走査型 X 線分析顕微鏡 (SXAM) による非破壊・連続化学組成 分析の猪苗代湖湖底堆積物コアへの適用

長 橋 良 隆^a・中 澤 なおみ^{*}

走査型 X 線分析顕微鏡 (SXAM) を用いた非破壊・連続測定による化学組成分析を猪苗代湖湖底堆積物に適用した。そのために、まず岩石標準試料と猪苗代湖湖底堆積物試料を加圧成形した粉末ペレットを用いて、SXAM と蛍光 X 線分光分析装置 (XRF) による定量分析の結果を比較・評価した。SXAM による岩石標準試料の定量分析は、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MnO 、 K_2O の分析値と推奨値との間に系統的な差はなく、分析値を推奨値に近い値と評価できる。 SiO_2 、 MgO 、 CaO 、 SO_3 の分析値は、推奨値に対して系統誤差があるが、推奨値との相関は良く、系統誤差の傾向を把握したうえで利用できる。 Na_2O と P_2O_5 は定量性を得られなかった。As については、猪苗代湖湖底堆積物のように Pb 含有量が少なく、かつ大きな変化がない場合に相対変動を示す半定量的な値として利用できる。SXAM による定量分析の各元素の相対誤差は、猪苗代湖湖底堆積物の場合、 SiO_2 が 2% 未満、 TiO_2 が 7% 未満、 Al_2O_3 が 5% 未満、 Fe_2O_3 が 6% 未満、 MnO が 12% 未満、 MgO が 35% 未満、 CaO が 8% 未満、 K_2O が 10% 未満、 SO_3 が 8% 未満、As が 35% 未満であった。このように SXAM による定量分析を評価した上で、猪苗代湖湖底堆積物に対して SXAM による非破壊・連続化学組成分析を適用し、IN2.5-11 コアの厚さ 10 cm 部から Fe_2O_3 、 MnO と SO_3 の極大値を 11 層準、IN2.5-09 コアの厚さ 12 cm 部から Fe_2O_3 の極大値を 12 層準見いだした。SXAM による Fe_2O_3 、 MnO 、 SO_3 、As 含有量の鉛直変化 (プロファイル) は、猪苗代湖湖底堆積物の縞状粘土の明暗部に対応して変化しており、縞状粘土の成因を検討する際の基礎資料となる。

キーワード：走査型 X 線分析顕微鏡，非破壊・連続分析，定量分析，湖成堆積物，猪苗代湖

I. はじめに

海洋や湖沼の細粒堆積物は、微化石などの古環境に関わる指標を良好に保存する記録媒体である。また、堆積物全体 (バルク) あるいは構成粒子個々の化学組成は、堆積物の起源や成因、堆積環境や堆積後の続成過程、さらには古環境に関わる情報をもたらす (Hennekam and Lange, 2012; Marshall *et al.*, 2012 など)。堆積物の柱状試料 (以下、コアとする) の化学組成を非破壊・連続測定する装置には、近年、普及が進んでいる蛍光 X 線 (XRF) コアスキャナーと総称されるものがあり、これを用いた様々な研究についてまとめた書籍 (Rothwell, 2006; Croudace and Rothwell, 2015 など) も出版されている。

XRF コアスキャナーには、半割した 1.5 m 長程度の

コア断面を直接スキャンできる試料室を備え、最小 100 μm 部の定性・定量分析ができる XRF コアローガーや、分析可能領域が $10 \times 10 \text{ cm}$ (あるいは $20 \times 20 \text{ cm}$) 程度の走査型 X 線分析顕微鏡 (Scanning X-ray Analytical Microscope: SXAM) と呼称されるものがある。XRF コアスキャナーの特徴は、試料室をヘリウム雰囲気として、あるいは X 線発生部と試料室とを X 線透過フィルムにより隔離し試料室を大気雰囲気として、含水試料の分析を行えることである。Rothwell and Croudace (2015) によると、XRF コアスキャナーを用いた 2013 年の研究論文では、Cox 社製や Avaatech 社製の XRF コアローガーによるものが 9 割以上にもなる。

日本では、海底堆積物コアや湖底堆積物コアについて、SXAM を用いた化学的特性の鉛直変化に関する先進的な研究がある (例えば、Kido *et al.*, 2006; Katsuta

2015 年 9 月 14 日受付。2016 年 7 月 30 日受理。

^{*} 福島大学共生システム理工学類 〒960-1296 福島市金谷川 1 番地。

^a Corresponding author: nagahashi@sss.fukushima-u.ac.jp

et al., 2007 など). SXAM は, X 線導管により径 $10\mu\text{m}$ ~ 1mm 程度に絞り込まれた一次 X 線を試料に照射する (図 1). 蛍光 X 線の検出器には, エネルギー分散型の SDD (Silicon Drift Detector) 検出器が用いられている. 試料室内の可動式試料ステージは, 線的・面的に精密に走査することができ, 地質試料だけでなく考古資料や工業製品など, ささまざまな試料の元素マッピングや定性・定量分析に利用されている.

SXAM を用いて含水堆積物コアを測定するには, X 線発生部と試料室とを X 線透過フィルムにより隔離し, 試料室を大気雰囲気として測定する必要がある. また, 含水堆積物コアの乾燥を防ぐために, 堆積物表面に X 線を透過するマイラーフィルムが用いられる. マイラーフィルムと含水堆積物表面の間には, 毛細管現象により水の薄層が生じるため, 一次 X 線と蛍光 X 線が吸収される. Kido *et al.* (2006) では, 含水率による X 線の吸収効果, 間隙水による乾燥堆積物の希釈効果も考慮した補正方法やマトリクス効果の補正方法が検討されており, 従来型の XRF 等による定量値との比較・補正の方法についても検討されてきた (Kido *et al.*, 2006; Weltje and Tjallingii, 2008 など). また, XRF コアスキャナーを用いた含水堆積物コアの分析では, 含有量の鉛直変化を重視し, 各元素の蛍光 X 線強度 (単位電流あたりのカウント数) や 2 元素間の蛍光 X 線強度比 (カウント数比) の鉛直変化を用いて議論している場合が多い.

本論では, 福島県の猪苗代湖において 2012 年に採取した湖底堆積物コアを対象として, その化学組成と元素濃度の鉛直変化 (プロファイル) から堆積物の成因を探

る目的で SXAM ((株)堀場製作所製 XGT-7200V) による非破壊・連続化学組成分析を適用した. 本論では, 元素濃度のプロファイルの検討に蛍光 X 線強度や元素間の強度比を用いるのではなく, SXAM による定量値を用いているのが特徴である. そのために, まず岩石標準試料および猪苗代湖湖底堆積物コア (INW2012 コア: 高瀬ほか, 2014) 試料を加圧成形した粉末ペレットを用いて, 従来型 XRF での FP 法 (Fundamental Parameter Method: 西塾, 2005) による定量分析の結果と SXAM による結果を比較し, 評価した. 次に, INW2012 コアの SXAM による化学組成の多点ライン分析 (以下, 連続分析とする) を非破壊で行い, 元素濃度のプロファイルから見いだした含有量の極大層準 (ピーク) と堆積物の色調等との関係を明らかにし, 猪苗代湖湖底堆積物の明暗縞状粘土の成因について予察的な検討を行った. これまで猪苗代湖の底質や湖底堆積物コアの化学的特徴について実際に検討した研究例はなく, INW2012 コアの一部ではあるが, 本論において初めて化学組成上の特徴と元素濃度のプロファイルを報告する.

II. 分析方法

1. 従来型 XRF の検量線法と FP 法による定量分析

従来型 XRF の分析は, 福島大学所有の (株)リガク製 RIX2000 を用いて行った. 分析は, 高瀬・長橋 (2007) の粉末ペレット法により, 岩石標準試料を用いた検量線を作成し, 主要 10 元素 (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P) と硫黄 (S) および微量 11 元素 (As, Ba, Co, Cr, Cu, Nb, Ni, Pb, Sr, V, Zn) について定量した. なお, S の検量線作成に用いた標準試料は JCh-1 (S 含有量 0 wt.%) と SRM2710 (S 含有量 0.24 wt.%), さらに JLk-1 (S 含有量 0.1 wt.%) と JLk-1 に粉末単体硫黄を 1 wt.%, 5 wt.%, 10 wt.% 添加した試料である. 微量元素の検量線作成には, コンプトン散乱線強度を内標準としたマトリクス補正と, 重複する特性 X 線の重なり補正を行った (高瀬・長橋, 2007).

XRF 分析の測定試料は, 自動メノウ乳鉢を用いて微粉化した試料 2.0 g を内径 20 mm の塩化ビニル (塩ビ) リングとともに加圧成形したペレットを作成した. 高瀬・長橋 (2007) では, 試料 5.0 g とニトロセルロースバインダー 0.5 g を混合し, 内径 30 mm の塩ビリングを用いて加圧成形したペレットを分析用試料としていた. 今回は分析試料の量を少なくすることを目途として小径の塩ビリングを用いた結果, ニトロセルロースバインダーを使用せずに, 試料量を 2.0 g まで少なくできた. ただ

図 1 走査型 X 線分析顕微鏡 (SXAM) 本体の模式図

Fig. 1 Schematic sketch of the scanning X-ray analytical microscope (SXAM)

し、高瀬・長橋(2007)が測定した微量元素のうち Ce, Ga, Rb, Th, Y, Zr は相関の良い検量線が得られなかったため、本論の分析元素からは除外した。分析条件は高瀬・長橋(2007)に準じており、管電圧 50 kV、管電流 50 mA とし、測定時間は主要 10 元素と S の分析で約 18 分、微量 11 元素で約 130 分である。

従来型 XRF では、FP 法による定量分析も行った。FP 法については西塾(2005)により詳しく解説されているが、以下にその概要を述べる。FP 法では、元素の含有量が蛍光 X 線強度から理論的に計算できる。実際の未知試料では、測定した蛍光 X 線強度と理論強度が等しくなるように計算上の試料の組成を逐次調整して得られた組成を定量値としている。FP 法で必要な元素感度係数は、あらかじめ測定し、装置に組み込まれている。FP 法は、標準試料から検量線を作成し定量する検量線法と異なり、標準試料の測定が不要であり、また含有元素が未知の試料でも定量できる。また、分析部が完全な平滑でなく不定形な試料であっても、含有量を 100% に規格化して計算を行うので、分析値そのものから元素濃度のプロファイルの変化について検討できるという大きな利点がある。FP 法の分析条件は、管電圧 50 kV、管電流 50 mA、ステップスキャン(ステップ 0.05°, 測定時間 0.4 秒)で定性分析を行い、同定されたピークについてオーダー分析((株)リガクの SQX 法)による定量値を得た。

2. SXAM のスタンダード組み込み FP 法による定量分析

SXAM による分析は、福島大学所有の(株)堀場製作所製 XGT-7200V を用いて行った。この装置の概略を図 1 に示す。X 線管球は Rh をターゲットとしており、X 線導管により絞り込まれた微小径の一次 X 線が試料に照射される。本論では X 線照射径 1.2 mm の X 線導管を用いた。検出器は、液体窒素不要のエネルギー分散型の半導体検出器(SDD)を用いており、Na~U の測定が行える。試料室は大気雰囲気と真空雰囲気が選択できるが、本論では、蛍光 X 線が大気雰囲気で減衰するのを避け、可能な限り定量分析の精度を上げるために、X 線発生部と試料室の両方を真空雰囲気として分析を行った。

分析は、管電圧 50 kV、管電流最大 1 mA (可変)とし、1 点あたりの測定時間はライブタイムで 60 秒とした。定量は装置付属ソフトウェアの FP 法によるが、これには測定スペクトルを一つだけスタンダードとして組み込むことができる(Std-FP 法とする)。本論では、JLk-1 に粉末単体硫黄(S)を 5 wt.% 添加した試料の測定スベ

クトルをスタンダードに組み込んだ。この Std-FP 法による定量元素は、主要 10 元素(Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P)と S および As である。

III. 分析試料

XRF と SXAM による分析結果の比較と評価のために用いた分析試料は、産業技術総合研究所地質調査総合センター(Geological Survey of Japan : GSJ)による岩石標準試料 20 種(JA-1, JA-2, JA-3, JB-1a, JB-2, JB-3, JR-1, JR-2, JR-3, JG-1a, JG-2, JG-3, JP-1, JGb-1, JGb-2, JSI-1, JSI-2, JSd2, JSd3, JLk-1)と NIST (National Institute of Standards and Technology) による SRM2710 (As 含有量 626 ppm) である。これらの試料の XRF の検量線法による分析結果を付録 S1 に、FP 法による分析結果を付録 S2 に示す。また、SXAM による分析では、XRF 分析に用いたものと同じペレットを 1 試料あたり 16 点分析し、その平均値を分析結果とした(付録 S3)。

SXAM による化学組成分析の未知試料への適用は、福島県猪苗代湖の湖底堆積物コア(INW2012 コア: 廣瀬ほか, 2014)を用いた。INW2012 コアの主要部は明暗縞状に細互層した粘土からなる。INW2012 コアは、ほぼ同一地点で掘削した 4 本のコア(IN1, IN1.5, IN2, IN2.5)を集成したものである(廣瀬ほか, 2014)。本論で用いたのは、IN2.5-09 (コア名称の後の数字はセクション番号)の深度 73.5~85.5 cm と IN2.5-11 の深度 45.5~55.5 cm の縞状粘土である。これらは INW2012 コアの深度 1409.7~1421.7 cm と深度 1504.1~1514.1 cm にそれぞれ相当し、それぞれの年代は、廣瀬ほか(2014)の年代モデルに基づく、約 26 ka と約 29 ka である。

XRF 分析に必要な試料量は乾燥重量で約 2.0 g であるので、IN2.5-09 の深度 73.5~85.5 cm と IN2.5-11 の深度 45.5~55.5 cm を厚さ 5 mm 単位で切り出し、ペレットを作成した。猪苗代湖湖底堆積物の XRF の検量線法による分析結果を付録 S4 に示す。また、このペレットを SXAM により分析した結果を付録 S5 に示す。5 mm 厚で切り出した試料とは別に SXAM を用いた非破壊・連続化学組成分析のために、IN2.5-09 の深度 73.5~85.5 cm と IN2.5-11 の深度 45.5~55.5 cm を、1 辺が 12 mm のアルミ製 L 字アングルを組み合わせで棒状の試料を採取し(Nakagawa, 2007)、分析に用いた。

ここで、猪苗代湖湖底堆積物の分析前処理について述べる。猪苗代湖湖底堆積物の間隙水には、硫酸イオンが

高濃度で含まれ(藪崎ほか, 2014), 試料を自然乾燥すると, 短時間のうちに微細な針状の石膏が析出する。その後, 赤褐色の酸化鉄が皮膜状に試料表面を覆うことから, おそらく鉄イオンも間隙水中に高濃度で含まれる。石膏や酸化鉄被膜により試料表面が覆われると堆積物そのものの分析とならない。石膏や酸化鉄が試料表面へ析出するのを防ぐために, 次のような前処理を行った。まず試料を 60% エタノールに約 6 時間浸し, 次に 100% エタノールに約 18 時間浸す。エタノールに湿潤している期間中に試料の色調は変わらないこと, エタノールは水と親和することから, この前処理による堆積物試料からの元素の溶脱はないと考えられる。取り出した試料は室温で自然乾燥し, 分析試料とした。完全に乾燥した試料の色調は, 粘土の黒色部が灰色に変化するが, この乾燥による酸化は避けられない。このようなエタノール処理をすると, 試料表面に石膏や酸化鉄が析出することはない。これは, 試料の表層部の間隙水とエタノールとが親和し, 試料表層部が速やかに乾燥することにより, 石膏や酸化鉄が試料表層に析出することを防いでいると考えられる。

IV. 岩石標準試料の分析結果による評価

岩石標準試料の推奨値を横軸に, XRF の FP 法と SXAM の Std-FP 法による分析値を縦軸にとり, それぞれに最小二乗法による回帰線 ($y = ax + b$) を求め(図 2), 回帰線の係数と相関係数を算出した(表 1)。回帰線の誤差は, 傾斜 a と切片 b の 95% 信頼限界で示した(表 1)。回帰線の傾きと切片の値は, それぞれの誤差を含めて傾き 1 と切片 0 に収まれば系統的な差はないとされる(ミラー・ミラー, 1991)。ここでの横軸は岩石標準試料の推奨値であるので, この推奨値に対しての系統的な差を検討していることになる。

まず, XRF の FP 法による定量分析について検討する。SiO₂, Al₂O₃, MnO, MgO, Na₂O の回帰線の傾きと切片の値は, それぞれの誤差を含めて, 傾き 1 と切片 0 の範囲に収まり, 95% 信頼限界内にある(表 1)。よって, これらの元素の分析値には, 系統的な差はないと判断でき, 分析値を推奨値に近い値として利用できる。ただし, Na₂O の相関係数は 0.87 とやや低い。一方, TiO₂, Fe₂O₃ (全鉄を Fe₂O₃ に換算), CaO, K₂O, P₂O₅, As は, 傾きの値が誤差を含めた 95% 信頼限界内に収まらない。また, SO₃ (全硫黄を SO₃ に換算) は傾きと切片の値の両方が誤差を含めた 95% 信頼限界内に収まらない。ただし, これらの元素の相関係数は 0.96 以上と高く, 推奨

値に対する系統誤差である。なお, SO₃ が系統的に低い値を示すのは, X 線照射によって測定試料が高温にさらされたため S が昇華し, 測定強度そのものが徐々に小さくなり, 分析値が系統的に低く出たものと考えられる。そのため, SXAM による岩石標準試料の分析は, XRF 分析前のペレットを用いて行った。

次に SXAM の Std-FP 法による定量分析について検討する。TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, K₂O の回帰線の傾きと切片の値は, それぞれの誤差を含めて傾き 1 と切片 0 の範囲に収まり, 95% 信頼限界内にある。よってこれらの元素は, 系統的な差がなく, 分析値を推奨値に近い値として利用できる。SiO₂ と SO₃ の回帰線の切片の値, Na₂O と MgO の回帰線の傾きの値, CaO と As の回帰線の傾きと切片の値は, 誤差を含めても 95% 信頼限界内にはない。しかし, これらのうちの CaO と SO₃ の回帰線の相関係数は 0.99 以上と非常に高く, 推奨値に対する系統誤差とみなせる。SiO₂ の傾きの値は 95% 信頼限界にあるが, 誤差の値はやや大きい。ただし, 相関係数は 0.904 と良く, 系統誤差であることが分かる。SXAM による SiO₂ の分析値は, 40~60 wt.% の濃度範囲で XRF と比較して若干高い値を示す。MgO については, 推奨値との相関は認められ(相関係数 0.81), 系統誤差とみなせるが, 分析値そのもののばらつきが大きい。P₂O₅ の回帰線の傾きと切片の値は, それぞれの誤差を含めて傾き 1 と切片 0 の範囲に収まるが, 傾きの値の誤差が大きく (± 0.71), 相関係数も 0.14 と低い。よって, P₂O₅ は, 系統誤差でもなく, 定量性がない。Na₂O の回帰線の相関係数は 0.176 と低く, 系統誤差でもないため, 定量性がない。

以上述べたように, SXAM による TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, K₂O については, 分析値を推奨値に近い値として利用できる。SiO₂, MgO, CaO と SO₃ は, 系統誤差の傾向を把握したうえで分析値を利用する必要がある。一方, Na₂O と P₂O₅ については, 系統誤差でなく, 相関係数も低く(それぞれ 0.18 と 0.14), 定量性が認められない。SXAM のスタンダード組み込み FP 法による分析値を XRF の FP 法による分析値と比較すると, SXAM による TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO と K₂O の分析値は, XRF の分析値と遜色ないばかりか, SXAM の方が 1:1 の線に近いものが多い(図 2)。その他の SiO₂, MgO, CaO と SO₃ については, XRF の方が 1:1 の線に近いが, MgO を除いて, SXAM 分析値の推奨値からの外れもそれほど大きくない(図 2)。

As については, XRF・SXAM とともに推奨値から大き

図 2 蛍光 X 線分析装置 (XRF) の FP 法と走査型 X 線分析顕微鏡 (SXAM) の Std-FP 法による岩石標準試料 12 元素濃度と推奨値との比較

白丸は XRF 分析, 黒丸は SXAM 分析の結果を表す。破線は XRF 分析, 実線は SXAM 分析の最小二乗法による回帰線を表す。

Fig. 2 Relationship between concentration of twelve elements content and their reference values of the GSJ (Geological Society of Japan) geochemical reference samples (powder-pressed pellets) measured by the conventional XRF (FP-method) and SXAM (Std-FP method)

Open and solid circles show data obtained by XRF and SXAM, respectively. Dashed (XRF) and solid (SXAM) lines indicate a linear regression line based on the least squares method.

表 1 蛍光 X 線分析 (XRF) の FP 法と走査型 X 線分析顕微鏡 (SXAM) の Std-FP 法による岩石標準試料の分析結果の相関係数と誤差

Table 1 Correlation coefficient and 95% confidence limits of significance test of quantitative analysis of the GSJ geochemical reference samples measured by the XRF (FP method) and SXAM (Std-FP method)

(wt.%)	Calibration range		Line of regression of XRF ($y=ax+b$)					Line of regression of SXAM ($y=ax+b$)				
	Min.	Max.	a	$\pm a$	b	$\pm b$	R ²	a	$\pm a$	b	$\pm b$	R ²
SiO ₂	43.8	79.9	1.012	0.050	-2.160	3.212	0.991	0.870	0.145	10.438	9.386	0.904
TiO ₂	0.01	1.43	0.881	0.046	0.026	0.033	0.990	0.930	0.091	0.045	0.065	0.965
Al ₂ O ₃	0.68	23.8	0.959	0.108	1.155	1.654	0.954	1.066	0.157	0.487	2.411	0.923
Fe ₂ O ₃	0.78	14.2	0.884	0.050	0.278	0.368	0.988	0.929	0.073	0.346	0.539	0.977
MnO	0.02	0.30	1.137	0.178	-0.005	0.025	0.914	1.070	0.115	-0.003	0.016	0.958
MgO ^{*1}	0.04	7.92	0.917	0.131	-0.080	0.493	0.932	0.537	0.139	-0.012	0.525	0.806
CaO	0.09	14.3	1.167	0.016	0.040	0.092	0.999	0.916	0.019	0.170	0.109	0.998
Na ₂ O ^{*1}	0.02	4.75	1.002	0.201	-0.087	0.613	0.873	0.234	0.260	0.206	0.769	0.176
K ₂ O	0.00	4.74	1.180	0.044	0.039	0.123	0.995	1.009	0.044	0.103	0.123	0.993
P ₂ O ₅ ^{*2}	0.00	0.29	1.639	0.090	0.004	0.029	0.973	0.547	0.705	0.068	0.103	0.136
SO ₃	0.00	10.1	0.625	0.188	0.520	0.371	0.964	1.066	0.082	0.361	0.313	0.991
As	0.00	0.063	1.564	0.111	-0.003	0.003	0.996	12.629	4.406	-0.050	0.123	0.901

*1: exclude JP-1 standard sample

*2: exclude JP-1 and JG-2 standard sample

く外れている (図 2)。これは As の K α 線に Pb の L α 線が重なるためであり、実際の As 含有量よりも多くなっている。とくに高濃度側の標準試料とした SRM2710 は、As の含有量 (626 ppm) よりもはるかに多い 5532 ppm もの Pb を含んでいる (付録 S1)。そのため、SXAM による As の分析値が推奨値よりもかけ離れて大きな値を示したものと考えられる。このように、As は定量値としての利用はできないが、V 章で議論するように Pb 含有量が少ない条件の試料では相対変動を半定量的に示す値として利用できる。

V. SXAM による化学組成分析の猪苗代湖湖底堆積物への適用

猪苗代湖湖底堆積物の SXAM による分析値の評価は、XRF の検量線法による分析値に対して SXAM 分析値をプロットした散布図を作成し、最小二乗法による回帰線の相関、さらに SXAM 分析の各元素濃度に対する相対誤差から検討する。その次に SXAM による非破壊・連続化学組成分析を猪苗代湖湖底堆積物へ適用し、元素濃度のプロファイルから含有量の極大層準 (ピーク) を識別し、堆積物の成因についての予察的な検討を行う。

1. SXAM による猪苗代湖湖底堆積物の分析値と相対誤差

ここでは、猪苗代湖湖底堆積物の XRF (検量線法) による分析値を真に近い値とみなし横軸に、SXAM による分析値を縦軸とした散布図を作成し、最小二乗法に

よる回帰線と相関係数を求めた (図 3)。

まず、回帰線の傾きと切片の値の誤差を算出すると、K₂O のみが誤差を含んで傾き 1 と切片 0 に収まり、XRF の検量線法による分析値と系統誤差がない。それ以外の SiO₂、Al₂O₃、TiO₂、Fe₂O₃、MnO、CaO、SO₃ については誤差を含んでも傾き 1 と切片 0 には収まらず、XRF との間に系統誤差がある (XRF の検量線法による分析値そのものにも偶然誤差はあることに注意)。ここで、Fe₂O₃、MnO、SO₃ の相関係数は 0.99 以上、SiO₂、TiO₂、K₂O の相関係数は 0.95 以上と高い相関を示す。Al₂O₃ と CaO の相関係数もそれぞれ 0.91 と 0.85 と比較的良好い。このことは、SXAM 分析値に系統誤差があるものの、SXAM 分析による元素濃度の変化を誤差の範囲内において識別できることを意味している。なお、MgO の相関係数は 0.42 と悪く、分析した濃度範囲も狭いことから、系統誤差であるかどうか判断できない。

また、猪苗代湖の湖底堆積物の As は、XRF の検量線法による分析値と SXAM による分析値とが大変良い相関 (相関係数 0.99) を示す。As の K α 線には Pb の L α 線が重なるが、XRF による猪苗代湖湖底堆積物の Pb 含有量は、最小値 25 ppm、最大値 88 ppm、平均値 50 ppm と含有量に極端な差がない (付録 S4)。それに対し、XRF による As 含有量は、最小値 23 ppm、最大値 546 ppm、平均値 152 ppm であり、最小値と最大値の差が大きい (付録 S4)。SXAM による As の分析値は、XRF による分析値に対して約 3 倍高い値となっているが、その相関は低濃度域でも大変良く、系統誤差とみな

しうる(図3). XRFの検量線法によるAs含有量とSXAMによるAs含有量とが良好な相関を示すのは、今回検討したIN2.5-09およびIN2.5-11において、Pb含有量が少なくかつその変化幅が小さく、As含有量に大きな変化があるためである。このような関係が猪苗代湖

湖底堆積物の他の部分でも相当すれば、SXAMによるAsの分析値をAs含有量の相対変動を半定量的に示す値として利用することができる。なお、XRFの検量線法によるAs含有量が23ppmのIN2.5-11-6は、SXAMの測定スペクトルにAsのピークが認められないが、As含

図3 猪苗代湖湖底堆積物のXRF検量線法とSXAMによる12元素濃度の比較
実線は最小二乗法による回帰線を示す。

Fig. 3 Relationship between concentrations of twelve elements using the conventional XRF (quantification for calibration line method) and SXAM in sediment core samples from Lake Inawashiro-ko

A linear regression line by the least squares method is also shown.

有量が36 ppmのIN2.5-11-8では測定スペクトルにAsのピークが認められ, 自動定性による判定でもAsが検出されることから, 検出下限はSXAMの分析値で0.01 wt.%程度(実際の濃度によると40 ppm程度)である。

次にSXAM分析による各元素の濃度の平均値に対す

る相対誤差($100 \times \text{標準偏差} / \text{平均値}$)を示す(図4)。各元素の相対誤差は, SiO_2 が約2%未満, TiO_2 が約7%未満, Al_2O_3 が約5%未満, Fe_2O_3 が約6%未満, MnO が約12%未満, MgO が約35%未満, CaO が約8%未満, K_2O が約10%未満, SO_3 が約8%未満, Asが約35%

図4 猪苗代湖湖底堆積物のSXAM分析の変動係数

Fig. 4 Plots showing coefficient of variation (C.V.) against mean values of each element concentration, measured by the SXAM.

Sediment core samples from Lake Inawashiro-ko are used.

未満である。MgO は、濃度範囲が狭いにもかかわらず、相対誤差が約 35%未満と大きい。MgO については、岩石標準試料の分析値自体のばらつきが大きく(図 2)、定量の精度が良くない。As の相対誤差が約 35%未満と大きいのは、含有量そのものが微量であるためである。以上から、猪苗代湖の湖底堆積物試料に対しては、MgO と As の相対誤差が 35%未満と高いものの、その他の元素では相対誤差十数%から数%未満で定量できる。

2. SXAM による非破壊・連続化学組成分析の猪苗代湖湖底堆積物への適用

猪苗代湖湖底堆積物に対して SXAM による非破壊・連続化学組成分析を適用し、各元素のプロファイルから同定できた含有量の極大値(ピーク)と堆積物の明暗縞との関係を明らかにし、さらに明暗縞状の粘土の成因について予察的に検討する。なお、SXAM による連続分析は、試料ステージを 0.6 mm 間隔で走査した。分析点数は、IN2.5-11(厚さ 10 cm)で 139 点、IN2.5-09(厚さ 12 cm)で 163 点である(付録 S6)。

図 5 は、縞状粘土の層相写真とそのグレー値のプロファイルとともに、SXAM によって非破壊・連続分析を行った元素の含有量(wt.%)のプロファイルを並べたものである。

IN2.5-11(図 5)では、 Fe_2O_3 含有量約 5~20 wt.%, SO_3 含有量約 0.9~6.4 wt.%, MnO 含有量 0.04~0.21 wt.%であり、3 元素のプロファイルを見ると、3 つのうちの 2 つあるいは 3 つの含有量が同時に高くなる顕著なピークが複数認められる。それらのピークの IN2.5-11 における深度は、下位のものから順に 55.1 cm, 54.4 cm, 53.3 cm, 52.8 cm, 49.7 cm, 49.5 cm, 49.3 cm, 48.7 cm, 47.8 cm, 47.4 cm, 46.6 cm であり、これらを下位から順にピーク 11-1 からピーク 11-11 とする(図 5)。ピーク 11-1, 2, 3, 5 は Fe_2O_3 と SO_3 の含有量が同時に高くなる。ピーク 11-4, 6, 7, 8, 9, 10 は、 Fe_2O_3 と MnO の含有量が同時に高くなる。ピーク 11-11 は 3 成分全ての含有量が高くなる。さらに、これらのピークのほとんどは、明暗縞状の粘土の相対的な暗色部にある(図 5)。また、 Fe_2O_3 と SO_3 の含有量の合計が約 17 wt.% 以上になるピーク 11-2, 3, 8, 11 では、 Al_2O_3 含有量がほとんど変わらずに、 SiO_2 含有量が顕著に落ち込む(図 5)。

Al_2O_3 含有量は 19.6~25.3 wt.%であり、上・下位の測定点との細かな振幅(1 wt.%程度)と層厚 10 cm 内における緩やかな増減が認められる。 Al_2O_3 の相対誤差は 5%未満であるため、1 wt.%程度の細かな振幅は含有量

の増減の変化として識別できない。一方、緩やかな増減は、55.5 cm から 54.4 cm は減少傾向、そこから 50 cm 付近までは緩やかな増加傾向、50 cm から 49.5 cm は減少傾向、49.5 cm から 46.5 cm まではほぼ一定、46.5 cm から 45.5 cm までは増加傾向となる。このような全体的な増減の傾向は、 Al_2O_3 の相対誤差を超えており、 Al_2O_3 プロファイルの特徴として読みとることが可能である。 TiO_2 の含有量は 0.40~0.69 wt.%, CaO の含有量は 0.8~1.4 wt.%であり、隣り合う測定点との含有量の差はほとんどの場合 8%の相対誤差を超えない。ただし、 $\text{TiO}_2 \cdot \text{CaO}$ とともに認められる 49.1 cm のピークはそれぞれの相対誤差を超えている。 K_2O の含有量は 1.5~2.1 wt.%であり、相対誤差が 10%未満であるため、細かな振幅は増減として識別できないが、49.5 cm 付近の極大値はピークと認められる。As の含有量は 0.00~0.03 wt.%であり、検出下限である 0.01 wt.%以下の場合がほとんどであるが、53.5~55.5 cm 付近が 0.02~0.03 wt.%と上位に比較して若干含有量が多くなっている(図 5)。XRF の検量線法による As の含有量は、この部分で 50 ppm を超え、相対的に As 含有量が多い(付録 S4) ことと整合的である。また、MgO 含有量は 1.0~2.3 wt.%であり、その変化幅が大きくみえる。しかし、その変化幅の多くは、MgO の相対誤差(約 35%)を超えない。

IN2.5-09(図 5)では、 Fe_2O_3 含有量 4.0~18.0 wt.%, SO_3 含有量 0.9~11.1 wt.%, MnO 含有量 0.03~0.06 wt.%である。IN2.5-11 では、 Fe_2O_3 のピークと SO_3 のピーク、あるいは Fe_2O_3 のピークと MnO のピークは同期するケースが多いが、 SO_3 のピークと MnO のピークはほとんどの場合に同期しない(図 5)。IN2.5-09 は IN2.5-11 と比較して MnO 含有量の変化幅が小さく、プロファイルから顕著なピークを同定し難い。よって、IN2.5-09 については、 Fe_2O_3 含有量のプロファイルからピークを同定する。 Fe_2O_3 のピークは 12 層準認められる(図 5)。それらの IN2.5-09 における深度は下位のものから順に深度 83.9 cm, 83.3 cm, 82.5 cm, 81.6 cm, 81.1 cm, 80.5 cm, 78.9 cm, 78.1 cm, 76.7 cm, 76.3 cm, 76.0 cm, 74.8 cm であり、これらを下位から順にピーク 9-1 からピーク 9-12 とする(図 5)。同定したピークのほとんどは明暗縞状の粘土の相対的な暗色部にあり(図 5)、ピーク 9-1, 9-3, 9-5, 9-7, 9-8 は SO_3 のピークと一致する。ここで As のプロファイルに着目すると、As 含有量は 0.01~0.23 wt.%であり、その相対誤差である約 35%を大きく超えて増減している。 Fe_2O_3

図5 猪苗代湖湖底堆積物 (IN2.5-11 と IN2.5-09) の層相写真・グレイ値と SXAM の非破壊・連続分析による元素濃度プロファイル
 数字付の線は、IN2.5-11 については $\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$ プロファイルから、IN2.5-09 については Fe_2O_3 プロファイルから同定した極大層準を表す。
 Fig. 5 A photograph of split core sediment (IN2.5-11 and IN2.5-09) from Lake Inawashiro-ko and its gray scale profile, and successive profiles
 of element concentrations analyzed by the non-destructive SXAM
 Vertical lines with numbers indicate high concentration horizons of MnO, Fe₂O₃, SO₃ profiles in the IN2.5-11 and Fe₂O₃ profile in the IN2.5-09
 identified by the SXAM sequential analysis.

から同定したピークの 9-1, 9-2, 9-3, 9-4, 9-5, 9-7, 9-8, 9-10, 9-12 では, As もピークを成しており, 同期するピークの数は SO_3 の場合よりも多い (図 5)。

また, IN2.5-11 と同様に, Fe_2O_3 と SO_3 の含有量の合計が約 17 wt.% 以上になるピーク 9-1, 9-2, 9-3 では, Al_2O_3 含有量が相対的に落ち込み, さらにそれよりも顕著に SiO_2 含有量の落ち込みが認められる (図 5)。 Al_2O_3 含有量は 18.2~21.8 wt.% であり, 先に述べたピーク 9-1, 9-2, 9-3 の落ち込みを除くと, プロファイルに認められる細かな振幅は IN2.5-11 と同様に 1 wt.% 程度であり, Al_2O_3 の相対誤差を超えない。また, IN2.5-11 に見られたような, 全体的に緩やかな傾向ではあるが相対誤差を超える増減は認められない。 CaO 含有量は 0.8~1.7 wt.% であり, その変化幅は IN2.5-11 よりも大きく, 複数のピークが認められる。これらのピークは Fe_2O_3 のピークと対応していない。その他, TiO_2 含有量は 0.4~0.8 wt.% であり, その変化幅は小さいが, Fe_2O_3 のピーク 9-2, 9-3, 9-8 では TiO_2 含有量の落ち込みが認められる。 K_2O 含有量は 1.5~2.7 wt.% であり, Fe_2O_3 のピーク時に相対的に減少している。これらのピーク時を除いても, その変化幅は IN2.5-11 よりも大きく, K_2O の相対誤差である約 10% を超える変化や厚さ 12 cm 内での緩やかな増減が認められる。 MgO 含有量は 1.0~2.7 wt.% であり, その変化幅が大きくみえる。しかし, その変化幅の多くは, IN2.5-11 と同様に MgO の相対誤差 (約 35%) を超えない。ただし, 大きく含有量が増えている層準, 例えばピーク 9-1 の上・下位やピーク 9-6 から 9-9 間の MgO のピークや落ち込みは, 相対誤差を超えて含有量が増えている。この特徴は IN2.5-11 とは異なる。

以上述べたように, SXAM による非破壊・連続化学組成分析を猪苗代湖湖底堆積物に適用し, 各元素濃度のプロファイルの特徴, また明暗縞状粘土との対応を明らかにした。連続分析とは別に SXAM による棒状試料全体の元素マッピングも行っており, IN2.5-11 の Fe_2O_3 , SO_3 , MnO のピークおよび IN2.5-09 の Fe_2O_3 , SO_3 , As のピークは元素マッピングからも識別できる。

以下では, 明暗縞状に細互層する粘土の成因について, 予察的な検討を行う。猪苗代湖の湖水は, 現在はほぼ pH 7 の中性であるが, 1995 年までは pH 5 程度の酸性を示していた (福島県環境センター, 2015)。湖水が酸性を示すのは, 安達太良山を源流とする酸川の強酸性水 (pH 2 程度) が長瀬川の中性水と合流し, pH 4 程度の酸性水となって猪苗代湖に注いでいるからである。酸川

源流の強酸性水には, 1000 mg/L 程度の硫酸イオンと 35~78 mg/L 程度の鉄イオンが含まれており (福島県環境センター, 2015), 長瀬川の中性水さらに猪苗代湖の湖水との混合により不溶化したフロックが湖底に堆積する過程で, 有機物やリンを吸着する自然の浄化作用が働いているとされる (鈴木, 1991; 福島県環境センター, 2015)。

過去約 1,400 年間の珪藻化石群集の変化から, 猪苗代湖の pH の変化が推定されている (鈴木, 1987)。しかし, INW2012 コアにおける猪苗代湖層上部は基底部から最上部まで基本的に明暗縞状に細互層した粘土が継続的に堆積している。このことは酸川の強酸性水が猪苗代湖の湖水に与える負荷量に変化があったとしても, 酸川からの強酸性水の流入が途絶えたことがないことを示している可能性がある。

本論において分析した猪苗代湖湖底堆積物の化学組成の平均値 (付録 S4) は, 琵琶湖の湖底堆積物である岩石標準試料の JLk-1 と比較すると, SO_3 と As が顕著に多く含まれ, Fe_2O_3 含有量もやや多い。IN2.5-11 と IN2.5-09 に共通することは, Fe_2O_3 含有量の変化が顕著なこと, そのピークが SO_3 のピークと同期する場合が多いことである。それらのピークは明暗縞の相対的暗色部に位置しており, 相対的暗色部の粘土の形成に Fe_2O_3 と SO_3 が大きく関わっていることを示し, それは酸川の強酸性水に含まれる硫酸イオンや鉄イオンに起因すると考えられる。また, IN2.5-11 では MnO 含有量に顕著な変化があり, そのピークが Fe_2O_3 のピークと同期し, As 含有量は検出下限程度である。それに対して, IN2.5-09 では MnO 含有量は 0.05 wt.% 程度で変化がなく, As 含有量に顕著な変化があり, そのピークが Fe_2O_3 のピークと同期する。一見同じように見える明暗縞状の粘土ではあるが, IN2.5-11 は厚さ 1 mm 以下の平行葉理状のものが積み重なる構造を示すのに対し, IN2.5-09 は厚さ 1~3 mm 程度の黒色粒状あるいはレンズ状の構造が目立つ (図 5)。このような層相上の特徴は MnO や As 等の含有量の違いと関連している可能性もある。明暗縞状粘土と化学組成との関係は単純ではないが, 本論において猪苗代湖湖底堆積物に適用した SXAM による非破壊・連続化学組成分析の結果は, 縞状粘土の成因を解き明かす基礎資料となる。

VI. ま と め

本論では, SXAM による非破壊・連続化学組成分析を猪苗代湖湖底堆積物に適用するために, まず SXAM に

よるスタンダード組み込みFP法による定量分析をXRFによる定量分析と比較し、SXAMの分析値について評価した。岩石標準試料の分析では TiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MnO 、 K_2O の分析値と推奨値との間に系統的な差はなく、SXAM分析値を推奨値に近い値と評価できる。 SiO_2 、 MgO 、 CaO 、 SO_3 の分析値は、推奨値に対して系統誤差があり、系統誤差の傾向を把握したうえで利用する必要がある。Asについては、猪苗代湖湖底堆積物のようにPb含有量が少なくかつその変化幅が小さい場合に、相対変動を示す半定量的な値として利用できる。また、 Na_2O と P_2O_5 については定量性が認められなかった。猪苗代湖湖底堆積物にSXAM分析を適用した場合、各元素の相対誤差は、 SiO_2 が2%未満、 TiO_2 が7%未満、 Al_2O_3 が5%未満、 Fe_2O_3 が6%未満、 MnO が12%未満、 MgO が35%未満、 CaO が8%未満、 K_2O が10%未満、 SO_3 が8%未満、Asが35%未満であった。

SXAMによる非破壊・連続化学組成分析を猪苗代湖湖底堆積物に対して適用し、IN2.5-11の厚さ10cm部から Fe_2O_3 、 MnO 、 SO_3 の極大値を11層準、IN2.5-09の厚さ12cm部から Fe_2O_3 の極大値を12層準見いだした。これらの極大値は明暗縞状の粘土の相対的暗色部に認められ、暗色部の粘土層の形成に Fe_2O_3 と SO_3 が大きく関与している可能性が高い。本論のSXAMによる各元素濃度のプロファイルは、猪苗代湖湖底堆積物の成因を検討する際の重要な基礎資料となる。

謝辞 海洋研究開発機構の木村純一氏と新潟大学の片岡香子氏には、素稿を読んでも的確なご指摘をいただき、本稿の内容が改善された。ここに記して謝意を表す。なお、本研究は、福島大学が文部科学省からの支援を得て2012年度から4年計画で実施した「磐梯朝日遷移プロジェクト」の一部として行った。

引用文献

- Croudace, I.W. and Rothwell, R.G. (eds.) (2015) Micro-XRF studies of sediment cores : Applications of a non-destructive tool for the environmental sciences. 656 p, Developments in Paleoenvironmental Research, 17, Springer.
- 福島県環境センター (2015) 福島県環境センター年報 第18号. 89 p, 福島県.
- Hennekam, R. and Lange, G. (2012) X-ray fluorescence core scanning of wet marine sediments : methods to improve quality and reproducibility of high resolution paleoenvironmental records. *Limnology and Oceanography : Methods*, 10, 991-1003.
- 廣瀬孝太郎・長橋良隆・中澤なおみ (2014) 福島県猪苗代湖の湖底堆積物コア (INW2012) の岩相層序と年代. 第四紀研究, 53, 157-173.
- Katsuta, N., Takano, M., Kawakami, S., Togami, S., Fukusawa, H., Kumazawa, M. and Yasuda, Y. (2007) Advanced micro-XRF method to separate sedimentary rhythms and event layers in sediments : its application to lacustrine sediment from Lake Suigetsu, Japan. *Journal of Paleolimnology*, 37, 259-271.
- Kido, Y., Koshikawa, T. and Tada, R. (2006) Rapid and quantitative major element analysis method for wet fine-grained sediments using an XRF microscanner. *Marine Geology*, 229, 209-225.
- Marshall, M., Schlögl, G., Nakagawa, T., Lamb, H., Brauer, A., Staff, R., Ramsey, C.B., Tarasov, P., Gotanda, K., Haraguchi, T., Yokoyama, Y., Yonenobu, H., Tada, R. and Suigetsu 2006 Project Members (2012) A novel approach to varve counting using μXRF and X-radiography in combination with thin-section microscopy, applied to the Late Glacial chronology from Lake Suigetsu, Japan. *Quaternary Geochronology*, 13, 70-80.
- ミラー, J.C.・ミラー, J.N. (宗森 信訳) (1991) データのとり方とまとめ方—分析化学のための統計学. 246 p, 共立出版.
- Nakagawa, T. (2007) Double-L channel : an amazingly non-destructive method of continuous sub-sampling from sediment cores. *Quaternary International*, 167-168 (Supplement), 298.
- 西埜 誠 (2005) 6章定量分析. 中井 泉編「蛍光X線分析の実際」: 78-103, 朝倉書店.
- Rothwell, R.G. (2006) New techniques in sediment core analysis. 266 p, Geological Society of Special Publication no. 267, Geological Society of London.
- Rothwell, R.G. and Croudace, I.W. (2015) Micro-XRF studies of sediment cores : A perspective on capability and application in the environmental sciences. Croudace, I.W. and Rothwell, R.G. (eds.) *Micro-XRF studies of sediment cores : applications of a non-destructive tool for the environmental*

sciences : 1-21, Springer.

鈴木敬治 (1987) 猪苗代湖の底質. アーバンクボタ, no. 26, 38-41.

鈴木美恵子 (1991) 猪苗代湖のリン沈降過程に関する考察. 用水と廃水, 33, 371-376.

高瀬つぎ子・長橋良隆 (2007) 蛍光 X 線分析におけるガラスビード法と粉末プレス法との比較—地質試料中の主要 10 元素と微量 18 元素の定量—. 福島大学地域創造, 19, 32-47.

Weltje, G.J. and Tjallingii, R. (2008) Calibration of XRF core scanners for quantitative geochemical logging of sediment cores : Theory and application. Earth and Planetary Science Letters, 274, 423-438.

藪崎志穂・廣瀬孝太郎・長橋良隆・高瀬つぎ子 (2014) 猪苗代湖の湖底堆積物から抽出した地中水の EC, pH 鉛直プロファイル特性—2012 年に掘削したコアの分析結果—. 共生のシステム, no. 14, 7-17.

以下の付録は, 電子付録として学会ホームページ上で公開しています.

〈[http : quaternary.jp/journals/data.html](http://quaternary.jp/journals/data.html)〉

付録 S1 蛍光 X 線分析装置 (XRF) の検量線法による GSJ 岩石標準試料の主成分・微量成分元素組成

Appendix S1 Major and trace element compositions of the GSJ geochemical reference samples measured by XRF (calibration line method)

付録 S2 蛍光 X 線分析装置 (XRF) の FP 法による GSJ 岩石標準試料の主成分・微量成分元素組成

Appendix S2 Major and trace element compositions of the GSJ geochemical reference samples measured by XRF (FP method)

付録 S3 走査型 X 線分析顕微鏡 (SXAM) の Std-FP 法による GSJ 岩石標準試料の主成分・微量成分元素組成

Appendix S3 Major and trace element compositions of the GSJ geochemical reference samples measured by SXAM (Std-FP method)

付録 S4 蛍光 X 線分析装置 (XRF) の検量線法による猪苗代湖湖底堆積物の主成分・微量成分元素組成

Appendix S4 Major and trace element compositions of lacustrine sediment core samples from Lake Inawashiro-ko measured by XRF (calibration line method)

付録 S5 走査型 X 線分析顕微鏡 (SXAM) の Std-FP 法による猪苗代湖湖底堆積物の主成分・微量成分元素組成

Appendix S5 Major and trace element compositions of lacustrine sediment core samples from Lake Inawashiro-ko measured by SXAM (Std-FP method)

付録 S6 走査型 X 線分析顕微鏡 (SXAM) の Std-FP 法の連続分析による猪苗代湖湖底堆積物の主成分・微量成分元素組成

Appendix S6 Sequential analytical result of major and trace element compositions of lacustrine sediment core samples from Lake Inawashiro-ko measured by SXAM (Std-FP method)

**Application of non-destructive and sequential analyses of chemical composition using by scanning X-ray analytical microscope (SXAM):
A case study of Lake Inawashiro-ko sediment core**

Yoshitaka Nagahashi^{*, a} and Naomi Nakazawa^{*}

Measured values of twelve elements analyzed by scanning X-ray analytical microscope (SXAM) have been evaluated by comparing them with that of conventional X-ray fluorescence spectrometry analysis (XRF). The samples used were powder-pressed pellets of the GSJ (Geological Survey of Japan) geochemical reference samples and Lake Inawashiro-ko lacustrine sediments. The chemical compositions obtained by the SXAM were quantified by fundamental parameter (FP) method with one standard spectrum. The measured values of titanium, aluminum, iron, manganese and potassium by the SXAM are consistent with a recommended value of the GSJ geochemical reference samples, and fulfill a level comparable to that of the XRF FP-method analysis. The quantifications of silicon, magnesium, calcium and sulfur have a systematic deviation from the recommended values of the GSJ geochemical ref-

erence samples, however each element indicates good linear regression relations based on the least squares method. Data of arsenic show relatively low regression relations, however, the values can be used semi-quantitatively only for samples which have low values of lead, such as sediments in Lake Inawashiro-ko. The quantifications of sodium and phosphorus could not be obtained using this method. As a worked example, the non-destructive and sequential SXAM analyses of lacustrine sediments in Lake Inawashiro-ko were performed. Eleven peaks of manganese, iron and sulfur from IN2.5-11 core sample and twelve peaks of iron from IN2.5-11 core sample were identified from the profiles of individual elements. Consequently, these peaks of iron and sulfur profiles can be correlated to the horizons of dark clay layers.

Keywords : SXAM, non-destructive and sequential analyses, quantitative analysis, lacustrine sediment, Lake Inawashiro-ko

* Faculty of Symbiotic Systems Science, Fukushima University, 1 Kanayagawa, Fukushima, 960-1296, Japan.

*a Corresponding author : nagahashi@sss.fukushima-u.ac.jp