

# シラスの工業的利用に関する研究 (第12報)

シラス中の火山ガラスの化学組成

島田欣二・福重安雄・田添寛治

(受理 昭和48年5月31日)

## STUDIES OF THE INDUSTRIAL APPLICATION OF SHIRASU (Report 12)

On the Chemical Composition of Volcanic Glass in Shirasu

Kinji SHIMADA, Yasuo FUKUSHIGE, Kanji TAZOE

Fourteen species of Shirasu in southern Kyushu and four species in Hokkaido were selected the particles of grain size between 44 and 350  $\mu$ .

They were heated at 1000°C for about one second in the small electric rotary furnace and then the hollow glass microspheres (Silas Balloon) were separated from them by pouring into water. Chemical analysis were conducted on these hollow glass microspheres composing of volcanic glass. The volcanic glasses of eighteen species have the following chemical compositions; Ig.loss 0.1~0.61, SiO<sub>2</sub> 74.42~78.32, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 12.20~14.06, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.60~1.63, CaO 0.44~3.42, MgO 0.29~1.61, Na<sub>2</sub>O 2.84~4.10, K<sub>2</sub>O 2.82~5.09%.

The contents of SiO<sub>2</sub> and alkali oxides of the volcanic glasses in Shirasu are larger, and the contents of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are smaller than the original materials of Shirasu.

### 1. ま え が き

シラスは非晶質の火山ガラスを約70%含み、残部は斜長石、紫蘇輝石、石英および磁鉄鉱などの鉱物から構成されている。したがって、シラスの主体は火山ガラスであり、この火山ガラスの性質を究明することがシラスの性状を把握するものであるとの考えから、シラスから火山ガラスのみを分離して化学分析を行ない、産地別による火山ガラスの化学組成の変化および原土シラスと火山ガラスとの化学成分の相関について検討した。

### 2. 試 料

本実験に用いた試料は南九州地区14種、北海道地区4種である。南九州地区シラスの採取地はシラスの賦存域全部にわたるように、各地区から約10kgずつ採取した。すなわち、鹿児島県肝付郡根占町北(根占)、始良町立元(吾平)、鹿屋市高須町金浜(高須)、曾於郡志布志町西谷(志布志)、曾於郡大隅町岩川松田(岩

川)、始良郡隼人町表木山(隼人)、日置郡伊集院町入佐(伊集院)、加世田市阿多西町(加世田)、川辺郡川辺町君野(川辺)、指宿市瀬崎(指宿)、薩摩郡東郷町南瀬(東郷)、大口市西太良(大口)、宮崎県都城市庄内町関之尾(関之尾)および西諸県郡真幸町京町(京町)の各地で原土シラスを採取した。( )内の地名は試料名として用いた呼称である。

北海道産シラス原土は旭川市産(旭川)1種と苫小牧市産(苫小牧 I, II)2種および虻田郡洞爺村産(洞爺)1種の4種で鹿児島県工業試験場より提供されたものである。図1にシラス原土の試料採取地点を示した。

### 3. シラス中より火山ガラスの分離

シラス中より火山ガラスを分離する方法については、火山ガラスと他の鉱物との比重の差を利用する方法、重液を用いて火山ガラスを分離する方法、または岩石顕微鏡下で観察しながら火山ガラスを抽出して分離する方法などが考えられるが、いずれも一長一短があり、純粋な火山ガラスを比較的容易に、しかも大量に



図1 シラス原土の採取地点

分離することは困難である。著者らは電気炉中、1000°C付近で原土を短時間(1~2秒)焼成すれば、火山ガラスのみ発泡して微細な中空ガラス球となる性質を利用して、シラス原土から火山ガラスを分離した<sup>1)2)</sup>。

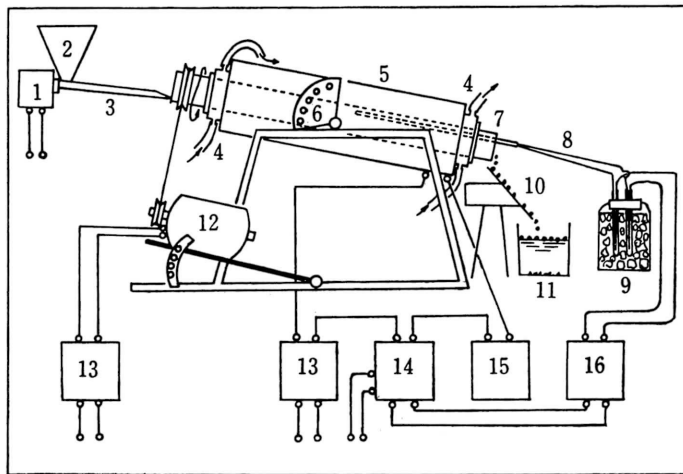
まず、2.の各地産原土シラスを湿式により、ふるいで分級して42~325メッシュ(350~44 $\mu$ )の粒径のものを選別した。この選別シラスを105°Cに1時間、空気乾燥浴で乾燥した。この乾燥選別シラス30gを図2に示すような小形連続焼成用電気炉で1005°C $\pm$ 5°Cで

焼成した。微細中空ガラス球の製造に用いた小形連続焼成用電気炉は直径24mm、長さ780mmのNC燃焼管が18rpmで回転するようになっており、炉の傾きは30°で、原土シラスの滞留時間は約1秒である。炉内で発泡生成した微細中空ガラス球は炉の下端より傾斜板を経てピーカ中の水中に落下して浮上する。未発泡物火山ガラス、長石、石英、輝石および磁鉄鉱などは水底に沈み、発泡火山ガラスのみが浮上する。浮上した微細中空ガラス球(シラスパール)は105°Cに乾燥後、精秤して原土に対する割合(収率)を求め、その結果を表1に示した。

表1に示すように、14種の原土シラスの結晶水量(強熱減量)は2.29~4.34%で平均2.83%であり、結晶水量の多いものほどシラスパールの生成率が高い傾向にある。産地別シラスパールの生成率は京町産の78.2%が最も大きく、次いで伊集院、隼人、指宿、大口の順に高い生成率を示し、18種の平均の生成率は55.6%である。これらシラスパールのかさ比重は0.09~0.26で平均0.17で、大部分のものは灰白色である。

#### 4. シラス中の火山ガラスの化学組成

3.の方法によりシラス原土より分離した火山ガラスを、メノー乳鉢で粉碎して105°Cに1時間乾燥して化



1 電磁フィーダ 5 電気炉 9 ジュワ瓶 13 スライダック  
2 ホッパー 6 電気炉傾斜板 10 傾斜鉄板 14 温度調節器  
3 トラス 7 回転NC燃焼管 11 ピーカー 15 電流計  
4 水冷式冷却器 8 熱電対 12 駆動モーター 16 パイロメーター

図2 シラスパール製造用小形連続焼成電気炉

表1 シラス原土の採取地および産地別シラスパルーンの生成率、カサ比重、色調

NO.	呼 称	産 地	結晶水	生成率	カサ比重	色 調
1	関の尾	宮崎県都城市関の尾	3.43%	36.6%	0.19	微帯褐色
2	加世田	鹿児島県加世田市阿多西町	2.43	50.0	0.21	微帯灰白
3	伊集院	〃 日置郡伊集院町入佐	2.63	73.1	0.14	〃
4	東 郷	〃 薩摩郡東郷町南瀬	2.34	54.0	0.20	微帯桃白
5	京 町	宮崎県西諸県郡真幸町京町	4.34	78.2	0.09	微帯褐色
6	岩 川	鹿児島県曾於郡大隅町岩川松田	2.87	43.2	0.14	微帯灰白
7	指 宿	〃 指宿市瀬崎	2.34	64.4	0.25	〃
8	志布志	〃 曾於郡志布志町西谷	2.67	58.2	0.16	〃
9	隼 人	〃 始良郡隼人町表木山	2.29	67.9	0.18	微帯桃白
10	吾 平	〃 肝付郡始良町立元	2.45	62.8	0.20	微帯灰白
11	大 口	〃 大口市西太良	3.19	62.8	0.15	微帯褐色
12	高 須	〃 鹿屋市高須金浜	2.73	57.1	0.18	微帯桃白
13	川 辺	〃 川辺町君野	2.57	49.2	0.22	微帯灰白
14	根 占	〃 肝付郡根占町北	3.44	37.8	0.16	微帯褐色
15	旭 川	北海道旭川市	—	69.7	0.09	微帯灰白
16	苦小牧Ⅰ	〃 苦小牧市	—	37.0	0.17	微帯赤褐
17	苦小牧Ⅱ	〃	—	44.5	0.26	赤褐色
18	洞 爺	〃 虻田郡洞爺村	—	55.8	0.12	微帯褐色
平 均			2.83	55.6	0.17	

表2 火山ガラスの化学組成（%）

NO.	試料名	Ig. loss	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Total
1	関の尾	0.32	76.81	12.84	1.61	2.26	0.29	2.84	2.98	99.55
2	加世田	0.24	76.28	14.06	1.36	1.35	0.86	3.00	2.82	99.97
3	伊集院	0.54	74.83	13.33	1.39	2.78	0.90	3.02	3.17	99.96
4	東 郷	0.23	74.66	12.52	1.63	3.42	0.82	3.62	3.06	99.96
5	京 町	0.61	74.76	13.36	0.60	1.73	0.69	4.00	3.27	100.02
6	岩 川	0.39	74.92	13.28	1.59	2.02	0.64	3.84	3.32	99.61
7	指 宿	0.45	76.38	12.20	1.56	1.38	0.80	3.91	3.32	100.00
8	志布志	0.34	75.90	12.51	1.58	1.57	0.49	4.10	3.47	99.96
9	隼 人	0.47	75.83	12.99	1.49	2.07	0.69	3.50	2.91	99.95
10	吾 平	0.40	76.42	13.61		1.75	0.36	3.90	3.50	99.94
11	大 口	0.47	75.84	14.13		1.59	0.34	3.71	3.88	99.96
12	高 須	0.30	77.33	13.14		0.54	1.61	3.67	3.96	100.55
13	川 辺	0.33	78.32	12.25		0.44	0.52	3.89	4.02	99.77
14	根 占	0.10	74.42	13.84		1.57	1.16	3.81	5.09	99.99
15	旭 川	0.54	76.43	13.08		0.88	0.72	3.76	4.55	99.96
平 均		0.38	75.94	13.01	1.42	1.69	0.72	3.63	3.55	99.97

表3 シラス原土の化学組成 (%)<sup>3)</sup>

NO.	試料名	Ig. loss	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Total
21	玉里	3.04	68.60	15.08	2.78	2.66	0.61	3.44	2.28	98.49
22	伊敷	2.42	71.02	14.67	2.75	2.71	0.60	3.20	2.28	99.65
23	冷水	3.12	71.06	13.62	2.23	2.17	0.61	3.30	2.70	98.81
24	小山田	3.40	71.40	13.65	2.31	1.88	0.48	3.36	2.70	99.18
25	郡山	3.14	70.40	13.96	2.53	2.06	0.64	3.06	2.70	98.49
26	郡山	2.84	71.22	13.51	2.46	2.19	0.54	3.50	2.82	99.08
27	伊集院	—	71.68	—	—	—	—	—	—	—
28	出水	3.42	71.68	13.55	2.31	1.92	0.52	3.30	2.70	99.58
29	池田湖	2.30	69.76	13.82	3.28	2.69	0.99	3.72	2.48	99.04
30	大崎	3.08	71.70	13.59	2.22	2.07	0.62	3.52	2.90	99.70
31	志布志	3.64	70.82	14.02	2.35	1.90	0.52	3.30	2.90	99.45
32	枕崎	2.60	72.54	13.56	2.03	1.96	0.48	3.30	2.54	99.01
33	枕崎	2.96	71.46	14.15	2.22	1.99	0.44	3.72	2.28	99.22
34	平川	3.46	70.72	14.04	2.46	2.03	0.51	3.12	2.28	98.62
35	坂之上	2.92	71.72	14.14	2.15	2.13	0.48	3.20	2.48	99.22
平均		3.02	71.05	13.95	2.43	2.17	0.57	3.36	2.57	99.11

学分析を行ない、その結果を表2に示した。原土シラスと火山ガラスとの化学成分の相関を比較するため、表3に露木ら<sup>3)</sup>の南九州産原土シラスの化学分析値を示した。

#### 4.1 結晶水分

シラスの発泡成分は黒曜石、真珠岩、松脂岩などの発泡成分と同じく、シラス中の火山ガラス中に含有されている岩漿起源に起因する構造水で、これらの構造水は Si<sub>3</sub>(OH)、Al<sub>3</sub>(OH) のように (OH) イオンとして結合しており、高温に加熱されると放出されて発泡にあずかると考えられている<sup>4)</sup>。諫山<sup>5)</sup>はシラス中の火山ガラスの構造と発泡過程を顕微鏡を用いて観察し、結晶水の存在状態は必ずしも真珠岩における存在状態とは一致せず、シラス中の火山ガラスの場合はある大きさをもった微細空洞中に (H<sub>2</sub>O) の形で水は存在しており、ガラス粒子がある温度で溶融軟化すると同時に水蒸気ガスとなって膨張し、溶融物がそれを取り込むのに十分な粘性と表面張力を有する場合に微細中空ガラス球が生成すると述べている。

シラス原土に含有されている結晶水(強熱減量)は2.30~3.64%、平均3.02%であり、微細中空ガラス球は0.10~0.61%、平均0.38%で前者に比較して極めて少ない。微細中空ガラス球に含有されている結晶水と微細中空ガラス球との生成率との相関は図3に示すよ

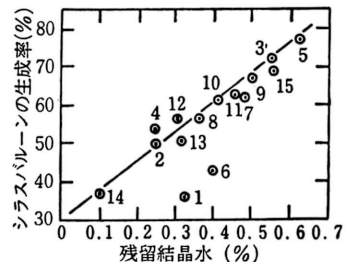


図3 シラスバルーン中の結晶水とバルーン生成率との関係

うに、直線的関係であって残留結晶水の多いもの程生成率が高い。このことは火山ガラス中に含まれる結晶水が微細中空ガラス球の生成と密接な関係にあることを示すもので、原土シラス中の結晶水でも同様な傾向が認められる。

#### 4.2 SiO<sub>2</sub> と Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> との相関

シラス原土の SiO<sub>2</sub> 含有量は68.60~71.72%、平均71.05%であるのに対し、火山ガラスの SiO<sub>2</sub> 含有量は78.32~74.42%、平均75.94%で平均で約5%高い。また、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量は原土では2.03~3.28%、平均2.43%であるのに対し、火山ガラスでは0.60~1.63%、平均1.42%で前者より平均で1%減少している。これは、磁鉄鉱、輝石などの鉱物が除去されたため、SiO<sub>2</sub>

が増大して  $Fe_2O_3$  が減少したためである。また火山ガラス中に鉄分が1%程度残留しているが、これは鉱染状態として、また極微細な粒子となって磁鉄鉱あるいは赤鉄鉱が包含されているものであろう。

原土シラスでは  $SiO_2$  含有量と  $Fe_2O_3$  含有量との間に逆相関、すなわち  $SiO_2$  が増すと  $Fe_2O_3$  が減少する関係がある<sup>3)</sup> が、火山ガラスでは図4に示すようにその関係は認められない。

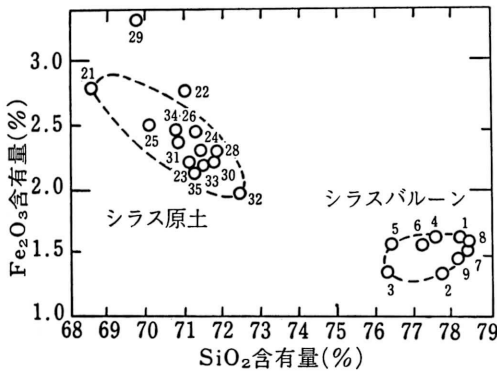


図4  $SiO_2$  含有量と  $Fe_2O_3$  含有量との相関

4.3  $SiO_2$  と  $Al_2O_3$  との相関

シラス原土の  $Al_2O_3$  含有量は13.51~15.08%で14試料の平均値は13.95%、火山ガラスでは14.06~12.20%で9試料の平均値が13.01%で原土より約1%減少している。

シラス原土と同様、火山ガラスでも  $SiO_2$  と  $Al_2O_3$  の含有量との間には図5に示すように逆相関が成立し、 $SiO_2$  が増加すると  $Al_2O_3$  が減少する傾向が認められる。

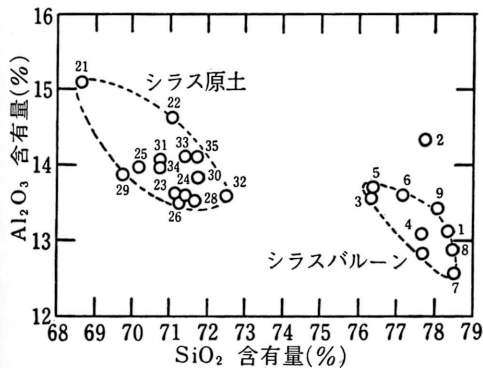


図5  $SiO_2$  含有量と  $Al_2O_3$  含有量との相関

4.4  $SiO_2$  と  $Na_2O, K_2O$  との相関

シラス原土中のアルカリ含有量は、 $Na_2O$  3.06~3.72%、 $K_2O$  2.28~2.90%で、14試料の平均値は  $Na_2O$  3.36%、 $K_2O$  2.57%であって、いずれの産地の試料でも  $Na_2O$  含有量が常に  $K_2O$  の含有量より卓越している。火山ガラス中のアルカリ含有量は  $Na_2O$  2.84~4.10%、 $K_2O$  2.82~5.09%で、15試料の平均値は  $Na_2O$  3.63%、 $K_2O$  3.55%であって、原土でみられるような  $Na_2O$  が常に  $K_2O$  含有量より多い傾向は認められない。 $SiO_2$  と  $Na_2O, K_2O$  含有量との相関を図6に示した。

原土のアルカリ全量は5.93%で産地によっても比較的变化はないが、火山ガラスではアルカリ全量が7.18%で約1%多く、産地によってかなり変動が認められる。特に阿多カルデラ源シラスといわれる根占産シラス中の火山ガラスは  $Na_2O$  3.81%、 $K_2O$  5.09% で多量のアルカリを含有している。

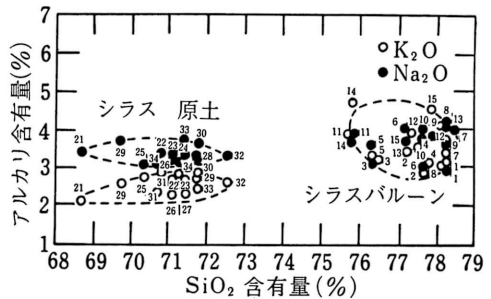


図6  $SiO_2$  含有量とアルカリ含有量との相関

5. む す び

シラス中の火山ガラスの性質を究明する目的で、南九州産シラス14種、北海道産シラス4種の原土を分級後、小形連続焼成炉で1000°Cに焼成して微細中空ガラス球を生成させることにより、原土から火山ガラスを分離した。

シラス中の火山ガラスの化学組成は Ig. loss 0.10~0.61%、 $SiO_2$  74.42~78.32%、 $Al_2O_3$  12.20~14.66%、 $Fe_2O_3$  0.60~1.63%、 $CaO$  0.44~3.42%、 $MgO$  0.29~1.61%、 $Na_2O$  2.84~4.10%および  $K_2O$  2.82~5.09%である。一般に原土に比較して  $SiO_2$ 、アルカリ含有量が増加して、 $Fe_2O_3$ 、 $Al_2O_3$  などの含有量が減少している。

シラス原土において認められた  $SiO_2$  含有量と  $Al_2O_3$

含有量との逆相関は火山ガラスにおいても認められるが、原土シラスの  $\text{SiO}_2$  含有量と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含有量との逆相関の関係は火山ガラスでは明らかでない。また、シラス原土では産地に関係なく常に  $\text{Na}_2\text{O}$  の含有量が  $\text{K}_2\text{O}$  含有量に優っているが、火山ガラスではこの関係は認められない。

#### 文 献

- 1) 島田・福重；鹿大工研究報告, **13**, 52 (1971).
- 2) 諫山；セラミックス, **6**, [11], 899 (1971).
- 3) 露木・大庭・山下；鹿児島県未開発資源企業化対策協議会報告 No5, 39頁 (1970).
- 4) 浜野；窯協誌, **73**, [1], 64 (1965).
- 5) 木村・陣内・諫山；窯協誌, **86**, [918], (1972).