

中性子放射化分析法による鉱物の微量成分分析

富 樫 茂 子¹⁾・上 岡 晃¹⁾

1. はじめに

地質調査所では、1987年に地球化学図を作成するために、中性子放射化分析を導入して以来、約6000試料の分析を行ってきた(田中ほか, 1988, 上岡・田中, 1989, 伊藤ほか, 1991)。中性子放射化分析は多試料の多元素迅速分析という利点のほか、次に述べるような利点があり、少量の鉱物の微量成分分析に適している。

- 1) 非破壊である。溶液化の必要がなく、難溶性鉱物の分析も可能。
- 2) マトリックス効果が比較的少なく、つまり試料の主成分の影響を受けにくい。その結果、多種の鉱物、岩石、試薬を一つの検量線で測定できる。
- 3) 少量(数 mg-数十 mg オーダー、場合によってはサブ mg)の分析が可能。
- 4) Cs, 希土類元素, Hf, Ta, U, Th, Sc, Cr など、岩石の成因論にとって重要な元素を精度良く分析できる。

このような利点を生かして、これまでに、数 mg から数十 mg のオリビン、単斜輝石、斜方輝石、斜長石、角閃石、フログパイト、スピネル、リュースサイト、ガーネット、微細なダイヤモンド集合体(カルボナード)、炭酸塩などの分析を実施してきた。

本文では、地質調査所の中性子放射化分析法の概略、島弧のマグマと地球のマントル進化への応用、

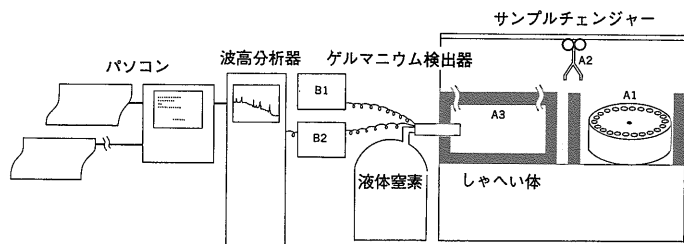
微細なダイヤモンド(カルボナード)の成因への応用、さらに今後の鉱物の微量分析の技術の発展による宇宙資源探査への期待をのべる。

2. 地質調査所における中性子放射化分析法の概略

本システムは現在は名古屋大学の田中 剛氏と地調の上岡 晃が主となって作り上げたものである(第1図)。特徴としては地質試料の微量元素に焦点を絞り、試料交換からデータ解析までを高度に自動化することによって、効率的で信頼性の高い分析が可能となっている(田中ほか, 1988)。分析の手順としては秤量した試料を石英ガラスに封入し、これを東海村の原子力研究所において中性子照射し、放射化する。地質調査所に持ち帰った試料から放出されるガンマ線をゲルマニウム検出器で測定し、得られたエネルギースペクトルを解析、標準試料を基準にして、未知試料中の元素を定量する。本システムで測定可能な元素は、岩石の主成分および微量成分分析に一般的に使用されるけい光 X 線分析装置では測定できない元素も多く、互いに相補的な関係にあるため、岩石成因論に重要な位置を占めている。

3. なぜ、鉱物の微量成分分析か

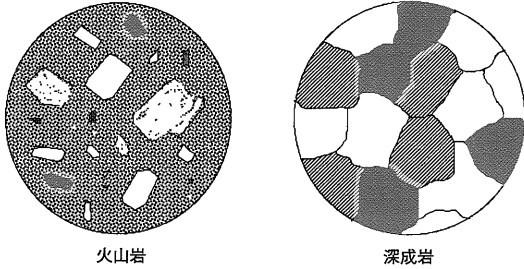
まず最初に、なぜ、鉱物の微量分析が必要なのか



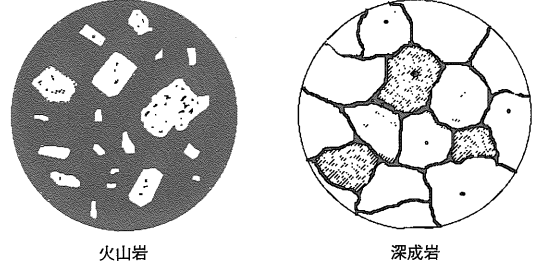
第1図 中性子放射化分析装置の概要
A1: ターンテーブル
A2: マジャックハンド
A3: しゃへい体
B1: 高圧電源
B2: 増幅器

1) 地質調査所 地殻化学部

キーワード: 中性子放射化分析, 鉱物, 微量成分, 分配係数



第2図 コンパティブル元素の分布
色の濃さはコンパティブル元素の濃集の程度を示す。



第3図 インコンパティブル元素の分布
色の濃さはインコンパティブル元素の濃集の程度を示す。

を述べよう。岩波の地球科学講座は今でも読まれているが、その第4巻におさめられた地球化学の研究者の観点のいくつかの相違は、未だ決着をみていない。その食い違いのひとつは、岩石を全岩組成からみるか、鉱物の集合体としてみるかに起因する。事実のひとつであり両者は一致すべきなのだが、単純な成分によって鉱物を近似して足し算をしても、微量元素については岩石の全岩組成にならないというのが現実だ。天然の系において、単純ではない鉱物中の元素の挙動を明らかにし、一般則を見いだすことができるかが鍵となる。

マグマの生成分化過程を例にとってみよう。マグマはマントルという鉱物の集合体から部分熔融で生成され、鉱物の結晶分別によって変化する。マグマの生成過程を細部に明らかにするためには、さまざまな条件において、これらの鉱物とマグマ間の元素の分配関係を明らかにすることが不可欠である。特に、微量の元素は、主成分より敏感に変化するので、成因論に有効である。ひとくちに、微量元素の挙動といっても、多数の元素を一つひとつ扱うのは得策ではない。そこで、挙動の似た元素をひとまとめにして、議論がおこなわれる。つぎにそのことについて、詳しく述べよう。

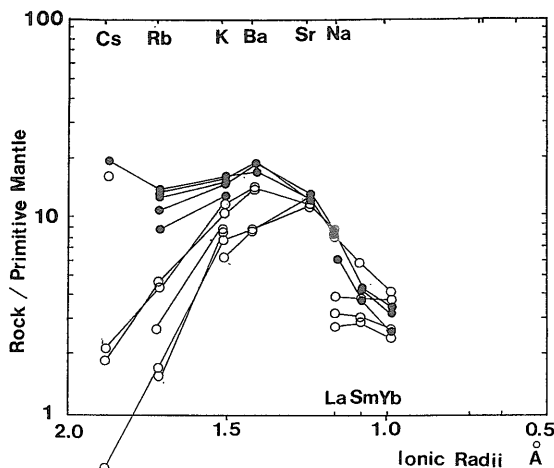
4. インコンパティブル元素とコンパティブル元素の挙動

鉱物に対して、元素はどの様に挙動するのか考えてみよう。ある鉱物の中に含まれる微量元素はその挙動により大きく2種類に分けられる。分配係数を固相中の濃度/液相中の濃度で定義した場合、分配係数が1より大きいのがコンパティブル元素で、

1より小さいのがインコンパティブル元素である。コンパティブル元素は、鉱物とシリケートメルトを比べた場合、その鉱物に好んで含まれる元素である(第2図)。たとえば、オリビンに対して、ニッケルはコンパティブル元素として挙動する。もう一方のインコンパティブル元素は、その鉱物には含まれにくく、シリケートメルトに好んで含まれる(第3図)。インコンパティブル元素は液相濃集元素と呼ばれることもある。コンパティブル元素とインコンパティブル元素の区別は相対的なものであり、元素に固有のものではない。

コンパティブル元素は鉱物の主要構成元素と交換平衡がなりたつことが多く、熱力学的な取扱いが可能である(たとえばSato, 1977)。有名なPCIR図(別名小沼ダイアグラム)は元素の鉱物結晶への入りやすさ(みかけの分配係数=斑晶中の濃度/石基の濃度)が第1近似としてはイオン半径と鉱物の結晶構造により支配されていることを示した画期的な図である。しかし、マグマのような多成分系においては、たとえばストロンチウムは、斜長石にはコンパティブル元素として振る舞い、輝石やオリビンにはインコンパティブル元素として振る舞う。従って、ストロンチウムのみかけの分配係数は、相ごとの交換分配を考える必要がある(Banno and Yamasaki, 1979)。その場合でも単純な系の相図を天然の系には当てはめられないこともあり(Togashi, 1985)、多様な系の実験や鉱物の元素の測定による経験則が求められている。

一方インコンパティブル元素の挙動はやや複雑であって、注意を要する。インコンパティブル元素は、結晶構造に取り込まれているだけでなく、格子欠陥やインクルージョン、鉱物境界などにも存在す

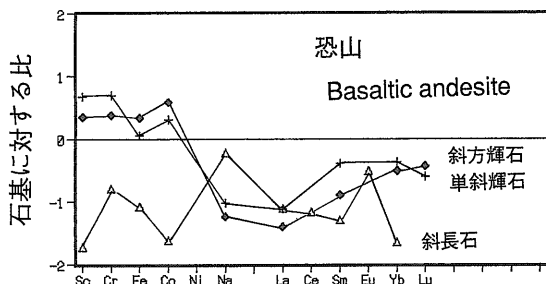


第4図 島弧の火山岩の微量元素
東北日本火山フロント上の火山(Togashi et al. 1992). 横軸はイオン半径, 縦軸は岩石中の濃度/始源マントル中の濃度. 黒丸は枯渇していないマントル起源, 白丸は枯渇したマントル起源.

るからである(第3図). 実際には, 斑晶の場合, インクルージョンを除く処理を丁寧に行うと, インコンパティブル元素の分配係数が1桁以上も小さくなることが知られている(Hart and Brooks, 1974). また, マントルノジュール中のインコンパティブル元素は, 鉱物分離をして表面を酸処理したものの含有量の方が, 全岩より少ない(Zindler and Jagoutz, 1988). 従って, インコンパティブル元素の挙動を知るためには, 鉱物単位より微小な領域の元素の分布や挙動を明らかにすることが不可欠となる.

5. マグマ成因論における鉱物の元素分配の重要性

鉱物の元素分配が重要な位置を占める例として以下に, 島弧マグマの成因論についてのべよう. マグマ成因論においては, 鉱物の元素分配がマグマ生成モデルの正否を決めるといっても過言ではない. 火山岩は, 地下の深部の情報だけでなく, 45億年にわたる地球の形成進化過程を知ることのできる貴重な試料である. 試料から情報を読みとるために, 微量元素や同位体組成を分析するわけであるが, 成因に関するモデルをたて, 評価するにはこれらの元素の挙動を知らなければならない. 鉱物とシリケートメルトの間での元素の分配関係や, その分配関係の温度・圧力・組成などの依存性, さらに, その変化



第5図 島弧火山岩の斑晶-石基の濃度比(対数表示)

が観測できる事実とどう対応するかなどを明らかにする必要がある. これらの挙動を明らかにするには, 理論, 実験, 多様な天然系の観測を使う方法があり, 相補わなければならない. 鉱物の放射化分析による鉱物の元素分配の解明はその中でも重要な分野である.

5.1 島弧マグマの元素の挙動

島弧のマグマにはインコンパティブル元素の規則的な変化がみられる. 日本列島は典型的な島弧であり, 弧状の火山列が存在する. 東北日本の火山フロント沿いの火山列の微量元素と同位体組成の系統的な分析から, 次のような事実が明らかになった(Togashi et al. 1992). フロントからの距離により火山岩の組成が系統的に変化することはよく知られているが, これとは別に, フロント上のソレアイト質火山岩の中にもインコンパティブル元素の濃度に大きな差が存在する. しかもその差はイオン半径と密接な関係がある(第4図). これらの火山岩の組成を始源マントル(地球創世時のマントル)と比べると, インコンパティブル元素に富むものは始源マントルの10-20倍と一定であるが, 乏しいものでは, イオン半径の大きいものほど乏しくなる. 上記のような変化が生ずるメカニズムを中性子放射化分析による鉱物の分配を元に考えてみよう.

5.2 結晶分化と元素分配

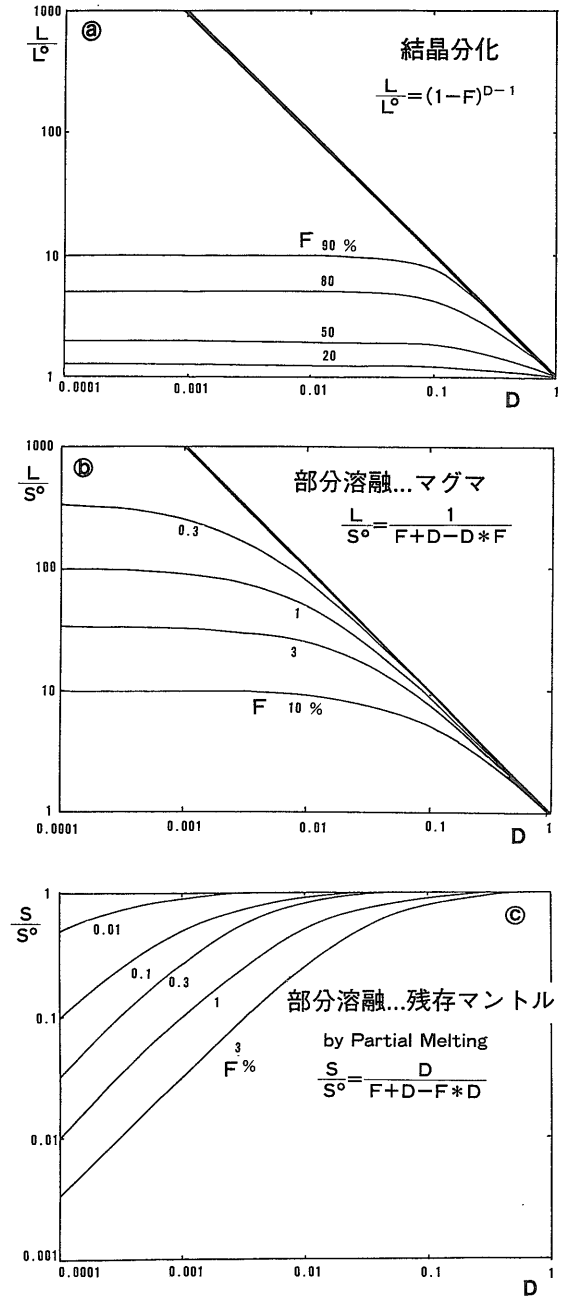
まず, マグマの冷却と共に結晶が生じ, マグマから分離されていく結晶分化作用を考えよう. アルカリ元素に乏しい玄武岩質岩石の場合(恐山)の斑晶と石基の濃度比を示す(第5図). 斑晶鉱物はそれぞれ特有のパターンをもち, 希土類元素に関しては Fujimaki and Tatsumoto (1984)による質量分析計による同位体希釈法の結果と合致している. 斑晶全体としては希土類元素を含むインコンパティブル元素

の濃度比は0.1程度である。分離される結晶が元のマグマの90%以下の場合には、分配係数が0.1より小さい場合のインコンパティブル元素については、元素は生成する結晶中に入らないと見なせるため、分配係数が0.1よりどのくらい小さいかには関係がなく、元のマグマの中の濃度と分化したマグマ中の濃度の比が一定となる。第6図aにおいては横軸に平行な線として表わされている。対象となっている岩石は玄武岩質であり、結晶分化が90%以上ということはない。したがって、結晶分別により、Euは別として、インコンパティブル元素相互の分別は生じない。つまり、5.1で述べたイオン半径に応じた変化という島弧での観察事実は結晶分別では説明できないことが明らかになった。

5.3 部分溶融と元素分配

次にマントルの一部が溶融し、マントルと平衡な組成をもつマグマが生ずる過程(部分溶融)を考える。部分溶融で生じたマグマの組成では、インコンパティブル元素相互の濃度比が部分溶融の程度によって異なるのは、部分溶融の程度が数%以下の場合にのみ可能である(第6図b)。しかし、対象となるソレイトの場合にはインコンパティブル元素が乏しいことから、部分溶融の程度は数%以上と推定されるので、部分溶融の程度の差も5.1で述べた事実を説明できないことが明らかとなった。

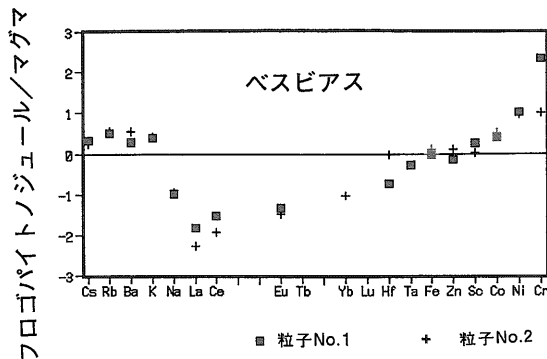
これに対し、マントルからわずかの‘マグマ’が抜け出て生じた残存マントルを考えると5.1で述べた現象を説明することが可能である(第6図c)。この場合、残存マントルのインコンパティブル元素相互の濃度比の違いをを支配するのはわずかの‘マグマ’とマントルの間の分配係数の違いである。その際、インコンパティブル元素の分配係数が0.001なのか0.01といったオーダーの違いが、異なる程度の部分溶融を受けた残存マントル間にインコンパティブル元素の濃度比として観測可能な差をもたらす。モデルの正否を検証するための基礎として、しばしば斑晶-石基間の分配係数が使われるが、その値がマントルの部分溶融が生ずる条件下でも使用できるかどうかはかなり疑問である。モデル評価の鍵を握るのがインコンパティブル元素の鉱物の元素分配係数の値であることが明らかになった以上、いかに正確に鉱物の元素分配を求められるかが問題となる。そこで、現在、マントルノジュールの元素分配の測



第6図 マグマの生成分化プロセスとインコンパティブル元素の挙動。

横軸(D)は分配係数。縦軸は a) 分化したマグマ中の濃度(L)/初生マグマ中の濃度(L°), b) 部分溶融で生じたマグマ中の濃度(L)/源岩マントル中の濃度(S°), c) 部分溶融で生じた残存マントル中の濃度(S)/源岩マントル中の濃度(S°)。

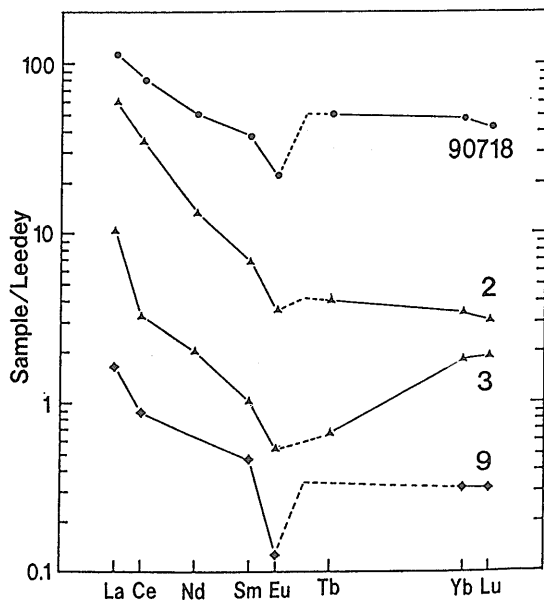
定を、十分な前処理を行った後、放射化分析を用いて実施中である。



第7図 ベスビアス火山のフロゴパイイトノジュールとマグマの濃度比(対数表示)

5.4 メタゾマティズムとフロゴパイイト

フロゴパイイトは、しばしばメタゾマティズムの産物として、マグマ成因論に登場する。特にサブダクション帯では、沈みこんだスラブから放出した成分が、マントルと反応してフロゴパイイトや角閃石を生じ、島弧に特徴的なマグマを生成しているという考えが提示されている。つまり、イソコンパティブル元素に富み、タンタルやニオブに乏しい島弧マグマの組成をコントロールしているのはフロゴパイイトや角閃石であるというのである。しかし、フロゴパイイトの微量成分の挙動は必ずしも明らかではない。そこで、ベスビアス火山に産出する輝石とフロゴパイイトからなるノジュール中のフロゴパイイトを鉱物単位で本システムによって放射化分析した。分析に用いたフロゴパイイトの量は2-3 mgであり、単結晶の一部である。これらのノジュールの成因としてはマグマだまりでの集積物か、メタゾマティズムにより生成された物質かどちらかであろうと考えられていた。第7図は放射化分析で得られたフロゴパイイトの微量成分をベスビアス火山のマグマの値で割ったものである。イオン半径の大きい元素の濃度比がほぼ一定であることが注目し、ベスビアス火山の高カリウムマグマと密接な関係があることがわかる。また、フロゴパイイトは軽希土類元素に乏しく、Nd 同位体に対する影響は小さいと考えられる。このことは、フロゴパイイトはアルカリ元素や Sr などのアルカリ土類元素の供給源にはなっても Nd を含む軽希土類元素の供給源にはならないことを示している。つまり、島弧においてみられる Sr 同位体と Nd 同位体の強い相関をフロゴパイイトの付加のみで

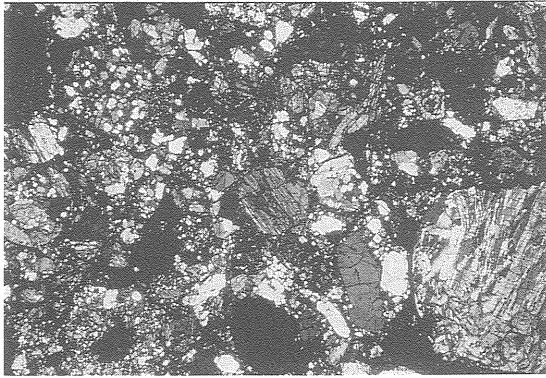


第8図 カルボナードの希土類元素存在度パターン

は説明できないことを示しており、この点でマグマ成因論に重大な制約を与えるものである。さらに本分析により、粒子ごとにクロムや希土類元素に系統的な組成の差が認められており、本システムにおいてフロゴパイイトの生成過程の解明が期待される。

6. カルボナードの成因

カルボナードはミクロンサイズの微結晶ダイヤモンド集合体である。キンバライト中に発見されず、炭素同位体が軽いなど、普通のダイヤモンドとは異なる。ウランの放射線エネルギーにより、低下下における準安定相として石炭から生成したという仮説が、核分裂起源の希ガスの存在により支持されている。上岡・柴田(1992)は、従来は化学処理の困難さなどにより、ほとんど報告例のなかったカルボナードの微量元素を、本システムを用いて放射化分析し、次のようなことを明らかにした。第8図に示したように、カルボナードの希土類元素存在度パターンは、やや軽希土類元素上がりで重希土類元素はフラットか右上がりであり、Euの負の異常が見られる。これらのパターンは、軽希土類元素から重希土類元素へ向かって一様に大きく下がるキンバライトや通常のダイヤモンドとは似ておらず、むしろ頁岩のような地殻物質と似ており、カルボナードの



第9図 石質隕石(南極隕石 Yamato 791428, H3 Chondrite.)

コンドリュール, インクルージョン, 鉱物, マトリックスなど起源の異なるものが非平衡に存在 (国立極地研 矢内桂三氏より借用した薄片)。

地殻起源説を支持することが明らかとなった。

7. 中性子放射化分析の役割

現在, 私たちは宇宙惑星物質の形成過程の解明を行っており, 今後, 月・惑星資源探査ミッションとしての展開を考えている(山口, 1993)。人類が宇宙活動を拡大する際には, 月などの宇宙物質の資源評価が不可欠になる。日本の宇宙開発における国際的な貢献を考えると, 宇宙資源の評価技術の開発は重要な課題となるであろう。宇宙においては, 搭載可能な分析機器の重量などによる制限があるため, 現地分析だけでは厳密な評価が不可能である。このため, 精密分析を目的としたサンプルリターンが不可欠なプロセスとなるが, 微量しか持ち帰ることができず, しかも太陽系のできる以前の物質をも含む起源の異なる物質が混合しているリターンサンプルや隕石(第9図)などを用いて, 宇宙惑星物質の実態を明らかにしそのプロセスを解明するためには, 鉱物単位の微小領域の元素濃度および同位体分析の技術が不可欠となる。微量分析技術として, 今後おいに期待されているのがレーザーアブレーションによる ICP-質量分析計(本号, 今井および平田ほか)や SIMS(本号, 森下)である。

しかし, 現在のところ, これらの方法はマトリックスの補正法や, 定量性を高めるための方法など,

クリアすべき課題があり, いわば現在進行形の方法である。一方, 中性子放射化分析は, 通常物質とはマトリックスの異なる多様な高圧実験生成物の微量成分分析や, 隕石などの微量分析においても優れており, すでに確立した方法として今後も応用面で重要な役割を担っている。

文 献

- Fujimaki, H. and Tatsumoto, M. (1984) Partition coefficients of Hf, Zr, and REE between phenocrysts and groundmasses, Proc. 14th Lunar Planet. Sci. Conf. Part 2, B662-B672.
- Hart, S. R. and Brooks, C. (1974) Clinopyroxene-matrix partitioning of K, Rb, Cs, Sr and Ba. *Geochem. Cosmochem. Acta*, **38**, 1799-1806.
- 伊藤司郎・上岡 晃・田中 剛・富樫茂子・今井 登・金井 豊・寺島 滋・宇都浩三・岡井貴司・氏家真澄・柴田 賢・神谷雅晴・佐藤興平・坂本 亨・安藤 厚(1991)地球化学アトラス—北関東一, 地質調査所。
- 上岡 晃・田中 剛(1989)機器中性子放射化分析法による地質試料の分析とその問題点—地質調査所岩石標準試料による検討一。地質学雑誌, **95**, 835-850.
- 上岡 晃・柴田 賢(1992)希土類元素存在度パターンからみたカルボナードの成因。1992年度日本地球化学会年会講演要旨集, 228-229.
- Sato, H. (1977) Nickel content of basaltic magmas: identification of primary magmas and a measure of the degree of olivine fractionation. *Lithos*, **10**, 113-120.
- 田中 剛・上岡 晃・山中宏青(1988)放射化分析用放射線自動計測・解析システムの開発と岩石標準試料の分析, 地調月報, **39**, 537-557.
- Togashi, S. (1985) Sr variation by fractional crystallization for volcanic rocks from island arcs and continental margins, *Chem. Geol.* **51**, 41-53.
- Togashi, S. Tanaka, T., Yoshida, T., Ishikawa, K., Fujinawa, A., and Kurasawa, H. (1992) Trace elements and Nd-Sr isotopes of island arc tholeiite from frontal arc of Northeast Japan., *Geochem. Jour.* **26**, 261-277.
- 山口 靖編(1993)惑星探査ミッションの研究。地質調査所所内シリーズ研究報告書。PP.127.
- Banno, S. and Yamasaki, M. (1979) Behaviour of large divalent cations during fractional crystallization in a model system diopside-albite-anorthite. *Chem. Geol.*, **24**, 243-257.
- Zindler, A. and Jagoutz, E. (1988) Mantle cryptology, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 319-333.
-
- TOGASHI Shigeko and KAMIOKA Hikari (1993): Determination of trace elements of minerals with instrumental neutron activation analysis

〈受付: 1993年6月1日〉