

ICP-AESによる岩石試料中のNb, Bの同時分析

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: 石川, 剛志, 長尾, 光高, 中沢, 敏和 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.14945/00000352

ICP-AESによる岩石試料中のNb, Bの同時分析

石川剛志¹・長尾光高^{1*}・中沢敏和^{1**}

Simultaneous analysis of Nb and B in rock samples using ICP-AES

Tsuyoshi ISHIKAWA¹, Mitsutaka NAGAO^{1*} and Toshikazu NAKAZAWA^{1**}

Abstract A newly developed technique for analyzing trace amounts of Nb and B in rock samples is described. Samples were decomposed using HF-mannitol method. Nb and B were chemically separated from the major cations using ion-exchange chromatography and then measured by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES) with analytical lines of 269.706 nm and 249.773 nm, respectively. In the whole analytical procedure, recovery yields of these elements were 97 to 100% and procedural blanks were undetectable. Detection limits of Nb and B were both 0.1 ppm in rock when 0.5g of sample was used. Nb and B concentrations determined for GSJ rock reference samples showed good agreement with the recommended values, and the analytical errors were less than 5%. The present method enables us to precisely determine the B/Nb of various rocks, which is especially useful for elucidating subduction zone processes.

Key words: analytical method, boron, niobium, ICP, rock reference samples, arc lavas.

はじめに

Nb, Bはともに、近年、固体地球化学の分野で注目されるようになってきた元素である。特に、島弧火山岩においてNbは特徴的に乏しい元素であり、Bは逆に特徴的に多い元素であることから、島弧マグマの成因を明らかにする上でのこれらの元素の重要性が指摘されている。最近では、島弧火山岩中のNbとBの比が、沈み込むスラブからマントルウェッジへの物質移動を見積もるために極めて有効であることが明らかとなってきた (ISHIKAWA and NAKAMURA, 1994)。このような地球化学的重要性にもかかわらず、Nb, Bの信頼性の高い分析値は島弧火山岩に関しては少ないのが現状である。それは主として分析上の困難さに起因している。Nbは、現在ほとんどの場合蛍光X線分析法 (XRF) によって定量されているが、そのNb検出限界 (1~5 ppm) は、Nb含有率がしばしば1 ppm以下である島弧火山岩の分析には不十分である。また、Bは、XRFや

原子吸光法 (AAS) では感度不足のため定量が事実上不可能である。

現在世界中の研究施設に普及している誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-AES) は、Nb, Bに対してXRFやAASよりも高い感度を持っており、利用価値の高い分析法である。にもかかわらず、この方法は、岩石中のNb, Bの分析には意外と用いられておらず、特に島弧火山岩中の1~2 ppm以下のNbの定量法として実用化された例はほとんどない。これは以下のような理由による。(1) ICP-AESのNb検出限界は溶液試料として0.01~0.02 ppmであり、島弧火山岩を精度よく分析するためには試料の最終希釈率を10倍程度にしなくてはならないが、そのような濃厚溶液では、分光干渉と物理干渉が著しい。(2) NbはHF以外の酸に難溶であるため、通常のHClやHNO₃を溶媒とした方法ではNbが完全に回収されない可能性がある。(3) Bの分析波長には、岩石の主成分元素であるFeによる大きな分光干渉がある。(4) Bは酸溶液中から揮発しやす

¹静岡大学理学部地球科学教室。422 静岡市大谷836。

*現所属：美山南郵便局。501-22 岐阜県山県郡美山町岩佐90。

**現所属：日本電信電話株式会社静岡支店。420 静岡市追手町5-4。

¹Institute of Geosciences, Shizuoka University, 836 Oya, Shizuoka, 422 Japan.

*Present address: Miyama-minami Post Office. 90 Iwasa, Miyama-cho, Yamagata-gun, Gifu Prefecture, 501-22 Japan.

**Present address: NTT Shizuoka Co. Ltd., 5-4 Otte, Shizuoka, 420 Japan.

E-mail: setishi@sci.shizuoka.ac.jp (T.I.)

いため、蒸発乾固等の通常の化学操作が行いにくい。

Nb, Bは、化学的性質が非常に異なる元素であるが、双方とも、HF溶液中で安定な錯陰イオンを形成する点では共通している。この点に着目して、筆者らはHF-マンニット法による酸分解と、HFを用いたイオン交換法とを組み合わせた新しい前処理法を開発し、ICP-AESによるNb, Bの同時定量を試みた。この方法を島弧火山岩を含む火成岩の分析に適用して好結果を得たので報告する。

使用機器

ICP分析計

Nb, Bの分析は、静岡大学教育学部藤吉研究室の日本ジャーレルアッシュー製ICAP-575 II型誘導結合プラズマ発光分光分析装置を用いて行った。Arガスの流量は、キャリアガス、冷却ガス、補助ガスに関してそれぞれ0.5 l/min, 17 l/min, 0.9 l/minとした。この時の試料導入速度は約2.5 ml/minであった。

試料蒸発装置

Bの分析のためには試料溶液の蒸発乾固を比較的低温で行わなければならない。また実験雰囲気からのBの汚染には特に留意しなければならない。この目的を達するため、試料の蒸発装置を新たに製作した。蒸発乾固はポリプロピレン製密閉容器内で、マンニット水溶液で洗浄し、さらに孔径0.2 μmのテフロンフィルターを通した空気を流しながら行った。この蒸発容器を、テフロンシートで完全に覆ったシリコンラバーヒーター上に置き、蒸発容器の底面が80°Cになるように熱電対を用いて制御した。その蒸発容器とヒーターをさらにアクリル樹脂製のボックス内に入れ、ポリエチレン製のフィルターを通した空気で満たして外気から遮断した。

試薬

H₂O

50 μmのフィルターを通した水道水をTGW製TSP-3型純水製造装置で精製して比抵抗値10⁹ Ωの脱イオン水を得、それを日本ミリポア製Milli-Q Labo型超純水製造装置でさらに精製し、比抵抗値1.8 × 10¹⁰ Ωとしたものを用いた。

HFおよびHCl

HFは、市販の特級試薬(47%) 1 lにマンニット粉末2~3 gを加え、Two-bottle Teflon still (MATTINSON, 1972)を用いて80°Cで半量となるまで非沸騰蒸留したものをを用いた。蒸留生成物は約30NのHFとなる。HClは、市販のホウ素分析用試薬(35%)をH₂Oで希釈して6 Nとし、マンニットを加えて同様に非沸騰蒸留したものをを用いた。これらの方法は試薬中のBのブランク値を下げるために極めて有効である(NAKAMURA *et al.*, 1992)。30N-HFは必要に応じてH₂Oで希釈して、0.1N-HF, 0.005N-HFとした。

マンニット溶液

市販のホウ素分析用マンニット粉末を0.01N-HFに溶かして1%溶液としたものをを用いた。

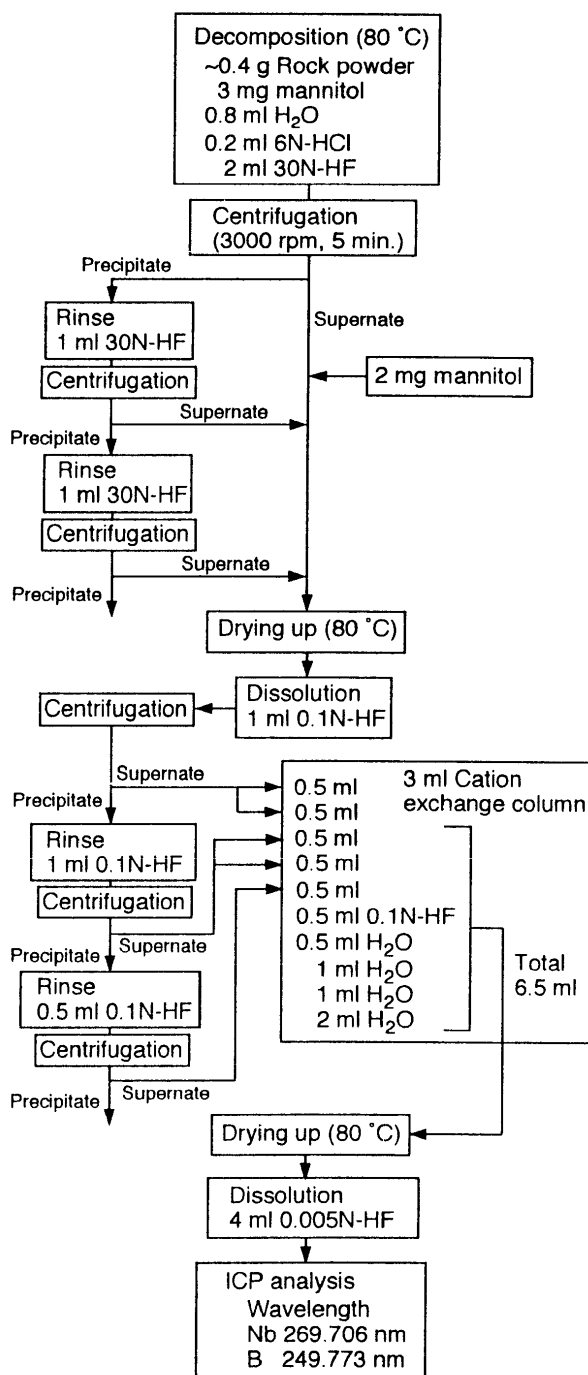


Fig. 1 Procedure of Nb-B analysis developed in this study. Volumes of H₂O, HCl and HF to be used for sample decomposition and for rinse of fluoride precipitate should be increased when more than 0.4g sample is used for analysis.

イオン交換樹脂

Bio-Rad 製陽イオン交換樹脂 AG50W X12 (200~400メッシュ)を47%HFと6N-HClで繰り返し洗浄した後、H₂O中で保存した。樹脂は使用時、室町化学工業製ポリプロピレンカラム(ムロマックカラムM, 7×60mm, 樹脂体積3 ml)に詰めて用いた。

Nb, B標準溶液

市販の原子吸光用1000ppm Nb, 1000ppm B標準溶液を秤量により正確に希釈して、0.125%マンニット+0.005N-HF溶液としたNb-B混合標準溶液を用いた。通常のICP測定では、5 ppmまたは10ppmと0.1ppmの標準溶液および、0.125%マンニット+0.005N-HFのブランク溶液を用いた。

実験操作

試料の分解

BはHF溶液から BF_3 として非常に揮発しやすいので、ICP-AESによるB分析の際には岩石試料の分解法としてHFによる酸分解ではなく、アルカリ溶融法を用いるのが普通である(たとえばRYAN and LANGMUIR, 1993)。アルカリ溶融法は試料に比べて多量の融剤(Na_2CO_3 , K_2CO_3 等)の添加を必要とするが、融剤のBのブランクは市販最高級の試薬を用いてもかなり高く(1試料当たり0.3~1 μg : RYAN *et al.*, 1993)、微量のBを分析するには難点がある。これに対して、ISHIKAWA and NAKAMURA (1990)は糖アルコールの一種でBと安定な錯化合物を作るマンニット($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$)を添加することで、HF溶液からのBの揮散を完全に防止する画期的な方法を開発した。本研究の試料分解法は基本的にこれを応用したNAKAMURA *et al.* (1992)の手法に従っており、簡便で低ブランクな分解が可能である。

粉末化した岩石試料(<1 g)を、あらかじめ1%マンニット溶液0.3ml(3 mgマンニット)を加えておいた7mlのテフロンジャーに精秤する。H₂O 0.8ml, 6N-HCl 0.2mlを加えて試料を十分に湿らせ、30N-HF 2mlを注意しながら加える。試料が十分に湿っていないと、HFによる分解が急激に進行し、試料が飛散して危険なことがある。ここに示したH₂O, 6N-HCl, 30N-HFの添加量は、0.2~0.4gの標準的な試料量に対するものであり、それよりも多い試料を分解するときにはそれぞれを増量する必要がある。次に、テフロンジャーにしっかりとふたをして振とうし、試料粉末を懸濁させる。ここで試料粉末の塊が生じた場合は超音波浴に30分程度かけ、塊を完全に粉碎する。最終的な試料分解はテフロンジャーを密閉状態にしたまま70~80°Cで加熱し、2~12時間程度かけて行う。電気石を含む試料の場合には分解に3日を要することがある。この方法は、大部分の岩石の分解に適用可能であるが、グラファイト、ジルコン、クロマイト等を含む岩石の場合それらの鉱物は分解されずに残る。それらの不溶性の鉱物はNb, Bをほとんど含まないものが多いが、全岩中での存在量が多く、分析値に影響を与えると考えられる場合には、試料分解法として、テフロン密閉容器を用いた高温酸分解か、アルカリ溶融法を用いる必要がある。

Nb, Bの化学分離

分解後の試料は室温にまで冷却した後、振とうし、テフロンジャーごと遠心分離器にかけ(3000rpm, 5分)、フッ化物の沈殿と上澄みとを分離する。Nb, Bはそれぞれ、 NbF_6^{2-} およびB-マンニット錯陰イオンとしてマンニットとともにHF中に溶存しており、難溶性のフッ化物沈殿(MgF_2 , CaF_2 等)中には取り込まれない。この操作で、試料中のMg, Caの大部分は取り除かれる。上澄みは、あらかじめ1%マンニット

溶液0.2mlを加えておいた別の7mlのテフロンジャーに移す。沈殿には30N-HF 1mlを加えてふたをした後振とうし、ふたたび遠心分離器にかけて上澄みを分離し、先の上澄みと合わせる。この操作をもう一度繰り返して沈殿を十分に洗った後、上澄み液を80°Cで蒸発乾固させる。マンニットが存在しているので試料溶液の蒸発中にBが揮散することはないが、蒸発乾固後、長時間加熱を続けると、Bが徐々に揮散することがあるので注意が必要である。蒸発乾固後30分以内に試料を取り上げるのが望ましい。乾固した試料には0.1N-HF 1mlを加え、ふたをして超音波槽で乾固物を砕いた後、80°Cで1時間程度加熱して溶解させる。

次に、試料中のNb, Bを陽イオン交換法により分離する。Nb, Bは、双方ともHF中で安定な錯陰イオンとしてふるまうため、陽イオン交換樹脂には吸着されない。またイオンとならないマンニットも陽イオン交換樹脂を通過する。これに対して、岩石中の主要元素の大部分(Al, Fe, Mg, Ca, Na, Kなど)は陽イオンとして樹脂に強く吸着されるので、この方法を用いてNb, Bを主要元素から分離することができる。残る共存成分はTi, P等のHF中で陰イオンとしてふるまう少数の元素のみとなる。

ポリプロピレン製カラムに詰めた陽イオン交換樹脂(3ml)は、6N-HCl 6mlで繰り返し洗浄した後、H₂O 6mlでHClを取り除き、その後、0.1N-HF 2mlでコンディショニングしておく。試料溶液は冷後テフロンジャーごと遠心分離器にかけ(3000rpm, 5分)、上澄み液を0.5mlずつの2回に分けてカラムに通す。この最初の1mlの間は樹脂中にもともとあった間隙液が出てくるだけなので溶離液を回収する必要はない。テフロンジャーの底に残った沈殿物に0.1N-HF 1mlを加え、ふたをして振とうし再び遠心分離器にかけた後、上澄み液を0.5mlずつの2回に分けてカラムに通す。このとき、別の7mlのテフロンジャーで溶離液を受けておく。同様にしてもう一度0.1N-HF 0.5mlで沈殿を洗い、上澄み液をカラムに通す。その後、0.1N-HF 0.5mlをカラムの内面を洗うようにして加え、引き続いてH₂O 4.5mlを0.5ml, 1ml, 1ml, 2mlの4回に分けて流し、Nb, Bを完全に溶離させる。回収された溶離液(合計6.5ml)は、80°Cで注意しながら乾固させた後、0.005N-HF 4mlをマイクロピペットで正確に加えて溶かし、ICP分析用の試料とする。なお、使用済みの樹脂は6N-HClで洗浄すれば繰り返し使用可能である。

実験操作の概要をFig. 1に示した。

ICPにおける分析条件の決定

実験操作の決定に先立ち、ICP-AESにおける分析条件を最適化するための種々の予備実験を行った。

まず、10ppm Nb標準溶液(0.01N-HF) 1mlを乾固させ、0.1N-HF, 0.1N-HCl, およびH₂Oで溶解を試みた。この結果、乾固物はHFには容易に溶けるものの、HCl, H₂Oでは一晩加熱してもほとんど溶解しなかった。本研究で使用したICPのネブライザとトーチはガラス製であり、濃度の高いHFを使用するとそれらに悪影響を及ぼすのみならず、それらからのBの汚染を引き起こす可能性がある。そこで、様々な低い濃度のHFについて実験を行ったところ、0.001Nよりも低い濃度では、Nbが溶けにくく、さらに0.0003N以下では溶液のNb濃度が保存中に低下することがわかった。これは、

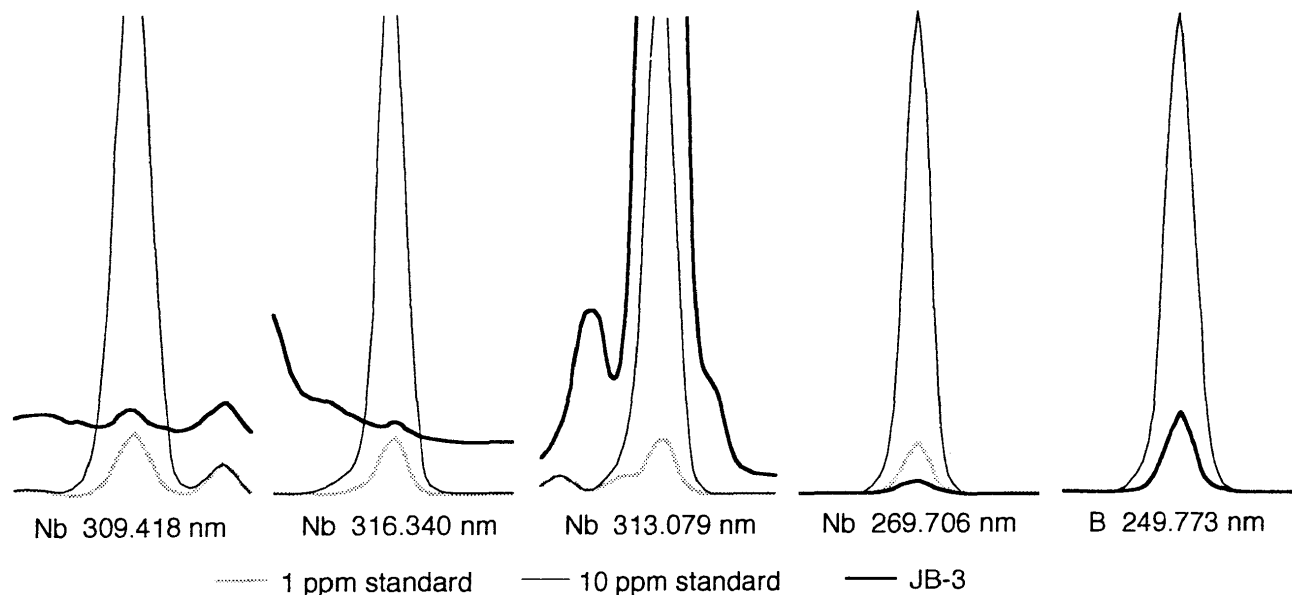


Fig. 2 Peak profiles for the principal analytical lines of Nb and B in ICP analysis. Standard solutions (1 ppm and 10 ppm) and JB-3 solution after the whole chemical procedure in Fig. 1 are compared. Large matrix effects are observed for Nb peaks at 309.418, 316.340 and 313.079 nm.

HF 濃度が低すぎると NbF_4^{2-} が加水分解して Nb_2O_5 の沈殿を生じるためと考えられる。本研究では溶液の安定性と ICP に対する安全性が両立する HF 濃度として 0.005N を選択した。なお、この濃度は通常の他の元素の ICP 分析の過程で残留する HF の濃度程度である。実際に径 0.2mm のガラス毛细管をこの濃度の HF に 1 週間浸して実体顕微鏡下で観察したところ、ガラスの腐食は認められなかった。また、本研究の方法では、Nb, B を同時定量するが、B は ICP 分析において HF 溶液を用いる場合に、ネプライザやトーチの損傷を防ぐためのマスキング剤として広く用いられている(原田, 1986)。これは B が HF と安定なフルオロホウ酸を形成するためである。本研究の主目的である島弧火山岩の分析においては、B の含有率が比較的高いために、標準的な岩石使用量で 20~60% の HF が共存する B によりマスクされることになる。したがって、試料溶液の実効 HF 濃度は一般に 0.005N より低くなる。

次に、Nb, B の使用可能な分析波長各々についてマトリックス効果の評価を行った。JB-2 (玄武岩), JB-3 (玄武岩), JR-2 (流紋岩) それぞれ 0.5 g を前述の手順に従って処理し、0.005N-HF 5 ml に溶かしたものについて標準溶液との比較を行った。JB-3 を用いた例を Fig. 2 に示した。

Nb の 309.418 nm, 316.340 nm, および 313.079 nm の分析線は最も感度が高いとされているものであるが、それらの近傍には OH に関係した複雑な多数の発光線と、Ti の発光線が存在する。JB-2, JB-3 を用いた実験では、これらの全ての波長に関して、標準溶液に比べて著しいバックグラウンド値の上昇と、他の発光ピークとの重なりが認められた。これらの波長を用いた方法では(古賀, 1980; 田切・藤縄, 1988)、バックグラウンド補正を行っても低濃度域で真の値よりも数倍~数十倍高い Nb 分析値が得られているのはこのためである。一方、269.706 nm の分析線は感度こそやや劣るものの、JB-2, JB-3, JR-2 全てに対してバックグラウ

ンド値の上昇および他のピークとの重なりが全く認められなかった。

B に関しては最も感度の高い 249.773 nm の分析線について検討を行った。JB-2, JB-3, JR-2 のいずれに対しても、バックグラウンド値の上昇および他のピークとの重なりは全く認められず、分光干渉を起こす Fe がイオン交換法によって完全に除去されているのが確認された。

上記の結果より、Nb, B の分析線としてはそれぞれ 269.706 nm, 249.773 nm を選択した。バックグラウンド補正の有無で定量値が変わらないことから、バックグラウンド補正は行わないこととした。低濃度域での測定を考慮して、発光強度の積分時間はやや長めの 8 秒とし、3 回繰り返してその平均値を測定値とした。この条件で、同一試料の繰り返し測定を行ったところ、Nb, B とも発光強度は安定しているものの、30 分程度に濃度に換算して最大 0.1 ppm のベースラインの時間変動が観察された。そこで、試料の前後にブランク溶液と 0.1 ppm 標準溶液を測定し、ベースラインの時間補正を行うこととした。

Nb, B の検量線, 測定精度, 検出限界

ICP-AES における Nb, B の検量線を Fig. 3 に示した。Nb, B ともに 0.01 ppm から 10 ppm の濃度範囲で検量線の良好な直線性が認められた。

Fig. 4 は、Nb, B 濃度と、各測定値の相対標準偏差 (%) との関係を表したものである。この図には実際の岩石試料の測定データも加えられている。測定精度には典型的な濃度依存性が認められ、Nb, B ともに相対標準偏差は 1 ppm 以上で 2% 以下、0.2 ppm で約 5%, 0.1 ppm で約 10% となる。したがって、精度の良い測定を行うためには試料溶液の Nb, B 濃度が少なくとも 0.1 ppm, できれば 0.2 ppm 以上であることが望ましい。これは、本研究の実験操作の場合、1 ppm の Nb, B 含

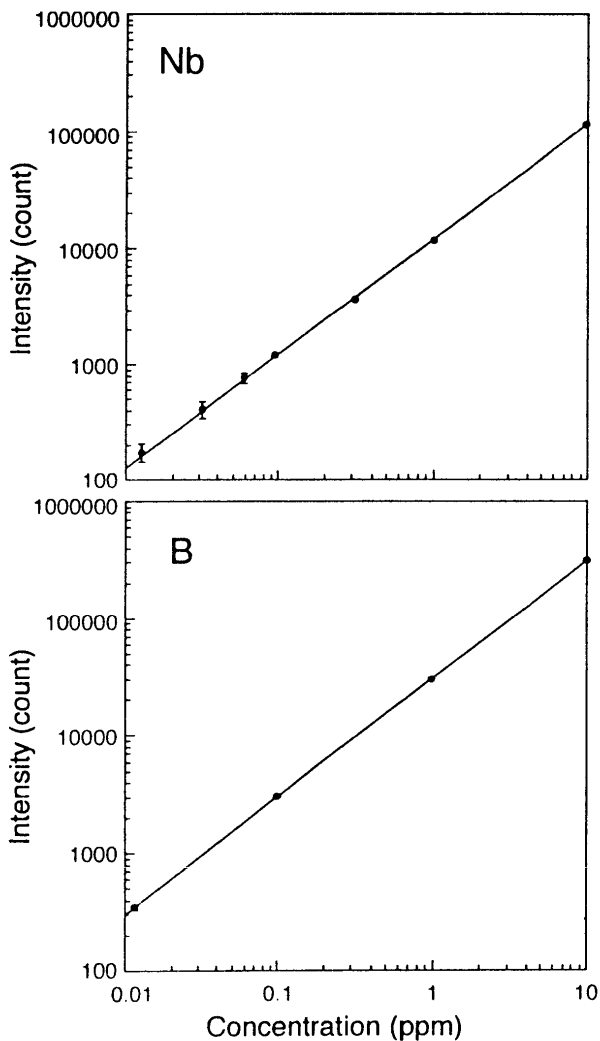


Fig. 3 Calibration lines of Nb (upper) and B (lower) in ICP analysis.

有率をもつ岩石を精度良く分析するためには0.4 g以上の試料が必要であることを意味する。

一般に検出限界はベースラインの変動の標準偏差の3倍に相当する濃度であると定義されている。本研究におけるブランク溶液の測定値の標準偏差はNb, Bともに平均0.005 ppm (N=20)であった。したがって検出限界は双方ともに0.015 ppmとなる。Nb, Bの同じ分析線に対する検出限界としては、0.020 ppm, 0.002 ppmがそれぞれ報告されている(原田, 1986)。本研究の値はNbに関しては文献値と一致するものの、Bに関しては1桁高い。これは、本研究で使用しているHF溶液中ではBとFとの結合が非常に強いために、プラズマ内でのBの原子化・イオン化の効率が、一般に用いられているH₂O溶液、HCl溶液の場合よりも低下するためかもしれない。

岩石としてのNb, B検出限界は、使用する試料の量に依存し、0.2 gの場合、0.3 ppm, 0.5 gの場合、0.1 ppm, 1 gの場合、0.06 ppmとなる。一般に岩石のNb, B含有率はカンラン岩を除いて0.1 ppm以上であるので、本研究の方法は地球上の岩石のほとんどに適用可能であるといえる。また、これらの検出限界は、試料

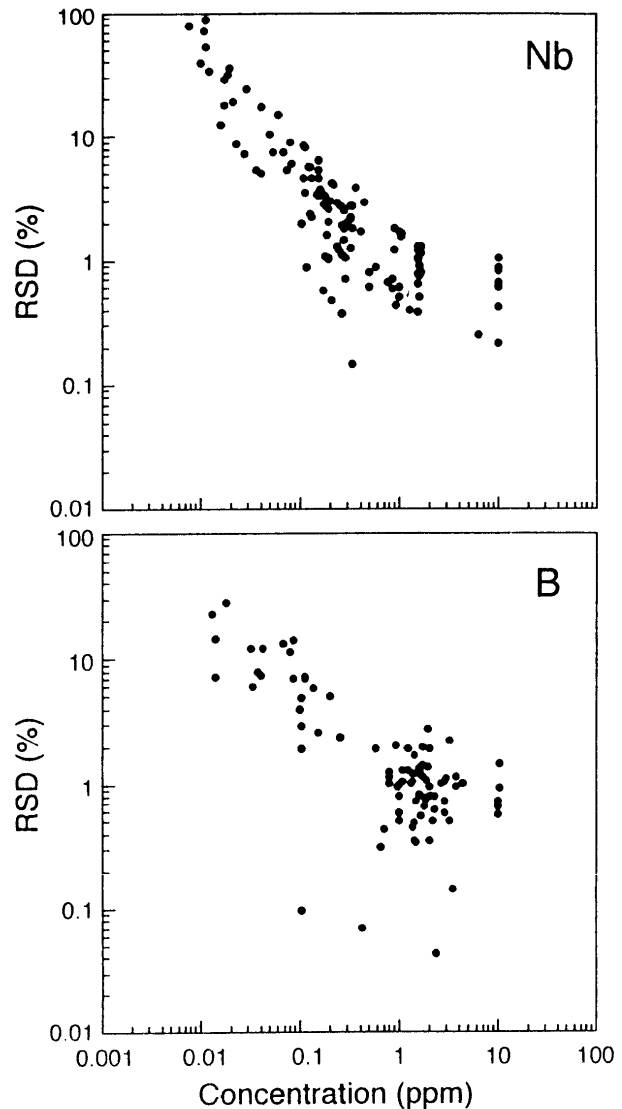


Fig. 4 Diagrams showing concentration dependence of analytical precision of Nb (upper) and B (lower) in ICP analysis. Note that Nb and B concentrations greater than 0.1 ppm are necessary for sample solution in order to obtain sufficient analytical precision (RSD < 10%).

こそ多く必要とするものの、最近導入され始めたより高感度の誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) で報告されている値(たとえばNbに対して0.02 ppm: HALL and PLANT, 1992) に迫るものである。

ブランク、回収率

岩石試料を用いず試薬のみで全ての実験操作を行い、最終溶液を2 mlとした4試料についてNb, Bの測定を2回ずつ行ったところ、測定値として0.001, 0.002 ppm (Nb) および0.015, 0.000 ppm (B)を得た。これらの値は全て検出限界以下である。したがって本研究におけるNb, Bの総ブランク量はともに0.03 μg以下となる。このBのブランクは試料の分解法としてアルカリ溶融法を用いた従来の方法(0.3~1 μg: RYAN and LANGMUIR, 1993) に比べて少なくとも一桁低く、

Table 1 Concentrations of Nb and B in GSJ rock reference samples.

Sample name	Nb (ppm)				B (ppm)			
	This study	1 σ	R.V.*	1 σ	This study	1 σ	R.V.*	1 σ
JB-1a	26.8				7.67			
	26.4				7.68			
	26.3				7.33			
	26.6				7.56			
	Average	26.5	0.3	26.9	1.9	7.56	0.16	7.88
JB-2	1.28				30.2			
	1.35				30.2			
	1.23				31.2			
	1.31				30.7			
	1.19				31.6			
Average	1.27	0.06	1.57	1.09	30.8	0.6	30.2	5.3
JB-3	2.68				20.0			
	2.60				20.5			
	2.79				20.5			
	Average	2.69	0.10	2.47	0.85	20.3	0.3	18.0
JA-1	1.75				23.2			
	1.75				23.0			
	1.85				22.8			
	Average	1.78	0.06	1.85	0.75	23.0	0.2	21.0
JA-2	9.12		9.47	1.2	21.2		20.7	3.3
JA-3	3.35		3.41	0.8	26.2		24.8	2.9
JR-1	14.3		15.2	1.7	134		117	34
JR-2	17.3		18.7	2.8	154		145	8.6
JR-3	511				10.1			
JGb-1	2.75		3.34	1.33	5.31		4.03	1.35
JGb-2	1.17				5.09			
JG-1a	10.3		11.4	0.98	5.07		3.95	1.21
JG-2	14.9		14.7	1.4	2.09		2.18	1.39
JG-3	5.86		5.88	0.85	1.95		2.15	0.06

* Recommended or proposed value (Imai et al., 1995)

HF-マンニット分解法を用いた効果が如実にあらわれている。アルカリ溶融法を用いた方法ではBの定量値にブランク補正を施すことが必要となるが、本研究ではNb、Bともにそのような補正は不必要である。

また、岩石の代わりに10 ppm Nb標準溶液1 gを精秤し、全実験操作を行ったものについて回収率を測定したところ97.0~100.2%であった。これは、ICPの測定誤差と再現性を考慮すると満足できる値である。

標準岩石試料のNb、B含有率

本研究のNb、B分析法における測定値の再現性、精度を評価するため、地質調査所の標準岩石試料「火成岩シリーズ」14種についてNb、Bの測定を行った(Table 1)。使用した試料の重量は0.05~0.5 gである。

JB-1a、JB-2、JB-3、JA-1の4種については、分解から始めて全ての実験操作を別個に行った3試料以上について測定を行った。それらの測定値はいずれも良好な再現性を示した。Nb濃度が低いJB-2ではNbの測定値に約5%のばらつき(標準偏差)がみられたが、他のものについてはNb、Bともに3%以下であった。

本研究の測定値と地質調査所の推奨値(IMAI *et al.*, 1995)とを比較すると最大20%の差異があるが、推奨値の誤差を考慮に入れると両者はほぼ完全に一致する(Fig. 5)。また、JB-2、JB-3、JA-1のB定量値は、最も信頼性の高い同位体希釈法で測定された値(それぞれ31.2、20.3、23.8 ppm: ISHIKAWA and NAKAMURA, 1994)と4%以内の差で一致する。したがって本研究の測定値の精度は高いと考えられる。JB-2、JB-3、JA-1、およびJA-3はNb含有率の低い典型的な島弧火山

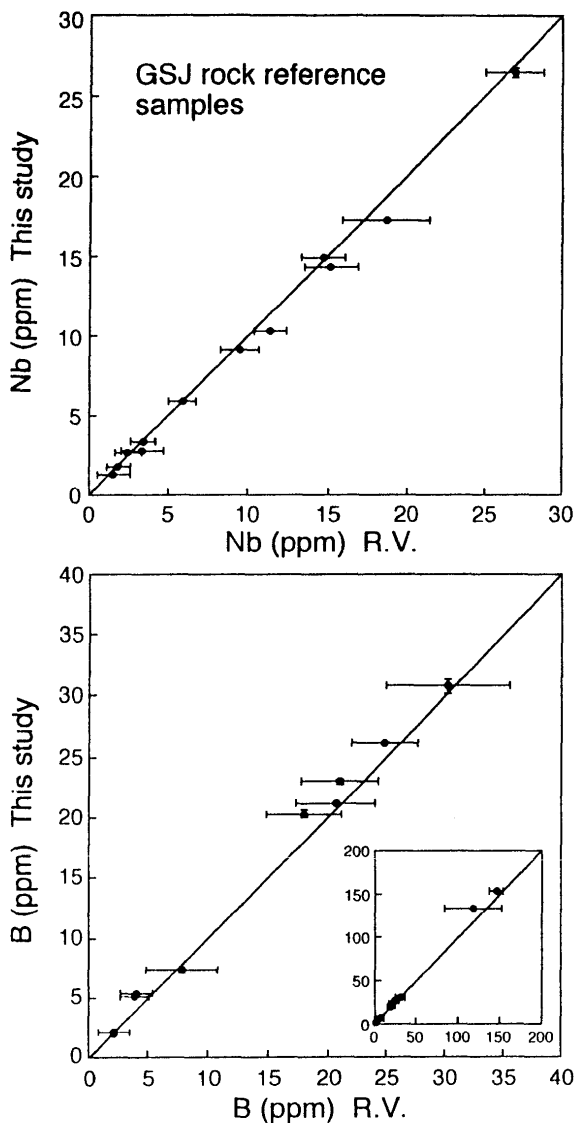


Fig. 5 Measured concentrations of Nb (upper) and B (lower) in GSJ rock reference samples plotted against the recommended or proposed values by IMAI et al. (1995). Error bars represent standard deviations for each value.

岩であるが、それらに対しても本研究の方法は信頼性の高い測定値を与えることができた。

ICP-AESとXRFのNb測定値の比較

本研究の方法の実際の応用例として、マリアナ弧の火山岩のNb測定値をFig. 6に示した (ISHIKAWA and TERA, 未公表データ)。使用した試料は、WOODHEAD (1989) で使われたものと同一であり、XRFによるNb分析値が既に報告されている。Fig. 6には、両者のNb含有率を、部分融解や結晶分別の間の挙動がNbと比較的近いCe (ICP-AESにより測定されたもの、WOODHEAD, 1989) に対してプロットしてある。本研究の方法で測定されたNb含有率とCe含有率の間には分化ト

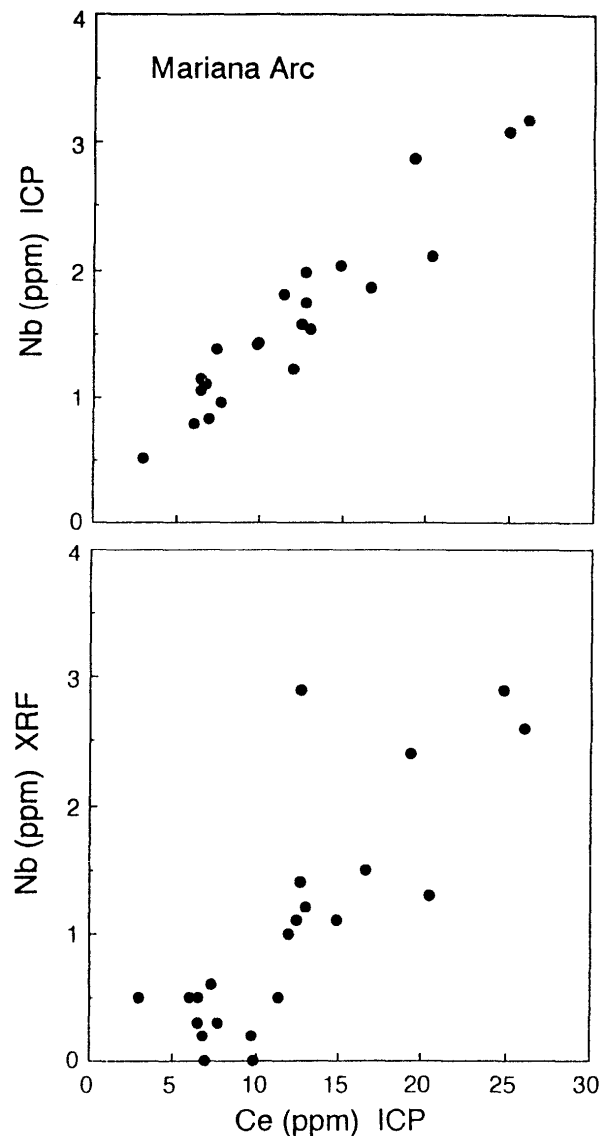


Fig. 6 Diagrams of Ce vs Nb for lavas of the Mariana arc. Nb concentrations were determined using the method of this study (upper) and XRF (lower) for the same samples. Nb data by XRF and Ce data by ICP are from Woodhead (1989). A tight linear correlation observed in the upper diagram indicates the superiority of ICP for measuring a trace amount of Nb compared with XRF.

レンド (ただし複数の火山の試料を用いているので厳密ではない) に相当する明瞭な相関が認められ、3 ppm から0.5 ppmに至る低濃度のNbが正確に定量されていることがわかる (Fig. 6上)。これに対してXRFによるデータはCeと相関はするもののばらつきが大きく、1 ppm以下で特にその傾向が著しい (Fig. 6下)。したがって、このような低レベル域では、XRFでNbを精度良く分析するのは困難であることがわかる。最近提唱された、島弧火山岩のB/Nbを用いる地球化学的手法 (ISHIKAWA and NAKAMURA, 1994) は、分母となるNbの高い測定精度を必要とする。本研究の手法はこの要請に十分応えられるものである。

標準岩石試料の B/Nb からみた日本の火成岩の特徴

地質調査所の標準岩石試料には日本国内の各種の火成岩が含まれており、Nb, B含有率やB/Nbの全般的な特徴を示すのに便利である。Fig. 7に、本研究で得られた標準岩石試料のNb, B含有率をプロットした。千島弧火山岩 (ISHIKAWA and TERA, 1997), マリアナ弧火山岩 (ISHIKAWA and TERA, 未公表データ), MORB (RYAN *et al.*, 1993; 1996), OIB (RYAN *et al.*, 1993; 1996) の示す範囲もあわせて示してある。マンツルの部分融解やマグマの結晶分別作用の際、NbとBはほぼ同じ固相/メルト全岩分配係数を示すので (RYAN *et al.*, 1996), この図上では、一連のマグマはMORBにみられるようにほぼ一定のB/Nbを保つ。

JB-2 (伊豆大島三原山), JB-3 (富士山), JA-1 (箱根山), JA-3 (浅間山) は MORB と同程度の Nb 含有率と、MORB よりもはるかに高い B/Nb 比 (> 7) を持つ典型的な島弧火山岩である。JR-1, JR-2 (和田峠) も同様なマグマの分化に調和的な Nb, B 含有率を示す。これらの島弧マグマは、沈み込むスラブ起源のBに富むfluidによって汚染された MORB 的なマンツルの部分融解によってもともと生じたと考えることができる (ISHIKAWA and NAKAMURA, 1994)。一方、JB-1a (北松浦) は通常の島弧玄武岩よりも高い Nb 含有率と低い B/Nb を示し、OIB の領域の近くで、少し島弧火山岩よりの場所にプロットされる。これは、JB-1a を含む西南日本の第三紀アルカリ玄武岩が、スラブの影響を微弱に受けた OIB 的な火山活動の産物であるという考え (NAKAMURA *et al.*, 1995) に一致する。JR-3 (足摺岬) はアルカリ流紋岩であるが、非常に高い Nb 含有率と非常に低い B/Nb 比を示す極めて OIB 的な特徴を持つ。

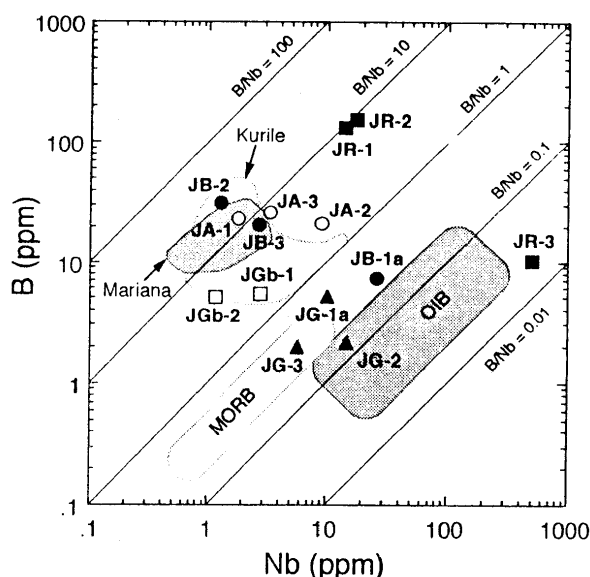


Fig. 7 A diagram of Nb vs B for GSJ rock reference samples. Data fields of Kurile lavas (Ishikawa and Tera, 1997), Mariana lavas (Ishikawa and Tera, unpublished), MORB (Ryan *et al.*, 1993; 1996) and OIB (Ryan *et al.*, 1993; 1996) are also shown. Since solid/melt bulk distribution coefficients of Nb and B are close, B/Nb of magma remains nearly constant during differentiation. Arc lavas are characterized by distinctly higher B/Nb than MORB, OIB and continental crust, indicating the involvement of slab-derived fluid in arc magmatism.

ち、成因的に興味深い。JG-1a, JG-2, JG-3の花崗岩類は大陸地殻の典型的なB/Nb (0.3~0.6: TAYLOR and McLENNAN, 1985; Leeman *et al.*, 1992) に近い値を示す。

Fig. 7で重要なことは、島弧火山岩がその高いB/Nbによって、MORB, OIB, 大陸地殻のいずれとも明瞭に区別されることである。これは、B/Nbを用いれば、島弧マグマに対するスラブ物質の寄与を、OIB的マンツルの寄与や大陸地殻物質の同化作用の影響と区別して定量的に見積もることができることを意味している。さらに、B/Nbと各種同位体比 (B, Sr, Pb等) を併用すればスラブ起源のfluidの組成を推定することも可能となる (ISHIKAWA and NAKAMURA, 1994; ISHIKAWA and TERA, 1997)。本研究で確立された、岩石中の微量のNb, Bに対する信頼性の高い分析法は、このような地球化学の新しい手法のさらなる発展に寄与すると考えられる。

謝辞: 静岡大学教育学部の藤吉 瞭教授にはICPを使用する機会を与えていただき、また、現在では入手困難なJB-1a, JA-1を提供していただいた。静岡大学理学部の黒田 直教授には実験室使用の便宜を図っていただいた。JB-1a, JA-1以外の標準岩石試料は地質調査所地殻化学部に提供していただいた。これらの方々に深く感謝の意を表す。本研究の一部には文部省科学研究費補助金 (奨励研究A) を使用した。

引用文献

- HALL G. E. M. & PLANT J. A. (1992), Analytical errors in the determination of high field strength elements and their implications in tectonic interpretation studies. *Chemical Geology*, **95**, 141-156.
- 原口 紘彦 (1986), ICP 発光分析の基礎と応用, 講談社サイエンティフィック, 東京, 291p.
- IMAI N., TERASHIMA S., ITOH S. & ANDO A. (1995), 1994 compilation of analytical data for minor and trace elements in seventeen GSJ geochemical reference samples, "Igneous rock series". *Geostandards Newsletter*, **19**, 135-213.
- ISHIKAWA T. & NAKAMURA E. (1990), Suppression of boron volatilization from a hydrofluoric acid solution using a boron-mannitol complex. *Analytical Chemistry*, **62**, 2612-2616.
- ISHIKAWA T. & NAKAMURA E. (1994), Origin of the slab component in arc lavas from across-arc variation of B and Pb isotopes. *Nature*, **370**, 205-208.
- ISHIKAWA T. & TERA F. (1997), Distribution and composition of the slab-derived fluid in the Kurile mantle wedge: constraints from across-arc and along-arc variations of B/Nb and B isotopes. submitted to *Earth and Planetary Science Letters*.
- 古賀修一郎 (1980), プラズマ (ICP) 発光分光分析法による地球化学的標準試料 (JA-1, JB-2) 中の主成分及び微量成分の定量. *岩鉱*, **75**, 266-271.
- LEEMAN W. P., SISSON V. B. & REID M. R. (1992), Boron geochemistry of the lower crust: evidence from granulite terranes and deep crustal xenoliths. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**, 775-788.
- MATTINSON J. M. (1972), Preparation of hydrofluoric, hydrochloric and nitric acids at ultralow

- lead levels. *Analytical Chemistry*, **44**, 1715-1716.
- NAKAMURA E., CAMPBELL I. H. & SUN S.-S. (1985), The influence of subduction processes on the geochemistry of Japanese alkaline basalts. *Nature*, **316**, 55-58.
- NAKAMURA E., ISHIKAWA T., BIRCK J. -L. & ALLEGRE C. J. (1992), Precise boron isotopic analysis of natural rock samples using a boron-mannitol complex. *Chemical Geology*, **94**, 193-204.
- RYAN J. G. & LANGMUIR C. H. (1993), The systematics of boron abundances in young volcanic rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**, 1489-1498..
- RYAN J. G., LEEMAN W. P., MORRIS J. D. & LANGMUIR C. H. (1996), The boron systematics of intraplate lavas: implications for crust and mantle evolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**, 415-422.
- 田切美智雄・藤縄明彦 (1988), ICPによる日本標準岩石試料の REE および微量金属元素の分析. 岩鉱, **83**, 102-106.
- TAYLOR S. R. & McLENNAN S. M. (1985), *The continental crust: its composition and evolution*. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 312p.
- WOODHEAD J. D. (1989), Geochemistry of the Mariana arc (western Pacific): source composition and processes. *Chemical Geology*, **76**, 1-24.