

琉球大学学術リポジトリ

琉球諸島に産する燐礫石の地球化学的研究 (1)

メタデータ	言語: 出版者: 琉球大学文理学部 公開日: 2011-09-01 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 兼島, 清, Kaneshima, Kiyoshi メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/21748

琉球諸島に産する燐礦石の地球化學的研究 (I)

兼 島 清

Geochemical Study on the Phosphate Rocks produced in the Ryukyu Islands

Kiyoshi Kaneshima
University of the Ryukyus

Because the qualities of phosphate rocks produced within the Ryukyu Islands are related to their locations, further research is undertaken on their micro-elements such as zinc and copper.

It is found that there are phosphate rocks containing a considerable amount of zinc (0.1–0.7%) and that such phosphate rocks without exceptions are produced in pocket forms on hills near seashores.

It is ascertained that there is a positive correlation between the amount of zinc and the amount of iron, aluminium and silicate contained within the rocks.

Further, iron and aluminium phosphate rocks being produced within calcium caves, were investigated as well as bat-guano inside the cave. It was found that a large amount of copper (0.6–1.2% in the ash) was contained in the bat-guano.

Vertical sections of the accumulated bat-guano was investigated with a view to understanding the decomposition of the bat-guano with the behavior of copper.

It was ascertained that copper becomes soluble and flows out upon the decomposition of the bat-guano without entering into the phosphate rock and that zinc and calcium behave similarly. In contrast, iron, aluminium and silicate tend to remain as phosphate, so that it is clear that iron and aluminium phosphate formed inside calcium caves contain very little copper, zinc and calcium.

§ 緒 言

琉球列島の島々には各處に少量ながら燐礦石を産出する。これらの燐礦石について著者は數回にわたり調査する機會があり、又試料を採集して分析を行つた。その結果品質と産地の狀況に或る關連のある事を知つた。この事に非常な興味を感じこれをさらに深く調べる事は地球化學的に興味深い問題であると考えて、微量成分について調べたところ、燐礦石及蝙蝠糞中の銅及亞鉛について興味ある事實を見出したのでその結果について報告する。

§ 第 I 章 琉球諸島産燐礦石の品質と産出地との關係

I 産出地及其の狀況

琉球列島内に於ける燐礦石の主なる産出地は次の通りである。

大島地區：沖永良部島(屋子母), 與論島(王居城), 與舍, 窪舍, 矢倉.

沖繩地區：北大東島, ラサ島, 瀬長島, 久米島.

宮古地區：宮古島(細竹, 増原, 與那覇, サデフネ, 新城, 深底, 高山, 大野山).

伊良部島(長山), 多良間島(塩川), 來間島.

八重山地區：波照間島, 尖閣列島.

以上の産出地の主なる處について寫眞及地圖によりその狀況を示せば次の通りである.



Fig. 1. 1
production; OSHIMA GUN, OKINOERABU
JIMA, YAKOMO.

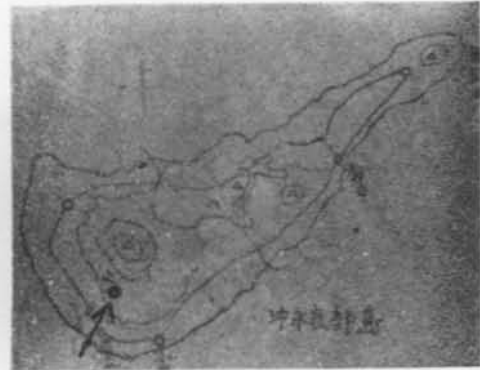


Fig. 1. 2
OKINOERABU JIMA.
An arrow indicate lccation of phosphate rock.



Fig. 1. 3
production: OSHIMA GUN,
YORON JIMA, OIGUSHUKU.



Fig. 1. 4 YORON JIMA.



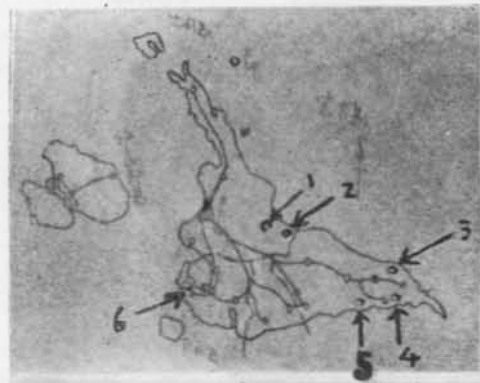
Fig. 1. 5
production: OSHIMA GUN, YORON
JIMA, YOSHA.



Fig. 1. 6
production: MIYAKO JIMA,
MASHUPARI.



Fig. 1. 7
MASUPARI district.



- 1. KUMADAKI
- 2. MASUPARI
- 3. ARAGUSUKU
- 4. FUKAZUKU
- 5. SADIFUNI
- 6. YONAPA

Fig. 1. 8 MIYAKO JIMA.



Fig. 1. 9
production:MIYAKO JIMA, SADEFUNI.



Fig. 1. 10
SADEFUNI district.



Fig. 1. 11
production; MIYAKO JIMA,
ARAGUSUKU.



Fig. 1. 12
ARAGUSUKU district.



Fig. 1.13
production: MIYAKO JIMA,
FUKASUKU.



Fig. 1.14
FUKASUKU district.



Fig. 1.15
production: MIYAKO JIMA,
YUNAPA MAEYAMA

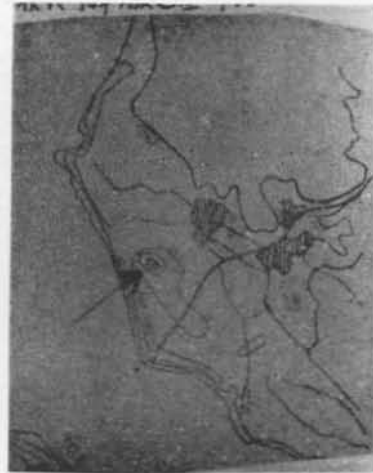


Fig. 1.16
SHIMOJI MURA, YUNAPA
district.



Fig. 1.17
production: MIYAKO JIMA,
KUMADAKI.

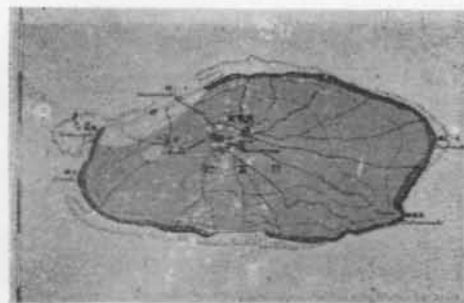


Fig. 1.18
production: YAEYAMA GUN,
HATERUMA JIMA.

II 試 料

この産地のうち主なる處について1952年に2回沖永良部島、與論島を調査する機會を得又1954年宮古島を調査したので、産地で比較的その礦區を代表しそうな燐礦石を採集して試料とした。

然し二三の試料に就ては依頼して採集させたのもある。又與論島、宮古島の燐礦區中には昭和の初め頃採掘し盡されて殆ど埋藏を認める事の出来ない處もあつたが、これらの試料は採掘現場に掘り起された礦石より選擇して試料とした。採集した礦石は小石大に碎き長時間放置し風乾した後80メッシュに粉碎して試料とした。

III 分析 方法

- 1 乾燥減量：110°Cにおける乾燥減量を測定し附着水分とした。
- 2 灼熱減量：白金坩堝に試料を秤取し電氣マツフル爐中にて約1000°Cに灼熱して恒量とし減量を測定した。
- 3 SiO₂ (王水不溶分)：試料に王水と少量の過塩素酸を加えて蒸發乾涸せしめ再び濃塩酸を加えて處理し不溶性殘渣を常法に従つて重量分析を行つた。
- 4 P₂O₅ (燐酸分)：常法に従いモリブデン酸アンモニウム溶液を加え黄色の燐モリブデン酸アンモニウムとなし後2.5%アンモニア水を加えて溶解せしめマグネシア混液を加え燐酸マグネシウムアンモニウムに變えこれを灼熱してピロ燐酸マグネシウムとし定量し計算によりP₂O₅として求めた。
- 5 Fe₂O₃+Al₂O₃ (鐵礬土)：王水處理して濾過した溶液を定容フラスコに入れこれから一定量を取り出しイオン交換樹脂 (IR-120 [80メッシュ]) を通し一應燐酸を陽イオンより分離しよく水洗した後3N HClにて溶出し (流速1 cc/min) 溶離液について常法に従つてアンモニア水を加え水酸化物として沈澱せしめこれを灼熱して酸化鐵と酸化アルミニウムの含量として定量した。
- 6 CaO (石灰分)：鐵礬土を濾過した液に蓚酸アンモニウム溶液を加え蓚酸カルシウムとして

Table I
Chemical composition of phosphate rocks produced in the RYUKYU ISLANDS.

	Production	Sample	Moisture (%)	SiO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)	Fe ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	Ignit. loss (%)
A	MIYAKO JIMA MASUPARI	No. 1—A	3.79	6.62	30.21	4.31	39.75	9.65
	MIYAKO JIMA MASUPARI	No. 1—B	2.56	20.15	21.70	18.51	22.41	15.33
	MIYAKO JIMA KUMADAKI	No. 2	5.02	1.22	35.27	2.27	47.47	5.60
	MIYAKO JIMA SADIFUNI	No. 5	3.17	19.50	25.40	10.95	31.85	7.31
	MIYAKO JIMA FUKASUKU	No. 6—A	2.71	1.10	34.85	2.25	48.82	5.86
	MIYAKO JIMA FUKASUKU	No. 6—B	3.78	8.27	29.75	6.75	39.62	6.85
	MIYAKO JIMA ARAGUSUKU	No. 8	3.32	7.16	29.99	1.99	41.92	5.32
	OKINOERABU JIMA YAKOMO	No. 12—F	3.02	1.97	34.60	3.89	44.87	6.16
	YORON JIMA OIGUSUKU	No. 11—A	4.85	7.16	31.03	4.24	44.90	6.47
	HATERUMA JIMA	No. 15	3.51	3.40	21.23	4.38	43.36	17.80
	MIYAKO JIMA TAKAYAMA	No. 20	10.31	2.25	32.39	0.95	42.34	5.19
MIYAKO JIMA YONAPA MAEYAMA	No. 0—A	2.97	1.15	13.83	3.31	50.02	26.85	
B	MIYAKO JIMA ONOHAMA	No. 3	20.20	26.46	19.10	23.03	0.91	8.51
	KUME JIMA YAJIYA GAMA	No. 17—A	13.56	33.28	24.42	26.89	2.82	2.91
	KUME JIMA YAJIYA GAMA	No. 17—5	10.05	23.01	29.96	17.18	—	11.83
	KUME JIMA YAJIYA GAMA	No. 17—10	16.56	20.17	30.20	26.93	0.55	5.03
	OKINAWA TAMAGUSUKU MURA	No. 21—4	13.30	40.84	24.39	23.31	—	1.27
C	OKINAWA KITA DAITO JIMA	No. 18	13.28	18.21	26.99	37.24	5.22	5.59

沈澱せしめ洗滌後硫酸で溶解せしめ0.1N 過マンガン酸カリ液にて滴定し酸化カルシウムの定量を行つた。次にその分析結果を示す。

IV 分析結果

分析結果を表 I に示す。

V 分析結果に対する考察

寫眞と表 I に見る如く琉球諸島に産する燐礫石は産出地の状況と品質とによつて三つの種類に分類することが出来る。先づ第一は燐酸三石灰を主成分とし鐵礬土及珪酸分の少いもので産出地は島の海岸近くで海の展望出来る小高い丘にポケット状に産出する燐礫石でこれを今ここで(A)グループと稱することにする。第二は燐酸鐵礬土を主成分とし石灰分少く珪酸分の多いもので石灰洞中に少量ながら産する燐礫石でこれを(B)グループと稱することにする。第三はやはり燐酸鐵礬土を主成分とし石灰分の少い燐礫石で産出量が前の二者に比較して非常に多量であるもの、これを(C)グループと稱することにする。以上述べた三つの種類にわけられるが(A)グループに屬するものは No. 12, No. 11, No. 2, No. 1, No. 5, No. 6, No. 0, No. 8, No. 20, No. 15 等であり、(B)グループに屬するものは No. 17, No. 3, No. 24 等であり又(C)グループに屬するものは No. 18 である。これらは産出地の状況より判断して(A)グループと(C)グループは海鳥糞の變化して出來た燐礫石であると考えられ、(B)グループに屬するものは蝙蝠糞の變化して出來た燐礫石であると考えられる。即ち(A)グループは海鳥類が魚族の發見や外敵の早期發見に低い處よりもやはり遠く迄展望出来るこうした小高い丘が生棲するための良い條件であると考えられるからであり、又(B)グループは現に蝙蝠糞が堆積してその最下層は燐礫化しているからである。

VI 琉球諸島産燐礫石の比重

1 比重の測定

前に分析した各産區の燐礫石についてピクノメーターを用い水の代り燈油を使つて25°Cの恒温槽で一定容となし比重を測定した。

Table II
Specific gravity of the phosphate rocks produced in the RYUKYU ISLANDS.

Sample	Sp. gr.	Ssample	Sp. gr.
No. 0-A	2.8630	No. 6-A	2.9092
No. 1-A	2.8740	No. 6-B	2.7093
No. 1-B	2.7410	No. 11-A	2.6032
No. 2	2.7324	No. 12-F	2.7867
No. 3	2.1836	No. 17-A	2.5780
No. 5	2.7357	No. 18	2.6422

2 測定結果

表 II に測定結果を示す。

水分を多く含んだ No. 3, No. 17-A 等は特に比重が小さいが比重は普通 2.5~2.9 の値を示して

いる。

VII 2% 枸橼酸可溶性燐酸

1 分析方法

風乾した礫石を粉碎して80メッシュとなし、約1瓦を精秤し250ml入りメスフラスコに入れ2%クエン酸150mlを加え1時間振盪器にて振盪し後直ちに250mlの標線迄蒸留水を加え遠心分離器にて不溶部分を分離しその中より25mlをとりモリブデン酸アンモニウム溶液を加え燐酸を沈澱せしめこれを2.5%アンモニア水に溶解せしめマグネシア混液を加えて燐酸を沈澱せしめこれを常法に従い定量し2%枸橼酸可溶性燐酸とした。

Table III
2% citric acid soluble phosphate of the phosphate rocks.

Sample	2% citric acid sol. P ₂ O ₅ (%)	Total P ₂ O ₅ (%)	Ratio (%)
No. 0-A	7.84	13.85	56.61
No. 1-A	17.41	30.21	57.63
No. 1-B	9.68	21.70	44.60
No. 1-C	5.74	26.99	21.25
No. 2	26.87	35.27	77.23
No. 3	1.20	19.10	6.28
No. 5	17.27	25.40	68.00
No. 6-A	25.01	34.85	71.76
No. 6-B	21.72	29.75	73.00
No. 11-A	19.86	31.03	64.00
No. 12-F	17.03	34.60	49.22
No. 17-A	0.44	24.42	1.82
No. 18	0.18	26.99	0.66

2 分析結果

上記の方法により分析した結果を表IIIに示す。

燐礫石の枸溶性はその肥効と密接な関係があるため⁽¹⁾、枸溶率の大小は燐礫石中燐酸含有量の大小と同様その価値評価に大きな関係がある。表IIIに見る如く、No. 2, No. 6, 等は特に枸溶率が高いがNo. 3, No. 17, No. 18 等は特に枸溶率が低い、これは燐酸三石灰と燐酸鐵礬土の枸橼酸に対する溶解度の相違によるものと考えられる。

§ 第二章 琉球諸島産燐礫石中亜鉛及銅の含有量について

亜鉛及銅は生物質と非常に密接な関連のある元素であるが、生物の排泄物或は死体が長年月堆積腐朽して生成したと考えられる琉球諸島の燐礫石とこれ等の元素との間の何等かの関連を見出すことは地球化学的に興味のある事であり、又海洋性燐酸塩堆積物中には特に亜鉛が通常異常な濃度で含まれる⁽²⁾、という事などと関連してこれを明らかにする事は琉球諸島産の燐礫石の本質を明かにする上に意義のある事であると考えるので、次の方法により分析を行い興味ある事を見出したので、次はこれについて記す。

I 分析方法

亜鉛: E. B. Sandell のヂチゾン抽出法⁽³⁾により次の如く行つた。前に処理した試料液の一定量を取り10%クエン酸ソーダ液を加えアンモニアでpHを約8~8.5に調節し、0.01%ヂチゾンの四塩化炭素濃液にて抽出を行い、抽出液を分離して、更に0.02N塩酸にて洗滌し、ZnとCuを分離し、この塩酸層は定容フラスコに入れ、これより一定量を探り醋酸緩衝溶液、チオ硫酸ナトリウム液を加え、0.001%ヂチゾン溶液により発色せしめ光電管比色計により500mμのフィルターを用いて定量を行つた。

銅: 上記の Zn を分離したチチゾンの四塩化炭素層を E. B. Sandell の方法に従⁽⁵⁾つて四塩化炭素を蒸發乾涸せしめ過塩素酸と濃硫酸で加熱してチチゾンを分解せしめメチルオレンジを滴加してアンモニア水で中和し 6 N 硫酸で弱酸性となし定容フラスコに入れこれより一定量を取り出し 0.001% チチゾンの四塩化炭素溶液を加えよく振盪して發色せしめ、光電管比色計で 500m μ のフィルターを用い定量を行つた。

II 分析結果

分析結果を表 IV と表 V に示す。

Table IV
Contents of zinc in the phosphate rocks produced in the RYUKYU ISLANDS.

Sample	Sample wt. (mg)	Zn (γ)	Content (%)
No. 1-A	0.57	4.0	0.701
No. 1-B	1.25	3.0	0.240
No. 2	0.52	1.7	0.327
No. 5	3.38	4.8	0.141 (A) グループ
No. 6-A	1.41	3.7	0.262
No. 6-B	0.29	2.0	0.682
No. 8	0.92	3.0	0.325
No. 11	0.60	3.5	0.578
No. 12	0.62	2.5	0.401
No. 15	0.52	3.3	0.625
No. 20	1.51	4.5	0.298
No. 0-A	13.87	2.7	0.019

No. 3	8.19	4.5	0.055
No. 17-5	12.00	1.7	0.014
No. 17-6	13.08	3.2	0.024 (B) グループ
No. 17-7	14.27	3.8	0.026
No. 17-10	7.24	2.1	0.029
No. 21-4	5.38	1.6	0.029

No. 18	12.36	2.2	0.017 (C) グループ
ガフサ燐礦	7.08	2.1	0.029 参考

Table V
Contents of copper in the phosphate rocks produced in the RYUKYU ISLANDS.

Sample	Sample wt. (mg)	Cu (γ)	Content (%)
No. 1-A	2.14	1.7	0.079
No. 1-B	7.83	4.1	0.052
No. 2	3.90	1.2	0.031
No. 5	4.23	2.0	0.047 (A) グループ
No. 6-A	14.11	1.6	0.011
No. 6-B	7.33	2.8	0.038
No. 8	4.61	1.5	0.032
No. 11	3.03	0.9	0.029

Sample	Sample wt. (mg)	Cu (γ)	Content (%)
No. 12	3.11	0.6	0.019
No. 15	2.64	0.5	0.018
No. 20	3.03	0.4	0.013
No. 0-A	28.35	4.3	0.015

No. 3	15.36	2.5	0.016
No. 17-5	15.37	2.8	0.018
No. 17-6	13.08	0.5	0.003 (B) グループ
No. 17-7	14.27	0.8	0.005
No. 17-10	9.06	1.2	0.013
No. 21-4	26.94	0.5	0.001

No. 18	15.43	0.9	0.006 (C) グループ

ガフサ燐礫	13.26	0.4	0.003 参考




III 分析結果に対する考察








産出地の状況と亜鉛及銅含量との関係

この関係を明らかにするために次に分析表と産出地の写真とを表VIに示す。

Table VI

The relation between zinc & copper contents and location of the phosphate rocks produced in the RYUKYU ISLANDS.

Production		Sample	Zn(%)	Cu(%)
MIYAKO JIMA TAIRA CITY MASUPARI		No. 1-A	0.701	0.079
		No. 1-B	0.240	0.052
MIYAKO JIMA TAIRA CITY KUMADAKI		No. 2	0.327	0.030
MIYAKO JIMA GUSUKUBE CHIO SADEFUNI		No. 5	0.141	0.047

Production		Sample	Zn(%)	Cu(%)
MIYAKO JIMA GUSUKUBE CHIO FUKASUKU		No. 6—A	0.262	0.011
		No. 6—B	0.682	0.038
MIYAKO JIMA GUSUKUBE CHIO ARAGUSUKU		No. 8	0.325	0.032
OSHIMA GUN YORON JIMA OIGUSUKU		No. 11	0.578	0.029
OSHIMA GUN OKINO ERABU JIMA YAKOMO		No. 12	0.401	0.019
YAYEYAMA GUN HATERUMA JIMA		No. 15	0.625	0.018
MIYAKOJIMA TAKAYAMA		No. 20	0.298	0.013
MIYAKO JIMA SHIMOJI CHIO YUNAPA MAEYAMA		No. 0—A	0.019	0.015
<hr/>				
MIYAKO JIMA TAIRA CITY ONUYAMA	石灰洞中	No. 3	0.055	0.016
KUME JIMA GUSHIKAWA SON YAJIYAGAMA	石灰洞中	No. 17—5	0.014	0.018
	"	No. 17—6	0.024	0.003

Production		Sample	Zn(%)	Cu(%)
KUME JIMA GUSHIKAWA SON YAJIYAGAMA	石灰洞中	No. 17—7	0.026	0.005
	”	No. 17—10	0.029	0.013
OKINAWA SHIMAJIRI GUN TAMAGUSUKU MURA	石灰洞中	No. 21—4	0.029	0.001
.....		
OKINAWA KITADAITO JIMA		No. 18	0.017	0.006
AFURIKA GAFUSA		No. 25	0.029	0.003

表VIに見る如く、先に分けた分類によるグループと全く同様に産出地の状況と亜鉛及銅の含有量についてもこの三つのグループをその儘あてはめる事が出来る。即ちAグループには亜鉛が0.14~0.70%程度も含まれ微量成分にしては大きすぎるほど異常な濃度で含まれている。然しAグループの燐礦石でありながら、以上の規則性より外れて居るものがあるがこれは特殊な条件を持つて居る。即ちNo. 1—B, No. 5, No. 0—A, は亜鉛含有量が少い。これはNo. 1—B, NO. 5, は鐵礬土珪酸が非常に多く、反對に石灰が少い。又No. 0—Aは石灰が多く、灼熱減量も多くて燐酸分が少くなつて居る。これは炭酸石灰が主成分であるためと考えられる。

(B) グループに屬するものは亜鉛が0.01~0.05%で(A)グループに比較して非常に含有量が少い。(C)グループも(B)グループ同様亜鉛の含有量は少くない。銅の含有量についても同様にAグループは0.01~0.07%で亜鉛の約10分の1程度で(B)グループは(A)グループに比較して少く0.01~0.001%程度で(C)グループではさらに少く0.005%程度となつて居る。Aグループの燐礦は産出地の地形が海岸に面した小高い丘である条件から判断して海鳥に關係の深いことが想像出来、又亜鉛を異状に多く含んでいることは地球化學的にみて生物圏に燐と亜鉛が特に濃縮され⁽⁷⁾⁽⁶⁾ていることと關連して、この燐礦石が生物と密接な關係にあることが明らかであるが然し(B)グループも(C)グループも同様に生物と關連の深い燐礦石であるに拘らずこれには亜鉛が少いと言う事實と對比して非常に興味深い問題である。この事について次の理由が考えられる。

先づ最初に海産動物類中特に亜鉛の含有量の多い動物⁽⁸⁾がある事から海鳥類の食性に原因のある事。第二に(B)(C)グループとも燐酸鐵礬土礦であるが(A)は燐酸三石灰が主成分でありこれが亜鉛の濃縮に關連の深いこと。即ち燐酸石灰のpHは燐酸鐵礬土より大きく、又イオンポテンシャルが亜鉛はカルシウムより大きいが鐵やアルミニウムよりは小さい事など。第三に(B)(C)等に比較して燐礦生成當時の風化の條件が異つていたのでないかと言う事、即ち(B)は石灰洞中で直接風雨より保護を受けていた事と(C)は埋藏量が多量であり(A)はポケット産出であるとの相違から生成條件に相違のある事などが考えられるからである。(B)グループは亜鉛も銅も少く、鐵礬土、珪酸分多く石灰分が少いことは石灰洞中の蝙蝠糞の變化して出来たため、次章に説明する如く、蝙蝠糞中に鐵礬土珪酸分多く糞が堆積腐朽していくに従つて、石灰、銅、亜鉛は、可溶性となり溶出する傾向があるためと、風化の條件が石灰洞中で行はれるため(A)グループと全く異なるためと考えられるからである。(C)グループ即ち北大東島産燐礦に關しては埋藏量が特に多い事は生成條件に何か(A)(B)と比較して相違しているという事が考えられ、又燐酸鐵礬土が主成分であるとの二つの理由からZnとCuの含有量にも相違が來たものと考えられる。

Table VII
The relation between zinc and other components in the phosphate rocks.

Sample	Production	SiO ₂	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃	CaO	Zn	Cu
No. 1-A	MIYAKO JIMA MASUPARI	6.22	30.21	4.31	39.75	0.701	0.079
No. 1-B	MIYAKO JIMA MASUPARI	21.12	21.70	18.51	22.41	0.240	0.052
No. 2	MIYAKO JIMA KUMADAKI	1.22	35.27	2.27	47.47	0.327	0.030
No. 5	MIYAKO JIMA SADEFUNE	19.50	25.40	10.95	31.85	0.141	0.047
No. 6-A	MIYAKO JIMA FUKASUKU	1.10	34.85	2.25	48.82	0.262	0.011
No. 6-B	MIYAKO JIMA FUKASUKU	8.42	29.75	6.75	39.62	0.682	0.038
No. 8	MIYAKO JIMA ARAGUSUKU	7.16	29.99	1.99	41.92	0.325	0.032
No. 11-A	YORON JIMA OIGUSUKU	7.16	31.03	4.24	44.90	0.578	0.029
No. 12-F	OKINOERABU JIMA YAKOMO	1.97	34.60	3.89	44.87	0.401	0.019
No. 15	HATERUMA JIMA	3.40	21.23	4.38	43.36	0.625	0.018
No. 20	MIYAKO JIMA TAKAYAMA	2.25	32.39	0.95	42.34	0.298	0.013
No. 0-A	MIYAKO JIMA YUNAPA MAEYAMA	1.15	13.83	3.31	50.02	0.019	0.015

IV 琉球諸島産燐礦中亜鉛と他の各成分との關係

亜鉛の含有量と他の成分との關係を明らかにするため (A) グループについて表VIIを示す。

1 燐礦石中亜鉛と鐵礬土との關係

圖2に示す如く前記(A)の條件を満足する燐礦石に於ては鐵礬土の含有量の増加に従つて亜鉛の含有量も増加する傾向にある。この傾向は亜鉛は鐵礬土と同様風化に依り溶解せず残存する傾向にあると云う事或は燐礦石が古くなるにつれて可溶性の亜鉛化合物を燐礦石が捕足して沈澱濃縮する傾向にあると云うことにより説明される。然し鐵礬土が異常に多い燐礦石については以上の關係が成立し

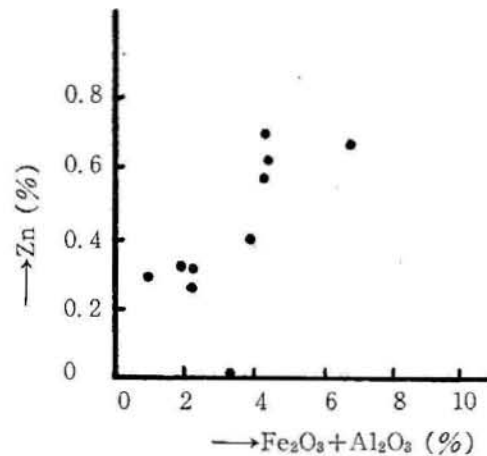


Fig. 2. The relation between zinc and iron & aluminium oxide in the phosphate rocks.

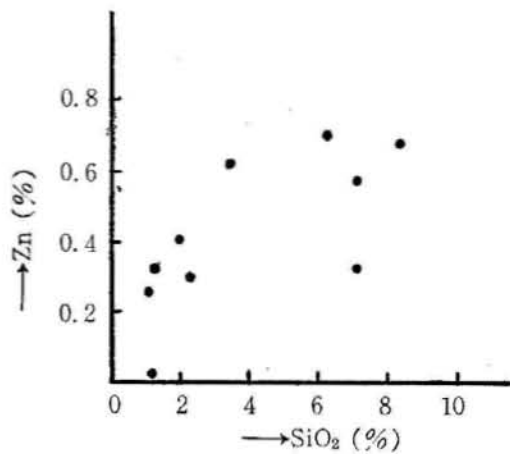


Fig. 3. The relation between zinc and silicate in the phosphate rocks.

ない。No. 5, No. 1-Bがこれを示している。

2 燐礦石中亜鉛と無水珪酸との關係

圖3に示す如く (A) 條件を満足する燐礦石中珪酸分と亜鉛の含有量との間には珪酸分の増加に従つて亜鉛も増加する傾向にある。この傾向も鐵礬土の場合と同様珪酸と亜鉛はとくに風化作用により溶解し難く、又燐礦石が風化して古くなるにつれて可溶性亜鉛化合物を捕捉して濃縮する傾向にあると考えることにより説明さ

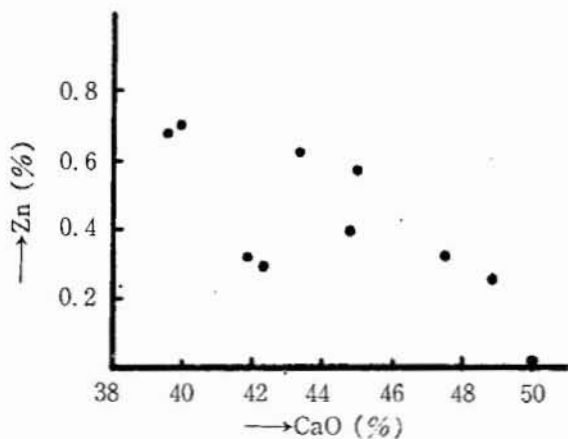


Fig. 4. The relation between Zn and CaO.

V 燐礦石中銅の含有量について

何れの燐礦石に於ても銅の含有量は亜鉛の含有量に比較して少くなつてゐる。(A)グループでは他のグループの燐礦石より銅の含有量は多いが0.01~0.07%, (B)グループでは0.01~0.01%の範囲で亜鉛含有量の10分の1程度である。銅がこの様に含有量が少い理由については次の蝙蝠糞の變化との銅の舉動について検討する事により或程度明らかにすることが出来ると考える。

§ 第三章 琉球諸島産蝙蝠糞(バットグアノ)中の銅及亜鉛について

分光分析の結果蝙蝠糞中に銅が含まれている事を見出したのでチチゾン法により定量を行つたところ異状に銅の含有率が大きいので、宮古島、久米島、沖縄玉城村の三ヶ所より試料を集めさらに精密に調査したところ興味ある事を見出したので次にこれについてのべる。

I 試料

最も代表的な試料と思はれるところを選び堆積層を約10cm程度づつに區分して上層、中層、下層と分け各々番號順にした。採集した試料は當初は茶褐色の泥狀物でこれを約拾數日風乾して後粉碎した。風乾試料を600~800°Cの電氣爐中で有機成分が完全に分解除去する迄灼熱灰化し、灰色或は赤褐色の粉末となしこれを試料とした。

II 分析方法

水分及び灼熱減量：風乾試料を電氣爐中で灼熱灰化せしめ、その減量を水分と灼熱減量としたこれは勿論附着水分、有機成分、其他揮發性成分も皆これに含まれる。

無水珪酸：灰分を王水處理して不溶性部分をもつてSiO₂とした。

燐酸、鐵礬土、石灰：王水處理した溶液について前に記した方法によつて分析した。

鉛、亜鉛、チチゾン抽出法により銅及び亜鉛を分離し稀塩酸で亜鉛を洗滌分離してチチゾン法によつて比色定量した。

III 分析結果

上記の方法によつて分析した結果を表Vに示す。

れる。然しこの場合も鐵礬土と同様珪酸分の異常に多い燐礦石については以上の關係は成立しない。

3 燐礦石中亜鉛と石灰との關係

圖4により明らかな様に石灰と亜鉛との關係は鐵礬土、珪酸分とは反對に石灰の含有量が少くなるほど亜鉛は含有量が多くなつて居りこれは石灰分は風化により溶解し易い傾向にあり燐礦化が進むにつれて石灰分は溶出するが亜鉛は残留する傾向にある。或は更に捕捉沈澱増加する傾向にあると考えることにより説明される。

Table VIII

The relation between copper & zinc contents and other components in the bat-guano produced in the RYUKYU ISLANDS.

Sample	Production	Moisture Ig. loss	In ash SiO ₂	Fe ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CaO	Cu	Zn
		%	%	%	%	%	%	%
No. 9—1	MIYAKO JIMA GUSUKUBE CHIO FUKUMINE (in calcium cave)	75.78	48.72	28.95	11.06	4.96	1.220	0.347
No. 9—2	MIYAKO JIMA GUSUKUBE CHIO FUKUMINE (in calcium cave)	85.16	43.56	26.63	11.32	10.04	1.285	0.555
No. 9—3	MIYAKO JIMA GUSUKUBE CHIO FUKUMINE (in calcium cave)	47.61	17.78	41.22	34.30	0.67	0.508	0.150
No. 17—1	KUME JIMA GUSHIKAWA MURA YAJIYAGAMA (in calcium cave)	54.02	30.06	22.63	34.09	1.96	0.306	0.037
No. 17—2	KUME JIMA GUSHIKAWA MURA YAJIYAGAMA (in calcium cave)	60.91	29.06	26.26	30.70	3.17	0.612	0.104
No. 17—3	KUME JIMA GUSHIKAWA MURA YAJIYAGAMA (in calcium cave)	41.35	39.27	26.54	24.40	0.92	0.388	0.064
No. 17—4	KUME JIMA GUSHIKAWA MURA YAJIYAGAMA (in calcium cave)	23.74	22.17	30.41	37.94	0.10	0.032	0.025
No. 21—1	OKINAWA TAMAGUSUKU MURA (in calcium cave)	88.64	53.93	24.51	9.12	6.58	0.493	0.216
No. 21—2	OKINAWA TAMAGUSUKU MURA (in calcium cave)	75.18	55.41	17.96	11.77	4.41	0.653	0.265
No. 21—3	OKINAWA TAMAGUSUKU MURA (in calcium cave)	78.61	63.44	19.01	4.54	5.07	0.863	0.095
No. 19	MIYAKO JIMA TAIRA CITY NISHIBARU (in calcium cave)	82.95	11.52	0.87	18.67	28.35	0.082	0.041

IV 分析結果に対する考察

1 琉球諸島産蝙蝠糞中水分と灼熱減量の變化

風乾試料を電気爐中で600~800°Cに灰化する時の減量は水分の外に有機成分(C, H, O, N)が主体となつたものと考えられる。圖5で明らかな様に有機成分は堆積層の上層より下層に移つて行くに従つて、一應途中で増加して後急激に減少していることがわかる。

これは蝙蝠糞中の有機成分はその糞が腐朽して分解すると可溶性のコロイド状有機成分と變りこれが上層より浸透した水とともに中間層即ち表面より10~20cmの層に移行したため中間層が最上層

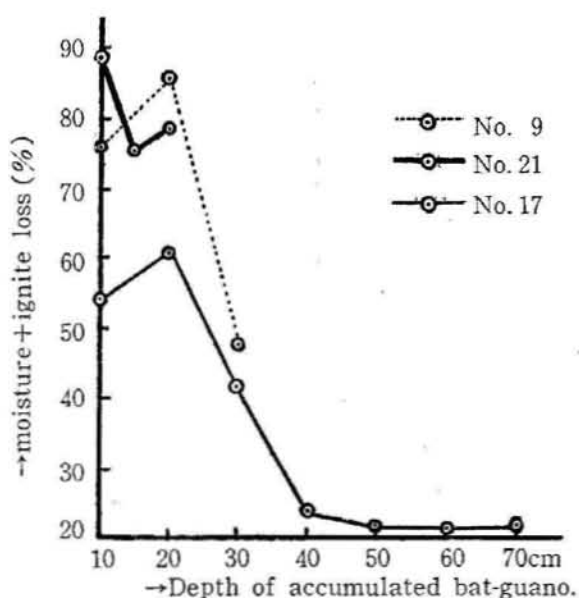


Fig. 5. Variation of moisture & ign. loss in the accumulated bat-guano.

部より灼熱減量が多くなつたと考えられる。そしてこの可溶性の有機成分はこの層で分解して水によく溶解する成分と變つて流出してしまふため下層即ち 30cm 以下の層では灼熱減量が中上層に比較して小さくなつてゐるものと考えられる。圖中 No. 17 の 1~4 迄はグァノで色も黒褐色を呈する、5~10 迄は黄褐色~白色でグァノが、磷礦化したものであることは灼熱減量も物語つてゐる。No. 9~3, No. 17~4 は表面より 30cm~40cm の層でここで殆んどグァノは分解しつくすものと見られる。

2 琉球諸島に産する蝙蝠糞中の銅含有量の變化

圖 6 で明らかな様に蝙蝠糞堆積層中銅の舉動は前に説明した灼熱減量即ち有機成分の變化と全く同一である。即ち上層よりも中間層に銅は濃縮され

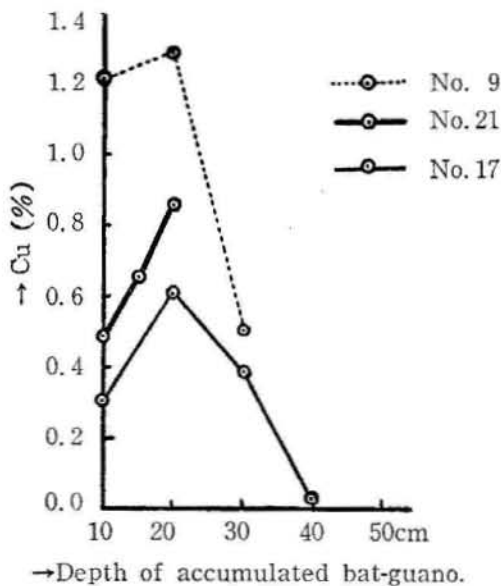


Fig. 6. Behavior of copper in accumulated bat-guano.

それが下層に移ると急激に減少していることがわかる。これは蝙蝠糞中の銅は上層では、蛋白質の如き巨大な分子中に結合して含まれてゐたものが、古くなるに従つて腐朽分解し割合分子量の小さい膠質分子程度にかわりこれが水と共に中間層に移行し、ここで濃縮された状態となつたため銅が特に多くなつてゐると考えられる。そしてさらに有機成分が分解するに及んで可溶性の分子状態の有機銅錯塩として全く水に溶解し去るため下層即ち 30cm~40cm 程度の深さの層に於ては銅が急激に減少するのではないかと考えられる。即ち前項でのべた様にやはり表面より 30cm~40cm の層に於て蝙蝠糞は分解しつくしこれと同時に銅は可溶性の有機銅錯塩として溶解し流出するものと考えられる。又蝙蝠糞堆積物中この様に多量の銅を含有することは興味ある事でありこれは蝙蝠の常食とする昆虫類がその生体内に生命を維持するためヘモシアン其他の成分として銅をふくみこれが糞中に排泄され、堆積中に濃縮されるからと考えられる。

3 蝙蝠糞中亜鉛含有量の變化

圖 7 で明らかな様に蝙蝠糞堆積層中の亜鉛の舉動は銅のそれとよく似てゐるが亜鉛は銅より含有量が少い。亜鉛は銅が殆んど溶解し流出する表面下 30cm~40cm の下層で銅と同様溶解する傾向があるが、この層以下の層では一應可溶性の亜鉛が、磷礦化が進むにつれてこれに捕捉される傾向がみられる。即ち No. 17~5, 6, 7, 10 と下層に移るに従つて亜鉛が濃縮されているからである。これは前にのべた亜鉛は鐵礬土、珪酸と同様風化作用により溶解し難くなるためかと考えられるが、磷酸三石灰の含む亜鉛ほどに含量が多くならない事は磷酸鐵礬土が亜鉛を捕捉する力が弱いためであらう。この事に関し

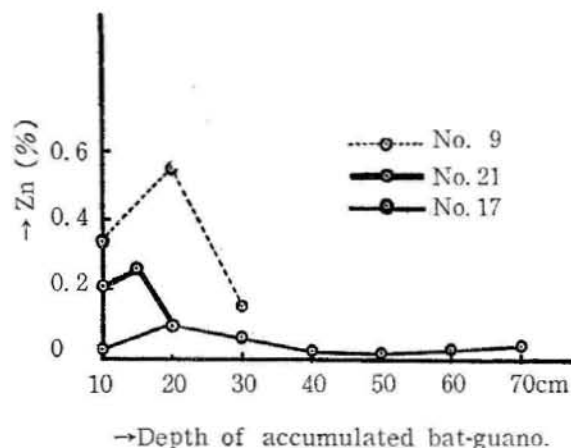


Fig. 7. Behavior of zinc in accumulated bat-guano.

てはさらに実験を行つて検討中である。

4 蝙蝠糞中石灰分の變化

圖8で見る如く石灰もやはり有機成分, 銅, 等と同様グァノが腐朽分解が進むにつれて, 可溶性となり, 中間層で有機成分とともに一應濃縮されそして分解が進むにつれて溶解し去るために少くなつたものと考えられる. No. 19は試料が最も新鮮で水氣が周圍になく比較的乾燥した場所で然も少量しかなかつたところから採集した試料である.

5 蝙蝠糞中鐵礬土含有量の變化

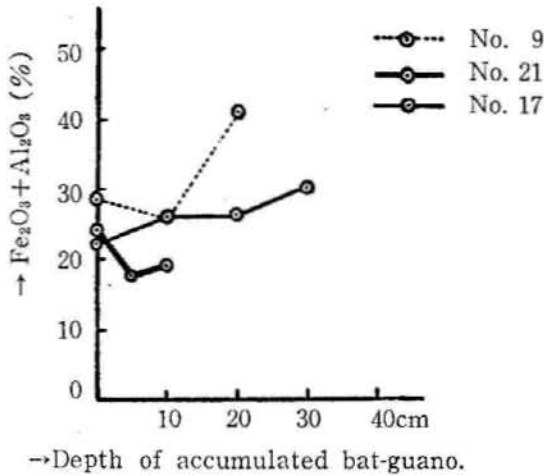


Fig. 9. Behavior of iron & aluminium in accumulated bat-guano.

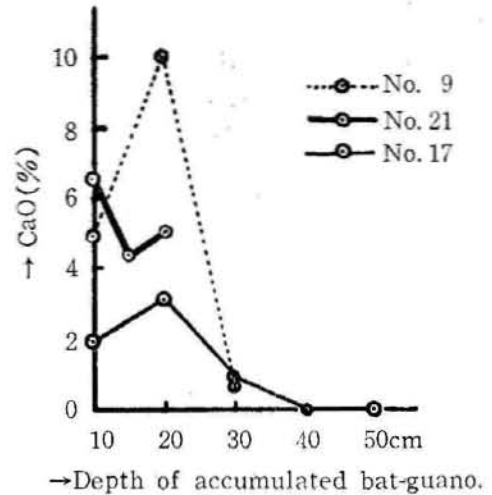


Fig. 8. Behavior of calcium in accumulated bat-guano.

圖9に見る如く鐵礬土の含量の變化はこれ迄の諸要素と全くその傾向を異にしている. 即ち鐵礬土は糞の分解が進むに従つて益々その濃度が増加している. これは鐵礬土は糞が分解しても水に不溶性のものとして残存する傾向があるためと考えることによつて説明される. 即ち前に磷礦石中鐵礬土が風化により溶解せず残存する傾向があると述べたが, ここでもその傾向が明らかに示されている. この事實は石灰洞中に産する磷礦石が殆んど磷酸鐵礬土礦である事の裏付けとなるものと考えられる.

§ 總 括

1. 琉球諸島に産する磷礦石品質と産地別により分類し磷酸三石灰を主成分としたものと磷酸鐵礬土を主成分とした磷礦石があることを述べ, 磷酸三石灰を主成分としたものは海岸近くの海の展望の出来る小高い丘の上にポケット状に産出すること, 磷酸鐵礬土を主成分としたものには石灰洞中で蝙蝠糞が變化して出来たものと, 北大東島に産するものの二つの産出状況を別にするもののあることを述べた.

2. これら磷礦石の理化學的性質の一部を知るため磷礦石の比重や拘溶性も調べた.

3. 琉球諸島に産する磷礦石中の亞鉛の含有量を調べ磷酸三石灰を主成分とし産出地の條件が海岸近くの小高い丘の所では皆亞鉛を異常な濃度で含有していることを明らかにし, 亞鉛の含有量が鐵礬土, 珪酸の含有量に比例し石灰含有量に反比例する傾向にある事. これは風化作用により亞鉛が鐵礬土, 珪酸と同様不溶性で残留するか或は捕捉濃縮される傾向にあることを述べた.

4. 琉球諸島に産する蝙蝠糞中に相當量の銅を含んでいる事を明らかにし, その銅の變化について堆積層の断面を調べ銅は蝙蝠糞が分解するにつれて可溶性となり, 中間層即ち表面より10cm~20cmの間で濃縮されて下層即ち30cm~40cm以下の層では殆んど分解して銅は可溶性の

醋塩として流出する事。それで銅は磷酸礬土礫中に入つて來ない事を確めた。

5. 亞鉛も石灰も銅と同様に糞中の有機物の分解により皆一應流出する傾向にあることを述べた。又亞鉛は磷酸鐵礬土礫が古くなるにつれて稍これに捕捉される傾向にある事を述べ、磷酸三石灰中の亞鉛の含量が風化作用により流出し難い傾向にあることと一致する傾向にあるが検討中なることを述べた。

6. 琉球諸島の石灰洞中で磷酸鐵礬土礫が生成されるのは糞の分解につれて鐵礬土は増々殘存する傾向が強いためであることを述べた。

参 考 文 献

- (1) 南 禮藏：磷礫粉の肥効に関する研究，東京農大農學輯報，第二卷，第三號 (1951)。
- (2) プリアン，メースン．半谷高久：地球化學概論，P. 181 (1950)。
- (3) Colorimetric Determination of Trace of Metal (E. B. Sandell), P. 621 (1950)。
- (4) Colorimetric Determination of Trace of Metal (E. B. Sandell), P. 303—315 (1950)。
- (5) 岩崎岩次：地球化學概説，P. 115—116 (1953)。
- (6) プリアン，メースン．半谷：地球化學概論，P. 207 (1950)。
- (7) 岩崎岩次：地球化學概説，P. 114 (1953)。