

火山岩の化学組成分析法

渡辺 一樹 : 沿岸調査課

Analysis of Chemical Composition in Volcanic Rocks

Kazuki Watanabe : Coastal Surveys and Cartography Division

1. はじめに

平成元年7月の伊東沖手石海丘の噴火や、平成3年1月頃から西表島周辺海域で発生した群発地震のように、近年はこれまで噴火歴の無い地域での噴火活動や火山性群発地震が警戒されるようになってきた。西表島周辺海域で発生した地震活動は地域住民に不安感を与え、その警戒に当たっていた石垣保安部の職員が、ヘリコプターあるいは陸行で西表島北部の中野海岸から軽石（おそらく過去に漂着したもの）を採取して、それを水路部へ輸送してきた。このように海底あるいは火山島で火山活動が始まった時、噴出した火山岩が即座に水路部に輸送されてくるケースも考えられる。火山岩の化学組成はその噴火様式に極めて重要な影響を与えており、平成3年の雲仙岳噴火の際には、九州大学理学部の手により行われた噴出岩の化学組成分析結果の速報が火山噴火予知連絡会委員に流され、火砕流を警戒すべしの声があがったことは記憶に新しい。また、この様な緊急時の対応だけでなく、平素より海底火山や火山島の火山岩の分析を進め、これらの噴火の性質や歴史を解明しておくことも重要である。

本報では、水路部における火山岩の化学組成分析手法の内、ガラスビード法による試料作製と、蛍光X線装置による主要元素10成分の分析結果を報告するとともに、今後の分析作業のてびきとしたい。

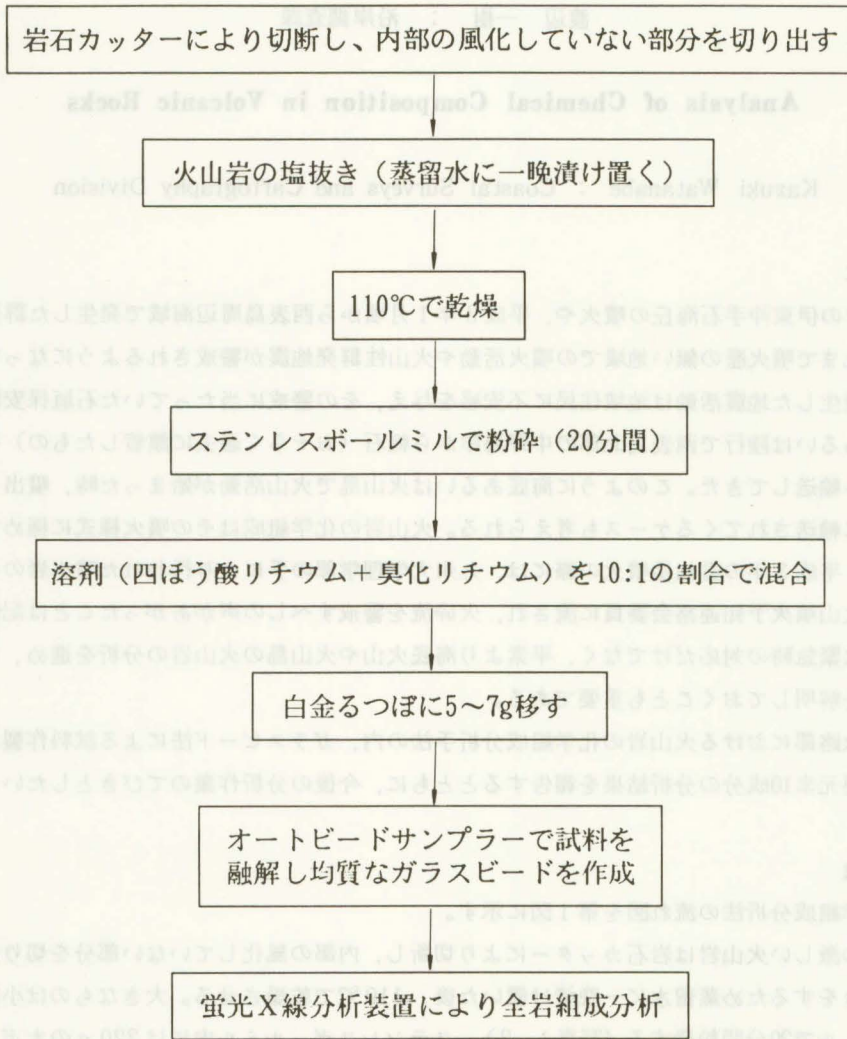
2. 分析方法

火山岩の化学組成分析法の流れ図を第1図に示す。

まず、風化の激しい火山岩は岩石カッターにより切断し、内部の風化していない部分を切り出す。付着した海水の塩抜きをするため蒸留水に一晩漬け置いた後、110℃で乾燥させる。大きなものは小割りし、ステンレスボールミルで20分間粉碎する（写真1, 2）。ステンレスボールミル内には220gの大ボール2コと80gの小ボール2コと試料を入れ、バランス調整分銅板は28枚とする。和光純薬工業（株）製蛍光X線分析用四ほう酸リチウム $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ と臭化リチウムを100:1で混合したものを溶剤として用いる。この溶剤と岩石試料粉末を10:1の割合で混合した後で、白金るつぽに5~7g移す（白金るつぽは白金とぐす以外で触れてはいけない）。ビードサンプラー（写真3）を用いて試料を酸化させるために700℃で110秒間加熱した後、1200℃で150秒間加熱し試料を完全に融解し、1200℃のまま120秒間試料を動揺させて均質なガラスビードを作製する。ビードサンプラーは自動的に以上の操作を行うが、使用中は常に冷却水の流量に注意し、試料量が少ない場合はガラスビードが片寄ってできるので動揺後に修正する。

このガラスビードを蛍光X線分析装置 System 3270（写真4）により測定し、主要元素10成分を定量する。蛍光X線分析装置による元素毎の測定条件を第1表に示す。印加電圧は50kv、管電流は50mAとしたが、P以外は20mAでも精度的には問題ない。サンプル径は通常30mmとし、小さいサンプルの時は20mmとする。

火山岩の化学組成分析の手法



第1図 火山岩の化学組成分析手法の流れ図



写真1 遠心回転ボールミル

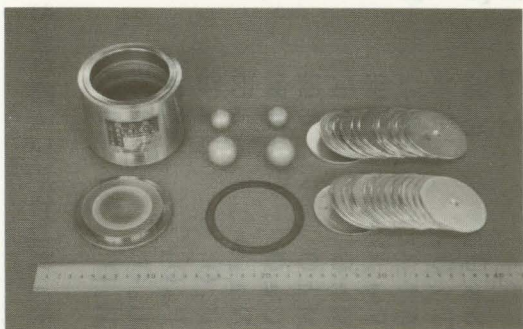


写真2 ステンレスボールとミル，バランス調整分銅板

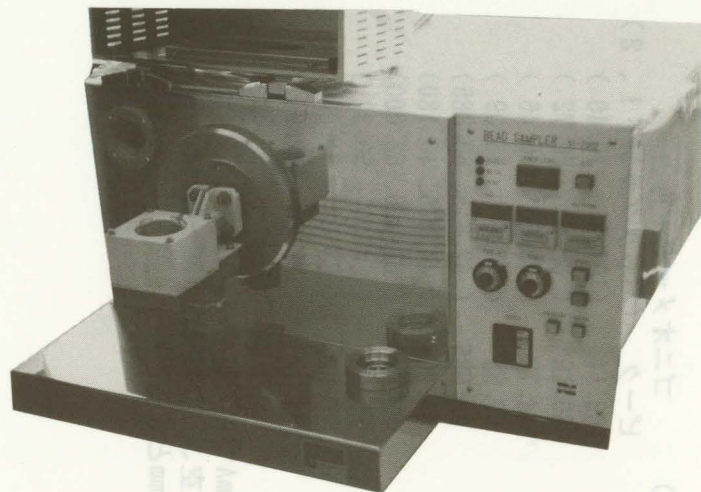


写真3 ガラスビードサンプラー



写真4 蛍光X線分析装置System 3270

第1表 主要元素の測定条件

測定元素 (X線系列)	分光結晶	検出器	波高分析器(PHA)		ゴニオメーター角	
			下限	上限	ピーク	(バックグラウンド1、2)
Si K α	PET	PC	126	300	109.11	(107.21、110.40)
Ti K α	LIF1	SC	115	335	86.16	(85.65、86.72)
Al K α	PET	PC	130	300	144.72	(143.60、146.46)
Fe K α	LIF1	SC	110	310	57.53	(57.00、58.09)
Mn K α	LIF1	SC	110	310	62.985	(62.615、63.385)
Mg K α	TAP	PC	135	300	45.265	(44.275、46.180)
Ca K α	GE	PC	145	260	62.015	(61.000、63.000)
Na K α	TAP	PC	135	295	55.22	(54.00、56.31)
K K α	GE	PC	145	265	70.02	(68.93、71.06)
P K α	GE	PC	145	255	141.11	(139.76、142.90)

印加電圧：50kV、管電流：50mA (P以外は20mAでも問題ない。)

X線フィルタ：無し、X線通路の雰囲気：真空、計数時間：30~40sec

サンプル径：通常は30mm (小さいサンプルは20mmとする。)

第2表 水路部現有の地質調査所の火成岩シリーズの標準試料

	JG-2	JR-2	JA-3	JB-3	JGb-1	JF-2
SiO ₂	76.95	75.65	62.26	51.04	43.44	65.20
TiO ₂	0.04	0.09	0.68	1.45	1.62	0.004
Al ₂ O ₃	12.41	12.82	15.57	16.89	17.66	18.43
Fe ₂ O ₃ T	0.92	0.86	6.59	11.88	15.16	0.06
MnO	0.015	0.11	0.106	0.16	0.17	0.001
MgO	0.04	0.05	3.65	5.20	7.83	0.003
CaO	0.80	0.45	6.28	9.86	11.98	0.09
Na ₂ O	3.55	4.03	3.17	2.82	1.23	2.46
K ₂ O	4.72	4.45	1.41	0.78	0.24	13.11
P ₂ O ₅	0.002	0.01	0.11	0.29	0.05	0.002
H ₂ O ⁺	0.25	1.28	0.12	0.20	1.23	0.22
H ₂ O ⁻	0.13	0.14	0.19	0.03	0.04	0.24

注) 鉄はすべて3価の鉄として表した。

第3表 主要元素の一次検量線の係数

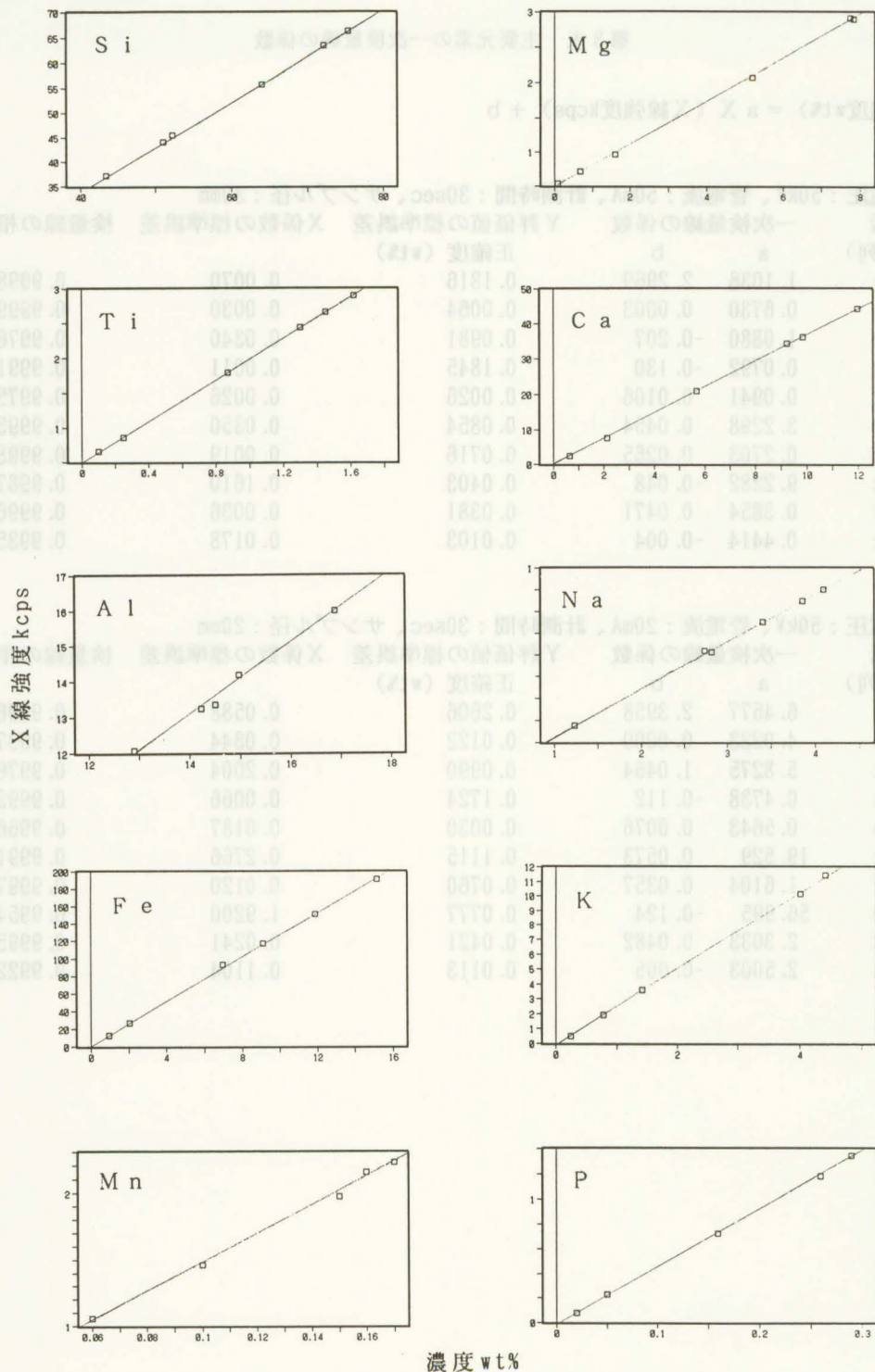
$$Y \text{ (濃度wt\%)} = a X \text{ (X線強度kcps)} + b$$

印加電圧：50kV、管電流：50mA、計測時間：30sec、サンプル径：30mm

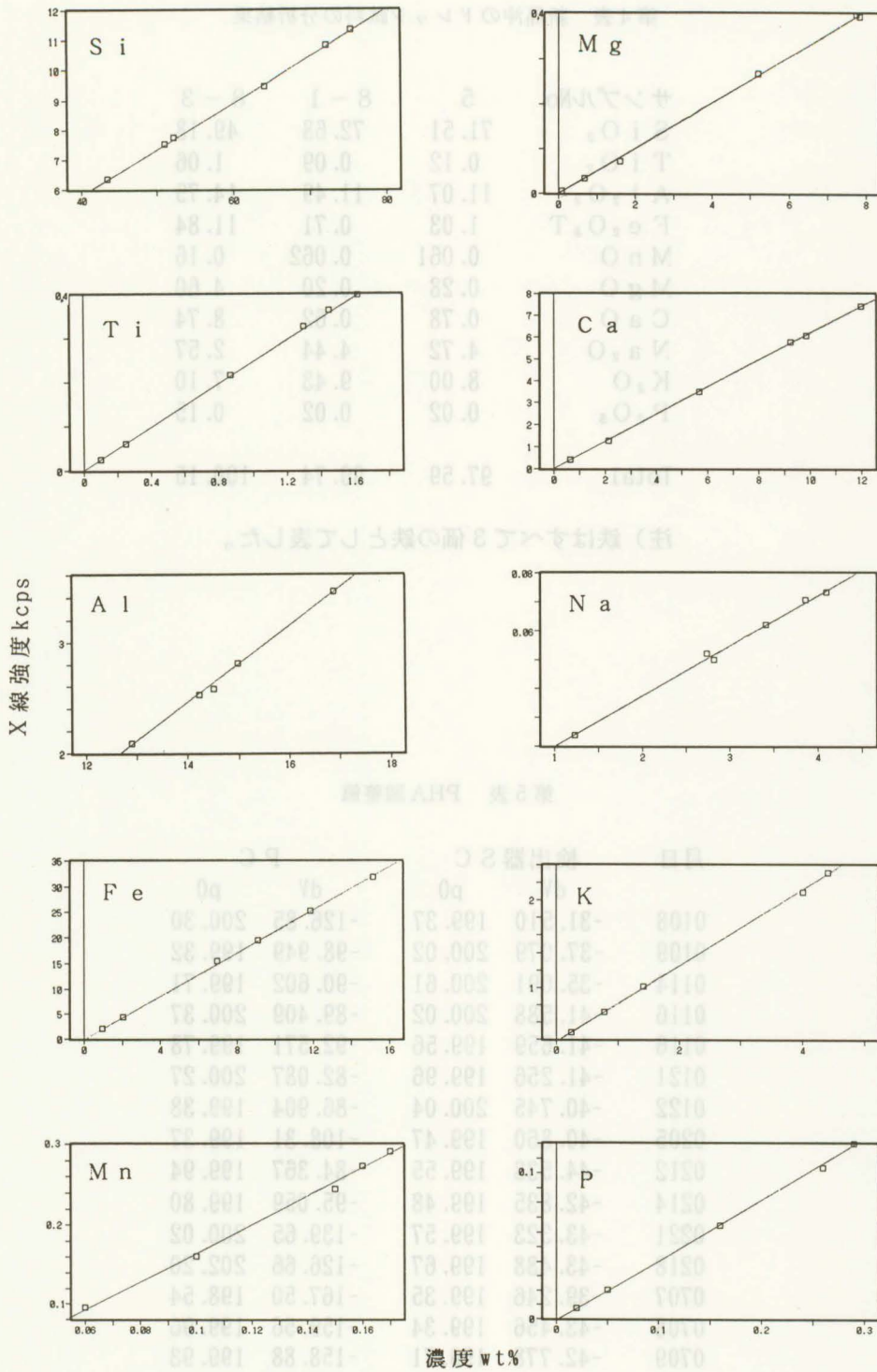
測定元素 (X線系列)	一次検量線の係数		Y評価値の標準誤差 正確度 (wt%)	X係数の標準誤差	検量線の相関係数
	a	b			
Si K α	1.1036	2.2969	0.1816	0.0070	0.9998
Ti K α	0.6730	0.0003	0.0064	0.0030	0.9999
Al K α	1.0880	-0.207	0.0981	0.0340	0.9976
Fe K α	0.0792	-0.130	0.1845	0.0011	0.9991
Mn K α	0.0941	0.0106	0.0026	0.0026	0.9975
Mg K α	3.2298	0.0454	0.0854	0.0350	0.9995
Ca K α	0.2703	0.0265	0.0716	0.0019	0.9998
Na K α	9.2282	-0.048	0.0403	0.1610	0.9987
K K α	0.3854	0.0471	0.0381	0.0036	0.9996
P K α	0.4414	-0.004	0.0103	0.0178	0.9935

印加電圧：50kV、管電流：20mA、計測時間：30sec、サンプル径：20mm

測定元素 (X線系列)	一次検量線の係数		Y評価値の標準誤差 正確度 (wt%)	X係数の標準誤差	検量線の相関係数
	a	b			
Si K α	6.4577	2.3958	0.2606	0.0588	0.9996
Ti K α	4.0223	0.0000	0.0122	0.0344	0.9997
Al K α	5.8275	1.0464	0.0990	0.2004	0.9976
Fe K α	0.4738	-0.112	0.1724	0.0066	0.9992
Mn K α	0.5643	0.0076	0.0030	0.0187	0.9966
Mg K α	19.529	0.0573	0.1115	0.2766	0.9991
Ca K α	1.6104	0.0357	0.0760	0.0120	0.9997
Na K α	56.995	-0.124	0.0777	1.9200	0.9954
K K α	2.3033	0.0482	0.0421	0.0241	0.9995
P K α	2.5003	-0.005	0.0113	0.1104	0.9922



第2図 X線管電流50mAの時の検量線



第3図 X線管電流20mAの時の検量線

第4表 新島沖のドレッジ試料の分析結果

サンプルNo.	5	8-1	8-3
SiO ₂	71.51	72.68	49.18
TiO ₂	0.12	0.09	1.06
Al ₂ O ₃	11.07	11.49	14.75
Fe ₂ O ₃ T	1.03	0.71	11.84
MnO	0.061	0.062	0.16
MgO	0.28	0.20	4.60
CaO	0.78	0.62	8.74
Na ₂ O	4.72	4.44	2.57
K ₂ O	8.00	9.43	7.10
P ₂ O ₅	0.02	0.02	0.15
Total	97.59	99.74	100.15

注) 鉄はすべて3価の鉄として表した。

第5表 PHA調整値

月日	検出器 S C		P C	
	dV	p0	dV	p0
0108	-31.510	199.37	-126.85	200.30
0109	-37.079	200.02	-98.949	199.32
0114	-35.091	200.61	-90.602	199.71
0116	-41.588	200.02	-89.409	200.37
0116	-41.659	199.56	-92.571	199.78
0121	-41.256	199.96	-82.087	200.27
0122	-40.745	200.04	-86.904	199.38
0205	-40.860	199.47	-108.31	199.37
0212	-44.538	199.55	-84.367	199.94
0214	-42.835	199.48	-95.059	199.80
0221	-43.323	199.57	-139.65	200.02
0218	-43.488	199.67	-126.66	202.20
0707	-39.246	199.35	-167.50	198.54
0708	-43.456	199.34	-159.56	199.96
0709	-42.778	199.71	-158.88	199.93

第6表 標準化処理用試料のX線強度の測定結果とそれに伴う標準化係数 α , β 値

印加電圧: 50kV、管電流: 20mA、計測時間: 30sec、サンプル径: 20mm

測定元素 X線系列	高濃度側標準化試料			低濃度側標準化試料			標準化係数	
	試料名	基準強度	測定強度	試料名	基準強度	測定強度	α	β
Si K α	JR-1	11.333	11.317	JGb-1	6.3674	6.3623	1.0023	-0.0093
			11.334			6.3526	0.9955	0.0433
			11.325			6.3479	0.9977	0.0342
			11.345			6.3532	0.9947	0.0480
			11.328			6.3531	0.9981	0.0262
			11.334			6.3502	0.9963	0.0404
			11.313			6.3700	1.0046	-0.0317
Ti K α	JGb-1	0.3968	0.3929	JR-1	0.0290	0.0265	1.0037	0.0024
			0.3969			0.0258	0.9911	0.0035
			0.4090			0.0277	0.9644	0.0023
			0.3994			0.0287	0.9920	0.0006
			0.3982			0.0251	0.9858	0.0043
			0.3995			0.0285	0.9914	0.0007
			0.3948			0.0284	1.0038	0.0005
Al K α	JGb-1	2.7409	2.7357	JR-1	2.0329	2.0571	1.0434	-0.1136
			2.7498			2.0420	1.0003	-0.0096
			2.7498			2.0410	0.9990	-0.0061
			2.7470			2.0544	1.0223	-0.0673
			2.7520			2.0434	0.9992	-0.0088
			2.7601			2.0380	0.9805	0.0347
			2.7600			2.0430	0.9874	0.0155
Fe K α	JGb-1	31.902	31.863	JR-1	2.0439	2.0517	1.0016	-0.0110
			31.971			2.0392	0.9976	0.0096
			31.956			2.0530	0.9985	-0.0061
			31.928			2.0528	0.9994	-0.0078
			31.938			2.0397	0.9987	0.0069
			31.867			2.0350	1.0009	0.0071
			31.911			2.0406	0.9996	0.0041
Mn K α	JGb-1	0.2833	0.2849	JR-1	0.1591	0.1602	0.9952	-0.0003
			0.2866			0.1551	0.9428	0.0129
			0.2826			0.1574	0.9918	0.0030
			0.2881			0.1554	0.9356	0.0137
			0.2907			0.1609	0.9569	0.0051
			0.2831			0.1602	1.0106	-0.0028
			0.2871			0.1540	0.9331	0.0154
Mg K α	JGb-1	0.4016	0.3961	JR-1	0.0059	0.0050	1.0118	0.0009
			0.3930			0.0061	1.0228	-0.0003
			0.3998			0.0058	1.0043	0.0001
			0.3916			0.0061	1.0263	-0.0003
			0.3925			0.0052	1.0217	0.0006
			0.4045			0.0053	0.9912	0.0006
			0.3999			0.0063	1.0053	-0.0004
Ca K α	JGb-1	7.4235	7.4408	JR-1	0.4087	0.4189	0.9990	-0.0098
			7.3974			0.4149	1.0046	-0.0008
			7.3919			0.4094	1.0046	-0.0025
			7.4338			0.4094	0.9986	-0.0001
			7.4184			0.4110	1.0011	-0.0027
			7.4193			0.4083	1.0005	0.0002
			7.3965			0.4118	1.0043	-0.0049
Na K α	JR-1	0.0732	0.0750	JGb-1	0.0209	0.0225	0.9970	-0.0016
			0.0744			0.0217	0.9928	-0.0007
			0.0730			0.0200	0.9862	0.0012
			0.0744			0.0219	0.9976	-0.0010
			0.0733			0.0238	1.0566	-0.0042
			0.0727			0.0235	1.0630	-0.0041
			0.0737			0.0229	1.0295	-0.0027
K K α	JR-1	1.9207	1.9088	JGb-1	0.0779	0.0771	1.0061	0.0003
			1.9122			0.0811	1.0064	-0.0037
			1.9127			0.0847	1.0081	-0.0075
			1.9049			0.0792	1.0093	-0.0020
			1.9131			0.0784	1.0044	-0.0008
			1.9152			0.0772	1.0026	0.0005
			1.9202			0.0818	1.0024	-0.0041
P K α	JGb-1	0.0229	0.0261	JR-1	0.0082	0.0103	0.9272	-0.0014
			0.0255			0.0096	0.9298	-0.0008
			0.0223			0.0100	1.1937	-0.0038
			0.0241			0.0099	1.0335	-0.0021
			0.0203			0.0074	1.1221	0.0001
			0.0212			0.0082	1.1308	-0.0011
			0.0221			0.0073	0.9932	0.0009

計数時間は30secとするが、バックグラウンドを測定せずピークのみ測定する場合は40secとする。

標準試料には地質調査所の火成岩シリーズ(第2表)を用い、同様に作製したこの標準試料を予め試料サイクルで測定し、各元素の検量線を作成して置く。実際の岩石試料の測定時は、X線強度を校正するために標準化処理用試料を1~2個測定した後、岩石試料を試料サイクルで測定し、標準試料により作成された検量線を用いて濃度計算を行う。

3. 分析結果

各元素の最近の一次検量線の係数を第3表に、検量線の相関図を第2, 3図に示す。この検量線は標準化処理した際に校正されるが、この検量線自身も時々更新していかなければならない。この検量線を使用して測定した実際の岩石試料(新島沖のドレッジ試料)の分析結果を第4表に示す。

(参考までに、蛍光X線分析装置の安定性の目安として毎回のPHA調整値を第5表、標準化処理用試料のX線強度の測定結果とそれに伴う標準化係数 α 、 β 値を第6表に示す。)

4. まとめ

火山岩の化学組成分析の精度を支配する最も大きな要因は、ガラスビードの出来具合である。つまり、溶剤と岩石試料粉末を10:1の割合で混合する際のひょう量誤差と、ガラスビードの測定面の凹凸や傷が問題となってくる。

蛍光X線分析装置System 3270は、極めて安定性が高くX線強度の変動は小さいので、標準化補正は検量線の勾配のみを補正する α 法でも十分なほどである。X線源の管電流は50mAとしたが、装置の使用時間が限られているので、海底火山噴火等の緊急を要する事態の場合は20mAでも測定可能である。

5. おわりに

本報中の分析に際しては、海洋汚染調査室諸氏の格段の御協力を頂いた。地質調査所地殻化学部の伊藤司郎博士には標準試料を提供して頂いた。ここに明記して謝意を表します。

今後、さらに新島、御蔵海山等の南方諸島周辺の火山岩類に関し、継続して分析を進めていきたい。

参 考 文 献

後藤 篤, 巽 好幸 1991: 蛍光X線分析装置による岩石試料の定量分析(I), 理学電機ジャーナル, 22, p.28-44.