

堆積岩の研究手法

⑧—2

N. M. ストラーホフ責任編集
平山次郎・渡部美南子訳

堆積岩中に分散する有機物の研究*

K. F. ラジオノーバ

堆積岩中に分散する有機物の研究にあたっては その研究課題によって種々の方法が用いられる。

地質調査の第一段階でボーリング・コアあるいは天然露頭から採取した岩石試料を概観する場合には 蛍光—瀝青分析法を用いるのがよい。

石油・ガスの探査のつぎの段階で堆積岩を詳細に研究する場合 (ペトロバ・カルポーバ 1954; プティロ 1951; ラドチェンコ・フェドロバ 1949; ラジオノーバ 1954) や地質学上の特殊な問題を研究する場合 (ラドウチエンコ 1939; ラジオノーバ 1954; ストラーホフ 1955; ウスペンスキー 1949 1955) そのほか 現世堆積物の研究を行なうにあたっては (ガルスカーヤ 1951; ラジオノーバ 1934 1951; スミス 1954) 有機物全体の詳しい研究をおこなう。その際 軟泥あるいは岩石の無機質の部分の化学的研究も同時に行なうことが多い。

A 堆積岩の瀝青物質の化学的分析

1 有機物・有機溶媒・抽出装置について

岩石中にごくわずかに含まれる有機物の研究は まずつぎのようなグループ組成——1) 瀝青物質 2) フミン酸と残留有機物 あるいは《炭質残留物》——を明らかにすることにある。個々のグループの組成の研究はほとんど行なわれていない 場合によって 瀝青 (油脂 樹脂 アスファルト) の元素組成と成分組成を決めることがあるが フミン酸 (ラドチェンコ・フェドロバ 1949; ラジオノーバ・スタラバイトーバ 1955) と《炭質残留物》の元素組成が決定されることはもつとまれである。分散状の有機物の詳しい研究があまり進んでいない原因は 主として 通常的分析を行なうに必要な量の各々をグループ別に分離する操作が 著しく困難なためである。

そのため岩石中に分散する有機物の可溶部分についての知識が その成因や変質の問題を解決するにあたって非常に重要な役割りを果たすにもかかわらず 最近まで

瀝青物質の酸性部分の正確な定量に対しては ほとんど注意がはらわれてこなかった (ラジオノーバ 1954 1955)。ごく最近になって 有機微量分析法が開発されるにつれて 瀝青物質 (二硫化炭素 四塩化炭素 ベンゼン クロロホルムなどの有機溶媒によって 岩石中から抽出される化合物を瀝青物質と呼んでいる。これは地質時代を通じてほとんど変化しない脂肪 脂肪酸 植物ろう 樹脂などから生じた化合物である。有機溶媒中には VA ソロコフや ガーゼマンその他の石炭化学者が考えているように フミン酸が還元される場合に生じると考えられる非脂肪質起源の有機物を構成する別の成分も溶ける可能性がある) の比較的還元性の部分 (ペトロバ 1955; スミス 1954) と酸性部分 (ラジオノーバ 1954 1955; ウスペンスキーほか 1949) の研究が注目されるようになった。

有機物のグループ組成を決めるにあたって これまでのところ多くの制約がある。それは岩石から有機溶媒によって抽出される瀝青物の量が その抽出の完全さに規制されるからである。抽出の完全性は

- もちいられる有機溶媒の性質
- 抽出装置の構造
- 瀝青物質の抽出時間 (抽出作業の終了のチェック)
- 抽出器の中に入れた試料の量

といった一連の要因に左右される。

有機溶媒 瀝青に関する研究論文においては その溶媒として二硫化炭素 (1955 石油に関する国際会議の決議) があげられることが多い。しかしながら 地球化学的研究に際しては 完全に抽出するためにクロロホルムが選ばれることが多い (ペトロバ他 1955; ラドチェンコ・フェドロバ 1949; ウスペンスキー・ラドチェンコ 1955; ルイス 1951) 瀝青物質の抽出にあたって たとえば ベンゼンとエチルアルコール (1:1) 混合液 (カザコフ 1941; スタドニコフ 1936; チトフ・フェドセーエワ 1937) や ベンゼン・アセトン・メタノールの混合液 (容積比 70:15:15) (スミス 1954) ベンゼン・プロパノールの混合液 (フランシス 1954) [有機溶媒の混合物 (特に酸素を含む) で岩石の抽出を長時間にわたって行なうと 溶媒どうしが相互に反応し 岩石と結合し (加熱した場合) 樹脂状物質が新たに生ずる可能性がある] などを用いる研究者もある。またある研究者は石油エーテル ベンゼン アセトン クロロホルムといった一連の有機溶媒で岩石の連続抽出を

第11表 クロロホルム アセトン アルコール-ベンゼン抽出物の量とその元素組成

コアの採取地	分析試料	試料数	一定採取量の抽出物量 (%)				抽出物の元素組成												
			クロロホルム抽出物	クロロホルム抽出後のアセトン抽出物	クロロホルム抽出と平行して行なったアルコール-ベンゼン抽出物	アルコール-ベンゼン抽出後のアセトン抽出物	クロロホルム抽出物		クロロホルム抽出と平行して行なったアルコール-ベンゼン抽出物		アセトン抽出後のアルコール-ベンゼン抽出物		フミン酸抽出後のアルコール-ベンゼン抽出物		クロロホルム抽出後のアセトン抽出物				
							C	H	C	H	C	H	C	H	C	H	C	H	
1	中央ブレド カフカジエ ネビノム イスカヤ	マイコー ブ統の石 灰質泥岩	2	0.277	0.097	0.491	—	84.83	11.23	77.20	10.28	67.73	7.30	—	—	—	—	63.75	8.43
2	同上	マイコー ブ統の泥 岩	6	0.065	0.090	0.225	0.034	80.29	9.28	74.10	8.72	67.75	7.35	56.85	8.35	59.60	8.05	63.73	6.75
3	ビリュギ ノ	フランク ス炭酸塩 質泥岩	2	—	—	—	—	84.24	11.28	78.66	10.71	69.16	8.63	68.09	8.63	—	—	—	—
4	パチェルマ	フランク ス泥岩	1	0.153	0.106	0.221	—	77.05	10.20	67.12	7.05	—	—	—	—	—	—	—	—

行なっている (プチロ 1951; ラジオノーバ 1954 1955; ウスペンスキー・ガルスカヤ 1941)

《抽出能力のすぐれたアセトン系の溶媒を用いた抽出法によって 不均一な物質の複雑な混合物を多少とも均一なグループに大ざっぱに分離することができる (マルクソン-サファノーバの方法に比べて) たとえば 石油エーテルは50°C以下の温度で行なう低温抽出によって 油脂だけを分離し; 高温抽出操作によって 油脂の他に 油脂に比較的近い中性樹脂の一部も溶かし出す。すべての中性樹脂は65°Cまで加熱した石油エーテルに溶ける。アセトンは溶媒の適用順序にかかわらず ある種の環式化合物を抽出する傾向があるが 同時に炭素に一番富んだ物質をも常に溶かし出す》(ウスペンスキー・ガルスカヤ 1941) 異なった溶媒を用いた結果を相互に比較することはできない。瀝青の研究を統一する問題に関しては ローマで開かれた第三回国際石油化学者会議 (1955) において かなり注目された。しかしながら 方法的な研究の発展につれて 抽出用の一定の溶媒や装置を推奨することができるとは 現在考えられない (第11表参照)

抽出装置 岩石試料から瀝青物質を抽出する場合にもっともよく用いられるのは ソックスレーの装置である。とくに少量の岩石試料を用いるさいには ザイチェンコの装置 (スタドニコフ 1936) や その改良型 (エフェンヂェバの装置) を用いる人もある。

しかし ヘイドの抽出装置は ソックスレー抽出器 (試料の入った抽出部を抽出液で満たし それをサイホンで流下させる) と ザイチェンコの装置 (加熱溶媒の蒸気で器内を満たす) との両者の長所を兼ねそなえている。

Pスミスは 現世および過去の堆積物から瀝青物質を抽出するために 超音波装置を用いている。しかしながら 比較試験を行なった結果 再現性は十分満足すべきものではないということが明らかにされた (スミス 1954)

全ソ天然ガス研究所の地球化学研究室で行なった試験結果から ヘイドの装置を用いると 瀝青物質の抽出がより完全に行なわれることがわかった (第12表参照)。

抽出時間 瀝青物質の量を決めるにあたっては 抽出器の中の溶媒が着色した時に 抽出をやめる研究者が

第12表 ソックスレー抽出器とヘイドの装置によりクロロホルムだけあるいはアセトンを併用した通常の方法 さらに抽出終了を厳密にチェックした場合の瀝青物質の抽出量の比較資料

試料 No.	試料の種類		ソックスレー抽出器で抽出された瀝青物質			ヘイドの装置で抽出した瀝青物質の総量	有機物に対する瀝青成分の含有比 (%)			
	地質時代	岩質	クロロホルム抽出物	通常の方法による瀝青物質の総量	完全抽出による瀝青物質の総量		クロロホルム抽出物	ソックスレー抽出器で通常抽出を行なった場合の瀝青物質の総量	抽出の終了を厳密にチェックした場合の瀝青物質の総量	ヘイドの装置で抽出した場合の瀝青物質の総量
68	マイコーブ統	泥岩	0.020	0.132	0.383	—	1.96	—	41.47	—
72	"	"	0.036	0.227	0.371	—	3.83	—	32.93	—
81-83	ハドーム統	泥質砂岩	0.036	0.189	0.385	—	2.74	—	14.63	—
40a-46	"	泥岩をはさむシルト質砂岩	0.024	0.175	0.374	—	1.87	—	13.67	—
50-51-53	"	灰色泥岩およびシルト岩と有機遺骸の薄層の互層	0.057	0.150	0.451	0.895	3.41	8.38	27.00	53.59
63-66	"	シルトの薄層をはさむ灰色泥岩と黒色泥岩の互層	0.056	0.263	0.519	1.006	3.00	14.06	27.75	53.80
89	"	暗灰色泥岩	0.043	0.148	—	0.488	5.21	15.96	—	53.04
83-89	マイコーブ統	泥岩とシルト岩の互層	—	—	0.377	0.864	—	—	—	—
20/70	セミルーク層	シルト岩	—	—	0.104	0.398	—	—	5.71	21.86
47/53	"	石灰岩	—	—	0.046	0.088	—	—	24.21	46.31

第13表 ビリューギンに分布するフラン階の炭酸塩岩から抽出したクロロホルム抽出物の組成

試料 No.	抽出物の部分	抽出時間 (月)	抽出された 瀝青物質の量	クロロホルム 抽出物		クロロホルム 抽出物中に占める 油脂の量 (%)	
				元素組成			
				C	H		
1	2826	第一部分	2.5	0.1030	83.05	10.14	68.39
"	"	第二 "	1.5	0.0152	78.35	7.82	1.82
2	2816	第一 "	2.5	0.5664	84.16	11.02	—
"	"	第二 "	2	0.0628	74.41	6.36	—
"	"	第三 "	2	0.0475	71.72	6.23	—
3	2651	第一 "	—	0.1321	81.46	10.06	21.45
"	"	第二 "	—	0.0877	75.78	8.54	6.90
"	"	第三 "	—	0.0440			

多い。G.L.スタドニコフは石炭の研究を行なうさいにもつと厳密なチェック——すなわち 抽出器から一滴の溶媒を時計皿に落とし それを蒸発させたあとに《斑痕》が生じなくなること——を行なっている。

《標準試錐の試料を処理するさいの心得》においては60時間にわたって抽出を行なうことが奨められている。

しかしながら それは大きな意義をもっているにもかかわらず ソックスレー装置にどのくらい岩石試料を入れるか示されていない。全ソ天然ガス研究所地球化学研究室の試験結果によれば 50時間にわたって抽出を行ない さらに G.L.スタドニコフの《斑痕》が消失したのちでも 泥質岩中に多量の瀝青物質が残ることがわかった。第12表には 抽出の終了をより厳密にチェックする必要があることを示す資料の一部を掲げておいた。

- a) 抽出装置の中における溶媒の螢光の消失
- b) より厳密なチェックは抽出器から試験管にとり出した溶媒の螢光の消失

周知のように有機溶媒（たとえばクロロホルム）にはまず分子量が比較的小さく より還元性で 炭素環数の少ないものが溶け出す；分子が大きく多量の酸素を含むもの（酸性油脂 アスファルト）岩石（特に粘土質の）に強く結合したもののほど抽出されにくい。抽出が不完全な場合には 最も軽くて還元性を帯びた部分のみが岩石中から抽出される。したがって このような抽出物のグループ組成（成分組成）において 油脂の部分を通大に見積り アスファルトの量を過少評価する過ちを犯すことになる（第13表参照）。そのため この瀝青を《石油系》に入れるといった誤った結論を下す可能性があり 岩石中における瀝青物質の含有量と 岩質との間になんらの規則性をつかみ得ないことがおこりうる。

なぜならば シルト質（砂質岩）は粘土質岩に比べるとはるかに瀝青を分離しやすいからである。抽出器に多量の岩石試料を入れると 粘土質岩の場合には 瀝青物質の不完全抽出がおこる危険性がとくに大きい。抽出

過程で 粉碎した粘土が固まって《スティック》になり有機溶媒が浸透しなくなるため このような《スティック》の内部から有機物質が抽出されなくなるのである。

2 分析の準備

化学分析用の岩石試料は 紫外線によって発見される不純物を取り除く必要がある。岩石試料が分析に必要な量以上ある場合は はじめ岩石を細かい碎片に砕いて必要量を平均試料とする。つぎに この碎片を磁製の乳鉢の中で砕いて 0.25~2.40mm のふるいにかけるより細粒になった岩石試料は抽出のさいに固まりやすいので 完全抽出に多くの時間を必要とする。このようにして準備した岩石試料を風乾して 再び平均試料を取り出し 改良型のクノッソ法（E.S.ザルマンゾンの文献を参照のこと）によって有機物中の全炭素含有量を定量する。これは 抽出を行なう岩石試料の秤取量を決めるために必要な手続である。なぜならば 岩石の黒色はかならずしも信頼のおけるインジケータではないからである。有機物の含有量の少ない岩石については 秤取量を 100~200g ぐらいまで増す必要があり 逆に有機物に富む岩石では20~25g ぐらいの試料を秤りればよい。というのは 逆の場合にはまる半年あるいはそれ以上も抽出に時間を要するからである。

岩石を詰める紙筒や《ポケット》はアルコール-ベンゼンで徹底的に抽出洗浄を行なつたろ紙で作る。また紙筒はろ紙を円筒状に二回まきろ紙の基底部分を紐でしばるか 折り曲げるかして成型することが多い。さらに筒の中に小さな脱脂綿（抽出洗浄した）をおく。この紙筒の高さは 抽出器のサイホンのレベルをこしてはならない。また紙筒と 抽出器の壁との間隙が2ミリ以上なければならぬ。試験の結果から 上述の方法によって準備した紙筒の方が ポケットよりも抽出効果がよいことがわかった。ポケットは正方形のろ紙を真中から折りまげて 折り目のところでろ紙の縁を3回折りたたみ ポケットの先端部に小さな三角形ができるように折り曲げて下端部をふさぐ。抽出に使う溶媒は 湿分を除いた塩化カルシウムあるいは硫酸ナトリウムでよく乾燥させておく必要がある。またアルコールは無水硫酸銅 生石灰で乾燥させる。よく乾燥させてない溶媒で岩石試料を抽出すると 抽出物の中に無機質がとけることがある。さらに 瀝青物質を乾燥させるさいに痕跡程度の湿分を取り除くのに非常に骨が折れる。しかもそのさい 瀝青物質のうちの軽い成分が失われる可能性もある。乾燥した溶媒を蒸留精製し もしも 最初の留分に水分や不純物が混じっている場合には それを捨てる。

3 遊離瀝青の定量

《パケット》あるいは紙筒に入れた岩石試料を250～300mlのフラスコをそなえたソックスレーあるいはヘイドの装置の中に入れ、遊離瀝青物質（瀝青A）を抽出するためにクロロホルム・アセトン・アルコール・ベンゼン（1：1）で連続抽出する。抽出器の中の溶媒が紫外線をあてて螢光を発しなくなるまでそれぞれの溶媒で抽出する。試料の入ったパケットを抽出器から取り除き、溶媒を蒸発させるために乾燥器の中に入れる。スティック状に固まった岩石試料をピーカーに移し、ガラス棒で粉碎してかきまぜ、再びパケットにつめて抽出を続ける。このように処理した粘土岩試料からまた新たに瀝青物質が抽出される（抽出の完了を厳密にチェックした際、比較試験の結果は抽出された瀝青物質の量およびその元素組成、グループ組成に関してもよく一致する）定量に必要な瀝青物質の含有量の少ない岩石を抽出する場合には同じ岩石試料に対して同時に数個の抽出装置をもちいて抽出を行なう。そのさいに要する時間は一つの装置を用いた場合より少なくすむが、試料は多く必要とする。そのあとの操作（元素態のイオウの抽出とか溶媒のろ過蒸発の操作）はすべて上述の抽出によって得られたそれぞれの液を合わせて行なわれる。

抽出器中の溶媒が無色になったと思われたら一週間に一度の割合で紫外線で検査する。長時間にわたる抽出作用の間に長く加熱されることによってすでに溶け出した瀝青物質が酸化されるおそれがある。それを防ぐために一週間おきに純粋な溶媒を入れたフラスコと取りかえる。得られた瀝青物質の溶液を15～25mlまで濃縮させて2～3滴の金属水銀を加える。フラスコにガラスまたはコルクの栓をしてふりまぜ、遊離イオウと金属水銀を完全に反応させる。イオウが多量に含まれている場合はこの操作を数回くり返し、硫化水銀をそのつどろ過する（ガラスフィルター No3）この場合にフィルターが目がつまらぬように沈殿を一度に移してはならない。イオウが完全に分離したと思われた時、瀝青物質の溶液を乾燥し、秤量したエルレンマイヤーフラスコの中に20～100mlだけろ過する（瀝青物質の量によって）（溶媒の最後の部分を分離するにはフラスコに不活性ガスを通じて行なうのがよい。V.A.ウスペンスキーによるとクロロホルムは瀝青物質に強力に付着して離れがたいのでクロロホルムを蒸発させたあとフラスコに数滴のベンゼンを加えて瀝青物質を溶かし、ベンゼンを蒸発したあと乾燥させるのがよいとしている）

ろ液を湯浴にかけ溶媒を完全に蒸発させ、残渣を15～20分溶媒のふっ点で真空乾燥器の中で乾燥させる。つぎに水分除去装置の中で冷却して秤量する。溶媒を

よく乾燥しておけば2～3回の乾燥をくり返すと瀝青物質の恒量が得られる。最初の溶媒の抽出物とはくに慎重に乾燥させる必要がある。なぜならば乾燥器の中で乾燥させすぎたり真空にしすぎたり（400mm以下）すると石油に最も近い軽い瀝青部分が失われる可能性があるからである。瀝青物質の乾燥は溶媒のふっ点を5～7℃こえた温度で水分乾燥器または加熱真空乾燥器の中で乾燥を行なう。

4 結合瀝青の定量

遊離瀝青を完全分離したのち岩石を10%塩酸で処理して結合瀝青Cを遊離させる（瀝青の塩化合物を分解するために）そのさいフミン酸塩も分解するためその後のフミン酸の完全分離が容易になる。

岩石試料の塩酸処理はピーカー（岩石の炭酸塩含有量と岩石試料によって300～1000mlの容積のものを用いる）の中で行なう。炭酸塩岩石の場合には塩酸を少しずつ滴加する。滴加は前に加えた塩酸が完全に反応してしまつたのちに加える；そうでないと激しい反応によって内容物が溢れ出るからである。冷所における反応を完了させたのちピーカーを湯浴の上において1時間加熱し、反応を完結させる。始終液の反応が酸性であるよう注意しておく。液の量が沈殿物より多い場合は加熱する前にその一部を別のピーカーに分ける（サイホンを用いるとよい）そして同じろ過器を通す。このようにして炭酸塩を分解させたのち沈殿を洗浄するさいに得られた洗液もすべてろ過する（ウスペンスキー・ラドチェンコ 1955）洗浄はメチルオレンジで中性になるまで行なう。（時によってメチルオレンジによる洗浄が阻害されることがある。その場合には塩酸の存在を確かめるとよい。明らかに硫化物が酸化されて二次的に硫酸が生成したことによって酸性反応が保持されている）

洗浄した不溶解残渣を前もって秤量したフィルターへ移す。そのさい泡の痕跡までも洗浄しておく必要がある。なぜならばその中に結合瀝青の残留物が存在することがあるからである。

ろ過をブッフナーのロートで行なう場合には沈殿を乾燥秤量したあとロートの内壁をよく溶媒で湿したろ紙で拭きとり、このろもろ紙抽出するため紙筒の中の試料の上ののせる。少量の岩石試料でもって作業を行なうさいにはごく少量であっても瀝青Cを失わないように傾斜法によってピーカーの中で洗浄を行ない、ろ紙を用いては行なわない（ウスペンスキー・ラドチェンコ 1955）

結合瀝青の抽出はクロロホルムで行ない、続いてアセトンとアルコール・ベンゼンで行なう。

乾燥した不溶解残渣から瀝青Cを抽出する前に その中から0.5～2gをとり出し(残渣の量によって)有機物中の炭素の再定量のために炉の中に入れる(元素分析)この検査を行なうのは 炭質の岩石やときによってはドロマイト質または菱鉄鉱質の岩石の場合は クノッフ法によって得られた数値と グスタッフソン-リービヒ法によって得られた数値との間に違いが生じてくるからである。粘土質岩を主とする岩石試料中に溶媒の痕跡が残るのをさけるため 瀝青Cの抽出を行なう前に炭素の再定量を行なう。研究所によっては瀝青分析を行なうさいに 前もって塩酸処理を行なった岩石試料の抽出を行なっている所もある。けれども瀝青物質を遊離瀝青(A)と結合瀝青に分離していない(ペトロバ他 1955; ウスペンスキー-ラドチェンコ 1955)

石油の浸透している岩石の中では結合瀝青の部分はごく少なく 逆に 外来瀝青がごくわずかし含まない岩石では結合瀝青の量は遊離瀝青の量より何倍も多いことが少なくない。初生的に瀝青を含む岩石では 結合瀝青の値は全瀝青物質の10～40%の間を上下し《石炭や腐泥炭では瀝青Cの量が 瀝青Aよりもごくわずか少ないことが多い》(ラドチェンコ 1939) 瀝青Cは元素組成に関しても中和価とケン化価についても 普通 瀝青Aと著しく違っていることも指摘しておかねばならない。したがって 瀝青分析にあたって とくに成因的な問題を論ずるさいには 遊離瀝青と結合瀝青を別個に抽出し分析するのが合理的である。

5 フミン酸の定量分析

フミン酸は 岩石から瀝青Aと瀝青Cを完全に分離したあと 苛性ソーダー(苛性カリ)2%水溶液で処理して抽出する。はじめフミン酸は 5mlのアルカリ溶液で処理することによって 少量の岩石(1～2g)から抽出する。フミン酸の量が少ない場合(アルカリの着色が弱い場合)には フミン酸の標準溶液列(分散的な有機物 褐炭あるいは泥炭から作った)との比較によって定量を行なう。フミン酸の量が非常に少ない場合は標準溶液列との比較を紫外線のもとで行なう。フミン酸の比色定量は 一回の浸出を行なった場合でもあるいはそれを徹底的に抽出し秤量皿の中へあつめた場合でも重量法に比べて精度が劣る(ウスペンスキー-ラドチェンコ 1955)

フミン酸の重量分析は 岩石の中にフミン酸が多量に含まれる場合に行なう(アルカリ溶液がかなり強く着色される場合)。そのさい内部まで瀝青化されている岩石の全試料(25～100g)を 湯浴の上で温めながらアルカリ処理し 抽出液が着色しなくなるまで繰り返す。

フミン酸の量が多い場合には 時々 アルカリ処理のかわりに水処理を行なう。というのは 岩石の中にナトリウムイオンが多量に濃縮されているため フミン酸のナトリウム塩の溶解がさまたげられるからである(ウスペンスキー-ラドチェンコ)。

フミン酸の溶液を大きなビーカーにろ過する それに少量の10%塩酸をそそぎ 析出したフミン酸のふわふわした沈殿がビーカーの底に直ちに沈降し 大気中の酸素と接触して変化しないようにする。フミン酸の沈殿の洗浄を大きなビーカーで傾斜法によって行なう そのさい 洗浄液をサイホンでもって流し出すとよい。洗浄は洗液の反応が中性近くなるまで行なう。さらに フミン酸の沈殿を秤量したガラスろ過器 No 3 (グーチるつぽでもよい)の中へ移し入れる。フミン酸の沈殿を105～110℃で乾燥させ 小さな乳ばちで細碎し 再びろ過器に移し 反応が中性になるまで洗浄し乾燥させ(真空中がよい)秤量する(スタディノコフ 1932)このように処理して得られたフミン酸を元素分析にかける(灰分を考慮に入れて)。灰分の量が多い場合(6%以上) その後の分析用に予定されているフミン酸の試料をアルカリで再び溶かし塩酸で再沈殿させる。

6 残留有機物あるいは《炭質残渣》の定量

残留有機物あるいは《炭質残渣》の量は 岩石から瀝青物質とフミン酸を抽出したあと 岩石中に残る炭素の量から算出できる。有機物へ換算するさいに 中程度の変成をうけた有機物中には 炭素の量が75%含まれると仮定して $100/75$ という係数を掛ける。残留有機物あるいは《炭素残渣》の量は 全有機物の炭素量と瀝青物質とフミン酸の炭素量の差からも算出することができる。

このようにして得た値は前者に比べると精度がおちる。岩石中の不溶解残渣の灰分が少ない場合には 炭素ばかりではなく 炭素・水素・窒素・イオウなども定量できる。灰分が多い場合には元素分析の結果は十分なものとはいえない。このような場合(特殊な方法で)残留有機物を明らかにする必要がある。しかしながら これまでのところ残留有機物を分離する満足すべき方法が発見されていない すなわち 残留有機物を分解する場合 岩石の無機性物質がフッ酸に溶けるからである(ウスペンスキー-ラドチェンコ 1955)。

クロロホルム・アセトン・アルコール-ベンゼンで抽出された瀝青Aと クロロホルム・アセトン・アルコール-ベンゼンで抽出された瀝青Cなどを分離し これらの抽出物の比率をきめ さらにその量を有機物の全含有量に含めることによって 岩石中の有機物と可溶性部分の特徴について 予察的考察を行なうことができる。

それぞれの抽出液をさらに種々の有機溶媒にとける個々の留分に分けることによって 瀝青物質の特徴をさらに補足的に知ることができる (第三回国際石油会議 (ローマ 1955) 瀝青を特徴づける主要な指標として 1) 溶解度 2) 元素組成 3) 物性が認められている)。

訳者注: 石油エーテル—油脂	石油エーテルで低温抽出される成分
石油エーテル—樹脂	石油エーテルで高温抽出される成分
ベンゼン—樹脂	ベンゼンで抽出される成分
アルコールベンゼン—樹脂	アルコールベンゼンで抽出される成分

7 クロロホルム抽出物の分離 (グループ分析)

グループ分析法のうち最も広く用いられているのは マルクソン・サハノーバの方法である。この方法は

- 1) 油脂成分
- 2) 樹脂成分
- 3) アスファルト成分

の3つの主要な成分に分離することを目的とする。

研究者によっては 樹脂の成分をベンゼン—樹脂とアルコール—ベンゼン—樹脂とに分ける そしてアスファルトを狭義のアスファルトとカルベンおよびカーボイドに分けている。油脂成分は冷所において50℃に沸とうさせた石油エーテルで洗浄した油脂と 石油エーテル—樹脂とに分けることができる。

グループ分析の過程では 瀝青試料(5 g以下)を小型フラスコにとって少量のベンゼンに溶かす(流動性の瀝青の場合には石油エーテルに溶かす); アスファルトを沈殿させるために 60℃まで加熱した40倍の石油エーテルを加える。小型フラスコに栓をして一昼夜暗所に放置する。沈殿したアスファルトをガラスろ過器 No. 3でろ過し 石油エーテル抽出物中の蛍光が消えるまで石油エーテルで洗浄する。石油エーテルの洗液をはじめ別のフラスコに移し濃縮させて 油脂と樹脂の石油エーテル溶液の主液と合わせる。全石油地質探査研究所の実験においては ろ紙でろ過したアスファルトをさらにソックスレー抽出器の中で石油エーテルで洗浄している。

アスファルトが多量に沈殿する場合には そのさい混入する可能性のある樹脂をとり除くために アスファルトの再沈殿を行なうことが望ましい。

固形の高融点炭化水素を多量に含む瀝青物質を分析する場合 高融点炭化水素がアスファルトと共沈することがある。このような場合にはアスファルト成分中の水素含有量が高くなる。このさいアスファルトや芳香族炭化水素の混合物を含まない60~90℃に加熱したベンジ

ンで抽出する (ウスペンスキー・ラドチェンコ 1955)

油脂と樹脂の溶液を少し濃縮し 樹脂を吸着させるためにシリカゲル (マークASK活性化された粗粒のもの) を加える。シリカゲルは溶液が淡黄色ではなく紫外線下で空色を呈するまで加える; 酸化された瀝青物質の場合は 紫外線のもとで緑色あるいは白みがかった色調が消えない。シリカゲルを加えた油脂溶液を一晩暗所に放置する。その翌日油脂溶液をフラスコに移し入れ さらにシリカゲルに付着した油脂の残留物と石油エーテル—樹脂 (低級の) を抽出するために シリカゲルを紙筒の中に移す。これら樹脂の分離が終ったとき (そのチェックは紫外線のもとで行なう) ベンゼンによる中性樹脂の抽出と さらにアルコール—ベンゼンによる酸性樹脂の抽出を継続する。前者の溶媒を後者の溶媒と入れかえる場合 樹脂の重合と樹脂の可溶性物質の損失を避けるために シリカゲルを乾燥させてはならない。

瀝青物質が少ない場合には 一つの溶媒——クロロホルムかアルコール—ベンゼンで行なう (これもまたマルクソン・サハノーバの方法に述べられている)

全石油ガス研究所の実験では はじめ冷所において50℃まで加熱した石油エーテルで油脂を洗浄する。紫外線をあてて石油エーテル溶液の空色の発光に緑色あるいは白色を帯びた色調がまじらなくなったとき 直ちに油脂の洗浄をやめる。このようにして分離した油脂はほとんどすべて炭化水素からなる。

その後 シリカゲルをソックスレー抽出器に移し 油脂の残留物と石油エーテル—樹脂を分離し さらに ベンゼン—樹脂とアルコール—ベンゼン—樹脂を分離する。

計算にあたっては 冷所で洗浄した油脂の量に ソックスレー抽出器の中で洗浄した油脂と石油エーテル—樹脂の量を加えて総計を算出する。なぜならば ふつう論文には これらの成分の合計が掲げられているからである。このようにして得られた全成分をろ過して シリカゲル粒子がそれにまじらないようにする。

溶媒を蒸発することと個々の留分の乾燥は前述のとおりに行なう。これらの留分の合計が100%にならない。油脂の揮発性成分が失われて100%を欠くことがある。

8 アセトン抽出物とアルコール—ベンゼン抽出物との分離

アセトン抽出物とアルコール—ベンゼン抽出物をいくらか濃縮し 元素態イオウを分離したのち 25~100ml だけ秤量フラスコの中をろ過する(抽出物の量によって) その後溶媒を湯浴上で完全に分離する さらにフラスコの中に 5~15ml の石油エーテル (60℃まで加熱) を加

える このフラスコに還流式冷却器をつけ 沸とうしている湯浴または石綿付ヒーターの上に30分間放置する。着色した溶液を秤量フラスコの中へガラスろ過器 No 3 でろ過し 不溶解残渣に新しい石油エーテルを加える；そして フラスコに再び還流式冷却器をつけて 加熱する。石油エーテルが着色しなくなるまで3～4回繰り返す。石油エーテル成分中から溶媒を蒸発し 瀝青物質を乾燥させ秤量する。石油エーテルに溶けない残渣は 同量のベンゼンを加え つぎにクロロホルムを加えて 石油エーテル分留物を溶かす場合と同様な操作を繰り返す。石油エーテルにも ベンゼンにも クロロホルムにも溶けない残渣を乾燥させ 秤量し 燃焼させて 灰分を算出する。石油エーテル質 ベンゼン質 クロロホルム質の留分と アセトン エチルアルコールーベンゼン抽出物における残渣との比率と それらの成分組成は 対象とする有機物の特徴づけを行なうさいの補助的指標となる。

9 元素分析

クロロホルム抽出物(全体)と 個々の抽出物の分離によって得られたすべての留分を元素分析にかける(C・H・Sの定量と差によって求めたO)

瀝青物質の絶対量が十分に含まれている場合(0.1～0.3 g)には (炭素と水素の定量は) マクロ分析用のリービッヒ装置で行なうことができる(ウスペンスキー・ラドチェンコ 1955) しかしながら 分散状の有機物を研究するにあたって 十分な量の瀝青物質が得られることはごくまれである。したがって 炭素と水素の微量分析用のプレーグルの装置を用いるとよい(フリードリッヒ 1939; コルシウム・ゲルマン 1949) 後者の装置の方がより便利である。イオウとハロゲン吸収用の金属銀がその装置に入っているからである。瀝青物質の試料は3～6 mg をとり2～30分やく。瀝青物質中に含まれる窒素のマイクロ分析はデューマの方法を使用し——イオウの微量分析はプレーグルの方法を用いる(フリードリッヒ 1939)

10 中和価とケン化価の決定

瀝青物質の種々の留分に含まれる遊離カルボキシル基(COOH)の数で 中和価を算定する。中和価(あるいは酸化価)は 1 g の物質中に含まれる遊離カルボキシル基の中和に要する苛性カリのミリグラム数によって表わされる。エステル価はエステルとして結合しているカルボキシル基の数で特徴づけられる。そして それは試料 1 g 中に含まれているエステルをケン化するために要する苛性カリのミリグラム数で表わされる。ケン化

価は中和価とエステル価との合計である。中和化を決める際には 瀝青物質試料の一定量をアルコールに溶かし フェノールフタレンあるいはチモールフタレンを加えて 0.1N の苛性カリのアルコール溶液で滴定する(試料が少ない場合はマイクロビュレットで滴定する) そのあと 瀝青物質の溶液に苛性カリ 0.5N のアルコール溶液の一定量を加えて フラスコに還流式冷却器をつけて2.5時間湯浴上で加熱する。ケン化を終了したあと反応しなかった過剰のアルカリを 1N の塩酸で滴定する。

中和価は次の式により算出する

$$X = \frac{(a-b) \times 5.6}{A}$$

- a 試料の滴定に要した0.1N KOHの量 (ml)
- b 空試験に要したKOHの量 (ml)
- A 試料の重量 (g)
- 5.6—0.1M溶液中に含まれるKOHの量 (mg)

エステル価算出にも同じ式を使う。

中和価の定量の場合もエーテル価(あるいは個々の試料からのケン化価)の定量の場合も 空試験を行なう必要がある。瀝青物質のケン化にあたっては 過剰(ケン化に必要な量の約3分の2)のアルカリを用いなければならない。さもないとケン化は進まない。(スタドニコフ 1936; ウスペンスキー・ラドチェンコ 1955) 還流式冷却器にはソーダ石灰をつめた吸引管をつけておく必要がある。暗色を帯びた瀝青物質を滴定する場合は 過剰の溶媒を加えて行なわねばならない。

11 炭化水素の定量

油脂の絶対量が十分ある場合は その中で炭化水素の含有量を定量することができる。炭化水素を得る一つの方法として 油脂留分から分離される不ケン化物質のアセチル化(酢酸化)がある。この目的のために 油脂をケン化し 酸で逆滴定したあと フラスコにアルカリ溶液を加える(フェノールフタレンによって)内容物をかきまぜ スリ合わせの栓とコックをそなえた円筒状の分液ロートへ移す(160～200ml) 5～8 ml の10% KCl 溶液を加え さらに60℃に加熱した石油エーテルを25ml 加えて慎重に振り混ぜる。液がよく分離した時 下層部(ケン化溶液を含む)を2番目の分液ロートに移し それに 25ml の石油エーテルを加える。再び抽出を繰り返す さらに 沈殿したケン化溶液を第3のロートに移す。不ケン化物質を完全に分離するには普通 3回の抽出をすれば十分である。最初のロートへ 25ml の50%アルコール溶液を加え ケン化した物質の混合物を抽出するために20～25回ロートを振とうする。分液ロートをロート台にささえ アルコールの層が分離して澄

んできたらそれを第二のロートに移し 第二のロートの中の石油エーテル溶液を洗浄したあと アルコール溶液を第三のロートに移し入れる。第一のロート中の不ケン化物質の石油エーテル溶液を さらに2~3回50%アルコール溶液で洗い この洗液でもって全部のフラスコを同様に処理する。この操作によって ケン化物の混合物から不ケン化物を分離精製すると同時に 洗浄液を流し出すさいに 不ケン化物が流し出される可能性もなくなる。第一のロートから石油エーテル溶液をフラスコに移し入れ 溶媒を蒸発させる。次にそれに第二のロートの石油エーテル溶液を加える。すべての溶媒を蒸発してしまつたあと 不ケン化物質を丸底フラスコに入れ(すり合わせ付き還流式冷却器をつけて) 真空中で恒量になるまで乾燥させる。不ケン化物質が多量に含まれる場合は エルレンマイヤーフラスコあるいはビックスフラスコに移す。

主として炭化水素とアルコールからなる不ケン化物質をアセチル化し ひき続いてアルコールの酢酸エステルを分離する。そのために不ケン化物質の入った丸底フラスコの中に 2倍量の氷酢酸(蒸留精製した)を加えて 2時間砂浴または石綿付ヒーター上で加熱し フラスコの内容物を熱いうちに小さな分液ロートへ移し入れアルコールのエステルを含む酸性の層(熱い)を分離する。炭化水素からなる上層を少量の熱い氷酢酸で数回洗浄し 洗液を上述の酸性溶液と合わせる。そのあとでアルコールを分離することができる。同じ分液ロート中の炭化水素を少量(12~15ml)の石油エーテルに溶かし フェノールフタレンでアルカリ性を呈するまで1%アルカリ溶液で洗浄し つぎに中性になるまで水で洗浄する。着色した石油エーテル溶液が得られたら シリカゲルでさらに精製する。精製した炭化水素溶液を秤量フラスコに入れ 溶媒を蒸発させ 80℃以下の温度で真空中にて恒量になるまで乾燥させる(ウスペンスキー・ラドチェンコ 1955) 炭化水素の純度は元素分析で検査する。

12 クロマトグラフ法による炭化水素の分離

1903年にロシアの植物学者のM. S. ツウェットが発見したクロマト分析は 化学的に違った性質を持つ物質(その組成または構造が異なる)の吸着能力の差に基づいている。物質が酸素基を多量に含み その分子が大きく かつ二重結合が多いほど物質の吸着能は大きくなる。そのため 油脂留分は樹脂留分に比べて吸着能が小さく 樹脂留分はアスファルト留分に比べて吸着能が小さくなる(スベシニコフ 1946; グレイダー 1942) 極性の小さい溶媒(石油エーテル 四塩化炭素 シクロ

ヘキサンなど)からなる混合物は吸着剤により強力に吸着され 水やピリジン 有機酸からなる混合物は最も吸着されにくい。有機分析においては吸着剤として 炭酸マグネシウム 種々の粘土 ゴム末 シリカゲル(クロマト用) 活性アルミナ(ブロックマンによる)が用いられている。

アルミナは石灰で処理すると活性度が高まる。すなわち 炭酸を含む蒸留水1ℓに2mgのCaCO₃を溶かし この溶液と200mgのアルミナとを混ぜ ガラスろ過器で吸引ろ過し 150℃で20時間乾燥させて活性化させる。

長さ60~70cm 径1.5~2.5cmの下が細くなったガラス管(すり合わせのよいコックのついた)に吸着剤を充てんする。カラムが狭いほど吸着法の感度がよくなる。カラムの細くなる部分の手前にガラスろ過器の円板をはめこむか あるいは前もって抽出洗浄した綿をつめる。カラムの下端部を吸引フラスコにつなぎ カラムを振動させると直立しているカラムの中の一部に吸着剤が濃縮する。吸着剤の上にもろ紙をまるめたものをつめて吸着剤がまい上がらないようにする。試料溶液を注入する前に 吸着剤を純粋な溶媒でもって湿しておく必要がある。温度は20℃に保つ(グレイダー 1942) 試料を吸着剤に注入したとき カラムに同じ溶媒を流しつぎにそれぞれの分別帯を溶出させる別の適当な溶媒(たとえば 最初は石油エーテル 次いで四塩化炭素 ベンゼン アセトン アルコール ピリジンなど)を選び出す。複雑な混合物は一つのカラムでは分離できないことがわかっている; したがって吸着剤を充てんした数個のカラムに予備試験用の溶媒を流す。吸着剤の量は分析する混合物の10~15倍の量が必要である。

カラムに溶出剤を流す場合には 上部に溶媒を入れた分液ロートをつなぎ コックでもって溶媒の流出速度を制御するのがよい。

13 P. スミスによる炭化水素の分離

瀝青物質を前もって分離せずに 活性アルミナを充てんしたクロマト用カラムで炭化水素の分離を行なう。n-ヘプタンに溶かした試料をカラムの上端に注入し 次いでn-ヘプタン ベンゼン ピリジン アセトン エチルアルコールを連続的に流し出す。その際 n-ヘプタンによってパラフィンとナフテンが溶出され ベンゼンによって芳香族の炭化水素が ピリジン・アセトン・メタノールによってアスファルト 酸素 窒素 イオウ含有物が流出される。いずれの場合にも 新しく蒸留精製した溶媒を用いる。試料1gの展開溶出に対して 60gのアルミナと 15mlのn-ヘプタンを用い 溶出剤としてヘプタン ベンゼン ピリジンを75ml ア

セトン メタノールを15ml ずつ用いる。(スミス 1954)

14 Yu. N. ペトローバによる炭化水素の グループ分析

Yu. N. ペトローバ (1955) は 瀝青物質中の炭化水素のグループ分析に対して クロマトグラフ分析を用いた簡易分析法を提唱した。マルクソン・サハノーバの方法で得たソックスレー抽出器の中で洗浄した油脂留分を マーク・ASK のシリカゲルを詰めたカラムに通して 前もって低分子の樹脂をとり除く。ポルフィリンが含まれている場合はシリカゲルの代りに細粒粘土を用いる。室温で シリカゲルのカラムに石油エーテルを流出させると 1次近似としてメタン—ナフテン系と考えられる留分が分離する さらにひき続き芳香族をとり除いたベンゼンを注加すると 主として芳香族を含んだ留分が溶出される。得られた炭化水素をシリカゲル (クロマト用) のカラムに再び通すと それぞれの留分の純度が著しく高くなる。

クロマト用カラムをもちいて 油脂ではなく不ケン化物質あるいはそれから分離された炭化水素を展開溶出させると 炭化水素の構造グループの分離が非常にうまくできると考えられる。

堆積岩から分離される瀝青物質が非常に少ないということが 直接化学分析法によってその構造を調べるさいの 克服しがたい障害となっている。したがって まず 赤外線吸収スペクトルをはじめとする物理化学的方法の導入に とくに留意する必要がある。

岩石中の瀝青物質についての化学的分析結果を解釈した例として V.A. ウスペンスキーほか (1949) ; O. A. ラドチェンコ・O. P. フェドロバ (1949) ; K. F. ラジオノーバ・A. F. スタラパイトバ・N. V. カペルスカヤ (1954) ; N. M. ストラホフ・K. F. ラジオノーバ・E. S. ザルマンゾル (1955) などの研究をあげることができる。(筆者は 地質部 技術部化学課)

- 参考文献 (No. 155 堆積岩の研究法 ④—1 参照)
 パブゴ A. K. (1937) : 固形還元剤の適用 ザボーツカヤ ラボラトリア V 6
 ベジェフチン A. G. (1950) : 鉱物学 国立地質文献出版社
 ワシリエフ P. I. (1951) : 炭酸塩岩石の迅速分析法 全ソ鉱物原料研究所 (VIMS) 報告 国立地質文献出版社
 ギレブランツ F. F. ・レンデル G. E. (1935) : 実用無機分析 科学技術情報部 (ONTI)
 ザルマンゾン E. S. ザハローバ・N. V. ショーバ E. S. (1955) 含鉄炭酸塩の分析法 モスクワ博物協会報告 (BMOIP) 地質編 n. 2
 ボノマレフ A. I. (1951) : 鉱物と岩石の化学分析法 科学アカデミー石油地質研究所 (IGN)
 プチュエリツェフ D. A. (1956) : 石灰石・ドロマイト・泥灰岩中における炭酸塩質CaとMgの迅速分析法 風化殻第2分冊
 サチュバノーバ M. M. (1955) : 鉱物原料の分析の際のTrilon Bの適用実験 炭酸塩岩石中のCaの直接キレート滴定 鉱物原料の化学的および物理化学的分析法 国立地質測地地下資源保存 科学技術図書出版社
 タナナエフ N. A. (1948) : ドロマイト中のCO₂ CaO MgOのExpress分析法 ザボーツカヤ ラボラトリア n. 9

新刊紹介

非金属鉱物の選鉱法

富田堅二著

非金属鉱物資源の重要性については 以前から強調されており その需要は年々着実に増加しているが 低品位原料を選鉱精製して有効利用をはかる技術の改善に関しては 一部でその必要を認識されながらも なかなか実現しない場合が多かった。その理由の一つとして この方面の適切な指導書がなかったことが考えられる。今回 窯業協会から セラミック工業など あらゆる鉱工業で用いられる 約50種の非金属鉱物について その選鉱法の原理と実際を詳述した本書が 資源技術試験所鉱物部主任研究官 富田堅二氏の執筆で出版されたことは まことによろこばしいことといえる。

本書を一読して感じたことは 全編にわたり 図と表を十分に使用し 多数の実例・文献を引用して 非常に広範囲の対象について 必要な鉱物・鉱床学的基础事項 それらの選鉱法の概説・実例が懇切に記載されている点はもちろんのこと とくに 緒論に50ページあまりをさいて 在来の教科書にはみられなかった近代的選鉱技術が 平易にしかも残りなく紹介されて

いる点である。これは単に非金属鉱物だけでなく 広く金属鉱物の選鉱に関心のある方々にもたいへん参考になることに思われる。

とくに浮遊選鉱法は 現在のみならず 将来にもわたって非金属鉱物の選鉱において重要な役割を果すことが期待されている選別法であるが 本書では結論のみならず 各論においても各鉱種毎にこの浮選の原理と実際が詳細に解説されているので 単なる参考書としてだけでなく 将来の新技術の開発に役立つ有力なテキストとしても大いに活用したいものである。

本書には日本には産しない多くの海外鉱物資源についても 選鉱法の実際が詳述されており また選鉱機械・資材のメーカーの一覧表が巻末に載せてあるので 地下資源の開発・利用に関係のある 学界・官界・業界の方々に 教科書としても 解説書としても ハンドブックとしても たいへん便利なものと思う 座右に置かれることをおすすめする。(岡野武雄)

B5判 260ページ 図412枚 表197枚 定価2,000円
 発行所 社団法人 窯業協会

東京都新宿区百人町3-334 Tel 東京(03)362-0551