南部北上山地二疊紀登米スレート中の炭素質物質

藤貫 正*・片田 正人*・鈴木孝太郎**

(1974年7月18日 受理)

I. 緒 言

堆積岩中の炭素質物質の石墨化作用が進むのは、主として温度の上昇によるものと考えられている(LANDIS, 1971)。ところが宮城県登米町の上部二疊系登米スレート(第1図)は、熱変成岩ではないにもかかわらず、含まれる炭素質物質が、反射顕微鏡下でかなり強い反射を示している(第1図版)。したがって筆者らは、この炭素質物質の石墨化の程度を知る目的で、その化学的・物理的性質をしらべてみた。またこれと比較するために、岩手県住田町の下部二疊系坂本沢層の熱変成泥質岩中の、明瞭に石墨化の進んだ炭素質物質も検討してみた。

登米スレートは、泥質岩としては比較的少量の炭素質物質しか含んでいないし、炭素質物質は完全に石墨化が進んでいるわけではない。そのうえ黄鉄鉱や粘土鉱物などが随伴して晶出している。したがってこの炭素質物質の分離は予想外に困難であり、化学的・物理的処理を行なうに充分量の炭素質物質を得るのには多くの工夫が必要であ

った。

そこでこの報文では、まず従来あまり詳しい記述のない炭素質物質の分離方法を詳述し、炭素質物質の化学的・物理的性質を述べ、最後にその地質学的意義に言及した。

なおこの報文をまとめるにあたって、科学博物館橋本光男氏からは極めて重要な御教示をいただいた。また同博物館加藤 昭・オタゴ大学ランデイスの諸氏からも貴重な御助言をいただいた。また、各種実験などに際しては、地質調査所遠藤祐二・吉井守正・奥村公男・広川治牧 真一・西村富子の諸氏から多くの御援助をいただくことができた。ここに深く謝意を表する次第である。

II. 地質および岩石

いわゆる登米スレートは、二疊紀後期の登米相を構成する泥質岩である。登米相全体はほぼ泥質岩だけからなり、岩質は単調である。スレートの構成鉱物の変化も少なく、碎屑粒は斜長石>石英>黒雲母・白雲母であり、

第1図 登米スレートの分布と試料採取位置

* 地質調査所 ** 公害資源研究所

自生鉱物は緑泥石・絹雲母>硫化物・炭素質物質などである。そのほか不定量の方解石を含むことが多い。なお、炭素質物質以外の鉱物については、広渡ほか(1974)の研究がある。

問題の炭素質物質は、普遍的に認められるけれども鏡下では偏在していることがある。たとえば黄鉄鉱に伴っているのはその1例である(遠藤ほか, 1973; 第1図版A)。現在までに知られた18個の登米スレートのCO₂を除くCの分析値のうち、重量1%を越す試料は2個だけ(1.06, 1.20%)で、他はすべて1%ないしそれ以下であり、全試料平均値は0.72%である。比較のために示すと、長野県木曾山地6個、北上山地4個の、いずれもチャート質のものを除外した熱変成作用を受けていない古生層のCの平均がそれぞれ1.55%と0.80%である(KATADA *et al.*, 1964; 片田ほか, 1971)。これらの値からみると、登米スレートには普通量の炭素質物質しか含まれていないことがわかる。

検討した岩石試料の採取地点(第1図)と岩質は次の通りである。

KT 143A, 203D 採取地点: 宮城県登米郡登米町北沢鉾^{なとぎ}低沢; 北沢層 (小貫, 1968)。岩質: シルト質粘土岩。

KT 251 採取地点: 登米町北沢ナライ沢; ナライ沢層。試料 KT 143A より約 700m下位層。岩質: シルト岩。

構成鉱物は3試料ともこの項の最初に示した鉱物とほぼ同様である。方解石はいずれも微量である。鉄鉱物の

種類は、試料 KT 143A のほとんどが黄鉄鉱であり、量も比較的多く、容量約1%である。KT 203D の鉄鉱物もほとんどが黄鉄鉱、KT 251 は、磁硫鉄鉱>黄鉄鉱・チタン鉄鉱である。KT 143A の化学組成は第1表のようである。緑泥石と斜長石が多いため、FeO と Na₂O が泥質岩としては比較的多い。

KT 1004 採取地点: 岩手県気仙沼郡住田町高瀬長桂寺西方; 坂本沢層。岩質: クロリトイドホルンフェルスに伴う炭素質物質密集層。坂本沢層にはこのような炭素質物質に富む岩石が他地域にも発達し、一部は石墨鉱床として採掘されたことがある。

III. 炭素質物質の分離

堆積岩中の炭素質物質は、一般にケロゲンとも呼ばれ、石油貯留岩・根源岩などを対象として分離定量がしばしば行なわれている。

炭素質物質の分離法については SAXBY (1970a) がまとめているが、一般にはふっ化水素酸でけい酸塩を分解し、さらに黄鉄鉱を種々な還元剤で溶解して分離する化学的方法が行なわれている。この方法では、炭素質物質含有量が少ない場合には多量の試料を処理しなければならず、ふっ化水素酸処理を完全に行なうには多くの時間と労力を必要とする。FORSMAN (1963) によると、重液などによる物理的方法は、炭素質物質の存在状態が非常に微粒のためほとんど効果的でないという。わが国では IZAWA (1968) が炭素質物質に関するすぐれた研究を行ない、分離方法に浮遊選鉱法を採用している。しかし、分離方法の詳細は述べられておらず、用いられた岩石試料は、珪化木や強く石墨化した炭素質物質を含む結晶片岩などで、これらは比較的分離が容易な試料のように思われる。また黄鉄鉱の分離方法には触れられていない。

筆者らは、登米スレートの3試料に関しては、石墨化があまり進んでおらず、比較的少量しか含まれておらず、しかも分離困難な黄鉄鉱を伴っている炭素質物質の分離を試みたのであるが、この分離は2つの段階に分けられる。すなわち、第1段階は浮遊選鉱法による濃縮であり、第2段階は化学処理である。その結果、以下に述べるような好結果を得ることができた。

III. 1 浮遊選鉱法による濃縮

黒鉛の自然浮遊度* はほぼ100%で極めて大きい。堆積岩中の炭素質物質の場合はごく微細に粘土鉱物などと密着した状態(片刃)で存在しているため(たとえば

第1表 試料 KT 143 の化学成分

	KT143A
SiO ₂	60.05
TiO ₂	0.66
Al ₂ O ₃	18.07
Fe ₂ O ₃	1.08
FeO	5.24
MnO	0.07
MgO	2.56
CaO	0.92
Na ₂ O	2.33
K ₂ O	2.76
P ₂ O ₅	0.27
H ₂ O+	3.99
H ₂ O-	0.40
C	0.73
CO ₂	0.09
S	0.22
Fe	0.19
Total	99.63

分析: 大森えい・大森貞子

* 浮遊剤を用いずに水中で浮遊を行なったとき、浮き易さの度合を示すもので、通常供給重量に対する浮上重量の百分率で表わす。

第2図 炭素質物質浮遊選鉱のフローシート

第3図 浮選における各段階の炭素濃度変化

第1図版B), 自然浮遊度は非常に小さい。

80メッシュ以下に粉砕した試料を, 鋼鉄製ボールミルに入れ, 試料と同重量の水を加えてさらに 20 分間摩砕したのち, 機械かくはんと空気吹込み併用式のアジテア型浮選機で浮選を行なった。使用した試料は 300 g である。浮選剤としては, 最初のコンディショニング時に, 捕集剤としてオレイン酸を 20mg/kg, 起泡剤としてデュボン社 B-23 (60~70%ヘプチルアルコール) を 40mg/kg, 粘土・石英の分散剤としてけい酸ナトリウムを 500 mg/kg の割合で加えた。2 回目のコンディショニング時には B-23 のみを 40mg/kg の割合で加えた。

フローシートを第2図に示す。

このようにして得られた精鉱 (C₃, 2.8~3.9 g), 中間鉱 (M₁, M₂) および尾鉱 (T) はブッフネル漏斗で吸引濾過し, じゅうぶん水洗後 100°C の空気浴中で乾燥させ, 柳本製 CHN コーダー MT500S 型で元素分析を行なった。

第2図のフローシートにしたがって浮選を行なった際の各試料の炭素濃度変化を第3図に示す。ただし, 試料 KT143A は, 100 メッシュ以下に粉砕したものをを用い, さらにもう 1 回クリーニングの操作を行なった。

この浮選の結果, 原試料で 0.7% 程度の炭素は 30 倍以上の 21~25% に濃縮でき, C の回収率は 32~44%

であった。100 メッシュ以下に粉砕した試料 KT143A の場合は, クリーニング操作を 1 回追加したにもかかわらず, 最終濃度は 23.47% にしか至らなかった。一般に黒鉛の浮遊選鉱の場合, 原試料は細かい方が効果的と言われているが (山本, 1950), 登米スレートのように絹雲母・緑泥石の多い試料の場合はこれらの粘土鉱物も浮きやすいため, あまり粒度を細かくしても浮選効果は上がらないのではないと思われる。

炭素質物質以外他鉱物のうち, 石英・は浮選によって減少する傾向があるが, 黄鉄鉱・絹雲母・緑泥石は濃集する傾向が認められた。しかし, 原試料の炭素含有量の 30 倍以上に濃縮することができるので, 第2段階の化学処理には従来法の場合の 1/30 以下の試料量でじゅうぶん目的を達することが可能である。

III. 2 化学処理による分離

化学処理による分離は, i) 塩酸による炭酸塩などの分離, ii) ふっ化水素酸によるけい酸塩の分離, iii) 酸化または還元剤による硫化物 (黄鉄鉱) の分離, に大別される。

炭酸塩鉱物の分離は試料に塩酸を加えて加温し, けい酸塩鉱物の分離は試料にふっ化水素酸を加えて加温し, それぞれ濾過または遠心分離する。

硫化鉱物の分離方法は, McIVER (1967), ROBINSON

(1969), SAXBY (1970b) などによって種々な方法が報告されている. SMITH *et al.* (1967) は, ふっ化水素酸-塩酸処理したのち塩化亜鉛溶液 (比重 1.6) で重液分離を試みているが, 一般には 亜鉛-塩酸・リチウムアルミニウム水素化物・ナトリウムほう素水素化物などを加えて発生期の水素で還元して溶解する方法か, 硝酸などを加えて酸化溶解する方法が行なわれている.

筆者らは, 塩酸とふっ化水素酸を加えてけい酸塩鉱物を分解し, 遠心分離したのち, McIVER (1967) の推奨している, ナトリウムほう素水素化物 (NaBH_4) で硫化物を溶解して分離する方法を行なった.

すなわち, 浮選によって濃縮した試料 (C_3 または C_4) 約 2 g を白金ざらまたはテフロンビーカーにとり, 塩酸 (1+1) 5 ml を加えて水浴上で加温する. つぎにふっ化水素酸 (46%) 10 ml を加えて加温を続け, 1~2 ml に濃縮したのち, さらにふっ化水素酸 10 ml を加えて加温する. 1~2 ml に濃縮したのち, 塩酸 (1+3) 20 ml を加え, 加温して遠心分離する. そして温塩酸 (1+3) 10 ml ずつを加え 3 回洗浄する. 3 回行なうことにより, ふっ化水素酸処理によって生ずるふっ化物はほとんど残らずに洗浄される. 沈殿はビーカー (100 ml) に移し入れ, ナトリウムほう素水素化物 2 g を加え, 時計ざらでおおって水浴上に約 2 時間放置する. ふたたびナトリウムほう素水素化物 1 g を加え, 水浴上に約 1 時間放置する. 塩酸 (1+3) を滴加して過剰のナトリウムほう素水素化物を分解し, ガラス濾過器で濾過し, 温塩酸 (1+20) で数回洗浄する. 沈殿を水でもとのビーカーに洗い移し, 塩酸 (1+3) 20 ml を加え, 時計ざらでおおって約 5 分間静かに煮沸する. ふたたびもとのガラス濾過器で濾過し, はじめ温塩酸 (1+20) で数回洗浄したのち, 沈殿の一部をとって X 線回折によって黄鉄鉱の存否をチェックする. もし黄鉄鉱が検出された場合は沈殿をもとのビーカーに洗い戻し, ナトリウムほう素水素化物 2 g 添加以降の操作を繰り返す. 黄鉄鉱が検出されない場合には, 温水で, 洗液に塩素イオンが認められなくなるまで完全に洗浄する. そしてガラス濾過器のまま空気浴に入れ, 105°C で乾燥する.

以上は比較的石墨化の進んでいない登米スレートの 3 試料の分離法であるが, 石墨化の進んでいる試料 KT 1004 (黄鉄鉱はほとんど伴わない) の場合は, 試料約 2 g を前記と同様塩酸 (1+1) とふっ化水素酸 (46%) で処理して 1~2 ml に濃縮したのち, 温塩酸 (1+3) 10 ml ずつを加えて 3 回遠心分離する. 最後に温水で数回遠心分離し, 105°C で乾燥する.

第 2 表 最終精製物質の元素分析

	C (%)	H (%)	N (%)	C/N
KT 143A	90.20	1.77	0.70	129
KT 203D	90.75	1.79	0.71	128
KT 251	89.23	1.84	0.65	137

IV. 炭素質物質の化学的・物理的性質

IV 1. 化学的性質

以上のような方法で分離した登米スレート KT143A, 203D, 251 の炭素質物質を柳本製 CHN コーダー MT 500 S 型で元素分析を行なった. 結果を第 2 表に示す.

SAXBY (1970b) は, 塩酸・ふっ化水素酸・ナトリウムほう素水素化物などと反応する多くの官能基・分子をまとめて明らかにしている. これによると, 今回の化学的処理法で得られた炭素質物質が, 原試料中に存在する形と全く同じとはいいきれないが, 炭素含有率は約 90 %, 水素約 2 %, 窒素約 0.7% で, かなり石墨化の進んだ状態にあるものと考えられる.

C/N は, 頁岩については沢山のデータがあるが, 軽度ながら変成作用を受けたスレートについてはあまり測定例が多くない. FORSMAN (1963) は, C/N 比は地質時代などの諸条件とあまり関係がないことを指摘しているが, 今回の結果はいずれも 100 以上で, 一般の頁岩の値よりも大きい.

なおこれらの炭素質物質の赤外線吸収スペクトルを測定したけれども, いずれも明確にラジカルと判定できるようなピークは認められなかった.

IV. 2 物理的性質

無反射石英板上に定向性になるべくつけないように塗布して求めた炭素質物質粉末の X 線回折図を第 4 図に示す. 登米スレートの試料 KT143A, 203D, 251 では, $2\theta=25.5^\circ$ 付近を頂点とする非対称で極めてブロードな回折線と, $2\theta=26.4^\circ\sim 26.7^\circ$ 付近のシャープな 002 の回折線が重なっている. 図には試料 KT251 の例だけを示したが, KT143A, 203D の例でも全体的には類似の回折図を示している. ただし KT143A のブロードの回折線の強度が比較的弱い. 試料 KT1004 にはブロードの回折線は存在せず, シャープなものだけである. ブロードに回折するものは, LANDIS (1971) が graphite- d_2 と呼んだものであり, KT143A, 203D, 251 のシャープなものは, graphite- d_1 と呼んだものにほぼ相当する. 試料 KT1004 は fully ordered graphite である.

シャープな回折線をさらに詳細に検討した結果は第 3

第4図 炭素質物質のX線回折図

第3表 炭素質物質の回折線

	2θ ($\pm 0.02^\circ$)	d (Å) (± 0.003 Å)	I_0
KT 143A	26.66	3.341	m
KT 203D	26.39	3.374	w
	26.50	3.361	w
KT 251	26.38	3.376	w
KT 1004	26.49	3.362	s

使用X線: $\text{CuK}\alpha_1$, Ni フィルター, スリット: Div 1°, Rec 0.3mm, スケーラー: 400cps, 時定数: 4秒, ゴニオメーター速度: $0.5^\circ/\text{min}$, チャート紙速度: 1cm/min, w: 弱, m: 中, s: 強.

表に示される。実験方法は「標準試料付回折ホルダー」を利用し、まず粉末試料をホルダーに充分圧着して結晶に定向性をつける。内部標準の石英回折線は $10\bar{1}0$ および $11\bar{2}0$ を用いた。炭素質物質の 002 と石英の $10\bar{1}1$ の回折線はごく接近しているため、この近傍の区間では石英の回折線を消すために、ホルダーの石英部分をガラス板でおおい、その間もゴニオメーターを停止することなく作動させた。回折線の相対的強度を比較すると、KT 203D, 251 に比べて、KT143A の強度は数倍～10倍、KT1004 は数 10 倍である。

以上を補足する事実を列挙すると、i) 試料 203D には、 d 値の異なる 2 本の近接した回折線が区別される。
ii) 全体として、 $d \approx 3.34 \text{ Å}$, 3.36 Å , 3.375 Å の 3 ヶ

ループの回折線が識別される。そして d 値の小さな回折線ほどシャープである。iii) 熱変成岩ではない KT143A, 203D, 251 の 3 者のうちでは、相対強度 (I_0) の比較的強い KT143A は他のものより d 値が小さい。熱変成岩である KT1004 は、強度は最も強いが d 値は必ずしも小さくない。iv) 試料 KT203D, 251 は岩石を 80 メッシュ以下に、KT143A は 100 メッシュ以下に細粉したものであるが、Ⅲ. 2 項の化学処理による分離の際、溶液に対して自然浮遊度の大きなものと小さなものとが認められた。とくに KT143A の場合が顕著であった。そしてガラス濾過器で濾過する際に、常に浮遊度の小さいものは「下方」に、大きいものは「上方」に自然に分かれた。この「上方」のものは、シャープな回折線の炭素質物質を多く含んでいる。また「下方」のものについて、化学分析をした際に同時に灰分の定量を試みたが、空气中 1100°C で強熱しても完全に灰化しない黒色残留物が点々と認められた。この残留物もシャープな回折線の炭素質物質であろう。このような諸事実は、80～100 メッシュの粉碎では、石墨化の進んだ部分と進んでいない部分が、一部片刃の状態で存在することを示唆している。

V. 地質学的考察

今まで述べてきた炭素質物質が形成された地質学的条件を考えてみよう。晶出(再結晶)時は白亜紀のいわゆる大島造山期、つまり古生層が変成作用をうけてスレートに変化し、多くの花崗岩類が貫入した時期とみてよい。

試料 1004 は LANDIS (1971) の fully ordered graphite であるが、この岩石は気仙川花崗岩貫入の影響で生じた熱変成岩である。この岩石には黒雲母は晶出していないけれども、東方を流れる気仙川の東岸には黒雲母ホルンフェルスが露出している(気仙川花崗岩は気仙川から 2 km 東方の山地に露出する)。この炭素質物質が石墨化した主要原因は温度上昇によるものであろう。

はっきりした熱変成作用をうけていない登米スレートの 3 試料を地質学的に比較すると興味のある事実が判明する。すでに述べたように KT143A, 203A は同一地層からの試料であり、KT251 は約 700m 下位層からの試料である。前 2 者は同一地層、ほぼ同一地点の試料にもかかわらず、回折線の数・強度・シャープさの程度などが異なり、いろいろな意味における石墨化の程度が違っている。また KT251 は前 2 者の一部と異なるところがない。要するに、登米スレートの 3 試料には、試料毎の物理的性質の差が認められる。しかし地層別の系統的差

異ははっきりしないらしい。

ここで試料採取地点の登米スレートの温度条件を推定してみよう。ここでは花崗岩類など貫入岩体の熱的影響を受けた証拠はない。したがって、温度条件の第一近似は、当時の地温勾配からの推定である。登米地区の堆積岩の当時の厚さを、小貫 (1968)・村田 (1973)・滝沢ほか (1974) などから推定してみると、問題の試料採取地点より上位をおおっていた砕屑岩類 (登米層および中生層) は厚さ 4,000m を越すことはなかったであろう。この場合、地温勾配を $5^{\circ}\text{C}/100\text{m}$ と大きく見積っても温度は 200°C 位にしかならない。この値は、LANDIS (1971) の graphite- d_1 の安定領域の推定値 300°C 以上よりかなり低い値である。それはおそらく下部白亜紀の花崗岩類の存在を無視したからである。片田 (1974) は北上山地の花崗岩類を概観した際に、花崗岩類とそれに先だって活動した火山岩類との伴関係をしらべ、登米地区周辺の花崗岩類も火山岩を伴っていた可能性があることを推定した。そこで登米町で、その火山岩類がもし 2,000m ほどの厚さがあれば LANDIS の推定した温度に達することは可能である。

しかしながら、上記の記述から暗示されるように、このような温度を 300°C にあげる推定には、いささか無理に思われる仮定を伴っている。このような無理な推定と、前項で述べた試料毎の石墨化の程度の差をあわせ考えると、これらの石墨化には温度条件以外にも原因がありそうに思える。

炭素質物質が石墨化する際には、炭化水素・炭酸ガス・水などが放出されるであろうから、各ステージの石墨間の平衡温度や石墨化の速度には、これらガス体の岩石内における圧力が関係したものと思われる。そしてガス体の圧力には、岩石内の割れ目などガス体の通路の多少が影響しているはずである。古くから知られているように、登米スレートの、変成作用に伴う劈開の発達はいわめて顕著である。そして劈開形成時に岩石内に差動運動があったことが鏡下で普遍的かつ明瞭に認められる。したがってこの劈開面の発達が比較的低い温度での石墨化を促進したものと考えることが可能である。また劈開発達の程度は場所毎で異なっている。したがって、詳細にみた場合の石墨化の程度の差は、劈開の発達の差によるものと考えることができよう。

なお、今回の登米スレートの試料採取地点ないしその付近には、細粒の泥質岩以外はほとんど露出していないため、鉱物学的に、スレートが形成された際の変成相の種類を正確に知ることはできなかった。

文 献

- 遠藤祐二・片田正人・佐々木昭 (1973), 北上山地の二疊紀登米層中の黄鉄鉱. 地質調月, vol. 24, p. 113—121.
- FORSMAN, J. P. (1963), Geochemistry of kerogen, in BREGER, I. A. (ed.), "Organic geochemistry", p. 148—182, Pergamon press.
- 広渡文利・片山信夫 (1974), EPMA による登米スレートおよび那智黒泥岩の鉱物組成の検討. 九州大学理研報, vol. 11, p. 311—319.
- IZAWA, E. (1968), Carbonaceous matter in some metamorphic rocks in Japan. *Jour. Geol. Soc. Japan*, vol. 74, p. 427—432.
- KATADA, M., ISOMI, H., OMORI, E. and YAMADA, T. (1964), Chemical composition of Paleozoic rocks from northern Kiso district and of Toyoma clayslates in Kitakami Mountainland: Supplement, carbon and carbon dioxide. *Jour. Japan. Assoc. Min. Pet. Econ. Geol.*, vol. 52, p. 217—221.
- 片田正人・磯見 博・大森えい (1971), 北部北上帯古生層の砂岩とスレート (予報). 岩鉱, vol. 65, p. 129—143.
- 片田正人 (1974), 南部北上山地の花崗岩類, および全北上山地花崗岩類の分帯区分 (北上山地の白亜紀花崗岩類, 第 VI 章). 地質調報, no. 251, p. 121—133.
- LANDIS, C. A. (1971), Graphitization of dispersed carbonaceous material in metamorphic rocks. *Contr. Mineral. and Petrol.*, vol. 30, p. 34—45.
- McIVER, R. D. (1967), Composition of kerogen-clue to its role in the origin of petroleum, in "7th world petroleum congress proceedings", vol. 2, p. 25—36.
- 村田正文 (1973), 東北日本における中生代地殻変動の構造地質学的研究 その 1. 稲井層群基底の不整合 (予報). 総合研究 (A), 東北地方における第三紀地殻変動に関する構造地質学的研究, 昭和 47 年度報告, p. 33—37.
- 小貫義男 (1969), 北上山地地質誌. 東北大地質古生物研報, no. 69, p. 1—239.
- ROBINSON, W. E. (1969), Isolation procedures for kerogens and associated soluble organic materials, in EGLINTON, G. and MURPHY, M. T. (eds.), "Organic geochemistry—methods and results—", p. 181—195, Springer-Verlag.
- SAXBY, J. D. (1970a), Isolation of kerogen in sediments by chemical methods. *Chem. Geol.*, vol. 6, p. 173—184.
- SAXBY, J. D. (1970b), Technique for the isolation of kerogen from sulfide ores. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 34, p. 1317—1326.
- SMITH, J. P. and YOUNG, N. B. (1967), Organic composition of Kentucky's New Albany shales: Determination and uses. *Chem. Geol.*, vol. 2, p. 147—156.

滝沢文教・一色直記・片田正人(1974), 地域地質研究
報告 (5 万分の 1 地質図幅), 金華山地域の地質. 地
質調査所.

山本勇次 (1950), 北海道音調津鉱山産黒鉛鉱の浮選試
験. 鉱業技術試験所報告, no. 3, 14p.

Carbonaceous Matter in Permian Slates from the Southern Kitakami Mountains

Tadashi FUJINUKI, Masato KATADA and Kohtaro SUZUKI

(Abstract)

This paper describes the method of separation of the carbonaceous matter in the slates from the Permian Toyoma Formation in the southern Kitakami Mountains, north-east Japan, and discusses the chemical and physical properties of the carbonaceous matter.

The argillaceous rock studied is converted into slate, but suffered no contact metamorphism. The carbon contents in the collected samples are mostly less than 1 percent, averaging 0.72 percent.

The separation of the carbonaceous matter was carried out in two steps. In the first step, the floatation of pulverized sample (80 mesh under) was done by the Agitair floatation machine, and at the same time some reagents were added, that is, oleinic acid as a collector, Du Pont B-23 (heptyl alcohol 60 to 70 volume percent) as a frother, and sodium silicate as a depressant for clay minerals and quartz. Moreover, in order to increase the content of carbon, cleaning was done three times. The carbon content of the carbonaceous matter separated in this process reached

23 to 25 weight percent.

In the second step, the separated carbonaceous matter was treated with hydrofluoric acid, and some fluorides derived from the decomposed clay minerals by hydrofluoric acid were separated centrifugally with hot dilute hydrochloric acid. Then, sodium borohydride was added to decompose pyrite. The chemical composition of the concentrated carbonaceous matter obtained by the above treatments is C : 90%, H : 2%, and N : 0.7%.

The X-ray diffraction pattern of the concentrated carbonaceous matter shows the composition of a broad and skew peak and one or two sharp peaks of 002 reflection. Three d-values of the sharp peaks were discriminated, i.e. nearly 3.34, 3.36 and 3.37 Å. This carbonaceous matter showing the sharp peak is identical with the graphite-d₁ which is stable at temperatures higher than 300°C according to LANDIS (1971). However, it is estimated from the stratigraphical considerations that the graphitization in the slates of the Toyoma Formation has progressed at a relatively low temperature.

図版説明

第 I 図版 炭素質物質の反射顕微鏡写真

- A 黄鉄鉱に伴って密集している炭素質物質
暗色の諸鉱物は珪酸塩鉱物. 明色の鉱物は黄鉄鉱. 灰色の鉱物が炭素質物質.
- B 縞模様を示す炭素質物質
砂質岩中に見られた比較的大型の炭素質物質. 暗色部は, EPMA の定性分析によると Al, Fe を含む鉱物であるから, 緑泥石であろう.

A

B