

菱刈金山周辺地区の白色粘土

島田欣二*・小牧高志**・福重安雄***

()

THE WHITE CLAYS IN THE CIRCUMJACENT DISTRICTS OF HISHIKARI GOLD MINE, KAGOSHIMA PREFECTURE

Kinji SHIMADA,* Takashi KOMAKI**
and Yasuo FUKUSHIGE***

White clay resources are very abundant in Hishikari, Kurino and Yoshimatsu districts. The thirteen white clay samples selected in these districts are tested by chemical analysis, X-ray analysis, differential thermal analysis, thermal gravity analysis, thermal expansion, infrared spectra and electron microscopic observation.

The clays of these districts are mainly composed of hydrated halloysite and included cristobalite and quartz.

まえがき

鹿児島県内には窯業原料あるいは化学工業用原料として活用しうる白色粘土が各地に広く賦存している。われわれは鹿児島県の援助のもとに、昭和39年度大口市地区の白色粘土¹⁾昭和40年度に指宿・山川地区の白色粘土²⁾について調査研究を行い、その賦存状況や性質について既に報告した。

さらに、昭和41年度においては菱刈町および栗野町に賦存している白色粘土について現地調査を行ない、その賦存状況の観察およびこれら白色粘土の基礎的性質を検討した。現地調査期間が短期間であったため、その賦存状況を詳細に検討する余裕はなかつたので、主として、白色粘土の物理的、化学的、熱的性質について検討した結果を報告する。

I. 地形・地質概要

菱刈・栗野地区一帯は川内川の本流を擁し、多くの小支流が周りの山地に谷を形成している。本地域は川内川の中流に当り、狭い河岸段丘を形成し、平坦な部分は水田に利用されている。北には国見岳、白髪岳の結ぶ県境の霧島連山を控える地域で300~600mの高さの山々を有している。菱刈・栗野地区一帯には藩政時代から開発された菱刈、布計、大口および山ヶ野金山など多くの鉱山が知られている。

本調査域一帯は第三紀火山岩よりなる山々が重なり、霧島火山、始良火山の噴出物によつておおわれている。基盤岩は主として普通輝石安山岩または紫蘇輝石安山岩であつて、当地域の白色粘土もおそらく、これらの母岩が浅熱水作用をうけて生成したものと思われる。³⁾

II. 位置および交通

菱刈および栗野町地区の白色粘土の賦存する領域は鹿児島市より北東方約60~70kmの距離にあり、特に菱刈町池永、栗野町御前野、竹迫地区の粘土はバス通り沿線に産出する。本領域のうち最大の賦存域と推定される吉松町目倉越および獅子間野地区白色粘土は国鉄山ヶ野線菱刈駅より約7kmの国有林中に賦存している。山元近くまで山道が通じ小型トラックの通行は可能である。

図1は試料の採取地点を示したものである。図中09は菱刈金山鉱床中の粘土である。

III. 化学成分

各地区より採取した白色粘土は風乾後、乾燥器中60°C、8時間保持したものを常法により化学分析を行い、その結果を表1に示した。

表1に示すとおり、菱刈および栗野地区白色粘土はいずれも類似した化学成分である。カオリン系粘土の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の比は1.18であるから、この比の大きな池永、獅子間野(04)は多少遊離のケイ酸分の多いことを示している。すなわち、石英やクリストバライ

* 鹿児島大学工学部応用化学教室 教授

** 同 上 助教授

*** 同 上 助手

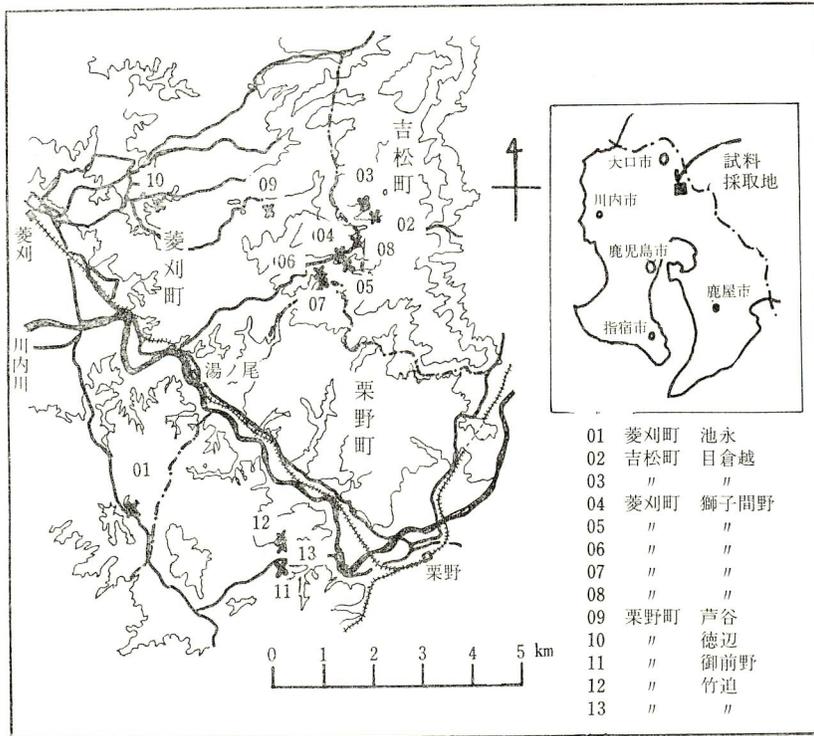


図1 試料採取地点

表1 菱刈および栗野地区白色粘土の化学成分(%)

試料 No.	産地名	Ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Total	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
01	菱刈町 池永	14.29	46.37	31.76	5.65	1.41	0.72	0.13	0.18	100.51	1.46
03	吉松町 目倉越	16.73	40.12	38.09	4.07	0.97	0.26	0.06	0.02	100.32	1.05
04	菱刈町 獅子間野	15.47	45.86	33.67	4.43	0.80	1.13	0.23	0.20	101.79	1.36
06	" "	16.77	42.69	34.93	4.93	0.79	0.12	0.05	0.08	100.39	1.22
07	" "	15.92	42.63	36.02	4.30	0.94	0.96	0.09	0.14	101.00	1.18
10	栗野町 徳辺	16.35	42.90	35.09	4.34	1.32	0.76	0.07	0.05	100.88	1.22
11	" 御前野	15.50	43.30	35.61	4.98	0.97	1.23	0.10	N.D.	101.69	1.22
12	" 竹迫	16.48	41.23	37.60	4.16	1.00	0.74	0.05	0.10	101.40	1.10

トなどのケイ酸鋁物を含有するものであろう。

池永粘土以外の白色粘土の鉄分含有量は4.07~4.93%であつて、ほぼ一定の値を示している。山川・指宿地区の白色粘土²⁾に比較して鉄分が多いので化学工業用原料として用いる場合には脱鉄精製することが必要であらう。

IV. X線回折による構成鉱物の判定

東芝製 APX-103 形自記式 X線回折装置を用い、粉末X線回折法により、原土の構成粘土鉱物および伴生鉱物の同定を試み、その結果を図2~図4に示した。

菱刈および栗野地区の粘土はいずれも類似した回折線を示し、7.2~7.5 Å (001), 4.3~4.5 Å (020), および 3.3~3.7 Å (002) のハロイサイトに相当する回折線が現われている。しかし熱分析・加熱減量等の熱的試験や電子顕微鏡観察を考慮するとハイドロハロイサイトが加熱脱水して生じたハロイサイトと判定すべきであらう。ハイドロハロイサイトは極めて低温(50°C以下)においても容易に脱水して 10 Å の回折線が高角側に移動することが知られている。⁴⁾

これら試料の回折線は強度が弱く、一般に broad であることから粘土鉱物の結晶度は低いことが想像される。また、試料 01, 04, 08, 09 および 13 では石英

の特徴線である 3.34 \AA , 4.25 \AA の回折線が認められ、また 01 および 08 ではクリストバライトの回折線が現われている。

一般に指宿粘土のように安山岩質母岩が熱水作用をうけて生成した粘土には、石英、クリストバライト、

アルナイトあるいはルチルなどを随伴しているが、栗野・菱刈地区粘土にも石英、クリストバライトが混在していることからその成因を熱水作用によるものと推定している。

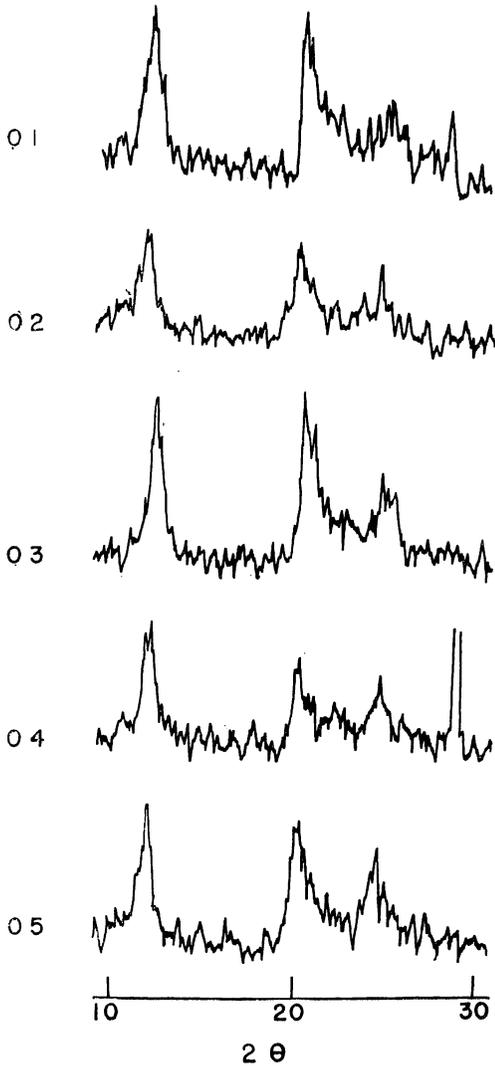


図2 X線回折図

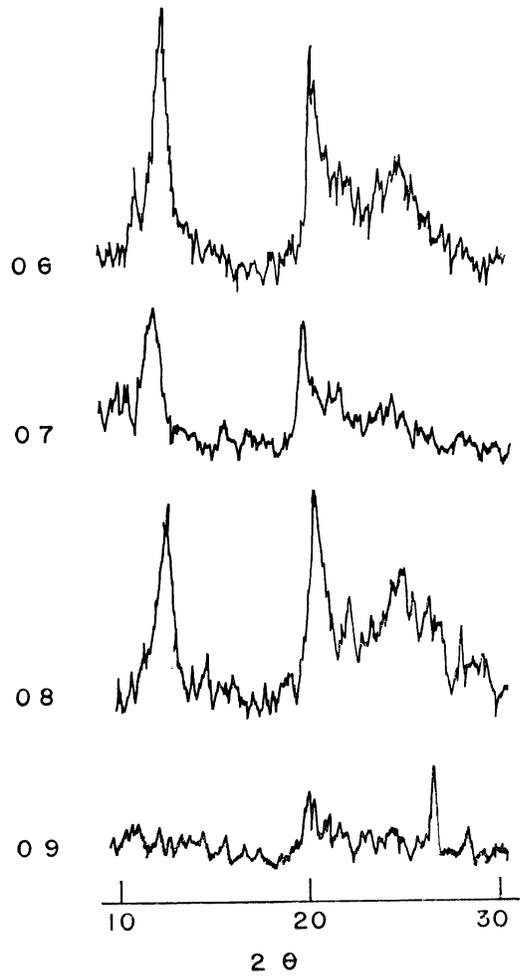


図3 X線回折図

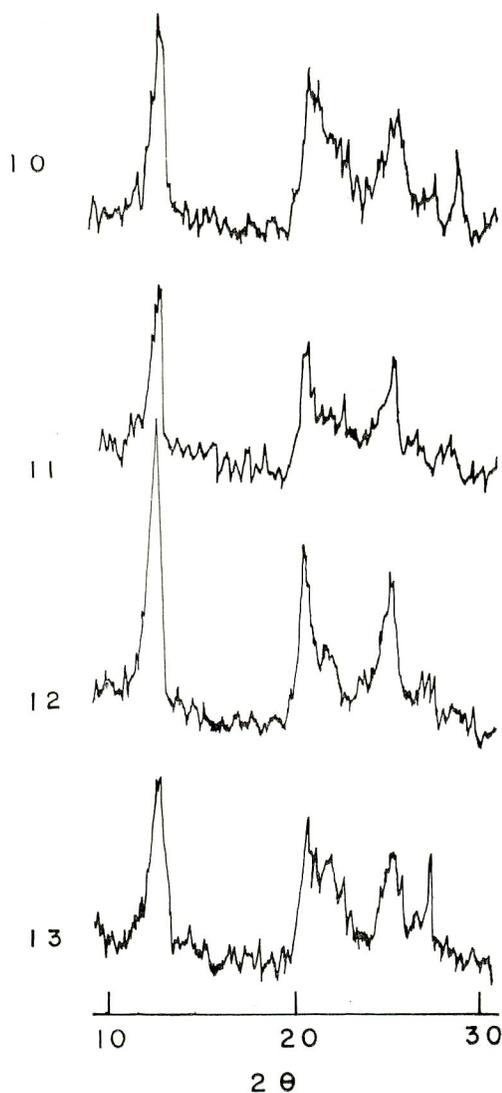


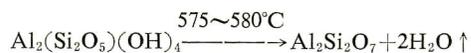
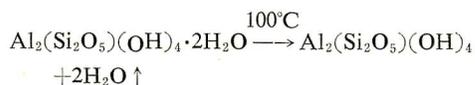
図4 X線回折図

V. 示差熱分析

理学電機製自記式示差熱分析装置を用い原土の示差熱分析を行い、その結果を図5～図7に示した。

各試料のDTA曲線はいずれも類似した曲線を示している。すなわち、100°C附近の吸熱ピークにつづいて575～580°Cの吸熱ピークが認められ、さらに920～960°Cに発熱ピークが現われている。このようなDTA曲線はハイドロハロイサイトの特徴であつて、100°C附近の吸熱ピークは結合水の脱出に起因し、575～585°Cの吸熱ピークは2分子の構造水の逸

脱によるものである。



Kerr⁵⁾によると、ハロイサイト系粘土の構造水の逸脱による吸熱反応は約500°Cから開始し、その吸熱ピークの形状は低温側でなだらかで高温側で急激な曲線となり対称的でない。一方、カオリナイト系粘土では吸熱反応の開始温度もさらに、低温側、高温側ともに同じような傾斜をもつ吸熱ピークを示すことを明らかにしている。菱刈および栗野地区粘土もKerrの説にしたがえばハロイサイト系の特性曲線を示している。

X線回折の結果と照合して、各粘土の示差熱分析を

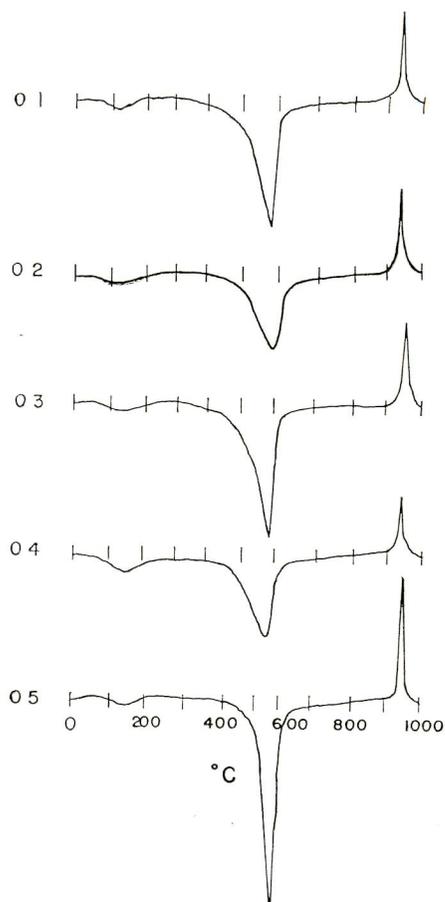


図5 示差熱分析曲線

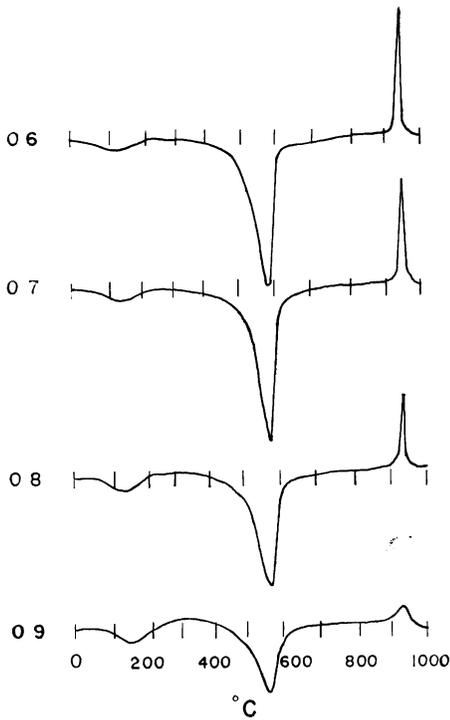


図6 示差熱分析曲線

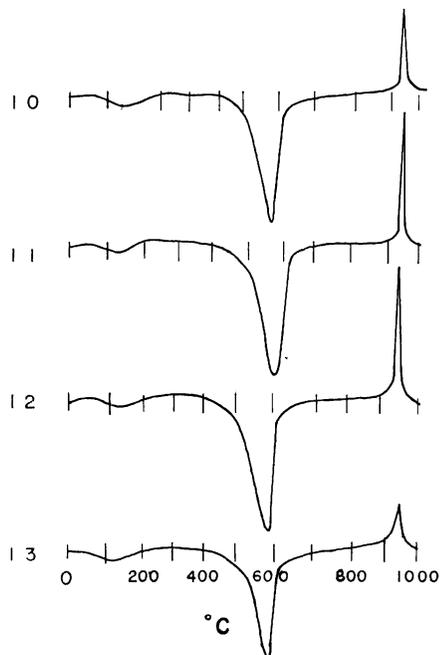


図7 示差熱分析曲線

検討すれば、結晶度の低いものほど 575~580°C の吸熱ピークの最深温度は低温となつている。また、 γ - Al_2O_3 の生成に起因するといわれる 1000°C 附近の発熱ピークは結晶度の高いものほど発熱ピークの最高温度は高温となる傾向が認められた。

VI. 加熱減量

菱刈産白色粘土の原土の 60°C 乾燥物を東工試式熱天秤を用いて加熱減量を測定し、その結果を図8に示した。

図8に示すように、いずれの試料も類似した加熱減量曲線を示している。すなわち、200~300°C までの徐々な減量ののち、いつたん平坦となるが 400°C から急激な減量を始め 500~550°C でふたたび平坦となる。200~300°C までの減量はハイドロハロイサイトの2分子の結合水の脱出によるものであり、400~500°C の急激な減量は脱水ハロイサイト中の構造水の逸脱に起因するものである。

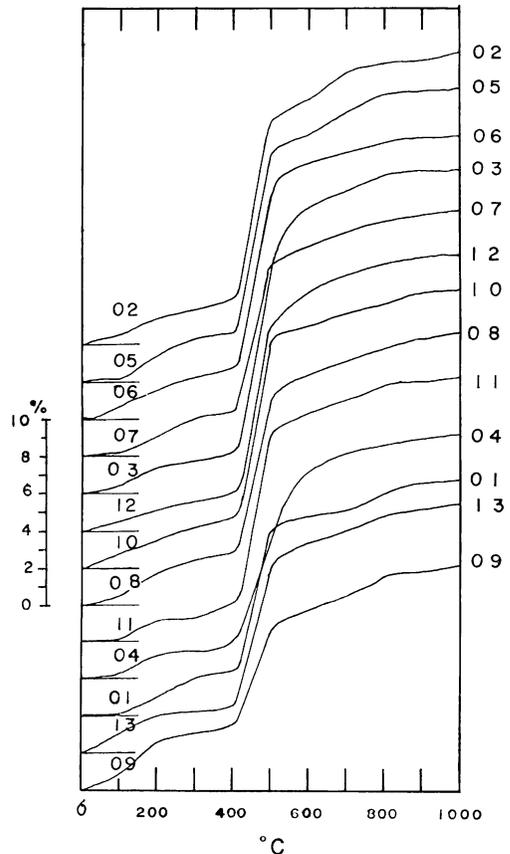


図8 加熱減量曲線

VII. 熱 膨 脹

原土に少量の水を添加して、混練して棒状試料を作製し、これを乾燥後 900°C に焼成したものを熱膨脹収縮率測定用試料とした。供試体の大きさは約径 5 mm 長さ 5 cm の棒状試料であつて、これを立花式熱膨脹計にて膨脹率を測定し、その結果を図9に示した。

図9に示すように、各原土の 900°C 焼成物の 1100°C までの熱膨脹はいずれも類似した曲線を示し、約 1000°C までは加熱温度の上昇にともなつて直線的に膨脹し、その膨脹率は 4~5% である。その温度以上では粘土の焼結あるいはムライトの生成にともなつて急激に収縮する。

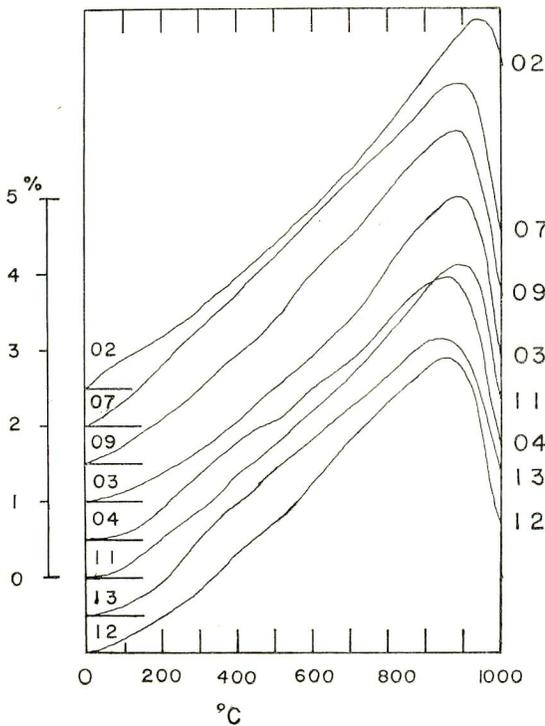


図9 熱膨脹曲線

VIII. 赤外線吸収スペクトル

赤外線吸収スペクトルにより、粘土の結晶構造について検討を行った。赤外線吸収スペクトルは日本分光 KK 製装置を用い、KBr 法により測定し、その結果を図10~図12に示した。

カオリン鉱物は一般に OH の吸収線の現われる高波数の領域があり、3690~3700 cm^{-1} 、3650~3660 cm^{-1} 、3624~3628 cm^{-1} の三重線および 3410~3420 cm^{-1} に幅広い吸収をもつことを特徴とするが、菱刈および栗野地区粘土にもこのような吸収が認められる。

また、900~1200 cm^{-1} の吸収線の分離の状態により、粘土鉱物の結晶度が判定されることが知られているが、菱刈および栗野地区白色粘土はいずれもこの吸収線の分離が悪く、結晶度がかなり低いことを示している。

高波数の 3000~4000 cm^{-1} にみられる吸収線は OH 基の伸縮振動によるもので、ハイドロハロイサイトの場合は 3410~3420 cm^{-1} に幅広い吸収が認められ本試料においても現われている。

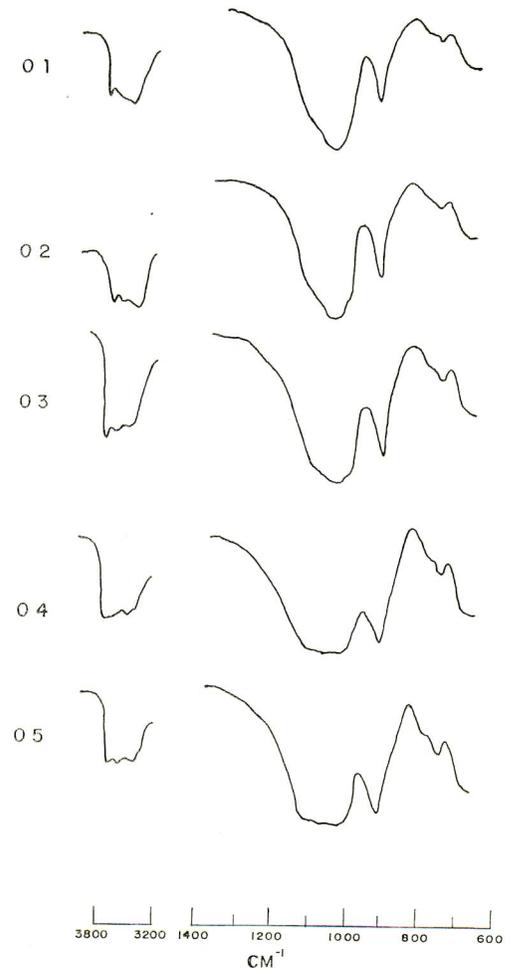


図10 赤外線吸収スペクトル図

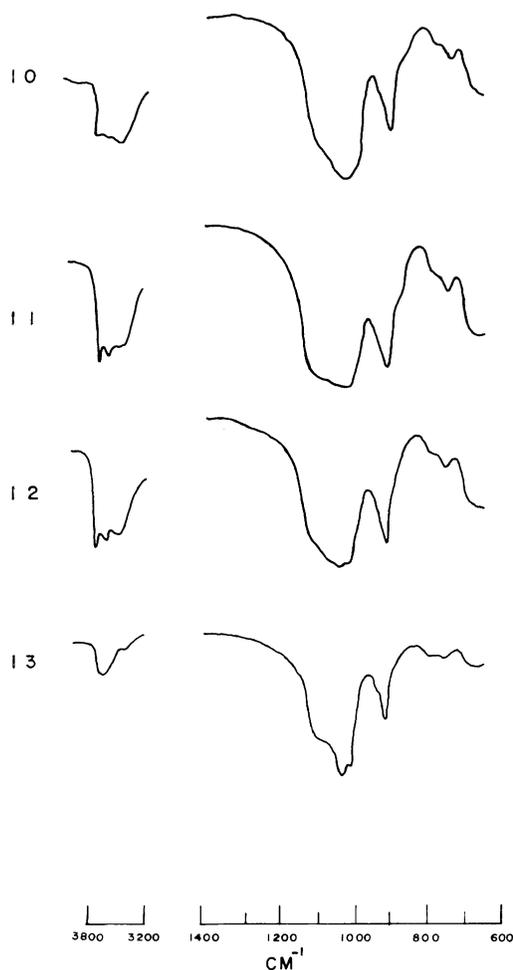


図 12 赤外線吸収スペクトル図

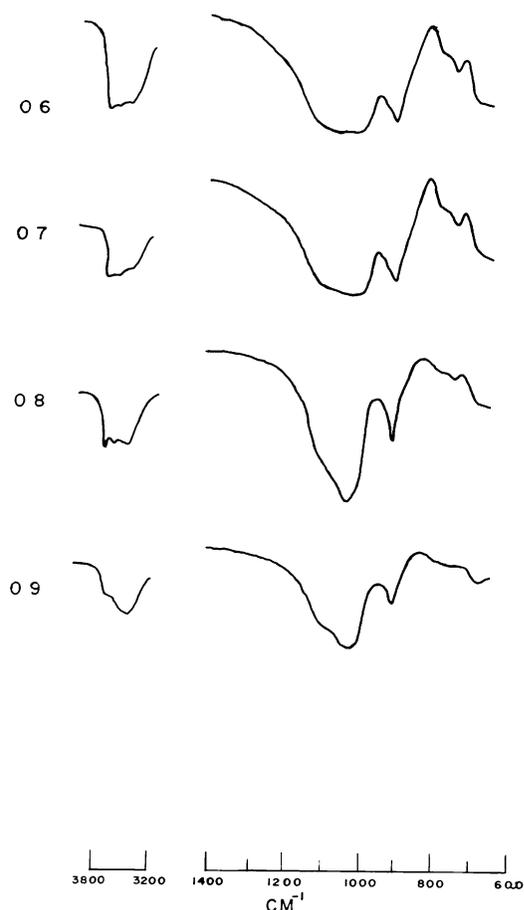


図 11 赤外線吸収スペクトル図

また、 1600 cm^{-1} の吸収は吸着水の変角振動によるものであり、 $1200\sim 650\text{ cm}^{-1}$ の吸収のうち 1100 cm^{-1} 、 1000 cm^{-1} および 800 cm^{-1} の吸収は Si-O 結合による吸収である。さらに、 750 cm^{-1} 附近の吸収は Si-O-Al の振動による吸収で $950\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 附近の吸収は H-O-Al に起因する吸収である。

Marel⁶⁾ は 3700 cm^{-1} 、 3660 cm^{-1} および 3640 cm^{-1} の吸収は粘土構造中の OH 吸収によるものとし、また 3440 cm^{-1} の吸収は層間水の OH に起因するものとしている。

IX. 電子顕微鏡観察

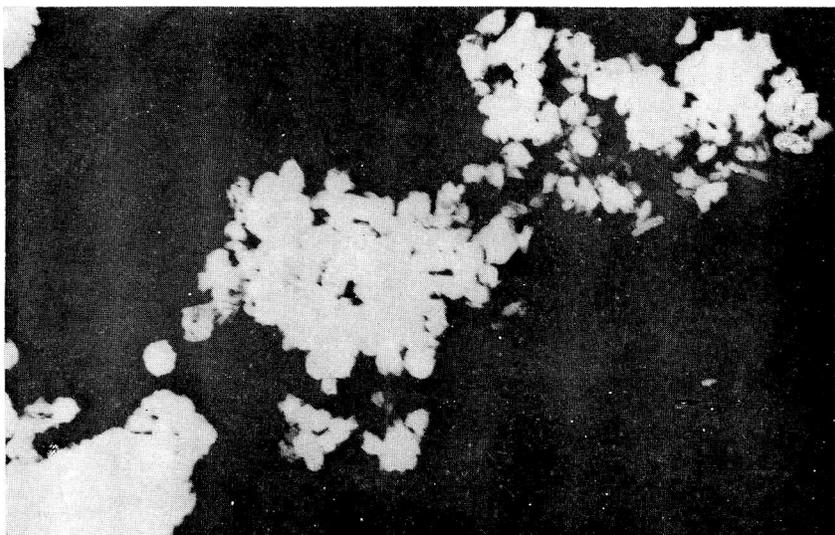
菱刈町および栗野町白色粘土の電子顕微鏡写真は図 13 に示すように、いずれも類似した形態で一般に無定

形球状を呈している。このような形態を示すものに大口産白色粘土があり、ハイドロハロイサイト特有のものである。

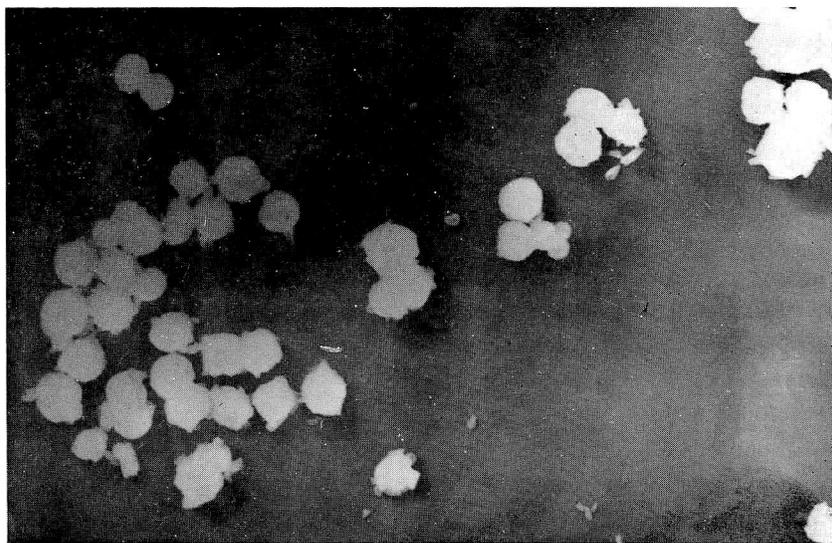
各試料を詳細に観察すると、無定形球状中に木片状あるいは中空管状のものが認められるが、これはハロイサイトと考えられる。

総 括

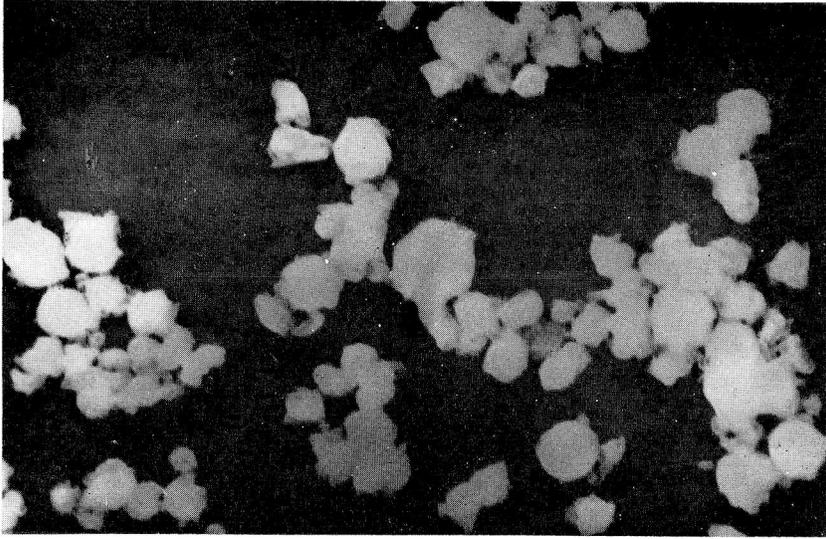
菱刈金山周辺地区に賦存する白色粘土について、化学的、物理的・熱的性質をしらべ、電子顕微鏡観察、示差熱分析、X線回折および赤外線吸収スペクトルによつてその構成鉱物を明らかにした。この地区の白色粘土は形態的には大部分が無定形球状で一部分中空管状と木片状のものが観察され、主成分鉱物はハイドロ



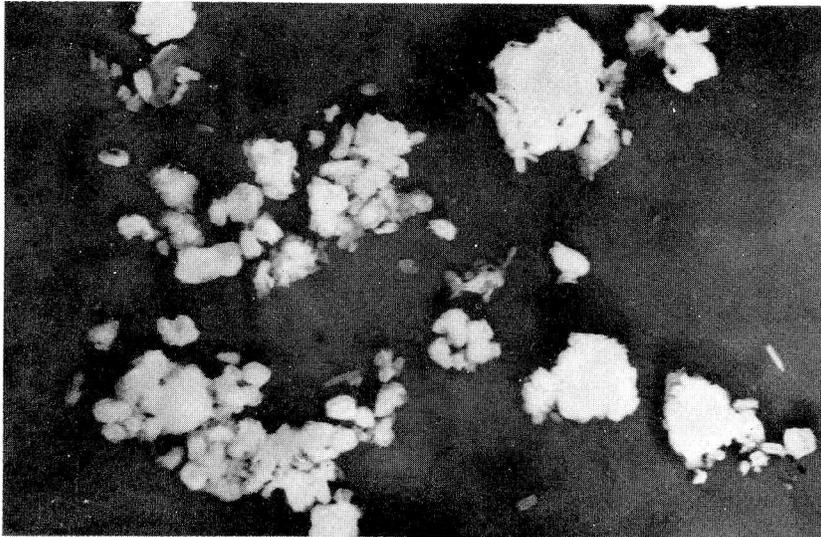
菱刈町池永



菱刈町獅子間野 (06)



菱刈町獅子間野 (05)



栗野町竹迫

ハロイサイトであり、随伴鉱物は主として石英およびクリストバライトである。

本研究費の一部は鹿児島県の援助になるものであり、実験の一部を担当した馬場君および貴重な助言を載いた県庁鉱工課小野技官に謝意を表します。

文 献

- 1) 島田・福重：鹿児島大学工学部研究報告，第5号，69～77，昭和40年9月。
- 2) 島田・小牧・小野・福重：鹿児島大学工学部研究報告，第7号，47～57，昭和42年3月。
- 3) 松元・野田・宮久：「日本地方地質誌九州地方」294～297，昭和39年。
- 4) 岩生・末野：「粘土とその利用」152～156，昭和37年。
- 5) 岩生・末野：「粘土とその利用」74～78，昭和37年。
- 6) H. W. Marel : J. H. L. Zwiers : Journées Internationales d'étude des Argiles (1958).