

## 混合融剤 (A12) を使用した岩石の蛍光X線分析

Quantitative chemical analyses of rocks by X-ray fluorescence spectrometry using a mixed alkali flux ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 : \text{LiBO}_2 = 7:3$ )

梅本研吾\*・今岡照喜\*・山崎 徹\*・大和田正明\*

Umemoto, K.\*, Imaoka, T.\*, Yamasaki, T.\* and Owada, M.\*

A systematic XRF analytical routine for major and trace elements of silicate rocks using a mixed alkali flux ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 : \text{LiBO}_2 = 7:3$ , Spectromelt A12) has been made with the Rigaku RIX3000 introduced in the Center of Instrumental Analysis, Yamaguchi University. With usage of the Spectromelt A12 (Merck), a homogeneous glass bead could be made even in an infusible quartz-rich rock. In order to make calibration curves, we used 32 geochemical standard samples issued by Geological Survey of Japan, U.S. Geological Survey, Korean Institute of Energy and Resources and S. Africa Bureau of Standards, and the analytical results were a fairly good in comparison with the recommended values for a wide variety of rocks ranging from siliceous to ultramafic ones. Repeated analyses of JB-1a and JG-1a using the calibration curves proved that the analytical system is very well also in the reproducibility. Using this method (named UME5), major and trace element analyses were possible using one single glass bead.

### 1. はじめに

蛍光X線分析法は、岩石試料の主成分元素および微量成分元素組成の分析方法としては現在最も広く利用されている<sup>1)~11)</sup>。従来、主成分の分析には、融剤(四ホウ酸リチウム)と岩石粉末試料を1:5あるいは1:10の割合で混合し、熔融して作成したガラスビードを用いて測定し、微量成分の分析には、バインダーと岩石粉末試料とを1:1に混合し、加圧成型された粉末ペレットを使用していた<sup>2)</sup>。

しかし、近年、機器分析法および分析機器の進歩により、単一のガラスビードを用いて、主成分元素と微量成分元素を同時に迅速、簡便かつ精度良く行うことができるようになってきた。山口大学機器分析センターでも、理学電器工業社製蛍光X線分析装置RIX3000によって単一のガラスビードを用いて岩石試料の定量分析を行ってきた<sup>10), 13)</sup>。

筆者らは、混合融剤を用いることによって花崗

岩や砂岩など石英を多く含むために溶けにくい試料の熔融を完全にして均質なガラスビードを作成すること、検量線作成に世界の諸研究機関から発行されている多くの岩石標準試料(32試料)を用いることによって正確度の高い検量線を作成することができた。これを"UME5"と呼ぶことにする。そこで、本報告においては、試料と混合融剤の重量比1:5のガラスビードを用いた検量線法による岩石中の主成分元素と微量成分元素の分析手法およびその分析結果について報告する。

### 2. 試料調整法

検量線の作成には、通産省工業技術院地質調査所で調整された岩石標準試料(JA-1, JA-2, JA-3, JB-1a, JB-2, JB-3, JG-1a, JG-2, JG-3, JGb-1, JGb-2, JP-1, JR-1, JR-2, JR-3, JSy-1)、米国地質調査所の岩石標準試料(BIR-1, PCC-1, RGM-1, G-2, STM-1, DNC-1, W-2, DTS-1)、韓国資源研究所によって提供された韓国岩石標準試料(KG-1, KG-2, KB-1, KT-1, KD-1, KGB-1)、南アフリカ共和国

の岩石標準試料 (SARM-1, SARM-48) の計 32 試料を用いた<sup>14~19)</sup>。

ガラスビードの作成法は、以下の通りである。融剤は、ドイツMerck社製 Spectromelt A12 (四ホウ酸リチウム 66%, メタホウ酸リチウム 34%) の混合融剤を用いる。混合融剤を用いる理由は、花崗岩などの石英を多く含む岩石の融点を下げ、均質なガラスを作成するためである。ガラスビードを作成する際には、混合融剤の吸着水を除去するために、使用前に 110℃ で 12 時間以上乾燥させ、その後、デシケーター中で冷却したものを使用した。また、岩石粉末試料については吸着水や結晶水を除去する前処理は行っていない。

試料作成法は、岩石粉末試料 0.9 g と混合融剤 (Spectromelt A12) 4.5 g を正確に秤量し、酸化剤として硝酸リチウム (LiNO<sub>3</sub>) を 0.54 g、剥離剤として無水ヨウ化リチウム (LiI) を微量加え、薬包紙上で軽く混合した後、白金るつぼ (蓋つき) に移し、東京科学社製ビードサンプラ装置 (NT-2100) で溶融してガラスビードを作成した。ビー

ドサンプラ装置 (NT-2100) による溶融条件は、初段加熱を 800℃ で 120 秒、本加熱を 1200℃ で 150 秒、揺動加熱を 1200℃ で 200 秒行った。試料によっては、うまく剥離しないものも存在するが、その場合はヨウ化リチウムを更に微量加え、1200℃ で約 120 秒溶融・揺動すると剥離した。

### 3. 測定装置と測定条件

検量線作成には山口大学機器分析センターに設置された理学電器工業社製蛍光 X 線分析装置 RIX3000 を使用した。本装置の概要は、白木ほか<sup>20)</sup>に述べられている。RIX3000 の最大の特徴は、Rh/W デュアルアノード X 線管球が装着され、測定元素に応じて Rh 管球と W 管球を制御ソフトウェアで自動的に切り替えることができることである。ある測定元素のスペクトルの励起 (例えば、La-L α ; 2.6657 Å など) には、Rh-K スペクトルよりも W-L スペクトルの方が X 線強度が得られる<sup>16)</sup>。よってそれらの元素の分析に際しては、W 管球を使用すべきである。

第 1 表 各元素の測定条件

Element	Line	Angle (2θ)			Target	Filter	Crystal	Detector	Collimater	Countingtime (S)	
		peak	BG1	BG2						peak	BG
Si	K α	109.05	110.95	106.90	Rh	-	PET	PC	Coarse	60	30
Ti	K α	86.20	87.90	84.55	Rh	-	LiF(200)	PC	Coarse	40	20
Al	K α	144.75	147.00	140.70	Rh	-	PET	PC	Coarse	40	20
Fe	K α	57.50	59.00	56.00	Rh	-	LiF(200)	SC	Coarse	20	10
Mn	K α	62.96	63.88	62.00	Rh	-	LiF(200)	SC	Coarse	20	10
Mg	K α	45.25	47.35	43.05	Rh	-	TAP	PC	Coarse	20	10
Ca	K α	113.15	115.65	110.55	Rh	-	LiF(200)	PC	Coarse	40	20
Na	K α	55.15	56.70	53.05	Rh	-	TAP	PC	Coarse	60	30
K	K α	136.70	138.80	134.10	Rh	-	LiF(200)	PC	Coarse	40	20
P	K α	141.05	143.30	138.15	Rh	-	Ge	PC	Coarse	40	20
Ba	L α	87.12	86.60	87.80	W	-	LiF(200)	SC	Coarse	200	100
Cr	K α	69.42	70.60	68.22	W	-	LiF(200)	PC	Fine	100	50
Ga	K α	38.90	38.64	39.34	Rh	Fe	LiF(200)	SC	Coarse	200	100
Nb	K α	30.40	29.90	30.94	Rh	-	LiF(220)	SC	Fine	600	300
Ni	K α	48.66	49.14	48.06	Rh	Fe	LiF(200)	SC	Coarse	400	200
Pb	L β 1	28.24	28.46	28.06	Rh	-	LiF(200)	SC	Fine	400	200
Rb	K α	38.00	38.48	36.80	Rh	-	LiF(220)	SC	Coarse	100	50
Sr	K α	35.84	36.70	35.04	Rh	-	LiF(220)	SC	Coarse	100	50
V	K α	76.95	75.90	78.00	W	-	LiF(200)	SC	Fine	200	100
Y	K α	33.90	33.42	34.46	Rh	-	LiF(220)	SC	Coarse	100	50
Zn	K α	41.78	42.22	40.98	W	-	LiF(200)	SC	Fine	200	100
Zr	K α	32.06	31.58	32.88	Rh	-	LiF(220)	SC	Coarse	100	50

第2表 検量線の傾きおよび切片と重なり補正

Element	Error	Slope a	Intercept b	overlap element	overlap coefficient
SiO <sub>2</sub>	0.183 (wt.)	0.825	0.652	-	-
TiO <sub>2</sub>	0.015	0.084	0.003	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.102	0.589	0.049	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.039	0.034	-0.014	-	-
MnO	0.002	0.132	0.005	-	-
MgO	0.028	1.716	0.030	-	-
CaO	0.035	0.061	0.0008	-	-
Na <sub>2</sub> O	0.031	9.478	-0.014	-	-
K <sub>2</sub> O	0.014	0.044	-0.008	-	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.006	0.253	-0.0002	-	-
Ba	11.67 (ppm)	5659	10.03	TiO <sub>2</sub> (wt.)	227.90
Cr	2.020	303.2	-36.09	V (ppm)	-0.016
Ga	0.878	693.3	2.134	-	-
Nb	1.201	1633	0.006	-	-
Ni	3.619	1965	-4.184	-	-
Pb	2.213	83.73	0.235	-	-
Rb	1.544	226.7	-20.34	-	-
Sr	2.177	127.8	1.967	-	-
V	3.196	4712	11.87	TiO <sub>2</sub> (wt.)	-34.92
Y	0.454	155.4	3.533	Rb (ppm)	-0.1890
Zn	7.753	106.6	-4.400	-	-
Zr	3.048	83.29	-1.110	Sr (ppm)	-0.1035

Rh/WデュアルアノードX線管球の欠点として、Rh管球で励起中にもわずかにW管球からのピークが認められている。特にNi-K $\alpha$ 線 (1.6592 Å) の測定において、W管球から発生するW-LI線 (1.6782 Å) が近接した妨害スペクトルとして存在する。そのため見かけ上S/N比が向上する。そこでNi-K $\alpha$ 線 (1.6592 Å)、Cu-K $\alpha$ 線 (1.5418 Å)、およびGa-K $\alpha$ 線 (1.3414 Å) の分析時には、Feの一次X線フィルターを使用した。測定条件は第1表に示すとおりであり、管電圧・管電流は50kV・50mAで使用した。

マトリックス補正は、主成分・微量成分元素ともに本装置に付属するソフトウェアプログラムを用いて行った。マトリックス補正計算は、以下の式で表される。

$$W_i = W_i (1 + \sum_j A_{ij} W_j) + \sum_j B_{ij} W_j$$

$W_i$  : 分析元素(i)の未補正定量値

$W_i$  : 分析元素(i)の補正定量値

$W_j$  : 共存元素(j)の含有率

$A_{ij}$  : 分析元素(i)に対する共存元素(j)の吸収・励起補正係数

$B_{ij}$  : 分析元素(i)に対する共存元素(j)の重なり補正係数

微量成分元素の分析においては、近接したスペクトルの重なりが問題となる。今回の検量線では、1) Ba-L $\alpha$ に対するTi-K $\alpha$ 、2) Cr-K $\alpha$ に対するV-K $\alpha$ 、3) V-K $\alpha$ に対するTi-K $\alpha$ 、4) Y-K $\alpha$ に対するRb-K $\alpha$ 、5) Zr-K $\alpha$ に対するSr-K $\alpha$ についてマトリックス補正と同様に本装置に付属のソフトウェアプログラムを用いて補正計算を行った。なお、本装置の補正計算プログラムによる補正係数が、人工試料の実測による補正係数とよい一致を示すことは本吉ほか<sup>7)</sup>で報告されている。

## 4. 検量線と分析結果

前述の岩石標準試料を用いて作成した主成分元素と微量成分元素の検量線を作成した。検量線は、以下の式で表される。

$$X=AI^2+BI+C$$

X：重量%等の標準値

I：X線強度

## A, B, C：検量線係数

この式で得られた検量線の傾きおよび切片を重なり補正とともに第2表に示す。今回作成した検量線はいずれの元素においても原点付近を通過する。今回は、前述の通り世界各地の岩石標準試料を数多く使用しているため検量線の正確度 (ACC =  $[(\sum(W_i - X_i))^2 / (n - (m + 2))]^{1/2}$  ;  $W_i$  : 標準値,

第3表 岩石標準試料の分析値と推奨値

No.	JB-1a	r.v. <sup>14)</sup>	JB-2	r.v. <sup>14)</sup>	JB-3	r.v. <sup>14)</sup>	JA-1	r.v. <sup>14)</sup>	JA-2	r.v. <sup>14)</sup>	JA-3	r.v. <sup>14)</sup>	JG-1a	r.v. <sup>14)</sup>	JG-2	r.v. <sup>14)</sup>	JG-3	r.v. <sup>14)</sup>
SiO <sub>2</sub>	52.77	52.41	53.39	53.25	51.03	50.96	64.37	63.97	56.61	56.42	62.22	62.27	72.54	72.30	77.34	76.83	67.38	67.29
TiO <sub>2</sub>	1.30	1.28	1.18	1.19	1.45	1.44	0.87	0.85	0.69	0.66	0.69	0.70	0.24	0.25	0.05	0.044	0.48	0.48
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.12	14.45	14.70	14.64	17.01	17.20	15.09	15.22	15.23	15.41	15.51	15.56	14.08	14.30	12.50	12.47	15.40	15.48
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	8.97	9.05	14.30	14.25	11.80	11.82	7.05	7.07	6.29	6.21	6.59	6.60	2.01	2.00	0.94	0.97	3.71	3.69
MnO	0.15	0.148	0.23	0.218	0.18	0.177	0.16	0.157	0.11	0.108	0.11	0.104	0.06	0.057	0.02	0.016	0.07	0.071
MgO	7.75	7.83	4.64	4.62	5.11	5.19	1.56	1.57	7.57	7.60	3.66	3.72	0.69	0.69	0.06	0.037	1.77	1.79
CaO	9.34	9.31	9.81	9.82	9.83	9.79	5.66	5.70	6.38	6.29	6.30	6.24	2.14	2.13	0.69	0.70	3.77	3.69
Na <sub>2</sub> O	2.77	2.73	2.08	2.04	2.75	2.73	3.86	3.84	3.17	3.11	3.21	3.19	3.45	3.39	3.64	3.54	4.05	3.96
K <sub>2</sub> O	1.45	1.40	0.43	0.42	0.78	0.78	0.77	0.77	1.80	1.81	1.42	1.41	3.97	3.96	4.74	4.71	2.64	2.64
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.27	0.26	0.10	0.101	0.29	0.294	0.16	0.165	0.15	0.146	0.12	0.116	0.09	0.083	0.01	0.002	0.13	0.122
V	198	205	566	575	362	372	106	105	127	126	159	169	24.6	22.7	4.90	3.78	64.2	70.1
Cr	398	392	26.2	28.1	60.5	58.1	12.0	7.83	441	436	67.5	66.2	17.5	17.6	4.00	6.37	24.7	22.4
Ni	132	139	14.1	16.6	40.4	36.2	5.02	3.49	131	130	32.1	32.2	7.13	6.91	6.99	4.35	12.9	14.3
Zn	76.1	82.1	122	108	85.6	100	92.7	90.9	67.4	64.7	72.1	67.7	35.3	36.5	11.9	13.6	50.3	46.5
Ga	15.8	17.9	15.7	17.0	18.3	19.8	16.1	16.7	16.6	16.9	15.2	16.3	16.0	16.5	17.0	18.6	16.4	17.1
Rb	39.8	39.2	5.50	7.37	14.4	15.1	13.1	12.3	72.4	72.9	35.8	36.7	176	178	297	301	71.4	67.3
Sr	440	442	179	178	404	403	268	263	249	248	289	287	187	187	17.0	17.9	373	379
Ba	514	504	230	222	225	245	298	311	326	321	316	323	472	470	70.6	81.0	472	466
Y	22.7	24.0	24.6	24.9	27.9	26.9	31.3	30.6	17.4	18.3	20.9	21.2	35.0	32.1	87.3	86.5	15.9	17.3
Zr	143	144	55.4	51.2	99.9	97.8	84.2	88.3	112	116	115	118	123	118	104	97.6	149	144
Nb	25.1	26.9	1.14	1.58	1.93	2.47	1.37	1.85	10.2	9.47	2.38	3.41	10.3	11.4	11.3	14.7	5.23	5.88
Pb	6.87	6.76	7.97	5.36	6.62	5.58	7.55	6.55	18.8	19.2	10.7	7.70	25.4	26.4	30.8	31.5	10.8	11.7

  

No.	JGb-1	r.v. <sup>14)</sup>	JR-1	r.v. <sup>14)</sup>	JR-2	r.v. <sup>14)</sup>	JP-1	r.v. <sup>14)</sup>	SARM1	r.v. <sup>17)</sup>	SARM48	r.v. <sup>17)</sup>	KG-1	r.v. <sup>12,16)</sup>	KG-2	r.v. <sup>12,16)</sup>	KT-1	r.v. <sup>12,16)</sup>
SiO <sub>2</sub>	44.00	43.66	75.61	75.45	76.02	75.69	42.61	42.38	76.01	75.70	67.51	67.11	77.28	76.69	75.46	75.41	62.79	62.79
TiO <sub>2</sub>	1.62	1.60	0.11	0.11	0.06	0.07	0.01	0.006	0.09	0.09	0.10	0.10	0.10	0.09	0.14	0.14	0.51	0.52
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.29	17.49	12.72	12.83	12.58	12.72	0.68	0.66	12.13	12.08	11.22	11.24	12.72	12.72	13.34	13.57	18.21	18.52
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	15.03	15.06	0.90	0.89	0.77	0.77	8.34	8.37	1.98	2.00	0.56	0.58	1.19	1.15	1.09	1.04	3.96	3.94
MnO	0.19	0.189	0.10	0.099	0.12	0.112	0.12	0.121	0.02	0.02	0.02	0.02	0.05	0.05	0.06	0.06	0.26	0.25
MgO	7.78	7.85	0.15	0.12	0.06	0.04	44.77	44.6	0.04	0.06	0.10	0.18	0.12	0.11	0.21	0.21	0.33	0.32
CaO	11.92	11.90	0.70	0.67	0.51	0.50	0.55	0.550	0.78	0.78	8.96	8.90	0.69	0.70	1.13	1.14	2.72	2.71
Na <sub>2</sub> O	1.26	1.20	4.08	4.02	4.10	3.99	0.03	0.021	3.39	3.36	3.30	3.22	3.68	3.60	3.83	3.75	6.60	6.48
K <sub>2</sub> O	0.23	0.24	4.44	4.41	4.49	4.45	0.00	0.003	5.04	4.99	4.28	4.26	4.90	4.86	4.64	4.65	4.38	4.38
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.06	0.056	0.02	0.021	0.01	0.012	0.01	0.002	0.01	0.01	0.09	0.09	0.02	0.02	0.04	0.03	0.09	0.08
V	621	635	7.70	7.00	6.80	3.00	24.8	27.6	2.90	2	4.40	8	6.20	3.0	7.40	10.4	14.1	4.9
Cr	59.6	57.8	3.30	2.83	2.00	3.10	2806	2807	12.2	12	24.3	23	1.90	5.3	2.70	5.9	0.00	3.8
Ni	21.09	25.4	5.60	1.67	3.40	1.99	-	2460	4.63	8	6.88	2.7	5.04	4	4.87	5.2	4.08	2.4
Zn	108	109	26.2	30.6	23.5	27.8	40.7	41.8	64.0	50	58.1	53	25.8	25.7	26.2	27.0	119	123
Ga	18.0	17.9	15.2	16.1	17.2	17.9	1.40	0.70	27.5	27	25.5	27.8	15.17	15.6	17.1	17.4	23.2	21.8
Rb	5.10	6.87	253	257	306	303	1.40	0.80	323	325	287	291	262	266	164	165	117	119
Sr	328	327	30.9	29.1	8.90	8.11	0.40	3.32	12.0	10	29.4	29	41.0	39	155	152	699	697
Ba	61.8	64.3	62.9	50.3	54.3	39.5	18.1	19.5	115	120	316	290	129	146	561	515	1205	1170
Y	11.3	10.4	45.8	45.1	51.5	51.1	0.00	1.54	146	143	438	436	43.4	42.3	8.60	8.7	43.3	44.1
Zr	35.0	32.8	99.2	99.9	95.8	96.3	7.90	5.92	296	300	298	300	113	114	96.8	104	731	729
Nb	2.40	3.34	15.3	15.2	17.7	18.7	2.46	1.48	50.4	53	187	202	14.6	16.6	10.9	11.4	116	114
Pb	3.44	1.92	18.7	19.3	23.0	21.5	0.00	0.12	39.1	40	135	135	26.2	28	27.8	29	8.25	8

No.	KD-1	r.v. <sup>16)</sup>	KGB-1	r.v. <sup>16)</sup>	KB-1	r.v. <sup>12,16)</sup>	STM-1	r.v. <sup>19)</sup>	BIR-1	r.v. <sup>17,19)</sup>	PCC-1	r.v. <sup>17)</sup>	RGM-1	r.v. <sup>18)</sup>	G-2	r.v. <sup>17,19)</sup>	DNC-1	r.v. <sup>17,19)</sup>
SiO <sub>2</sub>	58.25	58.15	56.35	56.14	48.84	48.69	59.89	59.60	48.21	47.96	42.25	41.88	73.33	73.40	69.24	69.14	47.28	47.15
TiO <sub>2</sub>	0.94	0.98	0.96	0.94	1.71	1.75	0.14	0.14	0.95	0.96	0.01	0.014	0.27	0.27	0.49	0.48	0.49	0.48
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.44	16.67	16.81	16.98	15.19	15.02	18.33	18.40	15.47	15.5	0.66	0.74	13.72	13.7	15.20	15.39	18.33	18.34
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	7.74	7.81	8.62	8.52	11.24	11.22	5.22	5.22	11.32	11.3	8.33	8.26	1.88	1.86	2.66	2.66	9.97	9.97
MnO	0.14	0.14	0.13	0.13	0.16	0.15	0.23	0.22	0.17	0.175	0.12	0.119	0.04	0.036	0.03	0.03	0.15	0.15
MgO	3.34	3.36	4.41	4.41	9.17	9.20	0.12	0.10	9.66	9.70	43.43	43.23	0.28	0.28	0.73	0.75	10.13	10.13
CaO	6.63	6.58	7.70	7.65	8.56	8.58	1.17	1.09	13.35	13.3	0.55	0.522	1.20	1.15	1.94	1.96	11.50	11.49
Na <sub>2</sub> O	3.64	3.59	2.98	2.92	3.53	3.44	9.04	8.94	1.82	1.82	0.01	0.027	4.11	4.07	4.06	4.08	1.94	1.89
K <sub>2</sub> O	2.41	2.41	2.06	2.05	1.60	1.61	4.30	4.28	0.04	0.03	0.00	0.005	4.36	4.30	4.52	4.48	0.25	0.23
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.32	0.31	0.25	0.24	0.34	0.33	0.16	0.16	0.03	0.021	0.01	0.002	0.05	0.048	0.14	0.14	0.07	0.07
V	145	-	179	-	165	172	5.00	8.7	309	310	30.7	30	17.6	13	42.4	36	144	148
Cr	57.1	57	72.1	69	274	281	1.80	4.3	371	370	2714	2730	4.50	3.7	8.70	9	268	270
Ni	21.0	24	24.3	26	196	191	3.21	3	171	170	-	2400	4.31	4.4	4.67	4.9	252	247
Zn	58.3	-	69.9	-	89.5	87.9	239	235	68.4	70	39.0	42	36.1	32	95.2	86	57.1	70
Ga	17.7	-	16.4	-	17.6	18.4	34.2	35	13.7	16	1.28	0.7	14.6	15	19.6	23	13.2	15
Rb	66.1	66	55.2	55	18.3	19.7	116	118	1.80	0.27	0.70	0.066	149	150	170	170	6.40	4.5
Sr	431	432	417	412	494	491	700	700	107	110	0.30	0.4	108	110	478	478	141	144
Ba	564	544	519	488	242	275	576	560	31.4	7	12.5	1.2	776	810	1826	1880	111	118
Y	29.6	29.5	31.5	29.5	23.3	23.9	47.1	46	17.0	16	0.00	-	25.9	25	9.3	11	18.3	18
Zr	201	204	199	199	163	164	1205	1210	15.5	18	1.30	0.25	219	220	311	309	40.9	38
Nb	7.04	6.9	6.42	7.3	21.4	21.6	254	270	0.75	0.6	2.16	1.2	8.49	8.9	14.2	12	1.92	3
Pb	16.9	18	11.3	13	3.48	6	14.5	18	5.45	3	9.59	11.5	26.5	24	33.8	30	8.33	6.3

No.	W-2	r.v. <sup>18)</sup>	DTS-1	r.v. <sup>17,18)</sup>	JSy-1	r.v.*	r.v. <sup>15)</sup>	JGb-2	r.v.*	r.v. <sup>15)</sup>	JR-3	r.v.*	r.v. <sup>15)</sup>
SiO <sub>2</sub>	52.86	52.68	40.44	40.41	60.40	60.14	60.02	47.01	46.68	46.47	72.90	72.48	72.76
TiO <sub>2</sub>	1.07	1.06	0.01	0.005	0.01	-	0.0015	0.55	0.58	0.56	0.22	0.21	0.21
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.2	15.45	0.25	0.19	23.41	23.45	23.17	23.29	23.32	23.48	11.91	12.10	11.9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	10.86	10.83	8.65	8.68	0.06	0.09	0.084	6.80	6.85	6.69	4.67	4.75	4.72
MnO	0.17	0.167	0.12	0.12	0.00	0.002	0.0024	0.13	0.127	0.13	0.08	0.085	0.083
MgO	6.40	6.37	49.77	49.59	0.03	0.02	0.016	6.28	6.24	6.18	0.05	0.05	0.050
CaO	10.95	10.86	0.13	0.17	0.27	0.24	0.25	14.23	14.20	14.10	0.09	0.09	0.093
Na <sub>2</sub> O	2.19	2.20	0.04	0.01	10.80	10.74	10.74	0.96	0.92	0.92	4.85	4.68	4.69
K <sub>2</sub> O	0.65	0.626	0.00	0.001	4.86	4.83	4.82	0.05	0.060	0.059	4.36	4.33	4.29
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.13	0.140	0.01	0.002	0.01	-	0.014	0.01	0.007	0.017	0.02	0.009	0.017
V	256	260	11.6	11	5.30	2.0	2.1	167	175	174	6.80	-	4.2
Cr	87.9	92	4019	3990	4.30	2.5	2.0	132	130	125	1.40	2.5	3.5
Ni	74.8	70	-	2360	2.65	0.2	1.1	9.71	13.8	13.6	8.50	1.1	-
Zn	64.2	80	51.8	46	5.60	3.1	3.2	52.0	48	48.5	198	204	209
Ga	15.1	17	2.34	0.15	23.8	-	23.5	17.3	-	15.9	31.0	-	36.6
Rb	18.7	21	0.80	0.058	71.1	69	66.3	3.50	-	2.9	454	458	453
Sr	193	190	0.80	0.32	17.4	20	19.3	436	435	438	8.30	9	10.4
Ba	170	170	4.90	1.7	19.0	-	15.7	28.0	-	36.5	72.9	-	65.8
Y	23.1	23	0.00	-	1.30	-	2.6	3.80	-	4.5	183	-	166
Zr	103	100	1.20	0.23	36.6	-	70.2	7.50	-	11.6	1732	-	1494
Nb	4.66	0.79	2.42	0.032	0.82	-	0.51	1.41	-	1.9	466	-	510
Pb	8.60	9.30	11.2	12	4.51	4.9	4.9	0.81	-	1.5	36.1	34.5	32.8

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\* : Total Fe as Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

r.v. : 推奨値

12) 角縁ほか (1997), 14) Imai et al. (1995), 15) Imai (1999), 16) 木村ほか (1996), 17) Potts et al. (1992), 18) Smith (1995), 19) Smith (1998)

★ : <http://www.aist.go.jp/RIODB/welcomej.html>を参照

Xi : X線分析値, n : 試料個数, m : マトリックス補正項数) は向上し, 組成幅の広い多様な岩石を分析することができる。

第3表に本検量線を用いて測定した岩石標準試料32試料の測定値と推奨値<sup>12), 14~19)</sup>を示す。

JGb-2, JR-3およびJSy-1の3試料の推奨値については, 通産省工業技術院地質調査所地殻化学部のホームページからリンクされる岩石標準試料

データベース (<http://www.aist.go.jp/RIODB/geostand/welcomej.html>) に公開されている値を使用した。

また, 米国地質調査所の岩石標準試料の推奨値については同調査所にリンクしているCertificate of Analysis ([http://minerals.cr.usgs.gov/geo\\_chem\\_stand/](http://minerals.cr.usgs.gov/geo_chem_stand/)) に公開されている値 (Smith, 1995, 1998) を使用した。

主成分元素については、測定値と推奨値が良く一致していることがわかる。微量成分元素については、GaとNbが推奨値に対して測定値が±5%程度の誤差がみられたものの、その他の元素はおよそ測定値と推奨値が一致している(第3表)。

しかし、測定値が誤差範囲を越えて推奨値よりも大きくなり目立つものとして以下のものがある。VではJR-2(測定値が6.80ppmと推奨値が3.00ppmである。以下括弧内は測定値、推奨値の順で示す)、KG-1(6.20ppm, 3.0ppm)、KT-1(14.1ppm, 4.9ppm)がある。CrではJA-1(12.0ppm, 7.83ppm)がある。NiではJR-1(5.60ppm, 1.67ppm)、SARM48(6.88ppm, 2.7ppm)、JSy-1(2.65ppm, 0.2ppm)、JR-3(8.50ppm, 1.1ppm)がある。Gaでは、DTS-1(2.34ppm, 0.15ppm)がある。RbではBIR-1(1.80ppm, 0.27ppm)、PCC-1(0.70ppm, 0.066ppm)、DTS-1(0.80ppm, 0.058ppm)がある。BaではBIR-1(31.4ppm, 7ppm)、PCC-1(12.5ppm, 1.2ppm)、JR-2(54.3ppm,

39.5ppm)がある。ZrではPCC-1(1.30ppm, 0.25ppm)がある。NbではW-2(4.66ppm, 0.79ppm)、DTS-1(2.42ppm, 0.032ppm)がある。次に測定値が誤差範囲を越えて推奨値よりも小さくなり目立つものとして以下のものがある。VではSARM48(4.40ppm, 8ppm)がある。CrではKG-1(1.90ppm, 5.3ppm)、KG-2(2.70ppm, 5.9ppm)、STM-1(1.80ppm, 4.30ppm)がある。NiではSARM1(4.63ppm, 8ppm)がある。SrではJP-1(0.40ppm, 3.32ppm)がある。

上述のような違いは、いずれの元素も低含有量のものについて見られる現象であり、今回作成した検量線ではこのような低含有量の元素の正確な測定が困難であることを示している。本検量線の使用にあたっては、このような定量の限界を十分に考慮すべきである。

また、JB-1a, JG-1aの標準試料を検量線作成に使用したガラスビードとは別のJB-1a, JG-1aのガラスビードを作成し、未知試料として測定し

第4表 JB-1aとJG-1aの繰り返し測定結果

No. 回数	JB-1a										average	標準偏差	r.v. <sup>14)</sup>
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
SiO <sub>2</sub>	52.74	52.86	52.85	52.72	52.75	52.72	52.79	52.83	52.87	52.88	52.80	0.06	52.41
TiO <sub>2</sub>	1.30	1.30	1.30	1.29	1.30	1.29	1.30	1.29	1.29	1.29	1.29	0.00	1.28
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.21	14.26	14.20	14.24	14.24	14.24	14.17	14.31	14.29	14.31	14.25	0.05	14.45
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	8.95	8.95	8.94	8.95	8.96	8.94	8.94	8.94	8.93	8.93	8.94	0.01	9.05
MnO	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.00	0.15
MgO	7.68	7.78	7.76	7.71	7.72	7.76	7.75	7.82	7.78	7.79	7.75	0.04	7.83
CaO	9.36	9.35	9.35	9.35	9.35	9.35	9.35	9.36	9.36	9.36	9.35	0.01	9.31
Na <sub>2</sub> O	2.72	2.74	2.76	2.73	2.74	2.73	2.72	2.75	2.79	2.79	2.75	0.03	2.73
K <sub>2</sub> O	1.44	1.45	1.45	1.45	1.45	1.44	1.44	1.44	1.45	1.45	1.44	0.00	1.40
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.24	0.23	0.22	0.24	0.24	0.24	0.24	0.22	0.22	0.23	0.23	0.01	0.26
V	197	197	190	202	203	198	200	208	199	203	200	4.42	205
Cr	395	399	401	399	396	398	396	399	403	401	399	2.39	392
Ni	134	131	133	136	139	137	136	134	135	132	135	2.11	139
Zn	79.0	80.2	79.6	78.6	78.4	77.8	76.7	79.9	80.7	78.9	79.0	1.13	82.1
Ga	15.8	16.4	15.1	14.5	15.6	15.2	14.4	14.9	13.3	14.3	14.9	0.84	17.9
Rb	37.6	38.9	39.2	39.0	37.7	38.5	38.4	39.3	38.3	39.7	38.7	0.65	39.2
Sr	442	441	442	442	441	444	441	445	443	443	443	1.14	442
Ba	522	517	504	526	502	522	513	508	502	494	511	10.06	504
Y	22.6	21.6	22.6	22.1	22.3	22.3	22.9	22.0	23.2	22.0	22.4	0.45	24.0
Zr	145	142	145	145	144	144	145	142	144	143	144	0.99	144
Nb	25.2	24.5	25.2	25.5	25.5	25.4	25.4	24.6	24.5	23.7	25.0	0.56	26.9
Pb	7.60	5.29	9.07	5.26	6.79	7.67	7.06	8.15	7.19	7.62	7.17	1.12	6.76

No. 回数	JG-1a										average	標準偏差	r.v. <sup>14)</sup>
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
SiO <sub>2</sub>	72.52	72.48	72.48	72.55	72.48	72.45	72.46	72.50	72.48	72.48	72.49	0.03	72.30
TiO <sub>2</sub>	0.25	0.25	0.25	0.25	0.24	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.00	0.25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.21	14.27	14.30	14.29	14.32	14.29	14.29	14.20	14.17	14.25	14.26	0.05	14.30
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	2.02	2.01	2.02	2.02	2.02	2.02	2.01	2.01	2.02	2.02	2.02	0.00	2.00
MnO	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.00	0.06
MgO	0.70	0.70	0.71	0.71	0.70	0.69	0.68	0.69	0.69	0.69	0.70	0.01	0.69
CaO	2.14	2.14	2.14	2.14	2.14	2.14	2.14	2.14	2.15	2.14	2.14	0.00	2.13
Na <sub>2</sub> O	3.40	3.45	3.39	3.41	3.42	3.43	3.39	3.39	3.39	3.42	3.41	0.02	3.39
K <sub>2</sub> O	3.97	3.98	3.97	3.98	3.98	3.98	3.98	3.97	3.97	3.97	3.97	0.00	3.96
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.09	0.08	0.08	0.07	0.08	0.08	0.08	0.10	0.10	0.11	0.09	0.01	0.08
V	22.3	23.2	25.7	23.3	28.8	26.5	24.3	21.6	28.0	24.9	24.9	2.27	22.7
Cr	19.3	15.9	17.4	17.3	17.3	17.6	17.8	17.9	17.9	18.1	17.7	0.80	17.6
Ni	8.00	10.0	6.32	8.2	7.41	8.45	7.46	8.02	9.85	9.46	8.32	1.11	6.91
Zn	32.6	33.9	33.8	33.3	33.7	32.9	33.5	31.8	32.0	32.2	33.0	0.74	36.5
Ga	14.9	14.1	14.1	14.4	14.3	14.5	14.1	16.2	15.0	15.3	14.7	0.62	16.5
Rb	177	177	176	177	177	176	177	174	176	175	176	1.02	178
Sr	188	188	189	189	189	189	188	187	186	186	187	1.15	187
Ba	444	468	476	468	484	480	483	459	465	445	467	13.77	470
Y	31.4	34.5	31.7	31.8	33.7	34.1	32.7	34.5	32.2	34.1	33.1	1.17	32.1
Zr	123	122	122	123	122	120	123	123	123	123	122	0.87	118
Nb	10.6	10.5	10.8	10.4	10.7	10.7	10.3	10.8	11.0	10.2	10.6	0.24	11.4
Pb	26.7	25.7	27.3	28.6	29.2	27.9	26.4	26.0	25.7	28.8	27.2	1.27	26.4

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\* : Total Fe as Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

r.v. : 推奨値

た。測定値は、良く推奨値と一致しており、JB-1aとJG-1aともに繰り返し測定結果は、良い再現性を示している（第4表）。このことは、RIX3000の安定性を良く示している。

## 5. まとめ

従来、我々は均質なガラスビードを作成するために、融剤と試料を自動メノウ乳鉢で丁寧に混合していた。そのために時間がかかり、かつ不純物の混入の恐れが生じるなどの問題があった。しかし、融剤としてドイツMerck社製、Spectromelt A12（四ホウ酸リチウム66%、メタホウ酸リチウム34%）の混合融剤を用いることで融点を下げ、均質なガラスを作ることができ、かつ不純物の混入の可能性を低く抑えることができるようになった。さらに、単一のガラスビードで主成分元素と微量成分元素を一度に測定できるようになった。

謝辞 山口大学機器分析センターの永尾隆志助教授には検量線作成の過程で、多くの有益なご

助言をいただいた。岩石標準試料の入手にあたっては、通産省工業技術院地質調査所の試料については今井 登博士、米国地質調査所の試料についてはStephen, A. Wilson博士、韓国資源研究所発行の試料については江原大学自然科学大学の元 鍾寛教授を煩わした。南アフリカ共和国の岩石標準試料は新潟大学自然科学研究科の加々美寛雄教授によって提供されたものである。山口大学大学院理工学研究科の秋山美代氏には、ガラスビード作成の際にご助力いただいた。記して上記の方々に感謝の意を表します。

## 参考文献

- 1) 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. 島根大地質学研究報告, 6号, 161-169.
- 2) 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. 山口大教養部紀要, 23, 43-54.
- 3) 後藤 篤・巽 好幸 (1991), 蛍光X線分析装置による岩石試料の定量分析 (I). 理学電気ジャーナル, 22, 28-44.
  - 4) 後藤 篤・巽 好幸 (1992), 蛍光X線分析装置による岩石試料の定量分析 (II). 理学電気ジャーナル, 23, 50-69.
  - 5) 奥平敬元・早坂康隆・星野健一・池田圭一 (1993), 蛍光X線分析装置 (Cr管球) による珪酸塩岩石中の微量元素の定量. 地球科学, 47, 439-444.
  - 6) 本吉洋一・白石和行 (1995), 蛍光X線分析装置による岩石の定量化学分析 (1) 主要元素. 南極資料, 39, 40-48.
  - 7) 本吉洋一・石塚英男・白石和行 (1996), 蛍光X線分析装置による岩石の定量化学分析 (2) 微量元素. 南極資料, 40, 53-63.
  - 8) 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. J. Min. Petr. Econ. Geol., 91, 62-72.
  - 9) 三宅康幸・津金達郎・金井哲男・池元壮彦 (1997), 珪酸塩岩石試料の主成分の蛍光X線分析-低希釈率ガラスビードの作成と迅速分析の精度. 信州大理学部紀要, 31, 105-117.
  - 10) 永尾隆志・角縁 進・白木敬一 (1997), 全自動蛍光X線分析装置 (理学/RIX3000) による岩石中の主成分および微量元素組成の定量. 山口大機器分析センター報告, 5号, 10-15.
  - 11) 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, 微量元素および希土類の分析. X線分析の進歩, 29, 47-70.
  - 12) 角縁 進・永尾隆志・山田康治郎・河野久征・白木敬一 (1997), 低希釈率ガラス円板を用いた岩石中の希土類元素の定量. 山口大機器分析センター報告, 5号, 16-25.
  - 13) 山崎 徹・大和田正明・今岡照喜・白木敬一 (1999), 蛍光X線分析装置による岩石試料中の主成分および微量元素の定量分析. 山口大機器分析センター報告, 7号, 22-31.
  - 14) Imai, N., Terashima, S. Itoh, S. and Ando, A. (1995), 1994 compilation values for GSJ reference samples, Igneous rock series. *Geochem. J.*, 29, 91-95.
  - 15) Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A. (1999); 1998 compilation of analytical data in five GSJ geochemical reference samples, "Instrumental Analysis Series". *Geostandards Newsletter*, 23, (in press).
  - 16) 木村純一・吉田武義・石川賢一 (1996), 韓国標準岩石試料の主成分および微量元素組成. 岩鉱, 91, 102-108.
  - 17) Potts, P. J., Tindle, A. G. and Webb, P. C. (1992), *Geochemical reference material compositions-rocks, minerals, sediments, soils, carbonates, refractories & ores used in research & industry-*. Whittles Publishing and CRC Press, 313P.
  - 18) Smith, D. B. (1995), United States Geological Survey, Certificate of Analysis.
  - 19) Smith, D. B. (1998), United States Geological Survey, Certificate of Analysis.
  - 20) 白木敬一・大和田正明・永尾隆志・山田康治郎・河野久征 (1996), 全自動蛍光X線分析装置 理学/RIX3000. 山口大機器分析センター報告, 4号, 7-19.