



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	表面電離型質量分析計を用いた同位体希釈法による標準岩石試料（JB-1a, JGb-1, JG-1a）の Rb, Sr, Sm, Nd の定量分析
Author(s)	倉本, 能行; 前田, 仁一郎; 山崎, 徹 他
Citation	HUEPS Technical Report, 3, 1-12
Issue Date	2004-09-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/62042
Type	report
File Information	HUEPS_TR_3.pdf



ISSN 1343-0912

HUEPS Technical Report - 3

表面電離型質量分析計を用いた同位体希釈法による標準岩石試料
(JB-1a, JGb-1, JG-1a) の Rb, Sr, Sm, Nd の定量分析

倉本能行・前田仁一郎・山崎 徹・山本 悠・今山武志・渡辺暉夫

**Quantitative analyses of Rb, Sr, Sm and Nd for GSJ rock reference
samples (JB-1a, JGb-1 and JG-1a) by isotope dilution method
using thermal ionization mass spectrometer**

Yoshiyuki KURAMOTO, Jinichiro MAEDA, Toru YAMASAKI, Haruka YAMAMOTO,
Takeshi IMAYAMA and Teruo WATANABE

September 30, 2004

DIVISION OF EARTH AND PLANETARY SCIENCES
(EARTH AND PLANETARY MATERIALS SCIENCE)
GRADUATE SCHOOL OF SCIENCE
HOKKAIDO UNIVERSITY
SAPPORO, JAPAN

表面電離型質量分析計を用いた同位体希釈法による標準岩石試料 (JB-1a, JGb-1, JG-1a) の Rb, Sr, Sm, Nd の定量分析

倉本能行・前田仁一郎・山崎 徹・山本 悠・今山武志・渡辺暉夫*
北海道大学大学院理学研究科地球惑星科学専攻

Quantitative analyses of Rb, Sr, Sm and Nd for GSJ rock reference samples (JB-1a, JGb-1 and JG-1a) by isotope dilution method using thermal ionization mass spectrometer

Yoshiyuki KURAMOTO, Jinichiro MAEDA, Toru YAMASAKI, Haruka YAMAMOTO,
Takeshi IMAYAMA and Teruo WATANABE*

Division of Earth and Planetary Sciences, Graduate School of Science, Hokkaido University,
N10, W8, Kita, Sapporo, Hokkaido, 060-0810, Japan

Rb, Sr, Sm and Nd concentrations of geological samples have been determined by isotope dilution method using thermal ionization mass spectrometer (Finnigan MAT 262) at Division of Earth and Planetary Sciences, Hokkaido University. In order to evaluate reproducibility and accuracy of the analyses, we conducted replicate experiments for three GSJ rock reference samples (JB-1a, JGb-1 and JG-1a). The results of five to six separate analyses are as follows (concentrations in ppm with standard deviation, 1S.D.): Rb = 39.39 ± 0.19 , Sr = 460.6 ± 3.4 , Sm = 5.30 ± 0.03 , and Nd = 27.20 ± 0.15 for JB-1a; Rb = 5.93 ± 0.22 , Sr = 341.1 ± 1.5 , Sm = 1.49 ± 0.01 and Nd = 5.44 ± 0.04 for JGb-1; Rb = 182.2 ± 0.5 , Sr = 186.7 ± 0.5 , Sm = 4.58 ± 0.22 and Nd = 20.12 ± 1.29 for JG-1a. The results show good reproducibility. The comparatively poor reproducibility of Sm and Nd in JG-1a may be attributed to heterogeneity in amount of REE-bearing accessory minerals in the sample prepared by GSJ. Overall, the results are in well agreement with the “recommended values” of Imai et al. (1995), suggesting that our analyses have good accuracy. Of course, accuracy of analyses directly depends on accuracy in concentrations of analyzed elements of spike solutions. Therefore, reexamination of spike compositions might be necessary for stricter evaluation. During this study, analytical results of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ analyses were as follows: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.704082 \pm 0.000019$ (1S.D., n = 9) and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512780 \pm 0.000014$ (1S.D., n = 9) for JB-1a, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.705258 \pm 0.000034$ (1S.D., n = 3) and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512655 \pm 0.000009$ (1S.D., n = 3) for JGb-1 and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.710964 \pm 0.000081$ (1S.D., n = 3) and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512368 \pm 0.000003$ (1S.D., n = 3) for JG-1a. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of SRM987 was 0.710202 ± 0.000023 (1S.D., n = 11) and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ of JNdi-1 was 0.512105 ± 0.000010 (1S.D., n = 9).

Keywords: isotope dilution; Rb, Sr, Sm, and Nd concentrations; $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$; $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$; GSJ rock reference samples; JB-1a; JGb-1; JG-1a

* Deceased

1. はじめに

北海道大学大学院理学研究科地球惑星科学専攻には表面電離型質量分析計 (TIMS) が設置されており、全岩・鉱物試料の Sr, Nd 同位体比の測定と同位体希釈法による Rb, Sr, Sm, Nd 含有量の測定が行われている。これらの実験において標準試料を繰り返し測定し、得られたデータを他の実験室や他の手法によるデータと比較することは、実験の精度 (precision) と確度 (accuracy) を見積もる上でも必要不可欠である。本専攻における Sr, Nd 同位体比測定については、折橋ほか (1997) や Orihashi et al. (1998) によって報告されているが、Rb, Sr, Sm, Nd 定量分析については今まで報告されていなかった。そこで、定量分析の精度と確度について検討することを目的として独立行政法人産業技術総合研究所 (旧地質調査所) の岩石標準試料数種類 (JB1-a, JGb-1, JG-1a) の Rb, Sr, Sm, Nd 濃度の繰り返し測定を行なった。また、2002 年度の本専攻の新しい建物への移転に伴い、試料の調整を行うクリーンルームや質量分析計室も移転し、実験環境もそれ以前とは若干異なるものとなったので、あわせて Sr, Nd 同位体比についても繰り返し測定を行なった。

2. 実験

Rb, Sr および Sm, Nd の抽出

試料の Rb, Sr, Sm, Nd の抽出・分離方法は、基本的に加々美ほか (1982), Kagami et al. (1987), Orihashi et al. (1998) に従った。100 - 200 mg の試料を 7 ml テフロンジャーに秤量し、混酸 (40% HF + 65% HNO₃ + 15% HCl) を用いて約 1 週間、110°C に加熱し分解した。Rb, Sr, Sm, Nd の抽出・分離はイオン交換クロマトグラフィーにより行った。まず、10 ml のイオン交換樹脂 (Dowex AG 50W-X8, 200-400 mesh) を入れたカラムを用いて、2.5 M 塩酸により Rb, Sr をそれぞれ抽出・分離した後、6 M 塩酸によって希土類元素を抽出した。その後、1 ml のイオン交換樹脂を入れたカラムを用いて、pH を 4.5 に調整した 0.2 M α-ヒドロキシイソ酪酸により希土類元素から Sm, Nd を抽出・分離した。試料は、Sr, Nd 同位体比測定用と Rb, Sr, Sm, Nd 定量用をそれぞれ別途分解し、定量用試料には試料と共に ⁸⁷Rb-⁸⁴Sr, ¹⁴⁹Sm-¹⁵⁰Nd 混合スパイクを加え、抽出を行った。⁸⁷Rb-⁸⁴Sr, ¹⁴⁹Sm-¹⁵⁰Nd 混合スパイクの Rb, Sr, Sm, Nd の濃度および各元素の同位体組成を Table 1 に示す。混合スパイクの各元素の同位体組成は 1995 年に社団法人日本アイソトープ協会から購入した際の製造元の値であり、各元素濃度は購入後に調整された値である。

Sr, Nd 同位体比の測定および Rb, Sr, Sm, Nd 定量分析

Sr, Nd 同位体比の測定および Rb, Sr, Sm, Nd 定量分析には北海道大学大学院理学研究科地球惑星科学専攻設置の表面電離型質量分析計 (Finnigan MAT262) を用いた。同分析計は 7 つのファラデー検出器を装着しており、分析はスタティックモードで行った。分析方法は折橋ほか (1997) にも記述されている。イオン源には Ta - Re ダブルフィラメントを用い、測定中のイオン源の真空度は常に <10⁻⁸ mbar を維持した。また、加速電圧は 10 kV である。

Sr, Nd 同位体比の測定は、1 ブロック 10 スキャンで計 10 - 20 ブロック行い、その平均値および測定誤差 (2S.E.: 2 sigma of standard error) を測定値とした。⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd 比は、それぞれ

$^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0.1194$, $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7129$ で規格化した。

Rb, Sr, Sm, Nd 定量分析は、それぞれ ^{87}Rb , ^{84}Sr , ^{149}Sm , ^{150}Nd をスパイクとする同位体希釈法によって行った。定量分析における同位体比の測定においても 1 ブロックは 10 スキャンから成り、Rb は $^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}$, Sr は $^{88}\text{Sr}/^{84}\text{Sr}$ と $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位体比をそれぞれ 3 ブロック, Sm は $^{152}\text{Sm}/^{149}\text{Sm}$ と $^{152}\text{Sm}/^{147}\text{Sm}$, Nd は $^{146}\text{Nd}/^{150}\text{Nd}$ と $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 同位体比をそれぞれ 4 ブロック測定した。測定した同位体比は、コンピュータプログラム (聖子 Pro, 川野, 1994) により、質量分析における同位体分別の補正および定量計算を行った。

測定期間中には、Sr 同位体比の標準試料として SRM987, Nd 同位体比の標準試料として JNdi-1 を随時測定し、質量分析の精度を確認した。その結果、SRM987 の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ は 0.710202 ± 0.000023 (1S.D., n = 11), JNdi-1 の $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ は 0.512105 ± 0.000010 (1S.D., n = 9) であった。

3. 結果

今回、Sr, Nd 同位体比測定用試料としたのは JB-1a (9 試料), JGb-1 (3 試料), JG-1a (3 試料), Rb, Sr, Sm, Nd 定量用試料としたのは JB-1a (6 試料), JGb-1 (5 試料), JG-1a (5 試料) であり、それぞれ抽出を行い、測定を行った。以下にその結果を示す。

Sr, Nd 同位体比

JB1- a, JGb-1, JG-1a の Sr, Nd 同位体比測定結果を Table 2 に示す。 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ は JB-1a で 0.704082 ± 0.000019 (1S.D., n = 9), JGb-1 で 0.705258 ± 0.000034 (1S.D., n = 3), JG-1a で 0.710964 ± 0.000081 (1S.D., n = 3), $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ は JB-1a で 0.512780 ± 0.000014 (1S.D., n = 9), JGb-1 で 0.512655 ± 0.000009 (1S.D., n = 3), JG-1a で 0.512368 ± 0.000003 (1S.D., n = 3) であった。これら結果は全て文献値と調和的である (Table 3)。同位体希釈法による各試料の Sr, Nd 濃度計算には、これらの値を用いた。Sr および Nd 同位体比の 0.0001 の差違が Sr および Nd 濃度に与える影響は、およそ 0.001 ppm 程度と微量であるため、後述の定量結果に関する議論に同位体比の文献値との違いは反映されない。Sr, Nd 同位体比の測定結果については、SRM987, JNdi-1 の長期間の測定結果とともに別途報告する予定である。

Rb, Sr, Sm, Nd 定量分析

Rb, Sr, Sm, Nd 定量分析結果を Table 4 に示す。JB-1a は、Rb (39.39 ± 0.19 ppm), Sr (460.6 ± 3.4 ppm), Sm (5.30 ± 0.03), Nd (27.20 ± 0.15 ppm) とともに濃度の平均値に対する標準偏差 (相対標準偏差: Rel. Dev. [%]) が 1%以内であり、再現性は非常に良い。JB-1a についても、Sr (341.1 ± 1.5 ppm), Sm (1.50 ± 0.01 ppm), Nd (5.44 ± 0.04 ppm) においては同様に 1%以内であったが、Rb (5.93 ± 0.22 ppm) については、3.8%と分散している。JG-1a では、Rb (182.21 ± 0.51 ppm), Sr (186.6 ± 0.4 ppm) では 0.3%以内であるのに対し、Sm (4.58 ± 0.22 ppm) が 4.9%, Nd (20.12 ± 1.29 ppm) が 6.4%と大きく分散している。JB-1a の Rb は、標準偏差自体は JB-1a, JG-1a と同程度であるが、低い含有量のため、その相対標準偏差が大きくなっていると考えられる。JG-1a の Sm, Nd については、Yuhara et al. (2000)

においても同様の傾向があり，Rb, Sr では 0.3%以内だが，Sm で 2.6%, Nd で 3.3%と，JB-1a での 0.6%, JGb-1 での 1.3%程度の Sm, Nd 濃度の相対標準偏差と比較しても大きく分散している (Table 5). このことは試料の不均質性，つまり希土類元素を含む鉱物の偏在の可能性 (Yuhara et al., 2000) を示唆する．このように JGb-1 の Rb および JG-1a の Sm, Nd を除けば，全て 1%以内の相対標準偏差であり，全体としての再現性，すなわち精度 (precision) は良い．一方で確度 (accuracy) に関しては，後述するように見積りが容易ではないが，本研究結果は低濃度である JGb-1 の Rb を除けば，全ての試料の Rb, Sr, Sm, Nd 濃度について Imai et al. (1995) の推奨値 (1994 recommended values) の 5%の範囲内に入る．

4. 議論

まず，同位体希釈法の原理について概略を述べる．

同位体希釈法の原理

同位体希釈法は，天然同位体組成をもつ試料にスパイク (濃縮同位体) を添加し，同位体平衡が達成された後，スパイク添加前後の同位体組成の変化から試料中の元素濃度を求める方法である．未知試料 (N) およびスパイク (S) 中の目的元素の濃度をそれぞれ C_N , C_S (μ mol/g), N および S の質量を W_N , W_S (g), 未知試料 (N) およびスパイク (S) 中の同位体 A, B の存在度をそれぞれ A_N , B_N および A_S , B_S (mol %) とすると，混合物中の目的元素の同位体 A, B の同位体比 R は次式で表される．

$$R = (C_N \cdot W_N \cdot B_N + C_S \cdot W_S \cdot B_S) / (C_N \cdot W_N \cdot A_N + C_S \cdot W_S \cdot A_S)$$

この式を C_N について整理すると，次のようになる．

$$C_N = C_S \cdot W_S / W_N [(R \cdot A_S - B_S) / (B_N - R \cdot A_N)]$$

上式によって，未知試料中の対象元素濃度を求めることができる．つまり，スパイクの組成が既知であれば，試料とスパイクの重量とそれらの混合物の同位体比を測定することによって定量が行えるので，同位体希釈法は基本的には絶対法とみなされ，標準試料との比較による相対法と区別される．また，同位体比測定に TIMS を用いた同位体希釈法は，現在最も精度の高い定量分析手法の一つと考えられている．混合スパイクを用いる利点は，試料の $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$, $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ がスパイクや試料の秤量で生じる誤差の影響を受けずに求まることである．一方で，精度・確度の高い定量分析を実現するためには，組成が正確に決まっているスパイクが必要であり，それを獲得するのが難しいという側面もある．

測定結果と文献値との比較

産総研の標準岩石試料は、これまでに Imai et al. (1995) によって推奨値 (1994 recommended values) が報告されているが、この推奨値は様々な分析機関の様々な手法による分析値の平均値である。一方、TIMS を用いた同位体希釈法によって産総研の標準岩石試料の Rb, Sr, Sm および Nd の定量がなされている例は少なく、JB-1a, JG-1a, JGb-1 については Yuhara et al. (2000) のわずか 1 編しか報告がない。Yuhara et al. (2000) では、本研究と同様の定量分析手法、つまり ^{87}Rb - ^{84}Sr , ^{149}Sm - ^{150}Nd 混合スパイクを用いた TIMS による同位体希釈法を採用している。

上述したように、本研究結果は、低濃度の JGb-1 の Rb を除くと、全ての試料の Rb, Sr, Sm, Nd 濃度において Imai et al. (1995) の推奨値と 5% の範囲内で一致しているので、様々な手法による定量結果とおおむね調和的であるといえる。しかし、先に述べたように、TIMS による同位体希釈法は基本的には絶対法とみなされ、その精度も他の手法と比べて高いと考えられるので、相対法を主とした様々な手法による分析値の平均値である Imai et al. (1995) の推奨値と本研究での測定結果を詳細に比較するのは困難である。そこで、本研究と同様の手法が用いられている Yuhara et al. (2000) との比較を行った。

Yuhara et al. (2000) と本研究結果を比較すると、JB-1a, JGb-1, JG-1a の Rb, Sr, Sm, Nd 定量結果は全て 3.3% の範囲内で一致しているが、Sr, Nd, Sm に注目すると、Yuhara et al. (2000) よりも 2-3 % 系統的に高い濃度を示している (Table 5)。Rb については、JB-1a では、Yuhara et al. (2000) よりも約 1% 高い濃度を示す一方で、JB-1, JG-1a では低い濃度を示した。つまり JGb-1 では Yuhara et al. (2000) の 6.09 ± 0.084 よりも 2.56% 低濃度の 5.93 ± 0.22 (ppm), JG-1a では、Yuhara et al. (2000) の 184.9 ± 0.5 (ppm) よりも 1.45% 低濃度の 182.2 ± 0.5 (ppm) が得られた (誤差は 1S.D.)。これらの違いは Imai et al. (1995) の、様々な手法による結果からなる母集団の中での分散に比べると小さいものである。しかし、Sr, Nd, Sm において本研究の結果が Yuhara et al. (2000) の値よりも系統的に 2-3% 高い濃度を示していることに注目される。もしこれが有意の系統性であるとする、その原因には、試料やスパイクの秤量値 (W_N , W_S)、同位体比 (R)、スパイクの濃度 (C_S)、スパイクの同位体存在度 (A_S , B_S) などのパラメーターのうちの一つ、あるいはいくつかは正確に決まっていなかった可能性がある。試料やスパイクの秤量値 W_N , W_S と同位体比 R については本研究と Yuhara et al. (2000) では同様の手法を用いて得られていると推測され、このような系統的な違いを生じる原因になるとは考えにくい。一方、本研究で採用している各元素のスパイク濃度と真のスパイク濃度との差、および Yuhara et al. (2000) において採用されている各元素のスパイク濃度と真のスパイク濃度との差の間に系統的な違いがあれば、各元素濃度の異なる複数の試料についての定量結果が系統的な違いを示すものと考えられる。さらに、スパイク中の同位体存在度 (A_S , B_S) においても系統的な差があれば、スパイク濃度と同様の結果をもたらす可能性がある。このことの検討には、まずはスパイク濃度についての検証が必要である。一方、Rb に関しては、JB-1a, JGb-1, JG-1a で系統的な違いが見られなかった。従って、スパイクの濃度や同位体組成における真の値からの系統的な差が原因であるとしても、Rb に関してはその差が比較的小さいものであったものと考えられる。

今後、標準溶液を用いたスパイクの逆定量によりスパイク濃度を正確に決定すること、そして、

同位体希釈法により多くのデータが出されている標準試料（例えば BCR-1）などを測定し、文献値との比較・検討を行うことで、より厳密に確度を見積もる必要があるだろう。

5. 結論

北海道大学大学院理学研究科地球惑星科学専攻設置の表面電離型質量分析計 (TIMS) を用いた同位体希釈法による Rb, Sr, Sm, Nd 定量分析の精度と確度を見積もる目的で、独立行政法人産業技術総合研究所 (旧地質調査所) の岩石標準試料数種類 (JB1-a, JGb-1, JG-1a) の繰り返し測定を行ない、文献値との比較を行った。各試料のそれぞれ 5 - 6 回の繰り返し測定により得られた各元素濃度は、JB-1a について $Rb = 39.39 \pm 0.19$ (ppm), $Sr = 460.6 \pm 3.4$ (ppm), $Sm = 5.30 \pm 0.3$ (ppm), $Nd = 27.20 \pm 0.15$ (ppm), JGb-1 で、 $Rb = 5.93 \pm 0.22$ (ppm), $Sr = 341.1 \pm 1.5$ (ppm), $Sm = 1.49 \pm 0.01$ (ppm), $Nd = 5.44 \pm 0.04$ (ppm), そして JG-1a で、 $Rb = 182.2 \pm 0.5$ (ppm), $Sr = 186.7 \pm 0.5$ (ppm), $Sm = 4.58 \pm 0.22$ (ppm), $Nd = 20.12 \pm 1.29$ (ppm) であった。ここで示した誤差は、平均値の標準偏差である。JB-1a の Rb と JG-1a の Sm, Nd を除けば、相対標準偏差（濃度の平均値に対する標準偏差）は全て 1% 以内であり、再現性、すなわち精度は良いといえる。比較的再現性が良くない JG-1a の Sm, Nd に関しては、希土類元素を多く含む副成分鉱物の偏在による試料の不均質性に起因している可能性が考えられる。一方確度については、JB-1 の Rb を除けば、全ての試料の Rb, Sr, Sm, Nd 濃度について Imai et al. (1995) の推奨値 (1994 recommended values) の 5% の範囲内に入り、その範囲を見積もれば十分であるといえるが、より厳密に見積もるためにはスパイク組成の再検討が必要であろう。また、各試料の $^{87}Sr/^{86}Sr$ と $^{143}Nd/^{144}Nd$ 比はそれぞれ、JB-1a で 0.704082 ± 0.000019 (1S.D., $n = 9$), 0.512780 ± 0.000014 (1S.D., $n = 9$), JGb-1 で 0.705258 ± 0.000034 (1S.D., $n = 3$), 0.512655 ± 0.000009 (1S.D., $n = 3$), JG-1a で 0.710964 ± 0.000081 (1S.D., $n = 3$), 0.512368 ± 0.000003 (1S.D., $n = 3$) であった。測定期間中の SRM987 の $^{87}Sr/^{86}Sr$ は 0.710202 ± 0.000023 (1S.D., $n = 11$), JNdi-1 の $^{143}Nd/^{144}Nd$ は 0.512105 ± 0.000010 (1S.D., $n = 9$) であった。

謝辞 新潟大学自然科学研究科の加々美寛雄教授、佐賀大学文化教育学部 of 川野良信助教授、サーモエレクトロン株式会社の金沢延行氏には日頃から有益なご助言・ご教示をいただいている。北海道大学理学研究科地球惑星科学専攻の質量分析計運営委員会の方々には質量分析計を使用するにあたり便宜をはかっていただいた。同専攻の池田昌隆氏には、質量分析計の維持・管理にご協力を頂いた。記して謝意を表する。

引用文献

- 阿部志保・山元正継, 1999, 一の目湯と黒瀬のマントルカンラン岩捕獲岩の Rb-Sr 鉱物アイソクロン年代. 岩鉱, **94**, 295-310.
- Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A, 1995, 1994 compilation values for GSJ reference samples, "Igneous rock series". *Geochem. J.*, **29**, 91- 95.
- 加々美寛雄・岡野 修・須藤 宏・本間弘次, 1982, MAT260 による Sr 同位体比及び Rb-Sr 定量分析. 岡山大学温泉研究所報告, **52**, 51-70.

- Kagami, H., Iwata, M., Sano, S. and Honma, H., 1987, Sr and Nd compositions and Rb, Sr, Sm and Nd concentrations of standard samples. *Tech. Rep. ISEI, Okayama Univ., Ser. B*, **4**, 1-16.
- 川野良信, 1994, パーソナルコンピュータを用いた Rb-Sr, Sm-Nd アイソクロン計算プログラム. *情報地質*, **5**, 13-19.
- 倉沢 一, 1984, ストロンチウム同位体比からみた富士・箱根・伊豆地域火山岩類. *地質調査所月報*, **35**, 637-659.
- Na, C., Nakano, T., Tazawa, K., Sakagawa, M. and Ito, T., 1995, A systematic and practical method of liquid chromatography for the determination of Sr and Nd isotopic ratios and REE concentration in geological samples. *Chem. Geol.*, **123**, 225-237.
- 折橋裕二・前田仁一郎・新井田清信・石原舜三, 1997, 地質調査所標準試料 JNdi-1 の同位体比の測定. *HUEPS Tech. Rep.*, **1**, 1-17.
- Orihashi, Y., Maeda, J., Tanaka, R., Zeniya R. and Niida, K., 1998, Sr and Nd isotopic data for seven GSJ rock samples; JA-1, JB-1a, JB-2, JB-3, JG-1a, JGb-1, and JR-1. *Geochem. J.*, **32**, 205-211.
- Pin, C., and Zalduegui, J. F. S., 1997, Sequential separation of light rare-earth elements, thorium and uranium by miniaturized extraction chromatography: Application to isotopic analyses of silicate rocks. *Anal. Chem. Acta*, **339**, 79-89.
- 山元正継・丸山孝彦, 1996, MAT262 による Sr, Nd 同位体比の測定と Rb, Sr の定量. *秋田大学鉱山学部資源地学研究施設報告*, **61**, 17-30.
- Yuhara, M., Hamamoto, T., Kondo, H., Ikawa, T., Kagami, H. and Shuto, K., 2000, Rb, Sr, Sm, Nd concentrations of GSJ and KIGAM rock reference samples analyzed by isotope dilution method. *Sci. Rep., Niigata Univ., Ser. E (Geology)*, **15**, 23-34.

Table 1 Elemental concentrations and isotopic abundances of the spikes

Rb-Sr mix spike		Sm-Nd mix spike	
Concentrations		Concentrations	
Rb (ppm)	18.949	Sm (ppm)	0.20823
Sr (ppm)	2.8706	Nd (ppm)	0.82807
Rb isotope abundances		Sm isotope abundances	
⁸⁵ Rb	0.02	¹⁴⁴ Sm	0.00035
⁸⁷ Rb	0.98	¹⁴⁷ Sm	0.00371
Sr isotope abundances		¹⁴⁸ Sm	0.00781
⁸⁴ Sr	0.8254	¹⁴⁹ Sm	0.97669
⁸⁶ Sr	0.0369	¹⁵⁰ Sm	0.00571
⁸⁷ Sr	0.0155	¹⁵² Sm	0.00392
⁸⁸ Sr	0.1222	¹⁵⁴ Sm	0.00181
		Nd isotope abundances	
		¹⁴² Nd	0.0041
		¹⁴³ Nd	0.0024
		¹⁴⁴ Nd	0.0049
		¹⁴⁵ Nd	0.0021
		¹⁴⁶ Nd	0.0044
		¹⁴⁸ Nd	0.0037
		¹⁵⁰ Nd	0.9784

Table 2 Analytical results of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio of JB-1a, JGb-1 and JG-1a

Sample	No.	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2 S.E.	Sample	No.	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2 S.E.
JB-1a	1	0.704104	0.000008	JB-1a	1	0.512774	0.000008
	2	0.704087	0.000011		2	0.512778	0.000007
	3	0.704060	0.000010		3	0.512787	0.000007
	4	0.704118	0.000013		4	0.512786	0.000007
	5	0.704092	0.000011		5	0.512790	0.000010
	6	0.704065	0.000008		6	0.512761	0.000010
	7	0.704072	0.000011		7	0.512788	0.000009
	8	0.704059	0.000011		8	0.512800	0.000006
	9	0.704083	0.000009		9	0.512757	0.000007
Average		0.704082	0.000019 (1 S.D., n=9)	Average		0.512780	0.000014 (1 S.D., n=8)
JGb-1	1	0.705293	0.000011	JGb-1	1	0.512653	0.000009
	2	0.705224	0.000011		2	0.512648	0.000008
	3	0.705255	0.000012		3	0.512665	0.000007
Average		0.705258	0.000034 (1 S.D., n=3)	Average		0.512655	0.000009 (1 S.D., n=3)
JG-1a	1	0.710999	0.000012	JG-1a	1	0.512367	0.000011
	2	0.710871	0.000010		2	0.512367	0.000010
	3	0.711022	0.000012		3	0.512371	0.000010
Average		0.710964	0.000081 (1 S.D., n=3)	Average		0.512368	0.000003 (1 S.D., n=3)

2S.E.: 2 sigma of standard error

S.D.: standard deviation on the average

Table 3 Compiled Sr and Nd isotopic data of JB-1a, JGb-1 and JG-1a

Sample	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Reference	Sample	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	Reference
JB-1a	0.704083	Kagami et al. (1989)	JB-1a	0.512784	Kagami et al. (1989)
	0.704097	Na et al. (1995)		0.512768	Na et al. (1995)
	0.704106	Yamamoto and Maruyama (1996)		0.512785	Yamamoto and Maruyama (1996)
	0.704115	Orihashi et al. (1998)		0.512780	Orihashi et al. (1998)
	0.704100	Abe and Yamamoto (1999)		0.512780	This study
	0.704093	Yuhara et al. (1999)			
	0.704082	This study			
JGb-1	0.70525	Kurasawa (1984)	JGb-1	0.512641	Na et al. (1995)
	0.705239	Na et al. (1995)		0.512635	Pin and Zalduegui (1997)
	0.705241	Orihashi et al. (1998)		0.512647	Orihashi et al. (1998)
	0.705258	This study		0.512655	This study
JG-1a	0.710973	Kagami et al. (1989)	JG-1a	0.512377	Kagami et al. (1989)
	0.710924	Yamamoto and Maruyama (1996)		0.512375	Na et al. (1995)
	0.710988	Na et al. (1995)		0.512380	Pin and Zalduegui (1997)
	0.710981	Orihashi et al. (1998)		0.512365	Orihashi et al. (1998)
	0.710964	This study		0.512368	This study

Table 4 Analytical results of Rb, Sr, Sm and Nd concentrations of JB-1a, JGb-1 and JG-1a

Sample	No.	Rb (ppm)	Sr (ppm)	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	Nd (ppm)	Sm (ppm)	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$
JB-1a	1	39.23	457.3	0.2481	27.06	5.27	0.11774
	2	39.20	457.7	0.2478	27.08	5.27	0.11779
	3	39.42	460.8	0.2475	27.18	5.29	0.11772
	4	39.73	466.5	0.2463	27.43	5.34	0.11771
	5	39.46	459.2	0.2485	27.14	5.28	0.11772
	6	39.30	462.1	0.2460	27.33	5.33	0.11794
Average		39.39	460.6	0.2474	27.20	5.30	0.11777
1 S.D.		0.19	3.4	0.0010	0.15	0.03	0.00009
Rel. Dev. [%]		0.49	0.74	0.40	0.54	0.56	0.07

Sample	No.	Rb (ppm)	Sr (ppm)	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	Nd (ppm)	Sm (ppm)	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$
JGb-1	1	5.61	341.6	0.0475	5.46	1.50	0.16643
	2	5.95	342.9	0.0502	5.44	1.50	0.16638
	3	5.92	338.9	0.0505	5.42	1.49	0.16635
	4	6.24	340.4	0.0530	5.39	1.48	0.16638
	5	5.94	341.8	0.0502	5.50	1.51	0.16652
Average		5.93	341.1	0.0503	5.44	1.50	0.16641
1 S.D.		0.22	1.5	0.0020	0.04	0.01	0.00007
Rel. Dev. [%]		3.76	0.45	3.89	0.72	0.77	0.04

Sample	No.	Rb (ppm)	Sr (ppm)	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	Nd (ppm)	Sm (ppm)	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$
JG-1a	1	181.7	186.6	2.8178	19.42	4.40	0.13706
	2	182.7	187.3	2.8228	19.16	4.41	0.13928
	3	181.7	186.6	2.8182	21.86	4.78	0.13213
	4	182.7	186.6	2.8348	19.05	4.44	0.14096
	5	182.2	186.1	2.8337	21.15	4.87	0.13913
Average		182.2	186.7	2.8255	20.12	4.58	0.13771
1 S.D.		0.5	0.4	0.0083	1.29	0.22	0.00341
Rel. Dev. [%]		0.28	0.24	0.29	6.40	4.88	2.48

1 S.D.: standard deviation on the average

Rel. Dev. [%]: relative deviation

Table 5 Comparison of analytical results with reported values

Element	Sample	Imai et al. (1995)	This study				Yuhara et al. (2000)				Difference		
		Conc. (ppm)	Conc. (ppm)	1 S.D.	Rel. Dev. [%]	n	Conc. (ppm)	1 S.D.	Rel. Dev. [%]	n	di_1 (%)	di_2(%)	di_3 (%)
Rb	JB-1a	39.2	39.39	0.19	0.49	6	39.05	0.22	0.56	14	0.9	0.5	-0.4
	JGb-1	6.87	5.93	0.22	3.76	5	6.087	0.084	1.4	3	-2.6	-13.7	-11.4
	JG-1a	178	182.2	0.51	0.28	5	184.9	0.5	0.27	4	-1.5	2.4	3.9
Sr	JB-1a	442	460.6	3.4	0.74	6	449.4	1.3	0.29	14	2.5	4.2	1.7
	JGb-1	327	341.1	1.5	0.45	5	331.3	0.6	0.18	3	3.0	4.3	1.3
	JG-1a	187	186.7	0.4	0.24	5	183.8	0.4	0.2	4	1.6	-0.2	-1.7
Sm	JB-1a	5.07	5.30	0.03	0.56	6	5.129	0.029	0.57	13	3.3	4.5	1.2
	JGb-1	1.49	1.50	0.01	0.77	5	1.457	0.018	1.2	5	2.8	0.5	-2.2
	JG-1a	4.53	4.58	0.22	4.88	5	4.449	0.114	2.6	4	2.9	1.1	-1.8
Nd	JB-1a	26	27.20	0.15	0.54	6	26.51	0.16	0.6	13	2.6	4.6	2.0
	JGb-1	5.47	5.44	0.04	0.72	5	5.319	0.066	1.3	5	2.3	-0.5	-2.8
	JG-1a	20.4	20.12	1.29	6.40	5	19.57	0.65	3.3	4	2.8	-1.4	-4.1

di_1: [(This study) - (Yuhara et al., 2000)] / (Yuhara et al., 2000) *100

di_2: [(This study) - (Imai et al., 1995)] / (Imai et al., 1995) *100

di_3: [(Yuhara et al., 2000) - (Imai et al., 1995)] / (Imai et al., 1995) *100