

XRFを用いた珪酸塩岩石中の主成分元素分析に関する 検星線の再検討

真島, 英壽

前川, 俊一
西日本技術開発株式会社地熱部

高橋, 祥之
福岡県土木部港湾課

佐藤, 直子

他

<https://doi.org/10.15017/4493145>

出版情報：九州大学大学院理学研究院研究報告．地球惑星科学．21（2），pp.27-35，2002-02-07．九州大学大学院理学研究院

バージョン：

権利関係：



XRFを用いた珪酸塩岩石中の主成分元素分析に関する検量線の再検討

真島英壽・前田俊一*・高橋祥之**・佐藤直子・井手知徳***

Re-examination of XRF analyses for major element
compositions of silicate rock samplesHidehisa MASHIMA, Shun-ichi MAEDA*, Yoshiyuki TAKAHASHI**, Naoko SATO
AND Tomonori IDE***

Abstract

Analytical techniques of XRF for major element compositions of silicate rock samples with the flux-fused disk method were re-examined. An alkaline olivine basalt was used as the standard sample. Calibrations were carried out with synthetic samples. LiI was used as a remover instead of LiBr to avoid the interference Br- $K\beta_1$ with Rb- $K\alpha_{1,2}$. The interference of I-L $\beta_{2,15}$ with Ti- $K\alpha_1$ was eliminated with the intensity relationship between I-L α_1 and I-L $\beta_{2,15}$. A radio high frequency furnace was used to melt a mixture of a sample and a flux. Analytical results of reference rock samples prepared by Geological Survey of Japan well agreed with their recommended values.

Keyword: XRF, major elements, silicate rock.

I. はじめに

中田ほか(1985)は、6倍希釈ガラス円板を用いた蛍光X線分析法によって、岩石試料の主成分元素組成を高い精度で定量できることを示した。この方法によって岩石試料の分析を継続した結果、いくつかの改良すべき点が生じた。

蛍光X線分析法による定量分析では、1次X線源の不安定性および蛍光X線光路等で発生する強度揺らぎに由来する蛍光X線強度の変動を取り除く必要がある。このため、検量線の作成には比較標準物質に対する相対X線強度が用いられる。多成分試料の蛍光X線分析において、分析元素の蛍光X線強度は分析元素濃度のみならず、共存元素の濃度比によっても変化する。このため、検量線法に用いる比較標準物質の組成は、分析試料の組成にできるだけ近いものであることが必要である。中田ほか(1985)は比較標準物質として地質調査所標準試料JB-1相当の合成試料を用いた。JB-1は TiO_2 、 Na_2O およ

び K_2O なども比較的多量に含み、比較標準物質としてふさわしい組成を持つ。一方、比較標準物質は繰り返し使用するため多量に必要である。比較標準物質に化学薬品合成試料を用いた場合、一度に調製できる量には限りがある。また、調製毎に組成に微妙な差が発生することは避けがたい。この問題を解決するため、我々はJB-1採取の露頭から多量の岩石を採取し、粉碎混合して均一な比較標準物質用試料を作成した。本論文では、この比較標準物質に対応する検量線を報告する。

さらに中田ほか(1985)はガラス円板製作時に剥離剤としてLiBrを用いたが、Brの特性X線Br- $K\beta$ はRbの特性X線Rb- $K\alpha$ と重なるため、Rbの定量を困難にする。真島(2002)では剥離剤としてLiIを使用することによって、Rb、Y、Nbを含めた原子番号37から41の微量元素を同一ガラス円板で定量することを可能とした。本研究ではIの主成分元素定量に与える影響を報告すると共に、高周波炉使用のガラス円板作成上の利点についても言及する。

平成13年8月7日受付，平成13年12月14日受理

* 西日本技術開発株式会社地熱部 〒810-0004 福岡市中央区渡辺通2-18-82

** 福岡県土木部港湾課 〒812-8577 福岡市博多区東公園7-7

*** 新エネルギー・産業技術総合開発機構 〒170-6028 豊島区東池袋3-1-1

II. 実験操作

2.1. 比較標準物質

中田ほか (1985) は日本地質調査所標準試料である JB-1 相当の主成分組成を持つ化学薬品合成試料を比較標準物質として用いた。はじめにも述べたように、JB-1 は TiO_2 、 Na_2O および K_2O など比較的多量に含み、比較標準物質としてはふさわしい組成を持つ。そこで、本研究では JB-1 が採取された長崎県佐世保市妙観寺峠の露頭 (松井ほか, 1989) より、カンラン石玄武岩を約 10 kg を採取し比較標準物質とした。比較標準物質試料の粉末化は通常分析する岩石試料と同様の方法で行った。岩塊を鉄板上で鉄槌を用いて大きさ 1cm 程度の岩片にした。採取した試料には若干の晶洞鉱物や外来結晶が含まれていたが、この段階でこれらをできるだけ取り除いた。岩片は蒸留水で超音波洗浄した後、乾燥し WC 製ボウルミルを用いて粉末化した。粉末化した試料は一旦まとめて攪拌した後、約 200 本の 50 cc サンプル管瓶に入れ保管した。

2.2. 化学薬品からの合成試料の製作

検量線の作成には中田ほか (1985) と同様に、化学薬品より合成試料を製作し用いた。本研究で用いた試薬名、製造所およびマッフル炉での加熱乾燥条件を Table 1 に示した。

Table 1. Reagents used for synthetic samples and their heating temperatures and durations.

Reagent	Manufactures	Heating Temp	Duration
SiO_2	Wako Pure Chemical	1000 °C	10 min.
TiO_2	Kishida Chemical	600	30
Al_2O_3	Wako Pure Chemical	1000	10
Fe_2O_3	Katayama Chemical	600	30
MnO_2	Wako Pure Chemical	—	—
MgO	Katayama Chemical	400	60
CaCO_3	Katayama Chemical	400	60
Na_2CO_3	Wako Pure Chemical	400	60
K_2CO_3	Wako Pure Chemical	400	90
$(\text{KPO}_3)_n$	Wako Pure Chemical	400	90
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Merck	—	—
LiI	Wako Pure Chemical	—	—

Table 2. Chemical compositions of synthetic samples used for the calibration.

No	SiO_2 (wt.%)	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5
101	41.74	2.92	5.94	12.92	0.12	23.99	6.97	2.91	2.46	0.02
102	21.17	1.91	15.18	4.36	2.15	21.47	21.91	5.97	4.63	1.25
103	41.01	2.60	8.46	5.24	10.26	15.20	1.42	4.62	10.52	0.67
104	22.21	8.16	18.34	17.85	5.99	7.34	6.87	3.20	7.33	2.72
105	38.88	1.71	20.44	12.19	1.26	10.00	8.30	3.95	2.80	0.47
106	59.89	0.73	10.25	5.78	0.33	7.27	10.63	3.47	1.49	0.16
107	52.85	1.36	14.74	9.07	0.27	7.83	9.38	2.84	1.40	0.26
201	79.14	0.35	7.40	3.85	0.03	1.08	0.99	3.20	3.89	0.07
202	66.59	0.83	0.37	16.75	0.12	0.73	5.25	2.12	2.04	0.2
203	54.92	1.58	18.10	10.14	0.05	2.48	4.05	5.05	3.02	0.63
204	49.94	2.53	10.00	7.99	0.32	10.04	13.21	4.00	0.97	1.00
205	41.84	5.35	12.48	12.60	0.19	15.56	8.34	1.20	1.52	0.91
206	39.67	2.04	20.03	6.08	0.30	16.41	10.05	2.53	2.49	0.39
301	44.50	0.00	34.50	0.00	0.00	3.00	16.50	1.50	0.00	0.00
302	49.95	0.53	26.65	5.30	0.00	5.48	2.31	1.82	7.96	0.00
104-2	22.86	8.40	18.87	18.37	3.37	7.54	7.08	3.29	7.50	2.72

マッフル炉での加熱乾燥は合成試料製作に必要な量をまとめて行い、各秤量前に電気オープン中に 110°C で 6 時間以上置き吸着水を取り除いた。 MnO_2 については加熱乾燥を行わず、デシケータを用いて室温で乾燥した。乾燥させた試薬は電気オープンから取り出し、デシケータで 30 分間冷却した後、直視天秤を用いて必要量を秤量した。秤量誤差を考慮して、化学薬品混合物全体の重量が 20 g になるよう秤量した。秤量した試薬はメノウ乳鉢を用いて約 2 時間攪拌混合し、均一な合成試料とした。本研究で用意した合成試料 16 個の酸化物換算での組成を Table 2 に示した。

2.3. ガラス円板の製作

ガラス円板の製作は通常の岩石試料と同様の手順で行った。合成試料および融剤 ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) は電気オープン

を用いて110℃で6時間以上乾燥させた。電気オーブンから取り出し、30分間デシケータ中で冷却した後、酸化物換算で1 gの合成試料と、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 5 gを直視天秤を用いて秤量した。このとき天秤上の $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ に剥離剤LiI 80%飽和水溶液を0.2g滴下し秤量した。加えたLiIは無水物換算で約0.1gである。秤量した合成試料と $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ はメノウ乳鉢で良く混合した後、Pt-Au坩堝へ移した。

中田ほか(1985)は試料融解にマッフル炉を用いた。マッフル炉を用いた実験には以下のような欠点があった。(1)室温から試料融解温度の1050℃まで炉内温度を上昇させるのに約2時間が必要であった。また、実験終了後も安全確認のため温度降下を約2時間監視しておく必要があった。これらの理由のため、1日に製作できるガラス円板に限りがあり作業効率が悪かった。(2)試料融解の途中で坩堝をマッフル炉から取り出し、試料融体の攪拌混合を行っていた。この時、温度降下による融体の粘性増加のため十分な攪拌が行えなかった。その結果、鉄鉍物にとむ試料では重力分別が起り、不均一な組成のガラス円板ができることがあった。(3)坩堝の出し入れの際、常に火傷の危険があった。これらの欠点を解消するため、本研究では高周波炉を試料融解に用いた。試料融解に使用したのは、東京科学株式会社製高周波誘導加熱方式ビードサンプラNT-2000である。高周波炉の使用によって、(1)炉の予備加熱の必要が無くなった。また使用後の冷却も30分程度で良くなり、実験の迅速性が向上した。(3)融解温度を維持したままで、坩堝を回転揺動させられるようになり、均一なガラス円板の製作が容易になった。(3)高温になるのが坩堝周辺のみのため、火傷の恐れが減少し実験の安全性が向上した。(4)試料融解時には、剥離剤として添加したハロゲン元素が有毒ガスとなって飛散する。NT-2000付属の排気ポンプによって発生したガスが室外に排気されるため、実験の安全性が向上した。

試料融解は以下の条件で行った。まず、試料中に含まれる水分を取り除くため、室温から1050℃まで3分間かけて上昇させた。次に温度を1050℃で3分間保持し試料を完全に融解させた。さらに脱泡とガラスの均一化のため、1050℃で坩堝を左右に45°傾け、正転、逆転を交互に繰り返し4分間回転揺動させた。回転周期については、粘性の大きく異なる苦鉄質組成から珪長質組成の岩石まで、試料攪拌が確実に行われることを目視により確認した。Fig. 1に1050℃で溶融時間を変化させた場合の特性X線Si-K α 、Fe-K α およびNa-K

α の強度変化を示した。強度は10分間溶融させた場合の強度で規格化して表示した。10分間の融解で軽元素であるNaの強度比の減少は認められない。また重元素であるFeの強度比も溶融時間に関係なく、ほぼ1である。従って、本研究の溶融条件は岩石試料に対して適切なものであるといえる。

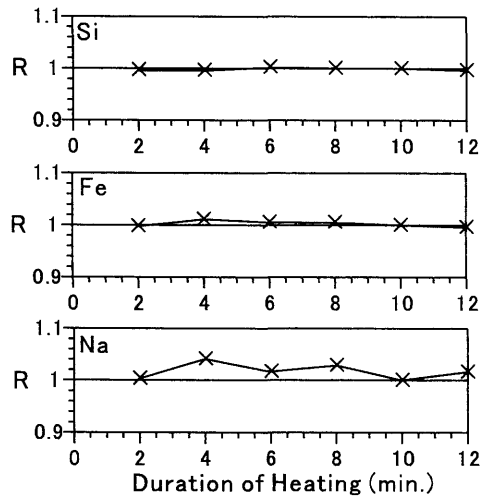


Fig. 1. Relationships between intensity and duration of heating. R means intensities relative to that of the sample heated 10 minutes.

本研究では剥離剤として無水物換算で約100 mgのLiIを添加した。この量は中田ほか(1985)が加えたLiBr 30 mgの約3倍である。このように多量のLiIが必要な理由はNT-2000が排気ポンプを備えているため、試料融解が減圧環境下で行われたことによると考えられる。特に4分間連続回転揺動させたため、Iガスが試料融体から取り除かれたと推定される。剥離剤に含まれる不純物による汚染を避けるため、ガラス円板の剥離性が確保される限り、添加する剥離剤は少量である方がよい。Fig. 1に示すように6分程度の融解時間でも、Si、FeおよびNaの蛍光X線強度は10分間融解したものとは有意な差はない。使用するLiIの量を減らすには、より短い溶融時間で均一なガラス円板を安定して製作できるか、今後検討する必要がある。

III. 検量線

3.1. 測定条件

使用した蛍光X線分析装置は、理学電機社製ガイガーフレックス3063Pである。管球にはサイドウィン

ド型Cr管球を使用し、印加電圧を50kV、電流を40mAとした。管球の冷却系に恒温装置が取り付けられ冷却水温度が27℃～28℃に保たれている。その他の機器の管理については中田ほか(1985)に従っている。Table 3に今回の分析条件を示した。

3.2. TiO₂定量に対するヨウ化リチウムの影響

中田ほか(1985)はガラス円板製作時に剥離剤としてLiBrを用いたが³, Brの特性X線Br-KβはRbの特性X線Rb-Kαと重なるため、Rbの定量を困難にする(中田, 1985)。本研究ではこの問題を解決するため、剥離剤としてLiIを用いた。LiIの使用によって、Rb, Y, Nbを含めた原子番号37から41の微量成分元素を同一ガラス円板で定量することが可能となった。しかし、LiIのIのLβ_{2,15}線は2θ=86.17°(分光結晶, LiF(200))であり、これはTiO₂の測定角2θ=86.14°(分光結晶, LiF(200))と重なる(Fig. 2)。TiO₂の測定角度2θ=86.14°で得られる蛍光X線強度I_{2θ=86.14°}は、Ti-Kα線の強度をI_{Ti-Kα}、I-Lβ_{2,15}線の強度をI_{I-Lβ_{2,15}}とすると以下の様に表される。

$$I_{2\theta=86.14^\circ} = I_{\text{Ti-K}\alpha} + I_{\text{I-L}\beta_{2,15}}$$

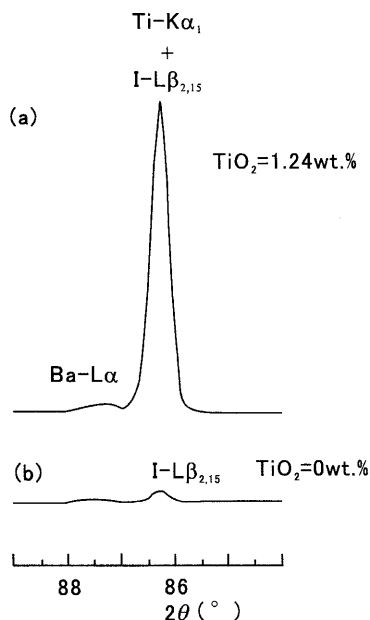


Fig. 2. X-ray spectra around Ti-Kα of glass disks. Analyzing crystal is LiF (200). (a) A spectrum of a sample including TiO₂ = 1.24 wt.%. The peak at 2θ = 86.14° includes Ti-Kα and I-Lβ_{2,15}. (b) A spectrum of a synthetic sample with no TiO₂. The peak at 2θ = 86.14° is of I-Lβ_{2,15}.

Table 3. Instrumental operating conditions of a XRF spectrometer for major element analyses.

Element	Detector	Crystal	Counting time (s)	2θ (°)			Base line	Window width
				Peak	Background			
Si	PC	EDDT	20	108.10	106.10	110.10	50	250
Ti	SC	LiF	10	86.18	85.00	86.80	50	300
Al	PC	EDDT	20	142.78	141.28	144.28	50	300
Fe	SC	LiF	10	57.52	56.02	59.02	50	300
Mn	SC	LiF	40	62.98	61.98	63.98	50	300
Mg	PC	ADP	40	136.67	135.67	138.67	100	160
Ca	SC	LiF	10	113.07	111.07	115.07	50	250
Na	PC	TAP	90	55.17	54.05	56.30	50	250
K	PC	EDDT	10	50.32	48.32	54.32	50	250
P	PC	EDDT	40	88.72	87.72	89.72	150	120
I	SC	LiF	10	102.88	101.5	104.5	50	300

Cr-tube, 50kV-40mA, Vacuum, Slit=3s, Sample spin On, Linking On, Gain 6, Fine gain=max, Mode diff.=x1, PR gas flow rate=100cc/min.

LiI 80%飽和水溶液を約0.2g加えた場合、I-Lβ_{2,15}線の蛍光X線強度はTiO₂換算で約0.04 wt.%であった。従って、I-Lβ_{2,15}線に対する補正を加えなくても、その定量値を用いた岩石学的議論には影響を与えないと考えられる。しかし、Iは試料融解過程で大気中に飛散し、ガラス円板に残存するIの量は試料融体の粘性やPt-Au坩堝の表面の荒れに依存する。このため、残存するIの量はガラス毎に変動し、正確な量を知ることはできない。本研究ではTiO₂の定量精度向上のため、I-Lα₁線とI-Lβ_{2,15}線の強度関係を用いて、TiO₂定量に対するI-Lβ_{2,15}線妨害の補正を行った。補正に用いたI-Lα₁線(2θ=102.88°)は岩石試料中の主成分元素及び微量成分元素と干渉しない。

まずTiO₂およびLα₁線が2θ=86.14°に位置するBaを含まない合成試料に、様々な量のLiIを添加してガラス円板を製作した。これらのガラス円板を用いてTiO₂定量条件下で2θ=86.14°におけるI-Lβ_{2,15}線強度と2θ=102.88°におけるI-Lα₁線強度の関係を求めた(Fig. 3)。TiO₂定量時にI-Lα線も測定し、得られたI-Lα₁線とI-Lβ_{2,15}線の強度関係を用いて、2θ=86.14°での蛍光X線強度から、I-Lβ_{2,15}線の蛍光X線強度を差し引いた。

その関係は以下の様に表される。

$$I_{\text{Ti-K}\alpha} = I_{2\theta=86.14^\circ} - (0.2341 \cdot I_{\text{I-L}\alpha_1} + 284.5)$$

TiO₂の定量には上式より得られるTi-K α 線強度を用いた。

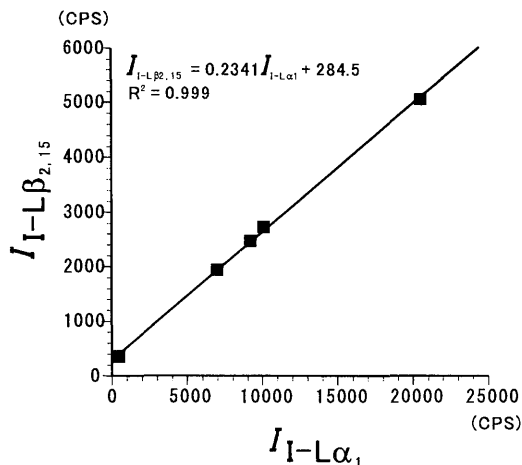


Fig. 3. Intensity relationship between I-L $\beta_{2,15}$ and I-L α_1 . Instrumental operating conditions of XRF for I-L $\beta_{2,15}$ is the same as those for TiO₂ shown in Table 3. Those for I-L α_1 are shown in Table 3.

3.3. 検量線

中田ほか(1985)では検量線作成の比較標準物質としてJB-1組成の合成試料を用い、その組成は既知のものであった。本研究ではJB-1相当の天然岩石試料を用いたが、その組成は不明である。従って、この天然岩石試料は相対蛍光X線強度を得るためだけに用いた。検量線作成には、その組成が既知である合成試料16種の化学組成のみを用いた。

6倍希釈ガラス円板法ではガラス円板中の試料濃度が高いため、共存元素効果が無視できず、その適切な補正が必要である。共存元素効果には吸収効果と励起効果がある。共存元素効果を見積もるため、各合成試料についてFig. 4に示すような質量吸収係数-波長図を作成した。各元素の分析波長での質量吸収係数および吸収端の位置から、最も影響の大きな共存元素を見積もり、その影響を実験的に求め補正した。

Fig. 5に検量線作成に用いた合成試料の測定結果と、それから得られる回帰曲線を示した。またTable 4に今回求められた主成分元素の検量線の式とその定量誤差を示した。定量誤差は、合成試料の秤量値より求めた組成と、検量線から得られた分析値の標準偏差で表

した。得られた標準偏差は中田ほか(1985)と比べても大きくない。

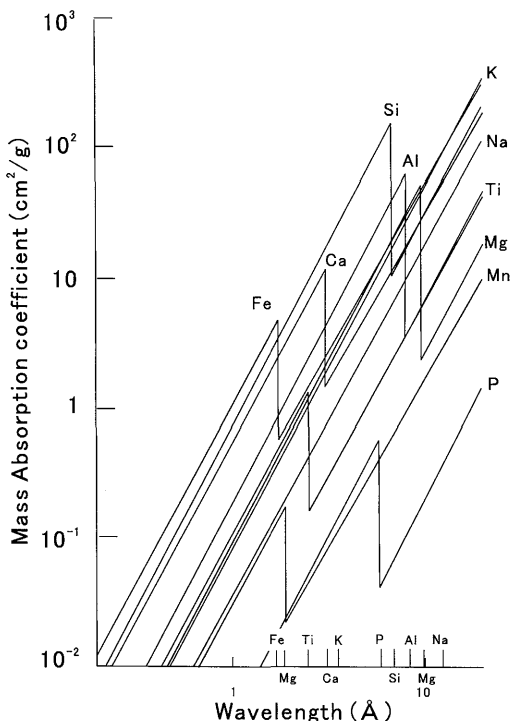


Fig. 4. Relationships between mass absorption coefficients of major elements and wavelength for the synthetic sample of No. 107. The chemical composition of No. 107 is shown in Table 2.

得られた検量線は中田ほか(1985)と(1) Na₂Oの定量値にFe₂O₃の影響が認められたこと、(2) K₂O, P₂O₅にSiO₂の吸収効果が認められないこと、(3) TiO₂, Al₂O₃, CaO, K₂OおよびP₂O₅の検量線が2次式であることなどの違いが認められた。その原因について考察した。

Fig. 4に示したのはFe₂O₃を9.07 wt.%含む合成試料No. 107の質量吸収係数-分析波長図である。合成試料No. 107では、Naの分析波長 $\lambda_{\text{K}\alpha\text{Na}} = 11.91 \text{ \AA}$ でFeとKの質量吸収係数が一番大きい。従って、FeはNaに対して吸収効果を及ぼしたと考えられる。中田ほか(1985)でも、Fe₂O₃を10 wt.%以上含む試料のNa相対強度は、検量線から想定される値より低い傾向が認められる。

K₂O, P₂O₅について、中田ほか(1985)は1次式で回帰し、SiO₂による補正を施した。本研究では、2次式で回帰した結果、相関係数が0.999となりSiO₂による補正の必要が無くなった。Fig. 4に示すように、通常組成の岩石試料で、Kの分析波長 $\lambda_{\text{K}\alpha\text{K}} = 3.74 \text{ \AA}$ からPの分

析波長 $\lambda_{K\alpha P} = 6.16 \text{ \AA}$ において、最も大きな質量吸収係数を持つのはSiである。一方、Fe, Ca, Al, MgおよびKなどの元素は、この波長領域でSiの1/10～1/5程度の質量吸収係数を持つ。Siの濃度変化を補うように、

これらの元素の濃度は変化するので、組成変化に伴うガラス円板中の全質量吸収係数の変動は小さなものになる。その結果、KとPに対するSiの吸収効果は無視できるものになったと考えられる。

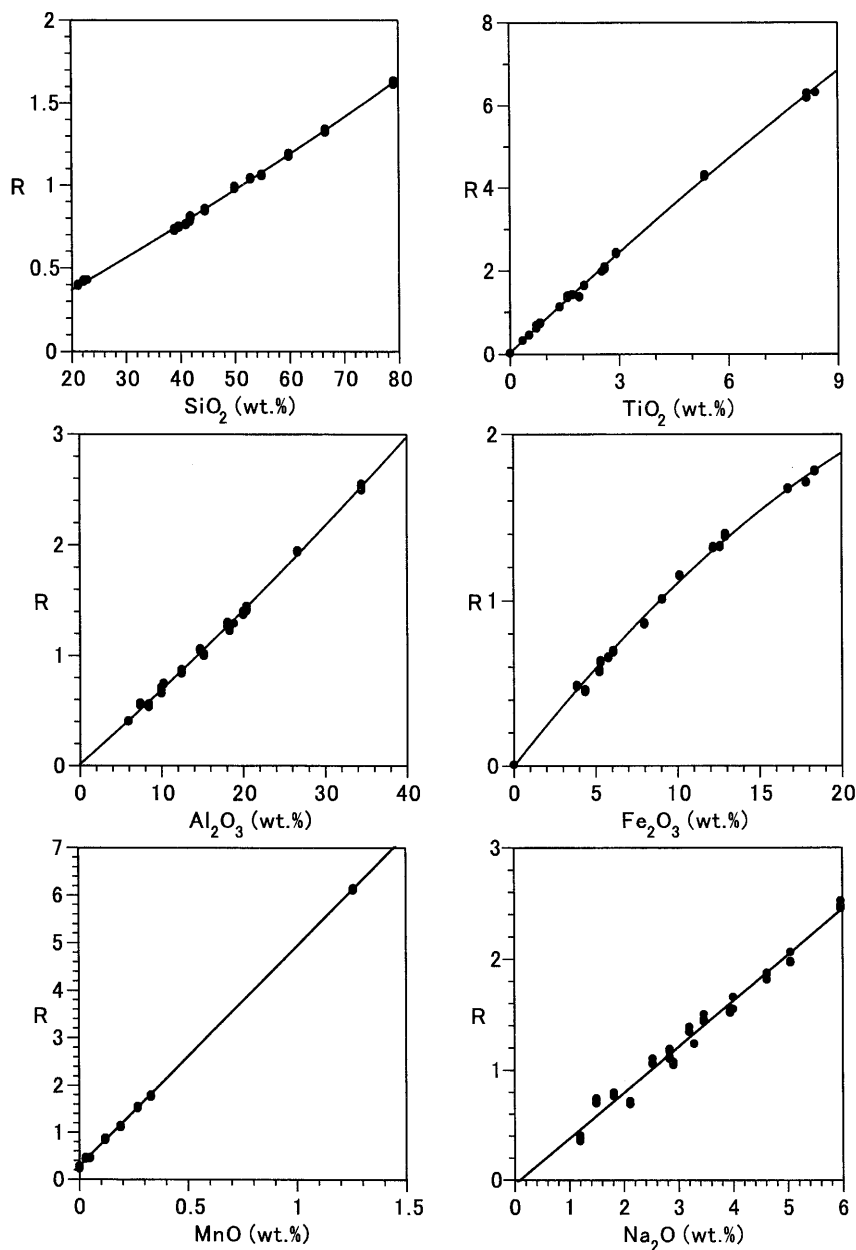


Fig. 5. Relationships between relative intensities and chemical compositions of synthetic samples. R means relative intensities normalized to the standard sample of an alkaline basalt. Solid points show results of measurements for synthetic samples. Solid lines show regression lines of the points. $(\Delta \text{Al}_2\text{O}_3)/\text{Al}_2\text{O}_3$ means $\{(C_{\text{Al}_2\text{O}_3})_{\text{original}} - (C_{\text{Al}_2\text{O}_3})_{\text{from R}}\} / (C_{\text{Al}_2\text{O}_3})_{\text{original}}$; $(\Delta \text{Na}_2\text{O})/\text{Na}_2\text{O}$ means $\{(C_{\text{Na}_2\text{O}})_{\text{original}} - (C_{\text{Na}_2\text{O}})_{\text{from R}}\} / (C_{\text{Na}_2\text{O}})_{\text{original}}$.

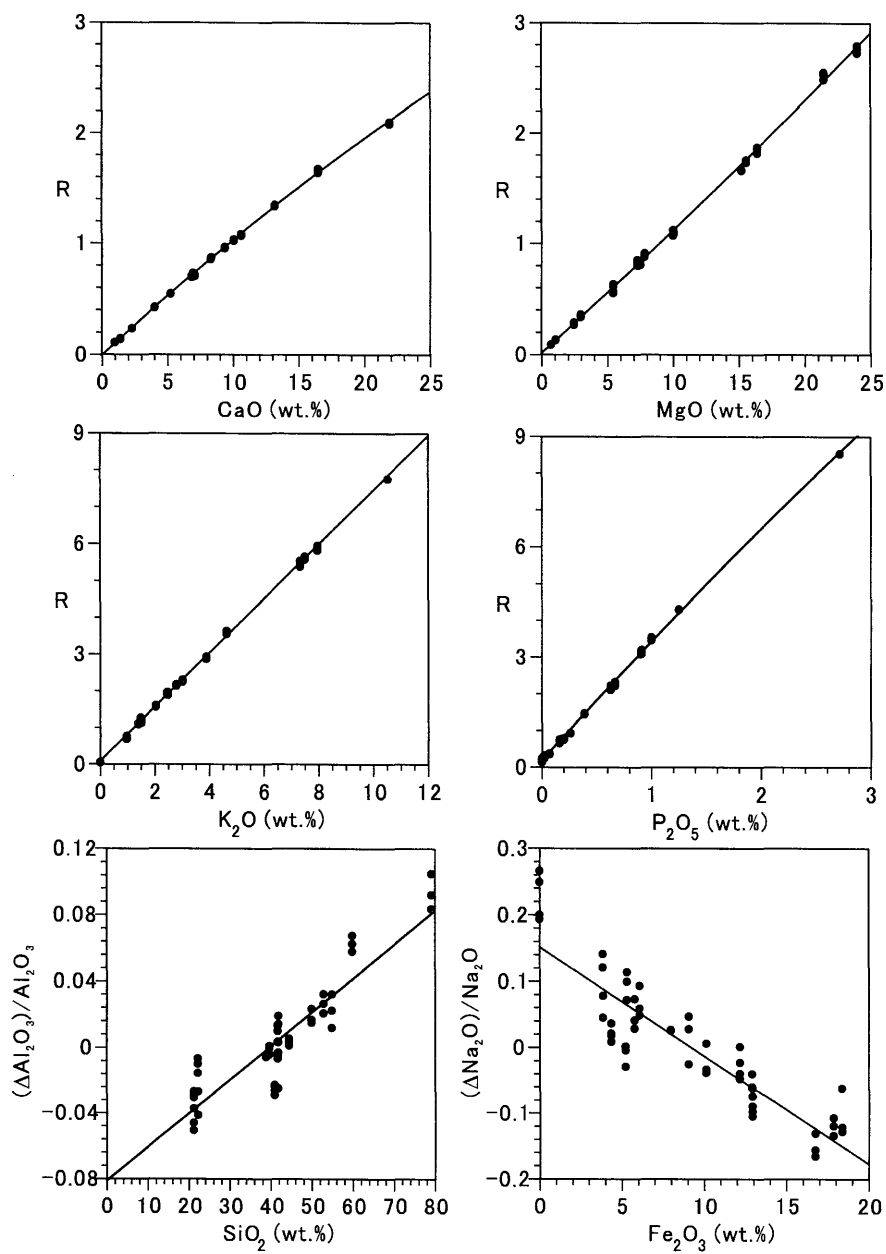


Fig. 5. Continued

中田ほか (1985) で合成試料中の TiO_2 , CaO , K_2O および P_2O_5 の最高濃度はおおよそ, $\text{TiO}_2 = 2 \text{ wt.}\%$, $\text{CaO} = 13 \text{ wt.}\%$, $\text{K}_2\text{O} = 6 \text{ wt.}\%$, $\text{P}_2\text{O}_5 = 1 \text{ wt.}\%$ であった. その後, 分析対象が拡大した結果, 試料によってはこれらの値を超えてしまうことがあった. 高濃度試料においては, バックグラウンド形状が変化している可能性があり, 蛍光 X 線分析において検量線を外挿することは避けなければならない. また, これらの元素の他元素への共存元素効果を評価するためには, 分析対象を超えた組成を準備する必要がある. このため本研究では, 最高濃度として $\text{TiO}_2 = 8.16 \text{ wt.}\%$, $\text{CaO} = 21.91 \text{ wt.}\%$, $\text{K}_2\text{O} = 10.52 \text{ wt.}\%$, $\text{P}_2\text{O}_5 = \text{約} 2.72 \text{ wt.}\%$ を準備した. その結果, 高濃度側ではこれらの元素の検量線が 2 次曲線となることが明らかとなった. その原因は測定元素のピークが大きくなり, バックグラウンドが持ち上がるためである. 従って, 中田ほか (1985) のような比較的狭い組成範囲では, 1 次式で表現しても定量値に影響はない.

IV. まとめ

得られた検量線を元に求めた地質調査所標準試料の主成分化学組成を Table 5 に示す. 含有量が 0.1 wt.% 以上の元素では, 推奨値 (IMAI *et al.*, 1995) と分析値との相対誤差は約 10 % 以内で一致している. I-L $\beta_{2,15}$ 線の妨害が予想された TiO_2 も推奨値とよく一致している. 本教室の蛍光 X 線分析装置は中田ほか (1985) によって, ガラス円板を用いた主成分元素の定量法が確立された. 本研究によって, 得られる分析値は岩石学的議論に対して, 十分な精度を確保されていることが明らかとなった.

今回報告した検量線は, 苦鉄質岩側はピクライト質玄武岩相当までの組成範囲の岩石試料の定量に用いることができるが, より MgO にとむペリドタイトを定量するには MgO の組成範囲が狭い. MgO を多量に含む合成試料を作り, 定量可能な組成範囲を拡大することが今後の課題である.

Table 4. Equations for calibration lines and analytical errors for major elements.

Oxides	Calibration Curves	Error (in wt.%)
SiO_2	$R = 0.01718C_{\text{SiO}_2} + 0.000004273C_{\text{SiO}_2}^2$	0.293
TiO_2	$R = 0.8160C_{\text{TiO}_2} - 0.008268C_{\text{TiO}_2}^2$	0.046
Al_2O_3	$R = (0.06389 + 0.0001324C_{\text{SiO}_2}) C_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	0.213
Fe_2O_3	$R = 0.1235C_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - 0.001494C_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	0.257
MnO	$R = 4.650C_{\text{MnO}} + 0.2478$	0.008
MgO	$R = 0.1131C_{\text{MgO}}$	0.230
CaO	$R = 0.1013C_{\text{CaO}}$	0.050
Na_2O	$R = (0.4579 - 0.006526C_{\text{Fe}_2\text{O}_3}) C_{\text{Na}_2\text{O}}$	0.082
K_2O	$R = 0.7571C_{\text{K}_2\text{O}}$	0.041
P_2O_5	$R = 0.09783C_{\text{P}_2\text{O}_5} + 0.09783$	0.007

C_i means concentration of element i in a sample.

$$\text{Error} = \sqrt{\frac{\sum (C_1 - C_2)^2}{n}} \quad (C_1 \text{ and } C_2 \text{ are calculated and original concentrations, respectively})$$

Table 5. Results of XRF analyses of reference samples of Geological Survey of Japan.

Analytical results in this study										
	JA-1	JB-1	JB-1a	JB-2	JB-3	JG-1a	JGB-1	JR-1	JR-2	
SiO_2 (wt.%)	64.68	52.86	52.58	53.25	50.92	73.70	43.45	74.91	75.00	
TiO_2	0.83	1.32	1.30	1.18	1.43	0.21	1.60	0.11	0.06	
Al_2O_3	15.01	14.46	14.22	14.35	17.06	14.05	17.29	12.51	12.15	
T- Fe_2O_3	7.26	9.03	9.04	14.83	12.11	2.03	15.46	0.92	0.79	
MnO	0.19	0.18	0.17	0.24	0.20	0.09	0.20	0.13	0.14	
MgO	1.53	7.21	7.68	4.35	4.71	0.66	7.67	0.17	0.03	
CaO	5.65	9.26	9.27	9.79	9.77	2.07	11.99	0.66	0.48	
Na_2O	3.94	2.79	2.84	2.09	2.84	3.46	1.07	3.83	3.73	
K_2O	0.79	1.49	1.48	0.43	0.80	4.10	0.24	4.46	4.56	
P_2O_5	0.16	0.26	0.26	0.14	0.30	0.08	0.10	0.02	0.01	
Total	99.93	98.33	98.28	100.32	99.80	100.45	99.09	97.71	96.95	

Recommended values (IMAI *et al.*, 1995)

	JA-1	JB-1	JB-1a	JB-2	JB-3	JG-1a	JGB-1	JR-1	JR-2	
SiO_2 (wt.%)	63.97	52.37	52.41	53.25	50.96	72.30	43.66	75.45	75.69	
TiO_2	0.85	1.32	1.28	1.19	1.44	0.25	1.60	0.11	0.07	
Al_2O_3	15.22	14.53	14.45	14.64	17.20	14.30	17.49	12.83	12.72	
T- Fe_2O_3	7.07	8.99	9.05	14.25	11.82	2.00	15.06	0.89	0.77	
MnO	0.16	0.15	0.15	0.22	0.18	0.06	0.19	0.10	0.11	
MgO	1.57	7.71	7.83	4.62	5.19	0.69	7.85	0.12	0.04	
CaO	5.70	9.25	9.31	9.82	9.79	2.13	11.90	0.67	0.50	
Na_2O	3.84	2.77	2.73	2.04	2.73	3.39	1.20	4.02	3.99	
K_2O	0.77	1.43	1.40	0.42	0.78	3.96	0.24	4.41	4.45	
P_2O_5	0.17	0.26	0.26	0.10	0.29	0.08	0.06	0.02	0.01	
Total	99.31	98.78	98.87	100.55	100.38	99.16	99.25	98.62	98.35	

T- Fe_2O_3 means total iron as Fe_2O_3 .

謝 辞

実験の評価に用いた標準試料は地質調査所(現産業技術総合研究所地質調査総合センター)から九州大学に提供されたものを使用しました。匿名査読者には多数の有益な指摘を受けました。森 康博士には粗稿を読んでもいただきました。これらの方々に感謝の意を表します。

引用文献

- 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.
- 松井和典・古川俊太郎・沢村孝之助 (1989) 佐世保地域の地質。地域地質研究報告 (5万分の1地質図幅), 地質調査所, 92pp.
- 真島英壽(2002) ガラス円板を用いた蛍光X線分析による岩石試料の微量成分元素定量法の改良。九大理研報[地惑], **21**, 37-48.
- 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。九大理研報[地質], **14**, 117-127.
- ・柳 哮・前田俊一・方大赫・山口 勝(1985) けい光X線による珪酸塩岩石の主成分分析。九大理研報[地質], **14**, 103-115.