

南九州産白色粘土の研究

第11報 山川粘土の基礎的研究

小 牧 高 志*

STUDIES OF THE WHITE CLAY IN THE SOUTH KYUSHU REPORT 11. THE STUDY OF YAMAGAWA CLAY

Takashi KOMAKI

THE STUDY OF YAMAGAWA CLAY

Yamagawa clay, like Yoshinoyama clay, contains montmorillonite as its main clay mineral. The particle in it is mostly fine, 78 % of it contains that of less than 30μ . and 68 % of it than 1μ . This is considered to be common to montmorillonite. It is assumed by chemical analysis that besides montmorillonite, Yamagawa clay also contains impurities such as kaolinite and ferrate. In differential thermal analysis, at 410°C , sharp endothermic reaction is observed. It is considered that this is caused by the deviation of bind water or OH radical as that reaction will disappear when the clay is calcinated by high temperature. But in X-ray diffraction an unknown peak is observed at 3.17\AA . It seems that this phenomenon has some connection with endothermic reaction at 410°C , but this is not clear yet. Further study will make it clear.

緒 言

著者はさきに吉野山粘土の研究¹⁾をおこなってきたが、その主成粘土鉱物はモンモリロナイトであり、南九州には珍しい存在と考えられるものであつたが、本報の山川粘土もモンモリロナイトを主成分としてゐることが判明した。昔から特に婦人の洗髪剤としていわゆる“山川粉”として市販されていたが従来化学的考察がなかつたのでここに報告する次第である。いわゆるベントナイトや酸性白土は“A Clay with thousands Uees”といわれるくらい多方面に利用され塩基交換能から上記洗髪用にもいいられるほか、工業的に

脱色、乾燥、石油化学における触媒や硫黄の除去、硬水の軟化、さらに放射能汚染塵の除去などと利用面が非常に多く、本邦においても水谷氏²⁾ら森田氏³⁾、上原氏⁴⁾らなど多数の研究がおこなわれている。

粒 度 分 布

試料を約 5g ビーカーにとり水 200cc を加えて 24 時間放置した後、解膠剤としてピロ燐酸ソーダを加えて 17 時間攪拌した後アンソリアゼンピペットに移して粒度分布をしらべた。その結果を第 1 図および第 1 表に示す。

第 1 表 山川粘土の粒子分布

粒 子	$>30\mu$	$30\sim 20\mu$	$20\sim 10\mu$	$10\sim 5\mu$	$5\sim 3\mu$	$3\sim 1\mu$	$<1\mu$
分 布 比	22.2%	0.6%	2.0%	1.7%	3.0%	2.6%	8.0%

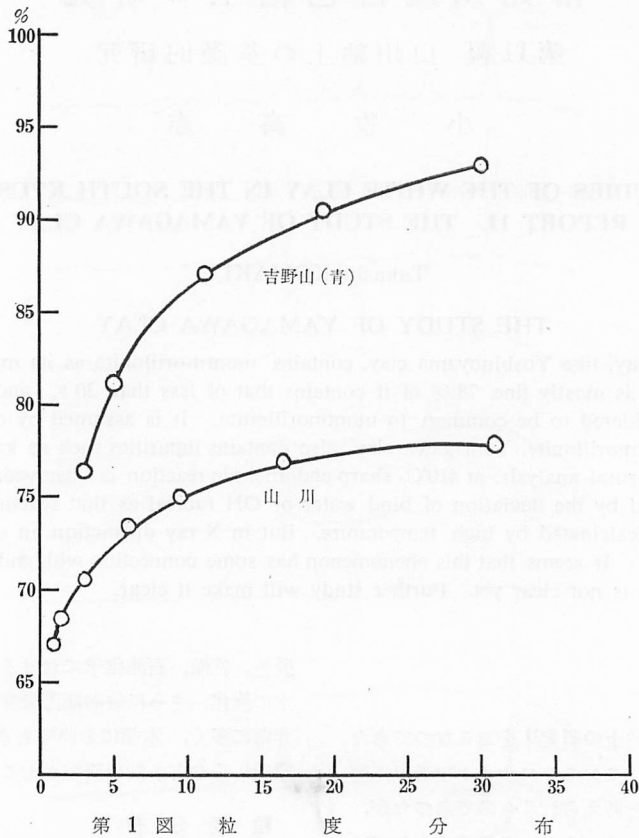
モンモリロナイト系としては吉野山粘土の方がはるかに微粒子部分が多く山川粘土は 30μ 以上の粗粒子が 22 % めあるがしかしながら 1μ 以下の微粒子が 68 % もある。この傾向はモンモリロナイト系粘土に特有のもので hidrohalo サイトを主成分とする大口、入来、霧島および真幸粘土⁵⁾ やカオリナイト系の指宿粘

土⁶⁾ さらにセリサイト系の横川陶石⁷⁾ や甕島粘土⁸⁾ の分布曲線にくらべてはるかに微粒子部分に富んでいることがわかる。

熱 分 析 曲 線

山川粘土の熱分析曲線を第 2 図に示す。粘土鉱物が加熱によつてどのように変化をしていくかみるために 200°C , 300°C , 400°C , 500°C , 600°C , 700°C , 800°C ,

* 応用化学教室



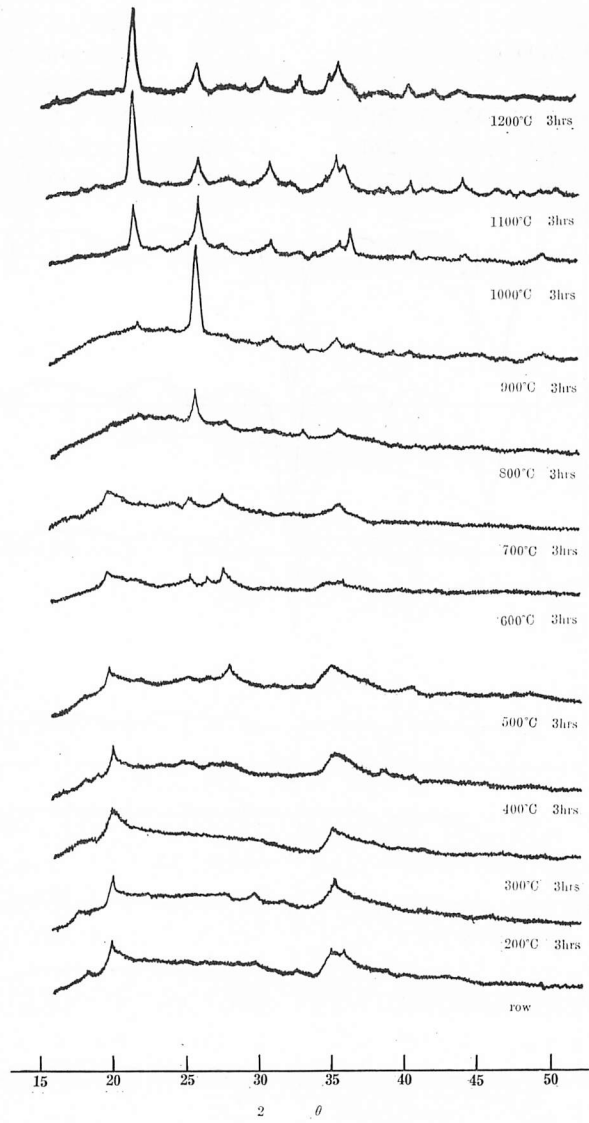
第1図 粒 度 分 布

900°C, 1000°C, 1100°C および 1200°C にそれぞれ3時間焼成してその曲線の変化をしらべた。原土および200°C 焼成物では大体似たような曲線を示している。250°C あたりにある吸熱ピークはクリストバライトの $\alpha \sim \beta$ 変換のためのピークであるが410°C 附近にいちぢるしい吸熱ピークがあらわれる。これは今迄の文献には全くみられないピークであり加熱とともにそのピークは次第に減少していくことからやはり粘土組成中の主として結晶水の脱水によるためのものではないかと考えられる。須藤氏⁹⁾によれば鉄分の多いものは低温において吸熱ピークがあらわれるとあるが一般のモンモリロナイト系では全く見られないピークであることから興味あることである。560°C 附近にも小さな吸熱ピークがあるがおそらく微量混合しているカオリナイトによるものと考えられる。700°C, 900°C 近くのピークもモンモリロナイト特有のピークであつてその中はやゝ広い温度範囲にわたつている。300~600°C の焼成物の場合410°C のするどいピークは未だ存在しているが200°C の拋物線形のピークがさらに10°位の

範囲ですどくなりその後は曲線がゆるやかにひらいているのがみられる,そして700°C 附近のピークは次第に消失してくるが900°C 附近のピークはまだはつきりとその存在を残している。700°C 焼成物になると600°C 焼成物に較べてそのピークは完全に変化している。すなわち600°C まで存在していた410°C の鮮明な曲線が消失するかわりに500°C 附近に鮮明なピークがあらわれてきている。おそらく不純物として存在しているカオリン鉱物がモンモリロナイトの存在のためにこの附近で吸熱ピークとしてあらわれるため¹⁰⁾と考えられるがはつきりと判らない。このピークは加熱温度の上昇とともに消失してしまい1100°C および1200°C 焼成物ではクリストバライトのピークだけみとめられることから山川粘土は高温に焼成するとクリストバライトに変化していくことがわかる。

化学成分および比重, 加熱減量

山川粘土の化学成分を第2表にしめす。これからわかるように山川粘土は他のモンモリロナイト系粘土に



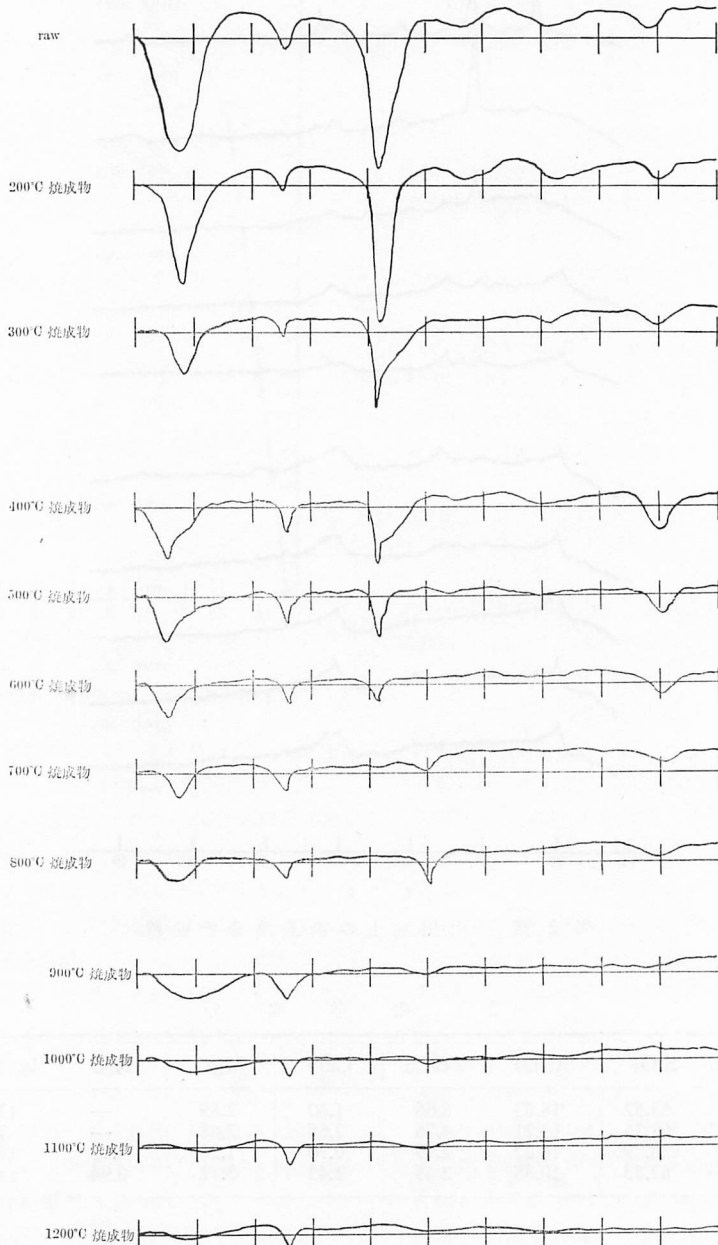
第2図 山川粘土の示差熱分析曲線

第2表 化学成分

試料	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	Ig. loss	Total
山川粘土	53.52	18.33	8.66	1.40	2.89	—	13.19	97.99
吉野山粘土	67.25	13.21	4.76	2.65	2.68	—	7.86	98.51
山形ベントナイト	58.79	14.27	2.99	0.70	1.28	4.18	17.06	99.27
アメリカファーラー土	62.83	10.35	2.45	2.43	3.12	0.94	14.12	96.25

くらべてはるかに鉄分が多いことがわかる。いわゆる鉄—モンモリロナイト系に属する粘土と考えられる。又アルミ分も少く多く $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の比が小さいことからカオリナイト系粘土も混じているのではないかと推測される。又比重は原石において 2.32 あり吉野山粘土の 2.12 より重く 200°C で 3hrs 焼成すると 2.61 と約 0.3 も増加する。これは常温において附着していた

湿分が失われるために重くなったものである。温度上昇とともに少々増加してくるが 700°C でいづらか減少してくる。これは粘土中に含まれているカオリナイト系がメタカオリンの無定形の物質に変化するためいわゆる気孔率が増加することから生ずるものと考えられる。第3図に示した山川粘土の加熱減量曲線からみる通りモンモリロナイトの層格子間に含まれている自由



第3図 加熱試量曲線

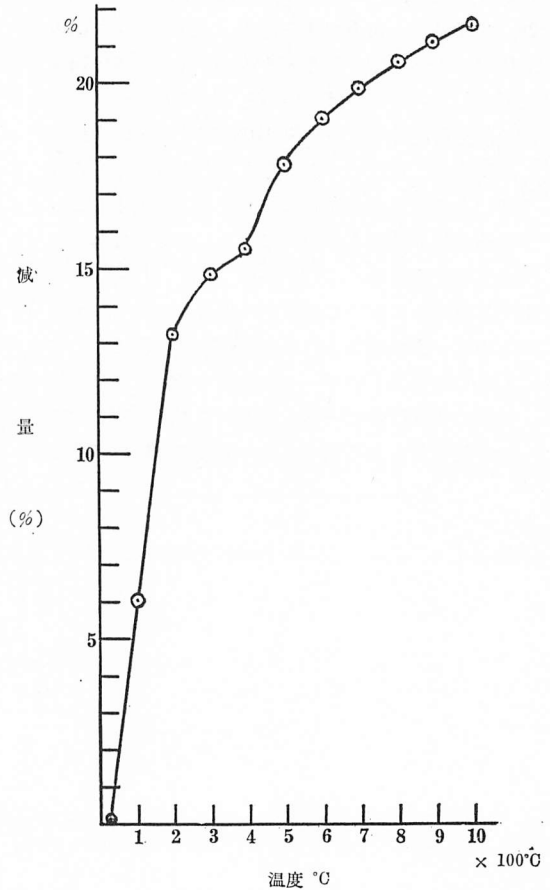
第3表 加熱による比重変化

試料	山川粘土	吉野粘土(青)
原土	2.32	2.12
200°C 3 hrs 処理	2.61	—
300°C "	2.76	2.22
400°C "	2.78	—
500°C "	2.81	2.30
600°C "	2.81	—
700°C "	2.73	2.36
800°C "	2.76	—
900°C "	2.78	2.39
1,100°C "	2.80	2.39
1,150°C "	2.81	—
1,200°C "	2.80	—

水の脱水が 200°C くらいまでの間に 13% 失なわれている。大体この温度くらいで殆んど附着水分は逸脱しているものと考えられるが、400°C~500°C に 2.3% 減量しているのはさきの示差熱分析曲線からもわかるとおり 410°C 付近にあるすどい吸熱反応からみてモンモリロナイトの結晶水が分離するための現象と考えられる。それ以後は温度の上昇とともに (OH) 基が遊離するために次第に減量して行くが熱分析にみられるようなピークのために生ずる急激な減量はみとめられず漸減曲線を示している。

X 線 回 折

原土において巾広い 2.56Å とやゝ鮮明な 4.43Å のピークが見えるがこれがモンモリロナイトの結晶回折格子と考えられる。しかし吉野山粘土の 4.14Å のピークがあらわれていないことから同じモンモリロナイト系でもその性質が異なることが判明する。この回折線は 700°C 3hrs 焼成物まで次第に弱まってくるがはつきりと回折格子が残っていることがみられる。一方 500°C 3hrs 焼成物から 3.17Å に新しいピークが現われて 700°C 焼成物まで存在するが熱分析の吸熱ピークが 410°C 付近にあることから新しい結晶構造が生成したものと考えられるがこれが何であるかはつきり判明しない。熱分析の場合 700°C 焼成物では完全に 410°C の吸熱ピークが消失しているが X 線回折の場合わずかにピークが認められる。800°C 焼成物になると原石とは全く別のピークがあらわれている。おそらくこの温度になると山川粘土は完全に分解していわゆる無定形物質に変化するものと考えられ 3.36Å 付近に石英の結晶回折格子が認められ 900°C 焼成物になると 4.05Å および 2.51Å のクリストバライトの核の生成が同時にみとめられる。1000°C 焼成物では逆に石英の格子



第4図 山川粘土焼成物のX線回折図

は次第に小さくなりクリストバライトに SiO₂ が転移することが判る。そのほかクリストバライトの 2.87Å, 2.50Å, 2.48Å の線がはつきり生じてくる。1100°C 焼成物になるとさらに石英のクリストバライトへの転移がはげしくなりそれと同時にクリストバライトが発達してきており 1200°C 焼成物ではこの状態がさらに急激になる傾向を示していることから石英は高温になるに従ってクリストバライトに転移して行くことがわかる。

結 論

山川粘土について粒度分布、化学分析、熱的試験、X線回折についてしらべた結果

- 1) 粘土粒子は 30μ 以下が 78% 存在するが 1μ 以下の微粒子が 68% 存在しこの傾向は吉野山粘土にもみられる通りモンモリロナイト特有のものと

考えられる。

- 2) 化学分析から山川粘土はモンモリロナイトが主体であるがそのほかカオリナイトなどの不純物が混在しているのではないかと考えられる。
- 3) 熱分析、熱減量の結果 410°C にするどい変化が認められ、このピークは今までの文献に認められないものであるが高温に焼成すると消失することからやはり結晶水の逸脱によるものではなからうかと考えられる。
- 4) X線回折においては原石の場合モンモリロナイトのピークが認められるが 500°C 焼成物において 3.17\AA に新しいピークが出現する。これは熱的試験の 410°C のピークと関係あるものであるがそれが何であるか不明である。又最初珪酸は石英に

なるが温度の上昇とともにクリストパライトに転移して行くことが認められる。

文 献

- 1) 小牧：鹿大工紀，**8**，117 (1959).
- 2) 水谷，阪口：工化誌，**59**，1394 (1956).
- 3) 森田：工化誌，**60**，981 (1957).
- 4) 上原，広川：工化誌，**59**，174 (1956).
- 5) 菊池，島田，小牧：空協誌，**63**，713 (1955).
- 6) 菊池，島田，小牧：鹿大工紀，**6**，67 (1956).
- 7) 小牧，島田：鹿大工紀，**5**，62 (1956).
- 8) 小牧：鹿大工紀，**9**，105 (1960).
- 9) 須藤：粘土鉱物，67，岩波 (1954).
- 10) 須藤，小坂：Jap. Journ. Geol. Geogr.，**22**，21 (1952).