

炭酸塩鉱物の染色法

藤貫 正・渡部 美南子・富樫 幸雄

第四紀の石灰岩 いわゆる琉球石灰岩は おもに低マグネシウム・カルサイト (low magnesian calcite) : 定義的な規定はないが だいたい Mg 含有量 4 mol % 以下のカルサイト (本文では単にカルサイトと呼ぶことにする) 高マグネシウム・カルサイト (high magnesian calcite : 同じく Mg 含有量 4 mol % 以上のカルサイト) アラゴナイト まれにドロマイト (理想的なドロマイト $\text{Ca}_{0.5} \text{Mg}_{0.5} \text{CO}_3$ の化学組成から偏奇した Ca 含有量のやや多いものもある。たとえば $\text{Ca}_{0.8} \text{Mg}_{0.4} \text{CO}_3$) などの鉱物からなっている。

これらの鉱物のうち カルサイト アラゴナイト ドロマイトはよく知られているが 高マグネシウム・カルサイトについては比較的なじみがうすいと思われるので ごく簡単に説明すると この鉱物はカルサイトの結晶構造を破壊せずに MgCO_3 が固溶体として格子中に入っているものである。そして新しい浅海性炭酸塩堆積物中で最も普通な鉱物はアラゴナイトとこの高マグネシウム・カルサイトであり つぎのような石灰質物中から検出されている。

石灰質物	分析数	Mg CO ₃ wt %
有孔虫	23	<4~15.9
海綿類	3	5.5~14.1
サンゴ虫類 (アルシオナリア)	14	6.05~13.87
ウニ	25	4.5~15.9
ヒトデ	9	8.6~16.17
海百合	22	7.28~15.9
石灰藻	15	7.7~28.75

Chave, K. E. (1954) : Aspects of the biochemistry of magnesium I, Calcareous marine organisms, より一部を抜す

この表からもわかるとおり 海成堆積物の高マグネシウム・カルサイトはいずれも有機物源のもので Mg がだいたい 5 mol % から 30 mol % 含まれている。

以上4つの鉱物は 外観からはほとんど判定することが不可能なため これらの野外研究にあたって採取した試料は X線回折 (あるものについては 示差熱分析や顕微鏡でもよいが) によらなければ 構成鉱物が何であるか判明しえない。野外でこれらの諸鉱物の同定が行

なえるとしたら 堆積環境 経年変化 微量成分など種類の面において非常に有効である。

そこでこの目的を達する最も簡単な方法として 染色法 (staining) が考えられる。

炭酸塩鉱物の染色法については 19世紀末に Lemberg, J. がカルサイト-ドロマイト系の鉱物の各種染色法を発表して以来 いろいろな方法が提唱されてきた。しかし高マグネシウム・カルサイトが1952年に Chave, K. E. によってはじめて明らかにされた鉱物であるため 当然のことながら カルサイト アラゴナイト ドロマイトの3鉱物についての染色法が多く 高マグネシウム・カルサイトの染色法が述べられている方法は最近までなかった。

Friedman, G. M. (1959) は 従来の無機試薬による染色法と有機試薬による染色法を巧みに組み合わせて 高マグネシウム・カルサイトを含めた5種類の炭酸塩鉱物と2種類の硫酸塩鉱物の系統的染色同定法を発表した。また Warne, S. St. J. (1962) はさらに8鉱物に加え15種類にもおよぶ鉱物の系統的染色同定法を発表した。

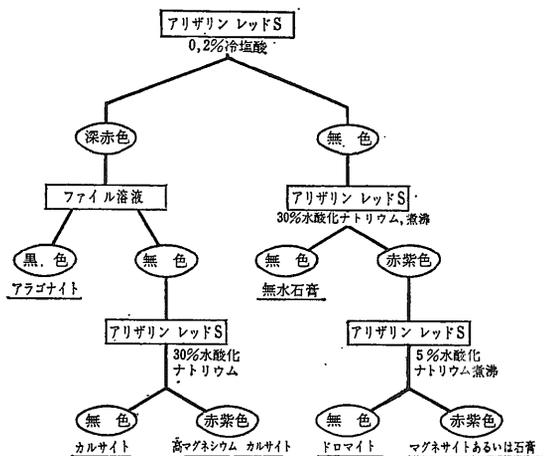
筆者らは今春鹿児島県喜界島における琉球石灰岩の試料採取の際に Friedman の方法を応用して野外で染色試験を行ない 非常に簡単に試料の構成鉱物についてある程度の同定をなし得たので この方法の概略を説明し Warne の方法やその他従来から行なわれている炭酸塩鉱物の染色法についても簡単に紹介する。

I Friedman の染色同定法

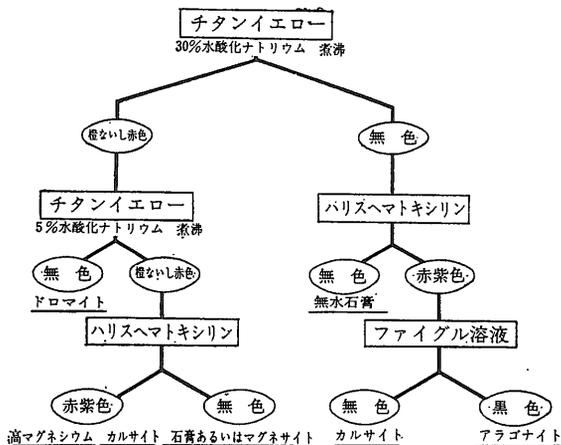
Friedman が推奨する方法は アリザリン・レッド S (alizerine Red S) とファイグル溶液 (Feigl's solution) とを用いる方法 (ここでは第1法とする) と チタンイエロー (titan yellow) ハリスヘマトキシリン (Harris' hematoxylin) とファイグル溶液とを用いる方法 (ここでは第2法とする) の2とおりがある。

第1法

この方法は まず最初に CaCO_3 の化学組成を主とするものと 他の化学組成のものに分類する。すなわち アリザリン・レッド S の酸性溶液で アラゴナイト 高マグネシウム・カルサイト カルサイトのグループとドロマイト マグネサイト 石膏 無水石膏のグルー



第1図 Friedman の染色同定法 (第1法)



第2図 Friedman の染色同定法 (第2法)

プに分ける。前者のグループでアラゴナイトはファイゲル溶液で 高マグネシウム・カルサイトとカルサイトはアリザリン・レッド S の濃アルカリ性溶液で染色してそれぞれを同定する。後者のグループはアリザリン・レッド S の濃・希アルカリ性溶液で染色し 無水石膏 ドロマイト 石膏を同定する。手順の概略を第1図に示した。

各染色溶液の作り方

アリザリン・レッド S 0.2% 塩酸溶液：アリザリン・レッド 0.1g を 0.2% 塩酸 (濃塩酸 2 : 水 998) 100ml に溶かすか あるいは カリ明ばん $[K \cdot Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$ 2.5g を 400ml の温水に溶かし この溶液 50ml につき 0.25g のアリザリン・レッドをメタノール 8ml に溶かした液と 塩酸 (1 : 10) 4ml とを加えてまぜ合わせて作る。

アリザリン・レッド S 30% 水酸化ナトリウム溶液：アリザリン・レッド 0.2g にメタノール 25ml を加えて湯浴上で加温溶解する。もし蒸発によってメタノールが失われたならばその分を補給し 30% 水酸化ナトリウム溶液 (水酸化ナトリウム 30g に水 70ml を加えて溶かす) 15ml を加えて作る。

アリザリン・レッド S 5% 水酸化ナトリウム溶液：上記と同様にし 5% 水酸化ナトリウム溶液 (水酸化ナトリウム 5g に水 95ml を加えて溶かす) 15ml を加えて作る。

ファイゲル溶液：硫酸マンガン $[MnSO_4 \cdot 7H_2O]$ 11.8g を水 100ml に溶かし これに固体硫酸銀を加えて

煮沸する。冷後濾過し 1~2 滴の 1% 水酸化ナトリウム溶液を滴下して 1~2 時間放置後濾過し 着色びんに保存する。

第 2 法

この方法ははじめに Mg を含む鉱物と含まない鉱物とに分類する。すなわち チタンイエローの濃アルカリ性溶液でドロマイト 高マグネシウム・カルサイト 石膏のグループと 無水石膏 カルサイト アラゴナイトのグループに分ける。前者のグループはチタンイエローの希アルカリ性溶液でドロマイトを ハリスヘマトキシリン溶液で高マグネシウム・カルサイト マグネサイト 石膏を染色同定する。後者のグループは ハリスヘマトキシリン溶液で無水石膏を ファイゲル溶液でカルサイトとアラゴナイトを同定する。手順の概略を第2図に示した。

各染色溶液の作り方

チタンイエロー 30% 水酸化ナトリウム溶液：チタンイエロー 0.2g を前記のアリザリン・レッド S 30% 水酸化ナトリウム溶液と同様にして作る。

チタンイエロー 5% 水酸化ナトリウム溶液：チタンイエロー 0.2 を前記のアリザリン・レッド S 5% 水酸化ナトリウム溶液と同様にして作る。

ハリスヘマトキシリン溶液：ヘマトキシリン 0.5g を無水アルコール 5ml に溶かし カリ明ばん 10g を水 100ml に溶かした液とまぜ合わせて煮沸近くまで加熱し 固体酸化水銀 0.25g を加える。深紅色になったら加熱をやめ 冷後水酢酸 4ml を加えて作る。

ファイグル溶液：前記同様にして作る。

野外実験に必要なもの

野外でこの染色実験を行なう場合は つぎのものを用意する。

コンパクト・ガスバーナー またはアルコールランプ
 試料研磨用鉄板：10×15×0.6cm 程度の鉄板
 カーボランダム
 各種ビーカー
 ピンセット（竹・ステンレス製）
 各種染色溶液
 ポリエチレン製洗びん
 希塩酸（エッチング用）



写真① 試験片の作成(研磨)

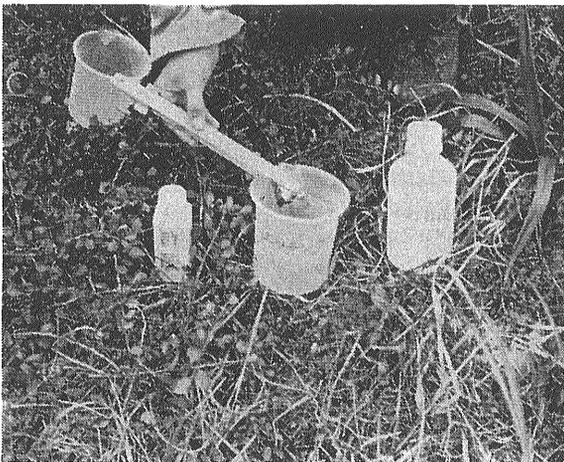
試験片の作成と染色

露頭から採取した試料は 3~4cm 角程度の小塊として 3~5 個用意する。実際には薄片とした方が染色後の判定が容易であるが 薄片の作成に手間がかかるので 試料の小塊の最も平らと思われる一面を研磨用鉄板でカーボランダムと共に研磨して ほぼ平面とする(写真①) 試験片を水洗して カーボランダムを完全に除いたのち エッチング用希塩酸 (1:50~100) に 2~3 分間浸漬し 再び十分水洗する(写真②)。各種染色液に浸漬して染色を行なう(写真③)。

この方法の改良すべき点

Friedman の方法は高マグネシウム・カルサイトを直接染色して同定しうる点が従来にみられない長所の 1 つであり Wolf, K. H., Warne, S. St. J. (1960) も適用範囲の広いすぐれた方法と賞しているが ドロマイトに対して直接染色することができない点に多少問題が残る。たとえば 第1法の場合 アリザリン・レッド S 30%

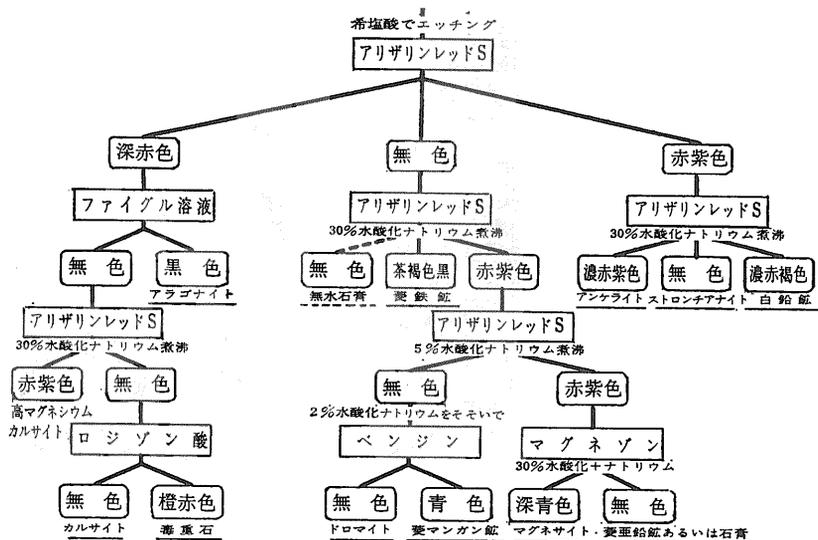
水酸化ナトリウム溶液で染色したドロマイトとマグネサイトあるいは石膏を つぎにアリザリン・レッド S 5% 水酸化ナトリウム溶液で染色するが マグネサイトや石膏が共存しない場合でも (琉球石灰岩からはまだこのような鉱物の存在は確認されていないが) 高マグネシウム・カルサイトが存在すればやはり染色されてしまうので 結局は最初の染色から 2 回目の染色によって色が消えた部分がドロマイトということになり 実際の判定は不可能である。また第2法でも同じようなことがいえ 高マグネシウム・カルサイトは最後の段階でハリスヘマトキシリン溶液で染色同定されるものの ドロマイトの判定はやはりチタンイエローの濃アルカリ性溶液に浸漬した最初の染色状態より希アルカリ性溶液における染色状態の差 (すなわち 希アルカリ性ではドロマイトは染色されない) がドロマイトに相当するわけであるから 実際の判定は不可能といえよう。そこでドロマイトを直接染色同定しうる方法を加えた方がより効果的になるわ



写真② 試験片のエッチング



写真③ 試験片の染色



第3図
Warne の染色同定法

けであるが ドロマイトを染色する有機試薬は20数種におよぶにもかかわらず アルカリ溶液によって生じた $Mg(OH)_2$ に色素を吸着させるという原理的に同じ方法が大半を占めるために マグネサイトはもちろんのこと高マグネシウム・カルサイトも染色されることが多くドロマイトのみを特異的に染色できるすぐれた方法は含鉄ドロマイトに対する1~2の方法を除いて まだ確立されていない。今後この点に対する研究開発が望まれる。

II Warne の染色同定法

Warne の方法は Friedman が用いたアリザリン・レッド S ファイゲル溶液のほかに ロジゾン酸 (rhodizonic acid) ベンジジン (benzidine) マグネソン (magneson) を用いて 前記7鉱物に加えてさらに毒重石 ($BaCO_3$) 菱鉄鉱 ($FeCO_3$) 菱マンガン鉱 ($MnCO_3$) 菱亜鉛鉱 ($ZnCO_3$) アンケライト ($Ca(Mg, Fe, Mn)(CO_3)_2$) ストロンチアナイト ($SrCO_3$) 白鉛鉱 ($PbCO_3$) の各鉱物を系統的に染色同定しようというものである。手順の概略を第3図に示した。

各染色溶液の作り方

アリザリン・レッドS各種溶液およびファイゲル溶液：Friedman の方法と同様にして作る。

ロジゾン酸溶液：ロジゾン酸2ナトリウム塩2gを100mlの水に溶かして作る。

ベンジン溶液：ベンジン2gを100mlの水に溶かし10N塩酸1mlを加えて作る。

マグネソン溶液：p-ニトロベンゼン・アゾ・レゾルシノール (マグネソン) 0.5gを1%水酸化ナトリウム溶液100mlに溶かして作る。

III その他の炭酸塩鉱物染色法

このほかの炭酸塩鉱物の染色に用いられているおもな試薬とその効果について簡単に紹介する。

- (1) 5~10%硝酸コバルト溶液 (マイゲン染色)：アラゴナイト 毒重石 ストロンチアナイト (紫~青色)
- (2) 2.5~10%塩化第二鉄溶液：カルサイト アラゴナイト (黄褐色)
- (3) 10~15%塩化第二鉄溶液と硫化アンモニウム溶液：カルサイト アラゴナイト (黒褐色) ドロマイト (ほとんど染色されないが場合によっては淡青色)
- (4) 2%塩酸と2%フェリシアン化カリウム溶液：含鉄ドロマイト アンケライト 菱鉄鉱 (濃青色) カルサイト (鉄を含有しているとわずかに青色)
- (5) 10%硝酸銀溶液と20%飽和クロム酸カリウム溶液：カルサイト マグネサイト (赤橙~茶褐色) アラゴナイト (場合によってはスポット状に赤色)
- (6) 5%硫酸銅溶液：カルサイト アラゴナイト (明るい緑色) アンケライト (淡緑色) マグネサイト (淡青色) ドロマイト (ほとんど染色されないが まれに淡緑色)
- (7) 5%硫酸銅溶液とアンモニア水：カルサイト アラゴナイト (青緑色)
- (8) エオシナルコール溶液と25%水酸化カリウム溶液：マグネサイト 菱鉄鉱 (淡いバラ色)
- (9) 1%ジフェニルカルバジドアルコール溶液：ドロマイト マグネサイト (赤色)

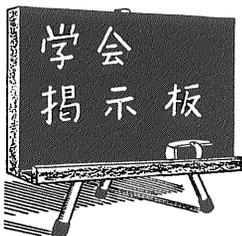
なお工業的な染色法として 白色大理石がおもに酸性染料によっていろいろな色に染色され 細工用 装飾用として使われている。貝殻などの染色と共に2~3の

特許が公告されている。

(筆者らは 技術部・鉱床部)

炭酸塩鉱物染色法のおもな文献
 有田忠雄(1950): 栃木県安蘇郡羽鶴山の苦灰岩(第2報)地質学雑誌 vol. 56, p. 445~453
 Dickson, J. A. D., (1966): Carbamate identification and genesis as revealed by staining. Jour. Sed. Petrol., vol. 36, p. 491~505
 Evamy, B. D. (1963): The application of a chemical staining technique to a study of dedolomitization, Sedimentology, vol. 2, p. 164~170
 Friedman, G. M. (1959): Identification of carbonate minerals by staining methods, Jour. Sed. Petrol., vol. 29, p. 87~97
 Hedberg, R. M. (1963): Dip determination in carbonate cores, Jour. Sed. Petrol., vol. 33, p. 680~693
 Henbest, L. G. (1931): The use of selective stains in paleontology. Jour. Paleontol., vol. 5, p. 355~364
 Keller, W. D., Moore, G. E. (1937): Staining drill cuttings for calcite-dolomite differentiation, Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull., vol. 21,

p. 949~951
 Lemberg, J. (1887): Zur mikroskopischen Untersuchung von calcit, Dolomit und Predazzit, Zeit. Deut. Geol. Gess., vol. 40, p. 357~359
 Mann, V. I. (1955): A spot test for dolomitic limestones, Jour. Sed. Petrol., vol. 25, p. 58~59
 Rodgers, J. (1940): Distinction between calcite and dolomite on polished surfaces. Am. Jour. Sci., vol. 238, p. 788~798
 高橋博・河田茂磨・五十嵐俊雄(1962): 石灰石-ドロマイトの染色試験法 石灰石 no. 77, p. 633~640
 Warne, S. St. J. (1962): A quick field or laboratory staining scheme for the differentiation of the major carbonate minerals, Jour. Sed. Petrol., vol. 32, p. 29~38
 Wolf, K. H., Easton, A. J., Warne, S. St. J. (1967): Techniques of examining and analyzing carbonate skeletons, minerals, and rocks. Developments in Sedimentology 9B, carbonate rocks Chapter 8, p. 259~272, Elsevier.
 Wolf, K. H., Warne, S. St. J., (1960): Remarks on the application of Friedman's staining methods. Jour. Sed. Petrol., vol. 30, p. 496~497



・日本分光学会

1. 昭和43年11月6日 (水)~8日(金)
2. 第4回応用スペクトロメトリー 東京討論会
3. 東京都立産業会館 (千代田区大手町1-2)
4. 応用物理学会・日本質量分析学会・

日本化学会・日本分光学会・日本分析化学会

5. 東京都渋谷区本町1-1-5 東京工業試験所内
 社団法人 日本分析化学会気付 東京討論会実行委員会 Tel. (03) 377-5211 (内線310)

・日本質量分析学会

- A. 1. 昭和43年11月4日(月)~5日(火)
2. 質量分析学会同位対比部会 研究討論会
3. 福岡市箱崎町 九州大学理学部大会議室
4. 質量分析学会
5. 東京都港区六本木7-22
 東京大学物性研究所 本田雅健 Tel (03) 402-6231
 福岡市箱崎町 九州大学理学部地質学教室
 山田 勝 Tel (092) 64-1101

- B. 1. 昭和44年9月8日~12日

2. 質量分析国際会議
3. 京都市左京区宝池

国立京都国際会館 Tel (075) 791-3111

4. 日本質量分析学会

5. 大阪府豊中市待兼山町 1-1
 大阪大学理学部物理学教室内
 質量分析国際会議事務局 緒方健一
 Tel (072) 761-1381 (内線2460)

・石炭科学会議

1. 昭和43年11月7日(木)~8日(金)
2. 第5回 石炭科学会議
3. 日本化学会講堂(千代田区駿河台1-5)
4. 石炭科学会議・燃料協会・日本化学会
5. 東京都銀座西4の5 燃料協会内 Tel (03) 361-3760

・日本海洋学会

1. 昭和43年11月19日(火)~23日(土)
2. 日本海洋学会 秋季大会
3. 舞鶴市二条海岸 京都府立 舞鶴労働セツルメント
4. 日本海洋学会
5. 舞鶴市長浜 京都大学農学部 水産学教室内
 日本海洋学会 秋季大会実行委員会
 電話 (07736) 2-5512

・日本化学会

1. 昭和44年3月31日(月)~4月8日(火)
2. 日本化学会第22年会および通常総会
3. サンケイ会館 科学技術館ほか
4. 日本化学会
5. 東京都千代田区神田駿河台1-5
 日本化学会第22年会係 電話 (03) 292-6161

[注] 1. 開催年月 2. 会合名 3. 会場
 4. 主催者 5. 連絡先(掲載順位は原稿到着順)