

LiBO_2による変成岩・火成岩の分解法の検討及びそれらの主要元素(珪素を除く)とZrの定量

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2008-01-25 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 藤吉, 瞭, 楠, 賢司, 鈴木, 理恵 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.14945/00000376

LiBO₂ による変成岩・火成岩の分解法の検討及び それらの主要元素（珪素を除く）と Zr の定量

藤吉 瞭¹・楠 賢司¹・鈴木理恵¹

Evaluation of methods for digestion of metamorphic and igneous rocks using LiBO₂ and the determination of major elements (except Si) and Zirconium

Akira FUJIYOSHI¹, Kenji KUSUNOKI¹ and Rie SUZUKI¹

Abstract Pelitic gneisses and schists containing minerals insoluble in hydrofluoric acid such as staurolite, andalusite and others, and igneous rock reference samples of the Geological Survey of Japan (GSJ) were decomposed by the method of Crock *et al.* with fuming process of hydrofluoric acid after fusion using LiBO₂ to remove Si which tends to form a gelatinous precipitate. However, they often left residues.

To get a clear, stable solution of these rocks, the method of Crock *et al.* was modified: better results were obtained by repeated drying of the residues by adding a mixed solution of HCl, HClO₄ with a little more water in the process of the expulsion of residual fluorine.

The contents of Al, Fe, Mg, Ca, Ti, Mn and Zr in the metamorphic rocks and the GSJ igneous rock reference samples were determined by means of an inductively coupled argon plasma/optical emission spectrophotometer, and the Na and K contents by atomic absorption spectrometry.

The results of chemical analyses for the GSJ igneous rock reference samples decomposed by the modified method show the reasonable values for the major elements (except Si) and Zr.

The results of analyses of the pelitic gneisses and schists, containing the minerals resistant to hydrofluoric acid (HF), decomposed by both the modified method and mixed acid show that this modified method is available in analyses of the major elements and Zr for the metamorphic and igneous rocks bearing the minerals resistant to HF.

Key words: digestion method by LiBO₂, residues, expulsion of fluorine, zirconium analyses, minerals resistant to HF, zircon, staurolite, metamorphic rocks

はじめに

フッ化水素酸と他の酸を用いての岩石の分解は、最も有名な方法である(Maxwell, 1968; Johnson & Maxwell, 1981). しかしながら、変成岩は、フッ化水素酸に溶けない鉱物—十字石、鋼玉、紅柱石、珪線石、ジルコン、クロムスピネル等—を含む岩石が多く存在するため、通常の分解法では完全に分解できない岩石がしばしば存在する。これらの鉱物の分解は、しばしばそれらの鉱物を多量に含む岩石が存在するため、微量元素のみならず主要元素

の分析にとっても重要である。また、ジルコン等のフッ化水素酸に溶けない鉱物は深成岩にも副成分鉱物として多くの岩石に存在することから、これらの鉱物の分解は火成岩に対しても微量元素・希土類元素の分析に重要である。

フッ化水素酸に溶けない鉱物に対しては、ほとんどすべての鉱物を溶かすことができるリチウムメタボレート(LiBO₂)による分解法が有効である(Johnson & Maxwell, 1981).

LiBO₂による珪酸塩の分解法として Medlint *et al.*

¹静岡大学教育学部地学教室, 422-8529 静岡市大谷836

¹Geological Institute, Faculty of Education, Shizuoka University, 836 Oya, Shizuoka, 422-8529 Japan
E-mail: edafuji@ipc.shizuoka.ac.jp

Table 1 Differences among digestion methods.

method	in the first fuming process	number of repeated dryness	solution added to the dried residues
A	—	—	—
B	+5ml HF	—	—
C	+5ml HF	1	20mlH ₂ O+5mlHCl+5mlHClO ₄

Table 2 Analytical results of the GSJ igneous rock reference samples for each method of sample digestion. A, B, C: methods of sample digestion using LiBO₂ (see the text and Table 1). D: method of sample digestion using mixed acids, based on Fujiyoshi *et al.* (1996). R.V.: recommended values of major elements based on Ando *et al.* (1987), and Zirconium based on Itoh *et al.* (1992). XRF: values by XRF analyses based on Kimura & Yamada (1996).

Rock	JB-1a (Basalt)						JB-2 (Basalt)					
(wt.%)	A	B	C	D	R.V.	XRF	A	B	C	D	R.V.	XRF
TiO ₂	1.29	1.23	1.31	1.31	1.30	1.34	1.16	1.17	1.17	1.15	1.19	1.18
Al ₂ O ₃	14.22	7.07	14.43	14.98	14.51	14.65	14.51	8.56	14.48	15.08	14.67	14.5
Fe ₂ O ₃	8.94	8.35	8.99	9.18	9.09	9.16	14.41	13.81	14.12	14.50	14.33	14.2
MnO	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.14	0.23	0.22	0.22	0.23	0.20	0.21
MgO	7.69	6.08	7.77	8.10	7.75	8.02	4.64	4.01	4.59	4.75	4.66	4.69
CaO	9.63	3.74	9.83	9.80	9.23	9.57	10.17	4.35	10.29	10.4	9.89	9.76
Na ₂ O	2.90	2.87	2.77	2.79	2.74	2.80	2.13	2.20	2.06	1.99	2.03	2.07
K ₂ O	1.33	1.28	1.31	1.36	1.42	1.37	0.38	0.31	0.37	0.39	0.42	0.42
Total	45.32	29.94	45.65	47.67	46.19	47.05	46.21	33.26	45.89	48.47	47.39	47.07
Zr(ppm)	130	144	138	125	146	140	46.5	54.0	49.2	44.4	51.4	42.0
Rock	JG-1a (Granodiorite)						JG-2 (Granite)					
(wt.%)	A	B	C	D	R.V.	XRF	A	B	C	D	R.V.	XRF
TiO ₂	0.24	0.24	0.24	0.23	0.25	0.25	0.04	0.04	0.05	0.04	0.04	0.05
Al ₂ O ₃	14.32	13.03	14.09	14.12	14.22	14.30	12.48	12.28	12.81	12.49	12.41	12.60
Fe ₂ O ₃	1.97	1.97	1.98	1.92	2.05	2.04	0.93	0.95	0.95	0.95	0.93	0.93
MnO	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
MgO	0.70	0.71	0.68	0.69	0.69	0.63	0.06	0.05	0.04	0.03	0.04	0.01
CaO	2.26	1.19	2.35	2.33	2.13	2.18	0.74	0.62	0.73	0.72	0.80	0.69
Na ₂ O	3.54	3.59	3.47	3.34	3.41	3.43	3.73	4.02	3.57	3.52	3.55	3.59
K ₂ O	4.17	4.07	4.04	3.99	4.01	4.02	5.03	4.87	4.75	4.76	4.72	4.72
Total	27.06	24.66	26.71	26.68	26.82	26.91	22.93	22.75	22.29	22.53	22.51	22.61
Zr(ppm)	106	126	117	34	121	124	95	114	109	71	101	111
Rock	JA-2 (Andesite)						JR-1 (Rhyolite)					
(wt.%)	A	B	C	D	R.V.	XRF	A	B	C	D	R.V.	XRF
TiO ₂	0.65	0.67	0.67	0.65	0.67	0.70	0.11	0.10	0.10	0.10	0.10	0.11
Al ₂ O ₃	15.36	8.41	15.43	16.21	15.32	15.94	13.01	12.90	13.41	12.40	12.89	13.02
Fe ₂ O ₃	6.03	5.99	6.13	6.02	6.13	6.55	0.89	0.90	0.90	0.83	0.95	0.87
MnO	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.11
MgO	7.22	4.58	7.05	7.19	7.68	7.93	0.11	0.12	0.12	0.12	0.09	0.09
CaO	6.46	2.66	6.38	6.50	6.48	6.54	0.74	0.63	0.73	0.74	0.63	0.71
Na ₂ O	3.31	3.27	3.17	2.93	3.08	3.14	3.96	3.70	4.02	3.99	4.10	4.10
K ₂ O	1.77	1.71	1.69	1.74	1.80	1.85	4.55	4.55	4.58	4.48	4.44	4.50
Total	40.30	26.79	40.01	41.35	41.27	42.76	23.38	22.91	23.87	22.76	23.30	23.51
Zr(ppm)	107	120	114	104	119	115	86	103	96	89	101	98

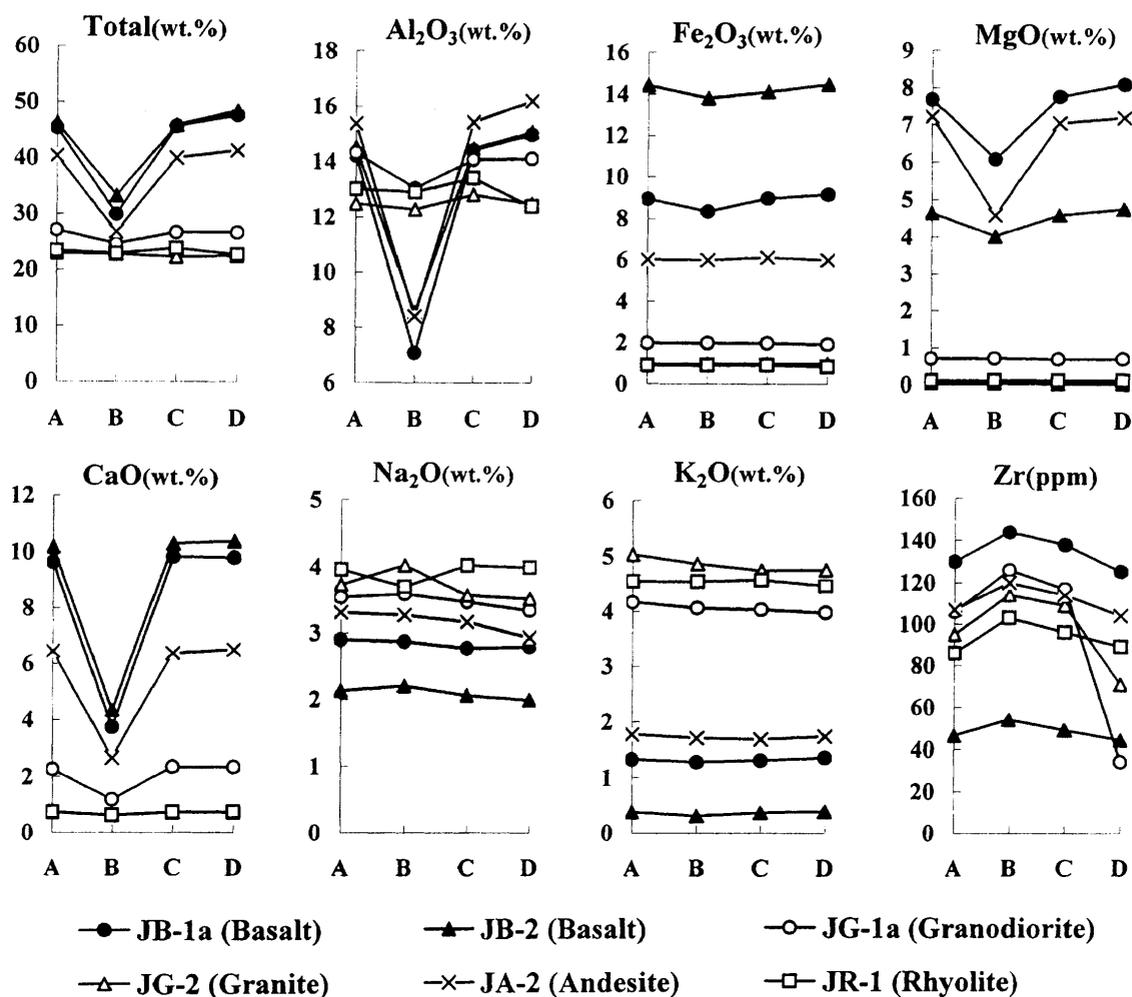


Fig. 1 Oxide contents versus digestion method for the GSJ igneous rock reference samples. A, B, C: methods of sample digestion using LiBO₂ (see the text and Table 1). D: method of sample digestion using mixed acids, based on Fujiyoshi *et al.* (1996). Total: Al₂O₃ + Fe₂O₃ + TiO₂ + MgO + MnO + CaO + Na₂O + K₂O.

(1969)の方法がある。しかしながら、この方法による分解溶液は、Siがゼラチン状沈殿物を作りやすく、その沈殿物が希土類元素を分離する樹脂カラムの障害となるため (Crockの私信, 1985), Crock *et al.* (1984) は、そのSiを除くため、LiBO₂による分解溶液にフッ化水素酸を加える方法を用いた。しかしながら、この方法はゼラチン状沈殿物は作らないが、しばしば他の種類の沈殿物(多分フッ化物)が出来る。そのため沈殿を除くために藤吉ほか (1996) の蒸発乾固を繰り返す方法を試みた。その結果、沈殿物のない安定な溶液が得られた。この分解法による化学分析値の有効性を検証するために、地質調査所火成岩標準試料及びフッ化水素酸に溶けない鉱物を含む変成岩の化学分析した。ジルコンは火成岩・変成岩に副成分鉱物として含まれることが多いので、分解法の比較検討のため測定した。この分解法による他の微量元素、希土類元素の分析に関しては現在検討中であり、別の論文で報告する。

岩石の分解方法及び化学分析

Medlint *et al.* (1969)の方法は次の通りである。

(1) 200 mesh のサンプル0.1000gとLiBO₂ 0.500gを混ぜ、

グラファイトのるつぼに入れる。

(2) 1000°Cの muffle 炉の中に10~15分間置く。

(3) 底の平らな 200 mlのテフロンビーカーに3%の硝酸40.0mlとテフロン加工のスターリングバーを入れる。

(4) 炉からるつぼを取り出し、溶けて玉になったものを(3)で用意したビーカーに注ぐ。

(5) ビーカーにふたをして、温めずに完全に溶けるまで、マグネティックスターラーで静かに攪拌する。

(6a) 溶けた溶液をビーカーからプラスチックの栓が付いたきれいなガラス瓶に溶液を移す。

このMedlint *et al.* (1969)方法を基に、下記のAからCまでの3通りの分解法を行った。

Aの方法は上記のMedlint *et al.* (1969)の方法であるが、一部は次のように変更した。(1)ではサンプルを0.2500g, LiBO₂を0.750gとした。(2)ではCrock *et al.* (1984)を参考に1050°Cで25-30分間加熱に変更した。(3)では、3%の硝酸の40.0mlの代わりに1規定の硝酸50mlを用いた。(6a)では1規定の硝酸を用いて100mlのメスフラスコで定容する。

Bの方法は、(1)から(5)までAの方法と同じであるが、次に(6a)の代わりに、(6b)と(7a)を行う。

(6b) フタを取り、フッ化水素酸 (46-48%) 5 mlを加えて、

Table 3 Analytical results of the pelitic gneisses and schists containing the minerals resistant to hydrofluoric acid for each method of sample digestion. A, B, C: methods of sample digestion using LiBO₂ (see the text and Table 1). D: method of sample digestion using mixed acids, based on Fujiyoshi *et al.* (1996).

Rock	Staurolite schist (AF68070206)				Garnet-staurolite schist (79073105J)				Corundum-andalusite -biotite gneiss (94082411A)			
	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
(wt.%)												
TiO ₂	0.96	0.97	0.77	0.78	0.99	0.99	0.98	0.87	2.09	2.14	1.84	2.02
Al ₂ O ₃	16.27	16.27	16.24	8.19	16.20	16.72	16.57	13.00	27.80	25.65	27.03	19.79
Fe ₂ O ₃	7.61	7.66	7.77	5.93	10.73	10.78	11.16	10.10	13.93	13.99	13.62	13.45
MnO	0.14	0.14	0.14	0.12	0.41	0.41	0.40	0.39	0.17	0.18	0.16	0.16
MgO	1.03	1.03	0.98	0.95	1.63	1.64	1.66	1.59	2.96	2.50	2.85	2.88
CaO	1.99	1.72	1.99	2.07	1.86	2.09	1.95	1.92	5.07	3.03	5.00	4.84
Na ₂ O	1.11	0.99	1.03	0.89	1.14	1.05	1.16	0.95	2.60	2.40	2.54	2.30
K ₂ O	0.27	0.19	0.22	0.18	1.39	1.27	1.40	1.31	4.72	4.42	4.50	4.49
Total	29.38	28.97	29.14	19.11	34.35	34.95	35.28	30.13	59.34	54.31	57.54	49.93
Zr(ppm)	185	213	195	26.8	156	170	167	31.2	362	395	381	3.0

Rock	Garnet-biotite gneiss-1 (95102011A1)				Garnet-biotite gneiss-2 (95102011A2)				Corundum-spinel -biotite gneiss (95102011A3)			
	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
(wt.%)												
TiO ₂	0.99	0.99	1.00	0.98	0.99	1.02	1.02	0.99	1.97	1.97	1.59	1.83
Al ₂ O ₃	19.37	17.92	19.26	19.31	20.18	18.56	19.67	19.93	24.44	21.89	22.25	22.10
Fe ₂ O ₃	8.56	8.58	8.66	8.74	8.82	8.69	8.82	8.92	10.60	10.67	10.61	10.46
MnO	0.26	0.26	0.25	0.27	0.33	0.30	0.28	0.30	0.15	0.13	0.14	0.13
MgO	2.21	2.01	2.15	2.22	2.41	2.04	2.30	2.34	3.30	2.34	3.15	3.42
CaO	2.33	1.56	2.32	2.34	2.14	1.54	2.16	2.12	3.67	2.87	3.71	3.57
Na ₂ O	3.56	3.34	3.51	3.43	3.31	3.07	3.29	3.04	4.63	4.33	4.35	4.36
K ₂ O	2.73	2.58	2.66	2.84	3.10	2.95	3.07	3.16	3.13	2.94	2.89	3.01
Total	40.01	37.24	39.81	40.13	41.28	38.17	40.61	40.80	51.89	47.14	48.69	48.88
Zr(ppm)	198	231	236	2.5	203	233	227	2.3	517	551	506	5.5

100°Cのホットプレートの上に置き、蒸発乾固する。

(7a) 冷却後、蒸発乾固したビーカーに蒸留水50ml、硝酸(61%)7.5mlを加え、100°Cのホットプレートの上で30分間温め、冷却後蒸留水を用いて100mlのメスフラスコで定容する。

Cの方法は、(1)から(6b)までBの方法と同じであるが、次に(7a)の代わりに(7b)、(8a)を行う。

(7b) 冷却後、蒸発乾固したビーカーに蒸留水20ml、塩酸(35%)5ml、過塩素酸(60%)5mlを加え、100°Cのホットプレートの上に置き、過塩素酸の蒸気が見えるまで熱する。その後温度を200°Cに上げて、蒸発乾固する。

(8a) 冷却後、蒸発乾固したビーカーに蒸留水50ml、塩酸(35%)9ml、過酸化水素(30%)1mlを加え、100°Cのホットプレートの上で30分間温め、冷却後蒸留水を用いて100mlのメスフラスコで定容する。

以上の各分解法の違いはTable 1にまとめた。また、比較のため行った藤吉ほか(1996)による混合酸の分解法をDとした。

分解した溶液中のAl, Fe, Ca, Mg, Ti, Mn, Zrは、

高周波誘導結合プラズマ発光分光分析計(ICP)で測定した。NaとKは原子吸光分光分析計を用い、藤吉(1986)の方法で測定した。ICP及び原子吸光による上記元素の定量に、各元素の標準液として和光純薬工業の原子吸光用金属標準液を使用した。

分解・測定した岩石は、日本地質調査所(GSJ)の火成岩標準試料と変成岩である。火成岩標準試料は、玄武岩(JB-1a, JB-2)、安山岩(JA-2)、流紋岩(JR-1)、花崗閃緑岩(JG-1a)、花崗岩(JG-2)であり、変成岩は、フッ化水素酸に溶けない鉱物(十字石、紅柱石、鋼玉、スピネル、柘榴石等)を含む泥質片麻岩・片岩である。

分解・化学分析結果及び考察

LiBO₂によるAからCの3通りの分解方法とDの混合酸による分解方法による火成岩標準試料及び泥質片麻岩・片岩の化学分析結果を、Table 2, Table 3にそれぞれ示した。火成岩標準試料に関しては、Ando *et al.* (1989)による主要元素の値、Itoh *et al.* (1992)によるZrの値、

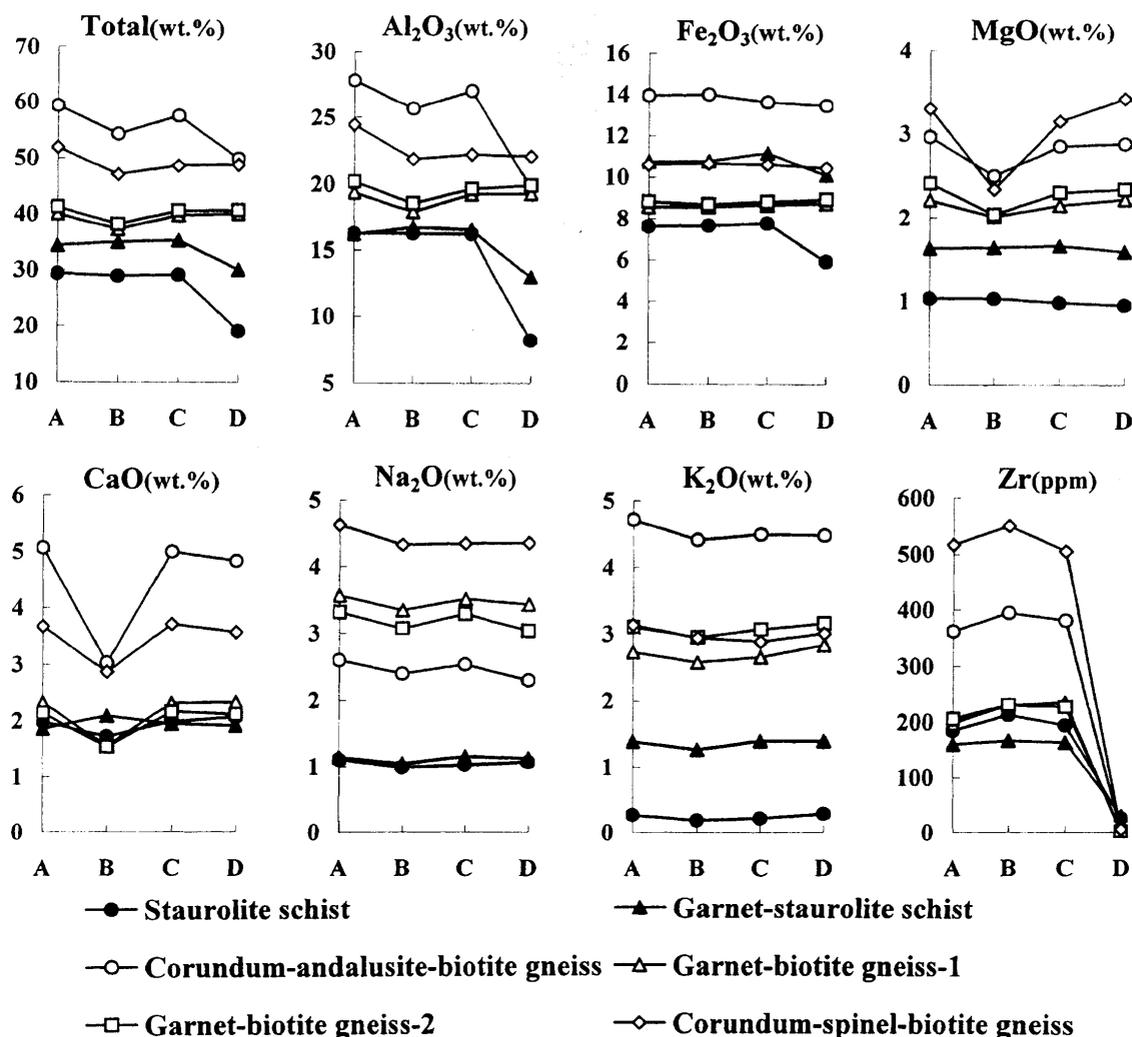


Fig. 2 Oxide contents versus digestion method for the pelitic gneisses and schists containing the minerals resistant to hydrofluoric acid. A, B, C: methods of sample digestion using LiBO₂ (see the text and Table 1). D: method of sample digestion using mixed acids, based on Fujiyoshi *et al.* (1996). Total: Al₂O₃ + Fe₂O₃ + TiO₂ + MgO + MnO + CaO + Na₂O + K₂O.

及び Itoh & Yamada (1996) による蛍光 X 線分析装置 (XRF) に基づく値を参考のため示した。但し、XRF 値は、H₂O を除いて主要元素の酸化物の総計を 100% としているの少し高め値を示す。

LiBO₂ による 3 通りの方法における火成岩標準試料の主要元素の分析結果は、Table 2, Fig. 1 に示すように方法 B 以外はほぼ類似の値を示す。方法 B では一般に各元素の酸化物の総計は減少を示し、特に減少の顕著な酸化物は、Al₂O₃, CaO である (Fig. 2)。この方法は、フッ化水素酸を加えて蒸発乾固する方法で、分析値の酸化物の総計の減少として示されるように、分解した時に沈殿物をたびたび生じる。この沈殿物を除くために、塩酸・過塩素酸・蒸留水を加えて蒸発乾固を繰り返す方法 C を行った。その結果の分析値は Ando *et al.* (1989) の値とほぼ一致し (Table 2)、この分解方法が主要元素の分析にも適していることを示している。泥質片麻岩・片岩の各分解方法に対する主要元素の分析結果は、火成岩標準試料の分析結果とほぼ同様である (Table 3, Fig. 2)。

ジルコニウムの分析に関して火成岩標準試料の分析においては、方法 B の値が最も高い値を示し、次に方法 C、A と値が低くなる (Tables 2, Fig. 1)。方法 B の値は、Itoh *et al.* (1992) による推奨値 (recommended values) 及び Itoh & Yamada (1996) による XRF 値よりも高い値を示す。方法 C の値は、推奨値及び XRF 値と類似の値を示す。また、方法 C の値は方法 A の値より約 10% 位高い値を、方法 B の値は方法 C の値より 5-10% 位高い値を示す。泥質片麻岩・片岩の場合もほぼ同様の結果を示す (Table 3, Fig. 2)。このことは、LiBO₂ による分解と混合酸による分解を結合することはフッ化水素酸に溶けない鉱物をより完全に分解させることを示していると思われる。また、沈殿のある方法 B より沈殿のない方法 C の方が少し低い値を示すことは、蒸発乾固によりジルコニウムが少し失われることを示しているかもしれない。

主要元素に関して混合酸による分解法 D の値と LiBO₂ による分解法の値を比べると、火成岩標準試料の分析値は LiBO₂ による方法 B 以外類似の値を示す (Table 2,

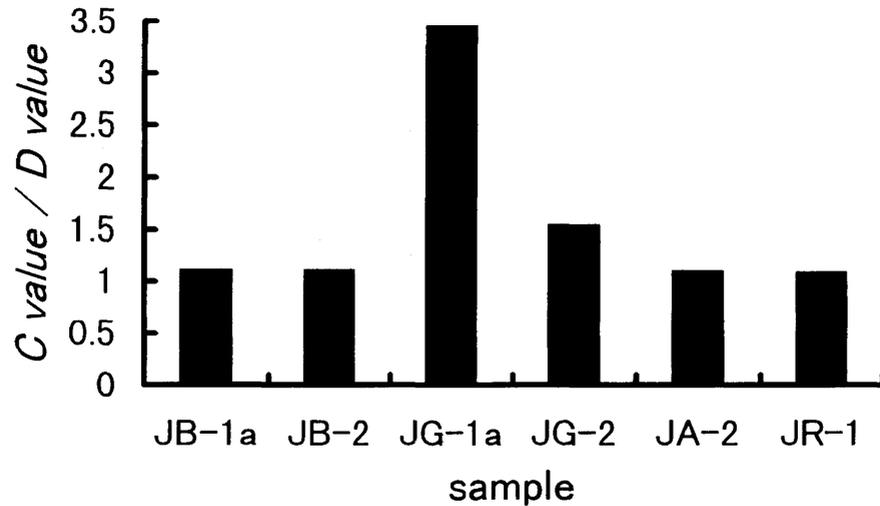


Fig. 3 Histogram of C value/D value in Zirconium content for the GSJ igneous rock reference samples. C: method of sample digestion using LiBO_2 (see the text and Table 1). D: method of sample digestion using mixed acids, based on Fujiyoshi *et al.* (1996).

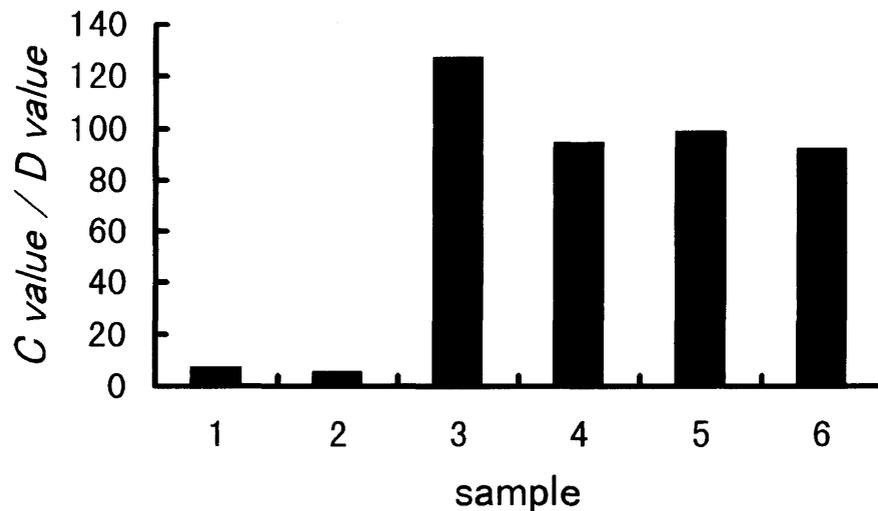


Fig. 4 Histogram of C value/D value in Zirconium content for the pelitic gneisses and schists containing the minerals resistant to hydrofluoric acid. C: method of sample digestion using LiBO_2 (see the text and Table 1). D: method of sample digestion using mixed acids, based on Fujiyoshi *et al.* (1996). 1: Staurolite schist. 2: Garnet-staurolite schist. 3: Corundum-andalusite-biotite gneiss. 4: Garnet-biotite gneiss-1. 5: Garnet-biotite gneiss-2. 6: Corundum-spinel-biotite gneiss.

Fig. 1). 一方、泥質片麻岩・片岩では、酸化物の総計に示されるように、顕著な差異を示すものからほとんど差異のないものまで存在する (Table 3, Fig. 2). これは、フッ化水素酸に溶けない鉱物の量を反映した結果と思われる、 LiBO_2 の分解法がフッ化水素酸に溶けない鉱物を含む岩石に対して有効なことを示唆していると思われる。また、柘榴石はフッ化水素酸に溶けないと言われていた (Winchell & Winchell, 1951) が、柘榴石黒雲母片麻岩の混合酸による分解法Dの値と LiBO_2 による分解法の値がほぼ同じであることから、柘榴石は混合酸で分解することを示している。

ジルコニウムに関して混合酸による分解法Dの値と LiBO_2 による分解法の値を比べると、火成岩標準試料の花崗岩類 (JG-1a, JG-2) においては LiBO_2 による分解法Cの値が高い値 (3.4倍, 1.5倍) を示す、そして火山岩類

においても少し高い値 (約1.1倍) を示す (Fig. 3). この分析結果は、ジルコニウムの分析において LiBO_2 の分解法を用いることが花崗岩類については必須であるが、さらに火山岩についても望ましいことを示している。一方、泥質片麻岩・片岩では、方法Cの値は、方法Dの値と比べて、圧倒的に高い値 (5倍から130倍) を示す (Fig. 4). 従って、変成岩のジルコニウムの分析において混合酸による分解法の値は非常に低く、この分解法が不適当であることを示している。

まとめ

Medlint *et al.* (1969) の LiBO_2 の分解法 (A) の溶液はSiのゼラチン状の沈殿が出来やすく、その沈殿が希土類元素を分離するカラムの障害となるため、Crock *et*

al. (1984) はSiを除くためフッ化水素酸を加える方法(B)を考え、用いた。このLiBO₂による分解と混合酸による分解の結合は、ゼラチン状沈殿物を作りやすいSiを除いて、安定な溶液を作るのみならず、フッ化水素酸に溶けない鉱物をより完全に分解させると思われる。しかしながら、このこの方法は主要元素の酸化物の総計の減少に示されるように沈殿物をたびたび生じる。この沈殿物を除くためにフッ化水素酸を加えて蒸発乾固した後に、塩酸・過塩素酸・蒸留水を加え蒸発乾固を繰り返す方法(C)により、沈殿物のない安定な溶液が得られた。この方法(C)の溶液の測定値は主要元素・ジルコニウムに関して妥当な値を示している。従って、この方法は主要元素・微量元素の分析に有効な分解方法である。また、この分解による溶液は、沈殿物がないので樹脂カラムを使う希土類元素の分離にも非常に有効であると思われる。

フッ化水素酸に溶けない鉱物を含む岩石の化学分析において、混合酸による分解法の値とLiBO₂の分解法の値との比較は、後者の分解法が主要元素・ジルコニウムの分析にとって非常に有効であることを明確に示している。

謝 辞

アメリカ地質調査所のJ. G. Crock博士には、LiBO₂による分解法に関して多大の御教示・助言を頂いた。静岡大学大学院学生内野和紀氏には、図の作成等手伝いをして頂いた。これらの方々に深く感謝の意を表す。

引用文献

- Ando A., Kamioka H., Terashima S. & Itoh S. (1989), 1988 values for GSJ rock reference samples, "Igneous rock series". *Geochemical Journal*, **23**, 143-148.
- Crock J. G., Lichte F. E. & Wildeman T. R. (1984), The group separation of the rare-earth elements and yttrium from geologic materials by cation-exchange chromatography. *Chemical Geology*, **45**, 149-163.
- 藤吉 瞭 (1986), 原子吸光法によるケイ酸塩中の主要元素の定量. 静岡大学教育学部研究報告 (自然科学篇), **37**, 21-29.
- 藤吉 瞭・楠 賢司・鈴木理恵 (1996), 混合酸による変成岩・火成岩の分解法の改善及びそれらの主要元素 (珪素を除く) の定量. 静岡大学地球科学研究報告, **2**, 57-62.
- Itoh S., Terashima S., Imai N., Kamioka H., Mita N. & Ando A. (1992), 1992 compilation of analytical data for rare-earth elements, scandium, yttrium, zirconium, and hafnium in twenty-six GSJ reference samples. *Journal of the Geological Survey of Japan*, **43**, 659-733.
- Johnson W. M. & Maxwell J. A. (1981), *Rock and Mineral Analysis, Second Edition*. John Wiley & Sons, New York, 489p.
- Kimura J. & Yamada Y. (1996), Evaluation of major and trace element XRF analyses using a flux to sample ratio of two to one glass beads. *Journal of Mineralogy, Petrology and Economic Geology*, **91**, 62-72.
- Maxwell J. A. (1968), *Rock and Mineral Analysis*. Interscience, New York, 584p.
- Medlnt J. H., Suhr N. H. & Bodkin J. B. (1969), Atomic absorption analysis of silicates employing LiBO₂ fusion. *Atomic Absorption Newsletter*, **8** (2), 25-29.
- Winchell A. N. & Winchell H. (1951), *Elements of Optical Mineralogy, Part II, Descriptions of Minerals, Fourth Edition*. John Wiley & Sons, New York, 551p.