

桜島降灰の性質

島田 欣二・福重 安雄・重信 学
(受理 昭和55年5月31日)

SOME PROPERTIES OF THE VOLCANIC ASH FROM MT. SAKURAJIMA, KAGOSHIMA PREFECTURE

Kinji SHIMADA, Yasuo FUKUSHIGE, and Manabu SHIGENOBU

There are two kinds of the volcanic ashes from Mt. Sakurajima, Kagoshima prefecture, namely "black ash" and "grey ash." Grading analysis, chemical analysis, alkaline and acid solubility tests, X-ray analysis, physical tests and optical observation were conducted on these ashes. Moreover, alkaline solubility tests, determination of specific gravities, absorption tests of water and dye were made on these samples at various temperatures from 200°C to 1200°C. And the result is as follows:—

(1) The main difference between "black ash" and "grey ash" is considered in the amount of colored rock forming mineral species, such as magnetite and hypersthene. The black ash contains more amount of these minerals than grey ash.

(2) Chemical composition of volcanic ash from Mt. Sakurajima is 0.84~1.30% Ig. loss, 60.66~64.01% SiO₂, 15.36~17.54% Al₂O₃, 7.03~7.52% Fe₂O₃, 0.68~1.15% TiO₂, 1.74~1.85% CaO, 2.01~2.84% MgO, 2.47~2.91% Na₂O, and 1.74~1.85% K₂O.

(3) Absorption of water and dye, alkaline and acid solubility of volcanic ash shows very small compared with volcanic glass in Shirasu.

(4) Absorption of methylen blue in the water by volcanic glass in Shirasu is 465 mg/g sample at room temperature and recognized abrupt decrease of dye absorption at 600°C.

まえがき

桜島は時々白い灰を降らす。白い灰と黒い灰はどこが違うのだろうかという興味を抱いた。また、同じ火山灰であるシラスと性質がどのように違うのかについて、二、三の実験を行った。

1. 試料

昭和54年9月1日黒い灰が降った。ビニール張り木枠採取箱(180×180×50cm)で黒い灰を採取した。重量は183gであった。昭和54年9月22日白い灰が降った。

た。同じ採取箱で白い灰を採取し、その収量は92gであった。採取場所は鹿児島大学工学部応用化学科研究棟の屋上である。これらの桜島降灰の性質をシラス中の火山ガラスと比較するため、宮崎県えびの市京町産シラス原土を分級して350~44mμの粒径のものを選別し、小型連続焼成回転式電気炉を用いて1000°Cに数秒間急熱して発泡させ、水中に投じ、浮上してくる微細中空ガラス球(シラスバルーン)を採取した¹⁾。これをメノウ乳鉢で粉碎し、44mμふるいを完通したものをごく少量の試料に供した。表1に桜島降灰の灰白色の降灰(以下白灰と呼ぶ)、黒色の降灰(以下黒灰と呼ぶ)およびシラス中の火山ガラス(以下シラスガラスと呼ぶ)の化学成分を示した。

表1 桜島降灰およびシラスガラスの化学成分(%)

試料	Ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Total
黒灰	1.30	60.66	17.54	7.52	1.15	1.74	2.84	2.47	1.74	100.44
白灰	0.84	64.01	15.36	7.03	0.68	1.85	2.01	2.91	1.85	99.53
シラスガラス	0.61	74.76	13.36	0.60	N.D.	1.73	0.69	4.00	3.27	99.02

表1に示すように、桜島降灰の化学成分は SiO_2 60.66~64.01, Al_2O_3 15.36~17.54, Fe_2O_3 7.03~7.52, TiO_2 0.68~1.15, CaO 1.74~1.85, MgO 2.01~2.84, Na_2O 2.47~2.91, K_2O 1.74~1.85, および Ig.loss 0.84~1.30% であり、白灰は黒灰に比較して SiO_2 を多く含み、有色化の原因となる Fe_2O_3 , TiO_2 および MgO の含有量が少ない。シラスガラスは桜島降灰に比較して SiO_2 分が約10%も多く、有色化の原因となる Fe_2O_3 および MgO が極めて少ない。また、 Na_2O , K_2O などの含有量が桜島降灰に比較して約2倍である。

2. 粒度分析

桜島降灰試料をふるい分け法によって $246\mu\text{m}$ から $44\mu\text{m}$ まで粒度分析を行い、 $44\mu\text{m}$ 以下はさらにアンドレアセンピペット法にしたがって粒度分析を行い、その結果を図1に示した。

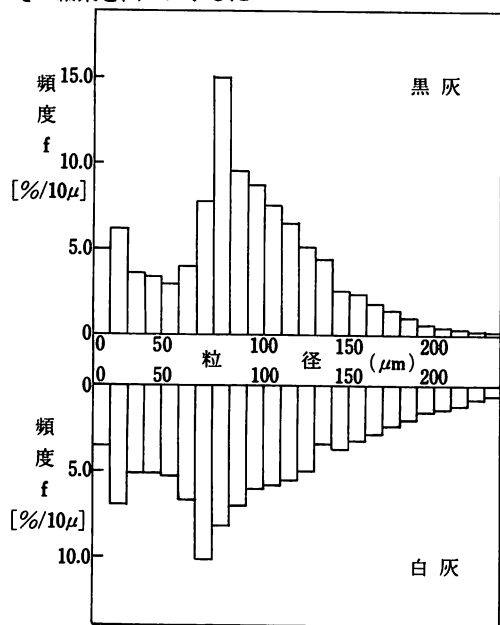


図1 桜島降灰の粒径の重量頻度グラフ

図1に示すように、白灰も黒灰もほとんど同じような粒度分布を示しており、 $70\sim 80\mu\text{m}$ の粒径の粒子が最も多い。

3. 可溶分析

可溶分析は酸やアルカリに対する溶け易さの目安を示す試験方法で、セメント混合材の評価に用いられて

いる。すなわち、セメントの水和により生成する水酸化カルシウムと反応して粘着力の高いケイ酸カルシウム水和物（ゲル）を形成して、その結晶化によりセメントあるいはコンクリートの硬化強度を期待するもので、混合材としては可溶性のケイ酸、アルミナおよび鉄分を多く含むものが望まれている²⁾。

桜島降灰およびシラスガラスの粉末試料1gを10%水酸化ナトリウム溶液で45分間湯浴上で2回処理後、水洗し、さらに5%塩酸で45分間湯浴上で2回処理して水洗し、ろ紙上の残渣を強熱、灰化したものを秤量して不溶性分とし、ろ液は SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 および MgO を分析定量して可溶成分とした³⁾。

その結果は表2に示すとおり、桜島降灰は黒灰も白灰も同程度の可溶および不溶性分を示し、約20%の可溶性分のうち SiO_2 が大部分を占めている。シラスガラスは約30%の可溶性分を含んでいる。

表2 桜島降灰およびシラスガラスの可溶分析

試料		黒灰	白灰	シラスガラス
不溶性成分(%)		80.40	80.62	68.49
可溶性成分(%)	SiO_2	14.34	14.65	26.98
	Al_2O_3	2.66	2.91	3.29
	Fe_2O_3	2.08	1.44	0.05
	CaO	0.94	0.73	0.61
	MgO	0.37	0.25	0.21
合計		20.39	19.98	31.14

4. 吸湿量の加熱処理による変化

各粉末試料を室温から 1200°C まで 200°C おきに2時間一定温度に電気炉中で保持して加熱したものを 110°C に約8時間乾燥器中で乾燥したのち、 20°C においてチオ硫酸ソーダの液底体を有する飽和水浴上、すなわち78%の湿度の状況で7日間放置後秤量して吸湿量の試料の加熱処理による変化をしらべ、その結果

表3 吸湿量の加熱処理による変化(%)

処理温度($^\circ\text{C}$)	黒灰	白灰	シラスガラス
室温	0.55	0.17	0.77
200	0.81	0.09	1.17
400	0.25	0.03	0.59
600	0.14	0.01	0.59
800	0.02	0.01	0.54
1000	0.01	0.01	0.37
1200	0.01	0.01	0.01

を表3に示した。

表3に示すように、桜島降灰もシラスガラスのいずれも吸湿量は極めて僅少である。また、加熱処理温度の上昇とともに吸湿量は減少し、1000°C以上ではほとんど吸湿性はいずれの試料ともなくなる。

5. 色素吸着の加熱処理による変化

4.と同様な熱処理を行った粉末試料0.02gを精秤して、これを密栓つき試験管にとり、メチレンブリユウ水溶液（メチレンブリユウの濃度：10mg/l）20mlを加えて密栓をほどこしたのち、30°Cの温水槽中で3時間、1分間80回回転の速度で試験管を回転させてふりまぜた。ふりまぜが終わったら直ちに遠心分離器（4000 RPM）により固体と液体とを分離して、その分離液中のメチレンブリユウの濃度を島津製スペクトロニック20型吸光光度計によって測定し、濃度の減少をもって試料の色素吸着とみなし、それをmg/g試料で表わした。

その結果は表4に示すとおり、シラスガラスの色素吸着は未処理の場合465mg/g試料と極めて大きく、加熱処理温度の上昇とともに徐々に減少していくが600°Cで急激な色素吸着の減少が認められる。すなわち、400°C加熱物の色素吸着が249mg/g試料であるのに対して600°Cの加熱物の色素吸着は僅かに36mg/g試料に過ぎない。シラスガラスの色素吸着の加熱処理温度による変化の現象はシリカゲルの加熱処理による変化に極めて類似しており⁴⁾、Shapiro ら⁵⁾によるとシリカゲルは700°C付近を境にして異なる2つの状態が存在することを指摘し、シリカゲルは700°C付近からシンタリングを起すため色素吸着が急減するものとしている。シラスガラスの場合も同様なシンタリングを起すものであろう。

桜島降灰は白灰、黒灰ともに色素吸着は極めて少なく、またシラスガラスに認められるような色素吸着の明確な温度変化は認められない。黒灰、白灰およびシ

表4 色素吸着の加熱処理による変化 (mg/g試料)

処理温度(°C)	黒 灰	白 灰	シラスガラス
室 温	84	74	465
200	40	79	362
400	97	97	249
600	49	100	36
800	16	16	80
1000	0	0	38
1200	0	0	0

ラスガラスのいずれの試料も1000°C以上に加熱すると色素吸着はほとんど認められない。

6. 加熱処理による比重の変化

4.と同一試料について比重瓶法により25°Cにおける真比重を測定し、その結果を表5に示した。

表5に示すように、シラスガラスは桜島降灰に比較して平均約0.4だけ真比重が小さい。これはX線回折、光学顕微鏡による観察等から桜島降灰は比重の大きな磁鉄鉱、紫蘇輝石などを含有しているのに対して、シラスガラスは主成分がガラス質からなり、上述のような鉱物を含有していないためである。加熱処理による真比重の温度変化はいずれの試料も認められない。

表5 加熱処理による真比重の変化

処理温度(°C)	黒 灰	白 灰	シラスガラス
室 温	2.67	2.65	2.38
200	2.61	2.63	2.38
400	2.68	2.63	2.38
600	2.70	2.63	2.39
800	2.69	2.62	2.38
1000	2.61	2.62	2.36
1200	2.59	2.57	2.32

7. 2N 水酸化ナトリウム水溶液に対する溶解率の加熱処理による変化

4.と同一試料0.5gを精秤して200mlパイレックス三角フラスコにとり、2N水酸化ナトリウム溶液100mlを加えて湯浴上で3時間保持したのち、ろ過して残渣を十分に温湯で洗ったのち、強熱灰化し、この不溶性残留物から可溶性分を算出した⁶⁾。その結果は表6に示すようにシラスガラスは桜島降灰に比較してアルカリ可溶性分が極めて多く約10倍である。また、原土シラス⁷⁾と同様に600°Cまではほとんどアルカリ溶解率に変化が認められないが、800°C付近で最大の溶解率を示したのち減少した。すなわち、600°Cまでの焼成物では33～35%の溶解率であるが、800°Cで42%の最大値を示したのち1000°Cで29%と急減し、1200°Cでは8%まで減少しているが、これは800°C付近からシンタリングが起ることを示すもので色素吸着の加熱処理による変化と一致している。

桜島降灰のアルカリ可溶性分は未処理で3%程度で

シラスガラスの1/10に過ぎないが、その加熱処理によるアルカリ可溶性分の変化はシラス原土やシラスガラスに類似しており、800°Cで7~10%の極大値を示したのち加熱温度の上昇とともに減少した。ただ、シラスガラスに比較してガラス質分が少ないため溶解率が低いものと思われる。

表6 2N 水酸化ナトリウム水溶液に対する溶解率の加熱処理による変化(%)

処理温度(°C)	黒 灰	白 灰	シラスガラス
室 温	3.39	3.56	35.08
200	2.59	4.36	35.57
400	4.62	7.89	34.91
600	4.92	6.67	33.28
800	6.41	9.80	41.49
1000	4.41	4.29	29.44
1200	4.36	4.46	7.89

8. 0.5N 塩酸に対する溶解率の加熱処理による変化

4. と同一試料をケイ酸肥料の公示分析法³⁾にしたがって SiO_2 および $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ の溶解率を求めた。すなわち、未処理および 200°C から 1200°C の 200°C おきの各温度に 2 時間一定温度に保持して加熱処理を行った試料 1g を精秤して 250ml メスフラスコにとり、0.5N 塩酸(室温 20°C 以下の場合は 20°C に温めた 0.5N 塩酸を用いる) 150ml を加えて、1 分間30回転のふりまぜ器で 1 時間ふりまぜたのち、標準線まで純水を加えてよく混合し、乾燥ろ紙でろ過する。このろ液を磁製皿にとり、湯浴上で蒸発乾固して常法により溶出した SiO_2 を定量し、そのろ液から $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ を定量した。

その結果は表7に示すとおり、いずれの試料も塩酸

表7 0.5N 塩酸に対する溶解率の加熱処理による変化(%)

処理温度 (°C)	黒 灰		白 灰		シラスガラス	
	SiO_2	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	SiO_2	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	SiO_2	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$
室 温	0.04	0.37	0.02	0.23	0.02	0.15
200	0.05	0.39	0.03	0.28	0.00	0.12
400	0.06	0.36	0.03	0.33	0.01	0.10
600	0.07	0.35	0.05	0.35	0.02	0.12
800	0.08	0.44	0.07	0.33	0.01	0.10
1000	0.06	0.42	0.05	0.21	0.00	0.08
1200	0.02	0.15	0.02	0.17	0.00	0.07

に対する溶解率は極めて小さく、また試料の加熱処理による変化も認められない。

9. X線回折による構成鉱物の同定

未処理の粉末試料を東芝製 ADX-103 形 X線回折装置を用い、 CuK_α 線、Ni フィルターにより、印加電圧 30KV、電流 15mA、走査速度 $2^\circ (2\theta)/\text{min}$ の条件で粉末 X線回折を行った。

その結果は図2に示すように、桜島降灰は白灰、黒灰ともに同様な回折像が得られ、曹灰長石、石英、紫蘇輝石および磁鉄鉱が認められる。シラスの X線回折像はガラス質特有の $d=4.05\text{\AA}$ 付近を頂点とするブロードな山形の回折パターンであり、結晶質として石英と曹灰長石の弱い回折線が認められるが、有色の原因となる磁鉄鉱、紫蘇輝石などの鉱物の存在は認められない。

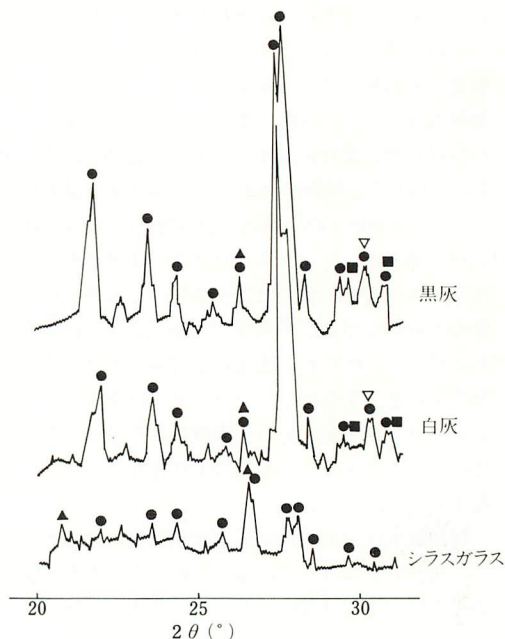
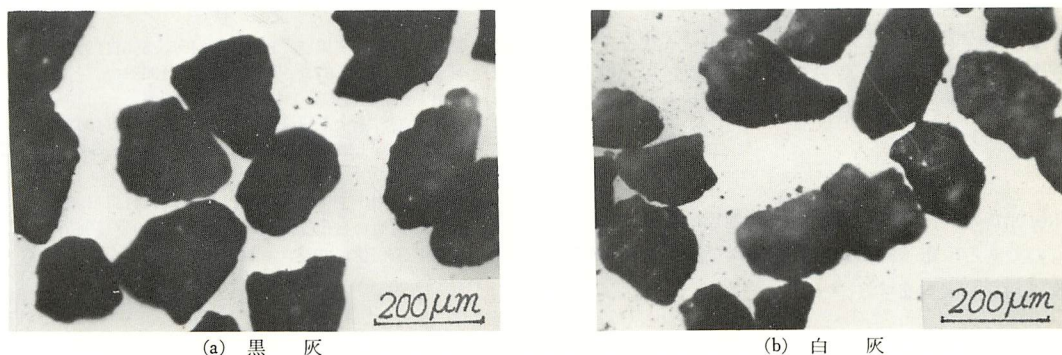
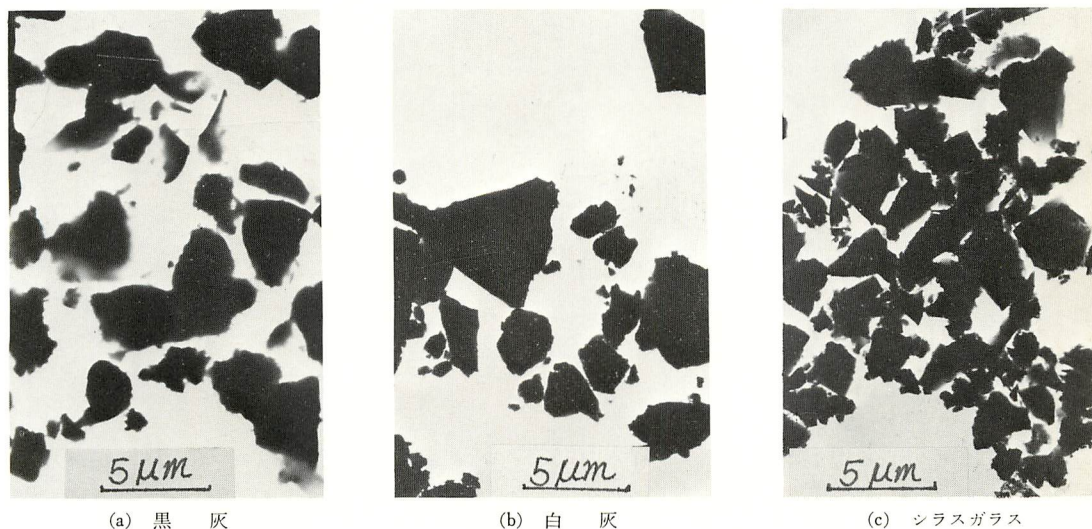


図2 桜島降灰およびシラスガラスの X線回折図

● 曹灰長石 ▲ 石 英
■ 紫蘇輝石 ▽ 磁鉄鉱

10. 光学顕微鏡および電子顕微鏡による観察

粉末試料の $149\sim 246\mu\text{m}$ の粒径のものは光学顕微鏡、 $44\mu\text{m}$ 以下の粒径のものについては電子顕微鏡を用いて、形態および構成鉱物を観察し、その一部を図3お

図3 桜島降灰の 149~246 μm 粒径の光学顕微鏡写真図4 桜島降灰の 44 μm 以下粒径の電子顕微鏡写真

および図4に示した。

図3は光学顕微鏡による写真を示し、200 μm 付近の粒径の降灰はいずれも丸みを帯びており、黒灰は白灰に比較して磁鉄鉱や紫蘇輝石などの有色鉱物が多く認められた。

図4は 5 μm 程度の微細な降灰の電子顕微鏡写真を示したもので、大きな粒径の粒子にくらべて鋭く尖った粒子が多く認められた。

まとめ

黒色と灰白色の桜島の降灰を別々に採取して、両者の物理的、化学的性質の相違について調べ、さらにシラス中の火山ガラスと比較検討を行った。なお、200 $^{\circ}\text{C}$ から 1200 $^{\circ}\text{C}$ まで 200 $^{\circ}\text{C}$ おきの各温度に一定時間保

持して加熱処理を行った試料について、比重、2N 水酸化ナトリウム水溶液および 0.5N 塩酸による溶解率、色素吸着および吸湿量等を測定し、桜島降灰の性質が加熱処理によってどのように変化するか検討した。

桜島降灰の黒色と灰白色との主なる相違は降灰に含まれる鉱物種の多寡によるもので、前者は磁鉄鉱、紫蘇輝石等の有色鉱物を多く含むのに対して後者は少ないことによると思われる。桜島降灰の主要鉱物は曹灰長石と火山ガラスで少量の石英、紫蘇輝石および磁鉄鉱からなるのに対して、シラスは火山ガラスが主要鉱物で曹灰長石、石英を少量含有しているが、紫蘇輝石、磁鉄鉱等の有色鉱物は認められない。

桜島降灰は黒灰も白灰も 70~80 μm を頂点とする同じような正常粒度分布曲線で、粒径が 200 μm 以上では丸みを帯びた粒子であるが、粒径が細くなるほど

角ばって尖ってくる。

桜島降灰の吸湿量，色素吸着，酸およびアルカリ水溶液に対する溶解率はシラス中の火山ガラスに比較して極めて少なく，加熱処理によるこれらの性質の変化も僅少である。

本研究費の一部は鹿児島県環境管理技術研究会によるものである。電子顕微鏡写真を撮って戴いた椿輝実技官に謝意を表します。

文 献

- 1) 島田・福重；窯協誌，83巻，964号，565頁(1975)
- 2) 島田；窯協誌，67巻，9号，298頁(1959)
- 3) 永井；「珪酸塩工業」475頁，産業図書
- 4) 島田・東；鹿大工研究報告，2号，145頁(1962)
- 5) I. Shapiro, I.M. Kolthoff; J. Am. Chem. Soc. vol. 72, p.776(1950)
- 6) 島田・上山；工化誌，60巻，11号，1441頁(1957)
- 7) 島田・菊池；日化誌，81巻，2号，230頁(1960)
- 8) 間瀬；工化誌，69巻，9頁(1957)