

# 大口粘土の基礎的研究

島田 欣二・福重 安雄

(受理 昭和40年5月22日)

## ON THE WHITE CLAYS FROM ÔKUCHI

Kinji SHIMADA, Yasuo FUKUSHIGE

The object of this paper is to describe the results of the writers' work on the fundamental properties of two kinds of white clays, namely those produced at Hôgano and Arahira in Ôkuchi City. Grading analysis, chemical analysis, various thermal tests, X-ray analysis, electron microscopic survey etc. were conducted on these clays, with the results as follow.

- (1) It is very likely that the main component mineral of these clays is hydrohalloysite. Ôkuchi clay appears as a rounded granule without any linear outline under the electron microscope.
- (2) Ôkuchi clay is so fine grained that 80-90% of component minerals are less than  $5\mu$  in diameter.

Ôkuchi clay is suitable for the paper sizing and coating because of fine grained particles and whiteness.

### まえがき

大口粘土は大口市芳ヶ野(ほかの), 荒平, 五女木地区から産出するハイドロハロイサイトを主要鉱物とする白色粘土の総称である。芳ヶ野鉱山は昭和36年7月から大春製作所が採鉱を開始し, 現在までに確定鉱量25000トンを得ているが, このほか推定鉱量50000トンが見込まれている。荒平鉱山は昭和35年大春製作所が採鉱を行ない, 昭和36年から本格的採鉱に着手し, 昭和39年度採掘量は750トンで確定埋蔵量19000トン, 推定埋蔵量40000トンが見込まれている。五女木地区には鬼神, 熊笹, 関所跡の3鉱床があるが, この中で鬼神鉱床は昭和36年度採掘を終了し, 現在稼行しているのは熊笹鉱床であり, 五島鉱山により昭和39年10月まで6600トンが採掘されており, 確定蔵量40000トンといわれる<sup>1)</sup>。現在, 採掘した鉱石はトラックによつて水俣市まで送られ, 水俣市から海路長崎県川棚工場に運ばれ製紙用充填材として加工されている。

筆者らは芳ヶ野および荒平鉱山の現地調査を行ない, 現場において代表的試料と思われる試料を採取し, それら諸原土について粒度分析, 加熱減量, 熱分析, X線回折, 電子顕微鏡観察および化学分析などを行ない, 構成鉱物を明らかにするとともに各種試験によつて製紙用充填材としての価値について検討を行なった。

### I. 地形と地質

川内川流域の上流域にある大口市は鹿児島県の最北部に位置し, 略東経130度34分, 北緯32度02分であり, 海拔178mで東を宮崎県真幸町に, 西を出水市薩摩町に, 南を川内川の支流市山川によつて菱刈町に接し, 北は九州山系の余脈を境に熊本県水俣市, 一勝地村と接している。

周囲は九州山系の余脈によつて囲まれて盆地を形づくっており, その中央を九州山脈を源とする羽月川を幹川に, 布計川, 山野川, 十曾川, 中尾川, 水手川, 白木川などが蛇行形に走っている。盆地は概ね平坦であるが, 市の北寄り熊本県境宮ノ尾山は九州山系に属し, 標高877m西寄りの久七峠で748mの高地をなしている<sup>2)</sup>。

芳ヶ野鉱山は山野線山野駅の西方約6kmにある。山野駅から西北西に, 国道にそつて井立山に至り, 国道から分岐する井立田林道を西方に向えば, 4kmで芳ヶ野に到着する。芳ヶ野から山元まで500mは徒歩による。荒平鉱山は山野駅の北西約3.5kmの大口一水俣間を結ぶ国道筋にあり, 山元までバスが通じ交通は至便である。(第1図・参照)

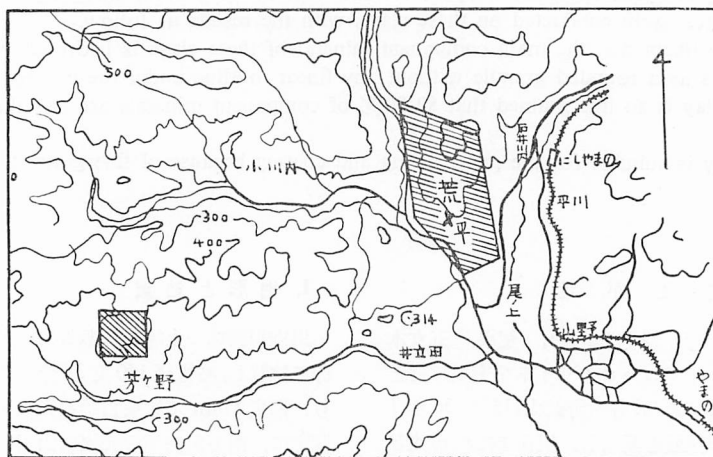
大口地方の地質は第三紀火山岩類からなる。大口市北部に位置する布計の東方の間根ヶ平から国見山の県境山地は宮ノ尾熔岩に被われる間根ヶ平熔岩類よりな

り、時代の古いものから順に(1)普通輝石紫蘇輝石安山岩、(2)閃雲斜長流紋岩および球顆岩、(3)普通輝石含有紫蘇輝石安山岩、(4)かんらん石含有普通輝石安山岩、(5)紫蘇輝石普通輝石安山岩、(6)角閃石含有紫蘇輝石普通輝石安山岩がそれぞれ熔岩流をなして重なっている<sup>3)4)</sup>。

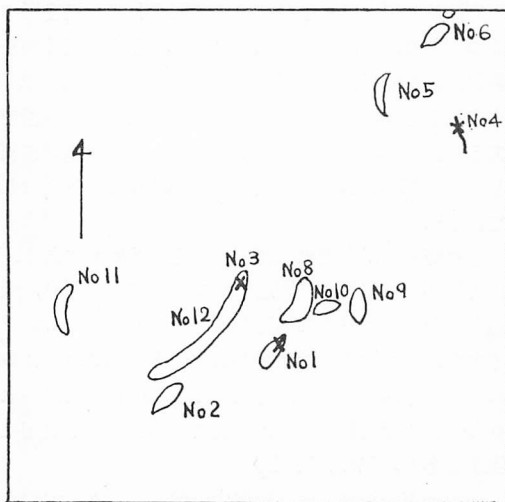
芳ヶ野および荒平鉱山は古銅輝石安山岩とこれを被覆する非常に薄い黒耀岩からできており、前者からは白色粉末状の粘土、後者からは球状の外観を呈する粘土を生じている。球状粘土には黒耀岩が骨骸状に残存しているものが一部に認められる。粘土の大部分はハ

イドロハロサイトおよびハロイサイトよりなり、微量の石英が含まれている。いずれの粘土も、それぞれの岩石が低温の浅熱水作用をうけて変質して生じたものと推定されている。

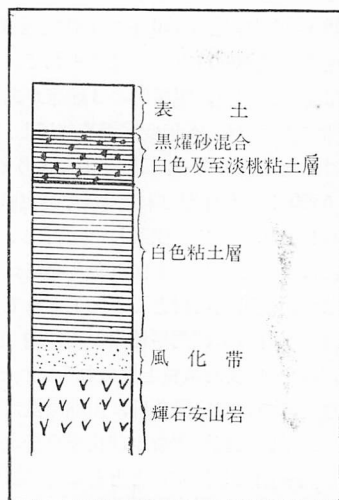
鉱床の層相は第3図に示す通り、紫色の輝石安山岩を基盤とし、その上に風化部の赤色砂層があり、白色粘土層、黒耀砂混合の白色ないし淡桃色の粘土層、そして表土の順になっている。現在粘土鉱床として稼行されているのは白色粘土層および黒耀砂混合の白色または淡桃色の粘土層である。白色粘土層の厚さは最厚7m、平均3mのレンズ状の鉱体である。



第1図 芳ヶ野及び荒平鉱山の位置 (1:50000) (×印 試料採取地点)



第2図 芳ヶ野鉱山の鉱床の分布図  
(×印 試料採取地点) (1:5000)



第3図 芳ヶ野及び荒平鉱山の略式柱状図

## II. 大口粘土の性質

大口地方粘土のうち、特に芳ヶ野地区および荒平地区の白色粘土について調査研究を行った。試料採取地は第1図および第2図に示す通りで、荒平地区の代表的試料2個、芳ヶ野地区の代表的試料5個の試料について、物理的、化学的、熱的試験を行い、X線回折および電子顕微鏡的観察を行った。

### II・1 物理的および化学的性質

各試料の風乾物を磁製ポットミルで10時間微粉碎

し、60メッシュふるいを完通したものを化学分析その他の実験に供した。

#### II・1・1 化学成分と比重

荒平地区および芳ヶ野地区粘土7個の試料の化学成分および比重を第1表に示した。試料ASは荒平鉾区の上級粘土でAMは同鉾区の中級粘土である。HISは芳ヶ野第1鉾区の上級粘土、HILは同鉾区の下級粘土、H3Sは芳ヶ野第3鉾区の上級粘土、H4Sは芳ヶ野第4鉾区の上級粘土、H4Lは同鉾区の下級粘土である。

第1表 大口地区粘土の化学成分

試料	比重	化 学 成 分 (%)							計
		+H <sub>2</sub> O	-H <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	
AS	2.23	6.73	17.47	41.22	37.56	5.01	0.50	0.52	100.01
AM	2.28	7.46	16.82	41.04	37.49	5.32	0.64	0.59	99.36
H1S	2.31	6.29	16.30	41.73	38.66	4.87	0.66	0.52	99.23
H1M	2.22	7.02	16.23	41.66	36.23	6.92	0.51	0.62	99.19
H3S	2.22	5.85	16.40	42.86	37.11	5.01	0.41	0.77	98.41
H4S	2.42	5.55	16.00	41.41	39.54	5.39	0.59	0.63	100.11
H4L	2.43	5.88	16.27	44.10	35.79	6.50	0.49	0.91	99.94

第1表中の+H<sub>2</sub>Oは110°Cに風乾試料を長時間加熱した場合の減量を示し、-H<sub>2</sub>Oはそれをさらに電気炉中1000°Cに長時間加熱した場合の減量を示している。いずれの試料も+H<sub>2</sub>Oおよび-H<sub>2</sub>Oが極めて大きく、ハイドロハロイサイトを主要鉱物としている。また、比較的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>分が多く4.87~6.92%を示している。

#### II・1・2 粒度分布

原土を蒸留水に懸濁させて24時間放置後、解膠剤としてピロリン酸ソーダを加え、さらに長時間攪拌した後、アンドリアゼンピペット法により各原土の粒度分布の状態を調べ、その結果を第4図に示した。第4図に示す通り、大口粘土の粒子は極めて微細で上級粘土ではおおむね2μ以下が70~80%を占め、5μ以下80~95%、10μ以下は90%以上となっている。低級粘土では鉄分が多く黄褐色を帯び、その粒度も比較的粗く、中には肉眼的に粘土化していない原石状態に近いものも含まれている。

### II・2 熱的性質

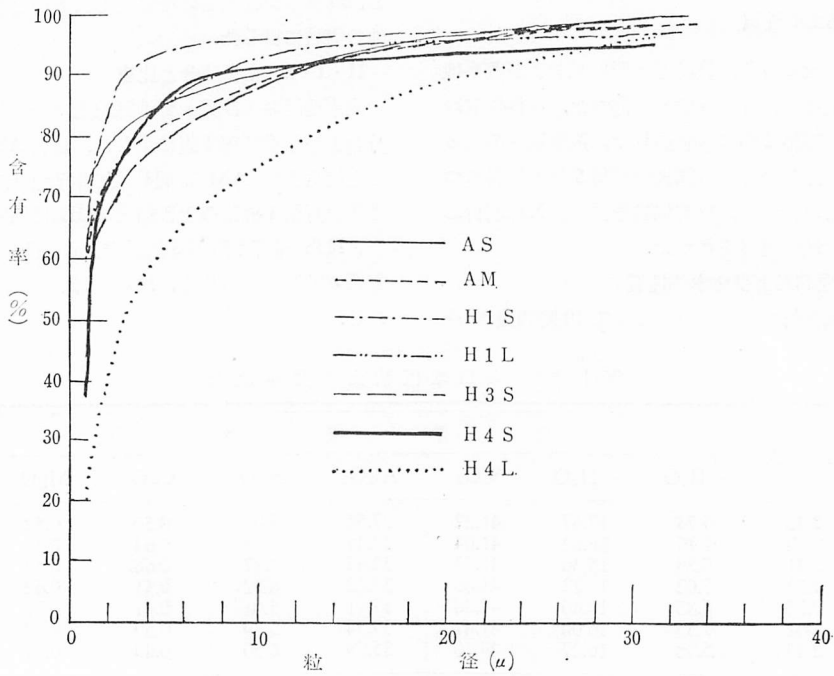
#### II・2・1 加熱減量

大口粘土の加熱による重量変化を知るため、東京工業試験所式精密熱天秤により加熱減量を求めその結果を第5図に示した。第5図に示すとおり、100~150°C

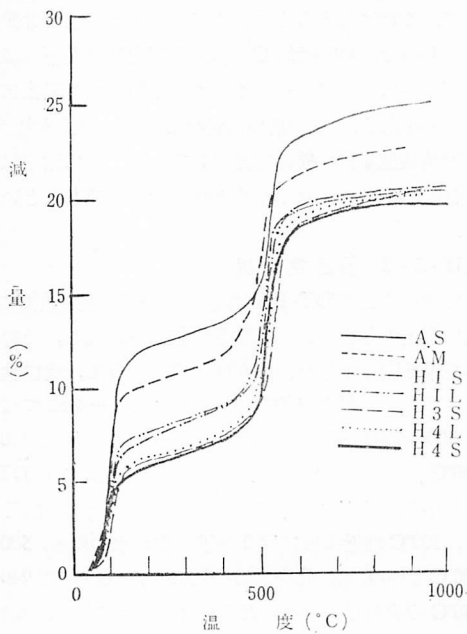
で5~13%の減量が認められるのはハイドロハロイサイトの特有の性質で2分子の化合水の脱水によるものと考えられる。また、150~450°Cにも微少な減量が起るが、これはおそらくコロイド分の半固着水の逸脱によるもので、450~550°C間の10%内外の顕著な減量は明らかにハイドロハロイサイトの構造水の脱出によるものである。この結果は朝鮮カオリンや苗木粘土<sup>5)</sup>の加熱減量変化に極めて類似しており、大口粘土はいずれもハイドロハロイサイト類似のものであるといえる。

#### II・2・2 示差熱分析

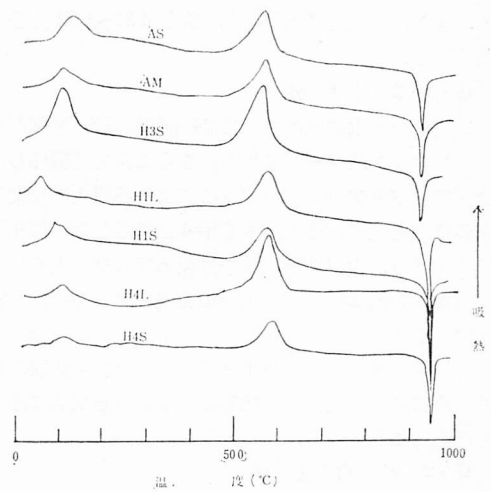
島津製自記式DT-IIA型示差熱分析装置を用いて、大口粘土の各原土の示差熱分析曲線を作成し、その結果を第6図に示した。第6図に示すように、大口粘土はいずれの試料も100°C附近の吸熱ピークにつづいて500~600°C間に巾広い吸熱ピーク、さらに940~950°Cに著しい発熱ピークが現われている。このDTA曲線からハイドロハロイサイトであることが推定され、100°C附近の吸熱は2分子の化合水の脱水、500~600°C間の吸熱は化合水の逸脱によるもので940~950°Cの発熱はムライトの生成またはαアルミナの生成に起因するものである。



第4図 大口粘土の粒度分布



第5図 大口粘土の加熱減量



第6図 大口粘土の示差熱分析曲線

## II・3 X線回折と電子顕微鏡観察

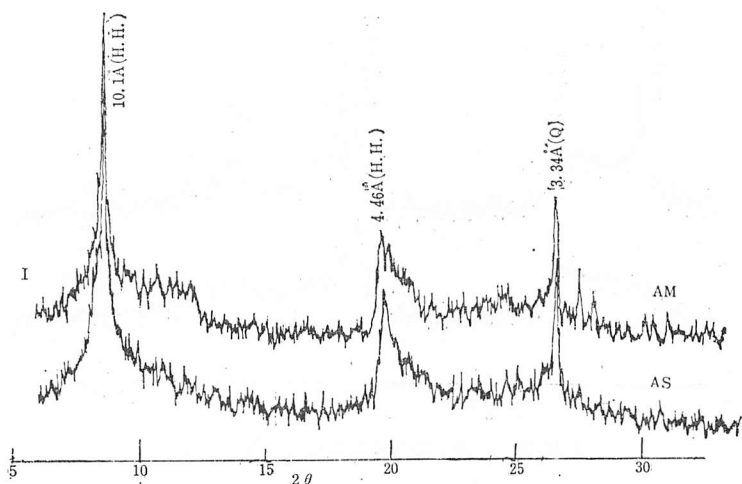
### II・3・1

東芝製 ADX-103 形自記記録式 X 線回折装置を用い、各試料の X 線回折を行ない、その結果を第 7 図～第 10 図に示した。

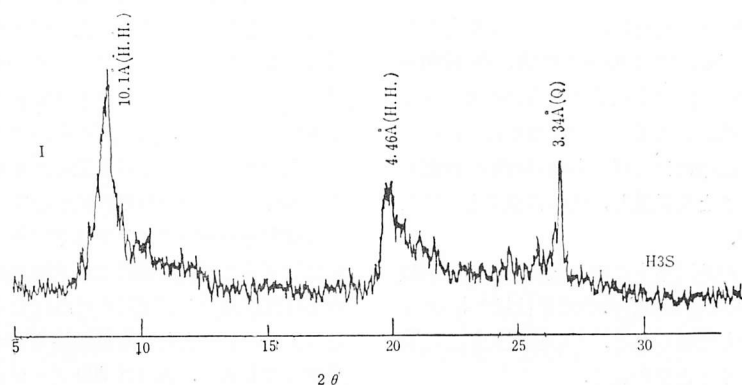
M. Mehmel<sup>6)</sup> によれば、ハイドロハロイサイトは  $10.1\text{\AA}$  (最強)、 $4.46\text{\AA}$  (強) および  $3.40\text{\AA}$  (中) に独特の回折線を示し、また Ross ら<sup>7)</sup> によればハロイサイトには  $7.42\text{\AA}$  (10)、 $4.42\text{\AA}$  (10)、 $3.94\text{\AA}$  (5) および  $3.63\text{\AA}$  (6) の位置に独特な回折線を生じるという。また、Alexander ら<sup>8)</sup> はハイドロハロイサイトを加熱すると  $500^\circ\text{C}$  附近から容易に脱水してハロイサイトに变化し、この際ハイドロハロイサイトの  $10.1\text{\AA}$  の回折

線が弱まると同時に飛躍的にハロイサイトの  $7.42\text{\AA}$  の線が出現することを明らかにした。

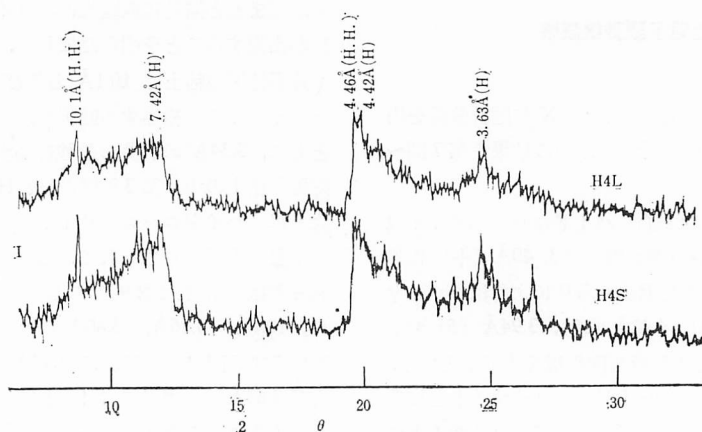
荒平鉱区の粘土は  $10.1\text{\AA}$  および  $4.46\text{\AA}$  のハイドロハロイサイトに相当する回折線が明瞭に認められるとともに、 $3.34\text{\AA}$  の石英の最強線が現われている。芳ヶ野鉱区粘土の中、第 3 鉱区の試料 H3S は第 8 図に示すように、ハイドロハロイサイトを主要鉱物とする粘土で微量の石英が認められる。また、第 1 鉱区および第 4 鉱区の粘土は第 9 図および第 10 図に示すように、 $10.1\text{\AA}$ 、 $4.46\text{\AA}$ 、 $3.40\text{\AA}$  のハイドロハロイサイトに相当する回折線のほかに  $7.42\text{\AA}$ 、 $4.42\text{\AA}$ 、 $3.97\text{\AA}$  および  $3.63\text{\AA}$  のハロイサイトの回折線に相当するものも認められ、この鉱区の粘土は両鉱物の混合したものである。



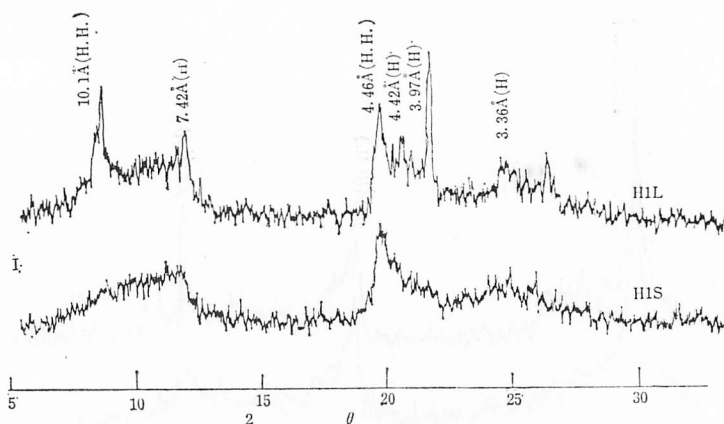
第 7 図 荒平鉱区粘土の X 線回折図



第 8 図 芳ヶ野第 3 鉱区粘土の X 線回折図



第9図 芳ヶ野第1鉦区粘土のX線回折図



第10図 芽ヶ野第4鉦区粘土のX線回折図

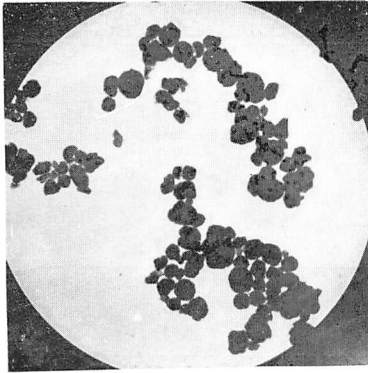
### II・3・2 電子顕微鏡観察

T. Bates, F. Hildebrand, A. Swineford,<sup>9)</sup> 河嶋らはハイドロハロイサイトおよびハロイサイトの形態と構造に関する詳細な研究を行い、両者はいずれも中空管状をなし、その管の外径は400~1900Å、内径200~1000Åであることを述べている。著者らは鹿児島県産白色粘土の電子顕微鏡による形態の観察を行い、ハイドロハロイサイトの中には管状のものほかに無定形粒状のものもあることを発見し、その代表例として大口粘土を挙げた<sup>11)</sup>。

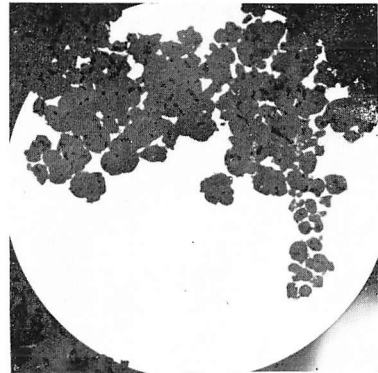
荒平および芳ヶ野地区粘土の電子顕微鏡写真は第11図に示すとおり、大口粘土特有の無定形粒状のもので、微量の管状のものも認められる。この微量の粘土鉱物は恐らくハロイサイトと思われる。

### III. 大口粘土の脱色と歩留り試験

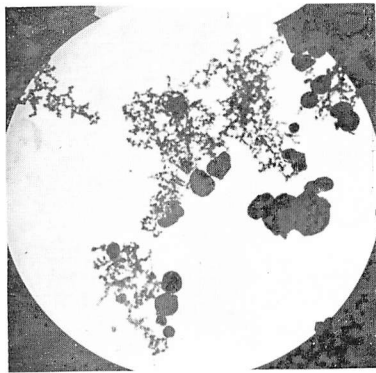
紙をつくるとき、種類によつて異なるが多量の粘土を充填剤として使用する。充填材の添加法は、木材がほとんど叩解されたときにだいたい150~300g/lの泥漿として添加し、ロンジサイズを加え最後に硫酸アルミニウムを加える。充填剤を叩解機で添加してから抄紙機上で紙にすくときに多量のカオリンが損失する。この部分はだいたい微細な粒子が多いので、したがって微細部分の多いカオリンは不向きである。しかし粗粒に過ぎると繊維に保持されず沈澱してしまう。すなわち粒度が適当な範囲になければならない。また、粗粒は附着されたとしても抄紙機の網やロール等を早く摩耗してしまう。普通は200メッシュの篩を通る粒度である。現在使用されている充填用カオリンの粒子径



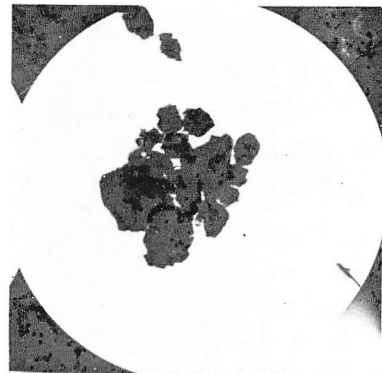
荒平 鈹区粘土



芳ヶ野第1鈹区粘土



芳ヶ野第3鈹区粘土



芳ヶ野第4鈹区粘土

第11図 大口粘土の電子顕微鏡写真

は  $6\sim 7\mu$  である<sup>12)</sup>。

また、充填用カオリンは泥漿として添加するために、泥漿調整のとき容易に水中にて崩壊し、しかも泥漿の粘度は低くなければならない。

パルプの脱色法が進歩したので充填用カオリンもなるべく白いものが要求される。使用する会社によつてこの程度は異なるがだいたい白色度85度以上を要求される。また同時に紙が不透明にならなければならないので、この不透明性も大きいことが必要であるとともに光沢度も高い方がよい。

このように、製紙用カオリンとして具備しなくてはならない条件は多いが、大口粘土については特に白色度と歩留りに関する実験を行つた。白色度は原土のままでは低いので脱色を行い、白色度をあげることとし、脱色の条件と白色度との関係を検討した。

III・1 粘土の脱色については多くの方法が知られているが、筆者らは主として (1) ジンクハイドロサルファイトによる法、(2) チオ尿素による法によつて脱

色試験を行い、両者を比較するとともに白色度との関係について検討した。

いずれの試薬も原子団中に硫黄原子をもっており、これが希酸溶液中で安定な陰イオンとなり、硫黄原子は遊離電子対をもっているので、鉄を含む重金属類に対して親和的に作用して、このような重金属類の鉍酸への溶出を異常に促進するため脱色効果がある。

まず、各種粘土試料5gを精秤して、300cc三角フラスコにとり、チオ尿素およびジンクハイドロサルファイト0.2~1%溶液を100cc加え、60°Cおよび80°Cの湯浴中にて2時間作用させる。反応が進むにつれて鉄分は上方に浮上してくるので、傾斜法によりこの鉄分を除去してのち、乾燥濾紙上に粘土を移す。温水にて数回洗滌後、空気浴中105°Cに数時間乾燥する。水分の含有量により、白色度は変化することが知られているので注意を要する。脱色した粘土は日立製EPU-2型光電光度計附属の反射計により、 $458\mu$ の波長を用いて反射率を求め、その結果を第2表に示した。反

第2表 脱色剤の種類、濃度、処理温度と反射率との関係

脱色剤	処理温度 (°C)	処理濃度 (%)	反 射 率 (‰)						
			AS	AM	H1S	H1L	H3S	H4S	H4L
		原 土	74.9	70.9	80.1	63.1	62.0	72.0	46.6
チオ尿素	60	0.2	76.6	76.6	80.8	71.6	65.0	77.5	64.6
		0.5	77.0	76.6	85.0	73.2	65.0	80.0	65.0
		1.0	81.8	78.0	85.0	73.8	65.0	81.3	65.3
	80	0.2	75.3	69.8	87.6	76.8	65.2	82.0	65.2
		0.5	75.9	71.3	88.0	77.3	66.0	83.1	68.3
		1.0	80.0	74.0	90.0	80.0	66.0	83.8	71.0
ジサル フ ア イ ド ロ	60	0.2	73.9	70.9	80.2	66.0	62.3	75.9	46.8
		0.5	74.9	71.0	80.2	66.9	64.0	76.0	47.0
		0.7	75.0	71.0	80.5	66.9	64.0	77.0	48.2
		1.0	76.5	75.1	80.4	67.2	64.5	78.1	49.3
	80	0.2	75.2	70.9	80.2	64.9	62.5	77.0	47.0
		0.5	75.5	71.0	81.0	65.0	62.6	79.0	48.4
		0.7	76.0	71.2	81.0	66.0	63.0	79.5	48.4
		1.0	76.5	72.8	82.3	67.3	63.3	80.5	50.2

射率の標準試料として酸化マグネシウムを使用し、酸化マグネシウムの反射率を 100 % としてこれと試料とを比較した。

第2表に示すように、脱色剤としてはジソルファイトよりチオ尿素の方が優れており、脱色剤の濃度および処理温度が高いほど脱色率が大きくなっている。しかし、白色度の測定には極めて熟練を必要とし、含水量、粘土の充填のしかた、標準物質によりかなり変化するとともに測定器の種類や精度によっても影響されるので、第2表のデータは一応の目安の程度である。

### III・2 歩留り試験

現在使用されている製紙用カオリンは大部分 2~10  $\mu$  の範囲で平均粒子径 6~7  $\mu$  を要求されている。原土中にこの範囲の粘土がどの程度含まれているかは工業的に企業化する場合大きな経済的要素となっている。

歩留りの測定は通常ストークスの自然沈降法による沈降速変すなわち「カット時間」を求め次式により算出する。

$$\mu^2 = K \cdot L / T \dots\dots\dots (1)$$

$\mu$  は目標とする粘土の粒径 ( $\mu$ )、 $K$  は第3表に示すような温度係数、 $L$  は採取口の水深 (cm)、 $T$  は泥漿採取に要するカット時間 (min) である。

まず、40メッシュふるい通過試料 500g をカット測定容器 (18 l 入り石油空罐で、下部より 20cm の場所に

泥漿採取用コックがつけてある) に採取し、水 15 l および解膠剤としてピロリン酸ソーダ液 (24.55g/500cc 水) 100cc を加え、数時間かきまぜる、静置直後から (1) 式で求めたカット時間後にコックを開いて粘土泥漿を採取し、蒸発皿上に移し、蒸発乾固してその乾燥重量を秤量する。この泥漿の乾燥重量の原試料に対する百分率をもつて歩留りとする。5  $\mu$  カットを目標とする場合、水温 20°C ではカット時間は (1) 式より

$$5^2 = 120 \times 20 / T \dots\dots\dots (2)$$

$$T = 96 \text{ (分)}$$

となる。第4表に大口各種原土の 5  $\mu$  カットの歩留りを示した。

第3表 カット温度係数

水温 (°C)	係 数	水温 (°C)	係 数	水温 (°C)	係 数
10	160.0	14	143.6	18	129
11	155.9	15	139.8	19	126
12	151.6	16	136	20	120
13	147.5	17	132		

第4表 大口粘土の 5  $\mu$  カット歩留り (%)

試 料	AS	AM	H1S	H1L	H3S	H4S	H4L
歩 留 り	49	47	56	38	42	40	38

第4表に示すように、大口粘土の 5  $\mu$  カットによる歩留りは 38~56 % で上級粘土ほど歩留り良好である。



#### IV. 結 論

鹿児島県大口市芳ヶ野および荒平地区粘土について、現地調査を行ない、その物理的、化学的、熱的諸性質を検討した。両鉱区粘土はいずれもハロイサイトおよびハイドロハロイサイトを主要鉱物とする粘土で微量の石英を夾雑している。両鉱区の上質粘土は  $5\mu$  以下の粒子が 80~90% を占め、その歩留りも 45~50% で、電子顕微鏡的に無定形球状を呈し、製紙用充填剤またはコーティング用として適している。

鹿児島県内には膨大な埋蔵量のある粘土鉱床はないが、特長のある性質をもった粘土が各所に産出しているので、その開発が望まれる。

本研究費の一部は鹿児島県の援助になるものである。また、大口粘土調査に当り、大春製作所中野技師および県庁鉱工課小野技官より貴重な資料と助言を戴いた。ここに深甚の謝意を表します。

#### 文 献

- 1) 鹿児島県：「鹿児島県の工業用資源概要」，昭和

40 年 2 月。

- 2) 大口市：「市勢要覧，大口市」，昭和 33 年。
- 3) 松本達郎・野田光雄・宮久三千年：「日本地方地質誌，九州地方」，295 頁（朝倉書店），昭和 37 年 8 月。
- 4) 木下亀城：「日本地方鉱床誌，9，九州地方」，435 頁（朝倉書店），昭和 36 年 11 月。
- 5) 窯業原料協議会：「窯業原料，第 2 集」，147 頁，昭和 29 年。
- 6) M. Mehmehl, Z. Krist. : 90, 35 (1935).
- 7) C. S. Ross., P. F. Kerr, U. S. Geol. Surv. Bull., Prof. Papers, 185-9, 135 (1934~5).
- 8) L.T. Alexander, G. T. Faust, S. B. Hendricks, H. Insley, H. F. Mc Murdie, Am. Mineral., 28, 1~18 (1934).
- 9) T. Bates, F. Hildebrand, A. Swineford : Am. Mineral., 35, 463 (1950).
- 10) 河嶋千尋・浮洲武彦：「窯業の研究〔I〕」，41 頁，昭和 28 年。
- 11) 菊池三郎・島田欣二・小牧高志：「南九州産白色粘土の基礎的研究」，窯業協会誌，63 巻，717 号，713 頁，昭和 30 年。
- 12) 末野悌六・岩生周一：「粘土とその利用」，404 頁（朝倉書店），昭和 37 年。