

ランタノイド元素パターンからみた 雲仙火山岩の特徴

本多照幸*・大井隆夫**・小坂知子**
油井瑞明**・渡辺公一郎***

Features of volcanic rocks in the Unzen area as studied by
their lanthanoid abundance patterns

Teruyuki Honda*, Takao Oi**, Tomoko Ossaka**, Mitsuaki Yui**
and Koichiro Watanabe***

Abstract: The lanthanoids (Ln's; $_{57}\text{La}\sim_{71}\text{Lu}$) occurring as minor or trace elements in nature have been and still are an important tool for geo- and cosmochemical studies. As an important geochemical measure, Masuda (1962) and Coryell et al. (1963) introduced independently the "rare earth element abundance pattern (REE pattern)" or the "lanthanoid abundance pattern (Ln pattern)", the plot of the ratios of Ln abundances in a natural sample to those in chondrites against the symbols of the elements arranged in the order of increasing atomic number or against ionic radii of the Ln's.

In this work, we determined the Ln contents in volcanic rock samples with varying ages ranging from the present to about 300 ka in the Unzen area where the present volcanic activity of Mt. Unzen-Fugendake started about five years ago, employing neutron activation analysis (NAA) as analytical methods. We examined the secular changes in Ln contents and Ln patterns of the rocks and discussed the features of volcanic rocks in the area.

1995年4月12日受付, 1995年7月10日受理

*武蔵工業大学原子力研究所 Atomic Energy Research Laboratory, Musashi Institute of Technology, Kawasaki 215, Japan

**上智大学理工学部化学教室 Department of Chemistry, Sophia University, Tokyo 102, Japan

***九州大学工学部資源工学教室 Department of Mining, Kyushu University, Fukuoka 812-81, Japan

The major findings of this work are summarized as follows.

(1) Of the fourteen naturally occurring Ln's, seven to ten Ln's were determined at ppm levels by instrumental NAA (INAA) and eight to twelve by NAA incorporating aluminium coprecipitation in the pretreatment process (PNAA). PNAA in general gave results with smaller errors than INAA.

(2) The Ln patterns obtained were all similar to each other, having negative slopes in light Ln's and being nearly horizontal in heavy Ln's, irrespective of the ages of the rocks examined.

(3) Volcanic rocks brought about by the present and past volcanic activities in the Unzen area show little secular changes for the past three hundred thousand years based on the analysis of the Ln patterns, except for a small negative increment.

Keywords: Unzen volcano, Lanthanoids, Lanthanoid abundance pattern, Neutron activation analysis, Aluminium coprecipitation

1. 序

1990年11月, 198年ぶりに九州西部の雲仙火山(普賢岳)が噴火した。火山活動は水蒸気爆発に始まり, 溶岩の流出, 火砕流や土石流の発生を伴い, 多数の死傷者, 家屋の消失など地元住民に多大の災難をもたらした。1995年5月噴火活動がほぼ終結したが, 土石流や山体崩壊の危険性を残したままである。一方で今回の活動は, 地球科学の研究にとって重要な観測結果や新たな知見をもたらした。今後の火山活動の推移の予測や噴火予知に役立てさらに火山活動のメカニズムを明確にするため, 多方面にわたる研究が必要とされる。

地球化学的試料中に微量に存在するランタノイド元素(Ln)は, 元素の微細な原子特性のため, 地球化学的挙動の変化に関する知見を得るための重要な指標となっている。増田(1962)およびCoryell et al. (1963)は, その指標として各々独立に, 希土類元素存在度パターン(REEパターン)またはランタノイド元素存在度パターン(Lnパターン)と呼ばれるプロットを導入し, 今日ランタノイド地球化学の隆盛の礎を築いた。

我々は, このプロットを用いて, 温泉水(Kikawada et al., 1993など)や火口湖水(大井ほか, 1993)におけるランタノイド元素の分配について研究してきた。

本研究では, 雲仙普賢岳周辺で採取された噴出年代の異なる岩石に注目し, 中性子放射化分析(NAA)を用いてそれに含まれるランタノイド元素の定量を行い, (1)年代の異なる岩石試料中のランタノイド元素の経年変化を調べ, さらに, (2)得られたランタノイド元素パターンから, どのような特徴の岩石であるかを考察することを目的とした。

2. 実験

2-1. 試料

雲仙火山中央部の活動は, 古い方から高岳期, 九千部岳期, そして普賢岳期の3期に大別されている(太田, 1981)。さらに有史時代には, 1663年の古焼溶岩と1792年の新焼溶岩の噴出があり, 1990年以降の噴火活動が最も新しい。

実験に用いた試料は, 噴出年代の異なる火山噴出物(岩石)を選ぶようにするため, 図1に示

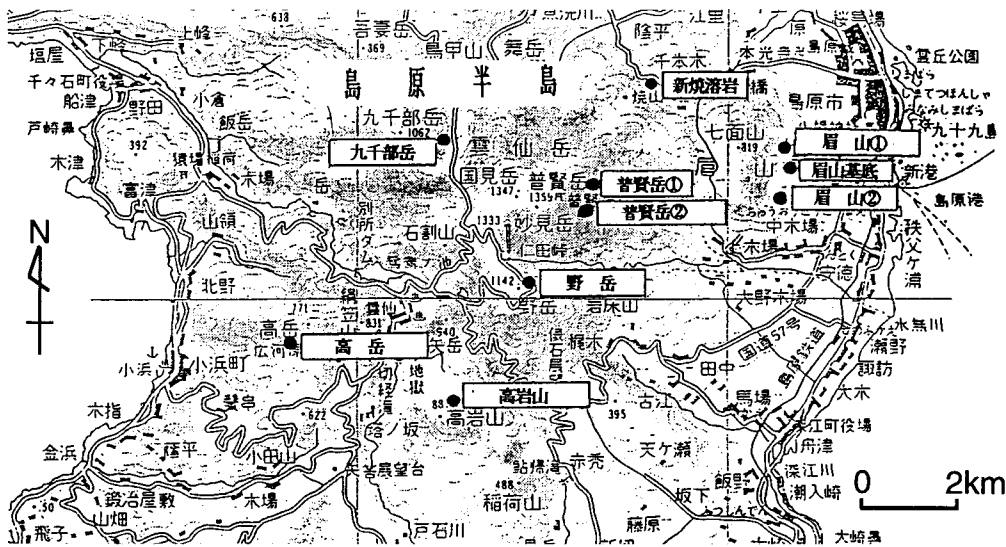


図1 雲仙火山地域における各試料の採取地点

す場所から採取した。最新の試料として、1991年5月24日に普賢岳溶岩ドームの先端から採取された岩石、すなわち普賢岳②を選んだ。表1に、各々の試料の噴出時期を示す。表にはTL年代測定法(Takashima & Watanabe, 1994), K-Ar年代測定法(Watanabe et al., 1993) および

表1 雲仙火山岩試料の噴出年代(ka)。ka : 1千年

試料名	TL年代 ¹⁾	K-Ar年代 ²⁾	FT年代 [*]
普賢岳①	<3		
眉山①	3.2±1.1	20±10	70±20 ³⁾
眉山②	3.2±1.2		90±40 ⁴⁾
野岳	55±25	80±20	60±30 ³⁾
九千部岳	120±30	200±10	130±90 ⁴⁾
眉山基底	130±30	170±20	
高岳	180±40		200±50 ³⁾
高岩山	290±60		240±60 ³⁾

1) Takashima & Watanabe (1994), 2) Watanabe et al. (1993)

3) Sugiyama et al. (1986), 4) 宮地・太田(1985)

* 図1の試料採取地点と必ずしも一致していない

フィッシュン・トラック(FT)年代測定法(宮地・太田, 1985 ; Sugiyama et al., 1986)により求められた年代値が記載されている。眉山の試料については特に年代測定の手法間で値が異なる。TL年代がおよそ3千年を示すのに対し、FT年代は7~9万年とかなり古い年代を示している。このような数千年~数万年の年代領域ではFT法の場合、自発トラックが非常に少なく、さらにそれらの同定が困難なため、信頼に足る年代値を得るのは難しい。最近、渡辺・星住(1995)は放射年代と広域テフラ層序などを考慮し、眉山火山の噴出時期を約4千年前と結論づけている。従って本研究では、同一手法で数十万年から数千年までの値が、議論可能な精度で得られているTL年代測定値を用いてランタノイド元素の経年変化を検討した。表には年代を示していないが、普賢岳②を現在、新焼溶岩を200年前のものとした。このように、試料の年代が30万年前から現在まであり、各活動期毎に採取されていることが分かる。以上の試料に

表2 本研究で得られた雲仙火山岩の主成分濃度(%)

試料	普賢岳②	新焼溶岩	普賢岳①	眉山①	眉山②	野 岳	九千部岳	眉山基底	高 岳	高岩山
SiO ₂	64.99	66.00	62.90	65.49	65.50	60.82	61.31	62.62	63.19	64.12
TiO ₂	0.68	0.62	0.77	0.63	0.68	0.90	0.78	0.73	0.70	0.76
Al ₂ O ₃	15.51	15.75	16.65	16.51	16.02	16.95	15.31	15.93	15.98	16.91
FeO	4.86	3.96	4.81	4.03	4.37	5.84	6.41	5.14	4.80	4.54
MnO	0.10	0.08	0.10	0.09	0.09	0.12	0.12	0.10	0.10	0.09
MgO	2.30	2.24	2.72	2.13	2.34	3.25	3.44	2.55	2.19	1.75
CaO	4.95	4.57	5.35	4.83	4.65	5.67	6.35	4.43	4.00	3.75
Na ₂ O	3.55	3.66	3.63	3.91	3.68	3.49	3.26	3.23	3.46	3.70
K ₂ O	2.37	2.26	2.20	2.45	2.60	2.12	2.21	2.47	2.54	2.57
P ₂ O ₅	0.16	0.14	0.19	0.16	0.17	0.20	0.18	0.18	0.19	0.13
年代(ka)	0	0.2	<3	3.2	3.2	55	120	130	180	290

対し、蛍光X線分析により主成分濃度を求めた(表2)。

2-2. 照射試料の作製

本研究では、非破壊中性子放射化分析(INAA)用試料と前処理としてアルミニウム(Al)共沈を施した試料の2種類を用意し、各々についてランタノイド元素の定量を行った。照射試料の作製方法は、Honda et al. (1989a) および Oi et al. (1991) に準じた。雲仙火山岩試料は斑晶が比較的大きいため、大部分は50g以上(一部は約20~30g)を100メッシュ以下に粉碎し、よく混合して非破壊用試料とした。

Al共沈試料については、先ず、非破壊試料を炭酸ナトリウムと混合し、白金るつぼ内で溶融後、塩酸で溶解し、ろ過により珪素を取り除いた。次に、このろ液を中和し、ランタノイド元素とアクチノイド元素を水酸化アルミニウムと共に共沈させ、ろ過した。得られた沈殿物を白金るつぼで灰化し、それを粉碎・混合してAl共沈試料とした。1gの試料から得られるAl共沈試料は、約200mgであった。このようにして処理した試料を、数十から100mgポリエチレン袋

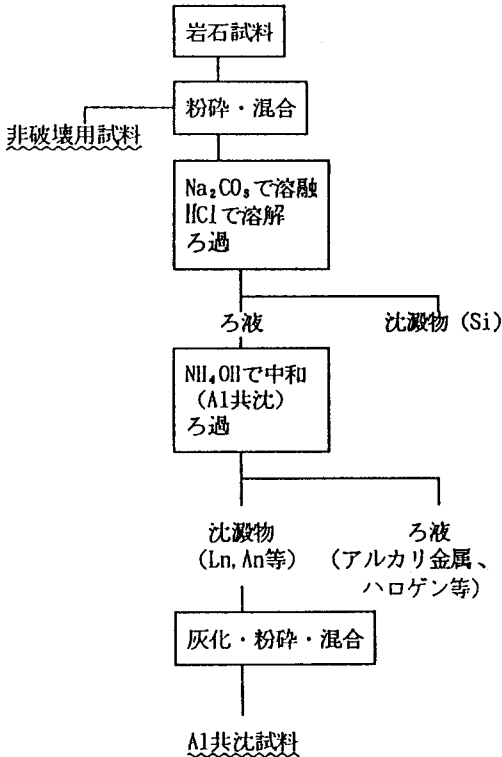


図2 照射試料の作製手順。Ln: ランタノイド, An: アクチノイド

表3 非破壊試料とA1共沈試料のランタノイド元素の定量結果(ppm). ND: 検出限界以下, ±: γ 線の計数誤差

	普賢岳②		新焼溶岩		眉山基底	
	非破壊試料	A1共沈試料	非破壊試料	A1共沈試料	非破壊試料	A1共沈試料
La	23.8 ± 0.9	22.7 ± 0.4	20.2 ± 0.4	22.7 ± 0.4	23.1 ± 0.7	26.0 ± 0.4
Ce	50.4 ± 0.8	47.2 ± 0.4	45.4 ± 1.0	46.0 ± 0.6	46.6 ± 0.7	47.6 ± 0.9
Pr	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Nd	ND	ND	ND	16 ± 3	ND	ND
Pm	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Sm	3.6 ± 0.8	4.1 ± 0.1	3.1 ± 0.2	4.1 ± 0.1	4.2 ± 0.7	4.4 ± 0.3
Eu	0.95 ± 0.05	1.05 ± 0.07	0.90 ± 0.04	1.07 ± 0.01	0.97 ± 0.05	1.20 ± 0.01
Gd	ND	ND	ND	3.4 ± 0.3	ND	ND
Tb	0.49 ± 0.06	0.48 ± 0.03	0.52 ± 0.10	0.58 ± 0.04	0.47 ± 0.04	0.58 ± 0.04
Dy	ND	3.14 ± 0.08	ND	3.00 ± 0.06	ND	3.10 ± 0.10
Ho	ND	0.67 ± 0.05	ND	ND	ND	0.66 ± 0.03
Er	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Tm	ND	0.36 ± 0.03	0.31 ± 0.03	0.32 ± 0.02	ND	0.40 ± 0.04
Yb	2.8 ± 0.1	2.29 ± 0.08	2.4 ± 0.1	2.38 ± 0.05	2.8 ± 0.1	2.7 ± 0.1
Lu	0.29 ± 0.03	0.33 ± 0.01	0.32 ± 0.03	0.29 ± 0.01	0.30 ± 0.02	0.32 ± 0.02

に封入して照射試料とした。以上の照射試料作製手順を、図2に示す。

2-3. 中性子照射

中性子源として、立教大学原子炉(TRIGA II型, 100 kW)を用いた。中性子の照射は、生成核種の半減期に応じて各試料につき、気送管7分, RSR(カドミウム・カバー)6時間, Fリング12時間およびFリング(カドミウム・カバー)6時間の4種類とした。照射条件の詳細は既報(Honda et al., 1989a, b, c, Oi et al., 1991 など)のとおりである。

2-4. ガンマ線の測定および解析

ガンマ線の測定には武蔵工業大学原子力研究所の高純度Ge半導体検出器(相対効率: 13.0%, 半値幅: 1332 keVにおいて1.8 keV)および4096マルチチャンネル波高分析器を用いた。測定条件は、目的核種の半減期並びに放射能強度を考慮して、冷却時間並びに測定時間を設定した。

その詳細については、照射条件と同様の既報に記載した。ガンマ線スペクトルデータは、コンピュータの解析プログラムを用いて解析した。同一核種で多種のガンマ線ピークをもつ核種は、各ピークの強度、バックグラウンドの高さ、計数誤差および妨害核種の有無などを考慮した上で、最適なものを選んだ。

3. 結果および考察

蛍光X線分析により得られた雲仙火山岩試料中の主成分濃度を表2に示す。雲仙火山岩は、角閃石、黒雲母などの含水鉱物を比較的多く含む安山岩ないし石英安山岩である。表2の値はこれまでに報告されている分析値(柴田, 1968 など)とほぼ一致している。また、年代が異なっても、主成分濃度に明らかな変化が認められないことが分かる。主要鉱物については、角閃石、黒雲母の斑晶量に年代とともに増加するなどの傾向が認められる。

中性子放射化分析により、非破壊試料(INAA)

とAI共沈試料について得られたランタノイド元素の定量結果を表3に記載する。表には比較の例として、普賢岳②、新焼溶岩および眉山基底(溶岩)の定量結果のみ示す。

表3より明らかなように、非破壊試料で定量できた元素は、AI共沈試料でも確実に定量でき、その定量値はほぼ一致した。このことから非破壊試料を炭酸ナトリウムを加えて溶融した際に、難溶性のジルコンなども溶解し、均質試料が得られたといえる。また、AI共沈処理を行うと定量可能な元素数が増え、しかも誤差が少なくなっていることが分かる。このようにAI共沈を前処理として採用することにより、ランタノイド元素をより多く、かつ正確に定量できることが確認された。結果として、非破壊試料では7~10元素、AI共沈試料では8~12元素を定量することができた。本研究で得られた全試料の最終定量結果を表4に示す。誤差は記載していないが、いずれもガンマ線の計数誤差が±20%以

下であり、大部分は±10%以下である。AI共沈、非破壊の両方について分析を行った試料については、AI共沈を行った方の定量値を記載した。表4より、8~12元素がppmレベルで定量でき、各元素の定量値に顕著な変動が認められないことが分かる。

表4の定量結果をさらに分かりやすくするため、Leedey chondrite (Masuda et al., 1973, 1975)で規格化したランタノイド元素パターン(Lnパターン)を図3に図示する。ここで、図3(1)は普賢岳②、新焼溶岩、普賢岳①、眉山①、眉山②および野岳の6万年より若い試料の、図3(2)は、九千部岳、眉山基底、高岳および高岩山の10万年から30万年前の試料のLnパターンを示す。図3(1)を見ると、全体的に軽ランタノイド元素に富み(右下がり)、重ランタノイド元素ではほぼ平坦という特徴がある。しかも、各々の試料のパターンはよく似ていることが分かる。図3(2)においても、図3(1)と同様、軽ランタノ

表4 雲仙岩石試料中のランタノイド元素定量結果(ppm)

試料	普賢岳②	新焼溶岩	普賢岳①	眉山①	眉山②	野 岳	九千部岳	眉山基底	高 岳	高岩山
La	22.7	22.7	23.3	20.5	23.9	23.1	21.0	26.0	26.5	28.5
Ce	47.2	46.0	39.5	36.5	43.7	38	41	47.6	51.2	42.2
Pr	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Nd	ND	16	ND	ND	15	18	14	ND	22	22
Pm	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Sm	4.1	4.1	4.1	3.3	4.0	4.2	4.4	4.4	4.1	4.9
Eu	1.05	1.07	1.18	1.049	1.11	1.17	1.13	1.20	1.28	1.32
Gd	ND	3.4	ND	ND	ND	3.1	ND	ND	ND	4
Tb	0.48	0.58	ND	0.51	0.53	0.70	0.6	0.58	0.7	0.66
Dy	3.14	3.00	3.5	2.30	2.4	3.44	3.6	3.10	3.9	3.4
Ho	0.67	ND	ND	ND	ND	0.59	ND	0.66	ND	0.63
Er	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Tm	0.36	0.32	0.34	ND	0.30	ND	ND	0.40	0.43	0.49
Yb	2.29	2.38	2.6	2.12	2.7	2.7	2.7	2.7	2.9	2.8
Lu	0.33	0.29	0.35	0.21	0.28	0.317	0.32	0.32	0.34	0.30
年代(ka)	0	0.2	<3	3.2	3.2	55	120	130	180	290

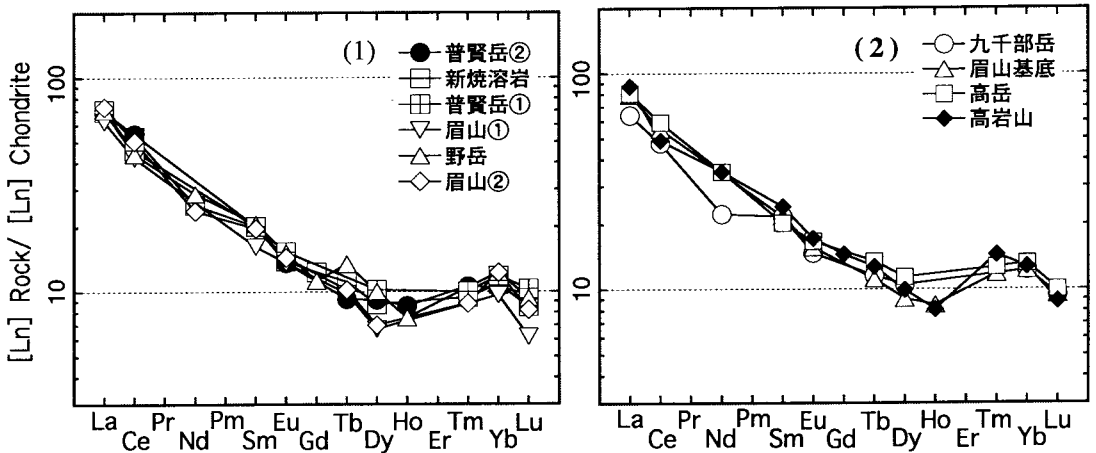


図3 雲仙火山岩のランタノイド元素パターン。(1)6万年より若い試料, (2)10万年より古い試料

イド元素に富み(右下がり), 重ランタノイド元素でほぼ平坦という特徴が見られ, 各々の試料のパターンもよく似ている。僅かに10万年から30万年前の古い試料の方が6万年より若い試料に比べてランタノイド元素に富んでいる。ここで, Ndのプロットが試料により変動しているが, これは, Ndの定量値が±20%程度と比較的大きな計数誤差を有するため(このような場合は, 計算上の計数誤差以上の誤差を含むことが経験的に分かっている)と考えられる。図3(1)および図3(2)を合わせて見ると, 30万年前から現在に至るまで, ランタノイド元素の存在度パターンは, 僅かな減少の他にほとんど変化していないといえる。

4. 結論

本研究により, 雲仙火山の年代の異なる岩石試料について, 以下の知見が得られた。

(1)非破壊中性子放射化分析(INAA)により, ランタノイド元素の7~10元素を, さらにAl共沈を前処理として併用したNAAにより8~12元素が, ppmレベルで定量できた。この際, Al共沈

処理を併用することにより, より多くの元素が, より正確に定量できることが確認された。

(2)ランタノイド元素パターンは, 30万年前から現在に至るまで, 僅かな減少の他にほとんど変化していない。また, そのパターンの傾向は, 軽ランタノイドに富み(右下がり), 重ランタノイドでほぼ平坦であることが分かった。

文 献

- Coryell, C. D., Chase, J. W. and Winchester, J. W., 1963, A procedure for geochemical interpretation of terrestrial rare-earth abundance patterns. *J. Geophys. Res.*, **68**, 559-566.
- Honda, T., Oi T., Ossaka, T., Nozaki, T. and Kakihana H., 1989a, Determination of rare earth elements in hot spring water and crater lake water samples by neutron activation analysis incorporating coprecipitation process using aluminium as a collector. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **130**, No.1, 81-97.
- Honda T., Oi, T., Ossaka, T., Nozaki, T. and Kakihana H., 1989b, Determination of rare earth elements in hot spring and crater lake waters by epithermal neutron activation

- analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **133**, No.2, 301-315.
- Honda, T., Oi, T., Osaka, T., Nozaki, T. and Kakihana H., 1989c, Determination of praseodymium, neodymium and erbium in hot spring and crater lake waters by neutron activation analysis incorporating the standard addition technique. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **134**, No.1, 13-25.
- Kikawada, Y., Oi, T., Honda, T., Osaka, T. and Kakihana H., 1993, Lanthanoid abundances of acidic hot spring and crater lake waters in the Kusatsu-Shirane volcano region, Japan. *Geochem. J.*, **27**, 19-33.
- Masuda, A., 1962, Regularities in variation of relative abundances of lanthanide elements and an attempt to analyze separation-index patterns of some minerals. *J. Earth Sci., Nagoya Univ.*, **10**, 173-187
- Masuda, A., Nakamura, N. and Tanaka, T., 1973, Fine structures of mutually normalized rare-earth patterns of chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**, 239-248.
- Masuda, A., 1975, Abundance of monoisotopic REE, consistent with the Leedey chondrite values. *Geochem. J.*, **9**, 183-184.
- 宮地六美・太田一也, 1985, 雲仙火山岩類のフィックション・トラック年代. 九州大学理学部島原地震火山観測所研究報告, No. 13, 45-50.
- 太田一也, 1981, 雲仙火山, 地形・地質と火山現象. 長崎県, 98p.
- Oi, T., Kikawada, Y., Honda, T., Osaka, T. and Kakihana, H., 1991, Effects of pre-irradiation treatments in neutron activation analysis of rocks for measurements of their lanthanoid, thorium and uranium contents. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **150**, No.1, 103-116.
- 大井隆夫・掛川一樹・小坂知子・本多照幸・垣花秀武, 1993, 草津白根山火口湖湯釜の湖水および湖底泥中のランタノイド元素. 日本化学会誌, No. 5, 543-548.
- 柴田秀賢, 1968, 第四紀火山岩類 1) 大山火山帯. 日本岩石誌, **3**, 207-216.
- Sugiyama, H., Hayashi, M. and Fujino, T., 1986, Fission track age of Unzen volcanic rocks. *Bull. Volc. Soc. Japan, 2nd Ser.*, **31**, 85-94.
- Takashima, I. and Watanabe, K., 1994, Thermoluminescence age determination of lava flows / domes and collapsed materials at Unzen volcano, SW Japan. *Bull. Volc. Soc. Japan*, **39**, 1-12.
- Watanabe, K., Hoshizumi, H. and Itaya, T., 1993, K-Ar ages of Unzen volcano in Kyushu, Japan - with some aspects of geology of Mayuyama. *Mem. Fac. Educ. Kumamoto Univ. Nat. Sci.*, No. 42, 35-41.
- 渡辺一徳・星住英夫, 1995, 雲仙火山地質図, 1:25,000. 地質調査所, 火山地質図 **8**, 1-8.