

地質調査所岩石標準試料の鉛同位体比測定

松本哲一* 平尾良光** 富樫茂子*

MATSUMOTO Akikazu, HIRAO Yoshimitsu and TOGASHI Shigeko (1993) Determination of lead isotope ratios of GSJ rock reference samples. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 44(11), p. 649-657, 1fig., 3tab.

Abstract: Lead isotope ratios of twelve rock reference samples issued by Geological Survey of Japan and U.S. Geological Survey were determined by a thermal ionization mass spectrometer. In order to obtain precise results, we improved facilities of clean-room laboratory and developed chemical procedure to reduce lead contamination level. In this mass spectrometry, all lead ion beams were simultaneously counted by multiple Faraday cup collectors to minimize the mass fractionation during isotope measurements. On the basis of repeated analyses of the same reference samples, we estimated uncertainties for the ratios obtained by our method to be ± 0.01 for $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios, and ± 0.03 for $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios, respectively. This uncertainty level is comparable with those in other laboratories and is low enough to discuss the lead isotope evolution of rocks from the Japanese arc.

要 旨

岩石鉱物試料の鉛同位体比測定技術を地質調査所内に導入するため、実験室環境の整備・化学操作の簡便化・質量分析操作の改良を行なった。今回確立した一連の分析手順に基づいて、地質調査所および U. S. Geological Survey (U.S.G.S.)発行の12種類の火成岩標準試料について鉛同位体比を測定したところ、 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比と $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比については ± 0.01 程度、 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比については ± 0.03 程度の繰り返し誤差でそれぞれの値を得ることができた。この程度の測定誤差は諸外国の研究機関が公表してきた各種岩石試料の鉛同位体比データの誤差とほぼ同水準であり、本測定方法によって得られる鉛同位体比データは既存値との比較検討に充分耐えられる測定精度(確からしさ)を有していると考えられる。

1. はじめに

岩石鉱物試料の鉛同位体比測定はマントルおよび地殻の進化を議論する上で極めて重要な情報を提供する。そ

の中でも、日本の火成岩類の系統的な鉛同位体比データはストロンチウム・ネオジウム・セリウム同位体比データと同様に、島弧地殻における火成活動の進化を議論する上で重要な情報を提供することが期待されている (Kurasawa, 1968; Tatsumoto and Knight, 1969; Matsuhisa, 1977; Koide and Nakamura, 1990)。

日本の岩石鉱物試料の鉛同位体比測定は1950年代末～60年代においては四エチル化鉛法または硫化鉛法が主流であり、同法により先駆的な測定がなされた(たとえば, Sakai and Sato, 1959; Masuda, 1963; Cooper and Richards, 1966; Tatsumoto, 1966; Kurasawa, 1968; Tatsumoto and Knight, 1969; Hedge and Knight, 1969)。しかし、これらの方法では岩石試料で数 g 程度を必要とし、質量分析時における同位体分別 (mass fractionation) が極めて大きいという欠点があった。その後、これらの欠点を改善した方法として、リン酸-シリカゲル法 (Akishin *et al.*, 1957; Cameron *et al.*, 1969) が開発され、試料量 100 mg 以下での効率よい鉛同位体比測定が可能となった。この方法によって、諸外国の研究機関で

* 地殻化学部

** 東京国立文化財研究所保存科学部

Keywords: lead isotope ratios, rock reference samples, mass spectrometry

は岩石鉱物試料の鉛同位体比データが大量生産されつづけてきた。一方、日本においてはこれまでに鉱床鉛の同位体比は報告されている(たとえば、佐々木ほか, 1982)以外は、火山岩・深成岩などについての報告はごく一部のみである(たとえば、Murozumi and Nakamura, 1980; Nakamura *et al.*, 1988; Koide and Nakamura, 1990)。この原因としては、(1)岩石試料中の鉛を分離精製するため複雑な化学操作が必要であり、熟練を要すること、(2)通常の実験室環境では大気・試薬などからの鉛汚染量が極めて多く、これを防ぐための特殊なクリーンルームテクニックを確立する必要があること、(3)鉛には安定同位体が ^{204}Pb の1つしかなく、質量分析時のmass fractionationの経時変化を補正する場合、安定同位体比を基準として目的の同位体比を規格化することができず、データの確からしさ(accuracy)を向上させることが困難なこと、などが挙げられる。

著者らは諸外国の研究機関と同等の鉛同位体比測定技術を導入するため、今回次のようなことを行なった。まず、実験室環境・実験器具の整備を行なうとともに、試薬の高純度化・化学操作の簡便化を目指した。また、質量分析ではマルチコレクター表面電離型質量分析計を用いて、各鉛同位体のイオンビームを同時に複数の検出器で短時間のうちに計測し、mass fractionationの経時変動を極力抑えた。そして、地質調査所およびU.S.G.S.発行の12種類の火成岩標準試料について、実際に鉛同位体比測定を試みた。得られた測定結果と他研究機関の公表値との比較検討を行なうとともに、地質調査所における各種岩石試料の鉛同位体比測定の実用化について評価した。以下にその結果について述べる。

2. 実験

2.1 試薬

鉛を岩石試料から分離・精製する化学操作において、水・試薬(硝酸・フッ化水素酸・過塩素酸・臭化水素酸・塩酸・メチルイソブチルケトン)からの鉛汚染を極力避けるため、Class 1000のクリーンルームに設置したClass 100のクリーンドラフトチャンバー内で、蒸留イオン交換水および精密分析用試薬を石英およびテフロン製蒸留器で非沸騰蒸留して用いた。なお、後述する実験操作は質量分析操作を除き、すべてクリーンルーム内で行なった。イオン交換樹脂はBio Rad Laboratory製AG-1X8塩化物型100~200 meshを6 mol/l塩酸で1週間以上浸出洗浄後、使用した。質量分析に用いたシリカゲルおよびリン酸溶液は下記のような手順で調製した。

〈シリカゲル溶液〉

薄層クロマトグラフ用高純度シリカゲル(Merk社製)2gをメノウ乳鉢で粗粉碎した後に、小型振動ミルで約2時間の自動微粉砕を行なった。この微粉末試料0.5gと非沸騰蒸留水15mlを25ml容テフロン瓶に秤取し、超音波洗浄槽に5分間浸しながら十分に攪拌した。24時間静置してから、底に沈んだ粗大なゲルを避けながら上澄み液のみを分取し、これを質量分析用シリカゲル溶液とした。

〈リン酸溶液〉

非沸騰蒸留水約800mlを1000ml容テフロンビーカーに注ぎ、テフロンビーカー全体を氷水で冷却しながら、高純度(>99.99%)五酸化リン粉末25gを徐々に非沸騰蒸留水中に溶解した。この溶液を50mlずつをテフロン瓶に分取し、質量分析用リン酸溶液(リン酸濃度:約0.3 mol/l)とした。

2.2 器具

実験器具からの鉛汚染を極力避けるため、試料の分解・保存に用いる器具は主にテフロン製とした。一部についてはポリエチレンあるいはポリプロピレン製の器具を用いた。鉛の分離・精製に用いたイオン交換カラムには内径4mm・長さ30cmの石英管を用い、先端を石英ウールで止めて樹脂を詰めた。これら実験器具の洗浄方法は平尾(1984)の手順に従った。器具の乾燥はクリーンドラフトチャンバー内で赤外線ランプを用いて行なった。質量分析用シリカゲル溶液の調製に用いたメノウ乳鉢およびメノウボールについても、硝酸中で加熱洗浄した。

2.3 装置

鉛同位体比測定は東京国立文化財研究所のVG Isotope社製表面電離型質量分析計Sector-Jで行なった。この質量分析計の検出部にはデリリー検出器1基とファラデー検出器(プレアンプ内抵抗 $10^{10}\Omega$)6基が配置されている。本研究では複数のファラデー検出器を用いて、各鉛同位体(^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb)のイオンビームを同時検出した。鉛同位体比測定における質量分析計の制御はフィラメント電流の調節以外、すべて既成のプログラムによって自動化されている。

鉛濃度の測定は日本ジャーレル・アッシュ社製原子吸光分光分析装置AA-8500にFLA-1000フレームアトマイザーを装着して炭素炉法で行なった。測定条件の詳細は松本ほか(1986)と同様である。

2.4 試料分解方法

岩石試料の分解は松本ほか(1986)の手順をFig. 1に示したように、一部変更して以下の手順で行なった。

(1)40~70 mg の岩石粉末試料を50 ml 容テフロンビーカーへ秤取した。硝酸 3 ml とフッ化水素酸 2 ml を加え、ポリエチレンフィルムで覆い、テフロンテープで密着した。ホットプレート上で24時間、約80°Cで加熱分解した。(2)ポリエチレンフィルムを取り除き、120°Cで蒸発乾固させた。硝酸 3 ml と過塩素酸 1 ml を加え、テフロンのかたをして、再びホットプレート上で24時間、約100°Cで加熱した。(3)テフロンのかたをはずし、200°Cで蒸発乾固した。残渣がまだ熱いうちに、0.5 mol/l 臭化水素酸 5 ml で溶解し、イオン交換分離用溶液とした。ただし、0.5 mol/l 臭化水素酸 5 ml での溶解が困難だった JB-2(全 Fe₂O₃ 濃度 : 14.3%) については鉄イオンの分離過程を加えた。すなわち、200°Cで蒸発乾固した残渣を 6 mol/l 塩酸 4 ml で溶解した。これにメチルイソブチルケトン 1 ml を加えてよく振り混ぜて、鉄イオンを抽出した。水相のみを別のビーカーへ分取し、120°Cで蒸発乾固した後に、残渣を0.5 mol/l 臭化水素酸 5 ml で溶解した。この操作によって、JB-2の残渣を0.5 mol/l 臭化水素酸 5 ml で完全溶解することが可能となった。

2.5 鉛の分離・精製方法

試料溶液中の鉛イオンの分離・精製方法は松本ほか(1986)の手順を Fig. 1 に示したように、修正あるいは変更した。

6 mol/l 塩酸中で浸出洗浄したイオン交換樹脂を石英カラムへ高さ 4 cm 程度まで詰めた。まず、樹脂の洗浄とコンディショニングのために 6 mol/l 塩酸を 6 ml、次に 0.5 mol/l 臭化水素酸 5 ml をカラムへ流した。なお、カラムへの各溶液の流し込みは常に 1 ml ずつ複数回に分けて行なった。また、カラムからの溶液の滴下速度が約 0.2 ml/min となるように、先端に詰める石英ウールの量を調節した。

試料溶液中の鉛イオンを分離・精製するために、0.5 mol/l 臭化水素酸系とした試料溶液 5 ml をカラムへ流し込み、鉛イオンを樹脂に吸着させた。次に、0.5 mol/l 臭化水素酸 8 ml で主要金属イオンを洗い流した。その後、6 mol/l 塩酸 6 ml で鉛イオンのみを溶離した。溶離液を120°Cで蒸発乾固し、0.1 mol/l 硝酸溶液0.3 ml で溶解した。この試料溶液の大部分を質量分析用とし、残りの一部を鉛濃度測定用とした。

試料溶液の鉛濃度は通常の炭素炉原子吸光法で求め、得られた鉛濃度を基準として、2.6 で後述する質量分析用試料溶液の蒸発乾固量を調節した。

2.6 フィラメントへの試料塗布方法

鉛同位体比測定に用いたレニウム・シングルフィラメ

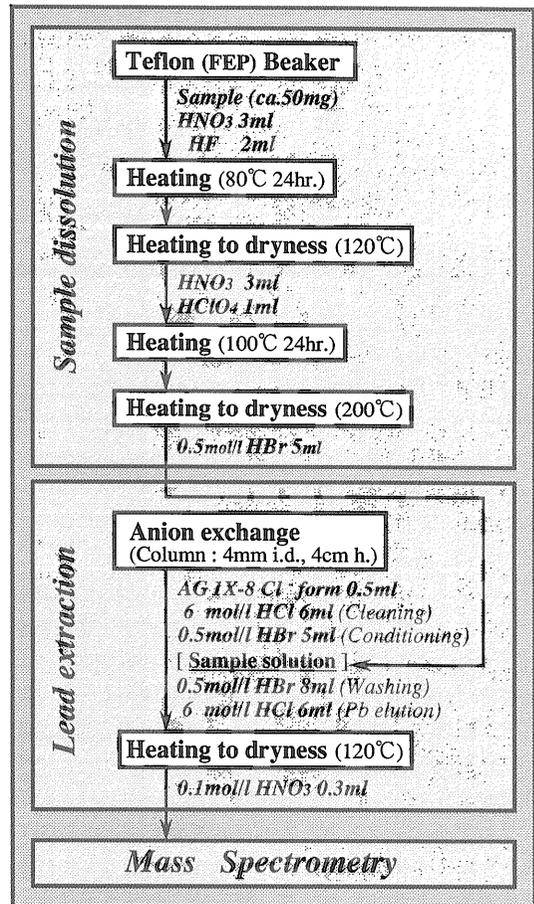


Fig. 1 Chemical procedure for lead isotope analysis of rock reference samples.

ントビードはあらかじめ 10^{-5} Pa 程度の真空中で 4 A の電流を流しながら、20分間の焼きだし処理を行なった。

質量分析用試料溶液をそれぞれ適量(鉛含量が約 200 ng になるように)テフロン製蒸発容器へと分取した。この分取溶液を赤外線ランプで蒸発乾固した後、質量分析用リン酸溶液 6 μ l で溶解した。焼きだし処理したフィラメントビードを試料塗布装置に装着し、フィラメントに 1 A の電流を流しながら、質量分析用シリカゲル溶液 10 μ l をマイクロピペットを用いて、フィラメント中央部へと少しずつ付着させた。シリカゲル溶液が乾固する寸前に試料を含んだリン酸溶液を添加した。この混合溶液を完全に乾固させ、残渣から微かな白煙が生じる 2.2 A 程度までフィラメント電流を徐々に増加させた。さらに、フィラメントが微かに赤熱する状態(2.5 A 程度)まで電流を増加させ、10秒間保持した後に、直

Table 1 Reproducibility of lead isotope analysis for NIST SRM 981

| | $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ | $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ | $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ | Times |
|--------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------|
| This work | 16.891±0.013 | 15.428±0.012 | 36.514±0.028 | 43 |
| Recommended value* | 16.9390 | 15.4963 | 36.7206 | |

* : Tuttas and Habfast (1982)

The uncertainty for each ratio is given in 2σ standard deviation.

ちにフィラメントへの通電を終了した。

本研究で用いた質量分析計は最大10個のフィラメントビードを装填できる。しかし、2.8で後述するように、質量分析計固有の質量選別効果(mass discrimination)の補正用に標準試料を別に2個用意するので、1回の装填(1バッチ)では最大8試料を分析できる。

2.7 質量分析

フィラメント中心部の温度をパイロメーターで確認しながら、約100°C/min.の割合でフィラメント電流を増加させた。この加熱操作中に質量分析計の真空度が急激に変化した場合は、その時点の電流値を保持したまま真空度が回復するのを待った。フィラメント中心部の温度がほぼ1000°Cに達した時点で、入射イオンビームの焦点調節を行ない、ピーク強度の安定性およびピークの形についてチェックした。さらに電流値を上げて1200°Cで3V以上の出力となるように条件を設定し、鉛同位体比の測定を開始した。測定開始時における各試料の ^{208}Pb の出力電圧は通常2~5V程度であった。

鉛同位体比測定は6基のファラデー検出器(プレアンプ内抵抗 $10^{10}\Omega$)すべてを用いて、質量数203(ブランク)*、204(^{204}Pb)、205(ブランク)*、206(^{206}Pb)、207(^{207}Pb)、208(^{208}Pb)の各イオンビーム強度を同時検出するとともに、磁場電流を質量数±0.5相当分変動させてベースラインの暗電流強度を測定した。この操作をおよそ20分の間に60回繰り返した。

2.8 データ処理方法

得られた60組の測定データそれぞれについて、 ^{204}Pb 、 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb の出力電圧からベースライン分を差し引いた後に、 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比を求めた。この3種類の同位体比それぞれについて平均値および標準偏差(2σ)を求め、 2σ の範囲を逸脱す

るデータを棄却した後に、再び平均値および標準偏差(2σ)を求めた。これらの値を各試料の実測値とした。

鉛同位体比測定における質量分析計固有のmass discriminationに対する補正は次のような方法で行なった。すなわち、各バッチの最初と最後の測定に、米国National Institute of Standards and Technology (NIST)**発行の鉛標準試料SRM 981の測定を行ない、得られた実測値(2測定の平均値)と基準値*** (Catanzaro *et al.*, 1968; Tuttas and Habfast, 1982)との相違から、各バッチにおける質量分析計のmass discrimination係数を毎回求めた。得られた係数値で実測値を補正した。

3. 結果と考察

3.1 一次標準試料の測定結果

$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比の保証値および推奨値が公表されているNIST発行の鉛標準試料SRM 981について、すでに43回の繰り返し測定がこの1年間行なわれている。この繰り返し測定で得られた43組の実測値の平均値および標準偏差(2σ)はTable 1に示したように、 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=16.891\pm 0.013$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=15.428\pm 0.012$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=36.514\pm 0.028$ であった。これらの平均値は標準偏差(2σ)を考慮しても、Tuttas and Habfast (1982)の推奨値($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=16.9390$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=15.4963$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=36.7206$)とは明らかに有意の差があり、質量分析計固有のmass discrimination補正が必要であることを示している。また標準偏差(2σ)からこのmass discriminationは有効数字4ないし5桁目に影響をおよぼす範囲で変動していたと考えられる。この結果から、各バッチにおける同位体比のばらつきも無視できないので、各バッチごとに標

** 旧称 National Bureau of Standards (NBS)

*** 質量分析計のmass discriminationを補正する場合、多くの報告ではCatanzaro *et al.* (1968)の保証値が用いられてきた。しかし、本報告では測定精度がより高いと考えられるTuttas and Habfast (1982)の推奨値を用いた。* 質量数203と205でのブランク測定は、 ^{204}Pb 、 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb のイオンビーム強度測定で妨害となりうる有機物起源のピークが存在するかを測定するため。

Table 2 Influence of aerosol contamination on lead isotope analysis of JB-2 basaltic reference sample

| Sample | Pb amount (ng) | Lead isotope ratios | | | |
|--------------------------|----------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------|
| | | $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ | $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ | $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ | |
| JB-2 (50 mg) | 255 | This work | 18.32±0.01 | 15.53±0.01 | 38.21±0.03 |
| Aerosol* (Contamination) | 1 | 1980 | 18.13±0.01 | 15.64±0.01 | 38.15±0.01 |
| | | 1981 | 18.28±0.01 | 15.61±0.01 | 38.17±0.03 |
| | | 1982 | 18.02±0.01 | 15.58±0.01 | 37.94±0.01 |
| | | Mean | 18.14 | 15.61 | 38.09 |
| Mixture | 256 | | 18.31 ₉ | 15.53 ₀ | 38.21 ₀ |

* : Hirao *et al.* (1986)

The concentration of lead in JB-2 is 5.1ppm and the absolute lead amount in 50mg of JB-2 is 255ng.

The lead isotope ratios of mixture are calculated on the assumption that the contamination of lead aerosol during analytical procedure is 1ng.

準試料の測定を行ない、その結果を基準として実測値を補正することが必要である。一方、測定時間内(約20分間)における測定値の経時変化(mass fractionationの変動)は、いずれの測定においても、最大で有効数字5桁目以降に影響をおよぼす程度であったことから、本研究では補正の対象としなかった。

3.2 汚染鉛の影響

実試料と同じ分析手順で「から実験」を行なったところ、実験室雰囲気および試薬から混入した汚染鉛量は1 ng未満であった。この汚染鉛の同位体比測定は行っていないが、大気中のエアロゾルが実験操作中の主な鉛汚染源であることから、Hirao *et al.* (1986)が測定したエアロゾルの平均値($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=18.14$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=15.61$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=38.09$)を用いて、試料重量50 mgの玄武岩標準試料(JB-2)中に1 ngの汚染鉛が混入した場合、試料溶液の鉛同位体比がどの程度変化するかを見積もった。JB-2は本研究で鉛同位体比を測定した標準試料の中で鉛含量が5.1 ppmと最も低く、汚染鉛による同位体比の変化を最も受けやすいと考えられる。Table 2に結果を示したように、汚染鉛1 ngの混入によるJB-2(試料重量50 mg)溶液の鉛同位体比の変化は有効数字5桁目以降で生じている。3.3で後述するように、本研究では各試料の鉛同位体比を有効数字4桁の水準で議論している。したがって、我々の実験室の鉛汚染レベル(1 ng未満)では通常の岩石鉱物試料(鉛含有量数ppm以上)の鉛同位体比測定には深刻な影響をおよぼさないと判断した。

3.3 岩石標準試料の測定結果

地質調査所およびU.S.G.S.発行の12種類の火成岩標準試料(JA-1, 2, 3, JB-1a, 2, 3, JG-1a, 2, 3, JR-1, 2,

BCR-1)について鉛同位体比測定を行なった。JB-1aとJB-3を除き、各試料の測定回数はそれぞれ独立に2回以上行なった。これらの結果と他の研究機関から公表された報告値とをTable 3にまとめた。各測定ごとに得られた鉛同位体比の標準偏差(2σ)が $\pm 0.001 \leq 2\sigma_{^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}} \leq \pm 0.003$, $\pm 0.001 \leq 2\sigma_{^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}} \leq \pm 0.003$, $\pm 0.001 \leq 2\sigma_{^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}} \leq \pm 0.007$ の範囲内だったので、とりあえず各測定ごとの結果を有効数字5桁で表示した。しかし、3.1で述べたように質量分析計のmass discriminationは有効数字4桁目に影響をおよぼす範囲で変動していたと考えられること、また同一試料について独立に2回以上測定した場合、鉛同位体比のばらつきがすでに有効数字4桁目で発生していることから、各試料ごとに太字で示したように、今回の鉛同位体比測定の不確かさ(測定誤差)は $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比と $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比では ± 0.01 程度、 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比では ± 0.03 程度と最終的に判断した。

次に、他の研究機関から公表された報告値との比較検討をしてみると、U.S.G.S.発行のBCR-1については最近のいずれの報告値(Koide and Nakamura, 1990; Peng *et al.*, 1986; Wittke *et al.*, 1989)とも双方の誤差の範囲内でよく一致した。地質調査所発行の11種類の火成岩標準試料については中村ほか(1988)とKoide and Nakamura (1990)との間で比較検討をした。中村ほか(1988)が測定した6試料の鉛同位体比に関して、標準偏差(2σ)は本報告値に比べて20~50倍も高い0.4~1%であるとともに、JG-1aを除いた5試料すべての鉛同位体比が本報告値に比べて明らかに有意に低い値で報告されている。中村ほか(1988)は同位体希釈法による標準試料中の鉛の定量を主目的としたため、鉛同位体比測定の

Table 3 Lead isotope ratios of G.S.J. and U.S.G.S. rock reference samples

| Sample | This work | | | Literature value | | | Ref. |
|-----------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------|
| | $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ | $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ | $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ | $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ | $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ | $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ | |
| JA-1 [5.7]* | 18.308±0.002 | 15.547±0.002 | 38.285±0.005 | 18.303 18.19±0.10 | 15.538 15.40±0.06 | 38.242 37.87±0.19 | (1) (2) |
| | <u>18.306±0.001</u> | <u>15.540±0.001</u> | <u>38.338±0.001</u> | | | | |
| | 18.31±0.01 | 15.54±0.01 | 38.31±0.03 | | | | |
| JA-2 [19.8] | 18.401±0.002 | 15.610±0.002 | 38.672±0.005 | 18.418 | 15.640 | 38.767 | (1) |
| | <u>18.399±0.001</u> | <u>15.608±0.001</u> | <u>38.652±0.001</u> | | | | |
| | 18.40±0.01 | 15.61±0.01 | 38.66±0.03 | | | | |
| JA-3 [6.5] | 18.283±0.001 | 15.510±0.001 | 38.239±0.002 | 18.275 | 15.499 | 38.214 | (1) |
| | <u>18.286±0.001</u> | <u>15.517±0.001</u> | <u>38.192±0.001</u> | | | | |
| | 18.28±0.01 | 15.51±0.01 | 38.22±0.03 | | | | |
| JB-1a [7.5] | 18.359±0.001 | 15.536±0.001 | 38.619±0.002 | 18.24±0.14 | 15.49±0.13 | 38.72±0.35 | (2) |
| | <u>(18.36±0.01)</u> | <u>(15.54±0.01)</u> | <u>(38.62±0.01)</u> | | | | |
| | (18.36±0.01) | (15.54±0.01) | (38.62±0.01) | | | | |
| JB-2 [5.1] | 18.319±0.002 | 15.533±0.002 | 38.192±0.004 | 18.331 17.59±0.14 | 15.547 14.87±0.12 | 38.237 36.62±0.33 | (1) (2) |
| | <u>18.315±0.001</u> | <u>15.533±0.001</u> | <u>38.225±0.004</u> | | | | |
| | 18.32±0.01 | 15.53±0.01 | 38.21±0.03 | | | | |
| JB-3 [5.7] | 18.262±0.001 | 15.517±0.001 | 38.158±0.001 | 18.287 | 15.527 | 38.208 | (1) |
| | <u>(18.26±0.01)</u> | <u>(15.52±0.01)</u> | <u>(38.16±0.03)</u> | | | | |
| | (18.26±0.01) | (15.52±0.01) | (38.16±0.03) | | | | |
| JG-1a [27.6] | 18.564±0.001 | 15.592±0.001 | 38.648±0.003 | 18.547 18.71±0.15 | 15.578 15.78±0.13 | 38.557 38.53±0.33 | (1) (2) |
| | <u>18.574±0.001</u> | <u>15.601±0.001</u> | <u>38.679±0.001</u> | | | | |
| | <u>18.584±0.001</u> | <u>15.611±0.001</u> | <u>38.713±0.001</u> | | | | |
| JG-2 [33.2] | 18.586±0.001 | 15.634±0.001 | 38.996±0.001 | 18.614 18.42±0.18 | 15.649 15.47±0.15 | 39.042 38.51±0.38 | (1) (2) |
| | <u>18.600±0.001</u> | <u>15.624±0.001</u> | <u>38.974±0.003</u> | | | | |
| | 18.59±0.01 | 15.63±0.01 | 38.99±0.03 | | | | |
| JG-3 [12.4] | 18.344±0.001 | 15.552±0.001 | 38.412±0.002 | 18.388 | 15.601 | 38.592 | (1) |
| | <u>18.346±0.002</u> | <u>15.561±0.002</u> | <u>38.434±0.005</u> | | | | |
| | 18.35±0.01 | 15.56±0.01 | 38.42±0.03 | | | | |
| JR-1 [19.1] | 18.371±0.002 | 15.577±0.002 | 38.462±0.005 | 18.372 17.99±0.15 | 15.575 15.23±0.14 | 38.456 37.72±0.33 | (1) (2) |
| | <u>18.359±0.001</u> | <u>15.563±0.001</u> | <u>38.423±0.001</u> | | | | |
| | 18.37±0.01 | 15.57±0.01 | 38.44±0.03 | | | | |
| JR-2 [23.7] | 18.349±0.001 | 15.551±0.001 | 38.382±0.002 | 18.351 | 15.560 | 38.395 | (1) |
| | <u>18.357±0.002</u> | <u>15.561±0.002</u> | <u>38.408±0.004</u> | | | | |
| | 18.35±0.01 | 15.56±0.01 | 38.40±0.03 | | | | |
| BCR-1 [13.6] | 18.806±0.002 | 15.630±0.002 | 38.709±0.005 | 18.812 18.813±0.010 18.82 | 15.626 15.630±0.006 15.63 | 38.690 38.709±0.034 38.70 | (1) (3) (4) |
| | 18.818±0.003 | 15.634±0.003 | 38.713±0.007 | | | | |
| | <u>18.827±0.003</u> | <u>15.642±0.003</u> | <u>38.732±0.007</u> | | | | |
| | 18.82±0.01 | 15.64±0.01 | 38.72±0.03 | | | | |

* : Concentration of lead in each rock reference sample (ppm).

(1) : Koide and Nakamura (1990), (2) : Nakamura *et al.* (1987), (3) : Peng *et al.* (1986), (4) : Wittke *et al.* (1989).

The analytical uncertainties in this work, Nakamura *et al.* (1987) and Peng *et al.* (1986) are given in 2σ uncertainty levels.

The values given in bold letters indicate the mean values in this work.

精度の向上, 質量分析計の mass discrimination の補正, さらには mass fractionation の経時変化に対する補正が充分には行なわれておらず, このような測定上の問題点が本報告値との間に有意な相違を引き起こしたものと考えられる. 一方, Koide and Nakamura (1990)では, 各標準試料の鉛同位体比を最終的に有効数字 5 桁で表示している. しかし, 各測定ごとの鉛同位体比の標準偏差 (2σ) は $\pm 0.002 \leq 2\sigma_{206/204} \leq \pm 0.099$, $\pm 0.002 \leq 2\sigma_{207/204} \leq \pm 0.030$, $\pm 0.005 \leq 2\sigma_{208/204} \leq \pm 0.074$ の範囲内である. さらに, 同一試料について独立に 2 回以上測定した場合, ばらつきがすでに有効数字 4 桁目で発生している. したがって, この報告値も本報告値と同等かそれ以上の誤差 ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比については $\pm 0.01 \sim \pm 0.05$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比は $\pm 0.01 \sim \pm 0.02$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比は $\pm 0.03 \sim \pm 0.04$) を帯びていたと考えるべきである. このような誤差を考慮して Koide and Nakamura (1990) と本報告値とを比較してみると, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比については JG-3 を除いた 9 試料すべてにおいて双方の誤差の範囲で一致していると判断できる. $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比については 4 試料 (JA-1, JA-2, JG-1a, JG-3) を除き, 双方の誤差の範囲で一致した. JG-3 のすべての鉛同位体比が双方の誤差の範囲内で一致しなかった理由は現在のデータだけでは説明できない. しかし, 4 試料 (JA-1, JA-2, JG-1a, JG-3) の $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比が一致しなかった理由については次のように考えられる. すなわち, Koide and Nakamura (1990) は単一検出器で鉛同位体比測定を行っており, 本報告よりも数倍の測定時間を要している. そのため測定中の mass fractionation の経時変化を無視することができず, いくつかの仮定を設けて単位質量数差当たりの mass fractionation の大きさ (α) を求め, それを基準に各同位体比を補正している. 質量差の大きい同位体比ほどこの α が有する不確かさの影響を受けるので, 質量差の最も大きい $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比で本報告値との不一致が数多く発生したとも考えられる.

U.S.G.S. 発行の岩石標準試料と比べて地質調査所発行の標準試料に関する鉛同位体比データは報告例が極めて少ない (Ando and Shibata, 1988). そのため本報告値と他の研究機関の公表値との矛盾についてこれ以上の原因究明を行なうことはできない. 今後, 国内外の研究機関による数多くの測定データの蓄積が望まれる.

3.5 岩石試料の鉛同位体比測定の実用化について

本報告では鉛含量が数 ppm 以上の 12 種類の火山岩および深成岩標準試料の鉛同位体比を $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比と $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比については ± 0.01 程度, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比に

ついては ± 0.03 程度の誤差で求めることができた. 諸外国の研究機関で行なわれてきた各種岩石試料の鉛同位体比データに関する議論 (たとえば, Hochstaedter *et al.*, 1990; Stern *et al.*, 1990; Hickey-Vargas, 1991; Dosso *et al.*, 1991; Hoernle *et al.*, 1991; Sharma *et al.*, 1992) では有効数字 4 桁程度のデータが用いられており, 今回確立した測定方法によって得られたデータは彼らのデータとの比較検討に充分耐えられる測定精度 (確からしさ) を有していると考えられる. また, 大部分の日本産岩石試料の鉛濃度は数 ppm 以上であり, 今回の測定方法を地質調査所の質量分析計に適用することによって, 日本の岩石に対する系統的な鉛同位体比測定が可能となる. 鉛同位体比には“鉛のパラドックス”という課題があり, 地球のマントルの進化を考える上で重要な鍵を握っている. なかでもサブダクションによるウラン/鉛比の変化がこの課題を解決できる可能性もあり (McCulloch, 1993), 島弧の火成活動において鉛同位体比が他の元素や同位体とどのような関係をもって挙動しているかは当面する重要な研究課題となっている. ただし, 本研究において鉛同位体比測定を試みなかった鉛濃度が 0.1 ppm オーダーの超塩基性岩については, 松本ほか (1988) でも述べたように, 鉛汚染を極力抑えながら通常秤取量 (40~70 mg) の数倍以上の試料を完全分解する方法, あるいはマグネシウムイオンが大過剰にある試料に対する鉛イオンの分離方法の開発などといった分析方法上の問題点が残っている.

謝辞: 本研究を進めるにあたり東京国立文化財研究所保存科学部の榎本淳子さんには鉛同位体比測定や実験器具の洗浄などで数々のご助力をいただいた. ここに感謝申し上げます.

なお, 本研究の一部には平成 3 年度科学技術振興調整費「重点基礎研究」を用いた.

文 献

- Akishin, P. A., Nikitin, O. T. and Panchenkov, O. T. (1957) A new effective ion emitter for the isotopic lead analysis. *Geokhimiya*, vol. 5, p. 425-429.
- Ando, A. and Shibata, K. (1988) Isotopic data and rare gas compositions of GSJ rock reference samples, "Igneous rock series", 1988. *Geochem. J.*, vol. 22, p. 149-156.
- Cameron, A. E., Smith, D. H. and Walker, R. L. (1969) Mass spectrometry of nanogram-

- size samples of lead. *Anal. Chem.*, vol. 41, p. 525-526.
- Catanzaro, E. L., Murphy, T. J., Shields, W. R. and Garner, E. L. (1968) Absolute isotopic abundance ratios of common, equal-atom, and radiogenic lead isotopic standards. *J. Res. NBS*, vol. 72A, p. 261-267.
- Cooper, J. A. and Richards, J. R. (1966) Lead isotopes and volcanic magmas. *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 1, p. 259-269.
- Dosso, L., Hanan, B. B., Bougault, H., Schilling, J.-G. and Joron J.-L. (1991) Sr-Nd-Pb geo-chemical morphology between 10 and 17 N on the Mid-Atlantic Ridge : a new MORB isotope signature. *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 106, p. 29-43.
- Hedge C. E. and Knight, R. J. (1969) Lead and strontium isotopes in volcanic rocks from northern Honshu, Japan. *Geochem. J.*, vol. 3, p. 15-24.
- Hickey-Vargas, R. (1991) Isotopic characteristics of submarine lavas from the Philippine Sea: implications for the origin of arc and basin magmas of the Philippine tectonic plate. *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 107, p. 290-304.
- 平尾良光(1984) 精製装置. *ぶんせき*, vol. 10, p. 706-713.
- Hirao, Y., Mabuchi, H., Fukuda, E., Tanaka, H., Imamura, T., Todoroki, H., Kimura, K. and Matsumoto, E. (1986) Lead isotope ratios in Tokyo Bay sediments and their implications in the lead consumption of Japanese industries. *Geochem. J.*, vol. 20, p. 1-15.
- Hochstaedter, A. G., Gill, J. B. and Morris, J. D. (1990) Volcanism in the Sumisu Rift, II. Subduction and non-subduction related components. *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 100, p. 195-209.
- Hoernle, K., Tilton, G. and Schmincke, H.-U. (1991) Sr-Nd-Pb isotopic evaluation of Gran Canaria: evidence for shallow enriched mantle beneath the Canary Islands. *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 106, p. 44-63.
- Koide, Y. and Nakamura, E. (1990) Lead isotope analyses of standard rock samples. *Mass Spectroscopy*, vol. 38, p. 241-252.
- Kurasawa, H. (1968) Isotopic composition of lead and concentration of uranium, thorium, and lead in volcanic rocks from Dogo of the Oki Islands, Japan. *Geochem. J.*, vol. 2, p. 11-28.
- Masuda, A. (1963) Lead isotope composition in volcanic rocks of Japan. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 28, p. 291-303.
- Matsuhisa, Y. (1977) Isotope geochemistry of an island arc traverse. *Geochem. J.*, vol. 11, p. 107-109.
- 松本哲一・平尾良光・岩崎公俊・福田悦子・花見英俊・奈良志伸・木村 幹(1986) 炭素炉原子吸光法による環境試料中の鉛の定量. *分析化学*, vol. 35, p. 590-597.
- ・斎藤裕子・平尾良光・木村 幹(1988) 炭素炉原子吸光法による標準岩石中の鉛の定量. *分析化学*, vol. 37, p. 112-115.
- McCulloch, M. T. (1993) The role of subduction slabs in an evolving earth. *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 115, p. 89-100.
- Murozumi, M. and Nakamura, S. (1980) Isotope dilution mass spectrometry of copper, cadmium, thallium and lead in marine environments. *Isotope Marine Chemistry*, ed. by Goldberg, E. D., Horibe, Y. and Saruhashi, K., Uchida Rokkakudo, Tokyo, p. 439-471.
- 中村精次・河原伸一郎・浜田 誠・松尾篤人・菅原一晴・室住正世(1988) 同位体希釈表面電離質量分析法による標準岩石試料中の鉛の精密定量. *分析化学*, vol. 37, p. 1-6.
- Peng, Z. C., Zarterman, R. E., Futa, K. and Chen, D. G. (1986) Pb-, Sr- and Nd-isotopic systematics and chemical characteristics of Cenozoic basalts, eastern China. *Chem. Geol.*, vol. 59, p. 3-33.
- Sakai, H. and Sato, K. (1958) Isotopic composition of common lead of Japan. *Geochim. Cosmo-chim. Acta*, vol. 15, p. 1-5.
- 佐々木昭・佐藤和郎・G.L. カミング(1982) 日本列島の鉱床鉛同位体比. *鉱山地質*, vol.

- 32, p. 457-474.
- Sharma, M., Basu, A. R. and Nesterenko, G. V. (1992) Temporal Sr-, Nd- and Pb-isotopic variations in the Siberian flood basalts: Implications for the plume-source characteristics. *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 113, p. 365-381.
- Stern, R. J., Lin, P.-N., Morris, J. D., Jackson, M. C., Fryer, P., Bloomer, S. H. and Ito, E. (1990) Enriched back-arc basin basalts from the northern Mariana Trough: implications for the magmatic evolution of back-arc basins. *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 100, p. 210-225.
- Tatsumoto, M. (1966) Isotopic composition of lead in volcanic rocks from Hawaii, Iwo Jima, and Japan. *J. Geophys. Res.*, vol. 71, p. 1721-1733.
- and Knight, R. J. (1969) Isotopic composition of lead in volcanic rocks from central Honshu—with regard to basalt genesis. *Geochem. J.*, vol. 3, p. 53-86.
- Tuttas, D. and Habfast, K. (1982) High precision lead isotope ratio measurements. *Finigan Mat Application Report*, vol. 51, 19p.
- Wittke, J. H., Smith, D. and Wooden, J. L. (1989) Origin of Sr, Nd and Pb isotopic systematics in high-Sr basalts from central Arizona. *Contrib. Mineral. Petrol.*, vol. 101, p. 57-68.
- (受付: 1993年 6 月 8 日; 受理: 1993年 7 月 26 日)