

蛍光X線分析装置を用いた地質調査所標準試料火成岩の 主成分組成について

大場 孝信*・渡辺 隆*・河内 晋平**

(平成5年4月30日受理)

要 旨

日本標準試料 JG-1a, JG-2, JR-1, JA-1, JB-1a, JB-2, JB-3, JGb-1, JP-1, JF-1 を使い、蛍光 X 線分析装置により、主要元素 SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 の分析を行なった。これらの分析結果は JP-1 の Fe_2O_3 を除いて1989年にすでに報告されている日本標準岩石試料の分析値とよく一致している。

また試料と4ホウ酸リチウムを1:9で混合し、ビード・サンブラを用い1200℃で溶解したガラス円板をつくり分析したが、五回繰り返し溶解しても分析値に影響を与える程アルカリの蒸発は認められなかった。

KEY WORDS

Japanese geochemical standard sample 日本標準試料,
X-ray Fluorescence Spectrometry 蛍光X線分析装置

はじめに

近年、蛍光X線分析装置の普及にともない多くの日本の研究機関で岩石の蛍光分析法が報告されている(中田ほか 1985, 後藤・巽 1991)。蛍光X線分析法は他の分析法に較べ、迅速さと簡易さですぐれているため、短期間に多量の試料を分析する事ができる。また湿式化学分析法は熟練を必要とするが、蛍光X線分析法は化学分析をやったことがない人でも簡単に分析結果をだすことができる。

測定は上越教育大学自然系地学教室に設置した理学電機社製蛍光X線分析装置(Rex3030S)で行なった。また試料の溶解は信州大学教育学部地学教室に設置された東京科学株式会社のビードサンブラ装置(NT-2000型)で行なった。

今回は岩石試料に無水四ホウ酸リチウムを融剤として加えて、1200℃で溶解したガラス円板を作り、主成分元素の定量分析を行なった。

* 上越教育大学学校教育学部自然系

** 信州大学教育学部地学

試料作成

1. 試料粉碎

岩石1kgをハンマーで適当な大きさ(親指の先の大きさ)に割り、蒸留水で超音波洗浄する。乾燥後、ステンレス乳鉢で最大粒径1mm以下となる程度に粉碎する。その後メノウ乳鉢で、粒子の抵抗がなくなるまで細紛する。この時最初は乳棒で軽く叩きながら、その後すりつぶしながら細紛する。試料が飛ばないようにするため乳棒の入る部分に穴を開けた厚紙で蓋を作る。20gを分析試料として保存する。

一つの試料の作業が終わったら、ステンレス乳鉢は水洗いした後、アセトンまたはアルコールで良く拭き乾燥させる。メノウ乳鉢は二酸化ケイ素(和光純薬工業の試薬特級)にアルコールを適当に加えて良く擦りながら洗浄する。

2. ガラス円板の作製

ガラス円板試料を作製し、分析をおこなった。融剤として無水四ホウ酸リチウム($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、和光純薬工業、蛍光X線分析用)を、剥離剤として臭化リチウム(LiBr)を用いた。

- 1) 試料、融剤とも12時間、110℃で乾燥させる。
- 2) デシケータの中で10分間冷やす。
- 3) 薬包紙を使い、試料0.4gと融剤3.6gを試料:融剤=1:9となるように秤量する。
- 4)きれいに洗浄したメノウ乳鉢で1分程軽く混ぜる。秤量に使った薬包紙の上に筆で掃き落とす。
- 5) 白金、金の合金皿に試料を移す。薬包紙についた試料や融剤は筆で掃き落とす。

花崗岩や流紋岩のような SiO_2 の高い試料は合金皿からとれにくいので剥離剤を0.5mg程度加える。黄鉄鉱や有機物があるときは電気炉などで焼成し、分解させるか酸化させるかする前処理が必要である。

- 6) 高周波炉で溶解しガラス円板試料を作成する。熔融条件は1100℃、2分でゆっくり温度を上げながら熔融させる。1200℃で2分間温度を保ち、さらに2分間温度を保ちながら揺動させつつ熔融させる。
- 7) ガラスが合成皿の底面に広がっている事を確認する。もし剥離剤を入れ過ぎ、表面がめくれる時、白金ハサミで合金皿をはさみガラスが底面に広がるようにする。それでもうまくいかない時はもう一度熔融する。

標準試料

標準試料を使う方法として次のようなやり方がある。その一つの方法として中田ほか(1985)は市販の化学試薬を混合して標準試料として使った。もう一つの方法としてすでに分析値のある天然の岩石を標準試料として使う方法がある。今回の標準試料としては比較的簡単に入手できる分析値のある日本地質調査所の火成岩シリーズの天然の岩石を用いた。

分析条件と検量線

表1 X線分析の条件

印加電圧：50kV			
管電流：50mA			
X線電球：Rh (Rhodium)			
X線通路の雰囲気：真空			
計数時間：40秒			
測定元素	分光結晶	検出器	2θ
Sikα	TAP	PC	109.04
Tikα	LiF1	PC	86.110
Alkα	PET	PC	144.61
Fekα	LiF1	PC	57.50
Mnkα	LiF1	PC	62.950
Mgkα	TAP	PC	45.190
Cakα	PET	PC	45.170
Nakα	TAP	PC	55.12
Kkα	PET	PC	50.660
Pkα	PET	PC	89.470

Rh (ロジウム) 対陰極管を使用し、印加電圧50 kV、電流50mAの条件で分析した。詳しい分析条件は表1に示す。条件設定や標準試料の回帰計算はRigakuのコンピュータ・システムに従った。表2に示す10の標準試料を用いて1次関数近似で回帰計算をおこなった。主成分元素に対し、微量元素の影響は無視できるほど小さいのでマトリックス補正は行っていない。AlとMgは分析値はJP-1 (カンラン岩) と値が似通った他の標準試料と2つに分れるが、検量線の相関係数はいずれも0.99以上あった。それらの検量線を用いて新たに用意した標準試料ガラス円板を分析した。その結果を表2に示す。TiO₂は文献値に比べ、系統的に

表2 日本標準岩石試料の化学分析値

	JG-1a		JG-2		JR-1		JA-1		JB-1a		JB-2		JB-3		JGb-1		JP-1		JF-1	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
SiO ₂	72.19	71.05	76.95	76.80	75.41	75.49	64.06	63.99	52.16	52.00	53.20	53.05	51.04	50.75	43.44	43.43	42.39	42.09	66.64	66.41
TiO ₂	0.25	0.33	0.04	0.09	0.10	0.16	0.87	1.11	1.30	1.63	1.19	1.51	1.45	1.82	1.62	2.04	0.01	0.04	0.005	0.04
TiO ₂ *		0.24		0.04		0.10		0.87		1.29		1.19		1.44		1.62		0.002		0.002
Al ₂ O ₃	14.22	14.18	12.41	12.51	12.89	13.01	14.98	15.10	14.51	14.26	14.67	14.32	16.89	16.90	17.66	16.91	0.62	0.67	17.99	18.27
Fe ₂ O ₃	2.05	1.93	0.92	0.89	0.96	0.83	6.95	7.27	9.10	9.07	14.34	14.32	11.88	11.85	15.16	15.01	8.34	8.46	0.08	0.00
MnO	0.06	0.05	0.015	0.01	0.10	0.11	0.15	0.14	0.15	0.13	0.20	0.19	0.16	0.16	0.17	0.17	0.12	0.12	0.001	0.00
MgO	0.69	0.74	0.04	0.07	0.09	0.18	1.61	1.56	7.75	7.54	4.66	4.57	5.20	4.94	7.83	7.66	44.72	44.30	0.006	0.05
CaO	2.13	2.10	0.80	0.71	0.63	0.72	5.68	5.68	9.23	9.31	9.89	9.91	9.86	9.82	11.98	12.02	0.56	0.61	0.92	0.90
Na ₂ O	3.41	3.50	3.55	3.63	4.10	4.19	3.86	3.88	2.74	2.74	2.03	2.02	2.82	2.73	1.23	1.13	0.021	0.00	3.54	3.20
K ₂ O	4.01	4.04	4.72	4.80	4.41	4.48	0.78	0.76	1.42	1.45	0.42	0.41	0.78	0.77	0.24	0.21	0.0033	0.00	10.07	10.04
P ₂ O ₅	0.08	0.07	0.002	0.00	0.02	0.01	0.16	0.16	0.26	0.25	0.10	0.10	0.29	0.28	0.05	0.07	0.00	0.00	0.009	0.01
Total	99.09	98.90	99.45	99.46	98.71	99.12	99.30	98.73	98.38	98.04	100.70	100.08	100.37	99.64	99.38	98.73	96.78	96.25	99.26	98.88

1 : Ando et al.(1989) の文献値

2 : 本研究の分析値

* : 補正值=0.81x (実測値) - 0.03

高い値となる。このため補正式：補正值=0.81x (実測値) - 0.03

を使って再計算した。表2に示すように補正值は標準試料値と標準偏差0.01の範囲で良く一致した。

後藤・巽 (1991) は地質調査所の標準試料は、多くの研究所の様々な化学分析法で分析された値の平均値であり、特異な試料(JF-1やJF-2)を除くと分析値が4つに大きく別れてしまう事から問題点が多いと述べている。しかし今回の分析結果より岩石の主成分元素については特異な岩石を分析しないかぎり、地質調査所の標準試料は充分検量線として使う事ができる。

表3 溶解回数にともなう重量変化

	秤量値	低温焼結	1回溶解	2回溶解	3回溶解	4回溶解	5回溶解
JR-1	4.000	3.9950	3.9934	3.9910	3.9915	3.9914	3.9885(99.7%)
JB-1a	4.000	3.9928	3.9935	3.9915	3.9901	3.9860	3.9846(99.6%)

表4 溶解回数と化学組成の変化

	JR-1					JB-1a						
	標準	1回	2回	3回	4回	5回	標準	1回	2回	3回	4回	5回
SiO ₂	75.41	75.49	75.34	75.63	75.82	75.91	52.16	52.17	52.21	52.61	52.31	52.33
TiO ₂	0.10	0.10	0.06	0.06	0.11	0.10	1.30	1.30	1.30	1.31	1.31	1.30
Al ₂ O ₃	12.89	13.01	13.00	12.99	12.97	12.86	14.51	14.37	14.21	14.28	14.19	14.27
Fe ₂ O ₃	0.96	0.83	0.81	0.81	0.83	0.83	9.10	9.55	9.43	9.57	9.52	9.54
MnO	0.10	0.11	0.10	0.10	0.11	0.11	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.14
MgO	0.09	0.18	0.20	0.18	0.19	0.15	7.75	7.64	7.59	7.69	7.66	7.66
CaO	0.63	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	9.23	9.27	9.27	9.31	9.29	9.29
Na ₂ O	4.10	4.19	4.22	4.14	4.22	4.06	2.74	2.83	2.72	2.80	2.80	2.75
K ₂ O	4.41	4.48	4.51	4.49	4.50	4.44	1.42	1.43	1.43	1.43	1.42	1.41
P ₂ O ₅	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.26	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
Total	99.18	99.12	98.97	99.13	99.48	99.19	98.62	98.96	98.56	99.40	98.90	98.94

標準：標準試料分析値 (Ando et al. 1989)

表5 分析回数と化学組成の変化

	JR-1					JB-1a					
	標準	1回	2回	3回	4回	5回	6回	標準偏差	7回	8回	9回
SiO ₂	75.41	75.49	75.51	75.63	75.51	75.46	75.46	0.12	75.27	75.21	75.24
TiO ₂	0.10	0.10	0.10	0.10	0.11	0.10	0.10	0.00	0.11	0.11	0.10
Al ₂ O ₃	12.89	13.01	13.08	13.08	13.07	13.01	13.03	0.16	13.02	12.97	12.96
Fe ₂ O ₃	0.96	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.13	0.84	0.84	0.84
MnO	0.10	0.11	0.11	0.10	0.10	0.11	0.11	0.01	0.11	0.11	0.11
MgO	0.09	0.18	0.17	0.19	0.17	0.18	0.18	0.09	0.18	0.20	0.18
CaO	0.63	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.09	0.72	0.72	0.72
Na ₂ O	4.10	4.19	4.02	4.09	4.12	4.10	4.05	0.05	4.12	4.01	4.10
K ₂ O	4.41	4.48	4.49	4.48	4.49	4.47	4.47	0.07	4.49	4.50	4.49
P ₂ O ₅	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Total	98.71	99.12	99.04	99.23	99.13	98.99	98.96	0.38	98.87	98.68	98.75

	JR-1					JB-1a					
	標準	1回	2回	3回	4回	5回	6回	標準偏差	7回	8回	9回
SiO ₂	52.16	52.17	52.39	52.21	52.34	52.34	52.24	0.15	52.00		
TiO ₂	1.30	1.30	1.31	1.31	1.31	1.31	1.31	0.01	1.29		
Al ₂ O ₃	14.51	14.37	14.30	14.37	14.42	14.31	14.25	0.20	14.26		
Fe ₂ O ₃	9.10	9.55	9.55	9.54	9.54	9.54	9.56	0.49	9.07		
MnO	0.15	0.15	0.15	0.14	0.14	0.14	0.15	0.01	0.13		
MgO	7.75	7.64	7.67	7.61	7.55	7.62	7.64	0.14	7.54		
CaO	9.23	9.27	9.25	9.28	9.26	9.25	9.28	0.04	9.31		
Na ₂ O	2.74	2.83	2.80	2.72	2.85	2.80	2.70	0.07	2.74		
K ₂ O	1.42	1.43	1.43	1.44	1.43	1.42	1.42	0.01	1.45		
P ₂ O ₅	0.26	0.25	0.25	0.24	0.25	0.25	0.25	0.01	0.25		
Total	98.62	98.96	99.10	98.96	99.09	98.98	98.81	0.38	98.04		

標準：標準試料分析値 (Ando et al. 1989)

JR-1: 7回 (1ヶ月後), 8回 (2ヶ月後), 9回 (6ヶ月後)

JB-1a: 7回 (6ヶ月後)

溶融にともなう問題点

高温でガラス円板をつくるためアルカリが蒸発することが心配される。このため溶融を繰り返しおこない重量の変化を調べた。その結果を表3に示す。本実験での低温溶融とは2分間でゆっくり1100℃まで温度を上げるところをスタート1分後に止め、完全に溶けきらないものを

いう。合金皿が赤くなっている状態で、デシケータに入れ、10分間保存し秤量する。1回溶解とは1100℃、2分間でゆっくり温度を上げ、1200℃で2分間温度を保ち、さらに2分間温度を保ちながら揺動させながら溶融させる。2回溶解では1回溶解の過程を2回繰り返す。低温溶解の重さは最初の重さのJR-1で99.88%、JB-1aで99.82%となる。これは付着水の影響と考えられる。5回溶解の重さは最初の重さのJR-1で99.70%、JB-1aで99.44%となり、分析結果に大きな影響を与えないように見える。アルカリのみが蒸発している恐れがあるためこれらのガラス円板の分析を行なった。5回溶解の分析値は秤量したガラス円板と同じものであるが、1回溶解から4回溶解まではそれぞれ違うガラス円板である。このため誤差は多少大きくなる。これらの結果は1回溶解から5回溶解まで分析値に大きな変化は見られない。このことから臭化リチウムを入れ過ぎた時も、もう一度溶解し、分析しても問題ないと思われる。

次に同じガラス円板を繰り返し分析するとアルカリが蒸発する問題と、デシケータに長い間入れておくと分析値が変化するかを確かめた。分析結果を表5に示す。これらの結果はJB-1aのFe₂O₃の標準偏差は少し高いが他の組成については有意の差がないことがわかる。7回、8回と9回は溶解ガラス円板をデシケータに保存したので、JR-1では1ヶ月後、2ヶ月後、6ヶ月後に分析したものであり、JB-1aでは7回は6ヶ月後に分析したものである。回数を重ねても6ヶ月間デシケータに保管してもなんら問題がない事を示す。6ヶ月をデシケータ保管の最長期間としたのは蛍光X線分析装置を購入してから6ヶ月しか日にちがたっていないためである。

謝 辞

本研究に用いた標準試料は工業技術院地質調査所の安藤厚博士にご恵与いただいた。なお、本研究の一部は文部省科学研究費補助金(04453051, 04640733)の一部を使用した。ここにお礼申し上げる。

参 考 文 献

- Ando, A., Kamioka, H., Terashima, S. and Itoh, S. (1989) 1988 values for GSJ rock reference samples, "Igneous rock series". *Geochem. Jour.*, 23, 143-148.
- 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). *理学電機ジャーナル* 55, Vol. 22, No. 1, 28-44.
- 中田節也, 柳 喟, 前田俊一, 方 赫大, 山口勝 (1985) けい光X線による珪酸塩岩石の主成分分析. *九大理研報 (地質)*, 14巻, 3号, 103-115.

付録 表1 日本標準岩石試料の化学分析値

	JG-1a	JG-2	JR-1	JA-1	JB-1a	JB-2	JB-3	JGb-1	JP-1	JF-1
Major constituents (%)										
SiO ₂	72.19	76.95	75.41	64.06	52.16	53.20	51.04	43.44	42.39	66.64
TiO ₂	0.25	0.04	0.10	0.87	1.30	1.19	1.45	1.62	<0.01	0.005
Al ₂ O ₃	14.22	12.41	12.89	14.98	14.51	14.67	16.89	17.66	0.62	17.99
Fe ₂ O ₃	2.05	0.92	0.96	6.95	9.10	14.34	11.88	15.16	8.34	0.08
MnO	0.06	0.015	0.10	0.15	0.15	0.20	0.16	0.17	0.12	0.001
MgO	0.69	0.04	0.09	1.61	7.75	4.66	5.20	7.83	44.72	0.006
CaO	2.13	0.80	0.63	5.68	9.23	9.89	9.86	11.98	0.56	0.92
Na ₂ O	3.41	3.55	4.10	3.86	2.74	2.03	2.82	1.23	0.021	3.54
K ₂ O	4.01	4.72	4.41	0.78	1.42	0.42	0.78	0.24	0.0033	10.07
P ₂ O ₅	0.08	0.002	0.02	0.16	0.26	0.10	0.29	0.05	0.00	0.009
Total	99.09	99.45	98.71	99.10	98.62	100.70	100.37	99.38	96.78	99.26
Minor elements (ppm)										
Ba	458	67	40	307	497	208	251	63	17	1680
Ce	47.1	46	49	13.2	67	6.5	20.5	8	-	4.3
Cl	-	-	920	35	170	240	260	-	50	-
Co	5.7	4.3	0.65	11.8	39.5	39.8	35.3	61.6	116	0.2
Cr	18.6	7.6	2.3	7.3	415	27.4	60.4	59.3	2970	5.8
Cu	1.3	0.4	1.4	42.2	55.5	227	198	86.8	5.7	0.2
F	450	960	942	180	385	101	295	150	10	<10
Nb	12	15	25.5	1.7	-	6.5	16.6	5.7	-	1.5
Ni	6.4	2.1	0.66	1.8	140	14.2	38.8	25.4	2460	0.4
Pb	27	32.8	19.1	5.8	7.2	5.4	5.5	1.9	0.114	33.4
Rb	180	297	257	11.8	41	6.2	13	4	<1	264
S	10	9	9	23	9	19	8	1950	30	<5
Sc	6.6	2.0	5.2	28.4	29	54	35	35	7.7	0.22
Sr	185	16	30	266	443	178	395	321	<1	163
Y	32	89	46	31.4	25	26	28	11	1	4
Zn	38.8	12.7	30	90.6	82	110	106	111	29.5	3.2
Zr	115	97	102	87	144	52	99.4	33	6	41

Ando et al. (1989) による

Major element contents of the GSJ igneous rock reference samples by X-ray fluorescence method.

Takanobu OBA*, Takashi WATANABE* and Shimpei KAWACHI**

ABSTRACT

SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O and P₂O₅ contents in the ten rock reference samples of "Igneous rock series" issued by the Geological Survey of Japan have been determined by X-ray fluorescence method. The ten rock reference samples are as follows: granites JG-1a and JG-2, rhyolite JR-1, andesite JA-1, basalts JB-1a, JB-2 and JB-3, gabbro JGb-1, pelidotite JP-1 and feldspar JF-1. The analytical data were in good agreement with the 1989 values reported already.

Alkali content in the glass disk with rock powder against flux (Li₂B₄O₇) of 1 : 9 is constant after melting at 1200°C five times.

* Division of Science: Department of Geoscience

** (Dept. Earth Sci., Shinshu Univ., Nagano, 380 Japan)