

粉末ペレット法による珪酸塩・炭酸塩岩石の 微量元素の蛍光X線分析

柚原 雅樹・古川 直道・田口 幸洋

(平成15年11月30日受理)

X-ray fluorescence analysis of trace elements in silicate and carbonate rocks using powder pellets by RIGAKU ZSX100e

Masaki YUHARA, Naomichi FURUKAWA and Sachihiko TAGUCHI

(Received November 30, 2003)

Abstract

This paper describes analytical procedures to determine 11 trace elements in silicate and carbonate rocks, using an X-ray fluorescence analyzer (RIGAKU ZSX100e) at the Department of Earth System Science, Fukuoka University. The analysis was carried out on powder pellets made by pressing the mixture of 1.800g powdered rock and 1.800g of lithium tetraborate in a vinyl chloride ring. Calibration lines were gained using 19 standard rock samples obtained from the Geological Survey of Japan (GSJ) and 2 standard rock samples from the South African Bureau of Standards (SABS). The adapted analytical procedures were applied to the standard rocks of the GSJ. The result shows a good agreement with the recommended values. Moreover we applied the method to calcite samples from the granitic rock and sedimentary rock fields in the Watari Peninsula, Tsuyazaki Town, Fukuoka Prefecture.

はじめに

蛍光X線分析法は多くの試料を迅速かつ簡便に分析できるため、珪酸塩岩石の全岩分析法として最も一般的な方法になっている。柚原・田口(2003 a, b)では、福岡大学理学部地球圏科学科におけるガラスビードを用いた主成分および微量元素

の定量分析法を報告した。このガラスビードを用いる方法は、岩石試料中の鉱物効果や粒径効果を無くすることができ、さらに融剤を用いて希釈することによりマトリックス効果の軽減が可能になるため、主成分元素の分析の主流となっている。さらに迅速化のため、同一のガラスビードによる主成分元素と微量元素の分析も行われている(市川

ほか, 1987; Kimura and Yamada, 1996; 角縁ほか, 1999, 柚原・田口, 2003aなど). 柚原・田口 (2003a, b) で報告した測定法は, 1:5希釈率のガラスビードを使用しているため, ピーク強度が低く, 測定できない元素も多く存在する. また, 熱水鉱物として産する炭酸塩鉱物中の微量元素組成は, 熱水活動に伴う元素移動を知る手掛かりとなると期待される. さらに, サンゴ骨格や貝殻などの炭酸塩中の各種元素濃度は, 環境指標としても有用であるとされている (北野, 1990; 岡井, 1998など). しかしながら, これら炭酸塩岩・鉱物は, 試料を溶融する際に発泡するため, ガラスビードを作成することは困難である. そこで, このような岩石・鉱物を対象とした主成分・微量元素の定量分析のため, 加圧粉末ペレットを用いる蛍光X線分析法の検討を行った. 本報告では理学電機工業社製蛍光X線分析装置 ZSX100e を用いた1:1希釈の粉末ペレット法による珪酸塩ならびに炭酸塩岩石の微量元素の分析方法について述べ, 産業技術総合研究所地質調査総合センターの岩石標準試料の分析結果について報告する.

試料調製法と標準試料

1. ペレットの作成

加圧粉末ペレットを作成する際に, 直接岩石粉末試料を固める方法 (井沢ほか, 1994; 土谷・長谷中, 1995; 堀・樋口, 1996; 宮島・三浦, 1996など) と岩石粉末とバインダーの混合物を固める方法 (角縁ほか, 1989など) とがある. さらに, 成型後のペレットの安定性を増すために, ポリビニールアルコール水溶液を添加する方法が一般的であるが, 井沢ほか (1994) のように, 添加しない方法もとられている. 今回は, 変質岩もとりのつかい, 将来的には揮発性元素 (Cl など) の測定も行う, 少量の試料でも測定できるようにする, という理由から, ポリビニールアルコール水溶液を使用せず, バインダーのみで固める方法を採用した. バインダーには, Merck 社製の融剤 Spectromelt A10 ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) を使用した.

ペレットの作成法は以下の通りである. 岩石試料1.800gとバインダー (Spectromelt A10) 1.800gをめのう乳鉢で混合し, 内径35mm, 外径41mm, 高さ5mmの塩化ビニルリングに入れ, タング

ステンカーバイト製のダイス (Fig.1) にはさみ, 25MPa の圧力で2分30秒間加圧成型した.

2. 標準試料

検量線作製試料として, 地質調査総合センターの岩石標準試料15試料 (JG-1a, JG-2, JG-3, JR-1, JR-2, JA-1, JA-2, JA-3, JB-1b, JB-2, JB-3, JGb-1, JF-1, JP-1, JCh-1) と南アフリカ地質調査所の岩石標準試料 (SABS) 2試料 (SARM-1, SARM-48), および, これらを混合した二次試料4試料を使用した.

分析 方法

1. 測定装置と測定条件

測定装置は理学電機工業社製蛍光X線分析装置 ZSX100e である. 装置の詳細については柚原・田口 (2003a) に述べられている. 各元素の測定条件をTable1に示す. 測定電圧と電流は50kV, 50mAで, 試料マスクには SUS 製内径30mmのものを使用し, 試料ホルダーには厚さ5mmの亚克力板を敷いた. 分析時間は1試料につき約1時間15分を要する.

Rh 管球を使用した場合, $\text{Y-K}\alpha$ に $\text{Rb-K}\beta$, $\text{Zr-K}\alpha$ に $\text{Sr-K}\beta$, $\text{Nb-K}\alpha$ に $\text{Y-K}\beta$ が干渉するので, これらの重なり補正を行った. この補正は, 付属のソフトウェアを用いた.

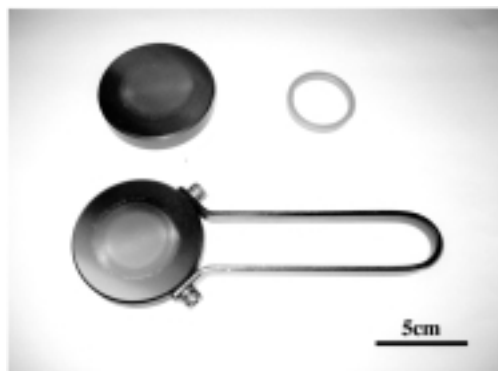


Fig. 1. Photograph of the tungsten-carbide dice and vinyl chloride ring.

Table 1. Analytical condition of trace element analyses.

Element	Line	Angle(2 θ :degree)			Crystal	Detector	Slit	P.H.A	Counting time (s)	
		peak	BG1	BG2					peak	BG
Cu	K α	45.010	44.500	45.600	LiF1	SC	Std	100-300	100	50
Ga	K α	39.900	38.400	39.400	LiF1	SC	Std	100-300	400	200
Nb	K α	21.385	21.020	21.700	LiF1	SC	Fine	100-300	200	100
Ni	K α	48.645	48.000	49.300	LiF1	SC	Std	100-300	100	50
Pb	L β	28.240	27.940	28.540	LiF1	SC	Std	100-300	400	200
Rb	K α	26.600	26.100	27.100	LiF1	SC	Std	100-300	100	50
Sr	K α	25.135	24.600	25.640	LiF1	SC	Std	100-300	100	50
Th	L α	27.455	27.140	27.780	LiF1	SC	Std	100-300	400	200
Y	K α	23.785	23.260	24.300	LiF1	SC	Std	100-300	100	50
Zn	K α	41.800	41.080	42.480	LiF1	SC	Fine	100-300	100	50
Zr	K α	22.500	22.180	22.960	LiF1	SC	Fine	100-300	200	100

2. 検量線

微量元素分析のマトリックス補正には、(1) 主成分元素組成から質量吸収係数を計算する方法（堀・樋口，1996），(2) コンプトン散乱線強度から質量吸収係数を推定する方法（折橋ほか，1993 a, b；土谷・長谷中，1995；堀・樋口，1996），(3) 試料のピーク強度を近接するバックグラウンド強度の比を取って補正する方法（村田，1993）などが行われている．今回は、(3) の試料のピーク強度（Ip）を近接するバックグラウンド強度（Ib）の比を取って補正する方法を採用した．各元素の検量線をFig. 2に示す．検量線は、一次式を用いて作成した．

各元素ごとの検量線の測定誤差と検量線範囲を、Table2に示す．これらの値はこれまでに報告されている粉末ペレット法の誤差（折橋ほか，1993 a, b；土谷・長谷中，1995；堀・樋口，1996）と同程度である．

分析結果

今回作成した検量線を用いて、地質調査総合センターの岩石標準試料（JB-1b, JR-3, JGb-2, JH-1, JF-2, JSy-1, JLS-1）の微量元素を測定した．10回測定の平均値と標準偏差を推奨値（Terashima et al., 1998；Imai et al., 1996, 1999）とともにTable3に示した．Table3に示されるように、推奨値が検出限界よりも低い値を示す元素を除くと、今回の標準試料の測定値と推奨値は全般的に

Table 2. Calibration range, accuracy, and lower limits of detection (L.L.D.) of the adapted method.

Element	Calibration range (ppm)	Accuracy (ppm)	L.L.D. (ppm)
Cu	0.49 - 225	2.1	3.7
Ga	0.7 - 27.8	0.74	2.5
Nb	0.74 - 202	1.4	6.4
Ni	1.36 - 2460	7.7	3.8
Pb	0.12 - 135	0.98	5.1
Rb	0.8 - 325	4.3	5.5
Sr	3.32 - 439	3.4	5.3
Th	0.19 - 113	1.2	4.2
Y	1.54 - 436	2.3	5.2
Zn	4.41 - 109	2.4	4.3
Zr	5.92 - 300	7.7	3.7

よい一致を示す．さらに、柚原・田口（2003a）で報告した1：5ガラスピードによる定量値とも、多くの元素でよい一致を示す．両者に大きな差がある場合には、今回の定量値の方がより推奨値に近い場合が多い．Zrについては、10ppm程度以下の試料では、測定できない場合や、推奨値から大きくずれる場合がある．さらに、JR-3のように含有率が非常に高く、検量線の範囲からはずれる場合には推奨値から大きくずれる．山田ほか（1998）は、今回採用した補正法では高含有率になると検量線が曲線になることを示している．したがって、これが定量値が推奨値から大きくずれた原因かもしれない．今後、変質岩や脈鉱物など

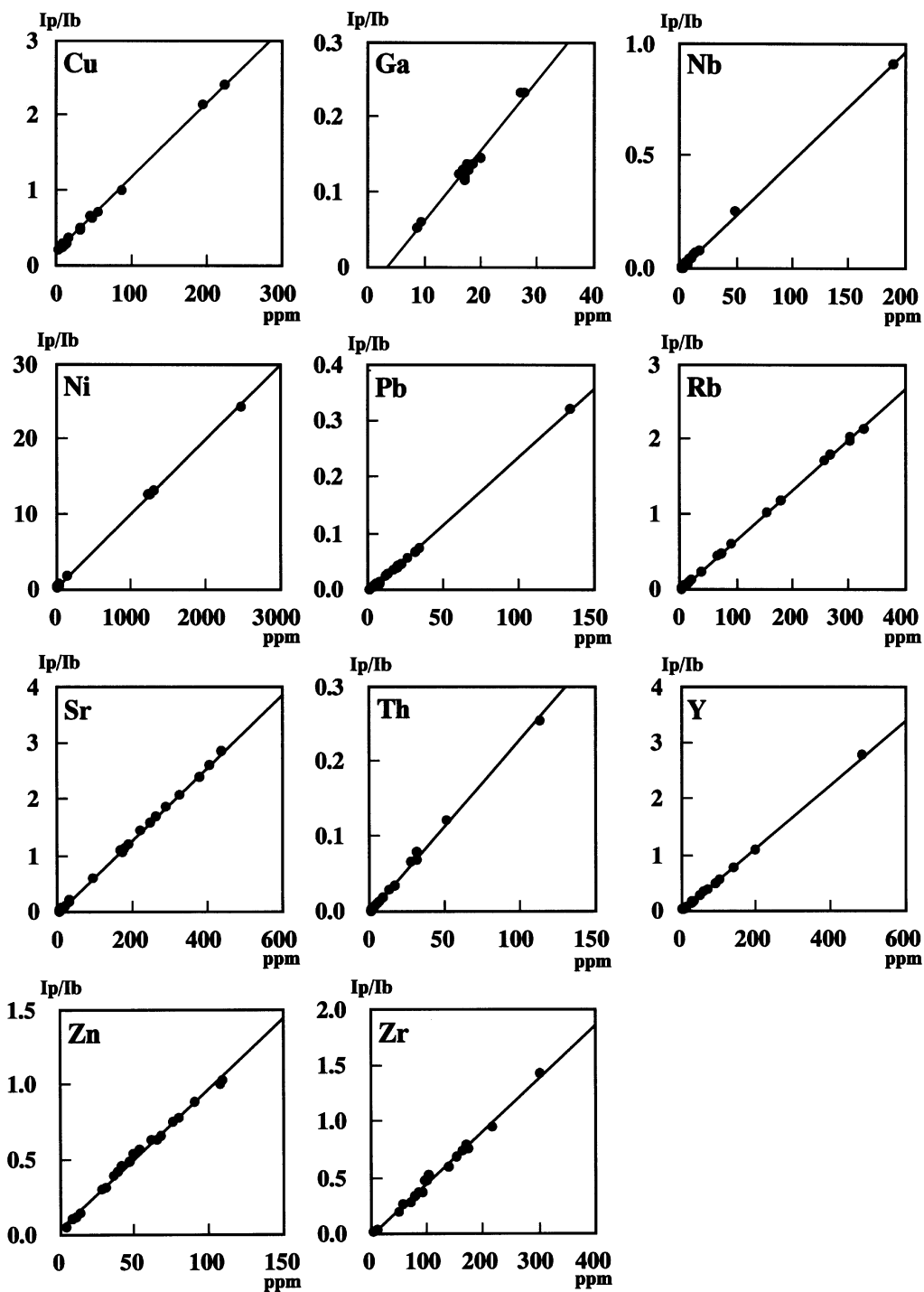


Fig. 2. Calibration lines for trace elements.
X-ray intensity ratio of peak to background plotted against concentration after line overlap corrections of each element.

の分析を行う場合，今回作成した検量線の含有率範囲よりも高濃度の試料を扱うことも予想される．そのような試料に対応するためには，堀・樋口（1996）などのように，高含有率の合成試料を作成する必要がある．

方解石の微量元素組成

今回確立した測定法により，福岡県津屋崎町渡半島に分布する北崎トーナル岩および志賀島花崗閃緑岩中の鉱物脈を構成する方解石と，その上位に累重する津屋崎層の第I垂層の礫岩を膠結する方解石の微量元素の測定を行った．測定結果をTable4に示す．

北崎トーナル岩中の方解石（00111808，00111810）および志賀島花崗閃緑岩中の方解石（02060808）

は，津屋崎層中の方解石（00111818，01101301）よりも高いSr含有量を示す傾向が認められるが，他の元素の含有量に明瞭な違いは認められない．

ま と め

理学電機工業社製蛍光X線分析装置 ZSX100e を用いた 1:1 希釈粉末ペレット法による微量元素分析を行った．検量線の測定誤差はこれまでに報告されている値とほぼ一致する．本法による分析結果は，地質調査所の標準岩石試料の推奨値と比較すると，主成分および微量元素ともに分析精度および分析の再現性は十分なものであるといえる．これにより，本学において蛍光X線分析装置を用いた変質岩，脈鉱物を含めた幅広い組成範囲の珪酸塩・炭酸塩岩石の微量元素分析が可能になった．

Table 3. Analytical results and the recommended values of the standard rocks from the GSJ.

	JB-1b	r.v. ²	JR-3	r.v. ³	JGb-2	r.v. ³	JH-1	r.v. ³
Cu(ppm)	52.9(0.5)	55.5	n.d.	2.9	12.6(0.5)	11.4	10.3(0.4)	8.6
Ga	16.9(0.1)	-	31.8(0.1)	36.6	16.0(0.2)	15.9	7.9(0.2)	7.9
Nb	27.5(0.3)	-	476.2(1.0)	510	0.8(0.4)	1.9	4.0(0.2)	4.2
Ni	150.9(0.8)	148	1.7(0.8)	1.6	12.9(0.7)	13.6	56.1(0.5)	58.2
Pb	6.5(0.4)	6.8	29.8(0.3)	32.8	2.4(0.3)	1.5	3.1(0.4)	2.6
Rb	35.5(0.2)	39.1	443.6(0.5)	453	2.9(0.2)	2.9	15.7(0.2)	14.4
Sr	441.5(0.9)	439	9.8(0.2)	10	443.3(0.6)	438	154.0(0.2)	153
Th	9.8(0.4)	-	112.8(0.5)	112	n.d.	0.19	1.5(0.4)	1.4
Y	23.9(0.3)	-	159.2(0.3)	166	5.0(0.2)	4.5	14.7(0.3)	13.7
Zn	79.3(0.5)	80.0	218.0(1.0)	209	47.7(0.4)	48.5	62.8(0.4)	61.8
Zr	125.6(0.4)	-	1577(31)	1494	n.d.	11.6	51.3(0.5)	48.3

	JF-2	r.v. ²	JSy-1	r.v. ³	JLs-1	r.v. ¹
Cu(ppm)	5.0(0.5)	0.78	1.9(0.4)	1.3	5.4(0.6)	0.268
Ga	17.8(0.1)	17.9	23.8(0.1)	23.5	0.9(0.3)	-
Nb	n.d.	0.70	n.d.	0.51	n.d.	1.0
Ni	1.7(1.1)	1.38	n.d.	1.1	n.d.	0.362
Pb	47.1(0.1)	48.7	6.0(0.3)	4.9	1.6(0.4)	0.7
Rb	223.2(0.1)	218	67.7(0.4)	66.3	0.8(0.3)	0.18
Sr	193.0(0.1)	200	19.9(0.2)	19.3	276.8(0.6)	295
Th	n.d.	0.31	n.d.	0.23	0.3(0.3)	0.0287
Y	1.7(0.4)	2.67	3.9(0.2)	2.6	1.8(0.4)	0.223
Zn	n.d.	1.40	n.d.	3.2	1.4(0.4)	3.19
Zr	0.6(0.1)	6.73	77.5(0.2)	70.2	n.d.	4.19

r.v. : recommended value, 1: Imai et al.(1996), 2 : Terashima et al.(1998), 3 : Imai et al.(1999)

n.d.: not detected, values in parentheses are standard deviation for 10 times measurement.

Table 4. Trace element concentrations in calcites from the Watari Peninsula, Tsuyazaki Town, Fukuoka Prefecture.

Sample No.	00111808	00111810	02060808	00111818	01101301
	Kitazaki To.	Kitazaki To.	Shikanoshima Gd.	Tsuyazaki F.	Tsuyazaki F.
Cu(ppm)	5	4	4	4	4
Ga	<3	<3	<3	<3	<3
Nb	<6	<6	<6	<6	<6
Ni	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Pb	<5	<5	<5	<5	<5
Rb	<6	<6	<6	<6	<6
Sr	123	73	86	21	25
Th	<4	10	<4	n.d.	<4
Y	6	<5	24	10	36
Zn	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Zr	n.d.	<4	<4	<4	<4

n.d.: not detected, To.: tonalite, Gd.: granodiorite, F.: formation.

さらに、珪酸塩岩においては、先に報告したガラスビード法による主成分および微量元素分析（柚原・田口，2003a, b）と組み合わせることにより、主成分10元素と微量元素16元素の測定が可能になった。

謝 辞

産業技術総合研究所地質調査総合センターの今井 登博士には、岩石標準試料をご恵与いただいた。海洋科学技術センターの高橋俊郎博士、佐賀大学文化教育学部角縁 進助教授には、試料調整法について御指導をいただいた。さらに、角縁 進助教授には粗稿を読んでいただき、有益な討論をいただいた。以上の方々に心から感謝いたします。

文 献

堀 利栄・樋口 靖，1996，Rh管球を用いた蛍光X線による岩石中の微量成分の定量。愛媛大学理学部紀要，**2**，27-36。
 Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A., 1996, 1996 compilation of analytical data on nine GSJ geochemical reference samples, "Sedimentary rock series". *Geostandards Newsletter*, **20**, 165-216.

Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A., 1999, 1998 Compilation of Analytical Data for Five GSJ Geochemical Reference Samples: The "Instrumental Analysis Series". *Geostandards Newsletter*, **23**, 223-250.
 市川博之・酒井利啓・渡辺暉夫・飯泉 滋，1987，ガラス円板を使った珪酸塩岩石中の微量元素の蛍光X線分析装置（Rh管球）による定量分析。島根大学地質学研究報告，**6**，161-169。
 井沢英二・唐木田芳文・島田允亮・高橋正好，1994，北部九州花崗岩類の化学組成の特徴。西南学院大学児童教育学論集，**20**，21-54。
 角縁 進・石坂岳士・川野良信，1999，ガラス円板を使った珪酸塩岩石中の主成分元素および微量元素の蛍光X線分析。佐賀大学文化教育学部研究論文集，**3**，133-140。
 角縁 進・永尾隆志・今岡照喜・松本徭夫・白木敬一，1989，蛍光X線分析装置による岩石中の微量元素の定量。山口大学教養部紀要，**23**，43-54。
 Kimura, J. and Yamada, Y., 1996, Evaluation of major and trace element XRF analyses using a flux to sample ratio of two to one glass beads. *Jour. Mineral. Petrol. Econ. Geol.*, **91**, 62-72。
 北野 康，1990，炭酸塩堆積物の地球化学 生物の生存環境の形成と発展。東海大学出版会，397p。

- 宮島延吉・三浦裕行, 1996, 粉末ペレット法によるマンガン鉱石の主要元素と微量元素の蛍光X線分析. 資源地質, **46**, 197-204.
- 本吉洋一・石塚英男・白石和行, 1996, 蛍光X線分析装置による定量化学分析: (2) 微量元素. 南極資料, **40**, 53-63.
- 村田 守, 1993, 蛍光X線分析法による韓国岩石標準試料の主成分および微量成分の分析. 鳴門教育大学研究紀要 (自然科学編), **8**, 37-50.
- 岡井貴司, 1998, サンゴ骨格年輪中の微量重金属元素で何がわかるか. 地質ニュース, no. 527, 48-52.
- 折橋裕二・柚原雅樹・本間弘次, 1993a, 蛍光X線分析装置による珪酸塩岩石中の微量元素の定量 (その1). *Tech. Rep. ISEI*, Ser. B, no. 12, 1-22.
- 折橋裕二・柚原雅樹・加々美寛雄・本間弘次, 1993b, 蛍光X線分析装置による珪酸塩岩石中の微量元素の定量 (その2). *Techn. Rep. ISEI*, Ser. B, no. 13, 1-21.
- Terashima, S., Taniguchi, M., Mikoshiba, M. and Imai N., 1998, Preparation of Two New GSJ Geochemical Reference Materials: Basalt JB-1b and Coal Fly Ash JCFA-1. *Geostandards Newsletter*, **22**, 113-117.
- 土谷信高・長谷中利昭, 1995, Rh管球を用いた蛍光X線分析法による岩石試料中の主成分および微量成分の定量分析. 岩手大学教育学部研究報告, **55**, 89-110.
- 山田康治郎・河野久征・白木敬一・永尾隆志・角縁 進・大場 司・川手新一・村田 守, 1998, Rh/WデュアルX線管を用いた低希釈率ガラスビード法による岩石中の主成分, 微量成分および希土類の分析. X線分析の進歩, **29**, 47-70.
- 柚原雅樹・田口幸洋, 2003a, 蛍光X線分析装置ZSX100eによる, 珪酸塩岩石中の主成分および微量元素の定量分析. 福岡大学理学集報, **33**, 25-34.
- 柚原雅樹・田口幸洋, 2003b, ガラスビード法による珪酸塩岩石のCoおよびSの蛍光X線分析. 福岡大学理学集報, **33**, 77-81.