◇研究報告◇

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

角縁　進*・永尾隆志**・山田康治郎***・河野久征***・白木敬一****

1. はじめに

希土類元素の大部分を占めるランタノイド(La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu）は，岩石や鉱床の成因を考察する上で重要な役割を果たしている。ところがこれらの元素は岩石中の含有量の低さと，励起効率・感度およびマトリックス補正の問題から，蛍光X線分析法では一部の元素（La, Ce, Nd)[1)2)3)] などを除いてはほとんど分析された報告がない。蛍光X線分析法は試料調製の簡便さと分析精度が分析者の熟練度によらないなどの理由で，岩石の化学組成分析において主流をなす分析法である。今回，試料と融剤の割合が1：2の低希釈率ガラス円板を用いて，La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Ybに加えBa, Co, Cr, Cu, Ga, Nb, Ni, Pb, Rb, Sr, Th, V, Y, Zn, Zr, U, Sの微量元素と主成分元素（Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P）の計36元素の蛍光X線分析法による定量法を確立した。

本研究は，山口大学と理学電機工業株式会社の共同研究の成果であるが，両者の間にビードサンプラ装置や測定条件などの違いが存在する。なお基準試料として標準溶液を添加した試料による，幅広い希土類組成に対応した分析法については山田ほか（準備中）が別に報告する予定である。

2. 試料調製法

蛍光X線分析に用いるガラス円板の作成において，均質なガラスを作成することが最も重要である。試料の量に比べて融剤の割合の小さい低希釈率ガラス円板では，融点を下げるために四ホウ酸リチウムとメタホウ酸リチウムとの混合融剤が使用される[3)]。今回は融剤として山田ほか[4)]と同じく，Johnson-Matthey社製 Spectro flux 100Bを使用した。これには $Li_2B_4O_7$が20%，$LiBO_2$が80%含まれている。実際の使用に際しては，あらかじめ電気炉中で450℃で4時間乾燥したものを用いた。また本装置の補正プログラムでは，試料中の水分等の揮散による強熱減量（LOI），Fe^{2+}等の酸化による強熱増量（GOI），試料や融剤の秤量誤差（希釈率の違い）による分析誤差についても，理論マトリックス補正係数算出によりこれらを補正することができる[4)5)6)]ため，あらかじめ岩石粉末試料の吸着水・結晶水を除去する前処理はおこなっていない。

試料作成法は以下の通りである。岩石粉末試料1.8gと融剤3.6gを正確に秤量し，酸化剤として硝酸リチウム（$LiNO_3$：特級　和光純薬）0.54g，剥離剤として無水ヨウ化リチウム（LiI：1級　和光純薬）を微量加え，薬包紙上で軽く混合した後，白金るつぼ（蓋つき）に移し東京科学社製ビードサンプラ装置（NT-2100）で溶融した。加熱条件は初段加熱：800℃で120秒，本加熱：1200℃で150秒，揺動加熱：1200℃で300秒で行った。初段加熱は試料中に含まれる水分による試料や融剤などの飛散を防ぐために重要で，粘土質な試料や炭酸塩を多く含んだ試料では800℃で300秒にしている。作成されたガラス円板が白金ルツボからうまく剥離しないときには，さらにヨウ化リチウムを微量加え1200℃で90秒ほど揺動加熱を行っている。

3. 測定条件

La-Lα(2.6657Å)，Nd-Lα(2.3704Å)，Ce-Lβ1(2.3561Å)，Pr-Lβ1(2.2585Å)，Sm-Lα

＊佐賀大学文化教育学部
＊＊機器分析センター
＊＊＊理学電機工業株式会社
＊＊＊＊理学部

(2.1998Å), Gd-Lα(2.0468Å), Dy-Lβ1(1.7106Å), Er-Lβ1(1.5873Å) の各スペクトルの励起には，Rh-KスペクトルよりもW-Lスペクトルの方が約2.5倍のX線強度が得られる（白木ほか[7]）。したがってこれらの元素の分析に際してはW管球を使用すべきである。機器分析センターに設置された，理学電機工業株式会社製の全自動蛍光X線分析装置（RIX3000）にはRh／WデュアルアノードX線管球が装着され，測定元素に応じてRh管球とW管球を制御ソフトウエアで自動的に切り替えることができる。表1に今回確立した測定条件を示す。

Rh／Wデュアルアノード管球の欠点として，Rh管球で励起中にもわずかにW管球からのピー

表1．各元素の測定条件

Element	Line	Angle (2θ) peak	Angle (2θ) BG1	Angle (2θ) BG2	Target	Filter	Crystal	Detector	Collimator	Counting time (S) peak	Counting time (S) BG
Si	Kα	109.05	110.95	106.90	Rh	-	PET	PC	Coarse	60	30
Ti	Kα	86.20	87.90	84.55	Rh	-	LiF(200)	PC	Coarse	40	20
Al	Kα	144.75	147.00	140.70	Rh	-	PET	PC	Coarse	40	20
Fe	Kα	57.50	59.00	56.00	Rh	-	LiF(200)	SC	Coarse	20	10
Mn	Kα	62.96	63.88	62.00	Rh	-	LiF(200)	SC	Coarse	20	10
Mg	Kα	45.25	47.35	43.05	Rh	-	TAP	PC	Coarse	20	10
Ca	Kα	113.15	115.65	110.55	Rh	-	LiF(200)	PC	Coarse	40	20
Na	Kα	55.15	56.70	53.05	Rh	-	TAP	PC	Coarse	60	30
K	Kα	136.70	138.80	134.10	Rh	-	LiF(200)	PC	Coarse	40	20
P	Kα	141.05	143.30	138.15	Rh	-	Ge	PC	Coarse	40	20
Ba	Lα	87.12	86.60	87.80	W	-	LiF(200)	SC	Coarse	200	100
Ce	Lβ1	71.60	70.96	72.86	W	-	LiF(200)	SC	Coarse	400	200
Co	Kα	77.90	77.42	78.42	W	-	LiF(220)	SC	Coarse	200	100
Cr	Kα	69.42	70.60	68.22	W	-	LiF(200)	PC	Fine	100	50
Cu	Kα	45.00	44.66	45.42	W	Fe	LiF(200)	SC	Coarse	200	100
Dy	Lβ1	50.26	49.94	50.56	W	-	LiF(200)	SC	Fine	400	200
Er	Lβ1	46.42	46.20	46.72	W	-	LiF(200)	SC	Fine	400	200
Ga	Kα	38.90	38.64	39.34	Rh	Fe	LiF(200)	SC	Coarse	200	100
Gd	Lβ1	54.56	54.20	54.88	W	-	LiF(200)	SC	Fine	400	200
La	Lα	83.00	82.00	84.15	W	-	LiF(200)	PC	Coarse	400	200
Nb	Kα	30.40	29.90	30.94	Rh	-	LiF(220)	SC	Fine	600	300
Nd	Lα	72.10	70.96	72.86	W	-	LiF(200)	SC	Coarse	400	200
Ni	Kα	48.66	49.14	48.06	Rh	Fe	LiF(200)	SC	Coarse	400	200
Pb	Lβ1	28.24	28.46	28.06	Rh	-	LiF(200)	SC	Fine	400	200
Pr	Lβ1	68.22	68.56	67.88	W	-	LiF(200)	SC	Fine	400	200
Rb	Kα	38.00	38.48	36.80	Rh	-	LiF(220)	SC	Coarse	100	50
Sm	Lα	66.20	66.98	65.88	W	-	LiF(200)	SC	Fine	400	200
Sr	Kα	35.84	36.70	35.04	Rh	-	LiF(220)	SC	Coarse	100	50
Th	Lα	27.46	27.08	28.46	Rh	-	LiF(200)	SC	Fine	200	100
V	Kα	76.90	75.90	78.00	W	-	LiF(200)	SC	Fine	200	100
Y	Kα	33.90	33.42	34.46	Rh	-	LiF(220)	SC	Coarse	100	50
Yb	Lα	49.04	49.53	48.06	Rh	-	LiF(200)	SC	Fine	600	300
Zn	Kα	41.78	42.22	40.98	W	-	LiF(200)	SC	Fine	200	100
Zr	Kα	32.06	31.58	32.88	Rh	-	LiF(220)	SC	Coarse	100	50
U	Lα	37.32	38.48	36.80	Rh	-	LiF(220)	SC	Coarse	400	200
S	Kα	110.70	112.35	108.85	Rh	-	Ge	PC	Coarse	200	100

クが認められる。特にNi-Kα線（1.6592Å）の測定において，W管球から発生するW-Ll線（1.6782Å）が近接した妨害スペクトルとして存在する。そのためS／N比の向上のために，Ni-Kα線（1.659Å），Cu-Kα線（1.5418Å）およびGa-Kα線（1.3414Å）の分析時にはFeの一次X線フィルターを使用した。Yb-Lα（1.672Å）の測定時にもW-Ll線（1.6782Å）除去のためにFeの一次X線フィルターを使用すべきであるが，もともとYb-Lαの強度が低いため一次X線フィルターを使用するとS／Nは向上するが，再現性を保つためにはさらに測定時間を長くする必要がある。今回はYb-LαにはFeの一次X線フィルターを使用せずに測定を行った。

4．マトリックス補正および検量線作成

微量成分分析のマトリックス補正には，①コンプトン散乱強度から試料の質量吸収係数を推定する方法，②主成分元素組成から質量吸収係数を計算する方法，③ピーク強度を近接するバックグラウンド強度の比を取って補正する方法などが行われる。Juras et al.[1] は岩石粉末を加圧成型したペレットを使用してLa, Ce, Ndの測定を行っているがマトリックス補正については考慮していない。Kimura and Yamada[5] は，1：2希釈ガラスを用いた岩石の主成分・微量成分の蛍光X線分析法を報告している。そこでは，主成分分析には理論マトリックス補正を，微量成分分析には村田[2] と同様にピーク強度（Ip）をバックグラウンド強度（Ib）で割ったIp／Ibを用いることで，マトリックス補正を行っている。しかしながら希土類元素の測定においてはその励起効率の低さからピークの絶対的強度が低く，バックグラウンド強度との比を用いると低い含有量のものではわずかなバックグラウンド強度の誤差で，Ip／Ibが大きく変動すること，またFe-Kα（1.743Å）より長波長側では，バックグラウンド強度そのものが低く，試料毎の質量吸収係数の違いによるバックグラウンド強度の違いが明瞭に現れにくいなどの点から，Kimura and Yamada[3] が用いたマトリックス補正法を希土類組成分析にまで適用するには問題がある。そこでマトリックス補正として，ファンダメンタルパラメータ法を用いた理論マトリックス補正係数算出[8] に，強熱減量，強熱増量，秤量誤差補正補正を含めた希釈率補正[4) 5) 6)] を加えてすべての元素に適用した。理論マトリックス補正係数の算出法として，①分析元素を除いた元素で補正（Lachance／Traillモデル），②ベース元素（最も含有率の高い元素）を除いた元素で補正（de Jonghモデル），③ベース元素と分析元素を除いた元素で補正（JISモデル）がある。今回はde Jonghモデルを使い，強熱減量・強熱増量をIGと置き，IGをベースとして理論マトリックス補正係数を求めた・計算された補正係数は表2に示した。

検量線作成には日本の地質調査所の13試料（JB-1a, JB-2, JB-3, JA-1, JA-2, JA-3, JG-1a, JG-2, JG-3, JR-1, JR-2, JGb-1, JP-1, JF-1,），南アフリカ共和国の2試料（SARM-1（花崗岩），SARM-48（蛍石を少量含む花崗岩）），カナダの1試料（SY-3（閃長岩））を使用した。求められた検量線の傾き・切片と重なり補正係数を表3に示す。マトリックス補正と重なり補正項を入れた検量線は次式の通りである。

$$W_i=(aI+b)(1+Sd_jW_j)+Sl_jW_j$$

W_i；i元素の含有率
a, b；検量線係数
I；X線強度
d_j；j元素のマトリックス補正係数
W_j；j元素の含有率
l_j；j元素の重なり補正係数

図1にSiO_2の検量線を示した。低希釈率ガラスでは均質なガラスが作成されているかどうかが分析の精度に大きく関わってくる。この図に示されるように，マトリックス補正を行わないものでも検量線は正確度（$ACC.=[(SW_i-X_i)^2/\{n-(m+2\}]^{1/2}$；$W_i$：標準値，$X_i$：X線分析値，n：試料個数，m：マトリックス補正項数）は0.39 wt%，$r^2=0.999$の直線となる。このことは岩石の溶融が完全に行われて均質なガラス円板となっていることを示している。ただしこの検量線は原点を通過しない。これにマトリックス補正を行うと正確度は0.18wt%に向上し，原点付近を通過する直線となる。理論マトリックス補正を施した

表2．IG をベースとした理論マトリックス補正係数

	Si-Kα	Ti-Kα	Al-Kα	Fe-Kα	Mn-Kα	Mg-Kα	Ca-Kα	Na-Kα	K-Kα	P-Kα	Ba-Lα	Ce-Lβ1
SiO_2	0.00641	0.01967	0.00553	0.02125	0.02091	0.00511	0.01871	0.00480	0.01816	0.01562	0.01945	0.02017
TiO_2	0.00808	0.01903	0.00786	0.07026	0.06772	0.00769	0.00882	0.00751	0.00846	0.00817	0.01711	0.06357
Al_2O_3	0.01408	0.01744	0.00530	0.01862	0.01836	0.00461	0.01676	0.00434	0.01637	0.01461	0.01726	0.01777
Fe_2O_3	0.01234	0.01046	0.01190	0.03654	0.02784	0.01145	0.01115	0.01097	0.01145	0.01264	0.01539	0.01902
MnO	0.01154	0.01003	0.01112	0.03491	0.03457	0.01070	0.01008	0.01026	0.01038	0.01173	0.01461	0.02733
MgO	0.01316	0.01621	0.01341	0.01712	0.01693	0.00426	0.01564	0.00376	0.01530	0.01368	0.01604	0.01644
CaO	0.00704	0.06161	0.00694	0.07103	0.06886	0.00681	0.01692	0.00668	0.00966	0.00714	0.06088	0.06517
Na_2O	0.01221	0.01437	0.01209	0.01500	0.01487	0.01178	0.01398	0.00293	0.01374	0.01260	0.01423	0.01449
K_2O	0.00615	0.05990	0.00616	0.07034	0.06799	0.00603	0.05385	0.00590	0.01498	0.00627	0.05914	0.06401
P_2O_5	0.00634	0.02111	0.00588	0.02316	0.02271	0.00547	0.01988	0.00518	0.01918	0.00751	0.02087	0.02180

	Co-Kα	Cr-Kα	Cu-Kα	Dy-Lβ1	Er-Lβ1	Ga-Kα	Gd-Lβ1	La-Lα	Nb-Kα	Nd-Lα	Pb-Lβ1	Pr-Lβ1
SiO_2	0.02136	0.02028	0.02178	0.02152	0.02172	0.02279	0.02127	0.01964	0.01955	0.02014	0.02186	0.02050
TiO_2	0.07216	0.06441	0.07619	0.07356	0.07550	0.08195	0.07135	0.01745	0.07644	0.06339	0.08319	0.06536
Al_2O_3	0.01867	0.01786	0.01899	0.01880	0.01894	0.01986	0.01860	0.01739	0.01715	0.01775	0.01906	0.01804
Fe_2O_3	0.04349	0.01951	0.13202	0.12569	0.13036	0.14447	0.04131	0.01623	0.14212	0.01893	0.15170	0.03027
MnO	0.12236	0.02803	0.12954	0.12484	0.12831	0.13978	0.12094	0.01563	0.13237	0.02722	0.14306	0.03068
MgO	0.01711	0.01650	0.01732	0.01720	0.01729	0.01802	0.01707	0.01615	0.01527	0.01642	0.01709	0.01666
CaO	0.07254	0.06589	0.07588	0.07370	0.07531	0.08101	0.07186	0.06196	0.07379	0.06502	0.08103	0.06678
Na_2O	0.01496	0.01453	0.01508	0.01502	0.01507	0.01566	0.01494	0.01430	0.01326	0.01448	0.01482	0.01467
K_2O	0.07203	0.06481	0.07553	0.07325	0.07495	0.08061	0.07130	0.06037	0.07241	0.06383	0.08025	0.06573
P_2O_5	0.02335	0.02196	0.02394	0.02356	0.02384	0.02514	0.02322	0.02111	0.02176	0.02177	0.02428	0.02221

	Rb-Kα	Sm-Lα	Sr-Kα	Th-Lα	V-Kα	Y-Kα	Yb-Lα	Zn-Kα	Zr-Kα	U-Lα	S-Kα
SiO_2	0.02164	0.02060	0.02120	0.02155	0.01991	0.02039	0.02181	0.02192	0.01999	0.02088	0.01628
TiO_2	0.08301	0.06613	0.08188	0.08230	0.01903	0.07917	0.07478	0.07776	0.07792	0.08024	0.00830
Al_2O_3	0.01889	0.01811	0.01852	0.01880	0.01759	0.01784	0.01905	0.01909	0.01750	0.01823	0.01507
Fe_2O_3	0.15207	0.03079	0.15071	0.15043	0.01714	0.14629	0.12809	0.13591	0.14446	0.14723	0.01296
MnO	0.14295	0.03235	0.14124	0.14164	0.01665	0.13676	0.12697	0.13238	0.13477	0.13826	0.01196
MgO	0.01691	0.01671	0.01655	0.01684	0.01630	0.01592	0.01742	0.01737	0.01560	0.01631	0.01412
CaO	0.08068	0.06743	0.07941	0.08008	0.06359	0.07665	0.07485	0.07715	0.07532	0.07793	0.00730
Na_2O	0.01466	0.01470	0.01435	0.01460	0.01440	0.01381	0.01521	0.01511	0.01354	0.01414	0.01291
K_2O	0.07977	0.06646	0.07837	0.07924	0.06222	0.07550	0.07439	0.07684	0.07404	0.07700	0.00646
P_2O_5	0.02406	0.02234	0.02358	0.02394	0.02147	0.02269	0.02390	0.02413	0.02224	0.02321	0.01684

表3．検量線の傾き・切片と重なり補正係数

Element	Slope a	Intercept b	overlap element	overlap coefficient	Error (wt%)	Element	Slope a	Intercept b	overlap element	overlap coefficient	Error (ppm)
SiO2	0.2255	0.2743	-	-	0.18	Ba	1024.870	1.892	TiO2 (wt%)	206.2	9.3
TiO2	0.0160	0.0019	-	-	0.01	Ce	523.379	2.112	-	-	7.9
Al2O3	0.2021	0.0345	-	-	0.10	Co	49.556	0.092	Fe2O3 (wt%)	0.241	0.9
Fe2O3	0.0123	-0.0058	-	-	0.05	Cr	41.497	-3.112	V (ppm)	-0.060	5.6
MnO	0.0175	0.0000	-	-	0.002	Cu	286.843	-0.115	-	-	2.1
MgO	0.6409	0.0355	-	-	0.04	Dy	106.293	0.076	-	-	1.1
CaO	0.0167	0.0001	-	-	0.03	Er	151.919	0.777	-	-	1.7
Na2O	1.8552	0.0128	-	-	0.04	Ga	93.717	0.472	-	-	1.0
K2O	0.0156	-0.0071	-	-	0.05	Gd	162.703	0.686	-	-	2.0
P2O5	0.0670	-0.0005	-	-	0.01	La	97.610	2.592	-	-	6.8
						Nb	20.191	-0.097	Th (ppm)	-0.053	0.6
						Nd	263.080	1.448	-	-	2.3
						Ni	355.181	-0.911	-	-	4.0
						Pb	45.637	0.529	-	-	3.3
						Pr	949.925	-0.529	-	-	3.0
						Rb	16.741	-0.932	-	-	3.9
						Sm	214.645	-1.390	Ce (ppm)	0.019	0.9
						Sr	14.160	0.682	-	-	4.3
						Th	40.854	-0.904	-	-	1.5
						U	35.243	0.546	-	-	2.8
						V	456.558	1.626	TiO2 (wt%)	-46.68	4.5
						Y	13.242	0.618	Rb (ppm)	-0.168	2.2
						Yb	284.322	-1.725	Ni (ppm)	-0.029	2.1
						Zn	21.617	0.585	-	-	2.3
						Zr	11.391	1.116	Th (ppm)	-0.040	8.2
									Sr (ppm)	-0.103	
						S	406.713	-53.077	-	-	32.5

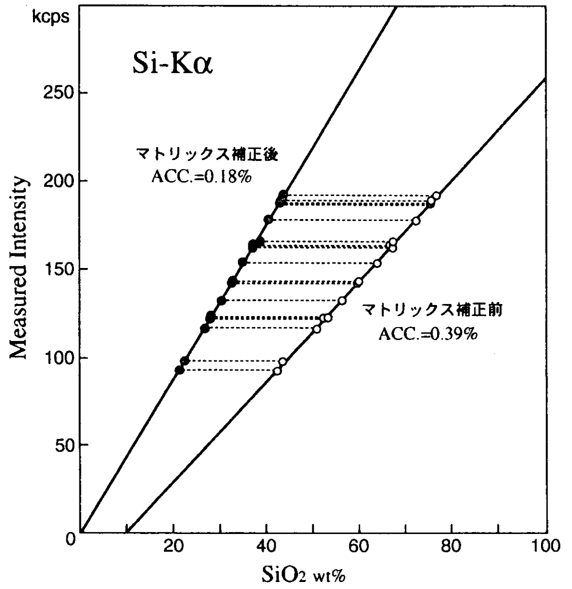

図1．SiO_2の検量線

検量線はいずれの元素においても原点付近を通過し，天然の岩石を標準試料として用いることに起因する各元素間の相関関係によらず，マトリックス補正がうまく行われていると言える。これにより，特殊な組成の岩石（超塩基性岩・カーボナタイト等）の分析も可能である。

図2は今回作成された希土類元素の検量線である。日本の岩石標準試料は組成幅が狭いものの，それによって作成された検量線上に他の外国の含有量の多い試料もプロットされる。今回使用した岩石標準試料のうち特に南アフリカ共和国の試料などは，元素によっては数少ない分析報告値の平均であり，それらが真の値からはずれている可能性がある。日本の岩石標準試料のみで検量線の正確度を求めると，Ce: 2.9ppm, La: 1.9ppm, Nd: 1.4ppmとなる。Dyでは，含有量の高いSY-3, SARM-48が日本の岩石標準試料で求めた検量線からはずれた所にプロットされる。その理由ははっきりしないが，任意の化学組成に対応するためには，標準物質添加による合成試料を作成し，それを用いて検量線を引くことが望ましいと考えられる。

5．結　果

今回作成された検量線から求めた各試料の組成を表4に示した。希土類元素は元素のうち，La, Ce, Nd, Smの4元素については満足のいく結果がえられ，Pr, Gd, Dy, Er, Ybの5元素については，岩石中に1～3 ppm以上含まれていれば分析可能である。ただし含有量の低い場合は繰り返し測定しその平均値を取るべきである。Sは今回検量線作成に使用した岩石標準試料では，その中に含まれているSの含有量が低いものが多く，検量線の正確度は低い。今後，山田ほか[4]のように，Sを多く含んだ岩石標準試料（堆積岩等）を検量線に加えてさらに検討する必要がある。その他の主成分・微量成分元素については良好な結果がえられた。

蛍光X線分析法を用いた希土類元素の分析の応用例として，韓国資源研究所によって提供された韓国標準岩石試料（KG-1, KG-2, KB-1, KT-1）の分析を行った。分析結果を表5に示す。比較のために村田[2]および木村ほか[9]で報告された分析値も示してある。本分析法では，岩石中の鉄はすべてFe_2O_3として算出されるため，FeOを多く含むKB-1などはトータルが100%を超える。100%に換算した値を比較すると木村ほかで示された誤差範囲内に入る。

図3にChondrite（Nakamura[10]による）で規格化した希土類元素パターンを示した。アルカリ玄武岩KT-1と粗面岩KT-1はほぼ平行な右上がりのパターンを有する。一方，白亜紀の黒雲母花崗岩KG-1とジュラ紀の黒雲母花崗岩KG-2は軽希土類元素の濃集のパターンが異なる。

謝辞：福島大学の木村純一氏には，蛍光X線分析法について，また，東京科学株式会社の太田昌氏には，ガラスビードの作成法について教えていただいた。通産省工業技術院地質調査所の今井登氏には，岩石標準試料をご恵与いただいた。山口大学理学部の今岡照喜氏には，韓国標準岩石試料を，また，岡山大学固体地球研究センターの加々美寛雄氏には，南アフリカの標準岩石試料を分けていただいた。㈱リガク北九州営業所長　岡田光一氏には，装置の保守・管理について教えていただいた。以上の方々に厚くお礼申し上げます。

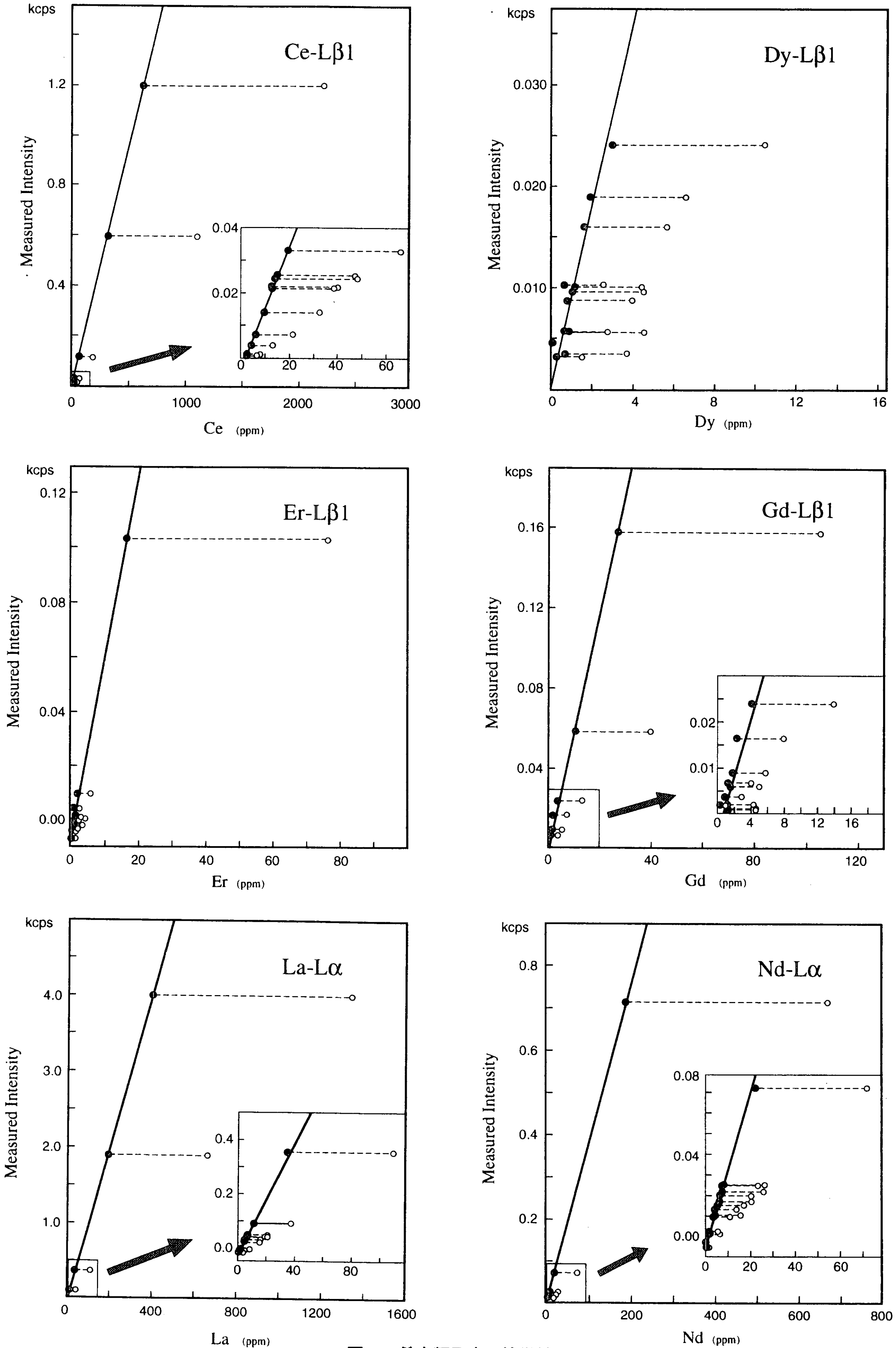

図2. 希土類元素の検量線

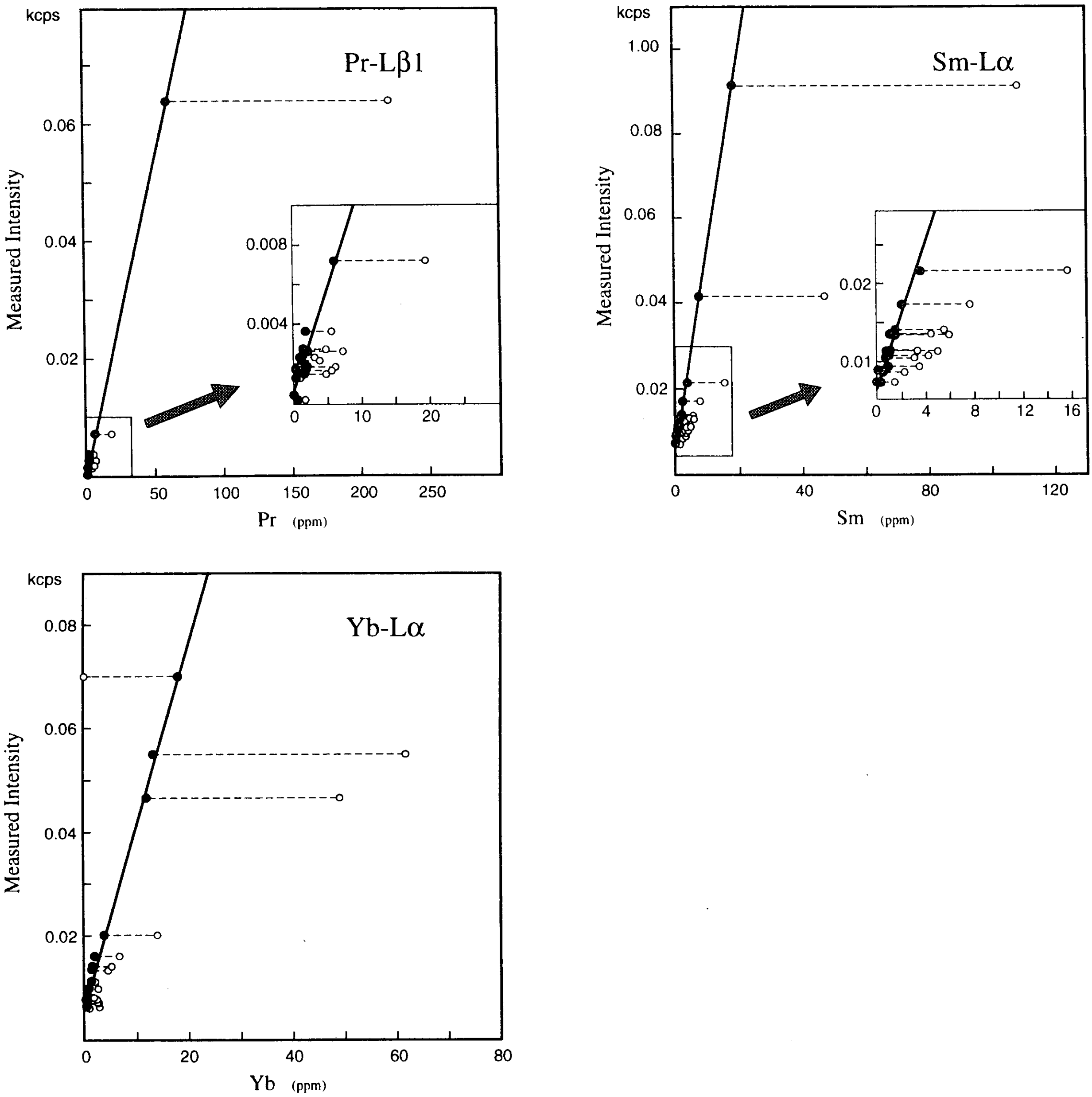

図2．希土類元素の検量線（つづき）

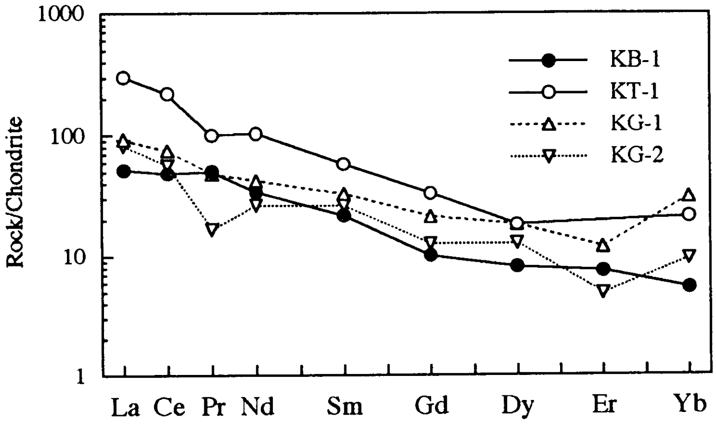

図3．Chondriteで規格化した韓国標準岩石試料の希土類元素パターン

表4．標準岩石試料の分析値

	JA-1	r.v.	JA-2	r.v.	JB-1a	r.v.	JB-2	r.v.	JB-3	r.v.	JG-1a	r.v.	JG-2	r.v.	JG-3	r.v.
SiO_2	64.21	63.97	56.17	56.42	52.55	52.41	53.24	53.25	51.02	50.96	72.35	72.30	76.89	76.83	67.17	67.29
TiO_2	0.85	0.85	0.67	0.66	1.29	1.28	1.17	1.19	1.43	1.44	0.25	0.25	0.05	0.04	0.47	0.48
Al_2O_3	15.19	15.22	15.45	15.41	14.40	14.45	14.63	14.64	17.16	17.20	14.16	14.30	12.51	12.47	15.47	15.48
Fe_2O_3	7.02	7.07	6.32	6.21	9.03	9.05	14.22	14.25	11.76	11.82	2.01	2.00	0.94	0.97	3.72	3.69
MnO	0.156	0.157	0.108	0.108	0.147	0.148	0.219	0.218	0.180	0.177	0.059	0.057	0.017	0.016	0.071	0.071
MgO	1.55	1.57	7.60	7.60	7.78	7.83	4.61	4.62	5.18	5.19	0.73	0.69	0.07	0.04	1.79	1.79
CaO	5.71	5.70	6.30	6.29	9.35	9.31	9.83	9.82	9.81	9.79	2.12	2.13	0.68	0.70	3.74	3.69
Na_2O	3.88	3.84	3.07	3.11	2.72	2.73	2.04	2.04	2.75	2.73	3.38	3.39	3.55	3.54	4.03	3.96
K_2O	0.75	0.77	1.81	1.81	1.39	1.40	0.40	0.42	0.75	0.78	3.97	3.96	4.83	4.71	2.61	2.64
P_2O_5	0.16	0.17	0.15	0.15	0.27	0.26	0.09	0.10	0.29	0.29	0.08	0.08	0.01	0.00	0.12	0.12
Total	99.48	99.32	97.65	97.77	98.93	98.87	100.45	100.55	100.33	100.38	99.11	99.16	99.55	99.32	99.19	99.21
Ba (ppm)	304	311	318	321	500	504	238	222	244	245	473	470	67.2	81.0	454	466
Ce	13.6	13.3	31.0	32.7	66.9	65.9	9.0	6.76	20.5	21.5	47.6	45.0	47.6	48.3	43.9	40.3
Co	12.3	12.3	29.2	29.5	38.7	38.6	37.1	38.0	37.0	34.3	5.9	5.90	3.7	3.62	11.8	11.7
Cr	11.1	7.83	424	436	391	392	27.7	28.1	60.7	58.1	20.3	17.6	6.9	6.37	24.9	22.4
Cu	45.8	43.0	29.7	29.7	55.7	56.7	228	225	190	194	3.0	1.7	tr.	0.5	7.6	6.8
Dy	4.7	4.55	2.9	2.80	4.7	3.99	2.4	3.73	3.4	4.54	4.2	4.44	9.2	10.5	4.5	2.59
Er	3.7	3.04	0.5	1.48	1.0	2.18	3.8	2.60	3.9	2.49	5.0	2.57	7.8	6.04	tr.	1.52
Ga	18.0	16.7	15.8	16.9	17.3	17.9	15.9	17.0	20.6	19.8	16.7	16.5	17.6	18.6	16.0	17.1
Gd	3.7	4.36	1.8	3.06	3.1	4.67	0.9	3.28	3.4	4.67	6.1	4.08	11.3	8.01	4.5	2.92
La	5.2	5.24	15.2	15.8	37.8	37.6	5.9	2.35	7.1	8.81	23.0	21.3	21.1	19.9	20.4	20.6
Nb	2.3	1.85	9.1	9.47	27.5	26.9	1.6	1.58	2.6	2.47	11.6	11.4	14.8	14.7	6.5	5.88
Nd	13.0	10.9	16.1	13.9	24.7	26.0	6.3	6.63	14.7	15.6	19.4	20.4	26.0	26.4	17.7	17.2
Ni	1.6	3.49	141	130	139	139	11.2	16.6	37.1	36.2	7.2	6.91	4.2	4.35	14.8	14.3
Pb	8.6	6.55	18.2	19.2	7.7	6.76	7.8	5.36	7.1	5.58	23.6	26.4	28.9	31.5	11.6	11.7
Pr	tr.	1.71	5.3	3.84	7.2	7.30	2.6	1.01	6.2	3.11	3.6	5.63	4.1	6.20	6.9	4.70
Rb	12.4	12.3	70.4	72.9	38.6	39.2	6.6	7.37	14.4	15.1	177	178	299	301	69.3	67.3
Sm	2.2	3.52	3.5	3.11	5.0	5.07	1.8	2.31	3.7	4.27	5.8	4.53	8.4	7.78	4.2	3.39
Sr	263	263	245	248	447	442	179	178	409	403	184	187	16.8	17.9	369	379
Th	tr.	0.82	4.1	5.03	8.1	9.03	tr.	0.35	0.7	1.27	12.8	12.8	33.1	31.6	7.6	8.28
U	0.5	0.34	2.7	2.21	2.2	1.57	1.7	0.18	1.4	0.48	4.4	4.69	9.7	11.3	3.0	2.21
V	103	105	122	126	202	205	565	575	379	372	23.9	22.7	4.6	3.78	67.1	70.1
Y	28.8	30.6	19.0	18.3	23.8	24.0	25.5	24.9	26.7	26.9	33.4	32.1	86.2	86.5	16.6	17.3
Yb	0.7	3.03	2.1	1.62	2.5	2.10	1.2	2.62	1.3	2.55	3.8	2.70	9.9	6.85	1.8	1.77
Zn	90.6	90.9	62.5	64.7	81.4	82.1	108	108	104	100	37.0	36.5	12.0	13.6	44.6	46.5
Zr	85.1	88.3	111	116	139	144	51.0	51.2	97.4	97.8	121.9	118	111	97.6	155	144
S	<30	22	<30	8	53	10	<30	18	<30	10	41	11	37	7	<30	55

	JGb-1	r.v.	JP-1	r.v.	JR-2	r.v.	JF-1	r.v.	SARM-1	r.v.	SARM-48	r.v.	SY-3	r.v.
SiO_2	43.57	43.66	42.34	42.38	75.61	75.69	66.99	66.69	75.57	75.70	65.57	67.11	59.14	59.68
TiO_2	1.60	1.60	0.01	0.006	0.06	0.07	0.01	0.01	0.08	0.09	0.10	0.10	0.15	0.15
Al_2O_3	17.39	17.49	0.72	0.66	12.68	12.72	18.36	18.08	12.15	12.08	11.16	11.24	11.43	11.76
Fe_2O_3	15.10	15.06	8.40	8.37	0.75	0.77	0.06	0.08	1.98	2.00	0.58	0.58	6.52	6.49
MnO	0.189	0.189	0.118	0.121	0.110	0.112	0.000	0.001	0.017	0.02	0.014	0.02	0.325	0.32
MgO	7.77	7.85	44.63	44.60	0.07	0.04	0.03	0.01	0.07	0.06	0.12	0.18	2.59	2.67
CaO	11.82	11.90	0.53	0.55	0.50	0.50	0.90	0.93	0.76	0.78	8.83	8.90	8.17	8.25
Na_2O	1.21	1.20	0.03	0.02	4.00	3.99	3.27	3.37	3.39	3.36	3.22	3.22	3.92	4.12
K_2O	0.22	0.24	0.00	0.00	4.50	4.45	9.90	9.99	5.04	4.99	4.25	4.26	4.29	4.23
P_2O_5	0.05	0.06	0.01	0.002	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.07	0.09	0.58	0.54
Total	98.92	99.25	96.79	96.71	98.29	98.35	99.53	99.17	99.06	99.09	93.91	95.70	97.11	98.21
Ba (ppm)	61.0	64.3	12.8	19.5	53.0	39.5	1752	1750	127	120	327	290	441	450
Ce	9.7	8.17	tr.	0.19	41.9	38.8	tr.	4.19	207	195	1092	1115	2240	2230
Co	59.2	60.1	116	116	0.8	0.46	0.3	0.12	0.8	0.36	0.3	0.51	8.1	8.8
Cr	59.2	57.8	2809	2807	6.1	3.10	6.9	5.48	15	12	21	23	tr.	11
Cu	86.1	85.7	5.2	6.7	1.8	1.4	tr.	0.8	11.8	12.0	6.8	10.0	18.5	17.0
Dy	2.3	1.56	2.2	0.022	7.1	6.63	4.4	0.39	11.3	17	24.0	53.5	55.9	118
Er	2.2	1.04	0.7	0.016	2.8	4.36	tr.	0.31	5.7	10.5	-	-	76.4	76.8
Ga	19.2	17.9	1.8	0.7	17.2	17.9	17.8	17.4	28.5	27.0	28.0	27.8	26.0	27.0
Gd	tr.	1.61	tr.	0.015	7.1	5.83	3.7	0.93	15.6	14	38.1	40	104.9	105
La	2.5	3.60	1.9	0.084	17.1	16.3	3.6	2.80	116	109	641	662	1349	1340
Nb	3.2	3.34	0.7	1.48	17.0	18.7	1.4	0.74	53.6	53	202	202	148	148
Nd	7.5	5.47	1.9	0.072	21.2	20.4	0.1	1.5	65.7	72	270	307	671	670
Ni	20.9	25.4	2459	2460	3.3	1.99	3.1	1.36	5.8	8	11.4	2.7	20.9	11
Pb	4.9	1.92	0.7	0.12	19.6	21.5	32.0	33.4	35.0	40	142	135	128	133
Pr	4.3	1.13	tr.	0.020	2.9	4.75	tr.	0.48	20.7	19.5	-	-	222	223
Rb	5.4	6.87	2.6	0.80	305	303	265	266	328	325	282	291	216	206
Sm	0.8	1.49	0.5	0.019	5.9	5.63	1.9	0.41	14.2	15.8	47.3	47.2	109	109
Sr	326	327	2.3	3.32	8.4	8.11	165	172	11	10	32	29	306	302
Th	0.4	0.48	tr.	0.19	32.0	31.4	2.0	1.17	53.6	51	116	113	1002	1003
U	2.3	0.13	1.7	0.036	10.5	10.9	tr.	0.33	16.5	15	-	-	650	650
V	642	635	30.0	27.6	2.9	3	7.5	5.43	5.2	2	4.3	8	50	50
Y	10.7	10.4	1.3	1.54	51.6	51.1	6.5	0.35	137	143	439	436	717	718
Yb	tr.	1.06	0.0	0.022	7.7	5.33	1.8	0.35	14.2	14.2	44.5	49.2	64.1	62
Zn	107	109	46.9	41.8	27.7	27.8	3.2	4.41	51.2	50	55.0	53	243	244
Zr	32.8	32.8	8.6	5.9	93.3	96.3	37.5	38.6	281	300	314	300	319	320
S	1909	1910	<30	27	59	10	<30	<5	-	-	-	-	-	-

r.v.: Recommended or preferable values.

表5．韓国標準岩石試料（KG-1, KG-2, KB-1, KT-1）の分析値

	KG-1				KG-2				KB-1					KT-1				
		Wet*	1:5*	1:2*		Wet*	1:5*	1:2*		Wet*	1:5*	1:2*	F.P.**		Wet*	1:5*	1:2*	F.P.**
SiO_2	76.35	75.90	76.69	76.50	75.26	74.35	75.41	75.33	48.58	47.64	48.69	48.43	48.26	62.48	61.84	62.79	62.88	62.93
TiO_2	0.10	0.07	0.09	0.09	0.14	0.24	0.14	0.13	1.69	1.86	1.75	1.71	1.71	0.51	0.50	0.52	0.52	0.51
Al_2O_3	12.58	13.07	12.72	12.82	13.39	13.83	13.57	13.62	15.56	15.96	15.02	15.50	15.54	18.31	18.82	18.52	18.47	18.24
Fe_2O_3	1.17	1.50	1.15	1.23	1.07	1.51	1.04	1.11	11.26	11.32	11.22	11.16	11.18	3.89	4.32	3.94	3.91	3.93
MnO	0.05	0.05	0.05	0.05	0.06	0.06	0.06	0.06	0.16	0.16	0.15	0.16	0.15	0.25	0.24	0.25	0.24	0.22
MgO	0.14	0.10	0.11	0.08	0.24	0.20	0.21	0.18	9.38	9.04	9.20	9.24	9.27	0.34	0.31	0.32	0.28	0.32
CaO	0.67	0.69	0.70	0.68	1.12	1.22	1.14	1.12	8.44	8.51	8.58	8.51	8.47	2.69	2.78	2.71	2.68	2.69
Na_2O	3.64	3.69	3.60	3.69	3.78	3.82	3.75	3.81	3.56	3.55	3.44	3.39	3.54	6.60	6.52	6.48	6.52	6.69
K_2O	4.89	4.91	4.86	4.84	4.66	4.73	4.65	4.61	1.54	1.62	1.61	1.56	1.55	4.39	4.54	4.38	4.42	4.39
P_2O_5	0.02	0.03	0.02	0.02	0.03	0.04	0.03	0.03	0.33	0.35	0.33	0.33	0.33	0.08	0.11	0.08	0.08	0.09
Total	99.61	100.01	99.99	100.00	99.75	100.00	100.00	100.00	100.50	100.01	99.99	99.99	100.00	99.54	99.98	99.99	100.00	100.01

		PAA*	XRF1*		PAA*	XRF1*		PAA*	XRF1*	XRF2**		PAA*	XRF1*	XRF2**
Ba (ppm)	138	150	146	567	578	515	268	113	275	230	1186	1232	1170	948
Ce	64.9	60.2	67	49.2	48.4	51	42.1	38.5	38	33	191	174.3	177	176
Co	1.1	0.4	1	0.6	1.1	1	51.4	51.1	45	24	0.8	0.4	7	6
Cr	5.3	0.5	tr.	5.9	22.7	tr.	285	280.8	281	301	3.8	tr.	tr.	tr.
Cu	7.7	-	-	1.8	-	-	48.5	-	-	-	4.3	-	-	-
Dy	6.3	-	-	4.4	-	-	2.8	-	-	-	6.3	-	-	-
Er	2.7	-	-	1.1	-	-	1.7	-	-	-	tr.	-	-	-
Ga	15.6	-	-	17.4	-	-	18.4	-	-	-	21.8	-	-	-
Gd	5.9	-	-	3.5	-	-	2.8	-	-	-	9.2	-	-	-
La	30.4	-	-	27.0	-	-	17.1	-	-	-	100	-	-	-
Nb	18.8	17.4	16.6	13.9	13.3	11.4	25.0	22.5	21.6	19.9	125	118	114	100
Nd	26.8	-	-	16.7	-	-	21.6	-	-	-	65.4	-	-	-
Ni	4.2	0.8	4	2.9	0.7	5.2	203	193.1	191	164	2.4	1.3	tr.	5
Pb	23.5	-	28	24.9	-	29	5.7	-	6	3	8.0	-	8	7
Pr	5.8	-	-	2.0	-	-	6.1	-	-	-	12.1	-	-	-
Rb	271	276.4	266	170	168.3	165	19.1	19.3	19.7	21.4	122	115.0	119	122
Sm	6.7	-	-	5.3	-	-	4.4	-	-	-	11.9	-	-	-
Sr	40.5	40.8	39	154	161.3	152	511	501.1	491	496	711	714.1	697	697
Th	38.2	-	32.3	18.9	-	19.7	5.6	-	2.7	2.1	16.4	-	14.6	17.0
V	3.0	-	-	10.4	-	-	172	-	-	-	4.9	-	-	-
Y	46.8	42.4	42.3	11.4	8.4	8.7	24.4	21.7	23.9	19.8	44.1	43.4	44.1	29.3
Yb	6.8	-	-	2.1	-	-	1.2	-	-	-	4.7	-	-	-
Zn	25.7	20	-	27.0	31	-	87.9	73	-	-	123	107	-	-
Zr	110	108.7	114	103	100	104	163	152.6	164	155	755	737.7	729	664
U	4.6	-	-	3.6	-	-	1.2	-	-	-	3.5	-	-	-

*: 木村ほか（1996）, PAA: photon activation analysis; XRF1: XRF analysis using 1:2 glass beads.
**: 村田（1993）, F.P.: Fundamental Parameter Method by XRF spectrometry; XRF2: powder pellet XRF analysis.

参考文献

1) Juras, S.J., Hickson, C.J., Horsky, S.J., Godwin, C.I. and Mathews, W.H. (1987); A practical method for the analysis of rare-earth elements in geological samples by graphite furnace atomic absorption and X-ray fluorescence. Chem. Geol., 64, 143-148.

2) 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.

3) 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.

4) 山田康治郎，河野久征，村田　守（1994）；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.

5) 片岡由行，庄野静子，河野久征（1991）；蛍光X線分析法におけるガラスビードの強熱減量（LOI），強熱増量（GOI），希釈率補正－その1．X線分析の進歩，23，171-175.

6) 庄野静子，山田興毅，吉澤衛一，河野久征，村田　守（1991）；蛍光X線分析法におけるガラスビードの強熱減量（LOI），強熱増量（GOI），希釈率補正－その2．X線分析の進歩，23，177-187.

7) 白木敬一，大和田正明，永尾隆志，山田康治郎，河野久征（1996）；全自動蛍光X線分析装置　理学／RIX3000. 山口大学機器分析センター報告，4，7-19.

8) 理学電機工業株式会社（1982）；蛍光X線分

析の手引き．167p.
9）木村純一・吉田武義・石川賢一（1996）；韓国標準岩石試料の主成分および微量元素組成．岩鉱，91，102-108.
10）Nakamura, N.（1974）；Determination of REE, Ba, Fe, Mg, Na and K in the carbonaceous and ordinary chondrites. Geochim. Cosmochim. Acta, 38, 757-773.