

指宿・山川地区白色粘土の基礎的研究

島田 欣二* ・小牧 高志**
小野 正次*** ・福重 安雄****

(昭和41年11月30日 受理)

THE FUNDAMENTAL STUDY ON THE WHITE CLAYS IN IBUSUKI AND YAMAGAWA DISTRICTS IN KAGOSHIMA PREFECTURE.

Kinji SHIMADA*, Takashi KOMAKI**,
Masatsugu ONO***, Yasuo FUKUSHIGE****.

White clay resources are very abundant in IBUSHUKI and YAMAGAWA districts in Kagoshima prefecture. Chemical analysis, grading analysis, various thermal tests, differential thermal analysis, X-ray analysis, infrared absorption spectra analysis and electron microscopic survey etc., were conducted on the thirteen white clay samples selected in these districts.

These clays are exceptionally poor in iron and much in alumina; therefore it is hopeful for ceramic raw materials and filler or coating materials of paper. It is very likely that the main component mineral of these clays is kaolinite and includes quartz, opal and alunite.

Among these including minerals, alunite is not preferable for the earthenware raw material by reason of the cause of cracking or blotting of ware on firing. We determined the content of alunite by measuring of weight loss on heating or alkali content of samples.

The clays of these districts between the lake Ikeda and the lake Unagi contain much alunite.

ま え が き

指宿・山川地区一帯には白色の耐火粘土が広く賦存し、その一部については詳細な報告もある¹⁾²⁾³⁾⁴⁾。この地区の白色粘土は薩摩焼の原料やタイル原料あるいは製紙用充填材などとして使用され、または使用されたことがある。しかし、陶磁器、タイルなどの窯業品原料として、指宿・山川地区一帯の白色粘土を使用する場合、問題となるのは粘土中に含まれる明ばん石の量であつて、明ばん石は加熱処理によつて分解して亜硫酸ガスを生じ、これが器物の亀裂、汚染あるいはブクの原因となる。

本研究は鹿児島県の援助によつて、指宿・山川地区一帯の白色粘土の賦存状況を調査するとともに、その性質、性状および明ばん石の分布状況について検討を行つたものである。

I. 位置および交通

指宿市および山川町は薩摩半島の最南端に位置し、鹿児島市より約50kmの地点で国鉄指宿線あるいは定期バスを利用すれば1時間30分程度で現地に着ることができる。

白色粘土は図1に示すように、指宿市島津、小谷、池底地区、山川町尾下、中垂部、大穴、耳切、丸尾、首尾坂および南平地区に点在して分布している。いずれも山元まで農道あるいは市町道が通じており比較的搬出に便利である。また、同地区には天然の良港山川港があつて大形船の接岸も容易であり、国鉄山川駅、指宿駅にも近く国道226号線も十分に舗装されている。

II. 地形および地質概要⁵⁾⁶⁾⁷⁾

指宿市・山川町および開聞町の一帯は指宿火山群に属し、池田湖、山川港、鰻池などのカルデラや開聞岳はじめ多くの火山、火丘が認められ、典型的火山地形である。これらの地域は新第三紀以後の輝石安山岩、

* 鹿児島大学工学部応用化学教室・教授

** 鹿児島大学工学部応用化学教室・助教授

*** 鹿児島県庁鉱工業課・主任技師

**** 鹿児島大学工学部応用化学教室・助手

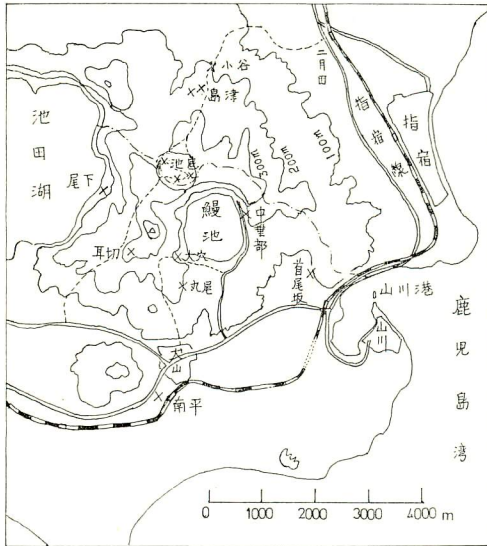


図1 白色粘土試料採取地点位置図

角閃安山岩、石英安山岩などの火山岩によつて構成され、それらの上を指宿火山群の噴出物によつておおわれている。

指宿市・山川町地区の白色粘土はいずれもこれらの火山岩が硫黄作用あるいは熱水作用を受けて変質生成した浅熱水交代鉱床であつて、主としてカオリナイトを主要粘土鉱物とし、クリストバイライト、明ばん石、石英あるいは金紅石を伴っている。

III. 性質および性状

指宿・山川地区白色粘土について化学分析、粒度分布、X線回折による鉱物の同定、示差熱分析および加熱減量などの熱的性質、赤外吸収スペクトルおよび電子顕微鏡による形態の観察を行ない、白色粘土の性質

を検討した。

III・1 化学成分

指宿・山川地区白色粘土は図1に示すように小谷、島津、池底、尾下、中垂部、大穴、耳切、丸尾、首尾坂および南平の10地区に露頭が認められ、これらの地区から13個の代表的試料を採取して各種実験に供した。

各試料を天日で乾燥したものを磁製乳鉢で粉碎し、常法にしたがつて化学分析を行い、その結果を表1に示した。表1中の化学成分表中の $-H_2O$ とは風乾試料を $110^{\circ}C$ に空気乾燥器中で長時間加熱した場合の減量を示している。粘土鉱物の中には $100^{\circ}C$ 以下で放出する結合水を有するものがあるので、普通の珪酸塩分析と異なり、 $100^{\circ}C$ までの水分の定量を行うのが常法となつている。たとえばエンデライト endellite は水素結合によつて結合されている水分子が層構造間に存在している。エンデライトの化学成分は $(OH)_8Si_4Al_4O_{10} \cdot 4H_2O$ であつて2分子の水分は $100^{\circ}C$ に加熱すると脱水してハロイサイト Halloysite $(OH)_8Si_4Al_4O_{10} \cdot 2H_2O$ に変化する⁸⁾。

指宿・山川地区粘土の場合は池底(2)以外の粘土において $-H_2O$ が10%内外含まれている。しかし、この水分はエンデライトのように水素結合によつて結合されている水分とは考えられず、単なる付着水分と思われる。すなわち、X線回折によればカオリナイト kaolinite $(OH)_8Al_4Si_4O_{10}$ を主鉱物とする粘土からなつているからである。

$+H_2O$ とは風乾試料の $110^{\circ}C$ 乾燥物をさらに $1000^{\circ}C$ に電気炉中で加熱した場合の減量から化学分析によつて求めた SO_3 の量を差し引いたものを示している。 $+H_2O$ は粘土中の構造水および明ばん石中の構造水

表1 化学成分 (%)

産地	$H_2O(-)$	$H_2O(+)$	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3	Total
小谷	11.87	13.97	41.78	26.49	0.15	2.49	0.11	0.69	0.23	0.28	98.06
島津(1)	8.31	15.85	41.40	29.95	1.52	0.30	1.83	tr.	tr.	0.25	99.41
島津(2)	9.03	13.50	36.51	35.43	1.40	0.29	1.04	0.71	1.22	0.48	99.61
池底(1)	11.23	13.61	55.59	16.58	1.18	0.12	0.09	0.30	0.38	0.03	99.11
池底(2)	2.87	5.35	49.22	39.92	0.97	0.54	1.28	0.08	0.10	0.15	100.52
池底(3)	4.17	22.29	33.01	31.89	0.20	0.15	4.05	1.71	2.27	0.72	100.90
尾下	16.99	13.35	45.84	19.38	0.44	0.62	1.23	0.46	0.88	0.28	99.65
中垂部	13.30	7.84	39.13	33.79	2.96	0.18	0.92	tr.	0.18	0.64	99.12
大穴	9.02	7.37	63.15	15.66	0.31	0.19	1.93	0.38	0.95	0.38	99.34
耳切	9.37	22.18	30.38	27.44	2.55	0.01	3.54	1.28	2.22	0.99	99.96
丸尾	14.25	12.76	45.62	20.62	1.56	1.70	2.04	0.29	0.48	0.51	99.83
首尾坂	9.57	13.96	38.99	29.99	2.92	0.18	3.66	0.20	0.13	0.23	99.83
南平	8.95	11.84	36.73	31.64	1.76	0.27	6.53	0.74	0.15	0.47	99.08

の脱出に起因するものであつて、明ばん石 $alunite$ は $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 6H_2O$ のような化学組成である。 $+H_2O$ の特に多い島津、池底(3)および耳切地区粘土には粘土鉱物のほかに多量の明ばん石を含有することが想定される。

島津、池底および大穴地区粘土のシリカ含有量がカオリンの構造式から算出される理論量よりはるかに大きな値を示すのは、これらの粘土中にはクリストバライトあるいは石英などをかなり含有するためである。アルミナ分は島津(2)、池底(2)、中垂部および南平地区粘土に多量に含まれている。これらの粘土は耐火度の大きい粘土で窯業品として適している。陶磁器原料あるいは紙充填材用カオリンとして、最も問題となるものは鉄分の含有量であつて、その多いものは陶磁器を着色し、紙の白色度を下げるなどの害をおよぼす。指宿・山川地区粘土は一般に鉄分少なく0.15~2.96%であつて、陶磁器原料あるいは製紙用カオリンとして鉄分の点では問題は少ない。亜硫酸の分析値と明ばん石の含有量とは深い関係があつて、耳切、池底(3)、島津(2)などの地区の粘土にはかなりの明ばん石が含有されていることが推察される。

III・2 粒度分布

粘土を窯業品あるいは製紙用カオリンとして使用する場合、その粒度分布が製品の性質に大きな影響を与える。たとえば製紙用カオリンとしては5~2μの粒径の粘土鉱物を多量に含むものが充填用カオリンとして賞用され、コーティング用カオリンとしてはさらに2μ以下の粒径のものが要求されている。

粘土の粒度分布の測定には普通アンドレアゼンピペット法が用いられている。すなわち、原土を純水中に懸濁させて24時間放置後、解膠剤としてピロリン酸

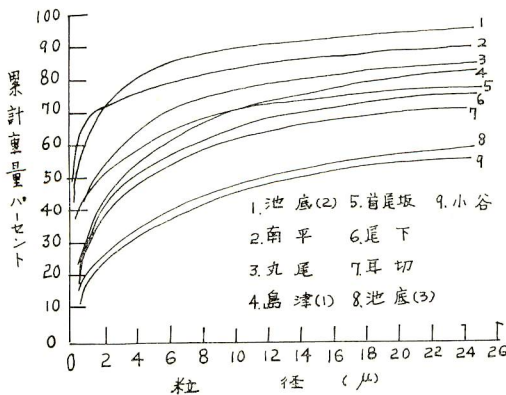


図2 粒度分布曲線

ナトリウムの少量を添加し、さらに長時間攪拌したものをアンドレアゼンピペットに入れて粒度分布を測定して、その結果を図2に示した。

図2に示すように、池底(2)、南平、丸尾、島津地区粘土は粒子の細かい粘土鉱物からなるのに対し、池底(3)や小谷地区の粘土には粗粒なものが含まれている。一般に粘土鉱物はきわめて微細であるから、粗大な粒度分布の原因はむしろ、随伴鉱物に起因するものと考えるべきであろう。事実、化学分析、X線回折で明らかのように、池底(3)や小谷地区の粘土にはクリストバライトや明ばん石をかなりの量含有している。

III・3 X線回折による鉱物の同定

粉末X線回折法により、各試料の粘土鉱物および随伴鉱物の同定を行つた。使用した装置は東芝製ADX-103形自記録式のものでX線はNiフィルターによるCuK α 線を用い、30KV、15mA、時定数1sec、計数管回転速度2 θ /min、記録紙送り速度10mm/min、scale factorは4とした。各試料のX線回折図を図3に示した。

図3に示すように、指宿・山川地区粘土はいずれもカオリナイトを主要鉱物とし、クリストバライト、石英、明ばん石を伴っている。特に、鰻池周辺の耳切、

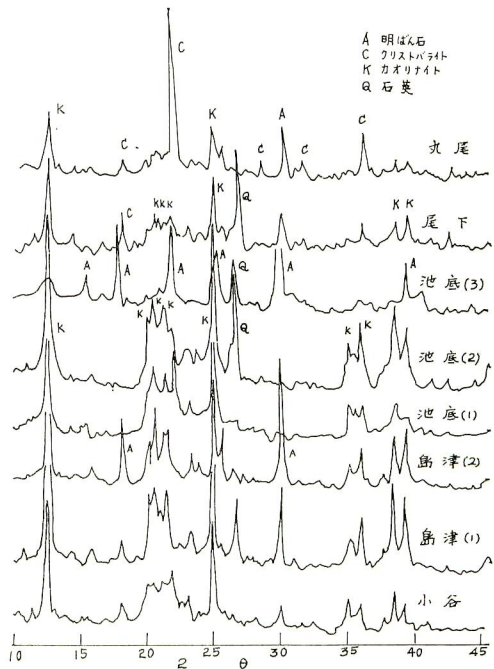


図3 X線回折図 (その1)

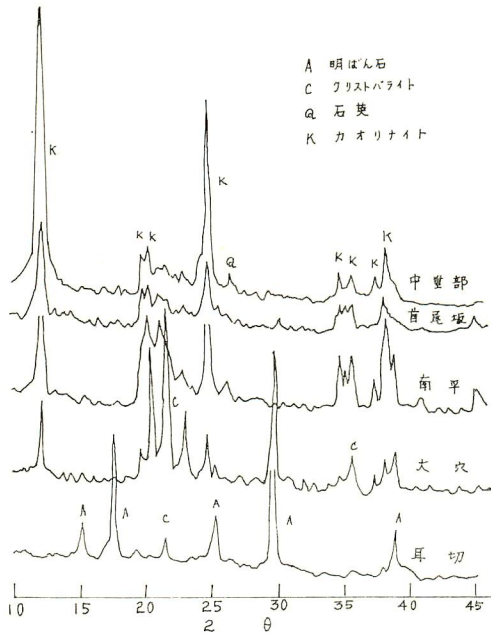


図3 X線回折図 (その2)

池底(3)および大穴地区粘土には明ばん石が多量に含まれているため回折線の強度も強く現われている。また、島津、丸尾、尾下、小谷地区粘土中にも明ばん石の回折線が認められる。カオリナイトの結晶の発達しているものは島津、中垂部、大山および南平地区粘土であつて、首尾坂、尾下地区の粘土では結晶度が低い。また、耳切および池底(3)地区のものは明ばん石とクリストバライトが主鉱物であつてカオリナイトはむしろ随伴鉱物のように思われる。

III・7 熱的性質

指宿・山川地区粘土の熱的性質を検討するため、示差熱分析、加熱減量および熱膨脹収縮試験を行った。

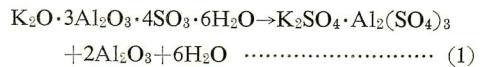
(1) 示差熱分析

島津製 DT-2A 形示差熱分析装置を用い、各原土の示差熱分析を行い、その結果を図4に示した。

池底(1)、池底(2)、中垂部、首尾坂および南平の各地区の粘土はいずれも類似した DTA 曲線で 100°C 付近の吸熱ピーク (h₁) につづいて 550~650°C の吸熱ピーク (h₂) があり、さらに 960~990°C に発熱ピーク (h₃) が現われている。h₁ の吸熱ピークは付着水分の蒸発によるものであり、h₂ の吸熱ピークはカオリナイトの構造水 (OH 基) の逸脱に起因するものである。h₃ の発熱はムライト mullite 3Al₂O₃・2SiO₂ の生成あるいは γ-Al₂O₃ の生成に起因するも

のとされている。

小谷、島津、大穴、尾下および丸尾地区の粘土の DTA 曲線では h₁、h₂、h₃ のピーク以外に新たに 450~550°C の吸熱ピーク (h₄) および 750~850°C の吸熱ピーク (h₅) が現われている。この h₄ および h₅ の吸熱ピークは明ばん石の熱分解によるものである。明ばん石は次式のような熱変化を行う⁹⁾。



(1) の反応は 450~550°C で起り、6 分子の水分が逸脱する。これが h₄ の吸熱として現われる。

(2) の反応は 750~850°C で起り、亜硫酸が放出されるので h₅ の吸熱ピークとして現われてくる。760~780°C に小さな発熱ピーク (h₆) が認められるものがあるが、これは遊離したアルミナが θ-Al₂O₃ となるためとする報告もあるが、明らかでない。また、明ばん石の熱分解に起因する h₄ および h₅ の吸熱ピークが増大するにしたがつて、カオリナイトの熱分解に起因する h₂ および h₃ のピークは小さくなる。すなわち、池底(3)および耳切地区の粘土ではほとんど h₂

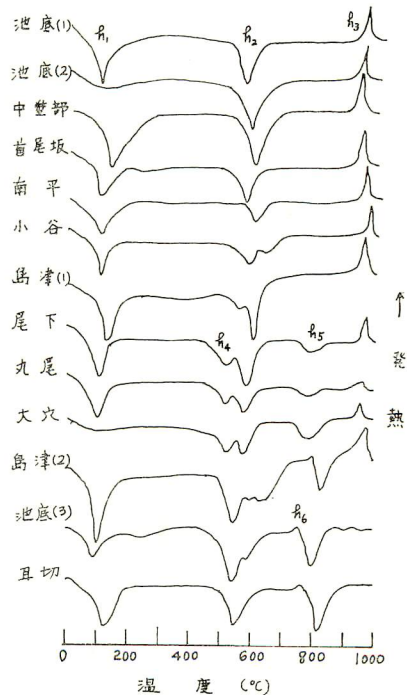


図4 示差熱分析曲線

および h_3 のピークは影をひそめ、明ばん石の熱分解に起因する h_4 , h_5 だけが明瞭に現われているので、これらの地区の粘土には相当量の明ばん石が含有されているものと言える。

(2) 加熱減量

原土風乾物の粉末試料の加熱減量を東京工業試験所式の精密熱天秤で測定して、その結果を図5に示した。

図5に示すように首尾坂、南平、池底(1)、池底(2)および中重部産のものはカオリナイト特有の加熱減量曲線を示している。すなわち、 $500\sim 600^{\circ}\text{C}$ の $8\sim 10\%$ の減量はカオリナイトの構造水の逸脱によるものであつて、その温度以上に加熱してもほとんど減量は認められない。

それに対して、耳切、池底(3)、島津(2)、などの地区の粘土では4段階の脱水過程が認められる。第1段階は 150°C までの付着水分の蒸発に起因する減量、第2段階は $400\sim 500^{\circ}\text{C}$ における明ばん石の構造水の逸脱に起因する減量、第3段階はカオリナイトの構造水の逸脱に起因する $500\sim 900^{\circ}\text{C}$ における減量および第4段階の脱水明ばん石の分解に起因する 700°C 以上からの減量である。特に第4段階の亜硫酸放出はかなり高温まで続き、素木によると 1300°C に加熱しても未だ完全な分解とは言えないという。¹⁴⁾

丸尾、尾下地区の粘土はこれら2者の中間の加熱減量曲線を示している。

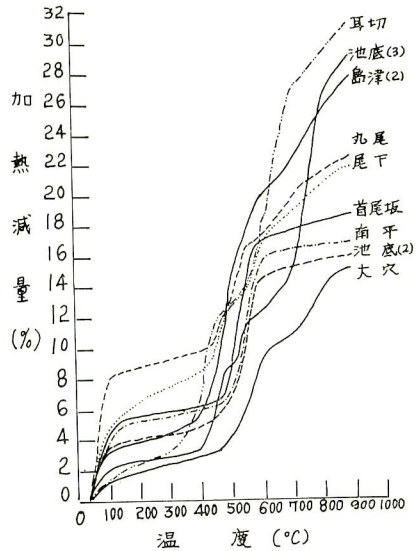


図5 加熱減量曲線

(3) 熱膨脹収縮

原土の粉末試料を少量の水でこねて径10mm、長さ30mm程度の棒状試料をつくり、直読式熱膨脹計を用いて線膨脹率を測定して、その結果を図6に示した。

図6に示すように、南平、首尾坂、池底(1)、池底(2)および島津地区の粘土は粘土分を多量に含むため 600°C 付近から急激な収縮を示し、その収縮率

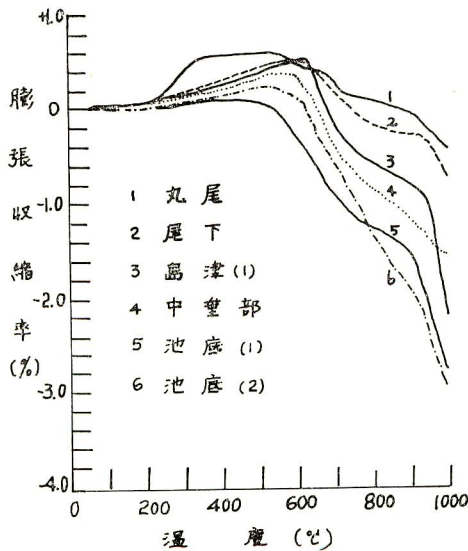


図6 熱膨脹収縮線 (その1)

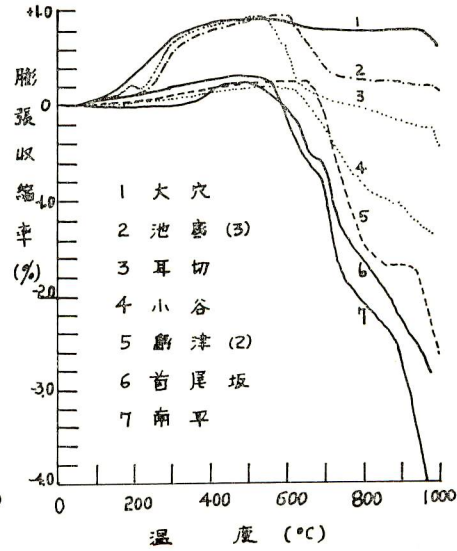


図6 熱膨脹収縮線 (その2)

も極めて大きい。それに比較して丸尾，大穴，耳切および池底（3）地区の粘土中には多量のクリストバライトや明ばん石などの非可塑性物質を含むので 600°C からの収縮率も小さく，また 200°C 付近にクリストバライトの $\alpha \rightarrow \beta$ 転移に起因する膨脹が認められる。

明ばん石は 400°C 付近から構造水の逸脱に伴って急激な収縮を示したのち，650~700°C において亜硫酸の放出が始まるので膨脹するが，1000°C からふたたび収縮する。このことは亜硫酸の放出では組織が破壊されないことを示すものである。

すなわち，陶磁器用原料として明ばん石を含有する粘土を使用すると，粘土および明ばん石の構造水を放出する 400~700°C の温度で急激な収縮が起るので，この温度付近の熱処理には十分な注意が必要であつて，徐々に加熱しなければならぬ。また，650~700°C 付近から亜硫酸が放出されるので器物にブクを生じ，また還元雰囲気では硫黄を沈積し，あるいは鉄分と作用して硫化鉄を生成して黒い汚点が器物に生ずることなどが考慮されるので，明ばん石を含む粘土は陶磁器原料としては適当でない。

III・5 赤外吸収スペクトル

最近粘土類の赤外吸収スペクトルによる研究が行なわれるようになり，多くの報告がなされている¹⁰⁾。山川・指宿地区白色粘土の赤外吸収スペクトルを日本分光製赤外吸収スペクトル装置を用いて測定し，その結果を表2に，代表的試料の赤外吸収スペクトルを図7に示した。

表2に示す 3500 cm⁻¹ の領域の吸収は水分子の対

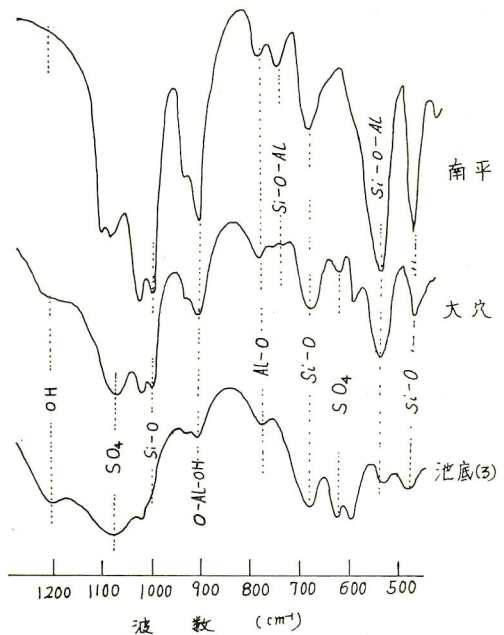


図7 赤外吸収スペクトル

称 ν_1 および非対称 ν_3 による振動¹¹⁾であつて吸着水分の存在を示すものである。3400 cm⁻¹ の領域の吸収はカオリナイトおよび明ばん石中に OH の形で存在する構造水の存在に起因するものであつて，OH 基による伸縮吸収 stretch absorption によるものである。

1613cm⁻¹ の大きな吸収は格子内に存在する水分子の H-O-H の変角振動 ν_2 によるもので，特に小谷，池底（3），中垂部，首尾坂地区粘土に特に明瞭に認

表 2 粘土の赤外吸収スペクトル

試料	波長 (cm ⁻¹)										
	3,500~3,400	2,150	1,613	1,230	1,075	1,000	920	790	740	680	650
小谷	ss	s	shp	sh	s	ss	sh	s	ss	s	s
島津(1)	ss	s	b	b	b	b	ss	s	s	s	abs
島津(2)	s	s	b	b	b	b	ss	s	s	w	w
池底(1)	b	abs	b	abs	b	shp	shp	w	w	w	b
池底(2)	b	abs	s	abs	w	ss	ss	w	w	w	w
池底(3)	b	abs	ww	b	ss	b	sh	w	ww	w	ss
尾下	w	s	ww	abs	w	w	w	ww	ww	w	s
耳切	b	abs	b	b	ss	abs	abs	abs	abs	w	ss
大穴	w	abs	m	b	ss	s	m	abs	w	w	ss
丸尾	b	s	b	sh	s	ss	sh	m	m	w	m
中垂部	sh	abs	s	b	b	b	sh	w	w	s	s
首尾坂	b	abs	s	abs	w	ss	ss	w	w	s	w
南平	sh	abs	abs	abs	abs	ss	ss	w	w	s	w

ss 非常に強い吸収 s 強い吸収 m 中間の強さの吸収
w 弱い吸収 ww 非常に弱い吸収 b 幅広い吸収
shp 鋭い吸収 sh 肩をもつた吸収 abs 吸収なし

められる。2150 cm⁻¹ の吸収は ν_2 と ν_{1b} の共同帯であつて ν_{1b} は格子の空間に存在する水分子の振動によつて生ずるとされている。この吸収が認められるものは小谷、島津(1)、島津(2)、耳切および中垂部地区の粘土だけであつて、その他の地区の粘土には認められない。また、これらの地区の粘土には格子内の OH 基群の δ OH の屈曲振動 bending vibration に起因する 1230 cm⁻¹ の吸収が認められた。

Si-O の振動に起因する吸収は 1000 cm⁻¹, 680 cm⁻¹ などにあらわれ、O-Al-OH の振動に起因する吸収は 920 cm⁻¹ の領域に、Al-O の振動に起因する吸収は 790 cm⁻¹ の領域に、さらに Si-O-Al の振動に起因する吸収は 740 cm⁻¹ と 550 cm⁻¹ の領域に現われる。いずれの地区の粘土にもこれらの吸収は認められたが、耳切地区の粘土には Si-O-Al の振動に起因する 740 cm⁻¹ の吸収が欠除していることから、粘土物質が極めて少ないことが想像される。

SO₄ 基の存在に起因する吸収は 1075 cm⁻¹ と 650 cm⁻¹ の領域に現われる。小谷、池底(3)、耳切、および大穴地区粘土には極めて明瞭な吸収が認められるのは明ばん石を多量に含むためである。

III・6 電子顕微鏡による観察

指宿・山川地区一帯の白色粘土の形態を電子顕微鏡によつて観察し、その代表的顕微鏡写真を図8に示した。

いずれの試料は六角板状の明瞭な形態が認められ、よく発達したカオリナイトが主粘土鉱物であることを示している。しかし、耳切、池底(3)および小谷地区粘土中には管状結晶や棒状結晶が認められ、棒状結晶には細かい筋目が長辺に沿つて走っている。最近まではカオリナイトはよく発達した六角形板状の結晶でときどき長く伸びた六角形板状であるとされていたが、サンパウロなどブラジル地区の粘土中に管状またはロール状のカオリナイトの結晶が発見されて以来、形態だけで粘土鉱物を決定することはきわめて危険であるとされている¹²⁾¹³⁾。

この棒状あるいは管状結晶がカオリナイトであるかあるいは他の粘土鉱物であるかはさらに検討を必要とするので今後の研究に待たねばならない。

IV. 明ばん石の含有量

粘土に含まれる明ばん石の含有量を定量的に求める方法について検討した。その定量法として (1) 加熱減量より求める方法、(2) アルカリ含有量より算出す

る方法、(3) S の含有量より求める方法、(4) 示差熱分析法、(5) 赤外吸収スペクトル法などが考えられるが、(1) と (2) について実験した結果について述べる。

(1) 加熱減量より算出する方法

明ばん石 alunite $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 6H_2O$ の亜硫酸の放出による減量から、明ばん石の量を算出する方法である。粘土は 450~650°C において構造水を放出し、明ばん石も 400~550°C で構造水を放出してしまうものと仮定し、それ以上の減量は明ばん石中の亜硫酸の放出に起因するものとした。

原土風乾物を電気乾燥器中 105~110°C に8時間保持して乾燥した試料 2 g を精秤する。これをさらに 650°C に5時間白金電気炉中で加熱して、その減量を求める。これをまた 1000°C に3時間電気炉中で加熱してその減量を求め、(3) 式によつて明ばん石の含有量を算出し、その結果を表3に示した。

明ばん石の含有量(%)

$$= a \times (K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 6H_2O) / 4SO_3$$

$$= a \times 2.58 \dots\dots\dots (3)$$

a は 650~1000°C における減量パーセントである。

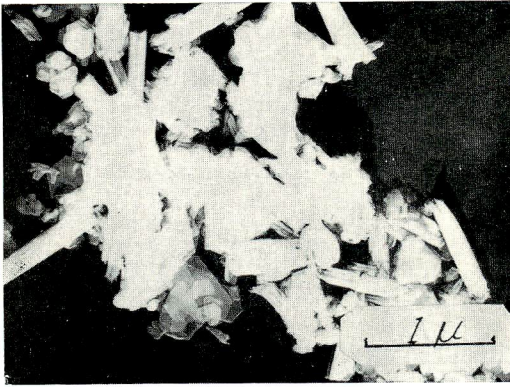
表3に示すように、明ばん石は耳切地区の粘土が最も多く、次いで池底(3)、島津(2)の順に少なくなり、池底(1)、(2)および南平地区粘土にはほとんど含まれていない。

表3 加熱減量より求めた明ばん石含有量

試料	150~650°C の減量 (%)	650~1,000°C の減量 (%)	明ばん石 含有量 (%)
小谷	12.85	1.16	2.99
島津(1)	13.44	1.44	3.71
島津(2)	8.41	3.81	9.82
池底(1)	14.25	0.44	1.13
池底(2)	18.85	0.10	0.25
池底(3)	22.92	6.37	16.43
尾下	14.48	1.50	3.87
耳切	23.93	7.52	19.40
丸尾	12.25	1.77	4.56
大穴	11.13	1.13	2.91
中垂部	12.89	1.68	4.33
首尾	12.83	1.37	3.53
南平	13.14	0.78	2.01

(2) アルカリの含有量より算出する方法

明ばん石はすべてカリ明ばん石として粘土中に含まれているものと仮定して、K₂O の分析値より (4) 式によつて求め、その結果を表4に示す。



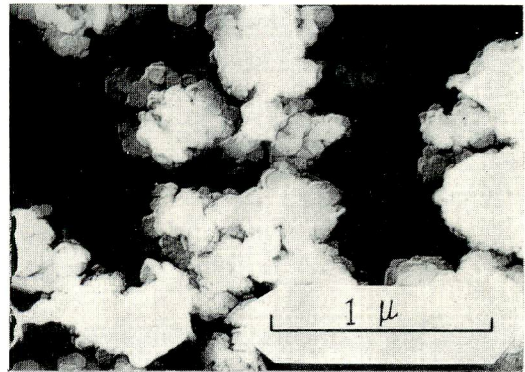
小 谷



島 津 (1)



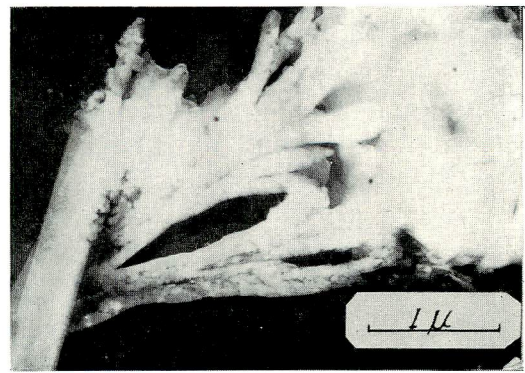
池 底 (1)



島 津 (2)

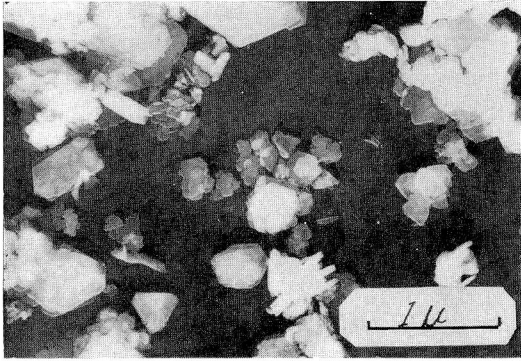


池 底 (2)

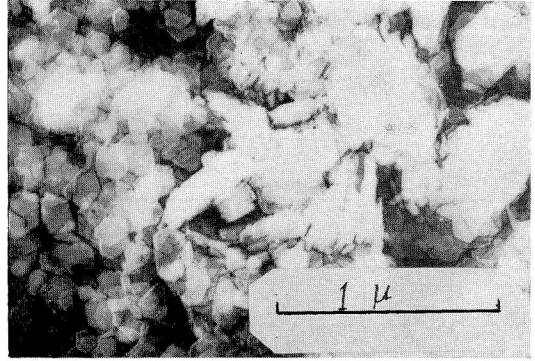


池 底 (3)

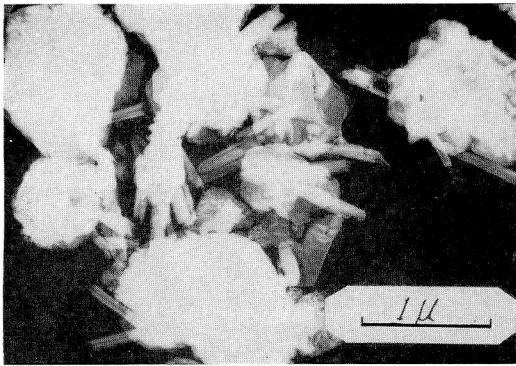
図 8 電子顕微鏡写真 (その1)



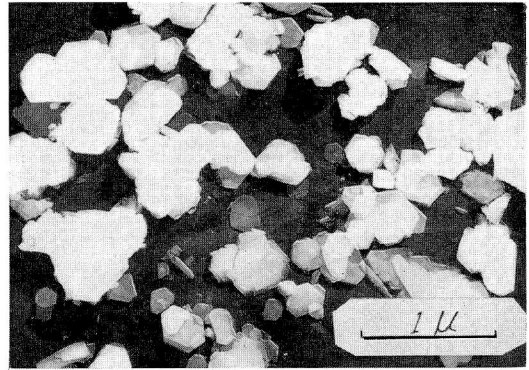
大 穴



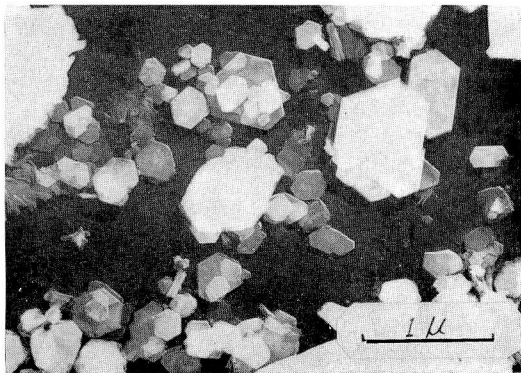
中 垂 部



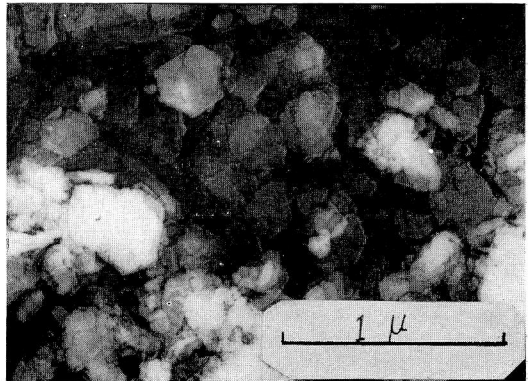
耳 切



丸 尾



首 尾 坂



南 平

図 8 電子顕微鏡写真 (その2)

明ばん石含有量 (%)

$$=a \times (\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) / \text{K}_2\text{O}$$

$$=a \times 8.78 \dots\dots\dots (4)$$

a は K_2O %である。

表4 アルカリより求めた明ばん石含有量

試料	K_2O (%)	明ばん石含有量 (%)
小島	0.23	1.91
島津	tr.	tr.
谷津(1)	1.22	10.71
池底(1)	0.38	3.33
池底(2)	0.10	0.88
池底(3)	0.27	19.93
尾下	0.88	7.72
耳切	2.22	19.49
丸尾	0.48	4.21
大穴	0.95	8.33
中垂	0.18	1.58
首尾	0.13	1.14
南坂	0.15	1.33
平		

加熱減量より求めた明ばん石の含最量とアルカリ分析値より求めた明ばん石の含有量とはよく一致した値を示している。表3および表4より、明ばん石は島津、池底、耳切、大穴および尾下地区の粘土に多量に含まれている。すなわち、池田湖と鰻池との中間の地帯の粘土には多量に明ばん石が含まれているので窯業原料としてこれらの粘土を使用する場合には十分な注意が必要である。これらの地域から遠ざかるほど明ばん石の含有量は少なくなっている。池田湖と鰻池の中間の粘土でも場所によつてはほとんど明ばん石を含みぬものもあるので、使用に当つては K_2O の分析あるいは $650 \sim 1000^\circ\text{C}$ の加熱減量を求めることが必要である。

V. 考 察

指宿・山川地区一帯に広く賦存する白色粘土の化学的、物理的、熱的性質をしらべ、電子顕微鏡観察、示差熱分析、X線回折および赤外吸収スペクトルによつて構成鉱物成分を明らかにした。この地区の白色粘土はカオリナイトを主要粘土鉱物とし、明ばん石、たん白石、石英などを伴っている。窯業の見地から明ばん石が粘土中に介在すると焼成過程において器物の破損、ブクの発生、器物の汚染など好ましくない現象が起るので、その含有量を加熱減量およびアルカリ含有量より定量的に求めた。

指宿・山川地区一帯の白色粘土は鉄分少なく、アルミナ分が多く、窯業原料、製紙用クレー、ゴムまたは

ビニール充填材として適当なものが多いが、中には明ばん石を多量に含むものもあるので使用上注意を必要とする。特に、鰻池と池田湖との中間に介在する島津、池底、耳切、大穴および尾下地区の粘土に明ばん石が多く含まれている。しかし、これらの地区の粘土にも明ばん石をほとんど含まない粘土もあるので、使用に当つてはアルカリまたは加熱減量を測定し、判断の資料とすべきである。このアルカリおよび加熱減量より明ばん石の混在量を測定する方法は簡便であり、また実用上かなりの信頼性があると思う。

また、最近明ばん石を窯業原料として用いようとする気運が生じてきている¹⁴⁾¹⁵⁾。すなわち、明ばん石を亜硫酸放出の終了する温度以上、内部表面積が最大になる温度以下で焼して、ボールミルで湿式で粉碎する。これを圧搾る過によつてアルカリ分を除去して乾燥したものは今まで明ばん石の欠点とされていたスカムの発生あるいは耐火度の低下などが消滅して窯業原料として十分に使用に耐えうるものとなる。このような理由から、明ばん石を多量に含有する耳切および池底地区の白色粘土は以上のような方法で窯業原料として再生させるとともに溶出アルカリ分をカリ肥料原料として使用する考慮が払われてよいと思う。

本研究は昭和41年4月2日、日本化学会年会において報告したもので、研究費の一部は鹿児島県の援助によるものである。貴重な助言と資料をいただいた富吉県鉱工課長はじめ指宿市長、山川町長に深甚の謝意を表するとともに、終始熱心に分析その他の実験を担当された前田百合吉君に感謝します。

文 献

- 1) 島田・小牧：南九州産白色粘土の研究，第二報 指宿粘土の基礎的研究，鹿大工紀要，第6号 (1957)，67頁。
- 2) 菊池・島田・小牧：南九州産白色粘土の基礎的研究，窯協誌，63巻，第715号 (1955)，713頁。
- 3) 村岡：鹿児島県指宿粘土報告，地質調査所月報，第2巻，第2号 (1951)。
- 4) 末野・岩生：粘土とその利用 (1962)，227頁，朝倉書店。
- 5) 鹿児島県：鹿児島県の工業用鉱物資源概要 (1965)，15～19頁。
- 6) 松元・野田・宮久：日本地方鉱床誌，9，九州地方 (1961)，436頁，朝倉書店。
- 7) 山川町：山川町史 (1958)，1頁～5頁。
- 8) R. K. ILLER: The Colloid Chemistry of Silica and Silicates, (1955), p. 203, Cornell Univ.

- Press.
- 9) J. R. PARTINGTON : A Text-Book of Inorganic Chemistry, (1953), p. 815, Mac Millan Co.
 - 10) 須藤：粘土鉱物 (1954), 82頁, 岩波.
 - 11) R. G. WOLFF : Infrared Absorption Patterns (OH Region) of Several Clay Minerals, Am. Mineralogist, vol. 50, (1965), p. 240.
 - 12) P. T. DAVEY, G. M. LUKASZWSKI, T. R. SCOTT : Thermal Decomposition of the Basic Aluminium Sulphate, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Aust. J. Appl. Sci. vol. 14, (1963), p. 137.
 - 13) P. S. SANTOS : Mineralogical Studies of Kaolinite-Halloysite Clays, Part III A Fibrous Kaolin Mineral from Piedade, São Paulo, Brazil, Am. Mineralogist, vol. 50, (1965), p. 619.
 - 14) 素木・鈴木：明ばん石の諸性質と窯業原料としての利用に関する研究. 窯協誌, 第74巻 (1966), 116頁.
 - 15) 清浦・伊藤：鉄明ばん石の水熱分解によるカリ塩の溶出について, 工化誌, 第52巻, 第1号 (1949), 7頁.