.1	17.7	25.3	99.1	40	20	Qz-Pe-Wo	S-L	
§	+0.99	-4.38	-2.47						
(C-1)	55.1	19.1	25.5	99.7	52.5	20	Qz-Pe-Wo	B-A	
§	-0.81	+3.19	-1.70						
(G)	61.0	21.7	19.6	102.3	20	20	Qz-Pe-Wo	P-T	
§	+9.81	+17.23	-24.44						
(H-1)	48.4	20.7	27.4	96.5	52.5	20	Qz-Pe-Wo	S-L	
§	-12.87	+11.83	+5.63						
(H-2)	51.0	21.2	27.5	99.7	52.5	25	Qz-Pe-Wo	S-L	
§	-8.19	+14.53	+6.01						
(H-3)	52.2	19.5	27.6	99.3	52.5	30	Qz-Pe-Wo	S-L	
§	-6.03	+5.35	+6.40						

Refer to footnote in Table 31

果と histograms からつぎのようなことが考えられる。すなわち、

1) 装置の種類 (X線取り出し角), 加速電圧, 標準試料, 補正計算法などの相違による影響はほとんど認められない。

2) SiO₂ の値は, 分析結果(H), (G)を除けば相対誤差が最も小さく, 試料 G では-1.24~+2.25%, 試料 X では-3.38~+2.48%, 試料 S では-2.56~+2.99%である。

3) MgO は, (H), (B)を除いても相対誤差が最も大きく, G では-3.69~+2.16%, X では-0.63~+3.94%, S では-2.81~+6.37%である。

4) CaO は, (H), (G) を除けば相対誤差がやや小さく, Gでは $-5.47 \sim +0.93\%$, Xでは $-3.47 \sim +2.39\%$, Sでは $-5.40 \sim -0.42\%$ である。

5) 全般的には, 1~2 の例を除けば EPMA による定量分析としてはほぼ満足すべき結果を与えているものと思われる。

つぎに合成 diopside の G, X, S の3試料の均質性について, 検討してみると,

1) 試料Gが最も均質で, ほぼ stoichiometric な組成をもつようである。

2) 試料 X, S は稀ではあるが, diopside の組成とは異なる不明の相が生成することがある。しかし大部分は, ほぼ stoichiometric diopside に近い組成をもつようである。

3) 上記 X, S と共存する相の組成は, 第34表に示すとおりである。この試料は本報文の主題ではないので詳細な検討はおこなわない。

第5図 a 合成 diopside (G) の相対誤差の histograms

第34表 合成 diopside (S) および (X)中の未詳鉱物の分析結果

	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	B-5	B-6
SiO ₂	60.5	59.7	60.2	59.6	59.3	59.7	59.6
MgO	1.9	2.8	4.8	3.7	3.6	1.5	2.1
CaO	37.3	37.0	35.2	36.4	37.0	36.9	36.4
	99.7	99.5	100.2	99.7	99.9	98.1	98.1

	B-7	B-8	C-4	C-5	K-3	K-4
SiO ₂	60.1	59.8	58.8	58.9	60.63	62.99
MgO	1.5	2.1	3.6	3.0	4.90	2.89
CaO	36.8	36.4	36.6	37.9	35.35	34.94
	98.4	98.3	99.0	99.8	100.88	100.82

第5図b 合成 diopside (X) の相対誤差の histograms

第5図c 合成 diopside (S) の相対誤差の histograms

(B) 合成 Bi-Sb-S 系鉱物について

上記試料についての測定方法および分析結果については前述したとおりであるが、それぞれ若干の相違がみられる。とくに、標準試料の選択、加速電圧、使用 X 線 (BiL_α , BiM_α) によって分析結果にかなりの差異がみられる。これらの結果を整理してみると、

- (1) 加速電圧については、15, 20, 25, 30 kV まで選択されている。
- (2) 標準試料については、Bi は Bi metal, 合成 Bi_2S_3 , $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{S}_{12}$, Sb については Sb metal, Sb_2S_3 , S については CuFeS_2 , FeS , Bi_2S_3 , Sb_2S_3 などが用いられている。
- (3) 使用 X 線は、Bi については BiL_α および BiM_α が用いられている。
- (4) 補正計算は、ほとんど Sweatman & Long 法で計算されているが、計算に用いた数値 (たとえば h, σ, E_k, S, R 値など) の出所などの相違がみられる。また、原子番号補正のみを Poole & Thomas 法を用いた場合もある。

(5) 補正計算を行わず検量線法を用いた場合もある。

これらの分析結果を比較するために整理してみると、つぎのようになる。

(1) 加速電圧 15 kV, 標準試料として Bi metal, Sb metal, CuFeS₂ または FeS を用い, Sweatman & Long 法で補正した場合 (No. E-1, E-2)。

第 35 表 合成 Bi-Sb-S 系鉱物の分析結果の比較

Analyst	Bi	Sb	S	Total	TA deg.	AcV. kV	Std. Bi-Sb-S	XR	Cor.
(E-1)	58.35 § +7.84	22.56 -5.88	20.23 -7.71	101.14	40	15	Bi-Sb-Cp	Bi-Ma	P-T
(E-2)	58.45 § +8.02	22.64 -5.55	20.62 -5.93	101.71	40	15	Bi-Sb-Po	Bi-Ma	P-T
(A-1)	56.3 § +3.52	21.5 -8.44	21.3 -1.10	99.1	40	20	Bi-Sb-Cp	Bi-Ma	S-L
(A-2)	56.8 § +4.52	21.8 -8.54	21.3 -1.10	99.9	40	20	Bi-Sb-Cp	Bi-Ma	S-L
(B-1)	55.53 § +2.62	23.85 -0.50	21.20 -3.28	100.58	52.5	20	Bi-Sb-Cp	Bi-Ma	S-L
(B-2)	58.27 § +7.65	24.01 +0.17	21.28 -2.92	103.56	52.5	20	Bi-Sb-Cp	Bi-Ma	S-L
(D-2)	57.01 § +5.36	22.90 -4.34	20.92 -4.56	100.83	40	20	Bi-Sb-Cp	Bi-Ma	S-L
(C-1)	57.0 § +5.34	24.5 +2.21	19.4 -11.50	100.9	52.5	20	Bs-Sb-Bs	Bi-La	S-L
(G-1)	48.9 § -9.63	25.9 +8.05	25.3 +15.42	100.1		20	Bi-Sb-Cp		
(A-3)	56.5 § +4.42	21.9 -8.64	21.6 -1.46	100.0	40	25	Bi-Sb-Cp	Bi-La	S-L
(A-4)	57.3 § +5.90	21.9 -8.64	21.6 -1.46	100.8	40	25	Bi-Sb-Cp	Bi-Ma	S-L
(C-2)	54.2 § +0.17	24.9 +3.88	20.1 -8.30	99.2	52.5	25	Bs-Sb-Bs		S-L
(D-1)	58.05 § +7.28	23.22 -3.13	20.98 -4.29	102.25	40	25	Bi-Sb-Cp	Bi-Ma	S-L
(G-2)	50.8 § -6.12	26.0 +8.47	25.5 +16.33	102.3		25	Bi-Sb-Cp		
(G-3)	50.0 § +7.60	25.4 +5.97	25.3 +15.42	100.7		25	Bi-Sb-Cp	Bi-Ma	S-L
(C-3)	54.3 § +0.35	25.4 +5.97	19.4 -11.50	99.1	52.5	30	Bs-Sb-Bs	Bi-La	S-L
(F-1)	55.3 § +2.20	22.0 +8.22	23.1 +5.38	100.4	38	20	Bi-Sb-Cp	Bi-La	S-L
(F-2)	56.2 § +3.86	22.5 -6.13	21.4 -2.37	100.1	38	20	Bs-At-At	Bi-La	S-L
(F-3)	53.4 § -1.31	23.7 -1.13	21.9 -0.09	99.0	38	20	*	Bi-La	S-L
(F-4)	54.0 § -0.20	23.4 -2.38	22.0 +0.36	99.4	38	20	Bs-At	Bi-La	**
Ideal comp.	54.11	23.97	21.92	100.00					

* Sb₆Bi₄S₁₅; Cp, Chalcopyrite; Po, FeS; Bs, Bi₂S₃; At, Sb₂S₃.

** Calibration curve method

§ Relative errors (%)

(2) 加速電圧 20 kV, 標準試料として Bi metal, Sb metal, CuFeS₂ を用い, Sweatman & Long 法で補正した場合 (Nos. A-1, A-2, B-1, B-2, D-1, G-1, F-1)。

(3) 加速電圧 20, 25, 30 kV の 3 種を用い, 標準試料として, $\text{Bi}_2\text{S}_3(\text{Bi}L_a)$, $\text{Sb metal}(\text{Sb}L_a)$, $\text{Bi}_2\text{S}_3(\text{SK}_a)$ を用い, Sweatman & Long 法で補正した場合 (Nos. C-1, C-2, C-3)。

(4) 加速電圧 25 kV, 標準試料として Bi metal ($\text{Bi}L_{\alpha}$, $\text{Bi}M_{\alpha}$), Sb metal ($\text{Sb}L_{\alpha}$), CuFeS_2 (SK_{α}) を使い, Sweatman & Long 法で補正した場合 (Nos. A-3, A-4, D-2, G-2, G-3)。

(5) 加速電圧 20 kV, 標準試料として Bi_2S_3 ($\text{Bi}L_\alpha$), Sb_2S_3 ($\text{Sb}L_\alpha$), Sb_2S_3 (SK_α) または $3\text{Bi}_2\text{S}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ ($\text{Bi}L_\alpha$, $\text{Sb}L_\alpha$, SK_α) を用い, Sweatman & Long 法で補正した場合 (Nos, F-2, F-3)。

(6) 加速電圧 20 kV, 標準試料として $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ 系の中間組成をもつ 6 試料を使用し, 検量線法を用いた場合 (No. F-4) などに分けられる。

第6図a 合成 Bi-Sb-S 系鉱物の相対誤差の histograms

第6図b 合成 Bi-Sb-S 系鉱物の補正濃度の histograms

これらの結果を整理し、合成 Bi-Sb-S 系試料の理論値 (Bi 54.11, Sb 23.97, S 21.92 wt%) との相対誤差を比較してみると第35表に示すとおりである。表から分るように、相対誤差の一般に小さいのは、5), 6) の場合で、その他の場合は一般に大きい。

また、Bi, Sb, S の相対誤差と補正濃度を histograms として比較すれば第6図 a, b に示すとおりである。図から分るように、Bi は理論値に較べて変動が大きく、一般に高目に、逆にSは低目にでようである。Sb は 変動が小さく ± 2 (wt%) 以内にある。これらの原因について検討してみると、つぎのようなことが考えられる。すなわち、

(i) Bi について。著しく高目にでるのは標準試料として Bi metal を用いた場合で、 $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{S}_{12}$ および Bi_2S_3 を用いた場合は、ほぼ理論値に近い値を示している (C-2, C-3, F-3)。

(ii) Sb について。一般に大きい変動はないが、標準試料として Sb metal より $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{S}_{12}$ を用いた方が、さらに理論値に近い値を示している (F-3)。

(iii) Sについて。一般にやや低目であるが、標準試料として CuFeS_2 を用いた場合が多い。 Bi_2S_3 よりも $\text{Bi}_6\text{Sb}_2\text{S}_{12}$ および Sb_2S_3 を用いた場合が最も理論値に近い値を示している (F-2, F-3)。

これらの結果を要約すると

1) 加速電圧の選択およびX線取り出し角の違いは、定量分析結果にはあまり問題にならない。

2) 標準試料の選択がもっとも重要である。すなわち、Bi については Bi metal (Bi 100%) よりも、 Bi_2S_3 (Bi 81.29%), $\text{Bi}_6\text{Sb}_2\text{S}_{12}$ (Bi 66.62%) のように分析試料の Bi 組成に近い試料を選ぶことがよりよい結果を与える。とくにSについても CuFeS_2 (S 34.44%) よりも $\text{Bi}_6\text{Sb}_2\text{S}_{12}$ (S 20.44%), Sb_2S_3 (S 28.3%) などを用いた方がよりよい結果が得られる。

3) Bi-Sb-S のように原子番号が 83, 51, 16 のように著しく変化する場合は、補正計算 (とくに原子番号補正) による補正量をできるだけ小さくするように、標準試料を選ぶことが大切であろう。

VIII. 補正計算法の検討

(A) 補正計算法の現状と問題点

EPMA によって鉱物の定量分析を行なうためには、標準試料に対する分析試料の相対強度(K)を算出し、この相対強度をもとに補正を行なわねばならない。すなわち、吸収補正、原子番号補正、蛍光励起補正の3つの補正が必要である。この補正方法については、1951年 Castaing 以来多くの人々によって理論づけられるとともに、改良、修正が行なわれてきた (Castaing¹³⁾, Castaing & Descamps¹⁴⁾, Wittry⁵²⁾, Archard & Mulvey³⁾, Birks⁸⁾, Poole & Thomas³³⁾, Philibert³²⁾, Cosslett & Thomas¹⁷⁾, Thomas⁴⁹⁾, Reed³⁴⁾, Smith⁴⁰⁾, Adler¹⁾, Heinrich^{23) 24)}, Castaing & Henoc¹⁵⁾, Ziebold & Ogilvie^{54) 55)}, Duncumb & Reed¹⁹⁾, Bence & Albee⁴⁾, Sweatman & Long⁴⁷⁾)。

これらの補正方法については、わが国でも多くの研究者によって研究、または解説されているので (楠³⁵⁾, 市の川²⁷⁾, 内山⁵⁰⁾, 紀本²⁸⁾, 渡辺⁵⁶⁾, 篠田³⁸⁾, 三本木ら³⁶⁾, 内山ら⁵¹⁾, 荻木ら⁴⁵⁻⁴⁶⁾, 田崎ら⁴⁸⁾, 広渡ら²⁶⁾)、詳細については紙数の関係で省略する。

今日、地質学・鉱物学分野で最も一般に用いられている方法は (i) Sweatman & Long 法と (ii) Bence & Albee 法であろう。これらの方法にも問題があるが、現在ほぼ定着した方法といえる。以下、これらについて説明する。

(1) Sweatman & Long 法

本法は Sweatman & Long⁴⁷⁾ が、造岩鉱物を対象としてこれまでに報告された

補正方法の中から最も適した方法を選んでまとめたものである。補正の大綱は、吸収補正、原子番号補正、蛍光励起補正からなる。すなわち、吸収補正は Philibert (1963) の補正式 (1)

$$f(X) = \frac{1+h}{(1+X/\sigma)\{1+h(1+X/\sigma)\}} \dots\dots\dots (1)$$

を用いた。ただし、 $h=1.2A/Z^2$ (A , 原子量; Z , 原子番号)。試料の $\bar{h}=\sum C_i h_i$ である。 $X=(\mu/\rho)\text{cosec } \theta$ (μ/ρ , 質量吸収係数; θ , X 線取り出し角) である。Philibert は σ を加速電圧に対して一定としたが、加速電圧、励起電圧に対して変化するとし、Heinrich²²⁾ の $\sigma=4.5 \times 10^5/E_0^{1.65}-E_k^{1.65}$ (E_0 , 加速電圧; E_k , 励起電圧) を用いた。

(1)式を用い、標準試料、分析試料についてそれぞれ $f(X)_{\text{std}}$, $f(X)_{\text{sam}}$ を求め、吸収補正係数 $F_A=f(X)_{\text{sam}}/f(X)_{\text{std}}$ を算出する。

原子番号補正は、stopping power (S) と、backscattering coefficient (R) を、それぞれ標準試料、分析試料について計算し、原子番号補正係数 (generation factor) として、 $F_Z=(R_{\text{std}}/R_{\text{sam}})(S_{\text{sam}}/S_{\text{std}})$ を算出する。この stopping power (S) の計算式として、Bethe⁵⁾⁶⁾ の式(2)を用いている。

$$S_i = \text{const} \frac{1}{E} \times \frac{Z_i}{A_i} \ln \left(1.166 \times \frac{E}{J_i} \right) \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 $E=E_0+E_k/2$ (E_0 , 測定加速電圧; E_k , 測定 X 線の励起電圧) である。 A_i , Z_i は i 元素の原子量および原子番号, J_i は i 元素の mean ionization potential (eV) で、Duncumb & Reed¹⁹⁾ によって J/Z : Z (原子番号) との関係が求められている。

また、backscattering coefficient (R) は、 $U(=E_0/E_k)$ と Z の function とし得られるが、これも Duncumb & Reed¹⁹⁾ によって求められている。

蛍光励起補正は、特性 X 線、および連続 X 線による蛍光励起があるが、一般に連続 X 線による補正は小さいので無視する場合が多い。蛍光励起補正は Reed の式(3)を用いている。

$$\begin{aligned} r = I_f/I_A = 0.5 P_{ij} C_B \frac{r_A - 1}{r_A} W(B) \frac{A}{B} \left(\frac{U_B - 1}{U_A - 1} \right)^{1.67} \\ \times \frac{\mu^A_B}{\mu^A_B} \left(\frac{\ln(1+x)}{x} + \frac{\ln(1+y)}{y} \right) \dots\dots\dots (3) \end{aligned}$$

ここで、 P_{ij} は Reed の実験値 ($P_{KK}=P_{LL}=1$, $P_{LK}=0.24$, $P_{LK}=0.42$, ただし i は励起側, j は被励起側); C_B は共存元素 B の濃度; r_A は目的元素 A の K 吸収端における Jump ratio; $W(B)$ は Burhop¹²⁾ の値; A, B は A および B 元素の原

子量; U_A, U_B は A, B 元素の E_0/E_k ; $x = \operatorname{cosec} \theta \cdot \mu^{AB} B / \mu^{AB} A$; $y = \sigma / \mu^{AB} B$; μ^{AB} は B- K_α 線の A 元素に対する質量吸収係数; E_k は励起電圧, σ は Lenard 係数である。この(3)式より標準試料, 分析試料の $\gamma_{std}, \gamma_{sam}$ を求め $F_F = (1 + \gamma_{std}) / (1 + \gamma_{sam})$ を算出する。

Sweatman & Long は, 最終的に補正式として次式(4)を用いて補正を行なっている。

$$C_{true} = C_{meas} \underbrace{\left(\frac{f(X)_{std}}{f(X)_{sam}} \right)}_{F_A} \underbrace{\left(\frac{R_{std}}{R_{sam}} \cdot \frac{S_{sam}}{S_{std}} \right)}_{F_Z} \underbrace{\left(\frac{1 + \gamma_{std}}{1 + \gamma_{sam}} \cdot \frac{1 + \psi_{std}}{1 + \psi_{sam}} \right)}_{F_F} \dots (4)$$

(2) Bence & Albee 法

Bence & Albee⁴⁾ は, silicates, oxides について, pure oxides または binary oxides を標準試料として用い, 吸収, 原子番号, 蛍光励起のすべての補正を α -factor を用いて算出する方法を提唱した。この方法は Ziebold & Ogilvie^{54) 55)} が 2 成分合金の検量線 (C_{AB}^A / K_{AB}^A : C_{AB}^A の関係, ただし C_{AB}^A, K_{AB}^A は AB 合金中の A 元素の真値と相対強度) が(5)式から直線になることを用いたものである。すなわち, 次式で示される。

$$(C_{AB}^A / K_{AB}^A) = \alpha_{AB}^A + (1 - \alpha_{AB}^A) C_{AB}^A \dots \dots \dots (5)$$

また, 3 成分の場合は(6)式を用い,

$$\alpha_{ABG}^A = \frac{\alpha_{AB}^A C_B + \alpha_{AG}^A C_G}{C_B + C_G} \dots \dots \dots (6)$$

多成分の場合は(7)式

$$\alpha_{ABG \dots n}^A = \frac{\alpha_{AB}^A C_B + \alpha_{AG}^A C_G + \dots + \alpha_{An}^A C_n}{C_B + C_G + \dots + C_n} \dots \dots \dots (7)$$

を用いて計算する。

Bence & Albee は(5)式を次の(8)式のように書き換えて

$$\frac{1 - K_{AB}^A}{K_{AB}^A} = \alpha_{AB}^A \frac{1 - C_{AB}^A}{C_{AB}^A} \dots \dots \dots (8)$$

α -factor を実験値と計算値から求めた (Bence & Albee⁴⁾, p. 391)。ただし, この α -factor は, 加速電圧 15 kV, 取り出し角 52.5° の場合である。

この α -factor について現在 3 種類のものが知られている。すなわち,

(i) Albee の α -factor。Albee によって 15, 20 kV; 取り出し角 40° および 38.5° の場合について計算されたもの (要旨集巻末に掲載)*。

* 由井俊三氏の依頼により, Albee 教授が計算したもの。

第 36 表 α -factor (加速電圧 15kV, X線取り出し角 40°)

	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni
CO ₂	1.83 1.60	1.33 1.22	1.49 1.11	1.22 1.04	1.17 1.04	1.17 1.01	1.18 1.06	1.23* 1.09	1.28 1.13	1.27 1.12	1.27* 1.12
O	2.07* 1.79	1.51* 1.35	1.49*** 1.20	1.20* 1.10	1.21* 1.06	1.17* 1.03	1.18* 1.08	1.23* 1.11	1.28 1.14	1.29** 1.14	1.28*** 1.14
Na ₂ O	1.00 1.00	2.09 2.02	1.62 1.61	1.33 1.37	1.16 1.10	1.13 1.06	1.11 1.09	1.14 1.10	1.20 1.14	1.15 1.13	1.16* 1.13
MgO	1.21 1.21	1.00 1.00	1.76 1.74	1.37 1.46	1.19 1.13	1.14 1.08	1.14 1.12	1.16 1.13	1.21 1.16	1.16 1.15	1.19* 1.15
Al ₂ O ₃	1.28 1.30	1.03 1.04	1.00 1.00	1.43 1.52	1.20 1.12	1.12 1.07	1.16 1.10	1.16 1.11	1.21 1.14	1.15 1.13	1.17* 1.13
SiO ₂	1.33 1.41	1.14 1.11	1.02 1.04	1.00 1.00	1.22 1.15	1.19 1.09	1.17 1.12	1.17 1.13	1.24 1.16	1.17 1.15	1.20* 1.14
K ₂ O	1.58 1.58	1.17 1.19	1.10 1.09	0.99 1.01	1.00 1.00	1.27 1.25	1.17 1.18	1.13 1.13	1.14 1.15	1.13 1.12	1.09* 1.10
CaO	1.80 1.77	1.28 1.31	1.22 1.17	1.05 1.07	0.94 0.99	1.00 1.00	1.20 1.20	1.15 1.15	1.17 1.17	1.16 1.15	1.12* 1.12
TiO ₂	2.10 2.00	1.44 1.42	1.28 1.23	1.07 1.09	0.95 0.97	0.87 0.92	1.00 1.00	1.13 1.11	1.15 1.12	1.13 1.10	1.11* 1.07
Cr ₂ O ₃	2.51 2.38	1.64 1.62	1.36 1.36	1.15 1.17	0.99 0.97	0.90 0.92	0.85 0.90	1.00 1.00	1.04 1.03	1.10 1.10	1.08 1.06
MnO	2.71 2.68	1.74 1.78	1.40 1.46	1.16 1.23	0.96 0.95	0.87 0.91	0.83 0.89	0.92 0.94	1.00 1.00	1.00 0.99	1.05 1.04
FeO	2.90 2.96	1.84 1.94	1.48 1.57	1.26 1.30	0.98 0.98	0.92 0.93	0.92 0.91	0.82 0.88	0.98 0.98	1.00 1.00	1.05 1.05
NiO	3.80* 3.64	2.31* 2.30	1.75* 1.80	1.40* 1.45	1.03* 1.01	0.96* 0.95	0.92* 0.95	0.88* 0.91	0.85* 0.90	0.80* 0.85	1.00 1.00

* Calculated value by Ziebold & Ogilvie

** Empirical value

*** Approximation

上段の数字は Bence & Albee の値 (加速電圧 15kV, X線取り出し角 52.5°) から計算した値。下段の数字は Albee の計算値。

(ii) Nakamura の α -factor。Nakamura & Kushiro によって, Bence & Albee の α -factor を 15 kV, 40°について計算しなおしたもの (第36表)。

(iii) Bence & Albee の α -factor。加速電圧 15kV, 52.5°の場合の値⁴⁾。

実際の計算にあたってはこれらの α -factors を用い, 次式(9)により β_{Au} を求める。

$$\beta_{Au} = \frac{K_{Au}(\alpha_{Au}) + K_{Bu}(\alpha_{Bu}) + \dots + K_{nu}(\alpha_{nu})}{K_{Au} + K_{Bu} + \dots + K_{nu}} \quad (9)$$

ここで, β_{Au} = 未知試料中の A 元素の β 値, K_{Au} = 未知試料中の A 元素の相対強度, α_{Au} = A 元素の A 元素に対する α -factor, α_{Bu} = A 元素の B 元素に対する α -factor である。

この β 値を求め, 次式(10)から最終補正値を近似して求める。普通 3 ~ 4 回繰り返せば収れんする。

$$C_{Au}^A = \beta_{Au}^A \cdot K_{Au}^A = \beta_{Au}^A \cdot \frac{k_{Au}^A}{k_{ws}^A} \cdot \frac{C_{ws}^A}{\beta_{ws}^A} \dots\dots\dots (10)$$

ここで、 C_{Au}^A : 真の濃度、 K_{Au}^A : 未知試料中のA元素の強度、 k_{ws}^A : 標準試料中のA元素の強度、 C_{ws}^A : 標準試料中のA元素の濃度、 β_{ws}^A : 標準試料中のA元素の β 値である。標準試料が single oxide (SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , ……など) の場合は C_{ws}^A/β_{ws}^A は1である。

ここで重要なことは、前述の α -factor の選択である。この α -factor の選択に

第 37 表 補正計算用データ (Basalt glass)

Sample: Basalt glass, Mid-Atlantic Ridge

XR	Standard	K(15kV)	K(20kV)	Wet analysis	
Si-K α	SiO_2 (Synth)	0.4415	0.4024	SiO_2	50.36 – 50.91
Al-K α	Al_2O_3 (Synth)	0.1186	0.1048	Al_2O_3	14.64 – 15.49
Ti-K α	TiO_2 (Synth)	0.0115	0.0095	TiO_2	1.66 – 1.86
Fe-K α	Fe_2O_3	0.1153	0.1139	FeO	10.47 – 11.13
Mg-K α	MgO (Synth)	0.0508	0.0472	MgO	7.15 – 8.09
Mn-K α	MnO* ²	0.0018	0.0019	MnO	0.17 – 0.20
Ca-K α	$CaSiO_3$ (Synth)	0.2086	0.2080	CaO	10.46 – 10.83
Na-K α	Albite* ³	0.2152	0.1917	Na_2O	2.78 – 2.92
K-K α	Adularia* ⁴	0.0013	0.0028	K_2O	0.08 – 0.16
S-K α	$CuFeS_2$ * ⁵	0.0035	0.0035	$H_2O(\pm)$	0.60 – 0.78
				P_2O_5	0.15 – 0.15
100.03 – 100.46					

Instrument : JXA-5type(JEOL) with take-off angle of 40°

Analyst : S. Yui(1971, 12, 5)

Standard specimens :

*1, Hematite, Wagasennin mine *2, Manganosite, Noda-tamagawa mine

*3, Albite, Amelia

*4, Adularia, St. Gotland

*5, Chalcopyrite, Kosaka mine

} Chemical analyses are as follows

	Albite	Adularia	Chalcopyrite
SiO_2	68.06	64.00	Cu 34.60
Al_2O_3	20.00	19.25	Fe 30.96
Fe_2O_3	0.04	-	S 34.44
CaO	0.15	0.15	100.00
BaO	-	0.41	
Na_2O	11.49	1.86	
K_2O	0.15	14.01	
H_2O^+	0.01	} 0.50	
H_2O^-	0.01		
	99.91	100.18	

より、 ρ 値が異なり補正值に差異がみられるので（第39表）、補正計算にあたっては α -factor の出所を明記する必要がある。

以上、地質学・鉱物学分野における補正計算法の現状と問題点について説明したが、つぎに補正計算法について検討したので、その結果を報告する。

(B) 補正計算の結果

今回、補正計算法を検討するために、同一の相対強度(K)を用いて補正計算を行ない、その結果を比較検討することを試みた。用いた試料はつぎのとおりである。

(i) Basalt glass (Mid-Atlantic Ridge)

(ii) Bornite (佐々連鉱山)

(iii) Bournonite (秩父鉱山)

そのデータは第37, 38表に示すとおりである。

第38表 補正計算用データ (Bornite および Bournonite)

Sample : Bornite, Sazare mine				
XR	Standard	K (20kV)	K (25kV)	Chemical analysis
Cu-K α	Cu (Metal)	0.5823	0.5845	63.10
Fe-K α	Fe (Metal)	0.1227	0.1224	11.54
S-K α	CuFeS ₂ * (Natural)	0.6926	0.6789	25.36
				100.00

Instrument : JXA-5type (JEOL) with take-off angle of 40°

Analyst : S. Yui (1971, 2, 13)

Sample : Bournonite, Chichibu mine				
XR	Standard	K (20kV)	K (25kV)	Chemical analysis
Pb-L α	PbS (Natural)	0.4395	0.4365	42.4
Pb-M α	PbS (Natural)	0.4320	0.4336	
As-L α	As (Metal)	0.0000	0.0006	
Sb-L α	Sb (Metal)	0.1849	0.1651	13.3
Cu-K α	CuFeS ₂ * (Natural)	0.4325	0.4338	25.0
S-K α	CuFeS ₂ * (Natural)	0.6520	0.6535	19.3
				100.0

* : Chalcopyrite, Kosaka mine

Instrument : JXA-5type (JEOL) with take-off angle of 40°

Analyst : S. Yui (1971, 7, 4)

(1) Basalt glass の補正計算の結果

第37表のデータを各機関に配布し、補正計算を行なった。計算結果を提出した機関

は、北大理、秋田大、東北大選研、東大工、金沢大理、名大理、岡山大温研、九大理、九大生研である。これらの結果をみると計算法としては、Bence & Albee 法、および Sweatman & Long 法が用いられている。しかしながら、計算の順序、計算に用いた各数値の出所、用いた計算機の種類、およびプログラミングの方法などに若干の差異がみられる。以下それぞれについて簡単に説明するが類似したものはまとめて説明する。

a) Bence & Albee 法で計算した場合

(i) 計算結果：(A)

加速電圧 15 kV, 相対強度 (K) のうち, Fe, Ca, Na, K について補正相対強度 (K')* を計算し, K' について α -factor を用い β -factor を算出し補正計算を行なった。補正値が収れんするまで繰り返し計算を行なった。 β -factor の算出には、前

第 39 表 補正計算結果 (A) (加速電圧 15kV)

EL	K	C/ β	K'	β_1	K $\cdot\beta_1$	β_2	K $\cdot\beta_2$	β_3	K $\cdot\beta_3$	wt%
SiO ₂	0.4415	1	0.4415	1.1562	0.5105	1.1608	0.5125	1.1607	0.5124	51.24
Al ₂ O ₃	0.1186	1	0.1186	1.1742	0.1393	1.1787	0.1398	1.1783	0.1397	13.97
TiO ₂	0.0115	1	0.0115	1.0974	0.0126	1.0970	0.0126	1.0972	0.0126	1.26
FeO	0.1153	0.8874	0.1023	1.1250	0.1151	1.1253	0.1151	1.1254	0.1151	11.51
MnO	0.0018	1	0.0018	1.1350	0.0020	1.1354	0.0020	1.1356	0.0020	0.20
MgO	0.0508	1	0.0508	1.2429	0.0631	1.2446	0.0632	1.2440	0.0632	6.32
CaO	0.2086	0.4602	0.0960	1.0559	0.1014	1.0572	0.1015	1.0573	0.1015	10.15
Na ₂ O	0.2152	0.0843	0.0181	1.6106	0.0292	1.5969	0.0289	1.5964	0.0289	2.89
K ₂ O	0.0013	0.1252	0.0002	1.1049	0.0002	1.1064	0.0002	1.1066	0.0002	0.02
Total										97.56
SiO ₂	0.4415	1	0.4415	1.1293	0.4986	1.1336	0.5005	1.1337	0.5005	50.05
Al ₂ O ₃	0.1186	1	0.1186	1.1577	0.1373	1.1653	0.1382	1.1650	0.1382	13.82
TiO ₂	0.0115	1	0.0115	1.1354	0.0131	1.1350	0.0131	1.1351	0.0131	1.31
FeO	0.1153	0.8744	0.1008	1.1436	0.1153	1.1435	0.1153	1.1435	0.1153	11.53
MnO	0.0018	1	0.0018	1.1876	0.0021	1.1859	0.0021	1.1860	0.0021	0.21
MgO	0.0508	1	0.0508	1.2430	0.0631	1.2492	0.0635	1.2486	0.0634	6.34
CaO	0.2086	0.4395	0.0917	1.1280	0.1034	1.1278	0.1034	1.1280	0.1034	10.34
Na ₂ O	0.2152	0.0895	0.0193	1.5625	0.0302	1.5565	0.0300	1.5558	0.0300	3.00
K ₂ O	0.0013	0.1184	0.0002	1.1500	0.0002	1.1502	0.0002	1.1504	0.0002	0.02
Total										96.62

Upper: Calculated by Albee's α -factor. β_1 , β_2 & β_3 represent 1st, 2nd & 3rd β factors, respectively

Bottom: Calculated by Nakamura's α -factor

* 補正相対強度 (K') は、標準試料として single oxides を使用できず、化合物を用いた場合に補正した強度。その補正方法は (10) 式の $C_{w,s}^*/\beta_{w,s}^*$ である。

述の α -factor (i), (ii) を用い両者を比較検討した。その結果を第39表に示す。両者に若干の差異が認められるが、 SiO_2 について著しい。

(ii) 計算結果：(B-1), (B-2)

計算方法は前述の (A) と同じである。加速電圧 15 kV, および 20 kV について、いずれも α -factor は, (ii) の値を用い β 値を算出し, 3 回繰り返し計算を行なった。その結果を第40表に示す。両者の結果に著しい差異はみられない。

第 40 表 補正計算結果(B-1) および(B-2) (加速電圧 15kV および 20kV)

(B-1)								
	K	K'	β_1	C1	β_2	C2	β_3	C3
SiO_2	0.4415	0.4415	1.1294	0.4986	1.1339	0.5006	1.1340	0.5007
TiO_2	0.0115	0.0115	1.1355	0.0131	1.1348	0.0131	1.1349	0.0131
Al_2O_3	0.1186	0.1186	1.1580	0.1373	1.1657	0.1383	1.1654	0.1382
FeO	0.1153	0.1008	1.1436	0.1153	1.1435	0.1153	1.1436	0.1153
MnO	0.0018	0.0018	1.1923	0.0021	1.1921	0.0021	1.1921	0.0021
MgO	0.0508	0.0508	1.2436	0.0632	1.2499	0.0635	1.2493	0.0635
CaO	0.2086	0.0918	1.1172	0.1026	1.1172	0.1026	1.1174	0.1026
Na_2O	0.2152	0.0199	1.5621	0.0311	1.5558	0.0310	1.5550	0.0309
K_2O	0.0013	0.0002	1.1500	0.0002	1.1504	0.0002	1.1506	0.0002
				0.9635		0.9667		0.9666

(B-2)								
	K	K'	β_1	C1	β_2	C2	β_3	C3
SiO_2	0.4024	0.4024	1.2507	0.5033	1.2560	0.5040	1.2550	0.5050
TiO_2	0.0095	0.0095	1.1204	0.0106	1.1199	0.0106	1.1199	0.0106
Al_2O_3	0.1048	0.1048	1.2709	0.1332	1.2734	0.1335	1.2721	0.1333
FeO	0.1139	0.1014	1.1154	0.1131	1.1162	0.1132	1.1163	0.1132
MnO	0.0019	0.0019	1.1308	0.0021	1.1316	0.0022	1.1317	0.0022
MgO	0.0472	0.0472	1.3898	0.0656	1.3812	0.0652	1.3799	0.0651
CaO	0.2080	0.0930	1.0907	0.1014	1.0941	0.1018	1.0942	0.1018
Na_2O	0.1917	0.0152	1.9401	0.0295	1.8900	0.0287	1.8908	0.0287
K_2O	0.0028	0.0004	1.1482	0.0005	1.1525	0.0005	1.1525	0.0005
				0.9593		0.9597		0.9604

K' : Corrected relative intensity

(iii) 計算結果：(C), (D), (E)

(C), (D) については計算方法は, (A), (B) に同じである。加速電圧 15 kV の場合のみを求め, α -factor は (i) の値を用い補正相対強度 (K') を算出し, β 値を計算し補正を行なった。また (E) も全く同じ計算法であるが, 最終補正結果のみを記載した。それぞれの結果を第41, 42表に示す。

第41表 補正計算結果 (C) (加速電圧 15kV)

(C)	K	K'	β 1	C1	β 2	C2
SiO ₂	0.4415	0.4415	1.1627	0.5133	1.1645	0.5141
TiO ₂	0.0115	0.0115	1.1358	0.0130	1.1360	0.0130
Al ₂ O ₃	0.1186	0.1186	1.1648	0.1381	1.1704	0.1388
FeO	0.1153	0.1022	1.1428	0.1167	1.1433	0.1168
MnO	0.0018	0.0018	1.1915	0.0021	0.1922	0.0021
MgO	0.0508	0.0508	1.2556	0.0635	1.2595	0.0637
CaO	0.2086	0.0957	1.1157	0.1067	1.1170	0.1068
Na ₂ O	0.2152	0.0187	1.5773	0.0294	1.5659	0.0292
K ₂ O	0.0013	0.0001	1.1555	0.0001	1.1572	0.0001
				0.9829		0.9846

K' : Corrected relative intensity

第42表 補正計算結果 (D), (E) および (F)

	(D)				(E)	(F-1)	(F-2)
	K	K'	β	C			
SiO ₂	0.4415	0.4415	1.1654	51.45	51.25	50.9	50.5
TiO ₂	0.0115	0.0115	1.1365	1.31	1.26	1.2	1.0
Al ₂ O ₃	0.1186	0.1186	1.1711	13.89	13.98	13.8	13.3
FeO	0.1153	0.1023	1.1437	11.70	11.52	11.4	11.0
MnO	0.0018	0.0018	1.1927	0.21	0.20	0.2	0.2
MgO	0.0508	0.0508	1.2600	6.40	6.32	6.3	6.7
CaO	0.2086	0.0957	1.1175	10.70	10.15	10.0	10.4
Na ₂ O	0.2152	0.0188	1.5662	2.96	2.95	2.6	3.0
K ₂ O	0.0013	0.0001	1.1576	0.02	0.02	0.0	0.0
SO ₃						0.4	0.4
				98.64		96.8	96.5

D, E, F-1 : AcV 15kV. F-2 : AcV 20kV

K' : Corrected relative intensity

する。(iii) Daly の basalt の値から 44.92%とする。この3つの方法について、加速電圧 15 kV の場合を計算し比較検討した。その結果を第43表に示す。また、20kV については (i) の方法で計算した。第39表の右欄は酸化物形式で表示したが、FeO, Fe₂O₃ の比率は Daly の basalt の値 $(\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})) = 0.4317$ から計算して求めた。

(ii) 計算結果 : (H), (I), (J), (K)

いずれも計算方法については、前述の (G) と同じである。(H), (I) は加速電圧 15 kV, 20 kV について、(J), (K) は 15 kV のみについて計算した。その結

(iv) 計算結果 : (F)

加速電圧 15, 20 kV

について、いずれも α -factor は (ii) の値を用いた。ただし補正計算の際、約 1% の過剰の酸素 (H₂O, Fe₂O₃, P₂O₅ など) に相当する酸素) が存在するものとして計算した。その結果を第42表に示す。

b) Sweatman & Long 法で計算した場合

(i) 計算結果 : (G)

相対強度 (K) を金属元素 (陽イオン) と、酸素の相対強度に分けて計算した。この方法では酸素の相対強度を仮定しなければならない。その方法として、(i) 酸素の重量組成は酸化物形式とした場合の酸素の総量とする。(ii) 酸素の重量組成は 100% からの残りとする。

第 43 表 補 正 計 算 結 果 (G)

	(1)	(2)	(3)	(4)		(1)	(2)	(3)	(4)
Si	23.69	23.68	23.68	23.27	SiO ₂	50.67	50.65	50.66	49.79
Al	7.32	7.32	7.32	6.98	TiO ₂	1.27	1.27	1.27	1.07
Ti	0.76	0.76	0.76	0.64	Al ₂ O ₃	13.83	13.84	13.84	13.19
Fe	9.07	9.08	9.08	8.90	Fe ₂ O ₃	7.37	7.37	7.37	7.23
Mg	3.80	3.80	3.80	3.87	FeO	5.04	5.04	5.04	4.94
Mn	0.16	0.16	0.16	0.17	MnO	0.21	0.21	0.21	0.22
Ca	7.38	7.38	7.38	7.33	MgO	6.29	6.30	6.30	6.42
Na	2.24	2.25	2.25	2.09	CaO	10.32	10.32	10.32	10.25
K	0.01	0.01	0.01	0.03	Na ₂ O	3.03	3.03	3.03	2.81
S	0.09	0.09	0.09	0.09	K ₂ O	0.02	0.02	0.02	0.04
O	43.75	45.46	44.92	42.82	SO ₃	0.22	0.22	0.22	0.23
Total	98.28	100.00	99.45	96.19	Total	98.28	98.29	98.28	96.19

- (1) 加速電圧 15kV, 酸素の重量組成は, 酸化物形式とした場合の酸素の総量。
 (2) 加速電圧 15kV, 酸素の重量組成は, 100%からの残りとした。
 (3) 加速電圧 15kV, 酸素の重量組成は, 44.92%と定めた (Daly の basalt の値)。
 (4) 加速電圧 20kV, 酸素の重量組成は, (1)に同じ。

果をまとめて第44表に示す。

第44表 補正計算結果(H), (I), (J) および(K)

	(H-1)	(H-2)	(I-1)	(I-2)	(J)	(K)
SiO ₂	50.5	49.9	52.37	51.83	50.3	50.83
TiO ₂	1.2	1.0	1.42	1.30	1.3	1.27
Al ₂ O ₃	13.6	13.1	13.79	13.23	13.8	13.93
FeO	11.5	11.1	-	-	11.9	-
Fe ₂ O ₃	-	-	12.98	12.07	-	12.95
MnO	0.2	0.2	0.23	0.25	0.2	0.21
MgO	6.2	6.6	6.00	6.10	6.3	6.38
CaO	10.1	10.4	10.71	11.14	10.2	10.19
Na ₂ O	2.6	3.0	2.79	2.66	2.9	3.04
K ₂ O	0.0	0.0	0.02	0.04	0.0	0.02
SO ₃	0.4	0.4	0.14	0.15	-	0.34
	96.3	95.7	100.45	98.77	96.9	99.16

H-1, I-1, J, K : AcV 15kV

H-2, I-2 : AcV 20kV

(2) Bornite の補正計算の結果

第 38 表に示す bornite のデータを各機関に配布し補正計算を行なった。計算結果を提出した機関は, 秋田大, 東北大理, 東北大選研, 東大理, 東大工, 山口大工, 九大理, 九大生研である。計算方法はすべてSweatman & Long 法である。計

算に用いた各種の数値, とくに h, σ, S, R の求め方, および計算機の種類, プログラミングの方法などに若干の相違があるにもかかわらず, 最終補正結果はほぼ一致して

いる。以下それぞれについて説明する。

(i) 計算結果：(A), (B), (C)

加速電圧 20 kV, および 25 kV について, 吸収, 原子番号, 蛍光励起補正を行なった。A, B は, 計算方法, 数値の選択もほぼ同じであるが, C は原子番号補正の S, R の値が若干異なる。しかし $F_Z = (R_{std}/R_{sam})(S_{sam}/S_{std})$ では, ほぼ同じ値となっている。それぞれの補正計算の経過を第45, 46, 47表に示す。

これらの結果を比較するために, 相対強度(K), 吸収補正係数 (F_A), 原子番号補正係数(F_Z), 蛍光励起補正係数 (F_F) および補正值を示せば, 第 48 表のとおりである。

第 45 表 Bornite の 補 正 計 算 (A)

EL & XR	Standard			Sample			
	Cu-Cu	Fe-Fe	CuFeS ₂ -S	Cu-K α	Fe-K α	S-K α	Total
K				0.5823	0.1227	0.6926	
h	0.09068	0.09914	0.11383	0.10670	0.10670	0.10670	
σ	4343.5	3919.9	3314.5				
f (x)	0.97956	0.96996	0.64906	0.96488	0.95267	0.60295	
FA				1.01521	1.01815	1.07647	
Cl				0.59116	0.12493	0.25674	
EK	8.86	7.10	2.46				
J	377	316	180				
Z/A	0.45633	0.46553	0.49906				
S-Cu	1.73334	1.82745	2.26460	1.87833			
S-Fe	1.70462	1.79816	2.23319		1.84887		
S-S	1.61892	1.71073	2.13947			1.76095	
S/S				1.08365	1.02620		
R-Cu	0.88081	0.89517	0.94273	0.89810			
R-Fe	0.86327	0.87908	0.93236		0.88254		
R-S	0.81898	0.83814	0.90430			0.84274	
R/R				0.98075	0.99608		
FZ				1.06279	1.02417	0.97744	
C2				0.62828	0.12795	0.25095	
FF	0.0	0.0	0.00057	0.0	0.11366	0.00040	
C3				62.83	11.49	25.10	99.41
	0.49778	0.47419	0.30373	0.46135	0.50644	0.28867	

第 46 表 Bornite の 補 正 計 算 (B)

EL & XR	Standard			Sample			
	Cu-Cu	Fe-Fe	CuFeS ₂ -S	Cu-K α	Fe-K α	S-K α	Total
K				0.5823	0.1227	(0.6926) 0.2385	0.9435
h			0.1142				
σ	0.091	0.10	0.15	0.1071	0.1071	0.1071	$\bar{h}$ 0.1071
f(x)	4343.5	3921.7	3315.2				
FA	0.9796	0.9700	0.6490	0.9637	0.9528	0.6043	
Cl				1.0165	1.0181	1.0740	
EK	8.86	7.10	2.46	0.5920	0.1249	0.2561	0.9730
E	14.43	13.55	11.23				
J	0.377	0.332	0.180				
Z/A	0.456	0.466	0.499				
S-Cu	(1.7335)	1.8312	2.2643	1.8858			
S-Fe	1.7043	(1.8014)	2.2323		1.8557		
S-S	1.6197	1.7149	2.1397			1.7688	
S-CuFeS ₂			(1.8282)				
S/S				1.0879	1.0301	0.9675	
R-Cu	0.8820	0.8963	0.9435	0.9000			
R-Fe	0.8634	0.8792	0.9324		0.8836		
R-S	0.8191	0.8382	0.9044			0.8439	
R-CuFeS ₂			(0.8544)				
R/R				0.9800	0.9950	1.0124	
FZ				1.0661	1.0249	0.9795	
C2				0.6311	0.1280	0.2508	1.0099
FF				1.0000	0.9018	1.0003	
C3				0.6311	0.1154	0.2509	0.9974

第 47 表 Bornite の 補 正 計 算 (C)

EL & XR	Standard			Sample			
	Cu-Cu	Fe-Fe	CuFeS ₂ -S	CuFeS ₂	Cu-K α	Fe-K α	S-K α Total
BG					0.5823	0.1227	0.6926
K					0.5823	0.1227	0.2385
h	0.0907	0.0991	0.1503				
σ	4343.5	3919.9	3314.5				
f(x)	0.9796	0.9700		0.6491	0.9657	0.9556	0.6204
FA					1.0144	1.0151	1.0462
Cl					0.5907	0.1245	0.2495
EK	8.86	7.10	2.46				
J	377.0	332.0	180.0				
S-Cu	1.7335	1.8276	2.2646		1.8166		
S-Fe	1.7047	1.7982	2.2332			1.7881	
S-S	1.6190	1.7108	2.1394				1.7031
S-std	1.7047	1.7982		1.8266			
S/S					1.0480	0.9944	0.9324
R-Cu	0.8828	0.8970	0.9441		0.8687		
R-Fe	0.8644	0.8797	0.9321			0.8527	
R-S	0.8167	0.8347	0.8995				0.8108
R-std	0.8828	0.8797		0.8508			
R/R					1.0162	1.0317	1.0493
FZ					1.0650	1.0259	0.9784
C2					0.6290	0.1278	0.2441
FF	1.000	1.000		1.0014	1.000	1.1127	1.0011
C3					0.6290	0.1148	0.2442
				*	0.6301	0.1154	0.2512
							0.9967

* : 4th iterations

第48表 Bornite の補正計算結果 (A), (B)
および (C)

(A)							
	K	FA	C1	FZ	C2	FF	C3
Cu	0.5823	1.01521	59.12	1.06279	62.83	1.00000	62.83
Fe	0.1227	1.01815	12.49	1.02417	12.80	0.89794	11.49
S	0.2385	1.07647	25.67	0.97744	25.10	1.00017	25.10
	0.9435		97.28		100.73		99.41

(B)							
	K	FA	C1	FZ	C2	FF	C3
Cu	0.5823	1.0166	59.20	1.0661	63.11	1.0000	63.11
Fe	0.1227	1.0181	12.49	1.0249	12.80	0.9018	11.54
S	0.2385	1.0740	25.61	0.9795	25.08	1.0003	25.09
	0.9435		97.30		100.99		99.74

(C)							
	K	FA	C1	FZ	C2	FF	C3
Cu	0.5823	1.0144	59.07	1.0650	62.90	1.0000	62.90
Fe	0.1227	1.0151	12.45	1.0259	12.78	0.8987	11.48
S	0.2385	1.0462	24.95	0.9784	24.41	1.0003	24.42
	0.9435		96.47		100.09		98.80

FA : Absorbed correction factor
 FZ : Atomic number correction factor
 FF : Fluorescence correction factor

第 49 表 Bornite の補正計算結果 (D), (E), (F), (G) および (H)

(D)		(E)		(F)		(G)	(H)
AcV (kV)	20	25	20	25	20	25	25
Cu	62.7	63.2	62.8	63.3	59.43	61.02	63.40
Fe	11.5	11.5	11.5	11.4	11.43	11.46	11.19
S	25.1	25.2	25.1	25.2	27.31	27.34	25.33
	99.3	99.9	99.5	99.9	98.17	99.82	100.17
							99.96

(ii) 計算結果 : (D), (E), (F), (G), (H)

計算方法は前述の (i) と同じであるが、最終補正結果のみを示したので、これらの結果をまとめて第49表に示す。

(3) Bournonite の補正計算の結果

第39表の bournonite のデータを各機関に配布し補正計算を行なった。計算結果を提出した機関は、秋田大、東北大理、東北大選研、東大工、山口大工、九大理である。計算方法は、bornite 同様 Sweatman & Long 法が用いられている。それぞれの結果について簡単に説明する。

(i) 計算結果：(A), (B), (C)

加速電圧 20 kV および 25 kV の場合について、吸収、原子番号、蛍光励起補正の計算を行なった。ただし、(A), (B) については Pb を PbL_{α} ; および PbM_{α} で測定した場合の計算も行なっている。

第 50 表 Bournonite の補正計算 (A) (PbL_{α} の場合)

EL & XR	Standard				Sample				
	PbS-Pb	Sb-Sb	CuFeS ₂ -Cu	CuFeS ₂ -S	Pb-La	Sb-La	Cu-K α	S-K α	Total
K					(0.4320) 0.3806	0.1849	(0.4325) 0.1496	(0.6520) 0.2245	0.9396
h	(0.0521) 0.037	0.056	(0.1142) 0.091	(0.1142) 0.15				h 0.0763	
σ	9962.1	3533.4	4343.5	3315.2					
f(x)	0.9827	0.8380	0.9458	0.6490	0.9812	0.6694	0.9311	0.6615	
FA					1.0015	1.2519	1.0158	0.9813	
Cl					0.3812	0.2315	0.1520	0.2203	0.9850
EK	15.8	4.69	8.86	2.46					
E	17.9	12.35	14.43	11.23					
J	1.111	0.692	0.377	0.180					
Z/A	0.396	0.419	0.456	0.499					
	(1.3228) 1.1608	1.4266	1.8298	2.3697	1.5969				
S-Pb	1.0138	(1.2711)	1.6635	2.1876		1.4372			
S-Sb			(1.9465) 1.7335	2.2643			1.5035		
S-Cu	1.0743	1.3354		(1.8282) 2.1397					
S-S	0.9757	1.2309	1.6197	1.8282				1.3954	
S-std	1.3228	1.2711	1.9465						
S/S					1.2072	1.1307	0.7724	0.7633	
	(0.8822) 0.8668	0.9137	0.9585	0.9823	0.9178				
R-Pb	0.6948	(0.7461)	0.8401	0.9180		0.1112			
R-Sb			(0.9076) 0.8820	0.9435			0.8176		
R-Cu	0.7294	0.8003		(0.8544) 0.9044					
R-S	0.6399	0.7205	0.8191					0.7456	
R-std	0.8822	0.7461	0.9076	0.8544					
R/R					0.9612	0.9575	1.1101	1.1459	
FZ					1.1604	1.0826	0.8574	0.8747	
C2					0.4423	0.2506	0.1303	0.1929	1.0161
FF					1.0000	0.9999	1.0000	0.9973	
C3					0.4423	0.2506	0.1303	0.1924	1.0156

加速電圧 20 kV, PbL_{α} および PbM_{α} の場合の補正計算の経過を第 50, 51, 52, 53, 54 表に示す。さらにこれらの結果を比較するために、相対強度, F_A , F_Z , F_F , および補正值を示せば、第 55, 56 表のとおりである。

また、加速電圧 25 kV, PbL_{α} , および PbM_{α} の場合の補正計算の経過は省略するが、それぞれの相対強度, F_A , F_Z , F_F および補正值を比較すれば、第 57, 58 表に示すとおりである。

第 51 表 Bournonite の補正計算 (A) (PbM_{α} の場合)

EL & XR	Standard				Sample				
	PbS-Pb	Sb-Sb	CuFeS ₂ -Cu	CuFeS ₂ -S	Pb-M α	Sb-L α	Cu-K α	S-K α	Total
K					(0.4395) 0.3741	0.1849	(0.4325) 0.1496	(0.6520) 0.2245	0.9331
h	(0.0521) 0.037	0.056	(0.1142) 0.091	(0.1142) 0.15				0.0766	
σ	3317.4	3533.4	4343.5	3315.2					
$f(x)$	0.6931	0.8380	0.9458	0.6490	0.6709	0.6703	0.9312	0.6614	
FA					1.0331	1.2502	1.0157	0.9813	
Cl					0.3865	0.2312	0.1519	0.2203	0.9899
EK	2.50	4.69	8.86	2.46					
E	11.25	12.35	14.43	11.23					
J	1.111	0.692	0.377	0.180					
Z/A	0.396	0.419	0.456	0.499					
	(1.1339) 0.9783	1.2309	1.6197	2.1397	1.3942				
S-Pb									
S-Sb	1.0138	(1.2711)	1.6635	2.1876		1.4348			
			(1.9465) 1.7335	2.2643					
S-Cu	1.0743	1.3354					1.5012		
			(1.8282) 2.1397						
S-S	0.9757	1.2309	1.6197	2.1397				1.3932	
S-std	1.1339	1.2711	1.9465	1.8282					
S/S					1.2296	1.1288	0.7712	0.7621	
	(0.6757) 0.6403	0.7208	0.8194	0.9046	0.7454				
R-Pb									
R-Sb	0.6948	(0.7461)	0.8401	0.9180		0.7787			
			(0.9076) 0.8820	0.9435					
R-Cu	0.7294	0.8003					0.8171		
			(0.8544) 0.9044						
R-S	0.6399	0.7205	0.8191	0.9044				0.7450	
R-std	0.6757	0.7461	0.9076	0.8544					
R/R					0.9065	0.9581	1.1108	1.1468	
FZ					1.1146	1.0815	0.8566	0.8740	
C2					0.4308	0.2500	0.1301	0.1925	1.0034
FF					1.0000	1.0000	1.0000	0.9986	
C3					0.4308	0.2500	0.1301	0.1922	1.0031

第 52 表 Bournonite の補正計算 (B) (PbLa の場合)

EL & XR	Standard					Sample					Total
	PbS-Pb	As-As	Sb-Sb	CuFeS ₂ -Cu	CuFeS ₂ -S	Pb-La	As-La	Sb-La	Cu-Ka	S-Ka	
K						(0.4320) 0.3806	0.0 0.0	0.1849 0.1849	(0.4325) 0.1496	(0.6520) 0.2245	Σ 0.07027
h	0.05216	0.08256	0.05617	0.11383	0.11383						
σ	9962.2	3256.4	3532.8	4343.5	3314.5						
f(x)	0.98281	0.54183	0.83788	0.94539	0.64906	0.98106	0.28351	0.66833	0.93092	0.65526	
FA						1.0018	1.9111	1.2537	1.01554	0.9905	
C1						0.3813	0.00	0.2318	0.1519	0.2224	
EK	15.8	1.52	4.69	8.86	2.46						
Z/A	0.39751	0.44047	0.41889	0.45633	0.49906						
S-Pb	1.16085	1.70294	1.42697	1.83167	2.37214	1.54433					
S-As	0.95941	1.47876	1.21377	1.59941	2.11813		1.32598				
S-Sb	1.01380	1.53929	1.27133	1.66212	2.18671			1.38494			
S-Cu	1.07556	1.60803	1.33670	1.73334	2.46460				1.45189		
S-S	0.97633	1.49759	1.23168	1.61892	2.13947					1.34433	
S/S						1.16715		1.08936	0.74630	0.73596	
R-Pb	0.06674	0.95009	0.91366	0.95850	0.98236	0.91224					
R-As	0.62966	0.79004	0.71110	0.81116	0.89919		0.72464				
R-Sb	0.66877	0.82107	0.74617	0.84042	0.91821			0.75765			
R-Cu	0.72742	0.86442	0.79858	0.88081	0.94273				0.80589	0.73329	
R-S	0.63978	0.79834	0.72034	0.81898	0.90430					0.73329	
R/R						0.96710	1.69025	0.98484	1.12494	1.16502	
FZ						1.12874		1.07285	0.83954	0.85741	
C2						0.4304	0.0	0.2487	0.1275	0.1907	
FF		0.0	0.0	0.0	0.00057	0.0	0.0	0.00070	0.00518	0.00137	0.9973
C3						0.4304	0.0	0.2485	0.1269	0.1906	
	0.65530	0.28948	0.49177	0.44056	0.30373	0.57952	0.15494	0.36587	0.51940	0.35792	
						0.43950	0.0	0.18490	0.43250	0.65200	

第 53 表 Bournonite の補正計算 (B) (PbMa の場合)

EL & XR	Standard					Sample					Total
	PbS-Pb	As-As	Sb-Sb	CuFeS ₂ -Cu	CuFeS ₂ -S	Pb-Ma	As-La	Sb-La	Cu-Ka	S-Ka	
K						(0.4320) 0.3741	0.0 0.0	0.1849 0.1849	(0.4325) 0.1496	(0.6520) 0.2245	Σ 0.07043
h	0.05216	0.08256	0.05617	0.11383	0.11383						
σ	3317.4	3256.4	3532.8	4343.5	3314.5						
f(x)	0.69320	0.54183	0.83788	0.94539	0.64906	0.66476	0.28321	0.66887	0.93100	0.65514	
FA						1.04278	1.06452	1.25268	1.01545	0.99072	
C1						0.3901		0.2316	0.1519	0.2224	
EK	2.50	1.52	4.69	8.86	2.46						
Z/A	0.39571	0.44047	0.41889	0.45633	0.49906						
S-Pb	0.97704	1.49838	1.23243	1.61974	2.14036	1.34674					
S-As	0.95941	1.47876	1.21377	1.59941	2.11813		1.32762				
S-Sb	1.01380	1.53929	1.27133	1.66212	2.18671			1.38660			
S-Cu	1.07556	1.60803	1.33670	1.73334	2.46460				1.45357		
S-S	0.97633	1.49759	1.23168	1.61892	2.13947					1.34597	
S-std	1.13292	1.47876	1.27133	1.94544	1.82662	1.18873	0.89779	1.09066	0.74716	0.73686	
R-Pb	0.64030	0.79875	0.72080	0.81937	0.90455	0.73415					
R-As	0.62966	0.79004	0.71110	0.81116	0.89919		0.72507				
R-Sb	0.66877	0.82107	0.74617	0.84042	0.91821			0.75805			
R-Cu	0.72742	0.86442	0.79858	0.88081	0.94273				0.80624		
R-S	0.63978	0.79834	0.72034	0.81898	0.90430					0.73371	
R-std	0.67571	0.79004	0.74617	0.90658	0.85430	0.92040	1.08960	0.98432	1.12445	1.16435	
FZ						1.09411	0.97823	1.07356	0.84014	0.85797	
C2						0.4268	0.0	0.2486	0.1276	0.1908	
FF		0.0	0.0	0.0	0.00057	0.0	0.0	0.00065	0.0	0.00137	0.9939
C3						0.4268	0.0	0.2485	0.1277	0.1907	
	0.41341	0.28948	0.49177	0.44056	0.30373	0.36238	0.15467	0.36591	0.51460	0.35762	
						0.43199	0.0	0.18491	0.43250	0.65199	

第 54 表 Bournonite の補正計算 (C) (PbLa の場合)

EL & XR	Standard				Sample				
	CuFeS ₂ -Cu	PbS-Pb	Sb-Sb	CuFeS ₂ -S	Cu-Kα	Pb-La	Sb-La	S-Kα	Total
K					0.1496	0.3806	0.1849	0.2245	
h	0.0907	0.0370	0.0562	0.1503					
σ	4343.5	9962.1	3532.8	3314.5					
f(x)	0.9454	0.9828	0.8379	0.6491	0.9394	0.9824	0.6845	0.6768	
FA					1.0064	1.0004	1.2241	0.9590	
Cl					0.1506	0.3807	0.2263	0.2153	0.9729
EK	8.86	15.80	4.69	2.46					
J	377.0	1111.0	692.0	180.0					
S-Cu	1.7335	1.0756	1.3367	2.2646	1.4606				
S-Pb	1.8317	1.1608	1.4270	2.3721		1.5514			
S-Sb	1.6252	1.0138	1.2713	2.1866			1.3947		
S-S	1.6190	0.9763	1.2317	2.1394				1.3548	
S-std	1.9454	1.3230	1.2713	1.8266					
S/S					0.7507	1.1725	1.0971	0.7417	
R-Cu	0.8828	0.7282	0.7942	0.9441	0.7932				
R-Pb	0.9571	0.8684	0.9130	0.9825		0.8929			
R-Sb	0.8395	0.6648	0.7394	0.9151			0.7439		
R-S	0.8167	0.6357	0.7119	0.8995				0.7198	
R-std	0.9083	0.8837	0.7394	0.8508					
R/R					1.1451	0.9897	0.9940	1.1820	
FZ					0.8596	1.1604	1.0905	0.8766	
C2					0.1294	0.4418	0.2468	0.1888	1.0068
FF	1.0000	1.0000	1.0000	1.0014	1.0053	1.0000	1.0007	1.0018	
C3					0.1288	0.4418	0.2467	0.1887	1.0060
					0.1305	0.4441	0.2558	0.1973	1.0277

第55表 Bournonite の補正計算結果(A), (B) および (C) (加速電圧 20 kV, PbL α の場合)

(A)

	K	FA	Cl	FZ	C2	FF	C3
Pb	0.3806	1.0015	0.3812	1.1604	0.4423	1.0000	0.4423
Sb	0.1849	1.2519	0.2315	1.0826	0.2506	0.9999	0.2506
Cu	0.1496	1.0158	0.1520	0.8574	0.1303	1.0000	0.1303
S	0.2245	0.9813	0.2203	0.8747	0.1922	0.9973	0.1924
			0.9850		1.0154		1.0156

(B)

	K	FA	Cl	FZ	C2	FF	C3
Pb	0.3806	1.0004	0.3807	1.1604	0.4418	1.0000	0.4418
Sb	0.1849	1.2241	0.2263	1.0905	0.2467	1.0000	0.2467
Cu	0.1496	1.0064	0.1506	0.8596	0.1294	0.9947	0.1287
S	0.2245	0.9590	0.2153	0.8766	0.1888	0.9982	0.1885
			0.9729		1.0067		1.0057

(C)

	K	FA	Cl	FZ	C2	FF	C3
Pb	0.3806	1.0018	0.3813	1.1287	0.4304	1.0000	0.4304
Sb	0.1849	1.2537	0.2318	1.0729	0.2487	0.9993	0.2485
Cu	0.1496	1.0155	0.1519	0.8395	0.1275	0.9948	0.1269
S	0.2245	0.9905	0.2224	0.8574	0.1907	0.9992	0.1906
			0.9874		0.9973		0.9964

FA : Absorbed correction factor

FZ : Atomic number correction factor

FF : Fluorescence correction factor

第56表 Bournonite の補正計算結果(A)および(B) (加速電圧 20kV, PbM α の場合)

(A)

	K	FA	Cl	FZ	C2	FF	C3
Pb	0.3741	1.0331	0.3865	1.1146	0.4308	1.0000	0.4308
Sb	0.1849	1.2502	0.2312	1.0815	0.2500	1.0000	0.2500
Cu	0.1496	1.0157	0.1519	0.8566	0.1301	1.0000	0.1301
S	0.2245	0.9813	0.2203	0.8746	0.1925	0.9986	0.1922
			0.9899		1.0034		1.0031

(B)

	K	FA	Cl	FZ	C2	FF	C3
Pb	0.3741	1.0428	0.3901	1.0941	0.4268	1.0000	0.4268
Sb	0.1849	1.2527	0.2316	1.0736	0.2486	0.9994	0.2485
Cu	0.1496	1.0155	0.1519	0.8401	0.1277	1.0000	0.1277
S	0.2245	0.9902	0.2224	0.8580	0.1908	0.9992	0.1907
			0.9960		0.9939		0.9937

第57表 Bournonite の補正計算結果(A), (B) および(C)(加速電圧 25 kV, PbL α の場合)

(A)	K	FA	Cl	FZ	C2	FF	C3
Pb	0.3780	1.0034	0.3793	1.1494	0.4360	1.0000	0.4360
As	0.0006	1.9709	0.0012	0.9999	0.0012	1.0000	0.0012
Sb	0.1651	1.3608	0.2247	1.0910	0.2451	1.0000	0.2451
Cu	0.1501	1.0147	0.1523	0.8725	0.1329	1.0000	0.1329
S	0.2251	0.9711	0.2186	0.9405	0.1935	0.9986	0.1928
			0.9761		1.0087		1.0080

(B)	K	FA	Cl	FZ	C2	FF	C3
Pb	0.3780	1.0042	0.3793	1.1107	0.4216	1.0000	0.4216
As	0.0006	2.1535	0.0013	0.9858	0.0013	1.0000	0.0013
Sb	0.1651	1.3554	0.2238	1.0711	0.2397	0.9989	0.2395
Cu	0.1501	1.0231	0.1536	0.8581	0.1318	0.9891	0.1303
S	0.2251	0.9855	0.2218	0.8709	0.1932	0.9985	0.1930
			0.9798		0.9876		0.9857

(C)	K	FA	Cl	FZ	C2	FF	C3
Pb	0.3780	0.9998	0.3779	1.1329	0.4282	1.0000	0.4282
Sb	0.1651	1.3071	0.2158	1.0830	0.2337	1.0000	0.2335
Cu	0.1501	1.0064	0.1511	0.8740	0.1320	0.9887	0.1305
S	0.2251	0.9326	0.2099	0.8868	0.1862	0.9998	0.1861
			0.9547		0.9801		0.9783

第58表 Bournonite の補正計算結果(A)および(B)(加速電圧 25kV, PbM α の場合)

(A)	K	FA	Cl	FZ	C2	FF	C3
Pb	0.3755	1.0149	0.3912	1.1021	0.4311	1.0000	0.4311
As	0.0006	1.9027	0.0012	0.9981	0.0012	1.0000	0.0012
Sb	0.1651	1.3426	0.2245	1.0888	0.2444	1.0000	0.2444
Cu	0.1501	1.0235	0.1523	0.8708	0.1326	1.0000	0.1326
S	0.2251	0.9713	0.2186	0.8838	0.1932	0.9886	0.1929
			0.9878		1.0025		1.0022

(B)	K	FA	Cl	FZ	C2	FF	C3
Pb	0.3755	1.0568	0.3995	1.0876	0.4345	1.0000	0.4303
As	0.0006	2.1522	0.0013	0.9847	0.0013	1.0000	0.0013
Sb	0.1651	1.3580	0.2242	1.0698	0.2399	0.9991	0.2397
Cu	0.1501	1.0232	0.1536	0.8570	0.1316	1.0000	0.1316
S	0.2251	0.9857	0.2219	0.8699	0.1930	0.9992	0.1928
			1.0005		1.0003		0.9957

(ii) 補正計算結果 : (D), (E),
(F)

補正計算法は, 前述の (i) と同じであるが, 最終結果のみをまとめて第59表に示す。

(C) 補正計算法の結果と検討

以上で, (1) basalt glass, (2) bornite, (3) bournonite についての補正計算法およびその結果を報告したが, これらの結果について検討することにする。

(1) Basalt glass の補正計算とその検討

補正計算法は, Bence & Albee 法と Sweatman & Long 法に大別される。Bence & Albee 法で計算した場合は, 使用した α -factor(前述の (i), (ii) の α -factor) により, 補正值が若干異なる。それらの

第59表 Bournonite の補正計算結果
(D), (E) および (F)

AcV 20kV								
(D)			(E)			(F)		
Pb-L α	42.6		42.9			38.89		
Pb-M α		42.6		42.9				
As	0.0	0.0						
Sb	25.0	25.0	25.0	25.1		23.97		
Cu	12.5	12.5	12.6	12.6		14.74		
S	19.1	19.1	19.2	19.2		22.01		
	99.2	99.2	99.7	99.8		99.61		

AcV 25kV								
(D)			(E)			(F)		
Pb-L α	42.1		42.4			38.63		
Pb-M α		43.0		43.0				
As	0.0	0.1	0.1	0.1				
Sb	24.1	24.1	24.1	24.1		23.17		
Cu	12.9	12.9	13.0	13.0		14.31		
S	19.4	19.4	19.5	19.5		22.10		
	98.5	99.5	99.1	99.7		98.21		

第 60 表 Basalt glass の補正計算の結果の比較 (Bence & Albee 法を用いた場合)

	(A-2)	(B-1)	(F-1)	(A-1)	(C)	(D)	(E)	(B-2)	(F-2)
SiO ₂	50.05	50.07	50.9	51.24	51.45	51.41	51.25	50.50	50.5
TiO ₂	1.31	1.31	1.2	1.26	1.31	1.30	1.26	1.06	1.0
Al ₂ O ₃	13.82	13.82	13.8	13.97	13.89	13.88	13.98	13.33	13.3
FeO	11.53	11.53	11.4	11.51	11.70	11.68	11.52	11.32	11.0
MnO	0.21	0.21	0.2	0.20	0.21	0.21	0.20	0.22	0.2
MgO	6.34	6.35	6.3	6.32	6.40	6.37	6.32	6.51	6.7
CaO	10.34	10.26	10.0	10.15	10.70	10.68	10.15	10.18	10.4
Na ₂ O	3.00	3.09	2.6	2.89	2.96	2.92	2.95	2.87	3.0
K ₂ O	0.02	0.02	0.0	0.02	0.02	0.01	0.02	0.05	0.0
SO ₃			0.4						0.4
H ₂ O			1.1						1.1
	96.62	96.66	97.9	97.56	98.64	98.46	97.65	96.04	97.6
AcV	15kV	15	15	15	15	15	15	20	20
α^*	N	N	N	A	A	A	A	N	N

* N, Nakamura's α -factor; A, Albee's α -factor

結果を第60表に示す。表から分るように SiO_2 以外は著しい相違はみられない。しかしながら SiO_2 については、A-2, B-1, F-1 では 50.05～50.9%，一方、A-1, C, D, E では、51.24～51.45%で、約2%の差がみられる。すなわち、前者は Nakamura の α -factor を、後者は Albee の α -factor を用いた結果である（加速電圧 15 kV の場合）。

加速電圧 20 kV の場合は、例が少ないので比較はできないが、 SiO_2 , Al_2O_3 がやや低目にでているようである。

一方 Sweatman & Long 法で計算した場合の結果をまとめれば、第61表に示すとおりである。表から分るように、加速電圧 15 kV の場合は、J-1 を除き著しい相違はみられない。また、20 kV の場合は J-2 を除き、15 kV の場合に較べて SiO_2 , Al_2O_3 がやや低目にでているようである。

つぎに、Bence & Albee 法による結果と、Sweatman & Long 法による結果を較べてみると、補正結果については著しい差異はみられないが、Sweatman & Long 法による結果に近いのは、Bence & Albee 法の中で、 α -factor を Nakamura の値を使用した場合である。

補正計算に用いた試料の化学分析値がないので、真の濃度と比較することはできないが、類似の試料の分析結果（第37表）と比較してみても、加速電圧 15 kV の場合の補正計算法は、Bence & Albee 法（ただし、 α -factor は Nakamura の値）およ

第 61 表 Basalt glass の補正計算の結果の比較
(Sweatman & Long 法を用いた場合)

	(G-1)	(G-2)	(G-3)	(H-1)	(I)	(J-1)	(H-2)	(G-4)	(J-2)
SiO_2	50.67	50.65	50.66	50.5	50.3	52.37	49.9	49.79	51.83
TiO_2	1.27	1.27	1.27	1.2	1.3	1.42	1.0	1.07	1.30
Al_2O_3	13.83	13.84	13.84	13.6	13.8	13.79	13.1	13.19	13.23
Fe_2O_3						**12.98		*7.23	**12.07
FeO	11.66	11.66	11.66	11.5	11.9		11.1	*4.94	
MnO	0.21	0.21	0.21	0.2	0.2	0.23	0.2	0.22	0.25
MgO	6.29	6.30	6.30	6.2	6.3	6.00	6.6	6.42	6.10
CaO	10.32	10.32	10.32	10.1	10.2	10.71	10.4	10.25	11.14
Na_2O	3.03	3.03	3.03	2.6	2.9	2.79	3.0	2.81	2.66
K_2O	0.02	0.02	0.02	0.0	0.0	0.02	0.0	0.04	0.04
SO_3	0.22	0.22	0.22	0.4		^S 0.14	0.4	0.23	0.15
	97.52	97.52	97.54	96.3	96.9	100.45	95.7	96.19	98.77
$\bar{n}cV$	15	15	15	15	15	15	20	20	20

* : Calculated from a $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+}=0.4317$ for basalt
proposed by Daly

** : Fe is calculated as Fe_2O_3

び Sweatman & Long 法のいずれを使用しても、ほぼ一致する結果が得られるようである。

加速電圧 20 kV の場合は、分析例が少ないので詳細についてはいえないが、今後 15 kV の場合と比較検討すべきであろう。

(2) Bornite の補正計算とその検討

補正計算法はすべて Sweatman & Long 法が用いられた。これらの結果を比較するために第62表にまとめて示す。

加速電圧 20 kV の場合、計算結果 F を除いてはほぼ一致する結果を示している。ここで A, B, C については、補正計算の経過が、第 45, 46, 47 表に示されているので計算経過を検討してみる。すなわち表から分るように、A, B については吸収、原子番号補正値がほぼ類似しているが、C については若干異なっ

第62表 Bornite の補正計算の結果の比較

AcV. 20kV

	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	WA
Cu	62.83	63.01	63.01	62.7	62.8	59.43	63.10
Fe	11.49	11.57	11.54	11.5	11.5	11.43	11.54
S	25.10	25.17	25.12	25.1	25.1	27.31	25.36
	99.41	99.75	99.67	99.3	99.5	98.17	100.00

AcV. 25kV

	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)	(H)
Cu	63.29	63.42	63.48	63.2	63.3	63.40	61.02	62.80
Fe	11.38	11.47	11.44	11.5	11.4	11.44	11.46	11.19
S	25.15	25.19	25.23	25.2	25.2	25.33	27.34	25.97
	99.83	100.08	100.15	99.9	99.9	100.17	99.82	99.96

ている。とくに原子番号補正の項、 S^* , R^* の値が著しく異なる。しかしながら、原子番号補正係数 $F_Z (=R_{std}/R_{sam} \times S_{sam}/S_{std})$ では比較的近似していることが分る。D, E については最終結果のみで、詳細に比較できないが、ほぼ一致している。

加速電圧 25 kV の場合も計算方法は 20 kV の場合と同様であるが、G, H を除いてはほぼ一致する結果を与えている。ただし、Cu については 20 kV の場合に較べて、やや高目にでているようである。

両者（加速電圧 20, 25 kV の場合）の結果を分析値と比較すると、Cu については 20 kV の場合は一般に低目に、25 kV の場合はやや高目にでるようである。Fe, S については、いずれもやや低目にでるが、相対誤差として約 1% 前後ではほぼ一致している。要するに、補正計算としては、1~2 の例を除きほぼ満足すべき結果である。

(3) Bournonite の補正計算とその検討

補正計算法は、bornite の場合とほぼ同じで Sweatman & Long 法が用いられて

* S は Bethe の式による。R は Bishop の式による。

第 63 表 Bournonite の補正計算の結果の比較

AcV 20kV											
	(A)		(B)		(C)	(D)		(E)		(F)	WA
Pb-L α	44.23		43.04		44.18	42.6		42.9		38.89	42.4
Pb-M α		43.08		42.68			42.6		42.9		
As			0.0	0.0		0.0	0.0				
Sb	25.06	25.00	24.85	24.85	24.67	25.0	25.0	25.0	25.1	23.97	25.0
Cu	13.03	13.01	12.69	12.77	12.88	12.5	12.5	12.6	12.6	14.74	13.3
S	19.24	19.22	19.06	19.07	18.87	19.1	19.1	19.2	19.2	22.01	19.3
	101.56	100.31	99.64	99.37	100.60	99.2	99.2	99.7	99.8	99.61	100.0

AcV 25kV											
	(A)		(B)		(C)	(D)		(E)		(F)	
Pb-L α	43.60		42.16		42.82	42.1		42.4		38.63	
Pb-M α		43.11		43.05			43.0		43.0		
As	0.12	0.12	0.13	0.13		0.0	0.1	0.1	0.1		
Sb	24.51	24.44	23.95	23.97	23.35	24.1	24.1	24.1	24.1	23.17	
Cu	13.29	13.26	13.03	13.16	13.05	12.9	12.9	13.0	13.0	14.31	
S	19.28	19.29	19.30	19.28	18.61	19.4	19.4	19.5	19.5	22.10	
	100.80	100.22	98.57	99.59	97.83	98.5	99.5	99.1	99.7	98.21	

WA : Wet analysis

いる。Pb については、PbL α 、および PbM α によって加速電圧 20 kV および 25 kV についてそれぞれ測定され両者を比較した。それらの結果を比較するために一括してまとめてみた。その結果を第 63 表に示す。これらのうち、(A)、(B)、(C) については補正計算法の過程がそれぞれ第 50～54 表に示されている。

第 63 表から分るように、加速電圧 20 kV の場合は一般に PbL α の方が PbM α に較べて高目に、25 kV の場合は逆にやや低目にでるようである。また Sb は 20 kV の方が高目に、25 kV の方がやや低目にでるようである。一方、Cu については 20 kV の方が低目に、25 kV の方が高目に、S についても同様な傾向を示すようである。

これらの結果を分析値と比較すれば、計算結果(F)を除いても、bornite の場合に較べてかなりの相違がみられる。すなわち、Pb については一般にやや高目に、Sb については低目にでるようである。また、Cu、S については、低目から高目にまたがり平均的にはほぼ満足すべき値を示している。しかしながら、bornite の場合に較べてかなり変動がみられる。このことは、bournonite は、bornite のように Cu、Fe、S のみでなく、Pb、Sb のような原子番号の大きい元素を含むため補正計算から生ずる補正が大きいからであろう。

IX. 総括および結論

以上で EPMA グループの過去3年間(昭和46~48年度)における研究経過と活動について説明し、さらにその研究結果について報告した。ここでこれらの経過および成果を総括し結論としたい。

1) はじめに本グループの設立のいきさつおよび研究組織(研究機関・研究者)について説明した。

2) EPMA の開発の歴史と現状について説明し、とくに地質学・鉱物学分野における現状と問題点について述べた。

3) 昭和46年, 47年, 48年度における研究方針および研究計画を説明し、実際の研究経過と活動について報告した。すなわち、本グループは EPMA による鉱物の定量分析法の確立を第1の目標とし、46年, 47年度では、(i) 合成 diopside, 合成 Bi-Sb-S 系鉱物の2種類の試料を合成し、各研究機関で定量分析を行なった。(ii) 組成既知の basalt glass, bornite, bournonite の3試料の相対強度を用いて、それぞれの補正法で補正計算を行なった。(iii) (i), (ii)の結果をもちより討論会を行なった。

4) また、上記の合成試料(diopside, Bi-Sb-S 系鉱物)について、その合成方法、合成鉱物の同定および均質性について検討した結果を報告した。すなわち、合成 diopside (G, X, S) については試料 S, X にはまれに不均質な不明の相がみられるが、いずれも EPMA の分析試料としてはほぼ満足すべき試料であることが分った。一方、合成 Bi-Sb-S 系鉱物は、いずれも均質な試料であることが分った。

5) 定量分析を行なうにあたって、各機関に設置されている EPMA 装置の種類、性能、特徴などについて説明し、さらに分析試料および標準試料の調整・準備、測定条件、測定方法などについて説明した。

6) 合成 diopside (G, X, S) について、10 機関からの測定方法および分析結果を報告した。これらの結果を要約するとつぎのとおりである。

(i) 1~2の結果を除いては、装置の種類、測定方法・条件および補正法などの相違による影響はあまり顕著にはあらわれない。

(ii) 分析結果を理論値と較べれば、 SiO_2 の値は、一般に高目に、CaO はやや低目にでるが、MgO はほぼ満足すべき値を示している。

(iii) 標準試料としては、一般に single oxides (SiO_2 , MgO, など) が用いられる場合が多いが、binary oxides ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, MgSiO_3 など) のような分析試料に近い組成の試料を標準試料として選ぶ方がよりよい結果を与える。

(iv) 補正計算にあたっては、Bence & Albee 法と Sweatman & Long 法が用いられているが、いずれの方法を用いても補正結果はほぼ一致することが分った。ただし、Bence & Albee 法を用いる場合は、使用する α -factor を吟味する必要がある。

る。なお Sweatman & Long 法と一致するのは、 α -factor として Nakamura の値を用いた場合である。

(v) 合成 diopside (G, X, S) の均質性については、試料 G が最もよく、ついで X, S の順序である。

(7) 合成 Bi-Sb-S 系鉱物について、5 機関からの測定方法および分析結果を報告した。これらの結果を要約すれば、つぎのとおりである。

(i) 合成 diopside と同様に分析装置、測定方法についての相違はあまり認められない。

(ii) 分析結果を理論値と比較すれば、Bi については一般に高目に、S は低目にでている。このことは Bi の標準試料として Bi metal を使用した場合に顕著であることから、Bi metal よりは Bi_3SbS_6 、 Bi_2S_3 を用いた方がよいことが分った。一方、S についても CuFeS_2 よりは、 Sb_2S_3 、 Bi_3SbS_6 を標準試料として用いた方がよい結果を与えることが分った。

(iii) Bi-Sb-S 系鉱物のように原子番号が 83—51—16 のように著しく異なる場合は、標準試料として Bi metal, Sb metal などを用いず、Bi については Bi_2S_3 、 Bi_3SbS_6 、Sb については、 Bi_3SbS_6 、S についても Sb_2S_3 、 Bi_3SbS_6 のように分析試料の Bi, Sb, S の組成に近い化合物を標準試料として使用するのが最もよい方法であろう。

(8) 合成 diopside, 合成 Bi-Sb-S 系鉱物の定量分析の結果から、測定方法、測定条件および補正計算法はもちろん重要な要素ではあるが、標準試料の選択が最も重要な要素の 1 つであることが分った。つまり、分析試料の含有元素の濃度に近い標準試料を選び補正量を小さくすることがよりよい結果を与えるようである。

(9) 補正計算法を検討するために、basalt glass, bornite, bournonite の 3 試料について、同一の測定結果を与え補正計算を行なった。すなわち、

(i) Basalt glass については、11 機関からの結果を報告した。補正法としては Bence & Albee 法と Sweatman & Long 法が用いられた。両者の優劣はほとんどないが、標準試料として single oxides, binary oxides を使用する場合は、Bence & Albee 法の方が計算は簡単であろう。ただし、 α -factor については十分吟味する必要がある。補正計算結果としては、1～2 の例を除いてほぼ満足すべき結果であるといえる。

(ii) Bornite については、6 機関からの結果を報告した。補正法としては Sweatman & Long 法が用いられたが、1～2 の例を除いてはほぼ満足すべき結果であろう。

(iii) Bournonite については、6 機関からの結果を報告した。Bornite 同様に、Sweatman & Long 法で計算したが、bornite の場合に較べてやや変動が大きい。

これは bournonite は, bornite に比して, Pb, Sb のような原子番号の高い元素をもっているため、原子番号補正効果が大きいためであろう。

(iv) 補正計算法は, Bence & Albee 法, Sweatman & Long 法のいずれを用いてもよいが, 一般に Bence & Albee 法は珪酸塩, 炭酸塩鉱物に, Sweatman & Long 法は硫化鉱物, 硫塩鉱物に使用すれば効果的であると思われる。

(00) 最後に EPMA による定量分析を行なう場合には, 測定上, 測定技術上の問題は十分検討すべきであるが, 標準試料を選択する場合には, 分析試料に含まれる元素の種類, 組成に近い組成をもつ試料を選び, 補正計算による補正量をできるだけ小さくすることが, 最もよい結果を得るようである。

なお, 今後の問題としてつぎのようなことがある。

(i) 測定上または測定技術上の問題。これにはいろいろの問題があるが, 例えば, 試料の調整・作製・研磨技術・洗滌・蒸着法などは測定前の作業であるが, これらの技術についても検討する必要がある。また, 使用 X 線の選択, 波長の chemical shift, 分光結晶と focus の関係, X 線強度の数え落し補正, background の測定方法などについても今後検討すべきであろう。

(ii) 補正計算法の問題。前述したように Bence & Albee 法, および Sweatman & Long 法がほぼ定着したと考えられる。しかし同一の相対強度を用いて同じ補正法を行なったにもかかわらず, なおかなりの相違がみられる。この事にいつては, さらに詳細に補正計算の過程(用いた数値の出所, 計算の精度, プログラミングの方法など)を吟味し, その原因を確める必要があろう。

(iii) 定量分析における標準試料の問題。EPMA による定量分析にあたっては, 前述したように測定方法, 測定技術はもちろん大切な要素であるが, 使用する標準試料の選択もまた重要である。したがって今後できれば, 同一の標準試料を各種揃えて各研究機関に配布することが望まれる。しかもこの標準試料については, それぞれ $f(X)$, S , R および r などの値も十分吟味して, 統一した値を用いるべきであろう。

(iv) Bence & Albee 法は, 主として珪酸塩, 酸化物, 炭酸塩, 磷酸塩, 硫酸塩鉱物などを対象に用いられているが, 今後硫化物, 硫塩鉱物, 元素鉱物などについても用いられるよう検討すべきである。ただし, α -factor の値は計算値とともに実験値を求めて検討する必要がある。そのためには合成グループの協力が必要であろう。

参 考 文 献

- 1) Adler, I. (1966) NASA, Tech. Note, D-2984, 1-276.
- 2) Albee, A. L. and Ray, L. (1970) Anal. chem., 42 (12), 1408-1414.
- 3) Archard, G. D. and Mulvy, T. (1963) Brit. J. Appl. Phys., 14, 626-634.
- 4) Bence, A. E. and Albee, A. L. (1968) J. Geol., 76, 382-403.

- 5) Bethe, H. A. (1930) *Ann. Phys.*, **5**, 325-400.
- 6) ——— and Ashkin, J. (1953) *Exper. Nucl. Phys.*, **1**, 166-357.
John Wiley & Sons.
- 7) Birks, L. S. and Brooks, E. J. (1957) *Rev. Sci. Instr.*, **28**, 1377.
- 8) ——— (1963) *Electron probe microanalysis*. Interscience publishers, 1-253.
- 9) Bishop, H. E. (1967) *Optiques des rayons X et microanalyse*, 153-158.
- 10) Borovskii, I. B. (1953), *Akad. Nauk. SSSR, Sbornik Problemy Metallurgii*, 135-139.
- 11) Boyd, F. R., Finger, L. W. and Chayes, F. (1968). *Carnegie Inst. Washington Year Book*, **67**, 210.
- 12) Burhop, E. H. S. (1952) *The Auger Effect*. (44), Cambridge Univ. Press.
- 13) Castaing, R. and Guinier, A. (1949) *Electron Microscope. Proc. Delft. Conf.*, 60.
- 14) Castaing, R., Deschamps, P. and Philibert, J. (1966) *Optiques des rayons X et microanalyse*. 1-706. Hermann, Paris.
- 15) ——— (1960) *Advan. Electron. Electron Phys.*, **13**, 317-387.
- 16) Cosslett, V. E. and Duncumb, P. (1956) *Nature*, **177**, 1172.
- 17) ——— and Thomas, R. N. (1964) *Brit. J. Appl. Phys.*, **15**, 883.
- 18) Dewey, R. D. (1969) *Progress in Nuclear Energy. Series IX*, **9**, Analytical chemistry, Pergamon Press.
- 19) Duncumb, P. and Reed, S. B. J. (1968) *NBS special publ.* **298**, 133-154.
- 20) ———, Shields-Mason, P. K. and Da Casa, C. (1969) *Vth International Congress on X-ray optics and microanalysis*, 146-150.
- 21) Fisher, R. M. and Schwartz, J. C. (1957) *J. Appl. Phys.*, **28**, 1377.
- 22) Hayase, K. (1955) *Miner. Jour. Japan*, **1**, 189-197.
- 23) Heinrich, K. F. J. (1966) *The electron microprobe*. 1-296.
- 24) ——— (1968) *NBS special publ.*, **298**, 5-12.
- 25) ——— (1967) *2nd Nat. Conf. on electron microprobe analysis*, Boston, Mass. (abstract).
- 26) 広渡文利, 奥寺智 (1971) *九大理研報*, **11**, (1), 133-145.
- 27) 市の川竹男 (1965) *応用物理*, **34**, 858-873.
- 28) 紀本静雄 (1964) *金属物理実験室*, 222-226, 227-236.
- 29) Möllenstedt, G. and Gaukler, K. H. (1969) *Vth International Congress on X-ray optics and microanalysis*. 1-612.
- 30) Nakamura, Y. and Kushiro, I. (1970) *Contr. Mineral. and Petrol.*, **26**, 265-275.
- 31) Pattee, H. H., Cosslett, V. E. and Engström, A. (1963) *X-ray optics and X-ray microanalysis*. John Wiley & Sons.
- 32) Philibert, J. (1963) *X-ray optics and X-ray microanalysis*, 379-392.
- 33) Poole, D. M. and Thomas, P. M. (1962) *J. Inst. Met.*, **90**, 228.

- 34) Reed, S. J. B. (1965) *Brit. J. Appl. Phys.*, **16**, 913-926.
- 35) 榊米一郎, 永谷隆 (1961) 化学の領域, **15**, (10), 8-19; **15**, (11), 54-62.
- 36) 三本木貢治, 大森康男 (1965, 1966) 東北大選研彙報, **21**, 171-184; **22**, 35-48, 49-58.
- 37) ———, ——— (1966) 金属学会誌, **5**, (2), 115-120.
- 38) 篠田軍次 (1965) 応用物理, **34**, (5), 380-864.
- 39) Shinoda, G., Kohra, K. and Ichinokawa, T. (1972) *Proc. 6th International Conf. on X-ray optics and micro-analysis*.
- 40) Smith, J. V. (1965) *J. Geol.*, **73**, 830-86.
- 41) Smith, D. G. W. and Rucklidge, J. C. (1973) *Advances in geophysics*, **16**, Academic Press.
- 42) ——— (1966) *J. Geol.*, **74** (1), 1-16.
- 43) Springer, G. and Laflamme, J. H. G. (1971) *Canad. Mineral.*, **10**, 847-853.
- 44) 荻木浅彦, 島徹史, 北風嵐 (1970) 山口大工学部研究報告, **21**, (2), 209-219.
- 45) ———, ———, ——— (1972) 前出, **23**, (2), 39-40.
- 46) ———, ———, ——— (1973) 前出, **23**, (3), 21-26.
- 47) Sweatman, T. R. and Long, V. P. (1969) *J. Geol.*, **10** (2), 332-379.
- 48) 田崎耕市, 平野英雄 (1973) 岡山大温研究報告, **42**, 9-23.
- 49) Thomas, R. N. (1964) *U. K. At. En. Authority, Res. Group Rept.*, R-4593.
- 50) 内山郁 (1964) 鉄と鋼, **50**, 794-812.
- 51) ———, 渡辺融, 紀本静雄 (1972) X線マイクロアナライザ, 日刊工業新聞社.
- 52) Wittry, D. M. (1958) *J. Appl. Phys.*, **29**, 1543-1548.
- 53) ——— (1963) *Symposium on X-ray and electron probe analysis*, 128-150.
- 54) Ziebold, T. O. and Ogilvie, R. E., (1964) *Anal. chem.*, **36**, 322-327.
- 55) ———, ——— (1966) *The electron microprobe*, 378-389.
- 56) 渡辺宏 (1964) 金属物理実験室, 214-221.