北海道産玻璃質岩の揮発性成分に関する研究(1) : 加熱減量

北海道産玻璃質岩の揮発性成分に関する研究*

1. 加熱減量

白 幡 浩 志

Studies on the volatiles of holohyaline rocks from the Hokkaido

1. Weight loss on heating

Hiroshi Shirahata

Abstract

Volcanic glasses, consisting of obsidian, perlite and pitchstone, from Hokkaido, Japan have been researched with thermogravimetric analyses and techniques of heating at constant temperature.

The volatiles of perlite and pitchstone have rapidly been driven off by heating at temperatures below 500° or 600°C., but even if above the figure the volatile remains only a few tenths of a per cent, but is held with much greater tenacity. The volatile of obsidian has gradually been lost by heating until high temperature, except that it breaks into expulsion by heating at about 400°C. and 700°~800°C. The volatiles in perlite and pitchstone from Hokkaido are in a different state of combination. One is easily released on heating at low temperature, and the other is barely released on heating at high temperature.

It is inferred that major portion of the low-temperature volatiles are H_2O content which exists as free water and hydrogen-bonded water; that on the other hand, the high-temperature volatiles of perlitic glasses and the volatiles of obsidian are largely pristine water, which exists as hydroxyl, and halogens.

1. 緒　　言

所謂火山玻璃はマグマの急冷固結相として岩石学上興味深い問題を含むが，北海道においても諸所に産出が知られており，筆者はかねてよりこれら北海道産玻璃質岩の岩石化学的検討を加えて来た[1),2)]。

火山玻璃は黒曜岩，真珠岩並びに松脂岩に分類されるが夫々の玻璃の主要化学成分において最も著しい特徴を示すのは水分 (H_2O) であり，特に真珠岩並びに松脂岩は多量の水分 (H_2O) を含有する[3),4)]。玻璃中の水分の研究は Kozu[5)] 始め幾つか発表されている[6),7)]が北海道の玻璃質岩についての研究は少ないように思われる。筆者は玻璃質岩の研究を行なうにあたり火山玻

* 昭和45年3月日本地質学会北海道支部総会講演

璃中に含有される揮発性成分の検討は玻璃質岩の特性を明らかにする上で重要であると考え，若干の実験を行なっている。

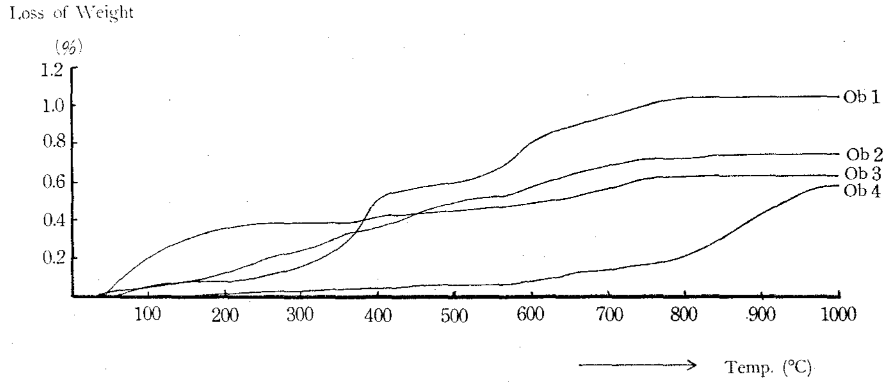
本報文はこのうち加熱減量の特徴について述べる事とする。

この研究を行なうにあたり常々御指導賜わっている室工大佐藤文男名誉教授に心より御礼申し上げる。又有益な御助言を賜わった北大石川俊夫名誉教授に厚く御礼申しあげたい。

2. 連続昇温加熱減量

北海道各地に産出する火山玻璃を一定の昇温速度で加熱した時の揮発性成分の逸散の様子を熱天秤を用いて測定した。加熱速度は4°C/minとし空気ふん囲気中で測定した (図-1, 2)。

黒曜岩： 黒曜岩は余市郡赤井川土木の沢，奥尻島勝澗山，紋別郡白滝村及び常呂郡置戸町墓地の沢産の4種で結果は図-1に示される。



図—1　黒曜岩の T.G.A 曲線

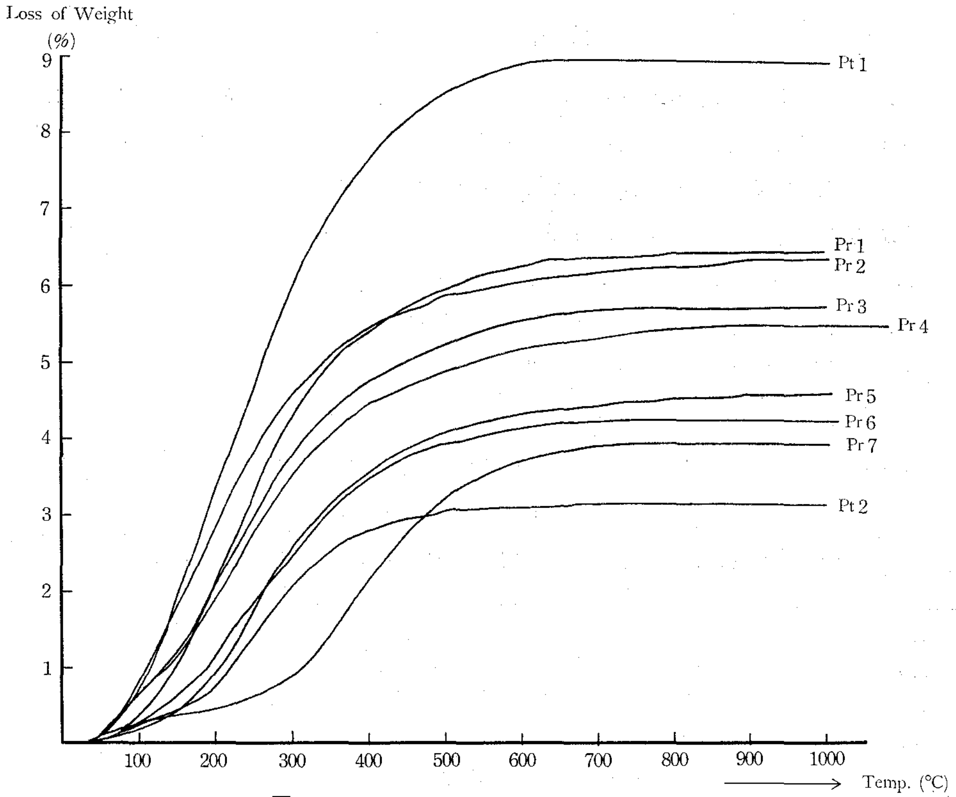
Ob 1： 常呂郡置戸町墓地の沢　　Ob 3： 奥尻島勝澗山
Ob 2： 余市郡赤井川土木の沢　　Ob 4： 紋別郡白滝村

総重量減は墓地の沢産がやや多いのを除くと1%以下である。奥尻島産黒曜岩の減量曲線中400°C, 700°C附近でわずかではあるが急激に減量する部分があり，白滝産黒曜岩でも600°C附近までゆるやかに減量するが，800°C附近より著しく減量し約1,180°Cで完了する。又置戸町産黒曜岩においては300°～400°C, 550°～600°Cに明瞭な急曲部が認められる。これに対し赤井川産のものは低温度より減量は漸増するが仔細にみれば600°～700°C, 900°～1,000°Cでゆるやかではあるが揮発性成分の逸散に変化のあることが認められ，同様の事が白滝白道の沢産黒曜岩についても認められた。

神津[8]は姫島，十勝産黒曜岩に600°Cと850°Cで揮発性成分の逸散速度に変化ある事を認め，鈴木[9]も川崎，屋代の黒曜岩において400°C附近，800°～900°Cで急激に揮発性成分の逸散が生ずるとしている。北海道の黒曜岩は赤井川産黒曜岩に見られる様に温度の上昇に伴い減

量は漸増するが，400°C附近，700°～800°C 或いは 800°C 以上で揮発性成分の逸散がやや急激に行なわれるものの様で神津や鈴木の結果に類似する。

真珠岩及び松脂岩：真珠岩は紋別郡白滝白道の沢，紋別郡鴻ノ舞，紋別郡上紋別，亀田郡戸井村，函館亀尾，上磯郡上磯町峩朗産の7種について測定したが，図-2より知られる様に黒曜岩に比していずれの産地のものも約40°～50°C の低温度より減量が始まり，600°～700°C 附近でほとんど完了し，700°C 以上での減量はわずかであり極めて対照的である。然し減量曲線は全くスムースなのではなく，例えば上紋別のものでは約600°C，780°C 附近に，戸井村は880°C 附近に，亀尾産は680°C 及び 880°C 附近に夫々わずかながら明瞭に揮発性成分の逸散に変化が認められる。この減量曲線上のクリニックは脱水過程の変化[10]も考えられるが，少なくとも600°C 以上では Cl，F 等のハロゲンの逸散も考慮すべきであろう。



図—2 真珠岩並びに松脂岩の T.G.A 曲線

真珠岩
- Pr 1: 紋別郡上紋別林道
- Pr 2: 亀田郡戸井村
- Pr 3: 上磯郡上磯町峩朗
- Pr 4: 上磯郡上磯町峩朗，鉱山附近
- Pr 5: 函館亀尾
- Pr 6: 紋別郡鴻ノ舞元山坑附近
- Pr 7: 紋別郡白滝白道の沢

松脂岩
- Pt 1: 紋別郡白滝村旧白滝
- Pt 2: 紋別郡生田原町清里

一方，松脂岩は紋別郡旧白滝及び紋別郡生田原町清里産の２種のみであるが，清里産が約 500°C，680°C でわずかに減量曲線に急曲部があるが 150°C より急激に減量し 700°C でほぼ完了する。旧白滝産は約 50°C より減量は連続的に行なわれ 600°C 迄にほとんど完了し真珠岩の傾向と大差ない。

結局北海道産の真珠岩並びに松脂岩の減量は一般に低温度より温度の上昇に伴い多少のクリニックはあるにしてもなめらかに減量を続け 600°～700°C でほとんど完了するもので，重量減の比較的少ない玻璃は 150°～300°C 程度より急激な減量を示し，重量減の大きな玻璃が一層低温度より著しい減量が行なわれる。これは浜野[11]も本邦他地区の玻璃について既に指摘した傾向であるが北海道産の真珠岩と松脂岩との間では必ずしも減量傾向に差異を認め得なかった。

3. 定温加熱減量

火山玻璃中の揮発性成分の加熱に依る逸散の様子の検討には比較的早い速度で昇温測定する T.G.A のみでは不充分で，一定温度に長時間試料を保持した場合の減量傾向を知る事も必要である。この様な観点より北海道産黒曜岩２種（紋別郡白滝白道の沢及び余市郡赤井川土木の沢産），真珠岩２種（函館亀尾及び紋別郡鴻ノ舞産）並びに松脂岩１種（紋別郡生田原町清里）について 200°C より 100°C 間隔で 1,000°C 迄各温度互に恒量値に達する迄加熱測定した（表-1）。図-3～5 は黒曜岩，真珠岩及び松脂岩の減量一時間曲線を夫々１例ずつ図示したものである。

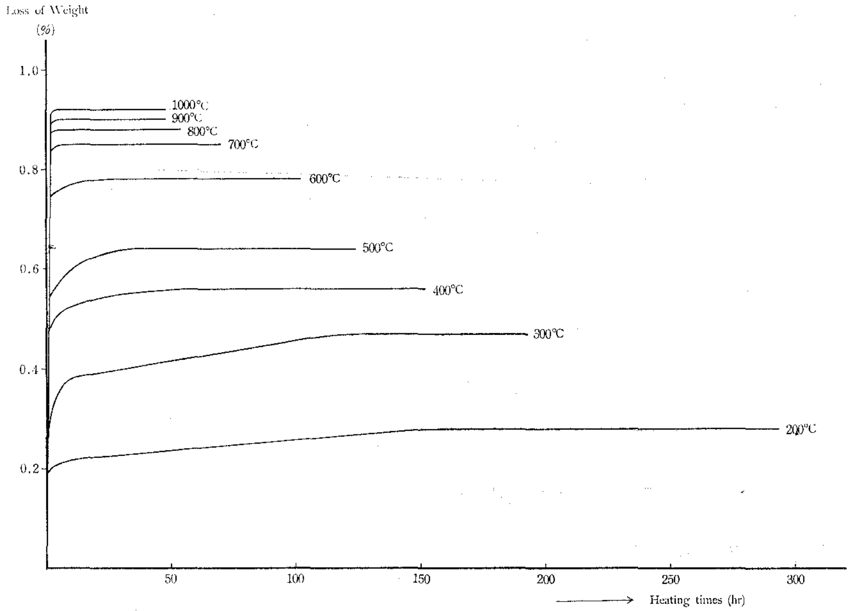
黒曜岩の減量傾向は２種とも低温度程恒量に達する時間は長時間を要し，赤井川産では 300°C で 125 時間，200°C では 150 時間を必要とした。これに対し 700°C で５時間，800°C 以上の高温度では３時間で恒量となり中間の温度域では数十時間を要したが白滝産黒曜岩でも傾

表—1　北海道産火山玻璃の定温加熱減量

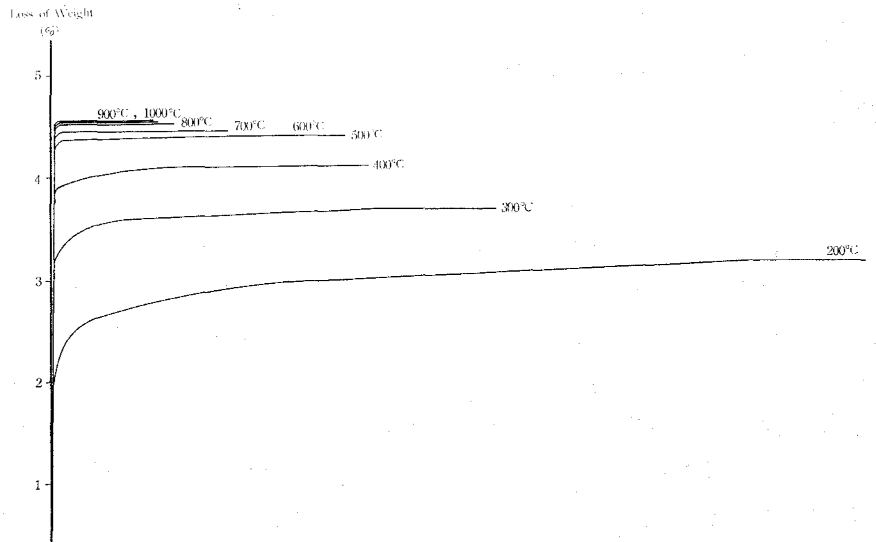
加熱温度 (°C)	重量減 (%)	加熱時間 (hr)	重量減 (%)	加熱時間 (hr)	重量減 (%)	加熱時間 (hr)	重量減 (%)	加熱時間 (hr)	重量減 (%)	加熱時間 (hr)
200			0.28	294	3.31	340	3.17	318	2.53	340
300	0.30	354.5	0.47	194	4.24	250	3.68	174	3.11	290
400	0.34	303.5	0.56	152	4.59	130	4.10	124	3.14	130
500	0.40	190	0.64	124	4.51	95	4.39	116	3.17	95
600	0.54	184	0.78	102	4.69	77	4.45	69	3.30	65
700			0.85	70	4.72	56	4.52	48	3.38	56
800	0.62	90	0.88	54	4.75	50	4.54	42	3.38	56
900	0.70	113	0.90	48	4.77	38	4.55	42	3.38	56
1,000			0.92	48	4.79	38	4.56	42	3.38	56
	黒曜岩 白滝白道の沢		黒曜岩 赤井川土木の沢		真珠岩 亀尾		真珠岩 鴻ノ舞		松脂岩 清里	

向は同じで加熱温度に対する試料の恒量になる迄に必要な時間は低温度に向け漸増する。

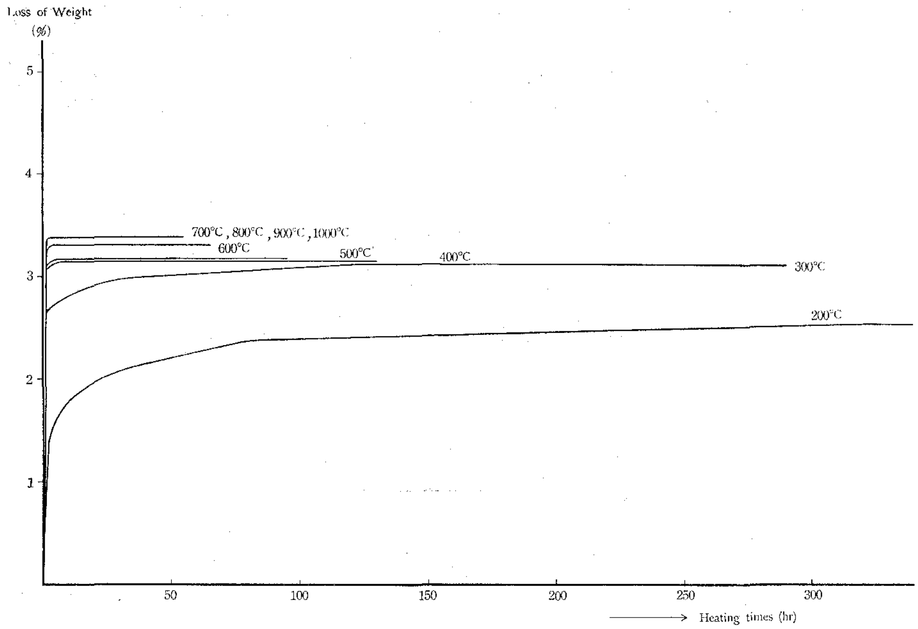
真珠岩や松脂岩は黒曜岩とは傾向を異にし真珠岩では 400°C 及び 500°C, 松脂岩は 300°C を境として恒量に要する時間に著しい差異が認められる。即ち亀尾産真珠岩は 600°C 以上の高



図—3 加熱減量—時間曲線（黒曜岩赤井川，土木の沢）



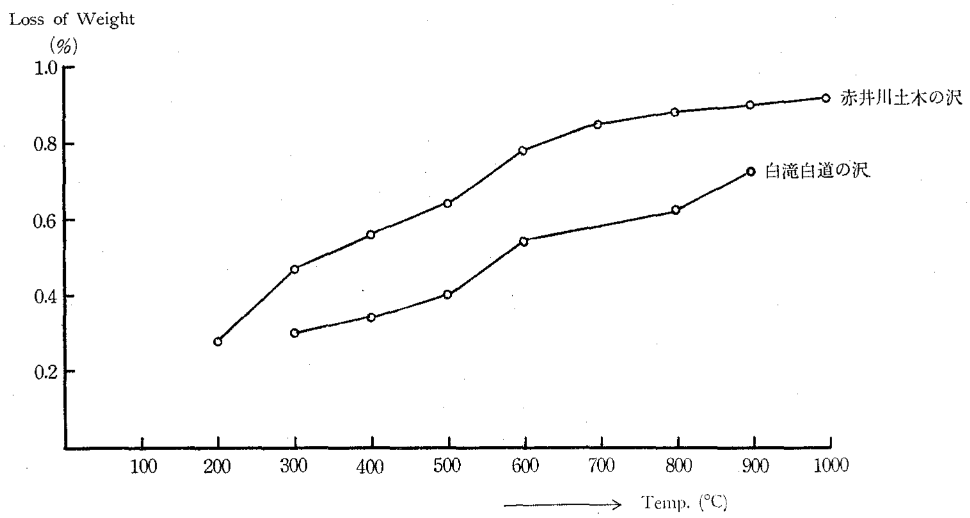
図—4 加熱減量—時間曲線（真珠岩，鴻ノ舞）



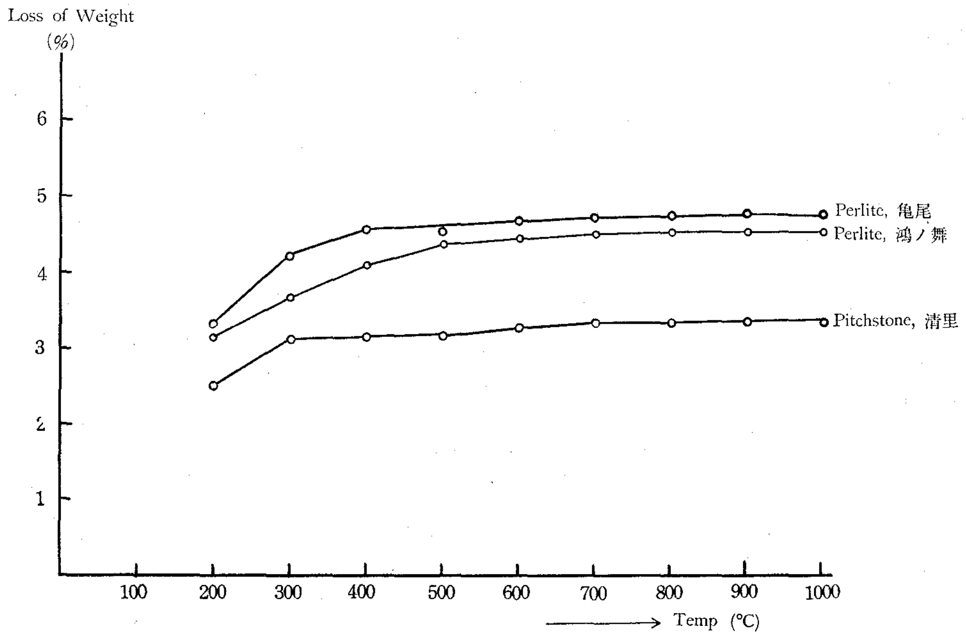
図—5　加熱減量—時間曲線（松脂岩，清里）

温度においては3時間で恒量となるのに対し500°Cでは70時間を必要とし，200°Cでは293時間を要する。又鴻ノ舞産真珠岩でも500°Cで5時間，800°C以上は3時間であるが，400°Cでは47時間，200°Cにおいては280時間必要とした。松脂岩も真珠岩と同様の傾向を示し400°C以上では6時間以内で恒量に達するが，300°Cでは120時間，200°Cにおいては310時間を要し，白滝の真珠岩もこれらの玻璃と同じ傾向である。

一方恒量に達した時の各加熱温度に対する減量値を温度に対しプロットすれば図-6〜7に表わされる様に黒曜岩は温度に対し漸移的減量を示す。然し500°〜600°C，800〜900°Cにやや急激な減量がありT.G曲線の傾向とほぼ合致する。然るに真珠岩，松脂岩は低温度より急激に減量し，500°C迄にほとんどの減量がなされる。Ross及びSmith[6]は真珠岩中の揮発性成分が600°C以下で比較的容易に逸散する結合の弱いものと，より高温度でなければ放出されない結合の強いものがあることを指摘し前者を水和作用によるH_2O，後者がマグマより直接もたらされた初生揮発性成分である事を指摘した。北海道の真珠岩や松脂岩においても加熱減量が恒量に達するのに必要な加熱時間に著しい差がある事は個々の試料により若干の変化はあるが，500°C附近を境として玻璃中の揮発性成分の安定性に明瞭な相違がある事を示すもので，500°〜600°C以上の高温度域での減量が結合の強いRoss[12]のhigh-temperature volatiles，低温度域での加熱時間が数10時間以上を必要とする減量が結合の弱いlow-temperature volatilesに相当すると考えられる。



図—6　黒曜岩の定温加熱減量



図—7　真珠岩及び松脂岩の定温加熱減量

4. 考　　察

玻璃中の揮発性成分は Shepherd[13] により黒曜岩について測定され, 88.4～98.6 vol % が H_2O である事を明かにした。又岩崎ら[14] は本邦の火山岩を加熱した時放出される揮発性成分として CO_2, (N_2, CO), O_2, A, SO_3, (H_2S), HCl と多量の H_2O を検出し 94～99 vol % が H_2O 成

分である事を報告しており，北海道に産出する火山玻璃も加熱減量の大部分が H_2O であると考えてよいが，特に400°～500°C迄に放出されるlow-temperature volatilesは微量のA, N_2, や若干の CO_2 を除けば H_2O であろう[15]。

火山玻璃中の水の賦存状態は真珠岩玻璃中で H_2O 分子としての存在[16]や，SiO_4 水素結合した H_2O 分子の存在[17),18]が認められ，又浜野[11]は真珠岩や松脂岩の水分の多くが付着水の形で含まれているとした。一方黒曜岩の様に $H_2O(+)$ の少ない玻璃の水はOH基として $SiO_3(OH)$ や $AlO_3(OH)$ として結合[19]，或いはfree OHとして網目構造内に不規則に分布すると考えられている[18]。この玻璃中のOH基は比較的高温度でなければ放出されない様で[20),21]，さらに真珠岩でも高温度域でOHの残留が認められている[17]事等を考えると北海道の玻璃質岩でも真珠岩，松脂岩に含まれる多量の結合の弱い揮発性成分(low-temperature volatiles)は，そのほとんどが玻璃中に溶存する H_2O 分子や水素結合した H_2O であり，黒曜岩中の水の大部分や真珠岩及び松脂岩でも結合の強い高温度域の揮発性成分(high-temperature volatiles)の多くはOH基として存在すると推察される。

多量に水を含む玻璃の所謂low-temperature volatilesは本実験で明らかな様に加熱により緩慢に減量を続けるが各加熱温度ごとに鈴木[9]が論じた如く玻璃中に残存するガス量が平衡値に達している。これは各温度で逸散するガスに必要なエネルギー量が異なることに依ると思われるが，特に真珠岩や松脂岩の場合においては H_2O の玻璃中の賦存形式，即ち H_2O 分子，水素結合した H_2O や水和作用によるOHの形成[19]などの反映かも知れない。然し今後の一層の検討にまたねばならない。一方high-temperature volatilesには H_2O 以外にもハロゲンガス，特にCl, Fが相当量認められている[13]。火山玻璃の著しい特徴の一つである加熱膨脹には600°C以上の高温度域での揮発性成分の量や種類が大きく影響を与えていると考えられ[22),23]，Cl, F等についての研究も重要であると考えられる。

5. 要　　約

北海道の諸所に産出する火山玻璃の加熱減量の特徴をT.G.A及び定温加熱実験により考察した結果次の様に要約出来る。

1. 熱天秤による連続昇温加熱減量は黒曜岩と真珠岩及び松脂岩とは加熱減量の傾向が明らかに異なり，前者は漸移的減量を示すが，400°C附近，700°～800°C，或いはそれ以上で揮発性成分の逸散がやや急激になることが認められた。後者は低温度より急激に然し多少の変化はあるが概してスムーズに減量して600°～700°Cでほとんど完了し，揮発性成分の多い程低温度より減量する傾向があり浜野[11]の結果と一致した。然し減量曲線では吸着水と水和作用による水の減量の区別が出来ず，それらは同時に放出されていると考えられる[24]。

2. 定温加熱減量による傾向もT.G.Aと矛盾しないが，黒曜岩は加熱温度に対する減量の

恒量になる迄に要する時間は漸移的であるのに対し，真珠岩や松脂岩の場合は 400°～500°C 及び 300°C 迄とそれ以上の温度域とで著しい差異が認められ玻璃中の揮発性成分が弱い結合状態のものと強い結合状態のもの[6]があることが考えられ夫々 Ross[12] の low-temperature volatiles, 及び high-temperature volatiles に相当する。

3. 真珠岩，松脂岩中の low-temperature volatiles は主として H_2O 分子，水素結合した H_2O 分子よりなり又加水に依る OH の形成など玻璃中に種々な存在状態が考えられ，これが加熱温度により玻璃に残存するガス量が異なる理由なのかも知れない。

4. 一方真珠岩や松脂岩中の high-temperature volatiles や黒曜岩中の揮発性成分の多くはマグマより直接もたらされた pristine volatiles[6),12] であると考えられ，水は OH 基として存在するのであろう。H_2O 以外にハロゲンガス特に Cl, F 等も比較的多いと考えられるがこの Cl, F も火山玻璃の加熱膨脹に重要な役割をはたす様である。 (昭和 48 年 4 月 14 日受理)

参考文献

1) 佐藤文男・白幡浩志： 北海道産玻璃質岩の研究 (I). 奥尻島パーライト，岩砿, **55**, 160–168 (1966).
2) 佐藤文男・白幡浩志： 北海道産玻璃質岩の研究 (II). —北見国紋別郡白滝地域の玻璃質岩—. 岩砿, **62**, 198–208 (1969).
3) Johannsen, A.: A descriptive petrography of the ignious rocks **II**. Chicago, Illinois (1932).
4) 河野義礼： 本邦産玻璃質岩の研究. 地調報告, **134**, 1–29 (1950).
5) Kozu, S.: Thermal studies of obsidian, pitchstone and perlite from Japan. Sci., Rep., TOHOKU Univ., 3rd Ser. **III**, 225–238 (1929).
6) Ross. C. S.and Smith, R. L.: Water and other volatiles in volcanic glasses. Am. Mineralogist, **40**, 1071–1089 (1955).
7) Friedman, I. and Smith, R. L.: The deutrium content of water in some volcanic glasses. Geochim. et Cosmochim. Acta., **15**, 218–228 (1958).
8) 神津俶祐： 黒曜岩の岩石学的研究より浮石の成因を論ず. 岩砿, **3**, 1–11 (1930).
9) 鈴木廉三九： 天然玻璃に関する二三の考察 (II). 岩砿, **28**, 70–88 (1942).
10) 三島茂次・堀　梓： 膨脹松脂岩の嵩比重におよぼす焼成条件の影響について. 窯協, **72**, 12–1, 81–88 (1964).
11) 浜野健也： 天然ガラスと"パーライト" (1). 窯協, **73**, 1, 64–68 (1965).
12) Ross, C. S.: Volatiles in volcanic glasses and their stability relations. Am. Mineralogist, **49**, 258–271 (1964).
13) Shepherd, E.S.: The gases in rocks and some related problem. Am. Jour. Sci., 5th ser., **35 A**, 311–351 (1938).
14) 岩崎岩次・桂　敬・坂戸直行： 本邦火山の地球化学的研究 (その 30). 火山岩中の揮発性成分. 日化, **76**, 778–782 (1955).
15) 岩崎岩次： 火山化学. 講談社 (1970).
16) Goranson, R. W.: Silicate-water systems: The "osmotic pressure" of silicate melts. Am. Mineralogist, **22**, 485–490 (1937).
17) Keller, W. D. and Pickett, E. E.: Hydroxyl and water in perlite from Superier, Arizona. Am. Jour. Sci., **252**, 87–98 (1954).
18) 谷口宏充： 火山ガラス中の Si^{4+} イオン，Al^{3+} イオン及び $H_2O(+)$ の赤外分光器等による研究. 岩砿, **67**, 291–300 (1972).

19) Lacy, E. D.: Hydrated glasses. Nature, **183**, 178–179 (1959).
20) Harrison, A. J.: Water content and infrared transmission of simple glasses. Am. Ceramic Soc., **30**, 362–366 (1947).
21) 河合七雄・岩崎 裕・桐山良一: 火山ガラスの電気的性質と水熱反応性. 窯協, **74**, 249–256 (1966).
22) 浜野健也: 天然ガラス質岩石の加熱膨脹. 窯協, **67**, 124–133 (1959).
23) 白幡浩志: 北海道産玻璃質岩の熱膨脹. 室工大開発技報, **15**, 25–28 (1973).
24) 岩崎岩次・吉田 稔・山谷和久: 火山岩の $H_2O(-)$ について (I). 火山, 第2集, **13**, 109–121 (1968).