EGJ Engineering Geology of Japan

［技術報告］
炭酸塩岩のガラスビードを用いた蛍光 X 線分析

澤田 順弘 [1)]・紅野 安彦 [2)]・中尾 文彰 [2)]・郷津 知太郎 [3)]

キーワード：炭酸塩岩，蛍光 X 線分析，ガラスビード，失透

要旨

炭酸塩岩のガラスビードを用いた蛍光 X 線による定量分析法と分析結果について報告した．

ガラスビードの作製：極細粒の粉末試料を 110℃で乾燥後，試料と融剤を混合したものを用いた．＜融剤の種類と混合比＞メタホウ酸リチウム（$LiBO_2$）：四ホウ酸リチウム（$Li_2B_4O_7$）＝ 34：66．＜試料と融剤の混合比及び剥離剤＞試料：融剤＝ 1g：5g．剥離剤として高純度 (99.999%) の LiBr 溶液を約 5mg 添加．＜加熱温度と加熱時間＞約 750℃で 120 秒間，約 1,240℃で，120 秒間静止加熱，240 秒間アジテーション（攪拌加熱）．

標準試料：高純度 (99.999%) の $CaCO_3$ 粉末試料とそれに産総研の火成岩標準試料の JB-1a を添加した試料．

蛍光 X 線分析：リガク社製 ZSX Primus II を用い，検量線法で行った．

分析結果：上記の標準試料と推奨値が提案されている炭酸塩岩標準試料（産総研 JLs-1 と JDo-1，南ア SARM40）について定量分析を行い，結果を計算値や推奨値と比較した．その結果，低濃度の元素以外はごく一部の元素を除いて類似した値を示した．

強熱減量：高純度 (99.999%) の $CaCO_3$，JLs-1，JDo-1，SARM40 の粉末試料をマッフル炉にて 1 時間かけて 950℃まで加熱，その後，5 時間加熱して強熱減量を求めた．結果は蛍光 X 線分析値と強熱減量値の合計はほぼ 100 重量％に近い値を示し，このことは強熱減量値は主に CO_2 からなる揮発性成分値を表すことを示している．

1．はじめに

炭酸塩岩の定量分析には，試料を溶液にして分析する原子吸光分析法，ICP 発光分光分析法，ICP 質量分析法などがある（例えば，岡井，1993 など）．ICP 質量分析法はほとんどの元素について ppb オーダーまで分析可能であり，有効であるが，溶液作製の煩わしさ（実験室の整備や廃液の処理の問題等を含む）や濃度によって稀釈率を変える必要があるなどの問題がある．本稿では比較的手軽にできる蛍光 X 線による分析法を紹介する．なお，日本規格協会（一般財団法人）（2019）から詳細なセメントの蛍光 X 線分析方法が報告されている．

岩石の蛍光 X 線による定量分析にはガラスビード法とブリケット法がある（理学電機工業株式会社研究開発部分析技術課，1990）．前者は融剤を添加して作製したガラスビードを用いる方法で，後者は極細粒の粉末試料をプレスし，ブリケットを作製して行う方法である．ケイ酸塩の岩石試料について，筆者らは推奨値（Imai *et al.*, 1995）が提案されている国立研究開発法人産業技術総合研究所（以下，産総研と略す）の地球化学標準物質を用いて検量線を作成して分析している．しかし，炭酸塩岩の場合，問題なのは信頼性の高い推奨値が提案されている標準試料が極めて少ないことである．特にしばしば工業原料としても重要な，ほぼ炭酸カルシウムのみからなる石灰岩中の元素濃度を測定できるような標準試料は入手が困難であり，(a) FP（ファンダメンタルパラメーター）法など理論計算を用いることで標準試料が不要な分析法で代用する，(b) 天然の試料を収集してそれらを別途定量分析し，その上でそれらの天然の試料を蛍光 X 線分析用の独自の標準試料と

Engineering Geology of Japan, No. 10, 33-40 (2020)

X-ray fluorescence analysis of carbonate rocks using glass beads

Yoshihiro SAWADA[1)], Yasuhiko BENINO[2)], Fumiaki NAKAO[2)] and Chitaro GOUZU[3)]

yoshipikotan4306@sky.megaegg.ne.jp

[1)] Professor Emeritus, Shimane University
402-1 Fukushima, Kurashiki, Okayama 710-0048, Japan

[2)] Graduate School of Environmental and Life Science, Okayama University
3-1-1 Tsushima-naka, Kita-ku, Okayama 700-8530, Japan

[3)] Hiruzen Institute for Geology and Chronology, Co., Ltd.
2-5 Nakashima, Naka-ku, Okayama 703-8252, Japan

[1)] 島根大学名誉教授
〒 710-0048 岡山県倉敷市福島 402-1

[2)] 岡山大学大学院環境生命科学研究科
〒 700-8530 岡山市北区津島中 3 丁目 1 番 1 号

[3)] 株式会社蒜山地質年代学研究所
〒 703-8252　岡山市中区中島 2 番地 5

2020 年 7 月 28 日受付，2020 年 8 月 31 日受理．© 2020 Hiruzen Institute for Geology and Chronology. All rights reserved.

する，(c) 産総研の地球化学標準物質である JLs-1 で検量線を引く（ただし JLs-1 は在庫がほとんど無くなっているという），などの対応を各機関がとっているのが現状と聞く．また，ガラスビード法ではガラスビードが容易にできるケイ酸塩火成岩試料に対し，炭酸塩岩ではガラスビードは作りにくいことが知られている．例えば試料と融剤の比率をケイ酸塩火成岩試料と同じようにすると，ビード中で急速な結晶化が起こり，ビードが白濁（失透）することが知られている（例えば , 服部 , 1971，後藤ほか , 2002），また炭酸塩岩が仮に炭酸カルシウムのみからなる場合，理想的には約 44% の揮発成分（CO_2）を含むことになり，その存在がガラスビード作製の障害となる（例えば , 後藤ほか , 2002, 横瀬・根建 , 2011）．

ガラスビード法では分析に供する粉末試料について次の 2 つの方法がある．(A) 強熱減量し，揮発性成分を除去した試料．(B) 強熱減量せず，恒温器で試料に吸着した $H_2O(-)$ を除去した試料．通常，ケイ酸塩の火成岩試料については (A) の方法がとられる．一般に火成岩類の化学組成の議論には主に H_2O からなる揮発性成分を除去した値を用いることから (A) の方法が有効である．また H_2O の多い火成岩，例えば黒曜石や真珠岩などでは H_2O を除去しないと相対的にフラックスが多くなり，その影響が補正計算に現われる．また，ガラスビードを作製する際に Fe^{2+} は Fe^{3+} に変わるので，Fe^{2+} の多い試料はあらかじめ酸化させておくと，総量は 100 重量 % (以下 wt% とする) 前後となる．炭酸塩岩の場合，上記 (A) の方法だと強熱減量前の原試料の組成は次のような計算から求めなくてはならない（ただし Fe, Mn などの酸化の影響は無視できる程度とする）．

原料の組成 (wt%)

$$=\left[\text{強熱減量後(wt\%)}\right]\times\frac{100-\left[\text{強熱減量の値 (wt\%)}\right]}{100} \quad (1)$$

CO_2 量に大きな差がない場合は強熱減量を行っていない試料から求めた分析結果と強熱による減量の合計が 100% に近くなれば，分析値の信頼度は高いと言える．ただし，揮発性物質としての CO_2 ［プラス $H_2O(+)$］に違いがあるような炭酸塩試料と他の堆積岩試料の混合物の場合は，ガラスビード作成後の試料と融剤の混合比に違いが生じるために，強熱減量後の試料を使用する方が望ましい．

ここでは (B) の方法で作製したガラスビードを用いて分析した．まず最初に標準試料やガラスビードの作製法について述べる．標準試料として高純度（99.999%）$CaCO_3$ 粉末試薬（表 1A）とそれに JB-1a（産総研の地球化学標準物質：表 1B）を添加したものを使用した．これらの標準試料を用いて検量線を作成し，標準試料及び推奨値が提案されている炭酸塩岩（石灰岩，ドロマイト，カーボナタイト）の Ca, Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Na, K, P についての分析結果を標準試料の混合比からの計算値や推奨値と比較検討した．

2．試料

ここで扱ったのは極細粒の $CaCO_3$ 粉末特級試薬（純度 99.999%）と産総研の地球化学標準物質である JB-1a, JLs-1，JDo-1（以下，JB-1a, JLs-1, JDo-1 とする），及び南アフリカのカーボナタイト標準試料 SARM40 (South African Bureau of Standards (MINTEK), 1989) である．

3．標準試料

炭酸塩岩について推奨値のある標準試料として産総研の地球化学標準物質の石灰岩 (JLs-1) とドロマイト (JDo-1) がある．また，南アフリカのカーボナタイト（SARM40）があるが，これだけでは検量線を引くことは困難である．そこで純度 99.999％の $CaCO_3$ 特級試薬（表 1A）を用いて，それに産総研の地球化学火成岩標準物質で推奨値（Imai et al., 1995）が提案されている JB-1a（表 1B）を添加して標準試料とした．$CaCO_3$ 特級試薬は株式会社レアメタリックが輸入したもので，Ca 以外の含有量は以下の通りである．Al=1ppm, Ba=2.3ppm, Cr<0.3ppm, Fe<0.5ppm, K=0.6ppm, Na<1ppm.

$CaCO_3$ と JB-1a の混合比と組成の計算値は表 2 に示した．

表 1A　$CaCO_3$ 粉末特級試料の純度と繰り返し分析の結果.

化学組成	データ区分	単位	純度/分析値
$CaCO_3$	純度	wt%	99.999
CaO	計算値	wt%	56.029
	測定値 (1)	wt%	55.924
	測定値 (2)	wt%	56.205
	測定値 (3)	wt%	56.259
	測定値 (4)	wt%	56.259
	測定値 (5)	wt%	56.117
	測定値の平均	wt%	56.153
	標準偏差 (1)*1	1σ, wt%	0.126
	標準偏差 (2)*2	1σ, %	0.224
CO_2	計算値	wt%	43.971
	測定値（強熱減量）	wt%	43.405

*1 測定値 (1)～(5) を母集団とした時の標準偏差 (wt%表記).
*2 測定値 (1)～(5) を母集団とした時の標準偏差 (計算値に対する百分率表記).

表 1B　JB-1a の推奨値.

試料名	JB-1a
岩石種	basalt
	推奨値*1
SiO_2 (wt%)	52.41
TiO_2 (wt%)	1.28
Al_2O_3 (wt%)	14.45
ΣFe_2O_3 (wt%)	9.05
MnO (wt%)	0.148
MgO (wt%)	7.83
CaO (wt%)	9.31
Na_2O (wt%)	2.73
K_2O (wt%)	1.40
P_2O_5 (wt%)	0.26

*1 推奨値はImai *et al.* (1995) による.

表 2-1　標準試料混合物（$CaCO_3$＋JB-1a）の混合比，組成計算値および測定値 (1).

試料番号	Ca+JB (1)		Ca+JB (2)		Ca+JB (3)		Ca+JB (4)	
JB-1a 添加量(wt%)	0.82		3.63		4.78		14.23	
	計算値	測定値	計算値	測定値	計算値	測定値	計算値	測定値
SiO_2 (ppm)	4298	4238	19025	18987	25052	25145	74579	73484
TiO_2 (ppm)	105	105	465	464	612	619	1821	1861
Al_2O_3 (ppm)	1185	1217	5245	5283	6907	6917	20562	20291
ΣFe_2O_3 (ppm)	742	739	3285	3285	4326	4344	12878	13200
MnO (ppm)	12	11	54	67	71	68	211	239
MgO (ppm)	642	636	2842	2859	3743	3742	11142	11022
CaO (wt%)	55.65	55.22	54.33	54.62	53.80	53.62	49.38	50.47
Na_2O (ppm)	224	306	991	994	1305	1295	3885	3970
K_2O (ppm)	115	116	508	505	669	670	1992	1930
P_2O_5 (ppm)	21	36	94	102	124	130	370	348

表 2-2　標準試料混合物（$CaCO_3$＋JB-1a）の混合比，組成計算値および測定値 (2).

試料番号	Ca+JB (5)		Ca+JB (6)		Ca+JB (7)		Ca+JB (8)	
JB-1a 添加量(wt%)	0.07		0.16		0.41		1.55	
	計算値	測定値	計算値	測定値	計算値	測定値	計算値	測定値
SiO_2 (ppm)	367	384	839	849	2149	2159	8124	7964
TiO_2 (ppm)	9	12	20	20	52	56	198	197
Al_2O_3 (ppm)	101	171	231	235	592	594	2240	2256
ΣFe_2O_3 (ppm)	63	78	145	130	371	374	1403	1407
MnO (ppm)	1	2	2	3	6	3	23	22
MgO (ppm)	55	86	125	126	321	338	1214	1215
CaO (wt%)	56.00	55.92	55.95	55.90	55.84	55.74	55.31	55.22
Na_2O (ppm)	19	36	44	85	112	111	423	434
K_2O (ppm)	10	12	22	22	57	52	217	217
P_2O_5 (ppm)	2	5	4	12	11	10	40	40

4. 蛍光 X 線分析

4. 1. ガラスビードの作製

粉末試料を恒温器にて 110℃で乾燥し，$H_2O(-)$ を除去したものを使用した．

融剤　岩石粉末試料のガラスビードの作成に使用する融剤としてはメタホウ酸リチウム（$LiBO_2$）や四ホウ酸リチウム（$Li_2B_4O_7$）がある．融点はメタホウ酸リチウムが 845℃ *1)，四ホウ酸リチウムが 925℃ *1) で，後者に比べ前者が有効であるが，価格が前者は後者の 2 倍以上と高価なために，両者を混合したものを使用していることが多い．火成岩試料については主成分分析のみの場合，融剤として四ホウ酸リチウムを用い，試料：融剤＝ 1：10 でも有効である．しかし，微量成分分析の場合，この混合比だと稀釈によって分析精度が悪くなるので，メタホウ酸リチウム：四ホウ酸リチウム＝ 1：4（融剤–1 とする）や 4：1（融剤–2）が用いられ，いずれの場合も試料と融剤との混合比は 1：2 (1.8g：3.6g) である（Kimura and Yamada, 1996: Sawada *et al.*, 2016, 2018 など）．今回行った炭酸塩岩の XRF 分析ではメタホウ酸リチウム：四ホウ酸リチウムの混合比 34：66（融剤–3）（融点は 875℃ *1)）の MERCK 社製試薬を用いた（図 1A）．

ガラスビードの作製には岡山大学理学部設置のビードサンプラー東京科学社製 NT-2000 を用いた．

ビード作製のための温度・加熱時間は約 750℃で 120 秒間，約 1,240 ～ 1,150℃で，120 秒間静止加熱，240 秒間アジテーション（攪拌加熱）の条件で行った．

最初，純度 99.999％の $CaCO_3$ 試薬，地球化学標準物質の石灰岩標準試料（JLs-1），$CaCO_3$ 試薬に JB-1a を添加した粉末試料について，試料：融剤＝ 1：2 (2g：4g) を用いてガラスビードの作製を試みた．融剤 -2 を用いた場合は $CaCO_3$ 試薬と JLs-1 は溶融したが，冷却過程で結晶化が進み，ガラスとはならなかった（図 2A, B）．融剤 -3 を用いた場合も，$CaCO_3$ 試薬とそれに JB-1a を約 1wt％，約 2wt％添加したものでは結晶化した（図 2C, D, E）．$CaCO_3$ 試薬に JB-1a を約 5wt％添加したものは縁辺部が結晶化するとともに割れた（図 2F）．$CaCO_3$ 試薬に JB-1a を約 15wt％添加したものはガラスが作製できた（図 2G）．即ち，融剤 -2 や 3 では CaO 濃度が約 50wt％以下だとガラスが作製できるが，それ以上だと結晶化（失透）が起こることがわかった．

そこで融剤 -3 を用いて，試料：融剤の混合比を 1：5 (1g：5g) でガラスビードの作製を試みた（図 1B）．$CaCO_3$ や JLs-1 でも均質な融解が起こり，結晶化も起こらなかったが，冷却過程で細かなクラックが発生するか，あるいは白金ルツボから剥離できなかった．そこで，剥離剤として加熱する前に粉末試料に高純度 (99.999%) の LiBr 溶液を約 5mg 添加して加熱したところ，すべての標準試料及び未知炭酸塩岩試料についてクリアなガラスビードを作製することができた（図 3）．

脚注　*1) 株式会社ニューメタルス エンド ケミカルスコーポレーションの HP から引用 (株式会社ニューメタルス エンド ケミカルス コーポレーション, 2020).

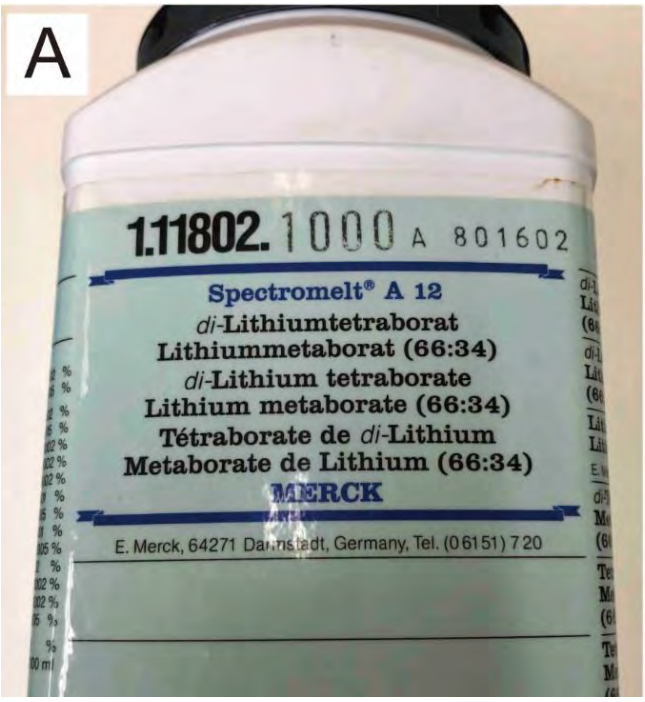

図 1　A：融剤 -3．メタホウ酸リチウム：四ホウ酸リチウム＝ 34：66（重量比）MERCK 社製．B：粉末炭酸塩試料：融剤 -3 ＝ 1：5（1g：5g）の混合試料．

4. 2. 蛍光 X 線分析

蛍光 X 線分析は岡山大学環境理工学部設置のリガク社製 ZSX Primus II を用い，上記により作製したガラスビードによる検量線法で行った．

測定時間は，Ca はピーク位置で 60 秒間，バックグランド 2 点でそれぞれ 20 秒間，他の元素はピーク位置で 200 秒間，バックグランド 2 点でそれぞれ 50 秒間である．

検量線の作成にあたっては濃度の高い Ca に関しマトリックス補正を行った場合と行わない場合の検量線を引いたが，後者の方が用いた標準試料の計算値に近かったのでこれを採用した．

CaO の検量線は 55wt% 前後と 35wt% 前後にそれぞれ適した 2 通りのものを作成した．

精度（再現性）は $CaCO_3$ について 5 回行ったが標準偏差は 0.22%（表 1A）で再現性は良い．他の元素については多数の繰り返し分析を行っていないが，同じ XRF 分析装置を用いた火成岩標準試料の分析（Sawada *et al.*, 2018）では一部の試料の Na と P を除いて標準偏差は 1.2%以下であった．また，微量元素では濃度が 70ppm 以上では 1.1%以下（Sawada *et al.*, 2018）であり，再現性は良いと言える．

検量線の誤差である正確度は以下の通りである．
SiO_2：32ppm (200ppm 以上の場合),TiO_2: 4.4ppm, Al_2O_3: 38ppm, Σ Fe_2O_3: 16ppm, MnO: 1.4ppm, MgO: 19ppm, CaO: 0.22wt%, Na_2O: 17ppm, K_2O: 3.1ppm, P_2O_5:3.2ppm.

SiO_2 濃度が 200ppm 以下の試料の SiO_2 定量分析は以下のようにして行った（1）検量線用試料として純度 99.999% の $CaCO_3$ 試薬 99.93wt% に JB-1a を 0.07wt% 添加した試料（SiO_2=367ppm）を用いた．（2）X 線のネット強度を用いて，原点を通る検量線を作成して濃度を求めた．

4. 3. 分析結果

$CaCO_3$ とそれに JB-1a を添加した標準試料の計算値と分析値を表 2 に示した．なお，JB-1a の推奨値は表 1B の通りである．また JLs-1 と JDo-1，および SARM40 の推奨値と分析値を比較したものは表 3 に示した．JB-1a, JLs-1, JDo-1 の推奨値は Imai *et al.* (1995)，SARM40 の推奨値は South African Bureau of Standards (1989) による．

高純度 $CaCO_3$ 粉末試薬の CaO 濃度の計算値は 56.029wt%に対し，分析値は 55.924 ～ 56.259wt%，5 回の分析結果の標準偏差は 0.126wt%（0.22%）で良い結果を示した（表 1A）．高純度 $CaCO_3$ 粉末試薬に JB-1a を添加した試料では，添加量から求めた計算値と分析値を比較すると，以下の低濃度の元素を除いて類似した値を示す．12ppm 以下の TiO_2，200ppm 以下の Al_2O_3，100ppm 以下の MgO，300ppm 以下の Na_2O，40ppm 以下の P_2O_5．

JLs-1 の推奨値と分析値（表 3）を見ると，SiO_2，Σ Fe_2O_3，MnO，CaO，P_2O_5 は類似した値を示す．上記の標準試料の分析結果を参考にすると，Al_2O_3，MgO，K_2O の XRF 分析値は信頼がおけるものと判断される．JDo-1 では，SiO_2，TiO_2，MnO，MgO，CaO，K_2O，P_2O_5 の分析値は推奨値に近い（表 3）．SARM40 では SiO_2，Al_2O_3，Σ Fe_2O_3，MnO，MgO，CaO の分析値は推奨値に近い（表 3）．

検出限界は分析対象元素を含まない試料（ブランク試料）のピーク位置における強度（バックグランド強度）の標準偏差の 3 倍（3 σ）で求められる．XRF 分析の場合，他に検量線から求める方法や 1 点の試料から求める方法もある（理学電機工業株式会社研究開発部分析技術課，1990）．99.999% の純度を持つ $CaCO_3$ において Σ Fe_2O_3 や P_2O_5 が数 ppm の値を示す場合があるが，ここで扱った他の微量元素はいずれもブランク試料のピーク位置における X 線ネット強度が 0 あるいは 0 に近いマイナスであるので，微量元素の検出限界は検量線の誤差以下である．

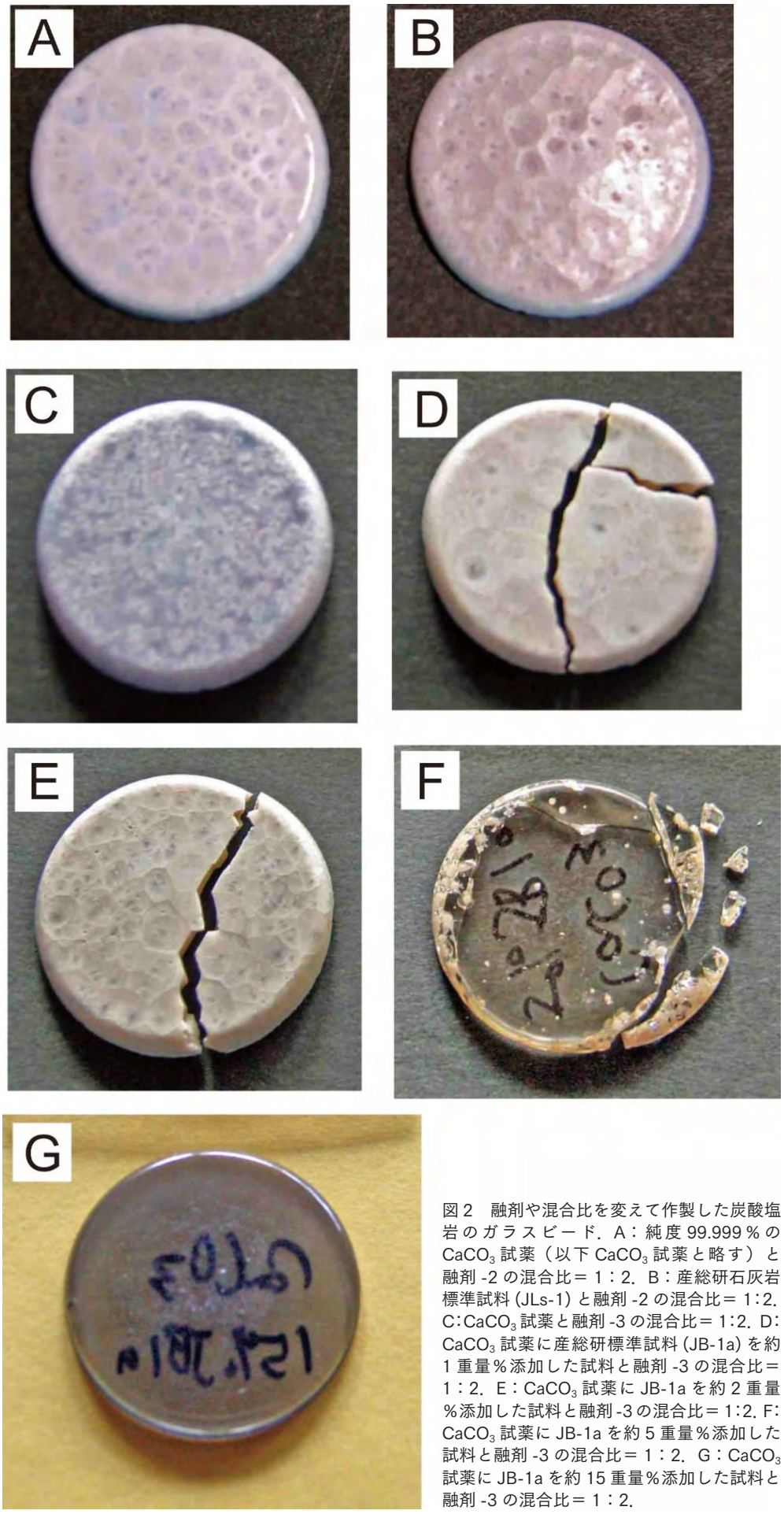

図 2　融剤や混合比を変えて作製した炭酸塩岩のガラスビード．A：純度 99.999 % の $CaCO_3$ 試薬（以下 $CaCO_3$ 試薬と略す）と融剤 -2 の混合比＝ 1：2．B：産総研石灰岩標準試料 (JLs-1) と融剤 -2 の混合比＝ 1:2．C:$CaCO_3$ 試薬と融剤 -3 の混合比＝ 1:2．D:$CaCO_3$ 試薬に産総研標準試料 (JB-1a) を約 1 重量％添加した試料と融剤 -3 の混合比＝ 1：2．E：$CaCO_3$ 試薬に JB-1a を約 2 重量％添加した試料と融剤 -3 の混合比＝ 1:2．F:$CaCO_3$ 試薬に JB-1a を約 5 重量％添加した試料と融剤 -3 の混合比＝ 1：2．G：$CaCO_3$ 試薬に JB-1a を約 15 重量％添加した試料と融剤 -3 の混合比＝ 1：2．

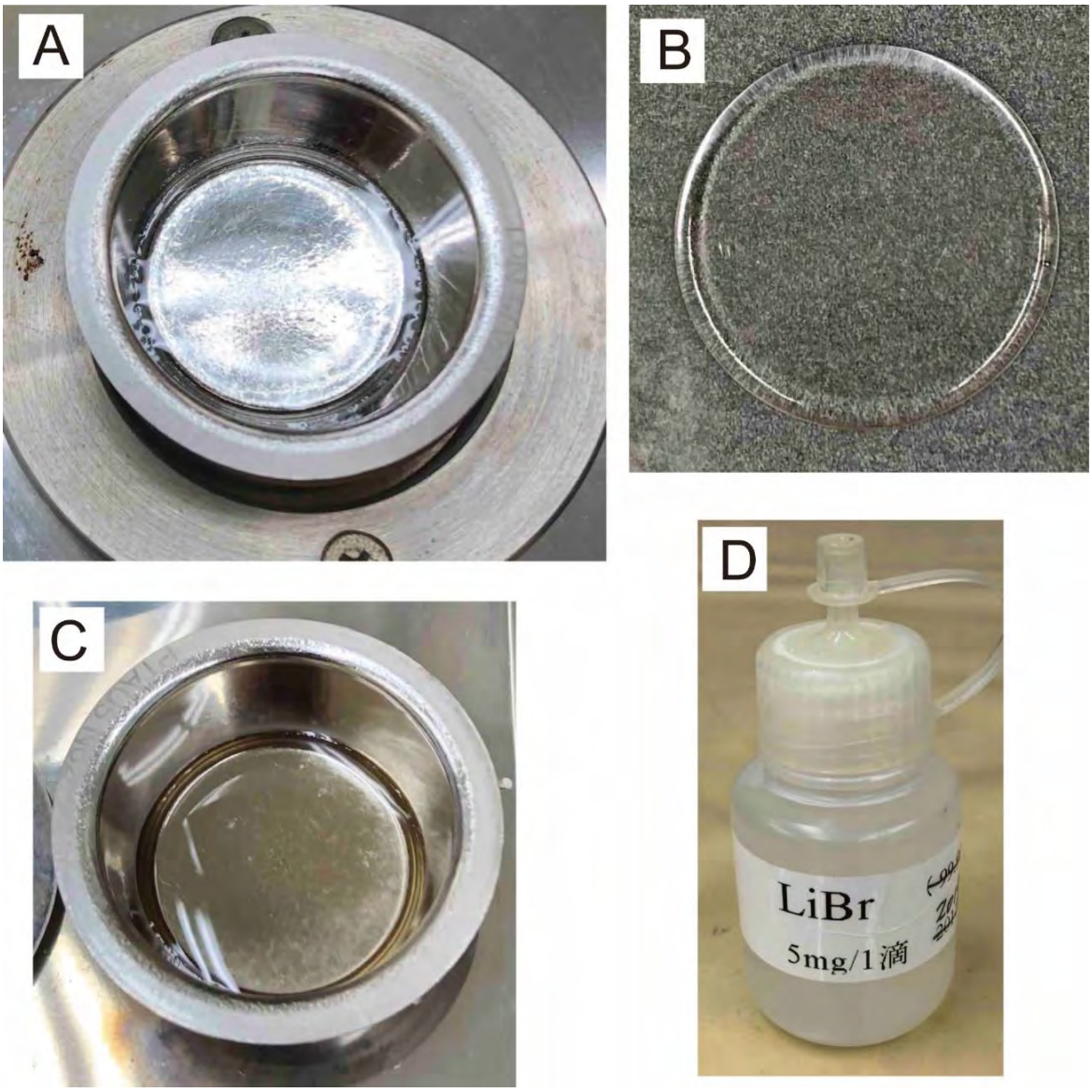

図 3　炭酸塩岩のガラスビード．A，B：$CaCO_3$ 試薬と融剤 -3 の混合比＝ 1：5（1g：5g）で作製したガラスビード．C：$CaCO_3$ 試薬に JB-1a を約 1 重量％添加した試料と融剤 -3 の混合比＝ 1：5 のガラスビード．D：剥離剤として添加した純度 99.999％の臭化リチウム溶液．ガラスビートはいずれも臭化リチウム溶液を添加して作製したものである．

表 3　標準試料の推奨値と分析結果．

試料名	JLs-1		JDo-1		SARM40	
岩石種	limestone		dolomite		carbonatite	
	推奨値	測定値	推奨値	測定値	推奨値*3	測定値
SiO_2 (wt%)	0.12	0.1200	0.216	0.2193	3.08	3.02
TiO_2 (wt%)	0.0020	0.0000	0.00133	0.0013	0.05	0.03
Al_2O_3 (wt%)	0.0207	0.0368	0.0174	0.0124	0.41	0.41
ΣFe_2O_3 (wt%)	0.0168	0.0160	0.0208	0.0290	2.75	2.92
MnO (wt%)	0.00209	0.0020	0.00657	0.0071	0.18	0.20
MgO (wt%)	0.606	0.499	18.47	18.96	1.97	1.88
CaO (wt%)	55.09	55.11	33.96	34.46	49.77	50.88
Na_2O (wt%)	0.00194	0.0024	0.0129	0.0099	0.05	0.05
K_2O (wt%)	0.00297	0.0057	0.00232	0.0026	0.03	0.02
P_2O_5 (wt%)	0.0295	0.0292	0.0343	0.031	2.05	1.74
CO_2 (wt%)	43.58	−	46.5	−	39.66*4	38.85
強熱減量 (wt%)	−	43.61	−	46.34	−	39.22
Total-1 (wt%)*1	−	55.82	−	53.74	60.34	61.15
Total-2 (wt%)*2	−	99.43	−	100.08	−	100.37

*1 Total-1は，強熱減量値を含まない測定値の合計．
*2 Total-2は，強熱減量値を含む測定値の合計．
*3 SARM40においては，「Na_2O」および「K_2O」は「uncertified property values」であるとされている．
*4 主要な成分の合計（60.34wt%）から算出した値．

5. 強熱減量

高純度 $CaCO_3$ 試薬，JLs-1，JDo-1 および SARM40 について岡山大学理学部設置のヤマト科学社製マッフル炉 FP32 を用いて強熱減量を行った．条件は急加熱による試料の飛散を防ぐため，1 時間かけて温度を段階的に上昇させ，950℃で 5 時間加熱した．加熱終了後，試料をデシケータ内も含めて，大気中に放置すると CaO は H_2O や CO_2 を吸着するために，マッフル炉中でルツボの蓋が手で触れる程度（およそ 50℃）になった時点で取り出し，迅速に秤量した．強熱減量の結果を表 1 と表 3 に示した．$CaCO_3$ 中の CO_2 量の計算値は 43.971wt% に対し，強熱減量値は 43.405wt%（表 1）であり，これは CO_2 量に相当する．JLs-1 の CO_2 推奨値（Imai *et al.*, 1995）は 43.58wt% に対し，強熱減量値は 43.61wt %, JDo-1 は 46.5wt% に対し，強熱減量値は 46.34wt% で，いずれも極めて近い値である（表 3）．SARM40 の CO_2 の推奨値は報告されていないが，主要な成分の合計が 60.34wt% であり，100wt% からの差は 39.66wt% となる。強熱減量値は 39.22wt% であり妥当な値と言える（表 3）．

6. まとめと課題

(1) 炭酸塩岩の XRF 分析には粉末試料を加圧して行うブリケット法とガラスビード法がある．炭酸塩岩の分析には推奨値が提案されている標準試料が極めて少なく，検量線を作成するのが困難である．

(2) ここではガラスビード法を採用し，検量線用標準試料として高純度の $CaCO_3$ 粉末試料とそれに推奨値が提案されている産総研地球化学標準物質の JB-1a を添加することによって検量線用標準試料を作製した．ブリケット法と異なり，均質なガラスを作製することにより組成幅のある検量線用標準試料を作製することができる．

(3) ガラスビード作製にあたって融剤としてメタホウ酸リチウム：四ホウ酸リチウムの混合比 34：66 を用いた．珪酸塩岩の場合，試料：融剤の混合比を 1：2（1.8g：3.6g）で均質なガラスビードを作製できるが，炭酸塩岩の場合，この混合比では冷却過程で結晶化し，ガラスはできなかった（失透）．試料：融剤の混合比を 1：5（1g：5g）でガラスビードを作製すると結晶化は起こらなかったが，冷却過程で割れたり，あるいは白金ルツボから剥離できなかった．そこで試料と融剤の粉末試料に純度 99.999% の LiBr 液を約 5ml 添加することによって均質なガラスビードを作製することができた．メタホウ酸リチウム 100% やメタホウ酸リチウム：四ホウ酸リチウム＝4：1 の融点は同比 1：2 よりも融点が低いので，これらを融剤として使用しても同様な条件でガラスビードを作製することができる．

(4) 作製した標準試料の計算値と分析値を比較したが，以下の濃度の元素以外は分析値が計算値と良い類似を示した．200ppm 以下の SiO_2，12ppm 以下の TiO_2，200ppm 以下の Al_2O_3，100ppm 以下の MgO，300ppm 以下の Na_2O，40ppm 以下の P_2O_5．

(5) SiO_2 含有量が 200ppm 以下の試料については，理由はよくわからないが，合理的な検量線が引けなかった．200ppm 以下の標準試料を用いて X 線のネット強度と原点を結ぶ検量線を引いて分析する方法があるが，この問題は今後の課題である．

(6) 産総研標準試料 JLs-1 では，SiO_2，Σ Fe_2O_3，MnO，CaO，P_2O_5 の分析値は推奨値に近い値を示した．JDo-1 では SiO_2，TiO_2，MnO，MgO，CaO，K_2O，P_2O_5 の分析値は推奨値に近い値を示した．SARM40 では SiO_2，Al_2O_3，Σ Fe_2O_3，MnO，MgO，CaO の分析値は推奨値に近い値を示した．

(7) CaO の検量線は 55wt% 前後と 35wt% 前後にそれぞれ適した 2 通りのものを作成した．

(8) 検量線の作成にあたっては，高濃度の Ca はマトリックス効果が起こると考えられるが補正を行わない場合の方が標準試料の計算値に近かった．理由はよくわからないが，過補正が起こるのかもしれない．

(9) $CaCO_3$ は 825℃以上に加熱すると CaO + CO_2 に分解する．今回の実験においては，強熱減量はマッフル炉にて 1 時間かけて 950℃まで温度を上げ，その後，5 時間加熱して行った（950℃での加熱は 3 時間でも可）．揮発性成分（主に CO_2）以外の成分の合計と強熱減量値の総和は 100wt% に近い値を示した．CO_2 の推奨値（Imai *et al.*, 1995）が報告されている JLs-1 と JDo-1 では強熱減量値は推奨値に近い値を示した．$CaCO_3$ 試薬では強熱減量値は CO_2 の計算値に近い値であった．また，CO_2 の推奨値が提案されていない標準試料 SARM40 では強熱減量値は 100wt% から揮発性成分以外の成分の合計値を引いた値に近いものであった．すなわち強熱減量値は主に CO_2 からなる揮発性成分値を表すと結論づけられる．

ただし，注意しなくてはならないのは，CaO は除湿剤としても用いられる通り，強熱減量後に試料を放置すると空気中の H_2O や CO_2 を吸着する．今回の実験でもマッフル炉内，およびデシケータ内で数時間保管した場合でも強熱減量値は計算値や推奨値に比べ低い値になった．マッフル炉内でルツボの蓋が手で触れる程度（およそ 50℃）になったら取り出し，常温になると同時に迅速に秤量することによって計算値や推奨値に近い値となった．

(10) 本報告では炭酸塩岩の Si，Ti，Al，Fe，Mn，Mg，Ca，Na，K，P の XRF 分析法を示したが，ここで用いた標準試料を使えば他の微量元素についても精度の良い定量分析を行うことが可能である．石灰岩のみならず，ドロマイトやカーボナタイトなどの炭酸塩岩の分析にも有効である．

謝辞

ガラスビードの作製にあたっては岡山大学理学部の野坂俊夫博士，岡野　修博士にお世話になった．査読者の曽根原崇文博士には適切なご指摘を頂き，内容の改善がはかられた．記して感謝する．

引用文献

後藤晶子・堀江太一郎・大場　司・藤巻宏和 (2002) 珪酸塩岩から炭酸塩岩までの広範囲の組成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) 螢光 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. 地質調査所月報, **22**, 103-116.

Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A. (1995) 1994 compilation of analytical data for minor and trace element in seventeen GSJ geochemical reference samples, “igneous rock series”. *Geostandards Newsletter*, **19**, 135-213.

株式会社ニューメタルス エンド ケミカルス コーポレーション (2020) ガラスビード作成用 機器・材料. https://www.newmetals.co.jp/cat04/cat0409/list.html, 2020/7/27.

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. *Journal of Mineralogy, Petrology and Economic Geology*, **91**, 62-72.

日本規格協会（一般財団法人）(2019) セメントの蛍光 X 線分析法. 54p.

岡井貴司 (1993) 関東山地秩父帯炭酸塩岩の地球化学的研究. 地質調査所月報, **44**, 351-365.

理学電機工業株式会社研究開発部分析技術課 (1990) 蛍光 X 線分析の手引き. 167p.

Sawada, Y., Zaree, G.R., Sakai, T., Itaya, T., Yagi, K., Imaizumi, M., Ataabadi,M.M. and Fortelius, M. (2016) K–Ar ages and petrology of the late Miocene pumices from the Maragheh Formation, northwest Iran. *Palaeobiodiversity and Palaeoenvironments*, **96**, 399-431. DOI 10.1007/s12549-016-0232-5

Sawada Y., Nakao, F., Imayama, T. and Benino, Y. (2018) Analytical method and accuracy of X-ray fluorescence analysis at Okayama University. 自然科学研究所研究報告, no. 44, 51-54.

South African Bureau of Standards (MINTEK) (1989) Certificate of analysis, Carbonatite, SARM 40.

横瀬久芳・根建心具 (2011) 蛍光 X 線分析装置（ZSX 100e）による岩石試料の精密主成分分析. 鹿児島大学機器分析施設年報, **10**, 3-6.