

# 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

XRF analysis of major and trace elements for wide compositional ranges  
from silicate rocks to carbonate rocks using low dilution glass beads

後藤 晶子 (Akiko GOTO)\*  
堀江太一郎 (Taichiro HORIE)\*  
大場 司 (Tsukasa OHBA)\*  
藤巻 宏和 (Hirokazu FUJIMAKI)\*

Carbonate rocks frequently contain some silicate minerals and various xenoliths. Calcareous mudstone is also widely distributed. There is no report of practical analytical method of mixtures of silicate and carbonate by XRF spectrometer. Therefore, we must invent the precise analytical method ranging from silicate to carbonaceous rocks.

In this study, we used low dilution glass beads (sample : flux ratio of 1 : 2) and tried to analyze wide compositional range for such major elements as  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  and  $\text{P}_2\text{O}_5$  with trace elements (V, Cr, Ni, Rb, Sr, Ba, Y, Zr, Nb) by XRF spectrometer. In order to analyze ranging from wide compositional samples, we made some standards; such as mixed standards, additive standards and synthetic standards. The mixed standards consist of the mixture of two GSJ standards. The next ones are weighed-reagents added GSJ standards. The beads of weighed-reagents added  $\text{SiO}_2$  powder are synthetic standards. In addition to them, we used some GSJ standard samples. The glass beads of high CaO content samples are not transparent. We therefore developed the method to make clear glass beads by adding a small amount of  $\text{SiO}_2$  powder to the samples. As a result, we could perform precise XRF analyses for wide compositional ranges from silicate to carbonate rocks.

**Keywords:** Carbonate, Silicate, XRF, Low dilution glass bead

## I. はじめに

現在、珪酸塩岩の分析方法としては蛍光 X 線分析装置 (以下 XRF とする) を用いた分析方法が確立されている (例えば Norrish and Hutton, 1969, 杉崎ら, 1981)。一方で炭酸塩岩の分析については ICP 発光分光法や原子吸光法が主に用いられており (岡井, 1993), 近年 XRF を用いた分析も行なわれはじめている (金・石渡, 1997)。しかし現在のところ炭酸塩岩の XRF を用いた分析方法について示したものはなく, 火山性の炭酸塩岩であるカーボナタイトにおいても XRF を用いた分析値が数多く公表されているにもかかわらず, その分析方法について詳細に述べられてはこなかった (Melezhik *et al.*, 2001)。しかし, これらの

岩石の XRF 分析は容易ではなく, 次のような解決すべき問題がある。例えば, 炭酸塩岩をガラスビードにする際には度々失透現象 (ビードが結晶化し乳白色化する現象) が生じることが知られているし, 熔融時には含まれている大量の揮発性成分の発泡による飛散が生じる。このことから XRF を用いて炭酸塩岩の化学組成の分析を行なう場合には, ガラス化条件についての検討や, 炭酸塩岩中に含まれる大量の揮発性成分 (主に  $\text{CO}_2$ ) をどのように扱うかについて様々な検討を行なう必要がある。

一方, 珪酸塩岩と炭酸塩岩の成因的關係や相互作用などの議論においては両岩石の化学組成を明らかにする必要がある。しかし先に述べたように両岩石について主に用いられている分析方法が異なっていること, また炭酸塩岩に

(平成 13 年 12 月 27 日受付, 平成 14 年 4 月 24 日受理)

\*東北大学理学研究科地球物質科学科, 〒980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉

\*Institute of Mineralogy, Petrology and Economic Geology Graduate School of Science, Tohoku University, Aramaki aza Aoba, Aoba-ku, Sendai 980-8578, Japan E-mail: akigoto@ganko.tohoku.ac.jp

ついて XRF を用いて分析する方法が確立していないことから両岩石を同一の方法で分析することは行なわれておらず、その方法についても検討されてこなかった。しかし、両岩石について同一の方法で分析を行なうことは、各試料間での分析方法の相違による分析誤差をなくし、試料の処理に要する時間の削減をはかることができるという利点がある。また両岩石の分析を同一条件下で行なうことは、海洋地域の火山岩における炭酸塩物質（例えば珊瑚など）の混染や変成帯での珪酸塩岩と石灰岩質な岩石の混合（内藤, 1993）などの議論においても有効であると考えられる。

そこで珪酸塩岩において分析方法が確立されている XRF を用いて、珪酸塩岩から炭酸塩岩までの広範囲にわたる組成の分析を試みた。これまでの XRF を用いた分析では主成分元素は試料：融剤が 1：10 のガラスビード、微量成分元素は粉末ペレットが分析試料として用いられてきた（後藤・巽, 1991）。粉末ペレットは融剤による感度低下を防ぎ効率よく微量元素を分析するのに有効であるが、粒度に伴う X 線強度の相違（後藤・金谷, 1985）などが指摘されており、加えて同一試料において主成分元素と微量成分元素の分析で異なった分析試料を作成しなければならないという問題点もある。近年これらの問題点を解決するために試料：融剤が 1：2 の低希釈率ガラスビードを用いる分析方法が確立された（山田ら, 1995, Kimura and Yamada, 1996）。低希釈率ガラスビードは同一ガラスビードで主成分元素、微量成分元素がともに分析でき、粒度の影響や鉍物効果を取り除くことができるために正確な分析が可能であるという長所がある。また本稿のように珪酸塩岩から炭酸塩岩までの広範囲の組成をもつ岩石の分析を行なう場合、珪酸塩岩においては主成分元素であっても炭酸塩岩にはごく少量しか含まれない元素も多くみられる（ $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  など）。1：10 のガラスビードを用いてこれらの元素を正確に分析することは X 線強度が弱いため難しく、低希釈率ガラスビードを用いることがより精度の高い分析値を得るための有効な手段である。

珪酸塩岩から炭酸塩岩までの広い組成範囲にわたる検量線を作成するためには、以下のような問題点を解決しなければならない。例えば、揮発性成分に乏しい珪酸塩岩とこれらを大量に含む炭酸塩岩について同一条件でガラスビードを作成する方法、炭酸塩岩は珪酸塩岩よりも Mn, P, Sr, Ba などに富み（黄ら, 1992; 藤貫, 1974）これを満足できる標準試料がないという問題、また高 CaO 含有率の試料にみられるガラスビードの失透現象の問題（服部, 1971）などである。本稿ではこれらの問題点を解決し、珪酸塩岩から炭酸塩岩までの広い組成範囲において正確に分析できる方法を開発したので報告する。

## II. ガラスビードの作成法およびガラス化条件の検討

### 1. 吸着水、構造水および揮発性成分の定量と除去

あらかじめ恒量した磁性るつぼを用いて 110°C のオーブ

ン内で粉末試料を 6 時間以上加熱し吸着水 ( $\text{H}_2\text{O}(-)$ ) を取り除き、このときに生じた重量の差を吸着水の量とする。次に吸着水を取り除いた粉末試料を磁性るつぼごと 1000°C のオープンに入れ恒量するまで加熱する。各試料において最も長いものでも 60 時間以内で恒量値に達した。このときの重量差を灼熱減量とする。灼熱減量には揮発性成分の揮発による重量の減少のほか、石墨の酸化による重量の減少、鉄の酸化による重量の増加も含まれる。炭酸塩岩のように方解石 ( $\text{CaCO}_3$ ) 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およそ 900°C（石膏石灰研究会, 1961）とされている。このことから、試料溶融前に 1000°C での加熱を行なうことでガラスビードの作成中のこれら揮発性成分による影響を少なくすることができる。また試料溶融中の  $\text{CO}_2$  の揮発に伴う発泡は、試料が白金るつぼの壁や蓋に付着し、作成したガラスビードが試料秤量時の化学組成を示さなくなる原因となる。このことからすべての試料についてガラスビードを作成する以前に 1000°C での加熱を行ない、同時に灼熱減量を決定した。珪酸塩岩では灼熱減量は少ないが、同一条件下でガラスビードを作成するためにすべての試料について同様の処理を行なった。

### 2. 低希釈率ガラスビードの作成

低希釈率ガラスビードは吸着水、構造水および揮発性成分を取り除いた粉末試料 2.0000 ( $\pm 0.0005$ )g とメタほう酸リチウム ( $\text{LiBO}_2$ ) と四ほう酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) の混合融剤（Johnson-Matthey 社, Spectro flux100B）4.0000 ( $\pm 0.0005$ )g を混合し、剥離剤としてヨウ化リチウム（10 倍の重量の蒸留水にて溶解）を 2~3 滴加えた後、ビードサンプル装置（日本サーモニクス株式会社: NT-2100 型）を用い作成した。一般的に長時間の溶融では岩石中に含まれる Na などの揮発性成分が揮散してしまうことが知られている（村田, 1993）。このことから長時間の溶融は正確な含有量を分析できなくなる可能性がある。また、主な揮発性成分であると考えられる  $\text{CO}_2$  を事前に取り除いているため特に長時間の溶融をおこなう必要はない。これらのことから溶融温度を 1050°C、予備加熱: 90 秒、静止溶融: 120 秒、回転溶融: 180 秒に設定した。溶融には白金るつぼ（白金: 95%, 金: 5%）を用いた。また、混合した  $\text{SiO}_2$  パウダー（Wako, Assay min. 99.9%）は粉末試料と同様の方法で吸着水、構造水および揮発性成分を取り除いた後、必要量を秤量し、めのう乳鉢を用いて粉末試料および混合融剤と十分に混合した。なお混合融剤はあらかじめ 450°C のオープン中で 6 時間以上乾燥させたものを使用した。

### 3. ガラス化条件の検討

低希釈率ガラスビードの作成にあたってはガラス化条件を満足させられるかが大きな問題となる。服部 (1971) によると一般に低希釈率の場合ほど失透現象が頻発しており、村田 (1993) では  $\text{SiO}_2$  に富む岩石や  $\text{SiO}_2$  に乏しい岩石をガラスビードにする際に 1：5 の希釈率では溶け残り

ができやすいことが指摘されている。

本稿では炭酸塩岩の組成までの組成範囲を対象としていることから、堆積性の炭酸塩岩である安家石灰岩試料で1:2の低希釈率ガラスビードを作成し、ガラス化条件を満足することができるかどうかを検討した。この結果、安家石灰岩試料と珪酸塩岩試料の混合試料では安家石灰岩試料の量が増加するに従ってガラス化条件を満足しにくくなる傾向がみられた。また複数の安家石灰岩試料について同様の実験を行ったところ、主に方解石で構成されCaO成分が多く含まれていると思われる石灰岩ほどガラス化条件を満足しにくく、CaO成分以外の成分(例えばSiO<sub>2</sub>やMgO)が比較的多く含まれるものはガラス化条件を満足する傾向がみられた。そこで地質調査所の標準試料(JLs-1, JDo-1)と標準試料および試薬(SiO<sub>2</sub>パウダー; Wako, Assay min. 99.9%)とを混合しその混合の割合とガラス化条件との関係を検討したところCaO含有率が60 wt%を超えるとガラスビードの作成が難しくなった。したがってこれらの試料のような高CaO含有率をもつ試料の場合には、高純度のSiO<sub>2</sub>試薬やすでに組成が明らかな試料を混合し、ガラスビードを作成するのがよいと思われる。

一方、村田(1993)でSiO<sub>2</sub>に富む岩石でみられると指摘された溶け残りは、混合融剤を用いて作成した低希釈率ガラスビード(SiO<sub>2</sub>含有率0.37~76.83 wt%)では、混合融剤により融点が低下したためにいずれの試料においても生じることにはなかった。このことから、本稿で用いた試料中で最もSiO<sub>2</sub>含有率が高かったJG-2(76.83 wt%)程度のSiO<sub>2</sub>含有率であれば、本稿の方法で溶け残りなく低希釈率ガラスビードが作成できるものと思われる。

### III. 蛍光 X 線分析装置のための検量線の作成

#### 1. 検量線用試料の作成

XRFを用いた定量分析のために主成分元素、微量成分元素についてそれぞれ31試料の検量線用試料を用意し、検量線を作成した。

##### (1) 主成分元素について

検量線用試料31試料のうち19試料は地質調査所の標準試料(JA-1, JA-2, JA-3, JB-1, JB-2, JB-3, JF-1, JF-2, JG-1a, JG-2, JGb-1, JP-1, JR-1, JR-3, JSd-2, JSd-3, Jlk-1, JH-1, JSy-1)を用いた。地質調査所の標準試料のうちCaO含有率が高いもの(JLs-1, JDo-1)は失透現象が生じ、ガラスビードを作成することができなかった。このため地質調査所の標準試料(JDo-1, Jlk-1, JSy-1)を混合、または地質調査所の標準試料(JLs-1)とSiO<sub>2</sub>パウダー(Wako, Assay min. 99.9%)を混合した混合試料(5試料)、これらの混合試料にさらにMnO<sub>2</sub>(Wako, Assay min. 99.5%), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(Wako: 特級試薬, Assay min. 98.0%)の粉末を添加した添加試料(7試料)を検量線用試料としてこれに追加した。これらの混合試料や添加試料を検量線用試料として用いることで、これまで正確な分析を行なうことができなかった検量線用試料の含有率の範囲外(外挿域)を、その含有率の

範囲を広げ、内挿域とすることができるようになり、SiO<sub>2</sub>の低濃度域やCaO, MnO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の高濃度域の分析を正確に行なえるようになった。

各混合試料および添加試料は以下の方法で作成した。2種類の地質調査所の標準試料また試薬を混合した試料については、それぞれの標準試料について110°Cのオープン内で吸着水を取り除いた後、試料および試薬を秤量し、めのう乳鉢内でよく混合した。この混合した試料を1000°Cのオープン中で恒量するまで加熱し、これら2.0000(±0.0005)g、と混合融剤4.0000(±0.0005)gとをよく混合した後、ガラスビードを作成した。添加試料の作成に用いたMnO<sub>2</sub>は添加直前まで110°Cのオープン内で十分に乾燥させたものを用いた。P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は激しい潮解性と腐食性の性質を持つためオープン内で乾燥させることができない。そのためP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>については未開封の試薬を用い、使用後は密封シデシケーター内で保管を行なった。なおP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の粉末を添加した添加試料については、すべての試料を試薬開封後10日以内に作成した。また標準試料(JLs-1)とSiO<sub>2</sub>パウダーを混合した試料については、両者を1000°Cで恒量するまで加熱した後、標準試料とSiO<sub>2</sub>パウダーの重量合計が2.0000(±0.0005)gとなるように秤量し、これらをよく混合したものに融剤4.0000(±0.0005)gを加えてガラスビードを作成した。

1000°Cで加熱後のCaO含有率の高い試料は吸水性が強いので素早く秤量する。秤量室を低湿度に保つことが困難な場合には110°Cでの吸着水を取り除いた時点で試料を混合し(本稿における2種類の標準試料を混合した方法)、1000°Cでの恒量を行なう方法も有効である。

##### (2) 微量成分元素について

検量線用試料31試料のうち19試料は地質調査所の標準試料(主成分元素の検量線に用いたものと同じ)、また混合試料(5試料; 主成分元素の検量線に用いたものと同じ)を用いた。さらにSiO<sub>2</sub>パウダー(Wako, Assay min. 99.9%)にRb, Sr, Ba, Y(Wako, 標準液1000 ppm(原子吸光分析用))を合成した合成試料(7試料)を使用した。これらの合成試料は1000°Cで恒量済みのSiO<sub>2</sub>パウダーのみでガラスビードを作成し、これに各元素の標準液を加えた後ホットプレート上で乾固し、再度溶融を行なう方法で作成した。溶融条件が他試料と異なっているが、ベースが純度の良いSiO<sub>2</sub>パウダーであり、さらに1000°Cでの恒量済みであることから二度溶融による揮発の影響は少ないと思われる。

合成試料の作成方法についてS-No. 36 (Sr; 7500 ppm, Ba; 6000 ppm)を例に説明する。1000°Cで恒量するまで加熱したSiO<sub>2</sub>パウダー(1.9688 g)と融剤(3.9999 g)をよく混合した後、ビードサンプリング装置を用いて溶融しガラスビードを作成した。白金るつぼ内のガラスビードに1000 ppmの標準液(Sr; 15 ml, Ba; 12 ml)をホールピペットで添加し、これらの標準液をホットプレート上(120°C)で乾固した。その後、再度ビードサンプリング装置で溶融し合成試

Table 1. Compositions of treated samples

major elements wt%	mixed standards *					additive standards **						
	M-No.20	M-No.21	M-No.22	M-No.23	M-No.24	A-No.25	A-No.26	A-No.27	A-No.28	A-No.29	A-No.30	A-No.31
SiO <sub>2</sub>	40.70	49.97	47.86	50.09	40.29	0.370	52.76	52.81	2.10	51.88	52.37	36.90
TiO <sub>2</sub>	0.470	0.577	0.003	0.004	0.004	0.007	1.18	1.18	0.007	1.16	1.17	0.004
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.87	14.59	18.45	0.019	0.022	0.028	14.51	14.52	0.70	14.26	14.40	14.20
T-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.94	6.06	0.075	0.015	0.018	0.036	14.12	14.13	0.038	13.88	14.01	0.066
MnO	0.191	0.233	0.004	0.002	0.002	0.832	0.310	0.394	0.3675	0.288	0.364	0.114
MgO	14.49	9.68	7.47	0.539	0.645	32.86	4.58	4.58	32.87	4.50	4.54	13.08
CaO	24.45	15.33	13.72	49.30	58.97	59.55	9.73	9.74	59.57	9.57	9.66	23.84
Na <sub>2</sub> O	0.733	0.897	8.55	0.002	0.002	0.016	2.02	2.02	0.32	1.99	2.01	6.58
K <sub>2</sub> O	1.992	2.449	3.84	0.003	0.003	0.004	0.42	0.42	0.14	0.41	0.41	2.95
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.176	0.201	0.026	0.032	0.039	6.291	0.375	0.213	3.887	2.057	1.071	2.254
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

trace element ppm	mixed standards *					synthetic standards ***						
	M-No.20	M-No.21	M-No.22	M-No.23	M-No.24	S-No.35	S-No.36	S-No.37	S-No.38	S-No.39	S-No.40	S-No.41
V	87	105	4	4	5							
Cr	58.74	68.29	5.2	3.8	4.5							
Ni	26.7	31.5	2.0	0.3	0.3				1500	1000	750	
Rb	103	126.6	52.9	0.2	0.2					5000	1000	
Sr	132	113	62	254	304	10000	7500			3000		
Ba	413.3	508.4	12.5				6000	5000			300	200
Y	36.7	40.3	6.5	0.5	0.5							
Zr	110	131	60	4	5							
Nb	-	-	0.4									

\*mixed standards; Samples mixed two of GSJ standard samples or GSJ standard sample and SiO<sub>2</sub> powder.

(M-No. 20; JDo-1 : JLK-1=1 : 1 M-No. 21; JDo-1 : JLK-1=1 : 2 M-No. 22; JDo-1 : JSy-1=1 : 2 M-No. 23; JLS-1 : SiO<sub>2</sub>=1 : 1 M-No. 24; JLS-1 : SiO<sub>2</sub>=3 : 2)

\*\*additive standards; Samples added MnO and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> into GSJ standards. Original standards are JDo-1 (A-No. 26, 27, 29 and 30), JDo-1 and JSy-1 (A-No. 28 and 31).

\*\*\*synthetic standards; Samples added Sr, Ba, Rb and Y to SiO<sub>2</sub> powder.

(S-No. 35; Sr S-No. 36; Sr and Ba S-No. 37; Ba S-No. 38; Rb S-No. 39; Rb, Sr and Ba S-No. 40; Rb, Sr and Y S-No. 41; Y)

Table 2. Measuring conditions

Spectrum	Target	Slit	A.C.	counter	Peak/F.T.	B.G.1/F.T.	B.G.2/F.T.	PHA
Si-K $\alpha$	Rh	Std.	PET	PC	109.060/40	106.000/20	112.000/20	100-350
Ti-K $\alpha$	Rh	Std.	LIF1	SC	86.095/40	85.630/20	86.670/20	100-400
Al-K $\alpha$	Rh	Std.	PET	PC	144.730/40	140.530/20	147.900/20	100-350
Fe-K $\alpha$	Rh	Std.	LIF1	SC	57.505/20	56.300/10	58.800/10	80-400
Mn-K $\alpha$	Rh	Std.	LIF1	SC	62.950/40	61.700/20	63.800/20	90-340
Mg-K $\alpha$	Rh	Std.	TAP	PC	45.250/40	43.295/20	47.000/20	100-300
Ca-K $\alpha$	Rh	Std.	LIF1	SC	113.040/180	111.050/90	115.120/90	100-320
Na-K $\alpha$	Rh	Std.	TAP	PC	55.120/100	53.500/40	56.600/40	100-280
K-K $\alpha$	Rh	Std.	GE	PC	69.975/40	67.900/20	72.500/20	100-300
P-K $\alpha$	Rh	Std.	GE	PC	141.090/40	139.550/20	143.630/20	100-320
V-K $\alpha$	W	Fine	LIF1	SC	76.905/80	75.835/80		100-290
Cr-K $\alpha$	W	Std.	LIF1	SC	69.305/40	68.895/20	69.980/20	100-300
Ni-K $\alpha$	Rh	Std.	LIF1	SC	48.630/40	48.295/20	49.710/20	90-310
Rb-K $\alpha$	Rh	Fine	LIF1	SC	26.590/40	26.305/20	27.115/20	100-300
Sr-K $\alpha$	Rh	Fine	LIF1	SC	25.115/40	24.725/20	25.505/20	100-300
Ba-L $\alpha$	W	Std.	LIF1	SC	87.115/80	86.730/40	87.680/40	110-380
Y-K $\alpha$	Rh	Fine	LIF1	SC	23.765/40	23.280/20	24.130/20	100-290
Zr-K $\alpha$	Rh	Fine	LIF1	SC	22.510/40	22.110/20	22.870/20	100-290
Nb-K $\alpha$	Rh	Fine	LIF1	SC	21.350/40	21.000/20	21.665/20	100-290

All of spectra were analyzed without primary filter. A.C., analyzing crystal; F.T., fixed time.

料とした。SiO<sub>2</sub> パウダーの量は、合成する元素の重量を含めて 2.0000 g となるようにあらかじめ計算しておく。また標準液の溶液が硝酸と塩酸であった場合、同時に添加し混酸が白金を侵すことのないよう注意する必要がある。

検量線用試料として使用した混合試料、添加試料、合成試料についてこれらの詳細と計算値を Table 1 に示す。なお標準試料についての推奨値は地質調査所ウェブサイト (<http://www.aist.go.jp/RIODB/geostand/welcomej.html>) に公表されている値を使用した。

## 2. 測定条件

測定には理学電機工業社製 RIX2100 を用いた。X 線管球は Rh/W デュアル X 線管球である。主成分元素および微量成分元素の測定条件を Table 2 に示す。印加電圧、印加電流は 50 kV, 50 mA である。山田ら (1998) によると、Rh ターゲット使用時に発生する WL スペクトルの除去には一次 X 線フィルターとして Fe フィルターの利用が有効であると述べられている。WL スペクトルは、デュアル X 線管球の個体差に依存しており、本学の蛍光 X 線の場合は Fe フィルターの有無によるスペクトルとノイズの比 (S/N) の値には有意の差は認められない。このことから本稿では強い X 線強度が得られ、かつ統計変動を少なくするために Fe フィルターを挿入しなかった。

## 3. 検量線の作成

### (1) 主成分元素について

主成分元素における多重回帰計算結果を Table 3 に示した。本表には地質調査所の推奨値 (r.v.), 推奨値およびそれらを基に算出した計算値をそれぞれ全鉄が Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とした後、主成分元素の酸化物の総和が 100 wt% になるように規

格化した値 (n.v.) と測定値 (XRF), また測定値を規格化値で割った値 (XRF/n.v.) を示してある。本法で作成した検量線は従来の検量線と比較して非常に広い組成範囲をカバーしている。規格化値とのずれを元素含有率の大小に関係なく評価するために Table 3, また後述する Table 5 では XRF/n.v. の値を用いた。これら検量線用試料の主成分元素の総和は 99.2 wt% (JB-1)~100.7 wt% (JB-3) であり、検量線の作成に問題がないことを示唆している。一例として炭酸塩岩の主成分元素である CaO の検量線を Figure 1 に示す。各主成分元素においては多重回帰計算によるマトリックス補正 (吸収励起補正) を行なっている。多重回帰計算には理学電機工業のソフトウェアを用いた。各補正は、それぞれの試料における X 線強度に対して行ない、MnO および P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を除く各元素についてはすべての主成分元素 (9 元素), MnO については MgO また P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> については Na<sub>2</sub>O を除いた主成分元素 (各 8 元素) で補正した。

本法では検量線定数とマトリックス定数を多重回帰計算により同時に算出した。一般的にマトリックス補正は理論マトリックス補正定数をもちいて行なわれることが多い。理論マトリックス補正定数は、蛍光 X 線の理論強度を含有率から求めることができることから、含有率の微小変化を理論強度変化から求めるものである。この補正方法では多重回帰による補正に比べ未知試料も検量線正確度の誤差範囲内で分析が保証されている。また理論マトリックス補正定数は含有率に依存しており (河野ら, 1988) 通常の岩石の分析範囲では理論補正定数が大きく変わらない。しかし、本法のように SiO<sub>2</sub> が 0.37~76.83 wt%, CaO が 0.09~59.57 wt% と広範囲を示す場合には、代表する組成 (一

Table 3. The results of regression analysis (major elements)

sample	SiO <sub>2</sub> (wt%)			TiO <sub>2</sub> (wt%)			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt%)			T-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt%)			MnO (wt%)							
	r.v.	n.v.	XRF diff.	r.v.	n.v.	XRF diff.	r.v.	n.v.	XRF diff.	r.v.	n.v.	XRF diff.	r.v.	n.v.	XRF diff.					
JA-1	63.97	64.41	64.59	1.00	0.85	0.86	0.87	1.01	15.22	15.33	15.27	1.00	7.07	7.12	7.03	0.99	0.157	0.158	0.152	0.96
JA-2	56.42	57.71	57.11	0.99	0.66	0.68	0.68	1.00	15.41	15.76	15.81	1.00	6.21	6.35	6.56	1.03	0.108	0.110	0.110	1.00
JA-3	62.27	62.33	62.15	1.00	0.70	0.70	0.69	0.99	15.56	15.57	15.78	1.01	6.60	6.61	6.69	1.01	0.104	0.104	0.104	1.00
JB-1	52.37	53.02	52.76	1.00	1.32	1.34	1.34	1.00	14.53	14.71	14.57	0.99	8.99	9.10	9.03	0.99	0.153	0.155	0.152	0.98
JB-2	53.25	52.96	52.80	1.00	1.19	1.18	1.19	1.01	14.64	14.56	14.56	1.00	14.25	14.17	14.22	1.00	0.218	0.217	0.223	1.03
JB-3	50.96	50.77	51.71	1.02	1.44	1.43	1.43	1.00	17.20	17.13	17.08	1.00	11.82	11.78	11.77	1.00	0.177	0.176	0.177	1.01
JF-1	66.69	67.25	66.97	1.00	0.005	0.005	0.006	1.20	18.08	18.23	18.19	1.00	0.08	0.08	0.08	1.00	0.001	0.001	0.001	1.00
JF-2	65.30	65.75	65.75	1.00	0.005	0.005	0.006	1.20	18.52	18.65	18.64	1.00	0.06	0.06	0.06	1.00	0.001	0.001	0.001	1.00
JG-1a	72.30	72.91	72.71	1.00	0.25	0.25	0.25	1.00	14.30	14.42	14.28	0.99	2.00	2.02	2.06	1.02	0.057	0.057	0.059	1.04
JG-2	76.83	77.36	76.96	0.99	0.044	0.044	0.049	1.11	12.47	12.56	12.53	1.00	0.97	0.98	0.99	1.01	0.016	0.016	0.017	1.06
JGb-1	43.66	43.99	43.76	0.99	1.60	1.10	1.62	1.47	17.49	17.62	17.63	1.00	15.06	15.17	15.27	1.01	0.189	0.190	0.195	1.03
JP-1	42.38	43.82	43.86	1.00	0.006	0.006	0.005	0.83	0.66	0.68	0.72	1.06	8.37	8.65	8.64	1.00	0.121	0.125	0.125	1.00
JR-1	75.45	76.51	76.22	1.00	0.11	0.11	0.11	1.00	12.83	13.01	13.00	1.00	0.89	0.90	0.93	1.03	0.099	0.100	0.098	0.98
JR-3	72.76	73.63	73.27	1.00	0.21	0.21	0.22	1.05	11.9	12.04	12.06	1.00	4.72	4.78	4.85	1.01	0.083	0.084	0.082	0.98
JSd-2	60.27	63.34	63.14	1.00	0.63	0.66	0.66	1.00	12.47	13.11	12.90	0.98	11.51	12.10	12.04	1.00	0.123	0.129	0.128	0.99
JSd-3	75.36	79.57	79.41	1.00	0.42	0.44	0.45	1.02	10.14	10.71	10.59	0.99	4.39	4.64	4.67	1.01	0.144	0.152	0.157	1.03
JLk-1	57.50	64.78	64.65	1.00	0.663	0.747	0.753	1.01	16.81	18.94	18.86	1.00	6.98	7.86	7.87	1.00	0.265	0.299	0.297	0.99
JH-1	48.18	49.13	49.04	1.00	0.67	0.68	0.69	1.01	5.66	5.77	5.81	1.01	10.27	10.47	10.56	1.01	0.19	0.19	0.19	1.00
JSy-1	60.02	60.55	60.60	1.00	0.0015	0.0015	0.0073	4.87	23.17	23.38	23.33	1.00	0.084	0.084	0.081	0.96	0.0024	0.0024	0.002	0.83
M-No.20		40.70	40.72	1.00		0.470	0.470	1.00		11.87	11.84	1.00		4.94	4.87	0.99		0.191	0.192	1.01
M-No.21		49.97	49.84	1.00		0.577	0.583	1.01		14.59	14.52	1.00		6.06	5.99	0.99		0.233	0.229	0.98
M-No.22		47.86	47.41	0.99		0.003	0.004	1.33		18.45	18.33	0.99		0.075	0.071	0.95		0.004	0.004	1.00
M-No.23		50.09	50.07	1.00		0.004	0.004	1.00		0.019	0.014	0.74		0.015	0.014	0.93		0.002	0.002	1.00
M-No.24		40.29	40.38	1.00		0.004	0.004	1.00		0.022	0.017	0.77		0.018	0.016	0.89		0.002	0.002	1.00
A-No.25		0.370	0.44	1.19		0.007	0.005	0.71		0.028	0.023	0.82		0.036	0.033	0.92		0.832	0.834	1.00
A-No.26		52.76	52.58	1.00		1.18	1.19	1.01		14.51	14.53	1.00		14.12	14.17	1.00		0.310	0.302	0.97
A-No.27		52.81	52.56	1.00		1.18	1.19	1.01		14.52	14.50	1.00		14.13	14.19	1.00		0.394	0.394	1.00
A-No.28		2.10	2.08	0.99		0.007	0.005	0.71		0.70	0.66	0.94		0.038	0.037	0.97		0.3675	0.361	0.98
A-No.29		51.88	51.78	1.00		1.16	1.17	1.01		14.26	14.23	1.00		13.88	13.94	1.00		0.288	0.276	0.96
A-No.30		52.37	52.13	1.00		1.17	1.17	1.00		14.40	14.32	0.99		14.01	14.03	1.00		0.364	0.375	1.03
A-No.31		36.90	36.69	0.99		0.004	0.004	1.00		14.20	14.14	1.00		0.066	0.062	0.94		0.114	0.120	1.05

r.v., recommended values; n.v., values that sum of anhydrous oxides (major elements) normalized to 100 wt%; XRF, measured values; diff., values of XRF/n.v..

Table 3. Continued

sample	MgO (wt%)			CaO (wt%)			Na <sub>2</sub> O (wt%)			K <sub>2</sub> O (wt%)			P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (wt%)							
	r.v.	n.v.	diff.	r.v.	n.v.	diff.	r.v.	n.v.	diff.	r.v.	n.v.	diff.	r.v.	n.v.	diff.					
JA-1	1.57	1.58	1.45	0.92	5.70	5.74	5.70	0.99	3.84	3.87	3.80	0.98	0.77	0.78	0.78	1.00	0.165	0.166	0.165	0.99
JA-2	7.6	7.77	7.91	1.02	6.29	6.43	6.54	1.02	3.11	3.18	3.05	0.96	1.81	1.85	1.83	0.99	0.146	0.149	0.156	1.05
JA-3	3.72	3.72	3.58	0.96	6.24	6.25	6.36	1.02	3.19	3.19	3.12	0.98	1.41	1.41	1.43	1.01	0.116	0.116	0.118	1.02
JB-1	7.71	7.81	7.68	0.98	9.25	9.36	9.32	1.00	2.77	2.80	2.69	0.96	1.43	1.45	1.43	0.99	0.255	0.258	0.261	1.01
JB-2	4.62	4.59	4.57	1.00	9.82	9.77	9.80	1.00	2.04	2.03	1.93	0.95	0.42	0.42	0.41	0.98	0.101	0.100	0.127	1.27
JB-3	5.19	5.17	5.06	0.98	9.79	9.75	9.73	1.00	2.73	2.72	2.67	0.98	0.78	0.78	0.76	0.97	0.294	0.293	0.303	1.03
JF-1	0.006	0.006	0.047	7.83	0.93	0.94	0.9	0.96	3.37	3.40	3.25	0.96	9.99	10.07	10.00	0.99	0.01	0.01	0.02	2.00
JF-2	0.004	0.004	0.043	10.75	0.09	0.09	0.1	1.11	2.39	2.41	2.41	1.00	12.94	13.03	13.02	1.00	0.003	0.003	0.007	2.33
JG-1a	0.69	0.70	0.68	0.97	2.13	2.15	2.13	0.99	3.39	3.42	3.35	0.98	3.96	3.99	4.04	1.01	0.083	0.084	0.086	1.02
JG-2	0.037	0.037	0.074	2.00	0.7	0.7	0.68	0.97	3.54	3.56	3.46	0.97	4.71	4.74	4.74	1.00	0.002	0.002	0.010	5.00
JCb-1	7.85	7.91	8.08	1.02	11.9	11.99	12.11	1.01	1.2	1.21	1.19	0.98	0.24	0.24	0.24	1.00	0.056	0.056	0.064	1.14
JP-1	44.6	46.12	46.40	1.01	0.55	0.57	0.57	1.00	0.021	0.022	0.011	0.50	0.003	0.003	0.015	5.00	0.002	0.002	0.006	3.00
JR-1	0.12	0.12	0.15	1.25	0.67	0.68	0.70	1.03	4.02	4.08	3.98	0.98	4.41	4.47	4.45	1.00	0.021	0.021	0.020	0.95
JR-3	0.05	0.051	0.09	1.76	0.093	0.094	0.090	0.96	4.69	4.75	4.71	0.99	4.29	4.34	4.31	0.99	0.017	0.017	0.020	1.18
JSD-2	2.81	2.95	2.8	0.95	3.63	3.81	3.82	1.00	2.48	2.61	2.48	0.95	1.15	1.21	1.2	0.99	0.08	0.08	0.12	1.50
JSD-3	1.18	1.25	1.14	0.91	0.53	0.56	0.58	1.04	0.44	0.46	0.43	0.93	2.01	2.12	2.07	0.98	0.09	0.10	0.08	0.80
JLk-1	1.79	2.02	1.90	0.94	0.686	0.77	0.77	1.00	1.030	1.160	1.153	0.99	2.822	3.179	3.176	1.00	0.213	0.240	0.238	0.99
JH-1	16.73	17.06	17.18	1.01	15.02	15.32	15.45	1.01	0.71	0.72	0.69	0.96	0.53	0.54	0.54	1.00	0.099	0.101	0.097	0.96
JSy-1	0.016	0.016	0.062	3.88	0.25	0.25	0.26	1.04	10.74	10.84	10.83	1.00	4.82	4.86	4.86	1.00	0.014	0.014	0.017	1.21
M-No.20		14.49	14.59	1.01	24.45	24.58	24.58	1.01		0.733	0.718	0.98		1.992	1.991	1.00		0.176	0.185	1.05
M-No.21		9.68	9.55	0.99	15.33	15.24	15.24	0.99		0.897	0.891	0.99		2.449	2.442	1.00		0.201	0.203	1.01
M-No.22		7.47	7.44	1.00	13.72	13.81	13.81	1.01		8.55	8.43	0.99		3.84	3.82	0.99		0.026	0.024	0.92
M-No.23		0.539	0.634	1.18	49.30	49.19	49.19	1.00		0.002	0.010	5.00		0.003	0.002	3.00		0.032	0.035	1.09
M-No.24		0.645	0.790	1.22	58.97	59.02	59.02	1.00		0.002	0.007	3.50		0.003	0.000	-		0.039	0.040	1.03
A-No.25		32.86	32.98	1.00	59.55	59.74	59.74	1.00		0.016	0.014	0.88		0.004	0.000	-		6.291	6.290	1.00
A-No.26		4.58	4.52	0.99	9.73	9.71	9.71	1.00		2.02	1.91	0.95		0.42	0.41	0.98		0.375	0.326	0.87
A-No.27		4.58	4.48	0.98	9.74	9.66	9.66	0.99		2.02	1.91	0.95		0.42	0.41	0.98		0.213	0.175	0.82
A-No.28		32.87	32.84	1.00	59.57	59.54	59.54	1.00		0.32	0.30	0.94		0.14	0.13	0.93		3.887	3.884	1.00
A-No.29		4.50	4.38	0.97	9.57	9.51	9.51	0.99		1.99	1.87	0.94		0.41	0.41	1.00		2.057	2.051	1.00
A-No.30		4.54	4.38	0.96	9.66	9.54	9.54	0.99		2.01	1.88	0.94		0.41	0.41	1.00		1.071	1.095	1.02
A-No.31		13.08	13.02	1.00	23.84	23.91	23.91	1.00		6.58	6.44	0.98		2.95	2.94	1.00		2.254	2.260	1.00

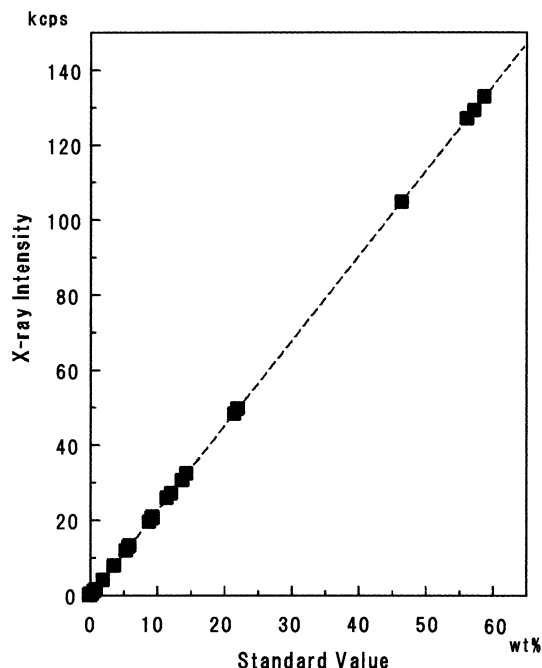


Fig. 1. Calibration curve of CaO.

点)で求めた理論マトリックス補正定数では代表する組成と異なった組成の分析値の誤差が大きくなる。このことから本法では理論マトリックス補正定数によるマトリックス補正法を用いなかった。また岩石試料を検量線用試料として使用する場合、様々な元素によるマトリックス効果が考えられることから、正確度が最小になる様に検量線定数およびマトリックス補正定数が決定される多重回帰計算により算出された各定数は必ずしも正確なものとは限らない。しかし岩石の分析においては、未知試料(岩石)も検量線用試料と類似したマトリックスをもっていると考えられ、さらに様々な岩石の検量線用試料を用いて検量線が作成されていることを考慮すると、今回得られた多重回帰マトリックス補正の検量線で分析が可能であると考えられる。一方、高含有率の元素を含む試料については、スペクトルの重なりが生じている可能性があるが、測定結果に重なりの影響が顕著でなかったことから重なり補正は行なわなかった。

参考値として各元素の検量線用試料の組成範囲および正確度を Table 4 に示す。

(2) 微量成分元素について

微量成分元素における多重回帰計算結果を Table 5 に示した。本表には推奨値 (r.v.), 推奨値および計算値に基づき主成分元素の総和が 100 wt% になるように規格化した値 (n.v.) と測定値 (XRF), また測定値を規格化値で割った値 (XRF/n.v.) を示してある。一例として Ba の検量線を Figure 2 に示す。各微量成分についての補正として多重回帰計算によるマトリックス補正 (吸収励起補正) とネット強度 (ピーク強度-バックグラウンド強度) をバックグラウンド強度で割った値 (Net/Back) を X 線強度として用いる

Table 4. Compositional range and accuracy of major elements

wt%	composition range	n	m	accuracy
SiO <sub>2</sub>	0.37 - 79.57	31	9	0.34
TiO <sub>2</sub>	0.002 - 1.61	31	9	0.11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.019 - 23.38	31	9	0.10
T-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.015 - 15.17	31	9	0.07
MnO	0.001 - 0.832	31	8	0.01
MgO	0.004 - 46.12	31	9	0.14
CaO	0.09 - 59.57	31	9	0.09
Na <sub>2</sub> O	0.002 - 10.84	31	9	0.10
K <sub>2</sub> O	0.003 - 13.03	31	9	0.03
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.002 - 6.291	31	8	0.02

$$\text{accuracy} = \sqrt{(\sum(X_i - W_i)^2 / n - (m + 1))}$$

X<sub>i</sub>, analysis value; W<sub>i</sub>, standard value; n, number of samples; m, number of revision terms.

方法によるマトリックス補正 (村田, 1993) を検討した。その結果, Cr, Sr および Nb については多重回帰計算によるマトリックス補正 (吸収励起補正), また V, Ni, Rb, Ba, Y および Zr については Net/Back の値を X 線強度として用いる方法によるマトリックス補正を行った。さらに必要に応じて回帰計算による重なり補正を X 線強度 (Net/Back) の値に対して加えた。微量成分元素の分析においてマトリックス補正に両法を用いたのは次の理由からである。多重回帰計算によるマトリックス補正を行った Cr, Sr および Nb の 3 元素では, Net/Back の値を X 線強度として用いる方法を取った場合には高含有率になるほど検量線が曲線を呈し, 含有率についての誤差が大きく算出される。加えて Sr については標準試料の最高濃度が 1 wt% であり, Net/Back の値を用いた補正を行なうには高含有率である。

参考値として各元素の検量線用試料の組成範囲と正確度を Table 6 に示す。今回作成した検量線では炭酸塩岩に多くみられる特徴的な成分を考慮し, Rb, Sr, Ba, Y について合成試料を使用した。これにより広い組成範囲にわたる検量線を作成することができ, 特に Sr の 10000 ppm をはじめ Ba の 6000 ppm などこれまであまり例のない組成範囲まで検量線を延長することができた。しかし, Ba などについては合成方法や補正方法の検討によって今後の更なる改善の余地がある。

4. 定量分析

上記検量線を用いて岩石試料 (JG-3, JGb-2) および混合試料 (JDo-1: SiO<sub>2</sub> = 1:1, JGb-2: SiO<sub>2</sub> = 3:1 (SiO<sub>2</sub>; Wako Assay min. 99.9%)) の定量を行った。定量結果を Table 7 に示す。規格化値および計算値と測定値は比較的よく一致している。

また Table 8 に飛驒帯手取川地域の晶質石灰岩と中国山東省のカーボナタイト (森清ら, 2000) の分析値を示した。主成分元素の合計もほぼ 100 wt% に近い値が得られており, CaO 含有量が 50 wt% を超える試料についても分析可能である。







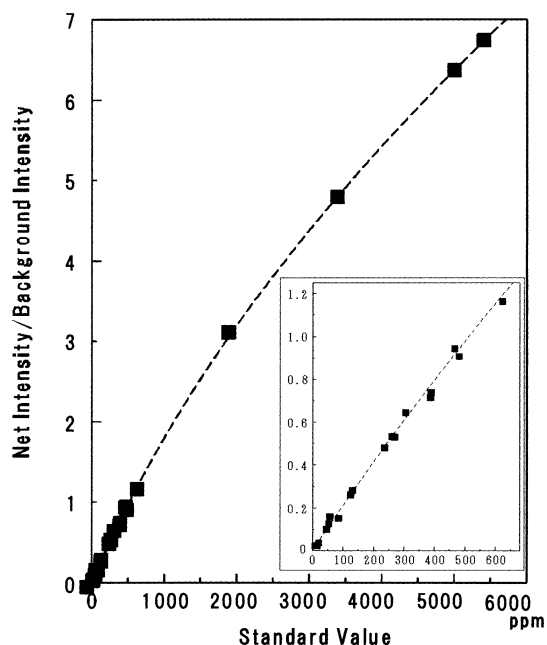


Fig. 2. Calibration curve of Ba.  
The inset square; The magnified area of low value.

Table 6. Compositional range and accuracy of trace elements

ppm	composition range	n	m	accuracy
V	2.1 - 640	24	4	5.5
Cr	2 - 2902	24	3	5.9
Ni	1.1 - 2544	24	3	5.6
Rb	0.8 - 1500	26	1	5.0
Sr	3.4 - 10000	28	8	18.2
Ba	12.5 - 6000	23	5	39.1
Y	0.5 - 300	26	3	2.8
Zr	4.5 - 1512	24	5	5.7
Nb	0.6 - 516	17	6	3.8

Abbreviations are the same as Table 4.

#### IV. 結論

XRFで珪酸塩岩から炭酸塩岩の広い組成にわたる分析のための検量線を1:2低希釈率ガラスビードを用いて作成した。標準試料に混合試料, 添加試料, 合成試料を加えることで従来の珪酸塩岩のみ, あるいは炭酸塩岩のみの分析を目的とした検量線に比べ主成分元素および微量成分元素において広い組成範囲を網羅する検量線が作成できた。

Table 7. Analytical result

major element wt%	JG-3 n.v.	XRF	JGb-2 n.v.	XRF	JDo-1:SiO <sub>2</sub> =1:1 e.v.	XRF	JGb-2:SiO <sub>2</sub> =3:1 e.v.	XRF
SiO <sub>2</sub>	67.82	67.33	47.23	46.36	50.17	50.13	60.34	59.64
TiO <sub>2</sub>	0.48	0.48	0.57	0.54	0.004	0.004	0.43	0.42
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.60	15.56	23.76	23.69	0.015	0.009	17.86	17.97
T-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.72	3.78	6.77	7.09	0.019	0.022	5.09	5.30
MnO	0.072	0.070	0.13	0.133	0.006	0.007	0.099	0.099
MgO	1.80	1.75	6.25	6.35	17.69	17.44	4.70	4.59
CaO	3.72	3.75	14.27	15.26	32.05	32.86	10.73	11.25
Na <sub>2</sub> O	3.99	3.96	0.93	0.96	0.008	0.008	0.70	0.72
K <sub>2</sub> O	2.66	2.63	0.060	0.072	0.002	0.004	0.04	0.06
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.123	0.122	0.017	0.018	0.035	0.036	0.013	0.016
total	100.00	99.43	100.00	100.47	100.00	100.52	100.00	100.07
trace element ppm	JG-3 n.v.	XRF	JGb-2 n.v.	XRF	JDo-1:SiO <sub>2</sub> =1:1 e.v.	XRF	JGb-2:SiO <sub>2</sub> =3:1 e.v.	XRF
V	70.7	71.6	176	171	4.7	4.9	132	136.8
Cr	22.6	25.0	127	155	8.6	10.4	95.1	111
Ni	14.4	14.8	13.8	17.4	2.7	7.0	10.3	12.5
Rb	67.8	72.2	2.9	8.5	0.2	1.9	2.2	8.4
Sr	382	391	443	436	109	122	333	336
Ba	470	490	36.9	63.7	-	8.6	27.8	49.4
Y	17.4	22.8	4.6	8.1	10.6	7.5	3.4	5.5
Zr	145	162	11.7	10.6	9.4	0.6	8.8	5.3
Nb	5.9	6.1	1.9	1.1	-	0.5	1.4	1.2

n.v., values that sum of anhydrous oxides (major elements) normalized to 100 wt%; e.v., estimated values; XRF, measured values.

Table 8. Analytical result of natural samples

major element wt%	Crystalline limestone	Carbonatite
SiO <sub>2</sub>	44.22	34.06
TiO <sub>2</sub>	0.02	1.11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.19	7.78
T-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.33	9.29
MnO	0.025	0.124
MgO	0.46	10.81
CaO	54.66	28.90
Na <sub>2</sub> O	0.02	1.75
K <sub>2</sub> O	0.02	4.61
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.16	2.27
total	100.09	100.70

trace element ppm	Crystalline limestone	Carbonatite
V	7.3	120
Cr	14.3	206
Ni	9.2	109
Rb	5.3	117
Sr	450	2984
Ba	22.6	2148
Y	9.1	91.5
Zr	12.0	584
Nb	0.03	17.2

加えてガラスビード作成前に 1000°C で恒量し、揮発性成分を取り除くことで珪酸塩岩、炭酸塩岩ともに CO<sub>2</sub> の揮発に伴う試料の発泡による分析誤差を少なくすることができた。これまで低希釈率のガラスビードの作成および分析が不可能であった CaO 成分を多く含む岩石でも、適量の SiO<sub>2</sub> と混合し相対的な CaO 含有量を低下させることでガラス化条件を満足させ得ることができ低希釈率のガラスビードの作成、分析をおこなうことが可能であることが明らかになった。また本稿の方法で標準試料のような既知の組成を持った岩石試料を混合することでも比較的良好な分析値が得られることがわかった。

今後さらにガラスビード作成時の時間的な問題、試料の高い吸水性に対する対処法、より良好な検量線を作成するための補正方法などの検討を行なうことが必要であると思われる。しかし、今回本稿の方法で珪酸塩岩から炭酸塩岩の広い組成範囲にわたる分析および検討が必要な試料について XRF での分析が可能である事が確認された。この事は今後このような岩石の関わる地域での地球化学的検討を行なう際の一助となり得ると思われる。

謝辞 本研究を行なうにあたり三笠広介氏により採取された安家石灰岩を使用し、ガラス化条件の検討時に

は同氏が分析された分析値を参考にさせていただいた。鳴門教育大学自然系の村田守教授と匿名の二名の査読者の方々には原稿の不備をご指摘いただくとともに、改善に有益な御助言を賜った。以上の皆様に感謝いたします。

引用文献

藤貫 正 (1974): 石灰岩中の微量元素. 石灰石, **148**, 405-413.

後藤 篤, 巽 好幸 (1991): 蛍光 X 線分析装置による岩石試料の定量分析 (I). 理学電機ジャーナル, **22**, 28-44.

後藤隼次, 金谷 弘 (1985): 粉末法による岩石および鉱物中の諸成分のけい光 X 線分析 第 2 報—主成分元素の定量法—. 地調月報, **36**, 453-461.

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.

黄 蘊慧, 秦 淑英, 周 秀仲, 邓 楚均, 赵 东高, 杨 建民, 郭 月敏, 李 戈晶, 高 岩 (1992): 華北地台金伯利岩と金剛石. pp. 198, 地質出版社, 北京. (中国語)

金 福喜, 石渡 明 (1997): 石川県手取川上流域の飛驒片麻岩類の岩石学と地球化学および飛驒帯の他地域, 中朝地塊, 揚子地塊の泥質変成岩との比較. 岩鉱, **92**, 213-230.

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. *J. Min. Petr. Econ. Geol.*, **91**, 62-72.

河野久征, 村田 守, 片岡由行, 新井智也 (1988): 蛍光 X 線分析の自動化. X 線分析の進歩, **19**, 307-328.

Melezhik V.A., Gorokhov I.M., Fallick A.E. and Gjelle S. (2001): Strontium and carbon isotope geochemistry applied to dating of carbonate sedimentation: an example from high-grade rocks of the Norwegian Caledonides. *Precambrian Research*, **108**, 267-292.

森清寿郎, 後藤晶子, 高橋寿明 (2000): 中国, 山東省に分布するカーボナタイトとグリーンメライトの産状. 地球科学, **54**, 357-359.

村田 守 (1993): 蛍光 X 線分析法による韓国岩石標準試料の主成分および微量成分の分析. 鳴門教育大学研究紀要 (自然科学編), **8**, 37-50.

内藤 耕 (1993): 飛驒変成帯の原岩構成とその地球化学的検討. 地質学論集, **42**, 21-37.

Norrish K. and Hutton J.T. (1969): An accurate X-ray spectrographic method for the analysis of a wide range of geochemical samples. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **33**, 431-453.

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. pp. 461, 技報堂.

杉崎隆一, 木下 貴, 下村孝行, 安東和人 (1981): 蛍光 X 線による岩石中の微量元素の自動分析. 地質雑, **87**, 675-688.

山田康治郎, 河野久征, 村田 守 (1995): 低希釈率ガラスビード法による岩石の主成分と微量成分分析. X 線分析の進歩, **26**, 33-44.

山田康治郎, 河野久征, 白木敬一, 永尾隆志, 角縁 進, 大場 司, 川手新一, 村田 守 (1998): Rh/W デュアル X 線管を用いた低希釈率ガラスビード法による岩石中の主成分, 微量成分および希土類の分析. X 線分析の進歩, **29**, 47-70.