

ガラスビード法による蛍光 X 線分析装置 (XRF) を用いた 珪酸塩岩石の主・微量成分分析

外西奈津美^{1)*}・安田 敦¹⁾・中田節也¹⁾

¹⁾ 東京大学地震研究所

Major and Trace Element Analysis of Silicate Rocks using Fused Glass Beads with an X-ray Fluorescence Spectrometer

Natsumi Hokanishi^{1)*}, Atsushi Yasuda¹⁾ and Setsuya Nakada¹⁾

¹⁾ Earthquake Research Institute, the University of Tokyo

Abstract

Quantitative analytical method was established for X-ray Fluorescence Spectrometer (XRF) using a fused glass bead of silicate rock powder diluted with lithium-tetraborate at a ratio of 1 : 5. It takes approximately 80 minutes to measure 10 major and 18 trace elements on one glass bead. Calibration lines constructed with 26 reference rock standards provide good accuracy and precision for elements with the exception of La.

To confirm the quality of this analytical method, four reference rock standards (JA-2, JB-1 a, JG-1 a, and JR-2), which are not used for constructing the calibration lines, are measured as unknown samples. The analytical results agree well with recommended values.

The stability of the instrument is evaluated by repeating measurements of the glass beads, JB-1 a and JG-1 a. The standard deviation of the results of 10 repeated measurements reveals fluctuations were below 0.02 wt. % for all major elements except SiO₂. The standard deviation for SiO₂ is slightly higher, *i.e.* 0.09–0.12 wt. %, but the coefficient of variation for SiO₂ is 0.2%, which is small compared to other major elements. Analytical results for trace elements of the four reference rock standards agree well with their reported values, with the exception of Ba. Low precision and stability of Ba measurement derive from low X-ray intensity (L-spectrum) of Ba at the analytical conditions applied.

Keywords: *X-ray Fluorescence Spectrometer, 1 : 5 dilution glass bead, silicate rocks, major and trace element analysis*

1. はじめに

蛍光 X 線分析は、X 線を試料に照射することによって得られる蛍光 X 線 (二次 X 線) を測定することにより、その物質を構成する元素の分析を行う定量分析法の一つである。蛍光 X 線分析装置 (X-ray Fluorescence Spectrometry : XRF) を用いて珪酸塩岩石の主・微量元素分析を行う場合には、通常、岩石粉末と融剤の混合物を溶解させるガラスビード法が用いられる (例えば、吉田・高橋, 1997)。ガラスビード法は融剤を用いて岩石粉末を希釈し、均一化する事ができるため粒度効果の除去やマトリックス効果を軽減できるメリットがある。その一方で、試料の希釈により微量成分の二次 X 線強度の獲

得が難しいというデメリットがあった。しかし、近年の蛍光 X 線分析装置の分析技術の向上により、正確な主・微量成分の同時分析が可能となってきた (例えば、矢島・ほか, 2001., 谷・ほか, 2002)。

東京大学地震研究所では、ガラスビードを用いた珪酸塩鉱物の主・微量成分の同時定量分析をこれまでも行ってきたが (谷・ほか, 2002)、2009 年に蛍光 X 線分析装置を ZSX Primus II (RIGAKU 社製) に更新したのを機に分析条件や分析手法を全面的に改訂した。本稿では、現在我々が行っている 1 : 5 希釈ガラスビードを用いた珪酸塩鉱物の主・微量成分についてのルーチン分析の手法を紹介するとともに、分析誤差や装置安定性について

* e-mail: hokanisi@eri.u-tokyo.ac.jp (〒113-0032 東京都文京区弥生 1-1-1)

の検討結果を報告する。

2. 装置の概要

本装置は上面照射波長分散型-蛍光 X 線分析装置であり、最大定格出力は 60 kV-150 mA、X 線管は Rh 管球（出力 4 kW）を用いている。バックグラウンドの低減のための一次 X 線フィルターとしては Ti, Al, Cu, Zr の 4 種類を装備し、開口径は 28 mm φ である。分光結晶は 10 種類の結晶が利用可能だが、ルーチン分析では分析対象元素に応じ異なる波長領域を持つ 5 種類（LiF, PET, Ge, TAP, RX35）を利用している。検出器はシンチレーションカウンター（重元素用）とガスフロー型プロポーションカウンター（軽元素用）の 2 種類を使い分けている。装置の操作と取得したデータの処理と解析は、本装置に接続した PC 上で行う。自動試料交換機は 48 試料を置けるタイプが接続されており、波高分析器（PHA: Pulse height analyzer）調整用やドリフト補正用試料、チェック試料（後述）など 7 個分のスペースを除き、最大 41 個までの未知試料の自動連続分析が可能である。

3. 標準試料

検量線作成と装置性能試験用の試料（表 1）として、(国研)産業技術総合研究所地質調査総合センター（Geological Survey of Japan : GSJ）の岩石標準試料の 19 試料、カナダ認証標準物質プロジェクト（Canadian Certified Reference Materials Project : CCRMP）の岩石標準試料の 3 試料、南アフリカ鉱物技術評議会（Council for Mineral Technology, South Africa : MINTEK）の岩石標準試料としての 2 試料、およびアメリカ地質調査所（United States Geological Survey : USGS）の岩石標準試料の 6 試料を用意した。

標準試料の濃度値は、吸着水と構造水を報告されている推奨値から除き、かつ Fe はすべて 2 価（以下、T-FeO と記載）とした上で総計が 100 % になるよう再計算した値を採用した。推奨値としては、GSJ については Imai *et al.* (1995) およびホームページ (<http://riodb02.ibase.aist.go.jp/geostand/welcomej.html>) の値を用い、それ以外の CCRMP, MINTEK, USGS については、それぞれの標準試料購入時の品質保証書の値を用いた。

4. ガラスビード作成方法

従来、全岩の化学組成分析には、試料の不均一効果を取り除くためガラスビード法が用いられてきた。またその希釈率については、分析目的に応じ 2~10 倍程度のものが主流となっている（中井, 2005）。本研究では主成

Table 1. List of silicate rock standards used in this study.

Standard	Sample source	Type
JA-1	*GSJ	Andesite
JA-2	GSJ	Andesite
JA-3	GSJ	Andesite
JB-1	GSJ	Basalt
JB-1a	GSJ	Basalt
JB-2	GSJ	Basalt
JB-3	GSJ	Basalt
JF-1	GSJ	Feldspar
JF-2	GSJ	Feldspar
JG-1	GSJ	Granodiorite
JG-1a	GSJ	Granodiorite
JGb-1	GSJ	Gabbro
JG-2	GSJ	Granite
JG-3	GSJ	Granodiorite
JP-1	GSJ	Peridotite
JR-1	GSJ	Rhyolite
JR-2	GSJ	Rhyolite
JR-3	GSJ	Rhyolite
JSy-1	GSJ	Granite
MRG-1	#CCRMP	Gabbro
SY-2	CCRMP	Syenite
SY-3	CCRMP	Syenite
NIM-G	\$MINTEK	Granite
NIM-L	MINTEK	Lujavrite
AGV-2	&USGS	Andesite
BHVO-2	USGS	Basalt
BIR-1	USGS	Basalt
DNC-1	USGS	Dolelite
GSP-2	USGS	Granodiorite
SDC-1	USGS	Mica Schist

*GSJ: Geological Survey of Japan

#CCRMP: Canadian Certified Reference Materials Project

\$MINTEK: Council for Mineral Technology, South Africa

&USGS: United States Geological Survey

分・微量成分共に同一分析可能で、かつ試料量も 1 g と少なく抑えることが出来る 1 : 5 希釈率を採用し、分析ルーチンの検討を行った。

ガラスビードの作成手順は「蛍光 X 線分析の手引き」（株式会社リガク, 2009）に記述されたガラスビード法を参考にした。岩石粉末試料はビード作成時の強熱減量を考慮し、あらかじめ 1000°C に熱した電気炉で 1 時間加熱した後、デシケーター内で放冷させている。融剤は和光純薬工業製の蛍光 X 線分析用四ホウ酸リチウム（無水）（タイプ II）を用い、吸着水の除去のために 100°C で 12 時間以上乾燥させた後、デシケーター内で放冷させたものを使用した。

Table 2. Analytical conditions used in this study.

Element	Line	kV	mA	Filter	Slit	Crystal	Counter	PHA	Angle (2θ)			Counting time (s)		
									Peak	BG1	BG2	Peak	BG1	BG2
Si	Kα	30	100	OUT	S4	PETC	PC	100-300	109.05	106.00	112.00	40	5	5
Ti	Kα	50	60	OUT	S2	LiF1	PC	100-250	86.15	84.50	87.90	40	10	10
Al	Kα	30	100	OUT	S4	PETC	PC	100-300	144.78		147.89	40		10
Fe	Kα	50	60	F-Ti	S2	LiF1	SC	100-350	57.51		59.00	40		10
Mn	Kα	50	60	F-Ti	S2	LiF1	SC	110-300	62.96	61.60	64.00	40	20	20
Mg	Kα	30	100	OUT	S4	RX35	PC	140-450	20.76		23.30	40		20
Ca	Kα	40	75	OUT	S4	LiFC	PC	100-290	113.12	110.00	116.00	40	5	5
Na	Kα	30	100	OUT	S4	RX35	PC	150-310	25.06		27.50	40		20
K	Kα	40	75	OUT	S4	LiFC	PC	110-290	136.68		142.00	40		20
P	Kα	30	100	OUT	S4	GeC	PC	150-260	141.11		143.00	40		20
Ba	Lα	60	50	OUT	S2	LiF1	SC	100-270	87.13		88.50	80		80
Ce	Lα	60	50	F-Al	S2	LiF2	PC	140-300	128.21	127.00	130.50	160	80	80
Co	Kα	60	50	OUT	S2	LiF1	SC	100-300	52.77		54.80	80		80
Cr	Kα	50	60	F-Ti	S2	LiF2	SC	100-300	107.09		108.50	160		80
Cu	Kα	60	50	OUT	S2	LiF2	SC	80-300	65.54	64.90	66.22	80	40	40
Ga	Kα	60	50	F-Cu	S2	LiF2	SC	110-270	56.18		57.10	160		160
La	Lα	60	50	F-Al	S4	LiFC	PC	100-300	138.81	137.50		320	160	
Nb	Kα	60	50	F-Cu	S2	LiF2	SC	100-280	30.43	29.80	30.94	80	80	80
Ni	Kα	60	50	OUT	S2	LiF2	SC	100-300	71.25	70.54		160	80	
Pb	Lβ	60	50	F-Cu	S2	LiF2	SC	120-240	40.37		40.73	160		160
Rb	Kα	60	50	F-Cu	S2	LiF2	SC	100-270	37.98		38.68	80		80
Sc	Kα	50	60	F-Al	S2	LiF1	PC	130-260	97.74	97.00		320	160	
Sr	Kα	60	50	F-Cu	S2	LiF1	SC	90-280	25.13	24.54	26.02	80	80	80
Th	Lα	60	50	F-Cu	S2	LiF2	SC	100-270	39.22	38.62	40.08	160	80	80
V	Kα	50	60	OUT	S2	LiF2	PC	150-300	123.22	121.50	126.50	80	80	80
Y	Kα	60	50	F-Cu	S2	LiF2	SC	120-290	33.89	33.14	34.54	80	80	80
Zn	Kα	60	50	OUT	S2	LiF1	SC	100-270	41.78	41.30	42.30	80	40	40
Zr	Kα	60	50	F-Cu	S2	LiF1	SC	100-280	22.54		23.32	160		80

岩石粉末試料：融剤=1±0.0005：5±0.0025 (g) になるよう電子天秤を用いて正確に計り取り、よく混合させたのち Au-Pt 合金ルツボ (CS-2 型：東京科学社製) に移し入れる。次に、剥離剤として 2% 水溶液に調製したヨウ化リチウム (Aldrich Chemical 社製) を 2~3 滴加え、高周波溶融装置 (TK-4100 型ビード & ヒューズサンブラー：東京科学社製) を用いてガラスビード (厚さ 4 mm, 35 mm φ) を作成した。ガラスビードの作成条件は一次溶融に 120 秒、二次溶融に 180 秒、揺動が 300 秒で、溶融温度は全て 1100℃である。試料の混染防止のため、ルツボはガラスビード作成毎に約 30% の硝酸溶液に 15 分以上浸して洗浄したものを用いた。

5. 測定条件

分析元素は主成分元素である Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P の 10 種類と、微量元素である Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Y, Sr, Zr, Nb, Ba, Pb, La, Ce, Th の 18 種類、計 28 元素である。分析条件の最適化に当たっては、始めにこれらの元素 1 つ 1 つに対し、標準試料の中から最高濃度を持つ標準試料と最低濃度を持つ標準試料を選び出す。次に、分光結晶と検出器の組み合わせを変えながら励起された蛍光 X 線波長近傍のスペクトルを採取し、妨害 X 線の有無やピークとバックグラウンドの形状の確認をしながら分析条件を検討した。こ

のようにして決定した各元素の分析条件を表 2 に示す。分析時間は 1 試料につき約 80 分である。ガラスビードを入れる試料ホルダーは SUS 製 (開口部 30 mm φ) を使用しており、X 線の照射は 28 mm φ にスリットで絞っている。

6. 検量線法による定量分析および分析結果の補正方法

検量線法とは標準試料を用いて検量線を作成し、未知試料中の含有量を測定する方法である。蛍光 X 線分析では測定試料 (未知試料) と化学組成の似た標準試料を用いて、あらかじめその蛍光 X 線強度と含有量との次のような関係式 (1) を作成しておく。未知試料の定量値は、その検量線と測定によって得られた未知試料の蛍光 X 線強度を用いて求めることができる。

$$W_i = (a_i D_i I_i + b_i) \left(1 + \sum_j A_{ij} W_j \right) + \sum_j B_{ij} W_j \quad (1)$$

W_i : 分析元素 (i) の含有量

a_i, b_i : 分析元素 (i) に対する検量線定数

I_i : 分析元素 (i) の X 線強度

D_i : 分析元素 (i) のドリフト補正係数

A_{ij} : 分析元素 (i) に対する共存元素 (j) のマトリックス補正係数

B_{ij} : 分析元素 (i) に対する共存元素 (j) の重なり補正係数

W_j : 共存元素 (j) の含有量

以下で、上の式(1) で用いる 3つの補正について説明する。

また、本稿では検量線法における定量値の信頼性の指標として、「正確度係数」を用いている（正確度係数の定義および算出方法は 7-1 に述べる）。

6-1. マトリックス補正

試料から放出される蛍光 X 線は共存する元素の吸収・励起効果により、その強度が変化する。それらの補正にはマトリックス補正（式 (1) の A_{ij} ）が用いられる。この補正係数の算出方法にはいくつかの種類があるが、今回はファンダメンタルパラメーター法（FP法）の1つである de Jongh モデルを採用した。このモデルは軽元素マトリックス中の重元素の補正に適したものである。検量線作成に用いた標準試料の平均組成を与え、分析装置付属のソフトウェア上で補正係数の計算を行った。

6-2. 重なり補正

微量元素のうち一部の元素については、蛍光 X 線が他の元素の蛍光 X 線によって干渉を受けることがある。分光結晶の選定や波高分析器の利用によってハードウェア的に干渉の影響を無くせる場合もあるが、完全に分離できずに影響が残る場合がある。そうした場合には、妨害元素の濃度をもとに干渉量を推定してその影響を除去する「重なり補正」が必要になる。この重なり補正についても、ソフトウェア上で自動計算を行い検量線作成に反映させた。重なり補正が必要な分析元素と妨害元素の組み合わせを表 3 に示す。本研究では、新たな試みとして Ga 分析における妨害元素 Zn-K β 線および Sc 分析における妨害元素 Ca-K α 線を重なり補正に加えた。この結果、Ga の正確度係数は未補正の場合 1.1 ppm だったのに対し、補正後は 0.9 ppm に改善された。Sc についても、未補正の場合 4.5 ppm だった正確度係数は 2.4 ppm に改善し、特に低濃度領域において直線性が大幅に改善される結果となった（図 1）。

6-3. ドリフト補正

管球や分光結晶、検出器の経年変化等により、計測される X 線強度は変動する。そのため、作成した検量線を長期的に使用するためには、それらの変動の影響を補正する必要がある。普段の分析では後述するチェック試料を用いて検量線の評価を行うが、チェック試料の分析で有意な差異が認められた場合にはドリフト補正を行う。補正には、検量線作成と同時に測定したドリフト補正用試料の蛍光 X 線強度を基準に用いている。ドリフト補正用試料を測定し、得られた X 線強度が検量線作成時と等しくなるよう、元素ごとに補正を行っている。

ドリフト補正の適用については注意すべきことがあ

Table 3. List of elements whose spectra overlap.

Elements	Peak overlap
Ba-L α	Ti-K α
Ce-L α	Ba-L β
Co-K α	Fe-K β
Cr-K α	V-K β
Cu-K α	-
Ga-K α	Zn-K β
La-L α	-
Nb-K α	Y-K β
Ni-K α	-
Pb-L β	La-K β
Rb-K α	-
Sc-L α	Ca-K β
Sr-K α	-
Th-L α	-
V-K α	Ti-K β
Y-K α	Rb-K β
Zn-K α	-
Zr-K α	Sr-K β

る。機器の変動による X 線強度計測値の変動を除去するためには、未知試料を測定する際に毎回ドリフト補正試料も同時に測定し、その蛍光 X 線強度の変動を補正することが望ましい。しかし、あまり頻繁に同じドリフト補正用試料を使用すると、一次 X 線によるドリフト補正用試料へのビームダメージが蓄積し、蛍光 X 線強度は減衰する。その結果、得られた X 線強度の変化が、装置の変動によるものなのかガラスビードの劣化によるものなのか判断することが困難になる。実際、長期間使用しつづけたドリフト補正用のガラスビードの場合、Na や P のカウント値が初期値に比べて有意に変化している。そのため、機器の変動による X 線強度変化をモニターするためのチェック試料（JB-1a および JG-1a）を用意し、その X 線強度および分析値の変化を確認してから未知試料分析を始めることにしている。ドリフト補正用試料同様、検量線作成時の分析強度および分析値をチェック試料の基準値とし、その変動幅が 1 ± 0.03 を超えた場合にドリフト補正試料の分析をおこなう。また、チェック試料へのビームダメージを見積もるため、同一時期に同条件で作製したチェック試料のスペアを不定期で測定し、基準強度および濃度値が両者で一致するかどうかを確認している。本稿の検量線を作成してから半年間で、JB-1a の Ti の値が基準値に対し 0.96 を示したため、その直後にドリフト補正を 1 度行った。その後、約 1 年が経過しているがチェック試料の分析値に大きな変動は認められない。

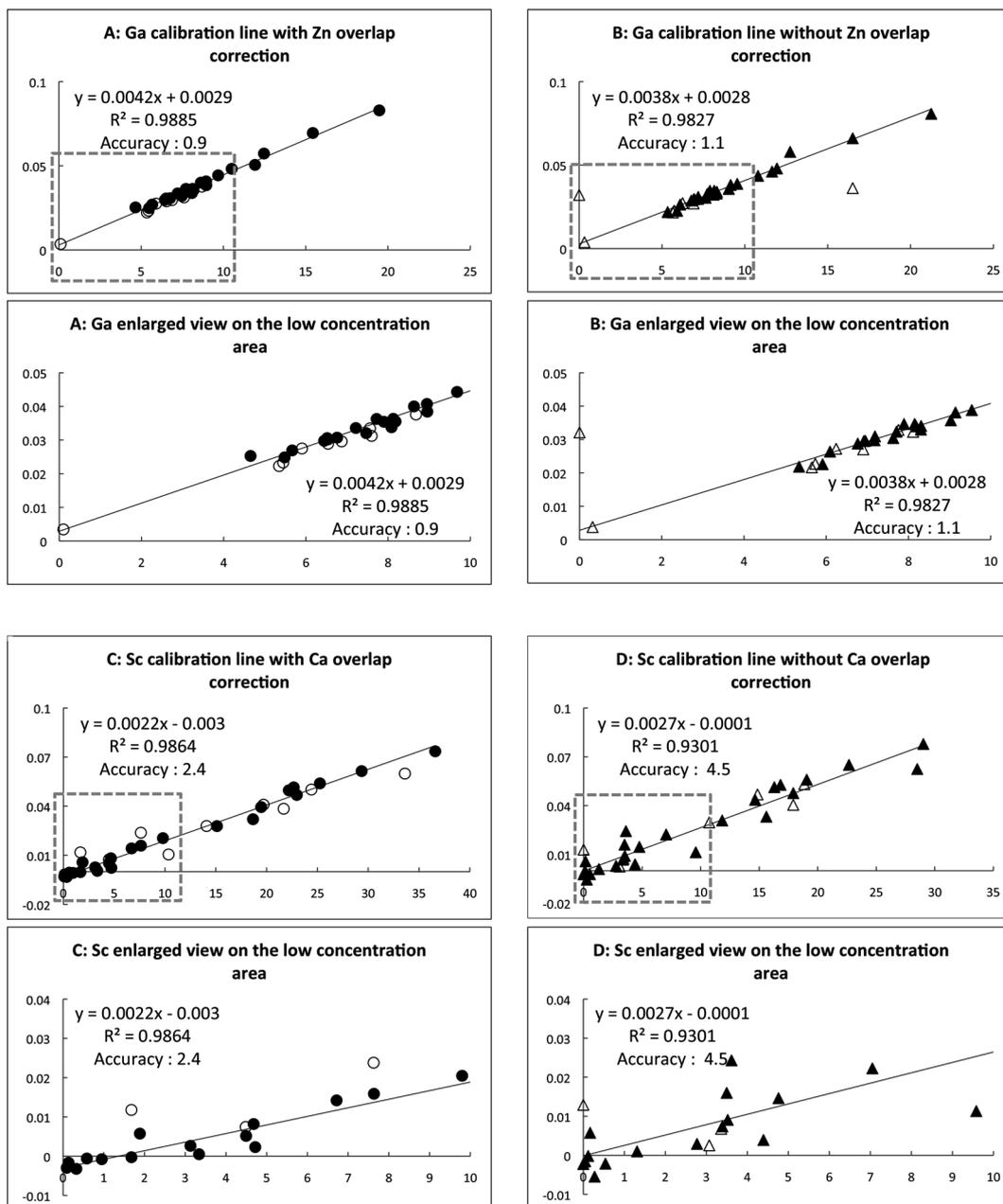


Fig. 1. Ga and Sc calibration lines with/without overlap correction.

A: Ga calibration line with Zn overlap correction.

B: Ga calibration line without Zn overlap correction.

C: Sc calibration line with Ca overlap correction.

D: Sc calibration line without Ca overlap correction.

X-axis: concentrations of trace elements (ppm).

Y-axis: keps.

R^2 : Correlation of calibration line.

Filled and open circles represent data used and not used for constructing calibration lines, respectively.

7. 結果および考察

7-1. 検量線およびその正確度係数

3章で示した標準試料を用いて 1:5 希釈ビードに対する検量線の作成を行った。検量線の作成のために用意し

た標準試料のうち、チェック試料 (JB-1a, JG-1a) および他の標準試料と濃度範囲が重複し、検量線から除外しても分析精度に影響のないもの (JA-2, JR-2) については、予め検量線作成から除いている。その他、推奨値が参考

Table 4. Combination of standards and elements used for constructing calibration lines.

Standard	Si	Ti	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	P	Ba	Ce	Co	Cr	Cu	Ga	La	Nb	Ni	Pb	Rb	Sc	Sr	Th	V	Y	Zn	Zr	
JA-1	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
JA-3	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
JB-1	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
JB-2	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
JB-3	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
JF-1	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
JF-2	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
JG-1	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
JG-2	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
JG-3	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
JGb-1	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
JP-1	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
JR-1	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
JR-3	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
JSy-1	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
MRG-1	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
NIM-G	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
SY-2	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
SY-3	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
AGV-2												*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
BHVO-2	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
BIR-1	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
DNC-1		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	X	X	X
GSP-2	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
SDC-1	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*

* : standards adopted
 X : no recommended value has been reported

値のものや信頼性の低いものも除外した。

また佐野 (2002) では、推奨値に問題のある元素について検量線の作成から除いており、例えば Mn については JG-1, JG-3, JGb-1, Zr については JG-1, JG-3, JP-1, SY-2, SY-3, MRG-1 を除外している。今回も同様の検討を行ったが、除外しなかった場合と比較して正確度係数が大きく向上することはなかったため、それらの試料を含めて検量線の作成を行った。最終的に使用した標準試料と元素の組み合わせについては表 4 に示す。

本研究では、検量線を評価する方法として正確度係数を用いている。この正確度係数は、各元素の標準値と検量線から求めた定量値との偏差 (誤差) の標準偏差 (σ_d) であり、下式 (2) で与えられる。この値が小さいほど未知試料を測定した場合の定量値の正確性が高いと判断できる。

$$\sigma_d = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}} \quad (2)$$

d_i : 偏差 (定量値 - 標準値) (% あるいは ppm)

n : 試料数

分析した各元素について、濃度範囲、検量線定数 a, b, および相関係数、正確度係数を表 5 に、検量線を図 2 に示す。作成した検量線について、主成分元素に関しては

全ての元素で相関係数が 0.99 以上を示し、直線性の良い検量線を得ることができた。微量元素についても同様の結果が得られた。佐野 (2002) によると、一部の微量元素について低濃度の試料と高濃度の試料では検量線の傾き (検量線定数 a) が異なることが報告されている。本研究においても Rb, Ce に関しては、80 ppm を境にして低濃度側と高濃度側では検量線の傾きに有意な違いが認められた。また、検量線を分割しない場合に比べ、分割した場合の方が、正確度係数も改善したため、分割した検量線を採用した。他の元素については検量線を分割しても正確度係数の向上は特に見られなかったため、分割しない検量線を採用した。

表 5 にまとめたように、主成分元素に関して正確度係数は小さく、良好な検量線を得ることができた。一見すると SiO₂ や Al₂O₃ は他の主成分元素に比べ、その値が数倍大きい、正確度係数の標準試料の平均濃度に対する比 (以下、相対誤差と表記) は、SiO₂, Al₂O₃ ともに 0.01 となり、他の主成分元素と同等であることがわかる。正確度係数は、試料の元素濃度の平均値が高くなると値が大きくなるため、鉱物の主要成分である SiO₂ や Al₂O₃ は他の主成分元素に比べて大きくなったと考えられる。微量元素についても、岩石中の存在量が比較的高い Ce

Table 5. Conditions of calibration lines in this study.

Elements	Minimum Wt. %	Maximum Wt. %	a Coefficient Wt. %/kcps	b Coefficient Wt. %	Correlation	Accuracy Wt. %	Relative error
SiO ₂	39.46	77.19	11.828	9.930	0.9992	0.36	0.01
TiO ₂	0.005	3.80	20.570	-0.263	0.9999	0.02	0.03
Al ₂ O ₃	0.68	23.36	0.106	1.393	0.9999	0.16	0.01
T-FeO *	0.05	16.28	51.380	-0.861	0.9998	0.06	0.01
MnO	0.001	0.79	27.557	-0.012	0.9997	0.002	0.01
MgO	0.006	45.72	10.037	1.041	0.9999	0.03	0.01
CaO	0.09	14.83	58.792	0.829	0.9999	0.03	0.01
Na ₂ O	0.022	10.83	3.880	0.185	0.9996	0.04	0.01
K ₂ O	0.003	13.02	70.673	-0.050	0.9999	0.03	0.01
P ₂ O ₅	0.002	0.54	27.051	-0.044	0.9992	0.004	0.03
	ppm	ppm	ppm/kcps	ppm		ppm	
Ba	15.8	1760	0.0007	0.0098	0.9998	6.1	0.01
Ce low	0.8	80	0.0010	0.0022	0.8685	10.2	0.07
Ce high	80	2229	0.0007	0.0002	0.9997	14.8	0.10
Co	0.1	119	0.0268	0.2492	0.9991	1.7	0.07
Cr	2.0	2877	0.0008	-0.0002	0.9999	7.1	0.04
Cu	0.49	223	0.0116	0.3363	0.9933	4.4	0.10
Ga	16.3	55	0.0042	0.0029	0.9885	0.9	0.05
La	0.1	1339	0.0007	-0.0012	0.9999	3.2	0.04
Nb	0.5	1004	1.3284	0.6383	0.9967	3.6	0.06
Ni	1.1	2522	0.0110	0.1647	0.9999	4.2	0.03
Pb	1.9	133	0.0070	0.0128	0.9836	2.3	0.11
Rb low	6.9	80	0.0264	0.0606	0.9982	1.4	0.01
Rb high	80	456	0.0234	0.1871	0.9991	4.0	0.03
Sc	0.1	55	0.0022	-0.0030	0.9864	2.4	0.14
Sr	10	4681	0.0843	-0.2591	0.9999	3.4	0.01
Th	0.2	1002	0.0113	0.0087	0.9999	1.0	0.02
V	2.0	637	0.0031	-0.0064	0.9998	2.9	0.02
Y	1.6	718	0.0347	-0.0238	0.9998	1.8	0.03
Zn	1.4	405	0.0651	-0.0038	0.9978	2.6	0.03
Zr	6.1	11308	0.1063	1.3927	0.9999	7.5	0.01

T-FeO *: total iron expressed as FeO

は他の元素に比べ正確度係数が一桁大な値を示すものの、相対誤差で比較すると他の微量元素と同等の値となることがわかる。Ce は低濃度側の検量線の相関係数が 0.8685 と、他の微量元素と比べて劣った値を示す。これは、低濃度側の検量線作成に用いた標準試料の Ce 含有量が 0~40 ppm の極微量域に集中しているためと考えられる。その他の微量元素については良好な結果を得ることができた。以上の結果から、今回得られた検量線は通常の珪酸塩岩石の未知試料の定量分析については十分な精度を有しているといえる。

今回得られた正確度係数を先行研究の報告例と比較した (表 6, 図 3)。正確度係数は装置の性能や分析条件、標準試料の数、ガラスビードの希釈率の違いなどに大きく依存するため、その値を直接比較した報告は殆ど例がない。そのため今回は先行研究の報告値の範囲に対し、本稿の正確度係数がどの位置に当たるかを示す事で比較を行った (図 3)。比較に用いた先行研究は 2000 年以降

に発表され、かつ 5:1 ガラスビードを採用している報告値 (佐藤, 2010, 長井ほか, 2008, 新城・宮本, 2007, 佐野, 2002, 谷・ほか, 2002, 矢島・ほか, 2001) から採った。その結果、Zr を除く全ての元素において、同等か、より良い結果を得ることが出来た。Zr については検量線の相関係数も 0.9999 と高く、実用性には問題ないが、検量線作成に用いる標準試料の濃度範囲を調整することによって、正確度係数が改善できる可能性がある。

7-2. 微量元素の検出下限

微量元素の分析精度の目安として検出下限が用いられる。中井 (2005) によると、検出下限の算出方法には、ブランク試料の実測と理論計算の 2 種類あるが、基本的にはどちらの方法もバックグラウンド強度の統計変動の 3 倍と定義されている。今回は作成した検量線の式 ($W = aI + b$) を用いて、検出下限に近い低濃度の含有量を持つ標準試料 1 点の実測値から「蛍光 X 線分析の手引き」(株式会社リガク, 2009) に示されている下式 (3) によ

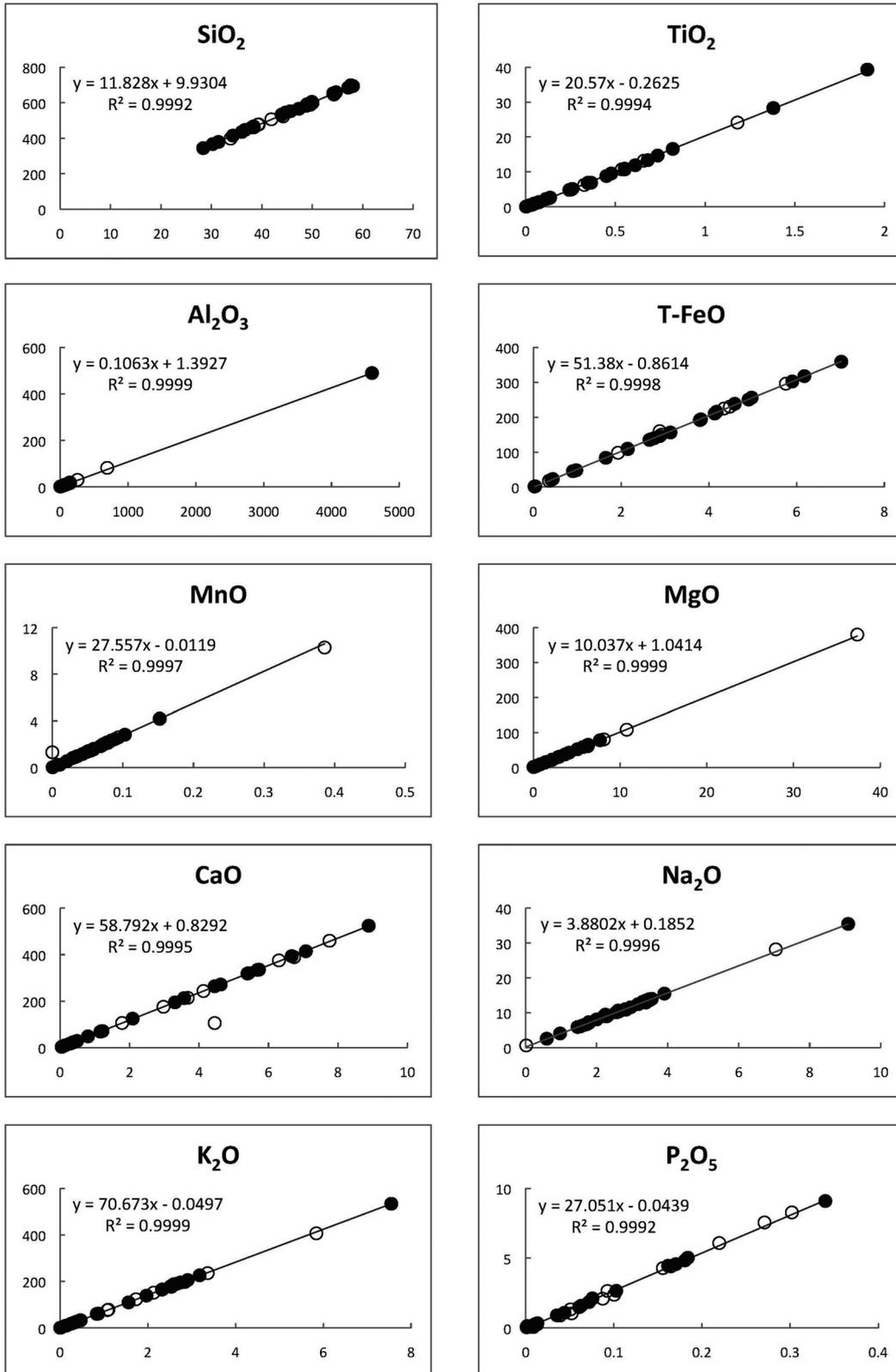


Fig. 2a. Calibration lines for major elements measured in this study.

X-axis: concentrations of major elements (wt. %).

Y-axis: keps.

R²: Correlation of calibration line.

Filled and open circles represent the data used and not used for constructing calibration lines, respectively.

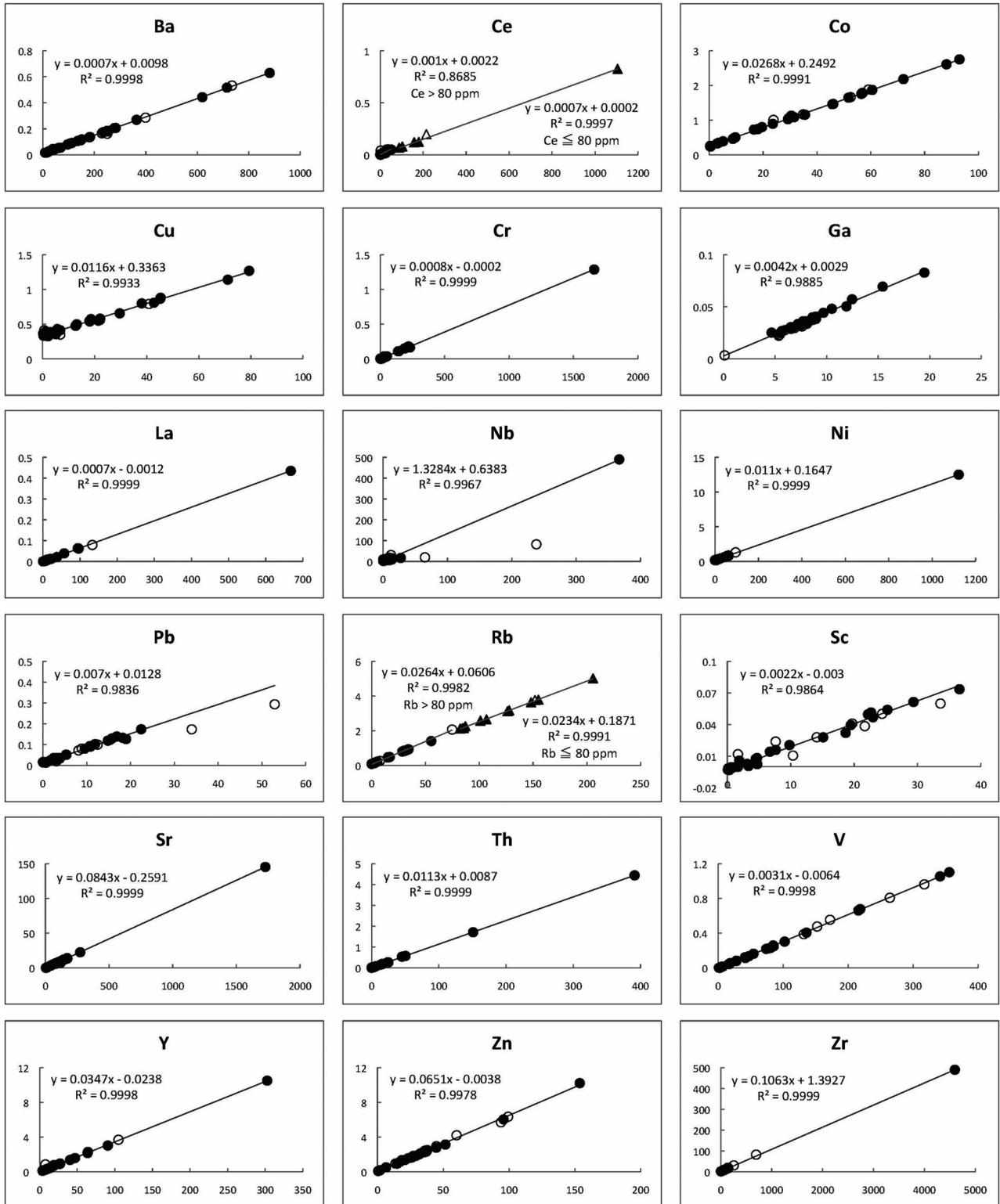


Fig. 2b. Calibration lines for trace elements measured in this study.

X-axis: concentrations of trace elements (ppm).

Y-axis: cps.

R²: Correlation of calibration line.

Filled and open markers (circles < 80 ppm, triangles ≥ 80 ppm) represent data used and not used for constructing calibration lines, respectively.

Table 6. Comparison of measurement accuracy of this study with reported values.

	This study	Sato (2010)	Nagai et al. (2008)	Shinjo and Miyamoto (2007)	Sano (2002)	Tani et al. (2002)	Yajima et al. (2001)
Wt. %							
SiO ₂	0.36	0.55	0.54	1.45	0.280	0.67	0.17
TiO ₂	0.02	0.02	0.03	0.01	0.037	0.013	0.01
Al ₂ O ₃	0.16	0.17	0.33	0.12	0.276	0.240	0.09
T-FeO	0.06	0.15	0.20	0.13	0.303	0.090	0.02
MnO	0.002	0.00	0.007	0.00	0.008	0.003	0.00
MgO	0.03	0.37	0.22	0.07	0.259	0.120	0.06
CaO	0.033	0.10	0.11	0.08	0.158	0.035	0.02
Na ₂ O	0.042	0.05	0.11	0.05	0.073	0.028	0.07
K ₂ O	0.027	0.02	0.06	0.03	0.074	0.019	0.03
P ₂ O ₅	0.004	0.01	0.010	0.00	0.028	0.008	0.01
ppm							
Ba	6.1	-	23	8	20.9	12	17
Ce low	10.2 (<80ppm)	-	-	-	-	-	-
Ce high	14.8 (>80ppm)	-	-	-	-	-	-
Co	1.7	-	4.6	2	-	1.2	-
Cr low	7.1	-	24	7	6.7 (<100ppm)	14	14
Cr high					29.9 (>100ppm)		
Cu	4.4	-	-	-	13.6	-	-
Ga	0.9	-	-	-	-	1.2	-
La	3.2	-	-	-	-	-	-
Nb low	3.6	-	0.9 (<20ppm)	1	0.5 (<20ppm)	1.4	1
Nb high			4.3 (>20ppm)		1.7 (>20ppm)		
Ni low	4.2	-	5.7	3	9.2 (<150ppm)	5.2	4
Ni high					12.4 (>150ppm)		
Pb	2.3	-	-	-	-	1.2	-
Rb low	1.4 (<80ppm)	-	4.7 (<70ppm)	2	2.9 (<100ppm)	1.2	3
Rb high	4.0 (>80ppm)		1.9 (>70ppm)		7.9 (>100ppm)		
Sc	2.4	-	-	-	-	1.5	-
Sr	3.4	-	25	8	22.0	4.2	5
Th	1.0	-	2.8	-	-	1.0	-
V	2.9	-	17	6	4.4	5.5	9
Y	1.8	-	6.1	1	2.3	0.62	2
Zn	2.6	-	11	-	-	2.1	-
Zr	7.5	-	15	6	6.1	6.0	6
Number of standard	33	24	35	14	24	24	19

り、参考値として検出下限 LLD の算出を行った。

$$LLD = 3 \left(\sqrt{2} \frac{W}{I_{P+B} - I_B} \sqrt{\frac{I_B}{t}} \right) \quad (3)$$

I_{P+B} : ピーク強度 (ppm/kcps)

I_B : バックグラウンド強度 (ppm/kcps)

t : 計測時間 (s)

表7に各微量元素の検出下限を示す。微量元素の検出下限を谷ほか(2002)と本稿で比較した場合、全ての元素において同等かより良い結果を得ることが出来た。XRF

によるケイ酸塩岩石中のLaの定量分析については、Tanaka and Orihashi (1997) や瀬野ほか(2002) など数例の報告はあるが、地震研究所では新しい試みである。Laのみは検量線を作成に用いた標準試料の最低値よりも検出下限が高くなっており、検出下限近くの低濃度試料の分析にはまだ問題がある。そこで今回の検量線ではLaは参考値としての扱いに留め、今後の課題として、より低含有量の試料のみで検量線を作成し、検出下限を下げるなど、より有効性の高い分析が可能かどうか検討を行う予定である。

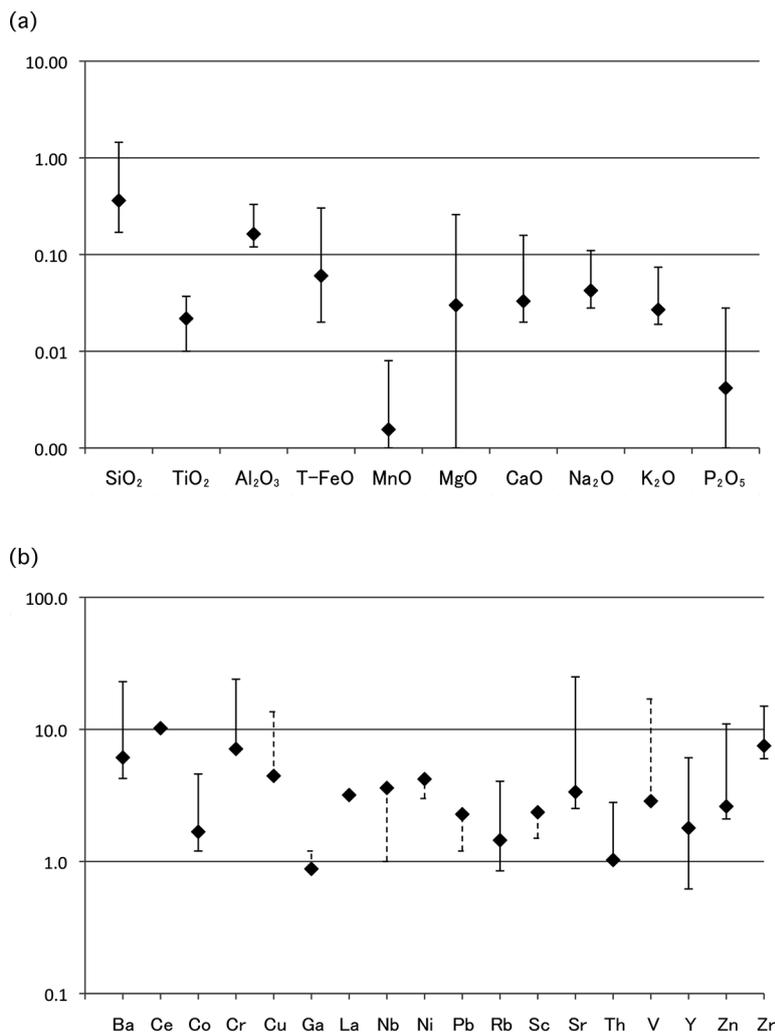


Fig. 3. Comparison of accuracy of major elements and trace elements with reported values. (a) major elements, (b) trace elements.

Y-axis: Accuracy with log scale (wt. % or ppm).

Diamond represents accuracy in this study.

Solid and dashed bars represent the ranges of multiple and single reported accuracy values, respectively.

7-3. 標準試料の分析結果

今回使用した標準試料の中で、検量線作成に用いなかった JA-2, JB-1 a, JG-1 a および JR-2 について、未知試料として分析を行い推奨値との比較を行った (表 8)。主成分元素のうち、含有量の多い SiO₂ については推奨値との差が最大で 0.6 wt. % を示したものの、相対誤差は他の元素と比べて小さく、未知試料の分析値として問題はないと結論付けた。また JR-2 の MgO について、推奨値の持つ誤差範囲 ($\pm 2\sigma$) を逸脱しているが、その推奨値が検量線の下限域に近いことを考慮すれば、分析値と推奨値との差が 0.03 wt. % ではあるが実用上の問題はないと判断した。その他の元素については、概ね推奨値と同じか誤差範囲内 ($\pm 2\sigma$) の値を示した。

微量元素について、推奨値との分析誤差が 10 ppm 以上を示したのは JA-2 の Cr, JB-1 a の Ba, Cr および JR-2 の Ce, Cr, Cu, Ni である。そのうち、推奨値の持つ誤差範囲内 ($\pm 2\sigma$) を外れるものは JR-2 の Ce, Cr, Cu である。JR-2 の Cr と Cu については推奨値が検出下限に近いことから、分析誤差が大きくなったものと考えられる。Ce については、他の標準試料の分析誤差は数 ppm と小さく、分析条件等の問題とは考えにくい。ガラスビードの不均一性によるものか、推奨値に問題があるのか、今後さらに検討を行う必要がある。以上のような誤差は認められるものの、微量元素の分析値についても概ね推奨値と同じか、比較的良好一致の結果が得られた。

7-4. 繰り返し測定精度

装置の安定性と分析精度を確認するために、JB-1a および JG-1a について連続 10 回の繰り返し分析を行い、その結果から標準偏差および変動係数をそれぞれ求めた。参考のため標準試料の推奨値も示している（表 9）。

JB-1a, JG-1a とともに SiO₂ を除く主成分元素について標準偏差 0.02 wt. % 以下の精度を得ることができた。

Table 7. Values of the lower limit of detection.

Element	LLD (ppm)
Ba	6.5
Ce	0.3
Co	0.11
Cr	1.8
Cu	0.02
Ga	0.9
La	12.5
Nb	0.7
Ni	0.1
Pb	0.5
Rb	0.4
Sc	0.1
Sr	0.8
Th	0.1
V	1.6
Y	0.2
Zn	0.6
Zr	0.1

SiO₂ は JB-1a で 0.09 wt. %, JG-1a で 0.12 wt. % であったが、含有量に対する相対的な変動率である変動係数の値はそれぞれ 0.2% と他の元素と比べても十分に小さい値を示した。

微量元素については、JB-1a, JG-1a とともに Ba の標準偏差が 5 ppm 以上となり、他の元素に比べて数倍大きく、分析精度がやや悪い。これは分析線に L 線を使っているため、X 線強度が小さく、安定性が悪くなったことが原因だと考えられる。また Ba の L α 線 ($2\theta=87.17$) の近傍には、強い X 線強度を持つ Ti-K α 線 ($2\theta=86.14$) が存在する。含有量の小さな試料を分析する場合、Ba の X 線強度が十分に得られず、分析精度が悪くなったと考えられる。その他、同じ元素同士を比較した場合、より含有量の低い標準試料の方が変動係数は大きくなる傾向が見られた。

8. まとめ

8-1. 2009 年に本所に導入された蛍光 X 線分析装置 ZSX Primus II (RIGAKU 社製) を用いて、珪酸塩鉱物の主・微量成分 (28 元素) の定量分析ルーチンを作成した。検量線の作成にあたり、希釈率 5 倍のガラスビード法で作成した標準試料 (GJS, USGS 等) を 30 種類用意した。そのうち 26 試料を用いて作成した検量線の正確度係数は、これまでの報告値と比べても遜色はなく、通常の珪酸塩岩石の未知試料の定量分析については十分な精

Table 8. Analytical results of four samples, which were not used to construct calibration lines.

wt. %	JA-2			JB-1a			JG-1a			JR-2		
	Measured	Recommended	Difference (M-R)									
SiO ₂	57.63	57.55	-0.08	53.10	52.80	-0.30	72.35	72.74	0.39	77.32	76.72	-0.60
TiO ₂	0.68	0.67	-0.01	1.28	1.29	0.01	0.25	0.25	0.00	0.08	0.07	-0.01
Al ₂ O ₃	15.98	15.72	-0.26	14.60	14.56	-0.04	14.09	14.39	0.29	12.82	12.89	0.07
T-FeO	5.65	5.70	0.05	8.15	8.20	0.06	1.79	1.81	0.02	0.72	0.70	-0.02
MnO	0.11	0.11	0.00	0.15	0.15	0.00	0.06	0.06	0.00	0.11	0.11	0.00
MgO	7.35	7.75	0.40	7.94	7.89	-0.05	0.68	0.69	0.01	0.01	0.04	0.03
CaO	6.33	6.42	0.09	9.41	9.38	-0.03	2.13	2.14	0.01	0.50	0.51	0.01
Na ₂ O	3.19	3.17	-0.02	2.79	2.75	-0.04	3.37	3.41	0.04	3.97	4.04	0.07
K ₂ O	1.86	1.85	-0.01	1.42	1.41	-0.01	4.00	3.98	-0.02	4.61	4.51	-0.10
P ₂ O ₅	0.16	0.15	-0.01	0.26	0.26	0.00	0.08	0.08	0.00	0.01	0.01	0.01
ppm												
Ba	326.4	327.4	1.0	496.9	507.8	10.9	466.4	472.8	6.5	42.3	40.0	-2.3
Ce	38.9	33.4	-5.6	64.5	66.4	1.8	48.3	45.3	-3.1	25.8	39.3	13.5
Co	28.6	30.1	1.4	36.3	38.9	2.6	6.0	5.9	0.0	0.6	0.5	-0.1
Cr	399.9	444.7	44.8	406.5	394.9	-11.5	22.8	17.7	-5.1	13.9	3.1	-10.8
Cu	30.0	30.3	0.3	51.8	57.1	5.3	2.1	1.7	-0.4	14.2	1.4	-12.8
Ga	17.3	17.2	-0.1	17.9	18.0	0.1	16.1	16.6	0.5	17.4	18.1	0.7
La	15.5	16.1	0.6	33.9	37.9	4.0	20.9	21.4	0.5	20.7	16.5	-4.2
Nb	9.7	9.7	0.0	26.3	27.1	0.8	10.7	11.5	0.7	13.3	19.0	5.7
Ni	134.7	132.6	-2.1	141.4	140.0	-1.3	11.0	7.0	-4.1	9.0	2.0*	-6.9
Pb	20.5	19.6	-0.9	6.7	6.8	0.1	26.6	26.6	0.0	22.6	21.8	-0.8
Rb	73.3	74.4	1.0	39.3	39.5	0.2	176.9	179.1	2.2	310.7	307.1	-3.6
Sc	20.8	20.0	-0.9	30.7	28.1	-2.6	7.1	6.3	-0.8	3.0	5.7	2.7
Sr	252.9	253.0	0.0	446.0	445.3	-0.7	180.3	188.1	7.9	9.5	8.2	-1.2
Th	4.0	5.1	1.1	9.2	9.1	-0.1	13.0	12.9	-0.1	33.8	31.8	-1.9
V	119.7	128.5	8.8	202.8	206.5	3.7	23.3	22.8	-0.5	5.1	3.0	-2.0
Y	18.7	18.7	0.0	23.3	24.2	0.9	32.0	32.3	0.3	49.0	51.8	2.8
Zn	66.3	66.0	-0.3	81.5	82.7	1.2	37.2	36.7	-0.5	27.2	28.2	1.0
Zr	121.4	118.3	-3.0	138.1	145.1	6.9	127.3	118.7	-8.5	94.1	97.6	3.5

*: preferable value

Table 9. Results of 10 times analyses of two samples to test the stability of the apparatus.

	JB-1a					JG-1a				
	Recommended value	Measured value ave. (n=10)	Standard deviation	Coefficient of variation (%)	Difference (Measured - Recommended)	Recommended value	Measured value ave. (n=10)	Standard deviation	Coefficient of variation (%)	Difference (Measured - Recommended)
	Wt. %	Wt. %	Wt. %		Wt. %	Wt. %	Wt. %		Wt. %	Wt. %
SiO ₂	52.80	52.99	0.09	0.2	0.18	72.74	72.5	0.12	0.2	-0.20
TiO ₂	1.29	1.26	0.02	1.3	-0.03	0.25	0.28	0.00	1.7	0.03
Al ₂ O ₃	14.56	14.57	0.02	0.1	0.01	14.39	14.11	0.02	0.1	-0.27
T-FeO	8.20	8.13	0.01	0.1	-0.07	1.81	1.80	0.00	0.1	-0.01
MnO	0.149	0.148	0.00	0.4	0.00	0.057	0.060	0.00	0.5	0.00
MgO	7.89	7.94	0.00	0.0	0.05	0.69	0.69	0.00	0.3	0.00
CaO	9.38	9.39	0.01	0.1	0.01	2.14	2.15	0.00	0.1	0.00
Na ₂ O	2.75	2.78	0.01	0.5	0.03	3.41	3.38	0.01	0.3	-0.03
K ₂ O	1.41	1.41	0.00	0.1	0.00	3.98	3.99	0.00	0.1	0.01
P ₂ O ₅	0.26	0.26	0.00	1.5	-0.01	0.08	0.09	0.00	1.8	0.01
	ppm	ppm	ppm		ppm	ppm	ppm	ppm		ppm
Ba	508	498	7.85	1.6	-10	473	466	7.37	1.6	-6
Ce	66	62	1.54	2.5	-4	45	46	1.83	4.0	1
Co	39	38	1.05	2.8	-1	6	6	0.38	6.2	0
Cr	395	399	3.31	0.8	4	18	20	1.79	8.8	3
Cu	57	51	1.75	3.5	-6	2	4	0.95	25.8	2
Ga	18	17	0.66	3.9	-1	17	16	0.32	2.0	-1
La	38	38	2.54	6.7	0	21	24	2.66	11.2	2
Nb	27	27	0.39	1.4	0	11	11	0.25	2.3	-1
Ni	140	141	0.90	0.6	1	7	10.0	1.05	10.5	3
Pb	7	7	0.75	11.3	0	27	26	0.42	1.6	0
Rb	39	39	0.26	0.7	0	179	177	0.44	0.2	-2
Sc	28	30	0.72	2.4	2	6	7	0.79	11.7	0
Sr	445	445	0.64	0.1	0	188	179	0.52	0.3	-9
Th	9	9	0.40	4.3	0	13	13	0.44	3.5	0
V	207	204	2.19	1.1	-3	23	23	1.82	8.0	0
Y	24	23	0.26	1.1	-1	32	32	0.37	1.2	0
Zn	83	81	0.47	0.6	-2	37	37	0.37	1.0	0
Zr	145	138	0.23	0.2	-7	119	127	0.21	0.2	8

度を有している。また、La 以外の微量元素は検量線の濃度範囲において十分に実用的な測定が可能である。

8-2. 検量線に用いなかった 4 つの標準試料 (JA-2, JB-1a, JG-1a, JR-2) について、作成した定量分析ルーチンを用い未知試料として分析を行った。主成分元素のうち、SiO₂ は推奨値との差が最大 0.6 wt. % を示したが、相対誤差は他の元素と比べても小さかった。また JR-2 の MgO は差が 0.03 wt. % となり、かつ推奨値の持つ誤差範囲を逸脱した。しかしながら、その推奨値は本稿の検量線の下限域に近いことから、未知試料の分析値として問題はないと結論付けた。その他の元素については推奨値と良く一致した結果が得られた。

微量元素については、JR-2 の Cr, Cu において 10 ppm 以上の誤差を示したものの、これらの元素の標準値は検出下限に近く、そのため分析誤差が大きくなったものと考えられる。JR-2 の Ce の誤差が 10 ppm 以上となった理由について、ガラスビードの不均一性によるものか、推奨値に問題があるのか、今後さらに検討を行う必要がある。しかしながら、全体として、その他の元素については概ね良好な結果が得られた。

8-3. JB-1a と JG-1a について連続 10 回の繰り返し測定を行い、装置の安定性と分析精度について検討した。主成分元素について、SiO₂ を除く主成分元素について標準偏差 0.02 wt. % 以下の精度を得ることができた。SiO₂ についても、含有量の影響を受けない変動係数で比較した場合には、他の主成分元素と同様にその値は十分に小さく、分析精度としては問題ないといえる。微量元素についても、概ね良好な結果が得られた。

謝 辞

技術補佐員の高木菜都子氏 (現: 名古屋大学) にはガラスビード作成に協力して頂いた。査読者である中井俊一博士には本稿の改善に有益な助言を多数頂いた。記して謝意を表す。

参考文献

- Imai, N., S. Terashima, Ito, S., and A. Ando., 1995, 1994 compilation of analytical data for minor and trace elements in Seventeen GSJ geochemical reference samples, "Igneous rock series". *Geostandards Newsletter*, **19**, 2, 135-213.
株式会社リガク編, 2009, 「蛍光 X 線分析の手引き」第五版。株

- 式会社リガク, 17 頁.
- 長井雅史・嶋野岳人・杉原重夫, 2008, 蛍光 X 線分析装置による火成岩の主成分・微量元素の定量分析ルーチンの作製とその評価 —石器石材の産地推定に関する基礎的研究—. 明治大学博物館研究報告, **13**, 69-80.
- 中井泉編, 2005, 「蛍光 X 線分析の実際」. 朝倉出版, 242 頁.
- 佐野貴司, 2002, 蛍光 X 線分析装置を用いた火成岩中の主成分および微量元素の定量. 富士常葉大学研究紀要, **2**, 43-60.
- 佐藤 暢, 2010, 蛍光 X 線分析装置による岩石試料中の主成分元素の定量分析. 専修自然科学紀要, **41**, 15-23.
- 瀬野公美子・石塚英男・本吉陽一・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**, 1, 15-33.
- 新城竜一・宮本正雪, 2007, 蛍光 X 線分析装置 (XRF) による 1:5 希釈ガラスビードを用いた全岩主成分・微量元素元素の定量分析. 琉球大学理学部紀要, **84**, 5-13.
- Tanaka, S. and Y. Orihashi, 1997, XRF analysis of major and trace elements for silicate rocks using low dilution ratio fused glass. *HUEPS Technical Report-2*, **1**, 1-20.
- 谷健一郎・折橋裕二・中田節也, 2002, ガラスビードを用いた蛍光 X 線分析装置による珪酸塩岩石の主・微量元素分析: 3 倍・6 倍・11 倍希釈ガラスビード法の分析精度の評価. 東京大学地震研究所技術報告, **8**, 26-36.
- 矢島一仁・小野 勝・藤巻宏和, 2001, XRF による 1:5 希釈ガラスビードを用いた全岩主要成分・微量元素の分析正確度および精密度. 岩石鉱物科学, **30**, 28-32.
- 吉田英人・高橋奈津子, 1997, 北海道日高帯, 幌満マントルダイヤピル内での全岩主化学組成と微量元素組成の挙動. 岩鉱, **92**, 391-409.

(Received May 22, 2015)

(Accepted January 26, 2016)