

報 文

543.426 : 552.4 : 549.23

けい光 X 線分析法による岩石中の塩素およびイオウの定量

寺 島 滋*

The Determination of Chlorine and Sulfur in Silicate Rocks by X-ray Fluorescence Spectrometry

Shigeru TERASHIMA

Abstract

Chlorine and sulfur in silicate rocks have been determined by x-ray fluorescence spectrometry. The instrument used is the Toshiba AFC-202 F automatic x-ray fluorescence spectrometer. Some conditions of the preparation of pellets for the measurement, such as the process of crushing and mixing, particle size distribution of the sample, selection of binder, and effect of water content are examined, and following procedures are recommended.

The 1.5 g of finely ground rock sample (under 200 mesh) was mixed with 1.5 g of Panorak, a plastic binder, using the Spex 8000 mixer mill. Then the mixture was filled in an aluminium ring and pressed between two steel plates at 21 tons. Calibration curves were prepared using known concentration of the standard samples, and chlorine and sulfur were determined by the operation condition as indicated in Table 1.

The method is satisfactorily applied to the variety of standard samples. The relative standard deviations for chlorine of 10 and 1000 ppm are 40 and 3% respectively, and those for sulfur of 10 and 500 ppm are 30 and 2% respectively. The detection limit for both elements is about 10 ppm.

要 旨

けい光 X 線分析法による岩石中の塩素およびイオウの定量法を検討した。共存成分の影響は少なく、酸性岩から塩基性岩まで特にマトリックスの影響を補正することなく定量できた。バインダーの選定および処理方法について検討した結果、パノラックを用い、ミキサーミルで処理する方法が作業能率およびコンタミが少ない点ですぐれている。

粉末試料 1.5 g とパノラック 1.5 g をプラスチック容器にはかりとり、約15分間振動混合する。アルミニウムリングを用い、全圧約21トンで加圧成型し、ペレットを作製する。塩素およびイオウ含有量既知の試料を用いて検量線を作製し、第1表の条件で測定する。

岩石標準試料の分析結果を第4表に示した。塩素およ

* 技 術 部

びイオウの定量における変動係数は約 10 ppm の場合 30-40%、500-1000 ppm では 2-3% であり、検出限界は約 10 ppm である。

1. はじめに

従来けい酸塩岩中の塩素は吸光度法 (岩崎ら, 1958; HUANG et al., 1967; TERASHIMA, 1974), 中性子放射化分析法 (JOHANSEN et al., 1967) などで定量され、イオウは重量法 (岩崎ら, 1958), 容量法 (MURPHY et al., 1974), 吸光度法 (蟻川ら, 1975) などで定量されてきた。しかし、一般湿式分析法では試料処理、共存成分との分離が煩雑で分析時間も長い。また、発光分光分析法、炎光分析法、原子吸光法などは塩素およびイオウの定量には適用困難とされている。

けい光 X 線分析法は、試料処理が簡単で、試薬からの汚染も少なく、短時間で分析できる利点がある。けい光 X

線分析法による土じょう中のイオウは BROWN ら(1969) によって定量された。この方法では、ポリカーボネートフィルムと鉛製リングでペレットを作製し、水分、有機物の多い試料については、強熱減量の値を用いて分析値を補正する。田中ら(1974)は底質中のリン、イオウの定量において、ほう酸をバインダーとして用い、スカンジウムを内部標準としてマトリックスの影響を補正する方法を報告した。

けい光X線分析法によるけい酸塩岩石中の塩素およびイオウの定量は FABBİ ら(1970, 1972) によって行われ、とくにマトリックスの影響を補正することなく良好な結果が得られている。しかしながらこの方法は、バインダーと試料の混合物をタングステンカーバイト粉砕機で400メッシュ以下に粉砕する必要がある、操作が煩雑で粉砕機からの汚染もある。一方服部ら(1969)はルビジウム、ストロンチウムの定量において、バインダーとしてパノラックを用い、試料との混合物をプラスチック容器で混合したのちペレットを作製し、良好な結果を得た。この方法は、FABBİ らの方法にくらべて一時間当たり3-4倍の試料が処理でき、操作も簡単である。ここでは、純試薬を用いた検量線の作製方法、バインダーとしてのセルロース粉末とパノラックの比較、パノラックを用いて塩素およびイオウを定量する場合の問題点と岩石標準試料についての定量結果をのべる。

本研究を行うに当たり、地球化学課安藤厚技官からは種々有益な助言をいただき、各種岩石標準試料の提供をうけた。地質部服部仁技官、物理探査部金谷弘技官および後藤単次・貴志晴雄両技官をはじめとする化学課の方からは種々有益な助言と御教示をいただいた。厚く御礼申し上げる。

2. 装置および試薬

2.1 装置

東芝製 AFC-202F 型けい光X線分析装置と自社製のクロム管球(1.8 kW)を使用した。

試料の粉砕、混合には平工製作所製の振動型タングステンカーバイト粉砕機、石川工場製の石川型めう粉砕機、Spex 社製のミキサール 8000 型および同社製の混合用プラスチック容器(10 ml)とボール(直径約 9 mm)を使用した。

加圧成型機は、理研精機製の電動式油圧プレスを使用し、アルミニウムリング(外径 35 mm, 内径 33mm, 高さ 5 mm)を用いて、全圧21トンで加圧成型した。アルミニウムリングは水酸化ナトリウム溶液(約10%)で洗浄したのち蒸留水で洗浄し、プラスチック容器は蒸留水

で洗浄して使用した。

2.2 試薬

パノラックは大日本インキ化学製 BA-223, セルロース粉末は Whatman CF₇-11, 四ホウ酸リチウムは小宗化学製の無水塩を使用した。

無水けい酸は特級試薬を 200メッシュ以下に粉砕し、電気炉(1000°C)で約1時間強熱して塩素およびイオウを除去して使用した。

標準物質は、無水けい酸 8.780 g に塩化ナトリウム 0.330 g と無水硫酸ナトリウム 0.890 g を加えて粉砕し、塩素およびイオウ2.00%を含むものを作製した。

3. 実験および結果と考察

3.1 測定条件の選定

X線管球は、クロムとロジウムについて検討した結果、イオウについては両者ともほとんど等しいX線強度が得られたが、塩素の場合はクロム管球で約2倍高い強度が得られた(第1図)。

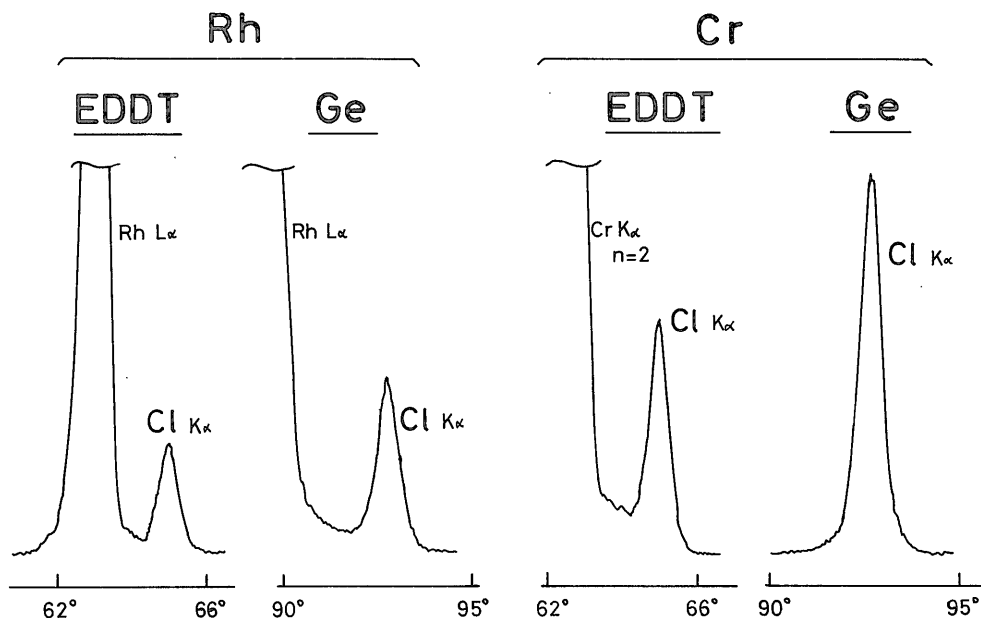
分光結晶の選定では、EDDT と Ge(111) を比較した結果、Ge(111) を用いることにより、塩素で約1.5倍、イオウで約2倍のX線強度が得られ、また管球から出るクロム K α 線の2次線を除くことができた(第1図)。

バックグラウンドの測定位置を決定するため、塩素およびイオウ 1 mg に対して一定量の鉛およびモリブデンを添加してその影響を検討し、結果を第2図に示した。一般けい酸塩中の鉛は塩素およびイオウと同程度の含有量になる場合があるが、モリブデンはイオウ含有量の $\frac{1}{2}$ 以下であるため、バックグラウンドの測定位置は、塩素 94.5°, イオウ 112.5° にした。その他の条件についても検討し、測定条件を第1表のように定めた。

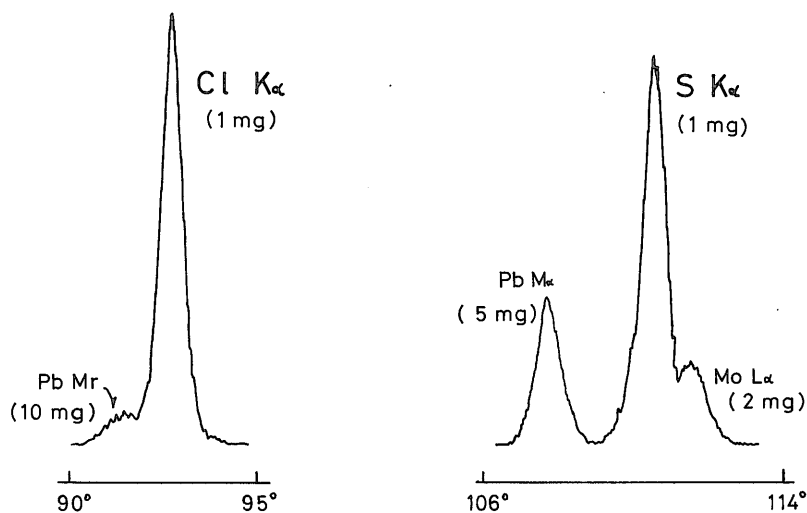
3.2 粒度およびペレットの厚さとX線強度

粉砕処理しない無水けい酸を粒度別に分け、その 0.5 g に標準物質 50 mg, パノラック 2.5 g を加えてミキサールで15分間混合したのちペレットを作製し、粉末の粒度とX線強度の関係を検討した(第3図)。その結果、粒度が細くなるにしたがって塩素およびイオウのX線強度は減少し、約400メッシュでは60-80メッシュに比べて塩素で80%, イオウで75%程度の強度となった。試料と標準の粒度はできるだけ一致させる必要がある。

パノラックと粉末試料(1:1)の混合物2-4gを用いてペレットを作製し、ペレットの厚さとX線強度の関係を検討した。この場合ペレットの厚さは1.70-3.05 mm に変化した。塩素およびイオウのX線強度の変化は5%以下であった。以下特にことわらない実験は試料 1.5 g にバインダー 1.5 g を加えてペレットを作製した。



第1図 塩素の定量におけるX線強度と管球および分光結晶の関係
Intensity of Cl $K\alpha$ on different X-ray tubes and analytical crystals.
Note the highest peak on the Cr tube and Ge(111) crystal.



第2図 塩素, イオウ, 鉛およびモリブデン含有量とX線強度の関係
Relationship between X-ray intensity and amounts of chlorine, sulfur,
lead and molybdenum. The added amounts parenthesized.

3.3 マトリックスの影響

標準物質 50 mg に対して他の成分の種類と量を変化させて添加し, これにパノラックを加えて全体の量を 3 g にし, 以下 4.1.1 の操作でペレットを作製して塩素お

よびイオウを定量し, 標準物質とパノラックのみで作ったペレットを基準にした相対偏差を第2表に示した. これらの値には 2-5% の実験誤差が含まれるので厳密な議論はできないが, いずれの成分もマイナスの偏差を与

第1表 測定条件
Analytical conditions of this study.

| | |
|---------------------------|-----------------------|
| X-ray tube | Cr-target 50 kV-30 mA |
| Crystal | Ge(111) |
| Collimator | Coarse |
| Goniometer setting (2 θ°) | Cl Kα 92.76° |
| | Background 94.50° |
| | S Kα 110.69° |
| | Background 112.50° |
| Detector | Gas-flow P.C. |
| Pulse height analyser | Gain 0.28 |
| | Upper 750 |
| | Lower 300 |
| Path | Vacuum |
| Counting time | 80 sec. |

第2表 共存成分の影響
Effect of other elements on the determination of chlorine and sulfur (Relative error, %).

| Elements | Taken (g) | Cl (1 mg) | | S (1 mg) | |
|--------------------------------|------------|-----------|-----|----------|-----|
| | | | | | |
| SiO ₂ | 0.2 to 1.5 | -25to | -59 | -27to | -62 |
| Al ₂ O ₃ | 0.05 " | 8 " | -46 | 7 " | -48 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.05 " | 7 " | -43 | 5 " | -43 |
| CaO | 0.05 " | 5 " | -28 | 11 " | -38 |
| MgO | 0.02 " | 10 " | -37 | 9 " | -42 |
| Na ₂ O | 0.10 " | 5 " | -28 | 10 " | -35 |
| KNO ₃ | 0.10 " | 3 " | -23 | 4 " | -28 |
| ZnO | 0.05 " | 10 " | -37 | 9 " | -43 |

え、添加量が等しい場合大きな差は認められない。また、3.4の実験結果からマトリックスが異なっても検量線の傾きに大きな差が認められないことおよび実際試料の分析結果が他の分析法による分析値とほぼ良好な一致を示したことなどから、特にマトリックスの影響を補正する操作は行わないことにした。

3.4 検量線の作成

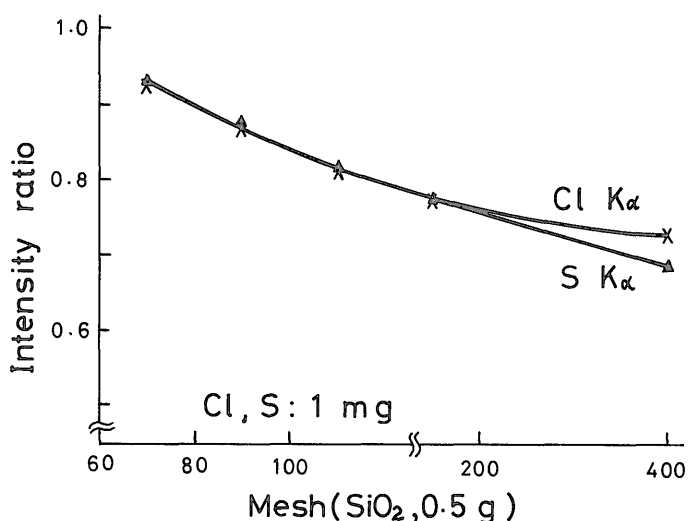
実際のけい酸塩試料としてそれぞれマトリックスの異なる JG-1 (花崗閃緑岩), JB-1 (玄武岩), HK-96 (ダナイト) を選び、純試薬によるものとして無水けい酸を選んでバインダーと粉碎方法をかえて検量線の作製につ

いて検討した。

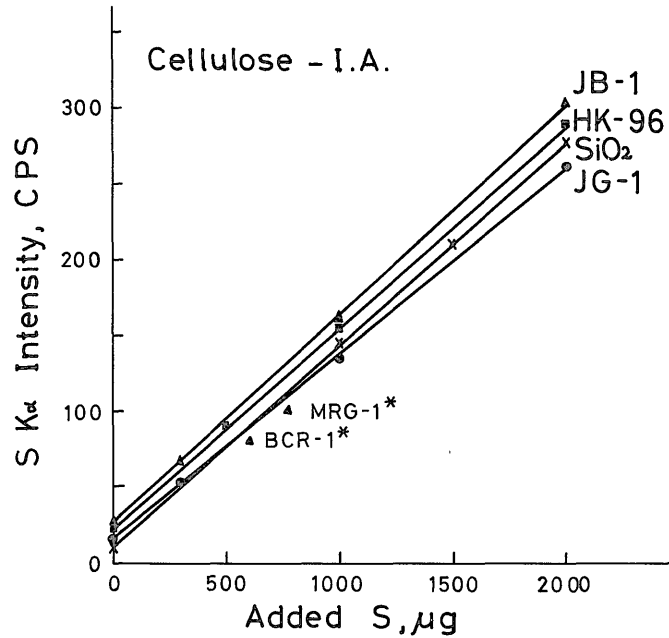
3.4.1 セルロース粉末を用いる場合

それぞれの粉末試料に一定量の標準物質を添加し、バインダーとしてセルロース粉末を用い、石川型めう粉砕機で約15分間粉碎混合したのちペレットを作製し、塩素およびイオウを定量した。第4図にイオウについての結果を示したが、BCR-1 および MRG-1 については添加したイオウではなく、最初から岩石に含まれていたものである。この方法では、岩石の種類によってわずかに検量線の傾きが異なり、また、最初から岩石に含まれているイオウにくらべて10-15%高いX線強度が得られた。

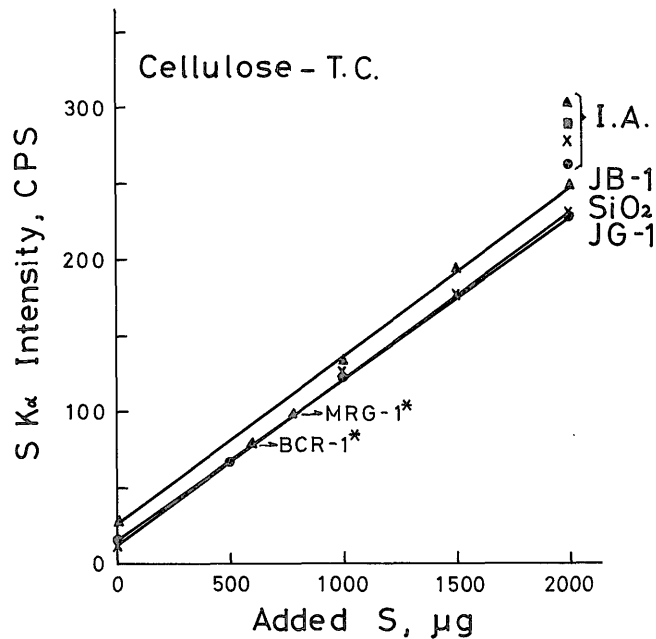
粉砕機としてタングステンカーバイト製品を使用し



第3図 粉末の粒度とX線強度の関係
Relationship between X-ray intensity and grain size of the samples.



第4図 セルロース粉末をバインダーとし、石川型めのう粉砕機で処理した場合のイオウ添加量とX線強度の関係
Plots of counting rate against successively added sulfur into four samples mixed with cellulose powder using the ISHIKAWA agate mill (I.A.).
*: No addition of sulfur



第5図 セルロース粉末をバインダーとし、タングステンカーバイト粉砕機で処理した場合のイオウ添加量とX線強度の関係
Plots of counting rate against successively added sulfur into three samples mixed with cellulose powder using a tungsten carbide ball mill (T.C.).
I. A.: ISHIKAWA agate mill.
*: No addition of sulfur

上記と全く同様な実験を行った結果を第5図に示した。この方法では岩石の種類が異なってもほぼ等しい傾きの検量線が得られ、最初から岩石に含まれているイオウと添加したイオウのX線強度に大きな差は認められない。塩素についてもほとんど同様な結果が得られた。

3.4.2 パノラックを用いる場合

バインダーとしてパノラックを用いた場合の実験結果を第6図に示した。石川型めのう粉砕機で粉砕混合した場合は、ミキサーミルで混合した場合にくらべて低いX線強度が得られるが、最初から岩石に含まれているものにくらべて高く、この場合もタングステンカーバイト粉砕機を用いる必要がある。しかし、パノラックをタングステンカーバイト粉砕機で処理した結果、熱によってパノラックがかたまってしまいペレットができなかった。このため、パノラックを用いる方法では、塩素およびイオウ含有量既知の試料を用いて検量線を作製することにした。

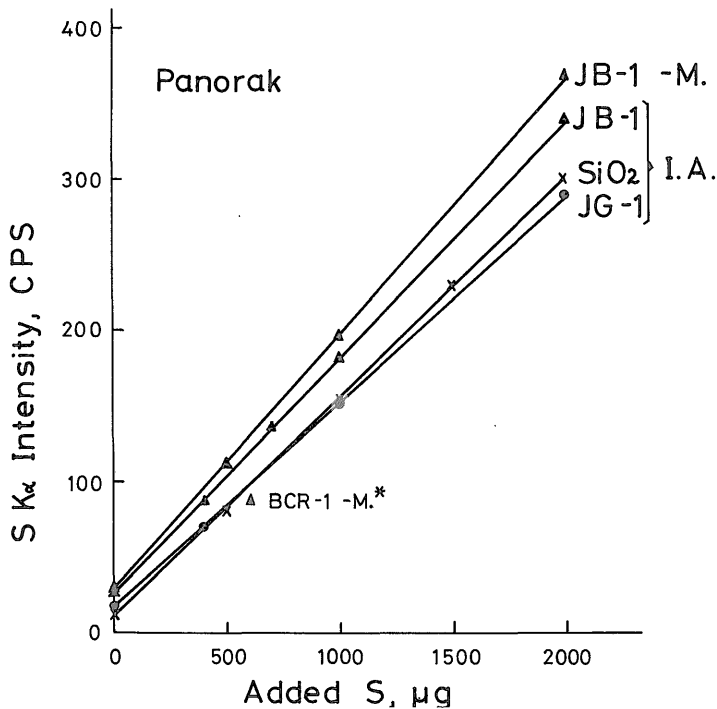
3.5 バインダーの選定

服部ら (1969) はルビジウム、ストロンチウムの定量におけるバインダーの選定で殿粉、ステアリン酸、ほう

酸、パノラックなどについて詳細な検討を行い、強度、保存、操作の面からパノラックが最もすぐれていることを報告した。一方、FABBIら (1970) はセルロース粉末を用いる方法を推奨しているので、本実験ではこの2つについて比較した。

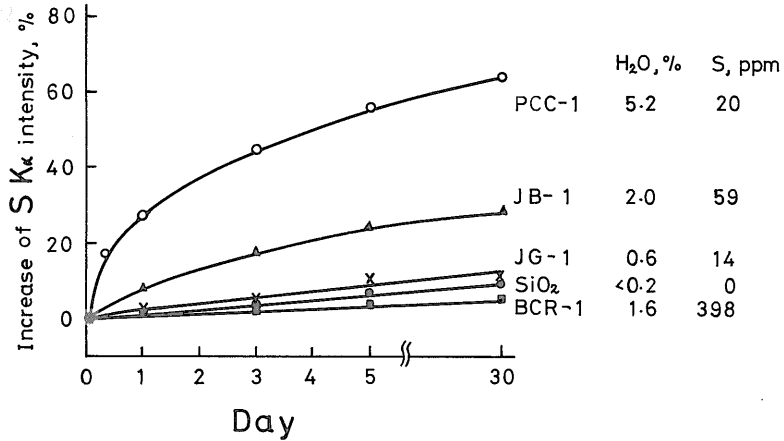
パノラックを用いた場合、水分含有量の多い試料では、ペレット作製後の時間の経過とともに塩素およびイオウのX線強度が増加することがわかった。イオウについての測定結果を第7図に示した。増加率はイオウ含有量が少なく、水分含有量の多い場合に大きくなることがわかる。この影響を少なくする方法について、バインダーおよび処理方法を変えて検討した結果を第8図に示した。用いた試料は水分5.2%のPCC-1である。セルロース粉末を用いてタングステンカーバイト粉砕機で処理する方法と四ホウ酸リチウムとパノラック(4:1)の混合物を用い、ミキサーミルで混合処理する方法ではX線強度の増加が少ない。四ホウ酸リチウムのみを用いるとさらにX線強度の増加は少なくなるが試料によってはかたまりにくく、ペレットができない。

セルロース粉末を用い、タングステンカーバイト粉砕

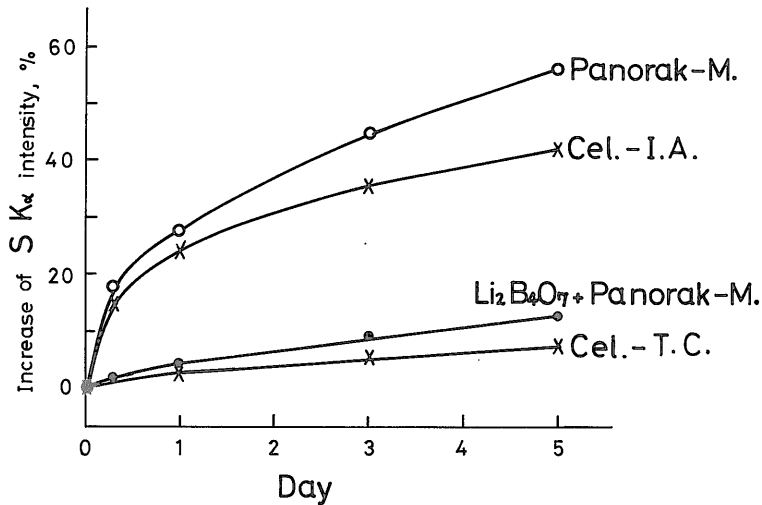


第6図 パノラックをバインダーとした場合のイオウ添加量とX線強度の関係
Plots of counting rate against successively added sulfur into three samples mixed with Panorak using a mixer mill(M.) and the ISHIKAWA agate mill(I.A.).

*: No addition of sulfur



第7図 イオウの定量におけるX線強度の増加と水分含有量の関係
Increase of S K α intensity with time and contents of water when mixed with Panorak.



第8図 試料の処理方法とX線強度の増加の関係
Increase of S K α intensity on the four ways of preparation.
M., I. A., T. C.: As for Fig. 4-6.
Sample: PCC-1 (5.2%, H₂O).

機で処理したペレットを大気中に放置すると表面に凹凸を生じ、試料によってはアルミニウムリングから脱落するのでデシケーター中に保存する必要がある。パノラックを用いたペレットは大気中に放置してもほとんど変化しなかった。

バインダーとしてセルロース粉末、粉砕機としてタングステンカーバイト製品を用いると、純試薬による検量線の作製が可能であること、水分含有量の影響が少ない

などの利点があるが、パノラックを用いる方法にくらべて試料処理に要する時間が3-4倍かかること、粉砕機からタングステン、コバルトなどが混入するなどの欠点がある。このため、検量線に用いる試料の塩素およびイオウはセルロース粉末を用いる方法で定量し、一般の日常分析ではパノラックを用いることにした。

4. 定量方法と定量結果

4.1 定量方法

4.1.1 パノラックを用いる方法

粉末試料 (200メッシュ以下) 1.5g とパノラック1.5g をプラスチック容器にはかりとり、ボールを入れてふたをし、手で数回振り混ぜたのちミキサーミルで約15分間振動混合する。アルミニウムリングを用いて全圧約21トンで加圧成型する。下記検量線用ペレットとともに第1表の条件で測定し、それぞれバックグラウンドの値を差し引いて検量線より含有量を求める。

塩素およびイオウ含有量既知の試料およびブランク測定用の無水けい酸を上記と同様に処理してペレットを作り、検量線を作製する。

水分含有量が2%以上の試料では、四ホウ酸リチウムとパノラック(4:1)を混合したバインダーを用いて試料および検量線用ペレットを作製する。

4.1.2 セルロース粉末を用いる方法

粉末試料 1.5g とセルロース粉末 1.5g をタングステンカーバイト製粉碎容器にはかりとり、約10分間粉碎混

合する。アルミニウムリングを用い、全圧21トンで加圧成型し、ペレットを作製する。

検量線用のペレットは、一定量の標準物質をタングス

第3表 JG-1, JB-1 についての split 別分析結果
Analytical results for chlorine and sulfur in the various split samples (ppm).

| Split No. | JG-1 | | JB-1 | |
|-----------|------|------|-------|------|
| | Cl | S | Cl | S |
| 1 | 59.6 | 14.5 | 172 | 58.6 |
| 2 | 60.2 | 14.6 | 169 | 60.2 |
| 3 | 60.2 | 14.2 | 170 | 57.6 |
| 4 | 59.0 | 14.0 | 168 | 58.8 |
| 5 | 60.0 | 14.2 | 170 | 59.6 |
| 6 | 59.0 | 14.4 | 170 | 59.4 |
| 7 | 60.2 | 14.2 | 170 | 57.8 |
| 8 | 60.8 | 13.8 | 166 | 56.8 |
| 9 | 59.8 | 14.0 | 170 | 58.4 |
| 10 | 60.6 | 14.2 | 172 | 57.4 |
| \bar{x} | 59.9 | 14.2 | 169.7 | 58.5 |

第4表 標準岩石中の塩素およびイオウの分析結果

Analytical results for standard silicate samples.

| Samples | Cl, ppm | | S, ppm | |
|---------------------|--------------------|------|--------------------|--------|
| | $\bar{x} \pm S.D.$ | Ref. | $\bar{x} \pm S.D.$ | Ref. |
| JG-1(Granodiorite) | 60 ± 4 | 59 | 14 ± 4 | 23 |
| JB-1(Basalt) | 170 ± 8 | 175 | 59 ± 6 | 40, 50 |
| G-2(Granite) | 51 ± 4 | 50 | 64 ± 5 | 24 |
| GSP-1(Granodiorite) | 306 ± 9 | 300 | 200 ± 6 | 162 |
| AGV-1(Andesite) | 112 ± 8 | 110 | 46 ± 6 | <10 |
| PCC-1(Peridotite)* | 73 ± 5 | 60 | 20 ± 5 | <10 |
| DTS-1(Dunite) | 12 ± 5 | 11 | 11 ± 3 | <10 |
| BCR-1(Basalt) | 54 ± 8 | 50 | 398 ± 9 | 392 |
| MRG-1(Gabbro) | 158 ± 6 | — | 544 ± 10 | — |
| SY-2(Syenite) | 128 ± 6 | — | 112 ± 2 | — |
| SY-3(Syenite) | 134 ± 6 | — | 346 ± 9 | — |
| NIM-D(Dunite) | 294 ± 8 | 430 | 66 ± 4 | 90 |
| NIM-G(Granite) | 221 ± 7 | 175 | 68 ± 7 | 125 |
| NIM-L(Lujavrite)** | 1056 ± 27 | 1200 | 510 ± 11 | 650 |
| NIM-N(Norite) | 41 ± 6 | 42 | 45 ± 3 | 42 |
| NIM-P(Pyroxenite) | 74 ± 5 | 65 | 110 ± 3 | 160 |
| NIM-S(Syenite) | 45 ± 6 | 36 | 35 ± 6 | 65 |

\bar{x} : Averages of this work (n = 5) S.D.: Standard deviation

*: Data obtained by $Li_2B_4O_7$ and PANORAK binder

** : Sample used as calibration standard

Ref.: JG-1, JB-1 data from ANDO et al. (1974). NIM rock data from STEELE et al. (1972). Other data from FLANAGAN (1973).

テンカーバイト容器にはかりとり、これに無水けい酸を加えて全量を 1.5 g にし、さらに 1.5 g のセルロース粉末を加え、上記と同様に処理して作製する。

4.2 定量結果

岩石標準試料中の塩素およびイオウの分析値は分析者によってかなり異なった値が報告されている (ANDO ら, 1974; FLANAGAN, 1969) ので、この原因が標準試料の作製時におけるものかどうかを検討するため、JG-1, JB-1 について Split No. の異なる試料について塩素およびイオウを定量し、結果を第 3 表に示した。分析値の範囲は、JG-1 の塩素で 59.0-60.8 ppm, イオウで 13.8-14.6 ppm, JB-1 の塩素で 166-172 ppm, イオウで 56.8-60.2 ppm であり、分析誤差以上の差は認められずきわめて均一な試料が作製されていることが明らかとなった。

4.1.2 の方法で岩石標準試料 NIM-L の塩素およびイオウを定量し、これを検量線用試料として用い、4.1.1 の方法で各種岩石標準試料中の塩素およびイオウを定量し、5 個の測定値から平均値および標準偏差を求めて文献値と比較して第 4 表に示した。塩素についてはほぼ良好な一致を示しており、日常分析にじゅうぶん適用できると思われる。イオウについては、他の分析方法による分析値が少ないこと、およびイオウの存在状態が硫酸塩か硫化物かによって X 線強度が異なる (ELSHEIMER ら, 1975) ことから厳密な議論はできないが、分析試料にできるだけ類似した標準試料を用いればじゅうぶん定量できると思われる。

変動係数は、塩素およびイオウについて約 10 ppm の場合 30-40%, 500-1000 ppm では 2-3% であり、検出限界は約 10 ppm である。

5. おわりに

ここでは、水分含有量 2% 以上の試料をのぞいて一本の検量線で定量したが、酸性岩、塩基性岩、超塩基性岩など種類別にいくつかの検量線を作製することにより、さらに良好な結果が得られると思われる。

イオウの分析においては、存在状態が問題になり、ELSHEIMER ら (1975) によれば、硫化物にくらべて硫酸塩では約 25% 高い X 線強度が得られる。この影響を除去するため、ほう酸リチウムと硝酸セリウムアンモニウムで融解したのち定量する方法を提案した。しかし融解処理すると希釈されるために 0.01% 以下のイオウは定量困難になるのでできるだけ分析試料に類似した標準試料を用いて測定することが必要と思われる。

(昭和50年11月17日)

文 献

- ANDO, A., KURASAWA, H., OHMORI, T. and TAKEDA, E. (1974) 1974 compilation of data on the GSJ geochemical reference samples JG-1 granodiorite and JB-1 basalt. *Geochem. J.*, vol. 8, p. 175-192.
- 蟻川芳子・小沢竹二郎・岩崎岩次 (1975) 燃焼法による火成岩中の全硫黄の定量. 分化, vol. 24, p. 497-500.
- BROWN, G. and KANARIS-SOTIRIOU, R. (1969) The determination of sulphur in soils by X-ray fluorescence analysis. *Analyst*, vol. 94, p. 782-786.
- ELSHEIMER, H. N. and FABBI, B. P. (1975) A versatile X-ray fluorescence method for the analysis of sulfur in geologic materials. *Advances in X-ray Analysis*, vol. 17, p. 236-244.
- FABBI, B. P. and MOORE, W. J. (1970) Rapid X-ray fluorescence determination of sulfur in mineralized rocks from the Bingham mining district, Utah. *Applied Spectroscopy*, vol. 24, p. 426-428.
- and ESPOS, L. F. (1972) X-ray fluorescence determination of chlorine in standard silicate rocks. *Applied Spectroscopy*, vol. 26, p. 293-295.
- FLANAGAN, F. J. (1969) U.S. Geological Survey standards-II. First compilation of data for the new U.S.G.S. rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 33, p. 81-120.
- (1973) 1972 values for international geochemical reference samples. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 37, p. 1189-1200.
- 服部 仁・柴田 賢 (1969) 蛍光X線分析法による岩石中の Rb および Sr の定量. 地質調査月報, vol. 20, p. 51-76.
- HUANG, W. H. and JOHNS, W. D. (1967) Simultaneous determination of fluorine and chlorine in silicate rocks by a rapid spectrophotometric method. *Anal. Chim. Acta*, vol. 37, p. 508-515.
- 岩崎岩次・小山忠四郎 (1958) 岩石鉱物の化学分析. 岩崎岩次編, 実験化学講座, 14-地球

化学一, p. 330-336 (丸善).

JOHANSEN, O. and STEINNES, E. (1967) Determination of chlorine in U.S.G.S. standard rocks by neutron activation analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 31, p. 1107-1109.

MURPHY, J. M. and SERGEANT, G. A. (1974) A method for the determination of total sulphur in silicate rocks. *Analyst*, vol. 99, p. 515-518.

STEELE, T. W. et al. (1972) Preliminary report on the analysis of the six NIM rocks geochem-

ical standard samples. *NIM report*, No. 1351. (S.Africa).

田中英樹・尾崎富生・森口祐三・北村弘行・橋詰源蔵 (1974) 底質中のリン, イオウのけい光X線分析. 分化, vol. 23, p. 333-339.

TERASHIMA, S. (1974) Spectrophotometric determination of chlorine and fluorine in the standard silicate rocks. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 25, p. 175-179.

(受付: 1975年12月4日; 受理: 1975年12月17日)