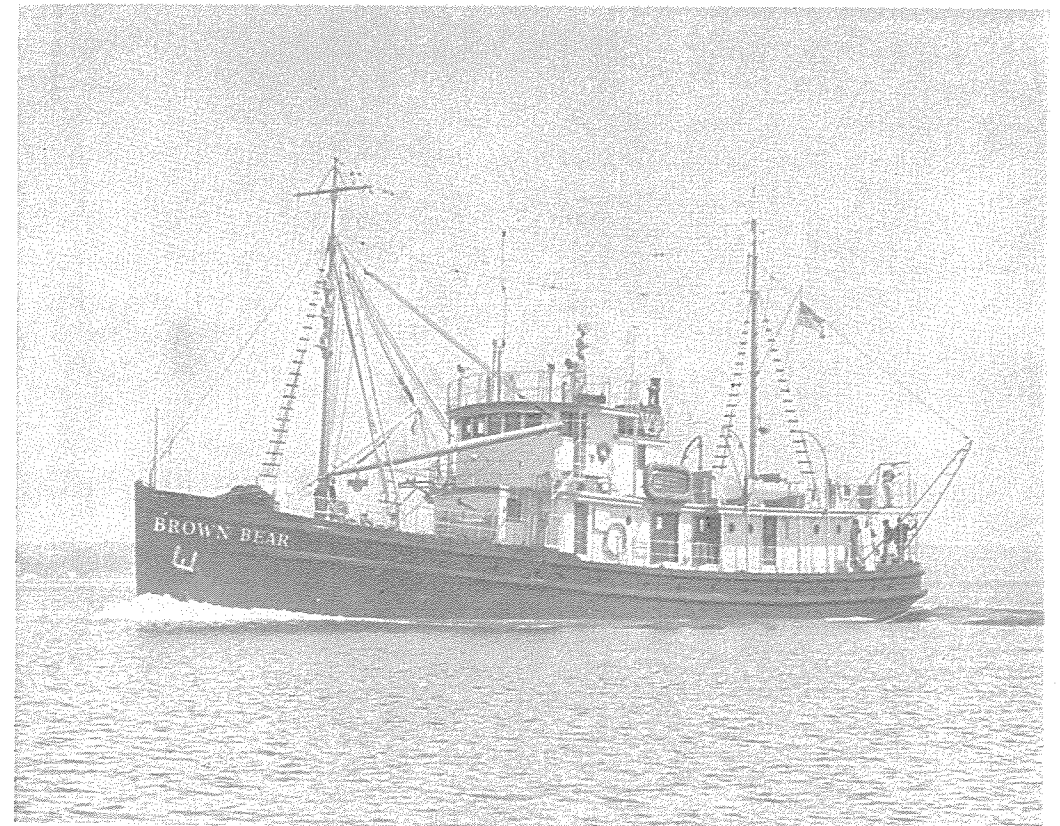


地球化学研究会ニュース

No. 15

1961. II. 28



写真はワシントン大学海洋学教室の観測船 Brown Bear (約 300 トン) である。木造船であるがこれで主として太平洋東北部の水域 ($30 \sim 60^{\circ} \text{N}$, $120 \sim 160^{\circ} \text{W}$) の定期観測を長年にわたり継続している外、近海の観測、学生の実習などにも大いに活躍している。この船の維持費は海軍より支給されているので教室の負担は少ない。船員は船長 Mr. PRINCEHOUSE 他 10 名で研究者は 15 名は乗れるよう設備されている。実験室は 25 m^2 程度のものが一つで充分とはいえないがその中には一般化学分析用装置の外 C-14 による生産量測定装置、高感度の Salinometer 等が装備されている。筆者も数回便乗したがその最大の楽しみは名コック Mr. BECKER の素晴らしい料理にありつけることである。Puget Sound における Dr. WARDANI の簡単な生産量の測定と筆者の有機酸定量用の採水だけのために二晩泊りの航海を極めて気軽に引受けてくれたことも忘れ難い思い出である。

(小山忠四郎)

昭和 35 年 10 月 25 日印刷 昭和 35 年 10 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 名古屋市昭和区東郊通 7ノ8
東崎印刷合名会社 東 崎 昌 教

総 説 火山発散物中の同位体の行動

松 尾 楨 士(東京教育大・理)

§1. はじめに(天然に同位体比の変動を起す諸要因)

研究の主目的は火山活動を支配する圧力および温度条件を化学反応(同位体の寄与をも含めて)を通じて推定することである。はじめに同位体比の変動を生ずる要因について概観する。

人工的に同位体を分離することは主として同位体の物理的性質の差を利用して行なわれる。天然に起る同位体の分離或いは濃縮は実験室内で行なわれる程理想的に制御された条件下で起るわけではない。しかし天然の同位体比の変動は理想条件下での分別過程から類推されているのが現状である。天然に起る同位体比の変動の要因は下のように三つに大別される。

A) 物質の移動に伴うもの。

- 1) 拡 散
- 2) 蒸 発
- 3) 凝 縮
- 4) 吸 着
- 5) 沈 澱
- 6) 同位体組成の異なる物質の混合

B) 化学反応に伴うもの

- 1) 同位体交換平衡
- 2) 反応速度の差

C) 原子核現象に伴うもの

- 1) 原子核の合成反応
(地球上では期待出来ない)
- 2) 粒子線と核種との相互作用
- 3) 原子核崩壊

実際には、天然の同位体分別過程には上の諸要因が単独に働くことは稀で、大抵の場合は多くの要因が程度の差こそあれ重なり合っていると考えられる。これから問題とする火山発散物についても当然そのことは考慮されるべきである。しかし火山発散物は地球上の条件としては最も高い温度での現象を背景に持っている。A) および B) の諸要因による同位体分別作用は低温現象の場合に比して小さくなること、又そのかわりに比較的短時間で変化が達成されることを念頭に置く必要がある。

以下では水素、炭素、イオウおよび窒素の同位体を例にとって考えを進める。

§2. 水素の同位体

海洋水の起源を論ずるに当って RUBEY (1955) は

“Excess volatiles” という考えを導入した。これは地質時代を通じて地殻から放出されたガス成分を意味する。Excess volatiles は大勢において火山ガスの組成と似ている。両方ともその主成分は H₂O である。RUBEY によればこの Excess volatiles は地質時代を通じて比較的一定な割合で地殻から放出されたとしている。

又 TUREKIAN (1959) は水蒸気の地殻からの放出速度を推定し、その結果地球全体の水は 88% 位がまだ地球内部に保持されていると結論している。これらのことを考えると、E. SUESS の定義による“処女水”(かつて一度も地表に出たことのない水)の存在は否定しがたいように思われる。処女水の存在を同位体の面から直接検証しようと CRAIG 等 (1956) が試みた。即ち温泉水、火山噴気の凝縮水について D/H および O¹⁸/O¹⁶ を測定することによって、処女水の混入の手掛りをつかもうとした。結果の検討を行なう前に H₂O の蒸発に伴う同位体濃縮効果について調べておこう。水の主な同位体分子種 3 種について、それらの蒸気圧を第 1 表に示した。

第 1 表

同 位 体 分 子 種	質 量	存在比 (海洋水)	水蒸気圧 (mm Hg)	
			30°C	100°C
H ₂ O	18	1	31.5	760
HDO	19	1/3,230	29.4	741
H ₂ O ¹⁸	20	1/500	31.3	756

ここで次のような量を導入する。

$$\epsilon_D = \frac{P_{(\text{HDO})}}{P_{(\text{H}_2\text{O})}} - 1, \quad \epsilon_O = \frac{P_{(\text{H}_2\text{O}^{18})}}{P_{(\text{H}_2\text{O})}} - 1$$

また $E \equiv R_2/R_1 - 1$

ただし E は重い同位体の最終相への濃縮因子を意味し、 R_1 は (HDO/H₂O)_始 および (H₂O¹⁸/H₂O)_始、 R_2 は (HDO/H₂O)_終 および (H₂O¹⁸/H₂O)_終 を示す。そして RAYLEIGH 蒸溜(液相と気相とが常に平衡にある場合の蒸発)の理論から

$$E_D = f^{\epsilon_D} - 1, \quad E_O = f^{\epsilon_O} - 1$$

が導かれる。ただし f は残っている液相の割合を示す。 f が極めて 1 または 0 に近い値でなければ近似的に

$$E_D/E_O \approx \epsilon_D/\epsilon_O$$

と置くことが出来る。上式によって E_D/E_O の値を計算出来る。すなわち第 1 表の数値から 30°C では 10、100°C では 5 となる。これを換言すれば、重い同位体

が濃縮される割合は 30°C では D の濃縮のされ方が O¹⁸ の濃縮のされ方の 10 倍で、100°C では 5 倍になることを意味する。上のことを予備知識として CRAIG 等の結果を検討しよう。

(1) pH 1~5 の SO₄ イオンの多い温泉水について。

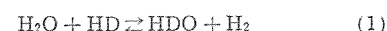
温泉は色々な地域に分散しているので、かりにその温泉のある地域の表面水が温泉水となり、その際蒸発によって重い同位体が濃縮されたと考えると、この種の温泉水の E_D/E_O は皆大体 3 になる。表面水の D/H は地域によって 10% 程度のひらきがあっても E_D/E_O は一定している。しかし D/H および O¹⁸/O¹⁶ は一定の値に収斂する傾向を示さない。すなわち処女水の混入を暗示するような傾向がない。CRAIG 等は $E_D/E_O < 5$ という測定事実は 100°C 以上での Rayleigh 蒸溜とは考えず、もっとダイナミックな分子蒸溜(拡散の影響がある)によって E_D/E_O が 5 よりも小さくなりうることを指摘している。

(2) pH 5~9 の Cl⁻ の多い温泉水について。

D/H、O¹⁸/O¹⁶ 共に地表水のそれに近い。高温の水では O¹⁸ が地表水に対して 0.4% 位濃縮されていることがある。又 Lardellero (イタリー) および The Geysers (アメリカ) の噴気孔凝縮水は地表水と D/H は完全に一致し、O¹⁸ がかなり濃縮されている点でこの種の水と似ている。CRAIG 等はこの種の水はいわゆる酸性温泉水に比して比較的深い所を経由して来た循環水であると考えている。

このように CRAIG 等は D/H および O¹⁸/O¹⁶ は蒸発に伴う要因によって変動しうることを示し、同位体の研究からでは直接処女水の存在を確認出来ないと結論している。

一方 FRIEDMAN (1953) は Yellowstone Park の噴気孔ガス中の水蒸気と水素ガス両方について D/H の測定を行なった。そして H₂O を H₂ との間の同位体交換反応について研究した。



この反応の平衡恒数 K_1 は

$$K_1 = \frac{[\text{HDO}][\text{H}_2]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{HD}]} = (\text{D/H})_{\text{H}_2\text{O}} / (\text{D/H})_{\text{H}_2} = f(T)$$

であらわされる。 K は分離係数ともいわれ温度のみの函数である。KIRSCHENBAUM (1951) によると温度

第 2 表

	300°C	500°C	800°C	1000°C
K_1	1,660	1,355	1,146	1,071

と K との関係は第 2 表のようになる。

FRIEDMAN の分析した結果を第 3 表に示した。

第 3 表

H ₂ O(噴気孔凝縮水, Yellowstone Park)	δD, %
Daisy Geyser	-10.03
Punch Bowl Spring	-10.05
H ₂ (噴気孔ガス, Yellowstone Park)	δD, %
Daisy Geyser	-23.1
Punch Bowl Spring	-19.2

$$\text{ここに } \delta_D = \frac{(\text{D/H})_{\text{試料}} - (\text{D/H})_{\text{標準}}}{(\text{D/H})_{\text{標準}}} \times 100.$$

標準としては Michigan 湖の湖水を用いている。第 3 表のデータのうち Yellowstone Park の Daisy Geyser と Punch Bowl Spring は H₂O、H₂ の両方について D/H が測定してある。従って反応 (1) の平衡が成立していれば第 2 表から平衡温度を求めることが出来る。

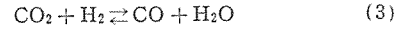
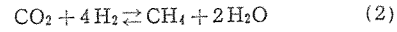
FRIEDMAN はその平衡温度として ~400°C を与えているが第 2 表および第 3 表のデータからは ~800°C が得られる。ここでは FRIEDMAN の値を尊重して 400°C としておく。

火山ガス中の H₂ は H₂O の還元によって生ずると考えられるから(松尾, 1960), ここに得られた平衡温度 400°C は何等かの意味で H₂ が生成した時の温度と関係がある。しかしこの温度がマグマの温度と直ちに対応するか否かは、もっと別の観点からでないときめられない。すなわちマグマ内で H₂O から H₂ を生ずる反応が起きたとしてもその反応の化学平衡が地表迄保持されていたか否かわからない。更に H₂O はマグマから離れて地表に達する迄に蒸発による分別作用或いは地下水と混合することが考えられるから地表に達した噴気中の H₂O は H₂ を作り出した水と D/H が同じものであるか否かは不明である。地表での試料が化学平衡にあるか否かは上のような事情から簡単にきめられない。第 1 近似として地表で得られた火山ガスの試料は“ある”状態での化学平衡が quench されたものであると考えて以下の議論を進めよう。

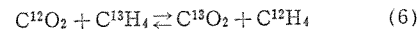
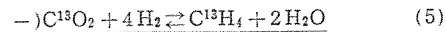
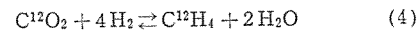
同位体交換反応はこの例に限らず常に左右等モル反応であるから、その平衡は圧力の影響をこうむらない。従って一定の火山活動を支配している温度条件を知る上で同位体交換平衡を考慮することは大きな意味がある。更に進んで圧力条件の推定を同時に試みることも原理的に可能である。これについては次に炭素の同位体の例についてのべよう。

§3. 炭素の同位体

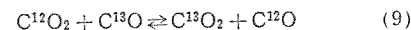
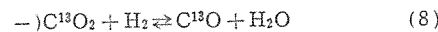
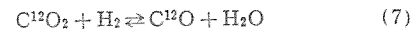
火山ガスの中で炭素を含む化学種の主なものは CO_2 , CH_4 および CO である。このうち常に圧倒的に CO_2 が多い。この3種の化学種は互に下のような反応で変化しうる。



先ず反応(2)について同位体分子種について別々に考えてみる。



すなわち反応(4)および(5)となる。この二つの反応の一定条件下での反応速度と平衡恒数は少しずつ異なる。その為(4)と(5)を辺々相引いて出来る反応(6)(同位体交換反応)の平衡恒数は完全に1にはならない。同様なことが反応(3)についてもいえる。



反応(6)および(9)の平衡恒数を各々 K_6 および K_9 とすると、これらと温度との関係は第4表のようになる。

第4表

	500°C	1,000°C
K_6	1,012	1,002
K_9	1,019	1,003

ここに、

$$K_6 = \frac{[\text{C}^{13}\text{O}_2][\text{C}^{12}\text{H}_4]}{[\text{C}^{12}\text{O}_2][\text{C}^{13}\text{H}_4]} = (\text{C}^{13}/\text{C}^{12})_{\text{CO}_2} / (\text{C}^{13}/\text{C}^{12})_{\text{CH}_4}$$

$$K_9 = \frac{[\text{C}^{13}\text{O}_2][\text{C}^{12}\text{O}]}{[\text{C}^{12}\text{O}_2][\text{C}^{13}\text{O}]} = (\text{C}^{13}/\text{C}^{12})_{\text{CO}_2} / (\text{C}^{13}/\text{C}^{12})_{\text{CO}}$$

である。第4表からわかるように、 CO_2 , CH_4 および CO が共存してお互いに同位体交換平衡にあれば C^{13} は $\text{CO}_2 > \text{CH}_4 > \text{CO}$ の順で濃縮され、また高温になる程濃縮度の差が小さくなることが理解出来る。火山ガスの同一試料について CO_2 , CH_4 および CO の3種について $\text{C}^{13}/\text{C}^{12}$ を実測した例はまだないが CRAIG (1953) は Yellowstone Park の噴気中の CO_2 と CH_4 について同時に $\text{C}^{13}/\text{C}^{12}$ を測定している。その結果を第5表に示す。

但し、

$$\delta\text{C}^{13} = \frac{(\text{C}^{13}/\text{C}^{12})_{\text{試料}} - (\text{C}^{13}/\text{C}^{12})_{\text{標準}}}{(\text{C}^{13}/\text{C}^{12})_{\text{標準}}} \times 1,000$$

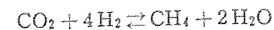
第5表

温泉噴気孔	δC^{13} , ‰		平衡温度の 度計算温. 度	
	CO_2	CH_4	値 °C	°C
Daisy Geyser*	-1.1	-28.4	208	90
Diamond Spring	-1.5	-10.4	547	82
Iron Spring	-1.7	-27.4	227	92
Artemesia Geyser	—	-27.1	—	—
Bank of Iron Creek	-1.9	—	—	—
Black Sand Basin	-2.1	-26.5	240	89
Chinaman Spring	-2.3	—	—	—
Punch Bowl Spring*	-2.5	-22.6	298	96
Kaleidoscope Group	-2.8	-23.8	289	94
Hurricane Vent Spring	-2.9	—	—	—
Porcelain Basin	-3.1	—	—	—
Teakettle Spring	-4.1	—	—	—
Firehole Lake	-4.4	-26.1	266	92
Ojo Caliente	-6.4	-20.6	405	95

標準としては Belemnite (化石、炭酸カルシウム) を用いている。

第5表の平衡温度は反応(6)の同位体交換平衡が成立しているものとしたときの平衡温度である。*をつけた Daisy Geyser と Punch Bowl Spring は FRIEDMAN が同じ試料について反応(1)による平衡温度を求め、先に述べたように $\sim 400^\circ\text{C}$ を得ている。これに対して反応(6)から求めた平衡温度は $200 \sim 300^\circ\text{C}$ で、異った同位体での交換平衡が一定の平衡条件を反映していないことになる。 CO_2 と CH_4 の場合は δ の差が小さくなると高い平衡温度が得られる。しかしかりに実測の δ の差が小さくなってみかけ上 400°C 程度の平衡温度が得られたとしても、 CO_2 と CH_4 との間での同位体交換平衡がその温度で成立しているとはいえない。すなわち火山性の CO_2 と非火山性起源の CH_4 が地下で単に短時間混合して地表に達する可能性が考えられる。もしそういうことがあれば CO_2 と CH_4 は完全な同位体交換平衡に達することなく地表に達する。従って同じ試料について D/H と $\text{C}^{13}/\text{C}^{12}$ の両方、或いはもっと多種の同位体比の研究から“consistent”な平衡温度が得られる場合のみ意味のある平衡温度が得られると考えられる。換言すれば D/H 、或いは $\text{C}^{13}/\text{C}^{12}$ のように一つの元素の同位体比だけからではみかけ上の平衡温度は得られてもその温度の値の意味するものは極めてあいまいである。

同位体交換平衡が成立していれば、同位体分子に着目しない bulk chemical reaction も平衡にある筈である。たとえば反応(4)および(5)で同位体分子についての化学平衡から反応(6)の同位体交換平衡を論じたが反応(2)即ち、



の bulk chemical reaction についての平衡条件をし

第6表

噴気孔又は温泉噴気	出口の温度 (°C)	平衡温度 (°C)	平衡圧力 (atm.)
昭和新年山 {	A-1	750~770	min. 760 (217)
	C-2	650~660	min. 660 (220)
	C-1a	580	min. 580 (210)
	C-3	220~240	min. 250 (170)
	C-1b	98~100	min. 100 (200)
Wairakei Bore No. 4/1 (New Zealand)	250	min. 250 (40)	min. 5.2×10^5
" Bore No. 9 (")	250	min. 250 (40)	min. 2.3×10^5
Black Growler, Yellowstone	130	min. 130 (50)	min. 1.4×10^2
The Geyser, Well No. 2 (U.S.A)	160	160 (160)	1

らべてみよう。反応(2)は左辺が5モル、右辺が3モルで左右等モル反応ではない。従ってこの反応の平衡は圧力が加わると CH_4 および H_2O が増大する方向へ移動する。このため反応(2)の平衡は温度と圧力の両方の影響を受ける。反応(2)に關与している4成分が分析されている試料について平衡恒数を計算し、その値から平衡条件を検討した例を第6表に示した。

第6表の平衡温度の欄に min. とあるのは、この反応の平衡は T と P の両方によってきまるので、 T をかりに出口の温度に等しくしたことを意味する(それ以下の温度は考えられない)。その T の時の P の計算値も極小値になる。 T のカッコ内の値は平衡圧力をかりに 1 atm. とした時のもので、出口の温度よりも低くなる例が多い。これは明らかに矛盾したことである。第6表の例の多くは非常に高圧条件を反映していることになる。 $\sim 10^5$ atm. というマントルの底で期待される位の圧力で、常識はずれの値である。このことに対しては、 CH_4 が非平衡的に火山ガスの系に混入したと考えるのが一番合理的に思える。即ち CH_4 の分析値は平衡状態にあるとき期待される量よりもはるかに多い。しかし The Geyser の例のように反応(2)は出口の P , T 条件における化学平衡にあると考えられる例もある。このように CH_4 の火山ガス中での存在の仕方には地域差が非常にあると考えねばならぬ。

このように色々理想化を妨げる条件があるが、火山活動を支配する P , T 条件を知る手掛りが理論的に予想される。即ち反応(6)又は(9)の同位体交換平衡は温度のみによって規定されるから、これらの実測の平衡恒数から T を求めることが出来る。更に反応(6)のもとになっている反応(2)(これは同位体分子に着目しない bulk chemical reaction)の実測の平衡恒数に、得られた T を適用して P を計算することが出来る。これを図式的に示すと下のようなになる。

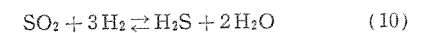
同位体交換平衡 $\rightarrow T$

$P \leftarrow$ bulk chemical equilibrium

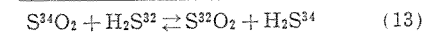
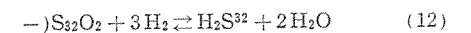
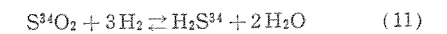
炭素の同位体の寄与する反応として反応(2)或いは(6)については CH_4 が岩漿起源でないと考えられる例が多いので、上のような考え方を実際に適用する段階には至らなかったが、 CO は完全に岩漿起源と考えられるから反応(3)および(9)を組み合わせることは試みる価値がある。しかし同じ試料で CO_2 と CO の両方の $\text{C}^{13}/\text{C}^{12}$ を測定した例がないのが残念である。

§4. イオウの同位体

火山ガス中のイオウ化合物は主として SO_2 および H_2S である。その他に S_2 , SO_3 , および COS 等の存在も知られている。 SO_2 と H_2S は下の反応によって互に変化しうる。



同位体分子に注目すると、



反応(11)および(12)から(13)が導かれる。

この反応の平衡恒数 K_{13} は

$$K_{13} = \frac{[\text{S}^{32}\text{O}_2][\text{H}_2\text{S}^{34}]}{[\text{S}^{34}\text{O}_2][\text{H}_2\text{S}^{32}]} = \frac{(\text{S}^{32}/\text{S}^{34})_{\text{SO}_2}}{(\text{S}^{32}/\text{S}^{34})_{\text{H}_2\text{O}}} = f(T)$$

T と K_{13} との関係は第7表に示した。

第7表

	300°C	500°C	1,000°C
K_{13}	1,013	1,006	1,002

酒井および長沢(1958)が昭和新年山で反応(13)による同位体交換の平衡温度を求めた。同じ試料について松尾が反応(10)による bulk chemical equilibrium から平衡温度を計算した。その結果を比較したのが第8表である。

第 8 表
平衡温度の計算

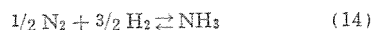
	噴気孔の温度 °C	bulk chemical equilibrium 反応(10), °C	同位体交換 平衡 反応(13), °C
昭和新山 C-1 _a	580	min. 750±80	500±100
" C-3	246	min. 610±70	320±20

第 8 表にみられるように SO₂ と H₂S の間に同位体交換平衡が成立しているものとして求めた平衡温度は噴気孔の温度には近い。即ち同位体交換平衡は出口附近の温度条件に大体追随しているように見える。一方 bulk chemical equilibrium から求めた平衡温度は常に噴気孔の温度よりも高い。しかもこの平衡温度は極小値である。というのは反応(10)は圧力の影響をうけるので 1 atm. であるとする第 8 表の値が得られるのであるが、圧力がもっと高いとより高い平衡温度が得られる。従って § 3 のべたように同位体交換平衡から求めた T を bulk chemical equilibrium に適用して P を求めると負の値になってしまう。

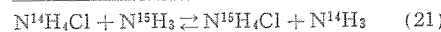
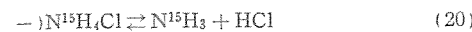
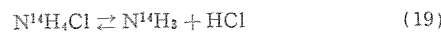
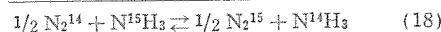
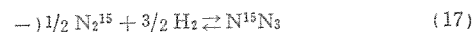
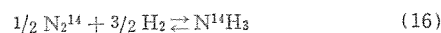
この矛盾は現在の所説明の手段がない。火山ガス中の SO₂ および H₂S はどちらも同じ起源を有すると考えられる。先の CO₂ と CH₄ の組み合わせのように CH₄ は非平衡的に混入したと考えられるような理由がない。従ってイオウ同位体を用いて、火山ガスの性質を支配する P , T 条件を求めることは、この例に限り失敗である。しかしこの矛盾を追及すれば新しい知見を導くかもしれない。

§ 5. 窒素同位体

火山ガス中には窒素化合物として N₂, NH₃, 凝縮水中には NO₂⁻, NO₃⁻ が検出されている。又昇華物として NH₄Cl の結晶が知られている。これらは次の反応によって互に変化する。



これらを同位体分子について書き改めると、



反応(18)および(21)の同位体交換反応が得られる。これらの平衡定数 K_{18} と K_{21} はそれぞれ

$$K_{18} = \frac{[\text{N}_2^{15}]^{1/2} [\text{N}^{14}\text{H}_3]}{[\text{N}_2^{14}]^{1/2} [\text{N}^{15}\text{H}_3]} = \frac{(\text{N}^{15}/\text{N}^{14})_{\text{N}_2}^{1/2}}{(\text{N}^{15}/\text{N}^{14})_{\text{NH}_3}} = f(T),$$

$$K_{21} = \frac{[\text{N}^{15}\text{H}_4\text{Cl}] [\text{N}^{14}\text{H}_3]}{[\text{N}^{14}\text{H}_4\text{Cl}] [\text{N}^{15}\text{H}_3]} = \frac{(\text{N}^{15}/\text{N}^{14})_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{(\text{N}^{15}/\text{N}^{14})_{\text{NH}_3}} = f(T).$$

となる。 K_{18} と K_{21} と温度との関係は第 9 表に示した。

第 9 表

	300°C	500°C	800°C	1,000°C
K_{18}	1.0044	1.0031	1.0008	1.0001
K_{21}	1.0142	1.0115	1.0079	1.0067

第 9 表から分ることは若し NH₃ が岩漿の中 (1,000 ~ 1,200°C) で N₂ を原料として生成されるならば N₂ と NH₃ の N¹⁵/N¹⁴ 比は殆ど同じものになること。また NH₃ が火山ガス中で HCl と結合して NH₄Cl が出来れば (大体 300°C 以下でない) と期待出来ない N¹⁵ は NH₄Cl の方に濃縮される。

これらのことを考慮に入れて色々な実測値を調べてみよう。KURODA および HOERING (1958) の測定した Kilauea 噴気孔ガス中のデータを第 10 表に示した。

第 10 表

試料	δN^{15} (%)	N ₂ /Ar	δA^{36} (%)
空 気	0	83.9	0
3-1-55 噴火中	-0.2±0.3	85.4±1.5	-1.9±2.0
3-26-55 "	-0.2±0.3	85.9±1.5	-4.0±2.0
6-29-55 噴火後	-0.1±0.3	—	—
6-15-55 "	0.0±0.4	84.2±1.5	-4.0±2.0

ただし δN^{15} は

$$\delta \text{N}^{15} = \frac{(\text{N}^{15}/\text{N}^{14})_{\text{試料}} - (\text{N}^{15}/\text{N}^{14})_{\text{標準}}}{(\text{N}^{15}/\text{N}^{14})_{\text{標準}}} \times 1,000$$

である。標準としては空気の窒素を用いている。第 10 表から Kilauea 噴気孔ガス中の N₂ は噴火中もその後も完全に空気性のものであることが分る。一方火成岩中の N₂ について MAYNE (1955) の得た結果を第 11 表に示した。

第 11 表からみられるように火成岩中の N₂ の N¹⁵/N¹⁴ は広い巾を持っているが、概して N₂ 含量の少ないものは N¹⁵ が濃い傾向がみられる。

第 11 表

火 成 岩	N ₂ 収量 (cc/gr)	δN^{15} (%)
Rhyolite	0.049	-15.6
Hornblende-mica-andesite	0.0187	-11.8
Trachyte	0.016	-1.2
Basalt	0.015	-0.2
Basalt	0.016	+4.8
Olivine	0.017	+6.9
Granite	0.0074	+8.1
Olivine basalt	0.0025	+9.9
Obsidian	0.0022	+30.9

従って火山ガス中の N₂ の N¹⁵/N¹⁴ は色々な値をとることが考えられるが先の第 10 表の例にみられるように途中から空気が混入するのは避け難い事実であろう。残念なことに同一試料中の N₂ と NH₃ の両方について N¹⁵/N¹⁴ の測定例がない。一方昇華物の NH₄Cl の N¹⁵/N¹⁴ を HOERING (1955) および PARWEL 等 (1957) が測定した結果を第 12 表に示した。

第 12 表

産 地	δN^{15} (%)	文 献
Paricutin	+13.0	H
Vesuvius	+11.5	P
Etna	+11.0	P

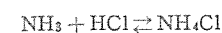
第 12 表の結果は興味深いものがある。先にのべたように火山ガス中の N₂ が若し空気と同じ N¹⁵/N¹⁴ を持ったものであれば、それを原料として生じた NH₃ は高温で N₂ と同位体交換平衡にあれば NH₃ の N¹⁵/N¹⁴ は N₂ のそれと殆ど同じになる筈である。そして NH₃ と NH₄Cl が更に 300 ~ 500°C で同位体交換平衡にあるとき期待される N¹⁵ の濃縮度が、第 12 表の結果にあらわれている。しかし NH₄Cl に N¹⁵ が濃縮される事実には他の解釈の仕方もある。NH₄Cl は昇華物としての値が測定されているのであるから、ガス中の NH₄Cl が沈積する際の同位体分別効果によって N¹⁵ が濃縮されたと考えることも出来る。常識上昇華物の NH₄Cl の方がガス中の NH₄Cl よりも N¹⁵ が濃くなってもよい。もし同位体交換平衡が不完全にしか達成されないとすれば沈積の際の分別効果の方が N¹⁵/N¹⁴ の変動に大きな寄与をしているかもしれない。

反応(14)による bulk chemical equilibrium と反応(18)の同位体交換平衡の組み合わせは、同一試料中で N₂ と NH₃ の N¹⁵/N¹⁴ を測定した例がないので検討することが出来ない。

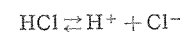
§ 6. おわりに (火山活動を支配する P , T 条件の推定をめぐって)

同位体交換平衡から T を求め、bulk chemical equilibrium にその T を適用して P を求めることは理論的には可能な筈である。しかし炭素およびイオウの化合物の例にみられるようにこの方法では必ずしも合理的な P , T 条件を得られなかった。その原因の最大なものは火山ガス、特に噴気孔ガス中での化学平衡の成立が完全でないことである。前節では混乱を避けるために平衡が成立しているか否かという点の検討は意識的にしなかった。その点を終りに当って検討してみたい。

マグマの中ではガス種同志の化学平衡は成立していると考えられる (松尾, 1960)。しかし一旦マグマを離れた火山ガスは温度、圧力共に勾配のある通路を通過して地表に達する。上昇中の火山ガスは一定の地点での P , T 条件に常に対応した化学平衡にあるか否かは疑問である。ある化学反応の反応速度がガスの移動速度程度に速やかであればその反応に限っては、一定地点で常に平衡にあるであろう。たとえば



のように分子化合物を作る反応、或いは



のような解離反応は相対的に他の反応に比べて反応速度が速いであろう。一方、一度共有的な結合が破れる場合の反応の反応速度は遅いと考えねばならぬ。吾々が噴気孔ガスの化学分析から得られる知識は、平衡に至る迄の化学組成の一断面であろう。反応速度の異なる多くの反応が互に干渉し合って進行している系が噴気孔ガスであろう。

このように考えると噴気孔出口の条件では化学平衡は成立していない方が当然であろう。地表での試料から得られた P , T の値は何等かの意味を持っているとしても岩漿の P , T を直接示すわけでも地表のそれでもない。各反応の反応速度の絶対値の他に火山ガスの移動速度、温度圧力勾配等の知識の助けを借りて、最後に外挿によってマグマの P , T 条件を推定しよう。

(1960 年 10 月地球化学討論会特別講演に基づく総説)

文 献

- 1) RUBEN, W. W., Development of the Hydrosphere and Atmosphere, with Special Reference to Probable Composition of the Early Atmosphere. Geol. Soc. Spec. Paper 62, "The Crust of the Earth" pp. 631 (1955).
- 2) TUREKIAN, K. K., Geochim. Acta, 17, 37 (1959).
- 3) CRAIG, H., BOATO, G., WHITE, D. E., Isotopic Geochemistry of Thermal Waters, Proc. 2nd, Conference on Nuclear Processes in Geologic Settings, Publ. 400 of the Natl. Acad. Sci. Natl. Research Council. (1956).
- 4) FRIEDMAN, I., Geochim. Acta, 4, 89 (1953).
- 5) KIRSCHENBAUM, I., "Physical Properties and Analysis of Heavy Water". Natl. Nuclear Energy Series, III, 4 A (1951).
- 6) MATSUO, S., J. Earth Sci., Nagoya Univ. (in Press).
- 7) CRAIG, H., Geochim. Acta, 3, 53 (1953).
- 8) SAKAI, H. and NAGASAWA, H., Geochim. Acta, 15, 32 (1958).
- 9) KURODA, P. K., and HOERING, T. C., The Isotopic Composition of Nitrogen and Argon in Gases from Kilauea Volcano. Ann. Prog. Dept. Univ. Arkansas.
- 10) MAYNE, K. I., Geochim. Acta, 12, 185 (1957).
- 11) HOERING, T. C., Science, 122, 1233 (1955).
- 12) PARWEL, A., RYHAGE, R., and WICKMAN, F. E., Geochim. Acta, 11, 165 (1957).

註: 同位体交換平衡の平衡定数と温度との関係は、 $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2$ に関する KIRSCHENBAUM の計算結果以外は皆 UREY, H. C., J.C.S., Part I, pp. 565 (1948), の計算結果を外挿して用いた。第4, 7, および第9表がそれである。

1960 年地球化学討論会

特別講演

火山ガスに関する二、三の問題

鎌田 政明(鹿児島大学)

火山ガスの地球化学的研究は本邦においても多くの研究者により、種々の立場からすすめられてきているが、ここでは筆者等が今日まで行なってきた研究の反省と、今後企図している研究方向についての問題点の二、三をのべる。

マグマから発散される、マグマ性ガスの研究に、たとえばキラウエア火山の溶岩湖からの火山ガス、伊豆大島三原山の溶岩湖からの火山ガス、ニエラゴンゴ火

山の溶岩湖からの火山ガスのように、はっきりとマグマ性であることがわかっている。1000~1200°C の温度の試料の調査が本質的に重要であることはいうまでもない。

しかしこのような試料は、世界においても数がそう多くなく、火山活動のはげしさもあって、いつでも又容易正確に試料採取が出来るわけではない。安全に採取でき、継続的な研究の出来る試料は少ないのである。したがってこのような試料の研究はまだ十分のものではないようである。

我々が従来、本邦全域にわたってその化学組成を明らかにしてきた火山ガスは、あるときには活火山の火口から、火口附近から、あるいは火山地方の各所から噴出している 100°C 内外~数百°C のものにわたる噴気孔ガスであった。

このような試料は数も多く、正確な採取ということも比較的容易なのである。我々はいろいろな地方、いろいろな地域において、各種の噴気孔ガスを研究し、どこにどのような組成のガスが噴出しているかを調べ、マグマ性のものを推定する手がかりを得るに努めてきたのである。そして、火山によってマグマの性質によって、或は火山活動の消長に応じて、噴気孔ガスの化学組成がどのように変化するかについても研究を進めてきた。

さてある火山の火口から、大量のマグマ性火山ガスが噴出しているとき、放散される熱エネルギー、放出される物質量はその一つ火口に集中しているわけであり、試料採取の困難を別にすれば、まとめて取扱い得る点、考察には便利である。

これにくらべると、我々が調査してきた火山の多くのもののように、その火山地方の各所の噴気孔群があり、温泉があり、火山ガスが各所に出ていて、また火山ガスに関係の深い溶存成分が温泉水の中に含まれて流出しているときには、その火山から放散される熱エネルギー、放出される物質量はいずれも分散しているのだから、各々について測定し、それをまとめなければならない。

マグマ性ガスがそのもとであるマグマから発散するときに、いくつかのみに分岐することが考えられると同時に、化学成分の種類によって、いろいろな層へうつり、噴出の過程での化学成分の分化が考えられるからである。これらを総合的に考えなければマグマ性のガス一少なくともオリジナルな火山ガスが火山によってどのように違うか、量の大小、組成の異同、などを対比したり、火山活動のいろいろな段階でどの

ようにちがうかを調べることは出来ないであろう。

もとよりマグマ性の成分のほかに、噴出する途中で噴気孔ガス、温泉水の中に入ってくる成分もあり得るわけだから、すべての物質について同一に論ずることは出来ない。マグマ性である可能性の大きいものからとりあげて行く必要がある。

一つの火山地方から放散しているエネルギー、物質量の全体を論ずることになると、各噴気孔、各温泉について、一つ一つある成分の濃度を調べると同時に、単位時間の放散量を測定しなければならない。ある成分の濃度、二つの成分間の量比などは地球化学的研究において詳細に検討が加えられながら、“放散量”については比較的等閑視されてきたことは否定出来ない。無論それには、測定の困難という理由があるのであるが、個々の試料の性格の記載の段階から、一つの噴気孔群、一つの火山地方からの物質、及びエネルギーの放散を考えるという方向へ一歩を進めるためにはどうしても必要なことであり、地球物理学者の協力を得てこの方面の測定、研究を進めるべきである。

しかし、物質、エネルギーの放散量などの測定、評価が従来全く行なわれていなかったというのではない。いくつかの測定があり、それらを組合わせて検討するとき、種々興味ある事実を認めうる。言うまでもなく、火山ガスについての研究、火山ガスの凝縮水についての研究、火山性酸性性泉についての研究、一般の温泉についての研究、火山岩を加熱するとき放散されるガスについての研究、火山昇華物についての研究等を総合し、その上に一つの火山地方の多くの試料の量的考察をふくめた総合を行なうわけである。

次に注目すべき点の二、三をしめす。

(1) 噴気孔活動、温泉活動は、物質、エネルギーの放散が継続的、定常的な点に特徴があり、放散総量は火山活動の形式の種々なるものに比べ決して小さくないものがある。

(2) 地表の単位面積から放散される物質、エネルギー量の極めて大きい火山性酸性性泉がある。玉川温泉はその好例である。

(3) 火山性酸性性泉のうち、玉川温泉のようなものは、二、三の仮定のもとに換算すると、高温の噴気孔の火山ガスの凝縮水の組成によく似ていて、温度が 100°C 以下であり、温泉であるという理由だけで、activity の低い火山活動の形式とするには疑問がある。特に(2)で述べた性質もあわせ考えるとき、この温泉は附近の噴気孔ガス、附近の他の温泉とあわせて再吟味する必要がある重要な温泉である。

(4) 従来、温泉による熱エネルギーの放散、物質の運び出しは個々に調べられてきたが、火山ガスの化学組成、火山岩からの揮発性成分の放出などに関連させて考察すると、熱エネルギーの放散とある物質の運び出し量との間には密接な関係があるらしい。たとえば塩素は、マグマの揮発性成分の一つであるが、同時に多くの温泉の主要成分の一つである。温泉の運び出す Cl^- と、熱エネルギーの間には火山性酸性性泉(たとえば玉川温泉)、食塩泉(熱海温泉)、及びマグマ性火山ガス(伊豆大島三原山)の三つに共通した一つの関係があるようである。この点は正確に言えば一つの火山地方で総合して比較せねばならないので、火山性の温泉については玉川温泉のような特異な火山性酸性性泉だけにいまのところ言えるだけであるが、注目すべき傾向ということが出来よう。

結論として、火山ガスの研究には、ただ一ヶ所の噴気孔ガス、温泉水の研究だけでは不十分であり、一つの群、一つの火山地方のものを総合して、量的に取扱う必要があり、また、火山ガスだけでなく、温泉水、火山岩、昇華物などの研究も併せて進める必要がある。

南極及び周辺の地球化学的研究

菅原 健(名大)

この講演は陸水天水関係を私、海洋関係を三宅泰雄博士が分担して述べることにになっていたが講演に先立って三宅博士よりの注意があつて本研究の経緯を先ず簡単に述べることにした。

南極探検は地球観測年企画 1956~1957 の一環として計画されたもので第一次探検隊 1956 年秋出発のとき地球化学者として鳥居鉄也博士が日帰り隊員として参加した。この時世界企画の中に地球化学は含まれていなかったが、地球化学上の観測と試料の持ち帰りをわれわれは非公式に同博士に托した。博士は困難な上陸設営作業の間の時間をとってプール水の観測又往復の航海の間海洋化学観測を行なわれた他多くの水と空気の試料をもちえられ関係研究室に配分してその研究に委せたのである。

同時に“南極及び周辺の地球化学的及び生物学的研究”のための科学研究費を受け、これが翌 1958 年度からは総合研究として取り上げられた。

かくて千葉大学の鳥居博士の研究室、気象研の三宅研究室、当時群馬大学の山根博士、アイソトープ研の村上博士、東大南博士、同小坂氏、東京都大の千谷及び野口研究室、名大の菅原研究室に第二次以後の試料も配布し今日までその研究が分担されてきた。

ところで南極探検は地球観測年終了後も継続すべしとの世界の声に従って国際科学連合評議会 ICSU の中に南極特別委員会 Special Committee of Antarctic Research (SCAR) なるグループができて世界協力の働きをなし、一方わが国では日本学術会議の中の南極特別委員会と文部省内の南極探検推進本部が企画を行なって今日に到ったのである。

上に述べたように南極探検の世界企画の中では地球化学が明らかにその名が唱われていなかった。この点で昨年7月日本の南極特別委員会が地球化学部門を開設したことは進んだ考えであり、それは他の部門の学者が地球化学の貢献を評価し、かつこの今後の活動に期待したためである。

南極に関する地球化学的研究の成果は既に日本化学会年会、地球化学討論会、海洋学会、陸水学会、さき頃行なわれた南極研究シンポジウム、又昨夏ヘルシンキでの国際測地及び地球物理学会議等で逐次報告されてきたのである。今回の討論会で特に主題目にとり上げることにきまったのは参加者全部に今迄の研究の進行の大筋を示し今後更に多くの研究参加を求めて十分の効果をあげたいというのが目的なのである。さて南極の陸水試料は東オングル島のプール水、パドル水、雪、バックアイス等でパドル水と氷の一部は小坂氏、雪、プール水、バックアイスは鳥居研究室の村田氏及び名大の川崎、寺田、鎌田、金森氏等が溶解成分の分析(Na, K, Mg, Ca, Cl, SO_4 , pH, Sr, P, I)を行ない全部の水試料を通じて千谷研究室の堀部、小早川氏が重水素含量を定めた。又東京都立大学の上野氏はBrの定量をした。

結果の中で目ぼしい点をあげると

1) Na/Cl の異常

従来塩酸酸性泉や死海の如き塩湖を除きすべての天水、陸水のNa/Clが海水の値0.860より大きかったのに、南極のプール水、氷、パドル水の多くでは海水値より小さいことが確められた。

これを解釈するために実験室内の実験で海水試料に空気を泡沫にして送り込み、その破裂によって放出される飛沫を分析した結果、飛沫の塩分組成が用いた海水の塩分組成と異なることを明らかにし、塩分分別Syn-fractionation of salt at the burst of sea foamの起ること確めることになり、特にその飛沫のNa/Clが0.860より小さいことが明らかになった。

東オングル島のプールが海に近く、その海面からのかかる飛沫の吹き込みがプール水の低Na/Clを招来したものと解釈された。

これに対して雪の試料では従来知られている通りNa/Clは海水値より少しく大きい、かなり大きい。

それに反してパドル水でNa/Clは海水値に極めて近い、ややそれより小さい。パドル水、プール水、雪を通じて重水素濃度が低く、このことはプール水、パドル水の少なくとも主たる源が附近に降下した雪にあることを明らかにし、その雪の表面に分別された海水飛沫が繰り返して加わり、そのためにパドル水のNa/Cl値は海水に等しいか、それよりも小さくなるものと理解される。

バックアイスは重水素濃度が高く、その海水の氷結に基づくことが判るが、そのNa/Clがまた海水に極めて近い、それより小さい。この事実はバックアイスのユニットの漂遊中、あるいは集合した後、風で運ばれる海水飛沫の凍結によってNa/Cl値の降下を起すものと解釈される。

2) SO_4/Cl の異常

プール水、雪、バックアイス、氷山、パドル水の多くについて SO_4/Cl の値が海水のそれよりも低い。これも従来の雨、陸水には見られなかった異常現象である。

上のSyn-fractionationの実験の結果では SO_4/Cl は大きくなるので、原因は他に求めねばならぬ。将来の研究に俟つ問題である。

3) リンの異常に高い含有量

雪、バックアイス及び氷山の試料の多くの中におけるリンの含有量が本邦の雨の中に含まれる量に対して甚だ高い。N/Pの値の低い点から見てこのリンは通常の生物質に源を有するものと思われない。

4) 臭素の問題

上野氏の結果によるとBr/Cl(プール水の)は海水中の値より低い。ヨウ素の結果から判断すると高くなってよい筈である。これも将来の問題である。

5) 以上のように南極の天水陸水(バックアイス、氷山を含む)の研究は予想できなかった多くの新しい事実と新しい問題をもたらせた。

試料の数が未だ十分でないことと、南極といっても海に接した昭和基地に近い範囲からの試料に限られているのでここに得られた事実が南極の広い地域に亘るものであるか、局地的のものか唯今判断できない。

この故に将来の南極観測計画にはこの点を顧慮して知識の不足を補うよう企画を進める必要がある。

特に天水の問題については今日雨雪は工業廃棄物による汚染の影響の強い文明国の空に材料を求めているわけであるが、この意味で唯今の南極の空はこういう

汚染から最も遠ざかった空の部分で、又雪で地表が蔽われることが多く他の大陸で見ると地表からの塵芥、土壌の風での吹き上げの影響を最も少ない空の部分であり、そこに降る雨や雪を正しく研究することは逆に工業や地表からの吹き上げがこれらの天水に事実如何に、又何の程度迄影響するかを知る道になる点で重要だと思われる。

とにかく今日までわれわれの手で進めてきた南極の水物質の地球化学的研究の概略を紹介、今後更に同学の研究者の協力を偏に希望する次第である。

なお他に南極周辺海上及び昭和基地で採集された空気試料 CO_2 含有量の測定が名大小山博士の手で進められてきている。3桁の精度の測定装置を完成して米国スクリpps研究所との試料の交換によって信頼度をチェックし合っているが、採集試料中に CO_2 のかなり大きいものが見られ、 CO_2 圧力の高い海からの CO_2 の放出を反映しているものとの解釈が成り立つが、これも今後研究をつづける必要がある。

Suess 博士の講演要旨

C-14 に関する諸問題

(1960年8月1日 於立教大学)

木 越 邦 彦

講演は宇宙線による中性子によって核反応 $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$ で放射性炭素が生成し、 ^{14}C が CO_2 となって大気中の炭酸ガスに混合して地球上の通常の炭素の循環に加わることを序論として話が進められた。地球上における放射性炭素の分布は炭素の地球上における分布と移動、或は大気や海水の移動についての知識をうる上で重要な手がかりを与えている。この種の研究の簡単な解説の後に、海洋における放射性炭素の分布、特に最近Scripps海洋研究所で行なわれた深海水についての測定結果がくわしく述べられた。表面の海水についてはStandard Wood Sampleより30~70%程度 C^{14} 濃度が低くであるが、2500mの深さの海水については、7個の測定値について、200~250%の範囲で標準より低い C^{14} 濃度を示す。またこれらの C^{14} 濃度の測定値を緯度を横軸としてプロットすると、約20°Sから赤道に至るまで規則的な減少の傾向を示し、赤道における測定値は大体240~250%を示している。これらの測定値から2500m位の水深の海水が南極から赤道にかけて徐々に移動していることが推論され、その移動速度の概算値はScripps研究所の海洋学者が他の方法で推定した値と大体一致した結果を示している。

歴史的に年代の知られている有機物を用いて C^{14} 濃度からの年代の推定値との比較について数多くの測定値をグラフで示したスライドが示された。最も古い5000年程度の所では、比較的よい一致が示されるが、2000~3000年程度の所で C^{14} による年代が実際の歴史的年代に対して、かなりばらついている点に注目して話が進められた。この点については、地磁気の変動による宇宙線の強度の変化、或は火山等による炭酸ガスの大気中における変動の可能性が論じられた。

講演後、超新星などによる宇宙線強度の変動の可能性、深海水の測定値の信頼度、或は原水爆影響による表面流水の C^{14} 濃度の変化などについて多数の質問と討論が行なわれた。

雑 録

岡本要八郎先生を偲ぶ

益富寿之助

岡本先生は昨昭和35年3月28日福岡市の自宅において85歳の天寿を全うし、生涯をお閉じになった。先生は明治9年三河国の西尾の士族岡本多丸氏の八男として生を享けられ、それ故に要八郎と名づけられた。幡豆小学校に通学中、飯田校長の鉱物趣味を享け、これが全生涯を先生がこの道に傾倒される動機となった。三重尋常中学校を卒えて西尾尋常高等学校教諭となられた時、近くの青鳥山産鉱物を詳細調査され、神保博士ら当時一流の鉱物学者の知遇を得られた。

日清戦争後新版図となった台湾の子弟に日本語教育の必要が起り、先生は決然これに応じて国語学校教官として渡台され、傍ら島内の鉱物を踏査されたが、その間に世界の新鉱物北投石や単斜硫黄(大屯硫黄)が先生によって発見された。大正2年対岸の廈門の旭瀛書院長として赴任され、台湾廈門在勤28年に亘って台湾、中国の子弟教育に尽瘁されたが、先生の教育は知識の切り売りではなく前述の如き人格の感化にあった。その間香港、広東、雲南、仏印および故国に出張旅行され、見聞を広められた。昭和3年任期が満ち書置きを残し、トランクー一つを提げて帰国された。これは送別謝恩の計画を耳にして人間たる以上言行不一致の矛盾に苦まれた揚句の脱出であって、以て先生の面目躍如たるを覚える。

廈門から夫人の寓居唐津に一まず落つかれた先生はここで余生を送られるつもりであったが、福岡市に移られ、日本鉱物趣味の会があることを知って、これに入会され同会を援けられた。自然と先生の周りに鉱物

の友が集まり福岡鉱物趣味の会を起され、趣味の普及に努められるうち、九大木下亀城先生が昭和14年九大講師に推薦され、鉱物学実験担当の話がまとまり、先生は再び学界に返り咲きされ、20年の長きに亘る減私奉公の誠を以て、先生独自の教育をされ多数の有能な子弟を送り出された。この間先生には福岡県鉱物誌、門司奇石梅花石、石のいろいろ、長崎県鉱物誌等不朽の著述を上梓され、日本鉱物趣味の会発行の雑誌に多く寄稿された。

昭和30年、先生が80歳になられたとき、先生の台湾時代の教え子たちは今は台湾の学界、政界、財界の要人となり、これ等の人々の報恩の熱誠に应えて1月13日羽田を立って空路第二の故郷たる台湾に赴かれ、国賓同様の待遇を以て迎えられ、35日間に亘って歓迎会や會遊の産地を再訪、民間外交を深めて帰国された。

以上先生の経歴を三つの時期に分けて述べたが先生の鉱物界における業績は余りにも大きく、筆紙に尽し得ない。昭和33年理学博士の学位を得られたのは寧ろ甚だ遅きの感が深い、自学自修、この道の最高の栄誉を担われたことは先生の晩年を飾るに適わしいことであり、又当然のことと思うのである。

終りに当り謹んで先生の遺徳を偲び、御冥福をお祈り申上げる。

学 界 暦

★ユニオン合同地球化学委員会の件

研究会ニュースNo.14に昨年8月コペンハーゲンにおいてCommission on Geochemistry, IUPACとThe Commission on Geochemical Problems, IUGGの他にユニオンをつなぐ合同地球化学委員会を作る申し合せの出来たことを報じたが、その所属位置が未解決であった。私はその際国際科学連合評議会ICSUがその中に特別委員会の形式で所属させてくれることが出来るならばという意見を出して置いたが、その後10月20日ICSUの会議でこれが認められたことを11月パリのユネスコ総会の間にLAER氏より聞いた。なおこの委員会は1961年3月オランダのヘイグで第1回の会合を行なうことになっている。(菅原健)

★日本学術会議化学研究連絡委員会に地球化学小委員会設置の条

本小委員会は既に数年前一度設置が認められたものであったが、その後研究連絡委員の改選が行なわれ記録なしとの理由で留保になっていたものである。

昨年南極特別委員会に地球化学の部門が設置されるにあたって日本学術会議の中に該部門がないということが問題になったこともあり、世界における地球化学研究連絡組織の強化拡大の事実にも上記小委員会の確認は放置出来ない事情になってきた。

よって昨年10月26日の化学研究連絡委員会において菅原委員より事情説明の結果、小委員会は化学研究連絡委員の中の地球化学者から編成するという了解のもとで確認を得た。従って今期の小委員会は石橋雅義、太秦康光、菅原健の3委員で構成すること、又このことは10月30日名古屋での地球化学研究会の委員会で報告があり、同小委員会の委員長として太秦氏を推薦することに決定した。(菅原 健)

会 務 報 告

地球化学討論会

1960年10月29日(土)より31日(月)にわたり、名古屋大学において研究会ニュース第13号に掲載したようなプログラムで討論会が開催された。その際の特別講演4題の中、三宅泰雄氏以外の三氏の講演要旨及びそれに基づく総説は本号に掲載した。

特別講演終了後東大藤原鎮男博士より南極試料の蒐集に多く労をとられ、又自ら現に極地において隊長としての責任を果す傍ら、地球化学的観測を続けている鳥居鉄也博士宛感謝と激励の言葉を送ってはこの提案があり、委員会でその提案を採択することになった。

この討論会開催前に、火山学会と共同で設楽地方に、開催後神岡鉱山に見学旅行を行なったが、参加者多数で盛会であった。

第19回例会

1960年12月10日 東京大学理学部において開催し、東京大学渡辺武男教授よりチリを主とする南米の旅行談を聞き、同教授撮影のカラーズライドを見た。

第20回例会

1961年2月11日午後 東京本郷学生会館において開催し次の講演があった。

深海に関する地球化学的研究

海水について	杉 浦 吉 雄(気象研)
海底土の鉱物学的研究	須 藤 俊 男
	生 沼 郁(東教大)
	小 林 和 夫

委員会報告

1960, X, 30 名古屋大学において

1. ニュースの総説執筆者に別刷50部進呈すること

に決定。

2. 日本学術会議化学研究連絡委員会に地球化学小委員会が設けられ、太秦康光、石橋雅義、菅原健三委員が小委員になった旨報告があった。小委員長には太秦氏を推薦することに決定した。

3. 南極越冬隊長鳥居鉄也氏宛感謝と激励の電報を送ることに決定。

1960, XII, 10 東京本郷学生会館において

10月の地球化学討論会の時の参加者の希望を考慮し、1961年の討論会は秋田大学で開くことに決定した。

1961, II, 11 東京本郷学生会館において

1. 菅原委員よりユニオン合同地球化学委員会につ

いて報告があった(別項学界暦参照)。

2. 1961年度総会は4月2日立教大学において日本化学会年会講演終了後に行なうことに決定。

3. 1961年度地球化学討論会は10月13~15日秋田大学において行なうことにしシンポジウムの題目として

1) 硫化鉄鉱床

2) 天然ガスと石油

3) 東北地方の水質の特性

として、Convenerをそれぞれ渡辺武男氏、牛島信義氏、佐原良太郎氏に依頼することにした。

なお講演申込締切は7月15日、要旨締切は7月末日に一応決定した。

1961年度地球化学討論会

日 時： 1961年10月13日(金)~15日(日)

場 所： 秋田市 秋田大学

課題討論の題目： (1) 硫化鉄鉱床

(2) 天然ガスと石油

(3) 東北地方の水質の特性

申込期日： 1961年7月15日

申込先： 秋田大学 佐原良太郎氏(予定)

詳細は確定の上次号で御しませいたします。

JENSEN 博士講演会

イエール大学教授 M. L. JENSEN 博士が5月8日に来日されますので、5月10日(水)午後3時より東京大学赤門横の学生会館にて講演会を開催致します。

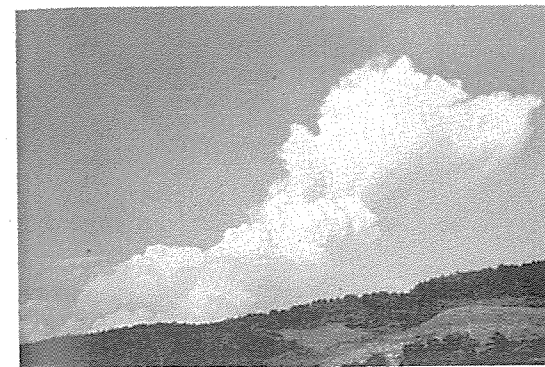
演 題： Geochemical significance of
variations in $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ ratios.

昭和36年2月25日印刷 昭和36年2月28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 名古屋市昭和区東郊通7ノ8
東崎印刷合名会社 東 崎 昌 教

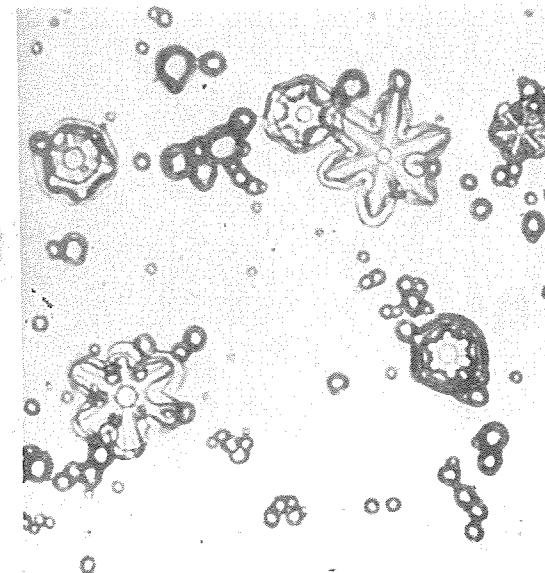
地球化学研究会 ニュース

No. 16

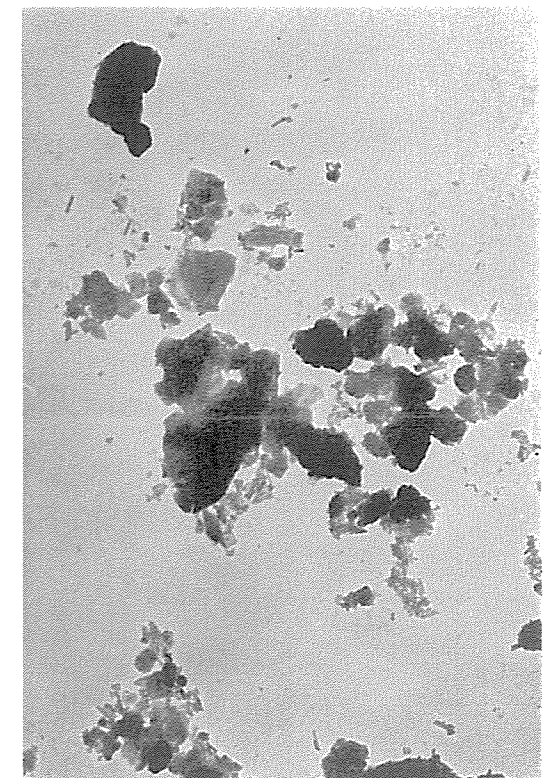
1961. V. 28



第1図



第2図



第3図

第1図 氷晶化した雲(人工降雨)

第2図 沃化銀を核として生じた氷晶
(-15°C) ($\times 200$)

第3図 日本の雪に混って降った黄砂の粒子
($\times 6500$)

降雨と氷晶核

磯野謙治(名古屋大学・水質科学研究施設)

日本など中緯度地方に降る強い雨は氷晶過程によって始まる。−10°Cから−30°Cに過冷却した水雲の中に氷晶核を中心として氷晶が生ずると、氷上、水上、過飽水蒸気圧の差によって氷晶が急速に成長し落下し始める。落下の途中、水蒸気の昇華、氷晶同志の付着、過冷却水滴の付着などによって成長を続け雪片となり、これが0°Cより高温の雲層に入ると溶けて雨滴となり、更に雲粒を捕えて成長して、大きな雨粒となって地上に降る。このように氷晶核は降雨に大きな役割をしているため、近年この方面の研究は極めて活発に行なわれている。氷晶核の研究は大きく分けると、大気中に自然に存在する氷晶核の物質、起源、大気中の濃度の空間的・時間的分布の研究と人工的氷晶核の研究とがある。これら二つは勿論互に密接に関連し合っている。人工降雨に用いられている沃化銀は後者の例として有名である。清浄な空気中で雲をつくると−40°C程度の温度まではほとんど氷晶を生じないで過冷却の水の雲を生ずる。ところが、沃化銀の煙を−4°C以下に過冷却した雲の中に入れると氷晶が生じ、雲はたちまち氷晶の雲に変わる。第2図は−15°Cの過冷却雲の中に沃化銀の煙を入れたとき生じた氷晶である。

第1図は群馬県の鹿沢で沃化銀を発煙した際に積雲に生じた変化を示す一例である。発煙開始約1時間後に風下約16kmの上空の積雲の頭部に繊維状の構造があらわれ氷晶化したことを示した。その後、氷晶化が進み第1図に示すようになった。図の右上から斜め左下方に氷晶が降っているのが見える。このようにして雲から降水が始まった。

自然の雨を降らす氷晶核については現在も盛に研究が行われている。雪の結晶をとり、その中心部を電子顕微鏡で調べると核が見出される。筆者の研究によれば、カオリンその他の粘土鉱物の粒子が多い。これはその面の格子常数が氷の結晶のそれに極めて近いためであると考えられる。一方東京の筆者等が空気中の氷晶核を測定し、空気の流線を解析し、また室内実験を行なった結果、日本の空気中の氷晶核として中国の黄土地帯に源を持つ黄砂粒子が重要であることがわかった。第3図は北海道の雪の中から採集した黄砂である。また浅間山等の火山が爆発すると風下の大気中の氷晶核類が増加すること、火山灰が氷晶核として極めて有効に作用することが分った。またオーストラリア

のボーエン博士は流星塵が氷晶核として重要であること。このため流星雨のあった約30日後に雨量が大きいことを主張している。

自然氷晶核は降雨機構を明らかにするためのみでなく、人工降雨、降水量予報などに重要であるが、未解決の問題も多い。世界的な観測網を早急に整備し連続観測を行うことが望ましい。

総説

深海における地球化学的研究、海水について

杉浦吉雄(気象研究所)

日本における深海研究は、昭和34年3月、気象庁観測船凌風丸が深海観測用に改造された時から具体化した。同船による第1回深海観測(JEDS-I, Japan Expedition of Deep Sea)は主にtapered wireとpiston core samplerの作動テストの目的で、昭和34年6月Ramapo海淵付近で予備的に行われた。続いて9月北海道沖で日本海溝横断観測(JEDS-II)が行われ、昭和35年5月鳥島東方北緯30°線に沿う海域でJEDS-IIIが行われた。このときは8000mまでの各層1l採水と、いくつかの層から10, 20, 50lの大量採水が行われた。各層採水というのは、0, 50, 100, 150, ……mというふうに海底近くまで細かく層に別けて採水することで、NANSENの転倒採水器を用いる。大量採水は10, 20, 50lの大型採水器による。

観測点は30°10'N; 142°33'Eの他に7箇所30°Nの線に沿ってとる。この範囲内では各成分の鉛直分布に大差はないので、前記の測点について主に述べよう。これはJEDS-III測点最深の箇所で深度9290mであった。

深さに伴う水の性質の変化と関連する目ぼしい話題を概略述べたい。表層は塩素量19.1‰で比較的低く、重水濃度も低い($\delta D\%$, 3.5)。降水による希釈と解釈される。深さ200~300mのところに高温高鹹の南方系水の核がある。これは黒潮と同系の水で、西部北太平洋の表層部を右廻りに巡回する水である。この水の重水濃度は高い($\delta D\%$, 5.1)。蒸発が盛んな海域から来る南方系の水には当然のことと思われる。この水の下に塩分のうすい層がある。この層の核は深度800mにある塩分極小層である。これは日本の近海の中層に普く存在する。これは40°Nの辺りから南方系水の下に潜行する親潮系の水である。塩分極小に対応するかのよう、重水濃度の極小が見られる。海水の融解と関係があると思う。深さ1200mのところで溶在酸素量は極小となる。酸素極小層出現の機構にはい

ろいろ議論がある。精細は三宅、猿橋の報文にゆずる。重水濃度は酸素極小層に符号するように、極小を示している。全炭酸の鉛直分布では、1700mの辺りに極大が認められる。SVERDRUPとFLEMINGのThe Oceansには500mまでの鉛直分布が示されている。この辺りまでは深さとともに単調に増加するだけであるが、8000mまでとなるとそう単調ではない。中層における全炭酸の極大は、F. F. KOCZYが見出したspecific alkalinityの極大に当る。彼はSwedish Deep Sea Expeditionにおいて、三大洋の熱帯海区についてspecific alkalinityの鉛直分布を調べた際、太平洋では2000mの辺りに極大が現われることを見出し、これは印度洋と大いに異なることを強調した。印度洋には北方海区で形成される中層水がないために、鉛直分布が単純なのだ、とKOCZYは説明した。豊富な栄養、生物の繁殖、生物の酸化分解、CO₂の増加、炭酸塩の溶解という道すじが北方海区に起源をもつ中層水の中で具現するのであろう。酸素の極小は北方系水の中で起きている。酸素は北方系水の中で極度に消耗され、水とともに南下する。カムチャツカ沖から千島南方沖にかけて、千島海溝に沿う縦断面がソ連観測船により調査された。これによると、500~1000mの辺りに酸素極小層があり、その中でもとくに0.5 ml O₂/l以下の濃度をもつ水が、南北方向にほぼ等間隔に分布することが認められた。これを年週期変動とみなすと、ほぼ1.5 cm/secの平均流速を得る。酸素極小層では水は概ね北東から南西へ流れているらしい。この流れに対して、伊豆諸島と小笠原群島を列ねる海嶺は若干の抵抗を与えているようだ。それは、極小層の酸素の水平分布において、この辺りに酸素濃度の等値線が密集することから判断される。また、酸素の極小層における塩分、水温、栄養塩について、海嶺の東側と西側を比べると、西側は高温高鹹で栄養塩濃度が低く、水の性質が画然と違う。

塩素量は3000m以深ではほとんど均一に19.2‰である。最近WOOSTERらは太平洋の5000m層の水理を水温と酸素の水平分布から論じた。これによると、5000m層を太平洋の北西部および中央部の海盆にそって南下すると、現場水温は次第に下降し酸素濃度は上昇する。一般に、流れに沿って流下すること、水温は上層との混合や地熱の影響で上昇すること、酸素濃度は有機物の分解により消費されることが予想される。従って、5000m層の流れは上記の海盆に沿って、南から北へ向うことが推察される。

WOOSTERらが太平洋で追跡し得たこの水の源は、ニュージーランドと南極大陸の中間に位する。そこでの性質として、WOOSTERは塩素量19.2‰、酸素量5.0 ml/l、ポテンシャル水温0.5°C以下を挙げている。この水がさらに遡って、どこから来るか、WOOSTERらは印度洋の深層水と述べているが、筆者が調べたところでは、南極大陸Wilkes Land沖と思われる。すなわち、64~65°S, 90~110°Eの範囲内で7箇所から前記と同じ性質の水を検出し得た。このうち、WOOSTERの指摘した起点に近い方の4箇所では1000~2000mの深さから、遠い方の3箇所では600~700mの深さから見出された。このことは、前記の水が南極周辺の表層水に起源をもち、次第に沈降して遂にニュージーランドの南方では5000mの深さに達したことを暗示するように思われる。

海洋の平均深度(3800m)以深の深層水が事実上停滞しているか否かは、放射性廃棄物の海洋放棄の問題とも関連して、興味深い。

$\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial z} \right)$ で定義される鉛直安定度の値をみると、表層より安定度は次第に減じ4000m以深の深層は中立の安定状態に近づくことが示される。一方、水温の鉛直分布は、4000~5000mの辺りに極小があり、深さとともにごく僅か昇温する。その原因として一応、断熱圧縮による昇温と地殻内部からの熱流による昇温が挙げられる。従来のEKMAN方式によるポテンシャル水温を深さに対してプロットすると、海底に近づくほど温度はわずかながら低下し、成層は安定であることを示す。しかし、EKMANの計算は最近ECKARTにより論評され、問題が残されている。

堀部、小早川阿氏による日本海溝の重水測定結果、W. DANSGAARD氏によるフィリピン海溝における重酸素測定結果より、同位体の重力による成層は実際には認められていない。また、溶在酸素量は3000m以深8000m辺と雖も3 ml/l程度で、非常に古くから全く停滞した水とは考えられない。

ともあれ、4000m以深の深層部における成層状態の解明は今後の課題である。

終りに、重水濃度測定値の一部をここに発表することを許された東京都立大学千谷研究室の堀部純男、小早川美津子阿氏に感謝する。

(1961年2月11日 第20回例会における講演に基づく総説)

★ ★ ★

Cosmic Ray Induced Nuclides in Meteorites

カリフォルニア大学教授 J. R. ARNOLD

(1961年3月2日午後2時より東京, 本郷学士会館にて行われた講演の要旨)

PANETH等はU-He法による隕石の年代決定を試みた。その後BAUERおよびHUNTLEYは隕石中のHeはUの崩壊で生ずるだけでなく、 10^9 eV以上のエネルギーを持った宇宙線の高速粒子によっても生ずることを指摘した。地球大気の $^3\text{He}/^4\text{He}$ は 10^{-6} 程度であるのに対して隕石中ではこの比は0.25位にもなる。実験室の研究からも、鉄の原子核に高速粒子を照射することによって ^3H 、 ^3He および ^4He 等の出来ることがわかった。MARTINは隕石中の ^3He の生成と分布の理論的研究をした。このように宇宙線と鉄等の原子核との相互作用によって生じたと考えられるいくつかの核種の存在が明かになって来た。例えばドイツのMax-Planck Institutでの研究によると

$^{20}\text{Ne} : ^{21}\text{Ne} : ^{22}\text{Ne}$
1 : 1 : 1……隕石
10 : 0.05 : 1……空気

である。勿論これら安定な核種以外に多数の放射性核種の生成も知られている。

宇宙線は直径1 m以上の隕石球体の内部には事実上その作用が及ばないと考えられるから、宇宙線によって生じたと考えられる放射性核種の崩壊関係から、問題とする隕石が有効に宇宙線の照射を受けるようになってからの経過時間(exposure age またはbombarding age)、すなわち隕石がかなり小さい(直径1 m以下)物体にこわれてからの経過時間を推定することが可能である。

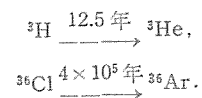
宇宙線強度が、空間的・時間的に一定であるとし、又宇宙線に照射されて出来た放射性核種がその半減期以上の時間を経過すれば、永続平衡、すなわち

$$\text{生成速度} = \text{崩壊速度}$$

になることから、問題とする隕石体が有効に宇宙線照射を受けるようになってからの経過時間

$$T = \frac{\text{崩壊生成物の個数}}{\text{単位時間当りの放射性核種の生成個数}}$$

で表わされる。実際には次のような組み合わせが用いられている。



$^{36}\text{Cl} \rightarrow ^{36}\text{Ar}$ を例にとると、Feの原子核に高速粒子が当たって ^{36}Cl が生じる確率は ^{36}Ar の生じる確率の約5

倍であることが実験的にわかっている。このことに対する補正と、本来隕石中にある ^{36}Ar の存在と、加熱による ^{36}Ar の逃失を考慮に入れなければ正しいbombarding ageが得られないのは当然である。

この方法によって得られた隕石の一番長いbombarding ageは 1×10^9 年で、隕石の平均年齢 4.6×10^9 年よりもやや短い。一般に、bombarding ageは、鉄質隕石については 平均 5×10^8 年
コンドライトについては 平均 3×10^7 年

で鉄質隕石の方が長い。火星と木星の間に小惑星群の間で衝突が起ると、今迄と違った方向性を持つ破片が生じ、そういうものが地球に到達すると考える。衝突の際に鉄質隕石は固いので、何回も衝突しても、地球に到達出来る位の大きさを保持しうるであろう。これに対してコンドライトは衝突の回数が多いと地球に到達する前にこなごなになってしまう可能性がある。両者共衝突の機会が同じだとすると鉄質隕石の方がより長い時間、一定の大きさで生き残る率が高いであろう。これが鉄質隕石の方がみかけのbombarding ageが長いことに対する説明である。

HAMLET 隕石(1959年10月、アメリカに降下)、AROOS 隕石(1959年11月、ソビエトに降下)およびBRUDERBEIM 隕石(1960年3月、カナダに降下)の隕石についてARNOLD, HONDA, SHEDLOWSKYおよびLAL等は協力して次の核種の研究をした。すなわち、 ^7Be 、 ^{10}Be 、 ^{22}Na 、 ^{26}Al 、 ^{32}Si 、 ^{36}Cl 、 ^{40}K 、 ^{44}Ti 、 ^{46}Se 、 ^{48}V 、 ^{49}V 、 ^{51}Cr 、 ^{52}Mn 、 ^{54}Mn 、 ^{55}Fe 、 ^{56}Co 、 ^{57}Co 、 ^{58}Co 、 ^{60}Co および ^{59}Ni である。この研究に必要な隕石の量は1 kgであるが、HONDAは250 gの試料から上記の核種の検出に成功した。他の機関では、これら以外に、 ^3H 、 ^{37}Ar および ^{39}Ar 等を研究している所もある。

ADAMSによると過去 3×10^4 年間は宇宙線強度は一定である。ARNOLD等は海底土中の ^{10}Be (半減期 2.5×10^6 年)の分布によって、宇宙線強度の長期間にわたる一定性を調べようとした。しかしこの方法はBeの地球化学的挙動を知ることが先決問題である。これに対してGEISSは、宇宙線強度の一定性の研究には、隕石を用いることを推奨している。すなわち隕石中では元素の行動が比較的単純で、又宇宙線強度も地表上よりも一定であるという利点があるからである。たとえば鉄質隕石中の ^{40}K (半減期 1.3×10^9 年)が全部宇宙線起源によるものあるとする鉄質隕石中の ^{40}K の存在量から過去 10^9 年間位は宇宙線強度は一定であったと推定出来る。

宇宙線強度の空間的分布を次のような手段で知ることとは可能である。すなわち半減期の異なる多数の放射性核種の存在量を調べる。

例えば、半減期が3日位の核種の存在量から、隕石が地球の極く近くに来た時の宇宙線強度について、また半減期3年位の核種の存在量から比較的地球から離れた所での宇宙線強度については推定が出来る。しかし宇宙線のエネルギー分布の一様性をこの際仮定しなければならぬ。というのは一定の核種の生成する確率は宇宙線のエネルギー分布に依存するからである。銀河系自身の磁場で、宇宙線中の荷電成分については、エネルギー分布に偏りを生ずることはありうる。しかしDAVIS等の研究によると宇宙線強度は空間的にはあまり変化しないということになっている。(松尾)

学 会 暦

★北海道大学太泰康光博士は「分析化学の基礎および温泉の化学的研究」によって昭和35年度の日本化学会賞を授けられた。

★京都大学石橋雅義博士は「海洋化学に関する研究」に対して日本学士院賞を授けられ、昭和36年5月12日東京上野公園日本学士院において授賞式が行われた。

★南極観測第四次越冬隊長鳥居鉄也博士は3月31日帰国され、「宗谷」は5月4日東京港に無事帰着した。

会 務 報 告

委員会報告

地球化学研究委員会

1961. IV. 2. 正午 立教大学において

議題 1) 昭和35年度会計報告ならびに昭和36年度予算案。2) 地球化学研究会ニュースのバックナンバーの価格を一部70円と決定した。3) 外国人の特別講演の謝礼金を1回5000円とすることに決定した。4) 秋田における地球化学討論会の日時10月13日~15日を確認し、シンポジウムの題目中の硫化鉄鉱床を硫化鉄鉱床関係と改めた。なお、このシンポジウムは鉱山地質学会と共催が予定されている。また公開講演

として鳥居氏に「南極の話」を依頼して承認が得られた。

地球化学研究会総会

1961. IV. 2. 午後5時より 立教大学において

議題 1) 昭和35年度会計報告ならびに昭和36年度予算案を承認。2) 在外会員の会費を1ドルとすることを承認。3) 秋田における討論会の予定を報告した。

そのあと2日前に南極から帰国された会員鳥居越冬隊長が出席され、同氏を持ちかえられた資料などについての報告があった。

1960 年 会 計 報 告

(1960. 4. 1~1961. 3. 31)

収 入	
前年度繰越	111,709円
会 費	145,809
預 金 利 子	535
雑 収 入	1,055
計	259,108
支 出	
研究会ニュース印刷代	88,650円
通 信 費	31,941
会員カード、原稿紙等)	23,360
印刷費	
例会、委員会等会場借)	11,068
用費用	
事 務 費	9,607
人 件 費	29,700
(非常勤事務員1名)	
討論会補助金	10,700
雑 費	1,324
次期繰越金	52,758
計	259,108

昭和36年5月25日印刷 昭和36年5月28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 名古屋市昭和区東郊通7ノ8
東崎印刷舎名会社 東 崎 昌 教

1961年地球化学討論会

日時： 1961年10月13日(金)~15日(日)

場所： 秋田市 秋田大学

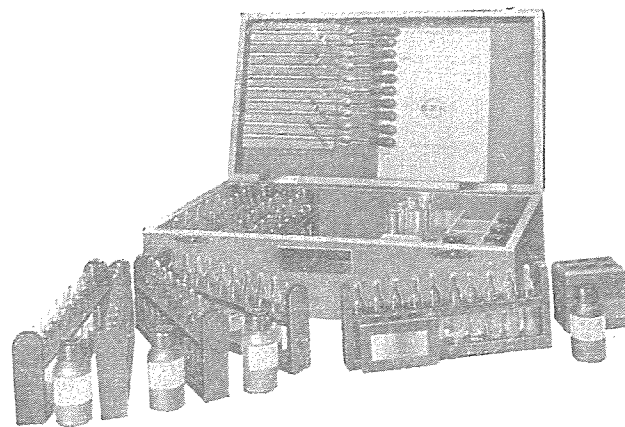
課題討論題目： (1) 硫化鉱床
(2) 天然ガスと石油
(3) 東北地方の水質の特性

申込期日： 1961年7月15日

講演要旨(約2,000字)提出締切1961年7月31日

申込先： 秋田市 秋田大学 佐原良太郎氏

SZK 水素イオン濃度比色測定器



pH 製作 満 36 年
pH 比色式 各種

パンフレット贈呈

鈴 研 株 式 会 社

東京都文京区森川町 129

電話 小石川 (921) 5305 番



地球化学研究会ニュース

No. 17

1961. VIII. 25



南極の昭和基地の南西 300 km, 東経 35°45', 南緯 71°40' にヤマト山脈が発見された。この山脈は南北約 60 km に及び、七つの山塊から成る。岩質は花崗片麻岩で、厚さ 2000 m の大陸氷の上につき出ている、本山脈の最高点は海拔 2500 m に達する。

この写真は 1960 年 11 月 16 日、北から二番目の山塊の頂上から北端の山塊を眺めたもので、手前の縞は青氷の上ののっている堆石である。氷はこの写真で右から左へ(東から西へ)きわめてゆっくり流れているわけで、先方の山塊の手前の堆石のないところが主流に当る。

撮影者の位置から氷の上までの高さは 700 m 位である。

(鳥居鉄也)

講演要旨

Gechemical significance of the variation in $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ratios.

エール大学教授 M. L. JENSEN

(1961. V. 10(水)午後4時より
東京本郷学士会館にて行なわれた日本化学
会、地球化学研究会および日本地質学会共
催の講演会における講演要旨)

鉱床学の分野で質量分析計を使った仕事のうち特に
イオウの同位体比の変化に基づく研究を紹介する。地
球化学的な目的のためには、同位体存在比は次のよう
に表現されるのが普通である。即ち、

$$\delta^{34}\text{S}(\%) = \left[\frac{^{34}\text{S}/^{32}\text{S}}{^{34}\text{S}/^{32}\text{S}(\text{std.})} - 1 \right] \times 1,000$$

イオウの同位体の場合はその存在比をあらわすのに
上の表現をつかわず $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ で表現することが慣用と
なっている。Yale 大学の質量分析計はこの単位で誤
差は ± 0.005 以内である。以下ではこの表現を用いる
ことにする。種々のいん石中のトロイライト 48 個に
ついて $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ を測定をした所、平均値が 22.21 とな
り分析値の分散も極めて小さかった。従ってトロイラ
イトのイオウはイオウの同位体比に関してよい標準と
なりうるし、又「primordial sulfur」としての意義も
持っている。

一つの硫化鉱床の鉱体内でもイオウの同位体比は一
定の場合もあればひどく分散している場合もある。概
して $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ のバラツキが小さい場合は硫化物中の
 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ はトロイライトのそれに近い値を示す。共生
関係にあると考えられる硫化物、例えばバイライトと
閃亜鉛鉱については $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ は極めて近い値を示すが、
鉱体を石英の岩脈が貫いているような場合は岩脈の両
側で $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ が違う値を示すことがある。このような
場合は岩脈を境にして両側の硫化物は共生関係にない
と考えられる。一方硫化物鉱体中をさらに硫化物の脈
が貫いている場合があり、脈の両側は $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ が同じ
で脈の中の硫化物だけ $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ が変わっていることがあ
る。そのような場合は鉱体の形成後、別の起源を持つ
硫化物が貫入して来たと考えられる。このように、
isotope geology は鉱床の産状の解釈の有力な武器で
ある。

熱水性又はマグマ性硫化物鉱床では $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ の分散
が小さく、いん石性のイオウの $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ に近いことは
前にも触れたが、生物起源と考えられる硫化物鉱床で
は $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ は広い分散を示す。嫌気性バクテリアに
よって $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$ の還元が行なわれ、この H_2S から
硫化鉱が形成すると考えると、 $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$ の過程
で ^{32}S の濃縮が行なわれその際の separation factor

α は 25°C で 1.073 である。しかし天然では上の過程
は平衡にあるいくつかの階段で反応が中止していると
考えると生物起源の硫化物の $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ が一般にトロイ
ライトの $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ よりも小で、しかも広い分散を持つ
ことが定性的には理解出来る。変性起源の硫化鉱の
 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ は大体 21.90 附近に集中し、トロイライトより
も ^{34}S を濃縮している。そのさい country rocks 中の
イオウの $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ が大きな変動を示してもこの種の硫
化鉱の $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ は比較的一定しているのは次のように
考えられる。この種の硫化物中にはグラファイトが存
在していることがある。このことから $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$ の
還元過程が $600 \sim 650^\circ\text{C}$ 位でグラファイトによって行
なわれたとすると、一般に ^{34}S rich である SO_4^{2-} (例
えば海水の SO_4^{2-} の $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ は 21.76) が、高温で還元
されたために α が小さく従って SO_4^{2-} の $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ に近
い値が H_2S になってからも保たれたと考えれば 21.90
という値の説明は困難ではない。マグマ性および一部
の変性起源の硫化物の $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ の変動が小さいとい
うことは「Cupola」内における物質の混合がよく行な
われて一様化された後に鉱体が形成されるためと考えら
れる。

現在 Yale 大学にいる中井信之の仕事によると、海
底土と海水を接触させた 3 ヶ月間にわたった室内実験
から海水中の SO_4^{2-} が最初 700 mg/L あったものが
5 日間で殆どなくなり、その変化量に対応する量の
pyrite の生成がみとめられた。同時に溶液中の SO_4^{2-}
の $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ を測定すると最初 21.76 であったものが 5
日後には 21.60 になる程度に ^{34}S が濃縮されることが
分った。その結果をくわしく調べると H_2S の発生の
激しいとき程 H_2S の $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ は α の理論値とから予想
される値と異なった値となることが分った。即ち化学
変化の激しいとき程同位体交換反応は追隨しにくくな
るのである。

最後に雨水中の SO_4^{2-} の $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ についてのべる。
スウェーデンおよび日本の雨の SO_4^{2-} の $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ の測定
結果から 21.88 ~ 22.14 という値が得られた。この値は
いずれも海水の SO_4^{2-} の値 21.76 より ^{32}S が濃縮され
ていることを示す。このことから雨水中の SO_4^{2-} は海
水性の SO_4^{2-} ではなく有機性起源の H_2S の空気酸化
であろう。海水中の SO_4^{2-} に ^{34}S が多いことは大陸周
縁部から H_2S が絶えず逃げ、これが ^{32}S rich である
ため海水中の SO_4^{2-} には ^{34}S が濃くなると考えてい
る。

その他イオウの輪廻、火山ガス中の SO_2 と H_2S の
間の同位体交換反応、等についても触れたいが省略す
る。

温泉水の性質、とくに鉱床との関連性について

コロンビア大学教授 B. MASON

(1961. VI. 10(土)午後1時半より東大理学
部2号館講堂において行なわれた日本鉱山
地質学会、地球化学研究会および日本地質
学会共催の講演会における講演要旨)

温泉の研究の進んでいる日本で、温泉のことは直接
何も研究していない私が、温泉について講演するのは
大変心苦しいと同時にここに機会を与えられたことに深
く感謝する。私は New Zealand に生れて、そこで教
育を受けた関係でいわゆる温泉地帯には行った経験が
ある。この講演は New Zealand における温泉研究の
紹介を主体として、そのことから温泉活動と鉱床生成
の関係についての一般的考察へ進もうと思う。

New Zealand 北部の graben 構造地帯で ignim-
brite (welded rhyolitic ash flows) におおわれた地
帯がある。そこは三つの主な活火山と数ヶ所の温泉地
域がある。同じ地域内でも温泉水の化学組成は非常に
異なる。温泉水の一部は明らかに magmatic water
が混入しているものと考えられる。WHITE の見解に
よると primary magmatic water は NaCl を含んだ
熱蒸気である。これと地表近くで地下水と混合する際
に各種の化学変化が起ると考えられる。

同位体組成の研究、とくに D/H, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ の研究に
よると温泉水中のこれらの比は local ground water
と同じであり、CRAIG 等によると同位体比から mag-
matic water の存在を認めることは出来ていない。
magmatic water の寄与の最もよい推定法は泉温と
湧出量との関係による方法とであろう。それによると
magmatic water の混入率は場所によって異なり 5 ~
10% から最高 88 ~ 90% におよぶ場合が知られてい
る。

水の臨界点付近では水蒸気の密度は 0.4 で、ハロゲ
ン化アルカリは比較的よく溶けるようになる。600°C,
2 ~ 3 $\times 10^3$ bar という条件でマグマ中の水は液体とし
て分離するであろう。その時には NaCl がよくとける
筈である。又 Li は温泉水の起源を追及するのによい
Leitelement である。一般に

$$\text{Li}/\text{Na} = 0.01 \quad (\text{thermal waters})$$

$$\text{Li}/\text{Na} = 0.0008 \quad (\text{igneous rocks})$$

以上のことを前提として New Zealand の温泉水の分
析値をしらべてみよう。

No. 1. は primary な温泉と考えられ、New Zea-
land の 90% 以上の温泉がこれに属する。No. 1 の型
は世界的にも典型的な温泉といえよう。

No. 2. は 1917 に噴火のあった地域である。この型
は No. 1 と No. 3 の混合によるものと解される。又

第 1 表

	1	2	3	4
temp. °C	>100	59	75	<100
pH	8.6	3.0	1.5	6.7
SiO ₂	386	428	322	191 ppm.
Ca	26	17	11	12
Na	1130	607	19	230
K	146	70	12	17
Li	12	—	—	1.2
HCO ₃ ⁻	35	—	—	670
SO ₄ ²⁻	35	262	2065	11
Cl ⁻	1927	953	20	2.7
B	26	14	1.5	0.5
CO ₂	11	—	—	0

1. Bore No. 4 Wairakei; NaCl type
2. Fringing Pan Lake, Rotorua; Chloride-acid sulfate type
3. Rotorua, acid sulfate type
4. Bore No. 5, Wairakei; NaHCO₃ type

この型の SO_4^{2-} は No. 1 型の温泉水中の H_2S が地表
近くで酸化されて生じたものと考えられる。(講演後
の質問に答えてこの解釈は疑わしいとしている。) No.
3 型は No. 1 型の温泉水から或る量の気相が分離し、
それが凝縮したものと考えられる。この考え方は、こ
の型の温泉の湧出量が一般に小さいことから考えても
妥当であろう。No. 4 型は非常に稀にしかない。この
型は気-液分離がかなり深所でなわれて、気相中に
 CO_2 が濃縮した場合と考えられる。

温泉水の化学組成に影響をおよぼす因子として次の
四つが考えられる。

- 1) マグマの型と結晶の時期。実例について取扱う
ことは出来ない。
- 2) マグマから気相が分離されている間および後に
おける温度、圧力条件。
- 3) 地下水の浸入深度、量および化学組成。
- 4) wall rocks と温泉水との反応。この点について
は New Zealand ではここ 10 年位の間に広汎に研究
が行なわれた。

Wairakei 地方では上記の化学的研究以外に約 1,000
m の bore hole を行ない、地熱利用による発電事業
等が行なわれている。その時にこの温泉地方の数々の
core sample が得られた。その結果分った地質構造
は大体上から下へ次の通りである。

1. Rhyolitic sands and gravels.
2. Rhyolitic lapilli tuff and breccia, with
interbedded sandstones.
3. Ignimbrite (基盤)

全体の化学的組成は比較的一定している。長石の斑

第 2 表
Wairakei fore holes における
熱水変質地帯の鉱物構成

深 さ (m)	温度 (°C)	特 性 鉱 物	地 帯
0 ~ 100	50 ~ 140	Montmorillonite	
100 ~ 200	140 ~ 200	Mordenite (Na ₂ Ca) Al ₂ Si ₁₀ O ₂₄ •H ₂ O Henlandite CaAl ₂ Si ₇ O ₁₈ •6H ₂ O Wairakeite CaAl ₂ Si ₄ O ₁₂ •2H ₂ O Laumontite CaAl ₂ Si ₄ O ₁₂ •4H ₂ O	Zeolite
300 ~ 700	200 ~ 250	Albite Adularia	Feldspar
700 ~ 1000	250 ~ 300	Hydromica	Hydro- mica

晶が粘土鉱物で置換されている場合が多い。熱水性鉱物は一定の生成順序がある。それを第2表について説明する。

hydromica zone に当る一番深い所での温泉水では Na/K ~ 9, Ca/K ~ 0.06 で pH は 5.0 である (250°C における純水の pH は 5.7)。この水は SiO₂ で飽和しており, NaCl 溶液としては 0.05 N 程度である。水の中から K が選択時にとられて Adularia (K-長石) が出来その K が Na で置換されて Albite が形成されると推定される。100 ~ 300 m の所の水では Na/K ~ 20, Ca/K ~ 0.15 となり水の中から Ca がより多くとりのぞかれていることが分り, 又 Ca rich の鉱物がそれに対応して生じている。しかし各種鉱物の形成系列を完全に説明することは非常に困難である。

最後に温泉活動に伴う鉱床形成についてのべる。温泉性石英堆積物中には Au 5 ppm, Ag 56 ppm 程度の濃縮が知られている。ここでは鉱床と言っても各種有用金属の各論にとどめることにする。

Hg, New Zealand に 2 ヵ所 (Ngawha および Puhipuhi) の有名な鉱山がある。温泉水は type No. 1 に属し, H₂S 2.1 ppm, As 0.13 ppm, Hg 3.2 ppm, Au trace である。この鉱床の中には木屑が沢山混っているので Hg の分離はかなり難しい。アメリカ, California の Sulfur Bank もこの種の典型的な鉱山である。1873 年以来 Hg の稼行をしている。水は NaHCO₃ 型で, 鉱床には Marcasite を伴っている。

Hg および Sb,

Mexico の Huitzucu が知られている。鉱物としては livingstonite HgSb₄S₇ として稼行されている。その他 Italy の Tuscany も知られている。

Mn(W),

アメリカ Nevada の Golconda に大きな温泉性 Mn 鉱がある。ここで 1941 年に W が発見され 105,000,000 tons の鉱石から 837 tons の WO₃ が産出された。その他 Bolivia の Uncia 温泉, アメリカ, Utah の Abraham 温泉も Mn 鉱を出す。

Au-Ag,

epithermal deposit とくに siliceous sinter は Au を含む。アメリカ, Nevada の Goldfield および Tonopah にこのような産状がみられる。Aularia の産状と密接な関係があることは興味深い。その他 New Zealand の Waihi, Fiji 島の Empress Mine でも温泉起源の Au が産する。Au を供給する水の性質としては, CO₂ によって pH 値が制御され, Cl, HCO₃ および SO₄ を等量宛含むようなものであると考えられる。

CaF₂,

アメリカ, New Mexico の Ojo Caliente, Colorado の Wagon Wheel Gap にみられる。CaHCO₃ 型の水で F をかなり含む水によって供給されと考えられる。

Hokutolite (Ba, Pb) SO₄

台湾の北投温泉から岡本要八郎が発見した。

硫酸第一鉄およびリン酸第一鉄

Java でみられる。とくに硫酸塩として Jarosite が産出する。

学 界 暦

★カリフォルニア大学スクリッブス研究所観測船 Baird 号は観測航海の途中 7 月上旬東京へ入港し, 日本の研究者を乗船させて, 近海の観測を行なった後, 7 月 30 日ハワイへ向け出航した。

★8 月 26 日から 9 月 6 日までホノルルのハワイ大学において The Tenth Pacific Science Congress 第十回太平洋科学会議が行なわれる。

主催者は National Academy of Science, ホノル

ルの B. P. BISHOP MUSEUM とハワイ大学である。

1. 地球物理学, 2. 生物学, 3. 公衆衛生と医学, 4. 農学, 5. 林学, 6. 自然保護, 7. 人類学と社会科学, 8. 地理学, 9. 科学情報の 9 部会が開かれる。

会 務 報 告

地球化学委員会

1961. VI. 10 東京本郷学士会館において

10 月 13 日 ~ 16 日 秋田市における地球化学討論会について打合せを行なった。

地球化学研究会例会

1961. V. 8

イエール大学教授 M. L. JENSEN 氏の講演会を行なった(別項参照)。

1961. VI. 10

コロンビア大学教授 B. MASON 氏の講演会を日本

鉱山地質学会, 日本地質学会と共同で開催した(別項参照)。

原稿の集まりが悪くて困っています。学界暦に載せるようなニュースをハガキで御しらせ下さい。

(山崎 一雄)

昭和 36 年 8 月 25 日印刷 昭和 36 年 8 月 28 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

〒466 名古屋 11814

印刷 名古屋市昭和区東郊通 7 / 8

東崎印刷舎名会社 東 崎 昌 教