

火山ガラスの ICP 発光分析に基づくテフラ層の同定

吉川清志* 今井 登** 奥村晃史* 水野清秀*

KIKKAWA, K., IMAI, N., OKUMURA, K. and MIZUNO, K. (1989) Identification of tephra layers by chemical analyses of volcanic glass using inductively coupled plasma emission spectrometry (ICP). *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 40 (1), p. 1-18.

Abstract : For the purpose of identification of tephra layers, we analysed volcanic glass shards by inductively coupled plasma emission spectrometry (ICP).

Fourteen samples of AT (Aira-Tanzawa) volcanic ash and related pyroclastic flow deposits, widespread volcanic ash layer in and around Japan, were analysed. Concentration range of 13 elements falls within 2-10% fluctuation coefficient.

Each of the tephra layers, Kutcharo pyroclastic flow deposits (Hokkaido, Japan) or Ontake pumice fall deposits (Chubu, Japan), both from the single volcano, can be distinguished from one another by chemical composition of volcanic glass.

We found that ICP analyses of fresh volcanic glass give good results for identification and discrimination of tephra layers.

1. はじめに

降下火山碎屑物層・火砕流堆積物などテフラ層の同定・対比には、野外観察に加えて火山ガラス・鉱物の屈折率、本質斑晶鉱物の量比・晶癖などが主要な指標として用いられてきた(新井ほか, 1977, YOSHIKAWA, 1984). その成果を基に、新井・町田(1980), ARAI *et al.* (1986) は、日本の第四紀後期テフラのカatalogを作成している。

しかし、上記の手法によっては、例えば同一火山からの繰り返し噴火により、岩石記載的特徴が類似したテフラ層が多数存在する場合など、分解能の制約からテフラ層相互の区別が困難な場合もあった。

そのため、テフラ層中の火山ガラスの化学組成を指標として、より精密な対比が行われるようになってきた(例えば WESTGATE and GORDON, 1981).

火山ガラスの分析方法としては、主成分元素については、湿式分析 (ITIYAMA *et al.*, 1978)・EPMA (古田ほか, 1983), 微量元素については、放射化分析(池田ほか, 1977) が用いられている。

しかし、これらの手法には利点とともにいくつかの問題点がある。湿式分析の場合には、操作が煩雑で手間がかかること、EPMA の場合は、ガラス粒子ごとに分析を行うことができ、ガラスの純化を必要としない利点はあ

るが、一方元素の検出感度が小さいこと、放射化分析では、主成分元素の測定が困難であり、また分析に要する時間が長いことなどの問題点がある。

筆者らは本研究において、ICP(誘導プラズマ発光分析法)をテフラ層の同定を目的とするテフラの分析に初めて応用した(吉川ほか, 1987). ICP分析は、上記の方法と比べると、主成分元素・微量元素ともに高い精度で測定できること、分析が迅速にできることが利点である。多くの火山ガラスの分析により、テフラ層の同定について良好な手法であることを示す結果が得られた。ICPの高精度な分析に必要なだけの火山ガラスの純化に関しても、ルーチン化を実現した。

本研究においては、吉川が試料の前処理、分析及び全体のまとめを、今井が ICP 分析法、奥村が試料採取と EPMA 分析、水野が試料採取を分担した。

2. 試料の調整と分析方法

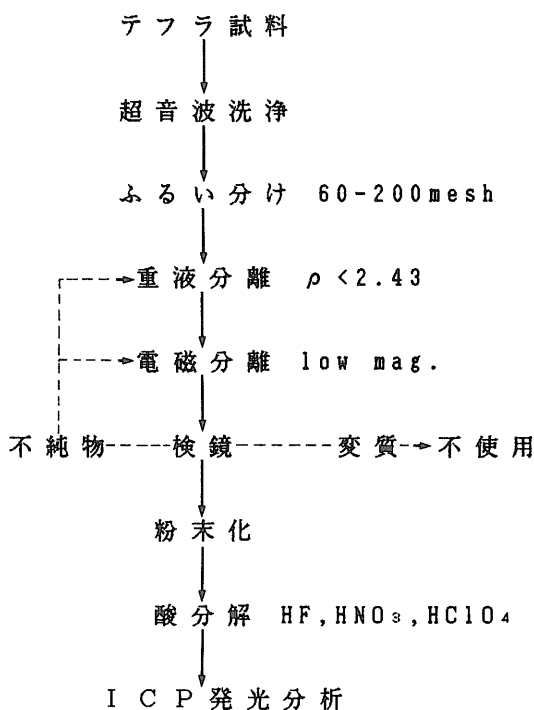
テフラ層の同定を目的として火山ガラスの分析を行う場合、分析方法の精度に加えて、試料の火山ガラスの純化の良否が分析結果に大きな影響を与える。そのため、それらに留意して分析を行った。

火山ガラスの純化から分析までの操作手順の概要を、第1図に示す。

試料は流紋岩・デーサイト質のテフラを用いた。

先ず、テフラ試料を超音波洗浄器を用いて水洗し、70°C

* 環境地質部 ** 地殻化学部



第1図 火山ガラス分析の手順

Fig. 1 Process of chemical analysis of volcanic glass.

以下で乾燥した後、ふるいを用いて60-200メッシュの粒度に揃える。ただし粗大な試料は、あらかじめ粉碎しておく。

次に重液分離・電磁分離を行い、火山ガラスを抽出・純化する。火山ガラスの特性によって分離条件は若干異なるが、標準的な手順は以下のようである。重液を用いて比重2.43(プロモホルム-アセトン混合液)以下の粒子を集めることにより、斑晶鉱物と火山ガラスを分離する。さらに、電磁分離器(フランツ社製)を用いて、横傾斜10°前傾斜15°、電流値1.0Aの条件で弱磁性側に火山ガラスを濃集させ、粘土鉱物を分離する。

試料の一部を偏光顕微鏡で観察し、火山ガラスの粒子が98%以上まで純化されたものを分析に供した。ただし、変質が進んでいる試料、あるいは多孔質型の試料では、分析に必要な純度が得られない場合がある。

分離した火山ガラスを乳鉢で粉末とし、ブランクとともに酸分解(HF, HClO₄, HNO₃)を行い、蒸発・乾固した後、0.36NのHClで定容してICP分析を行った。試料の分解方法の詳細及びICP分析の具体的な手順については今井(1986)に詳しく記述されている。分析はガラス試料0.2gを100mlに希釈した溶液を用いることを標準としたが、感度が低い元素の測定には、試料

0.2gを25mlに希釈して、標準に比べて4倍の濃度の溶液を用いた。測定には、シーケンシャルICP発光分析装置(セイコー電子工業社製SPS-1200)を使用した。

1試料20成分の分析に要する時間は約8分間であり、一連の分析においては8試料ずつ測定することとした。また、容器・試薬からの汚染及び測定条件の安定性を評価するために、一連の測定の最後にブランク及び地質標準試料JB-1を測定した。

3. 測定試料

同一テフラ層の化学組成の均一性を調べるために、始良-丹沢火山灰(AT)・阿蘇4火山灰(Aso-4)・鬼界-アカホヤ火山灰(Ah)・鬼界-葛原火山灰(K-Tz)に対比される日本各地のテフラ層の試料を用いて検討した。

また、同一火山から繰返し噴出したテフラ層の区別の例として、御岳降下軽石及び屈斜路火砕流堆積物の各々のテフラ試料を比較した。

さらに、火山ガラスの化学組成の地域的な特徴を検討するため、北海道・中部・九州等を起源とする、いくつかのテフラ層についての測定を行った。

これらのテフラ試料の採取地を第2図に示す。

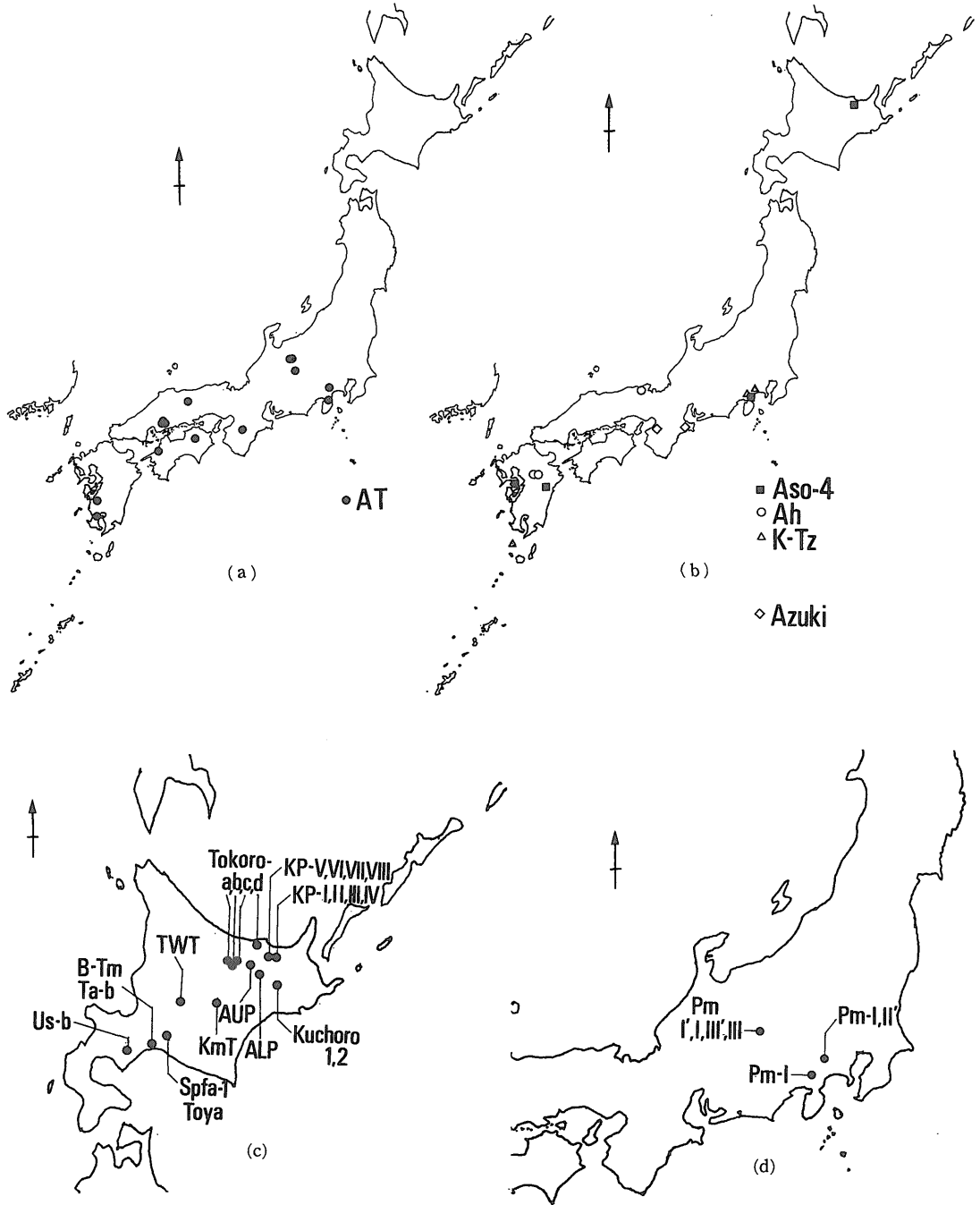
なお、テフラ層の名称は、特に断わらない場合には、新井・町田(1980)及びARAI *et al.* (1986)に従った。

4. 分析結果及び考察

4.1 分析精度及びEPMAとの比較

ICP分析における各元素の測定波長と感度を第1表に示した。各元素のピーク波長での強度がバックグラウンド強度に比べて、10%上回る場合を定量限界とした。その基準によって、試料0.2gを希釈して25mlの溶液にした時の、元の固体試料中に含まれる元素の濃度として定量限界の値を示した。定量限界は、Na, K, Pを除き0.1-2ppmであり、高い感度を有することが判る。

地質標準試料JB-1の分析結果を第2表に示す。前述のようにJB-1の測定は一連の分析の最後に行っており、定量用標準溶液の測定時から2-3時間後である。分析値の変動係数は、Kを除く各元素では4%以内であり、長期的(約7カ月)に再現性が保たれている。再現性が良好であるため、様々な時期に分析したデータを精密に比較することができる。一方、各元素の分析値の平均と堆積値(ANDO *et al.*, 1987)と比較すると、Cr・Cuを除き±10%以内で合致しており、再現性だけでなく精度も高いことを示している。精度が高いことにより、他の分析方法によって得られた分析値と比較することができる。



第2図 分析試料の採取地点 (a) AT (入戸・妻屋火砕流を含む) (b) 九州起源のテフラ (c) 北海道地域のテフラ (d) 中部地域のテフラ

Fig. 2 Sampling sites of measured sample. (a) AT volcanic ash (including Ito and Tsumaya pyroclastic flow sediment) (b) Kyushu origin tephtras (c) Tephtras in Hokkaido area (d) Tephtras in Chubu area

第1表 ICP 分析における各元素の測定波長と感度

Table 1 Analytical wavelength and intensity of each element in ICP.

	波長	S / B 比	定量限界 (ppm)
	nm	1 μ g/mlの場合	S/B=0.1, 125倍希釈
T i	334.941	33	0.4
A l	369.152	19	0.7
F e	259.940	18	0.7
M n	257.610	85	0.1
M g	285.213	20	0.6
C a	317.933	7.4	1.7
N a	330.237	0.020	600
K	404.721	0.0015	8000
P	213.618	1.4	9
B a	455.403	116	0.1
C o	230.786	8.5	1.5
C r	267.716	13	1.0
C u	324.754	11	1.1
L a	408.672	7.8	1.6
N i	231.604	7.2	1.7
S c	361.384	75	0.2
S r	407.771	336	0.04
V	292.402	13	1.0
Y	371.030	52	0.2
Z n	213.856	46	0.3

JB-1の測定において、Kの分析値のばらつきが大きいのは前述のように感度が極めて低いためであり、Crの分析値が推奨値と比べて小さいのはクロムスピネルの溶解が不完全なためであると考えられる。ICP-酸分解法による全岩分析においては、ICP-アルカリ融解法による場合と比べて、溶解が困難な鉱物に濃集する元素の含有量が低くなっていることが指摘されており (TOYODA and HARAGUCHI, 1985), 酸分解法を適用する場合には注意が必要である。しかし、火山ガラスは難溶解鉱物を含まないため、溶解に関してこのことは問題にならない。

ここに示した元素のうち、今回測定した火山ガラスでは、Co・Ni・Crの含有率は定量限界以下であり、Cuは後述するように堆積後の汚染の影響が大きいと思われるので、同定の指標としては採用しないことにした。

EPMAにより、火山ガラスの粒子ごとに研磨面の点分析が行われている試料 (奥村, 1985 a) と同一試料を、

ICPにより分析を行った。ICPとEPMAの分析値の比較を第3表に示したが、互いの分析値は良い一致を示しており、このことはガラスの純化が良好であることを裏付けている。

4.2 汚染・変質の影響

火山ガラスの化学組成が、堆積後の汚染あるいは変質によって、どのように変化するか知ることは、火山灰層の同定の信頼性を高めるのに必要である。

火山ガラスが新鮮に見える場合でも、しばしば重金属元素などの吸着による汚染を受けている。今井 (1987) の河川堆積物の分析によると、細粒な部分ほどCuとZnなどの重金属元素が著しく濃集していることが判っており、これらの元素が堆積物中に吸着されていることを示唆している。今回の測定においても、各地のATの分析値を比較すると、Cu濃度は1-17ppmと極めてばらついており、またZn濃度も他の元素 (例えばLa, Y) に

第2表 地質標準試料 JB-1 の繰り返し測定 of 再現性測定回数 20 回, 測定期間 86.12.23-87.7.23 (推奨値は ANDO *et al.* (1987))
 Table 2 Representivity of ICP analyses of geological standard JB-1.

	平均値	標準偏差	変動係数	推奨値	平均値 推奨値
TiO ₂ (%)	1.30	0.03	.022	1.34	0.970
Al ₂ O ₃	14.50	0.24	.016	14.53	0.998
Fe ₂ O ₃ ·T	9.09	0.18	.020	8.97	1.013
MnO	0.157	0.005	.030	0.16	0.981
MgO	7.78	0.12	.015	7.73	1.006
CaO	9.36	0.27	.028	9.29	1.008
Na ₂ O	2.62	0.07	.025	2.79	0.939
K ₂ O	1.49	0.28	.191	1.42	1.049
P ₂ O ₅	0.235	0.005	.022	0.26	0.906
Ba (ppm)	480	8	.017	490	0.980
Co	35.8	1.1	.031	38.7	0.920
Cr	406	11	.027	469	0.866
Cu	49.3	1.3	.027	56.3	0.876
La	38.2	1.0	.026	38	1.005
Ni	129	2	.017	139	0.928
Sc	27.2	0.3	.012	27.4	0.993
Sr	424	10	.023	435	0.975
V	207	7	.035	212	0.976
Y	21.7	0.3	.015	24	0.904
Zn	88	4	.042	83	1.060

比べてばらつきが大きい(第3図)。この例が示すように、テフラ層の識別を目的として火山ガラスの分析値を比較する場合に、Cu など汚染の影響を受け易い元素を指標として用いることは不適當である。

次に、火山ガラスの変質による化学組成の変化について検討する。今回測定した火山ガラスのうち、検鏡によって粘土化が認められた2試料、Pm-I (小林ほか, 1967)、駿河小山・アズキ (横山・楠木, 1967)、伊勢志摩について、他の地域で採取された保存状態の良い同一テフラ層の化学組成との比較を行った。変質の進んだ火山ガラスの化学組成を保存状態の良い方の分析値で割った値を第4表に示す。

変質によって元素含有量の増減が見られるが、特に V の増加が著しい。

他の元素を比べると、Na, K, Ba, La は、変質により減少し、一方、Fe, Mg, Ca, Sr は、増大するような傾向が認められる。この傾向は、流紋岩質火山灰のモンモ

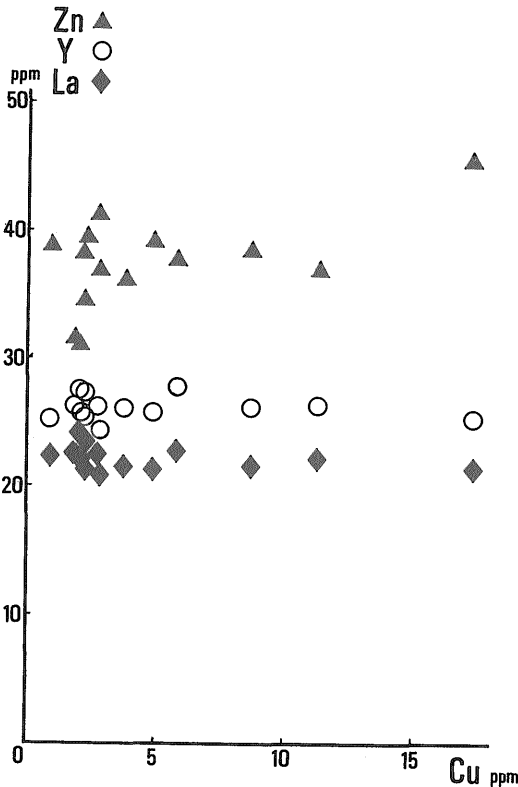
リロナイト化における化学組成の変化の例 (ZIELINSKI, 1982) と良く似ている。この例が示すように、試料の変質が進むと精密な同定が困難となる。

4.3 異なる場所で採取した同一テフラ層の化学組成

最終氷期の重要な広域示準テフラである始良-丹沢火山灰(AT, 町田・新井, 1976)に対比される日本各地の降下火山灰層及び同時あるいは直前の噴火に伴う火砕流堆積物(第1図参照)の分析値を第5表に示す。感度の低い K, P 及び変質の影響を受けやすい V を除く元素については分析値の変動係数は 2-10% であり、この値は JB-1 の繰り返し測定の場合と同程度であり、採取地によらず火山ガラスの化学組成は一定していることを示している。一方、放射化分析による AT の分析値のばらつきは、横山ほか (1978)、横山ほか (1980)、福岡 (1983) によると 10-20% 程度であり、ICP 分析の再現性はこれに較べ高い水準にある。このことは、ICP 分析によるテフラ層の識別の分解能は放射化分析のそれを上回ることを示

第3表 ICP と EPMA の分析値の比較 (試料: 屈斜路火砕流堆積物中の火山ガラス)
 Table 3 Comparison of element concentration in volcanic glasses by ICP and EPMA.

	K P - I		K P - II		K P - III		K P - IV			
	ICP	EPMA	ICP	EPMA	ICP	EPMA	ICP	EPMA	ICP	EPMA
TiO ₂ (%)	0.28	0.29	0.34	0.31	0.35	0.33	0.36	0.38		
Al ₂ O ₃	12.17	11.49	12.35	11.61	12.38	11.64	11.70	11.68		
Fe ₂ O ₃ ·T	1.62	1.42	1.94	1.73	2.05	1.68	1.82	1.75		
MnO	0.07	0.02	0.10	0.06	0.10	0.06	0.11	0.08		
MgO	0.27	0.28	0.34	0.32	0.34	0.30	0.29	0.30		
CaO	1.68	1.52	1.80	1.57	1.80	1.52	1.52	1.41		
Na ₂ O	4.13	3.76	4.46	3.85	4.35	3.76	4.46	4.22		
K ₂ O	2.3	1.94	1.9	1.57	1.9	1.59	1.8	1.72		
	K P - V		K P - VI		K P - VII		K P - VIII		I C P	
	ICP	EPMA	ICP	EPMA	ICP	EPMA	ICP	EPMA	EPMA	
									Avr.	Dev.
TiO ₂ (%)	0.39	0.41	0.31	0.30	0.50	0.52	0.28	0.28	1.00	0.05
Al ₂ O ₃	11.57	11.91	12.02	11.47	12.13	12.44	12.79	11.20	1.04	0.05
Fe ₂ O ₃ ·T	2.22	1.94	1.82	1.52	2.68	2.44	1.70	1.43	1.14	0.05
MnO	0.11	0.07	0.09	0.06	0.14	0.10	0.07	0.03	-	-
MgO	0.39	0.39	0.30	0.28	0.54	0.56	0.24	0.24	1.02	0.05
CaO	2.15	1.78	1.88	1.52	2.48	2.21	1.82	1.35	1.18	0.08
Na ₂ O	3.97	4.09	3.92	3.94	4.06	4.02	3.79	3.66	1.06	0.07
K ₂ O	2.0	1.57	2.0	1.80	2.0	1.52	2.1	2.14	1.16	0.11



している。

他の九州起源の広域テフラである阿蘇4火山灰 (Aso-4)・鬼界アカホヤ火山灰 (Ah)・鬼界葛原火山灰 (K-Tz) 及びこれらに伴う火砕流堆積物についても、各地の試料の分析を行った。分析値を第6表に示す。これらも AT の場合と同様各テフラごとによく一致している。

ただし、K-Tz に対比されている火砕流である長瀬 pf 1 (町田・新井, 1983) の試料(参考値)は、軽石片を試料として用いたために岩片を破碎した時に斑晶鉱物の付着した火山ガラスが多く作られ、通常分離操作では斜長石を含むガラスが十分に分離されず、検鏡による火山ガラスの純度は96%である。両者の化学組成を比較すると、長瀬 pf 1の方がK-Tzと比べてSr・Ca含有量が顕著に高くなっているのはその影響を示すものと考えられる。

また、Aso-4に関しては、特に宮崎北方の分析値が他と大きく異なっている。この原因は、Aso-4では組成の異なる2種類のガラスから成っており(町田ほか, 1985)。

第3図 火山ガラスの汚染による化学組成の変化
 Fig. 3 Change of volcanic glass chemical composition by pollution.

第4表 火山ガラスの風化・変質による化学組成の変化
Table 4 Change of chemical composition of volcanic glasses by weathering.

	アズキ			P m - I		
	新鮮	変質	変質 / 新鮮	新鮮	変質	変質 / 新鮮
	大阪光明池	三重伊勢		神奈川葛原	静岡駿河	
TiO ₂ (%)	0.481	0.505	1.05	0.133	0.135	1.02
Al ₂ O ₃	14.03	14.72	1.05	13.30	13.12	1.02
Fe ₂ O ₃ ・T	2.49	2.88	1.16	1.07	1.46	1.39
MnO	0.078	0.068	0.87	0.094	0.097	1.06
MgO	0.465	0.576	1.24	0.241	0.242	1.08
CaO	1.64	2.10	1.28	1.58	2.04	1.33
Na ₂ O	3.49	3.03	0.87	3.71	3.35	0.89
K ₂ O	4.3	4.1	0.95	3.3	3.2	0.97
P ₂ O ₅	0.09	0.12	1.30	0.03	0.04	1.09
Ba (ppm)	856	803	0.94	835	771	0.93
La	40	38	0.95	35	29	0.90
Sc	9.0	9.6	1.07	1.2	1.0	0.87
Sr	224	260	1.16	331	362	1.11
V	19	65	3.38	5	45	7.33
Y	33	34	1.01	14	12	0.90
Zn	63	62	0.99	58	60	1.05

両者の混合比が地域により異なる (奥村, 1987) ためであらう。

4.4 同一火山から繰返し噴出したテフラ層の識別

同一火山からの繰返し噴火により、複数のテフラ層を分布させている例について、個々のテフラ層が識別できるか否かを検討した。

阿寒・屈斜路火砕流堆積物 (勝井・佐藤, 1963, 奥村, 1985a) は中・後期更新世に繰返し噴出した10層以上の火砕流からなるが、火山ガラス・斜方輝石の屈折率 (ARAI *et al.*, 1986) では、各々の火砕流堆積物の測定値が重なりあつて識別が困難である。

EPMA を用いた主成分元素による識別は、奥村 (1985a) によって既に行われているが、微量元素をも含めた ICP 分析によるテフラ層の識別の分解能を調べるために分析を行った。ICP による各々のテフラ層の分析結果を第7表と第4図に示す。第4図では、縦軸にテフラ層名を示し、年代の新しい方から順に上から下に並べた。横軸には元素の含有率を示したが、テフラ層相互の各元素の存在量の変動率を見るために対数で表示して、各元素ごとに線で結んだ。

各々のテフラ層の化学組成を比較すると、KP IIとIIIは一連の噴火のユニットに相当するとされているが、化

学組成も分析精度内で同一組成とみなされる。また KP VIとVIIIは各元素の組成が良く似ており確実に識別することは困難であるが、それ以外のテフラ層は分析値から識別が可能である。これらの分析結果は、テフラ層の識別に関して EPMA により得られている結果を追認する。

元素ごとの変動パターンを見ると、Fe, Ca, Ti, Mg, Mn, P, Sr, Zn, Sc は互いに類似したパターンを示し、K, Ba, La の3者も互いに類似したパターンを示す。しかし変動パターンを詳細にみると元素によって違いがあり、多数の元素の分析値を組み合わせることにより、少数の元素による場合に比べて、テフラ層の識別精度の向上が期待される。

中部・関東地方における重要な広域示準テフラである御岳降下軽石 (小林ほか, 1967) についても分析を行った。屈斜路火砕流堆積物の場合と同様に、分析値を第8表に、変動パターンを第5図に示す。

挙動の似ている元素は、屈斜路火砕流堆積物の場合とほぼ同様である。ICP の分析精度及び同一テフラ層の火山ガラスの化学組成のばらつきからみて、各々の軽石層の識別が可能である。

互いに区別が困難なテフラ層を識別することにより、層序・編年の精度を向上することが可能となる。

第5表 AT(入戸・妻屋火砕流を含む)の火山ガラスの化学組成

Table 5 Volcanic glass chemical composition of AT ash (including Ito and Tsumaya pyroclastic flow deposits).

火山灰層 採取地点	入戸 鹿児島出水	AT 長野神城	AT 岡山蒜山	AT 神奈川丹沢	AT 奈良五條	AT 徳島三野	AT 愛媛双海	AT 静岡丹那	妻屋 鹿児島
TiO ₂ (%)	0.141	0.143	0.147	0.138	0.151	0.146	0.149	0.147	0.135
Al ₂ O ₃	11.84	12.27	12.24	12.16	12.59	12.49	11.58	11.71	12.05
Fe ₂ O ₃ *T	1.45	1.45	1.44	1.47	1.52	1.58	1.54	1.34	1.37
MnO	0.050	0.047	0.046	0.052	0.048	0.054	0.049	0.043	0.046
MgO	0.170	0.152	0.172	0.157	0.168	0.164	0.165	0.144	0.140
CaO	1.11	1.09	1.06	1.13	1.11	1.13	1.16	1.08	1.17
K ₂ O	3.49	3.66	3.58	3.63	3.39	3.45	3.41	3.57	3.53
Na ₂ O	3.7	3.5	3.2	3.6	2.9	2.9	3.0	3.4	4.3
P ₂ O ₅	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02
Ba(ppm)	528	531	529	538	506	512	517	517	510
La	26	28	26	26	26	24	26	26	26
Sc	6.5	6.8	6.8	6.6	6.9	6.4	6.5	6.4	6.4
Sr	79	79	77	76	73	76	78	78	82
V	4	5	5	4	5	5	5	4	3
Y	23	24	22	23	22	21	22	22	23
Zn	39	35	37	37	39	41	40	36	31
Σ Oxide	22.0	22.3	21.9	22.4	21.9	21.9	21.1	21.4	22.8
Fe-Mg mol	81.2	82.8	80.9	82.5	82.0	82.9	82.6	82.4	83.2
Ba/La	20.5	19.3	20.1	20.5	19.6	21.0	20.1	19.8	19.4
La/Y	1.14	1.16	1.18	1.15	1.20	1.16	1.19	1.20	1.16
Cu(ppm)	1	3	11	3	5	3	2	4	2

火山灰層 サンプル名	AT 広島東広島	AT 広島東広島	AT 広島東広島	AT 長野神城B	AT 長野諏訪B	平均値	標準偏差	変動係数
TiO ₂ (%)	0.142	0.138	0.138	0.132	0.131	0.141	0.006	0.043
Al ₂ O ₃	12.43	12.18	12.07	11.94	12.13	12.12	0.28	0.023
Fe ₂ O ₃ *T	1.38	1.35	1.4	1.42	1.42	1.44	0.07	0.048
MnO	0.045	0.044	0.045	0.048	0.047	0.047	0.003	0.065
MgO	0.153	0.138	0.151	0.132	0.136	0.153	0.013	0.085
CaO	1.12	1.13	1.09	1.15	1.11	1.12	0.03	0.027
Na ₂ O	3.64	3.6	3.45	3.51	3.57	3.53	0.08	0.024
K ₂ O	4.1	3.5	3.7	3.1	3.3	3.4	0.4	0.118
P ₂ O ₅				0.02	0.02	0.017	0.002	0.115
Ba(ppm)	522	506	518	531	521	520	10	0.018
La	28	28	26	26	25	26.2	0.9	0.035
Sc	6.7	6.6	6.6	6.4	6.2	6.6	0.2	0.029
Sr	80	79	75	75	74	77	2	0.032
V	5	4	5	2	2	4.2	1	0.231
Y	23	24	22	22	21	22.3	0.9	0.04
Zn	38	31	38	39	46	38	4	0.095
Σ Oxide	23.01	22.08	22.04	21.45	21.86	21.97		
Fe-Mg mol	82	83.1	82.4	84.5	84	82.6		
Ba/La	18.8	18.3	20.1	20.3	20.8	19.9		
La/Y	1.21	1.14	1.17	1.21	1.19	1.17		
Cu	6	2	2	9	17			

4.5 北海道地域に分布するテフラの化学組成についての関

個々のテフラ層の化学組成の類似性と噴出源との関係を調べるため、北海道地域に分布する主要な後期更新世-完新世のテフラ層と、北海道中央部から東部地域にかけて分布する前期-中期更新世のテフラ層、合計24試料について化学組成を比較した。

対象としたテフラ層は、前者については阿寒・屈斜路火砕流堆積物及び樽前b降下軽石(Ta-b)・有珠b降下軽石(Us-b)・支笏第1降下軽石(Spfal)・洞爺火山灰(Toya)と遠隔地起源の白頭山-苫小牧火山灰(B-Tm)・阿蘇4火山灰(Aso-4)である。

後者については、北海道中央部に起源をもつ、角閃石(+黒雲母)を特徴的に含む大規模な珪長質火砕流とし

第6表 九州起源のテフラの火山ガラスの化学組成

Table 6 Volcanic glass chemical composition of Kyushu-origin tephras.

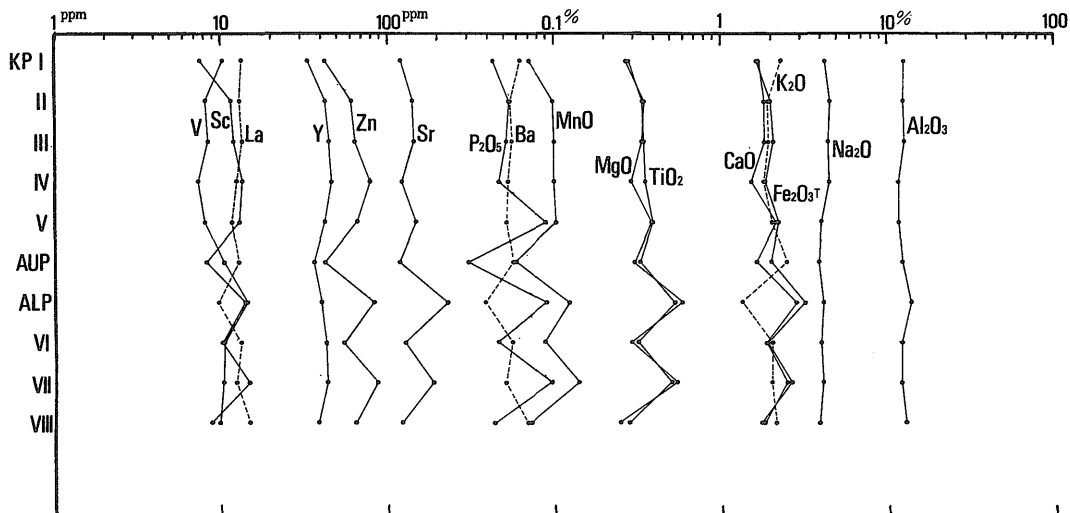
火山灰層 採取地点	A h	A h	A h	A s o 4	A s o 4	A s o 4	A s o 4	K - T z	K - T z	(参考値) 長瀬Pfl. 鹿児島
	兵庫丹後	熊本白水	熊本高森	宮崎北方	北海道網走	長崎島原	神奈川葛原	静岡駿河	神奈川葛原	
T i O ₂ (%)	0.525	0.526	0.528	0.493	0.442	0.437	0.415	0.221	0.223	0.210
A l ₂ O ₃	12.98	13.05	13.27	15.75	14.54	14.97	14.69	11.00	11.08	12.15
F e ₂ O ₃ *T	2.77	2.79	2.81	2.26	1.91	1.85	1.77	1.14	1.11	1.10
M n O	0.084	0.087	0.090	0.140	0.155	0.103	0.103	0.039	0.040	0.041
M g O	0.477	0.474	0.472	0.648	0.401	0.355	0.391	0.195	0.195	0.210
C a O	1.99	2.04	2.02	1.55	1.17	1.08	1.21	1.01	1.00	1.43
N a ₂ O	4.22	4.20	4.24	4.17	4.46	4.34	4.45	3.59	3.62	3.54
K ₂ O	3.1	2.9	2.9	4.2	4.6	4.9	4.1	3.6	3.6	3.6
P ₂ O ₅	0.08	0.07	0.07	0.06	0.06	0.05	0.06	0.02	0.02	0.02
B a (ppm)	417	416	426	789	764	772	750	442	444	445
L a	19	19	20	35	34	35	32	17	17	17
S c	10.6	10.5	10.6	6.5	5.9	6.0	5.2	5.6	5.7	5.8
S r	131	133	138	231	179	159	178	57	57	82
V	15	15	15	23	17	16	15	10	11	10
Y	35	35	35	35	39	35	30	30	30	30
Z n	63	65	66	68	58	56	60	29	34	33
Σ O xide	26.2	26.1	26.4	29.3	27.7	28.1	27.2	20.8	20.9	22.3
F e -M g mol	74.5	74.8	75.0	63.7	70.6	72.5	69.6	74.6	74.2	72.6
B a / L a	21.9	21.7	21.1	22.8	22.3	22.2	23.4	26.3	26.6	25.6
L a / Y	0.54	0.55	0.57	1.00	0.88	1.00	1.07	0.56	0.55	0.57
C u (ppm)	18	22	21	7	3	1	8	8	17	19

火山ガラスの ICP 発光分析に基づくテフラ層の同定 (吉川 ほか)

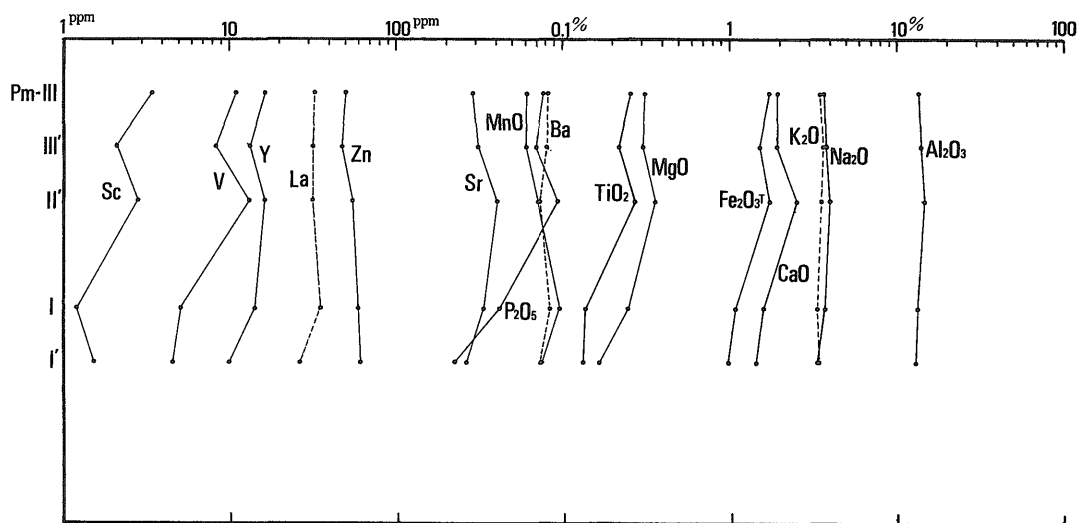
第7表 屈斜路火砕流堆積物の火山ガラスの化学組成

Table 7 Volcanic glass chemical composition of Kutcharo pyroclastic flow deposits.

火山灰層 採取地点	K P I 北海道	K P II 北海道	K P III 北海道	K P IV 北海道	K P V 北海道	K P VI 北海道	K P VII 北海道	K P VIII 北海道	A U P 北海道	A L P 北海道
T i O ₂ (%)	0.277	0.341	0.346	0.358	0.389	0.307	0.502	0.276	0.321	0.524
A l ₂ O ₃	12.17	12.35	12.38	11.70	11.57	12.02	12.10	12.79	12.05	13.66
F e ₂ O ₃ *T	1.62	1.94	2.05	1.82	2.22	1.82	2.68	1.70	1.94	3.18
M n O	0.070	0.098	0.101	0.110	0.109	0.086	0.140	0.071	0.058	0.124
M g O	0.272	0.343	0.338	0.292	0.389	0.299	0.543	0.243	0.284	0.584
C a O	1.68	1.80	1.80	1.52	2.15	1.88	2.48	1.82	1.58	2.75
N a ₂ O	4.13	4.46	4.35	4.46	3.97	3.92	4.06	3.79	3.80	4.07
K ₂ O	2.3	1.9	1.9	1.8	2.0	2.0	2.0	2.1	2.4	1.3
P ₂ O ₅	0.04	0.05	0.05	0.05	0.09	0.05	0.10	0.04	0.03	0.09
B a (ppm)	617	540	551	527	518	550	506	680	562	387
L a	13	13	13	12	12	13	13	15	13	10
S c	7.5	11.5	12.0	13.5	12.8	10.1	14.7	8.8	8.1	14.2
S r	119	142	142	122	147	124	186	120	117	225
V	10	8	8	7	8	10	10	10	9	14
Y	33	43	44	46	42	42	43	38	36	40
Z n	42	61	63	79	66	53	86	53	41	82
Σ O xide	22.6	23.3	23.3	22.1	22.9	22.4	24.6	22.8	22.5	26.3
F e -M g mol	75.1	74.1	75.4	75.9	74.3	75.4	71.3	78.0	77.5	73.3
B a / L a	46.7	41.2	41.4	42.5	43.9	42.0	39.5	46.3	44.3	39.5
L a / Y	0.40	0.31	0.30	0.27	0.28	0.31	0.30	0.39	0.36	0.25
C u	9	5	7	14	11	6	13	8	15	15



第4図 屈斜路火砕流堆積物ごとの化学組成の違い
 Fig. 4 Variation of chemical composition in Kutcharo pyroclastic flow deposits.



第5図 御岳降下軽石ごとの化学組成の違い
 Fig. 5 Variation of chemical composition in Ontake pumice fall deposits.

て、十勝火砕流堆積物 (TWT: 池田・向山, 1983) と、上旭ヶ丘火砕流堆積物 (KmT: 十勝団体研究会, 1978) を、また、北海道中央部起源の可能性があり、常呂川流域-オホーツク沿岸南部に見られる阿寒・屈斜路火砕流堆積物下位の黒雲母あるいは角閃石を含むテフラ (TOKORO-A-D: 奥村, 1985b の無加-紋別火山灰, 東部のクチャロ火山灰層中の角閃石黒雲母流紋岩質火山灰

(クチャロ1・2: 佐藤・垣見, 1967) を対象とした。前中期更新世の各々のテフラ層は、EPMA による火山ガラスの化学分析では識別が困難であったものである。これらの試料の分析値を第9表に示す。

解析方法としては、多試料について多成分を使って比較する場合に有効とされるクラスター分析 (田中ほか, 1984) を使用した。用いた要素は、Ti, Fe, Mn, Mg,

第8表 御岳降下軽石の火山ガラスの化学組成

Table 8 Volcanic glass chemical composition of Ontake pumice fall deposits.

火山灰層 採取地点	P m-III 長野諏訪B	P m-III 長野諏訪B	P m-III' 長野諏訪B	P m-I 長野諏訪B	P m-I 長野諏訪B	P m-I' 長野諏訪B	P m-I 静岡駿河	P m-I 神奈川高原	P m-II' 神奈川高原	P m-I 静岡駿河
TiO ₂ (%)	0.253	0.257	0.216	0.160	0.138	0.130	0.135	0.133	0.268	0.135
Al ₂ O ₃	13.34	13.36	13.68	12.79	13.25	12.65	13.12	13.30	14.44	13.12
Fe ₂ O ₃ *T	1.71	1.70	1.50	1.03	1.23	0.97	1.46	1.07	1.71	1.46
MnO	0.060	0.061	0.059	0.088	0.096	0.074	0.097	0.094	0.070	0.097
MgO	0.310	0.313	0.300	0.214	0.224	0.162	0.242	0.241	0.353	0.242
CaO	1.95	1.91	1.91	1.65	1.65	1.43	2.04	1.58	2.50	2.04
Na ₂ O	3.72	3.70	3.74	3.34	3.52	3.33	3.35	3.71	3.93	3.35
K ₂ O	3.4	3.5	3.6	3.5	3.3	3.4	3.2	3.3	3.0	3.2
P ₂ O ₅	0.08	0.07	0.07	0.03	0.03	0.02	0.04	0.03	0.09	0.04
Ba (ppm)	816	819	796	758	806	719	771	835	710	771
La	32	33	31	31	33	26	29	35	31	29
Sc	3.5	3.4	2.2	1.4	1.0	1.5	1.0	1.2	2.8	1.0
Sr	289	282	307	308	308	258	362	331	397	362
Y	12	11	8	7	2	5	45	5	14	45
Zn	17	16	13	12	13	10	12	14	16	12
Zn	50	50	47	69	70	60	60	58	54	60
Σ Oxide	24.8	24.9	25.1	22.8	23.4	22.2	23.7	23.5	26.4	23.7
Fe-Mg mol	73.6	73.3	71.6	70.8	73.5	75.1	75.3	69.1	71.0	75.3
Ba/La	25.2	24.8	25.4	24.3	24.6	27.7	26.6	24.2	22.8	26.6
La/Y	1.94	2.01	2.38	2.52	2.52	2.63	2.42	2.48	1.93	2.42
Cu	11	9	9	36	30	30	14	14	16	14

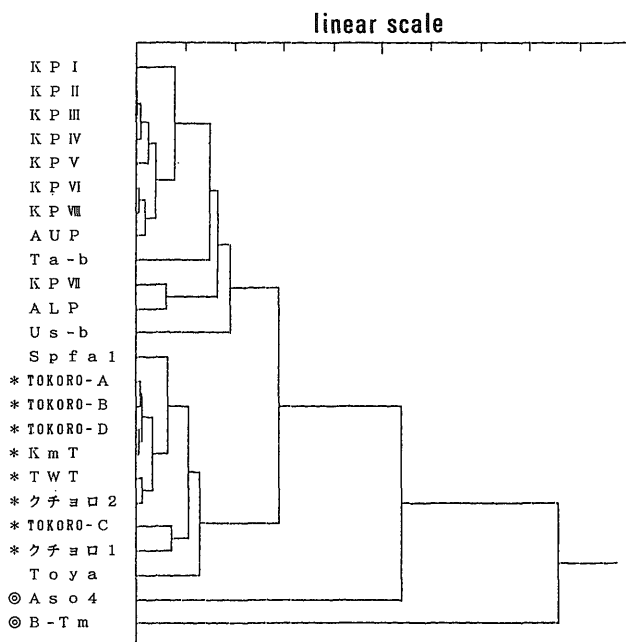
地質調査所月報(第40巻 第1号)

第9表 北海道地域で採取したテフラの火山ガラスの化学組成

Table 9 Volcanic glass chemical composition of tephras, sampled in Hokkaido.

火山灰層 採取地点	U s - b 北海道	T a - b 北海道	B - T m 北海道	S p f a l 北海道	T o y a 北海道	TOKORO-A 北海道
T i O 2 (%)	0.138	0.311	0.283	0.153	0.062	0.048
A l 2 O 3	12.95	15.52	11.49	11.40	12.40	12.10
F e 2 O 3 * T	2.18	2.18	4.97	1.70	1.14	1.01
M n O	0.151	0.054	0.099	0.067	0.093	0.046
M g O	0.244	0.369	0.058	0.171	0.051	0.057
C a O	1.88	4.22	0.58	1.38	0.41	0.60
N a 2 O	4.47	3.54	5.16	4.10	4.82	3.24
K 2 O	1.1	1.4	5.2	2.6	3.0	4.1
P 2 O 5	0.06	0.06	0.00	0.02	0.02	0.00
B a (ppm)	495	534	19	686	900	945
L a	11	12	164	15	16	22
S c	3.2	9.4	0.8	7.8	13.4	3.8
S r	214	187	7	113	24	31
V	0	17	0	4	0	0
Y	26	30	108	36	59	31
Z n	76	38	256	44	55	33
Σ Oxide	23.2	27.7	27.8	21.6	22.0	21.2
F e - M g mol	81.9	74.9	97.7	83.4	91.9	89.9
B a / L a	44.6	43.8	0.1	44.5	57.7	43.3
L a / Y	0.43	0.41	1.52	0.42	0.26	0.69
C u	6	22	11	4	0	6

火山灰層 採取地点	TOKORO-D 北海道	T W T 北海道	TOKORO-C 北海道	TOKORO-B 北海道	K m T 北海道	ク チ ョ ロ 2 北海道	ク チ ョ ロ 1 北海道
T i O 2 (%)	0.093	0.077	0.136	0.089	0.092	0.084	0.131
A l 2 O 3	12.82	12.75	12.07	12.67	12.77	12.70	13.71
F e 2 O 3 * T	0.89	0.57	1.39	0.58	1.27	0.77	1.21
M n O	0.049	0.079	0.036	0.060	0.049	0.093	0.105
M g O	0.078	0.091	0.096	0.067	0.077	0.107	0.196
C a O	1.01	0.81	0.92	0.66	1.02	0.89	1.32
N a 2 O	3.50	2.76	3.20	3.50	3.65	2.78	2.71
K 2 O	3.8	5.1	4.6	4.0	3.5	4.6	4.6
P 2 O 5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.03
B a (ppm)	867	195	888	812	722	217	579
L a	21	16	25	21	21	17	21
S c	4.6	3.3	4.7	3.0	4.4	3.4	3.7
S r	86	39	59	49	74	43	88
V	0	3	3	0	0	4	8
Y	29	36	34	22	29	34	23
Z n	35	22	39	24	44	22	30
Σ Oxide	22.2	22.2	22.4	21.6	22.4	22.1	24.0
F e - M g mol	85.2	75.9	87.9	81.4	89.3	78.4	75.7
B a / L a	42.3	12.4	36.2	37.9	33.9	13.1	28.1
L a / Y	0.71	0.44	0.72	0.97	0.73	0.49	0.89
C u	10	5	4	3	11	5	6



第6図 北海道に分布するテフラ層の化学組成によるクラスター分析(群分析法) * 北海道中央部-東部(前-中期更新世)
◎ 遠隔地起源

Fig. 6 Cluster analysis of tephra samples from Hokkaido by chemical composition of volcanic glasses.

Ca, K, P, Ba, La, Sc, Sr, V, Y, Zn の計 14 元素である。

テフラ層相互の標準化ユークリッド平方距離(各元素の分析値を平均値=0, 標準偏差=1に換算して距離を計算)を第10表に示した。この表では、距離が近いものほど、互いに化学組成が似ており、遠ざかるにつれて類似性が低下することを表す。遠隔地起源の火山灰である Aso-4 及び白頭山-苦小牧火山灰(B-Tm)は他のどの北海道起源のテフラとも距離が大きく、北海道起源のテフラとは大きく異なる化学組成をもつことを示す。

群平均法により計算した樹形図を第6図に示したが、この図では類似性の高いテフラ層どうしが早く集まるように表示される。これをみると、屈斜路火山起源の多くのテフラ層が早く集ってクラスターを作る。一方、有珠b降下軽石(Us-b)と、洞爺火山灰(Toya)は、他のテフラ層との距離が大きい。Toyaの化学組成がユニークであることは、町田ほか(1987)により指摘されているが、上記の結果と良く調和する。

前期-中期更新世のテフラ層については、KmT と TOKORO-A・B・Dがクラスターを作り、特に、KmT と TOKORO-Dは化学組成的には極めて似ている。さらに、TWT とクチヨロ2も類似している。これらの意味

については今後の研究を待つことになるが、EPMA 分析では識別が困難であったこれらのテフラ層に関して、ICP 分析による多元素・高精度な分析値による解析によって識別の分解能が向上することを示す結果が得られた。

4.6 ガラス、鉱物の屈折率との関係

前述のようにテフラ層の火山ガラス及び斑晶鉱物(主に斜方輝石・角閃石)の屈折率については詳細なカタログが作られており、火山ガラスの化学組成とこれらのデータとの対応が得られることは有用である。

ガラスの屈折率と化学組成の関係については、従来から研究が進められている。テフラ層に関しては、吉川(1978)により火山ガラスの屈折率と SiO₂、全 Fe 量に良い相関のあることが報告されている。今回の分析においては、SiO₂の測定は行っていないが、他の主成分元素の合計(Σ Oxide)から SiO₂の概略値を見積ることができる(なお、吉川(1978)の火山ガラスの湿式分析によると H₂O 含有量は約 5%である)。火山ガラスの屈折率と Σ Oxide の比較を第7図に示す。これらの中には正の相関のあることが判る。

また、斜方輝石の屈折率(Fe-Mg比に対応)とガラスの Fe-Mg 比の比較を第8図に示す。双方には良い相関

がみられる。ただし、この図では Fe は斜方輝石では 2 価、ガラスでは 2 価と 3 価の含量で示しているので分配係数とは異なっている。図から、Fe の Mg に対する斜方輝石/ガラスにおける濃度比を見積ると 0.2 から 0.3 となる。この値は、例えば ONUMA *et al.* (1968) の斜方輝石と石基の分析から再計算した値 0.29 に近い。

これらの関係に反して、斜方輝石の屈折率が火山ガラスの Fe-Mg 比から予想される値と大きく異なる場合は、その斜方輝石はマグマと反応関係にないか、本質鉱物ではないと考えられる。

5. ま と め

1. ICP 分析を、テフラ試料から重液分離・電磁分離により抽出・純化した火山ガラスに適用することにより、多くの元素が、短時間に高い精度・再現性で分析できることが示された。
2. 始良-丹沢火山灰 (AT) に対比される日本各地の火山灰・火砕流試料の化学組成を比べると、13 元素が変動係数 2-10% の中に入り、放射化分析の場合を上回る良い

一致を示した。

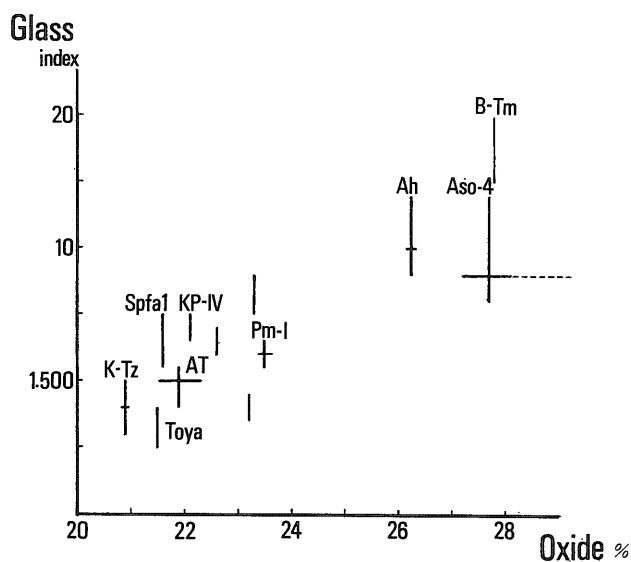
3. 同一火山から繰り返し噴出した各々のテフラ層の化学組成により、屈折率測定では区別できないテフラ層の識別が可能であることが判った。

4. 火山ガラスの屈折率と火山ガラスの Σ Oxide (SiO₂ を除く) 及び、斜方輝石の屈折率と火山ガラスの Fe-Mg 比に良い相関が得られ、これまでに蓄積されている火山ガラスと斜方輝石の屈折率のデータと比較することができる。

謝辞 環境地質部の衣笠善博課長、山崎晴雄氏にはこの研究を勧めて頂き、いろいろと御指導いただいた。大阪市立大学理学部地学教室の吉川周作氏には資料をいただき、テフラについての多くの御教示いただいた。また、地殻化学部の安藤厚課長、岡井貴司、三田直樹、金井 豊の各氏には分析に関して御教示いただいた。環境地質部の小野晃司部長、山崎晴雄、下川浩一、佃 栄吉の各氏にはテフラ試料を提供していただいた。以上の方々に、厚く御礼致します。

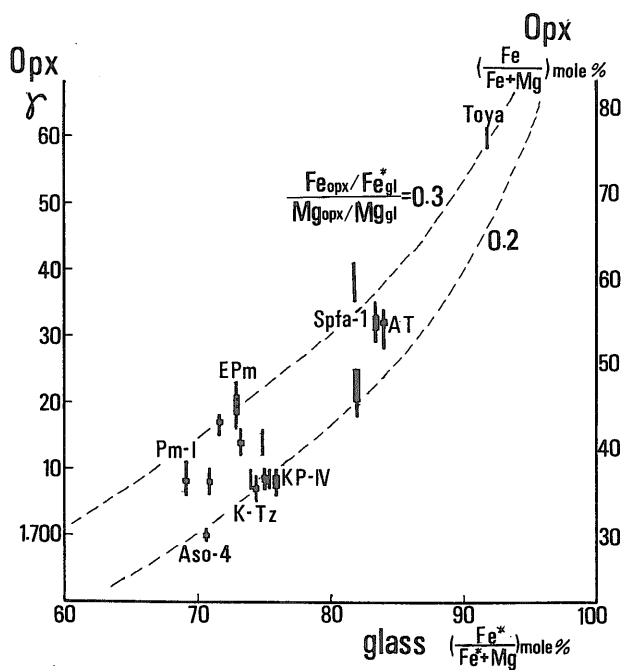
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24		
8.8	8.0	10.1	12.2	5.3	24.1	4.2	7.6	19.1	16.7	88.9	21.7	45.5	12.1	24.3	28.0	25.6	27.0	12.2	27.3	21.3	19.4	8.1		1. KPI	
	0.1	1.0	2.2	0.9	8.9	2.3	3.6	13.0	14.3	80.6	17.1	41.0	7.6	17.7	27.4	23.0	26.1	23.9	27.2	20.7	19.5	16.5		2. KPII	
	0.7	2.1	0.9	8.4	2.5	4.2	13.4	14.5	79.1	15.3	40.4	8.5	17.9	29.2	24.8	27.7	23.8	29.1	22.1	20.8	16.4			3. KPIII	
		3.4	2.1	9.9	4.0	6.1	14.5	19.9	76.2	18.3	43.5	9.2	14.8	29.2	25.1	27.8	24.8	29.2	22.5	21.2	18.1				4. KPPIV
			4.2	3.6	6.8	9.6	15.9	14.3	88.0	10.4	41.5	16.0	27.2	40.8	35.6	38.6	34.2	40.4	32.8	29.2	22.6				5. KPPIV
				13.0	0.6	2.2	14.2	11.9	80.5	18.9	41.8	6.1	17.1	24.2	20.4	22.9	18.6	24.2	17.9	16.7	12.6				6. KPPIV
					18.0	21.2	24.9	20.2	98.1	6.0	40.8	31.5	45.1	63.9	56.9	59.2	55.2	62.7	53.7	48.1	37.5				7. KPPIV
						1.3	14.3	12.3	80.4	23.8	44.3	4.2	16.0	19.4	16.1	19.2	14.2	19.4	13.6	13.7	10.4				8. KPPIV
							17.3	15.1	80.4	29.2	46.9	3.1	16.7	15.9	12.7	16.6	13.9	16.1	10.9	12.8	12.5				9. AUP
								30.7	84.7	34.4	47.6	14.0	26.4	30.1	25.7	29.1	30.8	27.5	22.6	20.9	17.5				10. Us-b
									118.2	19.6	54.6	24.6	50.5	51.6	44.2	50.4	41.3	50.9	41.3	42.4	31.6				11. Ta-b
										110.4	95.7	75.6	70.1	81.1	84.2	82.6	74.6	90.4	77.7	81.0	84.8				12. B-Tm
											44.3	43.7	61.5	81.8	74.6	77.7	60.2	80.7	68.8	64.0	43.0				13. ALP
												54.4	72.4	77.4	70.8	67.8	64.4	73.6	69.1	59.2	45.0				14. As o 4
													8.4	7.1	4.9	8.6	10.0	7.7	3.6	6.4	10.7				14. Spfa 1
														11.8	12.1	12.4	16.1	14.3	11.0	10.9	19.9				16. Toya
															0.8	2.4	8.9	0.9	1.0	4.1	15.8				17. TOKORO-A
																2.9	9.8	1.0	0.5	4.4	15.2				18. TOKORO-D
																	9.9	2.1	3.8	1.4	11.2				19. TWT
																		10.0	7.1	8.5	7.3				20. TOKORO-C
																			1.6	3.4	13.8				21. TOKORO-B
																				4.4	12.8				22. Km T
																					6.1				23. クチヨロ 2
																									24. クチヨロ 3

第 10 表 火山ガラスの化学組成に基づく北海道に分布するテフラ層相互の標準化ユークリッド平方距離
Table 10 Normalized Euclid square distance of tephra around Hokkaido by volcanic glass chemical composition.



第7図 火山ガラスの主成分総量 (SiO₂ を除く) と火山ガラスの屈折率との関係 (火山ガラスの屈折率は新井・町田 (1980), ARAI *et al.* (1986), 町田ほか (1984) を引用)

Fig. 7 Relationship of total major oxides (except SiO₂) and refractive index of volcanic glasses.



第8図 火山ガラスの Fe-Mg 比と斜方輝石の屈折率 (固溶体組成) との関係 (Fe 含有量は, glass では total Fe, Opx では Fe²⁺, Opx の γ は新井・町田 (1980), ARAI *et al.* (1986) を引用)

Fig. 8 Relationship of Fe-Mg ratio of volcanic glasses and refractive index (γ) of orthopyroxenes.

文 献

- ANDO, A., MITA, N. and TERASHIMA, A. (1987) 1986 values for fifteen GSJ rock reference samples, "Igneous rock series". *Geostand. Newslett.*, vol. 11, p. 159-166.
- 新井房夫・町田 洋・杉原重夫 (1977) 南関東における後期更新世の示準テフラ層一特性記載とそれに関連する諸問題一. 第四紀研究, vol. 16, p. 19-40.
- (1980) 日本のテフラ・カタログ I—西日本-東北日本の第四紀後期示準テフラの岩石記載的研究一. 軽石学雑誌, no. 6, p. 65-76.
- ARAI, F., MACHIDA, H., OKUMURA, K., MIYAUCHI, T., SODA, T. and YAMAMOTO, K. (1986) Catalogue for late Quaternary marker-tephras in Japan II. —Tephras occurring in Northeast Honshu and Hokkaido—. *Geogr. Rep., Tokyo Metropol. Univ.*, no. 21, p. 223-250.
- 福岡孝昭 (1983) 日本海海底テフラの微量元素組成. 日本列島周辺の深海底堆積物の分析を中心とした第四紀火山活動と気候変動の研究, 昭和 57 年度科研費研究報告, p. 35-38.
- 古田俊夫・森脇 広・町田 洋 (1983) 火山ガラスの主成分組成に基づく広域テフラの同定. 日本列島周辺の深海底堆積物の分析を中心とした第四紀火山活動と気候変動の研究, 昭和 57 年度科研費研究報告, p. 39-42.
- 池田 隆・竹村恵二・横山卓雄 (1977) 軽石の識別を目的とした微量元素の放射化分析結果. 九十九地学, no. 12, p. 43-57.
- 池田保夫・向山 栄 (1983) 北海道, 富良野-旭川地域の火砕流堆積物の層序と対比. 地質雑, vol. 89, p. 163-172.
- 今井 登 (1986) 誘導結合プラズマ発光分析法による岩石中の多元素同時定量. 地調月報, vol. 37, p. 515-523.
- (1987) 誘導結合プラズマ発光分析法による河川たい積物の分析. 分析化学, vol. 36, p. T41-T45.
- ITIHARA, M., SHIMODA, C. and ITIHARA, Y. (1978) Chemical composition of volcanic glass in the Osaka Group. *Jour. Geosci. Osaka City Univ.*, vol. 21, p. 29-38.
- 勝井義雄・佐藤博之 (1963) 5 万分の 1 地質図幅「藻琴山」および同説明書. 北海道開発庁, 42 p.
- 吉川清志・今井 登・奥村晃史・水野清秀 (1987) 火山ガラスの ICP による化学分析. 第四紀学会講演要旨集, vol. 17, p. 110-111.
- 小林国夫・清水英樹・北沢和男・小林武彦 (1967) 御嶽火山第一浮石流—御嶽火山第一浮石流の研究その 1—. 地質雑, vol. 73, p. 291-308.
- 町田 洋・新井房夫 (1976) 広域に分布する火山灰—始良 Tn 火山灰の発見とその意義—. 科学, vol. 46, p. 339-347.
- (1983) 鬼界カルデラ起源の新広域テフラと九州における更新世後期大火砕流の噴出年代. 火山, 第 2 集, vol. 28, p. 206.
- ・百瀬 貢 (1985) 阿蘇 4 火山灰—分布の広域性と後期更新世示準層としての意義—. 火山, 第 2 集, vol. 30, p. 49-70.
- ・宮内崇裕・奥村晃史 (1987) 北日本を広くおおう洞爺火山灰. 第四紀研究, vol. 26, p. 129-145.
- 奥村晃史 (1985a) 火山ガラスの主成分組成に基づく屈斜路火山砕屑物の対比. 火山, 第 2 集, vol. 30, p. 100-101.
- (1985b) 北海道東部の更新世テフラと海成段丘. 第四紀学会講演要旨集, vol. 15, p. 52-53.
- (1987) 流紋岩質火山ガラスの不均質性. 火山, 第 2 集, vol. 32, p. 337.
- ONUMA, N., HIGUCHI, H., WAKITA, H. and NAGASAWA, H. (1968) Trace element partition between two pyroxenes and the host lava. *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 5, p. 47-51.
- 佐藤博之・垣見俊弘 (1967) 5 万分の 1 地質図幅「弟子屈」及び説明書. 北海道開発庁, 67 p.
- 田中 豊・垂水共之・脇本和昌・辻谷将明 (1984) クラスタ分析. パソコン統計解析ハンドブック II 多変量解析編, 共立出版, p. 226-257.

- 十勝団体研究会編(1978) 「十勝平野」. 地団研専報 22, 433 p.
- TOYODA, K. and HARAGUCHI, H. (1985) Determination of rare earth elements in geological standard rock samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Chem. Lett.*, 1985, p. 981-984.
- WESTGATE, J. A. and GORDON, M. P. (1981) Correlation techniques in tephra studies. *In Tephra Studies* (SELF, S. and SPARKS, R. S. J. eds.), D. Reidel Publ. Co., p. 73-94
- 横山卓雄・池田 隆・竹村恵二・牧野内猛(1978) 軽石及び火山灰の識別を目的とした微量元素の放射化分析結果. 九十九地学, no. 13, p. 16-28.
- ・小山睦夫・池田 隆・竹村恵二(1980) 火山灰の識別を目的とした火山ガラスの放射化分析(予報). 軽石学雑誌, no. 6, p. 77-82.
- ・楠木幹浩(1967) 大阪層群には含まれるアズキ火山灰層について—近畿地方の新期新生代層の研究, その8—. 同志社大理工研究報告, vol. 8, p. 113-131.
- 吉川周作(1978) 大阪層群火山灰層中の火山ガラスの化学組成について. 地質雑, vol. 84, p. 131-140.
- YOSHIKAWA, S. (1984) Volcanic ash layers in Osaka and Kobiwako groups, Kinki district, Japan. *Jour. Geosci. Osaka City Univ.*, vol. 27, p. 1-40.
- ZIELINSKI, R. A. (1982) The mobility of uranium and other elements during alteration of rhyolite ash to montmorillonite: A case study in the Troublesome formation, Colorado, U. S. A. *Chem. Geol.*, vol. 35, p. 185-204.

(受付:1988年7月6日;受理:1988年10月3日)