

ICP-OES によるベースメタル（卑金属、非貴金属）鉱石中の希土類元素の分析

複雑なスペクトル干渉を Agilent 5800 VDV ICP-OES により克服



著者

Greg Gilleland and Neli Drvodelic,
Agilent Technologies, Inc.

Elaine Hasty and Macy Harris,
CEM Corporation, USA

はじめに

希土類元素（REE）は重要な元素族です。ランタン（La）からルテチウム（Lu）まで、15のランタノイド元素で構成されています。REE のリストの中には、スカンジウム（Sc）とイットリウム（Y）を含めているものもあります。これらはランタノイドと物理的的属性や化学的的属性が類似しているためです。REE はその独自の特性により、防衛、エネルギー、産業アプリケーションにおいて特に有用になっています。

REE は地殻の中で珍しい元素ではないものの、抽出の採算が取れるほど十分な濃度で見つかることはあまりありません。REE の既知の鉱床に関する物理的性質（岩石学）は、複数の大きなカテゴリーに分類されます。カテゴリーには、カーボナタイト（高濃度の Ca、Mg および/または Fe を含む炭酸塩に富んだ火成岩類）、過アルカリ火成岩（高濃度の Na、Ca、K を含み、Si、Al の含有量は少ない）、イオン吸着粘土鉱床（中～高降雨量の熱帯地方の花崗岩から溶出）、酸化鉄/銅/金（IOCG）鉱床などがあります（1）。

多くの地質検査ラボは、ベースメタル（卑金属、非貴金属）鉱石中の主要元素と微量元素の測定において、速度と堅牢性に優れ、多元素測定が可能な ICP-OES を採用しています。しかし、多様な岩相と、一般的な REE 根源岩の元素含有量のために、ICP-OES を用いた採鉱物質の REE 含有量の評価が難しい場合もあります。REE 同士は密接な関係にあり、各 REE に数百のスペクトルがあるため、干渉のない波長や、簡単に補正できる波長を見つけることは困難です。

REE の複雑な発光スペクトルや関連のスペクトル干渉など、分析困難なサンプルを処理できるよう、アジレントは ICP-OES の性能を向上して操作を簡易化する開発に注力しています。Agilent 5800 および 5900 ICP-OES は、スペクトル分離能を高めるフリーフォームの光学系と、感度を向上させる先進的な検出器を採用しています。光学系の分離能が高いほど、より多くの成分の波長を隣接する波長から分離できるため、5800 や 5900 は複雑なマトリックス中の元素で優れた検出下限を実現できます。また、効果的なバックグラウンド補正と干渉除去技法、使いやすいサンプル導入システム、直感的なメンテナンスツールにより、高マトリックスサンプルのルーチン分析において信頼性と堅牢性に優れた結果を得られます。

この研究では、Agilent 5800 パーティカルデュアルビュー（VDV）ICP-OES を用いて、3 つの REE 認証標準物質（CRM）と 4 つの REE 鉱石サンプル中の 16 の元素を測定しました。

実験方法

装置構成

Agilent 5800 パーティカルデュアルビュー（VDV）ICP-OES に、SeaSpray ネブライザ、ダブルバスガラス製サイクロニクスプレーチャンバ、デマンタブル内径 1.8 mm インジェクタートーチを組み合わせました。ICP-OES への迅速で自動化されたサンプル供給のために、AVS 7 スイッチングバルブと SPS 4 オートサンプラを用いました。AVS 7 は、7 ポートバルブと高速容積式ポンプによりサンプルループをすばやく満たし、性能を損なうことなく分析を高速化します。AVS 7 では、通過するサンプル分解物が従来のサンプル導入よりも少ないため、トーチのメンテナンスと洗浄を低減できます。5800 VDV は Agilent Vista Chip III 電荷結合素子（CCD）検出器を採用しています。これは 167 ~ 785 nm の連続した波長範囲をカバーする高速検出器で、分析時間を延ばすことなく、元素ごとに複数の波長を選択できます。

1 つの元素に複数の波長を選択することにより、干渉のない波長が見つかる可能性が高まります。スペクトルの干渉が認識されると、非常に優れた補正ツールを適用できます。分析者は、メソッド作成の際に ICP Expert ソフトウェア内で IntelliQuant スクリーニングを使用し、測定波長が干渉を受けているかどうかを確認できます（2、3）。IntelliQuant スクリーニングは、分析で使用する最適な波長を星ランキングシステムによって推奨します。このメソッドに関する有益な情報を得るために、IntelliQuant スクリーニングを用いて CRM 分解物を分析しました。

5800 VDV ICP-OES の垂直配置トーチは、優れたプラズマのロバスト性と長期安定性を実現します。プラグ & プレイ型設計により、自動的にトーチを調整してガスに接続するため、迅速かつ簡単に起動できます。トーチの再現可能な設定は、REE 鉱石などの困難なサンプルの分析に繰り返し対応するために必要です。これは特に、異なる分析者が機器を使用している場合に重要になります。内部標準（ビスマス、10 mg/L、インライン添加）を用いて、マトリックス干渉を補正しました。

表 1 に 5800 VDV ICP-OES の使用条件を、表 2 に AVS 7 パラメータを示します。

表 1. Agilent 5800 VDV ICP-OES 機器およびメソッドパラメータ

パラメータ	設定値
読み取り時間 (秒)	20
繰り返し回数	2
サンプル取り込み遅延時間 (秒)	-
安定化時間 (秒)	5
リンス時間 (秒)	-
ポンプスピード (rpm)	12
RF 出力 (kW)	1.5
補助ガス流量 (L/min)	1
プラズマガス流量 (L/min)	12
ネブライザ流量 (L/min)	0.70
サンプルポンプチューブ	白/白
内部標準ポンプチューブ	オレンジ/緑
排液ポンプチューブ	青/青
バックグラウンド補正	FBC/FACT/オフピーク
測光モード	アキシヤル

表 2. Agilent AVS 7 スイッチングバルブシステムパラメータ

パラメータ	設定値
サンプルループサイズ (mL)	1.0
ポンプレート - 取り込み速度 (mL/min)	35
ポンプレート - 注入速度 (mL/min)	5
バルブ取り込み遅延時間 (秒)	6
バルブ注入時間 (秒)	1.8
先行リンス時間 (秒)	2

サンプル調製

3 つの鉱石 CRM、REE-1、REE-2、REE-3、カナダ天然資源省 (NRC) を使用して 5800 VDV ICP-OES メソッドを検証しました。分析証明書に示されているとおり、参照鉱石には有意なレベルの REE が含まれていません (4)。REE-1 は、カナダ、ケベック州のストレンジレイク鉱床由来の、ジルコニウム (Zr) とニオブ (Nb) の REE を含む鉱石です。REE-2 は、カナダの鉱業会社から購入した REE を含むカーボナタイトです。REE-3 は REE とジルコニウムを含む鉱石です。

4 つの未加工 REE 流紋岩鉱石サンプル、鉱石 1 ~ 4 は、米国の希土類採掘グループから購入したものです。マイクロ波分解の前にサンプルの均質性を確保するために、サンプルを粉碎して微粉体にしました。サンプル、CRM、メソッドブランクは、CEM Corporation で調製し、分解しました。

全体を通じて、高純度酸と 18 MΩ 脱イオン水 (DIW) を用いました。最初に、0.250 g の各サンプルを計量して EasyPrep iWave ベッセル (CEM) に移し、次に 2 mL の HNO₃ と 6 mL の HCl を添加しました。ベッセルはキャップを取り付け、分解のために CEM MARS 6 iWave マイクロ波システムに配置しました。表 3 にマイクロ波プログラムの詳細を示します。分解物プログラムが完了したら、室温まで冷えるまで溶液を静置し、その後 DIW で 50 mL の最終容量にまで希釈しました。サンプルの最終マトリックスは 4 % HNO₃ および 12 % HCl でした。

表 3. マイクロ波メソッドパラメータ

パラメータ	設定値
出力 (W)	1800
温度 (°C)	210
ランプ時間 (分)	20
ホールド時間 (分)	20

IntelliQuant スクリーニングを用いた波長の選択

IntelliQuant スクリーニングにより、未知サンプルの半定量スクリーニングをすばやく実行できます (2)。この研究では、特に波長の選択と、一部の鉱物 CRM 分解物中の元素のおおまかな濃度の測定を目的として、メソッド作成の際に IntelliQuant スクリーニングを使用しました。図 1 は、CRM サンプル中のエルビウム (Er) に関する IntelliQuant スクリーニングの結果です。星ランキングシステムを用いて、各元素に最適な波長を選択 (または確認) しました。

信頼性が最高評価の波長は、定量メソッドに最適である可能性が高い線を示しています。星ランキングが低い波長の隣にある赤色の ? マークは、その波長に問題があることを強調しています。ポップアップヒントには、その波長の信頼性が低い理由が記載されています。通常は、他の元素からの強い干渉です。IntelliQuant スクリーニングデータに基づき、349.910 nm および 337.275 nm における Er の波長は最終メソッドから除外されました。干渉のために両方の波長は星 1 つのランキングでした。したがって、5 つ星のランキングにより Er 369.265 が選択されました。

Element	Used	Flags	Wavelength	Rating	Concentration	Intensity	Background
Er			349.910	* ?	912.7	Analyte: Er(349.910)	211.1
			337.275	* ?	8.09E	Confidence: very weak	766.3
			369.265	*****	1.14E	Interference: Ti(349.908)	611.1
			390.631	*****	1.06E	Confidence: very strong	622.4
			323.058	*****	1.23E		128.1
			389.623	*****	949.85		28374.5

図 1. CRM サンプルにおける Er 波長の IntelliQuant スクリーニングの星評価。赤色の?マークにカーソルを置くと、ダイアログボックスが表示されます。Er 349.910 nm のダイアログボックスは、Ti 349.908 nm からの干渉の可能性を示唆しています。

キャリブレーション

この研究では、単元素 (1000 mg/L) および多元素標準溶液 (アジレント) を用いました。サンプルマトリックスと合わせるために、単元素原液から 4 % HNO₃/12 % HCl (Aristar Plus、VWR) の溶液で、0.01、0.1、1.0、および 10 mg/L でキャリブレーション溶液を調製しました。マトリックスマッチング済みのキャリブレーションブランクと、初期キャリブレーションブランクも調製しました。18.2 MΩ DIW (Merck Millipore) を用いてすべての溶液を希釈しました。

元素に使用した濃度範囲は、IntelliQuant スクリーニングで取得した半定量データに基づいています。すべての元素に一次式を使用しました。すべての元素が、0.9999 を超える優れた相関係数を示しました (表 4)。

表 4. バックグラウンド補正メソッド、キャリブレーション範囲、直線性

元素、波長 (nm)	バックグラウンド補正手法	濃度範囲 (mg/L)	相関係数
Ce 418.659	FACT	0.01 ~ 10	1.00000
Dy 353.171	オフピーク	0.01 ~ 10	1.00000
Er 369.265	FBC	0.01 ~ 10	1.00000
Eu 397.197	FACT	0.10 ~ 10	1.00000
Gd 376.840	FBC	0.01 ~ 10	1.00000
Ho 345.600	FBC	0.01 ~ 10	0.99999
La 399.575	FBC	0.01 ~ 10	1.00000
Lu 290.030	FBC	0.01 ~ 10	0.99997
Nd 401.224	FACT	0.01 ~ 10	0.99999
Pr 410.072	FACT	0.01 ~ 10	0.99999
Sm 360.949	オフピーク	0.01 ~ 10	1.00000
Tb 332.440	FACT	0.01 ~ 10	0.99999
Tm 379.576	オフピーク	0.01 ~ 10	0.99999
Y 321.668	FBC	0.01 ~ 10	0.99999
Yb 328.937	FBC	0.01 ~ 10	0.99998
Sc 255.235	FBC	0.01 ~ 10	0.99999

品質管理

中濃度範囲の標準溶液を定期キャリブレーション確認 (CCV) サンプルとして用いて、装置の長期安定性を確認しました。

バックグラウンド補正および干渉補正

REE 鉱石サンプルの複雑さのために、このアプリケーションでは複数のバックグラウンド補正メソッドを使用しました。ICP Expert ソフトウェアには、適合バックグラウンド補正 (FBC)、高速自動曲線適合テクニック (FACT) モデリング、オフピークバックグラウンド補正など、使いやすいバックグラウンド補正手法が複数含まれています。

Gd 376.840 の図 2 に示すとおり、直接的なオーバーラップがない場合は FBC を補正に使用しました。FBC により、セリウム、Ce 376.877、Gd 376.840 の干渉ピークを正確にモデル化し、簡単に補正できました。手動でオフピークバックグラウンド補正ポイントを測定する必要がないため、FBC によってメソッド作成を簡素化できます (5)。または、バックグラウンドポイントを慎重に配置すれば、オフピークバックグラウンド補正の使用も可能です。

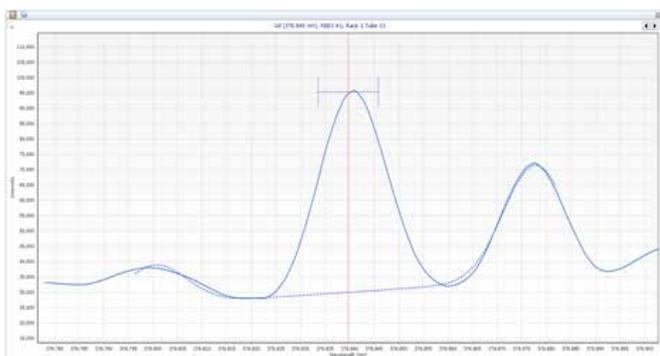


図 2. FBC を用いた自動バックグラウンド補正により、Gd 376.840 nm における Ce 376.877 nm の干渉ピークを正確にモデル化

より複雑なバックグラウンド信号の影響を受ける元素には、FACT を用いました。FACT モデリングはスペクトル干渉の補正に使用しますが、これは非常に複雑なバックグラウンド形状の補正にも使用できます (6)。FACT はバックグラウンド形状を完全に取り除くことができるため、一部の元素で優れた検出下限を実現できます。例えば、ネオジム (Nd) に対してセリウム (Ce) のスペクトル干渉があります。FACT スペクトル (図 3) では、Ce による Nd シグナルへの影響は、Ce 干渉ピークをモデル化することによって解消でき、測定の精度が向上します。

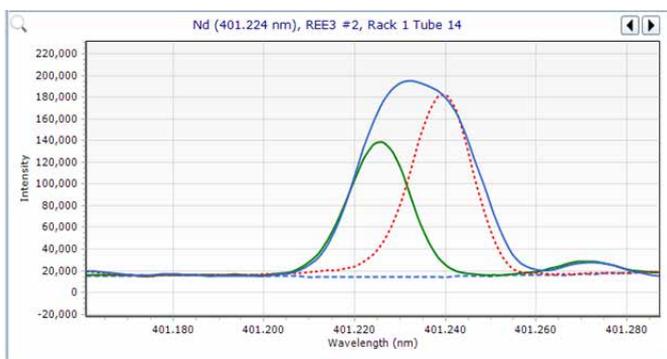


図 3. Nd への Ce 干渉の FACT 補正 (青で表示)。Ce 401.239 nm (赤の点) は、Nd 401.224 nm (緑) とオーバーラップしています。

結果と考察

メソッド検出下限

メソッド検出下限 (MDL) は、すべての元素を 10 ppb でスパイクしたブランク溶液を 10 回分析することにより決定しました。MDL は、ブランクスパイクの 10 回測定した標準偏差 (SD) の 3 倍として算出しました。表 5 の MDL では、分析対象物を装置の分析範囲内に収めるのに必要な希釈を考慮しています。

表 5. メソッド検出下限

元素、波長 (nm)	MDL (溶液) $\mu\text{g/g}$ (3σ)	MDL (固体) $\mu\text{g/g}$
Ce 418.659	0.0030	0.59
Dy 353.171	0.0026	0.52
Er 369.265	0.0028	0.56
Eu 397.197	0.0023	0.45
Gd 376.840	0.0025	0.50
Ho 345.600	0.0026	0.53
La 399.575	0.0025	0.49
Lu 290.030	0.0018	0.36
Nd 401.224	0.0026	0.51
Pr 410.072	0.0036	0.73
Sc 255.235	0.0024	0.48
Sm 360.949	0.0019	0.38
Tb 332.440	0.0032	0.64
Th 401.913	0.0014	0.28
Tm 379.576	0.0023	0.46
Y 321.668	0.0023	0.46
Yb 328.937	0.0023	0.46

メソッドの精度および真度

サンプル調製手順と 5800 VDV ICP-OES の精度を検証するために、3 つの CRM (REE-1、REE-2、REE-3) を 3 回繰り返し分析し、3 回の個々の分析を平均して結果を求めました。結果を表 6 ~ 8 に示します。

CRM の MDL 以上で測定したすべての認証元素の定量回収率は、認証値の ±10% 以内でした。この回収率は、装置が高い精度で困難なマトリックスサンプルを分析できることを示しています。また、この結果は、Al、Ca、K、Na、Fe、Mg、Mn、S、Si、Ti などの高濃度元素がある中で微量 REE を測定するメソッドの堅牢性も示しています (4)。

表 6. REE-1 CRM の 3 つのサンプル分解物の平均測定結果

元素、波長 (nm)	バックグラウンド	測定濃度 (µg/g)	REE-1 認証濃度 (µg/g)	回収率 (%)
Ce 418.659	FACT	3939	3961	99
Dy 353.171	オフピーク	889	848	105
Er 369.265	FBC	738	701	105
Eu 397.197	FACT	24.30	23.5	103
Gd 376.840	FBC	469	433	108
Ho 345.600	FBC	214	208	103
La 399.575	FBC	1670	1661	101
Lu 290.030	FBC	88.9	92.4	96
Nd 401.224	FACT	1509	1457	104
Pr 410.072	FACT	454	435	104
Sm 360.949	オフピーク	407	381	107
Tb 332.440	FACT	107	107.2	100
Tm 379.576	オフピーク	109	106	103
Y 321.668	FBC	5582	5480	102
Yb 328.937	FBC	649	678	96
*Sc 255.235	FBC	2.23	8.0	-

*参照 (半定量) 濃度 (4)

表 7. REE-2 CRM の 3 つのサンプル分解物の平均測定結果

元素、波長 (nm)	バックグラウンド	測定濃度 (µg/g)	REE-2 認証濃度 (µg/g)	回収率 (%)
Ce 418.659	FACT	9232	9610	96
Dy 353.171	オフピーク	67.2	69.2	97
Er 369.265	オフピーク	14.4	14.0	103
Eu 397.197	FACT	105.6	96.6	109
Gd 376.840	FBC	207.7	219	96
Ho 345.600	FACT	7.68	7.87	98
La 399.575	FBC	4931	5130	96
Lu 290.030	オフピーク	0.84	0.92	91
Nd 401.224	FACT	3497	3660	96
Pr 410.072	FACT	1123	1075	104
Sm 360.949	オフピーク	421	410	103
Tb 332.440	FACT	18.6	20.3	92
Tm 379.576	オフピーク	1.49	1.383	108
Y 321.668	FBC	188	176	107
Yb 328.937	FACT	7.0	7.2	97
Sc 255.372	FBC	59.8	57.5	104

表 8. REE-3 CRM の 3 つのサンプル分解物の平均測定結果

元素、波長 (nm)	バックグラウンド	測定濃度 (µg/g)	REE-3 認証濃度 (µg/g)	回収率 (%)
Ce 418.659	FACT	4508	4541	99
Dy 353.171	オフピーク	346	330.3	105
Er 369.265	FBC	201.6	187	108
Eu 397.197	FACT	20.52	20.85	98
Gd 376.840	FBC	365	346	105
Ho 345.600	FBC	67	65	103
La 399.575	FBC	2142	2121	101
Lu 290.030	FBC	21.8	21.5	98
Nd 401.224	FACT	2132	2084	102
Pr 410.072	FACT	586	550	107
Sm 360.949	オフピーク	401	398	101
Tb 332.440	FACT	59	56.2	105
Tm 379.576	オフピーク	27	25.8	105
Y 321.668	FBC	1852	1725	107
Yb 328.937	FBC	159	159	99
*Sc	FBC	1.48	3.0	-

*指標 (半定量) 濃度 (4)

サンプル分析

それぞれの流紋岩鉱石を 3 回分解し、各分解物を 3 回分析しました。5800 VDV ICP-OES による 4 つの流紋岩鉱石サンプルの測定から得られた定量結果を表 9 に示します。各鉱石の 3 つそれぞれの読み取り値の精度データも示されています。

表 9. Agilent 5800 VDV ICP-OES による 4 つの流紋岩鉱石サンプル中の REE の測定

元素	鉱石 1		鉱石 2		鉱石 3		鉱石 4	
	平均測定濃度 (µg/g)	RSD (%)						
Ce	82.6	0.9	84.3	2.1	79.0	4.5	82.4	4.5
Dy	31.2	5.9	31.4	6.8	30.2	6.7	33.3	6.2
Er	26.4	11.0	27.3	9.7	25.0	11.6	30.0	7.2
Eu	<MDL	-	<MDL	-	<MDL	-	<MDL	-
Gd	11.0	1.4	10.7	2.2	10.9	3.6	11.5	2.1
Ho	7.6	13.8	7.8	13.5	7.5	24.8	8.5	14.4
La	19.7	2.4	17.5	4.2	18.2	3.5	18.9	2.9
Lu	5.8	23.7	6.8	20.8	5.4	27.3	7.6	17.9
Nd	28.3	5.4	24.1	3.6	25.0	2.2	25.5	4.3
Pr	10.8	9.5	9.4	5.9	9.8	5.2	9.7	5.4
Sc	<MDL	-	<MDL	-	1.2	13.2	<MDL	-
Sm	12.1	3.4	10.7	4.0	11.0	7.3	11.5	7.5
Tb	<MDL	-	<MDL	-	3.7	95.3	<MDL	-
Tm	5.6	9.4	6.0	8.1	5.1	11.9	6.6	8.5
Y	210.1	2.0	193.3	2.4	196.7	2.0	214.4	2.2
Yb	45.7	1.6	51.1	2.0	43.3	1.6	55.4	1.9

長期安定性

約 100 個の分解サンプルの分析を 7 時間以上にわたり再検量なしで行いました。メソッドの安定性を示すため、分析中は 10 サンプルおきに QC サンプルを分析してプロットしました。図 4 は、すべての元素の回収率が 5 時間にわたり ±10 % 以内であることを示しています。このデータの相対標準偏差 (RSD) はすべての元素で 3 % 未満であり、長時間の分析において優れた精度が示されています。分析全体を通じた 5800 VDV ICP-OES の優れた安定性は、このメソッドが REE 鉱石原材料のルーチン分析に最適であることを強調しています。

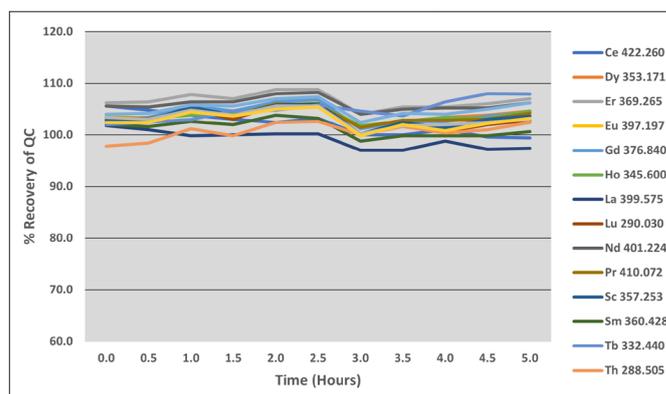


図 4. 5 時間にわたり 10 サンプルおきに分析した QC サンプルの元素の回収率を示した長期安定性試験

結論

地質サンプル中の REE の測定は、REE の複雑な発光スペクトルから生じる干渉のために、困難なアプリケーションですが、Agilent 5800 ICP-OES の優れた性能により、正確に測定できました。

5800 ICP-OES はフリーフォームの光学系と先進的な検出器設計を採用しており、優れた検出下限と分離能の向上を実現できるため、複雑なマトリックスの分析において、最適な波長を確実に選択することができます。メソッド作成で利用するため、IntelliQuant スクリーニングの半定量データを用いて、最適な波長を選択または確認したほか、REE に最適なバックグラウンド補正手法を選択しました。

3 つの鉱石 CRM のすべての REE が、認証値の $\pm 10\%$ 以内で測定され、マイクロ波分解手順および 5800 VDV ICP-OES メソッドの精度の高さが実証されました。長期安定性試験の分析全体を通じて測定されたすべての元素の優れた回収率によって、5800 のマトリックス耐性と堅牢性が示されました。また、4 つの各流紋岩鉱石サンプルのそれぞれについて、独立した 3 つの読み取り値に基づき、ほとんどの REE において良好な精度データが得られました。

多くの鉱業ラボにおける生産性のニーズに対応するために、5800 ICP-OES に AVS 7 を組み合わせたことで、サンプルスループットが向上し、前のサンプルからのキャリーオーバーを大幅に低減できました。さらに、プラグ&プレイ型のトーチとメンテナンスツールにより、5800 をこの分析で確実に稼働させることができました。優れた長期安定性の結果が、5800 VDV ICP-OES のマトリックス耐性、堅牢性、シンプルな操作性を示しています。

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンター

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

DE91660241

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2022

Printed in Japan, January 31, 2022

5994-4492JAJP

参考文献

1. Van Gosen, B.S., Verplanck, P.L., Seal, R.R., II, Long, K.R., and Gambogi, Joseph, 2017, Rare-earth elements, chap. O of Schulz, K.J., DeYoung, J.H., Jr., Seal, R.R., II, and Bradley, D.C., eds., Critical mineral resources of the United States—Economic and environmental geology and prospects for future supply: U.S. Geological Survey Professional Paper 1802, p. O1–O31, accessed November 2021, <https://pubs.usgs.gov/pp/1802/o/pp1802o.pdf>
2. Agilent IntelliQuant スクリーニング, Agilent publication, [5994-1518JAJP](https://pubs.usgs.gov/pp/1802/o/pp1802o.pdf)
3. Agilent ICP Expert ソフトウェア, Agilent publication, [5994-1517JAJP](https://pubs.usgs.gov/pp/1802/o/pp1802o.pdf)
4. Natural Resources Canada, Canadian Certified Reference Materials Project, accessed November 2021, <https://www.nrcan.gc.ca/our-natural-resources/minerals-mining/certified-reference-materials/price-certificates-list/8001>
5. 適合バックグラウンド補正 (FBC) 高速かつ正確で個人差のない自動化されたバックグラウンド補正, Agilent publication, [5991-4836JAJP](https://pubs.usgs.gov/pp/1802/o/pp1802o.pdf)
6. FACT スペクトルデコンボリューションソフトウェアによるリアルタイムスペクトル補正, Agilent publication, [5991-4837JAJP](https://pubs.usgs.gov/pp/1802/o/pp1802o.pdf)