

強熱温度が浅海堆積物の強熱減量に与える影響

佐藤善徳¹⁾・長沢トシ子¹⁾

The Influence of Temperature on Ignition Loss of Shallow Sea Bottom Sediments

Yoshinori SATO¹⁾ and Toshiko NAGASAWA¹⁾

Abstract

The difference in ignition loss of the sea bottom sediments at 550°C for 6 hours and 900°C for 1 hour was precisely revealed. It has been explained by the decomposition of carbonate. The carbon content in the sample ignited at 550°C for 6 hours was analysed by the CHN-Analyzer. The amount of carbonate calculated from the carbon value was lower than the difference; therefore, this difference was not explained by the decomposition of carbonate only. We assumed that the sample ignited at 550°C for 6 hours contained H₂O because it was shown to contain hydrogen by CHN-Analyzer. If the remaining H₂O was removed at 900°C, then the difference in ignition loss of the two conditions was explained well.

Consequently, we concluded that the ignited samples contained water of crystallization, and the difference in ignition loss at low and high temperatures is caused by the decomposition of carbonate and discharge of water of crystallization.

Key words ignition loss, measurement method, CHN-Analyzer, ignition temperature, water of crystallization

はじめに

海域の堆積物に含まれる有機物量の指標として強熱減量があり、漁場環境調査の分析項目としてよく実施されている。この分析の水産関係分野での一般的な強熱条件は、700~900°C 1回2時間の強熱を恒量まで繰り返す(荒川1980)であり、また、環境保全関係では、600±25°Cで恒量まで(通常2時間)強熱する(環境庁水質保全局1985)である。ところが、近年、野上ら(1982)、野上ら(1985)、大橋ら(1987)などで見られるように、強熱温度を600~550°Cと低く設定して実施することが多くなってきた。これは以前から指摘されている貝殻などの無機

の炭酸塩（炭酸カルシウム）の分解による誤差を防ぐ措置と考えられるが、これらの報告のほとんどはその根拠を明示していない。しかし、GALLE and RUNNELS (1960), DEAN (1974), 桑原 (1987), 佐藤ら (1987) は炭酸カルシウムを分解させず、有機物量の有効な指標とするためには、強熱温度を550℃以下とする必要性を明らかにしている。

強熱温度を550℃とした強熱減量はいくつか報告されているが、従来の700～900℃で強熱した場合よりかなり低くなることが多い。例えば、鎌田ら (1978) は干潟の堆積物で最大6.4%、梅沢ら (1987) はアカガイ漁場の堆積物で最大3.3%の差を示している。この差は、同時に示されている粒度組成などの他のデータと比較すると、炭酸カルシウムの分解だけによって生じたと考えるには大き過ぎるように思われる。このようなことから強熱温度を低くすると、炭酸カルシウム以外に分解が抑制される物質の存在が推定されたので、強熱減量分析での強熱条件を再検討することにした。この結果、低い強熱温度で分解が抑制される物質を明らかにすることができたので、若干の考察を加えて報告する。

実験方法と試料

実験は強熱前後の試料中の炭素、水素、窒素量をCHNコーダー（柳本製作所MT-5型）で定量し、その変化を検討することで行ない、下記の手順によって順次進めた。

1 CHNコーダーの低分析値の信頼性

使用したCHNコーダーの標準分析条件を表1に示した。この時の測定範囲は水素が2～400μg、炭素が13～2600μg、窒素は5～1000μgとされているが、強熱後の試料中の炭素、水素、窒素の量は極端に低くなることが予想され、低い値での信頼性を確認しておく必要がある。このためCHNコーダーを標準分析条件で安定させ、生化学用試薬アンチピリン（Antipyrine C₁₁H₁₂N₂O）を標準試薬として、同じアンチピリン2156～12μgを試料として各元素の回収率（分析値/計算値）を求めた。この時の各元素の計算上の量は炭素が1513.3～8.4μg、水素が139.9～0.8μg、窒素が320.8～1.8μgであった。

2 強熱減量と強熱前後の炭素、窒素、水素量の変化

堆積物試料約15gで550℃6時間（佐藤ら1987）と900℃1時間の強熱減量を測定し、その強熱前後の試料中の全炭素、全窒素、全水素量をCHNコーダーで定量した。実験に用いた試料は、1990年6月に新潟県山北町の沖合いで採取し、凍結乾燥後、目合0.5mmのフルイを通したものをを用いた。また、分析前には再度試料を100℃で1時間乾燥させた。

表1 CHNコーダーの標準分析条件

Table 1. Standard analysis condition of CHN-Analyzer

Combustion furnace temperature	:	950℃
Oxidation furnace temperature	:	850℃
Reduction furnace temperature	:	550℃
Pump oven temperature	:	55℃
Detector oven temperature	:	100℃
Helium flow rate	:	180ml/min.
Oxygen flow rate	:	10～20ml/min.
Bridge current	H	: 85mA
	C	: 65mA
	N	: 120mA

3 CHN コーダーによる水の定量

実験2で、強熱後の試料から検出された水素は水由来である可能性が強いと判断されたことから、CHN コーダーによって試料中の水の定量を試みた。通常のCHN コーダーによる分析では、試料は高温の酸素ガスと酸化銅で酸化され、試料中の水素は水として検出される。したがって、この酸化に関与する部分を取り除けば、試料中の水素の酸化は起こらず、その状態で検出された水素は試料に含まれていた水由来ということになる。そこで酸化系を除く（酸化銅を充填しない、酸素ガスを止める）以外は標準分析条件に設定したCHN コーダーで、特級試薬硫酸カルシウム2水塩（ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）を試料とし、通常と同じ分析操作によって検出されるシグナルを検討した。その後、硫酸カルシウムを標準試薬として堆積物試料と化学用試薬カオリン（カオリナイトを主体鉱物とする粘土鉱物の総称）を、また、含水素物質として特級試薬リン酸一水素カルシウム2水塩（ $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）を分析した。

結 果

1 CHN コーダーの低分析値の信頼性

表2に計算値、分析値と検出シグナルを示したが、値が小さくなると回収率が悪くなることが認められる。値が低い部分での実際の差は数 μg であるが、分析精度として見てみれば、±5%以上の誤差は問題がある。この実験で回収率が105~95%を外れるのは水素ではほぼ20 μg 以下、窒素が50 μg 以下、炭素で70 μg 以下としてよいだろう。したがって、この時の検出シグナルは水素、窒素で1000以下、炭素では600以下であるから、このCHN コーダーの分析で検出シグナルがこれ以下の場合、この分析値は精度的に信頼性が乏しいとみななければならない。また、このCHN コーダーの測定範囲の下限は水素が2、炭素が13、窒素は5 μg とされており、各元素とも当然この値近辺の回収率は悪く、検出シグナルの変動が大きい、検出値で見ると各元素とも100前後である。したがって、各元素の検出シグナルが100以下の場合には測定範囲外となる。このようなことから、本実験では検出シグナルが100以上で水素、窒素は1000以下、炭素は600以下の場合には信頼性が低い分析値として右肩に*を付け、また、100以下の場合には+と表示することとする。

2 強熱減量と強熱前後の炭素、窒素、水素量の変化

表3に試料の550℃ 6時間の強熱減量と900℃ 1時間の強熱減量を示す。以後文中では強熱時間を省略して記す。この結果、550℃強熱減量は900℃強熱減量より0.5~0.9%小さくなっている。これは試料中の炭酸カルシウム（貝殻など）の分解、非分解による差であると考えられており、その差から混入していた炭酸カルシウムの量とそれに由来する炭素量を計算してみる。

炭酸カルシウムの熱分解式は



であるから、熱分解による重量減は44.0%であり、また、それに含まれる炭素量は12.0%である。表4にそれらの計算結果を示したが、これらの試料には13~20mg/gの炭酸カルシウムが含まれ、それに由来する炭素量は1.5~2.3mg/gであると計算された。したがって、550℃強熱後の試料からはそれに見合う炭素が検出されなければならないことになる。

CHN コーダーによる分析結果を表5に示したが、いずれの試料も強熱前の値も低く、550℃強熱後、900℃強熱後の値は極端に低くなっている。

窒素は強熱前の値も低かったが、強熱後は全ての試料の検出シグナルは100以下で、測定範囲以下であった（表5a）。窒素の検出シグナル100は約5 μg 相当し、試料の秤取量が110~200mgであるから、残っていたとしてもその濃度は0.03~0.05mg/g以下となる。したがって、窒素は、

表2 CHN コーダーの低レベルでの検定 (試料: アンチピリン $C_{11}H_{12}N_2O$)

Table 2. Examination of CHN-Analyzer at low content (sample: antipyrine $C_{11}H_{12}N_2O$)

sample weight (mg)	a. Nitrogen				b. Carbon				c. Hydrogen			
	contained N (μg)	detected signal	detected N (μg)	recovery rate (%)	contained C (μg)	detected signal	detected C (μg)	recovery rate (%)	contained H (μg)	detected signal	detected H (μg)	recovery rate (%)
2.156	320.8	6320	321.9	100.3	1513.3	11941	1518.5	100.3	138.6	7005	139.9	100.9
2.127	316.5	6193	318.4	100.6	1492.9	11672	1499.3	100.4	136.8	6838	137.9	100.8
2.075	308.8	6032	307.2	99.5	1456.4	11506	1453.2	99.8	133.4	6933	134.8	101.0
2.067	307.6	5964	306.9	99.8	1450.8	11307	1452.6	100.1	132.9	6761	136.3	102.6
2.051	305.2	5982	305.0	99.9	1439.6	11294	1435.4	99.7	131.9	6752	134.6	102.0
2.025	301.3	5980	307.5	102.1	1421.3	11206	1429.8	100.6	130.2	6733	132.3	101.6
1.165	173.4	3307	173.2	99.9	817.7	6304	814.0	99.5	74.9	3698	74.1	98.9
1.141	169.8	3229	168.8	99.4	800.9	6194	794.0	99.1	73.4	3764	73.5	100.1
1.104	164.3	3117	163.1	99.3	774.9	6040	774.5	99.9	71.0	3583	69.9	98.5
1.052	156.5	2967	153.9	98.3	738.4	5760	730.8	99.0	67.6	3495	67.4	99.7
1.036	154.2	2904	150.8	97.8	727.2	5638	716.2	98.5	66.6	3352	64.7	97.1
1.023	152.2	2891	150.4	98.8	718.0	5597	715.9	99.7	65.8	3393	67.2	102.1
0.573	85.3	1689	89.2	104.6	402.2	3160	406.3	101.0	36.8	1923	37.4	101.6
0.565	84.1	1518	80.3	95.5	396.6	2997	388.2	97.9	36.3	1749	34.9	96.1
0.564	83.9	1545	81.7	97.4	395.9	3044	394.1	99.5	36.3	1899	37.9	104.4
0.554	82.4	1529	80.2	97.3	388.9	3008	385.3	99.1	35.6	1884	37.2	104.5
0.544	80.9	1554	81.6	100.9	381.8	2969	380.8	99.7	35.0	1739	34.3	98.0
0.544	80.9	1425	74.7	92.3	381.8	2939	374.2	98.0	35.0	1811	34.9	99.7
0.370	55.1	1086	57.7	104.7	259.7	2016	261.3	100.6	23.8	1278	25.5	107.1
0.357	53.1	899	47.3	89.1	250.6	1902	242.4	96.7	23.0	1150	22.1	96.1
0.351	52.2	880	46.7	89.5	246.4	1834	236.0	95.8	22.6	1101	21.4	94.7
0.344	51.2	887	46.6	91.0	241.5	1845	234.9	97.3	22.1	1183	22.7	102.7
0.308	45.8	771	40.9	89.3	216.2	1620	208.5	96.4	19.8	1060	20.6	104.0
0.268	39.9	734	38.7	97.0	188.1	1455	186.9	99.4	17.2	964	19.0	110.5
0.268	39.9	677	36.0	90.2	188.1	1405	182.3	96.9	17.2	811	16.2	94.2
0.243	36.2	711	37.8	104.4	170.6	1351	174.0	102.0	15.6	860	16.7	107.1
0.200	29.8	540	28.5	95.6	140.4	1112	142.7	101.6	12.9	755	14.9	115.5
0.192	28.6	539	28.4	99.3	134.8	1023	131.5	97.6	12.3	598	11.8	95.9
0.190	28.3	476	25.1	88.7	133.4	1034	131.9	98.9	12.2	669	12.8	104.9
0.141	21.0	270	14.4	68.6	99.0	684	88.8	89.7	9.1	495	9.8	107.7
0.125	18.6	300	16.0	86.0	87.7	672	86.7	98.9	8.0	392	7.6	95.0
0.124	18.5	292	15.4	83.2	87.0	634	80.9	93.0	8.0	382	7.3	91.3
0.120	17.9	376	20.0	111.7	84.2	663	86.0	102.1	7.7	449	8.9	115.6
0.120	17.9	272	14.3	79.9	84.2	632	80.5	95.6	7.7	425	8.1	105.2
0.114	17.0	289	15.3	90.0	80.0	611	78.5	98.1	7.3	413	8.1	111.0
0.109	16.2	358	19.1	117.9	76.5	610	78.6	102.7	7.0	405	7.9	112.9
0.081	12.1	159	8.5	70.2	56.9	384	49.8	87.5	5.2	266	5.3	101.9
0.079	11.8	181	9.7	82.2	55.5	374	48.5	87.4	5.1	206	4.1	80.4
0.065	9.7	164	8.6	88.7	45.6	352	44.9	98.5	4.2	247	4.7	111.9
0.063	9.4	182	9.6	102.1	44.2	356	45.9	103.4	4.1	275	5.4	131.7
0.058	8.6	211	11.2	130.2	40.7	328	42.2	103.7	3.7	176	3.5	94.6
0.057	8.5	189	10.1	118.8	40.0	293	37.8	94.5	3.7	223	4.3	116.2
0.035	5.2	168	9.0	173.1	24.6	222	28.6	116.3	2.3	127	2.5	108.7
0.030	4.5	64	3.4	75.6	21.1	155	19.9	94.3	1.9	124	2.4	126.3
0.027	4.0	30	1.6	40.0	19.0	132	16.8	88.4	1.7	115	2.2	129.4
0.026	3.9	139	7.4	189.7	18.2	169	21.7	119.2	1.7	120	2.3	135.3
0.024	3.9	48	2.5	64.1	16.8	143	18.3	108.9	1.5	89	1.7	113.3
0.020	3.0	153	8.2	273.3	14.0	116	15.0	107.1	1.3	110	2.2	169.2
0.016	2.4	-15	-0.8	—	11.2	56	7.2	64.3	1.0	49	0.9	90.0
0.015	2.2	59	3.2	145.5	10.5	118	15.4	146.7	1.0	89	1.8	180.0
0.014	2.1	108	5.7	271.4	9.8	117	15.0	153.1	0.9	56	1.1	122.2
0.014	2.1	41	2.2	104.8	9.8	82	10.5	107.1	0.9	105	2.1	233.3
0.012	1.8	-21	-1.1	—	8.4	32	4.1	48.8	0.8	56	1.1	137.5

表3 底質試料の強熱減量

Table 3. Ignition loss of sea bottom sediments

	IL ₅₅₀ (%)	IL ₉₀₀ (%)	IL ₉₀₀ -IL ₅₅₀ (%)
A	3.92 (3.93, 3.92)	4.76 (4.75, 4.77)	0.84
B	3.04 (3.01, 3.04)	3.85 (3.84, 3.85)	0.81
C	2.33 (2.30, 2.35)	2.96 (2.96, 2.95)	0.63
D	2.54 (2.53, 2.55)	3.11 (3.10, 3.12)	0.57
E	2.93 (2.92, 2.93)	3.52 (3.53, 3.51)	0.59

IL₅₅₀ : 550°C 6時間の強熱減量. IL₉₀₀ : 900°C 1時間の強熱減量.
値は () 内の実測値の平均値.

IL₅₅₀ : IL at 550°C for 6 hours. IL₉₀₀ : IL at 900°C for 1 hour.
values are average of actual values in parenthesis.

表4 強熱減量の差から求められる CaCO₃量とそれに含まれる炭素量Table 4. Calculated quantity of CaCO₃ and carbon from difference in ignition loss.

	difference in IL (mg/g)	calculated CaCO ₃ (mg/g)	calculated carbon (mg/g)
A	8.4	19.1	2.3
B	8.1	18.4	2.2
C	6.3	14.3	1.7
D	5.7	13.0	1.6
E	5.9	13.4	1.6

通常、有機物に含まれていると考えられるので、550°C強熱で有機物はほぼ完全に分解されたと考えてよい。

炭素でも強熱後の値は低く、550°C強熱後の試料 B, E で信頼性の低い値が得られただけで、その他の強熱後の試料の検出シグナルは全て100以下であった(表5b)。ここで、550°C強熱では炭酸カルシウムは分解しない(佐藤ら1987)ことから、550°C強熱後に残っている炭素は全て炭酸カルシウムの炭素と考えてその量を計算してみる。試料 B, E は0.1mg/g 以下であったが、試料 A, C, D は値が出ていないので窒素同様に検出シグナルを100として概算する。炭素の検出シグナル100は約 13 μ g に相当するから、その濃度は 0.07~0.12mg/g 以下と計算される。すなわち、これらの試料の550°C強熱後に残っていた炭素量は0.12mg/g 以下で、逆算される炭酸カルシウムの量は 1 mg/g 以下ということになり、それに起因する減量は0.04%以下と計算される。したがって、強熱減量の差から求めた値とは全く一致せず、その差は炭酸カルシウムの分解では説明できないことになる。

一方、全水素では550°C強熱後の試料から0.6~1 mg/g、900°C強熱後にも0.06~0.1mg/g(信

表5 CHN コーダーによる全窒素, 全炭素, 全水素の分析結果

Table 5. Results of total nitrogen, total carbon, and total hydrogen analysis by CHN-Analyzer.

a. total nitrogen

	previous ignition (mg/g)	after ignition at 550°C for 6 hrs. (mg/g)	after ignition at 900°C for 1 hr. (mg/g)
A	0.400 (0.404, 0.395)	+	+
B	0.304* (0.295*, 0.312*)	+	+
C	0.183* (0.182*, 0.183*)	+	+
D	0.198* (0.198*, 0.198*)	+	+
E	0.266* (0.265*, 0.267*)	+	+

b. total carbon

	previous ignition (mg/g)	after ignition at 550°C for 6 hrs. (mg/g)	after ignition at 900°C for 1 hr. (mg/g)
A	4.335 (4.281, 4.388)	+	+
B	2.925 (2.940, 2.909)	0.084* (0.085*, 0.082*)	+
C	1.620 (1.619, 1.630)	+	+
D	1.830 (1.836, 1.823)	+	+
E	2.551 (2.553, 2.549)	0.074* (0.074*, +)	+

c. total hydrogen

	previous ignition (mg/g)	after ignition at 550°C for 6 hrs. (mg/g)	after ignition at 900°C for 1 hr. (mg/g)
A	4.259 (4.177, 4.341)	1.039 (1.030, 1.047)	0.099* (0.098*, 0.100*)
B	3.547 (3.571, 3.523)	0.878 (0.911, 0.845)	0.076* (0.071*, 0.081*)
C	2.814 (2.804, 2.831)	0.715 (0.732, 0.698)	0.064* (0.064*, 0.063*)
D	2.980 (2.871, 3.062)	0.689 (0.683, 0.695)	0.065* (0.063*, 0.067*)
E	3.396 (3.426, 3.365)	0.781 (0.784, 0.777)	0.079* (0.077*, 0.080*)

値は () 内の実測値の平均値

*の値はかなりの誤差を含む, +は測定限界以下
values are averages of actual values in parenthesis.

* : value probably contains much error.

+ : below measurement limit.

頼性は低い)の値が検出され、このような強熱後にもまだ含水素物質が残っていることが認められた(表5c)。550℃強熱後と900℃強熱後の値に差があることから、この間で含水素物質が減少したことを示しており、このことが強熱減量の差になって表れたことが考えられる。この含水素物質について、船引(1971:p.67)は土壤に非常な高温で加熱してはじめて出てくる化学的結合水があるとしていることや、DEAN(1974)は粘土が多く含まれると高温(550~1000℃)での強熱で5%以下の減量誤差が起こるとし、その原因として結晶水の放出を示唆していることから、水である可能性が強いと判断された。

3 CHN コーダーによる水の定量

(1) 硫酸カルシウムによる検討

酸化系を除いた状態でもCHN コーダーの各元素のベースシグナルは安定しており、使用は可能であると判断された。この状態でCaSO₄・2H₂Oを分析した結果の一部を表6に示す。CHN

表6 CaSO₄・2H₂Oの酸化系を除いたCHN コーダーでの分析結果

Table 6. Results of CaSO₄・2H₂O analysis by CHN-Analyzer removed oxidation systems.

1st.

	weight (mg)	contained H (mg)	detected signal			H factor
			H	C	N	
A pump	7.480	0.176	8588	140	5	0.0205
	7.617	0.179	9214	98	-9	0.0194
	6.114	0.143	7358	83	-12	0.0194
	8.472 ^{a)}	0.199	10018	130	32	0.0199
	6.524 ^{a)}	0.153	7730	134	18	0.0198
B pump	8.800	0.206	10765	106	12	0.0191
	7.412	0.174	9172	96	14	0.0190
	8.235 ^{a)}	0.193	9950	102	-8	0.0194
	5.728 ^{a)}	0.134	6769	98	24	0.0198
	8.308 ^{a)}	0.195	9850	83	-34	0.0198

2nd.

	weight (mg)	contained H (mg)	detected signal			H factor
			H	C	N	
A pump	7.406	0.174	8621	23	5	0.0202
	7.032	0.165	8580	33	40	0.0192
	6.031 ^{a)}	0.142	7077	32	-47	0.0201
	6.663 ^{a)}	0.156	7824	88	7	0.0199
B pump	6.252	0.147	7630	49	78	0.0193
	7.738	0.182	9663	30	59	0.0188
	6.126 ^{a)}	0.144	7348	71	51	0.0196
	6.060 ^{a)}	0.142	7287	66	85	0.0195

a) は100℃で1時間乾燥させた試料

factor=contained H/signal

a) : dried at 100℃ for 1 hour.

コーダーの検出部は一つであるが、そこに燃焼ガスを送るポンプがA,B 2つあるため、作動したポンプを区別する必要がある。これを見ると、2つのポンプともファクター（水素量/検出シグナル）が安定しており、また、この値は通常の分析でアンチピリンで求められる水素のファクターとほぼ同じ値であった。特に、100℃で1時間乾燥させた方がより安定していた。炭素と窒素もわずかにシグナルを検出したが、水素に関する限りこのような状態で十分定量できると判断した。また、定量のための標準試薬として100℃で1時間乾燥させた $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を使用することにした。

(2) 試料中の水の定量

酸化系を除いた CHN コーダーで分析した強熱前後の試料の水素量を表7に示した。堆積物試料から550℃強熱後に0.6~1.0mg/g、900℃強熱後に0.06~0.1mg/g（信頼性は低い）の水素が検出され、通常の状態では分析した値（表5c）よりやや低い値であった。この水素は検出段階で水を測定して出されたものであり、酸化系を除いていることから通常の酸化によって生じた水ではないはずである。しかし、CHN コーダー分析では試料は950℃で強熱されるので、試料に含まれる酸素と反応して水が生成されることが考えられる。 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の分析結果を見ると、強熱前で29.5mg/g 検出されており、結晶水だけでは23.2mg/g であるから熱分解によって水が生成されたことがわかる。しかし、550℃強熱後では0.2mg/g（信頼性は低い）となり、550℃の強熱でこの反応がほとんど終了してしまっていることがわかる。他の物質で検討をしていないが、550℃強熱後にこのような反応を起こす物質が大量に残っている可能性は小さい

表7 酸化系を取り除いた CHN コーダーでの水素の分析結果
（標準試薬として $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）

Table 7. Results of hydrogen analysis by CHN-Analyzer removed oxidation systems.
(standard reagent: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

	previous ignition (mg/g)	after ignition at 550°C for 6 hrs. (mg/g)	after ignition at 900°C for 1 hr. (mg/g)
A	4.258 (4.430, 4.085)	0.978 (0.998, 0.958)	0.093* (0.095*, 0.091*)
B	3.345 (3.353, 3.337)	0.823 (0.853, 0.798)	0.073* (0.072*, 0.073*)
C	2.564 (2.381, 2.746)	0.683 (0.711, 0.654)	0.063* (0.065*, 0.060*)
D	2.716 (2.685, 2.870)	0.652 (0.655, 0.648)	0.060* (0.061*, 0.059*)
E	3.153 (3.075, 3.231)	0.719 (0.726, 0.711)	0.073* (0.071*, 0.075*)
kaolin	3.150 (3.275, 3.025)	0.853 (0.887, 0.819)	0.247* (0.247*, 0.247*)
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	29.447 (29.343, 29.550)	0.230* (0.269*, 0.190*)	—

値は（ ）内の実測値の平均値

*の値はかなりの誤差を含む、+は測定限界以下

values are averages of actual values in parenthesis.

* : value probably contains much error.

+ : below mesurement limit.

と考えられる。したがって、この分析で、強熱後の試料から検出された水素のほとんどは残留していた水に由来すると考えてよい。検出した水素量から水の量を計算で求めると表8となり、堆積物試料には550℃強熱後に6.1~8.8mg/g、900℃強熱後にも0.5~0.9mg/g(信頼性は低い)の水が残留していたという結果になった。

考 察

試料に含まれる貝殻などの炭酸カルシウムの分解による誤差をなくすために、550℃で強熱すればよいとされてきたが、従来法の900℃で強熱した値との差を炭酸カルシウムの分解では説明できないことが明らかになった(表5b)。一方、550℃、900℃程度の強熱では堆積物試料中にまだ水素が残留していることが認められ、さらに、550℃強熱後と900℃強熱後の値にかなり差があることが認められた(表5c,7)。この強熱後に残留している水素は酸化系を除いたCHNコーダーによる分析で、ほぼ水由来であると考えることができた(表8)。したがって、550℃強熱後と900℃強熱後の水の量の差は、強熱温度を550℃から900℃に上げることによって放出される水の量ということになり、その放出による減量は5~8mg/g(0.5~0.8%)となる。この値は550℃と900℃の強熱減量の差とほぼ一致(表9)、この実験での強熱減量の差はこの水の放出によってほぼ説明できることになる。したがって、550℃強熱では炭酸カルシウムの分解が抑えられるだけでなく、水の放出が抑制されるため、従来の700~900℃の強熱減量より低い値

表8 水素分析値から計算される水の量
Table 8. Calculated quantity of H₂O from hydrogen contain.

	previous ignition (mg/g)	after ignition at 550°C for 6 hrs. (mg/g)	after ignition at 900°C for 1 hr. (mg/g)
A	38.33	8.80	0.84*
B	30.11	7.41	0.66*
C	23.08	6.15	0.57*
D	24.45	5.87	0.54*
E	28.38	6.47	0.66*
kaolin	28.35	7.68	2.22*

*の値はかなりの誤差を含む

* : value probably contains much error.

表9 550℃6時間と900℃1時間の強熱減量の差とCaCO₃の分解と水の逸散による減量

Table 9. Difference in IL at 550°C for 6 hrs. and at 900°C 1 hr. and estimation on decomposition of CaCO₃ and discharge of H₂O.

	difference in IL (mg/g)	estimation from decomposition of CaCO ₃ (mg/g)	estimation from discharged H ₂ O (mg/g)
A	8.4	+	8.0
B	8.1	0.3	6.8
C	6.3	+	5.6
D	5.7	+	5.3
E	5.9	0.3	5.8

となるものと考えられる。このことは強熱温度を低く設定した方がより有機物量の指標として優れていることを示している。

この強熱後に残っている水について検討してみる。酸化系を除いた CHN コーダーの分析で、強熱後の粘土鉱物カオリンからも水素が検出されており(表 8)、カオリンはその主体鉱物のカオリナイトの組成化学式が $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (船引1971: p. 88) であることから、この水素の由来は船引 (1971: p. 67) が述べている化学的結合水(結晶水)であることは明らかである。また、DEAN (1974) も結晶水の残留を示唆していることから、550°C、900°C で強熱された堆積物試料にこのような結晶水が残留していたと考えてよいであろう。この実験の範囲で、強熱後の堆積物試料に残っている水の由来を明確にすることはできないが、カオリンのような粘土鉱物の結晶水の可能性が大きい。

ここで粘土鉱物の結晶水の強熱減量に与える影響を検討してみる。粘土鉱物の結晶水の放出は熱天秤による変化図を見ると、100°C 付近から徐々に放出が始まり、急激に放出されるのはカオリナイトで550°C 付近、絹雲母で600°C 付近、緑泥石では700°C 付近のようであり、また、滑石は850~900°C で放出すると記述されている(無機化学ハンドブック編集委員会1972)。したがって、強熱温度を高くすることは試料中の結晶水の放出を助長することになり、誤差をさらに大きくすることになる。粘土鉱物の種類は多く、含まれる結晶水の数、放出温度も多様であると考えられ、さらに、その混合比、地域的分布の差などがあり、強熱減量の分析でこの影響を除くことはほとんど不可能と考えられる。したがって、強熱減量にはこのような結晶水の放出による減量が入っていることを、特に粒度分布で $\phi 0.063\text{mm}$ 以下の粒子が多い試料で考慮する必要があるであろう。本実験ではそのような試料を用いていないので、どの程度の誤差が見込まれるかよくわからないが、カオリンが550°C 強熱で約 20mg/g の結晶水の放出をしており(表 8)、減量としては2%に過ぎないことから、550°C 程度の強熱では試料全体としては大きな影響を与えないのかも知れない。しかし、温度条件として桑原 (1987) は500°C でも600°C でもよいとしているが、熱天秤による変化図(無機化学ハンドブック編集委員会1972)を見ると、例えば、カオリナイトは500°C で約4%、600°C で約12~13%の減量を示しており、誤差の条件を一定にするためにも、強熱温度を変えることは好ましくないと考えられる。特に、同一海域の試料では同じ強熱条件で分析する必要があると考えられる。

この一連の実験で強熱減量分析で強熱温度を低く設定した場合、試料中の残留水(結晶水)の放出が抑制され、強熱温度を高くするとその放出が起こり、炭酸カルシウムの分解による誤差にプラスされることを明らかにすることができた。しかし、本実験では用いた試料に有機物、炭酸カルシウム、微細粒子が少なかったなど、より明確な値で検討することができず、それらによって生ずる強熱温度の違いによる誤差の程度まで追究できなかった。また、本実験では強熱時間を全く考慮していないためその影響はわからない。粘土鉱物の結晶水の放出温度を考えれば強熱温度だけでなく、強熱時間を含めさらに検討する必要があるであろう。

要 約

浅海域の堆積物の強熱減量の測定で、550°C で強熱した場合、700~900°C で強熱した時より、炭酸カルシウムが分解しない分だけ値が低いとされている。しかし、実際にはかなり低い場合が多く炭素カルシウム以外に分解が抑制されている物質の存在が推定された。そこで、CHN コーダーを用いて、550°C 6時間強熱した場合と900°C 1時間強熱した場合にその前後の炭素、窒素、水素の変化から強熱温度の影響を検討してみた。その結果、次のことが明らかになった。

550°C 6時間と900°C 1時間の強熱減量に明らかな差が認められたが、その差は強熱後の試料

のCHNコーダー分析して得られた炭素量から、炭酸塩の分解だけでは説明できないことが明らかになった。しかし、強熱した試料から水素が検出され、その水素は試料中に残留していた結晶水に由来するものと考えられた。550℃ 6時間の強熱後に残留していた結晶水が900℃ 1時間の強熱で逸散したとして計算すると、550℃ 6時間と900℃ 1時間の強熱減量の差を十分に説明できた。したがって、低温での強熱減量と従来での高温での場合との差は、炭酸カルシウムの分解だけでなく結晶水の放出によって起こることが明らかになり、このことは低温での強熱減量がより有機物量の指標として有効であることを示している。さらに、結晶水の放出温度の検討から、分析にあたって強熱温度を変えることは誤差を一定にさせるためにも好ましくないことがわかった。

文 献

- 荒川清 (1980) 新編水質汚濁調査指針. 日本水産資源保護協会編, 恒星社厚生閣, 東京, 242.
- DEAN, E. W., JR. (1974) Determination of carbonate and organic matter in calcareous sediments and sedimentary rocks by loss on ignition: Comparison with other methods. *J. Sed. Petrology*, **44**(1), 242-248.
- 船引真吾 (1971) 土壌. 朝倉書店, 東京
- GALLE, O. K., and RUNNELS, R. T. (1960) Determination of CO₂ in carbonate rocks by controlled loss on ignition. *J. Sed. Petrology*, **30**(4), 613-618.
- 鎌田泰彦・西岡幸一・木寺久美子 (1978) 長崎県諫早湾の干潟堆積物の強熱減量 (海底堆積物の強熱減量—その1). 長崎大教育学部自然科学研究報告, (29), 80-90.
- 環境庁水質保全局 (1985). 底質調査法とその解説. 丸善, 東京, 234.
- 桑原連 (1987) 浅海堆積物における強熱減量測定法の検討. 水産増殖, **35**(1), 61-67.
- 無機化学ハンドブック編集委員会 (1972) 無機化学ハンドブック. 技報堂, 東京, 922-926.
- 野上和彦・梅沢敏・福原修 (1982) イタヤガイ稚仔の環境選択性. 昭和56年度近海漁業資源の家魚化システムの開発に関する総合研究プロGRESSレポートイタヤガイ(2), 日水研, 67-76.
- 野上和彦・梅沢敏・福原修 (1985) バカガイの生態に関する研究 (生息域環境特性の解明). 大規模砂泥域開発調査事業 (豊前海域) 昭和59年度調査報告書, 南西水研, 169-180.
- 大橋洋一・宇野勝利・皆川哲夫・又野康男 (1987) 加賀砂泥域における二枚貝類に関する調査. 大規模砂泥域開発調査事業 (日本海海域) 昭和62年度調査報告書, 日本海水研, 35-81.
- 佐藤善徳・捧一夫・木全裕昭 (1987) 浅海の底質の強熱減量測定法の改善. 東海水研報告, (123), 1-13.
- 梅沢敏・有馬郷司・大池一臣・福原修 (1987) 母貝集団形成と採苗環境. 昭和61年度近海漁業資源の家魚化システムの開発に関する総合研究プロGRESSレポートイタヤガイ・アカガイ(7), 日水研, 73-81.