

# ガラスビード法による炭酸塩岩石の主成分および微量元素の蛍光 X 線分析

柚原 雅樹\*・田口 幸洋\*

(平成 18 年 5 月 31 日受理)

## X-ray Fluorescence Analysis of Major and Trace Elements of Glass Beads made from Carbonate Rocks using the RIGAKU ZSX100e Analyzer

Masaki YUHARA\* and Sachihiro TAGUCHI\*

(Received May 31, 2006)

### Abstract

This paper describes the analytical procedures to determine major and trace elements of carbonate rocks using the X-ray fluorescence analyzer (RIGAKU ZSX100e) at the Department of Earth System Science, Fukuoka University. The analysis was carried out on fused glass beads containing 0.9g sample of mixed rock powder and SiO<sub>2</sub> powder, 4.5g of mixed flux of lithium metaborate and tetraborate and 0.54g of lithium nitrate. Calibration lines were obtained using 16 standard rock samples from the Geological Survey of Japan (GSJ) and 4 additive standard samples. As a result, we were able to perform precise XRF analyses of 10 major and 13 trace elements for carbonate rocks, including limestone, dolomite, shell and calcite in mineral vein.

Key words : X-ray fluorescence analyzer, major and trace elements, glass bead, carbonate rocks.

### 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。さらに測定の迅速化のため、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; 山崎ほか, 1999; 柚原・田口, 2003a など)。筆者らの研究グループも、ガラスビードを用いて主成分および微量元素の定量分析を行っており(柚原・田口, 2003a, b)、ペレッ

トを用いた定量分析(柚原ほか, 2004; 高本ほか, 2005)とあわせて、主成分 10 元素、微量 17 元素の定量が可能である。しかし、炭酸塩岩石については、ガラスビード作成時に含まれている大量の揮発性成分(主に CO<sub>2</sub>)の発泡による試料の飛散が生じるため、ペレットを使用してのみの定量に限られ、微量 12 元素しか定量できない。炭酸塩岩石の分析は、主に ICP 発光分析法や原子吸光法によって行われている(岡井, 1993 など)。しかしながら、このような分析法は、試料の前処理に時間、労力等を必要とする。近年、ガラスビードを用いた炭酸塩岩石の蛍光 X 線

\* 福岡大学理学部地球圏科学科, 〒 814-0180 福岡市城南区七隈 8-19-1  
Department of Earth System Science, Faculty of Science, Fukuoka University, 8-19-1 Nanakuma, Jonan-ku, Fukuoka 814-0180, Japan

分析法が開発されたため（後藤ほか，2002），筆者らも同様な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 1：5 希釈のガラスビード法による炭酸塩岩石の主成分および微量元素の分析方法について述べる．

### 試料調製法と標準試料

#### 1. 炭酸塩試料の構造水および揮発性成分の除去

炭酸塩岩石のように方解石（ $\text{CaCO}_3$ ）とドロマイト（ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ）が混在した場合，これら炭酸カルシウムと炭酸マグネシウムが熱分解し， $\text{CO}_2$ が揮発する温度はおよそ  $900^\circ\text{C}$  とされている（石膏石灰研究会，1961）．そこで後藤ほか（2002）

と同様に  $1000^\circ\text{C}$  で加熱することにより，構造水と揮発性成分の除去を行った．後藤ほか（2002）では，構造水と揮発性成分の完全な除去に最大 60 時間要するとされている．そこで，岩石種によってどの程度の時間を要するのか検討した．検討には，地質調査総合センターの標準岩石試料の石灰岩（JLs-1）およびドロマイト（JDo-1），結晶質石灰岩（GDS-158c），二枚貝（ザルガイ），熱水起源の方解石（00111808）を用いた． $1000^\circ\text{C}$  での加熱時間による強熱減量（L.O.I.）の変化を Fig.1 に示す．多くの試料は 30 時間以上の加熱でほぼ恒量に達するが，それ以上の加熱時間を要するものもある．したがって，未知試料では，30～40 時間の連続加熱後，恒量に達したかどうか確認する必要がある．

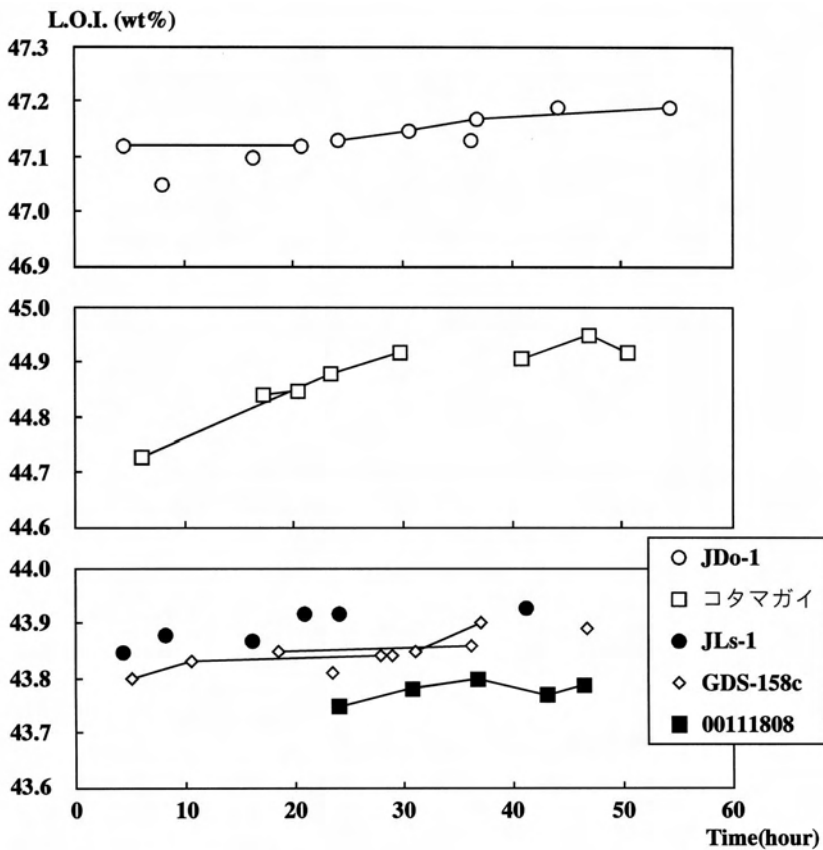


Fig.1. Change of loss on ignition (L.O.I.) of carbonate samples.

## 2. ガラスビードの作製

ガラスビードの作製は、これまでの測定試料との互換性を維持するため、柚原・田口 (2003a, b) と同じとした。ただし、ガラスビードの失透現象 (服部, 1971) を避けるため、 $\text{SiO}_2$  パウダー (高純度試薬 99.9%, 関東化学) を試料に 1:1 の割合で混合した。すなわち、 $1000^\circ\text{C}$  で加熱した炭酸塩岩石粉末試料 0.450g とあらかじめマッフル炉中で  $450^\circ\text{C}$  で 4 時間乾燥した  $\text{SiO}_2$  パウダーを薬包紙上で混合し、その後あらかじめマッフル炉中で  $450^\circ\text{C}$  で 4 時間乾燥した融剤 (Spectromelt A12, Merck 社) 4.500g を加え混合する。さらに酸化剤としてあらかじめ  $110^\circ\text{C}$  で乾燥した硝酸リチウム ( $\text{LiNO}_3$ : Suprapur, Merck 社) 0.540g, 剥離剤として無水ヨウ化リチウム ( $\text{LiI}$ : 1 級, 和光純薬) を微量加え混合した。これを Au-Pt 合金 (Au 5%, Pt 95%) の溶融するつばに移し、理学電機工業社製自動卓上型高周波ビードサンプラー OMT-3KB で加熱・溶融した。加熱条件は、初段加熱が  $800^\circ\text{C}$  で 180 秒, 本加熱は  $1200^\circ\text{C}$  で 150 秒, 揺動加熱が  $1200^\circ\text{C}$  で 300 秒である。

## 3. 標準試料

検量線作成試料には、地質調査総合センターの標準岩石試料 16 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, JLS-1, JDo-1) を使用した。さらに、Sr を高濃度に含む炭酸塩岩石やアダカイト質花崗岩質岩 (柚原・加々美, 1998; Yuhara et al., 2003), Rb や Zr を高濃度に含む河川堆積物 (古川ほか, 2004; 高本ほか, 2005) の測定にも対応するため、Rb, Sr, Zr (原子吸光分析用標準液 1000ppm, 関東化学) を標準岩石試料に添加した合成試料 (4 試料) を作製した。JLS-1, JDo-1 および合成試料以外は、柚原・田口 (2003a) と同じガラスビードを用いた。

## 分析方法

### 1. 測定装置と測定条件

測定装置である ZSX100e 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 (柚原・田口, 2003a, b) を Table 1 に

示す。測定電圧と電流は 50kV, 50mA で、試料マスクは SUS 製内径 30mm を使用した。

Rh 管球を使用した場合、主成分元素分析において互いに干渉するピークはほとんど見られない。微量元素分析では、Ba-La に Ti-K $\alpha$ , Co-K $\alpha$  に Fe-K $\beta$ , Cr-K $\alpha$  に V-K $\beta$ , Nb-K $\alpha$  に Y-K $\beta$ , V-K $\alpha$  に Ti-K $\beta$ , Y-K $\alpha$  に Rb-K $\beta$ , Zr-K $\alpha$  に Sr-K $\beta$  が干渉するので、付属のソフトウェアを用いて重なり補正を行った。

### 2. 検量線

柚原・田口 (2003a, b) から大きく組成範囲の変った CaO, Rb, Sr, Zr および MgO 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。マトリックス効果補正計算は、付属のソフトウェアにより自動的に行われている。理論マトリックス補正係数の算出は、柚原・田口 (2003a, b) と同様、JIS モデル (ベース元素と分析元素を除いた元素で補正する方法) で、 $\text{SiO}_2$  をベース成分として除いた主成分元素を用いて行った。

主成分元素と微量元素の検量線の検量線範囲と正確度を Table 2 に示す。多くの元素の測定誤差は柚原・田口 (2003a, b) とほぼ同等であるが、組成範囲が大きくなった CaO, Rb, Sr, Zr の検量線の正確度は悪くなっている。しかし、後藤ほか (2002) で報告されている値とほぼ同程度である。

## 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標準岩石試料 (JLS-1, Jdo-1) の主成分元素と微量元素を測定した。測定結果を推奨値 (Imai et al., 1999) とともに Table 3 に示した。主成分元素、微量元素ともに、推奨値が検出限界よりも低い値を示す元素を除くと、今回の標準試料の定量値と推奨値は全般的によい一致を示す。Zr は定量値が推奨値から大きくはずれるが、今回の検量線の正確度が悪いのと、柚原・田口 (2003a) でも指摘されているように、10ppm 以下の測定誤差が大きいためであると考えられる。

今回確立した測定法により、大分県津久見市

Table 1. Analytical condition of major and trace elements analyses.

Element	Line	Angle(2 $\theta$ )			Crystal	Detector	Slit	P.H.A.	Counting time (S)	
		peak	BG1	BG2					peak	BG
Si	K $\alpha$	109.089	110.800	107.000	PET	PC	Std	100-300	40	20
Ti	K $\alpha$	86.110	87.500	84.500	LIF1	SC	Std	100-300	80	40
Al	K $\alpha$	144.802	147.000	141.000	PET	PC	Std	100-300	40	20
Fe	K $\alpha$	57.500	58.500	56.500	LIF1	SC	Std	100-300	40	20
Mn	K $\alpha$	62.950	64.000	61.600	LIF1	SC	Std	100-300	80	40
Mg	K $\alpha$	45.190	47.000	43.000	TAP	PC	Std	100-300	40	20
Ca	K $\alpha$	113.057	114.500	111.400	LIF1	PC	Std	100-300	40	20
Na	K $\alpha$	55.183	56.900	53.000	TAP	PC	Std	100-300	80	40
K	K $\alpha$	136.602	138.600	134.100	LIF1	PC	Std	100-300	40	20
P	K $\alpha$	141.190	143.100	138.100	Ge	PC	Std	150-300	80	40
Ba	L $\alpha$	87.135	86.620	87.900	LIF1	SC	Std	100-300	100	50
Co	K $\alpha$	52.740	-	53.500	LIF1	SC	Std	100-300	100	50
Cr	K $\alpha$	69.330	68.500	70.000	LIF1	SC	Std	100-300	100	50
Cu	K $\alpha$	45.010	44.500	45.600	LIF1	SC	Std	100-300	100	50
Nb	K $\alpha$	21.385	21.020	21.700	LIF1	SC	Fine	100-300	200	100
Ni	K $\alpha$	48.645	48.000	49.300	LIF1	SC	Std	100-300	100	50
Rb	K $\alpha$	26.600	26.100	27.100	LIF1	SC	Std	100-300	100	50
S	K $\alpha$	110.820	108.820	112.820	Ge	PC	Std	150-250	100	50
Sr	K $\alpha$	25.135	24.600	25.640	LIF1	SC	Std	100-300	100	50
V	K $\alpha$	76.940	76.100	78.000	LIF1	SC	Std	100-300	100	50
Y	K $\alpha$	23.785	23.260	24.300	LIF1	SC	Std	100-300	100	50
Zn	K $\alpha$	41.780	41.080	42.480	LIF1	SC	Fine	100-300	100	50
Zr	K $\alpha$	22.540	22.180	22.960	LIF1	SC	Fine	100-300	200	100

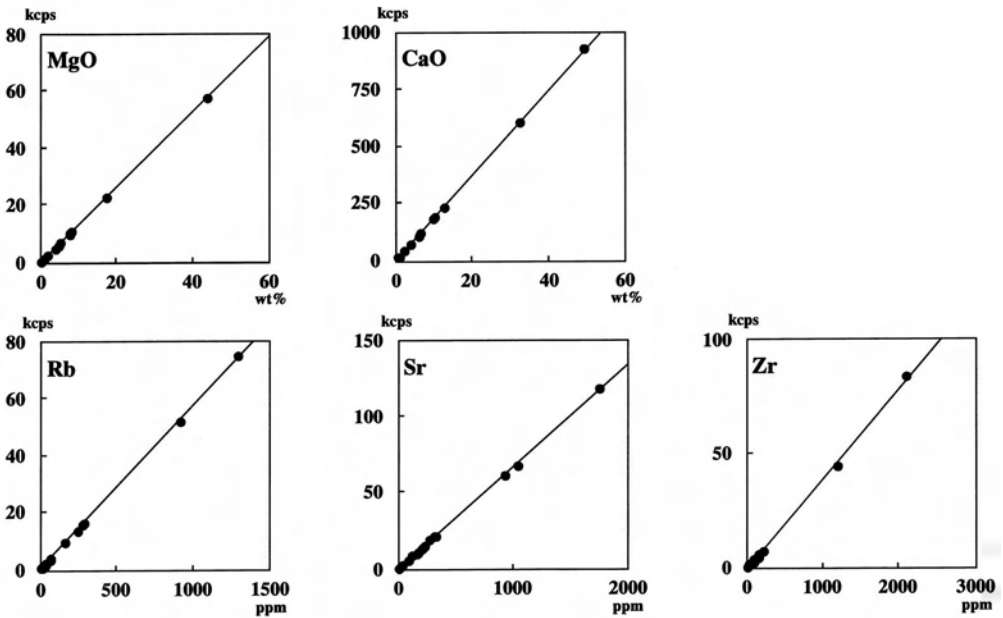


Fig.2. Calibration lines of CaO, MgO, Rb, Sr and Zr. X-ray intensities plotted against concentration after matrix and line overlap corrections of each element.

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

Element	Calibration range (wt%)	Accuracy (wt%)	L.L.D.
SiO <sub>2</sub>	42.38 - 75.69	0.57	-
TiO <sub>2</sub>	0.00126 - 1.60	0.01	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0165 - 18.08	0.07	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0150 - 15.27	0.14	-
MnO	0.001 - 0.218	0.001	-
MgO	0.006 - 44.60	0.09	-
CaO	0.50 - 49.34	0.15	-
Na <sub>2</sub> O	0.00174 - 14.02	0.04	-
K <sub>2</sub> O	0.00220 - 9.99	0.04	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.002 - 0.294	0.007	-

	(ppm)	(ppm)	(ppm)
Ba	5.82 - 1750	15	13.4*
Co	0.09494 - 116	2.0	4.7**
Cr	2.83 - 2807	5.5	4.0*
Cu	0.240 - 225	5.1	3.6*
Nb	0.4 - 18.7	0.68	4.7*
Ni	0.324 - 2460	9.1	3.7*
Rb	0.16 - 1409.1	4.7	6.0*
S	7 - 1910	14	2.4**
Sr	3.32 - 2639.6	12	6.2*
V	2.98 - 635	3.9	3.7*
Y	0.200 - 86.5	1.2	6.1*
Zn	2.86 - 109	2.1	3.9*
Zr	3.75 - 2374.5	25	3.9*

\*reported by Yuhara and Taguchi (2003a),

\*\*reported by Yuhara and Taguchi (2003b).

株式会社戸高鉱業社津久見鉱山で採取した石灰岩 (04090501L1) およびドロマイト (04090501D1), 福岡県那珂川町那珂川上流の五ヶ山地域で採取した結晶質石灰岩 (GDS-158c), 福岡県福岡市東区奈多海岸で採取したコタマガイ [ *Gomphina* (*Macridiscus*) *melanaegis* ROEMER ], タマキガイ [ *Glycymeris vestita* (DUNKER) ], ザルガイ [ *Vasticardium berchardi* (DUNKER) ], 福岡県福津市渡半島に分布する北崎トータル岩中の鉱物脈を構成する方解石 (00111808) の主成分元素と微量元素を測定した。測定結果を Table 4 に示す。これらの試料については、主成分元素と

強熱減量の合計がほぼ 100%に近い値が得られており、良好な定量が行われていると考えられる。

## まとめ

理学電機工業社製蛍光 X 線分析装置 ZSX100e を用いて、1:5 希釈ガラスビード法による炭酸塩岩石の主成分および微量元素分析を行った。本法による分析結果は、地質調査総合センターの標準岩石試料の推奨値と比較すると、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、ガラスビード法により石灰岩、ドロマイト、結晶質石灰岩、鉱物脈中の方解石、貝殻といった炭酸塩岩石や鉱物の主成分 10 元素と微量 13 元素の同時測定が可能になった。

## 謝 辞

分析に使用した石灰岩およびドロマイトは、福岡大学理学部地球圏科学科の平成 16 年度地球科学野外実習の際に、株式会社戸高鉱業社の津久見鉱山で採取したものである。その際、鉱山事務所ならびに同社麻生昭雄氏には大変お世話になった。福岡大学理学部の奥野 充助教授には査読をしていただき、有益な助言をいただいた。以上の方々には心から感謝いたします。

## 文 献

- 古川直道・柚原雅樹・伊藤裕之・高本のぞみ・柚原美恵, 2004, 河川堆積物の化学組成の季節変動一室見川および祓川の例一. 福岡大学理学集報, 34 (2), 27-44.
- 後藤晶子・堀江太郎・大場 司・藤巻宏和, 2002, 珪酸塩岩から炭酸塩岩までの広範囲における主成分元素および微量成分元素の XRF 低希釈率ガラスビード分析. 岩石鉱物科学, 31, 162-173.
- 服部 仁, 1971, 蛍光 X 線分析法による岩石中の珪酸塩定量用のガラス円板試料調整法. 地調月報, 22, 103-116.
- 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.
- Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A., 1999, 1998 compilation of analytical data for five GSJ geochemical reference samples:

Table 3. Comparison between the analytical results and the recommended values of the standard rocks from the GSJ.

	JLs-1	r.v.	JDo-1	r.v.
SiO <sub>2</sub> (wt%)	0.00(0.00)	0.12	0.00(0.00)	0.216
TiO <sub>2</sub>	0.02(0.001)	0.0020	0.02(0.001)	0.00133
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05(0.001)	0.0207	0.04(0.001)	0.0174
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00(0.00)	0.0168	0.00(0.00)	0.0208
MnO	0.001(0.000)	0.00209	0.01(0.00)	0.00657
MgO	0.56(0.01)	0.606	18.32(0.01)	18.47
CaO	55.77(0.05)	55.09	33.77(0.02)	33.96
Na <sub>2</sub> O	0.00(0.00)	0.00194	0.07(0.002)	0.0129
K <sub>2</sub> O	0.001(0.001)	0.00297	0.00(0.00)	0.00232
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.02(0.002)	0.0259	0.03(0.002)	0.0343
Total	56.42	55.89	52.19	52.74
Ba(ppm)	452(8)	476	31(7)	6.14
Co	n.d.	0.0825	n.d.	0.168
Cr	2.5(2.1)	3.37	11.9(1.5)	7.93
Cu	n.d.	0.268	n.d.	1.41
Nb	1.2(0.6)	1.0	1.0(0.4)	0.4
Ni	n.d.	0.362	2.4(0.7)	2.9
Rb	5.1(0.5)	0.18	8.9(0.2)	1.75
S	161.6(1.2)	123	148.5(2.6)	90.5
Sr	305.3(0.5)	295	115.3(0.2)	116
V	8.2(2.8)	3.59	5.1(1.5)	3.14
Y	0.7(0.5)	0.223	9.9(0.3)	10.3
Zn	0.7(0.7)	3.19	34.3(0.6)	35.4
Zr	18.4(0.4)	4.19	31.1(0.6)	6.21

r.v. : recommended value from Imai et al.(1999).

n.d.: not detected, values in parentheses are standard deviation.

the "instrumental analysis series". *Geostandards Newsletter*, 23, 223-250.

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.

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. Min. Pet. Econ. Geol.*, 91, 62-72.

岡井貴司, 1993, 関東山地秩父炭酸塩岩の地球化学的研究. 地調月報, 44, 351-365.

石膏石灰研究会編, 1961, 石膏石灰便覧. 技報堂, 461p.

高本のぞみ・柚原雅樹・古川直道, 2005, 福岡県東部, 今川・祓川流域の元素濃度分布. 福岡大学理学集報, 35 (2), 41-66.

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成分の定量分析. 山口大学機器分析センター報告, 7, 22-31.

柚原雅樹・古川直道・田口幸洋, 2004, 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. 福岡大学理学集報, 34 (1), 43-49.

Table 4. Analytical results of carbonate samples.

Sample No.	04090501L1	04090501D1	GDS-158c	コタマガイ	タマキガイ	ザルガイ	00111808
	Tsukumi mine		Gokayama	Nata beach			Watari Peninsula
	Limestone	Dolomite	Cryst. Lime.	Shell	Shell	Shell	Calcite
SiO <sub>2</sub> (wt%)	0.00	0.32	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TiO <sub>2</sub>	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	0.09	0.07	0.02	0.02	0.02	0.08
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MnO	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20
MgO	0.50	19.03	0.50	0.10	0.11	0.09	0.11
CaO	56.38	32.67	55.30	55.04	54.97	54.99	56.31
Na <sub>2</sub> O	0.00	0.01	0.00	0.15	0.15	0.12	0.00
K <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
L.O.I.	43.91	46.68	43.89	44.92	44.87	44.96	43.79
Total	100.94	98.37	99.78	100.24	100.13	100.19	100.50
Ba	43	30	36	23	32	35	25
Cr	8	10	4	<4	n.d.	n.d.	n.d.
Cu	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Nb	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Ni	n.d.	<4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Rb	<6	6	<6	7	9	8	<6
S	35	75	35	479	690	413	8
Sr	222	90	332	1435	2314	1850	137
V	8	<4	6	n.d.	6	6	6
Y	<6	<6	<6	n.d.	n.d.	n.d.	<6
Zn	<4	<4	<4	n.d.	n.d.	7	n.d.
Zr	27	33	16	n.d.	n.d.	n.d.	37

\*: total iron as Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Cryst. Lime.: Crystalline Limestone, L.O.I.: loss on ignition, n.d.: not detected.

柚原雅樹・加々美寛雄, 1998, 伊那領家帯, 日曾利花崗岩の岩石化学的特徴. 日本地質学会第105年学術大会講演要旨集, 175.

Yuhara, M., Sano, S. and Kagami, H., 2003, Petrochemical characteristics of the Hissori Granite in the Ina district in the Ryoke Belt, southwest Japan Arc: Adakitic granite in the Ryoke Belt. Hutton Symposium V Abstract with Program, Geological Survey

of Japan, Interim - Report, 29, 176.

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 (1), 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 (2), 77-81.