

蛍光X線によるGaの定量と Gaの地球化学的挙動

—北九州花崗岩類・東南極セルロンダーネ
山地深成岩類を例として—

理学部 山本耕次・大和田正明
教養部 今岡照喜

1. はじめに

地球・惑星物質の基本的構成物である岩石や鉱物の組成を迅速かつ大量に精度よく測定することは、地球・惑星物質の形成過程や起源の解明に貢献できる。岩石や鉱物の化学組成が容易に測定できるようになった背景は、蛍光X線分析装置の開発と精度の向上によることが大きい。

ガリウム (Ga) は "dispersed element" の一つで、アルミニウムと結晶化学的性質が似ているため、微量成分としてあらゆる岩石中に入ってくる。今岡ほか¹⁾ は、足摺岬のAタイプ花崗岩についてGaの定量分析を行い、その地球化学的挙動、特にフッ素 (F) との関係について考察した。しかしながら、Gaは蛍光X線分析装置で比較的容易に定量が可能であるにも関わらず、これまで火成岩についての報告は少ない。

機器分析センターでは、角縁ほか²⁾ によって精度の良いGaの定量分析法が開発・実用化されているが、以下の点で問題があった。すなわち、上述のようにGaは、どの岩石にも微量づつ含まれており、地質調査所発行のGSJ標準岩石試料のGa含有量は、ほとんど類似の組成 (16~20ppm, ただしJ P -1は0.5ppm) を示す。角縁ほか²⁾ では、検量線作成にUSGSの試料を1試料用いているが、それでもその含有量は22ppmである。したがって、22ppm以上の含有量を有する試料を測定する場合、検量線を外挿して値を計算せざるを得なかった。

今回、国内外の標準岩石試料をいくつか入手し、Ga含有量が0~36ppmの標準試料をそろえることができたので、新たに検量線の作成を行った。また、北九州花崗岩類と東南極セルロンダーネ山地の深成岩類を例に、Gaの地球化学的挙動についても簡単に紹介する。

2. 蛍光X線によるGa定量法

(1) 装置の概要

Gaの定量は、当センターの日本電子社製蛍光X線分析装置JSX-60S7で行った。X線管球はRh管球を使用し、管電圧と管電流はそれぞれ40kV・40mA、分光結晶はLiF (200) で行う。X線強度の測定にあたっては、6個1組の測定試料の第1番目の試料 (基準試料) に対するX線強度比 (レシオ値) を用いる。蛍光X線装置本体には、横河-Hewlett-Packard社製デスクトップコンピュータ (9815A) をオンラインでつなぎ、測定強度をプリントアウトする。質量吸収効果の補正は、打ち出したデータをもとにオフラインコンピュータで計算させている。

(2) 試料・測定の準備

分析試料は、試料とバインダーが1:1の加圧粉末ペレットを用いた。加圧粉末ペレットの作成法は、角縁ほか²⁾ に従った。以下にその概略を述べる。

約1.4gの試料と同量のバインダ (メルク社製無水四ホウ酸リチウムART5699) をメノウ乳鉢で約20分間よく混合する。次に2%のポリビニール・アルコール溶液を数滴加え、さらによく混ぜる。これを20トンで5分間加圧成形する。ペレットを保持するリングとして外径40mm, 肉厚1mm, 高さ5mmのアルミ製のものを用いた。

Gaの測定条件を表1に示す。試料ホルダー中にアクリル板を敷き、加圧粉末ペレットを内径30mmの銅製マスクで押さえたものを測定に供した。検量線作成用の試料は、地質調査所 (GSJ) 発行の標準岩石試料6個、USGS発行の標準岩石試料4個、SABS発行の標準岩石試料1個の計11試料を使用した。こ

表1 Gaの測定条件

Element	Line	Bg-1 (2θ)	Peak (2θ)	Bg-2 (2θ)
Ga	Ka	38.57	38.92	39.27

Counting time (s)	Detector	Slit
60	SC	1S

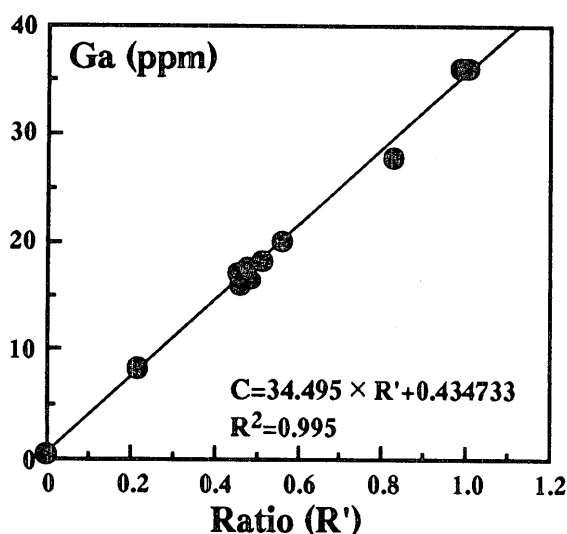


図1 Gaの検量線
横軸は基準試料とのX線強度比

これらの標準岩石試料中のGa含有量は、Ando *et al.*³⁾ および Potts *et al.*⁴⁾ の推奨値を用いた。また、分析時における第1番目の試料(基準試料)には、もっともGa含有量が多いSTM-1 (USGS発行の閃長岩, 36ppm) を使用した。

(3) 検量線の作成

測定元素からの二次X線強度は元素の濃度に比例し、質量吸収係数に反比例する。そのため、微量元素の定量には、基本的に二次X線強度値と質量吸収係数による補正を必要とする。この補正係数は、物質を構成する各元素(主成分元素)の濃度と測定波長における各元素の質量吸収係数の積の和から求める方法と、各試料の散乱線強度を用いて求める方法とがある。ここでは、角縁ほか²⁾の方法により、 $2\theta = 33^\circ$ における各試料の散乱線強度(R_{33°)を測定し、補正係数を求めた。なお、検量線作成の際には、3回繰り返し測定を行った。未知試料の測定は、2回繰り返しで充分であることが角縁ほか²⁾により確認されている。未知試料(5個)の測定に要する時間はおよそ30分である。

3. 結果

図1にGaの検量線を示す。検量線の相関係数は0.995である。検量線の検出誤差は次式で表すこと

ができる。 $\{\sum (C-C')^2/n\}^{1/2}$; C, C'はそれぞれ推奨値と検量線から得られた実測値, nは測定試料数。本測定でのGa含有量の検出誤差はおおよそ1.6ppmとなる。

地質調査所とUSGSの標準岩石試料についての分析結果と推奨値, ならびに同一試料の繰り返し測定(10回)の結果を表2に示す。得られた値は、推奨値とよく一致している。

検量線作成に用いた標準試料中のGa含有量の組成範囲が広がったことにより、0~36ppmの含有量を有する試料の測定が可能となった。

表2 標準試料の分析結果

標準試料	測定値 (ppm)	(標準偏差)	推奨値 (ppm)
SARM-48	31.9	(0.18)	27.8
STM-1	36.0	(0.81)	36.0
W-2	20.0	(1.3)	20.0
BIR-1	15.0	(2.4)	16.0
JF-1	18.0	(0.82)	18.0
JR-1	16.7	(0.15)	17.6
FB-2	19.0	(0.96)	17.0
JA-2	18.1	(1.3)	16.4
JG-1a	16.0	(0.58)	17.0
JP-1	0.400	(0.3)	0.500

4. Gaの地球化学的挙動(北九州花崗岩類および東南極セルロンダーネ山地深成岩類の例)

北九州花崗岩類および東南極セルロンダーネ山地の深成岩類を例に、Gaの地球化学的な性質の概略を報告する。

(1) 北九州花崗岩類

福岡県西南部の脊振山地周辺の花崗岩類は、北九州花崗岩類と呼ばれる白亜紀花崗岩バソリスの一部を占め、糸島岩体・福岡岩体・三瀬岩体に区分される。福岡・三瀬岩体は、岩体の外形に沿ってほぼ同心円状に組成が変化する累帯深成岩体である。両岩体の累帯構造の特徴は異なり、福岡岩体は正累帯構造を、三瀬岩体は逆累帯構造を示す。蛍光X線装置

表3 北九州花崗岩類の代表的な全岩化学組成

	糸島岩体			福岡岩体			三瀬岩体		
SiO ₂ (wt%)	55.23	52.23	65.21	75.01	74.59	71.77	74.67	73.63	73.51
TiO ₂	1.07	1.57	0.59	0.04	0.14	0.16	0.11	0.12	0.15
Al ₂ O ₃	19.42	19.31	16.82	14.94	14.49	15.77	14.56	15.22	15.52
Fe ₂ O ₃	7.81	8.92	4.64	0.76	1.67	1.63	1.12	1.13	1.36
MnO	0.12	0.13	0.08	0.05	0.05	0.06	0.03	0.03	0.03
MgO	3.36	3.78	1.98	0.19	0.38	0.70	0.42	0.31	0.53
CaO	7.11	8.42	4.46	2.30	1.70	2.46	2.16	1.82	2.42
Na ₂ O	3.58	3.32	3.87	5.15	3.51	4.05	3.40	3.77	4.10
K ₂ O	1.53	1.66	1.65	1.18	3.31	3.23	2.68	3.66	2.07
P ₂ O ₅	0.29	0.45	0.15	0.02	0.03	0.07	0.03	0.05	0.06
Total	99.52	99.79	99.45	99.64	99.87	99.90	99.18	99.74	99.75
Ni (ppm)	17	21	10	-	-	-	-	-	-
Zn	100	124	74	31	41	47	31	40	12
Sr	536	605	411	170	323	425	381	341	269
Zr	132	57	87	50	110	67	71	70	31
Nb	7	11	6	10	9	25	5	7	-
Rb	44	55	57	39	87	94	65	96	120
Y	20	21	5	6	5	10	-	-	6
Ba	375	324	327	72	978	480	687	857	1143
V	130	146	118	-	22	46	17	12	15
Cr	27	34	22	12	-	-	-	-	-
Ga	22	23	19	13	13	15	12	15	17

によって求めたこれら岩石の代表的な分析値を表3に示す。

図2はAl₂O₃-Ga図で, Whalen *et al.*⁵⁾によって示されたI, S, Mタイプ花崗岩とAタイプ花崗岩の境界線もこの図に入れた。糸島岩体, 福岡岩体および三瀬岩体は, すべてのI, S, Mタイプ花崗岩の領域にプロットされる。一般に大陸縁辺部や島弧地域など, 沈み込む海洋プレートスラブによって引き起こされる火成岩類は, I, S, Mタイプ花崗岩のどれかに分類されると考えられており, 上記の結果は, 地質学的に推定される北九州花崗岩の活動場と調和的である。糸島岩体のGa含有量は17~24ppmで, 福岡岩体や三瀬岩体に比べて含有量が高い。また, Al₂O₃とGaは弱いながらも正の相関を示す。一方, 福岡岩体と三瀬岩体を比べると, 福岡岩体のほうがややGa含有量が多いが, 両岩体におけるAl₂O₃とGaの相関関係はほとんどない。後述するように, このことは, 糸島岩体と福岡・三瀬岩体とをもたらしたそれぞれのマグマが異なった性質を持っていたことに由来する。

図3にK₂O-Ga図を示す。糸島岩体は, K₂OとGaの相関関係がほとんどない。一方, 福岡岩体の場合,

K₂OとGaには正の相関関係が認められ, 三瀬岩体の場合, 逆に負の相関を示す傾向にある。

図2・3でも明らかのように, それぞれの岩体は別々の組成トレンドを示す。また糸島岩体は, 福岡・三瀬岩体に比べGaやAl₂O₃に富み(図2), SiO₂に乏しい(表3)。このことは, 糸島岩体がよりSiO₂に乏しい塩基性マグマからもたらされたことを示唆する。Al₂O₃は, 斜長石に分配の高い元素である。また, 主要造岩鉱物のなかでGaは斜長石に最も入りやすい⁶⁾。したがって, より塩基性の親マグマから, 斜長石が順次分別することによってGaやAl₂O₃含有量が減り, 糸島岩体の組成変化を生じたものと考えられる。Al₂O₃とGaの間に相関が認められないことから, 福岡・三瀬岩体の示す組成変化は, 斜長石の分別によっては説明できない。上述したように両岩体は累帯構造を示し, K₂O-Ga間に相関が認められる。福岡岩体は, 岩体の周縁部から中心部へ向かってK₂Oが増加するのに対し, 三瀬岩体は, 逆に中心部の方がK₂Oに乏しい。このことは, 両岩体とも中心部に向かってGa含有量が増加することを示している。

鉱物晶出順序やその組成変化から, 福岡・三瀬岩体をもたらしたマグマは, 周縁部から中心へ冷却・

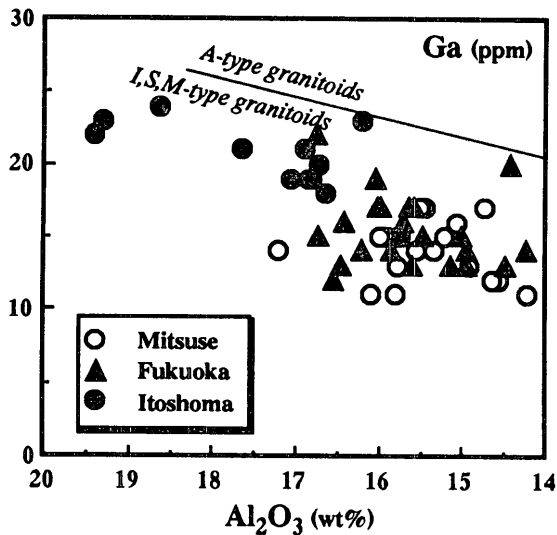


図2 北九州花崗岩類のAl₂O₃ - Ga図

固結したと考えられている⁷⁾。したがって、両岩体とも中心部に向かって鉱物中に入りにくい揮発性成分がマグマ中に濃集していったと考えられる。

Gaの挙動には、様々な揮発性成分が重要な役割を果たすと考えられ⁶⁾、特に、Fとの親和性が強いとされている⁸⁾。花崗岩質マグマ中のFは、H₂Oなどに比べるとマグマ中に溶け難く、気相として濃集しやすい。

このことは、福岡・三瀬岩体中のGaがFなどの揮発性成分と同じ挙動をしたことを示唆しており、Burton and Culkin⁶⁾の考えと調和的である。

このようにGaは、マグマと鉱物結晶間の分配だけでなく、マグマ中の揮発性成分の挙動にも敏感に反応する。このことは、マグマ溜まり内における、揮発性成分の濃集過程を推定可能にする。

(2) 東南極セルロンダーネ山地の深成岩類

東南極セルロンダーネ山地は、原生代後期に変成作用を受けた各種変成岩類および古生代前期に活動した深成岩類（主に花崗岩類）から構成される。

セルロンダーネ山地の火成岩類は、各岩体ごとに特徴的な化学組成を有している。特にメーフエルに産する輝石モンゾニ岩（メーフエル岩体）は、GaやZrに富むことで特徴づけられる（図4）。図4の横軸はGaをAl₂O₃で規格化した値を用いているので、Al₂O₃含有量の影響は無視できる。また、同図には、Whalen et al.⁵⁾によるI, S, Mタイプ花崗岩とAタイプ花崗岩の境界線も入れてある。メーフエル岩体は、明らかにAタイプ花崗岩の領域にプロットされる。

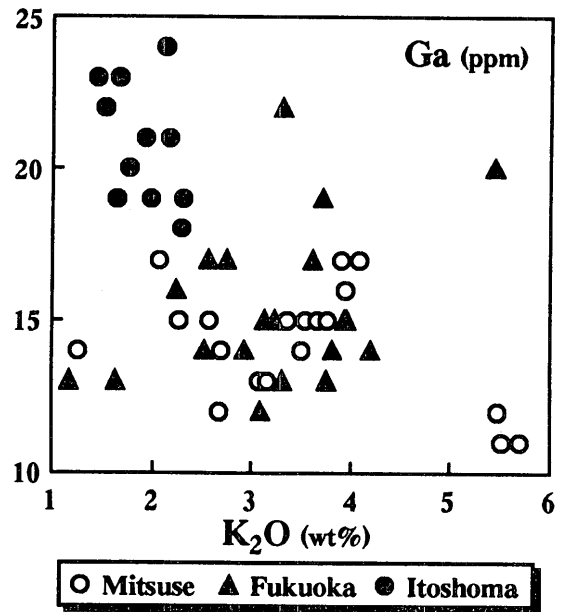


図3 北九州花崗岩類のK₂O - Ga図

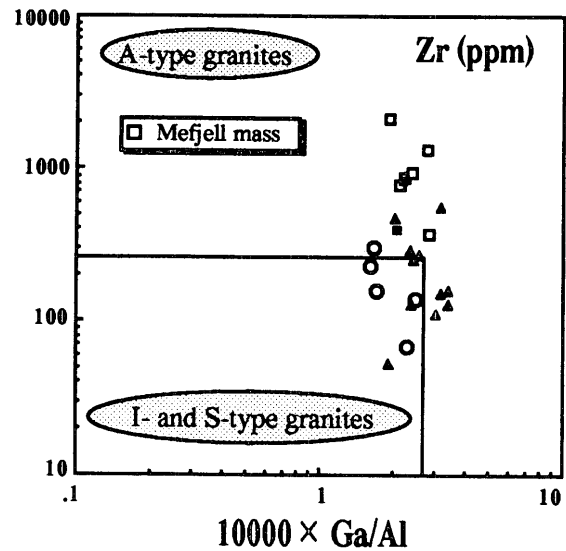


図4 100000×Ga/Al-Zr図、白四角（メーフエル岩体）以外は東南極セルロンダーネ山地の深成岩類のデータをプロットした。

Aタイプ花崗岩は、大陸地域のリフト帯に産することが多く、このようなところでは、しばしば塩基性岩を伴い、バイモーダルな火成作用によって特徴づけられる。また、Aタイプ花崗岩はanhydrousマグマであることも特徴の一つである。メーフエル岩体は、含水鉱物をほとんど含まずanhydrousマグマに由来することが示唆される。

メーフエル岩体の特徴は、Ga含有量が高いほかに、Zr量も他の岩体に比べ著しく高く、2000ppmを越える（図4）。花崗岩マグマ中に溶けうるZr量は、一般にわずかである。しかし、マグマ中のF量が増加す

ると、Zr量は指数関数的に増大することが知られている⁹⁾。

メーフエル岩体に見られるように、2000ppmを越えるZr量が花崗岩マグマ中に溶け込むためには、圧力2kbarでF含有量が4~6wt%必要である⁹⁾。このようなF量をマグマ中に溶融させるためには、Fを含む起源物質が溶けなければならない。F含有物質(例えば、fluorine phlogopite)が溶融するためには、1000°Cに達する温度条件が必要とされている¹⁰⁾。したがって、GaやZr含有量の高いメーフエル岩体(Aタイプ花崗岩)のマグマ発生温度は、1000°Cに達するような高温の条件下であったと考えられる。

セルロンダーネ山地・メーフエル岩体の例を見てもわかるように、Ga含有量と他の元素の相関を検討することにより、花崗岩質マグマ(特に、Aタイプ花崗岩)の発生時における物理化学的条件を推定することが可能となる。

5. まとめ

- (1) 蛍光X線装置を用いて、検量線法によるGaの定量分析を行った。
- (2) 標準試料の組成範囲を広げることによって、さらに広範囲(0~36ppm)の組成が分析が可能となった。
- (3) 北九州花崗岩類と東南極セルロンダーネ山地の花崗岩類を例に、Gaの地球化学的挙動とその意義を紹介した。

謝辞 山口大学機器分析センターの飯石一明センター長には、本報告を発表する機会を与えていただいた。また、山口大学理学部の永尾隆志助教授および岡山大学地球内部研究センターの角縁進博士には、検量線の作成にあたり多大なる御協力をいただいた。以上方々に感謝いたします。

参考文献

- 1) 今岡照喜・中島和夫・村上允英, (1991); 高知県足摺岬Aタイプ花崗岩中のガリウム. 岩鉱, 86, 354-363.
- 2) 角縁進・永尾隆志・今岡照喜・松本徹夫・白木敬一, (1989); 蛍光X線分析装置による岩石中の微量元素の定量. 山口大教養部紀要, 自然科学

篇, 23, 43-54.

- 3) Ando, A., Mita, N. and Terashima, S., (1987); Values for Fifteen GSJ Rocks Reference Samples, "Igneous Rock Series". Geostandards Newsletter, 11, No. 2, 159-166.
- 4) Potts, P.J., Tindle, A.G. and Webb, P.C., (1992); Geochemical reference material compositions. CRC Press, p313.
- 5) Whalen, J.B., Currie, K.L. and Chappell, B.W., (1987); A-type granites: geochemical characteristics, discrimination and petrogenesis. Contrib. Mineral. Petrol., 95, 407-419.
- 6) Burton, J.D. and Culkin, F., (1972); Gallium. Handbook of Geochemistry. II/3, 31-B-31-O. Springer-Verlag.
- 7) 山本耕次, (1994MS); 北九州花崗岩類の岩石学的研究. 山口大学修士論文, 197p.
- 8) Collins, W.J., Beams, S.D., White, A.J.R. and Chappell, B.W., (1982); Nature and origin of A-type granites with particular reference to southeastern Australia. Contrib. Mineral. Petrol., 80, 189-200.
- 9) Keppler, H., (1993); Influence of fluorine on the enrichment of high field strength trace elements in granitic rocks. Contrib. Mineral. Petrol., 114, 479-488.
- 10) Peterson, J.W., Chacko, T. and Kuehner, S.M., (1991); The effect of fluorine on the vapor-absent melting of phlogopite + quartz: Implication for deep crustal processes. Am. Mineral., 76, 470-476.