

研究論文

中性子放射化分析法による鉍化および非鉍化の花崗岩中のタングステンの定量

緒方 武幸,* 水田 敏夫,* 石山 大三,* 高田 實彌**

Instrumental Neutron Activation Analysis of Tungsten Content in Mineralized and Non-mineralized Granite.

Takeyuki OGATA† Toshio MIZUTA† Daizo ISHIYAMA† and Jithuya TAKADA†

Abstracts

Tungsten content in granitic rocks is precisely determined by an instrumental neutron activation analysis method (INAA) using several standard samples. Natural geostandard rocks are GSJ geostandard of JG-1, JG-1a, JG-2, JR-2 and JR-3, and artificial standard materials of JR-2 with added scheelite powder and tungsten-doped quartz sand were employed for the analysis. Each sample (100mg) was irradiated for short time (1 min, 2 min and 3 min) at thermal neutron flux 2.8×10^{13} n/cm²/s and for long time (60min) at thermal neutron flux 2.3×10^{13} n/cm²/s. Gamma-ray spectrum of ¹⁸⁷W at 685.72 keV was used for the tungsten analysis in geostandards. The ¹⁸⁷W gamma-ray spectrum was not recognized for Na-rich JG-1 (W concentration = 1.5 ppm), while the gamma spectrum of that was recognized for JR-2 (1.8 ppm). S/N ratios of ¹⁸⁷W for geostandards that irradiated for 3 min and after cooling for 6 day were higher than those of another irradiation conditions. The analytical error of tungsten in geostandards with the confidential limit of 95% was ± 4.7 ppm. This INAA with 3 min irradiation is the most suitable method for the tungsten-bearing samples was successfully applied to wide range of tungsten (i.e. low W concentration of non-mineralized granites to high W concentration of mineralized granite and scheelite-bearing ore).

Key Words : INAA, tungsten, gamma-ray spectrum, irradiation time, granitic rocks, scheelite

1. はじめに

タングステンは、主要な鉍石元素の一つであるとともに、花崗岩と関連する鉍床の成因を議論する上での鍵となる元素である。Ishihara^{1),2)}は、W-Sn 鉍床の形成に関連した花崗岩とMo 鉍床の形成に関連した花崗岩の地質学的特徴の違いを指摘し、成因的に花崗岩と関係する鉍床の分布域をW-Sn 鉍床区とMo 鉍床区に区分した。これらの違いは、マグマの化学的性質や、花崗岩質マグマの固結過程の相違によりタングステンとモリブデンが個別の異なった挙動をすることに起因すると考えられている³⁾。このように、岩石中のタングステンやモリブデン含有量を知ることは、鉍床の成因を考える上で重要であるが、岩石中のこれら元素の研究はあまり行われていない。特に、花崗岩中のタングステン含有量から鉍床の成因を議論した論文^{4),5)}は非常に少ない。Keith et al.⁶⁾では、W 鉍化作用に関連した花崗岩中のタングステン含有量は、10ppm 以下と報告さ

れている。従って、花崗岩中のタングステン含有量測定には、高感度でのタングステンの測定が必要である。

INAA では、一般に熱中性子の照射時間が長くなるほど、生成する放射線強度が強くなり、定量に用いる核種（タングステンの場合は¹⁸⁷W）の生成量が増加し、 γ 線の測定精度が高くなる。しかし、岩石試料を事前に化学処理を行わず照射した場合、試料中に含まれる他の元素もタングステンと同様に放射化され、バックグラウンドが上がり¹⁸⁷Wの γ 線測定を妨害する。この妨害の程度は、逆に照射時間を短くするほど小さくなる。従って、INAAでは目的とする γ 線の測定精度と他の核種による妨害を考慮して、適当な照射時間を決めることが重要である。事前に化学処理を行わず、長時間照射によるINAAでの標準岩石試料中のタングステン含有量測定を行った研究例として、Hallett and Kyle⁶⁾は36~48時間照射〔熱中性子束 2.4×10^{13} n/cm²/sec〕、冷却に約1ヶ月の条件で、JR-1では1 ppm、JR-2では2.0ppmと低タングステン含有量を測定している。また、岩石試料ではないが、花崗岩と化学組成上類似した海底堆積物を測定した鈴木・平井⁷⁾は、 1.64 ± 0.12 ppmと低含有量まで測定している。一方で、長時間照射によるINAA法では、多くの岩石試料中のもは検出限界以下のため微量のタングステン含有量は測定できないとした研究もある。Sims et al.⁸⁾は、岩石試料中のタングステン含有量の検出限界は150~200ppmとしている。また、Korotev⁹⁾は12時間照射〔熱中性子束 5×10^{13} n/cm²/sec〕し、約一ヶ月間冷却を行った結果、JG-2では29.6ppmであったが、それ以外の多くの標準岩石試料は検出限界以下であった。Kong and Ebihara¹⁰⁾はJB-1について6

平成14年3月26日受付

* 秋田大学工学資源学部地球資源学科
〒010-8502 秋田市手形学園町1-1
応用地球科学教室金属鉍床学講座

† Department of Earth Science and Technology, Faculty of Engineering and Resource, Akita Univ., Akita 010-8502, Japan

** 京都大学原子炉実験所 原子炉安全管理研究部門
〒590-0494 大阪府泉南郡熊取町野田1010-1

†† Nuclear Safety Research Division, Research Reactor Institute, Kyoto Univ., Noda Kumatori-cho Sennan-gun Osaka 590-0494, Japan

E-mail : takeyuki_ogata@galena.mine.akita-u.ac.jp

時間照射〔熱中性子束 1.5×10^{13} n/cm²/sec〕し、約1ヶ月後の測定で 17.8 ± 6.2 ppm という測定結果を得ている。

¹⁸⁷Wの半減期が23.8時間であることから、短時間照射による測定の可能性も考えられる。福岡^{11), 12)}では、タングステンは他の元素に比べ放射化されやすく、タングステンカーバイト製容器内で作成された岩石の粉体試料を中性子照射した場合、粉末容器からの極少量タングステンのコンタミネーション (50 ppm 以下)¹³⁾であっても、INAAの精度を著しく下げる妨害元素であると指摘されている。従って、タングステンは、数分間の短時間照射であっても十分に放射化されると考えられる。そこで、本論文では、長時間照射および短時間照射によるINAA法での岩石試料中のタングステン含有量測定の可能性について検討する。

2. 実験法

岩石試料中の微量元素測定には、一般に、1~6個程度の濃度既知の標準試料による検量線法を用いる¹⁴⁾。本論文では、これと同様の手法を用い、長時間照射 (1時間) には3個、短時間照射 (1, 2, 3分間) には5個の標準試料を用いた。タングステンの定量には、¹⁸⁷W (685.72keV) のγ線量を用いた。長時間照射では約1週間、短時間照射では約半日間冷却した後、Ge (Li) 検出器を用い、数時間おきに¹⁸⁷W (685.72keV) のγ線量を測定した。また、Tsusue et al.¹³⁾に基づき検量線を作成した。

2.1 標準試料

測定対象とする元素や試料に応じ、5~6個の濃度既知の標準岩石試料を用いる場合¹⁴⁾と、石英砂もしくは濾紙に濃度既知の溶液を滴下した試料を用いる場合¹⁵⁾がある。本実験では、標準岩石試料の他に比較の為、石英砂に標準溶液を添加した標準試料 (後述) も作成した。

鉱床学研究においては、タングステンの分析を必要とする岩石試料の多くが、花崗岩と類似した化学組成をもっている。このため、短時間照射では、標準岩石試料に、JG-2 (推奨値23 ppm)¹⁶⁾、JG-1a (推奨値12.4ppm)¹⁶⁾、JR-2 (推奨値1.8ppm)¹⁶⁾、JR-3 (推奨値7.8ppm)¹⁷⁾とJR-2に灰重石 (CaWO₄, 山口県喜和田鉱床産) を加えたものを用いた。灰重石を加えたJR-2 (以下、JR-2+Wと略す) のタングステン含有量は、ICP-MSにより215ppm (2σ = ±0.5ppm) である。長時間照射には、JB-1 (推奨値17.1ppm)¹⁶⁾、JG-1 (推奨値1.54ppm)¹⁶⁾、JG-2を用いた。いずれも、化学的な分離や濃縮はせず、標準岩石試料の粉末試料を100mg 正確に秤量し、ポリエチレン袋へ入れ、3重に封入した。

石英砂から作成する標準試料は、石英砂 (関東化学株式会社製 Silica Sand 試薬) を瑪瑙乳鉢で微粉末化し、この微粉末試料100mg を正確に秤量し、ポリエチレン袋へ入れ、そこへ標準溶液を滴下し、約80°Cで乾燥し、再びポリエチレン袋で二重に封入したものを用いた (Fig. 1)。標準溶液は、原子吸光分光分析用の濃度既知の試薬 (和光純薬工業株式会社製、W濃度 = 1000ppm, Na₂WO₄ in H₂O) を用いた。検量線の作成には、1000ppm, 100ppm, 10ppm, 1ppmの4個の標準試料を用いた。

2.2 中性子照射

ポリエチレン袋に封入した試料は、照射カプセルに入れ中性子照射を行った。中性子照射は、京都大学原子炉実験炉 (KUR) において、長時間照射はPn-3圧気送管 (熱中性子束 $2.3 \cdot 10^{13}$ n/cm²/sec) で1時間行い、短時間照射はPn-2圧気送管 (熱中性子束 $2.8 \cdot 10^{13}$ n/cm²/sec) で、同一試料を入れたカプセルを3本用意し、1分間照射、2分間照射、3分間照射を行った。

3. 結果と考察

3.1 長時間照射による岩石中のタングステン含有量測定

1時間照射した岩石試料 JB-1, JG-1, JG-2 について照射後、6日, 8日, 10日および40日後の¹⁸⁷Wのピークを Fig. 2 に示す。¹⁸⁷Wのピークは、照射後8日間および10日間冷却した JB-1 と10日間冷却した JG-2 に認められた。更に、照射後40日間冷却した場合には、すべての試料において¹⁸⁷Wのピークを認めることができなかった。JG-1 には、6日, 8日, 10日および40日間冷却したいずれのγ線スペクトルにも¹⁸⁷Wのピークを認めることはできなかった。

長時間照射を行った岩石試料の場合、主に²⁴Naによるコンプトン散乱の為、約1週間はバックグラウンドが高く、精度のよい定量分析は出来ない^{18), 19)}。照射後8, 10日間冷却した場合、JG-2 にはピークが認められるが、JB-1 と JG-1 には全くピークが認められない。また、¹⁸⁷Wの半減期が23.8時間であることから、10日間以上冷却した場合、更に¹⁸⁷Wの放射壊変が進み、JG-2のピークは完全に無くなる。このことから、十分な冷却時間 (約1週間) を必要とする長時間照射による岩石試料中のタングステン含有量測定は、少なくともJG-2のタングステン含有量である17ppm以上を含む岩石試料に関しては、定量分析が可能である。

3.2 短時間照射による岩石中のタングステン含有量測定

3分間照射後の JR-2+W の¹⁸⁷Wピークの変化を Fig. 3 に示す。照射後50~80時間後は、²⁴Na (半減期15時間) のコンプトンピークにより、バックグラウンドが高く¹⁸⁷Wのピークも小さい。120時間以降は、バックグラウンドも低くなり、¹⁸⁷Wの

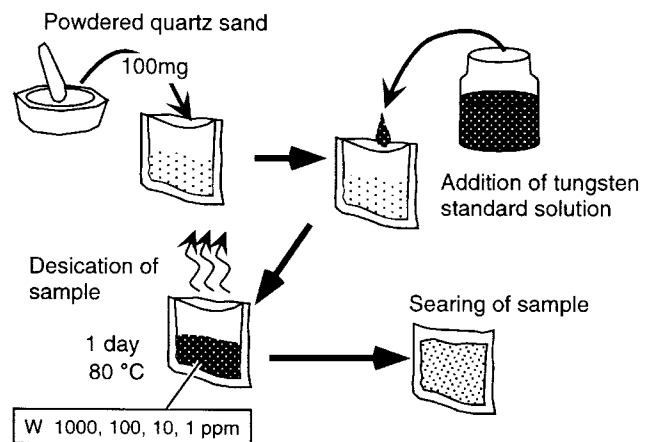


Figure 1 Illustration showing procedure for preparation of standard materials of tungsten.

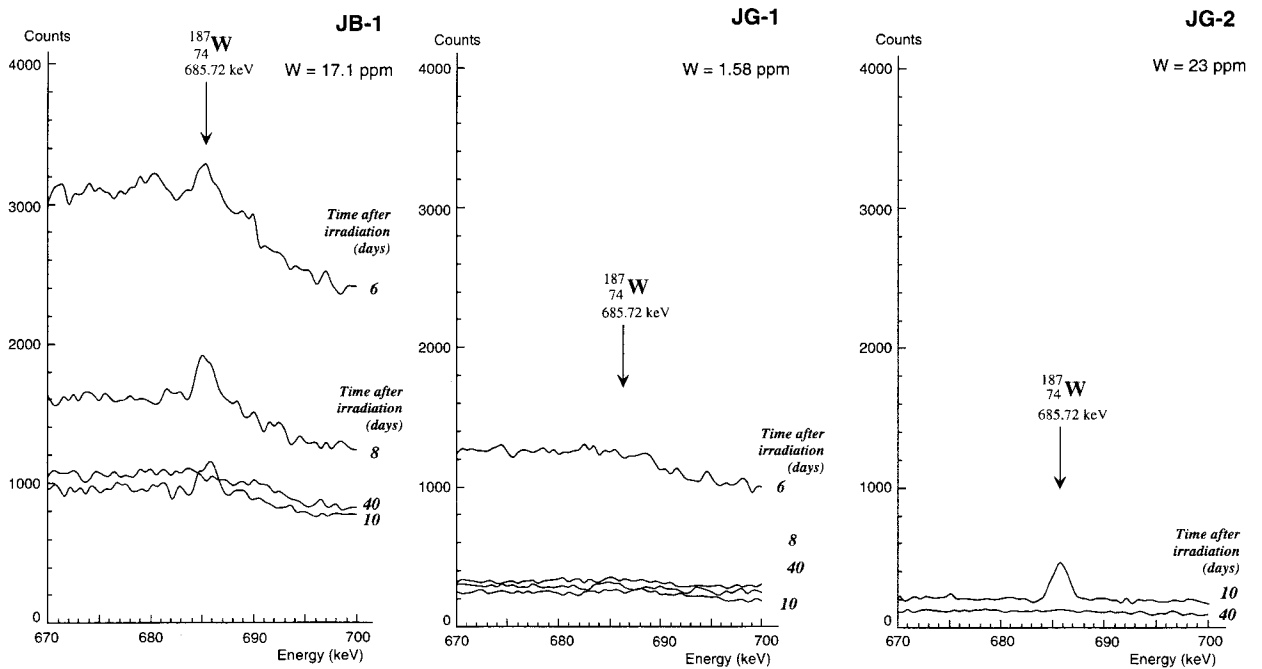


Figure 2 γ -ray spectrum of GSJ standard samples JB-1, JG-1 and JG-2. A γ -ray peak of 685.72 keV is due to ^{187}W ($t_{1/2} = 23.8$ hour). Only a part of γ -ray spectrum was illustrated here (counting time = 10000 sec. [6 days after irradiation], 8000 sec [JB-1; 8, 10 and 40 days after irradiation], 4000 sec [JG-1 and JG-2; 8, 10 and 40 days after irradiation]).

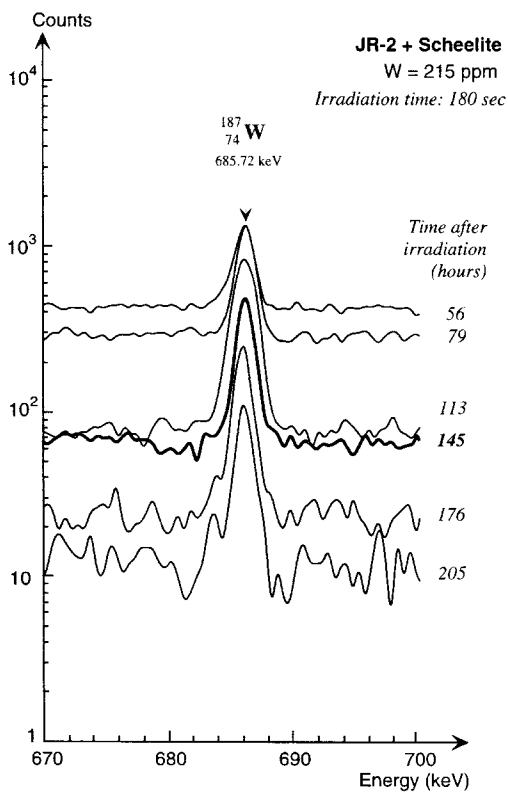


Figure 3 γ -ray spectrum of JR-2 added scheelite (W concentration = 215 ppm). Only a part of γ -ray spectrum was illustrated here (counting time = 2000 sec).

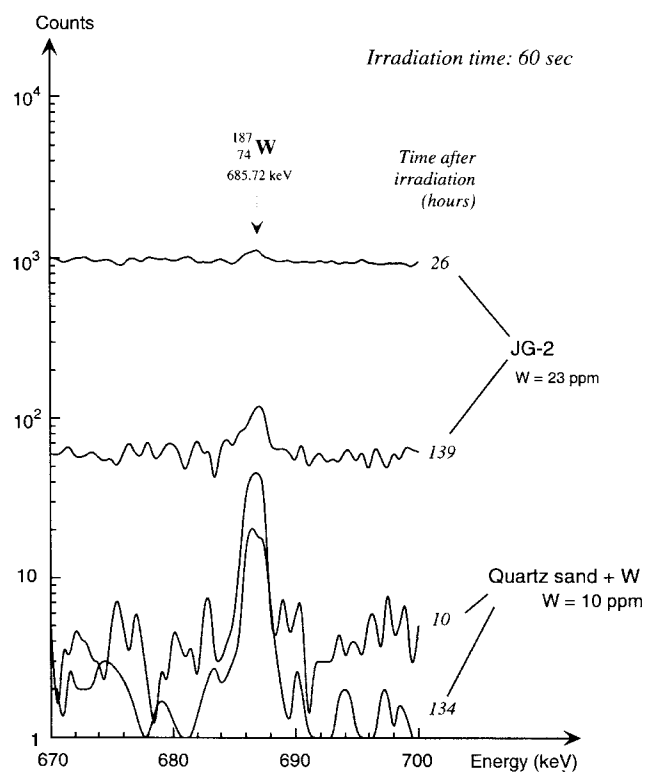


Figure 4 γ -ray spectrum of ^{187}W in JG-2 and quartz sand doped with tungsten portion (W concentration = 10ppm); 60sec irradiation (counting time = 1000sec).

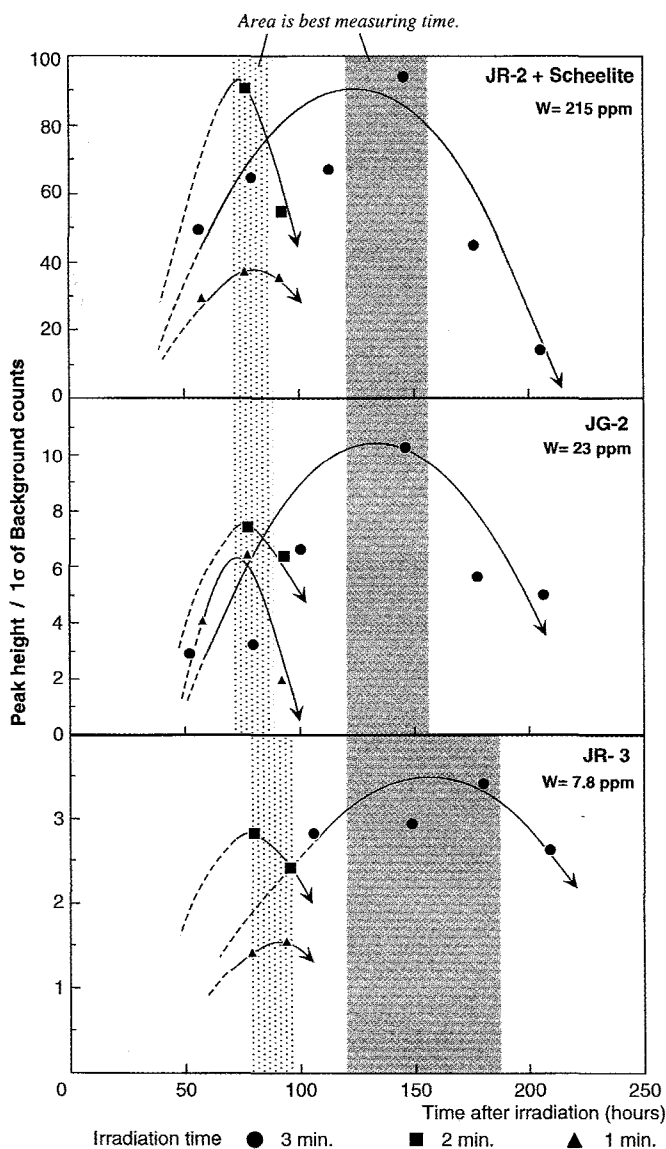


Figure 5 Annealing time vs. S/N ratio (Peak height/ 1σ of background counts) of GJS standards.

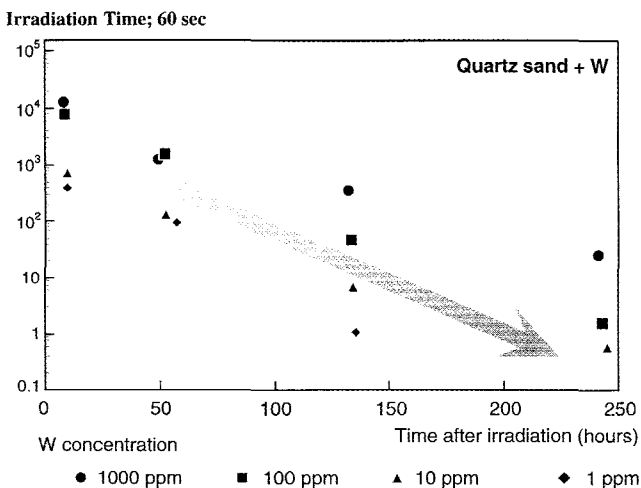


Figure 6 Annealing time vs. S/N ratio (Peak height/ 1σ of background counts) of quartz sand doped with tungsten portion; 1 minutes irradiation.

Table 1 Calculated results of peak area and calibration curves for tungsten of GJS geostandards with deviations from the recommended values^{15), 16)}.

Irradiation time	GJS standard sample	R.V. (ppm)	180 sec		120 sec		60 sec	
			Peak area (counts)	Error (%) [A] [B]	Peak area (counts)	Error (%) [A] [B]	Peak area (counts)	Error (%) [A] [B]
	JR-2	1.8	389.37	0.5 11.7	143.39	307.4 228.7	<i>n.d.</i>	
	JR-3	4.37	443.54	-52.8 -47.6	252.22	195.0 138.1	60.94	22.0 57.2
	JG-1a	12.4	2621.86	-1.7 9.2	419.70	73.1 39.7	155.36	9.6 41.2
	JG-2	23	4216.36	-14.1 -5.3	552.86	22.9 -0.8	169.60	-35.5 -16.9
	JR-2+ scheelite	215	46092.22	-0.4	4277.74	1.8	2451.27	-0.3
Expanded uncertainty (ppm)				$\pm 4.7 \pm 3.3$		$\pm 16.9 \pm 9.5$		$\pm 13.6 \pm 11.5$
Statistical value (R^2)				1.000 0.986		0.998 0.907		0.998 0.884

[A] is the linear regression curve from JR-2, JR-3, JG-1a, JG-2 and JR-2+scheelite, and [B] is that from JR-2, JR-3, JG-1a and JG-2.

ピークも明瞭となる。このことは、照射後約1週間はバックグラウンドが高い^{15), 16)} ことと一致する。

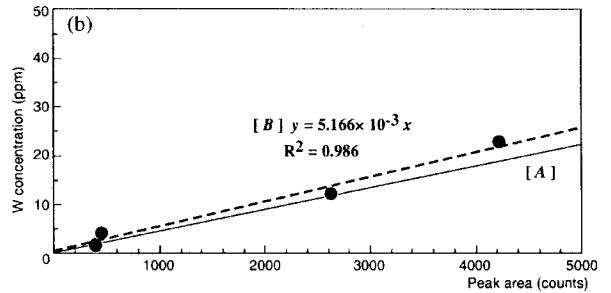
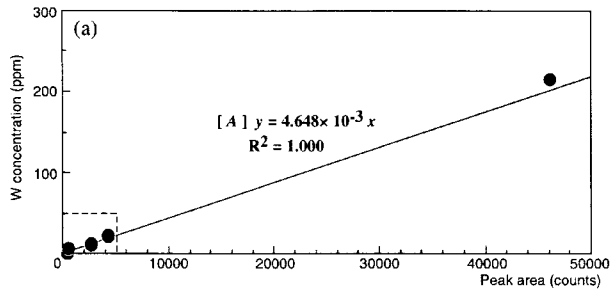
1分間照射したJG-2と石英砂にタングステン標準溶液を滴下した試料の¹⁸⁷WのピークをFig. 4に示す。JG-2のタングステン含有量は高いにもかかわらず、タングステン含有量10 ppmの石英砂よりもピークが小さい。石英砂は、岩石試料に比べNa含有量が極めて低いため、INAAの感度をさげる妨害元素²⁴Naの影響が少ない為である。そこで¹⁸⁷Wのピークとバックグラウンドの関係が最適となるように冷却時間を次の検討した。

Fig. 5とFig. 6は、横軸に照射後の時間、縦軸に¹⁸⁷Wのピークの正味の高さ/バックグラウンドの変動幅 1σ をとったグラフである。縦軸の値は、ピークの高さをバックグラウンドの変動幅 1σ で割った値(S/N比)である。岩石試料では1分間及び2分間照射した試料はいずれも照射後70~100時間に、3分間照射した試料は照射後120~180時間にS/N比が最大となる(Fig. 5)。また、照射時間は、3分間が一番高いS/N比を示す。一方、石英砂に標準溶液を滴下した標準試料のS/N比は、標準岩石試料のS/N比の変化と異なり、時間の経過とともに減少していく(Fig. 6)。この違いは、石英砂の場合、標準岩石よりもバックグラウンドの減衰が早く¹⁸⁷Wのピークが明瞭に認められることによっている。しかし、岩石試料では、石英砂程度バックグラウンドは下がらず、逆に¹⁸⁷Wのピークの減衰が始まる。従って、Fig. 5のS/N比の変化から、花崗岩質岩石試料中のタングステン含有量測定は、3分間照射し120~180時間冷却後に測定することが有効であるといえる。

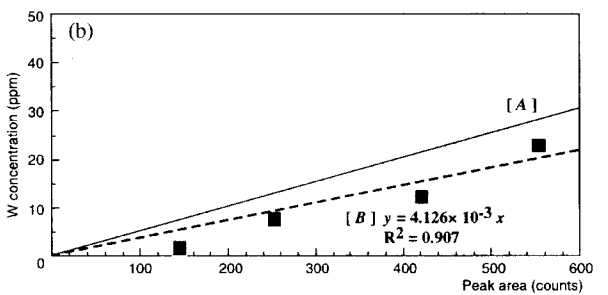
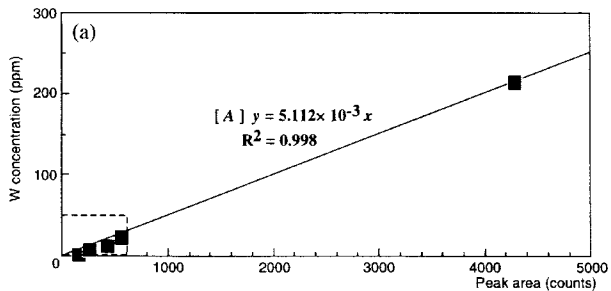
3.3 検量線

標準岩石試料による¹⁸⁷Wのピーク面積計算と検量線の結果をFig. 7およびTable 1に示す。また、全ての濃度既知の標準試料を用いた検量線[A]と高タングステン含有量のJR-2+Wを除いた検量線[B]の2本の検量線を示す。Table 1中に示す検量線の95%信頼限界は、Miller and Miller²⁰⁾に基づき求めた。信頼限界は、照射時間に関わらず、高タングステン含有量のJR-2+Wを含めた検量線[A]に比べ、高タングステン含有量のJR-2+Wを除いた低含有量W含有量による検量線[B]が良い(Table 1)。逆に、検量線の寄与率(R^2)は、JR-2+Wも含めた検量線[A]とJR-2+Wを除いた検量線[B]とでは値が大きく異なる。しかしながら、JR-2+Wを除いた検量線[B]でも、検量線の直線性は良く、信頼限界も低い値を示す。特に、3分間照射のばらつきは、 ± 3.3 ppm以内で、低タングステン含有量まで測定ができる。この値は、

1) Irradiation time; 180 sec



2) Irradiation time; 120 sec



3) Irradiation time; 60 sec

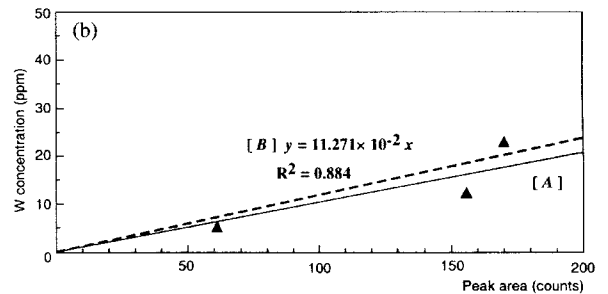
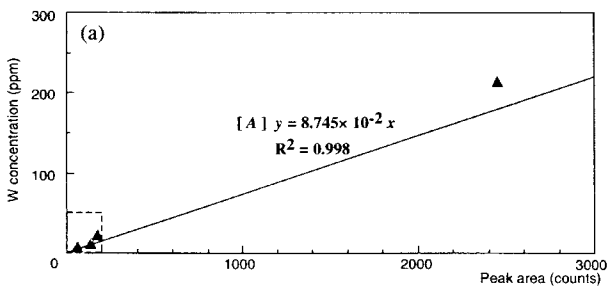


Figure 7 Comparison of calibration curves obtained from GSJ geostandard samples and tungsten added standard samples for 3 different irradiation times. Calibration lines [A] obtained from GSJ geostandard samples and scheelite powder added JR-2. Dashed calibration line [B] are obtained only from GSJ geostandard samples. Right side Figs. (b) are enlarged diagrams of area in left side figures (a), respectively.

Irradiation time; 60 sec

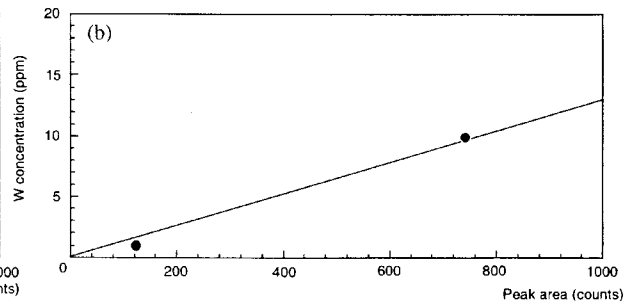
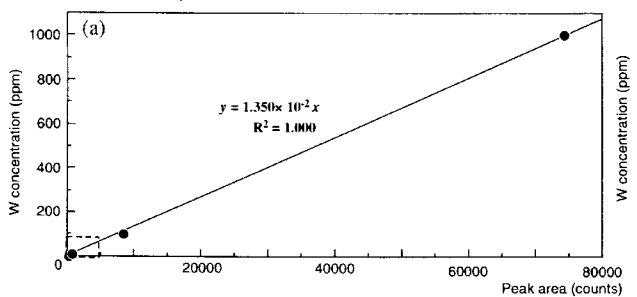


Figure 8 Comparison of calibration curves obtained from quartz sand doped with tungsten portion. Right side Fig. (b) are enlarged diagrams of area in left side figure (a), respectively.

Burrows and Spooner⁴⁾における95%信頼限界である±8 ppm (2σ) よりも精度がよい。

石英砂にタングステンの標準溶液を滴下した標準試料による検量線を Fig. 8 に示す。1 分間照射した石英砂を用いた標準試料による検量線の95%信頼限界は、±1.2ppm であった。今回、石英砂を用いた標準試料には1分間の照射しか行っていない。しかし、標準岩石試料と同様に3分間照射した場合にはさらに信頼限界の値が低くなり、少なくとも1 ppm 以下の定量が期待できる。石英砂の場合、1000ppm を除いても、検量線の寄与率 (R^2) が変化しないことから、岩石試料を用いる検量線法よりも1 ppm の低含有量から1000ppm の高濃度まで直線性がよいことが明らかである。

3. 4 岩石試料中のタングステン含有量測定の可能性

花崗岩質岩石試料中のタングステン含有量測定には、3分間照射し120~180時間冷却後の測定が、長時間照射や1, 2分照射よりも有効であるといえる。3分間照射を行った場合、ピークのS/N比や信頼限界から、花崗岩質岩石のタングステン含有量が5 ppm 以上のものに関しては、定量が可能である。従来、INAAによるタングステンの定量分析は、鈴木・平井^{7), 2)}では、高感度での定量分析 (< 0.01ppm) が可能としている。しかし、この論文の測定試料である石炭や泥質堆積物は、花崗岩質岩石試料とはやや化学組成が異なる。Na₂O が1~4wt.% に達するような花崗岩類では、主に²⁴Naなどのコンプトンピークにより発生するバックグラウンドが完全に下がりきる前に、タングステンのピークが減衰する (Fig. 5)。従って、花崗岩質岩石試料における短時間照射の場合、信頼限界から少なくとも5 ppm 以上のタングステン含有量がなければ定量分析は出来ないと考えられる。タングステン鉱床の近傍にある花崗岩類は、グライゼン化や鉱化作用を受け、難溶性のタングステン鉱物を多く含み、ICP-MSで測定する為に必要な溶液化が困難となる場合が多い²²⁾。この様な花崗岩は、多くの場合10ppm 以上のW含有量をもつ²³⁾ ことから、短時間照射 (3分間) により測定が可能である。また、鉱化作用を受けていない非鉱化な花崗岩も JG-2 (岐阜県苗木一上松花崗岩) のように5 ppm 以上の高いタングステン含有量であれば、3分間照射によるINAAを用いてタングステンの定量分析が可能である。

石英砂を用いた標準試料からは、高感度タングステンの定量が可能といえる。石英砂を用いた検量線は、タングステンの定量分析の妨害元素であるナトリウムの含有量が極めて低い岩石試料 (例、石英・方解石) にのみ有効である。森下ほか²⁴⁾ は、金鉱床に産する石英脈から0.3~4.6ppm のタングステンの定量を行っている。石英脈や方解石脈は、岩石試料のような、²⁴Na 等によるバックグラウンドの影響が少なく、天然試料でも高感度でタングステンの測定が可能である。

結 論

- (1) INAA を使用し、化学処理を行っていない花崗岩質岩石試料 (100mg) 中のタングステン含有量の測定を行った。その結果、長時間照射 (1時間) したときは数10ppm 程度以上のものにしか¹⁸⁷W のピークが確認できなかった。しかし、短時間 (3分間) 照射では、JG-1a, JR-1 などにもピークがみとめられ、5 ppm までの定量分析が可能

である。

- (2) 花崗岩質岩石試料 (100mg) を3分間照射した後、150時間 (約6日) 冷却したときが¹⁸⁷W のピークのS/N比が高く、最も精度よく測定ができる。
- (3) JR-2, JG-1, JG-2, JR-2+W を3分間照射し150時間冷却後、γ線測定を行い、検量線を引いた。その結果、95%信頼限界は±4.7ppm, JR-2+W を除いた場合は±3.3 ppm であった。

謝 辞

本研究を進めるにあたって、秋田大学素材資源システム研究施設、長谷中利昭助教授には、実験の進め方や試料の測定など多くの御援助と御教示をいただいた。ここに記して感謝の意を表します。

引用文献

- 1) S. Ishihara: Modal and chemical composition of the granitic rocks related to the major molybdenum and tungsten deposits in the Inner Zone of Southwest Japan. *J. Geol. Soc. Jap.*, 77, 441-452 (1971).
- 2) S. Ishihara: Granitoid series and Mo/W-Sn mineralization in East Asia, *Rept. Geol. Surv. Jap.*, 263, 173-208 (1984).
- 3) 石原舜三: 花崗岩系列が成立するまで。地質雑, 94, 1005-1011 (1988).
- 4) D. R. Burrows and E. T. C. Spooner: Generation of a magmatic H₂O-CO₂ fluid enriched in Mo, Au, and W within an Archean Sodic granodiorite stock, Mink Lake, Northwestern Ontario., *Econ. Geol.*, 82, 1931-1957 (1987).
- 5) J. D. Keith, W. van Middelaar, A. H. Clark and C. J. Hodgson: Granitoid texture, compositions, and volatile fugacities associated with the formation of tungsten-dominated skarn deposits, *Rev. Econ. Geol.*, 4, 235-251 (1989).
- 6) R. B. Hallett and P. R. Kyle: XRF and INAA determinations of major and trace elements in Geological Survey of Japan igneous and sedimentary rock standards., *Geostand. Newsl.*, 17, 127-133 (1993).
- 7) 鈴木章吾, 平井昭司: 機器中性子放射化分析による海底質標準試料の多元素定量, *分析化学*, 41, 163-166 (1992).
- 8) K. W. Sims, E. S. Gladney, C. Lundstrom and N. W. Bower: Elemental concentrations in Japanese silicate rock standards: A comparison with literature, *Geostand. Newsl.*, 12, 379-389 (1988).
- 9) R. L. Korotev: A self-consistent compilation of elemental concentration data for 93 geochemical reference samples, *Geostand. Newsl.*, 20, 217-245 (1996).
- 10) P. Kong and M. Ebihara: Reproducibility of elemental concentrations for JB-1, a GSJ rock reference sample, with special reference to Mo, W and Ta, *Geochem. J.*, 31, 339-344 (1997).
- 11) 福岡孝昭: 機器中性子放射化分析法, 東京大学出版会, 213

- p (1993)。
- 12) 福岡孝昭: 宇宙・地球科学試料の機器中性子放射化分析, 放射化分析, 9, 14-23 (1999)。
 - 13) 三宅康幸, 武蔵野実: 中性子放射化分析用試料の粉碎に際して混入する元素とその量について, 島根大地質学研報, 10, 31-34 (1991)。
 - 14) A. Tsusue, T. Mizuta, T. Tamai, S. W. Kim and A. Ohyoshi: Korean granitic rocks: Trace element evidence regarding their differentiation: I. Ba, Sr, and Rb relationships, *Min. Geol.*, 36, 339-350 (1986)。
 - 15) 富樫茂子, 上岡晃, 田中剛, 安藤厚: 中性子放射化分析による岩石標準試料のクロム含有量の再評価, 岩鉍, 85, 91-97 (1990)。
 - 16) N. Imai, S. Terashima, S. Itoh and A. Ando: 1994 compilation values for GSJ reference samples, "Igneous rocks series". *Geochem. J.* 29, 91-95 (1995)。
 - 17) N. Imai, S. Terashima, S. Itoh and A. Ando: 1998 compilation analytical data for five GSJ geochemical reference samples: The "Instrumental Analysis Series", *Geostand. Newsl.*, 23, 223-250 (1999)。
 - 18) 海老原充, 根本明彦, 赤岩英夫: 中性子放射化分析法によるいん石試料中の微量亜鉛, セレン, カドミウム, インジウム, テルルの定量, *分析化学*, 36, 836-841 (1987)。
 - 19) 田中剛, 上岡晃, 山中宏青: 放射化分析用放射線自動計測・解析システムの開発と岩石標準試料の分析, *地調月報*, 39, 537-557 (1988)。
 - 20) J. C. Miller and J. C. Miller: *Statistics for analytical chemistry*, Ellis Horwood Limited, 246 (1988)。
 - 21) 鈴木章吾, 平井昭司: 放射化分析法による石炭及びフライアッシュ中の微量元素の定量, *分析化学*, 31, 443-449 (1982)。
 - 22) 松本 健, 油野まゆみ: 硫酸水素アンモニウム融解による難溶性タングステン化合物の迅速分解と分析への応用, *分析化学*, 46, 101-105 (1997)。
 - 23) R. J. Newberry, L. E. Burns, S. E. Swanson and T. E. Smith: Comparative petrologic evolution of the Sn and W granites of the Fairbanks-Circle area, interior Alaska, *GSA Spec. Paper*, 246, 121-142 (1990)。
 - 24) 森下祐一, 佐々木祐二, 木村幹: 串木野?冠岳化石熱水系における石英・方解石脈の放射化分析, *地調月報*, 42, 149-166 (1991)。