

石灰石・ドロマイト鉱床調査の 野外分析とFCテスト

藤 貫 正 阿部喜久男 渡部美南子

まえがき

石灰石（現在は主として低リン石灰石が対象になっている）およびドロマイト鉱床調査において 現地迅速分析を行ない 調査の能率と精度を向上させる役割をはたしていることは すでに地質ニュース第71・100号に紹介したとおりである。この現地迅速分析法も その後の研究により酸化鉄(Fe_2O_3)の定量をオルソフェナンスロリンによる吸光度法に切り換え 酸化鉄と酸化アルミニウム(Al_2O_3)を一段と精度よく定量し得るように改良したが この点についてはまたの機会に譲るとして 今回は分析技術者が地質班と共に調査に同行し 野外において酸化カルシウム(CaO) 酸化マグネシウム(MgO)の概略品位をきわめて短時間に求め得る野外分析法と同じく野外における石灰石・ドロマイトの品位簡易判定法—FCテスト—について紹介する。

I 野外分析法

石灰石やドロマイト鉱床概査の際に“おおよそでよいから酸化カルシウム 酸化マグネシウムの品位が簡単にその場で得られたら……” という地質班の要望が以前から出されていたが 携帯が便利でしかもある程度の精度をもって試料を迅速にはかれるハカリに適当なものがなく なかなか実現をみなかった。しかし ふとしたことから筆者らの1人が 戦時中シソ糖の配給に使ったサオバカリのことを思い出し これが比較的精度もよく軽量で携行にも便利であることから 野外分析最大の懸案であったハカリの問題が解決し ガラス器具類（できるだけポリエチレン製を用い やむを得ないものだけ）

は発泡スチロール樹脂（スノーボード）に型取りしてくり抜いたケースに入れ 背負いベルト付トランクに1つのセットとして携行し得るようにした。

かくして第1回は 昭和38年3月 岐阜県多々羅地区 第2回は 同年11月 岐阜県久瀬地区における調査に同行し ほぼ所期の目的を達成することができた。

1. おもな携行器具

器具類はできるだけ軽量で しかも破損しにくいものを選び これらをコンパクトなセットとして背負いベルト付きトランクに入れて携行している。

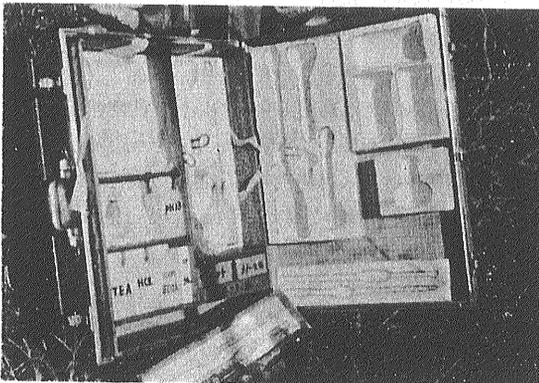
セットの内容は下記のとおりである。

- サオバカリおよび付属装置一式
- 小型メノール鉢
- マグネット
- 自動ビュレット (0.05ml 目盛付 5ml 容量)
- メスフラスコ (100ml)
- ビーカー (200 および 300ml トール)
- ホールピペット (10ml)
- ポリエチレン製角型試薬ビン (各種試薬用)
- アルコールランプ

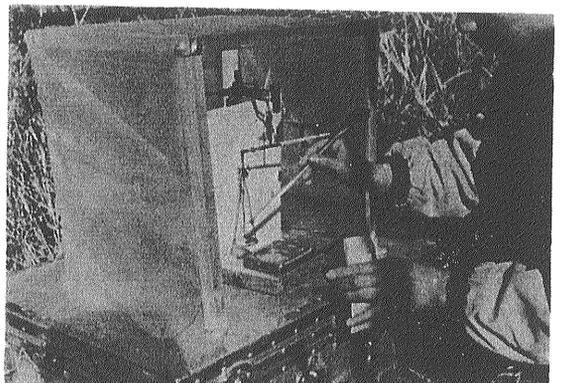
そのほか 試料粉碎用小型スタンプミル ハケ スパチュラ サオバカリ用ウインドブレーカー ポリエチレン洗ビン 純水 ポケット型計算器 (クルタ I 型) などを別途携行する。

2. おもな携行試薬

- ・0.1M-EDTA 標準液: EDTA・2Na 塩 (エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム) 38g を水にとかして 1l とする
この標準液 1ml は 5.608mg 酸化カルシウムおよび 4.031



野外分析用トランク おもなものはこの中に入っている



江戸時代から一服盛る時に使われていたサオバカリがおおいに役立っている

mg 酸化マグネシウムに相当するが 0.1M亜鉛標準液(標準金属亜鉛 6.537g を塩酸に溶解し 水で 1l としたもの)によって標定する 通常ポリエチレン製角型試薬ビン(250ml)に入れて携行し 滴定時に自動ビュレットに移し入れるようにする

- ・塩酸 (1+1)
- ・塩酸ヒドロキシルアミン: 固形のまま使用する
- ・トリエタノールアミン (1+1)
- ・塩化アンモニウム-アンモニア溶液 (pH 10 用緩衝液): 塩化アンモニウム 70g とアンモニア水 (約 28%) 500g をまぜ 水を加えて 1l とする
- ・水酸化カルシウム (8N) 溶液 (pH 13 用緩衝液)
- ・NN および BT 指示薬
- ・燃料用アルコール

3. サオバカリの組み立て操作

アルミアングルで作ったウィンドブレーカーを組み立ててポリエチレンシートのカバーをかける。水準器をはめ込んだ漏斗台(またはクリノメーターを乗せる)に架台を取り付け 水平線を 1cm 間隔に約 10本描いたバックスクリーンをたてる。サオバカリ(ひょう量 2g 感量 20mg)を架台につり下げ ナイロン燃糸でむすんだおもりをサオバカリのビームにかけ ビームの右端にはダンパーを取り付ける。調節ネジでゼロ点をチェックし 1g の化学ハカリ用分銅をサラに乗せ おもりを 1g のスケール上に移動して感度を調節する。分銅を除いてサラの上に粉碎試料のせてひょう量する。なおこのサオバカリで 1.00g ひょう量したのものについて直示天ビンとの偏差は第 1 表のようであった。

第 1 表 サオバカリと直示天ビンの偏差

番号	直示天ビン (g)	偏 差 (g)	番号	直示天ビン (g)	偏 差 (g)
1	1.0284	+0.0284	6	1.0080	+0.0080
2	1.0051	+0.0051	7	1.0126	+0.0126
3	1.0055	+0.0055	8	1.0033	+0.0033
4	0.9873	-0.0127	9	0.9900	-0.0100
5	1.0128	+0.0128	10	0.9952	-0.0048

4. 操 作

露頭から採取した試料は 風化部分をハンマーでたたいて取り除き 適当なサイズ(約 5mm 程度)にまで粗砕する。これをスタンプミルに入れ細粉とし さらにメノー乳鉢でよくすりつぶして微粉とする(指覚でザラザラしない程度)。マグネットで粉碎中混入した鉄粉を完全に取り除く。この細粉試料 1g をサオバカリではかりとり ビーカー (200ml) に入れ 塩酸 (1+1) 約 10ml を加え分解する。激しい反応が終わったら塩酸ヒドロキシルアミン約 1g を加えて アルコールランプで加温し 完全に試料を溶解させると同時に鉄塩を還元する。水約 60ml を加えてメスフラスコ (100ml) に移し入れ 定容としてふりまぜ 試料溶液とする。

この試料溶液より ホールピペットで 2 個のビーカー (200 および 300ml) に各 10ml ずつ分取し トリエタノールアミン約 5ml をおのおのに加える。

ビーカー (300ml) には水約 200ml を加え 水酸化カルシウム (8N) 溶液約 5ml および NN 指示薬粉末少量を加えて 0.1M-EDTA 標準液で赤色が完全に青変するまで滴定する(酸化カルシウム)。

ビーカー (200ml) には水約 50ml 塩化アンモニウム-アンモニア溶液約 5ml および BT 指示薬少量を加えて 0.1M-EDTA 標準液で赤色が完全に青変するまで滴定する(酸化カルシウムと酸化マグネシウムの含量)。

次式によって酸化カルシウム 酸化マグネシウム含有量を算出する。

$$\begin{aligned} \text{酸化カルシウム (\%)} &= \frac{0.005608 \times \text{力価} \times 0.1\text{M-EDTA}(\text{NN})\text{滴定量}(\text{ml})}{\text{試料}(\text{g}) \times \frac{10}{100}} \times 100 \\ &= 5.608 \times \text{力価} \times 0.1\text{M-EDTA}(\text{NN})\text{滴定量}(\text{ml}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{酸化マグネシウム (\%)} &= \frac{0.004031 \times \text{力価} \times 0.1\text{M-EDTA}[(\text{BT})-(\text{NN})]\text{滴定量}(\text{ml})}{\text{試料} \times \frac{10}{100}} \\ &\times 100 = 4.031 \times \text{力価} \times 0.1\text{M-EDTA}[(\text{BT})-(\text{NN})]\text{滴定量}(\text{ml}) \end{aligned}$$

(注) 通常鉄イオンのマスクングにはシアン化カルシウムを使用するが 本法では鉄量が多いと多少終点の変色が見にくくなる



滴 定 操 作



ポケットブル計算器で結果を出す(試料を露頭から採取して約 20 分以内)

が危険を伴う場合が多いので使用しない。なお所要時間は1試料の場合は約20分かかかるが 3～4試料を1つの単位とすると 1試料当たり約10～15分である

第2表 実施例

試料番号	野外分析		標準分析	
	CaO(%)	MgO(%)	CaO(%)	MgO(%)
多々羅-4	33.55	19.00	33.82	18.66
" -14	37.02	16.44	36.45	16.38
" -18	53.14	2.55	52.05	3.27
乙原-2	55.00	1.33	54.49	1.04
" -11	56.23	0.00	55.66	0.00
" -39	33.88	18.70	34.57	17.55
" -56	43.18	10.98	42.04	11.66

第3表 標準試料によるチェック

	石灰石		ドロマイト	
	CaO(%)	MgO(%)	CaO(%)	MgO(%)
標準値	55.11	0.70	33.78	18.95
1	56.04	0.38	33.95	19.91
2	56.37	0.62	33.49	19.53
3	55.71	0.24	33.49	19.53
4	54.06	0.95	32.97	18.96
5	54.39	0.95	32.97	19.20
×	55.314	0.628	33.374	19.426
σ	1.027	0.324	0.414	0.362

注) 本法では使用する EDTA 標準液の濃度が高いため この試料採取量 (100mg) の場合 滴定における1滴 (約0.04 ml) の誤差は 酸化カルシウム約0.22% 酸化マグネシウム約0.16% に相当する

(実施例および標準試料によるチェック (精度) を第2・3表) に掲げる

II FC テスト (石灰石・ドロマイト品位簡易判定法)

石灰石とドロマイトは外観が非常に類似しているの肉眼鑑定による識別がつきにくいものの1つである。

したがってその識別法について 従来から数多くの考案がなされている。それらの中で塩酸による発泡テストが野外調査においてかなり使用されているが このテストでは単に石灰石とドロマイトとの判別を行なうのみで酸化マグネシウムの品位を推定することはできない。

そこでこの発泡テストに改良を加え 塩酸に pH 指示薬を添加して その発色あるいは変色により おおよその酸化マグネシウム品位を推定し得る FC テスト (Froth and Color test) を考案した。

1. 原理

石灰石・ドロマイトに塩酸を作用させた場合 石灰石は瞬時に炭酸ガスの大きな泡を発生して溶解するがドロマイトは炭酸ガスの細かい泡を発生しつつ徐々に溶

解する。

塩酸量に比して石灰石またはドロマイトが大過剰の場合 (実際にはこれら鉱石に塩酸 1～2 滴を滴下したような場合) 塩酸の pH は漸次増大して最終 pH は約5になる (理論的には塩化カルシウム 塩化マグネシウム溶液の pH はほぼ中性に近いが 発生した炭酸ガスにより生成する炭酸の解離による影響を受けるためである)。そこで適当な pH 指示薬を用いれば 塩酸との反応終了を pH 指示薬の発色あるいは変色によって知ることが可能である。

石灰石・ドロマイトは前述のごとく 塩酸に対する溶解度に差があり これは酸化マグネシウム含有量に関係があるので 塩酸に適当な pH 指示薬を加えて反応終了に伴う pH 指示薬の発色あるいは変色に要する時間を測定して だいたいの酸化マグネシウム含有量を推定することができるわけである。

2. FC テスト試薬の作り方

石灰石・ドロマイトの分解に用いる塩酸の濃度は 発泡状態を検討の結果 1～6 N の範囲で大差ないが 発色あるいは変色をすみやかにするためにやや濃くし また温度によって多少反応速度が異なる 関係上 夏期は 4 N(1+2) 冬期は 6 N(1+1) を用いることにした。

発色に用いる pH 指示薬は pH 5 以下で変色し しかも石灰石・ドロマイト鉱石自体の色 (白・ネズミ・淡カッ色など) に対して観察しやすい色でなければならない。この条件を満たすものとして 一色性の変色を示し しかも比較的低 pH において変色する 2-6 ジニトロフェノール (β-ジニトロフェノール) を用いることにした。この指示薬は呈色をやや濃くするため 0.2g をアルコール 100ml にとかず。pH 2.4 以下で無色 pH 5.0 以上で黄色を呈する指示薬である。

FC テスト試薬は塩酸 5 容に対し 2-6 ジニトロフェノール 1 容の割合に混合してつくる。なお試薬の混合は 1 度に多量でなく 毎日または 2～3 日分ずつ調合して用いる方がよい。

3. 使用法

野外調査において採取した試料を ハンマーでたたいて新鮮な面を出す。テストする面はなるべく水平がよく 面上の微粉は吹いて除き FC テスト試薬 1 滴を滴下する。高品位石灰石の場合は 滴下と同時に激しく大きな泡を発生し 直ちに全域に黄色が現われる。高品位ドロマイトの場合は 滴下と共に細かい泡が発生し (わずかにまじっている方解石のため 最初やや大きな泡が発生するが まもなく消えて細かい泡になる場合も

ある) しばらくたつと周辺部に黄色が現われるが 中央部はなお細かな泡を発生し続け 滴下した全域が完全に黄変するには3~4分程度要する。 中間品位の鉱石の場合は最初石灰石の大きな泡が多数発生し 次第にドロマイトの細かい泡のみとなる。 黄色の現われは石灰石よりも遅くドロマイトよりも速い。

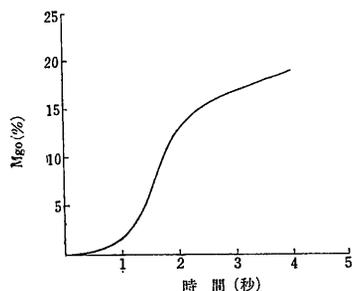
実際には調査地域における代表的な石灰石 ドロマイト(ドロマイトのみでもよく 酸化マグネシウム品位既知ならばなおよい)についてテストし だいたいの標準時間を知っておき 試料に滴下して完全に黄色になるまでの時間を測って 酸化マグネシウム品位を推定する

注) 滴下面はできるだけ水平面がよいが 本試薬にはアルコールが約17%容量添加されており 普通の塩酸より表面張力

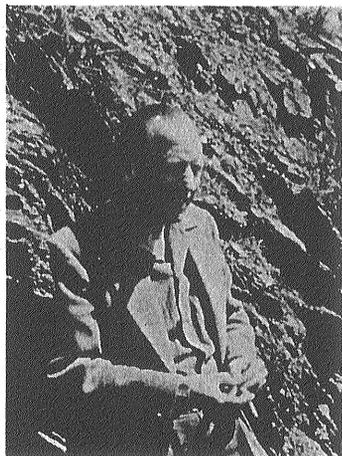
ははるかに低下しているから 多少の凹凸面であってもだいたい均一に拡散する

なお標準時間は気温 結晶度 不純物など数多くの因子により影響を受けるが 参考までに一例をグラフに示す

(筆者らは技術部化学課)



発色標準時間の一例



ニューヨーク州中部の寒村でありし日の Poldervaart 教授 (1963. 5. 4)

Poldervaart 教授を惜しむ

石原舜三

コロンビア大学の Poldervaart 教授が昨年の10月28日に心臓麻痺で亡くなられた。 全く惜しい人を失ったものである。 まだ小さなお子さんに奥さん それにコロンビア大学関係者や学生たちの深い悲しみを考えると発することはばもない。 教授は南ア連邦の出身で アメリカの市民権をお子さんのためにとられたのは昨年の春であった。 自己に対する厳しい研究態度と 親切な教え方に全学生の尊敬の念を集めておられた。 理論 実験 野外の Ternary System を作ってその中心にきたるべき理想的岩石学者として 私たち学生はこれからの仕事に期待とあこがれを持っていたのであった。

これまでの教授の論文にも出ているように 教授は非常に良心的な学者であった。 脱稿されて数年もたつ火成岩に関する著書に常に手を加えられ いまだに出版されていないのはよい一例だと思う。 教授の授業には数日前に手元に届いた論文でも引用され 重要な図表はすべてプリントにされてくばられ 講義に活用された。 教授の採点は厳格で 米人だけの前学期でB+ 一人が最高と聞いて 私たち外国人は不安を感じながらも 自分の学生でも手加減しない採点態度から楽しくがんばったことを覚えている。

教授はまた wit に富んだ人でもあった。 Dutchess County に連れて行ってもらった早春の日曜日のことである。 その変成岩を説明された後「ここが Biotite isograd と言われている。ここから先でもし Biotite を見つけたらだまって人から見えない所に石を捨てちゃえ」と言われ 学生たち皆でふき出したことがあった。 日本での研究 とくに都城教授の所の研究をよく紹介されたのも教授であった。 そんなある日 紫藤嬢の論文におよび Mr. Shido はこう言っているを連発される。 たまりかねて注意すると「やーそうかね 実は自分は逆に女性に間違えられて困ったことがあるんだよ」と言われ 大笑いとなった。 教授の名は Arie である。 Granite や Granitization のことで質問すると “Granite? Shunso, forget it!” で始められ 親切に答えてもらったものだった。 しかしその毒舌はもう聞けない。 かえすがえすも残念である。

(筆者らは鉱床部)