

Rh 管球を用いたけい光 X 線分析による岩石中の微量成分の定量

小 笠 原 正 継*

OGASAWARA, M. (1987) Trace element analysis of rock samples by x-ray fluorescence spectrometry, using Rh anode tube. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 38 (2), p. 57-68.

Abstract : Trace element analysis by x-ray fluorescence spectrometry was carried out using Rh anode tube. The performance of Rh tube for ten elements (Ba, Cu, Nb, Ni, Rb, Sr, V, Y, Zn, and Zr) has been examined on the pressed powder samples. The corrections for background, interference from overlapping spectra, and matrix effects were applied to the measured line intensity.

The background level in equivalent x-ray intensity is about 50 ppm for the most of elements. The result suggests that the accurate determination of background is essential for the analysis of trace elements less than 10 ppm. Lower limits of detection by 40 seconds measurement on Nb, Zr, Y, Sr, and Rb were less than 2 ppm. Such values are comparable to the results by Mo tube on Y, Sr, and Rb as well as by Au tube on Nb and Zr. It is effective to use only one Rh tube throughout the whole analysis on those elements without exchange, instead of using Mo and Au tubes.

New trace element data on twelve GSI standard rocks are also presented with a brief petrological interpretation.

1. はじめに

岩石学・鉱床学の分野において、地球化学的手法による検討は重要な役割をになっている。岩石の地球化学的特徴等にもとづく岩石の区分・成因の検討 (PEARCE and CANN, 1973; WHITE and CHAPPELL, 1983 等), また鉱床の地球化学探査など、地球化学データの貢献は大きく、ますます使用される機会も多くなっている。

このことは、近年機器分析法が進展し、原子吸光、けい光 X 線分析、プラズマ発光分光装置等を用いて、地質試料の化学組成が精度良く、簡便・迅速に得られるようになったことにも大きく依存している。

けい光 X 線分析法については、1970 年代に分析装置の自動化が進み、大量の分析が可能になりつつある。また最近のけい光 X 線分析装置は、広範囲の元素の分析が可能な Rh (ロジウム) 管球を取り付け、管球の交換等操作者の負担を少なくしている特徴がある。

本報告では、このような Rh 管球を取り付けた全自動けい光 X 線分析装置により岩石の微量成分の定量とその分析法の検討を行い、あわせて、地質調査所が発行している岩石標準試料 12 個の微量成分の分析値を報告し、その結果について岩石学的な検討を加えた。

* 鉱床部

本研究を行うにあたり、工業技術院北海道工業開発試験所成田英夫技官からけい光 X 線分析装置の使用の許可を頂き、分析装置に関する助言を得た。技術部化学課安藤厚課長からは標準岩石試料および関連資料を提供して頂いた。また海外地質調査協力室倉沢一室長には文献・資料を御教示頂き、鉱床部石原舜三部長には粗稿を読んで頂いた。ここに厚く御礼申し上げる。

2. 試料調製および分析装置

2.1 試料調製法

けい光 X 線分析法の持っている迅速性、大量処理能力という特徴を生かすため、試料調製には粉末プレス法を用いた。粉末プレス法の中でも、パノラック等のバインダーと粉末試料との混合、加圧成型という方法が用いられることがあるが (TERASHIMA, 1977; 杉崎ほか, 1981; 後藤・大野, 1981), 次の理由によりバインダー等を用いず粉末試料を直接加圧成型する方法で試料調製を行った。

- 1) 微量成分測定のためバインダー等による試料の希釈を避ける。
- 2) 試料とバインダー等の混合時における計量誤差を避ける。
- 3) 試料調製工程を少なくすることにより、コンタミ

ネーションの機会を少なくする。

4) 試料調製の迅速化。

しかし、岩石等の粉末試料は加圧成型しただけではそれ自身で安定な分析用ペレットとはならないので、ほう酸で試料の側面と裏面を覆う NORRISH and CHAPPELL (1977) の方法によりペレットを作成した。

岩石粉末試料 5 g から外径 40mm (試料直径 36mm) のペレットを作成した。原子番号 40 位までのけい光 X 線の K 線とすべての L 線に対して無限の厚さを持つためには試料直径 25.9 mm で、2 g のペレットが必要と考えられる (NORRISH and CHAPPELL, 1977)。筆者のペレットは直径をその 1.4 倍 (面積: 1.96 倍)、粉末試料の量を 2.5 倍としたので、単位面積当りの試料の重量は 1.28 倍となり、原子番号 41 の Nb の分析でもペレットは十分な厚さを持っていると考えられる。

この方法によれば、5g を超える試料であればけい光 X 線分析用試料として満足されるので、上皿天びんに 5g と薬包紙の重量の合計に相当する分銅を載せておき、その重量を超える適量の試料を計り取る。そのため計量に要する時間は非常にわずかである。

加圧成型には理学電機工業製手動式試料成型機 (9301B3) を用いた。また試料成型用ダイスは NORRISH and CHAPPELL (1977) のダイスに若干の修正を加えたものを試作し用いた。加圧成型は全圧 10 t にて行った。

粉末試料として、地質調査所の発行した岩石標準試料の他、 Al_2O_3 、 $Al_2O_3 + Rb_2CO_3$ 、 $Al_2O_3 + SrCO_3$ 、 $Al_2O_3 + Y_2O_3$ 、 MgO 、 $MgO + TiO_2$ 、ほう酸を用いた。また分析状態のモニター用に、JB-2 をベースに、Ba, Co, Cr, Nb, Ni,

Rb, Sr, Y, Zn, Zr, の化合物を元素として 200-1200 ppm スパイクした試料を作成した。

2.2 分析装置

けい光 X 線分析には、工業技術院北海道工業開発試験所所有の理学電機工業 System 3080E2 を使用した。X 線発生源はエンドウィンドウ型 Rh 管球である。

測定条件は第 1 表に示した。

分析装置はマイクロコンピューターによりシステムコントロールが行われており、キーボードからの測定条件の入力は一旦メモリーに格納される。

6 個の試料を同時に分析装置の試料室に入れることができ、このうち、1 番目の位置にモニター試料を常時入れているので、5 個の未知試料が 1 回に処理される。

System 3080E2 は X 線が試料上面照射方式となっている特徴がある。

2.3 データ処理

System 3080E2 は測定結果をデジタルプリンターに打ち出すが、外部コンピューターとは接続していない。そこで、プリンターに打ち出された測定結果は日本電気製 PC9801F パーソナルコンピューターに入力し補正計算を行った。

3. 分析法

近年、けい光 X 線分析装置は自動化と共に電源の安定化、装置内の恒温化等がなされ、簡単にしかも安定に使用できる状態になっている。そこで、分析法については、けい光 X 線分析装置に関する記述は除き、主に測定された X 線強度から微量成分の濃度を得る方法につ

第 1 表 分析条件とバックグラウンドスロープ係数

Table 1 Instrumental condition and background slope factor

Element	Analytical line	Crystal	Peak 2θ angle	Background 2θ angle	Counting time (seconds)	Background slope factor
V	K α	LiF	76.940	75.440	40	0.891
Ni	K α	LiF	48.670	47.900	40	1.400
Cu	K α	LiF	45.030	46.030	40	1.792
Zn	K α	LiF	41.805	41.000	40	1.153
Rb	K α	LiF	26.620	25.885	40	0.922
Sr	K α	LiF	25.150	25.885	40	1.094
Y	K α	LiF	23.795	24.415	40	1.077
Zr	K α	LiF	22.545	23.150	40	1.097
Nb	K α	LiF	21.395	21.800	40	1.073
Ba	L α 1	LiF	87.170	88.170	100	1.016

X-ray tube: Rh (60kv, 40mA).

Slit: fine.

Sample chamber: vacuum.

いて述べる。

3.1 バックグラウンド

測定された X 線強度から元素の濃度を得るためには、その元素のけい光 X 線ピーク位置でのバックグラウンドの値を除去しなければならない。ピーク位置でのバックグラウンドの値は直接測定できないので、ピーク近くの測定値からピーク位置でのバックグラウンドを計算によって求める。

バックグラウンドの測定には 1 点法、2 点法、スロープ法等がある。

1 点法はピーク位置のバックグラウンド値はその近傍において測定されるバックグラウンド値に等しいとして計算する。2 点法はピークの前後 2 点の平均値をバックグラウンドの値とするもので、バックグラウンドの傾きを考慮に入れている。バックグラウンドの値は X 線の波長に伴い変化するので、1 点法ではピーク位置におけるバックグラウンドを過少又は過大に見積っている可能性がある。2 点法においても、バックグラウンドの変化が直線的でなく曲線を描いていれば、ピーク位置のバックグラウンドは 2 点法によって求まるバックグラウンド値と異なることが考えられる。また 2 点法では、他の元素の線が存在したりして、等角度離れた 2 点を選ぶことが困難な場合もある。

そこで本実験ではスロープ法を用いることとした。スロープ法は 1 点法を修正したもので、ピーク近傍の 1 点でバックグラウンドを測定し、バックグラウンドの傾きに見合った係数 (バックグラウンド・スロープ係数) を乗ずることにより、ピーク位置でのバックグラウンドを求める。係数を求めるためには測定元素を全く含まない試料、実際上は純度の高い試薬を用いる。この実験では Al_2O_3 、 MgO 、ほう酸 (いずれも和光純薬特級) を使用し、

バックグラウンド、ピーク位置における X 線強度を測定し係数を求め、その平均値を補正の係数とした。

3.2 重なり補正

幾つかの元素の X 線スペクトルには他の元素からのスペクトルが重なることがあり、今回分析した元素のうちでは第 2 表に示したスペクトルの重なりが考えられる。そこで、そのスペクトルに対して重なり補正を加えた。重なり補正は NORRISH and CHAPPELL (1977) と NESBITT and STANLEY (1980) の方法により行った。スペクトルの重なりを与える元素をスパイクした試薬と、スパイクしていない試薬との X 線強度の比較から重なり補正係数を求めた。試薬には Al_2O_3 または MgO を用いた。たとえば、 $\text{RbK}\beta$ が $\text{YK}\alpha$ に重なる場合の補正係数 (K) は、Rb をスパイクした Al_2O_3 とスパイクをしていない Al_2O_3 の $\text{RbK}\alpha$ の X 線強度 ($I_{\text{Rb}}^{\text{spk}}$ と $I_{\text{Rb}}^{\text{uns}}$) とその $\text{YK}\alpha$ の X 線強度 ($I_{\text{Y}}^{\text{spk}}$ と $I_{\text{Y}}^{\text{uns}}$) から次式により求める。

$$K = \frac{I_{\text{Y}}^{\text{spk}} - I_{\text{Y}}^{\text{uns}}}{I_{\text{Rb}}^{\text{spk}} - I_{\text{Rb}}^{\text{uns}}}$$

この方法では、測定元素とスペクトルの重なりを与える元素の濃度を求めずに重なり補正係数が得られる。

重なり補正は、 $\text{RbK}\beta$ が $\text{YK}\alpha$ に重なるというような影響の大きいものから、 $\text{RbK}\alpha$ ピークの周辺部 (テイル) が他のピークまたはバックグラウンドへ与える影響のように小さいものまで含めて行った。

補正係数の値は、使用した分光結晶の性能、 2θ 角度の設定位置等にも依存するので、一連の試料の分析開始時における装置の分析条件設定に伴いその値を毎回新たに求める。

3.3 マトリックス補正

マトリックス補正は試料によるけい光 X 線の吸収につ

第 2 表 重なり補正係数

Table 2 Interference correction factor

Interfering element	Affected position	Correction factor	
Sr	Rb, Sr bgd	0.306	Sr $K\alpha$ on Rb, Sr bgd
	Rb peak	0.123	Sr $K\alpha$ on Rb peak
	Zr peak	8.70	Sr $K\beta$ on Zr peak
Rb	Y peak	26.15	Rb $K\beta$ on Y peak
	Sr peak	0.09	Rb $K\alpha$ on Sr peak
	Rb, Sr bgd	0.122	Rb $K\alpha$ on Rb, Sr bgd
Ti	V peak	0.958	Ti $K\beta$ on V peak
	Ba peak	0.147	Ti $K\alpha$ on Ba peak
	Ba bgd	0.07	Ti $K\alpha$ on Ba bgd

いてのみ補正した。吸収の程度は試料の質量吸収係数に依存するが、質量吸収係数またはその近似値は、(1)直接測定法 (NORRISH and CHAPPELL, 1977), (2)主成分組成より計算 (NESBITT and STANLEY, 1980), (3)コンプトン散乱線法 (NESBITT *et al.*, 1976; LEONI and SAITTA, 1977), (4)バックグラウンド法またはその他の方法 (TERASHIMA, 1977; 杉崎ほか, 1981) により求められる。本研究では(2)の方法で NESBITT and STANLEY (1980) の式を用いた。標準岩石試料の主成分組成は安藤・寺島 (1985) の分析値を用い、質量吸収係数を計算した。

3.4 標準試料

分析用の標準試料には地質調査所の標準岩石試料 JA-1, JB-2, JR-1 から元素によりその中の1つを選び用いた。これら3個の標準岩石試料中の微量成分の組成はまだ推薦値が示されていないので、筆者がRh管球以外の管球を取り付けたけい光X線分析装置で、米国地質調査所等の標準試料を用いて得た値を標準試料の組成とした。ただし、NiについてはJB-1aを標準試料とし、山重ほか (1985) の値 (142 ppm) を用いた。

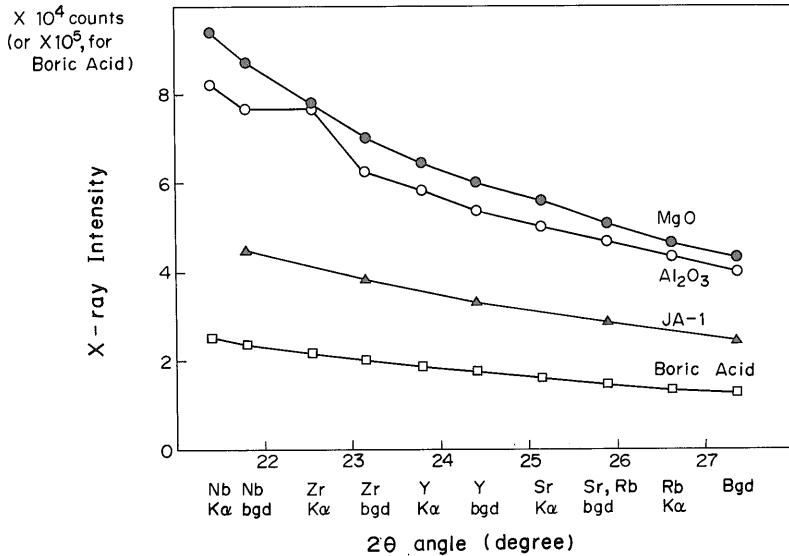
元素によりどの標準岩石試料を用いたかは第4表に示し、またその値も記した。

4. 実験結果と分析法についての考察

4.1 バックグラウンド

本実験ではバックグラウンドをスロープ法により決定したが、求めたバックグラウンドスロープ係数を第1表に示した。第1図はNbからRbまでの範囲のバックグラウンド測定位置、ピーク位置におけるX線強度を示したものである。MgOとほう酸はスムーズな曲線上にその測定結果が載ってくる。しかしAl₂O₃についてはZrのピークの位置でやや高い値を示している。これはAl₂O₃中に微量のZrが含まれていたために高い値を示した可能性がある。そのため、Zrのバックグラウンドスロープ係数の計算からはAl₂O₃の結果を除いた。今後は純度の高い他の試薬を用いる必要がある。ただし、Nbのように2θ角度が小さくなりバックグラウンドの値が大きくなる領域では(第1図)岩石試料と試薬により求められるバックグラウンドに若干の差が認められる。そのため、岩石の組成に近い、たとえば高純度のSiO₂をバックグラウンドの測定に使用することが必要と考えられる。

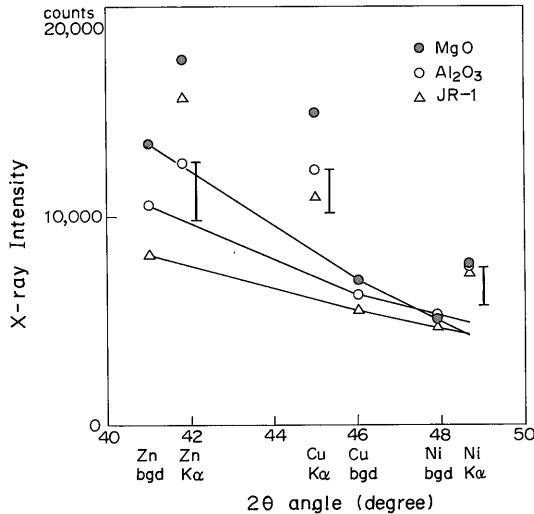
第1図にみられるように、バックグラウンドの変化は個々の試料においてスムーズな曲線を描いているので、バックグラウンド測定位置における他の元素のX線スペクトルの重なりを補正した後、曲線で近似的に、ピーク位置でのバックグラウンド値を求めることが最良の方法と考えられる。ある限られた2θの範囲において、バックグラウンド値の変化を2θの指数関数として表現し



第1図 Nb, Zr, Y, Sr, Rbのバックグラウンドとピーク位置におけるX線強度

Fig.1 X-ray intensity at background and peak positions for Nb, Zr, Y, Sr, and Rb. X-ray intensity represents total counts for 40 seconds measurement. Results of measurements on both background and peak positions are plotted for pure chemicals, and those on background position for JA-1. Extra background data at 2θ 27.335° are also plotted in this figure.

(LEONI and SAITTA, 1977), ピーク位置でのバックグラウンド値を求める方法も今後検討の必要がある。このように精度良くバックグラウンドを決定することは 10



第2図 Zn, Cu, Niのバックグラウンドとピーク位置におけるX線強度

Fig. 2 X-ray intensity at background and peak positions for Zn, Cu, and Ni.

X-ray intensity represents total counts for 40 seconds measurement. The vertical bars indicate the equivalent x-ray intensity for 10ppm of each elements in Al₂O₃.

ppm以下の成分の定量にとって重要である。

第2図はZnからNiまでの領域でのバックグラウンド測定結果である。3点のバックグラウンド測定位置におけるX線強度は、2θの増加と共に減少する一定の傾向を示している。ところが、MgO, Al₂O₃, ほう酸(図には省略)のいずれの試料においてもピーク位置におけるX線強度は、バックグラウンド測定位置により求まるX線強度変化の傾向からはずれ過大な値をとっている。このことは、これらの試薬中にZn, Cu, Niが微量含まれていることを示している可能性もあるが、Cu, Niが微量しか含まれていないJR-1においても同様な現象が見られるので、X線管球から検出器に至るまでの経路で発生したX線が混入していると考えられる。そのX線強度は試料の濃度に換算して10-20ppmの大きさとなる(第2図)。理学電機工業によるとサンプルホルダーは真鍮、ソーラスリットは錫メッキ、X線スペクトロメーターの真空容器はステンレス鋼を用いている。また使用した装置ではサンプルホルダーのマスクにはステンレス鋼(SUS304)が付属していた。X線管球からの不純線、

または以上の部品のどれかに一次X線ないし、けい光X線が照射され発生したX線が混入し検出されているものと考えられる。

Vにはこのような影響は見られないが、Crには同様の混入が見られた。このことは、ステンレス鋼、真鍮等の部品から発生したX線の混入であることを示唆している。したがって、Zn, Cu, Ni, Cr等の微量元素の分析には注意が必要となる。特にそれらの成分は岩石中に数ppmから数十ppmの範囲で含まれることが多く、また金属鉱床の地球化学探査において重要な指標となるので、X線管球の選択、X線経路周辺の材質等について十分な検討が必要である。バックグラウンドスロープ係数の値から判断して、他の分析装置でもこのような影響が認められ(NESBITT and STANLEY, 1980), また補正を行っている例もある(LEE and MCCONCHIE, 1982)。

混入したX線がX線管球に起因するのであれば、その強度はバックグラウンドの値に比例すると考えられる。同様に1次X線以外の散乱線、けい光X線等により励起され発生したX線もバックグラウンドの値に比例すると考えられる。しかし、サンプルホルダー、マスク等から1次X線により励起され発生したX線は試料と関係なく一定の強度を示すであろう。

MgO, Al₂O₃, ほう酸のバックグラウンドとピーク位置におけるX線強度の測定結果から両者に正の相関が認められ、前者の可能性が大きい。したがって、X線の混入についてはバックグラウンドスロープ係数の一部に含めることで補正を行った。

4.2 重なり補正係数

重なり補正の係数は第2表のように求まった。YKαに対してのRbKβの重なり補正係数の値は大きい。V・Baに対するTiの重なりは、補正係数の値が小さいが、Tiは岩石の主成分の一部として分析される程度に含まれているので、補正量が大きい岩石もある。

4.3 検出限界

けい光X線分析では通常ppm程度の微量成分の値が報告されているが、本実験で得られた結果の評価の1つとして、検出限界を求めた。

検出限界(3σ信頼度)を求める式はNORRISH and CHAPPELL(1977)によった。

$$D_i = \frac{6}{m_i} \sqrt{\frac{C_{bi}}{T}}$$

ここで、 D_i は*i*元素の検出限界(ppm)、 m_i は*i*元素1ppm当りのX線カウント/秒、 C_{bi} は*i*元素のバックグラウンドのX線カウント/秒、 T は計測時間(秒)。

第3表にJA-1について各元素の検出限界値を示し

第3表 検出限界

Table 3 Lower limit of detection

	Peak intensity (counts/s/ppm)	Background intensity (counts/s)	Background in ppm	Lower limit of detection (ppm)
Ba	0.04178	6.23	149	35.8
Cu	2.897	200.2	69	4.6
Nb	56.55	3003.9	53	0.92
Ni	2.805	131.8	47	3.88
Rb	13.87	662.8	48	1.76
Sr	15.99	786.5	49	1.66
V	0.2395	12.94	54	14.2
Y	15.63	894.2	57	1.82
Zn	3.921	188.3	48	3.32
Zr	20.03	1053.5	52	1.54

Data obtained from JA-1.

た.

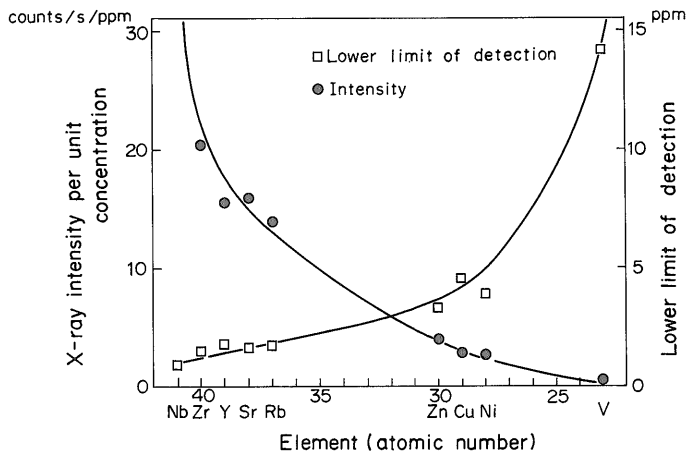
検出限界はバックグラウンドの大きさの平方根に比例し、また m_i は質量吸収係数の関数となるため試料ごとに異なるが、近似的には試料の質量吸収係数の平方根に比例する (NORRISH and CHAPPELL, 1977).

Rb から Nb までの元素の検出限界は 1-2 ppm と良好な結果が得られた。NESBITT and STANLEY (1980) によって報告された、Mo 管球を用いた NBS70A の Sr の検出限界は 1.9 ppm なので、Rh 管球を用いても同等の検出限界が得られることが明らかになった。一般に、Rb, Sr の分析には Mo 管球、Zr, Nb の分析には Au 管球の使用が推薦されているが (NORRISH and CHAPPELL, 1977),

Rh 管球のみでこれらの元素の分析が十分行なえると考えられる。

しかし、Zn, Cu, Ni 等の元素については NORRISH and CHAPPELL (1977) の指摘しているように Au 管球が適当であろう。たとえば Ni の測定で、Au 管球では 50 kv, 18 mA の条件で、 m_i が 6.6 (NORRISH and CHAPPELL, 1977) と Rh 管球 (60 Kv, 40 mA) の 2.8 と比較して 2 倍以上の値が示されている。

検出限界は $K\alpha$ 線については原子番号の減少に伴って大きくなり (第3図), V では 14.2 ppm という値をとる。この増加は主にシンチレーションカウンターの計数効率が、波長が長くなるのに伴い低下するためと考えられ



第3図 単位濃度当りのX線強度と検出限界

Fig. 3 X-ray intensity per unit concentration and lower limit of detection for JA-1. X-ray intensity per unit concentration for Nb is 56.55 and out of this figure. Lower limit of detection is calculated using the equation of NORRISH and CHAPPELL (1977).

第4表 地質調査所標準岩石試料の微量成分分析結果

Table 4 Results of trace element analysis of GSJ rock SRMs

	JA-1	JA-2	JB-1a	JB-2	JB-3	JF-1	JG-1a	JG-2	JGb-1	JP-1	JR-1	JR-2
Ba This study	(306)	338	548	241	278	1741	464	99.7	92.8	38.6	68.5	<35.4
Reference	307		484*	208			459*				40	
Cu This study	51.2	32.7	59.3	(244)	215	8.0	6.5	3.7	96.1	10.4	6.3	<3.9
Reference	41.7		55.3*	230	197				85.3		1.9	1.5
Nb This study	1.2	8.3	25.6	<1.1	1.4	<0.9	10.1	13.7	1.7	<0.9	(14.1)	17.2
Reference	3			4.	2.4**				2.7**		17.2**	20.5**
Ni This study	8.3	134	(142)*	19.2	42.1	6.1	11.2	8.8	27.6	2460	8.3	8.2
Reference	1.9			14.6	38.5		5.9*		25.7	2401**	0.6	0.8
Rb This study	11.3	72.4	38.2	6.7	14.5	265	178	301	5.9	<1.7	(257)	310
Reference	11.8			6.2	13				4.4**		270**	328**
Sr This study	(260)	249	448	175	413	165	185	16.0	331	<1.6	28.3	7.9
Reference	266			173	395				305*		30	8.1**
V This study	114	136	208	(598)	382	<15.0	23.0	<14.2	728	22.4	<14.1	<14.0
Reference	103		217*	540			28.4*					
Y This study	31.0	17.6	23.5	23.3	27.0	2.5	31.5	90.6	8.5	<1.7	(49.0)	54.8
Reference	31			25	26.2**				9.0**		31	50.7**
Zn This study	88.5	65.2	81.7	(108)	94.7	4.5	36.3	12.6	113	46.1	29.2	29.4
Reference	88.3		83.3*	106	103		37*		103		28.8	27.3
Zr This study	82.1	114	136	44.9	92.2	31.4	107	99.1	25.5	3.9	(99.0)	95.9
Reference	90		132**	50	88.8**				26.7**		101	91.3**

() : value used as standard.

< : under the indicated detection limit.

References without mark : ANDO (1985)

* : YAMASHIGE *et al.* (1985)

** : YOSHIDA and AOKI (1985)

X線分光分析による岩石中の微量成分の定量 (小笠原正徳)

る。V, Baの測定ではガスフロー型比例計数管を用いるべきであるが、理学電機工業 System 3080E2では検出器と分光結晶の組合せが固定されており、この測定を行うにはLiF200の結晶が2個必要となる。使用した分析装置はLiF200とガスフロー型比例計数管の組合せを装備していなかったため、シンチレーションカウンタのみで測定した。そのため、Baにおいては特に検出限界が大きく(第3表)、精度が悪いという結果をもたらした。

バックグラウンドの値をppm相当で示すと(第3表)、Baを除く元素について、35から69ppmの範囲に入る。このことは、これらの元素をppmのオーダーで精度良く測定するには、バックグラウンドの値をその値の2%以内の誤差で求める必要があることを示している。

5. 標準岩石試料の分析結果

地質調査所発行の標準岩石試料12個の分析結果を第4表に示した。安藤(1984)に報告されている参考値も第4表に含めた。ただし参考値の示されていない成分についてはJB-1aとJG-1aについて山重ほか(1985)から、またNb, Ni, Rb, Sr, Y, ZrのデータをYOSHIDA and AOKI(1985)より引用した。

Rb, Sr,

Rbの参考値はRbの含有量の低いJA-1, JB-2, JB-3についてしか示されていないが、今回の分析結果はその値と良く一致している。

Srについては30-400ppmの範囲において、分析値と参考値は良い一致を示している。

V

Vの検出限界は14.2ppmと高いため、Vの低いJG-1aにおいて分析値と参考値の値の差はやや大きい。その他の試料では良く一致している。

Y, Zr

Rb, Srと同様に精度の良い分析が行われたものと考えられる。

Nb

参考値が少ないので比較検討は難しい。

Zn, Cu, Ni

Znは参考値と良い一致を示している。またCuとNiは含有量の高い標準岩石試料については良好な結果が得られている。

Ba

Baは測定の条件が最適でなかったため、検出限界が35.8ppmと高く、含有量の低いJR-1等において今回の分析結果と参考値の差が大きい。含有量の高い標準岩石試料(JB-1a, JB-2, JG-1a)では参考値と15%以内で

一致している。

地質調査所発行の標準岩石試料の推薦値はJB-1とJG-1についてだけ示されており(安藤, 1984)、他の標準岩石試料は発行後年数がたっていないので、参考値が示されているだけかまたは値が示されていない。そのため、詳細な比較検討はできないが、Rb, Sr, Y, Zrについては精度の良い分析結果が得られたと考えられる。Zn, Vについても良好な結果が得られ、その他の元素については、参考値、推薦値が発表されればその精度の検討がなされる。

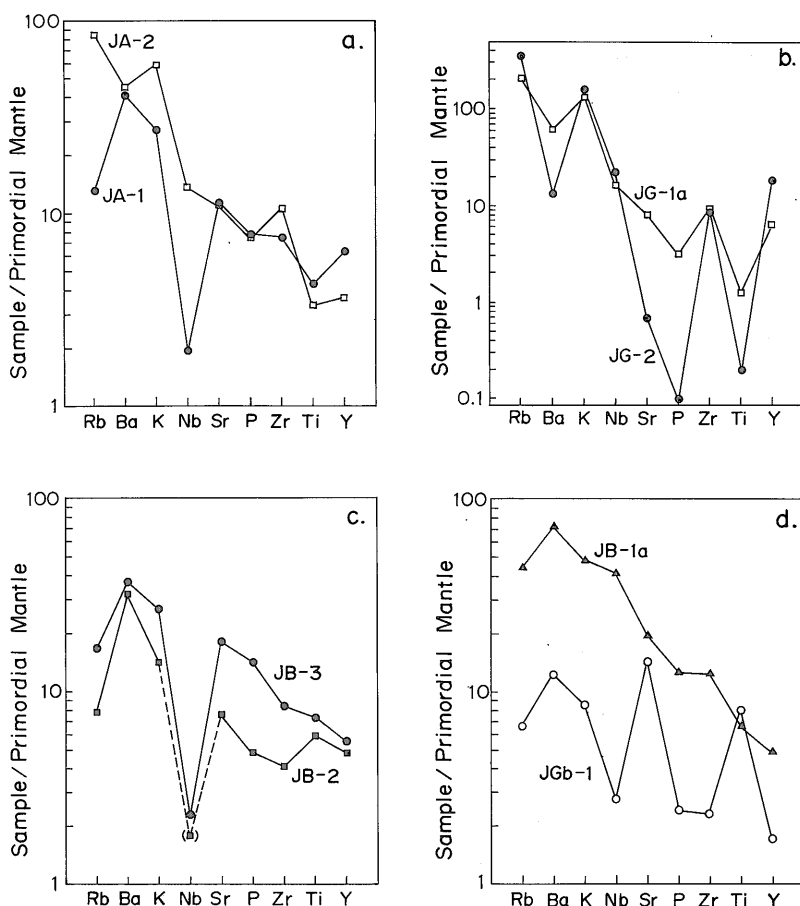
6. 標準岩石試料分析値の岩石学的検討

米国地質調査所により発行された、W-1, G-1の標準岩石試料は世界各国の研究機関により分析され、多くの元素について精度の良い結果が集まった。そのため、分析化学における分析値の比較検討等への貢献のみでなく、その分析値の解釈から、地球化学、岩石学に与えた影響は大きい。日本においても地質調査所が1967年に玄武岩(JB-1)と花崗岩(JG-1)の標準岩石試料を発行し、多くの研究機関で分析がなされている。ただし、玄武岩の標準試料として選ばれた岩石はアルカリ玄武岩で、日本の玄武岩の中ではやや特殊な岩石であった。しかし、1981年から始まった新標準岩石試料の作製では、日本列島に特徴的な火山岩等も含まれており、それらの標準岩石試料について多くの元素の分析値が集まれば、地球化学的、岩石学的解釈についても重要な意味をもつものと考えられる。

すでにYOSHIDA and AOKI(1985)は光量子放射化法によって求めた地質調査所の9個の標準試料の分析値とともに、島弧玄武岩(JB-1, JB-2, JB-3)、安山岩(JA-1)の地球化学的特徴について議論を加えている。本項では主にJA-2, JGb-1, JP-1, JG-2の標準岩石試料について岩石学的検討を加える。

6.1 JA-2

JA-2は香川県坂出より採取されたサヌキトイド(藤貫ほか, 1985)、JA-1と比較してNi, Rb, Nb, Zrの元素に富んでいる(第4表)。WOOD *et al.*(1981)による初生的マンツルの組成で規格化すると(第4図)、Rb, K, Zrが他の元素より相対的に富んでいることが明らかになる。島弧の火山岩は一般にRb, Ba, K, Sr, Pb等の元素に富んでいる(PERFIT *et al.*, 1980等)。しかしJA-2ではRb, Kに富んではいるものの、BaはRb, Kに比べると多くない。また島弧玄武岩、安山岩の標準岩石試料と比較するとZrの濃集は顕著であり、島弧の火山岩に特徴的なNbに乏しいという性質(第4図)も明



第4図 地質調査所標準岩石試料のインコンパティブル元素組成

Fig. 4 Normalized incompatible element abundance patterns for GSJ standard rocks. Abundances of incompatible element are normalized using estimated primordial mantle abundance of Wood *et al.* (1981). Nb value of JB-2 is derived from the lower limit of detection.

確でない。

Rb と K が著しく高いという特徴は小豆島のサヌキトイドにもみられる (ISHIZAKA and CARLSON, 1983)。Rb, K が沈み込んだ大洋プレートから上昇してくる流体に伴って島孤下のくさび状マントルに移動し、そのマントルから生じた火山岩 (ここではサヌキトイド) の Rb, K 量が高くなるという説明も可能であるが、このようなメカニズムのみでは比較的移動しにくい Zr が Rb, K と同様に他の元素より相対的に富んでいるという JA-2 の特徴が説明できない。

Rb, K, Zr は一般に大陸地殻上部に濃集しており (TAYLOR and McLENNAN, 1981), 特に花崗岩等の酸性岩に多く含まれる (第4図)。そこで, JA-2 の微量元素の値はマグマと大陸地殻の岩石の混合という作用によ

ても説明される。ただし, 地殻との混合が行われるためには, 地殻を溶融するのに必要な熱が, 初生マグマからその温度の低下または結晶の晶出という作用により賄われなければならない。レイリー分別モデル (HANSON, 1978) によれば, かんらん石の晶出そして分別によりマグマ中の Ni は急激に減少する。そのため, マグマが地殻と混合する時に必要な熱が, かんらん石の分別結晶作用により賄われたとすると, JA-2 の高い Ni 組成の説明が難しい。しかし, 初生マグマがマグマ溜りを地殻内に形成し, その中で晶出した結晶とマグマがある程度平衡に達していれば, つまり分別結晶作用と平衡結晶作用の中間的な結晶作用が行われていたのであれば, その程度にもよるが, 混合後のマグマの Ni 濃度が初生マグマの約 1/2 に低下する混合も可能となる。したがって JA-2

の地球化学的特徴が初生マグマと大陸地殻の混合の結果であるというモデルも可能となる。これは主成分データとけい光 X 線分析により得られた微量成分値をもとにした議論であるが、さらに他の元素の組成、同位体組成のデータが得られれば詳細な成因の検討がなされる。

6.2 JGb-1

JGb-1 は福島県阿武隈山地より採取された試料で (安藤, 1984), 斑れい岩としては SiO_2 が低く 43.44 % (安藤・寺島, 1985) である。

初生的マントルの組成で規格化した JGb-1 のパターン (第 4 図) は玄武岩類のパターンと著しく異なっている。Ba, Sr, Ti, に富んでいて, Nb, P, Zr, Y の値が低い。しかし V の量 (第 4 表) は非常に高い。一般に Sr は Ca と共に斜長石に多く含まれ, Ti はマフィック鉱物に, V は磁鉄鉱などの鉄鉱物に多く含まれる。そこで, JGb-1 は斜長石, マフィック鉱物等の集まったキュームレイトであるとすれば, その異常な微量成分組成が理解される。

6.3 JP-1

JP-1 は北海道幌満超塩基性岩体からの試料で (安藤, 1984), この岩体については NIIDA (1984) による詳細な記載がある。JP-1 は岩体の南部, 構造的には岩体の下部から採取されたかんらん岩である。安藤・寺島 (1985) の主成分分析値によると MgO は 44.72 % で, $\text{Mg}/\text{Mg} + \Sigma \text{Fe}$ は 0.91 と高い。IWASAKI (1973) により報告されている幌満超塩基性岩体の試料 3 個の分析値も同様に $\text{Mg}/\text{Mg} + \Sigma \text{Fe}$ が 0.90 から 0.93 の値を示している。

JP-1 の Rb, Sr, Nb, Y の値は, いずれも検出限界以下と非常に低い (第 4 表)。また Zr は 3.9 ppm であるが, 初生的マントルの値 11 ppm (WOOD *et al.*, 1981) と比較しても著しく低い。したがって, JP-1 は highly incompatible element depleted peridotite (SUEN *et al.*, 1979) であると言える。カナダ, ニューファウンドランドのオフィオライト中のダナイト, ハルツバージャイト (SUEN *et al.*, 1979) と比較しても, インコンパティブル元素に乏しい。このことは NIIDA (1984) が示しているように, 幌満超塩基性岩体がマグマからの結晶分化作用により生じたとすれば, 少なくとも岩体の下部はかんらん石に富んだキュームレイトであることを示す。また微量成分の値からは, 幌満超塩基性岩体がマントルの部分融解の残留物であったと考えても良い。いずれにしても, 微量成分の値は, JP-1 が depleted mantle としての性格を有していることを示す。

6.4 JG-2

JG-2 は苗木花崗岩からの試料である (藤貫ほか,

1985)。苗木花崗岩はパーアルミナスであるが (ISHIHARA and TERASHIMA, 1977), JG-2 は安藤・寺島 (1985) の主成分分析値によればメタルミナスである。JG-2 とほぼ同一場所で ISHIHARA and TERASHIMA (1977) により採取された試料 (67T-175) はパーアルミナスであるが, JG-2, 67T-175 両試料の Rb, Sr 組成は似ている。JG-2 のアルカリの量が高いことは, メタルミナスな I-type 花崗岩より, アルカリに富んだ A-type 花崗岩 (COLLINS *et al.*, 1982) に近いことを示している。著しく高い Y (90.6 ppm) は A-type の性質であるが, Zn, Nb 等の元素は A-type 花崗岩ほど高くない。

7. ま と め

本報告では Rh 管球を取り付けた全自動けい光 X 線分析装置による岩石の微量成分の分析法について検討を加えたが, 結果は次のようにまとめられる。

1. 岩石の粉末試料をバインダー等と混合せずに加圧成型し, またペレットの径を従来の 1.4 倍としたが, 測定に十分な強度と安定性をもつペレットの作成が可能になった。

2. スローブ法を用いてバックグラウンドの値を求め満足のいく結果を得た。しかし, バックグラウンドをさらに精度良く求めるには, 高純度の SiO_2 等の試薬を用いる必要がある。また, 今後はバックグラウンドの曲線近似によりバックグラウンド値を求める方法の検討が必要である。

3. バックグラウンドの値は元素の濃度に換算すると Ba を除いて 35-69 ppm になるので, バックグラウンドを精度良く求めることがけい光 X 線分析にとって重要である。

4. Rh 管球による分析で, Rb, Sr, Y, Zr, Nb について検出限界 1-2 ppm と良好な結果が得られ, この値は, 従来 Rb, Sr, Y の分析に使用されている Mo 管球, Zr, Nb の Au 管球と比較しても差がない。Rh 管球 1 本で分析を行うことが, 管球交換時間等のロスがなく有効である。

5. 標準岩石試料の分析値から岩石学的検討を加えたが, 今回得られた結果が岩石成因の解明にも十分有効であることが示された。

文 献

- 安藤 厚 (1984) 岩石標準試料の作製. ぶんせき, vol. 8, p. 597-602
 安藤 厚・寺島 滋 (1985) 地質調査所岩石標準試料の化学組成 1985. 日本地球化学会年会講演要旨,

- P. 264
- COLLINS, W. J., BEAMS, S. D., WHITE, A. J. R., and CHAPPELL, B. W. (1982) Nature and origin of A-type granites with particular reference to southeastern Australia. *Contr. Mineral. Petrol.*, vol. 80, p.189-200.
- 藤貫 正・原山 智・氏家 治・須藤定久・安藤 厚 (1985) 地質調査所岩石標準試料 JF-1, JA-2, JG-2 と, その化学組成. 日本地球化学会年会講演要旨, p.159.
- 後藤隼次・大野正一 (1981) 粉末法による岩石及び鉱物中の諸成分のけい光 X 線分析 第 1 報—粉末加圧成型法による粉体試料の粒度及びコンタミネーション. 地調月報, vol. 32, p. 213-226.
- HANSON, G. N. (1978) The application of trace elements to the petrogenesis of igneous rocks of granitic composition. *Earth Planet. Sci. Lett.* vol. 38, p. 26-43.
- ISHIHARA, S. and TERASHIMA, S. (1977) Chemical variation of the Cretaceous granitoids across south western Japan-Shirakawa-Toki-Okazaki transection. *Jour. Geol. Soc. Japan*, vol. 83, p. 1-18
- ISHIZAKA, k. and CARLSON, R. W. (1983) Nd-Sr systematics of the Setouchi volcanic rocks, southwest Japan ; a clue to the origin of orogenic andesite. *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 64, p. 327-340.
- IWASAKI, I. (1973) Geochemistry-Introduction, in GORAI, M. and IGI, S., ed., *The crust and upper mantle of the Japanese area, part II Geology and Geochemistry*, Geol. Surv. Japan, Kawasaki, p. 19-20.
- LEE, R. F. and MCCONCHIE, D. M. (1982) Comprehensive major and trace element analysis of geological material by x-ray fluorescence, using low dilution fusions. *X-ray Spectrometry*, vol. 11, p. 55-63.
- LEONI, L. and SAITTA, M. (1977) Matrix effect corrections by Ag K α Compton scattered radiation in the analysis of rock samples for trace elements. *X-ray Spectrometry*, vol. 6, p. 181-186.
- NESBITT, R. W. and STANLEY, J. (1980) Compilation of analytical geochemistry reports. *Center for Precambrian Research, Research Report 3*, University of Adelaide, 194p.
- MASTINS, H., STOLZ, G. W. and BRUCE, D. R. (1976) Matrix corrections in trace-element analysis by x-ray fluorescence : an extension of the Compton scattering technique to long wavelengths. *Chemical Geology*, vol. 18, p. 203-213.
- NIIDA, K. (1984) Petrology of the Horoman ultramafic rocks in the Hidaka Metamorphic Belt, Hokkaido, Japan. *Jour. Fac. Sci., Hokkaido Univ., Ser. IV*, vol. 21, p. 197-250.
- NORRISH, K. and CHAPPELL, B. W. (1977) X-ray fluorescence spectrometry, in ZUSSMAN, J., ed., *Physical methods in determinative mineralogy*, 2nd edition, Academic Press, London, p. 201-272.
- PEARCE, J. A. and CANN, J. R. (1973) Tectonic setting of basic volcanic rocks determined using trace element analyses. *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 19, p. 290-300.
- PERFIT, M. R., GUST, D. A., BENCE, A. E., ARCULUS, R. J., and TAYLOR, S. R. (1980) Chemical characteristics of island-arc basalts : implications for mantle sources. *Chemical Geology*, vol. 30, p. 227-256.
- SUEN, C. J., FREY, F. A., and MALPAS, J. (1979) Bay of Islands ophiolite suite, Newfoundland : petrologic and geochemical characteristics with emphasis on rare earth element geochemistry. *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 45, p. 337-348.
- 杉崎隆一・木下 貴・下村孝行・安東和人 (1981) 螢光 X 線による岩石中の微量元素の自動分析. 地質雑, vol. 87, p. 675-688.
- TAYLOR, S. R. and MCLENNAN, S. M. (1981) The rare earth element evidence in Precambrian sedimentary rocks : implications for crustal evolution, in KRÖNER, A., ed., *Precambrian plate tectonics*. Elsevier Sci. Pub., Amsterdam, p. 527-548.
- TERASHIMA, S. (1977) X-ray fluorescence determination of chromium, gallium, niobium, lead, rubidium, strontium, yttrium, zinc and zirconium in rocks. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 28, p. 393-399.
- WHITE, A. J. R. and CHAPPELL, B. W. (1983) Granitoid types and their distribution in the Lachlan Fold Belt, southeastern Australia. *Geol. Soc. Am., Mem.* 19, p. 21-34.
- WOOD, D. A., TARNEY, J. and WEAVER, B. L. (1981)

Trace element variation in Atlantic Ocean basalts and Proterozoic dykes from northwest Scotland : their bearing upon the nature and geochemical evolution of the upper mantle. *Tectonophysics*, vol. 75, p. 91-112.

山重 隆・山本 学・寺島 滋・重富康正・安藤 厚・
山本勇麓(1985) 岩石標準試料(JB-1a, JG-1a)

中の主成分及び微量成分の定量. 分析化学,
vol. 34, p. 104-107.

YOSHIDA, T. and AOKI, K. (1985) Photon-activation analysis of GSJ standard rocks. *Res. Rep. Lab. Nuc. Sci. Tohoku Univ.*, vol. 17, p. 336-350.

(受付:1986年7月8日;受理:1986年10月21日)