

県産石灰資源の特性

窯業室 花城 可 英
照屋 善 義

はじめに

沖縄島をはじめ、南西諸島には種々の石灰岩が賦存している。これらの石灰岩は、地質的には、古生代石灰岩、新生代第四紀石灰岩及び現世さんごに分類される。

古生代石灰岩は、主に沖縄島本部半島中央部から北西部に産し、灰色をしているところから鼠石灰と呼ばれている。この石灰岩は秩父帯の石灰石鉱床に位置している。

第四紀石灰岩は、南西諸島小宝島以南に賦存する特徴的な石灰岩である。この石灰岩は、琉球石灰岩又はコーラルと総称され、地質年代からさらに、那覇石灰岩、読谷石灰岩、牧港石灰岩に区分されている。

また、沖縄は亜熱帯に属し、さんご礁が発達し炭酸カルシウムからなる海砂も豊富にみられる。

以上のように、本県には多種多様な石灰質資源が賦存している。これらの石灰岩は、鼠石灰がセメント原料やコンクリート骨材に、琉球石灰岩が路盤材や石材に、海砂が細骨材に利用されている。

しかしながら、これら石灰岩の用途は公共工事関連の消費が主であり、今後大巾な需要増は見込まれない状況にある。このため、業界では用途拡大の方策として、新規需要の開拓、高付加価値製品への用途開発など活路開拓の必要性が求められている。

そこで、以下では採取した各種石灰岩試料についてその特性値を求め、石灰岩の種類による特性の違いを明らかにし、利用開発の指針とした。

1. 石灰岩の分布と試料

沖縄島における石灰岩の分布と試料採取地を図1に示す。また表1には試料の分類等を示す。

試料No.1のクラッシューラン（路盤材の名称）は粟石の下層にある那覇石灰岩である。硬質で一部さんご化石を含んでいる。試料No.2のコーラルは硬質の読谷石灰岩である。試料No.3のコーラルは本部飛行場跡で採取した軟質の読谷石灰岩である。白色でかなりポーラスのためもろいのが特徴である。試料No.4の粟石は有虫殻砂が粗に固結したものである。粟おこしに似た所からこの名が

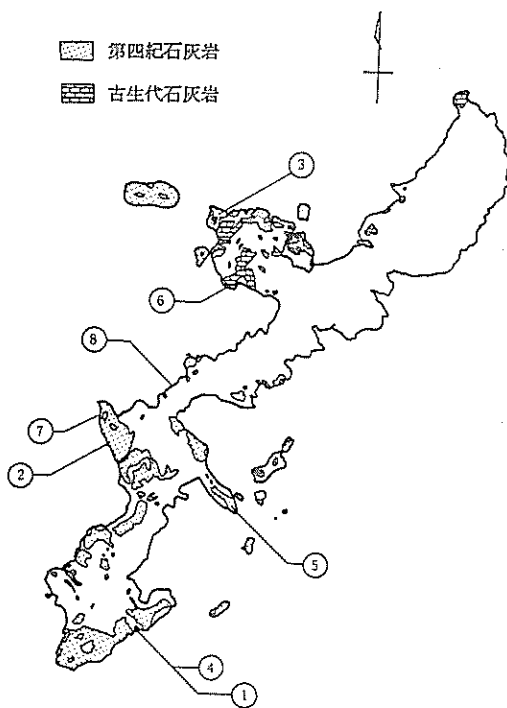


図1 石灰岩の分布と試料採取地

表 1 試料の分類と採取地

試料No	名 称	分 類	採 取 地	備 考
1	クラッシャーラン	那覇石灰岩	具志頭村港川	さんご化石を含む。
2	コ ー ラ ル	読谷石灰岩	読谷村楚辺	硬質。黄色
3	コ ー ラ ル	同 上	本部町山川	軟質。白色で非常にポーラス
4	粟 石	牧港石灰岩	具志頭村港川	有孔虫殻砂が粗に固結したもの
5	トラバーチン	那覇石灰岩	勝連町平敷屋	再結晶化が進んだもの。
6	鼠 石 灰	本部石灰岩	名護市部間	緻密質の結晶質石灰岩。
7	丸形サンゴ	現世石灰岩	読谷村海岸	打ち上げられたサンゴの遺骸
8	柱状サンゴ	同 上	恩納村海岸	同 上
9	キクメイシ	同 上		石灰原料として利用されていた。
10	海 砂		東 海 岸	珊瑚片、貝片、有孔虫を含む。
11	海 砂		西 海 岸	同 上

あり、建材として利用されている。試料No5のトラバーチンは琉球石灰岩のうち最も再結晶化が進んだものであり、建材として国会議事堂に使用されているのが知られている。試料No6の鼠石灰は灰色の結晶質石灰岩のことで、セメント原料や骨材など用途が広い。試料No7の丸形サンゴと試料No8の柱状サンゴは海岸に打ち上げられたさんごの遺骸である。試料No9のキクメイシは生石灰原料として利用されていたこともある。試料No10とNo11の海砂は水深20m程の海底に堆積している石灰質の砕砂である。さんご片、貝片、有孔虫の遺骸が肉眼でも認められる。

2. 化学組成

試料の化学組成を表2に示す。

表 2 試料の化学組成

No	名 称	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Ig.Loss
1	クラッシャーラン	52.3	2.2	0.45	0.38	0.55	0.02	0.02	42.2
2	コ ー ラ ル	54.0	1.6	0.27	0.11	0.37	0.03	0.02	42.8
3	コ ー ラ ル	54.6	0.5	0.22	0.09	0.35	0.02	0.02	43.4
4	粟 石	54.2	0.5	0.20	0.18	0.60	0.03	0.02	43.4
5	トラバーチン	54.5	0.1	0.10	0.05	0.41	0.03	0.03	43.4
6	鼠 石 灰	55.0	0.2	0.14	0.05	0.53	0.01	0.02	43.2
7	丸形サンゴ	53.1	0.1	0.05	0.03	0.30	0.31	0.02	44.1
8	柱状サンゴ	51.9	0.1	0.05	0.02	0.18	0.55	0.03	44.3
9	キクメイシ	51.8	n. d	0.05	0.02	0.11	0.58	0.03	44.5
10	海砂 (東)	50.3	0.3	0.09	0.02	2.7	0.51	0.03	44.5
11	海砂 (西)	50.6	0.3	0.06	0.02	2.6	0.48	0.03	44.5

石灰岩の主成分であるCaOは、50.3%～55.0%の範囲にある。これはCaCO₃換算で89.8～98.1%に相当する。CaOは琉球石灰岩と鼠石灰岩が現世さんごより高い値を示している。一方Ig.Lossにおいて、他の石灰岩と比較して現世さんごが高い値を示しているのは、現世さんごの一種に見られる加熱時の脱水現象（TG曲線）、あるいは有機物の存在などに起因しているものと考えられる。

No.1クラッシャーラン、No.2コーラル、No.3コーラル、No.4粟石、No.5トラバーチンの琉球石灰岩は他の試料と比較してSiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃の値が高く、またそれぞれの成分相互間に高い相関がみられることは、琉球石灰岩の生成過程において粘土などの混入があったことを示唆している。

MgOは他の試料と比較してNo.10、No.11の海砂が高い値を示している。一方他の試料と比較してNo.7丸形サンゴ、柱状サンゴ、キクメイシのMgOはやや低い値となっている。

Na₂Oは当然のことながら海水域にあったさんごや海砂が高い値を示すが、K₂Oは各試料においてほとんど差はみられない。

3. 鉱物組成

試料のX線回折図を図2に示す。

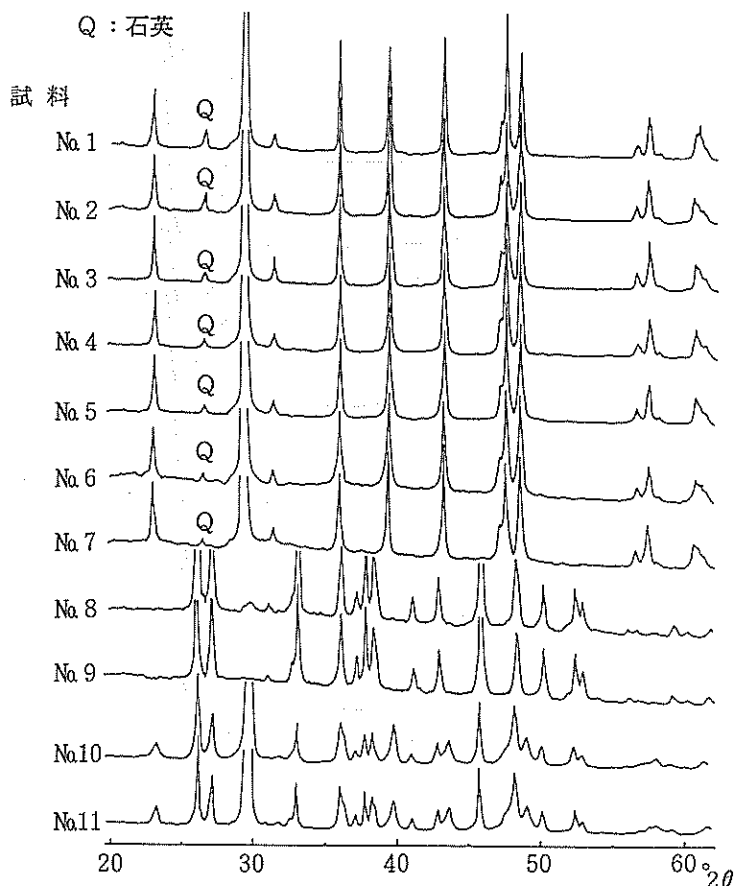


図2 試料のX線回折図

No.1 クラッシャーラン、No.2 コーラル、No.3 コーラル、No.4 栗石、No.5 トラバーチンの琉球石灰岩とNo.6 鼠石灰、それにNo.7の丸形サンゴはカルサイトの結晶構造を示している。また、これらの試料には石英のピークも認められる。

現世さんごのNo.8 柱状サンゴとNo.9 キクメイシはアラゴナイトの結晶形である。

海砂にはカルサイトとアラゴナイトの結晶形が混存しているが、ただカルサイトのピークが若干高角度側に移動していることと、MgOが他の試料より多いことを考慮すると高マグネシアンカルサイトの存在を示唆しているものと考えられる。

4. 熱分析

DTA曲線図を図3に、TG曲線図を図4に示す。

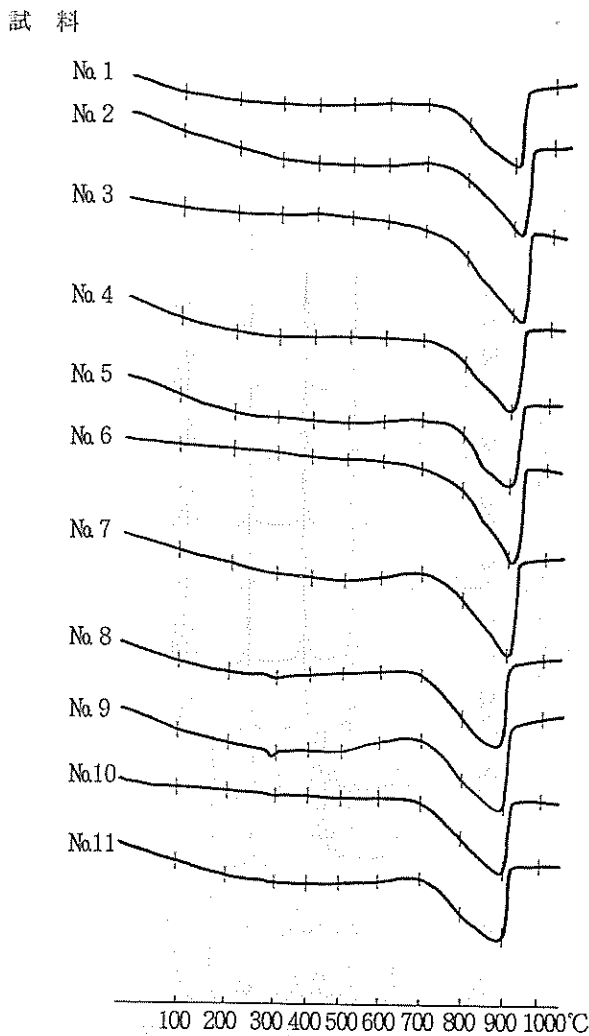


図3 試料のDTA曲線図

試料

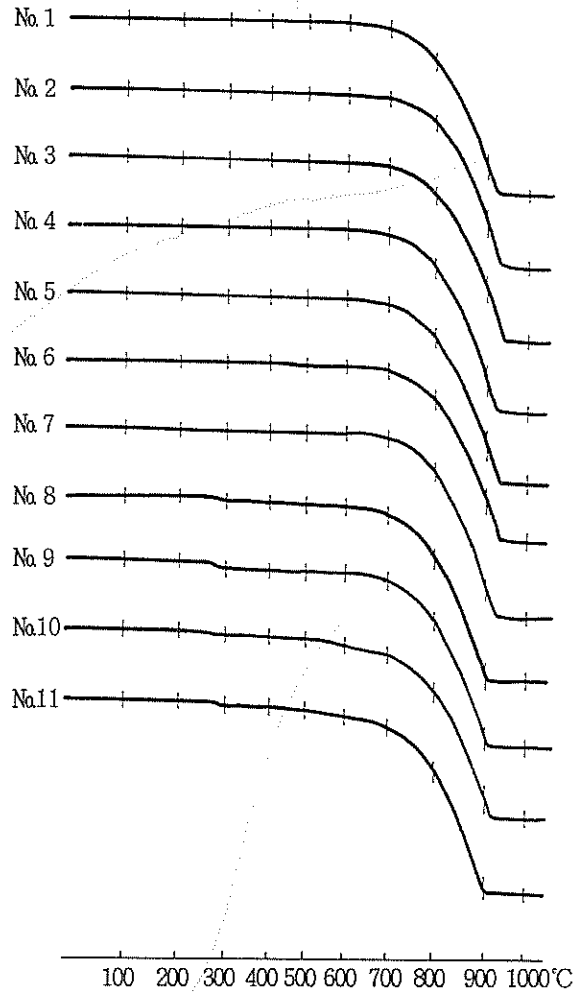


図4 試料のTG曲線図

結晶形がカルサイトの琉球石灰岩類、No.6 鼠石灰、No.7 丸形サンゴは、DTA 曲線の吸熱ピークが900℃～920℃の範囲にある。アラゴナイトを含むNo.8 柱状サンゴ、No.9 キクメイシ、No.10、No.11海砂は290℃付近に小さな吸熱ピークと880℃～900℃に大きな吸熱ピークがみられる。

アラゴナイトを含む試料の290℃付近の吸熱ピークはTG曲線における同温度付近の減量とも一致していることから現世さんごの一種にみられる脱水現象²⁾と見なされる。

TG曲線からCaCO₃の分解は700℃付近の温度から始まり、結晶形がカルサイトの試料は930℃前後に対し、アラゴナイトの結晶を含む試料は910℃付近とより低温度で分解反応が終了している。

DTA、TG 曲線の結果はアラゴナイトの結晶形を含む試料がカルサイトだけの試料より熱分解しやすいことを示している。

5. 細孔径分布と細孔容積

試料の細孔径と細孔容積の関係を図5に示す。

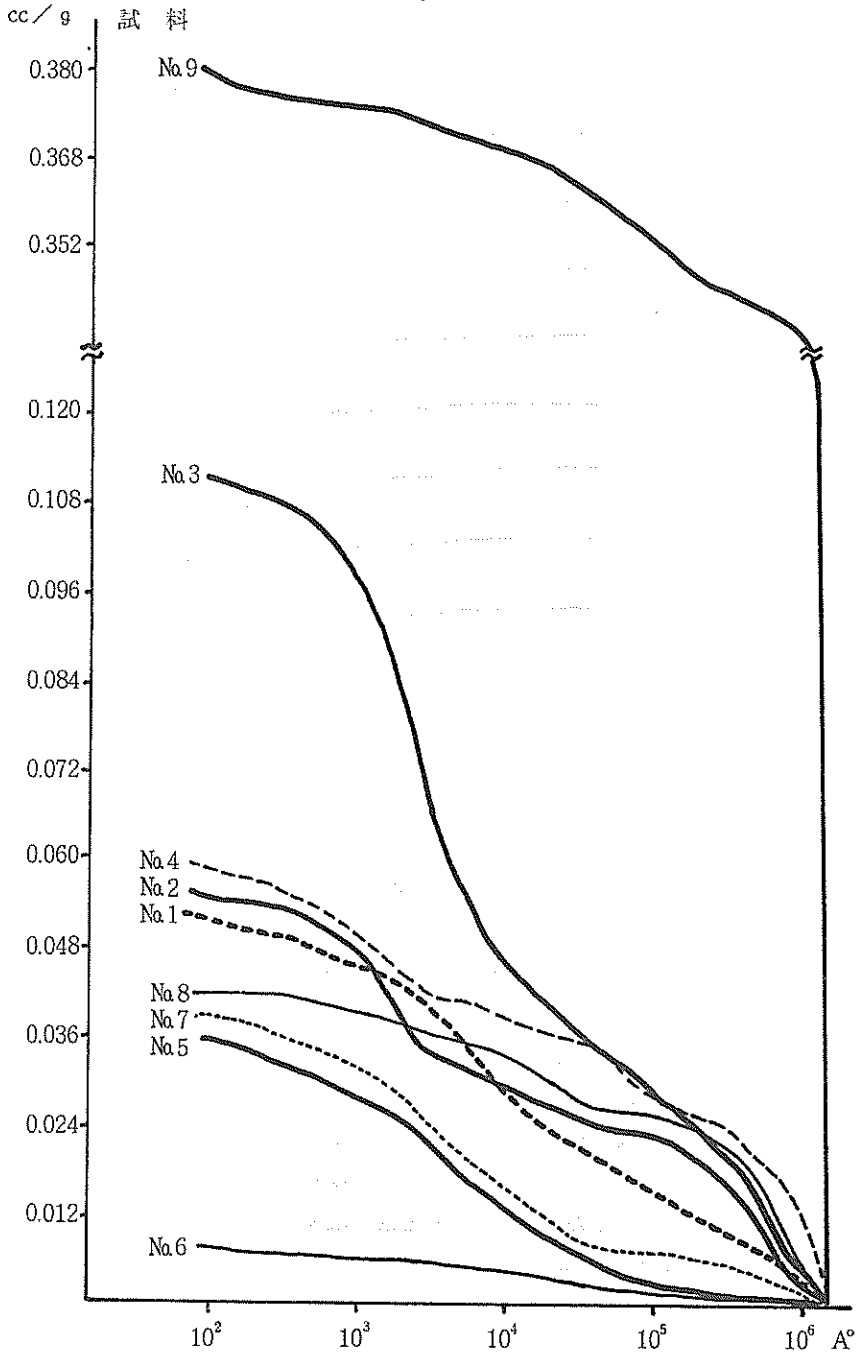


図5 試料の細孔容積

またNo.9 キクメイシとNo.3 コーラル、およびNo.4 栗石の細孔径分布を図6、7、8に示す。

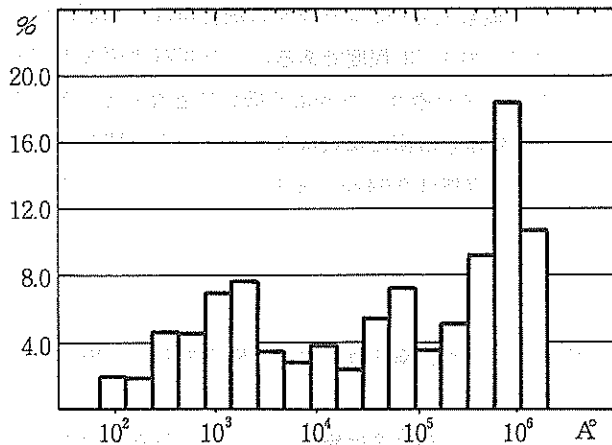


図6 No.3 コーラルの細孔径分布

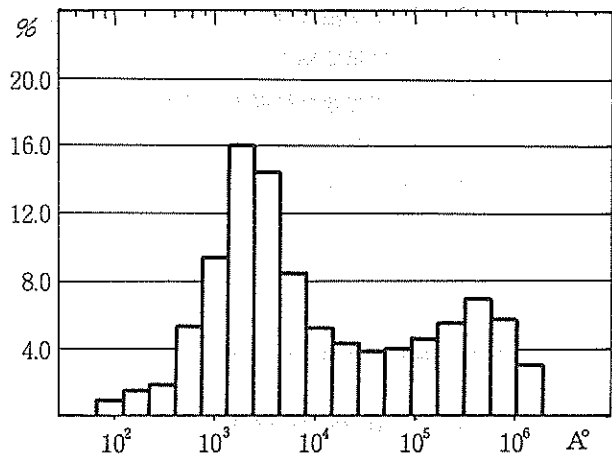


図7 No.4 栗石の細孔径分布

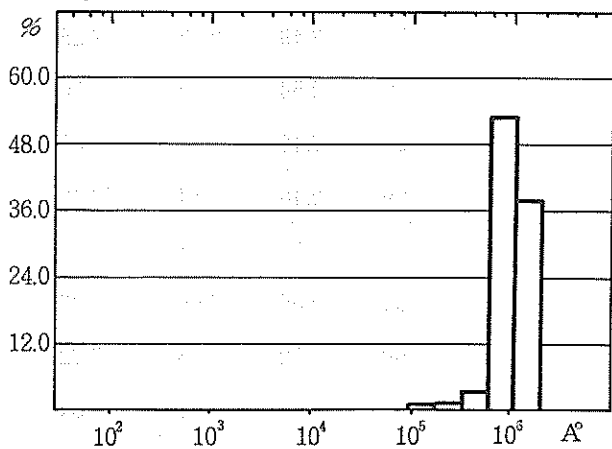


図8 No.9 キクメイシの細孔径分布

試料のなかでポーラスと考えられるキクメイシ・コーラル・栗石について比較すると明らかに細孔径分布と細孔容積に違いが見られる。すなわち、キクメイシの細孔径は8割が 10^6Å であり、細孔容積は 0.38cc/g と試料のなかで最も大きい。コーラルの細孔径は5割が $10^3\text{Å} \sim 10^4\text{Å}$ であり、細孔容積は 0.11cc/g とキクメイシの $1/3$ 程度である。一方栗石は 10^6Å の細孔径がおよそ3割あり、細孔容積は 0.06cc/g とキクメイシやコーラルより低い値となっている。その他の現世さんごを除いた試料については、結晶が発達し緻密になればなるほど細孔容積が小さくなっている。No.7丸形サンゴとNo.8柱状サンゴの細孔容積は 0.04cc/g とキクメイシの約 $1/10$ と非常に小さくなっている。

6. 電子顕微鏡観察

No.1クラッシャーラン、No.2コーラル、No.3コーラル、No.6鼠石灰、No.9キクメイシの電子顕微鏡写真を写真1から写真6に示す。

写真1および写真2はNo.2コーラル、写真3はNo.3コーラル、写真4はクラッシャーランの電顕写真であるが、琉球石灰岩は地質年代的に新しいため、写真1と写真2に示したようにさんごなどの遺骸がはっきり確認できる。また写真3に示すNo.3コーラルのように表面はかなり凹凸であり、内部はかなりポーラスのものもある。写真4に示すNo.1クラッシャーランのように試料の部分によっては溶出したカルシウムの再結晶化によってできた結晶もみられる。写真5に示すNo.6鼠石灰は炭酸カルシウムの結晶が発達していて、緻密質の石灰岩である。

試料のなかで最も細孔容積が大きいNo.9キクメイシは、写真6に示すように $100\mu\text{m}$ 程度の孔径の穴が格子状に配列しているのが特徴的である。

7. 物理性状

海砂を除く試料の比重、見掛気孔率、吸水率を表3に示す。

表3 試料の物性

試料No.	名称	結晶形	真比重	見掛比重	嵩比重	見掛気孔率 (%)	吸水率 (%)	細孔容積 (cc/g)
1	クラッシャーラン	カルサイト	2.70	2.49	2.26	9.25	4.10	0.04
2	コーラル	カルサイト	2.69	2.54	2.28	10.30	4.52	0.05
3	コーラル	カルサイト	2.69	2.40	1.92	19.88	10.35	0.11
4	栗石	カルサイト	2.69	2.40	1.84	23.42	12.75	0.06
5	トラバーチン	カルサイト	2.67	2.61	2.38	8.78	3.69	0.036
6	鼠石灰	カルサイト	2.69	2.69	2.66	1.06	0.40	0.007
7	丸形サンゴ	カルサイト	2.69	2.52	2.33	7.22	3.09	0.04
8	柱状サンゴ	アラゴナイト	2.83	2.60	2.12	18.34	8.64	0.04
9	キクメイシ	アラゴナイト	2.80	2.10	1.43	32.12	22.53	0.38

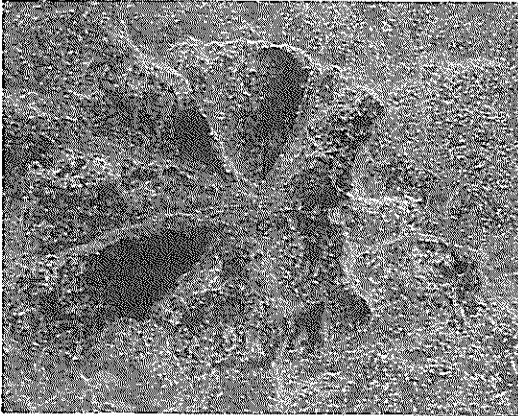


写真1 No.2 コーラル

100 μ m

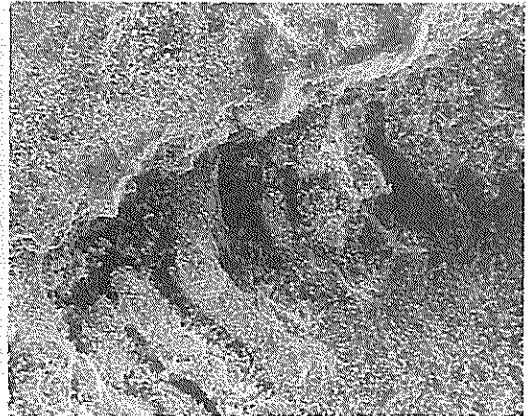


写真2 No.2 コーラル

100 μ m

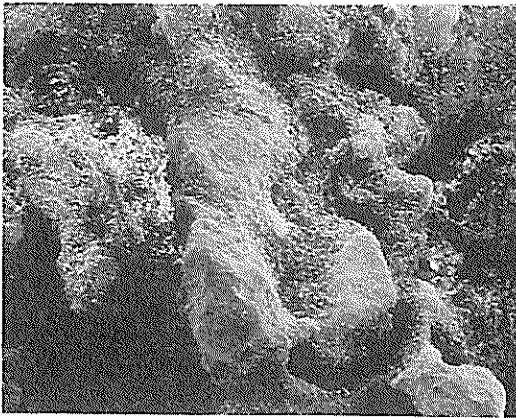


写真3 No.3 コーラル

100 μ m



写真4 No.1 クラッシュラン

20 μ m

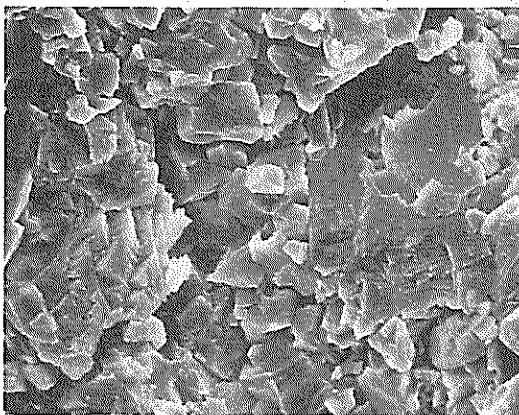


写真5 No.6 鼠石灰

5 μ m

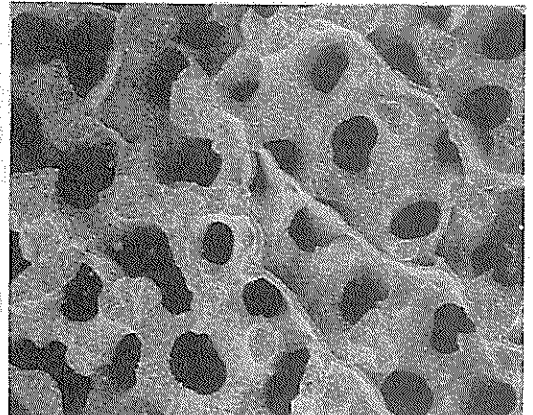


写真6 No.9 キクメシ

100 μ m

一般に、カルサイトの真比重は 2.71^3)であるが、試料のうち結晶形がカルサイト質の真比重は、 $2.67 \sim 2.70$ の範囲にある。また結晶形がアラゴナイト質の現世さんごの真比重は 2.8 であり、アラゴナイトの文献値 2.96^3)より低い値となっている。

琉球石灰岩は見掛気孔率で比較すると $8.78\% \sim 23.42\%$ の範囲内にあつて、個々の特性値にかなりの差がみられ、緻密質からポーラスなものまで種々な形態の石灰岩であることを裏付けている。また現世さんごも同様に見掛気孔率にかなりの差がみられる。

吸水率は細孔容積が大きい程、大きくなっている従つてNa 9 キクメイシの吸水率が最も大きく、Na 6 鼠石灰のそれが最も小さい。Na 4 栗石がNa 3 コーラルより吸水率が高い値を示すのは、栗石が有孔虫殻砂が粗に固結しているため粗粒間空隙が比較的大きく吸水率を大きくしているものと考えられる。

まとめ

県産石灰質資源の諸特性について、検討した結果、次のことがわかった。

- 1) 各種石灰岩の化学的品質は、古生代石灰岩がCaO 55%と最もよく、琉球石灰岩などは、試料によりばらつきがある。現世珊瑚は他の石灰岩と比較して、Ig.LossとNa₂Oが高く、海砂は、MgOとNa₂Oが高い。
- 2) 古生代石灰岩と琉球石灰岩の組成鉱物は、カルサイトからなり、現世さんごは、カルサイトのものとアラゴナイトのものがある。
- 3) DTAにおいて、CaCO₃の熱分解による吸熱ピークは、アラゴナイト質の方がカルサイト質のものより低温側にあり、より低温域で分解する。
- 4) 細孔径分布をみると、Na 3 コーラルは $10^3 \text{Å} \sim 10^4 \text{Å}$ 、Na 9 キクメイシは 10^6Å の細孔径が多い。また、細孔容積はNa 9 キクメイシが 0.38cc/g 、Na 3 コーラルが 0.11cc/g である。
- 5) 諸物性は石灰岩の種類により、明らかに違いがある。特に琉球石灰岩は比重、気孔率、吸水率に大きな違いがみられる。

以上のように、本県には多種多様な石灰質資源が賦存するが、特性値の上でもいろいろな違いのあることがわかる。この特性をいかに生かしていくか、今後の研究を進める上で大きなキーポイントとなる。

終わりに、本研究を実施するにあたり、細孔径分布等の測定に快く御協力いただいた、大分県工業試験場、戸高無機化学科長及び佐藤主任研究員に感謝の意を表します。

なお、本報告は沖縄県技術情報 1987. 3. Vol 11 No 6 に加筆したものである。

参考文献

- 1) 加藤祐三著、奄美沖縄岩石鉱物図鑑 新星図書出版
- 2) 藤貫正・五十嵐俊雄、岩鉱、Vol.62, No.1, 1~17(1979)
- 3) 石灰石工業協会編、石灰石の用途と特性

編 集 沖縄県工業技術センター

発 行 沖縄県工業技術センター

〒904-2234 沖縄県うるま市字州崎 12 番 2

T E L (098)929-0111

F A X (098)929-0115

U R L <https://www.pref.okinawa.lg.jp/site/shoko/kogyo/>

著作物の一部および全部を転載・翻訳される場合は、当センターに

ご連絡ください。