

デジタルイオンメーターを用いた珪酸塩岩中の
フッ素の定量方法とその応用例

西田和浩 ・ 山本慎一 ・ 今岡照喜 ・ 加納 隆 ・ 大和田正明

デジタルイオンメーターを用いた珪酸塩岩中の フッ素の定量方法とその応用例

西田和浩*・山本慎一*・今岡照喜*・加納 隆*・大和田正明*

Determination of fluorine in silicate rocks using a fluoride ion electrode and the applications

NISHIDA Kazuhiro*, YAMAMOTO Shin-ichi*, IMAOKA Teruyoshi*,
KANO Takashi* and OWADA Masaaki*

Abstract Fluorine determination in silicate rocks has been conducted without separation of aluminum using an Orion Model 290A fluoride ion electrode. The sample was fused with zinc oxide and sodium carbonate in an electric furnace, maintaining a temperature of 900°C for 30 minutes. The cooled cake was dissolved with distilled water in the Pt crucibles on hot plate for 2 hours until the cakes soften. Analyses were made using 0.2 M sodium citrate - 0.2 M potassium nitrate solution as a buffer. The method was applied to several GSJ, USGS and SABS geochemical reference samples. The analytical values of the geochemical reference samples were compared with the reported values. They show good agreement with the recommended values. Using this method, whole rock samples from the Aravalli Belt, the Eastern Ghats Belt, the Kerala Khondalite Belt, India and from the Sør Rondane Mefjell granitoids complex, East Antarctica were analyzed. Fluorine contents and Ga/Al ratio in incipient charnockites of the Kerala Khondalite Belt are higher than those in the surrounding gneisses.

Key Words : fluorine, silicate rock, ion electrode, incipient charnockite

はじめに

フッ素は、そのイオン半径 (1.33 Å) が O^{2-} あるいは $(OH)^-$ イオンとほぼ等しいためにそれらを置換し、雲母族などの含水鉱物中に含まれることが知られている (蟹沢 1978)。また地球化学的にみると、フッ素は他のハロゲン元素に比べて親石元素とほぼ同じ挙動を示し、珪酸塩中に含まれる。

フッ素の挙動は地球化学のみならず、岩石学的にも鉱床探査などの点からも大変興味深い。フッ素の分析方法には、比色法やイオン電極を用いた定量法などがある。Ingram (1970) や蟹沢 (1978) は、イオン電極を用いて煩雑な蒸留操作なしにフッ素を定量する方法を開発し、好結果を得た。最近では、オリオン社から従来の機種 (モデル 701, 901 型デジタルイオンメーターなど) と同じ精度を有する機種 (例えば、オリオン 290A 型デジタルイオンメーター) が安価で販売されている。このような器材を用いて、それぞれの実験室の実情に合った分析方法を整備・工夫することは重要であろう。

筆者らの研究室では、オリオン 290A 型デジタルイオンメーターを用いて珪酸塩岩石のフッ素の定量を試み、好結果

を得た。基本的には Ingram (1970) や蟹沢 (1978) の方法を基に改良・改善した方法で測定を行った。この小論ではその方法と改良点について紹介する。また、この方法を用いて幅広いフッ素含有量を示す可能性のある岩石として、インドの先カンブリア時代の試料および東南極の古生代の試料について測定を行った。インドの試料については、流体相の移動に伴うフッ素の挙動について検討するために、インシピエントチャーノックタイトの分析も行ったので、その結果も併せて報告し、それら岩石の成因を論じるための基礎資料を提供したい。

測定器具および試薬

オリオン 290A 型デジタルイオンメーター、オリオン 94-09A フッ素イオン電極、同 90-01A 型シングルジャンクション比較電極、マグネティックスターラー、電気炉、ホットプレートを使用した。

フッ素標準液は、オリオン社の 100 ppm (± 0.5 ppm) フッ素標準液 (No. 94-09-07) を使用した。これを段階希釈して、各々 0.1, 0.15, 0.2, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0 ppm などとなるように秤りとり、炭酸ナトリウム 500 mg と 6 N 塩酸 2 ml

2001 年 7 月 30 日受付。2001 年 12 月 7 日受理。

* 山陽支部, 山口大学理学部地球科学教室, 〒753-8512 山口市吉田 1677-1

Department of Earth Sciences, Faculty of Science, Yamaguchi University, 1677-1, Yoshida, Yamaguchi 753-8512, Japan

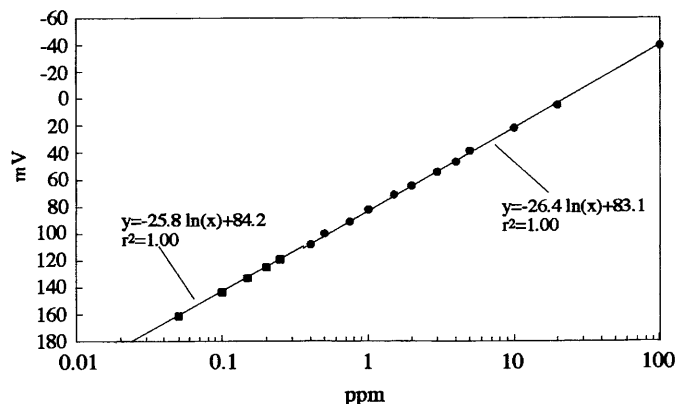


Fig. 1. Standard curve for fluorine.

Solid squares : standard curve for low fluorine content.

Solid circles : standard curve for high fluorine content.

を加えてよく振り混ぜて、炭酸ガスを追い出したのち、さらに蒸留水を加えて 100 ml の定容とした。検量線作成に使用したフッ素標準液は、0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.4, 0.5, 0.75, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 10.0, 20.0, 100.0 ppm である。

イオン強度調整剤として、0.2 M クエン酸ナトリウム-0.2 M 硝酸カリウム溶液を使用した。これはクエン酸ナトリウム 2 水塩 59 g および硝酸カリウム 20 g を蒸留水に溶かし、1,000 ml の定容とした。本溶液は、溶液中のフッ化物の分解および pH 値の調整を行い、溶液すべてのイオン強度を一定にして、共存元素の妨害を除去するために用いる。

実験に用いる炭酸ナトリウム、酸化亜鉛粉末および塩酸などの薬品類は、いずれも JIS 特級品を使用した。また、炭酸ナトリウムは粒状のため、使用前に自動めう乳鉢で 30 分間すり潰し、粉末状にした。

定量方法

試料の溶解

岩石の粉末試料 100 mg を正確に秤り、炭酸ナトリウム 500 mg、酸化亜鉛 100 mg を加えて白金のつぼ中でマイクロスパテルを用いてよく混合する。酸化亜鉛を加えるのは、珪酸塩やリン酸塩中のフッ素を融解物中に保持させるためである (Shell and Craig 1954)。それらの混合試料は、電気炉中で 900 °C の一定温度で 30 分間加熱して融解する。冷却後、白金のつぼに蒸留水を加え、アルミホイルを敷き詰めたホットプレート上で 2 時間加熱する。900 °C で加熱した段階において、内容物は白金のつぼから剥離しにくい、2 時間程の加熱で容易に剥離できる。内容物をポリスマンで潰し、蒸留水で溶かしながらポリプロピレンビーカーに移す。この時、ビーカー内の溶液は、後の洗浄を考慮して約 50 ml 以下にする。この溶液を No. 6 定量ろ紙でろ過し、残渣を 0.1 % 炭酸ナトリウム溶液で数回洗浄しながら、ろ液を 100 ml メスフラスコに移す。これに 6 N 塩酸を 2 ml 加え、よく振つ

ppm	mV
0.05	161.2
0.1	144.0
0.15	133.2
0.2	125.6
0.25	119.8
0.4	108.4
0.5	100.5
0.75	91.5
1.0	82.2
1.5	71.7
2.0	64.7
3.0	54.3
4.0	47.0
5.0	39.3
10.0	22.2
20.0	5.3
100.0	-39.3

Table 1. Fluorine content in standard solution and electrode potential.

て発生する炭酸ガスを追い出す。蒸留水を加えて 100 ml の定容とした後、ポリエチレン容器に移す。

測定

試料測定の際、室温は一定にし、室温をノートに記入しておく。周囲の温度が変化すると、フッ素濃度に対する電極の発生電位が変化する。そこで、サンプル溶液等は測定前に 2 時間以上室温で保管して、使用する溶液の温度をすべて室温と同一にする。さらに、測定の 30 分前にイオンメーターのスイッチを入れ、電極棒を蒸留水に浸け、あらかじめ電極を安定させておく。溶液試料 10 ml および 0.2 M クエン酸ナトリウム-0.2 M 硝酸カリウム溶液 10 ml をピペットで正確に秤り、ポリプロピレンビーカーに移し、マグネティックスターラーで攪拌しながら電位 (mV) を測定する。筆者らはマグネティックスターラーを使用する際、フッ素樹脂製の攪拌子を使用しているが、測定には全く影響がないことを確かめている。

低濃度試料から高濃度試料へと測定するのがよく、逆にすると前の高濃度試料の影響 (テーリング) が出る。このため、高濃度試料の後に低濃度の試料を測定する際は、電極棒を蒸留純水に約 30 分間浸け、電極が安定してから次の試料の測定を行うと良い。

検量線作成

検量線作成の際に測定したフッ素標準溶液濃度と電極電位を Table 1 に示す。片対数グラフにフッ素標準溶液濃度と電極電位の値をプロットして検量線を作成する (Fig. 1)。対数近似を行い、1 次式を求めて検量線とする。未知試料の電位 (mV) を測定して濃度を求める。検量線は未知試料を測定する度に作成する。測定における各検量線の相関係数の 2 乗値は、 $r^2=1.00$ である。0.25 ppm 以下の低濃度試料については別途に検量線を作成する (Fig. 1)。

試料	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均値	標準偏差	既 報 値		
JB-1 (ppm)	416	413	414	418	414	409	408	408	406	422	413	4.9	385 ¹⁾	407 ²⁾	421 ³⁾
JA-3	307	297	304	298	294	298	294	281	285	289	295	7.5	286 ¹⁾		
JG-1a	463	456	456	459	464	450	451	461	452	451	456	5.1	439 ¹⁾		
JG-1	495	497	505	498	495	499	508	516	507	511	503	7.1	498 ¹⁾	482 ²⁾	509 ²⁾ 510 ²⁾
JG-2	961	983	968	975	952	962	955	974	949	970	965	10.5	972 ¹⁾		
W-2	207	208	209	209	203	218	215	210	213	209	210	4.1	205 ⁶⁾		
G-2	1307	1322	1318	1352	1339	1325	1322	1231	1326	1368	1321	34.4	1280 ⁶⁾	1264 ²⁾	1215 ⁷⁾ 1281 ⁸⁾
GSP-1	3811	3908	3847	3655	3702	3894	3687	3646	3646	3767	3756	97.7	3600 ⁹⁾	3597 ⁹⁾	3856 ¹⁰⁾ 3870 ¹⁰⁾
SARM1	4194	4225	4125	4312	4227	4275	4491	4491	4299	4332	4297	113.0	4200 ⁹⁾		

Table 2. Fluorine content in geochemical reference samples.

¹⁾ Imai et al. (1995), ²⁾ Kanisawa (1978), ³⁾ Kanisawa (1979), ⁴⁾ Tsurumaki and Sakuramoto (1975), ⁵⁾ Akaiwa and Aizawa (1973), ⁶⁾ USGS, ⁷⁾ Kesler et al. (1975), ⁸⁾ Fuge and Power (1969), ⁹⁾ Potts et al. (1992), ¹⁰⁾ Ingram (1970).

岩石標準試料の分析結果

未知試料の測定にあたってその精度を確かめるために、通産省工業技術院地質調査所（現在：産業技術総合研究所）発行の岩石標準試料（玄武岩JB-1, 安山岩JA-3, 花崗岩JG-1a, JG-1, JG-2）5試料, 米国地質調査所発行の岩石標準試料（輝緑岩W-2, 花崗閃緑岩GSP-1, 花崗岩G-2）3試料および南アフリカ共和国発行の岩石標準試料（花崗岩SARM1）1試料についてフッ素の定量を行った。それぞれの試料について10回測定を行い、それらの測定結果、平均値、標準偏差、および推奨値などの既報値をTable 2に示す。日本の岩石標準試料については、Imai et al. (1995) による推奨値および参考値を使用した。また、米国地質調査所の試料についてはインターネット上の同地質調査所のホームページ (http://minerals.cr.usgs.gov/geo_chem_stand/) から引用した。

本実験による岩石標準試料のフッ素の繰り返し測定における標準偏差は、Table 2で示すように4.1-113.0 ppmであり、大きなばらつきはなく、いずれの標準試料も安定した結果が得られた。

今回の繰り返し測定による平均値とImai et al. (1995) の推奨値を比較すると、JA-3は9 ppm, JB-1は28 ppm, JG-1aは17 ppm, JG-1は5 ppm高く、JG-2は7 ppm低い。また、既報値と比較すると、W-2は5 ppm, G-2は40~106 ppm, SARM1は97 ppm高い。GSP-1はKanisawa (1979) やPotts (1992) の値に対してそれぞれ159, 156 ppm高く、Ingram (1970) の値に対して100, 114 ppm低い。いずれの岩石標準試料も、今回の測定値と既報値は良い一致を示している。

未知試料のフッ素分析

インドのアラバリベルト、イースタンガーツベルト、ケララコンダライトベルトおよび東南極のセルロンダーネ山地メフェール花崗岩コンプレックスの岩石についてフッ素の定量

を行った。以下にその地質概要を記述する。

インドの地質は大きく分けて、始生代クラトンとそれを取り巻く原生代変動帯からなる。北部のラジャスタン地域には、始生代の縞状片麻岩体 (BGC) を基盤とし、それを覆う早期原生代のアラバリベルトを構成するアラバリ累層群、デリーベルトを構成する原生代中期-後期のデリー累層群およびそれらを貫く原生代中期~後期の花崗岩類が分布する (Kano et al. 2000)。

インド南部の始生代のダルワールおよびバスタークラトンは、始生代の花崗岩類 (TTG) と緑色岩類を主体とするグリーンストーン帯からなり、南部では高度変成作用を被っている (Yoshida et al. 1994)。これらを取り巻く変動帯には、バスターおよびダルワールクラトン東縁に位置する早期-後期原生代のイースタンガーツベルト、南部には後期原生代のケララコンダライトベルトがある (Yoshida et al. 1994; 1995)。イースタンガーツベルトやケララコンダライトベルトでは、グラニュライト相の高度変成作用に伴い、チャーノクタイトが生成された。また、インド南部のケララコンダライトベルトでは6~5億年前のパンアフリカ変動期に伴い、アルカリ岩が貫入した (Santosh and Drury 1988)。

本研究では、ラジャスタン地域のアラバリベルト3試料、イースタンガーツベルト5試料およびケララコンダライトベルト14試料についてフッ素の定量分析を行った。

東南極セルロンダーネ山地には、中期原生代に活動した深成岩類や同時期の変動を被った角閃岩相~グラニュライト相の変成岩類および初期古生代に活動した深成岩類が広く分布する (Osanai et al. 1992)。同山地中央部に分布するメフェール花崗岩コンプレックス (MGC) は5×4 kmのストック状の岩体であり、主に閃長岩からなり花崗岩を伴う。そのRb-Sr全岩年代は506 ± 43 Maを示す (Tainosho et al. 1992)。本研究では、MGC閃長岩5試料についてフッ素の定量分析を行った。なお、本論文中のサンプル番号はLi et al. (2001) に対応しており、岩石の産状、採取位置、全岩化学

No.	AB-01	AB-02	AB-03	EG-01	EG-02	EG-03	EG-04	EG-05	KK-01	KK-02	KK-03
SiO ₂ (wt.%)	55.24	58.44	61.63	51.55	53.15	57.49	65.20	65.85	57.77	59.16	52.47
TiO ₂	0.27	0.06	1.44	0.10	1.20	1.57	1.32	1.40	0.32	0.53	3.34
Al ₂ O ₃	21.25	22.59	13.63	30.15	23.19	19.20	14.11	14.63	10.46	9.75	5.97
Fe ₂ O ₃	1.61	0.41	1.54	0.09	6.80	5.62	0.65	1.02	0.26	0.11	2.33
FeO	2.37	1.03	7.49	0.25	6.60	5.51	5.56	3.93	5.72	3.53	8.75
MnO	0.11	0.04	0.13	0.02	0.10	0.06	0.12	0.07	0.21	0.17	0.36
MgO	0.50	0.15	2.27	0.19	4.71	3.34	1.60	1.36	7.73	7.43	4.94
CaO	1.70	0.80	5.27	13.83	0.13	1.03	2.88	3.32	9.81	12.79	15.74
Na ₂ O	8.70	9.81	2.13	3.36	0.44	1.12	1.60	1.90	4.02	3.40	2.07
K ₂ O	6.64	6.04	3.18	0.40	2.79	3.50	4.95	5.13	3.22	3.12	2.11
H ₂ O(+)	0.56	0.53	0.15	0.65	0.21	0.29	0.30	0.19	0.13	0.84	1.43
H ₂ O(-)	0.29	0.17	0.14	0.14	0.19	0.14	0.32	0.22	0.31	0.18	0.16
P ₂ O ₅	0.10	0.01	0.28	0.00	0.01	0.03	0.33	0.22	0.04	0.00	0.07
Total	99.34	100.08	99.28	100.73	99.52	98.90	98.94	99.24	100.00	101.01	99.74
Ga (ppm)	20.9	22.5	17.2	21.1	37.7	34.0	16.4	17.5	19.7	21.4	11.4
10 ⁴ × Ga/Al 比	1.83	1.87	2.37	1.32	3.04	3.29	2.15	2.24	3.54	4.15	3.52
F (ppm)	1147	253	1027	26	65	531	3053	1408	7039	551	1561

No.	KK-04	KK-05	KK-06	KK-07	KK-08	KK-09	KK-10	KK-11	KK-12	KK-13	KK-14
SiO ₂ (wt.%)	59.73	70.41	73.41	72.36	72.17	71.84	71.16	67.58	67.06	61.41	75.16
TiO ₂	0.91	0.70	0.20	0.26	0.27	0.25	0.46	0.83	0.68	0.20	0.03
Al ₂ O ₃	21.20	13.66	15.49	14.80	15.28	14.80	13.49	13.92	16.03	15.56	14.20
Fe ₂ O ₃	0.01	0.03	0.14	0.00	0.23	0.00	0.78	1.01	0.03	0.23	0.00
FeO	7.17	4.04	1.78	2.17	1.41	1.74	2.34	4.42	3.62	1.96	0.07
MnO	0.06	0.05	0.03	0.03	0.02	0.01	0.05	0.08	0.03	0.05	0.00
MgO	1.91	0.54	0.54	0.51	0.39	0.61	0.50	0.83	1.18	0.56	0.04
CaO	1.93	2.12	2.36	2.23	2.35	2.40	1.58	2.50	2.65	4.69	1.20
Na ₂ O	3.72	2.39	4.17	4.75	4.99	4.87	2.18	2.26	3.84	2.71	2.82
K ₂ O	2.38	4.67	2.38	1.40	1.56	1.56	5.71	4.37	4.06	6.69	6.34
H ₂ O(+)	0.37	0.22	0.26	0.03	0.17	0.33	0.18	0.22	0.40	0.24	0.20
H ₂ O(-)	0.22	0.19	0.07	0.07	0.04	0.18	0.10	0.09	0.23	0.15	0.11
P ₂ O ₅	0.05	0.24	0.06	0.04	0.04	0.05	0.12	0.20	0.07	2.66	0.04
Total	99.66	99.26	100.89	98.65	98.92	98.64	98.65	98.31	99.88	97.11	100.21
Ga (ppm)	31.4	19.9	18.6	21.1	21.5	22.1	15.1	19.2	20.3	14.1	13.6
10 ⁴ × Ga/Al 比	2.77	2.72	2.28	2.66	2.62	2.76	2.07	2.55	2.37	1.66	1.81
F (ppm)	845	1798	52	281	257	557	681	1356	70	1893	28

Table 3. Major chemical compositions, Ga and F contents of the Aravalli Belt, Eastern Ghats Belt and Kerala Khondalite Belt. Aravalli Belt [AB-01 ~ AB-03] AB-01 : nepheline syenite, AB-02 : nepheline syenite (leuco-band), AB-03 : massive charnockite. Eastern Ghats Belt [EG-01 ~ EG-05] EG-01 : anorthosite, EG-02 : sapphirine-bearing garnet-cordierite gneiss, EG-03 : sapphirine-bearing garnet-cordierite gneiss, EG-04 : porphyritic charnockite, EG-05 : garnet-bearing very coarse-grained charnockite. Kerala Khondalite Belt [KK-01 ~ KK-14] KK-01 : banded clinopyroxene syenite, KK-02 : banded clinopyroxene syenite, KK-03 : large-zircon bearing dark part of banded clinopyroxene syenite, KK-04 : sillimanite-garnet-biotite gneiss, KK-05 : garnet-biotite augen gneiss, KK-06 : garnet gneiss, KK-07 : leuco-gneiss, KK-08 : transitional zone of leuco-gneiss and charnockite, KK-09 : charnockite, KK-10 : transitional zone of gneiss and charnockite, KK-11 : charnockite, KK-12 : quartz-feldspar charnockite, KK-13 : monazite-bearing leuco-granite, KK-14 : garnet-bearing leuco-granite.

No.	SiO ₂ (wt.%)	Al ₂ O ₃ (wt.%)	Ga (ppm)	10 ⁴ ×Ga/Al 比	F (ppm)
091012002A	59.13	16.60	27.6	3.15	331
091012002B	59.62	15.90	20.0	2.37	364
091012002C	59.13	16.74	21.4	2.41	386
091012003C	61.76	16.94	27.4	3.06	105
091012301D	57.32	15.53	17.7	2.16	295

Table 4. Ga and F contents of the Sør Rondane Meffjell granitoids complex.

組成などは、それを参照されたい。

分析方法

全岩のフッ素定量分析は上述の方法で行った。未知試料におけるフッ素定量はその精度を確かめるために、同一試料についてそれぞれ2つの溶液を作成する。同一試料の2つの溶液を測定して、その誤差が5%以内であれば、その平均値を含有量とする。誤差が5%を超えるようであれば、再度サンプル溶液を作り測定する。

また、主成分元素および微量成分元素の分析は、山口大学機器分析センターに設置の理学電器工業社製蛍光X線分析装置 (RIX3000) を使用して行った。分析方法、補正計算などは梅本ほか (2000) に詳述されている。また、FeOの分析は過マンガン酸カリウム滴定法による。

結果と考察

分析結果をTable 3およびTable 4に示す。アラバリベルト、イースタンガーツベルトおよびケララコンダライトベルトの岩石のF含有量は、それぞれ253~1,147 ppm, 26~3,053 ppm, 28~7,039 ppmであり、低含有量から高含有量と幅広い変化を示す。また、MGCのF含有量は、105~386 ppmと比較的低含有量であり、大きな変化はみられない。

アラバリベルトにおいて、片麻状霞石閃長岩のF含有量は1,147 ppmと高く、その優白質部では253 ppmと低い。また、塊状チャーノッカイトのF含有量は、1,027 ppmと比較的高い。

イースタンガーツベルトにおいて、アノーソサイトのF含有量は26 ppmと低い。ざくろ石-堇青石片麻岩のF含有量は65 ppm、黒雲母-堇青石片麻岩は531 ppmであり、黒雲母に富む後の方がF含有量が高い。斑状チャーノッカイトのF含有量は3,053 ppmであり、極粗粒ざくろ石チャーノッカイトの1,408 ppmよりも高く、黒雲母の量比に関係して、F含有量が増加する傾向を示す。

ケララコンダライトベルトにおいて、片麻状単斜輝石閃長岩のF含有量は7,039 ppmを示すものと551 ppmを示すものがあり、両者は大きく異なる。F含有量の違いは何に起因しているかは不明であるが、鏡下において、前者の閃長岩には少量の黒雲母と1 mm前後のチタン石を約1%含むが、後者の閃長岩にはそれらを全く含まない、という違いがある。また、閃長岩の巨大ジルコンを含有する暗色部は、1,561

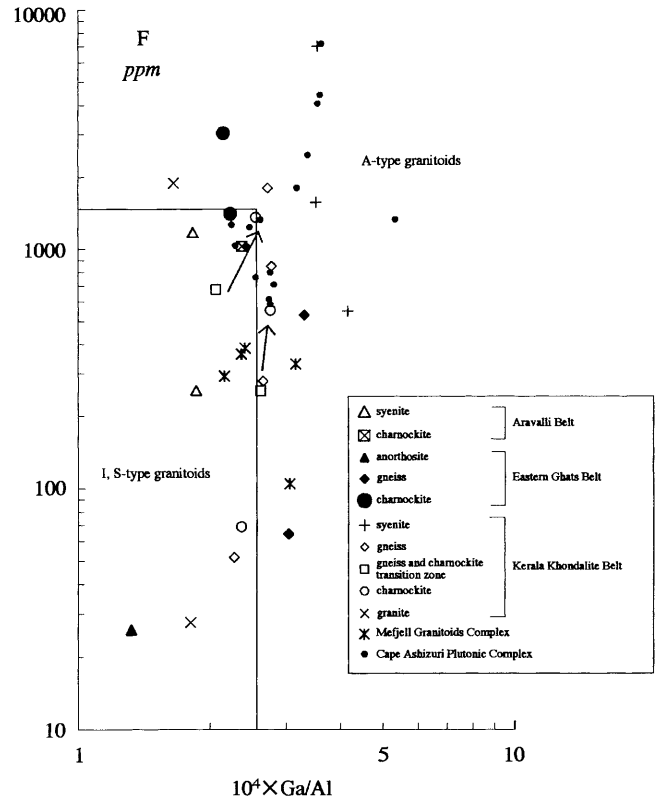


Fig. 2. Ga/Al × 10⁴ vs. F plots (diagram from Whalen et al. 1987). Arrows show increasing of F content in incipient charnockites.

ppmである。モナズ石優白質花崗岩のF含有量は1,893 ppmと高く、ざくろ石優白質花崗岩のF含有量は28 ppmと低い。黒雲母-珪線石-ざくろ石片麻岩、ざくろ石-黒雲母眼球片麻岩のF含有量はそれぞれ、845, 1,798 ppmであり、黒雲母の量比が増加すると共にF含有量が増加する傾向を示す。優白質片麻岩のF含有量は、281 ppmとやや低く、また、優白質ざくろ石片麻岩のF含有量は52 ppmと低い。鉱物組み合わせにおいて、特に黒雲母が多い試料では一般にF含有量が高く、有色鉱物に乏しい岩石ではF含有量も乏しい傾向を示す。

インシピエントチャーノッカイトと片麻岩との漸移帯の試料であるサンプル番号KK-08, 10のF含有量は、それぞれ257, 681 ppmである。サンプル番号KK-09, 11のチャーノッカイトのF含有量は、それぞれ557, 1,356 ppmであり、これらの違いは母岩の片麻岩のF含有量の違いによると考えられる。サンプル番号KK-10の漸移帯とKK-11のチャーノッカイトを比較すると、黒雲母のモードが増加しており、チャーノッカイトにおけるFの増加には、黒雲母が関与していると考えられる。石英-長石質チャーノッカイトは、有色鉱物に乏しく、F含有量は70 ppmと低い。

MGCの閃長岩は、やや有色鉱物に乏しく、岩相にも大きな変化がみられない。それらのF含有量は比較的少なく、その値に大きな変化はみられない。

Fig.2に $10^4 \times \text{Ga}/\text{Al}$ 比とFの関係を示す。また、本研究による各データとの比較のために、図中には足摺岬深成岩類の値(今岡ほか 1991)を示した。一般に、Ga含有量やGa/Al比はマグマの分化作用に敏感ではなく、塩基性岩石と珪長質岩石との間には大きな差はなく、その比はほぼ一定である(Burton and Culkin 1972)。しかしながら、Gaおよび $10^4 \times \text{Ga}/\text{Al}$ 比は、それぞれアラバリベルトで、17.2~22.5 ppm, 1.83~2.37, イースタンガーツベルトで16.4~37.7 ppm, 1.32~3.29, ケララコンダライトベルトで11.4~31.4 ppm, 1.66~4.15と大きく変化する。MGCのGaおよび $10^4 \times \text{Ga}/\text{Al}$ 比は、それぞれ17.7~27.6 ppm, 2.16~3.15である。

CO₂流体が岩石中を通過すると、その部分の水分圧が減少して、角閃岩相片麻岩中の含水鉱物が不安定になり、無水鉱物の紫蘇輝石が形成され、その部分がチャーノックイト化する。それをインシピエントチャーノックイトという(Janardhan et al. 1979)。先に述べたように、ケララコンダライトベルトのサンプル番号KK-07, 08, 09, 10, 11の試料は、同一露頭中における片麻岩からチャーノックイトへと漸移していく試料である。それらは、片麻岩からインシピエントチャーノックイトに向かってFig.2で示すように、F含有量および $10^4 \times \text{Ga}/\text{Al}$ 比が増加している。このことは、H₂Oに乏しい珪酸塩メルト中においてGaはFと親和性をもち、Fに富むメルト中ではGaF₃として溶解し易いこと(例えば、Collins et al. 1982)を支持する。

F含有量の違いは岩石のモード、鉱物組成、全岩化学組成に関連するので、今後、岩石記載、造岩鉱物の化学組成などからチャーノックイト化に伴うフッ素の挙動について検討したい。

まとめ

今回の実験では、比較的安価に販売されているオリオン290A型デジタルイオンメーターを用いて、フッ素を迅速かつ正確に、幅広い定量範囲で測定を行うことができた。岩石試料の溶融の際には、電気炉を900℃の一定温度に保つことが重要である。岩石試料の溶融後、内容物は白金るつばから剥離しにくいいため、白金るつばに直接蒸留水を加えてホットプレート上で2時間加熱する。この操作により、内容物は白金るつばから容易に剥離でき、岩石試料中のフッ素を完全に回収することができた。

岩石標準試料のフッ素定量において、低含有量から高含有量の試料において安定した値が得られた。ケララコンダライトベルトにおいて、インシピエントチャーノックイトは、同一露頭の片麻岩よりも黒雲母およびF含有量に富み、片麻岩がチャーノックイト化する際に、F含有量およびGa/Al比は増加することが明らかとなった。

謝辞 フッ素の分析にあたっては、山形大学理学部環境地球科学講座の蟹沢聰史教授および山口大学理学部化学講座の佐々木義明教授には有益な御助言をいただいた。株式会社陸地コンサルタントの長島孝行氏および東建ジオテック株式会社の梅本研吾氏には実験方法について種々議論していただいた。

文 献

- Akaiwa H and Aizawa S (1973) Behaviour of fluorine during sedimentary processes-Fluorine contents of sedimentary rocks from Tomioka, southern Gumma Prefecture, Japan. *Geochem Jour*, 7 : 1-9.
- Burton JD and Culkin F (1972) Gallium. *Handbook of Geochemistry*, II/3 31-B-31-O. Springer-Verlag.
- Collins WJ, Beams SD, White AJR and Chappell BW (1982) Nature and Origin of A-type Granites with Particular Reference to Southeastern Australia. *Contrib Miner Petrol*, 80 : 189-200.
- Fuge R and Power GM (1969) Chlorine and fluorine in granitic rocks from S.W. England. *Geochim Cosmochim Acta*, 33 : 888-893.
- Imai N, Terashima S, Itoh S and Ando A (1995) 1994 compilation values for GSJ reference samples, Igneous rock series. *Geochem Jour*, 29 : 91-95.
- 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.
- Ingram BL (1970) Determination of fluoride in silicate rocks without separation of aluminum using a specific ion electrode. *Analytical Chemistry*, 42 : 1825-1827.
- Janardhan AS, Newton RC and Smith JV (1979) Ancient crustal metamorphism at low PH₂O : charnockite formation from Kabbaldurga, South India. *Nature*, 278 : 511-514.
- 蟹沢聰史 (1978) イオン電極を用いた珪酸塩岩石中のフッ素定量。岩鉱, 73 : 26-29.
- Kanisawa S (1979) Content and behaviour in granitic rocks, Kitakami Mountains, northeast Japan. *Chem Geol*, 24 : 57-67.
- Kano T, Baba S, Biju SS, Biswal TK, Chauhan NK, Eto T, Gyani KC, Jena SK, Pandit MK, Wada H and Yoshida M (2000) Geological Fieldwork in the Aravalli and Delhi belts in Rajasthan, India, 1999. *Jour Geosci Osaka City Univ*, 43 : 149-163.
- Kesler SE, Issingonis MJ and Van Loon JC (1975) An evaluation of the use of halogen and water abundances in efforts to distinguish mineralized and barren intrusive rocks. *Jour Geochem Explor*, 4 : 235-245.
- Li Z, Tainosho Y and Owada M (2001) Petrology and characteristics of mineral composition of syenitic rocks from the Mefjell granitoid complex in the Sør Rondane Mountains, East Antarctica. *Mem Grad School Sci and Technol, Kobe Univ*, 19-A : 33-44.
- Mahalik NK (1984) Satellite imageries in geological mapping of Orissa and geomorphological study of Mahanadi-Baitarani compound data. *Res Bull Eastern Geographic Soc, Bhubaneswar*, no. 22 : 1-12.
- Mahalik NK (1990) Geology of the contact between the Eastern Ghats Belt and Singhbhum-north Orissa Craton, India. *Res Bull PG Dept Geol, Utkal Univ, SHILALEKHA, Spec. 1* : 32-41.
- Osana Y, Shiraiishi K, Takahashi Y, Ishizuka H, Tainosho Y, Tsuchiya N, Sakiyama T and Komada S (1992) Geochemical characteristics of metamorphic rocks from the central Sør Rondane Moun-

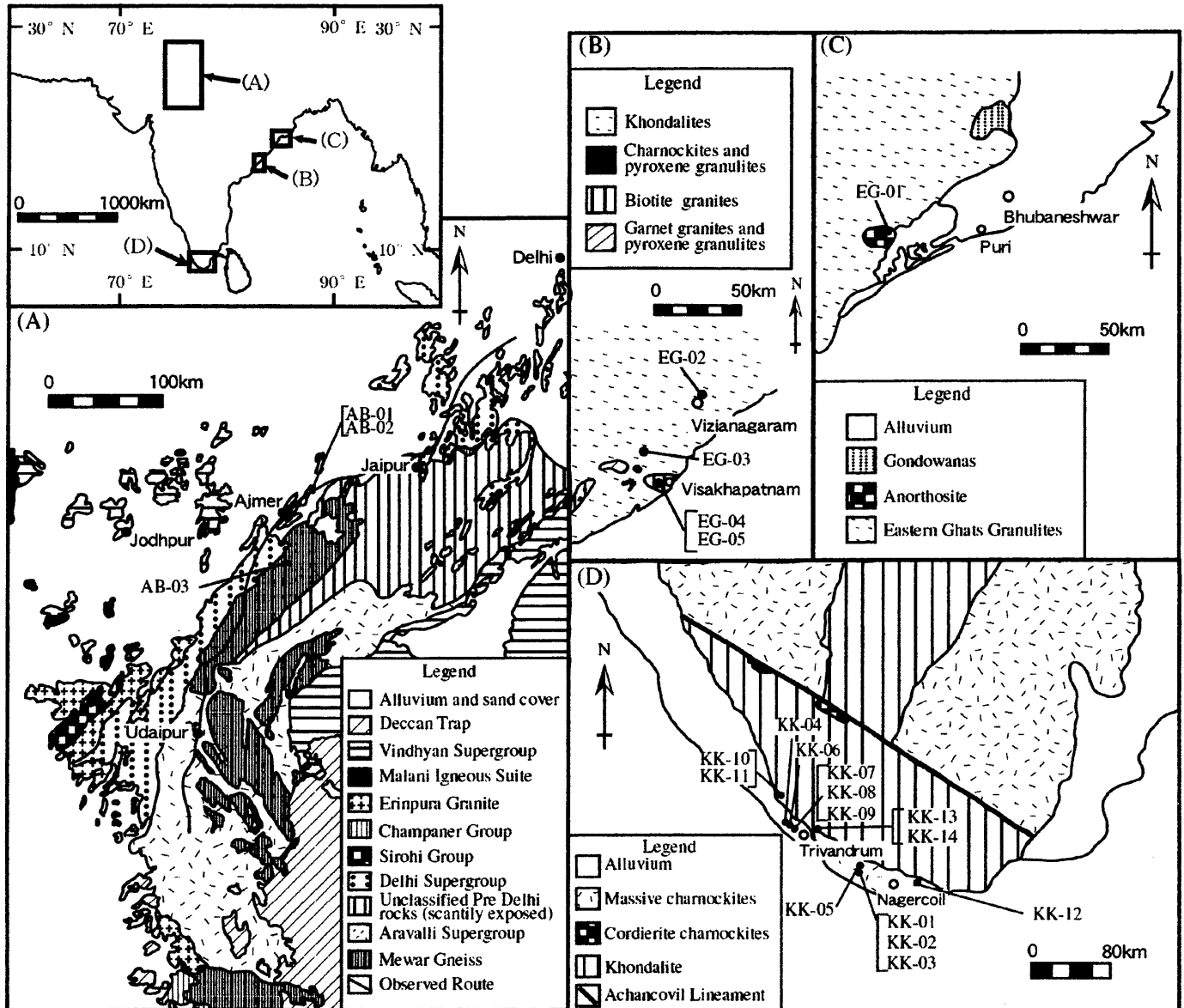
- tains, East Antarctica. *Recent Progress in Antarctic Earth Science*, eds. Y Yoshida, K Kaminuma and K Shiraishi, Tokyo, TERRAPUB, 17-27.
- Potts PJ, Tindle AG and Webb PC (1992) *Geochemical reference Material compositions: Rocks, minerals, sediments, soils carbonates, refractories & ores used in research & industry*. Whittles Publishing and CRC Press, 313p.
- Roy AB (1988) Stratigraphic and tectonic framework of the Aravalli Mountain Range. In: *Precambrian of the Aravalli Mountain, Rajasthan, India*. (Roy AB ed), Geol Soc India, Bangalore, 3-31.
- Santosh M and Drury SA (1988) Alkali granites with Pan-African affinities from Kerala, South India. *Jour Geol*, 96 : 612-622.
- Shell HR and Craig RL (1954) Determination of silica and fluoride in fluorsilicates. *Analytical Chemistry*, 26 : 996-1001.
- Sriramadas A and Rao AT (1979) Charnockites of Visakhapatnam, Andhra Pradesh. *Jour Geol Soc India*, 20 : 512-517.
- Tainosho Y, Takahashi Y, Arakawa Y, Osanai Y, Tsuchiya N, Sakiyama T and Owada M (1992) Petrochemical character and Rb-Sr isotopic investigation of the granitic rocks from the Sør Rondane Mountains East Antarctica. *Recent Progress in Antarctic Earth Science*, ed. Yoshida Y, Kaminuma K and Shiraishi K, Tokyo, TERRAPUB, 45-54.
- Tsurumaki M and Sakuramoto Y (1975) The origin of fluoride in surface waters in the Rokko Mountains, Hyogo Prefecture, Japan. *Jour Geosci Osaka City Univ*, 19 : 89-106.
- 梅本研吾・今岡照喜・山崎 徹・大和田正明 (2000) 混合融剤 (A12) を使用した岩石の蛍光 X 線分析. 山口大機器分析センター報告, 8 : 16-23.
- Whalen JB, Currie KL and Chappell BW (1987) A-type granites: geochemical characteristics, discrimination and petrogenesis. *Contrib Miner Petrol*, 95 : 407-419.
- Yoshida M, Arima M, Kano T, Kunugiza K, Venkata-Rao M, Shirahata H, Sohma T, Unnikrishnan-Warrier C, Venkatesh-Ragavan and Yamaguchi Y (1994) *Geological Survey in Southern to Eastern Peninsular India, 1992*. *Jour Geosci Osaka City Univ*, 37 : 31-54.
- Yoshida M, Arima M, Kano T, Kato Y, Kunugiza K, Shirahata H, Sohma T, Suwa K, Tainosho Y, Tani Y, Unnikrishnan-Warrier C, Venkata-Rao M, Wada H, Yamaguchi Y and Yoshikura S (1995) *Geological Survey in Southern to Eastern Peninsular India During 1993-1994*. *Jour Geosci Osaka City Univ*, 38 : 115-151.

西田和浩・山本慎一・今岡照喜・加納 隆・大和田正明. 2002. デジタルイオンメーターを用いた珪酸塩岩石中のフッ素の定量方法とその応用例. *地球科学*, 56, 27-34.

NISHIDA Kazuhiro, YAMAMOTO Shin-ichi, IMAOKA Teruyoshi, KANO Takashi and OWADA Masaaki. 2002. Determination of fluorine in silicate rocks using a fluoride ion electrode and the applications. *Earth Science (Chikyu Kagaku)*, 56, 27-34.

要 旨

オリオン290A型デジタルイオンメーターを用いた珪酸塩岩石のフッ素定量を、蒸留操作なしに行った。岩石試料の溶融は、試料と酸化亜鉛および炭酸ナトリウムを混合して、電気炉を900℃の一定温度に保ち、30分間試料の溶融を行った。白金つばに直接蒸留水を加えてホットプレート上で2時間加熱することによって、内容物は、白金つばから容易に剥離でき、岩石試料中のフッ素を完全に回収することができた。イオン強度調整剤として、0.2 Mクエン酸ナトリウム-0.2 M硝酸カリウム溶液を使用した。この方法を用いて、いくつかの岩石標準試料のフッ素定量を試みた。それらの分析値は、推奨値および既報値と良い一致を示し、好結果を得た。また、インドのアラバリベルト、イースタンガーツベルト、ケララコンダライトベルトおよび東南極のセルロンダーネ山地メフェール花崗岩コンプレックスのフッ素定量を行った。ケララコンダライトベルト中のインシピエントチャーノッカイトのF含有量およびGa/Al比は、同一露頭中の片麻岩の値よりも高い。



Appendix. Geological maps of the India and sample localities.

(A) Geological map of the Aravalli Mountains, Rajasthan (Roy 1988).

(B) Geological map of the Eastern Ghats Belt around Vishakapatnam area, eastern India (Sriramadas and Rao 1979).

(C) Geological map of the Eastern Ghats Belt around Bhubaneswar area, eastern India (Mahalik 1984, 1990).

(D) Geological map of the Kerala Khondalite Belt, southern India (Yoshida et al. 1995).