

地球化学研究会ニュース

No. 12

1960. V. 31

討論会

地球化学討論会(1960年)は10月29日~31日名古屋大学(名古屋市千種区不老町)にて開催されます。

内容 I. 課題討論

1. 火山の地球化学
2. 南極の地球化学

II. その他の研究発表

講演申込締切 7月31日

申込は官製はがきに下記のように横書きして下さい。

講演要旨締切 8月20日

要旨は2,000字程度とし、データを含み、講演内容を知り得るものとする。
題目のみ英訳をつける。図はそのまま印刷できるよう丁寧に原寸大に書くこと。
図の大きさは10×13cm以内とする。

エキスカーション(討論会に引き続き1泊2日の予定)

- A. 設楽火山の火山岩
- B. 飛驒变成帶および神岡鉱山
- C. 美濃赤坂の石灰岩および大理石工場

申込先 名古屋市千種区 名古屋大学理学部 水質研 西条八東

申込書形式

申込者氏名および勤務先

演題(内容を具体的に表わすような)

講演者氏名(講演者に○印)

連絡先

講演希望時間 分

宿舎希望 無 有 (500円 700円 1,000円位)

エキスカーション参加希望 無 有 (A, B, C)

地球化学討論会に対する主催者からの希望

討論会に多数の講演の申込みのあることは喜ばしいことである。だが主催者としては限られた時間の中にそれをくみ入れることが悩みである。そのために時間を切りつめて十分の討論ができなくなり討論の効果を著しく弱めることになる。その対策については從来会員からもいろいろ意見がでているし、委員会でもいろいろ論議されてきた。外国でよくやるように幾人かのコンディーナーを作りその手で指名して講演番組を作るのも一案である。また内容によっては要旨の配布に止めて講演は削除するものを作る場合もある。今回の討論会においてこの問題に対してどんな対策で臨むかは主催者側に一任という申合せが委員会でなされた。それにもとづいて準備委員達が協議した結果は

「余りきつい方策を採ることは折角の講演希望を無にする恐れもあるので、これを避けて申込は万遍なく受けることとする。ただし申込者は自粛を望み、(1)データが不十分であるとか、なお一段と研究の手を加えることの望ましい仕事はこの際見送って不足を補った上で次の機会に発表をゆすることに努力すること。(2)印刷された要旨で大要が尽されるような種類の研究には特に講演時間を切りつめそれを厳守すること。そしてそれについてはプログラム編成係に適当な裁量を許されること」という方針をとることになった。

申込者におかれではこの趣旨に十分の了解をもたらし、協力されるように希望する。

例会記事

第16回例会、東京大学理学部化学教室にて

1959年12月12日午後2時より

出席者 41名

講演

1. 「海水に溶在する有機化合物」60分

小山忠四郎氏(名大理)

2. 「テクタイト」60分

山崎一雄氏(名大理)

海水に溶在する有機化合物

小山忠四郎

潮水はその中で各種各様の無機物、有機物および微生物がたがいに密接な関連のもとに絶えまなく変化しながら次第に老朽化して行く一つの独立した物質代謝系であり、いわば一個の生物体とも考えることが出来よう。この考えはあながち潮のみにとどまらず海洋にも適用出来ることは当然である。こういう意味において、生物体に対する化学的研究の立場から、従来の

主として無機物のみに重点をおいて来た天然水の物質代謝に関する研究方法に、さらに有機化合物の研究をも大きく取り入れてゆくことが極めて望ましいことである。今世紀において著しい進歩をとげたクロマトグラフ法は有機化合物の複雑な混合物から個々の微量成分を分離し確認定量することを可能ならしめ、また生物試験法(Bioassay)は従来の微量分析法では定量不可能な超微量の有機化合物の定量をも可能にした。最近にいたりこれらの測定法が次第に湖沼学および海洋学にも適用されるようになって来たが、この適用は未開拓の分野である海洋および湖沼における物質代謝機構の解明に新しい道をひらくものと信ずる。つぎに海水に溶在している有機物に関する研究の極く概略を述べることにする。

1) 溶解性有機物の生物による要求。 PÜTTER (1909) は陸水中に溶解している有機物量は不溶性有機物量の数百倍から1000倍以上にもおよぶことを明らかにし、この有機物が生産に極めて重要であることを提唱した。 WAKSMAN (1935) らおよび ZOBELL (1943) は海水に溶解している有機物はバクテリヤのエネルギー源として利用されることを明らかにした。

2) 有機物構成元素。 KROGH (1934) および PLUNKETT (1955) は湿式酸化法を用い海水中の有機性炭素を測定し 1.9~2.7 mg/l の値を出し、また、有機性窒素として 0.23~0.26 mg/l の値を報告した。

3) 炭水化物。 COLLIER (1950, 1953) は海水中に N-ethylcarbazole に対し陽性的有機化合物すなわち炭水化物またはそれに極めて類似した有機化合物を検出し、この量と「カキ」の吸排水速度と平行関係のあることを見出した。 WAGERSKY (1952) は rhamnoside の存在を認め、 LEWIS (1955) は Anthrone と N-ethylcarbazole を用いて炭水化物を定量し 0.1~0.5 mg/l の値を与えた。

4) 含窒素有機化合物。 BELSER (1959) は Bioassay により海水中の有機性微量栄養物の検出を行った。この Bioassay には ZOBELL (1944) によって分離された *Serratia marinorubrum* (藍菌) を紫外線下で培養して、生化学的に重要な有機化合物に特異的な多くの mutant (突然変異体) を分離して使用した。その結果海水中に Biotin, Uracil, Isoleucine, Purine, Glycine, Threonine, Tryptophane を検出したが、前の 3 者は最も頻度が高いことを認めた。

5) ビタミン。 ビタミンの測定は主として *Euglena gracilis* (藻類) を用いる Bioassay により行われている。 DROOP (1954, 1955) および LEWIN (1954) は

海水のビタミン B₁₂ は 5~10 m^μg/l の範囲の値をもつことを認め、 COWEY (1956) は夏期は 0.2 m^μg/l、冬期に 2.0 m^μg/l と変動することを報告した。 押田 (1959) らは *Euglena* と *Ochromonas* の二つの方法を適用して深さによる分布を調べ、 0~2.6 m^μg/l の範囲の値を得たが、一般に 500 m 附近に最高値のあることを認めた。 VISHNIAC (1959) は B₁₂ は春期と秋期のプランクトン繁殖期には何れも著しく減少することを認め、 プランクトンにより B₁₂ が同化されることを述べた。また Thiamin を定量し 0~20 μg/ml の値を得た。

6) 生物学的活性有機化合物。 ALLEN (1914) は珪藻の培養の際、人工の無機性培養液に少量の天然の海水を加えることにより繁殖が著しく促進されことから海水中には珪藻の繁殖促進に活性な有機物のあることを推定した。 JONES (1959) は海水中の生物学的に活性な有機物を淡水性のバクテリヤを利用する Bioassay により研究した。すなわち、海水中の有機物をまず活性炭で吸着分離し、これをクロロフォルム、エタノール、アセトン、およびエーテルの順に溶離し、4種の抽出物を得、そのおのおのについて Bioassay を行った。この結果の中で特に著しいことは、赤潮より得たエーテル抽出物が以上のバクテリヤに対して著しい抑制作用を示したことである。

7) ホルモン。 BENTLEY (1959) は海水、植物性、および動物性プランクトンのエーテル抽出物を更にペーパークロマトグラフ法で展開分離した成分についてエンバクチ子葉輪法を適用し、その成長速度から 2 種の植物性ホルモンのあることを見出した。

8) 酵素。 HARVEY (1925) は深海水は表面水よりも過酸化水素の分解速度の早いことから深海水に過酸化水素分解酵素の含有することを見出したが、これに対して松平 (1950) は反論を出した。 GOLDSCHMIDT (1958) らは海水にアルカリホスファターゼを認め、これが深度と共に増大することを報告した。

9) 無機元素を含む有機化合物。 HARVEY (1925) は深海水に鉄を含む有機化合物のあることを報告した。 GAS (1958) らは海水中に硼素有機化合物を認め、 PARK (1959) らは海水中のカルシウムのあるものはアミノ酸と化合していることを推定した。

10) 有機酸。 SLOWEY (1959) らは酢酸エチルによる抽出可能な有機物を研究し、これは脂肪酸の混合物であることを明らかにし、さらにこの脂肪酸は深度と共に不飽和度と鎖の長さを減少することを報告した。 CREAC'H (1955) は間接法により沿岸水のクエン酸と

リンゴ酸を測定し、前者は 0.025~0.145 mg/l、後者は 0.028~0.277 mg/l の範囲の値を持つことを報告した。その後沿岸水中にアセトン、アセトアルデヒド、クエン酸、リンゴ酸、酢酸、ギ酸を検出した。筆者 (1959) は海水中の有機酸をエーテルあるいはクロロフォルムで抽出し、その抽出物中の有機酸をシリカゲルカラムを用いるクロマトグラフ法を適用して分離定量した。その結果、酢酸は 0.09~2.8 mg/l、ギ酸は 0.03~1.03 mg/l、乳酸 0.03~0.13 mg/l、グリコール酸 0.0~1.4 mg/l の値を得た。これらの酸は沿岸水に多く、沿岸からの距離と共に減少し、また深度と共に減少することを認めた。

テクタイト

山崎一雄

テクタイトは天然に産するガラス質のもので、発見された場所により Australite (オーストラリア), Bediasite (北米テキサス), Billitonite (インドネシア), Ivory Coast tektite (アフリカ), Moldavite (ボヘミア等) 等とよばれている。形は平たいエリプソイドをしていることが多いが、吹きとばされた液滴のような形のこともあり、小石程度よりも小さい。

色は緑から褐色であり、顕微鏡下では flow structure を示す。屈折率 1.48~1.50 である。 BARNES (1940) は 68 個の分析値をあげているが、一例を示すと SiO₂ 70.62, Fe₂O₃ 0.85, FeO 4.44, Al₂O₃ 13.48, CaO 3.09, MgO 2.42, MnO 0.42, TiO₂ 0.90, Na₂O 1.27, K₂O 2.22, H₂O 0.07% であって、水成岩に近い組成をもっている。この水分含量の少ないことが特長の一つである。水分中の D% は 0.0132~0.0157 であり、微量元素を示すと、たとえば Ag < 1, Co 10, Cr 165, Li 650, Mn 650, Ni 30, Rb 800, Sr 550, Ti > 1000, V 50, Zr 550, U 1.1~2.7 ppm である。含有されている鉛の同位体組成は Pb 206/Pb 204, 18.81~19.11, 206/207, 1.185~1.212, 206/208, 0.482~0.488 であり、この値は地球上の鉛と大差がない。Sr 84/88, 86/88, 87/86 の比についても同じく地球上の Sr と差がない。

カリウム-アルゴン法で測定された年代は Australite の一例として <10×10⁶ 年であり、若い。

以上の諸事実と地球上の限られた場所にしか発見されないことを説明するためにはテクタイトが地球外から飛来したと考える方が都合がよい。月の爆発により月の表面の物質が飛来したとか、スイ星との衝突など各種の説があるが決定的な結論を出すにはまだデータ不足である。地球と化学組成の似た惑星の破壊によっ

て生じた破片が地球に飛来したという説がもっとも妥当と思われる。

Geochimica Acta 1958年10月号, がテクタイト特集号であり, 過去の文献はその中に詳しく引用されている。その後も二, 三の論文が同誌上に見られる。筆者は1959年秋ドイツ鉱物学会の席上でHEIDE教授のテクタイトについての会長講演を聞いたが, これも印刷されることと思われる。(1960. 3. 20).

例 会

第17回例会 東京大学理学部化学教室にて
1960年2月13日午後2時より
出席者 36名
講演「安定炭素同位元素の地球化学的研究」60分
小穴進也氏(名大理工)
講演後同氏撮影のハワイのキラウエア・イキの1959年11月の噴火のカラーフィルムが映写された。

安定炭素同位体の地球化学的研究

小穴進也

1957年9月より1959年10月までYale大学において石灰岩, 石灰洞内の二次的炭酸塩, 動物・植物・湖水の溶在全炭酸, 湖底泥およびそのガス等について C^{13}/C^{12} を測定した結果に基づき, 地球表面における炭素物質の代謝およびそれに伴う炭素同位体のfractionationを論じた。

1. 測定の方法。炭素物質はすべて CO_2 とし double collector型の質量分析計, Consolidated 21~401を用いてm/e 45と44との比を National Bureau of Standardsの#20, Solenhofen石灰岩および#21分光分析用石墨と比較した。

2. 測定結果の表示。CRAIG(1957)によりPDB-Chicago, NBS #20およびNBS #21の C^{13}/C^{12} をそれぞれ0.0112372, 0.0112253および0.0109249とし, PDB-Chicagoを偏差計算の基準とした。基準および試料における C^{13}/C^{12} をそれぞれ $R_{standard}$ および R_{sample} とすれば測定値 δ は

$$\delta = \frac{R_{sample} - R_{standard}}{R_{standard}} \times 1000$$

で表わされ, 単位は‰である。

3. 石灰岩。21コの石灰岩の δ は-2.3~+2.2‰で平均は-0.4‰である。これらの試料は各地域より一つずつ任意に選ばれたものである。それぞれの地域の石灰岩は層の上下を通じて δ の変動が少なく, しかも地域ごとに特徴を持つようである。Gage Caverns, N.Y., U.S.A.では+2.7~+0.8, 平均+2.2‰, Tumbl-

ing Rock Cave, Ala., U.S.A.では+2.8~+1.0, 平均+1.9‰, Breathing Cave, Va., U.S.A.では-0.5~-1.6, 平均-1.0‰である。

Glass Mountains, Tex., U.S.A.の32コの石灰岩は-6.5~+2.8‰という広い範囲にわたる。これらの石灰岩は薄い層が砂岩と互層をなしているものであり, 主として珊瑚礁より成る reef limestoneは+2.3~+0.6, 平均+1.8‰, その破碎片を二次的炭酸カルシウムが固めた calcareniteは+0.2~-6.5, 平均-2.0‰, 両者の中間である biothermal reef limestoneは+0.5~+1.9, 平均+1.1‰である。セメント物質としての二次的炭酸カルシウムの δ が小さく, その量が多い程石灰岩の δ が小さいものと考えられる。

4. 湖水。Quassapaug Lake, Conn., Quonniapaug Lake, Conn., Linsley Pond, Conn., Queechy Lake, N.Y.およびWononscopomuc Lake, Conn.の5コを対象とした。水のアルカリ度はそれぞれ0.1, 0.4, 1.0, 2.0および2.3 m.eq./lである。

4.1. 溶在全炭酸。 δ は水のアルカリ度と正相関を示す。 HCO_3^- が多い程 δ が大きい。表面水ではQuassapaug -8.7‰, Wononscopomuc -4.5‰, 底層水ではQuassapaug -22.6‰, Wononscopomuc -10.5‰で底層水が表面水よりも δ が小さいのは前者には有機物質の分解によりできた CO_2 が加わっているからである。

4.2. 植物。湖水の表面に大きな葉を浮べている *nuphar* sp. などの湖水でも大体-24‰くらいで陸生の植物と同様であるが, 湖水中に生育する *potamogeton* sp. は-14‰くらいである。後者は空気中の CO_2 (-7‰)よりも δ の大きな HCO_3^- を同化するためと考えられる。プランクトンは-26.4~-35.5‰である。

湖水の浅い底にいる貝の炭酸カルシウムは-9.1~-11.8‰で, 海産生物の炭酸カルシウムよりも δ が小さい。湖水で貝がいる所には枯葉等の植物質が多く, その分解により溶在全炭酸の δ が局所的に(湖底に接する部分で)小さいためであろう。

4.3. 底泥ガス。底泥の δ は-27.5~-30.9‰であり, その分解により生じた CO_2 は-4.2~-20.6‰, CH_4 は-62.2~-77.8‰である。有機物のメタン醸酵により炭素同位体の大きな fractionationが起る。このことは中井が採集した山形天然ガス田において認められる。 CO_2 および CH_4 の δ はそれぞれ+1.3~-16.3‰および-67.7~-74.7‰である。

5. 石灰洞中の二次的炭酸カルシウム。石灰洞中に

は鐘乳石や石筍等の二次的炭酸カルシウムができる。その材料は石灰岩と他より供給される CO_2 である。この CO_2 には3種類が考えられる。

5.1. 石灰岩の CO_2 。石灰岩に黄鉄鉱が含まれ, またははさまれている時, 地下水の溶在酸素が黄鉄鉱を酸化すると硫酸ができる, 硫酸は石灰岩から CO_2 を遊離する。この CO_2 により石灰岩が溶かされ, 石灰洞に二次的炭酸カルシウムを生ずるならばその δ は元の石灰岩に近いものとなる。石灰岩に黄鉄鉱の層がはさまっている Porters Cave, Penna., U.S.A.の鐘乳石と石筍(+1.8~+8.4‰)はその例である。

5.2. 有機物の酸化分解。地表において humus (-25.9~-27.4‰)が酸化分解すれば humus と同じ δ の CO_2 ができる。この CO_2 が石灰岩を溶かしたとき二次的炭酸カルシウムの δ は石灰岩と humus の平均に近いものとなる。

石灰洞の二次的炭酸カルシウム 19コの δ は-0.8~-13.2‰で-10‰以下のものが多い。

5.3. 有機物のメタン醸酵により δ の大きい CO_2 と δ の小さい CH_4 ができると述べた。前者は5.1. の CO_2 と同程度の δ を持ち, できる二次的炭酸カルシウムにも5.1.の場合と同様な結果が期待される。

CH_4 が酸化されると δ の小さい CO_2 ができるわけであるが, 石灰洞内には-13.2‰より δ の小さいものはまだ知られていない。

新刊紹介

Journal of Petrology の発刊

八木健三

新しい岩石学の専門雑誌 Journal of Petrology が最近 Oxford University Press から発刊された。これは戦後十数年間に目ざましい発展をとげてきた, 岩石学鉱物学の研究方法の進歩に対応するために, 新しく岩石学を対象とした雑誌の必要性が痛感されたためである。その主幹は BARTH, TILLEY, WAGER, および YODER の4氏であり, その顧問陣には ESKOLA, CORRENS, HESS, TURNER ら世界の第一線の岩石学者をあつめており, その中には本会委員の久野教授も加わっている。この雑誌はその名の示すごとく, 広義の岩石学の全分野を包含しているのであって, ここにはじめてわれわれは岩石学の専門雑誌を得るようになったことは, 喜びにたえない。

この主幹の顔ぶれからもわかるように, この雑誌の編集方針は, 岩石の物理および化学, 造岩鉱物の定量的研究, 放射能による年代決定, 岩石学に関連した物

理化学的実験などにその重点がおかれている。したがって特に本質的な問題点がないかぎり, 地域的な岩石の研究はこのうちからは省かれている。

目下の所ではこの雑誌は2月, 6月, 10月の年3回の発行が計画されており, 論文はできるだけ早く印刷する方針だそうである。

いまその第1号をみると, WYLLIE と TUTTLE の "CaO-CO₂-H₂O系と炭酸塩岩の成因", DIETRICH の "帶状片麻岩類", TILLEY の "ハワイ玄武岩の分化現象: 噴出年代によるキラウエア熔岩の変化", ZIES と CHAYES の "モンタナ州ベアボーンの擬白榴石", HAMILTON と MACKENZIE の "NaAlSiO₄-KAlSiO₄-SiO₂系の霞石混晶", WAGER, BROWN, と WADSWORTH の Igneous cumulates の諸型式"などの諸論文がある。それらの個々の内容の紹介はこの限られた紙面では不可能であるが, この題目からみても大体の編集方針がうかがわれ, 本会員などには興味のある論文が多い。

さらに2号以下では久野の "高アルミナ玄武岩 (High-Alumina Basalts) の成因" が予定されており, さらに YODER 氏よりの私信によれば, YODER と TILLEY による "ハワイ玄武岩その他の天然の玄武岩を用いた合成実験にもとづく玄武岩マグマの成因に関する研究" に, この雑誌の全1号をあてる計画とのことである。

Oxford University Press の印刷だけあって, 印刷も図表も鮮明であり読みやすい。会費は年(3部)80シリング(12ドル), 1部売りは30シリングであり, 会費をそえて,

Oxford University Press, Amen House,
Warwick Square, London, E.C. 4

に申込めば, 誰でもすぐ会員になることができる。

このようなレベルの高い国際的な岩石学雑誌の発刊は, 必ずや多くの人々の歓迎するところとなるであろう。わが国からも大いにすぐれた論文が送られることを期待したい。

地球から宇宙へ

ユーレイ, ムンク他著, 野口喜三雄, 杉村行勇訳
白楊社, 1960年, 420円

山崎一雄

これは Scientific American に連載された UREY, BULLEN, 等14人の執筆による文を集めたもの訳で原本の題名は The Planet Earth である。内容は地球の起源(UREY), 地球の内部(BULLEN), 地球の熱(BENFIELD), 地磁気(RUNCORN), 地球の形

(HEISKANEN), 地球の地殻(BUCHER), 大西洋の海溝(FISHER, REVELLE), 氷河(FIELD), 海洋の循環(MUNK), 大気の循環(WEXLER), 電離層(GAUTIER), オーロラと大気光(ELVEY, ROACH), ホイッスラー(STOREY), 人工衛星計画(NEWELL)であり, 原本が1957年の発行であるので, その後の人工衛星の打ち上げおよび国際地球観測年についての訳者補稿がつけられている。

この題目と執筆者からわかるようにそれぞれの専門家が自分の得意のところをやさしく述べているのであって, 非常に面白く有益である。写真が30, 図が64ばかりあって内容を理解する助けとなっている。

訳文もよくこなれており, 慎を言えば一, 二どうかと思う点もないではないが, すぐれた訳である。

学 会 曆

★外国留学または旅行中の小穴氏(名大), 小山氏(名大), 深井氏(東海水研), 杉浦氏(気象研), 山県氏(厚生省)はそれぞれ帰国, 北野康氏(名大)は60年2月Dept. Oceanography and Meteorology, A. and M. College of Texasへ, 鳥居鉄也氏は第3次南極探検越冬隊長として59年10月31日宗谷に乗り組み東京芝浦の出張橋離岸。在外中: 森田良美氏(水産大)ナポリ臨海実験所, 西村雅吉氏(北大)ミネソタ大学。会員の動静については御当人又は他の会員より情報を受け取った。

★FARRINGTON DANIELLS教授の来日, 前米国化学会長, Geochemical Societyの前会長である同教授は, 太陽エネルギーの利用, トリボルミネッセンスの鉱物地球化学的研究, ウィスコンシン州における陸水中のウラニウム分布の研究などと多角的な地球化学者であるが今回 American Science Foundation の援助でアジアの低開発国での太陽エネルギー利用問題で調査旅行の帰途4月16日より21日まで東京に滞在, 日本学術会議, 日本化学会がそれぞれ主催の講演会で「太陽エネルギー利用」の講演を行った。同教授は本年ウィスコンシン大学を停年退職したが引きつづいて同大学で研究をつづけるとのこと。

★会員岡本要八郎氏は昭和35年3月28日福岡で逝去された。謹んで弔意を表す。

★南極シンポジウムについて
日本学術会議南極特別委員会では来る5月30日(月)より6月3日(水)に亘る4日間東京で南極シンポジウムを開催する。従来の南極における観測および持ち帰った採集物の研究結果を報告検討して今後の探

検方針の決定に資そうとするものである。地学, 気象-海洋, 超高層物理, 生物, 設営科学技術の5部門に分けて約105の報告が予定されている。この中地学部門は23の報告があり, 気象-海洋で27報告, 地球化学関係の報告は第3日と第1日の久野久氏の報告に含まれることになると思われる。

★国際測地学及び地球物理学会議(IUGG)が来る7月25日~8月6日フィンランドヘルシンキで開かれ、その中の国際物理海洋学連合 International Association of Physical Oceanography の第12回会議には地球化学関係の催しとして8月3日国際気象及び大気物理連合 International Association of Meteorology and Atmospheric Physics が計画し, それに物理海洋学連合とSCORが協賛の "The circulation of carbon dioxide in the Atmosphere and the Ocean", 8月5日午前 "Comparative Chemical Oceanography", 同日午後 "Physical Chemistry and Geochemistry of Deep Oceanic Water" のシンポジウムが開かれる予定である。

★第21回国際地質学会議 International Geological Congress が来る8月15日から25日まで北欧五ヶ国(デンマーク, フィンランド, アイスランド, ノルウェイ, スウェーデン)の主催で開かれる。ここで取りあげる題目21が示されているがその中の最初の二つは(1) Geochemical cycles と (2) Geological results of applied geochemistry and geophysics になっている。

その他この会議と平行して関係学術団体のシンポジウム等が行われるが, 地球化学関係では, IUPACの地球化学委員会と The Geochemical Society の共催のシンポジウムが計画され, (1) The need for geochemical reference samples, (2) The geochemistry of sedimentary carbonate rocks がプログラムとして用意されている。この中(1)岩石分析の標準試料の問題については別記のようにわが国にも諮問がきており, 地球化学研究会の中に委員会をつくり, 意見が提出されることになっている。

なおこの会議で注目されることは国際地質学会議 International Union of Geology 結成の案がスイスとオランダから出ていることである。化学, 物理学, 測地学および地球物理学などにはそれぞれ IUPAC, IUPAP, IUGG といった連合が国際科学連合(ICCSU)の下にあるのに地質学についてそれがないのは不便であるとしてこの案が出たのである。同じ案は既に1952年Algiers での第19回国際地質会議でも討議されて

その時は否決されたものである。ソ連も UNESCO や ICSU に加盟した今日この案を再考しようということである。

会 務 報 告

連絡委員会記事

1959 XII 12. 本郷学士会館にて

1960年の地球化学討論会を10月末の3日間名古屋大学において開催することに決定。

課題討論は 1) 南極の地球化学 2) 火山の地球化学とし, その他の研究発表も行うこととなる。

次に改正会規に基づいて60年4月より発足すべき新委員会の役員選出の手順について協議した。また The Geochemical Society より, 菅原および須藤宛, 同会が1960年夏コペンハーゲンで行われる国際地質学会議に際して The need for geochemical reference samples の名でシンポジウムを開催し(1) 地球化学用標準又は比較用試料の検討, (2) 地球化学者よりの比較用または標準試料の要求, (3) この試料の採集, 保存および分配の問題を討議するについて本会会員からも意見および指示を期待する旨申し出があったことが紹介された。そこで南英一(委員長), 岩崎岩次, 久野久, 浜口博, 斎藤信房, 小穴進也が小委員会を作り関係学者の意見を徴して答申書を作り, 規定の6月1日までに Chairman の A. VAN VALKENBURG (National Bureau of Standards) 寄附することに決定した(Geochemical News No. 19 参照)。

1960 II 13. 本郷学士会館にて

地球化学討論会開催の期日は1960年10月29, 30, 31日となった。討論会に引続いて行うエクスカーションの候補地として

- 1) 設楽火山
- 2) 飛騨変成帯および神岡鉱山
- 3) 美濃赤坂の石灰岩地帯

をあげた。

委員選舉に関して会則附則2.において委員の選出には地域別および専門別を考慮することについての内規をつくった。

1960 III 5. 本郷学士会館にて

1960-1961年度の委員20名を選出するための会員の投票を開票し, 委員選舉内規に基づいて委員(別項)を決定した。

委 員 会 記 事

1960 IV 4. 本郷学士会館にて

委員の互選により菅原健氏が委員長となった。委員会は柴田雄次氏を会長に推薦した後, 会の事務を分担するために, それぞれ庶務, 編集および会計を担当する委員を定め, また監事および幹事を委嘱することになった。

4月6日の総会において附則に第3項を加えることをはかるとした。

附則3. IUPAC の Commission on Geochemistry の日本を代表する Member および Observer は定員外委員とすることができる。

同総会において附則3.が決定されたならば, これに基づき Observer である坪井誠太郎氏を同氏の同意を得た上で定員外委員とすることとした。

以上の結果1960-1961年度の役員は次の通りと決定された。

会 長	柴 田 雄 次
委 員 長(庶務)	菅 原 健(名大・理・化)
委 員	浜 口 博(教育大・理・化)
同	半 谷 高 久(都立大・理・化)
(編集)	岩 崎 岩 次(東工大・分析)
同	木 村 健 二 郎(原子力研)
同	久 野 久(東大・理・地)
(庶務)	三 宅 泰 雄(教育大・理・化)
同	南 英 一(上智大)
同	本 島 公 司(地質調査所)
同	野 口 喜 三 雄(都立大・理・化)
(会計)	小 穴 進 也(名大・理・地科)
同	斎 藤 信 房(東大・理・化)
同	瀬 野 錦 藏(京大・理・地物)
同	須 藤 俊 男(教育大・理・地)
同	太 秦 康 光(北大・理・化)
同	渡 辺 武 男(東大・理・地)
同	八 木 健 三(東北大・教・地)
(編集)	山 崎 一 雄(名大・理・化)
同	吉 村 健 一(九大・理・化)
定員外委員	坪 井 誠 太 郎
幹 事(庶務)	西 条 八 東(名大・理・水研)
(同)	猿 橋 勝 子(気象研)
(編集)	一 国 雅 巳(都立大・理・化)
(同)	松 尾 穎 士(名大・理・地科)
(会計)	杉 崎 隆 一(名大・理・地科)

1959年度会計報告

収入	
1958年度よりの繰越	2,589
正会員会費	63,400
賛助会員会費	150,000
広告料	5,000
雑	1,273
計	222,261
支出	
ニュース刊行費 No. 9	13,900
No. 10	21,810
No. 11	13,620
名簿印刷費	21,600
封筒等印刷費	5,920
通信費	26,071
会議費	3,029
事務費	4,602
計	110,552
1960年度への繰越	111,709

雑録

Geochemical Society への会費払込みについて
Geochemical Society の会員の会費納入は御希望の方々に対しては従来本会事務所で一括して取り扱っておりましたが、事務が繁雑になり、また最近外国への送金手続きが簡単になったので事務所で取扱うのを止めますから今後は会員各自でお送り下さい。送金方法の要領は下記の通りです。

Geochemical Society からの会費請求用紙が各会員の所に送られて来ます。この請求用紙を持って外国

為替を扱う銀行(例えば東京、富士、三井、三菱等の諸銀行)の外国送金の窓口に行って手続をすると小切手を作ってくれますから(即日または翌日)Geochemical Society のTreasurer である Dr. GEORGE T. FAUST, U. S. Geological Survey, Washington 25, D. C., U.S.A. 宛に書留で郵送されればよいのです。

もしユネスコクーポンによる時は次の通りです。東京都台東区上野公園、日本学術振興会ユネスコクーポン係にユネスコクーポン申請用紙(書籍用)を請求しこれを2通書き、会費2ドルに相当する720円と手数料、書留返送料を添えて上記へ送りますと、ユネスコクーポンを送って来ますから、これに署名して、別紙に氏名、所属を書いて上記 Treasurer 宛に送ればよいわけです。

編集委員より

1960年4月より新委員会の発足に伴い、岩崎岩次氏と私が地球化学ニュースの編集を担当することになりました。新年度の第1号は引継ぎの事務がおくれたため、新委員名を入れるために大変発行がおくれてすみません。

次号は8月初旬地球化学討論会のプログラムを掲載して発行したいと思っております。(山崎一雄)

昭和35年5月25日 印刷 昭和35年5月31日 発行

発行所及び 名古屋市千種区不老町 名古屋大学理学部
発行者 地球科学教室内 地球化学研究会

菅原 健
振替名古屋 11814

印 刷 名古屋市昭和区東郷通7ノ8
東経印刷合名会社 東崎昌教

地球化学研究会ニュース

No. 13 (附録 討論会プログラム)

1960. VIII. 10



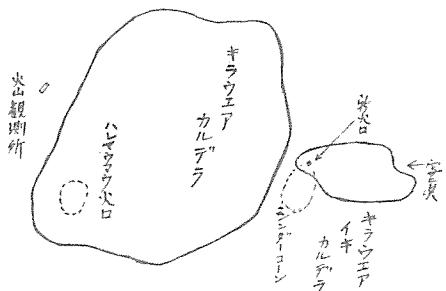
Kilauea Ikiの噴火

1959年11月28日

小穴進也

前景の凹所は Kilauea Iki(小キラウエア)噴火口である(正しくはカルデラ)。深さ 400 m, 形は橿円で画面左右の幅が 800 m, 前後の長径が 1,400 m, その長径の一端に立って他端に近い噴火を見ている。Iki の後の凹所は Kilauea カルデラで長径 4,500 m, 短径 3,000 m, 深さ 130 m, その中に更に 120 m 深い直径 1,000 m の火口 Halemaumau があるがここからは見えない。背景のなだらかな山は Mauna Loa(長い山)である。ここからの距離は 35 km, 海抜 4,170 m の高山だけれども粘度の小さい熔岩が積み重なってできているので文字通り橋状で、目で見ただけではどこが頂上か分らない。

Halemaumau には 1823 年から 1924 年まで赤熱し



た熔岩がたたえられていてアメリカの初期の地球化学に絶好の材料を提供した。1954年以来静穏だった Kilauea に多数の地震が始まったのは 1959 年 8 月半頃であった。カルデラの北西の縁、海拔 1,247 m にあるアメリカ地質調査所火山観測所の地震計群が観測した地震は 8 月 14 日から 19 日迄に 2,500 回を超えた。その震源はカルデラの北縁の下 56 km であった。そ

ここで magma が上昇活動を開始したのである。震源はその後、急速に浅くなつて 9 月半頃には 800 m となり、地震回数も 11 月 14 日迄に 22,000 を超えた。また傾斜計群はほぼカルデラと Iki との境を中心として Kilauea がふくれ上ることを示し地質調査所の人々は今にも大爆発が起ることを予想していた。11 月 14 日に Iki の南西端、底から少し上のところが水平に切れて 12 本の火柱があがった。この噴火は 7 日間続いて 1868 年の熔岩流の上に深さ 105 m の熔岩湖を作った。写真は 11 月 28 日の第 3 回目の噴火で 29 時間続き火柱の高さは最高 520 m、温度は最高 1180°C であった。空中で固まつた火山滓はこの地方に卓越する強い北東の貿易風に吹飛ばされて、火柱の南側に cinder cone を作って道路を埋めた。火柱は fountain とよばれ、その高さと質量はほぼ丸ビルを五つ積上げたものにあたるから、それが地面に落下する音はすさまじく、轟音と爆発による空気の振動とは 2 km も離れた地質調査所の宿舎にもひびいていた。噴火はその後、数日おきに起り 12 月 19 日の 16 回目を最後として Kilauea の東 45 km、海岸に近い Kapoho に噴火活動が移った。

アメリカ地質調査所は Kilauea の火山観測所に 1958 年以来、地球化学的実験装置を充実し今度の噴火が起るまでには質量分析計も動いていた。今度の噴火に際して不眠不休で危険をおかして働き貴重な資料を得た Dr. MURATA や Dr. AULT は幸運な人達である。

総 説

非可逆過程の熱力学と地球科学現象

島津 康男(名大理地球)

1. 地球の熱力学的性質

熱力学の法則はものの集まりすなわち“系”的平衡状態についての知識を与えてくれる。厳密にいえば“平衡”という言葉にもむづかしい定義が必要だろうが、ここでは時間がたっても何ら変化を生じないような状態を表わすものとしておこう。熱力学の基礎になるのは次の二つの法則である。

(1) エネルギー保存についての第一法則。

(2) エントロピー増加についての第二法則。

そしてエネルギーが保存されるのは可逆的な変化が行なわれる時であり、エネルギーが逸散されるのは非可逆変化過程が起る時でその場合エントロピーは必ずふえる。だが上の法則は元来ものの出入しないような系について述べられており、地球科学の現象ではそのような特別な系は元來考えにくい。地球全体をとってみ

ても、太陽からエネルギーが与えられ、隕石の落下、大気の逸散によるものの出入りがある。地殻の中での現象がそれより下のマントルや上の大気と相互作用をもつ場合のあることも明らかである。そこでエネルギーもものも出入りする系、いわゆる開いた系の場合に議論を拡張することは、地球科学の現象を熱力学からみるためにまず必要になる。このことを強調した地球科学関係の仕事に文献[1]～[13]などがある。しかし今は詳しく述べることにする。

ここでは、第二法則の示しているエントロピーの増加について少し立ち入って考えてみよう。エントロピーの増加とは系の中に非可逆過程があること、従って系が平衡状態にないことを示している。ところで第二法則はエントロピーの変化する方向を教えてくれるだけで、一体何年たてばいくらふえるのかという量的なことは示してくれない。いわば非可逆過程があれば、又は平衡でない場合には熱力学の有難味は激減してしまうのである。これが地球科学現象の解明には熱力学が役に立たないといわれる一つの理由であった。先にあげた開いた系の熱力学においても平衡状態から出られないために、時として不可解な結論を導いている。地球科学の現象の多くは非平衡状態で進行し、それをメカニズムによって分類すると主なものとして次の三つがあげられる。

(1) 力学平衡に向おうとする力学的な輸送現象——重力による分化現象や圧力勾配による液体の流れなど。

(2) 化学平衡に向おうとする化学反応(相変化を含む)および拡散現象。

(3) 热平衡に向おうとする熱輸送。

しかもこれらが互に関係しあつて起り、又三つとも非可逆的である。マグマの発生・上昇・分化・固化という現象一つをとりあげてみても上記の三つがからみあつてゐることは、容易に察せられよう。

ところで最近発展してきた非可逆過程の熱力学は、前に述べた第二法則を精密化してエントロピーの変化する速度を与えてくれるようになった。その基本原理は 2 で述べることにして、ここでは地球科学の現象に応用する場合の態度を明らかにしておこう。この熱力学も万能の武器ではないからである。なお生物学においては生体の新陳代謝ないしは成長・進化といったいわば一方向きの現象に対していろいろと応用されており、地球も本質的には時と共に進化していくものであつてから、生物学なみの効力はあるだろうと思われる。

まず“系”的範囲のとり方を明らかにしておく必要がある。先に多くの地球科学現象は“開いた系”であ

ると述べた。その場合系をとりまく系(外界といふことが多い)は考へている系に対して開いており、両者を加えたものは閉じているはずである。前にも述べたように地球全体すら閉じた系ではないが、宇宙空間を加えれば閉じた系を作り、地球は系の中で宇宙空間に對して開いているものと考える。地球の一局部に起る現象でも適当に外界を加えて閉じた系を作ることにする。マグマの問題なら地殻とマントル上部を加えた範囲で閉じているものとし、マグマ自身はその中のみ動きうるとみる。エネルギーの動く範囲に比べてものの動く範囲は狭いだろうからこの仮定は許されよう。マグマの問題にあづかるものの出入りが、大気とか地球の核とかに關係するものとは思えない。(火山ガスの噴出を除いて)。エネルギーは系の中を移動すると同時に系を出入りすることができる。いろいろの地球科学現象を地球物理的・地球化学的・地質学的なものを問わず、その実体にはふれないでエネルギーとともにやりとりといふ点で同等なものとして扱おうとするのが、ここでの立場である。熱力学とは元來このような現象論的なものなのである。

以上の議論については文献[14]～[18]などを参照されたい。

2. 非可逆過程の熱力学の原理と適用限界

詳しい議論はその方の専門書。(例えば文献[19]～[21])などに任せて、實際上必要なことだけを述べておく。

(A) エントロピー生成速度

温度がそれぞれ $T + \Delta T$, T であるような部分 I, II からできている系に(温度が不均一だから系 I + II は平衡状態ではない)。それぞれ外から dQ^I , dQ^{II} の熱を加えた時、エントロピーを S として

$$dS \geq \frac{dQ^I}{T + \Delta T} + \frac{dQ^{II}}{T} \quad (1)$$

になるというのが熱力学の第二法則である。 $=$ は可逆過程の時になりたつ。非可逆過程の熱力学(以下 IRT とかく)では dS を二つにわけて

$$dS = deS + diS. \quad (2)$$

$$deS = \frac{dQ^I}{T + \Delta T} + \frac{dQ^{II}}{T} \quad (3)$$

$$diS \geq 0 \quad (4)$$

と考える。 deS は外から加えられた熱によるエントロピーの増加で、 diS は系の中で起っている非可逆過程(IRP)によるエントロピー増加である。(2)～(3)と普通の熱力学の(1)との差は、 dS の原因を分類して、第二法則で $>$ を生ずるのは diS の部分であることを

はっきり示している点である。(1)だけなら dS が部分的に負になるところがあつても全体として正になりますすればよい。今の例で diS は明らかに系の中での熱の移動だけに關係する。たとえば II から I へ diQ の熱がうつると、I・II でのエントロピー増加はそれ

$$dS^I = \frac{1}{T + \Delta T} (deQ^I + diQ) \quad (5)$$

$$dS^{II} = \frac{1}{T} (deQ^{II} - diQ)$$

であるから $dS = dS^I + dS^{II}$ であり、その中系の中で生成されるエントロピーは

$$diS = \left(\frac{1}{T + \Delta T} - \frac{1}{T} \right) diQ = diQ \cdot \frac{\Delta T}{T^2} \quad (6)$$

となる。単位時間には diS/dt のエントロピーが生成されることになり、その間熱は diQ/dt 速度で流れるので、熱の流れを $J_u = diQ/dt$ と書くと

$$\sigma \equiv \frac{diS}{dt} = J_u \cdot \frac{\Delta T}{T^2} \quad (7)$$

がエントロピー生成速度となる。ここでは温度勾配とこれに対応する熱の流れを考えたが、その他の IRP でも同様で地球科学現象でよく現われるものを第 1 表に示す。

第 1 表

非可逆過程	流れ (J)	力 (X)	見なされた表現でかいだ $J-X$ の関係
熱移動	J_u	$\frac{4T}{T^2}$ (温度差)	$J_u = -k \text{ grad } T$ (Fourier の法則)
成分 K の拡散	J_K	$\frac{4C_K}{T}$ (濃度差)	$J_K = -D \text{ grad } C_K$ (Faik の法則)
化学反応	J_c	$\frac{A}{T}$ (A: af-)	
流体の流れ	J	$\frac{4P}{T}$ (圧力差)	$J = -b \text{ grad } P$ (Darcy の法則)

などが考えられよう。そしてこれらが共存する時に

$$\sigma \equiv \sum_i J_i X_i \quad (8)$$

とすればよい。一般に“流れ” J_i (flux, flow, 又は current などと呼んでいる)を起す原因になる勾配 X_i を“力” (force) と呼んでいる。ここで気付くことは X_i になる量がすべて熱力学でいう示強変数である点で、普通の熱力学では示強変数が系の中でのどこでも等しい値になった時が平衡を意味するから、非平衡は X_i の存在によって示されていることが理解される。なお上の例では系を I, II にわけ、各々では、温度、圧力などの示強変数は一定とした。しかしこれらが連続的に変化している場合でも、わける部分の数を ∞

と考えれば全く同様な議論が出来る。

エントロピー S については更にもう一つの仮定をする。すなわち普通の熱力学においてよく知られている GIBBS の式:

$$TdS = dU + PdV - \sum_i (\mu_i + \phi) dM_i \quad (9)$$

が今の場合にもなりたつものと考えるのである。ここで U は内部エネルギー、 P , V はそれぞれ圧力と体積、 M_i , μ_i は系の成分 i の質量と化学ポテンシャルで、 ϕ は重力ポテンシャルである。

(B) “力”と“流れ”との関係。

力 X_i が 0 ならば当然流れ J_i も 0 で平衡になる。 X_i が 0 でないとそれに対応した J_i が現われるが、 X_i が大きくなれば J_i は X_i に比例するとみてよい。これは多くの物理現象にあってはまり、熱の流れは温度勾配に、拡散の流れは濃度勾配にそれぞれ比例するものとみてよい。そこで

$$J_i = L_i X_i \quad (10)$$

とかくことが出来る(第1表参照)。 L_i は熱伝導度(κ)、拡散係数 D など系を作っているものに固有の常数と同格のものとみられる。しかし IRP が二つ以上共存する場合は、これらの“流れ”的間に相互作用が起ることを考えねばならない。たとえば温度勾配があると熱の流れを生ずるだけでなく、ものの流れ(拡散)をもひき起すことはよく知られており、これを SORET 効果と呼んでいる。マグマ溜りの中で SORET 効果が起りこれがマグマ分化の原因と考えられた時代もあった。IRP が二つ以上共存する時は

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11} X_1 + L_{12} X_2 + \dots \\ J_2 &= L_{21} X_1 + L_{22} X_2 + \dots \end{aligned} \quad (11)$$

の形にかかる。 L_{11} は(10)の L_i に当るから、物理的意味付かない大きさの決定は簡単であるが、相互作用の係数 L_{12}, \dots の大きさを実験的に求めることは容易でない。一般に

$$J_i = \sum L_{ij} X_j \quad (12)$$

とかいた時、常数 L_{ij} を流れ易さの係数、(12)の式を現象論的関係式と呼んでいる。そして L_{ij} には

$$L_{ij} = L_{ji} \quad (13)$$

という重要な性質がある。これは ONSAGER の相反定理と呼ばれ、IRT ではエントロピー生成の考え(8)や GIBBS の式(9)よりむしろ本質的な意味をもっている。(8), (9)が熱力学の拡張であるのに対し(13)はそれ自身新しい法則だからである。(13)のあてはま

る限界については多くの議論があるが、地球科学への応用という面からは大して問題とはならない。(13)は例えば次のことを示している。温度勾配から生ずる拡散流(SORET 効果)の比例常数は、濃度勾配から生ずる逆効果としの熱流(DUFOUR 効果と呼ばれる)の比例常数と等しくなくてはいけない。

IRP の相互作用を支配するもう一つの原理は、テソル性の異なる流れについての IRP の間には相互作用がないという CURIE の定理である。すなわちそのような流れ J_i, J_j の間では $L_{ij} = L_{ji} = 0$ である。我々にとって具体的に必要なものとして、熱流や拡散流、fissure や vein の中を流れる水溶液やマグマの移動の何れもは化学反応とは干渉を起きないということだけをあげておこう。ただし反応に伴なう熱の出入りや、脱水、融解に伴なう体積の変化による仕事を通してはたしかに関係しあう。故に局部的にマグマが発生しても、融解に必要な熱の流れこみが充分でないと成長は止り、又融解によって生ずるマグマ溜りの体積増加を、何らかの形、例えは周りの岩石の変形とか、マグマを割目を通して外へ出すとかして補わないと圧力が上って融点が昇り、これ又マグマのそれ以後の生長を止める。従って間接の干渉は当然存在する。鉱床の形成における熱水溶液の役わりとか、広域変成作用における H_2O の分圧の問題とともに原理的にはマグマの発生と全く同じメカニズムに支配されており、反応とその他の IRP との間接の相互作用が系の状態を決める。

(C) 定常条件

特に流れが二種類しかなく

$$\sigma \equiv J_1 X_1 + J_2 X_2$$

の時を考えてみよう。系を長時間放置しておけば X_1, X_2 が次第に減ってきて何時かは $X_1 = 0, X_2 = 0$ (すなわち温度一定・化学ポテンシャル一定とかの平衡状態)になるに違いない。故に当然 $J_1 = J_2 = 0$ である。次に力の中のどちらか例えは X_1 の方は、何らかの装置を使って時がたっても変わらないようにしてみる。これは系自身ではどうにもならないことと考えるのである。地球科学現象では局部的な系の場合、圧力勾配は重力場によって一定に保たれる。重力場によって地球は全体としては静水圧平衡になっているからである。故にマグマ溜りの底と頂上との圧力差はマグマの高ささえ与えれば決っていい、それ以外の歪力が働かない限りマグマにとってはどうともしようがない。細かいことをいえば問題はあるが、その時圧力勾配について $X_1 = \text{一定}$ となる。広域変成作用の場合地殻の下から

は一定の熱流が与えられ、表面の温度は気温に支配されて一定というようなモデルを考えればやはり温度勾配について $X_1 = \text{一定}$ となる。何れの場合も外界が系に比べて非常に大きく、系が外界に対し何か作してもびくともしないような時だから $X_1 = \text{一定}$ とみられるのである。

さて $X_1 = \text{一定}$ にしておくと J_1 はいつまでも存在するが、 X_2 に対する J_2 の方はいつかは 0 になる時がくる(第1図参照)。一般に X_1, X_2, \dots, X_f の F 個の力の中で $X_1, X_2, \dots, X_F (F < f)$ の F 個の力だけを一定に保つように拘束すると、 J_{F+1}, \dots, J_f の $(f - F)$ 個の流れが 0 になる時がくる。何年たったらそうなるかは流れ易さの係数 L_{ij} の大小によって決り定常状態になるまでは L_{ij} は常数ではないが、IRT の扱うのは J_{F+1}, \dots, J_f が 0 になった時であり、これを定常状態となづける。その意味から IRT を定常非可逆過程の熱力学という人もある。もっとも定常の条件は IRT にとって絶対のものではなく、定常状態になるまでの間を論じるように理論を拡張することは可能だが、とり扱いは非常に複雑になる。一方(12)を(8)に入れて作った

$$\sigma \equiv \sum_{i=1}^f J_i X_i = \sum_{i=1}^f \sum_{j=1}^f L_{ij} X_i X_j \quad (14)$$

において X_1, \dots, X_F を与えた時に σ が極値になるような X_{F+1}, \dots, X_f の値を求める条件は、(14)を X_{F+1}, \dots, X_f で微分して 0 とおけば求められ、

$$\frac{\partial \sigma}{\partial X_j} = \sum_{i=1}^f (L_{ij} + L_{ji}) X_i = 0 \quad (j = F+1, \dots, f) \quad (15)$$

となる。(12)と(13)を使えば

$$J_j = 0 \quad (j = F+1, \dots, f) \quad (16)$$

となることが判る。これは先に述べた定常状態に他ならない。故に定常状態とは X_1, \dots, X_F を固定した時にエントロピー生成の速度が極小になる状態(σ は負になれないから極値は明らかに極小値である)ということになる。すなわち IRT を用いることは、エントロピー生成の速度を極小にすることによって系の進化が行なわれるという立場に立つことを意味する。

そして X_{F+1}, \dots, X_f と J_1, \dots, J_F を X_1, \dots, X_F で表わせばそれが答えになる。一番簡単な例として $X_1 = \frac{4P}{T}, X_2 = \frac{4T}{T_2}$ の時 $J_1 = L_{11} X_1 + L_{12} X_2 = 0$ の定常状態を考えれば

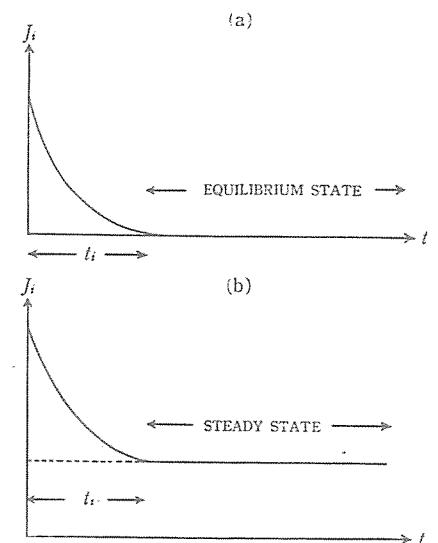
$$\frac{X_2}{X_1} = -\frac{L_{11}}{L_{12}} \quad \text{又は} \quad \Delta T = -\frac{T L_{11}}{L_{12}} \Delta P \quad (17)$$

$$\text{及び } J_2 = L_{21} X_1 + L_{22} X_2 = \frac{L_{12}^2 - L_{11} L_{22}}{L_{12}} X_1 = \frac{L_{12}^2 - L_{11} L_{22}}{T L_{12}} \Delta P \quad (L_{12} = L_{21} \text{ を用いた}) \quad (18)$$

が答える。実際には L_{ij} を具体的な物理常数で表わす必要がある。(17)は形の上では平衡の univariant curve を与える CLAPEYRON-CLAUSIUS の式と同じであるが、意味の上では大変な差があることを考えねばならない。

以上(A), (B), (C)の三つが IRT を支える原理であり、説明には厳密性の足りない点もあるが利用するという点では充分と思う。ところで短所ないしは適用限界を調べておくことも重要であるから原理(A), (B), (C)の各、に対して箇条書にしてみよう。

(A) 力 X_i は時間によらないとしたこと。従って温度勾配自身が時と共に変化するような問題は扱えない。 X_i は定常状態になるまでは一定でない[第1図(b)参照]。



第1図 流れ J_i の時間的変化
(a) 拘束条件のない場合
(b) 拘束条件のある場合

(B) 力と流れとは比例するとしたこと、及び L_{ij} は常数としたこと。

比例関係のなりたつのは平衡状態からのずれが大きくなる時に限られることはよく知られている。特に化学反応では比例関係のなりたつ範囲が狭いから、化学平衡に近くないところでないと扱えない。ただし比例関係の制約を除くことは、計算を面倒にして((C)の(16)と関連するから)結果をみにくくするが IRT に

とて致命的なものではない。又熱伝導度や拡散係数が温度や圧力によって変化することはよく知られており、 L_{ij} を常数とするのは非常に粗雑な扱いである。特に拡散係数や平衡恒数のように活性化エネルギーに支配されるものは、 $\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$ のよう温度の変化に極めて敏感だから注意せねばならぬ。相互作用の係数 L_{ij} ($i \neq j$)の大きさを評価するのがむつかしいことも困難をます。一般式(11)を用い乍ら途中で L_{ij} ($i \neq j$) $\ll L_{ii}$, L_{jj} においてしまっている論文が往々にしてある。自燃の現象では L_{ij} ($i \neq j$) $\ll L_{ii}$ となることも多いように見えるが、相互作用が重要な役割を占める時もあり、(熱拡散には同位元素の分離に用いられる位効果的な場合がある)相互作用を議論にもちこみうるONSAGERの相反定理はIRTで一番大事なものだから L_{ij} をするのはまずい。 L_{ij} をみつめる方法については、文献[22]以下を参照されたい。

(C) 定常状態のみを扱かうこと。

従ってある地球科学現象をはじめから終りまで辿るのでなく、平衡になろうとする前のみを扱かうことになる。前にも述べたように定常状態になるまでの時間(第1図の*t*)は、流れの性質に關係する。マグマ、火山ガス、熱水溶液など高温でかつ液相のある問題では反応速度は非常に大きく、少なくとも拡散速度、熱流の速度に比べて大きいものと思われる。故に反応については速やかに定常状態に達するものとみてよい。一般に定常に達するまでの時間は

反応>熱の流れ>液体の流れ>拡散の流れ

の順になっているであろうから、拡散を含む現象は仲々定常条件をみたさないだろう。一方広域変成作用のように固相反応を含む場合には話が大分變ってくる。次のようなモデルを考えてみよう。第2図(a)において横軸は岩石に加わる圧力(P_s)又は深さを表わし縦軸は温度を表わすものとする。

N-Nは普通地球物理学的に推定されている温度分布で、局部的な異常を無視した標準分布である。これは地殻内の放射性物質の存在量と地殻の下のマントルから流れこむ熱流(もちろんこれも大部分は放射性物質源であるが)によって決り、 10^8 程度の間では一定とみてよい。今Aにあった岩石の作る局部系が割合に短時間でBの深さまで運ばれたとする。例えば地向斜運動が割合速やかに運行すればよい。その時、断熱圧縮があったとしても温度上昇は僅かで、A→Bでは温度変化がないものとみてよからう。さてBにおかれた系は周りより低温だから、放置しておけば温度Cになる。B→Cにまで温度が上るに要する時間がすなわち熱からみて定常状態に達するまでの時間 t_{TH} (第1図の*t*)である。一方変成反応が共存すればその反応速度は熱流の速度と間接的に(直接にはCURIEの定理から駄目だが)干渉する。反応が定常に達する時間を t_{CH} として、吸熱的であれば $t_{CH} > t_{TH}$ の時定常状態になってDになる。Dになるまで系が深いところにいてから、又上昇運動で地表Eに戻るなら化学平衡が固定されてしまって変成相はDでの鉱物共生を示すであろう。しかし系が深部にいた

時間(τ)と t_{CH} , t_{TH} とのかねあいで、B-D間のどの状態が保存されて地表に現われるかが決る。変成反応は一般に H_2O の出入りを伴うので、系の状態を指定するには T, P_s だけでなく H_2O の圧力 P_e も必要である(第2図(b))。そして圧力勾配 dP_e/dz に比例して H_2O が流れるとすればその流れが定常になるまでの時間 t_f も関係し、更に P_c と P_s との差は $P_s - T$ 図上の相平衡関係をも乱すはずである。地殻の物理的性質から考えて $t_{TH} < 10^7$ 年, 10^7 年< $t_f < 10^8$ 年位らしい。変成岩の鉱物組合せから考えて、多くの場合化学平衡はみたされているように見え、これは $t_{CH} < \tau$ を意味する。従って $t \sim 10^7$ 年の場合 H_2O の流れについては定常状態にならない恐れがある。定常状態では $P_e < P_s$ であるが、定常に達しない前には $P_e \approx P_s$ となる。

結局IRTを地球科学現象に適用する場合には有効範囲を確かめてかかる必要がある。それにもても地球科学では平衡状態にはない現象が殆どすべてと考えられるし、特にマグマ、ガス、水溶液など流体を含む現象が多くてこれらの移動を考えねばならない場合が多いので、IRTを正しく使用すれば、いろいろ面白い結果がえられよう。

地球科学への応用例

一々の細かい説明は省くことにして、今までに用いられた例、可能性のありそうな例をあげるに止める。詳しくは引用文献を見られたい。

(i) 地球の成層構造の成因。

地球の成層構造は地球全体を閉じた系とする場の中で、多相多成分系が平衡状態になろうとする過程で生じたものとする。従って重力による分化を考えに入れた上で元素の存在比とそれらの間の化学反応のデータが与えられれば(はじめの温度・圧力を与えて)、核、マントル、地殻の分化条件が求まるはずである。実際に地球が成層構造をしていることはものの移動(元素の再配置)が地球の年齢内に効果的に行なわれたこと、従って平衡になっているか又は極く近いことを思わせる。実際にはFe-Mg-Si-Oのモデル系について考察した(文献[8])。

又マントル内のC層の成因について、 $Mg_2SiO_4 \rightarrow 2MgO + SiO_2$ の反応を考え、 SiO_2 の地殻へのしぶり出し速度と反応速度とのかねあいが事情を決定するものとしてそのための条件を求めた。(文献[17], [23])

(ii) マグマの発生、上昇、分化、消滅の過程。

マグマの問題は地殻又はマントル上部の一部を閉じた系とする場で、晶出固相の分離、熱の逸散による冷

却、晶出反応の三つが共存する場合である。しかし温度が刻々に下って行くのがマグマに関する過程の本質的な性格であるから、IRTを有効に用いることがむつかしい。そこで反応-晶出鉱物の分離、反応-冷却というように相互作用をきりはなしして論じ、発生・上昇の条件、分化に必要な冷却速度・結晶の分離速度・混成が行われるための条件などを調べた。(文献[17], [22], [25], [26], [28], [31])

(iii) 火山ガスの組成と噴出量との関係。

マグマ溜りでガスとマグマと固化鉱物が共存しているものとする。ガスは噴気孔又は火口より刻々に逸散するので、この系の化学反応・熱の逸散とガスの噴出とは相互作用を行なう。ガスの噴出量が系の化学平衡をどの程度乱すかを H_2O-H_2S をモデル系について考察した。(文献[30])より現実に近い多成分系の場合は計算は容易でないが原理的には可能である。なお火山ガスの行動をマグマ溜りでの発生-成分間の反応による分化-上昇-通路の壁との相互作用-噴出の過程とすると、(B)のマグマの場合と同様温度変化の制約はあるが適当な処理をすればIRTによってとりあえず可能である。必要な化学、熱化学的データをお知らせ戴ければプログラミングをする用意がある。

(iv) 広域変成作用

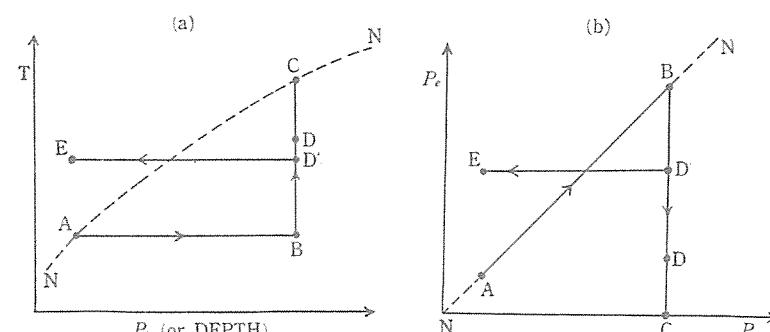
2に指摘したように、定常条件がみたされるかどうかはきわどいところにある。定常条件がどんな場合になりたつかは現在考察中であるが、 H_2O の流れ易さと熱の流れ易さとを与え、 $MgO-SiO_2-H_2O$ 系について定常状態にあるものとして変成相の鉱物くみあわせを論じた(文献[27, 29, 32])。反応熱についてのデータが乏しく、又一義的な反応方程式が与えられないで、現実の岩石系により近いモデルを用いて議論することは不可能である。P-T図を用いる代りに化学ボテンシャル図を用いてみたが化学ボテンシャルの絶対値が判らないので巧く行かなかった。

(v) 熱水作用

热水溶液からの鉱床形成といった問題でも原理的には(C), (D)と同様のとりあつかいができるはずである。しかし溶液の熱液の熱力学的性質や交代作用のメカニズムをもう少しつきとめないと実際の計算に移すことはむつかしそうである。

(vi) その他

$basalt \rightarrow eclogite$ の高圧転移が地殻とマントルとの境界(Moho不連続)の成因であるとするKENNEDYらの考えと地殻均衡説との関係を調べること、 $olivine \rightarrow spinel$ の高圧転移がマントルのC層(JEF-



第2図 広域変成作用の熱力学モデル
(a) 岩石圧(P_s)—温度(T)面 (N-Nは標準温度分布)
(b) 岩石圧(P_s)— H_2O 圧(P_e)面 (N-Nは岩石が impermeable の時)

- A → B 地向斜運動による急速な沈降
- B → C 深さ B における系の定常状態への経路 (C はその深さでの定常状態)
- B → D 変成反応が共存する場合の定常状態への経路 (吸熱脱水反応の場合)
- D' → E 定常又は平衡状態に達する前に変成作用が終り(D')、急速な上昇運動で地表に現われた場合の経路

FREYS の 20° 不連続)の成因であるとする BERNAL-RINGWOOD の考え方とマントル内の対流の可能性との関係なども IRT によって扱えるであろう。造山活動一火成活動一広域変成作用の相互作用を IRT の立場からみることは (ii)~(v) をすべて含めたものとしてもっとも重要な問題と思われる。しかしそのためには岩石変形の性質をもっと知る必要があるし、岩石の変形と応力との関係が(10)のように一次式で表わせるとは思われないので、実現は相当困難だろう。これに関連して地震の発生とマグマの発生との関係を調べることも興味ある問題を提供する。

熱力学は結局現象論なのであるから、現象そのものをよくとらえた上でないと議論は空回りしてしまう恐れがある。それは、各分野の専門の方がそれぞれの中で他の現象との関連を考えた上で IRT を有効に用いられるのが最上ということを意味する。そして一方では協同研究の必要のあることをも意味する。

文 献

開いた系の熱力学と地球科学

- [1] BARTH, T. F. W. (1948): The distribution of oxygen in the lithosphere. *Jour. Geol.*, 56, 41-49.
- [2] BREWER, L. (1951): The equilibrium distribution of the elements in the earth's gravitational field. *Jour. Geol.*, 59, 490-497.
- [3] KORZHINSKII, D. S. (1959): Physicochemical basis of the analysis of the paragenesis of minerals. Consultant Bur. Inc., pp. 142. (original in Russian, 1957).
- [4] RAMBERG, H. (1948): Radial diffusion and chemical stability in the gravitational field. *Jour. Geol.*, 56, 448-458. (Reply to the comments. *Jour. Geol.*, 57, 95-97).
- [5] 島津康男 (1955): 化学平衡の条件から推定される地球内部の化学的構造とその物理的性質。地殻, 8, 67-74.
- [6] SHIMAZU, Y. (1955): Chemical structure and physical property of the earth's mantle inferred from chemical equilibrium condition. *Jour. Earth Sci. Nagoya Univ.*, 3, 85-90.
- [7] —— (1956): Chemical phase equilibrium and physical structure within the earth's mantle. *Jour. Phys. Earth*, 4, 1-6.
- [8] —— (1956): Chemical equilibrium within self-gravitating planets and internal constitution of the earth. *Jour. Phys. Earth*, 4, 43-47.
- [9] 島津康男・熊沢峯夫 (1956): 地球内部における $2\text{MgO} + \text{SiO}_2 \rightleftharpoons \text{Mg}_2\text{SiO}_4$ の平衡条件。地殻, 9, 57.
- [10] 島津康男 (1958): 重力場における Mg_2SiO_4 の分解反応と C 層の成因。地殻, 11, 1-6.
- [11] THOMPSON, J. B. (1955): The thermodynamic basis for the mineral facies concept. *Amer. Jour. Sci.*, 253, 65-103.
- [12] YODER, H. S. (1955): Role of water in metamorphism. *Geol. Soc. Amer., Special Pap.*, No. 62, 505-524.
- [13] VERHOOGEN, J. (1949): Thermodynamics of a magmatic gas phase. *Univ. Cal. Publ. Bull. Dept. Geol. Soc.*, 28, 91-136.
- 地球の熱力学的性質
- [14] RAMBERG, H. (1944, 45): The thermodynamics of the earth's crust. *Norsk. Geol. Tidss.*, 24, 98-111; 25, 307-326.
- [15] RAMBERG, H. (1955): Thermodynamics and kinetics of petrogenesis. *Geol. Soc. Amer., Special Pap.*, No. 62, 431-448.
- [16] 島津康男 (1958): 物理化学からみた地球の内部—地殻とマグマとの生成についての一考察。地殻, 3, 17-34.
- [17] SHIMAZU, Y. (1959): A thermodynamical aspect of the earth's interior-physical interpretation of magmatic differentiation process. *Jour. Earth Sci. Nagoya Univ.*, 7, 1-34.
- [18] 島津康男 (1959): 地球内部の構造の歴史的発展。地球科学, No. 44, 29-37.
- 非可逆過程の熱力学
- [19] DEGROOT, S. R. (1952): Thermodynamics of irreversible processes. *North Holland Publ.*, pp. 242.
- [20] DENBIGH, K. G. (1951): The thermodynamics of the steady state. Methuen, pp. 103.
- [21] PRIGOGINE, I. (1947): Introduction to thermodynamics of irreversible processes. Desoer.
- 非可逆過程の熱力学の地球科学への応用
- [22] 安芸敬一 (1957): 定常非可逆現象としてのマグ

マの局地的集中現象。火山, 1, 33-46.

- [23] SHIMAZU, Y. (1958): A chemical phase transition hypothesis of the origin of the C-layer within the mantle of the earth. *Jour. Earth Sci. Nagoya Univ.*, 6, 12-30.
- [24] —— (1958): A theory of physico-chemical reactions under a non-uniform field and its application to a study of thermodynamical state of the earth. *Jour. Earth Sci. Nagoya Univ.*, 6, 31-51.
- [25] —— (1959): A physical interpretation of crystallization differentiation of the Skærgaard intrusion. *Jour. Earth Sci. Nagoya Univ.*, 7, 35-48.
- [26] 島津康男 (1959): マグマ分化作用の物理的考察。火山, 3, 76-94.
- [27] SHIMAZU, Y. (1959): A role of water in regional metamorphism and physical properties of the crust. *Jour. Earth Sci. Nagoya Univ.*, 7, 80-90.
- [28] SHIMAZU, Y. (1959): A note on genesis and upward transfer of parental magma of igneous rocks. *Jour. Earth. Sci. Nagoya Univ.*, 7, 91-97.
- [29] 島津康男 (1960): 広域変成作用における水の役割と地殻の物理的性質。地球科学, No. 46, 38-41.
- [30] 島津康男 (1960): 火山ガスの組成と噴出量との関連性についての熱力学的考察— $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}$ 系の場合。火山, 4, 152-161.
- [31] SHIMAZU, Y. (1960): Physical conditions of contamination and fractionation of basaltic parental magmas. *Jour. Earth Sci. Nagoya Univ.*, 8, 72-85.
- [32] —— (1960): A role of water in metamorphism as illustrated by some reactions in the system $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. *Jour. Earth Sci. Nagoya Univ.*, 8, 86-92.

例会記事

第18回例会 東京都本郷学士会館にて
1960年6月11日午後2時より

講 演

1. 「温泉水中の硫酸塩について」 60分

瀬野錦蔵氏(京大理)

2. 「化学成分より見た温泉の特徴と成分の起源について」

那須義和氏(北大工)

温泉水中の硫酸塩について

瀬野錦蔵

1. 温泉水中に溶存する陰イオンの主なもの一つは硫酸イオンであるが、その最多量含有するものは礫部鉱泉(富山県)で 48.6 g/kg を含有する。硫酸イオン含量の多いものは概して冷泉でかつ酸性を示す。従ってこの酸性は遊離硫酸の生成によるという暗示を受ける。

2. 従来、鉱泉の分析で陽イオン当量合計が陰イオン当量合計より少ないと結果になるときには水素イオンの溶存によるものとして、この差の半分を水素イオン当量とし、陰イオンの硫酸イオンをヒドロ硫酸に換算した。故に塩素イオンが共存するときはこの処理は不確定になる。すなわちこのようなときにはどれだけが塩酸でどれだけが遊離硫酸であるかは判らない。今 [D]を以て当量を表わすものとし、上述の陽イオン不足量を D で表わすとすると

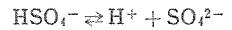
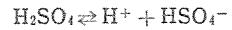
$$[D] > [Cl^-]$$

の場合は塩素イオンが全部塩酸として溶存するとみてもなお陽イオン不足量は残る。これは遊離硫酸が溶存するとみなければならぬことを示す。同様に

$$[D] > [SO_4^{2-}]$$

の場合には塩酸の溶存を確認しなければならない。 SO_4^{2-} は分析法としては BaSO_4 の秤量にすぎないときはどのようなイオンとして存在するかを問わずすべて SO_4^{2-} とみているからである。

遊離硫酸はその濃度によって



の二段階にイオン化し第一段階が主であるとテキストには書いてあるが懇談会では



なることを述べられた。筆者はいざれにつくべきかを迷っている。詳しい議論を承わることの機会を待っている。然しこの議論を待たずとも $[D] > [SO_4^{2-}]$ の条件は変わぬ。

このような方法で多くの温泉分析表についてテストすると玉川(秋田)、焼山(新潟)、草津(群馬)諸温泉の内に明らかに塩酸溶存を確認出来るものがある。新しい記録では太秦博士によると大雪山旭岳噴気孔にも塩酸が見出される。然し遊離硫酸の確認出来るものの方が多い。

3. 遊離硫酸及びその塩の由来については種々考えられる。温泉水中にはしばしば海水の混入が推定される場合がある。従って硫酸イオンが海水に由来するものもあり得るが、塩素イオンの14%にあたる硫酸含量では多量に含まれる硫酸塩を説明出来難い場合が多い。

4. 岩崎博士らが最近亜硫酸の自己酸化還元を強調されているが、将来この研究は硫酸イオンの生成の説明に多く寄与するところがあると思われる。この方面的研究は同博士らにおまかせする。

5. 温泉水中の硫酸イオンの由来に火山ガスの SO_2 や H_2S の強化を想定することはあまり不自然ではないが、これらが地下水に溶解している酸素による酸化だけでは生成されている硫酸イオンの量が多過ぎる。直接、間接大気に接して絶えず酸素の供給を仰ぐ必要がある。火山の火口や高温噴気孔近くにおいて地下浅く水と空気があって火山ガスが吸着されるようなところは硫酸の生成には好都合である。 SO_2 の酸化は容易であるが H_2S の酸化は充分高温で酸素の供給が充分でないと硫黄を遊離するにとどまることがある。バクテリアによって H_2S から硫酸イオンが生成されることが説かれているが、この場合はむしろ低温でなければならぬであろう。

6. 生成した遊離硫酸は地層岩盤に作用して硫酸塩を作る。硫酸イオンの多い温泉群にはほとんど酸性の強い温泉が見出される。ロートルアでは温泉がアルカリ性、酸性、中性にすすむ過程が示されている。中和の過程で酸性泉に多いアルミニウムや鉄が沈殿をおこす。血ノ池地獄(別府)の赤い沈殿物には酸化鉄があるがこの温泉水は $\text{pH} = 3$ であるところから考えるところの温泉水から沈殿したものとは思われない。

7. 周辺に温泉や、火山ガスがない地域に酸性の強い鉱泉のあるのは硫化鉄 FeS の酸化によると期待される。このような場合には硫酸イオンと鉄の重量比が3.44となるはずである。この例としては三石(岡山)、磯部(富山)鉱泉である。金磯(宮崎)鉱泉では上の重量比が異なる。

8. 地層中には石膏として硫酸塩があるがこの溶解度は小さく 40°C 近くに極大で高温、特に 100°C 以上になると激減する。従って石膏としての硫酸塩は温泉水には深い(従って高温な)地層中で得られたものではない。熱海温泉水中には $[\text{Ca}^{2+}] \times [\text{SO}_4^{2-}]$ が溶解度積を越すものがあるが他には過剰のものは見られない。

$[\text{Ca}]$ と $[\text{SO}_4]$ が等しい当量でしかも他の陰(陽)イ

オン合計に対してかなり大きい割合で溶存するときは石膏が溶出したとみられる。尾札部(北海道)、馬門(青森)入山、霧積(群馬)の温泉がその好例である。夏油温泉(岩手)には特に唯一つ(滝の湯)だけ石膏が多量に溶出したとみられる例がある。谷川温泉は石膏と食塩が別々に色んな割合で溶けているようにみえる化学成分を含んでいる。いずれも泉温と明瞭な関係がない。

9. 硫酸イオンを含む温泉水中には芒硝(Na_2SO_4)が溶けているとみなければならぬものがある。然も中性泉のみの場合は遊離硫酸の中和に長期を要したとしか思えず、又地層中に芒硝の沈殿物はない。一方火山灰中には硫酸イオンがかなり含まれていることが三宅、清田博士によつて示されている。火山灰より雨水が浸出すれば中性になり得るし芒硝としてあってもよい。亜硫酸の自己酸化還元が地層深く行われるならば地表に出るまでには中性塩になり得る。

10. 塩酸含有が明らかに認められるもの少ないのは塩化ナトリウムと水蒸気が地中深く高温で反応して塩化水素が生成されるものと想定されるから地表に現われるまでに中和が完了し易いのではないか。曾ては草津温泉では塩酸が認められたが今は明らかでない。

南博士の分析結果は pH が示す酸性は酸度として示される値の約半分である。このことは酸性が遊離硫酸によるヒドロ硫酸であるが酸度は中性硫酸塩にまで到る苛性ソーダ液の量によって示されるからではなかろうか。かくすれば草津温泉では pH が示す酸性は塩酸のそれではなく遊離硫酸の酸性を示していると言えるのである。

化学成分よりみた温泉の特徴と成分の起源について

那須義和

温泉については地球化学的立場から多くの研究が行われているが、温泉活動を地球化学的輪廻の一環としてみる場合、温泉における化学成分の分布および起源は、興味ある問題である。ところで温泉現象が何らかの意味で火山活動と関連があることは確かであろうから、化学成分よりみた場合にも火山性発散物あるいはそれに関連ある現象によって特徴づけられるであろう。また化学成分の起源については、温泉を適当な基準により分類すれば、起源の問題と関連ある典型的ないくつかの型を見出すことができ、温泉成分についての一般的な解釈の手がかりが得られると考えた。

これらのことを探るには、従来普通に対象となっていた成分のみではなく、地球化学的輪廻の過程で温泉水中の主成分と関連づけて考ることのできる

Br^- , I^- , Li^+ , Sr^{2+} などの微量成分をも取上げる必要がある。今回はこのような立場から、北大理学部において、太秦康光教授の指導により行なった研究の概略を述べる。

1. 温泉における化学成分の分布

温泉水は熱を伴っているという特徴のために漠然と一つのものとして扱われているが、化学成分についてみた場合に、他の天然水と区別して扱える様な性質があるかどうかということが、温泉全般について考察する際の基本であろう。北海道、青森県の温泉を対象として各成分の含量および蒸発残留物との含量比の頻度分布図を、われわれの提案した方法で作成すると種々興味ある示唆が得られる。例えば溶存塩類の濃度は、温泉全般については川水、地下水などの淡水から、油田塩水、海水などの比較的高濃度のものに至る範囲に相当し、各成分はその存在濃度範囲が大体3桁の範囲にわたっていることは、溶存成分を支配する要素が複雑であることを示すと同時に起源の問題と関連し注目に値する。さらにこの存在範囲および頻度分布の状態は、各成分の化学的性質とも密接な関係があること、また温泉全般についてみると必ずしも成分濃度のみにとらわれない主成分、副成分、微量成分といった概念が明瞭になったことも重要なことと考える。

2. 含量比および成分相互間の関係について

温泉の湧出機構、成分の起源などについて考察する際には、混合、稀釈の影響を考慮して、濃度のみではなく含量比を検討する必要があるが、その組合せ方が重要である。われわれは、 Cl/Σ 陰イオン、 HCO_3/Σ 陰イオン、 SO_4/Σ 陰イオン、 $\text{Na} + \text{K}/\Sigma$ 陽イオン、 $\text{Ca} + \text{Mg}/\Sigma$ 陽イオン(当量比)で陰イオンによる泉質的分類、陰イオンと陽イオンの主成分間の関係を検討した上で、 K/Na , Li/Na , Mg/Ca , Sr/Ca , Br/Cl , I/Cl など微量成分をも含めた含量比をみるとことがよいと考える。

3. 温泉成分の起源について

温泉成分の起源として a) 火山性発散物、b) 岩石および鉱床よりの溶出、c) 化石水(油田塩水、化石海水)、d) 現在の海水の混入、e) 地下水の混入、などが考へられる。これらの要素を考慮しながら、下記のようなことを詳しく検討した。

(1) 蒸発残留物の量と、 $\text{Cl}-\text{HCO}_3-\text{SO}_4$ 三成分間の関係。

(2) Cl , HCO_3 , SO_4 の陰イオン当量百分率と含量の関係。

(3) Cl/Σ 陰イオン、 HCO_3/Σ 陰イオン、 SO_4/Σ

陰イオンと $\text{Na} + \text{K}/\Sigma$ 陽イオンとの関係。

(4) Cl/Σ 陰イオン、 SO_4/Σ 陰イオンと Li/Na ,

(5) Cl/Σ 陰イオンと Br/Cl , I/Cl

(6) $\text{Na}-\text{K}-\text{Li}$ 間の関係と泉質との関連性

(7) $\text{Ca}-\text{Mg}-\text{Sr}$ 間の関係と泉質との関連性

(8) $\text{Cl}-\text{Br}-\text{I}$ 間の関係と泉質との関連性

(9) 比較的濃厚な Cl 型の温泉は、前述の c), d) の要素に注目して、(1)~(8)のことを検討し、2, 3 の例については経時変化をもみた。

(10) 同一地域内に各種の泉質の温泉がある場合、あるいは硫化水素活動を伴うような地帯を中心として、酸性泉、 Cl 型、 SO_4 型の中性泉、単純泉などが湧出しているような比較的広い地域について、(1)~(8)のことを検討した。

以上のことについて種々考察を行なった結果、典型的な温泉として、 Cl 型、 HCO_3 型、 SO_4 型と、陰イオンによる分類に符合するものを考えるとよく、実際の温泉はこれらの重複したものとして理解できると考えるに至った。この際 Cl 型のものは、火山性発散物として供給され、 SO_4 型のものは火山性発散物あるいはそれに関連あること、例えはイオウ鉱床の酸化などにより生成した酸性泉が根源的なものとなり、岩石よりの溶出も重要である。また HCO_3 型のものは、ごく稀薄なものは地下水組成に類似してくるが、a), b) の要素も無視できないと考える。これらのことから、温泉は火山性発散物あるいはそれに関連ある現象により特徴づけられ、成分の起源についてもこれらが重要な要素となっていることが明らかになった。

付記：要旨では数値、図表を記す余裕がないので抽象的な表現で不明瞭な点もあると思う。

数値、図表については日化、80, 856~871, 992~1005, (1959); 81, 395~418 (1960); 地球化学討論会講演要旨集(1959)などを参考。

雑録

南極シンポジウムと南極の地球化学

菅原健(名大理)

南極シンポジウムは5月30日~6月3日の5日間東京上野の国立科学博物館で日本学術会議南極特別委員会と関係16学協会の共催で開かれた。地球化学研究会も共催に参加した。地学、気象、海洋、生物、超高层物理、設営科学技術の6部門の順に112の講演が行われたが地球化学関係の研究は第1日地学の午後の部と第3日海洋の部で報告された。主なものは

- 15*. 南極大陸の地質に関する 2, 3 の問題
久野 久(東大理)
17. 昭和基地産放射性鉱物 -Euxenite- Polycrase 系鉱物について 林昇一郎(地質調)
長島 弘三
18. 昭和基地附近産 Euxenite 及び片麻岩系の年代
斎藤 信房
佐藤 和郎(東大理)
立見辰雄
19. 南極産ザクロ石の化学成分
南英一(東大震研)
小坂丈予
- 51*. 南極における海洋化学の諸問題
三宅 泰雄(気象研)
52. 南極洋における海水の化学成分
深瀬 茂(長崎海洋)
- 53*. 南極の雪、プール水、パックアイスの化学成分
菅原 健(名大理)
54. 南極オングル島附近のパドルとその水質について
南松 英一
松本 利松(東大震研)
小坂丈予
55. 南極の水成分の重水素分布
千谷 利三
堀部 純男(都立大)
小早川美津子

であった。この中で*をつけたものは総合講演である。

私は第1日の午前と第2日第3日は終日出席したが第1日の午後は他の会合のため余儀なく欠席 15, 17, 18, 19. の講演を傍聴することができなかった。私が出席中にえた感想を少し述べることにする。個々の講演の内容は既に地球化学討論会その他で報告されたもの、あるいは今秋名古屋の討論されるものと思われているのでそれについてここに述べる必要はないと思う。

実は今回のシンポジウムの開催は昨年7月の南極特別委員会で私が提唱したものである。理由は南極研究には定まった企画の下に進められる観測の外に隨時採集物をもち帰って国内の研究者に配布して研究しているものがある。こういう種類の研究については得た結果やそれから出てくる問題を更にたしかめるため次の探検に新しい方針を加える必要があるだけでなく、互いに結果をもち合って討議することによって総合的な意味をそれについて見出すことが望まれる。それにはシンポジウムを開くことが有益であるというのであった。

幸にしてこの提案が賛成を受けて今回のシンポジウ

ムになったのである。ところが實際には定まった企画で行われてきている観測についてもいろいろ報告し合うことが適當であるということになり上記の通り全部門5日間に亘る会合になったのであった。

さて前述のように私が出席できたのは地学部門の1部と気象、海洋(この内に陸水及び天水の地球化学が含まれた)と生物の3部門であったがそこで行われた報告や討論には今後の方針を立てるのになかなか有効であった。殊にわれわれの地球化学の研究ではここで聞き得た他部門の報告の中でわれわれの結果に含まれる疑問の点を解釈するに役立ったものが少なくなく次年度計画を立てるのに大変参考になるものがあった。

たとえば生物部門で南極の土壤をもちかえって行った細菌試験から昭和基地附近は既に外来の菌による汚染が大部進んできていることが分った。又昭和基地附近の雪や氷や又河床(といつても浅いものではあるが)の植物相が多くの海洋性藻類を含んでいることを知り常識的陸水海水の差別は昭和基地附近の陸水にはあってはまらずむしろその辺の雪や氷や水は海や海水の延長とさえ見て取扱うべきでないかとの感を深くしたのは一つの収穫であった。こう状態が一体どの程度の奥地まで及んでいるか、これは今後採集をもっともっと奥地へ進めねばならぬ。それによって南極を代表する雪の化学組成をはじめて論ずることができるようになるのである。

又気象的には降る雪が、一旦つもった雪が強い風で吹き上げられて運ばれてくる Drift snow の場合が多く、明らかに新しく空で生成された雪の試料を求めるには静かな気象条件の下で降る大雪をまたねばならない。しかもそれは3~4月頃年に1回か2回の機会しかないとすることで、比較的正しく南極の空中塩分を雪を通じて求めようとすることはこの1回か2回の機会を失したら不可能になる。すると南極の雪の研究は却って日本の雪の研究よりも困難であるといった印象も得た。

一面こうした雪や氷の履歴の判定に化学測定が大事なきめ手になり、この意味で地球化学研究の重要さを示した例は東京都大の重水素濃度測定であった。パドル水の源が海水か陸水か?、氷の海水、陸氷の差別、又いろいろな水物質への海水、陸水の寄与の程度の判定に重水素濃度が重要なきめ手になった。南極海の化学成分のかなり一様な鉛直分布は一応上下水の混合によって説明されてきたが重水素濃度の分布にはかなりのジグザグが見られた。このことは如何に解釈されるべきか、従来の見方に修正を施すことの必要を示すも

のでないか。今後の問題である。

又ここで今まで行われてきた測定を全体として見渡すときある元素の測定を新たに加える必要が感ぜられたり、そのためには試料の採集量をもっと増す必要も感ぜられるに到了った。

南極の研究は南極の知識を得るというに限らない。その研究が地球の他の部分についての従来の知識を新しい面から見直せることになる場合がある。宗谷の往復の都度海洋化学的観測が行われてきた。又その際採集した試料をもち帰った上行なった測定もある。それらの結果から南極海、インド洋、太平洋と水質に差があることも明らかになった。I, As, Mo, Sr というような元素と他の元素の存在比が南極海やインド洋に対して太平洋はむしろ水質が異常であるとの見方がしてきた。それが何によるかというは今後の問題である。又これらの測定は表面水に限られている(太平洋は別として)ので今後船直に検べても同じことがいえるのか、これも今後問題であり、唯今企画されているインド洋の国際協同観測の機会にある程度の答が得られることと思う。

南極の地球化学的観測で特に興味あるのは南極海海上及び昭和基地附近の大気の炭酸ガスの含有量である。

大気炭酸ガスの国際協同測定の計画は1956年7月にストックホルムで故 ROSSBY 教授に会ったときに持ち出されたもので歐州(主としてスウェーデン)とアメリカそれに太平洋を隔てた日本の参加で世界の大気の CO₂ の含有量の分布と変動を正確に定めようというのであった。翌 1957 年春東京で I.G.Y. の地域委員会があつた際海洋と気象の合同委員会の席で更に稍、細かい取りきめができ、それに基づいて私の研究室で測定装置の考察にかかった。大気中の CO₂ を 3 衍できれば 4 衍の精度で測定しようというので苦心したが幸にして満足すべき段階に達したので予め貯えてあつた太平洋及びケープタウン—昭和基地間の大気試料の測定にかかった。その結果太平洋上の試料が 320~340 p.p.m. 程度なのにケープタウン—昭和基地間の試料では値の高いものが多く最も高いものは 400 p.p.m. 以上であることを見たのであった。これに符号する事実は海洋観測値の pH より推定される CO₂ の分圧又直接三宅、猿橋法で分析した南極近くの海水の CO₂ の分圧の高いことで、高い大気中の CO₂ 含量が海中からの CO₂ の放出によるものとの解釈ができるわけではなかつた。ところが古い BUCH 等の Spitzbergen 辺の測定値では北極圏あたりでは却って大気中の CO₂

の含量が少ないということ、58年秋パリでスクリップス研究所の RAKESTRAW 教授に会ったとき示された南太平洋上の大気の CO₂ の含量が極めて一様に 320 p.p.m. 程度であることであつて、万一にも当方のガスの捕集や保存、運搬等の過程更に方法自体に何か誤差をもち込む原因が働いて大きな値になったとあって面目なしとあらゆる点より吟味したがこれという欠陥をつきとめることができず、昨年9月のニューヨークでの海洋学会議に出席してそこで開かれた SCOR の CO₂ の委員会に提示したのであった。

ところで米、スウェーデンでは主として赤外線吸収法で測定をやっているのであるが彼等のもち出した値は広い海洋上の値が殆ど一様であり、殊に日本の宗谷と前後して近い海域を航海した観測船の値がわれわれのような大きな値を示さぬのみか、他の海域と一向差のない値を報告している。赤外線法を取扱った経験のない日本としては彼等の主張するその方法の信頼性を覆す根拠はもたない。こちらはこちらの方法とそのチェックの信頼性をのべるだけで結果の対立はそのままにならざる外はなかったのである。彼等のは、なんか、どこかに日本の測定に誤差の原因があるのでないかというだけで、それがどの点にあるのだろうともいえない状態で会を終った欠點であり、私も心にわだかまりを残して引き上げる外なかったのである。そこで帰途立ちよったスクリップス研究所では一日がかりでそこでの装置と操作、殊にこちらと同じ原理で作った装置を仔細に検定した上、あらかじめ打合せて後からここを訪ねる筈の小山教授に問題点を書きのこす等のことをして戻ったわけである。やがてそこを訪ねた小山氏の帰朝を待って同氏の手で又別に新しい装置の組立てにかかったのだが漸く最近チェックも一通り終り、今度は越冬隊員が昭和基地附近で採集した試料を手がけることになった。ところがこれ等の試料が前回の試料に比較して更に CO₂ の含量の高いものを含むことが確実になったのである。殊に興味あるのは2月はじめ 325 p.p.m. 3月 424 p.p.m. 7月 933 p.p.m. 10月 530 p.p.m. と冬の暗い真中に CO₂ の極大が見られるという結果がでてきたことである。それは兎に角として南極及び周辺の大気の CO₂ 含量が高いことは最早動かせぬ事実といえる時期に達したように思う。

来る8月3日ヘルシンキでの CO₂ 委員会で外国学者がこれに対して如何に反応するか、興味をもって出席することである。

昨年ミンヘンでソ連の VINOGRADOV 教授に会ったときソ連では南極の地球化学研究はやっていな

いと答えた。私はそれを組織的なプロジェクトとしてはやっていないという意味に解している。それにも日本は南極特別委員会が地球化学部門の追加新設をしたことは英断といってよいと思う。われわれはその希望に対し満足な成果をもって答えたいと思う。今秋の地球化学討論会に南極問題を課題討論としてとり上げることになったのもこの点で特別な意味があると思う。

渡航を3日後に控えて急いで記したので書き方に不十分の点が多くあることと思うが御判読を希望する。

(7月2日'60)

会 務 報 告

委員会記事

1960. VI. 11. 本郷学士会館にて

- 標準試料の問題について委員長の VULKEN-BURG 宛 菅原委員長より本会の意見を回答した。
- Scripps Institution of Oceanography の HANS SUESS 教授が8月初旬日本へ立ち寄る時日本化学会と共に講演会を開くこととする。
- 在外会員の会費の取扱について協議した。

編集委員より

今回から写真を入れ、総説をのせることにしました。地球化学的に興味のある写真を提供して下されば幸です。(山崎一雄)

地球化学討論会 プログラム

昭和35年10月29日(土)~31日(月)

名古屋市千種区不老町

名古屋大学経済学部教室

第 1 日 (29日) 9.00—12.30

- 火山ガス中の塩素、臭素および沃素について ○杉浦 孜、水谷義彦、小穴進也(名大理) 15分
- 昭和新山の火山発散物 小穴進也(名大理) 20分
- 火山ガスの起源について 松尾禎士(東教大理) 20分
- 火成岩中の揮発成分 岩崎岩次、○吉田 稔(東工大) 20分

特 別 講 演

火山の 地 球 化 学

鎌田 放明(鹿児島大) 30分
松尾 禎士(東教大) 30分

5. 岩手火山におけるガスおよび湧水の地球化学的研究(I)

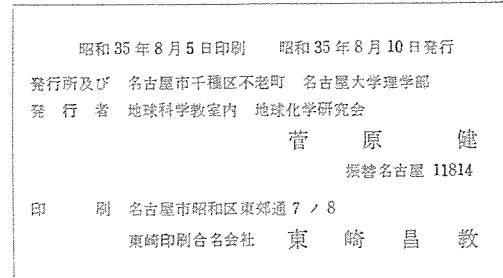
○後藤達夫、野口喜三雄、石川武男、一国雅巳(都立大) 15分

第 1 日 (29日) 13.30—17.00

- 熱力学から見た火山ガスの2, 3の性質 島津 康男(名大理) 20分
- 岩石の火山発散物による変質 岩崎岩次、小沢竹二郎、○平山光衛、松谷みどり(東工大) 17分
- 西日本火山岩類の化学的性質—山陰西部新生代火山岩類 ○倉沢 一、高橋 清(地質調査所) 20分
浅間山火山岩の主化学成分組成 松井 義人(東大理) 15分
- 大島火山岩の化学組成について バナジウムの含有量 岩崎岩次、○岩崎文嗣(東工大) 15分
- 阿蘇地方火山岩中のハロゲン元素について(III) 立野火山岩中の弗素、塩素について 田中省三(熊本大理) 17分
- 浅間火山産鉄質沈澱物の研究 小坂丈予(東大震研) 17分
- 酸性泉の成因について 岩崎岩次、○小沢竹二郎(東工大) 15分
- 特異な酸性泉としての秋田県川原毛温泉 ○鎌田政明、岩崎岩次、小沢竹二郎、吉田 稔(鹿児島大) 15分
- 温泉の化学的研究 温泉成分の含量比の示す意味について 太秦康光、○那須淑子、那須義和(北大理) 10分
- 温泉水中のRaA含量について 杉原 健(岡山大温泉研) 12分
- 別府温泉の化学的研究(第28報) 温泉成分の溶存状態(その2) 鉄、アルミニウムのコロイド状態について 古賀昭人(九大温研) 12分

第 2 日 (30日) 9.00—12.30

- カリウム・アルゴン法による年代決定 I 斎藤信房、○長沢 宏(東大理) 10分
- 日本海溝深海底土の Io-Th 法による年代決定 三宅泰雄、○杉村行勇(気象研) 15分



20. 種々の岩石および鉱物の常磁性共鳴吸収スペクトル
○藤原鎮男, 松永義夫, 松井義人, 高野琴代(東大理) 12分
21. 海水中の若干の希土類元素の定量
浜口博, ○大沢真澄, 小沼直樹(東教大理) 10分
22. 希望峯一リュッオホルム湾間において南極観測船宗谷(1959年度)により採集された
海水中の銅, 亜鉛の分布 鳥居鉄也, ○村田貞雄, 阿部哲也(千葉大文理) 10分
23. 南極オングル島付近のパドルの水質(第2報) 小坂丈予(東大地震研)
24. 南極周辺の天然水中の重水素濃度
千谷利三, 堀部純男, 小早川美津子(都立大理) 15分
25. 南極産岩石中の微量元素について
吉村 桃, ○立花啓助, 棚木一人(九大) 17分

特別講演

南極の地球化学

三宅泰雄(東教大) 30分
菅原健(名大理) 30分

第2日(30日) 13:30—17:00

26. 道後温泉およびその周辺温泉の弗素について
○瀬野錦藏(京大理) 10分
27. 秋田県玉川温泉の臭素及び硼素含量の変動について 上野精一(都立大理) 12分
28. 水晶の熱水反応により得られた溶液中におけるケイ酸の溶存状態(第1報)
○北原重登, 大島文男(福岡学芸大) 12分
29. 水晶の熱水反応により得られた溶液中におけるケイ酸の溶存状態(第2報) 食塩水
溶液における溶存状態 北原重登, ○大島文男(福岡学芸大) 12分
30. 硫酸による微斜長石の溶解(II) ○神谷宏, 一国雅巳(都立大理) 分
31. 酸性環境における閃亜鉛鉱の溶解(その2) ○一国雅巳, 神谷宏(都立大理) 12分
32. スカンジウムの鉱物に対する吸着および共沈現象について(続報)
吉村桃, ○立田清朗(九大) 12分
33. 硫球諸島産燐鉱石の地球化学的研究—弗素, 塩素およびマンガン含有量について
○兼島清, 岩崎岩次(東工大) 12分
34. 緑色凝灰岩中の微量元素について—凝灰岩の地球化学的研究(第9報)
入江敏勝(山形大文理) 10分
35. 東北日本内帯鉱床区硫化鉱物中の微量元素について(I) 硫化鉱物の微量元素と
鉱床との関係 ○高橋清, 安藤厚, 伊藤司郎(地質調査所) 12分
36. 東北日本内帯鉱床区硫化鉱物中の微量元素について(II) 浅廻高温鉱床(Xeno-
thermal鉱床)の例 高橋清, ○安藤厚, 伊藤司郎(地質調査所) 12分
37. 東北日本内帯鉱床区硫化鉱物中の微量元素について(III) 網状鉱床(Stock work
鉱床)の例 ○高橋清, 安藤厚, 伊藤司郎(地質調査所) 12分
38. 東北日本内帯鉱床区硫化鉱物中の微量元素について(IV) 鉱床の累帯分布との
関係 高橋清, 安藤厚, ○伊藤司郎(地質調査所) 12分
39. 南伊豆地方の金属鉱床の地化学探査の研究
○東野徳夫, 安藤直行(地質調査所) 15分
40. Allophane粘土とCa(OH)₂との反応について
○有泉昌, 大場正男(建設省土木研) 12分

第3日(31日) 9:00—12:30

41. 新潟ガス田の地球化学的研究(I) 堆積岩について 安藤直行(地質調査所) 15分
42. 新潟ガス田の地球化学的研究(II) 附隨水について 比留川貴(地質調査所) 12分

43. 新潟ガス田の地球化学的研究(III) 附隨水中の有機炭素, 有機窒素について
牧真一(地質調査所) 10分
44. 新潟ガス田の地球化学的研究(IV) 坑口ガス組成について
米谷宏(地質調査所) 10分
45. 天然ガスの化学的性質の表現法 岩崎岩次(東工大) 10分
46. ラドン放出能に関する2,3の問題 岩崎岩次, 平山光衛, 兵頭宏通(東工大) 12分
47. 鳥取県東郷鉱山のウランおよびウラン(IV), ウラン(VI)の分離定量の研究
阪上正信(岡山大温泉研) 12分
48. 荒川水系の化学組成について ○野口喜三雄, 後藤達夫, 上野精一, 斧田博(都立大) 12分
49. 水質汚染と自浄作用についての研究 北海道豊平川水系について
桑原鱗児, ○那須義和, 島貫光治郎, 江口静子(北大工) 10分
50. 汚濁水の化学的酸素消費量 ○富士川和子, 半谷高久(都立大理) 12分
51. 河川中の重金属含有量 ○鎌田政明, 大西富雄, 菅輪迪夫(鹿児島大) 12分
52. 感潮水域における河口堆積土の化学的研究 細川巖(福岡学芸大) 12分

第3日(31日) 13:00—17:00

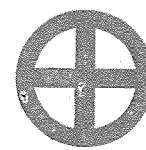
53. 放射性炭素による炭酸ガスの気圧, 水圧間の交換の研究
木越邦彦(学習院理) 12分
54. 海洋と大気との間の炭酸ガスの交換速度を支配する因子について
半谷高久(都立大理) 12分
55. ¹⁴Cによる炭酸ガスの水中への溶入速度の測定
三宅泰雄, ○浜田彬(東教大) 12分
56. CO₂の大気海洋間の交換
三宅泰雄, ○杉浦吉雄(気象研) 12分
57. 地上附近の大気オゾンと亜硝酸の関係
三宅泰雄, ○川村清, 桜井澄子(気象研) 12分
58. 地球高空において光分解された水量(II) 室住正世(地質調査所) 15分
59. 降水中の⁷Beと気象との関係 三宅泰雄, ○大塚泰郎(東教大理) 12分
60. ⁸⁹Srの落下と気象との関係
三宅泰雄, ○猿橋勝子, 葛城幸雄, 金沢昭子(気象研) 12分
61. 檜名湖におけるSr-90の行動について(第4報)
○荒木匡, 半谷高久(都立大理) 12分
62. フォールアウト中のCs-137とSr-90について
伊沢正実, ○坪田博行(放医研)
永井允(予研) 10分
63. 植物におけるSr-90濃度の地域差と経年変化 1954~9年
○永山修, 玉置武, 柴田信男(大阪府大) 10分
64. 人体におけるルビジウム, セシウムおよびカリウムの分布
○山県登, 田島栄作(国立公衆衛生院) 10分
65. 生地球化学研究のための植物試料採取法
緒方行治, 山田富佐子, ○武藤覚(横浜国立大) 12分
66. 温泉堆積物の地球化学的研究(III) 層状堆積物について
香山勲, ○池畠昭(北海道学芸) 10分

懇親会 10月31日17時30分より 王山荘にて 会費 400円

Shimadzu

新文化を創造する 島津科学機器

科学機器／放射線機器／電気計器
産業機器／原子力機器／航空機器



島津製作所

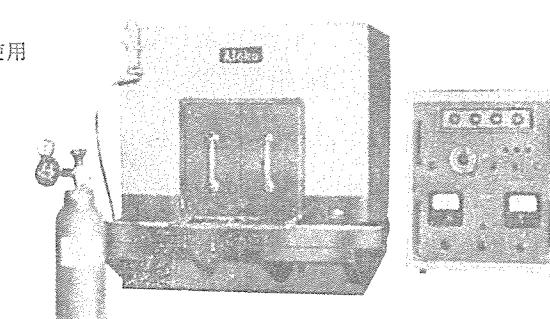
本社 京都市中京区河原町二条南 電 ② 6161
支店 東京・大阪・福岡・名古屋・広島・札幌

低バックグラウンド放射能測定装置

測定計数管の周囲に多数の宇宙線用GM管を配置し、さらに外部を厚い鉄層でおおって、逆同時計数を行わせ、バックグラウンド計数を極度に少なくした最新の装置で、これによって数 cpm 程度の低放射能(β線)の測定が初めて可能になりました。

◎LBC-1型 (固体試料用)

測定計数管(ガス・フロー・カウンター) Qガス使用
しゃへい計数管 約27本
鉄層の厚さ 20 cm (3.5トン)
逆同時計数器 ガイガー領域
バックグラウンド 1 cpm



Aloka LBC-1型

株式
会社

日本無線医学研究所

東京都三鷹市上連雀930 (日本無線株式会社)
電話 武藏野 (022) (3) 4111~9

JRC

日本無線株式会社

東京営業所 東京都渋谷区千駄ヶ谷4の693 電話東京(34)0111(8) 0431(2)
大阪支社 大阪市北区堂島中1の22 電話 福島 (34) 0556~9

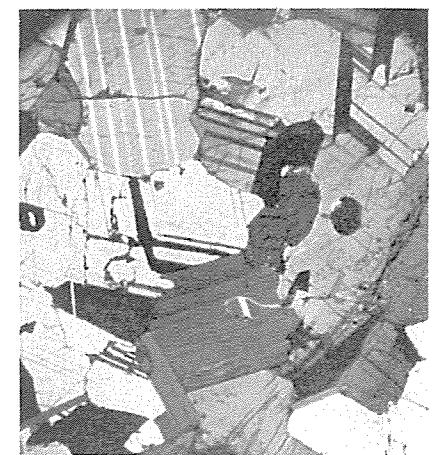
地球化学研究会ニュース

No. 14

1960. X. 31



1



2



3



4

(顕微鏡写真に関連して)

南極昭和基地附近の二・三の転石

諫訪 兼位・水谷伸治郎(名大・理・地球)

下記の3種の昭和基地附近の岩石(いざれも転石)を観察する機会を得たので簡単に紹介する。

岩石 I.柘榴石・黒雲母・紫蘇輝石・角閃石白粒岩
(Garnet-biotite-hypersthene-hornblende granulite) 名古屋市豊田小学校所蔵

岩石 II.柘榴石・黒雲母花崗岩又は花崗岩質片麻岩
(Garnet-biotite granite or granite gneiss) 宗谷の航海士坪井清彦氏より名古屋大学山崎一雄教授へ寄贈されたもの。

岩石 III.含白雲母・黒雲母片麻状花崗岩
(Muscovite bearing biotite gneissose granite)

名古屋市白鳥小学校所蔵

写真 1.柘榴石-黒雲母-紫蘇輝石・角閃石白粒岩(岩石 I). 黒雲母(黒色鮮片状のもの)-紫蘇輝石割目のある白色粒状のもの-角閃石割目のある灰黒色粒状のものの三鉱物が密接に相伴い相接して産出することを示す。白色部は斜長石。×18. 下方ニコルのみ。

写真 2.(岩石 I). 斜長石が顕著な聚片双晶を示し、かつ累帶構造(線状の縞模様を示すもの)のみられないことを示す。×18. 十字ニコル。

写真 3. 含白雲母・黒雲母片麻状花崗岩(岩石 III). 微斜長石構造の顕著なカリ長石(中央の格子模様を示すもの)を示す。×20. 十字ニコル。

写真 4.柘榴石・黒雲母花崗岩又は花崗岩質片麻岩(岩石 II).柘榴石を示す。×18. 十字ニコル(ただし上方ニコルを60°廻転)。

昭和基地附近に露出する岩石は立見辰雄、菊池徹両氏[南極資料, No. 8, 1-21(1959)]により次の8種類に区別されている。

(1) 角閃石・輝石閃綠岩質片麻岩類, (2) マーブルおよび珪岩, (3) 塩基性変成岩類, (4) 柘榴石・黒雲母-花崗閃綠岩質片麻岩類, (5) 黒雲母花崗片麻岩類および黒雲母花崗岩類, (6) ベグマタイト, (7) 氷河堆積物, (8) 含介化石砂礫層。

我々の観察した岩石 I は(3)のあるものに、岩石 II は(4)のあるものに、岩石 III は(5)のあるものに相当すると考えられる。

我々のこのノートの発表を諒とせられた立見辰雄氏、便宜を与えられた山崎一雄教授と豊田小学校長長岡兼弥氏、以上3氏に御礼を申し述べる。

緒 説

標準試料 G-1 および W-1 の微量元素含有量

黒田 六郎(東教育大理)

1951年 FAIRBAIRN³²⁾らは、多数の分析者が同一珪酸塩岩石を分析した場合の再現性についての詳しい研究結果を公表した。このとき用いられた共通試料が G-1(花崗岩, Westerly, Rhode Island) および W-1(輝綠岩, Centerville, Virginia) である。続いて 1952 年、これらの試料は、我が国を始め世界 11ヶ国に送られ、35 の研究室の化学者がこの inter-laboratory test に参画した³³⁾。

このような企画のはじめの目的は、分光分析による主成分定量用の標準試料をうることにあったが、結果はそれにもまして珪酸塩主成分および微量元素分析の再現性および正確さに関する貴重な寄与をなした。特に微量元素については、現在でもなお新しい分析値が次々と提示されつつあり、G-1, W-1 は微量元素における reference standard としての意義もまた、非常に大きいものになった。文献に従っても、同一試料について、このように多数の微量元素の定量値が示された例は見当らないし、また同一試料中の同一元素についてかくも多数の分析値が出された例も乏しい。しかも分析法は多岐にわたり、両試料についての報告値は、分析化学的にみても、重要な示唆にとむものと言いうことができる。

G-1, W-1 中の微量元素については、すでに AHRENS¹⁾によって整理され、当時の値を基にして各元素について recommended value があたえられたが、以後新しいデータが附加されるに及んで、recommended value の改正を余儀なくされた元素もある。我が国では、大西⁴³⁾のまとめた表があり、最近では GREEN²⁾の Geochemical Table にも掲載されているが、近く AHRENS および FLEISCHER により、新しい recommended value が示されるはずである。

筆者は、文献に散在している G-1, W-1 の微量元素定量値を集め、それに東京教育大学理学部浜口研究室において求められたいいくつかの未公表のデータをあわせて、微量元素一覧表を作った。元素によっては分析値がよく収斂し、最も確からしい値を推測しうる段階にあるものもあるが、まだ散らばりの大きい元素も少なくない。ここでは単に各研究者の値を羅列することにした。含有量は元素としての p.p.m. である。

文献の見落しそのほか不備な点も多いと思うが、御叱正いただければ幸いである。

G-1 および W-1 の微量元素含有量

元素	岩石名	方法	含有量 (p.p.m.)	著者 (年代)	文献	元素	岩石名	方法	含有量 (p.p.m.)	著者 (年代)	文献
As	G-1	C	1.0	G	(2)	Cl	G-1	C	85	KURODA(1950)	(10)
		C	1.0	大西(1955)	(4)			PT	80	KURODA(1951)	(11)
		A	0.67	浜口, 安永(1960)	(49)			C	40	岩崎, 桂, 坂戸, 平山(1957)	(12)
	W-1	C	1.8	G	(2)		W-1	C	220	KURODA(1950)	(10)
		C	1.8	大西(1955)	(4)			PT	205	KURODA(1951)	(11)
		A	2.2	浜口, 安永(1960)	(49)			C	190	岩崎, 桂, 坂戸, 平山(1957)	(12)
	Au	G-1	0.01	G	(2)		Co	G-1	<2-10 [(4)]	A	(1)
		A	0.0095	SMALES(1955)	(5)			2	G	HARVEY(1954)	(2)
		A	0.0045	VINCENT(1960)	(6)			S	<5	山崎, 飯田, 横井(1955)	(1)
	W-1	A	0.018	G	(2)			S	<1	山崎, 飯田, 横井(1955)	(48)
		A	0.018	SMALES(1955)	(5)			A	2.1	SMALES(1955)	(5)
		A	0.0084	VINCENT(1960)	(6)			P	0	SMYTHE(1955)	(9)
		A	0.0049	浜口, 大沢(1960)	(49)			S	3	HAWLEY(1956)	(3)
B	G-1		7-20	G	(2)			S	5	YOUNG(1958)	(13)
			2.6-10 [(5)]	A	(1)			S	<2	MCKENZIE(1958)	(15)
			10-20	G	(2)			S	~2(r)	MCKENZIE(1958)	(15)
	Ba	G-1	1300-3000 [1300]	A	(1)			S	<5	浜口, 根岸	—
			1300	G	(2)			W-1	25-55 [36]	A	(1)
			1000	HARVEY(1954)	(1)			S	41	G	(2)
			1200	山崎, 飯田, 横井(1955)および私信	(48)			S	26	HARVEY(1954)	(1)
			1340	HAWLEY(1956)	(3)			S	25	飯田, 山崎(1954)	(7)
	W-1	A	2000	浜口, 大沢(1960)	(49)			A	49	SMALES(1955)	(5)
			150-390 [270]	A	(1)			P	23±1	SMYTHE(1955)	(9)
			170	G	(2)			?	30	BURWASH(1956)	(16)
			100	HARVEY(1951)	(1)			S	43	HAWLEY(1956)	(3)
			270	飯田, 山崎(1954)	(7)			C	27	桂(1956)	(50)
Be	G-1		3.3	G	(2)			S	57	YOUNG(1958)	(13)
		S	4	HAWLEY(1956)	(3)			S	45	MCKENZIE(1958)	(15)
			0.78	G	(2)			S	36±7(r)	MCKENZIE(1958)	(15)
Bi	G-1	S	0.09	BROOKS(1960)	(8)			S	55±10	浜口, 黒田, 根岸(1959)	(17)
			200	G	(2)			Cr	G-1	8-30[20]	A
			200	G	(2)			S	27	G	(2)
Cd	G-1	P	~5	G	(2)			S	30	HARVEY(1954)	(1)
		P	5±2	SMYTHE(1955)	(9)			S	10	山崎, 飯田, 横井(1955)	(48)
		S	~0.05	BROOKS(1960)	(8)			S	19	HAWLEY(1956)	(3)
	W-1	P	~5	G	(2)			S	21	YOUNG(1958)	(13)
		P	4±4	SMYTHE	(9)			S	18	浜口, 根岸	—
		S	0.08	BROOKS(1960)	(8)			W-1	100-150 [130]	A	(1)
Ce	G-1		50-1400?	G	(2)			S	140	G	(2)
		S	600	BERMAN(1957)	(42)			S	120	HARVEY(1954)	(1)
Ce	G-1	X	700~1400	ADLER(1957)	(42)			S	116	HAWLEY(1956)	(3)
			70?	G	(2)			S	130	YOUNG(1958)	(13)
	W-1		70	BERMAN(1957)	(42)			S	100	飯田, 山崎(私信)	—
			70	G	(2)			S	139±19	浜口, 黒田, 根岸(1959)	(17)

元素	岩石名	方法	含有量 (p.p.m.)	著者	(年代)	文献
Cs	G-1		2.5 [(2.5)]	A	(1)	
			1.5	G	(2)	
	W-1		1.08	G	(2)	
Cu	G-1		5-20[11]	A	(1)	
			13	G	(2)	
	A	9.5	SMALES(1955)	(5)		
		C	13	SHREEVE(1955)	(18)	
	P	17±16	SMYTHE(1955)	(9)		
		S	11, 16	HAWLEY(1956)	(3)	
	S	15	MCKENZIE(1958)	(15)		
		S	13±3(r)	MCKENZIE(1958)	(15)	
	S	15	SHAW(1958)	(19)		
			9.5	FLEISCHER (to be published)	—	
	S	10	浜口, 安永	—		
		A	16	浜口, 安永(1960)	(49)	
	S	8	山崎, 飯田(私信)	—		
W-1	44-140 [110]	A	(1)			
		G	(2)			
	A	112	SMALES(1955)	(5)		
		C	112	SHREEVE(1955)	(18)	
	P	110	SMYTHE(1955)	(9)		
		S	100±11	HAWLEY(1956)	(3)	
	S	160	MCKENZIE(1958)	(15)		
		S	135	MCKENZIE(1958)	(15)	
	X	112±19 (r)	MCKENZIE(1958)	(15)		
		S	130	HOWER(1957)	(20)	
	S	118	浜口, 安永(1960)	—		
		A	120	浜口, 安永(1960)	(49)	
	S	80	山崎, 飯田(私信)	—		
Eu	G-1	A	(0.8)	浜口, 大沢(1960)	(49)	
F	G-1		450-900 [740]	A	(1)	
			700?	G	(2)	
	C	790	HOLLINGWORTH (1957)	(21)		
		W-1	200 [(200)]	A	(1)	
	W-1	190?	G	(2)		
		200	HOLLINGWORTH (1957)	(21)		

元素	岩石名	方法	含有量 (p.p.m.)	著者	(年代)	文献
Ga	G-1		15-20 [17.5]	A	(1)	
	S	20	G	(2)		
	C	10	HARVEY(1954)	(1)		
	C	21.5±0.4	大西(1956)	(22)		
	C	21.3±0.3	CULKIN(1958)	(23)		
	S	33	SHAW(1958)	(19)		
		20	FLEISCHER (to be published)	—		
	S	23	McKENZIE(1958)	(15)		
	X	18±2(r)	McKENZIE(1958)	(15)		
	S	20	McKENZIE(1958)	(15)		
		17.2±1.2	浜口, 根岸	—		
	W-1		11-20 [14.5]	A	(1)	
	S	15	G	(2)		
	C	20	HARVEY(1954)	(1)		
	C	19	大西(1956)	(22)		
	S	19	浜口, 戸村(1958)	(24)		
	FM	14	浜口, 戸村(1958)	(24)		
	S	28	SHAW(1958)	(19)		
		15	FLEISCHER (to be published)	—		
	S	23	McKENZIE(1958)	(15)		
	X	17±3(r)	McKENZIE(1958)	(15)		
	C	24	McKENZIE(1958)	(15)		
	C	21.5±0.4	CULKIN(1958)	(23)		
	S	13.6±1.2	浜口, 黒田, 根岸 (1959)	(17)		
Ge	G-1		1.0	G	(2)	
	C	0.9	大西(1956)	(26)		
	C	1.3	BURTON(1959)	(25)		
	W-1		1.6	G	(2)	
	C	1.6	大西(1956)	(26)		
	C	2.0	BURTON(1959)	(25)		
In	G-1		0.026	G	(2)	
	W-1		0.064	G	(2)	
La	G-1		60-430 [160]	A	(1)	
	S	140	G	(2)		
	S	100	HARVEY(1954)	(1)		
	S	70	山崎, 飯田, 横井 (1955)	(48)		
	S	200	BERMAN(1957)	(42)		
	S	160	YOUNG(1958)	(13)		
	A	122	浜口, 大沢(1960)	(49)		
	W-1		32[(32)]	A	(1)	
	S	~30	G	(2)		
	S	<5	HARVEY(1954)	(1)		
	S	60	浜田, 山崎(1954)	(7)		
	S	30	BERMAN(1957)	(42)		
	S	26	YOUNG(1958)	(13)		
	A	27	浜口, 大沢(1960)	(49)		

元素	岩石名	方法	含有量 (p.p.m.)	著者	(年代)	文献
Li	G-1		9-20[22]	A	(1)	
	FP	24	G	(2)		
	S	22.5	ELLESTAD(1955)	(27)		
	S	26	SHAW(1960)	(28)		
	S	22	飯田(私信)	—		
	W-1		9-20 [9]	A	(1)	
	FP	14	G	(2)		
	S	14	ELLESTAD(1955)	(27)		
	S	12	SHAW(1960)	(28)		
	S	8	飯田(私信)	—		
Mo	G-1		<4~14 [5.5]	A	(1)	
		9	G	(2)		
	C	6.6	KURODA, P. K. (1954)	(29)		
	S	4	HAWLEY(1956)	(3)		
	S	7	McKENZIE(1958)	(15)		
	S	~7(r)	McKENZIE(1958)	(15)		
	W-1		<4~5 [(0.5)]	A	(1)	
	C	0.5?	G	(2)		
	C	0.5	KURODA, P. K. (1954)	(29)		
	S	5	McKENZIE(1958)	(15)		
	S	~5(r)	McKENZIE(1958)	(15)		
Nb	G-1		19	G	(2)	
	C	21.7 (標準偏差 0.9)	GRIMALDI(1960)	(30)		
	W-1		9.6 (標準偏差 0.6)	GRIMALDI(1960)	(30)	
Nd	G-1		80 [(80)]	A	(1)	
	S	80?	G	(2)		
	S	100	BERMAN(1957)	(42)		
	W-1		50?	G	(2)	
	S	50	BERMAN(1957)	(42)		
Pb	G-1		14-50 [27]	A	(1)	
		48	G	(2)		
	S	30	山崎, 飯田, 横井 (1955)	(48)		
	S	26	WEDEPOHL (1956)	(33)		
	S	20-24	HAWLEY(1956)	(3)		
	S	56	SHAW(1958)	(19)		
		50	FLEISCHER (to be published)	—		
	W-1		5-20[7] 7-20?	A	(1)	
	S	<30	G	(2)		
	S	6	飯田, 山崎(1954)	(7)		
	S	<10	WEDEPOHL(1956)	(33)		
Pd	G-1		<0.01	G	(2)	
	A	<0.01	SMALES(1955)	(5)		
	W-1		0.019	G	(2)	
	A	0.019	SMALES(1955)	(5)		

元素	岩石名	方法	含有量 (p.p.m.)	著者 (年代)	文献
Rb	G-1	250-590 [570]	A (1)		
		205	G (2)		
		I 216	HERZOG(1955) (34)		
		A 239	SMALES(1955) (5)		
		FP 205	HORSTMAN (1956) (35)		
	W-1	?	212	BAADSGAARD (1956) (16)	
		A 219	CABELL(1957) (44)		
		I 214	SMALES(1957) (45)		
		S 283	SHAW(1960) (28)		
		15-64[64] 19	A (1)		
S	G-1	28.5	G (2)		
		I 27	HERZOG(1955) (34)		
		A 22	SMALES(1955) (5)		
		FP 22	HORSTMAN(1956) (35)		
		A 21.4	CABELL(1957) (44)		
	W-1	I 21.3	SMALES(1957) (45)		
		S 24	SHAW(1960) (28)		
		S 26	飯田(私信)	—	
		100	G (2)		
		100	G (2)		
Sb	G-1	A	0.6	G (2)	
		A	0.28	浜口, 安永(1960) (49)	
	W-1	A	1.2	G (2)	
		A	0.95	浜口, 安永(1960) (49)	
Sc	G-1	<3~4 [(3)]	A (1)		
		6	G (2)		
		S 4	HARVEY(1954) (1)		
		S 2.8	YOUNG(1958) (13)		
		A 2.7	KEMP(1960) (37)		
	W-1	S 35.1±4.8	浜口, 戸村(1960) (49)		
		15-50 [37]	A (1)		
		S 52	G (2)		
		S 70	HARVEY(1954) (1)		
		S 36	KVALHEIM(1954) (1)		
Sm	G-1	S 63	YOUNG(1958) (13)		
		S 35.1±4.8	浜口, 戸村, 黒田 (1958) (41)		
	W-1	A 34.0	KEMP(1960) (37)		
		A 34	浜口, 戸村(1960) (49)		
Sn	G-1	A 11	浜口, 大沢(1960) (49)		
		W-1	A 5	浜口, 大沢(1960) (49)	
	G-1	C 2.3	G (2)		
W-1	C 8.8	S 8.8	大西(1957) BROOKS(1960) (8)		
	C 3?	G (2)			
	2.8	S 8.7	大西(1957) BROOKS(1960) (8)		

元素	岩石名	方法	含有量 (p.p.m.)	著者 (年代)	文献
Sr	G-1	120-900 [280]	A (1)		
		236	G (2)		
		220	HERZOG(1954) (1)		
		290	山崎, 飯田, 横井 (1955)および私信 (48)		
		I 233	HERZOG(1955) (34)		
	W-1	S 267	TUREKIAN(1956) (39)		
		I 262	TUREKIAN(1956) (39)		
		S 440	HAWLEY(1956) (3)		
		120-450 [290]	A (1)		
		180	G (2)		
Ta	G-1	1.6	G (2)		
		1.59	ATKINS(1960) (46)		
		0.47	G (2)		
		0.48	ATKINS(1960) (46)		
		52	G (2)		
	W-1	2.2	G (2)		
		1.3	BROOKS(1960) (8)		
		0.05	BROOKS(1960) (8)		
		3.8	G (2)		
		3.4	SMALES(1957) (47)		
U	G-1	2.7	浜口, 大沢(1960) (49)		
		0.52	G (2)		
		0.50	SMALES(1957) (47)		
		0.28	浜口, 大沢(1960) (49)		

元素	岩石名	方法	含有量 (p.p.m.)	著者 (年代)	文献
V	G-1	8-26[18]	A (1)		
		20	G (2)		
		<20	HERZOG(1954) (1)		
		20	山崎, 飯田, 横井 (1955)および私信 (48)		
		19, 16	HAWLEY(1956) (3)		
	W-1	24	YOUNG(1956) (13)		
		38	MCKENZIE(1958) (15)		
		21±7(r)	MCKENZIE(1958) (15)		
		14 (3185 Å)	SHAW(1958) (40)		
		11.5 (3102 Å)	SHAW(1958) (40)		
W-1	G-1	170-340 [240]	A (1)		
		250	G (2)		
		250	HERZOG(1954) (1)		
		100	飯田, 山崎(私信) —		
		260	HAWLEY(1956) (3)		
	W-1	308	YOUNG(1958) (13)		
		310	MCKENZIE(1958) (15)		
		320	MCKENZIE(1958) (15)		
		255±35 (r)	MCKENZIE(1958) (15)		
		230 (3185 Å)	SHAW(1958) (40)		
Y	G-1	120 (3102 Å)	SHAW(1958) (40)		
		236±27	浜口, 黒田, 根岸 (1959) (17)		
		246	KEMP(1960) (37)		
		10-30 [21]	A (1)		
		19 <20	G (2)		
	W-1	20	BERMAN(1957) (42)		
		35	A (1)		
		35	G (2)		
		30	HERZOG(1954) (1)		
		30-50	BERMAN(1957) (42)		
Yb	G-1	1	G (2)		
		1	ADLER(1957) (42)		
W-1	G-1	4	G (2)		
		2	BERMAN(1957) (42)		

- 注
- L. H. AHRENS¹⁾: Quantitative Spectrochemical Analysis of Silicate (1954) 記載の値は、各分析者の提出した分析値の範囲を示し、[] 内に AHRENS の求めた recommended value を記載した。なお分析者として名前が挙げられている人は次の通りである。所属は 1954 年当時のものそのままを書いた。
 - R. L. MITCHELL, Macaulay Institute of Soils Research, Aberdeen.
 - K. J. MURATA, U. S. Geological Survey.
 - L. G. GORFINKLE, L. H. AHRENS, Dept. of Geology and Geophysics, M. I. T.
 - S. R. NOCKOLDS, Dept. of Petrology and Mineralogy, Cambridge Univ.
 - D. M. SHAW, G. R. WEBBER, Dept. of Geology, McMaster Univ., Hamilton, Canada.
 - M. H. HEY, British Museum.
 - H. W. LAKIN et al., U. S. Geological Survey.

H. BLOOM, U. S. Geological Survey.
2. GREEN²⁾ の Geochemical Table 記載の値はすべて集録した。著者名 G と略記。

3. 可能な限り、用いた分析法を併記したが、分析法は次の略号によって記載した。

A: 放射化分析 C: 比色分析

FP: 炎光分析 FM: 融光分析

I: 同位体希釈 P: ポーラログラフ分析

PT: 電位差滴定 S: 発光分光分析

X: 融光X線分析

4. 著者によっては、多くの分析値を併記しているものがあるが、この場合は平均値を挙げた。

5. MCKENZIE (1958)¹⁵⁾ は、多数の元素について、最も確からしい値を推定しているが、これは分析値の次に (r) をつけて示した。

6. Cu, Ga, Pb についての FLEISCHER の値は SHAW (1958)¹⁹⁾ の論文より引用したものである。

7. バナジウムについての SHAW (1958)⁴⁰⁾ の値の次の数字は、使用スペクトル線波長。SHAWによれば、従来使用されていた 3185 Å の線は弱いカルシウム線の妨害をうけるため、この線を使って求めた従来の W-1 中のバナジウムの値は非常に不確実であり、代って 3102 Å の線を用いるべきであるという。しかるに最近 KEMP および SMALES³⁷⁾ によって求められた値(放射化分析)は、むしろ 3185 Å を用いた従来の値によく一致している。

8. SMALES (1955)⁵⁾ の金の値(分析者 VINCENT)については、放射化分析におけるモニターの自己遮蔽の影響が指摘され、その影響を考慮した更に信頼すべき値として VINCENT (1960)¹⁶⁾ の値が提出された。

本稿を草するに当って種々御配慮を頂いた三宅泰雄・浜口博両先生に厚く御礼申し上げるとともに、多くの点で御協力いただいた大沢真澄修士に謝意を表す。

校正追記

本稿印刷中にカドミウム⁵¹⁾、銀⁵²⁾、タリウム⁵³⁾の放射化分析による値が出された。

文献

- 1) L. H. AHRENS, Quantitative Spectrochemical Analysis of Silicates, Pergamon Press, London (1954).
- 2) J. GREEN, Bull. Geol. Soc. Amer., 70, 1127 (1959).
- 3) J. E. HAWLEY, G. MAC DONALD, Geochim. Acta, 10, 197 (1956).
- 4) H. ONISHI, E. B. SANDELL, Geochim. Acta, 7, 1 (1955).
- 5) A. A. SMALES, Geochim. Acta, 8, 200 (1955).
- 6) E. A. VINCENT, J. H. CROCKET, Geochim. Acta, 18, 143 (1960).
- 7) 飯田, 山崎, 日化, 75, 189 (1954).
- 8) R. R. BROOKS, L. H. AHRENS, S. R. TAYLOR, Geochim. Acta, 18, 162 (1960).
- 9) L. H. SMYTHE, B. M. GATEHOUSE, Anal. Chem., 27, 901 (1955).
- 10) P. K. KURODA, E. B. SANDELL, Anal. Chem., 22, 1144 (1950).
- 11) I. M. KOLTHOFF, P. K. KURODA, Anal. Chem., 23, 1304 (1951).
- 12) 岩崎, 桂, 坂戸, 平山, 日化, 78, 164 (1957).
- 13) E. J. YOUNG, Geochim. Acta, 13, 339 (1958).
- 14) R. A. GEIGER, E. B. SANDELL, Anal. Chim. Acta, 16, 346 (1957).
- 15) R. M. MCKENZIE, A. C. OERTEL, K. G. TILLER, Geochim. Acta, 14, 68 (1958).
- 16) S. S. GOLDICH, E. H. OSLUND, Bull. Geol. Soc. Am., 67, 811 (1956) 参照。
- 17) 浜口, 黒田, 根岸, Talanta, 3, 207 (1959); Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 901 (1960).
- 18) J. M. SHREEVE, M. S. Thesis, Univ. of Minnesota (1955).
- 19) D. M. SHAW, D. WICKREMASINGHE, C. YIP, Spectrochim. Acta, 13, 197 (1958).
- 20) J. HOWER, T. W. FANCHER, Science, 125, 498 (1957).
- 21) R. P. HOLLINGWORTH, Anal. Chem., 29, 1130 (1957).
- 22) 大西, 科学, 26, 306 (1956) および私信。
- 23) F. CULKIN, J. P. RILEY, Analyst, 83, 208 (1958); J. Mar. Biol. Ass. U. K., 37, 607 (1958).
- 24) 浜口, 戸村, 分析化学, 7, 105 (1958).
- 25) J. D. BURTON, F. CULKIN, J. P. RILEY, Geochim. Acta, 16, 151 (1959).
- 26) 大西, Bull. Chem. Soc. Japan, 29, 686 (1956).
- 27) R. B. ELLESTAD, E. L. HORSTMAN, Anal. Chem., 27, 1229 (1955).
- 28) D. M. SHAW, O. C. WICKREMASINGHE, J. N. WEBER, Anal. Chim. Acta, 22, 398 (1960),
- 29) P. K. KURODA, E. B. SANDELL, Geochim. Acta, 6, 35 (1954).
- 30) F. S. GRIMALDI, Anal. Chem., 32, 119 (1960).
- 31) 桂, 日化, 77, 1362 (1956).
- 32) H. W. FAIRBAIRN, W. G. SCHLECHT, R. E. STEVENS, W. H. DENNEN, L. H. AHRENS, F. CHAYES, U. S. Geol. Survey Bull., No. 980 (1951).
- 33) K. H. WEDEPOHL, Geochim. Acta, 10, 69 (1956).
- 34) L. F. HERZOG, W. H. PINSON, JR., Geochim. Acta, 8, 295 (1955).
- 35) E. L. HORSTMAN, Anal. Chem., 28, 1417 (1956).
- 36) H. W. FAIRBAIRN, Geochim. Acta, 4, 143 (1953).
- 37) D. M. KEMP, A. A. SMALES, Geochim. Acta, 18, 149 (1960).
- 38) 大西, E. B. SANDELL, Geochim. Acta, 12, 262 (1957).
- 39) K. K. TUREKIAN, P. W. GAST, Spectrochim. Acta, 8, 108 (1956).
- 40) D. M. SHAW, Geochim. Acta, 15, 159 (1958).
- 41) 浜口, 戸村, 黒田, 日化, 79, 504 (1958).
- 42) S. BERMAN, Geochim. Acta, 12, 271 (1957).
- 43) 大西, 化学の領域, 11, 7 (1957).
- 44) M. J. CABELL, A. A. SMALES, Analyst, 82, 390 (1957).
- 45) A. A. SMALES, R. K. WEBSTER, Geochim. Acta, 11, 139 (1957).
- 46) D. H. F. ATKINS, A. A. SMALES, Anal. Chim. Acta, 22, 462 (1960).
- 47) L. H. AHRENS et al., Physics and Chemistry of the Earth, Vol. II, p. 42 (1957), Pergamon Press, London.
- 48) 山崎, 飯田, 横井, J. Earth Sci., Nagoya Univ., 3, 58 (1955).
- 49) 浜口その他, Geochim. Acta. 印刷中。
- 50) 桂, 日化, 77, 1548 (1956).
- 51) E. A. VINCENT, L. I. BILEFIELD, Geochim. Acta, 19, 63 (1960).
- 52) D. F. C. MORRIS, R. A. KILICK, Geochim. Acta, 19, 139 (1960).

地球化学関係の会議出席報告

菅原 健

私は去る 7 月 5 日羽田発、8~9 両日 デンマークコペンハーゲンでのユネスコ第 5 国際海洋学諮問委員会、11~16 日海洋学政府間会議、16~17 日の SCOR インド洋国際調査会議、23~24 日フィンランドヘルシンキでの SCOR 会議について同地で 25 日より 8 月 6 日まで開催の国際測地学及び地球物理学会議に出席、そのあとスニーデン、エルケン湖畔のウツラ大学臨海実験所を訪ねた後 8 月 15 日からコペンハーゲンで開かれた国際地質学会議の間に開かれた IUPAC の地球化学委員会及びその委員会と The Geochemical Society の共催になる二つの地球化学シンポジウムに出席、このあとナボリ臨海実験所へ行き、トルコを経て 5 日間イスラエルを訪ね同国地質調査所の好意で地球化学関係の諸機関と狭い国ながらその殆ど全土を廻って乾燥地帯というもの概念を得る機会を得て 9 月 7 日羽田に戻った。

旅行の殆どすべてが地球化学に関連したものであったと言えるがその中で本会員にお知らせする必要と思われる点をかいづまんで下に記すこととする。

この中ユネスコ関係の項目については別にユネスコ資料 2 号に詳細執筆の旨で、またやや細かい報告は日本学術会議海洋学特別委員会への印刷物として提出することになっているので御関心の向きはそれを御覧願いたい。

又 Commission on Geochemistry, IUPAC が催したシンポジウムの講演の内容は IUPAC の資料誌に印刷公刊されることになっている。詳しくはそれを見られたい。

1. 海洋学政府間会議 (Intergovernmental Conference on Oceanographic Research) と政府間海洋学委員会 (IOC, Intergovernmental Oceanographic Commission, UNESCO). ユネスコ国際海洋学諮問委員会 (IACOMS, UNESCO) の提案によりユネスコは加盟各国の中海洋学に興味を寄せる国々に呼びかけて 1960 年 7 月 11~16 日デンマークコペンハーゲンに政府間会議を開き新たに政府間海洋学委員会を設けることに決定し、この委員会は来る 11 月バリで開催のユネスコ総会の議を経て発足する。コペンハーゲンの会議は 34 国の参加、日本の代表団は松井ズエーデン大使が首席代表、それに在バリ戸田参事官、それに科学者として菅原と三宅泰雄、宇田道隆両氏が加わった。

新委員会はユネスコ内に海洋学室 (Office of Oceanography) をもち国際海洋研究の促進、連絡を強化することを目的として国際的共同調査、情報交換、分析方法の統一、標準化、海洋研究者の養成等に力を入れるもので加盟各国の中でも日本は米、ソ、英と共にこれへの貢献を強く期待されているものである。具体的に 1963~64 年に最高潮の活動が予定されているインド洋共同調査、また海洋研究者の養成についてはかなりの数の外国からの希望者を受入れてその訓練の任に当ることも要請される見込であるので海洋関係の本研究会員の大きな活動を希望せねばならないと思う。

2. 國際科学連合評議会 (ICSU) の海洋学特別委員会 (SCOR)。これは 7 月 16~19 日コペンハーゲンで、8 月 23~24 日ヘルシンキで、またそれにつづく第 12 回国際測地学及び地球物理学会議の会期中、委員会及びその Working groups の会合を重ね前記国際インド海洋調査企画、化学分析法の統一標準化問題、海洋の炭酸ガス問題等を討議した。これらの会合には本会委員の三宅泰雄氏、Working groups のメンバーの菅原と宇田氏が出席した。あげた題目からも明らかのように日本の地球化学研究に直接関係のある多くの結論に到達した。これらについては別に報告する機会があると思う。

3. 第 12 回国際測地学及び地球物理学会議。フィンランド、ヘルシンキ大学で 7 月 25 日~8 月 7 日に亘り開催され年代決定のシンポジウムのほか、海洋、火山、陸水、気象にわたり地球化学関係の研究発表があり、特に海洋関係では海水を大気の間の炭酸ガス交換や同化作用、また各種元素の行動についての報告があり、会議の中での地球化学の比重が大きくなっているのが著しかった。本会員では三宅泰雄、久野久、八木健三の諸博士の外私が出席した。炭酸ガス問題では三宅博士の講演があり、半谷高久氏の報告が紹介され、また私は南極冰雪シンポジウムで南極の雪、氷、プール水等の化学成分について報告した。このような事情にともない地球化学のこの会議での立場について別にフリートーキングの会が開かれ、その結果別記のような地球化学問題小委員会 (Committee on Geochemical Problems) の成立に到了。

4. 第 21 回国際地質学会議 (International Congress of Geology)。この会議は 8 月 15 日から 2 週間コペンハーゲン工科大学で開催、本会員では久野久、八木健三、片山信夫、村上政嗣、渡辺武男博士等の外私が参加した。同時にこの間別記のように Com-

mission on Geochemistry, IUPAC の session ならびに Commission on Geochemistry と The Geochemical Society との共同の二つの地球化学シンポジウムが開かれた。ここではこれらのシンポジウムと委員会の Session についてのみ記述する。

併行してなされた他の地球化学的講演については別に誰の方かに記事を書いて頂きたいと思っている。また会議参加本会員の中八木博士は会議が計画したアイスランド見学旅行に参加され、久野博士はオストロ附近を旅行された。それらの貴重な御見聞も本会誌上で伺うことができたらと思う。

5. 地球化学委員会 (国際純正及び応用化学会議) (Commission on Geochemistry, IUPAC) の Session と IUGG の地球化学小委員会及び三連会連絡委員会。地球化学委員会 IUPAC は 8 月 19 日コペンハーゲン工科大学玄関の建物 H-B 室で開会、過去 1 ヶ年の事務報告ならびに各小委員会の活動についての報告を行なった後、今後の活動方針について協議したが、最も重要な問題は本年 3 月 3 日ドイツ Münster において開催された W. KLEMM, R. BELCHER, C. W. CORRENS, H. J. EMELEUS 及び R. MORF の 5 者会談の内容とこれに対して地球化学委員会が送らねばならぬ回答を協議することであった。

問題の中心は地球化学の振興のために現在の委員会が IUPAC 機構の中で無機化学 Section の下部組織になっていて充分な活動をするのに位置が低すぎる、これを高める何等かの方途を見出す必要があるという点にある。一昨年英國オックスフォード及び昨年ドイツミュンヘンでの会合で論ぜられ、ことにミュンヘンでは当時の委員長 T. BARTH 教授と次期委員長の C. W. CORRENS 教授が IUPAC 首脳部へ委員会の Section への昇格希望の申し入れをしたことによると端を発して開かれたのがこの Münster 会議であった。Münster 会議の結論として委員会の申し出では諒とするが、ICSU 及び IUPAC の定款から地球化学の Union 又は Section の設定には困難であるによって IUPAC 機構の中で無機化学 Section を中心として物理化学、有機化学、分析化学及び応用化学と Joint-Division of Geochemistry を作ることが提唱され、この Joint-Division は委員会 (Commissions) なり小委員会 (Subcommissions) なりをその下に設けることができるというのである。又この Joint-Division には IUGG 及び地質学者グループの代表を加えることも差し支えないということであった。

こんなことでこの Münster 会議における IUPAC の提案を呑んで、その線で地球化学の国際活動を計ることにするか、又別の線を見出すべきかが今回の討議の重要点になったのである。ところでこの問題について私が本年 3 月発行の「化学と工業」13 卷, p. 289~291 に従来の経緯を記したように地球化学が地球物理学、地質学等と密接に連絡する境界科学である点から IUPAC から離れててもつとこれらの隣接学術との協力を密にした国際機構をもつた方がよいのではないかとの意見をもつ人もあった次第で結論は慎重に行なわねばならなかった。

そこで予じめ去る 7 月 25 日より 8 月 7 日にわたってフィンランドヘルシンキで開催の国際測地学及び地球物理学会議に際し 7 月 25 日夜地球化学問題についてのフリートーキングの会合を開いた上、翌 26 日代表者会議が開かれ、C. CORRENS (独), A. P. VINOGRADOV (ソ), L. R. WAGER (英), S. EPSTEIN (米), L. T. ALDRICH (米), B. GEZE (仏), F. G. HOUTERMANS (スイス), E. PICCIOTTO (白), A. J. TUGARINOV (ソ), 菅原 (日) の 10 名から成る The Committee of Geochemical Problems が Aldrich を委員長として構成され、7 月 29 日正式の第 1 回会合を行ない 1963 年第 13 回 IUGG 会議についての地球化学関係の企画に当ること、又他の国際地球化学機関との連絡を図ることの取り決めに達しているので Commission on Geochemistry, IUPAC はこの委員会の意見を徵して態度を決定する必要があった。一方地質学者側の意見を徵する必要が感ぜられるので 8 月 18 日午後コペンハーゲンでの「堆積性炭酸塩岩石に関するシンポジウム」の終了後、ここでフリートーキングの会を開きこれにもとづいて数名の地質学者代表者を加えて 8 月 20 日午前 IUPAC, IUGG 地質学グループの合同協議会を開催してこの席での参会者の意見を汲むことにした。

このため 19 日の Commission on Geochemistry, IUPAC の会議は途中で休会にし、20 日朝のこの IUPAC, IUGG 地質学者グループ三者合同会議の終了後、上の Münster 会議での IUPAC の提案を快く引き受けこと並びにその際 IUGG 及び地質学者グループからの代表の人数については更に協議の上といふ線で回答することになった。

なお Commission on Geochemistry, IUPAC は年 1 回 Session を開いてきたが IUPAC 規定に従って今後隔年開催のことを了解、また上の 3 グループ共

同会議で 3 グループの活動調整及び将来に期待される、国際間又連合間にまたがる地球化学機関実現への準備的役割を果すために向う 3 年間 10 名より成る委員会を作ることに意見の一一致を見て、下の構成が決定した。

C. CORRENS (独), 菅原 (日), A. P. VINOGRADOV (ソ), L. R. WAGER (英), M. ROUBAULT (仏), E. INGENSON (米), S. EPSTEIN (米), J. T. WILSON (カナダ), E. PICCIOTTO (白), K. B. KRAUSKOPF (米)。

これは 3 部門と専門別と国別を考慮して編成されたものである。

結局当分、少なくとも向う 3~4 年は Commission on Geochemistry, IUPAC と The Committee on Geochemical Problems, IUGG との合同委員会が連絡し合ってシンポジウム、コンgres 等における地球化学問題の調整と活動を期すことになったというのが結果の大要である。

なおヘルシンキのフリートーキングの会合には私の外日本より三宅、久野、八木氏が参加発言された。コペンハーゲンの会では日本よりの参加者は私一人であったが予じめヘルシンキで久野博士と懇談、意見を伺って置き、また 8 月 22 日屋国際地質学会議次回開催地決定会議の準備のため等を論ずるため日本よりの参加者の会合があり、その際以上の地球化学問題の経過を私より簡単に報告した。

6. 地球化学標準試料のシンポジウム。8 月 17 日 9 時より、コペンハーゲン工科大学化学教室で開かれた。このシンポジウムは第 21 回国際地質学会議の開催に併行して The Geochemical Society と Commission on Geochemistry, IUPAC が共同主催したものである。

ワシントン Geophysical Laboratory の J. SHAIKER の挨拶につづいて The Geochemical Society の標準試料委員会の委員長 A. VAN VALKENBURG が立って、Standards と Reference Standards の区別について述べ、比較標準試料として化学分析のための比較標準に限らず、密度等を含む物理的比較標準、電気的光学的標準、年代決定用標準、同位元素標準試料の設定の必要性、将来の問題を考慮してどの程度の量を確保することが必要か、果してこういう問題に対して世界の要求は何なんのか、その要求を充たすためにはどのような策をとったらよいか等の問題について出席者の意見を徵した。

各国学者の意見の大要を記せば、第一は今迄の W-1, G-1 について行なわれた各種の方法による、また同一人の手で同一の方法で繰りかえされた測定値にどの程度の変動があるか、また異った多くの専門家によって得られた値の間にどういう差があらわされているかの問題で、主要元素については M. FLEISHER が W-1, G-1 の歴史的叙述を併せて述べ (Mg, Cu, Na, Mn, Rb, Ni, Zn 等を含む), L. AHRENS は同じく G-1, W-1 について Ga の測定値、それぞれ 16 個及び 14 個比較し、その変動から眺めて G-1, W-1 の間でこの元素の含量が何れに多いか判定しかねるといった例をあげた。Yale の B. TUREKIAN は Bureau of Standards の Ra Standard について述べた。

第二には(イ)比較標準としてどんなものが適當であるか、(ロ)どんな種類のものに比較標本を必要とするかの問題が出た。(イ)としてガラスはどうかという案が出て、それについて一様性が論ぜられた。(ロ)については隕石が一つの論議的的になった。これについてはロンドンの British Museum の Curator の HEY の批判が手さびしかった。組成決定については前処理 Processing と分析と二つに分けて検討すべきで、隕石のように均一を欠くもの、又石質隕石のように非常に組成の変動するものに対してそもそも標準など求めようということが意味をなさぬとまで批難した。これに対して AHRENS は主要元素の頻度は別として微量元素の隕石についての頻度は宇宙における元素頻度決定について重要な鍵となる点で自分は標準隕石を考慮することの必要を深く感ずるものと応酬した。こんなことで、あれについても、これについても比較標準が欲しいとの声が多く、座長の指名で AHRENS が立って黒板にそれを整理して書き上げることにした。

しかし議論はされても具体的実際的な案には容易に達しない。座長の VALKENBURG はその点を苦慮して午後の会の始まる前に私のところへ来て何か一つまとまるような発言をしてはくれまいかということであったので適当な時に言ってもらえばそれを引き受けようと答えて置いたところ、菅原何か意見を述べてという指名があった。自分はこの方面的専門家でない。VALKENBURG 氏の要請を日本地球化学研究会に伝えて小委員会を作り、そこで協議した結果は既に報告した通りで、これを繰り返す必要はない。日本の学者はかかる国際比較標準が設定されることに賛成でそれを望むこと、またそれが設定された場合、事情によつてはアジア諸国へのその標準試料の配給についてセンターよりの要請があれば日本は喜んでそれに応ず

るであろうとのこと、ただし唯今までの討議を見ると具体的な結論に達するには時間が足りないように思われる。あちこちに標準試料とされてよい候補物があることは事実だが、これを標準試料と指定する権能を附与された委員会というものが未だできていない。またそういう委員会ができるとそれがこれは標準試料の資格があるとか、ことに資格なしと判定することは複雑な問題を巻き起す恐がある。かりに標準試料の指定ができたとしても、それの自由な分与は必ずしも望めないであろう。それについての費用の問題もある。そこでこの際可能なことは今までの討議と今後の連絡により標準試料となるべきものあり場所と連絡先をリストにして、たとえば Geochemical News 等に登載し希望者と試料所有者との間の連絡の便宜をはかることが適當ではなかろうかと言った。かくて標準資料に関する今回のシンポジウムは問題のありかと学者間の意見の交換で問題を将来へもちこすことになった次第である。

なお地球化学研究会の中に設けた小委員会の結論を菅原が代表して VALKENBURG 委員長宛送った内容は下の通りであった。

前略: The Geochemical Society of Japan set up a special committee for investigating the proposed problem. After repeated meetings, the committee reached the conclusion that the following opinions would be appropriate to be presented at the forthcoming meeting at Copenhagen.

1) Besides G-1 and W-1, the necessity of having suitable standard samples is felt for other igneous rocks and some sedimentary rocks. It is also desirable to have standard samples of known isotopic compositions.

2) These standards should be established as references for chemical analysis, but not as petrological standard specimens. Therefore, the selection should properly be made from this viewpoint.

3) For preparation and preservation, it is desired:

a) To take every care in the process of powdering for avoiding contamination of metals and other ingredients. This is especially important for the determination of minor elements.

b) For storing samples, special consideration is desired to be taken against oxidation of the samples and absorption and escape of water.

4) For determining the chemical compositions of the standard samples it is desired to select as bases for the average only most reliable data of repeated analyses by a group of sufficiently trained analysts.

5) The Geochemical Society of Japan, if requested, will willingly be instrumental to distributing and storing samples from the world center of the standards samples to Japanese experts.

7. 堆積性炭酸塩岩石の地球化学シンポジウム。8月18日(木)9時30分よりコペンハーゲン工科大学化学教室で開会。

開会に先立って F. WICKMAN の簡単な挨拶があり、つづいて CORRENS が Commission on Geochemistry, IUPAC について委員長としてその内容をドイツ語で紹介、更に INGERSON が地球化学研究報文の著しい増加をグラフで説明、国際地球化学連絡促進の要を強調、この日の午後シンポジウム終了の後フリートークの会を開くことを述べて広く参加を希望した。

シンポジウムは INGERSON の堆積性炭酸塩岩石の研究の Perspective 的論述があったが、これは広く日本にも紹介する価値のあるものとして聞くことができたので講演終了後早い機会に印刷公表をしたならば利益するところが多いと考えると INGERSON に勧めて置いた。それについて DONALD, L. GRAF の堆積性炭酸塩岩石中の微量元素、S. EPSTEIN の炭酸塩中の酸素及び炭素の同位元素組成、A. C. DAUGHTY, D. PERRY, M. WILLIAMS のドロマイト中の Mg 同位元素分布の意義、P. E. CLOUD の海水中での炭酸カルシウムの行動の講演で午前のプログラムを終った。CLOUD の講演はデータを沢山集めたものであつたが解釈についての考慮が不充分で甚だ聞きばえのし

ないものであった。それにつけてもこういう国際会議等には慎重に内容を検討された論文を出すべきであるとの感を深くした。午後は H. M. GEHMAN の石灰岩中の有機物、E. SEIBOLD のドロマイト化と粘土層、Ed. J. ZELLER の南極凍結状態の年代、B. KUBLER の石灰岩中のストロンチウム地球化学に関する 2, 3 の所見の講演があったが、この中 ZELLER の報告は研究の初期過程を示したものに過ぎないが興味あるものであった。南極で採集した大理石及び石灰石標本のあるものは 50°-150°C の間で熱発光を行なう。標本を暫らく室温に保つと発光能力を消失する。南極でも表面にてた露頭から採取された標本は発光能力を欠くが、縦孔を掘ってえられた標本は表面から 1 m 以深になると発光を示す。Victoria Land の Mc Murdo Sound の Marble Point からの標品では少なくとも過去 170,000 年凍結状態に保たれたことを示し、これより見て少なくともこの期間南極はかなり暖かい間氷期を経過していないと判断されるというのであった。

プログラムに載せられた報文の中最後の二つは削除、午後 3 時半シンポジウムを終り、国際地球化学機関についてのフリートークの会に移った。

会務報告 シュース教授講演会

Prof. HANS E. SUÈSS (Scripps Institution of Oceanography, U.S.A.) は 8 月 1 日午後 3 時より立教大学法医学教室にて C14 に関する諸問題について講演した。内容は C14 の地球大気上層における生成、その歴史的変遷および気圈ならび水圏における移動等についての総合講演であつて、当日の猛暑にもかかわらず集った約 60 人の聴衆に深い感銘を与えた。(講演要旨は次号に掲載の予定)。

委員会記事
1960. VIII. 1. 池袋立教大学において
10 月開催予定の地球化学討論会について打合を行なった。