

螢光 X 線分析法による岩石中の Rb および Sr の定量

服部 仁* 柴田 賢**

Quantitative Analysis of Rb and Sr in Rocks by X-ray Fluorescence Spectrometry

By

Hitoshi HATTORI & Ken SHIBATA

Abstract

Sample preparation

Pressed powder samples were used to analyze Rb and Sr. 2.0 g of finely ground rock sample (30 minutes milling in tungsten carbide grinding vessels of Fritsch's ball mill) was mixed with 2.0 g Panorak, raw material for plastics, as the binder. The mixture was pressed in $\phi 36$ mm aluminum ring between two hardened steel plates at around 2,000 kg per square cm. Pellets prepared in this way are quite robust, and best suited to preservation.

Apparatus

The instrument used was the Holland's Philips PW 1220 Semi-automatic X-ray fluorescence spectrometer equipped with a chromium target X-ray tube. Operating conditions are shown in Table 2. Observed intensities in counts per 100 seconds (Fig. 3) are summarized in Table 3 in c. p. s.

Correcting interference effect

Successive additioning of Rb and/or Sr was made on six different rock samples (three granitic rocks, two basaltic rocks and a graphite schist), so as to obtain the relation between increase rates of net peak intensities (Table 4). Interference effect was observed in an apparent decrease in the $SrK\alpha$ peak intensity by the presence of Rb added (Table 5). The rate of decrease in the $SrK\alpha$ line was assessed to be -10 c. p. s. per 1,000 c. p. s. $RbK\alpha$ increase. Similarly, the rate in the case of $RbK\alpha$ line, -5 c. p. s. per 1,000 c. p. s. $SrK\alpha$ line was obtained.

Calibration curves and summarized data

With the two rates net peak intensities were corrected (Table 7a). Calibration curves (Figs. 5 and 6) were made after this adjustment. Referring to the data determined by mass spectrometer, seven gradients (p. p. m. per 1,000 c. p. s.) of A~G are tentatively assigned to twelve rock types (Table 8). Rb and Sr contents in unknown samples were determined on the basis of this classification. Summary of contents and errors are listed in Tables 9 and 10.

1. はじめに

K と Rb との比や Ca と Sr との比をもとにして火成岩などの成因を論じたり、あるいは Rb-Sr 法により地質年代測定を行なうとき適当な Rb/Sr 比の試料を選択する機会が多くなってきた。これらの目的のため、試料に含まれる Rb および Sr の量をより早く、より簡単に、しかも正確に定量することが必要である。このような要請にマッチするため螢光 X 線分析法がきわめて広く

採用されるようになった。

本文では螢光 X 線分析法により測定した $RbK\alpha$ 線と $SrK\alpha$ 線の X 線強度から、7 種類の検量線に基づいて Rb および Sr を定量した。とくに岩石に関する分析の研究はあまり公表されていないので、試料調製や測定方法に関してやや詳細にのべ、また定量にまつわるいくつかの問題をのべてみたい。

なお、仕事の分担は、柴田賢が試料調製の一部と質量分析計により同位体希釈分析を行ない、服部仁が試料調製法、定量条件の設定、X 線分析、およびデータの解析などの総括を行なった。

* 地質部

** 技術部

本研究を進めるにあたり、地質部の方々、とくに片田正人、小野晃司、技術部特殊技術課青木市太郎、地球化学課安藤厚、倉沢一、化学課大森江い、大森貞子の諸氏の協力をえた。日本フィリップス製品販売株式会社の池田潤一および高庄五海の両氏から懇切な技術指導をうけた。また横浜国立大学工学部桃木弘三教授および総理府金属材料研究所大野勝美技官から有益な助言をいただいた。これらの方々に厚くお礼を申しあげる。

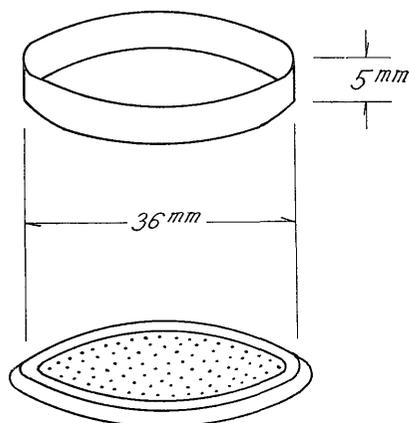
2. 固結試料の調製法

2.1 ベレットの概要

蛍光X線分析の利点の1つに、試料を破壊しないでX線強度を測定する点があげられよう。一度作成したペレットに繰り返し何度もX線を照射することができ、しかもX線強度の再現性はきわめてよい。この利点を活かし、任意の日時に種々の元素の蛍光X線分析を行なうためには、ペレットは十分に固くしかも長期間にわたって保存に耐えるものでなくてはならない。

Rb や Sr の場合にはX線の波長も短くまた含有量も低いので、試料を微粉砕しバインダーを加えて加圧成型する、いわゆる pressed powder sample の方法がとられている。しかし、金属の枠や型に入れて加圧成型するだけでは壊れたり曲り易いので、ここでは補強のためアルミニウム・リングを使った。

第1図に示したように、肉厚 1 mm のアルミニウムリングのなかに試料の粉末とバインダーとの混合物(約 3 g)を平坦につめ、両側を鋼板ではさみ込んで加圧成型する。できあがったペレットはアルミニウムリングの直径よりもやや拡がって 37~38 mm になる。



第1図 補強用アルミニウムリングとペレットの概要
General view of aluminum ring and pellet.

圧縮機はリケンセイキ社製の油圧・手動式 P-18 型で、全荷重 25 t まで加圧できる。したがって、直径 38 mm のペレットを作るとすれば、表面積は約 11 cm² になるので、ペレットに加えられる最大圧力はおよそ 2,000 kg/cm² に相当する。

2.2 試料の粉砕

ドイツの Fritsch 社製遊星型ボールミル pulverisette 5 型とタングステンカーバイドで内張りした粉砕容器 3 コを組み合わせて岩石試料を粉砕した。粉砕容器の容積は 60 cc で、なかに直径 15 mm (約 26~30 g) のタングステンカーバイド製ボール 5 コを入れる。岩石試料はあらかじめ 2~3 mm 以下に粗砕しておく。1 回に粉砕できる重量は 30 g くらいまでで、所要時間は 30 分と決めた。タングステンカーバイド製ボールはほとんど磨耗しないので、コンタミネーションはきわめて少ないとみなせる。たとえば、1 回 30 分間の条件で花崗岩の試料 20 コを粉砕したところ、1 つのボールの重量 30.173 g は 30.169 g に減りわずか 4 mg 磨耗したにすぎない。

次に粉砕効果を検討してみよう。粗粒黒雲母花崗岩 (HH-66458 A) を上記の条件で粉砕し、その微粉を屈折率測定用浸液 (n=1.553) につけて検鏡すると、最大粒子は黒雲母とカリウム長石であり、径 0.20 mm であった。しかし、このように大きい粒子はきわめてまれに観察される程度で、たいていは大きくても 0.10 mm 以下でほとんどの鉱物粒は 0.03 mm、すなわち 400 メッシュ以下につぶされている。

遊星型ボールミルにタングステンカーバイド製容器とボールを使えば優れた粉砕効果が期待でき、しかも容器とボールから不純物が混入することはほとんどない。そのうえ、容器の洗浄はきわめて簡単で、熱湯で水洗すれば短時間で乾燥する。しいて欠点をあげるならば、いちじるしい騒音を発することと、予備処理として岩石試料を 2~3 mm に粗砕しておかないと十分な粉砕能力を発揮しないことであろう。

少量の試料の粉砕にはこの遊星型ボールミルは容量が大きすぎて適当でないので、アメリカ合衆国 Spex 社製のミキサーミルと 8004 型タングステンカーバイドの粉砕容器を使い、さらに少量の 1~2 g の試料では 5004 型粉砕容器を用いる。どちらの容器でも、粉砕以前の試料はあらかじめ 2 mm くらいに粗砕しておかないと、十分な粉砕効果はえられない。

2.3 バインダーの選択

岩石試料を微粉砕しただけで加圧すると適当な圧力で十分に保存可能なペレットに固まることもある。しか

し、一般に微粉砕したままでは固まりにくい。もっとも固まりにくいものとしては H₂O (+) および (-) に乏しい花崗岩があった。バインダーを選ぶにあたり、この種の花崗岩が容易に堅固なペレットに成型されることを第一の目標においた。

文献には殿粉、セルローズ粉末、ポリエステル粉末、ステアリン酸、などのバインダーがあげられている。ここで検討したバインダーは殿粉、ステアリン酸、ホー酸およびパノラックである。

混合試料を均質化するため、粉末試料とバインダーとはすべて Spex 社製の混合用プラスチック容器 (Cat. No. 6133 容量 10 cc) 内で 20 分間振動し混合調製を行なった。

つぎに、上記の各種バインダーを用いて加圧成型した場合の実験例をくわしくのべよう。

1. 殿 粉

殿粉は粉末試料 10 g に対し 2~3 g の混入率の場合でも、最大加圧 2,000 kg/cm² までかけるときわめて固いペレットになる。しかし、測定時において試料室と X線通路を真空にすると試料が収縮し、固まったままで補強用アルミニウムリングの枠から脱落する。測定終了後、空気中に放置することにより、いったん収縮した固結試料は若干膨張しもとに戻るが、アルミニウムリングとの間にはかなりの隙間が残る。このような表面状態の変化に伴い X線強度はわずかに変動する。

2. ステアリン酸

花崗岩 1 に対してステアリン酸 1, 0.25, および 0.12 の比率で混入した場合、うまくペレットができたのは後 2 者だけで、前者はアルミニウムリングが変形した。後 2 者の場合でも、ペレットの表面は軟弱で全体に壊れ易く保存に適さない。

3. ホー酸

ホー酸は 20% の添加で十分に固いペレットに成型されるが、月日の経過とともに膨脹して表面に凹凸を生ずる。おそらく吸湿するためであろう。

4. パノラック

パノラックの場合、20% くらいの混入率では可能な最高圧力 2,000 kg/cm² を加えても固まりにくい。粉末試料 1 に対してパノラック 0.5 の割合では、10 コのペレットのうち 2 コくらいは壊れ易かった。1対1の混入率ではまったく失敗しないで十分固いペレットを作ることができた。このような高い混入率ではパノラックはバインダーよりもむしろ希釈剤の性格に近くなる。

ここに用いたパノラック (N-906) は熱硬化樹脂の一種であり、製造は大日本インキ化学工業株式会社、また販売元は日本ライヒホールド株式会社である。この樹脂の化学組成や物理的性質に関するデータは、残念ながらことに概略すらも公表されていない。

パノラックを混入したペレットはきわめて緻密・堅固であり、しかも X線強度も安定していて長期の保存にも耐える。そのうえ、5 kg あたり 3,500 円と非常に安価である。しかし、このパノラックにもまったく欠点がないわけではない。たとえば、1時間くらい続けて強い X線を照射すると、パノラックが熱のため膨脹しペレットの表面がふくれあがるので、X線強度が大きく変動する点を指摘しなくてはならない。そのほかの問題としては、パノラックに含まれる不純物があげられる。参考のために蛍光 X線分析によりパノラックの定性分析を行なったところ、第 1 表の不純物の X線強度をえた。したがって軽元素分析用のバインダーとしてはパノラックは完全とはいえない。

第 1 表 バインダーのパノラックに含まれる不純物の X線強度

Relative intensities emitted from impurities contained in the binder PANORAK		
Si	640 c. p. s.	Operating conditions
K	140	Target excitation : Cr-tube 50 kV 32 mA
Ca	160	Analyzing crystal : P. E.
Ti	440	Collimation : Coarse, 480 μ
		Detector : Gas-flow proportional counter
		Atmosphere : Vacuum

c. p. s. (counts per second)

2.4 ペレットに裏打ちをつける場合

分析用試料がきわめて少量であって、パノラックを等量加えてもなお不十分の場合がある。そこでひとまわり小さい径 28 mm のアルミニウムリングを型枠に使うこともできる。小さいリングでも、粉末試料は少なくとも 1g を必要とする。

さらに少量の粉末試料の場合、加圧成型する前にパノラックあるいはホー酸 1~1.5g を小さいアルミニウムリングのなかに入れ、まず低圧力で平坦にならしたのち、粉末試料とパノラックとの混合物をのせ、ほぼ一様にのばしてから、今度は高圧で加圧成型してペレットを作る。

残念なことに、この調製法には次のような欠陥があって、定量分析の実用にむいていない。すなわち、X線を照射すると、上記のバック(裏打ち)と試料との境界面が剝離し易く、バックがパノラックのとき、バックが膨脹しX線の当たる試料面がゆるく隆起する。X線を照射せず、また加熱しない普通の状態のままでも、ペレットが湾曲するので長期にわたり平坦面を保持することは難しい。たとえば、パノラックのバックの上に試料とパノラックとの混合物をのせて作ったペレットでは試料面側が隆起する。これとは逆に試料とパノラックとの混合物をホー酸のバックにのせた場合、試料面は陥没し凹面を作る。

2.5 試料調製法のまとめ

以上に述べたような検討に基づいて、バインダーとしてパノラックが選ばれたのである。もう一度簡単にペレット作成法を述べておこう。

2~3mm に粗砕した岩石試料約 30g をとり、遊星型ボールミルで 30 分粉碎する。この粉末試料約 2g に等量のパノラックを加えさらにミキサーミルで 20 分間混合する。このうち 3g をとり、直径約 36 mm のアルミニウムリングのなかに入れ、両側を鋼板ではさみ込み加圧成型する。

3. 測定試料の整理方式

各ペレットには、すべて“rs- ”の見出し符号をつけ、通し番号により整理し保存する。同一試料から何コもペレットを作ったときには、通し番号のうしろに A, B, C, ……などをつける。たとえば、rs-066A, rs-066B のように表示する。

この報文では、rs-001 から rs-125 までの試料の測定結果をのべる。

4. RbK α 線および SrK α 線の測定条件と結果

4.1 装置

Rb および Sr の分析にはオランダ・フィリップス社製のセミオート蛍光X線分析装置 PW 1220 型を使用した。この機器には、分光結晶によりX線を分光し強度を測定するとき、測定元素に適應する波高値を自動的に選別する Sin θ ポテンショメータが組み込まれている。このため、ゴニオメータの駆動走査を行なうとき、それぞれの分光結晶に対する任意の 2θ 値に対応した波高値の選択が自動的に設定される。

4.2 2θ 値などの測定条件の選択

Rb および Sr を検出するのに普通 RbK α 線 (0.927 Å) と SrK α 線 (0.877 Å) の強度を測定する。測定条件を決めるため、約 70 種の岩石試料のペレットについて、RbK α 線および SrK α 線の走査記録をとり、RbK α 線および SrK α 線のピーク、およびバックグラウンドを調べた(第2図)。

Rb や Sr に乏しい試料では、RbK α 線や SrK α 線の強度は低いので、ピークの高さに較べてバックグラウンドは相対的に高い。通常よく使われる表現をかりれば、R または P/B (あるいは S/N) 比は小さい(第2図の右側 rs-005 の場合)。含有量の少ない試料に対して、Rb と Sr のどちらか一方が多い場合のX線強度の分布はかなりちがう(第2図の中央と左側、すなわち rs-011 および rs-007 の場合)。

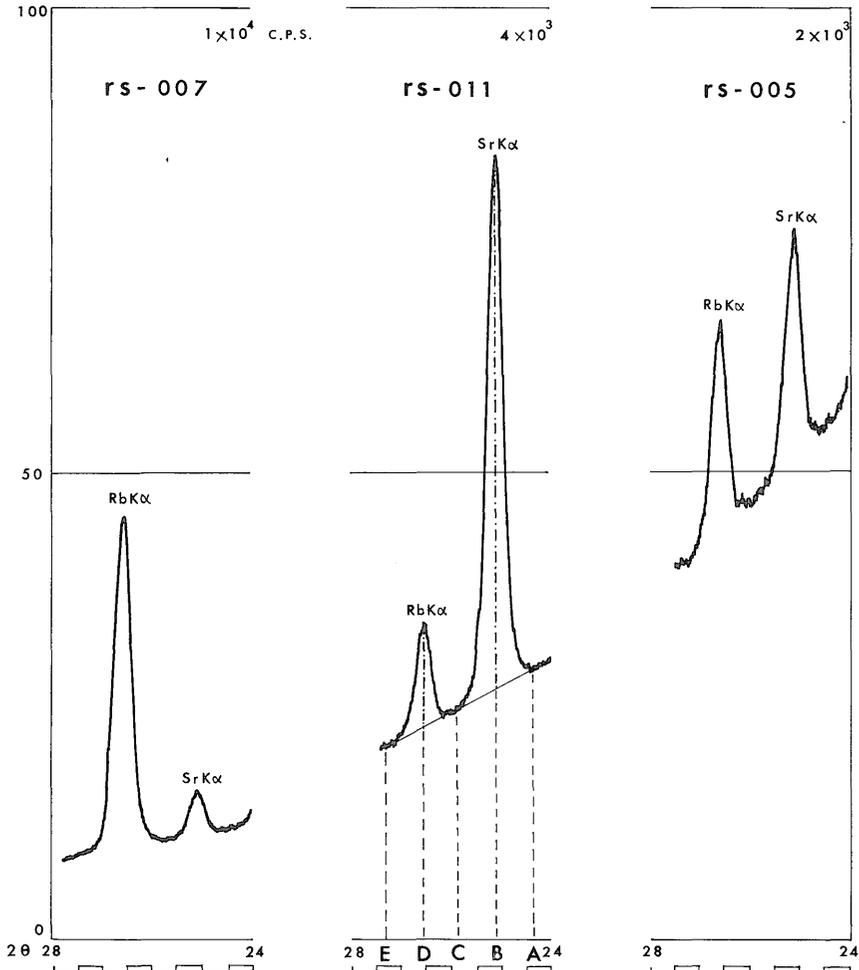
以上のようにさまざまなX線強度の分布を示す各種の試料に適したバックグラウンドでのX線強度補正を行なうため、ゴニオメータの 2θ 値を第2図中央の rs-011 にみられるように、A, B, C, D および E の 5 点に設定した。

しかし、分光室の温度条件が変わるとそれに伴い分光結晶がわずかに膨縮するので角度の設定を修正せねばならなくなる(内川, 1965; 諏訪ほか, 1965; 諏訪ほか, 1967; JENKINS ほか, 1967)。

今回の分析には一次X線源としてCr管球を使用した。RbK α 線 (0.927 Å) および SrK α 線 (0.877 Å) をもっとも効果的に励起するにはこれらのX線よりやや短波長の一次X線源が望ましい。したがって Mo 管球が Rb および Sr の定量には最適といえよう。W 管球も RbK α 線および SrK α 線をよく励起する。しかし、Au 管球は一次X線の AuL γ_1 (0.927 Å) 線と RbK α 線とがまったく一致するため、今回の分析には使えない。

分析装置には Cr 管球を装着しているの比較的 high 電圧をかけることにより励起効果をあげ、またX線の検出には真空中で、シンチレーション計数管とガスフロー計数管とを併用した。

分析装置の計測条件を常時一定に保つため、鉄合金と



第 2 図 走査チャートにおけるピークとバックグラウンドの分布パターン。中央のパターン (rs-011) には 5 つの計測位置が示されている。

Scanned chart showing distribution pattern of peaks and background. Full scale is shown on top in c. p. s. A, B, C, D and E on the lower part of the pattern (rs-011) indicate goniometer settings.

花崗岩 (JG-1, rs-005) の 2 つの試料を 標準物質に選
び、FeK α 線および SrK α 線の X 線強度の再現性を 1 %
以内の変動におさえた。

第 2 表は Rb および Sr の 定量条件の総括一覧表であ
る。

4.3 測定データ

第 2 表に示した測定条件により計数された X 線強度は
デジタルプリンターの幅 58 mm の紙テープ上に印字さ
れる (第 3 図)。

125 コ の岩石試料について測定した蛍光 X 線のデータ
(counts per 100 seconds) を c. p. s. に 直して第 3 表

rs-116

35	115466
11	230200
	230354
85	97708
58	106116
	106012
30	81544

第 3 図 紙テープに印字記録された X 線強度
(カウント/10(秒)) の例

An example of X-ray intensities taped in digital printer.

第 2 表 RbK α 線および SrK α 線の定量条件

Operating conditions of the X-ray spectrometer for RbK α and SrK α

Target excitation	Cr-tube 60 kV 28 mA
Collimation	160 primary collimator
Analyzing crystal	LiF (200) at 20~23°C
Detector	Scintillation counter plus gas-flow proportional counter
Pulse height analyzer	Automatic pulse height selector by the sin θ potentiometer
Atmosphere	Vacuum
Counting time	100 seconds
Goniometer settings	24°35 background
2θ	25°11 SrK α peak
	25°85 background
	26°58 RbK α peak
	27°30 background

第 3 表 2つのピーク位置と3つのバックグラウンドのX線強度の観測値, および算出した net peak intensity

List of observed intensities at two peak positions and three backgrounds, and calculated net peak intensities

Sample No.	Back-ground $2\theta=24^{\circ}35$	Sr peak $25^{\circ}11$	Back-ground $25^{\circ}85$	Rb peak $26^{\circ}58$	Back-ground $27^{\circ}30$	SrK α Net peak	RbK α Net peak	Remarks
rs-001	884	1,604	746	875	630	789	187	
002	1,048	1,653	892	1,066	753	683	243	
003	936	1,515	794	841	666	650	111	
004	1,105	1,601	925	1,190	798	586	328	
005	1,100	1,507	926	1,315	794	494	455	JG-1
006	1,139	3,042	992	2,916	836	1,976	2,002	JG-1+695p. p. m. Rb • 600p. p. m. Sr
007	1,129	1,489	978	4,494	855	435	3,577	JG-1+1,390 p. p. m. Rb
008	1,123	1,514	970	3,274	839	467	2,369	JG-1+835 p. p. m. Rb
009	1,109	1,503	944	2,121	807	476	1,245	JG-1+350 p. p. m. Rb
010	1,148	4,648	983	1,322	790	3,582	435	JG-1+1,200 p. p. m. Sr
011	1,132	3,411	963	1,323	796	2,363	443	JG-1+720 p. p. m. Sr
012	1,119	2,287	946	1,314	800	1,254	441	JG-1+300 p. p. m. Sr
013	789	1,987	679	686	563	1,253	65	
014	1,087	1,284	924	1,248	796	278	388	
015	1,073	1,465	911	1,166	782	473	319	
016	1,065	1,760	898	1,016	762	779	186	
017	1,031	2,244	869	961	729	1,294	162	
018	990	1,968	837	806	701	1,055	37	

蛍光X線分析法による岩石中の Rb および Sr の定量 (服部・柴田)

Sample No.	Back-ground $2\theta=24^{\circ}35'$	Sr peak $25^{\circ}11'$	Back-ground $25^{\circ}85'$	Rb peak $26^{\circ}58'$	Back-ground $27^{\circ}30'$	SrK α Net peak	RbK α Net peak	Remarks
rs-019	1,094	3,203	936	965	770	2,188	112	
020	878	2,116	748	813	617	1,303	131	
021	1,166	1,477	984	1,176	833	402	268	
022	1,103	2,229	930	1,107	787	1,213	249	
023	1,159	1,166	970	1,238	842	102	332	
024	905	1,206	962	1,014	649	373	309	
025	1,176	2,104	988	1,047	833	1,022	137	
026	784	1,234	657	606	547	514	4	
027	1,121	2,770	957	1,044	791	1,731	170	
028	780	1,253	657	598	554	535	-7	
029	923	963	777	1,175	669	113	452	
030	935	2,377	795	917	654	1,512	193	
031	771	1,575	641	586	538	869	-3	
032	862	1,395	725	776	614	602	107	
033	969	2,307	816	847	682	1,415	98	
034	1,088	1,514	918	1,060	786	511	208	
035	879	1,811	737	783	626	1,003	102	
036	998	1,370	833	940	710	455	169	
037	954	1,585	807	883	682	705	139	
038	930	2,226	788	789	650	1,367	70	
039	1,208	2,307	1,025	979	851	1,191	41	
040	1,235	2,865	1,051	1,000	870	1,722	40	
041	1,228	1,868	1,036	1,000	873	736	46	
042	1,244	2,652	1,057	998	875	1,502	32	
043	1,119	1,720	946	1,429	827	688	543	G-1
044	799	1,093	669	655	572	359	35	W-1
045	1,094	2,283	930	1,273	792	1,271	412	G-2
046	1,029	1,516	868	1,387	785	568	561	GSP-1
047	957	2,380	814	877	679	1,495	131	AGV-1
048	787	1,331	665	688	561	605	75	BCR-1
049	992	908	834	768	713	-5	-5	DCC-1
050	973	889	820	753	695	-7	-4	DTS-1
051	815	1,105	708	2,483	611	344	1,824	W-1+1,440 p.p.m. Rb
052	808	1,094	694	1,809	600	343	1,162	W-1+850 p.p.m. Rb
053	805	1,102	680	1,106	581	360	476	W-1+370 p.p.m. Rb
054	822	2,218	714	1,579	588	1,450	928	W-1+720p.p.m. Rb • 610p.p.m. Sr
055	831	3,344	719	665	577	2,569	17	W-1+1,220 p.p.m. Sr
056	825	2,454	699	664	576	1,692	27	W-1+730 p.p.m. Sr
057	804	1,668	685	658	578	924	27	W-1+305 p.p.m. Sr
058	804	1,088	677	662	574	348	37	W-1
059	1,161	1,336	1,012	3,923	886	250	2,974	458A+1,500 p.p.m. Rb
060	1,159	1,337	997	2,683	868	259	1,751	458A+900 p.p.m. Rb
061	1,165	1,347	997	2,147	859	266	1,219	458A+375 p.p.m. Rb
062	1,211	4,959	1,052	1,415	847	3,828	466	458A+1,300 p.p.m. Sr

(第3表つづき)

Sample No.	Back-ground $2\theta=24^{\circ}35'$	Sr peak $25^{\circ}11'$	Back-ground $25^{\circ}85'$	Rb peak $26^{\circ}58'$	Back-ground $27^{\circ}30'$	SrK α	RbK α	Remarks
						Net peak	Net peak	
rs-063	1,172	3,334	1,014	1,394	841	2,241	467	458A+780 p. p. m. Sr
064	1,171	2,233	997	1,403	846	1,149	482	458A+325 p. p. m. Sr
065	1,193	3,092	1,027	2,754	872	1,982	1,805	458A+750p. p. m. Rb • 650p. p. m. Sr
066	1,155	1,342	985	1,406	846	272	491	458A (HH-66458A)
067	1,036	1,322	893	3,091	782	358	2,254	099A+1,400 p. p. m. Rb
068	1,024	1,313	879	2,596	768	362	1,773	099A+840 p. p. m. Rb
069	1,028	1,322	872	1,473	749	372	663	099A+350 p. p. m. Rb
070	1,067	4,077	917	1,065	751	3,085	231	099A+1,120 p. p. m. Sr
071	1,054	2,986	898	1,063	742	2,010	243	099A+680 p. p. m. Sr
072	1,024	2,003	872	1,049	735	1,055	246	099A+280 p. p. m. Sr
073	1,050	2,728	907	2,005	764	1,750	1,170	099A+700p. p. m. Rb • 560p. p. m. Sr
074	1,022	1,321	869	1,053	741	376	248	099A (HH-66099A)
075	1,161	1,631	977	1,332	837	562	425	
076	1,161	2,820	1,000	1,265	830	1,740	350	
077	944	1,736	795	862	671	867	129	
078	1,102	1,598	934	1,080	793	580	217	
079	1,011	1,602	854	930	728	670	139	
080	1,091	1,562	918	1,106	790	558	252	
081	1,071	1,732	898	1,029	768	748	196	
082	1,181	1,343	1,001	1,343	859	252	413	
083	984	1,716	836	904	708	806	132	
084	845	1,396	713	715	603	612	57	
085	1,022	1,510	864	1,033	740	567	231	
086	1,076	1,719	921	1,083	783	721	231	
087	1,097	1,836	930	1,069	786	823	211	
088	1,065	2,027	912	965	765	1,039	127	
089	1,011	1,622	858	991	733	688	196	
090	1,076	1,639	913	1,017	777	645	172	
091	926	1,614	786	791	655	758	71	
092	948	1,640	807	878	678	763	136	
093	1,099	2,021	933	1,000	789	1,005	139	
094	1,039	1,518	881	1,107	746	558	294	
095	1,071	1,398	903	1,211	781	411	369	
096	1,124	1,390	956	1,292	826	350	400	
097	1,026	1,567	865	1,059	740	622	257	NY (NY-67102001)
098	1,053	1,582	913	3,479	787	599	2,629	NY+1,450 p. p. m. Rb
099	1,045	1,586	895	2,350	771	616	1,517	NY+725 p. p. m. Rb
100	1,053	4,412	919	1,058	741	3,426	228	NY+1,190 p. p. m. Sr
101	1,054	3,040	903	1,073	741	2,062	251	NY+595 p. p. m. Sr
102	1,056	3,036	914	2,363	768	2,051	1,522	NY+725p. p. m. Rb • 595p. p. m. Sr
103	987	3,332	847	856	685	2,420	90	
104	995	2,313	847	903	699	1,392	130	
105	891	2,487	763	959	634	1,660	261	
106	916	2,505	787	768	649	1,654	50	

Sample No.	Back-ground $2\theta=24^{\circ}35'$	Sr peak $25^{\circ}11'$	Back-ground $25^{\circ}85'$	Rb peak $26^{\circ}58'$	Back-ground $27^{\circ}30'$	SrK α	RbK α	Remarks
						Net peak	Net peak	
rs-107	781	942	653	678	551	225	76	
108	1,092	1,247	915	1,330	791	244	477	
109	1,020	1,404	863	1,194	733	463	396	
110	971	1,297	822	1,144	700	401	383	
111	986	1,339	831	1,142	705	431	374	
112	963	1,280	808	1,127	688	395	379	
113	1,015	1,368	848	1,160	722	437	375	
114	974	1,305	827	1,183	704	405	418	
115	990	1,241	828	1,181	708	332	413	
116	1,155	2,302	977	1,060	815	1,236	164	
117	1,007	1,262	839	1,091	718	339	313	
118	978	1,191	814	1,049	693	295	296	
119	1,012	1,214	849	1,122	729	284	333	
120	832	1,673	703	711	587	906	66	JB-1
121	842	1,662	733	2,707	619	875	2,031	JB-1+1,400 p.p.m. Rb
122	829	1,668	710	1,967	600	899	1,312	JB-1+840 p.p.m. Rb
123	884	4,515	753	728	601	3,697	51	JB-1+1,300 p.p.m. Sr
124	873	3,427	743	726	600	2,619	55	JB-1+780 p.p.m. Sr
125	869	3,140	749	1,708	613	2,331	1,027	JB-1+700p.p.m. Rb・650p.p.m. Sr

に一括した。

岩石中の Rb と Sr の含有量は通常 100 p.p.m. のオーダーあるいはそれ以下であって、バックグラウンドは全般に高い。したがって、定量するには RbK α 線および SrK α 線の peak intensity ではなく、バックグラウンド強度で補正した net peak intensity を求めなくてはならない。

しかし、ピーク位置におけるバックグラウンドは直接計数できないので、次の計算法により推定した。SrK α 線の場合には $2\theta=24^{\circ}35'$ および $2\theta=25^{\circ}85'$ の 2カ所 (第 2 図, rs-011 の A と C) におけるバックグラウンドの計数値を算術平均し、その値を SrK α 線のピーク位置におけるバックグラウンドとみなす。peak intensity からこのように推定したバックグラウンドを差し引くと、net peak intensity を算出することができる。

同じように、RbK α 線の net peak intensity を求める。以上の方法により算出した各分析線の net peak intensity を第 3 表の右側の 2 列に表示した。

5. 検量線の作成

5.1 検量線の概要

国際的に流通している化学分析用の岩石の標準試料や含有量のわかっている試料をペレットにし、上と同じ方法で測定・算出した RbK α 線および SrK α 線の net peak

intensity と既知の含有量とから検量線を作る方法がまず考えられる。しかし、Rb や Sr のようにきわめて少量しか含まれない元素では、試料の均質性の問題などいくつかの難点があげられる。

FLEISCHER (1965) がまとめた G-1 および W-1 について行なわれた Rb および Sr の定量値をみると、大きなばらつきがみられる。たとえば、G-1 の Rb は 220 p.p.m. の値を採用するよう推せんされているものの、207, 216, 217, 209, 220, 250, 783 とさまざまな報告されている。

また FLANAGAN (1967) のまとめたアメリカ合衆国地質調査所の新しい標準岩石のデータには、同じ岩石試料でも Lot. no. や Laboratory のちがいでよってもかなりの変動がみられる。

以上紹介したように問題の多い標準岩石試料を今回の Rb と Sr の検量線作成の基準としないで、ただ参考程度にとどめるようにした。

この研究では岩石の粉末試料に一定量の純試薬を加えた純試薬添加法を用いた。また岩石の種類別に何本も検量線が引けるので、岩石の種類と検量線の組み合わせを決定するのに、質量分析計によって測定した同一試料の定量値を参考にした。

5.2 純試薬添加法

花崗岩質岩石 (JG-1, HH-66458A および NY-

67102001), 玄武岩質岩石 (W-1 および JB-1), および結晶片岩 (HH-66099A) の 6 種類の岩石の粉末試料に純試薬を添加した。

岩石中に含まれる Rb および Sr の最高値は 1,500 p.p.m. くらいなので, 添加する純試薬もこの程度にとどめた。純試薬には, RbCl (Yokosawa Rubidium chloride) と SrCO₃ (Spex, Strontium carbonate, Catalogue No. 1253) を使った。両者ともに, 1,500 p.p.m. (1g の試料に対して約 2 mg の添加量) 以下の微量を固体のまま添加することは技術的にきわめて困難なので, 次の希釈混入法を考えた。

JB-1 に Rb を添加する場合, 粉末試料 10.000 g と RbCl 0.020 g とを正確に計量したのち, Spex 社製のプラスチック容器 (容量 30 cc, Cat. No. 6134) のなかに両者を入れ, 2 コのプラスチックボールを加え 10 分間混合する。添加した RbCl が均質に混合されると, JB-1 に含まれる Rb の全量は JB-1 に固有の含有量と添加によって増加した 1,400 p.p.m. (注 1) の合計になるはずである。

この JB-1 に 1,400 p.p.m. Rb を加えた標準試料 2 g とパノラック 2 g とを混合用プラスチック容器 (容量 10 cc, Spex Cat. No. 6133) に入れ, プラスチックボール 1 コを加えて 20 分間混合する。約 3 g をと

りアルミニウムリングとともに加圧成型した測定用ペットが rs-121 である。

また, JB-1 に 840 p.p.m. Rb を添加した標準試料, rs-122 の作成方法は次のとおりである。すでに 1,400 p.p.m. Rb を混入しておいた標準試料から 1.200 g を計量し, これに JB-1 0.800 g を加えて混合すると 840 p.p.m. を加えたことになる。

このように, 純試薬を添加しておいた標準試料に, さらに同じ岩石の粉末試料を加えて希釈することにより, 種々の含有率の純試薬を添加したとまったく同じ効果をあげた。

5.3 RbK α 線および SrK α 線の相互干渉

6 種類の岩石試料において, Rb および Sr を添加したことにより net peak intensity やバックグラウンドがどのように変化するかを解析してみよう。

第 4 表の左から 3 列目の数値は, 純試薬を添加しない場合の 3 点のバックグラウンド, Sr および Rb のピーク位置におけるバックグラウンドの計算値, および net peak intensity を c.p.s. で表わしたものである。その右側は Sr と Rb の添加量 (p.p.m.) と, 各添加量に対応して変化したバックグラウンドや net peak intensity を第 3 列目のそれぞれの X 線強度と比較したときの増減量 (c.p.s.) とが示されている。

第 4 表 純試薬添加によって起る X 線強度の変化量

Lists showing changes in X-ray intensities in response to successive additions of Rb and Sr

JG-1

Rb and Sr added (p.p.m.)		0	Sr (p.p.m.)			Rb : 695 Sr : 600	Rb (p.p.m.)		
			300	720	1,200		350	835	1,390
Background	24°35	1,100	+ 19	+ 32	+ 48	+ 39	+ 9	+ 23	+ 29
	25°85	926	+ 20	+ 37	+ 57	+ 66	+ 18	+ 44	+ 52
	27°30	794	+ 6	+ 2	- 4	+ 42	+ 13	+ 45	+ 61
(c.p.s.)	Sr peak position	1,013	+ 20	+ 35	+ 53	+ 53	+ 14	+ 34	+ 41
	Rb peak position	860	+ 13	+ 20	+ 27	+ 54	+ 16	+ 45	+ 57
Net peak intensity	SrK α	494	+760	+1,869	+3,088	+1,482	- 18	- 27	- 59
	RbK α	455	- 14	- 12	- 20	+1,547	+790	+1,914	+3,122

注 1) 1,400 p.p.m. の算出は次のように行なった。
 添加 RbCl 0.020 g
 $Rb/RbCl=0.706$
 $JB-1 \quad 10.000 \text{ g} \left. \begin{array}{l} 0.020 \times 0.706 \\ 10.000 + 0.020 \end{array} \right\} = 1,400 \text{ p.p.m.}$

蛍光X線分析法による岩石中の Rb および Sr の定量 (服部・柴田)

W-1

Rb and Sr added (p.p.m.)		0	Sr (p.p.m.)			Rb : 720	Rb (p.p.m.)		
			305	730	1,220	Sr : 610	370	850	1,440
Background	24°35	804	0	+ 21	+ 27	+ 18	+ 1	+ 4	+ 11
	25°85	677	+ 8	+ 22	+ 42	+ 37	+ 3	+ 17	+ 31
	27°30	574	+ 4	+ 2	+ 3	+ 14	+ 7	+ 26	+ 37
(c.p.s.)	Sr peak position	740	+ 4	+ 22	+ 35	+ 28	+ 2	+ 11	+ 21
	Rb peak position	625	+ 6	+ 12	+ 23	+ 26	+ 5	+ 22	+ 34
Net peak intensity	SrK α	348	+576	+1,344	+2,221	+1,102	+ 12	- 5	- 4
	RbK α	37	- 10	- 10	- 20	+ 891	+439	+1,126	+1,787

HH-66458A

Rb and Sr added (p.p.m.)		0	Sr (p.p.m.)			Rb : 750	Rb (p.p.m.)		
			325	780	1,300	Sr : 650	375	900	1,500
Background	24°35	1,155	+ 16	+ 17	+ 56	+ 38	+ 10	+ 4	+ 6
	25°85	985	+ 12	+ 29	+ 67	+ 42	+ 12	+ 12	+ 27
	27°30	846	0	- 5	+ 1	+ 26	+ 13	+ 22	+ 40
(c.p.s.)	Sr peak position	1,070	+ 14	+ 23	+ 61	+ 40	+ 11	+ 8	+ 16
	Rb peak position	915	+ 6	+ 12	+ 34	+ 34	+ 13	+ 17	+ 34
Net peak intensity	SrK α	272	+877	+1,969	+3,556	+1,710	- 6	- 13	- 22
	RbK α	491	- 9	- 24	- 25	+1,314	+728	+1,260	+2,483

HH-66099A

Rb and Sr added (p.p.m.)		0	Sr (p.p.m.)			Rb : 700	Rb (p.p.m.)		
			280	680	1,120	Sr : 560	350	840	1,400
Background	24°35	1,022	+ 2	+ 32	+ 45	+ 28	+ 6	+ 2	+ 14
	25°85	869	+ 3	+ 29	+ 48	+ 38	+ 3	+ 10	+ 24
	27°30	741	- 6	+ 1	+ 10	+ 23	+ 8	+ 27	+ 41
(c.p.s.)	Sr peak position	945	+ 3	+ 31	+ 47	+ 33	+ 5	+ 6	+ 19
	Rb peak position	805	- 2	+ 15	+ 29	+ 30	+ 5	+ 18	+ 32
Net peak intensity	SrK α	376	+679	+1,634	+2,709	+1,374	- 4	- 14	- 18
	RbK α	248	- 2	+ 5	- 17	+ 922	+415	+1,525	+2,006

(第 4 表 つづき)

NY-67102001

Rb and Sr added (p. p. m.)		0	Sr (p. p. m.)		Rb : 725		Rb (p. p. m.)	
			595	1, 190	Sr : 595	725	1, 450	
Background (c. p. s.)	24°35	1, 026	+ 28	+ 27	+ 30	+ 19	+ 27	
	25°85	865	+ 38	+ 54	+ 49	+ 30	+ 48	
	27°30	740	+ 1	+ 1	+ 28	+ 31	+ 47	
	Sr peak position	945	+ 33	+ 41	+ 40	+ 25	+ 38	
	Rb peak position	802	+ 20	+ 28	+ 39	+ 31	+ 48	
Net peak intensity	SrKα	622	+1, 440	+2, 804	+ 1, 429	- 6	- 23	
	RbKα	257	- 6	- 29	+ 1, 265	+1, 260	+2, 372	

JB-1

Rb and Sr added (p. p. m.)		0	Sr (p. p. m.)		Rb : 700		Rb (p. p. m.)	
			780	1, 300	Sr : 650	840	1, 400	
Background (c. p. s.)	24°35	832	+ 41	+ 52	+ 37	- 3	+ 10	
	25°85	703	+ 40	+ 50	+ 46	+ 7	+ 30	
	27°30	587	+ 13	+ 14	+ 26	+ 13	+ 32	
	Sr peak position	767	+ 41	+ 51	+ 42	+ 2	+ 20	
	Rb peak position	645	+ 26	+ 32	+ 36	+ 10	+ 31	
Net peak intensity	SrKα	906	+1, 713	+2, 791	+ 1, 425	- 7	- 31	
	RbKα	66	- 11	- 15	+ 961	+1, 246	+1, 965	

どの岩石試料についても、Sr を添加すると SrKα 線側のバックグラウンドは $2\theta=24^\circ35$ では高くなる。これに較べて、RbKα 線側のバックグラウンド $2\theta=27^\circ30$ での変化は小さい。Rb を添加したときでも、まったく逆の同じような変化が認められるが、Sr を加えたときの $2\theta=27^\circ30$ での変動よりも Rb を入れたときの $2\theta=24^\circ35$ での変動の方が若干大きい。

Rb と Sr をそれぞれ同じくらい添加した場合のバックグラウンドは全体にわたって高くなる。

次に試薬の添加量 (p. p. m.) と net peak intensity の変動量との関係を検討してみよう。たとえば、JG-1 に 1, 390 p. p. m. Rb を加えた場合、RbKα 線の net peak intensity は添加量 0 のときの 455 c. p. s. から 3, 577

c. p. s. に増加する、つまり第 4 表右端の列の最下行に示した増加量 +3, 122 だけ変動したことになる。この RbKα 線の増大に影響されて SrKα 線の net peak intensity は Sr の添加量 0 のときの 494 c. p. s. から 435 c. p. s. へと 59 c. p. s. も減少する。Sr を添加するときにも同じ効果があらわれる。

添加量をもっとも多くした場合、影響を受ける相手の元素の特性 X 線強度の変動量に注目してみよう。

Rb の添加量と SrKα 線の強度の減少は、1, 390 p. p. m. (JG-1) で -59 c. p. s., 1, 400 p. p. m. (099A) で -18 c. p. s., 1, 400 p. p. m. (JB-1) で -31 c. p. s., 1, 440 p. p. m. (W-1) で -4 c. p. s., 1, 450 p. p. m. (NY) で -23 c. p. s. および 1, 500 p. p. m. (458A) で

-22 c.p.s. と同様の変動を示さない。Sr 添加と Rb-K α 線の強度の変化は、1,120 p.p.m. (099A) で -17 c.p.s., 1,190 p.p.m. (NY) で -29 c.p.s., 1,200 p.p.m. (JG-1) で -20 c.p.s., 1,220 p.p.m. (W-1) で -20 c.p.s., 1,300 p.p.m. (458A) で -25 c.p.s., および 1,300 p.p.m. (JB-1) で -15 c.p.s. とやはり規則的な変化を示さない。つまり、添加量と相手の元素の特性X線強度の低下量との間には直線的な関係はないようである (第5表)。観点をかえて、Rb を添加して生ずる RbK α 線の強度の増加量と、干渉をうける Sr-

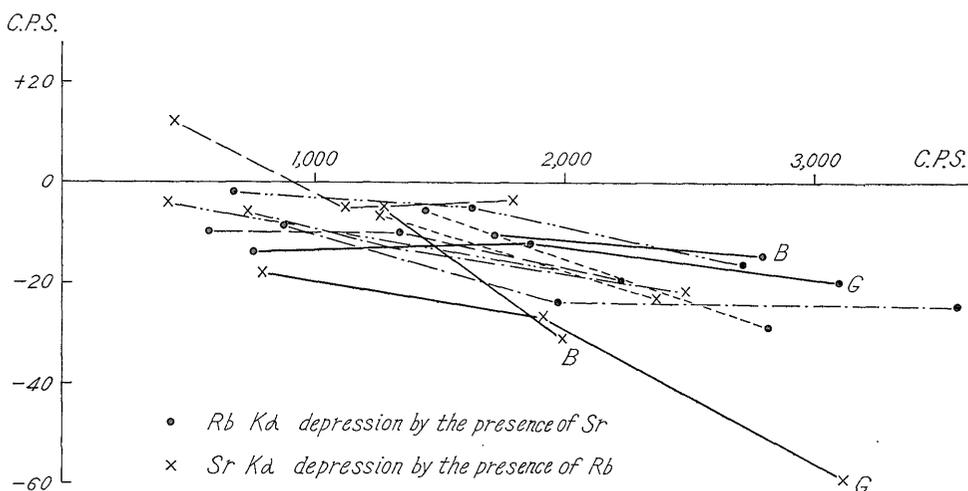
K α 線の強度の低下量との関係を調べてみよう。第4図に示したように、Rb の添加により RbK α 線の強度が増大するにつれて、SrK α 線の強度はほぼ直線的に低下している (図中の×印)。これら6本の直線の平均勾配から RbK α 線 1,000 c.p.s. の増加に対して SrK α 線の低下率を -10/1,000 とみなした。この数値は NORRISH ほか (1967) の行なった、石英に Rb を添加して算出した 0.94% の減少率とよくあっている。

同じ方法により、SrK α 線の強度の増加に伴う Rb-K α 線の強度の低下率を -5/1,000 と算出した。

第5表 Rb 添加量とそれにより干渉をうける SrK α 線の強度の減少量との比

Depression is shown in the rate of an apparent decrease in the SrK α peak intensity caused by the presence of dose Rb, and vice versa

	RbK α			SrK α		
	Dose Sr (p.p.m.)	Depression (c.p.s.)	Rate	Dose Rb (p.p.m.)	Depression (c.p.s.)	Rate
JG-1	1,200	- 20	- 16.7	1,390	- 59	- 42.4
W-1	1,220	- 20	- 16.4	1,440	- 4	- 2.8
458A	1,300	- 25	- 19.2	1,500	- 22	- 14.7
099A	1,120	- 17	- 15.2	1,400	- 18	- 12.9
NY	1,190	- 29	- 24.4	1,450	- 23	- 15.9
JB-1	1,300	- 15	- 11.5	1,400	- 31	- 22.1



第4図 Rb および Sr の添加により生じた net peak intensity の増加と干渉をうけた SrK α および RbK α 線の強度の低下量との関係
Apparent decrease (ordinate) caused by increase in net peak intensity (abscissa) of interfering element.

5.4 Rb および Sr の共存による干渉効果の補正

前項にのべた 2 つの低下率, すなわち -10 c. p. s. $SrK\alpha/1,000$ c. p. s. $RbK\alpha$ と -5 c. p. s. $RbK\alpha/1,000$ c. p. s. $SrK\alpha$ を両者が共存する場合の干渉効果とみなして, 6 種類の岩石の標準試料の X 線強度に補正を加え, その結果を第 6 表に示した。

JG-1 の $RbK\alpha$ の観測値は添加量 0 のとき 455 c. p. s. であるが, 干渉効果を考えると, 494 c. p. s. $SrK\alpha$ の存在により約 2 c. p. s. $RbK\alpha$ が減少したこと

になり, もともと $455+2=457$ c. p. s. $RbK\alpha$ の強度をもっていたとみなせる。もっとも 2 c. p. s. 程度の補正值は誤差の範囲内の問題なので, 重視する必要はなさそうである。しかし, 600 p. p. m. $Sr+695$ p. p. m. Rb を添加した場合, $SrK\alpha$ 線の強度が 1,976 c. p. s. のように高いと, $RbK\alpha$ 線は干渉をうけて 10 c. p. s. も低下することになる。したがって, 一応同じ補正率により 6 種類の岩石の標準試料の観測値を補正してみた。

第 6 表 共存による干渉補正後の X 線強度と添加量 (1,000 p. p. m.) あたりの計数増加率など
Lists of corrected net peak intensities of $RbK\alpha$ and $SrK\alpha$. Relation of increase in counting rate per 1,000 p. p. m. dose and its reciprocal are shown on the right

JG-1

Rb & Sr added (p. p. m.)		0	Sr			Sr+Rb 600+695	Rb			c. p. s. per 1,000 p. p. m.	p. p. m. per 1,000 c. p. s.
			300	720	1,200		350	835	1,390		
SrK α	observed	494	1,254	2,363	3,582	1,976	476	467	435	2,570	389
	corrected	498	1,258	2,367	3,586	1,996	498				
RbK α	observed	455	441	443	435	2,002	1,245	2,369	3,577	2,260	442
	corrected	457	457			2,012	1,247	2,371	3,579		

W-1

Rb & Sr added (p. p. m.)		0	Sr			Sr+Rb 610+720	Rb			c. p. s. per 1,000 p. p. m.	p. p. m. per 1,000 c. p. s.
			305	730	1,220		370	850	1,440		
SrK α	observed	348	924	1,692	2,569	1,450	360	343	344	1,820	549
	corrected	348	924	1,692	2,569	1,459	348				
RbK α	observed	37	27	27	17	928	476	1,162	1,824	1,270	787
	corrected	39	39			935	478	1,164	1,826		

458A

Rb & Sr added (p. p. m.)		0	Sr			Sr+Rb 650+750	Rb			c. p. s. per 1,000 p. p. m.	p. p. m. per 1,000 c. p. s.
			325	790	1,300		375	900	1,500		
SrK α	observed	272	1,149	2,241	3,828	1,982	266	259	250	2,690	372
	corrected	277	1,154	2,246	3,833	2,000	277				
RbK α	observed	491	482	467	466	1,805	1,219	1,751	2,974	1,730	578
	corrected	492	492			1,815	1,220	1,752	2,975		

099A

Rb & Sr added (p. p. m.)		0	Sr			Sr+Rb 560+700	Rb			c. p. s. per 1,000 p. p. m.	p. p. m. per 1,000 c. p. s.
			280	680	1,120		350	840	1,400		
SrK α	observed	376	1,055	2,010	3,085	1,750	372	362	358	2,440	410
	corrected	378	1,057	2,012	3,087	1,762	378				
RbK α	observed	248	246	243	231	1,170	663	1,773	2,254	1,420	704
	corrected	250	250			1,179	665	1,775	2,256		

NY

Rb & Sr added (p. p. m.)		0	Sr		Sr+Rb 595+725	Rb		c. p. s. per 1,000 p. p. m.	p. p. m. per 1,000 c. p. s.
			595	1,190		725	1,450		
SrK α	observed	622	2,062	3,426	2,051	616	599	2,400	416
	corrected	625	2,065	3,429	2,066	625			
RbK α	observed	257	251	228	1,522	1,517	2,629	1,740	575
	corrected	260	260		1,532	1,520	2,632		

JB-1

Rb & Sr added (p. p. m.)		0	Sr		Sr+Rb 650+700	Rb		c. p. s. per 1,000 p. p. m.	p. p. m. per 1,000 c. p. s.
			780	1,300		840	1,400		
SrK α	observed	906	2,619	3,697	2,331	899	875	2,170	461
	corrected	907	2,620	3,698	2,341	907			
RbK α	observed	66	55	51	1,027	1,312	2,031	1,400	714
	corrected	71	71		1,038	1,317	2,036		

5.5 検量線の作成と岩石種類別の検量線

第6表に示した補正後のデータを基にし、横軸に純試薬の添加量、縦軸に net peak intensity をとり第5図を作成した。

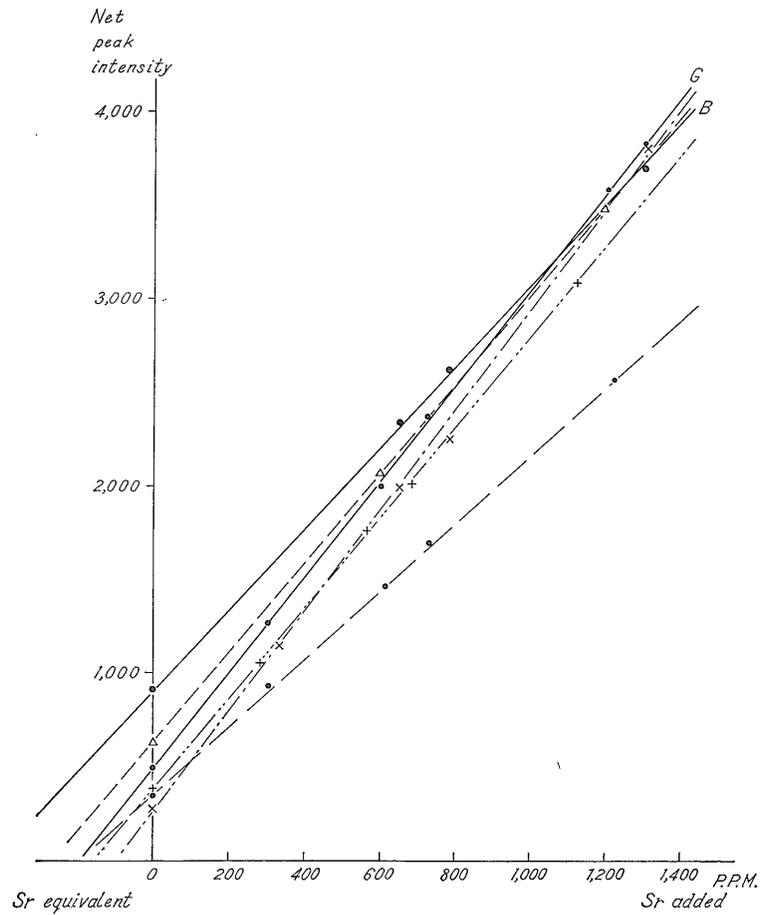
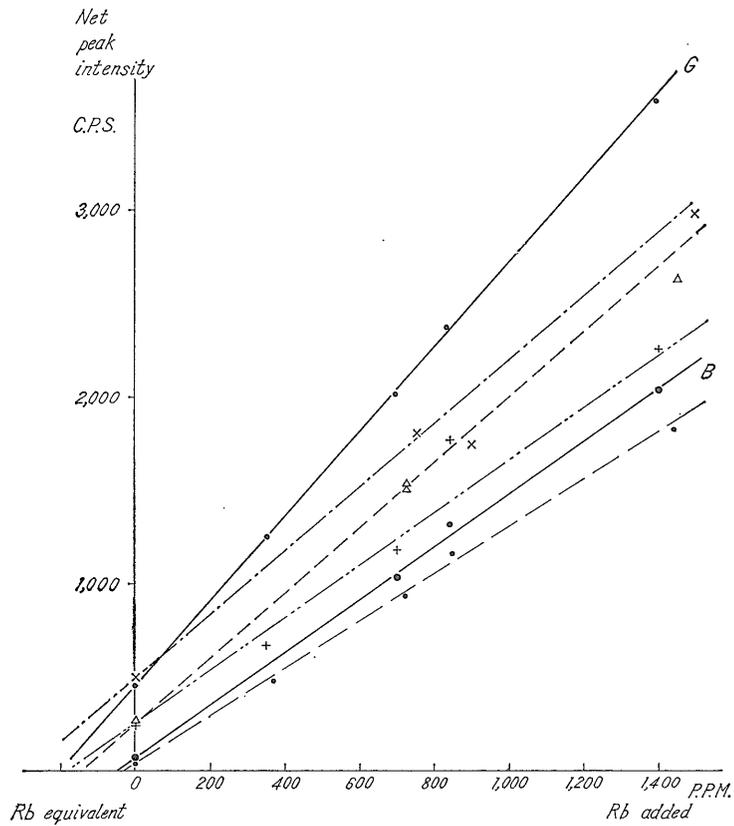
Sr の場合、458A を除くと他の5種類の岩石の SrK α 線強度はほぼ直線的に増加する。これに対して Rb の場合、JG-1 のみが完全に一直線上にのり、JB-1 と W-1 ではわずかにばらつきがみられ、残りの 458A, NY および 099A ではかなりばらつくものがある。このように一直線上にのらない原因の一つとして、添加試薬 RbCl が吸湿性のため期待どおりの添加率で混合しなくて、ペレットに不均質を生じたことなども指摘できよう。

6種類の岩石中に固有の Rb および Sr の含有量はそ

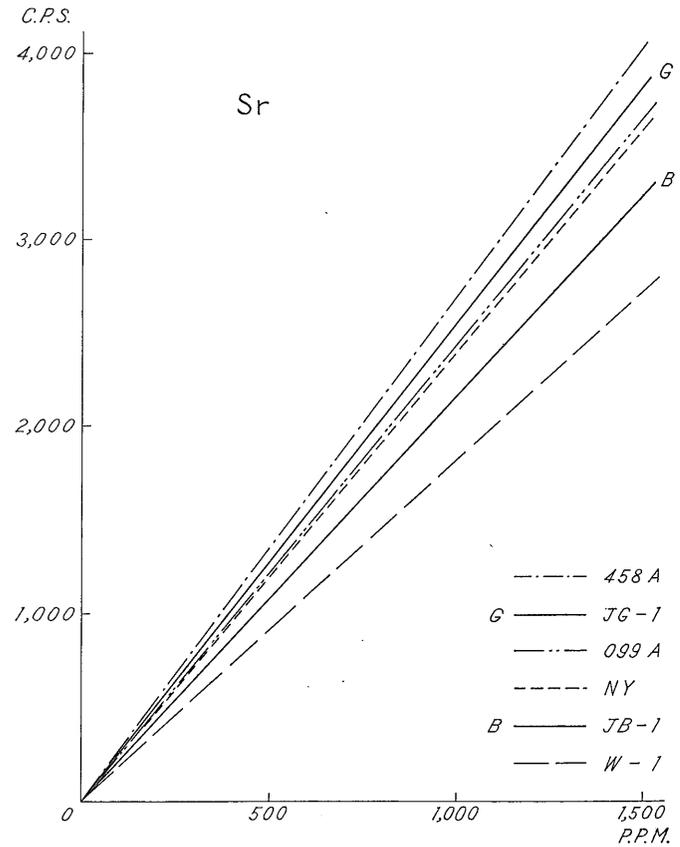
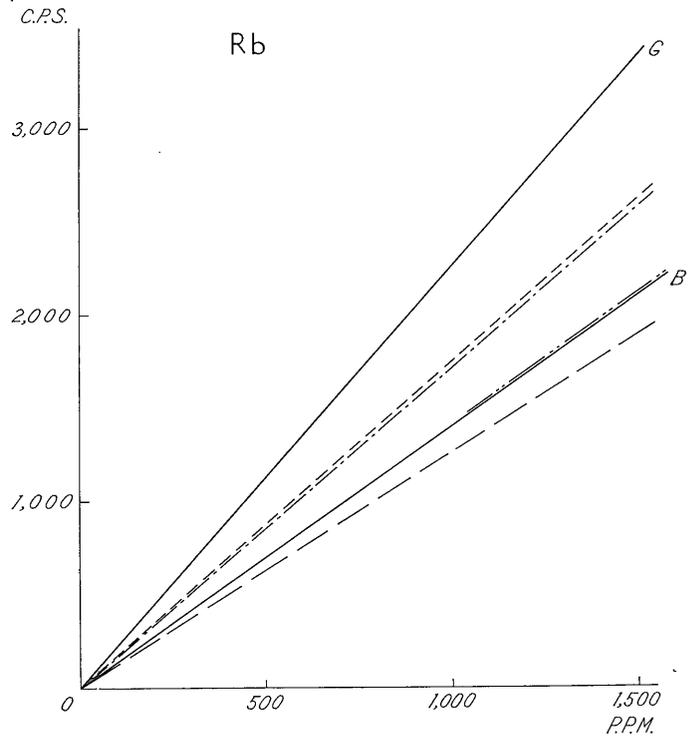
れぞれの直線が、添加量のマイナス側(第5図の原点より左側の equivalent と印した)で横軸を切る点の数値として読みとれる。

6本の直線がそれぞれ原点を通るように平行移動すると、第6図の検量線をうる。この図上で、6種類の岩石試料および同質の試料中の Rb および Sr の含有量をかなり高い精度で求めることができる(第7表aの第4および5列目の太い数字)。

検量線が一本にならないで何本にもわかれる原因には種々の要因があげられよう。たとえば、岩石粉末とバインダーのパノラックとを重量比1対1で均質混合しているが、岩石粉末は比重のちがい(花こう岩2.6~超苦鉄質岩3.5)により単位重量あたりの体積がかわる。このためペレットにした場合、単位表面積あたりの岩石粉末



第 5 図 6 種類の岩石試料に添加した純試薬の量と X 線強度の増加量との関係
Plots of counting rate (net peak intensity) against successive addition of Rb and Sr into six rock samples.



螢光X線分析法による岩石中の Rb および Sr の定量 (服部・柴田)

第 6 図 6 種類の岩石の検量線
Calibration curves of six rock samples.

第 7 表 a 6 種類の岩石試料の岩石名, X線強度および換算率
(増加量 1,000 c. p. s. あたりの含有量 p. p. m.)

Corrected net peak intensity, contents, and gradient (p. p. m. per
1,000 c. p. s. increase), and rock names for six rock samples

Sample No.	Corrected intensity *1		Contents *1		Gradient *2		Rock type
	Sr	Rb	Sr	Rb	Sr	Rb	
rs-005	498	457	194	202	389	442	Granodiorite : JG-1
058	348	39	191	30.7	549	787	Diabase : W-1
066	277	492	103	284	372	578	Granite : 458A
074	378	250	155	176	410	704	Graphite schist : 099A
097	625	260	260	149	416	575	Granodiorite : NY
120	907	71	417	50.6	461	714	Basalt : JB-1

* 1 c. p. s.

* 2 p. p. m./1,000 c. p. s.

Gothic numerals : Reliable values determined by a straight calibration curve with very few scattered plot.

第 7 表 b 質量分析計による Rb および Sr の定量値と算出した換算率

Mass-spectrometrically determined Rb and Sr, and calculated gradient

Sample No.	Corrected intensity *1		Contents *1		Gradient *2		Rock type
	Sr	Rb	Sr	Rb	Sr	Rb	
rs-001	791	191	426 ^{*4}	107 ^{*4}	539	560	Xenolith in granodiorite
002	685	246	294 ^{*4}	127 ^{*4}	429	516	Granodiorite
003	651	114	314 ^{*4}	74 ^{*4}	482	648	Granodiorite
013	1,254	71	718 ^{*5}	49.8 ^{*5}	573	702	Olivine basalt
014	281	339	114 ^{*5}	172 ^{*5}	406	506	Trachyte
015	476	321	205 ^{*5}	148 ^{*5}	431	461	Obsidian
016	781	190	300 ^{*6}	79.8 ^{*6}	384	420	Muscovite schist from red leptite
017	1,296	168	520 ^{*6}	73.2 ^{*6}	401	436	Muscovite schist from black leptite
019	2,189	123	838 ^{*6}	54.5 ^{*6}	382	443	Augen gneiss
020	1,304	138	630 ^{*6}	70.6 ^{*6}	483	512	Amphibolite
021	405	270	140 ^{*6}	97.9 ^{*6}	346	362	Microcline gneiss
022	1,215	255	452 ^{*6}	102 ^{*6}	372	400	Hornblende-epidote schist from conglomerate
023	105	333	39.2 ^{*6}	121 ^{*6}	373	363	Muscovite orthogneiss
024	376	311	172 ^{*6}	148 ^{*6}	457	476	Muscovite-biotite schist
025	1,023	142	352 ^{*6}	50.8 ^{*6}	344	358	Muscovite gneiss
027	1,732	178	639 ^{*6}	70.6 ^{*6}	370	397	Granodiorite

Sample No.	Corrected intensity *1		Contents *1		Gradient *2		Rock type
	Sr	Rb	Sr	Rb	Sr	Rb	
rs-029	117	453	52.6 ^{*6}	215 ^{*6}	450	474	Biotite-muscovite schist
030	1,514	200	668 ^{*6}	96.4 ^{*6}	441	482	Hornblende-biotite gneiss
034	513	210	194 ^{*6}	85.4 ^{*6}	378	407	Adamellite
036	457	171	192 ^{*6}	75.8 ^{*6}	420	443	Tonalite
037	706	142	308 ^{*6}	68.1 ^{*6}	436	479	Quartz diorite
038	1,367	77	613 ^{*6}	37.5 ^{*6}	450	487	Tonalite
041	736	49	243 ^{*6}	19.4 ^{*6}	331	396	Mylonitic gneiss
043	693	546	280 ^{*3}	220 ^{*3}	404	403	Granite : G-1
044	359	37	220 ^{*3}	22 ^{*3}	612	595	Diabase : W-1
045	1,275	418	481 ^{*7}	174 ^{*7}	377	416	Granite : G-2
046	574	564	240 ^{*8}	268 ^{*8}	418	475	Granodiorite : GSP-1
047	1,496	138	667 ^{*9}	62.2 ^{*9}	446	451	Andesite : AGV-1
048	606	78	336 ^{*9}	43.9 ^{*9}	555	563	Basalt : BCR-1
082	256	414	91.5 ^{*6}	151 ^{*6}	357	365	Granite
087	825	215	314 ^{*6}	89.0 ^{*6}	381	414	Granite
088	1,040	132	402 ^{*6}	56.9 ^{*6}	387	432	Granodiorite
103	2,421	102	755 ^{*6}	40.9 ^{*6}	312	401	Hornblende-biotite gneiss

- * 1 c. p. s.
- * 2 p. p. m./1,000 c. p. s.
- * 3 Recommended values by FLEISCHER (1965)
- * 4 Determined by N. UENO, Geophysics Institute, University of Tokyo.
- * 5 Determined by H. KURASAWA, Geological Survey of Japan.
(Measurements were made at Denver Laboratory, U. S. Geological Survey)
- * 6 Determined by K. SHIBATA, Geological Survey of Japan.
(Measurements were made at Geochronology Laboratory, Geological Survey of Canada)
- * 7 Data from DOE et al. (1967)
- * 8 Data from PETERMAN et al. (1967)
- * 9 Data from GOLDICH et al. (1967)

の存在比も多少ちがう。したがって、同じ量の Rb および Sr を含む場合でも比重のちがいにより X 線強度も増減し、検量線も何本かにわかれるはずである。また、全試料について岩石の bulk chemical composition がわかかっていれば、共存元素間の相互干渉効果などを解析することも可能であろう。

とりあえず、第 1 近似として、岩石のタイプと検量線とを対応させて検量線の性格を検討してみよう。標準の 6 本の検量線と質量分析計による定量値および文献の含有量とを、今回測定した X 線強度と比較したのが第 7 表 b である。含有量 (p. p. m.) と補正を加えた X 線強度との比を p. p. m./1,000 c. p. s. であらわし、第 7 表 a、

b の右の方に示した。この比は第 6 図の検量線の勾配の逆数である (第 6 表の右側 2 列を参照)。

Sr に関して、上記の比を比較すると、一般に火成岩の珪長質岩石では小さく、苦鉄質になると大きい傾向にある。Rb についてみると、純試薬添加法により算出した比の大部分と一部の質量分析計による比とが高いほか、全体として Sr の場合と同じ傾向が認められる。

岩石の種類区分と検量線をどのように組み合わせるかは容易でないけれど、一つの試案として、第 8 表にまとめたように岩石の種類 12 区分に 7 種類の検量線 (A~G) を対応させた。

第 8 表に示した組み合わせによるデータと第 7 表 b の

第8表 12種類に区分された岩石のタイプと換算率の平均値およびその変域

Seven calibration curves (with Symbols A~G) for twelve rock types and average gradient (p.p.m. per 1,000 c.p.s. increase) of each calibration curve

Symbols	PLUTONIC			Symbols	VOLCANIC			Symbols	METAMORPHIC		
	Rock Type	Sr	Rb		Rock Type	Sr	Rb		Rock Type	Sr	Rb
A	Granite Adamellite	370±30	380±30	E	Rhyolite	390±30	410±30	F	Quartzo- feldspathic	340±30	360±30
B	Grano- diorite	400±30	440±50		E			Trachyte	390±30	410±30	
C	Tonalite Quartz diorite	440±30	470±30	C	Andesite	440±30	470±30	C	Intermediate	440±30	470±30
D	Gabbro	500±50	550±60	D	Basalt	500±50	550±60	D	Mafic	500±50	550±60
G	Ultra- mafites	600±50	650±60								

質量分析計および純試薬添加法によるデータとは必ずしも一致していない。たとえば、rs-003の花崗閃緑岩は質量分析計の定量では、Srについて482 p.p.m./1,000 c.p.s.の値でDの範囲内に入るが、Rbの方は648 p.p.m./1,000 c.p.s.でGの範囲に入ってしまふ。同様のケースは変成岩にも起っている。

不一致の原因はよくわからないが、7本の検量線が必ずしも珪長質～苦鉄質岩石の種類別と直接対応しないためであろう。

6. 定量値とデータの総括

以上のべたような不一致のケースが起りうることを前提にして、12種類の岩石試料をA~Gの7つのグループに区分する。第9表は測定した岩石試料の定量値、岩石名、採集者の整理番号などをまとめたものである。

繰り返して強調することになるが、これらの定量値はRbおよびSrの共存による相互干渉を補正したのちのX線強度 (corrected intensity) とA~G 7種の検量線に基づくものであり、質量分析計による定量値など(第9表, Referencesの項参照)と較べると、ときどき無視できない差が認められることがある。

以上の方法により推定した定量値に含まれる誤差について簡単にふれておこう。

a. X線強度の測定のさいの再現性はいつも1%以内の変動内にある。

b. duplicate ペレットのデータをみると、たとえばW-1の場合、rs-044のペレットではSrKα線の強度は359 c.p.s., RbKα線は35 c.p.s., rs-058ではそれぞれ348と37 c.p.s., また458Aの場合、rs-066AとBの2コのペレットでは、SrKα線が272と279 c.p.s. およびRbKα線が491と488 c.p.s.のように、大体4%以内のバラつきが生じている。

c. 定量値は、A~Gの7つの区分に基づき、p.p.m./1,000 c.p.s.の平均値をかけて求めた。したがって、定量値には平均値の意味が含まれており、実際にはかなり大きな変動幅を誤差として見込んでおく必要がある。

第8表にみられる平均値からの変動幅をパーセントで表わすと第10表のとおりである。

以上のべた誤差のうち、cの場合がもっとも大きく、aおよびbの誤差はほぼcの誤差のなかに吸収されてしまうので、第9表に総括した定量値には第10表の誤差のみを考慮すれば十分である。

おわりに、ここに報告した定量値と、国際的な岩石の標準試料について知られているRbとSrの分析値と

第9表 データの総括一覧表

Summary of data

Sample No. (X-ray F. Lab.)	Corrected intensity *1		*2 Symbols	Contents (p. p. m.)		Rb/Sr	References (p. p. m.)		Collector's sample no.	Rock name
	Sr	Rb		Sr	Rb		Sr	Rb		
rs-001	791	191	D	395	105	.27	426	107	6609	Mafic xenolith in granodiorite
002	685	246	B	274	108	.40	294	127	6613	Granodiorite
003	651	114	B	260	50	.19	314	74	6615GD	Granodiorite
004	589	331	A	218	126	.58			Kla	Aplite
005	498	457	JG-1	194*3	202*3	1.04			JG-1	Granodiorite (Split 2 ; Position 1)
013	1,254	71	D	627	39	.06	718	49.8	OKI-3	Basalt
014	281	339	E	110	139	1.26	114	172	OKI-11	Trachyte
015	476	321	E	186	132	.71	205	148	OKI-12	Obsidian
016	781	190	E	304	78	.26	300	79.8	HD-67052701	Muscovite schist from red leptite
017	1,296	168	E	505	69	.14	520	73.2	HD-67052702	Muscovite schist from black leptite
018	1,055	42	E	412	17	.04			HD-67052703	Staurolite schist
019	2,189	123	E	854	51	.06	838	54.5	HD-67052801	Augen gneiss
020	1,304	138	D	652	76	.12	630	70.6	HD-67052802A	Amphibolite
021	405	270	F	138	97	.70	140	97.9	HD-67052802B	Microcline gneiss
022	1,215	255	E	474	105	.22	452	102	HD-67052803	Hornblende-epidote schist
023	105	333	F	36	120	3.33	39.2	121	HD-67052804	Orthogneiss
024	376	311	C	165	146	.89	172	148	HD-67052805	Muscovite-biotite schist
025	1,023	142	F	348	51	.15	352	50.8	HD-67052805B	Aplitic gneiss
026	514	6	G	309	4	.01			HD-67052806	Crystalline limestone
027	1,732	178	B	692	78	.11	639	70.6	HD-67052807	Granodiorite
028	535	5	G	321	0	0			HD-67052902	Crystalline limestone
029	117	453	C	52	212	4.08	52.6	215	HD-67052903	Biotite-muscovite schist
030	1,514	200	C	666	94	.14	668	96.4	HD-67052904	Hornblende-biotite gneiss
031	869	1	G	522	1	.00			HD-67052905	Crystalline limestone
032	603	110	E	235	45	.19			HD-67053001	Graphite gneiss
033	1,416	105	C	622	49	.08			HD-67053002	Hornblende-biotite gneiss
034	513	210	A	190	80	.42	194	85.4	HD-67053003	Adamellite
035	1,004	107	D	502	59	.12			HD-67053101	Graphite-diopside gneiss
036	457	171	C	201	80	.40	192	75.8	HD-67053102	Tonalite
037	706	142	C	310	67	.22	308	68.1	HD-67053103	Quartz diorite
038	1,367	77	C	601	36	.06	613	37.5	HD-67053104	Tonalite
039	1,191	47	E	465	19	.04			TN-67041803	Muscovite gneiss

(第9表つづき)

Sample No. (X-ray F. Lab.)	Corrected intensity *1		*2 Symbols	Contents (p. p. m.)		Rb/Sr	References (p. p. m.)		Collector's sample no.	Rock name
	Sr	Rb		Sr	Rb		Sr	Rb		
rs-040	1,722	48	A	637	18	.03			TN-67041805	Granite gneiss
041	736	49	F	250	18	.07	243	19.4	TN-67041807	Mylonitic gneiss
042	1,502	39	F	517	14	.03			TN-67041808	Mylonitic gneiss
043	693	546	A	256	208	.81	280	220	G-1	Granite
044	359	37	D	180	20	.11	220	22	W-1	Diabase
045	1,275	418	A	472	159	.34	481	174	G-2	Granite (Split 114 ; Position 4)
046	574	564	B	230	248	1.08	240	268	GSP-1	Granodiorite (Split 26 ; Position 25)
047	1,496	138	C	658	65	.10	667	62.2	AGV-1	Andesite (Split 17 ; Position 5)
048	606	78	D	303	43	.14	336	43.9	BCR-1	Basalt (Split 2 ; Position 20)
049	- 5	- 5	G	0	0	0			PCC-1	Peridotite (Split 6 ; Position 26)
050	- 7	- 4	G	0	0	0			DTS-1	Dunite (Split 52 ; Position 10)
058	348	39	W-1, D	191 ^{*3}	21	.11			W-1	Diabase
066	277	492	458A, A	103 ^{*3}	187	1.81			HH-66458A	Granite
074	378	250	099A, E	155 ^{*3}	103	.66			HH-66099A	Graphite schist
075	566	427	A	210	163	.78			HD-67053003	K-feldspar
076	1,743	359	A	645	137	.21			HD-67080301	K-feldspar
077	868	133	B	348	59	.17			NY-67102002	Granodiorite
078	582	220	A	215	84	.39			NY-67110201	Schistose granite
079	671	142							NY-67110202	Schistose granite
080	560	255	A	207	97	.47			NY-67101905	Gneissose granite
081	750	200	A	278	76	.27			NY-67102401	Granite
082	256	414	A	95	158	1.66	91.5	151	NY-67101802	Granite
083	807	136	C	355	64	.18			NY-67101901	Gneissose quartz diorite
084	612	60	C	269	28	.10			NY-67101902	Gneissose diorite
085	569	234	C	250	110	.44			NY-67101903	Gneissose quartz diorite
086	723	234	C	318	110	.35			NY-67101904	Gneissose quartz diorite
087	825	215	A	305	82	.27	314	89.0	NY-67102303	Granite
088	1,040	132	B	414	58	.14	402	56.9	NY-67102304	Granodiorite
089	690	199	B	276	88	.32			NY-67102203	Schistose granodiorite
090	647	175	A	249	67	.27			NY-67102205	Schistose granite
091	759	75	C	329	35	.11			NY-67101803	Quartz diorite
092	764	140	C	336	66	.20			NY-67102104	Gneissose quartz diorite

Sample No. (X-ray F. Lab.)	Corrected intensity *1		*2 Symbols	Contents (p. p. m.)		Rb/Sr	References (p. p. m.)		Collector's sample no.	Rock name
	Sr	Rb		Sr	Rb		Sr	Rb		
rs-093	1,006	144	A	372	55	.15			NY-67101801	Granite
094	561	297	A	208	113	.54			NY-67102003	Gneissose granite
095	415	371	A	154	141	.92			NY-67102101	Gneissose granite
096	354	402	A	131	153	1.17			NY-67102301	Schistose granite
097	625	260	NY, B	260*3	114	.44			NY-67102001	Gneissose granodiorite
103	2,421	102	F	823	37	.05	755	40.9	TN-57052313	Hornblende-biotite gneiss
104	1,393	137	F	474	49	.10			TN-57053106	Aplitic gneiss
105	1,663	269	E	648	110	.17			TN-66081105	Muscovite schist
106	1,654	58	E	646	24	.04			TN-66081204	Muscovite-quartz schist
107	226	77	C	94	36	.38			TN-67072003	Muscovite-chlorite schist
108	249	478	A	92	181	1.97			TN-62022307 B	Granite
109	467	398	A	173	151	.87			TN-62022308	Adamellite
110	405	385	A	150	146	.97			TN-62022403 A	Adamellite
111	435	376	B	174	165	.95			TN-62030706	Granodiorite
112	399	381	A	148	145	.98			TN-62030711 A	Adamellite
113	441	377	B	176	166	.94			TN-62030801	Granodiorite
114	409	420	A	151	160	1.06			TN-62032001	Adamellite
115	336	415	A	124	158	1.27			TN-64030405	Adamellite
116	1,238	170	A	458	65	.14			TN-65021309 A	Aplite
117	342	314	A	126	119	.95			TN-65021310 A	Adamellite
118	298	297	C	131	140	1.07			TN-65021310 B	Tonalite
119	287	334	C	126	157	1.25			TN-65021310 C	Quartz diorite
120	907	71	JB-1, D	417*3	39	0.9			JB-1	Basalt (Split 7 ; Position 1)

* 1 c. p. s.

* 2 Symbols of seven calibration curves

* 3 Determined by its own calibration curve

第 10 表 定量値に考慮されるべき誤差
Errors to be considered in determined contents

Symbols	Sr (%)	Rb (%)
A	± 8	± 8
B	± 8	± 11
C	± 7	± 7
D	± 10	± 11
E	± 8	± 8
F	± 9	± 9
G	± 8	± 7

を比較してみよう。

FLEISCHER (1965) による G-1 では Sr は 280p.p.m. で、今回の蛍光 X 線による rs-043 の 256 p.p.m., また Rb は 220 p.p.m. に対して蛍光 X 線の 208 p.p.m. とほぼ 10% のちがいがあがる。W-1 についてみると、蛍光 X 線によれば Sr は 180 p.p.m. (rs-044) と 191 p.p.m. (rs-058) であり、推せん値の 220 p.p.m. より約 15% 低い。Rb は 20 と 21 p.p.m. で推せん値の 22 p.p.m. に近い。

FLANAGAN (1967) によると、アメリカ合衆国地質調査所における G-2, GSP-1, AGV-1, BCR-1, PCC-1 および DTS-1 の Rb と Sr の定量値の範囲はかなり広い (第 11 表)。

しかし、今回の蛍光 X 線分析による G-2 GSP-1, AGV-1, および BCR-1 の定量値は同位体希釈法による数値 (DOE ほか, 1967; GOLDICH ほか, 1967; PETERMAN ほか, 1967) にかなり近く、しかも前記の FLANAGAN (1967) のまとめた定量値のばらつきの中間に近い数値でもある。

7. 試料調製と測定に要する時間

最初の岩石試料が粒径数 mm 以下に粗砕されていたとすれば、それ以降の調製方法は; 遊星型ボールミルで 30 分間粉砕したのち、等量のバインダーを計量し、ミキサーミルで両者を 20 分間混合する。次にアルミニウムリングの補強枠のなかに混合試料を入れプレスでペレットに加圧成型する。

以上の試料調製には少なくとも 1 時間半かかる。粉砕容器などを洗浄したり、秤量の時間を加えると、1 コの岩石試料をペレットにするために 2 時間は必要である。それもあらかじめ粒径数 mm 以下に粗砕しておいた場合の所要時間である。

他方、X 線強度の測定はバックグラウンド 3 カ所で各 100 秒、ピーク位置 2 カ所において 100 秒ずつの合計 700 秒の計測時間に、ゴニオメータ設定変更などに少々時間をあてても、たかだか 15 分以内で測定を終了してしまう。

第 11 表 新しい 6 コの標準岩石試料について行なわれた Rb および Sr の定量値
Spectrochemically determined Rb and Sr in U. S. Geological Survey silicate rock standards (p.p.m.). Data from FLANAGAN (1967)

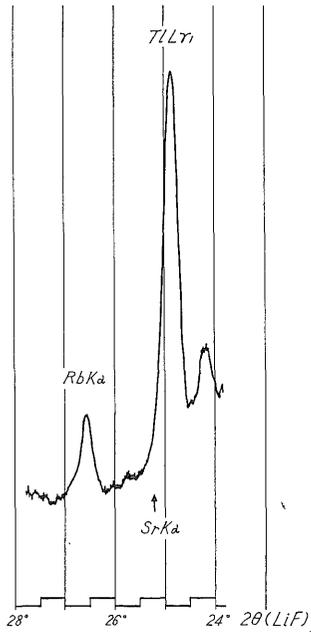
Laboratory		Menlo Park	Denver	Washington
G-2	Rb	440 — 550	200—210	150—190
	Sr	340 — 550	500—760	410—440
GSP-1	Rb	600 — 800	330—340	220—260
	Sr	200 — 300	200—430	220—270
AGV-1	Rb	110 — 150	70— 80	50— 70
	Sr	750—1,000	650—730	610—680
BCR-1	Rb	110 — 180	50	30— 70
	Sr	300 — 500	300—420	310—410
PCC-1	Rb	< 10	<10	< 20
	Sr	< 4	< 4~10	< 2
DTS-1	Rb	< 10	<10	< 20
	Sr	< 4	< 4~10	< 2

したがって、試料調製にはX線強度測定に要する時間の10倍近くの長時間をかけねばならない。

8. おわりに

Rb-Sr 法による年代測定には種々の Rb/Sr 比の試料を必要とするので、あらかじめ蛍光X線分析法により、概略の Rb/Sr 比を調べておくことと非常に便利である。比を求めるためには、岩石や鉱物の粉末試料をそのまま (Rose ほか, 1964) 試料容器に入れ、空気中で走査させれば5分くらいで測定ができる。いままでに、この方法によりすでに100以上の岩石と鉱物の Rb/Sr 比を測定している。

ただ一言注意しておかなければならないのは、クレリチ液を使って分離された鉱物には十分の洗浄を行ってもわずかのクレリチ液が残っているらしく、Rb/Sr 比を測定できない点である。その理由はクレリチ液に含まれるタリウムによる TIL γ_1 線 (0.868 Å) などが SrK α 線 (0.877 Å) にきわめて近いので、両者を分離できないからである (第7図)。



第7図 クレリチ液を使って分離した黒雲母の走査チャート。SrK α のピークは TIL γ_1 にかくされてしまう。

Scanned chart showing SrK α peak interfered by TIL γ_1 included in biotite which is separated with Clerici solution.

ここでのべた分析法には、試料調製法、X線強度測定から7種類の検量線への選別方法など、定量にいたる過

程にいくつかの仮定が用意されている。たとえば、RbとSrの共存による相互干渉の補正の場合、添加試薬のRbClとSrCO $_3$ のちがいが、またもっと大きい吸収効果を与える他の元素の検討などを行なわないで、RbとSrの添加量にのみ起因すると仮定したことがあげられる。

検量線が一本にまとまらないで何本も引けるため、岩石の種類別に珪長質～超苦鉄質のマトリックス効果などを想定し、7つの検量線と組み合わせしてみたのであるが、もっと別の区分ができたかも知れない。

これらの仮定は今後の研究によりさらに検討を重ねて、一層よい分析法に発展させるべきであろう。

結論として、今回の蛍光X線分析法は文献にあげられた数値と比較すると、一応満足できる範囲内の定量値を出しているといつて差し支えないであろう。

(脱稿 1968年9月)

文 献

- DOE, B. R., TATSUMOTO, M., DELEVAUX, M. H., & PETERMAN, Z. E. (1967): Isotope-dilution determination of five elements in G-2 (granite), with a discussion of the analysis of lead. *U. S. Geol. Survey Prof. Paper*, 575-B, p. B 170~177.
- FLANAGAN, F. J. (1967): U. S. Geological Survey silicate rock standards. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 31, p. 289~308.
- FLEISCHER, M. (1965): Summary of new data on rock samples G-1 and W-1, 1962-1965. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 29, p. 1263~1283.
- GOLDICH, S. S., INGAMELLS, C. O., SUHR, N. H. & ANDERSON, D. H. (1967): Analyses of silicate rock and mineral standards. *Canadian Jour. Earth Sciences*, vol. 4, p. 747~755.
- JENKINS, R. & De VRIES, J. L. (1967): *Practical X-ray spectrometry*, 182 p. Philips Technical Library.
- 桃木弘三・内川 浩 (1965): X線工業分析法, 358 p. 機器分析実験法講座5, オーム社
- NORRISH, K. & CHAPPELL, B. W. (1967): X-ray fluorescence spectrography, Chapter 4 in *"Physical methods in determinative mineralogy"*, p. 161~214, Academic Press, London and New York.
- PETERMAN, Z. E., DOE, B. R. & BARTEL, A. (1967)

- : Data on the rock GSP-1 (granodiorite) and the isotope-dilution method of analysis for Rb and Sr. *U. S. Geol. Survey Prof. Paper*, 575-B, p. B 181~186.
- ROSE, H. J. & CUTTITA, F. (1964) : Determination of Rb/Sr ratios. *U. S. Geol. Survey Prof. Paper*, 501-A, p. A 198.
- 諏訪佳子・野田稲吉 (1965) : アルミニウムのケイ光X線スペクトル波長とケイ酸塩中のアルミニウムの配位数, 日本化学雑誌, vol. 86, p. 1046~1050
- 諏訪佳子・中 重治・野田稲吉 (1967) : 蛍光X線分析用分光結晶の熱膨張と温度制御, 分光研究, vol. 16, p. 158~161
- 内川 浩 (1965) : 蛍光X線分析雑感, 理学ジャーナル, vol. 7, no. 4, p. 2~5