

地球化学的 標準試料について

安藤 厚

1. はじめに

地球化学的標準試料とは Taylor や Flanagan によって用いられている Geochemical standard の和訳であり 主として天然産の岩石・鉱物を素材としてつくられた 化学分析用の標準試料のことである。1949年に米国地質調査所で G-1 (花崗岩) W-1 (輝緑岩) の 2 種類の珪酸塩岩石試料が 初めて国際的な共通分析試料として登場して以来 しいにその重要性が認められ 現在では各国で 70種以上におよぶ地球化学的標準試料または それに準ずる化学分析用の標準試料がつくられている。これらの標準試料は いずれも国際的に配布され より正確な地球化学的データを得るための 同位元素を含む化学分析用の標準物質として Earth Science の研究者にとって不可欠のものとなっている。 しかれば 現在どのような標準試料がだされているのか その入手方法は 分析データはどのようにして調べたらよいか などの諸点についてその概要を紹介しよう。

現在 地球化学的標準試料の作成計画をとくに熱心に押し進めているのは 米国とフランスである。その他カナダ イギリス ベルギー 東ドイツ ソビエト スイス タンガニカ および日本の諸国で それぞれ自国産の岩石・鉱物をもとにして標準試料がつくられている。

2. 名称について

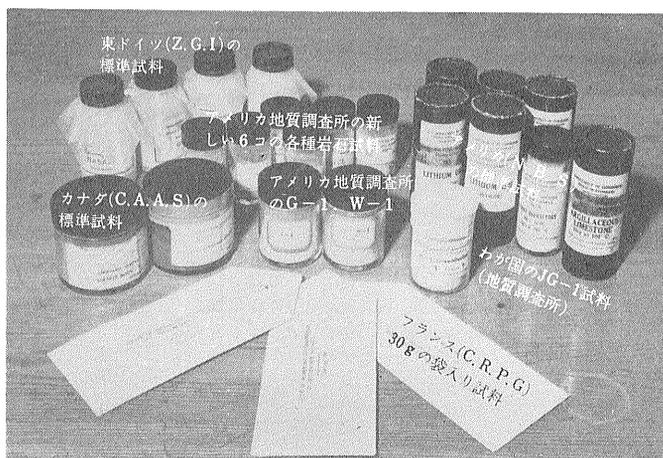
米国地質調査所で最初にだされた G-1 W-1 試料は silicate rock standard, rock standard, rock sample, analyzed sample, reference sample (material) または単に standard sample など 各研究者によって多くの呼び名が使われている。しかし 最近では N.B.S. (National Bureau of Standards, 米国) など でだされている標準試料のうち 天然産の岩石・鉱物を素材とするものはもちろんのこと その他 珪酸塩やアルミナなどを主成分とする工業的製品などで 地球化学の研究上 分析用標準物質として有用なもの

はすべて 総称して Geochemical Standard 地球化学的標準試料と一般的によばれるようになってきた。ここで述べる地球化学的標準試料とは このように広い意味の内容をもち その中には最初から地球化学的標準試料として作成されたものではない多数の試料を含んでいる。

3. 現在発行されている地球化学的標準試料 とその入手方法

第1表は 1967年2月に 米国地質調査所の Flanagan によってまとめられた世界各国の地球化学的標準試料の総括に 筆者がさらにその後発行された数種の試料を加えたものである。全部で73種類におよぶ。

これらの標準試料の入手方法であるが 直接 第1表の下にかいてある発行機関に申し込みばよい。このうち 米国地質調査所 (1) フランスの C. R. P. G. (5) タンガニカ地質調査所 (1) D. D. R. の Z. G. I. (6) わが国の地質調査所 (13) などでは 分析値を出すための研究協力か 明らかに地球化学の研究に使用する場合は 送料は発行機関負担で無料で入手できる。この場合は 試料の送付を頼む場合 たとえば 珪酸塩の主成分分析を行なうとか ウラン トリウムを分析したいとか 明記するとよい。また分析データが出た場合 研究論文がでた場合は 報文を 報文がでなくても データだけを発行機関に報告しておけば 発行機関で数年ごとに発行するデータ集に分析者と分析値が掲載される。無料なのは あくまでも 地球化学や分析化学研究の振興を目的としているためで 有料配布の N. B. S. などとは目的がやや異なっている。N. B. S. (1) B. A. S. (3) C. A. A. S. (5) は有料である。第1表の中では 有名な G-1 C. A. A. S. 発行の Syenite rock-1 N. B. S. の Soda feldspar 99. (長石)などのすでに入手不能となった標準試料は除外した。



各国で発行されている地球化学的標準試料

第1表 地球化学的標準試料と発行機関名

試料の名称	試料番号	発行機関名	備考
安山岩	Andesite	AGV-1	12
玄武岩	Basalt	BR	5
		BM	6
		4978	11
		BCR-1	12
		JB-1	13
ボーキサイト	Bauxite	69a	11
黒雲母	Biotite	X	8
		MICA-Fe	5
耐火物煉瓦	Brick, fire	269	3
	Brick, silica	267	3
		102	11
カルシウム珪酸塩	Calc silicate	M-3	4
セメント	Cement	1011	11
		1013	11
		1014	11
		1015	11
		1016	11
粘土質頁岩	Clay shale	TB	6
輝緑岩	Diabase (dolerite)	I-3	4
		4984	11
		W-1	12
ドロマイト	Dolomite	400	10
ダナイト	Dunite	DTS-1	12
斑禰岩	Gabbro-diorite	4982	11
ガラス	Glass	89	11
		91	11
		92	11
		93	11
花崗岩	Granite	G-B	2
		I-1	4
		GR	5
		GA	5
		GH	5
		GM	6
		G-2	12
花崗閃緑岩	Granodiorite	GSP-1	12
		JG-1	13
赤鉄鉱	Hematite	453	10
角閃石	Hornblende	X	8
鉄鉱石	Iron ore	175/1	3
		27e	11
		28a	11
石灰岩	Limestone	KH	6
		401	10
		1a	11
マンガン鉱石	Manganese ore	176/1	3
		25c	11
磁鉄鉱	Magnetite	450	10
マグネサイト	Magnesite, burned	104	11
白雲母	Muscovite	X	8
		P-207	12
霞石閃長岩	Nepheline syenite	X	7
		STM-1	12
橄欖岩	Peridotite	PCC-1	12
葉長石	Petalite	182	11
燐鉱石	Phosphate	120a	11
耐火物	Refractories	76	11
		77	11
		78	11
		103a	11
		198	11
		199	11

珪砂	Sand, glass	165	11
片岩	Schist	M-2	4
スラッグ	Slag	174/1	3
		248/1	3
		249/1	3
錫鉱石	Sn ore	138	11
リシヤ輝石	Spodumene	181	11
硫化鉱石	Sulfide	X	9
トナル岩	Tonalite	T-1	1
亜鉛鉱石	Zn ore	113	11

同機関(9)より発行されている Syenite は現在は入手不能

発行機関名

1. Commissioner, Geological Survey, P. O. Box, 903, Dodoma, Tanzania.
2. E. Aleksiev and R. Boyadjieva, Geological Institut, Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, Bulgaria.
3. Bureau of Analyzed Samples, Newham Hall, Middlesbrough, England.
4. A. B. Poole, Department of Geology, Queen Mary College, Mile End Road, London, E. 1, England.
5. H. de la Roche or K. Govindaraju, Centre de Recherches Petrographique et Geochimiques, B. P. 682, Nancy, France.
6. K. Schmidt, Zentrales Geologisches Institut, Invalidenstraße 44, 104. Berlin, Deutsche Demokratische Republik.
7. A. A. Koukharenko, Department of Mineralogy, Leningrad State University, Leningrad V-164, U. S. S. R.
8. T. Hugli, Mineralogisch-petrographisches Institut, Universität, Bern, Switzerland.
9. G. R. Webber, Department of Geological Sciences, McGill University, Montreal 2, Canada
10. G. Fraedrick Smith Chemical Company, P.O. Box 23344, Columbus, Ohio, 43223.
11. Office of Standard Reference Materials, National Bureau of standards, Washington, D. C., 20234.
12. F. J. Flanagan, U. S. Geological Survey, Washington, D.C., 20242. For muscovite P-207, M. A. Lanphere or G. B. Dalrymple, U.S. Geological Survey, Menlo Park, California, 94025.
13. A. Ando, Geochemical Research Section, Geological Survey of Japan, 135 Hisanoto-cho, Kawasaki, Japan (川崎市久本町135 工業技術院地質調査所 技術部 地球化学課 標準試料係)

4. G-1 W-1 と米国地質調査所の活動

世界で最初につくられた2つの共通珪酸塩岩石標準試料G-1(花崗岩) W-1(輝緑岩)は最も歴史が古く この2試料におよぶほどよく研究された標準試料は他にない。Fleischer (1965)によると 1949年に作成されて以来 G-1 W-1 試料中の74元素が定量され 世界22ヶ国の105の研究室より256の研究報告がだされてをり 分析方法も 重量分析法 容量分析法 ポーラログラフ分析法 X線分析法 分光光電分析法 蛍光分析法 放射能測定分析法 放射化分析法 質量分析法などのほとんどあらゆる方法が適用されている。それではG-1 W-1 試料がなぜどのようにしてつくられ作成後16年後に Fleischer(1965)によって分析データがまとめられるまで どのような経過をたどったかを知ることには 地球化学的標準試料の役割りを理解する上にきわめて重要である。

1949年 M. I. T. の Fairbairn は 当時 Ahrens らによって確立された直流アーク法による珪酸塩岩石主成分の分光分析に注目していた。この方法は 従来熟練と長い手間を必要とした珪酸塩の化学分析を機器分析によって能率化できる最初の可能性を示していたからであつ

G-1の代りに作成された

K-Ar, Rb-Sr 年代測定用

調製中

た。Fairbairn は将来 機器分析がさかんとなった場合 機器分析は物理量の相対的測定であるため 当然 標準試料が必要となることを予見した。機器分析ではとくに分光分析の場合は 試料の化学組成ばかりではなく 物理的な状態の差が影響を与える。また合成標準系列を試薬より作成した場合には 上記の物理的な状態の差ばかりではなく 分析試料中の予期せぬ化学成分の存在による影響も考慮しなければならない。天然の岩石試料で 分析値の分ったものを標準試料とすれば理想的であるが 一度に多くの標準岩石試料を確立することは困難である。そのためまず 酸性岩の花崗岩と 塩基性岩の輝緑岩をえらび 分析値を確立し 分析を実施する場合 合成標準系列をこの天然の標準岩石試料でチェックすれば便利でもあり有用であると考えたのであった。Fairbairn の計画に対し 米国地質調査所とカーネギー地球物理研究所がスポンサーとなって G-1 W-1 試料がつくられたのであった。この立案者たちが作成したのは実はG-1(約50kg) だけであり W-1(約100kg) はこの立案の少し前に 米国地質調査所の一職員が独自で作成していたものを提供してもらったとのことである。そのため2試料の作成量が異なっている。

1びん約70g入り。2試料は全世界の主要な研究機関に配布され分析が依頼された。最初の分析データは作成の2年後 Fairbairn ら(1951)によって公表され大きな反響をまきおこした。岩石試料について 共通試料の世界的な共同分析の実施はこれが初めてであった。それぞれ各国で一流の研究所の名声高い分析者たちの

分析結果は 必ずしもよい一致をみなかったのであった。分析結果にはかなり大きな差があり その現実を前にして化学者たちは驚いたのであった。分析値を決める試みは まず 分析方法の検討と改善という新しい必要性を産み出し 当然のことながらその方向に努力が集中された。その結果 分析法の改善と分析値の発表は年を追って増加し続け Stevens (1960) Fleischer & Stevens (1962) Fleischer (1955) と長年月にわたって分析値の総括的報告が出されている。

Fairbairn が最初に望んだ主成分の推せん値が出されたのは 試料の作成後 10年以上もあとのことである。Stevens & Niles (1960) Fleischer & Stevens (1962) Ingamells & Suhr (1963) らが それぞれ多数の分析値を統計的に考察して主成分の推せん値を提出している。Fleischer (1955)によれば G-1:68 W-1:72の主成分分析結果が報告され その他多くの主成分元素の部分的な分析が行なわれている。一方 微量成分についても 多くの研究者によつて 総ゆる方法を使って分析値が報告された。微量成分については 一部の分析困難な元素や ごく微量な元素の分析方法が開発され 地球化学のデータに新しい知見や考察が加えられた。分析方法の進歩に伴い ここ10年間に 分析値が数倍または数分の1に 極端な場合は含量の桁が変わった微量元素も少なくない。このように G-1 W-1 の作成は最初の考えとはかなりちがった予期せぬ学術上の重大な貢献を産み出してしまったのであった。

しかし困ったことが起こってしまった。これは予期されていたことであったが せっかく分析値が出揃ったとき 試料が使い果たされてしまったのである。当然 作成量の少ない G-1 が 先づ入手不能となった。W-1 はまだ残部が多少はあるらしい。G-1 は世界の研究者の渴望にもかかわらず すでに歴史的な金字塔となってしまった。そのため 米国地質調査所では さらに 新たな標準岩石試料6種類を各200kg 程度作成し 今後長期間にわたり供給可能な手筈をととのえた。それらは G-2(Granite 花崗岩) この試料はG-1 の代りとなるものである GSP-1(Granodiorite花崗閃緑岩) AG V-1(Andesite 安山岩) BCR-1(Basalt 玄武岩) PCC-1(Peridotite 橄欖岩) DTS-1 (Dunite ダナイト) の各試料であり 火成岩についての基本形を揃え

第2表 G-1 W-1 主成分の推せん値

	1 a	G-1 2 a	3 a	1 b	W-1 2 b	3 b
SiO ₂	72.41	72.64	72.52	52.46	52.64	52.58
Al ₂ O ₃	14.27	14.04	14.08	15.03	14.85	14.94
Fe ₂ O ₃	0.87	0.87	0.85	1.41	1.41	1.38
FeO	0.98	0.98	0.94	8.74	8.74	8.71
MgO	0.41	0.41	0.35	6.62	6.62	6.52
CaO	1.39	1.39	1.36	10.96	10.96	10.92
Na ₂ O	3.32	3.32	3.29	2.07	2.07	2.15
K ₂ O	5.45	5.45	5.52	0.64	0.64	0.63
H ₂ O ⁺	0.34	0.34	0.25	0.53	0.53	0.45
H ₂ O ⁻	0.06	0.06	0.02	0.16	0.16	0.08
TiO ₂	0.26	0.26	0.26	1.07	1.07	1.08
P ₂ O ₅	0.09	0.09	0.09	0.14	0.14	0.14
MnO	0.03	0.03	0.026	0.16	0.16	0.17
CO ₂	0.08	0.08	0.08	0.05	0.05	0.07
Others	—	—	0.292 ^a	—	—	0.196 ^b
Sum (O=F ₂)	99.96	99.96	99.93	100.04	100.04	100.02
	—	—	0.03	—	—	0.01
Sum Total Fe as Fe ₂ O ₃	99.96	99.96	99.90	100.04	100.04	100.01
	1.96	1.96	1.90	11.17	11.17	11.10

^a Trace elements, mainly ZrO₂ 0.028, F 0.07, BaO 0.12, SrO 0.031, Rb₂O 0.024.
^b Trace elements, mainly ZrO₂ 0.022, F 0.03, Cr₂O₃ 0.016, V₂O₅ 0.045, CuO 0.014, ZnO 0.014, BaO 0.015, SrO 0.021.
 1 a and 1 b—STEVENS and NILES (1960).
 2 a and 2 b—FLEISCHER and STEVENS (1962).
 3 a and 3 b—preferred values, INGAMELLS and SUHR (1963).

である。米国調査所内で行なわれた分析結果はすでに Flanagan(1966) によって報告されている。米国地質調査所ではこの他 K-Ar, Rb-Sr 法による年代測定用の雲母試料(Muscovite 白雲母)P-207 を作成配布している。

5. その他の国の活動

N.B.S., B.A.S. を除いて とくに岩石試料を地球化学の研究用に作成して各国の機関についてその概要を述べよう。

・フランス C. R. P. G

ナンシーの C. R. P. G. では Roubault, Govindaraju らが熱心に標準試料の作成を行なっており最初 GR (花崗岩)を 12kg つくつたのを手初めに 次には GA GH (ともに花崗岩) BR (玄武岩) の3種類の試料を 80~160kg つくつた。分析結果は Roubault らによって (1962~3 1966)の2回にわたり報告されている。最近(1967 6月) 黒雲母の標準試料MICA-Fe を50kg 作成し配布し始めた。私信によれば最近超塩基性岩石の標準試料を 1000kg 作成したそうである。事実とすれば量としては最高記録である。上記の標準試料は申し込めば無料で30g の袋入試料が配布される。

・カナダ C. A. A. S.

Nonmetallic standards committee Canadian Association for Applied Spectroscopy, 発行の Syenite rock-1 (閃長岩)と Sulphide ore-1 (硫化鉄石) の2種類の標準試料は McGill 大学の Webber に申し込めば \$5/bottle で配布をうけられる。Syenite rock-1 は約 180lb 作成したがすでに一般配布分はなくなってしまったのは残念である。Sulphide ore は Falconbridge のニッケル鉱山で採取した含ニッケル硫化鉄鉱である。上記の2試料は 1/4 lb 入りである。分析結果は C. A. A. S. (1961) Webber (1965) の2回報告されている。

・米 国 N. B. S.

米国 National Bureau of Standards の標準試料のうち地球化学の研究に役立つものは第1表にのせたものだけでも31種にのぼる。化学成分は N. B. S. 資料にのせてあり分析値はしばしば分析方法の改良によって訂正される。しかし地球化学者の注意をひく微量成分の含量は Geochimica et Cosmochim. Acta などの学術誌にしばしばみかけるがそれらの含量の一致はまだあまりよくない。

・東 ドイツ Z. G. I.

D.D.R. の Zentrales Geologisches Institut の Schmidt, Grassmann らは G-M (花崗岩) BM (玄武岩) KH (石灰岩) TB (粘土質頁岩) の4種類の標準試料を各約 100kg 作成している。作成法と分析結果は Grassmann

(1964) Grassmann (1966) に公表されている。

・ソビエト連邦

Flanagan の記載には ソビエトの標準試料は Leningrad State University の Nepheline syenite 1種のみである。しかしソビエトの文献をみていると C-1(花崗岩)などの名称はよくでてくる。ソビエトでは E.M. Yanishevsky : Head of the Geological and Geochemical Trust, State Geological Committee of the U.S.S.R. Moscow で標準試料の作成を行なっているようであるが自由諸国のごとく 広く各国に配布して分析することを行っていないので事情はよく分らない。目下調査中である。

・そ の 他

以上の他 タンガニイカ地質調査所の T-1(トナル岩) ブルガリア科学アカデミー発行の G-B (花崗岩) 英国 Bureau of Analyzed Sample 発行の耐火物 269 267 鉄鉱石 175/1 マンガン鉄 176/1 スラッグ 174/1 248/1 249/1 スイス ベルン大学の Hugi が作成した 黒雲母 角閃石 白雲母試料がある。この他 次項目で述べるわが国の地質調査所の JG-1 (花崗閃緑岩)と JB-1 (玄武岩)試料がある。

6. わが国の地質調査所発行の JG-1 と JB-1 について

地質調査所では筆者が中心となって 国産の岩石を素材として標準試料系列をつくる計画が進められている。現在のところ 栃木県沢入(そり)の花崗閃緑岩(JG-1)と 長崎県佐世保市郊外妙観寺峠の玄武岩 (JB-1) について 試料の作成が行なわれ JG-1 はすでに本年3月に完成し 国内および諸外国の分析機関に配布し 分析を依頼中である。JB-1 も本年中には完成予定である。JG-1 は 原岩約 100kg を粉砕し 約75g 入りの試料を 1,280 本を作成した。わが国の標準試料の特長は 海外の標準試料がすべて スチール製のジョー・クラッシュャやロール・ミルを使用しているのに対し とくに鉄粉などの混入を避けるため 同じ岩質の岩石で作成した大型の粗粉碎用の鉢や 同質岩製の大型のフレット・ミルを用いて粉砕を行なつた点にある。この方法では天然の岩石組成をできるだけ損わずに試料を作成でき 手間はかかるが良質の地球化学的な意義をもつ標準試料をつくることができる。国内の研究者で JG-1 を研究のため使用したい人は遠慮なく申し出れば 無料で配布をうけることができる。ただし 分析値がでた場合は断片的なものでもよいから報告をお願いしたい。

7. 地球化学的標準試料に対する国際的な管理について

地球に関する学問は 地球はひとつであり 各国の分

析値にくい違いができては困るのである。G-1 W-1 をかわきりに まず各国でそれぞれ国内の要求をみたすために標準試料が作成されたが 各国の研究者間に自然と お互いに試料を交換し合つて分析値の確立に共同作業を行なう慣習ができあがっている。しかし 多数の試料が作成されると まぎらばしい名前があつたり またよく知られていなかったりすることがある。そこで 国際的な地球化学的標準試料の委員会をつくり 情報の連絡やデータの発表をしてもらいたいへん便利である。現在 このような趣旨にそつて 米国地質調査所の Flanagan が Geochemical Society の地球化学的標準試料委員会の委員長となり 各国の代表委員の協力を得て 国際的な組織をつくる努力をしているが それが成功すれば 秋ごろには 何らかの形で発足できることにならう。

(筆者は地球化学課)

地球化学的標準試料の分析データの総括報告

Fairbairn H. W. et al. (1951) A cooperative investigation of precision and accuracy in chemical, spectrochemical and modal analysis of silicate rocks. U.S. Geol. Surv. Bull. 980, 71 pp.

Stevens R. E. et al. (1960) Second report of a cooperative investigation of the composition of two silicate rocks. U.S. Geol. Surv. Bull. 1113, 1-26.

Fleischer M. & Stevens R. E. (1962) Summary of new data on rock samples G-1, and W-1. Geochim et Cosmochim Acta 26, 525-543.

Fleischer M. (1965) Summary of new data on rock samples

G-1 and W-1 1962-1965. Geochim et Cosmochim Acta 29, 1263-1283.

Flanagan F. J. (1967) U. S. Geological Survey silicate rock standards. Geochim et Cosmochim Acta 31, 289-308.

Flanagan F. J. & Gwyn M. E. (1967) Sources of geochemical Standards Geochim et Cosmochim Acta 31. 1211 ~1213.

Aleksiev E. & Boyadjieva R. (1966) Content of rare earths in the standard igneous rocks G-1, W-1 and G-B. Geochim et Cosmochim Acta 30, 511-513.

Taylor S. R. & Kolbe P. (1964) Geochemical Standards. Geochim et Cosmochim Acta 28, 447-454.

Roubault M., Roche H. & Govindaraju K. (1962-1963) L analyse des roches silicatees par spectrometrie potentiometrique au Quantometre A.R.E. et son controle par des roches etalons, Sciences de la Terre, Tome IX, No. 4, p. 339-371

Roubault M., Roch H. & Govindaraju K. (1966) Rapport sur quatre roches etalons geochimiques: Granites GR, GA, GH et Basalte BR. Science de la Terre, Tome XI, No. 1, 105-121.

Canadian Association Applied Spectroscopy (1961) Report of nonmetallic standards committee. Appl. Spectroscopy 15, 159-161

Webber G. R. (1965) Second report of analytical data for CAAS syenite and sulphide standards. Geochim et Cosmochim Acte 29, 229-248.

Grassmann H. (1964) Die Standardgesteinsproben des ZGI. Zeitschrift fur angewandte Geologie, 10, 555-557.

Grassmann H. (1966) Die Standardgesteinsproben des ZGI. Ibid., 12, 368-378.

・日本地質学会

1. 昭和42年10月11日 (水)~14日(土)
2. 日本地質学会 第74年総会ならびに日本地質学会 日本鉱山地質学会 日本鉱物学会 日本岩石鉱物鉱床学会 日本粘土学会 連合学術大会

3. 名古屋大学 (豊田講堂 教養部)

名古屋市千種区不老町

4. 日本地質学会行事委員会

5. 東京都文京区本郷7-3-1

東京大学理学部地質学教室 日本地質学会

Tel. 東京 (03) 812-2111 (内線2432)

・石炭科学部会

1. 昭和42年11月9日(木)~11日(土)
2. 第4回石炭科学 (石炭の地球科学・組織・化学的性質・加工等に関する講演会)
3. 九州大学工学部
4. 燃料協会石炭科学部会
5. 東京都中央区銀座4-5 西銀座ビル内 燃料協会 東京 (03) 561-3760

・日本花粉学会

1. 昭和42年10月11日 (水)
2. 花粉学・花粉分析・花粉応用
3. 神戸大学 (神戸市)
4. 日本花粉学会
5. 京都市左京区北白川 京都大学農学部応用植物学教室 Tel. 京都 (075) 77-8111 (代表)

・物理探鉱技術協会

1. 昭和42年10月17日 (火) -19日 (木)
2. 昭和42年度鉱業関係学協会合同秋季大会
3. 九州大学 (福岡市 箱崎町)
4. 日本鉱業会 物理探鉱技術協会その他
5. 東京都中央区銀座8-7 日本鉱業会 Tel. 東京 (03) 572-5091 川崎市久本135 地質調査所内 物理探鉱技術協会 Tel. 川崎 (044) 83-3171

・日本地下水学会

1. 昭和42年10月20日 (金) ~21日 (土)
2. 昭和42年度秋季講演会と見学会
3. 弘前市文京町 弘前大学教育学部 会議室
4. 5. 神奈川県川崎市久本135 地質調査所応用地質部水資源課内 日本地下水学会 Tel. 川崎 (044) 83-3171

[注] 1. 開催年月日 2. 会合名 3. 会場
4. 主催者 5. 連絡先 (掲載順位は原稿到着順)

