

長崎大学教育学部における岩石試料の教材化に向けた 波長分散型蛍光 X 線分析装置を用いた定量分析の試料処理法

隅 田 祥 光* · 角 縁 進**

Procedure of rock materials for quantitative analysis by X-ray fluorescence spectrometer: a development of teaching material at Faculty of Education, Nagasaki University

Yoshimitsu Suda*, Susumu Kakubuchi**

はじめに

2018年4月、教育研究運営助成の寄付金を財源に長崎大学教育学部地学教室に東京科学社製（現、株式会社アメナテック）の高周波溶融装置（型番 NT-2100）が設置された（図1）。この装置は、白金ルツボに入れた融剤と試料の混合物を1,200°Cの高温で混ぜ合わせながら溶かすために開発され、特に1990年代以降、低希釈ガラスビード法による蛍光X線分析を行うための試料の前処理を行う装置として広く用いられている（山田ほか1995；角縁ほか1997）。

この溶融装置が長崎大学教育学部に設置されたことにより、低希釈ガラスビード法による蛍光X線分析装置を用いた定量分析を行うための、ガラスビード化までの試料処理を行えるようになった（図1）。そして、佐賀大学教育学部設置の蛍光X線分析装置（Rigaku, ZSX Primus II）と組み合わせることにより、より効率的な岩石試料の定量分析が可能になり、岩石試料を教材化していく上での基礎データを、効果的に蓄積していくこと可能になった。本稿では、火成岩を対象とした低希釈ガラスビードの作製法について述べ、長崎県内の火山岩も含めた、いくつかの火成岩の蛍光X線分析装置による定量分析結果を報告する。

試料の粉末化

分析対象とする岩石試料は、岩石切断機（マルトー、パワーカッター）を用いて、試料を厚さ<5 mm、大きさ<5 cm四方の板状に切断し、さらに板の中で著しく風化の影響を受けている部分や、礫面の凹凸の部分を切り落とす。次に、研磨機（マルトーダイヤモンドパッド、#110）を用いて、切断面の凹凸や、こびりついた汚れを削り落とす。試料を、資料番号ごとにポリプロピレン製のビーカー（300ml）に入れ、超音波洗浄機を用いて水道水で濁りがなくなるまで洗浄する。そして、純水（アドバンテック、aquarius RFP542 HA）で3回濯ぎ、さらに超純水（メルクミリポワ、Simplicity UV）で1回濯ぐ。60°C

* 長崎大学教育学部 ** 佐賀大学教育学部

に設定した乾燥機に入れ、試料の表面が完全に乾くまで乾燥させる。これ以後、試料は、素手で触らないように注意する。20cm四方の鉄板の上に上質紙とキムワイプを敷き、その上に薬包紙で包んだ板状の試料を置く。さらにキムワイプと上質紙を敷き、岩石ハンマーで試料を叩いて<2.0cmの大きさに分割する。分割した試料をピンセットで、試料番号ごとにテフロンビーカーか、ガラスビーカー(100ml)に入れる。ビーカーに入れた試料は、超音波洗浄機を用いて超純水で2回洗浄する。ビーカーを110°Cに設定した乾燥機に入れ、完全に乾燥させる。

乾燥した試料を少量ずつ、タンゲステンカーバイド製の乳鉢(伊藤製作所、WD-1)に入れ、<0.5mmの大きさになるまで荒砕きする。砕いた試料は一時的にバランスディッシュなどに入れ、最終的に全ての試料をビーカーに戻す。ビーカーの中の試料のおおよその重量を測定したのち、薬包紙を用いて四分法で、必要な分量に分割する。例えば、一般的な蛍光X線分析の場合、>1.8g必要であるから4~5gあれば十分である。必要分の試料をビーカーに戻し、残りはチャック付きのポリ袋などに入れて保管する。もし、分析試料の不足分が生じた場合は、このポリ袋に保管された試料を用いる。ビーカーに戻し入れた試料は、少量ずつタンゲステンカーバイド製の乳鉢に入れてさらに粉碎し、最終的には高純度アルミナ乳鉢(アズワン、高純度アルミナ乳棒SKAB-11)を用いて完全に均一な粉状になるまで潰す。超純水で洗浄したガラス製のサンプル瓶の中に粉状の試料を入れて保管する。



図1 長崎大学教育学部に設置の高周波溶融装置(NT-2100, 左)とガラスピード(右)

試料の調合

ガラスピードの作製は、融剤としてメルクミリポワ社製の Spectromelt A12(四ホウ酸リチウム66%とメタホウ酸リチウム34%の混合剤)、酸化剤として硝酸リチウム(LiNO₃、和光純薬、特級)、剥離剤としてヨウ化リチウム(LiI、和光純薬、特級)を用いた。この市販の融剤は顆粒状で試料との混ぜ合わせが難しいため、事前にタンゲステンカーバイド製の乳鉢を用いて粉碎し、電気炉(SHIROTA、SUPER 100T)を用いて450°Cで4.5時間乾燥させ、デシケーター内で室温に冷やして使用した。硝酸リチウムは潮解性が高いため、ガラス瓶に移し入れ使用する直前まで110°Cで十分に乾燥させて使用した。ヨウ化リチウ

ムは、さらに潮解性が高いため、超純水を用いて5%の溶液にしたものをスポイド瓶に入れて使用した。サンプル瓶に保管している試料は吸着水を取り除くために110°Cで12時間以上乾燥させ、デシケーター内で室温に冷やして使用した。

希釈率2.000のガラスピードの作製は、以下の手順に従った。薬包紙を分析用電子天秤(A&D, GR-202)の秤量皿の上に置き、試料を1.8000 (± 0.0001) g 秤量する。秤量した試料は、薬包紙ごと電子天秤から取り出し高純度アルミナ乳鉢の中に入れる。ここで使用した薬包紙は捨てずにとっておく。次に、除電ブラシ(タミヤ、モデルクリーニングブラシ)で静電気を除去したバランスディッシュを天秤内の秤量皿に置き融剤を3.6000 (± 0.0001) g 秤量する。ここでは試料を1.8001g 秤量していた場合は希釈率が2.000になるよう融剤を3.6002 (± 0.0001) g 秤量する。そして天秤のTAREを押して硝酸リチウムを秤量する。この硝酸リチウムの秤量では天秤の数値が安定しないため、素早く0.54gを目指しながら0.535~0.550gの範囲で秤量を行う。天秤からバランスディッシュを取り出し、丁寧に試料が入った高純度アルミナ乳鉢の中に入れる。この時にバランスディッシュに残った試薬も全て刷毛を使って乳鉢内に入る。

乳棒を用いて試料と試薬を丁寧にしっかりと混ぜ合わせる。試料の秤量で使用した薬包紙上に戻し、慎重に白金ルツボの中に移し入れる。この時、試料や試薬がこぼれないように細心の注意を払い、薬包紙上に残ったものについても刷毛を用いて丁寧に白金ルツボ内に移し入れる。こぼれた際の対策として、白金ルツボの下に少し大きめのバランスディッシュを敷いてこの作業を行ってもよい。白金ルツボを揺すり表面を平らにならし、ヨウ化リチウム溶液を数滴加える。この時、塩基性岩の場合は4滴、中性から酸性岩の場合は3滴を目安とする。

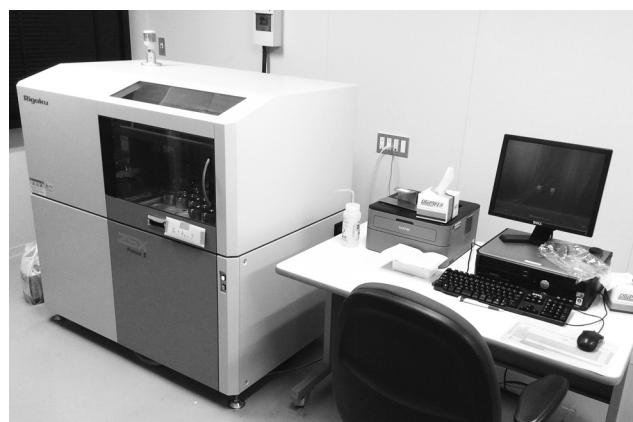


図2 佐賀大学教育学部設置の波長分散型蛍光X線分析装置 (ZSX Primus II)

試料のガラスピード化

試料と薬剤の混合剤を入れた白金ルツボを溶融装置の台にセットし、必ず、白金の蓋をする。蓋をしないまま運転すると、白金ルツボの内部が十分に目的の温度に達せず、溶け残りが生じる場合がある。本体の電源をオンにして冷却水を流し、廃棄ダクトが繋がれた換気扇のスイッチを入れる。なお、通常、冷却水を流すと本体のWaterのランプが点灯

するが、水を流していない場合でも点灯しているため、運転を行うたびに必ずホースの出口を確認して水が流れているかどうかを確認する。

本体のREADYのランプがついていること、切り替えスイッチがAUTOになっているのを確かめて、スタートボタンを押し溶融を開始する。ここでの装置の溶融設定は、昇温(FUSE-1) 800°Cで180秒、静止加熱(FUSE-2) 1,200°Cで300秒、揺動加熱(AGIT) 1,200°Cで300秒とした。溶融が終わると、直ぐに、ガラスピードが三日月状になつてないか確認する。もし、三日月状になつていれば、直ぐに白金付きのトングを用いて取り出し修正する。修正が難しい場合は、もう一度同じ設定で再溶融させる。きれいな円盤状になつていれば、ブザーが鳴った後、十分に冷えたのを確かめて蓋を取り、白金ルツボを冷却用のファンの上におく。もし、この冷やしていく段階でガラスピードが割れるようなことがあれば、剥離剤をもう1滴加えるなりして、もう一度同じ設定で溶融させる。

冷却終了のブザーが鳴った後、白金ルツボの中からガラスピードを取り出す。この時、白金ルツボを机に叩きつけたりして取り出すようなことをするとルツボが変形するので禁物である。ガラスピードが素直に取り出せなければ吸盤を用いて取り出す。もし、吸盤を用いても取り出せない場合は、剥離剤を1滴加え、もう一度同じ設定で溶融させる。白金ルツボの内部に曇りが生じてきた場合は、ピカール金属磨で磨く。白金ルツボの底が撓んできた場合はハンドプレス機(日の出製作所、アーバープレス)を用いて修正する。これらの作業は50個のガラスピードを作製して1回程度の頻度である。

定量分析結果

佐賀大学設置の蛍光X線分析装置を用いて、数種類の火成岩の定量分析を行った。なお定量分析の測定条件や手順については別稿で報告することとし本稿では割愛する。ここでは、まず、隅田ほか(2010, 2011), 隅田・本吉(2011), 隅田・土屋(2015), 隅田・齋藤(2018)が報告した深成岩類の基準試料(RGbr, RGr, RGb), そして, Suda et al. (2018)が報告した黒曜石の基準試料についての分析を行った。付表1と付表2に、それぞれの先行研究による分析値と本研究の分析値を示す。なお、深成岩類の基準試料は大阪市立大学にて粉末化したものを、黒曜石の基準試料については明治大学黒曜石研究センターにてガラスピード化したものを用いた。これらの試料処理の方法は、上記に示した手

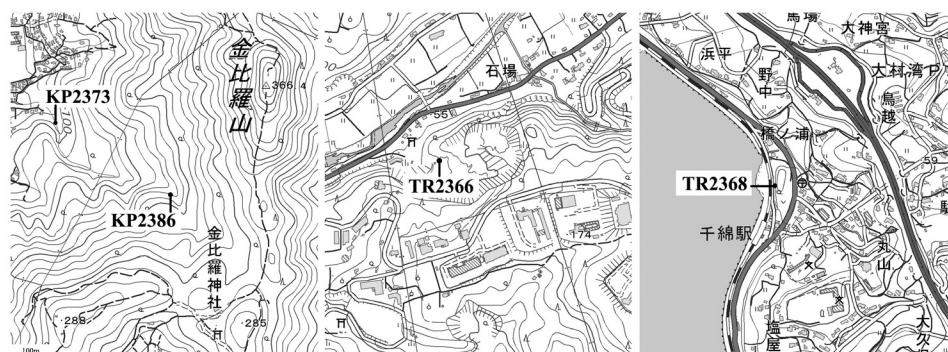


図3 長崎市金比羅山の安山岩と長崎県多良岳周辺の安山岩の試料位置

順とおおよそ同じである。

次に、長崎周辺の岩石試料の教材化を目的に、長崎市金比羅山の安山岩（KP2373, KP2386）、長崎県多良岳周辺の安山岩（TR2366, TR2368）についての定量分析を同様の手法で行った。試料の採取地点を図3に分析結果を付表3に示す。

まとめ

地域地質を教材とした小中高等学校の理科における野外活動は、学習指導要領の中でも推進されていることであるが、地学分野の場合、どこにどのような岩石や地層を観察することのできる場所があるか、これらをまとめたコンテンツや、その岩石や地層に関する記載岩石学的、化学的なデータの蓄積はあまりない。これが実際の教育現場ではなかなか理科での野外活動を実現できない大きな理由の一つと言われている（宮下2009）。長崎大学教育学部地学教室に高周波溶融装置が新たに設置されたことで、佐賀大学教育学部設置の蛍光X線分析装置と組み合わせながら、今後、身近な岩石を教材化していくための基礎データを蓄積していくことができる。

引用文献

- 角縁 進・永尾隆志・山田康治郎・河野久征・白木敬一, 1997, 低希釈率ガラス円盤を用いた岩石中の希土類元素の定量, 山口大学機器分析センター報告書, 5, 16-25.
- 宮下 治, 2009, 野外自然体験学習と理科教育－よりよい指導のために－, 190p., 春風社
- 隅田祥光・本吉洋一, 2011, 蛍光X線分析装置を用いた低希釈ガラスピード法による珪酸塩岩石中の主要、微量、希土類元素の定量分析, 南極資料, 55, 93-108.
- 隅田祥光・齊藤 哲, 2018, 波長分散型蛍光X線分析装置を用いた低希釈ガラスピードによる珪酸塩岩中の主要・微量元素分析, 愛媛大学理学部紀要, 21, 1-11.
- 隅田祥光・土屋美穂, 2015, 長野県霧ヶ峰地域における黒曜石原産地試料の元素分析と広原遺跡群の黒曜石製石器の原産地解析（予報）, 資源環境と人類, 5, 65-82.
- Suda, Y., Andrei, V.G., Kuzmin, Y.V., Glascock, M.D., Wada, K., Ferguson, J.R., Kim, J., Popov, V.K., Rasskazov, S.V., Yasnygina, T.A., Saito, N., Takehara, H., Carter, T., Kasztovszky, Z., Biró, K.T., and Ono, A. (2018) Inter-laboratory validation of the WDXRF, EDXRF, ICP-MS, NAA and PGAA analytical techniques and geochemical characterisation of obsidian sources in northeast Hokkaido Island, Japan. Journal of Archaeological Science: Reports, 17, 379-392.
- 隅田祥光・小泉奈緒子・奥平敬元, 2011, 蛍光X線分析装置を用いた珪酸塩岩（火成岩・堆積岩・堆積物・土壤）中の主要・微量・希土類元素の定量分析, MAGMA, 93, 19-32.
- 隅田祥光・奥平敬元・古山勝彦, 2010, 低希釈ガラスピード法による蛍光X線分析装置（RIX-2100）を用いた珪酸塩岩中の主成分・微量成分の定量分析, MAGMA, 92, 21-39.
- 山田康次郎・河野久征・村田 守, 1995, 低希釈率ガラスピード法による岩石の主成分と微量元素分析, X線分析の進歩, 26, 33-44.

付表1 深成岩の基準試料の定量分析値

in wt%	RGbr									
	(a)	(b)	(c)	(c)	(d)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)
SiO ₂	58.58	58.35	58.05	57.89	58.43	58.42	58.27		58.32	58.89
TiO ₂	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11		0.10	0.11
Al ₂ O ₃	15.57	15.52	15.47	15.47	15.59	15.58	15.56		15.68	15.71
T-Fe ₂ O ₃	7.87	7.90	7.80	7.81	7.86	7.84	7.83		7.88	7.95
MnO	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22		0.23	0.22
MgO	8.00	8.00	7.99	8.00	7.94	7.93	7.81		7.92	8.07
CaO	5.42	5.40	5.37	5.36	5.39	5.39	5.35		5.38	5.39
Na ₂ O	2.03	2.04	1.97	1.96	2.01	2.01	2.03		1.99	2.03
K ₂ O	2.04	2.04	2.01	2.02	2.04	2.04	1.99		2.08	2.05
P ₂ O ₅	0.04	0.06	0.04	0.03	0.04	0.04	0.04		0.04	0.04
total	99.88	99.64	99.03	98.87	99.63	99.58	99.21		99.62	100.46
<i>in ppm</i>										
Sc			16.8	16.5						13.4
V	46.1	64.8	65.3	66.4			65.2	67.0		64.0
Cr	97.4	95.1	91.6	90.3			95.1	94.9		101
Co	49.4	48.6	49.7	50.1			45.8	48.0		47.7
Ni	19.6	18.0	20.1	18.1			20.4	19.9		21.0
Cu	3.5	3.5	4.1	5.4			1.2	2.7		2.0
Zn	50.6	51.4	49.9	51.6			49.2	52.2		50.0
Ga										13.4
Rb	38.1	38.7	37.8	37.8			40.5	37.0		37.0
Sr	335	334	330	331			343	344		325
Y	61.3	60.2	58.3	58.0			59.2	59.7		58.6
Zr	133	132	127	129			131	136		134
Nb	lld	0.8	lld	lld			1.8	0.9		0.7
Ba	1215	1204	1202	1193			1206			1189
Pb	13.1	9.7	13.1	13.3			13.0	12.8		12.8
Th	10.2	4.1	14.4	13.9			12.7	11.4		10.7
U							2.2			1.7

Data source: (a)隅田ほか 2010; (b)隅田ほか 2011; (c)隅田・本吉 2011; (d)隅田 2013;
(e)隅田・土屋 2015, (f)Suda et al., 2018; (g)隅田・齊藤 2018; (h)本研究

付表1 (続き)

in wt%	RGr								
	(a)	(b)	(c)	(c)	(d)	(d)	(e)	(g)	(h)
SiO ₂	72.19	72.10	70.99	71.02	71.68	71.69	71.61	71.92	72.49
TiO ₂	0.04	0.04	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.01	0.04
Al ₂ O ₃	15.55	15.63	15.35	15.38	15.45	15.45	15.40	15.64	15.64
T-Fe ₂ O ₃	2.17	2.19	2.09	2.11	2.14	2.13	2.14	2.18	2.19
MnO	0.19	0.19	0.19	0.19	0.18	0.18	0.19	0.19	0.18
MgO	0.11	0.12	0.11	0.12	0.13	0.13	0.13	0.12	0.16
CaO	2.07	2.07	2.07	2.08	2.08	2.08	2.07	2.07	2.09
Na ₂ O	3.61	3.63	3.65	3.58	3.59	3.59	3.61	3.58	3.62
K ₂ O	3.96	3.96	3.84	3.85	3.92	3.93	3.91	4.07	3.98
P ₂ O ₅	0.06	0.07	0.06	0.05	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
total	99.95	100.00	98.38	98.42	99.27	99.28	99.16	99.84	100.45
<i>in ppm</i>									
Sc			5.0	6.8				6.6	
V	lld	9.1	7.1	6.7			8.9	7.0	
Cr	3.5	1.5	lld	1.1			2.8	0.7	
Co	49.0	47.6	47.5	48.1			45.8	45.8	
Ni	12.7	3.7	7.2	10.3			4.6	5.0	
Cu	1.2	2.9	0.5	2.0			2.8	3.0	
Zn	8.5	9.3	8.8	8.6		9.0	12.9	8.0	
Ga								16.1	
Rb	73.5	73.5	73.0	71.7		75.5	68.9	74.0	
Sr	272	271	265	267		272	255	269	
Y	100	99.5	95.9	94.9		94.0	93.2	96.0	
Zr	252	253	247	248		264	244	252	
Nb	0.1	lld	lld	lld		2.4	4.1	1.1	
Ba	2354	2332	2331	2334				2376	
Pb	23.8	19.3	23.5	23.1			21.9	23.4	
Th	26.6	19.8	29.2	29.7		26.3	29.8	26.2	
U								2.6	

Data source: (a)隅田ほか 2010; (b)隅田ほか 2011; (c)隅田・本吉 2011; (d)隅田 2013;
(e)隅田・土屋 2015, (f)Suda et al., 2018; (g)隅田・齊藤 2018; (h)本研究

付表1 (続き)

in wt%	RGb							
	(a)	(b)	(c)	(c)	(d)	(d)	(g)	(h)
SiO ₂	47.53	47.31	47.10	47.15	47.05	47.07	46.62	47.43
TiO ₂	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.19	0.18
Al ₂ O ₃	15.91	15.85	15.73	15.83	15.74	15.75	15.78	15.89
T-Fe ₂ O ₃	12.72	12.68	12.64	12.63	12.45	12.48	12.76	12.71
MnO	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.21
MgO	14.76	14.82	14.80	14.83	14.69	14.70	14.69	14.83
CaO	8.73	8.69	8.67	8.66	8.64	8.64	8.66	8.61
Na ₂ O	0.58	0.62	0.53	0.50	0.55	0.55	0.52	0.55
K ₂ O	0.10	0.11	0.10	0.10	0.10	0.10	0.07	0.08
P ₂ O ₅	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
total	100.75	100.50	99.99	100.12	99.64	99.71	99.53	100.51
<i>in ppm</i>								
Sc			25.8	26.3				20.7
V	104	116	119	117		115	116	
Cr	167	165	160	162		166	175	
Co	62.5	62.9	63.4	62.7		60.1	61.9	
Ni	25.5	31.9	29.8	33.6		33.5	36.0	
Cu	5.0	3.9	4.8	5.5		2.1	2.0	
Zn	83.7	84.8	85.8	84.5		82.5	84.0	
Ga								11.2
Rb	3.2	3.9	2.8	4.0		lld	nd	
Sr	405	404	400	401		399	396	
Y	4.0	3.8	4.4	3.7		5.7	4.0	
Zr	18.2	17.8	17.4	18.7		19.8	22.0	
Nb	1.1	2.9	2.1	2.1		2.8	0.5	
Ba	45.0	49.1	35.1	53.2			3.0	
Pb	3.4	lld	3.1	5.1		2.3	1.6	
Th	lld	lld	1.4	1.3		lld	nd	
U							0.7	

Data source: (a)隅田ほか 2010; (b)隅田ほか 2011; (c)隅田・本吉 2011; (d)隅田 2013;
(e)隅田・土屋 2015, (f)Suda et al., 2018; (g)隅田・齊藤 2018; (h)本研究

付表2 黒曜石の基準試料の定量分析値

in wt%	JOSH-1								
	(a)	(a)	(b)	(c)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)
SiO ₂	75.98	76.19	76.80	75.68				75.75	77.28
TiO ₂	0.04	0.04	0.05	0.04		0.04		0.04	0.04
Al ₂ O ₃	12.74	12.75	12.90	12.70			12.98	12.93	13.00
T-Fe ₂ O ₃	1.19	1.18	1.16	1.16			1.12	1.20	1.20
MnO	0.05	0.05	0.05	0.05		0.05	0.05	0.05	0.05
MgO	0.05	0.05	0.02	0.05					0.09
CaO	0.54	0.55	0.52	0.53				0.58	0.54
Na ₂ O	3.78	3.77	3.84	3.78			3.76	4.13	3.82
K ₂ O	4.67	4.70	4.65	4.64		4.76	4.84	4.73	4.66
P ₂ O ₅	0.02	0.02	0.02	0.02					0.02
total	99.06	99.30	100.01	98.65					100.70
<i>in ppm</i>									
Sc					1.8	1.4	2.7		3.4
V				3.2		1.3			4.0
Cr				1.4		1.0			2.5
Co				1.1		0.8	0.1		nd
Ni				1.3	2.1	0.7			1.0
Cu				0.6		1.8			2.0
Zn				35.5		35.0	36.1		33.0
Ga					13.9	15.1			14.9
Rb	154	155	148		159	160	146	150	150
Sr	28.4	28.5	31.7		30.3	29.9	32.9	34.0	31.0
Y	29.0	28.3	29.0		29.8	27.7	30.6		29.0
Zr	71.7	70.9	71.8		73.7	68.3	167		65.0
Nb					6.7	7.0			6.1
Ba	861	867			877	904	846	853	864
Pb					17.8	16.1	15.3		17.5
Th					10.8	11.4	11.1	11.4	11.1
U					3.5	3.1	4.2	2.9	3.4

Data source and method: Suda et al., 2018; (a) WDXRF-Palynosurvey Co. Ltd., (b) WDXRF-Paleo Labo Co. Ltd., (c) WD-XRF-Center for Obsidian and Lithic Studies, Meiji University, (d) ICP-MS-Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, (e) ICP-MS-Korea Basic Science Institute, (f) NAA-Research Reactor Center at the University of Missouri, (g) PGAA-Budapest Neutron Centre. (h) WDXRF-Present study.

付表2 (続き)

JOSA-I										
in wt%	(a)	(a)	(b)	(c)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)
SiO ₂	76.23	77.13	77.27	76.10				76.04	77.60	
TiO ₂	0.03	0.03	0.04	0.03		0.03		0.03	0.03	
Al ₂ O ₃	12.86	12.99	13.10	12.87			14.41	12.88	13.17	
T-Fe ₂ O ₃	1.11	1.11	1.09	1.10			1.07	1.09	1.14	
MnO	0.06	0.06	0.06	0.06		0.05		0.06	0.06	0.05
MgO	0.04	0.04	0.01	0.04					0.08	
CaO	0.47	0.47	0.46	0.45				0.49	0.47	
Na ₂ O	4.03	4.01	4.07	3.98			3.95	4.37	4.03	
K ₂ O	4.54	4.59	4.56	4.46		4.51		4.52	4.79	4.57
P ₂ O ₅	0.02	0.02	0.02	0.02					0.02	
total	99.39	100.45	100.68	99.11					101.16	
<i>in ppm</i>										
Sc					1.4	1.5	2.9		1.2	
V				3.1		2.8			4.0	
Cr				1.7		1.0			1.9	
Co				0.7		1.6	0.1		nd	
Ni				1.3	2.5	0.7			1.0	
Cu				0.2		1.2			1.0	
Zn				33.3		31.2	37.0		31.0	
Ga					11.6	15.3			16.0	
Rb	178	180	173		183	151	158	172		173
Sr	10.3	10.6	14.5		11.3	8.2	15.6			13.0
Y	34.2	34.0	35.5		34.9	30.7	33.6			34.0
Zr	63.9	63.6	65.5		66.5	50.2	115			56.0
Nb				7.4	6.4				7.0	
Ba	192	195			198	177	181	197		173
Pb					17.6	15.7	13.8			17.3
Th					9.6	11.2	8.9	9.7		10.0
U					4.1	3.8	4.5	3.6		4.3

Data source and method: Suda et al., 2018; (a) WDXRF– Palynosurvey Co. Ltd., (b)WDXRF– Paleo Labo Co. Ltd., (c)WD-XRF–Center for Obsidian and Lithic Studies, Meiji University, (d)ICP-MS– Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, (e)ICP-MS–Korea Basic Science Institute, (f)NAA–Research Reactor Center at the University of Missouri, (g) PGAA– Budapest Neutron Centre. (h)WDXRF–Present study.

付表2 (続き)

in wt%	JOR-1									
	(a)	(a)	(b)	(c)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)
SiO ₂	74.45	74.85	75.88	74.21				74.47	74.75	
TiO ₂	0.10	0.11	0.11	0.11		0.11		0.11	0.10	
Al ₂ O ₃	13.59	13.64	13.88	13.55			12.18	13.92	13.82	
T-Fe ₂ O ₃	1.94	1.94	1.93	1.91			1.81	1.94	1.89	
MnO	0.06	0.06	0.06	0.06		0.06		0.06	0.06	
MgO	0.18	0.18	0.16	0.18					0.13	
CaO	1.54	1.54	1.54	1.51				1.39	1.49	
Na ₂ O	3.96	3.92	4.00	3.90			3.86	4.17	3.90	
K ₂ O	3.51	3.52	3.56	3.50		3.56		3.09	3.61	3.53
P ₂ O ₅	0.04	0.04	0.03	0.03					0.03	
total	99.37	99.80	101.15	98.96					99.70	
<i>in ppm</i>										
Sc					2.1	2.4	2.9		1.9	
V				6.0		4.9			7.0	
Cr				1.9		2.0			2.1	
Co				2.1		1.5	0.7		0.7	
Ni				1.0	2.5	1.8			1.0	
Cu				1.0		2.8			2.0	
Zn				49.1		45.0	48.5		46.0	
Ga					14.9	16.2			16.2	
Rb	117	118	116	121	121	106	113		115	
Sr	119	120	121	125	121	119	144		121	
Y	25.9	25.8	27.0	27.2	25.9	150			27.0	
Zr	120	120	122	123	126	2586	126		114	
Nb				5.2	6.3				5.2	
Ba	766	767		796	821	687	744		758	
Pb				20.2	18.9	15.9			19.9	
Th				8.7	9.7	8.6	9.2		9.4	
U				3.0	2.4	3.0	2.6		2.7	

Data source and method: Suda et al., 2018; (a) WDXRF-Palynosurvey Co. Ltd., (b) WDXRF-Paleo Labo Co. Ltd., (c) WD-XRF-Center for Obsidian and Lithic Studies, Meiji University, (d) ICP-MS-Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, (e) ICP-MS-Korea Basic Science Institute, (f) NAA-Research Reactor Center at the University of Missouri, (g) PGAA-Budapest Neutron Centre. (h) WDXRF-Present study.

付表2 (続き)

JOO-1										
in wt%	(a)	(a)	(b)	(c)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)
SiO ₂	76.69	77.22	77.83	76.36				76.66	78.09	
TiO ₂	0.11	0.11	0.12	0.11		0.11		0.11	0.11	
Al ₂ O ₃	12.48	12.56	12.73	12.48			13.19	12.97	12.79	
T-Fe ₂ O ₃	1.10	1.09	1.07	1.08			1.04	1.08	1.12	
MnO	0.04	0.04	0.04	0.04		0.04	0.04	0.04	0.04	
MgO	0.14	0.13	0.12	0.13					0.18	
CaO	0.87	0.87	0.85	0.85				0.83	0.88	
Na ₂ O	3.80	3.78	3.82	3.75			3.76	3.90	3.80	
K ₂ O	4.01	4.05	4.06	4.02		3.99	4.33	4.11	4.07	
P ₂ O ₅	0.02	0.02	0.02	0.02					0.02	
total	99.26	99.87	100.66	98.84					101.10	
<i>in ppm</i>										
Sc					2.7	2.0	3.3		4.1	
V				4.6		3.3			6.0	
Cr				1.2		0.8			0.8	
Co				1.5		1.4	0.5		nd	
Ni				1.3	2.3	0.6			1.0	
Cu				0.1		1.1			2.0	
Zn				25.4		24.1	28.5		23.0	
Ga					11.8	13.2			13.0	
Rb	138	139	135		142	142	131	134	135	
Sr	62.8	64.1	66.5		67.0	66.5	69.7	67.4	65.0	
Y	23.4	23.6	25.8		25.0	24.0	24.1		25.0	
Zr	95.8	96.1	96.3		98.5	97.6	144		90.0	
Nb				5.8	6.3				5.2	
Ba	999	1003			1022	1034	981	985	1006	
Pb				18.0	16.9	15.1			17.4	
Th				11.8	12.9	11.8	11.9		12.2	
U				3.9	3.8	4.6	3.5		3.8	

Data source and method: Suda et al., 2018; (a) WDXRF– Palynosurvey Co. Ltd., (b)WDXRF– Paleo Labo Co. Ltd., (c)WD-XRF–Center for Obsidian and Lithic Studies, Meiji University, (d)ICP-MS– Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, (e)ICP-MS–Korea Basic Science Institute, (f)NAA–Research Reactor Center at the University of Missouri, (g) PGAA– Budapest Neutron Centre. (h)WDXRF–Present study.

付表3 GSJ 標準試料と長崎県内の安山岩類（金比羅山、多良岳周辺）の定量分析値

in wt%	*JB-1a		*JG-1a		Mt. Konpira		Mt. Taradake	
	result	r.v.	result	r.v.	KP2373	KP2386	TR2366	TR2368
SiO ₂	53.10	53.01	73.19	72.91	60.58	58.43	64.40	57.34
TiO ₂	1.30	1.29	0.25	0.25	0.84	0.78	0.69	0.96
Al ₂ O ₃	14.53	14.62	14.23	14.42	16.66	15.89	15.90	15.99
T-Fe ₂ O ₃	9.07	9.15	1.99	2.02	6.31	6.94	5.09	7.57
MnO	0.14	0.15	0.06	0.06	0.09	0.11	0.06	0.12
MgO	7.96	7.92	0.74	0.70	3.78	5.46	2.83	5.67
CaO	9.44	9.42	2.18	2.15	6.25	7.03	4.54	7.33
Na ₂ O	2.75	2.76	3.41	3.42	3.67	3.31	3.55	3.31
K ₂ O	1.41	1.42	4.03	3.99	1.44	1.35	2.14	1.76
P ₂ O ₅	0.26	0.26	0.08	0.08	0.19	0.17	0.18	0.26
total	99.97	100.00	100.16	100.00	99.81	99.47	99.39	100.31
<i>in ppm</i>								
Sc	30.3	27.9	7.5	6.2	19.5	20.4	13.1	22.3
V	201	205	23.0	22.7	151	157	86.0	162
Cr	432	392	17.5	17.6	106	319	102	195
Co	38.0	38.6	5.0	5.9	21.0	28.4	16.4	28.4
Ni	138	139	6.0	6.9	26.0	83.0	50.0	68.0
Cu	56.0	56.7	3.0	1.7	33.0	41.0	34.0	25.0
Zn	82.0	82.1	36.0	36.5	63.0	70.0	59.0	72.0
Ga	17.7	17.9	17.2	16.5	20.0	18.7	17.3	17.6
Rb	38.0	39.2	180	178	41.0	39.0	70.0	51.0
Sr	444	442	183	187	398	393	296	434
Y	23.0	24.0	32.0	32.1	22.0	21.0	24.0	23.0
Zr	142	144	121	118	148	137	155	156
Nb	27.6	26.9	11.3	11.4	9.2	8.5	13.1	13.9
Ba	510	504	463	470	291	280	429	404
Pb	5.8	6.8	25.8	26.4	4.9	4.4	11.2	7.8
Th	8.5	9.0	13.5	12.8	3.2	2.8	7.4	5.2
U	1.8	1.6	4.8	4.7	1.7	1.6	2.3	1.8

*: GSJ Geochemical reference samples of basalt (JB-1a) and granitic rock (JG-1a)

