

ガラス円板を使った珪酸塩岩石中微量元素のけい光X線分析

中田, 節也
九州大学理学部

<https://doi.org/10.15017/4495854>

出版情報：九州大学理学部研究報告. 地質学. 14 (3), pp.117-127, 1985-01-25. 九州大学理学部
バージョン：
権利関係：

ガラス円板を使った珪酸塩岩石中微量元素のけい光X線分析

中 田 節 也

X-ray fluorescence analysis of trace elements in
silicate rocks using fused disk samples

Setsuya NAKADA

Abstract

Analytical techniques for X-ray fluorescence analysis for 9 trace elements (Zr, Y, Sr, Rb, Zn, Cu, Ni, V and Ba) in silicate rocks were investigated by using fused rock samples. The method to make glass disks was the same as that developed for major element analysis (NAKADA *et al.*, 1985). The disks were made from 1 g of a powdered rock sample, 5 g of flux ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) and about 30 mg of lithium bromide. To make standard samples for the calibration, pure chemical reagents of trace elements were diluted by flux, and, then, mixed with synthetic rock sample which was also made from chemical reagents.

X-ray intensity of a trace element is proportional to its concentration and inversely proportional to the mass absorption coefficient of the glass disk. Background intensities at $2\theta=17^\circ$ and 33° of glass disks were found to be a function of the mass absorption coefficients. This relation was used for the estimation of the mass absorption at a wavelength of X-ray radiated from a trace element. This method is effective for the elements with the absorption edges shorter than Fe-K α . Glass disks of various compositions, but without any interference of spectral lines, were prepared to estimate interference effects of spectral lines (Sr-K β on Zr-K α , Rb-K β on Y-K α , Br-K β on Rb-K α , Ti-K β on V-K α , and Ti-K α on Ba-L α).

Although the intensity of Y-K α was corrected twice for spectral interference of Br-K β and Rb-K β , the correlation between the intensity and the concentration is good, as well as for the other trace elements. The detection limits are about 10 ppm for most trace elements. The analytical results of inter-laboratory geochemical standards are in good agree with their recommended values.

I. は じ め に

我国における珪酸塩岩石中の微量元素のけい光X線分析法には、服部・柴田 (1969), 金谷・寺島 (1976), 寺島 (1976), TERASHIMA (1977), 杉崎ほか (1981) などの研究がある。このうち、杉崎ほか (1981) は多種の微量元素の測定を行っている。これらの分析法に供されたすべての試料は、粉末岩石試料とバインダーとを1:1に混合し、加圧されたペレットである。

ここでは、主成分分析用に作製したガラス円板試料 (中田ほか, 1985) を用い、杉崎ほか (1981) の方法を発展させ、9種の微量元素 (Zr, Y, Sr, Rb, Zn,

Cu, Ni, V, Ba) の測定を試みた。加圧ペレットを用いずガラス円板を用いることの利点は、第1に、主成分分析用と微量成分分析用との試料を別々に用意・調整する必要がないこと (結果的に測定に必要な岩石試料が少なくすむ)、第2に、粉末岩石試料を溶融・調整しガラス化しているため発生するけい光X線への鉍物効果・粒径による効果を除去できること、第3に、目的元素の検量線を化学薬品の添加法によって容易に作製できることである。

今回対象にした微量元素では、珪酸塩岩石中に10 ppm以上含まれていれば、ここに示す方法で精度の良い定量が可能である。

II. 定 量 条 件

測定装置は理学電機社製けい光X線分析装置（ガイガーフレックス, 3063p）である。詳しい機能や管理方法については中田ほか（1985）が述べた。今回の定量条件を第1表に示した。主成分分析時と異なるのは、X線管球、管電流のほか、試料マスクとしてアルミニウム製のものをを用いたことである。後者は、Ba-L α と銅マスクからのCu-K α の2次線との干渉を避けるために必要である。マトリックス補正をするために、第1表に示したX線取り出し角（ 2θ ）のほかに、W管球では 17° 、Cr管球では 33° における連続X線強度

の測定が必要である。今回は、Zn, Niの定量をCr管球を用いて行ったが、W管球を用いる方法も可能である。

本装置における測定値の再現性は良く、地質調査所の標準岩石試料JB-1を用いた場合に、強度が弱いBa-L α においても5回測定の変動幅は1%台である。また、Rb-K α のバックグラウンドなど、補正計算上、X線強度の小さい変動幅が求められる波長領域においては十分な強度が得られ（第3図参照）、その変動幅は1%以下である。 $2\theta=17^\circ, 33^\circ$ における連続X線強度の変動幅も1%以下である。実際の測定にあたっては、2回カウントの平均値を用いた。

第1表 分析装置の定量条件と、検量線による定量誤差

Table 1 Instrumental operating conditions, and the calibration errors

Element Spectral line	Count Time	Target	2θ			Correction	Standard Deviation ppm (for content)
			B. G. 1	Peak	B. G. 2		
Zr-K α	20s	W	22.10	22.50	23.30	Sr-K β , B(A)	2.9(<400)
Y-K α	20	W	23.30	23.80	24.50	Rb-K β , B(A)	4.3(<400)
Sr-K α	20	W	24.50	25.13	26.00	B(A)	1.5?(<300)
Rb-K α	20	W	26.00	26.60	27.12	Br-K β , B(A)	7.0(<250)
Br-K α *	20	W	29.20	30.00	30.40	-	-
Zn-K α	20	Cr/W	41.28	41.78	42.28	B(B)	2.6(<150)
Cu-K α	20	W	44.85	45.10	45.35	B(B)	5.8(<250)
Ni-K α	40	Cr	48.15	48.65	49.15	B(B)	6.1(<200)
V-K α	40	W	75.95	76.95	77.95	Ti-K β	5.3(<1000)
Ba-L α	40	Cr	86.90	87.20	87.90	Ti-K α	9.2(<800)

50kV-50mA, Crystal=LiF, Detector=SC, Linking ON, Gain=6, Fine gain=MAX., Mode diff.=x1, Sample spin ON, Slit=3S, Base line=50, Window width=300 (200 for V-K α), Al-sample mask ($\phi=25$ mm), Vacuum.

B (A) and B (B): Background intensities at $2\theta=17^\circ$ (for W-tube) and 33° (for Cr-tube), respectively, relative to standard. Br-K α is measured only for Rb-K α correction. B. G. 1 and 2 are backgrounds in the both sides of peak.

III. 検量線用試料の作製

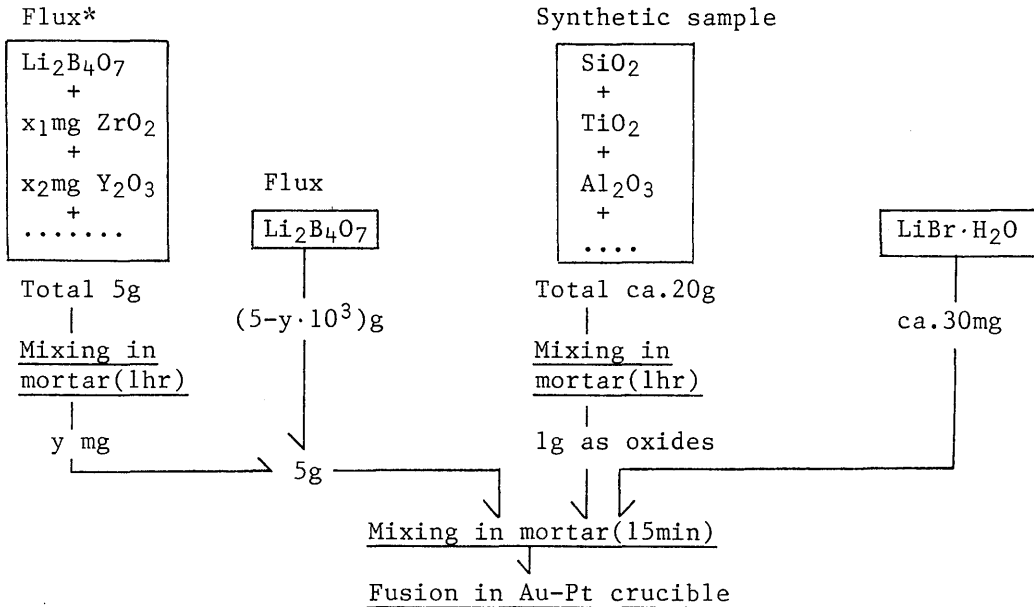
ガラス円板の作製のための、試料と融剤の混合・溶解・調整法は中田ほか（1985）に従う。微量元素の検量線を作製するための標準試料は、第1図に示す手順で作製した。すなわち、目的微量元素を含む複数の化学薬品を入れた希釈用融剤（第1図のFlux*）を用意し、これを通常の融剤に適量加え、合成岩石試料と融剤が1:5になるよう量り取る。これに少量の臭化リチウムを加えた混合物を金-白金合金ルツボ中で溶かし、ガラス円板にする方法である。ここで言う合成岩石試料（第1図のsynthetic sample）とは、中田ほか（1985）が主成分分析用に、化学薬品から合成した

混合物（標準合成試料）のことである。

微量元素を含む薬品としては、高純度のZrO $_2$, Y $_2$ O $_3$, Rb $_2$ SO $_4$, Ni（スポンジ）, NH $_4$ VO $_3$, BaCO $_3$ を用いた。各元素の検量線用標準試料は、合成岩石試料への希釈用融剤の添加量を加減することによって数多く作製できる。微量元素用薬品の秤量精度と薬品・融剤の混合の程度が充分であることを、複数の希釈用融剤を作製し、どの希釈用融剤を用いても同一の検量線が得られることで確認した。マトリックス効果を検討するため、超塩基性から酸性までの組成範囲の合成岩石試料とSiO $_2$ ・Al $_2$ O $_3$ 混合物の5種以上のものを用いた。合成岩石試料に用いた化学薬品の中には、目的微量元素を少量含んでいる場合がある。このため、

検量線を作製する前に、目的元素が合成岩石試料に含まれていないかどうか確認する必要がある。例えば、炭酸塩（主に炭酸カルシウム）は少量の Sr を含有し

ている。このため、Sr の検量線を作製するにあたっては、第1図に示す希釈法を用いず、質量分析計で Sr 含有量が測定されている天然の岩石試料を用いた。



ex. $\frac{y \cdot x_1 F}{5}$ ppm Zr in rock sample. F:Zr weight fraction in ZrO_2

*: Flux for dilution of trace element

第1図 検量線用合成試料の作製手順。

Fig. 1 Method of making synthetic standard samples for calibration of trace elements.

IV. 質量吸収補正

今回のガラス円板中で、岩石試料は融剤によって6倍に希釈されている。このため、元素によっては、定量に十分なけい光X線強度が得られない可能性がある。しかし、後藤（1976）は、岩石試料とバインダーが1：1の加圧ペレットより、11倍もに希釈されたガラス円板の方が、元素によっては、強い単位面積あたりのけい光X線強度を与えることを示した。これは、ガラス円板中で目的元素の濃度は加圧ペレットに比べて少なくなっているが、ガラス円板の質量吸収係数も加圧ペレットに比べて小さくなるため、けい光X線発生率が両者で大差なくなることを意味している。したがって、今回用いたガラス円板で、微量元素のけい光X線強度が加圧ペレットに比べて極端に小さくなっているとは言えない。ただし、ガラス円板では、その小さい

質量吸収係数のため、短波長側元素のバックグラウンド強度が大きく（第3図参照）、試料ごとにその強度が著しく異なる。このため、主成分分析時に考えたもの（中田ほか、1985）とは別のマトリックス効果の推定法の検討が必要となる。

物質中の元素iのけい光X線強度 (I_i) は、その濃度 (C_i) に比例し、そのX線波長 (λ) における物質の質量吸収係数 ($\mu(\lambda)$) に反比例すると考えられる (MÜLLER, 1972)。その強度と基準物質 (STD) のそれとの比 (R) は次式で与えられる。

$$R = \frac{I_i}{I_{STD}} = \frac{C_i \cdot \mu_{STD}(\lambda)}{C_{STD} \cdot \mu(\lambda)} \dots \dots \dots (1)$$

質量吸収係数は、物質を構成する各元素の濃度と、それら元素の λ における各質量吸収係数 ($\mu_i(\lambda)$) との積の和で与えられる。

$$\mu(\lambda) = \sum C_i \cdot \mu_i(\lambda) \dots\dots\dots(2)$$

ただし、 $\sum C_i$ は1である。したがって、岩石試料の主成分元素の濃度がわかっておれば、融剤や添加した臭化リチウムの量を考慮して、ガラス円板の各波長における質量吸収係数の近似値を算出できる。

2つの波長 (λ_1 と λ_2) における各元素の質量吸収係数 ($\mu_i(\lambda_1)$ と $\mu_i(\lambda_2)$) は、両波長間に主成分元素の吸収端が存在していなければ、以下の関係にある。

$$\mu_i(\lambda_2) = \lambda^K \cdot \mu_i(\lambda_1) \dots\dots\dots(3)$$

ただし、 λ は λ_2/λ_1 , K は定数である。 K は元素や波長によらずほぼ一定であるから、次式を得る。

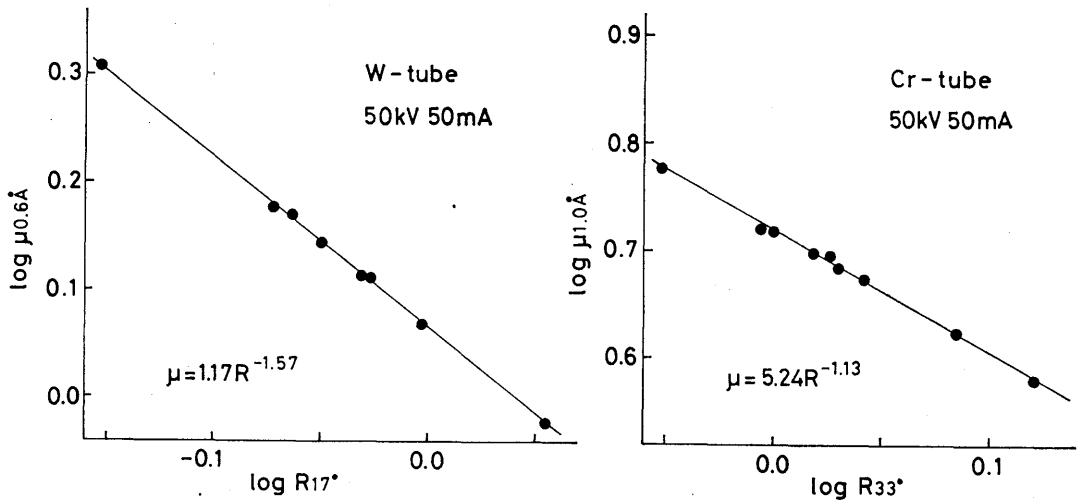
$$\mu(\lambda_2) = \lambda^K \cdot \mu(\lambda_1) \dots\dots\dots(4)$$

これは、物質の λ_1 と λ_2 における質量吸収係数が比例関係にあることを意味している。

ところで、けい光X線のマトリックス効果は、散乱線強度を応用することによって消去することができる(浅田ほか, 1972; MÜLLER, 1972; 杉崎ほか, 1981)。MÜLLER (1972; p. 146) によれば、散乱線強度は入射X線強度と正の相関関係にあり、マトリックスの質量吸収係数とは逆の相関関係にある。前者は同一測定条件であれば一定であるから、散乱線強度はマトリックスの質量吸収係数と逆の相関関係にあると考えてよい。

杉崎ほか (1981) は 0.6Å におけるマトリックス(加圧ペレット)の質量吸収係数 ($\mu_{0.6\text{Å}}$) と $2\theta=31.14^\circ$ におけるX線強度との関係を対数座標上で決定し、その関係と未知試料の $2\theta=31.14^\circ$ におけるX線強度とから、目的元素のけい光X線の質量吸収補正を行った。すなわち、(1)と(4)式の応用である。加圧ペレットでは、この角度におけるX線強度の使用が、Fe-K α の吸収端より短波長領域で有効であった。しかし、今回のガラス円板には、さらに短波長側のけい光X線を発生するBrが主成分として含まれる。このため、Br-K α の吸収端 (0.920Å) でガラス円板の質量吸収係数に大きな不連続が生じる。そこで、特性X線が観察されない領域で、Br-K α の低・高角側の連続X線強度とガラス円板の質量吸収係数との関係を調べた(第2図)。すなわち、W管球の場合には、 $2\theta=17^\circ$ の強度と $\mu_{0.6\text{Å}}$ 、Cr管球の場合には、 $2\theta=33^\circ$ の強度と $\mu_{1.0\text{Å}}$ との関係である。

臭化リチウムは潮解性があり、その秤量誤差は大きい。このため、 $\mu_{0.6\text{Å}}$ と $2\theta=17^\circ$ の強度との関係を調べる際には、臭化リチウムを含まないガラス円板を用いた。一方、長波長側ではBrの質量吸収係数が相対的に小さくなり、臭化リチウムの秤量誤差がガラス円板の質量吸収係数の計算上問題にならなくなるので、 $\mu_{1.0\text{Å}}$ と $2\theta=33^\circ$ との関係は、臭化リチウムを含ん



第 2 図 $2\theta=17^\circ$ と 33° におけるバックグラウンド(散乱線)強度とガラス円板の、それぞれ、 0.6Å と 1.0Å における質量吸収係数の関係。
 Fig. 2 Intensities of background (diffusely scattered radiation) at $2\theta=17^\circ$ and 33° and the mass absorption coefficients of glass disks of 0.6Å and 1.0Å , respectively.

だ試料を用いて調べた。第2図では、連続X線（バックグラウンド）の強度は特定の基準試料（この場合はJB-1）との比（ R_{BG} 、すなわち、 I_{BG}/I_{BG}^{STD} ）で表わした。これら2つの関係の相関係数は0.997以上である。

(1)と(4)式、および、第2図の関係から次式を得る。

$$R_i = \frac{C_i \cdot K' \cdot (R_{BG}^{STD})^\alpha}{C_i^{STD} \cdot K' \cdot (R_{BG})^\alpha} \dots\dots\dots(5)$$

ただし、 α 、 K' は定数。ここで、 R_{BG}^{STD} は1であるので、

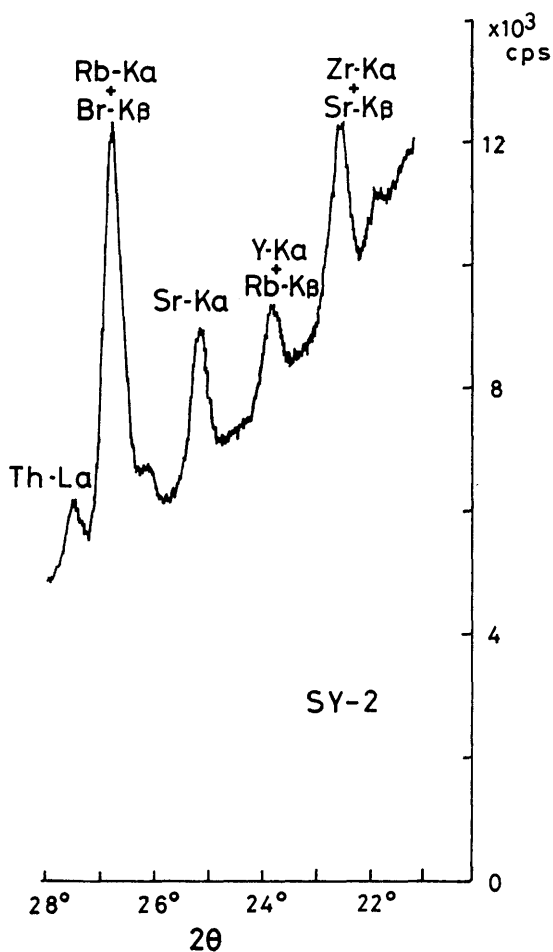
$$C_i = C_i^{STD} \cdot R_i \cdot (R_{BG})^\alpha \dots\dots\dots(5')$$

さらに、 $R_i \cdot (R_{BG})^\alpha$ を R_i' とおけば次式を得る。

$$C_i = C_i^{STD} \cdot R_i'$$

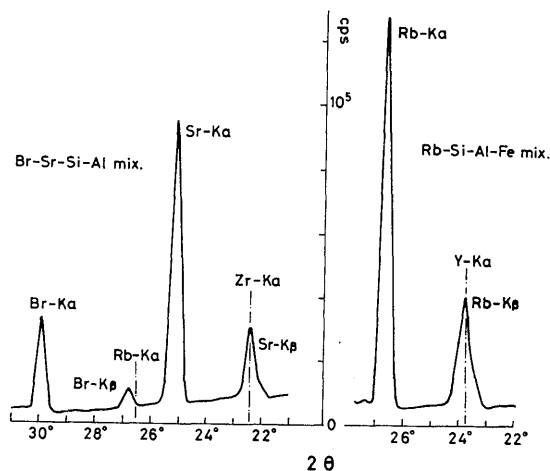
こうして、目的元素の濃度と補正されたけい光X線強度（ R_i' ）とは比例関係にあることになる。

Br-K α より短波長側に吸収端を持つ元素（Zr, Y, Sr, Rb）のけい光X線強度に対しては、 $2\theta=17^\circ$ のバックグラウンド強度を補正に用い、Br-K α より長波長側に吸収端を持つ元素（Zn, Cu, Ni）のそれに対しては、 $2\theta=33^\circ$ のバックグラウンド強度を補正に用いる。ただし、Fe-K α より長波長側に吸収端を持つ元素（V, Ba）のけい光X線強度に対しては、後述のように、マトリックス補正の必要がない。



第3図 SY-2（閃長岩）ガラス円板の微量元素スペクトル図。W管球，50kV-50mA.

Fig. 3 Spectra of trace elements in SY-2 (syenite) glass disk. W-tube, 50kV-50mA.



第4図 Zr, Rb を含まないガラス円板(左) および Y, Br を含まないガラス円板(右)の微量元素スペクトル図。測定条件は第3図と同じ。

Fig. 4 Spectra of trace elements in glass disks without Zr and Rb (left) and without Y and Br (right). Operating condition is same in Fig. 3.

V. 干渉線の除去

第3図に、カナダ地質調査所が出している標準岩石試料、SY-2のスペクトル図を示した。第4図に、Rb, Zr を含まない Br-Sr-Si-Al 合成ガラスと、Y を含まない Rb-Si-Al-Fe 合成ガラスの両スペクトル図を示した。第4図には、Zr-K α と Y-K α の 2θ も示した。これらの図から明瞭のように、Br-K β (0.933Å) はRb-K α (0.925Å) と、Rb-K β (0.829Å) はY-K α (0.829Å) と、Sr-K β (0.783Å) はZr-K α (0.786Å) と干渉しあう。

通常、被干渉線の強度は以下のように示される。

$$I'_{Zr} = I_{Zr} + I^{\circ}_{Sr-K\beta} \dots\dots\dots(6)$$

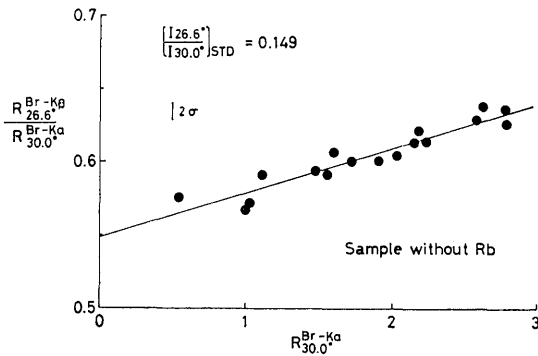
$$I'_Y = I_Y + I^{\circ}_{Rb-K\beta} \dots\dots\dots(7)$$

I' はみかけの強度、 $I^{\circ}_{Sr-K\beta}$ と $I^{\circ}_{Rb-K\beta}$ は、それぞれ、Zr-K α と Y-K α の波長における Sr-K β と Rb-K β の強度である。 $I^{\circ}_{Sr-K\beta}$ と $I^{\circ}_{Rb-K\beta}$ は、それぞれ、 I_{Sr} と I_{Rb} と相関があるので以下のように書き改められ得る(杉崎ほか, 1981)。

$$I_{Zr} = I'_{Zr} - Q \cdot I_{Sr} \dots\dots\dots(8)$$

$$I_Y = I'_Y - Q' \cdot I_{Rb} \dots\dots\dots(9)$$

ただし、 Q 、 Q' は定数である。第4図から、 Q と Q' は、それぞれ、0.158 と 0.197 と見積られる。



第5図 Rbを含まないガラス円板のBr-K α 強度とRb-K α の位置におけるBr-K β 強度の関係。各強度はSY-2の各強度で基準化されている。

Fig. 5 Relationship of Br-K α intensity and Br-K β intensity at the position of Rb-K α in the disks without Rb. Each intensity is normalized by that of SY-2.

Brはガラス円板中で主成分元素であり、Br-K β の見積り誤差が、Rbの定量、さらにはYの定量に大きく影響をおよぼす。このため、Rbを含まない合成岩石試料を用い、 I_{Br} と $I^{\circ}_{Br-K\beta}$ (Rb-K α の波長におけるBr-K β の強度)との関係を検討した(第5図)。図中では、 I_{Br} と $I^{\circ}_{Br-K\beta}$ とを、それぞれ、SY-2のBr-K α とRb-K α との波長における強度で基準化して示した。 $R^{Br-K\alpha}$ が1.0の時、ガラス円板は約20mgの臭化リチウムを含んでいる。第5図は、Br-K α の強度が増すにつれて、Br-K β の強度が相対的に大きくなることを示している。これから予想されるRb-

K α の真の強度は次式で与えられる。

$$I_{Rb} = I'_{Rb} - I_{Br} \cdot (a \cdot I_{Br} + b) \dots\dots\dots(10)$$

ここで、 a と b は、それぞれ、 9.06×10^{-9} と0.0818と見積られる。SrやRbのK β の強度においても、それらのK α の強度に対して同様の関係が考えられ得るが、天然の岩石試料においては、SrやRbの含有量が今回のBrの含有量ほどには変化しないと考えられるので、(8)と(9)式の Q と Q' を定数としても問題ない。

一方、長波長の吸収端を持つ元素では、Ti-K β (2.514Å)はV-K α (2.503Å)と、Ti-K α (2.748Å)はBa-L α (2.776Å)と干渉しあう。前者では、Ti-K β とV-K α がスペクトル図上で完全に重なり、後者では、Ba-L α がTi-K α スペクトルの高角側掘野に位置する。そこで、VとBaを含まず、さまざまなTiO₂量を持つ合成岩石試料を用いて、V-K α とBa-L α のバックグラウンド強度をTiO₂量の関数として見積った(第7図の下2図)。第7図によると、V-K α のバックグラウンドはTi-K β によって引き上げられ、その大きさはTiO₂量と比例関係にある。他方、Ba-L α のバックグラウンドはTiO₂量が多いほど、みかけ上、低下する。これは、計算上、直線的に内挿されるBa-L α のバックグラウンドが、真のBa-L α のバックグラウンドより高いためである。すなわち、Ti-K α のスペクトルが強いほど、Ba-L α の位置のTi-K α の掘野が高く、かつ、下に凸になるためである。これらの関係より、V-K α とBa-L α の真の強度は次式で与えられる。

$$I_V = I'_V - (c \cdot C_{TiO_2} + d) \dots\dots\dots(11)$$

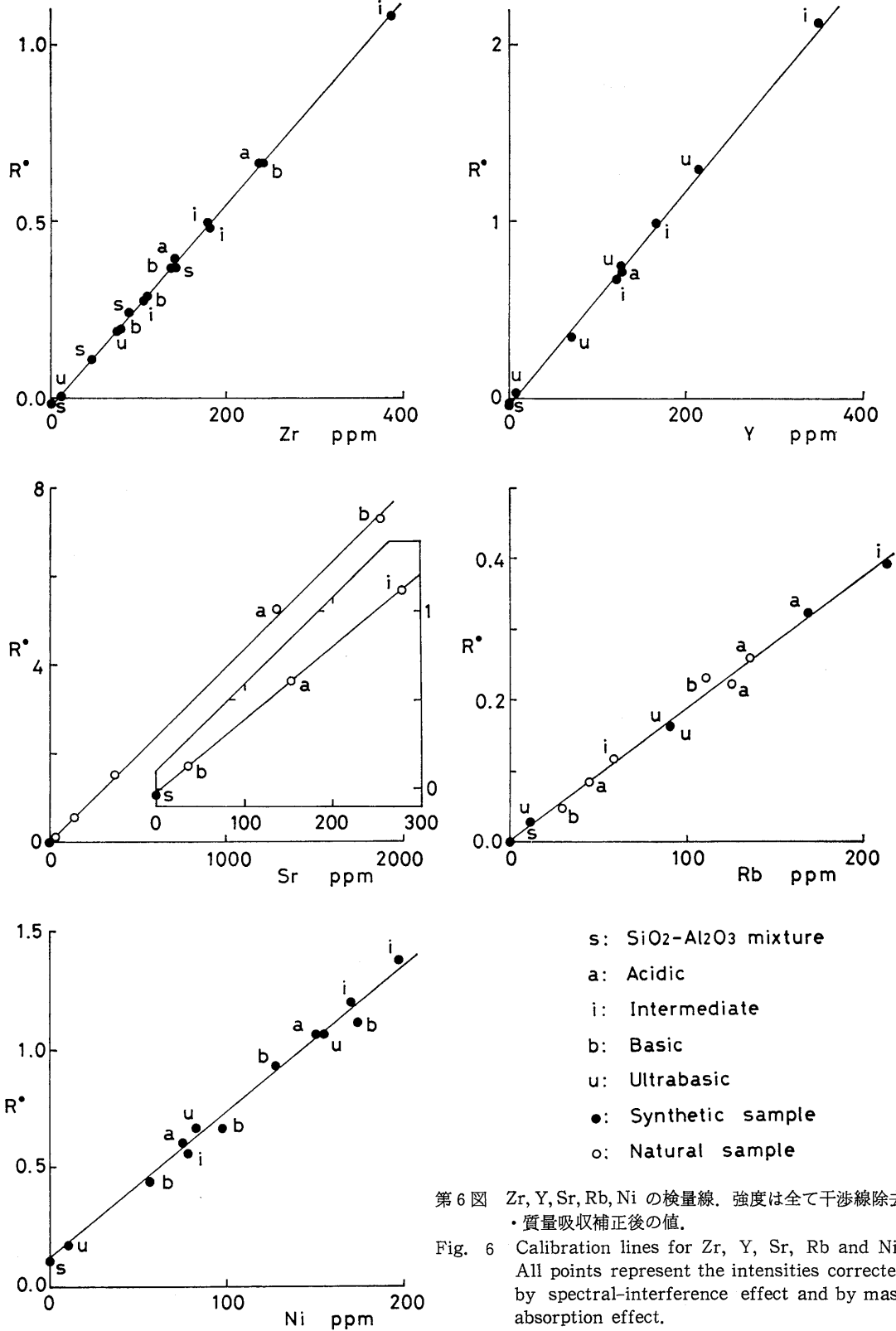
$$I_{Ba} = I'_{Ba} - (c' \cdot C_{TiO_2} + d') \dots\dots\dots(12)$$

ここで、 c 、 c' 、 d 、 d' は定数、 C_{TiO_2} はTiO₂量である。

実際の測定にあたっては、上式に示したけい光X線強度や係数はすべて、図示したように、基準試料との強度比とそれから算出される係数を用いるべきである。これは、長時間にわたる連続測定におけるX線強度の変動や、分析装置の日変化を取り除くためにも必要である。例えば、干渉線除去後のY-K α の強度(R^Y)は次式で与えられる。

$$R^Y = R_Y - Q'' \cdot \{R_{Rb} - R_{Br} \cdot (a' \cdot R_{Br} + b')\} \dots\dots(13)$$

ただし、 Q'' 、 a' 、 b' は定数である。さらに、これに質量吸収補正をほどこし、次式を得る。



s: SiO₂-Al₂O₃ mixture
 a: Acidic
 i: Intermediate
 b: Basic
 u: Ultrabasic
 ●: Synthetic sample
 ○: Natural sample

第6図 Zr, Y, Sr, Rb, Ni の検量線. 強度は全て干渉線除去・質量吸収補正後の値.

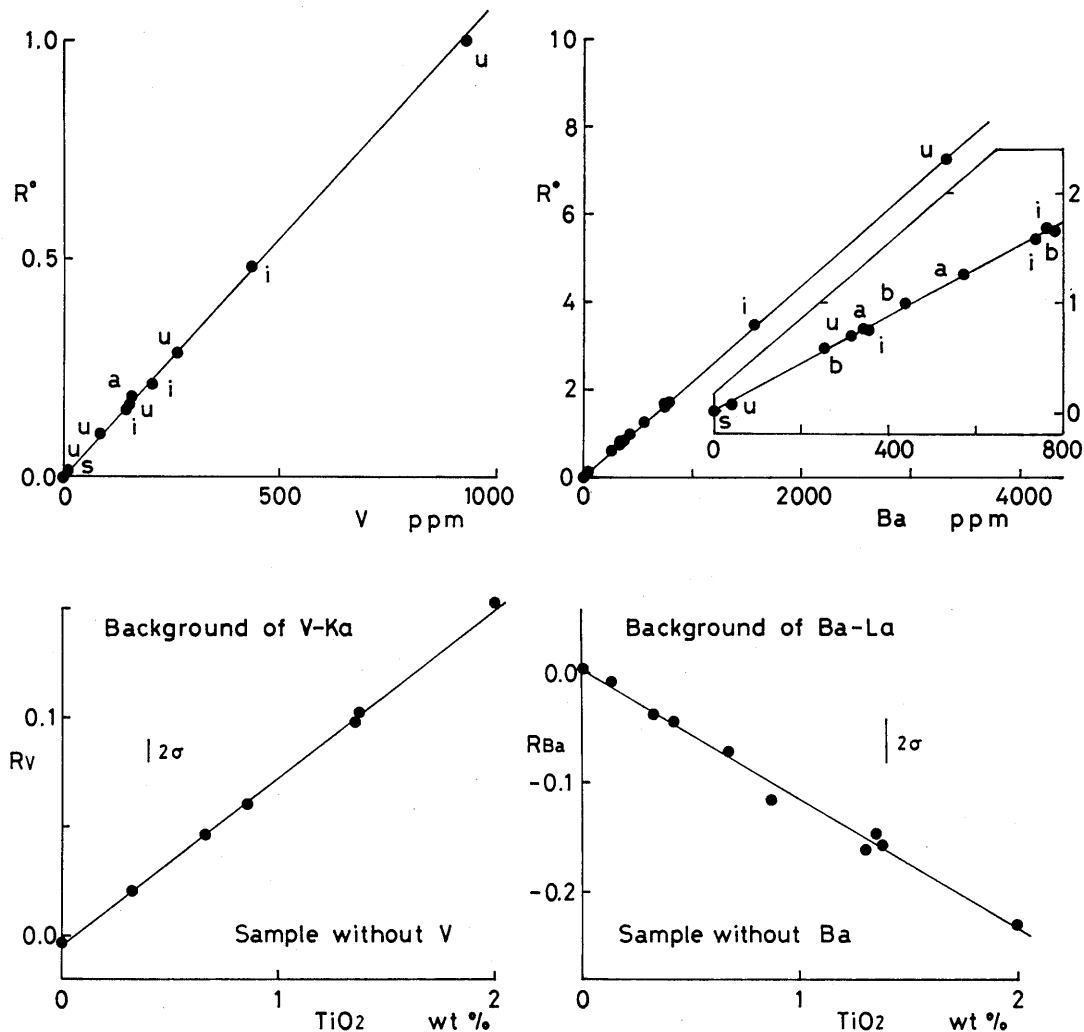
Fig. 6 Calibration lines for Zr, Y, Sr, Rb and Ni. All points represent the intensities corrected by spectral-interference effect and by mass absorption effect.

$$R_V^c = R_V^0 \cdot (R_{Ba})^{-1.57} \dots\dots\dots(14)$$

$$R_V^c = R_V - (c'' \cdot C_{TiO_2} + d'') \dots\dots\dots(15)$$

また、V-K α の強度には、干渉線除去のみをほどこし次式を得る。

ただし、 c'' と d'' は定数である。



第7図 V, Ba の検量線 (上2図) と、V-K α , Ba-K α のバックグラウンド強度と TiO₂ 量の関係 (下2図)。各バックグラウンド強度は上図に用いた基準試料の各強度で基準化してある。

Fig. 7 Calibration lines of V and Ba (upper diagrams) and their background correction (elimination of interference effects). The background intensities of the samples without V and Ba, which are normalized by the V-K α and Ba-K α intensities of the standard used in upper diagrams, are proportional to the TiO₂ contents.

VI. 検 量 線

第6, 7図に得られた検量線を示した。Zr, Y, Rbのけい光X線強度については、干渉線の除去を行った

後、質量吸収補正をほどこした。Sr, Ni に対しては、質量吸収補正のみを、Ba, V に対しては、TiO₂ 量の補正のみをほどこした。Sr の検量線作製には、質量分析計で Sr 含有量を測定した天然岩石試料のみを

用い、Rb については、合成試料と質量分析計で Rb 含有量を測定した天然岩石試料の両方を用いた。得られた検量線は、測定した試料の種類・組成差によらず、良い精度の検量線を与える。Y-K α は 2 回の干渉線除去の手続きを経ているが、その検量線は小さな誤差しか与えない (第 1 表参照)。Rb では、合成試料と天然試料が同一の検量線上にのっている。

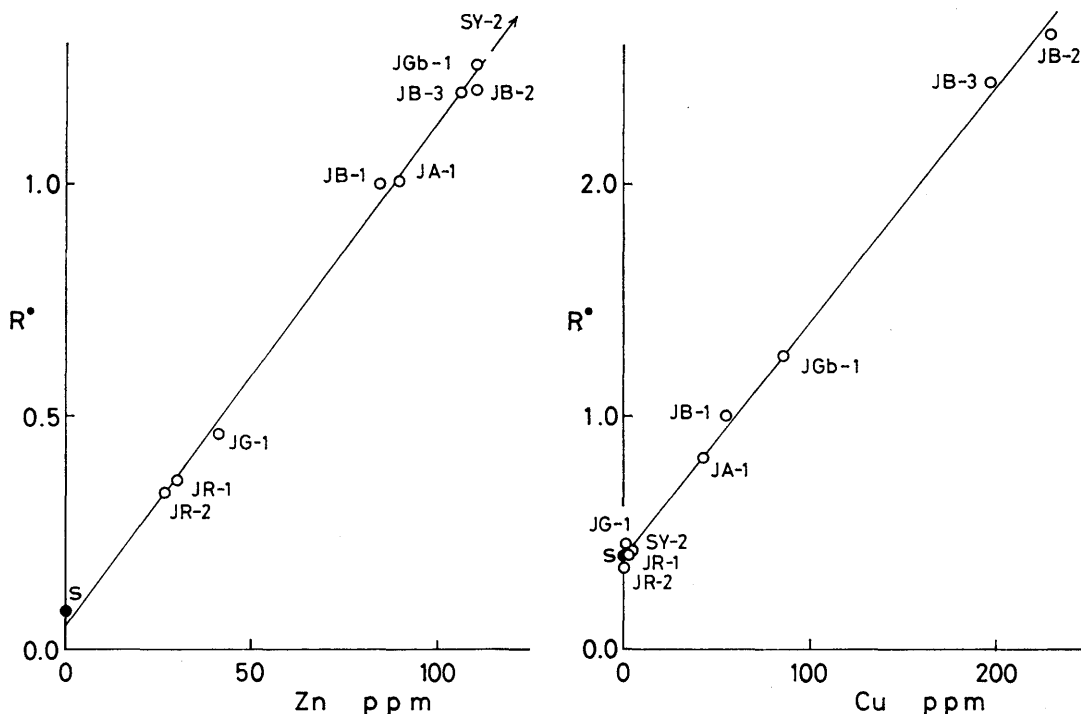
第 6 図に示した検量線の相関係数は、Rb の 0.988 と Ni の 0.991 を除いて、0.998 以上である。Rb の検量線のやや低い相関係数は、第 5 図にみられる Br-K β の見積り誤差が直接 Rb の定量に影響すること、用いた天然試料の粉末の不均質さとに由来すると考えられる。Ni の低い相関係数は、検量線が原点近くを通過しないことから推定されるように、管球自身が発生する Ni-K α によってバックグラウンドが乱されることに由来すると考えられる。Zr, Y など波長の短い元素で、検量線が原点のややマイナス側を通過する。これは、それらの波長領域で、連続X線 (バックグラウンド) 強度が 2θ に対して下に大きく凸になりながら減少しているのに、それら元素の K α 線の

バックグラウンドを直線的に内挿したためである。

V, Ba については、それらのけい光X線強度に質量吸収補正をほどこさなくても、よい相関係数 (いずれも 0.999) の検量線を得る (第 7 図)。これは、今回使用したガラス円板の質量吸収係数が、Fe-K α (1.743 Å) より長波長の領域では、主に酸素と一部 Si に依存し (中田ほか, 1985 の第 2 図参照)、試料ごとに質量吸収係数がほとんど変化しないことを反映している。結果的に、この領域では質量吸収補正が効果的でなくなる。

第 8 図は、日本とカナダの両地質調査所からでている標準岩石試料を用いて作製した、Zn と Cu の検量線である。Zn と Cu の K α の強度には質量吸収補正をほどこした。Ni の場合と同様、ここでも検量線は原点のプラス側を通過し、管球自身が放出する Zn-K α と Cu-K α がこれらのバックグラウンドを乱していると考えられる。

管球の消耗具合が定量に影響を与える Zn, Cu と Ni の各元素については、定期的に検量線を作製しなおす必要がある。



第 8 図 標準岩石試料を用いた Zn と Cu の検量線。

Fig. 8 Calibration lines for Zn and Cu, using inter-laboratory standard samples listed in Table 2.

VII. 結果および今後の問題

以上の微量元素の検量線による定量誤差を第1表の右側に示した。それらはすべて10ppm以下である。ガラス円板試料を用いて得られた検量線は、加圧ペレットを用いた場合(例えば、杉崎ほか, 1981)に比べて、かなり良い精度を示す。これは、検量線作製の試料として、標準岩石試料を用いず、化学薬品のみからなる合成試料を用いたことと、試料が均質なガラスとなり、粉末時に予想される鉱物効果・粒径による効果が除去されたことによると考えられる。

第2表には、今回作製した検量線による、日本とカナダの標準岩石試料の分析結果を、それらの推奨値・提案値とあわせて示した。分析値は、主成分分析時に

作製したガラス円板の2回の測定結果である。推奨値(JB-1, SY-2, JG-1 についてのもの)と今回の測定結果とでは、含有量の少ない元素のいくつか(JB-1のRb, JG-1のNi)を除いて、10%以内の誤差で一致している。

今回、ZnとCuについては希釈法を試みなかったが、希釈法による検量線の作製も可能である。Crについて、標準岩石試料を用いて検量線の作製を試みたが、測定値と推奨値・提案値の間には良い相関がみられなかった。Crについては、希釈法により検量線を作製し検討する必要がある。このほか、今回のガラス円板を用いて測定可能な微量元素としては、ThやPbなど、通常の岩石に10ppm以上含まれる元素があげられる。ただし、Th-LaやPb-LaはBr-Ka

第2表 標準岩石試料のけい光X線分析値とそれらの推奨・提案値

Table 2 X-ray fluorescence analyses of geochemical standard samples and their recommended or proposed values

Analysed Values by XRF										
	JB-1	SY-2	JG-1	JP-1	JGb-1	JB-2	JB-3	JA-1	JR-1	JR-2
Zr	148	314	128	9.9	34.5	57.6	103	90.0	103	98.1
Y	22.4	133	26.2	—	(6.1)	21.5	26.2	31.4	41.9	38.9
Sr	465	250	183	(2.9)	357	192	434	268	29.1	(6.6)
Rb	49.7	241	197	(1.8)	(3.5)	(6.4)	9.9	(7.2)	269	328
Ni	142	12.2	11.2	2530	28.7	17.8	41.8	(5.1)	(5.1)	(6.3)
V	223	52.9	28.5	29.9	695	626	408	117	9.8	(4.1)
Ba	533	467	527	73.6	137	285	310	387	110	85.6
Zn ^a	87.5	252	38.6	49.0	111	106	105	88.3	29.9	26.8
Cu ^a	59.2	(1.2)	(10.4)	(7.0)	90.1	221	201	44.6	—	—
Recommended or Proposed Values										
	JB-1 ^b	SY-2 ^c	JG-1 ^b	JP-1	JGb-1 ^b	JB-2 ^b	JB-3 ^b	JA-1 ^b	JR-1 ^b	JR-2 ^b
Zr	153	280	111			50		90	101	
Y	25.5	130	30.8			25		31	31	
Sr	435	275	184		321	177	404	268	29	8
Rb	41.2	220	181		4	7.1	13	12	254	297
Ni	139	12	6.0		25.4	14.2	38.8	1.8	0.66	0.84
V	211	52	24		640	571	383	105		
Ba	490	460	462			208		307	40	
Zn	84	250	41		111	110	106	90.6	30.1	27.2
Cu	56	5	1.5		85.3	230	197	41.7	1.9	1.5

a: analysed with the calibration lines determined among the geochemical standards. b: ANDO(*per. comm.*, 1984). c: ABBEY(1980). Descriptions of geochemical standards from GSJ; JB-1: basalt (slit 7), JG-1: granodiorite(s 9), JP-1: peridotite (s 10, position 78), JGb-1: gabbro(s 9, p 79), JB-2: basalt (s 4, p 40), JB-3: basalt (s 5, p 94), JA-1: andesite(s 2, p 36), JR-1: rhyolite (s 5, p 54), JR-2: rhyolite (s 7, p 79). From CCRMP; SY-2: syenite.

のすぐ低角側に位置しており、添加される臭化リチウムの量によって、それらのバックグラウンド強度および形状が激しく変化する。このため、Th や Pb の定量にあたっては、Br-K α 強度とそれらのバックグラウンド強度との関係を詳しく検討しなければならない。

謝 辞

本研究を進める上で、柳 哮助教授には有益な御助言を頂き粗稿を読んで頂いた。山口 勝教授には便宜をはかって頂いた。浜本礼子氏には質量分析計で測定した岩石粉末試料のいくつかを譲って頂いた。本研究に用いた日本とカナダ地質調査所の標準岩石試料は、地質調査所安藤 厚博士と京都大学坂野昇平教授（当時金沢大学）から譲って頂いた。以上の方々に感謝する。なお、本研究に使用した分析装置および消耗品は、文部省科学研究費（昭和54年度一般A, 代表者山口勝；課題番号442015）と九州大学特定研究経費（昭和55年度, 代表者白水晴雄）の一部を使用した。

文 献

ABBey, S. (1980): Studies in "standard samples" for use in the general analysis of silicate rocks

and minerals. part 6: 1979 edition of "usable" values. *Geol. Surv. Canada, Paper 80-14*, 30p.

浅田栄一・貴家恕夫・大野勝美 (1968): X線分析. 共立出版, 190p.

後藤隼次 (1976): けい光X線によるけい酸塩岩石の主成分の自動分析. 地調月報, 27, 595-611.

服部 仁・柴田 賢 (1969): 螢光X線分析法による岩石中の Rb および Sr の定量. 同上, 20, 51-67.

金谷 弘・寺島 滋 (1976): 非分散型螢光X線装置による岩石試料の定量分析について (その1). 同上, 27, 579-593.

MÜLLER, R. O. (1972): *Spectrochemical analysis by X-ray fluorescence*. Plenum Press, New York, 326p.

中田節也・柳 哮・前田俊一・方 大赫・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, 103-115.

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, 87, 675-688.

寺島 滋 (1976): けい光X線分析法による岩石中の塩素およびイオウの定量. 地調月報, 27, 185-194.

TERASHIMA, S. (1977): X-ray fluorescence determination of chromium, gallium, niobium, lead, rubidium, strontium, yttrium, zinc and zirconium in rocks. *Bull. Geol. Surv. Japan*, 28, 393-399.