

希土類元素の存在度パターンの多様性と規則性

松 井 義 人

岡山大学温泉研究所 化学部門

1. 序 論

希土類元素 (rare-earth elements, 以下 REE と略する) の発見史は、無機化学が天然物からの未知元素の発見とその性質の確認を主要な任務とした時代のほぼ終末をかざる長い物語をなしている。この一群の元素は、化学的性質が相互に著しく類似しているために、研究者の異常な努力にもかかわらず、今日の原子量表にみるような REE の全部 (天然には存在しない Pm を除く) が出揃うには、1794 年の GADOLIN によるイットリアの発見から 1923 年の HEVESY と COSTER による 72 番元素 (Hf) が REE に所属しないことの確認にいたる 130 年の年月を要したのである。

REE の名称は、周期律表で第 III 族 a に属する元素のうち、Sc, Y, および La から Lu にいたる元素の総称である (Table 1)。このうち La から Lu にいたる 15 元素はランタニド (lanthanides) とよばれてきたが、

現在ではランタニドの名称を Ce-Lu の 14 元素にあて、La-Lu をランタン系列元素 (lanthanum series elements, 以下 LSE と略する) と呼ぶべきことが提唱されている (IUPAC, 1959)。

REE 各成分の分析は、非常に困難であったので、地球化学的研究は主として REE 鉱物について行われたに過ぎなかつた。REE 自身は決して極めて稀な存在とはいえないが、REE 鉱物は ありふれた存在ではない。元素や鉱物の奇妙な名前とあいまって、REE の地球化学的研究といえは、何か骨董趣味的な、ないし博物学的な興味しか呼ばないもののような印象が強かつた。

しかし戦後にいたり事情は一変した。REE 自身工業的な重要性を獲得したし、元素成因論からみても La-Lu の長い連鎖は無視することのできないものとなった。REE の性質が相互に似ていることは逆に、元素の地球化学的行動における規則性をみいだすための最良の対象と考えられるようになり、遂には REE の相対存在度

Table 1. Rare-earth elements.

Atomic No.	Name	Symbol	Atomic weight (1961)*	Empirical radius of trivalent ion, Å		
				GOLDSCHMIDT (1926)	TEMPLETON and DAUBEN (1954)	
21	スカンジウム	Scandium	Sc	44.956	0.83	...
39	イットリウム	Yttrium	Y	88.905	1.06	...
57	ランタン	Lanthanum	La	138.91	1.22	1.061
58	セリウム	Cerium	Ce	140.12	1.18	1.034
59	プラセオジウム	Praseodymium	Pr	140.907	1.16	1.013
60	ネオジウム	Neodymium	Nd	144.24	1.15	0.995
61	プロメチウム	Promethium	Pm	0.979
62	サマリウム	Samarium	Sm	150.35	1.13	0.964
63	ユーロピウム	Europium	Eu	151.96	1.12	0.950
64	ガドリニウム	Gadolinium	Gd	157.25	1.11	0.938
65	テルビウム	Terbium	Tb	158.924	1.09	0.923
66	ジスプロシウム	Dysprosium	Dy	162.50	1.07	0.908
67	ホルミウム	Holmium	Ho	164.930	1.05	0.894
68	エルビウム	Erbium	Er	167.25	1.03	0.881
69	ツリウム	Thulium	Tm	168.934	1.01	0.869
70	イッテルビウム	Ytterbium	Yb	173.04	1.00	0.858
71	ルテチウム	Lutetium	Lu	174.97	0.99	0.848

* CAMERON and WICHERS (1962)

を材料として地球の経歴を論ずる試みが行われるにいたった。

本稿では以下に、REE の行動・分布に関する規則性と、これを出発点として組み立てられた地殻と地球のマントルの生成の模型、およびその主要な帰結について考え方の発展のあとをたどりつつ解説したい。

2. 希土類鉱物中の REE

2-1

戦後にいって、REE を含む鉱物中の各 REE 含量に関する知見は飛躍的に豊かになった。この動機は、REE の地球化学についての興味よりもむしろ、原子力工業の必要性によるものと考えられる。U, Th の資源は通常 REE に富み、かつ REE のうち Sm, Eu, Gd, Dy などは、極めて大きい熱中性子断面積をもつので、燃料としての U, Th の精錬にあたって REE の除去は重大な問題である。さらにたとえば Ce と Pu の金属的性質の類似が、原子力燃料の調製に利用されるなど、REE そのものの積極的利用も展開されるにいたった (SPEDDING and DAANE, 1961)。

現在までに報告された REE 鉱物の分析結果のうちでは、精度の高さならびに試料数の多さからみて、VAIN-

SHTEIN *et al.* (1956) および MURATA *et al.* (1953, 1957) によるものが特に重要な知見を与えるものであった。前者は X線発光法、後者は発光分光法と化学分析の組み合わせと、分析手段は異なったが、相互の傾向の一致は著しいものがある。

VAINSHTEIN *et al.* (1956) の研究は、各鉱物の示す REE 組成の変動範囲を明らかにし、かつ鉱物中の REE の相対含量と鉱物の生成条件との間の関係を見出すべく行なわれた。彼等は 56 個の monazite, 27 個の orthite, 15 個のその他鉱物について La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd を分析し、11 個の xenotime について Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y を分析して、各 REE の相対含量に明確な規則性のあることを示した (*cf.* Figs. 4-7)。しかしながら、彼等の注意はもっぱら上記の目的のみ向けられたので、ここに見られるような規則的関係そのものの解析は試みられていない。

一方 MURATA *et al.* (1953) は、10 個の monazite を分析して、いくつかの "semiquantitative rules" を見出した。彼等の得た結果を Fig. 1 に示す。ただしここには 26 個の monazite について得た第 2 論文 (MURATA *et al.*, 1957) のものをかかげてある。ここに見られる分化の規則性を説明するために、彼等は分別沈澱 (GOLDSCHMIDT and THOMASSEN, 1924; SAHAMA and VÄHÄTALO, 1941) の考えを採用して、次のように考えた。鉱床の生成時に、各 REE がそれぞれ規則的に異った "relative precipitability" をもって沈澱してゆく。これに伴って鉱液中の REE 組成は変化する。この relative precipitability がイオン半径の減少と共に増大し、たとえば La, Ce, Pr, Nd, Σ (Sm+Gd+Y) に対してそれぞれ 1.0, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4 であったとすれば、沈澱の REE 組成は Fig. 1 に示した線のように変化し、実際の分析結果とよく一致する。さらに彼等は特に Ce, Pr, Nd にみられる計算値からのずれは、これらの relative precipitability が温度に対して La, Sm などと異った変化をするためと説明した。

MURATA *et al.* の考えは、のちに MASUDA (1962, 1963 a) によって展開される理論と著しい類似を示している。また、彼等のデータを VAINSHTEIN *et al.* の方式によってプロットすれば全く一致した傾向が得られる (Fig. 2 を Fig. 4 と、Fig. 3 を Fig. 5 と比較せよ)。

2-2 MASUDA の第 1 方程式

MASUDA (1957) は、VAINSHTEIN *et al.* (1956) の示した規則性そのものを追究した結果、各 LSE

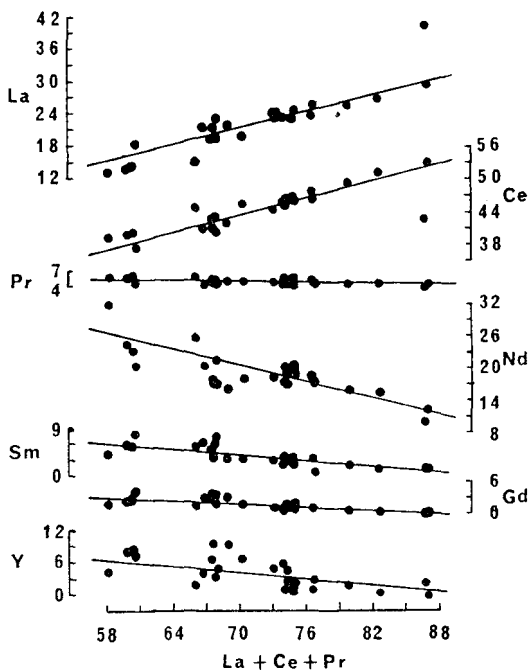


Fig. 1. Variation in relative abundances of individual rare-earth elements in monazites (MURATA *et al.*, 1957, Fig. 1). Values are presented in atomic percentages.

の随伴関係が次の方程式で表現されることを見出した。

$$E_i = \frac{i}{7} \left(\frac{E_i}{\text{Gd}} \right)_0 \text{Gd} + \frac{7-i}{7} \left(\frac{E_i}{\text{La}} \right)_0 \text{La} \quad (1)$$

ここに E_i は原子番号順に La から数えて i 番目の LSE の含量を表わし, $()_0$ は“岩石圏における original (representative) abundance ratio” を表わす. この式は更に一般化して

$$\begin{aligned} & \frac{(E_m/E_L) - (E_m/E_L)_0}{(E_m/E_L)_0} \\ &= \frac{m-l}{n-l} \cdot \frac{(E_n/E_L) - (E_n/E_L)_0}{(E_n/E_L)_0} \quad (2) \end{aligned}$$

と表わすことができる. ここに l, m, n はそれぞれの LSE の原子番号を表わす. これらの式は以下の議論に大きな意味をもつので, この方程式を導くにいたった MASUDA (1957) の考えをやや詳細に説明する. 以下式 (2) を MASUDA の第 1 方程式とよぶ.

まず, VAINSHTEIN *et al.* (1956) の方式によるプロットが, 3 つの成分の随伴関係を解析するために特に好都合であることに着目する. (VAINSHTEIN 等の場合に Nd に対する比を用いたのは, このような解析が目的であったためではなく, 単に結果の表示のための規格化の手續に過ぎなかったのである.) また, 用いるデータとして, 分析者による系統的誤差を避けるため分析例が多かつ組成の広い変動を含む VAINSHTEIN 等のもののみを採用する. (MURATA 等のデータのみを用いても, あるいは両者を併用しても結果はほぼ同一になる.) 分析例の少ない xenotime のデータも除外する. このようにしてデータの揃う La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd の 6 元素について 3 種をとりだす組み合わせは 20 通りあるけれども, 独立な組み合わせは $6 - 2 = 4$ 通りしかない. そこでまず La - Ce - Nd (Fig. 4); Ce - Pr - Nd (Fig. 5); Ce - Nd - Sm (Fig. 6); La - Sm - Gd (Fig. 7) の組み合わせについてそれぞれ直線で近似して係数を定め, ついでこれらを変形して次の結果を得た.

$$\text{Ce} = 1.80 \text{Gd} + 1.56 \text{La} \quad (3)$$

$$\text{Pr} = 0.43 \text{Gd} + 0.154 \text{La} \quad (4)$$

$$\text{Nd} = 2.6 \text{Gd} + 0.50 \text{La} \quad (5)$$

$$\text{Sm} = 1.11 \text{Gd} + 0.065 \text{La} \quad (6)$$

これらの式の Gd に対する係数を k_i^{Gd} , La

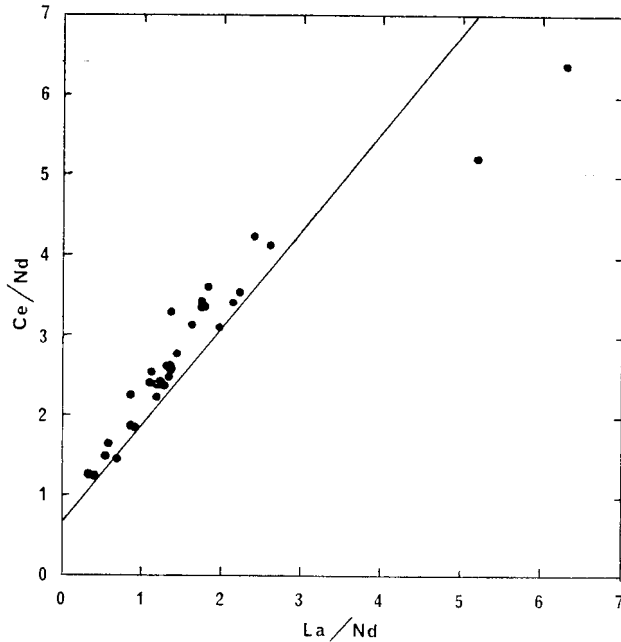


Fig. 2. Correlation between the ratios La/Nd and Ce/Nd, determined by MURATA *et al.* (1957) on cerium minerals. The line indicates the relation, $\text{Ce} = 0.69 \text{Nd} + 1.22 \text{La}$ (MASUDA, 1957). cf. Fig. 4.

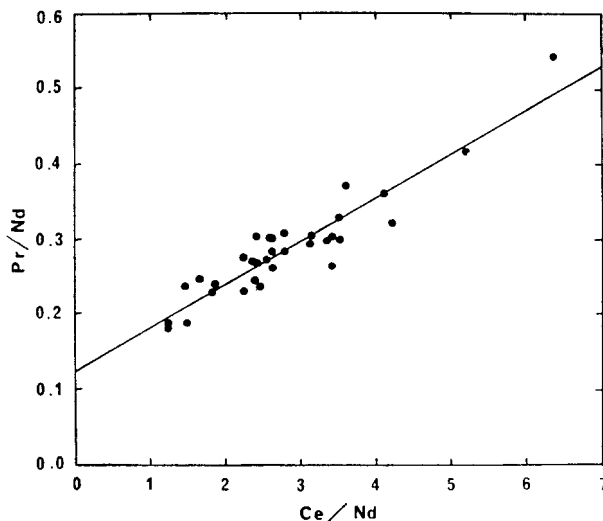


Fig. 3. Correlation between the ratios Ce/Nd and Pr/Nd determined by MURATA *et al.* (1957) on cerium minerals. The line indicates the relation, $\text{Pr} = 0.058 \text{Ce} + 0.125 \text{Nd}$ (MASUDA, 1957). cf. Fig. 5.

に対する係数を k_0^i とすれば, k_7^i/k_0^i は i に対して Table 2 の第 4 列に示したように変化する. このことは, E_i が Gd に近いほど La に対する類似性が小となり, Gd に対する親近性が強まることを意味する.

そこで式 (3-6) が一般に

$$E_i = f_i (E_i / \text{Gd})_0 \text{Gd} + (1 - f_i) (E_i / \text{La})_0 \text{La} \quad (7)$$

の形で表わせると仮定する. すると

$$\frac{k_7^i}{k_0^i} = \frac{f_i}{1-f_i} \left(\frac{\text{La}}{\text{Gd}} \right)_0 \quad (8)$$

ここで f_i の形を適当に定めて Table 2 の数値にあてはめることができれば, 式 (7) によって式 (3-6) は统一的に表現できることになる.

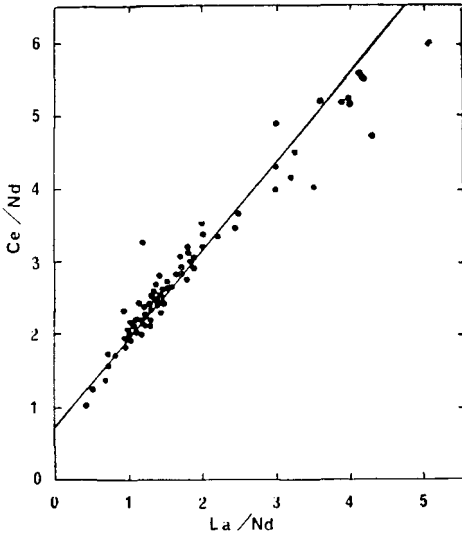


Fig. 4. Correlation between the ratios La/Nd and Ce/Nd, after the data reported by VAINSHTEIN *et al.* (1956). The line indicates the relation, $\text{Ce} = 0.69 \text{Nd} + 1.22 \text{La}$. After MASUDA (1957, Fig. 1).

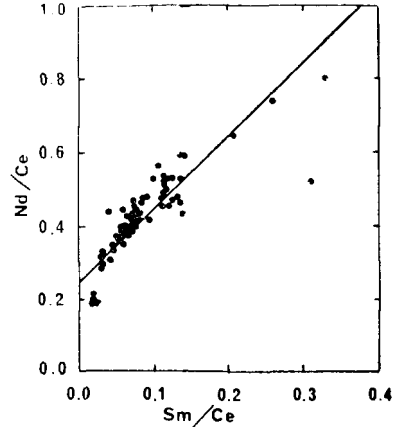


Fig. 6. Correlation between the ratios Sm/Ce and Nd/Ce after the data of VAINSHTEIN *et al.* (1956). The line indicates the relation, $\text{Nd} = 0.24 \text{Ce} + 1.95 \text{Sm}$. After MASUDA (1957, Fig. 3).

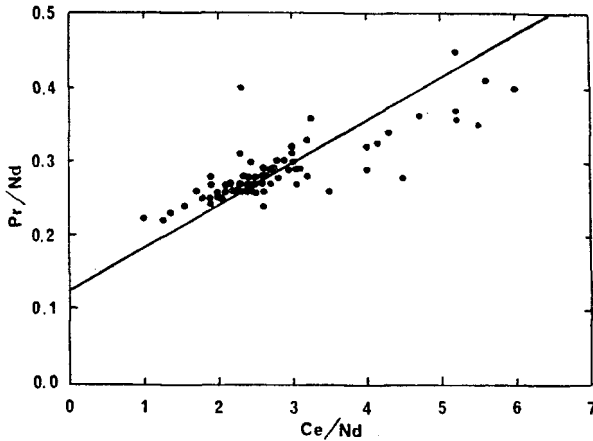


Fig. 5. Correlation between the ratios Ce/Nd and Pr/Nd after the data of VAINSHTEIN *et al.* (1956). The line indicates the relation, $\text{Pr} = 0.058 \text{Ce} + 0.125 \text{Nd}$. After MASUDA (1957, Fig. 2).

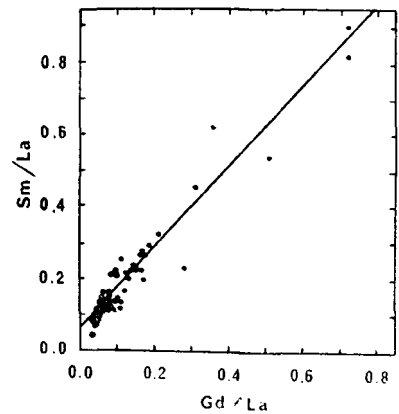


Fig. 7. Correlation between the ratios Gd/La and Sm/La after the data of VAINSHTEIN *et al.* (1956). The line indicates the relation, $\text{Sm} = 0.065 \text{La} + 1.11 \text{Gd}$. After MASUDA (1957, Fig. 4).

ところが f_i に最も簡単な形

$$f_i = \frac{i}{7} \quad (9)$$

を与えれば, Table 2 の第 5, 6 行に示すようにこの要求は満足されてしまう. したがって直ちに式 (1) が得られる. 式 (1) の変数を Gd と La に限らず, 原子番号 l, m, n の LSE に対して拡張すれば,

$$E_m = \frac{m-l}{n-l} \left(\frac{E_m}{E_n} \right)_0 E_n + \frac{n-m}{n-l} \left(\frac{E_m}{E_l} \right)_0 E_l \quad (10)$$

が常に式 (1) と矛盾しないことが示される. たとえば La-Ce-Pr, Ce-Pr-Gd に対してそれぞれ

$$\text{Ce} = \frac{1}{2} \left(\frac{\text{Ce}}{\text{Pr}} \right)_0 \text{Pr} + \frac{1}{2} \left(\frac{\text{Ce}}{\text{La}} \right)_0 \text{La} \quad (11)$$

$$\text{Pr} = \frac{1}{6} \left(\frac{\text{Pr}}{\text{Gd}} \right)_0 \text{Gd} + \frac{5}{6} \left(\frac{\text{Pr}}{\text{Ce}} \right)_0 \text{Ce} \quad (12)$$

両者から Pr を消去すれば

$$\text{Ce} = \frac{1}{7} \left(\frac{\text{Ce}}{\text{Gd}} \right)_0 \text{Gd} + \frac{6}{7} \left(\frac{\text{Ce}}{\text{La}} \right)_0 \text{La} \quad (13)$$

式 (10) を変形すれば式 (2) が得られる.

式 (7) の係数と実際の係数を比較することにより [たとえば式 (13) を式 (3) と比較], “representative relative abundance” を求めることができる. この場合について得られた値は, 頁岩混合試料についての MINAMI (1935), ならびに黒海底堆積物についての OSTROUMOV (1953) の分析結果にはほぼ一致する. しかし, このようにして求められた “representative relative abundance” の意味については, 必ずしも明らかではない. この点は以下に MASUDA の第 2 方程式を論ずるときに考察する.

以上で得た規則性 [MASUDA の第 1 方程式, 式 (2)] は, LSE の地球化学的性質が原子番号と共に等差級数的に変化することをはじめて数式として表現したものである.

2-3 MASUDA の第 2 方程式

MASUDA (1957) の見出した規則性は, いかにもあざやかなものではあったけれども, なお考慮の余地があるものと考えられた. その理由は第 1 に, Figs. 4-7 において, 各点がやや上に凸の曲線上に分布するとみた方が真に近いように見えることであり, 第 2 に, 式 (2) に従

Table 2. Estimation of functional form of f .

	Atomic No.	i	k_i^i/k_0^i (= a_i)	$i/(7-i)$ (= b_i)	a_i/b_i
Ce	58	1	1.16	1/6	7.0
Pr	59	2	2.9	2/5	7.3
Nd	60	3	5.2	3/4	6.9
Sm	62	5	17.1	5/2	6.8

えば, ある “representative” な存在比からのずれが原子番号と密接に関連しているけれども, 分化が甚しく進み, “representative” な組成からの相違が大きくなっても依然としてそのずれの方向が遠く離れた “representative” な値によって支配されるとすることにはいくらか無理があると考えられるからである.

MASUDA (1962) は, 以上のような難点を解決するために次のような改良を試み, 以下に MASUDA の第 2 方程式とよぶ基本的な関係式を得ることができた.

いま 2 組の REE 混合物があって, その一方を “representative” としたときに他方が式 (2) で表わされる組成であるとし, かつ両者の組成は極めて近いとする. そのとき式 (2) は

$$\frac{\Delta(E_m/E_l)/(E_m/E_l)}{\Delta(E_n/E_l)/(E_n/E_l)} = \frac{m-l}{n-l} \quad (14)$$

と書ける. 一連の REE 混合物が逐次この関係を満たすとき, 式 (14) は積分されて次の MASUDA の第 2 方程式を与える:

$$\log \left(\frac{E_m}{E_l} \right) = \frac{m-l}{n-l} \log \left(\frac{E_n}{E_l} \right) + b_{lmn} \quad (15)$$

第 1 方程式 [式 (2)] では, $(E_m/E_l)_0$ と $(E_n/E_l)_0$ とを与えれば図上の直線を描くことができたが, 第 2 方程式では積分定数 b_{lmn} を定めることによって曲線の位置が定まる.

Fig. 8 には例として La-Ce-Nd の関係を示した. ここで直線の勾配は式 (15) で与えられる $2/3$ にとつてある. ここにみられるように, 式 (15) は式 (2) よりもいくらかよく測定値を説明している. 特に中心部から大きく離れた領域での近似の改善は明瞭である.

ここで, 第 1 方程式で示される直線の意味について考察を加えよう. 第 2 方程式で表わされる曲線上の任意の点 (E_l, E_m, E_n) を通る接線が, 第 1 方程式で E_l ,

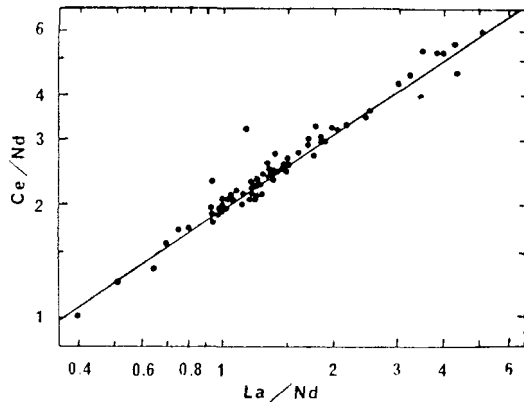


Fig. 8. Correlation between La/Nd and Ce/Nd on logarithmic scale. The line with an inclination of 2/3 has been drawn according to Eq. (15). After MASUDA (1962). cf. Fig. 4.

E_m , E_n を “representative values” としたとき得られる直線にはかならないことは、前者の微分が第1方程式を与えることから直ちにわかる。VAINSHTEIN 等のデータによって MASUDA (1957) が得た “representative values” が MINAMI (1935), OSTROUMOV (1953) などの与えた堆積岩中の平均組成にほぼ一致したことは、結局 VAINSHTEIN 等のデータがこの平均的な値のまわりに集中していたことの反映であったと解釈される。

第2方程式のすぐれた特長の一つは、これが各鉱物中などにおける REE の相対存在度の解析に新たな手段を提供することである。

いま横軸に原子番号をとり、縦軸にある物体中の、各 REE の存在度(含量)、ないし特定の元素あるいは全 REE の和に対する相対存在度をプロットすれば、一つの図形が得られる。これを REE パターン と称する。このパターンは、元素が生成されたときの始原的存在度を反映して、ODDO-HARKINS の法則に従う著しいジグザグ状を呈するのみならず、対象とする物体の生成時の環境の特徴によってあるいは左上り、あるいは右上りの傾向をみせ、さらにとりわけ鉱物のパターンにおいては特定の元素に対する選択性など特有な鉱物化学的特性をも反映して、複雑な様相を呈する。

したがってたとえば鉱物中の REE パターンからその鉱物の特徴および生成環境を論じようとする時は、できる限り各鉱物中の REE がその “祖先” から受けついできたパターンの効果を差しひいて考えなければならない。しかし、通常は複雑なパターンそのものについて何とかして比較をするか、ODDO-HARKINS の法則の効果を消去するため偶数番号元素と奇数番号元素とに対して別

々にパターンを描く (SEMENOV and BARINSKII, 1958; BARINSKII, 1958) 程度の試みしかなされなかった。

いま La から i 番目の元素 E_i の存在度を La と Lu のそれを用いて式 (15) によって表わせば、

$$\log \left(\frac{E_i}{La} \right) = \frac{i}{14} \log \left(\frac{Lu}{La} \right) + b_i \quad (16)$$

を得る。ここに2種の物体があって、これらの中の REE 存在度がともに式 (16) によって表現できる (すなわち双方が共通の b_i をもつ) 場合に、一方での存在度を E_i 、他方でのそれを E_i^* と表わして b_i を消去すれば、

$$\log \left(\frac{E_i}{E_i^*} \right) = \frac{i}{14} \left\{ \log \left(\frac{Lu}{Lu^*} \right) - \log \left(\frac{La}{La^*} \right) \right\} + \log \left(\frac{La}{La^*} \right) \quad (17)$$

となる。この式 (17) で i を変数と考えれば $\log (E_i / E_i^*)$ は i に対して直線的に変化していることがわかる。この関係は MASUDA (1962) によって上のような一般的な形で導かれたが、CORYELL, CHASE and WINCHESTER (1963) はこれとは独立に全く偶然的にこれと同様な関係を見出した。これを MASUDA-CORYELL の関係あるいは REE 存在度の log-linearity とよぶことにする。特定の相対存在度を示す E_i^* を用いて E_i/E_i^* (あるいはその対数) を原子番号順にプロットして得られるパターンを規格化された REE パターン と称する。

MASUDA の第2方程式およびその一つの系としての式 (17) は、多くの分析値の平均的な傾向として導かれたものであって、任意の物体について常に厳密に成立する性質のものではない。CORYELL *et al.* (1963) も、のちに述べるように特殊な場合にこれがよく成立することを見出したのであった。対象を特に鉱物に限ってみると、すでに触れたようになりに特異的な選択性がみられる場合があるために、個々の例については事情は複雑である。しかしこのような場合でも、たとえば E_i^* に地殻における(相対的)平均存在度を用い、これに対する比の対数を原子番号に対してプロットすれば、ODDO-HARKINS の法則など始原的な存在度の影響をはじめ、始原的な存在度に対する地殻におけるパターンの相違の効果までが消去されて、鉱物の REE パターンの解析は著しく簡単化される。MASUDA (1962) は、このような手法によって BALASHOV and TURANSKAYA (1960), BORODIN (1960), SEMENOV and BARINSKII (1958), ZHIROV, BANDURKIN and LAVRENTIEV (1961) の与えた分析値の解析を試み、一見複雑な REE パターンが、式 (17)

で表わされる一般的傾向と、ある元素を頂点とする左右対称なパターンのいくつかが重ね合わさっているものとして説明することができた。

3. 岩石中の REE

3-1

GOLDSCHMIDT (1937 a, 1954) は、REE の化学的性質が相互に極めて似ていることから、通常の地球化学的過程によってそのパターンが著しく変化することはあるまいと考え、岩石中の REE パターンは各岩石の成因的区別に有用であろうと予測した。また、地殻の組成を代表するような試料について REE の存在度を明らかにすれば、それは始原的なパターンの特性をよく表わしているであろうと考えた。

MINAMI (1935) による有名な頁岩 (Tonschiefer) 混合試料中の REE の定量は、このような意図のもとに行われたものである。この分析は、ヨーロッパ産古生代頁岩 36 種、日本産古生代頁岩 14 種、日本産中生代頁岩 10 種のそれぞれの混合試料について行われた。

得られた 3 組のデータの平均値を Table 3 にかかけ、

Table 3. Rare-earth abundances in the composite shales (MINAMI, 1935), in ppm.

La	18.3	Tb	0.89
Ce	48.3	Dy	4.5
Pr	5.6	Ho	1.20
Nd	23.8	Er	2.5
Sm	6.5	Tm	0.20
Eu	1.0	Yb	2.6
Gd	6.4	Lu	0.65

そのパターンを Fig. 9 に示した。この結果は ODDO-HARKINS の法則のこの上ない例証と考えられたうえ、全体の感じがいかにも真実らしく見えた。GOLDSCHMIDT (1937 a, 1954) は特に Eu の存在度について注意を払った。すなわち彼の知見によれば、Eu はしばしば恐らく Eu (II) と考えられる挙動を示し、REE 鉱物中にほとんど存在しないことがあり、また Sr の炭酸塩鉱物中に見出されたりする。しかし MINAMI の結果によれば、Eu 含量は正常のようにみえる。GOLDSCHMIDT は、これを結果の正確さと、試料がよく地殻を代表していることをあわせて確かめたものであるとした。

直接隕石について REE を分析し、“宇宙”における存在度を求めようとする試みは I. NODDACK によって実行され、その結果は同じく 1935 年に発表された。彼女は“石質隕石”(当時は chondrite と achondrite との区別よりも、silicate phase と metal phase との区別の方が重視された)の混合試料 2 種を分析した。これらはそれぞれ chondrite 7 種と achondrite 1 種 (Stannern) および chondrite 13 種と achondrite 1 種 (Juvinas) の混合物であった。その平均値のパターンを Fig. 10 に示す。ここにみられる著しい特徴は、第 1 に MINAMI のパターンに比較して原子番号の大きな元素が優勢であることであり、第 2 に Ce < Nd となっていることである。[この第 2 の特徴は、恐らく分析の誤りによるものであろう (GOLDSCHMIDT, 1937 a).]

このような両者のパターンの相違は殆んど信じ難いものに見え、どちらかの分析に誤りがあるのだとも考えられ

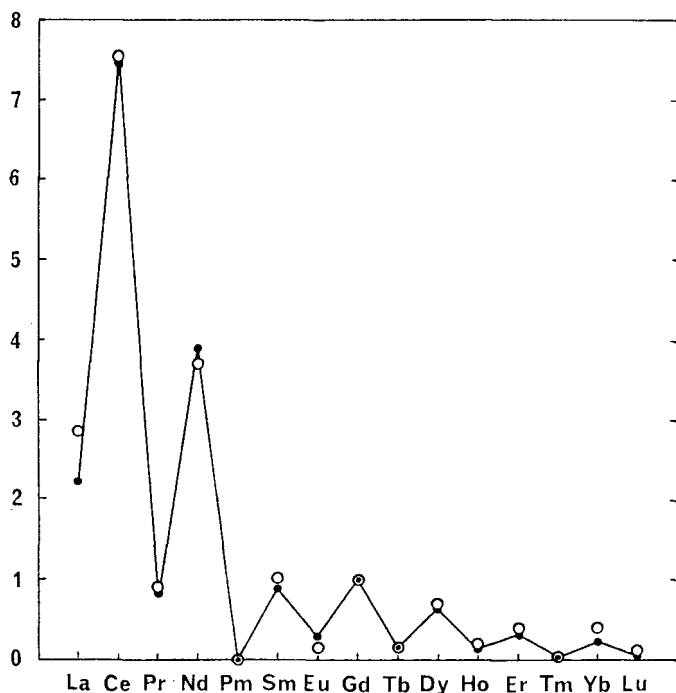


Fig. 9. Terrestrial rare-earth patterns, relative to Gd. Solid circles: Kilauea Iki-22 basalt (SCHMITT *et al.*, 1961); open circles: composite shales (MINAMI, 1935).

た。SAHAMA (1945) が Finland の火成岩について得た結果は、解釈困難なもので、双方いずれにも支持を与えることができなかった。

隕石および太陽大気の組成を総括して、太陽系ないし“宇宙”における元素の存在度を推定する試みは、すでに GOLDSCHMIDT (1930, 1937 a) や NODDACK 夫妻 (1930) によって行なわれたが、この種のデータが宇宙論的要素成因論にとって経験的基礎となるために、戦後にいって新たな興味をよびおこした。SUSS (1947) は、REE について MINAMI の得た規則的な存在度の変化が、何らかの形で他の各元素についても成立しているものと考え、データを再検討した結果、“質量数が 50 を越えると、奇数の質量数をもつ核種の存在度は質量数に対してなめらかに変化する”などの規則性を見出した。不完全なデータとこの種の規則性を基礎とする二重に経験的な宇宙における存在度の総括は、その後 UREY (1952), SUSS and UREY (1956), CAMERON (1959) によって行われたが、これらの場合常に問題になったのは REE における 2 種のパターンであった。REE パターンが変化しがたく、“an entity” (GOLDSCHMIDT, 1954, p. 313) として行動すると考える限り、どちらかが誤りだったからである。UREY (1952), CAMERON (1959) は NODDACK (1935) を採用し、SUSS and UREY (1956) は MINAMI (1935) を採用した。

一方ソビエトの研究者たちによる REE の分析は岩石試料にもおよび、Kirovograd granite (GABRILOVA and TURANSKAYA, 1958), 黒海堆積物 (OSTROUMOV, 1953) が分析され、これらでは MINAMI のパターンより更に軽い LSE が優勢であることが見出された。またすでに述べたように、REE 鉱物のデータの解析から、MASUDA (1957) はこれら鉱物全体に対して考えられる

“representative” な存在度は、MINAMI の値と非常に近いパターンをもつことを示した。これらを通じて軽い LSE の濃縮は一貫した特徴であるから、すくなくとも地殻に関しては MINAMI 型のパターンの実在は確実と考えられた。(これらすべての場合に $Ce > Nd$ である。Figs. 2-6 参照。)

このような状況のなかで、1960 年にいって各種隕石および地上の岩石の REE 存在度が、中性子放射法によって次々に求められ、発表されはじめた (SCHMITT *et al.*, 1960; MOSEN *et al.*, 1961; SCHMITT *et al.*, 1963; SCHMITT and SMITH, 1963; SCHMITT, SMITH and OLEHY, 1964; HASKIN and GEHL, 1962; など)。

現在までに分析された chondrite は 17 個に達している。Table 4 には、こうして得られた chondrite 中の平均存在度を、前後の元素に対する新しい分析値とともにかかげてある。これを各核種の存在度に換算して図示したのが Fig. 11 である。SUSS の規則がよく成立していることがわかる。

REE について最も重要なことは、chondrite 中でそれらが NODDACK 型のパターンをもつことが確認されたことである。(ただし $Ce > Nd$ はじめに発表された olivine-bronzite chondrite 2 個のデータでは $Ce < Nd$ であったが、これは後に分析の失敗とされた。) 相対存在度は、Ce を例外として、NODDACK (1935) の成果と 30% 以内で一致する (Fig. 10)。しかし絶対含量は NODDACK のそれの約 1/7 であった。NODDACK が高い値を得た理由は明らかではない。NODDACK は Ca-rich achondrite (Juvinas と Stannern) をもまぜた試料を分析したが、これらの REE 含量は chondrite の約 10 倍 (SCHMITT, SMITH and OLEHY, 1964) で、不一致の説明には不足である。

また、chondrite 中の REE のパターンは相互に 10% 以内で一致するが、Si に対する相対存在度が enstatite chondrite については carbonaceous chondrite についてのそれの約 1/2 であることが見出された。この問題は chondrite の成因論上興味があるが、ここでは立入らず、以下もっぱら Table 4 にかかげた平均存在度を用いて議論を進める。

さらに、SCHMITT *et al.* (1961) は Hawaii の Kilauea Iki basalt を分析してそのパターンが MINAMI 型であることを明らかにした。この basalt は確実にマントルからもたらされたものであるが、地殻がマントルからの basalt な

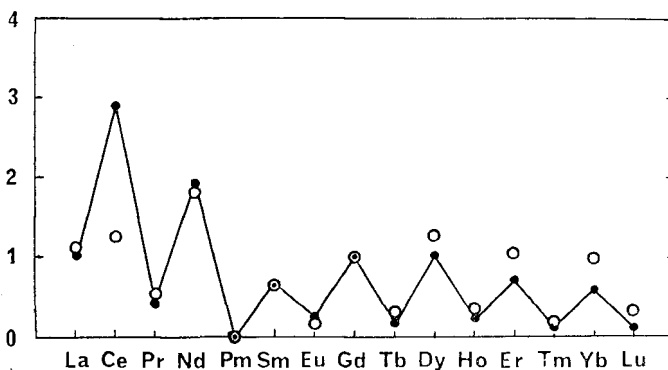


Fig. 10. Cosmic rare-earth patterns, relative to Gd. Solid circles: average of 17 chondrites (SCHMITT *et al.*, 1964); open circles: composite stony meteorites (NODDACK, 1935).

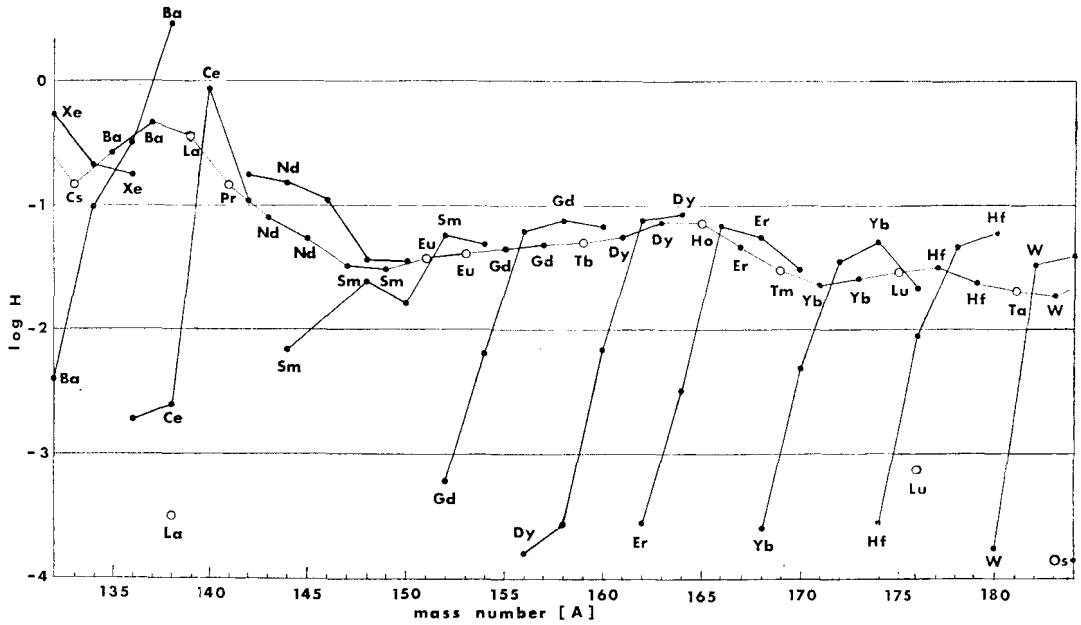


Fig. 11. Cosmic abundance of nuclides, expressed as the logarithm of the number of atoms per 10^6 Si, plotted against mass number. Data taken from Table 4 on recent chondrite analyses, except those of Xe. Solid circles: nuclides with even atomic numbers; open circles: nuclides with odd atomic numbers.

Table 4. Chondritic abundance of the elements, Cs to W.

Atomic No.	Element	Chondritic abundance		Reference
		ppm by Wt.	Atoms per 10^6 Si	
55	Cs	0.12	0.15	GAST (1960)
56	Ba	3.4	4.1	REED <i>et al.</i> (1960)
57	La	0.30	0.36	SCHMITT <i>et al.</i> (1964)
58	Ce	0.84	0.99	<i>do.</i>
59	Pr	0.123	0.146	<i>do.</i>
60	Nd	0.56	0.65	<i>do.</i>
61	Pm
62	Sm	0.20	0.22	SCHMITT <i>et al.</i> (1964)
63	Eu	0.072	0.079	<i>do.</i>
64	Gd	0.29	0.31	<i>do.</i>
65	Tb	0.048	0.050	<i>do.</i>
66	Dy	0.30	0.30	<i>do.</i>
67	Ho	0.072	0.073	<i>do.</i>
68	Er	0.21	0.21	<i>do.</i>
69	Tm	0.031	0.030	<i>do.</i>
70	Yb	0.17	0.16	<i>do.</i>
71	Lu	0.032	0.030	<i>do.</i>
72	Hf	0.19	0.17	SETSER and EHMANN (1964)
73	Ta	0.023	0.021	ATKINS and SMALES (1960)
74	W	0.14	0.13	AMIRUDDIN and EHMANN (1962)

どの供給によって生長していることを考慮すれば、堆積岩のパターンが basalt のパターンとほぼ一致していることは意外ではない。したがってこの Hawaii の basalt についての結果は、地殻が全体として MINAMI の与えた REE 存在度をもつと考えるとよいことを示したものと考えられる。もしこのように考えれば、地球の平均組成を chondrite に等しいと仮定したとき、La は地殻に 60 倍の濃縮を示し、かつ Yb, Lu に対して La は相対的に 6 倍濃縮したことになる (Fig. 9)。

このようにして REE パターンの問題は、かつて予想されたようにそれが変わらないためによりもむしろ、それが変わるために興味ある問題と考えられるにいたった。

3.2

SCHMITT 等による最初の報告 (SCHMITT *et al.*, 1960) に対して、TAYLOR (1962) は SAHAMA (1945) による分析結果のうち gabbro, dolerite のパターンが chon-

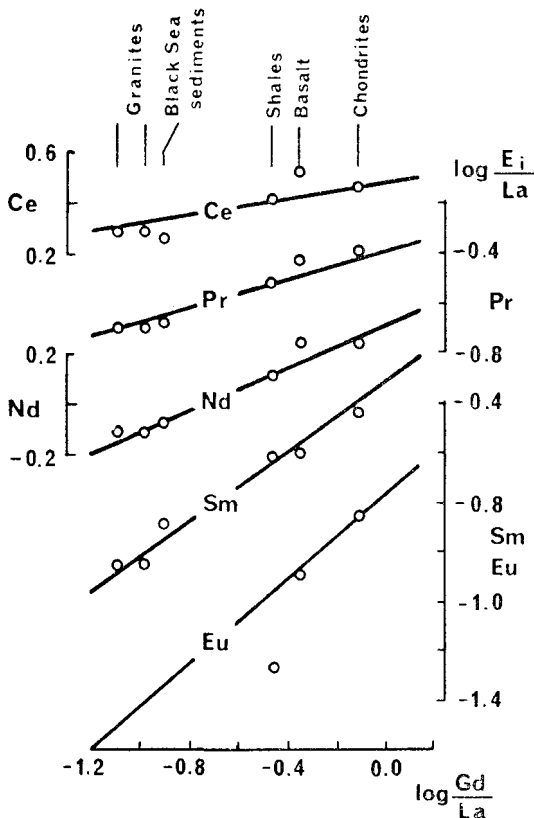


Fig. 12. Variation in relative abundances of lighter lanthanides in selected rocks. The lines have been drawn after Eq. (15). After MATSUI and MASUDA (1963).

drite のそれに似ていることに注意し、この相似を地球と chondrite の組成が等しいことの証拠と考えた。さらに彼は、地殻の大部分の岩石が軽い LSE を相対的に濃縮しているのは、イオン半径の差によるものと漠然と想像した。

しかし SCHMITT 等が, Kilauea Iki-22 basalt 中の REE 存在度が MINAMI (1935) の頁岩によく似ていることを明らかにしたことは, SAHAMA (1945) の深成岩に関するデータにもかかわらず, REE の濃縮のみならず分化までもが地殻内での現象ではなく, マントルと地殻の成因に関連した現象と考えるべきことを示したものであった。そこで, たとえば次のような点について, REE の存在度の知見は, 有力な情報を与え得るものと予想された。もし地殻が basalt の accretion によって次第に生長したと考える場合, その basalt がもとは全体が一樣なマントルの上部の部分溶融によって生じ, その母体となったマントル物質が静止したまま残っているとすれば, おしなべて上部マントルでは REE に極度に乏しく, かつそのパターンはやや左下りに変化しているであろう。もしマントルに対流があれば, REE の分布は再び一樣化して上部マントルの REE 存在度は地球の平均存在度と地殻での存在度から推測される値をとるであろう。

MATSUI and MASUDA (1963) は, 以上のように REE 存在度が地球の進化ないし岩石の成因について重要な知見を与える可能性があることに着目し, 岩石における REE パターンの規則性を見出そうと試みた。彼等は, 1) SCHMITT *et al.* (1961) による chondrite; 2) SCHMITT *et al.* (1961) による Kilauea Iki basalt; 3) MINAMI (1935) による shale; 4) OSTROUMOV (1953) による黒海堆積物; 5) GABRILOVA and TURANSKAYA (1958) による Kirovograd granite について La から Gd にいたる REE の存在度パターンを検討した結果, これらが相互に MASUDA の第 2 方程式 (式 15) を満足する規則的な相違を示すことを見出した (Fig. 12)。このことから, 彼等は, 軽い LSE の分別濃縮が, chondrite の組成の物質から出発する分別結晶作用によって導かれるであろうと推論し, また Kilauea Iki および chondrite についての Eu のデータが正しければ, shale 中には Eu が著しく不足していることをも指摘した。この結論は一方では上記の TAYLOR (1962) に類似し, 他方では以下に触れる CORYELL *et al.* (1963) に一致するが, パターンの変化を定量的に述べた MASUDA の方程式 (15) に基づいた推論であったことは, 以後の議論を進めるために明らかな利点であった。Fig. 12 に示した規則性は, その基礎とした式 (15) が log-linearity の式 (17) と同等であるために, 各試料中の REE 存在度を chondrite

中のそれで割って原子番号順にプロットすれば、それぞれ log-linearity が現われるはずである。Figs. 13-14 には、MIMAMI (1935) の shale, SCHMITT *et al.* (1961) の Kilauea Iki-22 basalt についてこの有様を示した。

4. MASUDA - MATSUI の模型

4-1

この log-linearity のもつ意義に関する考察は、MASUDA (1963 a) によって開始された。彼は式 (14) から出発して、次のことを指摘した。

液相から成る系に、元素 A, B, C, ... が最初 A^0, B^0, C^0, \dots の量だけ存在したとする。(以下 La 以下の LSE を原子番号の順に A, B, C, ... であらわす。たとえば $A = \text{La}$; $B = \text{Ce}$; $C = \text{Pr}$; など。) ここからある時期に A, B, C, ... がそれぞれ $\Delta A, \Delta B, \Delta C, \dots$ ずつ微量に固相として晶出し、系外に去るとする。

この過程がくりかえされてゆくとき、液相で log-linearity が常に成立しているためには、A, B, C, ... と $\Delta A, \Delta B, \Delta C, \dots$ との間に式 (14) を満足する関係が成立しているはずである。いま式 (14) で $E_l = A$; $E_m = B$; $E_n = C$ としてこれを変形すれば、

$$\frac{\frac{\Delta B}{B} - \frac{\Delta A}{A}}{\frac{\Delta C}{C} - \frac{\Delta A}{A}} = \frac{1}{2} \quad (18)$$

を得る。同様な関係が B, C, D; C, D, E; ... に成立するから

$$\frac{\Delta A}{A} - \frac{\Delta B}{B} = \frac{\Delta B}{B} - \frac{\Delta C}{C} = \dots = -\delta \quad (19)$$

のような等差数列が成立すれば、液相では log-linearity が保たれる。(すなわち $\log(A/A^0)$; $\log(B/B^0)$; $\log(C/C^0)$; ... が等差数列をなす。)

また、液中に残った A の量の A^0 に対する比 (A/A^0) (liquid retained fraction) と、“removal ratio” なる量すなわち

$$d = \frac{(\Delta B/B) - (\Delta A/A)}{(\Delta A/A)} = \frac{\delta}{(\Delta A/A)} \quad (20)$$

とによって、log-linearity 図での勾配が決定される。したがって、もし勾配と “removal ratio” (d) が与えられれば、各元素の liquid retained fraction が求められる。

また、liquid retained fraction E_i/E_i^0 が log-linear ならば、solid として失われた fraction は $1 - (E_i/E_i^0)$ であるから、これは上に凸な曲線になるはずである。MASUDA は、この曲線の形だけから removal ratio (d) を求め得ることを見出し、SCHMITT *et al.* (1962) の得た Norton County achondrite (§ 6-1 参照) の chondrite normalized pattern (Fig. 23) が上に凸であるので、このパターンを解析し、 $d \approx 0.3$ を得た。(Norton County の解析は、§ 6-1 で別な方法を用いて説明する。)

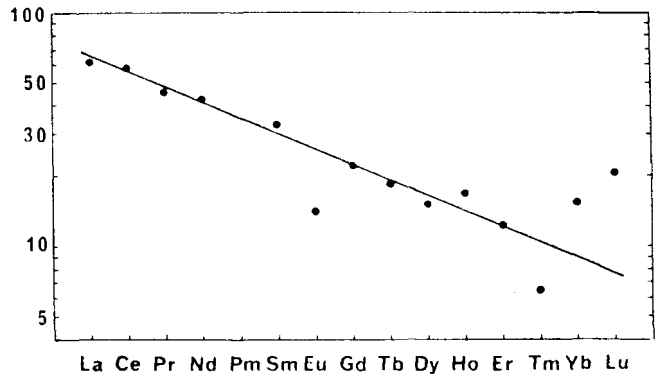


Fig. 13. Chondrite-normalized rare-earth pattern in composite shales analysed by MIMAMI (1935). $s = 1.167$.

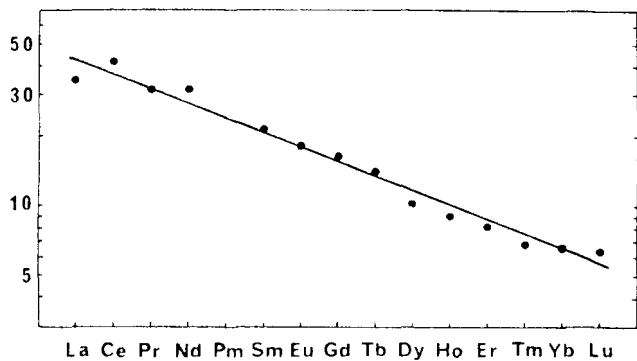


Fig. 14. Chondrite-normalized rare-earth pattern in Kilauea Iki-22 basalt analysed by SCHMITT *et al.* (1961). $s = 1.154$.

以上のような MASUDA の考えに従えば、log-linearity は分別沈澱における液相の特徴であるということになる。逆に、固相から成る系があって、これが完全な固相内の平衡を保ちつつ部分溶融をおこし、生じた液相が逐次除去される模型を考えれば、今度は固相において log-linearity が成立し、液相では上に凸なパターンが得られることになる。しかし、これはありそうにない。なぜならば第1に、固相内部での完全な拡散は望めないし、第2に、Hawaii の basalt のように明らかに液相であったものが log-linearity を示す一方、Norton County achondrite のように生成時に固相であったと考えられるものがそれと対照的なパターンをみせるからである。ただし、log-linearity を基礎づけた式(2)ないし式(15)がもとをただせば REE 鉱物についての考察から導かれたものであるのに、REE 鉱物がはたしてたとえば basalt のような“frozen liquid”であるかどうかははっきりしないのは不都合であるように見える。現に MURATA *et al.* (1953, 1957) は、分別沈澱で分化した固相として REE 鉱物を取りあつかっている。この問題についてはのちに解釈を与えよう (§4-3)。

4-2

地球全体の平均組成を chondrite の平均組成に等しいか、ないしは非常に近いと考えたとき、地殻の組成が特異なものであることはよく知られている。そうしてこれが地球全体に及んだ分化作用の結果であることも従来漠然とながらも考えられてきた。しかし地殻における特定の元素の濃縮について明確な模型をたてて定量的に扱う試みはなされなかった。

MASUDA and MATSUI (1963, 1964a) は、地殻物質にみられる REE の log-linearity を、地殻の起源に結びつけた全地球的過程の結果と考え、MASUDA (1963a) の示した分別沈澱の過程を全地球的規模に拡大して適用することによって、地殻における REE 濃度を定量的に説明することに成功した。さらにこれに伴って全地球的な分別結晶作用における平均的なみかけの分配係数を導入することによって、解析を一段と容易にするとともに、REE に限らず他の元素に対しても上の考えを拡張する基礎を与えた。以下その概要を説明する。

はじめ液相 W から成る系があって、その量を W とする。ここに元素 A が含まれ、その量を A とする。 W の一部が固化して液相から失われ、これに伴って A の一部も失われるとき、 A の分配係数を k_A とすると

$$(dA/dW) / (A/W) = k_A \quad (21)$$

この過程を通して k_A が一定に保たれたとして式(20)を積分すれば

$$\log(A/A^\circ) = k_A \log(W/W^\circ) \quad (22)$$

ここで A° , W° はそれぞれ最初の A および W の量をあらわす。 A/A° (A の liquid retained fraction) を f_A とあらわし、 W/W° (liquid fraction of bulk medium) を f_W とあらわせば

$$\log f_A = k_A \log f_W \quad (22')$$

いうまでもなく、固化した fraction は $1-f_W$ 、固相に入った元素 A の fraction は $1-f_A$ である。

液相中の元素 A の濃度 C_A は

$$C_A = \frac{A}{W} = \frac{A^\circ f_A}{W^\circ f_W} = C_A^\circ \frac{f_A}{f_W} \quad (23)$$

したがって式(22')を参照して

$$\log\left(\frac{C_A}{C_A^\circ}\right) = \log R_A = -(1-k_A) \log f_W \quad (24)$$

R_A は元素 A の最初の濃度に対する濃縮度である。

以上の取扱いは、RAYLEIGH distillation (RAYLEIGH, 1896) と同形式であり、かつ共同沈澱における logarithmic distribution (DOERNER and HOSKINS, 1925) の解析に用いられてきたものでもある。しかし、これを log-linearity の解析に応用すると、下のように別の様相が現われる。

式(24)を検討すれば、液相に log-linearity をもたらずには k_i が一連の元素 A, B, C, \dots に対して等差数列をなせばよいことがわかる [式(21)を式(19)と比較]。すなわちこの k_i の公差を D とすれば

$$\log R_A = (k_A - 1) \log f_W \quad (25a)$$

$$\log R_B = (k_A + D - 1) \log f_W \quad (25b)$$

$$\log R_C = (k_A + 2D - 1) \log f_W \quad (25c)$$

.....

log-linearity 図における直線のかたむきを“勾配係数” s とあらわせば、これは D , k_A , f_A と次のような関係にある。

$$\log s = \log \frac{R_A}{R_B} = \log \frac{f_A}{f_B} = -d \log f_A \quad (26)$$

ここに $d = (D/k_A)$ である。

これらの関係を地球全体の分化に適用するにあたって、次のことを仮定した：1) 地球の岩石圏はある時期に完全な溶融状態にあった。2) この溶融体が次第に固化してマントルと地殻が形成された。3) この固化の際に液相と固相との間の REE の分配係数は一定に保たれた。4) 地球の REE の相対存在度は chondrite のそれに等しかった。[仮定 3) は、上述のように計算の簡単化のためにたてられたものである。log-linearity のためには、LSE の分配係数が原子番号の順に等差をなす性質がこの分化を通して成立していたとすればよい。仮定 3) によって求められる分配係数は、その場合ある over-all mean value に相当する。] また、今日の地殻の原形は、2) の過程の最後の段階における液相に対応するものと考ええる。

REE の分配係数を求めるためには、式 (25)、式 (26) のパラメータのえらび方によっていくつかの方法がある。いま仮定4) を更に進めて、4) 地球の REE の存在度そのものが chondrite のそれに等しい、とすれば、地殻での存在度に適当なデータを採用して R_A が定まり、また、地殻の量を適当な地球のモデルに従って採用して f_w を定めれば式 (24) から直ちに k_A (La に対する分配係数) が得られる。さらに f_A は以上のデータから計算され、かつ s を既知として式 (26) から d が求められ、これを用いて Ce 以下の分配定数は逐次求め得ることになる。

しかし MASUDA and MATSUI は、Norton County achondrite について MASUDA (1963 a) が得た $d=0.30$ を、地球にもあてはめ得るものと考え、逆に地球全体の REE 含量を推定する方法をとった。 d は地球化学的反應に際しての REE 相互の類似性を表わす量であるから、achondrite での値を地球に適用することは、一見するほど乱暴ではないものと考えられた。

さて、Fig. 13 あるいは Fig. 14 でみられるように、 $s = 1.16 - 1.17$ の勾配が地殻の特徴であると考え、かつ d をほぼ 0.3 程度として La の liquid retained fraction (すなわち地殻中の La の総量と、全地球での La の総量との比) を式 (26) から求める。 s および d にくらかはばをもたせて計算した結果は Table 5 のようである。

いま $f_{La} = 0.59$ を採用し、地殻における La の存在度に MINAMI (1935) の与えた shale の値 18.3 ppm を用い、さらに f_w として BULLEN (1953) の与えた地球のモデルにおける岩石圏に対する地殻の割合 1/82 を採用すれば、最初の溶融体中の La 存在度として

$$18.3 / 0.59 / 82 = 0.38 \text{ (ppm)}$$

Table 5. Estimation of f_{La} in the Earth's crust.

	$d = 0.20$	0.25	0.30	0.35
$s = 1.15$	0.50	0.57	0.63	0.67
1.16	0.48	0.55	0.61	0.65
1.17	0.46	0.54	0.59	0.64
1.18	0.44	0.52	0.58	0.62

を得る。もし地球の核に REE が含まれていないとすれば、地球全体の La 存在度はこの 0.68 倍すなわち 0.25 ppm となる。chondrite 中の La 存在度は 0.15—0.46 ppm の範囲をもち、平均 0.30 ppm である (SCHMITT *et al.*, 1964)。上の計算値との一致は著しいものがある。

式 (22) に $f_{La} = 0.59$, $f_w = 1/82$ を入れて La の分配係数 k_{La} が求められ、0.12 を得る。 k_{Ce} は $0.12 \times (1 + 0.3)$, k_{Pr} は $0.12 \times (1 + 2 \times 0.3)$, ... と各 LSE の分配係数が計算される。その結果は Table 6 にまとめられている。

Table 6. Calculated partition coefficients for lanthanum series elements.

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd
0.12	0.16	0.19	0.23	0.26	0.30	0.34	0.37
Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
0.41	0.44	0.48	0.52	0.55	0.59	0.62	

このようにして、仮定4) は Norton County achondrite の d を用いることによって仮定4) から導き出され、したがって a) MINAMI (1935) の REE 存在度、b) 地球の chondrite 模型 [4')], c) BULLEN (1953) による地殻の量、d) Norton County から得た d が相互にほぼ無矛盾であることが明らかになったことになる。そこで逆に、仮定4') をたてて、c) および d) を採用すれば、地殻における REE 存在度として a) に近い値を再現することができるし、a) および b) を採用すれば地殻の規模として c) に近い値を得ることができるわけである。

4-3

地球がかつて一旦溶融状態を経過し、その結果として地殻 (の原型) が生じたとする考えは、珍しいものではないけれども、地下のどこかに明瞭な化学的不連続がある (MOHOROVICIC 不連続面がしばしばこれに比定される) とみなす考え方との調和は容易でない。上の模型で

は、さしあたってある時期の残液の組成が地殻(の原型)のそれに相当するとしたけれども、その液が突然固化したと考えるのは不自然なようであり、固化がその先まで連続的に進んで行き、どこにも不連続がなかったとする推論の方が妥当であるように見える。

MOHOROVICIC 面がそれであるか否かにかかわらず、どこかに化学的不連続面の存在を考えようとするとき最も簡単な模型はマントルにおける basalt の生成の類推によって与えられる。マントルは peridotite のような超塩基性岩石から成ると信じられ、かつ basalt がマントル内で生成されることは確実であるから、このときに固相-液相間の組成の差が生ずる。現在地殻はマントルから basalt の形で物質の供給を受けつつあるから、これを過去に延長すれば、マントルから basalt などによって物質が供給され、これが蓄積されたものが地殻であるとする考えが成立する。

しかし、MASUDA and MATSUI (1963, 1964 a) は、このような機構だけによって地殻物質における REE の濃縮と分化を同時に説明することは、chondrite 模型をとる限り不可能ではないにしても甚だ困難であると結論した。以下これを検討してみよう。

マントル物質からの basalt の生成は、普通に partial melting (BOWEN, 1928, pp. 315 f.) あるいは zone melting (HARRIS, 1957; VINOGRADOV, 1961) によるものと考えられている。まず partial melting をとりあげれば、この過程が微量元素に対してみかけの分配係数

を考えてよい状況下でおきるとき、液相における濃縮度を R とすれば、 R はみかけの分配係数 k ととけた fraction f によって次のように与えられる。

$$R [f + k(1 - f)] = 1 \quad (27)$$

いま一様な chondrite の組成のマントルからの partial melting を考える。所要の濃縮を招くように定めた k は f に強く依存し、逆に k を一たびセッットすれば、REE のパターンは f によって大幅に変化する。そのうえ、 k の値は非常に小さく、かつ相互の差が非常に大きい。この事情を Fig. 15 に示す。Fig. 15 は $f = 0.01$ のとき chondrite から地殻物質が導かれるように k を定めて作られたものである。その k は Table 7 にかかっている。

Table 7. Apparent partition coefficients in the partial melting of uniform chondritic mantle.

La	0.0068	Ce	0.0093	Pr	0.0123	Nd	0.0202
Sm	0.0249	Eu	0.0303	Gd	0.0369	Tb	0.0442
Dy	0.0530	Ho	0.0631	Er	0.0747	Tm	0.0890
Yb	0.103	Lu	0.121				

Table 7 の値は次のような理由でありそうにない。すなわち、1) 珪酸塩溶融体と珪酸塩結晶との間には、金属イオンの環境に本質的な相違はなく、したがってあまりに小さい分配係数はエネルギー的にみて考えにくい；

2) REE の相互の類似性から考えて、La と Lu との間に 20 倍近い差があると思うのは困難である。さらにそのみでなく、このような過程で log-linearity を常に成立させようとするれば、極めてその場限りの k をそれぞれの場合に仮定する必要が生ずるのであろう。また、 f の値を大きくとれないことも重要で、その結果地殻すべてをまかなうためにはマントル全体にわたる partial melting を考えざるを得なくなる。

Zone melting による濃縮は次の式で与えられる (Harris, 1957):

$$R = \frac{1}{k} - \left(\frac{1}{k} - 1 \right) \exp(-kl) \quad (28)$$

ここに l は "effective plate number" すなわち、溶融帯が通過する全長 Λ と溶融帯の長さ λ との比 (Λ/λ) である。ここではある漸近値 ($1/k$) が存在するので、partial melting におけるような不安定さはある程

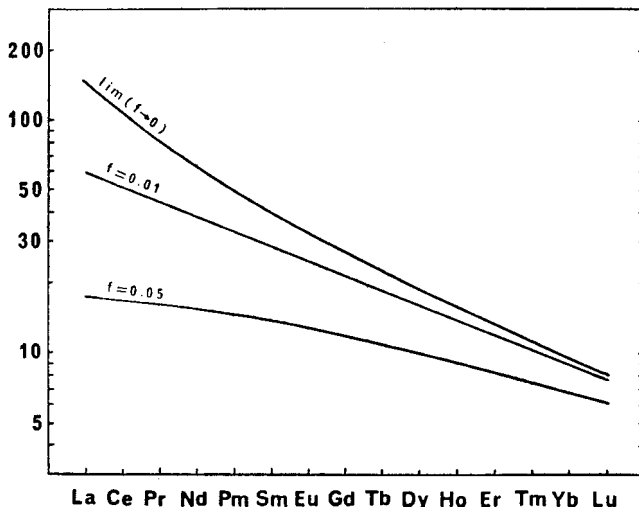


Fig. 15. Partial melting of the uniform chondritic mantle. Partition coefficients for individual rare-earth elements are set to give the log-linearity when $f = 0.01$ (Table 7). Note the strong dependence of pattern on f .

度消去できるけれども、 k を非常に小さく (すなわち $1/R$ 以下に) とらなくてはならない難点はそのまま残る。

結局、 k をできるだけ大きく、かつ各 REE の k の差をできるだけ小さくしようとすれば、上のような分別沈澱模型を必然的に採用せざるを得ない (§7-1 参照)。

さて、以上のように log-linearity を液相の示す特性と考えると、REE の濃縮と分化が簡単に説明されることが明らかになったけれども、その基礎になった式 (2) ないし式 (15) が REE 鉱物 について得られたものであるという一見した論理的矛盾はすでに注意した。これに対しては、恐らく次のような説明がもつともらしく思われる。

いま例として La, Ce, Nd が式 (15) に従って chondrite の組成から分化したとする。このとき液相における Ce, Pr, Nd の相対存在度は Fig. 16 に実線で示したように変化する。この上の点 a, b, c, d, e について、Table 6 にかかげた分配係数にしたがって共存する固相における相対存在度を計算すると、図でそれぞれ a', b', c', d', e' として示したようになる。(液相の点と固相の点を結ぶ線は、分別結晶作用の通例として、実線で示した曲線の接線になっている。) ここで明らかのように、固相か液相かの区別は、このような図においては実際上不可能なのである。

これに対して MASUDA-CORYELL 式の図では、たとえば Norton County achondrite の図 (Fig. 23) にみられるような、固相であることに起因するとみなされる log-linearity からはずれが明示される。それは、Fig. 16 のような場合と異なり、広い範囲にわたる元素について展望がきくために、Fig. 16 のわずかな差が集積して現われてくるためである。

5. MASUDA の規則

5-1 REE の分配係数の解釈

以上のような考察の結果、La から Lu にいたる LSE の分配係数が原子番号と直線関係にあることが導かれたけれども、これを他の REE すなわち Y, Sc に適用できないことは明白である。原子番号よりも化学的性質に直接影響するパラメーターが存在し、これが La-Lu に対して原子番号と簡単な関係をなしているものと考えるのは自然なことである (MASUDA, 1957)。

MASUDA (1963 b) は、このパラメーターが

イオン半径の逆数であることを推定した。現在のところ REE のイオン半径には Table 1 にかかげた 2 組の値が基本的なものとして得られている。その一つは等軸晶系 R_2O_3 について $O^{2-} = 1.32 \text{ \AA}$ として求めた GOLDSCHMIDT *et al.* (1926) によるものであり、他の一つは等軸晶系 R_2O_3 および正方晶系 $ROCl$ について $O^{2-} = 1.38 \text{ \AA}$ として求めた TEMPLETON and DAUBEN (1954) のものである。これらの値を原子番号の順にプロットして Fig. 17 に示す。MASUDA は、両者のうち GOLDSCHMIDT の半径がなめらかでない変化をしているためにこれを却け、TEMPLETON and DAUBEN の値をとりあげた。さらに彼はこの値の逆数を原子番号に対してプロットすると、直線に近い関係が得られることを見出し (Fig. 18)、この結果から分配定数と直接に直線関係をもつものはイオン半径の逆数であることを推定したのである。

この様子を図示したのが Fig. 19 である。ここでは TEMPLETON and DAUBEN のイオン半径と、GOLDSCHMIDT のイオン半径とに対して、Table 6 にかかげた分配係数の値を十字により、また後にのべる方法によって計算した MINAMI の shale について得た値を黒丸によりプロットしてある。上述のように、計算された分配係数に対するプロットは、TEMPLETON and DAUBEN の

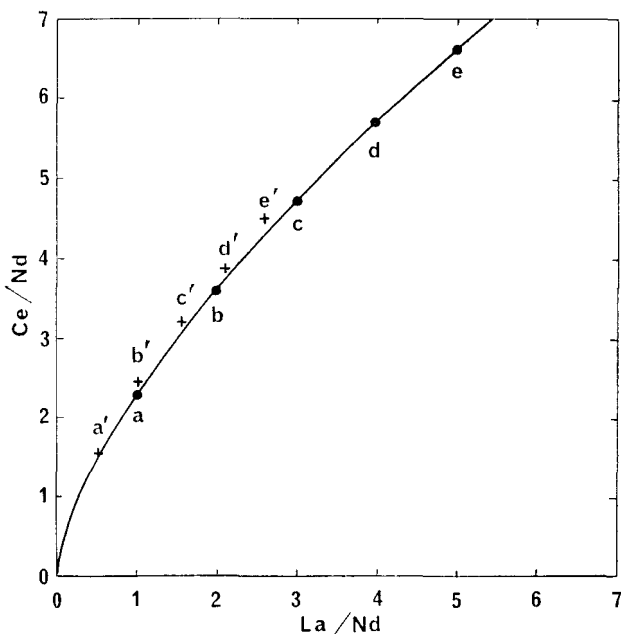


Fig. 16. Illustration of rare-earth composition in liquid and solid materials, calculated after Eq. (15) and the partition coefficients presented in Table 6. Solid circles: liquid materials; crosses: solid materials. cf. Figs. 2 and 4.

イオン半径を用いたときほぼ直線上に並ぶ。しかし残念なことに、TEMPLETON and DAUBEN の値は La から Lu までの LSE にしか与えられていないので、他の元素についても考察できるようにするために、ここに得られた直線に平行に、GOLDSCHMIDT の半径を用いたプロットに対しても線をひいてみる。GOLDSCHMIDT の半径は Gd を折点として2つの弧をなしているので、この場合1本の直線では近似できない。そのため大体の範囲を示す2本の直線をひく。

このとき、MASUDA (1963*b*) は次の重要な特徴があらわれることに気がついた。それは、GOLDSCHMIDT 半径を用いたときの直線が、 $k = 1$ の線を切る点が $1/r = 1.20 - 1.24$, すなわち $0.83 - 0.81 \text{ \AA}$ となつて、 Mg^{2+} の GOLDSCHMIDT 半径 0.78 \AA に近いことであり、さらに $k = 0$ の線を切る点が $1/r = 0.73 - 0.77$, すなわち $1.38 - 1.30 \text{ \AA}$ となつて、 O^{2-} の半径 1.32 \AA にほぼ一致することである。地球の岩石圏を形成する主要なイオンが Mg^{2+} と O^{2-} (ないしこれと Si^{4+} とから成る錯イ

オン)であることを考えて、これは偶然のことではないと考えられた。したがって、この関係は REE に限らず、他の親石元素についても同様に観察されることが予想された。

5-2 他の元素への拡張

分配係数とイオン半径の逆数との間の関係を REE 以外の元素について検討する場合に、分配係数を簡単に求める必要がある。REE の場合と同様に、地球が一旦熔融状態にあつて、これが次第に固化してきたとき、固相と液相との間の分配係数を一定とみなすことができるならば、その値は式(24)から直ちに

$$k = 1 + (\log R / \log f_w) \quad (29)$$

となる (MASUDA and MATSUI, 1963, 1964*a*)。ここで最初1であった液の量が f_w に減少したとき、問題とする成分の濃度は最初の R 倍となったとした。§4 で述べたように、地殻の平均的 REE 組成は最初 chondrite に近い組成であつた液が $1/82$ に減少したときの組成に相当するので、地殻における存在度と chondrite における存在度の比を R とおけば、式(29)は

$$k = 1 - 0.52 \log R \quad (30)$$

となる。地球には全質量の32%を占める核が存在し、一般にこれは遊離の金属から成ると考えられている。もし問題とする元素がこの中には含まれないとすれば、

$$k = 1.09 - 0.52 \log R \quad (31)$$

となる。ただし、地球の核の質量は上述のようにはなほ大きく、したがって地球が chondrite と同様な組成をもつと仮定したとき、そこに含まれる Fe および Ni がすべて還元されて核に集中したとしても、これほどの大きさの核は生成し得ない。すなわち、地球に chondrite 模型をとる限り、核に Fe, Ni, Co など親鉄元素以外の成分も含まれていると考えざるを得ず、したがって式(31)は決して厳密なものではない [松井

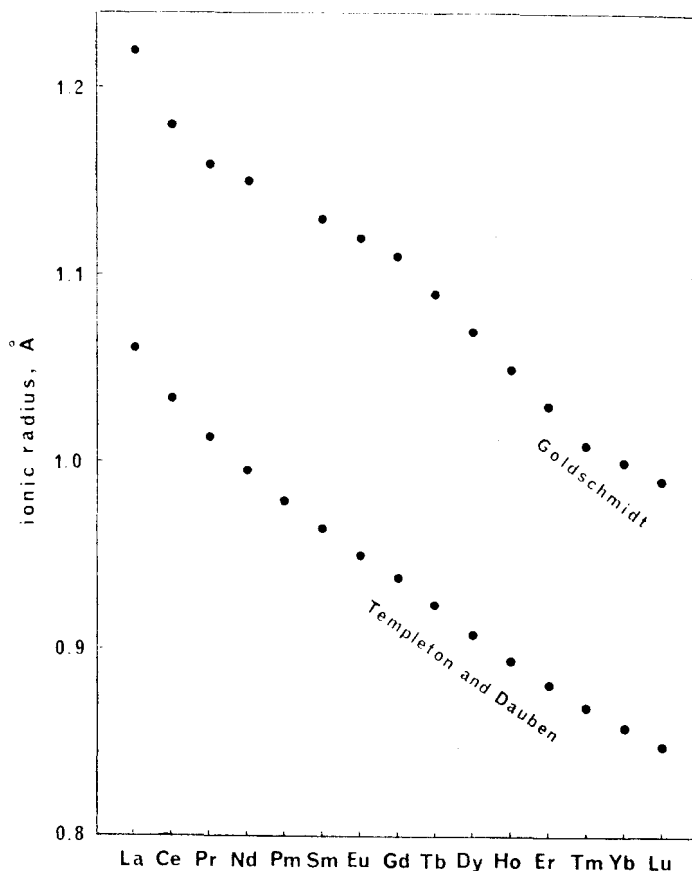


Fig. 17. Ionic radii of lanthanum series elements.

(1962)参照]. 一方 MASUDA (1963 *d*, 1964 *e*)は, Fe のイオン半径に MASUDA の規則を適用し, 地球を形成する chondrite 質物質のうち 83% が酸化物として存在すると推定し, k を求める式を次のように与えた.

$$k = 1 + \log(0.83 R) / \log f_w \quad (29')$$

以下の議論では, 得失が直線的に明らかかな式 (31) を用いて k を求める. 式 (29') はこれよりわずかに小さな値を与えるが, k の値が極めて小さい場合を除き重大な不一致をひきおこすことはない.

さて, 式 (29) から明らかかなように, もし特定の時期の液相を代表する試料についてすべての元素の含量が知られていれば, 各元素について f_w は共通であるから, $\log R$ が直接 $1/r$ と直線関係にあるはずである.

MASUDA (1963 *b*, 1963 *d*, 1964 *e*) は, これらの関係をたしかめるべく, Na-K-Rb-Cs; Mg-Ca-Sr-Ba; Zr, Hf-Th-U についてひろく検討を加えた. しかし, 実際にデータを文献から集めるときに, 次のような困難がある. すなわち, 第1に各元素の定量が同一試料について行われていることはほとんどなく, したがって f_w を共通とみなし得ないこと; 第2に, chondrite 相互に含量の著しい変動がある場合があること; 第3により分析値がない元素があることなどである. 第1の点についてみれば, 標準岩石試料 G-1; W-1 は貴重な例外的存在であるが, Figs. 28-29 に示すように REE パターンは単純な log-linearly をもたないので, この目的には不適当である. 第2の点に関して例を示せば, REE 自身 carbonaceous chondrite と enstatite chondrite とではほぼ2倍の差があり, Cs にいたっては 0.0037-0.19 ppm にわたる変動が報告されている (SMALES *et al.*, 1964). 第3の点につ

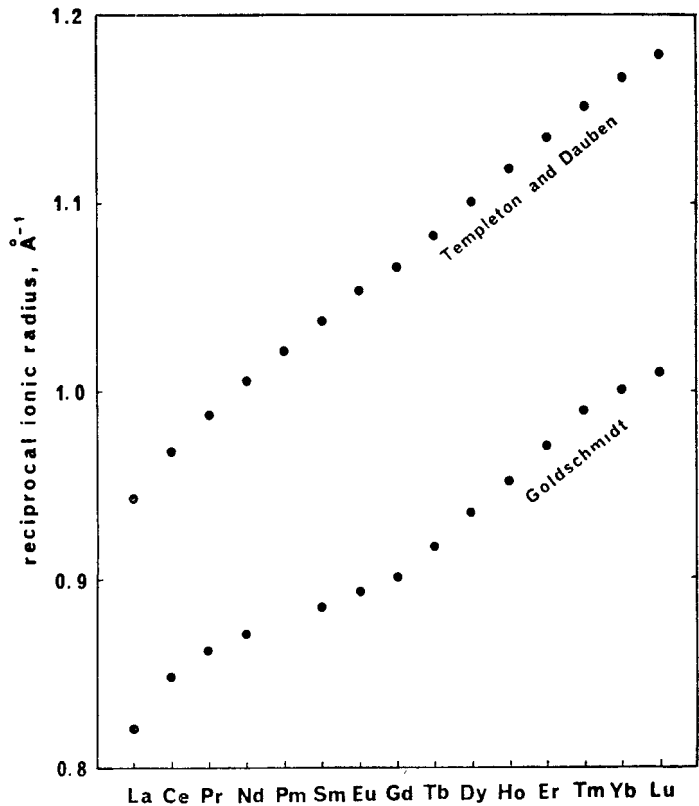


Fig. 18. Reciprocal ionic radii of lanthanum series elements.

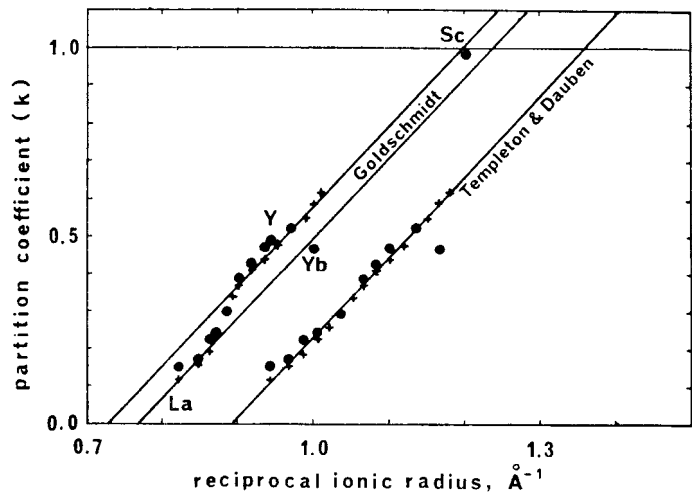


Fig. 19. Partition coefficients of rare-earth elements plotted against reciprocal ionic radii. Solid circles: partition coefficients calculated from the data on composite shales after Eq. (31); crosses: those given in Table 6.

いては、地殻の岩石について Cs に関するデータは不十分であり、Ba のデータはよいものがなく、Hf にいたってはほとんどデータがない。

これらの困難にもかかわらず MASUDA (1963 *b*, 1963 *d*, 1964 *e*) は、現在までのデータを用いて上述の法則性がほぼ確実に成立していることを示すことができた。彼は、chondrite 中の存在度については主に MASON (1962) の総括を用い、かつ地殻物質については、REE に関する考察の際に規則性がよく成立していると判断された塩基性火成岩に対する TUREKIAN and WEDEPOHL (1961) および VINOGRADOV (1956) の総括を主として採用した。Figs. 20-22 はアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素および Zr, Hf, Th, U に対する図である。

これらは MASUDA (1964 *e*) の採用したデータを用いて REE に対する Fig. 19 と同じ形式に書きかえたものである。また Fig. 21 には $f_w = 1/82$ に対する k を濃縮係数 (R) と対比させ、併記した。さらに REE に対する Fig. 19 には Y を含めた MINAMI の shale の分析結

果および MINAMI の分析したものと同一の試料に対する WEDEPOHL (1960) の Sc の分析結果をもあわせてかけた。MINAMI (1935) の結果のうち原子番号が奇数の重希土すなわち Ho, Tm, Lu は存在度がきわめて低いので、分析精度を考慮して除外し、かつ異常を示して

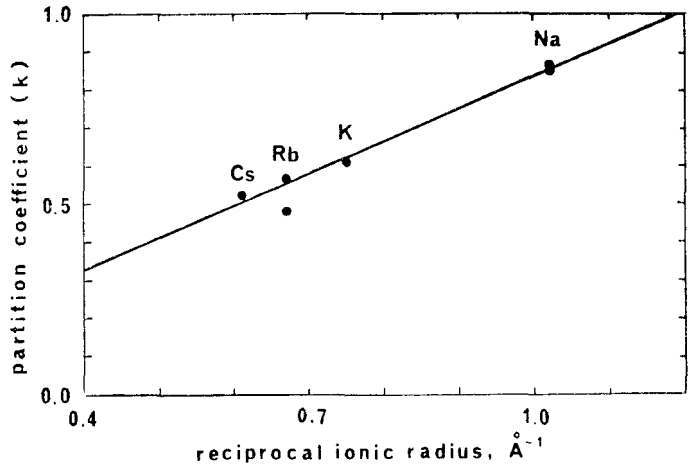


Fig. 20. Partition coefficients of alkali metals plotted against the reciprocal ionic radii.

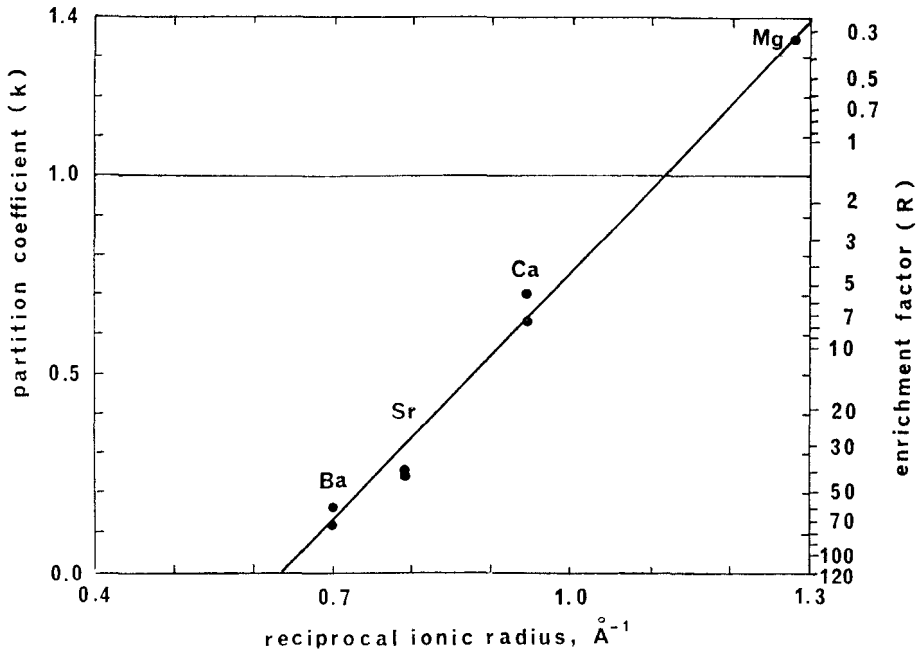


Fig. 21. Partition coefficients of alkaline earth metals plotted against the reciprocal ionic radii.

いるものと判断される Eu (MATSUI and MASUDA, 1963; CORYELL *et al.*, 1963) をも除外した。

Figs. 19-22 にみる分配係数 (あるいは濃縮度の対数) とイオン半径の逆数との関係の規則性は、完全に満足すべきものとはいえない。しかしその原因の少くとも一部が、上に述べたような基本的なデータの不備にあることは確実である。それにもかかわらず、これらの図の直線の勾配が、イオンの電荷に平行して増大しているという重要な性質をよみとることができる (MASUDA, 1963 *b*, 1963 *d*, 1964 *e*)。また、各直線が $k = 1$ を切る点の $1/r$ がほぼ等しいこととあまって、イオン半径が等しいとき濃縮度は電荷が大なるものほど大であることになる。これは GOLDSCHMIDT (1937 *b*) の通則と全く逆であり、一見不合理にみえる (*cf.* RINGWOOD, 1955)。しかし、溶融体と結晶との間のイオンの交換反応のエネルギーの絶対値が電荷とともに増大すると考えれば、上の結果は一見するほど奇妙ではない。また同一電荷の一群のイオンにおいては、大きさの差に対応するエネルギーの差が電荷を積の形で含むものと考えられ、したがって 1 個から 4 個になるにつれて、図における勾配が増大するのであろう。

以上のようにして、同一電荷をもつ元素の chondrite における存在度からみた地殻における濃縮度の対数が、その元素のイオン半径の逆数と直線関係にあり、かつ濃縮度 1 に対応するイオン半径は、電荷にかかわらず Mg と Fe の中間の値をとるという規則をたてることができる。これを MASUDA の規則とよぶことにしよう。

この規則は、これまでに扱った親石元素のみならず、Fe, Mn, Zn についても成立することが指摘されている

(MASUDA, 1964 *e*)。また、イオン半径が Mg より小さい元素 (Li, Be, Ti など) については、別な規則性があるものと思案されるけれども、元素の数が少いので確実な結論をひきだすことは困難にみえる (MASUDA, 1963 *b*)。

なお、Fig. 20 にみられるようにアルカリ金属元素では R が意外に小さく、したがって k が大きく、勾配も著しくゆるやかである。この原因の少くとも一部は、地球におけるアルカリ金属の存在度が chondrite よりも低いことに求め得るのであろう (§7-3 参照)。

6. 岩石の REE パターンの解析

6-1 Norton County achondrite

Norton County achondrite は、1948 年にアメリカの Kansas 州に落下した aubrite に属する隕石で、回収された重量 1079 kg は、石質隕石としては最大である (MASON, 1962)。その 95% 以上は enstatite から成り、この中には Fe が全く含まれていない (WILK, 1956)。

SCHMITT *et al.* (1962) によって分析された REE 含量は、現在までのところ最良の solid type のパターンを提供している。このためにこの解析は MASUDA (1963 *a*), MASUDA and MATSUI (1964 *a*)、および増田 (1964) によってくりかえし行われ、いままでに述べた REE の分別に関する理論をくみだす際に、重要な役割を果たした。以下 solid type のパターンの解析の例をかねてこれを説明する。 d を求める手法は増田 (1964 *d*) の用いたところに従う。

いま log-linearity の成立している液相から、固相が沈澱したとする。このときの分配係数を k_i とすれば、

固相中の濃度 C_i^s は液相中の濃度を C_i^l としたとき

$$C_i^s = k_i C_i^l \quad (21')$$

である。§4 に述べたように、log-linearity を保証する条件は k_i が原子番号に対して直線的に変化していることである。したがってこの場合の k_i もそのような性質であったと考える。このとき、固相のパターンは上に凸の曲線になる。いま、液相のパターンは未知で、固相のパターンのみが与えられているとき、 C_i^s を等差数列をなす k_i' でそれぞれ割

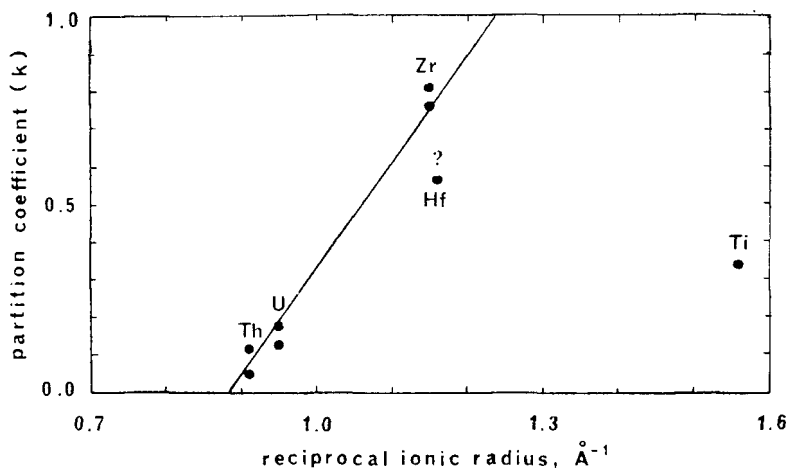


Fig. 22. Partition coefficients of quadrivalent lithophile elements plotted against the reciprocal ionic radii.

って仮想的な C^L を求めたとき [式(21)参照], これによって log-linearity を再現することができれば, 等差数列 k'_i の d [式(26)参照] と, 真の分配係数のなす等差数列 k_i の d とは等しい. そこで, d が未知であれば, k'_i において d をいろいろに変えてどの値が最もよく log-linearity を再現するかをみることによって, d を推定することができる.

Norton County achondrite の母体となった溶融体の最初の REE パターンが相対的に (絶対含量はあとで検討する) chondrite と等しかったとし, La を 1 に規格化してパターンをかくと Fig. 23 の最下段のようになる. この値を, $k'_{La} = 1$ で, d がそれぞれ 0.1, 0.3, 0.5 であるような等差数列をなす k'_i で割って得たパターンは, それぞれ Fig. 23 にあわせて示したようになる. ここでみられるように, $d = 0.3$ にとった場合に最も直線に近いパターンが得られる. 増田 (1964d) によれば, 最小自乗法によって最もよく直線に近づけたとき, $d = 0.296$

である. したがって Norton County achondrite のデータを用いる限り, $d = 0.3$ はよい近似である.

さて, log-linearity が成立するとき, その勾配係数 s [式(26)をみよ] と, 濃縮度 R との間には式(23), (24) (26) を用いて

$$\log R_A = \left(\frac{1}{k_A} - 1 \right) \cdot \frac{1}{d} \cdot \log s \quad (32)$$

の関係があることがわかる (MASUDA and MATSUI, 1964a). したがって式(32)で d, s が既知であるとき, R_A を定めることができれば (すなわち chondrite 中の含量と解析しようとする solid type の岩石の母体となった溶融体での最初の含量を等しいとすれば), k_A が求められ, 逆に k_A が既知ならば (§ 4 では地球のデータを併用して求めてある) R_A が定まり, 母体での REE 含量がわかる.

しかし, Norton County のような solid type の物体については, R_A を直接に定めることはできない. それは, 既知の量は R_A^S であつて, R_A 自身は k_A を次のように含むからである:

$$R_A = \frac{R_A^S}{k_A} \quad (33)$$

ここに R_A^S は固相での濃度と母体での濃度の比である. そのため式(32)は

$$\log R_A^S = \left(\frac{1}{k_A} - 1 \right) \cdot \frac{1}{d} \cdot \log s + \log k_A \quad (34)$$

となり, 既知の R_A^S, s, d から k_A を解析的に解くことはできない.

Fig. 23 で $d = 0.3$ としたとき, $s = 1.08$ と求められるので, 式(34)に, これらの値と, $R'_{La} = 0.21/0.30 = 0.70$ を入れ, 逐次近似法によって解けば, $k'_{La} = 0.133$ を得る. これは Table 6 に示した地球のデータを併用した値 0.12 にほぼ一致している.

逆に $k'_{La} = 0.12$ と, 上記の d, s とを与えて式(32)から Norton County achondrite の母体での La の初濃度を求めれば, 0.28 ppm を得る. これは chondrite 中の

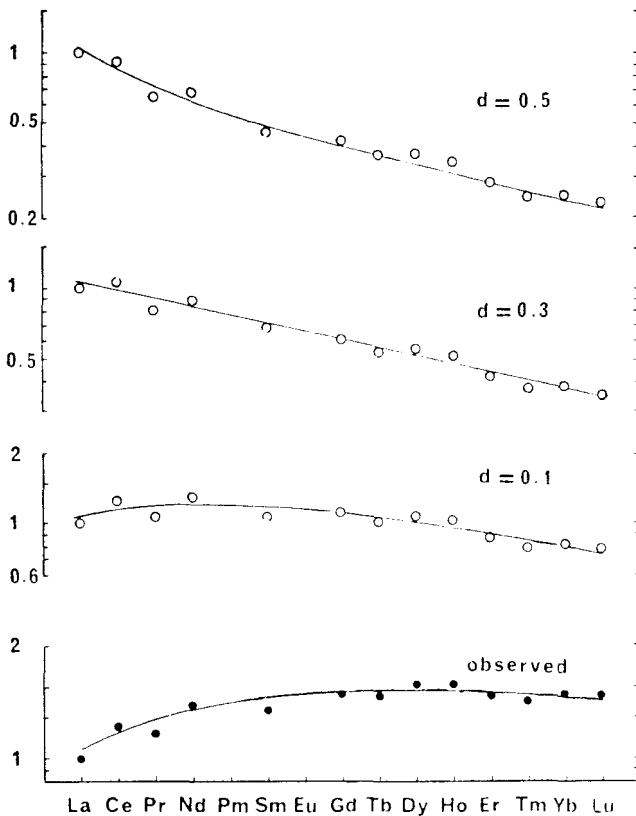


Fig. 23. Chondrite-normalized pattern, relative to La, in Norton County achondrite (SCHMITT *et al.*, 1962) plotted as solid circles, and patterns of hypothetical conjugate liquid materials with some assumed d values. The best log-linearity is obtained when $d = 0.3$.

La 含量にはほぼ一致する。

Fig. 23 におけるプロットの散乱からみて、これほど
 精細な計算を実行することの妥当性には疑問があるけれ
 ども、理想的な場合には、固相のパターンを解析すると、
 その母液の最初の相対的 REE パターンが chondrite と
 同じであったと仮定できれば重要な値 d が得られ、さら
 に最初の濃度も chondrite に等しいと仮定できれば分配
 係数が求め得ることは注目すべき点である。液相の解析
 では式 (32) にみるように d と k を独立に求めることが
 できないことを考慮すれば、solid type の物質の特別な
 重要性は明らかになるであろう。

6-2 log-linearity を示すパターンをもつ岩石

i) ヨーロッパ産古生代および日本産古生代中生代頁岩平
 均試料 (MINAMI, 1935)

この分析結果は、§ 4 に示したように、全地球的規模
 の REE の分化から REE の分配係数を定める際に、
 基本的資料となったものである。このパターンはすでに
 Fig. 13 にかかげてある。ここでは、Eu における異常を
 別としても、Ho, Tm, Yb, Lu で log-linearity からのほ
 ずれがみられる。HASKIN and GEHL (1962) は、この
 パターンにおいて、Eu-Lu の間で R が事実上一定と解
 釈し、のちに述べる彼等の堆積岩についての結果 (Fig.
 25) と本質的に同一のものとした。彼等によれば、Eu-Lu
 における仮想的直線 (ほぼ水平と考えられた) からの
 はずれは、すべて分析誤差ということになる。しかし注
 意すべきことは、log-linearity からの異常とみなされる
 元素は、Yb を除いてすべて原子番号が奇数で、それぞ
 れの隣接する元素からみて存在度が小さいことである。

実際、MINAMI による X線分光分析では、
 標準物質に奇数番号元素は加えられていない
 し、さらに Eu, Tm の分析線はそれぞれ Pr,
 Sm のスペクトルとそれぞれ重なっていたた
 めに、これらについてはさらに間接的な手法
 がとられている。この点を考慮すれば、裏に意
 味のある異常は Yb のみにあるものとみなす
 ことができる。この原因は MASUDA (1962) の
 指摘したように、重い REE に選択的にはた
 らいた分別作用の反映であるかもしれない。

Fig. 13 において Eu, Ho, Tm, Yb, Lu
 を除外して勾配係数 s を求めれば、すでに述
 べたように、1.167-1.172 を得る。式 (32)
 に $k_{La} = 0.12$, $d = 0.30$ を入れれば

$$\log R_{La} = 24.4 \log s \quad (35)$$

を得るが、ここに上の s を入れれば、 $R_{La} =$

42.5-47.2 となる。地球の平均 La 存在度に chondrite の
 値 0.30ppm を採用し、核に La が入らない [すなわちも
 との溶融体中の La 含量 = $0.30 \times (1/0.68) = 0.44$ ppm] と
 すれば、この R_{La} に対応する La 含量は 18.7-20.8 ppm
 となり、実測値 18.3 ppm、あるいは Fig. 13 の直線が示す
 値 19.5 ppm とよく一致する。§ 4 ではこの頁岩のデー
 タ $s = 1.170$; La = 18.3 ppm を用い、BULLEN のマントル
 と地殻との重量比を採用したとき、全地球における存在
 度が chondrite のそれにほぼ等しいことを導いたが、こ
 こではそれを逆算してみたことになる。

ii) Kilauea Iki-22 basalt (SCHMITT and SMITH, 1961;
 SCHMITT *et al.*, 1963)

マントルから初生的な物質として上昇してきたと考え
 られるこの basalt が MINAMI の分析した頁岩と同様の
 パターンを与えることは、REE の分化が地殻内部だけ
 での現象ではないことを指示するものとして、§ 4 に述
 べた推論をくみだてる際に有力な支柱となった。そのパ
 ターンはすでに Fig. 14 にかかげてある。ここで s は
 1.154 内外で、式 (35) を用いれば La 含量は 14.5 ppm
 である。実測値は 10.5 ppm で、また直線の与える値は
 12.6 ppm である。

iii) Ascension, Tutuila および Kilauea の basalt (CHASE,
 WINCHESTER, and CORYELL, 1963)

CHASE *et al.* は 3 種の大洋性玄武岩について La, Eu,
 Dy を定量した。その結果は Fig. 24 にまとめてかかげ
 てある。はじめ CORYELL *et al.* (1963) が Kilauea Iki
 basalt (SCHMITT and SMITH, 1961) から log-linearity
 を導いたのは、このような少数の成分についての結果を
 効果的に利用する直接的目的があったものと推定される。

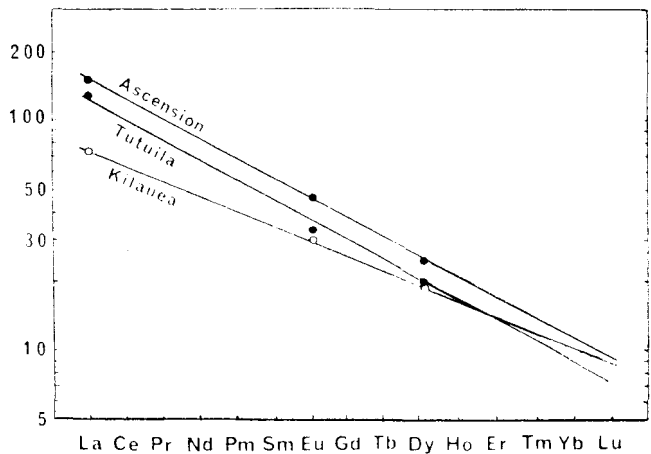


Fig. 24. Chondrite-normalized pattern in oceanic basalts, analysed by CHASE *et al.* (1963). The slope coefficients (s) are 1.21 for Ascension and for Tutuila and 1.16 for Kilauea.

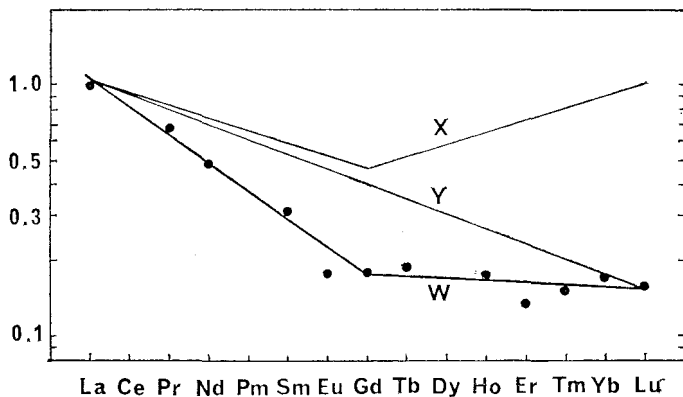


Fig. 25. Chondrite-normalized pattern, relative to La, in the "average sediments" (solid circles) by HASKIN and GEHL (1962). The idealized pattern (*W*) can be interpreted as the superposition of a monotonous pattern with $s = 1.145$ (*Y*) and a symmetrical pattern (*X*). After MASUDA (1963 *a*).

log-linearity がこの場合も成立するものと仮定して s を求めれば, Tutuila (Samoa) および Ascension Island の basalt に対してはほぼ 1.21; Kilauea basalt に対して 1.15 - 1.16 を得る. 式(36)によれば, $s = 1.21$ に対応する La 含量は約 47 ppm であり, 一方実測値は 38.1 ppm (Tutuila) および 44.6 (Ascension) である. また Kilauea basalt に対しては上述のように $s = 1.154$ に対して La 含量 14.5 ppm と計算されるが, 実測値は 22.2 ppm とやや大きい. Fig. 24 によれば, Tutuila basalt と Kilauea basalt とに対する直線が交叉しているけれども, このようなことは § 4 に述べられたようなモデルからは予期されないところである [特に式(24)参照]. これらの点を考慮すれば, モデルを厳密にとることが無理か, あるいはデータに誤差があることが推定される. この場合は点の少なからみて, 後者の可能性が大きいであろう.

6-3 屈曲点のあるパターンをもつ岩石

i) 平均堆積岩 (HASKIN and GEHL, 1962)

HASKIN and GEHL (1962) は, 堆積岩で軽い LSE が濃縮しているという MINAMI (1935) の結果をたしかめることを目的として, 頁岩, 砂岩, 石灰岩など 12 種の試料を分析した. この一例は Fig. 26 に示してある. 彼等はこれらのうち Precambrian に属するものを除く 7 種の試料の REE 相対存在度を平均し, 堆積岩の平均 REE パターンと称するものを得た [§ 3; § 6-2 参照].

Fig. 25 にみられるそのパターン (*W*) は, Gd に屈曲点をもつ型を示している. MASUDA (1963 *a*) は, これを Gd について対称な *X* と, 単調な *Y* とに分解し, このうち *Y* の勾配係数が MINAMI (1935) の頁岩の値にほぼ一

致する値 (1.145) をもつことを示した.

このことは, 地殻では 1.15 内外の勾配係数が一般的であることを支持するものとして注目される.

ii) Mg-プロセスと Ca-プロセス

Figs. 25-30 に示したようなパターンは, いずれも La-Lu にわたる一本の直線とみなすことが多かれ少なかれ無理で, 折線として近似する方が自然である. このとき屈曲点は Tb と Ho の間にあらわれることが多い.

MASUDA (1964 *f*) は, 屈曲点にあたる REE のイオン半径 (GOLDSCHMIDT 半径で $Tb^{3+} 1.09 \text{ \AA}$, $Ho^{3+} 1.05 \text{ \AA}$) が Ca^{2+} (1.06 \AA) にほぼ一致することに着目し, つぎのように考えた.

REE の log-linearity を解析して分配係数を求めると, イオン半径が O^{2-} に等しい仮想的なイオンでは分配係数が 0 で, Mg^{2+} に相似の仮想的なイオンでは 1 になるとみなすことができた (§ 4 参照). この関係を, 分配を支配する主なイオンが Mg^{2+} と O^{2-} であることの反映と解釈すれば, Mg^{2+} にかわって Ca^{2+} が主役を勤める場合には, イオン半径が O^{2-} に等しい仮想的なイオンの分配係数が 0 で, Ca^{2+} に等しい仮想的なイオンの分配係数が 1 になるであろう. これらの場合のイオン半径の逆数と分配係数との関係を模式的に示せば Fig. 31 のようになるものと想像される.

分配係数が Mg^{2+} によって決定される分配過程を Mg-プロセスとよび, Ca^{2+} によって決定される分配過程を Ca-プロセスとよぶ.

もし分配係数が Fig. 31 に示したように Tb-Ho 付近で屈曲しているならば, REE パターンが Tb-Ho 付近で屈曲することは当然予想される.

式(35)に対応する Ca-プロセスでの La の濃縮の式は, 次のように簡単に求められる. 式(32)の右辺の係数を変形すれば $(1 - k_{La}) / (k_{Ca} - k_{La})$ となるから, Fig. 31 を参照すれば, Tb (La から数えて $i = 8$) で $k = 1$ になるときには式(32)は

$$\log R_{La}^C = 8 \log s^C \quad (36a)$$

また Dy ($i = 9$) と Ho ($i = 10$) の中間で $k = 1$ になるときは

$$\log R_{La}^C = 9.5 \log s^C \quad (36b)$$

が得られる。

もし Mg-プロセスと Ca-プロセスが引きつづいて、ないしは平行して進行したとき全濃縮度は式 (35)、式 (36) をくみあわせて

$$\log R_{La} = 24.4 \log s^M + (8 \sim 9.5) \log s^C \quad (37)$$

のように、勾配係数のうち Mg-プロセスの寄与した値 s^M と、Ca-プロセスに帰せられるべき値 s^C から求められる。しかし REE パターンのうち La-Tb (または Dy) の範囲にひいた直線の勾配係数を s^M と s^C に分離するには、さらに仮定を置く必要がある。

MASUDA (1964f) は、Ca-プロセスにおける分配係数が、Fig. 31 に示したように、 $k=1$ における屈曲点の左右に対称になっていると仮定してみた。このとき折線で表わした REE パターンの左側の s_1 は s^M と s^C の和；右側の s_2 は s^M と s^C の差になるので、 s^M と s^C をそれぞれ求めることができる。しかし、このようにして計算した R_{La} は、実測値と必ずしもよい一致をみせない。その理由はおそらく、1) Tb (あるいは Ho)-Lu の間の直線が安全には定め難いこと (たとえば Fig. 27)；2) 分配係数の左右対称の仮定が厳密に成立するとは限らないこと、に求め得るであろう。

これとは逆に、実測した R_{La} を用いて [すなわち 式 (37) が成立しているものとして] s^M および s^C を見つめることもできる。Fig. 32 で、 s は折れたパターンの左側 (La-Gd) の直線の勾配係数 (s_1) をあらわす。いま Mg-プロセスで分化が進めば、La 含量と $\log s_1$ とは図に示したように 式 (35) に従って変化するであろう。また Ca-プロセスによって分化すれば、La 含量と $\log s$ との関係は式 (36) で与えられ、図のように変化するであろう。そこで、図上 C で示されたパターンをもつ物質は、A C' 間に相当するだけの Mg-プロセスと、C' C 間に相当するだけの Ca-プロセスによって分化した産物ということになる (MASUDA, 1963 c)。この方法による屈曲パターンの解析は、のちののべる物質源の深さの推定のとき用いられる (§6-5)。

Ca-プロセスの考えは、§4 に説明した考えの拡張とみることが出来る。Fig. 32 には、

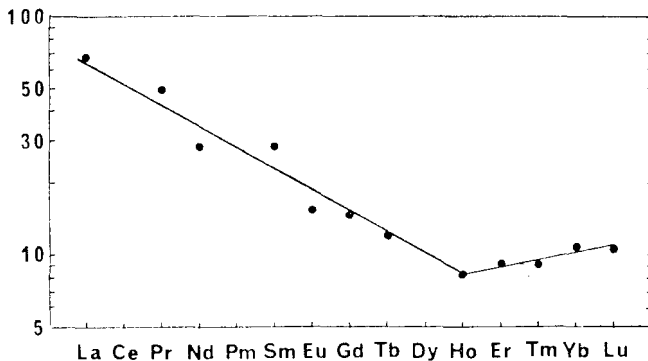


Fig. 26. Chondrite-normalized pattern in Muncie Creek shale (HASKIN and GEHL, 1962). $s_1 = 1.224$.

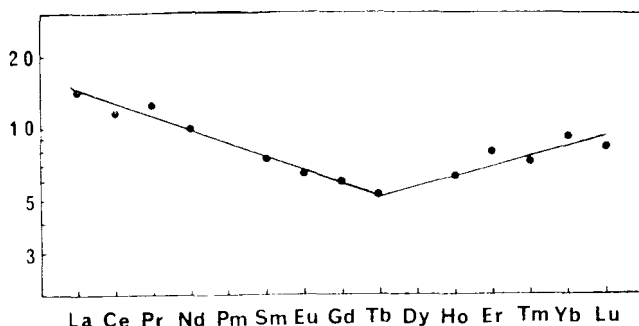


Fig. 27. Chondrite-normalized pattern in Roberts Victor Mine eclogite (SCHMITT *et al.*, 1962). $s_1 = 1.139$.

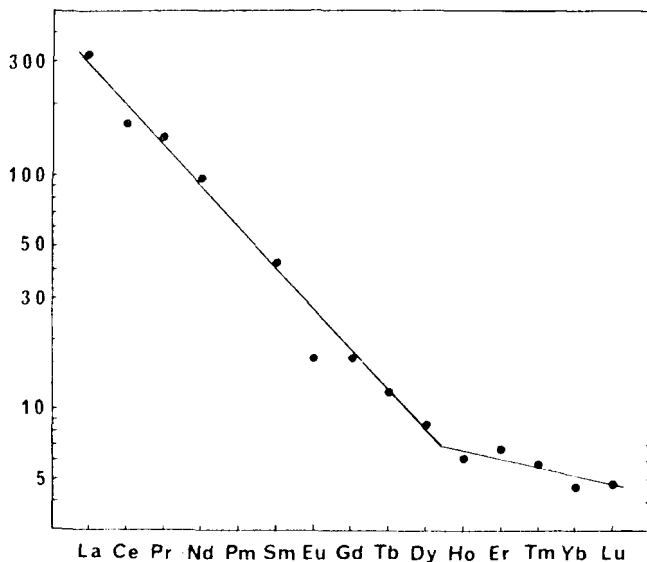


Fig. 28. Chondrite-normalized pattern in the standard granite, G-1. Averages of data by HASKIN and GEHL (1963 a) and by TOWELL *et al.*, (1963). $s_1 = 1.490$.

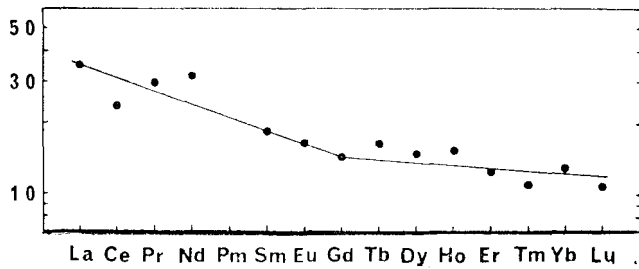


Fig. 29. Chondrite-normalized pattern in the standard diabase, W-1. Averages of data by HASKIN and GEHL (1963 a) and by TOWELL *et al.* (1963).

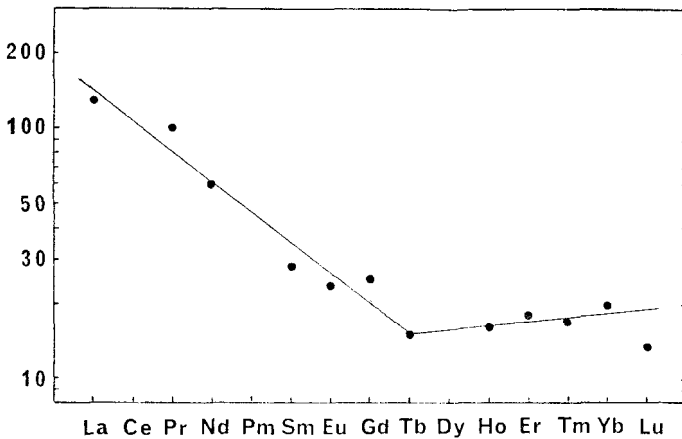


Fig. 30. Chondrite-normalized pattern in tektites (HASKIN and GEHL, 1963 b). $s_1 = 1.32$.

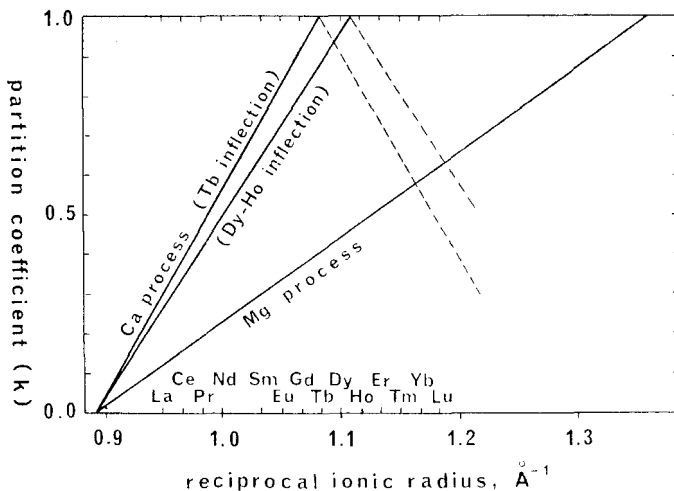


Fig. 31. Schematic diagram of the relation between partition coefficients and reciprocal ionic radii in magnesium-controlled and calcium-controlled processes.

いままでに説明した各種の試料についての R_{La} と s_1 との関係をも示してある。

6-4 異常なパターンをもつ岩石

i) Columbia Plateau basalt

SCHMITT *et al.* (1964) は, Columbia Plateau basalt を分析して Fig. 33 に示すような結果を得た。この試料について記載はないが、おそらくアメリカの Washington, Oregon, Idaho にまたがって分布する tholeiite basalt (TURNER and VERHOOGEN, 1962) の一部であろう。Fig. 33 で明らかなように、log-linearity は確かに成立しているけれども、 $s=1.12$ に対して La は 25.3 ppm に達する。これに反して計算値は 7 ppm にすぎない。

ii) Mid-Atlantic Ridge basalts

FREY and HASKIN (1963) は, Azores 西方海域の Mid-Atlantic Ridge から採取された 3 個の試料 (SHAND, 1949) を分析した。その平均値を用いてプロットしたのが Fig. 34 である。この岩石は二重に異常である。図から直ちにわかるように、これは basalt であるにもかかわらず *solid type* のパターンをもっている。いま、この岩石を仮に固相と考えて $k_{La} = 0.12$, $d = 0.30$ とした分配係数 (Table 6) で割り、仮想的な液相のパターンを求めれば (§ 6-1 を参照), Fig. 33 にあわせて示したように log-linear な liquid-type のパターンを得る。この勾配係数 1.087 からもとの“固相”(すなわち問題の basalt そのもの) 中の La 含量を求めれば 0.40 ppm となり、実測値 4.16 ppm のほぼ 1/10 となる。

この問題について MATSUI and MASUDA (未発表) は次のように考えた。この岩石の母体となった物質は、極めて深い場所から上昇してきたために、もともと basalt を生成するのに必要な主成分 Al, Ca, Na などを含む相の量比がわずかであった (§ 7 参照)。そこで部分熔融に際してこれらの成分を含む相は熔融しつくして、固相から失われた。REE はこれら成分と同じ相に含まれていると考え得るので、これも定量的に液相に移った。

あるいは、固相との再配分によって分配平衡を再び達成する余裕がないままに、しぼり出されたのかも知れない。

FREY and HASKIN (1964) の報告した California 沖の Guadalupe における Mohole ドリル孔から得られた

basalt (ENGEL and ENGEL, 1961) 中の REE のパターンは Fig. 35 のようである。これは Mid-Atlantic Ridge basalt に似ているともみられるが、下の Ca-rich achondrite のようでもある。

Mid-Atlantic Ridge basalt のような組成のマグマが一旦地下で固化し、これが再び部分熔融をおこせば、Columbia Plateau basalt のような REE パターンをもった basalt が生ずるであろう。このようにして Columbia Plateau basalt を“二次的液相”として解釈することは可能であるが、大きな plateau basalt の量がこのような機構でまかない切れるかは問題である。

iii) Ca-rich achondrite

SCHMITT *et al.* (1963, 1964) は、4 個の Ca-rich achondrite (eucrite) すなわちいわゆる basaltic achondrite を分析した。そのパターンを Fig. 36 にかかげる。この特徴は、chondrite に対して REE が一様に濃縮しているにすぎないことである。このような濃縮の機構は、おそらく上の Mid-Atlantic Ridge basalt の場合にひとしく、みかけの k が不変とみなし得ないまでに部分熔融がおきた結果、Al, Ca などとともに REE がほぼ定量的に液相に移ったものであろう。

iv) その他の岩石

Fig. 29 (W-1); Fig. 37 (Wesselton Mine eclogite); Fig. 38 (nakhlitic achondrites); Fig. 39 (hypersthene achondrite, Johnstown) に例示したパターンは、解釈困難のもので、これまで定量的な取りあつかいはされていない。Wesselton Mine eclogite について、MASUDA (1963 *a*) は solid type の物質と liquid type の物質との混合として似たようなパターンが生ずることを指摘した。現在のところ、Ca-プロセスの solid type に属すると確実に考え得る岩石は知られていないが、Wesselton Mine eclogite および nakhlitic achondrite (Fig. 38) が、Ca-プロセスの

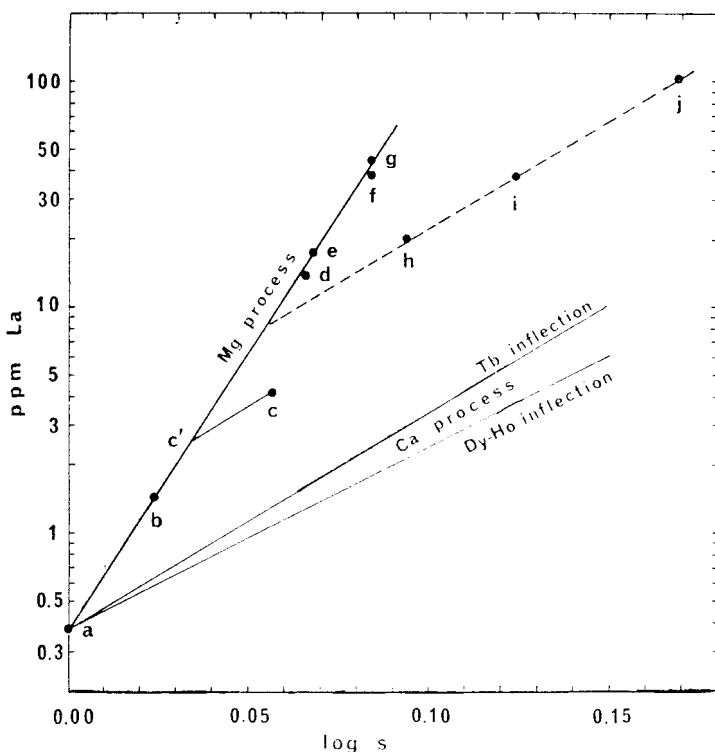


Fig. 32. The relation between the La concentration and the logarithm of slope coefficients (MASUDA, 1964 *f*); *a* refers to chondritic oxide, *b* to Polar Urals peridotite, *c* to Roberts Victor Mine eclogite, *d* to Kilauea Iki-22 basalt, *e* to MINAMI's composite shales, *f* to Tutuila basalt, *g* to Ascension basalt, *h* to Muncie Creek shale, *i* to tektites, and *j* to G-1.

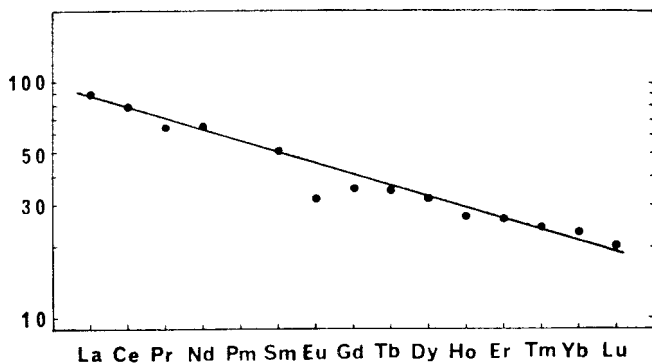


Fig. 33. Chondrite-normalized pattern in Columbia Plateau basalt (SCHMITT *et al.*, 1964). $s = 1.12$.

solid type パターンをある程度反映している可能性がある。Nakhlitic achondrites について、SCHMITT and SMITH (1963) は Kilauea Iki basalt (Fig. 14) との類似を強調し、隕石の母体に地上と同様なマグマの存在を想定したが、パターンからみてそれはかなり無理なようである。

ここに右辺の -11.3 は Tb に屈曲点があるとした場合であり、 -12.8 は Dy-Ho に屈曲点があるとした場合である。

§6-3 に説明したように、Fig. 32 を用いて s^M と s^C を

6-5 REE パターンを用いるマグマの母体の深さの推定

§4 に述べたような過程で生じた solid type の岩石圈のある点で、部分溶融がおきて岩石の微小部分が溶融したとき、その液相の組成は、元来その岩石が沈澱して生じたときに共存していた液の組成に事実上等しいはずである (MASUDA and MATSUI, 1963, 1964a)。したがって沈澱による岩石の生成が常に下から上へ進行したとすれば、部分溶融生成物の組成は、生ずる液相のフラクションが小さい限り、その場所より上に存在する物質の平均組成にほぼ等しい。地球内部でこの本来の構造が保存されているときは、この性質からマグマの母体の深さを推定することができる (MASUDA, 1963c; MASUDA and MATSUI, 1964 b)。

Fig. 40 は MASUDA (1964 b) の計算による f_w [式 (22)] とこれに相当する深さとの関係を示したものである。ここでは地球内部の密度分布に BULLEN (1950, 1953) のモデルが用いられている。

Mg-プロセスにおける R_{La} と $\log s$ との間の式 (32) を式 (24) とくみあわせれば

$$\begin{aligned} \log f_w^M &= \frac{1}{k_{La}^M} \cdot \frac{1}{d} \cdot \log s^M \\ &= -27.8 \log s^M \end{aligned} \quad (38)$$

同様にして Ca-プロセスに対しては

$$\begin{aligned} \log f_w^C &= \frac{1}{k_{La}^C} \cdot \frac{1}{d} \cdot \log s^C \\ &= -(11.3 \sim 12.8) \log s^C \end{aligned} \quad (39)$$

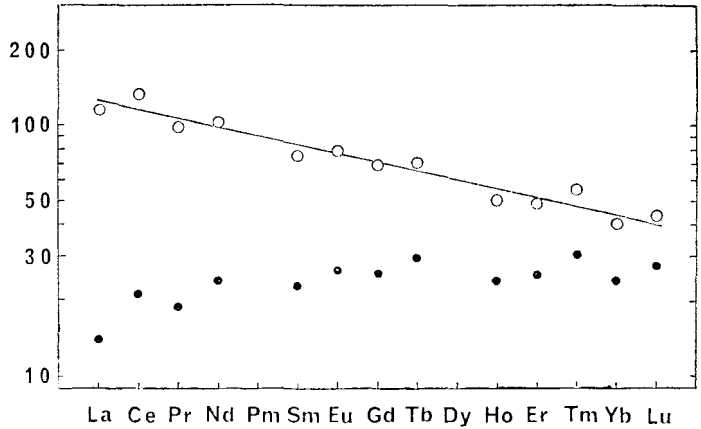


Fig. 34. Chondrite-normalized pattern in Mid-Atlantic Ridge basalts (solid circles) analysed by FREY and HASKIN (1964). Open circles indicate the pattern in the hypothetical liquid material ($s = 1.087$) as calculated using the partition coefficients given in Table 6.

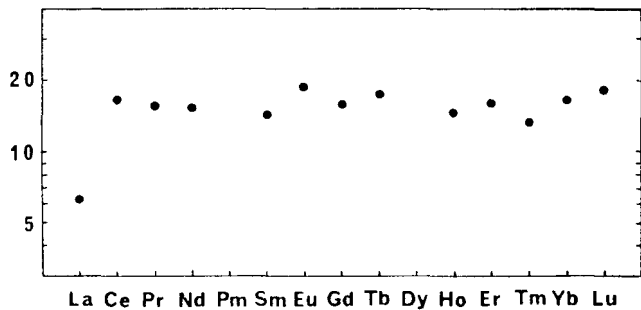


Fig. 35. Chondrite-normalized pattern in a basalt from the experimental Mohole core (FREY and HASKIN, 1964).

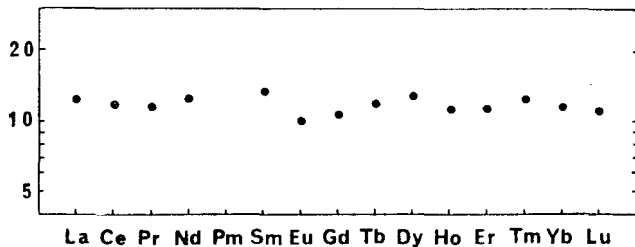


Fig. 36. Chondrite-normalized pattern in calcium-rich (eucritic) achondrites (SCHMITT *et al.*, 1964).

推定し、かつ

$$f_w = f_w^M \cdot f_w^C \quad (40)$$

によって得た f_w から Fig. 40 を用いて深さが推定され

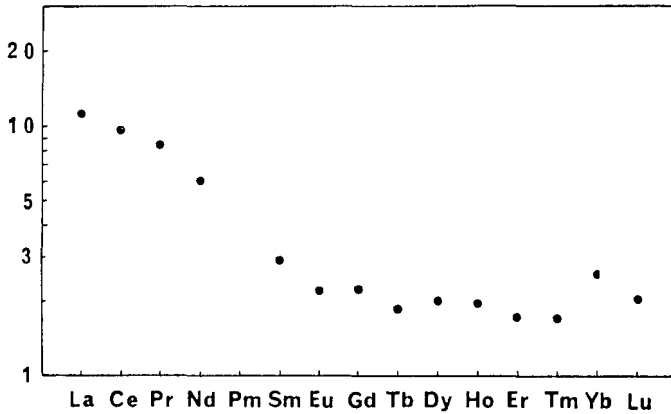


Fig. 37. Chondrite-normalized pattern in Wesselton Mine peridotite (SCHMITT and SMITH, 1962).

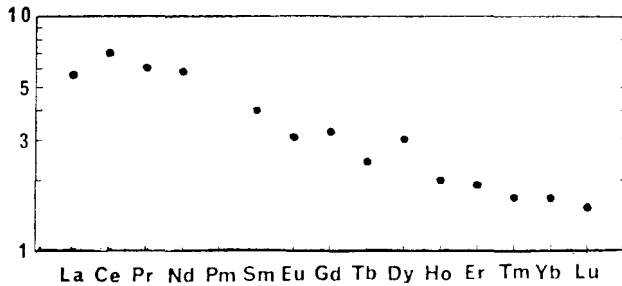


Fig. 38. Chondrite-normalized pattern in nakhilitic achondrites (SCHMITT and SMITH, 1963).

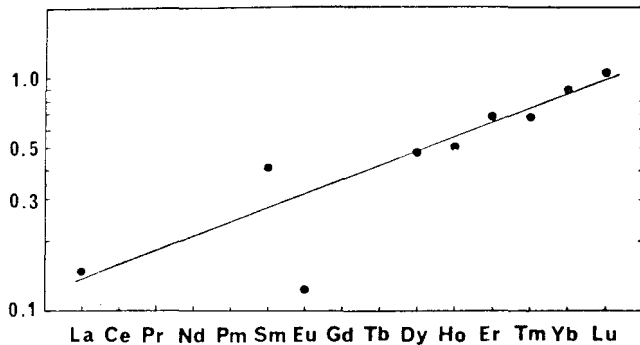


Fig. 39. Chondrite-normalized pattern in a hypersthene achondrite, Johnstown (SCHMITT *et al.*, 1963).

る。

i) Eclogite, Roberts Victor Mine (Fig. 27)

南アフリカのダイヤモンドパイプから得られた eclogite 2種が SCHMITT *et al.* (1963) によって分析された。そのうち Roberts Victor Mine の eclogite のパターン

は Fig. 27 のように屈曲のある型をもっている。左側の直線の勾配係数 $s_1 = 1.14$, La 含量 4.2 ppm から、この岩石の母体の深さは 160 km となる (MASUDA, 1963 c).

ii) Peridotite, Polar Urals (BALASHOV and TURANSKAYA, 1962)

Fig. 41 にこの岩石のパターンを示した。点の分散が大きく、安全な推定は困難ではあるが、Fig. 41 にみるような $s = 1.057$ の直線に対して Mg-プロセスの式 (35) から得られる La 含量 1.7 ppm は、実測値 1.8 ppm ないし直線の示す値 1.5 ppm とほぼ一致する。そこでこのパターンを Mg-プロセスのみによる log-linear なものとみなせば、式 (38) から $f_w = 1/4.5$ となり、深さは約 550 km となる (MASUDA and MATSUI, 1964 b).

7. 関連する諸問題

7-1 マグマの生成様式

従来 basalt マグマの成因は、主成分元素の作る相の平衡関係によって考察されてきた。この場合に推定できることは、マグマの生じた場所の温度、圧力、および鉱物組みあわせである。このために、マグマを生じた岩石がどのような組成をもっていたかについては、意外に得るところが少ない。極言すれば、eclogite から dunite までの岩石は部分溶融によって多かれ少なかれ basalt を与え、その basalt の性質は物理条件によっていくらか異なるにすぎない。

ところが一方、REE パターンと、これを説明する MASUDA-MATSUI 模型からは、全く異った見方がもたらされる。

§ 6 に論じたように、basalt, eclogite などの成因にはいろいろな様式が考え得る。一次的な過程については、次の 5 種のタイプがあるであろう。

Type I. "frozen liquid" の再溶融. § 4

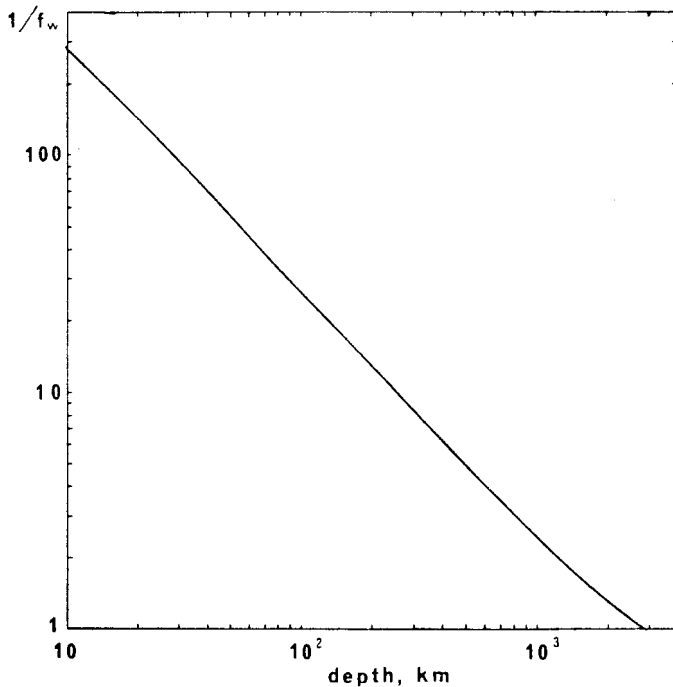


Fig. 40. Reciprocal of the liquid fraction value, $1/f_w$, as a function of depth. After MASUDA (1964 b).

に述べたようなマントルの生成過程で、固相と共存した液相が一部固相の集積物中に捕獲されて固化したものが、再び液相として現われる場合。生成物は liquid type であり、次の Type II との区別は化学組成については困難である。

Type II. 正規の部分溶融。solid type の岩石がその構成する相のいずれをも消費しつくすことなしに部分溶融をおこす場合。このとき各微量成分のみかけの k は solid type の岩石を生じたときとほぼ等しいはずで、liquid type の物質を生ずる。Fig. 42 には、始原的な地殻と共役関係にあった固相（すなわち最上部マントル）について、この関係を示した。このとき Fig. 15 にとりあげた場合とは大きく事情が異って生ずる液相のパターンは比較的 f について安定であり、もともと固相と共存していた液相の組成に近い (§ 6-5 参照)。

Type III. “Solid type” の岩石の全溶融。この場合はいうまでもなく solid type の液相が生じ、かつ REE についてみれば、そのパターンから予期される濃度と実際の濃度は一致しているはずである。この実例はいまだに知られていない。しかし、picrite basalt のうちの少くとも一部は、このよう

な性質をもっているものと予想される。

Type IV. “過度の” 部分溶融。部分溶融が進んで、もとの固相のうちのいくつかの相が消失するにいたった場合。このとき k 不変の条件はもはや成立せず、異常な組成の液相が生ずるのであろう。Mid-Atlantic Ridge basalt (§ 6-4; Fig. 34) はこの例と考えられる。

Type V. “frozen liquid” の正規の部分溶融。この機構は逆説的ではあるが、はじめ生じた場所からの移動などに伴う物理条件の変化によってこの種の場合もおきる可能性がある。

MASUDA (1964 c) は日本のアルカリ岩の Th, U 含量と Pb 同位体比とから、この種の岩石の成因にこの機構を想定した。REE パターンは下に凸の曲線になるはずであるが、まだこれの確実な例は知られていない。

以上のような分類は、もとより極めて単純化したものであって、実際にはこれらの中間にさまざまな段階が存在するであろう。しかし、いずれにしてもこのような見方にたてば、REE の相対存在度と絶対含量とを組み合わせることで、マグマを生んだもとの物質における REE の存在度を推定することができることは注目に値する。さらに MASUDA の規則にみられるように、他の元素の含量も REE に平行的に変化しているはずであるから、問題の岩石についてかなり限定された特徴づけが可能となる。

7-2 最上部マントルを作る岩石

地殻物質にみられるような、“liquid type” の REE パ

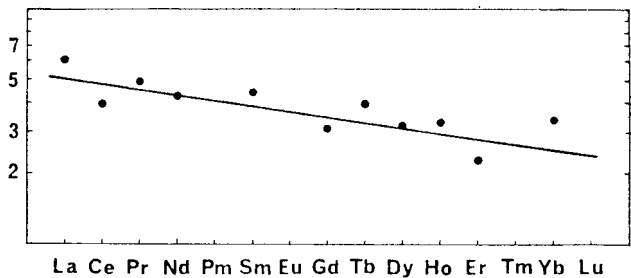


Fig. 41. Chondrite-normalized pattern in Polar Urals peridotite (BALASHOV and TURANSKAYA, 1962)

ターンは、均一な超塩基性マントルの部分溶融では説明し難いことはすでに指摘した (Fig. 15). これに対し、分化したマントルを考えれば、この説明ははるかに容易である (Fig. 42). それならば、Fig. 42 に “solid” と示された物質は、どのような岩石に相当するであろうか。

Fig. 42 の “solid” 物質中には、REE は chondrite からみて 5 倍前後濃縮されている。MASUDA の規則に従えば、この中には他の微量元素、たとえば Na, K, Rb, Cs, Sr, Ba, U, Th など濃縮されているであろう。このような岩石は、もはや dunite や peridotite のような超塩基性岩石ではあり得ず、garnet および omphacite に富む peridotite ないし eclogite に相当するであろう。

地殻の下 の eclogite の存在は、古く GOLDSCHMIDT (1922) によって想像された。しかし、dunite ないし peridotite が basalt 中の包有物としてひろく産するのに対し、eclogite のこのような産出は極めてまれであるために、これがマントルにひろく分布することは疑わしいと考えられてきた。

しかし、近年特に地球の熱的状態の解釈のために、マントルの上部に熱源すなわち K, U, Th の集中を想定する必要が生ずるにいたり、その結果上部マントル物質として dunite や peridotite より多かれ少なかれ酸性の岩石を考える例が多くなってきた。たとえば LOVERING (1958) は、大洋底での熱流量や、大洋性マントルの basalt の生成の説明のためには、eclogite の存在を考えた方が容易であることを指摘し、また RINGWOOD (1962 a, b) は、地殻直下の低速度層を解釈するために、dunite と basalt の 5 : 1 混合物の組成をもつ “pyrolite” の存在を提案した。さらに MACDONALD (1963) は、地球の熱的経歴の計算にあたって、地下 500 km までのマントル

には chondrite 中の含量の 5-8 倍に達する K, U, Th が濃縮されているとする模型を用いた。

このような模型が、分化したマントルを考えた MASUDA-MATSUI 模型 (§ 4) に類似していることはいうまでもない。しかし、MASUDA-MATSUI 模型では一旦溶融した地球を考え、その結果としてこのような成層構造を考えたのに対して、MACDONALD (1963) の模型は、地球を決して溶融させないために作られたものであり、そのため地球はその最初期にすでにこのような構造をもっていたものとしている点、興味ある対照をなしている。

いずれにせよ、eclogite を上部マントルの重要な構成単位と考えることは、以上のような考察にとって非常に都合がよい。したがってこれがなぜ極めてまれにしか産出しないかについて、あらためて説明が与えられてよいであろう。YODER and TILLEY (1962) によれば、eclogite は部分溶融開始から完全溶融にいたるまでの温度範囲が狭く、20-30 kb において 80°-90° にすぎない。そこで彼等は、eclogite 自身は一次的マントル物質ではなく、garnet peridotite の部分溶融の産物であろうとした (YODER and TILLEY, 1962, p. 506). この考え方でいえば eclogite は容易に原形をとどめないまでに溶融しやすいので、火山岩中の xenolith として残りやすいと説明することもできるであろう。しかし溶融を支配するものは温度範囲よりも融解熱であるから、この議論は正確とはいえない。

この難点にもかかわらず、かりに eclogite がまれである理由をこのように説明するならば、solid type の basalt (§ 7-1 の Type III) がかなり普通に存在することが予想される。しかし残念なことに現在データが不足で、この正否の判定はつかない。

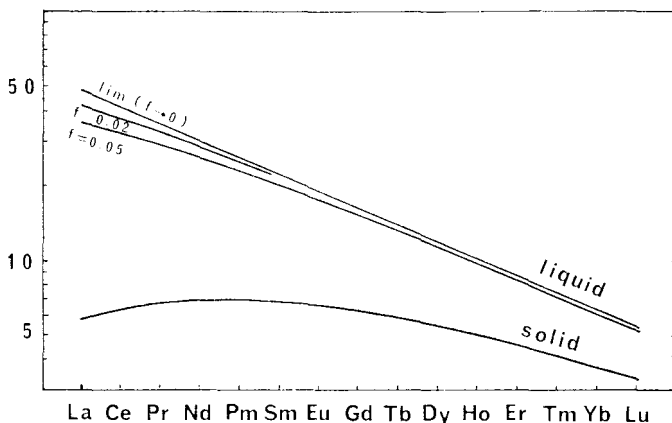


Fig. 42. Partial melting of the fractionated uppermost mantle, as calculated using the partition coefficients shown in Table 6. cf. Fig. 15.

7-3 Sr 同位体比と Rb/Sr

§ 7-1 に総括したように、マグマの発生にはいろいろな様式があり、これにつれて生じたマグマ中の REE パターンは異なったものになる。§ 6 に実例を示したその解析は、時にあまりに ad hoc 的に見えるかも知れない。

Sr および Pb の同位体比は、以下に述べるように、マグマを生じたものとの岩石について直接的な知見を与え得るものである。したがって、これらの同位体比は、REE から導かれる推論のチェックに利用することができる。

閉じた系があって、ここに Rb と Sr

が存在し、地球の年齢 (4.55×10^9 y) のあいだそのまま経過したとき、ここから Sr をとりだしてその ^{87}Sr と ^{86}Sr との比を測定すれば、その値からもとの系における Rb/Sr が次のように求められる:

$$\frac{\text{Rb}}{\text{Sr}} = 5.17 \cdot \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} - 0.7004 \right) \quad (41)$$

ここで Rb/Sr は重量比であり、 ^{87}Rb の壊変定数および始原 Sr 同位体比は FAURE and HURLEY (1963) の採用したものをを用いた。

マグマが生ずるときに、マグマ中に入る Sr の同位体組成は、母体中のそれに等しいと考えてよいであろう。したがってもし母体が地球の年齢にほぼ一致する長期間にわたって Rb と Sr に関して他の系と作用しなかったと仮定すれば、式 (41) によってマグマを生じた岩石中の Rb/Sr を求めることができる。

地球内部における Rb と Sr の分布状態が推定できれば、以上のようにして求めた Rb/Sr の値をこれと比較して、§ 6-5 に示されたような手法によってマグマの母体の深さを推定したり、さらに生じたマグマ中の Rb, Sr 含量と比較してマグマの生成様式を推定したりできるはずである。しかし、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 法によるこの種の推論を行うには、最初の段階ですでに大きな困難が存在する。それは、地球の平均 Rb 存在度が chondrite のそれと大きく異なる可能性があることである。

GAST (1960 a) は、マントルから直接導かれたと考えられる basalt 中の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ を分析し、母体中の Rb/Sr と

して 0.02–0.06 を得た。この値は chondrite における値 0.27 に比較して非常に小さい。FAURE and HURLEY (1963) も、ほぼ同様な値を得た。GAST (1960 a) は、地殻における Rb の濃縮を考慮しても上部マントルにおけるこのような Rb の欠乏を説明しきれないために、a) 下部マントルに Rb が相対的に濃縮されているか、b) 地球全体として Rb が乏しいのだと考えた。

地球全体の組成が chondrite のそれに等しいと仮定すると、地殻について $R_{\text{Rb}} < R_{\text{Sr}}$ になる (Figs. 20, 21)。これをそのまま認めて、これから k_{Rb} と k_{Sr} を求め、マントル内での Rb と Sr を考えれば、上の GAST の推論 a) に類似したものになるであろう。しかし、式 (24) にこの値を入れて地球内部の Rb/Sr を計算しても、0.1 より小さくはならない。

FAURE and HURLEY (1963) は、GAST (1960 a) よりも精度を高めて各種 basalt 中の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ を分析した。このうちの 5 個に対しては、必ずしも完全に同一の試料である保証はないが、REE についても知見が得られているので、相互の比較ができる。

その結果、REE における勾配係数 s から式 (38) によって f_w を求め、これを $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ から式 (41) によって求めた Rb/Sr と比較すると、Fig. 43 にみられるような規則性が現われることが見出された (松井, 未発表)。

いま母体が solid type の岩石であるとすれば、式 (24) と式 (33) を用いた次の式 (42) に、Fig. 43 の勾配を入れて k_{Rb} と k_{Sr} の差が求められる。

$$\log \frac{C_{\text{Rb}}^{\text{S}}}{C_{\text{Sr}}^{\text{S}}} = (k_{\text{Rb}} - k_{\text{Sr}}) \log f_w + \log \frac{C_{\text{Rb}}^{\text{O}}}{C_{\text{Sr}}^{\text{O}}} + \log \frac{k_{\text{Rb}}}{k_{\text{Sr}}} \quad (42)$$

さらに $\log f_w = 0$ の切片から、最初の溶融体中の $C_{\text{Rb}}^{\text{O}}/C_{\text{Sr}}^{\text{O}}$ が求められる。Fig. 21 の作成に用いられた Sr のデータを用い、Fig. 43 の結果を式 (42) によって計算すれば、basalt 質岩石中の Rb 含量 23 ppm が得られ、これは実測値 26–32 ppm (GAST, 1960 a) にほぼ一致するが、全地球の含量は 0.4 ppm となり、これは chondrite の 1/7 にすぎない。換言すれば、いま C_{Rb}^{O} として chondrite 中の含量の 1/7 を仮定し、 k_{Sr} よりわずかに小さい k_{Rb} を仮定すれば、地球内部での Rb/Sr の変化は REE パターンの変化と矛盾なく説明できる。Fig. 43 の規則

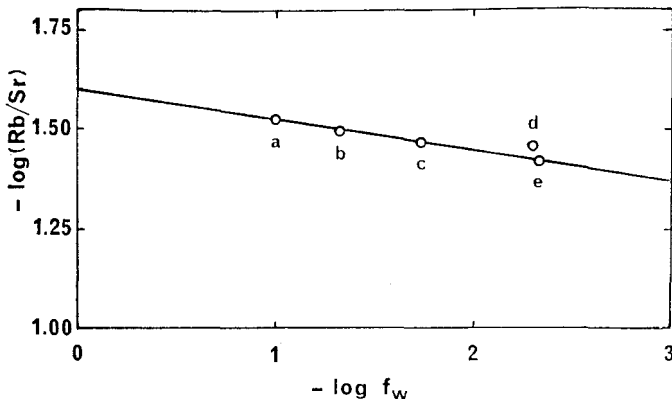


Fig. 43. Correlation between the liquid fraction value f_w derived from the rare-earth pattern and the Rb/Sr ratio calculated from the isotopic composition of Sr (MATSUI, unpublished).

a: Mid-Atlantic Ridge basalts, b: Columbia Plateau basalts, c: Kilauea, Hawaii, basalts, d: Ascension Island basalt, and e: Tutuila, Samoa, basalts.

性が偶然でないかぎり、この結果は §4 に示したマントル生成の MASUDA-MATSUI 模型と、これによる REE パターンの解析 (§6) を支持するものである。

§7-1 で述べた Type I および Type II の basalt の区別は、原理的には次のようにして行うことができるであろう。もし母体が liquid type の岩石であれば、式(42)に相当する式は

$$\log \frac{C_{Rb}^L}{C_{Sr}^L} = (k_{Rb} - k_{Sr}) \log f_w + \log \frac{C_{Rb}^0}{C_{Sr}^0} \quad (43)$$

である。したがって k_{Rb} , k_{Sr} が知られ、何らかの方法によって f_w が与えられていれば $^{87}Sr/^{86}Sr$ から求めた Rb/Sr が式(42)あるいは式(43)のいずれによって説明されるかによって起源の判定ができる。

7-4 U-Th-Pb と Pb 同位体比

Sr についてと全く同様に、 $^{208}Pb/^{204}Pb$ からは母体における Th/Pb が、 $^{206}Pb/^{204}Pb$ からは U/Pb を推定することができる。この両者の比として、母体における現在

の Th/U (重量比) は、次の式によって与えられる。

$$\frac{Th}{U} = 4.40 \frac{(^{208}Pb/^{204}Pb) - 29.45}{(^{206}Pb/^{204}Pb) - 9.05} \quad (44)$$

ここで ^{232}Th , ^{238}U の壊変定数および始原 Pb の同位体比は MASUDA (1964 c) の採用した値によった。

地球の内部で、 Th , U , Pb も規則的な分化をしていることは容易に想像されるし、したがってマグマ中の Pb 同位体比がこの Th , U , Pb の分布状態を反映した変動を示すことは当然予期される。ところが不幸なことに、従来の Pb 同位体比の測定はほとんどが PbS などの Pb 鉱物について行われている。マグマの起源が簡単明瞭でないことは確実であろうが、鉱床の起源がマグマの起源よりさらに不明瞭であることもまた確実である。このことが Pb 同位体比のデータの利用を限定していることは否定できない。

しかし MASUDA (1964 c) は従来の Pb 同位体比のデータから、それぞれの Pb の母体における Th/Pb ; U/Pb を推定して、Fig. 44 のような結果を得た。この図の形式

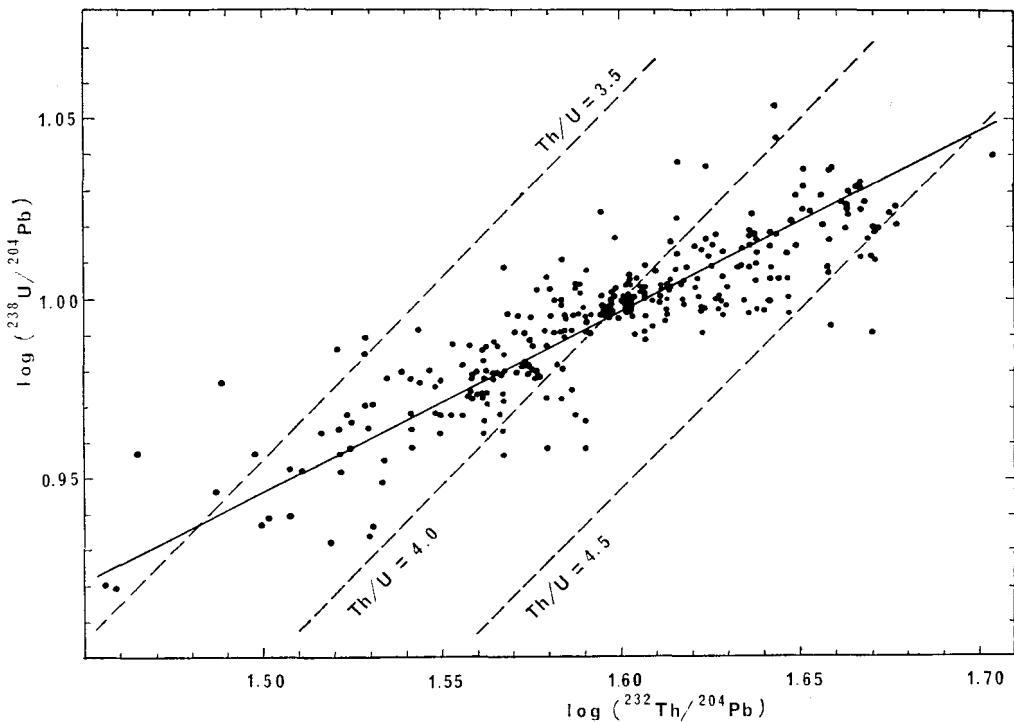


Fig. 44. Relationship between the atomic ratios $^{238}U/^{204}Pb$ and $^{232}Th/^{204}Pb$ derived from the isotopic composition of common ore leads; Solid line: the regression line obtained by the least squares calculation (MASUDA, 1964 c, Fig. 3). The broken lines indicate the relevant ratios expected if the source materials had uniform Th/U ratios.

は Fig. 8 と同じである。Fig. 44 での回帰線の勾配からは、 $(k_U - k_{Pb}) / (k_{Th} - k_{Pb}) = 1/2$ と推定される。この k の順序は MASUDA の規則から予想されるところに一致する。したがって Fig. 44 に示された傾向は偶然ではなく、地球内部でこれらの元素がある程度規則的に分布していることの反映であろうと考え得る。

一方 MASUDA (1964 b) は、HEIER and ROGERS (1963) および HEIER (1963) による basalt 質および eclogite 質岩石中の U, Th の分析結果を解析した (Fig. 45)。MASUDA はまず、地球における U と Th の存在度として chondrite に対して与えられた 0.014 ppm U (REED *et al.*, 1960) および 0.04 ppm Th (BATE *et al.*, 1959) を採用 (Th/U=2.86) し、かつ basalt の平均が $f_w = 1/80$ の液相に相当するとみなして、 k_U , k_{Th} を求めた。この値に対応する solid type の岩石中の U, Th 含量は Fig. 45 に “solid” として示したようであって、eclogite がこの線の周囲に分布していることが示される。

このことは、§7-2 に述べた推論を支持するものようである。しかし、U, Th, Pb からの推論には次のような難点がある。すなわち、Fig. 45 で $f_w = 1/80$ に相当するマグマに対応する solid type の岩石においては、Th/U = 1.7 と推定される。ところが Fig. 44 に示したように、通常の Pb の同位体組成は Th/U = 3.5 - 4.5 に相当し、上のように低い Th/U 比に相当する Pb は見出されない。日本の火山岩の Pb も Th/U = 4 を与える (MASUDA, 1964 a)。その結果マグマないし鉱液の生成様式は Type I と考えざるを得ないが、Fig. 45 で現実に存在すると想像される solid type の岩石がなぜマグマを生まなかったか、説明は容易でない。

LOVERING and MORGAN (1964) は、4 種の chondrite 中の Th, U を同時に定量し、Th/U が 2.7-5.0 の範囲をもつことを示した。このことから、地球における Th/U の値の不確かさは大きいものと考えられ、上に指摘した難点の主な原因がここにあるものと想像される。したがって §7-3 に示したように、REE などを用いて f_w を推定した岩石について Pb 同位体比の変動を正確に求め、この規則性の存在を検出する手づきがまず必要であろう。

7-5 結語

REE の存在度パターンの多様性と規則性についての考察は、MASUDA-MATSUI 模型をへて MASUDA の規則を生むにいたり、これらによって地上の各種の岩石中の多数の元素の定量的な説明が可能となるにいたった。しかしまた一面では、関連する諸現象とのあいだにいくつかの問題点が残されていることも事実である。

REE だけについてみても、§6-4 の解析例をみると、あまりに例外的存在が多い印象を受けるかも知れない。しかし現在までのところ、試料の選択は多分に無原則的であり、マントルおよび地殻の成因について知見を得ようとして分析がなされてきたわけではないので、単に例外の数のみを数えることは妥当ではない。

考察を他の元素にも及ぼそうとすると、事態は一層不満足である。多数の元素の存在度の知見を統一的に処理することによって、大規模な地球化学的過程を追究しようとする試みは、従来ごく定性的にしかなされなかった。慎重に選択された試料について、可能な限りの精度で多数の元素を定量することは、今後の課題である。

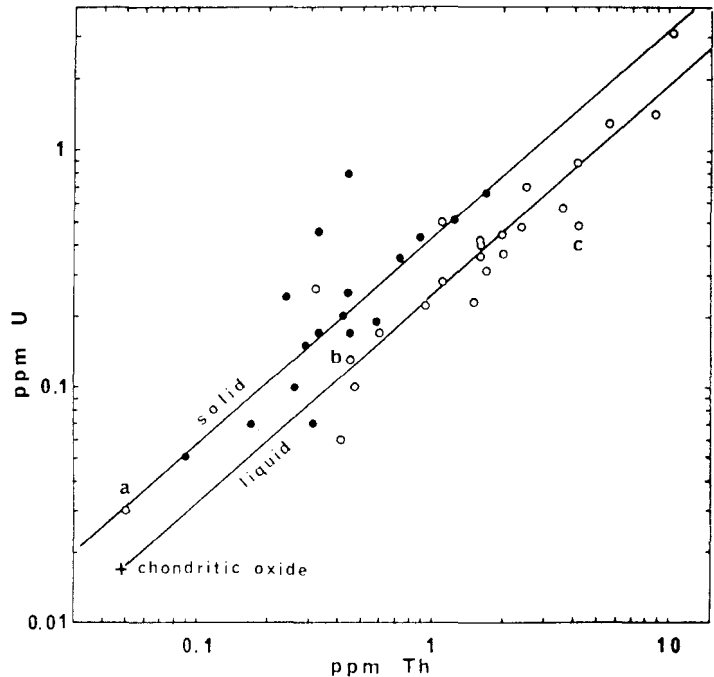


Fig. 45. The relation between U and Th abundances in eclogitic (solid circles) and basaltic (open circles) rocks determined by HEIER (1963) and by HEIER and ROGERS (1963). The liquid line indicates the compositional variation expected in liquid type materials. The solid line indicates the variation in conjugate solid type materials. After MASUDA (1964 b).

元素の分配に関してみれば、MASUDA の規則にみられるように、意外に簡単な法則性が存在するようにみえる。この方向において経験的追究とともに、実験および理論の両面から研究が進められることは特に必要と考えられる。

* * *

本稿を終るにあたり、次のことを述べておきたい。すなわち本稿は、東京大学原子核研究所の増田彰正博士の業績を中心としているので、本来すくなくとも同氏との共著として書かれるべきものであったが、時間的制約のために意見調整に必要な時間がなく、やむを得ず筆者が単独で書くことになったものである。しかし、氏は終始貴重な御意見を寄せられて協力を惜しまれなかった。ここに氏に対する心からの敬意をあらわすとともに、御好意にあつく御礼を申しあげたい。

地球物理学的問題に関して御教示をいただいた東京大学理学部地球物理学教室の上田誠也助教授および東京大学物性研究所の庄野安彦博士に深く感謝する。

* * *

引用文献

- AMIRUDDIN, A., and EHMANN, W. D. (1962). Tungsten abundances in meteoritic and terrestrial materials. *Geochim. Cosmochim. Acta* **26**, 1011-1022.
- ATKINS, D. H. F., and SMALES, A. A. (1960). The determination of tantalum and tungsten in rocks and meteorites by neutron activation analysis. *Anal. Chim. Acta* **22**, 462-478.
- BALASHOV, YU. A., and TURANSKAYA, N. V. (1960). Characteristics of composition of the rare earths in eudialytes and loparites of the Lovozero massif. *Geochemistry (USSR) (Engl. Transl.)* **1960**, 144-155.
- , and — (1962). Rare earth elements in the peridotite of the Polar Urals. *Geochemistry (USSR) (Engl. Transl.)* **1962**, 433-435.
- BARINSKII, R. L. (1958). On the correlation of even and odd rare-earth elements in various minerals. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **120**, 573-576.
- BORODIN, L. S. (1960). Correlations among rare earth elements and some characteristics of their fractionation under endogenic conditions. *Geochemistry (USSR) (Engl. Transl.)* **1960**, 604-616.
- BOWEN, N. L. (1928). *The evolution of the igneous rocks*. Princeton Univ. Press.
- BULLEN, K. E. (1950). An Earth model based on a compressibility-pressure hypothesis. *Monthly Notices Roy. Astron. Soc., Geophys. Suppl.* **60**, 50.
- (1953). *An introduction to the theory of seismology*. Cambridge Univ. Press.
- CAMERON, A. E., and WICHERS, E. (1962). Report of the International Commission on Atomic Weights 1961. *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4175-4197.
- CAMERON, A. G. W. (1959). A revised table of abundances of the elements. *Astrophys. J.* **129**, 676-699.
- CHASE, J. W., WINCHESTER, J. W., and CORYELL, C. D. (1963). Lanthanum, europium, and Dysprosium distributions in igneous rocks and minerals. *J. Geophys. Res.* **68**, 567-575.
- CORYELL, C. D., CHASE, J. W., and WINCHESTER, J. W. (1963). A procedure for geochemical interpretation of terrestrial rare-earth abundance patterns. *J. Geophys. Res.* **68**, 559-566.
- DOERNER, H. A., and HOSKINS, W. N. (1925). Coprecipitation of radium and barium sulfates. *J. Am. Chem. Soc.* **47**, 662-675.
- ENGEL, C. G., and ENGEL, A. E. J. (1961). Composition of basalt cored in Mohole project. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists* **45**, 1799.
- FAURE, G. and HURLEY, P. M. (1963). The isotopic composition of strontium in oceanic and continental basalts: Application to the origin of igneous rocks. *J. Petrol.* **4**, 31-50.
- FREY, F. A., and HASKIN, L. (1964). Rare earths in oceanic basalts. *J. Geophys. Res.* **69**, 775-780.
- GABRILOVA, L. K., and TURANSKAYA, N. V. (1958). Distribution of rare earths in rock-forming and accessory minerals of certain granites. *Geochemistry (USSR) (Engl. Transl.)* **1958**, 163-170.
- GAST, P. W. (1960 a). Limitations on the composition of the upper mantle. *J. Geophys. Res.* **65**, 1287-1297.
- (1960 b). Alkali metals in stone meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **19**, 1-4.
- GOLDSCHMIDT, V. M. (1922). Über die Massenverteilung im Erdinneren, verglichen mit der Struktur gewisser Meteoriten. *Naturwissenschaften* **10**, 918-920.

- (1930). Geochemische Verteilungsgesetze und kosmische Häufigkeit der Elemente. *Naturwissenschaften* **18**, 999-1013.
- (1937 a). Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, IX. Die Mengenverhältnisse der Elemente und der Atom-Arten. *Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo, I: Mat.-Naturv. Kl.* **1937**, No. 4.
- (1937 b). The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. *J. Chem. Soc.* **1937**, 655-673.
- (1954). *Geochemistry* (A. Muir, Ed.). Oxford Univ. Press.
- , BARTH, T. F. W., LUNDE, G., and ZACHRIASEN W. (1926). Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, VII. Die Gesetze der Kristallochemie. *Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo, I: Mat.-Naturv. Kl.* **1926**, No. 2.
- , and THOMASSEN, L. (1924). Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, III. Röntgenspektrographische Untersuchungen über die Verteilung der seltenen Erdmetalle in Mineralien. *Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo, I: Mat.-Naturv. Kl.* **1924**, No. 5.
- HARRIS, P. G. (1957). Zone refining and the origin of potassic basalts. *Geochim. Cosmochim. Acta* **12**, 195-208.
- HASKIN, L., and GEHL, M. A. (1962). The rare-earth distribution in sediments. *J. Geophys. Res.* **67**, 2537-2541.
- , and — (1963 a). The rare-earth contents of standard rocks G-1 and W-1 and their comparison with other rare-earth distribution patterns. *J. Geophys. Res.* **68**, 2037-2043.
- , and — (1963 b). Rare-earth elements in tektites. *Science* **139**, 1056-1058.
- HEIER, K. S. (1963). Uranium, thorium and potassium in eclogitic rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* **27**, 849-860.
- , and ROGERS, J. J. W. (1963). Radiometric determination of thorium, uranium and potassium in basalts and in two magmatic differentiation series. *Geochim. Cosmochim. Acta* **27**, 137-154.
- HURLEY, P. M., HUGHES, H., FAURE, G., FAIRBAIRN, H. W., and PINSON, W. H. (1962). Radiogenic strontium-87 model of continent formation. *J. Geophys. Res.* **67**, 5315-5334.
- International Union of Pure and Applied Chemistry (1959). *Nomenclature of inorganic chemistry*. 山崎一雄訳, 無機化学命名法, 南江堂.
- LOVERING, J. F. (1958). The nature of the Mohorovičić discontinuity. *Trans. Am. Geophys. Union* **39**, 947-955.
- MACDONALD, G. J. F. (1963). The deep structure of continents. *Rev. Geophys.* **1**, 587-665.
- MASON, B. (1962). *Meteorites*. John Wiley and Sons.
- MASUDA, A. (1957). Simple regularity in the variation of relative abundances of rare earth elements. *J. Earth Sci., Nagoya Univ.* **5**, 125-134.
- (1962). Regularities in variation of relative abundances of lanthanide elements and an attempt to analyse separation-index patterns of some minerals. *J. Earth Sci., Nagoya Univ.* **10**, 173-187.
- (1963 a). On the diversity of abundance patterns for lanthanide elements in rocks. *Inst. Nucl. Study, Univ. Tokyo INSJ-52*, 21 pp.
- (1963 b). Partition coefficients and reciprocal ionic radii. *Inst. Nucl. Study, Univ. Tokyo INSJ-54*, 17 pp.
- (1963 c). The depth of magma source tentatively estimated from the lanthanide pattern. *Inst. Nucl. Study, Univ. Tokyo INS Rept.* **51**, 14 pp.
- (1963 d). The abundance ratio between the basic rock and the chondrite as a function of the reciprocal of ionic radius. *Inst. Nucl. Study, Univ. Tokyo INS Rept.* **57**, 20 pp.
- (1964 a). Lead isotope composition in volcanic rocks of Japan. *Geochim. Cosmochim. Acta* **28**, 291-303.
- (1964 b). Distribution of Th, U, and K and radioactive heat production as a function of depth within the Earth. *Inst. Nucl. Study, Univ. Tokyo, INSJ-65*, 19 pp.
- (1964 c). Some consequences from lead isotopes in Nature. The genetic nature and seat of the source material of magmas. *Inst. Nucl. Study, Univ. Tokyo, INSJ-67*, 20 pp.
- (1964 d). 隕石と地球物質の中のランタニド元素の存在度から見たマントルと地殻の生成. 地学雑誌 **73**, 139-145.

- (1964 *e*). The abundance ratio between the average basic rock and the chondrite as a function of the reciprocal ionic radius. (Submitted to *J. Geophys. Res.*)
- (1964 *f*). On the slope coefficient and the concentration with particular reference to the inflexion type of lanthanide pattern. *Geochim. Cosmochim. Acta* (to be published).
- , and MATSUI, Y. (1963). Geometrically progressive residual model as the explanation of lanthanide pattern variation. Introduction to a new basic notion and formula in geochemistry. *Inst. Nucl. Study, Univ. Tokyo, INSJ-53*, 22 pp.
- , and — (1964 *a*). The difference in lanthanide abundance pattern between the crust and the chondrite and its meaning to the genesis of crust and mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta* (to be published).
- , and — (1964 *b*). Depth of magma sources of an eclogite and a peridotite, tentatively estimated from the pattern of lanthanides. *Japan. J. Geol. Geography* (to be published).
- MATSUI, Y. (1962) 元素の存在度. 化学の領域 **16**, 751-767.
- , and MASUDA, A. (1963). On the variation in relative abundances of rare earth elements among meteorites, igneous rocks and sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **27**, 547-549.
- MINAMI, E. (1935). Gehalte an seltenen Erden in europäischen und japanischen Tonschiefern. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl., IV, N. F.* **1**, 155-170.
- MOSEN, A. W., SCHMITT, R. A., and VASILEVSKIS, J. (1961). A procedure for the determination of the rare-earth elements, La through Lu, in chondritic and iron meteorites by neutron-activation analysis. *Anal. Chim. Acta* **25**, 10-24.
- MURATA, K. J., ROSE, H. J., Jr., and CARRON, M. K. (1953). Systematic variation of rare earths in monazite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **4**, 292-300.
- , —, —, and GLASS, J. J. (1957). Systematic variation of rare-earth elements in cerium-earth minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta* **11**, 141-161.
- NODDACK, I. (1935). Die Häufigkeiten der seltenen Erden in Meteoriten. *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **225**, 337-364.
- , und NODDACK, W. (1935). Die Häufigkeit der chemischen Elemente. *Naturwissenschaften* **18**, 757-764
- OSTROUMOV, E. A. (1953). Rare earths in the deep water deposits of the Black Sea. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **91**, 1175-1178.
- RAYLEIGH, J. W. S. (1896). Theoretical considerations respecting the separation of gases by diffusion and similar processes. *Phil. Mag.* **42**, 493-498.
- REED, G. W., KIGOSHI, K., and TURKEVICH, A. (1960). Determinations of concentrations of heavy elements in meteorites by neutron activation analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta* **20**, 122-140.
- RINGWOOD, A. E. (1955). The principles governing trace element distribution during magmatic crystallization. *Geochim. Cosmochim. Acta* **7**, 189-202, and 242-254.
- (1962 *a*). A model for the upper mantle. *J. Geophys. Res.* **67**, 857-867.
- (1962 *b*). A model for the upper mantle, 2. *J. Geophys. Res.* **67**, 4473-4477.
- SAHAMA, Th. G. (1945). Spurenelemente der Gesteine im südlichen Finnisch-Lappland. *Bull. Comm. Geol. Finlande* **135**, 1-86.
- , and VÄHÄTALO, V. (1941). X-ray spectrographic study of the rare earths in some Finnish eruptive rocks and minerals. *Bull. Comm. Geol. Finlande* **126**, 50-83.
- SCHMITT, R. A., MOSEN, A. W., SUFFREDINI, C. S., LASCH, J. E., SHARP, R. A., and OLEHY, D. A. (1960). Abundances of the rare-earth elements, lanthanum to lutecium, in chondritic meteorites. *Nature* **186**, 863-866.
- , and SMITH, R. H. (1961). A program of research for the determination of rare-earth abundances in meteorites. *General Atomic, Rept. GA-2782*.
- , and — (1962). A program of research for the determination of rare-earth abundances in meteorites. *General Atomic, Rept. GA-3411*.
- , and — (1963). Implications of similarity in rare-earth fractionation of nakhlitic meteorites and terrestrial basalts. *Nature* **199**, 550-551.
- , —, LASCH, J. E., MOSEN, A. W., OLEHY,

- D. A., and VASILEVSKIS, J. (1963). Abundances of the fourteen rare-earth elements, scandium and yttrium in meteoritic and terrestrial matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* **27**, 577-622.
- , —, and OLEHY, D. A. (1964). Rare-earth, yttrium and scandium abundances in meteoritic and terrestrial matter, II. *Geochim. Cosmochim. Acta* **28**, 67-86.
- SEMENOV, E. I., and BARINSKII, R. L. (1958). The composition characteristics of the rare earths in minerals. *Geochemistry (USSR) (Engl. Transl.)* **1958**, 398-419.
- SETSER, J. L., and EHMANN, W. D. (1964). Zirconium and hafnium abundances in meteorites, tektites and terrestrial materials. *Geochim. Cosmochim. Acta* **28**, 769-782.
- SHAND, S. J. (1949). Rocks of the mid-Atlantic ridge. *J. Geol.* **57**, 89-91.
- SMALES, A. A., HUGHES, T. C., MAPPER, D., MCINNES, C. A. S., and WEBSTER, R. K. (1964). The determination of rubidium and caesium in stony meteorites by neutron activation analysis and by mass spectrometry. *Geochim. Cosmochim. Acta* **28**, 209-233.
- SPEEDING, F. H., and DAANE, A. H. (1961). in *The rare earths* (F. H. Spedding, and A. H. Daane, Eds.), pp. v-vii.
- Suess, H. E. (1947). Über kosmische Kernhäufigkeiten. I. Einige Häufigkeitsregeln und ihre Anwendung bei der Abschätzung der Häufigkeitswerte für die mitterschweren und schweren Elemente. *Z. Naturforsch.* **2a**, 311-321.
- , and UREY, H. C. (1956). Abundances of the elements. *Rev. Mod. Phys.* **28**, 53-74.
- TAYLOR, S. R. (1962). Meteoritic and terrestrial rare earth abundance patterns. *Geochim. Cosmochim. Acta* **26**, 81-88.
- TEMPLETON, D. H., and DAUBEN, C. H. (1954). Lattice parameters of some rare earth compounds and a set of crystal radii. *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 5237-5239.
- TOWELL, D. G., VOLFOVSKY, R., and WINCHESTER, J. W. (1963). Rare-earth abundances in the standard granite G-1 and standard diabase W-1. Preprint.
- TUREKIAN, K. K., and WEDEPOHL, K. H. (1961). Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. *Bull. Am. Geol. Soc.* **72**, 175-192.
- TURNER, F. J., and VERHOOGEN, J. (1960). *Igneous and metamorphic petrology, 2nd Ed.* McGraw-Hill.
- UREY, H. C. (1952). The abundances of the elements. *Phys. Rev.* **88**, 248-252.
- VAINSHTEIN, E. E., TUGARINOV, A. I., and TURANSKAYA, N. V. (1956). Regularities in the distribution of rare earths in certain minerals. *Geochemistry (USSR) (Engl. Transl.)* **1956**, 159-178.
- VINOGRADOV, A. P. (1956) Regularity of distribution of chemical elements in the Earth's crust. *Geochemistry (USSR) (Engl. Transl.)* **1956**, 1-43.
- (1961). The origin of the material of the Earth's crust, I. *Geochemistry (USSR) (Engl. Transl.)* **1961**, 1-32.
- WEDEPOHL, K. H. (1960). Spurenanalytische Untersuchungen an Tiefseetonen aus dem Atlantik. *Geochim. Cosmochim. Acta* **18**, 200-231.
- WIJK, H. B. (1956). The chemical composition of some stony meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **9**, 279-289.
- YODER, H. S., Jr., and THILLEY, C. E. (1962). Origin of basalt magmas: An experimental study of natural and synthetic rock samples. *J. Petrol.* **3**, 342-532.
- ZHIROV, K. K., BANDURKIN, G. A., and LAVRENTYEV, Yu. G. (1961). Geochemistry of rare-earth elements in pegmatites of northern Karelia. *Geochemistry (USSR) (Engl. Transl.)* **1961**, 1107-1118.