第 2 表 重晶石の化学分析法

由来するものとしてこれ等の夾雑物を除いて, Ba, Ca, S, O の原子比を計算し実験式を求めると $(\text{Ba}_{0.97} \text{Ca}_{0.02})_{0.99} \text{S}_{1.00} \text{O}_{4.00}$ となり BaSO_4 の化学式に良く一致する。やゝ珍しい晶相をもつた重晶石の一例としてここに報告する。

終りに臨み, 本研究の機会を与えられ, 終始御指導を頂いた大森教授に深謝の意を表す。又, 産状等を調査され, 研究試料を恵与された仙台通産局小野田匡高課長並びに同津田折七技官に謝意を表す。尙, 本研究に費した費用の一部は文部省科学研究費助成金によつた。

岩石鑛物の分光分析學的研究 (I)

(基礎実験)

Spectrographic studies of some rocks and minerals (I)

(Fundamental experiments)

植 田 良 夫 (Yoshio Ueda)*

Abstract: Spectrographic analysis of the trace constituents in the same rock were done with Shimazu medium Quartz Spectrograph QF-60, using the following light sources: (A) continuous direct current ark, (B) continuous alternating current ark, (C) interrupted alternating current ark, (D) high voltage condensed spark. Two modifications of the source lens system were employed such as to image the source on the slit and on the collimating lens. The greatest sensitivity among these light sources were given by continuous direct current ark, producing an image of the source at the slit of the spectrograph.

* 東北大学理学部岩石鑛物鑛床学教室

緒 言

同一目的に対して、同一条件で製作された装置に於ても、その個々によつて特性があり、又使用に際しても特別の注意を必要とする。而してそれが精度の高い、複雑な装置になればなる程、その精度限界まで能力を発揮せしめることは各種の困難が伴つて来る。その装置を使ひ其の実験結果を解析する為には、装置の具備する精度を出来得る限り発揮せしめる如き条件を確立することが必要である。筆者はかゝる見地から、当教室に数年来懸案となりようやく購入された分光分析器並びに発光装置が一応発光分光分析¹⁻¹⁰⁾器として半定量、定性的目的に使用し得る限界に整備されたので、或る特定の岩石に対し、発光方法、発光条件等を吟味して、その岩石中に含まれる元素の定性、定量的な検出能力の検討を試みた。

その結果をこゝに報告して、諸氏の御批評、御教示を載ければ幸とするところである。

装 置

次に述べる装置は何れも島津製作所のものを用ひた。

1. 分光写真機 水晶プリズム分光写真機 QF-60 で中型に属するものである。1900 Å~8000 Å の波長¹¹⁾ 写真を 10"×4" (254mm×102mm)、又は 10"×2" (254mm×51mm) の乾板に撮影する。

2. 発 光 装 置

(1) 大型フォイスナー式火花装置 本装置の回路図は図1の如くである。交流 100V 電源を使用し、抵抗により一次電圧を適当に加減すること

- 1) 柴田雄次：分光化学，前編 1953，後編 1944 (裳華房)
- 2) 太秦康光：分光化学分析法，1939 (養賢堂)
- 3) 河出書房：物理実験学，第6巻，光学 1939
- 4) E. Löwe：Optische Messungen. Dresden & Leipzig, Dritte auflage, (1939)
- 5) W. R. Brode：Chemical Spectroscopy. New York, 2nd Ed., 1943
- 6) R. A. Sawyer：Experimental Spectroscopy, New York, Prentice Hall, 1944
- 7) G. R. Harrison et al; Practical Spectroscopy, New York, Prentice Hall, 1948
- 8) R. L. Mitchell：The Spectrographic Analysis of soils, plants and related materials, Harpenden, England, Commonwealth Bureau of Soil Science, 1948
- 9) C. Candler：Practical Spectroscopy, London, Hilger and Watts, 1949
- 10) 応用物理学会編：分光分析 1952 (丸善)
- 11) Harrison：Wave-length Table (Massachusetts Inst. of Technology, 1939)

第 1 図 島津火花発生装置回路図

低 圧 回 路		高 圧 回 路	
N	単 捲 変 圧 器 切 換	T	変 圧 器
A.T.	単 捲 変 圧 器	D ₁ , D ₂	塞 流 線 輪
T	変 圧 器	C	蓄 電 器
F	表 示 ム ン プ	C, A	他 の 蓄 電 器 を 接 続 す る 端 子
M	同 期 電 動 機	U	回 転 断 続 器
K	回 路 開 閉 器	L	誘 導 線 輪
T.S.	変 圧 器 の 開 閉 器	E	保 護 火 花 間 隙 を 有 す る 出 力 端 子
M.S.	電 動 機 の 開 閉 器	O	切 換 開 閉 器
R.A.	他 の 抵 抗 器 接 続 用 挿 込		
R	抵 抗 器		

が出来る。二次電圧は 8000V, 10,000V, 12,500V, 15,000V の四段に調節出来る。蓄電器の容量 (C) は $0.0033\mu\text{F}$, 誘導線輪の自己感応は 0.8mH , 0.08mH の二段に調節出来, 又之を回路から容易に除去することが出来る。

(2) 断続弧光装置 火花発生装置と併用して交流断続弧光又は交流連続弧光を得る装置で本装置の回路図は図2に示した如くである。火花発生

第2図 島津断続弧光装置回路

断続弧光装置回路

P ₁	モーター駆動電源用端子	CL	チヨークコイル
P ₂	断続器用端子	TL	テスラ抵抗
P ₃	弧光電源用端子	R	火花発生装置外部抵抗
P ₄	外部抵抗用端子	RA	端子
S ₁	モータースイッチ	H	火花発生装置出力端子
S ₂	断続器スイッチ	H ₁	火花発生装置入力端子
S ₃	弧光電源スイッチ	H ₂	断続弧光装置出力端子
M	モーター	F ₁	モーターヒューズ
I	断続器	F ₂	弧光用ヒューズ
A	断電表示	T	高圧トランス
P	電圧計	S	同期スイッチ
V	電圧計	D ₂	コイル
C ₁	蓄電池	C ₃	蓄電池
C ₂	蓄電池	C ₄	蓄電池

装置の二次側に発生させた高圧高周波を交流 220V に重畳させ、高周波火花によつて交流弧光を発生させる。断続比は断続器の 2 個のガムの相対的な取付角度を変化させることによつて任意に調節することが出来る。断続速度は毎秒略 1/2 回, 1 回, 2 回, 4 回の 4 段に切変へることが出来、弧光電流は抵抗器を使用して最高 20 アンペアまで任意に得られる。

(3) 直流弧光用整流器 タンガー整流器で、交流 100V 電源に接続して直流弧光を得るもので、抵抗により弧光電流は最高 20 アンペア迄其間任意に調節出来る。

(4) 分光寫眞投影器 分光写真乾板を拡大投影して観察測定するもので倍率は略 20 倍である。予め各元素につきその永存線、波長目盛、標準鉄波長とを一緒に撮影し、同倍率に引伸ばした写真を作製して置いて、測定に便ならしめている。

分 析 法

(1) 結 像 法 1 個の集光レンズを使用するスリット結像法と 3 個の集光レンズを使用する中間結像法とを試みた。集光レンズは水晶製で次の如き性質のものである。

C_1	$F = 88 \text{ mm}$	$\phi = 40 \text{ mm}$
C_2	$F = 160 \text{ mm}$	$\phi = 17 \text{ mm}$
C_3	$F = 220 \text{ mm}$	$\phi = 17 \text{ mm}$

両結像法の光学系を図 3, 4 に示した。

第 3 図 スリット 結 像 法

第 4 図 中 間 結 像 法

第5図 電極の形

(2) 電 極 両極共補助電極として図5に示した如き形の炭素棒を用ひ、直流弧光を光源とした場合の極性は下極を陽極とした。電極間距離は2mmに一定し、弧光、閃光共両極の中央部に発するスペクトルを用ひた。光源の陰極に近い個処に発するスペクトルを部分的に選択する陰極層弧光分析¹⁾の結果は追つて発表する。

(3) スリット スリットの開きは略0.005mmに一定した。

(A) 直 流 連 続 弧 光				(B) 交 流 連 続 弧 光			
	露出時間	電 流	結 像 法		露出時間	電 流	結 像 法
	sec	Amp			sec	Amp	
1	15	5	スリット結像	7	15	4	スリット結像
2	30	4	"	8	30	3	"
3	30	6	"	9	30	4	"
4	30	5	中 間 結 像	10	40	2.5	中 間 結 像
5	40	5	"	11	60	3	"
6	60	5	"	12	90	3	"

(C) 交 流 断 続 弧 光								
露出時間	実 露 出 時間	電 流	断続比	断続周期	電 圧	火花発生装置の一次電圧	結 像 法	
	min	sec	Amp		time/sec	V	V	
13	8	48	4	1:10	1 "	200	40	スリット結像
14	4	"	2	1:10	2 "	"	"	"
15	4	"	4	1:4	1 "	"	"	"
16	2	"	3	1:4	2 "	"	"	"

(D) 高 圧 濃 縮 閃 光						
	露 出 時 間	自己誘導(L)	蓄電器 (C)	一次電圧	二次電圧	結 像 法
	min	mH	μ F	V	kV	
17	3	0.8	0.0033	90	15	スリット結像
18	3	0.08	0.0033	"	"	"

直流弧光は安定性が悪く僅かではあるが電流計の指針が絶えず動揺したが、交流弧光に於いては全く安定して一定の電流を保つことが出来た。

1) R. Mankopff u. Cl Peters: Über quantitative Spectralanalyse mit Hilfe der negativen Glimmschicht im Lichtbogen, Z. f. Physik 70, 444, 1931
L. W. Strock: Spectrum analysis with the carbon arc cathode layer, Adam Hilger, 1936.

(4) 発光法 発光法は (a) 直流連続弧光, (b) 交流連続弧光, (c) 交流断続弧光, (d) 高圧濃縮閃光の4法を選び, 各発光法について夫々条件を上記の如く変へて実験を行つた。

(5) 寫眞乾板, 現像, 定着 現像から仕上げまでの写真条件は次の如く一定に行つた。

使用乾板; 富士 A1 現像液; FD-31

現像温度; 18°C 現像時間 3分

定着液; 酸性硬膜定着液コダック F-5

現像は刷毛を使用し, アルコールで乾燥を行つた。

試 料 の 調 製

発光分光分析に依る元素の定性, 定量的な検出能力は主として分光器の性能と光学系の条件, 発光の方法と条件, 波長に対する乾板の感度等により決定され, 又同一元素でも試料中の共存元素の種類に左右されるが, 一般に分光分析は検出感度が非常に鋭敏で普通の元素では1乃至0.01 μ の元素が存在すれば検出可能である。従つて試料の調製には特別の注意¹⁾を必要とし, 試料の吟味は勿論, 調製中に他元素が混入するが如き懸念のある操作を行う事はなるべく避けなければならない。特に岩石鉱物の如き試料に於いては, 目的の試料を純粹に選択することが困難な大きな問題であり, 附着物等による影響がないよう試料そのものの吟味に細心の注意を払うべきである。

本分析に用いた試料は岩手県和賀郡大荒沢産の閃雲花崗閃緑岩でその細粉を融剤を加へずそのまま使用した。略100gの試料をハンマーで2mm以下にレール上で粉碎し, 四分法により分割したものをその儘メノウ乳鉢で圧碎後, よく磨滅して粉末にした。

試料は1種類であるが分析の場合炭素電極は毎回新しいものに取交へて行つた。尙炭素電極はその表面に附着した不純物を除く為, ブランクテストの撮影前に, 弧光の場合は15秒, 閃光の場合は1分間の予備放電を行つた。

分 析 結 果

先に述べた発光法, 発光条件で行つた分析結果は第1表に示した。投影器で目測したスペクトル線の強度の差別を次の如く表はした。

1) A. T. Myers and Paul R. Barnett: Contamination of rock samples during grinding as determined spectrographically. Amer. Jour. Scien. Vol. 251, No. 11, pp814~830, 1953.

XXXXX	甚だしく強い	XXXX	強い
XXX	中	XX	弱い
X	辛うじて認め得る	X±	辛うじて認め得るが確定し難い
—	認め得ない		

同記号のものを比較する時はその記号の右下に番号を附し、強度の大きいもの程数字の番号を大きくして相互の強弱を区別した。

第 1 表

			Ba	Be	Bi	Cu	La	Mn	Sb	Sr	Zn
A 直流連続弧光	A-1 ストリ 結 ツ 像	1	XXXXX ₁	XX ₅	X±	XXX ₁	XX ₃	XXX ₁	X±	XXXX ₂	X ₂
		2	XXXXX ₁	XX ₆	X±	XXX ₁	XX ₂	XXX ₁	X±	XXXX ₁	X ₂
		3	XXXXX ₁	XX ₄	X±	XXX ₂	XX ₁	XXX ₁	X±	XXXX ₃	X ₂
	A-2 中結 間像	4	X ₁	X±	—	XX ₁	—	X ₂	—	XX ₁	—
		5	XXX ₁	X ₁	—	XX ₁	—	X ₂	—	XX ₁	—
		6	XX ₁	X ₁	—	XX ₁	—	X ₂	—	XX ₁	—
B 交流連続弧光	B-1 ストリ 結 ツ 像	7	XXXX ₁	X ₂	—	XX ₃	—	XX ₁	—	XXXX ₁	X ₁
		8	XXXX ₁	X ₂	—	XX ₂	—	XX ₁	—	XXXX ₁	X ₁
		9	XXXX ₁	X ₂	—	XX ₁	—	XX ₁	—	XXXX ₁	X ₁
	B-2 中結 間像	10	—	—	—	X ₁	—	X ₁	—	—	—
		11	—	—	—	X ₃	—	X ₁	—	—	—
		12	—	—	—	X ₂	—	X ₁	—	X±	—
C 交弧光 断続	ス結 リ ツ ト像	13	XXX ₂	XX ₁	—	XX ₂	—	XX ₄	—	XX ₁	X±
		14	XXX ₃	XX ₂	—	XX ₃	—	XX ₄	—	XX ₁	X±
		15	XXX ₂	XX ₂	—	XX ₂	—	XX ₄	—	XX ₁	X±
		16	XX ₂	X ₃	—	XX ₁	—	XX ₃	—	XX ₁	—
D 閃光	ストリ 結 ツ 像	17	X ₂	XX ₂	—	X ₁	—	X ₂	—	X ₁	—
		18	—	XX ₁	—	X ₁	—	X ₂	—	X ₁	—

分 析 結 果 の 考 察

A-1 直流連続弧光スリット結像 本法では最も多くの微量元素¹⁾が検出でき第1表の如く Ba, Be, Bi, Cu, La, Mn, Sb, Sr, Zn の9元素のスペクトル²⁾が認められた。又他の発光法によるものよりそのスペクトル線の濃度(黒化度)はいづれも大きかつた。但し炭素電極による帯スペクトルが非常に強く現れた為、この帯中に永存線を持つ微量元素で存在を確認し得ないものが存在する可能性がある。1, 2, 3 の条件下に於けるものを相互

1) 岩石中の主要金属元素 Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg 以外の元素。

2) Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg のスペクトル以外のスペクトル。

第 6 図 ス ペ ク ト ル 写 真

A-1 直 流 連 続 弧 光—スリット 結 像 1, 2, 3
上より W-F-S1-B-F-S2-B-F-S3-B の順

A-2 直 流 連 続 弧 光—中 間 結 像 4, 5, 6
上より W-F-S4-B-F-S5-B-F-S6-B の順

B-1 交 流 連 続 弧 光—スリット 結 像 7, 8, 9
上より W-F-S7-B-F-S8-B-F-S9-B の順

B-2 交 流 連 続 弧 光—中 間 結 像 10, 11, 12
上より W-F-S10-B-F-S11-B-F-S12-B の順

C 交 流 断 続 弧 光—スリット 結 像 13, 14, 15
上より W-F-S13-B-F-S14-B-F-S15-B の順

C 交 流 断 続 弧 光—スリット 結 像 16
上より W-F-S16-B の順

W; 波長目盛

F; 標準鉄スペクトル

S1~S16; 1~16 の条件による試料のスペクトル

B; ブランクテスト

に比較すれば Ba, Mn, Zn の3元素は相互の間に濃度差が殆ど認められないが, La では1で, Be は2で, 又 Cu, Sr は3で夫々最も大きい濃度を示した。

A-2 直流連続弧光—中間結像 本法では光の強さが弱まる為 A-1 の方法よりも検出元素の数が減り, 4, 5, 6 の条件の下には Ba, Be, Cu, Mn, Sr の5元素しか検出し得なかつた。又元素の種類によつても検出の程度が異なり, Be は A-1 で XX, A-2 で X であるが, La は A-1 で Be と同じ XX であり乍ら A-2 では全然認められない。4, 5, 6 の条件を相互に比較すれば Cu, Mn, Sr は濃度の差が殆ど認められず, Ba は4, 6, 5の順序に濃度が大きく現はれ, Be は4でスペクトル線が殆ど確認し難いが, 5, 6 では辛じて認め得られる。

B-1 交流連続弧光—スリット結像 本法4, 5, 6の条件では Ba, Be, Cu, Mn, Sr, Zn の6元素のスペクトルが確認出来, それ等スペクトルの濃度は A-1 に次いで大きかつた。各検出元素に就いて7, 8, 9の条件で撮影したスペクトルの濃度を比較すれば Cu のみが9, 8, 7の順序に濃度が大きくなっている外 Ba, Be, Sr, Zn の5元素に就いてはその濃度差は殆ど認め難い。

B-2 交流連続弧光—中間結像 本法10, 11, 12の条件の下では他の方法より最も検出元素(主要元素を除いた)の数が少く僅かに Cu, Mn, Sr の元素が認められたに過ぎない。各条件によるそれ等元素のスペクトル濃度は Cu に於いては10, 12, 11の順序に大きく, Mn に於いては濃度差が殆ど区別し難い。Sr は10, 11に於いては全く認められず12の条件に於いて僅かに存在が疑はれるに過ぎない程度である。

C 交流断続弧光—スリット結像 本法13, 14, 15, 16の条件に於いては B-1 法に於けると同じく Ba, Be, Cu, Mn, Sr, Zn の6元素の存在が確認出来た。各元素のスペクトル濃度は B-1 法に比べて Ba, Sr, Zn の元素に就いては小さく, Be, Cu, では殆ど変化が認められず, Be, Mn に就いてはそのスペクトル黒化度は大きい。13, 14, 15, 16の条件に於ける各元素のスペクトルの黒化度を比較すれば Sr を除く他の元素は悉く16の条件で黒化度が弱くなり, Zn に於いては全くその存在が認められない。Sr は各条件ともスペクトルの濃度差は認められないが Ba, Be, Cu に於いては条件によつてまちまちである。

D 高圧濃縮閃光—スリット結像 本法に於いては自己誘導 (L) を2段に変へて行つてみた。検出出来た微量元素は Ba, Be, Cu, Mn, Sr の5元素で17, 18の両条件の結果を比較すれば Ba は18の条件でスペクトルが認められず, Be も此の条件の方が同じくスペクトルの黒化度が弱い。Cu,

Mn, S の3元素に於いてはその濃度差は殆ど認められない。

結 語

最近分光分析による微量成分の研究が各分野に於て盛んになりつゝあり、その装置も日々進歩しつゝある。近くは定量分光分析に光電式のものが見られてメーターに濃度が指示される光電式 発光定量分光分析装置 (Quantometer) が本邦でも試作されていると聞く。

当教室に於ても分光分析による岩石鉱物中の微量成分の研究の必要性が痛感されて久しくなるが、装置購入に多額の費用を要し最近まで実現し得なかつた。渡辺、石井、故八木、大森の各教授が三ヶ年の継続予算をもつて本装置の購入を計画されたのは昭和27年で、筆者にその整備の担当を命ぜられた。同年先づ本体を購入し、逐次発光装置等種々の附属品を整備し、今日漸く分光分析器として使用し得る段階に至つた。基礎実験として同一岩石中に含まれる元素の定性及び半定量的な検出能力を主として発光方面より検討してみた。

報告に当り渡辺、石井、故八木、大森の各教授に厚く御礼申上げると共に、直接の指導を頂いている石井教授に重ねて御礼申上げる次第である。

北上山地西南部田河津村附近の鹽基性及び超鹽基性岩 (II)

Mafic and ultramafic rocks in the Takozu district,
southwestern Kitakami mountainland (II)

島 津 光 夫 (Mitsuo Shimazu)*

c. 綠簾石角閃岩：横沢奥では角閃岩に挾在して片麻岩狀の綠簾石角閃岩が産し、一部には単斜輝石を含むものもある。又塊狀の綠簾石角閃岩 (epidote-hornblende rock) も

伴っている。鶴城には輝石を含んだ綠簾石角閃岩 (epidote-amphibolite) が産出している。正法寺沢の綠簾石角閃岩は後述する。横沢奥のものは角閃石は並行に配列し、半自形で淡褐色

綠簾石角閃岩の構成鉱物容量比

	11808 (横沢奥)	72401 (鶴城)
角閃石	68.....	46
曹長石	17.....	8
綠簾石	14.....	29
白雲母	1.....	9
其の他	—.....	8

* 東北大学理学部岩石教室