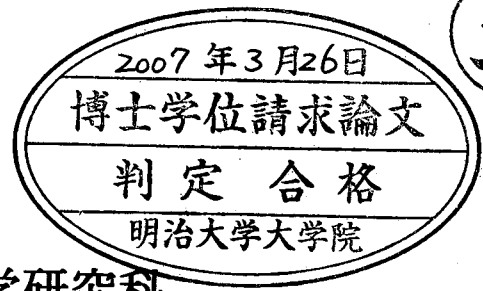


ケイ酸塩岩石中42元素のガラスビード/蛍光X線分析

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2011-04-15 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 中山, 健一 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10291/11033

生 090.1-377



明治大学大学院 理工学研究科

2006年度

博士学位請求論文

ケイ酸塩岩石中 42 元素の
ガラスビード / 蛍光 X 線分析

指導教員 中村 利廣 教授

応用化学 専攻

中山 健一

Glass bead / X-ray fluorescence analysis of 42 components in silicate rocks

Kenichi NAKAYAMA

Department of Applied Chemistry, Meiji University, 1-1-1 Higashimita, Tama-ku,
Kawasaki, 214-8571, Japan

Abstract

Fused glass beads with $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ were applied to determination of 42 elements (Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Sn, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Hf, Ta, W, Pb, Th, and U) in silicate rocks using X-ray fluorescence spectrometry. Low-dilution glass beads with 1:1 sample-to-flux ratios (called 1:1 glass beads) were prepared using double fusing method, which uses two heating stages with intervening cooling to room temperature. Pulverized rock samples of less than 20 μm modal diameter enabled us to prepare homogenous 1:1, 1:2, and 1:10 glass beads. Homogeneities of the low-dilution glass beads were tested using elemental mapping of fluorescent X-ray intensities. Calibration curves of the 42 elements showed good linearity ($r = 0.991\text{--}1.000$). The lower limits of detection, corresponding to three times the standard deviation for blank measurements, were 1.6–58 mass ppm for major components (Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , K_2O , CaO , TiO_2 , MnO , and Fe_2O_3) in 1:10 glass beads, 0.2–0.5 mass ppm for Rb, Sr, Y, and Zr in 1:10 glass beads, 0.3–6.0 mass ppm for minor elements (V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Nb, Ba, W, Pb, Th, and U) in 1:2 glass beads, and 0.7–8.9 mass ppm for trace elements (Sc, Sn, Cs, Hf, Ta, and rare earth elements) in 1:1 glass beads. Using this method, we determined 42 components in granitic and rhyolitic rocks from Japan. Obsidian samples, such as Shirataki and Oketo (Hokkaido), Kirigamine (Nagano), Himejima (Oita), and Koshidake (Saga), were assayed. Source identification of obsidians from Japan was tested using scatter diagrams.

Key words: X-ray fluorescence spectrometry, glass bead, low-dilution, rare earth element, pulverization, particle size, obsidian, provenance study.

*All inquires should be addressed to:

Professor Toshihiro Nakamura, Department of Applied Chemistry, Meiji University, Kawasaki,
214-8571, Japan

目次

第1章 蛍光 X 線法による岩石の分析

1-1 ケイ酸塩岩石の化学組成と分析	1
1-2 系統的化学分析と機器分析	2
1-2-1 系統的化学分析	
1-2-2 機器分析	
1-3 蛍光 X 線分析法	4
1-3-1 分析線と妨害線	
1-3-2 共存元素の影響	

第2章 低希釈ガラスビード / 蛍光 X 線分析法

2-1 ガラスビード / 蛍光 X 線分析法の進歩	5
2-1-1 粉末ペレット	
2-1-2 ガラスビード	
2-1-3 低希釈ガラスビード	
2-2 低希釈ガラスビードの作製と分析条件	8
2-2-1 装置	
2-2-2 試薬	
2-2-3 岩石試料と粉碎方法	
2-2-4 ガラスビードの作製	
2-3 ガラスビードの低希釈化と特徴	15
2-3-1 低希釈ガラスビードの作製	
2-3-2 ガラスビードの希釈率と質量欠損率・蛍光 X 線強度	
2-3-3 ガラスビードの均質性	
2-3-4 ガラスビードの厚み	

2-4 岩石試料の粒径と粒度効果、均質性	20
2-4-1 定量分析と試料粉末の性状	
2-4-2 岩石粉末の粒径と粒子形状	
2-4-3 粉末性状とガラスビードの作製	
2-5 検量用標準と検量線の作成	29
2-5-1 検量線の作成と検量用標準	
2-5-2 検量用標準ガラスビードの作製方法	
2-5-3 検量用標準ガラスビードの作製	
2-5-4 検量線	
2-6 低希釈ガラスビード / 蛍光 X 線法の能力と限界	39
2-6-1 岩石標準試料中 42 元素の定量	
2-6-2 天然珪長質岩石中 42 元素の定量	
第 3 章 黒曜石の蛍光 X 線分析と産地推定への応用	
3-1 黒曜石の考古学	43
3-1-1 考古学と機器分析	
3-1-2 考古学と多変量解析	
3-1-3 黒曜石	
3-1-4 本邦産黒曜石の産地推定	
3-2 黒曜石の分析と産地推定	47
3-2-1 黒曜石中の 42 元素の定量	
3-2-2 本邦産黒曜石の産地推定への応用	
第 4 章 結論	58
謝辞	60
参考文献	61

第1章 蛍光 X 線法による岩石の分析

1-1 ケイ酸塩岩石の化学組成と分析

火成岩をはじめとする岩石の主成分～微量成分元素組成は、地球科学的な議論をする上で、重要な情報の一つである。特に微量成分元素の含有量は、マグマの生成や結晶分化の過程などを考察する上で、欠かすことができないデータである。岩石中の主成分・微量成分元素の含有量は、従来からの化学分析 (重量法や容量法、滴定法、吸光光度法 (比色法)¹⁻⁵⁾ や、機器分析 (蛍光 X 線分析や機器中性子放射化分析、電子プローブマイクロ分析、原子吸光光度分析、誘導結合プラズマ原子発光分析、誘導結合プラズマ質量分析など) を用いて得ることができる。

火山岩 (流紋岩・安山岩・玄武岩等) や深成岩 (花崗岩・閃緑岩・斑レイ岩等) などのケイ酸塩岩石は、ケイ酸塩鉱物と酸化鉱物の混合物である。流紋岩や花崗岩のような酸性岩と、玄武岩などの塩基性岩とでは、主成分元素組成にも大きな差がある。岩石を元素分析する場合、同一の操作で多くの岩石に対応できる事が望ましい。従来の系統的な化学分析や、液体試料を用いる必要のある機器分析を用いて、これらの岩石を元素分析するには、岩石を分解して溶液化する必要がある。通常、多様な組成を有する岩石群を、一つの決まった方法で分解・溶液化することは難しい。酸・混酸あるいはアルカリなどを用いて、個々に最適な方法を見つけ出す必要がある。

1-2 系統的化学分析及機器分析

1-2-1 系統的化学分析

従来の系統的な化学分析では、岩石を溶液化した後、個々の元素を逐次分離して定量する必要がある。例えば SiO_2 は、フッ化水素酸と反応して SiF_4 を生成、蒸発乾固で揮散した減量から定量値を得る。原村⁶⁾ は、粘板岩中の主成分・微量成分元素を定量し、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO には炭酸ナトリウム融解 - 重量法、 CaO には炭酸ナトリウム融解 - 過マンガン酸滴定法、 FeO には硫酸・フッ化水素酸分解 - 過マンガン酸滴定法、全 Fe 、 TiO_2 、 MnO 、 P_2O_5 には硫酸・フッ化水素酸分解 - 比色法、 Na_2O 、 K_2O には炎光光度法、 Ni には過塩素酸・フッ化水素酸分解 - 比色法、 Cr 、 V には炭酸ナトリウム融解 - 比色法、 C には酸素気流中強熱 - 容量法を、それぞれ用いている。吉村と脇⁷⁾ は、ケイ酸塩岩石を硫酸・フッ化水素酸で分解後に塩酸溶液とし、 Na 、 Mg 、 Al 、 P 、 K 、 Ca 、 Ti 、 Mn 、全 Fe をイオン交換法⁸⁻¹⁰⁾ で分離し、 Al には重量法、 Na 、 Mg 、 K 、 Ca 、全 Fe には滴定法、 P 、 Ti 、 Mn には比色法を用いて定量している。杉崎と田中¹¹⁾ のような、融剤融解 / 酸分解を適宜用いた重量法・滴定法・比色法・炎光光度法・原子吸光法による岩石の大量分析を目的とする研究はあるものの、これら一連の分析操作は簡便とは言えない。また、酸・アルカリ・指示薬などの試薬類を大量に用いる必要がある (例えば、杉崎と田中¹¹⁾ は、100 試料の岩石を分析する際に、20 L の 0.01 N エチレンジアミン四酢酸溶液を用意するよう勧めている)。酸を用いた溶解や融剤を用いた融解、さらには過・乾固・イオン交換などの分離操作を伴う湿式化学分析は、正確度・精密度ともに優れた方法ではあるものの、多大な労力・時間を必要とし、さらに分析者個人の熟練に依るところが大きい。

1-2-2 機器分析

従来の化学分析に比べると、それぞれの機器分析には (1) 迅速、(2) 簡便、(3) 多元素同時、(4) 非破壊 (ここでは再測定が可能という意味)、(5) 超高感度、(6) 熟練度に依らない、などの特徴がある。機器中性子放射化分析^{12,13)} は、感度が非常に良好であり、岩石中に含有する元素の情報を網羅的に得ることのできる分析法である。しかし、分析には原子炉が必要なため、汎用性に乏しく日常的な分析に用いるのは難しい。また、分析に用いる試料粉末の絶対量が限られるため不均質性の影響を受けやすく、岩石の代表値を得るには粉末の均質性・粒径に注意を払う必要がある¹⁴⁾。電子プローブマイクロ分析は、岩石を構成する各鉱物中^{15,16)} や火山ガラス中^{17,18)} の主成分元素を分析する場合に有効である。ただし、分析に寄与する絶対的な容量が限られるために岩石全体の代表的な値を得るには向かず、また微量成分元素の定量も困難である。原子吸光光度分析や誘導結合プラズマ原子発光分析、誘導結合プラズマ質量分析は、岩石中の微量成分元素の定量によく用いる方法である。これらは高感度であるものの、酸分解¹⁹⁻²⁴⁾ やアルカリ溶融²⁵⁻²⁷⁾ などの煩雑な操作が必要であり、数多くの試料を処理する場合には適していない。また、主成分元素

を定量するには (現実的とは言い難いほどの) 極端な希釈操作が必要であり、汚染の危険だけでなく、定量値が不確かになる恐れが非常に大きい。

1-3 蛍光 X 線分析法

蛍光 X 線分析は、数 ppm 程度の微量成分元素から 100% 近い主成分元素まで、多元素を非破壊的に定量できる。試料調製は比較的簡便であり、岩石中の主成分元素の定量に最適な機器分析法の一つと言える。このため天然岩石中の主成分元素の定量には多くの適用があるものの、微量成分元素を蛍光 X 線分析で定量した例は限られてきた (近年では、アルカリ玄武岩・粗面安山岩中の数 ppm 程度の Pb など²⁸⁾ や、本質岩片中の数 ppm 程度の Er など²⁹⁾ を定量した例がある)。

1-3-1 分析線と妨害線

シンクロトロン放射光を利用したものを除く従来の汎用型装置の場合、より強度の大きな K 線ではなく、L 線を用いて重元素を分析しなければならない。これは、一般的な X 線管の出力 (50 kV) では、重元素の K 線を励起できないためである。このような蛍光 X 線強度の感度不足と、スペクトル同士の重なりが多数存在することが理由で、数 ppm オーダーの微量成分元素の定量は、従来の汎用型蛍光 X 線装置では困難とされてきた。しかし、蛍光 X 線強度の計数時間を最適化し、スペクトルの重なりを注意深く補正することで、正確度の高い微量成分元素の定量値を得ることは可能である。

1-3-2 共存元素の影響

蛍光 X 線は、共存元素による吸収・励起の影響を受けるため、含有量が同じでも得られる強度が同じとは限らない (マトリックス効果)。例えば、同じケイ酸塩岩石でも岩質によって検量線の傾きが異なり、各岩質ベースの微量成分元素の検量線の勾配は、流紋岩 > 安山岩 > 玄武岩の順に大きい。これは、各岩石全体の質量吸収係数 (おもに主成分元素組成に依存) が、流紋岩 < 安山岩 < 玄武岩の順で大きいことに起因する。このため、定量対象岩石の主成分組成に合わせた検量用標準を用意して検量線を作成するか、何らかのマトリックス補正 (コンプトン散乱線補正や質量吸収係数の理論計算を用いた補正など) を施す必要がある。

第2章 低希釈ガラスビード / 蛍光 X 線分析法

2-1 ガラスビード / 蛍光 X 線分析法の進歩

蛍光 X 線分析で岩石中の主成分・微量成分元素を定量する場合、粉末ペレット法 (粉末法、粉末ブリケットとも) とガラスビード法 (熔融法、ガラス円板・ガラスディスクとも) の、何れかの方法で試料を調製することが多い。産地から採取した岩石試料 (例えば数 kg) を、まずハンマーなどを用いて数 mm ~ 数 cm 程度まで粗粉碎する。ここから一部 (例えば 100 g) を分け取り、ボールミルなどの粉碎機を用いて数十 μm 程度まで精粉碎する。この精粉碎した岩石粉末を、そのまま、またはバインダーと混合後、圧縮してペレット状に成型したものが、粉末ペレットである。一方、精粉碎した岩石粉末をアルカリ融剤と混合・熔融・ガラス化してディスク状に成型したものが、ガラスビードである。

2-1-1 粉末ペレット

粉末ペレット法は、粉末試料を塩化ビニルや Al 製のリングなどに詰め、加圧して圧縮成型する、極めて簡便な試料調製法である。粉末のみではディスクの形状が保てない場合は、予めバインダー (例えば、無水四ホウ酸リチウム^{30,31)} やセルロース^{32,33)}、ポリビニルアルコール水溶液³⁴⁻³⁶⁾ など) を添加・混合してから、圧縮成型する。また、分析に用いることのできる試料量が限られる場合に、セルロース³⁷⁾ やホウ酸^{38,39)} などで土台となるペレットを作り、その上に試料粉末を載せて圧縮することもある。また広く粉末法として捉えた場合、粉末をカップに入れてマイラー膜等で覆うだけの簡易な方法⁴⁰⁾ もある。これらは粉末を直接扱う方法であるため、粉末の粒径が異なると得られる蛍光 X 線強度に違いが生じる粒度効果の影響が避けられない。そこで、試料粉末の調製法を最適化し、粒度分布・粒径を制御する。特に、検量線を作成するための試料 (検量用標準) と、実際に定量する試料との、粉末の粒径は揃えなければならない³⁰⁾。また、粉末同士の混合は非常に難しいため、試薬を混合して検量用標準を作製する際には、細心の注意を払わなければならない。

2-1-2 ガラスビード

ガラスビード法は、試料粉末とアルカリ融剤 (四ホウ酸リチウムやメタホウ酸リチウム、およびこれらを任意の割合で混合した混合融剤など) を混合・熔融・ガラス化し、ディスク状に成型する方法である。熔融用の Pt りんぼ中でそのまま冷却してディスク状に成型する方法⁴¹⁻⁴³⁾ と、熔融後に熔融物を成型皿へ移してプレス成型する方法⁴⁴⁻⁴⁷⁾、熔融・冷却後のガラスを成型皿上で再度熔融してディスク状にする方法⁴⁸⁾ などがある。また広く熔融法と捉えた場合、一度熔融したものを粉末化し、これを粉末ペレットにして測定する方法⁴⁹⁻⁵¹⁾ もある。

アルカリ融剤 ガラスの元となるアルカリ融剤には、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7^{52)}$ や $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{LiBO}_2^{44)}$ などを用いる。また、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ と、 $\text{LiCO}_3^{45)}$ や LiBO_2 を混合することもある。この混合は、融点の低い融剤を加えることで、試料・融剤混合溶融物の流動性をよくするために行なう(ただし、 LiCO_3 を添加するとガラスが曇りやすくなるなど、長期保存には向かない⁴¹⁾)。近年では、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 単独⁵³⁻⁵⁶⁾、または $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ と LiBO_2 の混合融剤^{43, 57-59)} を用いる事が多く、高希釈率では $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 単独・低希釈率では混合融剤と、使い分ける例⁶⁰⁾ もある。混合融剤の混合比は一定でなく、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{LiBO}_2$ が 20:80^{42, 43, 46, 47, 57, 58, 61)}、50:50⁶²⁾、66:34^{59, 63)}、80:20^{64, 65)} などの例がある。

剥離剤 溶融用の Pt るつぼ中でガラスビードを作製・成型する場合、試料・融剤混合溶融物(さかのぼって岩石)の性質によっては、るつぼからの剥離が困難なことがある。このとき、ハロゲン化物を剥離剤として添加する。また剥離剤は、混合溶融物の粘性を低くする。そこで、そのままでは溶融物の粘性が高いために混合しにくい低希釈ガラスビードを作製する場合にも適用例が多い。なかでも、 $\text{LiI}^{66-68)}$ を剥離剤に用いる例は多く、他にも $\text{LiCl}^{66, 69)}$ 、 $\text{LiBr}^{62, 70)}$ 、 $\text{HCl}^{64)}$ などがある。固体状の試薬を剥離剤に用いる際には、固体を直接添加する場合と、溶液化して滴下する場合がある。また、加熱溶融前に加えておく場合と、加熱終了直前に溶融物へ投入する場合がある。

重吸収剤 マトリックス効果を抑制するため、重吸収剤として $\text{La}_2\text{O}_3^{48, 71, 72)}$ や $\text{WO}_3^{73)}$ を加えることがある。

溶融操作を経ているのでガラスビードは(用いる岩石粉末の性状に注意を払ってさえいれば)概ね均質であり、バラツキが小さく再現性の良い定量値を得ることが期待できる。さらに、ガラスビードは保存性・耐久性に優れるので、長期間繰り返して測定でき、長時間の連続測定も可能である。また、試薬や標準溶液、融剤を混合した検量用標準の作製も容易である⁷³⁻⁷⁵⁾。原子番号の小さな元素からなるアルカリ融剤と混合するため、マトリックス効果を抑制できるものの、同時に、試料の希釈に伴って、得られる蛍光 X 線強度は低下する。主成分元素を定量する場合には、試料と融剤の割合は 1:10^{41, 69, 76)} 程度でも充分定量が可能である。微量成分元素は、より試料の添加量を増やした低希釈ガラスビードを用いることで定量できる。

2-1-3 低希釈ガラスビード

ガラスビード法では試料を融剤で希釈するので、希釈の程度が大きいほど、目的元素の蛍光 X 線強度は低下する。主成分元素を定量する場合、前述の 1:10 程度の試料:融剤の混合比で問題ない。一方、十分な強度を得にくい微量成分元素を、主成分元素と同じ高希釈ガラスビードで定量するのは難しい。この問題は、低希釈ガラスビードを作製すること

で解決できる。ここで低希釈ガラスビードとは、主成分元素を主に定量するために用いる 1:10 程度のガラスビードと比較して、試料の割合が相対的に高い (融剤の割合が低い、つまり希釈の程度が低い) ものを指す。試料と融剤の割合には、1:1⁵⁶⁾, 1:2^{43, 44, 58)}, 1:3⁷⁷⁾, 1:5^{47, 54, 78)}, 1:6⁷⁵⁾ などの例がある。試料添加量が多く均質なガラスビードを作製できれば、より低濃度の成分を定量できる。しかし、試料添加量を増やすほど、ガラスビードの作製は困難である。これは、試料が融け残りやすく、また試料・融剤混合溶融物の粘性が上昇して攪拌しにくくなるため、一度融け残った岩石や気泡を除きにくいいためである。結果として、作製した低希釈ガラスビードが不均質になりやすいため、作製の際には均質になるよう注意を払う必要がある。

試料作製の負担軽減を目的に、同一希釈率のガラスビードで主成分～微量成分元素をすべて定量するための検討・報告が多い。そして、広範な組成を有する岩石群を 1 シリーズの検量線を用いて定量する試みが多く、この場合には何らかのマトリックス補正を施すことが必須である。希釈率 1:2 のガラスビードを用いた岩石標準の分析では、Eastell と Willis⁴⁶⁾ が微量成分元素の 20 成分 (Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, La, Ce, Nd, Pb, Th, U) を、Kimura と Yamada⁶⁴⁾ が主成分元素も含め 24 成分 (Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, Ce, Pb, Th) を、角縁ら⁴²⁾ が主成分元素も含め 36 成分 (Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Pb, Th, U) を、瀬野ら⁶⁸⁾ が主成分元素も含め 27 成分 (Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Yb) を定量している。

他方、主成分元素と微量成分元素で希釈率を変える方法もある。この場合、十分な強度を得られる主成分元素では、マトリックス効果の影響を軽減できる高希釈ガラスビードを、少しでも強度を得たい微量成分元素では、添加する試料量の多い低希釈ガラスビードを、それぞれ適用する。このとき、低希釈ガラスビードではマトリックスの組成に応じて検量線を作成する事で、計算等によるマトリックス補正を施すことなく、信頼性の高い定量値を得ることができる。

2-2 低希釈ガラスビードの作製と分析条件

2-2-1 装置

岩石中の元素の定量には、波長分散型蛍光 X 線分析装置 (Rix 3100; Rigaku) を用いた。エンドウィンドウ型の Rh 管球 (4kW) を装備し、管電圧 50 kV、管電流 80 mA で動作した。検出器には、シンチレーションカウンターと、PR ガス (Ar 90% - CH₄ 10%) を 50 cm³ min⁻¹ で流したプロポーションナルカウンターを用いた。各元素の測定条件を Table 1 に示す。

ガラスビードの均質性を評価するために、波長分散型蛍光 X 線分析装置 (ZSX 100e; Rigaku) を用いて元素マッピングを測定した。また、岩石試料の洗浄には超音波洗浄器 (B-1200; Branson Ultrasonics) を、岩石の粉碎には遠心式ボールミル (P-6; Fritsch) とメノウ製容器 (250 ml)、メノウ製ボールを、試薬類や岩石粉末の乾燥には電気炉 (KS-1501; Advantec Toyo Kaisha) を、岩石粉末の形状の観察には走査型電子顕微鏡 (JSM-5400; JEOL) を用いた。岩石粉末の粒度分布は、0.2% ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を分散媒に用い、遠心式粒度分布計 (SA-CP3L; Shimadzu) で測定した。検量用標準ガラスビードに Sc, Ga, As, Sn, Ta, Th, U の溶液を添加するために、容量可変式マイクロピペット (Pipetman P-100; Gilson) を用いた。ガラスビードは、Pt るつぼ (CS-2 型, Pt 95% - Au 5%) 中で、高周波誘導加熱装置 (Bead Sampler NT-2000; Nippon Thermonics) を用いて作製した。

2-2-2 試薬

ガラスビード作製用のアルカリ融剤には、無水四ホウ酸リチウム (Li₂B₄O₇ Spectromelt A10; Merck) を用いた。検量用標準ガラスビードの作製には、特級またはそれに準じる試薬 (Na₂CO₃, MgO, Al₂O₃, SiO₂, Na₄P₂O₇, KCl, CaCO₃, TiO₂, V₂O₅, Cr₂O₃, MnO₂, Fe₂O₃, CoC₂O₄·2H₂O, NiO, CuO, ZnO, RbCl, SrCO₃, Y₂O₃, ZrCl₂O·8H₂O, Nb₂O₅, CsCl, BaCO₃, La₂O₃, CeO₂, Pr₆O₁₁, Nd₂O₃, Sm₂O₃, Gd₂O₃, Dy₂O₃, Er₂O₃, Yb₂O₃, HfO₂, CaWO₄, PbO, Th(NO₃)₄, U₃O₈) と、原子吸光光度分析用の 1000 mg ml⁻¹ 標準溶液 (Sc, Kanto Chemical Co. Inc.; Ga, Ta, Wako Pure Chemical Industries Ltd.; As, Sn, Junsei Chemical Co. Ltd.) を用いた。1:1 低希釈ガラスビードの作製には、剥離剤として塩化リチウム (Wako, 99.9%) を用いた。試薬類の乾燥条件を Table 2 に示す。

2-2-3 岩石試料と粉碎方法

岩石試料には、長野県小深沢産流紋岩 (KBK020427)、長野県古峠産黒曜石 (FRT020427)、茨城県稲田産花崗岩 (IND030305)、茨城県真壁産花崗岩 (MKB030305)、茨城県雨引産風化花崗岩 (AMB030305) を用いた。約 100 g の岩石試料 (風化花崗岩は除く) をハンマーで粗粉碎後、遠心式ボールミルで精粉碎し、電気炉中で 600°C, 1 h 乾燥した。風化花崗岩は、異物を取り除いた後、ボールミルで精粉碎し、電気炉中で 600°C, 1 h 乾燥した。

また、本邦産黒曜石 28 点⁷⁹⁾ を定量した (Table 3)。まず、黒曜石をハンマーで破断し、表面の水和層 (風化部分) と内部の斑晶部分をできるだけ取り除いた。この新鮮部分の黒曜石 30–50 g を、ハンマーで約 5–10 mm 程度まで破砕した後、アルミナ製の乳鉢と乳棒を用いて約 1–2 mm 程度まで粗粉碎し、さらに遠心式ボールミルを用いて黒曜石粉末のモード径が 20 μm 以下になるまで精粉碎した。黒曜石粉末は、600 °C で 1 h 乾燥した。

分析値の確かさを検証するために、旧地質調査所 (現在の産業技術総合研究所 地質調査総合センター) 発行の岩石標準試料 4 点 (花崗閃緑岩 JG-1a, 花崗閃緑岩 JG-3, 流紋岩 JR-2, 流紋岩 JR-3) を用いた。これらの岩石標準粉末は、粉碎せずにそのまま 600 °C で 1 h 乾燥した後、ガラスビードの作製に用いた。

2-2-4 ガラスビードの作製

無水四ホウ酸リチウム (1:10 ガラスビード (Fig. 1-1) で 4.0 g, 1:5 で 3.5 g, 1:2 で 3.0 g, 1:1 で 2.2 g) と粉碎した岩石試料 (1:10 で 0.4 g, 1:5 で 0.7 g, 1:2 で 1.5 g, 1:1 で 2.2 g) を混合し、1:1 低希釈ガラスビード作製時には剥離剤の LiCl を 0.02–0.04 g 添加した。この混合物を Pt りんぼに入れ、高周波誘導加熱装置を用いて 800 °C で 120 s 予備加熱後、1200 °C で 120 s 加熱した。この混合物を、1:10, 1:5, 1:1 ガラスビード作製時には 1200 °C で 120 s, 1:2 ガラスビード作製時には 1200 °C で 300 s、揺動しながら加熱した。1:1 ガラスビードは、この溶融物を一度室温程度まで冷却、ガラス化し、予備加熱することなく 1200 °C で 120 s 再加熱、1200 °C で 300 s 揺動加熱した (Fig. 1-2)。作製したガラスビードは、薬包紙で包み、デシケーター中に保存した。

Table 1 Instrumental conditions of X-ray fluorescence analysis using Rigaku Rix 3100

Analytical line	Filter	Slit	Crystal	Detector	Peak angle/ degree	(Counting time/s)	Background angle/ degree	(Counting time/s)
Na K α		Coarse	TAP(001)	PC ^a	55.20	(80)	53.15 - 56.65	(40-40)
Mg K α		Coarse	TAP(001)	PC	45.25	(80)	44.20 - 47.10	(40-40)
Al K α		Coarse	PET(002)	PC	144.70	(40)	140.75 - 147.00	(20-20)
Si K α		Coarse	PET(002)	PC	109.05	(40)	106.10 - 111.75	(20-20)
P K α		Coarse	Ge(111)	PC	141.10	(80)	139.60 - 143.40	(40-40)
K K α		Coarse	Ge(111)	PC	70.00	(40)	67.50 - 72.05	(20-20)
Ca K α		Coarse	Ge(111)	PC	62.00	(40)	60.25 - 65.00	(20-20)
Sc K α		Fine	Ge(111)	PC	55.45	(200)	54.93 - 57.86	(200-200)
Ti K α		Coarse	LiF(200)	SC	86.12	(40)	85.42 - 86.98	(20-20)
V K α		Fine	LiF(200)	SC	76.95	(100)	76.19 - 77.90	(100-100)
Cr K α		Coarse	LiF(200)	SC	69.34	(80)	68.56 - 70.07	(40-40)
Mn K α		Coarse	LiF(200)	SC	62.96	(40)	61.98 - 63.92	(20-20)
Fe K α		Coarse	LiF(200)	SC	57.52	(40)	56.04 - 59.20	(20-20)
Co K β		Coarse	LiF(200)	SC	47.48	(500)	46.80 - 47.86	(500-500)
Ni K α		Coarse	LiF(200)	SC	48.66	(80)	48.11 - 49.28	(40-40)
Cu K α		Coarse	LiF(200)	SC	45.02	(80)	44.46 - 45.54	(40-40)
Zn K α		Coarse	LiF(200)	SC	41.79	(80)	41.26 - 42.38	(40-40)
Ga K α		Coarse	LiF(200)	SC	38.91	(80)	38.51 - 39.38	(40-40)
As K β	Cu	Fine	LiF(200)	SC	30.49	(500)	29.57 - 31.02	(500-500)
Rb K α		Coarse	LiF(200)	SC	26.62	(40)	25.87 - 27.29	(20-20)
Sr K α		Coarse	LiF(200)	SC	25.14	(80)	24.30 - 24.71 - 25.60 - 26.18	(40-40-40-40)
Y K α		Coarse	LiF(200)	SC	23.78	(40)	23.12 - 24.48	(20-20)
Zr K α		Coarse	LiF(200)	SC	22.54	(40)	21.82 - 23.21	(20-20)
Nb K α	Cu	Fine	LiF(200)	SC	21.39	(80)	21.03 - 21.71 - 21.77	(40-40-40)
Sn L α		Fine	Ge(111)	PC	67.02	(1000)		
Cs L α		Coarse	Ge(111)	PC	52.72	(500)	51.72 - 53.56	(500-500)
Ba L α		Fine	LiF(200)	SC	87.17	(200)	86.82 - 87.84	(200-200)
La L α		Fine	LiF(200)	SC	82.88	(200)	82.32 - 83.53	(200-200)
Ce L α		Fine	LiF(200)	SC	79.00	(200)	78.25 - 79.87	(200-200)
Pr L β		Coarse	LiF(200)	SC	68.22	(1000)	67.44 - 68.82	(1000-1000)
Nd L β		Coarse	LiF(200)	SC	65.10	(200)	64.68 - 65.64	(200-200)
Sm L β		Coarse	LiF(200)	SC	59.45	(500)	59.11 - 60.04	(500-500)
Gd L α		Fine	LiF(200)	SC	61.10	(500)	60.18 - 61.64	(500-500)
Dy L β		Fine	LiF(200)	SC	50.26	(500)	49.97 - 50.53	(500-500)
Er L β		Fine	LiF(200)	SC	46.44	(200)	45.54 - 46.83	(200-200)
Yb L α		Fine	LiF(200)	SC	49.03	(200)	48.18 - 49.65	(200-200)
Hf L β		Fine	LiF(200)	SC	39.93	(200)	39.69 - 40.18	(200-200)
Ta L α		Fine	LiF(200)	SC	44.40	(200)	43.97 - 44.72	(200-200)
W L α		Fine	LiF(200)	SC	43.04	(200)	42.71 - 43.46	(200-200)
Pb L β		Coarse	LiF(200)	SC	28.23	(100)	27.85 - 28.63	(100-100)
Th L α		Fine	LiF(200)	SC	27.45	(100)	27.13 - 28.12	(100-100)
U L α		Fine	LiF(200)	SC	26.11	(100)	25.75 - 25.86 - 26.33	(100-100-100)

a. PC, Proportional counter. b. SC, Scintillation counter.

Table 2 Drying conditions of reagents

Reagent	Temperature/ °C	Time/ h	Reagent	Temperature/ °C	Time/ h	Reagent	Temperature/ °C	Time/ h
Na ₂ CO ₃	600	8	NiO	500	2	CeO ₂	800	2
MgO	500	2	CuO	500	2	Pr ₆ O ₁₁	800	2
Al ₂ O ₃	500	3	ZnO	400	2	Nd ₂ O ₃	800	2
SiO ₂	500	3	RbCl	300	1	Sm ₂ O ₃	800	2
Na ₄ P ₂ O ₇	500	4	SrCO ₃	300	1	Gd ₂ O ₃	800	2
KCl	600	3	Y ₂ O ₃	300	1	Dy ₂ O ₃	800	2
CaCO ₃	500	4	ZrCl ₂ ·8H ₂ O	210	1	Er ₂ O ₃	800	2
TiO ₂	500	2	Nb ₂ O ₅	500	2	Yb ₂ O ₃	800	2
V ₂ O ₅	500	2	CsCl	500	2	HfO ₂	800	2
Cr ₂ O ₃	500	2	BaCO ₃	500	2	CaWO ₄	500	2
MnO ₂	1000	15	La ₂ O ₃	800	2	PbO	400	2
Fe ₂ O ₃	500	3						
Li ₂ B ₄ O ₇	700	8	LiCl	300	1			

Table 3 Obsidian samples from Japan for the determination of 42 components

District	Source	Symbol	Location	North Latitude	East Longitude
Kirigamine	Takamatsuzawa	TKM021203	Wada village, Nagano	36°09'30"	138°10'37"
	Hoshigato Fuyo	HSG970914	Shimosuwa town, Nagano	36°08'06"	138°08'35"
	Makigasawa	MKU021202	Wada village, Nagano	36°09'12"	138°11'05"
	Budosawa	OBD021202	Wada village, Nagano	36°08'52"	138°10'48"
	Hoshigato Rindo-waki	HRW020815	Shimosuwa town, Nagano	36°07'27"	138°08'52"
	Hoshigato Rindo-toge	HRT020815	Shimosuwa town, Nagano	36°07'39"	138°08'33"
	Kobukazawa	KBK021203	Wada village, Nagano	36°09'00"	138°08'59"
	Hoshigato Kitagawa	HKP020815	Shimosuwa town, Nagano	36°07'39"	138°09'33"
	Takayama	TKY000528	Nagato town, Nagano	36°08'28"	138°12'45"
	Higashimata	HFP991216	Shimosuwa town, Nagano	36°08'06"	138°08'35"
Shirataki	Oropirika	MOR030622	Maruseppucho town, Hokkaido	43°57'29"	143°10'57"
	Horoka	SHH990922	Shirataki village, Hokkaido	43°55'49"	143°09'39"
	Denpunsawa	STD990922	Shirataki village, Hokkaido	43°53'43"	143°09'24"
	Ishizawagawa	STI020811	Shirataki village, Hokkaido	43°53'10"	143°10'07"
Oketo	Tokoroyama	OOT990923	Oketocho town, Hokkaido	43°40'32"	143°31'08"
Tokachi	Asahigaoka	ASR020823	Asyorocho town, Hokkaido	43°21'04"	143°20'44"
Yatsugatake	Futagoike	FTG020915	Saku town, Nagano	36°05'38"	138°20'26"
	Mugikusatoge	MGB020914	Yachiho village, Nagano	36°03'20"	138°21'10"
	Shirakoma	SRK020914	Koumi town, Nagano	36°02'32"	138°23'23"
	Tsubetayama	TBT990710	Chino city, Nagano	36°02'13"	138°18'34"
Kozushima	Nagahama	NGH991227	Kozushima village, Tokyo	34°13'36"	139°08'24"
Himejima	Kannonzaki	HKN001227	Himejima village, Oita	33°43'44"	131°38'42"
	Kannonzaki (shiro)	HKI990406	Himejima village, Oita	33°43'44"	131°38'42"
	Kitaura	HKT001226	Himejima village, Oita	33°43'42"	131°38'48"
Koshidake	Koshidake	KSD030721	Imari city, Saga	33°14'27"	129°51'45"
	Koshidake (zara)	KSH010130	Imari city, Saga	33°14'24"	129°52'20"
Nishioguni	Tsurami	KTH030225	Daisencho town, Oita	33°10'59"	130°59'11"
	Oguni	OGN030225	Ogunicho town, Kumamoto	33°08'21"	131°00'55"

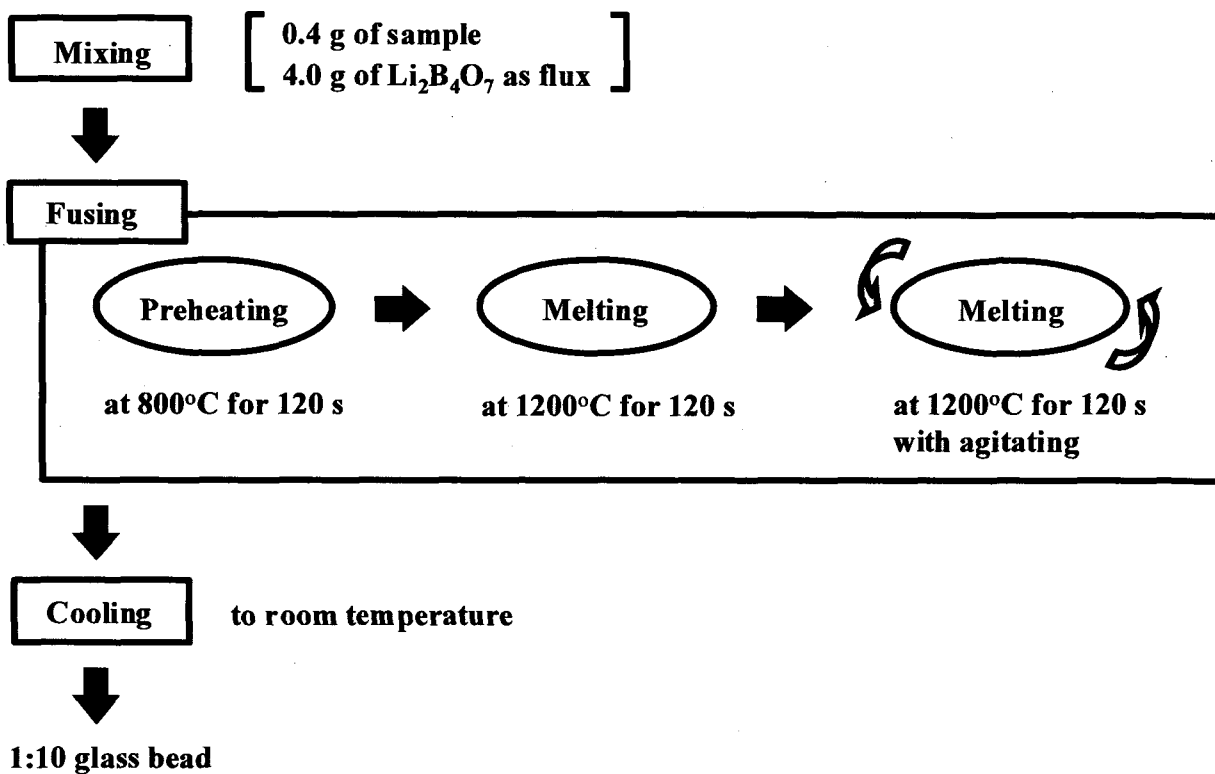


Fig. 1-1 Fusing method for producing 1:10 high dilution glass beads.

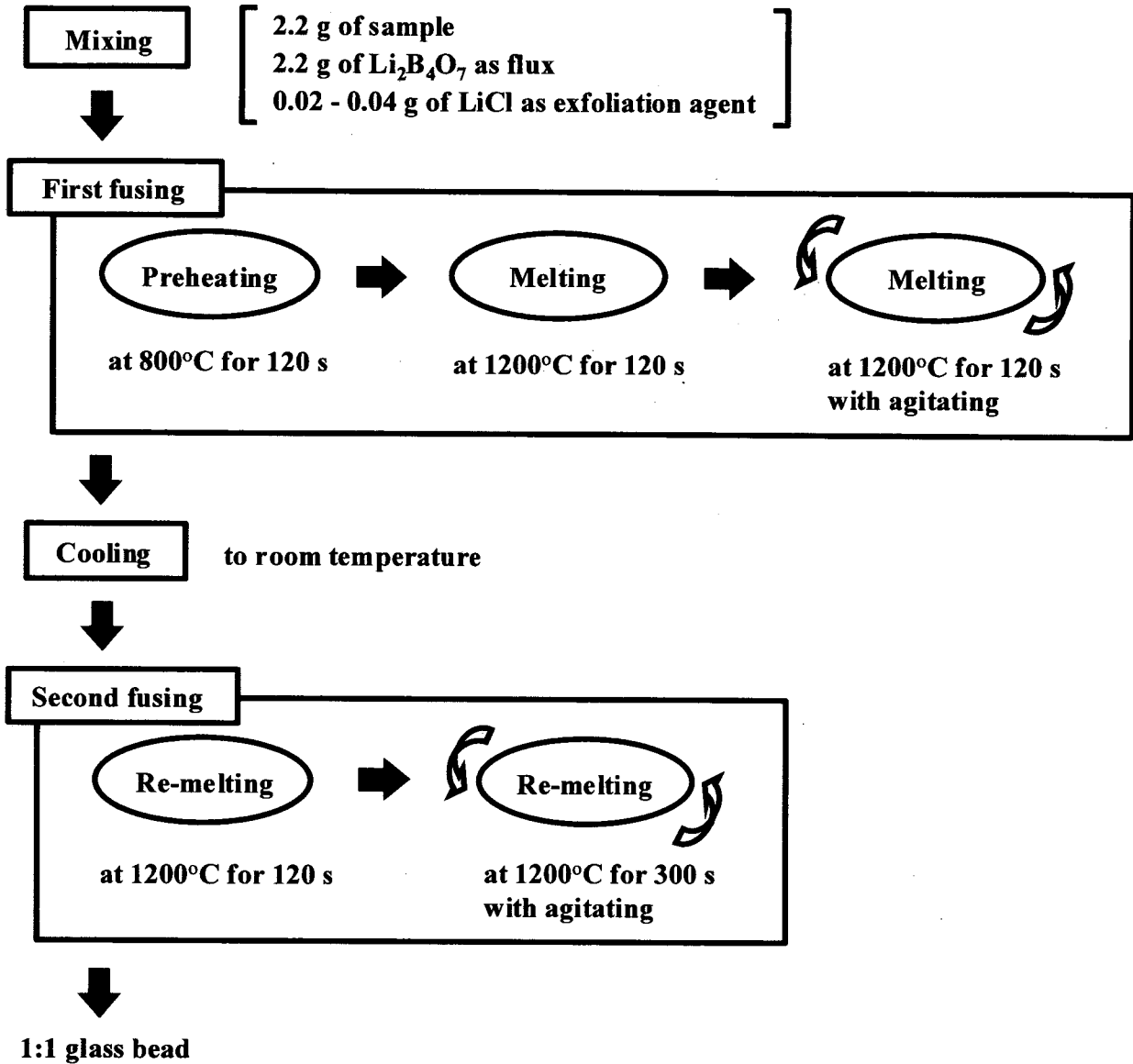


Fig. 1-2 Double fusing method for producing 1:1 low dilution glass beads.

2-3 ガラスビードの低希釈化と特徴

2-3-1 低希釈ガラスビードの作製

試料や融剤の乾燥が不十分で水分が残っている場合、融け残りが生じやすくなったり(結果としてガラスビードが割れやすくなる)、失透(ガラスビードが白色不透明になる)したりする。さらに、剥離剤として添加する LiCl には吸湿性があるので、熔融直前に添加する必要がある。また、融け残りのない均質なガラスビードを作製するためには、試料と融剤の混合操作が極めて重要である。

三日月型や平坦でない形状のガラスビードを作製しない様にするためには、試料・融剤の熔融混合物の状態を制御する必要がある。試料の元素組成と希釈率に依存して、熔融物自体の粘性、そして熔融物が冷却したときの粘性変化の程度は大きく異なる。すなわち、希釈率が低く(試料量が多く)なるに従って、充分加熱している時の粘性も高く、少し冷えるとすぐさま粘性が上昇し攪拌できなくなってしまう。攪拌や冷却条件、さらに剥離剤の添加量などを調整することで、良好なガラスビードが作製できる。

融け残りのない 1:1 低希釈ガラスビードを作製するためには、熔融混合物の 2 回熔融が効果的である。1 回の熔融操作で 1:1 ガラスビードを作製するのは困難であり、融け残りが生じるだけでなく、Pt りつぼの底面に無数の微細な気泡が残った。これらの気泡は、熔融混合物の粘性が高いために、長時間加熱・揺動しても脱泡できない。また、手動操作(例えば、Pt りつぼを水平方向に対して、ほとんど 90° に傾けて混合)で脱泡を試みようとしても、熔融混合物が冷えて極端に粘性が低下してしまい攪拌できない。そこで、熔融操作を 2 度に分けて行なった。まず、1 回目の熔融を行ない、熔融混合物中に融け残りや気泡があっても無視し、一度室温程度まで充分に冷却した。このガラスを、予備加熱せず一気に高温(1200 °C)で熔融した。冷却後の 2 回目の熔融をすることで、気泡は自然に消え、融け残りも無くなった。融け残りのないガラスビードを作製するためには、1 回目の熔融後の冷却操作(充分に冷却し室温程度にすること)が非常に重要であった。

2-3-2 ガラスビードの希釈率と質量欠損率・蛍光 X 線強度

真壁産花崗岩を用いて、希釈率 1:1, 1:2, 1:5, 1:10 のガラスビード各 10 枚を作製した。ガラスビードの加熱操作での質量損失を示す質量欠損率 ($n=10$) を Fig. 2 に示す。また、各希釈率ごとの主成分元素の蛍光 X 線強度(何れも $K\alpha$ 線)の変化を Fig. 3 に示す。ここで、Fig. 2 と Fig. 3 の横軸は、試料量を全量で割った値である。質量欠損率は希釈倍率と共に増加し、1:1 ガラスビードでは 0.6% に達した。このように大きな欠損は、主成分元素を定量する場合には大きな誤差の原因になり得るが、微量成分元素の場合には無視できる。希釈率が低くなるに従って蛍光 X 線強度は大きくなり、その傾向は軽元素(Na, Mg, Al など)で顕著だった。一方 P, K, Ca, Ti, Mn, Fe では、吸収効果の影響が強く現れ、試料の割合を多くしても蛍光 X 線強度の増加の程度が小さかった。すなわち、Si よりも重い

元素では、低希釈ガラスビードを作製するメリットがそれほどないことが確認できた。仮に、1:1 を超えるような極低希釈率のガラスビードを作製しても、ガラスビード自体の作製が極端に困難となるにもかかわらず、蛍光 X 線強度の増加はほとんど期待できないことが分かった。このことから、本研究では 1:1 低希釈ガラスビードまでを作製することとした。

2-3-3 ガラスビードの均質性

蛍光 X 線の元素マッピングを用いて、ガラスビードの均質性を確認した。岩石標準試料 JR-2 を用いて作製した 1:2, 1:5, 1:10 ガラスビードの SiK α と FeK α の強度マッピングを Fig. 4 に示す。分析結果の統計的な見積もりは、蛍光 X 線強度の理論的な標準偏差の 3 倍 ($3\sigma_{cal}$) を用いた。

$$\sigma_{cal} = (I_{ave} \times t \times 1000)^{1/2} / (t \times 1000),$$

I_{ave} は平均強度 (単位, kcps)、 t は計数時間 (単位, s) である。計数時間は、SiK α で $t=2$ 、FeK α で $t=4$ とした。X 線強度のバラツキは僅かで、これらの強度の相対標準偏差 ($n=137$) は、1:2 ガラスビードの SiK α で 1.7%、1:5 ガラスビードの SiK α で 2.2%、1:10 ガラスビードの SiK α で 3.2%、1:2 ガラスビードの FeK α で 4.1%、1:5 ガラスビードの FeK α で 4.7%、1:10 ガラスビードの FeK α で 5.5%、であった。臨界値の $3\sigma_{cal}$ を超えた測定値は、137 点のうち 1:2 ガラスビードの SiK α と 1:5 ガラスビードの FeK α とで、それぞれ 1 点のみだった。

2-3-4 ガラスビードの厚み

厚みを 4 段階に変えた 1:10 ガラスビードを作製し、ガラスビードの厚みが蛍光 X 線強度に与える影響を確認した。無水四ホウ酸リチウムと精粉碎した真壁産花崗岩とを (a) 3.0 g–0.3 g, (b) 4.0 g–0.4 g, (c) 5.0 g–0.5 g, (d) 6.0 g–0.6 g 混合し、1:10 ガラスビード 10 枚を作製した。これら 3.3, 4.4, 5.5, 6.6 g のガラスビードの厚みは、およそ 2.0, 2.5, 3.0, 3.5 mm であった。これらのガラスビードを測定して得た主成分および微量成分元素の K α 線の蛍光 X 線強度を用いて、ガラスビードの厚みの影響を見積もった。主成分元素 (Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe) の蛍光 X 線強度は、何れの厚みでもほぼ同じであったが、より重元素である Rb, Sr, Y, Zr の強度は、厚みが増すにつれて大きくなった。一番薄い 3.3 g と一番厚い 6.6 g の 1:10 ガラスビードを比較すると、Rb で 14%、Zr で 28% の強度増加があった (Fig. 5)。ファンダメンタルパラメーター法を用いて、真壁産花崗岩の 1:10 ガラスビードの、K α 線の蛍光 X 線の理論強度を計算したところ、Rb や Zr の臨界厚は約 10–15 mm であった。したがって、軽元素よりもエネルギーの高い蛍光 X 線をもつ Rb や Zr などの重元素では、1:10 ガラスビードは薄膜と見なせる。このことから、一連の定量操作を通じて、ガラスビードの厚みは一定とした。

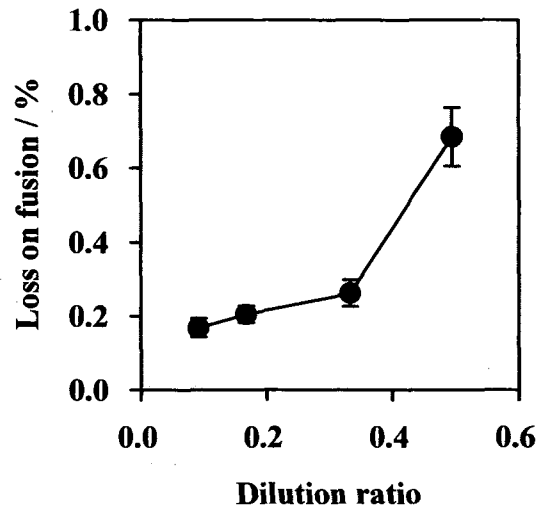


Fig. 2 Variation in the loss on fusion with dilution ratio of glass beads.

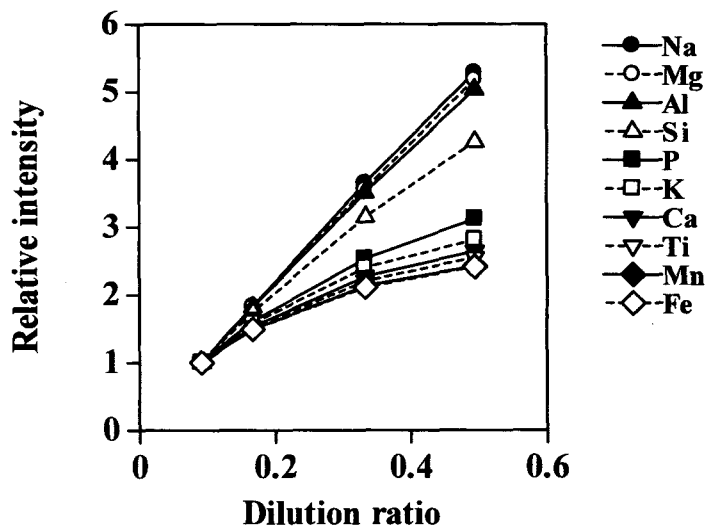
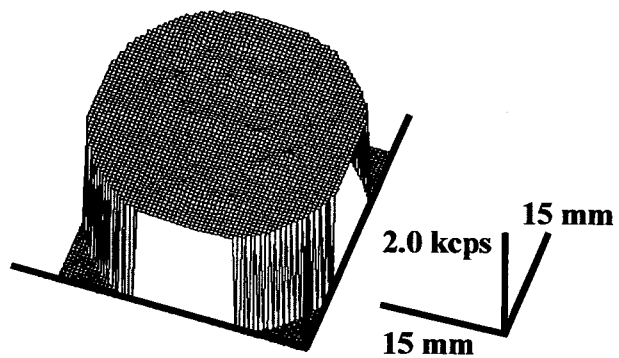
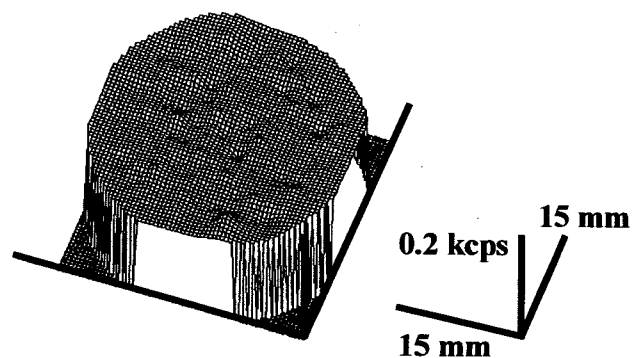


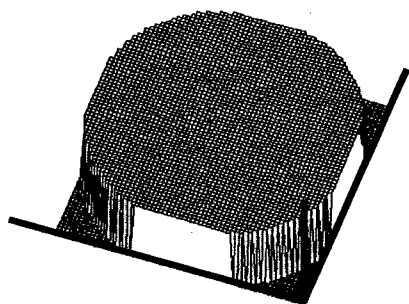
Fig. 3 Variations in the relative fluorescent X-ray intensities of major elements with dilution ratio of glass beads.



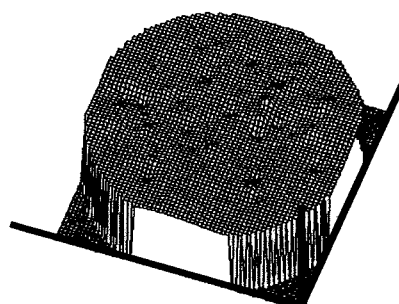
(a) SiK α , 1:2 glass bead.



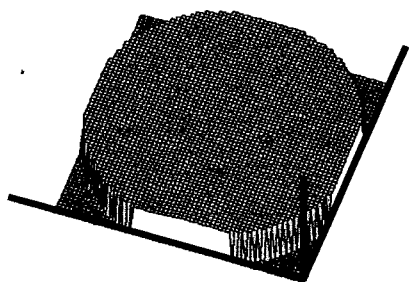
(b) FeK α , 1:2 glass bead.



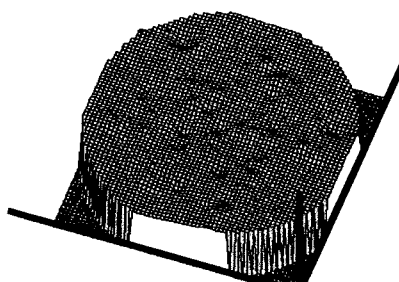
(c) SiK α , 1:5 glass bead.



(d) FeK α , 1:5 glass bead.



(e) SiK α , 1:10 glass bead.



(f) FeK α , 1:10 glass bead.

Fig. 4 X-ray intensities maps SiK α and FeK α in 1:2, 1:5, 1:10 glass beads prepared with the JR-2 rock reference sample and Li₂B₄O₇.

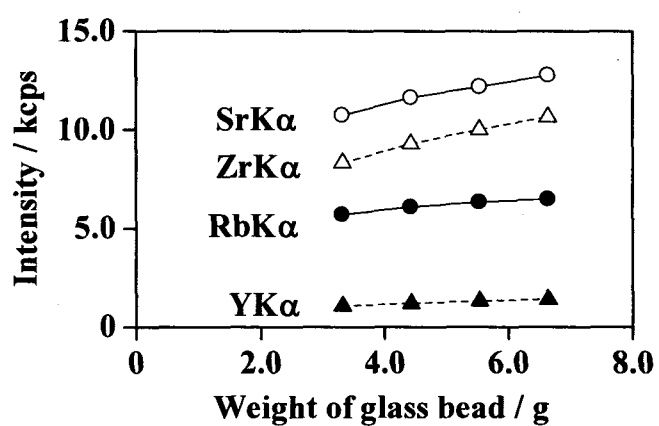


Fig. 5 Variation in the fluorescent X-ray intensities of Rb, Sr, Y, and Zr for 1:10 glass beads containing Makabe granite with the weight of these glass beads.

2-4 岩石試料の粒径と粒度効果、均質性

2-4-1 定量分析と試料粉末の性状

Wilson⁸⁰⁾ は、化学分析のためにケイ酸塩岩石の粉末をサンプリングする際、72 メッシュの試料 1 g があれば、主成分元素の正確な定量ができるとしている。また、微量成分元素の分析では、一様なサイズの粒子がおおよそ $10^{5.5}$ 個あれば、多くの場合で誤差を抑える事ができるとしている。Nakamura ら⁸¹⁾ は、直接原子化 / 原子吸光光度分析の際に Wilson の議論に基づいて検討しており、ケイ酸塩岩石粉末を 0.3–25 μm (モード径 2 μm) まで粉碎し、0.5 mg 以上の試料なら分析に用いることができることを明らかにした。また既に触れたように、上岡と田中¹⁴⁾ は、機器中性子放射化分析の際に、試料粉末の均質性や粒径に注意すべきだとしている。

粉末ペレット法では、粒度を含めた粉末の性状が、蛍光 X 線強度に大きく影響する (粒度効果・鉱物効果)。そのため、試料粉末の調製時に、予め粒径等を定める例も多い (例えば、45 μm ³³⁾、23 μm 以下⁸²⁾、200 メッシュ以下³⁵⁾、200 メッシュ程度^{37,83)}、400 メッシュ以下^{32,84)})。一方のガラスビード法では、溶融しているために粒度効果や鉱物効果は打ち消すことができ、均質化されていると考えられており、粉末の性状が分析値に影響するとの報告はない。ガラスビード作製時に融け残りが生じる場合などには、混合前の試料粉末の粒径を一定以下にすべきだ、という考察が加えられることがある (例えば、250 メッシュ以下^{41,85)})。しかし、外見上融け切っているとみなせれば、ガラスビードの均質性や、さかのぼって試料粉末の性状を特別に議論する事はほとんどない。

粉末の粒径などがガラスの均質性に大きく影響する事については、古くから研究がある。伊藤と宇野^{86,87)} は、原料珪砂の種類や粒度が、ソーダ石灰ガラスの均質性にどのように影響するかを検討している。また、宮城⁸⁸⁾ は、ガラス原料調合粉末の混合に際し、分析値の変動が試料採取量と粒径の関数であることを述べている。このように、ガラスであっても必ずしも均質化できるとは限らず、調製前の粉末の性状を充分確認しておく必要がある。

2-4-2 岩石粉末の粒径と粒子形状

ボールミルを用いて真壁産花崗岩 10 g を、5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120 min の 8 段階の時間で粉碎し、遠心式粒度分布計を用いて粉末の粒径を測定した。これらの花崗岩粉末のモード径とメディアン径を Fig. 6 に示す。粉末の粒径は、粉碎時間が増すにつれて小さくなった。粉碎時間が 45 min を超えると花崗岩粉末のモード径は約 12.4 μm でほぼ一定となったが、メディアン径は減少し続けた。

岩石粉末の粒子の形状を電子顕微鏡で観察した (Fig. 7)。15 min 粉碎した粉末では平らで角ばった部分が残っており、30 min で中程度のサイズの粒子と共にバラバラな小片が存在し、60 min 粉碎すると粒子が所々で集合している様子を確認できた。

2-4-3 粉末性状とガラスビードの作製

8 段階の時間で粉碎した真壁産花崗岩粉末を用いて、1:10 ガラスビードを 10 枚、1:1 と 1:2 ガラスビードを各 1 枚作製した。1:10 ガラスビードは、全ての粉碎時間の試料粉末で良好に作製できた。しかし、1:1 ガラスビードの場合で 5, 10 min、1:2 ガラスビードの場合で 5 min 粉碎した試料粉末を用いた場合、ガラスビード中に試料が融け残った。つまり、粒径の大きな粉末は、低希釈ガラスビードの作製に適さないことが分かった。

ここで作製した 1:1, 1:2 ガラスビードの蛍光 X 線強度を測定し、SiK α , CaK α , TiK α , FeK α の 4 分析線をマッピングした (Fig. 8)。蛍光 X 線強度のバラツキは、何れの元素でも計算で求められる統計的な変動 ($3\sigma_{cal}$) で説明できる程度であり、ガラスビードの均質性に問題ないことが確認できた。

通常の場合で測定した場合の、1:10 ガラスビードを用いた Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, P₂O₅, K₂O, CaO, TiO₂, MnO, Fe₂O₃ の定量値と、Total 値の相対標準偏差を Fig. 9-1 に示す。また、測定条件を一部変えた場合の、1:10 ガラスビードを用いた Na₂O, SiO₂, K₂O, Fe₂O₃ の定量値の相対標準偏差を Fig. 9-2 に示す。図中、(a) はスピンをかけてガラスビード本来の測定面 (鋳込面) を測定した場合、(b) はスピンをかけずに鋳込面を測定した場合、そして (c) はスピンをかけて本来測定しない開放面を測定した場合である。(a) と (b) の相対標準偏差の値は、Si, K, Fe で大きいですが、強度に寄与する層が極めて薄い Na ではほとんど変化しなかった。岩石試料をメディア径で 15 μ m 未満にすることで、均質性の良好なガラスビードを作製できた。

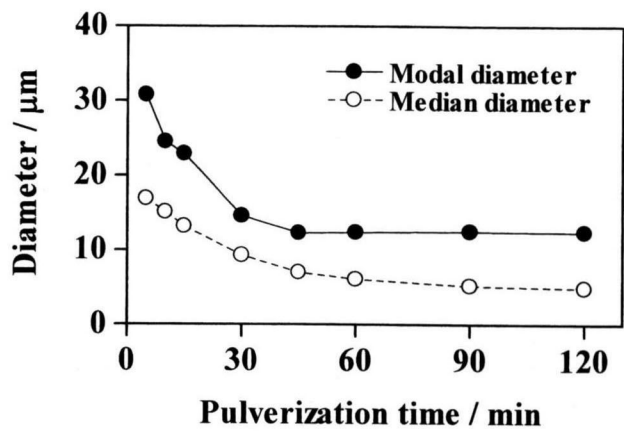


Fig. 6 Variation in the particle size of powdered rock preparing Makabe granite with pulverization time.

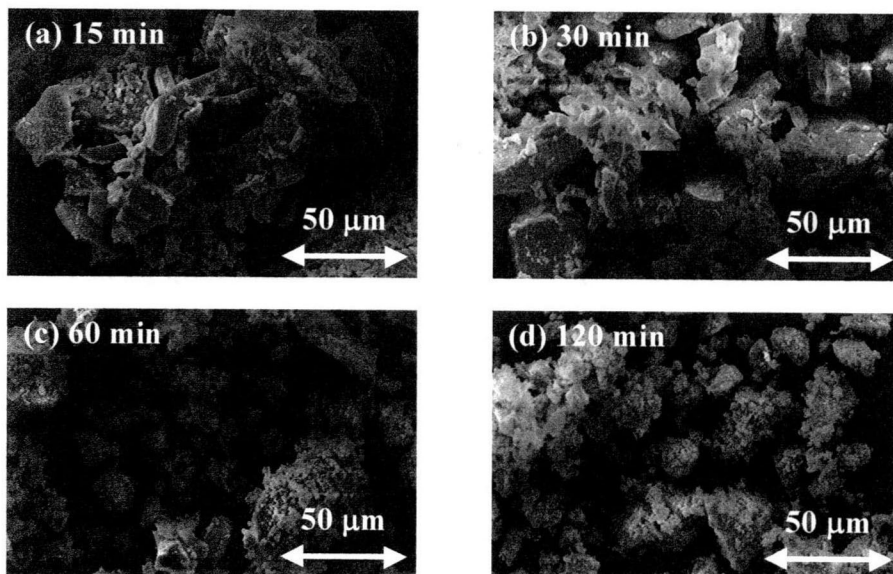
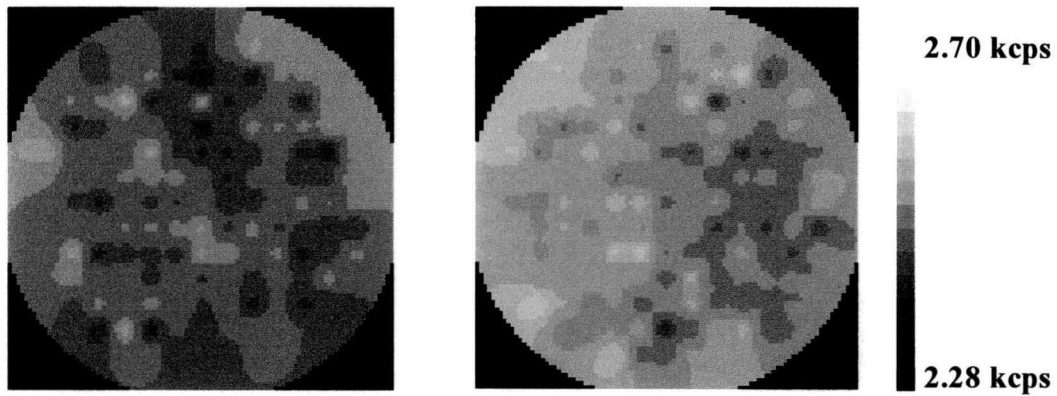
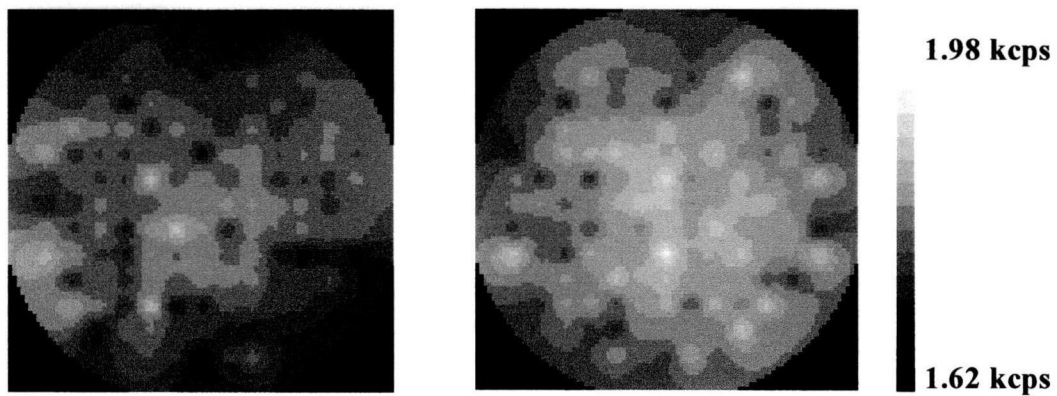


Fig. 7 Secondary electron images (20 kV) of rock samples from pulverization for 15, 30, 60 and 120 min.



(a) 1:1 glass bead for 15 min.

(b) 1:1 glass bead for 45 min.

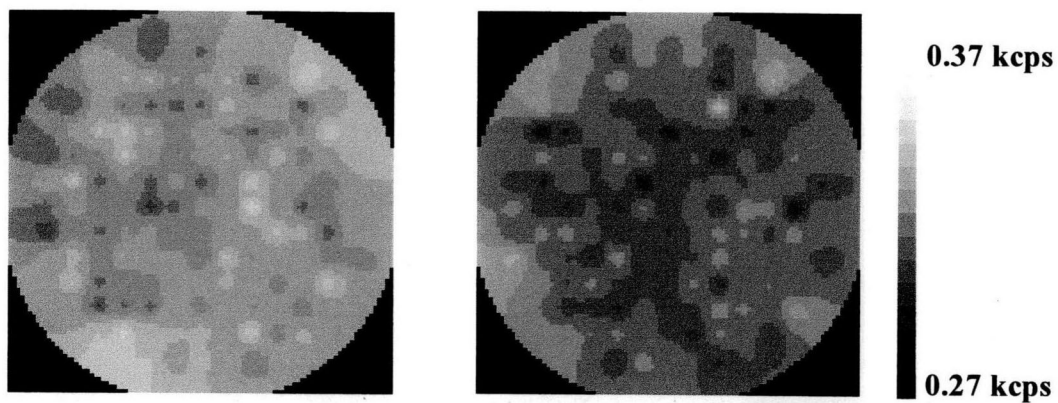


(c) 1:2 glass bead for 15 min.

(d) 1:2 glass bead for 45 min.

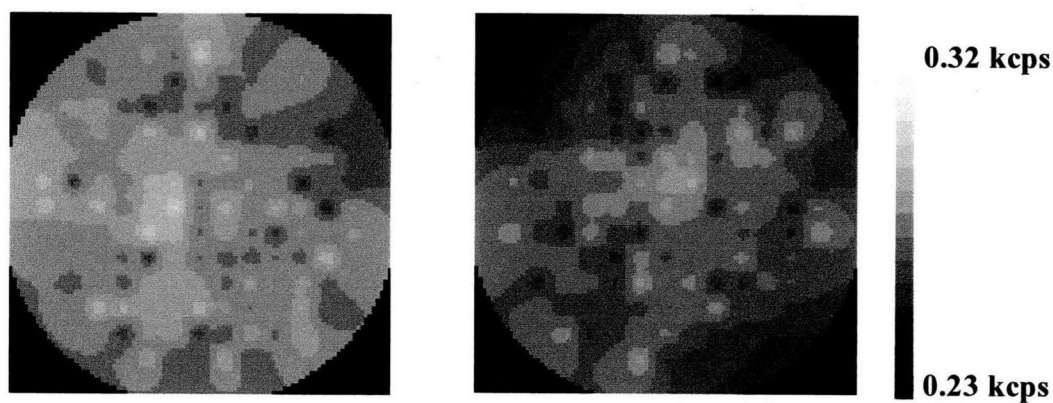
(i) SiK α

Fig. 8 X-ray intensities maps of SiK α , CaK α , TiK α , and FeK α in 1:1 and 1:2 glass beads prepared with the Makabe granite from pulverizing for 15 and 45 min.



(a) 1:1 glass bead for 15 min.

(b) 1:1 glass bead for 45 min.



(c) 1:2 glass bead for 15 min.

(d) 1:2 glass bead for 45 min.

(ii) CaK α

Fig. 8 X-ray intensities maps of SiK α , CaK α , TiK α , and FeK α in 1:1 and 1:2 glass beads prepared with the Makabe granite from pulverizing for 15 and 45 min.

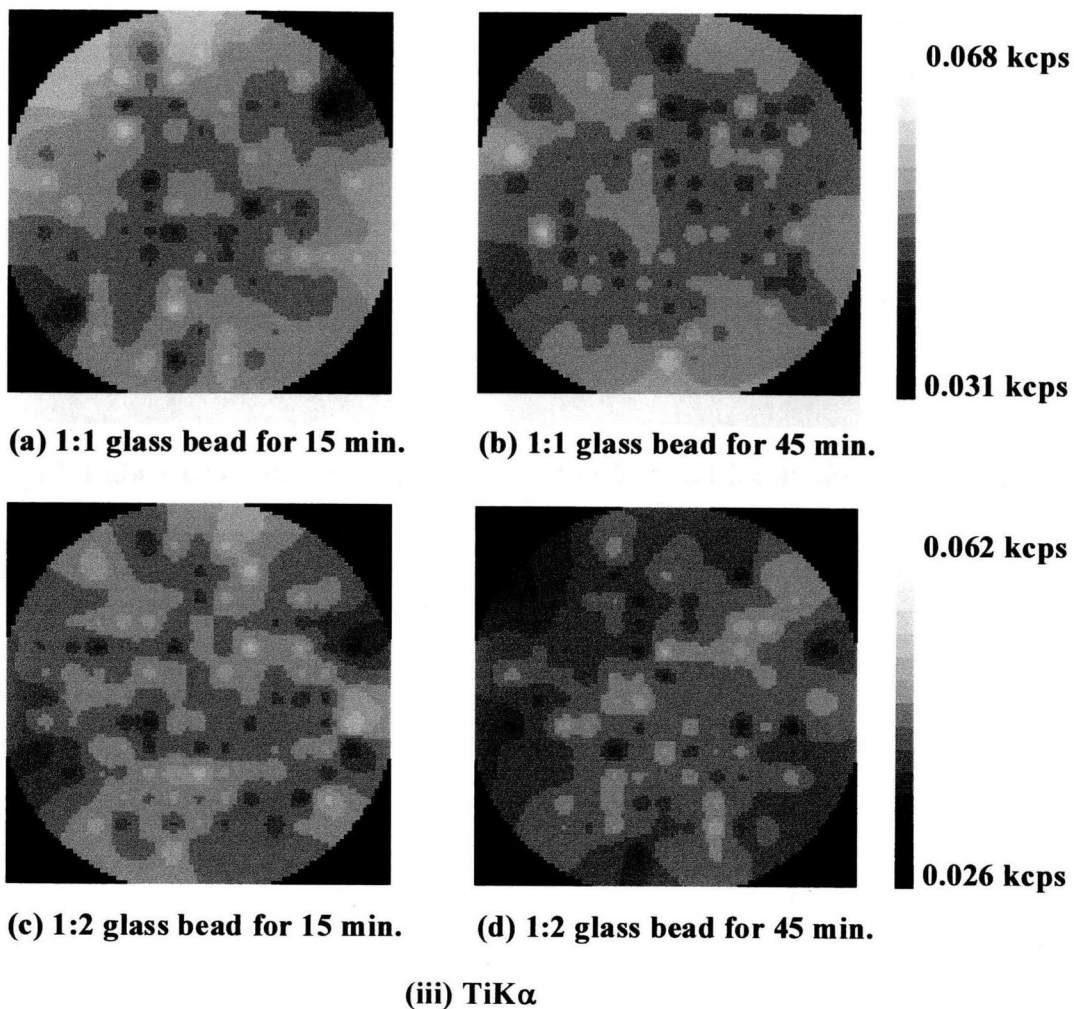
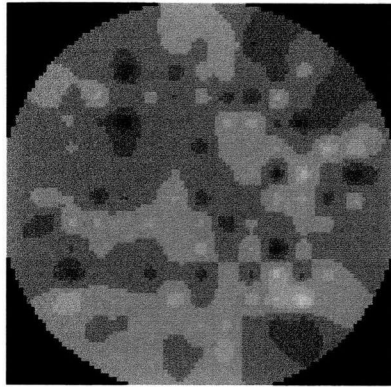
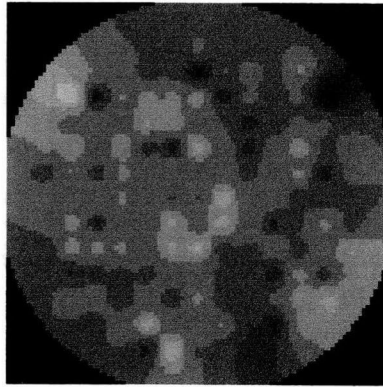


Fig. 8 X-ray intensities maps of $\text{SiK}\alpha$, $\text{CaK}\alpha$, $\text{TiK}\alpha$, and $\text{FeK}\alpha$ in 1:1 and 1:2 glass beads prepared with the Makabe granite from pulverizing for 15 and 45 min.



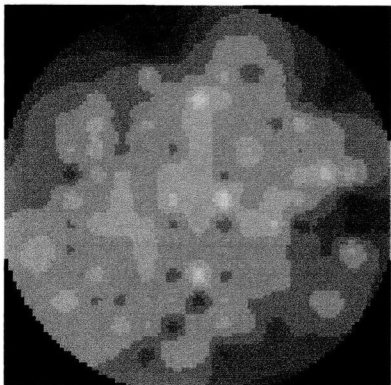
(a) 1:1 glass bead for 15 min.



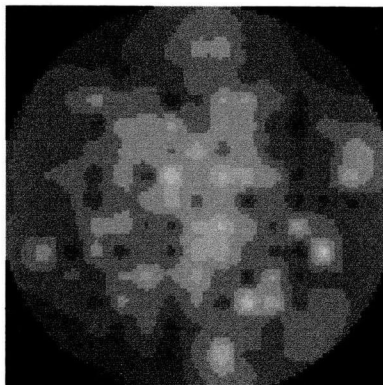
(b) 1:1 glass bead for 45 min.

0.70 kcps

0.55 kcps



(c) 1:2 glass bead for 15 min.



(d) 1:2 glass bead for 45 min.

0.61 kcps

0.47 kcps

(iv) FeK α

Fig. 8 X-ray intensities maps of SiK α , CaK α , TiK α , and FeK α in 1:1 and 1:2 glass beads prepared with the Makabe granite from pulverizing for 15 and 45 min.

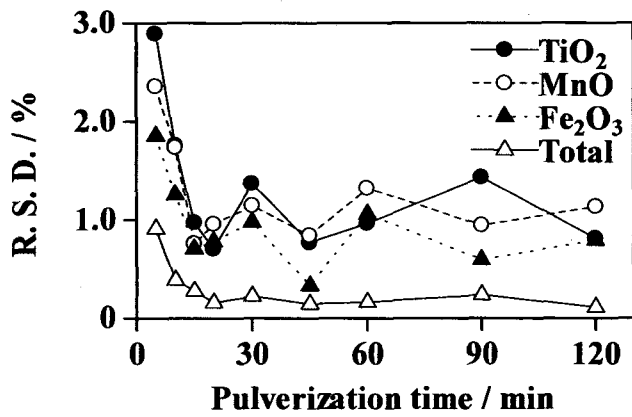
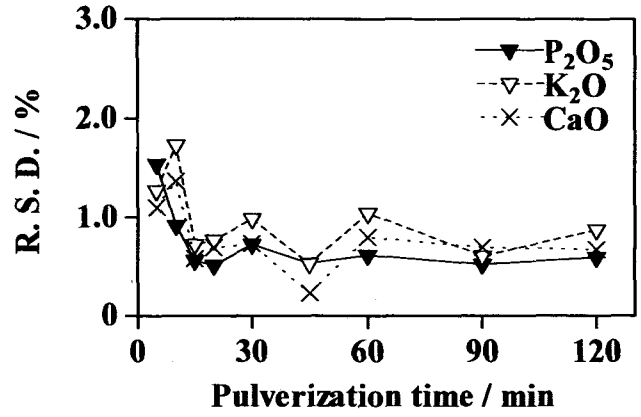
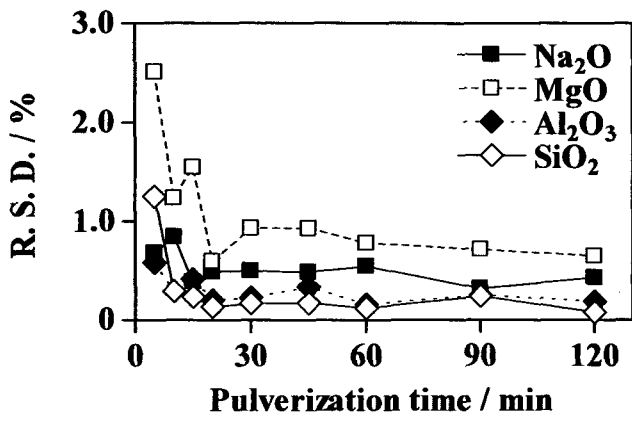


Fig. 9-1 Variation in the relative standard deviation of analytical values of major components with pulverization time.

R. S. D., relative standard deviation, % ($n = 10$)

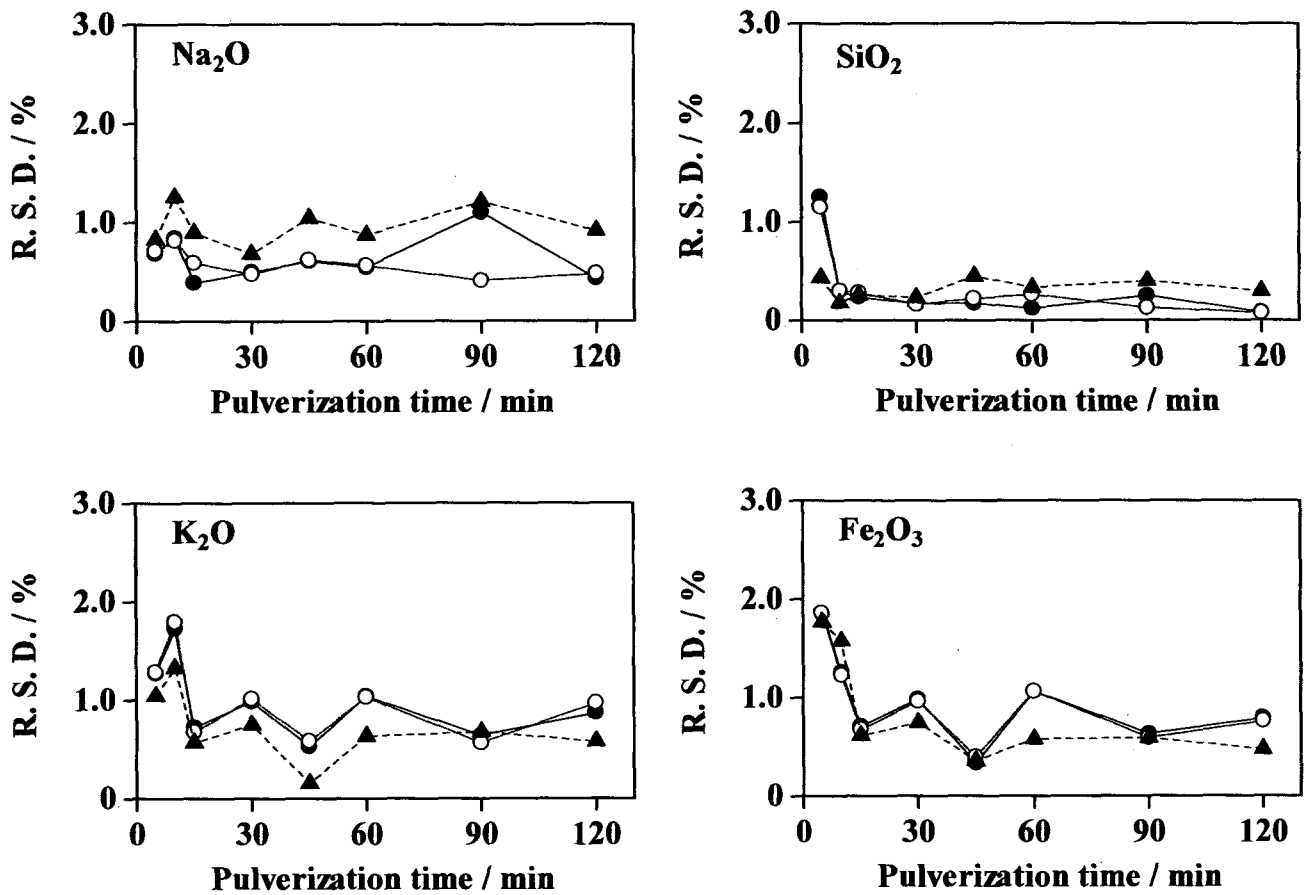


Fig. 9-2 Variation in the relative standard deviation of analytical values of Na₂O, SiO₂, K₂O and Fe₂O₃ with the pulverization time.

●, (a) molded surface with spin; ○, (b) molded surface without spin;

▲, (c) open surface with spin.

R. S. D., relative standard deviation, % ($n = 10$)

2-5 検量用標準と検量線の作成

2-5-1 検量線の作成と検量用標準

蛍光 X 線分析を用いて岩石中の元素を定量する場合、何らかの検量用標準を用いて検量線を作成する必要がある。この検量用標準には、各国地質関連機関の発行・頒布する岩石標準を用いる例が圧倒的に多い。以下、各検量用標準について個別に議論する。

岩石標準 各国地質関連機関の発行する岩石標準 (鉱物標準も含む) を、実際に定量する試料と同じ前処理を施し、検量線の作成に用いる。ガラスビード法^{41, 42, 47, 48, 53, 54, 58-60, 63, 66, 67, 69, 92-96}・粉末ペレット法^{30, 33, 35-39, 83, 84, 89-91}ともに、岩石標準のみを検量用標準に用いて検量線を作成する例が多い。機関が保証値を与えている岩石標準を検量用標準に用いることで、検量線の信頼性を確保できる。また、定量対象の岩石と似た化学組成を持つものを、十分な数そろえる。天然の岩石・鉱物を元にした標準なので、必ずしも広範な濃度を有する標準群を入手できるとは限らない。場合によってはプロットに極端な偏り (粗・密) が生じることもあるので、信頼性の高い検量線を作成するためには、岩石標準の選択が重要である。

複数の岩石標準の混合 複数の岩石標準を混合し、新たな組成をもつ検量用標準を作製する^{43, 57, 68}。岩石標準のみでは特定成分の定量範囲が限定されてしまう場合に、混合によって希釈する (検量線を低濃度領域まで伸ばす) ために用いる。複数の岩石標準の混合は、認証値の信頼性が維持できず、トレーサビリティも確保できなくなるので、好ましい方法ではない。

岩石標準への試薬・標準溶液の添加 市販の特級試薬と岩石標準とを混合して、新たな組成をもつ検量用標準を作製する^{57, 70, 78, 97}。また、市販の原子吸光分析用標準溶液を岩石標準に滴下する^{64, 68} こともある。これらは、岩石標準を用いて検量線を作成する際に併用する方法である。複数の岩石標準を混合する場合とは逆に高濃度領域まで検量線を伸ばしたいときや、偏った検量線のプロットを補いたいときに用いる。岩石の混合と同様の理由で、好ましい方法ではない。

天然岩石 予め湿式分析などで定量した天然岩石を、岩石標準などと併用して検量線を作成する^{55, 70}。検量用標準の絶対数を増やすことで、検量線全体の信頼性を高める目的で用いるものと思われる。この場合、定量値の信頼性は、値付けに用いた分析法の信頼性にも依存する。

試薬・標準溶液を用いた合成標準 試薬粉末を混合、または混合試薬ベースに原子吸光

用標準溶液を滴下し、検量用標準を調製する⁷³⁻⁷⁵⁾。検量用標準中の目的成分の濃度を把握できるだけでなく、検量範囲・プロット間隔・点数を任意に設定できるので、信頼性の高い検量線を作成できる。岩石標準などと併用し、検量範囲を伸ばす目的で導入する例もある^{43, 57, 61)}。

2-5-2 検量用標準ガラスビードの作製方法

岩石中の主成分元素を、1:10 ガラスビード / 蛍光 X 線分析を用いて定量するための、検量用標準ガラスビードの作製方法、特に配合表の作成法を以下に示す。

対象岩石・条件の決定 はじめに定量対象の岩石を決め、対象物の主成分元素組成をある程度把握しておく。ここでは、流紋岩質～玄武岩質組成を持つケイ酸塩岩石 (以下、ケイ酸塩岩石) を、定量対象に想定した。続いて、標準ガラスビードの作製枚数 (つまり、検量線のプロットの数) を決めた。微量成分元素用を含め、本研究では 10 枚の作製を基本とした。ただし、例えば、それぞれの岩質 (流紋岩・安山岩・玄武岩) を想定した標準ガラスビードを作製する場合なら、カテゴリーごとの枚数が同じになるよう、12 枚 (3 岩質 ×4) とした。

検量範囲の決定 まず、ケイ酸塩岩石の代表的な元素組成を任意に設定 (岩質に応じて標準を作り分けるための目安) し、さらに検量範囲を決めた。主成分元素は、酸化物形態で計算した (ただし、微量成分元素は金属形態で計算)。ある程度幅のある組成を持つ対象物が定量できるよう、余裕のある検量範囲を設定した方がよいものの、(天然の岩石には無いような) 極端に異なる組成まで検量範囲を延長するのは好ましくない。

検量範囲の分割 検量範囲を分割 (言い換えれば、検量線のプロットの間隔を決定) するには、想定する岩質を念頭に置く必要がある。プロットの間隔は、(1) 等間隔にする方法 (等差数列) と、(2) 低濃度領域ほど間隔を密にする方法 (階差数列)、の 2 つを考える。等比数列は、高濃度領域のプロットが極端に粗くなるので、ここでは検討しなかった。

等差数列 主成分元素のように、十分な蛍光 X 線強度が得られると期待できる場合、等差数列を用いてプロットの間隔を一定にした。例えば、流紋岩・安山岩・玄武岩中の Na, Al, Si, P, Ti, Mn は、各岩質間の差があまりなく、全体的な組成の幅もそれほど大きくないので、等差数列を用いた。

階差数列 特に微量成分元素を定量する際、得られる蛍光 X 線強度が小さく、結果的に低濃度領域での検量線の信頼性が確保できなくなる恐れがある場合、階差数列を用いて低濃度領域のプロットを密にした。また、流紋岩・安山岩・玄武岩中の Mg, K, Ca, Fe は、

検量範囲の両端 (すなわち流紋岩中と玄武岩中) で極端に組成が異なる。この時に等差数列を用いると、特に検量線の中央付近 (すなわち安山岩質) の標準の組成が「異常」なものとなりかねない (ここでは、標準ガラスビード中の各元素の濃度が、概ね各岩質に類似するよう調製する事が前提条件なので、天然には存在しないような組成は可能な限り避ける)。階差数列を用いることで、(流紋岩と玄武岩のように) 組成が極端に異なる標準シリーズをまとめて作製する場合でも、概ね良好に岩石群の組成を再現することができた。

数列の計算 最小値を固定し (つまり、初項を決め)、数列のパラメーターを試行錯誤で調整し、目的 (プロット数と最大値) に合った組成を再現した。例えば、プロットの点数が 10 点 ($n=1 \sim 10$) で 2–250 mass ppm 程度まで (初項 2) の検量線を作成したいならば、等差数列 ($a_n = 30n - 28$; 2, 32, 62, 92, 122, 152, 182, 212, 242, 272) と階差数列 ($a_n = 3n^2 - 3n + 2$ ($a_n = 2 + \Sigma 6k$); 2, 8, 20, 38, 62, 92, 128, 170, 218, 272) で表現できる。

濃度値の組み合わせ (ランダム化) まず、岩石中の組成に合わせて濃度値をそのまま大きい順 (または小さい順) に並べた (例えば、 SiO_2 : 83.0, 79.3, 75.6, 71.9, 68.2, 64.5, 60.8, 57.1, 53.4, 49.7, 46.0, 42.3 に対して、 Al_2O_3 , 7.0, 8.0, 9.0, 10.0, 11.0, 12.0, 13.0, 14.0, 15.0, 16.0, 17.0, 18.0 など)。主成分元素の合計値が極端な値にならないよう、含有量の多い Al_2O_3 と SiO_2 の組み合わせは固定する。これ以外の成分を、全体の濃度値に偏りが生じないよう、例えば No. 1 ~ 4 (玄武岩組成に相当)、No. 5 ~ 8 (安山岩組成に相当)、No. 9 ~ 12 (玄武岩組成に相当) 内でランダムに割り振った。

配合表の作成 決定した濃度値 (酸化物形態) から、添加する試薬の量を逆算した。このとき、炭酸塩や塩化物など、分解反応を忘れずに考慮する。また、2 成分を含む試薬 (例えば、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) を用いる場合にも充分注意する。さらに、計算の結果、試薬添加量が 10 mg を下回る場合には、秤量値の信頼性 (検量線の横軸の信頼性に直接影響する) を確保するために、希釈ガラスビードを作製した。

希釈ガラスビード 添加する試薬類 (単独または数種類) を、試薬: 融剤の混合比 1:10–1:100 程度にして作製したガラスビードを、希釈ガラスビードと呼ぶ。混合比 (試薬添加量) は、次の条件で決定した。すなわち、(1) ガラスビードを良好に作製できる濃度である事が前提 (試薬によっては、高濃度のものを作製できない)、(2) 標準ガラスビード作製時の希釈ガラスビードの添加最小量を 10 mg 以上とし、かつ (3) 作製する標準シリーズにつき 1 枚の希釈ガラスビードで足りることが望ましい (添加最大量や作製枚数に依存する)。

微量成分元素用標準ガラスビード 主成分元素に比べ、微量成分元素用の標準ガラスビ

一ドの作製は容易である。まず、分析対象の岩石を決め、主成分元素の濃度を設定し、逆算して主成分元素含有試薬の添加量を求めた。ただし、主成分元素の場合とは異なり、岩質(流紋岩・花崗岩・玄武岩)ごとに検量線の傾きが変わる(マトリックス効果)ため、対象岩石を限定する必要がある。次に、定量対象元素の検量範囲を決め、また添加する試薬(固体または原子吸光用標準溶液)を選定した。固体試薬を用いる場合には、沸点・融点・分解温度・吸湿性の有無などを予め調べた。また、固体試薬は、すべて希釈ガラスビードを作製して添加した。検量線の低濃度領域の信頼性を確保したいときは、検量線のプロットを階差数列的になる様に、低濃度～高濃度領域に渡って定量したい元素の場合は、プロットを等差数列的になる様に、設定する事を基本とした。

2-5-3 検量用標準ガラスビードの作製

均質性の良好な検量用標準ガラスビードを作製するためには、添加する粉末状の試薬類を予め十分に混合しておく必要がある。これと融剤をさらに混合し、Pt りんぼに移し、高周波誘導加熱装置で熔融・ガラス化した。検量用標準ガラスビード中に試薬の融け残りが生じた場合、再度作製し直さなければならない。この融け残りの生じる原因は、概ね融剤・試薬類の混合が不十分なためである。

試薬類の粒径も、特に低希釈ガラスビードを作製する際に大きく影響する。50 μm を超える粒径の SiO_2 試薬を用いた場合、1:10 ガラスビード作製時でも融け残る事があった。しかしながら、細かすぎる粒径の試薬を用いると、舞い上がるなどして秤量後に他の試薬と混合する際に損失する恐れがある。そこで、特に添加量の多い 1:1 ガラスビード作製時には粒径 10 μm の SiO_2 試薬を、1:2, 1:10 ガラスビード作製時には約 30 μm の SiO_2 試薬を用いることにした。

主成分元素 融剤の無水四ホウ酸リチウムと主成分元素を含む特級試薬 (Na_2CO_3 , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, KCl , CaCO_3 , TiO_2 , MnO_2 , Fe_2O_3) とを混合した 1:10 ガラスビードを作製した。流紋岩・安山岩・玄武岩を定量できる検量範囲内でランダムな組成となる様に、添加量を組み合わせた。秤量値が 10 mg を下回るような試薬を添加する場合、試薬類と融剤とを混合比 1:10–1:100 で希釈ガラスビードを作製し、粉碎して添加した。

微量成分元素 定量対象元素を含む希釈ガラスビードや原子吸光用標準溶液を添加したガラスビードを作製し、検量用標準とした。その際、(A) 1:10 ガラスビード; Rb, Sr, Y, Zr、(B) 1:2 ガラスビード; V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Nb, Ba, W, Pb、(C) 1:2 ガラスビード; Th, U、(D) 1:1 ガラスビード; La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb、(E) 1:1 ガラスビード; Sc, Sn, Cs, Er, Yb, Hf, Ta の組み合わせで作製した。これらの標準には、流紋岩・花崗岩質岩石に似た組成となるように、主成分元素を含む特級試薬 (Na_2CO_3 , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, KCl , CaCO_3 , TiO_2 , MnO_2 , Fe_2O_3) をベース成分として添加した (Table 4)。

ブランク測定用ガラスビード 無水四ホウ酸リチウムのみでガラスビードを作製し、主成分元素用と微量成分元素 (A) 用のブランク測定用試料とした。また、定量対象成分を添加せず、無水四ホウ酸リチウムとベース成分のみでガラスビードを作製し、微量成分元素 (B), (C), (D), (E) 用のブランク測定用試料とした。

濃度計算 検量用標準ガラスビード中の測定元素の濃度は、以下に示す仮定に基づいて計算した。すなわち、炭酸塩は酸化物と二酸化炭素に、塩化物は酸化物と塩素に分解するとした。また、コバルトには安定な酸化物が存在しないので、 $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の分解物を Co_3O_4 と仮定し、シュウ酸塩は酸化物と二酸化炭素に分解するとした。

2-5-4 検量線

1:10 ガラスビードを用いた主成分元素 (Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe) の検量線を Fig. 10-1 に、1:10 ガラスビードを用いた流紋岩・花崗岩質岩石ベースの Rb, Sr, Y, Zr の検量線を Fig. 10-2 に示す。また、1:2 ガラスビードを用いた流紋岩・花崗岩質岩石ベースの V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Nb, Ba, W, Pb, Th, U の検量線を Fig. 10-3 に、1:1 ガラスビードを用いた流紋岩・花崗岩質岩石ベースの Sc, Sn, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Hf, Ta の検量線を Fig. 10-4 に示す。検量線の直線性はどれも良好であり、相関係数は $r = 0.991 - 1.000$ であった。ブランク測定 ($n = 6$) の標準偏差の 3 倍から算出した 42 元素の検出下限値を、Fig. 10-1 から Fig. 10-4 中に示す。

分析線に用いた中で、以下の 9 つのピークに妨害線が重複した。すなわち、 $\text{VK}\alpha$ に $\text{TiK}\beta$ 、 $\text{CrK}\alpha$ に $\text{VK}\beta$ 、 $\text{YK}\alpha$ に $\text{RbK}\beta$ 、 $\text{ZrK}\alpha$ に $\text{SrK}\beta$ 、 $\text{NbK}\alpha$ に $\text{YK}\beta$ 、 $\text{BaL}\alpha$ に $\text{RbK}\alpha$ ($n = 3$)、 $\text{CeL}\alpha$ に $\text{BaL}\beta$ 、 $\text{ErL}\alpha$ に $\text{ZrK}\alpha$ ($n = 2$)、 $\text{YbL}\alpha$ に $\text{NiK}\alpha$ が重複した。これらのピークの重なりは、それぞれ $\text{TiK}\alpha$ 、 $\text{VK}\alpha$ 、 $\text{RbK}\alpha$ 、 $\text{SrK}\alpha$ 、 $\text{YK}\alpha$ 、 $\text{RbK}\alpha$ 、 $\text{BaL}\alpha$ 、 $\text{ZrK}\alpha$ 、 $\text{NiK}\beta$ の強度を用いて補正した。ただし、 $\text{NiK}\beta$ には $\text{NbK}\alpha$ ($n = 2$) が重なるので、 $\text{NbK}\alpha$ で補正した $\text{NiK}\beta$ の強度を用いた。

Table 4 Matrix compositions of ten major elements (in mass%) and four minor elements (in mass ppm) in calibrating standard glass beads

	Calibrating stadnard (A) for Rb, Sr, Y and Zr with 1:10 glass beads		Calibrating stadnard (B) for V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Nb, Ba, W and Pb with 1:2 glass beads		Calibrating stadnard (C) for Th and U with 1:2 glass beads		Calibrating stadnard (D) for La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy and Yb with 1:1 glass beads		Calibrating stadnard (E) for Sc, Sn, Cs, Er, Yb, Hf and Ta with 1:1 glass beads	
Na ₂ O	0.419	(2.7)	0.801	(0.5)	1.24	(0.4)	1.87	(0.2)	1.83	(0.4)
MgO			0.073	(0.6)	0.034	(0.3)	0.034	(0.2)	0.153	(0.7)
Al ₂ O ₃	1.28	(0.9)	4.53	(0.6)	4.02	(0.3)	5.93	(0.1)	6.65	(0.3)
SiO ₂	7.52	(0.3)	24.4	(0.1)	25.8	(0.1)	38.1	(0.0)	36.5	(0.3)
P ₂ O ₅			0.018	(1.9)	0.007	(0.3)	0.007	(0.2)	0.015	(0.7)
K ₂ O	0.465	(2.9)	1.55	(0.5)	1.48	(0.3)	2.17	(0.2)	2.32	(0.5)
CaO	0.029	(0.8)	0.336	(1.6)	0.290	(2.7)	0.459	(1.3)	0.501	(1.0)
TiO ₂			0.073	(0.6)	0.069	(0.3)	0.067	(0.2)	0.153	(0.7)
MnO			0.015	(1.7)	0.028	(0.3)	0.026	(0.2)	0.012	(0.3)
Fe ₂ O ₃ ^a	0.082	(0.8)	0.336	(2.1)	0.386	(2.2)	0.593	(1.2)	0.487	(2.2)
Rb					82.2	(1.4)	116	(1.1)	111	(1.5)
Sr					17.1	(1.4)	24.0	(1.1)	23.0	(1.5)
Y					13.2	(1.4)	18.5	(1.1)	17.8	(1.5)
Zr					32.5	(1.4)	45.7	(1.1)	43.8	(1.5)

a. Total Fe as Fe₂O₃. (), Relative standard deviation, % (*n* = 13 for (A), *n* = 10 for (B), (C), (D) and (E)).

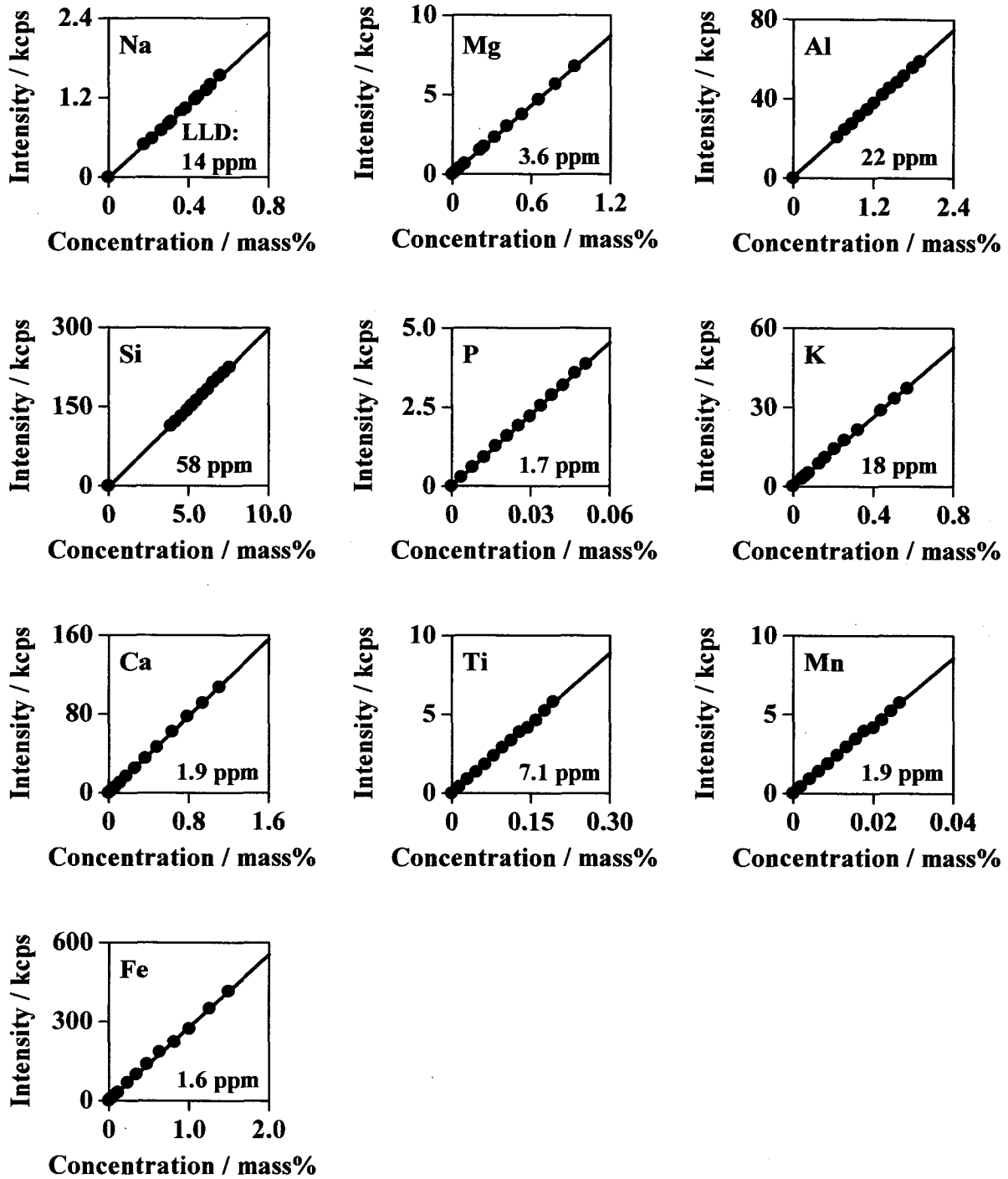


Fig. 10-1 Calibration curves of Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, and Fe with 1:10 glass beads. LLD, lower limit of detection.

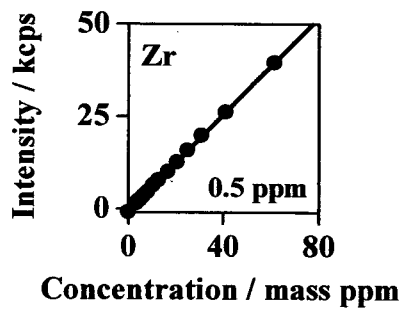
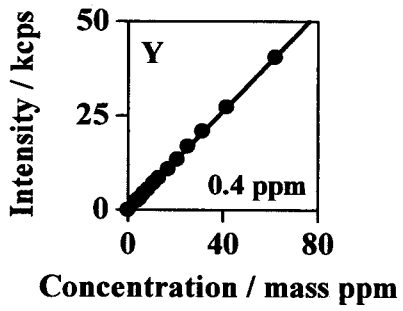
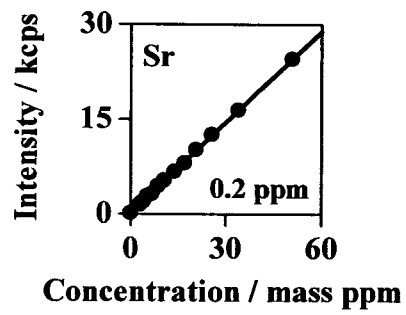
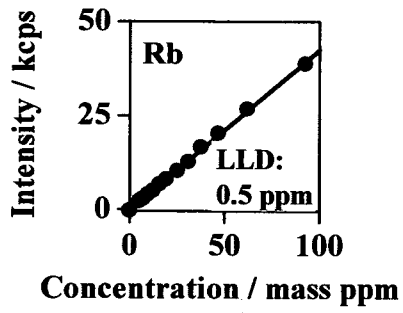


Fig. 10-2 Calibration curves of Rb, Sr, Y, and Zr with 1:10 glass beads. LLD, lower limit of detection.

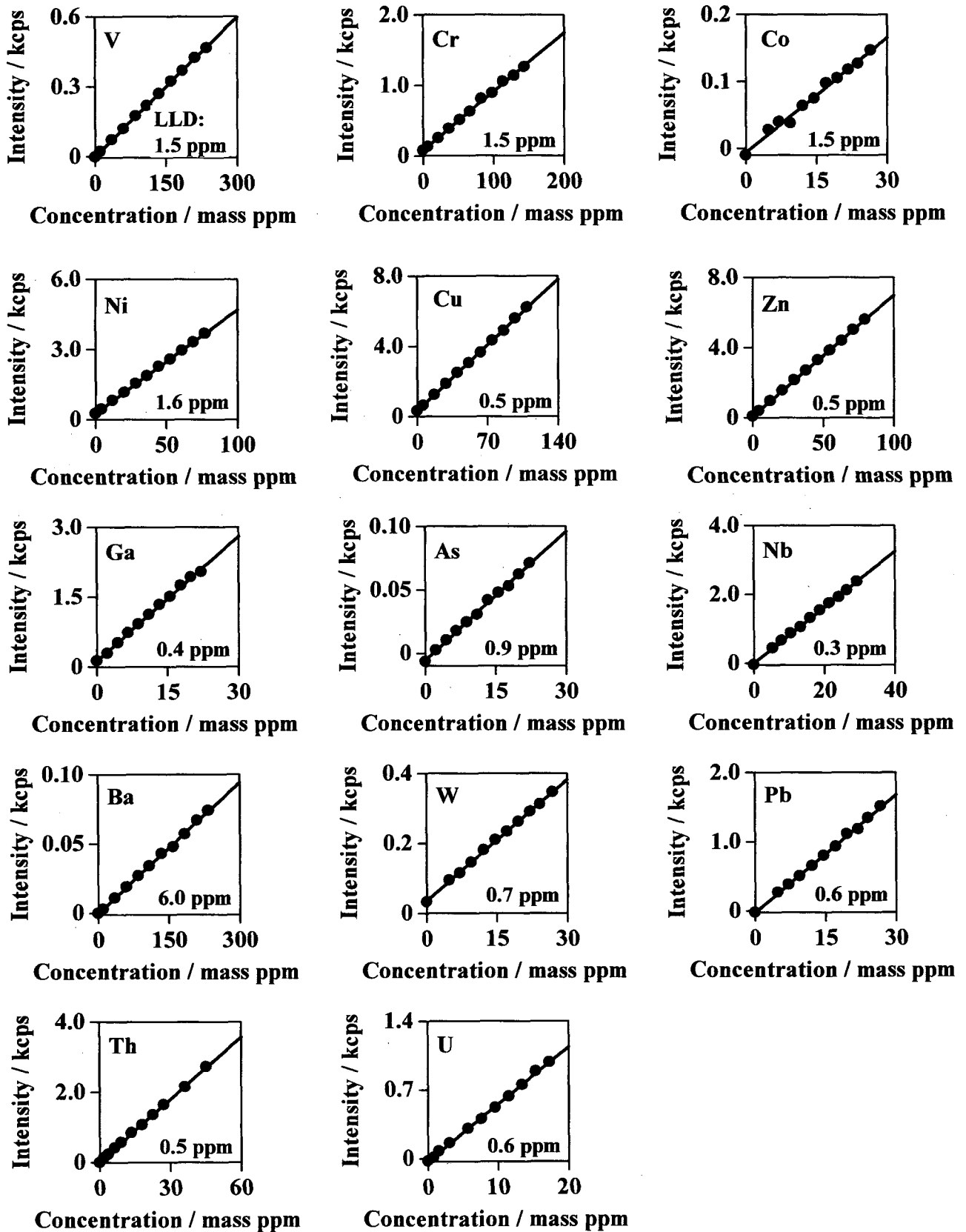


Fig. 10-3 Calibration curves of V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Nb, Ba, W, Pb, Th, and U with 1:2 glass beads. LLD, lower limit of detection.

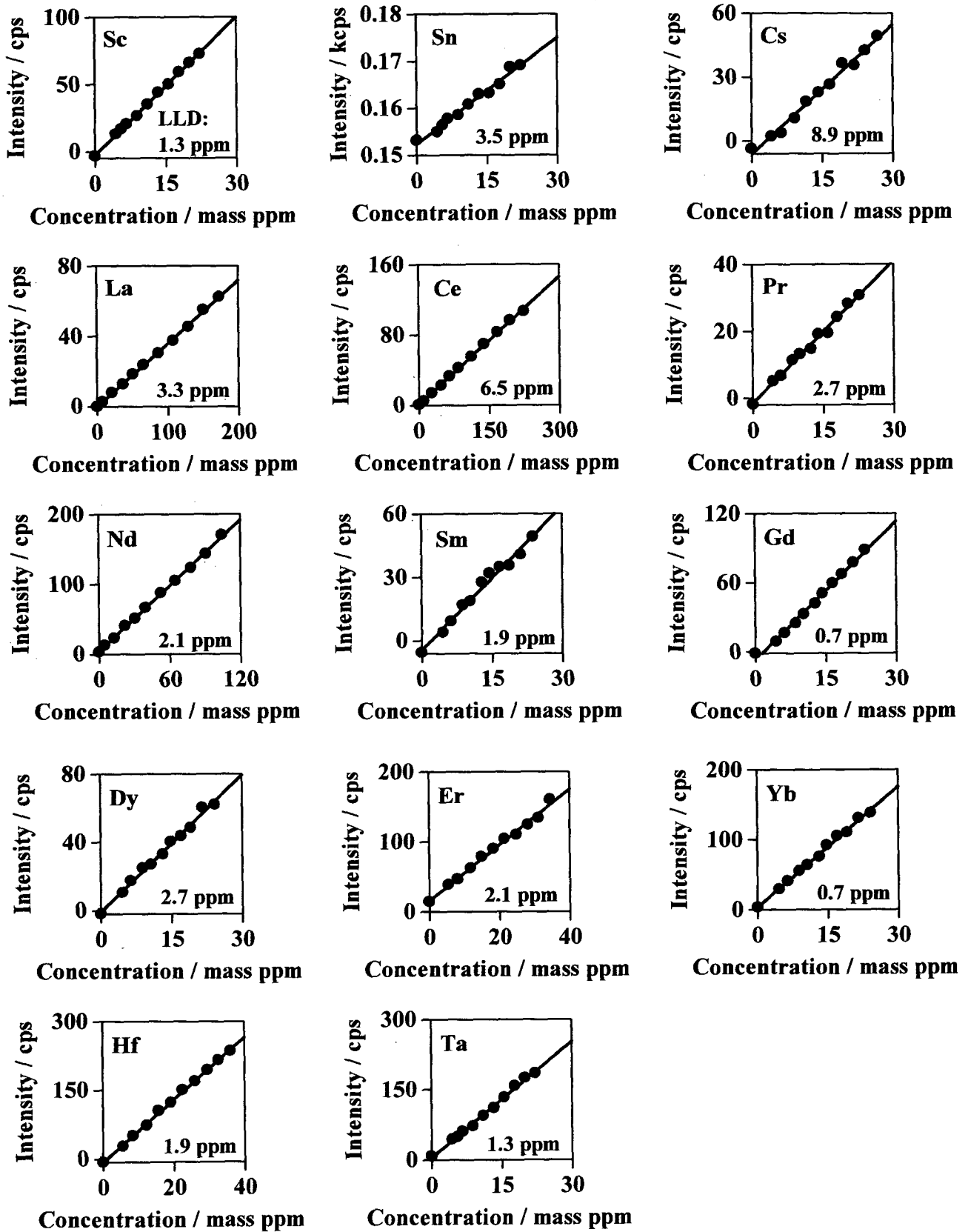


Fig. 10-4 Calibration curves of Sc, Sn, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Hf, and Ta with 1:1 glass beads. LLD, lower limit of detection.

2-6 低希釈ガラスビード / 蛍光 X 線法の能力と限界

2-6-1 岩石標準試料中 42 元素の定量

旧地質調査所 (産業技術総合研究所 地質調査総合センター) 発行の岩石標準試料 4 点、すなわち JG-1a (花崗閃緑岩)、JG-3 (花崗閃緑岩)、JR-2 (流紋岩)、JR-3 (流紋岩) を定量し、本法の正確さを検証した。主成分 10 元素と微量成分 32 元素の定量結果を、Table 5-1 と Table 5-2 に示す。1:10 ガラスビード 5 枚と、1:1, 1:2 ガラスビード各 1 枚 (5 回測定) を、これらの岩石標準試料を用いて作製した。本法で得た定量値は推奨値^{98,99)} と概ね良好に一致した。微量成分元素は、第 4 周期の遷移元素で 5–10 ppm 程度、軽希土類元素で 10–15 ppm 程度、重希土類元素で 5 ppm 程度、岩石中に含有すれば定量値を得る事ができた。

2-6-2 天然珪長質岩石中 42 元素の定量

流紋岩質岩石 2 試料と花崗岩質岩石 3 試料中の 42 元素を、本法を用いて定量した。定量結果を Table 6 に示す。それぞれの岩石を用いた 1:1, 1:2, 1:10 ガラスビードを各 10 枚作製した。各測定前には、必ず決まった標準化試料 (検量用標準試料の中の 1 点) を測定して検量線を校正した。定量値の相対標準偏差は、主成分元素で 2% 未満、微量成分元素 5% 未満、著しく小さい強度しか得られない痕跡元素の場合では 10–40% となった。

Table 5-1 Analytical results of major and trace elements in the GSJ rock reference samples (1)

	JG-1a (granodiorite)		JG-3 (granodiorite)		Recommended value ^a	
	Present method		Present method			
Na ₂ O	3.44	(0.6)	3.39	4.00	(0.4)	3.96
MgO	0.699	(0.8)	0.69	1.81	(0.7)	1.79
Al ₂ O ₃	14.6	(0.2)	14.3	16.1	(1.7)	15.5
SiO ₂	72.6	(0.1)	72.3	67.3	(1.5)	67.3
P ₂ O ₅	0.082	(0.4)	0.083	0.129	(0.6)	0.122
K ₂ O	4.18	(0.2)	3.96	2.73	(0.2)	2.64
CaO	2.05	(0.3)	2.13	3.65	(0.3)	3.69
TiO ₂	0.245	(1.3)	0.25	0.482	(1.4)	0.48
MnO	0.055	(1.6)	0.057	0.065	(0.4)	0.071
Fe ₂ O ₃ ^b	2.08	(0.8)	2.00	3.85	(0.5)	3.69
Total	100	(0.1)	99.2	100	(1.3)	99.2
Sc	4.6	(13)	6.21	10.3	(5.5)	8.76
V	6.5	(6.8)	22.7	72.0	(2.7)	70.1
Cr	16.7	(10)	17.6	32.4	(4.1)	22.4
Co	6.0	(16)	5.90	8.1	(19)	11.7
Ni	4.9	(21)	6.91	12.0	(5.4)	14.3
Cu	N. D. ^c		1.67	3.3	(7.2)	6.81
Zn	38.9	(1.6)	36.5	43.6	(1.1)	46.5
Ga	9.8	(4.3)	16.5	8.9	(8.4)	17.1
As	N. D.		0.43	N. D.		0.37
Rb	189	(1.3)	178	78.1	(5.6)	67.3
Sr	192	(0.6)	187	380	(0.4)	379
Y	31.7	(3.5)	32.1	12.3	(13)	17.3
Zr	126	(4.9)	118	156	(1.7)	144
Nb	8.4	(3.4)	11.4	3.7	(11)	5.88
Sn	N. D.		4.47	N. D.		1.40
Cs	N. D.		10.6	N. D.		1.78
Ba	486	(3.4)	470	463	(2.2)	466
La	16.4	(19)	21.3	14.4	(17)	20.6
Ce	72.9	(4.0)	45.0	74.2	(2.2)	40.3
Pr	N. D.		5.63	N. D.		4.70
Nd	15.9	(14)	20.4	12.8	(26)	17.2
Sm	N. D.		4.53	N. D.		3.39
Gd	3.0	(16)	4.08	N. D.		2.92
Dy	7.3	(14)	4.44	N. D.		2.59
Er	N. D.		2.57	N. D.		1.52
Yb	3.3	(16)	2.70	N. D.		1.77
Hf	N. D.		3.59	N. D.		4.29
Ta	N. D.		1.90	N. D.		0.70
W	17.4	(4.2)	12.4	14.5	(8.1)	14.1
Pb	30.6	(3.7)	26.4	12.0	(4.5)	11.7
Th	11.6	(3.3)	12.8	6.6	(11)	8.28
U	N. D.		4.69	N. D.		2.21

a. Ref. 98. b. Total Fe as Fe₂O₃. c. N. D., not detected. (), Relative standard deviation, % (*n* = 5). Major elements, in mass%, with 1:10 glass beads. Rb, Sr, Y and Zr, in mass ppm, with 1:10 glass beads. V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Nb, Ba, W, Pb, Th and U, in mass ppm, with 1:2 glass beads. Sc, Sn, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Hf and Ta, in mass ppm, with 1:1 glass beads.

Table 5-2 Analytical results of major and trace elements in the GSJ rock reference samples (2)

	JR-2 (rhyolite)		JR-3 (rhyolite)		
	Present method	Recommended value ^a	Present method	Recommended value ^b	
Na ₂ O	4.14 (1.0)	3.99	4.77 (0.6)	4.69	
MgO	0.039 (11)	0.04	0.042 (7.5)	0.050	
Al ₂ O ₃	13.2 (0.2)	12.7	12.2 (0.4)	11.9	
SiO ₂	76.6 (0.1)	75.7	72.6 (0.2)	72.8	
P ₂ O ₅	0.006 (1.3)	0.012	0.016 (1.8)	0.017	
K ₂ O	4.75 (0.3)	4.45	4.51 (0.1)	4.29	
CaO	0.495 (0.4)	0.50	0.098 (7.6)	0.093	
TiO ₂	0.063 (4.6)	0.07	0.223 (1.2)	0.21	
MnO	0.105 (0.4)	0.112	0.078 (0.4)	0.083	
Fe ₂ O ₃ ^c	0.762 (2.0)	0.77	5.05 (1.2)	4.72	
Total	100 (0.1)	98.3	99.6 (0.2)	98.9	
Sc	5.2 (16)	5.59	N. D. ^d	0.50	
V	N. D.	3.00	N. D.	4.2	
Cr	N. D.	3.10	N. D.	3.5	
Co	N. D.	0.46	N. D.	0.98	
Ni	N. D.	1.99	N. D.	1.6	
Cu	N. D.	1.36	N. D.	2.9	
Zn	29.7 (1.6)	27.8	213 (0.4)	209	
Ga	12.1 (2.7)	17.9	24.4 (1.9)	36.6	
As	24.1 (4.0)	19.2	N. D.	1.1	
Rb	324 (0.8)	303	448 (0.6)	453	
Sr	4.6 (17)	8.11	7.7 (17)	10.4	
Y	51.9 (1.3)	51.1	172 (0.9)	166	
Zr	94.7 (1.4)	96.3	1388 (1.2)	1494	
Nb	15.6 (2.4)	18.7	516 (1.4)	510	
Sn	N. D.	3.51	21.6 (6.3)	17.4	
Cs	31.2 (6.6)	25.0	N. D.	1.0	
Ba	24.2 (20)	39.5	58.8 (2.1)	65.8	
La	N. D.	16.3	174 (1.9)	179	
Ce	70.5 (8.4)	38.8	340 (1.9)	327	
Pr	N. D.	4.75	24.6 (8.3)	33.1	
Nd	20.3 (11)	20.4	113 (4.8)	107	
Sm	6.2 (24)	5.63	17.3 (9.4)	21.3	
Gd	5.0 (12)	5.83	25.2 (3.1)	19.7	
Dy	8.8 (10)	6.63	25.7 (11)	21.5	
Er	N. D.	4.36	7.1 (8.1)	14.0	
Yb	5.7 (29)	5.33	18.3 (2.6)	20.3	
Hf	4.8 (12)	5.14	39.6 (1.9)	40.3	
Ta	N. D.	2.29	24.6 (1.3)	36.8	
W	5.6 (18)	1.8	6.2 (16)	7.8	
Pb	25.5 (2.9)	21.5	29.3 (3.0)	32.8	
Th	29.9 (1.6)	31.4	98.4 (0.5)	112	
U	9.7 (18)	10.9	18.0 (7.2)	21.1	

a. Ref. 98. b Ref. 99. c. Total Fe as Fe₂O₃. d. N. D., not detected. (), Relative standard deviation, % (n = 5). Major elements, in mass%, with 1:10 glass beads. Rb, Sr, Y and Zr, in mass ppm, with 1:10 glass beads. V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Nb, Ba, W, Pb, Th and U, in mass ppm, with 1:2 glass beads. Sc, Sn, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Hf and Ta, in mass ppm, with 1:1 glass beads.

Table 6 Analytical results of major and trace elements in rhyolitic and granitic rocks

	Kobukazawa rhyolite		Furutouge obsidian		Inada granite		Makabe granite		Amabiki weatherd granite	
Na ₂ O	3.77	(1.5)	3.68	(0.6)	3.34	(0.8)	3.33	(0.8)	2.05	(1.9)
MgO	0.047	(5.8)	0.031	(14)	0.168	(2.2)	0.564	(0.7)	0.357	(1.2)
Al ₂ O ₃	13.6	(0.3)	13.3	(0.5)	14.2	(0.2)	15.1	(0.3)	14.9	(0.9)
SiO ₂	77.0	(0.1)	76.5	(0.4)	74.6	(0.1)	70.6	(0.3)	75.1	(0.5)
P ₂ O ₅	0.009	(20)	0.008	(22)	0.030	(2.9)	0.130	(1.9)	0.021	(14)
K ₂ O	4.79	(0.8)	5.19	(0.2)	4.57	(0.2)	4.45	(0.3)	4.34	(1.4)
CaO	0.353	(0.6)	0.481	(0.7)	1.69	(0.2)	2.04	(0.5)	0.178	(0.7)
TiO ₂	0.078	(1.6)	0.064	(1.7)	0.140	(1.6)	0.316	(1.0)	0.234	(3.6)
MnO	0.086	(1.9)	0.090	(0.5)	0.027	(0.9)	0.065	(0.9)	0.063	(1.4)
Fe ₂ O ₃ ^a	0.711	(1.3)	0.804	(0.2)	1.79	(0.5)	2.77	(0.6)	1.79	(1.1)
Total	100	(0.1)	100	(0.4)	100	(0.1)	99.3	(0.2)	99.0	(0.5)
Sc	4.8	(17)	4.9	(15)	4.3	(11)	4.7	(22)	6.3	(20)
V	N. D.		N. D.		N. D.		27.3	(15)	20.8	(16)
Cr	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Co	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Ni	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.		3.3	(9.7)
Cu	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.		20.0	(4.7)
Zn	28.7	(1.9)	30.5	(1.7)	38.2	(1.4)	51.0	(0.6)	65.3	(1.4)
Ga	9.6	(3.2)	9.3	(8.0)	8.3	(2.8)	8.9	(5.3)	11.3	(3.0)
As	6.7	(2.6)	19.8	(4.5)	N. D.		N. D.		10.3	(3.8)
Rb	284	(1.9)	295	(0.5)	130	(0.6)	173	(0.5)	193	(1.3)
Sr	7.7	(9.1)	N. D.		173	(1.1)	277	(0.7)	111	(1.2)
Y	21.3	(5.9)	41.2	(2.1)	16.1	(10)	21.4	(2.9)	21.3	(7.9)
Zr	87.7	(2.5)	78.0	(2.0)	129	(3.5)	168	(0.8)	136	(5.3)
Nb	13.9	(1.6)	12.9	(3.0)	5.3	(8.7)	15.8	(9.5)	15.8	(9.5)
Sn	N. D.		N. D.		8.3	(11)	N. D.		N. D.	
Cs	N. D.		26.7	(8.6)	N. D.		N. D.		N. D.	
Ba	N. D.		N. D.		1330	(1.0)	942	(0.5)	1171	(1.1)
La	N. D.		N. D.		29.3	(20)	34.1	(8.3)	27.4	(13)
Ce	77.0	(5.8)	36.2	(12)	85.9	(3.9)	99.1	(3.4)	119	(1.9)
Pr	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Nd	11.9	(12)	20.0	(12)	26.1	(8.0)	28.3	(8.8)	22.9	(9.6)
Sm	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Gd	2.8	(33)	3.1	(20)	3.7	(11)	3.7	(17)	5.1	(14)
Dy	7.9	(16)	9.1	(24)	N. D.		N. D.		6.4	(10)
Er	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Yb	2.6	(40)	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Hf	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Ta	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
W	4.2	(14)	5.3	(24)	N. D.		N. D.		5.1	(20)
Pb	23.3	(4.6)	25.5	(4.4)	24.6	(0.9)	26.1	(1.8)	21.7	(4.9)
Th	27.3	(3.5)	28.6	(1.9)	9.5	(7.0)	12.0	(8.3)	7.7	(6.9)
U	6.9	(31)	7.8	(19)	N. D.		N. D.		N. D.	

a. Total Fe as Fe₂O₃. b. N. D., not detected. (), Relative standard deviation, % (n = 5). Major elements, in mass%, with 1:10 glass beads. Rb, Sr, Y and Zr, in mass ppm, with 1:10 glass beads. V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Nb, Ba, W, Pb, Th and U, in mass ppm, with 1:2 glass beads. Sc, Sn, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Hf and Ta, in mass ppm, with 1:1 glass beads.

第3章 黒曜石の蛍光 X 線分析と産地推定への応用

3-1 黒曜石の考古学

3-1-1 考古学と機器分析

考古学では多様な機器分析を応用し、石器・陶磁器・金属製品・壁画・布製品などの、起源・産地・流通経路や製作技術の推定、保存・修復のための基礎データを収集している。藁科ら¹⁰⁰⁾は、蛍光 X 線分析を用いてサヌカイトを分析し、K/Ca, Ti/Ca, Fe/Sr, Rb/Sr, Y/Sr, Zr/Sr などの元素相対量で遺跡出土遺物の原産地を推定している。Yoon ら¹⁰¹⁾は、レーザー励起ブレイクダウン分光法で陶磁器釉薬中の元素を定量し、製作時期と原材料の変化を議論している。Clinment-Font ら¹⁰²⁾は、粒子励起 X 線発光やラザフォード後方散乱法、オージェ電子分光法を用いてブロンズ製品を分析し、緑青への土壌起源物質の取り込みや、元素濃度の違いから推定した原料起源鉱山と出土遺跡間の距離について検討している。Čechák ら¹⁰³⁾は、蛍光 X 線法で壁画の赤色顔料を分析し、修復箇所の痕跡を検出している。

3-1-2 考古学と多変量解析

膨大なデータを一括して議論する場合、散布図を作成して考察する事や、統計処理を施す事が多い。多変量解析 (主成分分析・因子分析・クラスター分析・判別分析など) は、情報の集約や、起源・要因の推定、分類、同定など、幅広い目的への利用例がある。

散布図法 濃度値やシグナル強度、またはこれらの比を用い、二次元・三次元・三角図などを作成する。多数のデータ間に何らかの傾向 (相関・クラスター) があるか否かを視覚的に考察するための、最も簡便な方法である。

主成分分析 主成分分析は、多数の変数を、より少数の変数へ集約するために用いる。後述の因子分析と異なり、各主成分の持つ意味まで考察する必要は無い。主成分空間 (例えば第1主成分 vs. 第2主成分) に、主成分負荷量をプロットして変数間の関係を考察、主成分スコアをプロットしてケースを分類できる。変数、ケース共に、プロットの属する象限とそれぞれの距離に基づいて考察する。計算に用いる数値の処理方法 (例えば、ユークリッドと対数¹⁰⁴⁾) によって、結果が変わる。

考古学を含めた広い分野で適用があり、海洋堆積物中の有孔虫化石を利用した古環境復元¹⁰⁵⁾、偽造硬貨の分類¹⁰⁶⁾、遺跡から出土した陶磁器片の産地推定¹⁰⁷⁾、河川堆積物の鉱山由来汚染の識別^{108, 109)}、などの例がある。Río ら¹¹⁰⁾は、マヤ壁画に用いられた青色顔料を粒子励起 X 線発光で分析し、主成分分析で分類している。Benedetto ら¹¹¹⁾は、考古遺跡から出土した陶器片のフーリエ変換赤外線スペクトル (410 ステップの波長が変数) を

主成分分析で処理し、第1主成分と第2主成分の主成分スコア・プロットで分類している。Grave ら¹¹²⁾ は、粒子励起 X 線発光 / 粒子励起ガンマ線発光 と誘導結合プラズマ発光分光法を用いて坩堝を分析している。分析手法ごとに計算に用いる元素数を変えつつ主成分分析を行ない、グループ数や累積寄与率 (採用した複数の主成分が元の変数の分散をどれだけ反映しているかを示す) の違いから、データの質について考察している。

因子分析 因子分析の目的は、ある変数データへ変動 (分散) を与えた、裏側にあるはずの「因子」を明らかにすることである。ただし、主観的な方法 (計算上、「回転」という要素がある) であり、分析の再現性はない。海洋堆積物¹¹³⁾ や河川堆積物¹¹⁴⁾、渓流水¹¹⁵⁾ などの化学組成データを因子分析し、地球科学的な供給因子を推定する例が多い。Lorenzini ら¹¹⁶⁾ は、街路樹の葉そのものと、葉に付着した粉塵を元素分析 (誘導結合プラズマ質量分析・走査型電子顕微鏡 / エネルギー分散型 X 線分光法) し、因子分析を用いて各元素の供給源 (土壌・人為・海) について考察している。

クラスター分析 クラスター分析は、データ行列の変数またはケースを分類する方法である。階層的方法と非階層的方法があり、前者は樹形図を用いてグループ化、後者はクラスターの数を予め指定して分割する。何れの場合も、クラスター (グループ) の数を決める基準は存在しない。クラスター分析には計算方法 (距離測定法や距離結合法の選択など) が多数あり、同じデータ行列を用いても結果は異なるが、最適な結果か否かを判断する基準や手段が存在しない。

Brai ら¹¹⁷⁾ は、主成分元素や ^{238}U , ^{232}Th などの濃度データを用い、階層クラスター分析と主成分分析で地球科学的試料 (花崗岩、石灰岩、土壌、変成岩、火山岩) を分類している。Papachristodoulou ら¹¹⁸⁾ は、エネルギー分散型蛍光 X 線分析で求めた元素組成 (K, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Pb) を変数とする主成分分析と、主成分空間での平方ユークリッド距離を変数とする階層クラスター分析を用いて、遺跡出土陶器片の分類を試みている。Fortes ら¹¹⁹⁾ は、レーザー励起ブレイクダウン分光法で求めた濃度比 (As/Cu, Sn/Cu, Pb/Cu, Fe/Cu) を用いてクラスター分析し、金属器を製作時期 (青銅器・鉄器時代) ごとに分類している。Bruno ら¹²⁰⁾ は、元素組成 (誘導結合プラズマ原子発光分析) を用いてクラスター分析と主成分分析を行ない、新石器時代から鉄器時代にかけての陶磁器を分類している。さらに、遺跡出土黒曜石^{121, 122)} や考古遺跡に集落外から持ち込まれた粘土¹²³⁾、遺跡出土陶磁器片¹²⁴⁾ の産地推定や、関東北東部のテフラの均質性の評価¹²⁵⁾、日本で流通している布粘着テープの分類¹²⁶⁾ 等、考古学や地球科学、そして法科学分野などで広く利用がある。

判別分析 判別分析は、予め与えた目的変数 (グループ) のうち、あるケースが何れに属するかを判定する方法である。データ行列の変数の1次式 (判別関数) を用いて予測を

行なう。判別関数に組み込む変数(説明変数)を選別することで、変数に関する考察も可能である。黒曜石^{127,128)}や宝飾品のルビー¹²⁹⁾、陶磁器¹³⁰⁾の起源・産地推定など、判別分析は考古学とその周辺分野で広く適用がある。Kemkes-Grottenthaler¹³¹⁾は、ヒトの膝蓋骨片サイズを用いて判別分析を行ない、遺跡出土骨の性別を判定している。HallとKimura¹³²⁾は、Ba, Fe, Ga, Th, Rb, Sr, Ti, Y, Zr濃度(エネルギー分散型蛍光X線分析)を変数に用いた線形判別分析で、北海道産黒曜石の産地を推定している。

3-1-3 黒曜石

黒曜石は、流紋岩～デイサイト質の火山ガラスであり、古代の人々が石器の原材料に用いた岩石である。質の良い黒曜石は黒色透明で斑晶に乏しく、破断した断面は非常に鋭利である。石鏃などに用いた良質な黒曜石は、遠隔の遺跡から出土することも多く、古代の経済交流などを考える上でも重要な検討対象である。黒曜石は、日本に限らず世界中で石器として用いられたものであり、産地や流通経路の推定を試みる研究^{133,134)}も盛んである。黒曜石の産地推定のために、Elekesら¹³⁵⁾は粒子励起ガンマ線発光法とレーザー励起誘導結合プラズマ質量分析を用い B-Li, F-Na, Y/Zr-Nb/Zrの散布図を、Ambrozら¹³⁶⁾は機器中性子放射化分析を用い Na-Mn, Eu-Thの散布図を、Constantinescuら¹³⁷⁾は粒子励起X線発光法とエネルギー分散型蛍光X線分析を用い Ti/Mn-Rb/Zr, Ba/Ce-Y/Zrの散布図を、それぞれ作成している。また、Bellot-Gurletら¹³⁸⁾はSrとMn(粒子励起X線発光法)の散布図に加えてフィッシュントラック年代を、Yacobaccioら¹³⁹⁾は機器中性子放射化分析を用い Mn-Rb, Ce-Th, La-Hfの散布図とK-Ar年代を考慮し、黒曜石の産地推定を試みている。

3-1-4 本邦産黒曜石の産地推定

黒曜石は、日本では北海道から九州まで広く産出し、各地の遺跡からも黒曜石製石器・原石(持ち込まれたもの)が多数出土している。研究例も多く、水和層年代¹⁴⁰⁾、晶子形態法^{121,141)}、フィッシュントラック年代^{142,143)}、各種の機器分析で得た元素濃度を用いた散布図、さらに元素組成をパラメーターに用いた多変量解析などによる、各地の黒曜石原石のキャラクタリゼーションや遺跡出土遺物の産地推定の試みがある。奥水¹⁴⁴⁾は、中性子放射化分析による元素分析(La/SmとScの散布図)とフィッシュントラック年代測定を組み合わせ、北海道産黒曜石の産地推定を試みている。望月¹²⁷⁾は、エネルギー分散型蛍光X線分析を用い、Rb分率(Rbの強度を、Rb, Sr, Y, Zrの強度の和で割ったもの)やMn/Feなどの蛍光X線強度比を用いた散布図や、クラスター分析・判別分析を用いて、信州産黒曜石の産地を推定している。HallとKimura¹³²⁾は、エネルギー分散型蛍光X線分析を用いて北海道産の黒曜石を分析し、Rb, Sr, Y, Zr濃度で散布図を作成、さらに判別分析を用いて産地推定のパラメーターを検討している。和田ら¹⁴⁵⁾は、電子プローブマイクロアナリシスを用いて北海道産の黒曜石を分析し、TiO₂/K₂OやCaO/Al₂O₃の濃度比を

用いた散布図を用いて産地を推定している。

これまでの研究では、(1) 限られた地域 (例えば、北海道や関東以北、西日本のみ、など) を対象とし、(2) 数値が示されていても半定量分析にとどまる、といった例¹⁴⁶⁻¹⁴⁸⁾が多い。岩石試料中の元素を定量する場合、破壊を伴うことがほとんどだが、遺跡から出土した黒曜石遺物を分析に供することは好ましくない。一方、原産地の黒曜石の場合、十分な量を採取できれば、破壊分析が可能である。そこで、予め原産地の黒曜石を厳密に定量分析し、その値を非破壊的な手法の評価、あるいは参考資料にする事が考えられる。黒曜石遺物を失わず、可能な限り厳密な議論を行なうには、日本全国の黒曜石原産地の試料を定量し、データベースを構築する必要がある。

3-2 黒曜石の分析と産地推定

3-2-1 黒曜石中の 42 元素の定量

黒曜石 28 試料中の 42 元素を定量した結果を、Table 7-1 から Table 7-6 に示す。それぞれの黒曜石を用いて、各 1 枚の 1:1, 1:2 ガラスビード (測定回数, 5 回)、各 10 枚の 1:10 ガラスビード (測定回数, 1 回) を作成した。測定前には、必ず決まった標準化試料 (検量用標準試料の中の 1 点) を測定して検量線を校正した。

定量した黒曜石は V, Cr, Co, Ni, Cu に乏しく、ほぼ全ての試料でこれらの元素を検出できなかった。多くの黒曜石試料中の軽希土類元素 La, Ce, Nd を定量でき、Sm, Gd, Dy を定量できる試料もあった。九州・姫島産黒曜石 3 点の元素組成は特徴的で、すべての希土類元素を検出できず、また他の黒曜石に比べて TiO_2 と Th に乏しかった。

3-2-2 本邦産黒曜石の産地推定への応用

これまでに報告のあった産地推定法に基づき、本邦産黒曜石 28 試料の定量値を用いて散布図を作成した。本邦産黒曜石を判別した、望月¹²⁵⁾の散布図を Fig. 11-1 に、和田ら¹⁴³⁾の散布図を Fig. 11-2 に示す。また、元素比を判別の指標に用いた、Constantinescu ら¹³⁵⁾の散布図を Fig. 11-3 に、Elekes ら¹³³⁾の散布図を Fig. 11-4 に示す。さらに、単独の元素濃度を指標に用いた、Yacobaccio ら¹³⁹⁾の散布図を Fig. 11-5 に、Bellot-Gurlet ら¹³⁶⁾の散布図を Fig. 11-6 に、Ambroz ら¹³⁴⁾の散布図を Fig. 11-7 に示す。

信州・関東産の黒曜石を判別した望月¹²⁵⁾の散布図 (Fig. 11-1) 上では、霧ヶ峰系のプロットが広く分布した。このうち、和田峠周辺と星ヶ塔周辺の試料のプロットは分離した位置に現れたものの、男女倉周辺の試料は九州系のプロットと近い位置に現れた。北海道産の黒曜石を判別した和田ら¹⁴³⁾の散布図 (Fig. 11-2) 上では、白滝・置戸・十勝 (何れも北海道系) のプロットのみを見れば明瞭に分離したが、白滝・十勝と腰岳、霧ヶ峰系と八ヶ岳系のプロットが、それぞれ重複した。一方、その他の散布図では、Bellot-Gurlet ら¹³⁶⁾の散布図 (Fig. 11-6) で、他の散布図では区別できなかった八ヶ岳系の双子池のプロットが分離した。しかし、Fig. 11-1 から Fig. 11-7 のすべての散布図上でプロットの重複があり、本邦産黒曜石を一括して分類する事はできなかった。

Table 7-1 Analytical results of 42 components in 28 obsidian samples from Japan (1).

	Takamatsuzawa TKM021203		Hoshigato HSG970914		Makigasawa MKU021202		Budosawa OBD021202		Hoshigato Rindo-waki HRW020815	
Na ₂ O	3.58	(0.5)	3.79	(0.4)	3.81	(0.5)	3.64	(0.4)	3.80	(0.7)
MgO	0.093	(3.3)	0.052	(11)	0.123	(3.5)	0.077	(2.8)	0.054	(3.2)
Al ₂ O ₃	12.5	(0.2)	12.4	(0.2)	12.9	(0.3)	12.3	(0.3)	12.7	(0.7)
SiO ₂	74.1	(0.2)	74.9	(0.1)	73.4	(0.2)	74.6	(0.1)	73.5	(0.6)
P ₂ O ₅	0.014	(3.6)	0.011	(4.7)	0.018	(3.3)	0.013	(8.5)	0.011	(3.7)
K ₂ O	5.14	(1.6)	4.95	(0.2)	4.81	(0.9)	5.09	(0.2)	4.98	(0.6)
CaO	0.694	(1.1)	0.513	(0.2)	0.810	(0.5)	0.679	(0.4)	0.508	(0.7)
TiO ₂	0.179	(1.6)	0.114	(2.0)	0.216	(1.7)	0.161	(0.9)	0.113	(2.8)
MnO	0.066	(1.7)	0.072	(0.5)	0.068	(0.7)	0.070	(0.5)	0.073	(1.0)
Fe ₂ O ₃ ^a	0.964	(1.5)	0.671	(0.7)	1.08	(0.8)	0.954	(0.7)	0.677	(0.7)
Total	97.4	(0.3)	97.4	(0.1)	97.2	(0.2)	97.6	(0.1)	96.3	(0.6)
Sc	N. D. ^b		N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
V	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Cr	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Co	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Ni	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Cu	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Zn	33.3	(1.4)	26.0	(1.5)	40.4	(1.4)	31.6	(1.9)	26.3	(3.0)
Ga	5.9	(2.2)	6.1	(1.2)	6.3	(2.7)	6.5	(6.3)	6.6	(7.8)
As	10.4	(3.1)	8.5	(6.3)	8.7	(5.9)	11.6	(2.5)	8.8	(7.3)
Rb	173	(1.2)	146	(0.9)	149	(1.2)	191	(0.7)	150	(0.7)
Sr	60.6	(2.2)	37.1	(1.8)	94.3	(0.9)	44.6	(1.9)	38.4	(2.0)
Y	23.1	(4.9)	23.6	(5.2)	21.4	(4.0)	25.1	(4.6)	24.6	(6.6)
Zr	117	(0.9)	75.9	(1.7)	140	(0.8)	105	(1.1)	78.8	(1.6)
Nb	8.0	(20)	7.6	(3.1)	6.4	(7.3)	7.9	(4.2)	7.4	(6.6)
Sn	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Cs	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Ba	311	(4.7)	354	(4.1)	481	(3.0)	229	(4.1)	360	(4.2)
La	15.8	(40)	N. D.		17.3	(42)	17.7	(19)	N. D.	
Ce	47.0	(5.4)	27.5	(14)	48.0	(11)	49.5	(10)	28.7	(10)
Pr	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Nd	19.8	(10)	16.4	(13)	19.6	(25)	19.6	(19)	16.3	(16)
Sm	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.		6.7	(24)
Gd	3.5	(24)	2.9	(22)	3.3	(34)	3.4	(18)	3.4	(8.1)
Dy	7.4	(24)	7.9	(13)	N. D.		N. D.		N. D.	
Er	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Yb	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Hf	N. D.		N. D.		4.7	(16)	N. D.		N. D.	
Ta	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
W	3.8	(22)	4.0	(24)	N. D.		3.8	(19)	4.4	(24)
Pb	20.6	(4.2)	16.4	(6.0)	20.1	(3.9)	20.7	(4.1)	16.3	(8.4)
Th	15.9	(4.9)	9.5	(3.0)	13.0	(4.3)	18.8	(4.2)	9.6	(4.3)
U	4.5	(19)	3.1	(30)	3.0	(30)	4.9	(8.1)	3.5	(30)

a. Total Fe as Fe₂O₃. b. N. D., not detected. (), Relative standard deviation, % (*n* = 5 or 10 (for 1:10 glass beads)).

Major elements, in mass%, with 1:10 glass beads. Rb, Sr, Y and Zr, in mass ppm, with 1:10 glass beads. V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Nb, Ba, W, Pb, Th and U, in mass ppm, with 1:2 glass beads. Sc, Sn, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Hf and Ta, in mass ppm, with 1:1 glass beads.

Table 7-2 Analytical results of 42 components in 28 obsidian samples from Japan (2).

	Hoshigato Rindo-toge HRT020815		Kobukazawa KKBK021203		Hoshigato Kitagawa HKP020815		Oropirika MOR030622		Horoka SHH990922	
Na ₂ O	3.85	(0.4)	3.94	(0.6)	3.86	(0.3)	3.86	(0.3)	3.96	(0.4)
MgO	0.062	(3.6)	0.070	(4.7)	0.052	(5.2)	0.029	(8.2)	0.022	(6.4)
Al ₂ O ₃	12.8	(0.4)	12.6	(0.2)	12.5	(0.2)	13.6	(0.6)	12.9	(0.2)
SiO ₂	74.5	(0.2)	73.9	(0.2)	74.5	(0.1)	75.8	(0.2)	74.6	(0.1)
P ₂ O ₅	0.012	(5.1)	0.011	(5.3)	0.011	(8.0)	0.015	(4.5)	0.016	(3.4)
K ₂ O	5.00	(0.3)	4.78	(1.0)	4.97	(0.1)	4.96	(0.1)	4.99	(0.3)
CaO	0.527	(0.3)	0.618	(0.8)	0.516	(0.4)	0.576	(0.2)	0.492	(0.3)
TiO ₂	0.116	(1.9)	0.110	(1.7)	0.115	(3.1)	0.033	(7.3)	0.029	(4.6)
MnO	0.074	(0.7)	0.096	(1.2)	0.073	(1.5)	0.047	(1.0)	0.056	(0.9)
Fe ₂ O ₃ ^a	0.696	(0.5)	0.824	(1.1)	0.672	(0.3)	1.31	(0.3)	1.25	(1.7)
Total	97.6	(0.2)	97.0	(0.2)	97.3	(0.1)	100	(0.2)	98.3	(0.1)
Sc	N. D. ^b		5.7	(5.7)	N. D.		N. D.		3.2	(15)
V	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Cr	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Co	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Ni	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Cu	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Zn	26.3	(2.6)	29.8	(1.7)	26.0	(2.2)	39.3	(1.0)	35.6	(1.1)
Ga	6.4	(2.9)	8.9	(4.2)	6.6	(5.4)	6.5	(9.6)	7.3	(3.8)
As	8.5	(5.6)	18.8	(3.7)	8.7	(10)	8.1	(6.8)	9.3	(1.4)
Rb	149	(0.7)	279	(0.6)	147	(0.5)	170	(0.8)	195	(0.7)
Sr	39.0	(2.1)	16.6	(5.7)	38.3	(2.3)	26.9	(3.2)	6.2	(11)
Y	25.2	(4.1)	45.8	(2.8)	24.3	(6.8)	25.7	(3.5)	30.9	(2.9)
Zr	79.6	(1.3)	91.8	(0.9)	76.7	(1.6)	73.4	(1.2)	64.2	(1.5)
Nb	6.9	(6.6)	13.0	(3.8)	7.7	(3.4)	3.9	(8.5)	5.1	(4.7)
Sn	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Cs	N. D.		26.6	(3.3)	N. D.		N. D.		N. D.	
Ba	364	(1.5)	N. D.		366	(3.0)	953	(1.6)	205	(4.7)
La	N. D.		N. D.		N. D.		13.6	(35)	N. D.	
Ce	30.1	(6.0)	45.8	(5.0)	30.1	(12)	29.3	(18)	26.3	(7.3)
Pr	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Nd	14.1	(33)	22.1	(18)	16.0	(11)	12.3	(43)	9.0	(40)
Sm	N. D.		6.4	(40)	N. D.		N. D.		N. D.	
Gd	N. D.		4.9	(8.6)	3.8	(16)	2.6	(25)	N. D.	
Dy	N. D.		9.4	(16)	7.7	(16)	6.8	(24)	7.0	(14)
Er	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Yb	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Hf	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Ta	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
W	N. D.		6.6	(28)	4.9	(22)	4.4	(16)	5.2	(17)
Pb	16.9	(7.3)	22.2	(4.0)	16.3	(5.5)	21.3	(3.4)	21.3	(4.6)
Th	9.0	(6.7)	26.5	(2.4)	9.6	(4.3)	10.4	(7.6)	8.2	(4.4)
U	N. D.		6.9	(19)	4.2	(8.2)	3.1	(38)	N. D.	

a. Total Fe as Fe₂O₃. b. N. D., not detected. (), Relative standard deviation, % (*n* = 5 or 10 (for 1:10 glass beads)).

Major elements, in mass%, with 1:10 glass beads. Rb, Sr, Y and Zr, in mass ppm, with 1:10 glass beads. V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Nb, Ba, W, Pb, Th and U, in mass ppm, with 1:2 glass beads. Sc, Sn, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Hf and Ta, in mass ppm, with 1:1 glass beads.

Table 7-3 Analytical results of 42 components in 28 obsidian samples from Japan (3).

	Denpunsawa STD990922		Ishizawagawa STI020811		Tokoroyama OOT990923		Asahigaoka ASR020823		Takayama TKY000528	
Na ₂ O	3.88	(0.5)	3.95	(0.4)	3.68	(0.5)	3.99	(0.5)	3.88	(0.4)
MgO	0.020	(15)	0.020	(6.9)	0.101	(1.5)	0.044	(5.1)	0.031	(7.9)
Al ₂ O ₃	12.7	(0.2)	12.9	(0.2)	12.4	(0.2)	12.8	(0.2)	12.4	(0.2)
SiO ₂	73.6	(0.2)	74.8	(0.1)	75.3	(0.2)	74.5	(0.1)	74.2	(0.2)
P ₂ O ₅	0.017	(4.3)	0.016	(7.5)	0.017	(3.2)	0.013	(7.5)	0.008	(9.4)
K ₂ O	4.93	(0.2)	4.98	(0.2)	4.39	(0.2)	4.55	(0.3)	5.07	(0.2)
CaO	0.486	(0.5)	0.488	(0.6)	0.925	(0.2)	0.753	(0.2)	0.517	(0.4)
TiO ₂	0.028	(16)	0.027	(9.6)	0.129	(2.0)	0.047	(6.0)	0.089	(2.1)
MnO	0.056	(1.0)	0.056	(0.7)	0.039	(1.2)	0.046	(1.6)	0.097	(0.5)
Fe ₂ O ₃ ^a	1.23	(0.4)	1.24	(0.7)	1.21	(0.7)	1.21	(0.1)	0.711	(1.2)
Total	96.9	(0.2)	98.5	(0.1)	98.2	(0.2)	98.0	(0.1)	97.1	(0.1)
Sc	3.7	(22)	3.4	(12)	3.9	(12)	4.6	(13)	5.1	(18)
V	N. D. ^b		N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Cr	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Co	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Ni	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.		3.5	(7.8)
Cu	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Zn	36.3	(2.2)	35.8	(1.0)	28.0	(1.2)	36.2	(1.3)	28.5	(1.5)
Ga	7.1	(7.2)	7.4	(6.3)	3.7	(17)	5.6	(8.8)	9.2	(5.6)
As	10.1	(3.4)	9.7	(6.0)	6.4	(8.8)	6.9	(3.7)	17.9	(1.1)
Rb	190	(0.5)	201	(0.7)	158	(1.2)	162	(0.7)	299	(0.3)
Sr	5.5	(26)	6.0	(20)	65.2	(1.8)	50.1	(1.9)	N. D.	
Y	32.6	(5.8)	31.6	(2.2)	20.4	(5.4)	29.6	(4.7)	45.1	(2.2)
Zr	63.7	(1.9)	67.1	(2.5)	103	(1.6)	84.7	(1.3)	90.6	(0.7)
Nb	4.8	(7.2)	4.9	(7.3)	3.6	(15)	4.5	(6.2)	13.9	(2.1)
Sn	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Cs	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.		28.6	(7.6)
Ba	176	(6.5)	181	(3.5)	1100	(2.2)	979	(1.5)	N. D.	
La	N. D.		N. D.		16.0	(25)	18.5	(32)	11.1	(17)
Ce	24.8	(27)	23.8	(19)	36.0	(15)	36.4	(15)	44.7	(3.8)
Pr	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Nd	8.0	(30)	N. D.		N. D.		16.0	(17)	22.9	(13)
Sm	N. D.		N. D.		N. D.		5.6	(18)	N. D.	
Gd	3.2	(20)	2.5	(31)	2.7	(8.8)	3.4	(17)	4.5	(19)
Dy	8.3	(14)	8.1	(8.5)	N. D.		8.6	(13)	9.4	(8.6)
Er	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Yb	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Hf	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Ta	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
W	4.4	(36)	5.5	(11)	N. D.		4.9	(30)	6.9	(15)
Pb	22.1	(4.7)	21.6	(3.3)	21.8	(2.8)	28.4	(2.7)	22.7	(5.5)
Th	8.3	(8.1)	9.1	(7.2)	10.6	(6.0)	11.6	(4.7)	27.5	(1.8)
U	N. D.		N. D.		N. D.		3.3	(41)	8.7	(11)

a. Total Fe as Fe₂O₃. b. N. D., not detected. (), Relative standard deviation, % (*n* = 5 or 10 (for 1:10 glass beads)).

Major elements, in mass%, with 1:10 glass beads. Rb, Sr, Y and Zr, in mass ppm, with 1:10 glass beads. V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Nb, Ba, W, Pb, Th and U, in mass ppm, with 1:2 glass beads. Sc, Sn, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Hf and Ta, in mass ppm, with 1:1 glass beads.

Table 7-4 Analytical results of 42 components in 28 obsidian samples from Japan (4).

	Higashimata HFP991216		Futagoike FTG020915		Mugikusatoge MGB020914		Shirakoma SRK020914		Tsubetayama TBT990710	
Na ₂ O	3.81	(0.5)	3.74	(0.3)	3.83	(0.4)	3.83	(0.2)	3.82	(0.4)
MgO	0.046	(5.9)	0.098	(2.3)	0.117	(3.4)	0.113	(1.6)	0.111	(2.0)
Al ₂ O ₃	12.4	(0.3)	12.1	(0.2)	12.4	(0.2)	12.4	(0.2)	12.4	(0.3)
SiO ₂	74.0	(0.3)	74.3	(0.2)	73.6	(0.1)	75.2	(0.1)	75.2	(0.1)
P ₂ O ₅	0.007	(9.3)	0.014	(3.3)	0.017	(5.0)	0.015	(3.9)	0.015	(3.8)
K ₂ O	5.08	(0.3)	4.53	(0.2)	4.41	(0.8)	4.50	(0.2)	4.61	(0.2)
CaO	0.579	(0.3)	0.699	(0.3)	0.818	(0.3)	0.785	(0.2)	0.788	(0.4)
TiO ₂	0.109	(1.6)	0.167	(1.7)	0.205	(1.5)	0.187	(1.8)	0.188	(2.6)
MnO	0.086	(0.7)	0.046	(1.6)	0.048	(1.1)	0.047	(1.0)	0.048	(1.4)
Fe ₂ O ₃ ^a	0.837	(0.5)	0.904	(0.5)	1.06	(0.4)	1.01	(0.4)	1.01	(0.6)
Total	96.9	(0.3)	96.6	(0.2)	96.5	(0.2)	98.1	(0.1)	98.2	(0.1)
Sc	5.1	(11)	N. D. ^b		N. D.		N. D.		N. D.	
V	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Cr	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Co	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Ni	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Cu	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Zn	28.7	(3.0)	28.0	(1.9)	37.4	(1.4)	33.5	(0.9)	33.6	(0.8)
Ga	8.1	(6.7)	5.4	(3.9)	6.4	(3.8)	6.0	(11)	5.9	(6.6)
As	15.3	(4.7)	9.1	(11)	8.1	(12)	10.1	(4.6)	9.5	(4.0)
Rb	263	(0.6)	114	(1.0)	111	(0.9)	119	(1.0)	121	(0.7)
Sr	9.7	(8.7)	94.2	(0.8)	127	(0.8)	116	(1.0)	118	(0.7)
Y	35.9	(2.8)	10.1	(11)	13.0	(9.7)	11.9	(12)	11.9	(8.3)
Zr	95.9	(1.1)	85.8	(1.4)	114	(1.0)	107	(0.9)	107	(0.8)
Nb	11.4	(3.4)	5.4	(9.2)	5.8	(7.6)	5.4	(5.2)	5.3	(7.5)
Sn	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Cs	23.0	(5.8)	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Ba	35.1	(14)	846	(2.5)	829	(3.4)	839	(2.2)	838	(2.1)
La	13.9	(22)	16.5	(41)	15.7	(31)	13.3	(43)	16.2	(18)
Ce	51.4	(9.4)	37.3	(13)	38.0	(3.3)	41.3	(5.2)	38.4	(5.2)
Pr	7.3	(14)	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Nd	21.8	(9.6)	13.6	(16)	15.1	(20)	15.5	(11)	14.8	(21)
Sm	6.0	(22)	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Gd	4.7	(8.7)	2.2	(30)	2.7	(27)	2.8	(13)	2.5	(24)
Dy	9.2	(14)	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Er	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Yb	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Hf	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Ta	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
W	5.0	(11)	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Pb	23.2	(2.6)	17.7	(6.3)	19.2	(2.6)	19.0	(6.3)	18.6	(6.0)
Th	26.5	(3.7)	8.3	(8.2)	8.1	(6.0)	8.1	(6.7)	7.8	(7.2)
U	6.5	(13)	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	

a. Total Fe as Fe₂O₃. b. N. D., not detected. (), Relative standard deviation, % (*n* = 5 or 10 (for 1:10 glass beads)).

Major elements, in mass%, with 1:10 glass beads. Rb, Sr, Y and Zr, in mass ppm, with 1:10 glass beads. V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Nb, Ba, W, Pb, Th and U, in mass ppm, with 1:2 glass beads. Sc, Sn, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Hf and Ta, in mass ppm, with 1:1 glass beads.

Table 7-5 Analytical results of 42 components in 28 obsidian samples from Japan (5).

	Nagahama NGH991227		Kannonzaki HKNO01227		Kannonzaki (siro) HKI990406		Kitaura HKTO01226	
Na ₂ O	4.40	(0.3)	4.29	(0.4)	4.32	(0.4)	4.30	(0.6)
MgO	0.094	(2.8)	0.066	(2.2)	0.068	(2.4)	0.067	(1.9)
Al ₂ O ₃	12.6	(0.2)	15.1	(1.5)	14.7	(0.1)	14.6	(0.2)
SiO ₂	75.4	(0.1)	73.0	(0.5)	73.2	(0.1)	73.0	(0.1)
P ₂ O ₅	0.020	(1.9)	0.109	(0.8)	0.107	(0.6)	0.107	(0.8)
K ₂ O	3.69	(0.1)	4.04	(0.3)	4.09	(0.2)	4.06	(0.1)
CaO	0.643	(0.3)	0.549	(0.5)	0.555	(0.5)	0.564	(0.3)
TiO ₂	0.107	(2.9)	N. D. ^b		N. D.		N. D.	
MnO	0.068	(1.0)	0.101	(0.8)	0.102	(0.3)	0.101	(0.7)
Fe ₂ O ₃ ^a	0.846	(0.5)	1.21	(0.3)	1.22	(0.4)	1.21	(0.3)
Total	97.9	(0.1)	98.4	(0.6)	98.3	(0.1)	98.0	(0.1)
Sc	3.9	(21)	N. D.		N. D.		N. D.	
V	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Cr	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Co	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Ni	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Cu	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Zn	21.8	(1.9)	56.4	(1.6)	56.6	(0.8)	61.0	(1.0)
Ga	3.8	(9.1)	12.1	(5.5)	12.1	(2.5)	12.0	(3.9)
As	N. D.		8.1	(10)	6.1	(11)	6.1	(29)
Rb	82.5	(1.4)	91.2	(1.6)	100	(0.7)	100	(1.6)
Sr	43.1	(1.8)	57.2	(2.4)	59.0	(1.4)	59.9	(1.5)
Y	23.0	(5.5)	6.3	(22)	5.8	(28)	5.4	(25)
Zr	72.3	(2.5)	36.1	(3.5)	38.5	(2.9)	38.7	(3.1)
Nb	5.3	(6.8)	15.1	(2.9)	15.0	(2.9)	14.8	(2.9)
Sn	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Cs	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Ba	652	(3.1)	903	(1.5)	914	(0.9)	908	(2.6)
La	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Ce	20.0	(25)	N. D.		N. D.		N. D.	
Pr	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Nd	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Sm	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Gd	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Dy	7.0	(10)	N. D.		N. D.		N. D.	
Er	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Yb	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Hf	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Ta	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
W	N. D.		2.8	(21)	N. D.		N. D.	
Pb	9.1	(14)	22.2	(1.4)	21.0	(3.8)	23.1	(2.7)
Th	3.2	(27)	N. D.		N. D.		N. D.	
U	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	

a. Total Fe as Fe₂O₃. b. N. D., not detected. (), Relative standard deviation, % (*n* = 5 or 10 (for 1:10 glass beads)). Major elements, in mass%, with 1:10 glass beads. Rb, Sr, Y and Zr, in mass ppm, with 1:10 glass beads. V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Nb, Ba, W, Pb, Th and U, in mass ppm, with 1:2 glass beads. Sc, Sn, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Hf and Ta, in mass ppm, with 1:1 glass beads.

Table 7-6 Analytical results of 42 components in 28 obsidian samples from Japan (6).

	Koshidake KSD030721		Koshidake (zara) KSH010130		Tsurami KTH030225		Oguni OGN030225	
Na ₂ O	3.86	(0.5)	3.83	(0.4)	3.97	(0.4)	3.94	(0.5)
MgO	0.039	(5.4)	0.036	(15)	0.133	(1.9)	0.130	(1.8)
Al ₂ O ₃	13.1	(0.1)	13.1	(0.2)	13.1	(0.2)	13.1	(0.2)
SiO ₂	74.1	(0.1)	74.1	(0.1)	73.4	(0.1)	73.4	(0.1)
P ₂ O ₅	0.015	(2.2)	0.015	(4.3)	0.020	(1.6)	0.020	(2.9)
K ₂ O	4.98	(0.1)	5.01	(0.1)	4.72	(0.2)	4.76	(0.2)
CaO	0.684	(0.2)	0.683	(0.2)	0.967	(0.2)	0.943	(0.2)
TiO ₂	0.038	(4.7)	0.039	(7.3)	0.184	(1.9)	0.184	(1.4)
MnO	0.047	(1.1)	0.047	(1.5)	0.074	(1.0)	0.074	(0.8)
Fe ₂ O ₃ ^a	1.20	(0.3)	1.20	(0.2)	1.33	(0.4)	1.34	(0.4)
Total	98.1	(0.1)	98.0	(0.1)	97.9	(0.1)	97.9	(0.1)
Sc	N. D. ^b		N. D.		N. D.		N. D.	
V	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Cr	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Co	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Ni	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Cu	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Zn	47.5	(0.9)	47.7	(0.3)	43.8	(1.4)	43.9	(0.3)
Ga	10.5	(2.7)	10.2	(5.4)	6.0	(8.6)	5.7	(7.8)
As	12.7	(5.2)	12.9	(4.2)	N. D.		N. D.	
Rb	204	(0.4)	204	(0.6)	153	(0.9)	153	(1.2)
Sr	41.7	(1.6)	41.9	(1.8)	128	(0.7)	123	(0.9)
Y	22.7	(4.0)	22.3	(6.3)	28.3	(4.4)	28.4	(6.8)
Zr	74.5	(1.4)	73.7	(1.2)	139	(1.9)	139	(1.0)
Nb	17.0	(2.7)	17.0	(2.6)	13.4	(2.8)	13.4	(1.8)
Sn	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Cs	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Ba	239	(2.2)	238	(4.0)	885	(1.7)	883	(1.3)
La	15.3	(30)	N. D.		33.9	(14)	28.3	(8.5)
Ce	36.5	(8.9)	32.1	(7.1)	71.7	(4.8)	69.5	(5.3)
Pr	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Nd	10.1	(30)	10.4	(18)	26.4	(13)	28.2	(14)
Sm	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Gd	2.9	(17)	2.5	(15)	5.2	(8.5)	4.8	(23)
Dy	N. D.		7.3	(13)	7.7	(17)	7.9	(25)
Er	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Yb	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Hf	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
Ta	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	
W	6.1	(2.6)	6.0	(17)	N. D.		3.6	(21)
Pb	27.4	(2.6)	28.0	(2.4)	23.3	(5.3)	22.5	(4.9)
Th	15.5	(3.6)	15.4	(2.5)	13.3	(5.3)	13.9	(3.5)
U	N. D.		N. D.		N. D.		N. D.	

a. Total Fe as Fe₂O₃. b. N. D., not detected. (), Relative standard deviation, % (*n* = 5 or 10 (for 1:10 glass beads)). Major elements, in mass%, with 1:10 glass beads. Rb, Sr, Y and Zr, in mass ppm, with 1:10 glass beads. V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Nb, Ba, W, Pb, Th and U, in mass ppm, with 1:2 glass beads. Sc, Sn, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Hf and Ta, in mass ppm, with 1:1 glass beads.

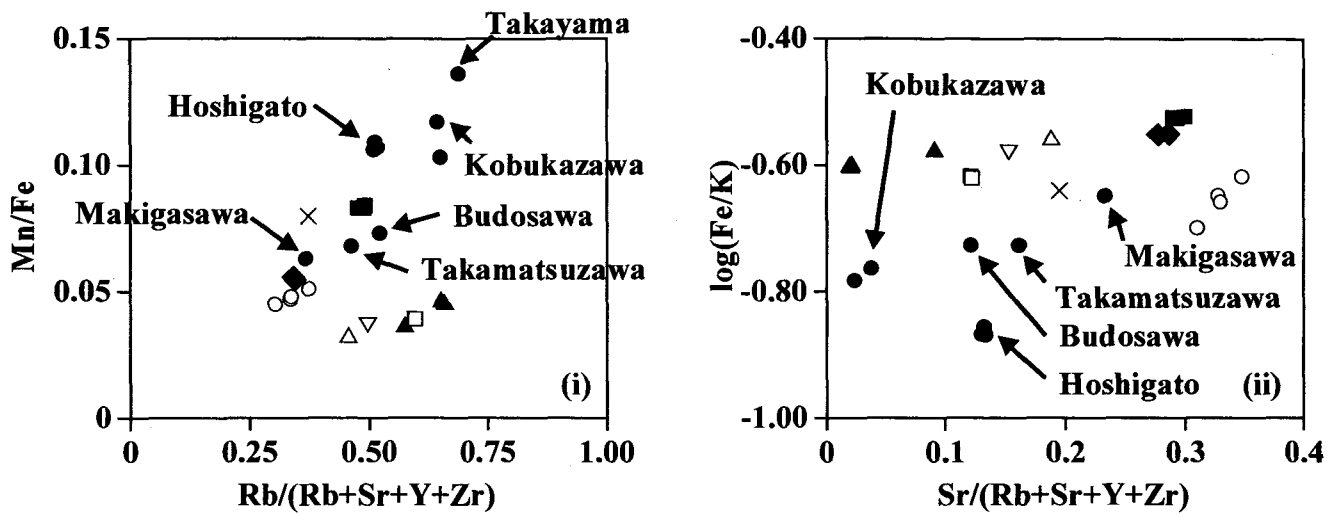


Fig. 11-1 Binary diagrams of the ratio of concentration data by the parameter after Mochizuki¹²⁵⁾.

●, Kirigamine; ▲, Shirataki; △, Oketo; ▽, Tokachi; ○, Yatsugatake;
 ×, Kozushima; ■, Himejima; □, Koshidake; ◆, Nishioguni.

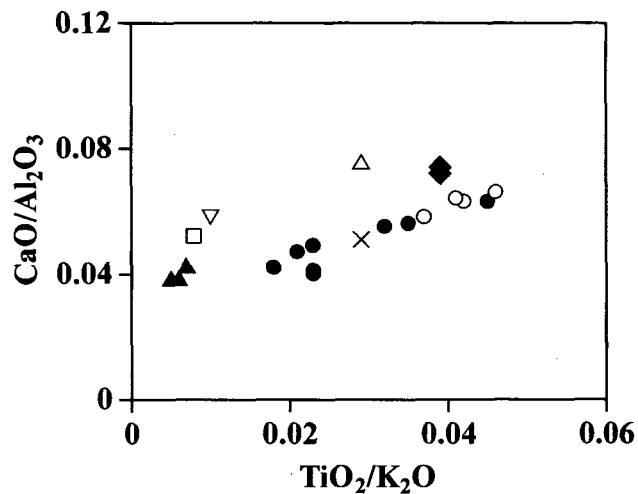


Fig. 11-2 Binary diagrams of the ratio of concentration data by the parameter after Wada *et al.*¹⁴³⁾.

●, Kirigamine; ▲, Shirataki; △, Oketo; ▽, Tokachi; ○, Yatsugatake;
 ×, Kozushima; □, Koshidake; ◆, Nishioguni.

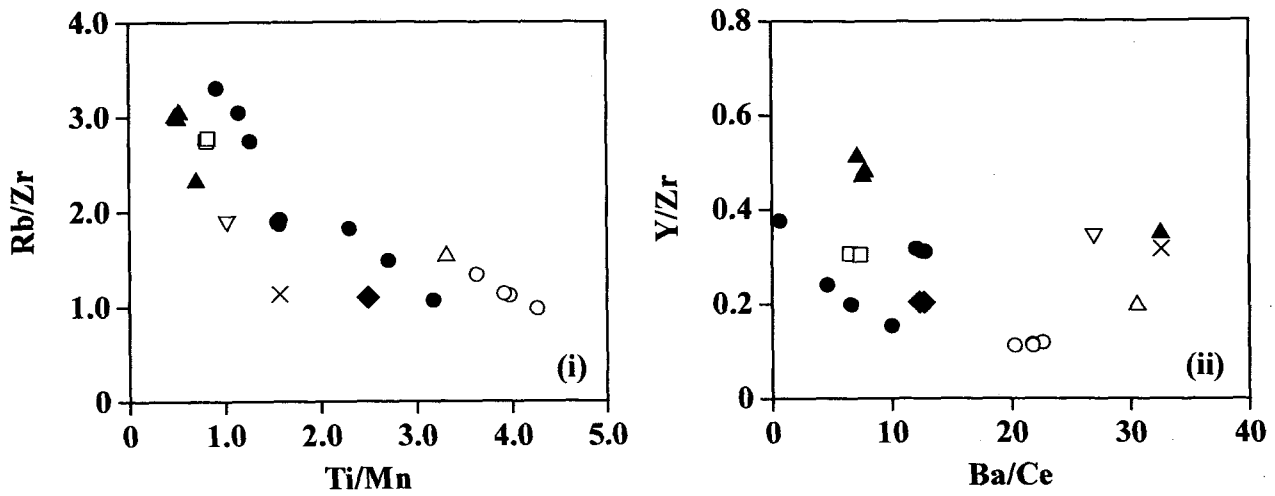


Fig. 11-3 Binary diagrams of the ratio of concentration data by the parameter after Constantinescu *et al.*¹³⁵⁾.
 ●, Kirigamine; ▲, Shirataki; △, Oketo; ▽, Tokachi; ○, Yatsugatake;
 ×, Kozushima; □, Koshidake; ◆, Nishioguni.

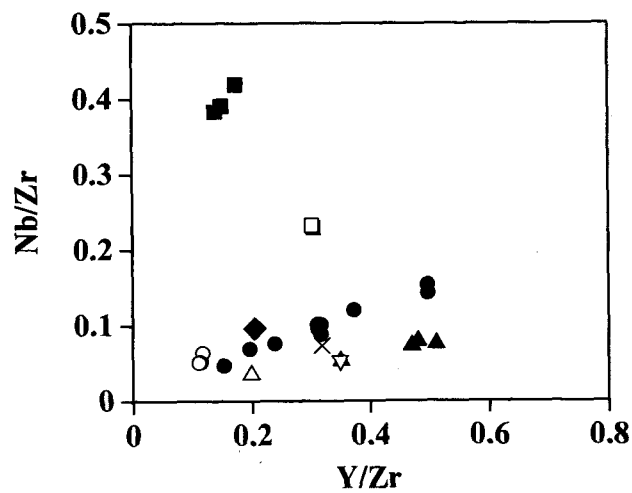


Fig. 11-4 Binary diagrams of the ratio of concentration data by the parameter after Elekes *et al.*¹³³⁾.
 ●, Kirigamine; ▲, Shirataki; △, Oketo; ▽, Tokachi; ○, Yatsugatake;
 ×, Kozushima; ■, Himejima; □, Koshidake; ◆, Nishioguni.

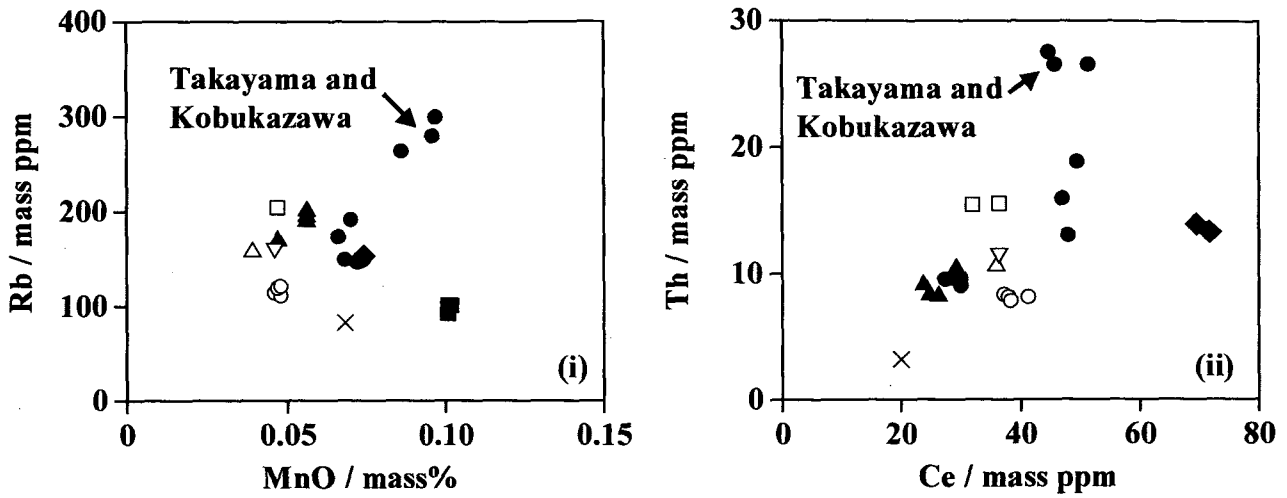


Fig. 11-5 Binary diagrams of the ratio of concentration data by the parameter after Yacobaccio *et al.*¹³⁹⁾

●, Kirigamine; ▲, Shirataki; △, Oketo; ▽, Tokachi; ○, Yatsugatake; ×, Kozushima; ■, Himejima; □, Koshidake; ◆, Nishioguni.

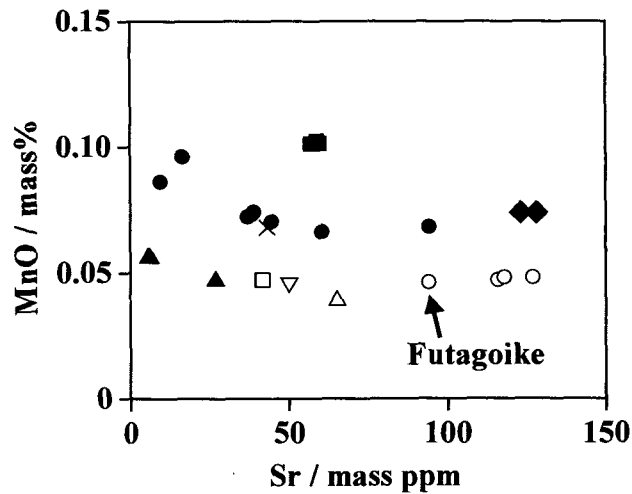


Fig. 11-6 Binary diagrams of the ratio of concentration data by the parameter after Bellot-Gurlet *et al.*¹³⁶⁾

●, Kirigamine; ▲, Shirataki; △, Oketo; ▽, Tokachi; ○, Yatsugatake; ×, Kozushima; ■, Himejima; □, Koshidake; ◆, Nishioguni.

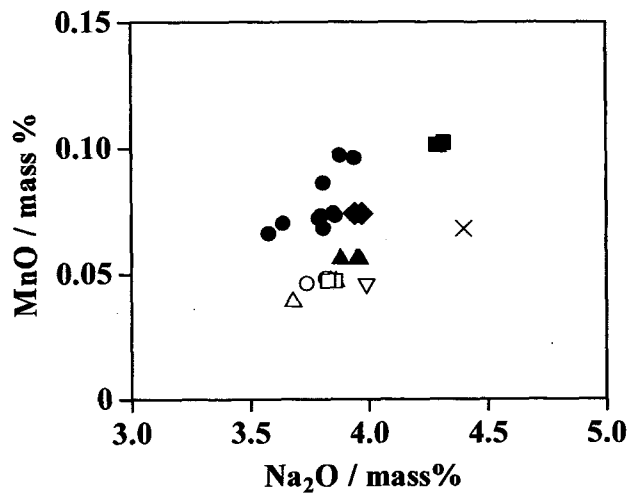


Fig. 11-7 Binary diagrams of the ratio of concentration data by the parameter after Ambroz *et al.*¹³⁴.
 ●, Kirigamine; ▲, Shirataki; △, Oketo; ▽, Tokachi; ○, Yatsugatake;
 ×, Kozushima; ■, Himejima; □, Koshidake; ◆, Nishioguni.

第4章 結論

ガラスビード / 蛍光 X 線分析は、岩石中の主成分・微量成分元素の定量法として一般的な方法になりつつある。しかしながら、その取り扱い・方法論には注意すべき点が多い。特に、検量用標準の扱いは深刻であり、岩石標準同士の混合や、岩石標準に試薬類を添加する方法を取るべきではない。本研究では、試薬類のみを混合した検量用標準ガラスビードを作製した。この方法は、多様な組成を有する岩石に適宜対応でき、確度・精度の良い定量値が期待できる。また、希釈倍率を単一とせず、複数のガラスビードを使い分けることとした。共存元素の影響を強く受ける主成分元素は、希釈倍率 (試料 : 融剤) の高い 1:10 ガラスビードを用いた。これにより、ある程度の幅 (流紋岩~玄武岩) を持った組成の岩石中の主成分元素を、1本の検量線で定量することができる。一方、蛍光 X 線強度をできるだけ得たい極微量成分元素には、希釈倍率の特に低い 1:1 ガラスビードを用いた。また、蛍光 X 線強度をある程度得ることのできる微量成分元素には、低希釈でありながら作製が容易な 1:2 ガラスビードを用いた。低希釈ガラスビードを用いる場合、微量成分元素の蛍光 X 線強度が共存元素の影響を受けるので、対象岩質ベースの検量線を作製した。1:1 低希釈ガラスビードは、熔融混合物を室温程度まで冷却する過程を挟んだ二段階熔融を行なうことで、容易に作製できた。定量対象岩石には、流紋岩や黒曜石、花崗岩類を用いた。これは、これらの酸性岩が希土類元素や Th, U を多く含むためである。以上の方法を用いることで、汎用型の蛍光 X 線分析装置を用いたケイ酸塩岩石中の 42 成分 (Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Sn, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Hf, Ta, W, Pb, Th, U) の定量が可能となった。

本博士学位請求論文に関連する投稿論文・学会発表

原著論文

K. Nakayama, T. Nakamura, *Anal. Sci.*, **21**, 815 (2005).

“X-ray Fluorescence Analysis of Rare Earth Elements in Rocks Using Low Dilution Glass Beads”

K. Nakayama, Y. Shibata, T. Nakamura, *X-ray Spectrom.*, in press. (Accepted 14 November 2006)

“Glass beads/x-ray fluorescence analyses of 42 components in felsic rocks”

学会発表 (口頭)

中山健一, 柴田康博, 中村利廣, 第 41 回 X 線分析討論会 (2005).

「ガラスビード-蛍光 X 線分析法による岩石中の主成分・微量成分元素の定量
—試料粉末の粒径とガラスビードの均質性—」

中山健一, 中村利廣, 日本分析化学会第 55 年会 (2006).

「ケイ酸塩岩石中の 42 元素のガラスビード-蛍光 X 線分析」

学会発表 (ポスター)

中山健一, 中野和彦, 中村利廣, 第 64 回分析化学討論会 (2003).

「蛍光 X 線分析法による流紋岩中のウラン・トリウム定量」

中山健一, 中村利廣, 第 40 回 X 線分析討論会 (2004).

「低希釈ガラスビード-蛍光 X 線分析法による岩石中の希土類元素の定量」

中山健一, 中村利廣, 第 42 回 X 線分析討論会 (2006).

「蛍光 X 線分析を用いたケイ酸塩岩石中の 42 元素定量のためのガラスビード法」

謝辞

本研究を行なうにあたって終始ご指導を頂きました明治大学理工学部応用化学科 教授 中村利廣 博士に、心から感謝の意を表します。

本研究に関してご助言、ご討論を頂きました明治大学理工学部応用化学科 教授 佐藤 純 博士、同助教授 相澤 守 博士、同教授 北野 大 博士に、厚く御礼申し上げます。また、本研究を行なうに際し、多大な貢献を頂きました明治大学大学院 柴田康博 氏、機会のあるごとにご助言を頂きました大阪市立大学 中野和彦 博士、議論に参加して頂いた明治大学大学院 大淵敦司 氏をはじめとする環境分析化学研究室、放射化学研究室、環境安全学研究室の皆様方にも、併せて御礼申し上げます。

最後に、貴重な黒曜石試料を提供して頂いた明治大学文学部教授 杉原重夫 博士、ならびに元素マッピングの測定を行なうにあたり多くのご協力、ご助言を頂きました理学電機工業株式会社東京分析センター 本間 寿 博士にも、深く御礼申し上げます。

平成 18 年 12 月 18 日
理工学研究科 応用化学専攻

中山 健一

参考文献

- 1) 武者宗一郎, *分析化学*, **1**, 45 (1952).
- 2) 石橋雅義, 東慎之介, *分析化学*, **5**, 135 (1955).
- 3) 岩崎岩次, 小沢竹二郎, 吉田征子, *分析化学*, **17**, 986 (1968).
- 4) 桐山哲也, *分析化学*, **28**, 420 (1979).
- 5) 桐山哲也, *日本化学会誌*, **1979**, 1609.
- 6) 原村寛, *地質学雑誌*, **67**, 618 (1961).
- 7) 吉村恂, 脇博彦, *分析化学*, **6**, 362 (1957).
- 8) 柴田秀賢, 大木靖衛, 榊原雄太郎, *地質学雑誌*, **66**, 195 (1960).
- 9) Y. Oki, S. Oki, H. Shibata, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 273 (1962).
- 10) 大木靖衛, 大木昭八郎, 柴田秀賢, 榊原雄太郎, *地質学雑誌*, **68**, 329 (1962).
- 11) 杉崎隆一, 田中剛, *地質学雑誌*, **77**, 453 (1971).
- 12) E. Orvini, M. Speziali, A. Salvini, C. Herborg, *Microchem. J.*, **67**, 97 (2000).
- 13) M. E. M. Cabrera, H. H. Hernández, E. H. Peraza, N. R. Martínez, M. C. L. Reyes, *Appl. Radiat. Isotopes*, **52**, 143 (2000).
- 14) 上岡晃, 田中剛, *地質学雑誌*, **95**, 835 (1989).
- 15) 平岡義博, *X線分析の進歩*, **25**, 281 (1994).
- 16) 高橋浩, *地質調査所月報*, **46**, 23 (1995).
- 17) 横山卓雄, 西田史朗, *地質学雑誌*, **93**, 275 (1987).
- 18) 和田恵治, 中村瑞恵, 奥野充, *北海道教育大学大雪山自然教育研究施設研究報告*, **35**, 9 (2001).
- 19) 今井登, *地質調査所月報*, **37**, 515 (1986).
- 20) I. Kojima, T. Uchida, C. Iida, S. Kanaoka, *Anal. Sci.*, **3**, 235 (1987).
- 21) 岡井貴司, *分析化学*, **39**, T55 (1990).
- 22) C. Pin, *Anal. Chim. Acta*, **256**, 153 (1992).
- 23) 山寄賢司, 辻治雄, 茶山健二, 玉利祐三, 日下讓, *分析化学*, **42**, 305 (1993).
- 24) K. Shinotsuka, H. Hidaka, M. Ebihara, H. Nakahara, *Anal. Sci.*, **12**, 917 (1996).
- 25) T. Hamanaka, A. Itoh, S. Itoh, H. Sawatari, H. Haraguchi, *Chem. Lett.*, **1995**, 363-364.
- 26) O.-W. Lau, L. Lam, S.-F. Luk, *Talanta*, **51**, 1009 (2000).
- 27) 関本紋乃, 堀江健作, 松本友和, 原口紘丞, *分析化学*, **51**, 1075 (2002).
- 28) 君波和雄, 今岡照喜, *地質学雑誌*, **112**, 107 (2006).
- 29) 曾根原崇文, 原山智, *地球科学*, **60**, 93 (2006).
- 30) 後藤隼次, 金谷弘, *地質調査所月報*, **36**, 453 (1985).
- 31) 柚原雅樹, 古川直道, 田口幸洋, *福岡大学理学集報*, **34**, 43 (2004).
- 32) B. P. Fabbi, *X-ray Spectrom.*, **2**, 15 (1973).

- 33) G. S. Lodha, K. J. S. Sawhney, V. M. Choubey, *X-ray Spectrom.*, **18**, 225 (1989).
- 34) E. A. Th. Verdurmen, *X-ray Spectrom.*, **6**, 117 (1977).
- 35) 奥平敬元, 早坂康隆, 星野健一, 池田圭一, *地球科学*, **47**, 439 (1993).
- 36) J. H. Elsenbroek, *Analyst*, **120**, 1535 (1995).
- 37) 合田四郎, 山崎秀夫, 平田勝, 長沢太朗, *分析化学*, **36**, 199 (1987).
- 38) L. Leoni, M. Saitta, *X-ray Spectrom.*, **3**, 74 (1974).
- 39) 小笠原正継, *地質調査所月報*, **38**, 57 (1987).
- 40) R. G. Johnson, *X-ray Spectrom.*, **13**, 64 (1984).
- 41) 服部仁, *地質調査所月報*, **22**, 103 (1971).
- 42) 角縁進, 永尾隆志, 山田康治郎, 河野久征, 白木敬一, *山口大学機器分析センター報告*, **5**, 16 (1997).
- 43) 瀬野公美子, 本吉洋一, *南極資料*, **48**(2), 98 (2004).
- 44) M. T. Haukka, I. L. Thomas, *X-ray Spectrom.*, **6**, 204 (1977).
- 45) R. F. Lee, D. M. McConchie, *X-ray Spectrom.*, **11**(2), 55 (1982).
- 46) J. Eastell, J. P. Willis, *X-ray Spectrom.*, **19**, 3 (1990).
- 47) J. Enzweiler, P. C. Webb, *Chem. Geol.*, **130**, 195 (1996).
- 48) 大森貞子, *地質調査所月報*, **35**, 81-86 (1984).
- 49) 葉以汶, 西戸裕嗣, 坂本尚史, 土井章, *岡山理科大学紀要*, **20A**, 77 (1984).
- 50) 葉以汶, 西戸裕嗣, 坂本尚史, 土井章, *蒜山研究所研究報告*, **11**, 23 (1985).
- 51) G. P. B. Chaudhury, C. K. Ganguli, N. Sen, *X-ray Spectrom.*, **16**, 123 (1987).
- 52) R. W. Gould, J. T. Healey, *X-ray Spectrom.*, **3**, 170 (1974).
- 53) J. Solé, P. Enrique, *Anal. Chim. Acta*, **440**, 199 (2001).
- 54) 矢嶋一仁, 小野勝, 藤巻宏和, *岩石鉱物科学*, **30**, 28 (2001).
- 55) 佐野貴司, *富士常葉大学研究紀要*, **2**, 43 (2002).
- 56) K. Nakayama, T. Nakamura, *Anal. Sci.*, **21**, 815 (2005).
- 57) 後藤晶子, 堀江太一郎, 大場司, 藤巻宏和, *岩石鉱物科学*, **31**, 162 (2002).
- 58) 宮本佳彦, 岡村聡, *北海道教育大学紀要 (自然科学編)*, **54**, 49 (2003).
- 59) 柚原雅樹, 田口幸洋, *福岡大学理学集報*, **33**(1), 25 (2003).
- 60) 谷健一郎, 折橋裕二, 中田節也, *東京大学地震研究所技術研究報告*, **8**, 26 (2002).
- 61) 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, *X線分析の進歩*, **29**, 47 (1998).
- 62) 丸田俊久, 横山滋, 小林秀樹, 山根兵, *分析化学*, **41**, 589 (1992).
- 63) 角縁進, 石坂岳士, 川野良信, *佐賀大学文化教育学部研究論文集*, **3**, 133 (1999).
- 64) J. Kimura, Y. Yamada, *J. Min. Petr. Econ. Geol.*, **91**, 62 (1996).
- 65) 木村純一, 吉田武義, 石川賢一, *岩鉱*, **91**, 102-108 (1996).
- 66) 山田康治郎, 河野久征, 村田守, *X線分析の進歩*, **26**, 33 (1995).

- 67) 本吉洋一, 白石和行, *南極資料*, **39**, 40 (1995).
- 68) 瀬野公美子, 石塚英男, 本吉洋一, 白石和行, *南極資料*, **46**, 15 (2002).
- 69) 佐々木実, *Bull. Fac. Tech. Hirosaki Univ.*, **1**, 141 (1999).
- 70) 土谷信高, 長谷中利昭, *岩手大学教育学部研究年報*, **55**, 89 (1995).
- 71) H. L. Giles, G. M. Holmes, *X-ray Spectrom.*, **7**, 2 (1978).
- 72) B. T. Eddy, A. M. E. Balaes, *X-ray Spectrom.*, **17**, 17 (1988).
- 73) P. A. Pella, K. E. Lorber, K. F. J. Heinrich, *Anal. Chem.*, **50**, 1268 (1978).
- 74) K. I. Mahan, D. E. Leyden, *Anal. Chim. Acta*, **147**, 123 (1983).
- 75) V. Macháček, D. Weiss, *X-ray Spectrom.*, **14**, 53 (1985).
- 76) 本吉洋一, 白石和行, *南極資料*, **39**, 40 (1995).
- 77) 山田康治郎, 大場司, 村田守, *X線分析の進歩*, **28**, 133 (1997).
- 78) 山崎徹, 大和田正明, 今岡照喜, 白木敬一, *山口大学機器分析センター報告*, **7**, 22 (1999).
- 79) 杉原重夫, 小林三郎, *明治大学人文科学研究所紀要*, **55**, 1 (2004).
- 80) A. D. Wilson, *Analyst*, **8**, 18 (1964).
- 81) T. Nakamura, H. Oka, H. Morikawa, J. Sato, *Analyst*, **117**, 131 (1992).
- 82) 後藤隼次, 大野正一, *地質調査所月報*, **32**, 213 (1981).
- 83) 山崎秀夫, 三谷明恒, 合田四郎, *近畿大学理工学部研究報告*, **31**, 1 (1995).
- 84) 田村真一, 小林豊, 周藤賢治, *地球科学*, **43**, 180 (1989).
- 85) P. K. Harvey, D. M. Taylor, R. D. Hendry, F. Bancroft, *X-ray Spectrom.*, **2**, 33 (1973).
- 86) 伊藤豊成, 宇野達路, *旭硝子研究報告*, **4**(2), 91 (1954).
- 87) 伊藤豊成, 宇野達路, *旭硝子研究報告*, **5**(1), 1 (1955).
- 88) 宮城精吉, *窯業協会誌*, **58**(12), 417 (1950).
- 89) J. Pascual, *Talanta*, **34**, 1027 (1987).
- 90) 角縁進, 永尾隆志, 今岡照喜, 松本夫, 白木敬一, *山口大学教養部紀要*, **23**, 43 (1989).
- 91) 村田守, *鳴門教育大学研究紀要 (自然科学編)*, **8**, 37-50 (1993).
- 92) 杉崎隆一, 下村孝行, 安東和人, *地質学雑誌*, **83**, 725 (1977).
- 93) 本吉洋一, 石塚英男, 白石和行, *南極資料*, **40**, 53 (1996).
- 94) 三宅康幸, 津金達郎, 金井哲男, 池元壮彦, *信州大学理学部紀要*, **31**, 105 (1997).
- 95) 柚原雅樹, 田口幸洋, *福岡大学理学集報*, **33**(2), 77 (2003).
- 96) 梅本研吾, 今岡照喜, 山崎徹, 大和田正明, *山口大学機器分析センター報告*, **8**, 16 (2000).
- 97) 山本鋼志, 森下泰成, *地質学雑誌*, **103**, 1037 (1997).
- 98) N. Imai, S. Terashima, S. Itoh, A. Ando, *Geostandards Newslett.*, **19**, 135 (1995).
- 99) N. Imai, S. Terashima, S. Itoh, A. Ando, *Geostandards Newslett.*, **23**, 223 (1999).
- 100) 藁科哲男, 東村武信, 鎌木義昌, *考古学と自然科学*, **11**, 33 (1978).

- 101) Y. Yoon, T. Kim, M. Yang, K. Lee, G. Lee, *Microchem. J.*, **68**, 251 (2001).
- 102) A. Climent-Font, G. Demortier, C. Palacio, I. Montero, J. L. Ruvalcaba-Sil, D. Díaz, *Nucl. Instrum. Meth. B*, **134**, 229 (1998).
- 103) T. Čechák, J. Gerndt, L. Musílek, I. Kopecká, *Radiat. Phys. Chem.*, **61**, 717 (2001).
- 104) N. Otero, R. Tolosana-Delgado, A. Soler, V. Pawlowsky-Glahn, A. Canals, *Water Res.*, **39**, 1404 (2005).
- 105) 五十嵐厚夫, *地質学雑誌*, **100**, 348 (1994).
- 106) M. Hida, H. Sato, H. Sugawara, T. Mitsui, *Forensic Sci. Int.*, **115**, 129 (2001).
- 107) J. J. LaBrecque, J. E. Vaz, J. M. Cruxent, P. A. Rosales, *Spectrochim. Acta B*, **53**, 98 (1998).
- 108) J. Osán, S. Kurunczi, S. Török, R. van Grieken, *Spectrochim. Acta B*, **57**, 413 (2002).
- 109) P. F. Ávila, J. M. S. Oliveira, E. F. da Silva, E. C. Fonseca, *J. Geochem. Explor.*, **85**, 17 (2005).
- 110) M. S. del Río, P. Martinetto, C. Solís, C. Reyes-Valerio, *Nucl. Instrum. Meth. B*, **249**, 628 (2006).
- 111) G. E. De Benedetto, B. Fabbri, S. Gualtieri, L. Sabbatini, P. G. Zambonin, *J. Cult. Herit.*, **6**, 205 (2005).
- 112) P. Grave, L. Lisle, M. Maccheroni, *J. Archaeol. Sci.*, **32**, 885 (2005).
- 113) 武辺勝道, *地質学雑誌*, **107**, 301 (2001).
- 114) 太田充恒, 今井登, 岡井貴司, 遠藤秀典, 石井武政, 田口雄作, 上岡晃, 御子柴 (氏家) 真澄, 寺島滋, *地球科学*, **57**, 61 (2003).
- 115) 鈴木啓助, *地学雑誌*, **105**, 1 (1996).
- 116) G. Lorenzini, C. Grassi, C. Nali, A. Petiti, S. Loppi, L. Tognotti, *Atmos. Environ.*, **40**, 4025 (2006).
- 117) M. Brai, S. Bellia, S. Hauser, P. Puccio, S. Rizzo, S. Basile, M. Marrale, *Radiat. Meas.*, **41**, 461 (2006).
- 118) C. Papachristodoulou, A. Oikonomou, K. Ioannides, K. Gravani, *Anal. Chim. Acta*, **573-574**, 347 (2006).
- 119) F. J. Fortes, M. Cortés, M. D. Simón, L. M. Cabalín, J. J. Laserna, *Anal. Chim. Acta*, **554**, 136 (2005).
- 120) P. Bruno, M. Caselli, M. L. Curri, A. Genga, R. Striccoli, A. Traini, *Anal. Chim. Acta*, **410**, 193 (2000).
- 121) 高橋豊, 西田史朗, *考古学と自然科学*, **20**, 93 (1988).
- 122) R. B. Scorzelli, S. Petrick, A. M. Rossi, G. Poupeau, G. Bigazzi, *Earth and Planetary Sciences*, **332**, 769 (2001).
- 123) 天野哲也, 山崎慎一, *考古学と自然科学*, **17**, 25 (1984).
- 124) 二宮修治, 綱于守, 堀内秀樹, 山崎一雄, *考古学と自然科学*, **27**, 79 (1993).
- 125) 金井豊, 坂本亨, 安藤厚, *地質調査所月報*, **39(12)**, 783 (1988).

- 126) 肥田宗政, 佐藤弘康, 三井利幸, *分析化学*, **50**, 873 (2001).
- 127) 望月明彦, *X線分析の進歩*, **28**, 157 (1997).
- 128) C. Sand, P. J. Sheppard, *Earth and Planetary Sciences*, **331**, 235 (2000).
- 129) T. Calligaro, J.-P. Poirot, G. Querré, *Nucl. Instrum. Meth. B*, **150**, 628 (1999).
- 130) 河島達郎, 上西時司, 伊藤誠, *考古学と自然科学*, **18**, 39 (1985).
- 131) A. Kemkes-Grottenthaler, *Forensic Sci. Int.*, **147**, 129 (2005).
- 132) M. Hall, H. Kimura, *J. Archaeol. Sci.*, **29**, 259 (2002).
- 133) W. W. Patton, T. P. Miller, *Science*, **169**, 760 (1970).
- 134) G. Murillo, R. Policroniades, D. Tenorio, B. Méndez, E. Andrade, J. C. Pineda, E. P. Zavala, J. L. Torres, *Nucl. Instrum. Meth. B*, **136-138**, 888 (1998).
- 135) Z. Elekes, I. Uzonyi, B. Gratuze, P. Rózsa, Á. Z. Kiss, Gy. Szöör, *Nucl. Instrum. Meth. B*, **161-163**, 836 (2000).
- 136) J. A. Ambroz, M. D. Glascock, C. E. Skinner, *J. Archaeol. Sci.*, **28**, 771 (2001).
- 137) B. Constantinescu, R. Bugoi, G. Sziki, *Nucl. Instrum. Meth. B*, **189**, 373 (2002).
- 138) L. Bellot-Gurlet, Th. Calligaro, O. Dorigel, J.-C. Dran, G. Poupeau, J. Salomon, *Nucl. Instrum. Meth. B*, **150**, 616 (1999).
- 139) H. D. Yacobaccio, P. S. Escola, F. X. Pereyra, M. Lazzari, M. D. Glascock, *J. Archaeol. Sci.*, **31**, 193 (2004).
- 140) 近堂祐弘, *考古学と自然科学*, **8**, 17 (1975).
- 141) 高橋豊, 西田史朗, *考古学と自然科学*, **19**, 29 (1987).
- 142) 鈴木正男, *第四紀研究*, **8**, 123 (1969).
- 143) 鈴木正男, *第四紀研究*, **9**, 1 (1970).
- 144) 輿水達司, *地球科学*, **35**, 267 (1981).
- 145) 和田恵治, 向井正幸, 武田修, *北海道教育大学大雪山自然教育研究施設研究報告*, **37**, 59 (2003).
- 146) 三浦清, *島根大学教育学部紀要 (自然科学)*, **20**, 45 (1986).
- 147) 鈴木達郎, *鹿児島大学教育学部研究紀要 自然科学編*, **44**, 11 (1992).
- 148) 大場与志男, 石原慈子, *山形大学紀要 自然科学*, **14**, 161 (2000).