

蛍光X線分析装置・レーザー溶出型誘導結合プラズマ 質量分析計を用いた低希釈率ガラスビードの主成 分・微量・希土類元素の迅速定量分析

中野, 伸彦
九州大学大学院比較社会文化研究院地球変動講座

小山内, 康人
九州大学大学院比較社会文化研究院地球変動講座

足立, 達朗
九州大学大学院比較社会文化研究院地球変動講座

米村, 和紘
九州大学大学院比較社会文化学府日本社会文化専攻極域地圏環境講座

他

<https://doi.org/10.15017/21861>

出版情報：比較社会文化. 18, pp.81-94, 2012-03-20. Graduate School of Social and Cultural Studies, Kyushu University

バージョン：

権利関係：



研究ノート

蛍光X線分析装置・レーザー溶出型誘導結合プラズマ質量分析計を用いた 低希釈率ガラスビードの主成分・微量・希土類元素の迅速定量分析

Rapid techniques for quantitative determination of major, trace and rare earth elements in
low dilution glass bead using XRF and LA-ICP-MS

2011年10月26日受付, 2011年11月2日受理

中野 伸彦¹・小山内 康人¹・足立 達朗¹・米村 和紘²
吉本 紋³・Nugroho SETIAWAN³

Nobuhiko NAKANO¹, Yasuhito OSANAI¹, Tatsuro ADACHI¹, Kazuhiro YONEMURA²
Aya YOSHIMOTO³, Nugroho SETIAWAN³

キーワード: 蛍光X線分析装置, レーザー溶出型誘導結合プラズマ質量分析計, 低希釈率ガラスビード

1. はじめに

現在, 珪酸塩岩の化学分析の手段としては, 蛍光X線分析装置(以下XRF)を用いた分析方法が確立されている。従来, XRF分析において主成分元素は, 試料重量1に対し融剤重量10(以下, 試料: 融剤の重量比を $x:y$ と記す)の割合によるガラスビード法が用いられ(例えば, 服部, 1971; 大森・大森, 1976), 微量元素は粉末ペレットが分析試料として用いられてきた(例えば, 後藤・巽, 1991)。近年, ペレットでの分析で問題となる粒度に伴うX線強度の相違や測定元素の違いによる分析法の相違(ガラスビード法とペレット法)を解決するため, 1:5(例えば, 中田, 1985; Kimura and Yamada, 1996; Mori and Mashima, 2005)や1:2(例えば, 角縁ほか, 1997; 山田ほか, 1997; 後藤ほか, 2002; 中野ほか, 2009)の低希釈率ガラスビードを用いる分析手法が確立された。これらは, 同一のガラスビードを用いて, 主成分および微量元素の定量が可能であり, 粒度の影響を取り除くことができるため, 正確な定量値を得ることが可能である。

しかしながら, 希土類元素の定量については, 溶融ガラスビード法によるXRFでの分析には限界があり, 非常に長い測定時間を必要とする上に(おおよそ1元素に20分程度), 他

の質量分析計による分析に比べて低濃度元素の分析精度は劣る。従って, 一般に希土類元素の定量分析は, 誘導結合プラズマ質量分析計(以下ICP-MS)を用いた酸もしくはアルカリ溶融による分析手法が主流である(例えば, Hirata et al., 1988; 望月ほか, 1990)。ただし, 酸溶融法では, 耐酸性が強く希土類元素の含有量の高いザクロ石やジルコンなどを含む岩石に対して不向きである。一方アルカリ溶融法は, 試料を完全に分解することは容易であるが, 溶融ガラスを硝酸などで再融解させなければならないなどの前処理過程が必要となる。このような諸問題を解決するため, 近年レーザー溶出型ICP-MS(以下LA-ICP-MS)を用いた分析手法が確立されつつある(Fedorowich et al., 1993; Jarvis and Williams, 1993; Sylveter and Ghaderi, 1997; Orihashi and Hirata, 2003; 新藤ほか, 2009)。この手法は, XRFで分析した後の低希釈率ガラスビードに対して, レーザーを直接照射することにより, ガラスビードから直接エアロゾルをサンプリングする。従って, この手法では前処理を一切必要としない上に, 主要・微量元素を測定した同一のガラスビードから希土類元素を測定することが可能である。本報告では, 1:2のガラスビード中の主成分, 微量, 希土類元素を含めた42元素について, XRFおよびLA-ICP-MSを用いた定量分析手法をのべる。なお, XRF分析には, 旧地質調査所(以下GSJ)の標準試料と合成試料により作成した検量線法を用いた。これらの試料の情報は,

¹九州大学大学院比較社会文化研究院地球変動講座

Division of Earth Sciences, Faculty of Social and Cultural Studies, Kyushu University.

²九州大学大学院比較社会文化学府日本社会文化専攻極域地圏環境講座

Division of Polar Region Environment, Graduate School of Social and Cultural Studies, Kyushu University.

³九州大学大学院比較社会文化学府日本社会文化専攻地域資料情報講座

Division of Regional Material Information, Graduate School of Social and Cultural Studies, Kyushu University.

中野ほか(2009)を参照されたい。ここでは、2010年度に新たに導入されたXRF(リガクZSX Primus II)の測定条件、得られた検量線の詳細、LA-ICP-MSの測定条件に加え、本システムで測定した標準試料の測定結果および天然の地質試料と考古学資料に適用した結果を併せて報告する。

2. XRFによる主要・微量元素の定量分析

2. 1. 標準試料

検量線の作成には、GSJの標準試料(20試料)に加えて合成標準試料(33試料)を使用した(中野ほか, 2009)。なお、中野ほか(2009)の合成試料T01~T10は、ここでは使用していない。主成分元素の合成標準試料(17試料)は、CaO, Na₂O, K₂O, P₂O₅を除き、各酸化物の試薬を用いて作成した。前述の元素にはCaCO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃およびK₄P₂O₇試薬を使用した。微量元素の合成標準試料(16試料)の作成には、各種金属標準溶液(1,000 ppm)を用いた。

2. 2. 合成標準試料およびビード作成

主成分元素用の合成標準試料の作成に用いた粉末試薬は、あらかじめ750℃で2時間加熱したものを使用した。秤量誤差を軽減するため、各試料につき20g以上作成し、メノウ製のモルターグラインダー(Retsch MR-100)により、2時間以上攪拌したものを主成分元素用の合成標準試料とした。

微量元素用の合成標準試料は、SiO₂試薬6に対して、Al₂O₃試薬4を混合したものに金属標準溶液を加えた。SiO₂, Al₂O₃, 金属標準溶液の混合比およびそれらから求められる微量元素含有量の計算は、山田ほか(1997)に従った。金属標準溶液は、先に秤量したSiO₂+Al₂O₃合成試料および融剤を加えた白金るつぽに、直接ホールピペットもしくはマイクロピペットを用いて滴下した後、白金るつぽを5時間以上105℃で加熱し、完全に乾燥させた。GSJ標準試料については、110℃で12時間以上乾燥させた後、750℃で2時間加熱し、それぞれの減量値をH₂O⁻およびH₂O⁺とした。

ガラスビードの作成には、融剤(Johnson-Matthey社 Spectro Flux100B) 3.6000g, 試料1.8000gを秤量し、メノウ乳鉢を用いて攪拌後、東京科学社製ビードサンプラー(NT-2120)で溶融した。加熱条件は、初段加熱: 800℃・2分, 本加熱:1200℃・2分, 揺動加熱:1200℃・5.5分である。CO₂含有量の高い合成標準試料に対しては、800℃でおおよそ溶融させた後(約6分), 本加熱・揺動加熱を行った。剥離剤(LiI)は、揺動加熱開始直後に微量加えた。剥離しない場合は、さらにLiIを微量加え、1200℃で再溶融後、同温で2分間揺動加熱を行った。金属標準溶液を加えて乾燥後の合成標準試料のビード作成時には、加熱による試料の膨張が認められた。試料の蓋への付着を防止するため、初段加熱を500℃で5分間行い、徐々に温度を上げ800℃でおおよそ溶融させた後、通常の試料と同様に本加熱および揺動加熱を行った。

Table 1. Instrumental operating conditions of XRF spectrometer.

Element	Line	Analyzing crystal	Slit	Detector	Tube filter	X-ray tube		Angle (°2θ)			PHD		Counting time		
						(kV)	(mA)	Peak	BG 1	BG 2	Low	High	Peak	BG 1	BG 2
SiO ₂	Si Kα	PET	S4	F-PC	None	50	60	109.042	106.50	110.95	125	300	40	20	20
TiO ₂	Ti Kα	LiF1	S4	F-PC	None	50	60	86.180	84.10	88.90	100	300	40	20	20
Al ₂ O ₃	Al Kα	PET	S4	F-PC	None	50	60	144.752	140.55	147.95	100	300	40	20	20
Fe ₂ O ₃	Fe Kα	LiF1	S2	SC	None	50	60	57.514	55.58	59.50	100	350	40	20	20
MnO	Mn Kα	LiF1	S2	SC	None	50	60	62.964	61.60	64.46	100	290	40	20	20
MgO	Mg Kα	RX25	S4	F-PC	None	50	60	39.852	36.75	42.15	100	300	40	20	20
CaO	Ca Kα	LiF1	S4	F-PC	None	50	60	113.130	110.85	115.30	100	300	50	25	25
Na ₂ O	Na Kα	RX25	S4	F-PC	None	50	60	48.480	44.38	50.80	100	310	50	25	25
K ₂ O	K Kα	LiF1	S4	F-PC	None	50	60	136.670	133.45	139.25	100	300	40	20	20
P ₂ O ₅	P Kα	Ge	S4	F-PC	None	50	60	141.060	136.40	144.75	100	300	40	20	20
V	V Kα	LiF1	S2	SC	None	50	60	76.928	75.88	78.24	100	350	100	50	50
Cr	Cr Kα	LiF1	S2	SC	Al-2	50	60	69.344	68.56	70.52	100	350	150	75	75
Co	Co Kα	LiF1	S2	SC	Al-2	50	60	52.780	-	53.66	100	330	100	-	100
Ni	Ni Kα	LiF2	S2	SC	None	50	60	71.264	70.50	72.10	100	350	100	50	50
Cu	Cu Kα	LiF1	S2	SC	None	50	60	45.014	44.16	45.54	100	300	100	50	50
Zn	Zn Kα	LiF1	S2	SC	None	50	60	41.784	41.14	42.54	100	300	100	50	50
Ga	Ga Kα	LiF1	S2	SC	F-Cu	50	60	38.900	38.50	39.40	100	300	300	150	150
Rb	Rb Kα	LiF2	S2	SC	F-Cu	50	60	37.982	36.78	38.68	100	300	120	60	60
Sr	Sr Kα	LiF2	S2	SC	F-Cu	50	60	35.852	35.14	36.62	100	300	120	60	60
Y	Y Kα	LiF2	S2	SC	F-Cu	50	60	33.894	32.88	34.70	100	300	160	80	80
Zr	Zr Kα	LiF2	S2	SC	F-Cu	50	60	32.094	31.60	32.76	100	300	120	60	60
Nb	Nb Kα	LiF2	S2	SC	F-Cu	50	60	30.432	29.86	30.96	100	300	200	100	100
Ba	Ba Lα	LiF1	S2	SC	None	50	60	87.162	-	88.30	90	320	300	-	300

2. 3. 測定条件

元素の測定には、九州大学大学院比較社会文化研究院環境変動部門のリガク製 ZSX Primus II 型 XRF を使用した。測定条件を Table 1 にしめす。すべての測定において、印加電圧および印加電流は 50kV、60mA とした。Ba (L α 線) を除き K α 線を対象とし、それぞれの元素で最適な分光結晶を用いた。なお、軽元素 (Mg K α 線, Na K α 線) に対しては、人工累積膜 (RX25) を用いた。TiO₂ までの軽元素に対しては、感度を重視した S4 スリット、それよりも重元素に対しては、分解能の高い S2 スリットを用い、それぞれの検出器を選定した。ほぼすべての元素に対してピークをはさんだ 2 点バックグラウンド法を用い、バックグラウンドを算出した。ただし、Co K α 線および Ba L α 線にはそれぞれ、Fe K β 1 線および Ti K α 線が重なるため、1 点バックグラウンド法とした。1 次フィルタは、バックグラウンドを低下させ、ピーク/バックグラウンド比を高くするために有用であるが、一方で相対的な X 線強度が低下するため、長い測定時間を必要とする。ここでは、高いピーク/バックグラウンド比と繰り返し再現性の両立を考慮し、フィルタの有無、測定時間を決定した。なお、1 試料についての全元素の測定時間は、おおよそ 80 分である。

2. 4. 検量線の作成

主成分および微量元素の検量線は、それぞれ 37 試料および 36 試料の標準試料から作成した。理論マトリックス補正係数の算出は de Jongh (1973) に従った。重なり補正を合わせた検量線は、次式で表される。

り補正を合わせた検量線は、次式で表される。

$$W_i = (b + aI_i) \left(1 + \sum \alpha_{ij} W_j \right) \sum L_{ij} W_j$$

- W_i : i 元素含有量
 W_j : j 元素含有量
 b : 検量線切片
 a : 検量線傾き
 I_i : i 元素 X 線強度
 α_{ij} : i 元素に対する j 元素のマトリックス補正係数
 L_{ij} : i 元素に対する j 元素の重なり補正係数

各補正係数の算出および検量線の計算には、付属のソフトウェアを使用した。重なり補正に関しては、必要な元素に対してのみ行った。各元素の検量線を Fig. 1 に、その詳細を Table 2 にしめす。本報告では、いくつかの元素において数点の検量線から外れる分析値が得られた。この原因として、広範囲の組成を持つ標準試料に対する理論マトリックス補正係数の不明瞭さが考えられる。すなわち代表する 1 点の組成で求めた理論マトリックス補正係数では、それと大きく異なる分析値の誤差が大きくなる可能性がある。また、合成標準試料秤量時の吸着水による誤差も 1 つの原因かもしれない。いずれにしても、検量線からはずれた分析値は主成分元素の数元素において少数の試料にのみ認められたため、それらを除いて検量線を作成した。得

Table 2. Results of calibration lines.

Element	Intercept (b)	Slope (a)	Overlap element	Accuracy	Correlation coefficient (r)	LLD
	(wt %)	(wt%/cps)		(wt%)		(wt%)
SiO ₂	-0.01801	0.05169		0.32485	0.99991	0.001361
TiO ₂	-0.00115	0.00922		0.05115	0.99975	0.000601
Al ₂ O ₃	-0.02363	0.05052		0.18343	0.99991	0.000931
Fe ₂ O ₃	-0.00195	0.03595		0.10705	0.99993	0.000824
MnO	-0.00033	0.00488		0.03736	0.99512	0.000318
MgO	0.04161	0.01317		0.08978	0.99995	0.004392
CaO	-0.00027	0.09173		0.24079	0.99988	0.001811
Na ₂ O	-0.01033	0.37463		0.09325	0.99957	0.004779
K ₂ O	0.00111	0.00823		0.05952	0.99988	0.000462
P ₂ O ₅	0.00217	0.01816		0.01594	0.99982	0.001196
	(ppm)	(ppm/cps)		(ppm)		(ppm)
V	1.692	90.335	TiO ₂	5.582	0.99996	0.3
Cr	-0.574	178.909		4.820	0.99997	1.0
Co	-0.980	35.170	Fe ₂ O ₃	1.598	0.99999	0.1
Ni	-6.043	44.785	MnO, Cr, Co, Rb	10.005	0.99985	0.1
Cu	-2.523	9.836	Zr, Ba	7.162	0.99964	0.1
Zn	-0.365	7.363	Ni, Cu, Nb	3.558	0.99998	0.3
Ga	0.702	45.936		4.132	0.99939	1.3
Rb	-0.541	24.513		8.412	0.99991	0.3
Sr	-0.163	18.665	Rb	6.226	0.99994	0.5
Y	0.535	15.560	Rb	5.061	0.99997	0.1
Zr	0.342	13.918	Nb, Sr, Rb	5.042	0.99998	0.3
Nb	0.197	11.027	Zr, Y, Sr	0.851	0.99999	0.8
Ba	-3.371	509.438	TiO ₂ , Rb	7.397	0.99994	5.1

LLD: lower limit of detection.

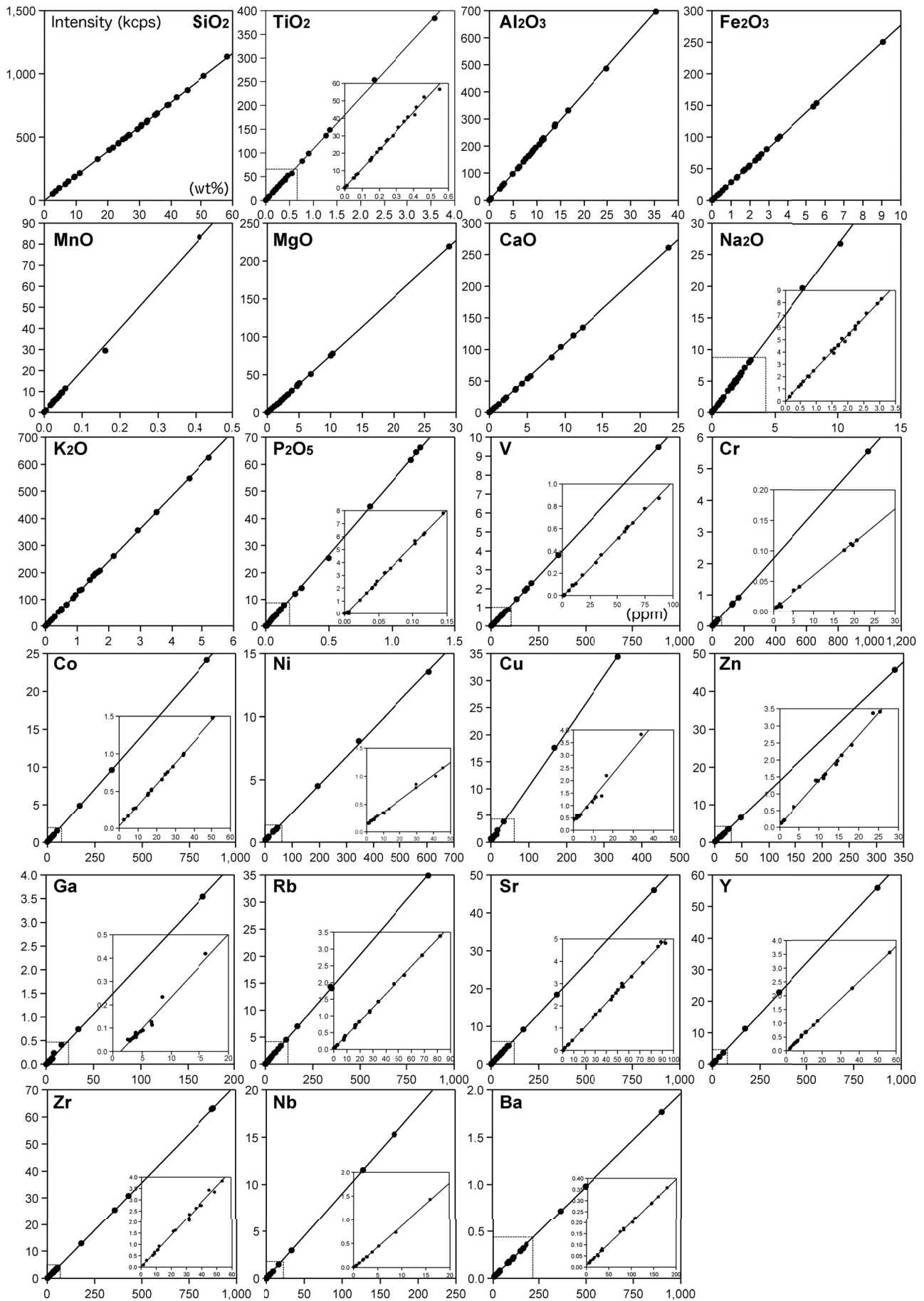


Fig. 1. Calibration line of the elements analyzed by XRF (Rigaku ZSX Primus II). X- and Y-axes of all diagrams show element concentration and X-ray intensity (kcps), respectively.

られた検量線は、V, Ni, Cu, Baにおいて、切片がやや0から離れた値をしめすが、すべての重回帰直線の相関係数は0.99を上回り、以下の式から求めた正確度の値も小さい。

$$\text{正確度 (Accuracy)} = \sqrt{\frac{\sum (Cm - Cr)^2}{(n - 2)}}$$

Cm: 測定した元素濃度
Cr : 元素の推奨値
n : 測定試料数

XRFでの分析の場合、検出限界は含有量の低い試料の推奨値・X線強度・バックグラウンド強度から求めるのが一般的である。これは、共存元素のマトリックス効果の影響が試料ごとに異なるため、ブランク試料のX線強度から正確な検出限界を見積もることが困難であるからである。本論でも同様に検出限界は、以下の式から見積もった。

$$\text{検出限界 (LLD)} = 3\sqrt{2} \frac{W_i}{I_i} \sqrt{\frac{B_i}{T}}$$

W_i: i元素含有量
I_i : i元素X線強度 (kcps)
B_i: i元素のバックグラウンド強度 (kcps)
T : 測定時間 (秒)

見積もられた検出限界は低く、相関係数や正確度の値と併せて、すべての元素に対して、良好な検量線が得られた。

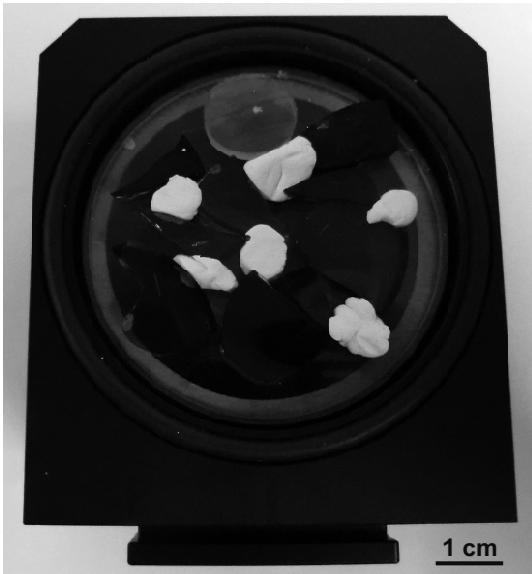


Fig. 2. Photograph of a sample holder of LA-ICP-MS with crushed glass bead samples and SRM612 glass standard.

3. LA-ICP-MSによる微量・希土類元素分析

3. 1. 測定準備

測定には、九州大学大学院比較社会文化研究院環境変動部門のAgilent製四重極型7500cx ICP-MSおよびNew Wave Research製UP-213 Nd-YAGレーザーを使用した。装置は、プラズマ点灯30分以降後に、National Institute of Standard and Technology (以下NIST) 製SRM612ガラスを用いて、最大感度となるようチューニングした。チューニングには、⁴³Ca, ¹⁴⁰Ce, ²⁰⁸Pbを用いた。なお、すべての分析はクラス1000のクリーンブース内で行った。

Table 3. ICP-MS and laser ablation operating parameters for REE analysis.

ICP-MS instrument: Agilent 7500cx	Normal rock type low-Fe, Ca, felsic rock	
Plasma power	1500 W	
Ar gas flow rate		
Cool	15.0 l/min	
Auxiliary	0.9 l/min	
Carrier	1.2 l/min	
He gas flow rate	0.7 l/min	
Integration time	300 sec	
Scanning mode	Peak Jump (3 points per peak)	
Monitored isotope	⁴³ Ca, ⁸⁹ Y, ¹³⁹ La, ¹⁴⁰ Ce, ¹⁴¹ Pr, ¹⁴⁶ Nd, ¹⁴⁷ Sm, ¹⁵³ Eu, ¹⁵⁷ Gd, ¹⁵⁹ Tb, ¹⁶³ Dy, ¹⁶⁵ Ho, ¹⁶⁶ Er, ¹⁶⁹ Tm, ¹⁷² Yb, ¹⁷⁵ Lu, ¹⁷⁸ Hf, ¹⁸¹ Ta, ²⁰⁸ Pb, ²³² Th, ²³⁸ U	
Internal standard	⁴³ Ca (measured by XRF) ⁸⁹ Y (measured by XRF)	
Calibration standard	NIST SRM-612	
Consistency standard	GSJ JB3 glass beads	GSJ JR2 glass beads
Laser ablation: New Wave Research UP-213		
Laser	Nd-YAG	
Wavelength	213 nm	
Crater size	100 μm	
Pulse energy	1.5 J/cm ²	10 J/cm ²
Repetition rate	10 Hz	
Ablation pattern	Line	
Scan speed	15 μm/sec	

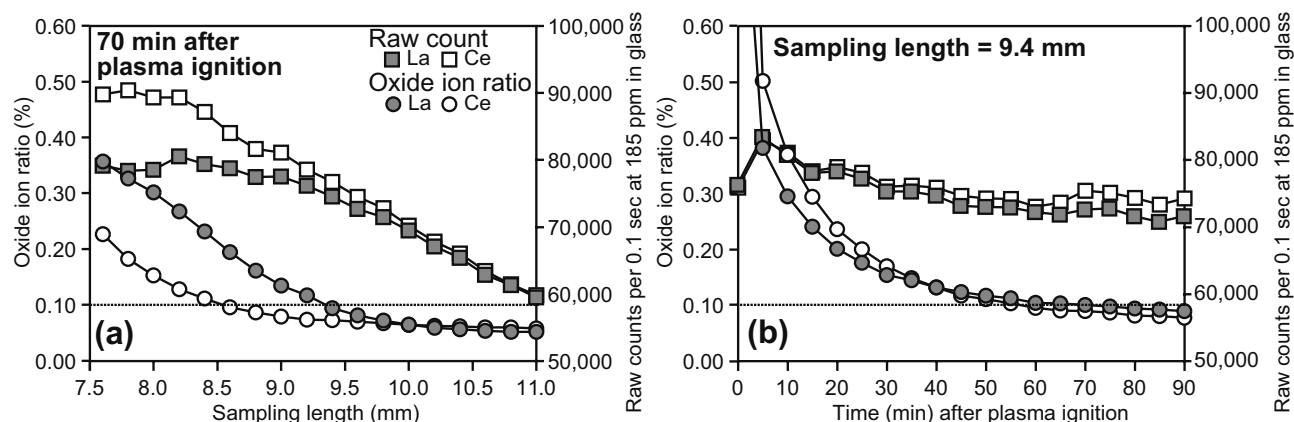


Fig. 3. Variations in oxide ion ratios ($^{155}\text{LaO}/^{139}\text{La}$, $^{156}\text{CeO}/^{140}\text{Ce}$) and raw counts (^{139}La , ^{140}Ce) with sampling length (a) and with time after plasma ignition (b). The oxide ion ratios decrease with increasing the sampling length and the time.

XRF分析を終えたガラスビードをダイヤモンドペンで破断し、おおよそ1cm角としてステージにプラスチック粘土を用いて固定する (Fig. 2)。これにより、レーザー照射によるホルダー内でのガラスビードの破損を防ぐとともに、1ステージで約10試料の測定が可能である。ステージには標準試料とするSRM612ガラスおよびチェック試料として使用するJB3もしくはJR2ガラスビードも固定する。

3. 2. 測定条件

LA-ICP-MSの分析は、研究機関ごとにレーザー出力や積分時間に大きく違いがあり、それぞれの装置 (レーザーとICP-MSの組み合わせ) や環境 (温度・湿度など) に合った独自の分析条件の設定が必要となる。本論では、詳細は割愛するが、基礎実験の結果 Table 3でしめす分析条件が最適であるとした。

ICP-MSは、質量と電荷の比によって質量分離部でイオンを選別するため、目的元素イオンとは元素の異なるイオンでも同じ質量数であれば検出されてしまう。そのため、特に生成率の高い酸化物イオンの除去が定量分析の絶対条件となる。希土類元素の分析の場合、岩石中に比較的高濃度で含まれるBa, La, Ce (質量数134~140)の酸化物イオンが、中希土類元素に干渉を与える。同様にNd (142~150)等の中希土類元素の酸化物イオンが重希土類元素に干渉する。一般にレーザーサンプリングの場合、溶液に比べ酸化物イオン生成比は低いが、この比がおおよそ0.1%以下であることが望ましい (Orihashi and Hirata, 2003)。酸化物イオンは、完全にイオン化される以前の初期放射帯で生成される。従って、十分に高温のプラズマ内を十分な時間をかけて通過し、完全にイオン化することにより、生成を抑えることが可能である。具体的なパラメーターとしては、高周波出力、トーチとサンプリングコーンの距離、トーチ点灯後から分析開始までの時間が大きく影響する。本システムでは、出力は比

較的高い1500Wとした。この条件で185ppmのLaとCeをドープした合成ガラスを測定した結果をFig. 3に示す。酸化物イオン生成比 ($^{155}\text{LaO}/^{139}\text{La}$, $^{156}\text{CeO}/^{140}\text{Ce}$) は、トーチとサンプリングコーンの距離を長くすること、トーチ点灯後の時間が経過するごとに減少する。一方、サンプリング位置を長くすることで、コーン内に入るイオン (カウント数) は減少する (Fig. 3)。ここでは、サンプリング位置を9.4mmに設定し、トーチ点灯後70分以降に測定することとした。この値は、1500Wの高出力をかけることで達成した値であり、Orihashi and Hirata (2003) や新藤ほか (2009) に比べ (10~12mm)、サンプリング位置が短く、効率よくカウント数を得ることが可能である。

ICP-MS分析の場合、マトリックス効果も大きく分析値に影響する。マトリックス効果とは、試料の主成分化学組成の相違による目的元素の感度の変化である。この要因は、各元素のイオン化効率の違いと質量差別効果による (木村ほか, 1996)。加えて、レーザーサンプリングの場合、マトリックスの相違によるエアロゾル発生量の違いも大きく影響するものと思われる。これらのマトリックス効果の補正には、内標準補正が有効である。内標準補正とは、内標準元素の定量値を他の分析手法で求め、その値でICP-MSにより得られた分析値を規格化することにより、定量値を求める補正方法である。内標準元素の条件は、他の手法で正確な定量値が得られること、イオン化効率が目的元素と同等であること、質量数が比較的目的元素に近いことである。内標準元素の選定は、研究機関ごとに異なるが、代表的なものに ^{27}Al , ^{43}Ca , ^{55}Mn , ^{88}Sr , ^{89}Y がある (Fedorowich et al, 1993; Jarvis and Williams, 1993; Sylveter and Ghaderi, 1997; Orihashi and Hirata, 2003)。ここでは、 ^{43}Ca , ^{89}Y のXRFでの測定値を内標準とし、良好な分析結果を得た。しかしながら、Yが低濃度の場合、 ^{89}Y を内標準元素とするとXRFの測定誤差が大きくICP-MSの分析結果に影響する。従って、こ

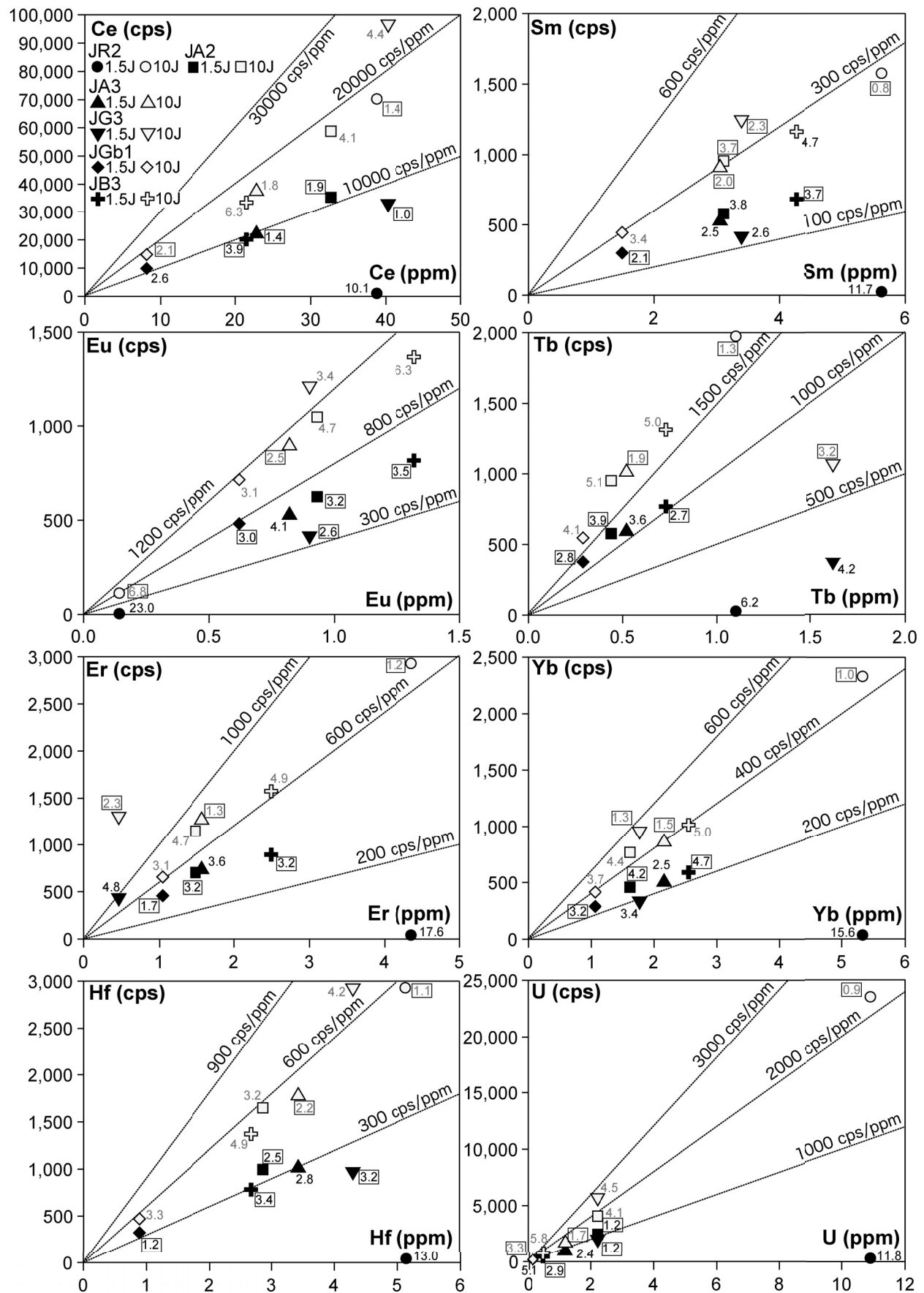


Fig. 4. Relationship between intensity (cps) and recommended value (ppm) at different pulse energy conditions (1.5 J/cm^2 and 10 J/cm^2). Relative standard deviations (RSD%) of 5 times repetition are also shown with individual plots. Note that RSDs of the most samples at 1.5 J/cm^2 are similar to or lower than those at 10 J/cm^2 . However, JR2 glass bead could not be well ablated at 1.5 J/cm^2 .

Table 4. Analytical results of GSJ geochemical reference samples.

	JH1	R.V.	Dif	Dif(%)	JB2	R.V.	Dif	Dif(%)	JB-3	R.V.	Dif	Dif(%)	JGb1	R.V.	Dif	Dif(%)	JA-2	R.V.	Dif	Dif(%)
(wt%)																				
SiO ₂	48.13	48.18	-0.05	-0.1	52.84	53.25	-0.41	-0.8	51.31	50.96	0.35	0.7	43.08	43.66	-0.58	-1.3	56.09	56.42	-0.33	-0.6
TiO ₂	0.68	0.67	0.01	2.1	1.21	1.19	0.02	1.5	1.49	1.44	0.05	3.7	1.65	1.60	0.05	3.3	0.69	0.66	0.03	4.9
Al ₂ O ₃	5.57	5.66	-0.09	-1.5	14.62	14.64	-0.02	-0.1	17.53	17.20	0.33	1.9	17.41	17.49	-0.08	-0.4	15.44	15.41	0.03	0.2
Fe ₂ O ₃	10.36	10.27	0.09	0.9	14.40	14.25	0.15	1.1	12.02	11.82	0.20	1.7	15.28	15.06	0.22	1.5	6.39	6.21	0.18	2.9
MnO	0.19	0.19	0.00	-2.0	0.22	0.22	0.00	0.3	0.18	0.18	0.00	2.2	0.19	0.19	0.00	1.0	0.11	0.11	0.00	1.4
MgO	16.80	16.73	0.07	0.4	4.60	4.62	-0.02	-0.4	5.20	5.19	0.01	0.2	7.80	7.85	-0.05	-0.6	7.88	7.60	0.28	3.7
CaO	52.75	52.02	-0.73	-1.4	9.63	9.82	-0.19	-2.0	9.66	9.79	-0.13	-1.4	11.53	11.90	-0.37	-3.1	6.27	6.29	-0.02	-0.2
Na ₂ O	0.68	0.71	-0.03	-3.5	2.09	2.04	0.05	2.3	2.78	2.73	0.05	1.8	1.27	1.20	0.07	5.9	3.12	3.11	0.01	0.2
K ₂ O	0.52	0.53	-0.01	-1.6	0.42	0.42	0.00	-0.4	0.78	0.78	0.00	-0.3	0.22	0.24	-0.02	-6.9	1.81	1.81	0.00	-0.1
P ₂ O ₅	0.10	0.10	0.00	0.5	0.10	0.10	0.00	-2.1	0.30	0.29	0.01	2.3	0.05	0.06	0.00	-2.9	0.15	0.15	0.01	5.2
H ₂ O ⁺	1.23	1.82	-0.59	-32.4	nd	0.25	-	-	0.00	0.18	-0.18	-100.0	1.00	1.28	-0.28	-21.9	0.92	1.12	-0.20	-17.9
H ₂ O ⁻	0.22	0.18	0.04	22.2	0.13	0.13	0.00	0.0	0.09	0.07	0.02	28.6	0.14	0.13	0.01	7.7	1.27	1.25	0.02	1.6
total	99.25	100.06			100.25	100.93			101.33	100.63			99.65	100.66			100.15	100.13		
(ppm)																				
V	229.3	228	1.30	0.6	567.7	575	-7.30	-1.3	376.7	372	4.70	1.3	644.2	635	9.21	1.5	121.2	126	-4.79	-3.8
Cr	612.3	616	-3.71	-0.6	43.5	28.1	15.40	54.8	66.9	58.1	8.82	15.2	75.4	57.8	17.64	30.5	446.0	436	9.96	2.3
Co	52.7	51.5	1.22	2.4	36.7	38	-1.32	-3.5	34.2	34.3	-0.07	-0.2	59.0	60.1	-1.08	-1.8	30.3	29.5	0.80	2.7
Ni	54.0	58.2	-4.16	-7.1	16.6	16.6	-0.02	-0.1	40.2	36.2	3.96	10.9	25.9	25.4	0.52	2.0	144.5	130	14.48	11.1
Cu	10.9	8.6	2.30	26.7	158.6	225	-66.43	-29.5	158.0	194	-36.04	-18.6	67.5	85.7	-18.17	-21.2	30.0	29.7	0.26	0.9
Zn	61.2	61.8	-0.62	-1.0	108.0	108	-0.05	0.0	104.9	100	4.90	4.9	107.1	109	-1.92	-1.8	61.6	64.7	-3.10	-4.8
Ga	7.8	7.9	-0.06	-0.8	16.2	17.0	-0.80	-4.7	19.6	19.8	-0.22	-1.1	18.6	17.9	0.65	3.6	15.9	16.9	-0.99	-5.8
Rb	15.4	14.4	0.98	6.8	7.5	7.4	0.12	1.7	14.9	15.1	-0.17	-1.1	6.3	6.9	-0.55	-8.0	70.6	72.9	-2.25	-3.1
Sr	158.1	153	5.05	3.3	178.1	178	0.06	0.0	415.1	403	12.09	3.0	332.0	327	4.95	1.5	245.1	248	-2.90	-1.2
Y	13.9	13.7	0.22	1.6	23.6	24.9	-1.29	-5.2	26.2	26.9	-0.74	-2.8	10.2	10.4	-0.21	-2.0	17.3	18.3	-1.00	-5.5
Zr	48.2	48.3	-0.06	-0.1	50.5	51.2	-0.68	-1.3	102.8	97.8	5.05	5.2	30.9	32.8	-1.88	-5.7	109.2	116.0	-6.80	-5.9
Nb	4.2	4.2	0.04	1.0	2.0	1.6	0.45	28.5	3.6	2.5	1.15	46.4	3.4	3.3	0.02	0.6	9.2	9.5	-0.26	-2.7
Ba	127.3	106	21.26	20.1	231.0	222	9.00	4.1	238.5	245	-6.52	-2.7	69.1	64.3	4.84	7.5	308.9	321	-12.11	-3.8
La	7.80	7.9	-0.10	-1.3	2.71	2.35	0.36	15.2	8.89	8.81	0.08	0.9	3.99	3.6	0.39	10.8	15.97	15.8	0.17	1.1
Ce	17.16	17.6	-0.44	-2.5	6.00	6.76	-0.76	-11.2	20.09	21.5	-1.41	-6.6	8.33	8.17	0.16	1.9	34.10	32.7	1.40	4.3
Pr	2.17	2.3	-0.13	-5.7	0.99	1.01	-0.02	-1.5	2.89	3.11	-0.22	-6.9	1.02	1.13	-0.11	-10.0	3.50	3.84	-0.34	-8.9
Nd	11.13	11.6	-0.47	-4.0	6.05	6.63	-0.58	-8.7	15.20	15.6	-0.40	-2.6	5.15	5.47	-0.32	-5.9	13.18	13.9	-0.72	-5.2
Sm	3.01	3.1	-0.09	-3.0	2.18	2.31	-0.13	-5.6	4.27	4.27	0.00	-0.1	1.46	1.49	-0.03	-2.0	2.97	3.11	-0.14	-4.5
Eu	0.87	0.86	0.01	1.4	0.81	0.86	-0.05	-5.3	1.34	1.32	0.02	1.7	0.62	0.62	0.00	0.0	0.89	0.93	-0.04	-4.3
Gd	2.98	2.7	0.28	10.3	3.05	3.28	-0.23	-7.0	4.43	4.67	-0.24	-5.2	1.65	1.61	0.04	2.5	2.79	3.06	-0.27	-8.8
Tb	0.45	0.52	-0.07	-12.8	0.57	0.60	-0.03	-4.5	0.74	0.73	0.01	1.7	0.28	0.29	-0.01	-2.0	0.46	0.44	0.02	3.6
Dy	2.64	2.5	0.14	5.7	3.88	3.73	0.15	4.1	4.65	4.54	0.11	2.3	1.81	1.56	0.25	16.1	2.79	2.80	-0.01	-0.5
Ho	0.52	0.53	-0.01	-1.7	0.87	0.75	0.12	15.8	0.98	0.80	0.18	22.3	0.37	0.33	0.04	13.5	0.58	0.50	0.08	15.3
Er	1.32	1.2	0.12	10.0	2.48	2.6	-0.12	-4.5	2.68	2.49	0.19	7.7	1.04	1.04	0.00	0.0	1.60	1.48	0.12	7.8
Tm	0.18	0.19	-0.01	-6.6	0.37	0.41	-0.04	-9.7	0.38	0.42	-0.04	-9.0	0.14	0.16	-0.02	-10.0	0.24	0.28	-0.04	-16.1
Yb	1.23	1.2	0.03	2.3	2.65	2.62	0.03	1.2	2.71	2.55	0.16	6.3	1.04	1.06	-0.02	-1.9	1.65	1.62	0.03	1.9
Lu	0.16	0.17	-0.01	-3.0	0.39	0.40	-0.01	-2.1	0.40	0.39	0.01	2.7	0.15	0.15	0.00	-3.0	0.25	0.27	-0.02	-7.4
Hf	1.52	1.4	0.12	8.5	1.50	1.49	0.01	0.6	2.92	2.67	0.25	9.5	0.86	0.88	-0.02	-1.8	2.83	2.86	-0.03	-1.2
Ta	0.23	0.23	0.00	-0.3	0.04	0.13	-0.09	-70.7	0.13	0.15	-0.02	-10.5	0.14	0.18	-0.04	-24.0	0.65	0.80	-0.15	-19.4
Pb	2.03	2.6	-0.57	-21.8	4.34	5.36	-1.02	-19.1	4.18	5.58	-1.40	-25.1	1.73	1.92	-0.19	-10.0	21.65	19.2	2.45	12.7
Th	1.46	1.4	0.06	4.1	0.31	0.35	-0.04	-11.4	1.34	1.27	0.07	5.6	0.45	0.48	-0.03	-6.9	4.71	5.03	-0.32	-6.4
U	0.40	0.58	-0.18	-30.2	0.16	0.18	-0.02	-11.1	0.42	0.48	-0.06	-12.5	0.10	0.13	-0.03	-23.8	2.48	2.21	0.27	12.2

R.V.; Recommended Values
nd; non detection

ここでは、基本的に⁴³Caを内標準元素とし、CaO含有量が著しく低い試料(本論のJR2, JR3)については、⁸⁹Yを使用することとした。

最後に、レーザー出力について述べる。レーザー出力は、各機関によって大きく異なる。ここでは、0.5 J/cm²~15 J/cm²までの様々な出力で測定を行い、一般的な組成を持つ岩石のガラスビードに対して最も繰り返し再現性の高い1.5 J/cm²に設定した。Fig. 4には、1.5 J/cm²と10 J/cm²の条件で測定した際の推奨値・カウント数・5回繰り返し時の標準偏差(RSD%)をしめしている。一般にJGb1やJB3のような塩基性岩の方が、JG1aやJR2のような酸性岩より効率よくエアロゾルが発生している。これは先ほど述べたマトリックス効果の1つである。すべての岩石のガラスビードにおいて、10 J/cm²の出力の方が、カウント数は増加するが、JR2を除き標準偏差は1.5 J/cm²と同等、もしくは1.5 J/cm²条件の方が低い傾向がある。これは、出力が高すぎるため、安定したエアロゾルの供給が困難なことを意味しているのかもしれない。一方、JR2のようなFe, Caをほとんど含まない酸性岩については、1.5 J/cm²では、ほとんどエアロゾルが発生しない。このような岩石に対しては、10 J/cm²の出力が必要である。

すべての測定はステージを15 μm/secで移動しながら測定するライン分析で行った。ただし、測定前にガラスビード表面の付着物の除去を目的としたプレアブレーションは、100 μm/secの移動速度、出力は分析時と同じとした。ICP-MSの設定は、目的ピークのみを検出するピークジャンプモードを使用し、各ピークに対して3点測定した。積分時間は、一般的な岩石に含まれる各元素の含有量と目的同位体の存在比から、それぞれの元素の各測定点について0.5~1.5秒までの最適時間を設定し、すべての元素の測定を3回繰り返すこととした。このシステムにおいて、1試料の測定時間はおおよそ300秒である。これらの条件から得られた3回繰り返し定量値の標準偏差は概ね5%以下である。

分析は、ステージごとにキャリアガスのみを流した状態でバックグラウンドを測定し、その後標準試料であるSRM612を測定する。ここで得られたカウント数からバックグラウンドを減じたものを測定強度とし、内標準補正より定量値を算出する。これらは、次式で表される。

$$C_i^{uk} = \frac{C_i^{std} Cnt_i^{uk}}{Cnt_i^{std}} \frac{Cnt_{istd}^{std} / C_{istd}^{std}}{Cnt_{istd}^{uk} / C_{istd}^{uk}}$$

Table 4. Continued.

	JA3	R.V.	Dif	Dif(%)	JG1a	R.V.	Dif	Dif(%)	JR2	R.V.	Dif	Dif(%)	JR-3	R.V.	Dif	Dif(%)
(wt%)																
SiO ₂	62.01	62.22	-0.21	-0.3	73.53	72.30	1.23	1.7	76.08	75.69	0.39	0.5	73.29	72.76	0.53	0.7
TiO ₂	0.71	0.70	0.01	1.7	0.25	0.25	0.00	1.3	0.06	0.07	-0.01	-17.3	0.22	0.21	0.01	7.0
Al ₂ O ₃	15.72	15.71	0.01	0.1	14.43	14.30	0.13	0.9	12.81	12.72	0.09	0.7	12.05	11.90	0.15	1.3
Fe ₂ O ₃	6.69	6.70	0.00	0.0	2.04	2.00	0.04	2.1	0.77	0.77	0.00	0.6	4.79	4.72	0.07	1.5
MnO	0.11	0.11	0.00	0.0	0.06	0.06	0.00	6.3	0.11	0.11	0.00	1.7	0.08	0.08	0.00	0.2
MgO	3.74	3.72	0.02	0.6	0.73	0.69	0.04	5.2	0.08	0.04	0.04	91.4	0.08	0.05	0.03	68.3
CaO	6.23	6.26	-0.03	-0.5	2.15	2.13	0.02	1.2	0.50	0.50	0.00	0.9	0.09	0.09	-0.01	-6.3
Na ₂ O	3.28	3.19	0.09	2.8	3.51	3.39	0.12	3.6	4.14	3.99	0.15	3.9	4.84	4.69	0.15	3.2
K ₂ O	1.44	1.41	0.02	1.8	4.09	3.96	0.13	3.3	4.60	4.45	0.15	3.4	4.42	4.29	0.13	3.0
P ₂ O ₅	0.12	0.11	0.00	2.7	0.08	0.08	0.00	1.7	0.01	0.01	0.00	-34.6	nd	0.02	-	-
H ₂ O ⁺	0.18	0.18	0.00	0.0	0.53	0.59	-0.06	-10.2	1.54	1.19	0.35	29.4	0.65	0.72	-0.07	-9.7
H ₂ O ⁻	0.14	0.14	0.00	0.0	0.13	0.12	0.01	8.3	0.31	0.22	0.09	40.9	0.33	0.24	0.09	37.5
total	100.36	100.45			101.54	99.87			101.02	99.76			100.84	99.77		
(ppm)																
V	164.4	163.7	0.69	0.4	21.3	22.7	-1.36	-6.0	5.6	3.0	2.60	86.7	0.4	4.2	-3.76	-89.6
Cr	68.7	64.9	3.72	5.7	17.4	17.6	-0.17	-0.9	3.9	3.1	0.76	24.5	2.8	3.5	-0.67	-19.1
Co	20.5	18.8	1.71	9.1	6.6	5.9	0.71	12.0	0.9	0.5	0.44	95.7	2.9	1.0	1.96	200
Ni	34.3	31.8	2.59	8.1	9.0	6.9	2.10	30.4	10.0	2.0	8.01	403	1.4	1.6	-0.20	-12.7
Cu	42.4	37.2	5.14	13.8	7.6	1.7	5.95	356	nd	1.4	-	-	4.1	2.9	1.19	41.0
Zn	66.3	65.9	0.45	0.7	40.2	36.5	3.70	10.1	30.7	27.8	2.94	10.6	211.0	209	1.99	1.0
Ga	15.6	14.5	1.07	7.3	16.6	16.5	0.09	0.5	20.1	17.9	2.20	12.3	37.3	36.6	0.70	1.9
Rb	38.7	33.8	4.83	14.3	187.3	178	9.29	5.2	323.8	303	20.77	6.9	461.7	453	8.70	1.9
Sr	289.1	286.8	2.31	0.8	190.5	187.0	3.45	1.8	9.7	8.1	1.56	19.2	11.4	10.4	0.99	9.5
Y	19.1	21.5	-2.45	-11.4	32.2	32.1	0.07	0.2	49.1	51.1	-1.98	-3.9	166.5	166	0.47	0.3
Zr	118.0	115.8	2.23	1.9	111.6	118	-6.42	-5.4	43.5	96.3	-52.77	-54.8	1521.5	1494	27.53	1.8
Nb	4.0	3.7	0.27	7.3	10.9	11.4	-0.45	-4.0	16.1	18.7	-2.59	-13.9	518.7	510	8.74	1.7
Ba	312.5	325.7	-13.12	-4.0	471.2	470	1.17	0.2	42.0	39.5	2.49	6.3	67.6	65.8	1.77	2.7
La	9.76	9.33	0.43	4.6	21.05	21.3	-0.25	-1.2	16.99	16.3	0.69	4.2	167.88	179	-11.12	-6.2
Ce	22.67	22.8	-0.13	-0.6	51.92	45	6.92	15.4	47.38	38.8	8.58	22.1	306.33	327	-20.67	-6.3
Pr	2.47	2.40	0.07	2.9	4.43	5.63	-1.20	-21.3	4.82	4.75	0.07	1.5	26.61	33.10	-6.49	-19.6
Nd	11.66	12.3	-0.64	-5.2	17.70	20.4	-2.70	-13.3	19.42	20.4	-0.98	-4.8	95.06	107	-11.94	-11.2
Sm	2.89	3.05	-0.16	-5.4	4.03	4.53	-0.50	-10.9	5.34	5.63	-0.29	-5.1	19.61	21.3	-1.69	-7.9
Eu	0.77	0.82	-0.05	-5.8	0.62	0.70	-0.08	-10.8	0.12	0.14	-0.02	-11.6	0.42	0.53	-0.11	-21.1
Gd	3.03	2.96	0.07	2.5	3.84	4.08	-0.24	-5.9	5.35	5.83	-0.48	-8.3	19.86	19.7	0.16	0.8
Tb	0.50	0.52	-0.02	-2.9	0.68	0.81	-0.13	-16.1	1.00	1.10	-0.10	-9.1	3.89	4.29	-0.40	-9.3
Dy	3.22	3.01	0.21	6.9	4.36	4.44	-0.08	-1.8	6.62	6.63	-0.01	-0.2	26.91	21.5	5.41	25.1
Ho	0.67	0.51	0.16	32.2	0.91	0.82	0.09	11.5	1.45	1.39	0.06	4.6	5.97	4.70	1.27	27.0
Er	1.88	1.57	0.31	19.8	2.62	2.57	0.05	1.8	4.37	4.36	0.01	0.2	17.99	14	3.99	28.5
Tm	0.27	0.28	-0.01	-1.8	0.40	0.38	0.02	4.9	0.73	0.74	-0.01	-1.9	2.79	-	-	-
Yb	2.01	2.16	-0.15	-6.8	2.97	2.70	0.27	9.8	5.64	5.33	0.31	5.9	20.17	20.3	-0.13	-0.6
Lu	0.30	0.32	-0.02	-4.7	0.41	0.44	-0.03	-5.8	0.84	0.88	-0.04	-4.4	2.76	2.8	-0.04	-1.4
Hf	3.26	3.42	-0.16	-4.7	3.59	3.59	0.00	0.1	5.43	5.14	0.29	5.7	39.81	40.3	-0.49	-1.2
Ta	0.23	0.27	-0.04	-13.8	1.63	1.90	-0.27	-14.4	2.58	2.29	0.29	12.9	35.39	36.8	-1.41	-3.8
Pb	7.78	7.7	0.08	1.1	23.55	26.4	-2.85	-10.8	66.24	21.5	44.74	208	32.15	32.8	-0.65	-2.0
Th	3.14	3.25	-0.11	-3.3	12.32	12.8	-0.48	-3.7	32.74	31.4	1.34	4.3	107.53	112	-4.47	-4.0
U	1.00	1.18	-0.18	-15.0	5.13	4.69	0.44	9.4	17.89	10.9	6.99	64.2	22.46	21.1	1.36	6.4

R.V.: Recommended Values
nd; non detection

- C_i^{uk} : 未知試料のi元素含有量
 C_i^{std} : 標準試料 (SRM612) のi元素含有量
 Cnt_i^{uk} : 未知試料のi元素測定強度
 Cnt_i^{std} : 標準試料 (SRM612) のi元素測定強度
 C_{istd}^{uk} : 未知試料の内標準元素含有量
 C_{istd}^{std} : 標準試料 (SRM612) の内標準元素含有量
 Cnt_{istd}^{uk} : 未知試料の内標準元素測定強度
 Cnt_{istd}^{std} : 標準試料 (SRM612) の内標準元素測定強度

なお、未知試料を分析する前に、JB3もしくはJR2ガラスビードを測定し、値を随時チェックする。1ステージ(約10試料)の測定にかかる時間はおよそ1～1.5時間である。

4. 測定結果と考察

本システムを用いて、GSJ標準試料から9試料の測定を行った。結果をTable 4に示す。得られた結果は、各岩石の含有量の極めて低い元素を除いたほとんどの元素

が、今井(2000)が報告した推奨値に対して±15%の範囲で一致する。個々の岩石・元素をみると、JR2のPbが推奨値より、非常に高い値をしめすが、同様にUも高い値をしめすため、これは試料の不均質性を表していると思われる。Ho、Erを除き、推奨値と比べ系統的な値の相違は認められないが、同2元素に関しては、系統的に測定値が高い。Orihashi and Hirata (2003)は、LA-ICP-MSを用いたGSJ試料のガラスビード分析で、同様の指摘をおこなっている。彼らは、この相違を標準試料の不均質性とした。本結果からは、これが標準試料の不均質性に起因するものか、LA-ICP-MS分析特有のものなのか判断することは難しい。ただし、同じ標準試料を用いて、アメリカ地質調査所の玄武岩ガラス標準試料(BHVO-2G)を測定した場合、すべての希土類元素の値は良好である。従って、この系統的に高値をしめす原因が標準試料の不均質性でなければ、LA-ICP-MSでの分析というよりむしろガラスビード化の過程に問題があると思われる(例えば融剤中の不純物など)。いずれにしても、これらの値の相違はそれほど大きいものではなく、一般に希土類元素含有量を議論する際に用いられるC1コンドライトで規格化したパターンでは、推奨

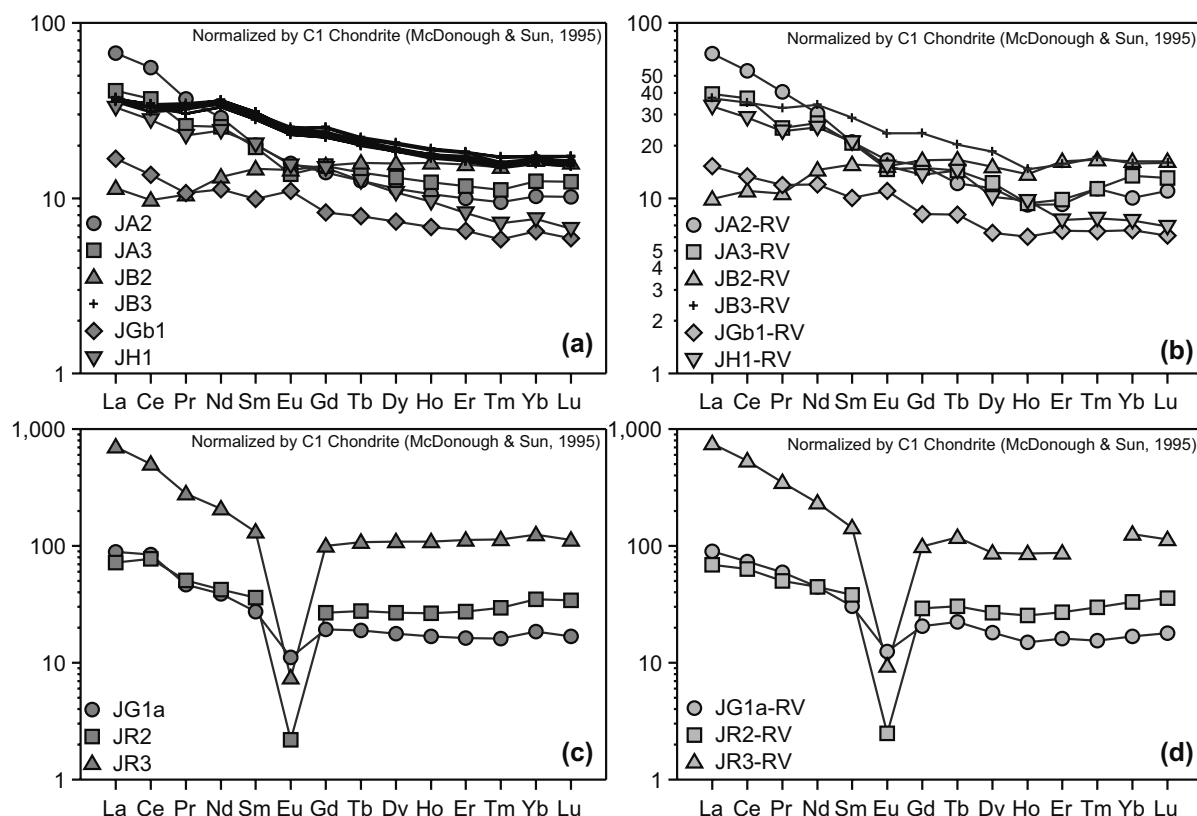


Fig. 5. C1 Chondrite-normalized REE patterns for analyzed sample (a, c) and their recommended values (b, d).

値のパターンと大きな違いは認められない (Fig. 5). さらに, ICP-MSで懸念される短～長期的ドリフト (木村ほか, 1996; 新藤ほか, 2009) についても, 内標準補正を有効に使うことでカバーすることができる. Table 5には, 約1.5年間のJB3測定値の長期変動をしめした. これらの標準偏差は非常に小さく, 装置の状態(コーンの汚れ・レーザー形状など)が様々であっても良好な値が得られているといえる. これは装置外環境(温度・湿度・クリーン度)が一定に保たれていることも大きな要因と思われる.

本論では, XRFとLA-ICP-MSを用いることにより, 岩

石中にppmオーダーで含まれるほぼすべての元素(42元素)の迅速定量分析が可能であることを報告した. この手法を確立した研究機関は, 国際的にみても多くない. これは, 前述したようにLA-ICP-MS分析におけるマトリックス効果が大きく, 測定困難という概念が大きく影響していると思われる. 一方, 本論では, 短波長レーザー(213nm)を用いることとHeキャリアガスを用いることによる感度上昇, 内標準元素やレーザー出力を工夫することで, ただ1つの標準試料(SRM612)を用いて, 様々な組成をしめす岩石の溶融ビードに対応可能であることをしめした.

Table 5. Long-term precision of trace and REE concentrations in GSJ JB3 glass bead using LA-ICP-MS.

Date	100301	100508	100510	100802	100803	100903	101126	101128	110211	110614	110617	110620	110621	110725	Average	SD
La	8.89	8.68	8.68	8.79	8.58	8.73	8.59	8.91	8.84	8.62	8.56	8.51	8.38	8.54	8.66	0.15
Ce	20.09	21.24	21.24	21.14	20.20	20.39	20.29	20.28	20.37	20.73	20.03	19.26	18.96	20.09	20.31	0.66
Pr	2.89	2.87	2.87	3.32	3.10	3.16	3.16	3.23	3.23	3.20	3.13	3.12	3.05	3.20	3.11	0.14
Nd	15.20	15.06	15.06	16.49	15.61	16.00	15.74	16.58	16.58	16.10	15.98	15.90	15.71	15.78	15.84	0.51
Sm	4.27	4.13	4.13	4.51	4.40	4.56	4.28	4.61	4.60	4.46	4.42	4.41	4.34	4.32	4.39	0.15
Eu	1.34	1.30	1.30	1.44	1.35	1.40	1.35	1.39	1.40	1.40	1.37	1.35	1.34	1.36	1.36	0.04
Gd	4.43	4.42	4.42	5.00	4.77	4.97	4.59	5.05	5.10	4.73	4.76	4.69	4.63	4.54	4.72	0.24
Tb	0.74	0.73	0.73	0.80	0.77	0.79	0.73	0.80	0.80	0.75	0.75	0.74	0.74	0.72	0.76	0.03
Dy	4.65	4.55	4.55	5.01	4.78	4.98	4.53	5.04	5.10	4.73	4.70	4.69	4.60	4.52	4.75	0.21
Ho	0.98	0.94	0.94	1.04	0.97	1.02	0.94	1.03	1.05	0.96	0.96	0.96	0.96	0.92	0.98	0.04
Er	2.68	2.59	2.59	2.91	2.78	2.89	2.62	2.93	2.96	2.70	2.69	2.72	2.71	2.59	2.74	0.13
Tm	0.38	0.37	0.37	0.43	0.39	0.40	0.38	0.42	0.42	0.39	0.39	0.39	0.38	0.37	0.39	0.02
Yb	2.71	2.60	2.60	2.81	2.64	2.71	2.53	2.77	2.80	2.64	2.63	2.62	2.59	2.53	2.66	0.09
Lu	0.40	0.38	0.38	0.42	0.40	0.43	0.38	0.42	0.43	0.39	0.39	0.39	0.38	0.37	0.40	0.02
Hf	2.92	2.75	2.75	3.09	3.00	3.16	2.79	3.12	3.14	2.86	2.89	2.91	2.81	2.76	2.93	0.15
Ta	0.13	0.13	0.13	0.15	0.14	0.15	0.14	0.14	0.15	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.01
Pb	4.18	4.48	4.48	4.60	4.44	4.59	5.30	5.21	5.37	4.91	5.31	4.51	4.71	4.96	4.79	0.39
Th	1.34	1.30	1.30	1.47	1.36	1.46	1.35	1.46	1.46	1.38	1.40	1.39	1.34	1.36	1.38	0.06
U	0.40	0.47	0.47	0.44	0.40	0.42	0.36	0.35	0.36	0.36	0.35	0.32	0.31	0.34	0.38	0.05

SD: Standard Deviation (1 σ)

Table 6. Application to natural geological and archeological samples.

	Lamproite	Bt-Crn rock	Crd-Crn rock	Clay	Earthenware					Rock mold		Whetstone		
(wt%)														
SiO ₂	52.58	35.57	41.94	42.10	60.62	70.36	62.25	63.47	55.90	75.62	75.36	76.84	75.92	76.04
TiO ₂	2.49	1.27	1.92	1.18	0.77	0.86	0.94	0.77	0.80	0.04	0.04	0.03	0.03	0.04
Al ₂ O ₃	17.08	25.46	37.75	30.51	20.75	16.49	20.45	21.75	25.71	14.82	14.93	13.73	15.20	15.06
Fe ₂ O ₃	9.05	4.42	1.75	3.34	4.19	4.67	4.83	6.22	4.00	0.60	0.55	0.60	0.59	0.69
MnO	0.12	0.01	0.03	0.00	0.10	0.01	0.04	0.05	0.03	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01
MgO	3.70	19.79	12.54	0.03	0.33	0.54	1.64	0.61	0.26	0.11	0.17	0.10	0.09	0.09
CaO	6.62	0.42	0.06	0.01	0.67	0.56	1.56	0.86	1.15	0.08	0.05	0.13	0.09	0.12
Na ₂ O	4.66	0.70	0.16	0.05	1.93	0.92	1.52	1.79	2.45	3.51	3.20	3.15	4.26	4.62
K ₂ O	3.36	7.06	0.03	0.03	2.61	2.37	2.52	2.76	1.98	4.40	4.43	4.28	1.94	1.88
P ₂ O ₅	0.77	0.24	0.01	0.14	2.48	0.54	0.99	0.30	0.79	0.03	0.02	0.02	0.01	0.02
LOI	nd	3.59	3.35	21.61	5.21	1.94	3.66	1.54	7.28	1.73	1.23	1.44	1.86	1.57
total	100.43	98.53	99.52	99.01	99.65	99.26	100.40	100.12	100.34	100.95	100.01	100.33	100.00	100.14
(ppm)														
V	109.7	113.6	84.3	84.3	46.5	88.3	96.4	60.2	49.3	6.1	6.7	6.7	2.5	4.5
Cr	54.7	175.1	217.6	90.0	28.5	90.1	108.8	43.6	42.3	0.2	4.8	9.7	11.3	15.0
Ni	19.4	58.1	16.6	82.9	8.0	0.4	44.1	4.9	7.9	4.1	9.4	5.1	nd	1.5
Cu	31.2		14.7	23.9	13.2	6.8	11.4	6.2	9.8	3.1	13.2	9.7	8.3	6.4
Zn	96.7	14.3	2.7	74.4	67.9	47.9	74.9	85.6	59.8	30.3	28.7	16.9	17.5	20.1
Ga	20.4	26.2	27.3	16.5	28.8	18.2	23.8	27.0	32.8	5.7	3.4	19.0	20.5	19.3
Rb	45.6	305.5	3.8	3.7	116.4	82.6	118.8	105.9	71.4	190.1	192.4	183.5	115.3	107.0
Sr	872.3	20.6	2.9	7.0	256.6	171.0	247.4	181.2	214.4	63.5	69.0	65.6	98.1	113.6
Y	21.1	59.7	62.4	104.5	24.9	15.5	23.3	20.2	16.3	16.8	15.2	15.3	22.0	16.2
Zr	284.3	585.0	538.1	271.5	271.9	207.5	131.2	228.5	376.3	39.3	29.3	37.2	34.2	30.0
Nb	51.9	23.6	37.0	23.4	35.0	13.0	14.7	16.7	23.9	29.2	25.1	26.4	29.7	24.2
Ba	588.7	703.4	1.4	782.3	1079.8	728.0	705.4	767.1	483.9	34.3	108.1	157.8	42.9	56.6
La	37.11	76.29	7.40	294.30	43.78	17.76	35.31	24.91	42.81	5.36	4.98	4.56	4.83	4.74
Ce	65.71	160.33	15.10	225.41	85.85	32.56	63.33	42.34	81.16	12.99	9.78	9.21	10.30	9.20
Pr	8.69	17.58	1.71	69.71	9.19	3.73	7.19	5.02	8.82	1.40	1.08	1.06	1.30	1.18
Nd	37.21	67.72	6.64	246.87	33.14	14.40	26.80	19.69	31.60	5.55	4.24	4.37	5.58	4.91
Sm	8.08	12.64	1.88	44.07	6.23	2.80	5.07	3.74	5.22	1.77	1.44	1.46	2.01	1.60
Eu	2.53	0.78	0.15	10.49	1.46	0.65	1.13	0.79	0.86	0.31	0.24	0.25	0.33	0.29
Gd	7.08	10.99	4.02	32.37	5.16	2.53	4.38	3.54	3.89	2.07	1.72	1.78	2.64	1.90
Tb	0.94	1.57	0.97	4.23	0.76	0.39	0.67	0.49	0.50	0.39	0.32	0.33	0.48	0.35
Dy	4.96	9.23	7.79	21.32	4.39	2.52	3.97	3.25	2.87	2.47	2.11	2.15	3.16	2.25
Ho	0.86	1.89	1.90	3.42	0.81	0.51	0.79	0.69	0.56	0.49	0.43	0.44	0.62	0.45
Er	2.09	5.33	6.01	7.93	2.27	1.57	2.25	1.87	1.62	1.40	1.21	1.25	1.76	1.30
Tm	0.26	0.74	0.91	0.99	0.35	0.23	0.33	0.30	0.25	0.21	0.18	0.19	0.26	0.19
Yb	1.59	4.81	6.48	5.71	2.38	1.65	2.21	1.97	1.82	1.44	1.24	1.29	1.72	1.31
Lu	0.22	0.72	1.00	0.70	0.35	0.26	0.32	0.30	0.29	0.21	0.17	0.19	0.24	0.19
Hf	7.04	14.41	13.73	5.41	8.69	6.73	4.83	7.29	10.64	2.78	2.30	2.33	2.47	2.27
Ta	3.41	2.61	2.76	1.51	3.07	1.54	1.43	1.48	2.23	4.51	3.47	3.56	4.05	3.63
Pb	5.99	1.53	0.47	20.60	34.23	18.27	21.54	21.66	25.09	41.25	20.13	22.80	36.73	26.16
Th	5.86	24.88	16.65	10.59	16.68	10.80	20.02	12.21	19.82	5.88	4.25	4.83	4.17	4.83
U	0.81	3.56	3.17	2.18	5.04	2.29	3.22	1.58	2.56	4.99	2.81	3.47	2.95	3.52

LOI: Loss on ignition

nd: non detection

最後に、本システムの適用例をしめす (Table 6)。これまで様々な地質試料に関して測定を行った。その中でも一般的なでない岩石 (ランプロアイト・黒雲母・コランダム岩・堇青石・コランダム岩・土壌) から良好な値が得られている。さらに、極微量試料 (1.8g) から最大限 (42元素) の元素情報を迅速 (85分) に得る本システムを生かし、現在考古学資料に対しても適応されている。すでに、遺跡中の埋蔵物である土器・青銅器鋳型・砥石から定量分析を行い、それらの原産地同定や物流移動に対して検討されている。特に田尻ほか (2012) では、本システムを用いた化学組成と年代測定、顕微鏡観察等から、須玖坂本B遺跡と九州大学筑紫地区出土した青銅器鋳型が、同じく出土した砥石と原石を同じくし、かつ原石は矢部川中流域の転石として産する一部の石英斑岩 (Fig. 6) であることを明らかにした。

このように本論で紹介した迅速定量分析手法により、精度の高い多元素定量分析を膨大な試料から行うことが可

能である。これは、広域的な地質学的解析、詳細な岩石学的解析に極めて有効な手法となる。加えて、ごく僅かな試料から余すところなく情報を得るという点において、考古学資料の解析にも広く応用されることを期待する。

謝 辞

XRF 分析に関して佐賀大学・角縁 進博士にご助言頂いた。九州大学・田尻義了博士、石田智子氏には、考古学資料の提供を頂いた。狩野彰宏教授には建設的な査読を頂き、本稿は著しく改善された。以上の方々に深く感謝申し上げます。なお、本研究には平成22・23年度九州大学P&P (代表：田中良之)、日本学術振興会科学研究費補助金基盤研究A (代表：小山内康人)、九州大学後援会 (中野伸彦) の研究経費を使用した。

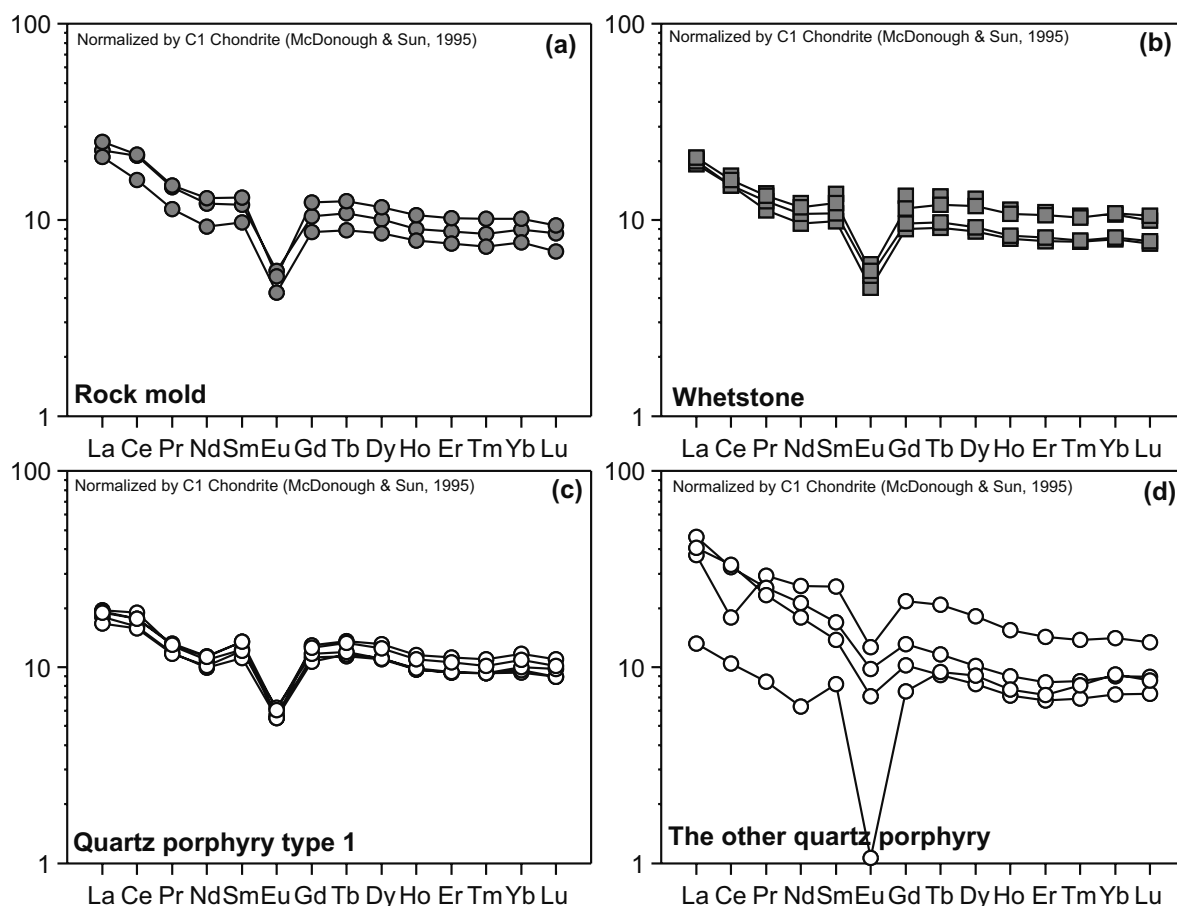


Fig. 6. C1 Chondrite-normalized REE patterns for archeological samples of rock molds (a) and whetstones (b) as well as inferred their source rocks (c) and unrelated rock types (d) from Yabe River. Data are after Tajiri et al. (2012).

文 献

- de Jongh, W.K. (1973) X-ray fluorescence analysis applying theoretical matrix correction-Stainless steel. *X-Ray Spectrometry*, 2, 151-158.
- Fedorowich, J.S., Richards, J.P., Jain, J.C., Kerrich, R. and Fan, J. (1993) A rapid method for REE and trace-element analysis using laser sampling ICP-MS on direct fusion whole-rock glasses. *Chemical Geology*, 106, 229-249.
- 後藤 篤・巽 好幸 (1991) 蛍光X線分析装置による岩石試料の定量分析 (I). *理学電機ジャーナル*, 22, 28-44.
- 後藤昌子・堀江太一郎・大場 司・藤巻宏和 (2002) 珪酸塩岩から炭酸塩岩までの広範囲の組成における主成分元素および微量元素のXRF低希釈率ガラスビード分析. *岩石鉱物科学*, 31, 162-173.
- 服部 仁 (1971) 蛍光X線分析法による岩石中の珪酸塩定量用のガラス円板試料調整法. *地質調査所月報*, 22, 103-118.
- Hirata, T., Shimizu, H., Akagi, T., Sawatari, H. and Masuda, A. (1988) Precise determination of rare

earth elements in geological standard rocks by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Sciences*, 4, 637-643.

- 今井 登 (2000) 標準試料 - 地球化学標準試料 -. *地球化学*, 34, 1-10.
- Jarvis, K.E. and Williams, J.G. (1993) Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS): a rapid technique for the direct, quantitative determination of major, trace and rare-earth elements in geological samples. *Chemical Geology*, 106, 251-262.
- 角縁 進・永尾隆志・山田康治郎・河野久征・白木敬一 (1997) 低希釈率ガラス円盤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書* 5, 16-25.
- 木村純一・高久雄一・吉田武義 (1996) 誘導結合プラズマ質量分析法の発展と岩石学への応用. *地球科学*, 50, 277-302.
- Kimura, J. and Yamada, Y. (1996) Evaluation of major and trace element XRF analyses using a flux to sample ratio of two to one glass beads. *Journal*

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

望月 正・坂下明子・石橋耀一・郡司直樹・岩田英雄
(1990) アルカリ融解/誘導結合プラズマ質量分析法によるケイ酸塩岩石中の微量成分の迅速定量. 分析化学, 39, 169-174.

McDonough, W.F. and Sun, S.-s. (1995) The composition of the Earth. Chemical Geology, 120, 223-254.

Mori, Y. and Mashima, H. (2005) X-ray fluorescence of major and trace elements in silicate rocks using 1:5 dilution glass beads. Bulletin of the Kitakyushu Museum of Natural History, Series A, 3, 1-12.

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, 1-16.

中田節也 (1985) ガラス円板を使った珪酸塩岩石中微量元素のけい光X線分析. 九州大学理学部研究報告, 14, 117-127.

大森貞子・大森江い (1976) 岩石および鉱物中の主成分のけい光X線分析法－第1報 ガラス円板作成について－. 地質調査所月報, 2, 195-211.

Orihashi, Y. and Hirata, T. (2003) Rapid quantitative analysis of Y and REE abundances in XRF glass bead for selected GSJ reference rock standards using Nd-YAG 266 nm UV laser ablation ICP-MS. Geochemical Journal, 37, 401-412.

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.

Sylvester, P.J. and Ghaderi, M. (1997) Trace element analysis of scheelite by excimer laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (ELA-ICP-MS) using a synthetic silicate glass standard. Chemical Geology, 141, 49-65.

田尻義了・足立達朗・中野伸彦・米村和紘・小山内康人・田中良之 (2012) 弥生時代北部九州における鋳型石材の原産地同定と鋳型素材の加工と流通. 日本考古学, 印刷中.

山田康治郎・河野久征・白木敬一・永尾隆志・角縁 進・大場 司・川手新一・村田 守 (1997) 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.

Rapid techniques for quantitative determination of major, trace and rare earth elements in low dilution glass bead using XRF and LA-ICP-MS

Nobuhiko NAKANO¹, Yasuhito OSANAI¹, Tatsuro ADACHI¹, Kazuhiro YONEMURA²
Aya YOSHIMOTO³, Nugroho SETIAWAN³

Abstract

This report provides analytical techniques for major, trace and rare earth elements by X-ray fluorescence spectrometry (XRF) and laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) at Department of Environmental Changes, Faculty of Social and Cultural Studies, Kyushu University. Totally 42 elements can be measured from low dilution glass bead (sample:flux ratio of 1:2). 23 elements (SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, total Fe₂O₃, MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, P₂O₅, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb and Ba) of each sample were measured in 80 minutes by XRF. The other 19 elements (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Pb, Th and U) were later measured in 5 minutes by LA-ICP-MS. Synthetic samples prepared from pure chemical reagents as well as standard samples provided by Geological Society of Japan (GSJ) (20 samples) were used to define individual calibration lines for XRF analysis, and SRM612 glass standard issued by the National Institute of Standard and Technology (NIST) was used as the calibration standard for LA-ICP-MS analysis. Analytical results of the GSJ standard samples appear an agreement with their recommended values mostly within 15 % differences. The system can provide abundances of the most elements in rocks, and requires only 1.8 g of sample powder, hence it should be very useful not only for geological but also for archeological samples.

Keywords : X-ray fluorescence (XRF), laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS), low dilution glass bead.