

混合酸による変成岩・火成岩の分解法の改善 及びそれらの主要元素（珪素を除く）の定量

藤吉 瞭¹・楠 賢司¹・鈴木理恵¹

An improved method for digestion of metamorphic and igneous rocks by mixed acids, and the determination of major elements (except Si)

Akira FUJIYOSHI¹, Kenji KUSUNOKI¹ and Rie SUZUKI¹

Abstract Metamorphic rocks (consisting of anorthositic rocks and pelitic, basic and quartz-feldspathic gneisses) and igneous rock reference samples of the Geological Survey of Japan (GSJ) were decomposed with mixed acids by the method of Crock and Severson. The basic and quartz-feldspathic gneisses and the GSJ igneous rock reference samples totally dissolved, but the anorthositic rocks and pelitic gneisses commonly left residues.

To get a clear solution of these rocks, Crock and Severson's method was modified: better results were obtained by repeated drying of the residues by adding a mixed solution of HCl and HClO₄, with a little more water in the process of the expulsion of residual fluorine, instead of HClO₄ and water.

The contents of Al, Fe, Mg, Ca, Ti, Mn and P in the metamorphic rocks and the GSJ igneous rock reference samples were determined by means of an inductively coupled argon plasma/optical emission spectrophotometer, and the Na and K contents by atomic absorption spectrometry.

The results of chemical analyses for the metamorphic rocks and JGS igneous rock reference samples decomposed by the modified method show the following things: the anorthositic rocks and pelitic gneisses show an increase of about 1-4 percent in the total amount of element oxides and about 4-9 percent in its increased total yield; the other rocks, especially the basic gneisses and basalts, tend to show a small increase in their total amount of elemental material, compared with those decomposed by Crock and Severson's method.

Key words: digestion method by mixed acids, residues, expulsion of fluorine, anorthositic rocks, pelitic gneisses, basalts

はじめに

フッ化水素酸と他の酸を用いての珪酸塩の分解は、最も有名な方法である(MAXWELL 1968; JOHNSON & MAXWELL 1981)。また残存フッ素によるトラブルを除くために、過塩素酸を用いるのが普通である。Crock

& Severson (1980)は、岩石をより完全に分解し、残存フッ素を除去すると思われる方法を提案した。しかしながら、この方法で変成岩類の岩石を分解した場合、しばしば溶液中に残存物が存在する。又、残存物がほとんど見られなくても重量法によるSiO₂とIgnition lossを加えて総計98%台のものが時々存在する。これらの原

¹静岡大学教育学部地学教室, 静岡市大谷836
Geological Institute, Faculty of Education, Shizuoka University, 836 Ohya, Shizuoka, 422 Japan.

因は岩石が完全に分解していないか、又は、残存するフッ素の影響であると思われる。完全に分解するために、杉崎・田中(1971)が行ったようにさらにフッ化水素酸を加える方法を試し、また残存するフッ素を除くために種々の方法を試みた。これらの分解法の化学分析値による有効性を検証するために、変成岩とともに地質調査所火成岩標準試料を同時に化学分析し、比較検討した。その結果、残存物のない澄んだ溶液を得るためのよりよい方法が見出されたのでここに報告する。変成岩には多くて重要な、フッ化水素酸に溶けない鉱物を含む岩石の分解法及びそれによる主要元素、微量元素の定量については別の論文で報告する。

岩石の分解方法および化学分析

CROCK & SEVERSON (1980) の岩石分解法は次の如くである。

- (1) 試料1.000gを100mlの平底のBlair-form 白金皿に秤り込む。少量の蒸留水で試料を湿らす。
- (2) 10mlの濃硝酸, 10mlの過塩素酸, 10mlの濃フッ化水素酸(42%)を加える。
- (3) テフロンの時計皿でふたをして、通気性の良いところで一晩放置する。
- (4) スチームバス上に蓋をした皿を置き、1時間熱する。
- (5a) 前もって約110°Cにしたホットプレート上に置き、テフロン蓋を除く。過塩素酸の蒸気が見えるまで熱する。ゆっくり200°Cの温度にして2時間以上置き、蒸発乾固する。
- (6a) 冷却後、約10mlの蒸留水で凝固物を湿らす。5mlの過塩素酸を加えかき回して混ぜる。(5)の段階を繰り返す。
- (7) 冷却後、25mlの蒸留水, 5mlの濃塩酸, 30%の過酸化水素水約1mlを加える。
- (8) ガラスの時計皿で蓋をし、すべての凝固物が溶け、そして余分な過酸化水素水を除去させるために、約30分間スチームバスの上に置く。
- (9) 冷却後蒸留水を用いて100mlのメスフラスコで定容する。

このCrock & Severson の方法を基に色々試みた結果、下記のAからFまでの6通りの分解法の測定値をTable 2・3に示した。但し、分解には白金皿の代わりに100

mlのテフロンピーカーを用いた。Tableに示した各分解法は下記の通りである。

Aは、上記のCrock & Severson の方法であるが、一部は次のように変更した。

(4)では、スチームバスの代わりに約100°Cにしたホットプレート上で行い、(5a)はそのままホットプレート上に置き、蓋を除いた後約110°Cに上げ、(5a)を行った。

(7)では、蒸留水25mlの代わりに40mlを用い、濃塩酸9mlをいれて、(9)の100mlの定容を約1Nの塩酸液となるようにした。

(8)では、ガラスの時計皿の蓋をしなかった。

Bは、Aの(6a)の代わりに、(6b)を行う。あとはAと同じ。

(6b) 冷却後、凝固物に約20ml蒸留水を加え、それから5mlの濃塩酸と5mlの過塩素酸を加えて混ぜ、そして(5)の段階を繰り返す。

Cは、Aの(6a)の代わりに、(6c)を行い、その後(6b)を行う。あとはAと同じ。

(6c) (6b)と同様であるが、蒸留水約20mlの代わりに約10mlを加える。

Dは、Aの(6a)の代わりに、(6b)を行い、その後(6d)を行う。あとはAと同じ。

(6d) 冷却後、凝固物に約30mlの蒸留水を加え、それから5mlの濃塩酸と5mlの過塩素酸を加えて混ぜ、そして(5)の段階を繰り返す。

Eは、Aの(5a)の代わりに、(5b)を行い、その後(6a)代わりに(6c)を行い、その後(6b)を行う。あとはAと同じ。

(5b) (5a)の段階で、過塩素酸の蒸気が出始めたら5mlフッ化水素酸を加えてよく混ぜ、ホットプレートに戻す。再び過塩素酸の蒸気が見えるまで熱する。そしてゆっくり200°Cの温度にして2時間以上置き、蒸発乾固する。

Fは、Aの(5a)の代わりに(5b)を行い、(6a)の代わりに(6b)を行い、そして(6d)を行う。あとはAと同じ。

以上の各分解法の違いをTable 1にまとめた。

分解した溶液中のAl, Fe, Ca, Mg, Ti, Mn, Pは、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析計(ICP)で測定した。NaとKは原子吸光分光分析計を用い、藤吉(1986)の

Table 1 Differences among digestion methods.

method	in the first fuming process	number of repeated dryness	solution added to the dried residues	
			1st	2nd
A	—	1	10mlH ₂ O+5mlHClO ₄	—
B	—	1	20mlH ₂ O+5mlHCl+5mlHClO ₄	—
C	—	2	10mlH ₂ O+5mlHCl+5mlHClO ₄	20mlH ₂ O+5mlHCl+5mlHClO ₄
D	—	2	20mlH ₂ O+5mlHCl+5mlHClO ₄	30mlH ₂ O+5mlHCl+5mlHClO ₄
E	+5ml HF	2	10mlH ₂ O+5mlHCl+5mlHClO ₄	20mlH ₂ O+5mlHCl+5mlHClO ₄
F	+5ml HF	2	20mlH ₂ O+5mlHCl+5mlHClO ₄	30mlH ₂ O+5mlHCl+5mlHClO ₄

Table 2 Analytical results for the metamorphic rocks for each method of sample digestion.

Rock	Anorthositic rock: 94082507						Anorthositic rock: 94082508						Anorthositic rock: 94082501C-1					
	A*	B*	C	D	E*	F	A*	B	C	D	E	F*	A*	B	C	D	E	F
TiO ₂	0.15	0.15	0.14	0.14	0.14	0.14	0.15	0.14	0.14	0.14	0.15	0.14	0.42	0.42	0.41	0.42	0.42	0.42
Al ₂ O ₃	21.21	21.56	22.45	22.48	21.74	22.16	21.25	24.09	24.29	23.90	24.44	23.77	20.48	21.29	21.30	21.58	21.35	21.86
FeO	0.72	0.73	0.72	0.73	0.69	0.73	0.37	0.37	0.38	0.36	0.37	0.37	3.36	3.41	3.39	3.45	3.39	3.50
MnO	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
MgO	0.38	0.38	0.38	0.39	0.37	0.39	0.09	0.09	0.13	0.09	0.09	0.09	1.58	1.59	1.58	1.62	1.58	1.63
CaO	6.00	6.08	6.13	6.18	5.98	6.04	5.65	5.87	6.03	5.89	6.00	5.86	6.90	6.95	6.91	7.04	6.96	7.13
Na ₂ O	7.53	7.40	7.56	7.64	7.49	7.60	7.44	7.50	7.64	7.58	7.63	7.47	5.48	5.61	5.56	5.72	5.57	5.73
K ₂ O	0.56	0.54	0.57	0.60	0.57	0.60	0.28	0.28	0.32	0.32	0.30	0.32	1.33	1.39	1.34	1.38	1.36	1.40
P ₂ O ₅	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.10	0.11	0.10	0.10	0.10	0.10
Total	36.64	36.92	38.03	38.24	37.05	37.74	35.26	38.37	38.96	38.31	39.01	38.05	39.72	40.84	40.66	41.38	40.80	41.85

Rock	Anorthositic rock: 94082501C-2						Anorthositic rock: 95102101A2						Pelitic gneiss: 94082501B					
	A*	B	C	D	E	F	A*	B	C*	D	E	F	A*	B	C	D	E	F
TiO ₂	0.23	0.22	0.22	0.23	0.23	0.22	0.33	0.33	0.31	0.33	0.33	0.33	1.10	1.05	1.07	1.18	1.02	1.18
Al ₂ O ₃	16.58	18.53	18.41	18.39	18.76	18.60	18.43	20.21	19.82	20.34	19.54	20.19	19.10	20.33	20.60	20.19	19.97	20.56
FeO	1.79	1.82	1.82	1.83	1.83	1.82	2.84	2.95	2.88	2.95	2.84	2.95	5.67	5.53	5.62	6.08	5.41	6.10
MnO	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.10	0.09	0.09	0.10	0.09	0.10
MgO	0.72	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73	1.23	1.24	1.27	1.28	1.21	1.25	1.57	1.48	1.53	1.70	1.46	1.69
CaO	4.02	4.11	4.13	4.13	4.17	4.14	5.96	6.11	6.08	6.24	5.95	6.14	6.46	6.27	6.51	6.74	6.26	6.84
Na ₂ O	5.16	5.35	5.29	5.40	5.39	5.32	5.33	5.60	5.60	5.78	5.45	5.61	5.19	5.45	5.55	5.32	5.40	5.26
K ₂ O	2.12	2.17	2.15	2.18	2.19	2.18	0.96	0.99	1.00	1.03	0.97	1.01	1.72	1.66	1.67	1.86	1.66	1.85
P ₂ O ₅	0.09	0.08	0.09	0.08	0.09	0.08	0.09	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.31	0.32	0.31	0.32	0.31	0.34
Total	30.75	33.05	32.88	33.01	33.43	33.13	35.22	37.56	37.09	38.08	36.42	37.61	41.22	42.18	42.95	43.49	41.58	43.92

Rock	Pelitic gneiss: 79073105						Basic gneiss: 65-476						Basic gneiss: 68080515					
	A*	B*	C	D	E	F	A	B	C	D	E	F	A	B	C	D	E	F
TiO ₂	0.44	0.43	0.43	0.43	0.44	0.44	1.25	1.27	1.23	1.27	1.24	1.24	0.90	0.91	0.91	0.91	0.90	0.92
Al ₂ O ₃	17.28	17.34	18.33	18.50	18.68	18.32	18.42	18.12	18.59	18.93	18.61	18.71	18.58	18.51	18.98	18.99	18.87	18.98
FeO	4.14	4.08	4.07	4.06	4.18	4.08	8.81	8.96	8.85	8.98	8.89	8.95	8.55	8.64	8.62	8.62	8.57	8.70
MnO	0.14	0.13	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.15	0.15	0.14	0.15
MgO	1.16	1.18	1.15	1.14	1.18	1.16	3.06	3.09	3.05	3.08	3.08	3.08	4.79	4.84	4.83	4.81	4.80	4.87
CaO	3.30	3.36	3.41	3.48	3.46	3.44	8.51	8.58	8.52	8.83	8.65	8.73	9.70	9.42	9.65	9.72	9.51	9.68
Na ₂ O	3.30	3.21	3.18	3.18	3.26	3.16	4.68	4.68	4.56	4.65	4.67	4.59	3.80	3.82	3.75	3.75	3.75	3.79
K ₂ O	2.18	2.14	2.13	2.15	2.21	2.17	1.34	1.34	1.34	1.36	1.35	1.35	1.16	1.19	1.20	1.18	1.20	1.23
P ₂ O ₅	0.25	0.24	0.24	0.24	0.25	0.24	0.45	0.46	0.45	0.47	0.46	0.46	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24
Total	32.19	32.11	33.08	33.32	33.80	33.15	46.66	46.64	46.73	47.71	47.09	47.25	47.86	47.71	48.33	48.37	47.98	48.56

Rock	Quartz-feldspathic gneiss: 85080808B						Quartz-feldspathic gneiss: 86080705A						Quartz-feldspathic gneiss: 91080203A					
	A	B	C	D	E	F	A	B	C	D	E	F	A	B	C	D	E	F
TiO ₂	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.26	0.26	0.26	0.25	0.26	0.25	0.10	0.09	0.09	0.10	0.09	0.10
Al ₂ O ₃	12.30	12.36	12.28	12.41	12.30	12.29	14.63	14.56	14.53	14.45	14.56	14.52	12.79	12.39	12.61	12.84	12.62	12.71
FeO	0.88	0.89	0.88	0.88	0.88	0.87	1.89	1.92	1.91	1.89	1.89	1.88	0.62	0.61	0.61	0.62	0.61	0.61
MnO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
MgO	0.07	0.08	0.07	0.08	0.07	0.07	0.43	0.44	0.43	0.42	0.43	0.42	0.11	0.12	0.11	0.12	0.11	0.11
CaO	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	2.23	2.24	2.23	2.19	2.20	2.21	0.65	0.64	0.65	0.66	0.65	0.64
Na ₂ O	3.98	4.00	3.89	3.88	3.94	3.88	5.67	5.75	5.59	5.46	5.53	5.46	2.88	2.83	2.74	2.78	2.76	2.69
K ₂ O	3.66	3.71	3.66	3.68	3.62	3.61	1.96	2.03	2.00	1.94	1.96	1.96	5.35	5.22	5.18	5.28	5.16	5.17
P ₂ O ₅	0.01	-	0.01	0.01	0.01	-	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.10	-	0.01	0.01	0.01	-	-
Total	21.89	22.03	21.78	21.93	21.81	21.71	27.19	27.32	27.07	26.72	26.95	26.83	22.51	21.92	22.01	22.42	22.01	22.04

A,B,C,D,E,F: the methods of sample digestion (see the text).

*: with residues

Table 3 Analytical results for GSJ igneous rock reference samples for each method of sample digestion.

Rock	Basalt: JB-2						Basalt: JB-1a						Granite: JG-2					
Method	A	B	C	D	E	F	A	B	C	D	E*	F	A	B	C	D	E	F
TiO ₂	1.18	1.16	1.13	1.15	1.17	1.11	1.30	1.26	1.29	1.31	1.26	1.31	0.04*	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05
Al ₂ O ₃	14.82	15.00	15.00	15.08	15.16	15.14	14.67	14.69	14.92	14.98	14.78	15.01	12.36	12.53	12.33	12.49	12.37	12.45
FeO	12.96	12.74	12.93	13.06	12.98	13.12	8.19	7.98	8.21	8.27	7.91	8.32	0.88	0.85	0.85	0.86	0.84	0.87
MnO	0.23	0.22	0.23	0.23	0.23	0.22	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
MgO	4.73	4.63	4.71	4.75	4.73	4.78	7.98	7.79	8.00	8.10	7.73	8.14	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03
CaO	10.22	10.03	10.28	10.38	10.26	10.15	9.67	9.47	9.74	9.80	9.69	9.85	0.72	0.70	0.71	0.72	0.70	0.72
Na ₂ O	1.97	1.94	1.97	1.99	1.99	2.01	2.72	2.66	2.74	2.79	2.74	2.80	3.38	3.49	3.50	3.52	3.48	3.49
K ₂ O	0.33	0.32	0.39	0.39	0.38	0.41	1.34	1.36	1.35	1.36	1.33	1.37	4.72	4.74	4.74	4.76	4.74	4.74
P ₂ O ₅	0.08	0.09	0.09	0.08	0.08	0.08	0.24	0.23	0.25	0.23	0.23	0.26	-	-	-	-	-	-
Total	46.52	46.13	46.73	47.11	46.98	47.02	46.26	45.59	46.65	46.99	45.82	47.21	22.16	22.41	22.22	22.44	22.22	22.38

Rock	Granodiorite: JG-1a						Peridotite: JP-1						Andesite: JA-2					
Method	A	B	C	D	E	F	A	B	C	D	E	F	A	B	C	D	E	F
TiO ₂	0.23	0.24	0.23	0.23	0.24	0.24	0.01	-	-	-	-	-	0.64	0.65	0.64	0.65	0.65	0.66
Al ₂ O ₃	13.64	14.48	14.32	14.12	14.51	14.12	0.63	0.64	0.71	0.66	0.67	0.70	16.04	15.95	16.06	16.21	16.18	16.28
FeO	1.75	1.78	1.75	1.73	1.76	1.75	7.60	7.17	7.21	7.31	7.37	7.61	5.43	5.48	5.40	5.42	5.50	5.47
MnO	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.13	0.12	0.12	0.09	0.12	0.12	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
MgO	0.69	0.70	0.70	0.69	0.69	0.69	45.18	43.33	42.54	43.17	43.34	44.74	7.14	7.24	7.13	7.19	7.23	7.30
CaO	2.16	2.25	2.27	2.33	2.28	2.20	0.59	0.56	0.56	0.58	0.56	0.57	6.34	6.31	6.33	6.50	6.44	6.53
Na ₂ O	3.21	3.40	3.40	3.34	3.39	3.33	0.03	0.06	-	0.04	0.04	0.05	2.91	3.04	2.87	2.93	2.95	2.94
K ₂ O	3.90	4.09	4.06	3.99	4.10	3.97	0.01	-	0.04	0.03	0.02	0.04	1.70	1.77	1.72	1.74	1.73	1.73
P ₂ O ₅	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	-	0.01	-	-	-	-	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14
Total	25.71	27.07	26.86	26.56	27.10	26.43	54.18	51.89	51.18	51.88	52.12	53.83	40.45	40.69	40.40	40.89	40.93	41.16

Lit. value for GSJ reference rocks							
Rock	JB-2	JB-1a	JG-2	JG-1a	JP-1	JA-2	A,B,C,D,E,F: the methods of sample digestion (see the text).
TiO ₂	1.19	1.30	0.04	0.25	<0.01	0.67	Lit. value: Literature value from Ando et al. (1989).
Al ₂ O ₃	14.67	14.51	12.41	14.22	0.62	15.32	
FeO	12.91	8.19	0.84	1.85	7.50	5.52	
MnO	0.20	0.15	0.02	0.06	0.12	0.11	
MgO	4.66	7.75	0.04	0.69	44.72	7.68	
CaO	9.89	9.23	0.80	2.13	0.56	6.48	
Na ₂ O	2.03	2.74	3.55	3.41	0.02	3.08	
K ₂ O	0.42	1.42	4.72	4.01	-	1.80	
P ₂ O ₅	0.10	0.26	-	0.08	-	0.15	
Total	46.07	45.55	22.42	26.70	53.54	40.81	*: with residues

方法で測定した。ICP 及び原子吸光による上記元素の定量に、各元素の標準液として和光純薬工業の原子吸光用金属標準液を使用した。

分解・測定した岩石は、変成岩と地質調査所の火成岩標準試料である。変成岩は斜長岩質岩、泥質片麻岩、塩基性片麻岩、石英長石質片麻岩であり、火成岩標準試料は玄武岩、安山岩、超塩基性岩、花崗閃緑岩、花崗岩である。

分解・化学分析結果及び考察

岩石の6通りの方法での分解及びその化学分析結果は、Table 2 に変成岩、Table 3 に火成岩標準試料を示した。明瞭に残存物の認められるものは残存物ありとし、

Tableに*印で示した。残存物が極く少しのもの及び明瞭に認められないものは残存物なしとした。JP-1と7907 3105ではどの方法でも黒色の残存物があるので、これはTable示しなかった。

Table 2・3から明らかのように、斜長岩質岩・泥質片麻岩では残存物のある岩石が多く、塩基性片麻岩・石英長石質片麻岩・火成岩標準試料ではほとんどの岩石で残存物がない。又、Aの方法では、残存物のあるものが多いが、それ以外の方法では残存物のあるものが非常に少なくなる。このことは、多分残存フッ素による残存物を除き、澄んだ溶液を得るためには分解した蒸発乾固物に過塩素酸・蒸留水を加えて蒸発乾固を行うよりも塩酸と過塩素酸の混合酸と蒸留水を加えて行う方がより有効であることを示している。斜長岩質岩、泥

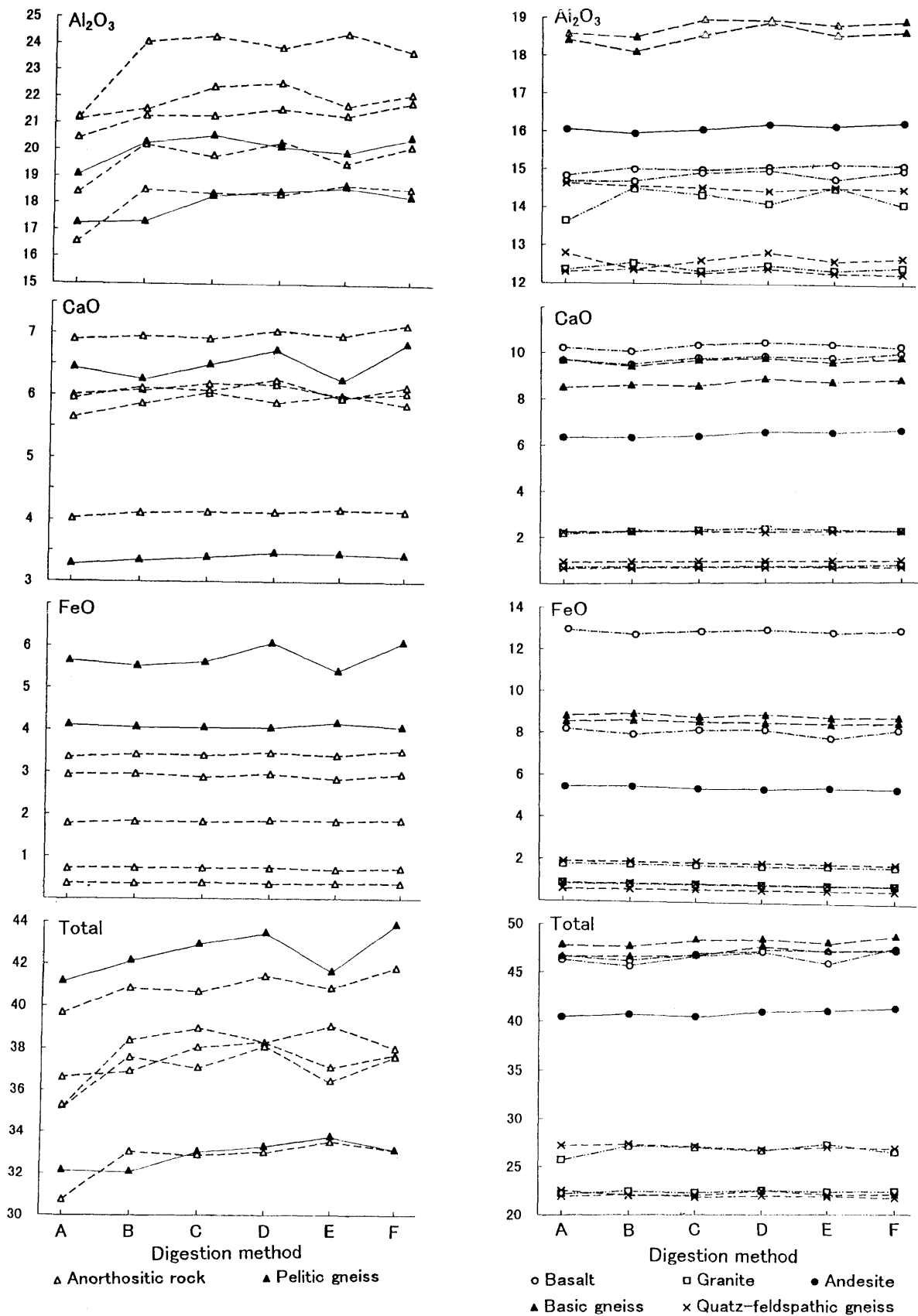


Fig. 1 Oxide contents(wt%) versus digestion method for the metamorphic rocks and GSJ igneous rock reference samples. A, B, C, D, E, F: methods of sample digestion (see the text and table 1); Total: $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{TiO}_2 + \text{MgO} + \text{MnO} + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5$.

質片麻岩ではA以外の方法のものはAのものに比べて、測定された元素の酸化物のうち Al_2O_3 、 CaO は FeO 等他のものに比べて明瞭な増加を示す (Fig. 1, Table 2)。また、その酸化物の総計は約1-4%増加し、総計の増加の割合は4-9%である (Table 2・Fig. 1の左図)。従って、斜長岩質岩・泥質片麻岩ではこの方法を用いる必要がある。

B, C, Dの方法については、BとCでは残存物の存在するものがあるが、Dではすべて残存物がない (Table 2)。一方、化学分析値からは、Fig. 1, 特に各分解法に対する酸化物の総計の変化Fig. 1から明らかなように、斜長岩質岩に関しては、B, C, Dの方法の差異は殆ど見られないが、泥質片麻岩に関してはBからCそしてDへと総計値の増加を示す (Fig. 1の左図・Table 2)。

Aの方法で残存物のない玄武岩、安山岩、花崗岩、塩基性片麻岩、石英長石質片麻岩については、どの方法でも化学分析値の顕著な差異を示さないが、詳しく見ると玄武岩、安山岩、塩基性片麻岩の化学分析値の Al_2O_3 、 CaO 及び総計がDの方法のものが少し高い値を示す (Table 2, 3, Fig. 1の右図)。Crock & Seversonの方法で殆ど残存物のないものでも重量法の SiO_2 とIgnition lossを加えた総計が98%台のものが時々存在したが、この事はそれに対応しているかもしれない。

以上述べたように、Dの方法は、すべて残存物なく、しかも一般に安定的にすこし高い値を示すことから、この方法が良いように思われる。

途中でフッ化水素酸を加える方法 (EとF)のものは、Table 2・3とFig. 1の化学分析値が示すように、Fの方法の方が安定的高い値を示す (Table 2・3, Fig. 1)。この事は多量にフッ化水素酸を加えたときFの方法が必須であることを示す。加えないDの方法のものに比べて、Fの方法のものは主要元素に関して分析値はほとんど変わらないことを示す。従って、さらにフッ化水素酸を加えなくとも珪酸塩が完全に分解していることを示している。フッ化水素酸で珪酸塩を分解するとき、澄んだ溶液を得るのは困難であり、そして残存物は、未分解物質ではなくて、二次的な反応で形成された沈殿物であるということが指摘されている

(LANGMYHR & KRINGSTAD 1966)が、今回の実験はその指摘が正しいことを示している。

この二次的な沈殿物を除き澄んだ溶液をえるには、分解した蒸発乾固物に塩酸・過塩素酸と少し多い蒸留水を加えて、繰り返しての蒸発乾固が有効であることを示している。

謝辞: 静岡大学の坂本隆典氏にはTableの作成を、宮原陽子氏には実験を手伝っていただいた。静岡大学の黒田直教授には原稿を読んで直して頂いた。地質調査所の安藤厚博士、服部仁博士には地質調査所標準試料をお送り頂いた。これらの方々に深く感謝の意を表す。

引用文献

- ANDO A., KAMIOKA H., TERASHIMA S. & ITOH S. (1989), 1988 values for GSJ rock reference samples, "Igneous rock series". *Geochemical Journal*, 23, 143-148.
- CROCK J. G. & SEVERSON R. C. (1980), Four reference soil and rock samples for measuring element-availability in the Western energy regions. *United States Geological Survey Circular* 841, 16p.
- 藤吉 瞭 (1986), 原子吸光法によるケイ酸塩中の主要元素の定量. 静岡大学教育学部研究報告 (自然科学篇), 37, 21-29.
- JOHNSON W. M. & MAXWELL J. A. (1981), *Rock and Mineral Analysis*. Second Ed. John Wiley & Sons, NY, 489p.
- LANGMYHR F. J. & KRINGSTAD K. (1966), An investigation of the composition of the precipitates formed by the decomposition of silicate rocks in 38-40% hydrofluoric acid. *Analytical Chimica Acta*, 35, 131-135.
- MAXWELL J. A. (1968), *Rock and Mineral Analysis*. Interscience, NY, 584p.
- 杉崎隆一・田中 剛 (1971), 同時処理による岩石の大量分析法と標準岩石の分析. 地質学雑誌, 77, 453-463.