

実験岩石学と鉱物合成法

金 沢 康 夫 (鉱床部)・西 沢 修 (地殻熱部)
Yasuo KANAZAWA Osamu NISHIZAWA

1. はじめに

実験岩石学 (Experimental Petrology) という用語は岩石・鉱物の成因を究明するために 実験室内で岩石・鉱物を合成したり あるいは天然物を加熱・加圧して 鉱物の生成条件や熔融相・鉱物相の平衡関係を解明する地球科学の一分野に対して用いられている。実験岩石学の発展についての詳しい総説が八木 (1962 1973) により発表されているので これを参考にさせていただき簡単にその発展について振り返ってみる。実験岩石学への初期の重要な貢献は米国ワシントン・カーネギー研究所・地球物理学実験所 (Geophysical Laboratory) によるものであろう。Geophysical Laboratory は今世紀始め 熔融急冷法という方法で珪酸塩鉱物についての多相平衡の研究を盛んに行った。1950年代に入って 熱水合成法が導入されるようになってからは流体圧縮による高圧実験技術の進歩がめざましくなり 地殻内の温度圧力条件にある岩石・鉱物についての研究が可能となった。同じ50年代のおわりからはピストン・シリンダー型 ブリッジマン・アンビル型 多数アンビル型など固体圧縮による高圧技術が進み上部マントルの鉱物相転移の研究がされている。最近では火薬を用いた衝撃波実験が行われ 研究対象は下部マントルから核へと広がってきている。ここにいたると実験岩石学は地球物理学における地球の構成物質の研究と同義に扱われる。実験手法による可能な温度圧力条件を地球の構成と対比させて第1図に示しておく。

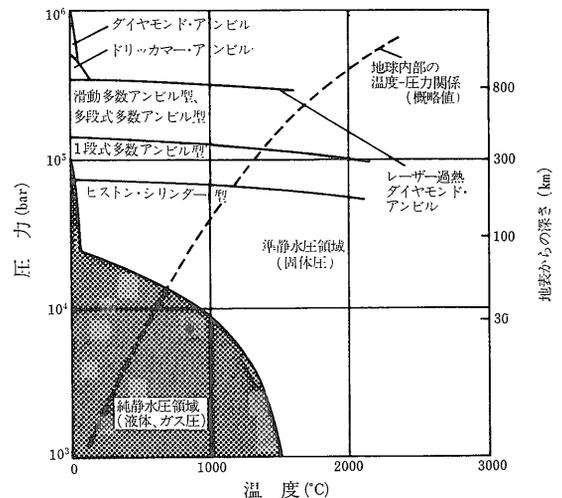
以上に述べたことでわかるように実験岩石学は合成技術の進歩と深く関連しながら発展している。また このことは同時に 実験岩石学はダイヤモンドやセラミックスなどの有用な人工鉱物を開発する目的からの高温高圧技術を扱う材料科学と関連しながら発展してきたとも言える。そこで今回の地質ニュース特集の機会をおかりして地球科学への応用という観点から 鉱物合成法のいくつかについて紹介したいと思う。

2. 鉱床生成解明のための合成的研究

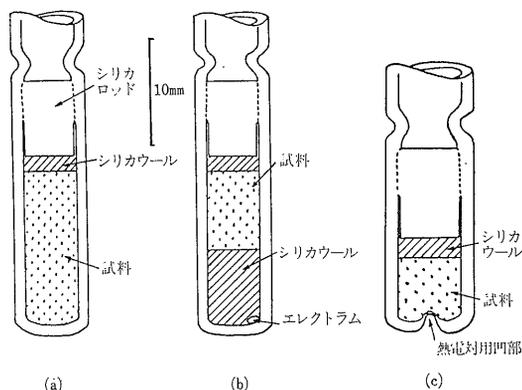
2-1. 岩石熔融実験および相平衡研究

珪酸塩の相平衡研究は前述したように Geophysical Laboratory で盛んに行われ そこで用いられた熔融急冷法は岩石学への重要な貢献を果たした。鉱床関係について言えば この方法はマグマ性鉱床の研究に適用できる。マグマ性鉱床の中にはマグマ 溶融体 (珪酸塩溶融体) に硫化物溶融体などが不混和を起こして濃集するものがある。例えば ニッケル-銅鉱床や白金鉱床さらにはカーボナタイトの一部などがそうであると考えられている。岩石熔融実験はこの種のマグマ中の不混和現象による有用元素の分離濃集メカニズムを明らかにする目的で行われる。

実験の概略は次のとおりである。目的とする系の出発物質は分析用試薬の元素あるいは酸化物等から合成して準備する。出発物質は珪酸塩合成では白金ルツボに入れ高温で加熱する。加熱炉はたて型を使い 急冷するために細い白金線でつり下げ 下に水などを用意しておく。発熱体は Pt または Pt-Rh 線が普通であるが 1600°C 以上では Ir W Mo などが使用される。相



第1図 各種超高压発生装置によって実現できる圧力・温度範囲の概略 (秋本 1978による)。



第2図 シリカチューブ反応容器。
 (a)硫化物合成用 (b)electrum-tarnish 法
 (c)示差熱分析用

平衡の研究では加熱溶解—急冷—粉碎の操作を何回かくり返し均一なガラス粉末を作る。これを目的の温度で必要な時間加熱してから急冷し、できた相を調べる。研究する系に硫化物が入っている場合には反応物の入れ物に何をを使うかが問題となる。例えば FeS-FeO-SiO₂ を中心とした系では反応物の入れ物に再結晶化したアルミナを使い、それをシリカチューブの中に真空封入する方法がとられている (MACLEAN, 1969)。この実験によれば、珪酸塩熔融体中の硫黄の溶解度は温度、硫黄・酸素分圧および熔融体中の2価の鉄量に影響を受けることがわかった (MACLEAN, 1969)。最近では Ni, Cu, Co, Zn, Pb など多くの金属について、珪酸塩・硫化物熔融体間元素分配係数が実験的に求められるようになった (MACLEAN & SHIMAZAKI, 1976 など)。これらの実験を系統的に行えば、金属元素の分配がどのような組成、温度、硫黄・酸素分圧などに影響を受けるか、またマグマ過程 (特に玄武岩質) による個々の生成条件はどのようなものであったかについての知見を得ることができよう。

2-2. 硫化物の乾式合成

硫化物の合成実験は鉱床における硫化鉱物の共生関係や生成条件の基礎的な理解に大切である。無水珪酸塩の相平衡研究に前述した熔融急冷法が使われたのに対して、硫化物の相平衡研究に対しては従来からよくシリカチューブ法が用いられた。Cu-Fe-S 系をはじめとする鉱床における重要な系の相図の多くはこの方法により得られている。硫化物の合成で注意しなければならないのは硫黄がほとんどの金属と容易に反応することと硫化物が大気中では不安定であり硫酸塩や酸化物に変わりやすいということである。また、出発物質の調

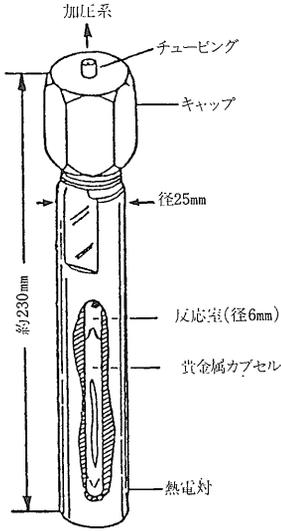
整にはよく注意を払う必要がある。

シリカチューブ法の概要は次のとおりである。シリカチューブ法に使われる反応容器の例を第2図に示す。よく洗浄・乾燥した石英管に出発物質を入れ、その上に自由空間をなくするためのシリカロッドを入れる。これは高温における硫黄の蒸発を防ぐためである。次にロッドの上部で真空封入する。これを炉に入れ、最初高温で反応させてから急冷する。反応物は酸化を防ぐためにアセトンなどの有機溶媒中でよく grinding する。grinding により均一化した反応物を再び真空封入し、目的の温度と必要な反応時間で合成する。ところで硫化物の相平衡で重要な熱力学的変数は温度と硫黄ガスのフュガシティー (fs₂) である。この fs₂ を測定するために electrum-tarnish 法 (第2図) (BARTON and TOULMIN, 1964) や磁硫鉄鉱を使う方法 (TOULMIN and BARTON, 1964) が考えられ、いろいろな硫化物の組み合わせについての fs₂ が測定されている。シリカチューブ法の特徴として、安価で扱いやすい、反応が目で見える、急冷できるなどの長所があるが、一方、固相反応であるため反応が遅く、大きな単結晶も得にくい、圧力を独立に変えられないなどの短所がある。

2-3. 熱水合成による実験

熱水性鉱床の生成においては水を主体とした高温流体 (鉱液) の性質および水溶液と岩石の反応が問題となる。また、マグマ過程、特に花崗岩質マグマ中の金属の挙動を考える場合、水を含んだ系の相平衡の研究が重要となる。現在、熱水合成装置による実験では温度・圧力が 700~800°C、~10k ber まで可能であり、これは地殻下部~上部マントルの領域をカバーしている。一方、前述した硫化物の相平衡研究では、300°C 以下の低温では反応が遅くなり平衡に達しにくいという欠点があった。しかし、水溶液中では反応が促進されるという利点があるため、熱水合成を使った低温実験が進められている。

熱水合成装置の代表的反応容器には Morey 型と test-tube 型がある。前者はかつては広く普及したが、密封式で直接内部の圧力の測定ができないため現在あまり使用されていない。後者は TUTTLE (1948) が考案した反応容器の改良型であり、非常に取扱いが簡単である。test-tube 型反応容器とその熱水合成装置を第3図と第4図に示す。容器はシリンダーの形状をもち、そのなかに試料用の長い孔があけてある。出発物質は金などの貴金属カプセル中に水溶液とともに封入して、容器内に入れる。容器の材質にはステライトという合金 (Co-Ni-Cr-W系) がよく使われる。容器の密閉には cone in cone 方式が採用され、その部分は電気炉の外側に置い



第3図 テストチューブ型反応容器.

100 MPa (10kbar) 以上の超高压を必要とする実験岩石学分野で用いられてきた装置のほとんどは 固体を圧媒体とする装置である (秋本 1978). 固体圧媒体の装置では 通常 外部にアンビルと呼ばれる剛体があり これによって圧媒体を圧縮し 圧媒体内部に高压を得る. アンビルとしてはタングステンカーバイドを素材としたものがよく用いられる. しかし 試料は微量でも もっと高い圧力が必要な場合には 単結晶のダイヤモンドをアンビルとしたものが用いられる. 昨今焼結タングステンカーバイドよりも圧縮強度の大きい素材として焼結ダイヤモンド (結合材として金属コバルトを使用) が開発され 高压装置のアンビルとして使用可能であることが示された. 遠藤他 (1982) によると 100 GPa 以上の圧力で 高温下の使用も可能とのことであり 超高压の鉱物合成にも使用されるであろう.

次に圧力発生の基本原則と圧力発生装置の概要を述べる. 圧力発生の基本原則のひとつは アンビルの先端に圧力を集中させ かつ アンビルの素材を破壊から守るための マッシュサポートと呼ばれるものである. これはアンビルに適度のテーパをつけることによって実現することができる. もうひとつは逐次加圧の原理である. このためには 圧媒体内部にアンビルを封じこめ アンビルを破壊から防止するなどの工夫がなされる.

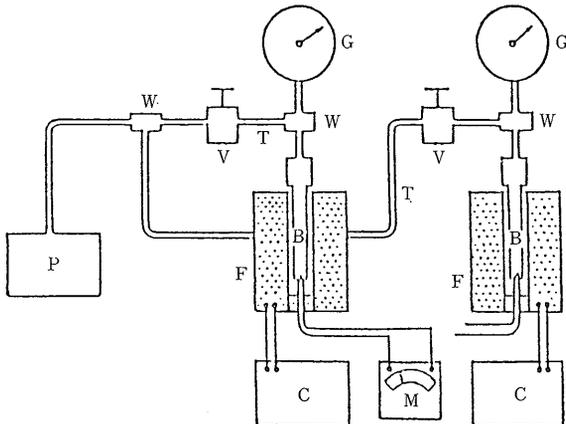
圧力発生メカニズムから各装置を分類すると ①ピストンシリンダ ②ブリッジマンアンビル ③ドリッカーマ型装置 ④ベルト型装置 ⑤多数アンビル型装置 ⑥滑動型アンビル装置などとなる. これらの各装置とダイヤモンドアンビル装置 (第5図) の温度・圧力発生能力はすでに第1図に示した. ダイヤモンドアンビル装置は基本的メカニズムはブリッジマンアンビルと同じであるが 他の装置に比べ著しく高い圧力発生能力を持っているので別格扱いとした. これらの装置の中で 鉱物合

て低温に保つことができる. 容器の頂部から高压用細管が加圧装置と圧力ゲージに連結されていて 直接圧力を変えることができる. この装置によれば ~1000°C 数kbarから ~700°C ~10kbar までの実験が可能である. なお流体を利用した高温・高压装置に YODER (1950) の内熱式高压装置があり これを使うと test-tube 型よりも高温・高压 (1500~1700°C 10kbar) が得られる. 圧力媒体としてはアルゴンガスが用いられ ガスは2段式のピストンで圧縮される.

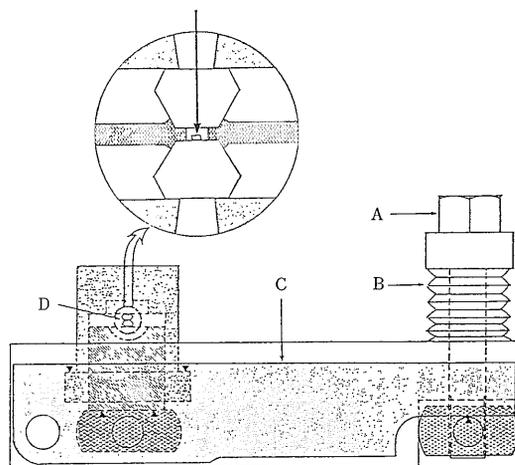
3. 高温高压下実験

3-1. 高温高压実験のための装置

地球内部の物質状態を知るためにはその温度圧力に似た高温・高压状態を作り出す実験装置を必要とする.



第4図
テストチューブ型ボンベ式熱水合成装置の模式図.
B: ボンベ T: 高压用毛管 W: three way V: 高压バルブ P: 加圧装置 G: 真空ゲージ C: 温度変調節器 F: 電気炉 (小泉 1965による)



第5図
ダイヤモンドアンビル模式図。
Aのネジを回転するとBのバネが縮み Cのレバーが引きあげられて Dのダイヤモンドが加圧される。円内は試料室付近の拡大図。X線は黒い矢印のようにダイヤモンドを通して試料室に入出入りする。(八木 1983による)

成を目的とした研究に対して汎用性の高いものは多数アンビル型装置であろう。これはメカニズムはやや複雑となるものの高温を必要とする場合の試料部を簡単に細工することができ実験後の試料の取り出しも容易に行うことができる。このタイプの装置は現在東大物性研究所 名古屋大学理学部 岡山大学温泉研究所など多くの研究室で使用されており使いやすい高温・高圧装置として研究者の評判も良いようである。

3-2. 高温高圧下における鉱物結晶構造のその場観察

近年 高温高圧下の単結晶構造解析の実験技術が進歩してきた。これは造岩鉱物や硫化鉱物などの高温高圧下での結晶構造と物性 固相-固相や固相-液相転移を含む相転移現象 珪酸塩溶融体の構造など 今までの“静的構造”から得られなかった新しい情報を提供してくれる。特に 単結晶X線回折装置に加熱装置やダイヤモンド・アンビルを取りつけた高温高圧下の“動的構造”の解析法が進歩している。

高温単結晶X線回折実験用の高温加熱装置としてはいろいろなものが考案されているが 種々の形状の小型電気炉による方法が従来からよく使用されている。加熱炉を試料結晶の極く近くに設置して加熱するやり方である。発熱体としては白金線がよく用いられる。この方法は 使用上取り扱いやすいことや 長時間実験の温度の安定性が良いことなどの長所があるが 一般に1000°C以下の測定に適している。2000°C以上の高温加熱炉としては真空シールドしたグラファイト発熱体がX線カメラ用に作られている(ADLHART et al., 1982)。そのほかに 1000-2000°Cあるいは2000°Cを越える加熱装置としてはガス炎によるもの(例えば YAMANAKA et al., 1981) レーザー光を照射するもの(大隅他 1982)があ

る。これらの加熱装置では試料結晶自身の正確な温度測定を行うことが重要なポイントとなる。一般に1000°C以下の低温に対しては温度の安定性はよくない。高温での鉱物の結晶構造を決める研究は 昨今 いくつかの珪酸塩鉱物についてなされている。例えば Mg_2SiO_4 (forsterite) は融点に近づくほど Si-O 結合の長さが均等化され Mg-O 結合距離が増大することが報告されている(竹内他 1982)。また 鉱物の熱膨張率に関してはスピネル($MgAl_2O_4$)で熱膨張率の異常が報告されている(SUZUKI and KUMAZAWA, 1980)。

さて高圧下の実験について言うと ダイヤモンド・アンビル型装置(第5図)を使う方法が最も普及している。それは小型軽量でX線回折装置と組み合わせやすいためである。ダイヤモンド・アンビル装置の特徴としては前述したように数100kbarあるいはメガバール領域までの超高圧が比較的容易に発生できること ダイヤモンドがX線や可視光に対して透明であるため X線回折の測定と光学測定ができること 圧力がルビー法により正確に決定できることなどがあげられる。また ダイヤモンド・アンビルを使った昇温法について目下 いろいろ検討されている(末野 1983)。そして 高圧X線回折実験で得られる情報の質が 高エネルギー物理学研究所の超強力X線源(SOR光)とエネルギー分散型X線検出器の出現で飛躍的に向上する可能性がある。

4. コンピュータによる鉱物合成法

一結晶構造の予測一

鉱物は高温・高圧環境下で融けて液体となったり 異なった結晶構造の鉱物への相転移 2つの鉱物への分解部分熔融を起こしたりする。特に 鉱物が造岩鉱物で

あった場合は このような鉱物が相転移を起こす温度 圧力条件を詳しく調べることにより 対象とする鉱物を含む岩石の生成条件を推定することができる。一方 こうした岩石学的興味とは別に 天然にない鉱物を人工的に合成し 新しい素材として科学技術のあらゆる方面に生かすことができる。SYNROC では有害な放射性元素を結晶中にとりこんだ人工鉱物を合成し 放射性元素を安定鉱物の形で廃棄することを目的としている。元素の結合論的な特徴から 入りうる結晶構造を予測し 合成の可能な温度 圧力条件を予測するための理論的バックグラウンドが必要である。SYNROC として高い評価を受けてきたのは チタン酸化物を含む鉱物であるが ここでは これまでに珪酸塩について研究されてきた手法を紹介する。この手法は他の化学組成を持った鉱物に対しても適用可能であり 鉱物合成実験のための有力な指針を与え得ると考えられる。

与えられた元素の組み合わせから 鉱物がとり得る可能な結晶構造を予測する理論的基礎として DLS(distance least square) 法がある。これは本来X線構造解析のための計算の出発値を与える補助的手段として用いられていたもので MEINER and VILLIGER (1969) によって書かれ BAUER (1972) らによって珪酸塩鉱物に対しての有用性が示された。これは 結晶格子パラメータと各原子の座標値を経験的に予期されている原子間距離になるべく近づけるように決定する手法である。これを以下に少し具体的に述べてみよう。

結晶中の各原子の原子間距離というものには 格子定数 $(a, b, c; \alpha, \beta, \gamma)$ と原子の座標値 (x, y, z) が与えられると計算できる。もちろん結晶の対称性はわかっているか仮定しておく必要がある。そうすると原子 i と j の距離 D_{ij} は

$$D_{ij} = f(a, b, c; \alpha, \beta, \gamma; x_i, y_i, z_i; x_j, y_j, z_j) \quad (1)$$

の形の式になり 十分多数の式が書けることになる。

これに対して経験的に“処方”された原子間距離 D_{ij}^{presc} を持ち出して 残差自乗和

$$S = \sum_{ij} w_{ij} (D_{ij}^{presc} - D_{ij}^{calc})^2 \quad (2)$$

の値を最小にするような $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma, x_i, y_i, z_i$ を計算することができる。

この方法の難点は陰イオン間の距離 D_{aa} の推定が困難なことと (1)式の重み w_{ij} のつけ方かなりの know-how があることである。しかしながら この方法から予測される珪酸塩の構造は 実在する珪酸塩の構造とよ

く一致していることが示されている (松井 1979)。最近では DLS にさらに修正を加えた BSS (bond strength sum) の方法も提案されている (松井 1982)。

さて もう一步進んで イオン性の強い構造に対してポテンシャル・エネルギー (格子エネルギー) を最小にする方法が Busing (1970, 1981) により WMIN 法として与えられた。使用するポテンシャル・エネルギー W の表式は

$$W = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left[-\frac{Q_i \cdot Q_j}{r_{ij}} + f_0 \cdot P_{ij} \cdot (B_i + B_j) \cdot \exp\left(-\frac{A_i + A_j - r_{ij}}{B_i + B_j}\right) \right] \quad (3)$$

ここで [] 内の第一項はクーロン・エネルギー 第二項は反発エネルギー Q_i はイオンの電荷 r_{ij} は原子間距離で格子定数と座標値 (x_i, x_j) の関数 A_i はイオン半径 B_i はイオン圧縮率 f_0 はデイメンジョンを合わせるための係数 P_{ij} は Pauling の補正係数である。最初にすべきことは各イオンの反発定数 $A_i B_i$ を決定することで これはX線構造解析の結果を用いて

$$D = \sum_i \left\{ \frac{\partial W}{\partial x_i} \right\}^2 \quad (4)$$

が最小となるように $A_i B_i$ を決定する。次に 予測すべき構造中のすべての種類のイオンの反発定数が決定されれば (3)式の W を今度は座標値 x_i の関数と見なし W を最小化するように x_i を決定すればよい。

WMIN 法を珪酸塩に適用して高压下での結晶構造を予測した例がある。例えば スピネル構造の γ -Mg₂SiO₄ (MIYAMOTO and TAKEDA, 1980) やステイショバイト (武田他 1979) などである。彼らの結果は結晶化学的にみて合理的な値を示した。

WMIN 法で用いられたパラメータはさらに分子運動論 (MD) 計算による珪酸塩融体の構造を求めるためのシミュレーションに使われ (松井 1981) 珪酸塩融体中での Si-O ボンドの存在や Mg などの金属イオンの融体中での存在状態についての詳細などが明らかになりつつある。しかし これらの方法の意外な または当然のネックはシミュレーションに時間がかかりすぎることにあり 手法の改良やより高速のコンピューターが望まれるということである。

引用文献

ADLHART, W., TZAFARSS, N., SUBENO, S., JAGODZINSKI, H., and HUBER, H. (1982) : An X-ray camera for single-crystal studies at high temperatures under controlled atmosphere. *J. Appl. Cryst.*, **15**, 236-240.

秋本俊一 (1978) : 超高压高温実験と地球深部物質. 岩波講座地球科学 2. 地球の物質科学 I, 岩波書店, 157-243.

BARTON, P. B., JR. and TOULMIN, P. (1964) : The electromicrotarnish method for the determination of the fugacity of sulfur in laboratory sulfide systems. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **28**, 619-640.

BAUR, W. H. (1972) : Computer-simulated crystal structures of observed and hypothetical Mg₂SiO₄ polymorphs of low and high density. *Amer. Miner.*, **57**, 709-731.

BUSING, W. R. (1970) : An interpretation of the structures of alkaline earth chlorides in terms of interionic forces. *Trans. Am. Cryst. Assoc.*, **6**, 57-72, *Am. Cryst. Assoc.*, New Orleans.

BUSING, W. R. (1981) : WMIN, a computer program to model molecules and crystals in terms of potential energy functions. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, ORNL-5747.

遠藤将一・伊藤敬祐・赤波裕一(1982) : ダイヤモンドアンビルを用いた多段式高压発生装置の開発. 岩鉱, 特別号, 3, 11-17.

小泉光恵(1965) : 熱水合成・実験鉱物学, 共立出版, 500-508.

MACLEAN, W. H. (1969) : Liquidus phase relations in the FeS-FeO-Fe₃O₄-SiO₂ system, and their application in geology. *Econ. Geol.*, **64**, 865-884.

MACLEAN, W. H., and SHIMAZAKI, H. (1976) : The partition of Co, Ni, Cu, and Zn between sulfide and silicate liquid. *Econ. Geol.*, **71**, 1049-1057.

松井義人(1979) : 造岩鉱物の結晶化学序説. 岩波講座地球科学 4, 地球の物質科学 III, 岩波書店, 1-62.

松井義人(1981) : ケイ酸塩融体の分子運動計算. 日本結晶学会誌, **23**, 227-237.

松井義人(1982) : 実におよび仮想的珪酸塩結晶の構造シミュレーション. 岩鉱, 特別号; 3, 11-17.

MEIER, W. M. and VILLIGER, H. (1969) : Die Methode der Abstandverfeinerung zur Bestimmung der Atomkoordinaten idealisierter Gerüststrukturen. *Z. Kristallogr.*, **129**, 411-423.

MIYAMOTO, M. and TAKEDA, H. (1980) : An interpretation of the structures of mantle minerals at high pressure in terms of interionic forces. *Geochem. J.*, **14**, 243-248.

大隅一政・沢田俊幸・竹内慶夫・定永一(1982) : レーザーを用いた単結晶X線回折計用高温装置の開発と高温型クリストパライトの結晶構造. 岩鉱, 特別号, 3, 349-355.

末野重徳(1983) : 高温高压ダイヤモンドアンビル実験のための昇温法について. 鉱物学雑誌, **16**, 特別号, 1, 169-176.

SUZUKI, I., and KUMAZAWA, H. (1980) : Anomalous thermal expansion in spinel MgAl₂O₄. *Phys. Chem. Min.*, **5**, 279-284.

武田弘・宮本正道・松井義人(1979) : エネルギー最小化法による高压下の結晶構造予測スティッショパイト. 日本結晶学会年会講演要旨集, 3 B-2.

竹内慶夫・芳賀信彦・山中高光 (1982) : 1600°C までの温度関数としての forsterite の構造. 岩鉱, 特別号, 3, 51-59.

TOULMIN, P. and BARTON, P. B., JR. (1964) : A thermodynamic study of pyrite and pyrrhotite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **28**, 641-671.

TUTTLE, O. F. (1948) : A new hydrothermal quenching apparatus. *Am. J. Sci.*, **246**, 628-635.

八木健三(1962) : 実験岩石学の発展. 岩鉱, **48**, 153-166.

八木健三(1973) : 実験岩石学の最近の動向. 岩鉱, **68**, 139-152.

八木健彦(1983) : 高压下の粉末X線回折実験. 鉱物学雑誌, **16**, 特別号, 1, 151-159.

YAMANAKA, T., TAKEUCHI, Y., and SADANAGA, R. (1981) : Gasflame, high-temperature apparatus for single-crystal X-ray diffraction studies. *Zeit. Krist.*, **154**, 147-153.

YODER, H. S. (1950) High-low quartz inversion up to 10,000 bars. *Trans. Amer. Geophys. Union*, **31**, 827-835.

正誤表 (359号 59年7月号)

頁	誤	正
本文 p. 27 地学と切手 2行目	植民地である.	植民地であった が1975年6月に 独立した.
" p. 57 右上	5万分の1地質 図幅の薪刊	5万分の1地質 図幅の薪刊
総目次・索引		
p. 4 左中 p. 99 口絵右13行目	宇宙	宇宙
p. 12~13 81号~88号	35年	36年
p. 28 187号	中世代	中生代
" 191号	49年	45年
p. 40 270号	TSULUI	TSURUI
p. 46 307号	キプロス	キプロス
p. 50 328号 p. 52 337号	古宇田	古宇田
p. 55 351号 p. 65 下から3行目	"	"
p. 52 337号 p. 53 341号	字都	字都

頁	誤	正
p. 54 346号 p. 55 352号	字都	字都
p. 59 ヅ行	"	"
p. 60 左4行目	字野	字野
" " 5 "	字野沢	字野沢
p. 64 " 19 "	木村正昭	木村政昭
p. 65 右27	小玉善三郎	小玉喜三郎
p. 67 シ14行目	島崎	嶋崎
p. 75 右11行目	古川清志	吉川清志
p. 77 ム行5行目	村上文敏	村上文敏
p. 78 左5行目	谷津良太郎	谷津良太郎
p. 80 右空らん	賀田	賀田
p. 87 左「地学史」4行目	加賀	341, 353を加え る
p. 93 左「その他」年頭所感		

以上訂正してお詫びいたします.