

資 料

553. 4 : 549. 6

A. R. L. カントメーターの光電分光法によるケイ酸塩岩石の分析と 標準岩石によるカントメーターの較正*

Marcel ROUBAULT, Hubert de la ROCHE et
Kuppusami GOVINDARAJU⁽¹⁾

一 国 雅 巳 訳

要 約

ナンシーにおいて光電分光法によるケイ酸塩岩石の分析プロジェクトがどのようにして計画され、ついで発展されたかを述べた後、1960年以来成功裡に多数試料の分析に適用された方法確立の重要な段階を手短かに紹介する。岩石粉末は $B(OH)_3$ 、 Li_2CO_3 および $SrCO_3$ と融解する。分析は粉末とした融解物について実施する。融剤に加えたコバルトは Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca と Ti の分光定量に対して内部標準として用いられる。アルカリ金属の Na と K は融解物の一部をクエン酸溶液としたものについて炎光法によつて定量される。分光法および炎光法における検量は分析された天然試料の範囲と最適条件の類似性をもつたある範囲の比較用合成標準を用いて行なわれる。この範囲は、酸性の花崗岩から玄武岩にいたる広い組成域をカバーし、さまざまな組成の試料が同一系列の分析中に取り入れられることが可能である。

操作法、融解による試料調製の作業組織と能率は、ルーチン分析の質と迅速性において果す役割を考慮して詳しく述べてある。

永続的に制御されたこの方法の精度はいくつかの最近の例について明らかにされている。精度は高含量の元素（とくに Si）については化学分析の精度に等しく、低含量の元素についてはそれよりも優れている。

これまで付随的にしか言及されていなかった微量元素の定量に関しては、ペレットとした岩石およびグラファイト粉末混合物についてえられた結果の示すとおり、古典的分光法より光電分光法の有利なことは明白である。

この報告の第2部は比較標準岩石、すなわち“地球化学的標準物質”の調製と分析のことを扱っている。その必要性は、分析法の進歩に伴つて地球化学的データが急増するにつれて一層顕著になつている。比較標準として配布された粉末の均一性管理に対して光電分光法のもつ役割が示される。ナンシーでつくられ、1961年に配布された最初の標準について行なわれた研究室間の相互研究のまとめを手短かに述べたあと、3種の新標準、すなわち花崗岩 GH と GA、玄武岩 BR の調製法と“提唱された”組成を紹介する。

こうして多数試料の処理に適した新分析法と、広範な国際的コントロールのもとにおかれた比較用天然標準による検量が平行して規定される。この方法でえられた地球化学的データは国際的コントロールに結びついている。

地質学的試料の分光化学分析については、すぐれた概説書や多数の研究報告がある。GOLDSCHEIDT, ついで AHRENS の分光研究がとくによく知られており、主として微量成分の領

* Marcel ROUBAULT, Hubert de la ROCHE et Kuppusami GOVINDARAJU : L'analyse des roches silicatées par spectrométrie photo-électrique au Quantomètre A. R. L. et son contrôle par des roches étalons, Sciences de la Terre, Tome IX (1962-1963), No. 4, p. 339~371

(1) 岩石学地球化学研究センター, ナンシー

域で地球化学の進歩に決定的といえる寄与をもたらした。分析に関する問題すべては成功裡に解決され、わずかの年月の間に写真記録式分光法は地球化学基礎技術の1つとなった。

それとは逆に電子記録式大型分光計は、それが冶金工業においては広く用いられていたにもかかわらず、地球化学的応用の可能性はごく近年まで事実上知られていなかった。冶金学者が生産管理において限られた組成付近にある小さい変化の超迅速測定をおもに狙っていたのに反し、地球化学者は組成の異なる物質を連続的に分析したいと思っているのは事実である。分析試料の一様性に依存して成功を取めた方法は地質学的試料研究にみられる問題のごく一部に対してのみ有効であろう。そこでこの種の装置の存在を知らされた地球化学者は、ごく特殊な場合にのみその装置から利益を引きださうにすぎないと考えるようになったのも無理はない話である。

無機工業の範囲でこの新しい方法を天然物原料に最初に応用することが必要となったのは特殊な場合である。すなわちボーキサイトの分析、鉍石の品位検定などである。カントメーターによる最初の分析はたしかに W. H. TINGLE と C. K. MATOCHA が Aluminium Company of America の研究室において 1958 年に行なったものである。その方法は M. F. HASLER (1952) がスラッグ分析に応用して成功した方法に近いものであつた。対象を限定しない地球化学研究における直読分光計利用の問題は解決されてはいなかったが、この最初の結果は、写真記録式分光器を用いたケイ酸塩岩石の主成分元素の定量に関する長い試験の結論として M. ROUBAULT と J. SINSOU が 1956 年に述べた見解を大幅に確認した。

これらの試験の結果から A. R. L. カントメーターが同じ 1958 年にナンシーの岩石学地球化学研究センターに設備された。この装置は、天然ケイ酸塩分析の領域における直読分光計の多元性に関する独創的実験を可能にした。最初に手掛けたテーマは花崗岩からはんれい岩に至る一般火成岩混合系の分析であつた (GOVINDARAJU, 1960; ROUBAULT, de la ROCHE, GOVINDARAJU, 1960)。分析予定表はついでアルミナに富む泥質片岩・炭酸塩岩石、さらに均一系の鉍物数種の分析にまで拡張された。

それと平行して岩石学地球化学研究センターは、個々の分析をチェックし、かつ研究室相互の比較試験に積極的に参加するために、比較用天然標準の実現に関する試験を企てた。

この2つの実験の結末は要約した形で以下に述べられる。^{注1)}

I. ケイ酸塩岩石とその鉍物のカントメーター分析

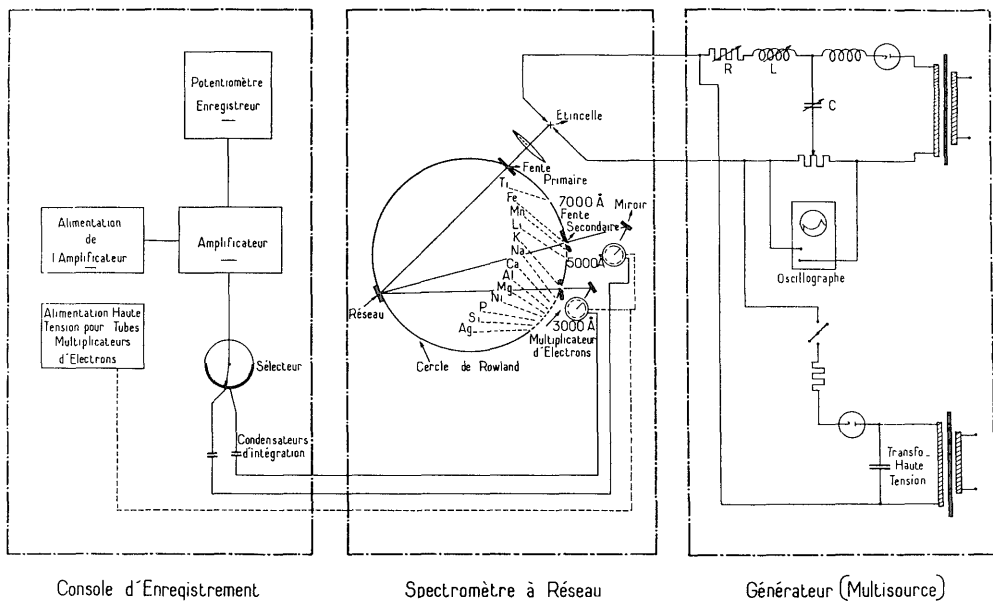
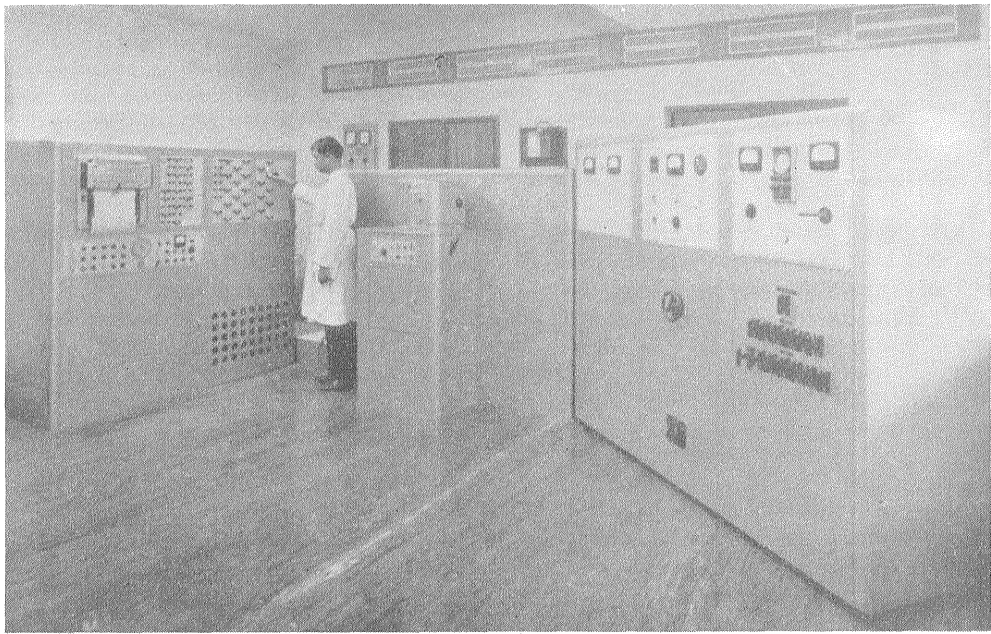
もつとも一般的見解のもとでは、問題は次のように提起された。地球化学的試料はその性質の如何を問わず、その化学組成という点で少数の物質から成り立っていることはまれである。たとえある試料群が化学的に均一であるとしても、その試料数はカントメーターに関する特別な分析プログラムの研究と実施についての長く、かつ微妙な予備操作を正当化するのに充分多数でなければならない。

そこで初期の研究は万能ではないが、少なくとも花崗岩からはんれい岩に至る普通の火成岩の広い濃度範囲に適当した方法に求めることになつたのである。^{注2)} この計画の困難さは分光化学分析の一般的条件と対比される。すなわち定量濃度範囲の拡張は通常精度の低下を伴うことである。ところで、この研究の出発点において組成の著しく異なる岩石が同一分析系列に加えられるのに充分広いカントメーターの較正を維持しつつ、最新の化学分析精度と同等な分光

注1) この報文の印刷中にストラズプールの堆積学地球化学センターで行なわれた新しいが、まつたくこれと同じ実験の結果が G. ATAMAN (Bull. Serv. Carte géol. Als.-Lorr., vol. 16, pp. 233~240) によつて発表された。ここに引用することができなかつた。その報文を読者は参照されたい。

注2) 特異な岩石、とくに超塩基性岩の分析は特別な研究が必要であろう。その研究はまだ行なつてはいない。

A. R. L. カントメーターの光電分光法によるケイ酸塩岩石の
分析と標準岩石によるカントメーターの較正（一國雅巳訳）



第 1 図 A. R. L. カントメーターの外観と原理の模式図

化学的精度が要求されていたのである。この2つの条件は實際上両立しうるものであろうか？

A. 一般火成岩の分析（主成分元素）

カントメーターが設備される以前のプリズム分光器（Huet 120 および Jobin Yvon, Nouvelle-Zélande）について行なわれた初期の試験では最適操作法（試料調製，分光学的緩衝剤の性質，内部標準の性質，アーク中への挿入法，分析線の選択，写真乾板の較正，スペクトル

の読みとり)を求めるために、化学的にその組成を注意深く決定した一連の岩石を「天然標準」として使用することを考えていた。これらの研究は岩石の分光化学分析に関する古典的な業績を大きなよりどころとしていた。これらはおもにある方法を系統化し、標準的分光装置を用いたときの再現性と精度の評価を目的とするものであった。

1956年に M. ROUBAULT と J. SINSOU が提示した結果は岩石の分光化学分析について懐かれていた希望を相当に確実なものとした。しかしながらルーチン操作においては古典的方法に匹敵するような再現性と精度を保証はしなかつた。融解による試料前処理の導入と天然標準の合成標準による置きかえ (GOVINDARAJU, 1960) は測定の実現性を改善したが、発光それ自体よりも試料調製の予備段階および写真乾板に記録されたスペクトル線の濃度測定最終段階に起因するある種の不完全さを除去することはできなかつた。写真法に訴える限りでは、超えてはならない誤差と同じ程度の大きさの誤差がそれだけで入ってきてしまった。

分析試料の組成範囲の広がりやを考慮すれば不完全ではあつたがこれらの結果は岩石に適用した分光化学分析の万能性を示し、かつ電子記録式分光法の大きな可能性を予想させた。迅速性と自動性という利点に加えて、電子記録式分光法は写真記録に個々の誤差を取り去ることができるであろう。さらにすべての段階において大型分光計の技術的改良は、標準型分光写真機でもえられる良好な再現性をなお向上させる方向に作用するであろう。

1958年末以降における、従来最良の分光学的結果を与えた方法のカントメーターへの移しかえは湿式化学分析の精度と同程度の分析が迅速に行なえるようにした (GOVINDARAJU, 1960; ROUBAULT ら, 1960)。その後になつて数百個の試料のルーチン分析と平行して行なわれた研究は操作の細部の修正と試料調製、分析の連続作業の計画化をもたらしした。

多数試料の処理に適した分析法の誕生とは不可分の挿話については触れないで、ここでは1カ月あたり数百個の割合でのルーチン作業に適用されている操作の核心部の詳細だけを述べておく。この方法に導入された数々の較正に注意を払うことにしよう。とくに多数試料の分析の較正、研究室相互間のテスト、または分析法相互のテストに適した比較用天然標準の設定からおこる問題に留意しよう。

分析試料の調製

分析しようとする岩石の粉末はガラス質物質中に取りこまれる。この予備操作は分光学的緩衝剤と内部標準^{注3)}を含む融剤と粉末との混合、次に960°Cまでの温度でこの混合物をルツボ中で融解することを必要とする。

この予備処理の目的は2つある；一つは定量しようとする元素を発光の安定化に有効な均質マトリクス中に希釈することであり、他の一つはこれらの元素がさまざまな結合エネルギーをもつて濃縮または随伴されている結晶格子または粒子の破壊である。したがってガラス質生成物中には固溶体と均一濃度が存在する。これに反して粉末の単なる混合物はたかだか少量のマトリクス中に多量の粒子が均一に散在しているのにすぎない。

比較用試料の調製—類似性の条件

比較用試料は分析試料とまったく同様に処理され、同一ガラス質マトリクス中に取りこまれる。これらの比較用試料の選択に対しては2つの解決法がある：一つは化学的方法によつて組成が完全にわかっている岩石のいくつかを使用することであり、他は分光学的に純粋な物質から厳密に組成がきめられた混合物を用意することである。最終的にはあの方の解決法が採択された。それはあらゆる不確実性の排除された、かつ容易に再現しうる検量法を構成するためである。こうして分光化学的方法はすべての予備的化学分析とは独立のものとなつたのである。分光計による分析は化学的に注意深く分析された岩石試料を未知試料として扱つて、この

注3) 各種構成成分の相対比は次のとおりである：岩石粉末 200mg, 融剤 4g。融剤は前もつてホウ酸 (66.7%), 炭酸リチウム (20%), 炭酸ストロンチウム (10%), 酸化コバルト (3.3%) の混合物を融解して調製された。コバルトは内部標準である。

A. R. L. カントメーターの光電分光法によるケイ酸塩岩石の
分析と標準岩石によるカントメーターの較正 (一国已雅訳)

条件下で分析法の相互テストの補足的価値を獲得した。

《合成標準》法は《天然標準》法に代つたのであるが、それでもある注意が要求される。事実、実験の証明するとおり、分析試料系列中と比較用試料の範囲のなかでの各種の分析元素の相互変動はできる限り近似させることが重要である。これは元素相互効果が分析結果に及ぼす影響をできるだけ小さくするためである。この条件は《標準岩石》を用いるときはかなり満足される。これは《合成標準》についても、その組成変化が分析すべき岩石の系列における主成分元素の相互変動を支配する地球化学的相関法則に従っているならば同様に満足される。

第 1 表 火成岩分析用の合成標準

Echantillons	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ total	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Types correspondants
1	79,00*	11,50*	0,50*	0,03*	0,25*	0,25*	4,00	4,35	0,12*	Granite acide
2	75,00	13,00	1,00	0,50	0,50	0,75	3,75	5,75	0,20	Granite alcalin moyen
3	71,00	14,00	3,00	0,12	1,00	2,00	3,48	4,50	0,90	Granite calco-alcalin
4	65,00	15,00	4,00	0,07	2,00	3,33	5,00*	5,00	0,60	Granodiorite moyenne
5	60,00	16,00	6,00	0,14	3,00	5,16	5,00	4,00	0,70	
6	55,00	17,00	8,00	0,13	5,00	7,47	4,00	3,00	0,40	
7	52,31	15,00	11,00	0,19*	6,50	11,15	2,00	0,75*	1,10	Diabase (W1)
8	50,00	18,00*	10,00	0,13	7,00	9,27	3,00	1,00*	1,60*	Diorite
9	45,00*	12,00	13,00*	0,10	11,00*	13,00*	2,00*	2,90	1,00	Gabbro

組成と岩石のタイプとの対応 (各元素の最大。最小値は * 印で示す)

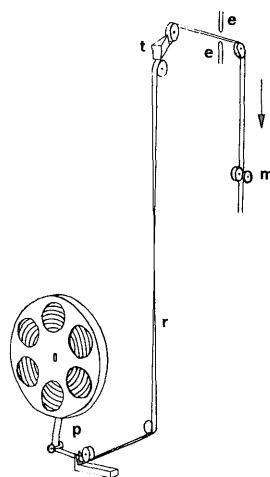
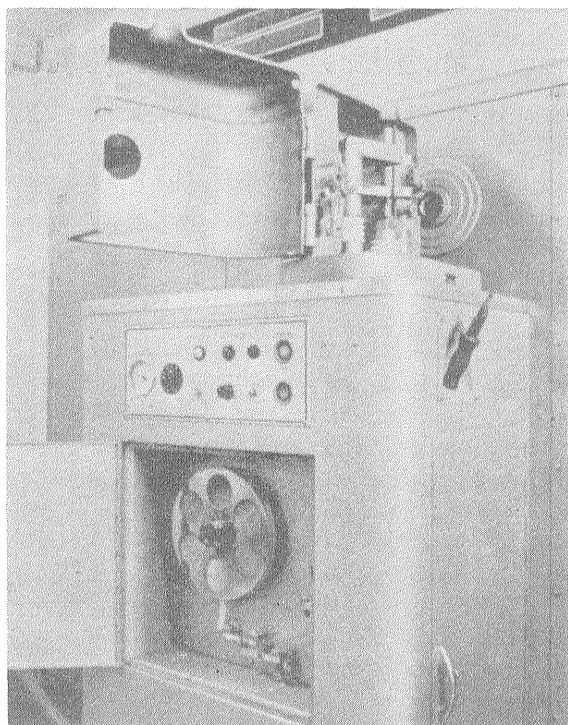
火成岩の系列に対しては、これらの相関は多数の研究の対象となつており、比較的よく知られている。岩石の分光化学分析のためにつくられた《合成標準》はそれを考慮している。その理由で、分析者はしばしば《合成花崗岩》または《合成閃緑岩》といった表現を使用するが、これは岩石学者にとっては無意味な表現でも分光化学者には事実を具体的に叙述しているという価値のある表現なのである。分光化学者はあらゆる場合に分析すべき岩石の系列と、合成物であろうと天然物であろうと比較用試料系列との間の類似性に注意しなければならない。すぐれた類似性だけが結果の精度を損じることなしに同一分析系列に許された濃度範囲を拡張することを可能にするのである。注4)

アーク中への挿入

試料をアーク中へ導入するために2つの方法が順次使用された。第一の方法は、ガラス質生成物を粉砕し、グラファイト粉末と混合し、10トンのプレスでペレットとするものである。その表面を鋼のヤスリで修正したのち、そのペレットを陽極として炭素電極と向いあわせる。アークによつて少しばかり消耗した表面を毎回修正して、同じペレットについて連続的に何回もの発光を行なうことが可能であつた。

A. DANIELSSON (1959) が開発した巧妙な装置は、後になつてケイ酸塩分析にとくに有利であることが明らかとなつた。《テープマシーン》の名によつて知られるこの装置によつて、適当に粉砕されたガラス質生成物はセルローズの粘着テープ上にきわめて薄い層となつてテ

注4) 多くの分光化学的方法は原則として《マトリクス効果》を抑えることによつて類似性条件の拘束から逃れている。しかしこの手段もその有効性を厳密にチェックしたあとでなければ絶対の信頼をおくことはできない。



第2図 テープマシンの外観と原理の模式図 r—セルローズテープ; m—引っぱり装置; p—折り曲げ機; t—分析試料を含む振動ロート; e—電極

プとともに運び去られる。テープは炭素電極の間を一定速度 (22cm/sec) で通過して行く。これはグラファイトの混合なしに分析試料を直接アークに導入するものであり、また試料がたえず新しいものに代るのである。この方法はすぐれた再現性を保証する。しかしどのような方法を用いても粉砕物の粒度分布は結果に影響を与えるのである。とくに調節困難なこのパラメーターの重要性を強調しなければならない。

分析の原理と操作法

分析を予定された各元素ごとに1本のスペクトル線が対応する。スペクトル線は固定スリットによつて選択され、フォトマルチプライヤーに入る。これは「電子流」の出発点となるもので、入ったエネルギーは増幅、蓄積され、ついで測定される。

発光時間を調節するものは内部標準の電子流について測定されたエネルギーである。それが記録計の100の目盛に相当する、前もつてきめられたある値に達すると、アークは自動的に切れる。定量すべき元素の各回路に蓄積されたエネルギーは測定され、次々と記録される。

これらの条件のもとでは各分析系列は3つの段階から成りたつている：

a) 各元素に許容された最大と最小の限界含量の関数としてそれぞれの回路について感度と θ を調整すること。この「検量」とよばれる操作は一連の分析に先立つて比較用合成標準を用いて行なわれる。したがつてこの操作は各元素ごとの「検量曲線」を作成または確認することを可能にする。回路の調整を行ないながら、どの場合でも各定量元素について「永続的な検量曲線」にたどりつくことができる。

b) 未知試料および組成既知の較正用試料を次の励起条件で連続分析すること：

——励起源：「High Precision source A. R. L.」, アーク的放電

——インダクタンス：50 μ H, 容量：12 μ F, 抵抗5 Ω , 出力電圧980V, 積分時間：25~30s (プレインテグレイション3s) (注)原文はmH, mFであるが誤りと思われる。

A. R. L. カントメーターの光電分光法によるケイ酸塩岩石の
分析と標準岩石によるカントメーターの校正 (一國雅巳訳)

最近の研究が提案している条件よりも上述の条件が選ばれたのは、この条件だけが特別な内部標準のコバルトを用いたとき予定された元素の分析を可能とするからである。

c) 検量線を用いて記録計の読みを含量に換算すること。実際的にはこの操作は分析にすぐ続いて行なわれる。この操作は自動的に行ないうるし、近い将来においては分光計の記録計に組合せたデジタル・アナログ計算機によつてなされるであろう。そしてタイプライターが含量の数字をタイプするのである。

分析プログラムとその限界

岩石の主成分元素定量のためにカントメーターに設定された<<分析プログラム>>は10元素を含んでいる。それぞれの元素について選ばれた分析線をまとめると、

内部標準—— Co : 3516Å

分析元素—— Si : 2514Å, Al : 3082.2Å, Fe : 2739.3Å, Mn : 2576.1Å,
Mg : 2852.1Å, Ca : 3158.9Å, Na : 5896Å, K : 7665Å,
Ti : 3372Å, P : 2553Å.

上でその原理を述べた方法は Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca および Ti を同時に定量することができる。カントメーターによるアルカリの定量はできないというのではないが、これら7元素に対して適した条件とは別の条件が必要となるであろう。しかもこの欠点は容易に補われるものである：融成物の一部をクエン酸に溶解したものをとれば、Na と K を炎光法によつて迅速性、精度ともよい条件で定量できるからである (GOVINDARAJU, 1964)。リンは岩石中の濃度が低すぎて定量はできない。まして融成物中では問題にならない。その他化学分析と異なり、いかなる場合にも第一鉄と第二鉄を区別することはできないことを銘記しよう。分析結果の特別な応用を除外すれば、カントメーターの使用によつて開かれた大きな可能性と対比するとき、これらの限界の不都合はきわめて僅かなものである。

計画化と実施

化学分析以上に、分光化学分析はその実施方法によつて価値がきまるのである。連続したカントメーター分析の速度と精度は引きつづく多数の操作に依存しているが、その操作の中で分光定量それ自身は結局もつとも速く、また装置に欠陥がないときは一番問題が少ないのである。

したがつて試料調製のさまざまな段階で満足すべき再現性と迅速性を与えたこの分析計画にさらに精度を付け加えるのは無駄ではない。

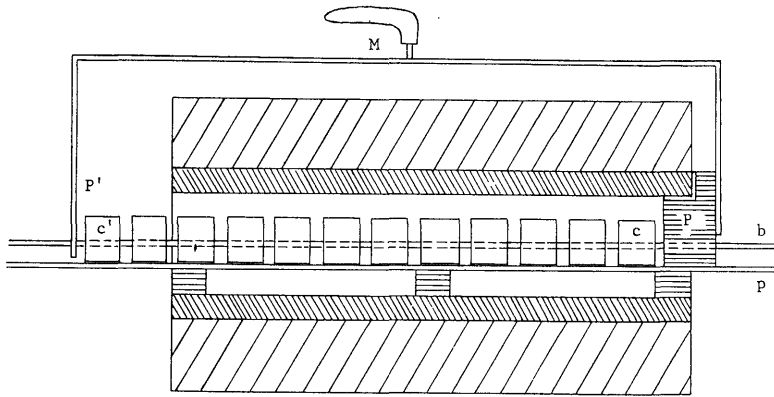
試料は予備的な破碎、粉碎ののち、自動メノウ乳鉢で 120 μ に細かくされた粉末として研究室にもつてこられる。試料がうける最初の処理は 950°C の炉での煨焼と、それに伴う灼熱減量の測定である。

融剤は融成物の破碎によつて得られる粉末の形で前もつて大量に用意されている。

厳密に一定比率の混合物をつくるために、煨焼試料と融剤の秤量は精密天秤で行なわれる。自動天秤製造における最近の進歩からみれば、厳密に一定重量をもつた少量の融剤の分取はおそらく近い将来に自動化されるであろう。

試料の混合は機械的混合機中で行なわれる。混合時間は自動的にタイムスイッチによつて指令される。

グラフアイトルツボ中での融解は最初の頃マッフル炉で行なわれていた。しかし実験の結果、マッフル炉の中の位置によつてルツボが異なる熱処理をうけることがわかつたので、これを放棄して特別に考案された環状炉に交換した。これは炉のトンネル中を一端からはいつたルツボが他端から取り出されるよう、ルツボの規則的前進ができるように設備されている (第3図)。こうしてすべてのルツボが同じ熱処理をうける。融解中に作業員がそこにつきつきりていなくても済むようにこの装置の完全自動化を研究中である。



第3図 融解に用いられる環状炉の模式図 p, 耐火性の閉鎖性と P', 押込み棒は操作軸によつて連結している。ルツボ c はシリカ板 p 上を滑り、横にある2本のシリカ棒 b によつて導びかれる。M を一回押すとすべてのルツボがその一個分だけ位置が前進する。炉からでるルツボ c は直ちに除去される。逆方向に M を戻すとルツボの位置は変わらないで炉は閉じられ入口の押込み棒の前に新しいルツボ c' のための場所ができる。実際にはこの操作が5分ごとに行なわれる。

融成物は冷却後容易にルツボから取り出せる。これをタイムスイッチで動くタンダステン・カーバイド製振動粉碎器で微粉末とする。粉末物質の湿度を均一化し、粉碎器の清浄を容易にするために融成物に少量のセルローズを加えるとよい。この経験的な方法は粉碎の再現性にかんがりの改善をもたらした。これで分光法による分析の準備ができたのである。

この調製の手間は作業組織に大きく依存する。いろいろな試みを行なつたあと、現に採用されている方式は次のとおりである：3人の実験助手からなるグループは、各自が一連の全操作を行なつて、4日間で90試料を処理する。仕事が極度に単調とならないため、また同じ試料が調製される過程で何人もの手を経ないように、作業員の専門化はまったく行なわなかつた。必要な資材は、精密天秤3台、マッフル炉1基、50cm長さの環状炉2基、マイクロ混合器1台、振動粉碎器1台であつて、これ全部で30~40m²の面積を占める。資材の損傷、正常な、または事故による作業の中断、定期的に融剤と比較用合成試料を調製する必要性を考慮すれば、試料調製グループの年間生産量は3000試料とみることができる。^{注5)}

本来の意味でのカントメーター分析の迅速性は装置が1日あたり働くのが1交代か2交代によつて、1台について2つまたは4つの調製グループを置くことができる。ルーチン作業のカントメーター1台から全体で年間5000から10000個の岩石の分析がでてくることになるであろう。

較正—再現性と正確さのテスト

3種の総合的較正がカントメーターのルーチン分析において同程度に行なわれている：

a) 分析系列に既知組成の試料を系統的に挿入する。これらは未知試料とまったく同様に処理される。

b) たとえば同じ花崗岩山塊に由来する数百個の試料を分析する場合のように比較的均質な系列においては、研究している母集団に属する一試料についての再現性を評価するために一定の間隔をおいて一個または多数個の試料の分析を繰り返す。

c) 化学分析で普通に行なわれる酸化物重量パーセントの総和が100に近いことをチェック

注5) 最近まで操作のミスに対する用心から各試料は別々に2個調製されていた。作業の計画化と調製者の経験からこの高価な二重手間を解消することができた。残りの誤差は分析の段階にあることが明らかとなつた。

A. R. L. カントメーターの光電分光法によるケイ酸塩岩石の
分析と標準岩石によるカントメーターの較正 (一国雅巳訳)

する。

同一研究室において修正することなく適用されている方法の《再現性》は、適当なテストから引き出された値によつて厳密に、かつ永続的に定義されると考えることは誤りであろう。時間の経過につれての変動の原因は多数ある：まず再現性のテストは、テストが行なわれた物質に対してのみ意味がある。したがつてこれは異なる組成の物質に関しては不正確な情報を与えるのに過ぎない。均質系の分析だけがこのようなテストに適している。ただし、そのテストが考えている母集団の任意の個体について行なわれる（上述の較正 b）という条件のもとでその意義は明白なのである。

第 2 表 最近の 3 回の試験による分析値のバラツキ

	GRANITE GH		GRANITE du SIDOBRE		BASALTE BR	
	26 analyses		26 analyses		34 analyses	
	1	2	3	4	5	6
	\bar{X}	s	\bar{X}	s	\bar{X}	s
SiO ₂	76,01	0,40	71,28	0,64	38,97	0,33
Al ₂ O ₃	12,46	0,16	14,77	0,22	10,49	0,21
Fe ₂ O ₃ total	1,40	0,15	2,57	0,21	12,80	0,39
MnO	0,04	0,004	0,06	0,005	0,21	0,01
MgO	0,03		0,71	0,06	12,82	0,29
CaO	0,49	0,10	2,31	0,12	13,62	0,29
Na ₂ O	3,73	0,07	3,32	0,10	3,08	0,14
K ₂ O	4,67	0,10	3,92	0,08	1,41	0,11
TiO ₂	0,05	0,01	0,24	0,05	2,64	0,07

\bar{X} : 平均値; s: 標準偏差

しかしながら分析系列の中に比較用試料（上述の較正 a）を系統的に挿入することで 1 つまたは多数の既知組成に適用された方法の精度を全体的にテストすることができる。これが第 2 表の 2 と 6 欄に報告された花崗岩と玄武岩に対する標準偏差の意義である。4 欄にはル・シドオブル山塊の花崗岩 400 試料の分析の過程における分析値のバラツキを規定する標準偏差が報告されている。400 試料のうち 1 個はここ数カ月に任意の分析系列で 26 回分析された。（上述の較正 b）

精度のよい方法も誤つた結果を与えることがありうる。定量のよい再現性はその正確さの保証ではない。分析値のバラツキと標準偏差によつて特徴づけられる偶然の誤差が許容される割合に減少したとき、系統的誤差の問題の検討がまだ残されている。

既知組成の《合成試料》によるカントメーターの検量と検量線の作成はこの系統的誤差のないことに対する大きな保証となつている。しかしながら調製と分析の過程全部での氧化物混合物の行動は同じ組成の岩石の行動と必ずしも厳密に同一ではありえない。結局完全に組成の判つた岩石を《未知試料》として分析することが系統的誤差を証明する唯一のテストであるらしい。しかし組成が絶対に保証されうるような結晶性ケイ酸塩岩石が存在するであろうか？

この疑問に対して米国地質調査所の地球化学者は 2 種の岩石についてさまざまな方法で 35 の研究室で行なわれた分析の結果を公表する (FAIRBAIRN, et al., 1951) ことによつて注意深い回答をしたのである。それ以来このテストは周期的に更新され (STEVENS et al., 1960; FLEISCHER, STEVENS, 1962), ある結果の大きなバラツキを明らかにし、ついに報告された

2試料, すなわち花崗岩 G-1 と輝緑岩 W-1 について平均値と「たしからしい」または「推薦された」値という考え方に到達した。比較用標準試料によって方法と研究室の「相互検定」の命令の必要性が示された。すべての公表された分析の系列はこの標準をもとにしなければならないであろう。

第3表 C. R. P. G. で調製された4種の標準岩石の組成

	GH	GA	GR	BR
SiO ₂	76, 20	70, 00	65, 90	38, 60
Al ₂ O ₃	12, 50	14, 40	14, 75	10, 40
Fe ₂ O ₃	0, 57	1, 41	1, 65	5, 80
FeO	0, 76	1, 26	2, 16	6, 40
MnO	0, 04	0, 09	0, 06	0, 21
MgO	0, 03	0, 95	2, 40	12, 60
CaO	0, 60	2, 50	2, 50	13, 80
Na ₂ O	3, 75	3, 60	3, 80	3, 05
K ₂ O	4, 70	4, 05	4, 50	1, 45
TiO ₂	0, 05	0, 36	0, 65	2, 70
P ₂ O ₅	0, 01	0, 10	0, 28	1, 03
CO ₂	0, 16	0, 15	0, 26	0, 90
H ₂ O ⁺	0, 30	0, 75	0, 70	2, 30
H ₂ O ⁻	0, 05	0, 06	0, 10	0, 30
	99, 72	99, 68	99, 71	99, 54

GH, 酸性花崗岩 (オガアル); GA, アンドロオ (ヴオージュ) 産カルクーアルカリ花崗岩; GR, スノオヌ (ヴオージュ) 産カルクーアルカリ花崗岩; BR, エセイ・ラ・コオト (ロレーヌ) 産玄武岩。(カントメトリーと化学分析の値を対比して提案された値)。

岩石の分光化学分析についてナンシーで行なわれた試験の初期から少量の標準 G-1 と W-1 が用意されていた。たしかにその量は順次確立されて行なつた方法をテストするには充分であつたが、カントメーターによる何系列もの分析を系統的にチェックするためにはあまりにも少なすぎた。この不足に打ち勝つために、ナンシーにおいて標準岩石が最初少量、ついで多量に調製された。その組成は2つの独立した方法によつて共同的に確定された。

a) 多数の作業員によつて10ないし20回繰り返された化学分析;

b) 米国標準 G-1 と W-1 を含む系列中で100回まで反覆されたカントメーター分析。

花崗岩について行なわれた第1回の作業の要約は次のとおりである: G-1 と W-1 についてのカントメトリーの結果は「推薦された」値にきわめて近い。化学分析とカントメトリーの結果はよく一致し、大量の均質粉末を約20gのロットに分割したための誤差は皆無か、あるいはごくわずかである。

この確認は、量が不充分であるとはいえ、この最初の実験的標準にある取柄をみだしたものであつた。そこで内外の約80の研究室に推薦値をつけて送付した。この送付の結果、21の研究室から報告された結果の吟味からえられた結論をあとに述べるであろう。

この標準花崗岩 GR は、その配布以来、カントメーターにおける分析系列のチェックに役立つ。3種の新しい「標準」はさらに大量に調製されて近く配布されることにならう。これらは広い濃度範囲をカバーするので (第3表) これからは分析チェックの可能性が増加する。

B. 泥質片岩中の主成分元素の定量

大部分の変成系にもつとも広く分布している泥質のアルミノケイ酸塩岩石は範囲が広く、か

A. R. L. カントメーターの光電分光法によるケイ酸塩岩石の
分析と標準岩石によるカントメーターの較正（一國雅巳訳）

つ火成岩に較べてはるかに規則性に乏しいグループを形成している。

したがってカントメーターによるそれらの連続分析は検量領域の拡大が必要となるが、その反面比較用合成試料と分析岩石との間の類似性は近似的にならざるをえない。そこで、これらはいくつかの小グループに手早く分類し、そのおのおのについて特別な検量を行わない限り、火成岩の分析より低い精度に甘んじなければならない。現在までのところこの予備的分類を充分早く、かつ確実にこなすことは不可能である。

第 4 表 泥炭片岩分析用の火成岩系列に加えたアルミナ質合成標準

試料	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ total	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	相当する岩石型
10	62,50	20,00	2,00	0,05	9,00	1,10	1,00	3,00	1,35	phyllade
11	57,50	22,50	7,40	0,10	8,00	0,50	0,50	2,00	1,50	アルミナ片岩

地球化学者の見方からすれば泥質系に普通にみられる組成の幅は多くの火成山塊の比較的な一様性と較べて目立つた対照をしている。火成山塊における非常に小さい変動を明らかにするために不可欠な分析の高精度は、岩石学的にも化学的にも不均一な集合の研究のためには特別な差支えなしに低下させることができる。連続分析の精度と迅速性との間に妥協が必要なとき当然ながら求める変動の大きさの程度が実際上の方法の選択を決定することになる。そこでピレネの primary axial zone の片岩の連続分析に対して (ROUBAULT, 1963) 試料はまったく火成岩同様に扱われた。検量は火成岩に対して行なつた。しかしながら、この検量はあまりにも狭い範囲であつたので第 4 表に組成を示した比較用合成試料 2 個を第 1 表に示した範囲に追加しなければならなかつた。この場合カントメーターの結果の正確さのチェックはいくつかの分析を化学的に繰り返して行なつた。

元素の相互変動がまったく不規則でない限り、アルミノケイ酸塩岩石の分析を火成岩の分析と同じ程度の精度までもつて行くことができるというのは確かである。すでに引用した例、すなわちリス・カイウアス山塊の片岩系の例ではこの好都合条件が満足されている。事実第 4 図について主成分元素の変動の間にはつきりした相関のあるのがみられる。したがって限られた数の分析からこの傾向をみだし、しらべようとする試料全体ともつともよい類似性を示すある範囲の合成標準をつくるのが可能であつたのである。これが分析法の計画に関して多数試料分析の最初の経験から引き出した教訓である。

しかし規則性のある相互変動がどの天然の地層についても原則であるというようには考えない方がよい。このことがカントメーター分析において多くの困難な場合を簡単に検討するように仕向けている。

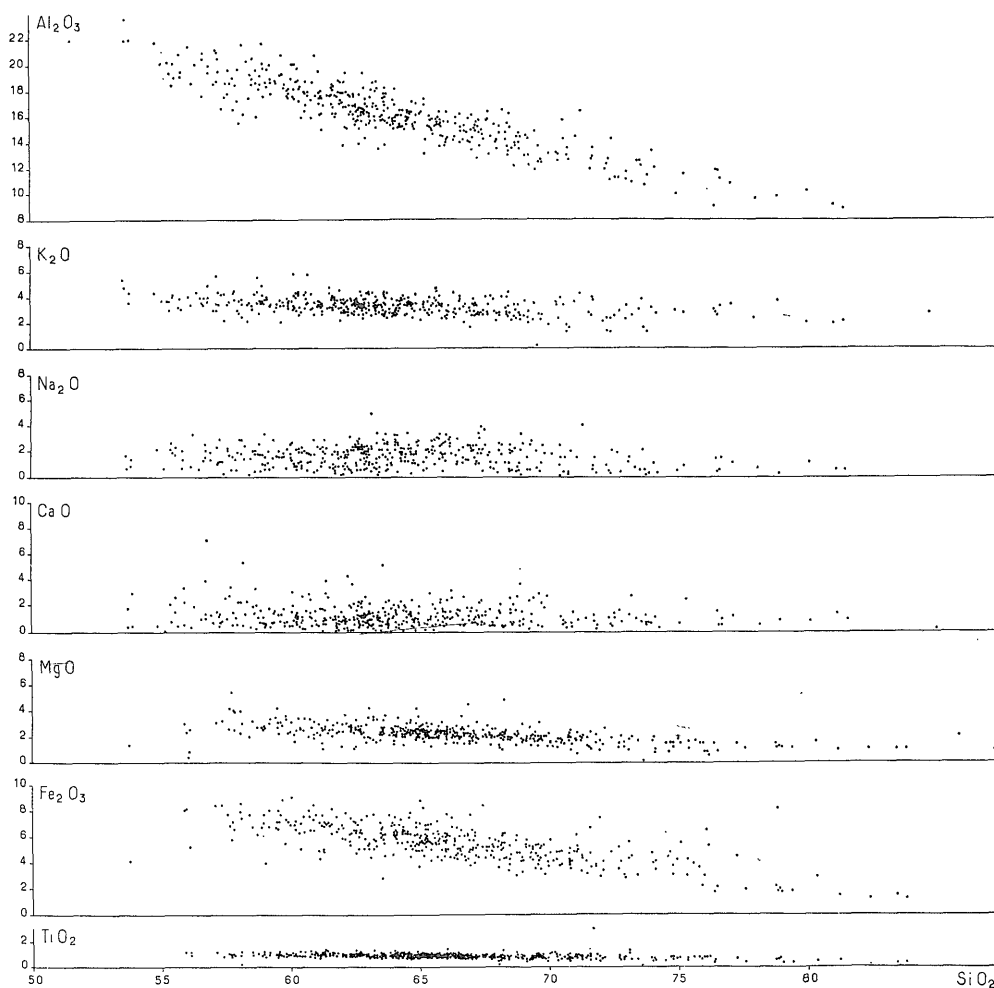
泥質片岩は本質的にはおもにアルミノケイ酸塩の粘土鉱物と石英から構成された堆積物から成り立っている。カントメーターで研究した例では定量した元素の大部分について規則的相互変動があるという結果になることがわかつた。しかし他の 2 相とは独立に変動する第 3 の異なる相、たとえば炭酸塩、酸化物または有機物が最初から含まれる地層についてはそのようにはならないであろう。土壌、礫・粘土質石灰岩、ある種の泥灰岩、または泥灰岩質石灰岩、蒸発残留岩という名のもとに分類される堆積物全体および他の多くの地層は著しい、または多少とも不規則な変動を示す危険性がある。これはカントメーターによる検量と定量をとくに困難にするであろう。そこには地球化学の分野でも分析法の分野でも広い未開拓の領域が残されている。

C. 均一系鉱物の分析

地球化学的研究はますます岩石全体ばかりでなく、鉱物成分を分離してそれらについても行なわれるようになってきている。この分野においては、均一系の多数試料として広く分布する鉱物種、たとえば長石・雲母・角閃石・ザクロ石などの系統的研究を行なおうとするならば、カントメーター分析の利点は明白となる。

実際各鉱物種の内部では、元素の相互変動は比較的厳密で、かつよく知られた規則性に合致している。合理的な合成標準の使用は最上の類似性条件を保証する。岩石に対すると同様に、分析系列はいくつかの比較用天然標準によつてチェックされることになる。その標準はいくつかの方法の併用によつて組成が決定されるのである。

そのうえカントメーターは他の分光化学的方法全部と同様にごく少量の物質しか必要としない。これは希鉱物または純粋とすることがとくに困難な鉱物の分析に対しては著しい節約になる。



第 4 図 リス・カイヤウス山塊 (中央ピレネ) 産片岩の数百個の試料のカントメーター分析によつて明らかにされた相関関係

A. R. L. カントメーターの光電分光法によるケイ酸塩岩石の
分析と標準岩石によるカントメーターの較正 (一國雅巳訳)

カントメーター分析はすでに実験の名目で雲母(黒雲母一金雲母)とザクロ石について試みられ、かなりよい結果が得られたが、まだ不完全であつた(GOVINDARAJU, 1960)。黒雲母の連続分析の規格化は雲母の同位体分析に基づくジオクロノロジー研究と関係づけて目下研究中である。第5表は黒雲母分析のために調製された比較用合成標準の組成を示す。結果の解析に有用であつて分光化学分析によつては供給されない数値(第一鉄と第二鉄の相対比、構造水の量、フッ素含量など)はカントメーターで扱つた試料系列からとりあげた少数の試料について化学的方法によつて研究されるであろう。

第5表 雲母(金雲母と黒雲母)分析用の合成標準

	マグネシウムの極 (金雲母)				鉄の極 (含鉄黒雲母)			
	A	B	C	D	E	F	G	H
SiO ₂	45,00	43,00	41,00	40,00	38,00	39,00	36,00	33,60
Al ₂ O ₃	12,00	14,50	16,00	18,00	19,00	15,00	19,00	21,00
Fe ₂ O ₃	1,82	6,55	11,67	15,00	19,65	25,30	27,65	27,00
MnO	0,03	0,05	0,08	0,10	0,15	0,20	0,30	0,50
MgO	28,50	24,50	21,00	17,00	13,00	9,50	6,00	4,00
CaO	0,05	0,10	0,15	0,20	0,30	0,50	0,80	1,40
Na ₂ O	0,05	0,15	0,30	0,60	1,20	2,00	2,50	3,00
K ₂ O	12,50	11,00	9,50	8,50	7,50	6,50	5,00	6,00
TiO ₂	0,05	0,15	0,30	0,60	1,20	2,00	2,70	3,50

D. ケイ酸塩岩石の微量元素の定量

岩石、鉱物中の微量元素定量の領域におけるカントメーター利用の可能性の研究は主成分元素が優先しているためほとんど進んでいない。最初は主成分元素のためにだけ設備されていたこの装置も後になつて24の微量元素と5つの内部標準用の一連の記録回路が追加された。

—内部標準

Ni : 2476, 4Å ; Co : 3516Å ; In : 3039, 4Å ; La : 3380, 0Å ;
Mo : 2816, 2Å

—定量元素

B : 2497, 7Å ; Ba : 4554, 0Å ; Be : 3130, 4Å ; Ce : 4186, 6Å ;
Co : 3453, 5Å ; Cr : 4274, 8Å ; Cu : 3247, 5Å ; Ga : 2943, 6Å ;
La : 4333, 7Å ; Li : 6103, 6Å ; Mo : 3170, 4Å ; Nb : 4058, 9Å ;
Ni : 3414, 8Å ; Pb : 2833, 1Å ; Rb : 7800, 2Å ; Sc : 4246, 8Å ;
Sn : 3262, 3Å ; Sr : 4607, 3Å ; Ta : 3311, 2Å ; V : 4379, 2Å ;
Y : 3242, 3Å ; Yb : 3289, 4Å ; Zn : 3345, 0Å ; Zr : 3438, 2Å

用いた方法(GOVINDARAJU, 1963)は古典的である、というのは分光学的緩衝剤としてグラファイトを岩石粉末と混合して使用したからである。しかしカントメーターの感度はより大きい希釈(試料1部に対してグラファイト7部)を許容しており、その結果、より有効にマトリクス効果を消去することができる。他方試料はアーク中に10tでプレスされたペレットとして挿入される。

励起条件は次のとおりである：励起源<<A.R.L. High precision>>, アーク的, インダクタンス 360 μ H, 容量 52 μ F, 抵抗 50 Ω , 電圧 980 V, 15s ずつ 2度のインテグレイション 30s (プレインテグレイション 4 s), 各インテグレイションの間でペレット表面を修正。(注) 原文は mH, mF であるが誤りと思われる。

第 6 表 微量元素10種のカントメーター定量

元 素	検出限界	n	\bar{x}	s	C %
Ba	1	51	1280	148	11,6
Be	0,1	51	5,4	0,3	5,6
Co	10	35	10	4	40,0
Cr	10	51	126	26	20,6
Cu	10	51	370	60	16,2
Ni	10	51	69	10	14,5
Sc	10	51	13	3	23,10
Sr	1	51	740	73	9,9
V	10	51	90	14	15,6
Yb	1	51	3	0,8	26,7

標準花崗岩 GR の51回の分析による検出限界と分析値のバラツキ。n: 分析数, \bar{x} : 算術平均, S: 標準偏差, C%: 相対標準偏差 (数値は ppm で示す。)

この方法は10種の元素: Ba, Be, Co, Cr, Cu, Ni, Sc, Sr, V, Yb の同時定量が可能である。これらの元素の感度と再現性の性質は標準花崗岩 GR についての51回の分析の反覆によつて試験された。その結果を第6表に示す。この方法は花崗岩, 片岩の数百個の試料にルーチン分析的に採用された。

これは岩石中の微量元素の定量に対するカントメトリーの最初の適用でしかない。この広い領域は将来少しづつしか開拓されて行かないであろう。

II. 標準岩石の調製と分析, 光電分光法の役割

各研究室での日常操作のチェックや研究室間の相互検定に必要な欠くべからざる標準岩石, すなわち<<地球化学的標準>>はまだごく少数である。約10年もの間は米国地質調査所のG-1 (花崗岩)とW-1(輝緑岩)しかなかつた。これらの標準は少量しか入手できないので, 通常操作のチェックのために浪費することはできず, 事実上相互検定の問題に限られていた (FAIRBAIRN et al., 1951; STEVENS et al., 1960; FLEISCHER, STEVENS, 1962)。

数年来, 標準の使用が急速に広まつて岩石分析の質が著しく向上した (引用した3論文の比較がこの問題について十分に立証している。最近発表された報文から研究室相互のテストのために配布されたケイ酸塩岩石を全部で5種あげられる:

G-1: 花崗岩, 米国地質調査所

W-1: 輝緑岩, 同上

T-1: トナル岩, タンガニカ地質調査所^{注6)}

GR: 花崗岩, 岩石学地球化学研究センター, C. N. R. S., ナンシー

注6) Standard Geochemical Sample T-1. Geological Survey Division, Dodoma, Tanganyika, 1963.

閃長石 No. 1, カナダ応用分光学会^{注7)}

たしかにこのような標準を調製するうえでの困難さが標準の数を制限している。採石場における数十、百数十 kg の原岩の採取から 20~30 g 程度の小さいロットに粉末を分けるまでその調製はすべての小分けした試料の完全な類似性を保証するために多くの労働と数多い注意を同時に要求する。この段階において光電分光法は製品管理という初期の使命を当然果たすことになり、多数個の小標準試料について均一性のテストを経済的、迅速かつ精度よく実施するのである。カントメーターのような機器は地球化学的標準の調製において重要な役割を演じるように思われる。

標準試料実現のためにナンシーにおいて着手された最初の実験計画は 1961 年に花崗岩 GR の配布をみるに至った。3 種の他の標準岩石、すなわち花崗岩 2 種 GH と GA および玄武岩 BR がその後になつて調製され、現在入手可能である。これら 4 種の岩石に対して提案された値はカントメーターによる連続分析のチェックと関連して第 3 表に示した。^{注8)}

標準の調製計画と、最初の配布試料 GR について 21 の研究室から報告された結果の比較についての第一次の要約がいまやまとめられている。簡単な形式で与えられたこのまとめは、多くの面をもつた複雑なテーマを全部拾いつくすことを目的とするのではなく、この標準配布を機会に確立された多数の内外研究室との連繫を明らかにするのである。

A. 標準試料の調製と均一性の試験

標準岩石がきわめて少数であるということはその調製がまだ例外的操作の性格をもっていることをよく示している。その操作は他の用途、あるいは異なる量に適した設備で、しかも研究室ごと異なる設備で行なわれるのである。まれにとまでは行かないにせよ、間欠のないしは従属的な作業は厳密に定義された実験計画に基づく規格化には応じたい。しかしながら 4 種の試料 GR, GH, GA と BR の実現は処理の一般系統図の確立させるもとなつた。この系統図は細部は別として試料によつて修正されるということではなかつた。この系統図の提示は 4 種の提示は 4 種の標準に関してまず第一に必要な情報となる。より一般的な計画について、標準調製の問題のいくつかを総論的に扱うこともあるだろう。実際簡単、かつ万人の納得する計画の確立に標準物質の数の増加が最終的にはかかってくるのである。

採取

採取は採石場 (GR, GA, BR) または鉱山の坑道 (GH) において行なわれた。いずれの場合も新鮮な岩石を採取した。量の少ない標準 GR は約 12 kg の岩石塊 1 個からつくられた。他の標準は重量にして 80 ないし 160 kg であるが、粉碎作業を容易にするために岩石片または多数の小塊から出発した。^{注9)} これらの標準が採取された地層に関する標準の代表性の問題は、われわれがここで手掛けようとしている観点からは重要ではない。われわれの問題は分析のチェックと研究室間の相互テストである。試料の採取は、もつとも均質な露頭のなかから選んで行なつた。正常でないと思われる岩片はすべて除去した。

調製

調製の目的は採取した岩石の全部を粉末にし、その粉末に含量の不規則性がないように均一化し、ついでこれを数 10g の多数個の小ロットに再配分することである。

注7) Reports on non-metallic standards committee, Canadian Association for Applied Spectroscopy, Applied Spectroscopy, vol. 15, no. 16, pp. 159~161.

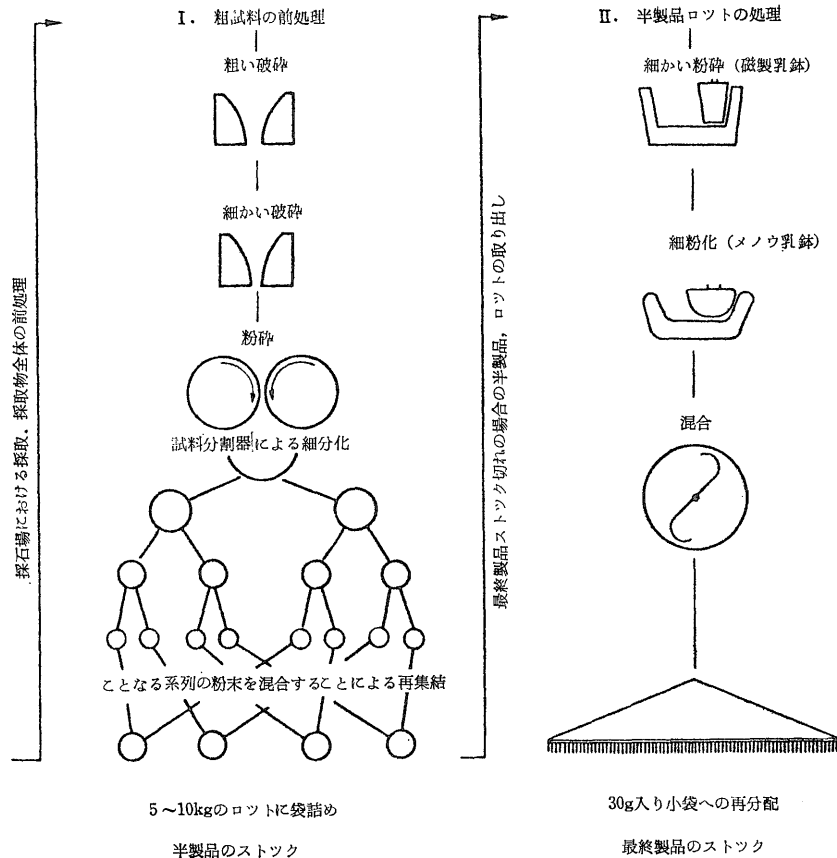
注8) この論文の印刷中に米国地質調査所は 6 種の新しい試料：花崗岩 1 種、花崗閃緑岩 1 種、安山岩 1 種、玄武岩 1 種、カンラン岩 1 種、ダナイト 1 種を配布した。

注9) 試料 GH の場合は特殊である。標準をつくるために坑道に沿つて行なわれた採取全部を再集結した。これは花崗岩山塊中での偶発的組成変動をチェックするためである。多数の分析によつて明らかとなつた均一性からこのような再集結が許されたのであつた。

實際上研究室の小設備ではいま述べたようにこの3種の操作を連続的に実施することはできない。分析が要求する程度までの細かい粉末数 100kg を調製するにはすべての粉砕装置を相当期間そのために独占しなければならない。したがって大量を迅速に処理できるか、あるいは可能性と必要性に応じて試料の一部ずつを処理できる工業施設に助力を求めなければならない。あとの場合にはストックから次々ととり出す各部分が正確に同一組成をもつことが保証されなければならない。

研究室の一連の粉砕器を時間を限って利用する可能性に基づいて考案された処理系統図は、一回だけで全部が処理できる少量の試料 GR 以外のより多量の他の3種の試料に対しては必然的に作業の中断を含むことになる。粗試料を岩塊または大きな岩片としてストックしておいて作業の中断を採取と粉砕との間におくことは受け入れ難い。というのは処理の可能性に応じてストックから取り出す数 kg の部分が正確に同じ組成をもつことは事実上あり得ないからである。

逆に粗試料をあらゆる破砕し、粉砕することによつて微粒と混合したあらゆる粉末としたのちに、各部分の均一性を確認する方が可能であるように思われる。これは小型の装置でも迅速に行なえる作業である。^{注10)} したがってこの段階で作業の中断が行なわれた(第5図)。



第5図 標準試料処理の一般的系統図

注10) 実験的に最初につくられた試料 GR の処理は各段階の粉砕で分別についての許容度を試験するため特別に考えられたものである。次の節においてこの試験について述べることにしよう。

A. R. L. カントメーターの光電分光法によるケイ酸塩岩石の
分析と標準岩石によるカントメーターの較正（一國雅巳訳）

採取物全部に適用される前処理とは2台の破砕器と次に円筒形粉碎器を続けて通過させることである。前処理は試料分割器によつて5から10kgのロットに分けることで終了する。分割の最初の段階における偶然の欠陥を軽減するために、各ロットに決められている重量よりさらに小さく分割しておき、分割の系列のことなる小フラクション2個または4個を集め、それらの間に差異があつたとき打消されるようにしておく。こうしてつくられた半製品のロットは袋詰めされ、ストックを形成する。各ロットは採取物全体を完全に代表していると考えることができる。

より長い第二段階の調製では、必要に応じてこれら数kgのロットを1個ずつ取り出す。この前処理されているロットは最初磁製乳鉢、次にメノウ乳鉢で細粉とされる。処理は機械的混合機によつて混合すること、および混合された粉末を20ないし30g入りの小袋に再分配することで完了する。この粉末はいつでも使える状態にある。

カントメーターによる分割均一性のチェック

標準GRの調製を機会に、粉碎のいろいろな段階での分割を含む処理のあとで得られた粉末のロットについての均一性を始めてカントメーターでチェックした。この処理は下記の報告の対象となつた：

各稜がそれぞれ25cm, 13cm および14cmである直角平行六面体の花崗岩塊は重量約12kgであつたが、これを各8枚からなる薄片を3系列とり出すように切断した。薄片はP1からP8, M1からM8, Q1からQ8と番号をつける。各系列はもとの塊の面のいずれかに平行に配列されている。これらの薄片について測定したChayesの粒度分布指数は38の近くである。

薄片製作用の部分を取り除いた残部は粉碎工場に送られて次の処理をうけた：

第1回破砕——この破砕は試料全体について行なわれ、稜の長さが平均6ないし8mmの礫を与えた。

第2回破砕——第2回破砕は試料全体について小型の破砕機で行なわれ、礫の大きさを約3mmまで小さくした。

四分法——第2の破砕機からでた礫と粉末は試料分割器で各2kgのロット6個に分けられた。これら6個のロットをG2.1, G2.2, G2.3等と番号をつける。

Forplex型衝撃粉碎機——破砕と分割につづいて用いられた衝撃粉碎機は、角の生えた固定車の内部で同じく角の生えた可動車が高速で回転する式のもので、これら全体が約1mmの直径の小孔を穿つたカゴで包まれている。この粉碎機からでてくると試料はすでに粉末となつている。まだ多少の粒は含まれているがその大きさが1mmを超えることはない。

第2回の四分法——衝撃破砕機から出たままの試料G2.1, G2.2...のおのおのについて試料分割器による四分法で各80gのフラクション4個をとりだす。試料G2.1に由来するフラクションはG211, G212, G213, G214と番号をつける。試料G2.2についても同様で、四分法で採取された4個のフラクションはG221, G222, G223, G224と番号をつけられる。試料G2.3とG2.4とについても同じである。

磁製自動乳鉢——前述のように規定された80gのフラクションのおのおのはその全部を約10分間磁製自動乳鉢に移した。

四分法——粉末G211, G212等の16試料は磁製自動乳鉢で処理されたのち、それぞれが試料分割器で四分法によつて20gの4試料に分けられた。すなわち全体で64試料となつた。これをG2111, G2112, G2113, G2114, G2121, G2122, G2123, G2124, G2131等と番号をつけた。

メノウ製自動乳鉢——前述のように規定された20gの64試料は最後に乳鉢、乳棒ともメノウ製の自動乳鉢中で細粉とされた。乳鉢からでた粉末は粒度120 μ 以下であつて化学分析に充分なほど微粉であると判断された。

第7表 標準試料花崗岩 GR に関する研究

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	1A	2	3 (2anal.)	4	5A	6	7A (2anal.)	8	9	10	11A	12
SiO ₂	65,89	65,22	64,90	65,76	65,55	65,25	65,92	65,21	65,83	65,60	65,60	65,10
Al ₂ O ₃	15,20	14,92	16,35	14,86	14,80	14,85	14,86	14,84	14,97	14,82	14,85	15,10
Fe ₂ O ₃		1,73	2,03	1,72	1,45	1,49	1,69	1,69	1,45	1,70	1,15	2,17
FeO		2,32	2,10	2,15	2,15	2,26	2,16	1,95	2,27	2,16	2,65	2,01
MnO		0,03	0,05	0,04	0,043	0,05	0,055	0,14	0,06	0,06	0,06	0,10
MgO	2,65	2,90	2,75	2,35	2,65	2,36	2,43	1,82	2,37	2,42	2,40	2,17
CaO	2,59	2,76	2,65	2,45	2,50	2,59	2,62	2,75	2,45	2,58	2,39	2,97
Na ₂ O	3,60	3,73	3,85	3,96	3,75	4,82	3,76	4,83	3,77	3,96	3,70	3,61
K ₂ O	4,47	4,23	4,00	4,62	4,50	4,50	4,53	4,43	4,48	4,53	4,72	4,41
TiO ₂	0,60	0,62	0,55	0,70	0,80	0,83	0,60	0,69	0,62	0,78	0,62	0,60
P ₂ O ₅		0,29	0,30		0,29	0,21	0,28	0,26	0,27	0,25	0,29	0,33
P. f	1,02						0,95	1,16				
H ₂ O ⁺		1,09	1,00	0,96	0,83	0,40			0,77	0,85		1,02
H ₂ O ⁻		0,18	0,10	0,13	0,23	0,45			0,18	0,18		0,20
CO ₂				0,14					0,15	0,46		néant
Cl									0,04			
F									0,08			
BaO							0,10		0,10			0,15
Rb ₂ O												
Cs ₂ O												
									99,86			
									-0,04			
Total	99,94	100,02	100,63	100,10	99,54	100,06	99,96	99,77	99,82	100,35	98,43	100,04
Fe ₂ O ₃ total	3,92	4,31	4,36	4,11	3,84	4,00	4,09	3,86	3,97	4,10	4,09	4,40

表の第1行の番号1Aから14は分析を報告してきた先を示し、このテストに参加した研究室の付属リストで照合される

2列から15列 完全分析の形で報告された結果

16列 N, 分析数

17列 M₁, 許容された値の中央値

18列 \bar{x} , 算術平均

19列 s, 標準偏差

20列 C%, 相対標準偏差

21列と22列 許容限界

23列 M, 中央値

24列 \bar{x}_1 , 許容された値の平均

25列 1961年試料配布時に C.R.G.P. が提案した値

26列 1964年一連の対照試験のあとで C.R.G.P. が提案した値。*は \bar{x}_1 を再録したものの。

このように選別された64のロットはカントメーターで分析された。最初測定値は標準GRの組成を正確に決定するために用いられた。それらの平均は化学的に得られた値と対照して、粉末送付に<<推薦>>組成を添えることができるようにした。他の見方からすると、これら64個のカントメーター値は定量元素について統計的母集団を構成していた。その研究は分割によつて行なわれた試料採取の評価を旨としており、測定値の総体的バラツキの中で分割に原因する部分と分析誤差に原因する部分を区別しようとしていた。

A. R. L. カントメーターの光電分光法によるケイ酸塩岩石の
分析と標準岩石によるカントメーターの較正（一国雅已訳）

室間相互テストの結果（完全分析14例）

14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
13	14	N	M	\bar{x}	s	C%	Limites d'admissibilité		M ₁	\bar{x}_1	C. R. P. G. 1961	C. R. P. G. 1964
							$\bar{x}-s$	$\bar{x}+s$				
65, 50	65, 85	14	65, 58	15, 51	0, 33	0, 50	65, 18	65, 84	65, 55	65, 50	65, 60	65, 90
14, 90	14, 66	14	14, 86	15, 00	0, 41	2, 73	14, 59	15, 41	14, 86	14, 89	15, 00	14, 75
1, 89	1, 68	13	1, 69	1, 68	0, 26	15, 7	1, 42	1, 94	1, 69	1, 65	2, 10	1, 65*
2, 11	2, 12	13	2, 15	2, 18	0, 17	7, 94	2, 01	2, 35	2, 15	2, 16	1, 90	2, 16*
0, 06	0, 056	13	0, 056	0, 06	0, 02	33, 3	0, 04	0, 08	0, 056	0, 053	0, 06	0, 06
2, 33	2, 34	14	2, 39	2, 42	0, 26	10, 7	2, 16	2, 68	2, 37	2, 41	2, 40	2, 40
2, 41	2, 47	14	2, 59	2, 58	0, 16	6, 20	2, 42	2, 74	2, 58	2, 54	2, 50	2, 50
3, 84	3, 73	14	3, 77	3, 92	0, 40	10, 2	3, 52	4, 32	3, 76	3, 77	3, 80	3, 80
4, 50	4, 50	14	4, 50	4, 46	0, 17	3, 81	4, 29	4, 63	4, 50	4, 50	4, 50	4, 50
0, 68	0, 62	14	0, 62	0, 66	0, 09	13, 6	0, 57	0, 75	0, 62	0, 64	0, 65	0, 65
0, 27	0, 33	12	0, 29	0, 28	0, 03	10, 7	0, 25	0, 31	0, 28	0, 28	0, 30	0, 28*
1, 00	0, 87	10	0, 92	0, 88	0, 20	22, 7	0, 68	1, 08	0, 92	0, 91		0, 70
0, 24	0, 06	10	0, 18	0, 19	0, 11	57, 9	0, 08	0, 30	0, 18	0, 19		0, 10 0, 26
	0, 0196 0, 0000x											
99, 73	99, 68											99, 71
4, 23	4, 03			4, 09	0, 18	4, 40	3, 91	4, 27	4, 09	4, 07		4, 05

統計的解釈の詳細には触れないで注11), ここでは単にそれがロットの均一性, したがって調製および分割法の正当性を結論したことを示すにとどめる。

実際上は粉末の小袋のロットが標準試料から調製されるたびに, 数10の小袋から少量を取り

注11) この統計的研究は D. M. SHAW によつて行なわれた。ここに SHAW の協力を感謝する。その研究の刊行をわれわれは希望する。それはこの論文について重要な補足をするであろう。

だしてカントメーターで迅速に分析してその平均値を確認し、かつ正常な分析値のバラツキに試料の不均一性が加わっていないことを確かめることができる。

B. 標準岩石の組成の確立

標準岩石の領域からはるかに隔つた領域において「同時に裁判官と被告である」ことを主張することはできない。それは特定の分析法である標準の組成を確立し、ついでその標準を用いて分析法の実施をチェックしようというのが逆説的なのに似ている。ある標準の分析を多数回繰り返して、定量法における偶然の偏りに左右されない値が得られるであろう。そのときからその標準は分析系列中に取りこまれて分析者の交代や用いている化学薬品の更新に由来する分析結果の偶発的「偏り」を監視することはできるであろう。しかしわれわれは標準が定量の正しさについての知見を与えることも期待している。したがって測定の際の繰り返しによつて精度よく得られた平均値はまた真の値でなければならない。

できるだけこの真の値に近づくためのもつとも確かな方法の一つは標準試料と合成試料を比較研究することである。合成試料は純物質の混合物であつて、その組成は標準の組成のごく近くにあるものとする。最良ではないにせよ確かな保証は、原理ができる限り異なる方法によつて独立的に得られた分析結果の収斂である。

これら 2 つの吟味が標準試料 GR, GA, GH と BR の「推薦」ないしは「提案」された組成を得るために平行して適用された。これらの標準が作成されて以来、迅速化学分析法と光電分光法によつて競争的に、かつ多数回分析された。分析法の検討はその結果に満足な収斂が認められるまで合成標準または合成溶液によるチェックの原理に基づいて行なわれた。^{注12)} しかしカントメーターによつては定量できないアルカリ、第一鉄、リン、炭素、構造水の場合は別問題である。アルカリはかなり異なつた方法 2 つによつて定量されたが、最終的にはいずれも炎光法によるのである。第一鉄、リン、炭素、水について採択された値は迅速化学分析による値である。

研究室相互テスト

どんな実験計画にも不完全さはつきものである。多くの研究室によつて確認されたあとで始めて標準についての測定に値が認められる。研究室相互テストの最初の役割は、ある限定された例についてある与えられた時期における分析のバラツキを明らかにすることであるが、それはまた真の値を有効に規定するのに役立つのである。配布された標準試料はいずれもさまざまな方法と多くの分析者によつて処理される。彼らが通常分析法からあまりちがわない方法をとつたにせよ、その詳細については各種の方式が規定されているのである。しかしながら研究室相互テストから得られた平均値が真の値にもつとも近いと考える理由はないし、またそのことは強調されなければならない。異常な結果は平均値をくるわせる。そこであまりにも隔つた結果を除いて修正平均値を求めることは正当なことであろう (第 7 表, 21 列と 22 列参照)。他方いろいろな方法で得られた値の頻度分布は polymodal でありうるし、この場合もつとも広く用いられる方法が必ずしもつとも正確とは限らないのに平均値をその方向に引つづてしまう。

テストによつて報告された多数個の数字が方法の選別を可能にする頻度分布の詳しい統計的解析を行なうのに充分であることを期待して、この多数個の数字に対してある選択の自由を確保することは重要である。これが研究室相互テストのまとめが粗平均、修正平均と別に「好ましい」または「推薦される」値を含む理由である。平均値同様、好ましい値は改訂の余地がある。とくに花崗岩 GR についてはこの配布のあとで行なわれた研究から発送のときの推薦値のあるものを第 7 表, 25 列および 26 列に示すように修正するに至つた。

注12) 分光化学的方法については K. GOVINDARAJU, 化学的方法については L. MALAPRADE と M. L. BLANCHET の研究がある。

A. R. L. カントメーターの光電分光法によるケイ酸塩岩石の
分析と標準岩石によるカントメーターの較正 (一國雅巳訳)

標準花崗岩について行なわれた研究室相互テストの結果

《推薦される》値を付けて試料 GR を送付した 80 の研究室のうち現在まで 21 の研究室がその分析結果を知らせてきた。

これらの結果は次のようにグループ分けされる：

- 完全化学分析 14
- 部分化学分析 4
- 完全分光化学分析 なし
- 部分分光化学分析 7
- 蛍光 X 線による部分分析 1

これらの結果は、すでに同様のテストを受けた《地球化学的標準物質》に対して採られた表示法で第 7 表 (完全分析) と第 8 表 (部分分析) にその全部を示した。

第 8 表 標準試料花崗岩 GR に関する研究室間相互テストの
補足的結果 (部分分析 12 例)

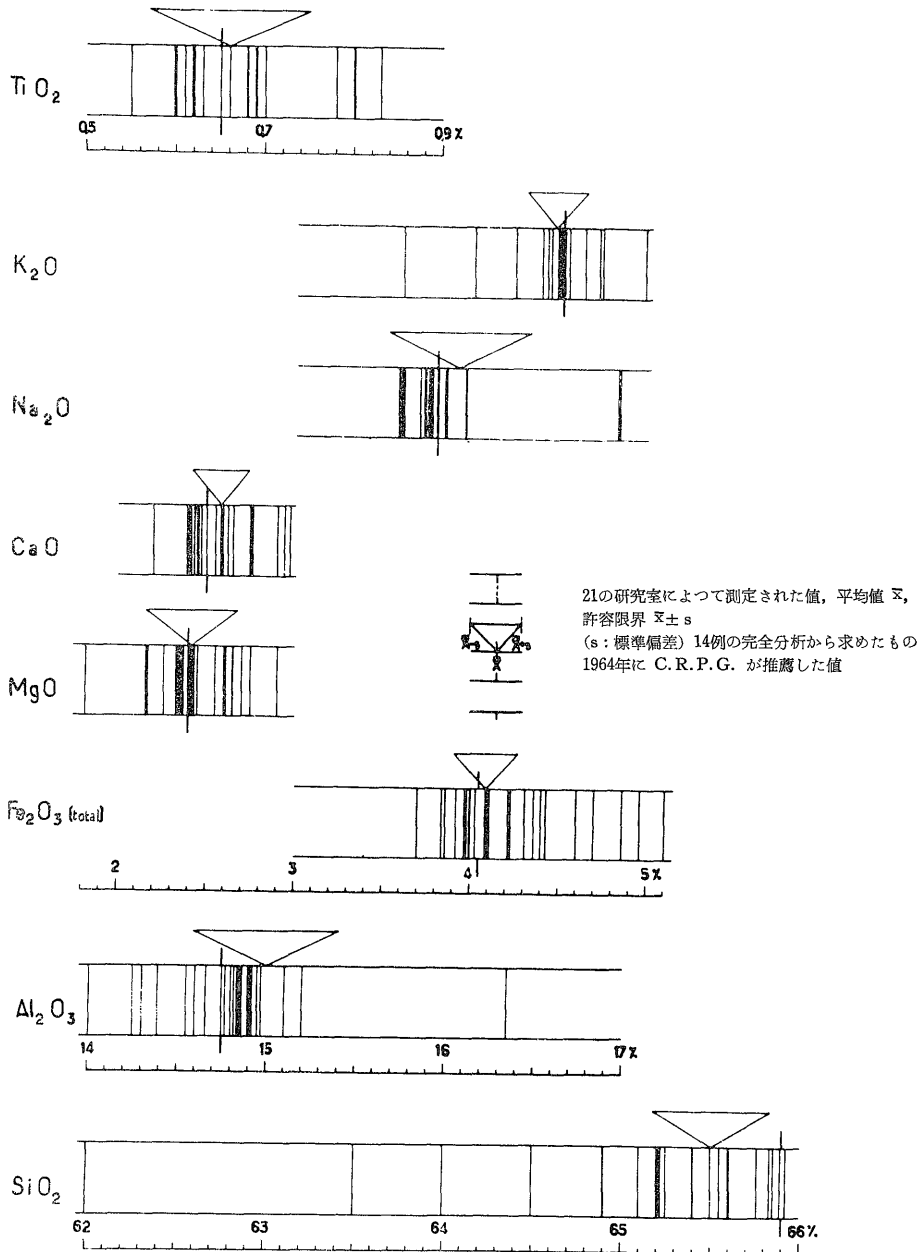
	1B	5B	7B (2anal.)	11B	11C	15	16	17	18	19	20	21
SiO ₂		65, 40	64, 90	64, 50	62, 00	65, 60	64, 00	65, 20			63, 50	65, 40
Al ₂ O ₃	14, 91	14, 75	14, 60	14, 55	14, 30	14, 90	14, 00	14, 25	14, 95		14, 39	14, 77
Fe ₂ O ₃		1, 70										
FeO		2, 05						2, 06				
MnO			0, 06	0, 05		0, 05		0, 05		0, 067		0, 05
MgO	2, 16	2, 70	2, 60	2, 26		2, 45	2, 40	2, 55		2, 61	2, 41	2, 42
CaO	2, 94	2, 55	2, 40	2, 20	2, 40	2, 45	2, 90	2, 40			2, 75	2, 43
Na ₂ O	3, 60		3, 80	3, 58			3, 80					
K ₂ O	4, 47		4, 50	4, 38	4, 96		3, 60		4, 70			
TiO ₂			0, 60	0, 68	0, 69	0, 63	0, 80		0, 65		0, 66	0, 61
P ₂ O ₅								0, 37				
P. F.							0, 90					
Fe ₂ O ₃ total	4, 00	3, 98	4, 60	5, 10	4, 96	4, 22	3, 70	4, 43		4, 70	4, 86	4, 22

表の第 1 行の数字 1B から 21 は分析の結果を報告してきたところであつて、このテストに関係した研究室の付属リストで照合される。これらの部分的結果は第 7 表に示した特性数 (中央値、平均値、標準偏差など) の計算には含めなかつたが、報告された結果全体のスペクトル表示 (第 6 図) の中には完全分析の結果とともに示してある。

これらの結果は統計的研究を行なうにはまだ数が少なすぎる。全体的分散、値のグループ分け、粗平均の真の意義を明らかにするために結果全部を第 6 図中でスペクトル的に表示する。その中で強い線は多数の同じ結果またはあまり近すぎてグラフの尺度では細い線に分離できなかった結果に対応する。このグラフ表示は、一読しただけでは読者が何も理解できないような注釈を省略してよいほど明白なものである。われわれの提案する値のあるものが結果の算術平均から明らかに離れているならば、それは数年にわたるカントメーター法や化学的方法による試験の結果、この平均値が少なくともある元素に対しては正しい値に相当しないと考えさせるようになったためである。

結 論

地球化学における考え方の進展の現状と、さらに一般的には結晶性岩石や堆積岩全体の生成



第 6 図 花崗岩 GR について研究室間の相互テスト結果のスペクトルの表示

と進化に関する考え方の進展は数年来多数の岩石試料の組成を与えることができる方法の研究を要求している。

この考え方が基礎となつて何人かの著者は明らかに分光化学分析に関心をもつようになった。しかしこの報告の冒頭で強調したように旧型分光器の使用は地球化学者や岩石学者に課せられた問題を不完全にしか解決しない。

この状況を考慮し、花崗岩山塊における元素の地球化学的分布の研究を主要目標としてナンシーにおいて研究が開始され、この報告に述べたような結果に到達した。

実際の計画に立てば、直接記録式回折格子分光計はルーチンの、岩石中の主成分元素の研究に役立てられるもので、これからは一つの研究室で年間数千の分析が可能となる。

しかしこのように多数の分析の実施は、これらの分析が有効である程度に応じた意味をもつにすぎない。分析が有効というのは、得られた精度が古典的方法の精度に対比できるか、結果に再現性があるか、またその結果が他の研究室で得られた結果と一緒に利用することができるかということである。

これまで述べてきたように、えられた結果は満足すべきものであつて、これからは他の方法に較べてはるかに短い時間に行なわれた分析が全面的信頼をもつて地球化学や岩石学の推論に利用しようということを確認したとわれわれは考えている。

一部の人はわれわれがあまりにも長い間実際の操作の詳細に固執したというかもしれない。しかし研究室の経験からこの詳細がすべて非常に大きな重要性をもっていることが判明した。しかも他の著者のことを考慮してわれわれは自発的に標準岩石の分析の基礎的重要性を主張しているのである。この分析は世界各地の研究者によつて得られた結果が相互に比較しうるためには不可欠なものである。

新しい方法によるケイ酸塩岩石の分析が地球化学の本質的な目的である大問題の研究に較べれば副次的であるという人があるかもしれない。しかしわれわれはそうは思っていない。他の研究者とともに科学の進歩には十分に確立され議論された新しい方法の利用がしばしば新しい見解を発表するのと同様な重要性をもつということを確認しているのである。

1963年に偉大な地球化学者 VERNADSKI 生誕百年を機会に主催された国際会議に提出した報告、それはピレネ山塊の花崗岩とそれを取りかこむ岩石の試料についてカントメーターで実施した 600 例の分析を述べたものであるが、その中でわれわれはカントメーターの使用から導びかれた結果の最初の例を与えたのであつた。この例のあとに他の例が続くであろう。そしてこの精神でわれわれはフランス各地の花崗岩山塊についての詳細な地球化学的研究を企てたのである。

付 記

標準試料花崗岩 GR の化学分析を行なつた機関名

1. — Centre National d'Etudes et Recherches Céramiques, France.
— par voie chimique : I. Voinovitch ;
— par spectrophotométrie de flamme : I. Voinovitch.
2. — Institut de Géologie, Université de Liège, Belgique.
— par voie chimique : J. Barbette.
3. — Laboratoire de Géologie et de Minéralogie, Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand, France.
— par voie chimique (2 analyses) : S. Pignide, J. Orliac.
4. — Department of Mineralogy and Petrology, University of Cambridge, Angleterre.
— par voie chimique : J. H. Scoon.
5. — Service des Mines et de la Carte Géologique, Alger, Algérie.
— par voie chimique : Mlle Guigue et Mme Besson ;
— par voie chimique : Mme Lavergne.
6. — Museu E Laboratório Mineralógico E Geológico da Universidad de Lisboa, Portugal.
— par voie chimique : C. Teixeira, L. Guimaraes.

7. — Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization. Section of Cement and Refractories, Melbourne, Australie.
 - par voie chimique classique : Mlle B. C. Terrell ;
 - par voie chimique rapide : Mlle B. C. Terrell.
8. — Commissariat à l'Énergie Atomique, Centre de Chatillon, Fontenay-Aux-Roses. France.
 - par voie chimique : G. Branche.
9. — United States Geological Survey, Geochemistry and Petrology Branch.
 - par voie chimique : F. S. Grimaldi, E. L. Munson.
10. — Institut de Géologie de l'Académie des Sciences, Moscou.
 - par voie chimique : M. Tchoukrov.
11. — Miller Research Laboratories, Queen's University, Ontario, Canada.
 - A : par voie chimique rapide : A. Hounslow ;
 - B : par spectrographie d'émission : G. Mac Donald ;
 - C : par fluorescence X : F. Dunphy.
12. — Direction des Mines et de la Géologie, Maroc.
 - par voie chimique : M. Bertrand.
13. — Geological Survey Division, Dodoma, Tanganyika.
 - par voie chimique rapide : A. P. Muley, G. Luena.
14. — College of Mineral Industries, Pennsylvania State University, USA.
 - par voie chimique rapide : C. O. Ingamells, N. H. Suhr.
15. — Bolidens Gruvaktiebolag, Skelleftehamn Suède.
 - par voie quantométrique : A. Danielsson.
16. — Centre d'Études et Recherches des Charbonnages de France.
 - par voie spectrographique : C. Alexanian, P. Morel.
17. — Institut de Recherche de la Sidérurgie, Mézières-les-Metz, France.
 - par voie chimique.
18. — Cabot Spectrographic Laboratory, Massachusetts Institute of Technology, USA.
 - par voie spectrographique : W. H. Dennen.
19. — Instituto di Mineralogia e Petrografia, Bologne, Italie.
 - par voie spectrographique : P. Gallitelli.
20. — Department of Mining and Metallurgy, Queen's University, Canada.
 - par voie chimique classique : T. Szaploneczay.
21. — Laboratoire de Géologie et de Paléontologie de l'Université de Strasbourg, France.
 - par voie quantométrique : M. Ataman.

文 献

- DANIELSSON A., LUNDGREN F. and SUNDKVIST G. (1959). — Tape machine. I. — A new tool for spectrochemical analysis. *Spectrochim. Acta*, vol. 15, p. 122.
- FAIRBAIRN H. *et al.* (1951). — A cooperative investigation of precision and accuracy in chemical, spectrochemical and modal analysis of silicate rocks. *U. S. Geol. Survey Bull.*, 980.
- FLEISCHER M. et STEVENS R. E. (1962). — Summary of new data on rock samples

A. R. L. カントメーターの光電分光法によるケイ酸塩岩石の
分析と標準岩石によるカントメーターの較正 (一國雅巳訳)

- G 1 and W 1. *Geochim. and Cosmochim. Acta*, vol. 26, p. 525-543.
- GOVINDARAJU K. (1960). — Contribution à l'analyse spectrochimique des roches silicatées et des silicates naturels. Dosage des éléments majeurs. *G. A. M. S.* ⁽¹⁾, Paris, p. 221.
- GOVINDARAJU K. (1963). — Nouveaux progrès dans le dosage des éléments majeurs des roches par spectrométrie photo-électrique, avec le quantomètre A. R. L. *G. A. M. S.*, Paris, 3/1963, p. 217.
- GOVINDARAJU K. (1963). — Dosage des éléments de trace dans les roches silicatées par spectrométrie photo-électrique avec le quantomètre A. R. L. *G. A. M. S.*, Paris, 4/1963, p. 319-326.
- GOVINDARAJU K. (1964). — L'analyse rapide des roches et des minéraux par spectrographie et par spectrométrie photo-électrique. *Thèse*, Nancy.
- HASLER M. F. (1952). — Quantometry in 1952. *Spectrochim. Acta*, vol. 6. pp. 69-79.
- ROUBAULT M. et SINSOU J. (1956). — Contribution à la mise au point des méthodes d'analyse spectro-quantitative des roches cristallines silicatées. *G. A. M. S.*, XIX^e Congrès, Paris, p. 35-71.
- ROUBAULT M., de la ROCHE H. et GOVINDARAJU K. (1960). — Sur l'analyse quantitative des roches silicatées naturelles à l'aide du spectrographe à réseau à enregistrement direct. *C. R. Acad. Sc.*, Paris, t. 250, p. 2912-2914.
- ROUBAULT M. (1963). — Analyse des roches au quantomètre (Spectrographe à réseau à enregistrement direct). Application à l'étude géochimique de plusieurs massifs granitiques français. *Communication au Colloque de Géochimie organisé par l'Académie des Sciences de l'U. R. S. S. à l'occasion du Centenaire de la naissance de Vernadsky*, Moscou, mars 1963, t. II, p. 260-278.
- STEVENS R. E. (1960). — Second report on a cooperative investigation. *U. S. G. S.*, Bull. n°1 113.
- TINGLE W. H. et MATOCHA C. K. (1958). — Spectrochemical analysis of non-metallic samples. *Anal. Chem.*, vol. 30, p. 494-498.

(1) Groupement pour l'Avancement des Méthodes Spectrographiques.