

堆積粒子の分析方法＝主として粘土粒子の分析試料の作成法＝ Analytical method of clay materials

八幡 正弘
Masahiro Yahata

キーワード：粘土粒子, 粘土鉱物, 粒度分析, X線回折分析

Key words: clay material, clay mineral, particle size analysis, x-ray diffraction analysis

I はじめに

近年, 地球環境問題という視点から, 河川や湖沼, あるいは海の底の未固結堆積物, 浮遊粒子中の岩石粒子や鉱物粒子の分析を行う事例が増えている。地球環境問題と言ってもいろいろなアプローチの仕方がある。たとえば, 森林伐採と土壌流出, そして魚場への影響, 海岸や浅海底における浸食や堆積, さらに数(10)万年前からの広域風成塵の供給量と堆積量, あるいは過去から現在にかけての人間による自然への関与などである。これらの解明のためのひとつの手法として, 上記の未固結堆積物や浮遊粒子の解析が進められている。とくに最近, 湖沼性堆積物の解析に基づいた気候変動や人間活動による環境変動に関する研究が多く行われ(福沢ほか, 1996; 遠藤・福沢, 1996など), 粘土粒子の分析の重要性が高まっている。

ここ数年前から当所にこの未固結堆積物や浮遊粒子の分析方法(試料の前処理から分析の実際まで)についての相談が時々寄せられるようになった。大学や研究機関だけでなく, 民間企業からの相談もある。民間企業からのケースは国の研究機関や官庁からの依頼調査を受けたが, 分析手法が分からないというものだ。

未固結堆積物, とくに粘土粒子の分析方法に関するテキストは一部の専門書を除いては見あたらず, 上記の相談に対しては, 極力, 実際の処理(分析)をしながら対応してきた。これらの経験から, とくに粘土粒子の分析方法を平易な内容で説明する必要を感じ, 今回ここに紹介するに至った。簡略化しすぎたために, 不正確なところもあるが, より専門的に, 正確に分析あるいは解釈する必要のある方は末尾に記載した文献を参考にさせていただきたい。

II 未固結堆積物の分析方法の概要

堆積物や浮遊粒子の解析においては, まず, その分析を通じて何を求めるかということによって, 試料の採取方法, 採取地点の選定, そして試料の前処理や分析方法が異なってくる。定常的な流れの時の粒子の動きや起源を求めるのか, 洪水や融雪期の粒子の解析か, あるいは人工的な変化に伴って生じる自然界の変化を

探究するのかなど, 各種の目的がある。

一般的に寄せられる相談では堆積物をそのまま化学分析やX線回折分析を行えば, 構成鉱物や粒子の起源まで解明されると思いついでいるケースが多い。そこで, まず「堆積粒子が粒子毎にどんな岩石や鉱物でできているかを調べる」「調べるにあたって粒子の大きさや含まれる鉱物種によって方法が異なる」ことを説明している。たとえば, 直径(以下, 径と呼ぶ)2mmから数 μm ($1\mu\text{m}=1/1000\text{mm}$)までの粒子からなる試料の化学分析を行っても, 一般的な試料では $\text{SiO}_2=60\text{-}80\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3=10\text{-}20\%$ などの範囲にあり, 詳しい分析値が得られたとしても, これから鉱物や岩石の判定はできない。また, 上記の粒子をそのまま粉碎した試料(全岩試料という)のX線回折分析を行い, 石英・長石・方解石, 粘土鉱物(緑泥石, カオリナイト, スメクタイトなど)が含有されることが判明しても, これは試料全体の分析結果であって各粒子がどんな岩石からできていて, その岩石がどんな鉱物から構成されているのかという点についてはわからない。同時に, 全岩試料の分析では粘土鉱物の種類の判定(同定)は行えないことが多い。

つまり, 堆積粒子は粒子それぞれが岩石の細片(場所によってはコンクリート片もある)や鉱物の細片から構成されているのであって, 本来的には粒子ひと粒ずつの鑑定が必要なのであり, その作業を通じて堆積粒子の全体像を把握できるのである。一般にこれらの解析には, まず, ①粒度分析を行い, ②目的に応じた粒径毎の粒子の鑑定を行うことが必要である。

①の粒度分析については公文(1990)や公文・立石(1998)などの文献に詳しく紹介されているが, 細粒部の分析方法については後述する。②の各粒子の鑑定については, 各粒度毎に分けた試料を実体顕微鏡や偏光顕微鏡で鑑定する。これにより各粒子がどんな鉱物やどんな岩石の細片から構成されているのかが理解される。そして, さらに細粒の粒子についてはX線回折分析を行う。もちろん粗粒な粒子についても顕微鏡で鑑定できない場合はX線回折分析を行う。

顕微鏡鑑定で構成粒子の量比を定量的に把握するためには1試料について200~1000粒の鑑定を行い, その比率で表現する。顕微鏡鑑定の基本については岩石鉱物鑑定に関する各種テキスト(末尾に掲載)を参考にされたい。

以下に, 主に微細粒子, 中でも粘土粒子の分析試料の作成法について述べる.

Ⅲ 粘土粒子の分析試料の作成法

各種の変質作用(風化, 熱水, 続成)や低度変成作用により生成した粘土鉱物は, 風化や削剥過程を経て, 石英など他の鉱物とともに粘土粒子として移動・堆積し, 粘土層を形成する. このような粘土層は海底, 湖底, 河川やその周辺域, 斜面などに堆積している. 近年これらの粘土層を構成する粘土粒子の一部に, 遠方から飛来した広域風成塵を含むことなど, その供給源についての議論が多く見られる. これらの解析や議論のための基礎的資料となる粘土粒子の分析試料の作成法には次のような方法がある.

Ⅲ. 1 粒度分析用の試料の作成法

粘土(～泥)質堆積物中の粒度分析の方法については, 地質学の分野と土壌学の分野, あるいは土木地質の分野, そしてセラミックスの分野で異なる. それは粒度分析により求める目的の違いによるものである. たとえば, 地質学の分野では有機物を多く含む堆積物も扱い, 求める結果が堆積前の粒子の大きさであるから, 粒度分析の前処理として有機物の分解のために H_2O_2 処理を行う. 同様に, 土壌学の分野においても H_2O_2 処理が行われる. これに対し, セラミックスの分野では有機物をあまり含まない試料を扱い, かつ, 粒度分析の目的が粉碎あるいは水中懸濁によりどの程度まで粒子を分離できたかをみることにある. また, 分散剤の種類や使用方法も異なる. さらに, 分析法もJIS規格の制約もある.

粘土粒子の粒度分析法は, 篩(乾式, 湿式, 超音波法), 比重計法, アンドレアゼンピベット法, 光透過法, レーザー光法などがある. これらのいずれを選択するかは, 目的や精度, および分析者の条件によるが, それぞれの方法の原理を十分理解して行うことが重要である. 泥質堆積物の粒度分析法については, 三木(1968), Nelsenn(1983), 公文(1990), 公文・立石(1998)に詳しい. ここではこれらの文献を参考にし, 分析試料の作成方法について紹介する.

[試料の状態と超音波振蕩器による振蕩時間]

試料が採取時と同じく湿った状態であるか, 乾燥した状態かによって, 処理方法が異なる. 湿った状態の場合, そのままビーカーに入れて分散過程に移行できるが, 乾燥した状態の場合, 粒子相互の分離を十分に行う必要がある. すなわち, Nelsenn(1983)の「終端粒度分布; Terminal distribution」にあたる「安定状態」まで分散させることが必要であり, 「30分間を1つの目安として試料の性質と超音波振蕩器の出力に応じて, 適切な振蕩時間を設定してやる必要(公文, 1990)」があ

る. 乾燥した試料を扱うため水浸時間と超音波振蕩器による振蕩時間, さらに分散剤の検討を行った結果では, 水浸1週間, 振蕩時間30分でほぼ安定的な状態に達する(八幡ほか, 1997).

なお, 有機物を多く含む場合は過酸化水素水(H_2O_2)を使用して有機物の分解を行う必要がある.

[分散剤]

分散剤としては一般にヘキサメタリン酸ナトリウム溶液やピロリン酸ナトリウム溶液が使用されている. また, アンモニア水が使用されることもある. これらの分散剤の効果は懸濁溶液のpHが酸性側にシフトした場合に粘土粒子相互が毛玉状にくっつきあい, 見かけの粒子が大きくなってしまふことを避けるためである. とくに, 試料中に黄鉄鉱などの硫化鉱物や有機物が多く含まれているとこの傾向が強くなる. しかし, これらの含有量が少量の場合は影響は少なく, 分散剤を必要としないことも多い. なお, 光透過法などで分析を行う場合, 懸濁試料を入れるセルがアンモニア水を使用できない場合があるので注意が必要. さらに, ヘキサメタリン酸ナトリウム溶液やピロリン酸ナトリウム溶液は粘土鉱物の構造を変えてしまうことがある(たとえば, スメクタイトの14-15Åのピークは高角側へシフトすることから, 粒度分析用の懸濁試料から粘土鉱物同定用の分析試料を採取する場合は注意を要する).

なお, 上記の試料に粗い粒子が含まれる場合は, 前もって63 μ mあるいは44 μ mの篩で粗粒粒子を除去しないと, 細粒部の分析の障害になることがある. この場合, 粘土粒子が多いと, 乾式での篩による分離は不可能であるため湿式篩方式, すなわち, 懸濁させた状態で篩に通すと楽に分離できる.

[分析例]

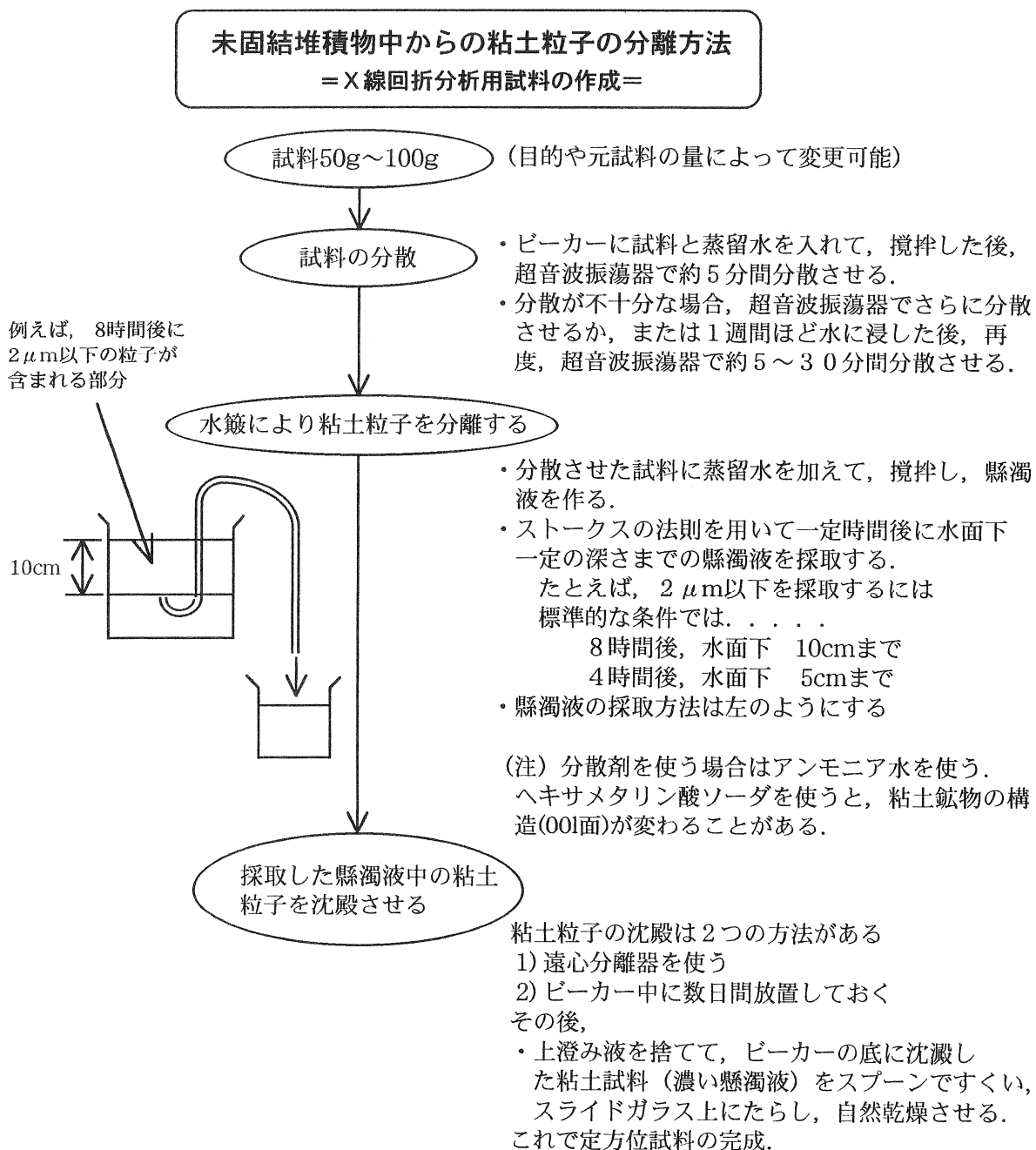
ここでは光透過法の粒度分析の一例を紹介する. 試料5-10g(目的や元試料の量によって適量を検討する)を60°Cで乾燥後, 秤量し, 約100ccの水に懸濁する. 超音波振蕩器(たとえば, 出力, 65W, 46KHz)で約5分間粒子の分散を行った後, 懸濁液を63 μ mの篩にかけ, 63 μ m以上の試料は乾燥後秤量し, 重量%を算出する. 63 μ m以下の試料は約1週間静置した後, 約30分間超音波振蕩器にかけ粒度分析試料に供する. 測定は遠心沈降法により20 μ m以下について2 μ m毎に画分し, その頻度分布を求める方法と, 60 μ m以下について自然沈降式と遠心沈降式を組み合わせ, その粒度分布を求める方法で行い, それぞれ3回の測定の平均値を算出する.

なお, 植物遺体を多く含む試料は前もって H_2O_2 処理を施し, また, 分散が不十分な試料について分散剤として0.2wt%のヘキサメタリン酸ナトリウム溶液を使用する.

Ⅲ. 2 鉱物同定用の試料の作成法

粘土(～泥)質堆積物の構成粒子の検討を行う場合、試料を一括して粉碎してしまつては各粒子毎の構成鉱物が何であるか分からなくなってしまう。そこで粒度分析と同様の方法で試料を分散させ、求めたい粒度毎に試料を調整する。たとえば、 $44\mu\text{m}$ 以下、 $10\mu\text{m}$ 以下、 $5\mu\text{m}$ 以下、 $2\mu\text{m}$ 以下など。このうち $44\mu\text{m}$ 以下の試料を採取する場合は $44\mu\text{m}$ の篩に懸濁液を通して試料とする。 $10\mu\text{m}$ 以下、 $5\mu\text{m}$ 以下、 $2\mu\text{m}$ 以下などの場合はストークスの法則を用いて、目的の粒度の試料を採取する(第1図)。

目的の粒度に調整した試料は乾燥して、微粉碎後、不定方位試料としてX線回折試料とする。粘土鉱物の同定を詳しく行う場合は石英など他の鉱物の影響を少なくするために $2\mu\text{m}$ 以下($2\mu\text{m}$ 以下が少ない場合は、 $10\mu\text{m}$ 以下でも可能のこともある)の粒子を採取し、X線回折分析用の試料とする。分析は一般の粘土鉱物の分析方法(末尾に主なテキスト掲載)と同様であるが、以下にその一例について紹介する。粘土鉱物の同定では、無処理不定方位試料の他、エチレングリコール処理(EG処理)、塩酸処理(HCl処理)、塩化カリ処理(KCl)、弗化アンモン+塩化カリ処理(F+K)および1時間の加熱処理(300°C 、 500°C 、 700°C)を実施し、X線回折測定



第1図 水簸による試料採取法

Fig. 1 Elutriation method of clay material collection.

に供する。なお、これらの処理方法については第2図に示した。X線回折の分析条件を、たとえば、 $\text{CuK}\alpha$ 30kv 15mA, スリット系 $1^\circ -1^\circ -0.3\text{mm}$ とする。なお、粘土層中の粘土鉱物は一般に結晶度が低く、X線回折ピークが弱いことが多い。その場合、電流電圧を少し

高めることで対処することも可能である。主な粘土鉱物のピーク位置を第3図に示した。

また、粘土鉱物の相対量比については、小林・生沼(1962)の方法に従いX線強度比(面積強度)を用いて求める。HCl処理により試料に緑泥石の存在が認められな

粘土鉱物分析試料の処理

1. 定方位試料の作成

2 μm 以下の粒子からなる懸濁液試料, またはペースト状の試料をスライドガラスに塗布し, 乾燥させる。(これを定方位試料という) これは板状の粘土鉱物の厚さ(001面)の測定をX線回折法で行うため。

2. エチレングリコール (EG) 処理

定方位試料に1~3滴のEGをたらし, 浸み込ませる。X線回折分析はその30分以内(乾燥する前)に行う。

3. 加熱処理

定方位試料を電気炉で1時間加熱する(たとえば, 300 $^\circ\text{C}$, 500 $^\circ\text{C}$, 700 $^\circ\text{C}$ など)。加熱後, デシケーターで冷却し, 復水する前に分析する。ただし, 600 $^\circ\text{C}$ 以上の場合は, 石英ガラスを使用する。

4. 塩酸処理

水籤により採取した直後の懸濁液試料(約5ml)を試験管に入れ, これに1:1の塩酸(10ml)を加え, 1時間煮沸する(ピーカーに水を入れ, この中に試験管を入れて, 加熱する)。

遠心分離器で, または自然沈降で試料を沈殿させ, 塩酸を捨てた後, 蒸留水を加え, 洗浄する。これを数回繰り返した後, スライドガラスに塗布する。

5. 塩化カリ処理

水籤により採取した直後の懸濁液試料(約5ml)を試験管に入れ, 1Nの塩化カリ(10ml)を加え, 20分放置する。

遠心分離器で, または自然沈降で試料を沈殿させ, 塩化カリを捨てた後, 蒸留水を加え, 洗浄する。これを数回繰り返した後, スライドガラスに塗布する。

なお, 洗浄が不十分であると, X線回折分析を行うと, 塩化カリのピークがでる。

6. フッ化アンモニウム+塩化カリ処理

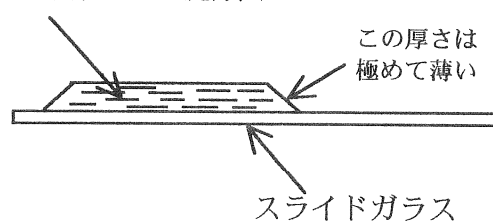
水籤により採取した直後の懸濁液試料(約5ml)を試験管に入れ, 1Nのフッ化アンモニウム(10ml)を加え, 5分間煮沸する(ピーカーに水を入れ, この中に試験管を入れて, 加熱する)。

遠心分離器で, または自然沈降で試料を沈殿させ, フッ化アンモニウムを捨てた後, 蒸留水を加え, 洗浄する。

これに1Nの塩化カリ(10ml)を加え, 20分放置する。遠心分離器で, または自然沈降で試料を沈殿させ, 塩酸を捨てた後, 蒸留水を加え, 洗浄する。これを数回繰り返した後, スライドガラスに塗布する。

懸濁液内の板状の粘土鉱物 (模式図)

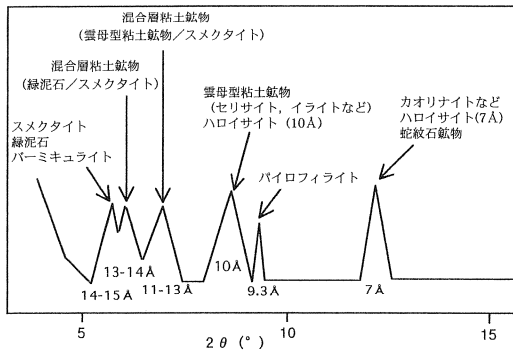
粘土鉱物の板の方向がスライドガラスと平行になる (定方位)



第2図 X線回折用試料の薬品処理法

Fig. 2 Chemical treatment method for x-ray diffraction analysis.

X線回折図で見る粘土鉱物のピーク位置



第3図 主な粘土鉱物のX線回折ピーク位置

Fig. 3 X-ray diffraction peak(001)of some clay minerals.

いことを確認し、 $2\mu\text{m}$ 以下の粒子の定方位試料を使用する。小林・生沼(1962)は粘土鉱物量比を求める場合、スメクタイト、雲母粘土鉱物、カオリン鉱物が等量に存在するときの(001)反射強度比は、 $2.6:1:1.2$ であるとした。

III. 3 石英の酸素同位体比測定用の分析試料の処理法

粘土層に含まれる細粒の石英の起源を明らかにするため、粘土試料から石英を分離(単離と呼ばれる)し、酸素同位体比の測定が行われている。

石英の $\delta^{18}\text{O}$ の値は石英の生成時の水の酸素同位体比が生成温度に依存することから、石英の起源を推定することに利用される。溝田・井上(1988)によると、火山岩起源の石英の $\delta^{18}\text{O}$ は $+8\text{--}+10\%$ 、花崗岩起源の石英のそれは $+8\text{--}+15\%$ 、変成岩起源のそれは $+11\text{--}19\%$ 、チャートのそれは $+20\text{--}+32\%$ とされる。溝田・井上(1988)は、粘土層中の微細石英は混合が進んだのち堆積したため、 $\delta^{18}\text{O}$ の値は平均化された値を持ち、日本のように火山岩が卓越する地域において、粘土層中の微細石英の $\delta^{18}\text{O}$ が $+15\text{--}+17\%$ という高い値を持つ場合は、中国大陸から飛来した広域風成塵であるとした。

石英の単離は、X線回折結果にもとづき石英粒子を多く含む粘土試料を選び、以下の方法で行う。なお、試料の粒度は目的により、 $44\mu\text{m}$ 以下、 $10\mu\text{m}$ 以下、 $5\mu\text{m}$ 以下、 $2\mu\text{m}$ 以下など各種である。

[石英の単離方法]

石英の単離方法はケイフッ化法(溝田ほか, 1992)とリン酸法(八幡ほか, 1997)とがある。ここでは $44\mu\text{m}$ 以下の粒子中の石英の単離方法について述べる。なお、これらはいずれもシリカ鉱物以外の長石や粘土鉱物を分解・除去する方法である。一般的にはケイフッ化法で行われているが、これについては日本第四紀学会編(1993)を参照されたい。ここではリン酸法について紹介する。

リン酸法はコンクリート骨材中の有害鉱物であるクリストバライトの含有の有無を判定するために行われ

ている方法(安・丸嶋, 1985など)に基づいている。乾燥させた $44\mu\text{m}$ 以下の試料約 1g に、濃リン酸(H_3PO_4)を加え $270\text{--}280^\circ\text{C}$ で約30分加熱する。これを冷却・濾過後、 $1:1$ の塩酸(HCl)と蒸留水で繰り返し洗浄し、 10% の過酸化水素水(H_2O_2)を添加し、含有する有機物を除去する。残留した試料を蒸留水で繰り返し洗浄・乾固し、分析試料に供する。有機物の含有量が多い場合、過酸化水素水処理を先に行った方が効率的である。なお、処理方法がうまくいかないと、リン酸塩などのあらたな結晶が生成することもあるので注意を要する。

以上の方法で処理した試料が十分洗浄されているか、また、含有鉱物を確認するためにX線回折分析を行う。斜長石や粘土鉱物が分解され、斜長石のピークに隠れていた微量のクリストバライトが認められる場合もある。

III. 4 イライトのK-Ar年代測定用の試料の処理法

広域風成塵の主要構成鉱物のひとつとして知られるイライトの生成年代を直接決定する方法としてK-Ar年代の測定がある。

測定試料はイライトを多く含み、スメクタイトや混合層粘土鉱物を含まない試料を選ぶ。水簸により $2\mu\text{m}$ 以下(目的に応じ粒度は任意)の粒子を採取して試料とする。有機物の含有量が多い場合、前もって過酸化水素水による分解を行う。これは試料に 10% の過酸化水素水(H_2O_2)を加え、 $70\text{--}80^\circ\text{C}$ で加熱・乾固を $1\sim 5$ 回繰り返す。なお、イライトの年代が十分古い場合は過酸化水素水処理を行わなくてもK-Ar年代値に大きな差は生じない(西戸ほか, 1996)。また、一般に粘土鉱物の初生 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比は、しばしば大気Arの同位体比(295.5)より大きくなるのが指摘されており(Clauer and Chandhui, 1995)、通常の大気補正法によれば算出される見かけの年代は真の年代より古くなることもある。測定試料の年代が十分古いこと、K含有量が十分あることなどの条件を満たせば、試料の初生 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比を大気Arの値と仮定しても年代値への影響はほとんど問題にならない(西戸ほか, 1996; 八幡ほか, 1997)とされる。

ところで、粒子径が小さく比表面積が大きい粘土鉱物は、通常の火成岩と比較し大気Arの吸着量が著しく多い。また、結晶内でのArの拡散係数は非常に大きくAr保持力が弱い。さらに、イライトは真空中 250°C までの加熱では放射起源Arの放出はほとんどない(Odin and Bonhomme, 1982)。このような特徴を有する粘土試料の測定のために岡山理科大学で行われたAr抽出方法があり、これらについては西戸ほか(1996)、八幡ほか(1997)に紹介されている。

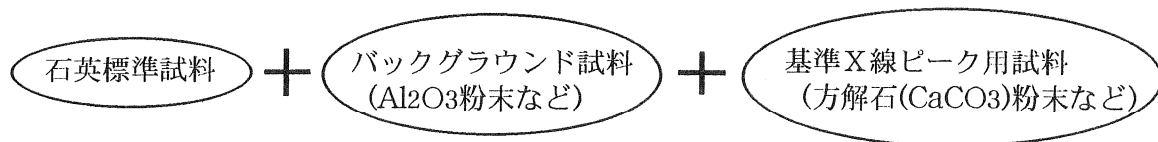
IV 堆積物中の石英含有量の測定法

岩石や堆積物中のある種の鉱物の含有量を決定するには、大きい粒子であれば一般的には顕微鏡下でカウントし、比率(体積比)を求める。顕微鏡で鑑定できない場合は、X線回折法にたよることになる。しかし、

X線回折分析を行ったからと言って、すべての鉱物に対し含有量が正確に求められるわけではない。その理由はX線回折法に関する文献(たとえば、理学電気(株)分析センター(1962)など)を参照していただきたいが、たとえば、石英と緑泥石を50%ずつ含む試料のX線回折分析を行った場合、X線強度は石英のピークの方が非常に強く現れる。つまり、鉱物の種類やその結晶度

X線回折法による石英含有量の推定方法

1. 標準試料の作成



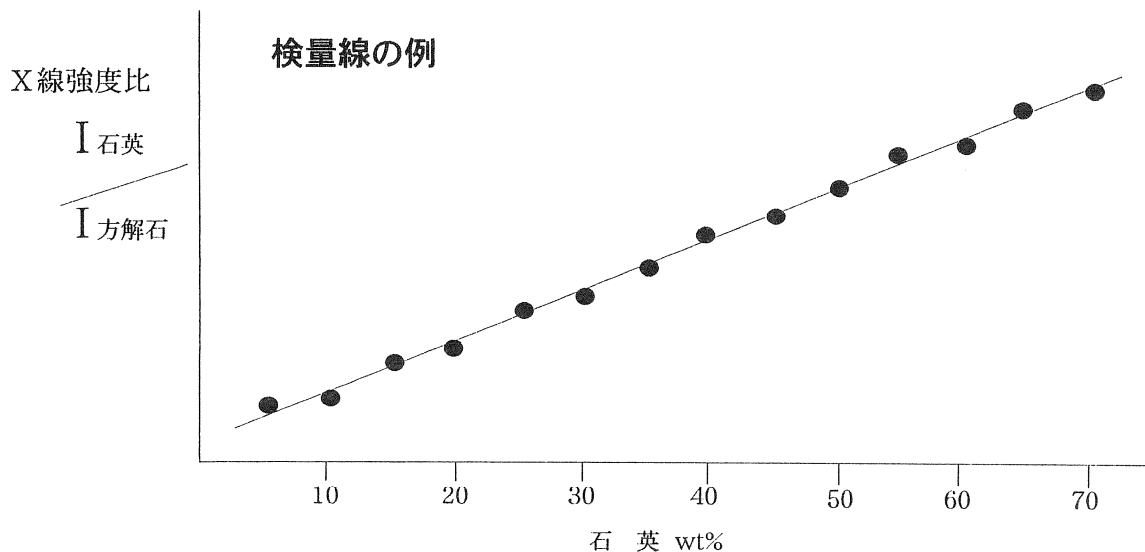
たとえば、合計重量が1gの標準試料を作るには、まず、石英を0.05g, 0.1g, 0.15g, 0.2g, 0.25g, 0.3g, 0.35g, 0.4g をを秤量し、これに一定量の基準試料(ex.0.1g)を加え、最後にバックグラウンド試料を加え、1gとする。これで石英含有量5%~40%までの標準試料ができる。

2. 測定用未知試料の作成



測定用未知試料に標準試料作成時と同じ比率の基準X線ピーク用試料を加える。

目的の鉱物のピークと基準X線ピーク用試料のX線強度ピーク(面積強度)を測定し、その強度比を用いて検量線から含有量を推定する。



第4図 石英含有量測定用の検量線とその作成法
Fig. 4 Estimated method of quartz content.

の違いによってX線回折ピーク強度は大きく異なる。

ここでは堆積物中に含まれる石英を例にして、その含有量を推定(測定)する方法について紹介する。

含有量の測定では目的の鉱物(今の場合、石英)を一定量ずつ加えた標準試料を作成し、その中に基準X線ピーク用の鉱物(CaCO_3 など)を加え、両者のX線強度(面積強度)の比をとって検量線を作成する。測定用の未知試料には標準試料と同じ量の基準X線ピーク用の鉱物を加え、目的の鉱物と基準X線ピーク用の鉱物のX線強度(面積強度)の比をとって、検量線上で含有量を推定する。これらの詳細については第4図に示した。

この方法は他の鉱物(たとえばスメクタイトなど)の含有量にも応用される。

V 粘土粒子の給源に関する議論の紹介

湖沼や河川、湿地帯などに堆積した粒子の起源は、一般に後背地からの供給に加え、広域風成塵の混入、または、降下火山噴出物の混入などが考えられる。周辺山地の風化物が湖沼中にもたらされるためには、斜面からの移動、河川や風による運搬などが考えられる。また、堆積後の風化作用も影響する。さらに人為的な粘土粒子の混入(工事など)も考えられる。

以下に、粘土粒子のうち粘土鉱物とシリカ鉱物の起源に関する議論について紹介する。

V.1 粘土鉱物

粘土鉱物は低度変成作用から各種変質作用の過程で形成される。このようにして形成した粘土鉱物が、ひとつの粒子となって移動するには水や風の力が必要である。水により運搬される粘土粒子については、海や河川における運搬過程を考えれば、その供給源についての推論は可能となる。では、風の力により飛来する粘土粒子の供給源についての判断はどのようにして行ったらよいか？

日本列島に飛来する粘土粒子は広域風成塵であり、その供給源は偏西風を考慮すれば当然、中国大陸である。中国大陸におけるレスの鉱物組成はイライトが卓越し、他にカオリナイト、石英、スメクタイト、緑泥石、パーミキュライトなどから構成され、まれに方解石が含まれる(Han, 1982 など)。これらのレスを構成する微細粒子の一部は砂塵嵐により上空に巻き上げられた後、偏西風にのり日本やその周辺の海域に飛来する(石坂, 1991など)。

一方、日本列島における第四紀の粘土層やロームあるいは土壤中の粘土粒子が広域風成塵起源であると示す研究は、倉林(1972)、岡田(1973)による指摘に始まり、Naruse et al. (1986)、井上・成瀬(1990)、Mizota et al. (1992)、鴈沢ほか(1994)、八幡ほか(1997)など多数の研究より実証されてきた。そして、現在も広域風成

塵の飛来・堆積期、堆積速度についての詳しい議論が行われている。

しかし、粘土層を構成する粘土鉱物がすべて広域風成塵起源とは言えない。たとえば、イライトは火成岩中の長石や黒雲母などの風化や続成作用あるいは変成鉱物の風化などにより生成する。日本列島でK-Ar年代測定からイライトが広域風成塵起源だと説明されたのは次の2例である。ひとつは、北上山地の土壤中の $20\mu\text{m}$ 以下の粘土粒子(緑泥石化した2:1型雲母型粘土鉱物)で、そのK-Ar年代は119Maである(Mizota, 1983)。他のひとつは、北海道の剣淵層中のイライトで、そのK-Ar年代は194.5Maで、北海道でこれ以前の年代を示す雲母型粘土鉱物を含む岩石は知られていないことから、上記のイライトの起源は大陸起源の広域風成塵と判断された(八幡ほか, 1997)。

海外では、HawaiiのOahuの土壤中の雲母型粘土鉱物(175-203Ma; Dymond et al., 1974)、北部太平洋の泥質堆積物中の雲母型粘土鉱物(170-180Ma; Dymond et al., 1974)、北部大西洋の泥質堆積物中の雲母型粘土鉱物(163-464Ma; Hurley et al., 1963)などが知られている。

ところで、日本の土壌や第四紀粘土層中に多く含まれるAl-パーミキュライトの生成については、これまで議論が別れている。井上・溝田(1988)によると、5つの成因が指摘されており、このうちとくに(1)非晶質粘土から直接ペドケミカルに生成された、(2)レス等の外来物である、と言う2つの見解が重要である。パーミキュライトは dioctahedral タイプ(Al-パーミキュライト)と trioctahedral タイプに区分され、前者の方が一般的であり、これはAlに富む白雲母やdioctahedral タイプのイライトに起因するためと考えられる。また、dioctahedral タイプのパーミキュライトは風化により緑泥石から緑泥石/パーミキュライト混合層鉱物を経て形成される。これは緑泥石の水酸化物シートから優先的にMgが排出され、Mgに富むtrioctahedral 2:1 Layer がAlに富むdioctahedralシートに変わるため、tetrahedralのAlが減少し、octahedralのAlが増加することによる(Weaver, 1989)。このことはすでに松井(1975)が指摘しているポドソル性土壌中の風化過程でのイライトからAl-パーミキュライトへの変化の過程に相当する。以上の点は、土壌や第四紀粘土層中のパーミキュライトの起源は、レス等の外来物そのものである可能性と雲母型粘土鉱物からの風化生成物という可能性の両者が考えられることを示している。

カオリナイト、スメクタイト、混合層鉱物については、広域風成塵よりも周辺山地にその起源が求められるケースが多い。これらの鉱物は、一般に熱水変質作用や風化変質作用、さらに続成変質作用により生成することが多く、日本列島のような温暖・湿潤な環境においては、表層部においても安定であるためである。

V. 2 シリカ鉱物

粘土層中に含まれるシリカ鉱物は石英とクリストバライトである。石英は各種岩石に含まれる一般的な鉱物である。一方、クリストバライトは一部の火山岩(安山岩や石英安山岩など)の初生鉱物として、あるいは低温の変質作用で形成した二次鉱物として各地に認められる。

土壌中や海底堆積物中の石英が、石英の $\delta^{18}\text{O}$ の値から砂漠などの乾燥地帯から飛来した広域風成塵起源であるという点については、すでに多くの指摘がある(Clayton et al., 1972; Mizota, 1982; Mizota and Matsuhisa, 1985など)。日本の第四系中の粘土層中の微細な石英の $\delta^{18}\text{O}$ は、+15-17%の範囲の値を示し(Mizota and Matsuhisa, 1985; 溝田・井上, 1988)、日本海海底堆積物中の石英の $\delta^{18}\text{O}$ は、+14.5~+15.0%の値を示す(溝田・松久, 1984)ことから、中国大陸内陸部の砂漠地帯にその起源が求められた。井上ほか(1993)や吉永(1995)によると、日本に飛来した広域風成塵起源の石英の酸素同位体比は+15-17%の範囲の値を示し、火山岩中の石英の酸素同位体比を考慮すると、+10%以上の値が得られれば火山性起源でない石英の混入を示す証拠であるとされる。

また、鷹沢ほか(1995)は石英の起源を推定する方法のひとつとして熱蛍光法を利用してテフラ起源の石英と広域風成塵起源の石英の識別を試みている。

一方、クリストバライトの起源については広域風成塵起源を完全に否定できないが、粘土層中に含まれる量が少ないことや、周辺山地の岩石中にも認められること、また、石英のように酸素の同位体での識別がなされていないことから、現時点では風成塵の混入率は少ないと判断される。

VI おわりに

以上、紹介した粘土粒子の分析試料の作成法は分野や目的によって異なる。また、含有量の測定も絶対的な値は得られないなど、正確に粘土粒子の状態を把握することがすべて可能ではない。さらに、極少量含まれている鉱物の同定を行うことはかなり困難であることが多い。

しかし、目的や与えられた調査期間を考慮して最も合理的な分析を行い、その段階で断定できることと曖昧な部分とを分けて調査(解析)報告書としておくことが、次の調査のために必要なことである。また、継続的な調査である場合、同一の試料調整法や分析法で行うことは比較する上で重要である。

基本的な参考書

- 公文富士夫・立石雅昭 編(1998): 碎屑物の研究法. 地学双書, 29, 地学団体研究会, 399p.
 日本第四紀学会編(1993): 第四紀試料分析法「2. 研究対象別分析法」. 東京大学出版会, 553p.
 須藤俊男(1974): 粘土鉱物学. 岩波書店, 498p.
 下田 右(1985): 粘土鉱物研究法. 創造社, 243p.
 白水晴雄(1988): 粘土鉱物学—粘土科学の基礎—. 朝倉書店, 185p.
 理化学電気株式会社分析センター(1962): X線回折の手引. カイ・プロダクション, 223p.
 黒田吉益・諏訪兼位(1968): 偏光顕微鏡と岩石鉱物. 共立出版, 343p.

本文中に引用したその他の文献

- Clauer, N. and Chaudhuri, S. (1995): Clays in crustal environments, isotope dating and tracing, Springer-Verlag, 359p.
 Clayton, R. N., Rex, R. W., Syers, J. K. and Jackson, M. L. (1972): Oxygen isotope abundance in quartz from Pacific pelagic sediments. *Jour. Geophys. Res.*, **77**, 3907-3915.
 Dymond, J., Biscaye, P. E. and Rex, R. W. (1974): Eolian origin of mica in Hawaiian soils. *Geol. Soc. Am. Bull.*, **85**, 37-40.
 遠藤邦彦・福沢仁之(1996): 地球環境変動の高精度記録計としての湖沼堆積物. 第四紀研究, **35**, 111-112.
 福沢仁之・竹村恵二・林田 明・北河浩之・安田喜憲(1996): 年縞湖沼堆積物から復元された三方湖とその周辺の最終氷期最寒冷期の古環境変動. 地形, **17**, 232-341.
 鷹沢好博・渡辺友東子・伴かおり・橋本哲夫(1995): 石英粒子の天然熱蛍光を利用したテフラ起源と風成塵起源堆積物の識別方法—上北平野, 天狗谷面上の中期更新世の段丘堆積物を例として—. 地質雑, **101**, 705-716.
 Han Jia-mao(1982): A preliminary study on the clay mineralogy of the loess at Luochuan section. *Quaternary Geol. Environ. China*, **67-72**, China Ocean Press.
 Hurley, P. M., Heezen, B. C., Pinson, W. H. and Fairbairn, H. W. (1963): K-Ar age values in pelagic sediments of the North Atlantic. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **27**, 393-399.
 井上克弘・溝田智俊(1988): 黒ボク土および石灰岩・玄武岩台地上の赤黄色土の2:1型鉱物と微細石英の風成塵起源. 粘土科学, **28**, 30-47.
 井上克弘・成瀬敏郎(1990): 日本海沿岸の土壌および古土壌中に堆積したアジア大陸起源の広域風成塵. 第四紀研究, **29**, 209-222.
 井上克弘・佐竹英樹・若松喜彦・溝田智俊・日下部実(1993): 南西諸島における赤黄色土壌群母材の広域風成塵起源—土壌, 基岩および海底堆積物中の石英, 雲母, 方解石の酸素および炭素同位体比—. 第四紀研究, **51**, 562-569.
 石坂 隆(1991): 黄砂の性状と発源地の推定. 名古屋大学水圏科学研究所編, 大気水圏の科学「黄砂」, 古今書院, 109-123.
 小林和夫・生沼 郁(1962): 海底堆積物中の粘土鉱物の研究. 海洋地質, **1**, 13-23.

- 公文富士夫(1990): 泥質堆積物の粒度分析における超音波篩分法と比重計法の比較. 堆積学研究会報, 33, 57-61.
- 倉林三郎(1972): 大山火山灰の粘土鉱物学的特徴. 地質雑, 78, 1-11.
- 松井 健(1975): 土壤地理学における粘土鉱物研究の意義について. 須藤俊男教授退官記念論文集, 191-204.
- 三木五三郎(1968): 土の判別試験法の自動化. 生産研究, 20, 40-45.
- Mizota, C. (1982): Mineralogy of the tropospheric dusts in rainwater collected in Fukuoka, northern Kyushu. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 28, 225-234.
- Mizota, C. (1983): Eolian origin of the micaceous minerals in an Ando soil from Kitakami, Japan. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 29, 379-382.
- 溝田智俊・井上克弘(1988): 風成石英粒子の酸素同位体組成—そのトレーサーとしての意義—. 粘土科学, 28, 38-54.
- 溝田智俊・松久幸敬(1984): 風成塵—KH-79-3, C-3コアの解析を中心にして—. 月刊地球, 6, 553-557.
- Mizota, C., Izuhara, H. and Noto, M. (1992): Eolian influence on oxygen isotope abundance and clay minerals in soils of Hokkaido, northern Japan. *Geoderma*, 52, 161-172.
- Mizota, C. and Matsuhisa, Y. (1985): Eolian additions to soils and sediments of Japan. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 31, 369-382.
- 溝田智俊・下山正一・窪田正和・竹村恵二・磯 望・小林 茂(1992): 北部九州の緩斜面上に発達する風成塵起源の細粒質土層. 第四紀研究, 31, 101-111.
- Naruse, T., Sakai, H. and Inoue, K. (1986): Eolian dust origin of fine quartz in selected soils, Japan. *Quatern. Res.*, 24, 295-300.
- Nelsenn, T. A. (1983): Time-and method-dependent size distributions of fine-grained sediments. *Sedimentology*, 30, 249-259.
- 西戸裕嗣・坂本尚史・八幡正弘(1996): illiteのAr同位体分析. 日本粘土学会粘土科学討論会講演要旨集, 23.
- Odin, G. S. and Bonhomme, M. G. (1982): Argon behaviour in clays and glauconite during preheating experiments, *Numerical dating in stratigraphy* (G. S. Oldin, ed.) John Wiley, 333-343.
- 岡田昭明(1973): 支笏降下軽石堆積物中の粘土鉱物. 地質雑, 79, 363-375.
- 八幡正弘・五十嵐八枝子・藤原嘉樹・西戸裕嗣(1997): 湖沼性堆積物中の粘土粒子の起源と堆積環境—中央北海道名寄地域の剣淵盆地の鮮新—更新統を例にして—. 地下資源調査所報告, 68, 57-79.
- 安 伸二・丸嶋紀夫(1985): りん酸法を応用したアルカリ骨材反応に関する2, 3の検討. セメント技報, 39, 316-319.
- 吉永秀一郎(1995): 風化火山灰の母材の起源. 火山, 40, 153-166.
- Weaver, C. E. (1989): Clays, Muds, and Shales. *Developments in Sedimentology*. Elsevier, 44.