火成岩の風化に関する研究 (第 16 報) 安山岩の風化 (3)

原 田 光 (鳥取大学学芸学部)

昭和 28 年 7 月 29 日 受理

Studies on the Weathering of Igneous Rocks. Part 16. On the Weathering of Andesite (3)

By Mitsuru HARADA (Department of Liberal Arts, Tottori-University)

I. 試料 鳥取県西伯郡大幡村に於て黒雲母角閃石安山岩とその風化物を採集した。この附近は火山灰で被われているか又はその影響を受けている故、純粋に本岩から生じた表層土を採集することは困難である。本例に於ては次に記す如き新鮮岩石と、これより風化して生じたものであることの確実である風化岩及び褐色層を試料に供した。採集地に近い大山村の年平均気温は 13.6°, 年雨量は 2189.6 mm である。[I] 新鮮岩 極く淡い紅色を帯びた灰色粗粒の石基中に粗粒の斜長石、黒色柱状の普通角閃石と少量の六角板状の黒雲母が散在し、なお少量の石英粒子と紫蘇輝石が存在する。斜長石は劈開がよく発達して破碎され易い。[II] 風化岩 これは新鮮岩とは明瞭な境を以て接し、なお硬く、崩壊することなく、母岩の組織明かに認められ、その石基は多少褪色して淡灰色となり、斜長石は白色不透明となり、黒雲母は金色の雲母に変化しているが、角閃石は風化され難く殆んど新鮮状態を保っている。石基は新鮮岩よりも一層粗となり、多少多孔質の感を与える。厚さ 15 cm。[III] 淡褐色層 これは下層土の下部に相当する部分で、淡褐色の壤土。酸化鉄により少し汚染された白色を呈する斜長石の分解物が認められ、角閃石は殆んど新鮮状態にあり、黒雲母は極く淡い金色を呈しているが未だ余り主軸の方向に膨張していない。層の厚さ 30 cm。腐植の含量 1.2%。

II. 全体分析 各試料の全体分析結果及び NIGGLI 値は Table 147 に示す通りである。

Table 147. Total Analyses and NIGGLI's Values of Biotite Hornblende Andesite and of its Weathering Products

	Total Analyses (%)				NIGGLI's Values		
	Fresh rock	Weathered rock	Light brown horizon		[I]	[II]	[III]
	[I]	[II]	[III]				
SiO ₂	67.32	65.01	52.19	si	270.0	255.7	184.8
Al ₂ O ₃	17.43	20.60	26.06	al	41.2	47.7	54.3
Fe ₂ O ₃	1.84	3.89	5.02	fm	21.2	20.0	21.9
FeO	2.00	—	—	c	19.2	15.3	14.2
MnO	0.20	0.21	0.26	alk	18.4	17.0	9.6
MgO	1.37	1.36	1.46	ti	0.9	1.1	1.0
CaO	4.46	3.62	3.72	p	0.3	0.3	0.3
Na ₂ O	4.31	4.02	2.43	so ₃	1.2	1.0	3.0
K ₂ O	0.67	0.66	0.56	h	13.0	19.4	92.9
TiO ₂	0.28	0.35	0.37	f	13.0	12.1	14.2
P ₂ O ₅	0.20	0.18	0.22	m	8.2	7.9	7.7
SO ₃	0.05	0.04	0.14	k	0.09	0.10	0.13
H ₂ O ⁺	0.15	1.48	7.87	m/c	0.43	0.52	0.54
Total	100.28	101.42	100.30	si/al	6.55	5.34	3.40
				(c+alk)/al	0.91	0.67	0.25

SiO₂ の含量は新鮮岩に比し風化岩に於ては未だ余り減少しないが、淡褐色層に於てかなり減少し、Al₂O₃ と Fe₂O₃ は風化の進行と共にかなり増加するが、MgO、CaO、Na₂O 等の流脱は十分に進まず、淡褐色層に於てなお多量に残存し、未風化鉱物がかなり多く存在することを示している。風化の進行に従い NIGGLI 値の中 si は次第に減少し、al は次第に増加し、fm は大差なく、c と alk はかなり減少し、特に alk の方減少度大である。これは Ca は分解し易い斜長石と分解し難く殆んど新鮮状態に残存する角閃石の両方に含まれているが、アルカリの大部分は斜長石中に存在するためである。h は淡褐色層に於て著しく増加し、f と m は各試料に於て大差ない。k は上層に於て増加し、Na は K よりも流亡度大きいこと、m/c も風化により増加し、Ca は Mg よりも流亡し易いことを示している。si/al、(c+alk)/al は連続的に減少している。

III. 塩酸及び硫酸処理 塩酸及び硫酸処理結果は Table 148 に示す通りである。

試料中の塩酸可分解部分は珪酸、礬土及び酸化鉄を主成分とし、塩基の含量は甚だ少く、0.1% 以上のものは Na₂O と MgO だけであり、主に風化によつて生じた風化複合体から成ることが認められる。この塩酸可分解部

Table 148. Acid Treatments of the Weathering Products of Biotite Hornblende Andesite. (% is calculated to moisture- and humus-free matter = 100)

	Analyses of HCl Extracts		Analyses of H ₂ SO ₄ Extracts		Constituents not decomposed by H ₂ SO ₄	
	Weathered rock [II]	Light brown horizon [III]	[II]	[III]	[II]	[III]
SiO ₂	2.000	10.572	0.088	0.791	62.92	40.83
Al ₂ O ₃	2.403	13.940	0.050	0.579	18.15	11.54
Fe ₂ O ₃	1.480	2.690	0.008	0.020	2.40	2.31
MnO	0.108	0.232	—	—	—	—
MgO	0.329	0.615	0.009	0.127	1.03	0.72
CaO	0.063	0.077	0.008	0.077	3.55	3.59
Na ₂ O	0.143	0.198	0.010	0.088	3.87	2.14
K ₂ O	0.034	0.103	0.017	0.016	0.61	0.44
TiO ₂	0.191	0.280	0.140	0.056	0.02	0.03
P ₂ O ₅	0.068	0.098	—	—	—	—
SO ₃	0.039	0.131	—	—	—	—
Total	6.858	28.936	0.330	1.754	92.55	61.60

分は風化岩に於ては 6.86, 淡褐色層に於ては風化岩よりも著しく増加して 28.94% となつてゐるが, 硫酸可分解部分の量は甚だしく, 風化岩に於ては僅かに 0.33%, 淡褐色層に於ては 1.75% に過ぎない。塩酸可分解部分は風化の初期から生じ次第に増加するが, 硫酸可分解部分は風化過程のかなり後期に於て増加し始めることが認められる。硫酸不分解の成分から風化岩及び淡褐色層中になお多量の未風化鉱物の存在が明かである。淡褐色層の硫酸処理残渣中には殆んど新鮮状態の角閃石及び石英粒

子が存在する。

IV. アルカリ溶液処理 各試料のアルカリ溶液処理結果は Table 149 の通りである。5% KOH 溶液処理に於ては試料 1 g に対する 5% KOH 溶液は GEDROIZ 氏法⁽¹⁾ や STEBUTT 氏法⁽²⁾ よりも割合を増加して

Table 149. SiO₂ and Al₂O₃ in the Alkali Solution Extracts of the Weathering Products of Biotite Hornblende Andesite. (% moisture- and humus-free basis)

	Soluble in 10% Na ₂ CO ₃ Solution			Soluble in 5% KOH Solution		
	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
Weathered rock	0.102	0.901	0.19	1.122	1.534	1.24
Light brown horizon	0.092	1.505	0.08	7.840	10.615	1.25

び Al₂O₃ の量は 10% Na₂CO₃ 溶液の場合に比し甚だ多い。これについては別に記す機会があると思う。

V. 遊離酸化鉄 蓆酸蓆酸カリ光浴法による供試風化産物中の遊離酸化鉄の含量は Table 150 に示す通りである。

Table 150. Free Iron Oxide in the Weathering Products of Biotite Hornblende Andesite. (% moisture- and humus-free basis)

	Free Fe ₂ O ₃ (%)				T × 100 Fe ₂ O ₃ sol. in HCl	H H+L
	Hematitic (H)	Limonitic (L)	Total (T)	T-(H+L)		
Weathered rock	0.202	0.504	1.000	0.294	37.5	0.25
Light brown horizon	0.551	0.521	1.720	0.648	63.7	0.47

することが認められる。

VI. 風化複合体 前記の分析結果から求めた風化複合体の含量及び組成は Table 151 に示す通りである。

Table 151. Weathering Complexes and Clay Minerals in the Weathering Products of Biotite Hornblende Andesite. (% moisture- and humus-free basis)

	Complex A ₁				Complex A ₂				
	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Total (%)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Total (%)	SiO ₂ /R ₂ O ₃
Weathered rock	0.880	0.951	1.831	1.57	1.018	0.551	0.480	2.049	2.03
Light brown horizon	5.402	9.243	14.645	0.58	5.078	3.192	0.970	9.240	2.26

120 cc を用いた。

供試風化産物中には 10% Na₂CO₃ 溶液に可溶の SiO₂ は甚だしく約 0.1% に過ぎないが, Al₂O₃ は 0.9~1.5% あり, 1% 内外の遊離礬土の存在が考えられる。5% KOH 可溶の SiO₂ 及

風化の進まない部分には褐鉄鉱質酸化物の量は赤鉄鉱質のものよりも多いが, 風化が進めば褐鉄鉱質物が減少し, 赤鉄鉱質物が増加することと並に塩酸可溶の酸化鉄に対する遊離酸化鉄の割合は風化の進行と共に増加

	Complex B				Proportion of Complexes			Clay Mineral *
	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Total (%)	SiO ₂ / R ₂ O ₃	A ₁	A ₂	B
Weathered rock	0.088	0.050	0.008	0.146	2.49	45.5	50.9	3.6
Light brown horizon	0.791	0.579	0.020	1.390	2.22	57.9	36.6	5.5

* H=Halloysite, K=Kaolinite, () = very small amount

供試風化岩中には少量の複合体 A₁ (1.83%) と複合体 A₂ (2.05%) が含まれているが、複合体 B は極少量 (0.15%) 存在するに過ぎず、褐色層に於ては複合体 A₁ 14.65, 複合体 A₂ 9.24% に対し複合体 B は僅かに 1.39% であつて、本岩の風化に於ては先ず主として複合体 A₁ と複合体 A₂ を生じ、特に複合体 A₁ の生成多く、複合体 B の生成は風化の初期に見ること甚だしく、後期に行われることが認められる。風化によつて多量の風化複合体 A₁ を生成することは本岩風化の著しい特徴である。この複合体 A₁ は弱酸に対する溶解度や珪礬比からアロファン質物と考えられる。かように風化によつて多量のアロファン質物を生成する特徴は本岩と同一岩質の火山灰や粗粒の溶岩質抛出品に由来した火山性土壌にも顕著である⁽³⁾⁽⁴⁾。少量の複合体 A₂ を含み複合体 B の含量甚だしい風化岩にはハロイサイトの呈色反応があるが、カオリナイトの反応は明かでなく、複合体 A₂ と複合体 B を含む淡褐色層にはハロイサイトとカオリナイトの呈色反応がある。山陰地方に於て供試黒雲母角閃石安山岩よりも時代の古い既報の花崗岩、石英粗面岩、輝石安山岩、玄武岩等が風化する時、多量のアロファン質物の生成は見られない。本研究に於ては表層土についての実験を欠くが、本安山岩中の角閃石以外の珪酸塩鉱物及び石基の部分が非常に分解し易く、本岩からの土壌生成には母質物の影響即ち内的因子の作用甚だ強く、アロファン質物を含み珪礬比の小なる土壌、即ち一種の岩石的土壌が生成されることが認められる。これは前記の如く火山性土壌に於ても認められる所で土壌分類上考慮すべき重要な点であると思われる。

VII. 酸度、交換性塩基及び飽和度 供試風化物の酸度、交換性塩基及び塩基飽和度は Table 152 に示す通りである。

Table 152. Acidity, Exchangeable Bases, and Degree of Base Saturation of Weathered Biotite Hornblende Andesite and Light Brown Soil.

	pH	Acidity		Exchangeable Bases (me in 100 g)					Degree of Saturation (Kappen)
		Exchange y ₁	Hydrolytic y ₁	Ca	Mg	K	Na	Total	
Weathered rock	6.5	1.00	10.10	4.00	2.49	0.51	1.40	8.40	56.11
Light brown soil	5.2	2.80	90.80	2.20	1.29	0.91	2.23	6.63	10.10

供試風化岩は十分に風化進んでいないため交換性塩基の含量余り多い方ではないが、飽和度大である。淡褐色層土壌は交換性塩基に乏しく、全交換性塩基に対する交換性 Ca の割合も小さく 33.2% である。各試料の加水分解酸度は甚だ大で、交換酸度の 10~32.4 倍となつている。かように交換酸度と加水分解酸度の差の大なることはアロファン質物の多い火山性土壌にも見られ、加水分解酸度はアロファン質物に関係するように思われる。

VIII. 黒雲母角閃石安山岩粘土 供試風化岩及び土壌から分離した粘土の分析結果は Table 152 に示す通りである。

Table 152. Analyses of the Clays separated from Weathered Biotite Hornblende Andesite and Light Brown Soil. (% moisture- and humus-free basis)

	Total Analyses		Analyses of HCl extract		Analyses of H ₂ SO ₄ extract		Constituents not decomposed by H ₂ SO ₄	
	Clay from weathered rock [II] %	Clay from light brown soil [III] %	[II]		[III]		[II]	[III]
SiO ₂	49.99	37.55	12.639	27.942	1.663	1.498	35.69	8.11
Al ₂ O ₃	26.05	38.50	14.956	33.603	1.242	1.288	9.85	3.41
Fe ₂ O ₃	3.26	2.70	2.972	2.390	0.200	0.301	0.11	0.01
MnO	0.04	0.06	0.045	0.060	—	—	—	—
MgO	0.56	0.51	0.535	0.430	—	—	0.02	0.08
CaO	2.54	1.17	1.600	0.491	—	—	0.94	0.68
Na ₂ O	1.58	0.88	0.119	0.184	Trace	Trace	1.46	0.70
K ₂ O	1.31	0.09	0.054	0.080	//	//	1.26	0.01
TiO ₂	0.41	0.26	0.374	0.209	—	—	0.04	0.05
P ₂ O ₅	0.42	0.37	0.375	0.344	—	—	0.04	0.03
SO ₃	0.70	0.57	0.681	0.552	—	—	0.02	0.02
H ₂ O+	13.07	17.84						
Total	99.93	100.50	34.350	66.285	3.105	3.087	49.43	13.10
Residue	—	—	53.886	16.590	50.581	13.503	—	—
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	3.25	1.66	1.43	1.41	2.27	1.97	6.15	4.04)

本粘土はその原試料と同様に塩酸可分解部分多いが、硫酸可分解部分は少量に過ぎず、ハロイサイトの呈色反応顯著である。風化岩からの粘土中にはかなり多量の未風化鉱物が含まれているが、淡褐色層からの粘土に於ては未風化鉱物の量は著しく減少していることが認められる。蓚酸蓚酸カリ溶液 (pH 4.1) 可溶の部分は風化岩粘土に於て約 16.5%, 淡褐色層粘土に於て約 40.5% あり、風化複合体 A_1 の多量なることを示している。

次に本粘土の加熱温度と脱水量を示すと Table 154 の通りである。

Table 154. Dehydration of the Clays separated from Weathered Biotite Hornblende Andesite and Light Brown Soil (%)

	Loss in the Weight of the Clay heated to							
	110°	250°	360°	440°	510°	600°	700°	800°
Clay from weathered rock	6.82	11.72	15.64	16.04	17.84	18.39	18.94	19.00
Clay from light brown soil	20.68	27.06	30.40	31.50	34.00	34.46	35.16	35.20

これまで報告した岩石から生じた粘土の場合に比較し、本粘土の 110° と 440° の脱水量の間の差は甚だ多く、これは本粘土中に多量のアロファン質物の存在によるものと考えられる。本粘土中のハロイサイトからの加熱による脱水は淡褐色層粘土ではよく認められるが、風化岩の粘土では著しくない。なお筆者は塩酸可分解部分アロファン質物と少量のハロイサイトから成り、硫酸可分解部分の含量の少ない山陰地方の火山性土壌の下層土からの粘土も本粘土と同様な加熱による脱水を行うことを認めている。

IX. 摘 要 1. 鳥取県西伯郡大幡村に於ける黒雲母角閃石安山岩の風化に関して研究を行つた。試料には新鮮岩、風化岩及び淡褐色層 (B 層下部) を用いた (年平均気温約 13.6°, 年雨量約 2200 mm)。2. 風化の進行と共に風化産物の NIGGLI 値, si, c, alk 及び si/al は減少し, al と h は増加し, k, m/c, f 及び m は僅かに増加する。本岩の風化に於て角閃石は新鮮状態に残存するが、斜長石及び石基は先に報告した輝石安山岩の場合よりも非常に速かに風化する。本岩中の Ca 及び Mg の一部分は角閃石中に含まれて残存する。3. 淡褐色層土壌は遊離礫土の少量 (約 1%) を含有している。本風化産物中の塩酸可溶の鉄の大部分は褐鉄鉱質 (L) 及び赤鉄鉱質 (H) 酸化鉄から成り, $H/(H+L)$ の値は上層に於て増加する。4. 本岩からの風化複合体 A_1 及び A_2 の生成は風化過程の初期に於て始まり、複合体 A_1 はアロファン質物、複合体 A_2 はハロイサイト質である。カオリナイトの生成は風化の後期に行われる。本岩より生じた土壌はアロファン質物に富み、礫土質であるが、この地域の他の火成岩よりの土壌はアロファン質物に乏しく粘土質である。これ等の事実は供試雲母角閃石安山岩からの土壌生成は内的因子によつて著しく影響されたことを示し、この特徴は本土壌の分類上重要である。

5. 供試淡褐色層に於ては交換性塩基に乏しく、加水分解酸度は甚だ高いが、交換酸度は高くなく、加水分解酸度は交換酸度の 32.4 倍に達している。6. 本岩土壌から分離した粘土はアロファン・ハロイサイト質である。

(1) K. K. GEDROIZ: Der absorbierende Bodenkomplex, 97 (1929).

(3) 原田 光: 農化, 16, 311 (1940).

(2) A. STEBUTT: Z. Pflanzenern. Düngung Bodenk. A, 15, 134 (1929).

(4) 同: 鳥取大学学芸学部研究報告 自然科学, 2, 42 (1951).

Summary

(1) The author has studied on the weathering of biotite hornblende andesite found at Ohata-mura, Saihaku-gun, Tottori Prefecture. The fresh rock, weathered rock, and light brown soil (B_2 horizon) were used as material for the investigation. (Annual mean temperature..... 13.6°, annual rainfall..... 2200 mm).

(2) With the progress of the weathering, NIGGLI's values si, c, alk, and si/al decreased, while al and h increased, k, m/c, f, and m slightly increased. In the weathering of this rock, the hornblende was not decomposed, however the plagioclase and the ground mass were decomposed more rapidly than those in the pyroxene andesite previously reported. Al, Ca, and Mg in the rock partly remained in the undecomposed hornblende.

(3) The light brown soil contained a small amount of free alumina (about 1%). In the weathered rock and soil, a large portion of the iron soluble in HCl was existent in the form of free iron oxide consisting of both limonitic (L) and hematitic oxide (H), and the ratio of $H/(H+L)$ increased in upper horizons.

(4) The formation of weathering complex A_1 and A_2 from this rock began at an earlier

stage of the weathering process. The complex A_1 was allophane-like substance, and the complex A_2 halloysitic. The kaolinite formation took place at a later stage of the weathering. The soil from this rock was rich in allitic allophane-like substance. On the contrary, the soils from the other igneous rocks in the same district were poor in allophane-like substance, and were siallitic. These facts show that the soil formation from the biotite hornblende andesite studied was highly influenced by the intrinsic factor. This character is important for classifying this soil.

(5) In the light brown soil, the amount of exchangeable bases was very small, and the hydrolytic acidity was very high, though the exchange acidity was not so high, and the hydrolytic acidity was 32.4 times as great as the exchange acidity.

(6) The clay separated from this andesite soil contained both allophane-like substance and halloysite.

油脂の酸化防止に関する研究 (第 7 報)

ω, ω' -Bis-(3, 4-dihydroxyphenyl) Alkane 類の合成 (その 2)

田村三郎, 大熊和彦, 宮尾興平, 原楨 紀 (東京大学農学部農芸化学科)

昭和 28 年 7 月 30 日 受理

Studies on the Inhibition of the Autoxidation of Oils and Fats. Part 7.

The Syntheses of Some ω, ω' -Bis-(3, 4-dihydroxyphenyl) Alkanes. (2)

By Saburo TAMURA, Kazuhiko ŌKUMA, Kohei MIYAO and Osamu HARAMAKI

(Department of Agricultural Chemistry, Faculty of Agriculture, University of Tokyo)

NDGA (nordihydroguaiaretic acid) が抗酸化剤として極めてすぐれたものであることは周知の事実であるが、その類縁化合物の合成及び抗酸化性については従来全くといつてよいほど検討が行われていないので、著者らは NDGA 類似の化合物の抗酸化性を検討し、さらに NDGA にかわるべき新たな抗酸化剤を見出す目的で、さきに若干の ω, ω' -bis (3, 4-dihydroxyphenyl) alkane 類を合成し、その合成法について報告⁽¹⁾したが、その後さらに二、三の alkane 類を合成したので、その合成法をここに報告する。なお前報⁽¹⁾ならびに本報で合成した化合物の抗酸化性については別に報告することとする。

3, 4, 3', 4'-Tetrahydroxybiphenyl (III) は既に SPÄTH⁽²⁾が 3, 4, 3', 4'-tetramethoxybiphenyl (II) を脱メチルして得ているが、著者らは RITCHIE⁽³⁾の方法に準じて次のように (II) を合成し、これを常法にしたがつて脱メチルして (III) を得た。

即ち veratrol と沃素とを赤色酸化水銀の存在下で反応させて 4-iodoveratrol (I) となし、ついで銅粉の存在でその 2 分子を縮合させて (II) をつくる。RITCHIE は反応成績物から (II) を分離する際にメタノールを用いて抽出を行つているが、(II) はメタノールに難溶なので、著者らはこれをエーテルで連続抽出を行い好結果を得た。ついで (II) を常法にしたがつて沃化水素酸と醋酸を用いて脱メチルして (III) を得た。

3, 4, 3', 4'-Tetrahydroxybiphenylmethane (IV) については CARO⁽⁴⁾が catechol とホルムアルデヒドとを塩酸もしくは硫酸を触媒として縮合させることにより mp. 220° の物質として得たと報告している。著者らもいろいろ実験条件をかえてこの方法を追試してみたが、反応成績物として得られるものは常に樹脂状の固形物であつて、遂に目的物たる (VI) を得ることができなかつた。SILBERMANN⁽⁵⁾は酸性溶液中で catechol にホル