

卓上型電子計算機によるいくつかの計算例

その3 CIPWノルム計算

吉井守正 (鉱床部)

1. ノルム計算とそのプログラム

火成岩を化学組成によって分類する一方法として C.I.P.W. ノルム計算が CROSS et al. (1902) に提唱され現在に至るまで盛んに使われて来た。その計算法は WASHINGTON (1917)にも詳しく述べられておりそれを引用した JOHANNSEN (1931)には 種々の計算例が示されている。わが国の近年の著書では 平凡社 (1970) 都城・久城 (1975) 大久保・黒田 (1968) などに計算法が示されている。また数表を引きながら計算を進めてゆく方法もあり 最近のものでは 大森 (1975) によるものが便利であり精度も高い。

わが国では1960年ごろから ノルム計算を電子計算機

で行なうようになり 宗像 (1960) がプログラムを発表している。小野 (1962) による日本産の火山岩のノルム値は 当時電気試験所 (現在の電子総合研究所) が開発した継電式の "自動計算機" E.T.L. Mark-II によって計算されている。その後 電子計算機の普及とともにノルム計算プログラムも各方面で作られ 盛んに使われている。

さて筆者は クロム鉄鉱床の成因に関係をもつ塩基性岩・超塩基性岩の研究用に この C.I.P.W. ノルム計算プログラムを作った。計算機は前回までと同様 YHP-20卓上型計算機である。今回はこのプログラムの紹介をかねて それに関連する2, 3の問題点にも触れてみたい。

第1表 ノルム計算プログラムの入力化学成分と算出するノルム鉱物

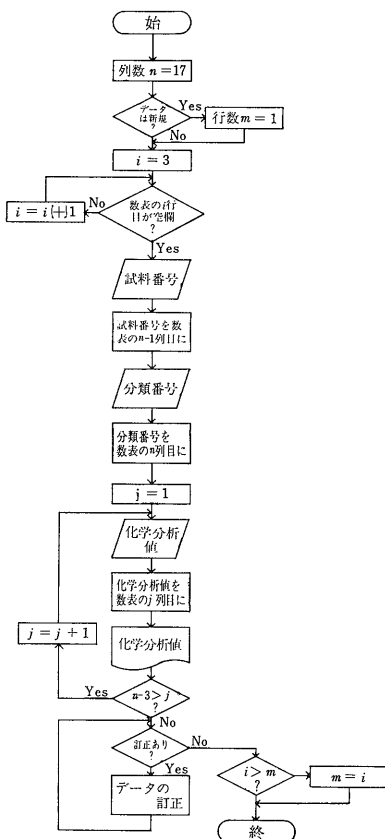
酸化物	分子量	Fe ₂ O ₃	159.692	CaO	56.079
SiO ₂	60.085	FeO	71.846	Na ₂ O	61.979
TiO ₂	79.899	MnO	70.937	K ₂ O	94.195
Al ₂ O ₃	101.961	MgO	40.304	P ₂ O ₅	141.945
Cr ₂ O ₃	151.990	NiO	74.699		

ノルム鉱物	略号	分子式	分子量	
Quartz	Q	SiO ₂	60.085	
Corundum	C	Al ₂ O ₃	101.961	
Orthoclase	or	K ₂ O·Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂	556.666	
Albite	ab	Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂	524.450	
Anorthite	an	CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	278.210	
Leucite	lc	K ₂ O·Al ₂ O ₃ ·4SiO ₂	436.496	
Nepheline	ne	Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	284.110	
Kaliophyllite	kp	K ₂ O·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	316.326	
Acmite	ac	Na ₂ O·Fe ₂ O ₃ ·4SiO ₂	462.011	
Sodium metasilicate	ns	Na ₂ O·SiO ₂	122.064	
Potassium metasilicate	ks	K ₂ O·SiO ₂	154.280	
Wollastonite	wo	CaO·SiO ₂	116.164	
Dioptside(di)	Enstatite	en	MgO·SiO ₂	100.389
Hypersthene(hy)		Ferrosillite	fs	FeO·SiO ₂
Olivine(ol)	Forsterite	fo	2MgO·SiO ₂	140.693
	Fayalite	fa	2FeO·SiO ₂	203.777*
Calcium orthosilicate	cs	2CaO·SiO ₂	172.243	
Magnetite	mt	FeO·Fe ₂ O ₃	231.538*	
Chromite	cm	FeO·Cr ₂ O ₃	223.836*	
Hematite	hm	Fe ₂ O ₃	159.692	
Ilmenite	il	FeO·TiO ₂	151.745*	
Titanite	tn	CaO·TiO ₂ ·SiO ₂	196.063	
Perovskite	pf	CaO·TiO ₂	135.978	
Rutile	ru	TiO ₂	79.899	
Apatite	ap	$10/3$ CaO·P ₂ O ₅ **	328.875	

分子量は IUPAC 1973年作成の原子量 (東京天文台 1976) を筆者が四捨五入により小数点以下3けたに丸めた。精度はこれで十分だ。

* FeO に FeO* (本文参照) を採用する場合は不確定となる。

** 分子式に 3CaO·P₂O₅·1/8CaF₂ を採用する場合は 分子量は 336.208となる。



第1図 データ入力の行程

プログラムをデータ入力部・ノルム計算部・結果の出力部の3つの部分に分けてこの順に説明しよう。なお以下の図表の多くは吉井・平野(1977)から引用した。

2. データの入力

入力する化学成分は SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Cr₂O₃, Fe₂O₃, FeO, MnO, MgO, NiO, CaO, Na₂O, K₂O, P₂O₅ でそれ以外は一括して others として扱う。これらの分子量を第1表に示す。

データ入力の行程を第1図に示す。入力したデータは順次メモリーに記憶させ磁氣的にレコードしておく。こうすれば計算を何回でも再現できる。その目的のために各データには試料番号と分類用のコード番号を付けておく。データは試料番号で呼び出すようにすると便利である。データを貯えておくレジスタは行数可変の配列(吉井 1977)になっているのでデータを任意に追加できる。

筆者のプログラムでは各成分の分子量はデータとしてその配列の1行目に入力する。この方がプログラムに直接書くよりメモリーが節約できる。

ではつぎに筆者が作ったノルム計算プログラムについて説明しよう。行程を便宜上前半部と後半部に分ける。

3. ノルム計算の前半部

前半部の行程を第2図(a)に示す。化学分析値を各成分の分子量で割ってモル数(mn)に変換して計算を開始する。まず最初に MnO と NiO を FeO に加える。これを以下 FeO* と表わす事にする。すなわち

$$FeO^* = MnO + FeO + NiO$$

このとき $FeO^* > 0$ ならば FeO^* に対する MnO, FeO, NiO の比率

$$P_1 = \frac{MnO}{FeO^*}, P_2 = \frac{FeO}{FeO^*}, P_3 = \frac{NiO}{FeO^*} \dots\dots\dots(1)$$

を求める。もし $FeO^* = 0$ ならば

$$P_1 = P_2 = P_3 = 0$$

とする。これら P_1, P_2, P_3 の値は結果を出力するときの計算で使う。このような処置は実はノルム計算の規約にはないのだがプログラムではこうしておく事があとで述べる理由から望ましい。

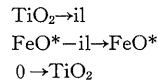
算出するノルム鉱物の種類を第1表に示す。以下

要点を第2図(a)に示す計算の流れに従って述べる。各行程を図中の行程番号で言い表わす事にする。

前半部の行程は要するに

1. 算出すべきノルム鉱物を構成する2種の化学成分の量を比べる。
2. その結果少ない方の成分と等量のノルム鉱物を算出する。
3. 多い方の成分から2で算出されたノルム鉱物と等量を差し引く。

という操作の繰り返しである。たとえば行程1で $FeO^* > TiO_2$ とすると行程11では



という処理をする。すなわち計算機としては TiO_2 の値の入れられているレジスタの内容を ilmenite の値が入れられるレジスタに入れその等量を FeO^* の値が入れられているレジスタから差し引き TiO_2 のレジスタを0にするという計算処理になる。

これらはサブルーチンにするとプログラムが簡素化される。第2図(a)の行程番号に*印を付けた行程ではこのサブルーチン(S1と呼ぶ)が使える。その使い方の例と引き数の関係を第3図に示す。

行程115では FeO^* の残量に MgO を加えてこれを MO (metal oxide の意) とする。すなわち

$$MO = FeO^* + MgO$$

このとき $MO > 0$ ならば MO に対する MgO の比率

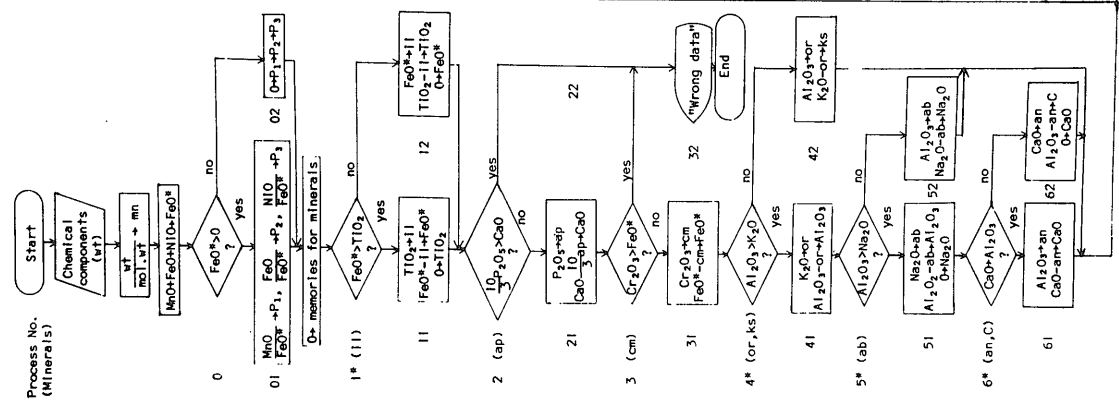
$$P_4 = \frac{MgO}{MO} \dots\dots\dots(2)$$

を求める。もし $MO = 0$ ならば

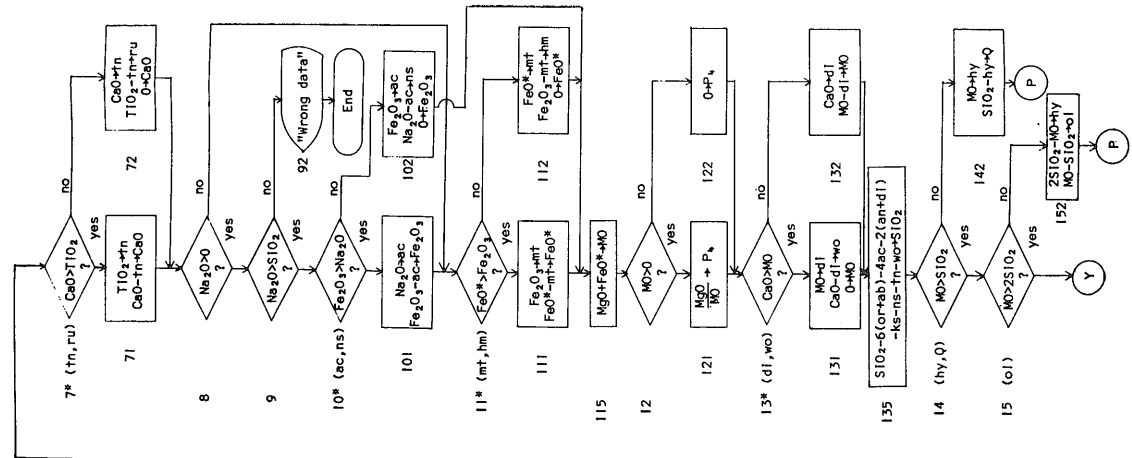
$$P_4 = 0$$

とする。この値は結果を出力するときの計算で使う。

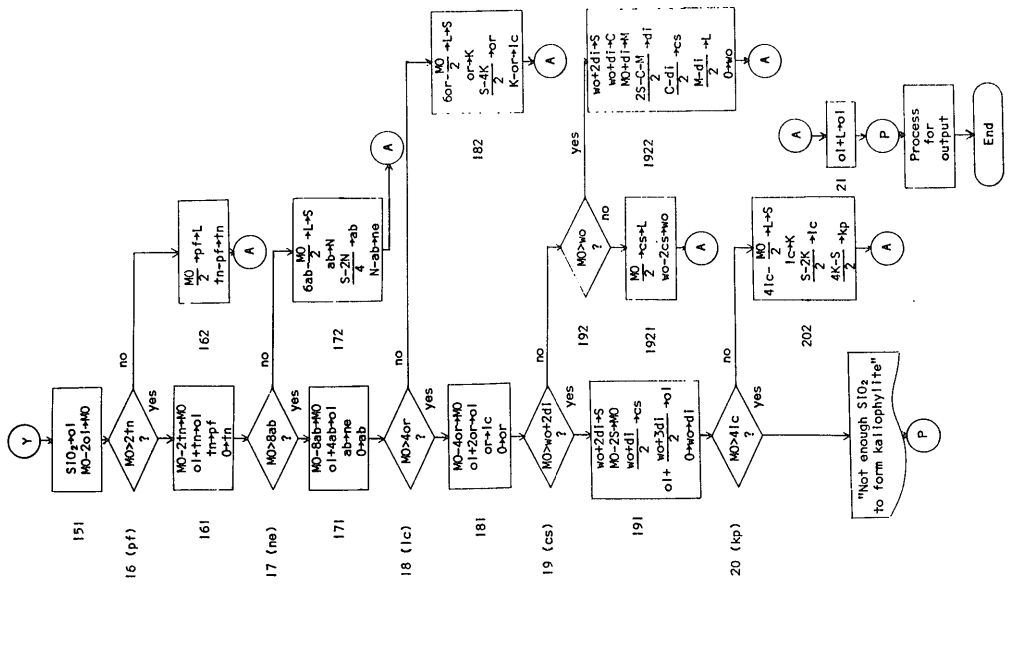
行程135でそれまでに算出したノルム鉱物に必要な SiO_2 をまとめて引き去る。その結果 SiO_2 の残量と MO の量比が少なくとも olivine ($2MO \cdot SiO_2$) を算出するのに足りればノルム計算は前半部だけで終了する。もしそれに不足ならば計算は後半部に引き継がれる。



(a) 前半部

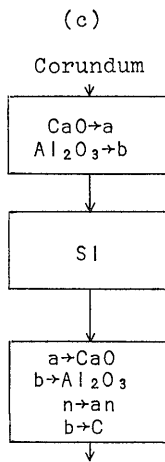
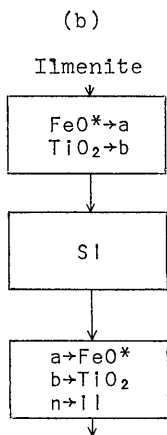
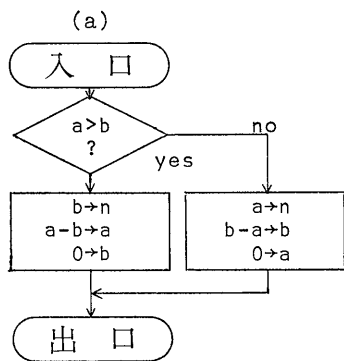


(b) 後半部



* S1 サブルーチンが使える行程

(b) 後半部



第3図
S1 サブルーチンとその使用例
(a) S1 サブルーチンの行程
引き数は a, b が化学成分 n が算出されるノルム鉱物の量を示す。
(b) Ilmenite の算出行程 (行程 1, 11, 12)
(c) Corundum の算出行程 (行程 6, 61, 62)
この例では b 成分の残量が Corundum になる。

MO ≤ 8 albite

4. ノルム計算の後半部

後半部は MO に対して SiO₂ が不足する場合の処理行程である。これを第2図(b)に示す。

SiO₂ の残量は 行程151のあとでは マイナスか高々 0 で このとき SiO₂ に結び付ける事のできない MO が残っている。そこですでに算出したノルム鉱物を一定の順序で取り消して もっと SiO₂ の少ない鉱物に置き換え それによって捻出された SiO₂ を MO と結合させて olivine を作り MO の過剰すなわち SiO₂ の不足を解消させる。

では 行程17, 171, 172の部分为例にとって 少し説明を加えておこう。これらの行程では albite を取り消してこれを nepheline に変える事によって MO の解消をはかっている。すなわち操作としては



である。この“置換”が過不足なく行なわれるためには 上の式の左辺では

$$\text{MO} = 8 \text{ albite}$$

という量的関係が必要とする。行程17でMOと8 albite を比べているのは そのためだが この部分とはかく錯覚を起しやすいので注意したい。

さて

$$\text{MO} > 8 \text{ albite}$$

ならば albite の全量を nepheline に変えてもまだ MO が残るので (行程171) その場合は leucite を算出する行程18へ進むが もし

の関係にあれば albite の高々全量を nepheline に変える事によって MO は解消される。このとき albite の残量 (ab) と算出された nepheline (ne) の量は それらに使われる SiO₂ と Na₂O の量をそれぞれ S と N にするとき

$$\begin{cases} 2ne + 6ab = S \\ ne + ab = N \end{cases}$$

という連立方程式の解

$$ab = \frac{S - 2N}{4} \quad ne = N - ab$$

第2表 鉱物置換の式とその量的関係

鉱物置換の式	鉱物算出の連立方程式
151 $hy + 4MO \rightarrow ol$	152 $\begin{cases} hy + ol = S \\ hy + 2ol = M \\ hy = 2S - M, ol = M - S. \end{cases}$
161 $tn + 2MO \rightarrow pf + ol$	
171 $ab + 8MO \rightarrow ne + 4ol$	172 $\begin{cases} 2ne + 6ab = S \\ ne + ab = N \\ ab = \frac{S - 2N}{4}, ne = N - ab. \end{cases}$
181 $or + 4MO \rightarrow ic + 2ol$	182 $\begin{cases} 4ic + 6or = S \\ ic + or = K \\ or = \frac{S - 4K}{2}, ic = K - or. \end{cases}$
191 $\begin{cases} 2wo + 2MO \rightarrow cs + ol \\ 2dl + 4MO \rightarrow cs + 3ol \end{cases}$	1922 $\begin{cases} ol + 2dl + cs = S \\ dl + 2cs = C \\ 2ol + dl = M \\ dl = \frac{2S - C - M}{2}, cs = \frac{C - dl}{2}, ol = \frac{M - dl}{2}. \end{cases}$
201 $lc + 4MO \rightarrow kp + 2ol$	202 $\begin{cases} 4lc + 2kp = S \\ lc + kp = K \\ lc = \frac{S - 2K}{2}, kp = \frac{4K - S}{2}. \end{cases}$

として求められる(行程172)。ノルム計算の仕方の説明ではこの結果だけしか書いてないし文献によってはミスプリントなどもあるのでプログラミングに際してはこれらの行程について一度この連立方程式にさかのぼって検討する事をおすすめする。これらの方程式を第2表に示す。

5. 結果の出力

ノルム鉱物はモル数で算出されるので各鉱物の分子量を掛けて重量比に換算し出力する。その際にFeO*を含む鉱物についてはFeO*の分子量をC₂*とすると

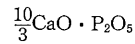
$$C_2^* = C_1P_1 + C_2P_2 + C_3P_3$$

という式で求めたものを使う。ここにC₁, C₂, C₃はMnO, FeO, NiOの分子量P₁, P₂, P₃はMnO, FeO, NiOのFeO*に対する量比として計算の前半部の(1)式で求めた値である。このいわば平均分子量を用いるとFeO*を含む鉱物の量のいかんにかかわらず出力値(重量比)の合計を入力値(同)の合計とつねに一致させる事ができる。

このようなやり方は前にも述べたとおりノルム計算

の規約にはなくまた本質的な問題でもないが純粹にプログラミング技術上の立場からは必要な処置と思う。なぜならばこのようにしてもなお両合計値の間にずれがある場合はプログラムミスの可能性がありその発見の糸口とする事ができるからである。

上記のような考えからapatiteの分子式についてもフッ素の入力がない場合は



として扱うとよい。この方法はすでにほかでも行なわれている。

MOを含むノルム鉱物はMgOの端成分鉱物とFeO*の端成分鉱物に分けて表示する。たとえばhypersstheneはenstatiteとferrosiliteに分ける。このときのそれぞれの重量比をW_{en}およびW_{fs}とすると

$$W_{en} = M_{hy}C_{en}P_4$$

$$W_{fs} = M_{hy}C_{fs}(1 - P_4)$$

として求められる。ここにM_{hy}はhyperstheneのモル数C_{en}, C_{fs}はそれぞれenstatiteとferrosiliteの分子

1				2(A)				3				1				2(B)				3			
=CIPM NORM=				=CIPM NORM=				=CIPM NORM=				-RESULT(WT,MOL)-				-RESULT(WT,MOL)-				-RESULT(WT,MOL)-			
SPL=				SPL=				SPL=				R				R				R			
CD=L=				CD=L=				CD=L=				C				OR				NE			
(WT)				(WT)				(WT)				(WT)				(WT)				(WT)			
S102	72.28			52.18				35.59				39.92				1.11				18.78			
T102	.27			1.34				5.98				.5147				.0184				.0245			
AL203	14.23			14.53				12.90				.67				8.51				27.56			
CR203	0.00			.06				0.00				.0066				.0193				.0970			
FE203	.38			2.31				7.68															
FeO	1.64			6.02				9.28															
MNO	.06			.15				0.00															
NiO	.73			7.74				5.40															
CAO	0.00			.02				0.00															
CAO	2.17			9.24				8.46															
HA20	3.38			2.80				8.35															
K2O	3.96			1.44				2.78															
P205	.19			.26				2.13															
OTHERS	.60			2.13				1.63															
TOTAL	99.80			100.22				100.18															
(MOL)				(MOL)				(MOL)															
S102	1.2030			.8684				.5923															
T102	.0034			.0168				.0748															
AL203	.1396			.1425				.1265															
CR203	0.0000			.0004				0.0000															
FE203	.0024			.0145				.0481															
FeO	.0228			.0838				.1292															
MNO	.0009			.0021				0.0000															
NiO	.0191			.1920				.1340															
NiO	0.0000			.0002				0.0000															
CAO	.0387			.1648				.1509															
HA20	.0545			.0452				.1347															
K2O	.0420			.0153				.0295															
P205	.0007			.0018				.0150															
OTHERS	.6024			2.1300				1.6300															
PROC				PROC				PROC															
	11			11				11															
	21			21				21															
	31			31				31															
	41			41				41															
	51			51				52															
	61			61				71															
	82			82				101															
	111			111				111															
	142			142				161															

第4図 計算例

(A) YHP-20計算機のプリントアウト。上から順に入力値の重量比(WT)同モル数(MOL)計算で通った行程番号(PR OC)がそれぞれ印刷される。

(B) 計算結果各鉱物の上段が重量比下段がモル数を示す。

試料:

1. 黒雲母花崗閃緑岩 (ANDO et al., 1974).
2. チタン輝石かんらん石玄武岩 (ANDO et al., 1974). Cr₂O₃とNiOについては微量分析値を筆者が酸化物に換算して付け加えた。
3. 霞石玄武岩 (WASHINGTON, 1917, p. 703).

量 P_4 は MO に対する Mg の量比 すなわち計算の前半部で求めた(2)式の値である。以下同様にして olive などに対しても端成分鉱物に分ける計算ができる。

プログラムではこのほかに MgO : MnO : FeO : NiO 比 すなわち

$$\text{MgO} : \text{MnO} : \text{FeO} : \text{NiO} = P_4 : (1-P_4)P_1 : (1-P_4)P_2 : (1-P_4)P_3$$

と $or : ab : an$ 比などを表示している。ここで注意すべきはノルム or およびノルム ab の分子量は通常の2倍となっているので真のモル比は ノルム値に対して

$$2or : 2ab : an$$

となる点である。

筆者のプログラムによる YHP-20 での計算例を第4図に示す。ノルム計算はモル数をもとに行なわれるので 入力値・出力値ともに重量比に加えてモル数をも表示する事にした。量の比較はモル数で行なう方が直接的だと考えるし テストランの際にも有効だからである。

6. テストデータの必要性

プログラムのテストランに際して 筆者はどのようなデータで行なうべきかという疑問にぶつかった。計算には多数の分岐があるので ノルム値のわかっている従来の岩石の分析値を何個か通してみても たとえ結果が合っていたとしても それだけではまったく不十分であるし 各行程のつぎのチェックができるような試料を集めるのは容易でない。JOHANNSEN (1931) には ノルム計算の例が種々掲げられており参考になる。だが手計算の場合は分子量の小数以下を丸めて簡便にするため 小数3けたまで求めた分子量にもとづく計算とは少しずつずれる。このずれの原因が 分子量の違いによるものか プログラムミスによるものかの判別は すぐにはつけられない。

そこで この問題を解決するためにいろいろ検討した結果 吉井・平野 (1977) は C.I.P.W. ノルム計算用のテストデータを考案した。このテストデータは あらかじめ算出すべきノルム成分の組み合わせとモル数 (主として 0.1 モルを単位とする) を決めておき これを酸化物の形に分解して 各成分ごとに足し合わせたものに分子量を掛けて入力値としたものである。いわば “コロンプスの卵” のようなこの小さなアイデアによりテストすべき行程に適するデータを自由に作る事ができた。

そのテストデータを第3, 4, 5表に示す。テストデータの使い方の詳細は 吉井・平野 (1977) にゆずる。苦心したのは 成分の組み合わせをいかにうまく行なって データの数を減らすかであった。

このテストデータは 今後新しく C.I.P.W. ノルム計算プログラムを組む場合の強力な支えとなる事は申すに及ばず 従来のプログラムでも一度是非試みるに値するものと自負している。もちろんプログラムが完全な場合でも ノルム計算で使うレジスタなどハードウェアのチェックにも使う事ができよう。これまでにすすでかなりの “虫とり” の実績があがっている。

実は 学術雑誌に公表されているノルム値の中には明らかに誤っているものが少なくない。手計算による場合は 著名な論文の中にも とんでもない誤計算 (ミスプリントではなくノ) の例が見られる。そして電子計算機によると書かれているものの中にも おそらくプログラムミスと見られる誤りが見受けられる。テストデータの必要性が ここにある。

参 考 文 献

- ANDO, A., KURASAWA, H., OHMORI, T. and TAKEDA, E. (1974): 1974 compilation on the GSJ geochemical reference samples JG-1 granodiorite and JB-1 basalt. *Geochim. Jour.*, vol. 8, p. 175-192.
- CROSS, W., IDDINGS, J.P., PIRSSON, L. V. and WASHINGTON, H.S. (1902): A quantitative chemico-mineralogical classification and nomenclature of igneous rocks. *Jour. Geol.*, vol. 10, p. 555-690.
- 平凡社 (1970): 地学事典 p. 1242-1243.
- JOHANNSEN, A. (1931): *A descriptive petrography of the igneous rocks*. vol. 1. Univ. of Chicago, p. 83-99.
- 都城秋徳・久城育夫 (1975): 岩石学II. 共立出版 p. 162-170.
- 宗像俊則 (1960): 電子計算機による岩石のノルム計算. 科学 vol. 30, p. 590.
- 大久保雅弘・黒田吉益 (1968): 実験地学ハンドブック. 築地書店 p. 170-174.
- 大森貞子 (1975): ノルム計算の簡略法. 地質調査所化学分析法 no. 49, 81p., 地質調査所.
- 小野晃司 (1962): 日本産火山岩の化学成分. 441p., 地質調査所.
- 東京天文台 (1976): 理科年表. no. 49, 丸善 p. 物 13-14.
- WASHINGTON, H. S. (1917): Chemical analysis of igneous rocks. *U.S.G.S. Prof. Pap.*, no. 99, p. 703, p. 1162-1165.
- 吉井守正 (1977): 卓上型電子計算機によるいくつかの計算例 その1. 地質ニュース no. 275, p. 16-19.
- 吉井守正・平野英雄 (1977): ノルム計算プログラム用テストデータの考案. 地質調査所月報 vol. 28, p. 401-412.