

日本の地球化学

地球化学課・化学課

日本における地球化学の研究は 年々盛んになりつつある。以下に 日本の地球化学研究の現況を略述する。しかし 変成岩 火成岩の地球化学的研究の説明は 都合によって省略した。

日本では 1953年4月に 日本地球化学研究会が創立され 後にこの会は1963年にいたって日本地球化学会へと発展した。この学会の1968年12月における会員数は 551名である。会員は化学の教育を受けた者と 地質・鉱物の教育を受けた者が だいたい半々である。1966年に 日本と諸外国発行の学術誌11種について 論文の対象別の統計をとってみた。その結果 日本の論文には水地球化学が多く 外国の論文には宇宙化学と同位体地球化学が多いことが解った。

日本地球化学会の会誌のうち Geochemical Journal は 英文で年4回 “地球化学”は和文で年1回 名古屋から発行されている。1962年には 日本全体で24の大学で地球化学の講義がなされた。1969年現在 地球化学関係の大学講座は3つ 地球化学部門のある国立大学の研究所は3つである。さらに3つの国立研究所に 地球化学部門が設置されている。最近の地球化学の研究では 記載的な方向以外に 実験的な方向が重視されている。

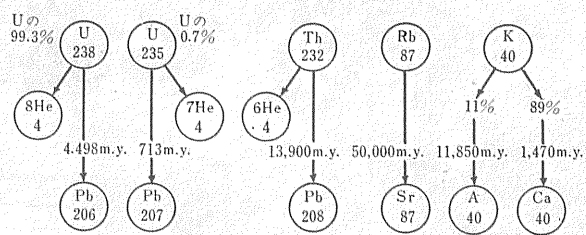
年 令 測 定

序 論

目的とする岩石や鉱物 あるいは地質学的に予想される年令によって いろいろな方法で年代測定が行なわれている。年令の測定には 一つの方法ではなく 各種の方法で互いにチェックしながら進めていく必要がある。

たとえば カリウム—アルゴン(K—Ar) ルビジウム—ストロンチウム(Rb—Sr) ウラン—鉛(U—Pb) あるいは鉛—鉛(Pb—Pb)などを適用する時 対象物によっては それぞれの方法をうまく組み合わせることによってよい結果が得られている。これらの方法は 第1

図に示されるような親子(娘)関係に基づいている。この図中段の m. y. は それぞれの親の半減期を百万年単位で示したものである。下の段は最終生成物である。したがって 親の核種(同位体)は時と共に減少し 娘の核種は増加していく。たとえば 一つの岩石が生成以来 元素の出入りのない閉鎖系であれば 忠実にその最終生成物が蓄積されているはずである。そこでそれらの同位体測定のために 質量分析計が活躍する。次に 炭素—14(¹⁴C)法というのは 次のような原理による。もし宇宙線が 数万年前から現在まで 同じ強さで地球にふりそそぎ 大気の状態も変化しなかった



第1図 地質年令測定に用いられる核種の親娘関係 m. y. は半減期を示す

とすれば 一定の速度で ^{14}C が作られてきたと考えるとよいことになる。 ^{14}C の半減期は 5,700 年とするとこの半減期で壊れて もとの安定な窒素(^{14}N)にもどる。

したがって生成された ^{14}C が また一定の割合で壊れていくので おそらく今から数万年前には平衡状態になっていたと考えられる。したがって ここでいう ^{14}C 法は t 年前に死んだ生物の体内の ^{14}C 濃度は 現在の生物中の ^{14}C と同じであったという 分布の不変性の仮定に立っている。生物遺体に 外部から新たに炭素が t 年間加えられなかったとすれば ^{14}C の半減期の放射壊変で ^{14}C は減少していく。つまり 5,700 年前の生物遺体中の ^{14}C 濃度は ちょうど半分になっているはずである。測定する β 線のエネルギーはかなり低いので シールドとカウンターの精度と性能は高いものが要求される。

アイオニウム-トリウム (Io-Th) 法は 次のようなものである。アイオニウムはトリウムの同位体で ウラン238からトリウム238→トリウム234→ウラン234→トリウム230 (アイオニウム) の系列でつくられる。このアイオニウムは 8 万年の半減期でラジウムに変わる。海底土の年令測定に効果がある。この方法では α 線分析器でトリウム 232 とアイオニウムの比を また β 線からトリウム234を求めてトリウム232との比を出し これから岩石の年令を測定する。

フィッション・トラック法は 岩石 鉱物中のウラン 238 の自発核分裂の記録が 飛跡として残存しているものを数え ウランの量との関係から求めるものである。この飛跡は一種の化石として残っているので 地球上では

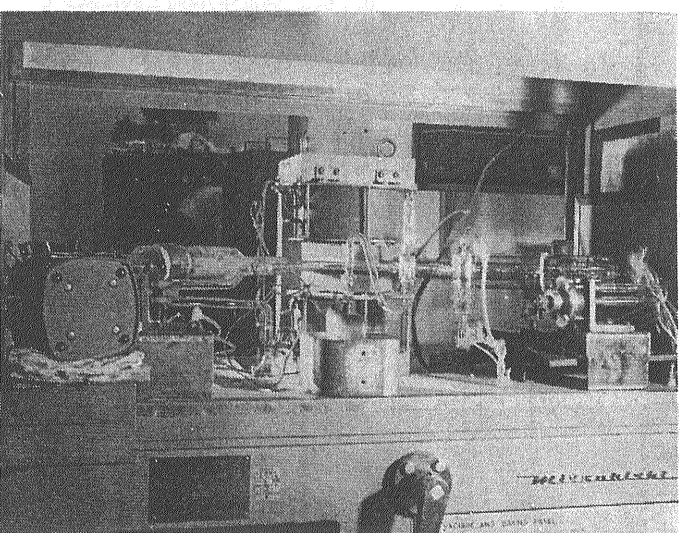
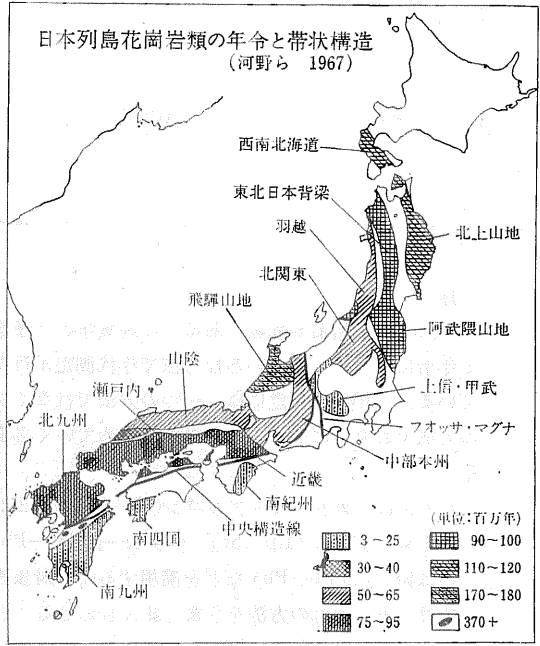
消滅しているウラン以上の重い元素 たとえば プルトニウム 224 などから 元素生成の初期の時代の研究も可能である。反跳-アルファ粒子飛跡法は 固体内でのウランとトリウムの α 崩壊に伴う反跳核によって生じた飛跡から行なう。この方法は フィッション・トラックの飛跡より約 1,000 倍以上もの数が見出され 低ウラの試料についても行なえる。

カリウム-アルゴン (K-Ar) 法による年令測定

カリウム-アルゴン法による年令測定は 1960年頃から始められた。現在 日本ではおよそ 5カ所の研究機関で測定が行なわれている。1968年度中までの測定数は およそ 500 に達している。それらの中の大部分は 花崗岩類と片麻岩類の酸性岩類であるが 全岩法による火山岩類の測定もなされている。カリウム-アルゴン法の最も若い年令は 玄武岩質岩石の全岩法による測定で得られたもので およそ 40万年となっている。カリウム-アルゴン法による測定は 花崗岩類については ほぼ全国のものについて終わっているといえる。

ルビジウム-ストロンチウム (Rb-Sr) 法による年令測定

ルビジウム-ストロンチウム法による 年令測定は 1965年頃から始められた。現在 日本のおよそ 9カ所の研究機関で測定が行なわれている。1968年度中までの測定数は 150 を越えている。この方法による年令測



K-Ar 法による地質年令測定用質量分析計の分析管の部分 (地質調査所地球化学課)

貝塚の貝と木炭の¹⁴C年代

Code No.	試料	年代B. P.
GaK-722 a	木炭 境崎貝塚 -89~-90cm	3620±100
GaK-722 b	貝 同 上	3560±100
GaK-723 a	木炭 境崎貝塚 -150cm	3630± 90
GaK-723 b	貝 同 上	3520±100

(木越 1969による)

定の大部分は 花崗岩類あるいは片麻岩類の酸性岩類である。分離した鉱物による方法と 全岩法とが行なわれている。日本でのこの方法による年令測定値の最も古いものは およそ4億年であり 西日本の変成岩で見出されている。若い年令のものでは 新生代のおよそ5,000 万年が報告されている。なお 中部日本の飛騨片麻岩類と それに伴う花崗岩類の年令測定の結果として さらに古い先カンブリア紀のポリメタモウフィズムの現象が論じられている。これは 日本列島の基盤についての非常に重要な問題点であり さらに研究が進められている。この飛騨変成帯の西延長に「Dōgo of the Oki Islands」がある。この島の火山岩の分布域には 基盤岩類として 片麻岩類 花崗岩類がある。

ストロンチウム同位体組成と鉛同位体組成からは 火山岩類が先カンブリア紀岩石との混成作用の可能性があると報告されている。したがって飛騨変成帯の変成岩類の研究は 日本の基盤についての重要な問題となっている。ともかく 日本列島の基盤についての研究の中心は 西日本にあるといえる。

海洋性の貝について 各部分の炭素についての¹⁴C年代 (UCLA-663)

試料	年代
外側 無機炭酸	7120±120
内側 同 上	7230±120
conchiolin	7210±400

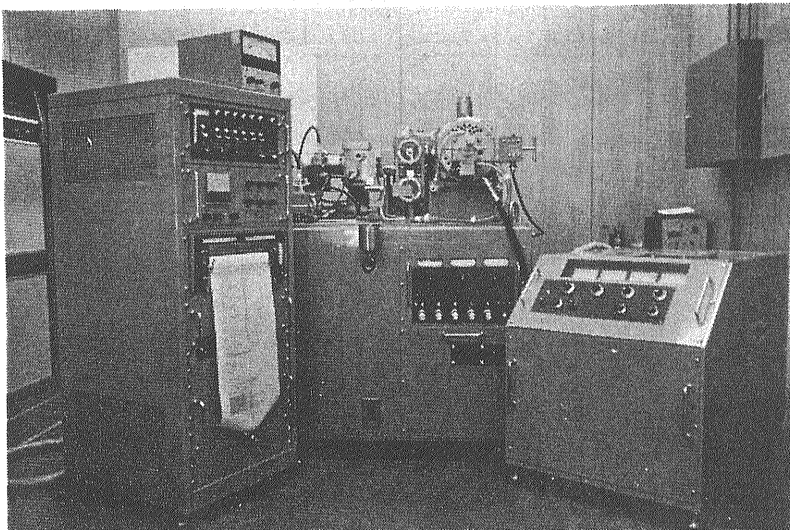
(木越 1969による)

ウラン—鉛の年令測定

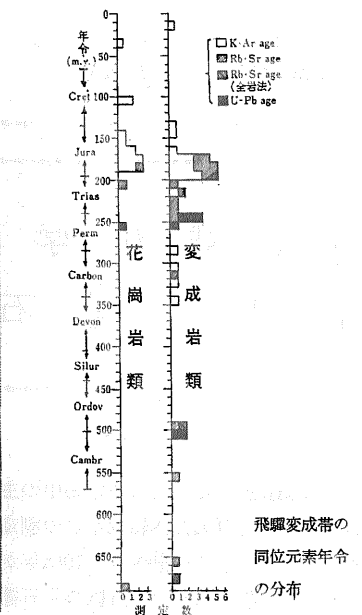
ウラン—鉛 鉛—鉛法による年令測定は 1965年頃から行なわれているが その測定は鉛—α (アルファ)法を含めて 30ほどにすぎない。おもに 飛騨変成岩類中のジルコンについての測定である。一部のものに先カンブリア紀の値が報告されているが これは原岩の残留鉱物であるという説明がなされている。

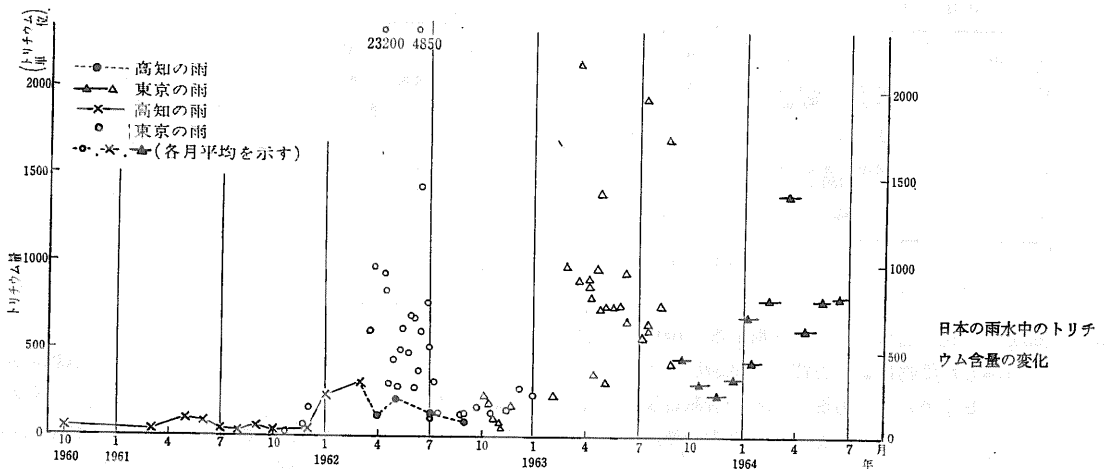
放射性炭素法の年令測定

放射性炭素の測定は 1953年頃理化学研究所において [浜田達二によって]リビー(W. F. Libby)の炭酸ガス充填計数法によって行なわれた。それに数年遅れて学習院大学でも[木越邦彦によって]研究が開始され 他の2,3の研究機関でも準備が行なわれた。現在 最も活動的に測定が行なわれているのは上記の2研究機関である。理化学研究所では 計数装置の改良などの基礎的事項について主として研究が行なわれ 学習院大学では測定を完全なルーチン・ワークとして行なっている。これらの測定の結果 火山の噴火年代など第四紀の編年に重要な基礎が与えられ また年代既知試料の測定によって過去数千年間の宇宙線強度の変動が推定されている。



Rb—Sr U—Th—Pb 同位体測定用質量分析計 (地質調査所地球化学課)





日本の雨水中のトリチウム含量の変化

トリチウム法の年令測定

天然レベルのトリチウムの測定は 1950年代の終わり頃から理化学研究所において準備された。また1960年代の始めから 防衛大学校でも測定が始められている。現在では主として熱核爆発実験による人為的汚染のために 年代を正確を知るための手段としてのトリチウム法の意義はうすれてしまったが なお たとえば 地下水の地層内での動きをとらえ 火山 温泉地帯で 天然蒸気 温泉水に地表水の混入があったかどうかなどの問題に 重要な鍵が与えられている。また 降水中のトリチウム含有量の測定によって 気団の動き 混合の模様など 気象学的な問題の解明に寄与している。

アイオニウム-トリウム法の年令測定

Th230/Th232 Vs Th234/Th232 比を用いて アイ

オニウム-トリウム法によって 海底土の年令 あるいは地層の年令決定のための測定が最近始められている。これは放射性炭素法とカリウム-アルゴン法によっては得られない年令を求めるために有効な方法である。日本では海洋調査が活発化しているので この方法は注目されている。

フィッション・トラック法および反跳-アルファ粒子飛跡法の年令測定

フィッション・トラック法および反跳-アルファ粒子飛跡法による測定は 1965年頃から始められ 最も若いものでは 石器時代の年令も報告されている。しかし この方法はまだ一般化されていない。

この方法はさらにウラン トリウムの定量法としての有用性についての検討がなされている。

地球化学的 標準岩石試料

地質調査所では 岩石や鉱物中の主成分元素 微量成分元素 および同位体組成などの測定のための標準試料を作成した。この計画は 1964年から始められた。それまでに作成された 外国の岩石標準試料は その重

要性にもかかわらず すでにストックが底をつく状態にあった。その上 それらの試料作成過程において スチール製粉砕器などを使用したために 鉄成分などの混入があり さらに試料の粉末粒度が粗いために 不均質性が指摘されていた。JG-1 JB-1はその岩石の組成をそこनावないような方法で作成された 地球化学的標準試料である。

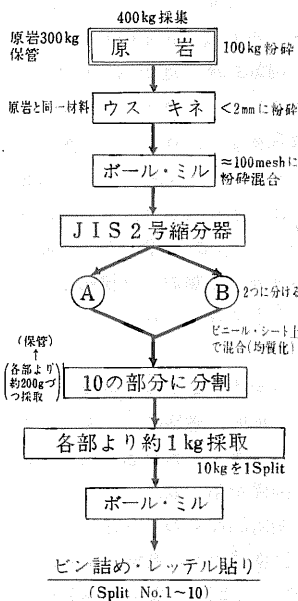
日本の岩石を素材とする標準試料系列を作る計画の一端として 現在 次の2種類の試料が完成されている。

JG-1 (1967年4月作成)

岩石名: 黒雲母花崗閃緑岩

Biotite granodiorite

産地: 群馬県勢多郡沢入採石場



地球化学的標準試料 JB-1 JG-1の主化
学成分推せん値 (1968年現在)

	JB-1	JG-1
SiO ₂	52.27	72.37
TiO ₂	1.47	0.25
Al ₂ O ₃	14.75	14.35
Fe ₂ O ₃	2.32	0.27
FeO	5.97	1.67
MnO	0.16	0.07
MgO	7.87	0.76
CaO	9.30	2.18
Na ₂ O	2.87	3.37
K ₂ O	1.23	3.94
P ₂ O ₅	0.25	0.08
H ₂ O+	0.68	0.43
H ₂ O-	1.10	0.09
Total	100.20	99.83

JB-1: Titanaugite-olivine basalt
JG-1: Biotite granodiorite

地球化学的標準試料
JB-1の作成手順

JB-1 JG-1の2, 3の微量成分と同位体組成の
成分範囲 (1968年現在)

	JB-1	JG-1
K%	1.16-1.19	3.27-3.43
Rb	39-44.9	168-207
Sr	417-466	182-194
U		3.0-3.3
⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	0.7041-0.7059	0.7111-0.7124

JG-1 JB-1はそれぞれ 現地の採石場でコブシ大に割り およそ 400kg 採集した。 その中の およそ 100kgを 同じ素材の鉢 あるいはローラーを用いて粗粉にし さらに磁製ロール・ミルでよく混合しながら 100 メッシュに粉碎。 それぞれの標準試料は 10の部分 (Split) に

分けられている。 これは 試料の均質性の検討のためのものである。 それぞれの部分ごとに およそ100本づつ 合計約1,000本のポリエチレンのビンにつめ ラベルをはってある。 粉末試料1ビンはおよそ 75~100g であり また原岩石片も用意されている。 JG-1 JB-1は 国内はもとより 国外の研究機関に送付され 分析が行なわれている。 希望者は 下記へご一報下さい。 分析結果の公表と地質調査所への報告を条件とします。

(213) 川崎市久本135

地質調査所地球化学課

標準試料係

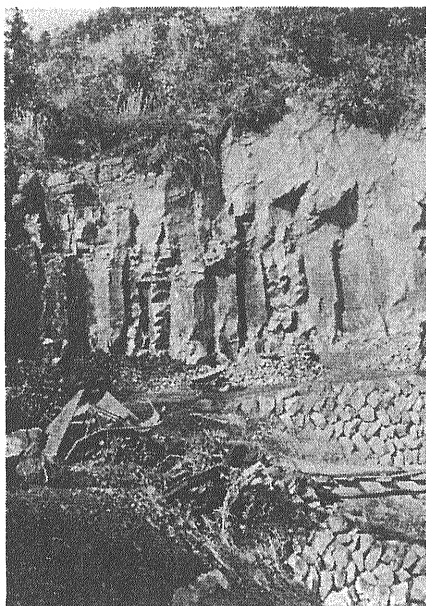
産 状: 古生層に貫入した 6×12kmの小岩体 K-Ar法により 9千万年という年令がえられている

JB-1 (1968年4月作成)

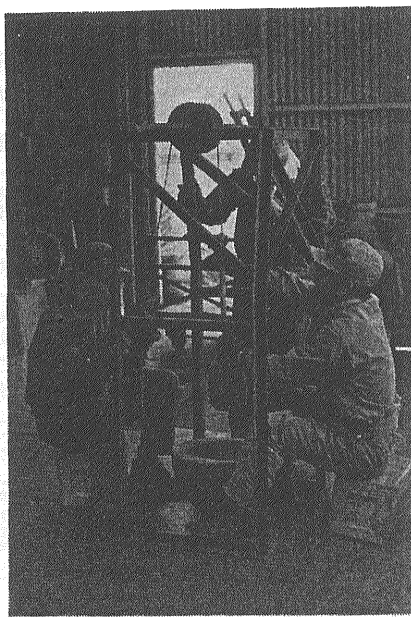
岩石名: チタン輝石・かんらん石玄武岩
Titanaugite-olivine basalt

産 地: 長崎県佐世保市妙観寺峠採石場

産 状: 北西九州に広く分布する玄武岩類に属し 北松浦玄武岩類の中の溶岩。 岩石の自然残留磁気(natural remanent magnetism)は逆帯磁(reverse)である この地域の溶岩の K-Ar 法による年令は およそ 800万年である。



JB-1 試料採取採石場



標準試料についての詳細な説明は 地質ニュース No. 158 (1967) を参照。

JB-1 試料粉碎の第一歩 試料と同一材料のウス(鉢)とキネで粗砕(日本サンプルプラント 旧社名関東試料調製所)

地 化 学 探 査

金属鉱床の地化学探査

近年 世界各国において地球化学の応用分野としての地化学探査が各種の鉱床に対して実施され 多くの実績が上げられているが この地化学探査の発達の背景には地球化学の基礎的研究の発展と共に 分析機器および有機試薬などの開発による微量成分の分析技術の進歩を挙げなければならない。

日本においては 第2次世界大戦中に東京大学において地化学探査の研究計画がたてられ 1946年に石川県能登半島の燐鉱床について実施されたのが最初のものである。以来 大学 地質調査所 鉱山会社等において次々とな行なわれ 過去20年間 (1948~1967年) に実施された件数は 報告されているものだけでも約300件に近い、各年度の件数を第1表に示す。

地化学探査の対象としている鉱種

日本において地化学探査の対象に取り上げられている鉱床には 鉱脈鉱床 堆積性鉱床 接触鉱床などがあり 鉱石としては 銅 鉛 亜鉛 金 銀 水銀 ウランおよびマンガンなど多種にわたっている。

地化学探査に使用されている試料

地化学探査に用いられている試料には 自然水 (沢水 湧水など) 土壌 岩石および植物などがある。日本は温帯モンスーン地域であるので 比較的土壌が発達し

第1表 金属鉱床に対する地化学探査の実施件数*(1948~1967)

年	件 数	年	件 数
1948	1	1958	18
1949	3	1959	32
1950	10	1960	16
1951	18	1961	11
1952	18	1962	15
1953	17	1963	13
1954	13	1964	17
1955	9	1965	18
1956	14	1966	25
1957	19	1967	11

* 地質調査所：物理探査調査研究一覽 Vol. 1~11による

元素が水を媒体として二次的に分散しやすいことなどの理由から 自然水 土壌を利用した地化学探査の例が多い。近年の鉱床探査は 潜頭鉱床 (地表から見えない鉱床) に主力がおかれるようになってきており 地化学探査も鉱床を胚胎する地質環境を 地球化学的に解明する方向へ進みつつある。したがって試料も 一次分散 (Primary dispersion) を主体とする岩石 (試錐の岩芯坑内の岩石 地表の岩石 など) 二次分散 (Secondary dispersion) を主体とする自然水 土壌および植物などについて幅広い検討を行なうようになってきている。

指示元素 (Indicator elements) とその分析法

地化学探査を行なう場合 鉱床を適格に指示する元素を選定する必要があるが 今日までにわが国で用いられている指示元素と鉱種との関係を第2表に示す。なおこれは一つの目安であって絶対的なものではない。

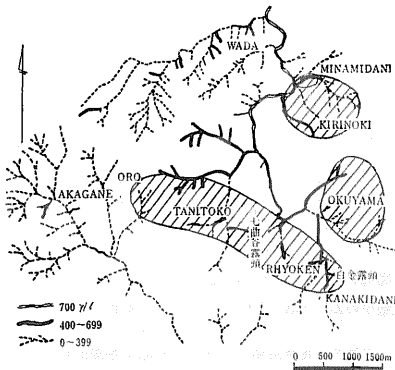
指示元素の分析法には 試薬 (おもに有機試薬) による分析の外に 発光分光分析 (1図) 蛍光X線分析 原子吸光分析 (2図) などの機器による分析が用いられている。

野外分析法としては 有機試薬による比色分析がよく利用されている。この場合には携帯用光電比色計が用いられている。室内分析法としては 有機試薬による比色法 機器分析法 (発光分光分析 原子吸光分析 蛍光X線分析) などを併用している。特に多元素の分析には発光分光分析がよく利用されている。また 最近 は硫化鉱物中の硫黄の安定同位元素 (Stable Isotope) にも着目し 同位体比 (Isotope ratio) $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ による地化学

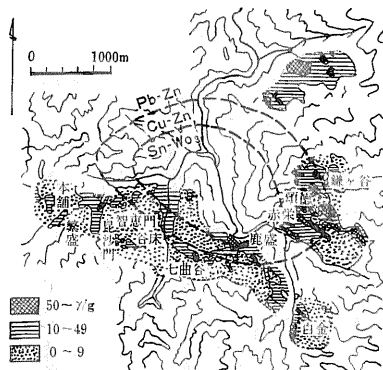
第2表 各種鉱床に対する指示元素

鉱種	元 素										
	試 料	Zn	Cu	Pb	Hg	Mo	U	As	SO ₄		
金 銀 鉱 床	自然水				-			-			
	土 壤				+			+			
	岩 石				+			+			
銅 鉛 亜鉛 鉱 床	自然水	+	+	+							
	土 壤	+	+	+							
	岩 石	+	+	+							
黒 鉄 鉱 床	自然水	+	+	+	-						
	土 壤	+	+	+	+	+					
	岩 石	+	+	+	+	+					
キースラガー 鉱 床	自然水	+	+	-						+	
	土 壤	+	+	+							
	岩 石	+	+	±							
水 銀 鉱 床	自然水				-						
	土 壤				+						
	岩 石				+						
ウラン 鉱 床	自然水						+				
	土 壤						+				
	岩 石						+				
ボーフィリー カッパー 鉱 床	自然水		+			+					
	土 壤		+			+					
	岩 石		+			+					

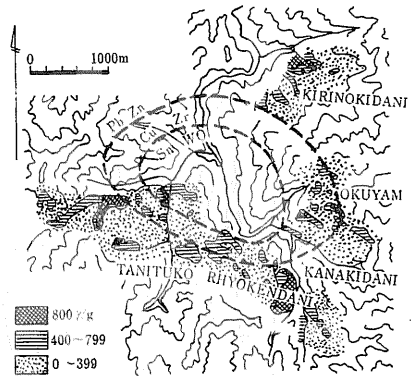
注 ※ 島誠 (1955) : 地球化学探鉱法 P. 28 に 1 部加筆



3 図 沢水の化探図



4 図 明延鉱山の帯状分布と銅異常分布図(土壌)



5 図 鉛異常帯分布図(土壌)

第3図～5図は調査地域について まず沢水による地化学探査を行なって異常地域を把握し次の段階として異常地帯に土壌による地化学探査を実施した結果である

探査の可能性についての研究も行なわれている。

鉱床別の地化学探査の概要

鉱脈鉱床の地化学探査

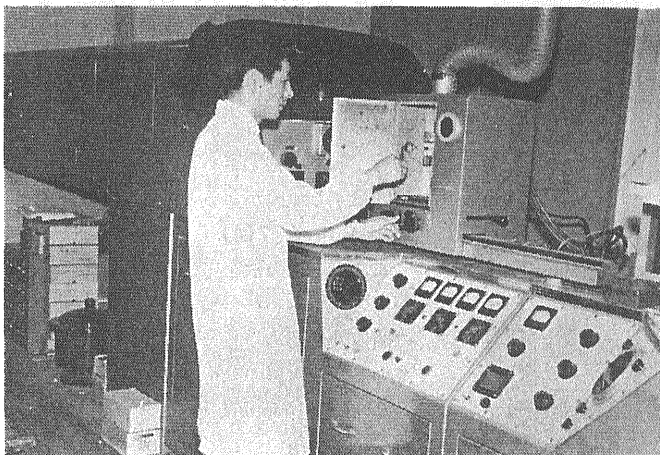
日本においては第三紀の鉱脈鉱床の地化学探査が最も多く実施されており 鉱石としては 銅 鉛 亜鉛 金 銀 水銀などである。銅 鉛 亜鉛の硫化鉱床の調査の場合には 概査の段階で自然水による地化学探査を行ない 鉱化帯の範囲の推定 露頭線の追跡などに効果を挙げている。指示成分は pH ZnおよびSO₄がよく用いられている。自然水による地化学探査で鉱化帯の範囲を限定したのち 土壌による地化学探査を行なっている。指示元素は Zn CuおよびPbなどがよく用いられている。金 銀鉱床の場合には 土壌による地化学探査が行なわれ 指示元素としては Ag HgおよびAsなどが用いられている。水銀鉱床の地化学探査は土壌 岩石による例が多い。指示元素としては Hgが用いられている。

上記鉱床に対する地化学探査は 地質調査所および鉱山会社において実施されている。1例として 地質調査所では北秋田の鉱床地域において 沢水による地化学探査を行なっている。調査範囲は約 400km² 指示成分は pH ZnおよびSO₄である。

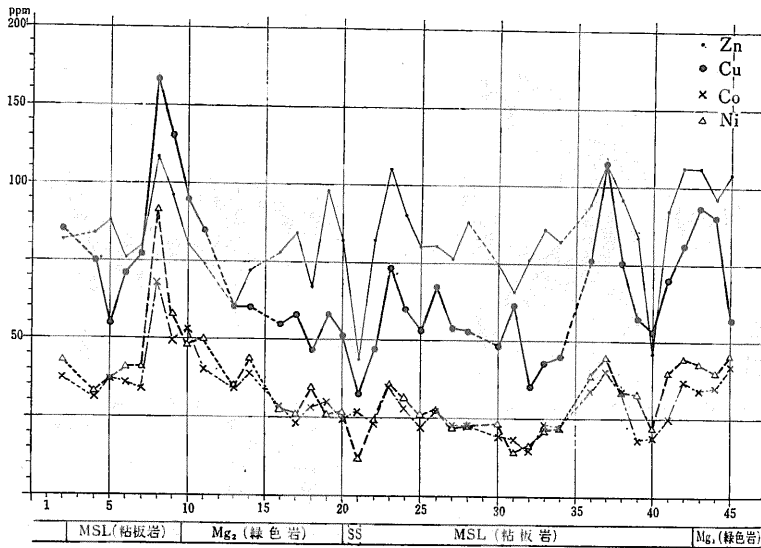
三菱金属鉱業株式会社明延鉱山においては 自社の鉱区内において 沢水と土壌による地化学探査を行なっているが 沢水による地化学探査の総延長は 80km 土壌による地化学探査の総面積は 4.5km² である。沢水の調査の場合の指示元素は Znを用い 土壌の場合は Cu PbおよびZnを用いて成果を取めている(3 4 5図)。また最近では 金属探鉱促進事業団および民間会社において 金 銀鉱床の探査の一環として 砒素を指示元素として探査の資料としている。

黒鉱々床の地化学探査

比較的地表に近い黒鉱々床の地化学探査は 自然水 土壌および植物などを用いて探査が可能である。指示元素としては Cu Pb ZnおよびMoなどが用いられている。しかし 最近の黒鉱々床の探査は 平野部の潜頭鉱床が対象とされているが 平野部の鉱床は 田や畑など人為的な汚染があるので 自然水や土壌による地化学探査は困難である。従って潜頭鉱床に対する地化学探査は 地表あるいは既存の坑内の岩石 および試錐の岩芯などを試料として 鉱床胚胎層準およびその上下層の微量成分を明らかにし 微量成分と鉱床との関係 鉱化にともなう変質と微量成分の関係など 地球化学的検討を行ない 探査面に貢献する方向へと進んでいる。



1 図 発光分析装置 地化学探査の対象となる土壌岩石あるいは植物中の微量成分の分析に用いられる



6図 槇峰 鉍山 KS 測線
 土壤中のZn Cu Co および Ni 含有量

キースラガー鉍床地域で土壤による地化学探査を実施することにより鉍床胚胎層準の追跡が可能なることを示している。
 緑色岩と粘板岩の境付近に元素の高含有量値がみられる槇峰鉍山の主鉍体は Mg₂の緑色岩の下部の粘板岩中に胚胎する。

層状含銅硫化鉄鉍々床の地化学探査

層状含銅硫化鉄鉍々床の地化学探査は各地で試みられている。地表から浅い鉍床では自然水および土壤による地化学探査で Cu Znあるいは SO₄ を指示として探査が可能であるという報告がある。一方地化学探査は適応性が得られないという報告もある。このことは層状含銅硫化鉄鉍々床が塩基性岩を母岩としていること 炭酸塩鉍床を狭むことが多いことなどから元素の二次分散に制限が加えられるためと考えられる。層状含銅硫化鉄鉍々床については現在のところ明らかではない。当面は鉍床胚胎層準の地球化学的特長の把握ということ重点をおき 検討を進めつつある(6図)。

ウラン鉍床の地化学探査

日本におけるウラン鉍床の地化学探査は1956年頃より

実施されている。地化学探査の試料としては自然水 土壤および岩石などがあるが 自然水 および土壤による地化学探査の実施例が多い。

指示元素としては U が用いられている。自然水については 0.0n ppb(1ppb. は 1ℓ中に 1/1,000mg)含まれていること)の分析感度を有する蛍光法が開発されている。

土壤および岩石については ペーパークロマト法および蛍光法が使用されている。ウラン鉍床の地化学探査は地質調査所および動力炉・核燃料開発事業団(旧原子燃料公社)において実施されている。動力炉・核燃料開発事業団では 中国地方 中部地方 東北地方において 自然水 および土壤による地化学探査を広域的に実施し 探査の資料としている。

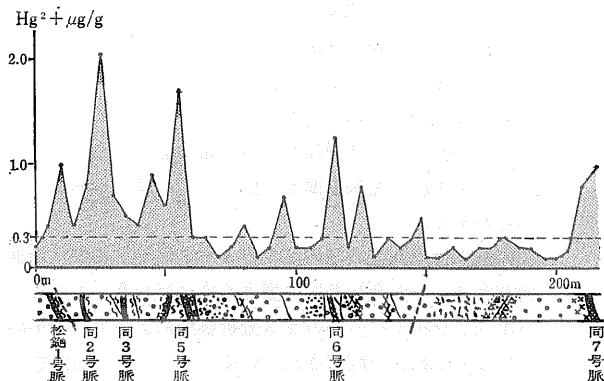
水銀を指示元素とする地化学探査

最近 日本においても Hg を指示元素とする地化学探査が 金 銀 銅 亜鉛などの鉍床に対して実施されている。地質調査所の研究によると水銀は 鉍体周辺部の岩石 断層 粘土層あるいは岩石境界などに濃縮する傾向があるということが明らかになっている(7図)。

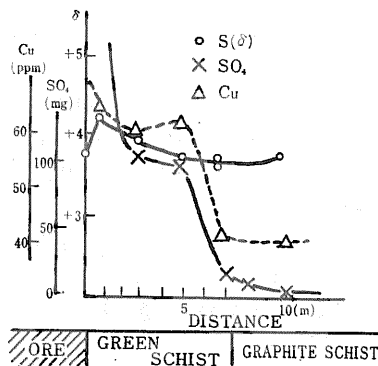
また 二次分散を主体とする土壤にも水銀の分散がみられ 異常値の分布と鉍体との関連性が認められている事例も報告されている。水銀の分析法としては 現在のところ感度100ppb前後のジチゾン(Dithizone)法が用いられているが 近い将来に



2図 原子吸光分析装置 発光分光分析装置と同様に微量成分の分析に用いられる地化学探査に原子吸光分析装置を用いるのは世界的傾向である



7 図 磯部星野松鍾東坑水銀分布図 金銀鉱床の坑内岩石中の水銀含有量と鉱脈との関係を示したもので 鉱脈およびその周辺で水銀含有量が増加する



8 図 野々胎鉱山の例 通常地化学探査で用いる指示元素と同様に $^{84}\text{S}/^{32}\text{S}$ の値も指示性があることを示している

はジチゾン法より高感度である原子吸光分析法が導入される予定である。

硫黄の安定同位体比 ($^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$) による地化学探査の可能性

最近 地質学 鉱床学の研究手段として 同位元素を利用する研究が多くなってきている。地化学探査の分野においても この研究が導入されている。理化学研究所では 層状含銅硫化鉄鉱床の鉱石と岩石を対象としその中の黄鉄鉱を分離し $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ の比を測定している。その結果によると 鉱床に近づくに従って ^{32}S の量にくらべて ^{34}S の量が増加する傾向が認められ $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ が地

化学探査に利用できる可能性を示唆している(8図)。今後さらに研究が進められるであろう。

以上 数種の鉱床にたいする地化学探査の概要について述べたが 最近では海外の鉱物資源の探査が鉱山会社や金属鉱物探鉱促進事業団などにおいて盛んに行なわれている。対象鉱種としては主として 銅 ニッケル ウランなどであるが 地化学探査も行なわれている例が多い。また 最近の鉱床探査法は 地質的探査 物理的探査 地化学的探査を行ない 試錐によって鉱床を把握するという総合的な調査を行なう方向へと進んでいる。

石油と天然ガス鉱床の地化学探査

日本で地球化学探査がはじめて実施されたのは 1940年頃である。この野外研究は 地質調査所所員が行ない対象地域は静岡県相良油田 山形県鮎川油田などおよそ7,8ヵ所におよんでいる。その方法は まず深さ10m以内の小孔(bore hole)をつくり これを通して土壌空気を取りだす。その土壌空気に含まれるメタンと炭酸ガス量を0.01容量%の感度で正確に求める。

測定に使った器械は 日本で独自に開発したものであって 淡いKOH溶液が CO_2 を吸収する時におこす電気伝導度の変化を利用している。この研究は 後の地球化学探査を進展させる糸口になっていて 歴史的にはきわめて大きい意義をもっている。

1944年から1954年にわたって 上記の土壌空気法は神奈川県川崎ガス田 静岡県焼津および清水ガス田 新潟

県二本木付近のガス田などで試みられた。

第二次世界大戦以後 1948年頃にはじまった水溶性天然ガス鉱床の探査では 地球化学的方法が大いに活用された。この型のガスは外国では ベリッド・マーシュ(buried marsh)とよばれていて 水との関係が強い。用いられたのは地下水法地化学探査で それは天然ガスのありかたが それに共存する地下水の水質と密接な関係にあることから案出された方法である。指示成分(indicator)として Cl SO_4 H_2S CO_2 NH_4 NO_2 NO_3 HCO_3 CO_3 pH Fe $^{\text{II}}$ Fe $^{\text{III}}$ Mn I Br Ca Mg Na K 過マンガン酸カリ消費量 溶存 O_2 溶存 N_2 溶存 CH_4 溶存Ar などがある。この地球化学探査は 地質調査所 大学 各県の工業試験所 石油および天然ガス会社などで採用されてきた。一方石油および天然ガス鉱床に対して 有機地球化学探査法が試みられてきた(第14図)。地質調査所 資源科学研究所 帝国石油株式会社 石油資源開発株式会社 北海道立地下資源調査所 東北大学でこの方法が実施されてきた。

この方法には 有機溶媒による炭化水素根源岩の抽出による研究 抽出分の液体クロマトグラフによる研究が含まれている。1954年以降 おもに日本海沿いの油田地帯から採取された数千個の泥質岩に対して分析がなされた。その研究過程において 油田が成立するかどうかを地球化学的に判断する目安として 石油化度という考え方が出された。太平洋側にある相良油田 南関東ガス田 宮崎ガス田でも この方法によって炭化水素根源岩の検討が行なわれた。沖縄のガス田でも 1966年以降はこの方法が適用されている(第15図)。石油根源岩の判定のために 泥質岩に含まれているn-パラフィン(n-paraffin)のC. P. I. (Carbon Preference Index) を用いることが 1968年以來石油開発公団で行なわれてい

る。地表で探鉱する土壌法は 1960年に石油資源開発株式会社によって開発された。この方法は新潟 山形 北海道の各県において実施され 総測点数は数百に達する。測定点では まず深さ数メートルの小孔がつけられ 土壌中のガス類その他の成分が求められる。その結果 CH_4/NH_4 と C_2H_6 などの異常分布が得られた。しかし分析結果を探鉱面から解釈するには なお多くの問題がある。

作孔で行なう泥水中のガスとカッティングのガスの連続測定は 石油会社が坑井掘さく中に行なう。すなわちホットワイヤーの型のガス分析装置によって 一年間に数万mの割合で測定されている。この外 石油資源開発株式会社が開発したガス・クロマトグラフ装置によ



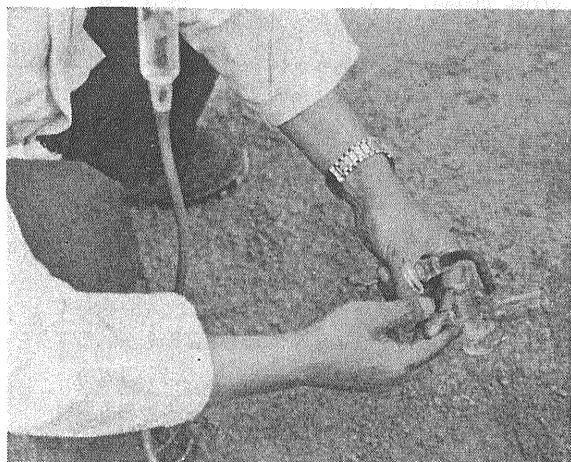
9図 ガスの地表徴候 水があると泡になって天然ガスが出てくのが見える。沖縄本島中部地区の中生代の地層中にみられるガス徴候の例で ガスにヘリウムが多い



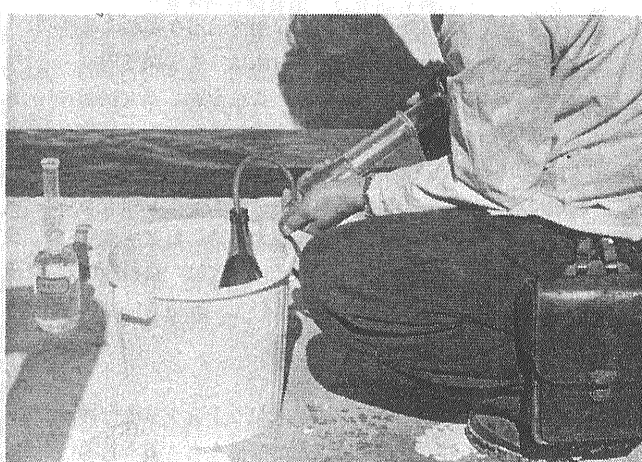
10図 水中溶存ガスの分析 溶存ガスは現地でも O_2 と $CH_4 + N_2 + Ar$ 等の量までが求められる。観測場所で分析すると 調査・研究の精度が著しく大きくなる



11図 遊離ガスの採取 採取容器としてはビールビンがもっとも適当である。図は地下水との置換によって 上方におよそ3分の1ほど天然ガスが採取されている有様を示す



12図 アンブルへ詰められる水中溶存ガス 地下水から追い出されたガスは O_2 CH_4 N_2 Ar He C_2H_6 C_3H_8 などについて 分析するために供される

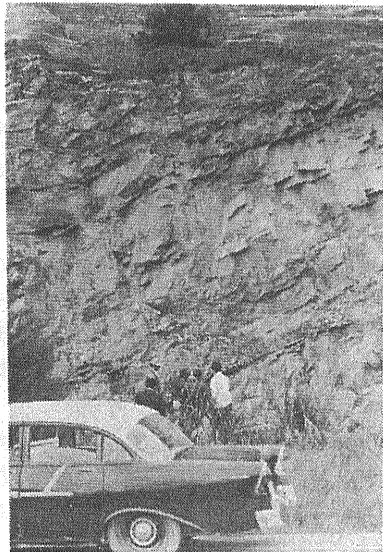


13図 地下水試料の採取 空気と地下水が接触しないように 2口の注射器を用いて行なう

って いままでに総計15,000mのロッキングがなされている。

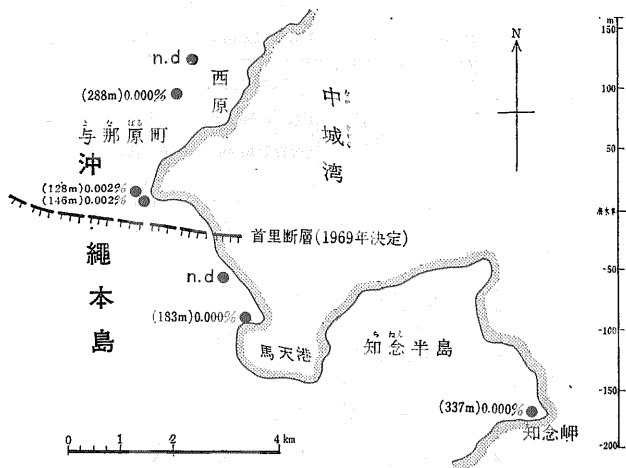
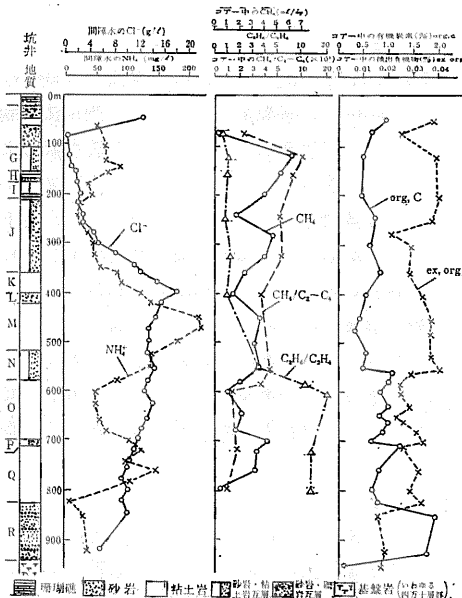
バクテリアを用いる石油・ガス鉱床の探鉱法は およそ10年前から東京大学で研究されているが その探鉱効果は未知数である。炭田に対する地化学探鉱は わが国ではまだ実施されたことがない。

土壤空気中のCO₂、CH₄や 浅層地下水中のCl⁻ 遊離CO₂、HCO₃⁻ などを用いて 地球化学的に地質構造を明らかにしようとする試みがなされている(第16・17図)。すなわち群馬県磯部ガス田 長野県松代の地震多発地域 岩手県松川地熱地帯などでよい結果が得られている。



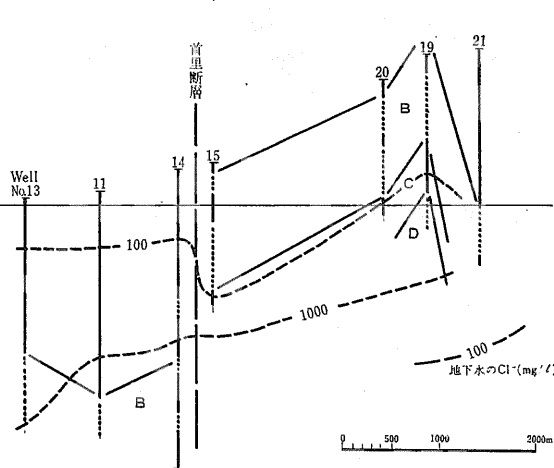
14図 岩石試料の採取 新鮮な岩石を採取して 有機炭素 無機炭素 抽出される有機物 炭化水素 石油化度などを求める。沖繩本島中部のいわゆる四万十層群の例である

15図 天然ガス試掘井の地化学測定図 基盤岩の上にくるR-F層は 中新世の島尻層群に属する海成堆積物。G層付近で後生的なメタンガスの発生がある(Cl⁻ NH₄⁺ C₂H₆ 参照) またN層以下でC₂-C₄が増加し 抽出有機物の曲線からもそこは単純な水溶性ガスの層でないらしいことがよみとれる。沖繩本島の那覇R-2号井(1969年分析)の例



16図 遊離ガス中のヘリウム量(容量%)

- ① 1960年の調査で与那原町におけるヘリウムの存在を確認した
- ② 1965年の報告書でその構造線の存在を推定した
- ③ 1969年の地表地質 重力の両調査の結果 垂直落差約150mの首里断層の存在が確認された



17図 地質構造と地下水中のCl⁻分布

- ① 坑井地質班は11 12坑井間に断層の存在を推定した
- ② 坑井地化学班は地下水水質から14 15坑井間に断層を考えて地質班の再検討を依頼した
- ③ 地化学班の推定通りに14 15間へ落差約150mの首里断層の存在が確認された

同位体地質学

水素

1935~1942年の間に天然水の重水濃度 (Heavy water concentration) が多数測定された。測定法の制限のために (主として比重法によっていた) 重水素および重酸素のそれぞれを区別して測定することは出来なかったが両方の同位体効果の和として 河川水よりも地下水 油田塩水などがわずかに重く 海水がそれよりさらに重いことが報告されている。重水素の測定については 戦後比較的活発に行なわれているが 海水について主として研究が集中され 水塊の移動 上下運動などについて情報が蓄積されつつある。その他 河川水 温泉水などについても測定結果が断片的に報告されている。

炭素

日本の主要なガス田4ヵ所からのガスについて 炭素同位体存在量が測定された。その結果 メタンに ^{13}C が 炭酸ガスおよび水中の炭酸イオンに ^{13}C が 濃縮していることが見出された(第①②図)。

メタンと炭酸ガス間の観測された分別係数 (Fractionation factor) は 理論的に計算されたものとよい一

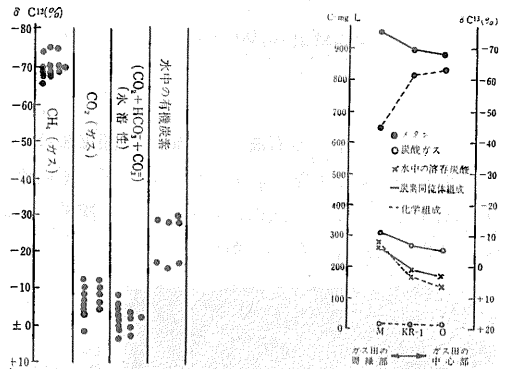
天然水の重水濃度* (小穴 1948による)

水の種類	Δd (比重差)**
雪	-3.6~-2.0 γ ***
雨	-1.7~-1.0 γ
河川水	-1.9~ 0 γ
湖沼水	-0.7~-0.1 γ
海洋水	+3.3~+5.9 γ
地下水	-0.6 γ
石油・ガス鹹水	+0.6~+3.8 γ
温泉・鉱泉水	-2.7~+1.5 γ
海沿いの温泉	+2.2~+5.1 γ
火山噴気中の水蒸気	+1.9~+5.4 γ

* 比重差で測定したので 重水素濃度と重酸素濃度の和として測定されている

** 東京の水道水の比重との差

*** γ (ガンマ)は100万分の1(-1.0 γ とは比重の差が-0.000001)であることを示す)



① ガス田における炭素同位体の分布

② 一つのガス田内での炭素化合物の量の変化とその同位体存在量の変化 (東京ガス田の例)

致を示した。地熱地帯の天然蒸気に伴うメタンおよび炭酸ガスについても 炭素同位体の測定が行なわれ その結果から 地下での蒸気の温度の推定が試みられ 天然蒸気の成因 環境条件を考える上に有意義な情報を提供した。

炭酸塩鉱物の炭素同位体に関する測定が多く報告されている。いずれも炭酸塩鉱物の生成条件と 続成作用 (Diagenesis) の過程での鉱物種の変化を同位体的手法を用いて明かにしようとの試みである。

湖の底でバクテリアによる硫酸塩の還元が行なわれる

日本のおもなガス田における炭素同位体測定結果

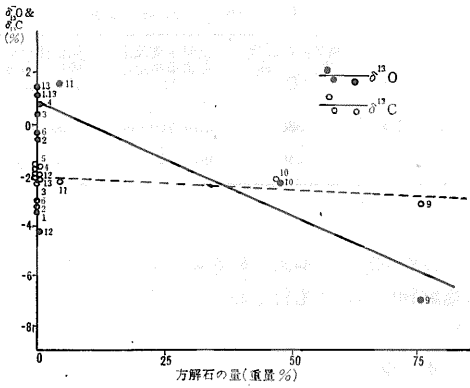
	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)				
	CH_4	CO_2 (a)	$\text{CO}_2 + \text{HCO}_3^-$ (aとbの(溶存炭酸))	全炭酸 (加重平均)	水溶性有機物の炭素
諏訪ガス田					
S-1	-68.5	-9.7	+3.5	+1.6	—
S-2	-74.1	-8.4	-2.1	-2.1	—
山形ガス田*					
Y-1	-74.7	-8.5	-4.5	-4.5	-28.4
Y-2	-69.5	-11.9	-1.5	-1.5	-29.6
Y-3	-74.7	-3.6	+0.9	-0.3	-27.9
Y-4	-65.5	+2.0	-0.3	+1.5	-28.0
新潟ガス田					
N-1	-68.2	-5.8	-2.9	-2.9	—
N-2	-68.4	-5.8	-2.4	-2.7	—
N-3	-67.6	-4.5	-2.6	-2.7	—
N-4	-69.5	-12.2	-5.5	-5.5	—
東京ガス田					
M	-74.8	-10.1	-7.9	-8.1	-16.6
KR-1	-69.5	-6.5	+1.4	+0.8	-15.3
O	-67.7	-4.7	+3.4	+2.6	-17.1

* 測定は小穴による

(中井 1960による)

$\delta^{13}\text{C}$ は次のように定義される

$$\delta = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{試料}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{標準}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{標準}}} \times 1,000$$



過程に対して重要な示唆を与える。

變成岩の中の石墨など 炭酸塩以外の炭素についても測定が行なわれ 變成作用の特性 石墨の起源についての推論が試みられている。

窒素

大規模かつ系統的な研究結果は報告されていないが 海水 雨水中のアンモニア 溶存窒素についてその同位体存在量が測定された。 また空気中の窒素ガスの同位体比にくらべ 陸生植物がわずかに 陸生動物はかなりの程度 ¹⁵N を濃縮していることが報告されている。

火山ガス中の窒素ガス アンモニア 火山昇華物中の窒素同位体についても若干の測定値が報告されている。

酸素

天然水の酸素同位体についての研究は 海水を対象として集中的に行なわれている。 その他には 温泉水について若干の測定値が報告されている程度である。

③ 続成作用における同位体組成の変化 喜界島産のさんごについての測定結果を示す。 海水から沈積した時はアラレ石からできていたが 続成作用が進むにつれ 方解石にかわっていく。 その時酸素の同位体はかなり軽いものが増えるが 炭素の同位体はわずかに軽くなる。

際に それに伴って生成される炭酸塩の炭素は バクテリアの栄養となった有機物のそれと一致することが見出された。 この事は地質時代に炭酸塩を生成した生化学

喜界島産軟体動物ならびに腕足動物化石の同位体組成とそれより推定される古水温

species	locality		δ ¹⁸ O‰	T°C	δ ¹³ C‰
隆 起 珊 瑚 礁					
Pecten sp.	Shiramizn	08-10	-3.59	33.2	-0.01
琉 球 石 灰 岩 層 上 部					
Pecten (Aequipecten) reevei	Kamikatetsu-2	04-24	-0.70	19.6	+0.57
"	"	04-25	-0.96	20.7	+0.53
"	"	04-26	-0.74	19.8	-0.03
"	Kamikatetsu-3	04-17	-1.46	23.1	-0.09
"	"	04-19	-1.63	23.9	-0.04
"	"	04-20	-1.44	23.0	-0.24
"	"	04-21	-2.59	28.6	+0.13
"	"	05-32	-1.20	21.9	-0.57
"	Heikemori	06-18	-1.37	22.6	+0.49
"	Araki	08-03	-1.39	22.8	+0.16
"	"	08-04	-0.77	19.9	+0.38
Amusium japonicum	Kamikatetsu-2	05-03	-0.92	20.6	+0.95
"	Kamikatetsu-3	04-18	-1.66	24.0	+0.37
"	"	05-25	-1.01	20.9	+0.11
"	"	05-26	-1.47	23.1	+0.62
"	Miyaharayamamatsu	04-12	-1.83	24.8	-0.30
Pecten (Notovola ?) sp.	Kamikatetsu-1	05-07	-1.89	25.2	+0.18
"	Miyaharayamamatsu	04-11	-1.09	21.4	+0.16
Gloripallium pallium	Kamikatetsu-2	04-27	-1.42	22.9	-0.64
"	Kamikatetsu-3	06-12	-1.02	21.0	-0.39
Pecten byoritsuensis	Oasado	07-07	-0.80	20.0	-0.16
Kikaithyris hanzawai (Brachio.)	Kamikatetsu-2		-1.18	21.8	+1.15
"	"		-1.54	23.5	+1.34
琉 球 石 灰 岩 層 下 部					
Pecten sp.	Hyakunodai	04-01	-2.58	28.5	-1.64

南西諸島および台湾産シャロ貝化石の同位体組成とそれより推定される成長水温

Sample	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$	T°C	Localite
TT-1	-2.12	+2.70	26.2	Shanhaili Taiwan
TT-3	-2.46	+1.19	26.9	"
TT-4	-3.05	+1.05	30.9	"
TT-5	-2.40	+0.58	27.6	"
TT-6	-2.47	+1.27	28.0	"
TT-7	-1.87	+0.69	24.9	"
Average TT	-2.39	+1.01	27.6	"
TI-1	-1.55	+1.35	23.6	Izena-jima
TM-2	-1.89	+1.87	25.2	Miyako-jima
TO-1	-1.74	+1.15	24.4	Okinawa-jima
TU-1	-2.08*	+1.21*	26.0	Kume-jima

* 7年間の季節変動の加重平均 (酒井 1969による)

火山ガスの平衡温度の推定(平衡温度の計算)

	噴気孔の温度 (実 °C)	化学平衡反応 による推定値 °C	同位体交換平 衡による推定 値 °C
昭和新山C-1 a	580	min. 750 ± 80	500 ± 100
" C-3	246	min. 610 ± 70	320 ± 20

(松尾による)

の同位体の測定は 石英 磁鉄鉱 かんらん石などのケイ酸塩鉱物についても行なわれている。

イ オ ウ

火山の噴気孔ガス中のイオウ化合物(主として亜硫酸ガスおよび硫化水素)について イオウ同位体が測定され 同位体交換平衡に基づいて火山ガスの平衡温度が推定された。

表に結果の一端を示す。

火山ガス中のイオウ同位体測定結果

噴気孔	温度(°C)	H ₂ S		SO ₂		全イオウ $\delta^{34}\text{S}(‰)$
		(l/m ³)	$\delta^{34}\text{S}(‰)$	(l/m ³)	$\delta^{34}\text{S}(‰)$	
昭和新山						
A-1	722	0.008	—	0.14	+4.4	+4.4
A-6	695	0.009	—	0.10	+5.5	+5.5
B-1 b	260	0.10	+5.5	0.003	+13.9	+5.7
B-5	446	0.11	+4.4	0.004	+9.3	+4.6
B-6	347	0.12	+4.3	0.004	+9.2	+4.5
C-2	605	0.079	+5.1	0.047	+7.1	+6.0
C-3	187	0.17	+1.7	0.002	+10.0	+1.8
那 須						
M-1	489	3.2	-0.7	3.4	+4.4	+1.9
M-2	195	5.9	-0.9	0.36	+6.1	-0.5
M-2 b	352	3.5	-1.2	0.88	+10.1	+1.1

(酒井ら 1958による)

また 降水中の硫酸塩の同位体を測定し 人類活動によって空气中に付加されるイオウ化合物が無視できない量に達すること また 海水に由来する硫酸塩の量よりもバクテリアによる硫酸塩の還元によって 硫化水素として空气中に放出されるイオウに由来するものの方が量的に多いことなどが推定された。 各種の硫酸塩および硫化物鉱物についてイオウの同位体が測定された。 これらの結果は理論的に また合成実験によって確かめられた事実とあわせて

これらの鉱物の生成条件 とくに生成温度などの推定に役立っている。

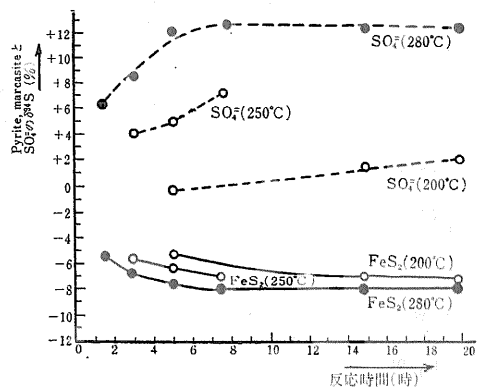
希 ガ ス

天然ガス中に含まれるアルゴンの同位体組成を測定し 空気中のそれと比べることによって 天然ガスの起源が論じられている。 また各種の放射性鉱物中の希ガスの同位体組成を測定することによって ウランの自発核分裂(Spontaneous fission)のパターンなど 天然における原子核反応を推定する試みが行なわれている。

ある種の金属の同位体と宇宙化学

リチウム ベリリウム マグネシウム アルミニウム ニッケル その他の金属元素の同位体が主として隕石を対象に測定され 隕石の固化年代 宇宙線照射年代など 宇宙化学的な問題を解く重要な鍵となっている。 しかし地球物質に関するこれらの測定値はまだきわめてわずかである。

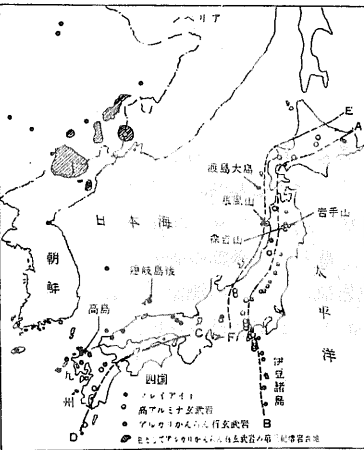
炭酸塩鉱物に対しては 最近数多くの測定が報告されようとしている。 また測定値の全世界的な標準化のために 代用標準(Working standard)の比較測定といった基礎的で重要な研究も行なわれている。 これらの炭酸塩についての測定は 酸素同位体存在量の偏りを地質温度計として用いようという目的を持っている。 酸素



④ 熱水合成された Pyrite marcasite と SO₄²⁻ の同位体組成

日本の代表的な火山岩の Pb Sr 同位体組成

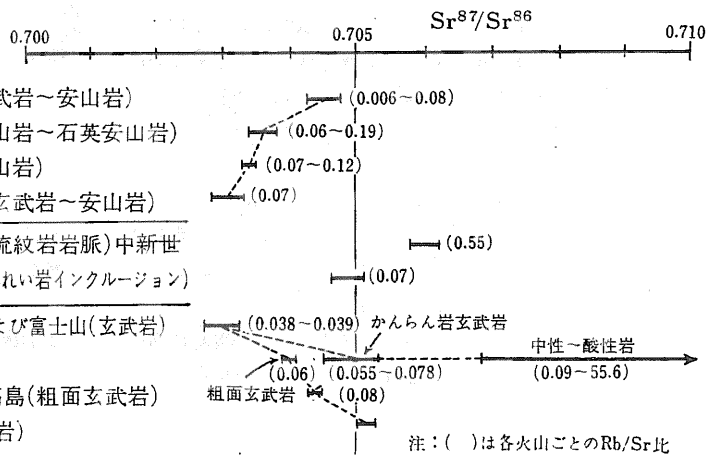
	同位体組成			含有量 (ppm)			原子比		
	206/204	207/204	208/204	U	Th	Pb	Th ²³² /U ²³⁸	U ²³⁸ /Pb ²⁰⁴	Sr ⁸⁷ /Sr ⁸⁶
伊豆大島	18.53	15.68	38.77	0.26	0.33	3.85		1.3	3.3
北伊豆	18.45	15.64	38.60	0.16	0.30	1.88(?)		1.9	6.9
富士山	18.40	15.66	38.66	0.40	1.12	4.20		2.6	5.5
隠岐島後									
Olivine basalt	18.08	15.56	38.60	0.67	3.48	3.53		5.4	12
Trachybasalt	17.86	15.53	38.39	0.53	2.63	2.43		5.0	14
Mugearite	17.80	15.57	38.58	1.43	8.20	9.00		5.9	10
Trachyte	17.87	15.61	38.78	2.73	16.5	16.6		6.3	10
Alkali rhyolite	17.91	15.56	39.73	3.05	23.5	18.9		7.8	10
北九州高島									
Trachybasalt	17.80	15.46	38.09	0.89	4.35	3.14		5.0	19



⑤ 日本列島および近傍地域の火山岩系別分布 (Kuno 1967)

ルビヂウム・ストロンチウム

Rb—Sr 系による 岩石 鉱物の成因論的研究は 地質年令測定技術の発達に伴い 1966年頃から日本で行なわれ始めた。 研究の焦点は おもに火成岩類の成因にあり たとえば 玄武岩質マグマと火山岩類の分化物の成因関係 花崗岩質マグマの生成機構とその成因 そしてマントル分化と地殻生成の関係などの研究が行なわれている。 玄武岩マグマの成因は 従来の岩石学的研究で指摘されている。 三つのマグマ型に対して ストロンチウム同位体組成の変化をとらえることによって さらに進められた。 日本列島において 東日本の玄武岩類では 太平洋側から日本海側に Sr⁸⁷/Sr⁸⁶ 比が低くなる。 これに対して 西日本のそれらでは 日本海側の方が高い比を示し 両地域で逆の関係が認められている。 一方 中性～酸性の分化物については 西日本の隠岐島の火山岩類の同比が著しく高いことが報告されている。 花崗岩類については 中・西部日本に大規模に噴出し



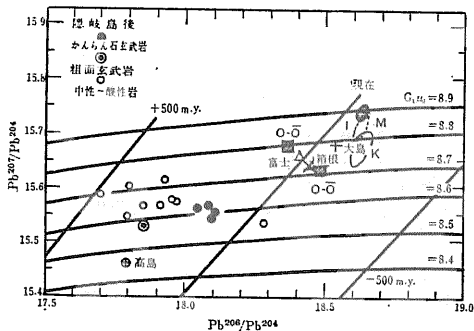
⑥ 日本の火山岩のストロンチウム同位体組成

ている白亜紀の流紋岩質岩類と それに伴う花崗岩質マグマの活動の研究が行なわれた。 また 中央構造線に沿って分布する領家変成帯の花崗岩類の研究もある。

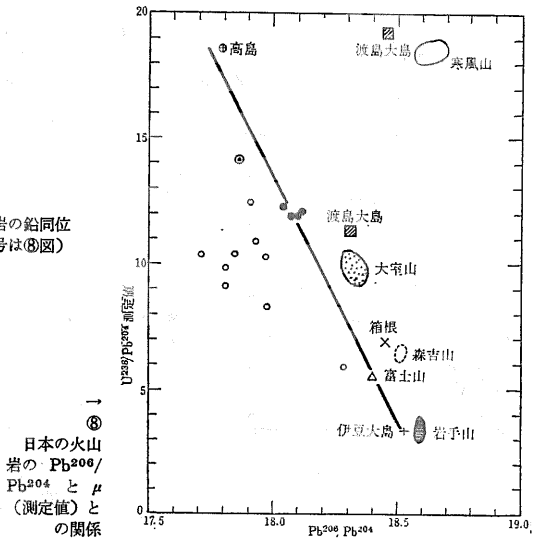
これらの研究から得られた結論は これらの花崗岩質マグマが マントル物質から由来した可能性があるということである。 濃飛流紋岩類の Rb—Sr 年令研究からはマントル物質から分化した時期と最後の固結の時期とが推定され マグマの生成 発展 固結のプロセスに対する一例とされている。 変成岩類に対する研究はまだほとんど行なわれていない。

ウラン・トリウム・鉛

日本における U・Th 系列による研究は 1964年頃から始められた。 Pb 同位体による玄武岩マグマおよび火山岩類の研究は それらの詳細な岩石学的研究成果に助けられて 世界的見地からもすぐれた研究がなされている。 Sr 同位体と同様に Pb 同位体組成から それ



⑦ 日本の火山岩の鉛同位体組成 (記号は⑧図)



⑧ 日本の火山岩の Pb^{206}/Pb^{204} と μ (測定値) との関係

それぞれの玄武岩質マグマが独立に生成されたことが報告されている。また西日本の火山岩類のある分化物は地殻物質の混成作用によって生成されたことも明らかになった。西日本の火山岩類のPb同位体組成はPbについて東日本のそれより放射性起源の鉛が少ない。

花崗岩類のPb同位体組成の研究の成果はまだ少ない。Pb同位体組成の研究からはある花崗岩質マグマがマントル物質に由来して生成されたという結論が出されている。日本列島の火成岩類のなかでとくに火山岩類の研究は進んでいるが、塩基性岩や超塩基性岩についてはその測定の困難さのためまだ一般化されてい

ない。マントル物質と考えられる火山岩中の超塩基性ノジュール(団塊)あるいは超塩基性貫入岩類については中性子放射化分析法あるいは α -飛跡法や分裂飛跡法によるUやThの定量とその挙動の研究が行なわれている。日本の変成岩類についての測定はおもに年令決定のために行なわれているが数は少ない。

微量元素の地球化学

微量元素の地球化学はデータの取り扱い方の上から次の2つの研究方向に大別することができるであろう。

1つは天然物質で測定されたデータを元素の物理学的なデータと関係させて理論的に取り扱い、そこから一般化した結論を導き出そうとする。他の1つはデータを経験的に取り扱い、そこから応用的な結論を得ようとする。これらの一見異なった方向をもつ研究は相互に全くかけ離れた向きに進んでいるわけではない。それぞれの成果は互いに影響し合う。いわば車の両輪の関係にある。現在の日本の地球化学者の研究の中に上記2方向の具体例を求めると、前者には地球および宇宙における元素の存在度の決定および鉱物生成時の元素の分

配係数の決定などがあり、後者には微量元素の分布から岩石または鉱物の成因および生成環境を推察しようとする研究などがある。地球および宇宙における元素の存在度の決定および鉱物生成時の元素の分配係数の決定は地球化学において最も基本的な、そして最も重要な目標の1つである。これらの問題解決の基礎となるべきものは、各種の物質の各元素の非常に信頼度の高い分析データである。このようなデータの量が増加すればする程、それに立脚した議論はより確実性を増していくのは当然である。最近の機器を用いる分析技術の進歩はまことに目覚ましいものがある。とくに中性子放射化分析法、同位体希釈法の開発およびその発展は、地球化学者が熱望していた信頼性の高い分析データを提供できるようになった。従来の分析法に比較して非常に多数の元素に関して分析の感度および精度に格段の優位を示している。たとえばMn, In, I, Au, ユーロピウム, デイスプロジウムについてはごく普通の原子炉を用いる放射化分析でも $10^{-4}\mu\text{g}$ の量がれば検出量が可能である。その他Arなど11元素(Ar, Sc, V, Br, Cs, Hf, Re, Ir, Sm, Ho, Er)では $10^{-3}\mu\text{g}$, Naなど

第1表 地殻における元素の存在度

元 素	重量比(特記するもの以外は ppm)	原子比の対数(Si=6.00)	元 素	重量比(特記するもの以外は ppm)	原子比の対数(Si=6.00)
H	存在	—	I	0.3	1.38
He	0.003	2.85	Xe	存在	—
Li	32	2.67	Cs	5	0.58
Be	2	1.35	Ba	1,000	2.87
B	3	1.45	La	18	1.11
C	320	3.43	Ce	46	1.52
N	15	2.03	Pr	5.5	0.60
O	46.6%	6.47	Nd	24	1.23
F	700	3.57	Pm	—	—
Ne	0.00007	4.36	Sm	6.5	0.64
Na	2.83%	5.10	Eu	1.1	1.86
Mg	2.09%	4.94	Gd	6.4	0.62
Al	8.13%	5.49	Tb	0.91	1.76
Si	27.7%	6.00	Dy	4.5	0.45
P	1,180	3.59	Ho	1.2	1.87
S	520	3.26	Er	2.5	0.18
Cl	150	2.63	Tm	0.20	1.08
Ar	0.04	1.00	Yb	2.7	0.20
K	2.59%	4.83	Lu	0.75	1.63
Ca	3.63%	4.96	Hf	3	0.23
Sc	20	1.55	Ta	2	0.05
Ti	4,400	3.97	W	2.1	0.08
V	120	2.38	Rc	0.05	2.43
Cr	100	2.29	Os	0.001	4.7
Mn	1,000	3.27	Ir	0.001	4.7
Fe	5.0%	4.96	Pt	0.005	3.40
Co	~20	1.54	Au	0.002	3.00
Ni	~35	1.78	Hg	0.08	2.60
Cu	55	1.94	Tl	1.3	1.81
Zn	40	1.79	Pb	15	0.87
Ga	19	1.44	Bi	0.2	2.99
Ge	1.1	0.19	Po	3×10 ⁻¹⁰	10.16
As	2	0.43	At	存在	—
Se	0.09	1.04	Rn	存在	—
Br	3.1	0.60	Fr	存在	—
Kr	存在	—	Ra	1.3×10 ⁻⁶	7.76
Rb	115	2.14	Ac	3×10 ⁻¹⁰	10.12
Sr	450	2.72	Th	10-15	0.6-0.9
Y	28	1.51	Pa	8×10 ⁻⁷	7.56
Zr	156	2.24	U	3-4	0.1-0.2
Nb	24	1.42	Np	存在	—
Mo	1	0.03	Pu	存在	—
Tc	—	—	Am	存在	—
Ru	0.001	3.0	Cm	多分存在	—
Rh	0.001	3.0	Ek	"	—
Pd	0.004	3.56	Es	"	—
Ag	0.08	2.88	Fm	"	—
Cd	0.15	1.13	Mi	—	—
In	20.11	2.99	No	—	—
Sn	—	0.23			
Sb	0.1-0.2	1.3			
Te	0.002?	3.2			

(Ahrens-Taylor 1961)

20元素(Na Al Co Cu Ga As Se Sr Rh Ag Cd Sn Sb Ba W La Nd Gd Yb Lu)については10⁻²μg Clなど17元素(Cl K Ti Zn Ge Rb Zn Mo Ru Pd Te Ta Pt Hg Ce Pr Tb)では10⁻¹μg Fなど8元素(F Mg Cr Ni Y Nb Pb Tm)では1μg以上存在していれば 検出定量が可能である。このような信頼性の高いデータが報告されるにつれて 従来の元素の存在度および分配に関する知識は一新されつつある。しかし 系統的な試料に対するこの種の分析データは まだまだ不十分である。日本のある地球化学者はこの分野で大いに活躍している。

日本は大陸地塊周縁の造山地帯に位置するのできわめ

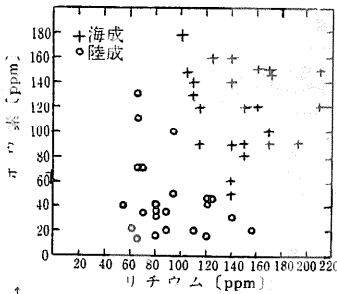
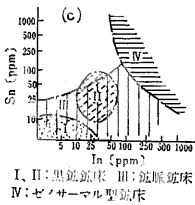
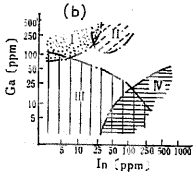
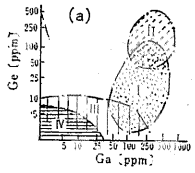
て不安定である。そのため 多種多様な地質環境を求めることが出来 各種の型式の岩石や鉱石が存在している。このような岩石や鉱石の成因および生成環境を推察する1つの手段として 微量元素の分布を用いる研究が活発に行なわれてきた。この種の研究のように 分析データを経験的に取り扱う場合はその分析手段として 次のような理由から 分光化学法が用いられるのが普通である。

- i) 放射化分析の場合の原子炉のような大がかりな設備を要しない
- ii) 容易に多成分の分析が可能である
- iii) 迅速に分析ができる

日本の地質および鉱床の複雑性は必然的に多数の試料のデータからの検討を余儀なくしている。また データを統計的に取り扱おうとする時 その確からしさを高めるためには 試料の数を増してやる必要がある。このようにして 得られる分析データの信頼性の点で若干不満があっても 上述の利点は 分

光化学法がこの種の研究に適していることを示している。最近 ある少数元素の地球化学の研究の手段として原子吸光法が利用されるようになってきた。

この方法は発光分光分析法に比較して 元素によっては 10³ 倍以上の検出感度を示す。さらに濃縮操作も併用すればいくらかでも感度を高めることができる。この分析法では試料を分解し 水溶液にする操作を必要とするために迅速性の点でやや劣る。しかしとくに 試料の不均質性が予想される場合は 水溶液化する操作によって明らかに均質化される利点は大きい。粉末試料のまま分析に供する発光分光分析より精度の点でも かな



2 図 ペンシルベニア海域および陸成頁岩のホウ素およびリチウム含量 (Keith および Bystrom 1959 より)

1 図 セン亜鉛鉱中の Ge Ga In および Sn 相互の関係 (高橋清 1962 より)

り優れている。今後ますます多用されるであろう。このような分析機器を利用して 岩石や鉱石の中にそれらの生成時の温度や圧力を指示する元素または酸化還元電位(Eh)やpHを指示する元素を求める研究がこれまで数多く行なわれてきた。日本の新第三紀の熱水鉱床群の硫化鉱物の微量元素を研究した成果を例としてあげよう。これらの鉱床の硫化鉱物中の微量元素は 鉱床の生成条件を反映して規則的に変化することが明らかにされた。すなわち 新第三紀の熱水鉱床のうち最も高温生成のゼノサーマル型鉱床の閃亜鉛鉱は スズ インジウムに富み 低温生成の黒鉱鉱床の同鉱物はゲルマニウム ガリウムに富んでいる。普通の鉱脈鉱床ではその中間の位置を占めている(第1図)。堆積岩の研究への微量元素の適用例は 火成岩や鉱床の場合に比べるとはるかに数少ない。それでも堆積環境の推定にはよく用いられる。たとえば 堆積岩がほう素やルビジウムに富んでいることはそれが海成であることを示し これらの元素に乏しい場合は淡水成であることが明らかにされている(第2図)。このようなデータの経験的な取り扱いから得られた成果は 理論的および実験的に裏づけられて 始めて一般的な原則としての地位を確保する。

微量元素の地球化学の分野における実験的な研究は 鉱物合成の技術の進歩に促がされて ごく最近になってようやく試みられるようになった。現在はずでに 天然の物質に関する微量元素のデータは十分に蓄積されている。これらのデータを意味づけるために信頼度の高

い実験データが続出することを地球化学者は切望している。しかし最近の鉱物合成技術の急速な発展の様子から考えて 天然物質中の微量元素のデータが合成鉱物についての実験データと対比されて論ぜられるのも ごく近い将来であろうと思われる。

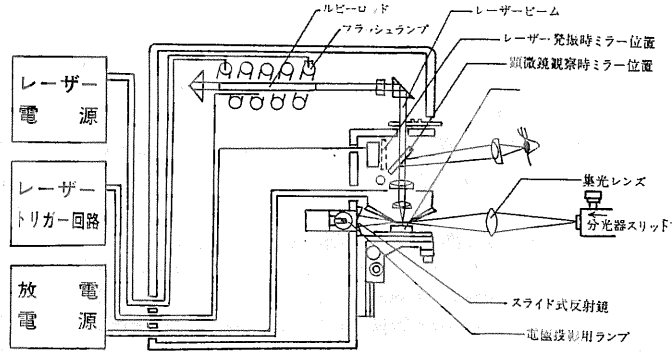
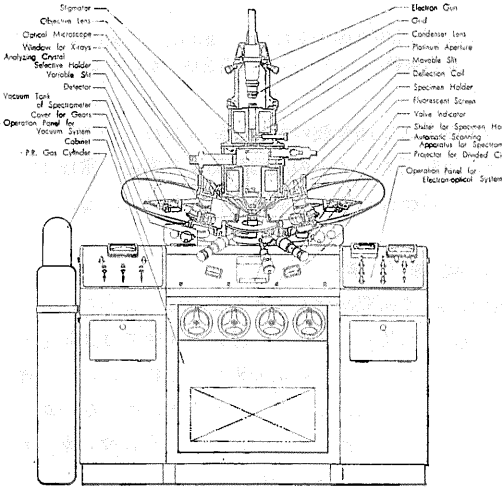
元素の共存鉱物間の分配に関する研究分野においては 各構成鉱物の単体分離の困難性が大きな障害となってきた。ペグマタイトあるいは ある種の硫化鉱物鉱石のような大きな結晶の集合体を分離する場合 または黒雲母やジルコンのような磁性や比重がかなり異なる鉱物を相互に分離する場合などは比較的容易なので この種の鉱物についてのデータが従来から数多く報告されている。

しかしこのような岩石や鉱物はある特殊な成因を持つものであり あるいは岩石の構成鉱物のうちのごく一部でしかないので これらのデータから一般的な岩石あるいは岩石全体の共存鉱物間の元素の分配を論ずることはむずかしい。また微細結晶の混入などの問題があって 目的鉱物を純粋に単体分離することは非常な時間と労力を必要とする仕事である。そこで最近では 鉱物を分離することなしに顕微鏡的なスケールで鉱物の分析データを得ようとする試みがなされている。現在この種のデータを得るための最大の武器はエレクトロンプローブ マイクロアナライザー (Electronprobe microanalyser EPMA) である。この分析器を用いると 試料の平滑面の各元素の分布を試料を破壊することなしに知ることができる。しかし残念ながらこの方法は 今のところ十分な検出感度を与えてくれない。最も感度のよい元素でも0.0n%が検出限度である。もちろん ある場所にある元素が濃集している場合には 全体としては検出できない元素でも十分その分布を知ることができる。

しかし元素の分配を研究する時には 単位鉱物種内の元素の存在量が問題とされるので 単位鉱物種内で微量元素として扱われる元素をも検出定量されることが望ましい。また EPMAでは高度の平滑度と電導性が必要である。従って珪酸塩鉱物のような電導性のない試料に対しては石墨などで表面をコーティングして分析する。EPMAは非常に有用であるがこのような難点もあるので ごく最近では同様の目的のためレーザープローブ マイクロアナライザー (Laserprobe microanalyser LPMA) が用いられようとしている。LPMAはレーザー光線で極微小部を気化および発光させて分光分析するので EPMAのような非破壊分析ではないが 試料の平滑度や電導性は必要としない。LPMAの各元素の分析感度は今のところ必ずしも満足すべき状態 (EPMA

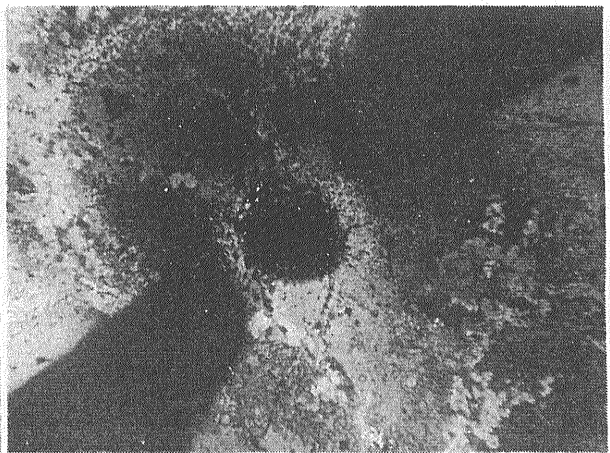
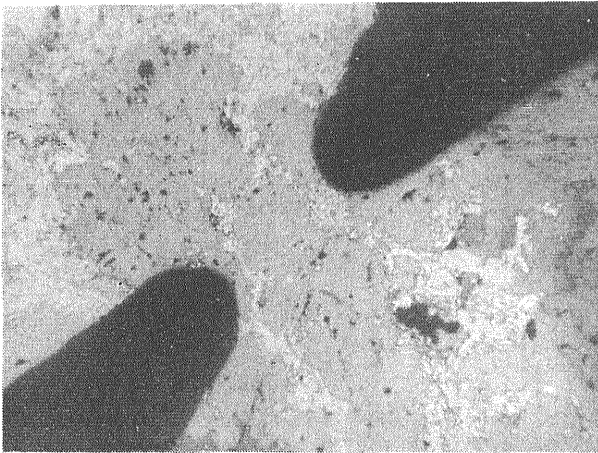
より若干良い程度)ではないが 原理的にいって その責任の一部は分光器および感光部にも負わせられる。したがって これらの改良によって 検出感度を増大さ

せることが可能である。 その有用性が認識されれば 今後ますます利用されるであろう。



4 図 レーザープローブ・マイクロアナライザー (LPMA) 模式図

3 図 エレクトロプローブ・マイクロアナライザー (EPMA) 模式図



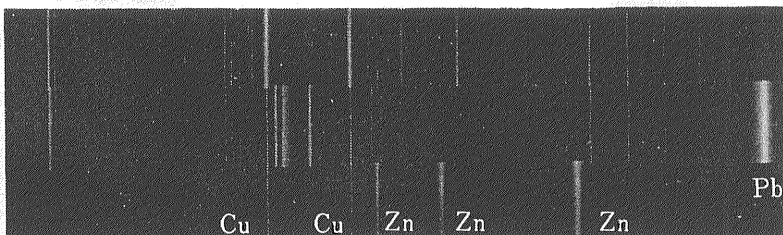
5 図 分析前の試料(黒鉛)：黒棒は補助電極 電極間の距離は約200 μ 分析のため中心に位置させてあるのは閃亜鉛鉱

6 図 レーザースポット照射後の試料：クレーターの径は約100 μ

黄銅鉱

方鉛鉱

閃亜鉛鉱



7 図 得られたスペクトル写真の一部

堆積地球化学

や炭素の同位体の存在比などを調べる その結果を海水の化学組成や温度を推定する手段とする

- 3) 炭酸塩堆積物の微量元素 有機成分 不溶解残さなどを定量し 堆積学的 層位学的研究と対応させて古環境解析の手段とする
- 4) 続成作用の化学的解明を行ない 鉱物組成の変化に伴う微量元素の挙動などについての機構を明らかにする

炭酸塩岩石

炭酸塩堆積物に関する地球化学の分野では おもに次のような4つの方向で研究が進められている。

- 1) 海成炭酸塩堆積物のおもな鉱物 低マグネシウム方解石 高マグネシウム方解石 アラゴナイトなどをできるだけ天然に近い条件下で実験室内で合成する そして それらの合成鉱物における微量元素含有量を支配する因子を明らかにする
- 2) 貝殻物質を試料としてその結晶形 微量元素含有量 酸素

この方法として超音波の利用が試みられている。このほか堆積ドロマイトの成因論および常温 常圧下における合成の研究も種々な面から行なわれている。

水の地球化学

水地球化学の研究が盛んであることは 日本の地球化学研究の大きな特長である。温泉の研究では30年も前から 温泉水のくわしい完全分析がなされてきた。地熱地帯の研究では同位体についての成果は多くないが

蒸気や温수에含まれる各種元素とガス成分の検討が進められている。海水に対する研究では I Mn Mo Uその他の微量元素 水素同位体 炭酸類などの面でそれぞれ特長ある成果が得られている。日本における水地球化学分野の研究は 大学 国立研究機関を中心として多くの研究者達によって行なわれている。

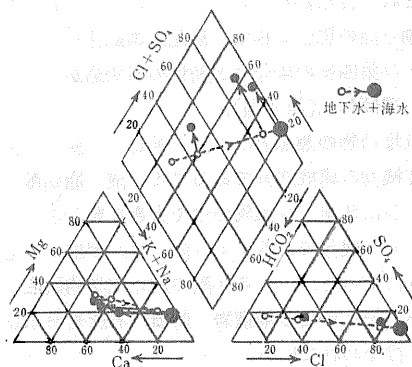
第1表 酸分解によって発生する石灰岩中の検出ガスおよびCH₄/C₂H₆比(藤貫ら)

試料	CH ₄ /C ₂ H ₆	メタン	エタン	プロパン	ブタン		ペンタン		エチレン	プロピレン	ブチレン
					n	iso	n	iso			
さんご(KiC-7)	—	—	—	—							
喜界島(Ki-47)		○	○	○		○		○			
那覇	11	○	○	○		○					
河津	65	○	○	○	○	○					
樽	18	○	○	○		○		○			
佐川-1	14	○	○	○	○	○		○			
"-2	11	○	○	○	○	○		○			
相馬(羽山)	177	○	○	○	○	○					○
"(小池-5)	135	○	○	○	○	○		○			
"("-14)	161	○	○	○	○	○		?			
"("-17)	174	○	○	○	○	○		?			
"("-19)	255	○	○	○	○	○		?			
"("-21)	222	○	○	○	○	○		?			
"("-23)	121	○	○	○	○	○	?				
"("-26)	163	○	○	○	○	○		○			
東鹿越-8	268	○	○	○					○		
浦河-5	608	○	○	○	○				○		
訓子府-5	908	○	○	○	○				○		
比布	136	○	○	○	○	○					
赤坂-42	556	○	○	○					○		
阿哲-2	175	○	○	○							
香原-6	203	○	○	○							
葛生ドロマイト	512	○	○	○							

最近の研究の動向を見ると次のようである。陸水中の元素とその濃度に関しては 主成分元素から微量元素さらに同位体に移行する傾向を示している。水圏内における物質代謝に与える生化学的な反応に関する研究も水質成分との関連において活発に研究されている。トリチウム測定による地下水の移動年令区分の研究が行なわれている。

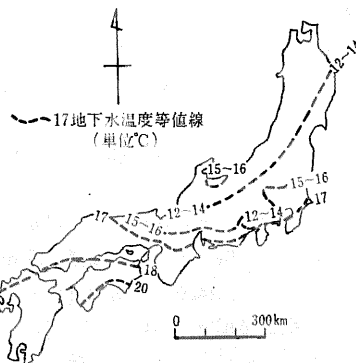
新生代	第四紀	現世	喜界島産さんご(鹿児島県)
		更新世	喜界島(鹿児島県)
	第三紀	鮮新世	那覇(沖縄)
中新世		相良・河津(いずれも静岡県)	
中生代	ジュラ紀		浦河・訓子府・東鹿越・比布(いずれも北海道)
			佐川(高知県)樽(東京都)相馬(福島県)
			赤坂(岐阜県)阿哲(岡山県)秩父(埼玉県)
古生代	二疊紀		香原(福岡県)葛生(栃木県)鳥形山(高知県)
		石炭紀	秋吉台(山口県)の一部

最近問題となっている水質汚濁は社会地球化学的な研究課題として取り上げられつつある。地質調査所では 帯水地層に海水が侵入する際の水質の変質に関する研究を行っており 地層中は閉ざされている化石水との関連を求めようとしている。



塩水化地下水(富士地区)の化学組成のダイヤグラム(地田喜代治)

深度50mにおける地下水温度(高橋潤)



日本の陸水の特長

日本の河川水の平均値を諸外国のものと比較すると次のような特長を持っている。

- 1) 溶存塩分量が少ない
- 2) 珪酸が多い
- 3) 硫酸イオンが多い

これらの特長は 日本の河川の流路が短かく急流であり 雨量が比較的多く 火山国であるなどの地形的 地質学的特質に由来すると考えられている。地下水についても多くの研究者達によって化学分析が行なわれている。地質調査所からは 1951~1961の10年間に分析した約2,400個の結果を集めた資料が刊行されている。水温は気温の年平均値よりも2~3℃高い値を示し 東

北地方12~14℃ 関東地方15~16℃ 九州地方18~20℃を示している。化学成分の日本の平均値としてメチル・オレンジアルカリ度(CaCO₃として)67.74ppm。塩素イオン17.25ppm。全硬度(CaCO₃)69.64ppm。の報告がある。

化石水

化石水を研究する立場からみると日本は次のような自然条件上の特長を示している。すなわち 降雨量が多く 島国であるために河川の流域が小さく 地下水も割合と早い速度で流れ 蒸発岩が地層の間にはさまっていない などである。日本では淡水の化石水は確認されていない。海水起源の化石水は 油田 ガス田 炭田などで認められている。その貯水層は 地質時代的

第2表 日本の河川の平均水質(地方別の比較を含む)(mg/l)(小林純)

	Ca	Mg	Na	K	HCO ₄		SO ₄	Cl	SiO ₂	Fe	PO ₄	NO ₃ -N	NH ₄ -N	蒸発残留物	浮遊物
					(mg/l)	(me/l)									
北海道地方 22河川平均	8.3	2.3	9.2	1.45	33.9	0.55	10.7	9.0	23.6	0.50	0.01	0.54	0.06	87.9	76.9
東北地方 35河川平均	7.7	1.9	7.3	1.06	19.9	0.33	17.6	7.9	21.5	0.49	0.01	0.26	0.06	79.1	18.6
関東地方 11河川平均	12.7	2.9	7.3	1.43	42.4	0.69	15.9	6.1	23.1	0.23	0.03	0.29	0.08	93.5	22.1
中部地方 42河川平均	8.9	1.7	4.8	1.05	30.1	0.49	7.7	3.9	13.7	0.14	0.02	0.18	0.05	62.0	26.9
近畿地方 28河川平均	7.6	1.3	5.5	1.04	27.4	0.45	7.4	5.3	12.1	0.11	0.01	0.21	0.04	56.8	20.0
中国地方 25河川平均	6.7	1.1	6.5	0.94	27.2	0.45	4.4	6.6	14.1	0.05	0.00	0.20	0.03	56.7	7.4
四国地方 19河川平均	10.6	1.5	3.8	0.66	37.2	0.61	5.7	2.4	9.8	0.01	0.00	0.12	0.02	57.0	6.1
九州地方 43河川平均	10.0	2.7	8.6	1.84	40.9	0.67	13.1	4.6	32.2	0.13	0.04	0.20	0.04	106.0	29.8
全 国 225河川平均	8.8	1.9	6.7	1.19	31.0	0.51	10.6	5.8	19.0	0.24	0.02	0.26	0.05	74.8	29.2

第3表 地下水の溶存化学成分の地域差 (鈴木勝夫)

地区	北海道	関東・東北	関西・北陸	四 国	九 州	全国平均
pH	7.17	7.28	7.04	6.80	7.06	7.11
電気伝導度 μΩ	200.7	245.6	185.2	269.6	192.3	215.55
Mアルカリ度ppm	70.79	70.1	68.75	57.32	58.18	67.74
全 硬 度 "	67.36	89.2	52.26	81.4	52.42	69.64
塩素イオン "	16.10	13.22	15.22	30.4	21.67	17.25
シ リ カ "	43.65	33.94	26.28	16.7	32.55	32.35
鉄 イ オン "	1.081	0.320	0.975	1.006	0.304	0.787
全 鉄 "	2.130	0.884	0.807	1.408	0.574	1.264

には白亜紀から新第三紀におよんでいる。太平洋側にある千葉県下のガス田からは 天然ガスに付随して 著量のヨードを含む化石塩水が得られる。その塩水の含むヨード量は 80~130 mg/l にも達し 塩水から工業的にヨードが採取されている。化石水は石油 天然ガスなどの有用資源の探査に用いられる。また 化石水は土木工事 とくに 海底土木工事の保安の面でも活用されていて たとえば 青函トンネルや海底炭鉱の掘きくにさいしては 化石水は海水の坑内への侵入状況を把握する場合の有力な手がかりを与えている。

堆積岩

砂岩についての地球化学的研究はたとえば北海道の中生層に関する研究にみられるように最近公表されるに至った。

古生代のスレートの研究は北上山地 中部日本などについて行なわれている。しかしチャートやシャルスタインの研究はその緒についたばかりである。

第三系の堆積物に関しては北海道 本州の油田 炭田地帯などでも無機成分が研究されている。この種の研究は現世堆積物についての研究と同じくすでに1922年頃から成果が出ている。最近では堆積環境と堆積岩の化学組成との関係がよく研究されている。もちろんこれには粘土鉱物との関連の強い研究方向がとられておりまた続成作用面の研究も加えられている。海水と堆積物との元素の交換はとくに化学者の興味をひくものである。その研究の一例である島根県中の海の底質では海から Mn Mg が供給されたことが判明している。底質中の微量元素の分布は明らかに底質を構成する破砕片の母岩からの影響を強くうけることを示した。堆積岩をその含む微量成分たとえばほう素 リチウム ルビヂウム Mn Fe ガリウム Ti バナジンなどで堆積の場を特長づけようとする試みもなされている。堆積岩中のハロゲンの研究がなされている。ハロゲンは水に可溶なものと不溶なものに区別されて定量される。定量法には一部中性子放射化分析が用いられて好結果を得ている。堆積岩中に含まれる Cl NH₄ などは石油鉱床およびガス鉱床の探鉱にたいへん有効に利用されている。

有機物

現世堆積物と地質時代の堆積岩に関する有機地球化学的研究は有機物のおもな構成元素である炭素と窒素に

焦点が合わされて行なわれてきた。すなわち古くは1939年から湖と海の現世堆積物 炭化水素鉱床に関連する第三紀および第四紀の堆積岩と新旧の石灰岩が上記研究の対象に選ばれた(第4図)。

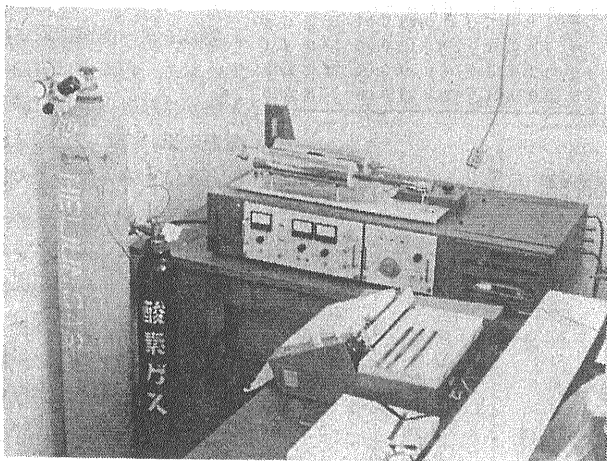
近年 現世堆積物の焦点としては前記した炭素と窒素の外に有機物の構成成分であるアミノ酸 脂肪酸 炭水化物ならびに色素 有機物の中で大きな割合を占める腐植物質とその成分であるフミン酸 フルボ酸なども含まれるようになった。アミノ酸の地球化学的研究は洪積世から第三紀にわたる堆積岩 新旧の石灰岩および化石について行なわれている。

堆積岩の炭化水素類の研究は1922年以来北海道から新潟県に至る日本海側に発達する含油第三系 太平洋側の海成第三系 北海道と九州の天草の白亜系 各地の石灰岩などを対象にしてすすめられている。また炭化水素類に関する特殊研究であるn-パラフィンの C. P. I. (Carbon Preference Index) と多環芳香族化合物の研究は日本海側の含油第三系を対象にしておもに堆積環境を論ずるための立場から研究が進められている。さらに色素の一種であるメタルポルフィリン類の研究も同様な立場で進められている。

天然ガスと石油

日本国内産の天然ガスの組成と地質学的産状との関係については1927年から優れた研究結果が公表されている。すなわち火山性ガス 堆積岩に由来するガスについてヘリウム 重炭化水素類を含めた構成成分が高い精度で研究されてきた。

1948年以降は水溶性天然ガスに関する地球化学的研究にみるべき成果がある。ガスクロマトグラフ出現以後 すなわち1960年以降は天然ガス 石油の軽い成分などについての地球化学的研究に大きな進展がみられている。現世の堆積物すなわち湖沼堆積物や泥炭地における堆積物などに含まれるガス類の研究によってガス鉱床生成の地球化学的一面を明らかにする研究がなされている。とくに堆積環境と炭化水素類の組成との関係が注目されている。ヘリウム アルゴン N₂ 等の不活性ガスの地球化学的研究は1962年以降に行なわれた日本国内のヘリウム資源調査によっていちじるしい進歩をとげた。石油と天然ガスの成因に関する化学的 微生物学的見地からの研究が当分日本においては重視されるものと思われる。しかし日本の地質的特長に合わせた火成活動によるガス類の研究もいぜんとして大きな比重を占めていくことであろう。



C. H. N. コーダ (炭・水・窒素自動分析装置)

地球科学に 適用される分析化学

地球化学を含む地球科学の調査研究には、分析化学の技術と研究が非常に広く利用されている。そして最近の分析化学の進歩、とくに機器分析と有機試薬の研究の発展は非常に目覚ましく、地球化学発展の一因とも考えられる。わが国でも分析化学の研究は盛んで、分析化学（学会誌）はもちろんそれ以外の学会誌にも、報文が数多く発表されている。とくに地球科学関係の分析化学については「分析化学」の毎年の進歩総説中、1958、1960、1964、1969年度に地球化学、岩石・鉱物、水質についての分析法の項が編集されている。また、書籍では「地球化学」のほか、水質の調査分析について二、三出版されている。一般の分析については、日本では標準分析法として、日本工業規格（JIS）中に幾つか定められているが、地球化学に関連したものでは、化学分析法通則、各種機器による分析法の通則（ポーログラフ、ガスクロマトグラフ、吸光度法、発光分析法など）、各種鉱物のサンプリングと分析法（鉱物のサンプリング、鉄鉱石、マンガン鉱石、クロム鉱石、チタン鉱石中の各成分の分析、各種鉱石中の単成分の分析（金、銀、銅、鉛、亜鉛、ニッケル、ウラン、トリウム等）、石灰石、ドロマイトの分析など）、石炭・コークスのサンプリング、工業分析法と元素分析法、天然ガスのガスクロマトグラフ分析法、工業用水・排水・坑内水などの試験法などがある。なおその他に、国土調査法による水質分析法、温泉法による温泉分析法などが指示されている。

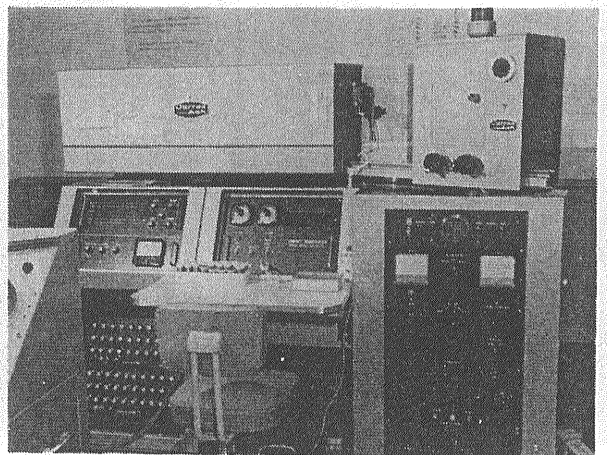
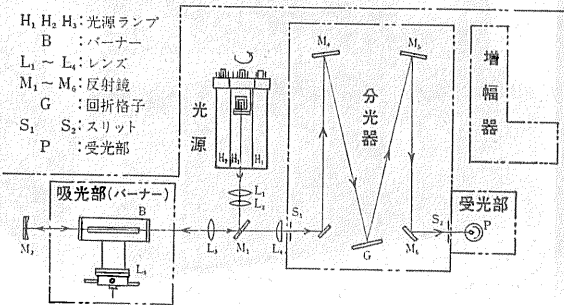
に硝子の分析法が規定されているだけで、標準分析法はなく、通常は沈澱分離法による系統的分析法が一般には行なわれている。しかし一部では試料を溶解後、直接に比色、容量、炎光または原子吸光などの分析法により単成分を分析したり、またはイオン交換法で分離した後に、単成分を分析する迅速分析法が行なわれてきている。とくにナトリウムとカリウムには炎光分析法が、マグネシウムとカルシウムにはEDTAによる容量分析法、または原子吸光分析法が利用されている。以上の湿式分析法に対し、光電測光による発光分析法、蛍光X線分析法による珪酸塩の迅速分析も一部で行なわれている。

この二方法とも粉末試料を直接使用する方法より融解して行なうことが多い。炭酸塩岩石の分析はJISに石灰石分析法があり、迅速法が利用されている。岩石・鉱物などの微量成分の分析には発光分析法が多く使用されているが、単成分の分析には有機試薬を利用した比色分析法（蛍光分析法を含む）、原子吸光法、蛍光X線分析法などが行なわれている。化学探鉱における銅、亜鉛、鉛、水銀などのジチゾンによる分析や、モーリンによるベリリウム定量（蛍光法）はこの例で、表1には使用される試薬の例が示してある。原子吸光分析法は最近燃料ガスの支燃ガスに亜酸化窒素を加えることによりアルミニウム、稀土類などの分析が可能になった。

その他、ウラン・トリウムなどはα粒子測定など天然の放射能で定量される。最近、原子炉や中性子発生装置を利用した放射化分析法も利用されてきた。たとえば、岩石中のウラン・トリウム、火成岩・造岩鉱物中の稀土類元素（La、Nd、Sm、Eu、Dy、Yb、Luなど）、堆積岩中の塩素、臭素、よう素、輝水鉛鉱中のレニウム、隕石中の白金、イリジウムなどの分析が行なわれ、また岩石中のウランの分布を研究するために、放射化核分裂

岩石 鉱物などの分析

岩石 窯業原料などの珪酸塩の分析については JIS



1 図 原子吸光分析装置概念図 光源Hから出た光はバーナーB中で焰中に存在する元素に吸収されて測定される

2 図 測光式発光分析装置（JACO製アトムカウンター）

NIPPON JARRELL-ASH

DIRECT READER DATA SHEET

Date: 5.27.62

Test No: 07/20000

C: 0.015 uF RF Amps: 0.2

Sample Source: _____

L: 635 MHz Arc Amps: _____

Sample Number: _____

Powerstat: 100 Preburn: 3

Matrix (I.S) Ce (2.2)

Eks/H.C.: 2.0 Electrode: Upper & Lower pellet

Operator: K. B. Jackson

TEST	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
29-1	02799	01082	05314	00002	00587	01400	01328	02039	03718	04138	03206	00001	00000	00000	00000	00000	00000	00000
15	02800	04050	05179	00000	00568	01347	01279	01846	05636	04051	02933	00000	00000	00000	00000	00000	00000	00000
G-1	02795	04180	05250	00002	00472	01017	00797	01976	05618	04155	03293	00000	00000	00000	00000	00000	00000	00000
17	02759	04129	05251	00003	00433	01022	00816	01810	05648	04093	02984	00000	00000	00000	00000	00000	00000	00000
G-2	02794	03811	05451	00001	00494	01334	01562	03202	03695	04001	03227	00000	00000	00000	00000	00000	00000	00000
17	02797	03662	05593	00000	00513	01437	01793	03215	03513	03958	03003	00000	00000	00000	00000	00000	00000	00000
A-27-1	02792	03430	05887	00000	00677	02399	01858	04439	05607	04535	02821	00000	00000	00000	00000	00000	00000	00000
17	02795	03883	05782	00000	00656	02447	02006	04284	03953	04537	03669	00000	00000	00000	00000	00000	00000	00000

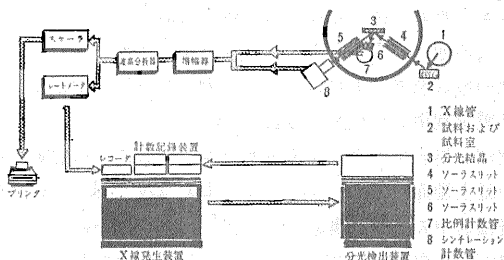
3 図
アトムカウンターによる珪酸塩の分析例
第1列は珪酸 第2列はアルミナの分析値を示す

を利用した フィッション・トラック法も行なわれている。質量分析法を利用した同位体元素稀釈分析法は岩石中のアルゴンの分析などに利用されているが 精度のよい分析のために今後なお広く利用される。エレクトロンプローブ・マイクロアナライザーも微量鉱物の定性半定量に利用されてきている。また石灰岩中の二価マンガンが存在状態がESRにより決定されている。

に準じて行なわれている。最近では原子吸光分析の利用も多くなった。また 溶存酸素分析装置や 測定電極による活動イオン濃度の測定(F⁻ Cl⁻ Na⁺などに対し)が行なわれるようになった。水中の微量元素も 蒸発 共沈 イオン交換によって濃縮後いろいろの方法で定量されている。また 水中のよう素の微量が接触分析法(CNS⁻+NO₂⁻の反応)によって定量されている。

水の分析

水の分析は比色法 容量法が常用されており J I S



4 図 蛍光 X 線分析装置概念図

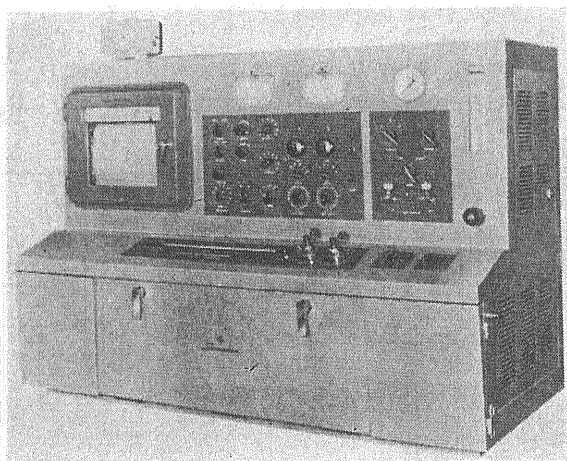
その他

火山ガス 噴気などは吸収法 ガスクロマトグラフ法などによって分析されている。また 微量有機物分析装置(元素分析)により有機物の分析は迅速となり さらにガスクロマトグラフによるガス成分 有機物の迅速の分析が可能になり さらに自動分析装置の利用により炭水化物 アミノ酸などが分析されるようになり また核磁気共鳴装置や赤外線分光器および紫外線分光器により有機化合物の確認が容易となり 有機地球化学の進歩の一因となっている。

(筆 者 ら は 安 藤 直 行 藤 貫 正 池 田 喜 代 治)
伊 藤 司 郎 貴 志 晴 雄 倉 沢 一
牧 真 一 本 島 公 司 東 野 徳 夫



5 図 蛍光光度計 左は溶液用(ベリリウム等の分析に利用) 右は固体用(微量のウランの分析に利用) 右前は測定用ウランの試料とその作成に使う白金皿



6 図 ガスクロマトグラフ(ガス成分の分析に使用)

元 素 の 分 析 感 度 表 (概 数)

原子番号 原記	元 素 名	比 色 試 薬	感 度	炎 光 法	原子吸光法	発光分析法 直流弧光法	放射化分析
3 Li	リチウム	トロロン	0.1	0.07	0.07	0.007	—
4 Be	ベリリウム	モ—リン(螢)	0.01	—	0.03 *	0.01	—
5 B	ほう素	クルクミン	0.05	(5)	35 *	0.2	—
9 F	ふっ素	ランタン—アザリコンプレク ソン	0.2	—	—	—	—
11 Na	ナトリウム	—	—	0.001	0.04	0.03	0.016
12 Mg	マグネシウム	—	—	1.0	0.008	0.01	0.08
13 Al	アルミニウム	オキシ	0.5	(0.5)	1.1 *	0.1	0.0025
14 Si	けい素	モリブデン酸塩+還元剤	0.2	(10)	1.2	0.05	0.6
15 P	りん	モリブデン酸塩+還元剤	0.1	—	—	—	1
16 S	いおう	メチレンブルーとして	1	—	—	—	2.7
17 Cl	塩素	チオシアン酸—鉄塩	0.2	—	—	—	0.006
19 K	カリウム	—	—	0.02	0.1	0.3	0.19
20 Ca	カルシウム	—	—	0.10	0.03	0.01	0.3
22 Ti	チタン	チロ	0.4	10	1.4 *	0.02	0.1
23 V	バナジウム	デベンジル・ヒドロキシルアミン	1	10	1.3 *	0.02	0.0003
24 Cr	クロム	デフェニールカルバジッド	0.3	5	0.5	0.02	0.1
25 Mn	マンガン	酸化剤	2	0.2	0.08	0.01	0.0703
26 Fe	鉄	o—フェナントロリン	0.2	2.5	0.15	0.1	0.0016
27 Co	コバルト	ニトロロ R 塩	0.5	4	0.10	0.2	0.1
28 Ni	ニッケル	ジメチルグリオキシム	0.5	2	0.1	0.02	0.2
29 Cu	銅	ジチゾ	0.2	1	0.1	0.003	0.002
30 Zn	亜鉛	ジチゾ	0.2	—	0.04	0.8	0.1
32 Ge	ゲルマニウム	フェニールフルオロン	0.2	—	2.5 *	0.05	0.02
33 As	ひ素	デエチルチオ・カルバミン酸銀	0.2	—	1	0.3	0.01
34 Se	セレン	デアミノベンチデン	0.5	—	2	—	0.0006
35 Br	しゅう素	ローズアニリン	1	—	—	—	0.001
37 Rb	ルビデウム	—	—	1.0	0.2	0.1	0.05
38 Sr	ストロンチウム	—	—	0.2	0.2	0.01	0.05
39 Y	イットリウム	アルセノアゾ III	0.2	—	1.1	0.05	0.1
40 Zr	ジルコニウム	キシレノールオレジン	0.1	—	20 *	0.05	5
41 Nb	ニオブ	チオシアン酸塩	0.5	—	25 *	0.05	0.001
42 Mo	モリブデン	チオシアン酸塩	0.5	(0.5)	1	0.02	0.036
47 Ag	銀	デチゾ	0.2	0.6	0.1	0.001	0.0001
48 Cd	カドミウム	デチゾ	0.2	0.5	0.04	0.2	0.08
49 In	インジウム	デチゾ	0.2	0.1	8.0	0.05	0.00003
50 Sn	すず	フェニールフルオロン	0.5	1.6	1.2	0.04	0.06
51 Sb	アンチモニー	ロ—ダミン B	0.5	1.0	1	1	0.05
52 Te	テルル	接 触 作 用	0.001	—	2	5	0.036
53 I	よう素	接 触 作 用	0.001	—	—	—	0.004
55 Cs	セシウム	—	—	0.5	0.5	0.3	0.7
56 Ba	バリウム	—	—	1	0.4 *	0.01	0.016
57 La	ランタン	アルセノアゾ III	0.5	0.6	0.3 *	0.2	0.02
58 Ce	セリウム	第 2 セリウム塩として	1	—	—	1	1
72 Hf	ハフニウム	—	—	—	15 *	0.3	1.4
73 Ta	タンタル	マラカイトグリーン	0.5	—	30 *	1	0.1
74 W	タングステン	チオシアン酸塩	1	—	35 *	0.5	0.01
75 Re	レニウム	接 触 作 用	0.001	—	20 *	0.2	0.002
78 Pt	白金	塩 化 第 一 す ず	2	15	2	0.005	0.016
79 Au	金	ロ—ダミン B	0.2	5	0.5	0.02	0.003
80 Hg	水銀	デチゾ	0.2	10	10	0.5	0.0002
81 Tl	タリウム	デチゾ	0.5	0.6	1.0	0.2	0.04
82 Pb	鉛	デチゾ	0.2	15	0.5	0.05	7
83 Bi	セロウ鉛	デチゾ	0.2	8.4	1.0	0.04	40
90 Th	トリウム	アルセノアゾ III	0.5	—	—	2	0.0006
92 U	ウラン	ふっ化物(螢)	0.005	—	—	4	0.002

・比色の感度は 分析できる $\mu\text{g}\#$ 炎光法 原子吸光法は 溶液1ml 中の μg 量

・直流弧光法は 試料 10mg 中で分析できる μg 量

・放射化分析法は 試料に 10^{12} 中性子/平方cm を適当に放射して分析できる μg 量 (Grimaldi 1955) による

・比色試薬中(螢)は 螢光分析法を 接触作用は接触作用による反応の速度による定量を示す

・炎光法中の()は 有機溶媒の使用を 原子吸光法中の*は 助燃剤として空気 または酸素の代りに Na_2O の使用を示す