

岩 石

仙 田 量 子

1 はじめに

私たちが住んでいる地球を構成している物質の多くの割合を占めるのが、岩石である。金属などの工業材料と異なり、岩石はケイ酸塩 SiO_2 化合物の割合が高く、多元素成分で構成され、かつそれらの元素は非常に不均質に含有されている。そのため、岩石試料の取り扱いや分析手法は、目的と対象（元素定量・同位体比分析・形態分析・有機物か無機物かなど）によって大きく異なる。さらに、岩石試料の中でも、岩石全体を対象とするのか、構成鉱物ごとに分けるのか、また粉碎が必要であるのか、表面分析であり研磨が必要なのかなど、分析目的あるいは目的元素によりその取り扱い方法は多岐にわたる。本入門講座では、「固結した全岩岩石試料の無機物を対象とし、試料汚染を抑えて、目的の分析に必要な試料量を得る方法」(図1)について示す。また、この入門編を執筆するにあたって、日本地球化学会監修の専門書¹⁾から多くを参考にした。

*安全の確保について

岩石試料の取り扱いに関しては、野外での試料採取時から大型装置を使用する切断・粉碎時、また鉱物分離には有毒性の有機系重液を用い、あるいは試料表面の洗浄や試料分解や分析時まで強酸や有機溶媒を使用するなど、全般的に危険性が高く、事故が起こった際には、大

事故につながることも多い。そのため、使用する器具や薬品・機器・実験室について熟知し、事前に手入れしておくことはもちろん、服装や装備などにも気を配ることが必要となる。指導者や実験室管理者と相談して実験計画を綿密に作成するとともに実験状況を報告するなどのコミュニケーションを心がけるべきである。また、危険性を認識し、体調に気を配り安全を意識した行動を取ることは非常に大切である。

2 試料採取

岩石試料の採取場所は、ほとんどの場合野外である。野外で岩石試料を採取する際には、ハンマーやタガネなどを利用して対象とする岩石を割り、その岩石の断面を観察することから始まる。研究の狙いによっても異なるが、採取する岩石試料は、できるだけ新鮮（地質学用語で、風化・変質度合いが比較的小さいものを指す。英語では fresh）なものが良い。そのためには、岩石の断面のルーペによる観察と、岩石を叩いた時の感触（硬さ）が重要な指標となる。観察には経験や習熟が必要であるが、大まかには、内部に変色が見られないこと、内部に結晶が見られること（見られない岩石もある）、結晶が曇っていないことなどで判別が可能である。また、岩石は風化によって脆化^{ぜいか}するため、叩いた時に硬い部分は比較的新鮮である。多くの場合、新鮮な岩石が地表面に露

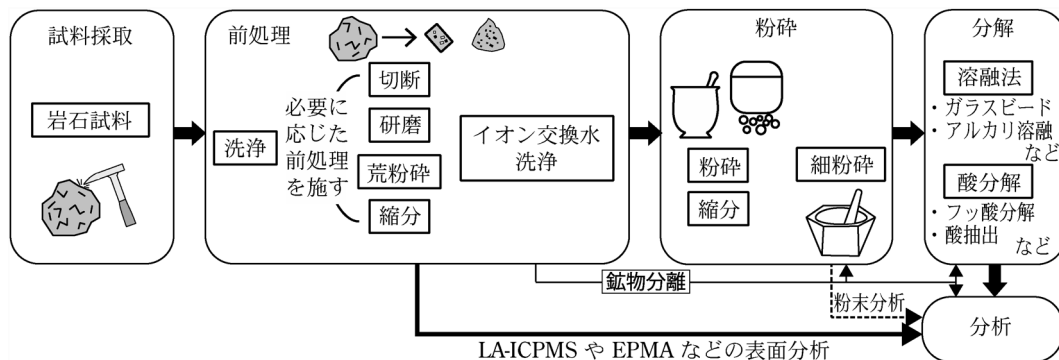


図1 岩石試料分析フローの概略（今回触れていない内容も含む）

出していることはないため、岩石表面から数 cm～数十 cm の部分を取り除いて比較的新鮮な岩石に到達する必要がある。この時、対象とする岩石の破片の断面をいくつか観察し比べると違いが見られる場合もあり、良い岩石試料採取には、丁寧な観察が欠かせない。この岩石の新鮮な部分のみを採取できるのが好ましい。採取した試料は、試料番号をつけて採取地点を GPS にて記録し、新聞紙や丈夫なプラスチックバックに入れ、他と混ざらないようにして持ち運ぶ。採取地点では、GPS の緯度経度情報だけでなく、観察内容や周辺の地質情報についても記録しておく。

試料採取にあたり、一般的に大切なことはその試料の代表性と均質性を確保することである。岩体や岩層など地質学的に同一と考えられる複数試料の採取とそれらの比較が、採取試料の代表性を確保することに繋がる。そのため採取する試料量は、目的によっても異なるが、同時に採取する岩石の鉱物粒度によっても異なる。基本的に、含有鉱物が粗粒である深成岩（花崗岩やハンレイ岩など）などの岩石類は、試料の均質性を担保するために比較的大量の試料量（粉碎時で 2～3 kg）が必要となり、構成鉱物が細粒や無斑晶の玄武岩などの火山岩類は、粉碎時に数十 g 程度の量でも均質性が確保されると考えられる場合が多い。

そのほか、海底に金属製の網を引きずり岩石を採取するドレッジや、地中を掘削するボーリングによっても岩石試料が採取される。さらに言えば、“はやぶさ”や“はやぶさ 2”などにより小惑星から採取される試料も岩石試料である。これらの場合には、試料採取時に岩石を観察することや実際にハンマーで叩くことができないため、新鮮な部分のみを選ぶわけにはいかず、均質性の担保も難しく、分析に最適な試料量が得られるとは限らない。

*安全に関して

試料採取時には、基本的には野外調査となるため、調査地周辺の可能な限りの情報を入手する前調査が重要である。どこにどんな岩石が露出しているのかを地質図や地形図で確認し、その地形に合わせた安全装備を準備しておく。また、調査地周辺の土地所有権についても確認し、国立公園などの場合には事前の届け出や許可が、私有地の場合は地権者の許可が必要となる。多くの場合、岩石試料はハンマーやタガネなどを使用して岩石を割り、必要な部分を採取する。岩石は硬く、それをハンマーで叩き割るために、破片が細かく飛び散る。ハンマー使用時には目を守るゴーグルや手袋、また頭部を守るヘルメット、ファーストエイドキットなどは最低限の安全装備である。服装に関しても、長袖のシャツ、長ズボンおよび登山靴などの着用が基本的である。また、山岳地域に限らず、経験のないものは必ず二人以上で野外調査や試料採取を行い、予備の水・食料など遭難にも備

えた準備をしておくことと安心である。

3 前処理

採取した岩石試料は、土壌や植物片が付着していることが多いため、まずはこれを洗い流す。その後、風化・変質部を除去し、分析に使用する部分を岩石カッター（ダイヤモンドブレード）で切断する。この際、大型岩石カッターから中型カッター、小型カッターと岩石の大きさに適したカッターを使用する。これは、カッターのブレードの直径が大きいとブレードの厚さも厚く、試料の欠損が大きくなるためである。岩石カッターの使用前には、カッターの刃がしっかりと本体に装着・固定されていること、刃に欠損や湾曲がないこと、刃が台の下まできちんと貫通していること、多くの場合は水冷式であるため水がきちんと供給されることを確かめておく。切断時には試料は台の上で動かないよう固定する。不安定な場合には、木片や岩石片などを用いて、あるいは粘土や樹脂で固定する。もしも、試料にクラックがあるなど脆い場合には、必要ならば樹脂などで固める、あるいはハンマーで脆い部分を割って取り去っておく。また、微量元素分析や同位体比分析などを予定する場合には、カッターの切断傷に伴う金属や油の汚染、またその後の作業における汚染を取り除きやすくするために、切断後に切断面をある程度研磨すると良い。カッターでの切断後や研磨後は、濁りが出なくなるまで超音波洗浄を行い、岩石表面の汚れや研磨剤を取り除く。

岩石薄片試料を作成する場合には、ここで試料をスライドガラスの大きさに合わせて切断する。また、粉碎する試料に対しても、この時点で岩石を薄片試料用と同様の薄いチップサイズに切断しておくこと次の作業が行いやすい。

海中・海岸沿いで採取した試料や火山ガス等などの付着物や地表面での汚染があると推定される場合、またこれらの影響が見逃せない分析を行う場合には、時間をかけて試料洗浄を行う必要がある。適度に粉碎あるいはチップサイズに切断した試料を蒸留水やイオン交換水に浸けて、超音波洗浄や加熱を行い、洗浄水を交換して洗浄を繰り返す。海水など含塩環境にさらされていた場合には、硝酸銀溶液を加えても塩化銀の白色沈殿が生成されなくなるまで、洗浄を繰り返す。このとき、洗浄効率を重視して細かく粉碎すると、細かくなりやすい鉱物が選択的に失われやすくなるため、注意が必要である。洗浄後は乾燥器等を用いて十分に乾燥させる。

*安全に関して

岩石カッターを使用する際には、大きな音が出るため、耳栓や耳当てを使用する。ただし、カッターで岩石を切るときに切断音の変化は重要である。切断した岩石片が飛ぶことがあるため、フェイスガードやゴーグルを着用する。巻き込みを避けるために手袋の着用はできる

だけ避けることが望ましい。また、無理に力を入れて切断しようとする、岩石カッターの刃が曲がったり欠ける原因となり、事故につながることもある。少なくとも慣れないうちは熟練者と共に作業を行い、一つ一つの手順を確認しながら進めていくこと。

4 粉 碎

試料全体が風化や変質を受けていないことが確認されれば、野外で採取した岩石試料を切断することなく粉碎するが、その際も前処理である洗浄作業と乾燥は必要である。粉碎時には、粉碎する器具による試料への汚染（コンタミネーション）や粉碎する試料相互のコンタミネーションが起こる可能性が高い。そのため、粉碎に用いる器具の選定及び洗浄は、重要となる。目的によって、器具の材質や洗浄方法など多岐に渡り、また分析元素や手法によっては汚染が少なく効率の良い洗浄方法を開発していく必要がある。以下に記す器具の選定や洗浄方法は、火山岩の微量元素分析を目的とした一例である。

粉碎に用いる器具に関しては、粉碎効率だけでなく分析の目的元素あるいは鉱物によって粉碎器具の材質を考慮する必要がある。粉碎時には、器具の磨耗や破砕によって粉碎器具の成分が意図せずに試料に混入し、コンタミネーションにつながるためである。コンタミネーションの影響をなるべく少なくするために、分析目的元素の入っていない材質を用いることや、ブランクテストを複数回行いその影響をあらかじめ見積もっておく。例えば、粉碎効率を考えると、硬度の高いタングステンカーバイド(WC)乳鉢やWC素材のミルを使用したい。しかしながら、目的が微量元素分析や中性子放射化分析である場合には、Wの混入や微量元素として含まれるTi, Cr, Co, Taなどの混入が問題となる。また、Os同位体比などの親鉄元素の分析を行う際にも、親核種であるReのブランクが上がるなどの影響が出ることが判明しているため、使用できない。その他、岩石粉碎によく利用される材質としては、鉄、アルミナやメノウなどがある。アルミナは製品にもよるが、Alの他に微量のFe, Ti, Ga, Rb, Cs, Hf, Tlなどのコンタミネーションがある場合もある。メノウは主にSiO₂で構成されるために岩石試料粉碎に多用されるものの、天然物を加工しているために製品ごとの不均質が存在し、B, Cuを含んでいることが報告されている¹⁾。筆者の所属していた研究室でもCo, Cu, Ta, Pbなどの元素で明らかなコンタミネーションが見つかったメノウ乳鉢もある。実際、同じメノウ乳鉢を使用しても、すりつぶす試料の量や硬さ、粉碎時間によって明らかにコンタミネーションの割合が異なる。図2は、同じ試薬瓶の石英砂を同じメノウ乳鉢を用いて、それぞれ表記の量を10分間すりつぶしたのから0.1g分取し、酸分解後、誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)による分析を行った結果を示した

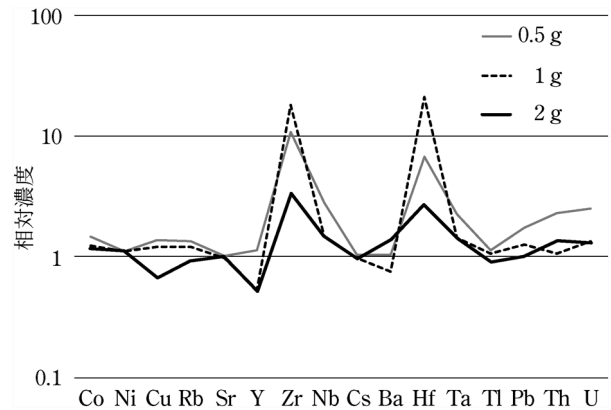


図2 細粉碎時の試料量(0.5g, 1g, 2g)の違いによる微量元素のコンタミネーション量の違いの例(すりつぶしを行っていない試料の結果で規格化をしている)

ものである。それぞれ1回の分析結果であるが、すりつぶしを行っていない石英砂の結果で規格化すると、特にZrとHf、また試料量によっては、Nb, Pb, Th, Uのコンタミネーションが起こっていることがはっきりとわかる。このように、コンタミネーションの見積もりのためにも、粉碎時のブランクテストは、非常に重要かつ有効である。

粉碎に用いる器具の洗浄も重要である。特に試料相互のコンタミネーションを防ぐために、試料ごとに器具の洗浄を行う必要がある。また、器具を共有して使用する場合には、直前にどんな岩石試料を取り扱っているか不明であるため、使用直前にも自ら器具の洗浄を行うことがコンタミネーションを避けることに繋がる。荒砕きに使用する乳鉢では、ブラシやスポンジ等で内部を擦って水道水で洗う。よくすすいだ後に、圧縮空気を用いて水分を吹き飛ばし、内部を乾燥させる。内部をエタノールで湿したキムワイプ等で拭いても良い。次に、粉碎する岩石片を少量入れ、細くなるまで粉碎し、この粉を捨てる。これは湿式分析でいう共洗いと類似した効果を持ち、乳鉢の表面や傷の中などに入って落としきれなかった粒や汚れを落とし、コンタミネーションを希釈する。乳鉢以外のボールミルや振動ミルなどの粉碎器を利用する場合も同様である。ブラシやスポンジ等で器具の内部とボールやロッドなどを丁寧にこすり洗いし、水分を飛ばし乾燥させて、使用直前にすべてをエタノールで湿したキムワイプ等で拭う。エタノールで拭う前から、人体からのコンタミネーションを避けるために、使い捨ての手袋を装着して器具・試料を取り扱う。メノウ製の器具は、メノウ自体が含水鉱物であり、乾燥器などに入れ加温して乾燥させると割れたり欠けたりすることがあるため、取り扱いには注意する。また、特に粘土鉱物などにおいて、細粉碎を行うメノウ乳鉢では試料を擦りつぶすために、試料粉が取れにくい場合がある。その際は、粉碎後に石英砂や石英を含む花崗岩等の粉をすりつぶして

汚れを落とす。

試料の粉碎手順としては、まず荒砕きとして乳鉢などで米粒程度の大きさまで砕く。乳鉢は動かないよう固定し、乳棒で試料を上から叩きつぶすか、押しつぶす。荒砕きした試料は、都度薬包紙やプラスチックバックなどに移し、他の試料粉が混ざらないように注意しておく。その後、ボールミルや振動ミルなどの粉碎装置に試料を入れて粉を作る。ほとんどの粉碎装置において、器具の内部に入れる試料量は、器具の指示に従うべきであるが、簡易的にはボール等の粉碎媒体：試料：隙間の体積をほぼ等しくする。試料量が多いと十分な粉碎がされない。また、ボールミルを用いる際には、ボールの大きさを変えたものを用意すると粉碎効率が良くなる²⁾。粉碎後に試料粉を取り出し、もしも岩石粒が残っていた場合には、粒のみ再度粉碎を行う。試料量が多い場合には、この工程を繰り返す。また、同じ粉碎容器を用いた粉碎を連続して長時間行くと、容器や器具が熱を持つてくるため、少し時間をおいて冷却する。試料粉を溶融する、または微量元素分析や同位体比分析などで酸分解等を行う場合には、試料粉の細粉碎を行う。一般的には、メノウやアルミ製の乳鉢等を用い、乳鉢の中で乳棒を螺旋状に操り、試料粉を十分に細くなるまでこすり潰す。指で触ってザラザラ感がなくなるまでと言われるが、酸分解や短時間溶融を行う際には粉の粒子サイズが十分に小さいことが望ましい（＜200～300 メッシュ以下）。乳鉢の大きさにもよるが、試料量は少なめを心がけ（少なすぎるとコンタミネーションの影響が大きくなる）、乳鉢の下には滑り止めのゴム板などをおくと良い。この細粉碎の際にも、乳鉢の洗浄には留意すること。粉末化した試料粉は表面積が大きくなり水分吸着しやすいため、ガラス瓶やプラスチックなどの密閉容器に保存し、これらの容器はデシケーター内等の乾燥した場所においておくと安心である。

試料の均質性を担保するために多めの試料を荒砕きした場合には、荒砕きにより均質性の確保がされた後に縮分して粉碎する試料量を減らす。縮分には縮分器を用いるが、ない場合には円錐四分法を用いる。これは、試料粉が均質になるように円錐の山を作り、4分割して、向かい合わせの半分を取る。残りの粉でまた山をつくり、先ほどと同様に向かい合わせの半分を取る。これを繰り返す³⁾。

*安全に関して

粉碎作業時には、密閉装置内での作業でない限り、すべての過程で岩石粉が発生するため、防塵マスク、ゴーグルの装着は欠かせない。また、作業時には怪我やコンタミネーションの防止のために、扱う器具に応じた手袋・使い捨て手袋等を装着すること。大きな音が出る装置も多いため、耳栓や耳当ても準備しておく。試料岩石が大きく大量である場合には、荒砕きの第1段階とし

てハンマーやジョークラッシャーなどの大型粉碎装置を用いることが多いが、これらは岩石を砕くために強い力がかかることが多く、巻き込み等に十分注意する。ミル等の粉碎器具においても、同様である。自動粉碎装置には、大きな力がかかることが多いため、使っているうちに動かないよう移動防止措置を講じる必要がある。乳鉢を用いる際には、岩石片の飛び散りを防ぐためのカバーや滑らないようゴム板を下に引くなど、安全と作業効率を考えた準備を行う。

5 分 解

試料の分解に関しては、分析手法や目的元素によって様々な方法がある。ここでは、溶融を伴う分解法と酸分解について簡単に説明する。

5・1 溶融法

岩石粉末を強熱し融解させて急冷、ガラス状とし、さらなる分解あるいはそのまま分析を行う。融剤を入れる溶融法で作成したガラスビードは、蛍光X線分析(XRF)での主成分元素分析によく用いられる。酸難溶性鉱物を含む岩石粉末試料の完全分解にも、融剤を加えたアルカリ溶融法あるいはアルカリ溶融と酸分解を組み合わせた手法⁴⁾がよく用いられる。また、ここには示さないが、少量の岩石粉末のみを溶かしてガラスを作成する手法も報告⁵⁾されており、こちらは融剤を含まないため、レーザーアブレーションによる微量元素分析等に用いられる。

ガラスビード：岩石粉末試料と融剤（一般的には、四ホウ酸リチウム $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ など）を ひょうりょう 秤量前に十分乾燥させ（一般的には、80～110℃で2～4時間程度）、秤量し、プラスチックバッグ内や乳鉢等でよく混ぜて、白金るつぼ内で1000～1250℃で5～8分程度溶融後急冷し、ガラス化する。必要であれば、溶融前に剥離剤を添加し、白金るつぼからのガラス剥離を容易にする。使用する岩石粉末と融剤の量は、白金るつぼの形状やサイズと測定装置にもよるが、あわせて5～6g程度が標準的である。岩石試料と融剤の秤量は0.1mg単位で行い、試料：融剤比は、分析する岩石の種類と目的元素や装置の感度等にもよるが、一般的には1：1～1：20であり、これは使用する検量線用標準試料と同様とし、一定に保つ。近年、分析装置の進化により融剤の比率を減らした低希釈ガラスビードによって、主成分元素だけでなく微量元素も同じガラスビードで測定することも可能となり、その例も多い。岩石粉末試料は、あらかじめ磁性るつぼ内で強熱減量（950～1000℃、2～6時間加熱）を行って有機物や揮発性元素、試料中に含まれる水分（構造水）を飛ばしたもので行くと、有機炭素や硫化物による白金るつぼの損傷を防ぐことができる。また、強熱減量の際に段階的な加熱と同時に秤量を行うことで、

揮発成分含有量 (loss of ignition : LOI) を測定することも可能である。白金るつぼは柔らかく、傷がついたり変形したりしやすいために取り扱いには十分注意をし、白金製の坩堝ばさみで取り扱う。

アルカリ熔融：岩石中には、酸処理を行っても溶解や分解が困難なジルコン ($ZrSiO_4$) やリン酸塩鉱物であるモナザイト ($CePO_4$)、酸化物鉱物であるクロマイト ($FeCr_2O_4$) 等の酸難溶性鉱物が含まれ、これらの鉱物の分解のために用いられる手法である。岩石粉末に、融剤として乾燥させた無水の炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) や四ホウ酸リチウム ($Li_2B_4O_7$) やメタホウ酸リチウム ($LiBO_2$) などを添加し、磁性るつぼや金属製のるつぼ内で混合し、十分に熔融するまで加熱 (>900 °C) する。融剤が吸湿しやすく試料の飛び散りを避けるために加熱を段階的に行い、蓋をする。加熱には、一般的にマッフル炉が用いられるが、高温のガスバーナーなどが使用されることもある。室温まで冷却したのちに、内容物を酸で溶かし、分析に供する。

5・2 酸分解法

元素を単離しての同位体比分析や定量分析の中でも信頼性の高い同位体希釈法を行うためには、岩石を溶解し溶液化する必要がある。特に、分解試薬として様々な酸を用いた酸分解法は、岩石試料の分解法として一般的に用いられる。岩石は主としてケイ酸塩鉱物で構成されているため、Si-O 結合を切断するフッ化水素酸 (HF) を用いて分解 (フッ酸分解) することが多いが、それ以外にも、目的元素や目的鉱物、分析手法に応じて、塩酸、硝酸、硫酸、王水など様々な酸が用いられる。酸は純度の高いものが手に入りやすく (高価なものが多いが)、また分析化学で広く使用されているために実験室で純度を高めるための知見も多い。注意点を抑えれば、研究室での無沸騰蒸留などで純度を上げることも可能である。酸と共にマイクロウェーブ加熱を用いる装置や、密閉系で酸や溶媒の蒸発を行うことができる装置も市販されており、分析元素へのコンタミネーションの影響を少なくしやすいというメリットがある。

目的元素によっては、岩石の分解ではなく、元素の抽出という形をとる場合もある。例えば、岩石中の白金族元素の分析のためには、岩石粉末を逆王水と共にガラス製の密閉容器に封じ高温 (200~260 °C) で長時間加熱することにより、岩石中の硫化物や金属化合物中に濃集する白金族元素を逆王水に溶かし出す手法がよく用いられる。この時、ケイ酸塩鉱物やそこに含まれる多くの元素は溶解せずに残る。

ここでは、最もよく用いられているであろうフッ化水素酸・過塩素酸 ($HClO_4$) 分解について、筆者が在籍していた国立研究開発法人海洋研究開発機構で ICP-MS による微量元素定量分析のために行われていた手法⁶⁾を

簡単に示す。フッ化水素酸を用いた酸分解は、岩石の主成分であるケイ素を SiF_4 として揮発させ除去できるために、ケイ素の定量はできないが、その後の溶液中のマトリックス元素を大いに減少させられる利点がある。

フッ化水素酸・過塩素酸分解：PFA 製のジャー (7~30 ml) に、岩石粉末試料 (目的元素の含有量によるが、一般的な微量元素分析ならば 50~100 mg) を秤量し、過塩素酸/フッ化水素酸 (v/v : 25/75) を加える。岩石の種類から大まかな SiO_2 (wt%) 量を見積もり、反応に必要なフッ化水素酸の量を計算し、その2倍量以上を添加する。この時、フッ化水素酸を先に加えると難溶性物質であるフッ化物を形成することがあるため、必ず過塩素酸を先に加える。蓋をきつく閉め、10分程度超音波洗浄を行い、粉末と酸をよく混ぜる。140~150 °C のホットプレート上に3日間置く。この段階で、ほとんどのケイ酸塩鉱物は分解される。蓋をとり、80~160 °C まで段階的に昇温して乾固し、 SiF_4 を揮発除去する。過剰のフッ化水素酸の除去やフッ化物を塩化物に変換させるために、過塩素酸を同量加えて、蓋をきつく閉め、160 °C のホットプレート上で1日加熱する。その後、蓋を取り段階的に 180~190 °C までホットプレートの温度を上昇させて、過塩素酸を蒸発させる。残渣を 6M- HNO_3 に溶かした後に 120 °C で蒸発させる。これを 2% 硝酸に溶かし、ICP-MS 分析のための溶液とする。この分解時には、並行してブランク (試料を入れず同等の操作を行う) 試料も取り扱い、分解作業工程でのコンタミネーションの有無や試薬中の目的元素量を確かめる。

*安全に関して

熔融法では、試料を強熱して融解させるため、火傷や火災が起こらないよう耐火材の準備や加熱物の周囲に可燃物を置かないなどの注意が必要である。また、高温物質を扱うため、耐熱性手袋を用い、必要ならば耐熱マスクやフェイスガード、耐熱性エプロンなどで安全を図る。酸分解においては、岩石の分解に使用する酸は大抵が「毒物及び劇物取締法」で指定されている毒物・劇物あるいは「労働安全衛生法」による特定化学物質である。これらの取り扱い前には、安全データシートを熟読し、その試薬の危険性や毒性、取り扱い上の注意点、応急処置の方法についてを十分に知ることが重要である。また、酸の取扱いは必ずドラフト内で行い、保護衣、保護メガネ、保護手袋、防毒マスクを着用して実験を行う。防毒マスクは試薬に応じた吸着剤を選ぶ。もし酸に触れてしまった場合には、まず十分な水で10分以上洗浄した後、保健センターなどに相談する。特にフッ化水素酸に触れた場合には、濃度が薄くても被曝が広範囲に及ぶ場合などは、被曝後数時間から1日たってから血中のカルシウム、マグネシウム濃度を低下させて不整脈など重篤な状態に陥ることがあるので、フッ化水素酸用

の応急処置薬であるグルコン酸カルシウムジェルを塗布してフッ化水素酸を非活性化し、速やかに医療機関にかかる。フッ化水素酸を利用する実験室では、グルコン酸カルシウムジェルを必ず常備する。

6 分析法

岩石試料の分析法は、分析化学の分野における様々な出自の試料分析に使用される手法と基本的に変わらない。しかしながら、岩石試料においては、岩石粉末試料あるいは融解分解試料、酸分解で溶液化した試料にかかわらず、マトリックス元素の濃度が高く、微量元素を含めると多種の元素を含有し、その濃度の多様性も広いという特徴がある。そのため、分析法によっては、多少の工夫が必要となる場合も多い。どんな試料の分析でも同じことが言えるが、その試料のどの元素を何のために分析するのかを考えて、目的に沿った分析を行うことが重要となる。各分析法などについては、培風館「地球化学講座8 地球化学実験法」(日本地球化学会監修)¹⁾の4章 機器・手法別実験法を参照されたい。

マトリックス元素濃度が高いために行う工夫としては、例えば、基本的なことではあるものの、定量の際に必要な検量線には、分析を行う岩石試料とマトリックスの類似した岩石標準試料を採用する(花崗岩試料には、複数の花崗岩標準岩石試料を入れた検量線を使用するなど)。これを怠ったまま分析を行うと、標準岩石試料などを確認のために測定した時に元素によって明らかな差が出る。未知試料の分析のみでは問題が出にくい場合もあるが、例えば XRF の主成分分析では、主成分分析結果の合計が 100 % から大きく(あるいは系統的に)外れることがある。図3に示した例は、同じ測定データに対して、SiO₂ 濃度の異なる標準試料を検量線として適用した結果の違いを示した。具体的には、SiO₂ 濃度の高い花崗岩標準試料(70~90 wt%) などマトリッ

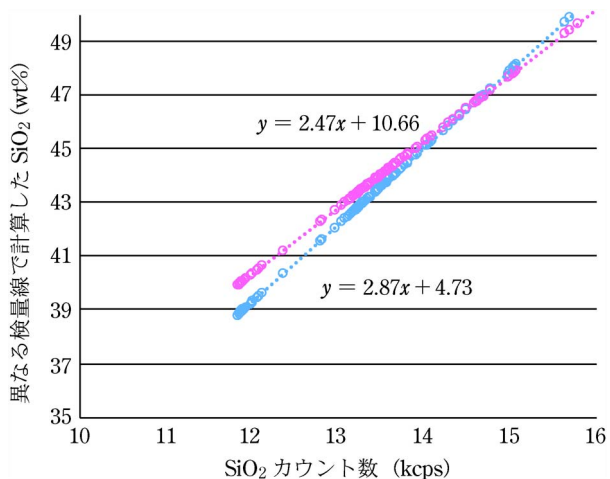


図3 使用する検量線による定量値の系統的な違いの例 (XRFでの主成分分析)

クス元素の大きく異なる標準岩石試料による検量線を使用した計算結果が赤色のプロット、試料のSiO₂濃度等のマトリックス元素を合わせた標準岩石試料による検量線を用いた計算結果が青色のプロットとなる。赤色のデータでは、SiO₂濃度が非常に低い試料群において本来よりもSiO₂濃度を高く見積もっている。特にSiO₂などの主成分元素の場合、1~2%の差は他の元素の存在量に影響する。このような系統的な差を見分けるためには、岩石標準試料の分析を行いその結果を推奨値と比べ、検量線が適切であるのかをチェックする必要がある。

そのほか、一般的に行われる工夫の一つとして、同位体比分析のための元素の単離が挙げられる。微量元素の同位体比分析を行う際には、元素間の干渉が問題になる場合も多いため、酸分解した試料からさらに、溶媒抽出やイオン交換クロマトグラフィーなどを用いて元素の単離を進め、同位体比分析を行なう。この際、特にイオン交換クロマトグラフィーを用いる時には、マトリックス元素の種類や量によってもイオン交換の効率等が異なるために、特に試料量が少ない貴重なサンプルの場合には、同様の岩石で予備実験を行っておく。

7 おわりに

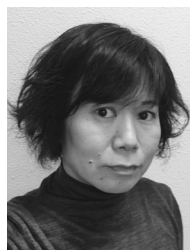
今回は、固結した岩石試料の全岩無機物分析前までの取り扱い方法を簡単にまとめた。岩石試料に対しては、今回触れられなかった鉱物を分離しての分析、地球内部由来岩石や隕石試料の極微量からの有機物分析、固体に限らず岩石・鉱物中の希ガスなどの気体あるいは結晶内部の流体などの分析・研究も行われている。これらに関しての基本的な取り扱いについては、培風館「地球化学講座8 地球化学実験法」(日本地球化学会監修)¹⁾が大いに参考になる。

岩石は地表面に広く存在しているものの、同じ条件の岩石試料は再度採取できるかわからないこともある。目的とした分析データを得たのちに、別の観点からのデータが必要となり、さらなる分析を行うことも頻繁に行われる。そのため、粉碎や切断あるいは分解といった原型を無くしてしまう作業を行う際には、できるだけ慎重に進めることが望ましい。本稿が分析化学の広い世界の中で、岩石試料を取り扱ってみようかという方々の一助になれば幸いである。

文 献

- 1) 日本地球化学会監修, 田中 剛・吉田尚弘共編: “地球化学講座8 地球化学実験法”, (2010), (培風館).
- 2) 近藤祥人, 橋塚 豊, 中原理栄, 横田耕三, 石崎幸三: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **101**, 819 (1993).
- 3) 齊藤信房編: “大学実習分析化学(改訂版)”, (1961), (裳華房).
- 4) R. Senda, Q. Chang, J.-I. Kimura: *Geochem. J.*, **48**, 99 (2014).

- 5) K. Shimizu, Q. Chang, K. Nakamura : *Geost. Geoanal. Res.*, **35**, 45 (2011).
- 6) Q. Chang, T. Shibata, K. Shinotsuka, M. Yoshikawa, Y. Tatsumi : *Frontier Research on Earth Evolution*, **1**, 357 (2002).



仙田量子 (Ryoko SENDA)

九州大学大学院比較社会文化学府・共創学部 (〒819-0395 福岡市西区元岡744)。
名古屋大学大学院理学研究科博士後期課程退学。博士(理学)。《現在の研究テーマ》マンツルの進化と物質循環を探る。考古遺物の産地・履歴推定。《趣味》散歩。
E-mail : senda@scs.kyushu-u.ac.jp

日本分析化学会研究懇談会の御案内

日本分析化学会の研究懇談会に入会御希望の方は下記に照会ください。

- ① ガスクロマトグラフィー研究懇談会
- ② 高分子分析研究懇談会
- ③ X線分析研究懇談会
- ④ 液体クロマトグラフィー研究懇談会
- ⑤ 分析試薬研究懇談会
- ⑥ 有機微量分析研究懇談会
- ⑦ 溶液界面研究懇談会
- ⑧ 化学センサー研究懇談会
- ⑨ 電気泳動分析研究懇談会
- ⑩ イオンクロマトグラフィー研究懇談会
- ⑪ フローインジェクション分析研究懇談会
- ⑫ 環境分析研究懇談会
- ⑬ 表示・起源分析技術研究懇談会
- ⑭ 熱分析研究懇談会
- ⑮ レアメタル分析研究懇談会
- ⑯ 溶液反応化学研究懇談会
- ⑰ 受託分析研究懇談会
- ⑱ 電気分析化学研究懇談会
- ⑲ ナノ・マイクロ化学分析研究懇談会
- ⑳ バイオ分析研究懇談会
- ㉑ スクリーニング分析研究懇談会

- ⑨ : 〒501-1196 岐阜市大学西1-25-4 岐阜薬科大学機能分子学大講座薬品分析化学研究室 江坂幸宏 [TEL : 058-230-8100 (内線3640), E-mail : esaka@gifu-pu.ac.jp]
- ⑩ : 〒780-8520 高知市曙町2-5-1 高知大学教育研究部総合科学系複合領域科学部門 [TEL : 088-844-8306, E-mail : IC@jsac.jp]
- ⑪ : 〒470-0392 豊田市八草町八千草1247 愛知工業大学工学部応用化学科 村上博哉 [TEL : 0565-48-8121, E-mail : jafia@aitech.ac.jp]
- ⑫ : 〒192-0392 八王子市堀之内1432-1 東京薬科大学生命科学部 熊田英峰 [E-mail : kumata@ls.toyaku.ac.jp]
- ⑬ : 〒120-8551 東京都足立区千住旭町5 東京電機大学工学部環境化学科内 保倉明子 [TEL : 03-5284-5445, E-mail : kigen@jsac.jp]
- ⑭ : 〒259-1293 平塚市土屋2946 神奈川大学理学部 西本研究室 [TEL : 0463-59-4111, E-mail : y24moto@kanagawa-u.ac.jp]
- ⑮ : 〒141-0031 東京都品川区西五反田1-26-2 五反田サンハイツ304号 (公社)日本分析化学会事務局 [TEL : 03-3490-3351, E-mail : rare_metals@jsac.or.jp]
- ⑯ : 〒950-2181 新潟市西区五十嵐2の町8050 新潟大学教育研究院自然科学系 梅林泰宏 [TEL : 025-262-6265, E-mail : yumescc@chem.sc.niigata-u.ac.jp]
- ⑰ : 〒590-0984 大阪府堺市堺区神南辺町1-4-6 (株)総合水研究所 中田邦彦 [TEL : 072-224-3532, E-mail : k_nakata@mizuken.com]
- ⑱ : 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎橋上町1 京都工芸繊維大学大学院 前田耕治 [TEL : 075-724-7523, E-mail : maedak@kit.ac.jp]
- ⑲ : 〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目 北海道大学大学院工学研究院 渡慶次 学 [TEL : 011-706-6744, E-mail : tokeshi@eng.hokudai.ac.jp]
- ⑳ : 〒153-8902 東京都目黒区駒場3-8-1 東京大学大学院総合文化研究科 吉本敬太郎 [TEL : 03-5454-6591, E-mail : keitaro@yoshimotolab.c.u-tokyo.ac.jp]
- ㉑ : 〒110-0015 台東区東上野4-10-3 ASANOビル1階101号室 (株)神戸工業試験場生産本部技術開発部 三島有二 [TEL : 03-3843-5691, E-mail : scr-info@jsac.jp]

◇照会先

- ① : 〒859-3298 佐世保市ハウステンボス町2825-7 長崎国際大学薬学部薬学科 佐藤 博 [TEL : FAX : 0956-20-5668, E-mail : satoh@niu.ac.jp]
- ② : [E-mail : infopacd.jp]
- ③ : 〒558-8585 大阪市住吉区杉本3-3-138 大阪市立大学大学院工学研究科 辻 幸一 [TEL : FAX : 06-6605-3080, E-mail : tsuji@a-chem.eng.osaka-cu.ac.jp]
- ④ : 中村 洋 [TEL : 03-3490-3351, E-mail : nakamura@jsac.or.jp]
- ⑤ : 〒102-8554 東京都千代田区紀尾井町7-1 上智大学理工学部物質生命理工学科分析化学研究室内 [TEL : 03-3238-3370, FAX : 03-3238-3361, E-mail : ta-hayas@sophia.ac.jp]
- ⑥ : 〒263-8522 千葉県稲毛区弥生町1-33 千葉大学共用機器センター 榎 飛雄真 [TEL : 043-290-3810, E-mail : masu@faculty.chiba-u.jp]
- ⑦ : 〒560-0043 大阪府豊中市待兼山町1-1 大阪大学大学院理学研究科化学専攻分析化学研究室 塚原 聡 [TEL : 06-6850-5411, E-mail : sxt@chem.sci.osaka-u.ac.jp]
- ⑧ : 〒599-8531 大阪府堺市中区学園町1-1 大阪府立大学大学院工学研究科 久本秀明 [TEL : 072-254-9285, E-mail : hisamoto@chem.osakafu-u.ac.jp]