

济州火山島における萬丈窟双子石柱の 化学分析

沢 勲、 片 山 佐 一*

ABSTRACT

Cheju island which belongs to the circum Japan sea alkali rock province is situated at about 90km the southern of korean peninsula. Its shape is an ellipse with size of $80 \times 40 \text{ km}^2$, and it is characterized by a symmetrical form whose Peak is Mt. Halla (1950m). Cheju island is characterized by the occurrence of continuous rock series of thick voluminous basaltic lava flows, accompanied with less abundant pyroclastic rocks and the rocks belongs to the alkali basalt-trachyte association.

All the lava tunnels distributed in the island formed by the same process exactly, therefore the most representative lava tunnel, manjang cave generations is chosen for the study.

In this paper, it have been recognized that a large group compositions are SiO_2 (53.85Wt%) and Al_2O_3 (14.30Wt%) a small group compositions are MnO (0.12Wt%), $\text{H}_2\text{O}(-)$ (0.16Wt%) and P_2O_5 (0.29Wt%) for lava twin column in Cheju volcanic island.

*片山佐一：関西大学工学部電子工学科教授

1. はじめに

濟州火山島は、南半島から約90km程に離れた島である。濟州島の形態は80×40km²程度で、楕円形状になっている。その中心部では、海拔1,950mの高さを有する漢拏山がそびえている。濟州島の噴火活動は、第5期にわたって19過程の活動を行って、今は死火山の状態になっている^{(1)~(6)}。年代測定として、岡山理科大学蒜山研究所のグループにより、K-Ar法によって、約80万年前と測定⁽⁷⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾している。

化学分析に関しては、Sang-Man Lee⁽¹⁰⁾、元鍾寬⁽¹⁾⁽²⁾および李文遠^{(3)~(6)}によって、濟州火山島の岩石に対しては精力的に報告している。この論文は、全て地上の岩石である。がしかし、地下にある岩石の研究発表は、見当らない現状である。ここで、特に洞窟の研究でも、長さ、幅および高さなどの地形の発表は、洪始煥教授のグループによって行われている。

筆者は、世界の洞窟博物館と言われる萬丈窟の研究の一部として、化学分析データをまとめる必要性を認識した。萬丈窟は、濟州火山島の第2噴出期に生じ、表善面玄武岩層からなっている。この場所は、旧左邑金寧里である。萬丈窟が世界第1位に認定している事項は次のとおりである。①総延長の長さは、13.269m ②熔岩石柱の高さは8.9m ③大型熔岩球の密集分布が、21個 ④熔岩橋の数は、15個 ⑤熔岩棚の形が5つのタイプ ⑥上層部の構造段階は、五^{(11)~(13)}多層段階からなっている。

筆者は、高さ8.9mの熔岩石柱の一部を粉末状にして、日本工業規格^{(14)~(19)}(JIS)に従って化学分析を行った。その結果、元素は12種であった。この中で、最も含有率の多いのは、けい酸(53.85Wt%)と酸化アルミニウム(14.30Wt%)であった。この両者を合計すれば68.15Wt%となり、全体の約3分の2を占めることがわかった。一方、電子顕微鏡写真を撮るため、3600倍に拡大すれば、三角形の鮮明な形が見られた。これは、53.85Wt%を占めているけい酸のけい素であると考えられる。

以下、ここに報告する。

2. 実験方法と結果

2.1 けい酸 (SiO_2) の分析方法

けい酸の分析は、**JIS M 8853**の脱出重量吸光光度併用法によって行われた⁽¹⁸⁾ (**FIG. 1**)。分析としては、試料を炭酸ナトリウムで融解し、塩酸に溶解した。そして、蒸発乾固してけい酸を脱出させた。それから塩酸類で可溶性塩を溶解してろ過させた。沈殿を強熱して重さを測定した。その後、ふっ化水素酸を加えて二酸化けい素を揮発させた後、再び強熱して重さを測定した。その減量から二酸化けい素の量を求めた。ろ液を分取してモリブデン青吸光光度法によって残留二酸化けい素の量を求めた。この両者の和を二酸化けい素の全量とした。

検量線の作成としては、標準二酸化けい素溶液 0~6.0ml をプラスチックビーカーに段階的に取り、塩酸(1+4) 1ml を加え各手順に従って操作し、得た吸光度と二酸化けい素との関係線を作成して検量線とした。

試薬としては、①塩酸、②塩酸 (1+1, 1+4, 1+50)、③ふっ化水素酸 (46%)、④ふっ化水素酸 (1+9)、⑤硫酸 (1+1)、⑥ほう酸溶液 (4 w/v%)、⑦炭酸ナトリウム (無水)、⑧モリブデン酸アンモニウム溶液、⑨酒石酸溶液および⑩アスコルビン酸溶液である。定量操作の手順としては、**JIS M 8853**の 7.2.4の(5)、(6)および(10)が計算に必要となる。

(5)の中は、沈殿をろ紙と共に白金るつぼに入れ、硫酸 (1+1) 1滴を加え、初めは低温で加熱してろ紙を灰化し、 $1100 \pm 50^\circ\text{C}$ で約1時間加熱する。デシケーター中で放冷した後、質量をはかり、恒量となるまで強熱して繰り返しを行ってはかった質量を $W_1(\text{g})$ とする。

(6)の中は、不純二酸化けい素を水で潤し、硫酸 (1+1) 3滴およびふっ化水素酸約10mlを加え、砂浴上で加熱して蒸発乾固する。 $1100 \pm 50^\circ\text{C}$ で約5分間強熱し、デシケーター中で放冷した後、質量をはかったのを $W_2(\text{g})$ とする。

(10)の中は、モリブデン酸アンモニウム溶液 2mlを加えてかき混ぜ、10分間放置する。酒石酸溶液 5mlを加えた後、アスコルビン酸溶液 2mlを加え、100ml

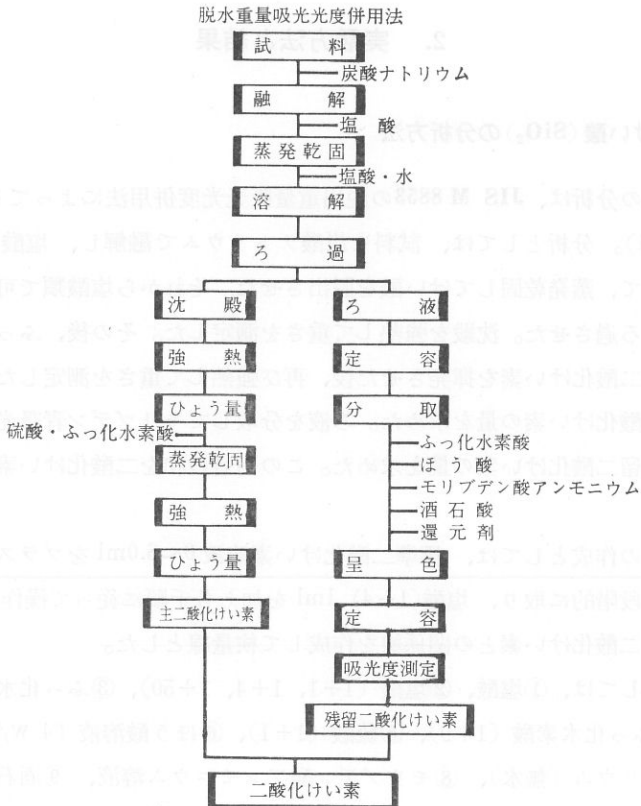


FIG. 1 二酸化けい素 (SiO₂) の定量方法
The Flow Chart of Chemical Composition Analysis for SiO₂

のメスフラスコに移し入れ、水で標線までうすめ、30分間放置して計った残留二酸化けい素検出量を a(g) とする。

ここで、試料はかり取り量を W(g) とすれば、検量線から残留二酸化けい素量を求め、試料中の二酸化けい素の含有率を、次の式によって算出することができる。

$$\text{二酸化けい素}(\%) = \frac{W_1(g) - W_2(g) + a(g) \times 250/10}{W(g)} \times 100 \dots\dots\dots(1)$$

この結果、二酸化けい素は 53.85Wt% となる。この値は全体の過半数以上も占めていることがわかった。

2.2 酸化チタニウム (TiO_2) の分析方法

酸化チタニウムの分析は、**JIS M 8853** のジアンチピリルメタン吸光光度法⁽¹⁸⁾によって行われた (**FIG. 2**)。分析に対しては、試料溶液を分取し、塩酸濃度を調節した後、アスコルビン酸を加えて鉄を還元させ、ジアンチピリルメタン

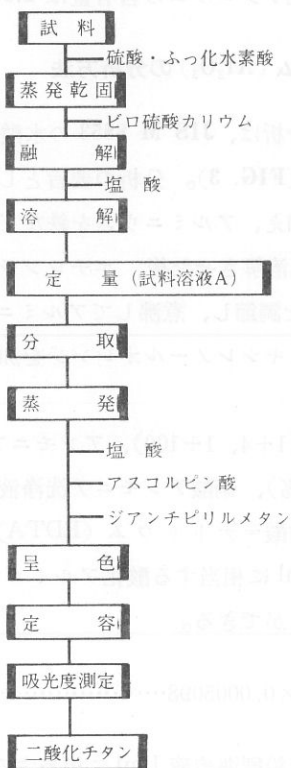


FIG. 2 二酸化チタン (TiO_2) の定量方法
The Flow Chart of Chemical Composition Analysis for TiO_2

で呈色させ、吸光度を測定した。検量線に対しては、標準二酸化チタン溶液 0 ~ 5.0ml を 25ml メスフラスコに段階的に取り、得られた吸光度と二酸化チタン量との関係線を用いて検量線とした。試料中の酸化チタニウムの含有量は、次のとおりである。

$$\text{酸化チタニウム}(\%) = \frac{a}{W} \times \frac{250}{V} \times 100 \dots \dots \dots (2)$$

ここで、a : 二酸化チタン検出量(g)

V : 試料溶液の分取量(ml)

W : 試料はかり取り量(g)

この計算の結果、酸化チタニウムの含有量は 2.38Wt%である。

2.3 酸化アルミニウム (Al₂O₃) の分析方法

酸化アルミニウムの分析は、JIS M 8853 の水酸化物分離 EDTA- 亜鉛逆滴定法⁽¹⁸⁾によって行われた (FIG. 3)。分析の要旨としては、まず試料溶液の一部に塩化アンモニウムを加え、アルミニウムを鉄などと共に沈殿させてこし分けた。この沈殿を塩酸に溶解させた後、エチレンジアミン四酢酸=ナトリウム (EDTA) を加えて pH を調節し、煮沸してアルミニウム-EDTA キレートを完成させた。指示薬としてキシレノールオレンジを加え、亜鉛標準溶液で過剰の EDTA を逆滴定した。

試薬としては、塩酸 (1+4, 1+100)、アンモニア水 (1+1, 1+9)、塩化アンモニウム溶液 (20 w/v%)、硝酸アンモニウム洗浄液、緩衝溶液 (pH5.5) およびエチレンジアミン四酢酸=ナトリウム (EDTA) 溶液 (0.01M) である。M/100 亜鉛標準溶液 1 ml に相当する酸化アルミニウム量を f とすれば、次の式によって算出することができる。

$$f = \frac{G(g) \times P(\%)}{0.6538 \times 100} \times 0.0005098 \dots \dots \dots (3)$$

ここで、f : M/100 亜鉛標準溶液 1 ml に相当する酸化アルミニウム量(g)

G : 亜鉛はかり取り量(g)

P : 亜鉛の純度(%)

次に、定量操作の手順において JIS M 8850⁽¹⁷⁾ の 9.2.3 の (5) の冷却後、緩衝溶液 (pH 5.5) 10ml および指示薬としてキシレノールオレンジ溶液 3、4 滴を加え、M/100 亜鉛標準溶液で滴定し、終点付近になったら十分かき混ぜながらゆっくりと滴定し、黄色がわずかに赤みを帯びた点で終わる。これを V₁ とし

済州火山島における萬丈窟双子石柱の化学分析（沢、片山）

て、9.2.3(5) 2 M/100亜鉛標準溶液使用量 (ml) とする。一方、この9.2.3の(6)の空試験溶液から(1)の試料溶液と同一容量をビーカー (300ml) に正確に分取し、(4)や(5)と同様に操作を行って、滴定する。これを V_2 として、9.2.3(6)の M/100亜鉛標準溶液使用量 (ml) とする。試料はかり取り量 (g) を W とし、試料溶液の分取量 (ml) を V とすれば、試料中の酸化アルミニウム含有率の計算は、次の式によって求められる。

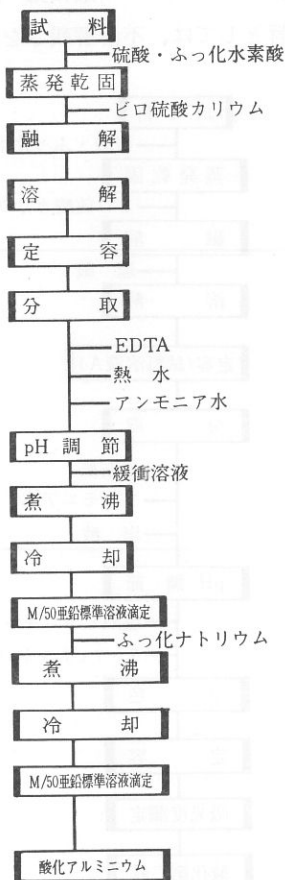


FIG. 3 酸化アルミニウム (Al_2O_3) の定量方法
The Flow Chart of Chemical Composition Analysis for Al_2O_3

$$\text{酸化アルミニウム}(\%) = \frac{(V_2(\text{ml}) - V_1(\text{ml})) \times f(\text{g})}{W(\text{g})} \times \frac{250}{V(\text{ml})} \times 100 - [\text{Fe}_2\text{O}_3(\%) \times 0.638] \dots \dots \dots (4)$$

試料溶液の分取量は、酸化鉄(Ⅲ) + 酸化アルミニウム含有率によって異なる。この計算の結果、酸化アルミニウムの含有率は 14.30Wt% である。

2.4 酸化第一鉄 (FeO) と酸化第二鉄 (Fe₂O₃) の分析方法

酸化第一鉄の分析は、JIS M 8813 の酸化第一鉄定量分析によって行われた⁽¹⁵⁾ (FIG. 4)。分析の要旨としては、不溶解残さを窒素ガス雰囲気中で塩酸で加



FIG. 4 酸化第二鉄 (Fe₂O₃) の定量方法
The Flow Chart of Chemical Composition Analysis for Fe₂O₃

熱分解し、窒素ガスを通しながら冷却した後、硫酸とりん酸の混酸を加えて酸の濃度を調節し、ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウムを指示薬としてニクロム酸カリウム標準溶液で滴定した。試薬としては、次の4種類である。①塩酸(1+1)、②混酸(硫酸3、りん酸3、水14)、③N/10ニクロム酸カリウム標準溶液(4.903g $K_2Cr_2O_7/l$)、④ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム溶液。次は、定量操作のため、空試験を行い、ニクロム酸カリウム標準溶液の滴定量を補正して、酸化第一鉄の含有率を、次の式によって算出を行った。

$$\text{酸化第一鉄(\%)} = \frac{V(\text{ml}) \times 0.007185}{W(\text{g})} \times 100 \dots\dots\dots(5)$$

ここで、V：N/10ニクロム酸カリウム標準溶液使用量(ml)

W：試料はかり取り量(g)

この計算の結果、酸化第一鉄の含有率は 8.26Wt% となった。

酸化第二鉄の分析は、JIS M 8812 の塩化すず(II)還元ニクロム酸カリウム滴定法に準じて行った⁽¹⁴⁾。試薬は、次の12種類である。①塩酸 ②塩酸(2+1、1+1、1+2、1+10、2+100) ③ふっ化水素酸 ④硫酸(1+1) ⑤混酸 ⑥ほう酸溶液 ⑦水酸化ナトリウム溶液 ⑧アンモニア水 ⑨アンモニア水(1+1) ⑩二硫酸カリウム ⑪混合融剤 ⑫塩化すず(II)溶液である。試料中の全鉄含有率の計算式は、次のとおりである。

$$\text{全鉄(\%)} = \frac{(V_1(\text{ml}) - V_2(\text{ml})) \times 0.005585}{W(\text{g})} \times 100 \dots\dots\dots(6)$$

ここで、V₁：本試験のN/10ニクロム酸カリウム標準溶液の使用量(ml)

V₂：空試験のN/10ニクロム酸カリウム標準溶液の使用量(ml)

W：試料はかり取り量(g)

ゆえに、この計算の結果、2.00Wt% となった。酸化第一鉄(FeO)の値よりも6.26Wt%程も小さくなっている。

2.5 酸化マンガン(MnO)の分析方法

酸化マンガンの分析は、JIS M 8815 の原子吸光法⁽¹⁶⁾によって行われた(FIG. 5)。原子吸光法による分析の要旨は、次のとおりである。試料を塩酸および硝酸で分解し、蒸発乾固させた後に溶解した。析出した二酸化けい素などの不溶

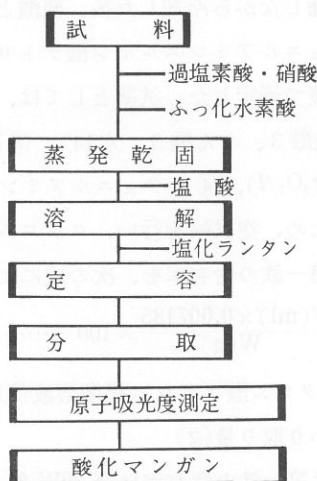


FIG. 5 酸化マンガン (MnO) の定量方法
The Flow Chart of Chemical Composition Analysis for MnO

解残さをろ過し、ろ液は主液として保存した。この不溶解残さは、ふっ化水素酸で処理した後、二硫化カリウムで融解し、主液に合わせた。水で一定量に薄めた後、この溶液から一定量を分取し、妨害抑制剤としてストロンチウムを共存させ、原子吸光度計を用いて吸光度の測定を行った。

試薬としては、①塩酸 ②塩酸 (1+1, 2+100) ③硝酸 ④ふっ化水素酸 ⑤硫酸 (1+1) ⑥塩酸洗浄溶液 ⑦過酸化水素 ⑧鉄 ⑨二硫酸カリウム ⑩ストロンチウム溶液 (20mg Sr/ml) および標準マンガン溶液 (1mg Mn/ml) である。測定には、分析線 279.5mm のとき使用フレームを空気-アセチレンを用いて行った。検量線としては、試料と並行して測定した吸光度とマンガン量との関係線を作成して行った。その後、吸光度を挿入してマンガン量を求め、試料中のマンガン率を、次の式のとおり計算した。

$$\text{マンガン}(\%) = \frac{A(\text{g})}{W(\text{g}) \times B} \times 100 \dots\dots\dots(7)$$

ここで、A：分取した試料溶液中のマンガン量(g)

W：試料はかり取り量(g)

B：試料溶液の分取比、ここでは $\left(\frac{1}{10}\right)$ とする。

その結果、酸化マンガンの含有率は 0.12Wt%であることが分った。全体としては、かなり少ない値になっている。

2.6 酸化マグネシウム (MgO) の分析方法

酸化マグネシウムの分析は、JIS M 8854 の原子吸光法⁽¹⁹⁾によって行われた (FIG. 6)。原子吸光法による分析の要旨は、まず試料溶液の一定量を分取し、希塩酸でうすめて定容した。この溶液の一部を取り、原子吸光分析装置を用いて、マグネシウムの吸光度を測定した。

試薬としては、①塩酸 (1+39) ②標準混合溶液系列の a) 塩酸 (1+1) b) 硝酸 c) 過塩素酸 (60%) d) ふっ化水素酸 (46%) e) 塩化ランタン溶液 f) 塩化アルミニウム溶液 g) 標準酸化カルシウム溶液 (1.0mg CaO/ml) h) 標準酸化マグネシウム溶液 (0.1mg MgO/ml) i) 標準酸化ナトリウム溶液 (0.5 mg Na₂O/ml) j) 標準酸化カリウム溶液 (1.0mg K₂O/ml) 等である。

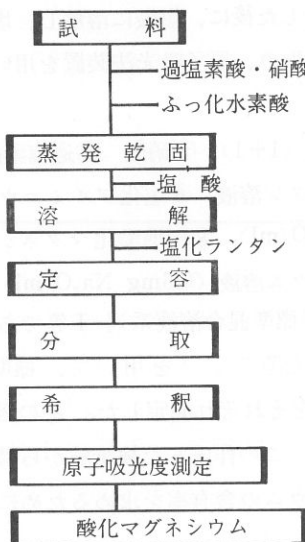


FIG. 6 酸化マグネシウム (MgO) の定量方法
The Flow Chart of Chemical Composition Analysis for MgO

検量線はマグネシウム用光線ランプを用いて、希釈標準混合溶液系列の波長 285.2nm における吸光度をそれぞれ測定した。その吸光度と酸化マグネシウム濃度との関係線を作成した。この作成した検量線から酸化マグネシウム濃度を求めた。試料中の酸化マグネシウムの含有率を求めるために、次のような式を用いた。

$$\text{酸化マグネシウム}(\%) = \frac{C \times 10^{-2}(\text{mg}/100\text{ml})}{W(\text{g})} \times \frac{100}{V(\text{ml})} \times 100 \dots\dots(8)$$

ここで、C：試料溶液中の酸化マグネシウム濃度(mg/100ml)

W：試料はかり取り量(g)

V：試料溶液の分取量(ml)

これらの計算の結果、酸化マグネシウムの含有率は、6.31Wt%である。

2.7 酸化カルシウム (CaO) の分析方法

酸化カルシウムの分析は、JIS M 8854 の原子吸光法⁽¹⁹⁾によって行われた (FIG. 7)。原子吸光法による分析の要旨は、まず試料をふっ化水素酸と過塩素酸で分解し、蒸発乾固した後に、塩酸に溶解し、塩化ランタンを加えて定容した。この溶液の一部を取り、原子吸光法装置を用いてカルシウムの吸光度を測定した。

試薬としては、①塩酸 (1+1) ②硝酸 ③過塩素酸 (60%) ④ふっ化水素酸 (46%) ⑤塩化ランタン溶液 ⑥塩化アルミニウム溶液 ⑦標準酸化カルシウム溶液 (0.1mg MgO/ml) ⑧標準酸化マグネシウム溶液 (0.1mg MgO/ml) ⑨標準酸化ナトリウム溶液 (0.5mg Na₂O/ml) ⑩標準酸化カリウム溶液 (1.0mg K₂O/ml) ⑪標準混合溶液系列-I 等である。

検量線はカルシウム用光源ランプを用いて、標準混合溶液系列-I の波長 422.7nm における吸光度をそれぞれ測定した。その吸光度と酸化カルシウム濃度との関係線を作成した。この作成した検量線から酸化カルシウム濃度を求めた。試料中の酸化カルシウムの含有率を求めるために、次のような式を用いた。

$$\text{酸化カルシウム}(\%) = \frac{C \times 10^{-2}(\text{mg}/100\text{ml})}{W(\text{g})} \times 100 \dots\dots(9)$$



FIG. 7 酸化カルシウム (CaO) の定量方法

The Flow Chart of Chemical Composition Analysis for CaO

ここで、C：試料溶液(C)中の酸化カルシウム濃度(mg/100ml)

W：試料はかり取り量(g)

これらの計算の結果、酸化カルシウムの含有率は 7.35W_t%である。

2.8 酸化ナトリウム (Na₂O) の分析方法

酸化ナトリウムの分析は、JIS M 8854 の原子吸光法⁽¹⁹⁾によって行われた (FIG. 8)。原子吸光法による分析の要旨は、まず試料をふっ化水素酸と過塩素酸で分解し、蒸発乾固した後、塩酸に溶解し、塩化ランタンを加えて定容した。この定容した溶液の一部を取り、原子吸光法装置を用いてカルシウムの吸光度を測定した。

試薬としては、①塩酸 (1+1) ②硝酸 ③過塩素酸 (60%) ④ふっ化水素酸 (46%) ⑤塩化ランタン溶液 ⑥塩化アルミニウム溶液 ⑦標準酸化カルシウム溶液 (1.0mg CaO/ml) ⑧標準酸化マグネシウム溶液 (0.1mg MgO/

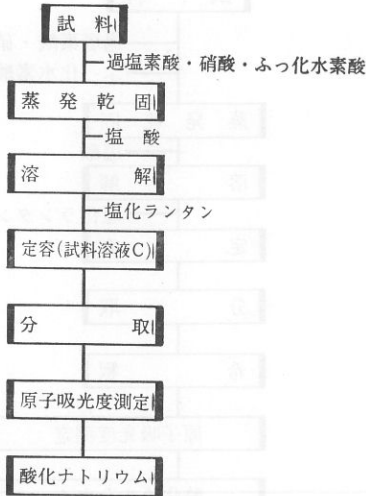


FIG. 8 酸化ナトリウム (Na₂O) の定量方法
The Flow Chart of Chemical Composition Analysis for Na₂O

ml) ⑨標準酸化ナトリウム溶液 (0.5mg Na₂O/ml) ⑩標準酸化カリウム溶液 (1.0mg K₂O/ml) ⑪標準混合溶液系列-I 等である。

検量線はナトリウム用光源ランプを用いて、標準混合溶液系列-I の波長 589.0nm における吸光度をそれぞれ測定した。その吸光度と酸化ナトリウム濃度との関係線を作成した。この作成した検量線から酸化ナトリウム濃度を求めた。試料中の酸化ナトリウムの含有率を求めるため、次のような式を用いた。

$$\text{酸化ナトリウム}(\%) = \frac{a \times 10^{-3}(\text{mg}/100\text{ml})}{W(\text{g})} \times 100 \dots\dots\dots(10)$$

ここで、a : 試料溶液中の酸化ナトリウム濃度(mg/100ml)

W : 試料はかり取り量(g)

これらの計算の結果、酸化ナトリウムの含有率は 3.02W_t% である。

2.9 酸化カリウム (K_2O) の分析方法

酸化カリウムの分析は、JIS M 8854 の原子吸光法によって行われた⁽¹⁹⁾ (FIG. 9)。原子吸光法による分析の要旨は、まず試料をふっ化水素酸と過塩素酸で分解し、蒸発乾固した後、塩酸に溶解し、塩化ランタンを加えて定容した。この定容した溶液の一部を取り、原子吸光法装置を用いてカリウムの吸光度を測定した。

試薬としては、①塩酸 (1+1) ②硝酸 ③過塩素酸 (60%) ④ふっ化水素酸 (46%) ⑤塩化ランタン溶液 ⑥塩化アルミニウム溶液 ⑦標準酸化カルシウム溶液 (1.0mg CaO/ml) ⑧標準酸化マグネシウム溶液 (0.1mg MgO/ml) ⑨標準酸化ナトリウム溶液 (0.5mg Na₂O/ml) ⑩標準酸化カリウム溶液 (1.0mg K₂O/ml) ⑪標準混合溶液系列-I 等である。

検量線はカリウム用光源ランプを用いて、標準混合溶液系列-I の波長 766.5

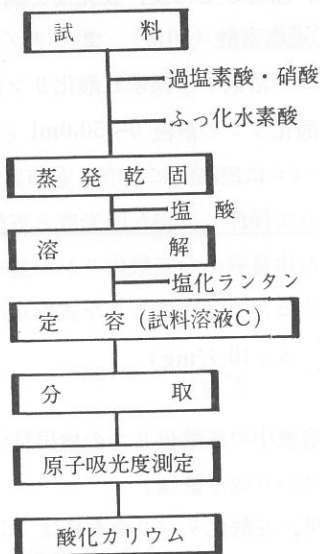


FIG. 9 酸化カリウム (K_2O) の定量方法
The Flow Chart of Chemical Composition Analysis for K_2O

nmにおける吸光度をそれぞれ測定した。その吸光度と酸化カリウム濃度との関係線を作成した。この作成した検量線から酸化カリウム濃度を求めた。試料中の酸化カリウムの含有率を求めるため、次のような式を用いた。

$$\text{酸化カリウム (\%)} = \frac{C \times 10^{-3} (\text{mg}/100\text{ml})}{W (\text{g})} \times 100 \dots \dots \dots (11)$$

ここで、C：試料溶液中の酸化カリウム濃度(mg/100ml)

W：試料はかり取り量(g)

これらの計算の結果、酸化カリウムの含有量は 1.36Wt%である。

2.10 五酸化リン (P₂O₅) の分析方法

五酸化リンの分析は、JIS M 8850 の吸光光度法によって行われた⁽¹⁷⁾(FIG. 10)。吸光光度法による分析の要旨は、まず試料を過塩素酸で分解し、加熱して白煙を発生させ、塩酸や水を入れ、けい酸を不溶液としてろ過する。ろ液にバナジン酸アンモニウムおよびモリブデン酸アンモニウムを加え、燐バナドモリブデン酸を呈色させ、冷却させた後、吸光度を測定した。

試薬としては、①過塩素酸(60%) ②モリブデン酸アンモニウム溶液 ③バナジン酸アンモニウム溶液 ④標準五酸化リン溶液等である。

検量線は、標準五酸化リンの溶液 0~50.0ml (五酸化リンとして 0~5.0mg) を 100ml のメスフラスコに段階的に取り、過塩素酸 8ml を加え、JIS M 8850⁽¹⁷⁾ の 12.3.4 の手順に従って操作し、得た吸光度と五酸化リンの量との関係線を作成した。この作成した検量線から五酸化リンの量を求めた。この試料中の五酸化リンの含有率を求めるため、次のような式を求めた。

$$\text{五酸化リン (\%)} = \frac{a \times 10^{-3} (\text{mg})}{W (\text{g})} \times 100 \dots \dots \dots (12)$$

ここで、a：試料溶液中の五酸化リンの検出量(mg)

W：試料はかり取り量(g)

これらの計算の結果、五酸化リンの含有量は 1.36Wt%である。

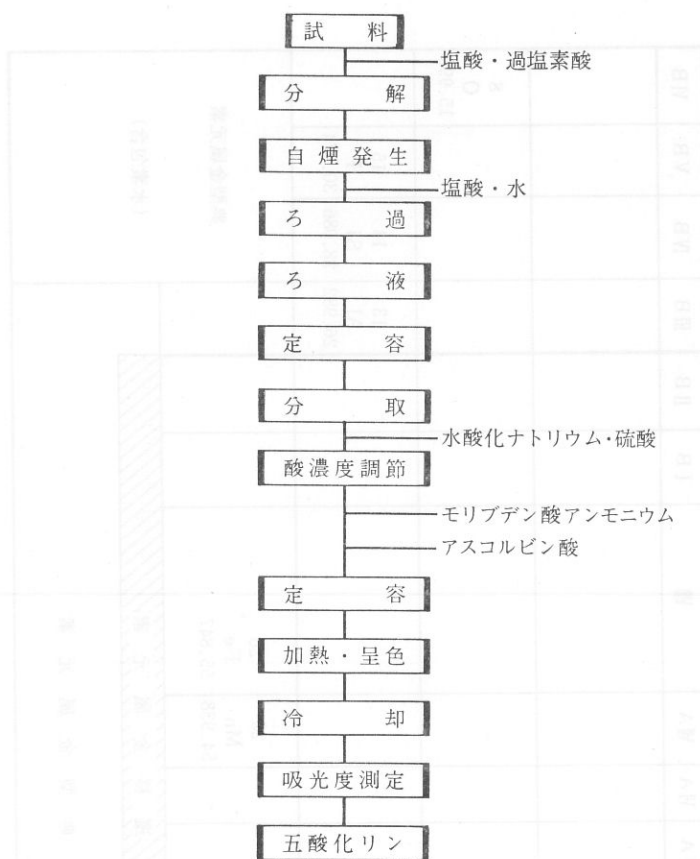


FIG. 10 五酸化リン (P₂O₅) の定量方法
The Flow Chart of Chemical Composition Analysis for P₂O₅

3. 検 討

化学分析のために用いられた JIS M 8812⁽¹⁴⁾では酸化第二鉄 (Fe₂O₃) であり、
 8813⁽¹⁵⁾では酸化第一鉄 (FeO) であり、8815⁽¹⁶⁾では酸化マンガン (MnO) であり、
 8850⁽¹⁷⁾では五酸化リン (P₂O₅) であり、8853⁽¹⁸⁾ではけい酸 (SiO₂) であり、酸化ア
 ルミニウム (Al₂O₃) および酸化チタニウム (TiO₂) であり、8854⁽¹⁸⁾では酸化マ
 グネシウム (MgO)、酸化カルシウム (CaO)、酸化ナトリウム (Na₂O) およ
 び酸化カリウム (K₂O)⁽¹⁹⁾ 等である。

TABLE 1 萬丈窟における金属元素
Periodic Table of Elements in the Manjang Cave.

	I A	II A	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII	I B	II B	III B	IV B	VB	VI B
1	1 H 1.008													
2													8 O 15.999	
3	11 Na 22.990	12 Mg 24.305									13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	
4	19 K 39.098	20 Ca 40.080		22 Ti 47.88			25 Mn 54.938	26 Fe 55.847						典型金属元素 (水素包含)
	遷移金属元素													
	典型金属元素													

済州火山島における萬丈窟双子石柱の化学分析 (沢、片山)

萬丈窟内の双岩石柱の化学成分は、水素や酸素を含め12元素からなっている。すなわち、3価元素では、11のナトリウム(Na)、12のマグネシウム(Mg)、

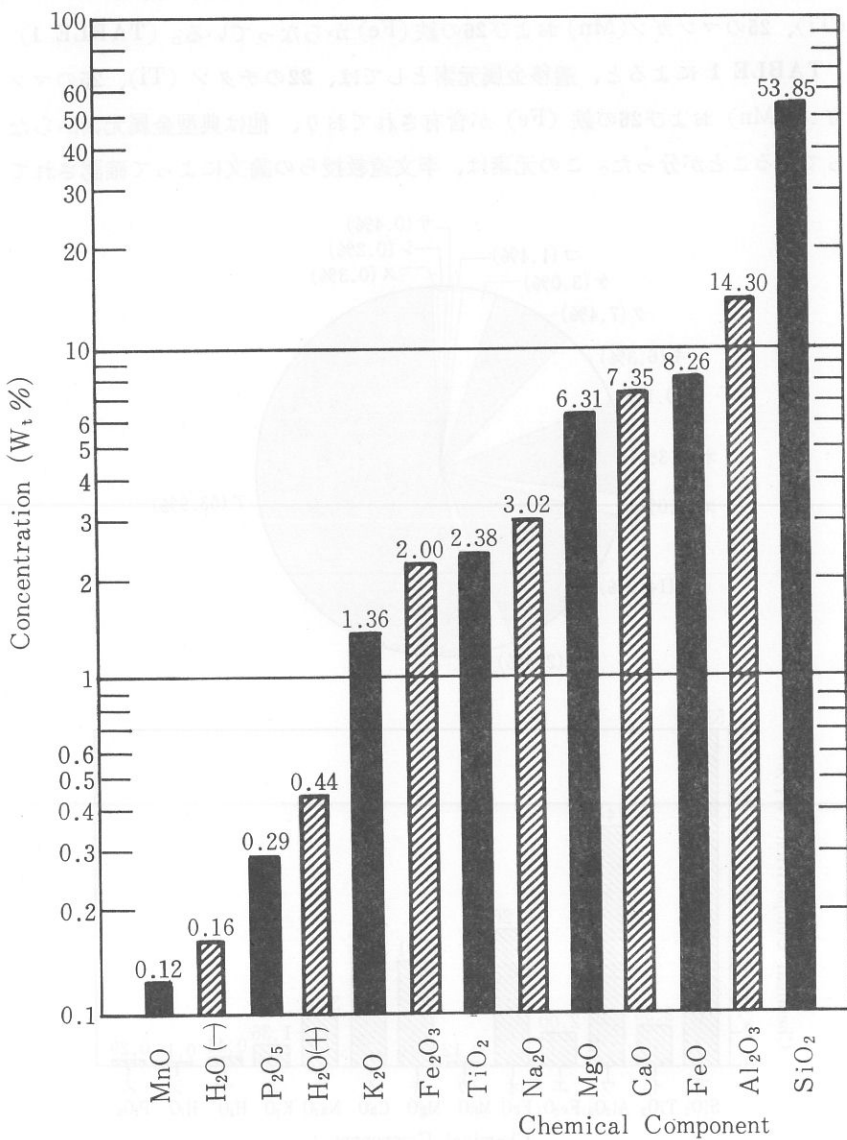


FIG. 11 化学分析値と組成との関係
Relation between Chemical Composition Data and Chemical Component.

13のアルミニウム (Al)、14のけい素 (Si) および15のリン (P) からなっている。4価元素では、19のカリウム (K)、20のカルシウム (Ca)、22のチタン (Ti)、25のマンガン(Mn) および26の鉄 (Fe) からなっている。(TABLE 1)

TABLE 1 によると、遷移金属元素としては、22のチタン (Ti)、25のマンガン (Mn) および26の鉄 (Fe) が含有されており、他は典型金属元素からなっていることが分った。この元素は、李文遠教授らの論文によって確認されて

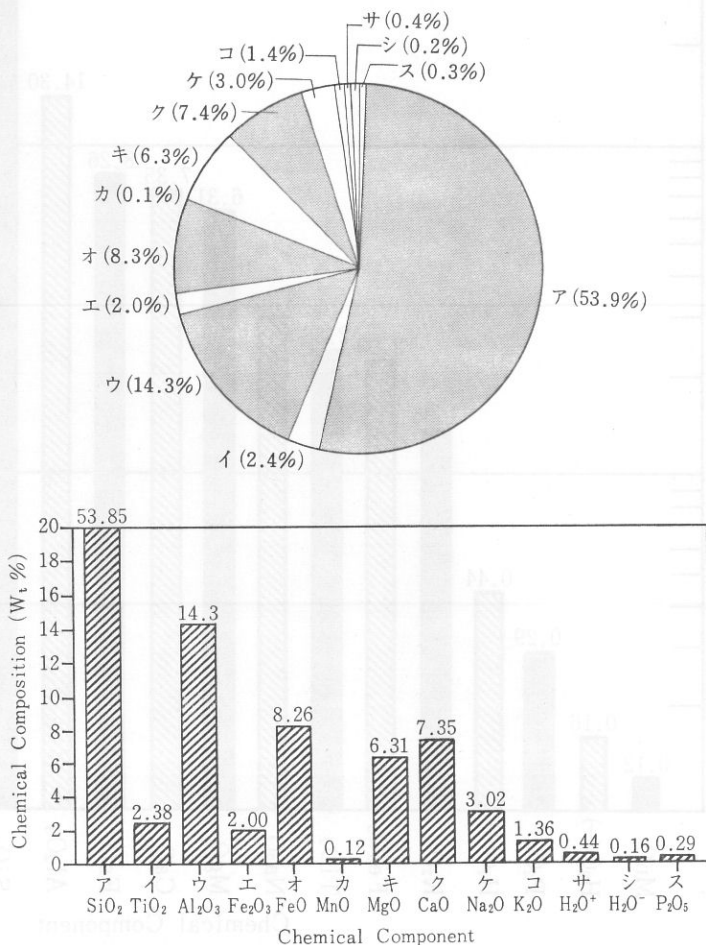
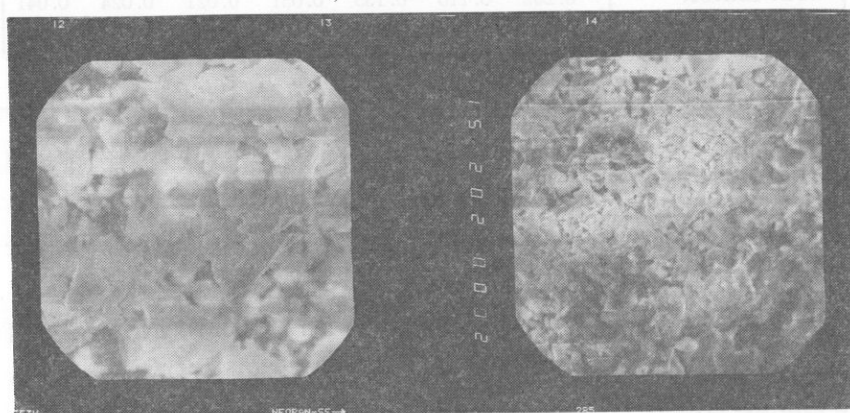


FIG. 12 化学分析値の円グラフ
The Circle Diagram of Chemical Composition.

いる。がしかし、洞窟内の論文として化学分析を行ったのは、最初の論文である。**FIG. 11**は萬丈窟の双岩石柱の一部を分析した結果である。**FIG. 11**の棒グラフによると、1%以下のものは酸化マンガン (MnO)、 $H_2O(-)$ 、五酸化リン (P_2O_5) および $H_2O(+)$ の4種からなっている。一方、10%以上のものは酸化アルミニウム ($Al_2O_3=14.30Wt\%$) およびけい酸 ($SiO_2=53.85Wt\%$) からなっている。この Al_2O_3 と SiO_2 の含有率を合わせると68.15%となり、全体の約3分の2を含んでいることが分った。**FIG. 12** は、**FIG. 11**の値を円グラフ上に表示したものである。**FIG. 12**における53.85Wt%含有量をもつけい酸は、全体からみるといかに大きいかを理解することができる。けい素 (Si)、アルミニウム (Al) は半導体材料として有望されている。特に、アルミニウムは軽合金材料として応用面が拡大している現状がある。

電子顕微鏡写真を撮った装置は、日本電子工業(株)のJIS-35型である。

加速時間は15kVで、電流は50mAの条件にして写真を撮った。この実験の前処理として、サンプルの基盤は銀ペースト粉末を有機物に溶解させてから塗りつぶした。その接着の度合を確認してから実験を行った。**FIG. 13**のAは、右のB図の3倍になったものである。このBの写真は2000×(3/5)倍を計算すれば、1,200倍になる。このBの写真は、粒子細く見えるのは1,200倍に拡大して



A (Magnification X3600)

B (Magnification X1200)

FIG. 13 萬丈窟の双子石柱の電子顕微鏡写真
Matrix Structure of Twin-Column in Manjang Cave System.

濟州火山島における萬丈窟双子石柱の化学分析 (沢、片山)

TABLE 2 濟州火山島における溶岩分析の統計
Statistical Data of Volcanic Rock Composition in Cheju Island.

MEAN (平均値), MINIMUM (最小値), MAXIMUM (最大値), RANGE (範囲), STD. DEVIATION (標準偏差), VARIANCE (分散), STD. ERROR (標準誤差), VARI. COEFF (変動係数)

NAME	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	Mgo
MEAN	50.99	2.28	16.57	2.84	7.52	0.17	5.19
MINIMUM	45.11	0.28	13.84	1.10	0.93	0.12	0.13
MAXIMUM	65.54	3.57	19.21	9.14	10.58	0.25	10.61
RANGE	20.43	3.29	5.37	8.04	9.65	0.13	10.48
STD. DEVIATION	4.252	0.724	1.392	1.393	2.358	0.024	2.664
VARIANCE	13.076	0.524	1.937	1.941	5.558	0.001	7.096
STD. ERROR	0.536	0.091	0.175	0.176	0.297	0.003	0.336
VARI. COEFF.	0.083	0.318	0.084	0.492	0.314	0.151	0.513
NAME	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O(+)	H ₂ O(-)	P ₂ O ₅	100
MEAN	7.19	4.01	1.97	0.42	0.26	0.56	99.93
MINIMUM	1.07	2.10	0.83	0.11	0.01	0.03	99.17
MAXIMUM	10.17	6.39	5.63	1.48	0.96	1.00	100.72
RANGE	9.10	4.29	4.80	1.37	0.95	0.97	1.55
STD. DEVIATION	2.077	0.871	1.057	0.245	0.166	0.193	0.329
VARIANCE	4.313	0.758	1.117	0.060	0.028	0.037	0.108
STD. ERROR	0.262	0.110	0.135	0.031	0.021	0.024	0.041
VARI. COEFF.	0.289	0.217	0.536	0.589	0.631	0.344	0.003

いるからである。

このB粒子を3倍に拡大すれば鮮明になっている。このA写真の中央に三角形の図がある。これはけい素(Si)である。その理由は、このシリコン(Si)は単結晶に成長しやすい要素があり、一方、このシリコンの電子顕微鏡写真を撮った経験と含有率が、53.85Wt%となっていることから十分な説明ができる。

李文遠教授の論文(岩石鉱物鉱床学会誌, Vol. 77 (1982))によると、濟州島の63個所の化学分析値を報告している。⁽⁷⁾ 著者は、これらのDATAをまとめて韓国洞窟学会誌の報告が参考となる。これを⁽²⁰⁾TABLE 2のとおりにまとめることができる。本実験とTABLE 2の平均値とを比較すれば、本実験の分析値はその平均値より多い値は、SiO₂(けい酸)、TiO₂(酸化チタニウム)、FeO

濟州火山島における萬丈窟双子石柱の化学分析 (沢、片山)

TABLE 3 濟州火山島の洞窟系と萬丈窟の溶岩石柱の化学分析
Chemical Composition of Manjang Cave Twin Column and Lava System in Cheju Island.

S57, S58, S60, S61 is aphyric trachyte (Lava dome)
S59 is aphyric trachyte (Lava flow)
S62, S63 is hedenbergite fayalite anorthoclase trachyte (Lava dome)
SMEAN is Mean Value from S57 to S63

Composition		S57	S58	S60	S61	S59	S62	S63	SMEAN	DATA
1	SiO ₂	57.99	62.38	60.19	62.84	59.51	61.98	65.54	61.49	53.85
2	TiO ₂	0.97	0.50	0.68	0.46	0.94	0.64	0.28	0.64	2.38
3	Al ₂ O ₃	18.56	17.73	17.68	17.84	17.82	17.51	16.73	17.70	14.30
4	Fe ₂ O ₃	4.80	1.89	2.53	1.90	4.19	5.67	2.50	3.35	2.00
5	FeO	2.03	1.98	3.50	2.75	2.76	0.93	0.94	2.13	8.26
6	MnO	0.24	0.25	0.13	0.14	0.13	0.12	0.12	0.18	0.12
7	MgO	0.46	0.19	0.91	0.28	0.86	0.62	0.13	0.49	6.31
8	CaO	3.24	2.69	2.38	1.78	2.55	1.57	1.07	2.18	7.35
9	Na ₂ O	5.95	6.39	5.76	5.98	5.41	5.51	6.04	5.86	3.02
10	K ₂ O	4.18	4.26	4.65	5.03	3.91	4.47	5.63	4.59	1.36
11	H ₂ O ⁺	0.26	1.48	0.56	0.29	0.50	0.45	0.54	0.58	0.44
12	H ₂ O ⁻	0.30	0.17	0.47	0.32	0.34	0.35	0.08	0.29	0.16
13	P ₂ O ₅	0.52	0.25	0.26	0.22	0.48	0.47	0.03	0.32	0.29
	TOATAL	99.50	100.16	99.70	99.83	99.40	100.29	99.53	99.78	99.84

(酸化第一鉄)、MgO(酸化マグネシウム)、CaO(酸化カルシウム)およびH₂O(+)等である。この溶岩洞窟では、地上の分析値より大きくなっていることが分った。各地域によって異なるけれども、この他の組成は、地上のいろいろな元素と化合しやすく、何十万年の経歴によって変化していることが考えられる。

周期律表において、IAのDATAは63個の平均値よりも小さくなっている。がしかし、IIAのDATAでは大きくなっていることが分った。すなわち、Naが小さくなるとMgが大きくなると同様に、Kが小さくなればCaが大きくなっている。IAとIIAの電子軌道によって吸収と励起の効果が考えられる。

次に、濟州火山島におけるLava domeやLava flowの化学分析値と比較を行った。⁽⁴⁾TABLE 3の説明として、S57、S58、S60およびS61はaphyric

trachyte (Lava dome) であり、S 59 は aphyric trachyte (Lava flow) であり、そして S 62 および S 63 は hedenbergite fayalite Anorthoclase trachyte (Lava dome) からなっている。この平均値を SMEAN としている。この Lava 系と萬丈窟の双子石柱とを比較すれば、この実験結果を DATA として SMEAN より大きい組成は、次のとおりである。TiO₂ (酸化チタニウム)、FeO (酸化第一鉄)、MgO (酸化マグネシウム) および CaO (酸化カルシウム) 等である。この中で、特に MgO (酸化マグネシウム) と CaO (酸化カルシウム) の差はかなり大きくなっている。このマグネシウムとカルシウムは IIA 族に属している。このことから Lava と Cave 間の相違を明白にすることができた。一方、SiO₂ もかなり大きな差異があるため無視できない値となっている。周期律表の IA 原子が IIA の原子との増減効果が生じている。一方、IIB、IVB および VB では、SMEAN よりも本実験の DATA の方が小さくなっていることが理解できた。

4. おわりに

济州火山島の噴火は、年代測定によると岡山大学の長尾敬介および江原大学校の李文遠らによって発表されている⁽⁷⁾。一方、洞窟に関する年代測定は、岡山理科大学の板谷徹丸と筆者によって行われている⁽⁹⁾。前者の山房山の岩石は約 80 万年前と、後者の萬丈窟は約 40 万年前⁽⁹⁾ という値になっている。济州火山島の噴火は第 5 期 19 段階に分けられる^{(1)~(8)}。この第 2 噴出期に、萬丈窟は形成されていると考えられる。萬丈窟は長期にわたっているいろいろな変化をしている。その一部として、溶岩石柱の化学分析値の結果を要約することができる。

- ① 周期律表によると III 族と IV 族にだけ含まれている。IV 族の中に遷移金属元素 (Ti、Mn および Fe) が含有され、他は典型金属元素からなっている。
- ② 化学分析の結果、含有率の 1Wt% 以下の組成は、酸化マンガン、水および五酸化リンであり、一方、含有率の 10Wt% 以上の組成は酸化アルミニウム (14.30Wt%) およびけい酸 (53.85Wt%) からなっている。この酸化アルミニウムとけい酸を合わせると 68.15Wt% で、全体の約 3 分の 2 になっている。
- ③ 電子顕微鏡写真によると、3,600 倍に拡大した写真によれば、けい酸 (53.85

Wt%) の存在が明白に認められることができた。シリコン (Si) は多結晶から単結晶を作ることができる。単結晶になると面指数 (111) が三角形の反射面をもつため、明らかにシリコンであることが確認できた。

- ④ 筆者が韓国洞窟学会に報告している分析値と比較を行った。本実験値が洞窟学会の平均値より大きい組成は、周期律表の **IIA** であり、小さい組成は **IA** である。すなわち、**IA** と **IIA** の電子による吸収と励起の効果が生じていることが考えられる。同じ噴火期と考えても、地上の岩石は長い間 (数十万年間) も変化して、電子軌道の運動が変化しているからである。

謝 辞

この論文の化学分析では、大阪通商産業局分析室の関係各位および電子顕微鏡写真は、関西大学工学部助教授の宮下文彬博士にご協力をいただきました。ここに深謝の意を表します。一方、この報告は大阪経済法科大学の研究補助金によって行われたもので、関係各位に厚くお礼を申し上げます。

参 考 文 献

- (1) 元 鍾寛「濟州島の形成過程と火山活動に関する研究」建國大學校、理學論集、**1**, P.7-48 (1975)
- (2) 元 鍾寛「濟州島の火山岩類に對する岩石化学的な研究」地質學會誌、**12**, P. 207-226 (1976)
- (3) 李 文遠「韓國、濟州火山島の地質」岩石鑛物鑛床學會誌、**77**, P.55-64 (1982)
- (4) 李 文遠「韓國、濟州火山島の岩石學」岩石鑛物鑛床學會誌、**77**, P.203-214 (1982)
- (5) 李 文遠「Petrology and Geochemistry of JEJU Volcanic Island, Korea」The Science Report of the TOHOKU University Series **III**XV, P.177-256(1982)
- (6) 李 文遠「濟州火山岩類に含有した Mafic 捕獲岩」地質學會誌、**20**, P.306-313 (1984)
- (7) 元 鍾寛・松田准一・長尾敬介・金光浩・李文遠「Palcomagnetism and radiometric age of Trachytes in Jeju Island」J. Korean Inst. Min. Geol., **19**, P. 25-33 (1986)
- (8) 沢 勲「濟州火山島の噴出過程と萬丈窟年代との比較研究」耽羅、**1**, P.140-163 (1988)

济州火山島における萬丈窟双子石柱の化学分析 (沢、片山)

- (9) 岡田利典・沢 勲・板谷徹丸「济州島萬丈窟産玄武岩溶岩のK-Ar年代」日本岩石鉱物鉱床学会講演(1989)
- (10) Lee, S.M. 「Volcanic Rocks in Cheju Island」 J. Geol. Soc. Korea, **10**, P.25-36 (1966)
- (11) 洪 始煥ら「济州島萬丈窟洞窟系學術調査報告」洞窟, **6**, P.32-73 (1981)
- (12) 金 景勲「萬丈窟溶岩石柱付近の水質濃度分析Ⅱ」1987年度第10次内外韓国科学技術者総合學術大会論文集 地球科学分科, P.21-29 (1987)
- (13) 沢 勲「The Water Pollution Analysis in the Neighbourhood of Lava Twin Type Stone Stanchions in Manjang Cave」 Cave (J.S.S.K), **4**, P.31-61 (1988)
- (14) JIS M 8812「鉄鉱石中の全鉄定量方法」 Fe_2O_3 (1983)
- (15) JIS M 8813「鉄鉱石中の酸化第一鉄定量方法」 FeO (1983)
- (16) JIS M 8815「鉄鉱石中のマンガン定量方法」 MnO (1983)
- (17) JIS M 8850「鉄鉱石中のリン定量方法」 P_2O_5 (1983)
- (18) JIS M 8853「長石分析方法」 SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 (1984)
- (19) JIS M 8854「耐火粘土分析方法」 MgO , CaO , Na_2O , K_2O (1984)
- (20) 沢 勲「济州火山島の岩石成分に関する統計学的な数値解析」洞窟, **14**, P.42-90 (1987)