琉球大学学術リポジトリ

蛍光X線分析装置(XRF)による1:5希釈ガラスビードを用いた全岩主成分・微量成分元素の定量分析

メタデータ	言語:
	出版者: 琉球大学理学部
	公開日: 2008-03-27
	キーワード (Ja):
	キーワード (En):
	作成者: 新城, 竜一, 宮本, 正雪, Shinjo, Ryuichi,
	Miyamoto, Masayuki
	メールアドレス:
	所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/5367

蛍光X線分析装置(XRF)による1:5希釈ガラスビードを 用いた全岩主成分・微量成分元素の定量分析

新城竜 一*・宮本 正雪**

*琉球大学理学部物質地球科学科 **琉球大学大学院理工学研究科物質地球科学専攻

Analytical accuracy and precision of major and trace elements for bulk rocks using a 1:5 dilution glass bead by XRF

Ryuichi Shinjo* and Masayuki Miyamoto**

*Department of Physics and Earth Sciences, University of the Ryukyus **Graduate School of Engineering and Science, University of the Ryukyus

Abstract

Analytical results of major and trace elements (Ba, Co, Cr, Nb, Ni, Rb, Sr, V, Y, and Zr) for bulk rocks by XRF using 1:5 dilution glass bead were evaluated. Analytical conditions and protocol are also reported. The results show relatively good accuracy and precision for major and trace elements. This method could be suitable to basalts to andesites, with error $<\pm 3\%$ for major elements and $<\pm 10\%$ for trace elements.

1. はじめに

蛍光X線分析装置(X-ray fluorescence spectrometry: XRF) は、岩石試料の全岩主要成分 および微量成分の分析に広く用いられている.これまで主要成分は、岩石粉末と融剤との混合物を 溶融したガラスビードで(例えば、服部、1971)、微量成分は、岩石粉末を圧縮したペレットで分 析されることが多かった(例えば、Craudace & Gilligan、1990).しかし近年では、低希釈率ガ ラスビード(1:2)を用いることにより、主要成分、微量成分ともに同一ガラスビードで定量す る方法も提案されている(Kimura & Yamada, 1996; 角縁ほか、1997).

主要成分の定量には、岩石粉末:融剤比が1:5や1:10の髙希釈率ガラスビードが広く用いら れている(後藤・巽,1991;永尾ほか,1996;矢嶋ほか,2001など). これは希釈率を大きくする ことで、試料を均質に溶融することができ、さらに測定元素に対するマトリックスの影響を抑える ことができるからである.しかし、髙希釈率ガラスビードでは、微量元素の測定の際に十分なX線 強度が得られないと一般に考えられている.このため,高希釈率ガラスビードを用いた微量成分の 定量はほとんどなされておらず,その正確度(accuracy)・精密度(precision)についても良く知 られていない.

今回, 岩石粉末: $Li_2B_4O_7=1$: 5 で作成したガラスビードを用いて, 主要成分, 微量成分 (V, Cr, Ni, Rb, Sr, Ba, Y, Zr, Nb) の定量分析を試みた. その結果, 微量成分元素についても, 比較的良好な精度が得られることが分かったので, 試料調整法を含めて分析条件, 精度などを報告する.

2. ガラスビード作成方法,検量線試料

XRF に用いるガラスビードの作成において、均質なガラスを作成することが最も重要である (角縁ほか、1997).ガラスビードの作成は、琉球大学理学部に設置されている東京科学株式会社 製のビードサンプラー装置(TK-4200型)を用いて行った。岩石粉末を溶融する融剤(Li₂B₄O₇: Merck社製, Spectromelt A10)は、使用前に定温乾燥機中で250℃に保ち、一晩かけて水抜きを 行った。

岩石粉末を1g(±0.0005), Li₂B₄O₇を5g(±0.0010), 電子天秤上で正確に秤量し, これら を白金るつぼ(Pt 95%, Au 5%)に移してスパチュラで良く混ぜ合わせた。そのあと剥離剤と して10wt%ヨウ化リチウム水溶液を3滴(約0.1ml)加えた. 白金るつぼ蓋をかぶせ, るつぼを装 置にセットし,まずは800℃で120秒間停止加熱,次に1,200℃で160秒間停止加熱,そして1,200℃ で180秒間の揺動加熱を行い,均質なメルトを生成した. そのあと,ファン付きの空冷ユニットへ るつぼを移し,急冷させてガラスビードを生成した。アルミナ板上でるつぼをひっくり返し,ガラ スビードを取り出した。分析面の反対側の面にサンプル番号を記したラベルをはり,分析までの期 間はデシケータへ保存した。

検量線は、旧通産省工業技術院地質調査所(現産業技術総合研究所)とアメリカ地質調査所から 配布されている岩石標準試料14個(JA-1, JA-2, JA-3, JB-1, JB-1a, JB-2, JB-3, JG-1a, JG-2, JG-3, JGb-1, JR-1, JR-2, AGV-2)を用いて作成した.標準試料の推奨値は、Imai *et al.* (1995), インターネット上の地質調査所のホームページ(http://www.aist.go.jp/RIODB/geostand/welcomej. html)およびアメリカ地質調査所のホームページ(http://minerals.cr.usgs.gov/geo_chem_stand/) から引用した.検量線用のガラスビードは、吸着水を取り除いた標準試料で作成したので、主要元 素の推奨値は、吸着水がないものとし、Fe を全 Fe₂O₃として再計算した.

未知試料の分析では、変質が進んでいる岩石やガラス質な火山岩については、強熱処理し、構造 水を取り除いた岩石粉末を用いるのが好ましいが、新鮮な岩石であれば、このような処理はとくに 必要ない。

3. 測定条件, 補正方法

使用した XRF は、琉球大学理学部に設置されている島津製作所製の Lab Center XRF-1800で ある. X線管球は Rh 管球であり、加速電圧と電流の条件をそれぞれ50kV, 60mA とし、主要成 分および微量元素の測定で同一とした、本装置には、サンプルホルダーを8 個セットできるサンプ ル・ターレットが付いている.

Table 1に各元素の測定条件を示す. 検量線計算において, 主要成分については, AlにSiの共存元素補正, FeとNaにSi, Alの共存元素補正をかけた. それ以外の主要元素では, 未補正での検量線の正確度が良いことから, 共存元素補正は必要ないと判断した. 微量成分のマトリックス補 Eについては, Nb, Ni, Rb, Sr, ZrにSi, Alの共存元素補正 (RbはSiのみ)をかけた. さら にBa, Co, Cr, Nb, V, Y, Zrの各元素には, それぞれTi, Fe, V, Y, Ti, Rb, Srの重なり 補正を行った。これらの補正計算は, 装置に標準で付属するソフトウェア (PCXRF Ver. 1.11) で行った.

Floment	Floment Line		Angle (2θ)			ing ti	me (s)	Analyzing	Datastan	Slit
Element	Line	Peak	BG1	BG2	Peak	BG1	BG2	crystal	Detector	5111
(major)										
Si	Kα	108.86	106.50	111.00	40	20	. 20	PET	FPC	Standard
Ti	Kα	86.14	85.00	87.80	40	20	20	LiF	SC	Standard
Al	Kα	144.68	140.00	147.80	40	20	20	PET	FPC	Standard
Fe	Kα	57.50	56.00	59.00	40	20	20	LiF	SC	Standard
Mn	Kα	62.98	61.80	63.80	40	20	20	LiF	SC	Standard
Mg	Kα	45.18	42.80	47.40	40	20	20	TAP	FPC	Standard
Ca	Kα	113.12	108.00	116.40	40	20	20	LiF	FPC	Standard
Na	Kα	55.10	52.40	56.80	60	30	30	TAP	FPC	Standard
K	Kα	136.70	133.50	139.60	40	20	20	LiF	FPC	Standard
Р	Kα	141.00	139.00	143.00	40	20	20	Ge	FPC	Standard
(trace)										
Ba	Lα	87.16	84.80	88.00	200	80	80	LiF	SC	High Sens.
Co	Kα	52.80	54.00	_	400	200		LiF	SC	High Res.
Cr	Kα	69.36	68.70	70.00	200	80	80	LiF	SC	High Sens.
Nb	Kα	21.42	21.08	21.72	800	400	400	LiF	SC	High Res.
Ni	Kα	48.66	48.00	49.30	400	160	160	LiF	SC	High Sens.
Rb	Kα	26.66	26.25	27.00	400	160	160	LiF	SC	High Res.
Sr	Kα	25.18	24.80	25.62	400	160	160	LiF	SC	High Res.
v	Kα	76.98	76.50	77.86	200	80	80	LiF	SC	High Res.
Y	Kα	23.83	23.50	24.12	400	160	160	LiF	SC	High Res.
Zr	Kα	22.58	22.30	23.00	400	160	160	LiF	SC	High Res.

Table 1. Instrumental Setting Of Al	Fable	nstrumental setti	ig of XRH
-------------------------------------	--------------	-------------------	-----------

FPC, proportional counter; SC, scintillation counter; High Sens., high sensitivity (coarse); High Res., high resolution (fine).

Table 2に検量線の正確度を示す.主要成分については, FP 法(ファンダメンタルパラメータ 法:河野ほか, 1988)による補正も試みた.しかし,検量線用試料の組成範囲が広範囲をカバーし ていることや,炭酸塩岩や超苦鉄質岩の分析は意図していないことなどから,標準の多重回帰計算 法を採用した. Table 2の脚注に示したように,正確度は検量線試料の濃度の平均値が高いほど 値が大きくなる. 広範囲な組成をカバーしている割には, 主要成分, 微量成分とも良好な正確度が 得られている.

Major element	Accuracy	Trace element	Accuracy
SiO ₂ (wt%)	1.45	Ba (ppm)	8
TiO ₂	0.01	Co	2
Al_2O_3	0.12	Cr	7
Fe ₂ O ₃ *	0.13	Nb	1
MnO	0.00	Ni	3
MgO	0.07	Rb	2
CaO	0.08	Sr	8
Na₂O	0.05	V	6
K₂O	0.03	Y	1
P_2O_5	0.00	Zr	6

Table 2. Accuracies of calibration lines

Accuracy = $\sqrt{\sum (Cm - Cr)^2 / (n - 1)}$

where Cm, measured value; Cr, recommened vaue; n, number of samples.

* total iron calculated as Fe₂O₃.

4. 分析正確度および考察

Table 3に、検量線作成に用いた標準試料中の4試料と、検量線作成には使用しなかったアメリカ地質調査所の標準岩石(BHVO-2, BCR-2)2試料の計6試料についての繰り返し測定の結果を示す.これらは5~6個の未知試料の定量分析毎に、1~2個の標準岩石を測定し、計3回の繰り返し測定を行った結果である.

主要成分の σ (wt%) は、SiO₂ \leq 0.26, TiO₂ \leq 0.003, Al₂O₃ \leq 0.02, Fe₂O₃ \leq 0.02, MnO \leq 0.001, MgO \leq 0.03, CaO \leq 0.04, Na₂O \leq 0.13, K₂O \leq 0.01, P₂O₅ \leq 0.003である.SiO₂, Na₂O は、やや精密度が悪いが、その他の元素は、おおむね良好な精密度が得られている。Na は、ガラス中でX線照射に対して不安定な挙動をすることが知られているので、Na²O を最初に測定するなどの改良を加えれば、精密度は向上すると思われる.

微量成分の σ (ppm) は、Ba \leq 10, Co \leq 2, Cr \leq 1, Nb \leq 0.4, Ni \leq 2, Rb \leq 0.7, Sr \leq 2, V \leq 6, Y \leq 0.6, Zr \leq 2となっている.

相対標準偏差(RSD:平均値に対する標準偏差の%)は、ほとんどの主要成分元素で<1%で あり、微量元素では ≤ 7.1%である。Table 3の標準岩石は、通常の玄武岩〜安山岩の組成範囲で あるため、これらの濃度範囲あるいはそれ以上の濃度を持つ岩石であれば、相対標準偏差<10%で 議論が可能である。

本研究で得られたデータと推奨値との相対的な違い(Diff.%)をみると、主要成分元素については大部分の標準岩石で<±3%である.また微量元素については、一部の試料を除き大部分が<±10%の範囲である.

JB-1a (basalt)	meas. 1	meas. 2	meas. 3	Average	Stdev.(σ)	RSD(%)	R.V.	 Diff.(%)
SiO ₂ (wt.%)	51.79	51.95	52.30	52.01	0.26	0.5	52.52	-1.0
TiO2	1.288	1.289	i.286	1.288	0.002	0.1	1.283	0.4
Al ₂ O ₃	14.44	14.46	14.43	14.44	0.02	0.1	14.48	-0.3
Fe ₂ O ₃	9.20	9.19	9.17	9.19	0.02	0.2	9.07	1.3
MnO	0.145	0.144	0.144	0.144	0.00	0.4	0.148	-2.5
MgO	7.82	7.82	7.81	7.82	0.01	0.1	7.85	-0.4
CaO	9.34	9.34	9.35	9.34	0.01	0.1	9.33	0.1
Na₂O	2.93	2.93	2.93	2.93	0.00	0.0	2.74	6.9
K₂O	1.45	1.44	1.45	1.45	0.01	0.4	1.40	3.3
P_2O_5	0.260	0.260	0.260	0.260	0.000	0.0	0.261	-0.4
Total	98.66	98.82	99.13	98.87			99.08	
Ba (ppm)	499	499	509	502	6	1.1	504	-0.3
Co	36	36	36	36	0	0.0	38.6	-6.7
Cr	374	374	376	375	1	0.3	392	-4.4
Nb	26.1	26.7	26.6	26.5	0.3	1.2	26.9	-1.6
Ni	143	141	140	141	2	1.1	139	1.7
Rb	37.9	37.9	37.3	37.7	0.3	0.9	39.2	-3.8
Sr	451	451	450	451	· 1	0.1	442	2.0
V	196	200	200	199	2	1.2	205	-3.1
Y	23.8	23.5	24.5	23.9	0.5	2.1	24.0	-0.3
Zr	143	143	143	143	0	0.0	144	-0.7
							<u> </u>	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
JA-2 (andesite)	meas. 1	meas. 2	meas. 3	Average	Stdev.(σ)	RSD(%)	R.V.	Diff.(%)
JA-2 (andesite) SiO ₂ (wt.%)	meas. 1 57.41	meas. 2 57.45	meas. 3 57.14	Average 57.33	Stdev.(σ) 0.17	RSD(%)	R.V. 57.06	Diff.(%) 0.5
JA-2 (andesite) SiO ₂ (wt.%) TiO ₂	meas. 1 57.41 0.688	meas. 2 57.45 0.690	meas. 3 57.14 0.692	Average 57.33 0.690	Stdev.(σ) 0.17 0.002	RSD(%) 0.3 0.3	R.V. 57.06 0.667	Diff.(%) 0.5 3.4
JA-2 (andesite) SiO ₂ (wt.%) TiO ₂ Al ₂ O ₃	meas. 1 57.41 0.688 15.61	meas. 2 57.45 0.690 15.63	meas. 3 57.14 0.692 15.65	Average 57.33 0.690 15.63	Stdev.(σ) 0.17 0.002 0.02	RSD(%) 0.3 0.3 0.1	R.V. 57.06 0.667 15.58	Diff.(%) 0.5 3.4 0.3
$\frac{\text{JA-2 (andesite)}}{\text{SiO}_2 (wt.\%)}$ TiO_2 Al_2O_3 Fe_2O_3	meas. 1 57.41 0.688 15.61 6.61	meas. 2 57.45 0.690 15.63 6.61	meas. 3 57.14 0.692 15.65 6.63	Average 57.33 0.690 15.63 6.62	Stdev.(<i>o</i>) 0.17 0.002 0.02 0.01	RSD(%) 0.3 0.3 0.1 0.2	R.V. 57.06 0.667 15.58 6.28	Diff.(%) 0.5 3.4 0.3 5.4
$\begin{array}{c} \textbf{JA-2} (\textbf{andesite}) \\ \hline SiO_2 (wt.\%) \\ TiO_2 \\ Al_2O_3 \\ Fe_2O_3 \\ MnO \\ hoole \\ Density \\ Density \\ Density \\ Fe \\ Density \\ Density$	meas. 1 57.41 0.688 15.61 6.61 0.110	meas. 2 57.45 0.690 15.63 6.61 0.111	meas. 3 57.14 0.692 15.65 6.63 0.110	Average 57.33 0.690 15.63 6.62 0.110	Stdev.(<i>σ</i>) 0.17 0.002 0.02 0.01 0.001	RSD(%) 0.3 0.3 0.1 0.2 0.5	R.V. 57.06 0.667 15.58 6.28 0.109	Diff.(%) 0.5 3.4 0.3 5.4 1.2
JA-2 (andesite) SiO ₂ (wt.%) TiO ₂ Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ MnO MgO	meas. 1 57.41 0.688 15.61 6.61 0.110 7.93	meas. 2 57.45 0.690 15.63 6.61 0.111 7.94	meas. 3 57.14 0.692 15.65 6.63 0.110 7.93	Average 57.33 0.690 15.63 6.62 0.110 7.93	Stdev.(σ) 0.17 0.002 0.02 0.01 0.001 0.01	RSD(%) 0.3 0.3 0.1 0.2 0.5 0.1	R.V. 57.06 0.667 15.58 6.28 0.109 7.69	Diff.(%) 0.5 3.4 0.3 5.4 1.2 3.2
JA-2 (andesite) SiO_2 (wt.%) TiO_2 Al_2O_3 Fe_2O_3 MnO MgOCaO	meas. 1 57.41 0.688 15.61 6.61 0.110 7.93 6.36	meas. 2 57.45 0.690 15.63 6.61 0.111 7.94 6.35	meas. 3 57.14 0.692 15.65 6.63 0.110 7.93 6.36	Average 57.33 0.690 15.63 6.62 0.110 7.93 6.36	Stdev.(σ) 0.17 0.002 0.02 0.01 0.01 0.01 0.01	RSD(%) 0.3 0.3 0.1 0.2 0.5 0.1 0.1	R.V. 57.06 0.667 15.58 6.28 0.109 7.69 6.36	Diff.(%) 0.5 3.4 0.3 5.4 1.2 3.2 -0.1
JA-2 (andesite) SiO2 (wt.%) TiO2 Al2O3 Fe2O3 MnO MgO CaO Na2O	meas. 1 57.41 0.688 15.61 6.61 0.110 7.93 6.36 3.18	meas. 2 57.45 0.690 15.63 6.61 0.111 7.94 6.35 3.20	meas. 3 57.14 0.692 15.65 6.63 0.110 7.93 6.36 3.26	Average 57.33 0.690 15.63 6.62 0.110 7.93 6.36 3.21	Stdev.(σ) 0.17 0.002 0.02 0.01 0.01 0.01 0.01 0.04	RSD(%) 0.3 0.3 0.1 0.2 0.5 0.1 0.1 1.3	R.V. 57.06 0.667 15.58 6.28 0.109 7.69 6.36 3.15	Diff.(%) 0.5 3.4 0.3 5.4 1.2 3.2 -0.1 2.0
JA-2 (andesite) SiO_2 (wt.%) TiO_2 Al_2O_3 Fe_2O_3 MnO MgO CaO Na_2O K_2O	meas. 1 57.41 0.688 15.61 6.61 0.110 7.93 6.36 3.18 1.82	meas. 2 57.45 0.690 15.63 6.61 0.111 7.94 6.35 3.20 1.82	meas. 3 57.14 0.692 15.65 6.63 0.110 7.93 6.36 3.26 1.83	Average 57.33 0.690 15.63 6.62 0.110 7.93 6.36 3.21 1.82	Stdev.(σ) 0.17 0.002 0.02 0.01 0.01 0.01 0.01 0.04 0.01	RSD(%) 0.3 0.3 0.1 0.2 0.5 0.1 0.1 1.3 0.3	R.V. 57.06 0.667 15.58 6.28 0.109 7.69 6.36 3.15 1.83	Diff.(%) 0.5 3.4 0.3 5.4 1.2 3.2 -0.1 2.0 -0.4
JA-2 (andesite) SiO_2 (wt.%) TiO_2 Al_2O_3 Fe_2O_3 MnO MgO CaO Na_2O K_2O P_2O_5	meas. 1 57.41 0.688 15.61 0.110 7.93 6.36 3.18 1.82 .0.157	meas. 2 57.45 0.690 15.63 6.61 0.111 7.94 6.35 3.20 1.82 0.156	meas. 3 57.14 0.692 15.65 6.63 0.110 7.93 6.36 3.26 1.83 0.151	Average 57.33 0.690 15.63 6.62 0.110 7.93 6.36 3.21 1.82 0.155	Stdev.(σ) 0.17 0.002 0.02 0.01 0.01 0.01 0.01 0.04 0.01 0.003	RSD(%) 0.3 0.3 0.1 0.2 0.5 0.1 0.3 0.3 2.1	R.V. 57.06 0.667 15.58 6.28 0.109 7.69 6.36 3.15 1.83 0.148	Diff.(%) 0.5 3.4 0.3 5.4 1.2 3.2 -0.1 2.0 -0.4 4.5
JA-2 (andesite) SiO_2 (wt.%) TiO_2 Al_2O_3 Fe_2O_3 MnO MgO CaO Na_2O K_2O P_2O_5 Total	meas. 1 57.41 0.688 15.61 6.61 0.110 7.93 6.36 3.18 1.82 0.157 99.88	meas. 2 57.45 0.690 15.63 6.61 0.111 7.94 6.35 3.20 1.82 0.156 99.96	meas. 3 57.14 0.692 15.65 6.63 0.110 7.93 6.36 3.26 1.83 0.151 99.75	Average 57.33 0.690 15.63 6.62 0.110 7.93 6.36 3.21 1.82 0.155 99.86	Stdev.(σ) 0.17 0.002 0.02 0.01 0.01 0.01 0.01 0.04 0.01 0.003	RSD(%) 0.3 0.1 0.2 0.5 0.1 0.1 1.3 0.3 2.1	R.V. 57.06 0.667 15.58 6.28 0.109 7.69 6.36 3.15 1.83 0.148 98.87	Diff.(%) 0.5 3.4 0.3 5.4 1.2 3.2 -0.1 2.0 -0.4 4.5
JA-2 (andesite) SiO_2 (wt.%) TiO_2 Al_2O_3 Fe_2O_3 MnO MgO CaO Na_2O K_2O P_2O_5 TotalBa (ppm) G	meas. 1 57.41 0.688 15.61 6.61 0.110 7.93 6.36 3.18 1.82 .0.157 99.88	meas. 2 57.45 0.690 15.63 6.61 0.111 7.94 6.35 3.20 1.82 0.156 99.96 313	meas. 3 57.14 0.692 15.65 6.63 0.110 7.93 6.36 3.26 1.83 0.151 99.75	Average 57.33 0.690 15.63 6.62 0.110 7.93 6.36 3.21 1.82 0.155 99.86 324	Stdev.(σ) 0.17 0.002 0.02 0.01 0.01 0.01 0.01 0.04 0.01 0.003	RSD(%) 0.3 0.3 0.1 0.2 0.5 0.1 0.1 1.3 0.3 2.1 3.0	R.V. 57.06 0.667 15.58 6.28 0.109 7.69 6.36 3.15 1.83 0.148 98.87 321	Diff.(%) 0.5 3.4 0.3 5.4 1.2 3.2 -0.1 2.0 -0.4 4.5
JA-2 (andesite) SiO_2 (wt.%) TiO_2 Al_2O_3 Fe_2O_3 MnO MgO CaO Na_2O K_2O P_2O_5 TotalBa (ppm) Co	meas. 1 57.41 0.688 15.61 6.61 0.110 7.93 6.36 3.18 1.82 .0.157 99.88 332 31	meas. 2 57.45 0.690 15.63 6.61 0.111 7.94 6.35 3.20 1.82 0.156 99.96 313 30	meas. 3 57.14 0.692 15.65 6.63 0.110 7.93 6.36 3.26 1.83 0.151 99.75 327 31	Average 57.33 0.690 15.63 6.62 0.110 7.93 6.36 3.21 1.82 0.155 99.86 324 31	Stdev.(σ) 0.17 0.002 0.02 0.01 0.01 0.01 0.04 0.01 0.03 10 1	RSD(%) 0.3 0.3 0.1 0.2 0.5 0.1 0.1 1.3 0.3 2.1 3.0 1.9	R.V. 57.06 0.667 15.58 6.28 0.109 7.69 6.36 3.15 1.83 0.148 98.87 321 29.5	Diff.(%) 0.5 3.4 0.3 5.4 1.2 3.2 -0.1 2.0 -0.4 4.5 0.9 5.1
JA-2 (andesite) SiO_2 (wt.%) TiO_2 Al_2O_3 Fe_2O_3 MnO MgO CaO Na_2O K_2O P_2O_5 TotalBa (ppm)Co Cr Na_2O	meas. 1 57.41 0.688 15.61 6.61 0.110 7.93 6.36 3.18 1.82 0.157 99.88 332 31 434	meas. 2 57.45 0.690 15.63 6.61 0.111 7.94 6.35 3.20 1.82 0.156 99.96 313 30 433	meas. 3 57.14 0.692 15.65 6.63 0.110 7.93 6.36 3.26 1.83 0.151 99.75 327 31 434	Average 57.33 0.690 15.63 6.62 0.110 7.93 6.36 3.21 1.82 0.155 99.86 324 31 434	Stdev.(σ) 0.17 0.002 0.02 0.01 0.01 0.01 0.01 0.04 0.01 0.03 10 1 1	RSD(%) 0.3 0.3 0.1 0.2 0.5 0.1 0.1 1.3 0.3 2.1 3.0 1.9 0.1	R.V. 57.06 0.667 15.58 6.28 0.109 7.69 6.36 3.15 1.83 0.148 98.87 321 29.5 436	Diff.(%) 0.5 3.4 0.3 5.4 1.2 3.2 -0.1 2.0 -0.4 4.5 0.9 5.1 -0.5
JA-2 (andesite) SiO_2 (wt.%) TiO_2 Al_2O_3 Fe_2O_3 MnO MgO CaO Na_2O K_2O P_2O_5 TotalBa (ppm) Co Cr Nb Ni	meas. 1 57.41 0.688 15.61 6.61 0.110 7.93 6.36 3.18 1.82 .0.157 99.88 332 31 434 10.2	meas. 2 57.45 0.690 15.63 6.61 0.111 7.94 6.35 3.20 1.82 0.156 99.96 313 30 433 9.4	meas. 3 57.14 0.692 15.65 6.63 0.110 7.93 6.36 3.26 1.83 0.151 99.75 327 31 434 9.8	Average 57.33 0.690 15.63 6.62 0.110 7.93 6.36 3.21 1.82 0.155 99.86 324 31 434 9.8	Stdev.(σ) 0.17 0.002 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.03	RSD(%) 0.3 0.3 0.1 0.2 0.5 0.1 0.1 1.3 0.3 2.1 3.0 1.9 0.1 4.1	R.V. 57.06 0.667 15.58 6.28 0.109 7.69 6.36 3.15 1.83 0.148 98.87 321 29.5 436 9.47	Diff.(%) 0.5 3.4 0.3 5.4 1.2 3.2 -0.1 2.0 -0.4 4.5 0.9 5.1 -0.5 3.5
JA-2 (andesite) SiO_2 (wt.%) TiO_2 Al_2O_3 Fe_2O_3 MnO MgO CaO Na_2O K_2O P_2O_5 TotalBa (ppm)Co Cr NbNiDi	meas. 1 57.41 0.688 15.61 0.110 7.93 6.36 3.18 1.82 .0.157 99.88 332 31 434 10.2 128	meas. 2 57.45 0.690 15.63 6.61 0.111 7.94 6.35 3.20 1.82 0.156 99.96 313 30 433 9.4 128	meas. 3 57.14 0.692 15.65 6.63 0.110 7.93 6.36 3.26 1.83 0.151 99.75 327 31 434 9.8 129	Average 57.33 0.690 15.63 6.62 0.110 7.93 6.36 3.21 1.82 0.155 99.86 324 31 434 9.8 128	Stdev.(σ) 0.17 0.002 0.02 0.01 0.01 0.01 0.01 0.04 0.01 0.003 10 1 1 1 1 0.4 1 1	RSD(%) 0.3 0.3 0.1 0.2 0.5 0.1 0.1 1.3 0.3 2.1 3.0 1.9 0.1 4.1 0.5	R.V. 57.06 0.667 15.58 6.28 0.109 7.69 6.36 3.15 1.83 0.148 98.87 321 29.5 436 9.47 130	Diff.(%) 0.5 3.4 0.3 5.4 1.2 3.2 -0.1 2.0 -0.4 4.5 0.9 5.1 -0.5 3.5 -1.5 0.2
JA-2 (andesite) SiO_2 (wt.%) TiO_2 Al_2O_3 Fe_2O_3 MnO MgO CaO Na_2O K_2O P_2O_5 TotalBa (ppm)Co Cr NbNiRbCo	meas. 1 57.41 0.688 15.61 6.61 0.110 7.93 6.36 3.18 1.82 .0.157 99.88 332 31 434 10.2 128 70.7	meas. 2 57.45 0.690 15.63 6.61 0.111 7.94 6.35 3.20 1.82 0.156 99.96 313 30 433 9.4 128 70.2	meas. 3 57.14 0.692 15.65 6.63 0.110 7.93 6.36 3.26 1.83 0.151 99.75 327 31 434 9.8 129 71.6	Average 57.33 0.690 15.63 6.62 0.110 7.93 6.36 3.21 1.82 0.155 99.86 324 31 434 9.8 128 70.8	Stdev.(σ) 0.17 0.002 0.02 0.01 0.01 0.01 0.01 0.04 0.01 0.003 10 1 1 1 1 0.4 1 1 0.4	RSD(%) 0.3 0.3 0.1 0.2 0.5 0.1 0.3 0.1 1.3 0.3 2.1 3.0 1.9 0.1 4.1 0.5 1.0	R.V. 57.06 0.667 15.58 6.28 0.109 7.69 6.36 3.15 1.83 0.148 98.87 321 29.5 436 9.47 130 72.9	Diff.(%) 0.5 3.4 0.3 5.4 1.2 3.2 -0.1 2.0 -0.4 4.5 0.9 5.1 -0.5 3.5 -1.5 -2.9 -2.9
JA-2 (andesite) SiO_2 (wt.%) TiO_2 Al_2O_3 Fe_2O_3 MnO MgO CaO Na_2O K_2O P_2O_5 TotalBa (ppm) Co Cr NbNiRb Sr U	meas. 1 57.41 0.688 15.61 6.61 0.110 7.93 6.36 3.18 1.82 .0.157 99.88 332 31 434 10.2 128 70.7 261	meas. 2 57.45 0.690 15.63 6.61 0.111 7.94 6.35 3.20 1.82 0.156 99.96 313 30 433 9.4 128 70.2 261	meas. 3 57.14 0.692 15.65 6.63 0.110 7.93 6.36 3.26 1.83 0.151 99.75 327 31 434 9.8 129 71.6 262	Average 57.33 0.690 15.63 6.62 0.110 7.93 6.36 3.21 1.82 0.155 99.86 324 31 434 9.8 128 70.8 261	Stdev.(σ) 0.17 0.002 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.04 0.01 0.03	RSD(%) 0.3 0.3 0.1 0.2 0.5 0.1 0.1 1.3 0.3 2.1 3.0 1.9 0.1 4.1 0.5 1.0 0.2	R.V. 57.06 0.667 15.58 6.28 0.109 7.69 6.36 3.15 1.83 0.148 98.87 321 29.5 436 9.47 130 72.9 248	Diff.(%) 0.5 3.4 0.3 5.4 1.2 3.2 -0.1 2.0 -0.4 4.5 0.9 5.1 -0.5 3.5 -1.5 -2.9 5.2
JA-2 (andesite) SiO_2 (wt.%) TiO_2 Al_2O_3 Fe_2O_3 MnO MgO CaO Na_2O K_2O P_2O_5 TotalBa (ppm)Co Cr NbNiRb Sr V	meas. 1 57.41 0.688 15.61 6.61 0.110 7.93 6.36 3.18 1.82 0.157 99.88 332 31 434 10.2 128 70.7 261 124	meas. 2 57.45 0.690 15.63 6.61 0.111 7.94 6.35 3.20 1.82 0.156 99.96 313 30 433 9.4 128 70.2 261 125	meas. 3 57.14 0.692 15.65 6.63 0.110 7.93 6.36 3.26 1.83 0.151 99.75 327 31 434 9.8 129 71.6 262 123	Average 57.33 0.690 15.63 6.62 0.110 7.93 6.36 3.21 1.82 0.155 99.86 324 31 434 9.8 128 70.8 261 124	Stdev.(σ) 0.17 0.002 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.03 10 1 0.4 1 0.7 1 1 0.7 1 1 0.7 1 1 0.7 1 1 1 1 1 1 1	RSD(%) 0.3 0.3 0.1 0.2 0.5 0.1 0.1 1.3 0.3 2.1 3.0 1.9 0.1 4.1 0.5 1.0 0.2 0.8	R.V. 57.06 0.667 15.58 6.28 0.109 7.69 6.36 3.15 1.83 0.148 98.87 321 29.5 436 9.47 130 72.9 248 126	Diff.(%) 0.5 3.4 0.3 5.4 1.2 3.2 -0.1 2.0 -0.4 4.5 0.9 5.1 -0.5 3.5 -1.5 -2.9 5.2 -1.6
JA-2 (andesite) SiO_2 (wt.%) TiO_2 Al_2O_3 Fe_2O_3 MnO MgO CaO Na_2O K_2O P_2O_5 $Total$ Ba (ppm)Co Cr NbNiRb Sr V Y	meas. 1 57.41 0.688 15.61 6.61 0.110 7.93 6.36 3.18 1.82 0.157 99.88 332 31 434 10.2 128 70.7 261 124 18.6	meas. 2 57.45 0.690 15.63 6.61 0.111 7.94 6.35 3.20 1.82 0.156 99.96 313 30 433 9.4 128 70.2 261 125 19.0	meas. 3 57.14 0.692 15.65 6.63 0.110 7.93 6.36 3.26 1.83 0.151 99.75 327 31 434 9.8 129 71.6 262 123 18.3	Average 57.33 0.690 15.63 6.62 0.110 7.93 6.36 3.21 1.82 0.155 99.86 324 31 434 9.8 128 70.8 261 124 18.6	Stdev.(σ) 0.17 0.002 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.04 0.1 1 0.4 1 0.4 1 0.4	RSD(%) 0.3 0.3 0.1 0.2 0.5 0.1 0.1 1.3 0.3 2.1 3.0 1.9 0.1 4.1 0.5 1.0 0.2 0.8 1.9	R.V. 57.06 0.667 15.58 6.28 0.109 7.69 6.36 3.15 1.83 0.148 98.87 321 29.5 436 9.47 130 72.9 248 126 18.3	Diff.(%) 0.5 3.4 0.3 5.4 1.2 3.2 -0.1 2.0 -0.4 4.5 0.9 5.1 -0.5 3.5 -1.5 -2.9 5.2 -1.6 1.6

Table 3. Result of reproducibility tests for major and trace elements of standard rock samples.

.

meas., measurement; Stdev., standard deviation; RSD, relative standard deviation; R.V., recommended value; Diff., difference relative to R. V. (=[(measured average value/R.V.)-1] x 100).

•	•							
JA-3 (andesite)	meas. 1	meas. 2	meas. 3	Average	Stdev.(σ)	RSD(%)	R.V.	Diff.(%)
SiO ₂ (wt.%)	62.19	62.24	62.64	62.36	0.25	0.4	62.20	0.3
TiO 2	0.691	0.692	0.692	0.692	0.001	0.1	0.699	-1.0
Al ₂ O ₃	15.53	15.53	15.53	15.53	0.00	0.0	15.54	-0.1
Fe ₂ O ₃	6.62	6.62	6.60	6.61	0.01	0.2	6.59	0.4
MnO	0.105	0.105	0.106	0.105	0.001	0.5	0.104	1.3
MgO	3.70	3.71	3.70	3.70	0.01	0.2	3.72	-0.4
CaO	6.23	6.24	6.22	6.23	0.01	0.2	6.23	0.0
Na₂O	3.23	3.26	3.17	3.22	0.05	1.4	3.19	0.9
K ₂ O	1.41	1.41	1.41	1.41	0.00	0.0	1.41	0.0
P ₂ O ₅	0.113	0.116	0.113	0.114	0.002	1.5	0.116	-1.7
Total	99.82	99.92	100.18	99.97			99.80	
Ba (ppm)	332	333	333	333	1	0.2	323	3.0
Co	23	20	22	22	2	7.1	21.1	2.7
Cr	64	64	65	64	1	0.9	66.2	-2.8
Nb	3.7	3.6	3.6	3.6	0.1	1.6	3.41	6.5
Ni	27	26	26	26	1	2.2	32.2	-18.2
Rb	35.4	35.1	34.9	35.1	0.3	0.7	36.7	-4.3
Sr	284	284	284	284	0	0.0	287	-1.0
v	167	166	166	166	1	0.3	169	-1.6
Y	23.6	23.5	23.3	23.5	0.2	0.7	21.2	10.7
Zr	113	112	112	112	1	0.5	118	-4.8
AGV-2 (andesite)	meas. 1	meas. 2	meas. 3	Average	Stdev.(σ)	RSD(%)	R.V.	Diff.(%)
AGV-2 (andesite) SiO ₂ (wt.%)	meas. 1 59.53	meas. 2 59.85	meas. 3 59.48	Average 59.62	Stdev.(σ) 0.20	RSD(%) 0.3	R.V. 59.3	Diff.(%) 0.5
AGV-2 (andesite) SiO ₂ (wt.%) TiO ₂	meas. 1 59.53 1.055	meas. 2 59.85 1.057	meas. 3 59.48 1.058	Average 59.62 1.057	Stdev.(σ) 0.20 0.002	RSD(%) 0.3 0.1	R.V. 59.3 1.05	Diff.(%) 0.5 0.6
AGV-2 (andesite) SiO ₂ (wt.%) TiO ₂ Al ₂ O ₃	meas. 1 59.53 1.055 16.77	meas. 2 59.85 1.057 16.76	meas. 3 59.48 1.058 16.76	Average 59.62 1.057 16.76	Stdev.(σ) 0.20 0.002 0.01	RSD(%) 0.3 0.1 0.0	R.V. 59.3 1.05 16.91	Diff.(%) 0.5 0.6 -0.9
AGV-2 (andesite) SiO ₂ (wt.%) TiO ₂ Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃	meas. 1 59.53 1.055 16.77 6.76	meas. 2 59.85 1.057 16.76 6.75	meas. 3 59.48 1.058 16.76 6.76	Average 59.62 1.057 16.76 6.76	Stdev.(σ) 0.20 0.002 0.01 0.01	RSD(%) 0.3 0.1 0.0 0.1	R.V. 59.3 1.05 16.91 6.69	Diff.(%) 0.5 0.6 -0.9 1.0
AGV-2 (andesite) SiO ₂ (wt.%) TiO ₂ Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ MnO	meas. 1 59.53 1.055 16.77 6.76 0.099	meas. 2 59.85 1.057 16.76 6.75 0.099	meas. 3 59.48 1.058 16.76 6.76 0.099	Average 59.62 1.057 16.76 6.76 0.099	Stdev.(σ) 0.20 0.002 0.01 0.01 0.000	RSD(%) 0.3 0.1 0.0 0.1 0.0	R.V. 59.3 1.05 16.91 6.69 0.10	Diff.(%) 0.5 0.6 -0.9 1.0 -1.0
AGV-2 (andesite) SiO ₂ (wt.%) TiO ₂ Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ MnO MgO	meas. 1 59.53 1.055 16.77 6.76 0.099 1.78	meas. 2 59.85 1.057 16.76 6.75 0.099 1.77	meas. 3 59.48 1.058 16.76 6.76 0.099 1.78	Average 59.62 1.057 16.76 6.76 0.099 1.78	Stdev.(σ) 0.20 0.002 0.01 0.01 0.000 0.01	RSD(%) 0.3 0.1 0.0 0.1 0.0 0.3	R.V. 59.3 1.05 16.91 6.69 0.10 1.79	Diff.(%) 0.5 0.6 -0.9 1.0 -1.0 -0.7
AGV-2 (andesite) SiO ₂ (wt.%) TiO ₂ Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ MnO MgO CaO	meas. 1 59.53 1.055 16.77 6.76 0.099 1.78 5.11	meas. 2 59.85 1.057 16.76 6.75 0.099 1.77 5.11	meas. 3 59.48 1.058 16.76 6.76 0.099 1.78 5.09	Average 59.62 1.057 16.76 6.76 0.099 1.78 5.10	Stdev.(σ) 0.20 0.002 0.01 0.01 0.000 0.01 0.01	RSD(%) 0.3 0.1 0.0 0.1 0.0 0.3 0.2	R.V. 59.3 1.05 16.91 6.69 0.10 1.79 5.20	Diff.(%) 0.5 0.6 -0.9 1.0 -1.0 -0.7 -1.9
AGV-2 (andesite) SiO ₂ (wt.%) TiO ₂ Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ MnO MgO CaO Na ₂ O	meas. 1 59.53 1.055 16.77 6.76 0.099 1.78 5.11 4.29	meas. 2 59.85 1.057 16.76 6.75 0.099 1.77 5.11 4.24	meas. 3 59.48 1.058 16.76 6.76 0.099 1.78 5.09 4.21	Average 59.62 1.057 16.76 6.76 0.099 1.78 5.10 4.25	Stdev.(<i>o</i>) 0.20 0.002 0.01 0.01 0.000 0.01 0.01 0.	RSD(%) 0.3 0.1 0.0 0.1 0.0 0.3 0.2 1.0	R.V. 59.3 1.05 16.91 6.69 0.10 1.79 5.20 4.19	Diff.(%) 0.5 0.6 -0.9 1.0 -1.0 -0.7 -1.9 1.4
AGV-2 (andesite) SiO ₂ (wt.%) TiO ₂ Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ MnO MgO CaO Na ₂ O K ₂ O	meas. 1 59.53 1.055 16.77 6.76 0.099 1.78 5.11 4.29 2.96	meas. 2 59.85 1.057 16.76 6.75 0.099 1.77 5.11 4.24 2.96	meas. 3 59.48 1.058 16.76 6.76 0.099 1.78 5.09 4.21 2.96	Average 59.62 1.057 16.76 6.76 0.099 1.78 5.10 4.25 2.96	Stdev.(<i>o</i>) 0.20 0.002 0.01 0.01 0.000 0.01 0.01 0.	RSD(%) 0.3 0.1 0.0 0.1 0.0 0.3 0.2 1.0 0.0	R.V. 59.3 1.05 16.91 6.69 0.10 1.79 5.20 4.19 2.88	Diff.(%) 0.5 0.6 -0.9 1.0 -1.0 -0.7 -1.9 1.4 2.8
AGV-2 (andesite)SiO2 (wt.%)TiO2Al2O3Fe2O3MnOMgOCaONa2OK2OP2O3	meas. 1 59.53 1.055 16.77 6.76 0.099 1.78 5.11 4.29 2.96 0.474	meas. 2 59.85 1.057 16.76 6.75 0.099 1.77 5.11 4.24 2.96 0.474	meas. 3 59.48 1.058 16.76 6.76 0.099 1.78 5.09 4.21 2.96 0.478	Average 59.62 1.057 16.76 6.76 0.099 1.78 5.10 4.25 2.96 0.475	Stdev.(<i>o</i>) 0.20 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.04 0.00 0.00	RSD(%) 0.3 0.1 0.0 0.1 0.0 0.3 0.2 1.0 0.0 0.0 0.5	R.V. 59.3 1.05 16.91 6.69 0.10 1.79 5.20 4.19 2.88 0.48	Diff.(%) 0.5 0.6 -0.9 1.0 -1.0 -0.7 -1.9 1.4 2.8 -1.0
AGV-2 (andesite) SiO2 (wt.%) TiO2 Al2O3 Fe2O3 MnO MgO CaO Na2O K2O P2O3 Total	meas. 1 59.53 1.055 16.77 6.76 0.099 1.78 5.11 4.29 2.96 0.474 98.83	meas. 2 59.85 1.057 16.76 6.75 0.099 1.77 5.11 4.24 2.96 0.474 99.07	meas. 3 59.48 1.058 16.76 6.76 0.099 1.78 5.09 4.21 2.96 0.478 98.68	Average 59.62 1.057 16.76 6.76 0.099 1.78 5.10 4.25 2.96 0.475 98.86	Stdev.(σ) 0.20 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.04 0.00 0.00	RSD(%) 0.3 0.1 0.0 0.1 0.0 0.3 0.2 1.0 0.0 0.5	R.V. 59.3 1.05 16.91 6.69 0.10 1.79 5.20 4.19 2.88 0.48 98.59	Diff.(%) 0.5 0.6 -0.9 1.0 -1.0 -0.7 -1.9 1.4 2.8 -1.0
AGV-2 (andesite) SiO2 (wt.%) TiO2 Al2O3 Fe2O3 MnO MgO CaO Na2O K2O P2O3 Total Ba (ppm)	meas. 1 59.53 1.055 16.77 6.76 0.099 1.78 5.11 4.29 2.96 0.474 98.83 1142	meas. 2 59.85 1.057 16.76 6.75 0.099 1.77 5.11 4.24 2.96 0.474 99.07 1141	meas. 3 59.48 1.058 16.76 6.76 0.099 1.78 5.09 4.21 2.96 0.478 98.68 1140	Average 59.62 1.057 16.76 6.76 0.099 1.78 5.10 4.25 2.96 0.475 98.86 1141	Stdev.(<i>o</i>) 0.20 0.002 0.01 0.01 0.01 0.01 0.04 0.00 0.002 1	RSD(%) 0.3 0.1 0.0 0.1 0.0 0.3 0.2 1.0 0.0 0.5	R.V. 59.3 1.05 16.91 6.69 0.10 1.79 5.20 4.19 2.88 0.48 98.59 1140	Diff.(%) 0.5 0.6 -0.9 1.0 -1.0 -0.7 -1.9 1.4 2.8 -1.0 0.1
AGV-2 (andesite) SiO2 (wt.%) TiO2 Al2O3 Fe2O3 MnO MgO CaO Na2O K2O P2O3 Total Ba (ppm) Co	meas. 1 59.53 1.055 16.77 6.76 0.099 1.78 5.11 4.29 2.96 0.474 98.83 1142 17	meas. 2 59.85 1.057 16.76 6.75 0.099 1.77 5.11 4.24 2.96 0.474 99.07 1141 17	meas. 3 59.48 1.058 16.76 6.76 0.099 1.78 5.09 4.21 2.96 0.478 98.68 1140 16	Average 59.62 1.057 16.76 6.76 0.099 1.78 5.10 4.25 2.96 0.475 98.86 1141 17	Stdev.(<i>o</i>) 0.20 0.002 0.01 0.01 0.01 0.01 0.04 0.00 0.002 1 1	RSD(%) 0.3 0.1 0.0 0.1 0.0 0.3 0.2 1.0 0.0 0.5 0.1 3.5	R.V. 59.3 1.05 16.91 6.69 0.10 1.79 5.20 4.19 2.88 0.48 98.59 1140 16	Diff.(%) 0.5 0.6 -0.9 1.0 -1.0 -0.7 -1.9 1.4 2.8 -1.0 0.1 4.2
AGV-2 (andesite) SiO2 (wt.%) TiO2 Al2O3 Fe2O3 MnO MgO CaO Na2O K2O3 Total Ba (ppm) Co Cr	meas. 1 59.53 1.055 16.77 6.76 0.099 1.78 5.11 4.29 2.96 0.474 98.83 1142 17 17	meas. 2 59.85 1.057 16.76 6.75 0.099 1.77 5.11 4.24 2.96 0.474 99.07 1141 17 15	meas. 3 59.48 1.058 16.76 6.76 0.099 1.78 5.09 4.21 2.96 0.478 98.68 1140 16 17	Average 59.62 1.057 16.76 6.76 0.099 1.78 5.10 4.25 2.96 0.475 98.86 1141 17 16	Stdev.(<i>o</i>) 0.20 0.002 0.01 0.01 0.01 0.01 0.04 0.00 0.002 1 1 1 1	RSD(%) 0.3 0.1 0.0 0.1 0.0 0.3 0.2 1.0 0.0 0.5 0.1 3.5 7.1	R.V. 59.3 1.05 16.91 6.69 0.10 1.79 5.20 4.19 2.88 0.48 98.59 1140 16 17	Diff.(%) 0.5 0.6 -0.9 1.0 -1.0 -0.7 -1.9 1.4 2.8 -1.0 0.1 4.2 -3.9
AGV-2 (andesite) SiO2 (wt.%) TiO2 Al2O3 Fe2O3 MnO MgO CaO Na2O K2O P2O3 Total Ba (ppm) Co Cr Nb	meas. 1 59.53 1.055 16.77 6.76 0.099 1.78 5.11 4.29 2.96 0.474 98.83 1142 17 17 14.9	meas. 2 59.85 1.057 16.76 6.75 0.099 1.77 5.11 4.24 2.96 0.474 99.07 1141 17 15 15.2 15.2	meas. 3 59.48 1.058 16.76 6.76 0.099 1.78 5.09 4.21 2.96 0.478 98.68 1140 16 17 14.9	Average 59.62 1.057 16.76 6.76 0.099 1.78 5.10 4.25 2.96 0.475 98.86 1141 17 16 15.0	Stdev.(<i>o</i>) 0.20 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.04 0.00 0.00	RSD(%) 0.3 0.1 0.0 0.1 0.0 0.3 0.2 1.0 0.0 0.5 0.1 3.5 7.1 1.2	R.V. 59.3 1.05 16.91 6.69 0.10 1.79 5.20 4.19 2.88 0.48 98.59 1140 16 17 15	Diff.(%) 0.5 0.6 -0.9 1.0 -1.0 -0.7 -1.9 1.4 2.8 -1.0 0.1 4.2 -3.9 0.0
AGV-2 (andesite) SiO2 (wt.%) TiO2 Al2O3 Fe2O3 MnO MgO CaO Na2O K2O P2O3 Total Ba (ppm) Co Cr Nb Ni	meas. 1 59.53 1.055 16.77 6.76 0.099 1.78 5.11 4.29 2.96 0.474 98.83 1142 17 17 14.9 19	meas. 2 59.85 1.057 16.76 6.75 0.099 1.77 5.11 4.24 2.96 0.474 99.07 1141 17 15 15.2 18	meas. 3 59.48 1.058 16.76 6.76 0.099 1.78 5.09 4.21 2.96 0.478 98.68 1140 16 17 14.9 18	Average 59.62 1.057 16.76 6.76 0.099 1.78 5.10 4.25 2.96 0.475 98.86 1141 17 16 15.0 18	Stdev.(o) 0.20 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.04 0.00 0.002 1 1 1 1 1 0.2 1	RSD(%) 0.3 0.1 0.0 0.1 0.0 0.3 0.2 1.0 0.0 0.5 0.1 3.5 7.1 1.2 3.1	R.V. 59.3 1.05 16.91 6.69 0.10 1.79 5.20 4.19 2.88 0.48 98.59 1140 16 17 15 19	Diff.(%) 0.5 0.6 -0.9 1.0 -1.0 -0.7 -1.9 1.4 2.8 -1.0 0.1 4.2 -3.9 0.0 -3.5
AGV-2 (andesite) SiO2 (wt.%) TiO2 Al2O3 Fe2O3 MnO MgO CaO Na2O K2O P2O3 Total Ba (ppm) Co Cr Nb Ni Rb	meas. 1 59.53 1.055 16.77 6.76 0.099 1.78 5.11 4.29 2.96 0.474 98.83 1142 17 17 14.9 19 67.6	meas. 2 59.85 1.057 16.76 6.75 0.099 1.77 5.11 4.24 2.96 0.474 99.07 1141 17 15 15.2 18 67.2	meas. 3 59.48 1.058 16.76 6.76 0.099 1.78 5.09 4.21 2.96 0.478 98.68 1140 16 17 14.9 18 67.3	Average 59.62 1.057 16.76 6.76 0.099 1.78 5.10 4.25 2.96 0.475 98.86 1141 17 16 15.0 18 67.4	Stdev.(o) 0.20 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.04 0.00 0.002 1 1 1 1 1 0.2 1 0.2	RSD(%) 0.3 0.1 0.0 0.1 0.0 0.3 0.2 1.0 0.0 0.5 0.1 3.5 7.1 1.2 3.1 0.3	R.V. 59.3 1.05 16.91 6.69 0.10 1.79 5.20 4.19 2.88 0.48 98.59 1140 16 17 15 19 68.6	Diff.(%) 0.5 0.6 -0.9 1.0 -1.0 -0.7 -1.9 1.4 2.8 -1.0 0.1 4.2 -3.9 0.0 -3.5 -1.8
AGV-2 (andesite) SiO2 (wt.%) TiO2 Al2O3 Fe2O3 MnO MgO CaO Na2O K2O P2O3 Total Ba (ppm) Co Cr Nb Ni Rb Sr	meas. 1 59.53 1.055 16.77 6.76 0.099 1.78 5.11 4.29 2.96 0.474 98.83 1142 17 17 17 14.9 19 67.6 670	meas. 2 59.85 1.057 16.76 6.75 0.099 1.77 5.11 4.24 2.96 0.474 99.07 1141 17 15 15.2 18 67.2 667	meas. 3 59.48 1.058 16.76 6.76 0.099 1.78 5.09 4.21 2.96 0.478 98.68 1140 16 17 14.9 18 67.3 669	Average 59.62 1.057 16.76 6.76 0.099 1.78 5.10 4.25 2.96 0.475 98.86 1141 17 16 15.0 18 67.4 669	Stdev.(<i>o</i>) 0.20 0.002 0.01 0.01 0.01 0.01 0.04 0.00 0.002 1 1 1 1 1 1 0.22 1 0.2 2	RSD(%) 0.3 0.1 0.0 0.1 0.0 0.3 0.2 1.0 0.0 0.5 0.1 3.5 7.1 1.2 3.1 0.3 0.2	R.V. 59.3 1.05 16.91 6.69 0.10 1.79 5.20 4.19 2.88 0.48 98.59 1140 16 17 15 19 68.6 658	Diff.(%) 0.5 0.6 -0.9 1.0 -1.0 -0.7 -1.9 1.4 2.8 -1.0 0.1 4.2 -3.9 0.0 -3.5 -1.8 1.6
AGV-2 (andesite) SiO2 (wt.%) TiO2 Al2O3 Fe2O3 MnO MgO CaO Na2O K2O P2O3 Total Ba (ppm) Co Cr Nb Ni Rb Sr V	meas. 1 59.53 1.055 16.77 6.76 0.099 1.78 5.11 4.29 2.96 0.474 98.83 1142 17 17 14.9 19 67.6 670 120	meas. 2 59.85 1.057 16.76 6.75 0.099 1.77 5.11 4.24 2.96 0.474 99.07 1141 17 15 15.2 18 67.2 667 125	meas. 3 59.48 1.058 16.76 6.76 0.099 1.78 5.09 4.21 2.96 0.478 98.68 1140 16 17 14.9 18 67.3 669 117	Average 59.62 1.057 16.76 6.76 0.099 1.78 5.10 4.25 2.96 0.475 98.86 0.475 98.86 1141 17 16 15.0 18 67.4 669 121	Stdev.(<i>o</i>) 0.20 0.002 0.01 0.01 0.01 0.01 0.04 0.00 0.002 1 1 1 1 1 0.22 1 0.2 1 0.2 4	RSD(%) 0.3 0.1 0.0 0.1 0.0 0.3 0.2 1.0 0.0 0.5 7.1 1.2 3.1 0.3 0.2 3.3	R.V. 59.3 1.05 16.91 6.69 0.10 1.79 5.20 4.19 2.88 0.48 98.59 1140 16 17 15 19 68.6 658 120	Diff.(%) 0.5 0.6 -0.9 1.0 -1.0 -0.7 -1.9 1.4 2.8 -1.0 0.1 4.2 -3.9 0.0 -3.5 -1.8 1.6 0.6
AGV-2 (andesite) SiO2 (wt.%) TiO2 Al2O3 Fe2O3 MnO MgO CaO Na2O K2O P2O3 Total Ba (ppm) Co Cr Nb Ni Rb Sr V Y	meas. 1 59.53 1.055 16.77 6.76 0.099 1.78 5.11 4.29 2.96 0.474 98.83 1142 17 17 14.9 19 67.6 670 120 21.5	meas. 2 59.85 1.057 16.76 6.75 0.099 1.77 5.11 4.24 2.96 0.474 99.07 1141 17 15 15.2 18 67.2 667 125 20.5	meas. 3 59.48 1.058 16.76 6.76 0.099 1.78 5.09 4.21 2.96 0.478 98.68 1140 16 17 14.9 18 67.3 669 117 20.5	Average 59.62 1.057 16.76 6.76 0.099 1.78 5.10 4.25 2.96 0.475 98.86 1141 17 16 15.0 18 67.4 669 121 20.8	Stdev.(<i>o</i>) 0.20 0.002 0.01 0.01 0.01 0.01 0.04 0.00 0.002 1 1 1 1 1 1 0.22 1 0.2 1 0.2 4 0.6	RSD(%) 0.3 0.1 0.0 0.1 0.0 0.3 0.2 1.0 0.0 0.5 0.1 3.5 7.1 1.2 3.1 0.3 0.2 3.3 2.8	R.V. 59.3 1.05 16.91 6.69 0.10 1.79 5.20 4.19 2.88 0.48 98.59 1140 16 17 15 19 68.6 658 120 20	Diff.(%) 0.5 0.6 -0.9 1.0 -1.0 -1.7 -1.9 1.4 2.8 -1.0 0.1 4.2 -3.9 0.0 -3.5 -1.8 1.6 0.6 4.2

Table 3. (continued)

BHVO-2 (basalt)	meas. 1	meas. 2	meas. 3	Average	Stdev.(σ)	RSD(%)	R.V.	Diff.(%)
SiO ₂ (wt.%)	49.31	49.27	49.06	49.21	0.13	0.3	49.9	-1.4
TiO₂	2.714	2.716	2.720	2.717	0.003	0.1	2.73	-0.5
Al ₂ O ₃	13.46	13.43	13.42	13.44	0.02	0.2	13.5	-0.5
Fe ₂ O ₃	11.93	11.93	11.96	11.94	0.02	0.1	12.3	-2.9
MnO	0.162	0.163	0.162	0.162	0.001	0.4	0.17	-4.5
MgO	7.10	7.16	7.15	7.14	0.03	0.5	7.23	-1.3
CaO	11.50	11.57	11.54	11.54	0.04	0.3	11.4	1.2
Na₂O	2.59	2.36	2.37	2.44	0.13	5.3	2.22	9.9
K₂O	0.51	0.51	0.51	0.51	0.00	0.0	0.52	-1.9
P ₂ O ₅	0.273	0.271	0.271	0.272	0.001	0.4	0.27	0.6
Total	99.55	99.38	99.16	99.36			100.24	
Ba (ppm)	141	150	156	149	8	5.1	130	14.6
Co	42	43	42	42	1	1.4	45	-5.9
Cr	257	25 9	257	258	1	0.4	280	-8.0
Nb	16.2	15.8	16.0	16.0	0.2	1.3	18	-11.1
Ni	123	122	122	122	1	0.5	119	2.8
Rb	9.3	9.4	10.0	9.6	0.4	4.0	9.8	-2.4
Sr	371	369	369	370	1	0.3	389	-5.0
V	321	311	309	314	6	2.0	317	-1.1
Y	26.2	25.6	26.7	26.2	0.6	2.1	26	0.6
Zr	171	170	170	170	1	0.3	172	-1.0
BCR-2 (basalt)	meas. 1	meas. 2	meas. 3	Average	Stdev.(σ)	RSD(%)	R.V.	Diff.(%)
BCR-2 (basalt) SiO ₂ (wt.%)	meas. 1 53.89	meas. 2 53.84	meas. 3 53.69	Average 53.81	Stdev.(σ) 0.10	RSD(%) 0.2	R.V. 54.1	Diff.(%) -0.5
BCR-2 (basalt) SiO ₂ (wt.%) TiO ₂	meas. 1 53.89 2.318	meas. 2 53.84 2.315	meas. 3 53.69 2.312	Average 53.81 2.315	Stdev.(σ) 0.10 0.003	RSD(%) 0.2 0.1	R.V. 54.1 2.26	Diff.(%) -0.5 2.4
BCR-2 (basalt) SiO_2 (wt.%) TiO_2 Al_2O_3	meas. 1 53.89 2.318 13.31	meas. 2 53.84 2.315 13.30	meas. 3 53.69 2.312 13.29	Average 53.81 2.315 13.30	Stdev.(σ) 0.10 0.003 0.01	RSD(%) 0.2 0.1 0.1	R.V. 54.1 2.26 13.5	Diff.(%) -0.5 2.4 -1.5
BCR-2 (basalt) SiO_2 (wt.%) TiO_2 Al_2O_3 Fe_2O_3	meas. 1 53.89 2.318 13.31 13.33	meas. 2 53.84 2.315 13.30 13.36	meas. 3 53.69 2.312 13.29 13.37	Average 53.81 2.315 13.30 13.35	Stdev.(σ) 0.10 0.003 0.01 0.02	RSD(%) 0.2 0.1 0.1 0.2	R.V. 54.1 2.26 13.5 13.8	Diff.(%) -0.5 2.4 -1.5 -3.2
BCR-2 (basalt) SiO2 (wt.%) TiO2 Al2O3 Fe2O3 MnO	meas. 1 53.89 2.318 13.31 13.33 0.196	meas. 2 53.84 2.315 13.30 13.36 0.196	meas. 3 53.69 2.312 13.29 13.37 0.197	Average 53.81 2.315 13.30 13.35 0.196	Stdev.(σ) 0.10 0.003 0.01 0.02 0.001	RSD(%) 0.2 0.1 0.1 0.2 0.3	R.V. 54.1 2.26 13.5 13.8 0.20	Diff.(%) -0.5 2.4 -1.5 -3.2 -1.8
BCR-2 (basalt) SiO ₂ (wt.%) TiO ₂ Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ MnO MgO	meas. 1 53.89 2.318 13.31 13.33 0.196 3.50	meas. 2 53.84 2.315 13.30 13.36 0.196 3.53	meas. 3 53.69 2.312 13.29 13.37 0.197 3.52	Average 53.81 2.315 13.30 13.35 0.196 3.52	Stdev.(σ) 0.10 0.003 0.01 0.02 0.001 0.02	RSD(%) 0.2 0.1 0.1 0.2 0.3 0.4	R.V. 54.1 2.26 13.5 13.8 0.20 3.59	Diff.(%) -0.5 2.4 -1.5 -3.2 -1.8 -2.0
BCR-2 (basalt) SiO ₂ (wt.%) TiO ₂ Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ MnO MgO CaO	meas. 1 53.89 2.318 13.31 13.33 0.196 3.50 7.11	meas. 2 53.84 2.315 13.30 13.36 0.196 3.53 7.10	meas. 3 53.69 2.312 13.29 13.37 0.197 3.52 7.10	Average 53.81 2.315 13.30 13.35 0.196 3.52 7.10	Stdev.(σ) 0.10 0.003 0.01 0.02 0.001 0.02 0.01	RSD(%) 0.2 0.1 0.1 0.2 0.3 0.4 0.1	R.V. 54.1 2.26 13.5 13.8 0.20 3.59 7.12	Diff.(%) -0.5 2.4 -1.5 -3.2 -1.8 -2.0 -0.2
BCR-2 (basalt) SiO_2 (wt.%) TiO_2 Al_2O_3 Fe_2O_3 MnO MgO CaO Na_2O	meas. 1 53.89 2.318 13.31 13.33 0.196 3.50 7.11 3.32	meas. 2 53.84 2.315 13.30 13.36 0.196 3.53 7.10 3.38	meas. 3 53.69 2.312 13.29 13.37 0.197 3.52 7.10 3.44	Average 53.81 2.315 13.30 13.35 0.196 3.52 7.10 3.38	Stdev.(σ) 0.10 0.003 0.01 0.02 0.001 0.02 0.01 0.06	RSD(%) 0.2 0.1 0.1 0.2 0.3 0.4 0.1 1.8	R.V. 54.1 2.26 13.5 13.8 0.20 3.59 7.12 3.16	Diff.(%) -0.5 2.4 -1.5 -3.2 -1.8 -2.0 -0.2 7.0
BCR-2 (basalt) SiO_2 (wt.%) TiO_2 Al_2O_3 Fe_2O_3 MnO MgO CaO Na_2O K_2O	meas. 1 53.89 2.318 13.31 13.33 0.196 3.50 7.11 3.32 1.83	meas. 2 53.84 2.315 13.30 13.36 0.196 3.53 7.10 3.38 1.84	meas. 3 53.69 2.312 13.29 13.37 0.197 3.52 7.10 3.44 1.84	Average 53.81 2.315 13.30 13.35 0.196 3.52 7.10 3.38 1.84	Stdev.(σ) 0.10 0.003 0.01 0.02 0.001 0.02 0.01 0.02 0.01 0.02 0.01 0.02 0.01	RSD(%) 0.2 0.1 0.2 0.3 0.4 0.1 1.8 0.3	R.V. 54.1 2.26 13.5 13.8 0.20 3.59 7.12 3.16 1.79	Diff.(%) -0.5 2.4 -1.5 -3.2 -1.8 -2.0 -0.2 7.0 2.6
BCR-2 (basalt) SiO_2 (wt.%) TiO_2 Al_2O_3 Fe_2O_3 MnO MgO CaO Na_2O K_2O P_2O_5	meas. 1 53.89 2.318 13.31 13.33 0.196 3.50 7.11 3.32 1.83 0.358	meas. 2 53.84 2.315 13.30 13.36 0.196 3.53 7.10 3.38 1.84 0.357	meas. 3 53.69 2.312 13.29 13.37 0.197 3.52 7.10 3.44 1.84 0.357	Average 53.81 2.315 13.30 13.35 0.196 3.52 7.10 3.38 1.84 0.357	Stdev.(σ) 0.10 0.003 0.01 0.02 0.01 0.02 0.01 0.06 0.01 0.001	RSD(%) 0.2 0.1 0.2 0.3 0.4 0.1 1.8 0.3 0.2	R.V. 54.1 2.26 13.5 13.8 0.20 3.59 7.12 3.16 1.79 0.35	Diff.(%) -0.5 2.4 -1.5 -3.2 -1.8 -2.0 -0.2 7.0 2.6 2.1
BCR-2 (basalt) SiO_2 (wt.%) TiO_2 Al_2O_3 Fe_2O_3 MnO MgO CaO Na_2O K_2O P_2O_5 Total	meas. 1 53.89 2.318 13.31 13.33 0.196 3.50 7.11 3.32 1.83 0.358 99.16	meas. 2 53.84 2.315 13.30 13.36 0.196 3.53 7.10 3.38 1.84 0.357 99.22	meas. 3 53.69 2.312 13.29 13.37 0.197 3.52 7.10 3.44 1.84 0.357 99.12	Average 53.81 2.315 13.30 13.35 0.196 3.52 7.10 3.38 1.84 0.357 99.17	Stdev.(σ) 0.10 0.003 0.01 0.02 0.01 0.02 0.01 0.06 0.01 0.001	RSD(%) 0.2 0.1 0.2 0.3 0.4 0.1 1.8 0.3 0.2	R.V. 54.1 2.26 13.5 13.8 0.20 3.59 7.12 3.16 1.79 0.35 99.87	Diff.(%) -0.5 2.4 -1.5 -3.2 -1.8 -2.0 -0.2 7.0 2.6 2.1
BCR-2 (basalt) SiO_2 (wt.%) TiO_2 Al_2O_3 Fe_2O_3 MnO MgO CaO Na_2O K_2O P_2O_5 TotalBa (ppm)	meas. 1 53.89 2.318 13.31 13.33 0.196 3.50 7.11 3.32 1.83 0.358 99.16 697	meas. 2 53.84 2.315 13.30 13.36 0.196 3.53 7.10 3.38 1.84 0.357 99.22 680	meas. 3 53.69 2.312 13.29 13.37 0.197 3.52 7.10 3.44 1.84 0.357 99.12 678	Average 53.81 2.315 13.30 13.35 0.196 3.52 7.10 3.38 1.84 0.357 99.17 685	Stdev.(σ) 0.10 0.003 0.01 0.02 0.001 0.02 0.01 0.02 0.01 0.02 0.01 0.02 0.01 0.02 0.01 0.06 0.01 0.001	RSD(%) 0.2 0.1 0.1 0.2 0.3 0.4 0.1 1.8 0.3 0.2 1.5	R.V. 54.1 2.26 13.5 13.8 0.20 3.59 7.12 3.16 1.79 0.35 99.87 683	Diff.(%) -0.5 2.4 -1.5 -3.2 -1.8 -2.0 -0.2 7.0 2.6 2.1 0.3 0.3
BCR-2 (basalt) SiO_2 (wt.%) TiO_2 Al_2O_3 Fe_2O_3 MnO MgO CaO Na_2O K_2O P_2O_5 TotalBa (ppm) Co	meas. 1 53.89 2.318 13.31 13.33 0.196 3.50 7.11 3.32 1.83 0.358 99.16 697 40	meas. 2 53.84 2.315 13.30 13.36 0.196 3.53 7.10 3.38 1.84 0.357 99.22 680 41	meas. 3 53.69 2.312 13.29 13.37 0.197 3.52 7.10 3.44 1.84 0.357 99.12 678 40	Average 53.81 2.315 13.30 13.35 0.196 3.52 7.10 3.38 1.84 0.357 99.17 685 40	Stdev.(σ) 0.10 0.003 0.01 0.02 0.001 0.02 0.01 0.02 0.01 0.02 0.01 0.02 0.01 0.06 0.01 0.001 10 1	RSD(%) 0.2 0.1 0.1 0.2 0.3 0.4 0.1 1.8 0.3 0.2 1.5 1.4	R.V. 54.1 2.26 13.5 13.8 0.20 3.59 7.12 3.16 1.79 0.35 99.87 683 37	Diff.(%) -0.5 2.4 -1.5 -3.2 -1.8 -2.0 -0.2 7.0 2.6 2.1 0.3 9.0
BCR-2 (basalt) SiO_2 (wt.%) TiO_2 Al_2O_3 Fe_2O_3 MnO MgO CaO Na_2O K_2O P_2O_5 TotalBa (ppm)Co Cr	meas. 1 53.89 2.318 13.31 13.33 0.196 3.50 7.11 3.32 1.83 0.358 99.16 697 40 22	meas. 2 53.84 2.315 13.30 13.36 0.196 3.53 7.10 3.38 1.84 0.357 99.22 680 41 22	meas. 3 53.69 2.312 13.29 13.37 0.197 3.52 7.10 3.44 1.84 0.357 99.12 678 40 21	Average 53.81 2.315 13.30 13.35 0.196 3.52 7.10 3.38 1.84 0.357 99.17 685 40 22	Stdev.(σ) 0.10 0.003 0.01 0.02 0.001 0.02 0.01 0.06 0.01 0.001 1 1 1	RSD(%) 0.2 0.1 0.1 0.2 0.3 0.4 0.1 1.8 0.3 0.2 1.5 1.4 2.7	R.V. 54.1 2.26 13.5 13.8 0.20 3.59 7.12 3.16 1.79 0.35 99.87 683 37 18	Diff.(%) -0.5 2.4 -1.5 -3.2 -1.8 -2.0 -0.2 7.0 2.6 2.1 0.3 9.0 20.4
BCR-2 (basalt) SiO_2 (wt.%) TiO_2 Al_2O_3 Fe_2O_3 MnO MgO CaO Na_2O K_2O P_2O_5 TotalBa (ppm) Co Cr Nb	meas. 1 53.89 2.318 13.31 13.33 0.196 3.50 7.11 3.32 1.83 0.358 99.16 697 40 22 10.9	meas. 2 53.84 2.315 13.30 13.36 0.196 3.53 7.10 3.38 1.84 0.357 99.22 680 41 22 10.6	meas. 3 53.69 2.312 13.29 13.37 0.197 3.52 7.10 3.44 1.84 0.357 99.12 678 40 21 10.7	Average 53.81 2.315 13.30 13.35 0.196 3.52 7.10 3.38 1.84 0.357 99.17 685 40 22 10.7	Stdev.(σ) 0.10 0.003 0.01 0.02 0.001 0.02 0.01 0.02 0.01 0.02 0.01 0.02 0.01 0.06 0.01 0.001 10 1 0.2	RSD(%) 0.2 0.1 0.1 0.2 0.3 0.4 0.1 1.8 0.3 0.2 1.5 1.4 2.7 1.4	R.V. 54.1 2.26 13.5 13.8 0.20 3.59 7.12 3.16 1.79 0.35 99.87 683 37 18 12.6	Diff.(%) -0.5 2.4 -1.5 -3.2 -1.8 -2.0 -0.2 7.0 2.6 2.1 0.3 9.0 20.4 -14.8
BCR-2 (basalt) SiO_2 (wt.%) TiO_2 Al_2O_3 Fe_2O_3 MnO MgO CaO Na_2O K_2O P_2O_3 TotalBa (ppm) Co Cr NbNi $Total$	meas. 1 53.89 2.318 13.31 13.33 0.196 3.50 7.11 3.32 1.83 0.358 99.16 697 40 22 10.9 17	meas. 2 53.84 2.315 13.30 13.36 0.196 3.53 7.10 3.38 1.84 0.357 99.22 680 41 22 10.6 16	meas. 3 53.69 2.312 13.29 13.37 0.197 3.52 7.10 3.44 1.84 0.357 99.12 678 40 21 10.7 17	Average 53.81 2.315 13.30 13.35 0.196 3.52 7.10 3.38 1.84 0.357 99.17 685 40 22 10.7 17	Stdev.(σ) 0.10 0.003 0.01 0.02 0.001 0.02 0.01 0.02 0.01 0.02 0.01 0.06 0.01 0.061 10 1 0.2 1 1 0.2 1	RSD(%) 0.2 0.1 0.2 0.3 0.4 0.1 1.8 0.3 0.2 1.5 1.4 2.7 1.4 2.7 1.4 3.5	R.V. 54.1 2.26 13.5 13.8 0.20 3.59 7.12 3.16 1.79 0.35 99.87 683 37 18 12.6 18	Diff.(%) -0.5 2.4 -1.5 -3.2 -1.8 -2.0 -0.2 7.0 2.6 2.1 0.3 9.0 20.4 -14.8 -7.4
BCR-2 (basalt) SiO_2 (wt.%) TiO_2 Al_2O_3 Fe_2O_3 MnO MgO CaO Na_2O K_2O P_2O_5 $Total$ Ba (ppm)Co Cr NbNiRb Co	meas. 1 53.89 2.318 13.31 13.33 0.196 3.50 7.11 3.32 1.83 0.358 99.16 697 40 22 10.9 17 40.9	meas. 2 53.84 2.315 13.30 13.36 0.196 3.53 7.10 3.38 1.84 0.357 99.22 680 41 22 10.6 16 40.8	meas. 3 53.69 2.312 13.29 13.37 0.197 3.52 7.10 3.44 1.84 0.357 99.12 678 40 21 10.7 17 41.0	Average 53.81 2.315 13.30 13.35 0.196 3.52 7.10 3.38 1.84 0.357 99.17 685 40 22 10.7 17 40.9	Stdev.(σ) 0.10 0.003 0.01 0.02 0.01 0.02 0.01 0.02 0.01 0.02 0.01 0.06 0.01 0.06 0.01 0.02 10 1 0.22 1 0.2 1 0.2 1 0.1	RSD(%) 0.2 0.1 0.2 0.3 0.4 0.1 1.8 0.3 0.2 1.5 1.4 2.7 1.4 3.5 0.2	R.V. 54.1 2.26 13.5 13.8 0.20 3.59 7.12 3.16 1.79 0.35 99.87 683 37 18 12.6 18 48	Diff.(%) -0.5 2.4 -1.5 -3.2 -1.8 -2.0 -0.2 7.0 2.6 2.1 0.3 9.0 20.4 -14.8 -7.4 -14.8
BCR-2 (basalt) SiO_2 (wt.%) TiO_2 Al_2O_3 Fe_2O_3 MnO MgO CaO Na_2O K_2O P_2O_5 TotalBa (ppm) Co Cr NbNiRb Sr	meas. 1 53.89 2.318 13.31 13.33 0.196 3.50 7.11 3.32 1.83 0.358 99.16 697 40 22 10.9 17 40.9 305	meas. 2 53.84 2.315 13.30 13.36 0.196 3.53 7.10 3.38 1.84 0.357 99.22 680 41 22 10.6 16 40.8 303	meas. 3 53.69 2.312 13.29 13.37 0.197 3.52 7.10 3.44 1.84 0.357 99.12 678 40 21 10.7 17 41.0 303	Average 53.81 2.315 13.30 13.35 0.196 3.52 7.10 3.38 1.84 0.357 99.17 685 40 22 10.7 17 40.9 304	Stdev.(σ) 0.10 0.003 0.01 0.02 0.001 0.02 0.01 0.02 0.01 0.02 0.01 0.06 0.01 0.06 0.01 0.02 10 1 0.22 1 0.2 1 0.1 1	RSD(%) 0.2 0.1 0.1 0.2 0.3 0.4 0.1 1.8 0.3 0.2 1.5 1.4 2.7 1.4 3.5 0.2 0.4	R.V. 54.1 2.26 13.5 13.8 0.20 3.59 7.12 3.16 1.79 0.35 99.87 683 37 18 12.6 18 12.6 18 48 346	Diff.(%) -0.5 2.4 -1.5 -3.2 -1.8 -2.0 -0.2 7.0 2.6 2.1 0.3 9.0 20.4 -14.8 -7.4 -14.8 -7.4 -14.8 -12.2
BCR-2 (basalt) SiO_2 (wt.%) TiO_2 Al_2O_3 Fe_2O_3 MnO MgO CaO Na_2O K_2O P_2O_5 $Total$ Ba (ppm) Co Cr NbNiRb Sr V	meas. 1 53.89 2.318 13.31 13.33 0.196 3.50 7.11 3.32 1.83 0.358 99.16 697 40 22 10.9 17 40.9 305 424	meas. 2 53.84 2.315 13.30 13.36 0.196 3.53 7.10 3.38 1.84 0.357 99.22 680 41 22 10.6 16 40.8 303 418	meas. 3 53.69 2.312 13.29 13.37 0.197 3.52 7.10 3.44 1.84 0.357 99.12 678 40 21 10.7 17 41.0 303 420	Average 53.81 2.315 13.30 13.35 0.196 3.52 7.10 3.38 1.84 0.357 99.17 685 40 22 10.7 17 40.9 304 421	Stdev.(σ) 0.10 0.003 0.01 0.02 0.001 0.02 0.01 0.02 0.01 0.02 0.01 0.06 0.01 0.06 0.01 0.02 10 1 0.2 1 0.2 1 0.1 3	RSD(%) 0.2 0.1 0.2 0.3 0.4 0.1 1.8 0.3 0.2 1.5 1.4 2.7 1.4 3.5 0.2 0.4 0.7	R.V. 54.1 2.26 13.5 13.8 0.20 3.59 7.12 3.16 1.79 0.35 99.87 683 37 18 12.6 18 12.6 18 48 346 416	Diff.(%) -0.5 2.4 -1.5 -3.2 -1.8 -2.0 -0.2 7.0 2.6 2.1 0.3 9.0 20.4 -14.8 -7.4 -14.8 -7.4 -14.8 -12.2 1.1
BCR-2 (basalt) SiO_2 (wt.%) TiO_2 Al_2O_3 Fe_2O_3 MnO MgO CaO Na_2O K_2O P_2O_5 $Total$ Ba (ppm) Co Cr NbNiRb Sr V Y	meas. 1 53.89 2.318 13.31 13.33 0.196 3.50 7.11 3.32 1.83 0.358 99.16 697 40 22 10.9 17 40.9 305 424 31.6	meas. 2 53.84 2.315 13.30 13.36 0.196 3.53 7.10 3.38 1.84 0.357 99.22 680 41 22 10.6 16 40.8 303 418 32.1	meas. 3 53.69 2.312 13.29 13.37 0.197 3.52 7.10 3.44 1.84 0.357 99.12 678 40 21 10.7 17 41.0 303 420 31.4	Average 53.81 2.315 13.30 13.35 0.196 3.52 7.10 3.38 1.84 0.357 99.17 685 40 22 10.7 17 40.9 304 421 31.7	Stdev.(σ) 0.10 0.003 0.01 0.02 0.001 0.02 0.01 0.02 0.01 0.02 0.01 0.02 0.01 0.06 0.01 0.001 10 1 0.2 1 0.2 1 0.1 3 0.4	RSD(%) 0.2 0.1 0.1 0.2 0.3 0.4 0.1 1.8 0.3 0.2 1.5 1.4 2.7 1.4 3.5 0.2 0.4 0.7 1.1	R.V. 54.1 2.26 13.5 13.8 0.20 3.59 7.12 3.16 1.79 0.35 99.87 683 37 18 12.6 18 12.6 18 48 346 416 37	Diff.(%) -0.5 2.4 -1.5 -3.2 -1.8 -2.0 -0.2 7.0 2.6 2.1 0.3 9.0 20.4 -14.8 -7.4 -14.8 -12.2 1.1 -14.3

Table 3. (continued)

矢嶋ほか(2001)の1:5ガラスビードによる測定結果と本研究での結果との比較を Table 4 に示す. 彼らと同様な精度が,本研究でも得られている. 計測時間を比較すると,矢嶋ほか (2001)のV, Cr, Ni, Rb, Sr, Ba, Y, Zr, Nbの計測時間の合計は2時間18分であるのに対 し,本研究では1時間45分と短時間である.

		JB	-1a			JA	A-2	
	Yajima	ı et al.	This study		Yajim	Yajima et al.		study
(ppm)	Ave.	σ	Ave.	σ	Ave.	σ	Ave.	σ
V	189	4.3	199	2.3	122	2.0	124	1.0
Cr	407	1.3	375	1.2	441	3.6	434	0.6
Ni	132	1.4	141	1.5	137	1.0	128	0.6
Rb	40	0.7	37.7	0.3	70	0.7	70.8	0.7
Sr	444	1.3	451	0.6	246	0.3	261	0.6
Ba	501	8.1	502	5.8	305	8.7	324	9.8
Y	20	0.9	23.9	0.5	19	0.3	18.6	0.4
Zr	137	0.2	143	0.0	109	0.6	122	0.0
Nb	26	1.0	26.5	0.3	9	0.7	9.8	0.4

Table 4. Comparison of trace element precision.

これまで示してきたように、1:5ガラスビードでも、微量成分について、比較的良好な正確度・ 精密度が得られることが分かった.

BaはLα線を計測するため精密度が悪いが、相対標準偏差が10%の濃度(~100ppm)に関して、 一般的な火山岩や珪長質深成岩の Ba 濃度は、それよりも大きい場合が多い. ただし、はんれい岩 や流紋岩など、一部の低 Ba の岩石には注意が必要である. 本論では、Rh エンドウィンドー管球 を用いたが、近年 Rh/W デュアル管球を装着した XRF も見受けられるので、そのような XRF が 使用可能な場合には、Ba 測定をW管球でなせば、精度は向上すると思われる(山田ほか、1997).

低アルカリソレアイトなどを定量する際には、Rb と Nb について、珪長質火山岩および深成岩 などの場合は、V, Cr, Ni の精密度に注意する必要がある。

本研究の1:5ガラスビードを用いた分析法は, 島弧玄武岩〜安山岩などには充分適用可能な分 析方法である.

謝辞

海洋自然科学科の渡久山 章教授には原稿を読んで頂いた。また本研究では、平成14年度の理工 系教育高度化設備費(申請代表者:(故)山本 聴)による機器(XRFとビードサンプラー)を 使用し、理学部特殊装置維持費から分析必要経費を支出した。故山本教授および渡久山教授、およ び当局に感謝申し上げます。さらに、本研究の一部に文部科学省科学研究費補助金(新城竜一;基 盤研究C,課題番号17540458)を使用した。

引用文献

- Croudace, I.W., & Gilligan, J. (1990): Versatile and accurate trace element determinations in iron-rich and other geological samples using X-ray fluorescence analysis. X-ray Spectrometry, 19, 117-123.
- 後藤 篤・巽 好幸(1991): 蛍光X線分析装置による岩石試料の定量分析(1). 理学電気ジャー ナル, 22, 28-44.
- 服部 仁(1971): 蛍光X線分析法による岩石中の珪酸塩定量用のガラス円板試料調整法. 地調月 報, 22, 103-118.
- Imai, N., Terashima, S., Itoh, S., & Ando, A. (1995): 1994 composition values for GSJ reference samples, "Igneous rock series". *Geochem. J.*, 29, 91-95.
- 角緑 進・永尾隆志・山田康治郎・河野久征・白木敬一(1997) : 低希釈率ガラス円板を用いた岩 石中の希土類元素の定<u>量</u>,山口大学機器分析センター報告,5,16-25.
- 河野久征・村田 守・片岡由行・新井智也(1988): 蛍光X線分析の自動化.X線分析の進歩, 19, 307-332.
- Kimura, J., & Yamada, Y. (1996): Evaluation of major and trace element XRF analyses using a flux to sample ration of two to one glass beads. J. Min. Petr. Econ. Geol., 91, 62-72.
- 永尾隆志・角縁 進・白木敬一(1996):全自動蛍光X線分析装置(理学/RIX3000)による岩石 中の主成分および微量元素組成の定量.山口大学機器分析センター報告, 5, 10-15.
- 山田唐治郎・河野久征・白木敬一・永尾隆志・角縁 進・大場 司・川手新一・村田 守(1997): Rh/WデュアルX線管を用いた低希釈率ガラスビード法による岩石中の主成分, 微量成分および 希土類の分析, X線の進歩, 29, 47-70.
- 矢嶋一仁・小野 勝・藤巻宏和(2001): XRF による1:5 ガラスビードを用いた全岩主要成分・ 微量成分の分析正確度および精密度. 岩石鉱物科学, 30, 28-32.