# 論文　北海道産火山灰を原料とした火山ガラス微粉末に関する基礎的研究

友寄　篤[*1]・袖山　研一[*2]・谷口　円[*3]・野口　貴文[*4]

**要旨**：北海道産の火山灰を原料とした火山ガラス微粉末の製造可能性について，基本的な検討を行なった。これまでに報告されてきた入戸シラスを原料とした場合と同じく，エアテーブルにより風化物を除去して回収された火山ガラスを粉砕した微粉末は，JIS A 6209 の活性度指数を満たし，コンクリート試験でも良好な結果が得られた。強熱減量は JIS の規定を満たさなかったが，異なる原鉱から製造された火山ガラス微粉末について風化の度合いを評価する場合には，シリカ-アルミナ比（$SiO_2/Al_2O_3$）によって判断できる可能性を示した。

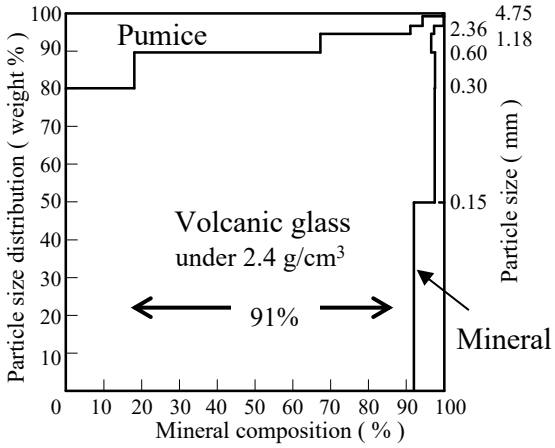
**キーワード**：火山ガラス微粉末，天然ポゾラン，活性度指数，北海道火山灰，

## 1. はじめに

2020 年 3 月に JIS A 6209「コンクリート用火山ガラス微粉末」が制定された。原料や製造方法を特定せず，「火山噴出物を原料とし，選別，分級，粉砕などによって製造されたアルミノけい酸塩ガラス（火山ガラス）を主成分とした微粉末」と定義されている。地下のマグマが噴出し堆積する過程で急冷された火山ガラスは全国に堆積している火山灰などに含まれているが，これまで南九州に堆積する入戸火砕流堆積物（以下，入戸シラス，A-Ito とする）を原料とした火山ガラス微粉末について各種実験結果が報告され[1), 2)など]，実用化された場合の環境負荷低減効果についても試算されている[3)]。また，製造方法についてはエアテーブルを用いて，密度と粒径を主要因とした乾式選別により高純度火山ガラスを回収する方法が用いられている[4)]。その製造方法は入戸シラス以外の火山噴出物にも適用できる可能性が指摘されているものの[5)]，実際に検討されていない。

北海道内各地にも火山灰は堆積し，埋め戻し材として商業利用されている。これまでにコンクリート分野では細骨材としての利用が検討されており，ポゾラン反応性を有することが報告されている[6),7)]。そこで本研究では北海道産火山灰を原料とした火山ガラス微粉末のエアテーブルによる製造可能性を検討し，混和材としての性能に関する基本的な知見を明らかにすることを目的とする。

図－1　留辺蘂町の火山灰採掘場



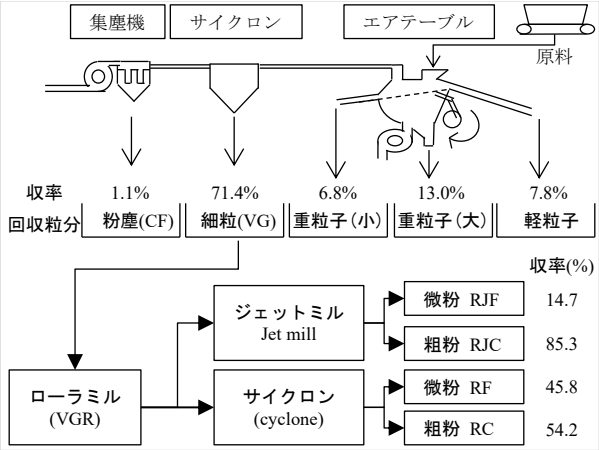

図－２　留辺蘂火山灰の粒度別鉱物組成

## 2. 実験概要

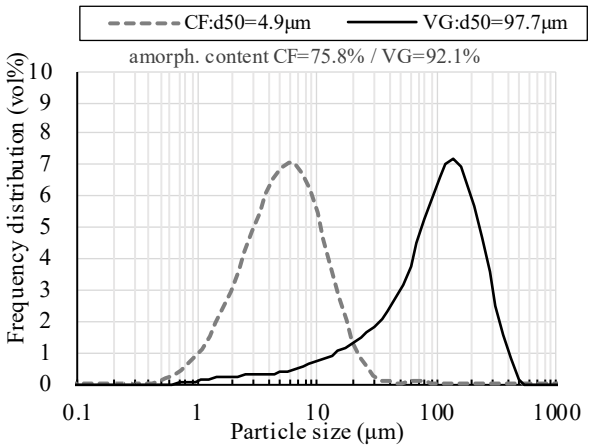
### 2.1 使用材料

本研究では北海道北見市留辺蘂町の採掘業者より取り寄せた前処理なしの火山灰 1 ロット 200kg を原鉱とした。採掘場の写真を**図－1** に，重液選鉱法[4)]による粒度別鉱物組成の結果を**図－２**に示す。ここで，重液を用いたシラスの鉱物選鉱については，密度 2.4g/cm$^3$ 以上を結晶鉱物，それ以下を火山ガラスとして分離できることが明らかにされており，本研究ではさらに，JISA5002 の軽量骨材の区分「M」に相当する絶乾密度 1.5g/cm$^3$ 以下（4.75mm 以下）の火山ガラスを軽石とした。ガラス含有率は原鉱

*1 東京大学大学院　工学系研究科建築学専攻助教　博士（工学）　(正会員)
*2 鹿児島県工業技術センター　地域資源部シラス研究開発室長　博士（工学）　(正会員)
*3 北海道立総合研究機構　研究主幹　博士（工学）　(正会員)
*4 東京大学大学院　工学系研究科建築学専攻教授　博士（工学）　(フェロー会員)




図－３　使用材料の製造工程と回収率




図－４　VG と CF の粒度分布とガラス率

全体で 94.8%，0.15mm 以下の粒分では 91%，0.15mm-0.30mm の粒分では 97.5%であった。原鉱の含水率を 1%以下とし，5mm のふるいを通過した粒分を原料とした。これを既報 [4]と同様にエアテーブルにより密度と粒径を主な要因とした 5 つの粒分に選別し，サイクロンに回収される細粒（Volcanic Glass, VG）を粉砕・分級した。選別と粉砕・分級工程，回収率を**図－３**に示す。細粒をローラミルで一次粉砕した粉末を VGR (Volcanic Glass Roller mill)とし，それを 2 種類の装置で粉砕・分級した。この回収過程で集塵機に回収される分級微粉（Fine powder）を，それぞれ RJF，RF（Roller mill-Jet mill-Fine, Roller mill-Fine）とする。一方のサイクロンに回収される分級粗粉（Coarse powder）をそれぞれ RJC，RC（Roller mill-Jet mill-Coarse, Roller mill- Coarse）とする。一次粉砕品の VGR も含めてこれらを火山ガラス微粉末（Volcanic Glass Powder,以下 VGP）と呼ぶ。エアテーブルの集塵機に回収された粉塵（Clay Fraction, CF）と VG のガラス含有率，およびレーザー回析・散乱式粒度分布測定装置で測定した粒度分布を**図－４**に示す。ガラス含有率は密度 2.4g/cm$^3$ の臭化亜鉛の重液で遠心分離して求めた。 乾式選別のため粒度分布は重複しているが，概ね粒径で選別

表－１　使用材料

| | 材料名 | 記号 |
|---|---|---|
| 水 | 地下水 | W |
| セメント | 普通ポルトランドセメント | OPC |
| 混和材 | 火山ガラス微粉末（RF，VGR，RC） | VGP |
| 細骨材 | 砂，由仁産 | S1 |
| | 砂，幌延産 | S2 |
| 粗骨材 | 石灰砕石， | G |
| 化学混和剤 | AE 減水剤高機能タイプ | SP |
| | AE 剤 | AE |

表－２　実験の配（調）合

| Mark | W/B (%) | VGP/B (%) | W | OPC | VGP | S1 | S2 | G | SP | AE |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | (kg/m$^3$) | | | | | | | |
| OPC | 50 | 0 | 163 | 326 | 0 | 259 | 610 | 968 | 3.26 | 1.25A |
| RF, VGR, RC | | 15 | | 277 | 49 | 254 | 599 | 968 | | 1.25A |
| RF+AE | | 15 | | 277 | 49 | 254 | 599 | 968 | | 2.50A |

されている。平均粒径 97.7μm の VG のガラス含有率は 92.1%であり，ガラス率という観点では 0.15mm 以下のふるい分けした場合と同等の結果と言える。入戸シラスから選別された粒径の小さな CF は風化が進んだ粘土鉱物の様な兆候を示し，混和材としての性能を低下させるとされているため [8]，これも実験の対象に加えた。

### 2.2 粉体特性の測定

#### (1) 化学組成・強熱減量・比表面積・密度

四ほう酸リチウムを融剤として用いたガラスビード法で標準鉱物を用いて検量線を作成し XRF により化学組成を測定した。強熱減量は 105℃で 12 時間以上乾燥したサンプルを 1000℃で 1 時間強熱した後の減量から算出した。また，窒素ガス吸着等温線を-196℃において測定し，BET 法を用いて比表面積を求めた。前処理は真空引きしながら 300℃3 時間とした。

#### (2) 粒子断面の観察

試料に常温硬化性のエポキシ樹脂を含浸し，クロスセクションポリッシャー法により断面試料を作成した。観察は FE-SEM（日本電子製，JSM-7800F）にて，SEM-EDS による分析は加速電圧 4.0kV，照射電流およそ 630pA~650pA，ワーキングディスタンス 10mm の条件で行なった。面分析および線分析を行なった。

### 2.3 活性度指数試験

JIS A 6209 「コンクリート用火山ガラス微粉末」に規定される活性度指数試験方法に準拠し，W/B=30%のモルタル試験を行なった。ただし，基準モルタルにおけるモルタルフローを 260±10mm となる様に化学混和剤量を定め，各試験モルタルでも同一量とした。また，セメントは異なる 3 社のものを等量混合せず，市販されている 1 社の普通ポルトランドセメントを用いた。練混ぜ直後のモルタルフローと空気量を測定した後に，50 φ × 100mm の円柱供試体を作成し，20℃水中養生後，材齢 7 日，28 日に 3 体の圧縮強度を測定し，その平均値から活性度指数を算出した。

### 2.4 コンクリート試験

レディーミクストコンクリート工場の試験室で試験練りを行ない，火山ガラス微粉末以外は工場で実出荷に用いている材料とした。使用材料を**表－1**に示す。W/C=50%のOPC単味のコンクリートにおいて，目標スランプ18.0±2.5cm，目標空気量4.5±1.5%となるように化学混和剤量を定め，3種類（RF，VGR，RC）のVGPを置換率15%として同一化学混和剤量で練混ぜた。なお，空気量の減少が強度に与える影響を考慮し，RFについては化学混和剤量を調整し，OPCと同一空気量となる2水準の試験を行なった。配（調）合を**表－2**に示す。練混ぜは30リットルとし，強制二軸練りミキサーを用い，スランプ，空気量，コンクリート温度を測定した後に，圧縮強度試験用の 100φ×200mm の円柱供試体を作成した。標準養生材齢1週と4週で圧縮強度試験を実施した。

## 3. 結果と考察

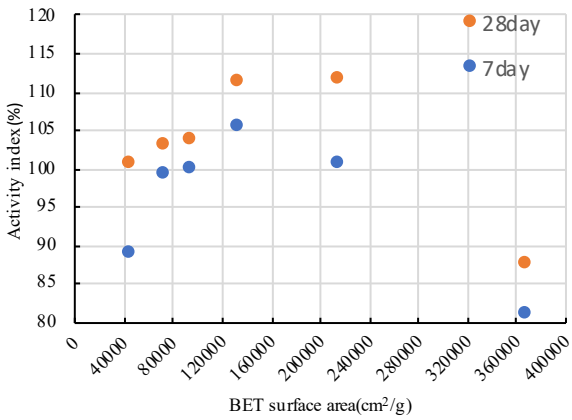
### 3.1 JIS適合性について

VGPとCFの物性を**表－3**に示す。なお今回の実験は全てJISに準拠した方法で実施していないが，表にはJIS A 6209で定められている項目についてはその規定値を示し，満たさない項目はセルをグレー表示，クラス分けされているものに関しては，Ⅰ種とⅡ種を満たす場合には，それぞれ赤色，橙色で色分けした。

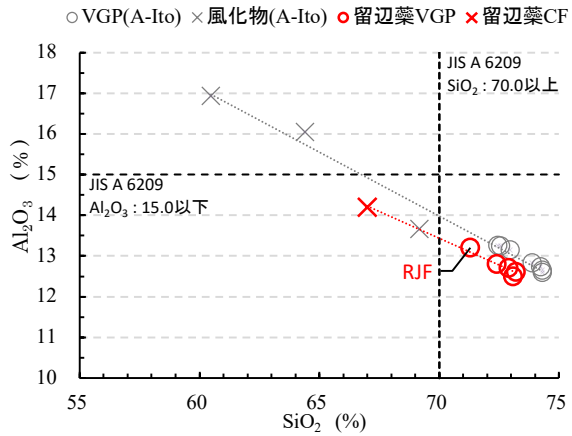
混和材の基本性能とも言える強度発現について，RCの7日活性度指数が規定値を僅かに満たさなかったものの，28日では強度増進しⅡ種の規格値を満たした。それ以外のVGPも材齢7日から良好な強度発現性能を示した。

表－3　VGPとCFの試験結果

| Marks | RJF | RF | VGR | RJC | RC | CF | JIS A 6209 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $SiO_2$ | 71.3 | 72.4 | 72.9 | 73.2 | 73.1 | 67.0 | 70.0以上 |
| $TiO_2$ | 0.12 | 0.11 | 0.09 | 0.08 | 0.08 | 0.21 | - |
| $Al_2O_3$ | 13.2 | 12.8 | 12.7 | 12.6 | 12.5 | 14.2 | 15.0以下 |
| $Fe_2O_3$ | 1.80 | 1.68 | 1.40 | 1.37 | 1.32 | 5.15 | - |
| MnO | 0.06 | 0.06 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.08 | - |
| MgO | 0.43 | 0.31 | 0.26 | 0.24 | 0.22 | 0.90 | - |
| CaO | 0.88 | 0.88 | 0.76 | 0.75 | 0.72 | 1.20 | - |
| $Na_2O$ | 2.88 | 3.03 | 3.05 | 3.06 | 3.12 | 1.47 | - |
| $K_2O$ | 4.13 | 4.12 | 4.28 | 4.29 | 4.28 | 3.70 | - |
| $P_2O_5$ | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | - |
| LOI | 5.21 | 4.61 | 4.49 | 4.35 | 4.54 | 6.03 | 4.0以下 |
| 湿分 | 2.8 | 1.9 | 1.4 | 1.4 | 0.9 | 4.3 | 3.0以下 |
| 比表面積 ($cm^2/g$) | 215000 | 132900 | 93900 | 73500 | 44600 | 367900 | Ⅰ種 80000以上<br>Ⅱ種 40000以上<br>Ⅲ種 10000以上 |
| 密度 ($g/cm^3$) | 2.35 | 2.35 | 2.33 | 2.33 | 2.33 | 2.42 | 2.25以上<br>2.40以下 |
| 平均粒径 (μm) | 0.979 | 2.045 | 4.033 | 2.837 | 6.075 | 4.967 | |
| 活性度指数 材齢7日 (%) | 100.4 | 105.2 | 99.7 | 99.3 | 89.0 | 80.9 | Ⅰ種 100以上<br>Ⅱ種 95以上<br>Ⅲ種 90以上 |
| 活性度指数 材齢28日 (%) | 111.6 | 111.3 | 103.8 | 102.8 | 100.6 | 87.4 | Ⅰ種 105以上<br>Ⅱ種 100以上<br>Ⅲ種 95以上 |
| モルタルフロー(mm) | 232.5 | 298.0 | 262.0 | 311.5 | 262.5 | 171 | なし |



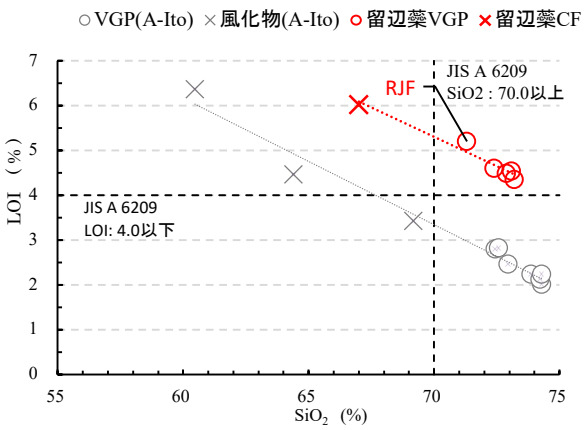

図―５　比表面積と活性度指数の関係



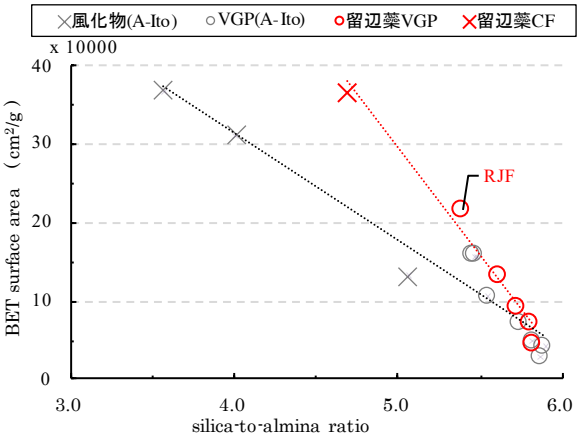

図―６　$SiO_2$と$Al_2O_3$の関係

一方でCFについては材齢7日で活性度指数が80%，28日でも87%であった。モルタルフローも基準モルタルに比べて小さくなっているため，既報[8]で報告されている様な入戸シラスの風化物に近い性能を示した。比表面積と活性度指数の関係を**図－5**に示す。入戸シラスを原料とした火山ガラス微粉末を用いると，150,000$cm^2/g$程度までは比表面積と活性度指数との間に正の相関があることが示されているが[9]，留辺蘂火山灰を原料とした場合にも同様の傾向が確認された。しかし，比表面積が200,000$cm^2/g$を超えたRJFでは，Ⅰ種の活性度指数の基準値を満たしているものの，比表面積ほどには強度発現性能が大きくならず頭打ちとなり，特に7日ではやや低かったと見ることもできる。火山ガラスの風化が進むほど比表面積が大きくなり[8]，風化物の表面風化層は材齢7日における強度発現への寄与が小さくなる[9]。RJFの分級後の回収率は14.7%，RFの回収率は45.8%であるため，RJFはVGの表面風化層が濃縮して回収されたために，比表面積ほどには活性度指数が大きくならず，材齢7日で低下した可能性が考えられる。

物性に関しては，全てのサンプルで強熱減量は規格値の4.0以上となりJIS規格外であるが，CFは$SiO_2$および



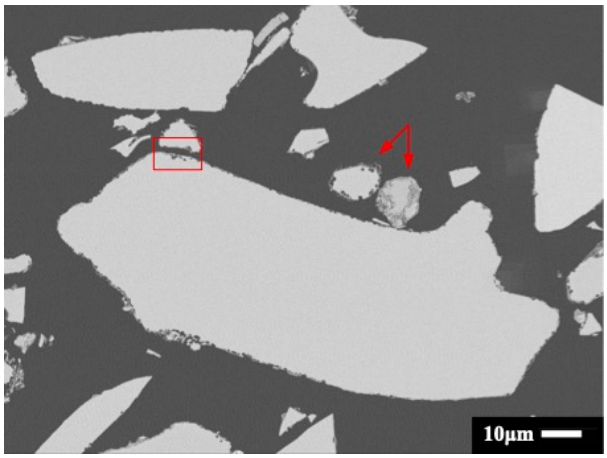

図―７　$SIO_2$ と強熱減量の関係




図－８　シリカ-アルミナ比と比表面積の関係

湿分も JIS の規定値を満たさなかった。入戸シラス（A―Ito）を原料とした VGP と CF（風化物）のデータ [8]も含め $SiO_2$ と $Al_2O_3$ の関係を**図－６**に示す。入戸シラスと同様に留辺蘂火山灰でも負の相関が見られた。火山ガラスを含む地球上の岩石は，水の働きによるイオンの溶脱という風化作用を受け，最終的には粘土鉱物へ変質する。$SiO_2$ が $Al_2O_3$ よりも溶脱しやすいため，風化が進むと相対的にアルミリッチな化学組成に変質する [10]。そのため CF が最も風化が進んだ化学組成を示し， VGP5 種類の中では RJF が最も風化が進んだ化学組成と見なすことができる。JIS 原案の検討に際して，入戸シラスを原料とした VGP では $SiO_2$=70%以上，および $Al_2O_3$=15.0%以下の範囲であれば混和材としての性能が低下しないことが確認されている [11]。本研究の活性度指数の結果を踏まえると，母マグマの組成および風化による溶脱の影響が異なる堆積地の火山ガラスを原料とした場合でも，$SiO_2$=70%以上および $Al_2O_3$=15.0%以下であれば混和材として十分な性能を発揮することを示す結果となった。

$SiO_2$ と強熱減量の関係を**図－７**に示す。入戸シラスを原料とした場合には負の相関が見られるが [8]，留辺蘂火山灰でも同様の傾向が確認され，入戸シラスより強熱減量が大きかった。火山ガラスには強熱減量と同量の水分が含まれているとされ [12]，強熱減量は風化作用による水和の程度を示すと考えられるため，留辺蘂火山灰の方が入戸シラスより水和が進行しているとみなすことができる。留辺蘂火山灰を原料とした 5 種類の VGP，CF ともに JIS の規定値である 4.0 以上となり，入戸シラスの風化物と同程度に風化作用が進んでいると判断される。また， VGP5 種類の中では RJF が最も風化が進んでいる傾向を示した。

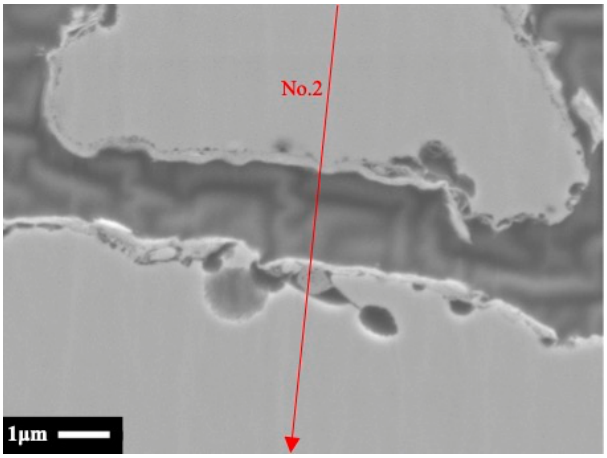



図－９　VG の SEM 画像（800 倍）

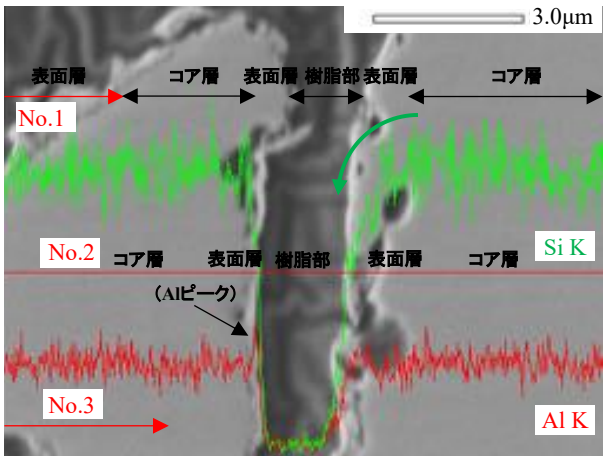
各種岩石の化学的風化指標としては様々なものが提案されているが，溶脱のしやすさに着目した $SiO_2$ と $Al_2O_3$ の比であるシリカ-アルミナ比が風化度をよく表す最も簡便な指標として提案されている [13]。シリカ-アルミナ比と BET 比表面積の関係を**図－８**に示す。原鉱の種類によらずシリカ-アルミナ比は風化物では 5.1 以下，VGP では 5.4 以上となった。入戸シラスを原料とした場合には，風化度が大きくなる（シリカ-アルミナ比が小さくなる）ほど，単位面積当たりのメチレンブルー吸着量が大きくなり，粒子表面が変質するため比表面積も大きくなることが報告されているが [8]，風化度と比表面積の関係は留辺蘂火山灰にも当てはまった。母マグマの組成の差や堆積中に受ける作用の違いがあるため，$SiO_2$，$Al_2O_3$，および強熱減量それぞれの数値から風化の程度を評価するのは難しい部分があるが，シリカ-アルミナ比と比表面積と組み合わせることで評価できる可能性が示された。

### 3.2 粒子の断面観察による風化の考察

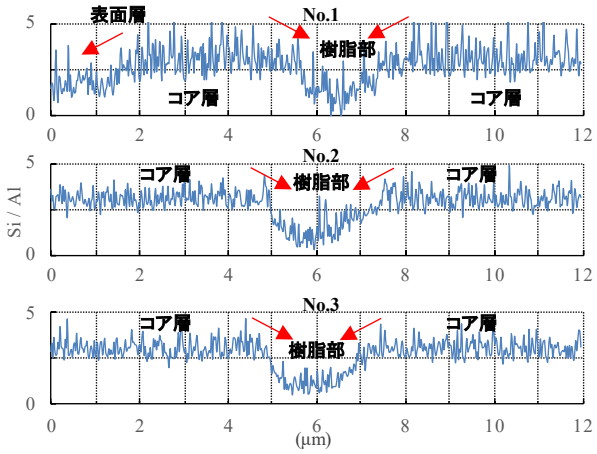
入戸シラスから選別された VG と CF は，粒子の小さな CF ほど風化作用が進んでいるが，いずれも加水化を受けていないコア層を風化作用による加水層が取り囲む構造をしており，この表面層ほど柔らかくなっているため，粉砕過程で微粒子化しやすい可能性が指摘されている [8]。**図－９**に示す VG 断面の SEM 画像では，矢印で示す小さな粒子は大きな粒子に比べるとポーラスな構造をしている。また，**図－１０**に示す赤四角を拡大した




図－１０　VG の SEM 画像（10000 倍）

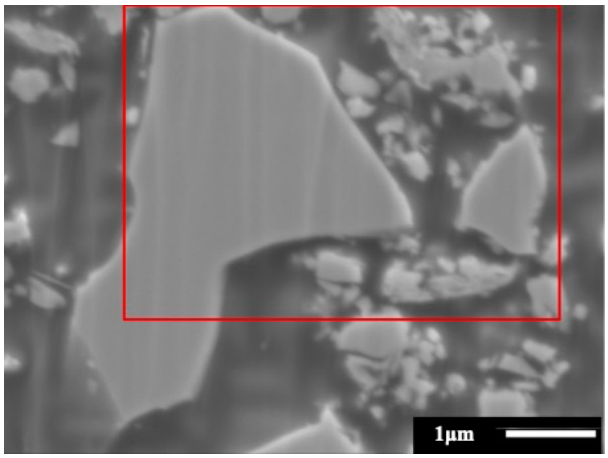



図－１１　No. 2 のライン分析の結果

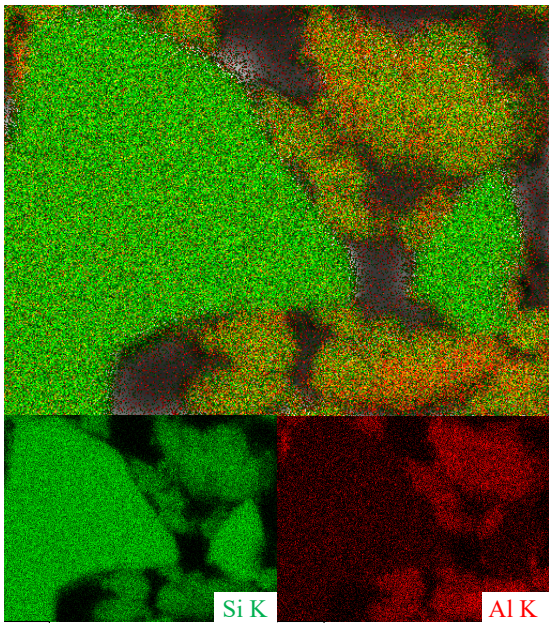



図－１２　線分析の Si/Al の結果

SEM 画像の通り，粒子の大小によらず表面加水層と思われる層が観察された。図中 No.2 の位置で EDS ライン分析した結果を図－１１に示す。粒子の表面層の部分で Si のカウントが小さくなる一方で, Al のカウントは小さなピークが確認される。図－１１に示す No.1~3 における線分析を Si/Al に変換した結果を図－１２に示す。コア層の Si/Al は概ね 3 程度，一方で粒子間の 1μmm 程度の樹脂部における Si/Al は 1 程度であった。周辺の Si 元素




図－１３　RF の SEM 画像（18000 倍）




図－１４　RF の面分析結果

と Al 元素から拡散する電子が僅かに検出される結果と考えられる。No.1 から 3 のいずれも，コア層から樹脂部の間の表面層に向けて Si/Al が小さくなる傾向が確認され，No.1 では両側の粒子表面層でもこの傾向が確認された。RF の SEM 画像を図－１３に示す。粉砕後に分級されているが，サイクロンによる乾式分級のため，大小の粒子が観察される。1μm 程度より小さな粒子は VG の SEM 画像で観察された表面風化層が剥がれたポーラスな粒子で，大きめの粒子はコア層が粉砕された粒子の様な状態である。図中の赤枠部分を面分析して得られた Si と Al の強度比およびその合成マッピングを図－１４に示す。大きな粒子の Si 濃度が高く，ポーラスな微粒子では相対的に Al 濃度が高いことが確認された。一次粉砕品 VGR をサイクロンによって分級した微粉である RF の回収率は 45.8%であったのに対し，ジェットミルによる分級で回収される RJF の回収率は 14.7%であった。RJF の化学組成や強熱減量，風化度がその他の VGP より風

表−4　実験結果

| Mark | スランプ (cm) | 空気量 (%) | CT (℃) | 圧縮強度(N/mm2) | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 7 日 | 28 日 |
| OPC | 18.5 | 4.4 | 18.1 | 37.5 | 47.5 |
| RF | 15.5 | 3.7 | 18.1 | 36.6 | 55.9 |
| VGR | 16.5 | 3.8 | 17.8 | 36.6 | 53.1 |
| RC | 18.5 | 3.9 | 17.5 | 31.7 | 44.8 |
| RF+AE | 17.0 | 4.4 | 17.5 | 35.1 | 53.5 |

化した傾向を示したのは， VG の表面加水層が濃縮したためと考えられる。

### 3.3 コンクリート試験

コンクリートの試験結果を**表－4**に示す。フレッシュ性状については，粉末度が大きいほど同一化学混和剤量ではスランプ小さくなる傾向があったものの， RC では基準コンクリートと変わらないスランプで，粘性も少なくワーカビリティの高い結果状態が得られた。いずれの VGP を用いても空気量は若干少なくなる傾向が確認されたが，AE 剤で調節可能であった。強度発現については，モルタル試験の結果と同一の傾向を示し，RC の 7 日強度がやや低下するものの，RF と VGR ではいずれも 7 日から OPC と同等，材齢 28 日では 1 割以上の強度増加が確認された。これまでに入戸シラスを原料とした VGP で報告されたコンクリート試験の結果 [8]とも同じ傾向が得られたと言える。

## 4. まとめ

北海道北見市産の火山灰を原料とし，エアテーブルと粉砕・分級により製造した 5 種類の粉末度の火山ガラス微粉末について，本研究で得られた知見を以下に示す。

### (1) 性能について

粉末度に応じて，JIS A 6209 に規定されるモルタル活性度指数を満たした。また，15%置換した W/B=50%のコンクリート試験においても，活性度指数試験と同様の傾向を示し，Ⅱ種相当の火山ガラス微粉末は，材齢 7 日から基準コンクリートと同等の強度発現性を示した。

一方で，製造過程において除去された微粒子は，比表面積が最も大きかったものの，活性度指数の規定値を満たさず，混和材の性能を低下させる風化物と考えられる。

### (2) 物性について

5 種類の粉末度の火山ガラス微粉末は，いずれも強熱減量が JIS の規定値 4.0 以下を満たさなかった。また，製造工程で除去された微粒子の物性が最も風化を示した。なお，異なる原鉱から製造された火山ガラス微粉末の風化の度合いをまとめて評価する場合，シリカ-アルミナ比（$SiO_2/Al_2O_3$）によって判断できる可能性を示した。


## 謝辞

本研究の実施に当たっては，北海道太平洋生コン札幌工場にご協力頂きました。また，本研究の一部は大成学術財団の研究助成，および文部科学省ナノテクノロジープラットフォームの支援を受けて実施されました。ここに記して謝意を表します。


## 参考文献


1) 友寄篤，野口貴文，袖山研一，東和朗：コンクリート用火山ガラス微粉末を用いたコンクリートの基本特性，コンクリート工学年次論文集，Vol.40, No.1, pp.255-260，2018.7
2) 袖山研一，友寄篤，野口貴文，東和朗：火山ガラス微粉末を用いたコンクリートの鉄筋腐食因子の侵入抵抗性に関する考察，コンクリート工学年次論文集，Vol.41，No.1，pp.167-172，2019.7
3) 友寄篤，野口貴文，袖山研一，東和朗：火山ガラス微粉末利用による環境負荷低減に関する研究，コンクリート工学年次論文集, Vol.42, No.1, pp.137-142, 2020.7
4) 袖山研一，友寄篤，野口貴文，東和朗：乾式比重選別と粉砕によるシラスの建設材料への全量活用，「材料」，Vol.66，No.8，pp.574-581，2017.8
5) Tomoyose A., Noguchi T., Sodeyama K., Higashi K.: Concrete with high-purity volcanic glass fine powder manufactured from pyroclastic deposit, SN Appl. Sci. 2, 851, Apr. 2020, (online), https://doi.org/10.1007/s42452-020-2614-6
6) 谷口円，高橋徹，垣原康之，佐川孝広：北海道に分布する火山灰の特性とポゾラン反応性，コンクリート工学年次論文集，Vol.35，No.1，pp.97-102，2013.7
7) 谷口円，高橋徹，吉田行，佐川孝広：北海道に分布する火山灰のポゾラン反応性とコンクリートの耐久性，コンクリート工学年次論文集，Vol.36，No.1，pp.724-729，2014.7
8) 友寄篤，野口貴文，袖山研一，東和朗：火山ガラス微粉末と粘土微粉末の粉体特性と流動性に与える影響, セメント・コンクリート論文集, Vol.72, pp.438-445，2019.3
9) 友寄篤，野口貴文，袖山研一，東和朗：火山ガラス微粉末の粉末度と置換率が強度発現に及ぼす影響，セメント・コンクリート論文集, Vol.73, pp.465-470, 2020.3
10) 岩生周一ほか編著：粘土の辞典，朝倉書店，1985
11) 友寄篤ほか：コンクリート用火山ガラス微粉末の標準化に向けた検討，第 46 回セメント・コンクリート研究討論会　論文報告集，pp.29-34，2019.11
12) 谷口宏充：火山ガラス中の $Si^{4+}$イオン，$Al^{3+}$イオン及び $H_2O$（＋）の赤外分光器等による研究，岩石鉱物鉱床学会誌，Vol. 67，No. 9，pp. 291-300，1972
13) 中村康夫:岩石材料の風化指標, 応用地質, 第 39 巻, 第 2 号，pp.221-229，1998