どい大気中のエアロゾルについてはC, H, Oのような軽元素およびPbのような重元素の影響を考慮した定量法を今後検討する必要がある。またエアロゾル中の元素の重量濃度はしばしば推定値より低くなる傾向が見出された。これはエアロゾルが試料板上で水平方向に広がることに起因すると推測される。今後はエアロゾル粒子の厚さも測定して、エアロゾルの体積を正確に調べる必要がある。なお、試料板についてはAl板よりBe板の使用が望ましい。

文 献

- 1) Bayard, M. (1973) Microprobe Analysis (Edited by C.A. Andersen) Wiley Interscience Publication, New York., 323.
- 2) 岡田菊夫 (1975) 私信による。
- 3) 内山 郁・渡辺 融・紀本静雄 (1974) X線マイクロアナライザー, 日刊工業新聞社, 33.
- 4) White, E.W. (1964) Am. Min., **49**, 196.
- 5) White, E.W., P.L. Denny and S.M. Irving (1969) The Electron Microscope, (Edited by T.D. McKinley *et al.*, John Wiley and Sons, Inc. New York, 791.
- 6) 湯佐泰久・都築芳郎 (1975) 鉱物学雑誌, 第12巻, 特別号, 93.

EPMA による岩石の定量分析法

—泥質堆積岩の例—

Quantitative electron probe microanalysis of pelitic sedimentary rocks

広 渡 文 利 (Fumitoshi Hirowatari)*

本 村 慶 信 (Yoshinobu Motomura)*

松 枝 太 治 (Hiroharu Matsueda)*

1 は じ め に

EPMA を用いて岩石の全岩の定量分析を行った例は非常に少い。これまでの方法としては、岩石を適当な熔剤を用いて熔融し、均質なガラスを作りこれを試料として普通の方法で分析する方法が用いられている。

* 九州大学理学部地質学教室

また, Siever and Kastner¹⁾らは, 頁岩について EPMA と X線粉末法を用いて鉱物組成を推定し, その量比から全岩の化学組成を決定している。これらの2つの方法を検討してみると, 前者は分析試料をつくるにあたって, 熔融させるために岩石中の揮発成分の逸出と, ガラス化による試料の均質性の問題などに不安がある。一方, 後者は間接的な方法で, 個々の鉱物組成の詳細な検討が望まれ, 信頼性について疑問が残るようである。

筆者らは, 岩石試料の中でとくに泥質堆積岩を選び, 試料を研磨してそのまま EPMA によって定量分析を行う方法を試みた結果, かなりの好結果を得たので報告する。

2 実験試料

実験に用いた試料は, 登米スレートおよび那智黒泥岩の2種類である。これらの産状および構成鉱物・化学組成については, 報告したので²⁾, ここでは構成鉱物の大きさ, 種類と量比, 鏡下の性質などについて説明する。

(a) 登米スレート

産地 : 宮城県登米郡登米町北沢山産。肉眼では黒色細粒緻密でスレート状に剝理する。鏡下では, 第1図aに示すように鉱物粒は片理方向に配列するが, スレート劈開とはわずかに斜交する。鏡下で同定できる鉱物は, 石英, 長石, イライト様鉱物である。これらの鉱物粒の大きさは, 大きいもので径 20~50 μ , 小さいものでは径 2~3 μ , またはそれ以下である。一般には, 径 2~3 μ 程度の粒度のものが最も多い。構成鉱物の容量比は, 石英 33.9%, イライト様鉱物 30.0%, 曹長石 18.0%, 緑泥石 12.9%, くさび石+りん灰石 1.9%, 磁硫鉄鉱 1.1% (mole) である。

第1図 泥質堆積岩の顕微鏡写真
a: 登米スレート, b: 那智黒泥岩

(b) 那智黒泥岩

産地：三重県熊野市神川町産。肉眼では黒色細粒緻密な岩石である。鏡下では、第1図bに示すように、登米スレートに較べ著しく細粒で、構成鉱物の同定は困難である。鉱物粒の大きさは、大きいもので径 $2\sim 10\mu$ で、大部分は径 $1\sim 5\mu$ 程度、またはそれ以下である。構成鉱物の容量比は、石英 25.9%，イライト様鉱物 45.7%，曹長石～灰長石 16.9%，緑泥石 8.4%，くさび石＋りん灰石 1.9%，磁硫鉄鉱 1.2% (mole) である。

3 試料の作製法定

試料の作製にあたって、登米スレートは劈開が顕著なので、スレート劈開に垂直な面を研磨面とした。また那智黒泥岩は層理面にできるだけ垂直な面を選んだ。それぞれ小型精密カッターを用い、大きさ $(10\times 10\times 5\text{ mm})$ に切り取り、埋め込み樹脂（丸本工業製 #301）に埋め研磨試料とした。また、構成鉱物の化学組成を検討するために研磨薄片を作製したが、全岩の定量分析には使用しなかった。

研磨は、主としてダイヤモンドペースト（DP-ペースト A ($3\mu\phi$) および B ($1\mu\phi$)) を使用し、最終仕上げには DP-ペースト C ($1/4\mu\phi$) を用いた。

研磨機は、DP-10 型研磨機（Struers 社，テンマーク）で、回転数は 125～250 r.p.m を用いた。研磨後の洗滌は超音波洗滌を行い、洗滌にはクロロセンと水を用いた。

4 量分析法と補正計算法

分析装置は、日本電子（株）製 JXA-5A 型，取り出し角 40° である。分析に用いた X 線，分光結晶の種類，標準試料は，それぞれ第1表に示す。蒸着はカーボン蒸着を行った。分析条件は，加速電圧 15 kV，試料電流 0.02 μA （純鉄上），電子ビーム径 $3\sim 5\mu\phi$ である。

分析方法は，“ステップスキャン法”および“定面積走査分析法”により検討した。

(a) ステップスキャン法

試料の研磨面上に，任意に 10μ 間隔で XY 軸（縦横）を選び，それぞれの交点を測定点とする。こゝでは $20\times 20\mu=400$ 点

第1表 分析に用いた特性X線，
分光結晶，および標準試料

XR.	Anl. Cryst.	Standard
Si-K α	KAP	SiO ₂ (synth.)
Ti-K α	LiF	TiO ₂ (")
Al-K α	KAP	Al ₂ O ₃ (")
Fe-K α	LiF	Fe ₂ O ₃ (natur.)
Mn-K α	LiF	MnO ₂ (")
Ca-K α	PET	CaSiO ₃ (synth.)
Na-K α	KAP	NaAlSi ₃ O ₈ (natur.)
K-K α	PET	KAlSi ₃ O ₈ (")
P-K α	PET	apatite (")
S-K α	PET	CuFeS ₂ (")

第2表 泥質堆積岩の EPMA による分析結果

	Toyoma slate						Nachiguro shale					
	1	2	3	$\overline{1-3}$	4	5	1	2	3	$\overline{1-3}$	4	5
SiO ₂	61.04	63.17	63.49	62.56	61.71	62.15	66.34	65.25	65.59	65.73	66.47	65.09
TiO ₂	0.87	0.65	0.70	0.74	—	0.70	0.60	0.64	0.66	0.63	0.12	0.60
Al ₂ O ₃	17.50	17.14	16.71	17.12	14.56	17.53	15.74	15.91	15.87	15.84	16.90	16.83
Fe ₂ O ₃	—	—	—	—	—	1.36	—	—	—	—	—	0.40
FeO	5.29	5.36	5.97	5.54	5.37	5.02	5.20	5.61	5.61	5.47	5.00	5.32
MnO	—	—	—	—	—	0.07	0.18	0.15	0.15	0.16	0.05	0.07
MgO	1.74	1.87	2.16	1.92	2.06	2.50	2.28	2.21	2.27	2.26	2.29	2.47
CaO	0.72	0.58	0.74	0.68	1.37	0.80	0.92	0.93	0.97	0.94	0.85	0.97
Na ₂ O	2.11	2.15	1.95	2.07	1.82	1.94	1.84	1.78	1.84	1.82	1.55	1.72
K ₂ O	3.45	3.43	3.36	3.41	2.82	3.37	3.63	3.60	3.60	3.62	3.81	2.94
P ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	0.12	0.16	0.19	0.16	—	—
SO ₃	—	—	—	—	—	—	0.84	1.39	1.17	1.13	—	—
H ₂ O ⁺	—	—	—	—	—	4.39	—	—	—	—	—	3.83
H ₂ O ⁻	—	—	—	—	—	0.26	—	—	—	—	—	0.28
Total	92.72	94.35	95.08	94.04	89.71	100.63	97.69	97.63	97.92	97.76	97.52	100.52

1,2,3 : fixed area scanning analysis method

 $\overline{1-3}$: average of nos. 1, 2, and 3

4 : step scanning analysis method

5 : wet chemical analysis (H. Matsueda)

について、step-scanning 装置を用いて測定を行った。

測定方法は、測定すべき成分、たとえば SiK_α、TiK_α、AlK_α……ごとに 20×20=400 点のそれぞれの測定点の X 線強度を 10 秒間測定し、その強度を合計し、試料の SiK_α、TiK_α、AlK_α……の X 線強度とする。

つぎに、標準試料 SiO₂、TiO₂、Al₂O₃……について、試料の測定の場合と全く同一条件で、20×20=400 点の X 線強度を測定し、その強度を合計し標準試料の X 線強度とする。なお、試料および標準試料の X 線強度は、それぞれ数え落とし、バックグラウンドの補正を行い、相対強度とした。

補正計算は、Bence and Albee (1968)³⁾ を用いて計算した。α-値は Nakamura の α-factor を用いた⁴⁾。その結果を第2表 No. 4 に示す。ただし、P₂O₅、SO₃ については測定を行っていない。

(b) 定面積走査分析法

試料および標準試料の研磨面上において、それぞれ 100 μ×120 μ の一定面積を選び、その全域をビーム径 2~3 μφ の電子線で走査し、X 線強度を測定した。測定方法はそれぞれの成分、たとえば SiK_α、TiK_α、AlK_α……ごとに、試料と標準試料とを

交互に測定した。走査速度は 10mm/秒、測定時間 40 秒、測定回数は 5 回である。試料の測定箇所を任意に 3 箇所選び、測定方法、測定条件を全く同様に測定し、それぞれについて数え落とし、バックグラウンドの補正を行い、相対強度を算出した。補正計算は通常の Bence and Albee 法を用いた。その結果を第 2 表, No. 1, 2, 3 に示す。No. $\overline{1\sim3}$ は, No. 1~No. 3 の平均値である。表から分る様に No. 1, 2, 3 の結果はそれぞれよい一致を示す。

5 結果と考察

EPMA による分析結果を検討するために、同一試料の一部を用いて化学分析を行った。化学分析は普通の珪酸塩分析で用いる湿式分析法である。ただし、 P_2O_5 、 SO_3 の定量は行っていない。その結果を第 2 表 No. 5 に示す。

EPMA による分析結果と化学分析結果を比較すると、那智黒泥岩の場合は、a のステップスキャン法、および b の定面積走査分析法のいずれも、化学分析結果とはばよい一致を示している。ただ、a 法は SiO_2 、 Al_2O_3 がやや高目で、 TiO_2 が低目に、一方、b 法は Al_2O_3 が低目で、 Na_2O が高目にでようである。なお b 法の No. 1, 2, 3 の結果は、分析箇所が任意に選ばれたにも拘らず、それぞれの値がよい一致を示している。この事は、前述したように試料の構成鉱物が非常に細粒のため、 $100\mu \times 120\mu$ の面積程度で均質であるといえるのかも知れない。

登米スレートの場合は、a のステップスキャン法は、 Al_2O_3 、 Na_2O 、 K_2O が低目に、 CaO がやや高目となり、那智黒泥岩のように良い一致を示さない。しかし、b の定面積走査分析法では、3 個の平均値では MgO がやや低いが、化学分析値と非常によい一致を示している。ただ、No. 1, 2, 3 のそれぞれの値は、那智黒泥岩のように一致していない。この事は、第 1 図 a, b でみられるように、鉱物粒の大きさが那智黒泥岩に較べてやや粗粒で、かつ不均質な部分が多いからであろう。したがって登米スレートの場合は、a 法よりは b 法を用いた方がよい結果を示すことが分る。

6 おわりに

以上、泥質堆積岩の EPMA による全岩石の定量分析法について、試料の作製法、定量分析法および補正計算法を説明し、化学分析結果との検討を行った。これらの結果を要約すると、

- 1) 試料の作製には研磨薄片が有効であるが、泥質堆積岩のように柔い岩石では作製が困難であるので、研磨片を作製し分析試料とした方がよい。
- 2) 分析法には、ステップスキャン法と定面積走査分析法の 2 つの方法を試みた。その結果、那智黒泥岩のような細粒均質な岩石では、いずれの方法も有効である。登

米スレートのようなやゝ粗粒で、スレート劈開の著しい岩石では、ステップスキャン法よりは定面積走査分析法が有効である。

3) ステップスキャン法は、分析装置に step-scanning 装置があれば容易に分析できるが、測定時間と計算に手間がかかる。また、定面積走査分析法に較べ、精度はやゝ劣るようである。

4) 定面積走査分析法は、測定方法、補正計算法もはるかに容易であり、分析結果も化学分析結果と較べて、ほぼよい一致を示す。EPMA による全岩の定量分析法としては有効な 1 つの方法であろう。

5) 上記の方法は、分析試料が細粒で均質な岩石には有効であるが、深成岩、半深成岩のような岩石については、検討する必要がある。

6) 本法は、泥質岩のほか、緑色岩類、火山岩の石基の部分の化学組成などの検討には有効かも知れない。

文 献

- 1) Siever, R and Kastner, M. (1972): Jour Sediment., **42**, 2, 350
- 2) 広渡文利・片山信夫 (1973): 九大研報, **11** (2), 311
- 3) Bence, A.E. and Albee, A. L. (1968): Jour. Geol., **76**, 382
- 4) EPMA グループ (1974): 鉱物誌, **11**, 1, 3