元素、酸化物、ある鉱物種用の補正係数
(α -factor) 相互の換算方法

Mutual transformation among α -factors for
elements, oxides and some minerals

湯 佐 泰 久 (Yasuhisa Yusa)*

都 築 芳 郎 (Yoshiro Tsuzuki)*

1. は じ め に

酸化物、珪酸塩等の EPMA 分析に Bence and Albee¹⁾の酸化物用の補正係数を用いると、良好な結果が得られ、多くの研究機関で広く用いられている。しかしこの補正係数は酸化物を一つの単位としているので、酸化物、珪酸塩、炭酸塩などに用いることは出来ても、硫化物や塩化物に直接用いることは出来ない。ところが Bence and Albee の方法は Ziebold and Ogilvie²⁾の元素用の補正係数を用いる方法と本質的に同じである。またある酸化物の2成分系はそれを構成する元素の3成分系とみなすことが出来る。例えば $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系は Si-Al-O 系の一部分である。従って元素用の補正係数と酸化物用の補正係数は相互に換算できるはずであり、一方が既知であれば他方も求められるはずである。さらにある種の鉱物は組成的に固溶体とみなすことができ、その組成は端成分の割合で表わされる。この場合その鉱物種用の補正係数を、元素用の補正係数や酸化物用の補正係数から前もって求めておけば、それを用いてその鉱物の分析や補正を簡略化することも出来る。この換算方法によれば、単体金属、酸化物、硫化物、硫酸塩などさまざまな試料を標準物質として使うことができる。

2. 換算方法および考察

例として Fe-O 2成分系について考えてみよう、 FeO , Fe_2O_3 といった組成はこの2成分系に含まれる(第1図)。今 Fe 金属, FeO , Fe_2O_3 の Fe の X 線強度をそれぞれ, $k_{\text{Fe}}^{\text{Fe}}$, $k_{\text{FeO}}^{\text{Fe}}$, $k_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\text{Fe}}$, FeO 中の Fe と O の濃度を $C_{\text{FeO}}^{\text{Fe}}$, $C_{\text{FeO}}^{\text{O}}$, Fe_2O_3 中の Fe と O の濃度を同様に $C_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\text{Fe}}$, $C_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\text{O}}$, Fe_2O_3 中の FeO の濃度と FeO 以外の

* 名古屋大学理学部地球科学教室

第1図 FeO-O 系の α_O^{FeO} と Fe-O 系の α_O^{Fe} との関係

O の濃度を $C_{Fe_2O_3}^{FeO}$, $C_{Fe_2O_3}^{O'}$ とする。又 Fe-O 系の O の $FeK\alpha$ に対する α -factor を α_O^{Fe} , FeO-O 系での O の $FeK\alpha$ に対する α -factor を α_O^{FeO} とする (Bence and Albee¹⁾ の α_O^{Fe} はこの表現法では α_O^{FeO} になる。以下この表現法を用いる。) と、これらの間には次のような関係式が成立つ。まず Fe-O 系で FeO を working standard とみなし、ある未知試料の Fe X 線強度を K_{un}^{Fe} とすると

$$\frac{k_{un}^{Fe}}{k_{Fe}^{Fe}} = \frac{k_{un}^{Fe}}{k_{FeO}^{Fe}} \frac{C_{FeO}^{Fe}}{C_{FeO}^{Fe} + C_{FeO}^{O'} \alpha_O^{Fe}}$$

となり、両辺から k_{un}^{Fe} を消去すると

$$k_{Fe}^{Fe} = k_{FeO}^{Fe} \left(1 + \frac{C_{FeO}^{O'} \alpha_O^{Fe}}{C_{FeO}^{Fe}} \right) \quad (1)$$

次に Fe-O 系で Fe_2O_3 を working standard とみなすと、同様に

$$k_{Fe}^{Fe} = k_{Fe_2O_3}^{Fe} \left(1 + \frac{C_{Fe_2O_3}^{O'} \alpha_O^{Fe}}{C_{Fe_2O_3}^{Fe}} \right) \quad (2)$$

さらに FeO-O 系で Fe_2O_3 を working standard とみなすと

$$k_{FeO}^{Fe} = k_{Fe_2O_3}^{Fe} \left(1 + \frac{C_{Fe_2O_3}^{O'} \alpha_O^{FeO}}{C_{Fe_2O_3}^{FeO}} \right) \quad (3)$$

となる。

Fe の原子量を A, O の原子量を B とすると,

$$C_{\text{FeO}}^{\text{Fe}} = \frac{A}{A+B}, \quad C_{\text{FeO}}^{\text{O}} = \frac{B}{A+B}, \quad C_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\text{Fe}} = \frac{A}{A+1.5B}, \quad C_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\text{FeO}} = \frac{A+B}{A+1.5B},$$

$C_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\text{O}} = \frac{0.5B}{A+1.5B}$ となり, これらを (1), (2), (3) に代入するとそれぞれ次のようになる。

$$k_{\text{Fe}}^{\text{Fe}} = k_{\text{FeO}}^{\text{Fe}} \left(1 + \frac{B}{A} \alpha_{\text{O}}^{\text{Fe}} \right) \quad (1')$$

$$k_{\text{Fe}}^{\text{Fe}} = k_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\text{Fe}} \left(1 + 1.5 \frac{B}{A} \alpha_{\text{O}}^{\text{Fe}} \right) \quad (2')$$

$$k_{\text{FeO}}^{\text{Fe}} = k_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\text{Fe}} \left(1 + \frac{0.5B}{A+B} \alpha_{\text{O}}^{\text{FeO}} \right) \quad (3')$$

(1') と (2') より $k_{\text{Fe}}^{\text{Fe}}$ を消去すると

$$k_{\text{FeO}}^{\text{Fe}} = k_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\text{Fe}} \left(1 + \frac{0.5B}{A+B} \frac{\alpha_{\text{O}}^{\text{FeO}}}{\alpha_{\text{O}}^{\text{Fe}}} \right)$$

となり, これを (3') に代入し整理すると

$$\alpha_{\text{O}}^{\text{FeO}} = \frac{A+B}{A+B\alpha_{\text{O}}^{\text{Fe}}} \alpha_{\text{O}}^{\text{Fe}} \quad \text{または,} \quad \alpha_{\text{O}}^{\text{Fe}} = \frac{A\alpha_{\text{O}}^{\text{FeO}}}{A-B(\alpha_{\text{O}}^{\text{FeO}}-1)}$$

となる。これらの式を用いると $\alpha_{\text{O}}^{\text{Fe}}$ と $\alpha_{\text{O}}^{\text{FeO}}$ との相互の換算が可能である。

また次のようにも説明できる。Fe-O 系で FeO の補正係数を $\beta_{\text{FeO}}^{\text{Fe}}$ とすると,

$$\beta_{\text{FeO}}^{\text{Fe}} = C_{\text{FeO}}^{\text{Fe}} + C_{\text{FeO}}^{\text{O}} \alpha_{\text{O}}^{\text{Fe}} = \frac{A+B\alpha_{\text{O}}^{\text{Fe}}}{A+B}$$

第1図で, FeO-O 系の $\alpha_{\text{O}}^{\text{FeO}}$ は Fe-O 系の $\beta_{\text{FeO}}^{\text{Fe}}$ を1とした時の値であるから,

$$\alpha_{\text{O}}^{\text{FeO}} = \frac{\alpha_{\text{O}}^{\text{Fe}}}{\beta_{\text{FeO}}^{\text{Fe}}} = \frac{\alpha_{\text{O}}^{\text{Fe}}}{\frac{A+B\alpha_{\text{O}}^{\text{Fe}}}{A+B}} = \frac{A+B}{A+B\alpha_{\text{O}}^{\text{Fe}}} \alpha_{\text{O}}^{\text{Fe}}$$

Si-SiO₂-O 系の場合も同様であって、 $\alpha_0^{\text{SiO}_2} = \frac{A + 2B}{A + 2B\alpha_0^{\text{Si}}}$ (ただしこの場合 A, B はそれぞれ Si と O の原子量) となる。

一般に A-AnBm-B 系において、A-B 系で B の A の X 線に対する α -factor を α_B^A , AnBm-B 系で B の A の X 線に対する α -factor を α_B^{AnBm} とすると

$$\alpha_B^{\text{AnBm}} = \frac{nA + mB}{nA + mB\alpha_B^A} \alpha_B^A \quad (A, B \text{ はそれぞれ } A, B \text{ の原子量}) \text{ または}$$

$$\alpha_B^A = \frac{nA\alpha_B^{\text{AnBm}}}{nA - mB(\alpha_B^{\text{AnBm}} - 1)} \quad (4)$$

となる。

第2図 A: Si-Al-O 系における $\alpha_{\text{Al}}^{\text{Si}}$ と $\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{SiO}_2}$ の関係,

B: MgO-FeO-SiO₂ 系における $\alpha_{\text{FeO}}^{\text{MgO}}$ と $\alpha_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}^{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}$ の関係

さらに3成分系について酸化物用の補正係数と元素用のそれとの換算について Si-Al-O 系を例として簡単に説明する。第2図 (Bence and Albee¹⁾の第4図に基ずく) において、第1図における $\alpha_0^{\text{FeO}} = \alpha_0^{\text{Fe}}/\beta_{\text{Fe}}^{\text{FeO}}$ と同様に、

$$\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{SiO}_2} = \frac{\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{Si}}}{\alpha_{\text{SiO}_2}^{\text{Si}}} = \frac{C_{\text{Al}}^{\text{Al}} \alpha_{\text{Al}}^{\text{Si}} + C_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{O}} \alpha_{\text{O}}^{\text{Si}}}{C_{\text{SiO}_2}^{\text{Si}} \alpha_{\text{Si}}^{\text{Si}} + C_{\text{SiO}_2}^{\text{O}} \alpha_{\text{O}}^{\text{Si}}} \quad (5)$$

の関係が成立つ。 $\alpha_{\text{Si}}^{\text{Si}}$ は 1.00 であり、 $\alpha_{\text{O}}^{\text{SiO}_2}$ は $\alpha_0^{\text{SiO}_2}$ を使って (4) から求められるの

で，これらの値を (5) に代入すれば α_{Al}^{Si} が求められる。たとえば $\alpha_{Al_2O_3}^{SiO_2}=1.43$ ， $\alpha_O^{SiO_2}=1.20$ の場合*，まず (4) より $\alpha_O^{Si}=1.55$ を求め，(5) に代入すると，

$$1.43 = \frac{0.5192 \alpha_{Al}^{Si} + 0.4708 \times 1.55}{0.4674 \times 1.00 + 0.5326 \times 1.55}$$

となり $\alpha_{Al}^{Si} = 2.12$ となる。Al，さらにその他の 3 成分系の場合も同様に計算すればよい。

単体金属を標準試料とし，酸化物，珪酸塩を分析し，酸化物用の補正係数を使って補正することも出来る。この場合の換算について， MgO の代りに Mg を標準試料として用いる場合を例として説明する。

Mg 単体金属と MgO を標準とした場合の未知試料の Mg の X 線相対強度をそれぞれ K_{Mg}^{Mg} ， K_{MgO}^{Mg} とすると，両者の間には次の関係が成立つ。

$$K_{Mg}^{Mg} = K_{MgO}^{Mg} \frac{C_{MgO}^{Mg}}{\beta_{MgO}^{Mg}} = K_{MgO}^{Mg} \frac{C_{MgO}^{Mg}}{C_{MgO}^{Mg} + C_{MgO}^O \alpha_O^{Mg}}$$

ここで C_{MgO}^{Mg} ， C_{MgO}^O は MgO 中の Mg と O の濃度， β_{MgO}^{Mg} ， α_O^{Mg} は元素間 (Mg - O 系) の補正係数である。よって

$$K_{MgO}^{Mg} = K_{Mg}^{Mg} \left(1 + \frac{C_{MgO}^O}{C_{MgO}^{Mg}} \alpha_O^{Mg} \right)$$

それで α_O^{Mg} をあらかじめ求めておけば，酸化物を標準物質とした X 線相対強度が求まるので，あとは普通の酸化物用の補正係数を用いて計算することができる。 Mg と Al の合金のような標準試料を使う場合には，一度元素用の補正係数で K_{Mg}^{Mg} を求めてから上記の式に入れば良い。

以上は元素用の補正係数と酸化物用の補正係数との間の換算についてであるが，まったく同様な関係は酸化物用の補正係数とある鉱物種用の補正係数との間にも成立つ。たとえばかんらん石は Mg_2SiO_4 等の端成分の割合で表わされる。今 MgO - FeO - SiO_2 の 3 成分系を考えると (第 2 図) Mg_2SiO_4 は MgO - SiO_2 線上に， Fe_2SiO_4 は

* ここでは励起電圧 15 KV，取り出し角 40° の場合について主に中村の酸化物用の値⁵⁾を，その他は Albee の値⁵⁾を用いる。また $\alpha_{H_2O} = \alpha_O$ とみなすことにする。

FeO-SiO₂ 線上にそれぞれ位置するので、酸化物用の補正係数から、かんらん石用補正係数を算出できる。たとえば Fe₂SiO₄ の Mg の X 線に対する補正係数を求めるには次のように計算する。 $\alpha_{\text{MgO}}^{\text{MgO}}=1.00$, $\alpha_{\text{SiO}_2}^{\text{MgO}}=1.14$, $\alpha_{\text{FeO}}^{\text{MgO}}=1.84$ とすると⁵⁾, $\beta_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{MgO}}$

$$= C_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{MgO}} \times \alpha_{\text{MgO}}^{\text{MgO}} + C_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{SiO}_2} \times \alpha_{\text{SiO}_2}^{\text{MgO}} = 0.5730 \times 1.00 + 0.4270 \times 1.14 = 1.0598 \text{ となる。}$$

$$\text{同様に } \beta_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}^{\text{MgO}} = C_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}^{\text{SiO}_2} \times \alpha_{\text{SiO}_2}^{\text{MgO}} + C_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}^{\text{FeO}} \times \alpha_{\text{FeO}}^{\text{MgO}} = 0.2949 \times 1.14 + 0.7051 \times$$

1.84=1.6336 となるのでその比 $1.6336/1.0598=1.541$ が $\alpha_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}^{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}$ となる。その他の

端成分についてもまったく同様に計算できる。これらを第1表に示す。この場合 Mg の X 線相対強度は Mg や MgO の近似的濃度ではなく Mg₂SiO₄ のそれを表わしている。長石用の補正係数を第2表に示す。これらの補正係数中に SiO₂ や Al₂O₃ の影響は組み込まれており、Si や Al は測定しなくてよい。炭酸塩鉱物用の補正係数を第

第1表 かんらん石用補正係数

	Mg ₂ SiO ₄	Ca ₂ SiO ₄	Mn ₂ SiO ₄	Fe ₂ SiO ₄	Ni ₂ SiO ₄	C.F.
Mg	1.000	1.162	1.465	1.541	1.879	1.850
Ca	1.089	1.000	0.901	0.937	0.962	1.637
Mn	1.147	1.120	1.000	0.991	0.902	1.529
Fe	1.109	1.108	0.996	1.000	0.863	1.489
Ni	1.129	1.086	1.030	1.035	1.000	1.483

第2表 長石用補正係数

	Ab	Or	An	Sr-feld.	Ba-feld.	C.F.
Na	1.000	1.064	1.098	1.045	1.297	10.842
K	1.025	1.000	0.981	1.002	0.907	6.968
Ca	1.038	1.057	1.000	0.986	0.897	5.586
Sr	1.043	1.006	1.081	1.000	1.108	4.089
Ba	1.146	1.152	1.153	1.073	1.000	3.079

第3表 炭酸塩鉱物用補正係数

	MgCO ₃	CaCO ₃	MnCO ₃	FeCO ₃	SrCO ₃	BaCO ₃	C.F.
Mg	1.000	1.111	1.350	1.404	0.963	1.527	2.452
Ca	1.075	1.000	0.916	0.944	0.984	0.819	1.918
Mn	1.126	1.100	1.000	0.988	0.942	0.924	1.794
Fe	1.104	1.096	1.001	1.000	0.932	0.912	1.778
Sr	1.338	1.173	1.634	1.264	1.000	1.299	1.540
Ba	1.314	1.342	1.164	1.174	1.135	1.000	1.404

3 表に示す。もちろんかんらん石等の適当な標準試料が無い場合は酸化物の標準試料を，極端には単体金属を使用することができる。酸化物を標準試料とした時，鉱物種を標準試料とした X 線相対強度に換算するために乗ずる係数が第 1, 2, 3 表の C.F. (conversion factor) である。これは前出の単体金属を標準試料として分析し，酸化物用の補正係数を使うやり方と同じである。

この鉱物種用の補正係数を用いる方法は，試料が理想的な固溶体であると仮定しており，湯佐³⁾の方法とは補正上どの段階で他の成分の影響を組み込むかという点が異なる。ただこの方法は 4 種類以上の端成分からなる試料にも適用できる。そして分析結果は重量割合で表わされることになる。

通常，珪酸塩や酸化物の分析において各自の研究室で常に適切な酸化物の標準試料が入手出来るとは限らない。特に微量元素の場合はむづかしい。このような時単体金属を用いることができる。また硫酸塩の分析に適切な標準となる硫酸塩がない場合，硫化物を標準としてこの換算方法を使えばよい。標準試料はなるべく未知試料の組成に近いものが補正量が少なくてよいので，試料によっては Na や K の標準試料に NaCl や KCl を，F の試料として CaF₂ を用いることが都合のよい場合もあるので，この換算法が役立つ。これらの場合は Sweatman and Long⁴⁾法で補正してもよいが，この方法は簡略であり，実験により求めた補正係数を使うことが出来る。

Bence and Albee¹⁾の値(およびそれに基づく中村⁵⁾の値)には水の α -factor はあるが酸素の値はない。例外は $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{FeO}} = 1.25$ と $\alpha_{\text{O}}^{\text{FeO}} = 1.17$ (いずれも 15 kV, 52.5° の値)であって，彼らは有意の差を見出しており，前者を含水鉱物に，後者を磁鉄鉱，アンドラダイト等に用いている。この事は Fe のみならず Mg や Al などの成分についてもあてはまる。過剰酸素を有する磁鉄鉱やある種のスピネルのような鉱物では，正確な補正をするには酸素の諸元素の X 線に対する正確な補正係数を求めなければならない。ところが Fe や Mn については FeO, Fe₂O₃ や MnO, Mn₃O₄ といった試料が入手できて，Al₂O₃, MgO₂ といったような試料はなく，酸素の Al や Mg の X 線に対する酸化物用の α -factor の決定は事実上不可能であった。しかしここで述べた換算方法を利用し，Mg-MgO, Al-Al₂O₃, Si-SiO₂ といった比較的容易に入手出来る純粋な金属と酸化物の組合せを用い，両者の X 線相対強度から， $\alpha_{\text{O}}^{\text{Mg}}$ や $\alpha_{\text{O}}^{\text{MgO}}$ など酸素の各元素の X 線に対する元素用と酸化物用の正確な α -factor を求めることが出来る。

3. ま と め

- (1) 元素用の補正係数，酸化物用の補正係数およびある鉱物種用の補正係数につ

いて相互の換算方法について説明した。

(2) この換算方法は標準試料の選択範囲を広くし、金属、硫化物、酸化物、珪酸塩などさまざまな試料を標準として使うことができる。

(3) ある鉱物についてあらかじめ酸化物用の補正係数からその鉱物種用の補正係数を求めておくと、測定すべき X 線の数が少なくなり、分析が迅速になる。

(4) 単体金属と酸化物（たとえば $Al-Al_2O_3$ ）の両者の X 線相対強度を求め、この換算法を用いると、酸素の各元素の X 線に対する元素用、酸化物用の補正係数が求められる。

文 献

- 1) Bence, A.E. and Albee, A.L. (1968) J. Geol., **76**, 382.
- 2) Ziebold, T.O. and Ogilvie, R.E. (1964) Anal. Chem., **36**, 322.
- 3) 湯佐泰久 (1975) 岩鉱誌, **70**, 141.
- 4) Sweatman, T.R. and Long, J.V.P. (1969) J. Petrol., **10**, 332.
- 5) EPMA グループ (1974) 鉱物学雑誌, **11**, 30, 第36表.