

# 粉末X線回折パターンからの鉱物自動検索

金 沢 康 夫 (鉱床部)

Yasuo KANAZAWA

## 1. はじめに

JCPDS カード (旧 ASTMカード) が磁気テープの形で利用できるようになってから 最近市販の粉末X線回折装置にも JCPDS ファイル検索システムが組込まれるようになった。コンピュータによる鉱物検索 (同定) が実際に使いものになるのか ならないのか 興味が持たれるところである。有用性については理論よりもむしろ多くの実例で試してみる必要がある。

従来 X線回折パターンの同定は手作業で行われ ここでは研究者の経験やカンが大いに役立った。というのは JCPDS ファイルにはいつも観測した回折パターンと 1対1に対応するデータがあるとはかぎらず どちらつかずのよく似たパターンが数多くあるためである。もし 試料の化学組成やいくつかの物性が分かっている場合にはデータを限定できるので同定は極めて楽になる。しかし 通常の場合構成元素は未知であり X線パターンのみを頼りにして検索される。この辺の事情は例えて言うなら 特定の個人を捜す時、性別 身長 体重 血液型といった情報がないままに 似たような顔つきパターンだけから個人を特定するようなものである。

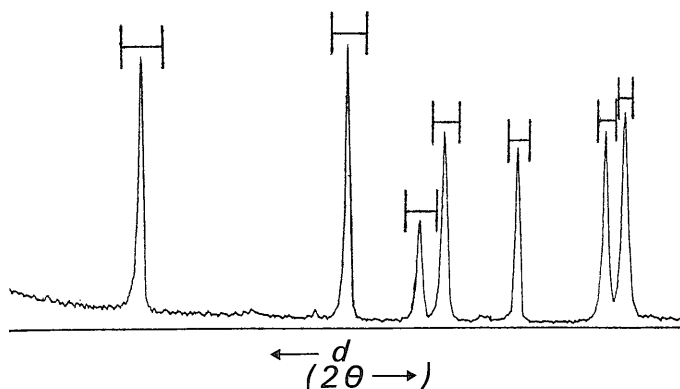
地質試料の場合 鉱物の多くが固溶体として産出する事実を考えると検索は一般的に困難な作業である。地質試料に対してコンピュータ検索はあまり役に立たないだろう というのが当初の予想である。果たしてコンピュータ検索がどの程度役に立ち 専門家の要求に答え得るのか を調べてみたいというのが本調査の動機である。そこで 岩石試料を使って メーカーの協力のもとに市販X線回折装置の検索システムの効用を調べた。

市販の検索システムは Johnson/Vand法 (Johnson and Vand, 1967) をベースとするプログラムと 確率論を基礎においた検索を行う SANDMANプログラム (Schreiner *et al.*, 1982a, 1982b) の2つがある。後者はフィリップス社製で 前者はその他の社が採用している。SANDMAN については石沢 (1985) の解説があるが 評判は高かった。

## 2. Johnson/Vand 法

Johnson/Vand法 (以下 J/V法) というのは JCPDS の要請を受けて Johnson and Vand (1967) が開発した検索プログラムである。このプログラムは各社でパソコン用に変更されて使用されている。現在でもユーザーの要求に応じて随時改定されているようである。しかし基本的な考え方は Johnson and Vand (1967) に基づくのでここではオリジナルの J/V法について説明する。検索方法のいかんを問わず検索にあたっての最初的前提は「試料の回折パターンはそれを構成する成分鉱物のパターンの足し算により成り 強度は成分鉱物の量比に比例する。」ということである。

JCPDS ファイルではX線回折パターンの面指数のついた各ピークに d 値 (d-spacing: 原子網面の面間距離) と 相対強度 (1番大きいピーク強度を 100として表現) の2つの数値対を与えている。このうち d 値による検索は重要である。試料パターンの中には各成分鉱物を示す d 値の集合が部分集合として含まれている。したがってこの数値の集合について JCPDS ファイルの 1個 1個を試料パターンの数値と対比して調べていけばよいことになる。実際には試料の d 値には系統誤差や偶然誤差あるいは固溶体であるためのピークシフトなどが存在するため 試料の d 値にある許容幅を設ける必要がある。J/V法では第1図にあるように d 値に関して各々のピークのまわりにエラーウィンドウというものを設定し JCPDS ファイルの d 値がこのウィンドウ内に入ればピークの d 値が一致したとみなしている。問題はウィンドウ幅をどれだけにするか ということになる。幅を広げすぎると該当するピークが多くなりすぎ その結果同定の候補がふえすぎて検索が困難となる。一方 幅を狭くしすぎると正解の鉱物ファイルをも除去してしまうことになりかねない。また ウィンドウ幅は d 値に依存して変化するため それも考慮しないといけない。J/V法ではエラーウィンドウを逆格子上のスペーシング  $d^* = 1/d$  を単位とした一定値になるようにとっている。このようにすれば d 値に換算した場合 d 値に応じて適切なウィンドウ幅が得られる。例えば  $d^* \pm 0.004 (\text{\AA}^{-1})$  という幅を選ぶと これは d



第1図

ピークのまわりのエラーウインドウ。ウインドウ幅は  $d$  (または  $2\theta$ ) に依存する。

に換算して  $d=10\text{\AA}$  の時  $\pm 0.4\text{\AA}$  の幅になり  $d=1\text{\AA}$  の時  $\pm 0.004\text{\AA}$  の幅になる。そこで 前もって  $d$  のかわりに  $d^*$  に変換したデータファイルを用意しておけば 検索時に同じ幅のウインドウが使えて都合がよい。また計算上 実数より整数値の演算のほうが速いので  $PS=(1/d)*1000$  という 4桁以内の整数値を採用している。この PS を packed spacing と呼ぶ。PS は 例えば  $d=2000\sim 0.6\text{\AA}$  に対して  $5\sim 1666$  の整数値になる。

同様に強度  $I$  のほうは次式のように対数をとって 1桁の整数に直す。

$$I' = 5 \log_{10} I.$$

これを使うと 変換の表は

$I$  : 0-1 2-2 3-3 4-6 7-10 11-15

$I'$  : 0 1 2 3 4 5

$I$  : 16-25 26-39 40-63 64-100

$I'$  : 6 7 8 9

となる。さらに  $d$  値と強度を次式で 1つの整数値にまとめることができ 取扱いやすいデータとなる。

$$PSI = \left(\frac{1}{d} * 1000\right) * 10 + I' = PS * 10 + I'$$

ここで PSI は packed spacings and intensities の略称である。1つ1つの JCPDS ファイルについて PSI を計算し これを強度の大きい順にソーティングし テープに記録したものを直接ファイル (direct file) と呼んでいる。強度順にソーティングするのは後に試料パターンと強度比較する時の時間節約のためである。

さて JCPDS の加工ファイルができたなら 次に効果的検索をするために 逆引きファイル (IF: inverted file) というものを作る。これは PS に JCPDS 番号を対応させた表で PS 欄に入っている JCPDS 番号は その JCPDS ファイルのピークの中に同じ PS をもつものがあることを示す。逆引きファイルは ある強度以上という条件を付けて作る。できた PS と JCPDS 番号の

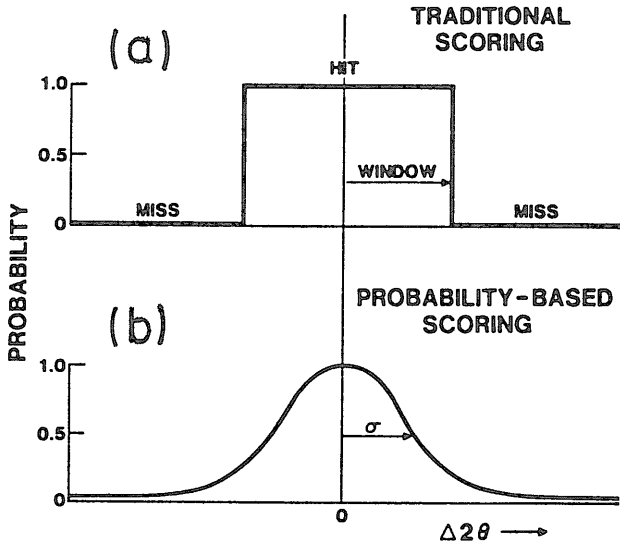
組み合わせを PS についてソーティングしてテープに書き込んだものを IFT (a packed inverted file tape) と呼んでいる。逆引きファイルのおかげで試料の PS に対応する PS をもつすべての JCPDS ファイル番号を引き出せるので その番号の直接ファイルと試料を比較してゆけばよい。

試料パターンと JCPDS パターンがどの程度マッチしているかをみるために DMC (Davey Maximum Concentration) が使われる。DMC は相対強度  $I_{JCPDS}$  と  $I_{unknown}$  ( $I_{max}=100$ ) について

$I_{JCPDS} * DMC \leq I_{unknown}$  を満足する最大値 ( $0 \leq DMC \leq 1$ ) と定義されている。しかし 強度としては前述した整数値  $I'=0\sim 9$  が用いられているため DMC の取り得る値は強度変換の表より 0.01 0.02 0.03 0.06 0.10 0.15 0.25 0.39 0.63 1.00のどれかである。もちろん数値が大きいかほどマッチングがよいわけである。実際にはマッチングの信頼性評価は各社により算定基準が多少異なるであろうが おおむねマッチしたピークの割合と上述した強度比較のかねあいによると考えられる。

以上 検索についてまとめると次のとおりである。

- (1) PSI を相対強度  $I/I_0$  の順にソーティングした直接ファイルの作成。
- (2) 直接ファイルを JCPDS 番号順にソーティングする。
- (3) 強度がある選定値以上から成る逆引きファイルの作成。
- (4) これを PS でソーティングする。
- (5) ソートした逆引きファイルからパックした逆引きファイルを作る。各 PS にはそれを含む JCPDS 番号がすべて書き込まれている。
- (6) 得られた試料パターンから逆引きファイルを検索し JCPDS 番号を見つける。
- (7) これらの番号をソーティングする。



第2図

ピーク的一致をみるためのスコアリング。

(a) ウィンドウ型スコアリング。J/V法など従来の検索プログラムに用いられピークは hit (一致) するか miss (不一致) するかのみ。

(b) 確率分布型スコアリング。SANDMAN で使用。

(8) 強度情報を用いて最もフィットするパターンを見つけ その順に出力する。

(1)~(5)は JCPDS 側で定期的に更新される。(6)~(8)が試料を用いた検索で ユーザー側でプログラムの改良を行うことができる。

### 3. SANDMAN

J/V 法を含めてこれまでの方法は 第2図(a)で示すとおり観測ピークのまわりにエラーウィンドウを設置し JCPDS ファイルのピークがそのウィンドウ内であれば確率 1.0 で hit (一致) 外にあれば確率 0.0 で miss (不一致) していることを検索の判断基準においている。ウィンドウ幅は 通常 系統誤差をカバーできる程度であるが 自由に設定できる。欠点としては前述したように幅を狭くしすぎれば該当する答がなくなるであろうし 広げれば該当ピークがたくさん入りすぎ検索が困難になる。

この欠点を除去するため SANDMAN では第2図(b)のようにウィンドウのかわりに ある確率分布をもつ関数を設けた。これには2つの利点がある。1つには 分布が連続関数であるため hit 確率が0になることはなく値が離れていても hit 確率は存在する。したがって上述のウィンドウ方式のようにファイルデータが切り捨てられてしまうことはない。2つめには 確率分布は偶然誤差のみを表しているのだから 誤差幅(確率分布の半値幅)を J/V 法のウィンドウより小さく取ることができ 確かさが増した。この場合 系統誤差については新たに誤差関数を導入した。こうすれば回折パターンの一致

はピークの相対的位置関係で決まるのであって 絶対的な位置関係にこだわる必要がない。次にこの系統誤差の扱いについて考えてみる。

回折計上で生じる系統誤差をレビューしてみると 今日のような回折計では試料表面のずれ(平行変位)が系統誤差に一番影響することが分かっている。変位誤差の式は

$$\Delta 2\theta = 2\theta_o - 2\theta_t = \frac{2S}{R} \cos \theta_t \quad (1)$$

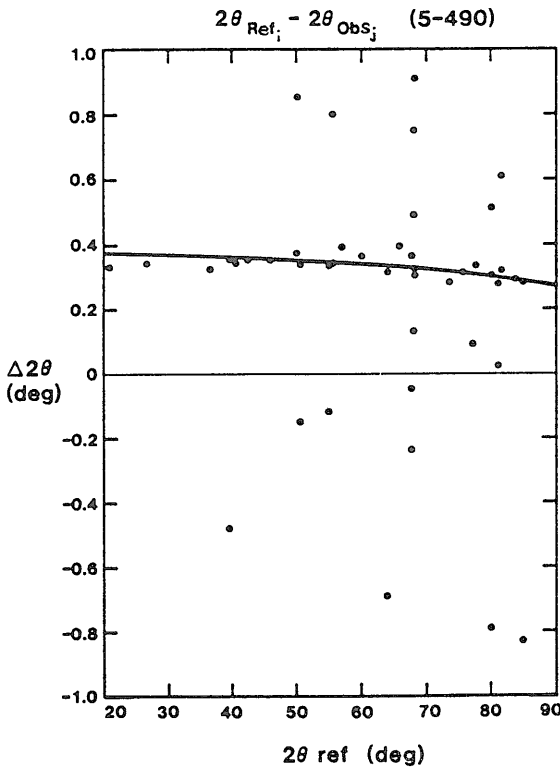
と表される。ここで  $R$  はゴニオメータの半径  $S$  が試料表面のフォーカシングサークル上からのずれ  $\Delta 2\theta$  がピークの角度シフト量 添字の  $o$  は観測値  $t$  は理論値を表す。いま  $S$  を1つのパラメータとして (1)式右辺の関数にある  $S$  が観測データにもっとも合うような値を求めるとは

$$\sum_i \left( \frac{2S}{R} \cos \theta_{ti} - (2\theta_{oi} - 2\theta_{ti}) \right)^2 \quad (2)$$

が最小になるような  $S$  を求めればよい。ここで  $i$  はすべての測定回折線について計算することを意味する。

$2\theta_i$  は JCPDS ファイルの参照値が取られる。この形で求めるパラメータ  $S$  のことを等価変位誤差: EqDE (equivalent displacement error) と呼ぶことにする。

しかし 一般には(2)式において観測値と参照値の1対1の対応というものはない。そこで観測値の近傍(例えば  $|\Delta 2\theta| < 1^\circ$ ) にすべての参照値—観測値のピーク対を作り 最小自乗法で(2)式の最小値を計算する。計算の結果 悪すぎるピーク対は除去して繰り返し最小自乗法を実行していく。最小自乗法で求めたピーク対の  $\Delta 2\theta$  と  $2\theta$  の関係の1例(石英)を第3図に示す。グラフ内の



第3図 観測ピークと参照ピーク間の  $\Delta 2\theta$ 。試料は石英でスペーサーをはさんで  $-600\mu\text{m}$  変位してある。実線は最小自乗法でもとめた関数  $K\cos\theta$  のフィット曲線を表す。

実線は最小自乗法で求めたフィット線(関数  $K\cos\theta$  の形)である。ここで実線のまわりの小さな散らばりは偶然誤差を表し、フィット線で示される  $\Delta 2\theta$  の全体的変位は EqDE を表している。この例の最小自乗法で求めた変位量は  $S = -580\mu\text{m}$  である。ただしこの試料は変位誤差が  $-600\mu\text{m}$  になるようにあらかじめスペーサーをはさんでセットされていたものであるが、得られた実験値はこの初期値とよく合っている。(2)式で  $\cos\theta_i$  の計算は時間食いなので、実際には  $\cos\theta_i \sim 1$  の近似をしている。

さて、問題の確率分布としては、回折ピークの特徴や計算の容易さを考えて、次式のローレンツ型関数が選ばれている。

$$P(\Delta) = \frac{100\%}{1 + (\Delta/\sigma)^2} \quad (3)$$

ここで  $\Delta$  は変数のミスマッチ(不一致度)、 $\sigma$  は確率が50%になる時のミスマッチの値である。(3)式は例えば d 一致確率  $P_d$  の時には  $\Delta$  が  $\Delta_d$ 、 $\sigma$  が  $\sigma_d$  と表される。 $\Delta$  はバックされた d の単位を使って単純な引き算により

求められる。 $\sigma_d$  も同じ単位で扱われる。 $\sigma_d$  は  $2\theta$  の関数にもなっているが、変換式のかわりに次のような変換表を用いる。

$2\theta$ :	$20^\circ$	$40^\circ$	$80^\circ$
$\sigma_d$ :	$0.04^\circ$	$0.09^\circ$	$0.18^\circ$

しかし、実際にはブロードなピークや S/N 比の小さなピークに対しては  $\sigma_d$  を大きくするような補正が加えられる。一方、強度一致確率  $P_i$  も同様に計算される。 $\sigma_i$  は経験的に  $I=100\%$  で  $20\%$ 、 $I=1$  で  $100\%$  となるように選ばれている。

SANDMAN ではピークの一致度を見るために「ライン一致因子」 $F_i$  という量が使用されている。ここでは詳述しないが、 $F_i$  には d 一致確率  $P_d$  と強度一致確率  $P_i$ 、さらに2つの確率因子、バックグラウンド確率  $P_b$  とミス確率  $P_m$  と呼んでいる値が含まれている。各ピークは1本ずつ独立に評価されて  $F_i$  が計算されるが、パターン全体の一致度は全ての  $F_i$  を掛けあわせたものの対数をとってその指標とする。これを MLMS スコア (maximum likelihood matchスコア) と呼んで、この数値の大きい順に出力印字をする。すべてのピークについて以上の計算をすると時間がかかりすぎるので、実際にはハナワルトーフンク指数の7本線によるプリスコアリング用パターンが最初の検索に用いられる。そのうち上位126についてすべてのピークを使って MLMS が計算される。

#### 4. 測定試料と予備調査

地質試料と言うこともあって、当初、火成岩、堆積岩、変成岩、種々の鉱物など幅広く実施してみるつもりであったが、実験途中のトラブルもあって、最終的には以下の7試料についての測定と検索例が得られた。J/V 法と SANDMAN 法による検索を実施する前に予備の粉末 X 線回折実験とマニュアルによる検索を行ったので記載しておく。X 線回折は出力  $40\text{kV}150\text{mA}$ 、グラファイト結晶により単色化した  $\text{CuK}\alpha$  線を用いて行った。各試料は事前に顕微鏡観察等により素性が明らかとなっている。

- (1) アルカリ玄武岩 (地質調査所岩石標準試料 JB-1)  
産地: 長崎県佐世保北松浦  
試料提供: 安藤 厚氏

(予備調査)

鉱物名	X線強度	ピーク数	量
anorthite	強	多数	○
augite	弱	多数	○

olivine 弱 独立5本  
顕微鏡観察では ほかにも magnetite, ilmenite, K-feldspar, clay などあり。

- (2) 変輝緑岩 産地：埼玉県三波川変成帯緑色片岩中  
試料提供：平野英雄氏

(予備調査)

鉱物名	X線強度	ピーク数	量
chlorite	強	多数	○
albite	弱	多数	○
augite	弱	多数	○
amphibole	弱	独立3本	

顕微鏡で観察すると 少量の epidote と mica がある。

- (3) 木節粘土 産地：愛知県印所鉱山  
試料提供：須藤定久氏

(予備調査)

鉱物名	X線強度	ピーク数	量
kaolinite	強	多数	○
quartz	強	多数	○

ほかにも sericite, montmorillonite, haloicite などあり。

- (4) ドロマイト (地質調査所岩石標準試料 JDo-1)  
産地：栃木県葛生  
試料提供：安藤 厚氏

(予備調査)

鉱物名	X線強度	ピーク数	量
dolomite	強	多数	○
calcite	弱	多数	○

- (5) 黒鉱 産地：秋田県深沢鉱床

(予備調査)

鉱物名	X線強度	ピーク数	量
spalerite	強	多数	○
galena	弱	多数	○
barite	中	多数	○
chalcopyrite	中	独立5本	

- (6) タングステン石英脈 産地：茨城県高取鉱山

(予備調査)

鉱物名	X線強度	ピーク数	量
quartz	強	多数	○
wolframite	強	多数	○
fluorite	弱	独立3本	
muscovite	弱	独立3本	

- (7) アマン鉱物 (錫選鉱の廃砂)

産地：タイ国ブーケット島 Thosung 鉱山  
試料提供：Dr. S. PHUVICHIT

(調査予備)

鉱物名	X線強度	ピーク数	量
wolframite	強	多数	○
garnet	弱	多数	○
cassiterite	弱	独立3本	
mica	弱	独立3本	

上記リスト中 「鉱物名」はだいたい 量の多い順に並べてある。「X線強度」はチャート上での相対的強度の目安を表している。「ピーク数欄」の‘独立’とは共存する他の鉱物との重なりがないピークをいう。

「量」欄の○印は 鏡下あるいは肉眼的に見てその鉱物が体積量にして全体の10%以上は存在するであろうと判断されたことを示している。言わば 定性的にみた‘主成分鉱物’であることを表す。

## 5. 検索前のデータ収集と処理

測定した粉末X線回折パターンがそのまま JCPDS ファイルの検索に使えるわけではなく いくらかの手続き処理が必要である。ここでは検索に関係してくる過程についてのみ簡単に列挙する。

### (1) データの収集。

連続走査あるいはステップ走査しながら 0.01~0.05° (2θ) のステップ幅で強度データを取り込む。走査スピードは発生装置の出力や試料の種類によって変える。2θ の範囲は 同定の場合 3~70° が適当であろう。ステップごとの強度データは以下の処理の生データとなる。

### (2) ピークサーチ。

ピークサーチは充分細かいステップ幅で読み込んだ強度データの数列を基にして ピークを見つける過程である。通常は前処理として強度データのスムージングが行われ 滑らかなパターンを得る。ピークは強度関数の2次微分係数によって検出される。このほかにもバックグラウンドの差引きや  $K\alpha_2$  線によるピーク除去も行われる。ピークは最小自乗法で放物線形にフィットさせて頂点の 2θ 値を決定する。

## 6. 検索結果

粉末X線回折装置を使つての実験では 各社により試料ホルダーの大きさ X線出力値 スリット系 ステップ走査幅などの条件が装置の仕様に応じて若干異なっているため 測定条件を統一することはできなかった。しかしながら ピークサーチにより得られた各社のデータはピーク数 強度においてよく類似していた。検索

第1表 試料に黒鉱を用いた場合の検索結果例。 いずれも JCPDS 無機化合物ファイルを使用し可能性の高い順に上位10位までを示した。

No	Match score	Add score	Ht	Ms	Bk	Um	Eg.D.E (micron)	I% Id	Ref pattern	Q S M F	Phase formula/name
1	10.5	8.2	21	0	30	19	15	7 +	24-1035	* M	BARITE, SYN
2	10.1	-0.9	20	0	16	0	-15	7	5- 448	D M	BARITE
4	5.0	-1.2	6	0	1	13	30	41	5- 592	I M	GALENA, SYN
6	4.6	3.5	6	0	1	1	75	25 +	27- 101	I I	CeP
8	3.8	-0.4	6	0	1	13	-90	41	18- 304	I	CaSe
9	3.8	-0.2	11	0	13	3	-60	5	25-1471	* I	Ba <sub>9</sub> Sr <sub>1</sub> MnO <sub>2</sub> .98
10	3.8	3.8	5	0	0	6	15	100 +	6- 344	* M	NANTOKITE, SYN
11	3.5	-0.5	10	0	4	6	-60	13	34- 984	J	La <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub>
12	3.4	-1.3	5	0	1	8	-60	100	5- 566	I M	SPHALERITE, SYN
13	3.4	-0.4	7	0	0	13	-105	41	15- 850	1	SmAs.

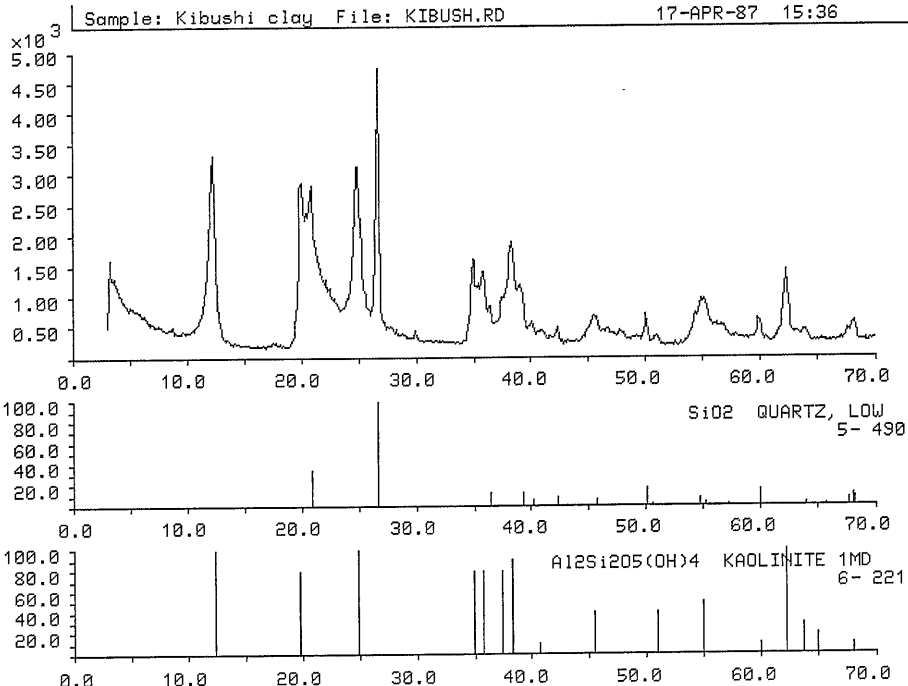
JCPDS FILE NAME	INORG	CHEM	CHEMICAL FORMULA	R.F.
1	120318	9 9	ND PT2	633
2	290138	7 7	SB .07 W 03	627
3	271021	7 7	SB .07 W 03	627
4	231277	6 6	NI3 SE2	618
5	241035	18 18	BA S 04	596
6	270101	7 7	CE P	586
7	320146	6 6	CA2 ND2 ( FE3 AL ) 011	571
8	250187	6 6	CE GE .33 S .66	571
9	290027	5 5	AL C02 NB	556
10	60344	5 5	CU CL	556

ASTM No.	化 学 式	合致 / 標準	合致率	信頼値	誤差
1: 221391	NA3 NB O4	3 / 3	75%	418	.7
2:I 50566	ZN S SPHALERITE, SYN	5 / 5	83%	413	.7
3:I 50592	PB S GALENA, SYN	7 / 7	87%	395	.5
4:I170613	PB1 .5 TA2 O6 .5	4 / 6	57%	386	.8
5:D110514	( TI MN )	4 / 5	66%	386	.8
6:I250982	TI H1 .924	2 / 3	50%	367	.8
7:I240590	PB1 .2 ( TI .4 TA1 .6 ) O6	4 / 5	66%	349	.6
8: 221057	BA C S3	4 / 6	57%	340	.6
9:*361096	PB1 .34 TA2 O6 .34	4 / 6	57%	310	.6
10:*250443	PB3 NB4 O13	5 / 8	55%	309	.7

条件は各社の標準値を使用した。 検索ファイルは JCPDS の無機化合物ファイルを使用した。 検索結果の出力例を黒鉱について第1表に示す。 どの出力においてもパターン一致の信頼度の高い順に印字されているが各社によりその結果がまちまちであることが分かる。 同じ結晶であってもファイル番号が異なれば それらはすべて出力されている。 試料リストを比較して分かるように 正解の鉱物が必ずしもトップにきているとは限らない。 鉱物以外の無機化合物も数多く出力されている。 したがって最終的にはユーザー自身がリストアップされた中から正しい答を選択する必要がある。 第1表の印字はどれも上位10位までであるが 必要とあれば

もっと出力できる。 しかし 100を越えるファイル出力をしても逆にそれを調べるのが大変でコンピュータ検索のメリットがない。 通常は上位30位以内が調べやすいであろう。 可能性の高い鉱物についてはそのパターンを第4図のように CRT 上に表示して 測定パターンと比較検討すべきである。

各社の検索結果を方法別に第2表で比較した。 この表では該当した鉱物ファイルの信頼度順位(検索リスト上位30位以内)を示してある。 したがって順位が高位ほど検索に成功したことを示している。 この表からまず言えることは概して SANDMAN の成績がよかったことである。 「量」欄の○印で示した いわゆる「主成分



第4図 観測パターンと検索パターンの比較例。試料は木節粘土。CRT上でパターンの一致具合を確認できる。

鉱物に関しては SANDMAN がすべて30位以内に該当鉱物ファイルを検出していた。そしてベスト3位まではほとんど正解であった。また高位に位置していた無機化合物には正解の鉱物と同型構造をとるものはいくつかあった。これは当初の予想を上回る高成績であったと言える。今回は多相試料と無機化合物ファイルを用いたがもし単一鉱物試料で鉱物用ファイルを用いればもっと良い結果が得られると考えられる。一方J/V法は概してSANDMANより劣り試料によって成績にばらつきがあった。恐らく主としてウィンドウ幅の設定条件がピークの広がりや同一の固溶体領域にある鉱物のピークシフトに大きく影響しているものと考えられる。

またJ/V法であってもメーカーにより結果がかなり異なっていることは条件設定のむづかしさを裏付けていると言える。

## 7. おわりに

日頃私達がX線回折パターンにより鉱物を同定する場合すでに相当量の知識例えば産状色形硬さなどの情報というフィルターをもって鉱物を見ている。このフィルターがない場合の今回のコンピュータ

検索の結果をどうみるかは各人により意見が別れるところであろう。しかしながら最終決定は各ユーザーがくださるものでありコンピュータ検索はそれを助ける役割を果たすものである。この認識をもとにしてコンピュータ検索を利用した場合の長所と短所を列挙してみる。

コンピュータ検索を用いる長所。

- (1) 検索時間を大幅に節約できる。候補リストから選択するだけでよい。
- (2) 人間の不注意ミス 思い込みをチェックできる。
- (3) 個人用ファイルの作成により 検索効率と信頼性を高めていくことができる。

副次的効果としては CRT上で測定パターンとJCPDSパターンを直接比較できることやデータの編集が容易で他の解析や報告書作成に利用できることなどが考えられる。

短所としては

- (1) 鉱物には固溶体を作るものや同型構造を取るものが多くあり類似のパターンを検出する。
- (2) ピークが部分的に重なる鉱物が存在したり混合物の多相パターンの組み合わせにより偽パターンが合成されることがある。
- (3) JCPDSファイルに誤りがある場合がある。

第2表 検索結果の対比表

試料名	鉱物名	量	SANDMAN	J/V 法(I)	J/V 法(II)
アルカリ玄岩	Anorthite	○	12,27,28	③,7,18,19	4,5
	Augite	○	①,②,③,4,5,6	4,11	
	Olivine				
変輝緑岩	Chlorite	○	①,②,③,4,5,22	11,20	11,14
	Albite	○	18		
	Augite	○	24		
	Amphibole				
木節粘土	Kaolinite	○	③	②,16	8,9,24
	Quartz	○	①,②	①,③	②
ドロマイト	Dolomite	○	①,②,5,7,13	①,②,③,7,14	③,18
	Calcite		6,15	9,11	①
黒 鉱	Sphalerite	○	9		②
	Galena	○	③		③
	Barite	○	①,②	5	16
	Chalcopyrite				
マンガン石英脈	Quartz	○	8,10	①,②	No data
	Wolframite	○	①,②,4,5,6,7	9,13	
	Fluorite				
	Muscovite				
アマン鉱物 (I)	Wolframite	○	①,②	28	No data
	Garnet	○	③		
	Cassiterite			6	
	Mica				
アマン鉱物 (II)	Monazite	○	①,8		
	Xenotime	○	4,5	①	19,27
	Pyrochlore	○	10		28
	Pyrope	○	6		21
	Zircon				
	Tantalite			②	

表中の数字は 各社検索リスト上位30の中で正解であったファイルの順位を示す。ただし同じ固溶体領域にあるものは正解とした。検索ファイルは各社とも JCPDS の無機化合物ファイルを使用した。

検索プログラムの評価としては

- (1) 鉱物混合物の多相パターンを用いた今回の検索実験では SANDMAN が極めて高い適中率を示した。この理由は SANDMAN がパターンマッチングを基礎においた確率論的评价を行うプログラムで 人間の絵合わせ (パターン認識) 思考に近い点にあると考えられる。
- (2) Johnson/Vand 法では装置の系統誤差と試料パターンに応じた適切な検索条件を選択する必要がある。

検索システムについては各社とも改良が続けられており 将来もっと使い易く 信頼性の高いものができると予想される。 その一つとしては AI を含めたソフトウェア自身の向上が期待されるが もう一つには簡便な定性分析オプションと組み合わせたようなハード面の改良

も考えられる。

参 考 文 献

石沢伸夫 (1985) : JCPDSデータのコンピュータ検索. 鉱物学雑誌 17, 85-95.  
 Johnson, G.G. and Vand, V(1967) : A computerized powder diffraction identification system. Ind. Eng. Chem. 59, 19-31.  
 Schreiner, W. N., Surdukowski, C. and Jenkins, R. (1982 a) : A new minicomputer search/match/identify program for qualitative phase analysis with the powder diffractometer. J. Appl. Cryst., 15, 513-523.  
 \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_ (1982b) : A probability-based scoring technique for phase identification in X-ray powder diffraction. J. Appl. Cryst., 15, 524-530.