

— 挨拶 — 刊行にあたって

— 特集：黒曜石製遺物研究の動向と現状 —

特集にあたって

黒曜石石器の研究動向

Fe-Rb 法による黒曜石の産地推定

黒曜石の産地別薄片観察記載

— 研究報告 —

栃木県真岡市における試錐試料の
石灰質ナノ化石層序

胎土試料のノルム計算

— 粘土ノルム計算法の応用研究 —

現生干潟の珪藻植生調査

— 技術報告 —

表層簡易ボーリングの技術報告

遺構解析における情報の定量化と統計処理
— 微細遺物分析の試み —

有機質資材の品質検定法について
— 植害試験の概要 —

小規模 LAN を利用したパソコン環境整備

— 動 向 —

考古学研究室

地質調査室

土壌研究室

徳永 重元

橋本真紀夫

小田 静夫

五十嵐俊雄・齋藤 紀行・中根 秀二

石岡 智武・五十嵐俊雄

堀内 誠示

五十嵐俊雄

伊藤 良永・北脇 達也

山川 真樹

田中 義文

熊木 和弘

田中 義文・北脇 達也

植木 真吾

興津 昌宏

熊木 和弘



2001.3.

PALYNOSURVEY CO., LTD

栃木県真岡市における試錐試料の石灰質ナノ化石層序

堀内 誠示¹⁾

要 旨

栃木県真岡市において、国立防災科学技術研究所により、地震観測のための抗井が掘削され、その試錐試料のナノ化石分析を行った。その結果、9つの化石帯に区分され、そのうちの6層準については、CN3?帯～CN5a亜帯までの範囲の地層であることが明らかとなった。また、時代の確認された層準は、調査地域では、荒川層群の小埧層におおむね対比されることを明らかにした。

1. はじめに

栃木県南部地域の八溝山地周辺には、新第三系から第四系が連続的に厚く堆積していることが知られている。この地域の新第三系は、河田(1949)等によって系統的な研究がはじめられ、Kawada(1953)、周藤ほか(1985)等により、基本層序が確立された。大きく陸生の火山岩類と海成層に分けられ、前者が中川層群、後者が荒川層群と命名されている。中川層群は、荒川層群に不整合に覆われる。

近年、本地域およびその周辺地域においては、高橋・星(1995)、高橋(1998)、星(1998)、高橋・星(1996)、田中・高橋(1997;1998)等によって、精力的な研究が行われ、膨大な地質学的な資・試料が収集され、続々と新見解が得られている。その結果の一つとして、本地域の新第三系は、極めて連続性が高く、時間間隔も少ない地層群によって構成されることが明らかにされた。これは、本地域の新第三紀の地史がより明確にされつつあるだけでなく、生層序の研究を行うにあたっては格好の地域であることもわかってきた。

本研究は、二つの目的をもって行った。第一には、国立防災科学技術研究所により、地震観測井が掘られた際の得られた岩石試料を使用させていただき、堆積物のナノ化石層序(時代)を確立および地層の対比を行うことにある。第二に、本地域のナノ化石の産状を詳細に把握し、周辺地域では示準種以外の群集による対比が可能か否かの検討を行うことと、また広く東北日本あるいは本邦の全域に適用可能な産状についての特徴を捉えることにある。

2. 試錐位置と岩相および試料

本試錐は、真岡市の市街地から西北西に約4kmの

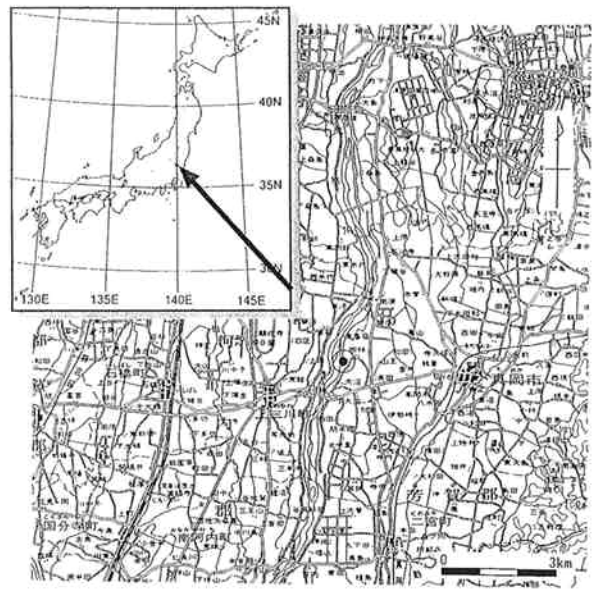


図1 真岡地震観測井の位置
日地出版株式会社の新日本分県地図
「栃木県」1:160,000を使用)

長田において行われたもので、鬼怒川の東岸に位置している(図1)。掘削深度は、表層から深度1740mまでである。

試錐によって得られた岩石試料から、岩相を捉えると次のような傾向が認められる。ただし、今回の場合、殆どはカッティングス試料を基にしているため、大局的にみた岩層として記載するに止める。

上位から深度0m～約100mでは、砂礫層であり、中～大礫で構成される。礫種は、安山岩、流紋岩、凝灰角礫岩などが多い。深度約100m～710mは、極細粒～粗粒な砂層であるが、深度355m付近と630m付近にシルトあるいは泥質岩層を薄く挟んでいる。続く深度約710m～900mが凝灰岩質砂岩層であるが、深度710m～

1) 地質調査室

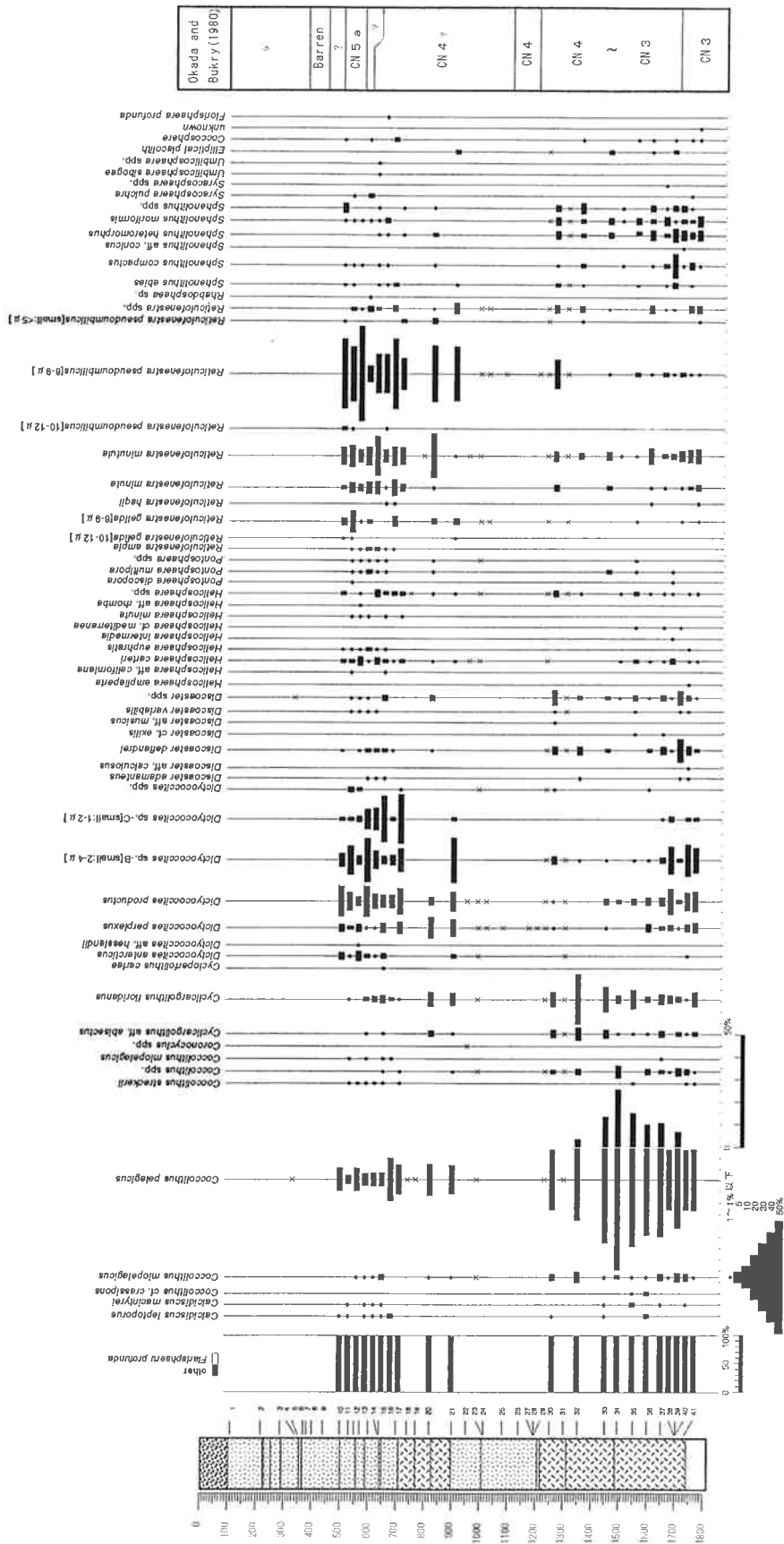


図2 真岡深層井における主要ナンノ化石の産状

800m付近は石英粒に富んでいるほか、深度800m以深では軽石も多く認められる。深度約900m~1120mは、淘汰のよい細粒~粗粒の砂岩層である。深度約1120m~1740mがおおむね凝灰岩層であるが、上部の深度1300mまでは粒子が細かい傾向にあるほか、深度約1500m以深は若干粒子が粗くやや硬質である。

分析に用いた試料は、真岡地震観測井戸から採取されたカッティングス34層準およびコア試料7層準の計41層準の岩石試料である。カッティングスは、10mから100mの間隔であるが、平均して30~40mの間隔に分析試料を選択した。その他、カッティングスの間の要所で採取された7層準のコア試料も分析試料とした。

3. 分析方法

分析は、基本的に高山(1976)の示した方法で行い、プレパラートを作成した。分析の手順としては、得られた試料約1gをピーカーに移し、20ml程度の水を加える。続いて、よく攪拌し、懸濁液を作る。攪拌した懸濁液をそのままの状態約30秒間放置した後、懸濁液の上層部をストローに吸い取り、カバーガラス(18×23mm)全面に広がるように静かに滴下し、ホットプレート上において40°C前後で乾燥させる。完全に乾燥したのを確認したのち、カバーガラスを光硬化接着剤によって封入し、プレパラートが完成する。

なお、カッティングス試料の場合は、落ち込みなどの問題が生じるため、ふるいの上で洗い出し、30メッシュより粗粒なものは取り除き、120メッシュ上に残った泥岩部を処理した。

検鏡は、偏光装置を備えた位相差顕微鏡を用いて、1500倍で行った。

計数は、有光帯下部に生育するとされる*Florisphaera profunda*を除いて100個体を目安に行い、さらに全体を精査して産出種の見落としがないように努めた。*Florisphaera profunda*を除く理由は、通常の場合、本種が非常に多く含まれるためこれを計数目標個体の中に加えると9割以上を占めることも珍しくないため、その場合、他の時代指標種等の産出傾向の読みとりが難しくなるためである。

同定は、Aubry(1985)、Perch-Nielsen(1985)、Pujos(1987)等を参考にして行うが、プラコリス型の種類については、bridge elements(殻の一部分)が壊れてい

る場合、あるいは封入時に傾いたままで固定された場合は他の種群と類似しており区別が困難なため、あえて同定することはせずElliptical placolithとして表示した。

また、石灰質ナノプランクトンの多くは、生育時にはいくつものcoccolithが細胞を球状に包んで1個体をなしており、それはcoccosphereと呼ばれる。細胞の死後はcoccosphereの多くは分解されてcoccolith 1個1個になって堆積するが、大型の生物に補食された場合などに限り糞に混じってcoccosphereが保存される場合もある。そのためcoccosphereの存在は、いったん堆積時には保存されても、それが分解されやすいものだけに二次的に堆積する場合には分解される可能性が高い。coccosphereの存否は、二次堆積を判断する上での一つの情報になりうる可能性がある。このような観点から、coccosphereの存否についても記録を行う。

他方、試料中の化石全体の保存状態(Preservation)と産出頻度(Abundance)は、以下に示すような記号を用いて示した(結果表に記載)。

保存状態(Preservation)の目安としては、G(Good):良好:殻は溶解(破損)あるいは再結晶作用の影響を受けていない。M(Moderate):普通:一部に溶解(破損)または再結晶した個体が認められる。P(Poor):不良:殆どの殻が溶解(破損)または再結晶作用の形跡が認められる。VP(Very poor):極不良:すべての殻が、溶解あるいは再結晶しており、種の同定が容易でない。VVP(Very Very poor):極極不良:すべての殻が、溶解あるいは再結晶しているため種の同定が困難。

産出頻度(Abundance)の目安は、A(Abundant):1mm²中に10個体以上。C(Common):1mm²中に1個体以上。F(Few):2mm²中に1個体以上。R(Rare):2mm²中に1個体以下。VR(Very Rare):4mm²中に1個体以上。VVR(Very Very Rare):4mm²中に1個体以下である。

ダイアグラムの作成

示準種および群集の産出状況を把握するために、ナノ化石が100個体以上検出された試料について群集変遷図を作成した(図2)。出現率は化石総数(*Florisphaera profunda*を除いて)を基数とした百分率で表し、基本的に1%以上の出現率を示す分類群についてグラフ化した(図中の●印は、総数が100個体以上産出

した試料のうち1%未満の種を示すほか、+印は総数100個体未満の場合の産出を意味する)。

4. 時代の解析について

微化石年代尺度としては、基本的に Berggren et al. (1995) を用いる。ただし、本邦の基本尺度として、尾田 (1986)、秋葉 (1992) および齊藤 (1999) 等の微化石年代尺度も参考にした。

ナンノ化石の時代に関しては、基本となるナンノ化石帯は Okada and Bukry (1980)、化石基準面とその年代値は、新第三紀を Berggren et al. (1995)、新第三紀後期から第四紀を Takayama and Sato (1987)、Takayama (1993)、Sato, Kameo and Takayama (1991)、高山ほか (1995)、Raffi and Flores (1995)、Okada (1999) を参考にし、主として Sato et al. (1998) を使用して第三系から第四系の石灰質ナンノ化石帯区分および基準面に基づいた時代の推定を行う。

Okada and Bukry (1980) の化石帯と基準面を簡単に紹介すると、Okada and Bukry (1980) では新生代において34の化石帯が設定されており、亜帯を含めれば58の化石帯が設けられている。各帯には、コードナンバーが付され、古第三紀が下位からCP-1~19、新第三紀がCN-1~15というように番号が与えられている。各帯(亜帯)の境界は、古地磁気層序とも正確に対比されているだけでなく、絶対年代も得られている。

今回の分析結果もこれらのデータを基本として時代の検討を行う。

・種の出現・消滅および化石帯境界等の年代値について

化石帯については、前述の通り、Okada and Bukry (1980) をそのまま引用して用いる。ただし、具体的な年代値に関しては、1990年代に入り、勢力的に古地磁気層序の再検討が行われるとともに、主要な層準の Ar-Ar年代による再測定(以前はK-Ar年代)が行われた。その結果、微化石の絶滅や初産出層準の年代あるいは化石帯の境界年代等が1980年頃のものとは異なる層準も確認されたため、改定する必要がでてきた。よって、ナンノ化石の化石帯自体は、Okada and Bukry (1980) から改定されることはないものの、境界年代(示準種の初産出・最終出現の年代)等は最近の値を用いなければならないが、1995年までに再測定されたデータを系統的にまとめられたものが前述の Berg-

gren et al. (1995) である。その他、参考にしている主な文献は、Backman et al. (1990)、Gartner (1992)、Olafsson (1991)、Poore et al. (1984)、Raffi and Flores (1995)、Rio et al. (1990)、Takayama (1993)、Takayama and Sato (1987)、Sato, Kameo and Takayama (1991)、高山ほか (1995)、Sato et al. (1998) などである。

1996年以降も引き続いて年代の再測定が行われているが、それらについては、本報告では年代値を引用した際に文中に引用文献として示す。

5. 結果および考察

分析結果は、表1、図2に示した。

結果とそれから推定される堆積層の時代については、試錐毎に述べる。

本試錐では、深度1738mの間を50~100m毎の試料を採取し、41試料の分析が行われた。その結果、32試料からはナンノ化石が検出された。

試錐全体からみたナンノ化石の産出状況は、最下部の深度1738~1197.42mの間と深度1010.37~500mの間では比較的多く認められたものの、深度1197.00~1011.03mの間と深度440~110mの間では産出率が低いまたは皆無である。深度440m以浅では、深度350mから2個体検出されたのみであり、他の試料からは全く検出されない。

産出したナンノ化石の産状は、深度700~530mの間では殻の破損も少なく、再結晶作用の影響が少なく比較的良好であるが、その他の層準では、多産するしないに係わらず再結晶した個体が多く、種レベルでの同定が困難な個体多い傾向にあり、保存不良である。

試錐全体からみた産状としては、*Coccolithus pelagicus*, *Dictyococcites* Group, *Reticulofenestra* Groupを主体に *Calcidiscus macintyreii*, *Discoaster* Group, *Helicosphaera* Group, *Sphenolithus* Group, *Coccolithus miope-lagicus*, *Cyclicargolithus abisectus*, *Cyclicargolithus floridanus*等がほぼ連続的に産出している。

種についてみると、*Cyclicargolithus floridanus*, *Discoaster deflandrei*, *Discoaster variabilis*, *Helicosphaera carteri*, *Reticulofenestra pseudoumbilicus*, *Sphenolithus abies*, *Sphenolithus compactus*, *Sphenolithus moriformis*等が最下位である深度1738mから深度500mまでほぼ連続して認められる(表1、図2参照)。*Sphenolithus heteromorphus*は、深度1738mから深度600mまででそれより

も上位では認められない。その他、*Cyclicargolithus abisectus* が、深度1738mから深度500m付近まで確認されている。

なお、散点的には、深度1701.97mに*Helicosphaera ampliaperta*, 深度1250mに *Discoaster musicus*, 深度639.45mおよび530mに*Helicosphaera californiana*, 深度1701.97mと 深度639.45~500mにかけて*Helicosphaera euphratis*, 深度1701.74~1550mに*Helicosphaera mediterranea*, 深度700~530mに*Helicosphaera minuta*, 深度550mに*Helicosphaera rhomba*が産出している(表1、図2)。

以上のようなナノ化石(特に時代指標種の産状から、大きく9の化石帯)に区分された。

次にそれぞれの化石帯についてその特徴と推定される時代について下位から順に述べる。

CN3?帯(深度1738-1701.97m)

本帯は、堆積物中のナノ化石の含有量自体は少ないが、100個体以上が検出された。

認められたナノ化石の保存状態は、いずれも不良で、プラコリス型の種類は半壊したり、縁辺部が損傷を受けた個体が多い傾向にあるほか、*Discoaster*のグループは、再結晶作用の影響が強く、種の同定が困難な個体が多く認められた。

検出された主な種類は、*Calcidiscus macintyreii*, *Coccolithus miopelagicus*, *Cyclicargolithus abisectus*, *Cyclicargolithus floridanus*, *Dictyococcites perplexus*, *Dictyococcites productus*, *Dictyococcites* sp.-B, *Dictyococcites* sp.-C, *Discoaster deflandrei*, *Helicosphaera ampliaperta*, *Helicosphaera carteri*, *Helicosphaera euphratis*, *Reticulofenestra minuta*, *Reticulofenestra minutula*, *Reticulofenestra pseudoumbilicus*, *Sphenolithus compactus*, *Sphenolithus heteromorphus*, *Sphenolithus moriformis*等が認められた。

特に時代を指標する種とそれぞれが示す時代は、*Calcidiscus macintyreii*がOkada and Bukry (1980)のCN3~CN13a亜帯の間の生存期間を有するほか、*Coccolithus miopelagicus* (Late Oligocene-CN6?), *Cyclicargolithus abisectus* (CP19~CN5?), *Cyclicargolithus floridanus* (CP15b-CN5a), *Discoaster deflandrei* (CP9b-CN5), *Helicosphaera ampliaperta* (CN1-CN3), *Helicosphaera euphratis* (CP15-CN4), *Reticulofenestra pseudoumbilicus* (CN3~11b), *Sphenolithus compactus* (CN1-CN8), *Sphe-*

nolithus heteromorphus (CN3-CN4), *Sphenolithus moriformis* (CP10-CN7)である。

以上の種群から推定される時代としては、Okada and Bukry (1980)のCN3帯まで存在が確認されている*Helicosphaera ampliaperta*とCN3帯以降に出現したとされる*Calcidiscus macintyreii*あるいは*Reticulofenestra pseudoumbilicus*が共存すること、CN2帯以前あるいはCN4帯以降に出現する種群が認められないことから、本帯はCN3帯に比較されるものと考えられる。CN3帯は、前期中新世末から中期中新世最前期の18.25~15.6Maの間とされる(Berggren et al.,1995)。ただ、対比の項で後述する田中・高橋(1997;1998)においては、最下部(小埧層)はCN4帯までしか認められていない。田中・高橋(1998)の結果をみても、*Helicosphaera ampliaperta*は検出されていない。本研究の結果は、小埧層の下部?あるいはそれよりも下位に相当する層準にCN3帯が存在する可能性があることが結論付けられたことになる、ただ、問題が残るのは、*Helicosphaera ampliaperta*が二次化石の可能性もあり、深度1702mに1個体しか検出されてない点からもそれが完全には否定できないということである。

CN3帯では*Discoaster*グループの中での*Discoaster deflandrei*の占める割合が極めて高いことが知られており(佐藤ほか,1991)、ある程度のマーカーになる傾向と認識されている。しかし、本帯の場合は、*Discoaster*グループが再結晶作用の影響を受けており、種レベルでの同定が困難なものが多いことから、*Discoaster deflandrei*の比率については明確に出来ない。ただ、確認できた個体数だけみれば、認められた*Discoaster*属の中での*Discoaster deflandrei*の産出率は高いといえるが決定的な証拠とはなりえない。

したがって、本帯はCN3帯の可能性は示すものの、前述の問題を踏まえ、他の資料と総合的な検討を行ってから結論を導くのが妥当と考えられる。本研究では、検証するすべがないが、今後の研究成果に期待し、多角的な情報が得られた際に再検討したい。

CN3~4帯(深度1738-1197.42m)

本帯も、下位帯同様にナノ化石の産出量自体は少ないが、検鏡を行ったすべての層準に認められ、殆どの試料から100個体以上が検出された。

ナノ化石の保存状態は、半壊あるいは縁辺部に損傷が認められる個体が多いほか、再結晶作用の影響が

強く受けている個体が多く、種の同定が困難な個体が多く傾向にあった。

検出された種類も下位のCN3帯とほぼ同様に、*Calcidiscus macintyreii*, *Coccolithus miopelagicus*, *Cyclicargolithus abisectus*, *Cyclicargolithus floridanus*, *Dictyococcites perplexus*, *Dictyococcites productus*, *Dictyococcites* sp.-B, *Dictyococcites* sp.-C, *Discoaster deflandrei*, *Helicosphaera carteri*, *Helicosphaera mediterranea*, *Reticulofenestra minuta*, *Reticulofenestra minutula*, *Reticulofenestra pseudoumbilicus*, *Sphenolithus compactus*, *Sphenolithus heteromorphus*, *Sphenolithus moriformis*等が認められた。下位のCN3帯と異なるのは、*Helicosphaera ampliaptera*が認められない点にある。

したがって、本帯の時代としては、CN3帯以降に出現した*Calcidiscus macintyreii*あるいは*Reticulofenestra pseudoumbilicus*とCN4帯の末に絶滅したとされる*Sphenolithus heteromorphus*（絶滅層準はCN4/5境界を規定する）等が認められることから、おおむねCN3~4帯と比較される。

ただし、下位帯に認められた、*Helicosphaera ampliaptera*が認められないこと、また、他のCN3帯まで生存したとされる種群が認められないことから、CN4帯の可能性が高い。*Helicosphaera ampliaptera*等は、CN3層準でも産出しない地域もあるほか、本来、産出しても多産する種ではないことから、見落とす可能性もあるため、複数のプレパラートのチェックを本帯のみならず上位帯まで行ったものの、*Helicosphaera ampliaptera*は検出されない。また、他のCN4帯まで生存する種は認められない。

CN4帯は、中期中新世前期の15.6~13.5Maの間である (Berggren et al.1995)。

なお、前述のようにCN3帯とCN4帯を分ける要素としてCN3帯では *Discoaster deflandrei* の占める割合が高いとされるが、本帯の場合も、*Discoaster* グループが再結晶しており、同定が困難な個体が多く、比率に関しては明らかにできないが、同定された個体数だけでも本属の中での産出比率は高いと傾向にある。

そのため、本帯の場合、*Helicosphaera ampliaptera*等の種が認められないだけで、CN3帯の可能性もあり、下位帯との区分を明確にするためには再検討が必要である。

CN4帯：CN3帯以降~4帯（深度1197.00-1011.03m）

本帯は、ナンノ化石の産出率が低く、産出を見た層準でも数個体である。殻の保存状態も、半壊あるいは溶解した個体が多く、極めて不良である。

検出された種群は、*Dictyococcites perplexus*, *Reticulofenestra gelida*, *Reticulofenestra pseudoumbilicus*が認められたのみである。

この中で時代を示す種は *Reticulofenestra gelida* および *Reticulofenestra pseudoumbilicus* がCN3帯に出現してCN11帯の末に絶滅したとされる。

よって、時代はナンノ化石帯のCN3帯以降~CN11帯以前の間のいずれかの時期としか言えないが、下位および後述する上位層の時代から層位的に判断すればおおむねCN4帯の中に比較される可能性がある。

CN4帯（深度1010.37-600m）

本帯は、深度740m付近までは下位層準と同様な100個体以上が検出された層準でもナンノ化石の絶対量（含有量）が少ない傾向にあるが、深度700mからは比較的多く含まれるようになる。深度1010.37から740mの間については、深度950m、770m、740m等のように産出をみたものの数個体と極めて少ない層準を挟んでいる。

殻の保存状態についても深度740m付近を境に若干異なり、深度740m以深は半壊・溶解・再結晶作用の影響が強く受けた個体が多いが、深度700mから上位は幾分良くなる傾向にある。

検出された種は下位帯と同様であり、*Calcidiscus macintyreii*, *Coccolithus miopelagicus*, *Cyclicargolithus abisectus*, *Cyclicargolithus floridanus*, *Dictyococcites perplexus*, *Dictyococcites productus*, *Dictyococcites* sp.-B, *Dictyococcites* sp.-C, *Discoaster deflandrei*, *Helicosphaera carteri*, *Reticulofenestra minuta*, *Reticulofenestra minutula*, *Reticulofenestra pseudoumbilicus*, *Sphenolithus compactus*, *Sphenolithus heteromorphus*, *Sphenolithus moriformis*等が認められた。

以上の群集から推定される時代は、下位と同様に *Sphenolithus heteromorphus* が認められ、CN3帯以前を示す *Helicosphaera ampliaptera* 等の種およびCN5a亜帯を示す種群が認められず、*Discoaster deflandrei* の産出も低いことから、CN4帯（中期中新世前期の15.6~13.5Maの間）に比較されると考えられる。

CN4~5a亜帯？（深度600-570m）

この間は、試料がなく、上位あるいは下位の結果か

ら層位的に推定することしかできない。下位は、CN4帯であり、後述する上位はCN5a亜帯であることから、CN4帯の最上部からCN5a亜帯の最下部の間と考えられるが、いずれに限定することは困難である。*Sphenolithus heteromorphus*の絶滅層準は、少なくともこの深度600mから深度570mの間にあるものと考えられる。この30mの間にCN4帯とCN5a亜帯の境界が存在する可能性が高い。

CN5a亜帯(深度570-500m)

本帯では、ナンノ化石が多産し、認められた個体の保存状態も比較的良好である。

認められた種群は、*Calcidiscus leptoporus*, *Calcidiscus macintyreii*, *Coccolithus miopelagicus*, *Cyclicargolithus abisectus*, *Cyclicargolithus floridanus*, *Dictyococcites antarcticus*, *Dictyococcites perplexus*, *Dictyococcites productus*, *Dictyococcites* sp.-B, *Dictyococcites* sp.-C, *Discoaster deflandrei*, *Discoaster variabilis*, *Helicosphaera carteri*, *Helicosphaera euphratis*, *Helicosphaera minuta*, *Helicosphaera rhomba*, *Pontosphaera discopora*, *Pontosphaera multipora*, *Reticulofenestra gelida*, *Reticulofenestra minuta*, *Reticulofenestra minutula*, *Reticulofenestra pseudoumbilicus*, *Sphenolithus abies*, *Sphenolithus compactus*, *Sphenolithus moriformis*等である。

以上の種群の中で下位層準では検出されていない時代指標種は、*Helicosphaera minuta*がCN4~7帯とされるほか、*Helicosphaera rhomba*がCN2帯に出現してCN5a亜帯まで産出することが知られている。

なお、本帯の群集としては、*Sphenolithus heteromorphus*が認められないのに対して、*Helicosphaera minuta*が特徴的に認められたこと以外は、下位帯から連続して産出する種群と同様である。

なお、種の存否以外の特徴として、*Reticulofenestra gelida*および*Reticulofenestra pseudoumbilicus*が多産するだけでなく、平均殻径が増大する傾向(7 μ 以上の個体が増加)が認められるほか、*Helicosphaera euphratis*あるいは、*Sphenolithus moriformis*が連続的に認められる等、下位帯に比較して若干産状が異なっている。*Reticulofenestra pseudoumbilicus*の殻径7 μ 以上の個体は、北大西洋においてCN4帯の最上部からCN5a亜帯から検出されている(Gartner, 1992; Takayama, 1993)。

以上から推定される時代は、CN4/5帯境界で絶滅し

たとされる*Sphenolithus heteromorphus*が認められないこと、CN5b亜帯以降を示す種群が産出していないこと、また、下位帯とは他の種群の産状も異なることから、おおむねCN5a亜帯に比較されるものと考えられる。CN5a亜帯は、中期中新世中期であり、13.5-11.8Maの時代である。

Barren帯(深度440-370m)

本帯は、ナンノ化石が全く検出されないため、時代については不明である。

不明(深度350m)

2個体のナンノ化石の産出をみたのみである。

産出した種は、*Coccolithus pelagicus*および*Discoaster* spp.である。したがって、時代についての詳細は不明であるが、下位帯の時代と*Discoaster*が産出していることを考慮すると、少なくとも中期中新世中期以降~鮮新世の間である可能性が示唆されよう。

不明(深度340-110m)

本帯もナンノ化石が全く検出されないため、時代については不明である。

周辺地域との対比について

真岡地震観測井は、栃木県の南部に位置し、これまで分析が行われた地震観測井の中では最北域にあたる。そのため、今回、対比を試みるにあたっては近接した地域の地層について比較検討を行う。

真岡に近接した地域で同時期と考えられる地層としては、荒川層群が存在し、Honda (1981)、田中・高橋(1997)および田中・高橋(1998)によりナンノ化石分析結果も公表されていることから、それらとの対比を行う。

まず、Honda (1981)の研究は、鳥山地域(真岡から北へ約27km)の荒川層群下部層である小埜層の上部から田野倉層の上部までのナンノ化石群集が明らかにされ、化石帯は小埜層の上部がCN5a亜帯、その上位の大金層がCN5b~CN7a亜帯、さらに上位の田野倉層がCN7a~CN8?帯に比較されている。

一方、田中・高橋(1997)は、芳賀町(真岡から北に約13km)で行われた試錐の試料についてのナンノ化石群集を明らかにしており、全長1500mの試錐の中で深度750m付近にCN5a亜帯を認め、その上位の深度500m前後にCN5b亜帯、深度450~170m付近にCN6~7a亜帯を確認し、鳥山地域の小埜層~大金層上部ないし田野倉層最下部に相当するものとしている。さらに、田

中・高橋(1998)は、荒川層群の陸上セクションにおいて、詳細な検討を行っている。ナンノ化石が検出された層準は、小埴層から大金層にかけてであり、小埴層がCN4~5a亜帯、大金層がCN5a~CN5b亜帯であることを明らかにしただけでなく、主要火山灰の年代学的な検討も含めて、極めて詳細な層序学的な結果が明らかにされた。

真岡で確認された層準は、ナンノ化石帯のCN3?~5a亜帯の間である。そのため、本分析結果では、CN5a亜帯と推定した深度570~500mが鳥山地域の荒川層群では小埴層上部に対比される可能性がある。また、芳賀町の試錐では、同じく小埴層上部に比較された深度750m付近に対比されるものと考えられる。鳥山地域および芳賀町の結果は、本分析の深度570~500mの結果にナンノ化石の種群の構成および各種の産出率共に極めて良く一致している。なお、*Cyclicargolithus floridanus*の最終出現層準は、深度530mにあり、この層準がCN5a/5b亜帯の境界である可能性が高い。一方、*Sphenolithus heteromorphus*の絶滅層準は、少なくとも深度600mから深度570mの間にあるものと考えられ、その層準にCN4/5帯境界が存在する可能性がある。

CN5a/5b亜帯の境界については、*Cyclicargolithus floridanus*の最終出現層準以外に、*Coronocyclus nitescens*の最終出現(Gartner and Chow,1985)や*Discoaster bollii*の初産出(Ellis,1981)が提唱されているが、本邦でも東北日本に関してみる限り、産出率等からみて*Cyclicargolithus floridanus*が最も捉えやすく有効性が高いと思われる。

本分析で認められたCN5a亜帯よりも下位については、鳥山・芳賀の両地域では未確認であるが、荒川層群の小埴層中下部あるいは中川層群に存在する可能性があり、今後の研究に期待される。

重要視される種の産状

*Sphenolithus heteromorphus*は、下位から連続的に認められるが、絶滅層準は少なくとも深度600mから深度570mの間にあるものと考えられ、この30mの間にCN4/5帯境界があるものと思われる。

本試錐において*Cyclicargolithus floridanus*の最終出現層準は、深度530mであり、おおむねこの層準がCN5a/5b亜帯境界(約11.8Ma: Berggren, et al.1995)と考えられる。CN5a/5b亜帯の境界については、*Cycli-*

*cargolithus floridanus*の最終出現層準以外に、*Coronocyclus nitescens*の最終出現(Gartner and Chow,1985)や*Discoaster bollii*の初産出(Ellis,1981)が提唱されているが、本邦でも東北日本に関してみる限り、産出率等からみて*Cyclicargolithus floridanus*が最も捉えやすく有効性が高いと思われる。

他方、*Helicosphaera minuta*の初出現が深度700mに認められる。本種に関しては、これまで重要視されていないが、生存期間はおおむねCN4~8帯と捉えられている。しかし、本邦においては、その初産出層準はかなり有効な時間面となりうる可能性がある(堀内ほか,1998)。本種は、*Helicosphaera*属の中では、最も小型の部類であり、保存状態が悪い場合など、十分注意していなければ見逃してしまう可能性が高い種である。最終出現層準については、本邦では捉えにくい層準であるが、初出現層準は注意していれば、少なくとも東北日本では確実に捉えることが可能である。本試錐の結果で、他の種群との関係をみると、初出現層準において、*Dictyococcites* sp.-Bおよび*Dictyococcites* sp.-Cが多産している。また、その層準は、*Reticulofenestra ampla*の初産出層準とほぼ同じか幾分下位である。一方、その初出現層準は、*Sphenolithus heteromorphus*の最終出現層準の約100m下位であるほか、上位200mで*Reticulofenestra pseudoumbilicus*の殻径が増大傾向にある。この特徴は、本地域の局地的なものもあるかもしれないが、これまでの東北日本の同時期の結果をみても、それらの傾向が、ある程度、近似した結果が得られている。このことは、少なくとも本邦の東北日本においては、普遍的な傾向である可能性を示唆している。もし、普遍的な傾向とすれば、中期中新世前期の時代を推定する上で重要な資料となりうる。また、本種以外にも中期中新世で注目している種として、*Discoaster musicus*がある。本試錐においては産出率が低い傾向にあり、全体に保存状態が悪かったために今回は言及できないが、存在したことは確かであり、*Helicosphaera minuta*と同様の可能性を秘めているように思われ、周辺の連続的資料と比較検討する価値があるようである。

今後、周辺地域あるいは海域の連続試料により、本種の産状を確認し、初産出層準の年代を明らかにしたいと考えている。

6. まとめ

真岡地震観測井戸試料のナノ化石分析を行った結果、以下のことが明らかとなった。

- ・真岡地震観測井の試錐試料は、9つの化石帯に分帯される。
- ・9の化石帯の深度と時代は、下位より深度1738-1701.97m: CN3帯、深度1738-1197.42m: CN3~4帯、深度1197.00-1011.03m: CN4?帯、深度1010.37-600m: CN4帯、深度600-570m: CN4~5a亜帯、深度570-500m: CN5a亜帯、深度440-370m: Barren帯、深度350m: 時代不明、深度340-110m: 時代不明である。
- ・本試錐で確認された層準は、鳥山地域の荒川層群では小埦層上部に対比される。
- ・*Cyclicargolithus floridanus*の最終出現層準は、深度530mにあり、この層準がCN5a/5b亜帯の境界である。また、*Sphenolithus heteromorphus*の絶滅層準は、深度600mから深度570mの間にあるものと考えられ、その層準にCN4/5帯境界が存在する可能性がある。

謝 辞

本報告をまとめるにあたり、国立防災科学技術研究所の鈴木宏芳特別研究官には、本誌への掲載を承諾していただいたほか、試錐の基礎資料を提供していただき、数々の助言も頂いた。徳永重元顧問には、草稿を読んでいただき、議論していただいた。また、当社の山崎寿美子氏には、図表の作成を手伝って頂いた。ここに記して感謝の意を表したい。

引用・参考文献

- 秋葉文雄 (1992) 微古生物学的探査技術. 日本の石油・天然ガス資源(天然ガス鉱業会・大陸棚石油開発協会編), 359-377.
- Aubry, M-P. (1985) Handbook of Cenozoic Calcareous Nannoplankton. Micropaleontology Press, American Museum of Natural History.
- Backman, J., Schneider, D. A., Rio, D. and Okada, H. (1990) Neogene low-latitude magneto-stratigraphy from Site 710 and revised age estimates of Miocene nannofossil datum events. In Duncan, R. A., Backman, J., Peterson, L. C., et al., Proc. ODP, Sci. Results, 115: College Station, TX (Ocean Drilling Pro-

gram), 217-276.

- Berggren, W. A., Kent, D. V., Swisher, C. C. and Aubry, M-P. (1995) A REVISED CENOZOIC GEOCHRONOLOGY AND CHRONOSTRATIGRAPHY. Geochronology time Scales and Global Stratigraphic Correlation, SEPM Special Publication 54, 129-212.
- Gartner, S. (1992) Miocene nannofossil chronology in the North Atlantic, DSDP Site 608: Marine Micropaleontology, 18, 307-331.
- Honda, N., (1981) Upper Cenozoic calcareous nannofossil biostratigraphy of the Pacific side of Japan. Dissertation, Tohoku University, Sendai. (Unpublished).
- 星 博幸, 1998, 栃木県茂木地域に分布する下・中部中新統中川層群に対する磁気層序磁極帯の修正と意義.地質学雑誌. 104, 60-63.
- 堀内誠示・柳沢幸夫・栗原行人 (1998) 埼玉県北部(岩殿丘陵)に分布する中新統の石灰質ナノ化石層序 (Vol.2続報) . PALYNO, 2, 28-45.
- 蟹江康光・岡田尚武・笹原由紀・田中浩紀 (1991) 三浦・房総半島新第三紀三浦層群の石灰質ナノ化石年代および対比. 地質学雑誌, 97, 135-155.
- 河田喜代助 (1949) 栃木県鷲ノ子山塊周縁地質構造. 地質学雑誌, 54, 170.
- Kawada, K. (1953) Geological studies on the Yamizo, Torinoko and Toriashi mountain blocks and their neighbourhood in the northeastern Kwantō district. Sci. Rep. Tokyo Bunrika Daigaku, sec. C, 2, 217-307.
- 尾田太良 (1986) 新第三紀の微化石年代尺度の現状と問題点—中部および東北日本を中心として—. 北村信教授記念地質学論文集, 297-312.
- Okada, H. and Bukry, D. (1980) Supplementary modification and introduction of code numbers to the low-latitude coccolith biostratigraphic zonation. Marine Micropaleontology, 5, 321-325.
- 岡田尚武 (1995) 三浦半島中央部の葉山層群の石灰質ナノ化石年代. 横須賀市文化財調査報告書, 第29集, 横須賀市教育委員会, 23-30.
- Okada, H. (1999) Neogene and Quaternary calcareous nannofossils from the Blake Ridge Sites 994, 995 and 997. In Proc. ODP, Sci. Results, 164, TX.
- Olafsson, G., (1991) Quantitative calcareous nannofossil biostratigraphy and biochronology of early

- through late Miocene sediment from DSDP Hole 608. Meddeleser Stockholm University Institute of Geology and Geochemistry, 283, 1-122.
- Perch-Nielsen, K. (1985) Cenozoic calcareous nannofossils. In, H. M. Bolli, J. B. Saunders and K. Perch-Nielsen (Editors), *Plankton Stratigraphy*, Cambridge Univ. Press, 427-554. Poore, R. Z., Tauxe, L., Percival, Jr., S. F., Labrecque, J. L., Wright, R., Petersen, N. P., Smith, C. C.,
- Tucker, P. and Hsu, K. J. (1984) Late Cretaceous-Cenozoic magnetostratigraphy and biostratigraphic correlations of the South Atlantic Ocean: Washington, D. C., Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, 73, 645-656.
- Pujos, A. (1987) Late Eocene to Pleistocene Medium-Sized and Small-Sized "Reticulofenestrids". In Stradner, H., and Perch-Nielsen, K (Ed.), *Proc. Int. Nannoplankton Assoc. Meeting, Vienna 1985. Abh. Geol. Bundesanst.*, 39, 239-277.
- Raffi, I., Rio, D., Atri, A., Fornaciari, E. and Rocchetti, S. (1995) Quantitative distribution patterns and bio-magnetostratigraphy of middle and late Miocene Calcareous nannofossils from equatorial Indian and Pacific Oceans (Legs 115, 130, and 138). In Pisias, N. G., Mayer, L. A., Janecek, T. R., Palmer-Julson, A. and van Andel, T. H. (Eds.), *Proc. Ocean Drilling Program, Sci. Results*, 138, 479-502.
- Rio, D., Fornaciari, E., and Raffi, I. (1990) Late Oligocene through early Pleistocene calcareous nannofossils from western Indian Ocean (Leg 115). In Duncan, R. A., Backman, J., Peterson, L.C., et al., *Proc. ODP, Sci. Results*, 115: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 175-236.
- 斎藤常正 (1999) 最近の古地磁気層序の改訂と日本の標準微化石層序. *石油技術協会誌*, 64, 1-15.
- 佐藤時幸・馬場 敬・大口健志・高山俊昭 (1991) 日本海側における海成下部中新統の発見と東北日本の台島期-西黒沢期における環境変動. *石油技術協会誌*, 56, 3, 263-279.
- Sato, T., Kameo, K., and Takayama, T. (1991) Coccolith biostratigraphy of the Arabian sea. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 117, 37-54. Sato, T., Saito, T., Takahashi, H., Kameo, K., Sato, Y., Osato, C., Goto, T., Higashi, D. and
- Takayama, T. (1998) Preliminary report on The Geographical distribution of the cold water nannofossil *Coccolithus pelagicus* (Wallich) Schiller during The Pliocene to Pleistocene. *J. Min. Coll. Akita Univ., Ser. A*, 8, 33-48.
- 周籐賢治・伊崎利夫・八島隆一 (1985) 栃木県茂木町北方地域に産する第三紀高TiO₂ソレイト. *岩石鉱物鉱床学会誌*, 80, 246-262.
- 高橋雅紀 (1998) 栃木県烏山地域に分布する中新世中川層群の複合微化石層序学的研究 (1). *石油技術協会平成10年度春季講演会要旨集*, 48.
- 高橋雅紀・星博幸 (1995) 栃木県茂木地域に分布する前期中新世火山岩類の放射年代. *地質学雑誌*, 101, 821-824.
- 高橋雅紀・星 博幸 (1996) 栃木県茂木地域に分布する中川層群の地質年代とテクトニックな意義. *地質調査所月報*, 47, 317-333.
- 高山俊昭 (1976) 石灰質ナンノプランクトン. *微生物学 (中巻)* 浅野 清編, 朝倉書店, 237p.
- Takayama, T. (1993) Note on Neogene calcareous nannofossil biostratigraphy of the Ontong Java Plateau and size variations of Reticulofenestra coccoliths. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 130, 179-229.
- Takayama, T. and Sato, T. (1987) Coccolith biostratigraphy of the North Atlantic Ocean, Deep Sea Drilling Project Leg 94. *Initial Rep. Deep Sea Drill. Proj.*, 94, 651-702.
- 高山俊明・佐藤時幸・亀尾浩司・後藤登美子 (1995) 第四系石灰質ナンノ化石層序と鮮新統/更新統境界の年代値. *第四紀研究*, 34, 157-170.
- 田中裕一郎・高橋雅紀 (1997) 栃木県芳賀町における坑井の石灰質ナンノ化石層序. *地質学雑誌*, 103, 493-496.
- 田中裕一郎・高橋雅紀, 1998, 栃木県烏山地域に分布する中新統荒川層群下部の石灰質ナンノ化石層序. *地質学雑誌*, 104, 779-793.

胎土試料のノルム計算 — 粘土ノルム計算法の応用研究 —

五十嵐 俊雄¹⁾

要 旨

粘土ノルム計算法は天然に産する粘土質試料の化学組成から粘土鉱物を含む組成鉱物を推定して構成鉱物の量比を計算する手法としてプログラム化されて実用に供されてきた。その後、粘土ノルム法はさまざまな分野の試料の解析に応用されるようになり、プログラムの改良と効率化が図られてきた。ここでは考古学分野への応用研究例として、考古遺物として出土した陶磁器等の焼成物を対象とし、原料粘土質物質の化学組成と鉱物組成の復元計算すること、および陶磁器に施釉されている釉薬を解析することをケーススタディとして概説するとともに、これらの目的に適合するように拡張された粘土ノルム計算法 (拡大版) について紹介する。

はじめに

天然に産する粘土鉱物を主成分鉱物とする鉱石や岩石は、原岩の種類や生成機構の相違などで生成される粘土鉱物が異なるから、化学組成のみからその鉱物組成を一義的に推測することはできない。一方、X線粉末回折試験などで構成鉱物の同定は可能であるが、その量比の定量は必ずしも容易ではなく、化学組成との関係も明確とはいえない。ここで紹介する計算法は昭和55-57年度に行われた工業技術院特別研究「未開発陶磁器原料資源に関する研究」を推進する際に粘土質試料の化学組成と鉱物組成の関係を明らかにするために開発され、プログラム化して試行された「粘土ノルム計算法」(五十嵐、1983・1984)を基礎としている。その後、粘土ノルム計算法は改良と拡張を重ね、現在は

粘土質試料だけではなく、焼成物に関してその原料となる粘土質試料の化学組成と鉱物組成の復元計算や、釉薬の組成の推定計算、温泉沈殿物等の鉱物比の推定まで応用範囲を拡大してきている。ここでは粘土ノルム計算法を中心に、実用化されている応用計算の二・三の例を紹介する。

1. CIPWノルム計算法

化学組成から鉱物組成を求める計算方法は火成岩については「CIPWノルム計算法」が確立されており岩石学の研究に利用されている。

(1) CIPWノルム計算とノルム鉱物

岩石の化学組成と鉱物組成には密接な関係があり、1902年にCross, Iddings, Pirsson, Washingtonの四人に

表1 CIPWノルム サリック鉱物 (salic minerals)

記号	鉱物 (和名) 名	鉱物名 (英名)	化学式
Q	石英	quartz	SiO ₂
C	コランダム	corundum	Al ₂ O ₃
Z	ジルコン	zircon	ZrO ₂ ・SiO ₂
kf	カリ長石	potassium feldspar	K ₂ O・Al ₂ O ₃ ・6SiO ₂
ab	曹長石	albite	Na ₂ O・Al ₂ O ₃ ・6SiO ₂
an	灰長石	anorthite	CaO・Al ₂ O ₃ ・2SiO ₂
lc	リュースサイト	leucite	K ₂ O・Al ₂ O ₃ ・4SiO ₂
ne	ネフェリン	nepheline	Na ₂ O・Al ₂ O ₃ ・2SiO ₂
kp	カリオフィライト	kaliophilite	K ₂ O・Al ₂ O ₃ ・2SiO ₂
hl	ヘーライト	halite	NaCl
th	芒硝石	thenardite	Na ₂ O・SO ₃
nc	炭酸ソーダ	sodium carbonate	Na ₂ O・CO ₂

注：本来のC.I.P.W.法でのカリ長石の記号は or であるが、本文では粘土ノルム法と整合させるために kf を用いる。

1) 取締役

表2 CIPWノルム フェミック鉱物 (femic minerals)

記号	鉱物 (和名) 名	鉱物名 (英名)	化学式
ac	錐輝石	acmite	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$
ns	メタ珪酸ソーダ	sodium metasilicate	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$
ks	メタ珪酸カリウム	potassium metasilicate	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$
di	透輝石	diopside	$\text{CaO} \cdot (\text{Mg,Fe})\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$
hy	ハイパーシン	hypersthene	$(\text{Mg,Fe})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$
wo	珪灰石	wollastonite	$\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$
en	エンスタタイト	enstatite	$\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$
fs	フェロシライト	ferrosilite	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
ol	かんらん石	olivine	$2(\text{Mg,Fe})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$
fo	フォルステライト	forsterite	$2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$
fa	ファイアライト	fayalite	$2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$
cs	オーソ珪酸カルシウム	calcium orthosilicate	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
mt	磁鉄鉱	magnetite	$\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
cm	クロム鉄鉱	chromite	$\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$
hm	赤鉄鉱	hematite	Fe_2O_3
il	イルメナイト	ilmenite	$\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$
tn	チタナイト	titanite	$\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$
pf	ペロブスカイト	perovskite	$\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$
ru	ルチル	rutile	TiO_2
ap	アパタイト	apatite	$3(3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5)\text{CaF}_2$
fr	蛍石	fluorite	CaF_2
cc	方解石	calcite	CaCO_3
pr	黄鉄鉱	pyrite	FeS_2

より、特定の鉱物を一定の規則で計算する分類法が開発された。この分類法をCIPWノルム計算という。

CIPWノルム計算に用いられる鉱物をノルム鉱物または標準鉱物と呼ぶ。ノルム鉱物はSiやAlに富むシリック鉱物と、FeやMgに富むフェミック鉱物に区分されている。

(2) CIPWノルム計算規則の概要

CIPWノルム計算は以下の1.2.1.~1.2.5.の部分に分かれ、順序正しく計算する。

1) 分子比の計算

- 化学組成はwt%で与えられているが、ノルム鉱物は酸化物等の分子比で計算されるので、重量比を分子比で割り分子比を求める。
- MnO、NiOの分子比はFeOの分子比に加える。
- BaO、SrOの分子比はCaOの分子比に加える。

2) 副成分の計算

- イルメナイト (il ilmenite $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$) を計算する。 TiO_2 が残る場合、灰長石を作った後のCaOとチタナイト (tn titanite $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$) を作る。最終的に残る TiO_2 はルチル (ru rutile TiO_2) とする。
- アパタイト (ap apatite $3(3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5)\text{CaF}_2$) を計算する。Fは定量されていなくともかまわない。

- ヘーライト (hl halite NaCl) を計算する。
 - 芒硝石 (th thenardite $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$) を作る。
 - Sが定量されているとき、FeOと黄鉄鉱 (pr pyrite FeS_2) を作る。FeOとFeによる計算の誤差は無視してよい。
 - クロム鉄鉱 (cm chromite $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) を作る。
 - Fが定量されているとき、CaOと蛍石 (fr fluorite CaF_2) を作る。CaOとCaによる計算の誤差は無視してよい。
 - ジルコン (Z zircon $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$) を作る。
 - 方解石 (cc calcite CaCO_3) を作る。
- ### 3) 主成分鉱物の計算
- 正長石 (or orthoclase $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) を作る。 K_2O が残る場合はメタ珪酸カリウム(ks potassium metasilicate $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$)を作る。
 - 曹長石 (ab albite $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) を作る。
 - 灰長石 (an anorthite $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) を作る。
 - 錐輝石 (ac acmite $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$) を作る。
 - 磁鉄鉱 (mt magnetite $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) を作る。 Fe_2O_3 が残る場合は赤鉄鉱 (hm hematite Fe_2O_3) を作る。
 - 透輝石 (di diopside $\text{CaO} \cdot (\text{Mg,Fe})\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$) を作る。この場合 $\text{CaO} = \text{MgO} + \text{FeO}$ で、MgOとFeOの割合

は残存している両分子の比を用いる。

g. 珪灰石 (wo wollastonite $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) を作る。

h. SiO_2 の量に応じてハイパーシン (hy hypersthene $(\text{Mg}, \text{Fe}) \text{O} \cdot \text{SiO}_2$) またはかんらん石 (ol olivine $2(\text{MgFe}) \text{O} \cdot \text{SiO}_2$) を作る。この場合も MgO と FeO の割合は残存している両分子の比を用いる。

4) SiO_2 の再配分

a. 上記の計算で最後に残った SiO_2 は石英 (Q quartz SiO_2) とする。

b. (17) ですべてをかんらん石としても SiO_2 が不足することがある。このときは以下の計算を行い、不足する SiO_2 を捻出する。

c. チタナイト ($\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$) を分解し、ペロブスカイト (pf perovskite $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$) とする。

d. 曹長石 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) の一部または全部を分解し、代わりにネフェリン (ne nepheline $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) を作る。

e. 正長石 ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) の一部または全部を分解し、代わりにリュウサイト (lc leucite $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$) を作る。

5) 重量パーセントの計算

ノルム鉱物は分子比で計算されているため、それぞれの鉱物の分子量を掛け、重量パーセントとする。計算が正しく行われれば、ノルム鉱物の wt% の和は、化学組成ときわめて近い数値となるはずである。

2. 粘土ノルム計算

(1) 粘土ノルム計算と粘土ノルム鉱物

CIPWノルム計算では H_2O は無視される。従って、粘土鉱物・雲母鉱物・ホルンブレンドなどの含水鉱物は計算されない。含水鉱物は種類がきわめて多く、生成条件も多岐にわたるために火成岩の造岩鉱物の組み合わせを計算するときのように単純化することは困難で、当該鉱物の存否を含めて鉱物組成を化学組成から一義的に決定することはできない。

粘土ノルム法の開発に当たっては堆積性・熱水性の粘土質試料を始めとして様々な地質試料の分析値と顕微鏡およびX線回折試験のデータを検討し、鉱物間の共生状態や安定関係から一定の傾向を見出して化学組成から鉱物組み合わせとその量比を計算するプログラムを作成した。ただし、この場合でも地質試料が必ずしも熱力学的な平衡関係を有しているとは考えられな

いケースも多く見られ、特定鉱物についてはX線粉末回折試験・示差熱分析・光学顕微鏡観察などの結果を参照して条件に組み入れることが必要になる。

粘土ノルム計算は基本的には表3の53鉱物を対象に行われる。これらの鉱物を粘土ノルム鉱物と呼ぶこととするが、このうちの32鉱物はノルム鉱物と共通している。ただし、CIPWノルム鉱物のアパタイトの化学式は $3(3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5) \text{CaF}_2$ で F が分析されていない場合はこれを無視して無水化合物の形を採用しているが、粘土ノルム鉱物での化学式は $3(3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5) \text{CaF}_2 \cdot 10\text{CaO} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を用いて計算している。天然の岩石や鉱石中にはこの表以外の鉱物も共存するはずであるが、それらは「その他の鉱物」(ot) として扱うことになる。

(2) 粘土ノルム計算規則の概要

粘土ノルム計算を行うには、いくつかの前提(条件付け)が必要であるが、その基本的な事項は次の通りである。

1) 前提条件

a. 各化学成分は分子量で割って分子比として計算を進める。

b. Ig.lossは H_2O 、 CO_2 、 SO_3 のいずれか、または全部であり、含水鉱物・炭酸塩鉱物・硫酸塩鉱物の存在状況によりそれぞれ換算して鉱物に組み入れることにする。

c. H_2O -は付着水とみなされる。計算には関与せず、最終的にその他 (ot) に組み入れられる。

d. カオリナイト (ka) は常に存在する可能性があるものとして計算を進める。

e. パイロフィライト (pp) の存否はX線回折データ等での確認を要する。存在を仮定して計算を進めることができる。

f. パイロフィライトが存在するとした試料中にはセリサイト (se) も存在するものとする(パイロフィライトが存在する試料ではカリ長石は変質し、 K_2O はセリサイトとして存在すると考える)。

g. パイロフィライトが存在しないとした試料では、セリサイトの存否を改めて指定する。

以下の鉱物については各鉱物に含まれる化学成分が分析されているときに存否の指定を行う。

h. 黒雲母 (bi)。

i. 緑泥石 (ch)。

表3 粘土ノルム鉱物

記号	鉱物 (和名) 名	鉱物名 (英名)	化学式
Q*	石英	quartz	SiO ₂
C*	コランダム	corundum	Al ₂ O ₃
Z*	ジルコン	zircon	ZrO ₂ ・SiO ₂
ad	紅柱石	andalusite	Al ₂ O ₃ ・SiO ₂
kf*	カリ長石	potassium feldspar	K ₂ O・Al ₂ O ₃ ・6SiO ₂
ab*	曹長石	albite	Na ₂ O・Al ₂ O ₃ ・6SiO ₂
an*	灰長石	anorthite	CaO・Al ₂ O ₃ ・2SiO ₂
lc*	リュウサイト	leucite	K ₂ O・Al ₂ O ₃ ・4SiO ₂
ne*	ネフェリン	nepheline	Na ₂ O・Al ₂ O ₃ ・2SiO ₂
ka	カオリナイト	kaolinite	Al ₂ O ₃ ・2SiO ₂ ・2H ₂ O
se	セリサイト	sericite	K ₂ O・2Al ₂ O ₃ ・6SiO ₂ ・2H ₂ O
ch	緑泥石	chlorite	5MgO・Al ₂ O ₃ ・3SiO ₂ ・4H ₂ O
mo	モンモリロナイト	montmorillonite	MgO・Al ₂ O ₃ ・4SiO ₂ ・4H ₂ O
tl	タルク	talc	3MgO・4SiO ₂ ・H ₂ O
pp	パイロフィライト	pyrophyllite	Al ₂ O ₃ ・4SiO ₂ ・H ₂ O
dp	ダイアスポア	diaspore	Al ₂ O ₃ ・H ₂ O
gi	ギブサイト	gibbsite	Al ₂ O ₃ ・3H ₂ O
bu	ブルーサイト	brucite	Mg(OH) ₂
al	明礬石	alunite	K ₂ O・3Al ₂ O ₃ ・4SO ₃ ・2H ₂ O
na	ソーダ明礬石	natroalunite	Na ₂ O・3Al ₂ O ₃ ・4SO ₃ ・2H ₂ O
ja	鉄明礬石	jarosite	K ₂ O・3Fe ₂ O ₃ ・4SO ₃ ・6H ₂ O
gy	石こう	gypsum	CaO・SO ₃ ・2H ₂ O
ah	硬石こう	anhydrite	CaO・SO ₃
cc*	方解石	calcite	CaO・CO ₂
mg	マグネサイト	magnesite	MgO・CO ₂
sd	シデライト	siderite	FeO・CO ₂
kp*	カリオフエライト	kaliophilite	K ₂ O・Al ₂ O ₃ ・2SiO ₂
th*	芒硝石	thenardite	Na ₂ O・SO ₃
nc*	炭酸ソーダ	sodium carbonate	Na ₂ O・CO ₂
ac*	錐輝石	acmite	Na ₂ O・Fe ₂ O ₃ ・4SiO ₂
ns*	メタ珪酸ソーダ	sodium metasilicate	Na ₂ O・SiO ₂
ks*	メタ珪酸カリウム	potassium metasilicate	K ₂ O・SiO ₂
wo*	珪灰石	wollastnite	CaO・SiO ₂
en*	エンスタタイト	enstatite	MgO・SiO ₂
fs*	フェロシライト	ferrosilite	CaO・SiO ₂
fo*	フォルステライト	forsterite	2MgO・SiO ₂
fa*	ファイアライト	fayalite	2FeO・SiO ₂
cs*	オーソ珪酸カルシウム	calcium orthosilicate	2CaO・SiO ₂
li	褐鉄鉱	limonite(goethite)	FeO・H ₂ O
mt*	磁鉄鉱	magnetite	FeO・Fe ₂ O ₃
hm*	赤鉄鉱	hematite	Fe ₂ O ₃
cm*	クロム鉄鉱	chromite	FeO・Cr ₂ O ₃
il*	イルメナイト	ilmenite	FeO・TiO ₂
tn*	チタナイト	titanite	CaO・TiO ₂ ・SiO ₂
pf*	ペロブスカイト	perovskite	CaO・TiO ₂
ru*	ルチル	rutile	TiO ₂
ap*	アパタイト	apatite	10CaO・3P ₂ O ₅ ・H ₂ O
hl*	ヘーライト	halite	NaCl
fr*	蛍石	fluorite	CaF ₂
pr*	黄鉄鉱	pyrite	FeS ₂
bi	黒雲母	biotite	K ₂ O・6FeO・Al ₂ O ₃ ・6SiO ₂ ・2H ₂ O
lp	リシア雲母	lepidolite	K ₂ O・2Li ₂ O・Al ₂ O ₃ ・8SiO ₂ ・2H ₂ O
ho	ホルンブレンド	hornblende	4CaO・3MgO・3FeO・4Al ₂ O ₃ ・12SiO ₂ ・2H ₂ O
ot	その他の鉱物	other minerals	

注：*が付いている鉱物はCIPWノルム鉱物と共通。

j. モンモリロナイト (mo)。

k. タルク (tl)。

l. 明礬石 (アルナイト al)。ただし、明礬石が存在するときはソーダ明礬石 (na) も存在するものとして計算が進行する。

m. 方解石 (cc)。

n. マグネサイト (mg)。

o. シデライト (sd)。

(3) 粘土ノルム計算の手順

1) 少量存在する副成分鉱物

主成分鉱物の計算に先立ち塩化物・フッ化物・硫化物・硫酸塩・リン酸塩および一部の酸化物・含水珪酸塩を算出する。

a. Clが存在する場合ヘーライト (hl halite NaCl) を作る。

b. P_2O_5 が存在する場合CaOを消費してアパタイト (ap apatite $10CaO \cdot 3P_2O_5 \cdot H_2O$) を作る。 P_2O_5 が過剰に存在する場合にはその分を「その他」に繰り入れる。

c. 黒雲母が存在するとされているときは黒雲母 (bi biotite $K_2O \cdot 6FeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$) を計算する。

d. ホルンブレンドが存在するとされているときはホルンブレンド (ho hornblende $4CaO \cdot 3MgO \cdot 3FeO \cdot 4Al_2O_3 \cdot 12SiO_2 \cdot 2H_2O$) を計算する。

e. FeOとSがともに存在する場合黄鉄鉱 (pr pyrite FeS) を作る。この際黄鉄鉱を作るFeOとFeの差分は合計の誤差になるが無視することとする。

f. Cr_2O_3 とFeOがともに存在する場合クロム鉄鉱 (cr chromite $FeO \cdot Cr_2O_3$) を作る。

g. FeOと TiO_2 が存在する場合イルメナイト (il ilmenite $FeO \cdot TiO_2$) を作る。

h. 上の計算で TiO_2 が過剰に存在する場合その TiO_2 でルチル (ru rutile TiO_2) を作る。

i. Fが存在する場合CaOと螢石 (fr fluorite CaF_2) を作る。CaOとCaによる計算の誤差は無視してよい。

j. ZrO_2 が存在する場合ジルコン (Z zircon $ZrO_2 \cdot SiO_2$) を作る。

k. K_2O と SO_4 がともに存在する場合明ばん石 (al alunite $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 4SO_4 \cdot 2H_2O$) を作る。

1. 上の計算で SO_4 が過剰に存在する場合 Na_2O を消費し、芒硝石 (th thenardite $Na_2O \cdot SO_3$) を作る。

2) 炭酸塩鉱物の計算

a. CO_2 が存在する場合および条件付けで方解石が存

在するとした場合Ig.lossの一部を CO_2 として方解石 (cc calcite $CaCO_3$) を作る。

b. 上の計算で CO_2 が過剰に存在し、マグネサイトが存在するとしたときはマグネサイト (mg magnesite $MgCO_3$) を作る。

c. 上の計算で CO_2 が過剰に存在し、シデライトが存在するとしたときはシデライト (sd siderite $FeCO_3$) を作る。

d. CO_2 が過剰に存在し、 Na_2O が存在する場合は炭酸ソーダ (nc soda carbonate $Na_2O \cdot CO_2$) を作る。

3) 粘土鉱物、長石等の計算

a. タルクの存在が知られている場合MgOを消費してタルク (tl talc $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$) を作る。

b. リシア雲母の存在が知られている場合 Li_2O を消費してリシア雲母 (lp lepidolite $K_2O \cdot 2Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 8SiO_2 \cdot 2H_2O$) を作る。

c. パイロフィライトあるいはセリサイトの存在が知られている場合 K_2O を消費してセリサイト (se sericite $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$) を作る。

d. 上の計算で K_2O が過剰に存在する場合カリ長石 (kf potassium feldspar $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) を作る。

e. 緑泥石が存在し、モンモリロナイトは存在しないとしたときはMgOを消費して緑泥石 (ch chlorite $5MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 4H_2O$) を作る。

f. モンモリロナイトが存在し、緑泥石が存在しないとされているときはMgOを消費してモンモリロナイト (mo montmorillonite $Na_2O/10MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 4H_2O$) を作る。

g. 緑泥石とモンモリロナイトの両鉱物が存在するとされているときはMgOで緑泥石とモンモリロナイトを作るが、その比率は H_2O+ あるいはIg.lossから換算される H_2O+ を合理的に消費されるように計算する。

h. パイロフィライトが存在するとしているときはパイロフィライト (pp pyrophyllite $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 4H_2O$) を作る。

i. Na_2O が存在する場合曹長石 (ab albite $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) を作る。

j. CaOが存在する場合灰長石 (an anorthite $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) を作る。

k. 緑泥石とモンモリロナイトを作る過程でMgOが過剰に存在しているときはFeOを加算しエンスタタイト (en enstatite ($FeO \cdot MgO$) SiO_2) を作る。

表4 北茨城一勿来地区粘土のCIPWノルム鉱物組成と粘土ノルム鉱物組成

化学組成 (wt %)

No.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	S	ZrO ₂	H ₂ O+	Others	Total
1	59.96	0.77	20.56	3.10	1.34	0.14	1.00	1.11	0.49	2.35	1.08	0.05	0.06	6.20	1.02	99.23
2	63.52	0.79	20.66	4.55	0.00	0.15	0.15	0.24	0.36	2.28	0.11	0.01	0.06	6.50	0.32	100.27
3	66.20	0.94	17.58	4.81	0.00	0.02	0.50	0.35	0.44	1.34	0.05	0.04	0.06	6.51	0.36	99.20
4	65.81	0.83	20.44	2.57	0.36	0.02	0.93	0.03	0.22	2.35	0.04	0.01	0.08	6.19	0.24	100.12
5	64.85	0.79	20.03	4.15	0.00	0.04	1.08	0.23	0.68	2.32	0.06	0.00	0.08	5.82	0.14	100.27
6	62.26	0.74	22.91	1.99	0.11	0.00	0.76	0.37	0.27	2.34	0.07	0.01	0.06	6.90	0.61	99.40
7	55.14	1.05	28.29	3.06	0.00	0.01	0.63	0.20	0.10	1.16	0.06	0.00	0.06	9.60	0.17	99.53
8	61.89	1.19	21.99	2.38	1.63	0.04	0.60	0.03	0.26	1.42	0.06	0.03	0.11	7.45	0.45	99.86

分析値は五十嵐ら (1972) による

CIPWノルム鉱物組成 (wt %)

No.	Q	C	Z	or	ab	an	hy-en	mt	hm	il	ru	ap	pr	ot	Total
1	46.60	17.21	0.09	13.89	4.15	0.00	2.49	2.36	1.47	1.46	0.00	1.95	0.11	7.46	99.24
2	52.24	17.43	0.09	13.47	3.05	0.47	0.37	0.00	4.55	0.32	0.62	0.25	0.00	6.83	99.69
3	57.13	14.89	0.09	7.92	3.72	1.41	1.25	0.00	4.81	0.04	0.92	0.12	0.00	6.91	99.21
4	54.11	17.53	0.12	13.89	1.86	0.00	2.32	0.00	2.57	0.80	0.41	0.05	0.00	6.46	100.12
5	50.04	16.13	0.12	13.71	5.75	0.75	2.69	0.00	4.15	0.09	0.74	0.14	0.00	5.96	100.27
6	49.98	19.43	0.09	13.83	2.28	1.38	1.89	0.00	1.99	0.23	0.62	0.16	0.00	7.52	99.40
7	48.89	26.65	0.09	6.86	0.85	0.60	1.57	0.00	3.06	0.02	1.04	0.14	0.00	9.77	99.54
8	54.00	20.03	0.16	8.39	2.20	0.00	1.49	1.83	1.12	2.26	0.00	0.05	0.06	7.94	99.53

試料は北茨城一勿来地区の頁岩粘土と軟質粘土

ノルム鉱物略号 Q:石英 C:コランダム Z:ジルコン or:正長石 ab:曹長石 an:灰長石 hy-en:ハイパーシオン(エンスタタイト) hm:赤鉄鉱
il:イلمナイト ru:ルチル ap:アバタイト pr:黄鉄鉱 ot:その他の鉱物。

粘土ノルム鉱物組成 (wt %)

No.	Q	Z	ab	an	ka	se	ch	li	il	ru	ap	pr	ot	Total
1	33.38	0.09	4.15	0.00	28.89	19.87	4.21	3.45	1.46	0.00	1.99	0.11	1.64	99.24
2	37.70	0.09	3.05	0.47	31.43	19.28	0.41	5.06	0.30	0.63	0.26	0.02	0.99	99.69
3	43.60	0.09	3.72	1.41	29.71	11.33	1.38	5.35	0.00	0.94	0.12	0.04	1.51	99.20
4	40.55	0.12	1.86	0.00	30.32	19.87	2.56	2.86	0.78	0.42	0.05	0.02	0.69	100.10
5	38.25	0.12	5.75	0.75	26.73	19.62	2.98	4.62	0.09	0.74	0.14	0.00	0.49	100.28
6	33.96	0.09	2.28	1.38	35.39	19.79	2.10	2.21	0.21	0.63	0.17	0.02	1.18	99.41
7	21.19	0.09	0.85	0.60	60.31	9.81	1.74	3.41	0.02	1.04	0.14	0.00	0.34	99.54
8	34.64	0.16	2.20	0.00	41.74	12.01	2.78	2.65	2.26	0.00	0.05	0.06	0.97	99.52

粘土ノルム計算の条件:セリサイト・緑泥石が存在することを前提とした。

粘土ノルム略号 Q:石英 Z:ジルコン ab:曹長石 an:灰長石 ka:カオリン se:セリサイト ch:緑泥石 li:褐鉄鉱 il:イلمナイト
ru:ルチル ap:アバタイト pr:黄鉄鉱 ot:その他の鉱物。

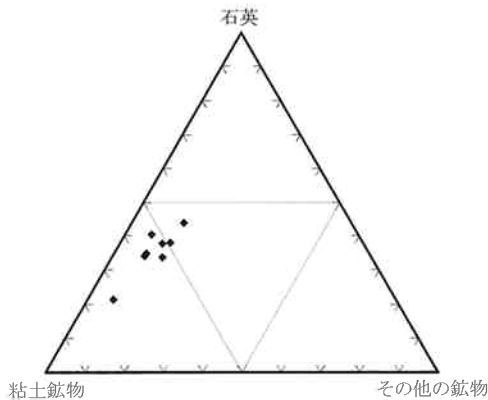


図1 北茨城一勿来地区粘土の鉱物組成

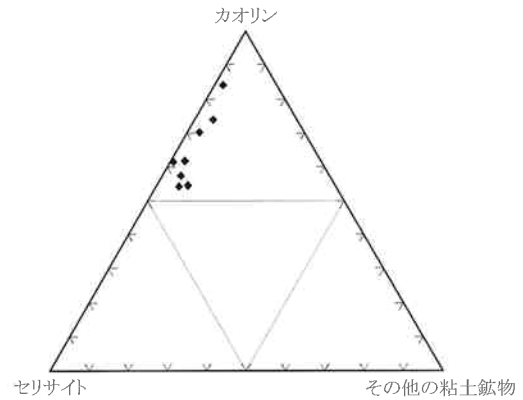


図2 北茨城一勿来地区粘土の粘土鉱物組成

表5 灰色陶器粘土組成の復元計算例

化学組成 (wt %)

No.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Total
1	72.76	0.90	19.96	1.80	0.15	0.33	1.33	2.36	0.41	100.00
2	71.89	0.83	20.82	1.88	0.32	0.58	1.43	1.87	0.36	99.98

補正化学組成 (wt %)

No.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	H ₂ O+	Total	計算条件
1	68.91	0.85	18.90	1.70	0.14	0.31	1.26	2.24	0.40	5.30	100.01	無条件で計算
2	67.85	0.78	19.65	1.77	0.30	0.55	1.35	1.76	0.34	5.63	100.00	同上
1	69.50	0.86	19.07	1.72	0.14	0.31	1.27	2.25	0.40	4.48	100.01	セリサイト
2	68.31	0.79	19.78	1.78	0.31	0.55	1.36	1.78	0.34	4.99	100.00	同上
1	69.49	0.86	19.06	1.72	0.14	0.31	1.27	2.25	0.40	4.50	100.01	セリサイト・緑泥石
2	68.28	0.79	19.77	1.78	0.30	0.55	1.36	1.78	0.34	5.04	100.00	同上
1	69.43	0.86	19.05	1.71	0.15	0.31	1.19	2.25	0.40	4.65	100.01	セリサイト・モンモリロナイト
2	68.15	0.79	19.75	1.78	0.32	0.55	1.20	1.77	0.34	5.36	100.00	同上

粘土ノルム鉱物組成 (wt %)

No.	Q	kf	ab	an	ka	se	ch	mo	en	li	ru	ap	ot	Total	条件
1	35.83	13.21	10.66		36.49				0.35	1.89	0.85	0.56	0.15	100.00	
2	34.50	10.43	11.42	0.50	38.84				0.76	1.97	0.78	0.80		100.00	se
1	41.89		10.75		24.45	19.07			0.35	1.91	0.86	0.56	0.15	100.00	se
2	39.27		11.50	0.50	29.36	15.02			0.76	1.99	0.79	0.81		100.00	se,ch
1	42.06		10.75		24.26	19.06	0.39			1.91	0.86	0.56	0.15	100.00	se,ch
2	39.61		11.49	0.50	28.96	15.02	0.84			1.98	0.79	0.81		100.00	se,mo
1	41.90		10.11		23.79	19.04		1.69		1.91	0.86	0.56	0.15	100.00	se,mo
2	39.29		10.14	0.50	27.96	14.97		3.57		1.98	0.79	0.80		100.00	

粘土ノルム略号 Q:石英 kf:カリ長石 ab:曹長石 an:灰長石 ka:カオリン se:セリサイト ch:緑泥石 en:エンスタタイト
li:褐鉄鉱 ru:ルチル ap:アバタイト ot:その他の鉱物。

表6 粘土ノルム計算法(拡大版)に追加する粘土ノルム鉱物

記号	鉱物(和名)名	鉱物名(英名)	化学式
dl	ドロマイト	dolomite	$\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{CO}_2$
ak	アンケライト	ankerite	$\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{CO}_2$
vi	藍鉄鉱	vivianite	$3\text{FeO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
me	緑ばん(礬)	melanterite	$\text{FeO} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
ca	カーフォシデライト	carphosiderite	$3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
rh	菱マンガン鉱	rhodochrosite	MnCO_3
mn	二酸化マンガン	manganese oxides	MnO_2
ba	重晶石	barite	$\text{BaO} \cdot \text{SO}_3$
wi	毒重石	witherite	$\text{BaO} \cdot \text{CO}_2$
cn	天青石	celestite	$\text{SrO} \cdot \text{SO}_3$
sr	ストロンシアナイト	strontianite	$\text{SrO} \cdot \text{CO}_2$
bo	ほう(硼)砂	borax	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
mi	針ニッケル鉱	millerite	NiS
no	酸化ニッケル	nickel oxide	NiO
co	酸化コバルト	cobalt oxide	CoO
te	黒銅鉱	tenorite	CuO
zc	紅亜鉛鉱	zincite	ZnO
lt	リサーチ	litharge	PbO
cr	酸化クロム	chromium oxide	Cr_2O_3
cp	黄銅鉱	chalcopyrite	CuFeS
ct	輝銅鉱	chalcocite	Cu_2S
sp	閃亜鉛鉱	sphalerite	ZnS
sm	菱亜鉛鉱	smithonite	$\text{ZnO} \cdot \text{CO}_2$
hz	亜鉛華	hydrozincite	$5\text{ZnO} \cdot 2\text{CO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
ga	方鉛鉱	galena	PbS
ag	硫酸鉛鉱	anglesite	$\text{PbO} \cdot \text{SO}_3$
ce	白鉛鉱	cerussite	$\text{PbO} \cdot \text{CO}_2$
pm	緑鉛鉱	pyromorphite	$10\text{PbO} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Cl}_2$
lm	炭酸リチウム	lithium carbonate	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{CO}_2$

l. 以上の過程で残った Al_2O_3 , SiO_2 , H_2O でカオリナイト(ka kaolinite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)を作る。

m. 上の計算で SiO_2 が不足する場合過剰の Al_2O_3 , H_2O でギブサイト(gi gibbsite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)を作る。

n. 上の計算でも SiO_2 が不足し、過剰となる Al_2O_3 でダイアスポア(dp diaspore $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)を作る。

4) 粘土鉱物の再構成

本項では天然の産状から共生することが不自然とみられる粘土鉱物の再構成を行う。

a. モンモリロナイトが存在し SiO_2 と Al_2O_3 も存在する場合モンモリロナイトの一部を分解してカオリナイトを作る。

b. 緑泥石が存在し SiO_2 と Al_2O_3 も存在する場合緑泥石の一部を分解してカオリナイトを作る。

c. 上の過程で生じた MgO は輝石を作るために消費する。

d. ギブサイトとパイロフィライトがともに計算される場合この両鉱物からカオリナイトを作る。従ってこ

の両鉱物が共生することはない。

e. ダイアスポア・パイロフィライト・ H_2O の3成分がともに存在する場合この3成分でカオリナイトを作る。

f. ギブサイトと Al_2O_3 がともに存在する場合この両成分でダイアスポアを作る。

5) 石英・コランダム・紅柱石および鉄鉱物

これまでの計算の過程で残された各成分について次の計算を行う。

a. SiO_2 と Al_2O_3 がともに存在する場合紅柱石(ad andalusite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)を作る。

b. SiO_2 が残存する場合石英(Q quartz SiO_2)を作る。

c. Al_2O_3 が残存する場合コランダム(C corundum Al_2O_3)を作る。

d. Fe_2O_3 と FeO が存在する場合磁鉄鉱(mt magnetite $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)を作る。

e. Fe_2O_3 と H_2O が存在する場合褐鉄鉱(針鉄鉱 li limonite $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)を作る。

表7 陶磁器釉薬の解析例(1)

化学組成																	
No.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	CuO	ZnO	PbO	Cl	SO ₃	Total	備考
1	57.96	0.21	5.99	8.84	0.00	1.34	0.31	0.80	0.18	0.81	0.82	1.04	20.70	0.80	0.41	100.00	褐色透明釉
2	43.20	0.31	6.47	1.48	0.14	1.60	0.12	0.92	0.15	0.68	4.10	0.71	39.10	0.78	0.24	100.00	緑色透明釉

補正化学組成

No.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	CuO	ZnO	PbO	Cl	SO ₃	S	CO ₂	H ₂ O+	Total	備考
1	56.55	0.20	5.85	8.63	0.00	0.00	1.30	0.40	0.78	0.18	0.79	0.60	1.01	20.20	0.67	0.40	0.00	0.00	2.43	100.00	無条件で計算
2	42.59	0.31	6.38	1.46	0.00	0.13	1.57	0.16	0.91	0.15	0.67	4.04	0.70	38.55	0.73	0.23	0.00	0.00	1.40	100.00	同上
1	53.46	0.19	5.53	8.15	0.00	0.00	1.23	0.38	0.73	0.17	0.75	0.57	0.96	19.09	0.63	0.38	0.00	5.07	2.71	100.00	炭酸塩が存在することを前提として計算
2	38.74	0.28	5.80	1.33	0.00	0.12	1.43	0.14	0.83	0.13	0.61	3.68	0.63	35.07	0.66	0.21	0.00	8.38	1.95	100.00	同上
1	45.68	0.17	4.72	3.19	3.39	0.00	1.05	0.33	0.63	0.14	0.84	0.49	0.82	16.32	0.54	13.00	0.00	0.00	8.90	100.00	硫酸塩が存在することを前提として計算
2	35.28	0.25	5.29	1.21	0.00	0.11	1.30	0.13	0.75	0.12	0.56	3.35	0.58	31.94	0.60	15.65	0.00	0.00	2.88	100.00	同上
1	54.69	0.20	5.66	8.34	0.00	0.00	1.26	0.39	0.75	0.17	0.76	0.39	0.98	19.53	0.65	0.39	3.50	0.00	2.35	100.00	硫化物が存在することを前提として計算
2	39.95	0.29	5.99	1.37	0.00	0.13	1.48	0.15	0.85	0.14	0.63	2.52	0.66	36.16	0.68	0.22	7.49	0.00	1.31	100.00	同上

磁物組成

No.	Q	kf	un	ka	al	ja	gy	cc	dl	en	li	cr	ru	ap	hl	mc	ct	le	sp	sm	ga	ag	ce	li	zn	ot	Total
1	47.67	4.60	3.89	9.06	0.00	0.00	0.87	0.00	0.00	0.00	9.60	0.79	0.20	0.42	0.63	0.00	0.00	0.60	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	20.20	1.01	0.44	100.00
2	32.55	5.37	6.04	8.07	0.00	0.00	0.50	0.00	0.00	0.34	1.63	0.67	0.31	0.35	0.25	0.00	0.00	4.94	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	38.55	0.70	0.64	100.00
1	45.35	3.68	0.00	12.29	0.00	1.19	0.00	1.80	0.00	0.00	8.44	0.75	0.19	0.40	0.60	0.00	0.00	0.57	0.00	1.48	0.00	0.00	0.00	22.86	0.00	0.41	100.00
2	29.94	4.52	0.00	12.60	0.00	0.66	0.00	1.94	0.56	0.00	1.13	0.61	0.28	0.31	0.22	0.00	0.00	3.68	0.00	0.98	0.00	0.00	0.00	41.98	0.00	0.58	100.00
1	40.11	0.00	0.00	11.95	0.00	6.67	2.65	0.00	0.00	0.00	0.00	0.66	0.17	0.34	0.51	13.13	0.00	0.49	0.00	0.00	0.00	22.17	0.00	0.00	0.82	0.35	100.00
2	30.85	0.00	0.00	9.15	4.53	2.53	3.51	0.00	0.00	0.28	0.00	0.56	0.25	0.29	0.20	0.00	0.00	3.35	0.00	0.00	0.00	43.39	0.00	0.00	0.58	0.53	100.00
1	46.10	4.44	3.76	8.77	0.00	0.00	0.84	0.00	0.00	0.00	9.28	0.76	0.20	0.41	0.61	0.00	0.70	1.37	0.00	22.33	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.42	100.00
2	30.52	5.04	5.67	7.56	0.00	0.00	0.47	0.00	0.00	0.31	1.53	0.63	0.29	0.32	0.23	0.00	4.56	0.00	0.92	0.00	41.35	0.00	0.00	0.00	0.00	0.60	100.00

粘土ノルム磁物略号

Q:石英 kf:カリ石 an:灰長石 ka:カオリン al:明礬石 ja:鉄明礬石 gy:石こう cc:方解石 dl:ドロマイト en:エンスタタイト li:褐鉄鉱 cr:クロム鉄鉱 ru:ルチル ap:燐灰石 hl:ハローライト
me:緑礬石 ct:硝礬 te:黒硝礬 sp:以亜鉛結晶 sm:菱亜鉛結晶 ga:方鉛鉱 ce:白鉛鉱 li:リザーン ze:紅亜鉛結晶(酸化亜鉛) ot:その他の磁物

表8 陶磁器釉薬の解析例(2)

化学組成 (wt%)																	
No.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	CuO	ZnO	PbO	Cl	SO ₃	Total	備考
1	36.60	0.17	4.50	2.13	0.02	3.63	0.06	0.49	13.90	0.29	0.24	0.34	34.17	3.13	0.33	100.00	微細結晶を多く含む透明釉

補正化学組成 (wt%)

No.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	CuO	ZnO	PbO	Cl	SO ₃	CO ₂	H ₂ O+	Total	備考
1	35.94	0.17	4.42	2.09	0.02	3.56	0.09	0.48	13.64	0.28	0.24	0.33	33.55	3.05	0.32	0.00	1.82	100.00	無条件で計算
1	35.88	0.17	4.41	2.08	0.02	3.56	0.09	0.48	13.62	0.28	0.24	0.36	33.50	3.05	0.32	0.10	1.86	100.00	微細結晶を多く含む透明釉

磁物組成 (wt%)

No.	Q	kf	ka	ja	mg	en	li	cr	ru	ap	hl	te	hz	pm	zc	ot	Total	備考
1	29.72	2.26	10.14	1.00	0.00	0.05	1.79	0.28	0.17	6.38	0.14	0.24	0.40	41.02	0.33	6.48	100.00	無条件で計算
1	29.71	2.25	10.13	1.00	0.04	0.00	1.78	0.28	0.17	6.37	0.14	0.24	0.48	40.95	0.00	6.46	100.00	炭酸塩が存在することを前提として計算

粘土ノルム磁物略号

Q:石英 kf:カリ石 ka:カオリン ja:鉄明礬石 mg:マグネサイト en:エンスタタイト li:褐鉄鉱 cr:酸化クロム ru:ルチル ap:アパタイト hl:ハローライト
te:黒硝礬 hz:亜鉛華 pm:緑礬 ze:紅亜鉛結晶(酸化亜鉛) ot:その他の磁物

42) Fe_2O_3 が残存する場合赤鉄鉱 (he hematite Fe_2O_3) を作る。

43) 以上の全過程で残された成分は「その他」として取り扱われる。

3. 粘土ノルム計算の適用例—北茨城—勿来地区 粘土の鉱物組成量比

北茨城地区の粘土資源については化学組成とX線粉末回折試験DTA-TG試験などにより鉱物組成が知られている(五十嵐他, 1982)。このデータを用いたCIPWノルム法と粘土ノルム法による計算例を表4に示す。本地区粘土試料の化学組成から計算されるCIPWノルムを中段に示したが、同計算法は粘土質試料には適さないため、計算される鉱物は全く実体を反映していない結果となっている。同試料にはX線粉末回折試験によりカオリン・セリサイト・緑泥石が存在することが確かめられており、これに基づいた粘土ノルム計算結果を第4表下段と図1および図2の三角図に示した。

試料番号1-8は古第三紀の夾炭層である石城層中の軟質粘土(試料番号2,3,5,7)と頁岩粘土(試料番号1,4,6,8)で瓦原料素地として利用可能と考えられる未利用の粘土資源である。表4下段と図1・図2に示すように軟質粘土と頁岩粘土の間では化学組成と鉱物組成の上から明確な差はみられない。試料番号7は粘土成分とくにカオリナイト成分に富み、他の試料も粘土成分が多いことから一部は十分に陶器用に使用できると判定される結果を得た。

4. 胎土分析への応用

(1) 焼成物の復元計算の概要

陶磁器は粘土質原料を焼成して製造したものである。このために焼成温度にもよるが、粘土鉱物が完全に残存していることは少なく、加熱変化を受けて H_2O あるいは I.g.loss の全部あるいは一部が失われた状態となっている。従って、焼成物を分析した化学組成から粘土ノルム計算を行っても無水状態の化学組成を計算することになり、CIPWノルム法で計算したと同様の結果が得られるにすぎない。

粘土ノルム法を胎土分析に適用する目的は焼成物の原料となる粘土の鉱物組成と化学組成をシュミレーション計算し、原土との比較を容易に行われるように

することにある。このためには焼成物の化学組成に適量の H_2O あるいは I.g.loss を加え、本来存在したと考えられる粘土鉱物の比率を計算することになる。この計算を行うに当たっては、比較検討する粘土の化学組成や鉱物組成を分析して既知のものにしておくことが望ましい。

(2) 復元計算例

ここでは江戸遺跡から出土した灰色陶器2試料の化学分析値を例として解析を進める。当該試料は顕微鏡観察では中量～少量の石英、少量～微量の斜長石を主な碎屑鉱物とする陶器で、少量～微量のムライトが存在することから $1,200^\circ\text{C}$ 程度の焼成温度が推定され、素地の粘土鉱物は完全に非晶質化して残存していない。この2試料を対象として、(1)無条件、(2)粘土鉱物としてセリサイトが存在する、(3)セリサイトと緑泥石が存在する、および(4)セリサイトとモンモリロナイトが存在するの4条件で計算した結果を表5に示す。表5の上段には焼成物(陶器)の化学組成(wt%、分析:パリーノ・サーヴェイ(株))、中段は各条件に対応して復元される原土の化学組成、そして下段に中段の補正化学組成に対応する鉱物組成を示す。ここで、焼成物は高温加熱されているために $\text{H}_2\text{O}+$ や I.g.loss は分析されないが、補正化学組成では下段の粘土ノルム鉱物組成に対応した $\text{H}_2\text{O}+$ が計算されていることに留意されたい。

1) 無条件での粘土ノルム計算では少量のカリ長石が計算される。しかし、顕微鏡観察ではカリ長石は検出されていないことから実体を反映していないとみなされる。

2) セリサイトが存在するとした場合はほぼ妥当と思われる鉱物組み合わせと量比を示すが、化学分析で得られている MgO が問題である。ここではエンスタタイトとして処理するが、実体とは適合していない。

3) セリサイトと緑泥石が存在するとした場合、 MgO は緑泥石として消費することになるが、0.39%、および0.84%と1%以下であるため粘土の品質を低下させることはなく、石英・斜長石(曹長石)・粘土鉱物(カオリン+セリサイト)のバランスも良好で、実体とマッチした結果が得られている。

4) セリサイトとモンモリロナイトが存在するとした場合もほぼ緑泥石と同様の結果が得られる。上の結果に従えば、試験した陶器の原土は約40%の石英、約

10%の斜長石(曹長石)を含む粘土で、主要粘土鉱物はカオリン(24~29%)とセリサイト(15~19%)で、微量の緑泥石(1%以下)または微量のモンモリロナイト(1.7~3.6%)を伴い、他に微量の含水酸化鉄を含むと結論づけられる。

5. 粘土ノルム(拡大版)の開発と顔料分析等への応用

顔料の組成分析等に適応するように新たに化学成分としてSrO, BaO, NiO, CoO, CuO, ZnO, PbOを分析項目に追加し、表6の鉱物を粘土ノルム鉱物(拡大版)として登録する。これらの化学成分や鉱物群は、一般的な粘土質試料に含まれることはなく、また、これまで述べてきた粘土ノルム計算法に付加すると取り扱いが煩雑になるために、これらの化学成分を付加した計算法は粘土ノルム計算法(拡大版)として別個に運用することにした。粘土ノルム計算法(拡大版)では従来のCIPWノルム計算および粘土ノルム計算ももちろん可能である。しかし、粘土ノルム法では53鉱物を計算するのにに対し、拡大版では82鉱物を計算対象とし、釉薬や顔料に用いられる主な酸化鉱物、燐酸塩鉱物、硫酸塩鉱物、炭酸塩鉱物、および硫化金属鉱物が計算され、顔料や釉薬の解析にとどまらず、多目的に利用することが可能となっている。プログラムの拡大に伴い、炭酸塩鉱物については粘土ノルム法と異なる表示を行うこととした。

粘土ノルム計算では端成分鉱物となる方解石($\text{CaO} \cdot \text{CO}_2$)、マグネサイト($\text{MgO} \cdot \text{CO}_2$)、シデライト($\text{FeO} \cdot \text{CO}_2$)で鉱物成分を表したが、拡大版では中間成分を有するドロマイト($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{CO}_2$)およびアンケライト($\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{CO}_2$)を計算することとし、これに含まれない分をそれぞれ方解石、マグネサイト、シデライトとして表示する。

一般に古来使用されている顔料には、有害な物質もあり、水に可溶性な有害物質はそのまま生掛けで施釉することができず、一旦高温で溶解してガラス化し、粉剤(フリット)として用いる。含鉛化合物はこの代表例で、鉛丹(光明丹、四酸化三鉛 Pb_3O_4 、融点 830°C)、密陀僧(リサーチlitharge一酸化鉛 PbO 、融点 880°C)、唐の土(鉛白、白鉛鉱 cerussite PbCO_3 、約 400°C で分解が始まる)などはフリットとして使用される。

フリットの代表例となる白玉にはいろいろの調合が

あり、成分の配合比で熔融温度が異なる。乾山が用いた白玉は鉛白50%、珪石(石英)39%、焼硼砂11%の配合となっている(素木、1970)。

(1) 釉薬・顔料解析の実際例1

表7に示した分析表は江戸遺跡から出土した陶器質試料に塗布されている釉薬および顔料をファンダメンタルパラメーター法を用いてX線蛍光分析を行った例である(分析者:パリオ・サーヴェイ(株))。

顕微鏡観察によると、No.1試料は厚さ0.15~0.10mmの黄褐色透明釉で完全にガラス化しているが、次第に緑色に変わり、肉眼的にはNo.2試料とした緑色釉に変化している。化学組成の上では、No.1試料は SiO_2 と Fe_2O_3 の含有率が高く、No.2試料はCuOとPbOが高いことが特徴として挙げられる。

表7中段の補正化学成分表および下段の鉱物組成表はNo.1とNo.2をそれぞれ、(1)無条件で粘土ノルム(拡大版)を適用した計算値、(2)炭酸塩が含まれていることを前提とした計算値、(3)硫酸塩が含まれていることを前提とした計算値、および(4)硫化物が含まれていることを前提とした計算値の4ケースを示している。

計算結果は次の通りである。

- 1) 無条件計算では金属成分はすべて酸化物となり、No.1では20.15%、No.2では38.5%の酸化鉛(リサーチ PbO)が釉薬の主要成分となる。
- 2) 炭酸塩とした計算では鉛白(白鉛鉱)がNo.1で22.86%、No.2で41.98%の組成となる。
- 3) 硫酸塩とした計算では硫酸鉛がそれぞれ22.13%と43.34%が計算される。
- 4) 硫化物とした計算では方鉛鉱がそれぞれ22.33%と41.35%の構成比を示すが、釉薬では硫酸鉛や方鉛鉱を使用することはないので実際には酸化物の密陀僧か炭酸塩の鉛白として用いたものと考えられる。

釉薬は完全にガラス化しているために証明することは困難であるが、酸化物とした計算では溶解しにくい灰長石が計算され、炭酸塩とした場合は計算されないことから鉛白を用いている可能性が高い。

No.1の発色は Fe_2O_3 によると解釈される。計算結果ではNo.1には8.44~9.58%の褐鉄鉱(水酸化鉄 $\text{li limonite } \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)が含まれる。焼成後は褐鉄鉱は赤鉄鉱に転移し、赤色に発色する。

No.2の緑色はCuOが発色源と解釈される。計算結

果では3.68~4.04%の黒銅鉱 (te tenorite CuO) が存在する。酸化銅は還元状態では赤銅鉱 (ct cuprite Cu₂O) の形で赤色に発色するが、酸化状態では黒銅鉱の形で青緑色に発色することが知られている。

(2) 顔料解析の実際例2

解析例(2)としたNo.1試料は厚さ0.25~0.08mmの微細な結晶を多く含む釉でガラスは少ない。試料の化学成分で特徴的な点はPbOが34.17%、P₂O₅が13.9%、Clが3.13%含まれていることである。

本試料を無条件および炭酸塩として計算し、いずれの場合も41%の緑鉛鉱 (pm pyromorphite 10PbO・3P₂O₅・Cl₂) を主要構成物とする結果を得た。X線回折試験で確かめたところ緑鉛鉱の回折線が検出され、顕微鏡的な微細な結晶は緑鉛鉱と同定された。計算結果はこれを裏付けたことになる。緑鉛鉱は鉛鉱山の酸化帯に産出する天然の鉱物で白色~淡緑色の色調を有する。なお、本試料では約6.5%のその他の鉱物が計算されるが、これは分析値に過剰にP₂O₅とClが存在するためである。

むすびに

粘土ノルム計算法はもともと粘土鉱物組成と化学組成について論理的に解析する目的で開発されたが、定性的に知られる現象を定量的に比較検討する手法の一つとして今後も広範な分野に応用されていくことが考えられる。地質学の領域では、

(1) 粘土鉱物を主体とする地質・鉱床学的研究への

寄与が直接的で、すでに鉱化作用(変質作用)に関連して粘土化帯(変質帯)の分布規則性と化学的変化の関係を明らかにする研究等に用いられている。

(2) 粘土質資源の開発・利用には多種原料の混合・調整が必要であるが、粘土ノルム法を応用することにより配合比を正確に予測することができるために品質の安定化と資源の有効な活用が可能となる。さらに、今回取り上げたように考古学分野では

(3) 出土焼成品の化学分析を行うことにより原料粘土資源の推定が可能で、粘土産地を追求する上できわめて有力なデータを得ることができる。

(4) また、釉または顔料の化学組成から原料物質を推定する有力な武器となると考えられる。

粘土ノルム計算法はさらに新たな分野の事象を解明するために応用されると期待される。

参考文献

五十嵐俊雄・他4名(1972)茨城県北茨城地区の粘土資源、未開発陶磁器原料資源調査報告書(昭和56年度)、工業技術院地質調査所。

五十嵐俊雄(1973)マイクロコンピュータによる粘土ノルム計算について、未開発陶磁器原料資源調査報告書(昭和57年度)、工業技術院地質調査所。

素木洋一(1970)図解工芸用陶磁器—伝統から科学へ—、技報堂。

大西政太郎(1987)陶芸の釉薬—理論と調整の実際—、理工学社。