岡山大学温泉研究所報告

第 32 号

目　　次

岡大温研報

岡 山 大 学 温 泉 研 究 所

昭和38年10月

岡山大学温泉研究所報告第32号正誤表

頁	行	正	誤
9	右 2	Shapiro	Sapiro
10	左 2	可視領域	可現領域
10	右 28	60%	70%
13	右 26	による	よにる
14	右 19	HF	HE
14	下付 2	註2	註1
14	下付 3	註3	註2
16	Fig. 1b	$\frac{\text{Mg found}}{\text{Mg expected}}$	Mg found Mg expected
25	Table 14	±	+
25	Table 15	Flame	Frame
27	左 33	$P(\delta)$	(δ)
32	左 32	長波長側	長波長例
36	左 27	**6-9**	**1-6-9**
56	右 34	x_i	x^i
57	左 式 (12)	x_G°	x_C°
72	Fig. 11	G and O	x_G° and x_O°
76	右	**5-3-4**	**5-3-5**

岡山大学温泉研究所報告

第 32 号

昭和38年10月発行

火山岩の分析化学的・地球化学的研究

浅間山産火山岩の化学組成とその解析

岡山大学温泉研究所

松 井 義 人

内 容

総 論

火成岩の地球化学の研究において，もちろんさまざまな研究のしかたが可能であるが，それらのうちで，かなり対照的な性格をもった二つの方向を指摘することができる．一つはGrφnlandのSkaergaard貫入岩体の研究の例（Wager and Deer, 1939; Wager and Mitchell, 1951）にみられるように，ほとんど疑う余地なく成因的関係の明らかな一連の岩石について鉱物学的研究から各鉱物中の微量成分含量にいたる徹底的な研究を行うものであり，一つは特定の化学元素に着目して，各地の各様の岩石中の含量を求めてその元素の分布の特性を捕えようとするものである．

この二つの方向は，ここ当分このまま進展するであろう．なぜならば，火成岩における元素の行動は，成因的関係が明らかである場合にのみ確実に理解することができるわけであり，また一方では成因的関係が不明であっても地上の数多くの“地質学的単位（geological units）”における元素の存在度の知見そのものの意味は成因的関係が不明であるだけなおさら大きいということができるからである（この点については，Masuda, 1963; Masuda and Matsui, 1963; 松井, 1962を参照せられたい）．

しかしながら，このままのかたちで研究が進展しても，火成岩の地球化学が完成に導かれるか否かは疑問である．まず上にあげた第一の方向について考えれば，たしかにこの種の研究によって実験室における相平衡の知見が自然における現象をよく説明し得ることが実証されたために，主成分元素の行動に関して物理化学的説明が大きな説得力を持つことになり，主成分元素の地球化学のより精密な理解が促進される結果となった．それのみならず，Skaergaardの例では，地球化学の長い間の夢の一つであった火成岩の生成時における元素の分布のありさままでが明らかにされた．ところが，このような研究の対象にし得る一連の岩石はきわめて数少く，実際にはさまざまな組成の岩石が成因関係不明のまま圧倒的な量を占めて存在する．のみならず，この種の研究は，精細になればなるほど，特定の一連の分化現象を支配した物理的・化学的条件の特異性が著しくあらわれてくる結果になるであろう．そのために，さらに根本的な実験的・理論的基礎なしには，一つの系と他の系との間の類推は危険なことになる．次に第二の方向について考察すれば，この種の研究の重要性は上に指摘した通りであるが，“地質学的単位”は時間的・地域的に無数といい得るほど多種多様であつて，研究の困難が一通りでない上に，それら各単位の特徴は明らかになつたとしても，相互の成因的関係が明らかにされる確実な保証はなく，したがって元素の行動に関する知見は容易に得られず，かつ分析例が数を増し，さらに分析精度が高まつてくるにつれて，分析結果の整理の困難さが急激に増大する結果となる．このような状態は，すでにたとえばCo（Carr and Turekian, 1961), Zr（Chao and Fleischer, 1960）についておきてきている．

以上に論じたような事情によって，この二つの方向はいまだ充分な接触を作りあげ得ないままに併立している状態にある．

上に指摘した第二の方向の陥りやすい危険について，かなり慎重に注意して各種の元素

の分析を行う方法もある.すなわちNockolds等による一連の研究(Nockolds and Allen, 1953, 1954, 1956)にみられるように，岩石学的な地域わけをした上で，各種元素を分析して主成分との相関のありさまを各地域ごとに観察しようとするものである．ここで明らかにされることは，各元素の分布や主成分との関連は，各地域ごとにかなり特徴的に異なるらしいことである．したがって，各地域・単位を無差別に扱うために生ずる危険はある程度防ぐことができ，また各地域が示す“特徴”はそれぞれの地域の一連の岩石の成因関係について何ごとかを示唆するかのようにもみえる．これらの点において，この種の方向はさきに指摘した二つの方向の中間にあるものとみなすことができる．

しかし，この方向をもまた楽観することはできない．もしここでみられる“特徴”や“グラフのなめらかさ”が，はたしてある成因関係に支配された結果であるのか，または単なるみかけのものに過ぎないのかの吟味をすることなしに，各様の“特徴”の追究にのみ追われれば，結局は別の形における整理困難に至るおそれが充分にある．

成因関係がSkaergaardにおける程度に明確に知られている場合が例外的である以上，成因関係の不明な岩石の研究はかえって大きな意義をもつものということができる．その場合に，以上に論じたような欠陥に注意するならば，われわれには必然的に，一方では可能な限り成因関係を吟味し，一方ではたとえみかけのものである可能性があるとしても各元素間の類似，相違を正確に捕えるという二つの方向を同時に追究することが必要になる．その結果をつきあわせて，各元素の行動を推定するという順序になる．

この場合に，主成分元素の組成および各相への分布のありさまが，成因関係の推定，吟味にとって有効であることは明らかである．すなわち，無数に考え得られる可能性を，主成分元素に関する観察・検討によってかなりな程度に狭めることができる．微量成分に関しても，原理的には同様であるはずである．

もちろんこの種の問題に対して，たとえ無限に正確なデータが無数に入手できたとしても，一意的な解答が得られるものと期待することはできない．しかし，ある仮説によって一定のモデルを作り，これを必要なデータの解析によって検証してゆくことによって，可能性の範囲をしぼってゆくことは可能である．これは，通常の“グラフのなめらかさ”にたよる態度とは全く異なるものであって，現在最もその開発が望まれるものである．この場合，そのモデルの作り方によって，地質学的知見と化学組成上の知見とを有効に結合できるのであって，化学組成による知見は結局重要でないとか，逆に地質学的知見は無視してよいとかいう，しばしばくり返される見解は正しくない．

このような研究を行う場合には，地域的にひとまず対象を限定することは，むしろ賢明な策である．なぜならば，対象とする一群の岩石が時間的・空間的に限られた範囲のものであれば，それだけ成因的関係も密接なものである可能性が大きいからであり，さらに，このような場合にはそれぞれの地域の“特徴”にしたがって元素間の随伴関係が明瞭にあらわれてくることが多いからである．この

種の地域的研究は，わが国でも伊豆大島三原山（岩崎，1935），浅間山（岩崎，1936），朝鮮福辰山地域アルカリ深成岩体（斎藤，1950）伊豆箱根地域第四紀火山岩および三河設楽地域第三紀火山岩類（長島，1953），桜島火山(Hamaguchi, Kuroda and Ishikawa, 1960)，伊豆天城山（倉沢，1959）など，その数は必ずしも少くなく，ことに近年急激に増大する傾向を見せ，それぞれ各地域の特性を明らかにし，ある場合には元素の行動を状況につきいくつかの重要な知見を与えてきた．これらの多くの貴重なデータをさらに有効に生かし，また今後の効果的な研究を期待するために，上に指摘した分析結果のとりあつかい方に関する各種の検討は，ますますその重要性を増してゆくものと考えられる．

ところが一方では，岩石の化学組成を明らかにするための分析法自体に，主成分元素についてさえ数多くの問題が残されている．岩石の主成分の分析法は，20世紀初頭に確立されて以来，近年にいたるまで大きな変更なしに引きつがれ，尨大なデータを生みだしてきた．したがって，分析法自体を問題とすることも，主成分組成についてここあたらしく論議することも，すでに無用のことと考えられるかも知れない．さらに，多相混合物としての岩石の組成を，こまかく論議することにもはたして意味があるかについて疑うこともできる．これらの点について以下しばらく考察を加えよう．

第一に，地球化学は元素の歴史を追究する学問分野であるという見地からすれば，主成分であると微量成分であるとを問わず，すべての元素は同格の重要性を持つはずであり，主成分元素についてはすでに多くのデータが存在することを考え合わせると，主成分の分析法をとりあげることは得策ではないとする立場もあるであろう．これに対しては，以下のように各種の見地から反論することができる．1) 主成分元素は，相を作るために決定的な役割を演ずることによって，微量元素の行動を左右する影響力をもつために，研究しようとする対象についての主成分組成の知識は必要不可欠である．2)岩石学においては，これが common phase-forming elements の地球化学としての一面をもつために，これら元素の分布と岩石の特性とに関して，多くの経験的・実験的知識が蓄積され，また研究方法も整備されている．したがって当面の研究対象に，これらの知識方法を利用することは極めて有効な手段である．3)主成分元素は，多量に存在するだけに，相応の注意をはらえば高精度の分析結果が容易に期待できる．このように容易に多くの情報を与え得る元素は各元素に同等の価値を認める立場からしても軽視することはできない．

第二に，岩石は多相混合物で不均一であるから，その組成の厳密な決定そのものに意味が少ないとする立場もあり得る．これに対しては，逆に，構成する各相のわずかな量比の差を的確に捕えるためには，構成鉱物の分析に要求されるよりも高い精度が必要であるとする立場も成立する．この問題は，主成分に限らない．現在望み得る精度は，この要求を満たすに充分というには遠いけれども，のちに **II-3** において行うとりあつかいはこのような立場からなされている．

第三に，すでに確立され，多くの有用な成

果を生んできた方法自体についてその信頼性を論ずることは益するところが少ないとする見地に対しては，後にI-1において論ずるところがあるはずであるが，ここでは特に次の点を指摘しておきたい．すなわち，いかなる方法といえども無限に正確精密ということがあり得ない以上，その信頼性に関する定量的知識は，分析結果のとりあつかい，特に解析的とりあつかいの場合常に必要になるものであるにもかかわらず，従来の"古典的"分析法においては，この知識が得にくいという大きな欠点があったのである．

以上に論じたように，火山岩の研究には，その目的が単なる地域的記載，あるいは特定の元素の行動の追究，あるいは特定の岩石種の成因などいかなる種類のものであっても，そのために必要な手段そのものにいまだ不充分な点があることを認めることができる．本研究の主要な目的は，このような手段そのものの検討と開発に置かれている．したがって上に列挙したような特定の問題を直ちに解決するという性格のものではない．

I においては岩石の迅速分析法に対する検討と改良を，主として主成分について行った結果を述べ，II においては，I に記述された分析法にしたがって，上述のような観点から実際の岩石を扱う例として浅間山産の火山岩がとりあげられ，その解析が試みられている．Iにおいて提出されている分析方法は，大多数の火成岩一般についてのみならず鉱物に対しても利用可能なものであって，今後ひろく応用が期待できるものである．またIIにおいては，成因関係も不明瞭で，かつ造山帯に最も普通に産出する型の岩石群をとりあげているために，ここで用いられている最小自乗法による解析法を含むとりあつかい法は，他の地域においても適用可能な一般的意義を有するものである．

謝　　辞

本研究にあたり，終始御指導，御激励を賜わった東京大学名誉教授南英一博士，東京大学教授藤原鎮男博士に，ここに心からの御礼を申しあげたい．

東京工業大学の小坂丈予博士は，東京大学地震研究所御在職中に，化学分析全般にわたって御助言と御協力を惜しまれなかった．東京大学理学部地質学教室の荒牧重雄博士は，多数の貴重な試料を恵与せられ，かつ研究成果を原稿の段階で見せて下さるなどさまざまな御配慮を下さった．同じく地質学教室の都城秋穂助教授は，G-1およびW-1をわけて下さった．同じく化学教室の飯島孝夫博士，村田好正氏は，東京大学計算センターのパラメトロン計算機 PC-2 による計算を快よく引受けられた．同じく化学教室の藤本昌利博士，水町邦彦博士（現在立教大学理学部），岩本振武博士は，化学分析法の検討と開発にあたってあるいは助言を与えられ，あるいは共同で研究にあたられた．これら多くの方々の御尽力なくしては，この研究の遂行は到底不可能であったといわなくてはならない．ここに深い感謝をささげたい．

I. ケイ酸塩岩石の迅速分析法

1．序　　論

ケイ酸塩岩石の分析法は，1900年にHillebrandによってまとめあげられて以来，ほとんど変更なしに引きつがれ，まったく確立されたもののような観を呈しつつ近来に至った

(Hillebrand, 1900; Washington, 1930; Hillebrand and Lundell, 1953). しかしこの状況も，大きく変わろうとしつつある．

多数のデータの迅速な供給を必要とする分野（ガラス，セメント，陶磁器原料など窯業関係の分野）では，何よりもこの従来の方法(以後これを古典法と呼ぶ)が非常な手間と時間とを要することが難点とされた．しかしながら，古典法が要求する手間と時間は，すべて化学的な根拠を有しているものであって，便宜上手を抜くといった方法での迅速化は，必然的に正確さの劣化を招くものであった．

一方分析化学の進歩によって，系統的分離操作と重量法による定量を骨子とする古典法とは全く異った原理による分析が可能となるに至り，その観点からはケイ酸塩は魅力的な対象であったので，戦後いくつもの分析体系が提案されることになった．それらはすべて古典的方法に比して時間的に経済であり，提案者はすべてこの迅速性を強調することによって有用性を示そうとした．このような事情のために，非古典的方法は一括して迅速法と呼ばれる．

しかしいうまでもなく，地球化学の立場からすれば第一の重要性はデータの正確さにあるべきである．いかに迅速に多数のデータが供給されても，それが一歩立ち入ったとりあつかいに耐えないものであっては，それは無意味に近い．したがって実際に有用な分析結果を与える分析法において，それが“迅速”であるか否かは，二次的な問題に過ぎない．事実，以下に論ずる“迅速”法は，たしかに古典法に比して迅速ではあるが，そのことよりも，正確さ (accuracy) と再現性 (precision) においてすぐれた特性を有する故に論ずるに値するのである．その意味から，迅速法という名称は，非古典的分析法の一面のみをとらえたものに過ぎず，便宜的な通称に過ぎないことを強調しておかなくてはならない．

古典法に対して，よりすぐれた結果を生むためには，次のような条件を満たすことが望まれる．第一に，各成分の定量は可能な限り直接，独立になされるべきであり，第二に各操作は可能な限り簡明であるべきである．
第一の条件は，誤差の累積を防ぐために有効であって，第二の条件は結果の再現性をよくするために有効である．ただし，この二つの条件が容易に両立しない場合には，どちらかの原則に固執することは賢明ではない．また何か一つの技術のみによつてできるだけ多数の成分を定量しようとする試みは，分析化学的にその技術の可能性が明らかになる意義は存在するが，実際に有用なデータを必要とする立場からは必ずしも有利ではない．すなわち以上の条件を考慮に入れた上で各種可能な方法のうち最も有効と判断される方法を各成分ごとに採用するべきものである．

一方，迅速性は，それ自体として長所であることはもちろんであるが，利点は単にそのことのみに終るものではない．すなわち，多数の試料を同時に処理できることを利用して標準的試料をも同時に分析することができ，さらに分析のくり返しが容易であるために，分析結果の信頼性を正確さ，再現性の両面にわたって知ることができる．この際に方法自身が古典法に比して原理的に劣るというわけではないために，ここで得られる信頼性に関

Tabel 1. Some rapid methods for silicate analysis.

Component	Shapiro and Brannock (1956)		Riley (1958)	
	Sample solution	Method	Sample solution	Method
SiO_2	A	Mo-blue, colorimetric (1-amino-2-naphthol-4-sulfonic acid as reducing agent)	A	Mo-blue, colorimetric (Metol as reducing agent)
Al_2O_3	A	Al-Ca-Alizarin S lake, colorimetric	B	Colorimetry after extraction by oxine-$CHCl_3$
Total Fe	B	Fe-1, 10-phenanthroline, colorimetric	B	Fe-dipyridyl, colorimetric
TiO_2	B	Ti-Tiron, colorimetric	B	Colorimetry with H_2O_2
MnO	B	MnO_4^-, colorimetric (KIO_4 as oxidizing agent)	B	MnO_4^-, colorimetric ($(NH_4)_2S_2O_8$ as oxidizing agent in the presence of Ag^+ ion)
P_2O_5	B	Molybdivanadophosphoric acid, colorimetric	B	Mo-blue, colorimetric (Ascorbic acid as reducing agent)
MgO, CaO	B	Automatic photometric titration after removal of Fe, Al, Ti as hydroxides MgO : EDTA, Erio T as indicator, Ca being removed as $CaWO_4$ CaO : EDTA, Murexide as indicator	B	Titration after removal of Fe, Al, Ti by solvent extraction with oxine-$CHCl_3$ MgO+CaO+MnO : EDTA, Erio T as indicator CaO : EDTA, Calcein as indicator
Na_2O, K_2O	B	Flame photometry with Li as internal standard	B	Flame Photometry after ion-exchange separation from other metals
H_2O	Separate sample	Revised Penfield's method	Separate sample	Gravimetric
CO_2	〃	Gas analysis	〃	Gravimetric
FeO	〃	Titration with $K_2Cr_2O_7$	〃	Titration with $K_2Cr_2O_7$
Sample solution A		An acid solution with HCl prepared by fusion of sample with NaOH in Ni crucible		An acid solution with H_2SO_4 prepared by fusion of sample with NaOH in Ag crucible
B		Prepared by digestion of sample with HF-H_2SO_4-HNO_3		Prepared by digestion of sample with HF-$HClO_4$

する情報は，古典法によっては到底期待できない性質のものとなる．このようにして，岩石の分析データもはじめて解析的とりあつかいに耐える測定値としての資格をそなえ得るのであって，この点に迅速法の最大の長所の一つを認めることができる．

上述のように，迅速法には，古典法とことなり各種の方法の選択と組みあわせによって無数の体系が存在可能である．すでに1947年には，Hedin によって比色法による極度に迅速性を重んじた方法が提案され，つづいて Shapiro と Brannock (1952, 1956), Riley (1958b) によって各種の技術を併用したかなりよい精度を示すものが提案された．わが国でも，イオン交換樹脂を用いる吉村・脇 (1957), 大木ら (1962) の方法や，EDTA滴定法をたくみに使用した土屋 (1962) の方法が報告されている．これらのうち，Shapiro と Brannock (1956) の方法と，この方式の修正版ともみられる Riley (1958 b) の方法は特に注目に値するものと考えられる．その理由は，これらが上に指摘した非古典的方法のそなえるべき条件をかなり満足にみたしている上に，実際すぐれた結果を与えることが充分期待できるからである．[註1] これらの体系の概略を Table 1 にまとめ，報告された精度に関するデータを Table 2 に示す．[註2]

Table 2 にみられるように，これらの方法によれば，良好な結果を得られるもののようであるが，細部にわたって検討すれば，いくつも不備な点が見出される．しかし以上に論じたように，迅速法の長所は，古典法をもってしては到底得られない性質のものであるので，本研究においては問題点をそれぞれ検討し，修正を加え，ないしは別法を創案することによって全体を改良することに努めた．

Table 1 に示されている方法のうち，著者が全く異なる方法によっておきかえる必要を認めたのはアルミニウムおよびマグネシウムに関する部分であって，それらは **I-2** および **I-3** にそれぞれ記述した．さらに実際の分析にあたって，炎光光度法に関してはやや詳細にわたって注意を述べておく必要があると考えられたので，**I-5** にカリウムおよびナトリウムの分析法を実例について記述した．またストロンチウムは，通例は分析されない成分ではあるが，炎光光度法によって定量ができ，かつ結果の意味するところが大きいので，**I-4** に検討の結果と共にその分析法を示した．

上記以外の成分の分析法については，**I-6** にまとめて記載した．これらはすでに提案された方法に，ある場合は多少の修正を加えた程度のものである．したがって方法のみに着目すれば特記するまでもないものである．しかしそれぞれの成分ごとに著者の意見と採用の理由を記して今後の研究にそなえるとともに，I 全体として標準的な迅速分析法の手引きともなるべき意図をもって，あえてかなり詳細にわたって記述した．

2．アルミニウム，鉄，チタンの容量分析

註1　Shapiro と Brannock (1952) の方法については，Mercy (1956) の検討がある．

註2　Shapiro と Brannock (1962) は，1956年の方法に更に修正を加えて公表した．大筋において変つた点は，Ca および Mg の定量の際 Fe，Al の分離を省いたことである．(I-2-3参照)

アルミニウムの分析は，迅速法において最も困難な問題といって差しつかえない．その理由は，比色分析に際して鉄の妨害の除去が非常に困難だからである．

Sapiro と Brannock (1956) は，Fe をターンブル青の形にしてマスクした上で，アリザ

Table 2. Comparison of precision and accuracy of conventional and rapid methods.

Mothod	Conventional I(1)		Conventional II(2)		Rapid A(3)	Rapid B(4)		Rapid A′(5)
Sample	W-1		W-1		W-1	W-1		T-13†
Component	$\bar{x}$	σ	$\bar{x}$	σ	$\bar{x}$	$\bar{x}$	σ	σ
SiO_2	52.7	0.32	52.7	0.34	52.7	52.7	0.09	0.21
TiO_2	1.10	0.15	1.03	0.04	1.0	1.05	0.03	0.08
Al_2O_3	14.7	0.50	14.9	0.48	15.1	15.1	0.16	0.46
Fe_2O_3	1.50	0.46	1.41	0.47	1.3	1.56	0.14	0.11
FeO	8.71	0.41	8.91	0.16	8.8	8.65	0.14	0.06
MnO	0.17	0.03	0.17	0.03	0.19	0.17	0.01	0.00
MgO	6.63	0.28	6.51	0.40	6.6	6.66	0.04	0.10
CaO	10.96	0.19	10.95	0.09	10.7	10.81	0.02	0.04
Na_2O	2.00	0.19	2.20	0.13	2.2	2.23	0.04	0.08
K_2O	0.63	0.15	0.68	0.05	0.64	0.67	0.03	0.09
P_2O_5	0.13	0.04	0.15	0.03	0.16	0.13	0.01	0.01
H_2O^+	0.56	0.18	0.45	0.05	0.54	0.60	0.01	0.18
Sum	99.8	—	100.0	—	100.0	100.3	0.13	0.38
Total Fe (as Fe_2O_3)	11.16	—	11.31	0.44	10.9	11.15	0.11	0.09
No. of analyses	30～33		6		2	6		6
No. of analysts	48		6		—	3		1
Sample	G-1		G-1		G-1	G-1		M-149††
SiO_2	72.9	0.35	72.6	0.23	72.4	72.6	0.10	0.33
TiO_2	0.25	0.04	0.25	0.03	0.24	0.24	0.02	0.01
Al_2O_3	13.9	0.32	14.1	0.17	14.5	14.1	0.13	0.49
Fe_2O_3	0.93	0.34	0.86	0.17	0.86	0.87	0.08	0.04
FeO	0.99	0.13	1.06	0.06	0.96	0.93	0.02	0.03
MnO	0.03	0.01	0.03	0.01	0.02	0.03	0.01	0.00
MgO	0.39	0.10	0.44	0.04	0.31	0.40	0.01	0.01
CaO	1.41	0.11	1.34	0.09	1.4	1.39	0.06	0.01
Na_2O	3.25	0.17	3.43	0.21	3.3	3.36	0.05	0.08
K_2O	5.42	0.37	5.43	0.21	5.4	5.48	0.12	0.12
P_2O_5	0.09	0.03	0.10	0.02	0.08	0.08	0.01	0.01
H_2O^+	0.37	0.08	0.31	0.08	0.34	0.34	0.02	0.12
Sum	99.9	—	100.0	—	99.8	99.8	0.08	0.46
Total Fe (as Fe_2O_3)	2.03	—	2.04	0.19	1.8	1.90	0.06	0.04
No. of analyses	28～30		6		2	5		6
No. of analysts	48		6		—	3		1

† Diorite　†† Granite of G-1 type　$\bar{x}$=arithmetic mean　σ=standard deviation

(1) Fairbairn (1953)　(2) U. S. Geological Survey Bulletin, **980**, 37 (1951)

(3) Shapiro & Brannock (1956)　(4) Riley (1958)

(5) Mercy (1956), using similar methods to those of Shapiro-Brannock.

リンSを用いて比色を試みた．この方法は巧みではあるが，ターンブル青自身が可現領域全域にわたって無視できない吸光度をもつ上この系は全体として不安定で，時間と共にマスキングが破れる方向に反応が進行する．さらにTiがAlとともに発色するが，この反応が加水分解反応と競合するため再現性を保つことが困難である．

Riley (1958 b) は，FeをFe(II)-ビピリジル錯体として水相に保ちつつAlをオキシン錯体として $CHCl_3$ に抽出して比色する方法を採用した．この方法には原理的な難点はないがしばしばFe (II)-ビピリジル錯体までも有機相に移ることがあり，全体の操作は容易ではない．

以上のように，Alの比色法はFe, Tiの比色法のような簡易性と特異性をそなえているとはいい難い．したがって本研究においてはFeとAlの合量を容量分析によって求める方法を開発し採用することにした．ただしこの方法では必然的にAl≪Feのような試料ではAlの精度が不良となる．この場合には特例的に比色法によるべきであって，このためにはClaassen等 (1952) によって記載された方法すなわちFeをヘキサシアノ錯体として水相に保ちつつAlをオキシン錯体として抽出比色する方法が推せんに価する．

EDTAを滴定剤とするAlとFeの合量滴定法は，従来よく検討され，かつ指示薬としてPAN*を用いて精度よく定量できることが知られている（たとえば上野，1962, p. 208; p. 262)．しかし一般の岩石試料には常にTiが無視できない量に存在し，このため従来のAl+Fe合量滴定法をそのまま適用することは許されない．

Wilkins (1959) は，TiのEDTA滴定法として，H_2O_2 を共存させてTiの加水分解を防ぎつつ，PANを指示薬としてpH4−5でCuによって逆滴定する方法を提案した．これとともに彼は酒石酸がTiを完全にマスクすることも見出した．著者等はこの知見をAl, Fe Ti共存系について適用し，Al+Fe+Tiの合量およびTi共存下のAl+Feの合量のEDTA滴定法を確立した（岩本，松井，南; 1961)．この二つの方法によってさらにTiを差として求めることができ，これはFe−Ti酸化物鉱物の分析に応用できる (Iwamoto, 1963) のみならず，後述のようにTi標準溶液の標定に極めて便利な方法を提供するものである．

本研究のこの部分は，岩本振武氏との共同研究として行われたものであり，氏の学位論文 (Iwamoto, 1963) に詳細が述べられている．滴定法の一般的検討についてはこの論文を参照されたい．

2-1　Al+Feの定量

2-1-1 検液の作成[註1]

試　薬

NaOH，粒状，特級

$HClO_4$，70% (約9N)，特級

水，すべて脱イオン水

操　作

Agるつぼ (25-30ml)[註2] に岩石粉末試料

---

* 1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール

註1　この滴定はF^-によつて著しく妨害されるために“検液B”を用いることはできない．(I-6-3参照)

註2　Niるつぼはとけ出るNiが以後の滴定にかかるので使用できない．

(**I-6-1**参照) 100mg をはかりとり，NaOH 1.5gを加え，直ちにあらかじめ750〜800°Cに熱しておいた箱型電気炉中でふたをしたまま10分間加熱する．るつぼを放冷後，水約10ml を加え一夜放置する．100ml コニカルビーカーに $HClO_4$ 5ml を入れここにるつぼの内容をポリスマンを用いつつ完全に移す．洗液が多くなりすぎないよう注意せよ．るつぼの底のcake がとりされない時は $HClO_4$ 0.5ml をるつぼに入れて洗い出す．ビーカー中の液は透明である．酸性が充分であるのに不透明な場合は加熱してとかす．放冷後100ml メスコルベンに移し定容に希釈する．この溶液を検液Cと呼ぶ．

2-1-2 滴　定

試　薬

酢酸アンモニウム酢酸緩衝溶液:

酢酸アンモニウム（特級）100gおよび酢酸(特級)40mlに水を加えて500mlとした溶液

酒石酸カリウムナトリウム溶液:

10%水溶液

EDTA溶液，約0.02*M*: Dotite 2NA 約3.7g を水に溶解し500ml とした溶液

Cu標準溶液，0.02000*M*:

高純度銅 (>99.99%) 635.4mgを少量の硝酸(特級)に溶解し，水で500mlとした溶液 (Iwamoto and Kanamori, 1962)[註1]

PAN指示薬溶液，0.1%: Dotite PAN をエタノール（特級）に溶解した溶液[註2]

水，すべて脱イオン水

操　作

100ml コニカルビーカーに検液C 20mlをとり，酒石酸カリウムナトリウム溶液 1mlを加え，EDTA 溶液 5ml を加え，緩衝溶液 10ml を加え，水を加えて液量を約 50ml とし，沸点まで加熱する．指示薬数滴を加え熱時 Cu 標準溶液で滴定する．(指示薬を加えた時液は黄橙色である．Cu 溶液 1 滴で赤色を呈する時はEDTA 不足である.) 滴定の進行と共に液は緑色を帯びる．液に赤味がさした点を終点とする．

検液Cを加えずに同様な滴定を行い，前者との Cu 標準溶液所要量の差とEDTA溶液の力価から検液中の Al+Fe の量を算出する．

注意　検液Cに対する滴定の終点は，必ずしも見やすくない．一旦赤味がさしてまもなく色があせるときは，一応pHが 4〜5 の範囲にあるか否かを確かめよ．pH が正しく，かつ退色が甚だしい時は，恐らく共存するFの妨害である．この場合最初に赤味がさした点を終点と認めて差支えない．

2-1-3 分析結果の検討

この方法を標準岩石試料 G-1 および W-1 (Fairbairn *et al.*, 1951) について適用した結果をTable 3に示す．ここでは比較のため従来の報告をもかかげた．明らかにこの方法は充分な正確さをもっている．

同一試料について2回以上分析した結果から推定された相対確率誤差は**II-3** (Table 20) に示したように平均1%である．この値はほ

註1　一次標準物質としてZnを用い，この標準溶液でEDTA溶液の力価を決定し，EDTA溶液によつてCu溶液の標定を行っても差支えない．

註2　いわゆるCu-PAN (PANとCu-EDTAの混合物，Dotite Cu-PANとして市販) をジオキサン-水混合物 (1:1) 中に1%溶解したものを用いてよい．この方が以下に記述するEDTA不足の場合直ちに発色するためむしろ便利である．

Table 3. Comparison of data for G-1 and W-1 on their Al and Fe contents (in mg-ion/g).

	G-1			W-1		
	Fe	Al	Sum	Fe	Al	Sum
Conventional method						
Fairbairn et al. (1951)*	0.225	2.77	2.98	1.42	2.92	4.34
Fairbairn (1953)	0.252	2.73	2.96	1.41	2.88	4.29
Rapid method						
Shapiro anp Brannock (1956)	0.25	2.84	3.09	1.36	2.96	4.32
Riley (1958)	0.238	2.77	3.01	1.40	2.96	4.36
This work	0.236**	2.71	2.95	1.42**	2.85	4.27

* by six analysts of U. S. Geological Survey
** after the procedure described in Section **I-6-4**

ぼ終点確認に伴う滴定誤差と同程度の大きさである．

2-2 Ti 標準溶液の作成と標定

Tiの比色分析のための標準溶液は，通常 TiO_2 または修酸チタンカリウムを出発物質として作成される．しかしこの種の方法では甚だ時間がかかる上，完全な溶解がしばしば困難である．一方 Yoe と Armstrong (1947) は tiron による Ti の比色法の開発に際して，標準溶液を $TiCl_3$ 溶液から H_2O_2 による酸化を経て作成し，これを重量法によって標定した．この方法は，Ti (IV) 溶液を終始溶液のまま作成できる点非常に便利である．ところが市販の $TiCl_3$ 溶液にはしばしば大量の Al が含まれているために，重量法による標定が無意味である危険がある．著者等による Fe, Al, Ti 共存系の EDTA 滴定法（岩本，松井，南，1961）は，この難点を容易かつ確実に解決するものである．

試　薬

$TiCl_3$ 塩酸酸性溶液（>18% $TiCl_3$），特級

H_2SO_4（>98%），特級

H_2O_2 溶液，3%：H_2O_2 30%（特級）を水で10倍に希釈したもの

酒石酸カリウムナトリウム溶液，10%

EDTA 溶液，0.02M

Cu 標準溶液，0.02000M（**2-1**参照）

酢酸アンモニウム酢酸緩衝溶液（**2-1**参照）

Cu-PAN 指示薬溶液（**2-1**参照）

$HClO_4$，70%（約 9N）特級

水，すべて脱イオン水

2-2-1 Ti (IV) 溶液の作成

$TiCl_3$ 溶液10mlに H_2SO_4 7mlを加え，水で約100mlに希釈する．ここに3%H_2O_2溶液を滴下する．Ti(III)の紫色が次第にうすれ，無色になった点で滴下をやめる．（これは一種の酸化還元滴定である．“終点”をすぎると，Ti-H_2O_2 錯体の橙黄色があらわれる．）もし液が白濁している時は，濾過する（東洋濾紙 No. 5B または No. 7が適当である）．水を加え200mlに希釈する．この液を “Ti Stock Solution” と称する．無色ガラスびんに貯える．[註1]

Ti Stock Solution 2ml, $HClO_4$ 20ml を

註1 Ti Stock Solution は，極めて徐々に加水分解して白色沈澱を生ずる．

500ml メスコルベンに入れ，水で定容に希釈する．この溶液は "Ti Standard Solution" と呼び，**I-6-5** における比色分析の際に使用する．無色ガラスびんに貯える．

2-2-2 Ti (IV) 溶液の標定

100ml メスコルベンに Ti Stock Solution 20ml を入れ，水で定容に希釈する．この溶液 2ml を 100ml コニカルビーカーにとり，H_2O_2溶液2mlを加え，EDTA溶液5mlを加え緩衝溶液5mlを加え，水で約50mlに希釈し，沸点まで加熱する．指示薬溶液数滴を加え，熱時Cu標準溶液で逆滴定する．検液を加えずに同様な滴定を行い，EDTA 溶液の力価を決定し，検液中の Al+Ti を計算する．

100ml コニカルビーカーに検液2mlをとり酒石酸塩溶液1mlを加え，EDTA 溶液5mlを加え，緩衝溶液5mlを加え，水で約50mlに希釈し，上と同様に滴定する．この結果は Al の量を与える．

上の2系列の滴定結果の差から Ti の量を求める．

2-2-3 標　定　例

日本理化学薬品製特級 $TiCl_3$溶液を用い，**2-2-1** に従って作成した Ti Stock Solution を，**2-2-2** に述べた方法によって適定した例を Table 4 に示す．

Table 4. An example of the standardization of "Titanium Stock Solution"

	m mole in "Stock Solution"	Wt. (g) in "Stock Solution" as oxide
Ti+Al	34.5	2.34
Al	14.3	0.72_9
Ti	20.2	1.61_3*

* 3.11 as $TiCl_3$

Table 4 の例では，重量法で求めた全酸化物は 2.30g (in Stock Solution) であった．驚くべき大量のAlの存在，および $TiCl_3$ として計算した Ti 含量と名目上の含量との大きな相違は注目に値する．($TiCl_3$ 原溶液 (d=1.22) 中の Ti がすべて $TiCl_3$ として存在したとすれば，$TiCl_3$ 含量は25.5%となる．)

3. マグネシウム、カルシウム，マンガンの容量分析

Ca および Mg の合量定量は，Erio T*というすぐれた金属指示薬がはやくから知られていたので，EDTA滴定の最も成功した例の一つとして，その最初期からおこなわれてきた．しかしここには2つの大きな問題が存在する．第一は，Fe, Alなどの共存下での滴定が極度に困難であることであり，第二は，Mgの単独定量ができないことである．

この第一の困難のために，ほとんどの場合 Fe, Al などの分離操作が必要とされた，すなわちShapiroと Brannock (1956) は通常の水酸化物沈澱法により，Patrovsky と Huka (1957) は目的成分の共沈を避けるためにウロトロピンを用いる均質溶液沈澱法により，さらに Riley (1958b) は共沈を根本的に解決するためオキシン - $CHCl_3$ よにる抽出法により，それぞれFe, Al, Ti の分離を行った上，Ca + Mg の定量を行っている．

しかし Ca は高い pH 領域において TEA** をマスキング剤として Fe, Al などの分離を行うこと

* Eriochrome Black T
** トリエタノールアミン

なく定量することが可能である（上野, 1962, p. 228参照）. Ca＋Mg の定量には分離が必要で, Caの定量には不必要という状況は, 均衡を失したものといわなくてはならない.

Erio Tを指示薬として，かつ分離操作を行わずにシアン化物，TEA などのマスキング剤を大量に用いて強引に滴定する方法が試みられたこともあり，成功した例も報告されている（南, 佐藤, 綿抜, 1957）.[註1] しかしこの種の方法によれば，終点の変色は不明瞭であるのみならず，滴定が行われる pH領域（約10）では大量の HCN が発生し，保健上危険である．これらの点からみて，Erio T の使用は望ましいものとは考え難い.

Körbl と Pribil によって発見開発された指示薬チモールフタレインコンプレクソン (thymolphthalein complexone; TPC と略称) (Körbl and Pribil, 1958) は，この第一の問題点についてほぼ完全な解決を与えるものと予想された．なぜならば，この指示薬は Fe, Al, Mn (III) に対して，Erio T よりはるかに鈍感であって，このため TEA のみでこれら妨害成分のマスキングが可能と考えられたからである.

第二の問題点，すなわちMgの単独定量については，現在のところ良法として一般的に採用できるものがない. ShapiroとBrannock (1956) が試みた $CaWO_4$ としての Ca の分離と，その上澄液についてのEDTA滴定法は全く正確さを欠き，特に直視法 (viual method) としては全く適用不能である.[註2] Mg の比色法はいくつか提案されているが，目下のところ満足なものはない．しかしおそらく第二の問題点の解決は将来比色法においてなされるであろう．現に Mg≪Ca のような試料 (plagioclase, calciteなど) では不満足とはいえ比色法を用いる必要がある.[註3]

このような事情のため，さしあたって第一の問題点の解決，すなわち Fe, Al共存下における容易かつ安全なCa＋Mg合量滴定法の確立は，意義あることと考えられたので，普通のケイ酸塩岩石にみられる各成分の量比における定量の可能性を検討した．その結果満足すべき結論に到達することができ，したがってCa同様Ca＋MgもFe, Al非分離のまま直ちに定量できることになった．以下検討の結果と定量操作を記載する（松井, 1961).

3-1 実験

以下の実験に用いる合成検液は，岩石1gをHE-$HClO_4$で分解して250mlの0.36N $HClO_4$ 酸性溶液としたものを想定している.（これは **I-6-3** に述べる“検液B”に対応する.）合成検液は下記の物質を $HClO_4$ に溶解して作成した.

Mg: $MgCO_3$ (E. Merck, 分析用)
Ca: $CaCO_3$ (Cica, 特級)
Mn: Mn (E. Merck, 電解金属Mn)
Al: Al (>99.99%, 横沢)
Fe: Fe (E. Merck, Eisendraht, 分析用)

3-1-1 系Ca＋Mg (＋Mn)

滴定条件

註 1 Shapiro と Brannock (1962) は，この種の方法を採用した.
註 1 Shapiro と Brannock (1962) は，この方法を放棄した.
註 2 Shapiro と Brannock (1952) は “low level Mg” に対して thiazole yellow 法 (Shapiro, 1959 b) を用いている.

検液：CaO 5.8%，MgO 2.8%，MnO 0.25%を含む岩石に対応するもの10ml.

EDTA溶液：0.01*M* (Dotite 2NA)

TEA溶液：約25%v/v，2ml（和光一級）

NH_2OH・HCl溶液：約10%，0又は1ml（和光特級）

TPC：Dotite TPC をKCl（和光特級）で100倍に希釈した粉末，約30mg

滴定時の容積：約50ml，pHはNH_4Cl-NH_3-KOHで調整（いずれも和光特級）

pH 9-9.7では終点のはるか手前からTPCの変色が始まり，終点の判定ができない．pH～10で変色はみやすくなり，pH～10.5では極めて鋭い．MnはTEA共存下でNH_2OHが存在すれば定量的に滴定され，NH_2OHが存在しなければ滴定にかからない．pH>11ではMgに起因するzigzag（一旦みかけの終点に達した後，次第に色がもどること）がおきる．pH13では変色がおきなくなる．〔メタルフタレインの性質（Schwarzenbach, 1956)参照.〕

3-1-2 系Ca+Mg+Mn−Al（+Fe）

滴定条件

検液：CaO 5.8%，MgO 2.8%，MnO 0.25%，Al_2O_3 12.8%を含む岩石に対応するもの10ml.

pH：10～11．あとは**3-1-1**に同じ

3-1-1できめられたpH領域（10-11）でAlが共存すると滴定は困難になる．すなわち著しいzigzagがおきて真の終点が認め難くなる．この事態はTEAを増量しても改善されない．ことにAlの沈澱のため液がにごった時は，ほとんど滴定不能である．Feが共存すると，これも液をにごらせて終点をみにくくする．この解決には，緩衝液，マスキング剤．一定量の水をあらかじめビーカーに入れておき，これを振りながら検液を加えてゆくとよい（FeによるにごりにはDHEG*が有効である）．

3-1-3 系 Mg(+Ca)−Al(+Fe)

Al共存下のzigzagの解決のため，検液中のMgおよびAl含量をいろいろに変えて滴定を試みた．

滴定条件

検液：MgO 2～8%，Al_2O_3 0～40%を含む岩石に対応するもの5ml

TEA溶液4mlと緩衝液を含む水溶液50ml中に検液を加えて滴定（pH：10.1～10.3）

この結果はFigs. 1aおよび1bに図示してある．ここでみられるようにAlが少ない場合以外は，終点のみにくさはMgの濃度に決定的に支配されていることが明らかになった．

3-2 結　論

3-1-3における結果から，Al共存下で明確な終点を得るためには，滴定時のMg濃度は1mg/100ml以下であるべきことがわかる．そこで**3-1-1**，**3-1-2**の結果をも参照しつつMg+Ca+Mn合量の滴定法を次のようにまとめることができる．

分析操作

検液：岩石粉末試料1gをHF-$HClO_4$で処理して0.36*N* $HClO_4$酸性溶液250mlとしたもの．

試薬

---

* ジオキシエチルグリシン

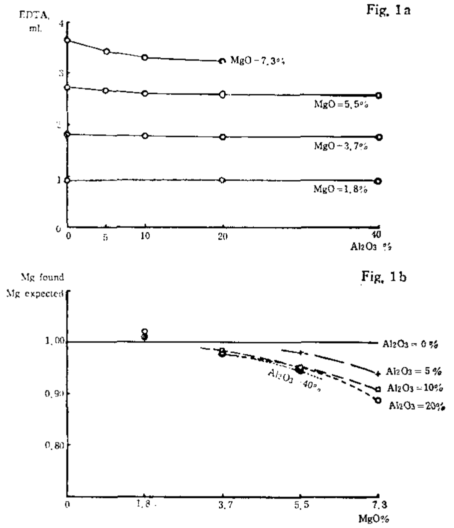

Fig. 1. Effect of Mg and Al on the "apparent end point" for Mg.

溶液A: KOH10g, TEA100ml, NH_3水(15N) 125mlを水で500mlとしたもの. ポリエチレンびんに貯える.

溶液B: $NH_2OH \cdot HCl$ 10% 水溶液

指示薬: TPCをKClで100倍に希釈したもの.

EDTA: 0.01M

$HClO_4$: 1N

100mlコニカルビーカーに溶液A 5ml, 溶液B 1mlをとり,[註1] 水で50mlにうすめる. これを振りながら検液5mlを加え, 指示薬30～50mgを加え, 直ちにEDTAで滴定する. 滴定速度は約1滴/1秒. 終点付近ではさらにゆっくり滴定する. 青味の消え切った点が終点. 一度青色が消えて後, 再び青色を帯びる時は更に滴定を続けるが, 全所要時間が5分をこえると, 液は過剰のEDTAによっても変化しない赤紫色を帯びて終点の判定ができなくなる. その時は200mlコニカルビーカーを用い, 検液を加える前の液量を水で100mlに増して滴定をやり直す.

合成検液についての滴定例をTable 5に示す. 表中°をつけた値は, 上の操作中溶液Bを$HClO_4$ (1N) におきかえて, Mnをマスクしたものである.

標準岩石試料G-1およびW-1についての分析結果を, 今までに報告された代表的な分析例と共にTable 6に示す.

Tables 5および6から, この方法は実用上充分な精度をもっていることがわかる. Table 6中Shapiro等 (1956) の値のみが離れているのは, 用いられた方法が不適当であったためと考えられる.

なお上述の検討において, Ti共存下における終点の状態, CaおよびFeが終点の不明瞭さにおよぼす影響については, これを省いたが, Tables 5および6の例からみて, 事実上これらの影響は無視できるものと考えられる.

Mnを合量として求めるか, またはNH_2OHを加えることなくTEAによってマスクしてしまうかは, Mnが極めて正確に比色法によって定量できるために, 分析者の好みに委せることができる. 著者は, Mnが多い時, TEA-Mn (III) 錯体が強く着色しているために終点がみにくくなることに注意して, このようなおそれのない合量滴定法を一般法として採用した.

4. ナトリウムおよびカリウムの炎光光度法による定量

一般にアルカリ金属元素は炎光光度法によって便利に定量されるが, 主成分元素として

註1 これらはピペットではかりとるのが望ましい. 溶液Aは強アルカリ性であるから, 使用のたびに直ちに洗浄すること.

Table 5. Examples of the present TPC titration on the synthetic sample solutions.

Solution No.	Composition of samples, %* Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	EDTA (0.01M) needed, ml Expected	Found
1	0	0	0	2.8	5.8	3.45	3.43
2	5	0	0	2.8	5.8	3.45	3.44
3	10	0	0	2.8	5.8	3.45	3.43
4	20	0	0	2.8	5.8	3.45	3.42
5	40	0	0	2.8	5.8	3.45	3.45
6	0	0	0	2.2	4.6	2.73 2.73°	2.73 2.73°
7	0	0	0.25	2.2	4.6	2.80 2.73°	2.80 2.73°
8	13	10	0.25	2.2	4.6	2.80 2.73°	2.80 2.74°
9	0	0	0	4.2	8.7	5.19 5.19°	5.19 5.19°
10	14	10	0.61	4.2	8.7	5.36 5.19°	5.35 5.22°

* as the corresponding content in the imaginary "original rock samples".
° Without the use of NH_2OH. Mn is not titrated.

Table 6. Comparison of data for G-1 and W-1 on their Mg, Ca and Mn contents (meq/g).

	G-1 Ca	Mg	Mn	Sum	W-1 Ca	Mg	Mn	Sum
Conventional method Fairbairn (1953)	0.50_3	0.19_4	0.008	0.70_5	3.91	3.29	0.05	7.25
Rapid method Shapiro and Brannock (1956)	0.49_9	0.15_4	0.006	0.65_9	3.82	3.27	0.05	7.14
Riley (1958)	0.49_6	0.19_8	0.008	0.70_2	3.85	3.31	0.05	7.21
This work	0.48_5*	0.21_2	0.008**	0.70_5	3.92*	3.25	0.05**	7.22

* determined after the procedure described in Section I-6-8.
** determined colorimetrically (see Section I-6-6).

のナトリウム，カリウムの場合においてさえも，前処理，測定の手順などに多くの問題が存在する．

Shapiro と Brannock (1956) は，複光路系をもつ Perkin-Elmer 52C型炎光分光光度計を用いることにより，内部標準としてLiを添加して機器的変動ないしは共存成分による妨害の一部を消去しつつ，特別な分離操作なしにNaおよびKを定量している．一方Riley (1958b) は陽イオン交換樹脂法によりアルカリ金属のみを分離し，共存イオンの妨害を避けつつ，より安価な装置で定量を行っている．

炎光光度法には，比色法におけるような一般的な測定手順がなく，さらに共存成分が目的元素の発する光の強度に与える影響については，多くの報告が相互に矛盾に満ちている有様である (Burriel-Martí, Ramírez-Munoz, 1957; Dean, 1960参照)．これらの事情を反映して，Pinson (Hurley *et al.*, 1958) はK-Ar法による年代決定のための検討に際

して，炎光光度法は単に目安を与えるに過ぎないとさえ考えている．このような状態にありながら，一方で炎光光度法がきわめて安易に日常分析に応用されている現状はまことに奇異なことといわなければならない．

以上の点を考慮すれば，現在最も普通に用いられている単光路式の装置のための測定の手順を明らかにして，日常分析のための標準的な方法を示しておくことは，意義のあることと考えられる．

現在炎光分光光度計として多く用いられている装置は，Beckman B および DU, Shimadzu QR, Hitachi EPU など単光路方式による分光光度計の光源部を，バーナーでおきかえたものに過ぎない．したがって一見比色分析におけると同様な手順，すなわち (1)“ゼロ合わせ”; (2)“100合わせ”; (3)未知試料の測定; (4)“(2)”の再確認; (5)“(1)”の再確認のような手順で測定し得るような印象を与えやすい．

しかしながら，炎光法では測定される光量が一般に比色法の場合に比して格段に微弱である．共存成分の妨害が目的成分の濃度と共存成分の濃度との積の函数として現われると予想すれば，検液は希薄であるほど望ましく，したがって測定すべき光はますます弱くなる．後に示す実例では，機器の全利得は，比色計として用いる場合の20倍に達している．このような場合，増幅器部分の安定性が著しく不良になるのは当然である．それに加えて，炎光光度法の場合にはバーナー部の各部分の寸法の微小な変化（沈積物の蓄積・温度変化などによる徐々におこる変化，ごみによる突然の変化），燃料ガスおよび燃焼支持ガスの圧力の変化など，比色分析の場合とは比較にならない雑多な要因が介入し，これらの変動が増幅器の高利得のために結果に大きく影響するにもかかわらず，これら各要因の完全な制御は事実上不可能である．

著者はこのような場合においては，各種のパラメータは測定の最初にセットしたままあとはなりゆきに委せ，測定の途中に適宜標準となるべき試料について測定を行い，一連の測定後にデータを整理する方法を採用すべきものと考える．このような手法は，高感度の自記装置つきの機器では普通に用いられているものであるが，炎光光度分析においては当然用いられるべくしてほとんど用いられることがなかったものである．以下実例についてこれを説明する．[註1]

4-1 G-1, W-1 中の K_2O の定量

機器

日立 EPU 2A 型分光光電光度計および H-2 炎光用付属装置．

機器セッティング

スリット: 0.05mm; マイクロアンメータシャント抵抗: 最大; AgCs 光電管; 負荷抵抗“F”; 測定波長768mμ; H_2: 0.2kg/cm^2; O_2: 0.8kg/cm^2.

標準溶液

それぞれ以下に示した組成の岩石 1g を処理して 250ml の溶液とした場合に相当するだけの K および Na を含む溶液．標準物質は KCl および NaCl.

註1. 本文に述べた方式は日常分析のために簡略を旨としたものである，統計学的により厳密な方式は松田浩男（未発表）によつて考察されている．

名　称	K-0	K-1	K-3	K-4
K_2O, %	0.00	1.03	2.06	3.09
Na_2O, %	3.26	3.26	3.26	3.26

試料溶液

粉末岩石試料を **I-6-3** にしたがって処理して得た $HClO_4$ 酸性（約0.36N）溶液：

名　　称	G-1	W-1
濃度（試料mg/250ml）	998.5	1025.4

検液組成

下記のように標準溶液および試料溶液を希釈したもの：

検液番号	"溶液"ml	水ml	空白溶液*ml
1	K-0　1	—	20
2	K-1　1	—	20
3	K-2　1	—	20
4	K-3　1	—	20
5	G-1　1	20	20
6	W-1　1	20	—

*I-6-3に従つて作成した空白検液を水で1/21に希釈したもの

測定順序

測定の順序は，random であることが合理的であるが，ここでは便宜上次のように決める．

1, 2, 3, 4, 5, 6, 1, 2, …, 5, 6, 1, 2, …, 5, 6, 1. すなわち，1～6の系列を循環させてくり返す．測定はほゞ等時間間隔に行う．

測定結果

Table 7 に，以上のようにして読みとられたままの“なま”のデータを示す．上述のように，よみとりは14.8, 37.9, 63.4, 88.2, 83.3, 32.2, 15.2, 38.2, ……の順に行われた．

計　算

Table 7 のデータを，輝度最小の第1行が0，輝度最大の第4行が100になるように“normalize”する．この際，零点のシフトおよび全体としての感度の変化は，時間とともに連続的に進行したものと仮定し，次のように計算する．

まず第1行を0にするために，2度の検液1の測定の間に行われた各検液（2～6）の測定時において検液1が示すべき値を内挿によって推定し，この値をもとの値からさしひく．

次にこのようにして得られた値につき，第4行の値が100であるようにする．2度の検液4の測定の間に行われた各検液（5～3）の測定時において検液4が示すべき値（ただし上述の手続によって空白値をさしひいたもの）

Table 7. Raw data in the determination of K.
(in transmittance scale)

Sample No.							
1	14.8	15.2	16.3	17.2	16.5	16.7	17.0
2	37.9	38.2	38.2	37.0	36.8	35.9	
3	63.4	61.5	60.2	58.2	58.2	54.7	
4	88.2	82.8	82.6	79.0	77.5	73.7	
5	83.3	76.8	76.8	73.5	72.3	68.9	
6	32.2	31.8	31.8	29.7	30.3	30.0	

を内挿によって求め，この値でそれぞれの値を割り，100倍する．得られた結果は Tabel 8のようである．

Kの場合には，Table 8 にみられるように，K濃度と輝度との間の直線性は良好なので，未知検液5, 6中のK濃度は最小自乗法によって簡単に求め得るが，ここでは検液4, 5, 6に対する値のみから含量を算出した．その結果は Table 9 にかかげられている．一回の測定に対する標準偏差を±として示した．ただし上述の計算手続から明らかなように，Table 8 の各“計算値”は完全には独立でないので，この値は厳密なものではない．

注意：この例では未知試料が2個に過ぎないが，より多数の場合にもこの方式を適用することができる．その場合はこの例のように，含量最小と含量最大の2種の標準検液（すなわち，0および100に normalize されるべき検液）をほゞ検液3個おきにはさみつつ，1 cycle（上の例では1～6であった）を長くとればよい．本研究IIにおける Na_2O および K_2O はこのような手法によって定量されたものである．

4-2 G-1, W-1 中の Na_2O の定量

測定条件は測定波長（589mμ）を除き **4-1** と同様．

検液は1, 2, 3, 4 がそれぞれ下に示す組成の岩石に対応する標準溶液から作られたものであること以外は **4-1** と同様．

名称	Na-0	Na-1	Na-2	Na-3
Na_2O	0.00	1.63	3.26	4.89
K_2O	1.03	1.03	1.03	1.03

Table 8. Normalized data for K.

Sample No.							Average*
1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2	(30.5)**	33.1	32.8	31.4	33.1	33.0	32.7±0.73
3	65.2	67.5	66.1	65.6	66.4	65.8	66.1±0.80
4	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
5	(94.6)**	91.2	91.9	91.6	92.3	92.5	91.9±0.53
6	24.1	23.6	22.7	21.2	22.8	23.6	23.0±1.03

* Values in ( ) are excluded.
** Such aberrant values are liable to appear in the beginnning of the measurement.

Table 9. Comparison of data for G-1 and W-1 on their K_2O contents (in wt. %).

	This work	Fairbairn et al. (1951)*	Winchester (1961)**	Adams et al. (1962)***
G-1	5.54±0.05	5.43±0.21	5.53	5.67
W-1	0.71±0.02	0.68±0.05	0.631	0.66

* Conventional method.
** Neutron activation analysis.
*** Gamma-ray spectrometry.

4-1にならって，“なま”のデータを Table 10 に，“normalize” されたデータを Table 11 に示す．Table 11 にみられるように，Na の場合 Na 濃度と輝度とは直線的関係をもたない．これを折線で近似して求めた G-1, W-1 の Na_2O 含量を Table 12 に示す．

4·3 結果の検討

上に記載した測定例は，その重点が機器のとりあつかいかたに置かれているために，定量結果そのものの検討には必ずしも好適なものではない．たとえば，W-1中の K_2O を正確に定量するためには，ここで作成した検液は希薄に過ぎたと考えられる．しかしながら，文献に報告された値との一致は，Tables 9, 12 に見られるように，一般に良好である．G-1の Na_2O および W-1 の K_2O については，やや高い値が得られているが，この理由はこれらの測定の直前に極めて濃厚な溶液を

Table 10. Raw data in the determination of Na.
(in transmission scale)

Sample No.						
1	2.6	4.9	5.8	6.7	7.3	9.7
2	31.1	35.2	36.0	35.9	36.9	
3	57.0	60.2	61.8	61.0	61.3	
4	81.0	82.3	83.2	81.2	80.7	
5	37.0	37.3	39.0	39.0	39.7	
6	45.2	46.6	47.3	47.3	47.6	

Table 11. Normalized data for Na.

Sample No.						Average*
1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2	(36.3)	39.1	39.0	38.8	40.1	39.3±0.58
3	(69.3)	72.1	72.5	72.4	73.4	72.6±0.56
4	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
5	42.5	41.5	42.6	43.2	42.8	42.5±0.63
6	52.6	53.2	53.6	54.5	53.6	53.5±0.69

* see footnote of Table 8.

Table 12. Comparison of data for G-1 and W-1 on their Na_2O contents (in wt. %).

	This work	Fairbairn et al. (1951)*	Schroeder et al. (1962)**	Riley (1958)***
G-1	3.50±0.08	3.43±0.21	3.41±0.05	3.36±0.05
W-1	2.27±0.05	2.20±0.13	2.29±0.03	2.23±0.04

* Conventional method.
** Neutron activation analysis.
*** Flame photometry after the separation of other metals.

測定したことによる，記憶効果 (memory effect) に求められるであろう．このように，検液の配列は時として重大な誤差の原因となることに留意する必要がある．

このような結果からみて，ここで用いられた方法で定量するときは，Riley (1958b) が行ったような分離操作は不必要であると判断される．[註1] Na および K は，至るところに汚染の可能性があるために，正確な定量にあたって最も重要なことは，試料溶液の作成から検液の測定に至るまでの汚染の防止である．

Na ないし K 含量の極めて小さい試料に対しては，汚染の防止に加えて，測定手続きをも変更する必要がある．上のような場合と異なって，バックグラウンドスペクトルの強さが無視できなくなるからである．このための測定法に関しては，**I-5** のストロンチウムの項を参照せられたい．

5. ストロチウムの炎光光度法による定量

ストロンチウムは，通常のケイ酸塩岩石の全分析に際してその対象とされない．これは，分析の困難がその理由の一つであったであろうが，ストロンチウムの行動と分布がまだ充分明らかでなく，特にこの含量が安山岩類の成因的考察に対して何らかの知見を与える可能性があるために，この元素の簡便かつ正確な分析法の開発の意義は大きいということができる．

Fornaseri と Grandi (1960) は，炎光光度法によって G-1 と W-1 中の Sr を定量し，この方法が安定同位体希釈法に匹敵する精度をもつことを示した．この例では，試料1gを $HClO_4$-HF で処理して 50ml の水溶液とした非常に濃厚な試料溶液が用いられた．本研究における“検液B” (**I-6-3** 参照) はこれに比して1/5の濃度に過ぎないが，もしこれを用いて Sr の定量ができるならば，特別な試料溶液を作成する必要がなくなり，極めて便利である．

実際にこの可能性を検討した結果，以下に示すようにほぼ満足な成績が得られた．その結果 Sr は成分同様に同一の試料溶液で定量することが可能となった．以下主として Fornaseri と Grandi (1960) の方法を，“検液B” のためにくみ立てなおした Sr の定量法を，必要な検討の結果とともに記載する．

5-1 分 析 操 作

機器

日立 EPU 2A 分光光電光度計および H-2 炎光用付属装置

機器セッティング

スリット: 0.06mm; マイクロアンメータシャント抵抗最大，光電子増倍管印加電圧ダイアル: 7; 負荷抵抗 “F”; 測定波長 454, 461および464mμ; H_2: 0.2kg/cm²; O_2: 0.8 kg/cm².

標準溶液および検液

Sr標準溶液: $SrCO_3$ (特級，350°恒量) 1.068g を必要最小限の $HClO_4$ (特級) にとかし，水で 1l に希釈し，さらにこれを水で50

註1. 他の成分の影響をみるためには，しばしば生ずる汚染の危険性を考慮するとき，調べようとする成分を含む溶液を添加して輝度の変化をみる方法は不適当である．むしろ，妨害成分を含む溶液と，含まない溶液についての相対輝度の濃度依存性の存否を検することが望ましいであろう．

倍に希釈する．SrO として15.0ppm．

Ca分光化学的緩衝溶液：$CaCO_3$（特級）6.0g を必要最小限の $HClO_4$（特級）にとかし，水で500mlに希釈する．CaO として約6700 ppm．この溶液の Sr 含量は後に示す一般の試料溶液と同様にして決定する．註1

検液：特にことわらない限り，下のように各溶液をまぜて作成する．

	"検液B" ml	Sr溶液ml	Ca溶液ml	水ml
検液 a	20	0	2	2
検液 b	20	2	2	0

測定手順

まず測定波長を454mμ にセットし，検液a によるマイクロアンメータの指針のふれが透過度目盛で10付近になるよう零点調整つまみを動かす．註2 さらに461mμ 付近において，検液 a と検液 b とによる指針のふれの差が15～30であることを確認する．註3（もしこの感度が不足である時は，光路が正しく調整されているか否かを確かめよ．スリット巾；ないし光電子増倍管印加電圧を大きくする手段は，可能な限り避けるべきである．）一旦このようにセットした後は，一連の測定が終了するまで調節は行わない．

右に示した順序に従って順次測定する．

ただし，ここでたとえば T_{464}^{a} は454mμ における検液 a の示す T 目盛の値を意味する．この測定は $T_{461}^{a}T_{461}^{b}$，がそれぞれ少くとも5回含まれるだけ行う必要がある．

一組の T_{461}^{b}，T_{461}^{b}，をはさむ，T_{454}^{a}，T_{454}^{b}，T_{464}^{a}，T_{464}^{b}，の値を平均し，これを T_{461}^{a}，T_{461}^{a}，からそれぞれさしひく，これをそれぞれ I^a，I^b とする．次の式によって検液 B中の SrO 濃度を算出する．

$$\mathrm{SrOppm}=\frac{1}{10}\left[\frac{I^a}{I^b-I^a}\times(\mathrm{SrOppm\ in\ Sr\ Std.\ Soln.})-(\mathrm{SrOppm\ in\ Ca\ Soln.})\right]$$

この計算をそれぞれの T_{461}^{a}，T_{461}^{b} の組について行い，平均を求める．

注意．一度にいくつかの種類の検液 Bについて測定したいときは，次頁に示したような順序で測定すればよい．ここで T_{454}^{na} は454mμ における n 番目の検液Bから作成した検液 a の示す T 目盛の値をあらわす．T_{454}^{a} は検液B によってまちまちであるから，最初のセッティングの時に注意する必要がある．

本研究IIにおける Sr の定量は，ほとんど全部このようにして行われたものである．

$$\begin{array}{llllllll}
T_{454}^{a}, & T_{454}^{b}, & T_{461}^{a}, & T_{461}^{b}, & T_{464}^{a}, & T_{464}^{b}, & T_{461}^{a}, & T_{461}^{b}, \\
T_{454}^{a}, & T_{454}^{b} & \cdots, & \cdots, & \cdots, & & & \cdots, \\
 & \cdots & \cdots & & \cdots & & & \cdots, \\
T_{454}^{a}, & T_{454}^{b}. & & & & & &
\end{array}$$

註1．本実験に用いた和光特級 $CaCO_3$ の Sr 含量は，SrO として 100ppm であつた．

註2．検液を噴霧させない時のふれが0以下になつても差支えない．

註3．SrI 460.7は極めて鋭いので，波長目盛のみによつてこれを正しく捕えることは困難である．後述のように LiI 460.3の妨害は無視できるので，461mμ付近での輝度最大の点を SrI 460.7とみなして差支えない．

$$
\begin{array}{cccccccccc}
T^{1a}_{454}, & T^{1b}_{454}, & T^{2a}_{454}, & T^{2b}_{454}, & T^{3a}_{454}, & T^{3b}_{454}, & \cdots, & \cdots, & T^{na}_{454}, & T^{nb}_{454}, \\
T^{1a}_{461}, & T^{1b}_{461}, & T^{2a}_{461}, & T^{2b}_{461}, & T^{3a}_{461}, & T^{3b}_{461}, & \cdots, & \cdots, & T^{na}_{461}, & T^{nb}_{461}, \\
T^{1a}_{464}, & T^{1b}_{464}, & T^{2a}_{464}, & T^{2b}_{464}, & T^{3a}_{464}, & T^{3b}_{464}, & \cdots, & \cdots & T^{na}_{464}, & T^{nb}_{464}, \\
T^{1a}_{461}, & T^{1b}_{461}, & T^{2a}_{461}, & T^{2b}_{461}, & \cdots, & \cdots, & \cdots, & \cdots, & T^{na}_{461}, & T^{nb}_{461}, \\
T^{1a}_{454}, & T^{1b}_{454}, & T^{2a}_{454}, & T^{2b}_{454}, & \cdots, & \cdots, & \cdots, & \cdots, & T^{na}_{454}, & T^{nb}_{454}, \\
T^{1a}_{461}, & T^{1b}_{461}, & \cdots, & \cdots, & \cdots, & \cdots, & \cdots, & \cdots, & T^{na}_{461}, & T^{nb}_{461}, \\
T^{1a}_{464}, & T^{1b}_{464}, & \cdots, & \cdots, & \cdots, & \cdots, & \cdots, & \cdots, & T^{na}_{464}, & T^{bn}_{464}, \\
\cdots, & \cdots, & \cdots, & & \cdots & & & & \cdots, & \cdots, \\
T^{1a}_{461}, & T^{1b}_{461}, & \cdots, & \cdots & & & & & T^{na}_{464}, & T^{nb}_{464}, \\
T^{1a}_{454}, & T^{1b}_{454}, & \cdots, & \cdots & & & & & T^{na}_{456}, & T^{nb}_{456},
\end{array}
$$

5-2 検　討

i) 直線性

この定量法は標準添加法によっているので，Sr濃度に対する I（測定手順の項参照）の直線性の成立が第一の重要性をもっている．実際の検液Bの一つを用いてこれを検定した結果が Table 13である．ここでみられるように，直線性は極めて満足に成立している．

ii) Li I 460.3の影響

Sr I 460.7と Li I 460.3は近接しているために，Liによる直接妨害が予期される．実際の検液Bの一つについてLiの添加による I の変化をみた例を Table 14 に示す．ここでは Li の感度は Sr の約1/100という結果になっている．Fornaseri (1960) によれば，この比は 1/265であった．[註1] いずれにしても，大部分

Table 13. Linearity of Sr emission.

Composition of sample solution "Solution B", ml.	Ca solution, ml.	Sr Std. soln., ml.	H_2O, ml.	$I_{obs.}$	$I_{calc.}$*
20	2	0	6	8.7±0.32	8.8
20	2	1	5	15.9±0.20	15.9
20	2	2	4	22.9±0.25	22.9
20	2	3	3	30.0±0.61	30.0

* I=7.056 ([Std., ml] + 1.247)

Sr concentration:

"Solution B"	0.83 γ/ml
Ca solution	0.95 γ/ml
Sr Std. soln.	15.4 γ/ml

註1. この両者のちがいは，主にスリット巾のちがいによるものであろう．Fornaseri は 0.04～0.01 mm を採用している．

の岩石においては Li≪Sr であるから，Li の影響は事実上無視してよいものと考えられる．

iii) 正確さ

G-1およびW-1について作成した"検液B"について，上記の操作によって求めた Sr 含量を，現在までに報告された主なデータとともに Table 15 にかかげた．この結果は満足なものと考えてよいであろう．

iv) 再現性

上記の指示に従えば，一連の測定で各試料について少くとも5個のデータが得られる．これらのデータは，バックグラウンドの値が互に完全に独立ではないために，厳密には独立ではない．しかし便宜上これを独立とみなして本研究 II における分析例から相対標準偏差を求めると，7％前後であった．

一方同一の検液Bについて，あるいは同一の試料粉末から作成した別の検液Bについて，別の機会に求めた Sr 含量の一致を程度の例は次のようである．

試料	SrO %
EM 7701	0.030, 0.031
AS 350	0.034, 0.034
972701	0.035, 0.033

上記の5個のデータを独立と考えたとき，平均値の相対確率誤差は約4％となるはずであるから，この結果は予期通りのものである．

より高い精度を得るためには，自記装置と波長自動送り装置を組み合わせるか，もしくは（またはそれとともに）逐次標準添加法によって直線性の条件をより強く生かすことが有効であろう．事実 Table 13の結果から得

Table 14. Influence of Li I 460.3.

Composition of sample solution "Solution B", ml.*	Ca solution. ml.	Sr Std. soln., ml.**	H_2O, ml.	I_{obs}.
20	2	0	4	10.9+0.7
20	2	2	2	11.8+1.1
20	2	4	0	12.6+0.5

* Sr concentration: 1.12 γ/ml
** Li concentration: 79.5 γ/ml

Table 15. Comparison of Sr contents of G-1 and W-1.

Reference	Method	Sr, ppm G-1	W-1
Herzog and Pinson (1955)	Stable isotope dilution	233	177
Turekian (1957)	Stable isotope dilution	262	178
Fornaseri and Grandi (1960)	Frame photometry	258	151
This work		226	169

られた試料 882101 の SrO の相対確率誤差は 1.5%に過ぎないと推定される．

6．各成分の分析法

I-2～I-5 にその分析法を記述した成分を含めて，本研究において採用された分析法をまとめると Table 16 のようになる．以下各成分の分析法を，その特徴，問題点にわたって記載する．このような方法を実際に応用する場合の一般的注意は，すでに他の機会に述べた（松井，1960）ので，それを参照せられたい．

6-1 岩石粉末試料の作成

本研究で採用した分析法においては，特別の場合を除き古典法において必要とされたようなこまかい粉末を作る必要がない．粉末化の操作は，ほぼ Kolthoff と Sandell (1952. pp. 700f) に従う．

(1) 約500gの試料から出発し，鋼板上でハンマーによってあらくだきし，1/2～1cm の粒にする．

(2) 四分法によって約 100g に試料を減らす．

(3) Ellis 乳鉢を用い試料を更にくだく (Hillebrand and Lundell, 1953, p. 810).

(4) さらに四分法を適用し，約20～50g に試料を減らす．

Table 16. Scheme of the present rapid method.

Component	Sample Solution*	Method	Standard Substance
Si	A	Colorimetry as Mo-blue.	Quartz
Al+Fe	C	Back titration of Al-Fe-EDTA system with Cu, "PAN" as indicator.	Cu or Zn
Ti	B	Colorimetry as Ti-tiron complex.	Cu or Zn
Fe (total)	B	Colorimetry as Fe(II)-1,10-phenanthroline complex.	Mohr's salt
Ca	B	EDTA titration without separation of other metals, "NN" as indicator.	Zn or Cu
Mg+Ca+Mn	B	EDTA titration without separation of other metals, "TPC" as indicator	Zn or Cu
Mn	B	Colorimetry as MnO_4^- produced by $(NH_4)_2S_2O_8$ in the presence of Ag^+.	Mn
P	B	Colorimetry as Mo-blue.	KH_2PO_4
Na	B	Flame photometry without separation of other metals.	NaCl
K	B	Flame photometry without separation of other metals.	KCl
Sr	B	Flame photometry using the standard addition technique.	$SrCO_3$

* Sample Solutions:
A…An acid solution with H_2SO_4 prepared by fusing the sample with NaOH in Ni crucible (100mg sample/l).
B…An acid solution with $HClO_4$ prepared by digestion of the sample with HF-$HClO_4$ in Pt crucible (1g sample/250ml).
C…An acid solution with $HClO_4$. The sample is decomposed by NaOH in Ag crucible (100mg sample/100ml).

(5) 荒い粉末を80～100メッシュのきぬぶるいでふるいわける．この操作は，粉末を硬質ポリエチレンビーカーに入れ，口をきぬぶるいでおおって紙の上にふるいおとすようにするのがよい．

(6) ふるい残った部分をさらに少量づつEllis乳鉢で粉砕する．

(7) 操作 (5)，(6) をくり返し，ふるい残りがEllis乳鉢に入れるには少なすぎる量になるまでにする．

(8) 最後のふるい残りを，めのう乳鉢でこまかくする．この分はそのまま紙の上の粉末に合する．

(9) 紙の上の粉末を，よくまぜて，びんに貯える．びんはガラスすり合わせ面のないものが望ましい．

以上の操作によって80ないし100メッシュよりこまかい粉末試料20～50gが得られる．この粒度は一般の岩石の分析には充分なこまかさである．HF によって分解されにくい鉱物を含む試料の場合は，さらにめのう乳鉢でこまかくする必要がある．

補註．試料粉末の粗さに起因する誤差のみつもり．

重複試行に関する Laplace の定理（末綱，1941，p. 51）によれば，確率 p なる事象を s 回重複試行するとき，それが起る回数（以下“結果”という）が

$$sp+\alpha\sqrt{2s(1-p)} \quad と \quad sp-\alpha\sqrt{2sp(1-p)}$$

の間にある確率を $P(\alpha)$ とすれば，

$$P(\alpha)\fallingdotseq\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\alpha \exp(-t^2)dt. \cdots\cdots(1)$$

一方 $h=1$ の Gauss の誤差函数において，誤差の絶対値が δ より小である確率を (δ) とすれば，

$$P(\delta)=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\delta \exp(-t^2)\,dt.$$

この分布の標準偏差 σ は $1/\sqrt{2}$ に等しく，このとき

$$P(\sigma)=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\sigma \exp(-t^2)\,dt\fallingdotseq 0.683\cdots\cdots(2)$$

である（末綱，1941, p. 102）．式 (1) と式 (2) を比較して直ちに，確率 p なる事象を s 回重複試行した結果の標準偏差を σ' とすれば，

$$\sigma'\fallingdotseq\frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{2sp(1-p)}=\sqrt{sp(1-p)} \cdots\cdots(3)$$

であることがわかる．

試料粉末をすくいとる過程を，次のように模型化して考える．

粉末は大きさの揃った2種類の球（A，B）から成り立ち，A は“ある成分”を100%，Bは0％含む．この2種の球を random に s 個ひろいあげて分析試料とする．

いま簡単のため，AとBとは比重が等しく，かつ同数ある（すなわち $p=1-p=\frac{1}{2}$）とする．このとき“ある成分”の含量の実測値は (3) を参照すれば

$$\frac{1}{2}\pm\frac{1}{2\sqrt{s}} \qquad\qquad \cdots\cdots(4)$$

となるであろう．Table 17 は，この場合の“含有量”の散乱が，s の増大とともにどのような範囲におさまるか，また球の比重を2.5としたとき，s 回ひろいあげて全重量が所定の値になるための球の大きさはどれほどかをまとめて示したものである．

Table 17 によると，50mgの試料を用いて“定量”すると，試料の粗さが80mesh の場合約2％におよぶ相対標準偏差を生ずる．しかし以上の模型は極端な場合であるから，実際の試料の場合相対標準偏差はこの値のたかだか数分の一にすぎないであろう．

ただし以上の議論ではすべて random なひろいあげがその前提となっている．試料粉

Table 17. Estimation of error resulting from the coarseness of the sample powder.

No. of particles (s)	σ'	Apparent "content", %	Particle size to give 500mg, mm.	Particle size to give 50mg, mm.
100	5.00	50 ± 5.00	1.26	0.585
300	8.66	50 ± 2.88	0.874	0.405 (45)*
1 000	15.81	50 ± 1.58	0.585	0.271 (60)
3 000	27.4	50 ± 0.913	0.405 (45)*	0.188 (85)
10 000	50.0	50 ± 0.500	0.271 (60)	0.126 (110)
30 000	86.6	50 ± 0.288	0.188 (85)	0.087 (140)
100 000	158.1	50 ± 0.158	0.126 (110)	0.059 (200)
300 000	274	50 ± 0.0913	0.087 (140)	0.041
1 000 000	500	50 ± 0.0500	0.059 (200)	0.027

* Corresponding approximate mesh number is shown in ( ).

末の不均一性が何らかの sorting を招いている場合は，より大きな誤差が生じ得るのはもちろんである．

6-2 SiO_2

SiO_2 の迅速分析法は，事実上比色法に限られる．重量分析法に比色法による損失の補正をくみあわせた方法は，正確ではあるが時間がかかり過ぎ，容量法は正確さに難がある．比色法はこれらにくらべ，迅速性においてすぐれるのみならず，正確さについては後述のようにほとんど不足がない．

比色法はすべてケイモリブデン酸の生成を利用するものであるが，Shapiro と Brannock (1956) も，Riley (1958b) もともにこれを還元してモリブデン青を生成させて測定している．一方では樽谷(1956)．Ringbom等(1959)などは，ケイモリブデン酸そのものを測定の対象とし，特に後者は示差測光法によって4桁の分析値を得たと報告している．ケイモリブデン酸法は，還元過程を含まないために，モリブデン青法より誤差の入る余地が少いようにみえるが，事実は必ずしもそのようではない．

すなわち，ケイモリブデン酸法は，測光を紫－近紫外領域で行うために，Fe (III) が妨害する．このために樽谷 (1956) は F^- をマスキング剤に用いているが，この際にケイモリブデン酸の生成反応は停止してしまう．この過程はモリブデン青の生成を，一般にケイモリブデン酸の生成反応が停止する酸性度で行わせることに対応し，還元過程を含まないかわりに別種の過程を付加したことになる．さらにケイモリブデン酸自体の吸光度が異性体化とともに変化する (Strickland, 1952) ために，反応開始から測定にいたる間の時間を厳重に管理する必要がある．モリブデン青法には Fe (III) の妨害はなく，かつ吸光度の一定性も高い．

モリブデン青法による分析結果は，Table 2および本研究 **II-3** (Table 20) に明らかなように，極めて精度が高く，ほとんど比色法の限界に近い．したがって別途の方法の検討

は必要ないものと判断された.[註1] 以下 Riley (1958b) にほぼ従った方法を記載する.

試薬

NaOH, 粒状（特級）

H_2SO_4, 2.5*N*: H_2SO_4（特級）70ml を水で希釈して1l としたもの.

モリブデン塩溶液: モリブデン酸アンモニウム（特級）2gを水70mlに溶解し（加熱してよい）, HCl (特級) 6mlを加え，水で250mlに希釈したもの.

酒石酸溶液，8%.[註2]

H_2SO_4, 25%v/v.

メトール亜硫酸溶液: メトール（一級）5gを水250mlに溶解し，Na_2SO_3 3gを加えて溶解させたもの.

注意: 必要な時に作る.

還元剤溶液: メトール-亜硫酸溶液 85ml, 酒石酸溶液 50ml, H_2SO_4 (25%) 100m を混合する. 1週間毎に作成.

操作

A. "検液A" の作成

Niるつぼ（25～30ml）に粉末岩石試料100 mgをはかりとり，NaOH を加え，ただちにあらかじめ 750～800°C に熱しておいた箱型電気炉中でふたをしたまま10分間熱する. るつぼを放冷後水約 10ml を加え，一夜放置する.[註3]

1l メスコルベンに H_2SO_4 (2.5N) 20ml を入れ，水約400ml を加える. るつぼの内容をポリエチレンろうとを通してこの中に移す. ポリスマンを用いてるつぼの内側をよく洗う. ふた，るつぼの外側をもよく洗う. 洗液はすべてメスコルベンに直接流しこむ.

メスコルベンをよく振り，水酸化物を溶解させた後，定容に希釈する. 液は無色透明である. この溶液を検液Aと称する.[註4]

B. 比色

100ml メスコルベンに検液A 2ml を入れ，水 20ml を（ピペットで）加える.[註5] 一連の測定のための各種検液A（空白，標準，各試料）につき，この段階が終了するまで，以下の操作に移ってはならない.

検液Aを入れた一連のメスコルベンに，順次モリブデン酸塩溶液 10ml をピペットで加える. 15分後に還元剤溶液10ml を，（ピペットで）前と同じ順序で加える. 全部のメスコルベンにこれを加え終った後にそれぞれ定容に希釈する. 12時間以上放置し，800mμ における吸光度を1cm セルについて測定する.

注意: 検液Aは過飽和で不安定であるから，"標準溶液" を作成しておくことは望ましくない. このために，いずれか一種の岩石粉末を二次標準として，各々の測定に際して他の試料と同様に扱いつつこの二次標準に対

註1. 唯一の難点は，上記のように還元に際してケイモリブデン酸の生成が停止することである. P_2O_5 (I-6-7) の場合と比較せよ. P_2O_5 と同様2反応を同時に進行させ得れば操作ははるかに簡単になる.

註2. これはリンモリブデン酸の分解に用いる. Riley (1958b) は修酸を用いた. しかし修酸はケイモリブデン酸にも強く作用する (DeSesa and Rogers 1954) ので，ここでは酒石酸に変えた.

註3. 湯浴上で加温し迅速に処理すると，損失がおきる危険がある.

註4. この溶液は H_4SiO_4 に関し非常な過飽和である (Sillén, 1961参照) が，約2週間の保存に耐える.

註5. ケイモリブデン酸の生成条件を一様化するために加える.

する相対含量を求め，他日この二次標準を標準物質（無色透明の水晶，80～100meshに粒度を揃えたもの）に対して比色法により較正するのがよい．

吸光度は空白検液Aについて同様に発色操作を行なった液に対して測定する．空白検液Aは1カ月以上保存に耐える．

6-3 "検液B" の作成

検液B (Table 16) は，Fe, Ti, Ca, Mg, Mn, P, Na, K, Sr の定量に供せられる．この種の検液の作成に，Shapiro と Brannock (1956) は $HF-H_2SO_4-HNO_3$ を，Riley (1958 b) は $HF-HClO_4$ を用いた．$HClO_4$ は H_2SO_4 にくらべ吸水性が弱く，揮発性が大であるので，検液が迅速に作成でき，かつ H_2SO_4 より粘性が低いため飛散による損失の危険が少ない (Riley, 1958b)．この利点によって本研究では $HF-HClO_4$ 分解法を採用した．

しかし，$HF-HClO_4$ 法では HF の除去が不完全で，このため石英ビーカーの使用が不可欠になるのみならず，Al の滴定のために別の検液（検液C，**I-2**）を用意する必要が生ずる．さらに ClO_4^- の存在は Fe の定量 (**I-6-4**)，Ca の定量 (**I-6-8**) にとって望ましいことではない．[註1] ところが他方 H_2SO_4 の使用は Sr の定量に支障をきたし，またPの揮散をも招くであろう．結局両法は一長一短である．

以下に述べる検液Bは，Shapiro と Brannock (1956)，Riley (1958b) による同種のものよりも濃く，250ml中試料1000mgを含む．このような多量の試料の分解は，飛散の可能性も大で容易ではないが，P, Mn, Srの定量のためにはやむを得ない．

試薬

$HClO_4$-HF 混液: ポリエチレンびん（HFのあきびんがよい）に HF (48%，特級) 200ml，$HClO_4$ (60%，特級) 100ml を加えて混合する．

$HClO_4$: 60%（特級）

操作

Pt るつぼ（25ml以上）に試料紛末1000mgをはかりとる．数滴の水でぬらす．湯浴上に移し，$HClO_4$-HF 混液約15ml を加え，ふたをしたまま一夜放置する．[註2] 試料が分解し黒ずんだ部分がなくなったことを確かめよ（必要があればPtへらでかきまぜる）．

湯浴上でふたをとり加温を続ける．（通常3時間以内に大部分のHFは揮散する．）ふっ化物の分解に伴う泡の生成がほとんど止んだことを確かめた後，赤外線ランプによる加熱にきりかえる．（この時泡がさかんに発生するようなことがあってはならない．）$HClO_4$ を揮散させ，ほぼ乾固に至らしめる．（残渣の表面は橙赤色を呈する．）

$HClO_4$ 2ml を加え，再び赤外線ランプで加熱し，ほぼ乾固に至らしめる．

加熱を止め，$HClO_4$ 2mlを加え，水約15mlを加え，温浴上でしばらく温める．石英ビーカー (200ml) に $HClO_4$ 8ml を入れ，るつぼの内容を完全にここに移し，水で全容を約100ml にする．沸点近くまで熱し，残渣を完

註1. Shapiro と Brannock (1962) は，Teflon るつぼと石英ビーカーを使用する迅速 $HF.H_2SO_4$ 分解法 (Shapiro, 1959a) を全面的に採用した．

註2. 加熱を続行したまま放置できない時は，放冷する．これでもかなり有効である．

全に溶解させる．放冷し，250ml メスコルベンに移し，定容に希釈する．この溶液が“検液B”である．液は無色透明である．ポリエチレンびんに貯える．

試料を用いずに同様な操作を行い，空白検液Bを作成する．

注意

(1) 上述のように，この方法ではHFがわずか残る．したがって残渣を完全に溶解させるためにガラスビーカーは用い得ない．

(2) 空白検液Bの作成時と，試料検液Bの作成時とでは，HFの揮散の様子が全くことなる．したがって空白検液によってビーカーなどからのアルカリ金属の汚染をみつもることはできない．

(3) HF 揮散の過程で，ほこりの混入は極力防がねばならない．ドラフト内で強制換気をする以上，へやを閉め切っただけでは意味がない．必ずエアフィルターを用いてほこりを防ぐこと．

(4) 検液Bは $HClO_4$ 0.36N の強酸性である．しかし Ti の加水分解を防ぎ切ることはできない．さらに，P はポリエチレンびんに吸着されるおそれがある (Murphy and Riley, 1956)．したがってこの2種の成分の定量はなるべく直ちに行うべきである．

(5) Na_2O, K_2O, SrO の定量法にすでに述べたので，以下にくり返えさない．

6-4 全　　鉄

全鉄の定量は，比色法によるものが正確かつ簡易である．発色剤として Shapiro と Brannock (1956) は1,10-フェナントロリンを，Riley (1958) は α, α'-ビピリジルを用いた．この両者はよく似た性質を示す化合物で，いずれをとるかは分析者の好みに委せることができる．本研究では 1,10-フェナントロリンを用いた．

標準溶液

〔A〕 Mohr塩 $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$(特級) のよく結晶した部分は一次標準物質として充分使用に耐える純度を持つ．[註1] この1.0915gをはかりとり，$HClO_4$ (60%，特級) 40m とともに水に溶解して1l とした溶液は，FeO として 5.00 %を含む試料から作成した検液Bに等しいFeを含む．

〔B〕 Mohr 塩から作成した溶液中のFeは，長期間にわたり Fe (II) の状態で存在する．一方検液B中の Fe は Fe (III) の状態にある．比色は Fe (II) 錯体として行われるために，還元が不充分なときは低い値を与えるおそれがあり，事実このようなことは時におきることがある．このために，Fe (III) 標準溶液の作成が望ましい．

鉄アンモニウム明ばん $Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O$ のよく結晶した部分約1.4gを，$HClO_4$ 40ml とともに水に溶解して1l とした溶液は，ほぼ FeO 5 %を含む試料から作成した検液Bに相当する Fe (III) を含む．この標定は，Cu-PAN または PAN を指示薬として，EDTA 滴定によって行う．(**I-2** 参照．ただし直接滴定も可能である.) ただし，鉄アンモニウム明ばんも，よく結晶した部分は 99.8 %以上の純度をもつ．

註1. $K_2Cr_2O_7$ を一次標準として Fe 標準溶液を作成した同じびんから別に Mohr 塩をはかりとり，I-6-9 に従つて標定すれば，ほとんど理論値通りの値を得るであろう．

試薬

$NH_2OH\cdot HCl$ 10%: $NH_2OH\cdot HCl$ (特級)[註1] を水に溶解する.

くえん酸ナトリウム溶液, 10%: 特級品を水に溶解する. かびが生じた時は作りかえる.

1,10-フェナントロリン溶液, 0.1%: 特級品を水に溶解(加熱してよい)する.

操作

100ml メスコルベンを並べ, それぞれ空白検液 B, Fe 検準溶液, 検液 B を 1ml 入れる. それぞれに $NH_2OH\cdot HCl$ 溶液 5ml を加え, 30分放置する. 1,10-フェナントロリン溶液 10ml をそれぞれ加え, くえん酸ナトリウム溶液 10ml をそれぞれ加え, 定容に希釈する 1時間以上放置した後, 520mμ における吸光度を, 空白検液から作成した液に対して 1cm セルによって測定する.

注意

(1) 標準溶液は Fe(II), Fe(III) のいずれを用いてもよい. Fe が重要な主成分であることを考慮すれば, 双方を併用して相互に一致した値を与えることを確かめることが望ましい.

(2) 試料の全鉄含量が5%を超え, または逆に2%を下まわる時は, 標準溶液の量あるいは検液の量を加減する. このとき酸性度を揃えるために, 空白検液 B を用いて常に(標準溶液または検液)+空白検液の液量を等しくする.

(3) 発色が強すぎて 520mμ での測定が精度よく行えない時は, 適宜長波長例 (530〜560mμ) に測定波長をえらぶ.

6-5 TiO_2

TiO_2 の比色法には, 古くから知られた H_2O_2 法があり, Riley (1958b) はこれを用いた. 一方 Shapiro と Brannock (1956) は tiron* を発色剤に用いている. tiron 法は感度にすぐれ, かつ Fe の妨害が完全に消去できるが, 加水分解による誤差が大きいおそれがある. 両法の優劣は定めがたいが, ここでは tiron 法を採用した.

標準溶液: $TiCl_3$ 塩酸酸性溶液(特級)から I-2-2 の記述に従って作成.

試薬

Tiron 溶液: tiron (特級) 1g を水で 50ml に溶解する. この溶液は保存に耐える.

酢酸-酢酸アンモニウム緩衝液: 酢酸アンモニウム(特級) 50g および酢酸(特級) 20ml を水に溶解して500ml としたもの.

二チオン酸ナトリウム溶液: 二チオン酸ナトリウム(ハイドロサルファイト) 1g を, あらかじめ煮沸して静かに放冷した水 50ml に溶解する. 使用直前に作る. (強い亜硫酸臭がする)

操作

乾いた 50ml エルレンマイヤーフラスコを用意し, 空白検液 B, 標準溶液, 検液 B を 1ml 入れる. それぞれに tiron 溶液 1ml を加え, さらに緩衝液をそれぞれに 10ml 加える. この時液は Fe のために紫色を呈している. 作りたての二チオン酸溶液 1ml を加え, 静かにふりまぜ, 直ちに 420mμ における吸光度を 1cm セルにより測定する.

註1. 一級品はしばしばかなりの Fe を含む.

* 1,2-ジオキシベンゼン-3,5-ジスルホン酸二ナトリウム.

注意: 二チオン酸の酸化がすみやかで，硫黄の乳濁を生ずることがある．このような場合は空白溶液をも一般検液と同様にあつかって，すべて水に対して吸光度を測定し，それぞれの値から空白溶液の示した値をさしひいて Ti を求めるのがよい．

6-6 MnO

Mn の定量は普通に MnO_4^- の比色によって行われるが Mn (VII) への酸化法に各種のものが提案されている．しかしよく用いられる KIO_4 による酸化法は一般の岩石から作成した検液Bのように Mn 濃度の小さな場合には，酸化が決定的に不完全である．[註1] ここではそのおそれのないペルオキシ二硫酸塩による酸化法 (Nydahl, 1949) を，ほぼ Riley (1958b) にしたがって採用した．

試薬 (注意: 水はすべて蒸溜水)

Mn 標準溶液，50γMnO/ml: 電解金属マンガン 0.968g を 1l メスコルベンに入れ，希硫酸で溶解する．定容に希釈し，[註2] この10ml を分取し，250ml メスコルベンに入れる．$HClO_4$ (70%) 10ml を加え，水で定容に希釈する．

酸混液: *conc.* HNO_3 200ml に水 100ml をまぜ，これに $HgSO_4$ 4g をとかす．これに H_3PO_4 (85%) 100mlを加え，$AgNO_3$ 20mg を溶解し，水で 500ml に希釈する．[註3]

ペルオキシ二硫酸 (過硫酸) アンモニウム，$(NH_4)_2S_2O_8$，特級．

操作

50ml コニカルビーカーに検液 B 20ml，酸混液 2ml を入れ，$(NH_4)_2S_2O_8$ 0.5～1g を加え (このときオゾン臭がする) 直ちに沸点まで急熱する．発色開始後 1 分間熱した後，水道水で急冷し，50ml メスコルベンに移し定容に希釈する．

Mn標準溶液2ml に空白検液20ml を加えたもの，および空白検液 20ml について同様に処理し，それぞれ標準および対照とする．

2cmセルを用い，525mμにおける吸光度を測定する．

6-7 P_2O_5

Shapiro と Brannock (1956) は，Pをリンバナドモリブデン酸の黄色を利用して定量する方法を採用している．しかしこの方法は感度が決定的に不足である上，特に Fe の多い試料についてはこの妨害のため事実上定量不能である．これに対し，モリブデン青法はこれらの欠点がない．ここでは還元剤にアスコルビン酸を用いた Riley (1958b) の方法を採用した．

試薬

P 標準溶液，50γ P_2O_5/ml: KH_2PO_4 (特級，110°恒量) 0.0959g を水に溶解して1l としたもの，ガラスびんに貯える．

H_2SO_4，3*N* (84ml *conc.* H_2SO_4/1)．

モリブデン酸アンモニウム溶液，2%: モリブデン酸アンモニウム 5g を水に溶解して

註1. Shapiro と Brannock (1956) はこの方法を用いたが，のちに放棄した (Shapiro and Brannock, 1962)，

註2. 金属 Mn のかわりに，相当する量の Mn 塩を用い，1l に希釈した液について，EDTA 滴定法によつて標定してもよい．

註3. Nydahl (1949) は，Cl^- 共存下での定量のために，大量の $HgSO_4$ を用いた．ここではその必要がないので減量した．

250ml としたもの.

アスコルビン酸溶液: 44g/250ml.

還元剤溶液: H_2SO_4 (3N) 125ml, モリブデン酸アンモニウム溶液 40ml, アスコルビン酸溶液 60ml を混合し, 250ml に希釈する. この時液は淡黄緑色である. 液が青色を呈する時はモリブデン酸アンモニウムが不良であるから, 別の製品を用いて作り直す.

この溶液は使用のたびに作る.

操作

50ml メスコルベンに検液B 20ml を入れ, 還元剤溶液 20ml を加え, 定容に希釈し, 一夜放置する. 2 cm セルを用い, 820mμ の吸光度を測定する. 標準溶液 2ml に空白検液 20ml を加えたもの, および空白検液20ml について同様に操作してそれぞれ標準および対照とする.

注意 (1) Murphy と Riley (1956) によれば, P はポリエチレンびんに吸着されて失われるので, 定量は検液B作成後なるべくすみやかに行った方がよい.

(2) Riley (1958b) は, メスコルベンに付着したPが時々定量の失敗の原因となると述べ, メスコルベンは常時水を満たして貯蔵し, 時々数時間 *conc.* H_2SO_4 を入れて附着した P を洗浄すべきことを指示している.

6-8 CaO

すでに**I-3**に述べたように, Ca は Fe, Al, Mg などの共存下においても EDTA 滴定によって定量することができる. このための指示薬として, "NN"*, "Calcein**" などが用いられている. 本研究では, 自然光下で直視法によって滴定できる "NN" を用いた. Mg 共存下での種々の指示薬の比較は, たとえば Belcher 等 (1958) によって報告されているが, 一般に Ca の滴定にはかなりの練習が必要であって, 分析者各人による充分な追試が常に要求されることを注意したい.

試薬

EDTA 標準溶液, 0.01*M*. "Dotite 2NA" 約 1.7g を直接 500ml ポリエチレンびんに入れ, 水に溶解してほぼ 500ml とし, Cu または Zn 一次標準溶液によって標定する.

KOH 溶液, 約 8*N*. KOH (特級) 約 115g を直接250ml ポリエチレンびんに入れ, 水冷しつつ水を加えて溶かしほぼ 250mlにする.

TEA, 1 : 3. トリエタノールアミン (一級または特級) を水でほぼ 1 : 3 (v/v) に希釈する. ポリエチレンびんに貯える.

$NH_2OH \cdot HCl$, 10%水溶液

KCN, 5 %水溶液

指示薬 "Dotite NN" (希釈粉末)

操作

100ml コニカルビーカーに検液B 5mlをとり, 駒込ピペットを用いて TEA (1:3) 2ml. を加える. (この時液は茶褐色ににごる.) 水で約50ml に希釈し, KOH 約3ml を駒込ピペットで加える. (にごりは消え, 液は無色. $KClO_4$ の沈澱が生ずることがある.) 10分以

---

* 1-(2-オキシ-4-スルホ-1-ナフチルアゾ)-2-オキシ-3-ナフトエ酸.

** "Fluorescein Complexone"

上放置する．

指示薬30～50mgを加え，直ちに EDTA標準溶液で滴定する．色ははじめマゼンタ－赤紫．赤味が消え切り，純青色 (Himmelbrau) になる点が終点．

滴定中指示薬の退色が著しいときは，$NH_2OH \cdot HCl$ 溶液 0.5ml を加える．

終点を過ぎても赤味が消え切らないときは，重金属による指示薬のブロッキングがおきている疑いがあるから，滴定をやりなおす．この場合 KOH を加えた後に KCN 溶液 0.5ml を加える．

I-3 で得られた結果と，ここでの結果との差は Mg+Mn である．**I-6-6** の Mn の値から Mn の寄与を計算し，Mg の量を求める．

注意 (1) $KClO_4$ の沈澱は，終点を非常にみにくくする．KOH を加える前に，この沈澱が生じない程度に希釈度を大きくすることが望ましい．その場合200ml コニカルビーカーを用いよ．

(2) 希釈，試薬添加の順序を誤ると滴定できなくなることがある．

(3) KOH をはかりとった駒込ピペットは，その都度直ちに水で洗浄する必要がある．

(4) この滴定の終点付近では $Mg(OH)_2$ に共沈した Ca と液中の EDTA の反応となるために，終点は見やすくない．しばしば直の終点の手前で終点を誤認することがある．このために，練習の際に過剰のEDTAを加えて終点以後の色調をおぼえておくのがよい．ただし，指示薬の退色はかなり速かなので，実例を並べてこれと比較しつつ滴定を進めることはできない．

6-9 FeO

FeO の定量は常法に従う (Kolthoff and Sandell, 1952, p. 711f)．ただし試料分解における直熱法は，突沸による失敗の危険が大きいので，ここではむしろ確実性を重んじた方法 (松井，1960) に変更した．

試薬

$K_2Cr_2O_7$ 標準溶液，0.0500*N*: $K_2Cr_2O_7$ (JIS 標準試薬) 2.452g を水に溶解し，正確に1l とする．着色びんは必要ない．

指示薬溶液: ジフェニルアミンスルホン酸，0.2%水溶液．

HF-H_2SO_4 混液，2 : 1 (v/v): ポリエチレンびん (HF のあきびんが便利) 中で水冷しつつ作る．

H_2SO_4-H_3PO_4 混液: 水 2 容にH_3PO_4 (特級，85%) 1 容，H_2SO_4 (特級) 1 容を加えたもの．

H_3BO_3，特級．

操作

Pt るつぼ (20～30ml) に試料粉末 500mg をはかりとり，数滴の水でしめらせる．これを湯浴上に置き，HF-H_2SO_4 混液約 15ml を加え，ふたをした上，大きなガラス製ろうとを逆さまに立ててるつぼをおおう．この時直ちに水蒸気がろうとの中に充満するようになっていなくてはならない．30～60分このまま加熱を続ける．

試料分解中に，500ml ビーカーに水約 200ml，H_2SO_4-H_3PO_4 混液約20ml，H_3BO_3 約3g を入れ，煮沸し，静かに冷却しておく．

分解を終った試料を，るつぼごとこのビーカー中に入れ，指示薬数滴を加え，直ちに，$K_2Cr_2O_7$ 標準溶液で滴定する．滴定を急ぎす

ぎると液は強く緑色を帯びて誤差の原因となる．数十秒消えない紫色を呈する点が終点．

ビーカーの底に未分解試料がないことを確かめる．

注意 (1) 湯浴に用いる水は，水道水でないことが望ましい．水道水中の Cl_2 が酸化の原因となることがある．

(2) この分解法は時間がかかる欠点はあるが，容易で，かつ空気酸化のおそれが少ない．Mohr 塩約100mgについてこの処理を行ない FeO 含量を求めた例を示す．

	FeO %
計算値	18.32
未処理滴定	18.30
45分処理後滴定	18.28

(3) 普通の岩石でも，ilmenite のよい結晶を含む試料では，しばしば完全な分解が困難である．(本研究では，石尊山溶岩がこの例であった．) この場合は分解時間を延長するよりは，試料の粒度を小さくした方が効果的である．

6-10 H_2O

本研究では，正規の方法によってH_2Oを定量することはせず，灼熱減量をもって H_2O とみなした．ただし Fe (II) の酸化に伴う増量を無視することはできないので，灼熱後の FeO 含量を**1-6-9**にしたがって定量し，これを補正した．

注意 (1) 灼熱に伴う Fe (II) の酸化の程度は，試料によってことなるために，経験的補正係数を定めることはできない．

(2) 正確な H_2O 含量を求めるためには，Penfield 法のような簡易定量法では精度不足である．そのときは Riley (1958a) が記述したような正式の重量分析法の採作用が必要であろう．

II 浅間山産火山岩の地球化学的研究

1．序　　論

浅間山は日本の代表的な活火山の一つである．この火山は，天明3年 (1783) の活動に代表される破滅的な大噴火と，頻繁にくりかえされる中，小規模の活動により，また本州の中央部に位するその地理的位置とあいまって，常に何等かの意味において注目の対象となってきた．

浅間山の地理物理学的研究は，1910年前後における大森房吉の研究にはじまって今日までひきつづいて行われ，現在では東京大学地震研究所を主な中心として地震，地磁気，測地学的変動について観測がなされている．これらの観測・研究の結果，この山は少なくとも噴火の前後における地球物理学的現象に関しては，最もよく知られた火山の一つとなるに至っている．

しかしながら，浅間山の構造，成立ちの地質学的・岩石学的記載に関しては，報文は必ずしも多くない．津屋 (1934) は，短期間の野外観察の結果と，その当時までに行われた先人の研究を綜合し，また田中専三郎によるすぐれた岩石の化学分析結果をあわせて，この火山の一般的記載を行った．また津屋 (1933) はこれに先立ち，数種の岩石の記載を詳細にわたって行った．これら津屋による報告は，現在にいたるまで第一級の重要性を保ち，この火山の地質学的研究において一つの時期を劃したものということができる．

1953年に荒牧はこの火山の地質学的研究を開始し，その成果のうち1783年の大活動に関

する部分はすでに発表され (Aramaki, 1956, 1957)，さらに最近にいたりその全部が公表のはこびとなった (Aramaki, 1963)．荒牧は浅間火山の活動の特徴が各種各様の火山砕屑岩の大量の放出にあることを指摘し，これを重視して長期にわたる野外調査によって主にこれら火山砕屑物の精細な層序関係を定め，これにもとづいて津屋によってその大筋が描かれたこの火山の成長の歴史を，修正を加えつつより確実性の高いものにまとめ直した．荒牧による浅間火山の発達の順序を大約すると Fig. 2のようである．この研究によって，浅間火山の地質に関する知識は飛躍的にゆたかなものとなった．これは浅間山の地質学的研究において第二の時期を劃したものというべきである．

浅間山の火山産の主化学成分組成については，これまで上記の田中による結果 (Tsuya, 1933; 津屋，1934) のほか，岩崎 (1936) による結果が事実上すべてであった．岩崎は，溶岩の噴出順序と化学組成との間にある関係を見出すことを目的として，自らの案出した微量分析法 (岩崎，1935) によって分析を試みた．荒牧の上記の論文 (Aramaki, 1963) においては，これら田中・岩崎による分析結果など，現在までに公表された主成分組成のデータのすべてが集成され，また原村寛による新しい分析 (その一部は Aramaki, 1957に公表されている) も追加されている．ここに集められた分析例は周辺のいくつかの火山体のものを含めて58個に達している．

これらのデータは，大筋について粗い考察を加えるには充分な数と精度とをもっているけれども，より確実かつ詳細な論議を目的とするときには不満足と考えられた．著者等は浅間火山の一部を構成する仏岩火山体の岩石を迅速法によって分析し，精度のそろったデータによれば一つの火山体の各部分が示す化学組成の規則的傾向性が鮮明に現われることを示した (Minami and Matsui, 1960)．このような状況は浅間火山の他の構成部分についても成立しているものと考えられるので，本研究においては従来のデータの有無にかかわらず，あらたに21個の試料について分析を行った．

微量成分含量については，古く木村および伊藤 (1936) によって全希土，ZrO_2，BaO 含量が報告され，天明溶岩中の Cl は岩崎ら (岩崎，桂，坂戸，1955) によって定量され，さらに桂はその一連の日本産火山岩中の微量成分含量の研究において，浅間山産火山岩中のV (桂，1956a)，Ni (桂，1956b) Co (桂，1956c)，Cu および Zn (桂，1956d) を定量した．

本研究のこの部分は，仏岩火山体の研究 (Minami and Matsui, 1960) の続報としての性格をもつと同時に，総論に述べたように火山岩の組成の有効なとりあつかいかたに関する開発と検討という一般的な性格をも帯びている．したがってここに新たに示された分析結果については，この二つの面からの各様のとりあつかいが試みられている．この際に背景となるべき地質学的知見としては，すべて荒牧によるもの (Aramaki, 1963) によった．

2. 試　料

荒牧によれば，浅間火山の形成は次の四つの時期に大別して考えられる (Fig. 2)

(Aramaki, 1963):

1) 黒斑山火山体（寄生火山体として石尊山を含む） 41km^3

2) 仏岩火山体（寄生火山体として小浅間山を含む） 4km^3

3) 軽石流・軽石降下 5km^3

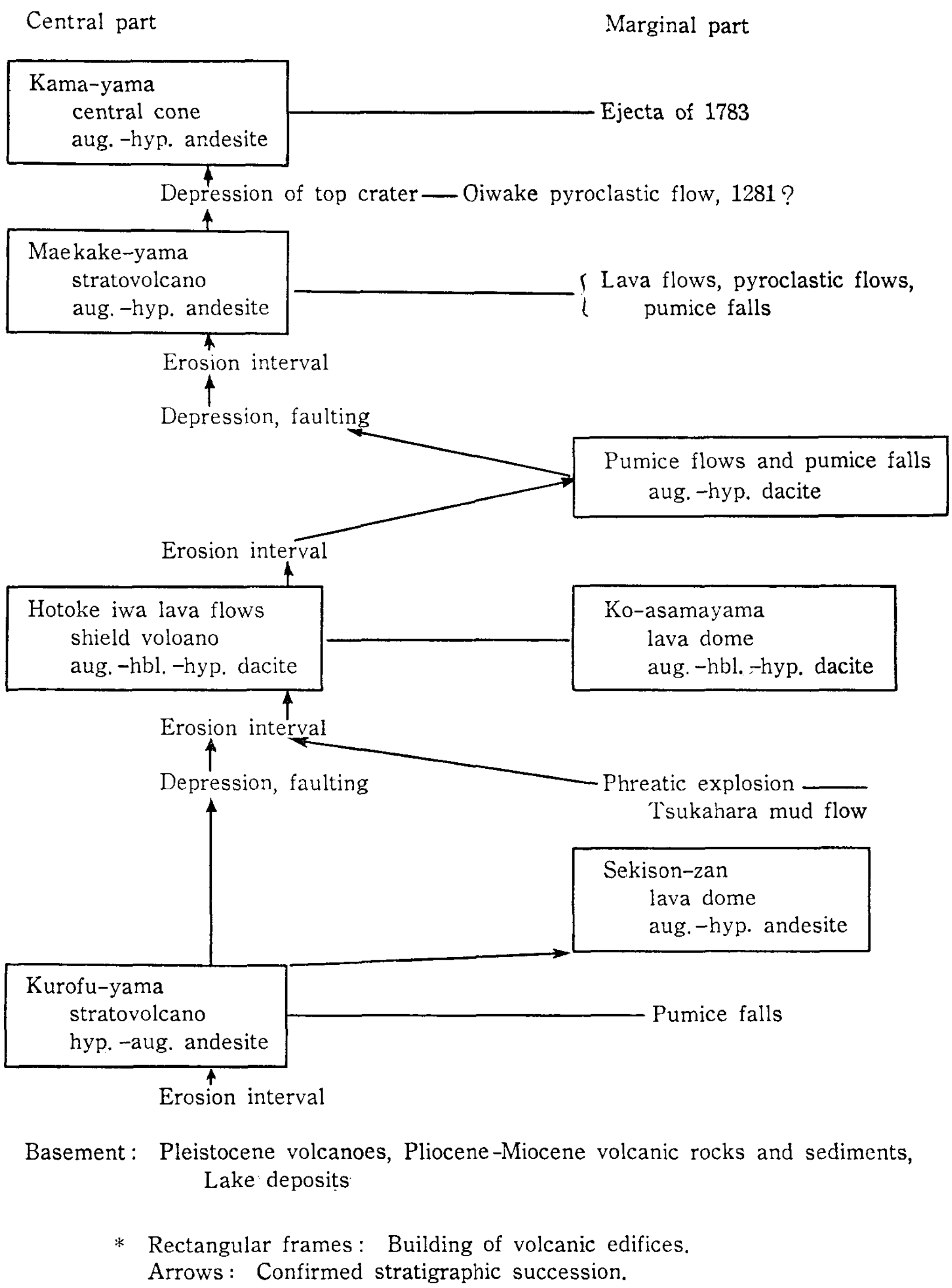

Fig. 2. The history of development of Asama Volcano after Aramaki (1963, Fig. 1.).

4）前掛山火山体（現在の火口丘を含む）
6km^3

本研究において分析した試料は，これらのうち第3の軽石流・軽石降下堆積物を除く三つの主要な時期にまたがっている．

黒斑山火山体の岩石は，荒牧によれば牙層群(Gippa Group)，三ッ尾根層群(Mitsuone Group)，仙人層群（Sennin Group）および石尊山溶岩に大別される．これらについては，牙層群に属するもの5個，三ッ尾根層群に属するもの2個，石尊山の岩石4個を分析した．

仏岩火山体については，すでに分析し報告した（Minami and Matsui, 1960）ので，ここでは代表的な試料3個についていくつかの成分を再定量するにとどめた．

前掛山火山体については，天明3年の噴出物4種，これより古い時期の溶岩2種を分析した．

これら浅間山本体の岩石以外の，浅間山周辺に産する火山岩のうち，ここであらたに分析したものは千が滝溶岩である．これはすでに田中によって分析され（津屋，1934），岩石学的特徴と化学組成の類似から津屋(1934)によって黒斑山溶岩の一種と推定されたものであったが，荒牧はこれを否定して高度山(Takatsuya）火山体の一部に帰属させた．この岩石の分析は，化学組成によってどこまで特徴づけが可能かを検するために行ったものである．仏岩火山体の研究に際して比較のため分析した離山火山体については，SrOのみを新たに定量するにとどめた．

各試料の岩石名，採取地点，採集者はまとめて Table 18に示す．採集者を示さなかったものは著者の採集にかかるものである．

Table 19には主要な試料についてのモード組成の概略を示した．Table 18および後に示す分析結果（Table 20）から明らかなように，EM 9121はEM 7701に，AS 310はEM 9822に，AS 358はAS 336に，それぞれ性質が似ているので，モードもほぼ同様と考えてよいであろう．同様にして石尊山は AS 3194により，天明噴出物は972701と972705によって代表させた．ただしこれらの数値は，各一枚の薄片について求められたものであるから，厳密にとることはできない．972701と972705中の pyroxenes 含量はこの例であろう．しかしここにあわせてかかげた既発表のデータと比較すれば，津屋（1933）による黒斑山溶岩のモードとAS375-3のそれとの類似は明らかであり，また972701のモードと津屋(1933）による“Lava of 1783”のそれとはほぼ一致しているので，大よその程度は表現しているものと考えられる．

Table 18. Specimens.

Lavas of Kurofu-yama

Gippa Group

EM7701 Olivine-bearing augite-hypersthene andesite.
A lava flow exposed at a road-cut, ca. 200m north of a hostel named Asama-sanso. Collected by Prof. E. Minami.

EM9121 Olivine-bearing augite-hypersthene andesite.
Locality is about the same as EM7701. Collected by Prof. E. Minami.

Table 18. continued.

EM9822 Augite-hypersthene audesite.

A lava flow exposed where the way leading to the Fudo-no-taki falls branches off. This locality seems to be almost identical with that of AS310.
Collected by Prof. E. Minami.

AS310 "Augite-hypersthene andesite, Type $V_{d \to c}$.

"A lava flow exposed on the floor of the valley of the Jabori River (1550m), ca. 600m southeast of the Fudo waterfalls." (Aramaki, 1963)
Collected by Dr. S. Aramaki.

AS 375-3 "Augite-hypersthene andesite, Type $V_{(d \to c)}$.

"A lava flow from the middle horizon of the Sennin-iwa at the eastern end." (Aramaki, 1963) Collected by Dr. S. Aramaki.

Mitsuone Group

AS336 Olivine-bearing augite-hypersthene andesite.

South of AS358. See Aramaki, 1963, Fig. 11.
Collected by Dr. S. Aramaki.

AS358 "Olivine-augite-hypersthene andesite, Type V_d.

"A lava flow exposed on the crater wall of Mitsuone-yama." (Aramaki, 1963)
Collected by Dr. S. Aramaki.

Lava of the Sekison-zan dome: Olivine-bearing augite-hypersthene andesite.

982301 At the Gyoja-kutsu cave.

AS3214 450m east of Gyoja-kutsu. Collected by Dr. S. Aramaki.

AS350 20m above Gyoja-kutsu. Collected by Dr. S. Aramaki.

AS3194 Eastern flank. Collected by Dr. S. Aramaki.

Lavas of the Hotoke-iwa volcanic body

213 "Biotite-hornblende-bearing augite-hypersthene dacite.

"Collected at the lower cliff of Hotoke-iwa (Midagazyo-iwa) at a height of ca. 1900m above the sea." (Minami and Matsui, 1960)

241 Obsibian of hornblende-bearing hypersthene dacite.

"Taken from a cliff facing south-west of the dry valley of Okubo-sawa at a height of ca. 1300m above the sea." (Minami and Matsui, 1960)

242B "Globular inclusion found in specimen 242 (obsidian of hornblende-bearing augite-hypersthene dacite)," augite-hypersthene andesite.

Locality is the same as 241. (Minami and Matsui, 1960)

Ejecta of Maekake-yama

AS214 Augite-hypersthene andesite.

Lower Byobu-iwa lava flow (Nishi-maekake-yama); below the triangulation point 2493.4m. See Aramaki, 1963, Fig. 37.
Collected by Dr. S. Aramaki.

770210 Augite-hypersthene andesite.

Collected at the cliff opposite the Hotoke-iwa cliff.

972701 Cementing material of the Agatsuma Nuée Ardante deposit.

At Kuromame-gawara (corresponding AS256). See Aramaki, 1956, Fig. 13.

972702 Oxidized surface of the Agatsuma Nuée Ardaute deposit.

Kuromame-gawara (AS256).

972703 Vesiculated bomb in the Agatsuma Nuée Ardante deposit.

Kuromame-gawara (AS256).

972705 Olivine-bearing augite-hypersthene andesite, the Oni-oshidashi lava.

Table 18. continued.

Near a restaurant named Gankutsu-hall.

Lava of the Takatsuya Group

882101 Olivine-bearing augite-hypersthene andesite.

A lava flow exposed at the Sengataki waterfalls. The senga-taki lava of Tsuya (1934).

Lava of the Hanareyama dome

1011 "Augite-hypersthene dacite.

"Taken from a quarry on the northern flank." (Minami and Matsui, 1960)

Table 19. Modal composition of some rocks of Asama.

Specimen	Groundmass	Plagioclase	Pyroxenes	Olivine	Ores
EM7701	59.8	33.8	5.8	n.d.	0.5
EM9822	53.6	36.9	8.0	n.d.	1.5
AS375-3	62.0	33.6	3.4	…	1.0
AS336	88.3*	6.9	4.4	n.d.	0.4
AS3194	61.5	29.6	6.7	n.d.	2.1
770210	73.4	17.3	8.6	…	0.6
972701	67.3	25.1	7.2	n.d.	0.4
972705	60.6	25.7	13.2	n.d.	0.6
"One of the Kurohuyama lavas" (Tsuya, 1933)**					
	67.66	26.89	4.32	tr.	1.13
"Yunotaira lava, an older lava of the Maekakeyama centre" (Tsuya, 1933)					
	63.88	28.30	7.12	0.10	0.61
"Lava of 1783", i.e., the Oni-oshidashi lava (Tsuya, 1933)					
	68.32	24.58	6.33	0.09	0.68
Oni-oshidashi lava (AS224) (Aramaki, 1957) ***					
	62.0	27.3	9.7	0.3	0.6

* Inclusive of microphenocrysts.

** "Probably from the lower part of Sennin-iwa and therefore close to the horizon fo the lava AS375-3." (Aramaki, 1963)

*** Original values (62.0 for phenocryst and 38.0 for groundmass) should be misprints. In the present recalculation the values 38.0 for phenocryst and 62.0 for groundmass are adopted.

3. 分析結果

2に述べた試料を，本研究Iに記述した方法にしたがって分析した結果は，Table 20に示した通りである．これらの値は各試料についてそれぞれ2回以上検液A, B, Cを作成して求めた値の平均値である．この際に各試料の各成分について平均値からの散乱から，平均値の確率誤差を求め，これを各試料を通じて二乗平均した値をTable 20の末尾に"precision of data"として示した．ただし以下に述べる理由により，この値は仏岩火山体および離山の試料には適用されない．

仏岩火山体の3個の試料については，検液Bをそれぞれ1回作成して TiO_2，全Fe, MnO, MgO, CaO, Na_2O, K_2O, P_2O_5, SrO を定量し，Al+Fe は一般の試料同様に検液Cを2回以上作成して定量した．したがって検液Bが関与する成分に対しては信頼度がやや低い．

離山については新たに作成した検液Bを用いて SrO のみを定量し，TiO_2 含量としてはすでに報告した値（Minami and Matsui, 1960）の0.83倍を採用した．この補正は当時用いた標準溶液を本研究**I-2-2**に述べた方法によって再標定した結果による．この結果，すでに報告した仏岩火山体山岩石中の TiO_2 含量はすべて0.83倍する必要があることになった．

Table 21は，Table 20の結果を Norm に換算したものである．ただし計算の途中においては分析値の有効数字にかかわる切捨てを一切行わず，計算終了後に小数位1桁に四捨五入した．

4．定性的検討

4-1 Variation diagrams

Figs. 3, 4, 5 は，Table 20 のデータを用いて作成した各種の variation diagrams である．

Fig. 3は，久野（1954, p. 178）によって提案された量（Solidification Index, Kuno *et al.*, 1957; SI と略する）SI=MgO×100/MgO+Fe°+Na_2O+K_2O を横軸にとったものである．（これを以後 SI diagram と呼ぶ）SI diagram は，通常の SiO_2 を横軸にとっ

Table 20. Chemical compositions of the rocks of Asama Volcano and some older volcanoes.

	Kurofu Gippa Group					Mitsuone Group		Sekison
No.	1	2	3	4	5	6	7	8
Specimen	EM7701	EM9121	EM9822	AS310	AS375-3	AS336	AS358	982301
SiO_2	55.4	55.5	55.2	55.0	57.9	57.1	56.8	61.7
TiO_2	0.78	0.79	0.79	0.81	0.69	0.82	0.82	0.62
Al_2O_3	17.7	17.5	17.2	17.5	19.6	16.8	16.9	16.2
Fe_2O_3	2.46	3.26	3.30	3.20	2.23	3.10	2.48	5.92
FeO	6.02	5.36	5.75	5.76	3.69	4.65	5.35	0.34
MnO	0.152	0.153	0.165	0.165	0.108	0.137	0.138	0.110
MgO	4.72	4.72	5.20	4.83	2.28	4.42	4.70	2.72
CaO	8.27	7.94	8.50	8.66	8.19	7.96	8.08	5.97
Na_2O	3.22	3.40	2.94	3.15	3.97	3.26	3.19	3.67
K_2O	0.62	0.67	0.58	0.61	0.78	0.97	0.91	1.32
H_2O	0.30	0.67	0.46	0.23	0.54	0.60	0.29	1.16
P_2O_5	0.132	0.143	0.114	0.118	0.160	0.137	0.135	0.104
Sum	99.8	100.1	100.2	100.0	100.1	100.0	99.8	99.8
Fe°*	8.24	8.30	8.72	8.65	5.70	7.44	7.59	5.67
SrO	0.030	0.029	0.028	0.031	0.038	0.043	0.038	n.d.
SI**	28.1	27.6	29.8	28.0	17.9	27.5	28.7	20.3

* Total iron as FeO.

$$** \ SI = \frac{MgO\times 100}{MgO+Fe^{\circ}+Na_2O+K_2O}$$

Table 20. continued.

	Sekison			Hotoke-iwa*			Maekake Pre-Temmei	
No.	9	10	11	12	13	14	15	16
Specimen	AS3214	AS350	AS3194	213	241	242B	AS214	770210
SiO_2	63.3	62.4	62.5	69.4	73.2	58.6	60.7	60.4
TiO_2	0.59	0.61	0.63	0.50	0.38	0.76	0.71	0.72
Al_2O_3	15.9	16.0	16.0	15.1	14.2	16.9	16.8	16.2
Fe_2O_3	2.79	2.55	2.39	1.39	0.42	4.59	2.05	1.54
FeO	2.88	3.31	3.70	1.56	1.62	2.49	4.26	5.00
MnO	0.109	0.112	0.116	0.067	0.061	0.118	0.106	0.117
MgO	2.68	2.80	3.04	0.83	0.58	3.69	3.45	4.25
CaO	5.75	5.92	5.86	3.25	2.49	7.07	6.87	6.87
Na_2O	3.73	3.66	3.77	4.34	4.39	3.10	3.71	3.40
K_2O	1.35	1.34	1.32	2.06	2.45	1.03	1.23	1.15
H_2O	0.50	0.38	0.71	0.67	0.42	1.14	0.07	0.24
P_2O_5	0.122	0.126	0.133	0.111	0.063	0.148	0.125	0.121
Sum	99.7	99.2	100.2	99.4**	100.3	99.6	100.1	100.0
Fe°	5.40	5.62	5.85	2.81	2.00	6.63	6.11	6.38
SrO	0.031	0.034	0.031	0.027	0.022	0.034	0.033	0.035
SI	20.4	20.9	21.7	8.3	6.2	25.5	23.8	28.0

* Previous data (Minami and Matsui, 1960) with some revision based upon new determinations. Accuracies may be somewhat lower than those of the analyses of other groups, except for SrO.

** Including CO_2 0.15.

Table 20. continued.

	Temmei				Takatsuya Sengataki	Hanareyama*	Precision of data**
No.	17	18	19	20	21	22	
Specimen	972701	972702	972703	972705	882101	1101	
SiO_2	61.1	61.7	61.3	61.7	59.5	68.2	0.21
TiO_2	0.67	0.66	0.69	0.68	0.79	0.56	0.013
Al_2O_3	16.4	15.9	16.0	15.8	16.2	15.5	0.16
Fe_2O_3	1.40	2.98	1.48	1.09	2.45	1.37	...
FeO	4.80	3.27	4.69	5.17	4.72	2.11	...
MnO	0.107	0.106	0.106	0.110	0.116	0.07	0.0023
MgO	4.11	4.10	3.95	4.18	4.14	1.34	0.080
CaO	6.73	6.48	6.68	6.39	7.04	4.38	0.059
Na_2O	3.25	3.38	3.30	3.33	3.44	3.75	0.058
K_2O	1.28	1.37	1.28	1.38	1.10	1.70	0.023
H_2O	0.34	0.03	0.39	0.36	0.52	0.56	...
P_2O_5	0.115	0.116	0.119	0.122	0.145	0.12	0.0023
Sum	100.3	100.1	100.0	100.3	100.2	99.7	...
Fe°	6.06	5.95	6.01	6.15	6.92	3.34	0.078
SrO	0.034	0.032	n.d.	0.032	0.035	0.026	0.0013
SI	28.0	27.7	27.2	27.8	26.5	13.2	...

* See footnote on Hotoke-iwa analyses.

** See text.

Table 21. Normative Compositions of the rocks of Asama Volcano and some older volcanoes.

	Kurofu Gippa Group					Mitsuone Group		Sekison
No.	1	2	3	4	5	6	7	8
Specimen	EM7701	EM9121	EM9822	AS310	AS375-3	AS336	AS358	982301
Q	8.0	8.4	9.2	8.2	10.9	11.2	10.0	19.8
C	…	…	…	…	…	…	…	…
or	3.7	4.0	3.5	3.6	4.6	5.8	5.4	7.9
ab	27.3	28.8	24.9	26.6	33.5	27.6	27.0	31.1
an	32.0	30.5	32.0	31.8	33.4	28.3	29.1	23.9
wo	3.4	3.3	3.9	4.3	2.6	4.3	4.2	2.0
en	11.8	11.8	13.0	12.0	5.7	11.0	11.7	6.8
fs	8.0	6.1	6.8	6.9	4.0	4.9	6.7	…
hm	…	…	…	…	…	…	…	5.9
mt	3.6	4.7	4.8	4.6	3.2	4.5	3.6	…
il	1.5	1.5	1.5	1.5	1.3	1.6	1.6	1.0
ti	…	…	…	…	…	…	…	0.3
ap	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4	0.3	0.3	0.2

Table 21. continued.

	Sekison		Hotoke-iwa			Maekake Pre-Temmei		
No.	9	10	11	12	13	14	15	16
Specimen	AS3214	AS350	AS3194	213	241	242B	AS214	770210
Q	20.5	19.2	18.1	27.8	31.7	17.5	14.2	14.0
C	…	…	…	0.1	0.1	…	…	…
or	8.1	8.1	7.9	12.2	13.8	6.1	7.3	6.8
ab	31.6	30.9	31.9	36.7	37.1	26.2	31.4	28.8
an	22.7	23.1	22.9	15.6	12.2	29.2	25.5	25.5
wo	2.1	2.2	2.2	…	…	2.1	3.2	3.2
en	6.7	7.0	7.6	2.1	1.4	9.2	8.6	10.6
fs	2.2	3.2	4.0	1.0	2.1	…	5.1	6.9
hm	…	…	…	…	…	0.3	…	…
mt	4.0	3.7	3.5	2.0	0.6	6.2	3.0	2.2
il	1.1	1.2	1.2	0.9	0.7	1.4	1.4	1.4
ti	…	…	…	…	…	…	…	…
ap	0.3	0.3	0.3	0.3	0.1	0.3	0.3	0.3

Table 21. continued.

	Temmei				Takatsuya Sengataki	Hanareyama
No.	17	18	19	20	21	22
Specimen	972701	972702	972703	972705	883101	1101
Q	15.4	17.5	16.0	15.4	13.7	28.2
C	…	…	…	…	…	…
or	7.6	8.1	7.6	8.2	6.6	9.9
ab	27.5	28.6	27.9	28.2	29.1	31.7
an	26.4	24.2	25.1	24.1	25.5	20.5
wo	2.6	3.0	3.0	2.8	3.5	0.2
en	10.2	10.2	9.8	10.4	10.3	3.3
fs	6.7	2.6	6.4	7.7	5.6	1.9
hm	…	…	…	…	…	…
mt	2.0	4.3	2.1	1.6	3.6	2.0
il	1.3	1.3	1.3	1.3	1.5	1.1
ti	…	…	…	…	…	…
ap	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

たものとことなり，Skaergaard にその例をみるように，岩漿分化とともに SiO_2 が減少し Fe° が増大するような，いわゆる Fenner trend (Fenner, 1929) にも適用でき，かつ SiO_2 diagram や Larsen の diagram (横軸は $\frac{1}{3}SiO_2+K_2O-FeO-MgO-CaO$) のように分化の末期が拡大されすぎて示されることがない.

Fig. 4 は，$\log\frac{1}{K_2O\%}$ を横軸にとったものである. (これを以後 K-diagram と呼ぶ.) この根拠は次のようである.

K_2O に，岩漿分化に際して確実に単調増大を示す成分の一つであって，その点で variation diagram の基礎となり得る資格をそなえている．いま分化に際してのある元素のみかけの分配係数を

$$k = \frac{C_{solid}}{C_{liquid}}$$

と定義し (ただし C は濃度)，これが一定に保たれると仮定すれば，逐次固相が析出して除去されて行く過程で，もと1であった液量が L に減少したとき，液中のこの元素の濃度 (C_{liq}) は，

$$C_{liq} = C^{\circ}_{liq}L^{k-1} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

である．ここに C_{liq} は液量が1であった時のマグマ中における濃度である (Neumann, Mead and Vitaliano, 1954参照). 式 (1)の逆数をとれば

$$\frac{1}{C_{liq}} = \frac{1}{C^{\circ}_{liq}}L^{1-k} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (2)$$

すなわち $k \ll 1$ であれば，当然のことながら $1/C_{liq}$ は L にほぼ比例する．さらに式 (2) の対数をとれば

$$\log\frac{1}{C_{liq}} = \log\frac{1}{C_{liq}} + (1-k)\log L. \quad \cdots (3)$$

すなわち k が一定とみなし得る限り，$\log\frac{1}{C_{liq}}$ と $\log L$ は一次の関係にあって，かつ一方が減少すれば他方も減少し，また L が L' に変化したとき L'/L が同一であればそれに対応する $\log\frac{1}{C_{liq}}$ の差は一定である．すなわち一

定の $\log \dfrac{1}{C_{liq}}$ の差は一定の相対固化度に対応する。

K_2O に関してはkが1より充分小であると考え得るので，C_{eiq} として K_2O をとることによって diagram を作ったものが *k*-diagram である．*k* よりは Rb が，Rb よりは Cs がより効果的な index を与えるであろうが，分析の困難さのため採用できず，かつ gaseous transfer のような分別結晶作用以外の過程の寄与がこれら希アルカリ元素について無視できない可能性がある．*k* はこれらの点から実用になし得る唯一の元素である．式 (3) を Skaergaard 貫入岩体について推定された液相組成 (Wager, 1960) について検したものが Fig. 6である．ここでは *L* と SI との関係をも示した．Fig. 6 は，SI 同様 $\log 1/K_2O$ も index として用い得ることを示している．$\log 1/K_2O$ の曲線の直線性がやや不良な理由は，*k* 一定の仮定が実際にあてはまらないことよりも，むしろ K_2O 含量の推定値の精度が低いことに求められるであろう．なおこの図から逆に Skaergaard における K_2O の *k* が約 0.7 であったことが示される．この値は予想外に大きく，疑問とするに足るものである．

Fig. 5は通常の MgO－全Fe (FeOとして) －Na_2O+K_2O の三成分図 (FMA diagram) である．

これら3種の diagrams を通じて，次の特徴を指摘することができる．第1に，各グループ内での点の散乱が小さく，各グループは明瞭に区別される．第2に，それらを通じて全体として一つの傾向 (trend) が極めて明瞭にあらわれている．

このことは *k*-diagram と FMA diagram において特に著しい．AS214を除く前掛山噴出物はやや異常な組成を示し，一般的傾向からみて MgO が特に多いようにみられる．このため前掛山噴出物の SI 値ははなはだ高く SI diagram 上で黒斑山溶岩との間に混雑を招いている．もしこれらの点を除外すれば，variation diagram 上の trend は著しく規則的なものになる．津屋は浅間山産火山岩の石基組成を推定し，これを SiO_2 diagram上に点示すると，斑晶を含む全組成から得られる trend と平行関係のある trend が得られることから，斑晶の大部分ほぼその場所で結晶し，したがって岩石の全組成はある時期の液相の組成にかなり近いものであることを推論した (Tsuya, 1933)．Figs. 3～5 にみられる著しく明瞭な trend は，この津屋の推定に支持を与えるもののようである．

黒斑山溶岩は，K_2O の低いことで特徴づけられる．このうちAS375-3は飛び離れて異常な組成を示している．AS375-3 は MgO が低く Al_2O_3 が高い．しかしこのことから直ちに，この岩石を斑晶長石が甚だしく集積したものと考えることはできない．その理由は，Table 19にみられるように，斑晶のモードが決して異常ではないこと，および K_2O 含量にも異常がないことである．しかしながら，AS375-3を黒斑山における特殊な存在とすることはできない．すなわち牙層群の中・上部を占める岩石は本研究においてこの試料1個しか分析されていないからである．黒斑山には，AS375-3のような性質をもった岩石が多量に存在することは充分に考え得ることである．それらがどのような組成の trend を示すかは，興味のある問題である．

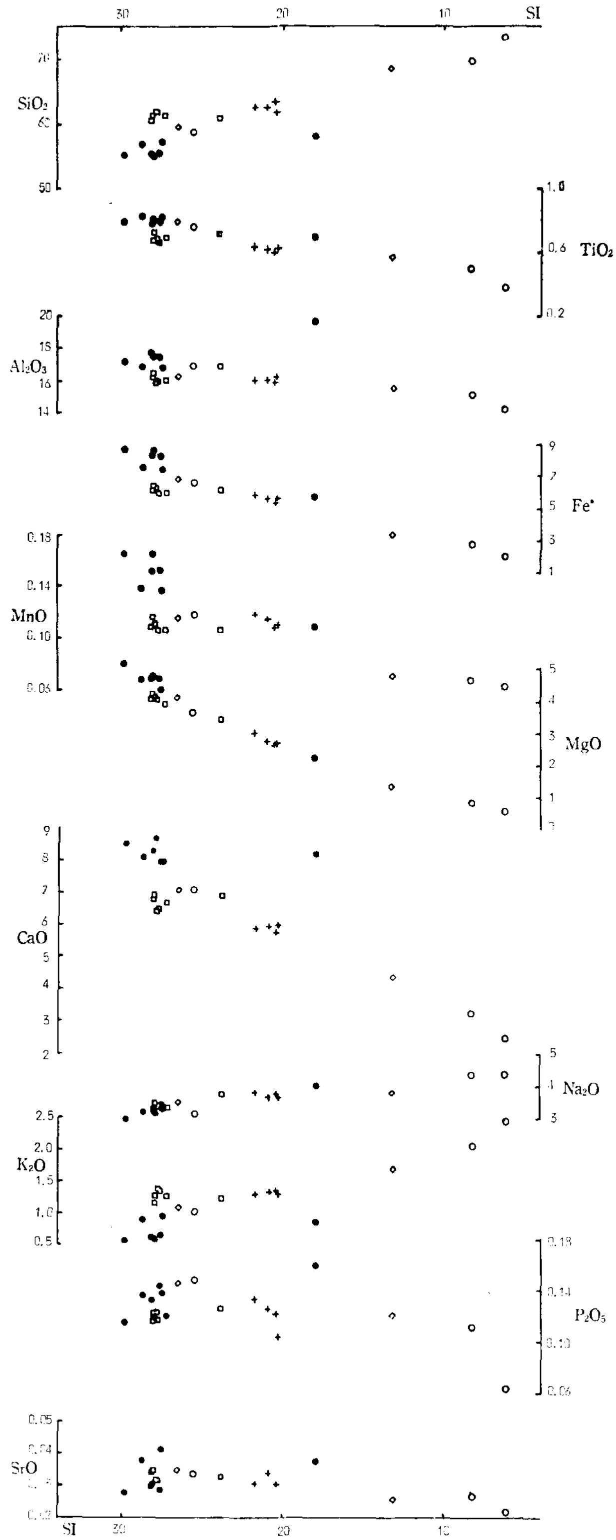

Fig. 3. SI disgram. (Simbols are indicated in Fig. 5.)

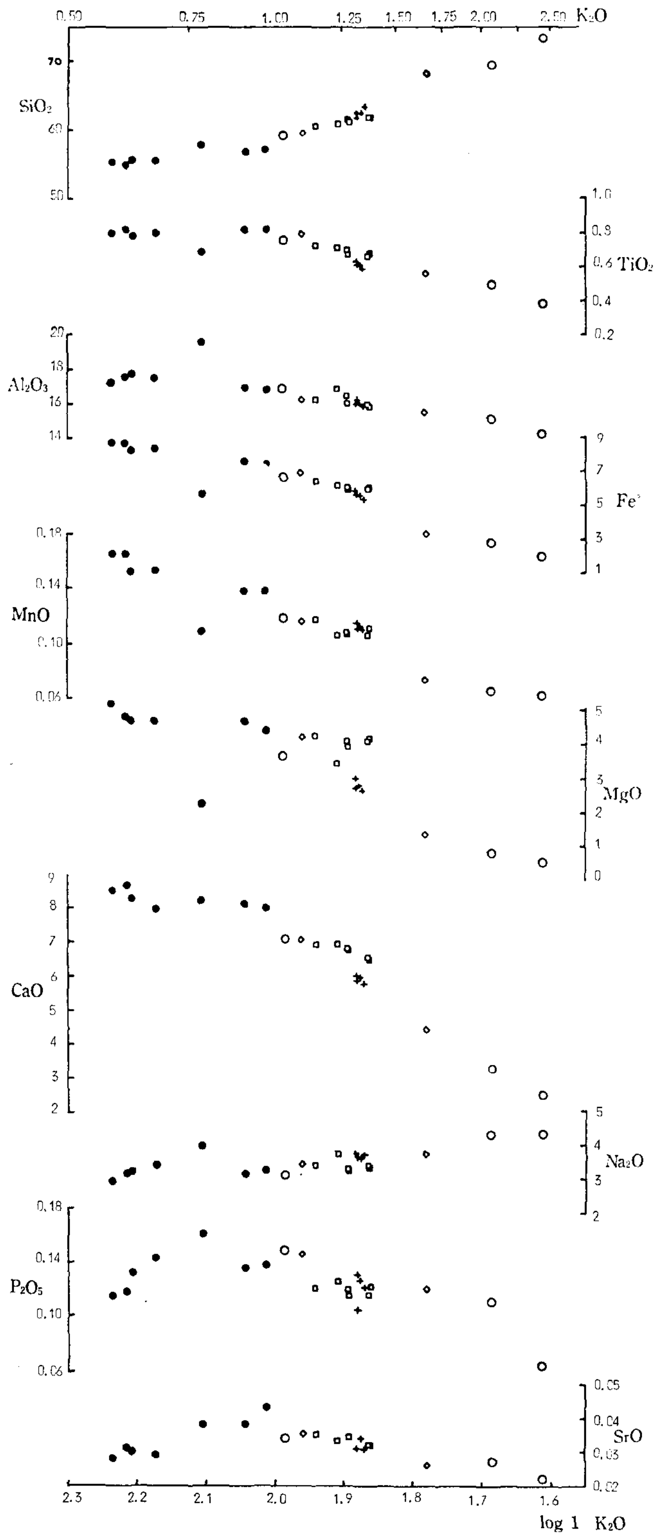

Fig. 4. K-diagram. (Simbols are indicated in Fig. 5.)

黒斑山の牙層群と三ツ尾根層群は，K_2O 含量のみならず，FMA diagram 上の位置，Na_2O/K_2O，P_2O_5 の trend から明らかに区別される．

石尊山溶岩および天明噴出物には，分析誤差をこえてそれぞれ組成の散乱が認められるが，diagram 上で一定の trend があらわれるほどの程度のものではない．(FMA diagram にはすでに報告した仏岩火山体の岩石をも示した．ここでは明瞭な trend が現われている.)

前掛山の岩石では，上述のように最も古いAS214と他の5個の試料とは明らかに性質が異なっている．天明噴出物の化学組成は，その噴出様式の相違とは無関係に一様である．(この事実は，荒牧 (1957) によってすでに注意されている．Table 22参照)．

浅間山本体の andesite 類とは別の起源を考えることのできる2種の岩石すなわち千が滝溶岩 (882101) および仏岩火山体溶岩中の"同源"捕獲岩 (242B) は，ともに全く異常を示さず，diagram 上でなめらかな線上に位置を占める．そのため著しい特徴と考えられる点を指摘することは困難である．

4-2 従来の報告との比較

Table 20に示した分析結果のうち，いくつかのものはこれまでに公表されたものとほぼ同一の岩体について得られたものである．し

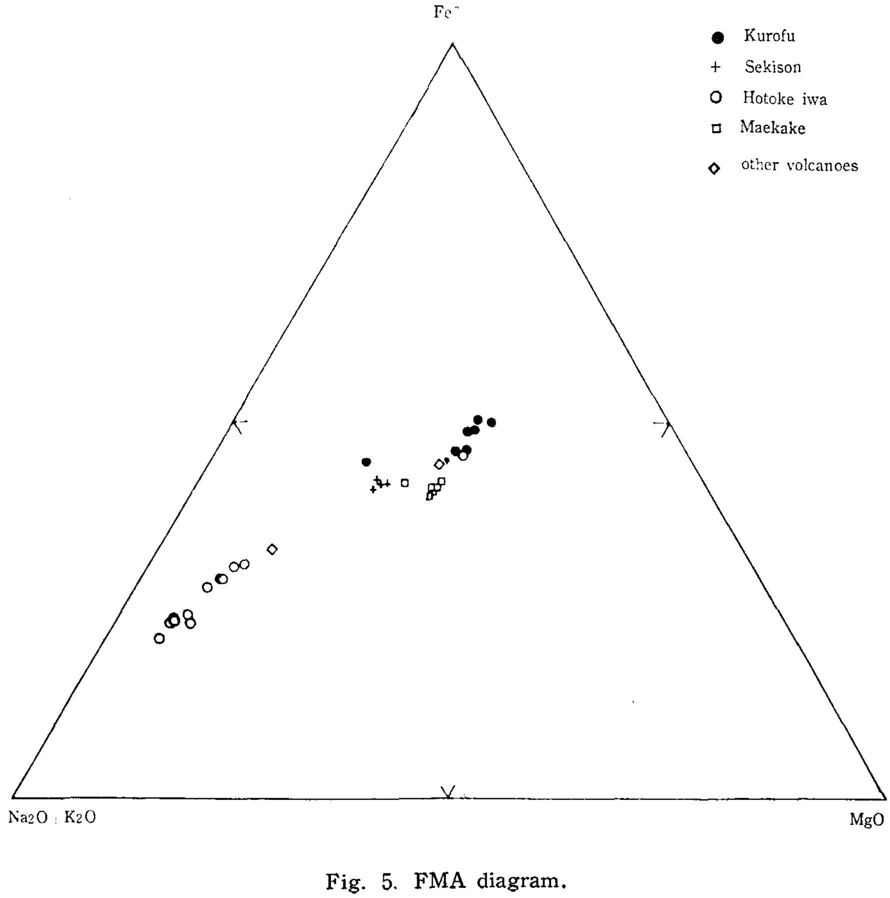

Fig. 5. FMA diagram.

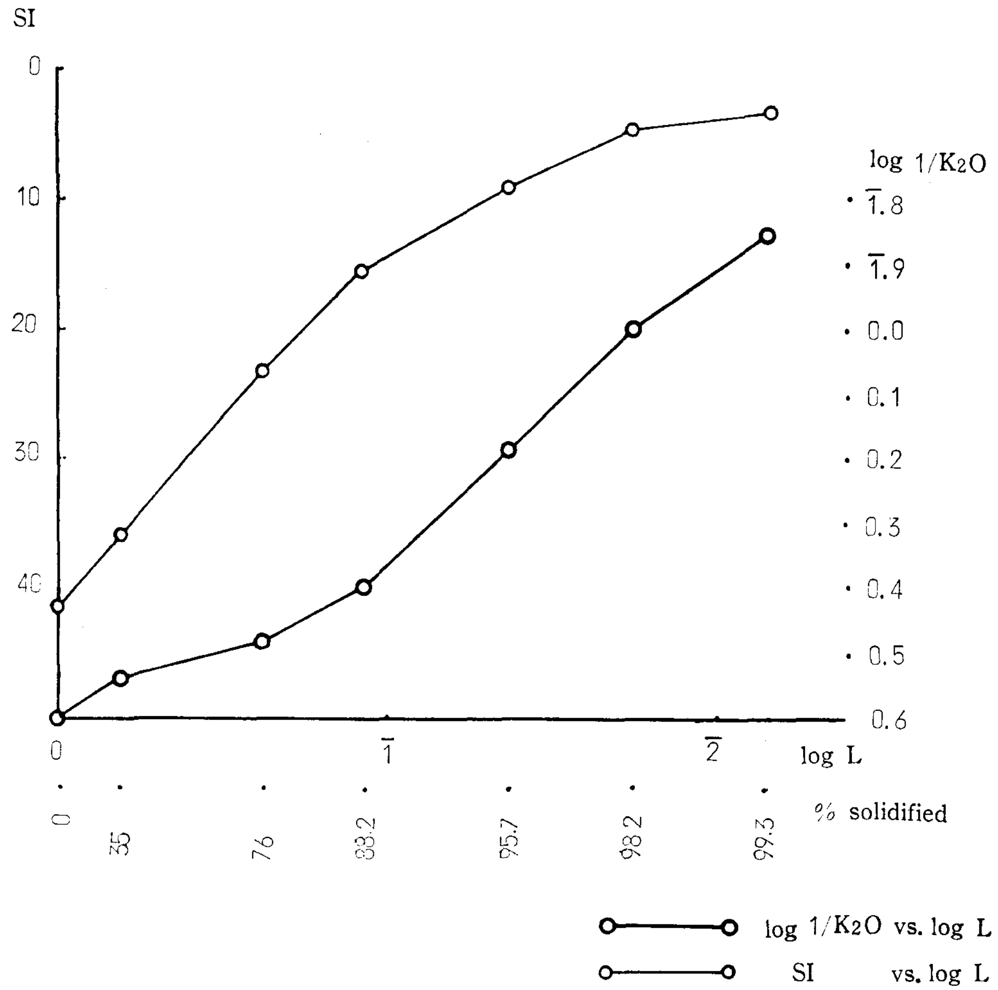

Fig. 6. Correlation of some fractionation indices in the Skaergaard complex.

かし分析に供した試料を採取した岩体の組成が不均一である可能性があるので，直接の比較はここでは行わない．

天明3年の噴出物は，しかしながらかなり限られた範囲の組成をもつもののようであるので，この噴出物に対して行われた分析例をTable 22にまとめて示す．

この表から明らかなように，天明噴出物についての従来の分析結果は，Mg を例外として Table 20に示した値のまわりに散乱している．したがって，従来のデータを基礎として Figs. 3—5 のような variation diagram を描けば，実際の散乱よりも大きなひろがりが示されてしまう可能性があるであろう．

荒牧によって集成された分析例(Aramaki, 1963, Table 21) において，本研究において分析された試料と確実に異ったグループに属すると考えられるものは，"Pumice flows and falls" の堆積物 (Fig. 2参照) に過ぎず，異った組成を示す可能性のある試料は黒斑山三ツ尾根層群のAS384，前掛山の湯の平溶岩，AS231，1783年以前の pumice および

Table 22. Comparison of the reported compsitions for the Temmei ejecta.

	I	II	III	This work*
SiO_2	62.37	60.28	60.76	61.1 ～ 61.7
TiO_2	0.66	0.59	0.90	0.66 ～ 0.69
Al_2O_3	15.90	16.53	15.08	15.8 ～ 16.4
Fe°	5.82	6.36	7.48	5.95 ～ 6.15
MnO	0.11	0.21	0.21	0.106 ～ 0.110
MgO	3.43	3.77	3.45	3.95 ～ 4.18
CaO	6.13	7.13	6.43	6.39 ～ 6.73
Na_2O	3.20	3.09	4.25	3.25 ～ 3.38
K_2O	1.49	1.09	1.21	1.28 ～ 1.38
P_2O_5	0.13	0.11	0.17	0.115 ～ 0.122

I. The Oni-oshidashi lava (Tsuya, 1933). Analyst: S. Tanaka.
II. The Oni-oshidashi lava (Iwasaki, 1936). Analyst: I. Iwasaki.
III. "Bomb in the Agatsuma pyroclastic flow deposit" (Aramaki, 1963). Analyst: H. Haramura.
* The Agatsuma pyroclastic flow deposit and the Oni-oshidashi lava flow. From Table 20, Nos. 972701, 02, 03 and 05.

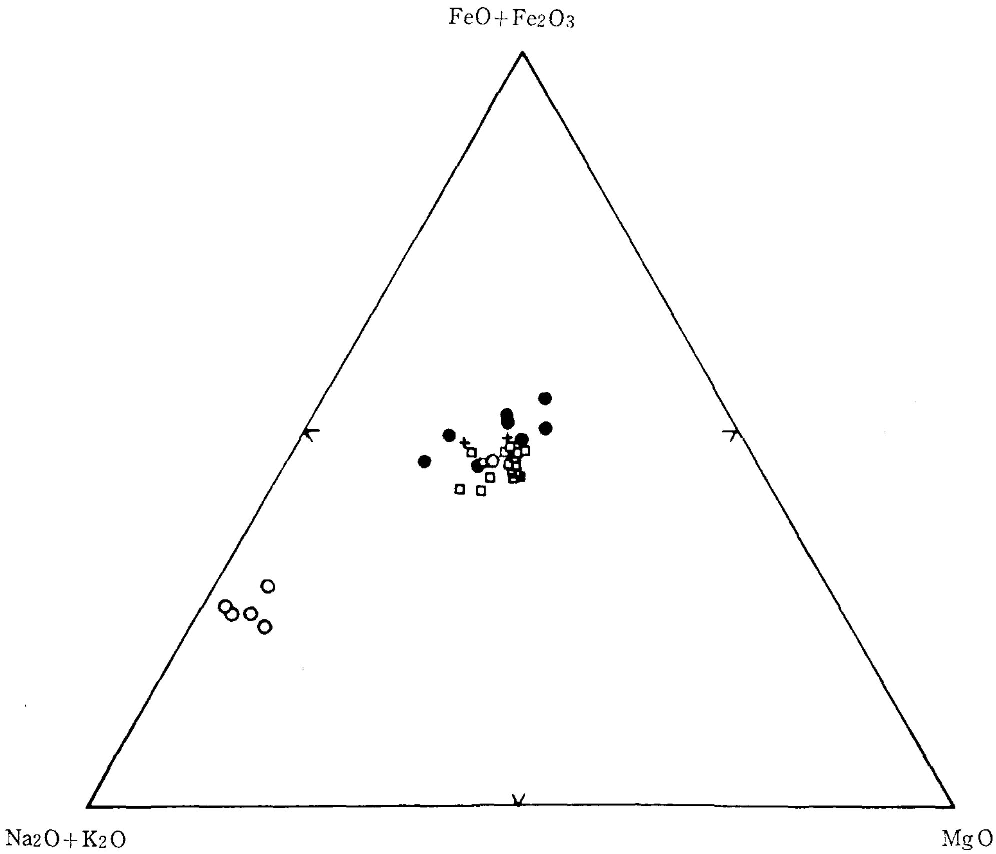

Fig. 7. FMA diagram of the rocks of Asama Volcano, excepting the "Pumice flows ad falls" deposits (From Aramaki, 1963, Fig. 51).

scoria, 1783年以後の噴出物のみである．Fig. 7は荒牧によって作成された FMA diagram (Aramaki, 1963, Fig. 51) から，浅間山以外の岩石および“Pumice flows and falls”の岩石に対する点を除外したものである．これを Fig. 5と比較すれば，Fig. 7がより大きな点の散乱を示していることが明らかである．しかしながら上記の理由によって，ここでみられる散乱の大きさをすべて試料の種類の豊富さに帰することは困難といわなくてはならない．

5．やや定量的な検討

前章において，浅間山の火山岩の化学組成は variation diagram 上でかなりなめらかな線上に並ぶことをみた．この章では，このなめらかさが単純な結晶分化作用でどこでまで説明され得るかを考察する．**5-1**では，**5-2**への序論として，最小自乗法による火山岩の組成の解析法 (Minami and Matsui, 1960) を解説し，**5-2**においてはこの計算を実行した結果を示して考察を加える．**5-3**では半微量成分ともいうべき諸成分すなわち TiO_2, MnO, P_2O_5, SrO の含量をとりあつかって前節の結果と対比させる．

5-1　最小自乗法による火山岩の組成の解析

ここに説明する解析法は，すでに南および松井 (1960) によって提案され，実際に用いられたものである．以下この方法をやや詳細に解説する．

この方法は曲線あてはめ (curve-fitting) の一変種とみなすことのできるものであるが，また多次元空間内における投影として考えることもできる．ここでは後者の見方に立って説明を加える．

5-1-1 火山岩は一般に，噴出時の固相を示す石基 (groundmass) と，固相を示す斑晶 (phenocryst) とから成り立つている．噴出時に液相が均一な組成をもっていた場合にも，一般に固相は液相と比重を異にするために一様に分布せず，その結果岩石試料の組成も不均一となる．

火山岩およびその構成要素の化学組成をそれぞれベクトル行列と考え，多次元空間内の点としてあらわしてみる．いま簡単のために斑晶がただ1種の鉱物であったとし，石基は均一の組成をもっていたとする．石基の組成を G，斑晶の組成を C とすれば，この岩石試料の組成 F は斑晶が不均一に分布しても常に

$$\mathrm{F} = (1-a)\mathrm{G}+a\mathrm{C} \quad \cdots\cdots\cdots(1)$$

と表わすことができる．a は試料中斑晶の占める fraction である．(1)によれば，点Fは点Gと点Cを両端とする“線分”上にある．

しかし一般に点 F は分析誤差によって正確にはこの“直線”上に位置せず，ややはずれた位置を占めるであろう．そこでいま測定された点Fから“直線” G－C上に“垂線”を下す．この“垂線”の長さが分析誤差として許し得る大きさをこえている時には，この試料は石基 G と斑晶 C の不均一の混合としては解釈できないものと結論する．

式 (1) では斑晶は1種しか考えられていないけれども，これはもちろん増やすことができ，かつその方が自然である．この場合石基をも含めて岩石の構成部分を F^i とすれば，

$$\mathrm{F}=\mathrm{F}^1x_1+\mathrm{F}^2x_2+\cdots+\mathrm{F}^i x_i+\cdots+\mathrm{F}^m x_m, \cdots(2)$$

$$\text{ただし} \sum_{i=1}^{m} x_i = 1.$$

斑晶鉱物が固溶体をなしているときは，その端成分（end member）をそれぞれ独立な F^i にとればよい．

5-1-2 式 (2) において，F^i は勝手に数多くとることはできない．いま F^iが n次元の点である（すなわち組成を示す成分が n 個）とすれば，(2) において F^i の個数 m は nをこえることができない．なぜならば，F^i の成分 f^i_1, f^i_2, …, f^i_nの和は 1 （または100）であるから，F^i は n 次元空間中 $n-1$ 次元の“面”の上にしか位置できないからである．この“面”の上にn個以上の点をとれば，これらは互に独立でなくなり，式 (2) の係数は一意に定まらないことになる．

さらに，点の数がnの時はその“面”上の任意の点は式 (2) によって表現されてしまい，式 (2) を意味を失う．すなわち $\sum_{j=1}^{n} f^i_j = 1$（または 100）という自明のこと以外は表現しなくなる．結局

$$m \leqq n-1 \qquad \cdots\cdots\cdots (3)$$

でなくてはならない．

5-1-3 式 (1) または式 (2) であらわされる“直線”から点 F がわずかにはずれた場合を考える．

しばらく直観的に明らかな $n=3$ の場合について考えを進めよう．面 $x+y+z=1$ 上の点F^1, F^2で定められる直線と，この面上の点 F との“距離”は，最も簡単には点 F から直線F^1F^2に下した垂線の長さで与えられる．しかし成分 x, y, z の値の精度は一般に等しくないので，各成分の精度に応じた重みをつけた“距離”を定義する必要がある．この目的のために，成分 x に対する観測値 f_x についての標準偏差を σ_x，f_y についてのそれを σ_y …としたとき，“距離”を

$$S=\frac{1}{\sigma_x^2}(f_x-f'_x)^2+\frac{1}{\sigma_y^2}(f_y-f'_y)^2+\frac{1}{\sigma_z^2}(f_z-f'_z)^2 \qquad \cdots\cdots (4)$$

なる量の最小値と定義する．ここで F' は直線 F^1 F^2 上の任意の点である．

ここに考えた $m=3$ の場合も含め，一般に

$$F^i=(f^i_1, f^i_2, \cdots, \cdots, f^i_j, \cdots, f^i_n),$$

$$P=\begin{Bmatrix} p_{11} & 0 & \cdots & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & p_{22} & \cdots & 0 & \cdots & 0 \\ \cdots & & & & & \\ 0 & & \cdots & p_{jj} & \cdots & 0 \\ \cdots & & & & & \\ 0 & & & 0 & \cdots & p_{nn} \end{Bmatrix}$$

$$\text{ただし} p_{jj}=k\frac{1}{\sigma_j^2}\ ;\ k=\text{const.}$$

とすれば，実測の F に対して，

$$S=(F-F')^*\,P\,(F-F') \qquad \cdots\cdots\cdots (5)$$

を最小にする F'は，点Fから原点O，F^1, F^2, ……，F^m で作られる“面”に下した重みつき垂線の足である．ここに M^*は行列 M の転置行列をあらわす．式 (5) は式 (4) を一般に拡大したものにすぎず，$m=3$ のとき両式は同様である．ただし上記のように，式 (5) 以下では F' の動き得る範囲を拡張した．点 F が“直線” F^1, F^2, …F^m に近ければ，この拡張は大きなちがいをもたらすことはない．

式 (5) は F に対して自乗和 Sを最小にするような近似値 $F°$ を求める最小自乗の条件にほかならない．式 (5) の微分を 0 とおくことにより，

$$A\,P\,(F-F°)=0 \qquad \cdots\cdots\cdots (6)$$

が得られる．（Sを最小にする F' を $F°$ とあらわした．）式 (6) で A は m行 n 列の行列で，

$$a_{ij}\equiv\partial f^{\circ}_j/\partial x_i=f^i_j$$

である．すなわちa_{ij}は F^i のj番目の成分の大きさ（含量）である．この行列Aを用いて，式(2)は次のように書くことができる．

$$F^\circ = A^* X \qquad \cdots\cdots\cdots(7)$$

ここでXは$x_1, x_2, \cdots, x_i, \cdots x_m$を成分とするベクトル行列である．ただし上記のようにF°の存在範囲を拡張したので，$\sum x_i = 1$の条件はここではつかない．

式(6)に式(7)を代入すればただちに正規方程式

$$A P A^* X = A P F \qquad \cdots\cdots\cdots(8)$$

が得られる．これを解いてXが求められ，式(7)からF°が求められる．

もし5-1-1における仮定が成り立っているときは，Xは各構成部分の最も確からしいfractionを与える．もし得られたF°に対する式(5)の自乗和Sが測定精度から許容される大きさを上まわるときは，このような仮定は成立しないものと考えられ，したがってXは厳密には意味をもたない．

5-1-4 $\sum_{i=1}^{m} x_i = 1$の条件を入れようとする場合には，Xベクトル中任意のものを非独立として式(6)と同様な式を導けばよい．いまx_mを非独立とすれば，式(2)は

$$\begin{aligned} F &= F^1x_1 + F^2x_2 + \cdots + F^{m-1}x_{m-1} \\ &\quad + F^m(1 - x_1 - x_2 - \cdots - x_{m-1}) \\ &= (F^1 - F^m)x_1 + (F^2 - F^m)x_2 + \cdots \\ &\quad + (F^{m-1} - F^m)x_{m-1} + F^m \qquad \cdots\cdots(2') \end{aligned}$$

と書けるので，Aを$m-1$行n列の行列とし，

$$a_{ij} \equiv \partial f_j^\circ / \partial x^i = f_j^i - f_m^i$$

とすれば，式(6)はそのまま使えることがわかる．当然式(7)のXはx_mを除いた$m-1$成分のものとなり，そのとき式(8)はそのまま成立する．

しかし5-1-3に述べたように，$\sum x_j = 1$の条件を入れることには大きな意味はないので，後に示す実際の計算ではここに述べたような方法は用いられていない．

5-1-5 以上に述べたように，同一の石基組成をもちながら，斑晶含量がことなることによって組成を異にする一連の岩石は，式(8)によって決められたF°とFとが誤差範囲内で一致することにより，石基組成を異にする岩石群と区別される．しかしこの一致はいうまでもなく石基が同一であるための必要条件にすぎない．

同源でない岩石が示す偶然の一致は考慮しないことにして，ここではまず同源ではあるが石基組成がことなるものを考えよう．

2つの岩石群が，もとマグマF_0を共通にもっていたものとする．一方の岩石群はF_0から$F^2, F^3, \cdots F^m$をわずか晶出させたところで噴出，固化し（F^1はこの場合もとのマグマF_0とする），他方は多量のF^2, F^3, $\cdots E^m$を晶出させて失った後固化したとする．前者の岩石F_Eと後者の岩石F_Lはそれぞれ式(2)のように$F_0, F^2, F^3, \cdots F^m$と一次の関係にあるから，互いに式(2)の関係が成り立つはずである：

$$\begin{gathered} F_E = F_L x_L + F^2x_2 + F^3x_3 + \cdots\cdots F^m x_m; \\ x_L < 1; \quad x_2,\ x_3,\ \cdots x_m > 0. \\ F_L = F_E x_E + F^2x_2 + F^3x_3 + \cdots + F^m x_m; \\ x_E > 1; \quad x_2,\ x_3,\ \cdots x_m < 0. \end{gathered} \qquad \cdots\cdots\cdots(2'')$$

同様に，F_0から一方はたとえばF^2が，他方はF^3が多く晶出して除かれた場合の残液相互の間にも，同様な関係が成立する．

これらの関係は従来も"addition-subtraction method"として岩石群の同定に用

いられてきたものである．

5-1-6 いま一般に一群の斑晶鉱物 $C=aF^a+bF^b+\cdots$) を用いて岩石 F_1 と F_2 が式 (2) ないし (2″) のような関係で表わせるとする．これを

$$F_2\subset F_1, C$$

とあらわすことにする．このとき，5-1-5で論じたように

$$F_1\subset F_2, C \quad \cdots\cdots\cdots(9)$$

また $F_2\subset F_1, C$ かつ $F_3\subset F_2, C$ であれば，

$$F_3\subset F_1, C. \quad \cdots\cdots\cdots(10)$$

これは当然ではあるが，重要な関係である．たとえば，石基G，斑晶Cを共通にする岩石Fは，$F\subset G, C$であるから，$G\subset F, C$であり，Gを explicit に用いる必要はない．すなわち $F\subset G, C$である一群の岩石は，そのうちの任意のものF_Aを用いて，

$$F\subset F_A, C$$

と表わすことができる．

(9)，(10)の逆を考えれば，F_1，Cによって $F_2\subset F_1, C$ とあらわせないとき，すなわち

$$F_2\not\subset F_1, C$$

であれば，

$$F_1\not\subset F_2, C. \quad \cdots\cdots\cdots(9')$$

また，$F_2\not\subset F_1, C$ かつ $F_3\subset F_2, C$ であれば

$$F_3\not\subset F_1, C. \quad \cdots\cdots\cdots(10')$$

5-1-7 以上に論じたように，同源の岩石であれば，石基組成一様の仮定が許されると否とを問わず，式 (8) の最小自乗近似は成立してしまう．したがってXの内容が現にあるがままの岩石の石基，斑晶含量に対応しているか否かは，この計算のみでは知り得ない．

この最小自乗近似法の意義の第1は，上に論じたようにして岩石の類別に用い得る点に求められる．C. I. P. W. Norm は，その最初においては岩石の化学組成による分類に用いられた．理想的に分析が行われた場合，たしかにQあるいはCを含まないマグマからこれを含むマグマが生じたとしたら，成因論的に大きな意義をもつことになり，その意味でQやCを分類の指標に用いることは意味なしとはいえない．しかし norm の計算法は人為的な厳密さにかたより過ぎ，分析誤差は考慮されないために，Q，Cなどの値には甚しい誤差の集積がおきるのが常である．

ここで提示した方法によれば，norm が岩石の区別に役立つ長所はそのまま受けつがれ，一方分析誤差は合理的に処理され得るので，上述のような norm の欠点は生じないことになる．このような意味により，この計算であらわれるXベクトルは，“最小自乗ノルム” とも呼ばれるべき性格をもつものである．“最小自乗ノルム” としてのXベクトルは，のちに **5-3** に例示するように，微量成分含量の解析に利用することができる．この点にこの方法の第2の意義を認めることができる．

5-1-8 これまでの議論は，極めて単純化された模型によっている．実際の岩石のとりあつかいに際しては式 (3) の条件を満足し，かつ実際の鉱物の晶出関係をよく表現するように，充分な考慮が必要である．

以下に扱われる浅間山の andesite-dacite において，独立な F_i として考えられるものは，多少簡単化しても，L, Q, An, Ab, Or, Wo, En, Fs, Mt, Il の10個に達する．ここでLは任意の岩石についての液相である．Qを入れたのは olivine が残留鉱物として存在することによる．

しかし一方利用し得る F^i の成分は Si, Ti, Al, Fe(II), Fe (III), Mg, Ca, Na, K の9個にすぎず，明らかに式 (3) は満足されない．のみならず，Fe(II) と Fe(III) との正確なみつもりは困難で，さらに Ti は Il にしか意味をもたないために有効な成分として利用することができない．その結果事実上利用できる成分（f_i）は，

Si, Al, Fe°, Mg, Ca, Na, K

の7個に限られてしまう．したがって数学的にはあらゆる組成が上の10個の F^i で表現されてしまうことになる (5-1-2参照)．

そこで5-1-3に述べたような計算は，ある限られた分化過程の範囲内で，上記の10個の F^i のうちのいくつかのものの相対量を一定とみなし得る場合にのみ，可能となる．実際の岩石において Wo=100% とか，Or=100%のような極端な場合はおきないことからみて，このような条件は無理とはいえない．

式 (3) から，$n=7$であればmは6またはそれより小である必要がある．しかし$m=6$では自由度がなく，得られる値の妥当性について疑問が大きくなるので，実際には$m=5$が最大限ということができる．この場合について可能なF^i を選択しよう．

まず，

L, An+Ab+Or (=plagioclase),
Wo+En+Fs(=clinopyroxene),
En+Fs(=orthopyroxene),
Mt+Il(=Fe ore)

の5種が考えられる．しかし現実の plagioclase はほとんど常に強い zoning を示し，選択的な結晶の集積作用を考慮するときこれを一点とみなすことは無理である．したがって

L, An, Ab+Or, Wo+En+Fs (=total pyroxene), Fe ore

のくみあわせがより妥当であると考えられる．なぜならば plagioclase の組成は An—Ab+Or の線型近似でかなり広い範囲が表現でき，また ortho- および clinopyroxenes の量比と組成とは andesite の範囲でそれほど大きく変化しないと考えられるからである．以下の計算ではこのくみあわせを用いた．しかしこの場合には 1) olivine が無視され，2) 2種の pyroxenes の量比が固定され，3) Fe ore が独立なF^i の一つとなっていることからいくつかの問題を生ずる．

1) の結果として，ある岩石が olivine を無視できない量含むときは，当然近似がわるくなる．olivine は En+Fs から Q を除去したものに相当するから，そのために Wo:(En+Fs) の量比に影響し，かつ SiO_2 に影響する．

2) Wo:(En+Fs) を固定すれば，Ca が plagioclase に入るか，あるいは clinopyroxene に入るかの競合の表現ができなくなる結果，しばしば Al_2O_3の変化をあらわしにくくなる．この効果は以下の計算例にもあらわれている．

3) Fe ore を独立なF^i とすることは，岩石を実際に観察してもきわめて当然な処置であるけれども，その結果として近似されるべき値 f_{Fe} と近似値 $\mathring{f}_{Fe}$ は常に一致してしまう．

5-1-9　この計算における以上のような模型が妥当である場合にも，近似の良否について注意すべきことがある．それは式 (2″) (5-1-5) にあるように，x^i のどれかが1をこ

える場合である．これは外挿にほかならず，このとき F^i に含まれた誤差が拡大されてあらわれるために，それだけ近似は不良になってくる．したがって式 (2″) においていえば，F_E を用いて F_L をあらわすより，その逆の方が安全である．

5-1-10 計算の結果得られる X は，5-1-7に述べたように，norm と無関係ではない．理想的な場合についてこの関係を考察しよう．

5-1-8で採用された F^i には，Qは入っていない．したがってF^i の一つとして一つの石基あるいは一つの岩石全体をとり，これを F^G とすれば，normetive Qは F^G の中にしか存在し得ないから，F^G を含む系によって表現される岩石 F° 中のQは

$$Q = Q_G\, x_G^\circ \qquad \cdots\cdots\cdots(11)$$

である．ここで Q_G は F^G中のQ含量である．この関係を利用すれば，F° 中の norm 鉱物 F^P の norm 含量Pと，F^P に対するXの成分 x_P° との間には

$$\frac{P}{Q} = \frac{P_G}{Q_G} + \frac{1}{Q_G}\cdot\frac{x_P^\circ}{x_C^\circ} \qquad \cdots\cdots\cdots(12)$$

の関係があることが示される．ここで P_G は F^G 中のノルム鉱物 F^P の含量，x_G° は F° における F^G の fraction である．

しかし前述のようにXにも norm組成にもさまざまな制約があるために，式(11)あるいは式 (12) の関係は不明瞭にしかあらわれない．Fig. 8はこの一例であって，石尊山の平均組成を F^G とした System I (**5-2**参照)の場合について式(11)の関係を示したものである．

5-1-11 岩石組成の最小自乗近似法には，いままで述べた以外にもいくつかの応用が考えられる．5-5-1にも触れたように，addition-subtraction 法は，たとえば玄武岩マグマの独立性の検討にしばしば用いられる（例をあげれば, Kuno *et al.*,1957; Yoder and Tilley, 1962)．しかしこの種の計算は通例 trial and error 法によって計算をくり返すか，あるいは一致させるべき成分をあらかじめ限定したりするので，種々の不都合を生ずる．この場合に最小自乗法は有効に用い得るであろう．また，同種の岩石の分析に際して，不測の事故によって異常な組成を示す例が生じた場合に，真に異常か否かをこの方法によって検することにより，無用の混乱を防ぐことができるであろう．

5-2 最小自乗法による浅間山産火山岩の主成分組成の解析

前節に説明した最小自乗法による計算を，Table 20 にかかげたデータについて実行した結果を以下に扱う．

この計算にさきだって，データを次のように処理した．すなわち原分析値のうち SiO_2，Al_2O_3，Fe° (FeO として表わした全 Fe)，TiO_2, MgO, CaO, Na_2O, K_2O のみをとりあげ，これらのみで100となるように換算し，かつ Fe° と TiO_2 とを合算する．この規格化は必ずしも必要ではないが，各分析値の比較の便利のために行ったものである．TiO_2 を Fe° に合算することも必要ではなく，これは前報 (Minami and Matsui, 1960) の例にならったものに過ぎない．

前節式(2)の右辺のF^i, すなわち式(6)～(8)の A 行例の内容については，5-1-8の考察にしたがって定めた．すなわち

岩石の平均組成，anorthite, albite（＋

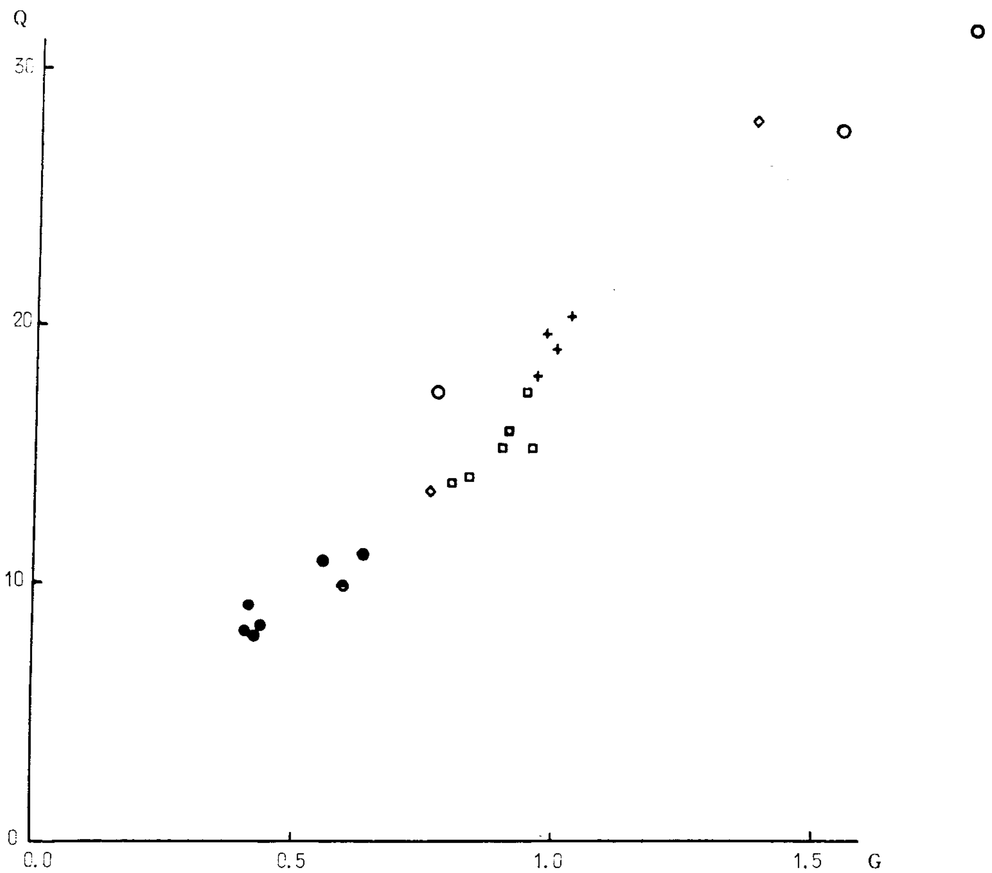

Fig. 8. Relation between x_G° (Sekison, System I) and normative Q.

orthoclase), pyroxenes, Fe ore.
の5個である．

これらのF^{i}のうち，plagioclaseの組成は，仏岩の dacite のものについて得られた組成にもとづいてえらんだ．浅間山産のandesiteの plagioclase の組成は，津屋（1933）によって An:Ab 比が報告されているに過ぎない．仏岩 dacite 中の Ab:Or 比は44：1（分子比）と報告された（Minami and Matsui, 1960）．本研究ではこの値を andesite にも適用したが，この値が過大である可能性をも考慮して，予備的計算においては Ab：Or=22：1の場合をもとりあげた．

pyroxenes の組成のうち，augite および hypersthene 中の En-Fs 比は，南と松井（1960）および津屋（1933）にしたがって，En：Fs=3：2（重量比）を採用した．5-1-8に指摘したように，augite：hypersthene の値は重大な影響をもつものであるが，ここではこの値として1：2および1：1（いずれも重量比）を仮定し，それぞれの場合について計算を行った．この比は津屋（1933）の報告したモード分析の結果と一致しない．津屋は augite：hypersthene>1を多くの例について得ている．したがって予備的計算においてはこの比が2：1の場合についてもあつかった．

これらの F^i の組成は，まとめて Table 23 に示してある．これらの F^i のくみあわせ

によってA行列を作るとき，上述のようにpyroxeneの組成によって2種の配列を用意した．これらがTable 24における“System I”および“system II”である．この表中Gは岩石の平均組成をあらわし，これにはTable 23に示したように3種が用意された．その結果予備的計算を別としてA行列は6種作成されたことになる．

Table 25以下における“starting material”はTable 24におけるGを意味している．

P行列の要素p_{ij}の値は，Table 23にあわせて示した．この値はTable 20の末尾に示した“precision of data”の二乗に逆比例するように定めたものである．

5-2-1　主な構成単位相互の組成の比較

黒斑山牙層群，石尊山溶岩，天明3年噴出物の3種を基本単位とし，これらを“starting material”として作成した6種のA行列によって，牙層群，石尊山，天明噴出物，仏岩溶岩2種（213および242B)，千が滝溶岩（8821-01)，離山溶岩（1101）の6種の岩石の近似を試みた結果を，Tables 25—27に示す．

Pにaugite : hypersthene=2 : 1を与えて行った予備的計算の結果は，特にAl_2O_3含量について甚だしく不良であった．またF-1にAb : Or=22 : 1を与えて行った結果も，離山に対して以外は不良であった．したがって以下の考察はすべてTables 23, 24に示したF^iを用いたTables 25—27の結果についてのみ行う．

A. 黒斑山牙層群からみた場合（Tabel 25).

石尊山に対してはSystem Iがほぼ完全な近似を与える．

天明噴出物に対してはSystem I，System IIともよい解を考えず，これはPの内容（すなわちaugite : hypersthene の比を変えても改善される望みがない．特にK_2Oに対する一致が不良で，これを改善する方向にPを動かせばAl_2O_3およびMgOが大きくはずれてしまう．

仏岩の溶岩213に対してはSystem IからややSystem IIへ寄った辺によい解があるようである．K_2Oのみはやや外れるが，x_G^2が3を超えていることを考慮すれば，近似は良好というべきであろう．242Bに対する一致も良好できる．

千が滝溶岩に対する解の性質はほぼ天明噴出物のそれと似て，良好な近似は望むことができない．

離山に対しても近似は成立しない．

B. 石尊山からみた場合(Table 26).

Table25の結果によって石尊山と黒斑山牙層群はSystem Iについてほぼ等価であることが明らかである．したがって石尊山をGにとった場合もSystem Iに関しては結果はほぼTable 25と同様である．すなわち良好な近似は牙層群に，ややK_2Oに不一致が生ずることを除いて良好な一致は仏岩溶岩に得られ，天明噴出物，千が滝溶岩，離山に対しては近似が成立しない．

C. 天明噴出物からみた場合(Table 27).

ここで著しい特徴はTable 25に示した結果に反して黒斑山牙層群がSystem Iによって良好に近似されてしまうことである．この理由はあるいは5-1-9で注意したように黒斑山牙層群を“starting material”とすると，x_G^2が2を超えるため誤差が拡大されるためとも考え得る．したがって天明噴出物と牙層

群との間の関係は，主成分組成からは同源か否か判定困難である．

これ以外で近似が成立する岩石は千が滝溶岩のみである．これは Table 25 の結果についての考察と一致する．しかし良好な近似が得られるのは System II によってであり，かつこの時のXの内容をみると Ab>An であって，andesite としては異常である．したがってここに示された良好な近似は偶然である可能性が強い．

以上を総括すれば，次のような結論が得られる．すなわち，牙層群と石尊山，および牙層群と仏岩溶岩の間には主成分組成の上で明瞭な近縁関係が存在するもののようである．したがって牙層群-石尊山-仏岩の一連の系列を想定することができる．天明噴出物は牙層群との間にある関係を持つ可能性があるけれども，石尊山からは遠い．千が滝溶岩は天明噴出物と遠い関係を持つ可能性があるが，他の浅間山の岩石とは明瞭に異っている．離山溶岩はどの構成単位とも近い関係にない．

5-2-2 主な構成単位内部およびそれと近縁関係にある可能性のある岩石の組成の比較

A.

Table 28 は，黒斑山牙層群の平均組成を "starting material" として黒斑山の各岩石の組成の近似を試みたものである．平均組成を求める材料とされた 4 個の試料の組成に対しては，当然予期される通りほぼ完全な近似が得られる．これに反して同じく牙層群に属する岩石AS375-3に対しては良好な近似は得られない．ただしこの場合 Na_2O, K_2O にはひどい不一致は生じていない．

三ッ尾根層群に対する近似も不良である．この場合には Na_2O, K_2O に対する解が低

Table 23. Elements of A and P matrices.

	SiO_2	Al_2O_3	FeO°	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Sum
Bulk rock								
Gippa, mean*	55.81	17.65	9.36	4.92	8.42	3.21	0.63	100.00
Sekison, mean	63.44	16.27	6.34	2.86	5.97	3.77	1.35	100.00
Temmei, mean	61.76	16.10	6.75	4.11	6.61	3.33	1.34	100.00
Minerals								
Ab (Ab_{44} Or_1)	68.64	19.42	0.00	0.00	0.00	11.56	0.38	100.00
An	43.19	36.65	0.00	0.00	20.16	0.00	0.00	100.00
P-1 (Wo_{17} En_{50} Fs_{33})	53.72	0.00	18.14	20.08	8.06	0.00	0.00	100.00
P-2 (Wo_{25} En_{45} Fs_{30})	53.52	0.00	16.34	18.07	12.07	0.00	0.00	100.00
Fe ore	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00
p_{jj}	10	17	73	69	127	131	832	

* Excluding AS375-3

Table 24. Constitution of A matrices.

	G	F-1	F-2	P	O
System I	Bulk rock	Ab	An	P-1	Fe ore
System II	Bulk rock	Ab	An	P-2	Fe ore

Table 25. Results of the least squares approximation, I: Comparison among the major units.
(A) Mean of the Gippa Group as the starting material.

	f_j								x_i				
	SiO_2	Al_2O_3	FeO°	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Sum	G	F-1	F-2	P	O
Sekison, mean F	63.4	16.3	6.34	2.86	5.97	3.77	1.35	100.0					
F° (I)	63.4	16.3	6.34	2.88	5.96	3.77	1.36	100.1	2.3520	−0.3268	−0.5137	−0.4327	−0.0783
F° (II)	63.0	18.2	6.34	3.55	5.58	3.59	1.26	101.5	2.1682	−0.2915	−0.3929	−0.3939	−0.0752
Temmei, mean F	61.8	16.1	6.75	4.11	6.61	3.33	1.34	100.0					
F° (I)	62.1	15.8	6.75	3.95	6.62	3.24	1.26	99.8	2.2014	−0.3309	−0.4541	−0.3425	−0.0764
F° (II)	61.8	17.3	6.75	4.46	6.31	3.08	1.19	100.9	2.0759	−0.3104	−0.3633	−0.3186	−0.0747
Hotoke-iwa* F	70.6	15.4	3.37	0.84	3.31	4.42	2.10	100.0					
F° (I)	70.8	15.0	3.37	0.74	3.37	4.43	2.07	99.8	3.6719	−0.6365	−1.0215	−0.8631	−0.1534
F° (II)	69.9	18.8	3.37	2.02	2.59	4.03	1.88	102.6	3.3413	−0.5794	−0.7893	−0.7980	−0.1487
No. 242B F	59.9	17.3	7.56	3.77	7.23	3.17	1.05	100.0					
F° (I)	59.9	17.0	7.56	3.74	7.31	3.26	1.07	99.8	1.8440	−0.2300	−0.3016	−0.2653	−0.0489
F° (II)	59.6	18.2	7.56	4.12	7.06	3.12	1.03	100.7	1.7604	−0.2192	−0.2346	−0.2514	−0.0481
Sengataki lava** F	60.0	16.3	7.78	4.18	7.10	3.47	1.11	100.0					
F° (I)	60.2	16.4	7.78	4.13	7.04	3.36	1.06	100.0	1.8073	−0.2109	−0.3107	−0.2369	−0.0484
F° (II)	60.0	17.4	7.78	4.51	6.84	3.28	1.00	100.8	1.6957	−0.1875	−0.2419	−0.2119	−0.0463
Hanareyama*** F	69.1	15.7	3.95	1.36	4.43	3.80	1.72	100.0					
F° (I)	68.5	15.7	3.95	1.36	4.43	4.04	1.85	100.0	3.2760	−0.5603	−0.8528	−0.7273	−0.1352
F° (II)	67.8	18.9	3.95	2.60	3.88	3.70	1.69	102.4	2.9937	−0.5109	−0.6562	−0.6712	−0.1310

* Specimen No. 213　　** Specimen No. 882101　　*** Specimen No. 1101

Table 26. Results of the least squares approximation, I: Comparison among the major units.
(B) Mean of Sekison-zan as the starting material.

	f_j								x_i				
	SiO_2	Al_2O_3	FeO°	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Sum	G	F-1	F-2	P	O
Cippa, mean F	55.8	17.7	9.36	4.92	8.42	3.21	0.63	100.0					
F° (I)	55.8	17.6	9.36	4.91	8.42	3.21	0.63	100.0	0.4251	0.1390	0.2184	0.1840	0.0333
F° (II)	55.9	16.8	9.36	4.64	8.62	3.35	0.65	99.3	0.4364	0.1478	0.1858	0.1877	0.0353
Temmei, mean F	61.8	16.1	6.75	4.11	6.61	3.33	1.34	100.0					
F° (I)	62.2	15.7	6.75	3.93	6.63	3.24	1.25	99.7	0.9354	−0.0246	0.0269	0.0627	−0.0032
F° (II)	62.2	15.5	6.75	3.82	6.69	3.29	1.26	99.5	0.9425	−0.0232	0.0156	0.0622	−0.0024
Hotoke-iwa F	70.6	15.4	3.37	0.84	3.31	4.42	2.10	100.0					
F° (I)	70.8	14.9	3.37	0.70	3.38	4.43	2.06	99.7	1.5607	−0.1259	−0.2194	−0.1874	−0.0312
F° (II)	70.8	15.8	3.37	0.94	3.18	4.27	2.05	100.3	1.5551	−0.1378	−0.1865	−0.1943	−0.0331
No. 242B F	59.9	17.3	7.56	3.77	7.23	3.17	1.05	100.0					
F° (I)	59.9	17.0	7.56	3.73	7.32	3.26	1.07	99.8	0.7838	0.0263	0.1012	0.0740	0.0125
F° (II)	59.9	16.7	7.56	3.59	7.39	3.31	1.08	99.5	0.7932	0.0276	0.0878	0.0729	0.0134
Sengataki lava F	60.0	16.3	7.78	4.18	7.10	3.47	1.11	100.0					
F° (I)	60.3	16.4	7.78	4.12	7.05	3.36	1.05	100.0	0.7682	0.0103	0.0841	0.0950	0.0117
F° (II)	60.3	15.9	7.78	3.99	7.15	3.44	1.06	99.7	0.7723	0.0458	0.0672	0.0985	0.0127
Hanareyama F	69.1	15.7	3.95	1.36	4.43	3.80	1.70	100.0					
F° (I)	68.5	15.6	3.95	1.48	4.54	4.04	1.84	100.0	1.3932	−0.1053	−0.1373	−0.1247	−0.0262
F° (II)	68.5	16.2	3.95	1.63	4.41	3.93	1.83	100.4	1.3900	−0.1134	−0.1154	−0.1296	−0.0275

Table 27. Results of the least squares approximation, I: Comparison among the major units.
(C) Mean of the Temmei ejecta as the starting material.

	f_j								x_i				
	SiO_2	Al_2O_3	FeO°	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Sum	G	F-1	F-2	F	O
Gippa, mean F	55.8	17.7	9.36	4.92	8.42	3.21	0.63	100.0					
F° (I)	55.6	17.8	9.36	4.99	8.42	3.25	0.66	100.1	0.4519	0.1514	0.2068	0.1562	0.0348
F° (II)	55.7	17.1	9.36	4.77	8.58	3.37	0.68	99.6	0.4659	0.1572	0.1780	0.1581	0.0363
Sekison, mean F	63.4	16.3	6.34	2.86	5.97	3.77	1.35	100.0					
F° (I)	63.0	16.7	6.34	3.06	5.95	3.88	1.43	100.3	1.0622	0.0295	−0.0271	−0.0651	0.0035
F° (II)	62.9	17.0	6.34	3.18	5.89	3.84	1.42	100.6	1.0508	0.0295	−0.0146	−0.0630	0.0028
Hotoke-iwa F	70.6	15.4	3.37	0.84	3.31	4.42	2.10	100.0					
F° (I)	70.1	15.5	3.37	1.01	3.35	4.59	2.20	100.1	1.6618	−0.0817	−0.1735	−0.2135	−0.0212
F° (II)	69.9	16.9	3.37	1.44	3.06	4.38	2.15	101.1	1.6327	−0.0911	−0.2089	−0.2919	−0.0288
No. 242B F	59.9	17.3	7.56	3.77	7.23	3.17	1.05	100.0					
F° (I)	59.5	17.3	7.56	3.88	7.30	3.34	1.13	100.0	0.8327	0.0494	0.0799	0.0229	0.0152
F° (II)	59.5	17.2	7.56	3.84	7.32	3.36	1.14	99.9	0.8378	0.0489	0.0754	0.0217	0.0155
Sengataki lava F	60.0	16.3	7.78	4.18	7.10	3.47	1.11	100.0					
F° (I)	59.9	16.7	7.78	4.27	7.04	3.44	1.12	100.2	0.8193	0.0615	0.0625	0.0447	0.0144
F° (II)	59.9	16.4	7.78	4.23	7.09	3.48	1.12	100.1	0.8178	0.0656	0.0547	0.0480	0.0148
Hanareyama F	69.1	15.7	3.95	1.36	4.43	3.80	1.70	100.0					
F° (I)	67.8	16.2	3.95	1.77	4.52	4.20	1.95	100.4	1.4732	−0.0611	−0.1735	−0.2135	−0.0212
F° (II)	67.7	17.1	3.95	2.09	4.30	4.05	1.92	101.2	1.4507	−0.0675	−0.1339	−0.2143	−0.0234

すぎ，これはPの内容をかえても改善されない．この性質は天明噴出物に対するそれと似ている(5-2-1)．この群の岩石は明らかに牙層群とは異質のものである．

B.

Table 29 は，石尊山溶岩の平均組成を“starting material” として，石尊山の各試料および黒斑山における近似不良の3種，前掛山における近似不良の1種 (5-2-2, C) の各試料について近似を試みた結果である．

石尊山の各試料についての解は，予期通り完全な近似となつている．

黒斑山牙層群の AS 375-3 に対しては，System II がかなり良好な解を与える．これに反し三ッ尾根層群の岩石に対する近似は，依然不良で，特にK_2Oの不一致が著しい．このようにしてAS375-3は三ッ尾根層群と区別される：

下部牙層群⊏石尊山，System I

⊐三ッ尾根層群．

AS375-3⊏石尊山，System II

⊐三ッ尾根層群．

前掛山の AS214 は著しく Na_2O，K_2O に富み，関連は存在しても薄いものと考えられる．

C.

Table 30 は天明3年噴出物の平均組成から出発して前掛山の各噴出物および黒斑山の問題の残る3種の岩石について計算を行った結果である．

天明噴出物それぞれに対する近似はほぼ完全である．また，770210に対しても近似は完全で，近似の程度に関する限り天明噴出物と区別がない．この溶岩は天明噴出物と同源とみなすことができ，分化のやや初期の組成を示しているものと考えることができるであろう．

これに反しAS214に対しては，System I, System II ともほぼ一致した解を与えるが，近似は不良である．

黒斑山牙層群の AS375-3 に対する近似は，ここでも Al_2O_3 と K_2O に関して不良である．これに反して三ッ尾根層群の岩石についてはほぼ System II によって近似が成立してしまう．5-2-1 で扱った千が滝溶岩の場合とことなり，この場合Xの内容にも無理はない．

以上を総括すれば次のようである．黒斑山において，AS375-3 は下部牙層群-石尊山の系列に近く，三ッ尾根層群は前掛山天明噴出物に似た性質をもつている．前掛山において770210は明らかに天明噴出物と同一の系列を形成し，AS214はやや特異な位置を占める．

5-2-1 の結果をも含めて浅間山産の火山岩の類別を行えば，Fig. 9のようになる．おそらくここには大まかに見て主にアルカリ金属含量によって区別される2種の系統が存在するものと考えられる．

5-3　TiO_2，MnO，P_2O_5 およびSrO 含量の解釈

火山岩中の半微量成分である Ti, Mn, P は，化学分析に際して常成分としてかならず定量される．総論に述べたように，これらの成分も火山岩の理解のためにそれぞれ独自な情報を与え得るべきものである．それにもかかわらず，従来これらが充分にとりあつかわれることはまれであった．

微量成分の含量が火成岩の起源の問題にある知見を与え得るであろうことは，すでに予

Table 28. Results of the least squares approximation, II.
(A) Approximation of the Kurofu rocks. Mean of the Gippa Group as the starting material.

	f_j								x_i				
	SiO_2	Al_2O_3	FeO°	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Sum	G	F-1	F-2	P	O
Gippa Group													
EM7701 F	56.0	17.9	9.12	4.77	8.36	3.25	0.63	100.0					
F° (I)	56.0	17.8	9.12	4.76	8.38	3.28	0.64	100.0	1.0107	0.0028	−0.0022	−0.0104	−0.0015
F° (II)	56.0	17.9	9.12	4.77	8.37	3.26	0.64	100.0	1.0140	0.0008	−0.0011	−0.0121	−0.0017
EM9121 F	56.2	17.7	9.20	4.78	8.03	3.44	0.68	100.0					
F° (I)	56.3	17.5	9.20	4.71	8.05	3.43	0.66	99.9	1.0348	0.0092	−0.0251	−0.0188	−0.0104
F° (II)	56.3	17.6	9.20	4.73	8.03	3.41	0.66	99.9	1.0399	0.0059	−0.0231	−0.0216	−0.0018
EM9822 F	55.7	17.4	9.59	5.25	8.57	2.97	0.59	100.0					
F° (I)	55.6	17.4	9.59	5.28	8.59	3.02	0.62	100.0	0.9871	−0.0131	0.0052	0.0213	−0.0004
F° (II)	55.6	17.3	9.59	5.25	8.61	3.02	0.62	99.9	0.9988	−0.0158	−0.0014	0.0184	−0.0006
AS310 F	55.4	17.6	9.54	4.87	8.73	3.18	0.61	100.0					
F° (I)	55.4	17.9	9.54	4.92	8.66	3.12	0.61	100.2	0.9594	0.0038	0.0250	0.0101	0.0038
F° (II)	55.4	17.8	9.54	4.94	8.69	3.15	0.60	100.2	0.9386	0.0123	0.0283	0.0177	0.0047
AS375-3* F	58.4	19.8	6.45	2.30	8.26	4.01	0.79	100.0					
F° (I)	58.2	20.4	6.45	2.45	8.15	3.96	0.82	100.4	1.3117	−0.0220	−0.0642	−0.1992	−0.0221
F° (II)	58.0	21.2	6.45	2.82	8.00	3.92	0.75	101.1	1.1818	0.0112	0.0025	−0.1659	−0.0190
Mitsuone Group													
AS336 F	57.8	17.0	8.36	4.48	8.06	3.30	0.98	100.0					
F° (I)	58.2	17.2	8.36	4.42	7.94	3.10	0.89	100.1	1.5060	−0.1500	−0.1755	−0.1488	−0.0304
F° (II)	58.0	17.8	8.36	4.69	7.83	3.07	0.84	100.6	1.4128	−0.1267	−0.1267	−0.1252	−0.0282
AS358 F	57.4	17.1	8.50	4.75	8.16	3.22	0.92	100.0					
F° (I)	57.7	17.2	8.50	4.68	8.08	3.06	0.84	100.1	1.4095	−0.1269	−0.1431	−0.1125	−0.0265
F° (II)	57.6	17.6	8.50	4.87	7.99	3.03	0.80	100.4	1.3433	−0.1109	−0.1072	−0.0961	−0.0250

* Not included in the mean of the Gippa Group

Table 29. Results of the least squares apporoximation, II.
(B) Approximafion of the Sekison rocks and seemingly related ones. Mean of the Sekison rocks as the starting material.

	f_j								x_i				
	SiO_2	Al_2O_3	FeO°	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Sum	G	F-1	F-2	P	O
Sekison													
982301 F	63.0	16.6	6.43	2.78	6.10	3.75	1.35	100.0					
F° (I)	63.1	16.5	6.43	2.76	6.10	3.73	1.34	100.0	0.9905	−0.0000	0.0107	−0.0038	0.0022
F° (II)	63.1	16.5	6.43	2.76	6.10	3.73	1.34	100.0	0.9906	−0.0003	0.0114	−0.0040	0.0022
AS3214 F	64.1	16.1	6.07	2.72	5.83	3.78	1.37	100.0					
F° (I)	64.0	16.2	6.07	2.76	5.83	3.81	1.39	100.1	1.0350	−0.0080	−0.0134	−0.0097	−0.0032
F° (II)	64.0	16.2	6.07	2.78	5.82	3.80	1.39	100.1	1.0338	−0.0082	−0.0117	−0.0096	−0.0033
AS350 F	63.5	16.3	6.33	2.85	6.02	3.72	1.36	100.0					
F° (I)	63.5	16.3	6.33	2.85	6.02	3.72	1.36	100.0	1.0098	−0.0077	0.0001	−0.0017	−0.0004
F° (II)	63.5	16.3	6.33	2.86	6.02	3.72	1.36	100.0	1.0095	−0.0077	0.0004	−0.0017	−0.0004
AS3194 F	63.2	16.2	6.55	3.07	5.92	3.81	1.33	100.0					
F° (I)	63.2	16.0	6.55	3.04	5.93	3.80	1.32	99.9	0.9720	0.0118	0.0011	0.0128	0.0015
F° (II)	63.2	16.0	6.55	3.01	5.94	3.81	1.32	99.9	0.9737	0.0120	−0.0012	0.0126	0.0017
Kurofu													
AS375-3 F	58.4	19.8	6.45	2.30	8.26	4.01	0.79	100.0					
F° (I)	58.3	20.3	6.45	2.44	8.15	3.95	0.81	100.4	0.5582	0.1600	0.2222	0.0420	0.0215
F° (II)	58.3	20.1	6.45	2.43	8.21	4.00	0.81	100.3	0.5533	0.1656	0.2151	0.0468	0.0218
AS336 F	57.8	17.0	8.36	4.48	8.06	3.30	0.98	100.0					
F° (I)	58.2	17.2	8.36	4.41	7.95	3.10	0.89	100.1	0.6401	0.0594	0.1534	0.1284	0.0197
F° (II)	58.3	16.6	8.36	4.25	8.09	3.21	0.89	99.6	0.6430	0.0680	0.1309	0.1335	0.0210
AS358 F	57.4	17.1	8.50	4.75	8.16	3.22	0.92	100.0					
F° (I)	57.8	17.1	8.50	4.66	8.08	3.06	0.83	100.0	0.5990	0.0691	0.1648	0.1469	0.0204
F° (II)	57.8	16.4	8.50	4.47	8.24	3.18	0.85	99.5	0.6049	0.0776	0.1389	0.1514	0.0219
Maekake													
AS214 F	61.0	16.9	6.85	3.46	6.90	3.73	1.24	100.0					
F° (I)	61.3	16.9	6.85	3.37	6.82	3.56	1.15	100.0	0.8434	0.0331	0.0697	0.0475	0.0064
F° (II)	61.4	16.7	6.85	3.31	6.88	3.60	1.15	99.8	0.8435	0.0367	0.0614	0.0499	0.0069

Table. 30 Results of the least squares approximation, II.

(C) Approximation of the Maekake rocks and seemingly related ones. Mean of the Temmei ejecta as the starting material.

	f_j								x_i				
	SiO_2	Al_2O_3	FeO°	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Sum	G	F-1	F-2	P	O
Maekake, Temmei													
972701 F	61.3	16.5	6.76	4.13	6.76	3.26	1.29	100.0					
F° (I)	61.3	16.3	6.76	4.11	6.80	3.30	1.30	99.9	0.9673	0.0067	0.0172	0.0069	0.0011
F° (II)	61.3	16.3	6.76	4.09	6.80	3.30	1.30	99.9	0.9707	0.0058	0.0157	0.0056	0.0012
972702 F	62.0	16.0	6.64	4.11	6.49	3.40	1.38	100.0					
F° (I)	62.1	16.0	6.64	4.10	6.49	3.36	1.36	100.0	1.0181	−0.0023	−0.0100	−0.0042	−0.0016
F° (II)	62.1	16.0	6.64	4.11	6.49	3.36	1.36	100.0	1.0169	−0.0021	−0.0092	−0.0038	−0.0016
972703 F	61.8	16.1	6.75	3.98	6.73	3.33	1.29	100.0					
F° (I)	61.6	16.3	6.75	4.06	6.71	3.35	1.32	100.2	0.9808	0.0076	0.0107	0.0014	0.0011
F° (II)	61.6	16.3	6.75	4.07	6.71	3.36	1.31	100.2	0.9781	0.0089	0.0107	0.0028	0.0010
972705 F	61.9	15.9	6.86	4.20	6.42	3.34	1.39	100.0					
F° (I)	62.0	15.8	6.86	4.16	6.43	3.32	1.38	99.9	1.0288	−0.0088	−0.0171	−0.0034	−0.0002
F° (II)	62.0	15.8	6.86	4.16	6.42	3.32	1.38	100.0	1.0297	−0.0094	−0.0166	−0.0040	−0.0002
Maekake, Pre-Temmei													
AS214 F	61.0	16.9	6.85	3.46	6.90	3.73	1.24	100.0					
F° (I)	61.0	17.3	6.85	3.53	6.80	3.64	1.23	100.3	0.9009	0.0556	0.0456	−0.0088	0.0093
F° (II)	61.0	17.3	6.85	3.58	6.80	3.65	1.22	100.3	0.8923	0.0587	0.0479	−0.0049	0.0091
770210 F	60.8	16.3	7.15	4.28	6.91	3.42	1.16	100.0					
F° (I)	60.7	16.4	7.15	4.33	6.90	3.44	1.18	100.1	0.8657	0.0478	0.0428	0.0386	0.0061
F° (II)	60.7	16.3	7.15	4.29	6.94	3.47	1.18	100.0	0.8677	0.0499	0.0358	0.0398	0.0064

Kurofu													
AS375-3 F	58.4	19.8	6.45	2.30	8.26	4.01	0.79	100.0					
F° (I)	58.0	20.6	6.45	2.56	8.14	4.02	0.86	100.6	0.5895	0.1781	0.2079	0.0067	0.0235
F° (II)	58.0	20.5	6.45	2.61	8.16	4.05	0.84	100.6	0.5775	0.1839	0.2078	0.0131	0.0234
AS336 F	57.8	17.0	8.36	4.48	8.06	3.30	0.98	100.0					
F° (I)	57.9	17.5	8.36	4.53	7.93	3.16	0.95	100.3	0.6847	0.0761	0.1349	0.0854	0.0219
F° (II)	58.0	17.0	8.36	4.45	8.03	3.24	0.95	100.0	0.6837	0.0830	0.1200	0.0907	0.0226
AS358 F	57.4	17.1	8.50	4.75	8.16	3.22	0.92	100.0					
F° (I)	57.5	17.4	8.50	4.77	8.07	3.11	0.89	100.2	0.6410	0.0846	0.1475	0.1066	0.0224
F° (II)	57.5	16.9	8.50	4.65	8.19	3.20	0.90	99.8	0.6450	0.0909	0.1283	0.1106	0.0234

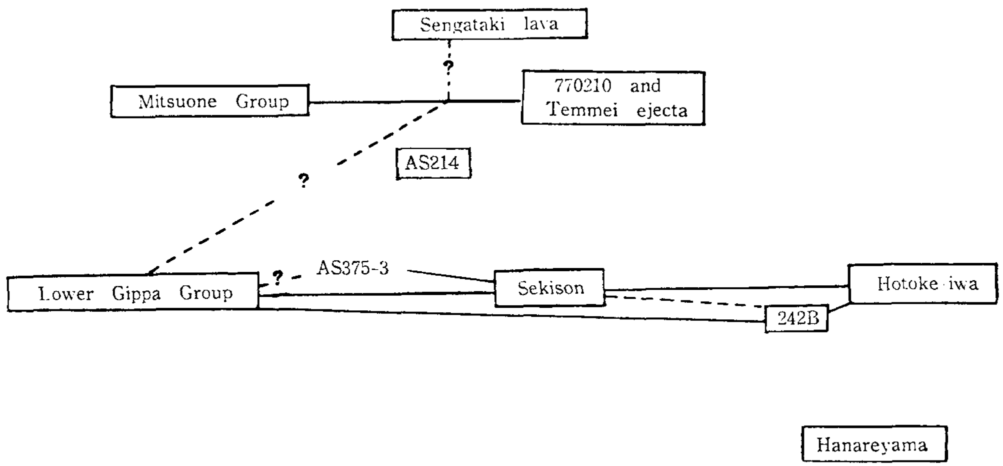

Fig. 9. Schematc diagram showing possible genetical relationships among the Asama rocks as deduced from their main chemical composition.

期され，この目的のための定量の例は近年急激に増加してきている．しかしながら，有効な解析法を欠いたまま直ちに手数のかかる分析を行っても，決して有用な知見を得るには至り得ないであろう．のみならず，たとえば一方では正確なデータを異常であるとして棄却したり，他方では不正確なデータの採用によって，混乱に導びかれるというような危険がつきまとうであろう．

ここでTi以下の成分の解析を試みるのは，それが微量成分の含量の解析法の開発への基礎として役立つことが期待できるからである．これらの元素の分布に関する詳細な知識は，いまだに得られていない．この点においてこれらの成分は主成分とは区別してあつかわれるべきものであり，したがってそのとりあつかい法は微量成分に対するものと類似した性格を帯びるのである．

本研究においてはこれらの成分のほかにSrをも加えて考察を行った．この元素はandesiteの成因的関係に興味ある知見を与え得るものと予想されるにもかかわらず，その分布に関する従来の知見ははなはだ不正確かつ不充分であったためである．

5-3-1 TiO_2

A． 概観

SI diagramおよびK-diagram (Figs. 3, 4) から，TiO_2含量はFe°含量と著しい平行関係にあることがみてとれる．これをさらに明瞭にするために，Fig. 10にはFe°/TiO_2に対するK-diagramをかかげた．これによってK_2Oの増大とともにTiがFeに対して濃縮されてゆく傾向を明瞭にみることができる．

この関係は，一見して明瞭ではあるが，その内容はそれほど簡単ではない．Tiはilmenite, magnetite中に主成分として入る．pyroxenes，特にaugite中にも入るが，その寄与は大きくなく，大部分のTiはFe ore中に存在すると考えられる．一方Feにとってはpyroxenes中のFeの寄与は大きい．したがってFeとTiとの間に平行関係が存在するためには，晶出するilmenite, magnetiteとpyroxenesの量比がほぼ一定に保たれている必要があり，この比が変動すればFe°/Tiのvariation diagramはなめらかな変化を示さないはずである．このように考えれば，Fig. 10におけるなめらかな変化といくつかの点の散乱の意味するところは，この図だけからは判明しないことになる．

B． Mg, Fe°, Kによる線型近似

上に述べたようなTiの行動は，次のような模型で粗く表現することができる．いまMgOによってpyroxeneを，Fe°によってFe ore（すなわちmagnetite+ilmenite）を，さらにK_2Oによって石基ないし一群の岩石に対する共通の仮想的な液相を代表させ，この3成分による線型近似によってTiO_2含量を表現し，その係数を解析して各主要相への分配を推定するのである．

5-2で論じられたように，黒斑山の牙層群と三ッ尾根層群とはかなり異った性質をもち，これらを一まとめのものとして扱うことは厳密には適当ではない．しかし以下一つの例としてこれら7種の岩石を一まとめの単位として計算を試みる．

EM 7701からAS 358にいたる7個の試料について，Table 20に示したデータを用いて行った最小自乗法による計算の結果は次のよう

であった．

$$TiO_2 = (-0.031\pm0.014)MgO + (0.088\pm0.009)Fe^\circ + (0.323\pm0.027)\cdot K_2O \quad \cdots\cdots(1)$$

ただしこの式において各係数に与えた誤差の大きさは，近似誤差のみを考えた場合の標準偏差の外部推定値 (Deming, 1943) である．

この近似式にもとづいて計算した TiO_2 の値を Table 31 に "TiO_2(1)" として示した．ここでは近似式を求めた黒斑山以外の岩石についても計算値を与えてある．

ここに見られるように，黒斑山の7個の試料に対しては近似は良好で，かつ Fig. 10においてなめらかな線に乗らない AS375-3 もよく表現されている．

近似が成立しても，式 (1) における各係数が不当なものであっては，近似は意味をなさない．この点の吟味を以下に試みる．

いまこの7種の岩石が同源であったとする (この計算は例として行うものであって，この仮定が妥当なものでないことは今問わない)．これらに共通な液相 G (現にあるがままの石基である必要はなく **5-1** に論じたLの一種と考えてよい)； pyroxene P； Fe ore O とがそれぞれ次のような組成であると仮定する．これらは **5-1** における "Sekison, System I" にほぼ相当するものである．

	MgO	Fe°	K_2O
G	3.0	6.0	1.3
P	20	20	0
O	0	100	0

すると

$$G = \frac{1}{1.3}K_2O$$

$$P = \frac{1}{20}(MgO - 2.3K_2O)$$

$$O = \frac{1}{100}[Fe^\circ - (MgO - 2.3K_2O) - 4.6K_2O] \quad \cdots\cdots\cdots(2)$$

ただしここでG, P, Oはそれぞれの fraction をあらわす．すなわち **5-1** の記号にならえば，上式のGは x_G である．

式 (2) を用いて

$$TiO_2 \equiv \alpha P + \beta O + \gamma G = \left(\frac{\alpha}{20} - \frac{\beta}{100}\right)MgO + \frac{\beta}{100}Fe^\circ + \left(\frac{\gamma}{1.3} - \frac{2.3}{20}\alpha - \frac{2.3}{100}\beta\right)K_2O \quad \cdots\cdots\cdots(3)$$

式 (1) と式 (3) の係数を等しいと置いて

$$\alpha = 1.04$$

$$\beta = 8.8$$

$$\gamma = 0.65$$

を得る．すなわち pyroxene 中約1%，Fe ore 中約9%，液相中約0.7%の濃度にTiが分配されているという結果になる．この結果は妥当なものというべきである．このことから，黒斑山にみられる TiO_2 の分布は，Tiの示すべき行動からみて，説明されないものではないことが明らかになった．

式 (1) によって求められる計算値 (Table 31) が，黒斑山以外では常に過大な値を示す理由には，第1に成因的に区別すべき岩石を一まとめにして係数を定めたことをあげるべきである．

C. "最小自乗ノルム" による線型近似

5-2に示したように，黒斑山牙層群を出発物質とすれば，石尊山，仏岩の岩石は良好な一致をもって近似することができる．したがって Table 25 および Table 28 に示された

X行列の要素G，F-1，F-2，P，Oは，意味のない量ではない．**B.** においては MgO，Fe°，K_2O など構成鉱物からみて独立性の弱い量を用いたが，X行列の要素は構成鉱物にそのまま対応する最小自乗ノルムともいうべき量である (5-1-7) から，パラメータとしてさらに有効であることが予想される．

Tiの大部分はFe ore中に含まれて分布するから，Tiの量の変化は主として，出発物質中のTi含量と，対象とする岩石を生ぜしめるに要した出発質の量（G; 正確には x_G）．および Fe ore 中の Ti 含量と対象とする岩石を生ずるに要した Fe ore の量（牙層群を出発物質とすれば大部分の試料では負の数である．Oとあらわすが正確には x_0 である）できまるであろう．すなわち

$$TiO_2 = aG + bO \qquad \cdots\cdots(1)$$

式 (1) の両辺をGで除して

$$\frac{TiO_2}{G} = a + b\frac{O}{G} \qquad \cdots\cdots(1')$$

の形とすれば，式 (1) の成立を図上で検することができる．

牙層群を出発物質とする System I の計算結果（大部分は Table 25, 28にある）を用いて式 (1′) を図示したものが Fig. 11である．この図において，牙層群，石尊山，仏岩 dacite に対する点が一直線上に並び，式 (1) の成立を暗示している．この直線が式 (1′) の直線に相当するものとして係数を定めれば次のようである．

$$TiO_2 = 0.79G + 15.8O \cdots\cdots\cdots(2)$$

すなわち平均15.8%のTiO_2を含むFe oreが晶出したと考えれば，これら三つの群に属する岩石中の Ti 含量は説明し得る．さらに，ここで得られた15.8%という値は，現在までの各種の知見からみて，妥当なものである (Vincent and Phillips, 1954; Akimoto and Katsura, 1959)．ただし pyroxene の寄与を考慮すれば，この値は上限と考えるべきものとなる．

三ッ尾根層群，前掛山溶岩，千が滝溶岩など牙層群，System I での近似が多少とも無理であった岩石に対する点は，すべて式 (2) の直線から外れ，別の直線を形成するもののようである．この理由を，近似の不良によるX行列の意味の不明にのみ帰することはできない．おそらくわずかに異った F^G を与えれば，相対的にほぼ等しいXが得られるだろうからである．また pyroxene の寄与を無視したための系統的な偏りとも解釈できない．牙層群の AS375-3 のように x_P の甚しく異なるものも線上に位置する一方，三ッ尾根層群などにおいてはこの種の異常はないからである．

これら3種の群の異常は，おそらく牙層群とは異りつつこれらに共通するある特徴の存在を示しているものである．すなわちFe°，Mg，Caなどに比較してKの多いことが，みかけ上X行列においてこれらの岩石が分化の後期に位置するものであるような効果を与えているのであろう．

式 (2) から求めたTiO_2の計算値は，Table 31に TiO_2 (2) として示した．ここで示される実測値との一致の良否と，Fig. 10における“なめらかな位置”からのずれの程度とが無関係であることは，注目に値する．

5-3-2 MnO

A. 概観

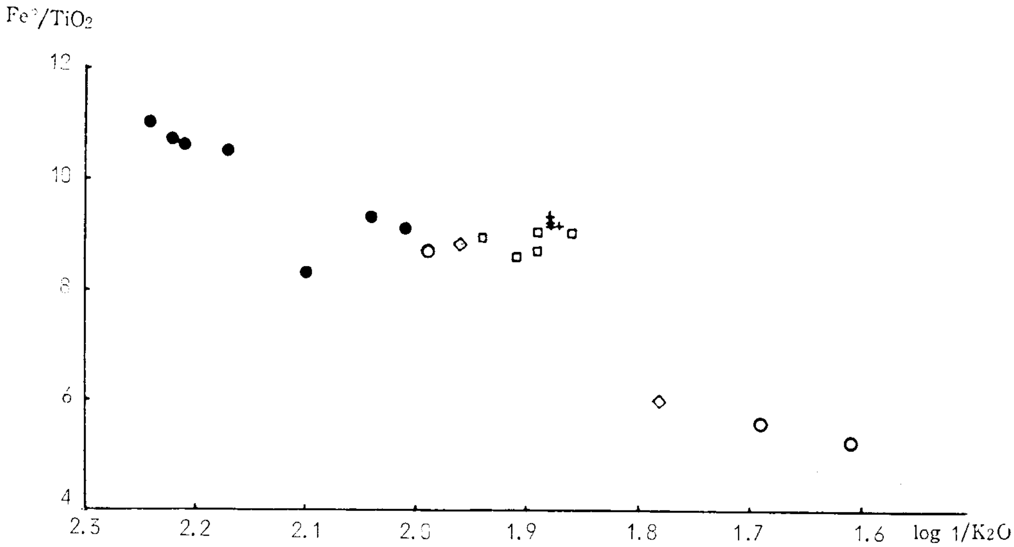

Fig. 10. Variation diagram of Fe°/TiO_2 vs. $\log(1/K_2O)$.

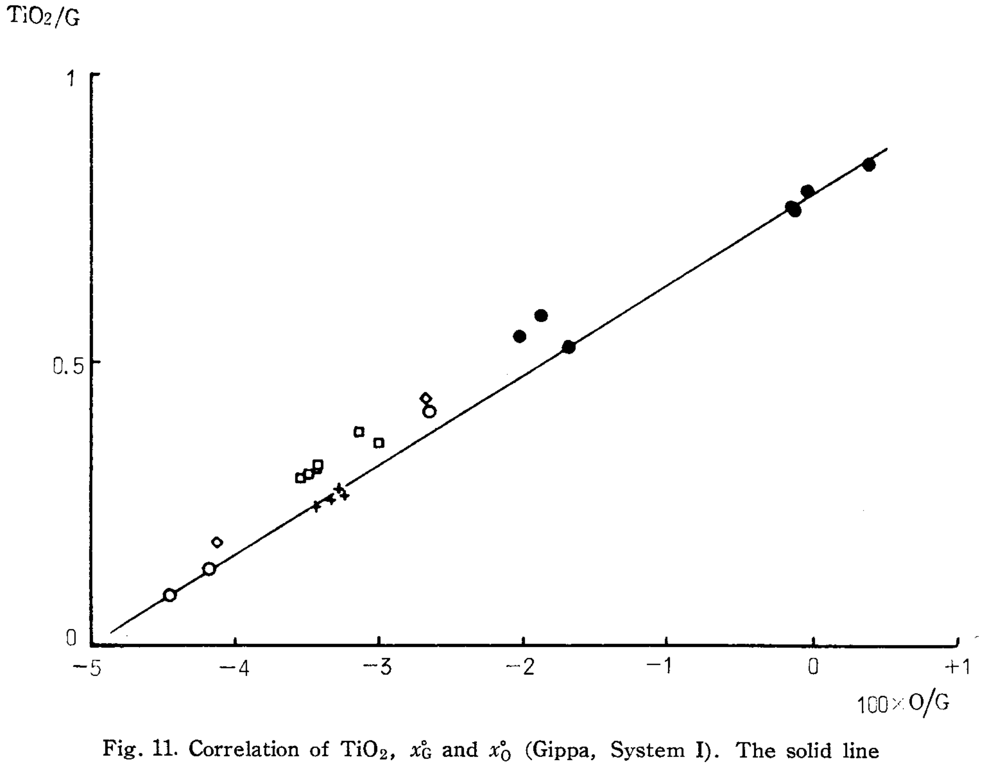

Fig. 11. Correlation of TiO_2, x°_G and x°_O (Gippa, System I). The solid line represents the relation $TiO_2=0.79G+15.8\cdot O$.

Table 31.　Approximation of Ti content.

Rock	TiO_2	TiO_2 (1)	TiO_2 (2)
Kurofu, Gippa			
EM7701	0.78	0.78	0.78
EM9121	0.79	0.80	0.80
EM9822	0.79	0.79	0.77
AS310	0.81	0.80	0.82
AS375-3	0.69	0.68	0.69
Kurofu, Mitsuone			
AS336	0.82	0.83	0.71
AS358	0.82	0.81	0.69
Sekison			
982301	0.62	0.83±0.02	0.65
AS3214	0.59	0.83	0.59
AS350	0.61	0.83	0.62
AS3194	0.63	0.85	0.63
Maekake			
AS214	0.71	0.83±0.02	0.63
770210	0.72	0.80	0.56
972701	0.67	0.82	0.53
972702	0.66	0.84	0.52
972703	0.69	0.82	0.54
Hotoke-iwa			
213	0.50	0.80±0.04	0.47
241	0.38	0.90	0.37
242B	0.76	0.81	0.68
Sengataki			
882101	0.79	0.84±0.02	0.66
Hanareyama			
1101	0.56	0.84	0.54

$TiO_2(1) = -0.031 \cdot MgO + 0.088\ Fe^{\circ} + 0.323 \cdot K_2O$
$TiO_2(2) = 0.79\ G + 15.8\ O$ (Gippa, System I)

MnはFe(II)に対して，Tiよりもはるかに強い類似性をもっている．MnはFeを含む相に常にあい伴って入り，その結果 pyroxenes, Fe ore の双方が Mn の行動に大きな役割を演ずる．しかしMn^{2+}のイオン半径 (0.91 A) はFe^{2+}のイオン半径 (0.83A) にくらべて大きいので，Fe/Mn の値はマグマの分化とともに減少することが予期される，

浅間山の岩石における Mn と Fe の平行性は，SI diagram (Fig. 3)，K-diagram (Fig. 4) に極めて明瞭にあらわれている．これを更に明瞭にするためにFig. 12にはFe/Mnに対する K-diagram を示した．仏岩（および離山）の dacite を別にすれば，上記の Fe/Mn の減少傾向は明らかではなく，むしろFe/Mnの一定性が強くあらわれている．

しかしながら，これらの岩石が共通の出発物質からの一連の分化生成物を代表するものと考えると，Fe/Mn の値が K_2O の増大とともにやや増大する傾向の解釈が困難となる．

特に前掛山の岩石ではFe/Mnが著しく高く，この説明は不可能であろう．

B. Mg，Fe°，Kによる線型近似

前節のTiO_2の場合と同様に，黒斑山の7個の試料の組成に最小自乗法を適用してMg，Fe°，Kをパラメータとする線型近似を試みれば次の結果を得る．

$$\begin{aligned}MnO = &-(0.0030\pm0.0027)MgO\\&+(0.0211\pm0.0017)Fe^{\circ}\\&-(0.0075\pm0.0052)K_2O \quad \cdots\cdots(1)\end{aligned}$$

式(1)による計算値は，Table 32に MnO (1) として示されている．

式(1)から明らかなように，MgO およびK_2Oに対する係数は，事実上0に等しいとみることができる．すなわちこの場合はFe/Mn一定とすることに相当する．同じく黒斑山の7個の岩石についてFe°/Mnの平均を求めれば，

$$MnO = 0.0186Fe^{\circ} \quad \cdots\cdots(2)$$

を得る．これによる計算値が Table 32の MnO (2) である．

式(1)におけるK_2Oの係数は，Fig. 12における Fe/Mn 増大の傾向に対応し，したがって前掛山に対しての近似は式(1)の方がよい結果を与えている．式(1)の係数の意味を明らかにするため前節の Ti の例と同様に扱って前節式(2)の係数を本節式(1)のそれと等しいと置けば，

	Fe°/Mn
$\alpha=0.362$	55
$\beta=2.11$	47
$\gamma=0.0064$	95

となり，予想通りMnは液相より pyroxene, Fe ore に入りやすいという結果となる．これは Goldschmidt の通則と逆である．

C. “最小自乗ノルム”による線型近似

黒斑山牙層群と，黒斑山三ツ尾根層群および前掛山の岩石との間に，直接の近縁関係を求めることができないことは，**5-2**における考察によって示され，さらに5-3-1における Ti の分布の考察によって支持された．Mn に関する上述の知見もこれを支持するもののようである．

そこで5-3-1の例にならい，黒斑山牙層群，石尊山，仏岩 dacite の各岩石を同源と考えて Mn含量が無理なく説明され得るかを検討する．Mnの場合は，しかしTiとことなって G, P, O がすべて無視できない寄与をするので，Fig. 11におけるような簡単な図で解析することはできない．

石尊山の平均組成を出発物質とした System I による計算結果（その一部は Tables 26, 29 に示されている）を基礎とし，AS375-3 を含む黒斑山牙層群の5個の試料，242B を除く仏岩の2種の試料に対して

$$MnO = 0.112G + aP + bO \quad \cdots\cdots(3)$$

の形の近似式を最小自乗法によって求める．その結果は

$$MnO = 0.112G + 0.397P + 1.18O \quad \cdots\cdots(4)$$

となり，この式による近似値は Table 32に MnO (3) として示してある通りである．式(4)の係数から各相に関するFe/Mnを求めれば

	Fe/Mn
G	57
P	46
O	～70

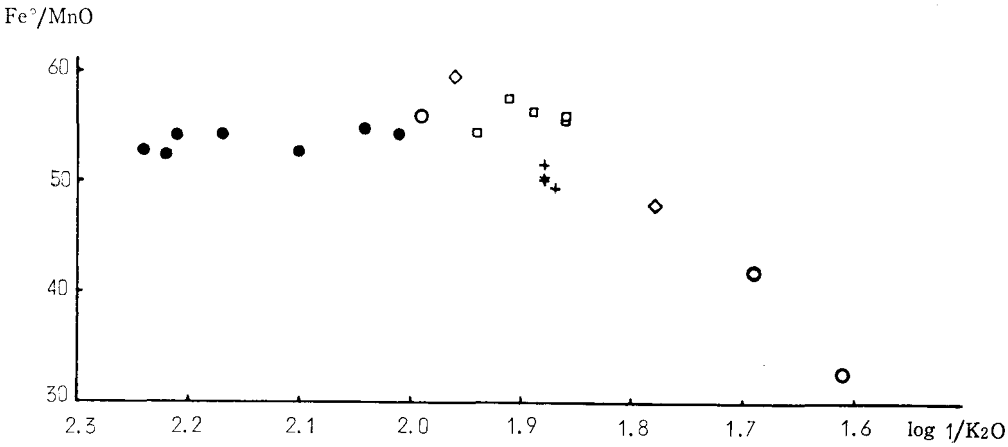

Fig. 12. Variation diagram of Fe°/MnO vs. log(1/K_2O)

Table 32. Approximation of Mn content.

Rock	MnO	MnO(1)	MnO(2)	MnO(3)
Kurofu, Gippa				
EM7701	0.152	0.155	0.154	0.156
EM9121	0.153	0.156	0.154	0.156
EM9822	0.165	0.162	0.162	0.166
AS310	0.165	0.162	0.161	0.162
AS375-3	0.108	0.107	0.106	0.105
Kurofu, Mitsuone				
AS336	0.137	0.137	0.139	0.146
AS358	0.138	0.139	0.141	0.149
Sekison				
982301	0.110	0.100	0.105	0.112
AS3214	0.109	0.096	0.101	0.107
AS350	0.112	0.098	0.104	0.112
AS3194	0.116	0.104	0.109	0.116
Maekake				
AS214	0.106	0.110	0.114	0.121
770210	0.117	0.112	0.119	0.131
972701	0.107	0.106	0.113	0.126
972702	0.106	0.103	0.111	0.125
972703	0.106	0.104	0.112	0.125
972705	0.110	0.107	0.114	0.128
Hotoke-iwa				
213	0.067	0.041	0.052	0.064
241	0.061	0.023	0.037	0.052
242B	0.118	0.126	0.123	0.132
Sengataki				
882101	0.116	0.126	0.129	0.138
Hanareyama				
1101	0.07	0.053	0.062	0.067

$MnO(1) = -0.0030MgO + 0.0211Fe^{\circ} - 0.0075K_2O$
$MnO(2) = 0.0186Fe^{\circ}$
$MnO(3) = 0.112G + 0.397P + 1.180$ (Sekison, System I)

となる．すなわち pyroxene 中には依然 Fe より入りやすく，Fe ore 中には入りにくい．この結果は Skaergaard における結果 (Wager and Mitchell, 1951; Vincent and Phillips, 1954) と定性的には一致している．しかし式 (4) の係数が定量的にも妥当であるか否かについては，現在のところ判断に充分な知識は得られていない．

式(4)にもとづいて考える限り，Fe/Mnの変化は主として Fe ore 中への Mn の入りにくさと，pyroxene 中への入りやすさの競合できまることになり，この場合 Goldschmidt の通則はそのままの形では成立していないことになる．結局，Fe/Mn の一定性ないし分化に伴う Fe/Mn の変化の内容は意外に複雑なものと考えざるを得ない．

Table 32で，黒斑山三ッ尾根層群と前掛山の岩石に対する式(4)による近似（MnO(3)）は不良であって，再び**5-2**，5-3-1 の結果と矛盾しないことが明らかになった．

5-3-3 P_2O_5

Pの主な鉱物は apatite であって，このため他の造岩鉱物とは大きな関連をもたずに行動するものと考えられる．

黒斑山の7個の試料について Ti (5-3-1, B)，Mn (5-3-2, B) と同様 MgO, Fe°, K_2Oの3成分をパラメータとして最小自乗近似を試みた結果は，上の予想を支持するものであった．

すなわち得られた近似式は

$$P_2O_5 = -(0.0423\pm0.089)\,MgO + (0.0336\pm0.0049)\,Fe^\circ + (0.0818\pm0.0178)\,K_2O \quad \cdots\cdots(1)$$

であったが，これによって求めた近似値 (Table 33, P_2O_5(1)) は原分析値とはなはだ一致がわるく，近似の一致の程度から推定されたσ(ext)＝0.0093は，分析誤差の推定値 σ(int)＝0.0023 (Table 20) の4倍に達し，事実上式 (1) は適用されないものと考えれる．

さらに，5-3-1，B に示された方法で各相への分布（Pは各相中に Ti，Mn におけるような意味では分布しないから，ここでは随伴ともいうべきものである）を求めれば，

$$P_2O_5 \fallingdotseq -0.014P+3.4O+0.19G \quad \cdots\cdots(2)$$

のようになって，負の数が現われる．ここに Fe ore に対する係数が最も大となっていることは，おそらく apatite の結晶の分離から考えて偶然ではないであろうが，確実なことは不明である．

このようにして，P の含量は他の主成分との関連によって解釈することができず，したがてっ成因論的な考察において簡単に利用することはできない．しかしながら，apatite を重要な寄宿鉱物とするような元素（希土類元素など）の分布ないし含量に関して，P 含量の知見が不可欠の価値をもつことが予測されるので，この含量の決定も決しておろそかにされるべきではない．

5-3-5 SrO

Srは，マグマの分化において中期の生成物に多く含まれることが知られている (Nockolds and Allen, 1953, 1954, 1956; Wager and Mitchell, 1951; Turekian and Kulp, 1956)．しかしその機構の細部はいまだに明確ではない．すなわちSrが大部分 plagioclase によって運ばれることは確実としても，

Table 33. Approximation of the P_2O_5 content in the rocks of Kurofu-yama.

Rock	P_2O_5	P_2O_5(1)
EM7701	0.132	0.128
EM9121	0.143	0.134
EM9822	0.120	0.118
AS310	0.118	0.131
AS375-3	0.160	0.159
AS336	0.135	0.142
AS358	0.135	0.130

$P_2O_5(1) = -0.0423MgO + 0.0336Fe^{\circ} + 0.0818K_2O$

plagioclase の組成が An に富むほど Sr も多く入る (Sen, Nockolds and Allen, 1959) か，An-Ab の中間のあたりで最も多く入る (Wager and Mitchell, 1951; Turekian and Kulp, 1956) か結論は一致していない．

浅間山の火山岩中のSr含量を概観して，第1に指摘できる特徴はかなり均一に分布していることであり，第2の特徴は上述の通性に従って variation diagram の中程に不明瞭ではあるが含量の山がみられることである．

これをさらにこまかく検討すれば，黒斑山の岩石においてはSrはあたかもKにのみ関係し，ほとんどKに比例した含量を示す一方，仏岩 dacite においてはほぼ Ca に比例する含量を示し，この両者を含めて一般的に成立する相関関係が求め難いことがわかる．

いま黒斑山における Sr と K との関係に注目し，これを

$$SrO = 0.0295G \quad \cdots\cdots(1)$$

と表わしてみる．ここでGは牙層群を出発物質とした System I に対する値であり，係数は AS375-3 を含む5個の試料について定めたものである．式(1)による近似値は Table 34において SrO (1) として示されている．パラメータにGをとるかわりに，K_2O を用いても結果はほぼ同一である．黒斑山の岩石の SrO 含量は，このように plagioclase が Sr を含まないとする模型によつて説明されてしまうが，反面他の岩石群に対しては過大な値が得られる結果となる．

一方 plagioclase も Sr をかなり含むものと考え，Sr 含量を，

$$SrO = 0.032G + 0.046(\Sigma F) \quad \cdots\cdots(1)$$

と近似することもできる．この式においては，G および ΣF (=F-1+F-2) の値は石尊山を出発物質とした System I についてのものであり，係数は AS375-3を含む牙層群および石尊山の岩石によくあうように定めたものである．式 (2) による近似値は Table 34 に SrO (2) として示されている．牙層群に関しては式 (1) と式 (2) の優劣は定めがたい．一方三ッ尾根層群の SrO含量は式 (2) から予期されるものよりはるかに高い．

仏岩 dacite に関しては，式 (1) は問題にならず，式 (2) の値も高すぎる．石尊山と仏岩 dacite に関してよい近似を与える式は上の式 (2) と一致せず，ΣF に対する係数を大きくする必要がある．

以上の考察から，次のような推論ができるであろう．すなわち，1) Sr の均一性を説明するためには，式 (2) のように plagioclase 中にかなりの Sr が含まれるとすればよい．2) 牙層群三ッ尾根層群を通じてみられる Sr/K の一定性は，plagiodase 中は Sr がほとんど入らないという不自然な模型による説明を必要とする．3) 三ッ尾根層群を除けば，

黒斑山と石尊山の岩石中のSrO含量は 式(2)によって無理なく説明できる．仏岩のSrOはplagioclase 中に Sr がさらに入った結果と考えればよく，かつこれは無理ではない(Stillwater complex の例，Turekian and Kulp, 1956, 参照)．

以上の推論から，TiおよびMnについての考察によるほど明確にではないが，牙層群—石尊山—仏岩の岩石を一連のものと考えて差しつかえないことが結論される．一方黒斑山全般にみられるSr/Kの一様性が全く単なる偶然に過ぎないものか否かについては，断定することはできない．

6. 結 語

以上さまざまな角度から論じてきたことから，正確なデータの重要性と有用性は明瞭に例示され得たものと考えられる．もちろん更に多くを望むならば，いまだに主成分についてさえ精度は満足とはいいがたい．より正確なデータが得られれば，本研究において推測の程度に留ったものが，より確実なものとなり得るであろう．

II-5-3で例示したように，微量成分の含量は，決して劇的な結果を生むものではない．これらは各成分独自の性質に従いつつ，規則的に分布しているのである．そうしてその的確な理解のためには，単に目的とする成分の正確なデータが必要であるのみならず，主成分に関する正確なデータと，その充分な解析が必要なのである．しかし反面，これら成分がここに扱ったような成因関係不明瞭な岩石においても明瞭にその成分の特性をあらわしていることは，各成分の地球化学的理解のためにこれら岩石の研究が有力な結果を生むことを充分予期せしめるものであるとともに，既に得られている知見と対比させることによって逆にこれら成分一つ一つの分布の知見が，岩石の成因に関して有効な限定を与え得

Table 34. Approximation of Sr content.

Rock	SrO	SrO(1)*	SrO(2)**
Kurofu, Gippa			
EM7701	0.030	0.030	0.031
EM9121	0.029	0.031	0.030
EM9822	0.028	0.029	0.030
AS310	0.031	0.028	0.029
AS375-3	0.038	0.039	0.036
Kurofu, Mitsuone			
AS336	0.043	0.045	0.030
AS358	0.038	0.044	0.030
Sekison			
AS3194	0.031	0.068	0.031
Hotoke-iwa			
213	0.027	0.108	0.036
241	0.021	0.118	0.034

* SrO(1) = 0.0295G (Gippa, System I)

** SrO(2) = 0.032G + 0.046(F-1 + F-2) (Sekison, System I)

る見通しを与え得るものでもある.

主成分組成についてここで行った解析に関連しては，次の2点を今後の問題として指摘して置きたい．第1は，マグマと plagioclase の間のKの分配である．Skaergaard におけるKの分配定数が信じ難いほど大であることはすでに注意した (**II-4-1**)．一方本研究および Southern California batholith における知見 (Sen, Nockolds and Allen, 1959) などによれば，plagioclase 中にKは著しく入り難いようである．この問題は分化に伴うアルカリ金属の濃縮の機構の問題として，解決する必要がある．第2は，Ca が plagioclase に入るか augite に入るか，すなわちこの2鉱物の晶出の量比の問題である．**II-5-1** および **II-5-2** に注意したように，この比は分化の径路に甚だしい影響を与えるので，この競合関係を支配する要因の解明が望まれる．

火山岩において，andesite は無視することのできない位置を占めるものであるにもかかわらず，これに関しての知識は不充分であって，さまざまな億説が未証明のままその場その場で用いられている状態である．これを打開するために，地域的・時間的にはむしろ限られた範囲内におけるこれら岩石類の化学的・鉱物学的・岩石学的多様性を高精度の測定によって徹底的に明らかにすることが，特に望ましいことと考えられる．

引 用 文 献

Akimoto S. and Katsura T. (1959) Magneto-chemical study of the generalized titanomagnetite in volcanic rocks. *J. Geomagnet. Geoelectr.* 10, 69–90.

Aramaki S. (1956) The 1783 activity of Asama volcano, Part 1. *Japan. J. Geol. Geography* 27, 189–229.

Aramaki S. (1957) The 1783 activity of Asama volcano, Part 2. *Japan. J. Geol. Geography* 28, 11–33.

Aramaki S (1963) Geology of Asama volcano. *J. Fac. Sci., Univ. Tokyo*, Sect. II, 14, 229–443.

Belcher R., Close R. A. and West T. S. (1958) The complexometric titration of Ca in the presence of Mg. A critical study. *Talanta* 1, 238–244.

Burriel-Maltí F. and Ramírez-Munoz J. (1957) *Flame photometry.* Elsevier, Amsterdam.

Carr M. H. and Turekian K. K (1961) The geochemistry of cobalt. *Geochim. Cosmochim. Acta* 23, 9–60.

Chao E. C. T. and Fleischer M. (1960) Abundance of zirconium in igneous rocks. *Intern. Geol. Congr., Rept. 21st Session,* Copenhagen 1960, 106–131.

Claassen A., Bastings L. and Visser J. (1954) A highly selective procedure for the spectrophotometric determination of aluminium with 8-hydroxyquinoline and its application to the determination of aluminium in iron and steel. *Anal. Chim. Acta* 10, 373-385.

Dean J. A. (1960) *Flame photometry.* McGraw-Hill, New York.

Deming W. E. (1943) *Statistical adjustment of data.* Wiley, New York.
森口繁一訳：推計学によるデータのまとめ方，1950，岩波.

DeSesa M. A. and Rogers L. B. (1954) Spectrophotometric and polarographic determinations of soluble silicate. *Anal. Chem.* 26, 1278-1284.

Fairbairn H. W. (1953) Precision and accuracy of chemical analysis of silicate rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* 4, 143-156.

Fairbairn H. W., Schrecht W. G., Stevens R. E., Dennen. W. H., Ahrens L. H. and Chayes F. A. (1951) A cooperative investigation of precision and accuracy in chemical, spectrochemical and modal analysis of rocks. *U. S. Geol. Surv. Bull.* 980.

Fenner C. N. (1929) The crystallization of basalts. *Am. J. Sci.* 18, 225-253.

Fornaseri M. (1960) personal communication.

Fornaseri M. and Grandi L. (1960) Flame photometric determination of strontium in silicates. Strontium content of the granite G-1 and the diabase W-1. *Geochim. Cosmochim. Acta* 19, 218-221.

Hamaguchi H., Kuroda R. and Ishikawa H. (1960) The distribution of minor elements in the rocks of Sakura-jima volcano. *Geochim. Cosmochim. Acta* 18, 232-246.

Hedin R. (1947) Colorimetric methods for rapid analysis of silicate materials. *Svenska Forskningsinst. Cement Betong Vid Kgl. Hogskol. Stockholm* 8.

Herzog L. F. and Pinson W. H. (1955) The strontium and rubidium contents of the granite G-1 and the diabase W-1. *Geochim. Cosmochim. Acta* 8, 295-298.

Hillebrand W. F. (1900) Some principles and methods of rock analysis. U. S. Geol. Surv. Bull. 176.

Hillebrand W. F. and Lundell G. E. F. (1953) *Applied inorganic analysis, with special reference to the analysis of metals, minerals and rocks.* 2nd Ed. by G. E. F. Lundell, H. A. Bright and J. I. Hoffman. Wiley, New York.

Hurley P. M., Fairbairn H. W., Pinson W. H., Winchester J. W., Boucot A. J. *et al.* (1958) Variations in isotopic abundances of strontium, calcium, and argon and related topice. *M. I. T. 5th Annual Progress Rept. for* 1957-58, NYO-3938.

Iwamoto T. (1963) Coordination chemistry of some chelating agents and their metal complexes in analytical chemistry. D. Sc. Thesis, University of Tokyo.

Iwamoto T. and Kanamori K. (1962) Metallic copper for the standardization of EDTA solution. *Anal. Chim. Acta* 26, 167-171.

岩本振武，松井義人，南英一 (1961) 鉄(III)，アルミニウム，チタン共存系のキレート滴定. 日本化学会第14年会講演要旨集，80.

岩崎岩次 (1935) 本邦火山の地球化学的研究，2. 伊豆大島火山の溶岩の化学組成.

日化 56, 1511-1522.

岩崎岩次 (1936) 本邦火山の地球化学的研究, 5. 浅間火山の溶岩の化学組成. 日化 57, 1324-1336.

岩崎岩次, 桂 敬, 坂戸直行 (1955) 本邦火山の地球化学的研究, 31. 火山岩中の塩素の定量法. 日化 76, 1116-1119.

桂 敬 (1956a) 本邦火山の地球化学的研究, 35. 富士火山帯以北の地方の火山岩のバナジウム含有量. 日化 77, 1196-1201.

桂 敬 (1956b) 本邦火山の地球化学的研究, 37. 富士火山帯以西および以北の地方のニッケル含有量. 日化 77, 1368-1374.

桂 敬 (1956c) 本邦火山の地球化学的研究, 39. 富士火山帯以西および以北の地方の火山岩のコバルト含有量. 日化 77, 1553-1558.

桂 敬 (1956b) 本邦火山の地球化学的研究, 40. 本邦火山岩の銅および亜鉛含有量. 日化 77, 1558-1562.

木村健二郎, 伊藤春三 (1936) 浅間火山の溶岩の微量成分. 岩鉱 16, 63-64

Körbl J. and Přibil R. (1957) Metallochromic indicators, VI. Analogs of o-cresolphthalein complexone. *Chem. Listy* 51, 1804-1808.

Kolthoff I. M. and Sandell E. B. (1952) *Textbook of quantitative inorganic analysis*, 3rd Ed. MacMillan, New York.

久野 久 (1954) 火山及び火山岩, 岩波全書 196, 岩波

Kuno H., Yamasaki K., Iida C. and Nagashima K. (1957) Differentiation of Hawaiian magmas. *Japan. J. Geol. Geography* 28, 179-218.

倉沢 一 (1959) 伊豆・天城火山群の岩石学的および化学的性質. 地球科学 44, 1-18.

Masuda A. (1963) Partition coefficients and reciprocal ionic radii. *Inst. Nucl. Study, Univ. Tokyo* INSJ-54.

Masuda A. and Matsui Y. (1963) Geometrically progressional model as the explanation of lanthanide pattern variation. *Inst. Nucl. Study, Univ. Tokyo* INSJ-53.

松井義人 (1960) ケイ酸塩岩石の迅速分析法, 分析化学 9, 444-449.

松井義人 (1961) ケイ酸塩岩石の迅速分析法におけるチモールフタレインコンプレクソンの利用. 分析化学 10, 183-185.

松井義人 (1962) 元素の存在度. 化学の領域 16, 751-767.

Mercy E. L. P. (1956) The accuracy and precision of "rapid methods" of silicate analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 9, 161-173.

Minami E. and Matsui Y. (1960) Composition of the main chemical components in the rocks from Hotoke-iwa volcanic body of Mt. Asama. *Bull. Earthquake Res. Inst., Tokyo Univ.* 38, 291-305.

Murphy J. and Riley J. P. (1956) The storage of sea-water sample for the determnation of dissolved inorganic phosphate. *Anal. Chim. Acta* 14, 318-319.

長島弘三 (1953) 北伊豆箱根火山岩類, 三河設楽火山岩類, 浜田霞石玄武岩の地球化学的研究. 東京農工大学農学部学術報告 1, 121-160.

Neumann H., Mead J. and Vitaliano C. J. (1954) Trace element variation during fractional crystallization as calculated from the distribution laws. *Geochim. Cosmochim. Acta* 6, 90-99.

Nockolds S. R. and Allen R. (1953) The geochemistry of some igneous rock series, I. *Geochim. Cosmochim. Acta* 4, 105-142.

Nockolds S. R. and Allen R. (1954) The geochemistry of some igneous rock series, II. *Geochim. Cosmochim. Acta* 5, 245-285.

Nockolds S. R. and Allen R. (1956) The geochemistry of some igneous rock series, III. *Geochim. Cosmochim. Acta* 9, 34-77.

Nydahl F. (1949) The determination of manganese by the peroxydisulphate method. *Anal. Chim. Acta* 3, 144-157.

Ōki Y., Ōki S. and Shibata H. (1962) The systematic analysis of silicate rocks using ion exchange resin. *Bull. Chem. Soc. Japan* 35, 273-276.

Patrovský V. and Huka M. (1957) Komplexometrische Titrationen (Chelatometrie), XXII. Massanalytische Bestimmung von Fe, Al und Ti in Silikaten. Bemerkung zur chelatometrische Bestimmung von Ca und Mg. *Collection Czech. Chem. Commun.* 22, 37-42.

Riley J. P. (1958a) Simultaneous determination of water and carbon dioxide in rocks and minerals. *Analyst* 83, 42-49.

Riley J. P. (1958b) The rapid analysis of silicate rocks and minerals. *Anal. Chim. Acta* 19, 413-428.

斎藤信房 (1950) 朝鮮福辰山アルカリ岩体の地球化学的研究. 九州大学理学部研究報告 1, 121-160.

Schroeder G. L. and Winchester J. W. (1962) Determination of sodium in silicate minerals and rocks by neutron activation analysis. *Anal. Chem.* 34, 96-99.

Schwarzenbach G. (1956) *Die komplexometrische Titration.* Ferdinand Enke, Stuttgart. 吉野諭吉, 藤本昌利, 水町邦彦, 佐藤弦訳 : コンプレクソン滴定, 1958, 共立出版.

Sen N., Nockolds S. R. and Allen R. (1959) Trace elements in minerals from rocks of the Southern California batholith. *Geochim. Cosmochim. Acta* 16, 58-78.

Shapiro L. (1956a) Design of Teflon vessel for decomposition of rock samples. *Chemist-Analyst* 48, 46.

Shapiro L. (1959b) Rapid photometric determination of low-level magnesium in rocks. *Chemist-Analyst* 48, 73-74.

Shapiro L. and Brannock W. W. (1952) Rapid analysis of silicate rocks. *U. S. Geol. Surv. Circ.* 165.

Shapiro L. and Brannock W. W. (1956) Rapid analysis of silicate rocks. *U. S. Geol. Surv. Bull.* 1036-C, 19-56.

Shapiro L. and Brannock W. W. (1962) Rapid analysis of silicate, carbonate and phosphate rocks. *U. S. Geol. Surv. Bull.* 1144-A, A1-A56.

Sillén L. G. (1961) The physical chemistry of sea water. *Publ. Am. Assoc. Advancement Sci.* No. 67, 549-581.

Strickland J. D. H. (1952) Preparation and properties of silicomolybdic acid. *J. Am. Chem. Soc.* 74, 862-876.

末綱恕一 (1941) 確率論. 岩波全書 103, 岩波.

樽谷俊和 (1956) ケイ酸塩中のケイ素の比色定量について. 日化 77, 1324-1327.

土屋陽平 (1962) EDTA滴定併用によるケイ酸塩の迅速分析. 分析化学 11, 517-523.

Tsuya H. (1933) Petrology of some lavas of Volcano Asama, Sinano Province, Japan. *Bull. Earthquake Res. Inst., Tokyo Univ.* 11, 575-594.

津屋弘逵 (1934) 浅間火山の地質. 地理学 2, 1265-1291 ; 1479-1491.

Turekian K. K. (1955) The abundance of strontium in granite and basaltic rocks. Abstract. *Trans. Am. Geophys. Union* 36, 532.

Turekian K. K. and Kulp J. L. (1956) The geochemistry of strontium. *Geochim. Cosmochim. Acta* 10, 245-296.

上野景平 (1962) キレート滴定法, 第9版. 南江堂.

Vincent E. A. and Phillips R. (1954) Iron-titanium oxide minerals in layered gabbros of the Skaergaard intrusion, East Greenland. *Geochim. Cosmochim. Acta* 6, 1-26.

Wager L. R. (1960) The major element variation of the layered series of the Skaergaard intrusion and a re-estimation of the average composition of the hidden layered series and of the successive residual magmas. *J. Petrol.* 1, 364-398.

Wager L. R. and Deer W. A. (1939) Geological investigations in East Greenland, Part III. The petrology of the Skaergaard intrusion, Kangerdlugssuak. *Medd. Croenland* 105, 1-352.

Wager L. R. and Mitchell R. L. (1951) The distribution of trace elements during strong fractionation of basic magma——a further study of the Skaergaard intrusion, East Greenland. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1, 129-208.

Washington H. S. (1930) *The chemical analysis of rocks.* Wiley, New York.

Wilkins D. H. (1959) The determination of titanium with EDTA. *Anal. Chim. Acta* 20, 113-116.

Winchester J. W. (1961) Determination of potassium in silicate minerals and rocks by neutron activation analysis. *Anal. Chem.* 33, 1007-1012.

Yoder H. S. and Tilley C. E. (1962) Origin of basalt magmas: An experimental study of natural and synthetic rock systems. *J. Petrol.* 3, 342-532.

Yoe J. H. and Armstrong A. R. (1947) Colorimetric determination of titanium with disodium-1, 2-dihydroxybenzene-3, 5-disulfonate. *Anal. Chem.* 19, 100-102.

吉村 恂, 脇 博彦 (1957) イオン交換樹脂を用いた珪酸塩分析法. 分析化学 6, 362-369.

The Geochemistry of Rocks from Asama Volcano, Japan. New Approaches in the Quantitative Interpretation of the Chemical Composition of Volcanic Rocks.

by

Yoshito MATSUI

Institute for Thermal Spring Research,
Okayama University

Abstract

In dealing with the geochemistry of volcanic rocks, it appears imperative, first, to refine the procedure of rock analysis with respect to both major and minor components, and second, to improve present methods of interpreting analytical data on common rock suites such as basalts, andesites and dacites.

In regard to the first problem, the rapid method of silicate analysis as described by Shapiro and Brannock (1956) and by Riley (1958) deserves special attention. With such a method it is possible to estimate the accuracy and precision of data with far greater ease than is possible with a classical one, yet without any loss of quality. For the determination of some components, however, it is felt that the procedures recommended previously lack precision and/or simplicity. In Part I of this paper, new methods are suggested for these components. The sum of Mg, Ca and Mn is titrated with EDTA in the presence of Al, Fe and other metals, using thymolphthalein complexone as indicator at pH 10–10.5. The sum of Al and Fe is determined by the back-titration of excess EDTA with the standard Cu solution. PAN is used as indicator at pH about 4, and tartrate is added as the masking agent of Ti. Na and K are determined by flame photometry using very dilute solutions (1–5ppm Na or K), without the separation of other metals and without the use of the internal standard. Sr is included in the scheme of analysis, and is determined by flame photometry according to the standard addition technique. These procedures are tested for their accuracy using the standard samples G-1 and W-1 (Tables 3, 5, 9, 12 and 15). Procedures for other components are also described in the text in full detail. The system of analytical procedures recommended is shown in Table 16.

To investigate the problem of the interpretation of compositional variation, typical rocks from Asama volcano and the surrounding area were selected, namely, andesites and dacites of calc-alkaline type. Twenty-one samples, described in Tables 18 and 19, are analyzed according to the above procedures. Results are shown in Table 20. Variation diagrams are presented in Figs. 3 to 5. Since it may be questioned whether the "trend" seen in the diagrams implies a genetic relationship, a least squares approximation technique has been introduced in order to determine whether the composition of the main components of a rock (F) can be expressed by the

linear combination of a selected set of compositions of a magma and the phenocrysts crystallized from it :

$$F^{\circ}=F^{1}x_{1}+F^{2}x_{2}+\cdots\cdots+F^{m}x_{m} \qquad \cdots\cdots(1)$$

where F^1, F^2, $\cdots$ denote the compositions of a magma and minerals, and F° is the calculated composition of F. These calculations lead to the conclusion that there are at least two series of rocks in Asama (Tables 25 to 30 and Fig. 9), distinguished from each other mainly by their K_2O content. Those rocks showing features of assimilation (Aramaki, 1963) all belong to the K_2O-rich series.

Contents of minor components such as TiO_2, MnO, P_2O_5 and SrO are analyzed by the linear regression technique in two ways, for example :

$$TiO_2{}^{\circ}=C_1x_1+C_2x_2+ \qquad \cdots\cdots(2)$$

and

$$TiO_2{}^{\circ}=a\mathrm{MgO}+b\mathrm{Fe}^{\circ}+c\mathrm{K_2O}. \qquad \cdots\cdots(3)$$

These methods are found useful in discriminating rocks of different origin and in distinguishing the characteristic behavior of each component. Results of calculations (Tables 31 to 34) support the conclusion reached by calculations based on the contents of major components.

昭和38年10月15日　印刷
昭和38年10月25日　発行

編集兼発行者　岡山大学温泉研究所
鳥取県東伯郡三朝町大字山田827

印刷人　林　謙一郎
鳥取県倉吉市東町354

印刷所　東伯印刷所
鳥取県倉吉市東町354

PAPERS OF THE INSTITUTE FOR THERMAL SPRING RESEARCH OKAYAMA UNIVERSITY

Previously REPORTS OF THE BALNEOLOGICAL LABORATORY, OKAYAMA UNIVERSITY

No. 32 October, 1963

CONTENTS

Published by the
Institute for Thermal Spring Research
Okayama University
Misasa, Tottori-ken, Japan