京都府奥丹後地方のペグマタイト鉱床並びに 花崗岩における微量成分の配分(その一)*

微量バリウム並びにストロンチウムの配分について

The Distribution of Minor Elements in Pegmatites and
Granites from Oku-Tango District, Kyoto Prefecture
(Part 1)—On the Distribution of Barium and Strontium

田久保 実太郎 (Jitsutaro Takubo)

立 川 正 久 (Masahisa Tatekawa)

1. 序 言

京都府奥丹後地方の黒雲母花崗岩中に胚胎しているペグマタイト鉱床群とそれを胚胎させている黒雲母花崗岩並びにそれと漸移する角閃石黒雲母花崗岩について、含有微量成分上より検討を加え、ペグマタイト鉱床生成過程における運鉱岩並びに鉱床への微量成分元素の配分のされ方について究明しようとするものであるが、不幸にして著者の一人田久保が急逝したためこの際一応バリウム並びにストロンチウムについて今までに得た結果をまとめて発表することとした。

2. サンプリグンの方法

分析に供した試料は、花崗岩、カリ長石、黒雲母であるが、そのサンプリングの方法は、それぞれ次のとおりである。

(A) 花崗岩：普通分析の場合と全く同様に 100 g の試料を粉碎して四分法により所要の試料を調製した。

(B) 黒雲母：ペグマタイト及び花崗岩中から黒雲母を取り出し劈開面にそつて出来るだけ薄く剥して後顕微鏡下で不純物の無い部分を選出した。

(C) カリ長石：本地域のペグマタイト鉱床の長石類はペルト構造を有するものが主であるが、特にそのうちのカリ長石の部分だけ選別するために Staiting method^{1) 2)} によつた。各ペグマタイトからは出来るだけランダム

* 1953 年 12 月 28 日受理

* 京都大学理学部地質学鉱物学教室

に 5 個づつの試料を採取した。また花崗岩中の長石については、肉眼で結晶を摘出して後 Staiting method により分離した。なお肉眼的に有色の長石と灰白色のものの存するときは区別して分析に供した。試料採集の場所は第 1 図のとおりである。

第 1 図 試料採取箇所

3. 分 析 法

Hartley de Gnomont 法による半定量スペクトル分析法によつた^{3) 4) 5) 6) 7) 8) 9) 10) 11)} 分光器は、アダムヒルガー社製ガラス分光器により、光源には島津製高周波火花発生装置と断続弧光装置^{13) 14)} を用いた。従つて弧光の再現性は非常に良くなつた。なお弧光とスリットとの間には、集光レンズを使用せず、距離は 20 cm とした。

標準試料は、その発光条件が験体物の発光条件に出来るだけ近似するように作らねばならないが、この爲次の A, B 二組の標準試料を作製して比較検討した。

(A) 塩化ナトリウムを基体としバリウム（ストロンチウム）源として塩

化バリウム（塩化ストロンチウム）を用いた標準試料。

この試料を作製するには、まず塩化ナトリウム 1 g を白金蒸発皿に秤量し、これに水を 10 cc 加えて少しく加熱して充分攪拌溶解させて後、これに予め水 250 cc 中に塩化バリウム 0.00116 g を溶解して作つてある塩化バリウム溶液の 25 cc を攪拌しつつ徐々に加える。（この際ビュレットを使用すれば便利である。）これを水浴により蒸発乾涸させてのち再び 15 cc の水に溶解させ充分攪拌後蒸発乾涸させる。残渣をめのう乳鉢に移して、これに僅少のメチルオレンジの粉末を加え全体が一様に着色するまで充分すりつぶす。このようにして得られた試料中には、BaO 0.160% を含んでいる。同様の操作により BaO をそれぞれ 0.050%, 0.0160%, 0.0050%, 0.00160%, 0.0005%, 0.00016% を含む標準試料を作製する。なおこの濃度段階を選んだ理由は、濃度の変化を等比級数的にするためである。ストロンチウムの標準試料についても上と同様の方法によつて、それぞれ SrO 0.160%, 0.050%, 0.016%, 0.005%, 0.0016%, 0.0005%, 0.00016% を含むものを調製した。

(B) 石英及び塩化ナトリウムを基体とし、バリウム源として含バリウム、リチウム石英ガラスを用いた標準試料。

この試料を作るには、まずバリウム並びにストロンチウムを含まない石英を選び（本研究には京都府中郡大宮町河辺ペグマタイト産の石英を用いた。）これを 200 メッシュの粉末にして、その 0.5 g に BaO 25.8% を含む石英ガラスの粉末（200 メッシュ）をそれぞれ BaO が 0.100%, 0.032%, 0.010%, 0.0032%, 0.001%, 0.00032% になるように加え、更に僅少のメチルオレンジを加えてこれが一様に着色するまで、めのう乳鉢中ですりつぶす。このようにして得られた試料を何れも等量の塩化ナトリウムで稀釈して標準試料とする。

次にこの A, B 二組の標準試料を用いて、標準スペクトル線の撮影を行つた。撮影条件は次のとおりである。

スリット巾約 $\frac{25}{1000}$ mm, 高周波火花発生機の一次電圧 20 V, 交流電圧 220 V, 弧光電流強度 4 Amp.

弧光断続機の断続比 1/10, 周期 2 回/秒, 露出時間 3 分（実露出時間 36 秒）, 弧光電極間距離 3 mm, 電極の形は第 2 図のとおりである。使用乾板：富士パンクロマティック 8×10.5 cm。

現像及び定着：イーストマン D 76 現像液 150 c. c. により 11 分（20°C）現像，FF-1 定着液 125 c. c. により 10 分（18°C）定着，なお現像には特別

第2図 電極の形

に製作した恒温槽を用い、現像中常に液温を 20°C に保たせ、また写真膜面上の現像液が一定速度で循環するように刷子法によつた。

撮影結果は第1表のとおりであつて、 $4554.0 \text{ \AA}$, $4934.1 \text{ \AA}$, $5535.6 \text{ \AA}$, の3スペクトル線は, A, B においてほとんど差違をみとめない。 $6110.8 \text{ \AA}$ のスペクトル線は, B には認められない。しかし前記の3スペクトル線を基礎として分析するならば, A, B 何れを標準としてもこの程度の濃度差範囲についての分析には差支えないといえる。

第 1 表 A, B 標準試料のスペクトル線比較

波 長	標準試料の 區別	BaO %															
		0.5		0.16		0.05		0.016		0.005		0.0016		0.0005			
		A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B		
4130.7 ^Å		(±)	(±)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
4554.0		++	++	+	+	++	++	+	+	(+)	(+)	±	±	-	-		
4934.1		++	++	+	+	++	++	+	+	(+)	(+)	±	±	(±)	-		
5424.6		±	±	?	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
5519.1		±	(±)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
5535.6		++	++	+	+	++	++	+	+	(+)	±	±	-	-	-		
5777.7		(+)	±	±	±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
5826.3		±	(±)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
5853.7		(+)	(+)	±	(±)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
5971.7		(+)	(±)	(±)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
5997.1		(+)	(±)	(±)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
6019.5		(+)	(+)	(±)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
6063.1		+	±	(+)	(±)	(±)	-	(±)	-	-	-	-	-	-	-		
6110.8		+	-	(+)	-	±	-	(±)	-	-	-	-	-	-	-		

6141.7	+	+	++	++	+	+	(+)	±	±	-	-	-	-	-
6496.9	+	+	++	++	+	+	(+)	(+)	±	±	-	-	-	-
6595.3	+	(+)	(+)	±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6675.3	±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6693.9	±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

++ 最強, + 強, ++ やや強, + 中度, (+) やや弱,
± 弱, (±) 最弱.

次に未知試料の分析に際しては、各試料を同重量の塩化ナトリウムで稀釈して用い、標準試料の場合と全く同一の条件で撮影その他の操作を行った。

なお未知試料の分析における 6110.8 Å の分析線の現われ方を見ると A 標準の場合に甚だ近似しているので、本研究においては A 標準に対照して分析を行うこととした。

ストロンチウムについては、バリウムの場合に行つたような比較実験は行つていないが、標準試料のスペクトル線の変化を試料のそれと比較するとき両者がよく近似しているので、標準試料の発光条件と試料のそれが、ほぼ同様であると考えられる。従つて分析は A 標準によつて行うこととした。

次に未知試料は、同重量の塩化ナトリウムによつて稀釈して用いるので、得られた結果を 2 倍することにより、試料中のバリウム並びにストロンチウムの含有百分率とした。なお撮影時の誤差を不偏にするため、試料撮影の順序は、乱数表により定めた。

4. 分 析 結 果

分析結果は第 2 表 A, B, C, D のとおりである。

第 2 表 A. カリ長石中のバリウム並びにストロンチウム含有量

産 地	試 料 番 号	Ba O %		Sr O %	
		級 間 隔	階級値	級 間 隔	階級値
与, 岩 屋 村	N 10	0.320~0.100	0.21	0.10~0.032	0.066
与, 府 中 村	P 8	0.320~0.100	0.21	0.10~0.032	0.066
与, 岩 屋 村	N 7	0.320~0.100	0.21	0.10~0.032	0.066
中, 三 重 村	M 2	0.320~0.100	0.21	0.01~0.0032	0.0066

花 崗 岩 中 の カ リ 長 石	与, 桑 飼 村	Y 1 F	0.320~0.100	0.21	0.10 ~0.032	0.066
	中, 河 辺 村	K	0.100~0.032	0.066	0.010~0.0032	0.0066
	兵, 城, 田 鶴 野 村	8	0.100~0.032	0.066	0.010~0.0032	0.0066
	与, 府 中 村	P 6	0.100~0.032	0.066	0.010~0.0032	0.0066
	中, 五 箇 村	N 2	0.100~0.032	0.066	<0.0032	—
	中, 五 十 河 村	P 10	0.032~0.010	0.021	0.010~0.0032	0.0066
	中, 五 箇 村	H 1	0.032~0.010	0.021	<0.0032	—
	中, 五 箇 村	G 1	0.032~0.010	0.021	<0.0032	—
	中, 五 箇 村	1	≐0.010	—	<0.0032	—
	中, 五 箇 村	2	≐0.010	—	<0.0032	—
	中, 三 重 村	T 1	0.032~0.010	0.021	<0.0032	—
	中, 三 重 村	102	0.032~0.010	0.021	<0.0032	—
	中, 三 重 村	C 1	≐0.010	—	<0.0032	—
	中, 新 山 村	S	0.032~0.010	0.021	<0.0032	—
	熊, 川 上 村	55	0.032~0.010	0.021	<0.0032	—
	熊, 川 上 村	56	0.032~0.010	0.021	<0.0032	—
	兵, 城, 三 江 村	12	0.032~0.010	0.021	<0.0032	—
	与, 桑 飼 村	Y 2 F	0.032~0.010	0.021	<0.0032	—
ペ グ マ タ イ ト	大 呂	11	<0.001	—	<0.0032	—
		10	≐0.001	—	<0.0032	—
		6	≐0.001	—	<0.0032	—
		16	≐0.001	—	<0.0032	—
		17	≐0.001	—	<0.0032	—
	河 辺	K 2	<0.001	—	<0.0032	—
		D 8(4)	0.010~0.0032	0.0066	0.010~0.0032	0.0066
		D 8(5)	0.0032~0.0010	0.0021	<0.0032	—
	新 町	S 1(1)	≐0.001	—	<0.0032	—
		S 2(2)	≐0.001	—	<0.0032	—
		S 2(3)	≐0.001	—	<0.0032	—
	森 本	207	0.10 ~0.0032	0.0021	<0.0032	—
		A 1(21)	0.10 ~0.0032	0.066	0.01 ~0.0032	0.0066
		A 1(22)	0.10 ~0.032	0.066	0.10 ~0.032	0.066
		A 1(23)	0.10 ~0.032	0.066	0.01 ~0.0032	0.0066
		A 1(31)	0.10 ~0.032	0.066	0.032~0.010	0.021
		A 1(2)	0.10 ~0.032	0.066	0.032~0.010	0.021

		三	重	C 2 ₍₅₎	0.032~0.010	0.021	0.010~0.0032	0.0066
ベ グ マ タ イ ト	長 石 帯 の 部 分	大 呂	14	0.0032~0.001	0.0021	<0.0032	—	
			14	0.032~0.001	0.0021	<0.0032	—	
			16	0.010 ~0.0032	0.0066	<0.0032	—	
			7	0.0032~0.001	0.0021	<0.0032	—	
			15	0.0032~0.001	0.0021	<0.0032	—	
		河 辺	D 8 ₍₁₎	0.010 ~0.0032	0.0066	<0.0032	—	
			D 8 ₍₃₎	0.001 ~0.0032	0.0021	<0.0032	—	
			D 8 ₍₃₎	0.010 ~0.0032	0.0066	<0.0032	—	
			K 1 ₍₁₎	0.0032~0.001	0.0021	<0.0032	—	
			K 1 ₍₂₎	0.010 ~0.0032	0.0066	<0.0032	—	
		新 町	S 2	0.0032~0.001	0.0021	<0.0032	—	
		森 本	201	0.0032~0.001	0.0021	<0.0032	—	
			A 1 ₍₁₎	0.0032~0.001	0.0021	<0.0032	—	
			A 2	0.0032~0.001	0.0021	<0.0032	—	
			209	0.0032~0.001	0.0021	<0.0032	—	
			208	0.010 ~0.0032	0.0066	<0.0032	—	
		三 重	C 2 ₍₁₎	0.032~0.010	0.021	0.010~0.0032	0.0066	
			C 2 ₍₂₎	0.032~0.010	0.021	0.010~0.0032	0.0066	
			C 2 ₍₃₎	0.032~0.010	0.021	0.010~0.0032	0.0066	
			C 2 ₍₄₎	0.032~0.010	0.021	0.010~0.0032	0.0066	
		谷 内	101	0.010~0.0032	0.0066	0.0032~0.0010	0.0066	
			107	0.010~0.0032	0.0066	0.0032~0.0010	0.0066	

第 2 表 B. 黒雲母中のバリウム並びにストロンチウム含有量

	産 地	試 料 番 号	Ba O %		Sr O %	
			級 間 隔	階級値	級 間 隔	階級値
花 崗 岩	与, 岩 屋 村	N 10	0.10~0.032	0.066	<0.0032	—
	与, 府 中 村	P 8	0.10~0.032	0.066	<0.0032	—
	与, 岩 屋 村	N 7	0.10~0.032	0.066	<0.0032	—
	中, 三 重 村	M 2	0.10~0.032	0.066	<0.0032	—
	中, 河 辺 村	K	0.10~0.032	0.066	<0.0032	—
	城, 田 鶴 野 村	8	0.10~0.032	0.066	<0.0032	—
	与, 府 中 村	P 6	0.10~0.032	0.066	<0.0032	—

花 崗 岩	中, 五十河村	P 10	0.10~0.032	0.066	<0.0032	—
	中, 五箇村	G 1	0.10~0.032	0.066	<0.0032	—
	中, 三重村	C 1	0.10~0.032	0.066	<0.0032	—
	城, 三江村	12	0.10~0.032	0.066	<0.0032	—
	与, 桑飼村	Y 1 F	0.032~0.10	0.066	<0.0032	—
	与, 桑飼村	Y 2 F	0.032~0.10	0.066	<0.0032	—
ベ グ マ タ イ ト	大 呂	B 1	0.001~0.00032	0.00066	<0.0032	—
	河 辺	B 2	0.001~0.00032	0.00066	<0.0032	—
	森 本	B 3	0.032~0.010	0.021	0.0032~0.001	0.0021

第 2 表 C. 花崗岩のバリウム並びにストロンチウム含有量

産 地	試 料 番 号	Ba O %		Sr O %	
		級 間 隔	階 級 値	級 間 隔	階 級 値
与, 岩屋村	N 10	0.0100~0.0032	0.0066	0.0100~0.0032	0.0066
中, 三重村	M 2	0.0100~0.0032	0.0066	0.0100~0.0032	0.0066
中, 河辺村	K	0.0100~0.0032	0.0066	0.0100~0.0032	0.0066
中, 五箇村	G 1	0.0100~0.0032	0.0066	<0.0032	—
中, 三重村	102	0.0100~0.0032	0.0066	<0.0032	—

第 2 表 D. 花崗岩並びに同一花崗岩中のカリ長石, 黒雲母の
バリウム及びストロンチウム含有量の比較

試料 番号	Ba O % (級 間 値)			Sr O % (級 間 値)		
	花 崗 岩	カリ長石	黒 雲 母	花 崗 岩	カリ長石	黒 雲 母
N 10	0.010~0.0032	0.32~0.10	0.10 ~0.032	0.010~0.0032	0.10 ~0.032	<0.0032
M 2	0.010~0.0032	0.32~0.10	0.10 ~0.032	0.010~0.0032	0.010~0.0032	<0.0032
K	0.010~0.0032	0.10~0.032	0.10 ~0.032	0.010~0.0032	0.010~0.0032	<0.0032
G 1	0.010~0.0032	0.032~0.010	0.10 ~0.032	<0.0032	<0.0032	<0.0032
102	0.010~0.0032	0.032~0.010	0.010~0.0032	<0.0032	<0.0032	—

第 2 表 E. 満洲のベグマタイト産カリ長石のバリウム
並びにストロンチウム含有量

産 地	Ba O %		Sr O %	
	級 間 値	階級値	級 間 値	階級値
満洲奉天海城大房身(文象構造の部分)	0.32~0.10	0.21	0.32 ~0.10	0.21
満洲奉天海城三台溝(長石帯の部分)	0.10~0.032	0.066	0.010~0.0032	0.0066

5. 結果の考察

(A) カリ長石中のバリウム並びにストロンチウム含有量について。

(i) バリウム含有量を比較検討するために第3図及び第4図を作った。

第 3 図

第 4 図

この図では縦軸を $\log(\text{BaO}\% \times 10000)$ の値で目盛り、花崗岩並びに各ペグマタイト毎にそれに属する鉱物の $\log(\text{BaO}\% \times 100000)$ の値が記入してある。(但し図にはそれぞれ $\log(\text{BaO}\% \times 10000)$ の位置にそれに対応する $\text{BaO}\%$ の値を記入した。) 第3図からは森本、三重のペグマタイトを除けば、ペグマタイトのカリ長石は花崗岩のそれより、バリウム含有量の小さいことが明かである。更に一見例外的な森本、三重についても、このペグマタイトに近接する部分の花崗岩と比較すれば、第4図の⁺とおりとなつて同様の関係がみられる。しかし森本ペグマタイトの文象構造部のカリ長石のバリウム含有量が著るしく大きくて周囲の花崗岩のそれに近いことは、このペグマタイト中でこの部分の生成する際周囲の花崗岩との混成作用が著しかつたことがその一因となつていのではないかと考えられる。

(ii) ストロンチウム含有量を比較するため第3図と同様の方法で第5図を作った。

この図からは、ペグマタイトのカリ長石と花崗岩のそれとの間には、ストロンチウムの含有量に差異はみとめられぬようである。

(iii) 本地域の花崗岩及びペグマタイトのカリ長石のバリウム含有量とス

第 5 図

トロンチウム含有量の間に相関関係があるか否かを検討するため相関分析を試みた。(但しバリウム含有量が、0.001%以下、ストロンチウム含有量が0.0032%以下のものは棄却した。) その過程は、次のとおりである。なおバリウム及びストロンチウム含有量としては、BaO%とSrO%をそのまま用いても、 $\log(\text{BaO}\% \times 10000)$ と $\log(\text{SrO}\% \times 10000)$ の値を用いて行つても同様の結果を得られるが、ここには後者の場合を掲げる。勿論BaO%及びSrO%は階級値を用いた。先づ相関表を作製しつついて所要の計算を行うと次のようになる。

x'		1.3	1.8	2.3	2.8	3.3						
y'	X	-10	-5	0	5	10	V	VY	VY^2	ΣvX	$(\Sigma vX)Y$	
1.8	-10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
2.3	-5	0	0	0	1	3	4	-20	100	35	-175	
2.8	0	0	0	0	2	0	2	0	0	10	0	
3.3	5	0	3	5	5	1	14	70	350	20	100	
	U	0	3	5	8	4	20	50	450	65	-75	
	UX	0	-15	0	40	40	65					

	UX^2	0	75	0	200	400	675
	ΣuY	0	15	25	20	-10	50
	$(\Sigma uY)X$	0	-75	0	100	-100	-75

$$\text{但し } x' = \log (\text{BaO}\% \times 10000), \quad y' = \log (\text{SrO}\% \times 10000)$$

$$X = (x' - 2.3) \times 10, \quad Y = (y' - 2.8) \times 10.$$

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \Sigma UX = \frac{65}{20} = 3.25 \quad (\bar{X}; X \text{ の平均値})$$

$$\bar{Y} = \frac{1}{n} \Sigma VY = \frac{50}{20} = 2.50 \quad (\bar{Y}; Y \text{ の平均値})$$

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{1}{n} \Sigma UX^2 - \bar{X}^2} = \sqrt{\frac{675}{20} - (3.25)^2} = 4.89 \quad (\sigma_x; x \text{ の不偏分散})$$

$$\sigma_y = \sqrt{\frac{1}{n} \Sigma VY^2 - \bar{Y}^2} = \sqrt{\frac{450}{20} - (2.50)^2} = 4.09 \quad (\sigma_y; y \text{ の不偏分散})$$

$$r = \frac{\frac{1}{n} (\Sigma uY) Y - \bar{X} \bar{Y}}{\sigma_x \sigma_y} = \frac{\frac{-75}{20} - 3.25 \times 2.50}{4.89 \times 4.09} = -0.5937$$

(r ; 試料相関係数)

$$\phi = 20 - 2 = 18 \quad (\phi; \text{自由度})$$

$$P_{18}(0.01) = |0.5614|$$

従つて、1%有意水準で負の相関があるといえる。続いて母集団相関係数 ρ を求める。

$$\begin{cases} r = -0.5937 \\ u = 1.96 \text{ (正規分布表より求めた 5\% の } u) \end{cases}$$

ついで r を $Z = \frac{1}{2} \log_e \frac{1+r}{1-r}$ なる関係式により Z 変換すれば、

$$\left. \begin{array}{ll} r = 0.5915 \rightarrow z = 0.68 \\ r = 0.5980 \rightarrow z = 0.69 \end{array} \right\} r \text{ の差 } 0.0065$$

$$\therefore z = 0.5937 \rightarrow z \approx 0.682 \text{ を得る。}$$

これと u の値により、

$$0.682 - \frac{1.96}{\sqrt{20-3}} < z < 0.68 + \frac{1.96}{\sqrt{20-3}}$$

$$0.206 < z < 1.158$$

と求められる。

これを ρ で表わせば, $\rho = \frac{e^{2\delta}-1}{e^{2\delta}+1}$ であるから,

$$-0.203 < \rho < -0.821 \quad \text{となる。}$$

即ちカリ長石のバリウム含有量と、ストロンチウム含有量の間には、試料相関については 1% 有意水準で負の相関が認められ、母集団の相関係数は 95% の確率で -0.203 と -0.821 の間にあるといえる。

以上の結果を総括すると、カリ長石のバリウム含有量とストロンチウム含有量の間には、負の相関関係があり、かつバリウム含有量は花崗岩期生成のカリ長石に高く、ペグマタイト期生成のカリ長石にあつては低いことが認められたのである。このことは、一般にペグマタイトの生成温度が、その周囲の花崗岩生成の温度より低温であると考えられている点、並びに E. Dittler, H. Lash,¹⁵⁾ W. V. Engelhart⁴⁾ 及び W. N. Hannover¹⁶⁾ により明かにされた如く、カリ長石中では、 Ba^{++} 及び Sr^{++} は、 K^+ を capturing (Abfangung) して結晶格子の構成に参加するものであり、かつ Ba^{++} 及び Sr^{++} のイオン半径と K^+ のそれとを比較すると ($\text{Ba}: 1.43 \text{ \AA}$, $\text{Sr}: 1.27 \text{ \AA}$, $\text{K}^+: 1.33 \text{ \AA}$) 前者が $0.10 \text{ \AA}$ 大であるに比べて、後者は $0.06 \text{ \AA}$ 小で更により K^+ に近似している点とよく調和する。即ち本地域の花崗岩のカリ長石はペグマタイトのそれより高温度において生成せられている。従つて前者ではカリ長石の構造が、後者のそれより遙かに disorder の度が高く、また Ba^{++} , Sr^{++} の K^+ に対する capturing (Abfangung) が、より起り易い状態にある。それ故に花崗岩のカリ長石はペグマタイトのそれより多量のバリウムを含有するのであろう。他方花崗岩生成時より低温であるペグマタイト生成時にあつては、イオン半径からみて、 K^+ より小さくてしかも K^+ により近似したイオン半径をもつ Sr^{++} が、 Ba^{++} よりも K^+ に対する capturing (Abfangung) をより起しやすいものと考えられる。従つてペグマタイトのカリ長石中には、花崗岩中のカリ長石におけるよりも割合からみて、 Ba^{++} に比べて Sr^{++} をより多量に含む結果となるものと考えられるのである。同様の見解は、J. M. Bray¹⁷⁾ が Jamestown Colorado の花崗岩とペグマタイトのカリ長石について述べている。

なお第 2 表 E に掲げた満洲大房身及び三合溝のペグマタイト産カリ長石のバリウム並びにストロンチウム含有量が、本地域のペグマタイト産のそれに比べて大きいことも、あるいは J. M. Bray の得た結果と同様に、原生代に属する弓張嶺花崗岩中のペグマタイトの生成温度と本地域のそれとの間の

相違を示唆するものかも知れぬ。ただしこの点に関しては、更に多くの資料を加えて論じなければならない。

(B) 黒雲母のバリウム及びストロンチウム含有量について

まずバリウムの含有量については、第 3 図、第 4 図よりカリ長石とほぼ同様の関係がみとめられる。即ち花崗岩中の黒雲母には、ほぼ一定量のバリウム ($\text{BaO}\%$ 0.1~0.032) が含有されているが、ペグマタイトの黒雲母には、それより少量しか含有せられていないことが、みとめられる。次にストロンチウムについては、第 5 図にみられるように著しく小さく、何れも 0.0032 以下であつて、花崗岩並びにペグマタイト中では、ストロンチウムは黒雲母には配分されにくいことがわかる。

C) 花崗岩のバリウム及びストロンチウム含有量について

第 3 表 C, D に見られるように本地域の花崗岩では、 BaO の含有量は 0.01~0.0032% であつて、これは同一花崗岩中のカリ長石の BaO 含有量のほぼ $\frac{1}{10} \sim \frac{1}{100}$ にあたり、黒雲母の約 $\frac{1}{10}$ に相当する。これは、花崗岩中のバリウムがほとんど全部カリ長石及び黒雲母に含有されていることを示すものであつて、特に岩屋村産含角閃石黒雲母花崗岩 (N10) のバリウム含有量が、同岩中のカリ長石に比して著しく小さいことは、この花崗岩が他の花崗岩に比べてやや塩基性で、バリウムの host であるカリ長石及び黒雲母に乏しいためであると考えられる。次にストロンチウムについてみると、花崗岩中には 0.01~0.0032 %, 或は 0.0032 % SrO が含有せられていて、これを同一花崗岩中のカリ長石及び黒雲母のそれと比べると、ただ一つ岩屋村産含角閃石黒雲母花崗岩 (N10) の場合のみ約 $\frac{1}{10}$ に相当するが、他は殆んど同じ程度に含有せられていることとなる。この点バリウムの場合と甚しく異なる。これはストロンチウムの花崗岩中における host は、単にカリ長石のみならず W. N. Hannover¹⁶⁾ の述べているように、燐灰石、斜長石、角閃石等の主成分として Ca を含む造岩鉱物の結晶格子中に Ca^{++} を camouflage (Tarnung) して入るものが相当ある結果であると考えられる。

6. 結 語

奥丹後地方の花崗岩並びにその中に胚胎するペグマタイトのカリ長石、黒雲母について微量バリウム並びにストロンチウムの含有量を測定して、その配分の状態を検討し、その原因についても若干の考察を試みた。特にカリ長

石中におけるバリウムとストロンチウムの含有量の間には、推計学的検討の結果負の相関のあることを見出した。なお本研究に要した費用の一部は、文部省科学研究費によつたことをここに銘記する。

文 献

- 1) C. B. Slawson: Am. Mineral, 14 290 (1929)
- 2) M. L. Keith: Am. Mineral., 24 561 (1939)
- 3) H. Moritz: Chemie der Erde, 8 321 (1933—34)
- 4) W. V. Engelhardt: Chemie der Erde, 10 187 (1935—36)
- 5) V. M. Goldschmidt and Cl. Peters: Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, M—P Kl., 377 (1932)
- 6) V. M. Goldschmidt and Cl. Peters: Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, M—P Kl., 141 (1933)
- 7) V. M. Goldschmidt and Cl. Peters: Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, M—P Kl., 360 (1932)
- 8) V. F. Schröder: Neu. Jb. Beil.—Bd., 63 Abt. A, 215 (1932)
- 9) V. H. Schneiderhön: Chemie der Erde, 4 272 (1928—30)
- 10) W. R. Brode: Chemical Spectroscopy, 2nd Ed. (1943)
- 11) G. Scheibe and H. Mark: Spektroskopische und Radiometrische Analyse, (1933)
- 12) Henrik Lundegårdh: Die Quantitative Spektralanalyse der Elemente, (1929)
- 13) Ruthardt: Metall. Wiss., 869 (1934)
- 14) K. Pfeikticher: Z. Elektrochemie, 43 718 (1937)
- 15) E. Dittler and H. Lash: Akad. d. Wiss. Wien. M—N Kl., Abt. I, 140, 633 (1931)
- 16) W. N. Hannover: Chemie der Erde, 8 507 (1933—34)
- 17) J. M. Bray: Bull. Geol. Soc. Am., 53 765 (1942)