

## 中国広東省茂名のカオリン鉱床の鉱物学的研究

著者	富田 克利, 張 乃嫻
雑誌名	鹿児島大学理学部紀要. 地学・生物学
巻	20
ページ	1-11
別言語のタイトル	mineralogical Studies of a Kaolin Deposit in the Maoming Area, Guangdong Province, China
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10232/00009981">http://hdl.handle.net/10232/00009981</a>

## 中国広東省茂名のカオリン鉱床の鉱物学的研究

富田 克利<sup>1</sup>・張 乃嫻<sup>1,2</sup>

(昭和62年9月10日受理)

Mineralogical Studies of a Kaolin Deposit in the  
Maoming Area, Guangdong Province, China

Katsutoshi TOMITA<sup>1</sup> and ZHANG NAIXIAN<sup>1,2</sup>

### Abstract

Six samples were collected from an outcrop in the Maoming area, Guangdong Province, China. They are weathering products of gneisses. Plagioclase was almost completely altered to kaolinite by weathering, whereas quartz and muscovite remain unaltered. Crystallinity of the kaolinite is well, and an intermediate form of crystal between halloysite and kaolinite was observed with a scanning electron microscope. The intermediate form of the crystal shows a transitional state of a crystal from halloysite into kaolinite.

### はじめに

茂名地域には、風化作用で生成したカオリン鉱床が多くあるが、そのうちの一番大きな露頭から試料を採取して、それらの鉱物学的性質を調べたところ、ほとんどがかなり結晶度のよいカオリナイトであることがわかった。また、走査電子顕微鏡観察により採取したカオリナイトの試料の中だけでも、種々の形態を示すことがわかった。そのうちで特に注目すべきことは、ハロイサイトからカオリナイトにまさに変化しようとしている形態を示すものが観察できたことである。カオリナイトの形態と生成条件との関係については Tomura *et al.*, (1983, 1985) によって論じられているが、本地域のカオリナイトの種々の形態の生成機構についてはこれらの課題として残し、本論文では本カオリン鉱床の鉱物学的データを示すとともに、ハロイサイトからカオリナイトに変化する途中の結晶形態がみられたので、そのことについて報告する次第である。

### 地質概説

茂名地区は広東省の西南の丘陵地帯に位置し、この地域には7つの鉱区があり、いずれの鉱区も10から多いところでは数10ヶ所の鉱体を有する。これらカオリン鉱床は雲開隆起帯内にあり、茂名盆地の北縁に位置し、茂名地域には震旦系C組とB組の地層が広く露出している。C組下部はフリッシュ堆積物のような砂質頁岩からなっている。また、中期デボン紀、上部白亜紀、上部

<sup>1</sup> 鹿児島大学理学部地学教室 Institute of Earth Sciences, Faculty of Sciences, Kagoshima University, Kagoshima, 890 Japan.

<sup>2</sup> 中国科学院地質研究所 Institute of Geology, Academia Sinica, Beijing, China.

第三系，第四紀の地層がこの地域には分布する。本地域には細粒から中粒の黒雲母花崗岩，花崗閃緑岩等の古生代の花崗岩類およびはんれい岩も広く分布する。本地域のカオリン鉱床を形成している地層は，上部古生代のものである黒色斜長片麻岩や白色石英片岩の風化によって形成されたものである。地層の走向は $N50^{\circ}E \sim N70^{\circ}E$ で，傾斜は南東に $25 \sim 50^{\circ}$ で単斜構造を有し，所々に北東，北々東，北西と南北の4つの方向をもつ断裂や裂隙がみられる。北々東方向の断裂は母岩を形成するミグマタイトの延びの方向と一致している。

試料を採取した大きな露頭では，表土を除いて，上部から下部に接している岩石まで徐々に粘土化の度合いが変化しているように見える。また，ところどころ塊状に色が違っているところもあり，グラノブラスティック組織，やパリンプセスト組織それに片麻状組織を明瞭に残しているところがみられる。表層部は表土が厚いところで $4 \sim 5$  m，薄いところで数10cm位ある。

## 試 料

本地域で一番大きな露頭の表土の下部から下方へ1 mごとに6個の試料を採取し，その鉱物学的性質を調べた。上部から下部へ試料の番号をそれぞれ1，2，3，4，5，6とつけた。試料採集地をFig. 1に示した。

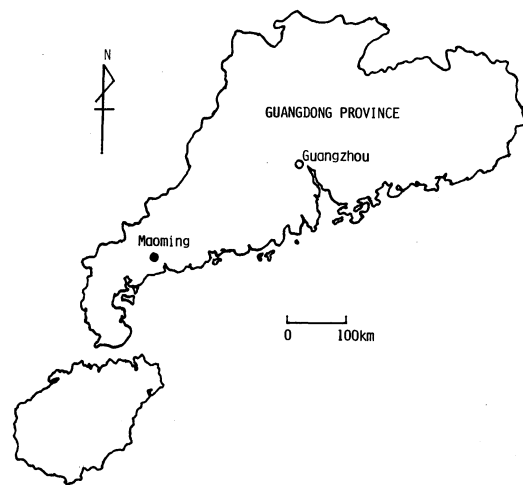


Fig. 1. Sampling location.

## 鉱物学的性質

### 1. X線分析

6試料のX線粉末回折曲線をFig. 2に示したが，いずれもカオリン鉱物(K)を多く含んでいる。No. 1とNo. 5の試料にはかなりの量の石英(Q)が含まれており，どの試料にも雲母鉱物が含まれている。No. 5の試料には層間水が一層のス멕タイト(S)が含まれており，エチレングリコール処理で約 $17\text{\AA}$ に膨潤した。No. 3以外の試料には斜長石が認められず，斜長石はすべてカオリン鉱物に変っている。どの試料も $20^{\circ}$  ( $2\theta$ ) から $23^{\circ}$ にかけてカオリナイトの特徴的な数本の回折線が明瞭に認められ，結晶度はかなりよいものである (Bailey, 1980)。6試料のX線粉末回

折データを、これらのデータから計算して得た格子定数を使って計算した  $d$  値と一緒に Table 1 に示したが、No. 1 の試料には雲母がかなり含まれている。また、どの試料も  $d(001)$  の値が典型的なカオリナイトの値と比較して少し大きい。しかし、回折線の現われ方からして結晶度はよいので、7 Å ハロサイトの機械的な混合によって、みかけ上 7 Å 付近のピークが少し大きくなっているものと考えられる。それは後に述べる走査電子顕微鏡観察でも明らかである。これら 6 試料の X 線粉末回折データを使用して格子定数を求めたが、各試料のカオリナイトの格子定数を Table 2 に示した。

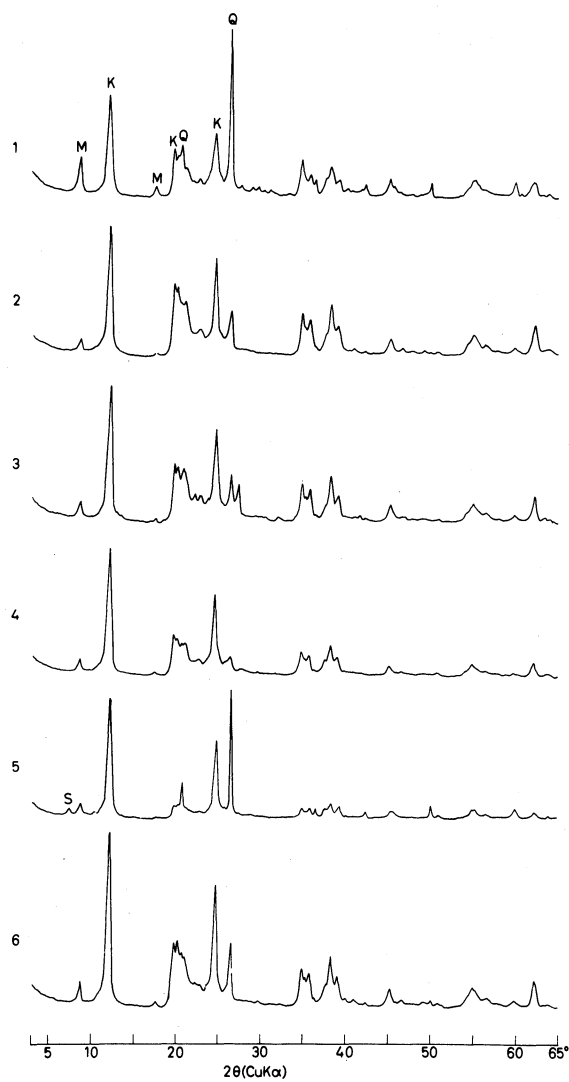


Fig. 2. X-ray powder diffraction patterns for the samples.

Table 1. X-ray powder data for the samples; spacings in Å.

hkl	1		2		3		4		5		6		Remarks
	d(obs.)	d(calc.)	d(obs.)	d(calc.)	d(obs.)	d(calc.)	d(obs.)	d(calc.)	d(obs.)	d(calc.)	I	d(calc.)	
001	10.07	7.16	10.15	7.17	10.07	7.19	10.1	7.17	10.0	7.14	10.05	7.16	M
	7.22	100	7.22	100	7.22	100	7.21	100	7.21	100	7.22	100	
	5.02	2	5.01	1	5.02	2	5.02	2	5.00	1	5.01	1	M
020	4.483	18	4.482	14	4.484	33	4.479	25	4.476	4.472	4.464	9	4.479
	4.374	35	4.332	60	4.379	39	4.337	27	4.373	4.346	4.374	15	4.334
110	4.272	12	4.270	22	4.260	12	4.270	9	4.260	4.270	4.270	4	4.334
	4.190	6	4.176	46	4.220	22	4.187	18	4.196	4.171	4.191	12	4.185
021	3.886	4	3.854	6	3.843	6	3.882	6	3.855	3.840	3.883	1	3.858
	3.746	3	3.746	1	3.727	3	3.733	2	3.742	3.741	3.739	1	3.739
002	3.587	46	3.579	61	3.584	55	3.594	55	3.585	3.570	3.583	18	3.580
	3.502	1	3.500	1	3.500	1	3.500	1	3.500	3.576	3.583	18	3.580
	3.351	26	3.352	18	3.356	20	3.351	5	3.347	2.564	3.351	9	3.351
130, 201	2.567	26	2.559	22	2.570	26	2.563	18	2.564	2.547	2.567	9	2.557
131	2.532	6	2.539	1	2.521	8	2.548	4	2.544	2.530	2.537	4	2.543
131	2.505	10	2.495	15	2.488	18	2.491	9	2.494	2.500	2.498	8	2.490
200	2.463	7	2.472	1	2.481	1	2.472	2.462	2.456	3	2.477	2.476	2.476
003	2.386	5	2.386	2	2.389	4	2.396	4	2.390	2.380	2.387	2.387	2.387
202	2.349	13	2.336	41	2.338	38	2.337	17	2.347	2.342	2.345	11	2.339
131	2.338	5	2.332	23	2.333	20	2.344	17	2.342	2.331	2.345	11	2.339
131	2.292	10	2.293	23	2.283	20	2.288	3	2.303	2.286	2.296	0.1	2.293
132	2.254	0.6	2.258	1	2.250	2	2.283	0.2	2.260	2.249	2.296	0.1	2.263
023	2.132	4	2.134	1	2.136	1	2.136	2	2.138	2.127	2.138	2.138	2.138
203	2.002	12	1.992	20	1.994	11	1.996	2	1.996	1.997	1.998	4	1.994
132	1.985	6	1.984	6	1.987	11	1.998	2	1.994	1.981	1.998	4	1.986
132	1.953	1	1.938	3	1.932	1	1.933	1	1.947	1.933	1.942	1	1.937
202	1.823	9	1.826	1	1.833	1	1.829	1	1.849	1.824	1.821	1	1.817
223	1.793	1	1.804	2	1.804	1	1.801	1	1.804	1.810	1.791	1	1.802
004	1.789	0.5	1.789	1	1.789	1	1.797	1	1.793	1.785	1.790	1	1.790
222	1.693	1	1.701	1	1.708	1	1.709	1	1.719	1.701	1.703	1	1.703
241	1.687	1	1.691	1	1.684	1	1.693	20	1.699	1.686	1.694	5	1.694
204	1.671	5	1.669	15	1.669	13	1.672	1	1.668	1.670	1.670	5	1.669
133	1.662	2	1.659	15	1.663	3	1.672	20	1.667	1.665	1.663	4	1.661
134	1.544	6	1.546	1	1.546	3	1.542	1	1.543	1.547	1.545	1	1.543
313	1.541	3	1.539	1	1.540	1	1.542	1	1.547	1.541	1.542	1	1.542
331	1.492	24	1.483	25	1.483	19	1.485	15	1.499	1.484	1.490	8	1.488

M indicates a mica reflection, and Q does a quartz reflection.

Table 2. Lattice constants for the samples.

	1	2	3	4	5	6
a(Å)	5.118 (±0.007)	5.132 (±0.013)	5.117 (±0.011)	5.176 (±0.010)	5.133 (±0.007)	5.126 (±0.008)
b(Å)	8.969 (±0.008)	8.915 (±0.013)	8.979 (±0.011)	8.958 (±0.006)	8.947 (±0.006)	8.963 (±0.008)
c(Å)	7.413 (±0.005)	7.418 (±0.02)	7.445 (±0.01)	7.409 (±0.005)	7.400 (±0.005)	7.416 (±0.005)
$\alpha$	91.86 (±0.09)	91.95 (±0.16)	92.53 (±0.17)	91.97 (±0.09)	91.62 (±0.09)	92.08 (±0.10)
$\beta$	104.97 (±0.08)	104.79 (±0.15)	104.90 (±0.15)	104.46 (±0.11)	105.14 (±0.09)	104.94 (±0.09)
$\gamma$	89.60 (±0.09)	89.83 (±0.20)	89.55 (±0.20)	89.49 (±0.09)	89.94 (±0.11)	89.45 (±0.11)

## 2. 示差熱分析

各試料について200mgの試料を使って、毎分10℃の昇温速度で実験をおこなった。得られた示差熱分析曲線を Fig. 3 に示した。いずれの試料も550℃と600℃の間にカオリナイトの構造水の脱水による吸熱ピークが認められ、No. 4の試料を除いてほとんど同じ脱水温度を示した。No. 4の試料は構造水の脱水温度も他の試料よりやや高く、990℃付近の発熱ピークも大変シャープであることから、他の試料に比較して結晶度がよいものと思われる。各試料にみられる900℃と1000℃の間の発熱ピークは、980℃と1000℃の間にみとめられるが、No. 5の試料は960℃と少し低い温度を示す。これは他の試料より鉄分が少し多く含まれるためと考えられる。この発熱ピークは、構造水の脱水で生成したメタカオリンがスピネル相、あるいはスピネル相とムライトに結晶化する時のものである (Holdridge & Vaughan, 1957)。

## 3. 化学分析

No. 2, 4, 5の3試料について化学分析を行った。その結晶を栃木県の関白カオリンの化学分析値と一緒に第3表に示した。No. 5の試料は他の試料に比べて鉄を多く含んでいる。また、この試料は他の試料よりK<sub>2</sub>Oも多い。K<sub>2</sub>Oが多いのは、カリウムナイオンがこの試料に含まれるスメクタイトの層間に入っているためと考えられる。X線粉末回折曲線をもても、この試料には水を一層持ったスメクタイトのパターンが認められた。関白カオリンと比較すると、茂名のカオリナイトの方がSiO<sub>2</sub>がやや多い。これは石英や少量の雲母が含まれているためと考えられる。

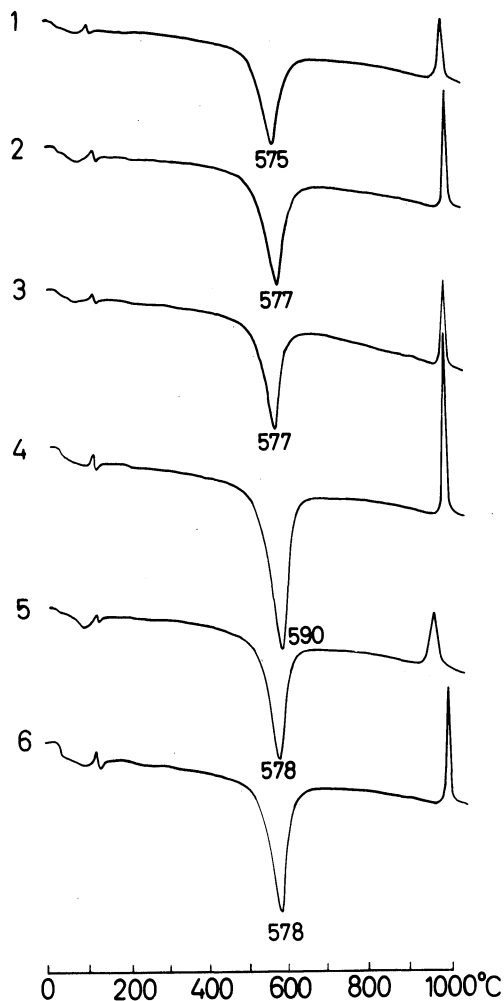


Fig.3. Differential thermal analysis curves for the samples.

Table 3. Chemical composition of some samples.

	2	4	5	K
SiO <sub>2</sub>	46.40%	46.41%	47.04%	44.59%
TiO <sub>2</sub>	0.13	0.03	0.02	0.33
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38.81	36.00	36.13	35.75
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	} 0.30	} 0.26	} 0.50	} 0.20
FeO				
MnO	-	-	-	-
MgO	0.02	-	-	0.04
CaO	0.11	0.18	0.08	2.75
Na <sub>2</sub> O	-	-	-	0.60
K <sub>2</sub> O	0.31	0.67	1.07	0.40
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.03	0.02	0.06	-
H <sub>2</sub> O(+)	13.04	13.96	13.86	14.56
H <sub>2</sub> O(-)	0.06	0.92	0.47	0.35
Ig. loss	0.78	1.34	0.72	-
Total	99.99%	99.79%	99.95%	99.57%

2: Sample No. 2, 4: Sample No. 4, 5: Sample No. 5  
(Analyst: N. Zhang)

K: Kanpaku kaolinite (Analyst: K. Tomita).

#### 4. 赤外分析

Nujol 法によって各試料の赤外吸収スペクトルを得た。その結果を Fig.4 に示した。カオリナイトに特徴的な  $3700\sim 3600\text{cm}^{-1}$  にみられる 4 本の吸収帯 (Farmer, 1974) は, No. 2 の試料を除いてほぼ明瞭に認められた。このことから, これらの試料はかなり結晶度のよいカオリナイトを多く含んでいることがわかる。No. 5 の試料には少量のスメクタイトが, また, どの試料にも雲母が含まれているが, 四面体層のケイ素をアルミニウムが置換した場合現われる  $\text{Al}^{+4}-\text{O}$  振動に関係する  $830\sim 820\text{cm}^{-1}$  および  $750\sim 730\text{cm}^{-1}$  の吸収がほとんど認められないことから, 2:1 型鉱物はあまり多く含まれていないことがわかる。カオリナイトに特有の OH 基の変角振動を示す  $900\sim 940\text{cm}^{-1}$  の吸収も明瞭に認められる。

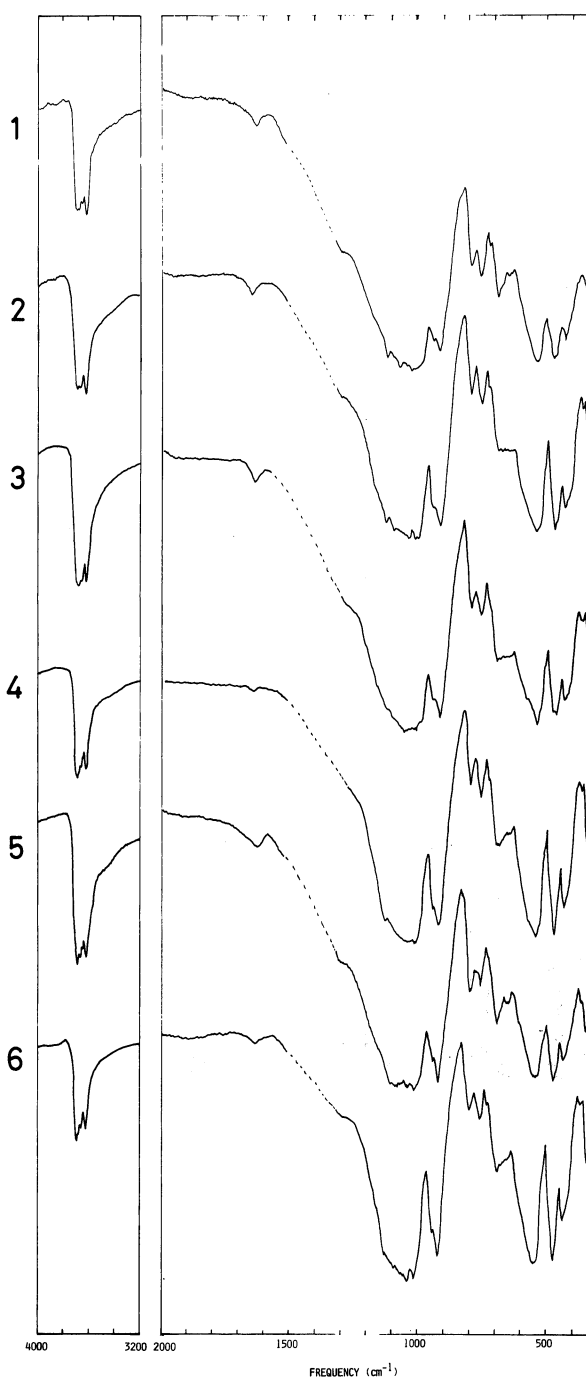


Fig. 4. Infrared spectra for the samples.

### 5. 走査電子顕微鏡観察

各試料の走査電子顕微鏡写真を Fig. 5 と Fig. 6 に示した。No. 1 の試料中にはカオリナイトの結晶がブック状に集合しているのが多くみられる (Fig. 5A, 5B)。No. 2 の試料中にはやはりブック状に集合したカオリナイトの結晶が多くみられるが、針状のハロイサイトの結晶もみられる



(Fig. 5C)。また、粒状のカオリナイトの結晶もみられ、やはりハロイサイトと共生している (Fig. 5D)。No. 3 の試料中には、管状のハロイサイトが割れて、それが開いてまさにカオリナイトに変化しようとしている状態の結晶が観察された (Fig. 6A)。No. 4 の試料中には葉片状のカオリナイトの結晶の他に、ブック状の結晶の集合体 (Fig. 6B) および粒状のカオリナイトの結晶が含まれている (Fig. 6C)。No. 5 の試料には葉片状のスメクタイトの結晶がみられ (Fig. 6D)、やはりブック状のカオリナイトの結晶の集合体がみられた。No. 6 の試料中には、針状のハロイサイトから板状のカオリナイトに変化しようとする状態の結晶が観察された (Fig. 6E, 6F)。X線粉末回折曲線ではどの試料の  $d(001)$  の値も  $7.21\sim 7.22\text{\AA}$  とやや大きな値を示したのは、 $7\text{\AA}$  ハロイサイトが少し含まれているためと考えられる。

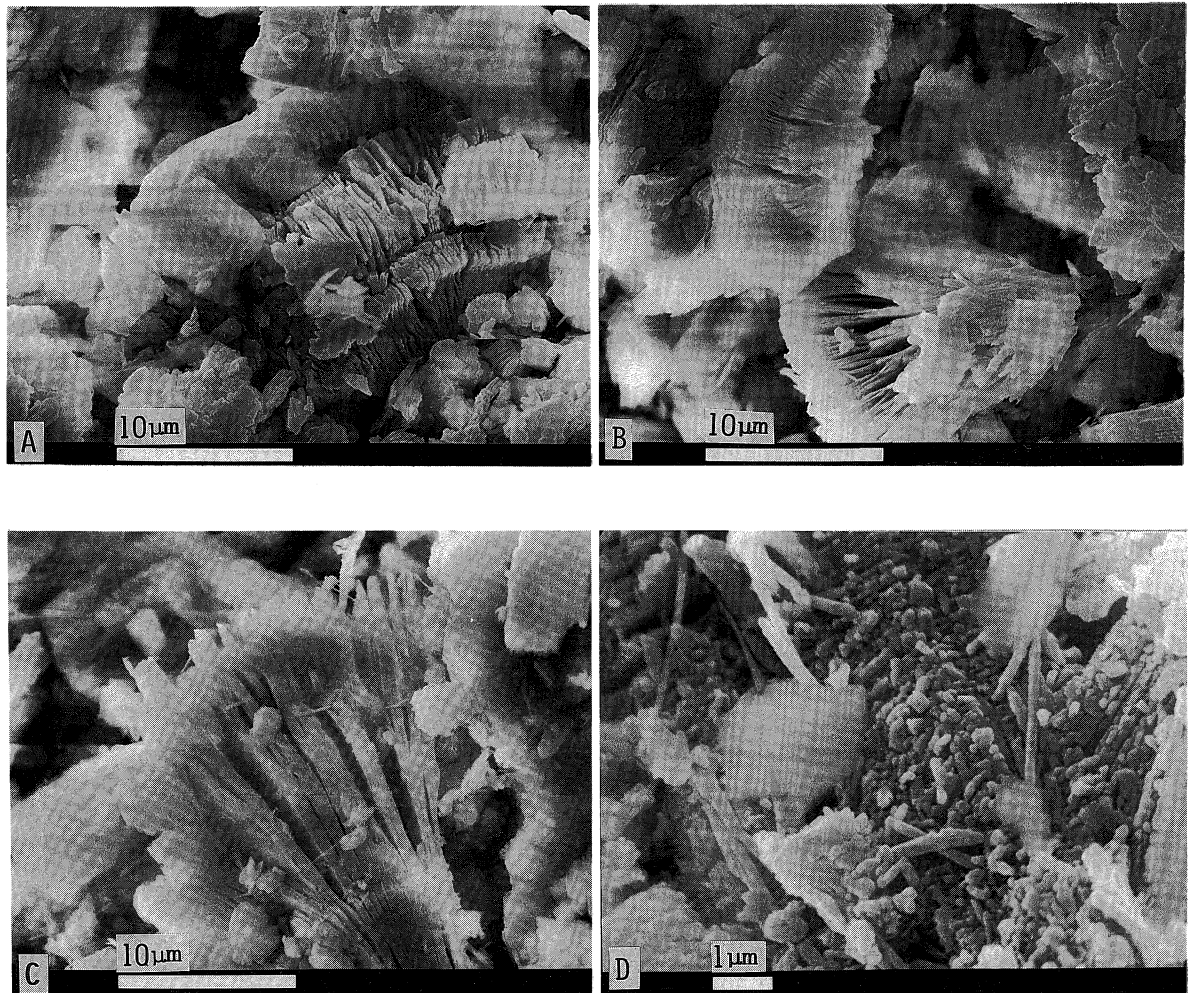


Fig. 5. Scanning electron micrographs of specimens No. 1 and No. 2.

A : Specimen No. 1, B : Specimen No.1, C : Specimen No.2, D : Specimen No. 2.

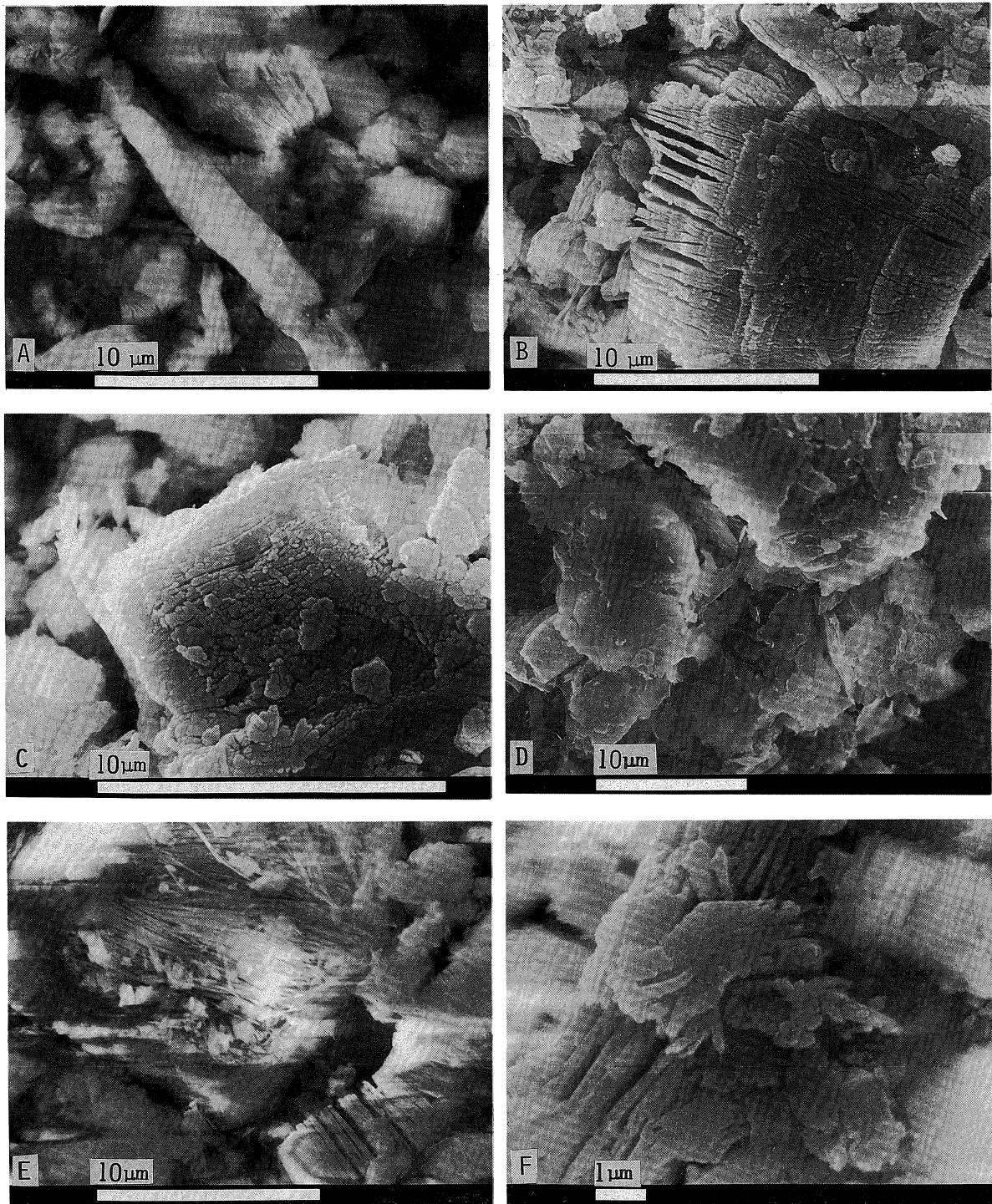


Fig. 6. Scanning electron micrographs of specimens No. 3, No. 4, No.5 and No.6.

A : Specimen No. 3, B : Specimen No. 4, C : Specimen No. 4, D : Specimen No. 5, E : Specimen No. 6,  
F : Specimen No. 6.

## 考 察

試料を採集した露頭は大変大きなもので、巾数100m、厚さは地上に現われている部分だけでも40~50mあり、どの部分もカオリナイト化している。地下のどの位までカオリナイト化しているかは推定することも難しい。単なる風化作用だけでこのような大規模なカオリン鉱床が生成したと考えることは難しいように思われる。これだけ大規模な粘土化を容易にした何らかの作用が考えられるが、それは原岩が風化作用を受ける前か、風化作用を受けている過程で何らかの弱い広域変成作用を被ったためと考えられる。そのような岩石はその後の風化作用に対して非常に変化しやすいからである。茂名のカオリン鉱床の産状はイギリスの有名な Auster 地区の花崗岩型カオリン鉱床に大変似ている (Worrall, 1975)。

茂名のカオリン鉱床中のカオリナイトの結晶度は、X線粉末回折法、示差熱分析、赤外吸収、走査電子顕微鏡観察の結果から、かなり結晶度がよいことがわかった。6個の試料について比較すると、No. 5の試料は鉄分を他の試料よりやや多く含んでおり、色も褐色を示しているので、この試料だけ他の試料に比べて原岩の化学組成を少しだけ残しているのかもしれない。しかし、概して6個の試料はそれ程の違いはみられず、試料を採取したくらの範囲内では変化がほとんどないことがわかった。X線粉末回折でd(001)が少し大きな値を示したのは、7Åハロイサイトが含まれているため、それは走査電子顕微鏡観察でも確認された。また、ハロイサイトからカオリナイトへ変化する途中の結晶が走査電子顕微鏡で観察でき、管状のハロイサイトが板状のカオリナイトにまさに変わろうとする形態がみられた。このことは、この場所のカオリナイトはハロイサイトから変化したものが相当あることを示唆する。すなわち、最初はハロイサイトが生成し、それがカオリナイトに変化したものと思われる。このようなハロイサイトからカオリナイトに変化する途中の形態を示す結晶は、カオリナイトと7Åハロイサイトの混合層鉱物の一種であるとも考えることも可能である。その場合、規則型を形成することは難しいと考えられるので、ランダム型が形成され、X線粉末回折曲線ではd(001)の値は7Åハロイサイトとカオリナイトのd(001)の値の中間の値を示すと考えられる。そのためにこの場所のカオリン鉱物のd(001)値がカオリナイトより少し大きな値を示したのかもしれない。しかし、走査電子顕微鏡観察ではそれ程多くはこのような中間の形態を示すものがなかったので、カオリン鉱物のd(001)の値の大きいのは、機械的に含まれる7Åハロイサイトの影響によるものと考えられる。

## 謝 辞

筆者の一人(張乃嫻)が鹿児島大学理学部地学教室で研究できる機会と経済的援助を与えて下さった日本学術振興会に厚く御礼申し上げます。また、心よく日本での研究を認めて下さった中国科学院地質研究所の皆様および心よく受け入れて下さった鹿児島大学理学部地学教室の皆様にご感謝いたします。赤外分光光度計を使用するにあたり、ご配慮下さった宮内信文、東照雄両博士にご感謝いたします。

## 文 献

Bailey, S. W. (1980) Chapter 1. Structures of Layer Silicates : in *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification*. G. W. Brindley and G. Brown, eds., Mineralogical Society, London, p. 31-

39.

- Farmer, V. C. (1974) Chapter 15. The Layer Silicates : in *The Infrared Spectra of Minerals*. V. C. Farmer, eds., *Mineralogical Society, London*, p. 331-363.
- Hoidridge, D. A. and Vaughan, F. (1957) IV. The Kaolin Mineral (Kandites) : in *The Differential Thermal Investigation of Clays*. R. C. Mackenzie, eds., *Mineralogical Society, London*, p. 98-139.
- Tomura, S., Shibasaki, Y., Mizuta, H. and Kitamura, M. (1983) Spherical kaolinite : synthesis and mineralogical properties. *Clays and Clay Minerals* **31**, 413-421.
- Tomura, S., Shibasaki, Y., Mizuta, H. and Kitamura, M. (1985) Growth conditions and genesis of spherical and platy kaolinite. *Clays and Clay Minerals* **33**, 200-206.
- Worrall, W. E. (1975) *Clays and Ceramic Raw Materials*. p. 42.