

# 硫黄島産珪石の性状

小 牧 高 志

(受理 昭和46年5月31日)

Several studies have been reported on the silicious rock of the Yuōjima. This report is studied on the Ōtanibira and the Kotake silicious rock and behavior of sulfur which coexist in there rock.

The result of chemical analysis, thermal gravity, alkaline solubility test, X-ray diffraction and differential thermal analysis, these silicious rock are mainly composed amorphous silica, and a little of cristobalite, tridymite, quartz. The sulfur in the Ōtanibira rock is chiefly free sulfur, otherwise the sulfur in the Kotake rock is principally alunite.

## 緒 論

わが国は火山活動の盛んな国であり、したがって硫黄鉱床が多く、これに伴って珪石が多く産出している。特に火山作用と関係ある無定形珪酸については島田<sup>1)</sup>の広汎な研究がある。

硫黄島の地質学的研究としては松本<sup>2)</sup>が詳細に報告しているほか、末野らの長年にわたる実地調査が知られている。また珪石の性質については島田<sup>3)</sup>らおよび末野ら<sup>4)</sup>の報告がある。

今回の著者の報告は硫黄島を調査した際、かなりの珪石が賦存している中で大谷平および小岳に産する珪石を特に取りあげ、主としてこの珪石中に含まれている硫黄の挙動について研究するとともに硫黄島珪石の性状について述べたものである。

大谷平は噴火口の西部に位置し、ここからもいくらかの噴気が認められ、肉眼でもかなりの大きさの硫黄粒子が珪石中に含まれているのが認められる。この大谷平の珪石は白色であり、いくらか鉄分による褐色汚染がみられる。一方小岳は噴気孔の南方に位置しており、珪石の色は黄味をおびており粉砕にさいして珪石中の含有水のために全体に湿分をおびて凝固する性質がある。

著者は現地において採取した試料をポットミルおよび擂潰機によって粉砕して 100 mesh 以下の微粒子としたものを出発原料とし、これについて化学分析、可

溶分析、加熱減量、示差熱分析、X線回折および加熱による硫黄分の除去過程について実験をおこなった。

## 実験および実験結果

### 1. 化学成分

常法により大谷平および小岳産珪石の化学分析をおこなった結果は表1に示すとおりである。

化学分析の結果はいずれも高珪酸質であることが認められ、灼熱損失が大谷平珪石で 3.89%、小岳珪石にいたっては 7.29% とかなりの量を示している。これからこの珪石は含水量に富み、オパール質珪石であることが暗示される。小岳産珪石の色が黄味を帯びているのは、おそらく分析から見て鉄分によるものであろう。セレンについて特別に試験を行なったが見当らなかった。硫黄の量は逆に大谷平の方が多い。これは著論でも述べられたように珪石に混って硫黄が認められることでもうなずける。

### 2. 加熱減量

大谷平および小岳珪石をそれぞれ 0.5 g 秤量して、150°C、200°C、300°C、500°C、700°C および 1000°C でそれぞれ 1 時間焼成して加熱減量を求めた結果を図1に示した。大谷平珪石は 150°C 1 時間焼成で 3.69%、200°C 焼成で 5.29%、300°C 焼成で 5.45% の減少を示し、試料の焼成中に、かなりの硫黄臭を放つことから、単味の硫黄が含まれていることが判る。その後の高焼成温度では 700°C で 6.66%、1000°C で 7.29%

表 1 硫黄島珪石の化学成分 (105°C 3hrs 処理物)

成分 試料	Ig. loss	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	S	Total
大谷平	3.89	93.25	0.94	0.86	0.25	0.72	99.91
小岳	7.29	89.65	2.46	tr.	tr.	0.39	99.79

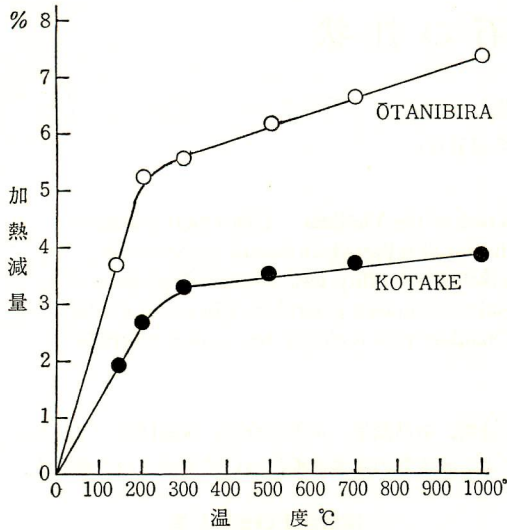


図1 珪石の加熱減量曲線

の減少を示しているが、これはおそらく蛋白珪質珪石中の水分の逸出に起因するものと考えられる。一方、小岳珪石の場合は、150°Cで1.89%、200°Cで2.69%、300°Cで3.27%と大谷平珪石に比較して減量が少ない、又硫黄臭が殆んど感じられないことから殆んどは脱水による減量と考えられる。300°C焼成以後は高温になるにつれて徐々に減量が増加するが、これは珪石中の水分が次第に逸出するためによるものと考えられる。

### 3. アルカリ可溶分析の加熱変化

原石および150°C、200°C、300°C、500°C、700°C、1000°Cにおいておのおの1時間焼成した試料を0.2g精秤し、常法により、アルカリ可溶分析をおこなった。その結果を表2に示す。

大谷平、小岳の両珪石とも、よくアルカリに溶解し未焼成の場合88~91.6%の溶解率を示している。

表2 珪石のアルカリ溶解率 (%)

試料	大谷平	小岳
処理温度		
未焼成	88.11	91.57
150°C	88.03	87.33
200°C	86.46	85.47
300°C	84.77	81.62
500°C	87.43	87.13
700°C	86.21	86.72
1000°C	82.99	84.04

しかし温度をあげると共に、湿分の蒸発、硫黄の揮発などが起こるため、その溶解率は逐次減少し、300°Cで最低値を示してくる。しかし500°Cおよび700°Cでは再び溶解率は増加してくるが、おそらくこれらの温度では、珪石中の構造水、あるいは不純物として混入していると思われるアルナイトなどの分解が生じてアルカリによりよく溶解し易くなったものと考えられる。しかし1000°Cに焼成すると、これら珪石の結晶化がおこり、クリストバライトが生ずるために、可溶成分の減少が起こっている。これらのことから硫黄珪石に蛋白珪石が主体となっていることが認められる。

### 4. X線回折

大谷平、小岳珪石の原石、150°C、300°C、500°C、700°C及び1000°Cにおいて1時間焼成した試料についてX線回折をおこなった。その結果を図2、3に示す。

大谷平の原石においてはクリストバライトの4.05Å(SS)、3.15Å(M)、2.85Å(M)および2.49Å(S)の線が明確にあらわれるほか、4.35Åにトリジマイト、3.35Åの石英が回折されている。そして3.52Åにわずかなアルナイトと思われる回折も検出される。

これらの回折線は焼成物でも殆んど変化がなく、1000°C焼成物においてもクリストバライト、トリジマイト、石英などの珪酸が混在していることがわかる。

一方、小岳珪石においても、珪石を構成している鉱物は、クリストバライト、トリジマイト及び石英が認められ、又わずかなアルナイトも認められる。しかし小岳産珪石のトリジマイトの相対的量は、大谷平珪石よりも少し多いのではなからうかと思われる。それは3.21Åの回折が大谷平の珪石に比較して鋭く顕われることからもうなずける。又石英の量は大谷平に比較して極めて少ないことも認められる。

### 5. 示差熱分析

大谷平珪石の示差熱分析の結果、110°Cを頂点とした大きな吸熱がまず現われてくるが、これは湿分によるものであり、ついで124°Cに僅かな吸熱が見られる。これはおそらくトリジマイトの転移によるものと考えられる。さらに260°Cに吸熱が認められるのはクリストバライトの $\alpha$ - $\beta$ 転移によるものと考えられる。その後1000°Cまでには顕著な変化は認められなかった。一方小岳珪石では118°Cを頂点とする吸熱につづいて146°Cに小さな吸熱が認められ、ついで

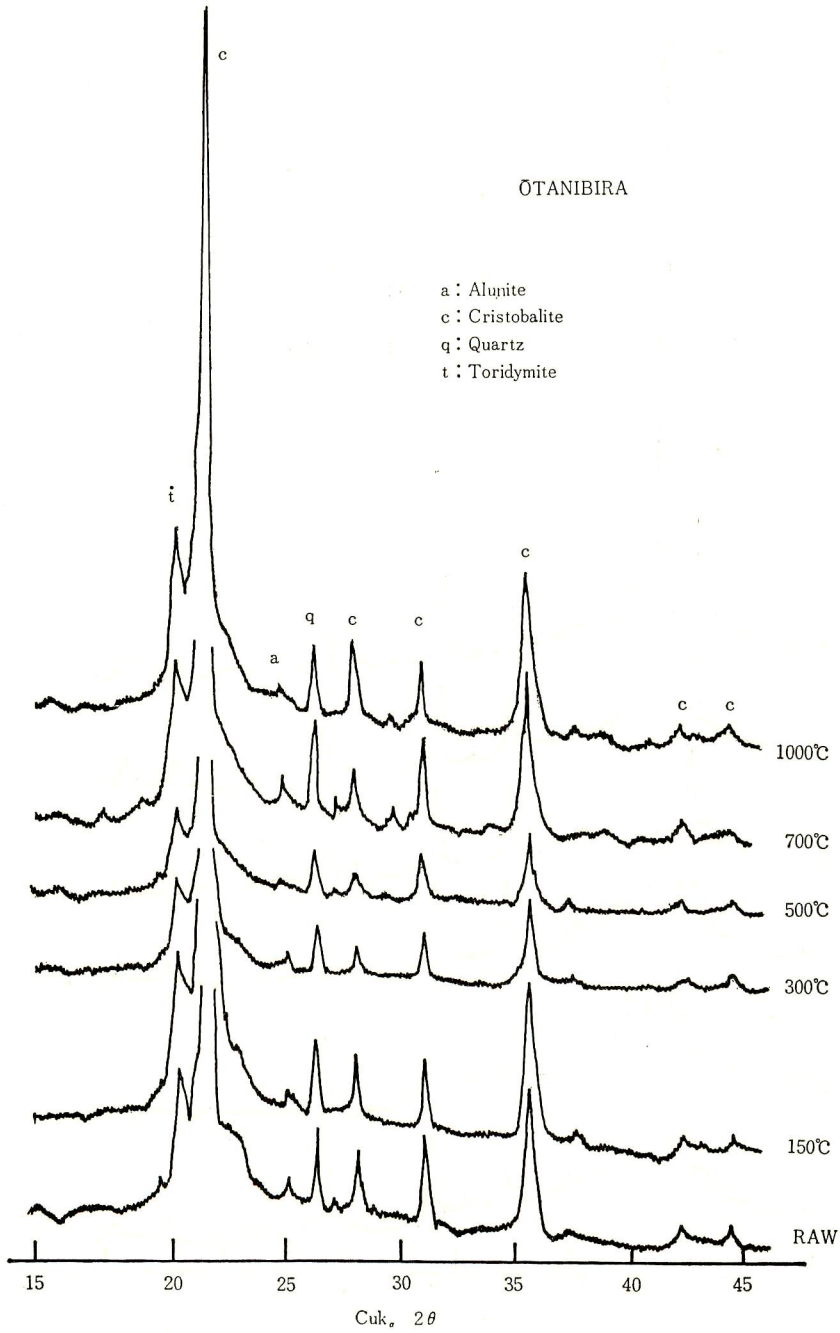


図2 大谷平珪石の焼成物X線回折図

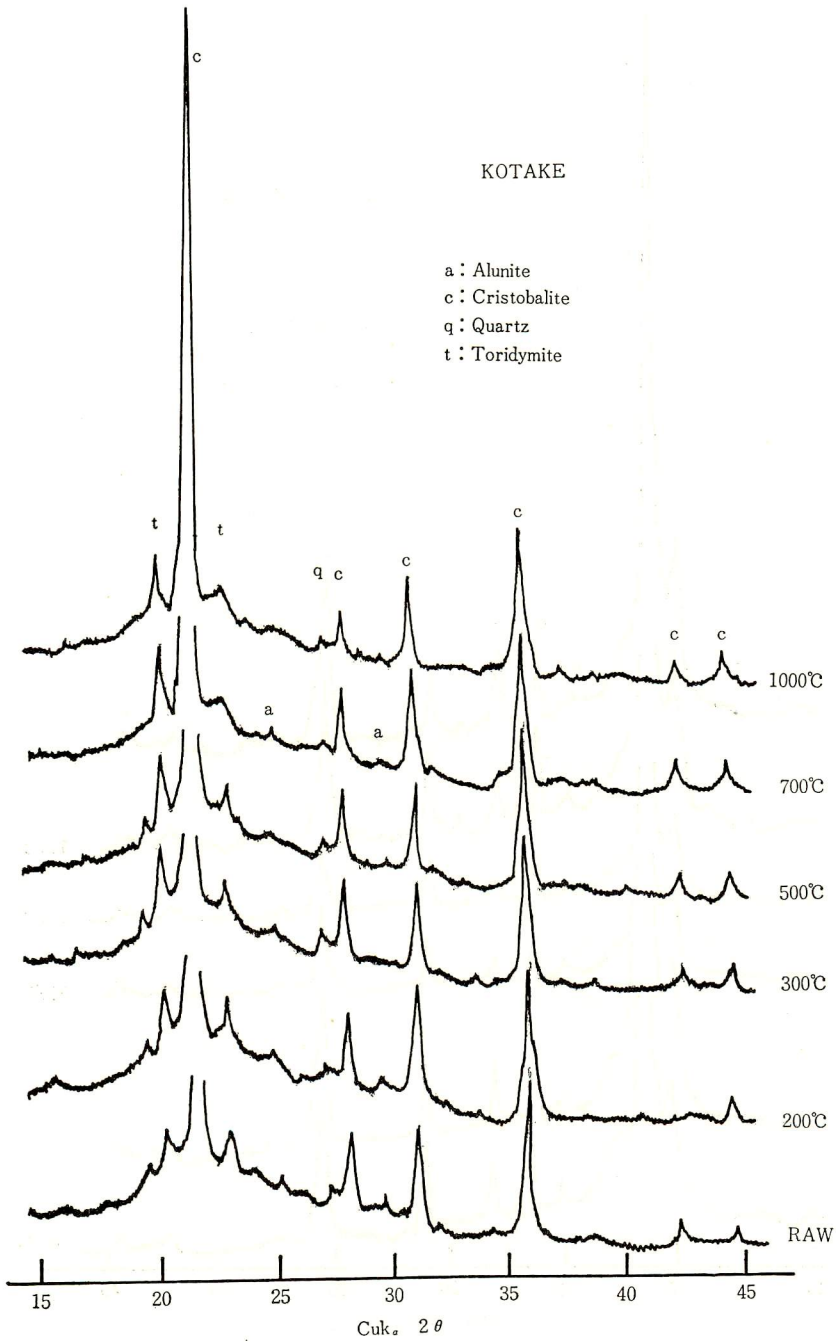


图3 小岳珪石の烧成物X線回折图



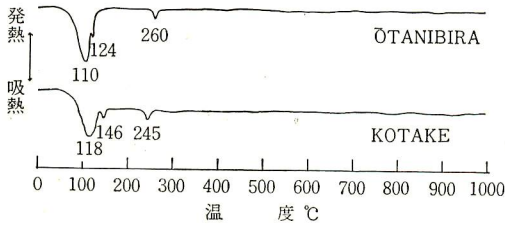


図4 示差熱分析曲線

で245°Cに吸熱が認められるが、いずれもトリジマイトとクリストバライトの $\alpha$ - $\beta$ 転移によるものと認められる。これらについては図4に示した。これらのピークについて島田ら<sup>3)</sup>による硫黄島珪石の示差熱分析は250°Cに大きな吸熱が認められ、これが硫黄の揮発によるものと述べていることであるが、本実験においてはクリストバライトの転移と考えられる吸熱しか認められなかった。おそらく本実験では110°Cまでの低温度で水蒸気と共に硫黄も昇華したのではなからうかと思われる。

6. 硫黄の挙動

黄島珪石が基礎的性質を論じてきたけれども、その中に硫黄がフリーの状態のみ混じているのか、又は化合物の状態で混入しているのかは、はっきり確かめられなかった。それゆえ、焼成に際して遊離した硫黄を捕集し、焼成温度と揮発遊離する硫黄の関係を求めた。装置略図<sup>9)</sup>を図5に示し、揮発遊離した硫黄を標準H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>液に吸収して、NaOH液で定量した値を表3に示した。

表3 吸収された硫黄 (%)

試料 加熱	大谷平		小岳	
	吸収硫黄量	百分率	吸収硫黄量	百分率
生	0	0	0	0
150°C	0.008	1.11 (55.79)	0.001	0.25 (4.09)
200°C	0.374	52.16 (66.81)	0.011	2.80 (4.85)
300°C	0.407	56.76 (70.58)	0.011	2.80 (9.70)
500°C	0.448	62.48 (74.29)	0.011	2.80 (11.99)
700°C	0.536	74.75 (81.31)	0.036	9.18 (17.04)
1000°C	0.196	27.33 (90.94)	0.070	17.82 (59.95)

大谷平の硫黄は150°CではH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>に吸収されたものは0.008と非常に少なかったが、実験中に硫黄の臭気が強く、殆んどH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>には吸収されないで空中に逃げたものと思われる。200°Cになると0.374と全硫黄分の52.16%が吸収されることが認められた。そして700°Cまでは徐々に増加しているが、1000°C焼成の場合、試料を挿入する瞬間に揮発する硫黄分が多くて、0.196と減少してくる。百分率の中で( )の数値は次の実験で求めた残存硫黄分を全硫黄分から差し引いた値である。ということは1000°Cで90.94%が揮発したことを示すものである。これからも大谷平の硫黄は単味のものが殆んどを占めていることを示している。一方小岳珪石の場合は焼成しても硫黄臭が殆んど無いことから明ばん石あるいは

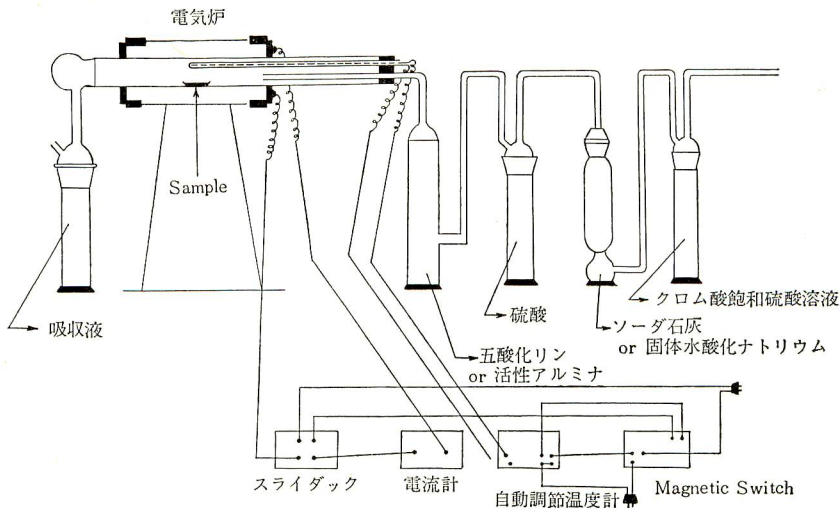


図5 硫黄定量装置略図

硫化鉍の形で混入しているものと予期され、その事実500°Cまでの低温度では僅か0.011と吸収量が極めて少ない。そして700°Cに焼成して始めて0.036と増加し、1000°Cで0.070の値を示すことから、硫黄は主として明ばん石の形で混入しているものと考えられる。この実験では揮発した硫黄は完全には $H_2O_2$ に吸収されないことが判ったので、焼成後残存している硫黄分について迅速硫黄定量装置、(国際電気 K.K.)を用いて定量を行った。その結果を表4に示す。

表4 残存硫黄分

試料	大谷平	小岳
焼成湿度		
未焼成	0.717 (100)%	0.392 (100)%
150°C	0.317 (44.21)	0.376 (95.91)
200°C	0.239 (33.19)	0.373 (95.15)
300°C	0.211 (29.42)	0.354 (90.30)
500°C	0.184 (25.71)	0.346 (88.01)
700°C	0.134 (18.69)	0.286 (72.96)
1000°C	0.376 (95.91)	0.137 (40.05)

表4からみると大谷平産珪石中の残存硫黄は150°Cで44.21%, 200°Cで33.19%, 300°Cで29.42%とを示しており、かなりの硫黄がこれまでに揮発していることが認められる。又700°Cで18.69%の残存硫黄があること、1000°Cに焼成した場合9.06%が残存することから、大谷平の硫黄は大部分は単味の硫黄であり、そのほか明ばん石が少量含まれていることが認められた。又小岳珪石中の硫黄に500°C位の焼成でも90%程度が残存しており、単味の硫黄の量は少ないことが認められる。又1000°C焼成でもまだ40%位の硫黄が残っているということは明ばん石などの形で混入していることを示すものである<sup>6)</sup>。

## 結 論

鹿児島県大島郡三島村硫黄島産珪石の中、大谷平及び小岳産珪石について、化学分析、可溶分析、加熱減量、X線回折、示差熱分析および混入硫黄の性質について検討した。

これらの実験結果から硫黄島珪石は無定形珪酸(蛋白石質)を主体として、クリストバライト、トリジマイト、石英質の珪酸がわずかに含まれている。又硫黄の量は大谷平で0.7%, 小岳で0.4%ときわめて少ない、しかも大谷平の硫黄は単味の硫黄分が多く、焼成すれば、0.06%と微量になる。一方小岳の硫黄は明ばん石質が主体のように思われる。又1000°Cに焼成してもアルカリ可溶分が80%以上あることから、ガラス原料、セメント原料などに利用され得るものと思われる。

現地調査および試料採取に際して御尽力を賜った末野悌六博士および末野研究所の職員の方々に深謝の意を表します。さらに硫黄分析に対して便宜を計って載いた鹿児島県機械金属センターの国生保技師や実験に協力賜った現オイルレスベアリング社の瀬戸口幸生氏に厚く御礼申し上げます。

## 文 献

- 1) 島田欣二：天然産無定形珪酸の結晶化に関する研究(学位論文)(1961)。
- 2) T. Matsumoto: Jap. Jour. Geol. **19** (1943)。
- 3) 島田欣二, 東 秀子: 鹿大工紀 **9** (1960)。
- 4) 末野悌六ほか: 日本学術振興会第111報告(1967)。
- 5) 硫黄定量: JIS G 1215 (1958)。
- 6) 小牧高志: 鹿大工研 **6** (1966)。