

# 琉球大学学術リポジトリ

## 琉球諸島に産する名種石灰岩の比較

メタデータ	言語: 出版者: 琉球大学文理学部 公開日: 2012-02-03 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	<a href="http://hdl.handle.net/20.500.12000/23027">http://hdl.handle.net/20.500.12000/23027</a>

# 琉球諸島に産する各種石灰岩の比較

兼 島 清

## Studies on the Various Kinds of the Limestones in the Ryukyu Islands

Kiyoshi KANESHIMA

### Summary

The various limestones in the Ryukyu Islands were classified according to the formation circumstances of limestones into four groups, which are hard limestone, soft limestone, crystallized limestone, and coral. The physical and chemical characters of the various kinds of the limestone in the Ryukyu Islands were studied for the purpose of clarifying the original nature of a limestone. The major and minor components of the limestones, such as calcium, magnesium, iron, aluminum, silica, phosphorus, manganese, sulfate, chlorine, and sodium, were analyzed, and also the specific gravity and particle size of the limestones were measured. The following results were obtained:

1. The contents of silica, iron, aluminum, and phosphorus in the various limestones decrease in the following sequence: hard limestone, soft limestone, crystallized limestone, coral.

2. There is a positive correlation between the amounts of iron+aluminum and silica in the three kinds of the limestones. The facts shown above suggest that these limestones contain much more iron aluminum silicate impurities than the coral does.

3. The difference of the magnesium contents between hard limestone and soft limestone can not be distinguished, Nevertheless, hard limestone contains more amounts of magnesium than crystallized limestone does.

4. The manganese contents of the limestones decrease in the following sequence: Hard limestone, crystallized limestone, coral. There is no difference of the manganese contents between hard limestone and soft limestone. There is a positive relationship between the amounts of manganese and iron+aluminum in the limestones.

5. The sulfate contents of the limestones decrease in the following sequence: coral, soft limestone, hard limestone, crystallized limestone. The sulfate contents of the coral is 0.57 % on the average.

6. The chlorine contents of the various limestones vary from 0.0022 to 0.037%, and decrease in the following sequence: coral, soft limestone, hard limestone, crystallized limestone.

7. The sodium contents of the limestones vary from 0.005 to 0.33% and decrease in the following sequence: coral, soft limestone, hard limestone, crystallized limestone

There is a positive relationship between the contents of sodium and chlorine in the limestones. There is no positive correlation between the amounts of chlorine and sulfate in the limestones. The facts shown above suggest that the chlorine enter as sodium chloride in the limestones.

8. The specific gravity of the various limestones vary from 2.35 to 2.80 and decrease in the following sequence: coral, crystallized limestone, hard limestone, soft limestone.

9. The results of X-ray diffraction methods indicate that the three kinds of the limestones consist of calcite structure, and the coral consists of aragonite or calcite structures.

## 1. 緒 言

琉球諸島には隆起サンゴ礁で出来た島が多く、造礁サンゴや、サンゴの化石を多く含む琉球石灰岩や、また古生代の結晶質石灰岩など各種の石灰岩に恵まれている。

これらの石灰岩で粉質の琉球石灰岩は沖縄本島の主として中南部や宮古島や石垣島など各地に多く埋蔵され道路の舗装用として島内は勿論本土にも輸出されている。また沖縄本島中南部や宮古島の高台には硬質の琉球石灰岩を産し、これはトラバーチンあるいは建築用パラス材として建築に多く使用されている。また沖縄本島北部の本部半島や辺土には古生代の結晶質石灰岩を産し、これはセメント工業の原料として、また道路舗装用アスファルト混入材料として多量に使用されている。これらの石灰岩は資源の少ない沖縄に於ては貴重な資源であり、その高度の利用は沖縄にとって経済的に大事な問題である。

またこれら時代や成因を異にする各種石灰岩をくわしく調べ記述し、或は比較検討することは炭酸カルシウムの地球化学を知るのに色々と興味ある示唆を与えるとともに、沖縄の生い立ちを知ることに通ずることで非常に意義があると考えられる。

琉球諸島に産する石灰岩には本島北部の本部半島の古生代の結晶質石灰岩のほかに隆起サンゴ礁から生成された、半沢(1)によって命名されている琉球石灰岩が多量にあるが、これは最近米国の地質学者 Mac Neil (2)によって第3紀のものと第4紀のものに分類され、第3紀のものを那覇石灰岩とし第4紀のものを読谷石灰岩とさらに新しいものを牧港石灰岩に分類している。

著者はこれらの石灰岩について色々と深い興味を持ちこれを記述し地球化学的な検討を加えるため沖縄本島全域にわたって130種ほどの試料を集め上記の分類に従って分類し検討するとともにさらに琉球石灰岩はこれを硬質と粉質に分類して結晶質石灰岩や造礁サンゴ等とも比較し色々と考察を行った。

試料の採集にあたっては、外部からの汚染を出来るだけ受けてない試料が得られることや、堆積量が多量で利用に都合の良いところである碎石所を対象にして試料の採集を行った。試料は風乾後粉碎し、主成分のカルシウム (CaO)、マグネシウム (MgO)、鉄分 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、アルミニウム (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、6N塩酸不溶物 (SiO<sub>2</sub>) 等をまた微量成分として、リン (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、マンガン (Mn)、硫酸根 (SO<sub>4</sub>)、塩素 (Cl)、およびナトリウム (Na) を分析した。また物理的諸性質を知るため比重を測定し、粒子の大きさを求めるためステアリン酸吸着法によって粒子径を求めた。またX線回析法で構造をしらべた。琉球石灰岩の中にドロマイトを含むものがあるのでこれらのごとについて報告する。

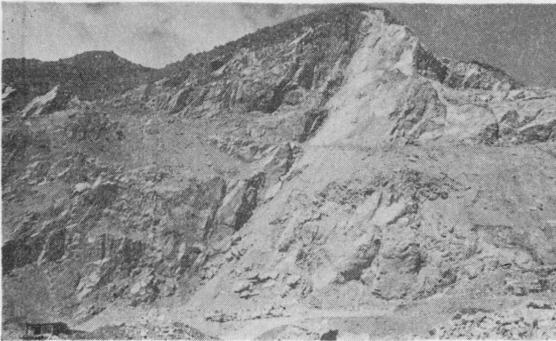
## 2. 石灰岩の分類

琉球諸島には沖縄本島本部半島に古生代の結晶質石灰岩とサンゴ礁から生成された琉球石灰岩等を産するが、琉球石灰岩はこれをさらに細分して、那覇石灰岩、読谷石灰岩と牧港石灰岩に分類している。これをいくらか説明し、集めた試料を分類すると次のようなものである。

### 2-1 古生代結晶質石灰岩

古生代のもので変成作用を受けており主として沖縄本島の本部半島に広く分布し、国頭の辺土、喜如何にも産する。緻密に結晶した硬質の石灰岩で色は黒色から灰白色が多く、なかには褐色を呈するものもある。産出は図1に示すように大規模で現在屋部村安和ではこれを利用してセメント工場が建設されている。

道路舗装用アスファルトに混入するバラスや、コンクリート用バラスとしても大きな需要があり、このため砕石所も数多い、重要な資源である。これに属するものは No. 40, 41, 42, 43, 50, 53, 54, 55, および56等で23種である。図1にその産出状況を示す。



1-1



1-2

Fig. 1. Crystallized limestone at Shiokawa in Motobu Peninsula

### 2-2 那覇石灰岩

琉球石灰岩の一部で那覇港南岸に産することからこの名がつけられたという(2)。第3紀鮮新世のもので海岸線の高さから600フィートの高さのところまでに分布し、200フィートの高さに多く産する。沖縄の中南部地域に広く分布し、硬質から軟質のものまであり、色は白色か



2-1 Shuri Nishimori



2-2 Machinato

Fig. 2. Naha limestone exposed on Shuri and Machinato

ら淡黄褐或は褐色のものもある。質は均一でなく色々な不純物を多く含むのが特徴で、サンゴ礁がその生成のもとであり、図2に見るように層状をなして堆積し、露出面は硬く結晶している場合が多い。これに属するものは No. 1, 2, 3, 4, 6, 7, 16, 17, 18, 20, 21, 24, 25, 26, 27, 34, 35, 36, 38, 46-2, 48, 等68試料である。図2に那覇市首里西森と牧港部落南側の堆積状況を示す。

### 2-3 読谷石灰岩

第4紀氷河期のもので一般に質が粗く硬く固ることが少なく多孔質であり軟質のものが多い、堆積は図3に示すように均質で大規模で最も厚いところで200フィートにも達する。読谷楚辺附近に最も代表的な産地があり、南部にも広く分布する。これに属するものは No. 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 30, 31, 32, 33, 44, 46-1, 47等33試料である。図3に読谷村楚辺と座喜味の採石所の堆積状況を示す。



3-1



3-2

Fig. 3. Yomitan limestone at Yomitan Son Sobe

### 2-4 牧港石灰岩

第4紀氷河期の後期のもので、沖縄で俗に粟石と称して居り、牧港の海岸に産することからこの名が出たという(2)、玉城村港川に最も大規模な堆積層が見られ粟粒のような粒状のサンゴが粗に固結して堆積したも



4-1



4-2

Fig. 4. Machinato limestone at Minatogawa

ので100フィートの厚みに達する。図4のように均一に堆積され建築材料として用いられる。No. 5の4試料がこれに属する。

### 2-5 造礁サンゴ

いわゆるリーフと称せられるまだ生きたサンゴ石灰岩で、沖縄の近海特に慶良間近海、勝連半島近海で海底より採取され、焼いて生石灰を造るのに使はれる。

## 3. 実験の部

### 分析方法

主成分や微量成分について次の方法によって分析を行った。

#### 3-1 6 N塩酸不溶解残渣 ( $\text{SiO}_2$ )

試料1 gを取り6 N塩酸で処理し、蒸発乾涸せしめ、再び塩酸少量を加え加熱し不溶解部分を口別して洗滌し口液は次の各成分の分析試料とし、残渣は乾燥強熱して秤量し不溶解残渣とした。

#### 3-2 カルシウムおよびマグネシウム ( $\text{CaO}$ と $\text{MgO}$ )

上記の口液の一定量を取りハイドロオキシルアミンと青化カリを加え、さらにトリエタノールアミンを加えて鉄やアルミニウムを遮蔽し塩化アンモニウムとアンモニア水の緩衝溶液を加えPHを10としEBTを持示薬として0.05M. E. D. T. A. で滴定して  $\text{MgO} + \text{CaO}$  の含量を求め、次に別に前記の試料溶液を一定量取りこれにトリエタノールアミンを加え8 N水酸化カリ溶液を加えPHを12となし、これにドータイトNN粉末指示薬を加え、0.05MのE. D. T. Aで滴定し、CaOの量を求め前記の含量から差引いてMgOの量を求めた。

#### 3-3 鉄分 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

前記の試料溶液の一定量を取り、20%酢酸ナトリウム溶液を加え中和し、3 N塩酸でPHを1.7~2.8に調節し、バリアミンブルーB持示薬を加え0.01M. E. D. T. A. で持示薬の青紫色が無色となるまで滴定した。

#### 3-4 アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

前記の試料溶液の一定量を取り酢酸アンモニウムを加え、アンモニア水で中和し酢酸を加えてPHを3に調節し、Cu-PANの指示薬を加え加熱後、0.01M, E. D. T. Aで赤紫色の指示薬が黄色になるまで滴定して  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  の含量を求め、前記の鉄の滴定値を差引いて  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の量を求めた。

#### 3-5 リン酸 ( $\text{P}_2\text{O}_5$ )

前記の試料溶液の一定量を取り、モリブデン酸アンモニウム液の硫酸酸性溶液を加え、後塩化第一錫溶液を加えてモリブデン青を生ぜしめ650m $\mu$ の波長のフィルターを用い光電比色計で吸光度を測定した。

#### 3-6 マンガン (Mn)

試料1 gを取り過塩素酸で処理して不溶解分を口別し、口液に硝酸銀の少量の過硫酸アンモ

ニウの結晶を加え加熱発色せしめ、一定量となし、光電比色計で吸光度を測定した。

### 3-7 硫酸根 (SO<sub>4</sub>)

2～3 gの試料を塩酸で処理し不溶分を口別し、アンモニア水で鉄-アルミニウムを除去し、その口液に5%塩化バリウム溶液を徐々に加え一夜放置して硫酸バリウムの沈でんを生成せしめ、口別、乾燥、灼熱して重量法で測定した。

### 3-8 塩素 (Cl)

試料1～2 gを取り過塩素酸で処理し、不溶分を口別し、口液に対し岩崎、内海(3)によるチオシアン水銀法によって発色せしめ光電比色計で吸光度を測定した。

### 3-9 ナトリウム (Na)

試料を塩酸で処理した前記試料に対し炎光法でNaの輝度を測定し、標準には同一条件になる様にカルシウムなど加えた検量線を作って比較検討してナトリウムを求めた。

## 4. 結 果

4-1 分析結果を表1に示す。

## 5. 結果に対する考察

5-1 石灰岩のシリカ含有量と各種石灰岩の分類による含有量の相違。

沖縄に産する石灰岩を前記の通り分類してそのシリカ (SiO<sub>2</sub>) (正しくは6N塩酸不溶物) 含有量の平均値およびその標準偏差を示すと次の表2の通りである。

那覇石灰岩と読谷石灰岩のシリカ (SiO<sub>2</sub>) 含有量の平均値に差があるかどうか統計的に計算を行ってみると次の通りである。

那 覇 石 灰 岩	読 谷 石 灰 岩
試 料 数 $N_N=69$	$N_Y=33$
平 均 値 $\bar{x}_N=4.64$	$\bar{x}_Y=2.36$
偏差平方和 $S_N=2227.143$	$S_Y=227.214$
不 偏 分 散 $V_N=32.752$	$V_Y=7.100$

上の値から  $t_0$  の値を求めると  $t_0=2.75^*$   $t$  分布表から自由度100危険率=0.10と0.02に対する  $t$  の限界値を求めると

$$t(100, 0.10)=1.66$$

$$t(100, 0.02)=2.37$$

$|t_0| > t(100, 0.02)$  で高度に有意であり那覇石灰岩と読谷石灰岩のシリカの含有量の平均値の間に差があるといえる。

那覇石灰岩と結晶質石灰岩の間のシリカ含有量の平均値についても同様に検定を行うと

$$t_0=3.87 \quad t \text{ 分布表から自由度83危険率 } 0.10 \text{ と } 0.02 \text{ に対する } t \text{ の限界値を求めると}$$

\*  $t_0 = (\bar{x}_N - \bar{x}_Y) / \sqrt{(V_N/N_N) + (V_Y/N_Y)}$

Table 1 The major and minor Components of the various kinds of the limestones in the Ryukyu Islands

No.	SiO <sub>2</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO (%)	MgO (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	Mn (ppm)	SO <sub>4</sub> (%)	Cl (%)	Na (%)	Hardness	Geol. Classification	Location
1-1	0.75	0.10	0.09	54.56	0.38	0.06	24	0.006	0.0034	0.013	H	N	糸満町字喜納
1-2	0.93	0.17	0.11	54.49	0.29	0.05	31	0.021	0.0011	0.019	H	N	糸満町字喜納
2-1	1.31	0.17	0.15	53.90	0.19	0.05	26	0.014	0.0039	0.010	H	N	糸満町字吉国
3-1	0.73	0.12	0.07	54.24	0.17	0.04	14	0.005	0.0011	0.019	H	N	糸満町字吉国
3-2	3.35	0.57	0.11	54.03	0.29	0.16	13	0.022	0.0011	0.013	H	N	糸満町字吉国
3-3	3.55	2.06	0.31	52.34	0.36	0.15	52	0.012	0.0026	0.010	H	N	糸満町字吉国
3-4	9.55	0.47	0.33	46.46	0.55	0.15	56	0.024	0.0014	0.011	H	N	糸満町字吉国
4-1	0.63	0.13	0.06	51.72	0.25	0.04	34	0.008	0.0009	0.006	H	N	糸満町字吉国
4-2	0.83	0.15	0.07	54.30	0.23	0.07	24	0.023	0.0012	0.018	H	N	糸満町字吉国
4-3	3.48	0.46	0.27	52.27	0.53	0.11	52	0.023	0.0032	0.017	H	N	糸満町字吉国
5-1	0.37	0.09	0.02	54.81	0.19	0.02	12	0.023	0.0029	0.011	H	M	玉城村港川
5-2	0.92	0.21	0.06	53.83	0.84	0.07	28	0.020	0.0044	0.019	H	M	玉城村港川
5-3	0.85	0.29	0.08	53.92	0.70	0.06	24	0.014	0.0011	0.013	H	M	玉城村港川
5-4	1.17	0.29	0.11	53.44	0.67	0.06	67	0.019	0.0031	0.014	S	M	玉城村港川
6-1	3.22	0.49	0.33	51.09	0.20	0.07	43	0.019	0.0009	0.019	S	M	兼城村字沙
6-2	0.37	0.07	0.04	54.77	0.45	0.04	12	0.016	0.0011	0.017	H	N	兼城村字沙
6-3	1.26	0.35	0.11	53.81	0.35	0.09	83	0.017	0.0056	0.006	H	N	兼城村字沙
7-1	1.00	0.09	0.12	54.45	0.33	0.04	32	0.007	0.0054	0.019	H	N	兼城村字山
7-2	9.23	1.21	0.11	47.42	1.01	0.13	15	0.037	0.0011	0.019	H	N	兼城村字山
7-3	0.70	0.11	0.08	54.22	0.07	0.07	47	0.028	0.0010	0.006	H	N	兼城村字山
7-4	4.63	0.65	0.45	51.22	0.55	0.21	87	0.028	0.0027	0.018	H	N	兼城村字山
8-1	3.45	0.92	0.63	52.28	0.25	0.08	126	0.016	0.0053	0.013	S	N	兼城村字山
8-2	0.57	0.12	0.07	54.58	0.03	0.09	42	0.026	0.0065	0.018	S	N	兼城村字山
8-3	1.17	0.19	0.14	54.73	0.25	0.06	26	0.017	0.0052	0.012	S	N	兼城村字山
9-1	0.42	0.06	0.06	53.86	0.10	0.06	47	0.008	0.0066	0.019	S	N	兼城村字山
9-2	0.36	0.06	0.07	54.99	0.30	0.05	13	0.008	0.0012	0.006	S	N	兼城村字山
10-1	2.32	0.36	0.28	53.05	0.45	0.09	39	0.009	0.0109	0.008	S	N	兼城村字山
10-2	1.19	0.36	0.21	54.03	0.29	0.07	21	0.022	0.0021	0.013	S	N	兼城村字山
11-1	3.02	0.41	0.34	52.74	0.28	0.08	4	0.017	0.0015	0.017	S	N	兼城村字山
11-2	1.16	0.41	0.32	52.14	0.10	0.07	34	0.022	0.0030	0.010	S	N	兼城村字山
12-1	1.68	0.18	0.18	53.48	0.41	0.11	41	0.012	0.0017	0.003	S	N	兼城村字山
13-1	2.05	0.36	0.27	53.36	0.53	0.08	41	n·d	0.0050	0.013	S	N	兼城村字山
14-1	5.64	0.70	0.60	52.99	0.42	0.12	49	0.044	0.0035	0.010	S	N	兼城村字山
14-2	0.78	0.14	0.13	50.18	0.42	0.19	71	0.019	0.0018	0.010	S	N	兼城村字山
15-1	1.33	0.35	0.17	54.40	0.19	0.07	15	0.008	0.0045	0.019	S	N	兼城村字山
15-2	1.05	0.12	0.06	53.57	0.51	0.09	29	0.007	0.0067	0.019	S	N	兼城村字山
16-1	1.60	0.14	0.06	54.38	0.04	0.04	17	0.012	0.0018	0.006	S	N	兼城村字山
16-2	1.60	0.14	0.06	54.53	0.81	0.06	9	0.016	0.0011	0.013	S	N	兼城村字山
16-3	1.60	0.32	0.18	53.85	0.23	0.10	66	0.028	0.0054	0.007	S	N	兼城村字山
16-4	0.83	0.12	0.08	54.38	0.10	0.09	14	0.017	0.0029	0.018	H	N	兼城村字山

Table 1-continued

No.	SiO <sub>2</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO (%)	MgO (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	Mn (ppm)	SO <sub>4</sub> (%)	Cl (%)	Na (%)	Hardness	Geol. Classification	Location
17-1	0.63	0.15	0.10	54.40	0.26	0.07	14	0.020	0.0021	0.014	H	N	知念村字知念上クルク原
17-2	1.55	0.35	0.19	53.62	0.24	0.08	n·d	0.009	0.0036	0.017	H	N	知念村字知念上クルク原
17-3	1.54	0.78	0.23	53.45	0.53	0.06	48	0.010	0.0009	0.007	H	N	知念村字知念上クルク原
17-4	1.80	0.30	0.22	53.63	0.26	0.06	46	0.010	0.0214	0.014	S	N	知念村字知念上クルク原
17-5	0.85	0.13	0.05	52.78	0.33	0.05	38	0.002	0.0126	0.018	H	N	知念村字知念上クルク原
18-1	0.54	0.17	0.04	54.45	0.25	0.06	65	0.012	0.0026	0.022	H	N	知念村字知念上クルク原
18-2	0.92	0.17	0.14	54.47	0.38	0.07	53	0.019	0.0019	0.006	H	N	大里村字南風原
18-3	0.56	0.12	0.06	54.43	0.20	0.04	32	0.007	0.0014	0.006	H	N	大里村字南風原
20-1	2.03	0.15	0.09	53.73	0.40	0.05	14	0.024	0.0022	0.020	H	N	那覇市首里西森
20-2	0.42	0.11	0.06	54.73	0.30	0.05	19	0.020	0.0039	0.008	H	N	那覇市首里西森
20-3	4.42	0.55	0.41	51.29	0.50	0.11	65	0.016	0.0112	0.028	H	N	那覇市首里西森
21-1	0.38	0.40	0.14	53.76	0.16	0.08	42	0.017	0.0032	0.003	S	N	浦添ユウワ下
21-2	1.04	0.31	0.15	54.21	0.38	0.07	35	0.017	0.0019	0.014	S	N	浦添ユウワ下
21-3	0.55	0.12	0.08	54.35	0.26	0.09	16	0.020	0.0029	0.013	S	N	浦添ユウワ下
21-4	14.62	0.40	0.42	46.61	0.27	n·d	34	0.011	0.0121	n·d	S	N	浦添ユウワ下
21-5	16.89	0.57	0.53	44.88	0.16	n·d	72	0.010	0.0018	0.013	S	N	浦添ユウワ下
21-6	1.98	0.39	0.20	53.83	0.05	0.06	42	0.004	0.0016	0.004	S	N	浦添ユウワ下
21-7	0.50	0.21	0.04	54.49	0.16	0.06	17	0.027	0.0019	0.013	H	N	浦添ユウワ下
24-1	1.86	0.22	0.19	53.79	0.39	n·d	39	0.013	0.0032	n·d	H	N	浦添ユウワ下
24-2	11.78	0.60	0.48	47.50	0.33	0.14	8	0.004	0.0010	0.002	H	N	浦添ユウワ下
24-3	14.19	2.42	1.62	43.63	0.33	0.36	180	0.011	0.0050	0.001	S	N	浦添ユウワ下
25-1	9.73	0.30	0.30	48.56	0.03	0.09	49	0.020	0.0038	0.013	S	N	浦添ユウワ下
25-2	6.12	0.44	0.28	50.90	0.45	0.08	38	0.018	0.0032	0.019	S	N	浦添ユウワ下
25-3	9.61	0.80	0.41	47.60	0.25	0.09	74	0.031	0.0058	0.011	S	N	浦添ユウワ下
26-1	6.00	0.70	0.46	49.90	0.31	n·d	82	0.181	0.0898	0.095	S	N	浦添ユウワ下
26-2	1.45	0.29	0.13	54.14	0.25	0.03	49	0.027	0.0098	0.010	S	N	浦添ユウワ下
26-3	4.01	0.64	0.39	51.40	0.09	0.10	48	0.032	0.0210	0.019	S	N	浦添ユウワ下
27-2	1.66	0.36	0.22	54.17	0.15	0.08	51	0.007	0.0015	0.010	S	N	浦添ユウワ下
27-3	3.05	0.30	0.14	52.38	0.01	0.06	46	0.016	0.0013	0.007	S	N	浦添ユウワ下
30-2	0.53	0.07	0.03	54.24	0.49	0.05	3	0.009	0.0005	0.008	H	Y	浦添ユウワ下
31-1	0.39	0.08	0.06	55.00	0.19	0.05	26	0.004	0.0027	0.010	S	Y	浦添ユウワ下
31-2	0.27	0.05	0.05	54.81	0.06	0.04	26	0.012	0.0056	0.014	S	Y	浦添ユウワ下
31-3	0.39	0.07	0.05	54.91	0.10	0.07	19	0.009	0.0017	0.014	S	Y	浦添ユウワ下
32-1	1.45	0.26	0.13	53.81	0.40	0.08	172	0.023	0.0300	0.004	S	Y	浦添ユウワ下
32-2	4.36	0.18	0.30	51.90	0.10	0.15	159	0.016	0.0094	0.019	S	Y	浦添ユウワ下
33-1	3.57	0.21	0.23	52.28	0.24	0.13	59	0.016	0.0052	0.013	S	Y	浦添ユウワ下
33-2	0.77	0.07	0.06	54.58	0.32	0.07	159	0.018	0.0012	0.007	S	Y	浦添ユウワ下
34-1	14.13	1.35	0.64	45.16	0.39	0.10	56	0.017	0.0024	0.011	S	Y	浦添ユウワ下
34-2	3.53	0.41	0.13	52.76	0.04	0.06	36	0.019	0.0045	0.006	H	N	浦添ユウワ下
34-3	27.29	0.90	0.39	38.75	0.25	0.08	26	0.015	0.0013	0.003	H	N	浦添ユウワ下
34-4	6.28	1.27	0.22	50.36	0.13	0.09	88	0.022	0.0091	0.019	H	N	浦添ユウワ下

Table 1-continued

No.	SiO <sub>2</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO (%)	MgO (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	Mn (ppm)	SO <sub>4</sub> (%)	Cl (%)	Na (%)	Hardness	Geol. Classification	Location
35-1	3.33	0.27	0.11	52.49	0.55	0.06	45	0.013	0.0021	0.013	H	N	美里村花OM碎石
35-2	12.56	0.44	0.27	46.29	1.20	0.04	50	n·d	0.0040	0.013	H	N	美里村知花OM碎石
35-3	5.48	0.21	0.09	51.17	0.56	0.04	36	0.007	0.0026	0.010	H	N	美里村知花OM碎石
35-4	18.55	0.80	0.26	43.45	0.06	0.05	214	0.015	0.0016	0.005	H	N	美里村知花OM碎石
36-1	3.14	0.30	0.18	51.99	0.65	0.03	64	0.014	0.0041	0.006	H	N	美里村知花、知花碎石
36-2	4.64	0.19	0.14	51.76	0.44	0.04	57	0.022	0.0052	0.006	H	N	美里村知花、知花碎石
36-3	5.15	0.24	0.15	51.45	0.32	0.03	135	0.009	0.0017	0.013	H	N	美里村知花、知花碎石
37-3	4.48	0.22	0.08	51.96	0.50	0.05	39	0.009	0.0012	0.006	H	N	平安摩島東海岸
38-2	1.33	0.20	0.08	53.94	0.06	0.06	19	0.031	0.0496	0.045	H	N	本部町塩川國際建設
40-1	0.38	0.03	0.02	54.81	0.13	0.01	8	0.009	0.0007	0.004	H	C	本部町塩川國際建設
40-2	0.39	0.04	0.03	54.62	0.31	0.01	8	0.001	0.0008	0.007	H	C	本部町塩川國際建設
41-1	0.27	0.03	0.02	54.67	0.24	0.01	10	0.011	0.0003	0.010	H	C	屋部村間國場組
41-2	0.24	0.04	0.01	55.15	0.33	0.01	5	0.009	0.0007	0.010	H	C	屋部村間國場組
41-3	0.27	0.05	0.02	55.08	0.28	0.01	10	0.005	0.0010	0.006	H	C	屋部村間國場組
42-1	0.35	0.03	0.02	54.96	0.10	0.01	7	0.008	0.0009	0.006	H	C	屋部村字安和幸名原
42-2	3.09	0.45	0.23	52.52	0.03	0.05	43	0.030	0.0014	0.007	H	C	屋部村字安和幸名原
42-3	0.19	0.03	0.02	55.24	0.20	0.01	8	0.010	0.0006	0.011	H	C	屋部村字安和幸名原
42-4	0.21	0.04	0.02	55.05	0.17	0.01	28	0.019	0.0002	0.011	H	C	屋部村字安和幸名原
43-1	0.14	0.02	0.01	54.86	0.03	0.04	13	0.007	0.0013	0.007	H	C	本部町渡久地本部小校
43-2	0.28	0.03	0.03	54.86	0.06	0.04	40	0.006	0.0007	0.005	H	C	本部町渡久地本部小校
44-1	1.38	0.17	0.14	53.58	0.35	0.05	43	0.023	0.0052	0.018	H	C	本部町渡久地本部小校
44-2	5.52	1.11	0.87	49.53	0.28	0.11	49	0.020	0.0069	0.013	S	Y	本部町字浦崎
44-3	2.16	0.23	0.19	53.52	0.30	0.05	33	0.025	0.0013	0.005	S	Y	本部町字浦崎
45-1	14.31	1.46	0.74	44.74	0.81	0.09	155	0.001	0.0028	0.001	S	Y	本部町字浦崎
45-2	5.87	0.98	0.52	50.24	0.63	0.07	32	0.018	0.0380	0.038	S	Y	本部町字浦崎
46-1	1.61	0.23	0.09	53.52	0.24	0.06	87	0.006	0.0026	0.006	S	Y	本部町字浦崎
46-2	0.72	0.08	0.06	53.68	0.63	0.05	29	0.120	0.0950	0.050	S	Y	本部町字浦崎
47-1	1.74	0.22	0.18	53.67	0.02	0.07	54	0.012	0.0644	0.021	S	Y	本部町字浦崎
47-2	3.30	0.53	0.29	52.43	0.06	0.07	85	0.011	0.0571	0.007	S	Y	今帰仁今帰仁小校南
48-1	24.12	0.66	0.41	39.68	0.31	0.09	80	0.038	0.0300	0.013	S	Y	本部製糖西
48-2	8.04	0.75	0.37	49.18	0.17	0.11	81	0.016	0.0012	0.011	S	Y	今帰仁村役所
50-1	0.02	0.07	0.02	55.19	0.43	n·d	48	0.015	0.0009	0.006	H	C	今帰仁村役所
50-2	2.21	0.28	0.29	53.44	0.03	0.03	27	0.015	0.0031	0.014	H	C	今帰仁村役所
50-3	4.18	0.59	0.83	51.49	0.01	0.04	43	0.002	0.0072	0.011	H	C	今帰仁村役所
50-4	0.15	0.04	0.02	55.05	0.24	0.03	20	0.010	0.0008	0.006	H	C	今帰仁村役所
53-1	10.33	0.08	0.07	48.56	0.34	0.03	48	0.013	0.0009	0.005	H	C	今帰仁村役所
54-1	6.28	0.43	0.35	50.61	0.27	0.05	80	0.025	0.0140	0.017	H	C	今帰仁村役所
54-2	0.15	0.06	0.01	54.49	0.87	0.06	17	0.018	0.0014	0.008	H	C	今帰仁村役所
55-1	0.33	0.04	0.02	54.86	0.04	0.05	32	0.007	0.0009	0.006	H	C	今帰仁村役所
55-2	0.12	0.06	0.00	55.47	0.11	0.04	38	0.006	0.0082	0.003	H	C	大宜味村喜如嘉
56-1	0.25	0.03	0.02	55.10	0.03	0.04	29	0.006	0.0017	0.006	H	C	大宜味村喜如嘉
56-2	0.16	0.03	0.03	55.00	0.17	0.12	23	0.007	0.0008	0.010	H	C	大宜味村喜如嘉

Table 1-continued

No.	SiO <sub>2</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO (%)	MgO (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	Mn (ppm)	SO <sub>4</sub> (%)	Cl (%)	Na (%)	Hardness	Geol. Classification	Location
S-3	0.17	0.03	0.02	54.67	0.68	0.04	22	0.005	0.0031	0.006	H	C	東
M-1	1.00	0.23	0.12	53.95	0.28	0.09	30	0.017	0.0574	0.032	S	Y	北
M-2	0.39	0.09	0.06	51.09	0.17	0.05	37	n.d	n.d	n.d	H	N	小
S-1	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	9.6	0.560	0.9632	0.345	H	R	村
S-2	n.d	n.d	n.d	50.44	2.31	0.082	62	0.450	0.0117	0.200	H	R	平
S-3	0.013	0.010	0.058	51.51	0.02	0.0057	4	0.535	0.0245	0.374	H	R	良
S-4	0.020	0.003	0.026	53.97	0.11	0.0097	7	0.532	0.0283	0.391	H	R	市
S-5	0.045	0.004	0.054	53.24	0.24	0.0091	4	0.588	0.0404	0.440	H	R	砂
S-6	0.025	0.003	0.021	53.87	0.02	0.0102	6	0.585	0.0271	0.372	H	R	浜
S-7	0.070	0.001	0.018	53.98	0.02	0.0078	2	0.568	0.0433	0.400	H	R	海
S-8	0.031	0.005	0.057	53.76	0.04	0.0057	4	0.565	0.0406	0.370	H	R	底
S-9	0.069	0.002	0.027	53.31	0.25	0.0226	4	0.665	0.0670	0.377	H	R	底
S-10	0.052	0.004	0.077	53.46	0.09	0.0158	6	0.575	0.0361	0.312	H	R	底
S-11	0.032	0.003	0.021	53.33	0.03	0.0051	4	0.542	0.0265	0.316	H	R	底
S-12	0.095	0.006	0.048	54.00	0.16	0.0233	9	0.535	0.0384	0.292	H	R	底
S-13	0.159	0.009	0.073	53.08	0.39	0.0163	6	0.598	0.0292	0.310	H	R	底
S-14	0.152	0.004	0.056	53.82	0.02	0.0124	5	0.568	0.0478	0.310	H	R	底
S-15	0.075	0.005	0.036	53.49	0.13	0.0078	5	0.610	0.0695	0.390	H	R	底
S-16	0.091	0.005	0.040	53.52	0.10	0.0214	4	0.528	0.0223	0.312	H	R	底
S-17	0.668	0.002	0.056	53.35	0.06	0.0112	3	0.628	0.0373	0.313	H	R	底
S-18	0.065	0.003	0.063	53.75	0.16	0.0160	10	0.880	0.0358	0.371	H	R	底
S-19	0.946	0.011	0.188	51.02	2.40	0.0934	19	0.592	0.0130	0.204	H	R	底
S-20	0.262	0.001	0.040	53.51	0.16	0.0220	3	0.528	0.0213	0.299	H	R	底
S-21	0.117	0.001	0.043	54.13	0.04	0.0184	4	0.620	0.0800	0.378	H	R	底
S-22	0.070	0.003	0.050	53.68	0.10	0.0126	6	0.585	0.0273	0.372	H	R	底
S-23	0.048	0.001	0.035	53.93	0.06	0.0030	1	0.432	0.0550	0.308	H	R	底
S-24	n.d	n.d	n.d	49.87	2.49	0.0305	120	0.500	0.0171	0.194	H	R	底

H: Hard limestone, S: Soft limestone, N: Naha limestone, Y: Yomitan limestone,

C: Crystalline limestone, M: Machinato limestone, R: Coral reef

Table 2 Summary of SiO<sub>2</sub> Content

	Crystalline Limestone	Naha Limestone	Yomitan Limestone	Machinato Limestone
SiO <sub>2</sub> Average (%)	1.31±0.108	4.64±1.37	2.36±0.94	0.82
Stand. Deviation	2.46	5.68	2.66	0.28
Number of Sample	23	69	33	4

$t(83, 0.10) = 1.66$      $t(83, 0.02) = 2.37$

$|t_0| > t(83, 0.02)$  で高度に有意であり

那覇石灰岩と結晶質石灰岩のシリカの含有量の平均値に差があるといえる。

読谷石灰岩と結晶質石灰岩の間には

	読谷石灰岩	結晶質石灰岩
平均値	$\bar{x}_Y = 2.36$	$\bar{x}_C = 1.31$
試料数	$N_Y = 33$	$N_C = 23$
偏差平方和	$S_Y = 227.214$	$S_C = 139.590$
不偏分散	$V_Y = 7.100$	$V_C = 6.345$

先づ SiO<sub>2</sub> 含量の分散の検定を行うと

$F_0 = V_Y/V_C = 7.100/6.345 = 1.11$     F分布表から  $F(32, 22, 0.025) = 2.17$      $F(32, 22, 0.005) = 2.78$

$F_0 < F(32, 22, 0.025)$  で有意でなく

バラツキに差なし     $\bar{x}_Y = 2.36$  と  $\bar{x}_C = 1.31$  の平均値の差を検定すると

不偏分散  $V = (227.214 + 139.590) / (32 + 22) = 366.804 / 54 = 6.792$

$\sigma_c = \sqrt{V} = \sqrt{6.792} = 2.60$

$t_0 = 1.05 / 0.702 = 1.49^*$

t分布表から自由度  $\phi = N_Y - 1 + (N_C - 1) = 54$

$t(54, 0.10) = 1.67$      $t(54, 0.02) = 2.39$

$|t_0| < t(54, 0.10)$  で有意でない。よって

読谷石灰岩と結晶質石灰岩の SiO<sub>2</sub> 含量の平均値に差はないといえる。

那覇石灰岩、読谷石灰岩および結晶質石灰岩のシリカ含有量には次の順序がある。

那覇石灰岩 > 読谷石灰岩, 結晶質石灰岩

次に琉球石灰岩を硬質と粉質に分類し、結晶質や造礁サンゴ等と比較するとその生成の過程

Table 3 Summary of SiO<sub>2</sub> Content of the Various Limestone

	Hard Limestone	Soft Limestone	Crystalline Limestone	Coral
Maximum (%)	27.29	24.12	10.33	0.939
Minimum (%)	0.37	0.27	0.12	0.013
SiO <sub>2</sub> Average (%)	3.24	4.24	1.31	0.148
number of Sample	56	48	23	21
Stand. Deviation	4.75	4.99	2.46	0.22

\*  $t_0 = (\bar{x}_Y - \bar{x}_C) / \sigma_c \sqrt{(1/N_Y) + (1/N_C)}$

や風化等についても考察に好都合であるので、次に述べる。

表1の分析値より琉球石灰岩を硬質と粉質とに分類して、最高値、最低値なども記してまとめると表3を得る。

表3の平均値の差を検定すると次の順序に粉質石灰岩>硬質石灰岩>結晶質石灰岩>造礁サンゴとならび明瞭な相違が認められる。

#### 5-2 各種石灰岩の鉄、アルミニウム ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ) の含有量と品種別による相違

沖繩産石灰岩を那覇石灰岩、読谷石灰岩、牧港石灰岩および結晶質石灰岩に分類し、鉄およびアルミニウム含有量の平均値と標準偏差を示すと次の表4の通りである。

Table 4 Summary of  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  Content

	Crystalline Limestone	Naha Limestone	Yomitan Limestone	Machinato Limestone
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ Average	0.20±0.14	0.67±0.15	0.54±0.17	0.27
Stand. Deviation	0.33	0.65	0.50	0.10
Number of Sample	23	68	34	4

鉄およびアルミニウムの含量についてその平均値の差があるかどうかを検定してみると那覇石灰岩と読谷石灰岩の差はなく、那覇と結晶質の間には高度に有意で差があり、読谷と結晶質も高度に有意で差がある。これをまとめると、那覇石灰岩、読谷石灰岩>結晶質石灰岩の順に明らかな相違がある。

次に琉球石灰岩を硬質と粉質とに分類し、結晶質や造礁サンゴ等と比較すると、次の表5の通りである。

Table 5 Summary of  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  Content of the Various Limestone

	Herd Limestone	Soft Limestone	Crystalline Limestone	Coral
Maximum	1.79	4.04	1.42	0.199
Minimum	0.10	0.10	0.03	0.019
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ Average (%)	0.48	0.77	0.20	0.056
Number of Sample	58	48	23	21
Stand. Deviation	0.48	0.68	0.33	0.036

表5の平均値の差について検定をすると粉質石灰岩>硬質石灰岩>結晶質石灰岩>造礁サンゴの順に明らかな相違が認められる。

この順序はシリカのものと同じでありこれは鉄、アルミナとシリカとの間に相関係数  $r=0.65$  との正の相関関係があることから、鉄、アルミナの珪酸塩がこの順に増加して混入していることがわかる。造礁サンゴに於て少なく含まれていることや粉質石灰岩が硬質石灰岩に比較して不純物を多く含むことは、琉球石灰岩がサンゴ礁をもとにして色々な他の混入物を加えて生成されたためであり、粉質はそれらが風化破碎したために生じたものか或は鉄、アルミナを主成分とした粘土のような鉱物を多く含むために固結化の障害となって硬質化しないものか等の原因が考えられる。また那覇石灰岩が読谷石灰岩に比較して鉄、アルミナやシリカを多く含むことも、前に説明した那覇石灰岩の特長である、質は均一でなく色々な不純物を

多く含むということとよく一致しており興味深い。

5-3 各種石灰岩のマグネシウム (MgO) 含有量および品種の違いによる含量の相違の検定

沖縄に産する各種石灰岩のマグネシウム (MgO) 含有量の平均値およびその標準偏差は次の表6の通りである。

Table 6 Summary of MgO Content

	Crystalline Limestone	Naha Limestone	Yomitani Limestone	Machinato Limestone
MgO Average (%)	0.221±0.092	0.333±0.053	0.283±0.065	0.60±0.45
Standard. Deviation	0.20	0.22	0.18	0.24
Number of Sample	23	67	33	4

那覇石灰岩と読谷石灰岩の間のマグネシウム含量の平均値には検定の結果差異はなく、また読谷石灰岩と結晶質石灰岩の間にも差異はない。那覇石灰岩と牧港石灰岩とは差が有り、また那覇石灰岩と結晶質石灰岩には差がない。すなわちマグネシウム含量に於ては次の順序がある。

牧港石灰岩>那覇石灰岩, 読谷石灰岩, 結晶質石灰岩, しかし那覇石灰岩の中には沖縄中部の石灰岩のなかに一部ドロマイド化したものもありこれらを加えれば MgO 含量はさらに増大する\*。

この最も年代的に新しい牧港石灰岩に読谷石灰岩より MgO が多いということは、化石貝殻の古いものほどマグネシウムが多くなるという事実(4)と一見矛盾するようにも見えるが琉球石灰岩の生成や風化をしらべるのに非常に興味のある問題であると考える。

次に琉球石灰岩を硬質と粉質に分類し結晶質や造礁サンゴ等と比較すると次の表7の通りである。

Table 7 Summary of MgO content of the Various Limestone

	Hard Limestone	Soft Limestone	Crystalline Limestone	Coral
Maximum	1.20	0.81	0.87	2.49
Minimum	0.01	0.03	0.03	0.02
Average (%)	0.37	0.28	0.22	0.40
Number of Sample	56	48	23	23
Stand. Deviation	0.48	0.18	0.20	0.77

この表7の平均値について検定を行うと、粉質と硬質と結晶質の間には MgO 含有量に差異はなく、また造礁サンゴと他の何れとも MgO 含量の差はない。硬質と結晶質の間には、硬質石灰岩>結晶質石灰岩と明らかな差異が認められる。この様に各種石灰岩の間には MgO 含量については意味のある関連は認め難い。琉球石灰岩の中の Dolomite や結晶質石灰岩と共に産する Dolomite に関しては沖縄中部と沖縄本島西方洋上の渡名喜島に産するので、項を改めて説明する。

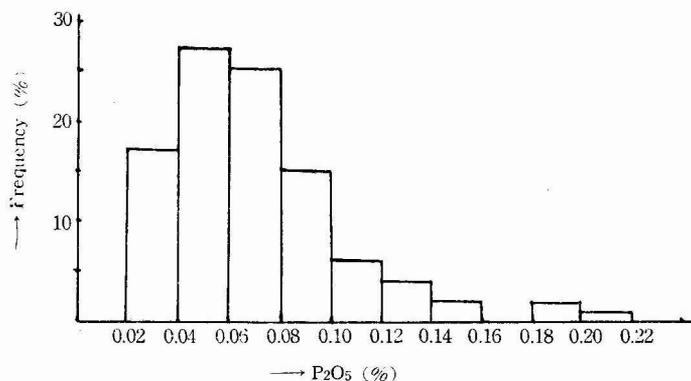
\* ここではX線で Dolomite のピークが出ているので那覇石灰岩から除外して平均値を計算した。この Dolomite については別に述べる。

5-4 リン ( $P_2O_5$ ) の含有量について

リンは生物と関連の深い元素であり、自然界にはリン灰石、リン鉱等としてカルシウムと結合して存在し肥料として重要な要素をなしている。生物であるサンゴから生成された琉球石灰岩にリンがどれほど、どのようにして残されているかは琉球の土壌とも関連があり、また工業的利用特に製鉄用としては0.05%以上のリン(P)の含有は好ましくなくそのため石灰石の中のリンはよく調べられている。ここではこのような意味でリンの含量をしらべ他の元素との関連についてもしらべてみた。

## 5-4-1 リンの分布状態

琉球石灰岩のリン ( $P_2O_5$ ) 含量は最小0.03%より最大0.36%におよびその分布は図5のヒストグラムに示すように0.12%より低いものが90%を占めており、その分布型は対数正規分布である。

Fig. 5. Histogram of  $P_2O_5$  content5-4-2 各種石灰岩のリン ( $P_2O_5$ ) 含有量

琉球石灰岩を那覇、読谷、牧港石灰岩と分類し結晶質と比較すると次の表8の通りである。

Table 8 Summary of  $P_2O_5$  Content

	Crystalline Limestone	Naha Limestone	Yomitan Limestone	Machinato Limestone
$P_2O_5$ Average (%)	0.033	$0.081 \pm 0.011$	$0.079 \pm 0.004$	0.052
Stand. Deviation	0.024	0.044	0.031	0.019
Number of Sample	22	65	34	4

表8の平均値の差について検定すると那覇石灰岩と読谷石灰岩のリン含量の平均値には差はない。那覇石灰岩と結晶質石灰岩のリン含量の平均値の間には高度に有意の差があり、また読谷石灰岩と結晶質石灰岩の間にも平均値に差がある。すなわち次の順となる。

那覇石灰岩、読谷石灰岩 > 結晶質石灰岩これはシリカや鉄、アルミニウム含量の順とよく一致している。

次に琉球石灰岩を硬質と軟質とに分類し、結晶質や造礁サンゴ等と比較してみた。次の表9

にこれを示す。

Table 9 Summary of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Content of the Various Limestone

	Hard Limestone	Soft Limestone	Crystalline Limestone	Coral
Maximum	0.21	0.36	0.12	0.081
Minimum	0.03	0.04	0.01	0.003
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Average (%)	0.067	0.090	0.033	0.020
Number of Sample	56	47	22	23
Stand. Deviation	0.034	0.050	0.24	0.022

表9の硬質、粉質、結晶石灰岩と造礁サンゴのリン含量の平均値の差を検定すると次のような順序が見られる。

粉質石灰岩>硬質石灰岩>結晶質石灰岩>造礁サンゴ

これらの間には明瞭な相違が認められ、この順序は先のシリカおよび鉄、アルミニウム含量の順と全く同一である。これは次に述べるこれらの中の相関々係からうなづけることである。この平均値から沖縄本島産結晶質石灰岩のリン含量は製鉄の規格0.05%より低いのでその面の使用には差支えないといえる。しかし琉球石灰岩は平均0.08%程度でやゝ多く其他の不純物も多く工業的原料としてはやゝ価値が劣るものと考ええる。

5-4-3 鉄、アルミニウム含量とリンとの関係

鉄、アルミニウム (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) とリン (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) との関係を次の図6に示す。

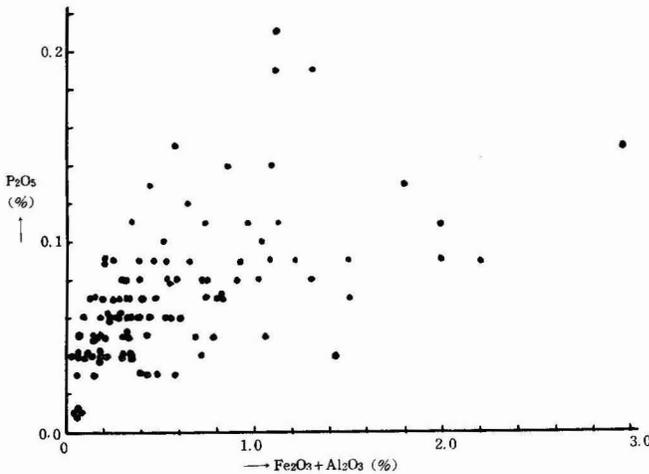


Fig. 6 Relation between Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in the Ryukyu limestone

図6に見られるように明瞭な正の相関がありその係数  $r=+0.65$  でこれは検定により高度に有意である。これはリン酸鉄、アルミナがカルシウム塩に比較して溶け難いことなどから考えて、リンは鉄、アルミニウムと共に行動していることが考えられ、鉄、アルミニウムの珪酸塩の不純物と共にリンも風化残渣中に残ったものか、或は他から琉球石灰岩の中に不純物と共に

混入して来たものなどが考えられる。

#### 5-5 マンガン (Mn) の含有量について

マンガンの炭酸塩 Rhodochrosite は方解石と同一結晶系に属し方解石の中にも不純物として混入し温泉沈でん物の中にもしばしば見られる。ここではマンガンがどれほど混入し他の元素とどのような関係にあるかをしらべた。

##### 5-5-1 マンガンの分布状態

琉球石灰岩のマンガン含量は最小3 ppm より最大214 ppm におよびその分布のしかたは図7のヒストグラムに示す通りである。

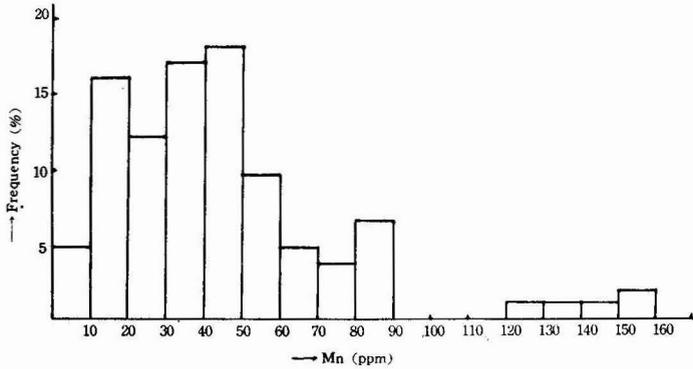


Fig. 7 Histogram of Mn content

図7に見るように90 ppm 以下が90%以上を占めており、その分布型確率紙によって検定すると対数正規分布に近い。

##### 5-5-2 各種石灰岩のマンガン含有量

琉球石灰岩を那覇、読谷、牧港石灰岩と分類し結晶質と比較すると次の表10の通りである。

Table 10 Summary of Mn Content

	Crystalline Limestone	Naha Limestone	Yomitan Limestone	Machinato Limestone
Mn Average (%)	25.90±8.24	60.09±18.01	49.55±14.56	32.75
Stand. Deviation	18.24	74.73	39.10	20.63
Number of Sample	22	67	31	4

表10の平均値について検定を行うと、那覇石灰岩と読谷石灰岩の間には平均値に差はない。次に読谷石灰岩と結晶質石灰岩の間には平均値に差がある。すなわち次のような差がある。那覇石灰岩、読谷石灰岩>結晶質石灰岩

次に琉球石灰岩を硬質と粉質に分類し結晶質と造礁サンゴと比較すると、次の表11の通りである。

Table 11 Summary of Mn Content of the Various Limestone

	Hard Limestone	Soft Limestone	Crystalline Limestone	Coral
Maximum	214	180	80	120
Minimum	3	4	5	1
Mn Average (%)	55.28	57.96	25.90	12.82
Number of Sample	58	48	22	24
Stand. Deviation	43.7	40.6	18.24	25.26

表11の平均値の差を検定すると、硬質と粉質の間には Mn 含量に於て相違は認められないが、硬質と結晶質、結晶質と造礁サンゴの間には各々明瞭な相違が認められ次の順序がある。

粉質石灰岩、硬質石灰岩>結晶質石灰岩>造礁サンゴ

この傾向はシリカ、鉄、アルミニウムやリンの含量とやゝ似ている。これは次に述べる鉄、アルミニウムとの相関と関係していると考えられる。

5-5-3 マンガンと他の元素との関係

マンガン (Mn) と鉄、アルミニウムとの間には次の図 8 に示すように正の相関々係がある。

相関係数は  $r=+0.503$  でこれは検定の結果危険率 1% で有意であり相関が認められる。このことは炭酸カルシウムの温泉沈でん物の中に於ても認められている事で(5)、マンガンが鉄、アルミニウムの沈でんと共に共沈し易いことなどから考えて、マンガンは鉄、アルミニウムの不純物と共に石灰岩の中に混入して来たものと考えられる。マンガンとマグネシウムの相関係数は 0.04 で相関は認められない。

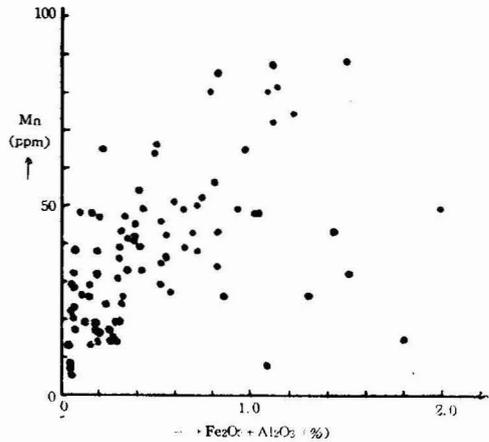


Fig. 8 Relation between  $Fe_2O_3 + Al_2O_3$  and Mn in the Ryukyu limestone

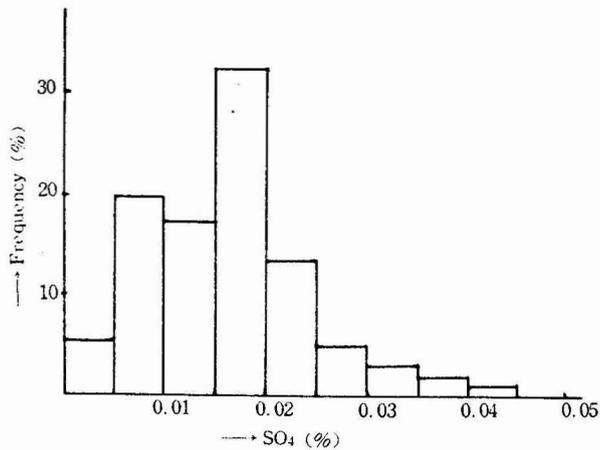
5-6 硫酸根 ( $SO_4$ ) の含有量について

硫酸塩は海水中に多量に存在し、カルシウム塩として石膏が自然界に多量に産出する。琉球石灰岩がどれほどまたどのようにして硫酸根を含むかは興味がある。

5-6-1 硫酸根 ( $SO_4$ ) の分布状態

琉球石灰岩の硫酸根 ( $SO_4$ ) 含量は最小 0.001% より最大 0.18% におよびその分布は図 9 のヒストグラムに示す通りである。

図 9 に見るように半数が 0.04% 以下であり、その分布型を確率紙によって検定すると対数正規分布である。

Fig. 9 Histogram of  $\text{SO}_4$  content5-6-2 各種石灰岩の硫酸根 ( $\text{SO}_4$ ) の含量

琉球石灰岩を那覇, 読谷, 牧港石灰岩に分類し結晶質と比較すると表12の通りである。

Table 12 Summary of  $\text{SO}_4$  Content

	Crystalline Limestone	Naha Limestone	Yomitan Limestone	Machinato Limestone
$\text{SO}_4$ Average (%)	$0.0062 \pm 0.0032$	$0.0207 \pm 0.006$	$0.016 \pm 0.002$	$0.019 \pm 0.005$
Stand. Deviation	0.0063	0.024	0.008	0.003
Number of Sample	23	66	36	4

表12の平均値の差を検定すると, 那覇石灰岩と読谷石灰岩の間には平均値に差はなく, 読谷石灰岩と結晶質石灰岩の間には明らかな差があり, 次の順になる。

那覇石灰岩, 牧港石灰岩, 読谷石灰岩 > 結晶質石灰岩

また琉球石灰岩を硬質と粉質とに分類し, 結晶質石灰岩と造礁サンゴ等と比較すると次の表13の通りである。

Table 13 Summary of  $\text{SO}_4$  Content of the Various Limestone

	Hard Limestone	Soft Limestone	Crystalline Limestone	Coral
Maximum	0.203	0.181	0.025	0.88
Minimum	0.002	0.001	0.001	0.43
$\text{SO}_4$ Average (%)	0.021	0.020	0.0062	0.575
Number of Sample	57	48	23	24
Stand. Deviation	0.028	0.025	0.0063	0.082

表13の平均値の差について検定すると, 硬質と粉質石灰岩の間には  $\text{SO}_4$  含量に相違なく, 次の順に硫酸根含量に相違がある。

造礁サンゴ > 硬質石灰岩, 粉質石灰岩 > 結晶質石灰岩

このように造礁サンゴに平均0.57%と他の石灰岩と比較して多量の硫酸根が含有されること

は興味がある。このことは造礁サンゴが新鮮なため海水による汚染なども考えられたが次の表14に示す各種石灰岩の塩素との比の平均値から何れも海水よりも異状に大きく海水の汚染ばかりとは言い難い。

Table 14 Average of SO<sub>4</sub>/Cl ratio

Hard Limesfone	Soft Limestone	Crystalline Limestone	Coral	Sea Water
8.45	4.85	13.48	18.95	0.139

これはサンゴの構造がX線を見たとき Aragonite で出来ていることや、北野が行った重炭酸カルシウムの溶液から炭酸カルシウムが沈でんするとき硫酸根の存在が Aragonite をつくるのに影響するとの実験事実(6)などに関連して興味深い、そして硫酸根は琉球石灰岩に於て0.02%程度に低下していることは、石灰岩を蒸留水で溶出した際硫酸根はより溶出され易いという実験事実(7)などから考えて風化流出してしまったことが考えられる。

5-7 塩素の含有量について

造礁サンゴの中に硫酸根 (SO<sub>4</sub>) の含量が異状に多いのは海水等の影響も考えられるのでこれらを検討するため塩素含量を調べた。

5-7-1 塩素含量の分布状態

琉球石灰岩の塩素含有量は最小0.0005%から最大0.095%におよびその分布は図10のヒストグラムに示す通りである。

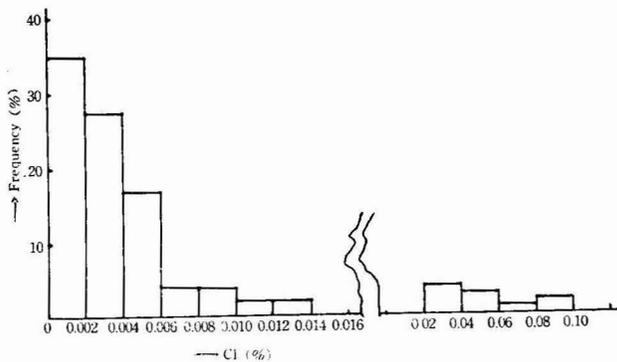


Fig. 10 Histogram of Cl content

図に見るように0.014%以下が90%を占め0.02~0.10%と大きなものもあるがこれらは試料が海岸近くで海水による汚染が考えられる、その分布は確率紙によって検定すると対数正規分布である。

5-7-2 各種石灰岩の塩素含有量

琉球石灰岩を那覇、読谷、牧港石灰岩と分類して結晶質石灰岩と比較すると次の表15の通り

である。

Table 15 Summary of Cl content

	Crystalline Limestone	Naha Limestone	Yomitan Limestone	Machinato Limestone
Cl Average (%)	0.002±0.0015	0.0035±0.0009	0.0014±0.001	0.0029±0.0019
Stand, Deviation	0.003	0.0035	0.0025	0.0012
Number of sample	23	64	64	4

表15の平均値の差を検定すると、那覇と読谷の間には明らかな相違があり、那覇と結晶質とも相違がある。これらは次の順となる。

読谷石灰岩>那覇石灰岩>結晶質石灰岩

次に琉球石灰岩を硬質と粉質とに分類して結晶質や造礁サンゴ等と比較すると表16の通りである。

Table 16 Summary of Cl content of the Various Limestone

	Hard Limestone	Soft Limestone	Crystalline Limestone	Coral
Maximum	0.095	0.0893	0.0139	0.080
Minimum	0.0005	0.0009	0.0002	0.0117
Cl Average	0.0058	0.0112	0.0022	0.037
Number of Sample	56	49	23	24
Stand, Deviatin	0.0139	0.019	0.003	0.016

表16の平均値の差について検定をすると、次の順に明瞭な相違が認められる。

造礁サンゴ>粉質石灰岩>硬質石灰岩>結晶質石灰岩

これは造礁サンゴは海底より採石されてもまだ間がたっていないため海水による汚染によることは明らかである、また粉質は硬質に比較すれば色々な不純物が多いため食塩の如きものの不純物の混入なども考えられる。

### 5-7-3 塩素と硫酸根との関係

琉球石灰岩および結晶質石灰岩などまとめて塩素と硫酸根との関係を検定してみると、相関係数は $r=0.159$ となりこの値は検定の結果有意性はない、よって相関はみられない。

### 5-8 ナトリウム (Na) の含有量について

石灰岩の塩素含有量は海水によるものなども考えられるので塩素との関連からナトリウムを調べた。

#### 5-8-1 ナトリウム含有量の分布状態

琉球石灰岩のナトリウム含有量は最小0.001%から最大0.095%におよびその分布は図11のヒストグラムに示す通りである。

図に見るように0.02%以下が90%以上を占めておりその分布状態は対数正規分布に近い。

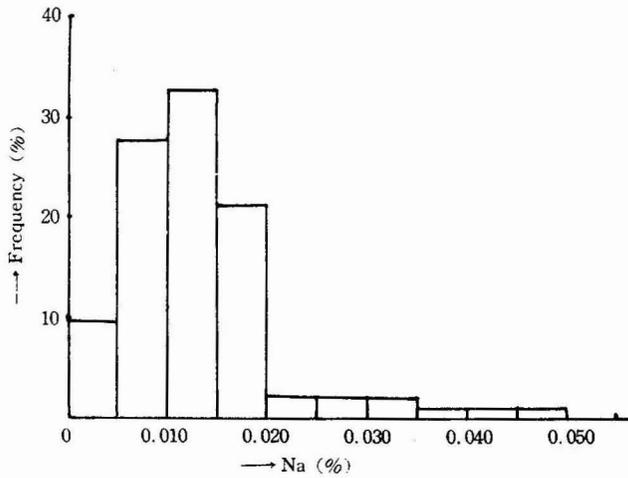


Fig. 11 Histogram of Na content

5-8-2 各種石灰岩のナトリウム含有量

琉球石灰岩を那覇石灰岩, 読谷石灰岩, 牧港石灰岩に分類し結晶質石灰岩と比較すると次の表17の通りである.

Table 17 Summary of Na Content

	Crystalline Limestone	Naha Limestohe	Yomitan Limestone	Machinato Limostone
Na Average (%)	0.0083±0.0017	0.0137±0.0022	0.010±0.003	0.014±0.005
Stand, Devition	0.0034	0.0087	0.0087	0.0025
Number of Sample	23	65	34	4

表17の平均値の差を検定すると, 那覇石灰岩は読谷石灰岩より Na は多い, 読谷石灰岩と結晶質石灰岩の間には差はない. すなわち次の順序がある.

那覇石灰岩 > 読谷石灰岩, 結晶質石灰岩

次に琉球石灰岩を硬質と粉質とに分類して結晶質や造礁サンゴと比較すると次の表18の通りである.

Table 18 Summary of Na Content of the Various Limestoue

	Hard Limestone	Soft Limestone	Crystalline Limestone	Coral
Maximum	0.050	0.095	0.017	0.440
Minimum	0.002	0.001	0.003	0.194
Na Average (%)	0.0054	0.147	0.0083	0.331
Number of Sample	52	49	23	24
Stand, Devition	0.0125	0.014	0.0034	0.063

表18の平均値の各々の差を検定すると, 硬質と結晶質の間には Na 含有量に相違はなく, 其

他のものには次のような差がある。

造礁サンゴ>粉質石灰岩>硬質石灰岩, 結晶質石灰岩

この傾向は塩素の含量と全く同じような傾向で次に述べる塩素とナトリウムの相関から造礁サンゴや粉質石灰岩は海水による影響があることが考えられる。

### 5-8-3 ナトリウムと塩素との関係

ナトリウムと塩素の間には図12に示すように正の相関がある。

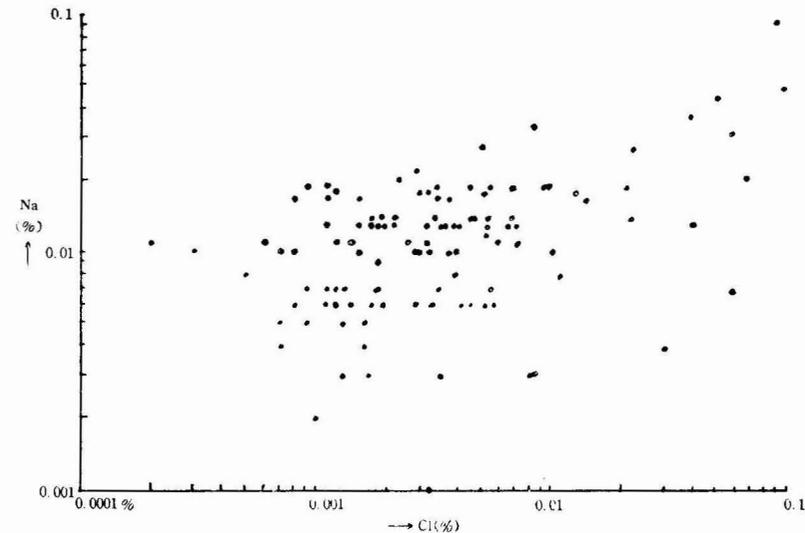


Fig. 12 Relation between Cl and Na in the Ryukyu limestones

この相関係数は  $r=+0.69$  でこれは検定の結果高度に有意で相関があるといえる。これは塩素が海水からの影響で食塩の形で混入していることを示すものである。

### 5-9-1 比重の測定

琉球産石灰岩の物理的性質の一つのファクターを知るため比重を測定した。測定方法は比重ビンを用い温度  $30^{\circ}\text{C}$  の恒温槽で水を溶媒として、粉末試料について測定した。測定した結果を表19に示す。

### 5-9-2 各種石灰岩の比重の平均値

琉球石灰岩を那覇、読谷、牧港に分類し結晶質石灰岩等と比較すると表20の通りである。結晶質と那覇石灰岩の比重の平均値は検定の結果差が認められ、また那覇石灰岩と読谷石灰岩の間には差はない、すなわちこれらの間には次に示すような順序がある。

結晶質石灰岩>牧港石灰岩>那覇石灰岩, 読谷石灰岩

次に琉球石灰岩を硬質と粉質とに分類し結晶質や造礁サンゴと比較すると、次の表21の通りである。

Table 19 Specific gravity of Ryukyu Limestone (Temp. 30°C)

No.	Specific gravity	No.	Specific gravity	No.	Specific gravity
1-1	2.6399	20-3	2.6047	38-2	2.6451
1-2	2.6605	21-1	2.6147	46-2	2.5541
2-1	2.6483	21-2	2.5574	48-1	2.6404
3-1	2.6616	21-3	2.5668	48-2	2.6002
3-2	2.6620	21-4	2.6556	8-1	2.6667
3-3	2.6293	21-5	2.6185	8-2	2.6202
3-4	2.6305	21-6	2.6381	8-3	2.5993
3-5	2.6304	21-7	2.6685	9-1	2.5556
4-1	2.5711	24-1	2.6442	9-2	2.6291
4-2	2.6250	24-2	2.5496	10-1	2.6231
4-3	2.6241	24-3	2.4753	10-2	2.6493
6-1	2.6436	25-1	2.5855	10-3	2.4114
6-2	2.6444	25-2	2.6443	11-1	2.6293
6-3	2.6472	25-3	2.4744	11-2	2.6104
6-4	2.6380	26-1	2.5472	12-1	2.6217
7-1	2.5767	26-2	2.6625	13-1	2.6144
7-2	2.6321	26-3	2.6378	14-1	2.6148
7-3	2.6387	27-2	2.6450	14-2	2.5877
7-4	2.6242	27-3	2.6274	15-1	2.6151
16-1	2.5745	34-1	2.6280	15-2	2.6058
16-2	2.6107	34-2	2.6580	30-1	2.6869
16-3	2.5475	34-3	2.6277	30-2	2.6475
16-4	2.6179	34-4	2.6505	31-1	2.6026
17-1	2.6476	35-1	2.6722	31-2	2.6631
17-2	2.5223	35-2	2.6852	31-3	2.3507
17-3	2.6735	35-3	2.6410	32-1	2.5247
17-4	2.6521	35-4	2.6375	32-2	2.6205
17-5	2.5556	36-1	2.6575	33-1	2.6111
18-1	2.5783	36-2	2.6347	33-2	2.6298
18-2	2.6100	36-3	2.6481	44-1	2.6509
18-3	2.6673	37-1	2.6231	44-2	2.5847
20-1	2.6402	37-2	2.6651	44-3	2.6456
20-2	2.6424	37-3	2.6689	45-1	2.6238
45-2	2.6558	42-3	2.6562	55-1	2.6536
46-1	2.6168	42-4	2.6658	55-2	2.6624
47-1	2.6249	43-1	2.6821	55-3	2.6069
47-2	2.6202	43-2	2.6818	56-1	2.6874
40-1	2.5478	50-1	2.6393	56-2	2.6560
40-2	2.6544	50-2	2.6304	56-3	2.6822
41-1	2.6617	50-3	2.5961	5-1	2.6665
41-2	2.6558	50-4	2.6609	5-2	2.6278
41-3	2.6698	53-1	2.6699	5-3	2.6370
42-1	2.6604	54-1	2.6511	5-4	2.6206
42-2	2.6804	54-2	2.6829		
S-1	2.695	S-9	2.7952	S-17	2.7541
S-2	2.6893	S-10	2.7539	S-18	2.7084
S-3	2.6877	S-11	2.7612	S-19	2.7629
S-4	2.6355	S-12	2.7645	S-20	2.9629
S-5	2.7539	S-13	2.7643	S-21	2.7799
S-6	2.7091	S-14	2.7752	S-22	2.7070
S-7	2.7678	S-15	2.7969	S-23	2.8022
S-8	2.7859	S-16	2.7509	S-24	2.6909

Table 20 Summary of Specific gravity

	Crystalline Limestone	Naha Limestone	Yomitan Limestone	Machinato Limestone
Sp. gr. Average	2.6581	2.6233	2.6044	2.6379
Stand. Deviation	0.029	0.044	0.060	0.007
Number of Sample	24	70	34	4



Table 22 Particle size of the Ryukyu Limestone

Soft Limestone			Hard Limestone		
No.	Specific Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Particle size (μ)	No.	Specific Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Particle size (μ)
14-1	2.23	1.0	26-2	1.29	1.6
20-3	1.69	1.3	30-2	0.98	2.3
21-5	1.38	1.6	36-2	0.98	2.3
25-1	2.33	0.9	40-1	0.69	3.4
25-2	1.60	1.4	Average		2.4
30-1	1.24	1.8			
32-1	1.64	1.4			
48-2	1.64	1.4			
M-1	2.86	0.8			
Average		1.29			

表に見るように粉質石灰岩の粒子径は最大1.8μ, で最小0.8μ, 平均1.2μ程度である。これを硬質石灰岩を粉砕して80メッシュのふるいを通したものと比較すると平均2.4μでこの間には有意の差が認められ, 硬質を普通に破砕したものよりより細かい粒子で出来ていることが認められ興味がある。

## 6 琉球産石灰岩の鉱物組成

琉球石灰岩の主成分は炭酸カルシウムであり, 炭酸カルシウムには Calcite (方解石), Aragonite (霏石) および Verterite の三つの結晶系がある。

生物サンゴは大部分 Aragonite で出来ておりこのサンゴ礁から生成された琉球石灰岩にどれだけ Aragonite が残されているか或は残っていないのか等をしらべるのも興味があり, またこの Aragonite からどのような過程で Calcite に変化して行くかということも興味のある問題である。

### 6-1 琉球石灰岩のX線回析による観察

琉球産石灰岩の構造をしらべるために, 硬質石灰岩, 粉質石灰岩, 結晶質石灰岩, 造礁サンゴ等38試料についてX線でしらべた。その結果結晶質石灰岩と琉球石灰岩は共に Calcite 構造であり Aragonite 構造は Dolomite を含んだ試料に一部認められただけで, あとは認められなかった。

このことは特殊の場合を除いて琉球石灰岩が生成年代から考えてもほとんど安定した Calcite 構造にか変わったことを示すものである。

次に造礁サンゴに於ては Aragonite 構造にほんの少しの Calcite を含むものが大部分であるが一部 Aragonite に Calcite が同じ割合ほど一緒になったものがある。次にX線回析図形を示す。

図13の試料21-5は沖繩浦添産の粉質の石灰岩でシリカを16.89%も含んでいるために Quartz のピークも見られるが明らかに Calcite 構造である。また31-7Aという試料は結晶質石灰岩

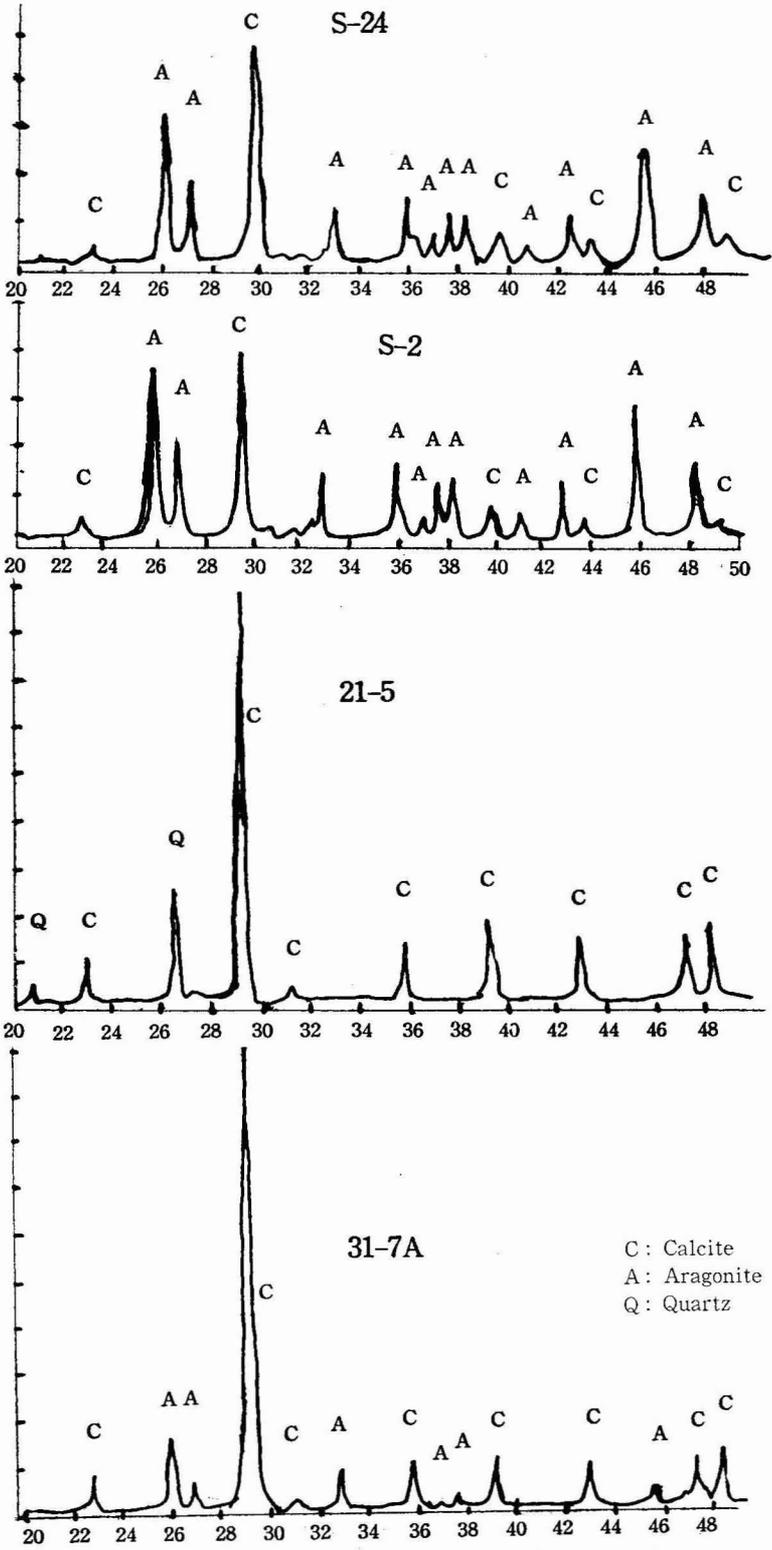


Fig. 13 X-ray diffraction patterns of coral and limestone

68.3%に島根県松代鉱山霏石を31.7%混合したもので Calcite と Aragonite の両方のピークを見るための試料である。S-2 と S-24は何れも沖縄近海の海底より採集された造礁サンゴであり、S-2が CaO を50.44%, MgO を2.31%, S-24が CaO を49.87%, MgO を2.49%含んでいる。X線回析図で明らかのようにこれらの試料は Calcite と Aragonite の両構造で出来ており Calcite は68%よりも大きくはないようである、そして Calcite の何れのピークも試料21-5 や 31-7A の Calcite のピークより幾分か  $2\theta$  の大きい方にずれている。このことは K. E. Chave (9)により研究されたことで、Mg が Calcite に固溶体の形で入るときに起ることで、このことからS-2やS-24のような Mg を多く含んだ造礁サンゴは Magnesian Calcite と Aragonite 構造の両方から出来ていることがわかる。このように造礁サンゴにはマグネシウムをほとんど含まず Aragonite 構造をしたものと、マグネシウムを多量に含み Magnesian Calcite と Aragonite の両構造から出来た2つの種類があり、琉球石灰岩にマグネシウムが少ないことと関連して興味あるものである。

粉質石灰岩には鉄、アルミニウムの珪酸塩が混入しているようであるがX線でしらべた結果 Quartz のピークは認められるが粘土鉱物のピークは認められなかった。

## 7 沖縄産のドロマイトについて

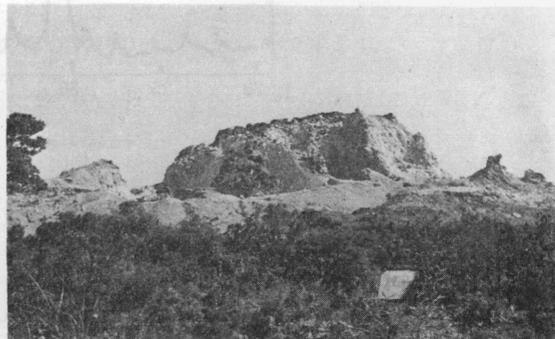
ドロマイトは最近製鉄炉の耐火材あるいはドロマイトプラスターとしての利用がひらけ、その価値が急に高まりその開発が進められている。(10) 著者も沖縄の石灰岩の調査中、琉球石灰岩の中にドロマイトの含まれたものがあることを見つけた。サンゴ礁から生成された琉球石灰岩にこのようなものが含まれるという現象は興味のある事であるのでドロマイトの産地と品質およびその構造などについて記述し、ついでに沖縄西方洋上の渡名喜島に於て小西(11)によって発見されたドロマイト鉱の品質について報告する。

### 7-1 沖縄知花産ドロマイト

沖縄の中部嘉手納の南から東の方知花および天願附近にかけて質の硬い琉球石灰岩の突出した岩塊が丘をなして連なっている。この岩塊は知花や明道附近で採石場としてバラスの生産を行っている。この採石場には部分的に灰黒色に黒ずんだ石灰岩を見ることが出来特に明道の採石場では二枚貝や巻貝類の化石を多く含み、質が特に硬い石灰岩を産する。このようなものに



14-1



14-2

Fig. 14 Dolomite stone in Naha limestone at Akamichi

マグシウムを10%程度含むドロマイトのあることを見つけた。その産地の状況および灰黒色を帯びる岩塊の状況を図14に示す。

次にドロマイトを含む石灰岩の品質について分析結果を表23に示す。表には SO<sub>4</sub> 含量と石灰岩の色との関係を示すために知花産の石灰岩の分析値も示した。

Table 23 Major and minor Components of the Akamichi dolomite Stone

No.	SiO <sub>2</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MgO (%)	CaO (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	SO <sub>4</sub> (%)	Mn (ppm)	Color	Location
37-1	3.38	0.21	0.09	9.98	41.45	0.041	0.012	19	White	沖縄美里村明道
37-2	2.49	0.24	0.10	9.77	41.81	0.039	0.203	33	Dark Gray	沖縄美里村明道
37-4	3.20	0.31	0.15	6.75	45.22	0.101	0.282		Dark Gray	沖縄美里村明道
37-5	4.79	0.26	0.22	5.16	46.13	0.014	0.164		Gray, <sup>Pale</sup> <sub>Brown</sub>	沖縄美里村明道
37-6	2.83	0.23	0.13	11.88	39.59	0.056	0.190		Dark Gray	沖縄美里村明道
37-7	2.60	0.39	0.13	10.88	40.76	0.093	0.191		Dark gray	沖縄美里村明道
36-4	2.08	0.31	0.15	0.56	53.31	0.096	0.114		Dark Gray	沖縄美里村知花
36-5	15.37	0.53	0.61	0.37	44.66	0.036	0.022		White	沖縄美里村知花
36-6	11.57	0.51	0.33	0.68	47.94	0.033	0.023		White, <sup>Pale</sup> <sub>Brown</sub>	沖縄美里村知花
36-7	1.98	0.04	0.11	0.49	53.74	0.077	0.139		Dark Gray	沖縄美里村知花
36-8-A	1.77	0.37	0.15	0.37	53.66	0.066	0.043		White	沖縄美里村知花
36-8-B	1.79	0.04	0.06	0.68	53.57	0.071	0.177		Dark Gray	沖縄美里村知花

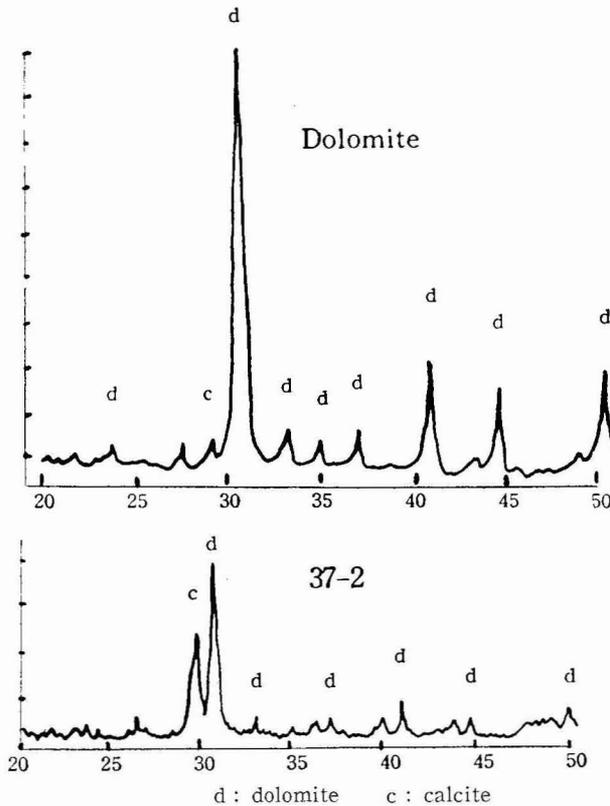


Fig. 15 Comparison of two X-ray diffraction patterns of dolomite

表23に見るようにマグネシウム含有量は MgO として10%内外で割合に低い MgO 含有量を示し、完全なドロマイトとは考え難い。

次に構造をしらべるためにX線回折図をつくった。これを図15に示す。図には参考のために標準品として新潟の馬下産ドロマイト鉱も示した。

このX線図によって明らかなように参考を示した馬下産ドロマイトのピークと明道産ドロマイトのピークはよく一致しており、明道産のものもドロマイト構造をなしていることが明らかであるが、興味のあることはそのピークが標準品と比較して割合に低く、また標準品には見られないピークすなわち回折角 29.80 度のところに Calcite によって出来たものと思はれるピークが幾分幅広くしてあることが見られることである。これはこの試料のカルシウム含有量が CaO として 41.8% もあることから Calcite によるものであろうと考えられるが幾分幅広くてずれていることから Dolomite 構造と共に Magnesian Calcite 構造の二つが共存しており、Magnesian Calcite から Dolomite への移項の途中の現象かとも考えられるが、琉球石灰岩のようにサンゴ礁から生成された石灰岩で特にこの地域にこのような現象が見られることは地質学的にも鉱物学的にも非常に興味のある問題と考える。

次に興味のあることは、この地域の岩塊をなして突出した石灰岩の中に直径1米ほど或は小さく、円く或は複雑に灰黒色を呈した部分が見られるが、これはドロマイトを含むこととは関係がなく表23に示すように硫酸根の含量に関係していることである。すなわち黒色部の周囲の白或は淡褐色をなした部分は硫酸根の含量が 0.01%~0.04% 程度で琉球石灰岩の硫酸根含量の平均値に近い値であるが、灰黒色の部分は 0.11%~0.28% と異状に高く約10倍ほどの高い値を示している。このように灰黒色の石灰岩と硫酸根の関係、また硫酸根がどうしてこの部分に濃縮されたか、またX線図に於て Calcite のピークが幅広くっており幾つかの構造がまざり合ったためのものか、或は結晶が充分発達していないための微結晶の大きさのためかなど多くの興味ある問題を含んでおり今後さらに研究を要する問題である。

## 7-2 渡名喜島産ドロマイト

渡名喜島は那覇の西北西54.5軒の洋上にある 33,000アールほどの小島で島には170米ほどの山があり平地は少ない。島の中央よりやや南よりに海拔168米の大岳があり、南東方よりに海拔170米のヲモ岳と称する山があり、これらはほとんど結晶質の古生代の石灰岩とドロマイトで出来ている。島の地質に関しては1963年小西(11)によって調査がなされ、そのときドロマイト鉱床の存在が発見された。

著者は1964年9月このドロマイト鉱床の調査を行い試料の分析をしたので主としてその品位について述べる。渡名喜島の西海岸のタカタンシと中央部の義中の山は結晶質石灰岩を産するがドロマイトは見つからず、大岳とヲモ岳および島の南端のグルクの崎にはドロマイトを産する。しかし大岳の一部である東のスンザ岸には結晶質石灰岩が見られドロマイトは見られない。今回は主として大岳の試料について述べる。産地の状況は図16に示すように山頂までドロマイトが露出している。



Fig. 16 Tonakijima Dolomite at Otake

大岳産ドロマイトの品位は表24の分析結果に示す通りである。

Table 24 Components of Tonaki Jima Dolomite

No.	SiO <sub>2</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO (%)	MgO (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	Location
T- 2	0.57	0.13	0.15	34.05	17.89	0.047	渡名喜大岳の西
T- 4	0.83	0.08	0.07	34.05	17.89	0.30	渡名喜大岳の西
T- 8	0.84	0.13	0.02	35.85	16.57	0.061	渡名喜大岳の東
T- 9	0.08	0.06	0.07	34.57	17.67	0.048	渡名喜大岳の東
T-10	0.26	0.05	0.05	34.83	17.67		渡名喜大岳の東
T-11	0.12	0.08	0.04	40.26	15.34	0.113	渡名喜大岳の東
T-12	0.97	0.12	0.05	41.90	13.64	0.031	渡名喜大岳の東

表に示した分析値は MgO 13.6~17.8%程度でカルシウムが少し多いようであるが、グルクの崎やヲモ岳には20%程度のものも見られ、リンの含有量も低く工業的には充分利用価値が高く、資源の少ない沖縄にとって忘れてはならない利用すべき貴重な資源といわねばならない。

## 8 総 括

琉球諸島に産する石灰岩を地質年代の相違や特徴などによって分類し、主成分や微量成分を分析して比較し、その相違を統計的に検定し考察をし、また比重や粒子の大きさ等も測定し、またX線によって構造をしらべ次に述べる結論を得た。ドロマイトについても興味ある事実をみつけた。これらは次の通りである。

- 1) 各種石灰岩のシリカ含有量は次の順となる。那覇>読谷、結晶質また粉質>硬質>結晶質>サンゴ
- 2) 鉄、アルミニウム含量の相違は次の順となる。那覇、読谷>結晶質また粉質>硬質>結晶質>サンゴ

シリカと鉄、アルミニウムは相関し、含有される傾向はよく一致する。那覇石灰岩は他に比べ多くの不純物を含む。琉球石灰岩の粉質は硬質に比べ鉄、アルミニウムの珪酸塩の不純物を多く含む。

3) マグネシウム含量は那覇、読谷、結晶質の間に差異はなく、牧港>那覇の差があり、また硬質と粉質の差異はなく、硬質>結晶質の差異がある。

4) リン含量は琉球石灰岩に於て平均0.05~0.08%程度で結晶質に比較して高くその順は次の通りである。那覇、読谷>結晶質また粉質>硬質>結晶質>サンゴとなる。そしてリンと鉄、アルミニウムの間には正の相関があり、その含量の傾向もよく一致する。

5) マンガンの含量は1~214ppmの範囲でその順序は次の通りである。那覇、読谷>結晶質また粉質、硬質>結晶質>サンゴとなりまたマンガンを鉄、アルミニウムの間には正の相関がある。

6) 硫酸根含量は0.01~0.08%におよび那覇、読谷、牧港石灰岩の間には相違はなく読谷>結晶質と差異があり、また硬質と粉質の間に差異はなく、サンゴ>硬質、粉質>結晶質の順に相違がある。特にサンゴには平均0.57%と異状に多い。

7) 塩素の含量は0.0002~0.095%におよび平均の範囲は0.002~0.037%でその含量の順は

読谷>那覇>結晶質と差異がありまたサンゴ>粉質>硬質>結晶質の順に差異がある。塩素と硫酸根の間には相関はない。

8) ナトリウム含量は0.001~0.44%におよび平均値は0.005~0.33%の範囲でその順は那覇>読谷, 結晶質となりまた

サンゴ>粉質>硬質, 結晶質の順に相違がある。塩素とナトリウムの間には相関があり塩素は食塩として含まれ海水による汚染が考えられる。

9) リン, マンガン, 硫酸根, 塩素, およびナトリウムの分布は対数正規分布或はこれに近い分布型をなす。

10) 比重は2.35~2.80におよびその差は次の順になる。結晶質>牧港>那覇, 読谷また, サンゴ>結晶質>硬質>粉質の順となる。

11) 粉質石灰岩の粒子径は0.8~1.8 $\mu$ で平均1.2 $\mu$ 程度である。

12) 琉球石灰岩と結晶質石灰岩はX線回折の結果 Calcite 構造を示し, Aragonite 構造はほんの一部しかなかった。造礁サンゴは Aragonite 構造が主でほんの少しの Calcite を含み, また一部には Calcite と Aragonite の混り合った構造をなすものもある。

13) 沖縄中部知花近くの明道採石所に於て琉球石灰岩の中にドロマイトのあることを見つてX線によって確認した。また灰黒色を呈する琉球石灰岩は硫酸根の含量が多い興味ある事実を見出した。渡名喜島産ドロマイトの品位について記した。

終りに臨み本研究に色々御助言をたまわった名古屋大学北野康教授, X線図作製を心よく御引受けいただいた岡山大学温泉研究所所長杉山隆二博士, 赤外線やX線図作製に色々御援助下さった信州大学小島林平教授, 渡名喜島やその他沖縄の地質について御教示を載ぎました金沢大学の小西健二博士, 本研究の実験に協力して下さいました伊礼宗信君, 渡久山章君, 池原武康君の三君, 以上の方々に心から感謝申上げる。この研究の経費は一部琉球大学基金財団の援助によった記して感謝の意を表す。

(昭和39年12月 於 別府, 地球化学討論会講演)

### 参 考 文 献

- (1) Hanzawa, S. 1935. Topography and geology of the Riukiu Islands: Tōhoku Imp Univ. Sci. Repts. 2d Ser (geology). V 17 p 1-61 pls 1-15 geol maps 1-5
- (2) F. S. Mac NELL. 1960 Tertiary and Quaternary gastropoda of Okinawa; geol surv professional paper 339.
- (3) Iwaji. IWASAKI. Satori. UTSUMI,: BULL. chem. Soc. Japan 29 860-864 (1956)
- (4) 三橋達雄: 貝殻化石中のマグネシウム-カルシウム含有比と年代との関係. 日化, 83, 123-127 (1962)
- (5) 北野 康: 温泉に産出する炭酸カルシウム沈でん物の化学成分について. 日化, 75, 125-129 (1954)
- (6) Yasushi KITANO: The Behavior of Various Inorganic Ions in the Separation of Calcium Carbonate from a Bicarbonate solution. Bull. Chem. Soc. Japan 35, 1973-1980 (1962)
- (7) J. E. LAMAR. and R. S. SHRODE: Water Soluble Salts in Limestones and Dolomite, Econ

- geol, **48**, 97-112 (1953)
- (8) 水渡：日化, **75**, 596 (1954)
- (9) K. E. CHAVE, A Solid Solution between Calcite and Dolomite Jour. Geology, **60**, 190-192 (1952)
- (10) 河田, 井上, 高橋：フロマイト, 地質ニュース, **103**, 1-24 (1963)
- (11) Kenji. KONISHI. Geologic notes on Tonaki-jima and width of Motobu Belt. Sci, Report. Kanazawa Univ. (1965) (投稿中)