

JAEA-Testing 2021-003 DOI:10.11484/jaea-testing-2021-003

東濃地科学センターにおける ポータブル蛍光エックス線分析装置を用いた 岩石試料等の主要元素及び微量元素の定量分析

ーエックス線照射径 3 mm での全岩化学分析手法-

Quantitative Analyses of Major and Trace Elements in Geological Samples Using a Portable Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer at Tono Geoscience Center -An Analytical Method of Whole-rock Geochemical Composition by 3-mm Diameter Small Spot Measurements-

山本 悠介 渡邊 隆広 丹羽 正和 島田 耕史

Yusuke YAMAMOTO, Takahiro WATANABE, Masakazu NIWA and Koji SHIMADA

核燃料・バックエンド研究開発部門 東濃地科学センター 地層科学研究部

Geoscientific Research Department Tono Geoscience Center Sector of Nuclear Fuel, Decommissioning and Waste Management Technology Development

January 2022

日本原子力研究開発機構

Japan Atomic Energy Agency

本レポートは国立研究開発法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。 本レポートはクリエイティブ・コモンズ表示 4.0 国際 ライセンスの下に提供されています。 本レポートの成果(データを含む)に著作権が発生しない場合でも、同ライセンスと同様の 条件で利用してください。(<u>https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ja</u>) なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ウェブサイト(<u>https://www.jaea.go.jp</u>) より発信されています。本レポートに関しては下記までお問合せください。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 JAEA イノベーションハブ 研究成果利活用課 〒 319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方 2 番地 4 電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency. This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License (<u>https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.en</u>). Even if the results of this report (including data) are not copyrighted, they must be used under

the same terms and conditions as CC-BY.

For inquiries regarding this report, please contact Institutional Repository and Utilization Section, JAEA Innovation Hub, Japan Atomic Energy Agency.

2-4 Shirakata, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan

Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

© Japan Atomic Energy Agency, 2022

日本原子力研究開発機構 核燃料・バックエンド研究開発部門 東濃地科学センター 地層科学研究部 山本 悠介^{*}、渡邊 隆広、丹羽 正和、島田 耕史

(2021年10月27日受理)

高レベル放射性廃棄物の地層処分事業や国の安全規制において必要となる、将来の自然現象 に伴う地質環境の変化の予測・評価は、一般に自然現象に関する過去の記録や現在の状況に関 する調査結果に基づき行われる。岩石や堆積物の全岩化学組成は、こうした自然現象に関する 過去の記録や現在の状況を明らかにする上での重要な基礎データの一つとなる。東濃地科学セ ンター土岐地球年代学研究所では、この全岩化学組成を迅速に把握する手法として、屋外で使 用可能な可搬型の蛍光エックス線分析装置(ポータブル XRF)による非破壊での全岩化学分析 手法を整備した。特に、少量試料への適用を想定し、ポータブル XRF のスモールスポット測定 機能を用いた 3 mm 径(標準仕様は 8 mm 径)での試験測定を実施した。本稿では、スモール スポット測定による全岩化学組成の分析手法として、標準試料を用いた検量線の作成方法、主 要元素(SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, K₂O)と微量元素(Rb, Sr, Zr)の定量分析方法 について示すとともに、本手法を用いた標準試料の繰返し測定による分析精度評価の結果及び 既往研究により全岩化学組成データが知られている天然試料への適用性評価結果も示す。

東濃地科学センター:〒509-5102 岐阜県土岐市泉町定林寺 959-31 ※技術開発協力員 JAEA-Testing 2021-003

Quantitative Analyses of Major and Trace Elements in Geological Samples Using a Portable Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer at Tono Geoscience Center - An Analytical Method of Whole-rock Geochemical Composition by 3-mm Diameter Small Spot Measurements -

Yusuke YAMAMOTO^{**}, Takahiro WATANABE, Masakazu NIWA and Koji SHIMADA

Geoscientific Research Department, Tono Geoscience Center Sector of Nuclear Fuel, Decommissioning and Waste Management Technology Development Japan Atomic Energy Agency Izumi-cho, Toki-shi, Gifu-ken

(Received October 27, 2021)

A long term geosphere stability for geological disposal is evaluated by the past geological environmental changes and modern conditions. Whole-rock geochemical compositions in rocks and sediments are useful information to estimate the past environmental changes and modern conditions. Recently, the portable X-ray fluorescence (XRF) were installed in the Tono Geoscience Center for rapid and simple whole-rock geochemical analyses (original specification; 8 mm-diameter analysis). In particular, the 3 mm-diameter small spot analysis using the portable XRF was performed for quantitative analyses of small-weight geological samples. In this study, we reported a quantitative method for major and trace elements using calibration curves by standard reference materials, as well as evaluation tests of uncertainty by repeated analyses of the standards measured by the portable XRF (3 mm-diameter small spot analysis). Furthermore, the small spot quantitative analyses by the portable XRF were also applied to fault rock samples that have been analyzed in previous studies.

Keywords: Portable XRF, Geochemistry, Quantification, Fault Rocks

* Collaborating Engineer

目 次

1. はじめに	1
2. 試料	3
2.1 概要	3
2.2 標準試料	3
2.3 断層岩試料	4
3. 測定方法	6
3.1 概要	6
3.2 試料の前処理(サンプルカップへの充填)	7
3.3 ポータブル XRF とテストスタンドの準備	11
3.4 測定条件の設定	16
3.5 測定	
3.6 データの取り出し	24
4. 標準試料の測定	27
4.1 概要	27
4.2 検出限界の下限値と定量下限値	27
4.3 検量線の作成	28
4.4 繰り返し測定による不確かさの評価	34
5. 断層岩試料の適用性評価	36
5.1 概要	36
5.2 分析結果と評価	36
6. おわりに	42
謝辞	43
参考文献	44
付録	48

Contents

1.	Introduction	1
2.	Samples	3
	2.1 Overview	3
	2.2 Standards	3
	2.3 Fault rocks	4
3.	Methods	6
	3.1 Overview	6
	3.2 Preparation	7
	3.3 Instrument	11
	3.4 Parameters	16
	3.5 Measurement	17
	3.6 Analysis	24
4.	Measurement of standards	27
	4.1 Overview	27
	4.2 Lower value of detection limit and determination limit value	27
	4.3 Calibration curve	28
	4.4 Uncertainty	34
5.	Application to whole-rock geochemical analysis of fault rocks	36
	5.1 Overview	36
	5.2 Results and data evaluation	36
6.	Concluding remarks	42
Ac	knowledgements	43
Re	ferences	44
A	opendices	48

1. はじめに

東濃地科学センターでは、高レベル放射性廃棄物の地層処分技術に関する研究開発の一環と して、その基盤的な研究である地質環境の長期安定性に関する研究を進めている。地質環境の 長期安定性に関する研究で対象となる、地震・断層活動、火山・火成活動、隆起・侵食等の自 然現象の活動履歴や変動の傾向・速度を把握する上で、天然の放射性同位体を利用して得られ る岩石や鉱物の放射年代は、しばしば有用な情報となる。放射年代測定においては、まず全岩 化学組成を明らかにし、分析対象物全体の化学的な特徴を知ることが重要である。全岩化学組 成分析を実施することで、年代測定結果に影響を及ぼす風化・変質等の少ない適切な試料の選 定につなげることができると考えられる。また、全岩化学組成データを利用した、岩石の形成 過程の推定、堆積物の供給源の推定、断層の発達過程の推定、活断層/非活断層の判別及び地 層中の過去の津波堆積物の検出等に関する応用展開が進められている¹⁻⁸⁾。例えば、火成岩の一 種である花崗岩の全岩化学組成分析により、固結前のマグマの貫入・定置プロセスの解析が可 能となる⁸。

全岩化学組成の分析方法として、岩石試料を酸分解し、誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-AES)や誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)などで測定する湿式分析法⁹⁾、もし くは岩石を粉末化し加圧成形したブリケット(粉末プレス試料とも呼ばれる)または融剤と混 合して作製したガラスビードを蛍光エックス線分析装置(XRF)で測定する乾式分析法が一般 的に用いられる¹⁰⁻¹²⁾。一方、屋外で使用可能な可搬型の蛍光エックス線分析装置(ポータブル XRF)の普及も進んでいる¹³⁻¹⁸⁾。東濃地科学センターではポータブル XRF(Thermo Fisher Scientific 製 Niton XL3t-950S 携帯型成分分析計)を導入しており、岩石試料に含まれる主要 元素と微量元素の定量分析が1試料あたり数分で実施可能となっている¹⁹⁾。

導入したポータブル XRF の分析径は標準仕様で 8 mm φ である。さらに、装置本体のスモー ルスポット測定機能を用いることで 3 mm φ の分析径を選択することができる。分析径が小さ くなることで、分析の適用範囲を少量試料へ広げることが可能となるが、これまで東濃地科学 センターでは検討されていなかった。そこで本稿では、ポータブル XRF のスモールスポット 測定機能を用いた分析径 3 mm φ での試験測定結果を報告する。以下、第 2 章では分析に使用 した標準試料と天然試料(断層岩試料)について、第 3 章では使用する器具、装置類、測定方 法及び測定条件について、第 4 章では標準試料の繰り返し測定による再現性の評価及び定量分 析用の検量線の作成方法について記述する。第 5 章では断層岩試料を例として分析を実施し、 ICP-AES や ICP-MS 等で得られている既報値と比較することでスモールスポット分析の適用 性を評価した結果について報告する。装置類の外観写真を図 1.1 に示す。また、ポータブル XRF によるスモールスポット測定を作業者が安全かつ適切に実施できるようにするため、東濃地科 学センターで蓄積したノウハウも含め試料調製方法、測定方法及びデータ処理方法に関する詳 細な作業手順を本稿に記載した。



図 1.1 ポータブル XRF 測定時の装置本体及び周辺機器類一式の外観

2. 試料

2.1 概要

ポータブル XRF を用いた繰返し測定による再現性評価及び定量分析に必要な検量線作成の ため、各元素の濃度が既知の標準試料を使用した。また、天然試料への適用性評価には、敦賀 半島の白木-丹生断層等から採取した断層岩試料を使用した。断層岩試料は分析範囲が限られ ることが多く、測定箇所により化学組成が大きく異なるため、空間分解能を高めたスモールス ポット測定が有効であると考えられる。本章では、標準試料及び断層岩試料について記載する。

2.2 標準試料

国立研究開発法人産業技術総合研究所 地質調査総合センター(GSJ, AIST)製の地球化学 標準試料(JA-1, JA-2, JA-3, JB-1b, JB-2, JB-3, JG-1, JG-1a, JG-2, JG-3, JP-1, JR-1, JR-2, JR-3, JLk-1, JSd-2, JSd-3, JMS-1, JMS-2, JCh-1, JDo-1, JLs-1, JMn-1)及 びアメリカ地質調査所(USGS)製の岩石標準試料(GSP-2)の計 24 試料を用いた。本稿での 元素の表記は元素記号を使用する。主要元素(SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, MgO, CaO, K₂O, P₂O₅)及び微量元素(S, Cl, V, Cr, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Zr, Nb, Ba, Pb)の計 22 元素を測定対象とした。また、Fe₂O₃ は全酸化鉄(T-Fe₂O₃)の報告値を使用した。標準試 料のリストを表 2.2.1 に示す。主要元素と微量元素の報告値を付録表 A1 及び A2 に示す²⁰⁻²⁶⁾。

試料名	試料種類	提供元		
JA-1	安山岩	GSJ, AIST ²⁰⁾		
JA-2	安山岩	GSJ, AIST ²⁰⁾		
JA-3	安山岩	GSJ, AIST ²⁰⁾		
JB-1b	玄武岩	GSJ, AIST ²²⁾		
JB-2	玄武岩	GSJ, AIST ²⁰⁾		
JB-3	玄武岩	GSJ, AIST ²⁰⁾		
JG-1	花崗閃緑岩	GSJ, AIST ²⁰⁾		
JG-1a	花崗閃緑岩	GSJ, AIST ²⁰⁾		
JG-2	花崗岩	GSJ, AIST ²⁰⁾		
JG-3	花崗閃緑岩	GSJ, AIST ²⁰⁾		
JP-1	ダナイト	GSJ, AIST ²⁰⁾		
JR-1	流紋岩	GSJ, AIST ²⁰⁾		
JR-2	流紋岩	GSJ, AIST ²⁰⁾		
JR-3	流紋岩	GSJ, AIST ²⁴⁾		
GSP-2	花崗閃緑岩	USGS ²³⁾		

表 2.2.1 標準試料リスト (1/2)

試料名	試料種類	提供元
JLk-1	湖底堆積物	GSJ, AIST ²¹⁾
JSd-2	河川堆積物	GSJ, AIST ²¹⁾
JSd-3	河川堆積物	GSJ, AIST ²¹⁾
JMS-1	海底堆積物 (内湾)	GSJ, AIST ²⁵⁾
JMS-2	海底堆積物(遠洋性粘土)	GSJ, AIST ²⁵⁾
JCh-1	チャート	GSJ, AIST ²¹⁾
JDo-1	ドロマイト	GSJ, AIST ²¹⁾
JLs-1	石灰岩	GSJ, AIST ²¹⁾
JMn-1	マンガンノジュール	GSJ, AIST ²⁴⁾

表 2.2.1 標準試料リスト (2/2)

提供元のデータは、産業技術総合研究所,地球化学標準物質データベース,

https://gbank.gsj.jp/geostandards/(参照日:2022.1.17)にて照会することができる。

2.3 断層岩試料

白木-丹生断層(福井県)、阿寺断層(岐阜県)、境峠断層(長野県)、六甲断層(兵庫県)、五 助橋断層(兵庫県)から採取した断層岩を用いた(表 2.3.1)。断層岩はメノウ乳鉢等で粉砕し た粉末試料、もしくはエポキシ樹脂で固化し表面を研磨した試料を用いた(表 2.3.1)。標準試 料と同様に、主要元素(SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, MgO, CaO, K₂O, P₂O₅)及び 微量元素(S, Cl, V, Cr, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Zr, Nb, Ba, Pb)の計22元素を測定対 象とした。比較対象となる各断層岩試料の元素濃度はICP-AES、ICP-MS、波長分散型蛍光エ ックス線分析装置(WDXRF)による測定結果として既に報告されている(付録表 B1、B2、 B3、B4) ^{3, 27-28}。

試料番号	試料名	試料種類
1-1	130604-5	カタクレーサイト(白木-丹生断層)*
1-2	130604-4	カタクレーサイト(白木-丹生断層)*
1-3	130604-3	断層ガウジ(白木-丹生断層)*
1-4	130604-2	カタクレーサイト(白木-丹生断層)*
1-5	130604-1	カタクレーサイト(白木-丹生断層)*

表 2.3.1 断層岩試料リスト (1/2)

* 粉末試料

表 2.3.1 断層岩試料リスト (2/2)

試料番号	試料名	試料種類	
1-6	H24-01	カタクレーサイト(白木-丹生断層)**	
1-7	H24-03	カタクレーサイト(白木-丹生断層)**	
1-8	H24-04	カタクレーサイト(白木-丹生断層)**	
1-9	H24-06, 07	断層ガウジ(白木-丹生断層)**	
1-10	H24-08	カタクレーサイト(白木-丹生断層)**	
1-11	H24-09	カタクレーサイト(白木-丹生断層)**	
1-12	S14-1a, No.2	断層ガウジ(白木-丹生断層)*	
1-13	S14-1a, No.3	断層ガウジ(白木-丹生断層)*	
1-14	K6 (KA3-1)	断層角礫(阿寺断層)*	
1-15	K7 (KA3-2)	断層ガウジ(阿寺断層)**	
1-16	K4-1 (KB1-1)	断層角礫(阿寺断層)**	
1-17	K4-2 (KB1-2)	断層角礫(阿寺断層)**	
1-18	K4-3 (KB1-3)	断層角礫(阿寺断層)**	
1-19	K4-4 (KB1-4)	断層角礫(阿寺断層)**	
1-20	SGR2	断層ガウジ(境峠断層)*	
1-21	SGR3	断層ガウジ(境峠断層)*	
1-22	SGR5	断層ガウジ(境峠断層)*	
1-23	SGR6	断層ガウジ(境峠断層)*	
1-24	NMG4	カタクレーサイト(境峠断層)*	
1-25	NMG5	断層ガウジ(境峠断層)*	
1-26	SHO1	カタクレーサイト(境峠断層)*	
1-27	ARM1	断層ガウジ(六甲断層)*	
1-28	ARM4	断層ガウジ(六甲断層)*	
1-29	GSK1	断層ガウジ(五助橋断層)*	
1-30	GSK2	断層ガウジ(五助橋断層)*	
1-31	GSK3	断層ガウジ(五助橋断層)*	

* 粉末試料

** 樹脂で固化し表面を研磨した試料

3. 測定方法

3.1 概要

本章ではポータブル XRF のスモールスポット測定機能を用いた分析径 3 mm φ での主要元 素及び微量元素の定量分析手法を記載する。作業者が安全かつ適切に実施できるようにするた め、東濃地科学センターで蓄積したノウハウも含め試料調製方法、測定方法及びデータ処理方 法に関する作業手順を記載した。ポータブル XRF 本体の詳細な操作方法については、装置メ ーカーから提供された取扱説明書を参照されたい。本研究で行った化学組成分析のフローを図 3.1.1 に示す。



図 3.1.1 化学組成分析のフロー図

3.2 試料の前処理(サンプルカップへの充填)

ポータブル XRF 測定用の試料容器及び試料容器への粉末試料の充填時に使用する物品を表 3.2.1 に示す。ポータブル XRF は粉末試料のみではなく未粉砕の岩石片試料等の測定も可能で ある。未粉砕試料の準備については第5章(断層岩試料の適用性評価)で示す。

品名(例)	用途
サンプルカップセット	
(Niton 社製 SC-4331、	測定する試料の固定
セル、リング、蓋)	
プロレンフィルム	
(Spectro 社製 CH416、	測定する試料の測定面の保護
厚さ4µm、幅 76 mm、長さ 91.4 m)	
ガラスろ紙	測字ナス封約の円字
(ADVATEC 社製 GA-55、24 mm ø)	側定りる試料の固定
ポリエステル製ファイバー(Niton 社製)	測定する試料の固定
プラスチックピンセット	ろ紙設置、ポリエステルファイバーの分取
プラスチックスプーン	測定する試料の分取
ハサミ	プロレンフィルムの加工
イオナイザー	使用器具の除電

表 3.2.1 試料容器及び試料の充填に使用する物品

以下、3.2 (1)~(9)の手順に従い、粉末試料をポータブル XRF 測定用の試料容器へ充填した (図 3.2.1 から 3.2.9)。ポータブル XRF に限らず、XRF による定量分析では測定試料の表面 形状に注意する必要がある。特に、Mg や Al 等の軽元素は、大気や水分、試料表面の形状及び 不純物等の影響を強く受ける。また、試料の測定面の保護に用いる高分子薄膜によっては、試 料から発生した蛍光エックス線が薄膜に吸収されてしまい、軽元素の検出感度が低下する。そ のため、試料の測定面にはエックス線の吸収が少ないプロレンフィルム(厚さ4µm)を使用し た。さらに、測定面のプロレンフィルムの緩みや容器中の充填試料における間隙が生じないよ うにするため、プロレンフィルムが破れない程度にポリエステル製ファイバーを隙間なく充填 する必要がある。充填試料の厚さは、測定面の不均一や間隙が生じないように、通常の XRF 測 定用粉末プレス試料やガラスビードサンプルと同様に数 mm 程度以上とする。



(1) 図 3.2.1 に示す試料容器及び試料充填用の物品を準備する。

図 3.2.1 試料容器、及び試料充填用の物品

(2) 長さ約 50 mm にカットしたプロレンフィルムをリングの上に置く (図 3.2.2)。



図 3.2.2 プロレンフィルムを被せたリング

(3) (2) で示したプロレンフィルムの上からセルをリングの内側に押し込みサンプルカップを作製する(図 3.2.3)。セルが斜めになるとフィルムが破れるので、セルの上から均等にゆっくりと力をかけてリングへ押し込む。



図 3.2.3 作製したサンプルカップ

(4) (3) のサンプルカップを裏返しプロレンフィルムがしっかりと張られ、プロレンフィ ルム表面に緩みや破れがないか確認する(図 3.2.4)。表面に緩み等があれば再作製する。



図 3.2.4 サンプルカップ(底面側)

(5) サンプルカップからはみ出した不要なプロレンフィルムをハサミでカットし除去する
 (図 3.2.5)。プロレンフィルムがポータブル XRF の測定面側にはみ出していると測定
 を妨害することがあるので必ず適切に成形する。



図 3.2.5 サンプルカップ (フィルムカット後)

(6)粉末試料(300~400メッシュ以下の粒度が望ましい)をカップ底面に均一に広げ、試料厚さが数mm程度以上となるように充填する(図3.2.6)。金属汚染を防ぐため、試料の分取にはプラスチックスプーン等を使用すること。また、静電気による試料の飛散を防ぐため、器具一式は必要に応じてイオナイザーを使用して事前に除電しておくこと。水分を含む試料は事前に風乾し、乾燥後の試料はデシケータ内で保管しておくこと。



図 3.2.6 サンプルカップ(粉末試料充填後)

(7) ガラスろ紙を粉末試料の上に詰める(図 3.2.7)。



図 3.2.7 サンプルカップ (ガラスろ紙設置後)

(8) ポリエステル製ファイバーをガラスろ紙の上からサンプルカップ内の隙間がなくなる まで十分に詰める(図 3.2.8)。



図 3.2.8 サンプルカップ (ポリエステル製ファイバー充填後)

(9) サンプルカップに蓋を押し込み、ポータブル XRF 測定用試料を完成させる(図 3.2.9)。 蓋はカチッと音がするまでしっかりと押し込む。





図 3.2.9 完成後のサンプルカップ(左 蓋側の写真:右 フィルム側、測定面の写真)

3.3 ポータブル XRF とテストスタンドの準備

(1) 装置本体及び周辺機器類一式を配置するスペースを確保する(図 3.3.1)。



図 3.3.1 装置本体及び周辺機器類一式を配置する作業スペース

(2) 装置類保管用のケースから、ポータブル XRF 本体及び使用するケーブル類を取り出す (図 3.3.2、3.3.3)。





図 3.3.2 ポータブル XRF 本体の準備 (左 Thermo Fisher Scientific 製 Niton XL3t-950S 携帯型成分分析計:右 XL3t-950S 用電源ケーブル)





図 3.3.3 接続用ケーブルの準備

(左 本体と制御用ノート PC 及びテストスタンドと制御用ノート PC を接続する USB ケ ーブル 2本:右 本体とテストスタンドを接続するステレオオーディオケーブル 1本) (3) 装置制御用ソフトウェア (NDTr) 及びデータ解析用ソフトウェア (NDT) をインスト ールしたノート PC を準備する (図 3.3.4)。



図 3.3.4 NDTr と NDT がインストールされたノート PC

(4) ポータブル XRF は、本装置のエックス線照射部を試料に直接押し当てることで分析す ることができるが、エックス線漏えい量を限りなく少なくするため、本稿では遮蔽体で あるテストスタンドを使用する。テストスタンド(遮蔽体)を床面もしくは作業台等の 平らな場所に用意し、裏返す(図 3.3.5)。テストスタンド内部には遮蔽体として鉛が使 用されている(総重量 11 kg)。テストスタンドの落下による怪我の防止のため、床面も しくは滑り防止面のある作業台に設置し作業する。万が一の落下時に備え安全靴等を履 き作業する。テストスタンド脚部の滑り止め用のゴムに劣化や破損等がないか確認する。



図 3.3.5 テストスタンドの準備(左 テストスタンドが折り畳まれた状態: 右 テストスタンドを裏返した状態)

(5) テストスタンドを裏返した状態で脚部を上げ(図 3.3.6 左)、脚部にある固定用バーを フック 2 か所に引っ掛けて固定する(図 3.3.6 右)。脚部はゆっくりとしか動かない機 構になっているが、手指の挟み込みに注意して作業する。





図 3.3.6 テストスタンドの準備(左 テストスタンドの脚部を上げた状態: 右 脚部にある固定用バーをフック2か所に引っ掛けて固定した状態)

(6) 脚部固定後にテストスタンドの上下を再度反転させ作業場所に設置する(図 3.3.7)。



図 3.3.7 テストスタンド(組み立て後)

(7) 接続のためポータブル XRF 本体背面のカバーを開ける(図 3.3.8)。



図 3.3.8 ポータブル XRF 本体背面 (左 カバーを閉めた状態:右 カバーを開けた状態、ケーブルのコネクタ部が見える)

(8) ポータブル XRF 本体とノート PC を USB ケーブルで接続する (図 3.3.9)。



図 3.3.9 ポータブル XRF に USB ケーブルを接続した状態

(9) テストスタンドとノート PC を USB ケーブルで接続する(図 3.3.10)。





図 3.3.10 テストスタンド背面(左 テストスタンド背面 接続前: 右 テストスタンドに USB ケーブルを接続した状態)

(10) ポータブル XRF本体とテストスタンドをステレオオーディオケーブルにより接続する(図 3.3.11)。





図 3.3.11 ステレオオーディオケーブルによるポータブル XRF 本体とテストスタンドとの 接続(左 ポータブル XRF 本体背面:右 テストスタンド背面)



(11) ポータブル XRF 本体に電源ケーブルを接続する(図 3.3.12)。

図 3.3.12 電源ケーブルを接続した状態

(12) テストスタンドにポータブル XRF 本体を接続する(図 3.3.13)。ポータブル XRF 本体を両手で支えながらカチッと音がするまでテストスタンド下部に差し込む。差し込みが不十分な場合、装置が落ちて故障する可能性があるため、接続確認は十分に行う。





図 3.3.13 テストスタンドとポータブル XRF 本体との接続 (左 テストスタンド下部:右 XRF 本体を接続した状態)

(13) テストスタンドのロックを解除し蓋を開ける。ポータブル XRF 本体のエックス線照 射部の位置がテストスタンドの試料台と同じ高さになっているか確認する(図 3.3.14)。 位置がずれている場合は手動で適宜調整する。



図 3.3.14 テストスタンドとポータブル XRF 本体との接続確認 (左 テストスタンドのロック位置:右 エックス線照射部の位置)

(14) ケーブルの配線を整理し、テストスタンドやノート PC の位置を整える(図 3.3.15)。 設置場所に応じて延長ケーブルを適宜使用する。床面にはケーブルモール等を設置し、 作業者がケーブルに足を引っ掛けることによる転倒や装置類落下の防止措置を行う。



図 3.3.15 ポータブル XRF 本体、テストスタンド及びノート PC を接続した状態

3.4 測定条件の設定

ポータブル XRF (Thermo Fisher Scientific 製 Niton XL3t-950S 携帯型成分分析計) での 測定条件を表 3.4.1 に示す。ポータブル XRF の測定原理は、エネルギー分散型蛍光エックス線 分析法であり、装置は主にエックス線発生部、エックス線フィルター、検出部、データ解析部 で構成される。エックス線発生部には、対陰極として Ag ターゲットを用いた小型エックス線 管を有する。エックス線管の電圧は最大 50 kV、出力は最大 2.0 W である。エックス線経路に 金属製フィルター等(エックス線フィルター)が内蔵されており、各測定元素に合わせて適切 なフィルターに自動で切り替わる。フィルターを使用することで、エックス線管から発生する 特性エックス線等に起因するバックグラウンドが低下し感度の改善が見込まれる。検出部には 半導体検出器の一種であり、ペルチェ素子による冷却が可能なシリコンドリフト検出器(SDD) が使用されている。得られた各元素のエックス線強度データは、ファンダメンタルパラメータ (FP) 法により試料中の濃度に換算される。ただし、試料のマトリックスの違い等により XRF の FP 法で得られた濃度が、原子吸光分析法(AAS)や ICP-AES 等の他の湿式分析法で得られ た濃度と異なるケースが報告されている^{19,29)}。従って、本稿では FP 法により得られたデータ を補正するため、濃度既知の標準試料を測定し、検量線を作成する検量線法を定量手法として 採用した。また、測定はポータブル XRF のスモールスポット測定(分析径 3 mm φ の限定測 定)とし、鉱物分析モードを使用した。測定には測定時間は1 試料あたり 60 秒もしくは 120 秒であり、同条件で3回繰り返し測定を行った。

装置名称	Thermo Fisher Scientific 製		
	Niton XL3t-950S 携带型成分分析計		
エックス線管	Ag アノード (50 kV、200 mA、2.0 W max)		
検出器	シリコンドリフト検出器		
分析径	3 mm φ (スモールスポット測定機能)、8 mm φ (標準)		
分解能	<185eV (60000 cps, 4 msec.)		
濃度補正	ファンダメンタルパラメータ法及び検量線法		
測定時間	60 秒もしくは 120 秒(120 秒は再現性評価試験のみで設定)		
繰り返し測定回数	3 回		
エックス線フィルター	Main filter (Fe ₂ O ₃ , MnO, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Zr, Nb)		
及び3mmφでの	Light filter (SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MgO, P ₂ O ₅ , S, Cl)		
測定可能元素	Low filter (TiO ₂ , CaO, K ₂ O, V, Cr)		
	High filter (Ba, Pb)		

表 3.4.1 ポータブル XRF の仕様及び測定条件

- 3.5 測定
 - (1) ポータブル XRF 本体の ON/OFF キーを長押しして装置を起動する (図 3.5.1)。





図 3.5.1 ポータブル XRF 本体の起動(左 ON/OFF キー位置:右 電源投入後の写真)

(2) 電源投入後、【Press to Logon】と表示された液晶パネルをタッチペンもしくは指でタッチする。以下の警告メッセージが表示されるので内容確認後に【はい】を選択する(図 3.5.2)。



図 3.5.2 起動時に必ず表示される警告画面(警報ランプについては 3.5(13)に記載)

(3) パスワードを入力しログインする (図 3.5.3)。





図 3.5.3 ログイン前後の画面表示 (左 パスワード入力画面:右 ログイン後に表示されるメニュー画面)

(4) 試料を設置しテストスタンドの蓋を閉めてロックする(図 3.5.4)。試料を置く前にテ ストスタンドの試料台及びポータブル XRF のエックス線照射面に異物や汚れがないか 確認する。汚れが見られる場合は適宜エタノールやダスター等で洗浄する。エックス線 照射面の窓の保護フィルム(図 3.5.4)が劣化もしくは破損している場合は装置メーカ ー提供のマニュアルを参照して交換する。試料はポータブル XRF のエックス線照射面 の窓を完全に覆うように設置する。試料設置面を横から見て、ポータブル XRF のエッ クス線照射面と試料が隙間なく接触していることを確認する。隙間がある場合は、ポー タブル XRF とテストスタンドの接続位置を再確認し調整する。テストスタンドの蓋を 閉めることでインターロックが解除されエックス線照射が可能になる。



図 3.5.4 試料の設置(左 テストスタンド内のエックス線照射位置への試料の設置:右 テストスタンドのロック位置)

(5) ノート PC 画面の NDTr アイコンをダブルクリックしてソフトウェアを起動し、ノ ート PC からポータブル XRF の操作を行う(図 3.5.5)。ノート PC にはポータブル XRF の液晶パネルと同様の画面が表示される。



図 3.5.5 NDTr の起動(左 NDTr ソフトウェアのアイコン:右 ノート PC の画面に表示されたポータブル XRF の操作画面)

(6) NDTrのアイコンバーの右端からカメラアイコンをクリックし、ポータブル XRF 内蔵の CCD カメラ画像を表示する(図 3.5.6)。ノート PC の画面に試料測定面の画像が表示される。



図 3.5.6 試料測定面のカメラ画像表示(左 NDTr のカメラアイコン:
 右 ポータブル XRF 内蔵の CCD カメラ画像)

(7) NDTr のメニュー画面から【測定する】をクリックする。次に、【土壌・鉱物】をクリ ックする(図 3.5.7)。



図 3.5.7 測定メニューの選択画面



(8)【鉱物分析】をクリックする(図3.5.8)。

- 図 3.5.8 分析モードの選択画面
- (9) スモールスポット機能を使用するため、【ツール】から【視野切替】をクリックし、測 定範囲を標準仕様(8mmφ)からスモールスポット(3mmφ)に変更する(図 3.5.9)。



図 3.5.9 ツール選択画面

(10)【現在の測定条件】をクリックし、鉱物モード画面の Small Spot の表示とカメラ画像の赤い円(3 mm ø 測定範囲)が試料の中心に概ね位置していることを確認する(図 3.5.10)。赤い円の位置が中心から大きくずれている場合は、装置メーカー提供のマニュアルを参照し調整する。また、画面右上のテストスタンドアイコンが緑色で表示されていることを確認する。赤色表示の場合は、インターロックが解除されていないため、作業を中断しテストスタンドの蓋の開閉状態や、ポータブル XRF 本体とテストスタンドとの接続、ケーブル等の接続状況を再確認する。





図 3.5.10 測定条件表示画面(左 スモールスポット機能選択済みの表示画面: 右 試料面の3mm φ 測定範囲のカメラ画像表示)

(11)分析モード画面の【測定情報の入力】をクリックし試料名を記入する(図 3.5.11)。 測定情報の入力画面の右上のキーボードアイコンをクリックすると文字入力用のキー ボード画面が表示される。ノート PC からの入力が反映されない(もしくは反映に時間 がかかる)場合は、ポータブル XRF の液晶画面から同様に直接入力する。



図 3.5.11 測定情報の入力画面

(12) アイコンバーの【Batch】から繰り返し回数(3回)及び測定時間(本稿では試料の 測定時間を 60 秒とし、標準試料を用いた測定値の再現性評価試験に限り、比較として 120 秒も測定時間とした)を設定し、OK をクリックする(図 3.5.12)。OK をクリック すると自動測定が開始される。自動測定が開始されない場合、インターロックが解除さ れていない可能性がある(画面右上のテストスタンドアイコンが緑の場合は解除済み、 赤色表示は未解除)。赤色表示の場合は、3.5(10)に記述した通り接続状況等を再確認 する。また、1回測定(連続測定)の場合はアイコンバー左側の Start ボタンをクリッ クする。Stop ボタンを押すと測定(エックス線照射)が強制停止する。



図 3.5.12 「Batch」選択後の測定条件の入力画面

(13) 測定開始後、ポータブル XRF 本体及びテストスタンドのランプがオレンジ色に点滅 する(図 3.5.13)。測定中はテストスタンドの蓋を開けないこと。蓋を開けた場合は、 インターロックが働き、測定が強制終了される。





図 3.5.13 エックス線照射時の警報ランプ(左 ポータブル XRF:右 テストスタンド)

(14) 測定結果が画面に表示される(図 3.5.14)。



図 3.5.14 測定結果表示画面

- 3.6 データの取り出し
 - (1) データ解析のため、ポータブル XRF 本体からノート PC へ測定データを移す。ノート PC とポータブル XRF が接続された状態でノート PC 画面の NDT (NITON Data Transfer) アイコンをダブルクリックしてソフトウェアを起動する(図 3.6.1)。



図 3.6.1 NDT の起動(左 NDT ソフトウェアのアイコン:右 ノート PC の画面に表示された操作画面)

(2) NDT のアイコンバーの【Download】をクリックし、データのダウンロード画面を表示する(図 3.6.2)。

NITON Data Transfer							_ 🗆 ×
Den Save Print Preview	Foly Export Download	Energy Auto Scale	Grid Pen Color Spec	tir• ↓+ ctra1 Fit Z	€ Q oom In Zoom Out	(Upload	Properties *
Test Query Readings Download Destination Folder [C:\Users\Nendai\D File Name	Reading Types		Reading Type	Group	Reading Time	III.	
✓ Simultaneous	Download to MS Excel						
	0/100			Connection S	tatus		
Connect	Disconnect Settings	Abort	Done	115200,	COM5		

図 3.6.2 データのダウンロード画面

(3) 【Connect】をクリックする。【Connection Status】のアイコンが赤から緑へ変わる(図 3.6.3)。

		0/100			Connection Status
Connect	Disconnect	Settings	Abort	Done	🔳 1 5200, СОМ5

図 3.6.3 【Connect】の選択と【Connection Status】の表示画面

(4) ダウンロードするデータを選択する(図 3.6.4)。1)【Query Readings】を押し、保存 されているデータを表示する。2)取り出したいデータの左端チェックボックスにレ点 を入れる。3)保存先およびファイル名を入力する。4)Excel®形式のファイルも作成す るため、【Simultaneous Download to MS Excel】にレ点を入れる。5)【Download】 をクリックし、レ点を入れたデータを NDT および Excel®形式のファイルとして保存す る。



図 3.6.4 ダウンロードするデータの選択画面

(5) ダウンロード中は画面下の青色のバーにダウンロードしたファイル数が表示される。 すべてのファイルをダウンロードした後、【Done】をクリックする(図 3.6.5)。NDT及び Excel®形式のファイルが表示される。

14/14	Connection Status
Connect Disconnect Settings Abort Done	115200, COM5

図 3.6.5 ダウンロード完了後のファイル表示選択画面

4. 標準試料の測定

4.1 概要

本章ではポータブル XRF の分析径 3 mm φ における定量分析を実施するため、標準試料を 用いた各元素の検量線の作成、定量下限及び測定値の不確かさを評価した。測定方法及び測定 条件は第 3 章で示した内容に従った。その結果、主要元素では SiO₂、TiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、 CaO、K₂O、微量元素では Rb、Sr、Zr の計 9 元素の検量線を作成することができた。

4.2 検出限界の下限値と定量下限値

本稿で示すポータブル XRF による測定では、検出限界の下限値未満の測定値は<LOD (Limit of Detection)として表示され、測定の度に LOD 値(検出限界の下限値)が出力される。本稿では、24 種類の標準試料中の各元素の測定を1 試料につき3回行い、装置から出力された結果のうち最も大きい LOD 値を各元素のバックグラウンド変動の標準偏差の3倍(±3σ)を示すものとし、標準偏差の10倍に相当する値を定量下限値として算出した(表 4.2.1、4.2.2)。

测学二丰	検出限界の下限値	定量下限值		
侧足几条	(mass%)	(mass%)		
${ m SiO}_2$	0.11 - 0.15	0.50		
${ m TiO}_2$	0.02 - 0.10	0.33		
Al_2O_3	0.34 - 0.54	1.8		
Fe_2O_3	0.02-0.03	0.10		
MnO	0.02 - 0.06	0.20		
MgO	0.50 - 2.4	8.0		
CaO	0.06-0.24	0.80		
K ₂ O	0.04 - 0.07	0.23		
P_2O_5	0.04 - 1.6	5.4		

表 4.2.1 主要元素の検出限界の下限値と定量下限値(3mm o スモールスポット測定)

表 4.2.2 微量元素の検出限界の下限値と定量下限値(3mm φ スモールスポット測定)(1/2)

测学二丰	検出限界の下限値	定量下限值
侧足几条	(mg/kg)	(mg/kg)
S	95 - 371	1300
Cl	52 - 100	340
V	75 - 345	1200
Cr	78 - 576	2000
Cu	41–166	560
Zn	37-104	350

测学元素	検出限界の下限値	定量下限值			
例足几条	(mg/kg)	(mg/kg)			
As	18–208	700			
Rb	3-12	40			
Sr	6-8	30			
Zr	14-22	80			
Nb	10-20	70			
Ba	232-446	1500			
Pb	13-56	190			

表 4.2.2 微量元素の検出限界の下限値と定量下限値(3mm φ スモールスポット測定)(2/2)

4.3 検量線の作成

スモールスポット測定機能を用いた分析径 3 mm φ での定量分析を実施するため、表 2.2.1 で示した 24 種類の標準試料を用いて主要元素及び微量元素の検量線を作成した(表 4.3.1 から 4.3.4 及び図 4.3.1)。各試料の測定時間は 60 秒とした。図 4.3.1 の検量線図は横軸に標準試料 の各元素の報告値、縦軸にポータブル XRF での測定値を示し、各元素の濃度の補正式を算出 した。各元素の測定値は 3 回繰り返し測定の平均値を使用した。主要元素の検量線の決定係数

(r^2) は MnO、MgO、P₂O₅ を除き、0.72 から 0.99 であった(図 4.3.1)。MnO、MgO、P₂O₅ については、大部分のデータが定量下限値未満であった。軽元素である Mg の蛍光 X 線強度は、 大気による吸収や試料表面の形状等の影響を受けること、また、今回の検量線で使用した標準 試料中の MnO 及び P₂O₅ 濃度は他の主要元素に比べて相対的に低いことが定量下限値未満と なった要因であると考えられる。微量元素のうち、Rb、Sr、Zr の検量線の決定係数は 0.62 か ら 0.98 であり、標準仕様の 8 mm ϕ での報告値²⁹⁾ と同等の結果が得られた。その他の微量元 素(S, Cl, V, Cr, Cu, Zn, As, Nb, Ba, Pb) は標準試料中の濃度が低い、もしくは報告 値が得られていない等の理由で検量線作成に必要な測定データが十分に得られなかった。

ポータブル XRF の分析径 3 mm ϕ における標準試料の測定によって、主要元素では SiO₂、 TiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO、K₂O、微量元素では Rb、Sr、Zr の計 9 元素の検量線を作成する ことができた。これらの元素はスモールスポット測定において分析径 8 mm ϕ による測定法と 同様に妥当な値を得ることができると考えられる。分析径 3 mm ϕ においてデータが得られな かった主要元素及び微量元素は、分析径 8 mm ϕ での適用が報告されているため²⁹ (MgO, Cl, Ba を除く)、必要な場合は分析径を標準仕様に切り替えて検量線を作成すること。検量線は実 試料の分析前に作成し、使用する標準試料の数は測定したい元素とその濃度範囲に応じて適宜 変更すること。



図 4.3.1 標準試料のポータブル XRF 測定(分析径 3 mm φ) により作成した 主要元素及び微量元素の検量線

図中のカッコ内の数値は相関係数の95%信頼区間を示す。

試料名 -	${ m SiO}_2$	TiO_2	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	P_2O_5
武行石					(mass%)				
JA-1	69.4	0.83	12.8	7.16	n.d.	n.d.	6.07	0.86	n.d.
JA-2	60.9	0.68	14.2	6.77	n.d.	n.d.	6.99	1.99	n.d.
JA-3	66.2	0.67	14.5	6.85	n.d.	n.d.	6.99	1.51	n.d.
JB-1b	53.2	1.21	13.4	9.20	n.d.	n.d.	10.1	1.42	n.d.
JB-2	55.0	1.15	15.5	14.1	n.d.	n.d.	10.5	0.44	n.d.
JB-3	54.3	1.18	17.9	11.4	n.d.	n.d.	10.6	0.89	n.d.
JG-1	77.3	0.36	11.8	2.50	n.d.	n.d.	2.36	4.74	n.d.
JG-1a	78.2	n.d.	11.9	2.08	n.d.	n.d.	2.42	4.17	n.d.
JG-2	92.2	n.d.	12.7	1.29	n.d.	n.d.	0.95	5.98	n.d.
JG-3	72.4	0.48	13.4	3.94	n.d.	n.d.	4.02	2.83	n.d.
JP-1	45.4	n.d.	n.d.	10.6	n.d.	25.9	n.d.	n.d.	n.d.
JR-1	89.1	n.d.	11.3	1.02	n.d.	n.d.	n.d.	4.89	n.d.
JR-2	89.8	n.d.	11.4	0.85	n.d.	n.d.	n.d.	5.03	n.d.
JR-3	82.9	n.d.	10.9	5.31	n.d.	n.d.	n.d.	4.52	n.d.
GSP-2	75.6	0.71	14.1	5.69	n.d.	n.d.	2.47	5.82	n.d.
JLk-1	65.7	0.80	15.0	8.15	0.28	n.d.	0.84	3.24	n.d.
JSd-2	63.7	0.62	12.4	11.8	n.d.	n.d.	3.97	1.32	n.d.
JSd-3	81.8	0.42	11.4	4.82	n.d.	n.d.	n.d.	2.44	n.d.
JMS-1	58.1	0.77	13.9	7.45	n.d.	n.d.	2.24	2.37	n.d.
JMS-2	41.3	1.38	10.9	11.1	2.20	n.d.	5.06	2.63	n.d.
JCh-1	133	n.d.	n.d.	0.46	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
JDo-1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	10.2	48.4	n.d.	n.d.
JLs-1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	75.9	n.d.	n.d.
JMn-1	14.1	1.09	4.4	14.4	30.2	n.d.	3.04	0.96	n.d.

表 4.3.1 ポータブル XRF(分析径 3 mm φ) による 標準試料中の主要元素の測定結果

標準試料中の微量元素の測定結果(1/2)											
⇒+	S	Cl	V	\mathbf{Cr}	Cu	Zn	As				
武州石				(mg/kg)							
JA-1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.				
JA-2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.				
JA-3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.				
JB-1b	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.				
JB-2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.				
JB-3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.				
JG-1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.				
JG-1a	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.				
JG-2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.				
JG-3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.				
JP-1	n.d.	n.d.	n.d.	3565	n.d.	n.d.	n.d.				
JR-1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.				
JR-2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.				
JR-3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.				
GSP-2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.				
JLk-1	1729	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.				
JSd-2	10509	n.d.	n.d.	n.d.	1311	2244	n.d.				
JSd-3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.				
JMS-1	19038	23045	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.				
JMS-2	4929	33033	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.				
Jch-1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.				
JDo-1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.				
JLs-1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.				
JMn-1	2126	n.d.	n.d.	n.d.	9715	952	n.d.				

表 4.3.2 ポータブル XRF (分析径 3 mmφ) による

きわれ 友	Rb	\mathbf{Sr}	Zr	Nb	Ba	Pb
武件名			(mg	/kg)		
JA-1	n.d.	250	123	n.d.	n.d.	n.d.
JA-2	51	235	113	n.d.	n.d.	n.d.
JA-3	n.d.	272	112	n.d.	n.d.	n.d.
JB-1b	n.d.	422	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
JB-2	n.d.	155	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
JB-3	n.d.	371	81	n.d.	n.d.	n.d.
JG-1	129	190	107	n.d.	n.d.	n.d.
JG-1a	124	185	127	n.d.	n.d.	n.d.
JG-2	222	n.d.	84	n.d.	n.d.	n.d.
JG-3	49	342	154	n.d.	n.d.	n.d.
JP-1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
JR-1	182	31	108	n.d.	n.d.	n.d.
JR-2	218	n.d.	97	n.d.	n.d.	n.d.
JR-3	315	n.d.	1517	600	n.d.	n.d.
GSP-2	168	240	505	n.d.	n.d.	n.d.
JLk-1	99	66	140	n.d.	n.d.	n.d.
JSd-2	n.d.	183	113	n.d.	n.d.	n.d.
JSd-3	191	50	101	n.d.	n.d.	n.d.
JMS-1	70	143	112	n.d.	n.d.	n.d.
JMS-2	50	392	212	n.d.	n.d.	n.d.
Jch-1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
JDo-1	n.d.	110	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
JLs-1	n.d.	250	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
JMn-1	n.d.	598	286	n.d.	1522	347

表 4.3.2 ポータブル XRF(分析径 3 mmφ)による 標準試料中の微量元素の測定結果(2/2)

		${ m SiO}_2$	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K_2O
最小值 (mass%)		14.1	0.26	4.30	0.36	0.69	0.42
最大值(r	nass%)	97.8	1.44	17.2	14.4	9.82	5.38
検量点	氢数	22	15	20	22	16	20
傾き	Ť	1.34	0.84	0.83	0.99	1.07	1.13
切卢	L]	-13.8	0.14	1.24	0.43	0.10	-0.05
二乗平均平方桥	艮誤差 rmse	5.05	0.07	1.21	0.54	0.14	0.24
相関係	数 r	0.99	0.95	0.85	0.99	0.97	0.99
決定係	数 r ²	0.98	0.90	0.72	0.99	0.94	0.99
р		< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
相関係数	下限	0.97	0.85	0.65	0.99	0.91	0.98
95%信頼区間	上限	1.00	0.98	0.94	1.00	0.99	1.00

表 4.3.3 主要元素の検量線パラメーター(分析径 3 mm φ)

p: 無相関の検定における有意確率

		Rb	\mathbf{Sr}	Zr
最小值 (m	ıg/kg)	65	29	88
最大値(m	ıg/kg)	453	454	1494
検量点	数	13	18	18
傾き		0.69	0.90	1.00
切片		2.94	6.71	-7.16
二乗平均平方根	誤差 rmse	5.51	12.7	22.6
相関係数	女 r	0.99	0.99	0.79
決定係数	χ r ²	0.98	0.97	0.62
р		< 0.01	< 0.01	< 0.01
相関係数	下限	0.96	0.96	0.51
95%信頼区間	信頼区間 上限 1.00 0.99		0.99	0.92

表 4.3.4 微量元素の検量線パラメーター(分析径 3 mm φ)

p: 無相関の検定における有意確率

4.4 繰り返し測定による不確かさの評価

ポータブル XRF によるスモールスポット測定(分析径 3 mm ϕ)の不確かさを評価するた め、標準試料(JA-2, JG-1, JG-1a)の繰り返し測定をそれぞれ10回ずつ実施した。また、適 切な測定時間を把握するため、測定時間60秒及び120秒での繰り返し測定をそれぞれ実施し た。エックス線フィルターの条件はMain filterで10秒、Light filterで30秒、Low filterで 10秒、High filterで10秒の計60秒で1サイクルの測定とした。従って、測定時間が120秒 の場合は、同条件で2サイクルの測定となる。標準試料中の各元素の繰り返し測定結果及び相 対標準偏差(変動係数 coefficients of variation: C.V.)を付録表 C1、C2、C3 及び表4.4.1 に それぞれ示す。また、代表例としてJG-1 試料中の比較的濃度の高い Fe₂O₃、CaO、Rb、Sr 及 び Zr の測定結果を図4.4.1 に示す。JA-2、JG-1 及び JG-1aの主要元素(SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, K₂O)の不確かさは変動係数で0.3%から3.7%、微量元素(Rb, Sr, Zr) につ いては1.7%から5.9%であった(表4.4.1)。測定時間60秒と120秒の測定結果(平均値)は 標準偏差±1 σ の範囲内で概ね一致しており(付録表C1、C2、C3)、測定時間を2倍にしても測 定結果の不確かさに明瞭な差は見られなかった(表4.4.1)。従って、本稿で示した測定条件で のポータブル XRF の測定時間は60秒で十分であることがわかった。



図 4.4.1 JG-1 試料中の Fe₂O₃、CaO、Rb、Sr、Zr の繰り返し測定結果 (検量線による濃度補正済みデータ、測定時間:60秒、120秒) 図中の点線とカッコ内の数値は各元素の全測定データの最小値と最大値を示す。

	変動係数(%)										
測定元素	JA	A-2	JC	÷1	JG-1a						
	60 秒	120 秒	60 秒	120 秒	60 秒	120 秒					
${ m SiO}_2$	0.8	0.5	0.5	0.4	0.3	0.6					
${ m TiO_2}$	3.7	2.3	-*	-*	-*	-*					
Al_2O_3	2.4	1.4	3.3	2.0	2.5	2.8					
Fe_2O_3	1.4	1.0	1.9	0.6	2.5	1.7					
CaO	1.5	0.6	2.1	1.1	2.0	2.5					
K_2O	1.4	1.5	1.6	1.0	1.6	0.8					
Rb	5.2	1.7	4.4	1.8	3.5	2.1					
Sr	2.4	3.2	3.8	2.2	4.9	2.3					
Zr	4.3	3.3	5.4	1.9	5.9	2.1					

表 4.4.1 標準試料の 10 回繰り返し測定により得られた各元素の測定結果(検量線による 濃度補正済みデータ)の変動係数

*定量下限值未満

5. 断層岩試料の適用性評価

5.1 概要

本章ではポータブル XRF のスモールスポット測定機能を用いた分析径 3 mm φ による測定 法の適用性評価として行った断層岩試料の分析結果を報告する。断層岩試料は分析範囲が限ら れることが多く、測定箇所により化学組成が大きく異なるため、空間分解能を高めたスモール スポット測定が有効であると考えられる。粉末試料及びエポキシ樹脂で固化し表面を研磨した 試料を用いて主要元素及び微量元素の定量分析を実施した。ポータブル XRF による分析結果 は既報値と概ね同様の傾向を示した。

5.2 分析結果と評価

樹脂で固化した試料について、ポータブル XRF による測定位置を図 5.2.1 と 5.2.2 に示す。 試料はテストスタンド内に収まるよう位置を調整し、装置のエックス線照射面にそのまま設置 した。測定時間、測定回数等の条件は 4.3 で示した内容に従った。また、得られた SiO₂、TiO₂、 Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO、K₂O、Rb、Sr、Zrの測定値は作成した検量線により補正を行った。

白木-丹生断層の粉末試料では、ガラスビード法による波長分散型 XRF、または酸分解した 溶液の ICP-MS による報告値²⁷⁾と同様に、断層ガウジで Fe₂O₃の増加傾向、K₂O と Rb の減少 傾向が見られた(図 5.2.3)。また、主要元素と微量元素の測定値は、報告値と正の相関を示す 傾向が見られた(図 5.2.4)。特に、Fe₂O₃、CaO、K₂O、Rb、Sr、Zrの決定係数(r²)は0.52 から0.77 であり、標準仕様の 8 mm φ の報告値²⁹⁾と同等の結果が得られた。従って、スモー ルスポット測定機能を用いた分析径 3 mm φによる測定法は、断層岩試料に対して 6 種の元素 (Fe₂O₃, CaO, K₂O, Rb, Sr, Zr)で適用性を確認することができた。これによって、本手 法は各元素の存在量比(例えば Rb/Sr 等^{12, 19, 29)})から元素の挙動を推察する研究には十分に 効果的であると考えられる。また、断層岩のみならず、イベント層の検出などを目的とした津 波堆積物の元素分析にも応用可能であると考えられる。測定値の一覧は表 5.2.1 と 5.2.2 に示 す。



図 5.2.1 ポータブル XRF による断層岩試料 (エポキシ樹脂で固化し表面を研磨した試料)の測定







図 5.2.2 断層岩試料の測定位置 a) 白木-丹生断層(H24-01,03,04,06,07)、b) 白木-丹 生断層(H24-08,09)、c) 白木-丹生断層(H24-06,07_a-e)、d) 阿寺断層(KA-3-1,3-2)、 e) 阿寺断層(KB-1-1,1-2,1-3,1-4)

(白丸で測定位置を示したフィルムは測定時に取り外した。)



 図 5.2.3 ポータブル XRF による白木-丹生断層試料中の Fe₂O₃、K₂O 及び Rb の 定量分析結果(分析径 3 mm φ、検量線による濃度補正済み) 灰色箇所は断層ガウジの試料を示す。
 左列は粉末試料、右列は研磨した岩石表面の測定結果を示す。
 (ただし、試料の採取地点は左列と右列で異なる。)



図 5.2.4 ポータブル XRF による断層岩試料の定量分析結果(分析径 3 mm φ、検量線に よる濃度補正済み)と報告値¹⁷⁾との比較

図中のカッコ内の数値は相関係数の95%信頼区間を示す。

⇒+	SiO_2	TiO_2	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K_2O	Rb	\mathbf{Sr}	Zr
武作在			(ma	ss%)				(mg/kg)	
130604-5	75.9	n.d.	13.8	1.02	n.d.	4.63	228	n.d.	n.d.
130604-4	69.2	n.d.	9.42	1.28	n.d.	2.76	186	n.d.	93
130604-3	76.4	n.d.	8.98	1.58	n.d.	1.97	140	n.d.	n.d.
130604-2	74.3	n.d.	14.0	1.19	n.d.	4.80	260	n.d.	101
130604-1	68.3	n.d.	12.7	0.63	n.d.	4.51	260	n.d.	105
H24-01	68.0	n.d.	12.7	1.47	n.d.	3.08	188	n.d.	n.d.
H24-03	69.2	n.d.	12.6	1.19	n.d.	2.90	214	n.d.	n.d.
H24-04	81.6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.77	81	n.d.	n.d.
H24-06,07_a	68.3	n.d.	11.4	1.05	n.d.	2.78	184	n.d.	92
H24-06,07_b	63.2	n.d.	9.87	1.04	n.d.	2.66	174	30	n.d.
H24-06,07_c	65.9	n.d.	9.71	0.98	n.d.	2.57	187	35	99
H24-06,07_d	67.9	n.d.	11.7	1.17	n.d.	2.65	184	30	142
H24-06,07_e	67.5	n.d.	11.8	1.21	n.d.	2.72	179	33	118
H24-08	71.9	n.d.	12.1	0.84	n.d.	3.43	202	n.d.	103
H24-09	71.5	n.d.	8.99	1.38	n.d.	3.76	235	n.d.	n.d.
S14-1a, No.2	74.8	n.d.	12.9	1.25	n.d.	3.06	177	n.d.	95
S14-1a, No.3	75.0	n.d.	13.1	1.12	n.d.	3.26	186	n.d.	n.d.
K6 (KA3-1)	61.3	n.d.	10.5	1.30	0.88	2.92	206	63	n.d.
K7 (KA3-2)	67.4	n.d.	11.4	1.30	1.71	2.84	185	49	112
K4-1 (KB1-1)	63.9	n.d.	13.2	1.20	1.82	4.03	246	87	n.d.
K4-2 (KB1-2)	65.1	n.d.	13.0	1.22	1.45	3.16	179	86	n.d.
K4-3 (KB1-3)	64.3	n.d.	14.2	1.93	3.14	4.35	245	93	96
K4-4 (KB1-4)	68.6	n.d.	11.2	1.63	1.99	3.38	189	67	139

表 5.2.1 ポータブル XRF による白木-丹生断層と阿寺断層から採取した断層岩試料中の主要元

素と微量元素の定量分析結果(分析径3mmφ、検量線による濃度補正済み)

封制友	${ m SiO}_2$	TiO_2	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Rb	\mathbf{Sr}	Zr
武学生力			(ma		(mg/kg)				
SGR2	65.3	0.51	15.3	3.72	1.97	5.48	262	168	199
SGR3	61.4	0.53	14.5	4.29	1.61	3.61	191	229	226
SGR5	62.5	0.45	15.0	3.85	1.70	4.11	215	197	195
SGR6	70.8	n.d.	13.5	n.d.	n.d.	5.33	346	30	n.d.
NMG4	66.7	n.d.	13.3	1.71	1.12	3.04	116	104	144
NMG5	71.3	n.d.	13.9	3.15	n.d.	4.05	158	72	111
SHO1	72.6	n.d.	16.2	2.73	2.85	2.51	116	259	140
ARM1	64.7	0.58	17.3	2.38	1.61	3.15	286	80	207
ARM4	58.1	0.67	16.3	2.80	1.50	2.26	213	90	235
GSK1	65.0	n.d.	13.8	2.68	2.94	2.65	101	261	159
GSK2	63.5	n.d.	14.4	3.38	3.57	2.55	96	222	180
GSK3	65.4	n.d.	14.8	3.40	3.30	2.79	104	163	145

表 5.2.2 ポータブル XRF による境峠断層、六甲断層、及び五助橋断層から採取した断層岩試 料中の主要元素と微量元素の定量分析結果(分析径 3 mm φ、検量線による濃度補正済み)

6. おわりに

本稿では、東濃地科学センター土岐地球年代学研究所におけるポータブル XRF のスモール スポット測定機能を用いた分析径 3 mm φ での全岩化学組成の分析手法を記載した。24 種類の 標準試料を用いて、主要元素では SiO₂、TiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO、K₂O、微量元素では Rb、 Sr、Zr の計 9 元素の検量線を作成することができた。これらの検量線を用いた断層岩試料の測 定においては、Fe₂O₃、CaO、K₂O、Rb、Sr、Zr の計 6 元素で分析径 8 mm φ の測定法による 報告値と同等の結果が得られ、本手法の断層岩試料への適用性を確認することができた。これ らのことから、同様の適用性試験を継続することで、本手法は断層岩のみならず、土壌、堆積 物や人工物等の元素分析への応用も可能になると考えられる。本手法は、試料の凹凸等の表面 状態の影響を受けるため、未処理の岩石試料やフィールドで露頭を直接測定する場合は、各調 査地域において従来法も含めた比較試験を実施するなどして適宜事前評価を実施する必要があ る。なお、ポータブル XRF の詳細な使用方法、メンテナンス、トラブルシューティング等は、 装置メーカーから提供されている取扱説明書を参照されたい。

謝辞

元株式会社ペスコの吉川清盛氏には、断層岩試料の樹脂固化及び研磨作業を実施していただ きました。また、地層科学研究部の横山立憲氏には本稿の執筆にあたり適切なご助言をいただ きました。ここに御礼申し上げます。

参考文献

- Solum, J.G., Davatzes, N.C. and Lockner, D.A., Fault-related clay authigenesis along the Moab Fault: Implications for calculations of fault rock composition and mechanical and hydrologic fault zone properties, Journal of Structural Geology, vol.32, 2010, pp.1899– 1911. doi:10.1016/j.jsg.2010.07.009
- 2) Kuwatani, T., Nakamura, K., Watanabe, T., Ogawa, Y. and Komai, T., Machine-learning techniques for geochemical discrimination of 2011 Tohoku tsunami deposits, Scientific Reports, vol.4, 2014, 7077. doi:10.1038/srep07077
- 3) Niwa, M., Mizuochi, Y. and Tanase, A., Changes in chemical composition caused by water-rock interactions across a strike-slip fault zone: case study of the Atera Fault, Central Japan, Geofluids, vol.15, 2015, pp.387-409. doi:10.1111/gfl.12096
- 4) Yamasaki, S., Takeda, A., Watanabe, T., Tagami, K., Uchida, S., Takata, H., Maejima, Y., Kihou, N., Matsunami, H. and Tsuchiya, N., Bromine and iodine in Japanese soils determined with polarizing energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry, Soil Science and Plant Nutrition, vol.61, 2015, pp.751-760. doi:10.1080/00380768.2015.1054773
- 5) Chagué-Goff, C., Szczucinski, W. and Shinozaki, T., Applications of geochemistry in tsunami research: a review, Earth Science Review, vol.165, 2017, pp.203-244. doi:10.1016/j.earscirev.2016.12.003
- 6) Nara, F.W., Yokoyama, T., Yamasaki, S., Minami, M., Asahara, Y., Watanabe, T., Yamada, K., Tsuchiya, N. and Yasuda, Y., Characteristics in trace elements compositions of tephras (B-Tm and To-a) for identification tools, Geochemical Journal, vol.55, 2021, pp.117-133. doi:10.2343/geochemj.2.0619
- 7) 立石 良,島田耕史,清水麻由子,植木忠正,丹羽正和,末岡 茂,石丸恒存,断層ガウジの 化学組成に基づく活断層と非活断層の判別:線形判別分析による試み,応用地質,vol.62, 2021, pp.104–112.
- 8) 湯口貴史, 鶴田忠彦, 西山忠男, 中部日本土岐花崗岩体の岩相と化学組成の累帯変化, 岩石 鉱物化学, vol.39, 2010, pp.50–70. doi:10.2465/gkk.39.50

- 9) Kagami, S. and Yokoyama, T., Simultaneous Determination of Insoluble Fluoride-Forming and High Field-Strength Element Abundances in Rock Samples by ICP-QMS through Isotope Dilution-Internal Standardisation, Geostandards and Geoanalytical Research, vol.45, 2021, pp.679-699. doi.org/10.1111/ggr.12394
- 10) 清水麻由子, 佐野直美, 柴田健二, 東濃地科学センターにおける蛍光 X 線分析装置を用いた岩石試料の主要元素および微量元素の定量分析, JAEA-Testing, 2016-004, 2017, 40p.
- 11) Niwa, M., Kamataki, T., Kurosawa, H., Saito-Kokubu, Y. and Ikuta, M., Seismic subsidence near the source region of the 1662 Kanbun Hyuganada Sea earthquake: Geochemical, stratigraphical, chronological, and paleontological evidences in Miyazaki Plain, southwest Japan, Island Arc, vol.29, 2020, e12341. doi:10.1111/iar.12341
- 12) Watanabe, T., Tsuchiya, N., Kitamura, A., Yamasaki, S. and Nara, F.W., Geochemical characteristics of paleotsunami deposits from the Shizuoka plain on the Pacific coast of middle Japan, Geochemical Journal, vol.55, 2021, p.325–340. doi:10.2343/geochemj.2.0641
- 13) 河合潤, ハンディー型蛍光 X 線元素センサー, 材料と環境, vol.60, 2011, pp.512-517.
- 14) 中井泉, 蛍光X線分析の実際, 朝倉書店, 2005, p.61, 125.
- 15) 萩原健太,小池裕也,中村利廣,ハンドヘルド型蛍光 X 線分析装置を用いる土壌中重金属の現場分析,分析化学,vol.69, 2020, pp.487–495.
- 16) Rowe, H., Hughes, N. and Robinson, K., The quantification and application of handheld energy-dispersive x-ray fluorescence (ED-XRF) in mudrock chemostratigraphy and geochemistry, Chemical Geology, vol.324-325, 2012, pp.122–131. doi:10.1016/j.chemgeo.2011.12.023
- 17) Young, K.E., Evans, C.A., Hodges, K.V. and Bleacher, J.E., A review of the handheld Xray fluorescence spectrometer as a tool for field geologic investigations on Earth and in planetary surface exploration, Applied Geochemistry, vol.72, 2016, pp.77–87. doi:10.1016/j.apgeochem.2016.07.003
- 18) Al-Musawi and Kaczmarek, A new carbonate-specific quantification procedure for determining elemental concentrations from portable energy-dispersive X-ray fluorescence (PXRF) data, Applied Geochemistry, vol.113, 2020, 104491. doi:10.1016/j.apgeochem.2019.104491

- 19) Watanabe, T., Tsuchiya, N., Yamasaki, S., Sawai, Y., Hosoda, N., Nara, F.W., Nakamura, T. and Komai, T., A geochemical approach for identifying marine incursions: implications for tsunami geology on the Pacific coast of northeast Japan, Applied Geochemistry, vol.118, 2020, pp.104644. doi:10.1016/j.apgeochem.2020.104644
- 20) Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A., 1994 compilation of analytical data for minor and trace elements in seventeen GSJ geochemical reference samples, "Igneous rock series", Geostandards Newsletter, vol.19, 1995, pp.135–213.
- 21) Imai, N., Terashima, S. and Ando, A., 1996 compilation of analytical data on nine GSJ geochemical reference samples, "sedimentary rock series", Geostandards Newsletter, vol.20, 1996, pp.165–216.
- 22) Terashima, S., Taniguchi, M., Mikoshiba, M. and Imai, N., Preparation of two new GSJ geochemical reference materials: basalt JB-1b and coal fly ash JCFA-1, Geostandards Newsletter, vol.22, 1998, pp.113–117.
- 23) Wilson, S.A., Data compilation for USGS reference material GSP-2, Granodiorite, Silver Plume, Colorado, U.S. Geological Survey Open-File Report, 1998.
- 24) Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A., 1998 compilation of analytical data for five GSJ geochemical reference samples: the "Instrumental analysis series", Geostandards Newsletter, vol.23, 1999, pp.223-250.
- 25) Terashima, S., Imai, N., Taniguchi, M., Okai, T. and Nishimura, A., The preparation and preliminary characterization of four new Geological Survey of Japan Geochemical Reference Materials: soils, JSO-1 and JSO-2; and marine sediments, JMS-1 and JMS-2, Geostandards Newsletter, vol.26, 2002, 85–94.
- 26) Pretorius, W., Weis, D., Williams, G., Hanano, D., Kieffer, B. and Scoates, J., Complete trace elemental characterization of granitoid (USGS G-2, GSP-2) reference materials by high resolution inductively coupled plasma-mass spectrometry, Geostandards and Geoanalytical Research, vol.30, 2006, pp.39–54.
- 27) Niwa, M., Shimada, K., Ishimaru, T. and Tanaka, Y., Identification of capable faults using fault rock geochemical signatures: A case study from offset granitic bedrock on the Tsuruga Peninsula, central Japan, Engineering Geology, vol.260, 2019, 105235. doi:10.1016/j.enggeo.2019.105235

- 28) 日本原子力研究開発機構,一般財団法人電力中央研究所,平成31年度高レベル放射性廃棄 物等の地層処分に関する技術開発事業 地質環境長期安定性評価技術高度化開発報告書, 2020, 251p.
- 29) Watanabe, T., Ishii, C., Ishizaka, C., Niwa, M., Shimada, K., Sawai, Y., Tsuchiya, N., Matsunaka, T., Ochiai, S., and Nara, F.W., Quantitative and semi-quantitative analyses by a portable energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer: Geochemical applications in fault rocks, lake sediments, and event deposits, Journal of Mineralogical and Petrological Science, vol.116, 2021, pp.140–158. doi:10.2465/jmps.201224

⇒+业 々	${ m SiO}_2$	TiO_2	Al_2O_3	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	K_2O	P_2O_5
 സ 科 名					(mass%)				
JA-1	64.0	0.85	15.2	7.07	0.16	1.57	5.70	0.77	0.165
JA-2	56.4	0.66	15.4	6.21	0.11	7.60	6.29	1.81	0.146
JA-3	62.3	0.70	15.6	6.60	0.10	3.72	6.24	1.41	0.116
JB-1b	51.1	1.26	14.4	9.02	0.15	8.14	9.60	1.32	0.256
JB-2	53.3	1.19	14.6	14.3	0.22	4.62	9.82	0.42	0.101
JB-3	51.0	1.44	17.2	11.8	0.18	5.19	9.79	0.78	0.294
JG-1	72.3	0.26	14.2	2.18	0.06	0.74	2.20	3.98	0.099
JG-1a	72.3	0.25	14.3	2.00	0.06	0.69	2.13	3.96	0.083
JG-2	76.8	0.04	12.5	0.97	0.02	0.04	0.70	4.71	0.002
JG-3	67.3	0.48	15.5	3.69	0.07	1.79	3.69	2.64	0.122
JP-1	42.4	0.01 *	0.66	8.37	0.12	44.6	0.55	< 0.01	0.002 *
JR-1	75.5	0.11	12.8	0.89	0.10	0.12	0.67	4.41	0.021
JR-2	75.7	0.07	12.7	0.77	0.11	0.04	0.50	4.45	0.012
JR-3	72.8	0.21	11.9	4.72	0.08	0.05	0.09	4.29	0.017
GSP-2	66.6	0.66	14.9	4.90	0.04	0.96	2.10	5.38	0.290
JLk-1	57.2	0.67	16.7	6.93	0.27	1.74	0.69	2.81	0.208
JSd-2	60.8	0.61	12.3	11.7	0.12	2.73	3.66	1.15	0.105
JSd-3	76.0	0.40	9.91	4.37	0.15	1.17	0.56	1.97	0.082
JMS-1	53.7	0.70	15.8	6.90	0.10	2.87	2.13	2.24	0.180
JMS-2	41.8	1.40	14.2	11.0	2.26	3.24	4.68	2.70	1.26
JCh-1	97.8	0.03	0.73	0.36	0.02	0.08	0.04	0.22	0.017
JDo-1	0.22	< 0.01	0.02	0.02	0.01	18.5	34.0	< 0.01	0.034
JLs-1	0.12	< 0.01	0.02	0.02	< 0.01	0.61	55.1	< 0.01	0.030
JMn-1	14.1	1.06	4.30	14.4	33.1	3.12	2.91	0.94	0.54

付録表 A1 標準試料中の主要元素の濃度(報告値^{20·26)})

* 参考值

⇒+ 坐 夕	S	Cl	V	\mathbf{Cr}	Cu	Zn	As
 സ 仲 名				(mg/kg)			
JA-1	21.6	43.0	105	7.8	43.0	90.9	2.8
JA-2	8 *	n.a.	126	436	29.7	64.7	0.9 *
JA-3	214 *	n.a.	169	66.2	43.4	67.7	4.7 *
JB-1b	10	n.a.	214	439	55.5	80.0	1.2
JB-2	17.9	281	575	28.1	225	108	2.9
JB-3	9.86	259 *	372	58.1	194	100	1.8
JG-1	10.9	58.1	25.2	53.2	2.5	41.1	0.3
JG-1a	11 *	65.0 *	22.7	17.6	1.7	36.5	0.4 *
JG-2	7.0 *	n.a.	3.8	6.4	0.5	13.6	0.7 *
JG-3	54.7 *	156 *	70.1	22.4	6.8	46.5	0.4 *
JP-1	26.9 *	97.0 *	27.6	2810	6.7	41.8	0.3
JR-1	13.3	920	7.0	2.8	2.7	30.6	16.3
JR-2	9.6 *	736 *	3.0	3.1	1.4	27.8	19.2
JR-3	39	n.a.	4.2	3.5	2.9	209	1.1 *
GSP-2	n.a.	n.a.	52.0	20.0	n.a.	n.a.	n.a.
JLk-1	1052	n.a.	117	69.0	62.9	152	26.8
JSd-2	13100	28.0 *	125	108	1120	2060	38.6
JSd-3	399	39.0 *	70.4	35.3	426	136	252
JMS-1	13200	26900	127	133	88.0	264	18.0
JMS-2	2900	40500	183	78.0	447	166	35.0
JCh-1	4 *	14 *	10.4	7.0	15.3	7.9	0.6
JDo-1	90.5 *	n.a.	3.1	7.9	1.4	35.4	0.1 *
JLs-1	123	n.a.	3.6	3.4	0.3	3.2	0.1 *
JMn-1	940 *	n.a.	424	26.6	11100	1070	75.4

付録表A2標準試料中の微量元素の濃度(報告値²⁰⁻²⁶⁾)(1/2)

* 参考値

11-11-12	Rb	\mathbf{Sr}	Zr	Nb	Ba	Pb
武州名			(mg	/kg)		
JA-1	12.3	263	88.3	1.9	311	6.6
JA-2	72.9	248	116	9.5	321	19.2
JA-3	36.7	287	118	3.4	323	7.7
JB-1b	39.1	439	n.a.	n.a.	n.a.	6.8
JB-2	7.4	178	51.2	1.6 *	222	5.4
JB-3	15.1	403	97.8	2.5 *	245	5.6
JG-1	182	184	111	12.4	466	25.4
JG-1a	178	187	118	11.4	470	26.4
JG-2	301	17.9	97.6	14.7	81.0	31.5
JG-3	67.3	379	144	5.9	466	11.7
JP-1	0.8 *	3.3 *	5.9	1.5	19.5	0.1 *
JR-1	257	29.1	99.9	15.2	50.3	19.3
JR-2	303	8.1	96.3	18.7	39.5	21.5
JR-3	453	10.4	1494	510	65.8	32.8
GSP-2	245	240	550	27.0	1340	42.0
JLk-1	147	67.5	137	15.8	574	43.7
JSd-2	26.9	202	111	4.6	1200	146
JSd-3	285	58.7	124	7.8	462	82.1
JMS-1	88.0	154	132	n.a.	307	49.0
JMS-2	65.0	454	220	n.a.	1860	88.0
Jch-1	8.6	4.2	11.5	1.7 *	302	2.0
JDo-1	1.8 *	116	6.2	0.4 *	6.1	1.0 *
JLs-1	0.2 *	295	4.2 *	1.0 *	476	0.7 *
JMn-1	10.9	792	344	27.6 *	1710	430

付録表A2標準試料中の微量元素の濃度(報告値²⁰⁻²⁶⁾)(2/2)

* 参考値

計判 夕	${ m SiO}_2$	TiO_2	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	K_2O	P_2O_5
武作在					(mass%)				
130604-5	79.6	0.05	12.9	0.99	0.03	0.41	0.12	4.06	n.a.
130604-4	75.9	0.04	10.9	1.59	0.13	0.68	0.14	2.82	n.a.
130604-3	71.5	0.05	11.7	1.93	1.12	0.78	0.25	2.57	n.a.
130604-2	72.8	0.06	12.7	1.29	0.27	0.44	0.21	4.21	n.a.
130604-1	74.6	0.06	13.1	0.89	0.10	0.26	0.16	4.68	n.a.
H24-01	72.2	0.08	12.0	1.12	0.16	0.21	0.24	4.42	n.a.
H24-03	68.1	0.06	13.4	1.69	0.11	0.63	0.38	3.57	n.a.
H24-04	70.9	0.05	10.2	0.99	0.19	0.25	0.23	3.75	n.a.
H24-06,07	71.2	0.10	12.0	1.52	0.33	0.72	0.40	3.39	n.a.
H24-08	71.6	0.07	11.6	1.26	0.06	0.63	0.34	4.05	n.a.
H24-09	70.7	0.06	10.4	1.39	0.27	0.30	0.29	3.83	n.a.
S14-1a, No.2	77.0	0.04	12.6	1.37	0.12	0.64	0.06	2.89	0.01
S14-1a, No.3	77.1	0.04	12.4	1.27	0.09	0.60	0.06	3.05	0.01
K6 (KA3-1)	72.1	0.17	12.4	2.56	0.04	0.47	0.92	4.09	0.02
K7 (KA3-2)	70.1	0.12	12.7	1.88	0.07	0.57	1.69	3.72	0.03
K4-1 (KB1-1)	71.9	0.20	12.7	2.39	0.09	0.26	1.51	4.27	0.04
K4-2 (KB1-2)	71.9	0.20	12.7	2.39	0.09	0.26	1.51	4.27	0.04
K4-3 (KB1-3)	71.9	0.20	12.7	2.39	0.09	0.26	1.51	4.27	0.04
K4-4 (KB1-4)	71.9	0.20	12.7	2.39	0.09	0.26	1.51	4.27	0.04

付録表 B1 断層岩(白木-丹生断層、阿寺断層)中の主要元素の濃度(報告値²⁷⁻²⁸⁾)

⇒+	S	Cl	V	Cr	Cu	Zn	As
武州名				(mg/kg)			
130604-5	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	1
130604-4	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	2
130604-3	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	5
130604-2	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	2
130604-1	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	2
H24-01	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
H24-03	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	3
H24-04	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	1
H24-06,07	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	3
H24-08	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	1
H24-09	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	3
S14-1a, No.2	12	3	4	6	n.a.	n.a.	n.a.
S14-1a, No.3	15	2	5	8	n.a.	n.a.	n.a.
K6 (KA3-1)	n.a.	n.a.	11	20	n.a.	n.a.	n.a.
K7 (KA3-2)	n.a.	n.a.	12	40	n.a.	n.a.	n.a.
K4-1 (KB1-1)	n.a.	n.a.	14	40	n.a.	n.a.	n.a.
K4-2 (KB1-2)	n.a.	n.a.	14	40	n.a.	n.a.	n.a.
K4-3 (KB1-3)	n.a.	n.a.	14	40	n.a.	n.a.	n.a.
K4-4 (KB1-4)	n.a.	n.a.	14	40	n.a.	n.a.	n.a.

付録表 B2 断層岩(白木-丹生断層、阿寺断層)中の微量元素の濃度(報告値²⁷⁻²⁸⁾)(1/2)

封約友	Rb	\mathbf{Sr}	Zr	Nb	Ba	Pb
武学大学			(mg	/kg)		
130604-5	203	20	51	n.a.	130	n.a.
130604-4	180	18	55	n.a.	77	n.a.
130604-3	147	20	49	n.a.	133	n.a.
130604-2	203	20	55	n.a.	110	n.a.
130604-1	217	21	50	n.a.	127	n.a.
H24-01	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
H24-03	225	30	90	n.a.	98	n.a.
H24-04	190	20	70	n.a.	75	n.a.
H24-06,07	189	35	80	n.a.	107	n.a.
H24-08	213	28	104	n.a.	96	n.a.
H24-09	210	36	68	n.a.	81	n.a.
S14-1a, No.2	165	17	83	17	86	39
S14-1a, No.3	172	16	82	16	86	29
K6 (KA3-1)	189	92	109	10	338	n.a.
K7 (KA3-2)	221	63	98	12	186	n.a.
K4-1 (KB1-1)	214	121	120	10	457	n.a.
K4-2 (KB1-2)	214	121	120	10	457	n.a.
K4-3 (KB1-3)	214	121	120	10	457	n.a.
K4-4 (KB1-4)	214	121	120	10	457	n.a.

付録表 B2 断層岩(白木-丹生断層、阿寺断層)中の微量元素の濃度(報告値²⁷⁻²⁸⁾)(2/2)

封制友	${ m SiO}_2$	TiO_2	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	K_2O	P_2O_5	
武作生石	(mass%)									
SGR2	70.7	0.46	14.4	3.12	0.06	1.09	1.63	5.02	0.15	
SGR3	68.7	0.53	14.6	3.97	0.07	1.28	1.44	3.39	0.13	
SGR5	70.1	0.50	14.0	3.78	0.07	1.24	1.41	3.92	0.11	
SGR6	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	
NMG4	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	
NMG5	77.9	0.19	11.4	2.66	0.02	0.34	0.30	3.71	0.04	
SHO1	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	
ARM1	65.5	0.52	17.2	2.20	0.05	0.51	1.40	3.00	0.08	
ARM4	62.4	0.66	18.54	2.89	0.02	0.76	1.45	2.45	0.12	
GSK1	71.9	0.21	14.0	2.58	0.05	0.52	2.51	2.80	0.05	
GSK2	71.2	0.22	13.9	2.68	0.06	0.52	2.95	2.70	0.06	
GSK3	71.1	0.20	13.6	2.60	0.05	0.49	2.36	2.73	0.05	

付録表 B3 断層岩(境峠断層、六甲断層、五助橋断層)中の主要元素の濃度(報告値²⁷⁻²⁸⁾)

n.a.:報告値なし

付録表 B4 断層岩(境峠断層、六甲断層、五助橋断層)中の微量元素の濃度(報告値²⁷⁻²⁸⁾)

(1/2)

封料权	S	Cl	V	Cr	Cu	Zn	As
武学大学				(mg/kg)			
SGR2	1850	100	52	45	n.a.	n.a.	n.a.
SGR3	3950	50	60	62	n.a.	n.a.	n.a.
SGR5	3310	53	59	68	n.a.	n.a.	n.a.
SGR6	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
NMG4	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
NMG5	n.a.	n.a.	24	24	n.a.	n.a.	n.a.
SHO1	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
ARM1	43	9	45	34	n.a.	n.a.	n.a.
ARM4	200	2	68	39	n.a.	n.a.	n.a.
GSK1	31	60	17	16	n.a.	n.a.	n.a.
GSK2	663	75	18	9	n.a.	n.a.	n.a.
GSK3	8	40	16	36	n.a.	n.a.	n.a.

	(2/2)											
ラチャーク	Rb	\mathbf{Sr}	Zr	Nb	Ba	Pb						
武州名	(mg/kg)											
SGR2	240	157	241	12	971	40						
SGR3	205	206	202	14	467	19						
SGR5	220	184	212	13	660	25						
SGR6	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.						
NMG4	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.						
NMG5	155	63	127	8	568	14						
SHO1	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.						
ARM1	262	75	204	65	358	34						
ARM4	216	90	206	55	294	110						
GSK1	108	250	159	10	787	24						
GSK2	99	214	166	11	723	22						
GSK3	103	160	166	11	684	25						

付録表 B4 断層岩(境峠断層、六甲断層、五助橋断層)中の微量元素の濃度(報告値^{27·28)})

	${ m SiO}_2$	TiO_2	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K_2O	Rb	\mathbf{Sr}	Zr	
測定回数			(mas	ss%)			(mg/kg)			
1	56.2	0.65	16.4	6.34	6.35	1.79	70	267	125	
2	55.6	0.66	15.7	6.36	6.27	1.74	n.d.	252	118	
3	56.7	0.71	15.8	6.39	6.41	1.76	n.d.	256	113	
4	56.3	0.66	15.9	6.40	6.43	1.78	72	262	112	
5	56.4	0.69	16.2	6.47	6.48	1.76	75	258	119	
6	56.2	0.68	15.7	6.22	6.26	1.75	n.d.	260	119	
7	56.0	0.64	15.9	6.26	6.46	1.77	68	250	110	
8	56.8	0.64	16.0	6.43	6.30	1.77	66	251	116	
9	57.3	0.66	16.7	6.50	6.42	1.81	77	257	108	
10	56.3	0.69	16.7	6.44	6.55	1.81	69	247	115	
平均	56.4	0.67	16.1	6.38	6.39	1.77	71	256	116	
標準偏差±1σ	0.48	0.02	0.39	0.09	0.10	0.02	4	6	5	
変動係数(%)	0.8	3.7	2.4	1.4	1.5	1.4	5.2	2.4	4.3	

付録表 C1-1 標準試料 JA-2 の繰り返し測定結果(測定時間 60 秒、濃度補正済み)

测学同粉	SiO_2	TiO_2	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K_2O	Rb	\mathbf{Sr}	Zr
例是回数			(ma	ss%)				(mg/kg)	
1	56.8	0.66	16.4	6.36	6.44	1.80	68	249	116
2	57.0	0.69	16.7	6.44	6.48	1.80	67	249	121
3	56.9	0.67	16.8	6.50	6.46	1.82	68	271	122
4	57.0	0.68	16.7	6.34	6.43	1.81	68	266	117
5	56.9	0.67	16.8	6.37	6.47	1.77	n.d.	261	112
6	57.1	0.65	16.3	6.35	6.38	1.86	n.d.	262	115
7	57.2	0.68	17.0	6.39	6.48	1.80	65	260	121
8	57.6	0.68	17.1	6.39	6.42	1.76	n.d.	268	118
9	57.5	0.66	16.7	6.42	6.50	1.80	68	257	118
10	57.3	0.65	16.7	6.29	6.42	1.79	69	248	125
平均	57.1	0.67	16.7	6.38	6.45	1.80	68	259	118
標準偏差±1σ	0.26	0.02	0.23	0.06	0.04	0.03	1	8	4
変動係数(%)	0.5	2.3	1.4	1.0	0.6	1.5	1.7	3.2	3.3

付録表 C1-2 標準試料 JA-2 の繰り返し測定結果(測定時間 120 秒、濃度補正済み)

测空回粉	${ m SiO}_2$	TiO_2	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K_2O	Rb	\mathbf{Sr}	Zr
側足凹剱			(ma		(mg/kg)				
1	69.4	n.d.	12.7	2.14	2.12	4.09	167	205	113
2	69.6	n.d.	13.2	2.14	2.21	4.14	167	204	100
3	69.9	n.d.	12.9	2.12	2.10	4.08	178	200	104
4	70.6	n.d.	13.2	2.10	2.16	4.07	184	200	112
5	69.9	n.d.	13.5	2.13	2.20	4.18	181	195	107
6	69.9	n.d.	13.8	2.10	2.17	4.11	185	188	100
7	70.4	n.d.	13.5	2.18	2.14	4.18	184	186	115
8	70.0	n.d.	13.6	2.09	2.25	4.21	190	191	113
9	69.4	n.d.	14.2	2.22	2.13	4.10	174	206	107
10	70.1	n.d.	13.3	2.14	2.19	3.99	172	189	116
平均	69.9	-	13.4	2.14	2.17	4.12	178	196	109
標準偏差±1σ	0.38	-	0.44	0.04	0.05	0.07	8	8	6
変動係数(%)	0.5	-	3.3	1.9	2.1	1.6	4.4	3.8	5.4

付録表 C2-1 標準試料 JG-1 の繰り返し測定結果(測定時間 60 秒、濃度補正済み)

测学同粉	SiO_2	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Rb	\mathbf{Sr}	Zr
例足回数			(ma	ss%)				(mg/kg)	
1	69.3	n.d.	13.3	2.12	2.18	4.08	174	191	106
2	69.9	n.d.	13.3	2.15	2.15	4.14	178	188	110
3	70.0	n.d.	13.9	2.15	2.11	4.13	182	195	112
4	70.0	n.d.	13.9	2.14	2.14	4.12	174	186	108
5	69.8	n.d.	13.4	2.12	2.16	4.14	179	199	108
6	70.1	n.d.	14.1	2.11	2.19	4.15	175	196	107
7	70.3	n.d.	13.8	2.14	2.16	4.15	180	195	106
8	69.8	n.d.	13.7	2.14	2.17	4.07	175	198	105
9	69.7	n.d.	13.4	2.16	2.17	4.13	174	190	108
10	69.8	n.d.	13.7	2.13	2.19	4.03	172	193	108
平均	69.9	-	13.6	2.14	2.16	4.11	176	193	108
標準偏差±1σ	0.28	-	0.28	0.01	0.02	0.04	3	4	2
変動係数(%)	0.4	-	2.0	0.6	1.1	1.0	1.8	2.2	1.9

付録表 C2-2 標準試料 JG-1 の繰り返し測定結果(測定時間 120 秒、濃度補正済み)

	SiO_2	TiO_2	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K_2O	Rb	\mathbf{Sr}	Zr	
測定回数			(mas	ss%)			(mg/kg)			
1	68.6	n.d.	12.2	1.44	2.11	3.68	158	180	131	
2	68.7	n.d.	12.6	1.39	2.14	3.73	167	196	127	
3	68.6	n.d.	12.9	1.49	2.07	3.66	164	194	120	
4	68.5	n.d.	12.4	1.44	2.18	3.75	179	190	133	
5	68.9	n.d.	12.5	1.41	2.12	3.58	173	199	112	
6	68.6	n.d.	12.2	1.42	2.21	3.71	167	179	123	
7	68.3	n.d.	13.0	1.47	2.12	3.64	173	177	121	
8	68.5	n.d.	12.8	1.42	2.17	3.65	172	195	120	
9	68.6	n.d.	12.5	1.37	2.11	3.71	170	196	111	
10	69.1	n.d.	13.0	1.40	2.13	3.77	174	205	124	
平均	68.6	-	12.6	1.43	2.14	3.69	170	191	122	
標準偏差±1σ	0.21	-	0.32	0.04	0.04	0.06	6	9	7	
変動係数(%)	0.3	-	2.5	2.5	2.0	1.6	3.5	4.9	5.9	

付録表 C3-1 標準試料 JG-1a の繰り返し測定結果(測定時間 60 秒、濃度補正済み)

測定回数	${ m SiO}_2$	TiO_2	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K_2O	Rb	\mathbf{Sr}	\mathbf{Zr}
	(mass%)						(mg/kg)		
1	69.2	n.d.	12.4	1.44	2.20	3.70	172	194	126
2	69.1	n.d.	13.0	1.41	2.18	3.74	171	193	122
3	69.2	n.d.	13.1	1.47	2.15	3.74	178	199	124
4	69.3	n.d.	12.8	1.42	2.03	3.74	172	194	121
5	69.9	n.d.	13.0	1.44	2.14	3.72	174	198	117
6	69.5	n.d.	12.8	1.40	2.13	3.78	166	186	121
7	69.8	n.d.	13.7	1.47	2.17	3.73	167	192	119
8	70.0	n.d.	13.4	1.47	2.21	3.78	172	186	123
9	70.4	n.d.	13.0	1.42	2.21	3.79	176	196	120
10	70.0	n.d.	13.3	1.42	2.17	3.70	174	194	120
平均	69.6	-	13.0	1.44	2.16	3.74	172	193	121
標準偏差±1σ	0.43	-	0.37	0.02	0.05	0.03	4	4	3
変動係数(%)	0.6	-	2.8	1.7	2.5	0.8	2.1	2.3	2.1

付録表 C3-2 標準試料 JG-1a の繰り返し測定結果(測定時間 120 秒、濃度補正済み)