

# 南九州産白色粘土の研究

第14報 大河内・日出生台地区の白色粘土

小 牧 高 志

(受理 昭和40年5月31日)

## STUDIES ON THE WHITH CLAY IN THE SOUTH KYUSHU

### REPORT 14. THE FUNDAMENTAL STUDY OF THE ŌKŌCHI AND THE HIJŪDAI AREA CIAY

Takashi KOMAKI

It is conceivable Ōkōchi, Matsuo and Hijūdai clays came into being that the volcanic eject which occurred in the time of from the neogene tertiary latter period to the older quaternary period in these area owing to the comparative low hydrothermal alteration and acidic spa effect. These clays are composed of Halloysite chiefly, and contain pyroxene, quartz and feldspar as non weathering matter.

The auther researched chemical analysis, refractoriness, thermal natures, X-ray diffraction and infra-red spectroscopy of these clays. The result of these studies, these clays possible to separate halloysite by means of the elutriation, and Ōkōchi area clays contain feldspar, but Hijūdai clay contains not feldspar. By the study of X-ray diffraction, under 550°C calcination treatment in these clays structure of the (001) and (hk) relative intensity change owing to the stacking of mineral composition and there are effected by the structural water and in the infra-red spectroscopy these clays non the less halloysite have the spectrum of  $910\text{cm}^{-1}$ ,  $940\text{cm}^{-1}$ , and by the higher temperature treatment, these clays  $1080\text{cm}^{-1}$  peak based on the Si-O band is shifted to the lower wave-length.

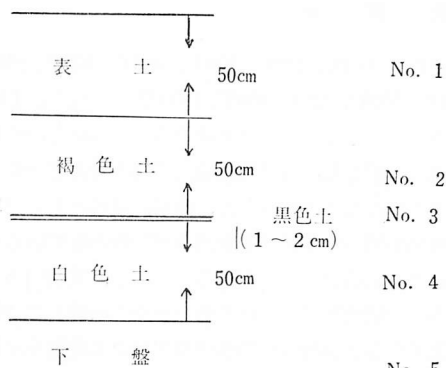
#### 緒 論

著者は南九州に産する白色粘土について研究しているが<sup>1)</sup>、この一連の粘土として福岡県豊前地区の大河内地方と大分県日出生台地方に白色粘土の賦存することが判つたので、これについての化学成分、熱的性状、X線回折、赤外線スペクトルなどによる観察をおこない、その性状を明らかにしたので報告する。この地方は古期第四紀～新第三紀後期に火山活動<sup>2)</sup>が盛んで、その噴出岩類が割合低温の熱水、又は酸性温泉作用をうけて粘土化したもののように思われ鉱量は不明であるが、かなりの量が埋蔵されているものと考えられる。大河内の場合、白色粘土は図1に示すように、地表約1.5m下に約50cmの白色層が帯状になつて産出しているように、この地方の粘土は採出は簡単と思われる。なお松尾とは大河内の小字である。

#### 試料の調製

試料は大気中にて風乾したのち 30, 60, 80, 100, 200, 325 メッシュの各篩を通して分級し、それぞれに

ついでX線回折をおこない、含有された鉱物を定性的にしらべた。又化学分析、耐火度、示差熱分析、熱減量、加熱物については、すべて325メッシュを通つた微粉末試料を水簸によつて精成したものについて考察した。又大河内地区の場合は各層(図1)について



第1図 大河内地区粘土層断面略図

のX線分析をおこなった。

化学成分および耐火度

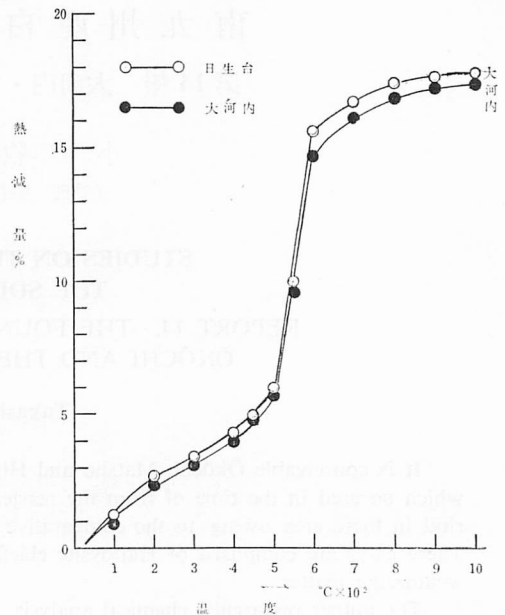
大河内・松尾・日出生台の各粘土を110°C中で1昼夜乾燥したものについての化学成分および耐火度は東工試式酸素アセチレン炉により行なつたものの結果について第1表に掲げた。これから判るようにこれら乾燥試料はカオリナイトの示性式  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$  を示している。すなわちこの式から計算された値は  $SiO_2 : 46.54\%$ ,  $Al_2O_3 : 39.54\%$ ,  $H_2O : 13.95\%$  であり、これからもカオリン質粘土であることが判る。又耐火度はすべて SK 35 位を示し、又焼成色も灰白色であつたが、灰土中の着色成分とみられる  $Fe_2O_3$ ,  $FeO$  が4%前後あるに拘らず黒化しないのは  $FeS_2$  のような形で鉄が存在しないためと考えられ耐火物原料としては有望と考えられる。

第1表 化学成分および耐火度

試料 成分	大河内	松尾	日出生台
SiO <sub>2</sub>	44.86	44.71	44.83
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37.01	37.10	36.95
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.16	4.13	3.16
FeO	0.21	0.19	0.25
MnO	0.02	0.02	0.01
TiO <sub>2</sub>	0.18	0.17	0.21
CaO	0.18	0.14	0.17
MgO	0.13	0.11	0.16
Na <sub>2</sub> O	0.37	0.35	0.28
K <sub>2</sub> O	0.25	0.21	0.22
Ig. loss	12.98	12.76	13.74
Total	100.38	100.02	99.97
耐火度 SK	35	35	35

熱減量

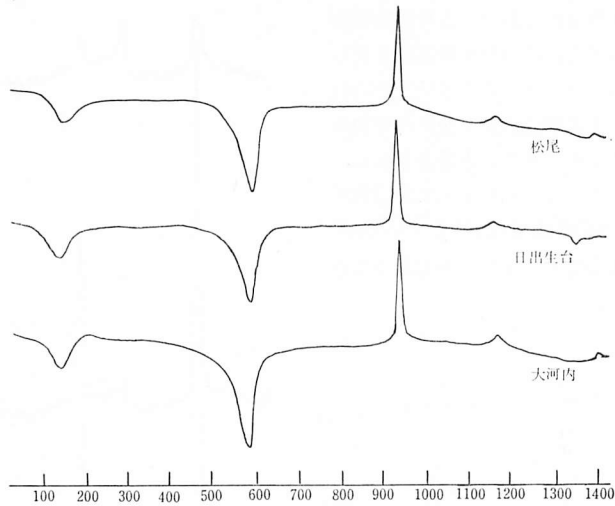
試料を110°C, 200°C, 300°C, 400°C, 500°C, 550°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1000°Cにそれぞれ1時間保持したものについての熱減量をおこないその結果を第2図に示した。松尾粘土は大河内と殆んど一致した曲線を得たために省略した。最初の試料として110°C乾燥物を用いたため付着水は大部分除かれているが、カオリン鉱物特有の曲線を示している。既報<sup>3)</sup>あるいは多くの研究<sup>3)</sup>にみられる曲線と全く一致して500°C以上になると急激な結晶水の脱出による減量を示し、ほぼ600°Cでその反応が終つている。



第2図 熱減量

示差熱分析

常温から1440°Cまでの示差熱分析を島津自記示差熱分析DT-2型により測定した結果を第3図に示した。すべて150°C付近に吸熱のピークをもつ付着水の脱水があらわれているが、用いた試料が既に110°Cで乾燥したものであるため量的には多くない。580°C付近の大めな吸熱反応は結合水の脱水に起因するエネルギー吸収によるものであり、930°C付近の発熱ピークは多くの人々により  $\gamma$ - $Al_2O_3$  の結晶化説、あるいはムライト又はムライト核の形成説、シリマナイト生成説、Si-Alスピネル説などと説明されているが、Brindley, Nakahira<sup>4)</sup>によるSi-Alスピネル型相であるという説明が現在では正当を得ている説といえよう。1180°C付近に生ずる発熱反応はムライトが結晶化してくるためのものと考えられるが、X線回折でクリストバライトも現われてきているものもあり、一部クリストバライト結晶化による反応も予かるのではなかろうかと考えられる。1400°C付近に大河内、松尾の試料では小さい発熱反応がみられるが、これはカオリン質粘土がムライト化した場合、遊離されたSiO<sub>2</sub>のクリストバライト化と考えられるが、日出生台地区の粘土で1340°C付近に吸熱反応が起つている。これは奥田氏ら<sup>5)</sup>によると含有している長石類の熔融といわれているが、長石質でみると少し低い温度で熔融すると考えられる



第 3 図 示 差 熱 分 析 関 係 °C

し、化学分析値からもそんなにアルカリ質に混入していないで、一概にこのように考えることは出来ないと思われる。いずれにしる試料はカオリン質粘土の典型的な曲線を示している。

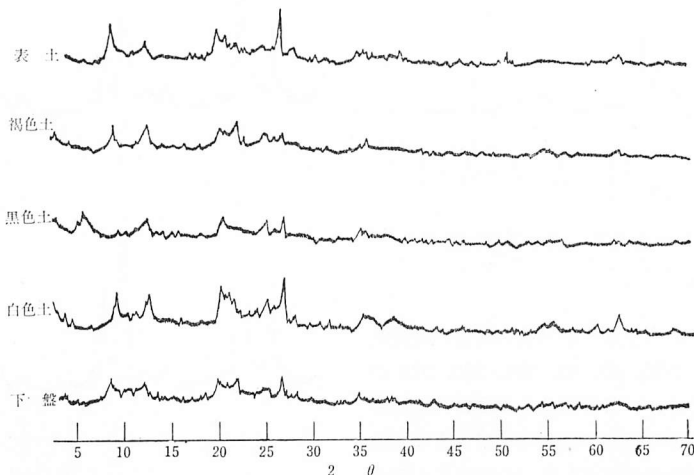
**X 線 回 折**

**A. 大河内粘土の層別回折図**

第 1 図に示したように大河内粘土は表土の厚さが約 50cm あり、その下に褐色をおびた粘土層が存在し、その下方に 1~2cm の黒色の薄層があり、その下部に厚さ約 50cm の白色粘土層が続いており下盤に達し

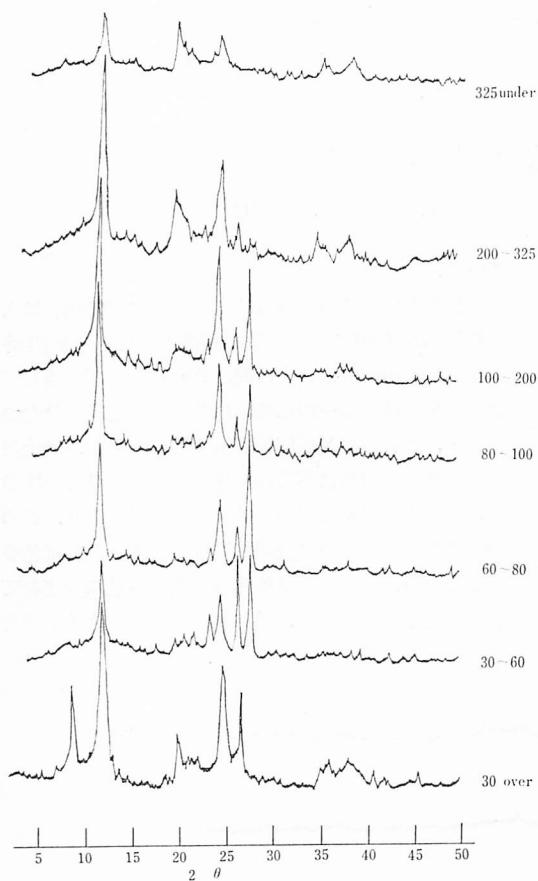
ている。

これら各層の試料は白色粘土以外はすべて風乾により乾燥した後 60メッシュ篩を通過させたものを粉碎した試料を用いた。表土は礫、有機質などが夾雑しているが褐色粘土は一般に粗い部分に少く粘土よりなっている。これらのX線回折を第 4 図に示した。表土はハロイサイト以外に石英が含まれていることが判るが、褐色土層は殆んどハロイサイトの層であり、この層で表土からの鉄分の流出を受けて全体として褐色を呈しており、コロイド状酸化第二鉄が多量に含まれていることが予想される。黒色層にはハロイサイト以外



第 4 図 大 河 内 地 層 別 X 線 回 折 図

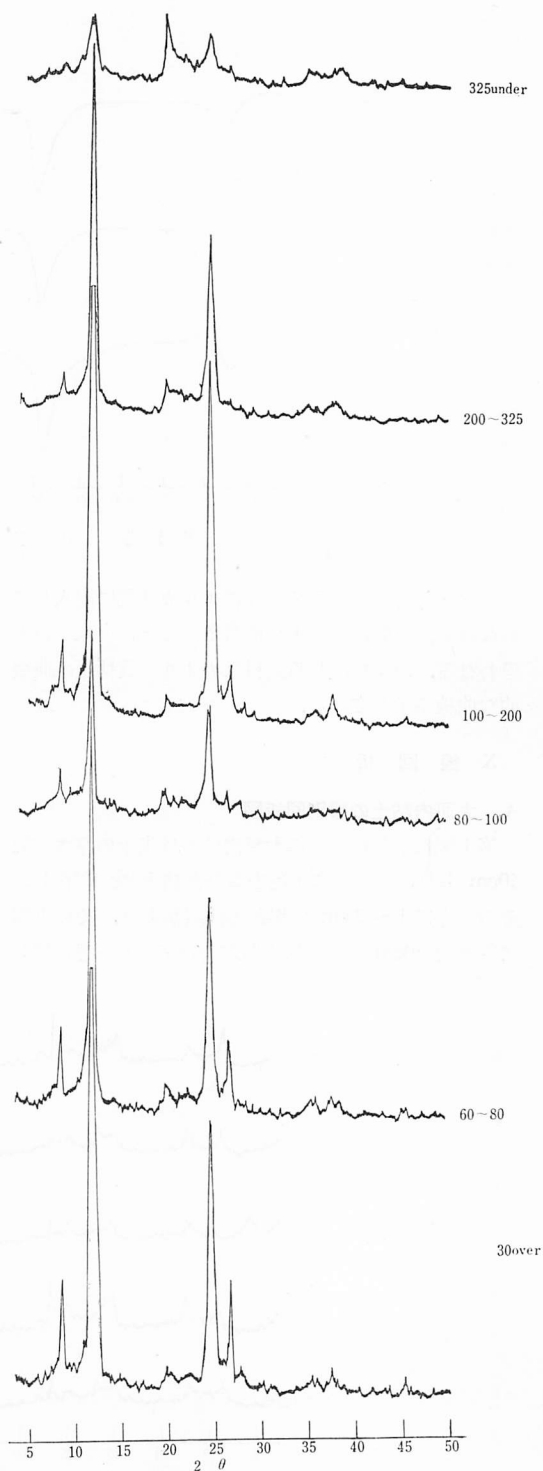
にモンモリロナイト質も含まれており、これが吸着性が強いので呈色物質を吸着し、そのために黒色を呈しているものと考えられる。その下方にある粘土がいわゆる大河内粘土であり、上部黒色層で完全に汚染物が除かれるために白色を示しているものと考えられる。この白色層中にも粘土化されない鉱物として輝石質鉱物、長石質鉱物や石英質が顕微鏡で観察されているが、粘土化されたものは主としてハロイサイトであることが回折図から観察される。



第5図 大河内白色粘土篩別X線回折図

### B. 篩別X線回折

大河内、日出生台の白色粘土を風乾した後、磁製乳鉢にて粗砕し、これを30, 60, 80, 100, 200, 325の各メッシュで篩い分け、更に各部分を100°Cに乾燥させた後に、メノウ乳鉢で指頭に感じなくなるまで微粉砕したものをX線回折の試料とした。その結果を第5図、第6図に示した。



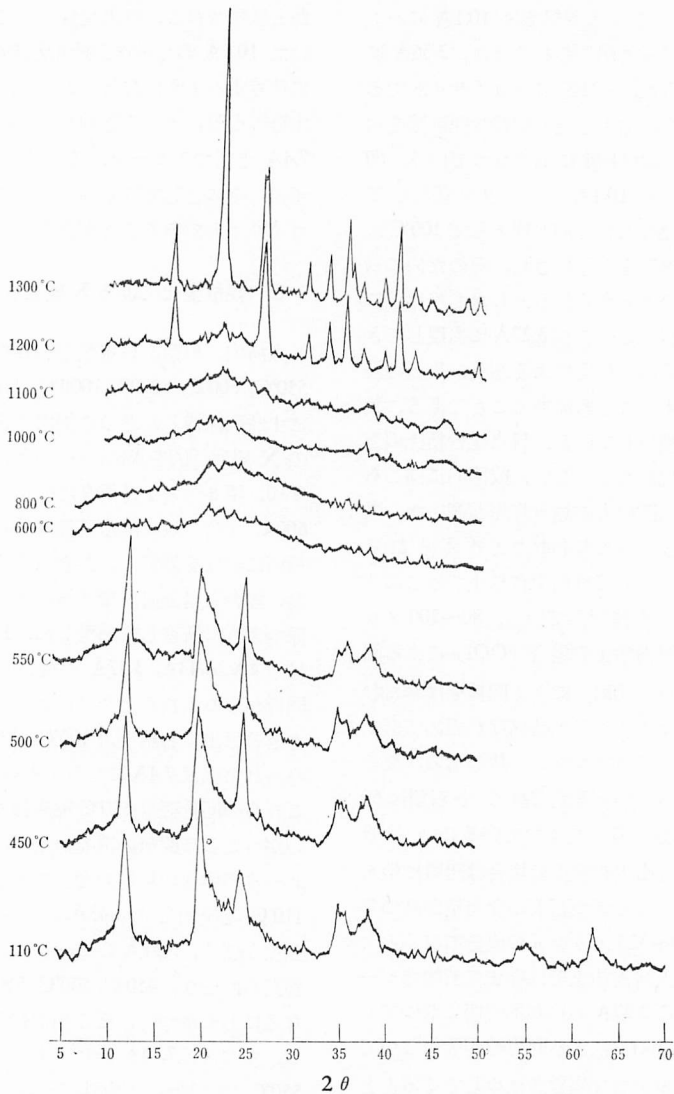
第6図 日出生台白色粘土篩別X線回折図

大河内粘土の30メッシュ残留部では10.1Åにハイドロハロイサイトのピークが見られるほか、3.36Åに石英のピークが認められ、主成分はハロイサイトであることが判る。日出生台粘土も全く同様な回折図を示しているが、4.43Åの線は極度に弱くなっている。60メッシュ残留物になると10.1Åのピークは消失して7.4Åに移動しているが、これは前処理として100°Cに乾燥したため粒子の内部まで乾燥され、そのために水分が失われてきたものと考えられる。しかし粗粒子にはみられなかつた長石のピークが3.27Åに出現してきているのは、おそらく熱水作用による石英、長石の侵蝕度によるものと考えられて興味あることである。又石英の量は相対的に減少している。日出生台粘土の方には長石のピークは現われていない。成因的に同じものとすれば日出生台地区の方の熱水作用が高いか、又は温泉作用が何回も多くおこなわれたと考えられるが、この点判然としない。又日出生台粘土ではこの部分でも10.1Åのピークが残存している。80~200メッシュ間の成分では大河内粘土の場合(OOI)による回折線のみが鮮明であり、(hkl)による回折線はおおむね不鮮明であり、ハロイサイトの結晶度が極めて低いものか、あるいはゲル状のアロフェン状のものが混在しているのではなかろうかと考えられる。長石類は60~80メッシュの間で最も多く含まれていることが強度から推定される。日出生台粘土の場合は組織に殆んど変化は認められず、少しずつ石英の含有量が減っている程度である。200~325メッシュの成分になると大部分変化してくる。大河内粘土では今まで鮮明なピークを示した長石による3.27Åの線が不鮮明になつてくるほかに4.43Åの(hkl)による回折線が強くなつてきている。おそらく無定形物質が減少してくるとともにハロイサイトのb軸方向でのずれが $n/3b$ という規則性<sup>6)</sup>が生じてくるためではなかろうかと考えられ、ハロイサイトの回折線が全体として明確にみられている。しかし一方、日出生台粘土ではまだ(hkl)による回折線は明確でなく80~200の部分と殆んど差異は認められない。325メッシュ通過物になると、大河内粘土では石英のピークは消滅してしまい完全にハロイサイトのみとなるが、全体として回折ピークが弱くなつてきている。これは結晶度が悪くなつてきているか、あるいはハロイサイト以外に無定形物質が混在しているか不明であるが、化学分析や熱的試験結果から考えると、おそらく結晶度の極めて低い集合体ではなかろう

かと推察される。日出生台粘土では今まで認められていた10.1Åのピークが殆んど消滅し7.6Å位のところに位置するようになる。おそらく100°C乾燥のための水分の逸脱によつて移動したものと考えられるが、7.4Åと二つのピークがあることから完全には逸脱せず、全体としては結晶構造的にいつて極めて悪いハロイサイトであることが推定される。

### C. 焼成変化によるX線回折

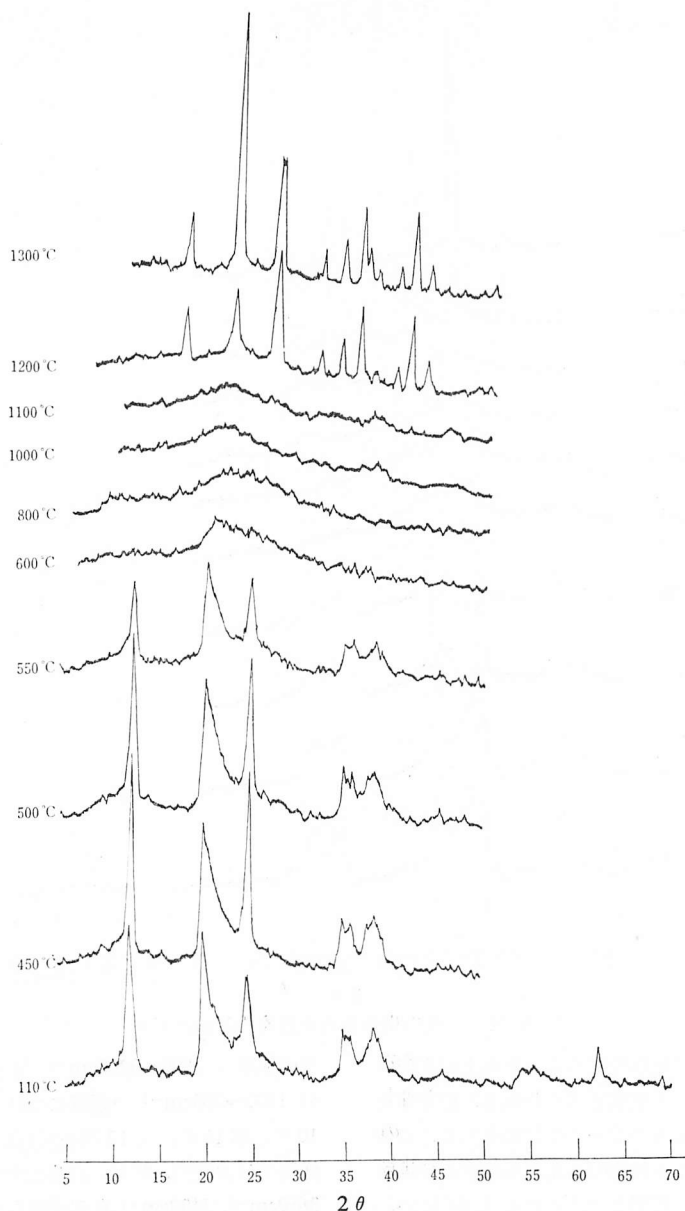
大河内、松尾、日出生台の各粘土を450°C, 500°C, 550°C, 600°C, 800°C, 1000°C, 1100°C, 1200°C, 1300°Cに1時間保持したものを炉内で徐冷したものについてのX線回折図を求め、その変化をしらべた結果を第7図、第8図および第9図に示した。低温すなわち600°Cまでの焼成は最高温度がその温度になるように精密に温度を調節し、誤差は-3°C以内に留めた。高温の場合も自動温度調節器を用いて指示温になるべく保つように留意して調整した。110°C乾燥物の回折では7.4Å, 4.43Å, 3.57Åの強い回折、2.56Å, 2.39Åの回折からみられるようにハロイサイトの回折を示し、さきの日出生台粘土の100°C乾燥物のように7.6Åにみられた線は7.4Åになり一本のピークになつてきている。これらの回折線は550°C焼成物まで殆んど変つていないが、ここに興味のあるのは7.4Å, 4.43Å, 3.57Åのピークの強度の相対的変化である。松尾粘土の場合110°C乾燥物では4.43Åのピークが7.4Åより回折強度が強く、3.57Åのピークは巾広い非対称のピークが見られるが、450°C, 500°C, 550°Cと焼成温度が高くなるにしたがつて、その相対強度に変化がみうけられる。すなわち7.4Åのピークは次第に高くなつていて550°Cでは最も強い回折を示している。4.43Åのピークは熱処理によつて巾が広くなり非対称性を示す。又3.57Åのピークは450°C焼成物では、はつきりとした回折線を示し、その強度も最高になつているが、高温になるにしたがつて少しずつ減少している。大河内粘土の場合は相対強度は450°Cで最強を示しており、それより高温では7.4Å, 3.57Åのピークは次第に小さくなつていく傾向がみられる。又、低温でみられる4.43Å付近の肩も450°C以上では消失してしまい、全体として非対称の巾広いピークとなつて示される。一方、日出生台粘土では相対的回折強度はほかの粘土と同じように7.4Å(001), 3.57Å(002)は焼成した場合に鮮明になるが550°C焼成物では全体としての回折強



第7図 松尾粘土の焼成物X線回折図

度が弱まってくる。又  $4.43\text{\AA}$  付近の中広いピークも  $110^\circ\text{C}$  乾燥物の場合と同じように肩があらわれてくる。さてハロイサイトはいわゆる二次元格子であり、 $4.43\text{\AA}$  の回折線は (02), (11) として表わされる<sup>7)</sup>。これに対して  $7.4\text{\AA}$ ,  $3.57\text{\AA}$  のピークは (001), (002) のいわゆる  $c$  軸に関係する回折線である。これら  $c$  軸に関するピークに変化が生じるのは、熱処理により  $c$  軸の堆積が少し規則的になつてきたためにピークが強くなるのではなからうか。一般に水分には吸着水と構造水とがあるが、吸着水中にも粘土構造上に予かる一部があると思われる。又一方、自由水と考えられ

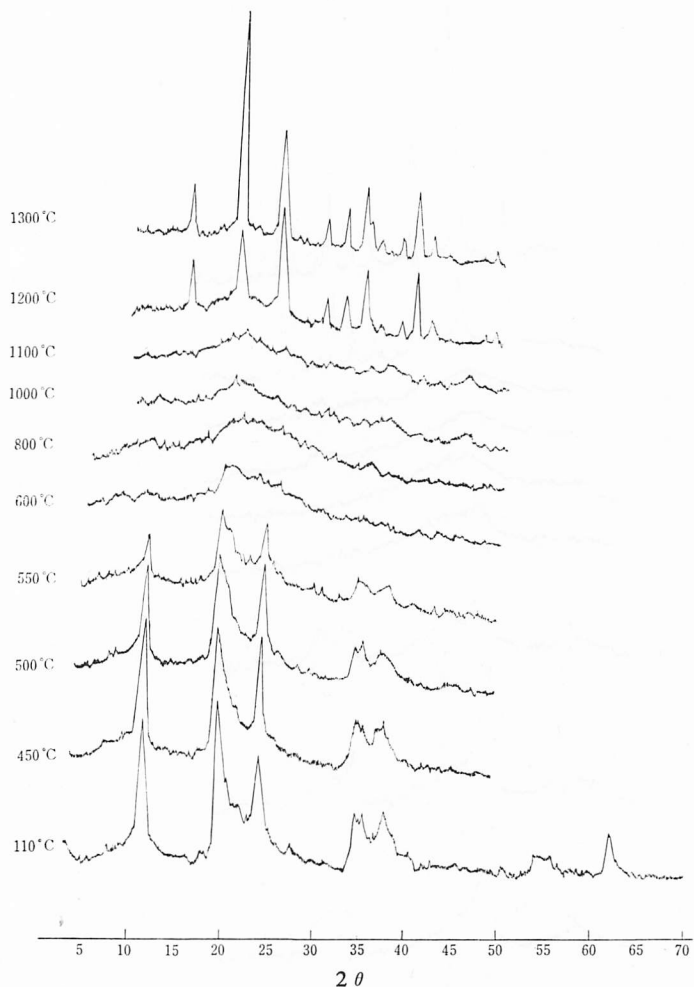
るような極めて結合力の弱いものがあり、低い温度ではこの水分のために結晶格子が少し乱されて回折強度も弱まるが、ある程度温度が上昇すると、これら吸着水も失われ層間結晶水のみが残つて、そのために  $c$  軸のピークが鮮明になつてくるものと考えられる。又  $550^\circ\text{C}$  焼成物で回折強度が弱まるのは熱的性状からも判るように、この温度で結晶水が一部失われるためと推察される。 $600^\circ\text{C}$  焼成物では結晶水も全く失われてくるため (001) のピークは消失してしまい、又結晶格子も乱れてくるために僅かに  $4.43\text{\AA}$  あたりにピークらしいもの残っているように感ぜられるだけで、い



第 8 図 大河内粘土の焼成物X線回折図

わゆるメタカオリン状態に変化する。そして 1100°C 焼成物までは殆んどX線では鮮明な回折ピークに見られない。熱的性状でも判るようにムライト化の前の状態である Si-Al スピネルの生成はあるけれども、構造的にはまだ不安定であるために回折があつても弱いためピークは生じないと考えられる。1200°C 焼成物になると松尾粘土ではムライト結晶が急激に生成するためそのピークが鮮明になつてくる。すなわち 5.40Å

(110), 3.42Å(120), 2.89Å(001), 2.69Å(220), 2.54Å(111), 2.43Å(130), 2.29Å(201), 2.20Å(201), 2.12Å(230), 1.83Å(311) などの回折線がそれである。一方、大河内粘土、日出生台粘土ではこのほかにクリストバライトのピークが明瞭に認められてくる。焼成によつて  $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{14} \rightarrow \text{Si}_3\text{Al}_4\text{O}_{12} + \text{SiO}_2$  となりここに  $\text{SiO}_2$  が遊離するが、これがクリストバライトになることは自明である。しかし無定形  $\text{SiO}_2$  からは 1100°C 付近



第9図 日出生台粘土の焼成物X線回折図

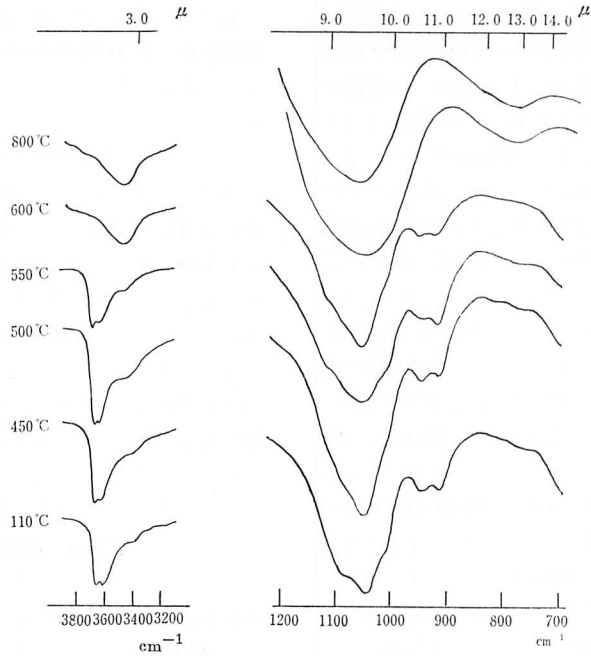
でクリストバライトに転移<sup>3)</sup>することから上記反応のためのクリストバライト生成と考えられる。松尾粘土の場合は僅かであるがそのピークが認められる。このように同じハロイサイト鉱物でも差異を生ずるのはおそらく微量の不純物の影響と考えられるしかない。1300°C成物ではムライトもさらに発達してくるとともにSiO<sub>2</sub>のクリストバライト化が進んでいることが回折線の強度からも明らかとなる。

#### 赤外線吸収スペクトル

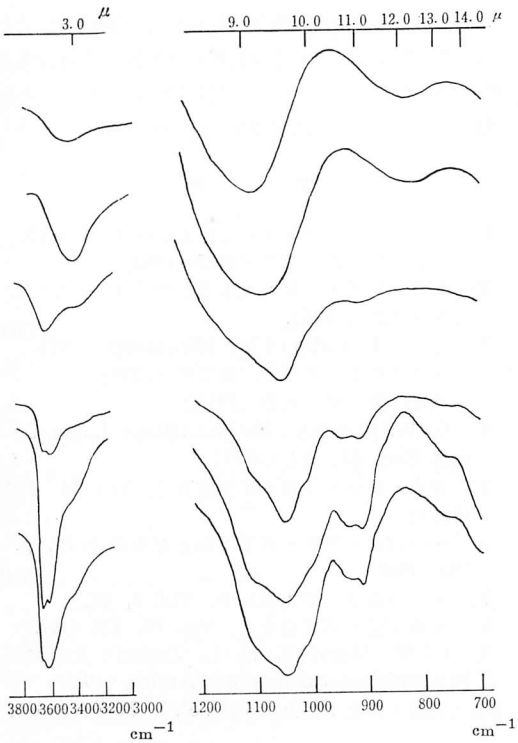
P. F. Kerr, W. D. Keller らによつて研究の基盤が作られて以来、赤外線吸収スペクトルによる粘土の報文も多くなつてきた。著者もKBr法により試料1mgをKBr 150mgと混じたもののセルを作り、主として

水の領域の3800~3200cm<sup>-1</sup>帯とSi-O, O-Al-OHの1100~700cm<sup>-1</sup>の領域についてしらべた結果を第10図, 第11図, 第12図を示した。試料の110°C乾燥物では大河内, 松尾, 日出生台粘土とも3660cm<sup>-1</sup>, 3610cm<sup>-1</sup>, 3400cm<sup>-1</sup>付近で吸収スペクトルがおこるが, この中で3610cm<sup>-1</sup>の吸収スペクトルが最も大きく, 3400cm<sup>-1</sup>は中広いスペクトル線をあらわしている。特に大河内粘土では3660cm<sup>-1</sup>につづいて3610cm<sup>-1</sup>のスペクトルがあり, そのため3660cm<sup>-1</sup>のスペクトルは判然としていない。これにくらべて450~550°Cの焼成物では3660cm<sup>-1</sup>の吸収ピークが一番強くなつている。加藤氏<sup>9)</sup>の実験によるとカオリナイトではこのピークが常に強く, ハロイサイトでは逆になつているが, 著場の場合焼成物ではカオリナイト同

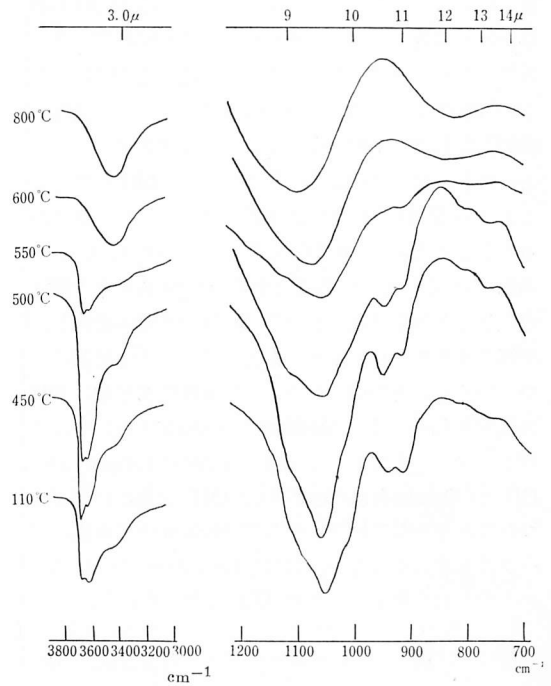




第 10 図 松尾粘土の赤外線スペクトル



第 11 図 大河内粘土の赤外線スペクトル



第 12 図 日出生台粘土の赤外線スペクトル

様の結果になつている。Marel<sup>9)</sup> などによると前者は Lateral surface の free OH, 後者は Octahedral layer 中の OH,  $3400\text{cm}^{-1}$  の吸収は Interlayer の OH による吸収スペクトルであると指摘しているが、おそらく結晶格子内 OH に基因する  $3660\text{cm}^{-1}$  のスペクトルより  $3610\text{cm}^{-1}$  の結晶層面に水素結合により保持されている水の OH が熱により次第に脱水されるための減少ではなからうかと考えられる。特に大河内粘土の  $550^\circ\text{C}$  焼成物にみられるように、この二つのスペクトルが重なつて巾広い一つのピークとなつていることは、X線回折図からも想像されるように構造にあらずかる  $\text{H}_2\text{O}$  が相当脱水しているためと考へてよい。一方、長波長側には  $110^\circ\text{C}$  乾燥物では  $1115\text{cm}^{-1}$ ,  $1040\text{cm}^{-1}$ ,  $910\text{cm}^{-1}$  スペクトルがあらわれ、これらのうち前2者は Si-O, 後2者はおそらく O-Al-OH に基因するスペクトルと考えられる、奥田ら<sup>10)</sup> によるとカオリナイトでは  $940\text{cm}^{-1}$ ,  $910\text{cm}^{-1}$  の二つのスペクトルがみられ、ハロイサイトでは一つしかあらわれないと述べているが、本実験試料はハロイサイトであるにもかかわらず2本のスペクトルがあらわれていることから、このピークでカオリナイトかハロイサイトを決定することは妥当でないと考えられる。高温処理すればこれらのピークは減少してくることから O-Al-OH 結合は熱に対して弱く、そのため格子が乱れてしまい X線のにもピークが失われるのであろうと想像される。又結合水が失われたいわゆるメタカオリン状態の  $600^\circ\text{C}$  以上では  $1080\text{cm}^{-1}$  に大きな吸収スペクトルがあらわれ、原土に比較して短波長側に shift してくることから Si-O の結合様式が異なつてくるのではなからうかと考えられ、 $800^\circ\text{C}$  の場合はさらに短波長に shift される。こういうことから Si-Al スピネル構造の生じるよりも低温において Si-O の構造が変化し、次第にクリストバライト、あるいはムライト組成になつていくものと想像される。さて  $600^\circ\text{C}$  焼成物の OH の状態をしらべると  $3660\text{cm}^{-1}$ ,  $3610\text{cm}^{-1}$  の二つのスペクトルは全く失われてしまい lateral surface 中の OH や Octahedral layer 中の OH は失われてしまつたことを示している。そして  $3400\text{cm}^{-1}$  に巾広いピークを残すのみとなり、これは Interlayer 中に空気中の水分が再水和して生じた OH と考えられる。

## 結 論

大河内、松尾、日出生合粘土の化学組成、熱的性状、X線回折、赤外線吸収スペクトルによりその性質をしらべた結果、これら粘土はハイドロハロイサイトであることが判つた。特にその成因と思われる火山噴出物の熱水作用による差異がそれぞれあらわれており、局部的に作用されたものではなからうかと推察される。又大河内粘土の場合その母岩と思われる石英、長石類の粒度に興味ある分布状態を示し、白色粘土の上部にモンモリロナイト層があることは興味あることである。熱的性状では代表的ハロイサイトの曲線を示しているが、日出生合粘土に生じる  $1340^\circ\text{C}$  付近の吸熱ピークの現象は不明である。又X線分析で  $1200^\circ\text{C}$  焼成物に生じるクリストバライトの量の差はおそらくハロイサイト鉱物以外の無定形珪酸塩の存在の多寡に起因するものではなからうか。赤外線スペクトルでこのハロイサイトは  $940\text{cm}^{-1}$ ,  $910\text{cm}^{-1}$  に二つの吸収スペクトルが見られ、今までカオリナイトとハロイサイトの区別として、この二つのピークのあるものはカオリナイト、ないものはハロイサイトであるといわれていたことは誤りであることが判明したが、いずれも少し詳細な検討実験を続けるべきである。

終りに本報は九大留学中に行なつた実験の一部であり、試料採掘に協力下さつた向山助教授、実験設備を使う自由を与えて下さつた浅野教授、田中博士、その他採鉱学教室御一同に感謝するものである。

## 文 献

- 1) 小牧高志：南九州産白色粘土の研究，1～13，鹿大工紀及び鹿大工研（1955～1963）。
- 2) 松本・野田・宮久：日本地方地質誌，九州地方（朝倉書店），1962。
- 3) たとえば R. Grim：Clay Mineralogy（1953）。河島千尋：窯業原料，第2集（1949）。後藤俊男：粘土鉱物（1953）。
- 4) G. W. Brindley：M. NakaHira：J. Am. Ceram. Soc., 42, 311（1959）。
- 5) 奥田・加藤・伊賀：窯業協会誌，Vol. 71, 119（1963）。
- 6) たとえば湊・岩井・武司：粘土とその利用，p. 153（1962）。
- 7) たとえば高橋 浩：高分子，Vol. 4, 62。
- 8) 加藤忠蔵：窯業協会誌，Vol. 70, 128（1962）。
- 9) H. W. Marel：J. H. L. Zwiers：Journées Internationales d'étude des Argiles（1958）。
- 10) 奥田・井上：粘土科学，Vol. 2, No. 2（1962）。