

堆積岩の研究方法

⑧-1

平山 次郎・藤貫 正 訳

炭酸塩の化学分析*

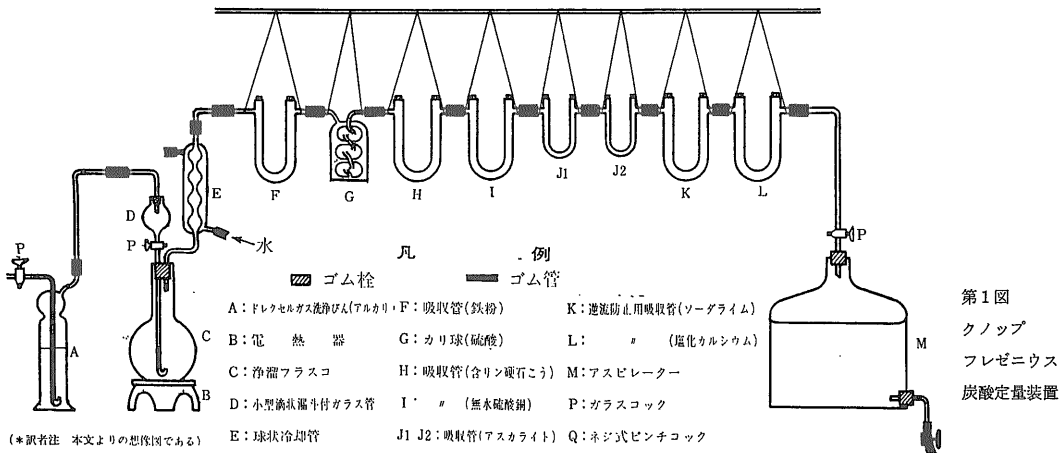
1. 炭酸の定量

炭酸含有量はクノッ・フレゼニウス装置を用いた重量法によって定量される。岩石中における炭酸の含有量は炭酸塩の計算を行なう際の重要な値であるため得られた値は必ず2回以上チェックしなければならない。装置の左側には装置を通過する空気中のCO₂を除去するために50%のアルカリ溶液を2/3ほど満たした400mlのドレクセルガス洗浄びんを据付ける。空気の吸引はアスピレーターによって行なう。それによって均一でよく制御された空気の流れが生ずる。湿ったネットにおける圧力は常に変化するため必要とする空気の流れを制御することが困難になるのでこの目的には湿った空気を用いてはならない。アスピレーターには5~6ℓの容積のものを用いる。なぜならば大量の炭酸の定量の際に3~4ℓの水が漏出するためである。装置の中央部には岩石の試料を入れる蒸留フラスコがある。この蒸留フラスコには2つの枝管をもったゴム栓がしてある。その一方は蒸留フラスコの底にほとんど達するような細長い先端の曲ったガラス管がありその上部には滴状の小型漏斗がはめこんである。もう一方には水蒸気の冷却用として長さ25cmの球状冷却器がはめこんである。この装置は滴状の小型漏斗を通じてドレクセルガス洗浄びんと連結してある。冷却器の先には2つの台で支えられた肉厚のガラス棒 または木製の棒に針金のフックで吊下げられた吸引管の系列がある。

総ての管はゴム栓がしてあり それぞれの管の間は細い肉厚のゴム管でつないである。ゴム栓は弾力をもったもので全容量の2/3位までが管の中に入っていないなければならない。各吸引管は枝管の下約1/2cmのところまで吸引剤をつめ その吸引剤とゴム栓との間に脱脂綿をつめておく 冷却器のすぐ向う側には鉄の細かい屑を入れた吸引管をおく これは1カ月もたつと錆を生ずるのですぐに取り替える。水分を完全に取除くためにはさらに2つの吸引剤を用いる必要がある。すなわち3つの球に半分まで濃硫酸を入れた装置カリ球と 含りん硬石膏をつめた吸引管である。鉄屑の入った管と硫酸の入ったカリ球がこの装置に含まれていることにより含りん硬石膏は長期間使用に耐える(普通数カ月経過してセメント化しはじめるときに取り替えればよい)。含りん硬石膏中の空気の流通をよくするため ガラスウールを硬石膏の粉末でまぶして管の中につめる。

少量の硫化水素ガスを捕促するために 無水硫酸銅を含む管が役立つ。このあとに続く2つの吸引管にCO₂の吸引剤 すなわちアスカライト (大型磁製蒸発ざらに苛性アルカリ350gと過酸化ナトリウム25gを入れ水100mlとにかし加温してアスベスト綿を水分がなくなるまで加えて170℃で6時間乾燥させる。その際まぜ合わせた原料が液状になってきたら さらにアスベスト綿を加えて激しくかきまぜる。水分除去装置の中で乾燥させ 冷却して乳鉢で細粉とし 1~2mmのふるいを通るようにする。このようにして作ったアスカライトはゴム栓付びんに保存し 必要に応じて使用する。)

がつめてある(正確に準備されたアスカライトは非常に



第1図
クノッ
フレゼニウス
炭酸定量装置

(*訳者注 本文よりの想像図である)

第 1 表

試料番号	通気しないときの CO ₂ (%)	1時間通気を行なったときのCO ₂ (%)
260	19.65	19.68
261	16.40	16.60
262	11.65	11.58
287	13.68	13.54
294	12.38	12.40 : 12.50
394	19.34 : 19.12	19.36 : 19.14
553	14.56	14.60 : 14.52
559	7.93 : 8.04	7.83 : 7.90

ゆっくりと飽和され 水を放出することがないので炭酸の固形吸収剤の中では最もすぐれている。この2つの吸気管を逆流によるCO₂の吸収を予防するため アスカライトあるいはソーダライムをつめた管と 熱した塩化カルシウムをつめた管をつないでおく。末端のアスピレーターはコック付のゴム栓と 下部に細い曲ったガラス管をはめこんだゴム栓をはめる。このガラス管には長いゴム管とネジ式のピンチコックを取付けておく。

炭酸の大量の分析を行なうためには 装置をいくつか平行させて動かせるように配慮する必要がある。とくに8個の装置で行なうのが最も能率的である。

実験台(長さ3m 幅0.8m)に4個ずつ2列に装置を並べ さらに蒸留フラスコを実験台の中央部に集める。フラスコは2つずつ電熱板上におく。そして空気中のCO₂を除くためのドレクセルガス洗浄びんなどは アスピレーターのそばに個々に置く。2つの水道栓から4個ずつの冷却器を連結させる。蒸留フラスコと吸気管はゴム管でつなぐ。よくつくられたすり合せは 見た目もよくしかも密閉性が得られやすい。しかしながらこのような装置では他のものとの作業を同時に行なうことがむずかしく 値段も高いし 破損部の発見が必ずしも容易ではない。

ゴム栓を用いた装置での作業を迅速に いくつか重複して行なうためには 16個の蒸留フラスコのすべてが全く等しい直径のものを用い 任意の装置に取付けられるようにしておくことが重要である。さらにまた吸気管の主要な管の直径も同じにそろえておく必要がある。それによって管のうちどれかを取替える必要を生じた際に時間の節約ができる。でき上った装置については密封性のテストをしなくてはならない。そのためにはドレクセルガス洗浄びんと漏斗についているコックを閉ぢアスピレーターについている両方のコックを開く。その際アスピレーターから流出していた水がだんだんに止まる。装置が密封されていない場合には 空気の洩れ

る個所を発見しなければならない。そのためにはアスピレーターのテストにははじまって 順次残りの部分の1つずつをアスピレーターとつないでテストして行く。テストしていない他の装置の部分は この間ピンチコックによって遮断しておく。炭酸の一連の定量をはじめに当っては いわゆる空試験を行なう。この実験によって装置の密封性試薬の純度 装置の中のCO₂の補正を行なうことができる 炭酸の定量によって得られた結果から これらの補正値を差し引く。

クノッブ・フレイニウスの装置による炭酸の定量に際しては 普通実験室内であらかじめ1時間にわたって装置に空気を通じておく。K. K. ゲドロイツ(1935)は "土壌と機械的に結合した炭酸"を土壌中から追い出すために このような空気をあらかじめ通す必要があるということを描している。土壌に関した作業についてのこの手順の必要性を認めなければ 古い岩石の分析に際してこのような空気の流通は 必要ないということがわかる。第1表に8個の泥灰岩(カザクスターン-カラジャール)の試料で前もってCO₂を含まない空気を通した場合と 通さない場合の両方について試験した結果を示してある。装置の中の空気中に含まれるCO₂の量は空試験の際に補正される。前もって空気を通す段階を省くことは 著しく作業時間の短縮をもたらす 1日に16試料の処理が可能となる。

炭酸を定量するための岩石の試料は その炭酸のおおよその含有量によって試料の採取量をきめる。だいたいの含有量はある程度の熟練によって ガラス板上でテストすることによって容易に見当をつけることができる。ここで記憶しておかなければならないことは ドロマイトの場合は石灰石の場合ほどすぐさま激しく加熱してはいけぬ。弱い加熱の場合は1gの試料からCO₂10%以下のものが得られ 強く熱すると0.5gの試料から20%以下のCO₂ 非常に強く熱すると0.2gの試料から20%以上のCO₂を得られる。炭酸の定量は次のようにして行なう。岩石試料を蒸留フラスコに入れ 10mlの水を加えて蒸留フラスコをアスカライトを含む吸気管をガラス管でおきかえた吸気系につなぐ。それから重量既知のアスカライト入吸気管をつないで炭酸の定量をはじめ。慎重に滴状の小型漏斗から25mlの硫酸(10%)をそそぎ この間カリ球を通して気泡が分離する間(20~25分間)除々に加える。塩酸を用いると炭酸の分離が余りにも激しく行なわれるので推奨できない。酸の注入が終ると漏斗のコックを閉じ できるだけ弱い電熱板の上で蒸留フラスコを注意しながら加熱する。しゃ沸して完全にCO₂を追い出す。これには岩石の組成によ

って30～60分を要する。CO₂の分離の終了は蒸留フラスコに沿って発生する小さなゆっくりと浮んでいく気泡がなくなることをもって特徴づけられる。加熱を続けながら最後に少しずつ空気を通す必要がある。そうでないと空気の逆流が生じて定量が失敗することがしばしば起こる。しゃ沸が終ってからいくらか流れを強めるようにする。これには必要に応じて漏斗についているコックを調節しカリ球中の気泡を注意深く観察しながら(40～50分間)空気を強める。蒸留フラスコを冷却しフラスコ内の圧力が平衡に達し逆流の心配がなくなったならばそれ以上の注意を必要としない。空気を1時間半にわたって通じ(しゃ沸が終ってから起算して)アスカライトをつめた吸尿管を取りはずしあらかじめ用意してあるガラス棒付ゴムキャップをはめて20分間放置後秤量する。すべての炭酸は第1吸尿管によって吸収されるはずである。第2吸尿管はコントロール用のみ秤量するものであってその付加重量が0.4～0.6mgを越えてはならない。この第1吸尿管の付加重量は試料中の炭酸の含有量である。もし炭酸の定量だけを行なう場合には(しゃ沸が終了してから)空気を通している間につぎの試料をはかりとる必要がある。炭酸を定量したあと塩酸溶液を調製して分析を行なう。この塩酸溶液の調製の詳細は炭酸塩鉱物の組み合わせが異なるといくらか異なってくるのでそれぞれ別個に石灰石・ドロマイト質炭酸塩 含鉄炭酸塩 炭酸塩硫酸塩質岩石を説明することにしよう。

2. 石灰石 ドロマイトの分析法

重量法

試料の塩酸溶液を調製するにあたっては その中に含まれるCaO MgO R₂O₃と不溶解残さの定量を考慮しなければならない。そのためには風乾した岩石試料0.5gをメノウ乳鉢の中で細粉としピーカー(200ml)に入れ時計ざらでふたをし水約2mlで湿したのち岩石試料中に含まれるCO₂の量によって計算した量の塩酸(5:100)を注意しながら加える(試料を正確に0.5g採取した場合にはCO₂1%に対して塩酸(5:100)0.5mlの割合いでよい)。ピーカーの中で分解したのちさらに塩酸(5:100)100mlを加えてしゃ沸する。不溶解残さを含んだ塩酸溶液をCa分を含まないブルーリボン(訳者注 西独カールシュライヘルシュール社(S&S)のろ紙でわが国の東洋ろ紙No5Cに相当する。)のろ紙でろ過し温希塩酸で5回洗浄する。残さは白金のつぼあるいは磁器のつぼに入れ恒量となるまで加熱し分析結果に無機性不溶解残さとして記載する。不溶解残さ中に有機物が含まれると思われるときは

105℃で恒量としたガラスろ過器No.3でろ過し残さを同じ温度で恒量となるまで乾燥させる。

不溶解残さをろ過したろ液はMgの沈殿生成を防ぐために塩化アンモニウム3gを加えメチルレッド指示薬を加えて沸点近くまで加温し指示薬の色が黄変するまでアンモニア水(10%)を滴加してR₂O₃の沈殿を生成させる。過剰のアンモニアは70～80℃に加温して除き沈殿をホワイトまたはローズリボン〔訳者注 前述のS&S社のろ紙でわが国の東洋ろ紙のNo5B(ホワイト)No5A(ローズ)に相当する〕のろ紙でろ過する。温硝酸アンモニウム溶液(2～2.5%)で沈殿を洗浄する。沈殿が鉄の多い場合は白金のつぼに入れてマツフル炉内で800℃に強熱する。沈殿物の色が白い場合(アルミナが多い)にはマツフル炉内で1000℃に強熱する。多量のR₂O₃が得られた場合には再沈殿を行なう必要がある(第4節 含鉄炭酸塩の分析法の項参照*)。

* R₂O₃の定量に際してはそれらの特性に注意を払う必要がある。大量の白色沈殿が水酸化物として生成した場合には岩石中にりん酸塩が含まれていることを予想することができる。この場合炭酸塩中のCaがりん酸カルシウムとして沈殿してしまうので分析を中止しなければならない。帯緑かつ色の沈殿が生じた場合には岩石中に含鉄炭酸塩あるいは溶解しやすい酸塩たとえばレプト緑泥石が存在することを指示する。大量のさび色あるいはかつ色の水酸化物の沈殿が生成したときは水酸化物化した酸化鉄が含まれることを指示する。

炭酸塩岩石の分析にあたっては用いるアンモニア水の純度を重視しなければならない。市販のアンモニア水は常に少量の炭酸アンモニウムを含んでおりこれはCaCO₃をR₂O₃と一しょに沈殿させてしまう。したがって蒸留したまたは純粋なアンモニアガスを飽和して作ったアンモニア水を用いる必要がある。R₂O₃を除いたろ液からしゅう酸アンモニウムによってCaを沈殿させる。普通少量のMgがCaと一しょに沈殿するのでしゅう酸カルシウムは再沈殿を行なう必要がある(CaとMgの沈殿条件の詳しい選択についてはA.I.ポノマレフ著 鉱物と岩石の化学分析法参照のこと)。Mgがしゅう酸塩として沈殿しないようにするために溶液を酢酸酸性にしてからしゅう酸カルシウムの沈殿を生成させると約1.5～2.0時間の遅れで再沈殿の効果をより高めることができる。R₂O₃をろ過したろ液は(容量約200mlの場合 酢酸(10%)によって弱酸性溶液とすることができる)温しゅう酸アンモニウム溶液(4%)を過剰に加えて約80℃に加温する。時計ざらでふたをしピーカーを湯浴上に放置しち密なる紙でこし分け温希しゅう酸アンモニウム溶液で数回

洗淨する。沈殿を温塩酸にとかしメチルレッドを指示薬としてアンモニア水で中和し酢酸(10%)で弱酸性にししゅう酸アンモニウム溶液2~3mlを加えてふたたび約2時間湯浴または弱い磁製熱板上で加温する。1日に2回のCa沈殿操作が行なえない場合には1回目の沈殿の際に1夜間放置する。このような場合の沈殿生成は酢酸による酸性溶液でなくアルカリ性溶液で行なう。再沈殿に際してはこのような条件を注意する必要がある。ろ過したしゅう酸カルシウムの沈殿ははじめマツフル炉の中で恒量になるまで強熱しつぎに吹管で恒量になるまで強熱する。磁器をつばはこのよう吹管で強熱することはむずかしいのでCaの定量には白金をつばが必要である。得られたCaOの沈殿は吸湿性を考慮しなければならない。この吸湿性のため最初の秤量では概量の値しか得られない。今後の秤量にあたっては迅速に秤量することが必要である。

Caをろ過したろ液をビーカー(600ml)に集め濃塩酸2mlを加えて酸性としりん酸二水素一ナトリウム溶液(10%)を過剰に加えピュレットからアンモニア水(10%)を指示薬が黄変するまで滴加する。ここで注意しなければならないことはMgが少量しか含まれない場合にはこの段階でMgの沈殿は生じない。指示薬が黄変したあと激しくかきまぜながら濃アンモニア水を液量の約 $\frac{1}{6}$ ほど加える。ビーカーは時計ざらでふたをし一夜間放置する。沈殿が多量の場合は再沈殿を行なう必要があるが少量の場合は必要がない。沈殿はち密なる紙でろ過しアンモニア水(2.5%)で数回洗淨し温塩酸(10%)に溶解する。塩化アンモニウム1~2gを加え水で約300mlにうすめる。りん酸二水素一ナトリウム溶液(10%)1~2mlを滴加してMgのりん酸塩を再沈殿させ最初の場合と同様に液量の約 $\frac{1}{6}$ にあたる濃アンモニア水を加える。沈殿は1夜間放置する。ち密なる紙でろ過し洗液からCl⁻が検出されなくなるまでアンモニア水(2.5%)で洗淨し沈殿物を白金をつばに入れて強熱する。りん酸マグネシウムの沈殿の強熱は慎重に行なわなければならない。沈殿を入れた白金をつばはマツフル炉に入れ徐々に温度を高める。ろ紙が完全に灰化して白金をつば内に白色の沈殿のみが残るようになってから1000℃まで温度を高める。そして最後に吹管による強熱を行なって完了する。

大量の不溶解残さを含む試料の場合Caの重量法は容量法よりはるかに正確であるが純粋の石灰石やドロマイトに対してはしゅう酸カルシウムとして分離後過マ

ンガン酸カリウム標準液で滴定する方法が精度もよく便利である。この方法は過剰の沈殿剤すなわちしゅう酸アンモニウムを洗淨するのに手間がかかる。

しゅう酸カルシウムの沈殿はしゅう酸の反応が消えるまでさらに温水で洗淨する。洗淨した沈殿を温硫酸(10%)にとかし全量を硫酸(10%)で300mlとし70~80℃に加温してN/10過マンガン酸カリウム標準液で滴定する。

マグネサイトを主として含む岩石を分析するにはCaとMgの分離法を変える必要がある。この場合の定量はCaとMgをりん酸塩として沈殿させさらにこの沈殿からCaのみを分離する(ギレブランツとレンデル1935)。上に述べた方法で行なった分析の合計値はほとんど純粋な炭酸塩岩石試料の場合にはその中に含まれる水分や炭素時には少量の塩化物アルカリ硫酸塩などの影響によって98~100%の間を上下する。大量の不溶解残さが存在する場合はこの合計値が著しく変動する。いずれにせよ合計値が著しく変動する場合(80~90%)は常にチェックする必要がある。さもなければ岩石のある種の重要な部分が見逃されてしまう恐れがある。ごく大雑把ではあるが簡単なチェックの方法として強熱減量の定量が考えられる。

強熱減量は分析の合計値に含まれない炭素分と水分を含むものであるがしかしながら強熱の過程で起こるたとえば鉄の酸化、硫化鉄のイオウの分解などは結果に対して誤差をもたらすものである。分析の合計値が低い場合は硫酸塩、酸化物、塩化物のテストを行なうことが望ましい。酸化物として得た値を炭酸塩に換算するにはまずCO₂をCaOと結合させ残りのCO₂をMgOと結合させる。試料の溶解に塩酸(5:100)を用いた場合にはけい酸塩中のCaが溶出することはないけれどももちろん吸着されたCaは抽出される。しかながらこの値はごく少なく無視することができる。炭酸塩に換算したのちドロマイトと石灰石の補助的換算を行なう。そのためにはMgCO₃の量からドロマイトを算出しCaCO₃の全量からドロマイトと結合したCaCO₃の量を差引いた残りが石灰石となる。

たとえば3~5%の不溶解残さが存在する場合とかすべてけい酸からなる不溶解残さの存在する場合(けい質石灰岩)にはMgOとCO₂を結合させてもMg含有けい酸塩とかアルミナけい酸塩の一部が塩酸によって溶出するためにMgOが余分に残る。通常この余分なMgOは不溶解残さがふえるほど多くなる。

この換算を行なう際に注意しなければならないことは

炭酸塩中の MgO は 必ずしもドロマイトばかりとは限らず 石灰石とマグネサイトとの混合物もしばしば存在することである。したがって炭酸塩岩石の鉱物学的組成をあらかじめ顕微鏡や熱分析 染色反応などで同定しておく必要がある。

分析の結果 つぎのような組成の岩石中における含有量について かなり近似的な概念を得ることができる。

a) 石灰石+ドロマイト (時には石灰石+マグネサイト) からなる岩石の炭酸塩部分 b) 残りの非炭酸塩部分—すなわちその大部分を構成するものは普通碎屑物で 少量の有機物や あらたに生じた鉱物がこれに混っている。

上記の炭酸塩岩石の重量分析は 長時間かかるのと白金のつぼを必要とすること 大量の沈殿を加熱することが困難などのため 不便である。炭酸塩岩石の大量の分析には 迅速性を期待し得る容量法を用いた方がはるかに便利である。容量法で得られる値の精度は白金のつぼの中で行なった重量分析の結果より 幾分か悪くは悪くはない。堆積学者が換算を行なう場合 たいしてはこれらの誤差は意味をもたなくなる。

マグネサイトに富む岩石試料の分析を考慮する際 その中に含まれる Ca と Mg を定量するには 重量法は非常に困難なため 全分析の場合にはほとんど用いることができない。以下に述べる容量法は Rapid method と Express method との 2 つに分けられる。

容量法—Rapid method

炭酸塩岩石の分析の Rapid method の場合でも 試料の分解は重量法と同じように行なう。

この方法の“迅速化”は 不溶解残さと R_2O_3 の強熱に際して幾分簡素化し さらに種々の方法を用いて Ca と Mg の同時定量を行なうことにある。強熱の簡素化は磁器のつぼを用いることと 不溶解残さを恒量とまでしないである一定時間経過した時の重量をはかることにある。800~900℃の温度でマッフル炉中で強熱した不溶解残さは 通常 3~4 時間で一定重量に達する。したがって大量の試料の分析の場合は 4 時間後に一度秤量するだけでよい。 R_2O_3 は不溶解残さと共に同じ磁器のつぼに入れ 2 時間にわたって強熱する。この場合も一回の秤量だけでよい。

Ca と Mg の定量法はしゅう酸カルシウムとりん酸マグネシウムの共沈法、しゅう酸カルシウムとひ酸マグネシウムの共沈法のほか キレート滴定法 (* 原著には Trilometric Titration と記されている) によっても行なう

ことができる。

Ca と Mg の定量法の 1 つであるムレキサイドやブラック ET-00 の色素を指示薬として用いるキレート滴定法については あとで詳述する。

Ca と Mg の共沈に際して Ca は常にしゅう酸カルシウムとして Mg はりん酸塩またはひ酸塩として沈殿する。Mg をりん酸塩として沈殿させる場合には しゅう酸カルシウムとりん酸マグネシウムの沈殿を N/10 塩酸標準液にとかし 過剰の塩酸をアルカリ標準液で逆滴定する。この際りん酸二水素—ナトリウムを生ずるので この反応における Mg の当量は原子量の半分に等しい。アルカリ標準液による逆滴定のち ビーカーに硫酸を加えて加温し Ca と化合していたしゅう酸を過マンガン酸カリウム標準液で滴定する。

この方法は Mg 含有量の少ない石灰石に対してはよい結果を得るが ドロマイトの場合には過剰の塩酸をアルカリで中和する際の終点を判定することがむずかしい。なぜならば この場合の中和は大量の Mg りん酸塩の存在下で起こるからである。Mg をひ酸塩として沈殿させる方法は 岩石中の Mg 含有量が 1% 以下の場合には完全に沈殿するという保証は得られない。このような場合には Mg の濃度を増すために 一定量の Mg 標準液を沈殿生成の前に加えることが望ましい。ひ酸塩法は 石灰石からドロマイトにいたるあらゆる種類の炭酸塩岩石に対して 上記のような手段を講じながら用いることができる。したがって以下にはこの方法について述べることにする。りん酸塩法についてさらに詳細を知りたい人は P. I. ワシリエフ (1951) の文献を参照されたい。岩石試料 0.2g を塩酸 (5:100) の一定量で分解し 塩酸 (5:100) 100ml を過剰に加えて加温しブルーリボンあるいは 2 枚重ねたホワイトリボンのろ紙でろ過し 温希塩酸溶液で 4~5 回洗浄する。分離した不溶解残さは磁器のつぼに入れ 電気マッフル炉で 900℃ で 4 時間強熱する。

不溶解残さをろ過したろ液に メチルオレンジを指示薬として加え 溶液を加温し 指示薬が黄変してわずかにアンモニア臭がするまでアンモニア水 (10%) を滴加して R_2O_3 を沈殿させる。溶液は弱い磁製電熱板上でアンモニア臭が消えるまで約 80℃ で加温を続け R_2O_3 の沈殿をローズリボンのろ紙でろ過する。沈殿を温硝酸アンモニウム溶液 (2.5%) で数回洗浄する。 R_2O_3 の沈殿をろ紙ごと強熱した不溶解残さの入っている磁器のつぼに入れ マッフル炉内で 900℃ で 2 時間強熱する。 R_2O_3 をろ過したろ液は ビーカー (500~600ml) に移

し入れ 塩酸 5 ml を滴加する。試料が石灰石の場合には 0.005 g の MgO を含む硫酸マグネシウム標準液 5 ml * (硫酸マグネシウム標準液は再結晶した $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 1.527 g を蒸留水にとし メスフラスコ (250ml) に入れて定容とする。この標準液 1 ml は 0.001 g の MgO を含んでいる。この標準液のタイターはりん酸マグネシウムによる重量法で定める。) をピペットで加え 70~80°C に加温する。かきまぜながらしゅう酸溶液 (5%) 30~50 ml (石灰石の場合は 20 ml で十分である) ひ酸ナトリウム溶液 (10%) 40~50 ml を加える。沈殿が沈降したら塩酸を滴加して一たんとかし溶液を少しかきまぜながら濃アンモニア水で中和する。ふたたび沈殿が生じたらアンモニアの滴加をやめ 2~3 分間激しくかきまぜてから わずかにアンモニア臭を発するまでアンモニア水を滴加する。

溶液を湯浴上で 20~30 分間加温し 冷却後アンモニア水 25~30 ml を加え 冷水で冷却しながら激しくかきまぜる (5 分間)。約 1 時間ときどきかきまぜながら沈殿を熟成させる。沈殿し終った液は 1 夜間放置する。

翌日溶液をかきまぜ 10~15 分間放置し ホワイトリボンのろ紙を 2 枚重ねてろ過する。ろ紙上の沈殿はアンモニア水 (2.5%) で 16~18 回洗浄する。つぎに漏斗をビーカーの上に斜めにおき (沈殿を生成させたビーカーの上に) 熱希硫酸 (1:4) の細い流れでろ紙から沈殿を洗い落とす。漏斗を水平にもどしろ紙を同じ硫酸の少量で 2 回洗浄し最後に温水で 2~3 回洗浄する。得られた溶液の量は 35~45 ml である。この溶液を 60°C 付近まで加温し $N/20 \sim N/10$ 過マンガン酸カリウム標準液で滴定する。

試料が石灰石の場合 Ca を除いたろ液の全量を Mg の定量に用いる。ドロマイトの場合は Ca を除いたろ液を冷却し メスフラスコ (200 ml) に移す。この溶液 50 ml を正確に分取し $1/5$ 容 (17 ml) の濃塩酸と $1/5$ 容の硫酸 (1:1) を加える。溶液と空気との接触を防ぐため時計ざらをかぶせて約 1 g の炭酸ナトリウムと 1 g のよう化カリウムを加え 3~5 分間放置する。遊離したよう素をその黄色が消失するまで 殿粉溶液を加えることなくチオ硫酸ナトリウム標準液で滴定する。終点は約 5 分間放置してもよう素の黄色がもどらない点としもしもどった場合には その色が消失するまで ふたたびチオ硫酸ナトリウム標準液で滴定する。これと同じ条件下で平行して空試験を行なう。

分析値の計算方法を簡素化するために 過マンガン酸カリウムとチオ硫酸ナトリウム標準液の力価は それぞれの 1 ml 当りの CaOg (過マンガン酸カリウムに対して) と MgOg (チオ硫酸ナトリウムに対して) を求めておく必要がある。このような場合 岩石中における Ca ま

たは Mg 含有量の算出は 次の式によって行なう。

$$CaO \text{ または } MgO (\%) = \frac{k \cdot T \cdot N \cdot 100}{M}$$

ここで k: 滴定に使用した過マンガン酸カリウム標準液の ml 数 (CaO の場合)

: 滴定に使用したチオ硫酸ナトリウム標準液の ml 数 (MgO の場合)

T: 過マンガン酸カリウム標準液 1 ml 当りの CaOg (CaO の場合)

: チオ硫酸ナトリウム標準液 1 ml 当りの MgOg (MgO の場合)

N: 試料溶液の希釈率

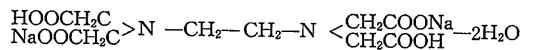
M: 試料のはかりとり量 (g)

Rapid method における鉱物組成の計算は 重量法の場合と同様に行ない CO_2 の定量を必要とする。 CO_2 の定量を行なうことができず 炭酸塩の計算を塩酸分解の試料溶液中の Ca Mg の量から計算を行なう場合は 誤差の可能性を考慮しなければならない。この場合誤差は特に大量の不溶解残さが存在するとき大きくなる。たくさんの炭酸塩物質の分析の経験から けい酸塩から溶出する MgO の量は不溶解残さが 50~70% 存在する場合でも 2% を越えることはまれである といふことがわかる。このような場合 CO_2 を定量していない計算によって約 4% の過剰の MgO あるいは約 9% の過剰のドロマイトが得られるであろう。

炭酸塩中に純粋なドロマイトが存在する場合には 計算上の誤差として 実際には存在しないマグネサイトが計算上では存在するようなことになる可能性がある。

さらに CO_2 を定量できない場合には 試料の分解条件をも幾分変える必要がある。このような場合には分解をしや沸しながら行なう。この場合塩酸は 1 滴づつ加える必要があり そのつどしや沸して完全に反応させておく。Ca と Mg の定量は キレート滴定によつても行なうことができる (M.M. サチエパノーバ 1955)。

Trilon B (* 訳者注 わが国では EDTA と呼ばれている) は エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩である。



Ca と Mg を含む大部分の 2 価の金属イオンが 安定な水溶性キレート化合物を生ずる場合には Trilon B は Ca と Mg の直接滴定法に用いることができる。滴定の終点をきめるためには 色素ブラック ET-00 (訳者注わが国ではエリオクロムブラック T と呼ばれている) とムレキサイド (訳者注 以下 MX と略す) の 2 つの指示薬を用いる。色素ブラック ET-00 は Ca+Mg の含量の滴定の場合に用い Ca^{2+} と Mg^{2+} が存在するとブドウ酒赤色を呈し

Trilon B による滴定によって Ca と Mg がキレート化合物を生成し 過剰の Trilon B が溶液中に現われるやいなや青緑色に変化する。 滴定は pH 9~10 で行ない この pH は緩衝液を加えることによって得られる。 MX は Ca の定量に用いる特殊な指示薬である。 MX はアルカリ性溶液中でふじ色を呈するが Ca^{2+} と結合すると同じアルカリ性溶液において赤桃色の錯化合物を生成する。 Mg はこの条件下では有色化合物を生成しない。 MX と Ca の錯化合物は Trilon B と Ca のキレート化合物に比べてアルカリ性では不安定である。 したがって Ca が Trilon B とのキレート化合物に完全になった場合溶液の色は赤桃色からふじ色に変わる。 このように溶液中の Ca と Mg の含量を最初の滴定によって算出し Ca の含有量は第 2 滴定によって算出する。 Mg の含有量は両者の差から算出できる。

Ca と Mg をキレート滴定で定量するためには R_2O_3 を除いたろ液をメスフラスコ (250ml) に移し入れ 標線まで水を加えてよくふりませ これより含量の滴定のために 50ml Ca の滴定のために 25ml を正確に分取する。

この 50ml の試料溶液を目盛付ビーカー (200ml) に移し入れ 蒸留水約 50ml と塩化アンモニウム・アンモニア緩衝液 10ml および 6~8 滴の色素ブラック ET-00 を加える。 得られた溶液はブドー酒赤色を呈する。 これを Trilon B 標準液で滴定し完全に青緑色になるまで行なう。 変色点がはっきりしない場合には ピュレットから塩化亜鉛標準液 3~5 ml を加え ふたたび Trilon B 標準液で青緑色となるまで滴定する。 溶液に塩化亜鉛標準液を加えると変色が鮮明になる。 この場合滴定結果を算出するにあたっては Trilon B 標準液の滴定全量から添加した塩化亜鉛標準液の滴定に要した量を差引かねばならない。

Ca の定量には R_2O_3 をろ過したろ液から 25ml をコンカルビーカー (500ml) に正確に分取する。 これに蒸留水 250ml と水酸化ナトリウム溶液 (20%) 6~7 ml および約 20~50mg の粉末の MX を加え Trilon B 標準液で赤桃色がふじ色 (アメジスト色) になるまで滴定する。

分析値の計算にあたって Ca 含有率は 次の式によって算出する。

$$\text{CaO} (\%) = \frac{V_2 \cdot \text{T}_{\text{CaO}} \cdot 10.00}{H}$$

ここで V_2 : 試料溶液 25ml の滴定に使用した Trilon B 標準液の ml 数

T_{CaO} : Trilon B 標準液の CaO に関する力価

H: 試料はかりとり量 (g)

また MgO 含有率は次の式によって算出する。

$$\text{MgO} (\%) = \frac{(V_1 - 2V_2) \cdot \text{T}_{\text{MgO}} \cdot 5 \cdot 100}{H}$$

ここで V_1 : 試料溶液 50ml 中に含まれる Ca+Mg の含量の滴定

に使用した Trilon B 標準液の ml 数

V_2 : 試料溶液 25ml 中に含まれる Ca の滴定に使用した Trilon B 標準液の ml 数

T_{MgO} : Trilon B 標準液の MgO に関する力価

H: 試料のはかりとり量 (g)

Ca と Mg のキレート滴定は 共沈法と比較して時間の節約ができる点と その簡易さにおいてはるかに優れている。 この方法では最も面倒な操作すなわち沈殿ろ過 沈殿の洗浄などが省かれる。 しかも洗浄の不完全さは 普通共沈法の誤差の原因となるものなのである。

キレート滴定法における誤差の原因は 変色の瞬間を決める正確さにある。 誤差を取り除くには 誤差の起こり得る点をこのところに限って 2 つの計算を行なうことが望ましい。 試料溶液中に Mn が存在するときは溶液は多少色がつくことがある。 しかしこれは滴定の前に塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (1%) 数 ml を加えることによって容易にその影響を取り除くことができる。

キレート滴定法では次のような試薬が用いられる。

1. ほぼ 0.1M Trilon B 標準液 これは市販の Trilon B 20g を少し温めた蒸留水 300ml 中にとかし 溶液をメスフラスコ (1ℓ) 中にろ過し 標線まで水を加えてよくふりませる。 力価はブラック ET-00 を指示薬として塩化亜鉛標準液をブドー酒赤から緑青色に変色するまで滴定し 1 ml 当りの CaO と MgO mg 相当量で表す。
2. 塩化亜鉛標準液 金属亜鉛 3~4g を化学天びんでコンカルビーカー (250ml) にはかりとり 小型漏斗をのせて塩酸 (1+1) 20~30ml を加えて弱く加温し分解する。 溶液をメスフラスコ (1ℓ) に移し入れて標線まで蒸留水を加えてふりませる。 溶液の濃度は金属亜鉛の採取量から計算する。 この標準液を作るのに用いる蒸留水は 2 回蒸留したものでなければならない。
3. 塩化アンモニウム-アンモニア緩衝液 結晶塩化アンモニウム 20g を少量の蒸留水にとかし アンモニア水 (25%) 100ml を加えて蒸留水で 1ℓ にうすめる。 この緩衝液 10ml を中性の試料溶液 100ml 中に加えた場合 pH はほぼ 9 になる。
4. ブラック ET-00 指示薬 0.1~0.2g の指示薬粉末をアンモニア水 (25%) 5ml にとかし さらにエチルアルコール 20ml を加える。 この暗青色の液をすり合せの滴びんに入れる。 時間が経つにつれて液の色がふじ色になるときは 少量のアンモニア水を加える。 試料溶液 100ml の滴定には 6~8 滴を使用する。
5. 水酸化ナトリウムあるいは水酸化カリウム溶液 (20%) 水酸化ナトリウム (あるいは水酸化カリウム) 20g を蒸留水にとかし 100ml とする。 滴定される試料溶液の pH がほぼ 12 になるようにするには 25ml の試料溶液を蒸留水で 250ml にうすめたのち 6~7 ml を加える必要がある。

この溶液は CO_2 の混入を防がなければならない なぜならば炭酸アルカリは滴定を妨害するからである。

6. 粉末混合指示薬 (MX と硫酸カリウムあるいは塩化カリウム) 尿酸 4g を直径12cmの磁製蒸発ざらに入れ ドラフト内でガラス棒でたえずかきまぜながら 濃硝酸 10ml を加える。はじめは反応によって多量の亜硝酸ガスの煙が発生する。したがって濃硝酸の添加は 2~3 回に分けて行なう。激しい反応が終ったのち 蒸発ざらを湯浴上におき たえずかきまぜながら蒸発ざらの内壁の約半分をおおうように広げる。液が加温され濃縮するにつれて蒸発ざらの縁に沿ってクリーム色を呈するようになる。さらの中央の部分には皮膜が生じてくる。ある段階でふたたび泡が出はじめるが この瞬間に主要部を加熱しすぎないように注意しなければならない。というのは著しく泡立ち 樹脂化して不適當な状態になってしまうからである。であるから時々湯浴の加熱を止めて調節しなければならない。そして反応生成物が一様に帯黄クリーム色の状態に変わるまで 蒸発とかきまぜを続ける必要がある。空气中にアンモニアガスが存在すると 蒸発ざらの縁にそって反応生成物がこの時までにはバラ色に変わるのが特徴的である。硝酸を加えてからここまでの加熱には30~40分を要する。

蒸発ざらを湯浴からおろして少し冷却後 まだ幾分温いうちに希アンモニア水 2ml を加え急激にかきまぜると反応生成物は赤紫色に変わる。蒸発ざらをふたたび湯浴上にのせ アンモニア水の添加によって液状となった反応生成物が固まって脆ろくなり始める寸前まで濃縮する。その時までに磁製乳鉢の中で30~40gの硫酸カリウムあるいは塩化カリウムを入れてすりつぶす。

赤紫色のMXをスプーンで蒸発ざらの縁からはずし硫酸カリウムあるいは塩化カリウムの粉末の入っている乳鉢の中に入れる。指示薬は湯浴上で加温し続けると完全に取はずすことができる。MXと硫酸カリウムあるいは塩化カリウムとよくすり合わせて均質とし これを着色ガラスびん中に保存する。

容量法—Express method (実用分析)

以下に述べる D.A. プチエリンツェフと N.A. タナエフ (1948) が提唱した Express method は炭酸塩岩石を一定量の塩酸にとかすことにある。過剰の塩酸はアルカリ標準液で逆滴定し 岩石中に含まれる炭酸塩の全量をこのようにして計算する。

D.A. プチエリンツェフの方法によれば 逆滴定した溶液からさらに Mg を定量し Ca はその差から算出する。N.A. タナエフの方法は Ca を定量し その差から Mg を定量する。いずれの方法においても不溶解残さは 100% から $\text{Ca} + \text{Mg}\%$ を差引いて求める。

Express method は 総ての試料に適用できるわけではない。この方法による炭酸塩の総量は 過剰の塩酸の逆滴定によって定量される。炭酸塩を溶解したのち

滴定の際の変色は明瞭に観察されるようにする必要がある。従ってこの分析法は 酸に溶解する有機物を含むような試料や 多量の暗色の不溶解残さを含む試料には適用できない。さらに炭酸塩の総量のほかに Mg が定量される D.A. プチエリンツェフの定量法においては 大量の不溶解残さのあるものは けい酸塩から Mg が溶出するために炭酸塩の比に誤った値が得られる。だから少量の不溶解残さ (10~15%以下) を含む炭酸塩岩石にのみ ここで述べる Express method を適用することが望ましい。ここで注意しなければならないことは 要するに総てのこの方法の誤差は 不溶解残さに基づくものであるため 得られる値はごく概略的なものであるということを留意する必要がある。純粋な炭酸塩岩石中の CaCO_3 と MgCO_3 の量は Rapid method の時得られた値と非常によく一致し 1~2% の誤差にすぎない。以下に より簡単でかつ便利な方法である D.A. プチエリンツェフの方法を述べることにしよう。

風乾した岩石試料 1g をビーカー (100ml) にはかりとり 水で湿したのち ビュレットから 1N 塩酸を滴加する。岩石が石灰石からなるときは 20ml ドロマイトからなるときは 24ml を加える。炭酸塩岩石の性質については 加熱することにより判別できる。すなわち塩酸を CaCO_3 と MgCO_3 の石灰石の場合は激しく反応し ドロマイトは徐々に反応する。

塩酸を加えた岩石を含むビーカーに時計ざらでふたをし 電熱板上におき (実際の作業にあたっては $30 \times 40 \text{cm}$ の大きな熱板を用い あまり強すぎないように熱する) 注意しながら 1~2 分以内ししゃ沸する。このししゃ沸した溶液に いくらか温めた硫酸ナトリウム溶液 (20%) を 10ml づつ加えると 白色の硫酸カルシウムの沈殿を生ずる。冷後メチルレッド指示薬 1~2 滴を加え 不溶解残さと硫酸カルシウムの沈殿をろ過せずに 炭酸塩を溶かしたあとの過剰の塩酸を 指示薬が黄変するまでアルカリ標準液で滴定する。塩酸の消費量は 試料の分解に消費した炭酸塩岩石に相当するものと 0.4N のアルカリの滴定に消費された塩酸の量の総計に対応する。

滴定の終った溶液を ビーカーからメスフラスコ (250ml) に移し入れ ビュレットから 0.4N アルカリ標準液を生ずる懸濁物の量に応じて 20~30ml 滴加する。さらにビーカーを水でよく洗ってその洗液もメスフラスコに集め 標線まで水を加える。ここで得られた沈殿は最初の滴定で沈殿しなかった Mg の水酸化物である。なぜならばこの沈殿の生成には炭酸塩の分解を完了した際の pH 値を著しく越えた高い pH が必要であるからである。

得られた溶液をブルーあるいはホワイトリボンの乾燥ろ紙でろ過する準備をあらかじめしておく。ろ液の最初の部分(20~25ml)を捨てさらにろ過してメスフラスコの標線を越えないところまでろ過する。

このメスフラスコのろ液を コニカルまたは平底ビーカー(150ml)に移しメスフラスコを2~3回水で洗い溶液に2~3滴のメチルレッド指示薬を滴加し0.16Nの塩酸標準液で滴定する。この第2の滴定で過剰のアルカリが定量されこれよりMgが定量される。

次の第2 3 4表にこの方法で行なった分析の迅速に計算し得るような表を掲げた。第2表は炭酸塩類第3表はMgCO₃の含有量の計算第4表はドロマイトの含有量の計算に用い得る。表を使用する際には容量法におけるすべてのデータと試料の値酸アルカリ溶液の力価の精度を厳密に保つ必要がある。

分析に用いる標準液としては次のようなものがある。

1. 1N塩酸標準液
2. 0.16N塩酸標準液
3. 0.4Nアルカリ標準液

これらの標準液は分析試料の数によって10~15ℓづつ準備する。

アルカリ標準液は自動ビュレットに入れて保存する。力価を標定するにあたっては上記の標準液のNを正確に指示する値を得る必要性を忘れてはならない。1Nの塩酸標準液の力価はナトリウム標準液で決める。そのためにはまず1Nよりも幾分濃い溶液を作り滴定のあとで適当にそれをうすめて1Nナトリウム標準液10mlに対して正確にはかった1N塩酸標準液が消費されるようにする。この力価を決めた塩酸標準液によって調製したアルカリ標準液の力価を決める(アルカリ標準液は水酸化ナトリウム18gあるいは水酸化カリウム25gを1ℓの蒸留水にとかして作る)。アルカリ標準液を作るために使う試薬は小さな錠剤のものを用いることが望ましい。なぜならば力価を決める際には標準液はうすめるばかりではなく追加することもあるからである。塩酸標準液(0.16N)はメスフラスコ(1ℓ)中にビュレットによってはかりとった1N塩酸標準液160mlを加え蒸留水でうすめて作る。

分析の計算例

1gの炭酸塩を溶解するために1N塩酸標準液24mlをはかりとる。その過剰の塩酸の滴定に8.3mlの0.4Nアルカリ標準液が消費されたとする。第2表で“24”の列(表の第2列目)の中に数字8をみつめて次に表の

¹/₁₀オーダーの上欄の0.3をみる。これら2つの数字の列の交わったところに求める値がありすなわち103.4が求められる。

第2の滴定は岩石中におけるMgの含有量を与える。0.4Nの水酸化ナトリウム標準液30mlを溶液に加えた場合逆滴定に0.16N塩酸標準液が4.2ml消費されたとする。第3表でMgの沈殿のために加えたアルカリ標準液の量30のところと滴定量の4のところを探し出す滴定に消費された¹/₁₀オーダーのmlを表の上段で探し求める数値すなわちMgO MgCO₃とMgCO₃に対応するCaCO₃の%をこの2つの数字の列の交点に見出すことができる。この場合MgO 20.81% MgCO₃ 43.51% CaCO₃ 51.65%である。

第2表によって得られた数値からCaCO₃で表わされる炭酸塩の総量と岩石中のMgCO₃の量に対応するCaCO₃の量とが計算される。すなわち103.4—51.65=51.75% 第4表からMgCO₃についてドロマイトの量を計算すると43.51という数字はドロマイトの95.15に相当する。不溶解残さの%はCaCO₃とMgCO₃の含量を100%から引いた差で求める。すなわち100—(51.75+43.51)=4.74% 石灰石の量は100%からドロマイトと不溶解残さを差引いたものである。すなわち100—(95.15—4.75)=0.11

分析結果は不溶解残さ4.74% ドロマイト95.15% 石灰石0.11%である。

以上の方法によって1日8時間の作業で20個の試料を分析しかつ計算することができる。ここで注意しておかねばならないことは分析者の作業を正常にするためには試料の間断ない準備ときれいな器具を準備するという補助的な作業を必要とすることである。

3. 炭酸塩硫酸塩質岩石の分析法

炭酸塩岩石—石灰石とドロマイトの中には大量の硫酸塩鉱物—石膏または硬石膏が含まれることが多い。

このような場合岩石の分解条件を幾分変える必要がある。すなわち塩酸濃度を5%にまで高める必要がある。石灰質マグネシア質炭酸塩岩石における一般的な定量成分—不溶解残さR₂O₃ CaO MgOなど—に加えて炭酸塩硫酸塩岩石ではSO₃と時にはH₂Oの定量が行なわれる。はじめの4つの成分の定量法は石灰石ドロマイトの分析法と同じである。

SO₃の定量はR₂O₃を分離した塩酸分解ろ液の一定量を分取して重量法で行なう。分取した試料溶液を弱酸性とし岩石中に含まれる硫酸塩の量に応じて塩化バ

第2表 D. A. プチェリンツェフの Express 分析法による分析値の換算表

CaCO ₃ に換算した炭酸塩質 Ca と Mg の含有率* (%)											
22	24	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
0	5	110.0	109.8	109.6	109.4	109.2	109.0	108.8	108.6	108.4	108.2
1	6	108.0	107.8	107.6	107.4	107.2	107.0	106.8	106.6	106.4	106.2
2	7	106.0	105.8	105.6	105.4	105.2	105.0	104.8	104.6	104.4	104.2
3	8	104.0	103.8	103.6	103.4	103.2	103.0	102.8	102.6	102.4	102.2
4	9	102.0	101.8	101.6	101.4	101.2	101.0	100.8	100.6	100.4	100.2
5	10	100.0	99.8	99.6	99.4	99.2	99.0	98.8	98.6	98.4	98.2
6	11	98.0	97.8	97.6	97.4	97.2	97.0	96.8	96.6	96.4	96.2
7	12	96.0	95.8	95.6	95.4	95.2	95.0	94.8	94.6	94.4	94.2
8	13	94.0	93.8	93.6	93.4	93.2	93.0	92.8	92.6	92.4	92.2
9	14	92.0	91.8	91.6	91.4	91.2	91.0	90.8	90.6	90.4	90.2
10	15	90.0	89.8	89.6	89.4	89.2	89.0	88.8	88.6	88.4	88.2
11	16	88.0	87.8	87.6	87.4	87.2	87.0	86.8	86.6	86.4	86.2
12	17	86.0	85.8	85.6	85.4	85.2	85.0	84.8	84.6	84.4	84.2
13	18	84.0	83.8	83.6	83.4	83.2	83.0	82.8	82.6	82.4	82.2
14	19	82.0	81.8	81.6	81.4	81.2	81.0	80.8	80.6	80.4	80.2
15	20	80.0	79.8	79.6	79.4	79.2	79.0	78.8	78.6	78.4	78.2
16	21	78.0	77.8	77.6	77.4	77.2	77.0	76.8	76.6	76.4	76.2
17	22	76.0	75.8	75.6	75.4	75.2	75.0	74.8	74.6	74.4	74.2
18	23	74.0	73.8	73.6	73.4	73.2	73.0	72.8	72.6	72.4	72.2
19	24	72.0	71.8	71.6	71.4	71.2	71.0	70.8	70.6	70.4	70.2
20	25	70.0	69.8	69.6	69.4	69.2	69.0	68.8	68.6	68.4	68.2
21	26	68.0	67.8	67.6	67.4	67.2	67.0	66.8	66.6	66.4	66.2
22	27	66.0	65.8	65.6	65.4	65.2	65.0	64.8	64.6	64.4	64.2
23	28	64.0	63.8	63.6	63.4	63.2	63.0	62.8	62.6	62.4	62.2
24	29	62.0	61.8	61.6	61.4	61.2	61.0	60.8	60.6	60.4	60.2
25	30	60.0	59.8	59.6	59.4	59.2	59.0	58.8	58.6	58.4	58.2
26	31	58.0	57.8	57.6	57.4	57.2	57.0	56.8	56.6	56.4	56.2
27	32	56.0	55.8	55.6	55.4	55.2	55.0	54.8	54.6	54.4	54.2
28	33	54.0	53.8	53.6	53.4	53.2	53.0	52.8	52.6	52.4	52.2
29	34	52.0	51.8	51.6	51.4	51.2	51.0	50.8	50.6	50.4	50.2
30	35	50.0	49.8	49.6	49.4	49.2	49.0	48.8	48.6	48.4	48.2
31	36	48.0	47.8	47.6	47.4	47.2	47.0	46.8	46.6	46.4	46.2
32	37	46.0	45.8	45.6	45.4	45.2	45.0	44.8	44.6	44.4	44.2
33	38	44.0	43.8	43.6	43.4	43.2	43.0	42.8	42.6	42.4	42.2
34	39	42.0	41.8	41.6	41.4	41.2	41.0	40.8	40.6	40.4	40.2
35	40	40.0	39.8	39.6	39.4	39.2	39.0	38.8	38.6	38.4	38.2
36	41	38.0	37.8	37.6	37.4	37.2	37.0	36.8	36.6	36.4	36.2
37	42	36.0	35.8	35.6	35.4	35.2	35.0	34.8	34.6	34.4	34.2
38	43	34.0	33.8	33.6	33.4	33.2	33.0	32.8	32.6	32.4	32.2
39	44	32.0	31.8	31.6	31.4	31.2	31.0	30.8	30.6	30.4	30.2
40	45	30.0	29.8	29.6	29.4	29.2	29.0	28.8	28.6	28.4	28.2
41	46	28.0	27.8	27.6	27.4	27.2	27.0	26.8	26.6	26.4	26.2
42	47	26.0	25.8	25.6	25.4	25.2	25.0	24.8	24.6	24.4	24.2
43	48	24.0	23.8	23.6	23.4	23.2	23.0	22.8	22.6	22.4	22.2
44	49	22.0	21.8	21.6	21.4	21.2	21.0	20.8	20.6	20.4	20.2
45	50	20.0	19.8	19.6	19.4	19.2	19.0	18.8	18.6	18.4	18.2
46	51	18.0	17.8	17.6	17.4	17.2	17.0	16.8	16.6	16.4	16.2
47	52	16.0	15.8	15.6	15.4	15.2	15.0	14.8	14.6	14.4	14.2
48	53	14.0	13.8	13.6	13.4	13.2	13.0	12.8	12.6	12.4	12.2
49	54	12.0	11.8	11.6	11.4	11.2	11.0	10.8	10.6	10.4	10.2
50	55	10.0	9.8	9.6	9.4	9.2	9.0	8.8	8.6	8.4	8.2
51	56	8.0	7.8	7.6	7.4	7.2	7.0	6.8	6.6	6.4	6.2
52	57	6.0	5.8	5.6	5.4	5.2	5.0	4.8	4.6	4.4	4.2
53	58	4.0	3.8	3.6	3.4	3.2	3.0	2.8	2.6	2.4	2.2
54	59	2.0	1.8	1.6	1.4	1.2	1.0				

第2表の*

* 左上隅の数字22あるいは24は 試料(1g)の溶解に用いた1N塩酸標準液のml数 左側2列の数字と上段の0.0~0.9までの数字は過剰の塩酸の滴定に消費した0.4Nアルカリ標準液のml数、 残りの表中の数字はCaCO₃の型としての炭酸塩の含有率(%)

第3表 MgO MgCO₃ CaCO₃ に換算したMgOの含有率(%)

	10	20	30	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
MgO			2	22.58	22.50	22.42	22.34	22.26	22.18	22.10	22.01	21.93	21.85
MgCO ₃				47.22	47.06	46.89	46.72	46.55	46.38	46.21	46.04	45.88	45.71
CaCO ₃				56.05	55.85	55.65	55.45	55.25	55.05	54.85	54.65	54.45	54.25
MgO			3	21.77	21.69	21.61	21.53	21.45	21.37	21.29	21.21	21.13	21.05
MgCO ₃				45.54	45.37	45.20	45.03	44.86	44.69	44.53	44.36	44.19	44.02
CaCO ₃				54.05	53.85	53.65	53.45	53.25	53.05	52.85	52.65	52.45	52.25
MgO			4	20.97	20.89	20.81	20.72	20.64	20.56	20.48	20.40	20.32	20.24
MgCO ₃				43.85	43.68	43.51	43.35	43.18	43.01	42.84	42.67	42.50	42.33
CaCO ₃				52.05	51.85	51.65	51.45	51.25	51.05	50.85	50.65	50.45	50.25
MgO			5	20.16	20.08	20.00	19.92	19.84	19.76	19.68	19.60	19.52	19.44
MgCO ₃				42.17	42.00	41.83	41.66	41.49	41.32	41.15	40.98	40.82	40.65
CaCO ₃				50.05	49.84	49.64	49.44	49.24	49.04	48.84	48.64	48.44	48.24
MgO			6	19.35	19.27	19.19	19.11	19.03	18.95	18.87	18.79	18.71	18.63
MgCO ₃				40.48	40.31	40.14	39.97	39.80	39.64	39.47	39.30	39.13	38.96
CaCO ₃				48.04	47.84	47.64	47.44	47.24	47.04	46.84	46.64	46.44	46.24
MgO			7	18.55	18.47	18.39	18.31	18.22	18.14	18.06	17.98	17.90	17.82
MgCO ₃				38.79	38.62	38.45	38.29	38.12	37.95	37.78	37.61	37.44	37.27
CaCO ₃				46.04	45.84	45.64	45.44	45.24	45.05	44.84	44.64	44.44	44.24
MgO			8	17.74	17.66	17.58	17.50	17.42	17.34	17.26	17.18	17.10	17.02
MgCO ₃				37.11	36.94	36.77	36.60	36.43	36.26	36.09	35.92	35.76	35.59
CaCO ₃				44.04	43.84	43.64	43.44	43.24	43.04	42.84	42.64	42.44	42.24
MgO			9	16.93	16.85	16.77	16.69	16.61	16.53	16.45	16.37	16.29	16.21
MgCO ₃				35.42	35.25	35.08	34.91	34.74	34.58	34.41	34.24	34.07	33.90
CaCO ₃				42.04	41.84	41.64	41.44	41.24	41.04	40.84	40.64	40.44	40.24
MgO			10	16.13	16.05	15.97	15.89	15.81	15.72	15.64	15.56	15.48	15.40
MgCO ₃				33.73	33.50	33.39	33.23	33.06	32.89	32.72	32.55	32.38	32.21
CaCO ₃				40.04	39.84	39.64	39.44	39.24	39.04	38.83	38.63	38.43	38.23
MgO			11	15.32	15.24	15.16	15.08	15.00	14.92	14.84	14.76	14.68	14.60
MgCO ₃				32.05	31.88	31.71	31.54	31.37	31.20	31.03	30.86	30.70	30.53
CaCO ₃				38.03	37.83	37.63	37.43	37.23	37.03	36.83	36.63	36.43	36.23
MgO		2	12	14.52	14.43	14.35	14.27	14.19	14.11	14.03	13.95	13.87	13.79
MgCO ₃				30.36	30.19	30.02	29.85	29.68	29.52	29.35	29.18	29.01	28.84
CaCO ₃				36.03	35.83	35.63	35.43	35.23	35.03	34.83	34.63	34.43	34.23
MgO		3	13	13.71	13.63	13.55	13.47	13.39	13.31	13.22	13.14	13.06	12.98
MgCO ₃				28.67	28.50	28.33	28.17	28.00	27.83	27.66	27.49	27.32	27.15
CaCO ₃				34.03	33.83	33.63	33.43	33.23	33.03	32.83	32.63	32.43	32.23
MgO		4	14	12.90	12.82	12.74	12.66	12.58	12.50	12.42	12.34	12.26	12.18
MgCO ₃				26.99	26.82	26.65	26.48	26.31	26.14	25.97	25.80	25.64	25.47
CaCO ₃				32.03	31.83	31.63	31.43	31.23	31.03	30.83	30.63	30.43	30.23
MgO		5	15	12.10	12.08	11.98	11.85	11.77	11.69	11.61	11.53	11.45	11.37
MgCO ₃				25.30	25.13	24.96	24.79	24.62	24.46	24.29	24.12	23.95	23.78
CaCO ₃				30.03	29.83	29.63	29.43	29.23	29.03	28.83	28.63	28.43	28.23
MgO		6	16	11.29	11.21	11.13	11.05	10.97	10.89	10.81	10.73	10.64	10.56
MgCO ₃				23.61	23.44	23.28	23.11	22.94	22.77	22.60	22.43	22.26	22.09
CaCO ₃				28.03	27.83	27.62	27.42	27.22	27.02	26.82	26.62	26.42	26.22
MgO		7	17	10.48	10.40	10.32	10.24	10.16	10.08	10.00	9.92	9.84	9.76
MgCO ₃				21.93	21.76	21.59	21.42	21.25	21.08	20.91	20.75	20.58	20.41
CaCO ₃				26.02	25.82	25.62	25.42	25.22	25.02	24.82	24.62	24.42	24.22
MgO		8	18	9.68	9.60	9.52	9.43	9.35	9.27	9.19	9.11	9.03	8.95
MgCO ₃				20.24	20.07	19.90	19.73	19.56	19.40	19.23	19.06	18.89	18.72
CaCO ₃				24.02	23.82	23.62	23.42	23.22	23.02	22.82	22.62	22.42	22.22
MgO		9	19	8.87	8.79	8.71	8.63	8.55	8.47	8.39	8.31	8.23	8.14
MgCO ₃				18.55	18.38	18.22	18.05	17.88	17.71	17.54	17.37	17.20	17.03
CaCO ₃				22.02	21.82	21.62	21.42	21.22	21.02	20.82	20.62	20.42	20.22
MgO		10	20	8.06	7.98	7.90	7.82	7.74	7.66	7.58	7.50	7.42	7.34
MgCO ₃				16.87	16.70	16.53	16.36	16.19	16.02	15.85	15.69	15.52	15.35
CaCO ₃				20.02	19.82	19.62	19.42	19.22	19.02	18.82	18.62	18.42	18.22
MgO		11	21	7.26	7.18	7.10	7.02	6.94	6.85	6.77	6.69	6.61	6.53
MgCO ₃				15.18	15.01	14.84	14.67	14.50	14.34	14.17	14.00	13.83	13.66
CaCO ₃				18.02	17.82	17.62	17.42	17.22	17.02	16.82	16.61	16.41	16.21
MgO	2	12	22	6.45	6.37	6.29	6.21	6.13	6.05	5.97	5.89	5.81	5.73
MgCO ₃				13.49	13.32	13.16	12.99	12.82	12.65	12.48	12.31	12.14	11.97
CaCO ₃				16.01	15.81	15.61	15.41	15.21	15.01	14.81	14.61	14.41	14.21

	10	20	30	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
MgO	3	13	23	5.64	5.56	5.48	5.40	5.32	5.24	5.16	5.08	5.00	4.92
MgCO ₃				11.81	11.64	11.47	11.30	11.13	10.96	10.79	10.63	10.46	10.29
CaCO ₃				14.01	13.81	13.61	13.41	13.21	13.01	12.81	12.61	12.41	12.21
MgO	4	14	24	4.84	4.76	4.68	4.60	4.52	4.44	4.35	4.27	4.19	4.11
MgCO ₃				10.12	9.95	9.78	9.61	9.44	9.28	9.11	8.94	8.77	8.60
CaCO ₃				12.01	11.81	11.61	11.41	11.21	11.01	10.81	10.61	10.41	10.21
MgO	5	15	25	4.03	3.95	3.87	3.79	3.71	3.63	3.55	3.42	3.39	3.31
MgCO ₃				8.43	8.26	8.10	7.93	7.76	7.59	7.42	7.25	7.08	6.92
CaCO ₃				10.01	9.81	9.61	9.41	9.21	9.01	8.81	8.61	8.41	8.21
MgO	6	16	26	3.28	3.14	3.06	2.98	2.90	2.82	2.74	2.66	2.58	2.50
MgCO ₃				6.75	6.58	6.41	6.24	6.07	5.90	5.73	5.57	5.40	5.23
CaCO ₃				8.01	7.81	7.61	7.41	7.21	7.01	6.81	6.61	6.41	6.21
MgO	7	17	27	2.42	2.34	2.26	2.18	2.10	2.02	1.94	1.85	1.77	1.69
MgCO ₃				5.06	4.89	4.72	4.55	4.39	4.22	4.05	3.88	3.71	3.54
CaCO ₃				6.01	5.81	5.61	5.40	5.20	5.00	4.80	4.60	4.40	4.20
MgO	8	18	28	1.61	1.53	1.45	1.37	1.29	1.21	1.13	1.05	0.97	0.89
MgCO ₃				3.37	3.20	3.04	2.87	2.70	2.53	2.36	2.19	2.02	1.86
CaCO ₃				4.00	3.80	3.60	3.40	3.20	3.00	2.80	2.60	2.40	2.20
MgO	9	19	29	0.81	0.73	0.65	0.56	0.48	0.40	0.32	0.24	0.16	0.08
MgCO ₃				1.69	1.52	1.35	1.18	1.01	0.84	0.67	0.51	0.34	0.17
CaCO ₃				2.00	1.80	1.60	1.40	1.20	1.00	0.80	0.60	0.40	0.20

第3表の*

* 左上隅の数字 10 20 30 は メスフラスコ (250ml) の中で Mg の沈殿を生ぜしめるために使った 0.4N アルカリ標準液の ml 数 左側3列に含まれる 2~29までの数字と上段の0.0~0.9までの数字は 100mlの溶液中における過剰のアルカリの滴定に消費された 0.16N 塩酸標準液の ml 数 残りの表中の数字は MgO MgCO₃ CaCO₃ の含有率(%)

リウム溶液 (1~10%) を加える。沈殿の生成はうすめた溶液で行なり すなわち石膏を大量に含む試料の場合は分取した試料溶液100ml (0.2gの岩石に相当する) に蒸留水100mlを加えてうすめ 弱酸性となるまで酸を加えてふっとうさせ 塩化バリウム溶液 (10%) をゆっくりと滴加する。硫酸バリウムの沈殿を含む溶液は数時間湯浴上で放置するかあるいは一週間放置する。硫酸バリウムの沈殿をろ過する前に 無灰分ろ紙でろ紙パルプを作り 小型の磁製スプーンで溶液に入れる。沈殿とろ紙パルプが沈降しないようにかきまぜながらろ過する。このようにしてろ過した沈殿は 洗浄してもろ紙洩れをすることがない。ブルーリボンのろ紙でろ過し 洗液から Cl⁻ の反応が消えるまで熱水で洗浄する。沈殿をろ紙と共に白金のつぼあるいは磁器のつぼに入れ注意深く灰化して恒量となるまで 800°C の開放した炉の中で強熱する。硫酸バリウムの SO₃ への換算係数は 0.3430である。

行なった分析の合計値が著しく低い場合 (85~90%) には 岩石中に石膏—CaSO₄ · 2H₂O が存在して 分析合計値の不足が水の存在によるものと説明される。

石膏化した岩石中の水分を確実に定量する場合には 高融点のガラス管の中で強熱する (ペンフィールドの方法による水分の定量については第3章第6節を参照のこと)。なぜならば石膏の結晶水は 220°C ではじめて完全に分離するからである (A.G.ベジェフチン 1950)。石膏の強熱

によって SO₃ の逸出を防ぐため 酸化鉛0.2gをこの管の中に入れる岩石中にまぜる必要がある。

普通の大量分析には 石膏化した岩石を 105°C で乾燥させるだけで十分である。このような乾燥で失われる重量は 岩石の湿分と大部分の石膏の結晶水を含んでいる。分析値の計算は 石灰質マグネシア質岩石の計算と異なっている。分析によって得られた SO₃ を CaSO₄ の型に直し 残りの CaO は CaCO₃ に換算し MgO は残りの CO₂ と結びつけて MgCO₃ とする。得られた炭酸塩はドロマイト 石灰石 マグネサイトに算定される。

SO₃ の重量分析を行なう前に 硫酸塩が存在するかどうかを試料について予備的な比濁試験を行なう必要がある。それによって重量分析を必要とするかどうかのかわかり 重量分析による時間の損失を補うことができる。

硫酸塩の比濁試験を行なうためには 薬剤用の天びんではかった岩石試料 1g を塩酸 (5%) 70ml で処理してしゃ沸し 不溶解残さをろ過して熱水で 2回洗浄する。ろ液にメチルオレンジ指示薬 1~2滴を加え 濃アンモニア水で中和し (アンモニア水10mlを直ちに加えて あとは指示薬の色が変わるまでゆっくりと滴加する) 弱酸性とする。得られた溶液は 上栓と 100ml の目盛のついたコニカルフラスコに移し入れ 水を標線まで加えたのちゼラチン溶液 (2.5%) 5ml と塩化バリウム溶液 (5%) 2.5ml を加え よくふりまぜて 2時間放置し 標準溶液シリーズと比較する。

標準溶液は 0.1N 硫酸を 40倍にうすめて作る (0.1N 硫

第4表 ドロマイトに換算した MgCO₃ 含有率 (%)

MgCO ₃	ドロマイト	MgCO ₃	ドロマイト	MgCO ₃	ドロマイト	MgCO ₃	ドロマイト	MgCO ₃	ドロマイト	MgCO ₃	ドロマイト	MgCO ₃	ドロマイト
47.22		39.47	86.32	31.88	69.72	24.29	53.12	16.70	36.52	9.11	19.92	1.69	3.70
47.06		39.30	85.94	31.71	69.35	24.12	52.75	16.53	36.16	8.94	19.55	1.52	3.32
46.89		39.13	85.57	31.54	68.98	23.95	52.38	16.36	35.79	8.77	19.18	1.35	2.95
46.72		38.96	85.20	31.37	68.60	23.78	52.00	16.19	35.42	8.60	18.81	1.18	2.58
46.38		38.79	84.83	31.20	68.23	23.61	51.63	16.02	35.04	8.43	18.44	1.01	2.21
46.21		38.62	84.46	31.03	67.86	23.44	51.26	15.85	34.67	8.26	18.08	0.84	1.84
46.04		38.45	84.09	30.86	67.49	23.28	50.91	15.69	34.32	8.10	17.71	0.67	1.46
45.88		38.29	83.74	30.70	67.12	23.11	50.54	15.52	33.94	7.93	17.34	0.51	1.11
45.71		38.12	83.36	30.53	66.77	22.94	50.17	15.35	33.57	7.76	16.97	0.34	0.74
45.54		37.95	82.99	30.36	66.39	22.77	49.80	15.18	33.20	7.59	16.60	0.17	0.37
45.37	99.21	37.78	82.62	30.19	66.02	22.60	49.42	15.01	32.83	7.42	16.23		
45.20	98.84	37.61	82.25	30.02	65.65	22.43	49.05	14.84	32.46	7.25	15.85		
45.03	98.47	37.44	81.88	29.85	65.28	22.26	48.68	14.67	32.19	7.08	15.48		
44.86	98.01	37.27	81.51	29.68	64.93	22.09	48.31	14.50	31.82	6.92	15.13		
44.69	97.73	37.11	81.16	29.52	64.56	21.93	47.96	14.34	31.37	6.75	14.76		
44.53	97.38	36.94	80.78	29.35	63.44	21.76	47.59	14.17	31.09	6.58	14.39		
44.36	97.10	36.77	80.41	29.18	63.81	21.59	47.22	14.00	30.63	6.41	14.02		
44.19	96.64	36.60	80.04	29.01	63.44	21.42	46.85	13.83	30.25	6.24	13.65		
44.02	96.26	36.43	79.67	28.84	63.07	21.25	46.47	13.66	29.88	6.07	13.27		
43.85	95.89	36.26	79.30	28.67	62.70	21.08	46.10	13.49	29.51	5.90	12.90		
43.68	95.52	36.09	78.93	28.50	62.33	20.91	45.73	13.32	29.14	5.73	12.53		
43.51	95.15	35.92	78.55	28.33	61.95	20.75	45.36	13.16	28.76	5.57	12.18		
43.35	94.80	35.76	78.20	28.17	61.60	20.58	45.00	12.99	28.42	5.40	11.81		
43.18	94.43	35.59	77.83	28.00	61.23	20.41	44.63	12.82	28.05	5.23	11.44		
43.01	94.06	35.42	77.46	27.83	60.86	20.24	44.26	12.65	27.67	5.06	11.06		
42.84	93.69	35.25	77.09	27.66	60.49	20.07	43.89	12.48	27.30	4.89	10.69		
42.67	93.31	35.08	76.72	27.49	60.12	19.90	43.53	12.31	26.93	4.72	10.32		
42.50	92.94	34.91	76.34	27.32	59.75	19.73	43.16	12.14	26.56	4.55	9.95		
42.33	92.63	34.74	75.97	27.15	59.37	19.56	42.78	11.97	26.19	4.39	9.60		
42.17	92.22	34.58	75.62	26.99	59.02	19.40	42.44	11.81	25.84	4.22	9.23		
42.00	91.85	34.41	75.25	26.82	58.65	19.23	42.06	11.64	25.47	4.05	8.86		
41.83	91.48	34.24	74.88	26.65	58.28	19.06	41.69	11.47	25.09	3.88	8.49		
41.66	91.10	34.07	74.51	26.48	57.91	18.89	41.32	11.30	24.72	3.71	7.02		
41.49	90.74	33.90	74.14	26.31	57.54	18.72	40.95	11.13	24.35	3.54	7.74		
41.32	90.36	33.73	73.77	26.14	57.17	18.55	40.58	10.96	23.98	3.37	7.37		
41.15	89.99	33.56	73.26	25.97	56.79	18.38	40.22	10.79	23.61	3.21	7.00		
40.98	89.62	33.39	73.02	25.80	56.42	18.22	39.85	10.63	23.26	3.04	6.65		
40.82	89.27	33.23	72.67	25.64	56.07	18.05	39.48	10.46	22.88	2.87	6.28		
40.65	88.89	33.06	72.30	25.47	55.70	17.88	39.11	10.29	22.51	2.70	5.90		
40.48	88.52	32.89	71.93	25.30	55.33	17.71	38.74	10.12	22.14	2.53	5.53		
40.31	88.15	32.72	71.56	25.13	54.96	17.54	38.37	9.95	21.76	2.36	5.16		
40.14	87.78	32.55	71.18	24.96	54.58	17.37	38.00	9.78	21.39	2.19	4.79		
39.97	87.41	32.38	70.81	24.79	54.21	17.20	37.62	9.61	21.03	2.02	4.42		
39.80	87.04	32.21	70.44	24.62	53.84	17.03	37.25	9.44	20.66	1.86	4.07		
39.64	86.69	32.05	70.09	24.46	53.47	16.87	36.89	9.28	20.29	1.69	3.70		

酸25mlをメスフラスコで1ℓにうすめる)。この溶液
1mlは岩石試料1gに対して0.01%のSO₃に相当する。

標準溶液シリーズは 1 2 3 4 のフラスコにそ
れぞれ標準溶液1 5 10 50mlを入れ 標線まで水を
加えてうすめ メチルオレンジ指示薬を1~2滴加え
ゼラチン溶液(5%) 5ml 塩化バリウム溶液(5%)

2.5mlを加えてよくふりまぜ 2時間放置する。

比濁試験の判定は

1. 標準1より少ない濁りのときは試料中に0.01%以下のSO₃を含む

2. 標準1と2との中間の濁りのときは0.01~0.05%のSO₃を含む
3. 標準2と3との中間の濁りのときは0.05~0.10%のSO₃を含む
4. 標準3と4との中間の濁りのときは0.1~0.5%のSO₃を含む
標準4以上の濁りのときは0.5%以上のSO₃を含む

この重量分析は試料の分析目的によって SO₃が0.5%あるいは0.10%以上含まれる岩石について行なうことができる。

4. 含鉄炭酸塩の分析法

石灰石 ドロマイトの岩石と同様に 含鉄炭酸塩の示性分析は CO_2 の定量と試料の塩酸溶液の分析の2つからなる。あとで行なう計算の複雑さを考慮し この際の CO_2 の計算は必ずチェック（平行な分析）をしなければならない。含鉄炭酸塩はアルカリ土類の炭酸塩よりも酸に溶けにくい。それらの難溶性については著しく過大評価されている。数種の含鉄炭酸塩のうち最も溶けにくいのは菱鉄鉱（シデライト）であるが 菱鉄鉱も塩酸（5：100）を加えて5分間しゃ沸すれば溶解する。残念ながらこの必要な補助的なししゃ沸などによって しばしば含鉄炭酸塩と共存する非晶質なレプト緑泥石も溶解してしまう。レプト緑泥石の中にも FeO と MgO とが含まれているため 岩石に大量のレプト緑泥石が含まれている場合には 岩石の分析値の計算が著しく困難である。含鉄鉱物がアンケライトあるいは含マグネシウム・鉄炭酸塩（ピストメサイト ジドロプレサイト）からなる場合の炭酸塩と菱鉄鉱の分離は 酢酸による分解の方法で行なうことができる。ある一定の条件のもとではレプト緑泥石はごく少量しか溶解しない（E.S. ザルマンゾン N.V. ザハローバ E.S. シショーバ 1955）。これらの条件のもとで菱鉄鉱は完全に酢酸にはとけないので この方法の適用法は著しく限定される。

含鉄炭酸塩の塩酸溶液の分析は Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO および MgO の定量を含む。別の試料から FeO 、 MnO の定量を補助的に行なう。

含鉄炭酸塩の分析にあたっては 必ず R_2O_3 を Fe_2O_3 と Al_2O_3 に分離しなければならない。なぜならば Al_2O_3 の含有量は岩石のけい酸塩部の溶解の指標であり したがって分析の計算の際に生じうる誤差の指標となりうるからである。溶けやすいけい酸塩（レプト緑泥石など）が含まれない場合の塩酸溶解液中の Al_2O_3 は 1.5～3.0% を越えることはない。レプト緑泥石に富む岩石では Al_2O_3 が 10～12% にふえることが多い。

分析の手順はつぎのとおりである。岩石試料 0.5 g を CO_2 含有量に応じて計算された量の塩酸（5：100）によって分解し さらに塩酸（5：100）100ml を加えて5分間しゃ沸し ホワイトリボンのろ紙2枚を重ねてろ過する。不溶解残さを温希塩酸で洗浄し 白金のつぼに入れて恒量となるまで強熱する。

ろ液に数滴の過酸化水素水を加えて酸化する（溶液の色が緑から黄にかわるまで）。この過酸化水素が完全に分解するまで溶液をしゃ沸する。塩化アンモニウム 3 g を加え（多量の Mn が存在するときは 5～6 g を加える）アンモニア水（10%）を滴加して熱溶液を中和

する。この際溶液の色は析出する水酸化物の沈殿のため 変色がわからないので指示薬を加える必要はない。はっきりとアンモニア臭がするまで中和し 過剰のアンモニアは 70°C に加温を続けて除去し 沈殿を放置後ホワイトあるいはローズリボンのろ紙で熱いうちにろ過する。沈殿を数滴のアンモニア水を加えた硝酸アンモニウム溶液（2.5%）で3～4回洗浄する。沈殿をもとのビーカーに洗い落とし 塩酸（10%）を加えて溶解し ろ紙も加熱して浸溶しパルプ状とし 蒸留水 100ml を加えて上述の操作と同様に R_2O_3 の沈殿を反復する。沈殿をろ過し硝酸アンモニウム溶液（2.5%）で7～8回洗浄する。

岩石中に MnO が 3% 以上含まれている場合には R_2O_3 の分離を反復し 3回目はピリジンを加えて分離する。そのためには R_2O_3 を塩酸にとかした弱酸性溶液に沈殿が生ずるまでピリジン溶液（20%）を滴加し さらに 15ml を過剰に加え 沈殿を湯浴上に放置後ろ過し 少量のピリジンを含むアンモニア水（2.5%）で洗浄する。 R_2O_3 の沈殿を含んだろ紙を白金のつぼ 7 番に入れて 800°C のマッフル炉内で強熱する。白金のつぼのふたは半開きにしておく必要があり 炉内の温度を 800°C 以上にあげてはならない。なぜならば沈殿のほとんどは Fe の水酸化物からなっており 強熱しすぎると Fe_3O_4 が一部生じてこれが計算の際に低い分析結果をもたらすことになるからである。

恒量になるまで強熱した沈殿をピロ硫酸カリウムでより融する。ピロ硫酸カリウムの小塊（5～7 g）を白金のつぼに入れ 注意深くとかして融成物が完全に透明になるまで吹管の炎で熱し 透明になったら直ちに融成物を放冷する。白金のつぼの中に数滴の水を滴加して軽く温めると この融成物はろ紙の壁からはがれるのでビーカーに移し 最終濃度が 5% になるように計算した量の硫酸を加える。この溶液を加温し Fe の還元のためにビスマスの入った還元器*（A.K. パプロ 1937）

（* カラムに還元剤を充填するには まず蒸留水を満たし 1～3 mm の粒度に粉砕してふるいにかけて金属ビスマス 100～200 g を入れる。カラムの内部に気泡があってはいけない。ビスマスは硫酸（1：20）30～40ml で数回にわたって少量ずつ洗浄する。還元剤を使用したあとは常に硫酸（1：20）をみたくしておかねばならない）

をとおす。溶液は 2 回目までゆっくりととおし 3 回目は急速に通してよい。そのあと硫酸（1：200）10～15 ml で 3 回 還元器の漏斗およびカラムを洗い 洗液を溶液の入ったビーカーに集める。 Fe を過マンガン酸カリウム標準液でゆっくりと滴定する。N/10 過マンガン酸カリウム標準液 1 ml は Fe_2O_3 の 0.007984 g FeO の 0.007184 g に相当する。得られた Fe の量は塩酸溶液

にとけたFeOとFe₂O₃とを含んでいる。MnOを3%以上含む場合はピリジンによって溶液からR₂O₃を分離したのちCaとMgの沈殿に対するContaminationを防ぐためMnの大部分を除かなければならない。そのためにはR₂O₃を分離したあとのろ液に硝酸を加えて2回乾固を繰り返して硝酸塩に変える。蒸留水で300mlにうすめ温めながら過硫酸アンモニウム溶液(5%)10~15mlを加える。MnOはMnO₂として折出し黒色の沈殿を作る。Mnの分離は2回で十分であり完全に去除する必要はない。なぜならばCaとMgの沈殿に入っているMnの含有量をいずれは検出しなければならぬからである。MnO₂の沈殿はろ過しろ液からCaMgを沈殿させる。CaとMgの定量は重量法で行なう(石灰石ドロマイトの項参照)。強熱した沈殿を希硝酸にとかし溶液中のMnを比色する。Caの沈殿の中には少量しか含まれていないがMgの沈殿の中にはMnを前もって分離していない場合はほとんどがいつしよに沈殿してしまう。

ピロリン酸マグネシウムの沈殿中から得られたMnの量はピロリン酸マンガンをとして計算し得られた重量からピロリン酸マグネシウムの量を差引く。

FeOの定量は別の試料から基本分析における塩酸溶液と全く同じ条件下で行なう。その際この塩酸溶液の中で定量されるFeOの量から基本分析の塩酸溶液中のFeOの量を求めることができるようにする。

岩石試料0.5gをピーカー(250ml)にはかりとる。塩酸(5:100)100mlと岩石の分解に必要な量の同濃度の塩酸を加える。CO₂ガスを通じながら5分間加熱し岩石試料の分解を行ない磁製ざらに溶液を手早く移して滴定する。この滴定はジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム溶液を指示薬としてりん酸(85%)10mlを加えてN/10重クロム酸カリウム標準液で滴定する。N/10重クロム酸カリウム標準液1mlはFeOの0.007184gFeの0.005584gに相当する。

Mnの定量は別の試料から行なう。岩石試料0.2gに硝酸(5%)50mlを加えて5分間しゃ沸する。不溶解残さをろ過し温希硝酸で数回洗浄する。定量はMnの含有量によって比色あるいは容量法によって行なう。

試料を0.2g処理するにあたってはMnO1.5%までを比色で定量することができる。さらに大量のMnOに対しては容量法を適用しなければならない。

比色法においては不溶解残さを除いたろ液を直接目盛付フラスコ(100ml)に入れ過硫酸アンモニウム3~5gと硝酸銀溶液(1%)2mlおよび濃硫酸を2.5ml加える。このフラスコを湯浴または余り強くない磁製

電熱板上で深紅色が完全に発色するまで加温する。冷却後蒸留水を目盛まで加えてデュボスク型比色計で溶液を比色しあらかじめ準備した標準溶液の色と比較する。標準溶液は分析する溶液と同じ条件で0.1あるいは0.5Nの過マンガン酸カリウム標準液から作る。0.1Nの過マンガン酸カリウム標準液1mlはMnOの0.00142gあるいはMnの0.0011gに相当する。

容量法の場合には広口のコンカルビーカーに200~300mlの蒸留水を入れて100mlにつき(分析する溶液のあとから添加する量を勘案しながら)濃りん酸5ml硝酸銀溶液(1%)5ml濃硫酸5mlを加える。少し加温し溶液100mlにつき1gの過硫酸アンモニウムを加えて注意しながら分析する溶液を少量ずつ分けて加える。

はじめの部分を注いだあと溶液に濃い色がついたらすべての対応する塩類溶液および酸を含んだ蒸留水を200~300ml加える。そして溶液の色が変わり続ける間この溶液を加える。フラスコに時計ざらでふたをし10分間加温したのち放冷し過剰のモール塩標準液を加えてN/10過マンガン酸カリウム標準液で微紅色を呈するまで滴定する。モール塩標準液は乾燥した硫酸第一鉄アンモニウム40gを蒸留水にとかし濃硫酸50mlを加えて冷却後メスフラスコ(1ℓ)に移し標線まで蒸留水を加える。岩石中に含まれるMnの量を計算するには過マンガン酸カリウム標準液とモール塩標準液との量比を決める必要がある。

MnOの含有量は次の式で求める。

$$\text{MnO}(\%) = \frac{(M - M_1) T \cdot 100}{A}$$

ここでM:モール塩標準液の使用量(ml)

M₁:過マンガン酸カリウム標準液の使用量(ml)

T:MnOで表わしたモール塩標準液の当量

A:試料はかりとり量(g)

このようにして含鉄炭酸塩岩石の分析を行なうと95~98%の総量が得られる。不足分の2~5%には水と有機物が含まれることが一番多い。分析の精度をチェックする場合(たとえば分析合計値が大量の有機物を含むために普通の場合よりもかなり低く出た場合)は補助的に強熱減量を定量して合計値に加え100%までの合計値を補正する。その際考慮しなければならないことは岩石の強熱の際に生ずる過程によって得られる結果が歪むために強熱減量の定量は分析の定量成分としてではなく概算的なものでしかないことである。

含鉄炭酸塩の分析は大量処理方式の場合には15~20試料を同時に処理することができる。そのためには十分な量の白金のつばが必要である。