

火山作用と関係ある無定形ケイ酸の性質とその応用的研究

第29報 九重および十勝産ケイ石の性質

島田欣二*・東 秀子*

STUDIES ON THE PROPERTIES OF AMORPHOUS SILICA HAVING SOME CONNECTION WITH THE VOLCANIC ACTION AND ITS INDUSTRIAL APPLICATION

XXIX SOME PROPERTIES OF SILICIOUS ROCKS FROM KUJŪ AND TOKACHI

Kinji SHIMADA, Hideko HIGASHI

Chemical analyses of silicious rocks from Kujū (Ōita prefecture) and Tokachi (Hokkaidō) were carried out.

Determination of specific gravity, various thermal tests, alkaline and acid solubility tests and X-ray tests were also performed.

The alkaline and acid solubility tests, determination of specific gravity were made at various temperatures 200 to 1200°C. As the results, these rocks were found to be composed mainly of amorphous silica, some clay as well as quartz being accompanied with occasionally.

Received May 31, 1962.

1. 緒 言

火山作用と関係ある天然産無定形ケイ酸は成因上、(1) 温泉沈殿物として生成したものの、(2) 火山岩質岩石が主として温泉作用により変質して生成したものの、(3) 火山岩質岩石が主として硫黄作用により変質して生成したものの3つに大別できるようである。(2)と(3)の画然とした区別は困難であるが、前者は主として温泉地帯に産出する土壌状の岩石であり、後者は主としてイオウ鉱山にともなつて産出するケイ酸質岩石である。

本報においては(3)に属する火山岩質岩石が主とし

て硫黄作用により変質した九重産ケイ石および十勝産ケイ石の性質について調査研究を行なつた。

2. 試料と化学成分

実験に供した試料は大分県玖珠郡九重町一帯のイオウ鉱山に産出する九重産ケイ石と北海道十勝郡美瑛町十勝イオウ鉱山に産出する十勝産ケイ石である。これらの原石約1kgを磁製乳鉢で粉碎し、40メッシュふるいを完通させたものをさらに磁製ポットミルで20時間微細に粉碎した。

常法によりこれら粉末試料を化学分析した結果は表1に示すとおりである。

表1 試料の化学成分(%)

試料	Ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	(S)	計
十勝	9.10	79.98	4.08	2.20	3.10	2.60	(2.76)	101.06
九重	4.74	85.01	4.84	3.22	0.83	0.60	(0.90)	99.24

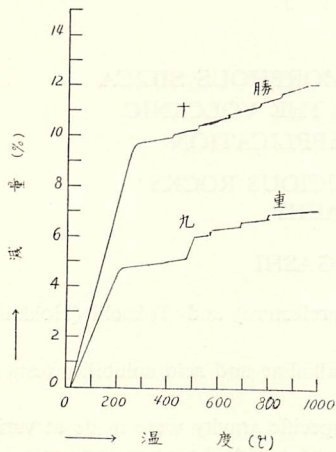
表1に示すとおり、両試料とも高ケイ酸質岩石でSiO₂を79.98~85.01%含んでいる。また減量が4.74

~9.10%と多いのは含水ケイ酸質岩石(たんばく石様物質)からなることを示すと同時に、イオウ分も多量に含むことがうかがわれる。また、CaO、Al₂O₃をかなり含むことから粘土質物質の存在も考えられる。

* 応用化学教室

3. 加熱減量

粉末試料約 0.5g を小白金ルツボに精秤し、東工試式精密熱天秤を使用して加熱減量を求め、その結果を図1に示した。



図・1 加熱減量

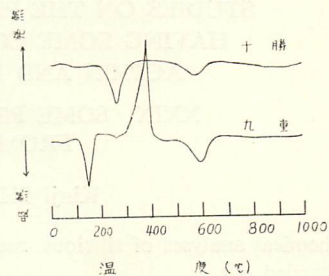
図1に示すとおり、両試料とも 300°C 付近までに極めて大きな減量がある。これは主として含有イオウ分の揮発によるものであつて、その温度以上における減量は含水ケイ酸の脱水によるものであろう。また、九重産ケイ石が 500°C 付近において顕著な減量が認められるのは粘土分の混在に起因するものと思われる。

4. 示差熱分析

十勝産ケイ石の DTA 曲線は硫黄島産ケイ石¹⁾や松尾産ケイ石²⁾に類似し、100°C 付近の吸熱についで 200~300°C に顕著な吸熱ピークが認められる。この吸熱ピークは前報¹⁾²⁾で報告したように原石中に含まれるイオウの昇華に起因するものであつて、このイオウはおそらく無定形イオウであると考えられる。また、500°C 付近にわずかに吸熱ピークが認められるのは粘土の混在を示すものであろう。

九重産ケイ石の DTA 曲線は前者と異つており、150°C の吸熱についで 370°C に極めて顕著な発熱をともなつている。これは含有イオウの形態によるものであつて、十勝産ケイ石中に含まれるイオウが無定形の昇華イオウであるのに対して、九重産ケイ石中に含まれるイオウは結晶の斜方イオウであるためである。すなわち、150°C の吸熱は斜方イオウの融解、370°C の大きな発熱はその燃焼に起因するものである。林

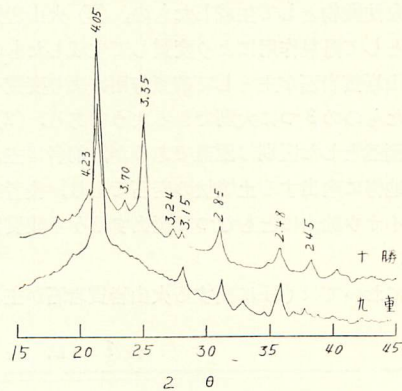
田³⁾によると同じイオウ鉱床の中でもイオウが岩塊の深部に無定形に鉱染しているものは高温硫黄ガス作用により、他方岩屑相互の間隙を結晶形を示して充たしているものは低温硫黄ガスの作用によつて生じたものであるという。また、九重産ケイ石も十勝産ケイ石と同じように粘土の構造水の脱水に起因すると思われる 500~600°C の吸熱ピークが認められる。



図・2 DTA 曲線

5. X線回折

計数管自記式X線回折による九重および十勝産ケイ石のX線回折図を図3に示した。実験に使用した装置は理学電機社製のものでX線は Ni フィルターによる CuK α 線を用い、測定条件は 30KV, 13mA, 時定数 2sec, 計数管回転速度 2°/min, 記録紙送り速度 10mm/min で計数率は 800 Count/sec とした。



図・3 X線回折図

図3に示すように、九重産ケイ石は 4.05Å, 3.15Å, 2.85Å および 2.48Å などの α -クリスタライトの回折線が認められ、十勝産ケイ石では 4.05Å, 3.15Å, 2.85Å および 2.48Å の α -クリスタライトの回折線のほかに、4.23Å, 3.35Å および 2.45Å の α -石英の回折線を認める。また、3.70Å と 3.24Å の同定はできな

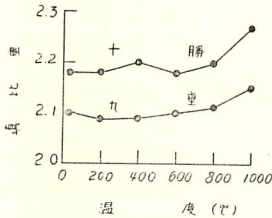
つた。

6. 試料の加熱処理による物理的、化学的性質の変化

(1) 直比重の変化

原石および 100°C から 1200°C の各温度に 2 時間保持して加熱した試料について、25°C における真比重を測定してその結果を図 4 に示した。

図 4 に示すとおり、両試料の真比重は 2.10 および 2.18 であつて無定形ケイ酸あるいは石英ガラスの比重に近い値であるが、試料の加熱処理温度の上昇にともなつて逐次比重は増大して、1000°C 加熱物では九重産ケイ石が 2.15、十勝産ケイ石が 2.27 となり、 α -クリストバライトの比重 2.32 あるいは α -トリジマイトの比重 2.30 に近づいてくる。これは加熱処理により無定形ケイ酸が結晶化するためである。



図・4 試料の加熱処理による真比重の変化

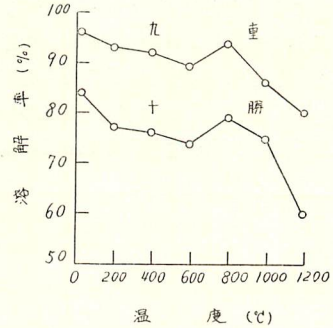
(2) 2N-NaOH 溶液に対する溶解率の変化

未処理および 100°C から 1200°C までの各温度に 2 時間、一定温度に保持加熱した九重および十勝産粉末試料約 0.5g を精秤し、共通すりあわせ式逆流冷却器をつけた硬質ガラス製三角フラスコ (100cc) に採取し、2N-NaOH 溶液 100cc を加え、湯煎上で 3 時間煮沸後、濾過、十分沈殿を洗つてのち、電気炉中で沈殿を 1000°C 以上で強熱し、この不溶性残留物からアルカリ可溶性分を求め、その結果を図 5 に示した。

図 5 に示すように、両試料とも極めてアルカリに溶解し、未処理の場合九重産ケイ石 96%、十勝産ケイ石が 84% の溶解率を示した。このようにアルカリに対する溶解率が大きいことは、両試料のケイ酸分が無定形ケイ酸を主成分とするものであることを示し、石英を含む十勝産ケイ石は無定形ケイ酸を多く含む九重産ケイ石よりアルカリに対する溶解率が小である。

また、両試料いずれもアルカリ可溶性率は処理温度の上昇にともなつて逐次減少するが、一時 800°C で増加する。この現象は原石中に含まれる粘土分が分解し

て、遊離のケイ酸を生じ、それがアルカリにより溶解するためと考えられる。さらに温度が上昇すると、ふたたび溶解率が減少し、1200°C 加熱物では九重産ケイ石 80%、十勝産ケイ石 60% に低下する。これは無定形ケイ酸の結晶化によるものである。

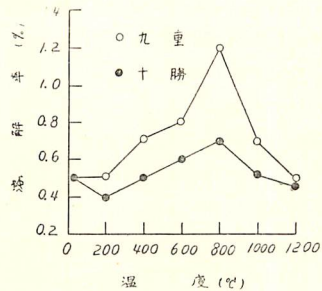


図・5 2N NaOH に対する溶解率の処理温度による変化

(3) N/2-HCl 溶液に対する溶解率の変化

(2) と同一試料それぞれ 1g を 250cc メスフラスコにとり、N/2-HCl 150cc を加えて 1 分間 32 回回転のフリマゼ器で 1 時間ふりませたのち、標準線まで蒸留水を加えてよく混合し、乾燥濾紙で濾過する。この濾液を磁製皿にとつて湯煎上で蒸発乾固し、常法により溶出したケイ酸、アルミナおよび鉄分を定量した。

その結果は図 6 に示すとおり、アルミナおよび鉄分の溶出量は約 0.5% で僅かであり、試料の処理温度による溶出量の変化も微小であるが、600~800°C でわずかながら増加が認められるのは原石中の粘土分の分解により、遊離のアルミナが溶出してくるものと考えられる。ケイ酸は塩酸によつてはほとんど溶出してこなかつた。



図・6 N/2 HCl に対する Al₂O₃ の溶解率の処理温度による変化

7. むすび

火山岩質岩石が主として硫黄作用により変質生成したと思われる十勝産ケイ石および九重産ケイ石について化学分析, 加熱減量, 示差熱分析, X線試験を行ない, さらにこれらの粉末試料を 100°C から 1200°C までの各温度に加熱した試料について真比重, 2N-NaOH 溶解率および N/2-HCl 溶解率を測定して, 加熱処理による物理的, 化学的性質の変化を追求した.

両試料とも高ケイ酸質であつて, 無定形ケイ酸を主成分とし, 石英と少量の粘土分を含んでいる. 加熱処

理によつて, 無定形ケイ酸の結晶化により真比重の増加, アルカリおよび酸に対する溶解率の減少が認められた.

本研究は昭和 35 年 12 月 10 日 日本化学会九州支部常会で発表したものである.

文 献

- 1) 島田・東, 鹿大工紀要, **9**, 118 (1960)
- 2) 島田, 日化, **80**, 601 (1959)
- 3) 林田, 九大教養地学研究報告, **2**, 57 (1956)