

北海道産玻璃質岩の揮発性成分に関する研究(2) : 塩素の加熱放出

その他（別言語等） のタイトル	Studies on the volatiles of holohyaline rocks from the Hokkaido (2) : Evolution of chlorine on heating
著者	白幡 浩志
雑誌名	室蘭工業大学研究報告. 理工編
巻	8
号	1
ページ	141-146
発行年	1973-10-15
URL	http://hdl.handle.net/10258/3580

北海道産玻璃質岩の揮発性成分に関する研究

2. 塩素の加熱放出

白 幡 浩 志

Studies on the volatiles of holohyaline rocks from the Hokkaido

2. Evolution of chlorine on heating

Hiroshi Shirahata

Abstract

Foregoing experiments of the escape of volatiles from glassy rocks have been presented some interesting relationships. The present paper continues these studies, and presents the results of the examinations concerning total chlorine in the glassy rocks and the chlorine escaped on heating.

The chlorine held in the glassy rocks from the Hokkaido has been expelled by heating above 600°C. Not only obsidian, perlite and pitchstone contain in general higher total chlorine content than rhyolitic rocks, but also fairly large amounts of chlorine are rapidly evolved at temperature above 700° or 800°C. Especially, the obsidian has showed high chlorine content and high $Cl_{1,000^{\circ}C. evolved}/total\ Cl$ value. On the contrary, the rhyolite is low in total chlorine content and in $Cl_{1,000^{\circ}C. evolved}/total\ Cl$ value.

It may be considered that the difference of thermal expansion between volcanic glasses, especially obsidian, and rhyolitic rocks is affected by the total chlorine content, the ratio of chlorine content evolved at high temperature to total chlorine content and the trend of evolution on heating.

1. はじめに

前報¹⁾で北海道に産出する火山玻璃の加熱減量の特徴を述べたが、500°~600°C以上で放出される所謂 high-temperature volatiles はマグマよりもたらされた初生揮発性成分であると考えられ火山玻璃の加熱膨脹に重要な役割をはたすと思われる²⁾。この揮発性成分は水の他にハロゲン、特に塩素並びにフッ素を多く含む事が知られているが³⁾、玻璃質岩を600°C以上に加熱した時、即ち火山玻璃が膨脹(発泡)する温度域でのハロゲンの挙動を検討する事は玻璃の膨脹(発泡)機巧を知る上で重要であると考えられる。又火山玻璃の岩石化学的特性を解明するうえでもマグマの揮発性成分が比較的よく保存されていると考えられる玻璃中の揮発性成分に関する研究は有益な示唆が得られるものと期待される。本報文は揮発性成分中塩素について行った実験結果について述べる。

2. 実験方法

玻璃質岩中の加熱により放出される塩素の定量用に図-1に示した様な装置を使用した。本装置は空気清浄部、電気炉及び集気部よりなり電気炉は ON-OFF 式温度調節器で所定の温度に保持される。この電気炉に透明石英ガラス管を通し空気清浄部と集気部とを連結する。試料ポートは石英ガラス管内で電気炉のほぼ中央に位置せしめ、ポートに近接せしめた熱電対 (Pt-Pt/13% Rh) により測温する。集気部は 0.05 N KOH 溶液 50 ml を入れた集気ビン 2 個を連結し放出された塩素を完全に捕集する。さらにこの装置に水流ポンプを接続し乾燥空気の流量が 18 l/hr となる様調節する。

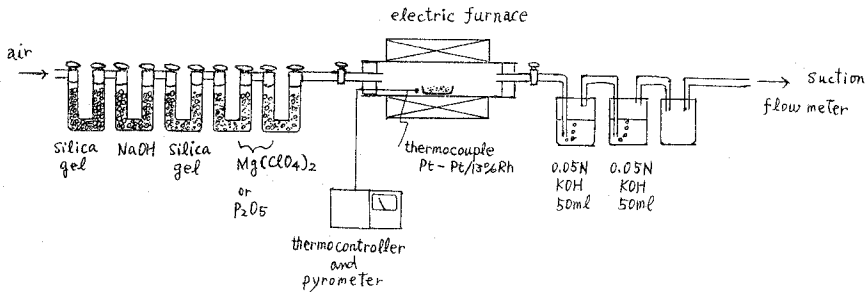


図-1 塩素の加熱放出測定用装置図

測定方法は岩崎らの加熱追出し法⁴⁾に準拠したが、試料は各岩塊より新たに微粉砕 (-250 mesh) し、予め 1,000°~1,100°C、2 時間加熱して塩素等を追い出し、デンケータに保存した磁製ポートに 0.5~2 g を正確に秤取し、所定の温度に保持されたガラス管内に挿入して 2 時間加熱する。この間水流ポンプで規定の流量となる様吸引し塩素を 0.05 N KOH 溶液に捕集する。塩素を吸収せしめた KOH 溶液をチオンアン酸水銀法⁵⁾により発色させ光电比色計で測定した。試料を 2 時間加熱吸収せしめる間約 36 l の空気が流入するため試料を入れないポートを装入し、室温時と加熱時 (1,000°C) の場合夫々 2 時間空気のみを通過吸収させ空試験を行ったがいずれの場合でも空試験値はゼロであった。又本比色法では Cl⁻ が全く含まれずとも若干の着色があり、さらに KOH 溶液への微量の塩素の混入の恐れ等を考慮し、測定の都度 KOH 溶液の空試験値を求め補正した。

使用した試薬類は内海⁵⁾に従って調整したが Cl⁻ 標準溶液は 99.99% NaCl より 0.100 mg/ml 標準液を作り適当に希釈して検量線を作製した。又蒸留水は全石英二段蒸留したものを使用した場合も、注意して採水した脱イオン水を使用した場合も空試験値にほとんど差がなかったため実験には脱イオン水を使用した。

岩石中の全塩素の定量もあわせ行ったが岩崎らの熔融法⁴⁾を用いチオンアン酸水銀法で定量し、別に全操作を通じ求めた空試験値により補正した。

試料は表-1 備考に示される通り北海道各地に産出する黒曜岩 4 種, 真珠岩 2 種, 松脂岩 2 種並びに奥尻島黒曜岩及び真珠岩体周辺の流紋岩質岩, 生田原清里松脂岩体の流紋岩部分及び鴻ノ舞真珠岩体周辺の流紋岩の 11 種について high-temperature volatiles が放出されはじめる 600°C より 1,000°C 迄を 100°C 間隔で測定した。又全塩素も同一試料を用いた。

実験結果は表-1 に示したが, いずれも 2~3 回の平均値である。

表-1 北海道産玻璃質岩の加熱放出塩素及び全塩素 (%)

Temp. (°C)	obsidian				perlite		pitchstone		rhyolitic rock		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
600	0.0039	0.0050	0.0006	0.0018	0.0022	0.0006	0.0003	0.0008	0.0021	0.0010	0.00012
700	0.010	0.0165	0.0046	0.0045	0.0020	0.0015	0.0047	0.0009	0.0026	0.0017	0.00014
800	0.024	0.036	0.013	0.019	0.0023	0.010	0.019	0.0008	0.0048	0.0050	0.00017
900	0.042	0.056	0.033	0.038	0.0098	0.021	0.047	0.0013	0.0018	0.022	0.00045
1,000	0.052	0.089	0.043	0.075	0.022	0.025	0.078	0.0013	0.0027	0.042	0.0029
total Cl	0.100	0.090	0.058	0.124	0.055	0.074	0.122	0.0060	0.013	0.078	0.0104
$\frac{1,000^\circ\text{C Cl}}{\text{total Cl}}$	0.52	0.99	0.74	0.61	0.40	0.34	0.64	0.22	0.21	0.54	0.28

- 1: 紋別郡白滝八号の沢
- 2: 余市郡赤井川土木の沢
- 3: 常呂郡置戸町墓地の沢
- 4: 奥尻島勝潤山
- 5: 紋別郡鴻ノ舞元山坑附近
- 6: 紋別郡上紋別林道 5.7 km
- 7: 紋別郡生田原町清里
- 8: 紋別郡旧白滝湧別川岸東側
- 9: 紋別郡生田原町清里
- 10: 奥尻島勝潤山
- 11: 紋別郡鴻ノ舞元山坑附近

3. 実験結果並びに検討

玻璃質岩中黒曜岩は他の玻璃質岩に比して概して加熱放出量が多く, 特に赤井川産は最も多量に放出し 1,000°C で 0.089% に達する。真珠岩及び松脂岩では生田原清里の松脂岩を除けばいずれも黒曜岩より放出量は少ない。一方流紋岩質岩は奥尻島産以外は極めて放出量が少なく玻璃とは対照的である。奥尻島の流紋岩質岩は白色多孔質, 真珠岩玻璃質な岩質を示すもので他の流紋岩とは異なる。図 2-1 より知られる様に火山玻璃の加熱温度に対する塩素の放出傾向はいずれの玻璃も 700°乃至 800°C より急激に放出される。又塩素の放出量の多い玻璃ほど一層低温度より塩素を放出せしめている。ただ旧白滝産松脂岩のみは極めて放出量が少ないが 800°C より若干放出量の増加が認められる。これに対し放出量の少ない流紋岩では加熱温度に対する変化も少なく, 800°乃至 900°C よりわずかに放出量の増加が認められるにすぎない。(図 2-2)

Brun⁶⁾ は岩石を爆発温度以上に加熱した時に塩素が放出される事を報告し, 又鶴見⁷⁾ も駒ヶ岳の浮石が 850°C 以上の加熱により塩酸が著しく放出する事を認めている。岩崎⁸⁾ に依れば火山岩中の塩化水素が 500°C 迄はほとんど放出されないが, 800°C では大部分放出される事

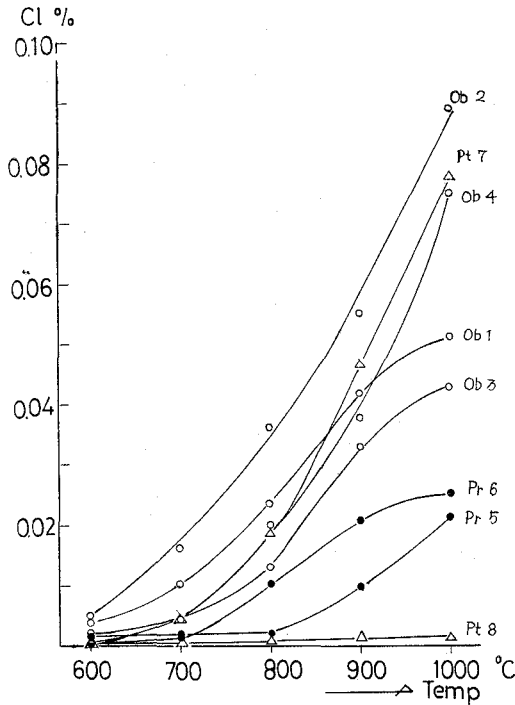


図 2-1 北海道産玻璃質岩の塩素の加熱放出
—火山玻璃—

- | | |
|----------------|---------------|
| Ob 1: 黒曜岩 白 滝 | Pr 5: 真珠岩 鴻ノ舞 |
| Ob 2: " 赤井川 | Pr 6: " 上紋別 |
| Ob 3: " 置戸町 | Pt 7: 松脂岩 生田原 |
| Ob 4: " 奥尻島勝潤山 | Pt 8: " 旧白滝 |

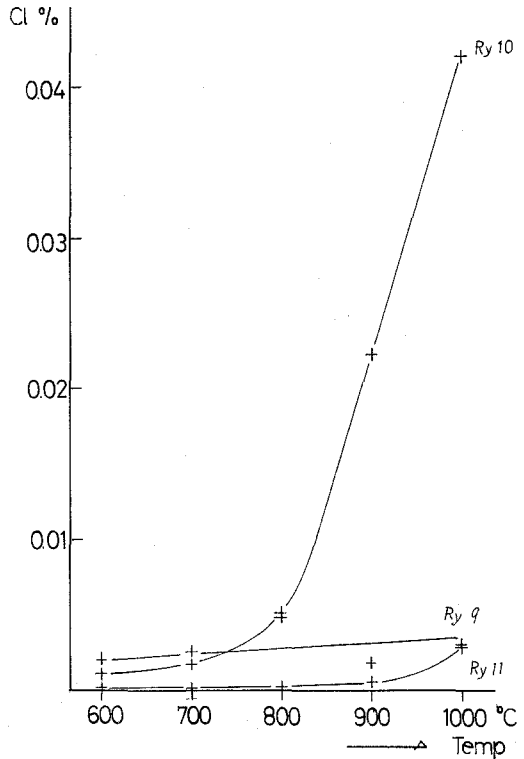


図 2-2 北海道産玻璃質岩の塩素の加熱放出
—流紋岩質岩—

- | |
|----------------------|
| Ry 9: 流紋岩 生田原清里 |
| Ry 10: 玻璃質流紋岩 奥尻島勝潤山 |
| Ry 11: 流紋岩 紋別郡鴻ノ舞 |

を報告している。結局火山岩を約 800°C 以上に加熱すれば塩素が放出される事が知られているが北海道の玻璃質岩もこの傾向と合致し 700°C~800°C 以上で顕著に放出するもので特に火山玻璃において明瞭に認められる。この火山玻璃は加熱処理に依り著しく膨脹(発泡)するが、特に北海道の玻璃の多くは 700°C~800°C 以上で膨脹(発泡)する^{9),10)}。和田峠産黒曜岩でも 850°C 以上で膨脹することが報告されており¹¹⁾、Kozu¹²⁾の実験でも各地の火山玻璃の多くが 700°C~800°C 以上で著しく膨脹する事を明らかにしている。丁度この温度域で塩素の放出量が著しく増加する事実は玻璃の膨脹(発泡)に少なからず寄与しているものと考えられる。加熱による塩素の放出は岩石中に含有される全塩素を全て放出するものではなく一般にはその一部が放出される⁴⁾。然し同じ火山玻璃でも赤井川産黒曜岩の様に 1,000°C で全塩素量のほとんど 100% 近く放出されるものもあれば、旧白滝産松脂岩の様に 22% しか放出されないものもあり一様ではないが、より結晶質な流紋岩に比し玻璃の方が、特に黒曜岩が全塩素量に対する加熱放出量比が高い傾向が伺える。勿論個々の玻璃の最大加熱放出が 1,000°C とは限らず⁴⁾ 図より知ら

れる通り 1,000°C 以上の温度で最大となるものも予想されるから若干の差異はあると思われるが傾向は変わらないであろう。玻璃質岩の全塩素量にも加熱放出量の傾向を反映し玻璃と流紋岩とはその含有量に明瞭な差異がある。即ち同一岩体の流紋岩質部分と玻璃とを対比すれば著しく玻璃が塩素に富んでいる。本邦火山岩の玻璃質部分が結晶質部分より多くの塩素を含む事は岩崎ら^{13),14)}により指摘された傾向である。玻璃中に塩素を多く含有するのは易動性の塩素が主として結晶化学的ではなく物理的要因により支配される⁴⁾とすれば、塩素が結晶相に入りにくく、残液に濃集した¹⁵⁾ マグマが急冷固結した結果玻璃中に多く残留したと解することも出来る。

一方同一岩体の流紋岩質部分に対し玻璃は主化学成分上アルカリ、特に K_2O に富み、 CaO に乏しく¹⁶⁾、岩石の粘性を高める化学成分上の特徴¹⁷⁾がある。玻璃と流紋岩質岩とに化学成分上の差異を生ぜしめる要因は何であろうか。塩素を含めた揮発性成分とは無関係なのであろうか。今後の一層の研究がまたれる。

4. ま と め

北海道に産出する玻璃質火山岩の揮発性成分中塩素の加熱放出 (600°~1,000°C) 並びに全塩素について分析し検討した結果次の様に要約出来る。

1. 塩素の加熱放出量は温度の上昇に伴い増加するが玻璃では 700°~800°C より極めて急激に放出され且つ放出量も旧白滝松脂岩以外は結晶質な流紋岩質岩に比し著しく多量である。これに対し流紋岩質岩は奥尻島の玻璃質流紋岩が比較的多くの放出量を示す他は同一岩体の玻璃に比し極めて少ないが、800°~900°C より若干放出量が増大する傾向はある。

2. 全塩素量も流紋岩質岩と玻璃とは対照的で一般に玻璃中の含有量が多く、同一岩体での対比も玻璃の方が著しく多く岩崎ら^{13),14)}の指摘した傾向と一致する。ただ旧白滝松脂岩は玻璃であるに拘らず低値でありその理由は明らかでないが、多量の水を含み、脱玻璃化も認められる事¹⁸⁾と何等かの関係があるかも知れない。

3. 1,000°C に於ける加熱放出量と全塩素量との比を見れば玻璃が流紋岩質岩より多い傾向があり、特に黒曜岩では 52% 以上放出されている。北海道の玻璃のなかでも黒曜岩の加熱膨脹 (発泡) は極めて著しいが、本実験で明らかな様に塩素含有量多く又全塩素に対する加熱放出量比も高い。然も 700°~800°C 以上の粘性の低下が著しくなる温度¹⁹⁾で急激に放出される事も大きく影響すると考えられる。これに対し流紋岩質岩が著しい膨脹を示さない理由の一つに塩素の含有量並びに加熱放出量比の低さも挙げられ得よう。

4. 塩素は易動性に富み、結晶化学的支配を受けにくく物理的要因即ち岩石の生成状態に依るとすれば、晶出分化過程で結晶相に入りにくく残液に濃集したマグマが急冷固結し玻璃となった結果、玻璃中に多く残留したとも解することが出来る。

終りに終始貴重な御助言御指導を賜わった室工大佐藤文男名誉教授並びに石川俊夫北大名誉教授に心より御礼申し上げる。

(昭和48年5月17日受理)

参 考 文 献

- 1) 白幡浩志：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。室工大研報(理工編) 8, 131-140 (1973).
- 2) 浜野健也：天然ガラスと“ペーライト”(3)。窯協, 73, C 98-C 105 (1965).
- 3) Shepherd E. S.: The gasses in rock and some related problems. Am. Jour. Sci., 5th ser., 35 A, 311-351 (1938).
- 4) 岩崎岩次・桂 敬・坂戸直行：本邦火山の地球化学的研究(その31)。火山岩中の塩素の定量法。日化, 76, 1116-1119 (1955).
- 5) 内海 諭：チオンアン酸塩を用いる新比色定量法(第1-2報), 日化, 73, 835-841 (1952).
- 6) Brun A.: "Recherches Sur l'Exhalaison volcaniques" Libraire Kündig, Genève (1911).
- 7) 鶴見志津夫：駒ヶ岳大爆発により噴出せる浮石中の塩酸に就て。岩碓, 2, 284-287 (1929).
- 8) 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).
- 9) 佐藤文男・白幡浩志・一口芳勝：工業材料としての玻璃質岩の利用に関する基礎的研究。—その2 熱特性について—。開発技報, 10, 12-23 (1968).
- 10) 白幡浩志：北海道産玻璃質岩の熱膨脹。開発技報, 15, 25-28 (1973).
- 11) 浜野健也：天然ガラス質岩石の加熱膨脹。窯協, 67, 124-133 (1959).
- 12) Kozu S.: Thermal studies of obsidian, pitchstone and perlite from Japan. Sci. Rep. TOHOKU Univ., 3rd ser., 3, 225-238 (1929).
- 13) 岩崎岩次・桂 敬・坂戸直行・平山光衛：本邦火山の地球化学的研究(その41)。火山岩中の塩素。日化, 78, 164-172 (1957).
- 14) 岩崎文嗣・小野晃司：阿蘇火砕流堆積物 IIIA 中の塩素の垂直分布。火山, 第2集, 12, 1-10 (1967).
- 15) 岩崎文嗣・小野晃司：阿蘇火砕流堆積物中の塩素の分布。火山, 第2集, 11, 150 (1966).
- 16) 未発表資料。
- 17) 石川俊夫：ガラス質岩石の化学組成上の一特性。火山, 第2集, 15, 145-146 (1971).
- 18) 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。岩碓, 62, 198-208 (1969).
- 19) 村瀬 勉：黒曜岩(白滝産)の粘弾性。火山, 第2集, 15, 145-146 (1971).