

蛍光 X 線分析装置を用いた低希釈ガラスビード法による 珪酸塩岩石中の主要・微量・希土類元素の定量分析

隅田祥光^{1,2*}・本吉洋一^{3,4}

X-ray fluorescence analysis of major, trace, and rare earth elements in silicate rocks using the low-dilution glass bead method

Yoshimitsu Suda^{1,2*} and Yoichi Motoyoshi^{3,4}

(2011年3月28日受付; 2011年5月11日受理)

Abstract: This paper reports on updates to the system used for quantitative analyses of major, trace, and rare earth elements in silicate rocks by X-ray fluorescence spectrometry (RIX3000) at the National Institute of Polar Research. We added Sc and Th to the list of measured elements, and the overlap coefficient of Th is used for the measurement of Nb. The geochemical standard samples SY-3 (Canada) and JCh-1 (Japan) have been added to the existing set of standard samples to improve the precision of analyses of SiO₂ and rare earth elements. Furthermore, we established a new method of evaluating the analytical error, making it possible to use analytical data for geochemical evaluation while considering the precision of the data. We also found that the analytical error may increase as a consequence of using a different lot number of the flux used in preparing the fused glass beads. It is therefore necessary to assess the background of the flux as well as the target elements, in terms of whether they are within the analytical error, before using a new flux.

要旨: 国立極地研究所設置の蛍光 X 線分析装置を用いた珪酸塩岩の定量分析法を更新した。測定元素に Sc と Th を加え、Nb の測定に Th の重なり補正を加えた。希土類元素と SiO₂ の検量線に、カナダの標準試料 (SY-3) と日本の標準試料 (JCh-1) を加えた。また、分析値と同時にその誤差を算出するルーチンを確立させた。このことにより、得られた分析値の誤差を考慮した上での地球化学的解析への適用が可能となった。さらに、ロット番号の異なる融剤を用い分析を行ったところ、ある融剤から明らかな La の混染が確認された。新たな融剤を使用する際は、必ず測定元素が分析誤差の範囲内で一定であることを確かめる必要がある。

¹ 大阪市立大学理学部地球学教室. Department of Geosciences, Osaka City University, Sugimoto 3-3-138, Sumiyoshi-ku, Osaka 558-8585.

² (現所属 Present affiliation): 明治大学研究・知財戦略機構黒耀石研究センター. Meiji University, Center for Obsidian and Lithic Studies, Daimon 3670-8, Nagawa-machi, Chisagata-gun, Nagano 386-0601.

³ 情報・システム研究機構国立極地研究所. National Institute of Polar Research, Research Organization of Information and Systems, Midori-cho 10-3, Tachikawa, Tokyo 190-8518.

⁴ 総合研究大学院大学複合科学研究科極域科学専攻. Department of Polar Science, School of Multidisciplinary Sciences, The Graduate University for Advanced Studies (SOKENDAI), Midori-cho 10-3, Tachikawa, Tokyo 190-8518.

* Corresponding author. E-mail: geosuda@gmail.com

1. はじめに

国立極地研究所設置の蛍光 X 線分析装置 (XRF; 理学電機工業製 RIX3000) を用いて岩石試料の定量分析法の再確立を行った。本装置は、平成 5 年度に設置され、本吉・白石 (1995)、本吉ほか (1996)、瀬野ほか (2002)、瀬野・本吉 (2004) により、珪長質岩から超苦鉄質岩に至る多様な試料に対応した主要元素、微量元素、希土類元素の定量分析法が可能となった。そして、南極大陸のみならず世界各地で採取された岩石試料の化学分析を実施するに至った (e.g., Suda *et al.*, 2006)。これまでの研究結果を基礎とし、本手法では、1) 測定元素に Sc と Th を追加、2) 検量線作成用の岩石標準試料にカナダの岩石標準試料 (SY-3) と日本の岩石標準試料 (JCh-1) を加えた、希土類元素と SiO_2 の分析精度の向上の試み、3) Nb の分析に Th の重なり補正を加えた、Nb の分析精度の向上の試み、4) 分析値の誤差の算出法のルーチン化を新たに行った。さらに、ガラスビードの作製に使用する融剤の個体差による分析誤差の見積もりを行った。本稿では、再確立された定量分析法について報告するとともに、本手法による日本の岩石標準試料 (JB-1b) と韓国の岩石標準試料 (KB-1, KG-1, KD-1) の定量分析結果を報告する。

2. 検量線作成試料の調整法

検量線の作成には、日本の岩石標準試料 (GSJ: JA-1, JA-2, JA-3, JB-1, JB-1a, JB-2, JB-3, JF-1, JF-2, JG-1, JG-1a, JG-2, JG-3, JGb-1, JGb-2, JH-1, JP-1, JR-1, JR-2, JR-3, JSy-1, JCh-1)、カナダの岩石標準試料 (GSC: SY-3)、アメリカ合衆国の岩石標準試料 (USGS: GSP-2) を用いた。低希釈ガラスビード法による XRF を用いた珪酸塩岩の主要・微量成分の定量分析は、山田ほか (1995) や角縁ほか (1997) らにより確立されて以来、迅速で汎用性の高い手法として、多くの研究者や研究機関で採用されている (例えば、後藤, 1991; 後藤・巽, 1992; 永尾ほか, 1997; 後藤ほか, 2002; 川野, 2010; 中野ほか, 2009; 隅田ほか, 2010, 2011)。ここでは、試料と融剤の割合が 1 : 2 のガラスビードを用いた定量分析法を採用することとした (山田ほか, 1998)。

試料は 110°C で 6 時間以上加熱し、吸着水 (H_2O^-) を取り除く前処理を行った。融剤は Johnson Matthey 製の Spectroflux 100B ($1\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 : 4\text{LiBO}_2$) を使用し、 450°C で 4.5 時間以上加熱し、デシケーター内で室温まで冷ましたものを使用した。加熱処理を行った試料と融剤は分析用の電子天秤を用い、約 1.8 g の試料を秤量し 4 桁の精度で記録した後、正確にこの 2 倍の重量を 4 桁の精度で秤量し加えた。そして、硝酸リチウム (和光純薬製 特級) を 0.54 g 加え、メノウ乳鉢にすべて移し入れ、丹念に混ぜ合わせた。さらに、これらを残らず白金るつぽに移し入れ、約 5% のヨウ化リチウム溶液をスポイトで 4, 5 滴 (約 0.4 cc) 加え、大阪市立大学設置の東京科学製ビードサンブラ装置 (NT-2000) を用いガラスビード化した。溶融条件は、初段加熱 800°C で 120 秒、本加熱 1200°C で 300 秒、揺動加熱 1200°C で 300 秒と

した。冷却時に破裂、亀裂が入った場合は、ヨウ化リチウム溶液をさらに 1, 2 滴加え、本加熱 1200℃ で 120 秒、揺動加熱 1200℃ で 30 秒という条件で再熔融した。

3. 測定条件と検量線

測定には、Rh/W デュアルアノード X 線管球を備えた理学電機工業製の蛍光 X 線分析装置 (RIX3000) を使い、印加電圧 50 kV、印加電流 50 mA とした。本法における各元素の測定条件を表 1 に示す。アッテネータはすべて 1/1 を用いた。マトリックス補正は、すべての測定線について主要元素の影響のみを考慮することとし、希釈率補正を加えた IG (Ignition loss) をベースとした de Jongh モデルに基づく理論マトリックス補正係数を用いた。この理論マトリックス補正係数は、標準試料の測定強度を基準としてファンダメンタルパラメータ法 (FP 法) による理論強度の微小変動法を適用して算出される (山田ほか, 1995)。

各元素の測定線の近隣のスペクトルとの重なり補正は、1) V-K α に対する Ti-K β 1 と Y-K α , 2) Cr-K α に対する V-K β 1, 3) Co-K α に対する Fe-K β 1, 4) Y-K α に対する Rb-K β 1,

表 1 測定条件

Table 1. Instrumental conditions for the present study.

Element	Line	Anode	Filter	Crystal	Collimator	Detector	Angle			Count time		
							Peak	Background		Peak	Background	
							(deg)	-(deg)	+(deg)	(s)	-(s)	+(s)
Si	K α	Rh	-	PET	Coarse	PC	109.000	104.700	114.750	40	20	20
Ti	K α	Rh	-	LiF(200)	Coarse	PC	86.135	84.910	87.900	40	20	20
Al	K α	Rh	-	PET	Coarse	PC	144.700	140.800	147.660	40	20	20
Fe	K α	Rh	-	LiF(200)	Coarse	SC	57.400	55.820	59.960	20	10	10
Mn	K α	Rh	Ti	LiF(200)	Coarse	SC	62.860	61.530	63.500	20	10	10
Mg	K α	Rh	-	TAP	Coarse	PC	45.200	43.150	46.850	20	10	10
Ca	K α	Rh	-	LiF(200)	Coarse	PC	113.090	110.180	114.870	40	20	20
Na	K α	Rh	-	TAP	Coarse	PC	55.125	53.115	56.550	60	30	30
K	K α	Rh	-	LiF(200)	Coarse	PC	136.650	133.730	139.400	40	20	20
P	K α	Rh	-	Ge	Coarse	PC	141.080	138.180	142.900	40	20	20
Sc	K α	W	-	LiF(200)	Fine	PC	97.700	96.200	-	200	200	-
V	K α	W	-	LiF(200)	Fine	SC	76.825	75.840	77.880	200	100	100
Cr	K α	W	-	LiF(200)	Coarse	PC	69.230	68.620	70.000	100	50	50
Co	K α	W	-	LiF(200)	Fine	SC	52.650	50.750	53.950	100	50	50
Ni	K α	Rh	Fe	LiF(200)	Coarse	SC	48.550	48.150	49.000	100	50	50
Cu	K α	Rh	Fe	LiF(200)	Coarse	SC	44.920	44.500	45.430	100	50	50
Zn	K α	Rh	Fe	LiF(200)	Coarse	SC	41.690	41.200	42.350	100	50	50
Rb	K α	Rh	Fe	LiF(200)	Fine	SC	26.515	26.255	26.865	100	50	50
Sr	K α	Rh	Fe	LiF(200)	Coarse	SC	25.045	24.650	25.850	100	50	50
Y	K α	Rh	Fe	LiF(200)	Coarse	SC	23.685	23.305	24.140	100	50	50
Zr	K α	Rh	Fe	LiF(200)	Fine	SC	22.455	22.140	22.890	100	50	50
Nb	K α	Rh	Fe	LiF(200)	Fine	SC	21.255	20.910	22.135	200	100	100
Ba	La	W	-	LiF(200)	Coarse	SC	87.020	85.480	87.830	200	100	100
La	La	W	-	LiF(200)	Coarse	SC	82.770	82.225	83.535	600	300	300
Ce	L β 1	W	-	LiF(200)	Coarse	SC	71.490	70.750	72.690	400	200	200
Nd	La	W	-	LiF(200)	Coarse	SC	71.995	70.750	72.690	400	200	200
Yb	La	Rh	Ti	LiF(200)	Fine	SC	48.940	48.305	49.480	600	300	300
Pb	L β 1	Rh	Fe	LiF(200)	Fine	SC	28.150	27.960	28.445	200	100	100
Th	La	Rh	-	LiF(200)	Fine	SC	27.370	27.000	27.930	200	100	100

表 2 マトリックス補正係数

Table 2. Matrix correction coefficients.

	Si-K α	Ti-K α	Al-K α	Fe-K α	Mn-K α	Mg-K α	Ca-K α	Na-K α	K-K α	P-K α
SiO ₂	0.00653	0.02028	0.00557	0.02172	0.02137	0.00516	0.01928	0.00485	0.01872	0.01605
TiO ₂	0.00825	0.01971	0.00793	0.07191	0.06914	0.00776	0.00884	0.00758	0.00850	0.00832
Al ₂ O ₃	0.01445	0.01799	0.00536	0.01903	0.01877	0.00467	0.01728	0.00440	0.01688	0.01501
Fe ₂ O ₃	0.01256	0.01000	0.01199	0.03809	0.02565	0.01154	0.01082	0.01105	0.01120	0.01283
MnO	0.01174	0.00965	0.01119	0.03642	0.02820	0.01079	0.00980	0.01033	0.01013	0.01190
MgO	0.01350	0.01672	0.01359	0.01750	0.01731	0.00432	0.01612	0.00382	0.01578	0.01406
CaO	0.00719	0.06358	0.00700	0.07269	0.07035	0.00687	0.01706	0.00673	0.00967	0.00727
Na ₂ O	0.01253	0.01482	0.01227	0.01533	0.01521	0.01195	0.01441	0.00293	0.01417	0.01294
K ₂ O	0.00629	0.06181	0.00622	0.07200	0.06942	0.00608	0.05549	0.00595	0.01515	0.00640
P ₂ O ₅	0.00647	0.02177	0.00594	0.02367	0.02320	0.00553	0.02049	0.00524	0.01977	0.00766
	Sc-K α	V-K α	Cr-K α	Co-K α	Ni-K α	Cu-K α	Zn-K α	Rb-K α	Sr-K α	Y-K α
SiO ₂	0.01981	0.02073	0.02112	0.02201	0.02205	0.02221	0.02232	0.02153	0.02118	0.02080
TiO ₂	0.00965	0.02031	0.06711	0.07438	0.07550	0.07739	0.07905	0.08251	0.08172	0.08068
Al ₂ O ₃	0.01765	0.01831	0.01860	0.01925	0.01927	0.01938	0.01946	0.01880	0.01851	0.01819
Fe ₂ O ₃	0.00943	0.01000	0.01113	0.04475	0.12917	0.13385	0.13809	0.15112	0.15038	0.14903
MnO	0.00889	0.01008	0.02837	0.12612	0.12818	0.13158	0.13461	0.14209	0.14095	0.13935
MgO	0.01644	0.01697	0.01719	0.01764	0.01763	0.01768	0.01770	0.01683	0.01654	0.01624
CaO	0.06095	0.06623	0.06865	0.07477	0.07560	0.07713	0.07845	0.08020	0.07926	0.07811
Na ₂ O	0.01463	0.01499	0.01513	0.01542	0.01539	0.01541	0.01541	0.01459	0.01434	0.01409
K ₂ O	0.05878	0.06482	0.06753	0.07424	0.07510	0.07671	0.07806	0.07930	0.07822	0.07694
P ₂ O ₅	0.02116	0.02236	0.02287	0.02407	0.02415	0.02439	0.02457	0.02393	0.02355	0.02313
	Zr-K α	Nb-K α	Ba-La	La-La	Ce-L β 1	Nd-La	Yb-La	Pb-L β 1	Th-La	
SiO ₂	0.02039	0.01998	0.02025	0.02044	0.02100	0.02098	0.02210	0.02178	0.02168	
TiO ₂	0.07943	0.07804	0.01827	0.01858	0.06624	0.06605	0.07576	0.08283	0.08279	
Al ₂ O ₃	0.01786	0.01753	0.01797	0.01810	0.01851	0.01849	0.01931	0.01900	0.01891	
Fe ₂ O ₃	0.14722	0.14505	0.00916	0.00951	0.01066	0.01057	0.01297	0.15098	0.15132	
MnO	0.13737	0.13512	0.00887	0.00942	0.02752	0.02741	0.12863	0.14242	0.14248	
MgO	0.01592	0.01561	0.01669	0.01680	0.01712	0.01710	0.17659	0.01704	0.01694	
CaO	0.07678	0.07533	0.06341	0.06452	0.06790	0.06774	0.07586	0.08069	0.08056	
Na ₂ O	0.01382	0.01356	0.01480	0.01488	0.01509	0.01508	0.01542	0.01477	0.01469	
K ₂ O	0.07548	0.07391	0.06161	0.06287	0.06669	0.06651	0.07538	0.07990	0.07971	
P ₂ O ₅	0.02269	0.02223	0.02173	0.02197	0.02271	0.02268	0.02421	0.02419	0.02408	

5) Zr-K α に対する Sr-K β 1, 6) Nb-K α に対する Y-K β 1 と Th-L β 1, 7) Ce- β 1 に対する Nd-L α , 8) Nd-L α に対する Ce- β 1 について行った. これら全ての補正係数は, RIX 3000 に搭載されているコンピュータープログラムを用いた回帰計算により算出した. マトリックス補正係数を表 2 に, 重なり補正係数を表 3 に示す.

検量線の作成に用いた日本, カナダ, アメリカ合衆国の岩石標準試料の推奨値は, それぞれ, Imai *et al.* (1995, 1996, 1999), Gladney and Roelandts (1990), Wilson (1998) による公表値を用いた. なお, 鉄は全鉄を三価の鉄 ($T\text{-Fe}_2\text{O}_3 = 1.111 \times \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$) とした. そして, GSP-2 を除く, これら標準試料の推奨値は, すべて吸着水 (H_2O^-) が無いものとした標準値 (standard value) に換算した (隅田ほか, 2010).

検量線作成後の未知試料の分析時に行うドリフト補正のための基準強度 (standard intensity) は, 検量線の作成に用いていない後述の未知試料 (RGr, RGr) と標準試料 (JB-1b) を, 検量線作成用試料の測定の前, 途中, 直後と, 合計 3 回の測定により得られたネッ

表 3 各元素の検量線定数, 相関係数, 正確度, 重なり補正係数, 検出限界および基準強度
 Table 3. Slope and intercept of calibration lines, correlation coefficient, accuracy, overlap coefficient, lower limit of detection and standard intensity.

Element	Slope	Intercept	Correlation coefficient	Accuracy	Overlap element	Overlap coefficient	L.L.D.	Standard intensity		
								kcps	S.D.	Sample
SiO ₂	3.97482	-0.47108	0.99994	0.278	-	-	0.0025	121.7467	0.3664	RGbGr
TiO ₂	62.14506	-0.02461	0.99989	0.007	-	-	0.0004	2.1251	0.0145	RGbGr
Al ₂ O ₃	4.15554	-0.13999	0.99979	0.128	-	-	0.0017	37.9760	0.0192	RGbGr
Fe ₂ O ₃	91.54594	-0.56011	0.99985	0.083	-	-	0.0006	199.1767	0.4412	RGbGr
MnO	19.77709	0.00221	0.99962	0.003	-	-	0.0008	1.2851	0.0077	RGbGr
MgO	1.15142	-0.01448	0.99999	0.042	-	-	0.0073	5.8374	0.0100	RGbGr
CaO	52.66771	0.13325	0.99994	0.079	-	-	0.0004	99.8230	0.2655	RGbGr
Na ₂ O	0.36587	0.01577	0.99959	0.067	-	-	0.0030	0.4887	0.0039	RGbGr
K ₂ O	56.10264	0.13950	0.99995	0.034	-	-	0.0002	42.2387	0.0721	RGbGr
P ₂ O ₅	12.21087	0.00883	0.99933	0.006	-	-	0.0001	0.1931	0.0032	RGbGr
Sc	0.00881	-0.01631	0.99649	1.84	-	-	0.728	0.0313	0.0011	RGbGr
V	0.00267	-0.00537	0.99989	2.99	TiO ₂	40.7557	1.108	0.0522	0.0010	RGbGr
					Y	-0.0024				
Cr	0.01389	0.04177	0.99992	9.09	V	0.0254	0.136	0.4360	0.0083	RGbGr
Co	0.02985	-0.00954	0.99977	1.29	Fe ₂ O ₃	6.6068	0.015	0.8106	0.0014	RGbGr
Ni	0.00290	0.00932	0.99993	6.92	-	-	0.154	0.0227	0.0003	RGbGr
Cu	0.00388	0.00074	0.99559	4.71	-	-	0.185	0.0432	0.0016	JB-1b
Zn	0.00724	0.00165	0.99954	2.29	-	-	0.664	0.0826	0.0006	RGbGr
Rb	0.03230	0.00699	0.99988	2.64	-	-	0.259	0.2776	0.0013	RGbGr
Sr	0.07366	-0.05228	0.99954	4.33	-	-	0.370	5.3830	0.0170	RGbGr
Y	0.07874	-0.04990	0.99996	2.09	Rb	0.1565	0.030	1.0927	0.0023	RGbGr
Zr	0.05812	-0.09361	0.99985	5.61	Sr	0.0372	0.242	1.7547	0.0048	RGbGr
Nb	0.05918	-0.06632	0.99996	0.97	Y	0.0742	0.332	0.2741	0.0073	JB-1b
					Th	-0.0501				
Ba	0.00106	-0.00069	0.99975	9.99	TiO ₂	-90.9969	4.850	0.3993	0.0020	RGbGr
La	0.00138	-0.00433	0.99991	4.28	-	-	2.747	0.0533	0.0009	RGr
Ce	0.00169	-0.00571	0.99996	5.83	Nd	0.5780	2.486	0.1547	0.0015	RGr
Nd	0.00354	-0.00505	0.99995	1.60	Ce	0.0290	0.162	0.1139	0.0015	RGr
Yb	0.00211	0.00089	0.99587	1.24	Ni	-0.0187	0.102	0.0090	0.0006	RGr
Pb	0.01050	-0.00370	0.99796	1.45	-	-	0.603	0.0626	0.0011	RGr
Th	0.02834	0.03722	0.99978	4.68	-	-	0.034	0.2604	0.0063	RGr

L.L.D.: lower limit of detection; S.D.: standard deviation (2σ) in kcps.

ト強度の平均値を採用した。各元素の基準強度と標準偏差 (2σ), ならびにドリフト補正に使用する試料を表 3 に示す。ドリフト補正は, すべての元素について一点法で行うこととした (理学電機工業, 1990)。

本吉ほか (1996) や瀬野ほか (2002) では, 主要元素の測定においては理論マトリックス補正法を, 一方, 微量・希土類元素の測定においては Peak-over-back 補正法を採用した。これに対し, 本手法では, すべての元素において理論マトリックス補正法を採用することとした。瀬野ほか (2002) は, Peak-over-back 補正法を用いた一つの理由として, 主要元素と微量・希土類元素の測定ルーチンを分けて設定した場合, 微量・希土類元素の測定に, 理論マトリックス補正用として主要元素の測定を改めて行う必要が無い場合, 1 試料の測定時間を短くす

表 4 岩石標準試料 (JA-3) の分析値の比較

Table 4. Comparison of analytical values for the geochemical standard sample (JA-3) after present study, Seno et al. (2002) and Imai et al. (1995).

in ppm	JA-3				
	*Peak/BG	*Matrix	*ICP-MS	s.v.	present
La	14.3	14.5	10.8	9.3	8.1
Ce	16.2	20.0	22.8	22.8	23.3
Nd	70.7	13.0	13.7	12.3	14.2
Yb	-	-	0.0	2.2	1.4

s.v. : standard value after Imai et al. (1995); present : values after present study; *: values after Seno et al. (2002).

ることができるとした。本手法における分析値の計算は、隅田ほか (2010) に従い、プリンターで出力された測定強度 (ネット強度) のデータを表計算ソフト (Microsoft Excel 2004) のプログラム上に入力して行う。このため、たとえ理論マトリックス補正法を採用したとしても、一度出力された主要元素の測定強度のデータはそのまま補正計算に使用することができるので、改めて主要元素の測定を行う必要が無く、時間の延長にはならない。また、瀬野ほか (2002) による検量線の作成に用いた標準試料 (JA-3) の希土類元素の分析結果と、本法における分析結果とを比較すると (表 4)、本手法による希土類元素の分析結果は、XRF による分析値の中では最も標準値との誤差が小さく、また、瀬野ほか (2002) の Peak-over-back 補正による分析値と、マトリックス補正による分析値の誤差は検量線の正確度の 10 分の 1 以下である。このため、Peak-over-back 補正法と理論マトリックス補正法による分析値の差は測定誤差の範囲内であるものとする。

4. 結果と考察

4.1. 各元素の検量線

本法における各元素の検量線の傾斜と切片、相関係数、そして各元素の正確度、検出限界を表 3 に示す。なお、重回帰計算による検量線定数、検出限界、分析値の算出は隅田ほか (2010) に従った。正確度は、標準値と分析値の差の標準偏差として算出した (理学電機工業, 1990)。

検量線の相関係数は、主要元素で 0.99933 (P_2O_5) ~ 0.99999 (MgO) の範囲、微量元素と希土類元素で Sc, Cu, Yb, Pb においては 0.999 以下の 0.99559 (Cu) ~ 0.99796 (Pb) の範囲を示すものの、これら以外の元素については 0.99954 (Zn) ~ 0.9996 (Y, Nb, Ce) の範囲である。正確度は、主要元素で 0.003 (MnO) ~ 0.278 (SiO_2) の範囲、微量元素と希土類元素で 0.97 (Nb) ~ 9.99 (Ba) の範囲である。また、JCh-1 を加えることにより SiO_2 の検量線の相関係数は 0.9990 から 0.9994 へ向上し、標準試料の組成範囲の最大値は、76.92 wt.% から

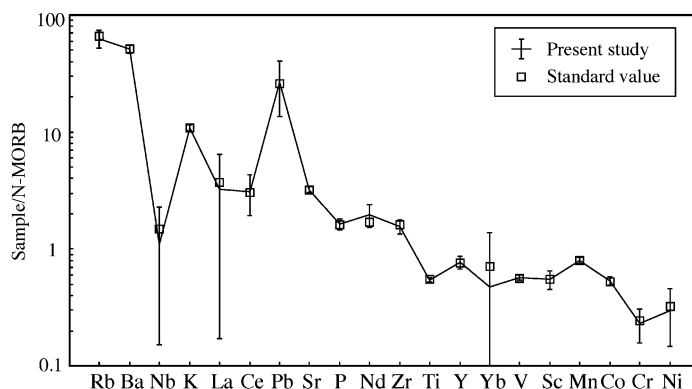


図 1 岩石標準試料 (JA-3) の N-type MORB 規格のスパイダー図

Fig. 1. N-type MORB-normalized spiderdiagram for the geochemical standard sample JA-3.

97.96 wt.%へ拡大した. さらに, SY-3を加えることにより希土類元素の検量線の相関係数は, Laで0.99809から0.99991へ, Ceで0.99955から0.99996へ, Ndで0.99952から0.99995へ, Ybで0.97534から0.99587へ向上し, 標準試料の組成範囲の最大値は, Laで179 ppmから1345 ppmへ, Ceで328 ppmから2235 ppmへ, Ndで107 ppmから671 ppmへ, Ybで20.3 ppmから62.0 ppmへ拡大した. そして, Nbの分析にThの重なり補正を加えることで, Nbの検量線の相関係数は0.99992から0.99996へ, 正確度は1.44から0.97へ向上した.

標準岩石試料 (JA-3) の N-type MORB 規格のスパイダー図を図 1 に示す. 規格値は Pearce and Parkinson (1993) を使用した. 分析値には, 隅田ほか (2010) に従って算出された誤差範囲をエラーバーで示してある. 希土類元素と幾つかの微量元素 (Nb) などでは, 誤差範囲の幅が大きく示されているものの, いずれの元素においても, 標準値は分析値の誤差の範囲内に収まる.

検量線の作成に用いた岩石標準試料の標準値と分析値を表 5 に示す. 希土類元素においては特に, 正確度の値よりも低い値の分析値に関し, 分析誤差が大きい. さらに, 希土類元素についての分析値の正確度と検出限界の値は, 隅田ほか (2011) が報告した値よりも高い. 検出器とフィルターの条件を変え, 特に低濃度である La の測定時間を延ばすなど, 希土類元素の分析法については改善の余地が残されていると言える. 正確度の値よりも低い分析値, また, Sc, Cu, Yb, Pb のような相関係数が 0.999 以下の元素の分析値については, 特に地球化学的な議論において, 先述の分析値の誤差を考慮し注意して使用する必要がある.

4.2. 岩石標準試料および未知試料の定量分析

推奨値の公表が少ない日本の岩石標準試料 (JB-1b) と, 韓国の岩石標準試料 (KB-1, KD-1, KG-1), そして未知試料 (RGr: 生駒山斑れい岩, RGr: 三橋花崗閃緑岩) の定量分析を行った.

表 5 検量線用の岩石標準試料の標準値と分析値

Table 5. Comparison of standard values and analytical values for geochemical standard samples used for calibration lines.

in wt. %	JA-1		JA-2		JA-3		JB-1		JB-1a		JB-2		JB-3		JF-1	
	s.v.	result	s.v.	result	s.v.	result	s.v.	result	s.v.	result	s.v.	result	s.v.	result	s.v.	result
SiO ₂	64.16	64.64	57.14	57.17	62.34	62.43	52.87	52.60	52.90	52.62	53.32	53.41	51.00	51.07	66.78	67.05
TiO ₂	0.85	0.86	0.67	0.68	0.70	0.69	1.33	1.32	1.29	1.30	1.19	1.18	1.44	1.43	0.01	0.01
Al ₂ O ₃	15.27	15.19	15.61	15.64	15.58	15.68	14.67	14.42	14.58	14.46	14.66	14.67	17.21	17.30	18.10	18.35
Fe ₂ O ₃	7.03	7.03	6.34	6.39	6.52	6.64	9.07	9.02	9.05	9.04	14.44	14.52	11.93	11.95	0.10	0.10
MnO	0.16	0.16	0.11	0.11	0.10	0.10	0.15	0.16	0.15	0.15	0.22	0.22	0.18	0.18	0.001	lld
MgO	1.57	1.56	7.70	7.83	3.72	3.70	7.78	7.83	7.90	7.89	4.63	4.60	5.19	5.13	0.006	0.010
CaO	5.72	5.76	6.37	6.43	6.25	6.35	9.34	9.38	9.40	9.39	9.83	9.81	9.80	9.74	0.93	0.90
Na ₂ O	3.85	3.94	3.15	3.13	3.19	3.20	2.80	2.73	2.76	2.73	2.04	2.00	2.73	2.75	3.37	3.22
K ₂ O	0.77	0.78	1.83	1.80	1.41	1.41	1.44	1.43	1.41	1.41	0.42	0.41	0.78	0.77	10.00	9.94
P ₂ O ₅	0.17	0.17	0.15	0.16	0.12	0.12	0.26	0.26	0.26	0.26	0.10	0.10	0.29	0.29	0.01	0.01
total	99.55	100.07	99.05	99.34	99.94	100.32	99.72	99.16	99.71	99.24	100.85	100.92	100.55	100.62	99.32	99.58
<i>in ppm</i>																
Sc	28.6	27.5	19.8	19.6	22.0	22.0	27.8	30.2	28.2	30.1	53.6	52.8	33.8	36.4	0.2	lld
V	105	106	128	125	169	170	213	209	207	206	576	573	372	383	5.4	4.3
Cr	7.9	8.7	442	427	66.3	63.4	429	448	396	386	28.1	30.1	58.1	57.3	5.5	5.3
Co	12.3	12.0	29.9	30.1	21.1	21.4	38.6	37.1	39.0	38.9	38.0	36.2	34.3	36.8	0.1	lld
Ni	3.5	lld	132	142	32.2	29.9	134	135	140	136	16.6	6.8	36.2	30.2	1.4	0.2
Cu	43.1	48.1	30.1	27.1	43.4	36.3	55.6	47.8	57.2	56.3	225	233	194	192	0.8	8.9
Zn	91.2	91.0	65.5	66.1	67.8	69.1	86.0	83.9	82.9	84.0	108	107	100	105	4.4	2.5
Rb	12.3	12.8	73.8	70.7	36.7	35.1	41.7	39.2	39.6	37.8	7.4	6.0	15.1	14.1	266	265
Sr	264	264	251	249	287	289	448	449	446	449	178	181	403	410	172	164
Y	30.7	29.9	18.5	18.8	21.2	21.5	24.5	25.0	24.2	24.5	24.9	26.0	26.9	27.5	2.8	2.3
Zr	88.6	84.8	117	111	118	114	142	137	145	138	51.3	52.6	97.9	96.6	38.7	39.5
Nb	1.9	0.8	9.6	9.0	3.4	2.5	33.6	34.0	27.1	26.4	1.6	2.6	2.5	2.6	0.7	1.3
Ba	312	304	325	319	323	322	498	499	509	493	222	226	245	239	1752	1766
La	5.3	4.1	16.0	14.8	9.3	8.1	39.0	40.5	37.9	38.6	2.4	5.5	8.8	12.6	2.8	3.0
Ce	13.3	9.2	33.1	31.4	22.8	23.3	68.4	72.2	66.5	65.3	6.8	5.3	21.5	20.2	4.2	3.6
Nd	10.9	9.9	14.1	14.0	12.3	14.2	27.1	25.2	26.2	25.5	6.6	5.7	15.6	16.1	1.5	1.2
Yb	3.0	2.2	1.6	lld	2.2	1.4	2.1	lld	2.1	lld	2.6	0.5	2.6	1.2	0.4	lld
Pb	6.6	6.2	19.4	17.9	7.7	8.0	10.1	8.7	6.8	10.1	5.4	5.4	5.6	7.0	33.4	32.1
Th	0.8	lld	5.1	1.0	3.3	lld	9.4	4.3	9.1	7.3	0.4	lld	1.3	lld	1.2	1.1

in wt. %	JF-2		JG-1		JG-1a		JG-2		JG-3		JGb-1		JGb-2		JP-1	
	s.v.	result	s.v.	result	s.v.	result	s.v.	result	s.v.	result	s.v.	result	s.v.	result	s.v.	result
SiO ₂	65.42	65.48	72.35	72.32	72.39	72.50	76.92	77.29	67.40	67.48	43.72	43.78	46.54	46.46	42.57	42.43
TiO ₂	0.01	0.01	0.26	0.26	0.25	0.25	0.04	0.04	0.48	0.48	1.60	1.61	0.56	0.57	0.01	0.01
Al ₂ O ₃	18.55	18.73	14.25	14.18	14.32	14.21	12.49	12.52	15.51	15.55	17.51	17.55	23.51	23.28	0.66	0.73
Fe ₂ O ₃	0.09	0.08	2.17	2.13	2.02	1.99	0.96	0.96	3.66	3.69	15.29	15.35	6.64	6.78	8.67	8.38
MnO	0.001	lld	0.06	0.07	0.06	0.06	0.02	0.02	0.07	0.07	0.19	0.19	0.13	0.13	0.12	0.12
MgO	0.004	0.01	0.74	0.75	0.69	0.71	0.04	0.04	1.79	1.78	7.86	7.80	6.19	6.18	44.80	44.67
CaO	0.09	0.09	2.20	2.16	2.13	2.13	0.70	0.68	3.70	3.77	11.92	11.77	14.12	14.22	0.55	0.56
Na ₂ O	2.39	2.42	3.38	3.33	3.39	3.42	3.54	3.59	3.97	4.07	1.20	1.31	0.92	0.88	0.02	lld
K ₂ O	12.96	13.02	3.98	4.01	3.96	4.01	4.72	4.74	2.64	2.64	0.24	0.23	0.06	0.05	0.003	lld
P ₂ O ₅	0.003	0.01	0.10	0.09	0.08	0.08	0.002	0.01	0.12	0.13	0.06	0.06	0.02	0.01	0.002	0.008
total	99.53	99.84	99.50	99.31	99.30	99.37	99.43	99.90	99.35	99.65	99.58	99.65	98.69	98.56	97.41	96.91
<i>in ppm</i>																
Sc	0.1	lld	6.5	5.6	6.2	7.2	2.4	2.0	8.8	10.2	35.8	39.1	24.7	33.5	7.3	lld
V	4.9	2.6	25.2	26.1	22.7	25.4	3.8	4.2	70.2	67.6	636	633	174	174	27.7	28.9
Cr	2.5	2.7	53.2	70.0	17.6	17.6	6.4	5.7	22.4	22.3	57.9	58.5	125	119	2820	2816
Co	0.7	lld	4.1	3.9	5.9	5.5	3.6	4.3	11.7	11.4	60.2	58.6	25.8	25.7	117	116
Ni	1.4	0.4	7.5	7.0	6.9	3.9	4.4	15.1	14.3	12.2	25.4	17.4	13.6	9.4	2471	2445
Cu	0.8	3.6	2.5	3.3	1.7	4.5	0.5	lld	6.8	7.2	85.8	77.2	11.4	11.9	6.7	6.9
Zn	1.4	1.0	41.1	41.9	36.5	37.3	13.6	12.7	46.6	44.9	109	107	48.6	49.9	42.0	46.0
Rb	218	220	182	182	178	181	301	301	67.4	69.2	6.9	5.9	2.9	2.3	0.8	0.4
Sr	200	197	184	187	187	183	17.9	17.9	380	373	327	327	439	451	3.3	2.3
Y	2.7	0.7	30.6	32.0	32.1	32.8	86.6	88.3	17.3	17.4	10.4	11.4	4.5	4.9	1.5	1.0
Zr	6.7	10.1	111	118	118	117	97.7	105	144	158	32.8	35.9	11.6	16.5	5.9	10.6
Nb	0.7	1.1	12.4	11.0	11.4	10.4	14.7	13.8	5.9	6.0	3.3	4.5	1.9	1.9	1.5	2.2
Ba	299	306	466	472	471	479	81.1	64.3	467	467	64.4	77.1	36.6	32.9	19.6	16.1
La	0.6	lld	22.4	18.1	21.3	18.7	19.9	16.7	20.6	22.6	3.6	6.8	1.5	lld	0.1	4.9
Ce	0.8	lld	45.8	49.7	45.1	46.5	48.4	43.1	40.4	41.0	8.2	8.3	3.0	4.2	0.2	lld
Nd	0.3	2.1	19.3	23.4	20.4	20.9	26.4	27.0	17.2	17.3	5.5	4.2	1.8	1.0	0.1	lld
Yb	0.045	lld	2.5	3.8	2.7	3.2	6.9	9.4	1.8	2.4	1.1	1.0	0.4	lld	0.02	lld
Pb	48.8	46.6	25.4	25.5	26.4	24.9	31.5	29.7	11.7	11.4	1.9	3.8	1.5	1.7	0.1	1.3
Th	0.3	0.5	13.2	15.2	12.8	15.1	31.6	36.4	8.3	8.4	0.5	lld	0.2	lld	0.2	lld

表 5 (続き)
Table 5. (Continued.)

in wt. %	JR-1		JR-2		JR-3		JH-1		JSy-1		SY-3		GSP-2		JCh-1	
	s.v.	result	s.v.	result	s.v.	result	s.v.	result	s.v.	result	s.v.	result	s.v.	result	s.v.	result
SiO ₂	75.60	75.64	75.86	76.26	72.94	72.23	48.27	48.38	60.09	60.11	59.81	57.90	66.60	66.03	97.96	97.97
TiO ₂	0.11	0.11	0.07	0.06	0.21	0.22	0.671	0.674	0.002	0.003	0.15	0.14	0.66	0.66	0.03	0.03
Al ₂ O ₃	12.86	12.92	12.75	12.78	11.93	11.85	5.67	5.66	23.20	23.36	11.79	11.23	14.90	14.73	0.74	0.79
Fe ₂ O ₃	0.90	0.90	0.76	0.78	4.69	4.65	10.40	10.36	0.08	0.10	6.56	6.13	4.90	4.83	0.37	0.40
MnO	0.10	0.10	0.11	0.11	0.08	0.08	0.190	0.186	0.002	0.002	0.32	0.31	0.04	0.04	0.02	0.02
MgO	0.12	0.13	0.04	0.04	0.05	0.06	16.76	16.73	0.02	0.03	2.68	2.61	0.96	0.96	0.08	0.09
CaO	0.67	0.69	0.50	0.51	0.09	0.09	15.05	15.03	0.25	0.25	8.27	7.99	2.10	2.06	0.04	0.04
Na ₂ O	4.03	4.03	4.00	4.07	4.70	4.77	0.71	0.67	10.75	10.69	4.13	4.00	2.78	2.80	0.03	lld
K ₂ O	4.42	4.48	4.46	4.53	4.30	4.27	0.53	0.53	4.83	4.78	4.24	4.08	5.38	5.36	0.22	0.22
P ₂ O ₅	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.10	0.10	0.01	0.00	0.54	0.53	0.29	0.29	0.02	0.01
total	98.82	99.02	98.56	99.14	99.01	98.24	98.35	98.34	99.23	99.34	98.48	94.92	98.61	97.77	99.50	99.57
in ppm																
Sc	5.1	4.7	5.6	3.9	0.5	lld	77.7	74.2	-	5.7	6.8	11.2	6.3	6.5	1.0	lld
V	7.0	8.6	3.0	4.9	4.2	3.8	228	227	2.1	2.9	50.1	48.4	52.0	51.6	10.4	9.1
Cr	2.8	2.8	3.1	4.3	3.5	lld	617	595	2.0	1.7	11.0	lld	20.0	17.7	7.1	21.3
Co	0.8	0.3	0.5	lld	1.0	3.6	51.6	54.1	0.2	lld	8.8	16.2	7.3	7.8	15.5	15.6
Ni	1.7	2.8	2.0	3.7	1.6	17.7	58.3	48.6	1.1	lld	11.0	57.3	17.0	17.0	8.8	16.8
Cu	2.7	3.2	1.4	3.2	2.9	lld	8.6	7.5	1.3	lld	17.0	lld	43.0	45.2	15.3	19.7
Zn	30.7	30.6	27.9	27.3	210	209	61.9	62.6	3.2	3.5	245	236	120	116	7.9	7.4
Rb	258	260	304	309	454	447	14.4	14.9	66.4	67.2	206	190	245	242	8.6	12.4
Sr	29.2	29.9	8.1	9.0	10.4	10.0	153	159	19.3	20.4	303	268	240	237	4.2	5.4
Y	45.2	43.9	51.2	48.5	166	169	13.7	14.7	2.6	1.6	720	696	28.0	28.0	1.8	1.3
Zr	100	94.4	96.5	90.8	1498	1491	48.4	51.2	70.3	67.4	321	325	550	539	11.5	10.5
Nb	15.2	14.9	18.7	17.7	511	508	4.2	6.0	0.5	1.5	148	193	27.0	29.0	1.7	2.3
Ba	50.4	56.9	39.6	41.2	66.0	71.0	106	125	15.7	20.3	451	418	1340	1323	302	291
La	19.7	19.1	16.3	11.8	179	178	7.9	5.8	1.2	lld	1343	1308	180	190	1.5	lld
Ce	47.3	46.6	38.9	38.8	328	340	17.6	11.8	2.6	4.1	2235	2176	410	411	5.2	8.1
Nd	23.3	22.7	20.4	19.5	107	105	11.6	12.3	1.2	2.7	671	655	200	200	2.1	2.6
Yb	4.6	5.5	5.3	5.9	20.3	19.1	1.2	lld	0.4	1.6	62.0	60.4	1.6	1.6	0.2	0.9
Pb	19.3	20.1	21.5	22.2	32.9	33.4	2.6	3.4	4.9	4.9	133	133	42.0	38.1	2.0	3.3
Th	26.8	30.1	31.5	36.0	112	118	1.4	lld	0.2	2.0	1005	969	105	112	0.7	2.1

s.v. : standard values; lld : lower limit of detection; Total Fe as Fe₂O₃.

また、生駒山斑れい岩と三橋花崗閃緑岩の粉末試料を約 1 : 1 で混合した合成試料 (RGr) を作製し、RGr と JB-1b とともに、ドリフト補正用試料として使用した。生駒山斑れい岩と三橋花崗閃緑岩の試料の粉末化は、以下の手順で行った。1) ハンマーとタガネを用い試料を 5 cm 角程度に粗砕さす。2) ジョークラッシャーを用いさらに細かく砕き、風化・変質・脈の影響を受けていない新鮮な 5 mm 角程度のブロックのみを選別する。3) 選別したブロックをビーカーに入れ、超音波洗浄機を用い水道水で澱みが無くなるまで洗浄後、イオン交換水をさらに超純水へ完全に置換させる。4) 十分に乾燥させた後、理学電機工業製のディスク型振動ミルを用い粉末化する。なお、本振動ミルの破砕部 (ベッセル・リング) の材質は、タングステンカーバイドであり、W と Co を主成分とする。粉末化作業後の試料調整は、国立極地研究所設置の理学電機工業製ビードサンプラ装置 (Cat. No. 3491A1) を用いた。溶融条件は、本加熱 1200℃ で 420 秒、揺動加熱 1200℃ で 290 秒であり、先述の検量線用の標準試料の調整に使用した装置とは溶融条件が若干異なるが、設定温度は同じで、溶融時間の差は 10 秒程度である。このため作製されたガラスビード自体に、測定誤差を超えるほどの大きな差はないものとする。溶融装置と溶融時間以外の試料調整は、先述の検量線試料と同様の方法で行った。

表 6 岩石標準試料の分析値の比較

Table 6. Comparison of analytical values for the geochemical standard samples JB-1b, KB-1 and KD-1 after present study, Suda et al. (2010) and Suda et al. (2011).

in wt. %	JB-1b						KB-1							
	s.v.	2010		2011		present study		r.v.	2010		2011		present study	
		value	-	+	value	-	+		value	-	+	value	-	+
SiO ₂	51.67	51.98	52.08	51.26	50.16	52.38	48.58	49.11	48.90	48.64	47.54	49.76		
TiO ₂	1.27	1.25	1.26	1.22	1.18	1.27	1.69	1.71	1.70	1.67	1.62	1.73		
Al ₂ O ₃	14.54	14.38	14.44	14.18	13.76	14.62	15.56	15.81	15.75	15.63	15.18	16.11		
Fe ₂ O ₃	9.12	9.03	9.02	8.91	8.55	9.29	11.26	11.31	11.27	11.25	10.82	11.69		
MnO	0.15	0.14	0.15	0.15	0.14	0.15	0.16	0.16	0.16	0.16	0.15	0.17		
MgO	8.23	8.45	8.45	8.42	8.24	8.60	9.38	9.34	9.31	9.30	9.10	9.49		
CaO	9.71	9.64	9.66	9.54	9.25	9.84	8.44	8.52	8.51	8.47	8.20	8.76		
Na ₂ O	2.66	2.61	2.62	2.64	2.48	2.81	3.56	3.49	3.51	3.52	3.34	3.70		
K ₂ O	1.33	1.30	1.30	1.28	1.20	1.37	1.54	1.56	1.56	1.55	1.46	1.64		
P ₂ O ₅	0.26	0.26	0.26	0.24	0.23	0.26	0.33	0.35	0.34	0.32	0.31	0.34		
total	98.93	99.04	99.24	97.85	95.19	100.59	100.50	101.35	101.02	100.51	97.72	103.39		
<i>in ppm</i>														
Sc	-	-	-	32.9	28.6	37.3	-	-	-	26.0	21.9	30.2		
V	216	225	215	205	196	215	172	209	179	170	161	179		
Cr	444	435	448	429	401	458	285	283	291	279	254	305		
Co	40.7	38.6	40.1	40.5	38.1	42.9	51.4	49.3	51.6	50.7	48.0	53.6		
Ni	150	146	152	160	141	181	203	199	204	204	183	227		
Cu	56.1	59.4	56.2	52.0	40.0	64.6	48.5	44.1	43.8	52.0	39.3	65.3		
Zn	80.9	80.2	80.5	79.1	72.8	85.6	87.9	88.2	88.8	90.5	83.6	97.6		
Rb	39.5	34.3	33.8	35.7	29.0	42.7	19.1	18.9	18.9	19.9	13.3	27.0		
Sr	444	448	446	438	416	461	511	515	512	507	482	533		
Y	-	24.6	24.0	23.3	20.5	26.3	24.4	24.9	24.5	24.4	21.4	27.6		
Zr	-	129	129	126	109	144	163	163	162	158	139	177		
Nb	-	24.6	27.1	25.6	22.1	29.2	25.0	22.3	25.0	23.6	20.5	27.5		
Ba	-	498	508	499	468	531	268	268	267	256	229	284		
La	-	-	41.0	41.2	32.9	50.0	17.1	-	17.9	18.7	10.8	27.0		
Ce	-	-	66.5	64.8	55.0	75.0	42.1	-	38.1	35.8	26.5	45.5		
Nd	-	-	26.1	25.6	22.2	29.2	21.6	-	20.3	20.5	17.1	23.9		
Yb	-	-	-	lld	lld	lld	1.2	-	-	lld	lld	lld		
Pb	6.9	4.7	0.2	8.8	4.4	13.4	5.7	3.4	0.2	4.5	<0	9.4		
Th	-	2.4	2.7	9.3	<0	19.7	5.6	lld	lld	0.8	<0	11.7		

岩石標準試料の分析結果を表6に、未知試料の分析結果を表7および表9に示し、Terashima et al. (1998), 角縁ほか (1997), 梅本ほか (2000), 隅田ほか (2010, 2011) の公表値と比較する。なお、表6と表9に示す分析値の誤差の算出法は、隅田ほか (2010) に従った。これら試料の分析結果は、検出限界の値を超える分析値については、おおよそ誤差の範囲内で先行研究の公表値と一致する。また、未知試料において、本法による分析値と先行研究で得られた分析値から見積もられる標準偏差は、それらの平均値に対し、特に、V, Cu, Pbで10%を超えるものが多い(表8)。CuとPbの検量線の相関係数は、いずれの先行研究においても0.999以下であるため、その誤差が反映しているものと考えられる。一方、Vについては、隅田ほか (2010) の公表値が他の分析値に比べ、5%ほど低い値を示しているためと言える。また、未知試料(RGb, RGr, RGbGr)の粉碎・粉末化には、上記のタングステンカーバイド製のミルを使用しているため、Coの分析値はこれら岩石試料の正確な化学組成を反映していない。あくまでもドリフト補正での使用を目的に分析を行った。さらに、Coの分析値は岩石標準試料において良好であるにもかかわらず、未知試料においては、RGbGrにおけるRGbとRGrとのバランス(約1:1)が大きく崩れている。この傾向は、隅田ほか

表 6 (続き)
Table 6. (Continued.)

in wt. %	KD-1						KG-1					
	r.v.	present study					r.v.	present study				
		2010	2011	value	-	+		2010	2011	value	-	+
SiO ₂	58.25	58.36	58.26	57.63	56.48	58.81	76.35	76.94	77.10	76.27	74.97	77.61
TiO ₂	0.94	0.94	0.94	0.93	0.89	0.96	0.10	0.10	0.10	0.09	0.08	0.11
Al ₂ O ₃	16.44	16.63	16.62	16.50	16.06	16.96	12.58	12.65	12.76	12.68	12.31	13.07
Fe ₂ O ₃	7.74	7.80	7.81	7.64	7.31	7.98	1.17	1.23	1.21	1.19	1.01	1.38
MnO	0.14	0.14	0.14	0.14	0.13	0.14	0.05	0.05	0.05	0.05	0.04	0.05
MgO	3.34	3.38	3.39	3.36	3.24	3.48	0.14	0.09	0.10	0.12	0.03	0.20
CaO	6.63	6.61	6.63	6.49	6.26	6.73	0.67	0.67	0.67	0.68	0.53	0.83
Na ₂ O	3.64	3.64	3.62	3.61	3.43	3.78	3.64	3.61	3.61	3.64	3.47	3.81
K ₂ O	2.41	2.40	2.40	2.35	2.25	2.45	4.89	4.90	4.91	4.77	4.63	4.91
P ₂ O ₅	0.32	0.32	0.31	0.30	0.28	0.31	0.02	0.02	0.02	0.01	0.00	0.03
total	99.85	100.25	100.12	98.94	96.33	101.63	99.61	100.25	100.52	99.50	97.07	101.99
<i>in ppm</i>												
Sc	-	-	-	23.8	19.8	27.9	-	-	-	2.0	<0	5.7
V	145	159	152	147	139	155	3.0	2.8	5.3	7.1	1.7	12.6
Cr	57.1	57.6	56.1	56.1	36.0	77.0	5.3	4.7	1.8	1.1	<0	20.3
Co	-	19.0	19.4	19.8	18.0	21.7	1.1	1.1	0.3	0.3	<0	1.7
Ni	21.0	18.5	18.5	22.2	6.7	38.5	4.2	9.1	2.2	6.5	<0	19.2
Cu	-	33.1	32.0	41.8	30.5	53.5	7.7	6.5	5.3	3.3	<0	11.9
Zn	58.3	81.4	80.2	78.6	72.6	84.9	25.7	26.7	26.6	26.8	23.0	30.9
Rb	66.1	69.4	67.7	68.9	61.8	76.4	271	273	268	268	256.9	279.6
Sr	431	446	441	434	413	456	40.5	41.2	41.1	40.3	31.6	49.4
Y	29.6	29.7	29.7	28.9	26.0	31.9	46.8	42.5	43.8	38.1	35.5	40.8
Zr	201	198	198	190	172	209	110	104	105	107	94.2	120
Nb	7.0	7.9	8.4	7.4	4.5	10.4	18.8	20.6	19.3	18.0	15.5	20.6
Ba	564	561	546	551	520	584	138	138	139	132	109	157
La	-	-	27.4	31.8	23.7	40.2	30.4	-	29.2	23.6	15.8	31.7
Ce	-	-	62.8	60.1	50.5	70.0	64.9	-	62.7	55.3	46.1	64.8
Nd	-	-	29.4	28.6	25.2	32.1	26.8	-	26.8	24.5	21.3	27.8
Yb	-	-	-	3.0	0.4	5.8	6.8	-	-	6.0	3.7	8.4
Pb	16.9	14.0	10.0	16.4	12.1	21.0	23.5	27.2	22.4	25.4	21.7	29.3
Th	-	4.3	3.5	9.4	0.1	19.3	38.2	38.0	32.1	38.1	30.1	46.5

s.v.: standard values after Terashima *et al.* (1998); r.v.: recommended or preferable values after Kakubuchi *et al.* (1997) for KB-1 and KG-1, Umemoto *et al.* (2000) for KD-1; 2010 and 2011: recommended or preferable values after Suda *et al.* (2010) and Suda *et al.* (2011).

(2010, 2011) においても見られる。これはおそらく、検量線の作成に用いた岩石標準試料では、SiO₂ が 70 wt.% を超える試料の Co の含有量が最大で 5.9 ppm (JG-1a) であるため、RGr (SiO₂: 70.99 wt.%) の試料に対する良好なマトリックス補正係数が算出されなかったものと考えられる (RGr における Co の分析値は 47.5 ppm)。

4.3. 融剤の個体差に基づく分析誤差

製造番号 (ロットナンバー) の異なる Johonson Matthey 製の融剤 (Spectroflux 100B) を五つ用意し、融剤の個体差による分析値の誤差を評価した。ここで用いた融剤のロット番号は、それぞれ国立極地研究所に保管の 40696 (flux 696)・40748 (flux 748)・40803 (flux 803)、広島大学に保管の 40605 (flux 605)、大阪市立大学に保管の 40736 (flux 736) である。まず、

表 7 未知試料（火成岩）の分析値の比較

Table 7. Comparison of analytical values for unknown samples (igneous rocks) after present study, Suda et al. (2010) and Suda et al. (2011).

in wt. %	RGbGr					RGr					RGb				
	2010	2011	present	a.v.	S.D.	2010	2011	present	a.v.	S.D.	2010	2011	present	a.v.	S.D.
SiO ₂	58.58	58.16	58.05	58.27	0.278	72.19	72.26	70.99	71.81	0.713	47.53	47.35	47.10	47.33	0.219
TiO ₂	0.11	0.11	0.11	0.11	0.002	0.04	0.04	0.03	0.04	0.003	0.18	0.18	0.18	0.18	0.001
Al ₂ O ₃	15.57	15.46	15.47	15.50	0.063	15.55	15.62	15.35	15.51	0.141	15.91	15.84	15.73	15.83	0.092
Fe ₂ O ₃	7.87	7.85	7.80	7.84	0.036	2.17	2.17	2.09	2.14	0.043	12.72	12.64	12.64	12.67	0.047
MnO	0.22	0.22	0.22	0.22	0.001	0.19	0.19	0.19	0.19	0.000	0.22	0.22	0.22	0.22	0.002
MgO	8.00	7.97	7.99	7.98	0.017	0.11	0.12	0.11	0.11	0.006	14.76	14.78	14.80	14.78	0.020
CaO	5.42	5.41	5.37	5.40	0.029	2.07	2.08	2.07	2.07	0.003	8.73	8.72	8.67	8.71	0.030
Na ₂ O	2.03	2.02	1.97	2.01	0.033	3.61	3.64	3.65	3.64	0.021	0.58	0.59	0.53	0.57	0.034
K ₂ O	2.04	2.04	2.01	2.03	0.019	3.96	3.97	3.84	3.92	0.072	0.10	0.09	0.10	0.10	0.004
P ₂ O ₅	0.04	0.06	0.04	0.05	0.014	0.06	0.07	0.06	0.06	0.009	0.02	0.02	0.02	0.02	0.003
total	99.89	99.31	99.03	99.41	0.441	99.94	100.15	98.39	99.49	0.965	100.76	100.44	99.99	100.39	0.389
in ppm															
Sc	-	-	16.8	16.8	-	-	-	5.0	5.0	-	-	-	25.8	25.8	-
V	46.1	66.0	65.3	59.1	11.31	lld	9.2	7.1	8.2	1.44	104	118	119	114	8.45
Cr	97.4	97.5	91.6	95.5	3.35	3.5	0.8	lld	2.1	1.92	167	169	160	165	4.54
Co	49.4	49.1	49.7	49.4	0.27	49.0	48.6	47.5	48.4	0.79	62.5	63.4	63.4	63.1	0.54
Ni	19.6	18.8	20.1	19.5	0.68	12.7	4.3	7.2	8.1	4.30	25.5	32.8	29.8	29.4	3.67
Cu	3.5	3.4	4.1	3.7	0.40	1.2	2.8	0.5	1.5	1.19	5.0	3.7	4.8	4.5	0.68
Zn	50.6	50.8	49.9	50.4	0.46	8.5	8.9	8.8	8.7	0.17	83.7	84.1	85.8	84.5	1.15
Rb	38.1	37.5	37.8	37.8	0.28	73.5	72.0	73.0	72.8	0.78	3.2	3.3	2.8	3.1	0.24
Sr	335	333	330	333	2.43	272	271	265	270	3.65	405	402	400	403	2.63
Y	61.3	60.7	58.3	60.1	1.61	100	100	95.9	98.8	2.50	4.0	3.9	4.4	4.1	0.24
Zr	133	132	127	131	3.43	252	253	247	251	3.24	18.2	17.8	17.4	17.8	0.40
Nb	lld	0.9	lld	0.9	-	0.1	lld	lld	0.1	-	1.1	2.8	2.1	2.0	0.84
Ba	1215	1200	1202	1206	8.11	2354	2327	2331	2338	14.40	45.0	48.9	35.1	43.0	7.14
La	-	65.8	68.9	67.3	2.22	-	133	133	133	0.41	-	1.7	4.2	3.0	1.80
Ce	-	123	114	119	6.18	-	254	250	252	2.45	-	7.2	6.6	6.9	0.39
Nd	-	50.5	48.0	49.2	1.74	-	100	102	101	1.28	-	3.2	3.2	3.2	0.03
Yb	-	-	6.5	6.5	-	-	-	13.4	13.4	-	-	-	0.1	0.1	-
Pb	13.1	9.4	13.1	11.9	2.11	23.8	19.2	23.5	22.1	2.57	3.4	lld	3.1	3.3	0.21
Th	10.2	8.9	14.4	11.2	2.87	26.6	22.4	29.2	26.1	3.43	lld	lld	1.4	1.4	-

present : results by this study; 2010 and 2011 : recommended or preferable values after Suda et al. (2010) and Suda et al. (2011), respectively; a.v. : average value; S.D. : standard deviation (2σ); lld : lower limit of detection; Total Fe as Fe₂O₃.

110℃で加熱した未知試料 (RGb) と SiO₂ の試薬をおおよそ 1 : 1 で混合した合成試料 (Sy-1) を準備した。そして、先述の未知試料と同様の手法で、融剤と試料の混合比が 1 : 2 のガラスビードをそれぞれの融剤について作製した。測定強度 (ネット強度) と分析値を表 8 に示す。

測定強度の平均値に対する測定強度の標準偏差の割合 (変動係数 %) は、分析値が正確度の値 (表 3) を上回る元素については、おおよそ 10% 以下である。一方、正確度の値を下回る分析値を含む元素 (Cu, Co, Rb, Y, La, Ce, Nd, Yb, Th) についての変動係数は、最小で 10% (Rb)、最大で 240% (La) である。これらの元素は、測定強度がいずれも 0.0023 kcps 以下と低濃度であるため、高い変動係数が得られたものと想定される。しかし、最大の変動係数 (240%) を示す La については、flux 696 を用いた場合のみ、他の融剤を用いた場合に比べ、分析値が 15 ppm 程度、測定強度が 0.0070 kcps 程度特別に高い値を示す。すなわち、この特定の融剤 (flux 696) のみ明らかに La のブランク強度が高い、ないし La が混染していると言える。

表 8 製造番号の異なる融剤を使用した場合の合成試料 (Syn-1) の測定強度 (a) と分析値 (b)
 Table 8. Comparison of net intensity (a) and analytical values (b) for synthetic sample Syn-1 obtained using flux 696, flux 748, flux 803, flux 605 and flux 736.

	(a)							(b)				
	flux696	flux748	flux803	flux605	flux736	S.D.	C.V.	flux696	flux748	flux803	flux605	flux736
SiO ₂	141.2600	140.8100	141.1900	141.1800	141.4400	0.2296	0.16	65.83	65.52	65.87	65.86	66.02
TiO ₂	2.1650	2.1646	2.1799	2.1871	2.1667	0.0102	0.47	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
Al ₂ O ₃	23.1120	23.0400	23.1500	23.0880	23.1080	0.0402	0.17	9.39	9.35	9.41	9.39	9.40
Fe ₂ O ₃	196.9400	197.3000	197.2100	197.5300	197.1000	0.2210	0.11	7.44	7.44	7.46	7.47	7.47
MnO	0.7633	0.7705	0.7626	0.7582	0.7626	0.0044	0.58	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13
MgO	6.4671	6.4609	6.5063	6.5156	6.5100	0.0258	0.40	8.78	8.76	8.84	8.85	8.85
CaO	97.5850	97.5970	97.9220	97.8510	97.7990	0.1523	0.16	5.16	5.15	5.18	5.18	5.18
Na ₂ O	0.0756	0.0804	0.0786	0.0788	0.0792	0.0018	2.26	0.25	0.27	0.26	0.26	0.26
K ₂ O	1.2944	1.2972	1.2864	1.3064	1.2919	0.0074	0.57	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
P ₂ O ₅	0.0549	0.0639	0.0591	0.0550	0.0517	0.0047	8.26	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Sc	0.0245	0.0262	0.0270	0.0228	0.0234	0.0018	7.23	14.5	15.1	15.4	13.9	14.1
V	0.0570	0.0586	0.0568	0.0563	0.0593	0.0013	2.23	68.5	70.2	68.4	67.8	71.4
Cr	0.4692	0.4712	0.4712	0.4740	0.4755	0.0025	0.53	95.8	95.9	96.4	97.0	97.4
Co	0.7220	0.7211	0.7219	0.7303	0.7265	0.0039	0.54	37.6	37.3	37.6	38.5	38.2
Ni	0.0186	0.0215	0.0218	0.0202	0.0197	0.0013	6.47	15.1	19.5	20.1	17.6	16.9
Cu	0.0047	0.0059	0.0057	0.0049	0.0053	0.0005	9.62	4.4	5.7	5.5	4.6	5.1
Zn	0.0845	0.0892	0.0852	0.0879	0.0889	0.0022	2.48	49.5	52.2	50.0	51.6	52.3
Rb	0.0197	0.0249	0.0259	0.0225	0.0238	0.0024	10.30	1.7	2.4	2.6	2.1	2.3
Sr	4.0722	4.0527	4.0649	4.0717	4.0716	0.0083	0.21	238	237	238	239	239
Y	0.0172	0.0076	0.0022	0.0167	0.0110	0.0063	57.80	3.3	2.7	2.4	3.3	2.9
Zr	0.2068	0.2046	0.1861	0.1946	0.1965	0.0083	4.20	12.6	12.4	11.1	11.7	11.9
Nb	-0.0414	-0.0405	-0.0381	-0.0395	-0.0348	0.0026	6.64	1.5	1.6	1.8	1.6	2.0
Ba	0.0071	0.0056	0.0064	0.0066	0.0068	0.0006	8.70	32.4	28.0	30.5	31.1	31.7
La	0.0045	-0.0042	-0.0018	-0.0028	-0.0028	0.0034	240.70	20.1	lld	5.5	3.2	3.2
Ce	-0.0039	-0.0029	-0.0045	-0.0016	-0.0034	0.0011	33.78	2.5	4.1	lld	6.8	2.9
Nd	-0.0029	-0.0024	-0.0028	-0.003	-0.0018	0.0005	19.07	1.8	2.2	2.0	1.6	2.8
Yb	0.0007	0.0012	0.0008	0.0009	0.0014	0.0003	29.15	lld	0.8	lld	0.1	1.3
Pb	0.0006	0.0000	0.0033	0.0030	0.0020	0.0014	81.45	1.8	1.5	2.9	2.8	2.4
Th	0.0336	0.0364	0.0404	0.0213	0.0273	0.0076	23.79	lld	lld	0.5	lld	lld

flux696; Spectroflux 100B (Lot 40696); S.D.: standard deviation; C.V.: coefficient of variation (%); lld: lower limit of detection; Total Fe as Fe₂O₃.

La の混染が疑われる融剤 (flux 696) と、検量線作成試料の調整に用いた融剤 (flux 736) をそれぞれ使用し、未知試料 (RGr, RGr, RGr) の定量分析を実施した。分析結果を表 9 に示す。いずれの試料についても、flux 696 を用いた場合の La の分析値は、flux 736 を用いた場合の分析値の誤差の上限を超える。一方、La と、検出限界以下の Nb を除く元素については、flux 696 を用いた場合の分析値は、flux 736 を用いた場合の分析値の誤差の上限と下限の範囲内である。

これらのことから、同じ種類の融剤であっても個体差 (ロット番号の違い) により、本法で示した算出法で説明することのできないほど大きな分析誤差が生じる可能性があると言える。ここでは、融剤 (flux 696) を使用した場合においてのみ、La の分析値に問題が生じ、約 15 ppm 混染していることが明らかになった。また、La 以外の分析値は想定される分析値の誤差の範囲内であり問題には至らなかった。ただし、近年は XRF 分析に使用したガラスビードを用い、レーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析装置 (LA-ICP-MS) により、さらに多様な微量・希土類元素についての定量分析を行う手法が確立されつつある (e.g., Eggins, 2003; 新藤ほか, 2009)。このような、ある特定元素の融剤への混染は、この分析手

表 9 融剤 (flux 736) と融剤 (flux 696) を使用した場合の未知試料の分析値
 Table 9. Analytical values of unknown samples (igneous rocks), obtained using the flux 736 and flux 696.

in wt. %	RGbGr			RGr				RGb				
	flux736			flux736				flux736				
	value	-	+	flux696	value	-	+	flux696	value	-	+	flux696
SiO ₂	58.05	56.90	59.24	57.89	70.99	69.75	72.27	71.02	47.10	46.01	48.22	47.15
TiO ₂	0.11	0.09	0.13	0.11	0.03	0.02	0.05	0.04	0.18	0.16	0.20	0.18
Al ₂ O ₃	15.47	15.04	15.91	15.47	15.35	14.94	15.76	15.38	15.73	15.27	16.21	15.83
Fe ₂ O ₃	7.80	7.47	8.14	7.81	2.09	1.90	2.30	2.11	12.64	12.17	13.12	12.63
MnO	0.22	0.21	0.23	0.22	0.19	0.18	0.19	0.19	0.22	0.21	0.23	0.22
MgO	7.99	7.82	8.17	8.00	0.11	0.03	0.20	0.12	14.80	14.54	15.07	14.83
CaO	5.37	5.15	5.59	5.36	2.07	1.91	2.24	2.08	8.67	8.40	8.96	8.66
Na ₂ O	1.97	1.81	2.13	1.96	3.65	3.49	3.82	3.58	0.53	0.38	0.68	0.50
K ₂ O	2.01	1.91	2.11	2.02	3.84	3.72	3.96	3.85	0.10	0.03	0.17	0.10
P ₂ O ₅	0.04	0.03	0.05	0.03	0.06	0.04	0.07	0.05	0.02	0.00	0.03	0.02
total	99.03	96.44	101.69	98.87	98.39	95.97	100.87	98.41	99.99	97.18	102.88	100.12
in ppm												
Sc	16.8	13.0	20.7	16.5	5.0	1.4	8.8	6.8	25.8	21.7	30.0	26.3
V	65.3	58.9	71.9	66.4	7.1	1.8	12.7	6.7	119	111	127	117
Cr	91.6	71.4	113	90.3	lld	lld	lld	1.1	160	139	183	162
Co	49.7	47.2	52.3	50.1	47.5	45.3	49.8	48.1	63.4	60.4	66.5	62.7
Ni	20.1	5.0	35.9	18.1	7.2	<0	20.3	10.3	29.8	12.4	48.0	33.6
Cu	4.1	<0	14.8	5.4	0.5	<0	9.3	2.0	4.8	<0	17.0	5.5
Zn	49.9	44.7	55.3	51.6	8.8	5.3	12.6	8.6	85.8	79.1	92.9	84.5
Rb	37.8	31.6	44.4	37.8	73.0	66.9	79.5	71.7	2.8	<0	9.4	4.0
Sr	330	312	349	331	265	251	281	267	400	378	423	401
Y	58.3	54.7	62.0	58.0	95.9	91.8	100	95	4.4	1.3	7.0	3.7
Zr	127	111	143	129	247	231	265	248	17.4	2.1	33.4	18.7
Nb	lld	lld	lld	lld	lld	lld	lld	lld	2.1	<0	5.4	2.1
Ba	1202	1156	1248	1193	2331	2260	2405	2334	35.1	13.4	57.6	53.2
La	68.9	60.3	77.9	85.7	133	123	143	150	4.2	<0	12.0	18.9
Ce	114	104	125	123.7	250	237	263	253	6.6	<0	15.3	7.3
Nd	48.0	44.3	51.8	51.5	102	97.4	107	100	3.2	0.3	6.2	2.5
Yb	6.5	3.4	9.7	4.7	13.4	10.9	16.0	10.3	0.1	<0	4.0	2.0
Pb	13.1	8.9	17.4	13.3	23.5	19.7	27.4	23.1	3.1	<0	7.9	5.1
Th	14.4	5.2	24.1	13.9	29.2	21.2	37.6	29.7	1.4	<0	12.3	1.3

flux736 ; Spectroflux 100B (Lot 40736); flux696 : Lot 40696; lld: lower limit of detection; Total Fe as Fe₂O₃.

法にとって大きな問題になるであろう。少なくとも、検量線作成試料の調整に用いた融剤と製造番号の異なる融剤を使用する際は、岩石標準試料や本法で用いた未知試料などを新たに調整し、分析値と強度の両方をモニターする必要がある。

5. ま と め

本手法により、新たに Sc と Th の定量分析が可能となり、標準試料と重なり補正元素の追加により、SiO₂, Nb, 希土類元素 (La, Ce, Nd, Yb) の分析値の正確度が向上した。また、分析値の誤差の算出法をルーチン化することにより、得られた分析値の精度を考慮した上で地球化学的解析への適用が可能となった。さらに、融剤の個体差によっては予期せぬ分析誤差を生じることがあることも明らかとなった。製造番号の異なる融剤を使用する際は、ある基準試料の分析値と強度をモニターした上で、目的の試料の分析を行う必要がある。本研究により、国立極地研究所設置の蛍光 X 線分析装を用いた、南極地域で採取された岩石試

料の化学分析の信頼性がさらに高まった。

謝 辞

本研究は、平成 20-22 年度国立極地研究所一般共同研究「東南極リユツォ・ホルム岩体および周辺の地質体の再キャラクターゼーション」(研究代表者: 廣井美邦) および科学研究費補助金 ((C), 課題番号 20540471: 代表者: 本吉洋一) の成果の一部である。広島大学の早坂康隆博士には、XRF 分析法に関し、日頃より多くの助言を賜っているほか、融剤を提供していただいた。国立極地研究所の白石和行教授、外田智千博士、堀江憲路博士、新井君代氏には、日常の装置の保守管理などに関し様々な協力をいただいている。以上の方々に、記して感謝します。

文 献

- Eggs, S.M. (2003): Laser Ablation ICP-MS analysis of geological materials prepared as lithium borate glasses. *Geostandards Newslett.*, **27**, 142-162.
- 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 低希釈ガラスビード分析. *岩石鉱物科学*, **31**, 132-173.
- 後藤 篤 (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 篤・巽 好幸 (1992): 蛍光 X 線分析装置による岩石試料の定量分析 (II). *理学電機ジャーナル*, **23**, 50-69.
- Gladney, E.S. and Roelandts, I. (1990): 1988 compilation of elemental concentration data for CCRMP reference rock samples SY-2, SY-3 and MRG-1. *Geostandards Newslett.*, **14**, 373-458.
- Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A. (1995): 1994 compilation values for GSJ reference samples, "Igneous rock series". *Geochem. J.*, **29**, 91-95.
- Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A. (1996): 1996 Compilation of analytical data on nine GSJ geochemical reference samples, "Sedimentary rock series". *Geostandards Newslett.*, **20**, 165-216.
- Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A. (1999): 1998 compilation of analytical data for five GSJ geochemical reference samples: the "Instrumental analysis series". *Geostandards Newslett.*, **23**, 223-250.
- 川野良信 (2010): 蛍光 X 線装置による珪酸塩岩石および堆積物の定量化学分析. *地球環境研究*, **12**, 85-97.
- 角縁 進・永尾隆志・山田康治郎・河野久征・白木敬一 (1997): 低希釈率ガラス円板を用いた岩石中の希土類元素の定量. *山口大学機器分析センター報告*, **5**, 16-25.
- 本吉洋一・白石和行 (1995): 蛍光 X 線分析装置による岩石の定量化学分析: (1) 主要元素. *南極資料*, **39**, 40-48.
- 本吉洋一・石塚英男・白石和行 (1996): 蛍光 X 線分析装置による岩石の定量化学分析: (2) 微量元素. *南極資料*, **40**, 53-63.
- 中野伸彦・角縁 進・小山内康人・米村和紘・桑原義博 (2009): 低希釈率ガラスビードを用いた主成分・微量・軽希土類元素の定量. *比較社会文化*, **15**, 1-15.
- 永尾隆志・角縁 進・白木敬一 (1997): 全自動蛍光 X 線分析装置 (理学/RIX3000) による岩石中の主成分および微量元素組成の定量. *山口大学機器分析センター報告*, **5**, 10-15.
- Pearce, J.A. and Parkinson, I.J. (1993) Trace element models for mantle melting: applications to volcanic arc petrogenesis. *Magmatic processes and plate tectonics*, ed. by H.M. Prichard *et al.* London, Geological Society, 373-403 (Geological Society special publication; no. 76).
- 理学電機工業株式会社 (1990): 蛍光 X 線分析の手引, p.167.
- 瀬野公美子・石塚英男・本吉洋一・白石和行 (2002): 蛍光 X 線分析装置による岩石の定量化学分析: (3) 希土類元素. *南極資料*, **46**, 15-33.
- 瀬野公美子・本吉洋一 (2004): 蛍光 X 線分析装置による岩石の定量化学分析: 超塩基性岩の主要・微量元素. *南極資料*, **48**, 98-109.

- 新藤智子・杉内由佳・嶋田有里奈・福岡孝昭 (2009): レーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析 (LA-ICP-MS) 法によるガラスビード試料の定量分析. 地球環境研究, **11**, 103-119.
- Suda, Y., Kagashima, S., Satish-Kumar, M., Motoyoshi, Y. and Hiroi, Y. (2006): Geochemistry of mafic metamorphic rocks in the Lützow-Holm Complex, East Antarctica: implications for tectonic evolution. Polar Geosci., **19**, 62-88.
- 隅田祥光・奥平敬元・古山勝彦 (2010): 低希釈ガラスビード法による蛍光 X 線分析装置 (RIX-2100) を用いた珪酸塩岩中の主成分・微量成分の定量分析. Magma, **92**, 21-39.
- 隅田祥光・小泉奈緒子・奥平敬元 (2011): 蛍光 X 線分析装置を用いた火成岩・堆積岩・堆積物・土壌中の主要・微量・希土類元素の定量分析. Magma, **93**, 19-32.
- Terashima, S., Taniguchi, M., Mikoshiba, M. and Imai, N. (1998): Preparation of two new GSJ geochemical reference materials: Basalt JB-1b and coal fly ash CFA-1. Geostandards Newslett., **22**, 113-117.
- 梅本研吾・今岡照喜・山崎 徹・大和田正明 (2000): 混合融剤 (A12) を使用した岩石の蛍光 X 線分析. 山口大学機器分析センター報告, **8**, 16-23.
- 山田康次郎・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.
- 山田康次郎・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.
- Wilson, S.A. (1998): United States Geological Survey certificate analysis: granodiorite, Silver plume, Colorado, GSP-2 (online). (http://minerals.cr.usgs.gov/geo_chem_stand/pdfs/grano.pdf)