

螢光X線分析法による岩石中の珪酸塩定量用のガラス円板試料調製法*

服部 仁**

**Preparation of Glass Disc Sample of Rock for Light Element
Analysis by X-ray Spectrometry**

By

Hitoshi HATTORI

Abstract

Various sample preparation has been reviewed and summarized in Fig. 1. Through careful examination of various recipes proposed by WELDAY et al. (1964), ROSE et al. (1963), KODAMA et al. (1967), and NORRISH and HUTTON (1964), the present author found one of the easiest ways, by which no steps of quenching, crushing fused glass beads and pressing or reheating in a graphite mould are necessary.

Preparation of a glass disc is made by a method as shown in F5 in Fig. 1, and as follows:

1. Weigh 0.300 g rock powder and 3.000 g anhydrous $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ as flux.
2. Mixing rock powder with flux is sufficient in an appropriate glass bottle, if the bottle is shaken several times by hand.
3. Transfer the mixture into a newly designed vessel (Au 5%, Pt 95%, see Fig. 3, 3-P) serving both as a crucible and as a mould.
4. Fuse in an electric furnace or on a Meker burner about 10 minutes.
5. Bubbles, inevitably appear along with effervescence on fusion, are discharged on further heating, if the vessel is inclined and rotated on a Meker burner for a few minutes.
6. Place the vessel on a porcelain triangle, keeping a glass surface flat, and cool naturally in a room condition.
7. In 5 minutes the vessel and hardened glass are cooled to room temperature. Set the vessel upside down, then a glass disc is detached in a good order.

Personal deviation by this recipe has been examined by 6 persons, one (Person A) is very skillful with plenty of experiments, and the others (Persons B~F) had no experience in making glass discs before this trial. Each person made 10 glass discs on two standard samples (5 each of JG-1 and JB-1). The results are shown in Table 2 and Fig. 7. Gradual decrease in X-ray intensity of any element is in good agreement with increased numbers of sample preparation consecutively using one vessel, from Person A to B, and B to C. . . . The decrease is caused by a slightly concaved surface of a glass disc, that is, the mirror-flat bottom of the vessel is not maintained on frequent fusion. A plunger (Fig. 3-P) to fit the prototype of the vessel, is used within every 40 sample preparation, for keeping the bottom mirror-flat, which has been thickened from 0.6 mm to 1.0 mm and brought an improvement.

The sample preparation described here does not require manipulative skill without

* 本論の一部は、昭和45年10月14日、X線工業分析討論会(名古屋)にて発表し、講演要旨として服部 (1970) に公表され、また、その概要は“X線工業分析”第7集にも掲載の予定。

** 地質部

introducing the risk of contamination, and is not time consuming.

1. はじめに

蛍光X線分析機器の性能が向上し、その上操作に大した熟練を要しないこともあいまって、用途は急激に広まっている。珪酸塩分析に重点をおく窯業関係でも、蛍光X線分析装置を品質管理に利用している企業は少なくないようである。

しかし、化学分析用試料を分析装置に装填しX線強度を計測する前の段階、すなわち試料調製法についてみると、きわめて大きな、かつたくさんの問題が横たわっているのが現状であろう。これまで公表されたどの調製法も決定版とはみられず、論文ごとに異なった方法を考案している。

究局的には、試料調製法の簡便さや分析試料数の処理能力と、要求される分析精度 (Accuracy) との間をどのように妥協させるか、という点に問題は絞られるようである。

本論では、いくつかの文献に記述された試料調製法を追試した結果について簡単にふれ、あらたに試作したルツボ兼鋳型容器の紹介をかねて、溶融法によるもっとも簡便な調製法をくわしく述べ、さらに、この方法による測定データを検討したい。

謝辞 本研究を進めるにあたり、特殊技術課青木市太郎・和田義一郎の両氏は実験諸器具を迅速に試作してください。化学課大森江い・大森貞子の両氏は化学処理の諸問題について助言された。日本フィリップス製品販売株式会社池田潤一・高庄五海の両氏は機器分析上の技術的問題について有益な助言を与えられた。鉱床部藤井紀之氏はフラックスの熱分析を、企画官付正井義郎氏は写真撮影をしてくださった。また地質部小野晃司・片田正人・曾屋竜典・山田直利の方々は、ガラス円板調製上の個人偏差テストに協力された。これらの方々に厚くお礼申しあげる。

2. 各種の試料調製法

2.1 試料調製法の概要

岩石などの試料をそのまま、ただ表面を平滑に研磨する程度で目的元素の定量が可能ならば、試料の前処理はきわめて簡単といえよう。測定対象が一様に均質で、緻密な試料ばかりならば、あるいは研磨だけで十分良いデータを得ることができるかも知れない。

しかしマクロにみても普通の岩石は、かなり細粒の場合でも不均質であり、その上化学組成からみて同一であ

っても、なかには岩石のタイプがちがえば鉱物組み合わせが異なり、いわゆる鉱物効果によって蛍光X線強度は変動することになる。このような影響を取り除いたり、あるいは低減させるために、種々の試料調製が行なわれている。

粉末法は、それらの調製法のうちでも、もっとも簡単な手法の1つである。岩石試料を300メッシュ程度に微粉砕して岩石粉末を作り、これに適当なバインダーを加え均質混合し、次に型枠あるいは補強用アルミニウム・リングにつめて、加圧成形する。これが岩石粉末加圧成型法 (Pressed Rock Powder) であり、できあがった調製試料をペレット (Pellet) あるいはブリケット (Briquette) と呼んでいる。

粉末加圧成型法によって岩石内の珪酸塩を定量する試みは数多く報告されているが (たとえば、VOLBORTH, 1964; LACHANCE, 1965), 必ずしも満足できるデータを提供しているわけではない。筆者も Rb および Sr を定量するために作成したペレットについて、珪酸塩の定量を試みたが良い結果を得ることはできなかった。この実験結果については本論の後の方で簡単にふれるつもりである。

最近 LEAKE ほか (1969/1970) はバインダーに phenol formaldehyde (British Bakelite Co., resin R. 0214) を用いてペレットを作成した。元素によっては、岩石の種類別に2~3層に分けて検量線を作り、さらに電子計算機を併用して共存補正を加えた。その結果38種の元素について高精度の定量値を求めることに成功している。

粉末試料の加圧成型法に較べて、溶融法ではマトリックス効果が均一化するため、検量線は一本の直線関係にまとまりやすい。

第1図は、各種の試料調製法を簡単に総括・並置し、比較したものである。

2.2 溶融法によるいくつかの試料調製例

A. ROSE ほか (1963) の方法——第1図F2

岩石粉末試料0.125 g に等量の La_2O_3 と $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 1.000 g とを、ボロンカーバイド製乳鉢中で1分間混合させたのち、石墨ルツボ内に移し約1,100°Cで10分間加熱溶融する。急冷して生じたガラスビーズにホウ酸を加えて1.300 g とする。粉砕には Spex 社製の Mixer Mill とルーサイトの粉砕容器を用いる。この容器の両端には、タングステンカーバイド板が備えられており、直径1/4インチのタングステンカーバイド製ボール1コを入れる。300メッシュ以下に微粉砕したものを、50,000 psi に加圧し、

VARIOUS SAMPLE PREPARATION

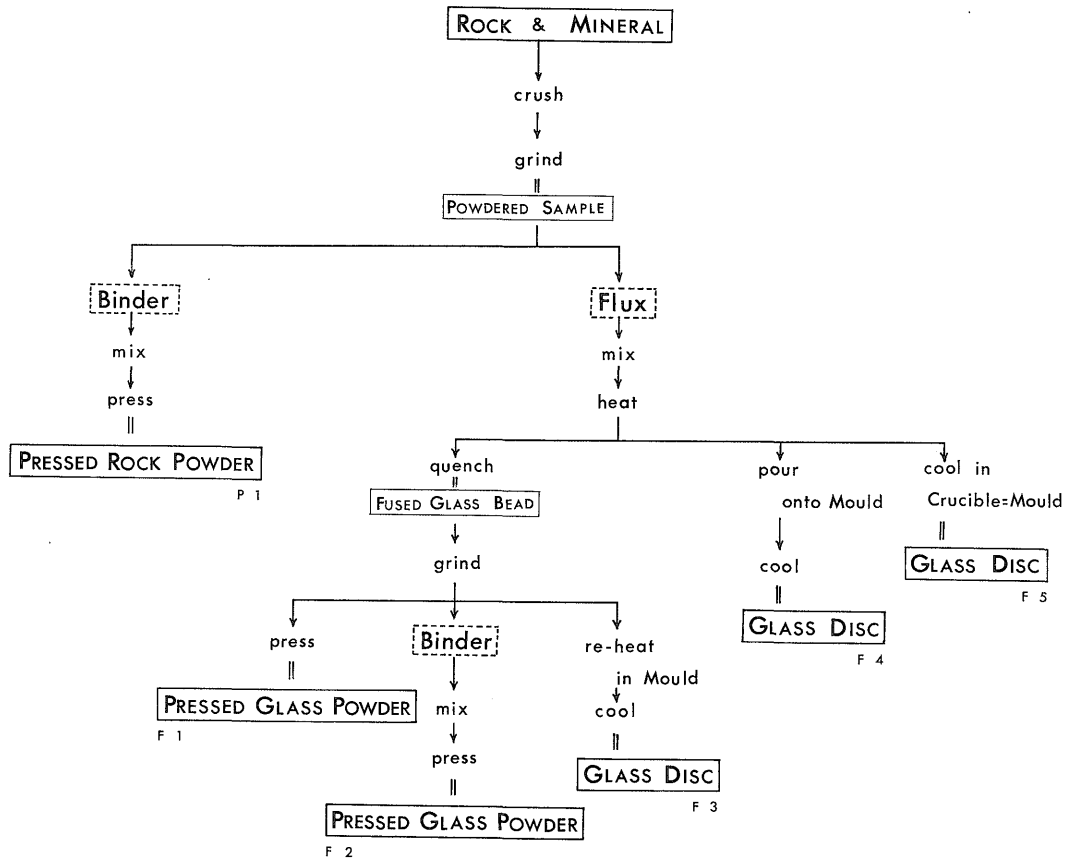


Fig. 1 Tree showing various recipes for silicate analysis of rock and mineral.

References: P1—LEAKE et al. (1969, 1970)

F1—WELDAY et al. (1964)

F2—ROSE et al. (1963)

F3—KODAMA et al. (1967)

F4—NORRISH & HUTTON (1964)

F5—Present study

測定用試料とする。

この調製法によると、岩石試料は約10倍に希釈されたことになる注1)。

B. KODAMA ほか (1967) の方法—第1図 F 3

岩石粉末あるいは灼熱処理した粉末 0.5 g に、無水 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 4.0 g と Li_2CO_3 1.0 g とを加えて 50 ml の容量の白金ルツボに移し、Meker バーナー上で10分間加熱溶解する。急冷は水中で行ない、生じたガラスビーズを粉末にしたのち、石墨製鑄型に入れ、1,000°C の電気炉内に 1

時間放置。とり出した鑄型の上に熱した石墨のフタをのせたまま徐冷する。測定面側のみ平滑に研磨する。この場合、岩石試料は11倍に希釈されている。

C. NORRISH・HUTTON (1964) の方法—第1図

F 4

はじめに、フラックスとしてホウ酸塩混合物をあらかじめ調製しておく。この混合物は無水 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 38.0 g に、すでに加熱して吸着水を追い出してある Li_2CO_3 29.6 g と La_2O_3 13.2 g とを加えて混合し、1,000°C で20分加熱処理して作る。混合物のフラックスは吸湿を避けるため、微粉末にしないで粗砕にとどめておく。

注1) 希釈率 (Dilution factor) = $\frac{\text{ガラスの重量}}{\text{岩石粉末試料の重量}}$

岩石粉末0.28 gに、フラックス 1.5 gを加え、さらに酸化促進剤として0.02 gの硝酸ナトリウムを添加する。以上の混合物を Palau 製ルツボ、あるいは金の薄膜を内張りした白金ルツボの中に入れて、980°C くらいで数分間熔融させる。白金線で攪拌しながら、熔融物を 230°C に保温してある石墨製鑄型へ注ぎ込んでから、熔融ガラスの上部を棒で押して平坦にしたのち、生じたガラス円板を2枚の石綿マットに挟んで徐冷する。

3. 上記の各調製法における若干の難問

A. ROSE ほか (1963) の場合

石墨ルツボ内で熔融した試料はそのままルツボ中で放冷すると、できるガラスビーズは丸い塊りになってしまう。放冷しないでルツボを鋼鉄板あるいは他の金属の上のせ、さらにその金属のまわりを水冷したり、あるいは直接金属板の上に注ぐなどの急冷効果を与えると、ガラスビーズは細かいひび割れを起こす。ROSE ほかの方法では、このガラスビーズを微粉碎するわけであるから、冷却後のガラスビーズは可能な限りもろく、こわれやすいことが望ましい。実際に打撃を与えてガラスビーズの粗砕を試みると分かることであるが、ガラスビーズのもろさやねばりは、冷却条件によってかなり異なる。一般に放冷条件で徐冷したものに較べて、急冷させたガラスビーズはもろく微粉碎が容易である。

ガラスビーズの粉碎過程において、少量のガラスビーズからの飛散損失やコンタミネーションをさけるためには、かなり細心の注意を払わねばならない。もともと岩石粉末試料とフラックスの量比は一定に決めておくわけで、両者の混合物も一定量であるから、熔融してできあがるガラスビーズも大きな灼熱減量がなければ大体同じくらいの重量になるはずである。しかしたかだか3~4 g くらいのガラスビーズでも、粉碎過程における損失を少なくあるいは粉碎容器からの不純物の混入を避けることは容易でない。

たとえば粗砕の段階で、タングステンカーバイド製の乳鉢を用いると、その乳鉢が適当な重さをもってのて優れた打撃棒になり、粉碎作業は力を要せずきわめて軽い、その時飛散する損失量はきわめて大きいのである。粉碎のため、このようにタングステンカーバイド製やめのうの乳鉢を用いるとき、第2図のような透明のアクリル板を加工した蓋を利用すれば、完全に近い状態で締め切ることになり、損失量は非常に少ない。

微粉碎には Tema の Disc Mill が良いといわれるが、このような少量試料の場合コンタミネーションは心配ないのであろうか。Spex 社製の8004型タングステンカー

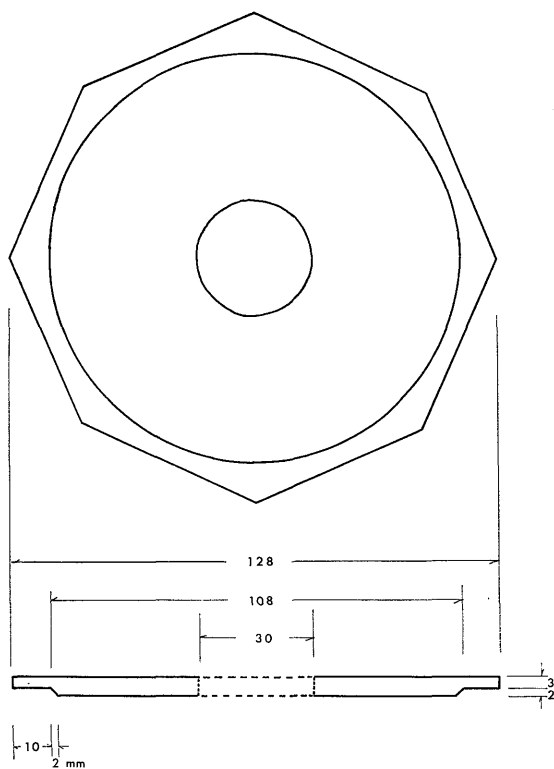


Fig. 2 Drawing for a transparent plastic lid to fit on mortar.

バイド粉碎容器を用いると、ルーサイト (lucite) 容器壁が磨耗し、逆に微粉化したガラス粉末中にこのルーサイトが混入し、粉末全体の総重量が増加するという珍現象に見舞われる。

次にバインダーについてのテスト結果について述べよう。ROSE ほかはバインダーにホウ酸を用いているが、彼らの方法に従って、ホウ酸を重量比で $1/4$, $1/2$, $1/1$ をそれぞれ加えて均質混合し、直径約 35 mm のアルミニウムリング内につめ込み、両側を鋼板で挟んで加圧成型した (服部・柴田, 1969の方法)。作成したペレットを蛍光X線分析装置に装填し、主成分のSiK α やAlK α 線のX線強度を連続測定してみると、30分くらいの照射時間内で20~30%の強度増加が認められる。FeK α 線の場合、数%程度の増加であるけれど、X線強度が一定値に維持されないばかりか、計測中にいちじるしい経時変化を生じている。

同様に微粉碎したガラス粉末にパノラックのバインダーを加えて作成したペレットの場合、X線強度は常時安定し、再現性はきわめて良かった。

X線強度の不安定になる原因は究明できなかったが、ホウ酸はガラス細粉を加圧成型するためのバインダーと

して適当とはいえない。

ROSE ほか (1963) の試料調製法が発表されて以来、その功罪が論議されたわけではないけれど、以上のような筆者の追試結果から、あるいは彼らの試料調製法を利用して実測したデータがほとんど公表されていないことから判断して、この方法には本質的な欠陥があるといっても過言ではないだろう。

B. KODAMA ほか (1967) の場合

この方法では、きわめて高精度の分析値が報告されている。この原因の1つに、ガラスビーズを細粉化したのち、ふたたび鑄型用の石墨ルツボ内で熔融し、そのまま徐冷固結させる手法が、最終的には、ガラス円板内に溶けた試料の均質化に優れた効果をもたらしているらしい点があげられよう。

しいて難点をあげるならば、1コのガラス円板を完成するまでにたくさんの手数が必要であること。たとえば、円板のX線照射面に付着する石墨を除去するため研磨せねばならない。また徐冷時にひび割れができて失敗する可能性があることなどを指摘できよう。

C. NORRISH ほか (1964) の場合

前記の KODAMA ほかの方法が、熔融したガラスを一旦急冷し、ガラスを細粉化したあと、鑄型に入れて再加熱しているのに較べて、この方法では、熔融ガラスを高温のまま石墨の鑄型に流し込むのである。したがって、高温ガラスを注入する際、なるべく操作しやすくするためにも、流動性を保持しなければならない。それにはフラックスの融点を低下させれば良いわけで、融点の低い Li_2CO_3 を加える。これが結果的にはアルカリ性を高めるのにも役立っている。

しかし、元来少量の高温ガラスを空气中できわめて短時間のうちにキャストするには、熟練したテクニックを要し、また危険も伴う。このあたりにこの方法の弱点と個人誤差を生む要素が含まれているようである。ひび割れを免れるためには、冷却条件に工夫をこらすこと、さらにうまくガラス円板を作った場合でも、 Li_2CO_3 を加えたためか、間もなくもりガラスになるという点も、調製試料の長期保存という要請からみて、1つの欠陥になるろう。

4. 金-白金合金ルツボ兼鑄型の試作

これまで詳しく述べた3様の試料調製法の追試結果に基づき、一旦熔融したガラスを急冷し粉末化したりあるいは鑄型へ移し変えないで、1コの容器内で熔融と固結を行なわせることができるような、ルツボと鑄型の性能を備えた容器を試作してみた(第3図、以下かんたんに

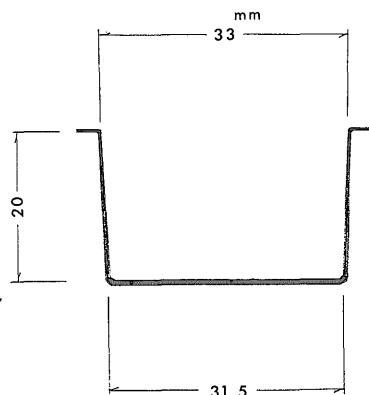


Fig. 3 Drawing for an Au-Pt crucible-mould.

合金容器とよぶ)。

岩石粉末試料とフラックスの混合物は、重量の割りに占める容積が大きいため、合金容器の深さはルツボのように深くなければならないし、また白金 tong で挟みやすいようなへりのついた形状が望まれる。5g くらいのフラックスならば試作の合金容器のように深さ 20mm もあれば十分で、ふきこぼれるようなことはない。

すでによく知られているように (NORRISH ほか, 1967; NORRISH ほか, 1969), リチウムのホウ酸塩などが wet しないルツボの材質としては、①白金ルツボ内に金を内張り、②白金に金を 5~10% 混和した合金、③金 80% にパラジウム 20% 加えた合金 (Palau), あるいは、④金の薄板の鑄型が推せられる。金の融点は約 1,063°C なので、1,000~1,100°C の熔融ガラスを処理する容器としては、金や金ベースの材質は寿命が短いといわれる。もっとも普通に使われているのは、金-白金合金のようである。

筆者は44年1月に試作したこの合金容器を使って、各種フラックスについて冷却条件を摸索してみた。以下にその検討結果について述べる。

4.1 ホットプレス内での徐冷

徐冷条件を適確に把握するため、温度を 10°C 前後の誤差で制御できる保温炉 (800°C 以下) で、しかも熔融状態の高温ガラスを平坦に圧延する能力を備えた、便宜的にホットプレスとよんでいる装置を試作した (第4図)。

またホットプレス内で徐冷させる時合金容器を保持する補助容器も試作してみた (第5図)。

温度コントロールのための測温部は、補助容器のリング部側壁に開けた空気孔で、その中へ径 3 mm の熱電対を差し込む。

ホットプレスは補助容器を入れたまま、あらかじめ一

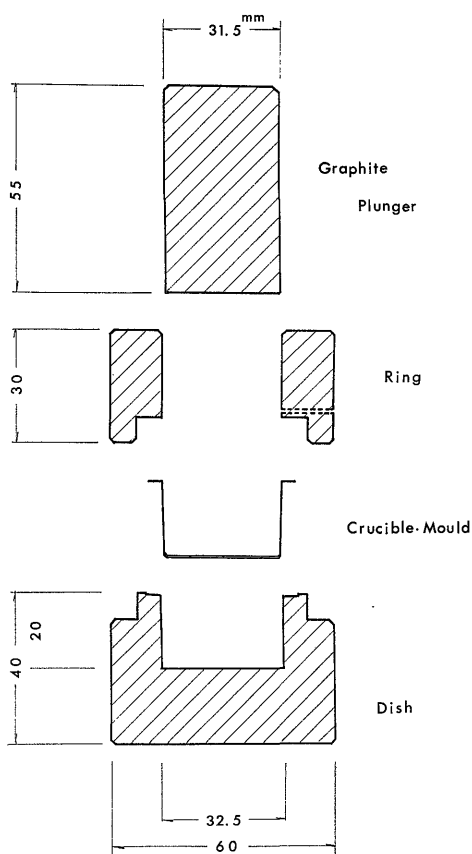


Fig. 5 Drawing for a graphite container into which an Au-Pt crucible-mould (Fig. 3, 3-P) is placed. It is composed of three parts: a plunger, a ring with a small hole for measuring temperature by a thin-wire thermocouple, and a dish.

定温度に保温しておく。他方合金容器の方には、岩石粉末試料とフラックスとの混合物をつめ、電気炉内あるいは Meker パーナー上で溶融しておく。次に、パーナー上で合金容器を傾斜・回転しながらガラス内に生じた泡を追い出す。この操作が終わったら、前もって一定温度に保温してあるホットプレス内の補助容器に急いで挿入し、上方から軽くプレスしてやる。

以上のような操作をほどこしてから、ほぼ2時間くらいで室温に徐冷するようにした。

ホットプレスの保温温度を、500°C、400°C、300°C、200°C、150°C、および 100°C に定め、30分ないし1時間そのままに保温したのち冷却過程に入ったり、あるいは保温温度からただちに冷却するなど条件を変えてみた。

フラックスには無水 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ と、灼熱した Li_2CO_3 とを用い、両者を適当な比で混合した上で、岩石粉末試料の希釈率を変えた。

4.2 冷却条件とフラックスの種類との関係

合金容器内での徐冷のさい、 Li_2CO_3 を10%程度加えた混合フラックスでは、最初の保温温度や冷却条件をどのように変えても、ガラス円板にはいつもひび割れができた。 Li_2CO_3 の混入率が高くなるとこの傾向は一層顕著になった。

Li_2CO_3 は吸湿性であるので、フラックスに用いる場合、前処理として予備加熱してから秤量するわけであるが、ガラス円板のひび割れ傾向は、試薬製造会社（関東、和光）に無関係に、共通の性質であった。またこの性質は、岩石粉末試料の希釈率にもほとんど無関係であった。

Li_2CO_3 を添加したガラス円板が割れやすいのとは対照的に、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ のみをフラックスとして用いた場合ほとんどひび割れ現象は起こらなかった。まれに、500~400°C から徐冷した場合にひび割れしたり、あるいは冷却固結したガラス円板を合金容器から取りはずしにくいなどの性質を示すことがあった。

むしろ、弱い圧搾空気やブローによって急冷する方が、徐冷する場合よりも成功率が高かった。しかし、1,000°C位の熔融状ガラスに強い圧搾空気を吹きつけて、室温まで急冷すると、粉微塵に割れて飛散してしまう。室温のもとで放冷しておくのがもっとも簡単で、まったく失敗しないことが確認された。

次に Li_2CO_3 を添加した場合としない場合とでひび割れのでき方が違っていることについて、その原因を考察してみよう。ひび割れの原因は、おそらく合金容器の冷却時の収縮率がガラス円板の収縮率より大きいことによるのであろう。 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ のみのフラックスでは、ガラスの熱膨脹率が合金容器よりも大きくて、冷却時に合金容器の側壁から圧縮されることがなく早く収縮するらしい。このように考えてみると1,000°C くらいから室温まで早く放冷する方が、400~500°C から放冷するよりも、ガラス円板に大きな収縮を生ずるので、結局ひび割れを生じない。

4.3 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ のみを用いた放冷条件下の実験

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ による試料の希釈率とガラス円板作成の難易との関係を調べてみよう。

火成岩の粉末試料についての実験結果であるが、一般に SiO_2 に乏しい苦鉄質岩石は希釈率2倍（1:1の混合比）のように低いと、10分間程度の加熱では容易に溶融しないばかりか、粘性も高く、ガラス自体あまり均質にならない。

これに対して、 SiO_2 にとむ珪長質岩石では、2倍の希釈率でも十分であるが、まれに難溶性鉱物が残存す

る。このような鉱物は希釈率を高めても残存することがあり、このような時放冷過程でひび割れの原因になる中心核を形成しやすい。またフラックスの性質（高純度の同一化学組成の $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ であるはずなのに、製造会社別に若干異なるらしい）によっては、その鉱物が核となってそこから失透が始まり、2～3秒の一瞬時に直径約31.5mmのガラス円板全体が乳白色の結晶に変化してしまう。

その鉱物を同定したわけではないが、おそらくジルコンか燐灰石であろう。したがって、高希釈率にした場合でも、岩石の粉末試料は少なくとも250メッシュ(68 μ)以下に微粉砕した方が、ガラス円板を無難に調製できるのである。

苦鉄質岩石を10分位で容易に溶融するには5倍の希釈率で十分である。けれど、もう1つの問題として、合金容器内において加熱時に発生する泡をどのように除去するかを解決せねばならない。

泡の追い出し操作は、溶融ガラスの粘性が低いほど単純である。粘性を低下させるには、加熱温度を1,000 $^{\circ}\text{C}$ より高めてやれば解決できることであるが、Mekerバーナーの炎では高々1,150 $^{\circ}\text{C}$ しか得られないし、合金容器全体は1,050 $^{\circ}\text{C}$ 位にしか上らない(熱電対による測温結果から)。

温度を上げずに粘性を低下させる方法として、希釈率を高くすることを検討してみよう。希釈率を高めると必然的にフラックス固有の粘性に近づくわけで、10倍に希釈するとほぼブランクテスト用に作成したフラックスのみの溶融ガラスに類似してくる。20倍の高希釈率では、区別のつかないくらい低粘性を示すようになる。しかしこのように希釈率を高めると、反面、測定するAlK α 線などの強度が著しく低下してしまうので、10倍前後の希釈率で妥協するのが適当であろう。

また、ガラス円板の均質性も検討しなくてはならない。溶融させる前に、Mixer Millを使って岩石粉末試料とフラックスを混合させれば、ほぼ均質なガラスができる。実際には、それほど配慮をしなくても、内容量20 ml位のガラス容器内に両者を入れ、軽く数回上下左右に振るだけでも結果は良好であった。

ただし、この簡略法の場合、10倍以上の希釈率が必要である。なぜならば泡の追い出し操作時に、合金容器を傾斜したり回転したりすることにより均質化が促進されるが、そのためには粘性の低いことが要求されるからである。

5. 溶融法におけるいくつかの問題点

以上各種の試行錯誤的模索によって、熟練を要することなくもっとも容易に均質ガラス円板を作成する手法について、これまで考察を進めてきた。また、用いるルツボ兼鋳型には、白金に金5%を加えた合金容器の試作品が、その形状を含めて、白金トングで挟んで容器操作を行なうとき、きわめて効果的に利用されることを、具体例によって述べてきた。

ここでは観点をかえて、項目ごとに問題点を整理しておきたい。

5.1 ルツボ

材質としては、フラックスと試料との混合物が溶融できて、しかもルツボが溶けたりあるいはくずれたりしなければ良いわけである。まず第1条件としては、1,100 $^{\circ}\text{C}$ くらいの温度に耐えることが必要である。純度が高ければ石墨でも十分で、溶融ガラスのとり出しも容易であり、冷却固結したときでもガラスビーズはきれいにはがれる。

白金ルツボは、1,000 $^{\circ}\text{C}$ くらいの高温時ならばガラスを残さないで流し出せるが、石墨とちがって、温度が降下するとルツボ壁に癒着し、剥がせなくなる。いわゆる“濡れ”現象が起るのである。ガラスを濡らさないためには5頁に紹介したような材質が知られている。

5.2 鋳型

鋳型にとっての必須条件は、冷却固結したガラス円板が傷つかず、また壁や底に残存しないでそっくりそのままの形でとり出せることであろう。もう1つの要因として冷却条件もあげておかねばならない。

フラックスの種類によっては徐冷せねばならない。徐冷には金属は好ましくないで、石墨の鋳型がもっとも普通に利用される。

石墨を使用したときの欠点は、わずかではあるけれど石墨の粉末がガラス円板に付着することである。石墨の純度が良くないとSiやAlなどのコンタミネーションが問題となるので、ガラス円板の片側を研磨してやらねばならない。研磨しないままではX線強度を計測すると、石墨が純粋であってもX線強度は若干低下する。また研磨すれば、研磨材の影響をうけるので十分洗浄せねばならない。もちろん、研磨してもしなくても、ガラス円板をウルトラソニックで一定時間クリーニングしてやると、X線強度の低下やコンタミネーションによる表面の変化や影響はほとんど無視できるようになる。

放冷あるいは急冷する場合には、金-白金合金の鋳型が適している。

5.3 フラックス

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ がもっとも普通に使われている^{注2)}。ルツボから熔融ガラスを鑄型へ移すような試料調製法を行なうには、融点を低め比較的低温下でも流動性をもたせるように、 Li_2CO_3 を添加しアルカリ性を高める方法が採用されている (NORRISH ほか, 1964)。しかし、 Li_2CO_3 を混入すると失透しやすくなり、またひび割れを生じやすいので冷却条件は難しい。徐冷方法に熟練と時間を要することになる。その上、さらに困ったことに、作成したガラス円板の経日変化があり、やがてくもりガラスになるという欠点をもっている。

FeK α 線などの重元素の特性X線を吸収させるため La_2O_3 を少量添加することがあるが、これもくもりガラスに変化する原因になっている。

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ のみをフラックスとして用いるときは冷却条件は簡単であって、放冷してやるかあるいは空気を送って急冷してやれば良い。しかし、国産の特級試薬では無水のホウ酸リチウムは小宗のものしかなく、アメリカ合衆国の Alfa Inorganic 社製の $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ に較べると、ブランクテストの結果は良くなく (Si・Al・Fe・Ca・K などの不純物が多い)、しかも失透しやすい。関東化学や和光の特級品はいずれも数分子の H_2O を含んでいるので、あらかじめ加熱してこの結晶水を追い出してやらねばならない。その際の灼熱減量は当然ながら重量比で35%にも達する。無水状態になった $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を粉砕してフラックスとして使ってみると、小宗の場合と同様にひんぱんに失透する。このように失透した試料でももう一度、20分以上加熱を続けてから放冷すると、失透しないようである。不純物の含有量は、国内各社の製品ともにKやCaが高い^{注3)}。国産品の $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ が失透しやすいのは共通の性質のようで、Alfa Inorganic 社製のフラックスと比較のため示差熱分析や熱天秤による加熱挙動をみると、その違いの大きさに驚くのである。しかし失透の難易の原因究明に結びつけられるほどの実験成果は得られなかった。

5.4 加熱および冷却条件

これらの条件は以上まとめた鑄型とフラックスの性質に大半依存することになる。

フラックスに $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ のみをを用いるとき、加熱条件は、融点が比較的高いのでより高温が望まれるが(1,000~1,100°C)、放冷あるいは急冷すれば良いから急冷方法

注2) WELDAY ほか (1964) は $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ のほかに $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ も検討している。

注3) ブランクテスト用に5コずつガラス円板を作り、 $\text{SiO}_2\cdot\text{TiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaO}\cdot\text{K}_2\text{O}$ について濃度をチェックしたが、ここではデータの公表は差し控えた。

はきわめて簡易である。しかもできあがったガラス円板はかなり強靱で、少々の衝撃にも滅多に割れることはない。

Li_2CO_3 を加えると、ガラスの融点が低下し粘性も下がるので、泡の追い出しなど合金容器操作は難しくないけれど、徐冷条件に注意を払わねばならない。それに加えて折角作ったガラス円板にひび割れを生じやすいのである。したがって試料調製に失敗したり、あるいは個人誤差を生むことにもなる。

5.5 失透

フラックスの項で述べたように、失透は Li_2CO_3 を添加した調製例に多かった。 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ のみを用いたときでも国産試薬の大部分は失透しやすかったのである。このような実験例から判断して、失透の原因として加熱時間と冷却速度を考えなくてはならない。さらに Alfa Inorganic と国産特級試薬との不純物含有量の違いも指摘しておかねばなるまい。

失透は、大抵の場合ある微小部分や鑄型側壁から発生した結晶化が、急激に瞬間的といえる速さでガラス円板全体に広がって乳白色化するものである。したがって、その中心核になりやすい難溶性鉱物を作らないためには、岩石粉末試料を一層微粉砕しておくことが必要であろう。

失透のもう1つの要因は、希釈率であろう。以上述べてきた試行錯誤的実験は、より単純な操作で失敗なくガラス円板を作成することが第一目標であったので、低希釈率の熔融実験は比較的少なかった。しかし一般に、低希釈率の場合ほど失透現象は頻発しているのである。このことは DUBROVO (1964, JENKINS, 1967 に引用) が示したように Li: Si の比で大まかに表現できるかも知れない。彼によると、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ 系の三角図上でガラス形成可能な組成範囲は、 $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ 系に限ってみると、 $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}$ 比が80/20~55/45である。しかし、筆者の実験した限りでは、彼が示したように狭い範囲ではなく、 Li_2O にとむ側、すなわち、45/55~4/96の組成範囲内で容易にガラス円板ができています。

5.6 灼熱減量の多い試料について

フラックスを混入する前に、あらかじめ岩石粉末試料の灼熱減量を定量し、I_g. loss free の状態になった岩石粉末試料を秤量するか、あるいはまず試料を秤量し、次に灼熱してから減量を計量し、その減量相当分だけフラックスの量を増やす、などの処理をせねばならない場合がある。

このような配慮を必要とするか否かは、灼熱減量の大小と要求される分析精度とのかね合いで決定すべきこと

である。灼熱減量が2%くらいならば誤差の範囲内であろうから、この種の試料の前処理は必要でない。

6. 検量線

6.1 標準試料の選択

検量線作成のための標準試料 (Standard sample) として、国際的に分析データが多数累積し、信頼できる分析値や推せん値の公表されている W-1, G-2, GSP-1, AGV-1, BCR-1, DTS-1 および PCC-1 を採用した (FLANAGEN, 1969; FLEISCHER, 1969)。これらに加えてまだ十分なデータが報告されていないけれど、JG-1 および JB-1 を利用した (植田ほか, 1969)。

なお、以上9コの標準試料のほかに、熟練した分析者による数コの試料も検討してみたが、元素によっては、個人誤差が無視できないほどの片寄りを示したので検量線作成には用いなかった。

6.2 調製試料間のX線強度の変動

蛍光X線分析装置はオランダ国 Philips 社製セミオート型 PW 1220 で、Cr 対陰極X線管を装備した。さらに分光結晶の温度制御を行なうため、恒温安定装置 PW 1227 を併用した注4)。

特性X線の計測にあたっては、計測誤差を考慮した上で十分な計数が得られるよう元素ごとに管電圧・電流などの条件を変え (第1表)、また装置の安定性を確かめるため計測値の再現性もチェックした。

標準試料1種についてそれぞれ5コのガラス円板を作り、筆者1人のもつ合計45コの試料ごとのX線強度の変動を調べた。ガラス円板試料ごとにもっとも強度がばらつきやすく、また、定量値の有効値に影響を与えやすい

注4) すでによく知られているように、分光結晶 PE の熱膨張率はきわめて大きい (JENKINS ほか, 1967)。金属アルミニウムの AlK α 線計測値の実例を示しながら、PE を用いた場合の温度コントロールの重要性を述べておこう。

温度	2 θ	cps	備 考
19°C	145°17	36,660	19°Cのときのピーク位置
19°C	145°12	36,430	20°C "
19°C	145°03	34,300	22°C "

Cr 対陰極X線管, 40 kV, 10 mA 真空条件下で、19°Cのときのピーク位置 2 θ =145°17 が22°Cに上昇すると145°03に移ってしまう。もしこの3°Cの温度変化を無視して、ゴニオメータを2 θ =145°17のままセットしておく、2 θ =0.14だけずれてしまっている、X線強度は 36,660 cps から 34,300 cps へ 2,360 cps 低下することになる。これは相対誤差に直すと 6.5%にも達する低下である。重量比で表わしても、6~7%の低下を生むことになる。

しかし1°Cくらいの温度変化ならば、強度変化は 230 cps の低下で、3°Cの変動幅より1桁小さい低下率である。

以上の実測値からみて、AlK α 線の強度変動を1%以内に維持するためには、分光結晶を±1°C以内にコントロールすることが肝要であろう。

Table 1 Operating conditions of the X-ray spectrometer (Philips PW 1220) equipped with a Cr-target X-ray tube.

Oxide	Line	Analysing Crystal	Target Excitation		Collimator	Counting time (seconds)
			kV	mA		
SiO ₂	K α	PE	50	36	480	100
TiO ₂	K α	LiF	60	32	160	10
Al ₂ O ₃	K α	PE	50	36	480	100
Total Fe as Fe ₂ O ₃	K α	LiF	50	20	160	10
CaO	K α	LiF	40	20	480	10
K ₂ O	K α	LiF	50	36	480	10

Intensity measurement was made with the gas-flow counter in a vacuum state.

(含有量が高いので) AlK α と SiK α 線とについてその最大の変動幅を示したのが第6図である。

検量直線の至近位置に2コの太い黒点を縦に結んであるのがその変動幅である (第3表参照)。

SiO₂ についてみると、化学分析値 72.41% (JG-1) に対して、SiK α 線強度の最大値は 5,560 cps, 最小値 5,500 cps であって、両者の差 60cps は相対誤差注5)として表わすと 1.1% (X線強度) である (相対偏差注6)では0.44)。これらの実測値について検量線から含有量を読みとると、SiO₂ 72.4% と 71.4% とに分かれて、絶対値として 1.0% (重量) の誤差が認められる。

Al₂O₃ の場合、たとえば Al₂O₃ 14.21% (JG-1) に対して、AlK α 線の最大強度は 746 cps, 最小値は 739 cps で相対偏差は0.45になる。したがって重量比では14.2%と 14.0%くらいの違いに読みとれる。

このように5コのガラス円板の間の誤差は SiO₂ 70% 前後で 1%, Al₂O₃ では 14%付近で 0.2%程度見込む必要がある。

蛇足であるが、岩石粉末にバインダー (1:1) を加えて作成したペレットのX線強度の変域を同じく第6図内の小黒点で示した。溶融したサンプルではX線強度は希釈率にほぼ反比例して大きく低下するが、検量線はほぼ直線関係になる。これに較べると粉末法の場合、直線にのらないばかりか、大きなバラツキがみられる。

6.3 個人偏差のテスト

1コの合金容器に限定して、5人の未経験者によるガラス円板作成を行ない、容器の耐久性も調べた。各人は JG-1 および JB-1 を5コずつ、合計10コ作成した。最

注5) 相対誤差 = $\frac{100d}{\bar{X}}$

注6) 相対偏差 = $\frac{100s}{\bar{X}}$

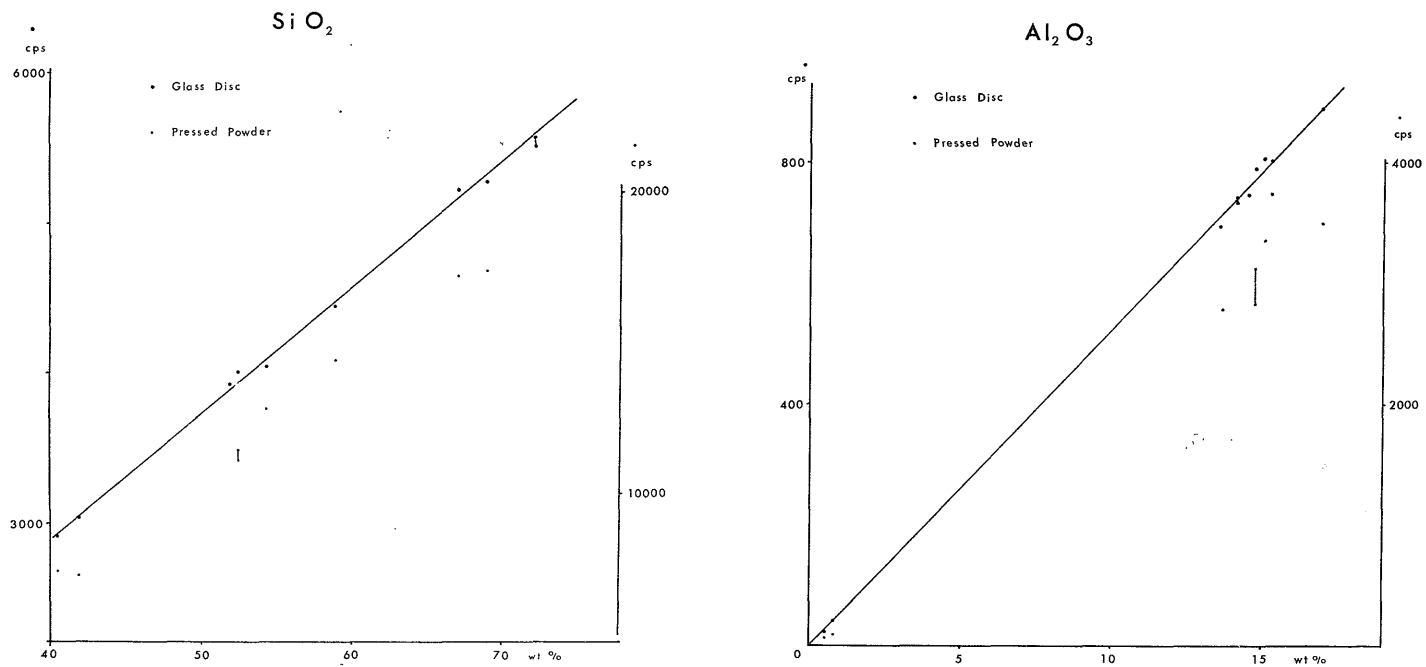


Fig. 6 Calibration curves for SiO_2 and Al_2O_3 . Each ordinate on the left is shown in cps (larger dot) measured on glass disc samples, and on the right measured on pressed rock powder samples from the same specimens (smaller dot). Dilution factor is 2 for pressed powder method, and 11 for fused sample, respectively. Operating conditions are exactly the same to each recipe.

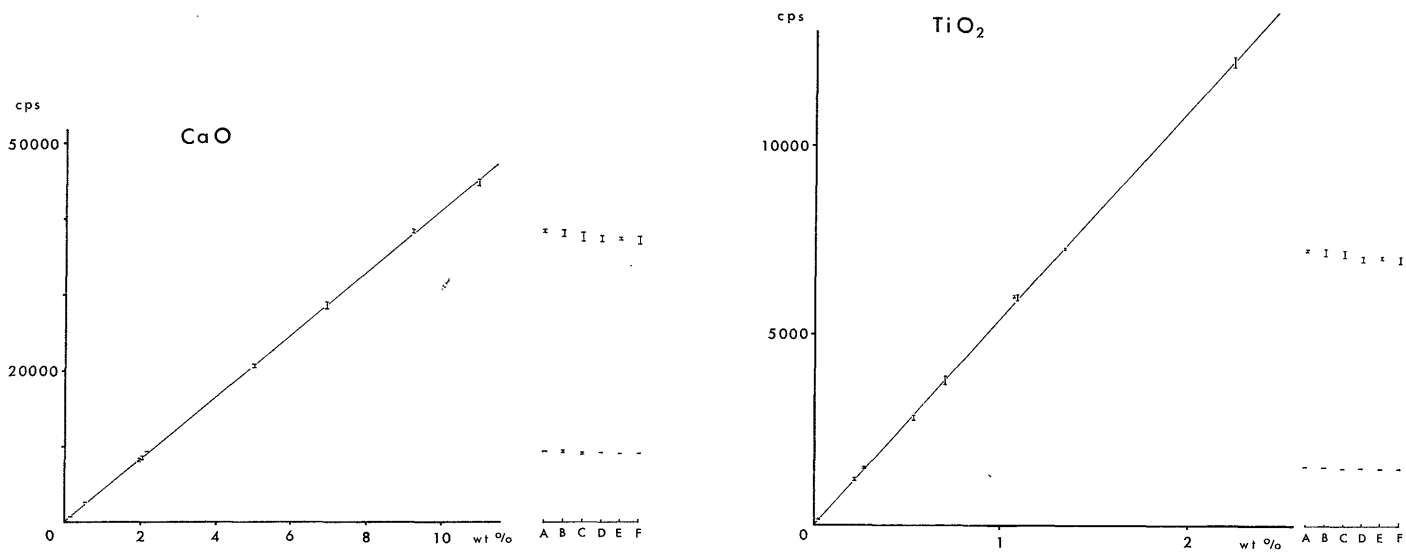


Fig. 7 Calibration curves for TiO₂ and CaO showing personal deviation and range of 5 glass disc samples made by 6 persons (A, B, C, D, E, and F), and also showing a decreasing trend of X-ray intensity.

初の1コの試料調製に失敗する程度で、ほとんど無難に10コ作成している。筆者を含めて6人(仮りに実験順にA, B, C, D, EおよびFと記号をつける)の調製したガラス円板について、CaK α とTiK α 線のX線強度の計測結果を第2表と第7図に示した。なお、Aは筆者、Bはアルバイト学生によるもので、それぞれ10コずつ作成している。Aは実験回数も多く熟練者とみなせるのに対して、Bは極端な未熟者といえる。Aの作成したガラス円板の試料間の変動幅が小さいのは当然であるが、未経験者でもEのように変動幅の小さい人もいる。

個人ごとに変動幅に差の生まれる要因として、フラックス3.000gおよび岩石粉末試料0.300gを秤量する際の誤差が考えられる。おそらく加熱時の合金容器操作などにおける個人誤差は少ないのであろう。以上のように考えると、ガラス円板1コごとの中に散在しながら溶融した岩石粉末試料そのものもつ不均質性は、ほとんど問題にならないように思われる。

このような個人偏差を認めた上で、AからFまでおよそ85コのガラス円板のX線強度変化を検討してみると、個人偏差を超えて、変動幅は明瞭に低減の傾向を示している(第2表および第7図)。

後に作成したガラス円板ほどX線強度が低下している原因として、測定面の平坦性が失われて、きわめてわずかながら凹面を生じ、このためX線管球からの距離が長くなったことが考えられる。

また個人的な偏りという立場からみると、Fの実験者のようにX線強度が高目に、Cのように低目になる人もいる。さらにEのように変動幅が狭くて、元来再現性が良い人もいる。おそらくある程度試料調製になれてくると、1個人の誤差は小さくなりまた偏差も無視できるようになるものと期待される。

これに対して、合金容器の耐久性に起因する経時変化は避けられない。したがって、一定個数の試料調製を済

Table 2 Average count rates(cps) of CaK α and TiK α measured on 5 glass discs made by 6 persons (A, B, C, D, E and F)

		A	B	C	D	E	F
CaK α	JG-1	9,380	9,350	9,170	9,230	9,150	9,180
	JB-1	38,630 (120)	38,090 (480)	37,770 (560)	37,480 (250)	37,430 (110)	37,300 (370)
TiK α	JG-1	1,585	1,578	1,534	1,558	1,557	1,558
	JB-1	7,310 (15)	7,150 (120)	7,130 (110)	7,080 (48)	7,130 (20)	7,030 (75)

() indicates standard deviation.

ませたら、たとえば40コごとぐらいに、容器底部の凸面を元通りに修正してやったり、あるいは容器の底面に生ずる傷をとり除くため研磨する必要がある。

以上の実験結果に基づき、合金容器の底部をこれまでの0.6mmから1.0mmに厚みを増すよう重量をふやしたり、さらに合金容器試作時の原型金形を用いて修正したりしている。現在では、合金容器そのものに起因する変動を最小にコントロールしている。

7. 溶融法による今回のガラス円板作成法のまとめ

(調製法の概要)

250メッシュ以下に微粉碎した岩石粉末試料0.300gとAlfa Inorganic社製無水Li₂B₄O₇ 3.000gとを、細長いガラス管瓶(容量20ml以上)の中に入れ、蓋をしめてから軽く手で振って混合する。これを合金容器(白金95%, 金5%からなるルツボ兼鑄型)中へ移し、そのまま1,000°Cの電気炉へ10分間入れるか、あるいはMekerバーナー上で7~8分間熱して溶融する。電気炉内へ入れた場合でも、溶融ガラス中には泡が生じるので、Mekerバーナー上に移し、白金トングで合金容器の上部周縁のへりを挟んで、2~3分間容器を回転してやると発生した泡を追い出せる。

以上の操作を終えたら、溶融ガラスの表面がなるべく平坦になるように、容器をそのまま静かに磁製三角棒のせて放冷する。5分間で室温まで低下するので、容器を裏返せば、そのままガラス円板は剥れて落下する。

ガラス円板の作成はこのようにほとんど熟練を要することなく、秤量から完成まで20分以内で終了してしまう。

ここで、種々の試料調製法の比較図(第1図)をもう一度見ていただきたい。

単に、岩石粉末試料を固めるだけの方法(P1)と比較すると、溶融する場合には、Pressed Glass Powder Sampleに2通り(F1およびF2)、およびGlass Discを作る方法に3通り(F3, F4およびF5)に分けられる。これら各方法のうちで、筆者の考案した方法(F5)がもっとも手数の少ないことが分かるであろう。

(利点)

1. 加熱冷却条件がきわめて単純である。
2. 特殊なテクニックや高度の熟練を要しないので、誰でも失敗しないで作成できる。
3. 手数が少なく、しかも簡単なので、短時間(20分以内)で済ませられる。多量に秤量しておけば、1コのガラス円板作成時間はさらに短縮できる。
4. 実験に習熟してくると、変動幅は狭くなりガラス

Table 3 Data on precision of both sample preparation (by Person A) and measurement.

Oxide	Glass Disc	Count	d	Statistics
SiO ₂	1	556,550	2,630	$\bar{x} = 553,920$ $s = 2,460$ $c = 0.44$ $\bar{x} + 2s = 553,920 \pm 4,920$
	2	553,320	600	
	3	555,360	1,440	
	4	554,300	380	
	5	550,070	3,850	
Al ₂ O ₃	1	73,930	430	$\bar{x} = 74,360$ $s = 335$ $c = 0.45$ $\bar{x} + 2s = 74,360 \pm 670$
	2	74,260	100	
	3	74,570	210	
	4	74,800	440	
	5	74,230	130	
TiO ₂	1	15,940	90	$\bar{x} = 15,850$ $s = 130$ $c = 0.82$ $\bar{x} + 2s = 15,850 \pm 260$
	2	16,020	170	
	3	15,710	140	
	4	15,770	80	
	5	15,810	40	
Total Fe as Fe ₂ O ₃	1	78,100	2,360	$\bar{x} = 75,740$ $s = 1,720$ $c = 2.27$ $\bar{x} + 2s = 75,740 \pm 3,440$
	2	74,100	1,640	
	3	77,000	1,260	
	4	74,500	1,240	
	5	75,000	740	
CaO	1	94,080	250	$\bar{x} = 93,830$ $s = 330$ $c = 0.35$ $\bar{x} + 2s = 93,830 \pm 660$
	2	94,140	310	
	3	93,930	100	
	4	93,340	490	
	5	93,640	190	
K ₂ O	1	382,480	5,660	$\bar{x} = 376,820$ $s = 3,700$ $c = 0.98$ $\bar{x} + 2s = 376,820$
	2	376,340	480	
	3	377,750	930	
	4	374,920	1,900	
	5	372,630	4,190	

Sample: JG-1 (F 001)

X-ray intensities are the average of two measurements on each glass disc. (Operating conditions; see Table 1)

d: Deviation from \bar{x} (average)

s: Standard deviation

c: Relative deviation or the coefficient of variation = $\frac{100s}{\bar{x}}$

円板の再現性は一層良くなる。したがって個人偏差もほとんど無視できるようになる。

注7) 実際のルーチン分析では、SiO₂・Al₂O₃・K₂O 用および CaO・Fe₂O₃・TiO₂ 用の2種の対比用試料 (Reference Sample) との強度比一含有量の検量線を利用するので、第6, 7図に示した検量線よりややばらつきは小さくなっている。

Table 4 Comparison of X-ray and chemical analyses of G-2 and BCR-1.

Oxide	G-2		BCR-1	
	X-ray	Chemical	X-ray	Chemical
SiO ₂	69.0	69.19	54.70	54.48
TiO ₂	.50	.53	2.22	2.23
Al ₂ O ₃	15.10	15.34	13.9	13.65
Fe ₂ O ₃ *	2.60	2.76	13.4	13.50
CaO	1.95	1.98	7.00	6.95
K ₂ O	4.55	4.51	1.70	1.68

X-ray determinations are the average of two measurements on 5 glass discs made by Person A. * Total Fe as Fe₂O₃
Chemical data are average values by FLANAGEN (1969).

5. 有効数字2桁の分析値(第3表および第4表参照)が容易に検量線注7)から読みとれる。

(欠点)

1. 合金容器底部の平坦性が損われて凸面になったり、柔らかい金属なので傷ができやすい。試料調製40回ごとに底面を研磨したり、平滑に修正する必要がある。

2. 高希釈率のため、0.300gの試料を1.0mgのオーダーで正確に秤量せねばならない。技術的にかなり無理な要求であるため、重複調製試料間の変動幅を無視できない。分析精度 (Accuracy) は低くなり、分析値の有効数字は2桁までしか期待できない。

3. ガラス円板は管理が良ければほぼ永久的に堅固でしかもくもりガラスに変質しないで保存できる。しかし夏期などにおいて、汗のついた手指がふれると、その形のとおり、たとえば指紋、くもりガラス化する。X線強度は若干低下するようになる。

8. 今後に残された課題

ここに提案したガラス円板の試料調製法は、SiO₂・TiO₂・Al₂O₃・Total Fe・CaO および K₂O を有効数字2桁ではあるけれど、再現性良く分析している。多量の試料を短時間に処理・定量できるので、迅速分析という目的は十分に達せられたといえよう。

粉末法による Pressed Rock Powder Sample を同時に作成しておけば、Na・Mg などの軽元素も、また微量元素の定量も可能になろう。

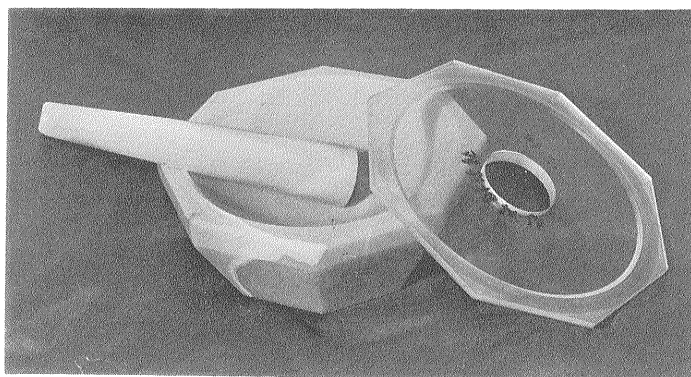
今後改善せねばならない問題は、軽元素定量の精度を向上させることであろう。分析装置自体についてみると、最近、軽元素の励起効果を高める Al あるいは Rh 対陰極X線管 (3 kW) やガスフロー比例計数管の窓の薄膜 (1μ ポリプロピレン)、あるいは反射率の良い分光結

晶 (RAP や LMD) などが新しく開発されている。したがって試料調製法も当然改良されねばならない。一つには、フラックス、とくに国産で優秀な試薬を開発してもらうこと。また、希釈率を低めて、より高温でガラス円板を作成し、秤量から生じやすい個人誤差を最小限にいくとめること。次の段階として、補正計算、すなわち、検量線から読みとった第1近似の名目上の含有量 (Nominal concentration) について、電算機による共存補正を行なうこと (たとえば, BAIRD ほか, 1967; NORRISH ほか, 1969)。

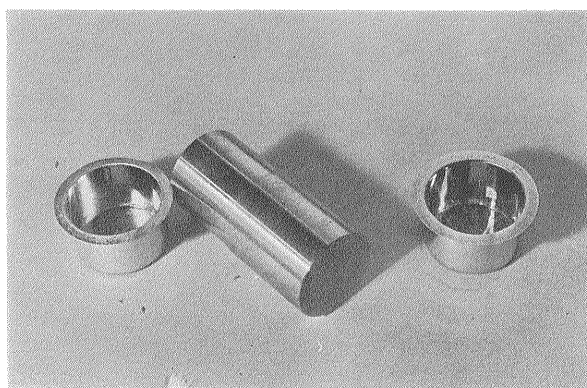
将来、以上のような改良がなされれば、分析値の有効数字はもっと多くなるであろう。

文 献

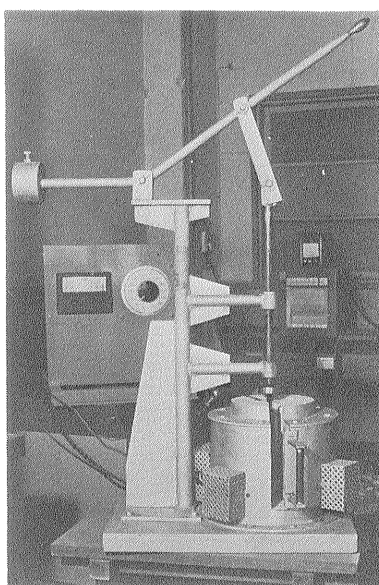
- BAIRD, A. K., McINTYRE, D. B. & WELDAY, E. E. (1967): Geochemical and structural studies on batholithic rocks of southern California. Part II. Sampling of the Rattlesnake Mountain pluton for chemical composition, variability, and trend analysis. *Geol. Soc. Bull.*, vol. 78, p. 191~221.
- DUBROVO, S. K. (1964): *Vitreous lithium silicates*. Translation from the original Russian text in NAUKA, (1964),—referred to in JENKINS (1969).
- FLANAGAN, F. J. (1969): U.S. Geological Survey standards—II. First compilation of data for the new U.S.G.S. rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 33, p. 81~120.
- FLEISCHER, M. (1969): U. S. Geological survey standards—I. Additional data on rocks G-1 and W-1, 1965—1967. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 33, p. 65~79.
- 服部 仁・柴田 賢(1969): 蛍光X線分析法による岩石中の Rb および Sr の定量, 地調月報, vol. 20, no. 1, p. 51~76
- 服部 仁(1970): 岩石中の珩酸塩分析用溶融ガラス試料の調製法, 第7回X線工業分析討論会講演要旨集, p. 32~33
- JENKINS, R. & De VRIES, J. L. (1967): *Practical X-ray spectrometry*. 182 p. Philips Technical Library.
- JENKINS, R. (1969): Present status of the X-ray spectrometer in Europe. 第50回X線工業分析法研究懇談会, 68 p.
- KODAMA, H., BRYDON, J.E. & STONE, B.C. (1967): X-ray spectrochemical analysis of silicates using synthetic standards with a correction for interelemental effects by a computer method. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 31, p. 649~659.
- LACHANCE, G. R. (1965): X-ray spectrographic determination of potassium in micas. *Canadian Spectroscopy*, vol. 10, no. 5, 5p.
- LEAKE, B. E., HENDRY, G. L., KEMP, A., PLANT, A. G., HARVEY, P. K., WILSON, J. R., COATS, J. S., AUCOTT, J. W., LÜNEL, T. & HOWARTH, R. T. (1969/1970): The chemical analysis of rock powders by automatic X-ray fluorescence. *Chemical Geology*, vol. 5, p. 7~86.
- NORRISH, K. & HUTTON, J. T. (1964): Preparation of samples for analysis by X-ray fluorescent spectrography. *Divl. Rep. Soils CRIRO*, 3/64.
- NORRISH, K. & CHAPPEL, B. W. (1967): X-ray fluorescence spectrography, Chapter 4 in *Physical methods in determinative mineralogy*, p. 161~214. Academic Press, London and New York.
- NORRISH, K. & HUTTON, J. T. (1969): An accurate X-ray spectrographic method for the analysis of a wide range of geological samples. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 33, p. 431~453.
- ROSE, H. J., ADLER, I. & FLANAGAN, F. J. (1963): X-ray fluorescence analysis of the light elements in rocks and minerals. *Applied Spectroscopy*, vol. 17, no. 4, p. 81~85.
- 植田良夫・青木謙一郎・大貫 仁・加藤祐三(1969): 地球化学標準試料 JB-1 と JG-1 の化学分析値, 岩鉱, vol. 61, p. 35~39
- VOLBORTH, A. (1964): Biotite mica effect in X-ray spectrographic analysis of pressed rock powders. *Am. Mineralogist*, vol. 49, p. 634~643.
- WELDAY, E. E., BAIRD, A. K., McINTYRE, D. B. & MADLEM, K. W. (1964): Silicate sample preparation for light-element analyses by X-ray spectrography. *Am. Mineralogist*, vol. 49, p. 889~903.



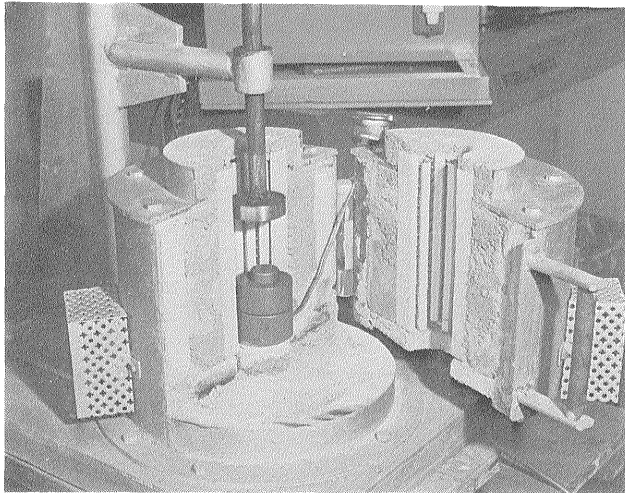
1. (Fig. 2-P)
Agate mortar and its lid.



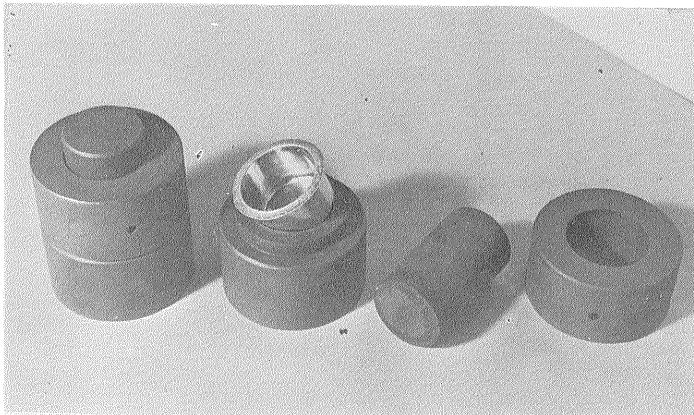
2. (Fig. 3-P)
Au-Pt crucible-mould and its plunger for restoring to the original form with mirror-flat bottom.



3. (Fig. 4A-P)
Hot-press machine (height; 90 cm), composed of a handle to press down with, a drum-shaped electric furnace (diameter; 30 cm), and a display panel to control furnace temperature through a thermocouple circuit.



1. (Fig. 4B-P)
Inside view of a hot-press.
A graphite container is seen
on the bottom of the hot-
press with a thin-wire the-
rmocouple.



2. (Fig. 5-P)
General view of a graphite
container. Left is a set of
three parts, and right three
are each of those parts.



3. (Fig. 8-P)
Example of glass discs (dia-
meter; 31.5 mm).