

堆積岩の研究手法

⑥

N. M. ストラーホフ 責任編集
平山次郎・水野篤行 訳

堆積岩の化学的研究課題と

その示性分析の原理*

E. S. ザルマンソン

N. M. ストラーホフ

最近15~20年とくに戦後の特徴として非常に多面的な堆積岩の化学的研究が広く行なわれるようになったことがあげられる。一連の原理的研究図式と多くの新しい実験法が提唱された。このような堆積岩の化学的研究の大きな試みに対してこれを一般化し系統だて堆積岩の物質組成に関する知識を深めうる可能性という観点に立って原理的諸側面から一定の評価を与える必要がある。ほかならぬこの目的を考慮して本章を組み立てたものである。指摘しておきたいことはここでは砂岩 シルト岩 粘土岩 泥灰岩 石灰岩 珪質岩のような分布の広い岩石に関する資料についてしか考察しなかったということである。鉱石・石炭・塩類の化学的研究法はかなり特殊なものなのでそれぞれ専門的な教科書の中で述べられている。

1. 堆積岩の化学分析の課題

化学的資料がいろいろと用いられている論文を調べてみるとこれまでの化学分析に課せられていた課題には次に述べる3つのタイプがあることが容易にわかる。

第1の課題は純化学的なものであり岩石中に含まれる鉱物種の如何にかかわらずおもな造岩元素(あるいは造岩酸化物)の含有量を明らかにすることが要求される。この課題は鉄鉱 マンガン鉱 燐鉱 ボーキサイト ガラス原料 耐火粘土 よう業粘土などの探鉱にさいしいろいろな岩石が有用鉱物かどうかその有用鉱物がどれ位の面積を占めているかを決めるときに提起される。そのさい SiO_2 TiO_2 Al_2O_3 Fe_2O_3 FeO MnO CaO MgO K_2O Na_2O P_2O_5 SO_3 CO_2 H_2O^+ H_2O^- などの岩石の主成分を定量する(完全分析あるいは簡易分析によって)。この全分析ははじめ珪酸塩質の火成岩に適用されたので珪酸塩分析とよばれることも多い。

同一酸化物(たとえば SiO_2)が一連の鉱物中にはいることができるため岩石の化学組成については確実な情報を与えることができても岩石の鉱物組成に換算でき

ないのがこの種の分析の特徴である。したがって岩石を構成する種々の鉱物成分の含有量を知ることが化学分析の最大関心事となるような調査では一般に全分析は推奨できない。これまでのところコロイド質の粘土の全分析だけがその例外でCa Mg 水 アルカリ含有量と $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比によって補助的に粘土の鉱物型を決めることができるとされている。しかしながらこのようなかたちの全分析も将来においてはもっと有効な方法で代行されるようになるであろう(部分的にはすでに代行されている)。

堆積岩の化学分析の第2の課題はその中に含まれる鉱物その他の自然成分の含有量を決定することにある。

どのような堆積岩も一部はすでに沈積過程で一部は続成作用や後成作用の段階で発生した非常にさまざまな固相 液相 ガス相の総体であることがわかっている。たとえばどのような岩石もNaCl MgSO_4 CaSO_4 MgCl_2 などの多数の塩分を溶かした滲透水をその中に含んでいる。ほとんどすべての岩石中に方解石・ドロマイトのほかまれにアンケライト・菱鉄鉱のような炭酸塩鉱物や黄鉄鉱・白鉄鉱などの硫化鉱物が含まれている。さらに海緑石・チャモサイトとその他のレプト緑泥石 蛋白石 自生石英などが含まれることが多い。たいていの場合顕微鏡的にはこれらの鉱物の存在を定性的にしか決めることはできない。顕微鏡下での定量は鉱物の含有量が大きい場合でも非常に大ざっぱでありその含有量が小さい場合には不可能である。

この空白を埋め特別に選別した方法を用いて鉱物成分の含有量をできるだけ正確に定量できるようにすることが化学的研究の課題として要請されている。この課題の解決を目的としたすべての方法が堆積岩の示性化学分析という名称で知られている。

堆積岩の化学分析の第3の課題はいろいろな成分の含有量を定めることによって岩石の地球化学的生成条件を明らかにしたり無化石層の対比を行なうことにある。この特殊な課題は戦後になってはじめて広く設定されるようになった。現在のところ化学的方法によって次のようなことを明らかにしようという試みがなされている。

- 1) 現在いろいろな組み合わせの岩石で代表されている堆積物が沈澱した水盆の水の塩分濃度
- 2) 岩石が生ずるさいの酸アルカリ条件と酸化還元条件
- 3) 岩石を構成する元素の分布と分布機構など

それと同時に 無化石層の断面对比が行なわれている。

これらの部分的課題をそれぞれ解決するために 化学的な原理図式が提唱されており そのうちのいくつかはすでにあるていど流布している。成因上の問題の解明を目的とする化学的研究を 特殊地球化学的調査と総称することができる。

要するに 堆積岩の全分析 示性分析 特殊地球化学的調査は これまで確定された化学的方法のおもな適用領域である。この章では 堆積岩の示性分析の原理といくつかの具体的図式についてだけ述べ あとの6章で化学的作業の技術的手法を述べる。堆積岩の特殊地球化学的調査の原理と可能性については最後の第7章で検討を加えることにする。全分析についてはそれが特殊の役目をもちながらも 本質的にはかなりよく知られているので ここでは取り上げないことにする。

2. 堆積岩の示性化学分析の一般的原理

堆積岩の示性化学分析の課題は いろいろな実験法の組み合わせによって 鉱物-岩石学的方法で明らかにされたいろいろな鉱物成分の含有量を定量することにある。

示性分析をこのように理解すると この分析は堆積岩の物質組成の総合的研究の一部をなすものであり かつ岩石の鉱物主成分を明らかにする鉱物-岩石学研究的のあとに行なわれるべきものだということになる。前もってこれらの成分を岩石学的に決定することによって はじめて適当な分析法を選択し 得られた値の正しい解釈が可能になる。 したがって 示性化学分析の役割は岩石の鉱物学的研究を代行することではなく それを補って 非常に困難でときには不可能に近い岩石成分の定量作業から堆積学者を解放することにある。示性分析によって鉱物-岩石学的研究を代行しようという試みは成功したためしがなく 実際成功するものでないことが経験的にもわかっている。なぜならば 分析によって得られるいろいろな成分の鉱物学的性質は純化学的方法によっては明らかにすることはできないし 当然の結果として 分析の主目的も達せられないからである。同じ試料を同時に平行して鉱物-岩石学的分析と示性化学分析にかけるのはこのましくない。というのは 化学分析を困難にする思いがけない障害がしばしば生ずるからである。砕屑岩を処理するさいによく起こるケースの1つは 肉眼的には認められないにもかかわらず

たとえば炭酸塩分析の解釈を困難にする磷酸塩分が岩石中に含まれているのを見おとすことである。予備検鏡なしにドロマイトを分析にかけると 岩石中に分散しているセレスチンや螢石 マグネシア珪酸塩などを見おとすことが多い。しばしば研究を妨げるこれらの障害をさけるには 原則として その鉱物組成のわかっている試料だけを分析者の手にわたすようにすべきである。ついでながら 示性分析を行なうに当っては 一度用いた標準図式を盲滅法に墨守することなく 取り扱う試料に応じて その方法をいく分手直しする必要がある。実験法についても同様である。

分析試料を選ぶに当って いくつかの純技術的要素についても考慮する必要がある。岩石が均質な場合にはいくつかの異なる試料片の一部を選んで分析にかけることができるが 岩石が不均質で包有物や細脈 層理などが存在する場合 分析試料はその研究課題に応じて選択すべきである。たとえば 包有物と基質の岩石の組成とを決める必要がある場合には 1つのサンプルからいくつかの分析試料を準備することがある。不均一な岩石全体の分析が必要な場合には 岩石の不均一度に応じて 100~300~500 gの大量の平均試料を準備すべきである。平均試料をすべて化学分析に必要な粒径にまで粉碎する必要はなく 1~2 mmの粒径に砕いてよく混合した試料から10~15 gを選んで 乳鉢で粉碎すればよい。

3. 堆積岩中に含まれている液相組成の研究

堆積岩の天然成分の1つは 岩石中に滲みこんでいる水と その中にとけている CaCO_3 CaSO_4 Na_2SO_4 MgSO_4 MgCl_2 などの塩類である。当然のことながら 岩石の孔隙中に含まれるこの液体の組成が研究課題となる。この一般課題が次の3つの部分テーマに分けられることは容易に理解できる。

- a) 岩石中に滲透している水の量の決定——いいかえると 岩石の含水率の決定
- b) この水の中に溶けている塩分の全量——塩分濃度の決定
- c) 水の塩分組成の分析

第一の課題は 温度105°—110°のもとで岩石が失う重さを決めることによって解決される。 しかしながら ボーリングコアを巻き揚げたあと迅速に試料を採取し 乾燥させないように保存した場合しか岩石の自然含水率を正しく決めることはできない。乾燥させないためには パラフィンで包むか すりガラス状の栓をもったびんの中におくか あるいは パテに塗りこめる必要がある。鉱物によっては (藍鉄鉱・沸石) 100°以下の温度

でその結晶水を失ったり 乾燥過程で酸化したりする。前の場合には重さのへり方が増大し 後の場合にはへり方が少なくなる。いずれにせよ 含水率の定量は不正確となる。

水の塩分濃度とそのイオン組成を決めるに当っては前もって岩石から液相部を抽出しておく必要がある。そのためにいくつかの方法が提唱されている。

その1つは沸騰した蒸留水によって岩石中から水溶エキスを抽出する方法である。この方法ははじめ土壤学分野で考案され その後堆積岩に応用された。しかしながら 普通このような水溶エキスの分析結果にまがい影響を与える次の2つの事情がある。

- a) 岩石中に Ca Mg の炭酸塩や Ca の硫酸塩が含まれている場合 抽出過程でこれらの固型塩が溶け出す
- b) 塩基による置換が起こり 抽出液がナトリウム(やカリウム)に富むようになり もとの塩溶液中には存在しなかった Na_2SO_4 や Na_2CO_3 が抽出液の中に現われる

これらの事実はすでに1930年に S. A. シュチュカレフ(シュチュカレフ他1937)によって明らかにされている。このようなわけで 岩石中に溶解状態で存在する塩類の量と組成を知る手段として水溶エキスを利用する場合 慎重な取り扱いをする必要がある。

これはごくまれにしかみられないケースであるが 岩石中に陽イオン交換を起こしやすい細粒成分が全く含まれないか ごく少量しか含まれていない場合や 岩石中の鉱物に溶けやすい塩類や炭酸塩が欠けている場合には水溶エキスの成分は岩石の液相組成をかなり正確に反映しているとみてよい。このようなケースは オリゴミクト型の石英質砂岩や一部の粗粒シルト岩 純単鉱物質カオリン粘土などその他数種の岩石にみられる。しかしながら 実際には上にあげた2条件のどちらかが満たされない場合の方がはるかに多いため 岩石中に存在する液相組成を明らかにする手段としての水溶エキスの価値が著しく低められている。

岩石中に Ca Mg Fe Mn の炭酸塩のような難溶性の塩類や陽イオン交換を起こしやすいコロイド類しか存在しない場合には 抽出液を SO_4^{2-} Cl^- CO_3^{2-} Ca^{2+} Mg^{2+} Na^+ などに分析した結果の固形残渣の総量 すなわち全塩量は地下溶液の天然塩分濃度になりにくく一致している。陰イオン部のイオン比も溶液中のこれらの天然イオン比をよくつたえているが 陽イオン組成はたいへい変化する。しかも 岩石中にコロイドが多量に含まれる場合には その変化が著しい。いい

かえれば 砂 砂岩 シルト岩 石灰岩から得た水溶エキスでは比較的よい結果が得られるが 粘土や泥灰岩中のエキスからはあまりよい結果は得られない。

岩石中に難溶性の塩やコロイド成分のほかに 可溶性の固形塩(NaCl KCl MgSO_4 CaSO_4 MgCl_2 など)が含まれていると 地下溶液の塩分濃度もその溶液中の塩分組成も水溶エキス法では決定できない。このような場合には 上記の目的に水溶抽出液を用いることはできない。したがって 岩石中の液相抽出法としては水溶エキスは多くの欠陥をもっていることがわかる。この方法を全く適用できない場合も多いし(塩化した岩石の場合) その結果が近似的で とくに 溶液の塩分濃度ではなく その組成を問題にする場合かなり条件的になることが多い。

水溶エキス法にはこのような欠陥があるため 岩石中の液相を抽出する新しい方法を探さねばならぬ。そこで 水溶液を別の液体で追い出す方法と水溶液を圧縮して機械的にしぼり出す方法の2つが考案された。

駆逐法は土壤学分野で考案され(K. K. ゲドロイツ1935) 駆逐液としてアルコールとワセリン液が用いられている。しかしながら いずれの場合にも 地下溶液は完全に駆逐されないため 土壌(岩石)中の水の全塩量の定量という課題は未解決のままである。

水溶液の機械的しぼり出しは 特殊な圧縮装置で行なわれている。この方法の有効性を評価するに当っては次のことを考慮する必要がある。V. D. ロムタゼ(1954)が指摘しているように 粘土(岩石全体)からしぼり出される水の量は 荷重の増加に正比例して増加せず もっと複雑な関係でふえる。すなわち 比較的高い圧力のもとでしぼり出された溶液の塩分濃度は より低圧のもとでしぼり出されたものの濃度よりも低いことがわかっていて。前者の事情からは 岩石中の液相を完全にしぼり出すことは特別な装置を要する複雑で細心の注意を必要とする事であらう。今のところ大量のサンプルには適用できないことがわかる。あとの方の事情は非常にすぐれた装置を用いた場合でも抽出液の塩分組成は岩石(粘土)そのものの真の塩分組成とは幾分かがっていることを示している。その原因は 圧力の増加に伴って岩石中に微孔隙や超微孔隙がふえることにある。

すなわち D. S. コルジンスキー(1947)と L. N. オブチニコフ(1949)によれば これらの超微孔隙にそって溶液が移動すると濾過効果が生じ 水は塩類より早く通過し 1 価のイオンをもつ塩は 2 価のイオンをもつ塩よりも早く通過する。いいかえると 孔隙を通過する液相組成は濾過過程で当初のものとはいくらか異なっ

たものとなり その偏りはかなり大きなものとなりうる。このように 岩石中の溶液の圧搾法も欠陥を有する。

上に述べたことからわかるように 現在のところどんな場合にも溶液中の全塩分とその中の組成を保存しながら 岩石から地下溶液を抽出する完べきな方法は見当らない。普通は抽出液の近似組成しか取り扱うことはできない。このうちでも最も近似度の高い方法は圧搾法と考えられるが この方法も非常にはん雑で 大量の分析には不向きである。現在のところ 岩石中の液相組成の研究が堆積岩の大量化学分析のプログラムに含まれておらず 特殊な地球化学的研究の一部としてしかとりあげられていないのはこのような事情によるのである。

4. 岩石中の炭酸塩鉱物の含有量決定

岩石中の炭酸塩鉱物は非常に分布も広く種類も多い。そのうち最も重要なものは方解石・ドロマイト・菱鉄鉱アンケライト・菱マンガン鉱である。炭酸塩は岩石のほんの一部(数%)しか構成せず その中に分散状に産することもあるが 場合によっては 分散状の炭酸塩と共に 団塊・こぶ・帯状をなして局部的に濃集していることがある。さらに 炭酸塩濃度の高い岩石(石灰質砂岩・石灰質シルト岩・泥灰岩など)や炭酸塩岩(石灰岩・ドロマイト)なども多い。

いろいろな炭酸塩鉱物の含有量の正しい決定法が堆積学において重要な意義をもっているのもこのためである。

岩石中に含まれる炭酸塩の組成によっても その化学的定量過程そのものがちがってくる。

岩石中に方解石あるいは霏石のいずれかが含まれるかその両者が含まれている場合が 最も簡単である。炭酸塩物質の総量を定量するには これまでに提唱されたいろいろな方法で CO_2 の定量を行ないさえすればよいが クノップ-フレゼニウスの装置を用いるのが一番よく 適当なシステムによって一日に16個の定量が可能である。 CO_2 の含有率(岩石に対する重量百分率)を2.274倍すると 岩石中における CaCO_3 の百分含有率が得られる。この単純で非常に正確な分析法は CaCO_3 の含有量がごく小さいもの(<10%)から非常に大きいものまでどんな場合にも適用できる。

岩石中に方解石のほかに1つでも他の炭酸塩鉱物が含まれていると その分析法はより複雑になり 次のような順序の2つの操作を必要とする: a) 炭酸塩鉱物中に含まれる CO_2 の定量と b) 弱塩酸抽出液を得ると同時に必ず不溶残渣を計算すること。 CO_2 の定量を行

なわないと 第2操作の値値が下がるということをしつかり覚えておく必要がある。というのは CO_2 なしでは炭酸塩鉱物に対する確実な分析計算は不可能だからである。しかしながら 残念なことにこれが忘れられていることが多い。それと共に CO_2 の値を灼熱減量で代用させることはできない。というのは 灼熱減量の中には有機物やコロイド状粘土鉱物に特有ないろいろな形の水が含まれているからである。さらに 灼熱過程で CaSO_4 から SO_3 が失われたり (CaSO_4 は CaO に変る) FeO が Fe_2O_3 に変わったりする。言いかえると灼熱減量は成因的に不均一なものである。このように CO_2 の定量は岩石の炭酸塩成分の示性分析を行なうさいに必ず行なわなければならない重要な分析である。

分析を行なうさい鉱物組成のほかに岩石中に含まれる炭酸塩物質の量も考慮に入れておく必要がある。これは塩酸抽出液を生ずるさい炭酸塩を中和させる塩酸の量を計算するために必要である。岩石中に含まれる炭酸塩物質の量が少ないと 炭酸塩組成が複雑な場合 分析誤差が大きくなる。したがって 炭酸塩鉱物が複雑な組成をもっている場合 示性分析は岩石中の CO_2 含有量が4—6%をこえる場合にしか適用できない。したがって 炭酸塩類の示性分析は CO_2 の定量から始める必要がある。

ちょっと見ると CO_2 の定量ができさえすれば 塩酸抽出液を生ずる HCl の濃度は大した役割りを演じそうには見えない。ところが実際にはそうではない。酸が強くなるにつれて 炭酸塩以外の成分が一層おかされるようになり 分析値を塩や鉱物に換算するさいその精度がおちる。これは炭酸塩鉱物の組成が複雑な場合ほど著しい。したがって CO_2 の定量を行なうだけならば 上記のすべての炭酸塩鉱物は約2%程度の弱塩酸でも最後まで溶けるので このような弱酸を用いるよう努める必要がある。方解石・霏石・ドロマイト・マグネサイトなどを溶かすには酸が沸騰するまで十分加熱する。アンケライト 菱鉄鉱その他含鉄炭酸塩を溶かすには同じ濃度の塩酸を5分間ほど加熱する必要がある。炭酸塩中に方解石+ドロマイトあるいは方解石+マグネサイトあるいは方解石+ドロマイト+マグネサイトが含まれる場合 定量用の溶解は普通の大気中で行なう。これらの鉱物中に含鉄(あるいは含マンガン)炭酸塩—菱鉄鉱・アンケライト・ブリューネライト系の鉱物や菱マンガン鉱などが存在する場合には Fe^{+2} が Mn^{+2} が高酸化物に変るのを防ぐために 大気からしゃ断して CO_2 や不活性ガス (N_2) などの中で塩酸にとかす必要が

ある。

塩酸抽出液を作ったあとでは 含鉄炭酸塩がない場合には それを $R_2O_3 \cdot CaO \cdot MgO$ に分析し 含鉄炭酸塩のある場合には $Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 \cdot SO_3 \cdot CaO \cdot MgO$ に分析する。FeO と MnO の定量は個々の分析試料からおこなわれる。しかも MnO については顕微鏡的に個々の鉱物としてみとめられない場合にもこれをおこなう必要がある。というのは Mn は Fe^{2+} あるいは Mg^{2+} を置換して菱鉄鉱やアンケライト ドロマイト中に異質同像性の混合物として存在し得るからである。室内研究によって堆積学者は一連の数値を得るが さらにこれを岩石中で顕微鏡的に確認した実在の炭酸塩鉱物に基づいて 炭酸塩鉱物の鉱物型に換算する必要がある。この計算は複雑なものではないが どの場合にも同様な確実な結果が得られるとはかぎらない。

1. 分析によって不溶残渣 CaO MgO CO_2 が得られる場合

換算するに当たってはまず第1に酸化物を塩の形とする。CaO については この酸化物の100分含有率に換算係数1.785をかけて $(CaO \times 1.785)$ $CaCO_3$ になおす。炭酸塩のなかにはいつている CO_2 の含有量は得られた値から計算される $(CaCO_3 - CaO = CO_2\%)$ 。 CO_2 の全含有量から既に消費された上記の CO_2 をさしひくと $MgCO_3$ を構成する CO_2 の値が決定される。この CO_2 に換算係数1.916を乗ずるとドロマイトを構成する $MgCO_3$ の値が得られる。分析結果を検証するためには $MgCO_3$ の計算値からその中にはいりこんでいる MgO の値を求めて MgO の分析値と比べてみるとよい。ごくまれに MgO の計算値は分析値と正確に(すなわち室内実験の精度の範囲内で)一致する。一般には分析値の方が CO_2 の含有量からもとめた計算値よりいくらか多い(数分の1%ないし1~2% MgO)。これは主として塩酸抽出液をつくる際に HCl がマグネシウム炭酸塩ばかりでなく そのほか一部含マグネシウム珪酸塩鉱物—モンモリロナイト バイデライト レプト緑泥石などを溶かすからである。さらに 塩酸抽出液をつくる際に吸収されている陽イオン中から Mg^{2+} Ca^{2+} などが抽出される。換算の際にこれらの吸収 Ca^{2+} が $CaCO_3$ のなかにもくめられるために それに等量の Mg が CO_2 とむすびつき得ず 余分の MgO がさらに増すことになるのである。塩酸抽出液をつくる際に強い HCl を大量に用いるほど他の条件が同じ場合にも余剰 MgO が多くなる。分析にあたって 炭酸塩を完全に溶解させ ほかの鉱物をあまりおかさないう最低濃度の HCl を用いるのはこのためであり さらに CO_2 の予

備定量によって必要な HCl 溶液の量を算定するのもこのためである。塩に換算することによって $CaCO_3$ $MgCO_3$ 剰余 MgO の含有百分率が得られる。さらにひきつずいて鉱物への換算をおこなう場合には 顕微鏡的な鉱物の定量結果をもとにおこなう。

岩石中に方解石と菱苦土石が存在する場合には(これは非常にまれであるが)換算はもちろん必要としない。なぜならば $CaCO_3$ の値は方解石の値とまた $MgCO_3$ の値は菱苦土石の値とみることができるからである。

岩石中に方解石とドロマイトとが存在する場合には(これはふつうでまたもっとも多い) $MgCO_3$ の百分含有量に2.188を乗じてドロマイトの含有量を出し $CaCO_3$ と $MgCO_3$ の全含有量からドロマイト含有量を減じて方解石含有量をもとめる。

岩石中にドロマイトと菱苦土石とが存在する場合にはドロマイトの含有量は $CaCO_3$ から計算し 菱苦土石は $(CaCO_3 + MgCO_3)$ —ドロマイト含有量 によってもとめる。非常にまれではあるが 岩石中に上記の3つの鉱物が存在する場合には 個々の鉱物の含有量を正確に計算することは不可能なので 鉱物型に換算することなく塩のままにしておくのがもっともよい。

2. 不溶残渣 CaO MgO FeO MnO および CO_2 が得られた場合

塩の量を計算するにあたっては次のような事情を考慮する必要がある。塩酸抽出液中における CaO と MnO は ほとんど炭酸塩鉱物の破かいによって生ずるが MgO と FeO の発生は炭酸塩鉱物の破かいによるものと 珪酸塩鉱物の破かいによるものとの2通りがある。しかもこの2つの酸化物を珪酸塩の部分と炭酸塩の部分とに正確に分離することは不可能である。この分離を最大限近似的におこなうには 次の2つの計算をおこなう。最初の計算においては CO_2 を CaO とむすびつけて $CaCO_3$ を算出し 残りの CO_2 を MnO とむすびつけて $MnCO_3$ を算出する。さらに残っている CO_2 を FeO とむすびつけて $FeCO_3$ をつくり 最後に残った CO_2 を Mg とむすびつけて $MgCO_3$ とする。このような計算方式では常に剰余 MgO がのこり時によっては MgO とむすびつく CO_2 が全く残らないこともある。このようなことがおこるのは計算途上で含鉄炭酸塩の分解によって得られた FeO の一部とレプト緑泥石をはじめとする含鉄珪酸塩の分解によって生じた FeO などと CO_2 がむすびつけられるためである。このような誤差をのぞくために別の順序で分析値の換算をおこなっている。すなわち CaO と MnO を結合させた残りの CO_2 をまず MgO と結合させて $MgCO_3$

を算出し ついで FeO にむすびつけて FeCO₃ を得る。このような塩基の結合順序をとると CO₂ とむすびつかない大量の FeO が残り 時によっては FeO にわりあてられる CO₂ が全く残らないことも生ずる。これは計算の際に 炭酸塩中に実際に入っている MgO のほかに珪酸塩(とくに粘土鉱物)中にふくまれていた MgO が CO₂ と結合させられるためにおこるのである。はじめの計算と同じような型の誤差が得られるけれどもその意味は全く逆である。はじめの場合にはマグネシウム炭酸塩を犠牲にして FeCO₃ の量をあましたが 後の場合には鉄の炭酸塩を犠牲にして MgCO₃ の量がふえている。最大限に実際値に近づけるには この両方の計算から得られた FeCO₃ と MgCO₃ の値から算術平均によっておこなう必要がある。この算術平均値はもちろんだらば岩石中にふくまれるこの2つの塩の真の含有値をしめすものではないが 明らかにその誤差はもっとも近いものであることは間違いない。

得られた塩の量から鉱物に換算するのはここでも近似的にしかなし得ない。その原因には2通りある。1つは鉱物量算定の基礎となる炭酸塩 とくに MgCO₃ と FeCO₃ の定量が小さいけれども一定の誤差をふくんでいるからであり いっぽうアンケライト 菱鉄鉱 シデロプレサイト ピストメサイトのような含鉄鉱物の組成は著しく変動し そのなかで大量の FeCO₃ が MgCO₃ によって置換されたり またその逆に MgCO₃ が FeCO₃ によって置換されたりするからである。

計算にあたっては いくつかの鉱物組成の特徴づけから出発する。真の鉱物組成と計算に採用した平均鉱物組成との間にみられるくいちがいを考慮して予想される誤差をみつめる必要がある。

炭酸塩鉱物の平均組成としては次のようなものがある:
方解石→CaCO₃ ドロマイト→CaCO₃・MgCO₃ アンケライト→2CaCO₃・MgCO₃・FeCO₃ 菱鉄鉱→FeCO₃

まず分析試料中にこの系列の炭酸塩鉱物が2つずつしかふくまれていないと仮定しよう。そうすると次の6つの組み合わせが得られる。

1. 方解石+ドロマイト
2. 方解石+アンケライト
3. 方解石+菱鉄鉱
4. ドロマイト+アンケライト
5. ドロマイト+菱鉄鉱
6. アンケライト+菱鉄鉱

第1の組み合わせにおいては 上に述べたようなやり方で計算をおこなう。この場合 FeCO₃ と

MnCO₃ の含有量は常に小さいので それはドロマイトに対する異質同像混合物とみなす必要がある。したがって ドロマイト含有量を算出した後 それに FeCO₃+MgCO₃ の百分含有量と複塩 (CaCO₃・FeCO₃ と CaCO₃・MnCO₃) に結合させるそれと等価な CaCO₃ の量とをつけ加える必要がある。方解石含有量は炭酸塩全量 (CaCO₃+MgCO₃+FeCO₃+MnCO₃) と異質同像混合物をふくめたドロマイトの珪酸含有量との差にひとしくなるであろう。

第2の組み合わせにおいては MgCO₃ はドロマイト分子に換算し FeCO₃ は複塩 (CaCO₃・FeCO₃) に換算する。換算結果を合せてアンケライト分子とする。さらにアンケライト分子に異質同像混合物として MnCO₃ を等量の CaCO₃ と一緒に加算する。方解石の量は炭酸塩全量 (CaCO₃+MgCO₃+FeCO₃+MnCO₃) と異質同像混合物をふくめたアンケライト含有量との差としてもとめられる。

第3の組み合わせにおいては CaCO₃ は方解石と考えられるが MgCO₃ と MnCO₃ はその混合物として菱鉄鉱のなかにふくめる。この場合 これらの含有量は小さいが 多い場合にはピストメサイトあるいは含マンガン菱鉄鉱とよぶ必要がある。時によっては顕微鏡的には観察されない時でも化学的に CaCO₃ が検出されることがある。これは鉱物鑑定上の見おとしによるものか (炭酸塩が非常にこまかく分散している場合にはあり得ることである) あるいは FeCO₃ 結晶中に CaCO₃ 粒子が機械的に包有されている場合に生ずるものである。

第5の組み合わせにおいては ドロマイトはCaCO₃ から算出し FeCO₃+MgCO₃+MnCO₃は菱鉄鉱あるいは(もしも混合物が多い場合には)ピストメサイトとして一括される。

第6の組み合わせにおいてもアンケライトはCaCO₃ から算出する。このりのFeCO₃は残ったMgCO₃の全部と一緒に菱鉄鉱(あるいはシデロプレサイトあるいはピストメサイト)にふくめられる。

次には 上記の系列中において炭酸塩鉱物が3つずつ組み合わせられていると仮定しよう。

- 1) 方解石—ドロマイト—アンケライト
- 2) 方解石—アンケライト—菱鉄鉱
- 3) ドロマイト—アンケライト—菱鉄鉱

第1の組み合わせにおいては 計算は FeCO_3 からアンケライト (その平均分子式) を求めるところからはじめる。残りの MgCO_3 はドロマイトにむすびつけられ CaCO_3 の残りは方解石とみなす。 MnCO_3 はアンケライト中の異質同像混合物と考えられるので アンケライトにさらに等量の CaCO_3 を加算する。したがって方解石の量はこの分だけへることになる。

第2の組み合わせにおいては MgCO_3 からアンケライトの平均組成を算出する。残りの FeCO_3 は MnCO_3 とともに菱鉄鉱とみなし CaCO_3 の残りは方解石とみなす。

第3の組み合わせにおいては 菱鉄鉱の屈折率によって屈折率に対応する MgCO_3 の量で FeCO_3 の一部を置換する。残りの FeCO_3 からアンケライトを算出し MgCO_3 の残りからはドロマイトを算出し MnCO_3 はその異質同像混合物として菱鉄鉱につけ加える。 MnCO_3 の配分はアンケライト中に含まれる FeCO_3 に比例して アンケライトと菱鉄鉱に対して行なうこともできる。岩石中にこれら4つの炭酸塩鉱物が産する場合——これはまれで普通そのなかのある種のものごとからつけ加わった場合が多い——計算は不可能である。

ここで実際に観察されるアンケライトと菱鉄鉱の組成の代りにそれらの平均組成を用いることによって生じ得る最大誤差がどうなるかを考えてみよう。岩石を構成する菱鉄鉱はマグネシア質菱鉄鉱——シドロプレサイト——で そのなかには FeCO_3 を80%しかふくまず 残りの20%が MgCO_3 によって置換されていると考えてみよう。計算上は100%の FeCO_3 からなる菱鉄鉱を考えたわけである。この場合 マグネシア質菱鉄鉱の重量含有率は純粋菱鉄鉱よりも 5.4%だけ少なくなる。もしも 岩石中に純粋菱鉄鉱が30%ふくまれると算定した場合には マグネシア質菱鉄鉱は30%ではなく 28.38%となり その差はごく小さい。マグネシア質菱鉄鉱中における MgCO_3 の含有量が40%になった場合 (ピストメナイト) その真の重さは計算値より10.8%少なくなり ピストメナイトの含有量は30%でなく 27.76%となるのでこれを予想誤差とみなす必要がある。

アンケライトの平均組成として $2\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ 、 FeCO_3 を実際の組成の代りに用いた場合の誤差はもと小さい。アンケライトの実際の組成が $2\text{CaCO}_3 \cdot 0.5\text{MgCO}_3 \cdot 1.5\text{FeCO}_3$ だと仮定してみよう。平均アン

ケライトの分子量は 40.0%で真の分子量は415.85 すなわ4%しか多くない。もしも 岩石中に平均アンケライトが20%ふくまれていると算定した場合 実際にはその含有量は20.8%のはずである。もし ドロマイトが全部平均組成をもったアンケライトで置換されたとしても 岩石中における鉱物の重量含有率のちがいは8%しかちがわない。たとえばドロマイトとして計算した30%の値の代りに アンケライトは32.4%ふくまれることになるであろう。

上記のようなデータから 計算にアンケライトと菱鉄鉱の上記の平均組成を用いたとしても これらの鉱物の岩石中における含有量の誤差がわずかしか生じない (1—3%) ことがわかる。

誤差がこのような程度のものであるので 鉱物の計算含有値を真の値としてとりあつかい これらの含有値を解析して地球化学的・堆積学的な結論を与えることは何らさしつかえないであろう。ただここで必要なのはもとなる化学分析値と鉱物の同定が十分信頼おけるといふ条件である。鉱物の同定に関してはとくにそうである。なぜならば 鉱物が非常に分散的はいっている場合には 同定が困難となることが多いからである。

上に述べたような炭酸塩の示性分析の図式は岩石のなかに2~5% HCl によって溶けるほかのカルシウム鉱物がふくまれていない場合に限って可能である。このような鉱物がふくまれている場合には これらの混合物をも同時に定量する必要が生ずるため 分析は複雑になる。その鉱物は事実上カルシウムの硫酸塩と磷酸塩すなわち石膏 硬石膏 燐灰石である。というのはカルシウム硼酸塩は産することは非常にまれで またカルシウム珪酸塩はほとんど存在しないからである。後者は重鉱物成分中にはほとんど無視し得る程度にしかふくまれていない。岩石中に石膏と硬石膏がふくまれる場合には 5%塩酸抽出液中の SO_3 を分析する。塩に換算するにあたっては まず得られた硫酸イオンの値から CaSO_4 を算出し この塩をつくるに必要な CaO の量を CaO の全分析値からさしひく。その後の炭酸塩に関する計算は前述の手続きと同様にしておこう。石膏の存在が鉱物学的に同定された場合には CaSO_4 の値を $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に換算する。硬石膏が存在する場合にはもちろんこの計算は必要としない。石膏と硬石膏が共存する場合には両者の量を正確に計算するには 石膏にともなう結晶水の定量を必要とする。

岩石中に炭酸塩と一緒に顕微鏡的に観察される程度の磷酸塩が存在する場合には 上記と同様な処理をおこなう。塩酸抽出液中にふくまれる P_2O_5 の量をきめ

燐灰石分子をつくるに必要な等量の CaO を算出する。この値をカルシウム酸化物の全分析値からさしひきその後の炭酸塩は上記のとおりにおこなう。燐酸塩の組成を正確に考慮する場合 すなわち燐酸塩を燐灰石の含フッ素水酸化物と燐灰石の塩素水酸化物の群にわけると場合には さらにフッ素と塩素の定量を必要とする。

上記の炭酸塩示性分析法は岩石中における炭酸塩含量が8%をくだらず CO₂ の含量にして4%以上ふくまれる場合に限り適用される。

炭酸塩物質がそれよりも少ない場合には 岩石中の方解石とドロマイトが存在する場合に限り適用される。なぜならば この場合をのぞいては塩とその鉱物への換算の精度がおちるからである。さらに含鉄鉱物がそれらに加わると上記のような炭酸塩分析をおこなってもむだである。なぜならば塩への換算をおこなう際の誤差は可溶性珪酸塩質 FeO と MgO とが大量にあるため(レプト緑泥石 モンモロロナイト パイデライトなど)著しく増大し 計算そのものに信頼がおけなくなるからである。このような場合には炭酸塩の岩石中の含有量の可能な上下限を決定して 炭酸塩の含量の換算だけにとどめるべきである。その際下限として役立つのはドロマイトへの換算である(換算係数2.09)。上限として役立つのは FeCO₃ への換算である(換算係数2.63)それによる変動の幅は炭酸塩の量の22%になる。岩石中にはふつう方解石・ドロマイト・(アンケライト)シデライトなどの炭酸塩鉱物がまじり合って存在するのでこれらの炭酸塩の真の含有量は計算値の上下限の間にあり 計算誤差は計算値のうちのごく少ない%をしめるにすぎない。

5. 有機物の全含有量とそのグループ組成の決定

有機物は堆積岩の非常に重要な成分であり ごく少量ではあるが常にそのなかにふくまれている。有機物は大きな還元力を持ち 堆積物の続成時にいろいろな環境を生じ 種々の元素の濃集あるいは移動を促進し ある鉱物型から他の鉱物型への移行をうながす。

有機物の全含有量の定量は非常に複雑な困難な作業なので ふつう有機物のある種の成分の定量だけを行なってから その後に全量への換算を行なう。

P. トラスク(1932)は有機物の指標として岩石中にふくまれるNを用いることと提唱した。しかしながらこのころみは実験の結果不適当なことがわかった。なぜならば 岩石のなかには有機質の窒素のほか 吸着性のアンモニアとして無機質の窒素も存在するからである。両者を分離することは付加的な困難な作業を要する。

さらに炭素(有機物の主要成分)と窒素との比率は非常に変化にとみ(トラスクによるとその比率は5ないし13) L. A. グリヤーエバによればもっと大きな幅で変動するので 窒素の変化から有機物含量の変化を判断することは不可能である。

有機物の含有量の指標としては炭酸塩を塩酸で分解して CO₂ を追い出した後 クノップ・フレゼニウスの装置を用いた“湿式燃焼”法で定量した炭素を用いる方がはるかに適当である(第3部第2章参照)。

“湿式燃焼”法による実験をおこなうにあたって考慮すべきことは 有機物の酸化度が一様ではなく有機物の型とその変質度に左右されるということである。有機物の完全酸化にとっては 定量をおこなう際の塩酸濃度が非常に重要な意義をもつ。土壌の分析(ゲドロイツ 1935)や岩石の分析(ポノマリエフ 1951)などの教科書に述べられているように1:1の硫酸濃度を用いると大量の有機物 とくに瀝青質タイプの有機物が最後まで酸化されない。

腐植質物質 瀝青質物質を完全に酸化するには硫酸濃度を1倍半 すなわち3:2に高める必要がある(グラボロフ 1939)。これ以上硫酸濃度を高めても われわれの観察によれば よりよい結果は得られないし また不合理である。なぜならば 塩の晶出の条件が生ずるからである。L. A. グリヤーエバ(1953)はアスファルト油脂の炭素含有量決定を“湿式燃焼”法と元素分析法とによっておこない 前者によって得られた炭素の含有値の方が非常に少量ではあるが低いということを明らかにした。岩石中にふくまれる有機物が石炭型である場合には“湿式燃焼”によるその完全酸化は含有値がごく小さい時にしかおこなえない(1~3%)。しかも無煙炭型の石炭の場合にはほとんど完全酸化をうけない。このような物質の場合 できるだけ定量の後で岩石の残査にざっと目を通す必要がある。なぜならば不完全酸化がおきている場合には炭質物の黒点があらわれるからである。著しく炭化の進んだ有機物をふくむ岩石の湿式燃焼に際しては 燐酸による付加処理をおこなうことができる(リクソン 1934)。

あらゆる残査の“乾式燃焼”法(元素分析の)には炭酸塩岩石あるいは炭酸塩岩石を分析するにあたって炭酸塩や大部分の珪酸塩を分離し 原岩を炭素でとまえる非常に複雑な予備処理が必要である。非常に時間と多くの白金ルツボを必要とするので大量分析するには困難である。さらに 酸処理に際して有機物の一部が失われる可能性がある。

土壌中の有機炭素 (Corg) を有機物に換算するために K. K. ゲドロイツは1.727という係数を提唱している。明らかに堆積物の有機物は土壌の有機物とはことなるので堆積学者がこの係数を用いることはできない。この換算係数を得るには岩石中に含まれる有機物の元素分析が必要であり これらの分析値がない場合には分析的に定量された Corg の値だけに限定し これらの値の変化から岩石中における有機物の全量の変化を判断すべきである。

土壌学の文献中では 土壌中における有機物含有量の指標として ショーレンベルガー (1927) は岩石の酸化度を用いることを提唱している。P. トラスク (1932) は現世の底質にこれを適用している。これは岩石の試料をクロム酸化物で酸化し 岩石の酸化度をクロム混合物の消費量できめるものである。この方法を適用するための必要条件は岩石中にクロム酸によって酸化される化合物がふくまれていないか あるいはその影響が無視し得る程度にごく少量しかふくまれていないという場合に限られる。堆積岩の処理に際してはこの条件は大ていの場合にみたまされない。というのはそのなかには常にクロム混合物で酸化される菱鉄鉱や黄鉄鉱のほか分解しやすい含鉄珪酸塩がかなりの量ふくまれているからである。したがって 堆積岩の示性分析には酸化法は適用できない。ふつうの堆積学的研究に際してはCorgの全分析で十分である。しかしながら とくに石油や瀝青の生成の問題に関連したより専門的な研究に際しては有機物質を質的に特徴づける要素が必要となる。この研究の第1段階をなすのは有機物の一般的なグループ組成の分析でそのなかには

- ① 瀝青 A すなわち遊離瀝青
- ② 瀝青 C すなわち結合瀝青
- ③ 腐植物質
- ④ 残留有機物

がふくまれる。

瀝青 A というのは 岩石中から有機溶媒すなわち クロロフォルム 揮発油 アセトン アルコール ベンゾール (あるいはその混合物) ピリジンなど によって抽出される有機物の全量である。これは化学構造によって液状や時には固体状の炭化水素からなり また一部は多少複雑な構造を有する有機酸の無水物やエーテルやアルデヒドからなる。これらの化合物は重合度が高くなればなるほどとけにくくなる。次のような2つの重要な事情が考慮されるべきである。A: 溶媒がちがってくると上にあげた瀝青成分がことなる比率で抽出されるため それらをできるだけ完全に岩石から抽出するには1つだけでなくいくつかの溶媒を用いる必要がある。

クロロフォルムをベンゾールやアセトンと併用することが多い。B: 同じ有機溶媒を用いても時間によって瀝青の抽出量がことなってくる。すなわちはじめにはもっともろごきやすい還元性の瀝青 A の成分が抽出され あとからはろごきにくいより酸化された成分が抽出される。すなわち 石英ランプのもとで 溶媒を入れたレトルトを照らしながら 瀝青がなくなるまで 瀝青を徹底的に抽出すべきである。

瀝青を抽出・処理した後 岩石の試料を塩酸で処理して有機酸のカルシウム塩を破かいし その塩を遊離 (加水分解) させる。塩酸で加水分解し 洗浄した後 その試料をあらたに有機溶媒 (クロロフォルム ベンゾール アセトン) で処理し 得られた抽出物を瀝青 C とよんでいる。瀝青を抽出しきった (脱瀝青化された) 秤取試料を1% NaOH 溶液 (あるいは KOH 溶液) で処理する。HCl を沈殿させ 塩素を洗浄し 乾燥させた後 上記のようにして抽出された有機物は腐植の群を形成する。これらすべての抽出の後にも常に抽出されない有機物がのこるが これを残留炭質物とよんでいる。

瀝青 A 瀝青 C 腐植物質 残留炭質物は岩石の有機物の主要グループ成分とよばれている。全有機物中におけるこれらの成分の含有量は非常にさまざまで 瀝青 A は数%~20—30% 瀝青 C は数%から10—15% 腐植物質は0~数% 残留炭質物はその残りである。

その後の処理に際しては これまで瀝青 A に最大の関心がはらわれてきた。ベンゾールに前もって溶かした瀝青 A を揮発油で処理すると 最も重い酸素にとむ部分—アスファルト—が沈殿する。瀝青の残留溶液をタールを吸着するシリカゲルで処理しそれに吸着されないもっとも移動性にとむ瀝青が油脂を構成する。この油脂のなかに炭化水素とともっとも移動性にとむ石油性の油が濃集される。これらのグループのそれぞれに対してそれらの元素組成 (C H N S+O) といくつかの基 (COOH OC—CO) の決定がなされる。最近 油脂グループのなかでその組成のわかった炭化水素が識別されている。瀝青 C と残留有機物の研究は現在のところ元素分析だけに限られている。

上記の図式にしたがっておこなった同層準の有機物の研究によって それらの量的組成と岩石型との関連性に関する非常に興味ある規則性が明らかにされる。

有機物の定性的組成に関するより迅速ではあるがより大ざっぱな方法は 抽出された有機物の瀝青部だけに關する分光分析である。この方法は上に述べたようなより詳しい方法による作業をおこなう際の予備的なものとみなすことができる。 (つづく 訳者は地質部)

