

白雲母および長石類を伴い、盤際に輝水鉛鉱、中心部に灰重石を含む。両盤に沿つて縁泥石化作用および珪化作用を認める。

また坑内各所に 走向 NS~N60°E, 傾斜WまたはEに 70°~90° および 30°~45° の石英脈を認める。

これらはいずれも脈幅 1cm~10cm で灰重石および輝水鉛鉱を伴い、稀に長石類、電気石等を認めることがある。これらの鉱脈を追い、数々の探鉱坑道を掘つてゐるがあまり鉱況の良好なものはない。

7. 結 語

(1) 梅ノ木地区各鉱床の位置的な関係、規模、推定残存鉱量等が今回の調査により明らかにされた。

(2) 梅ノ木地区は交通運搬極めて便利であり、殊に梅ノ木4号は坑口崩壊部(約15m)を取明ければ直ちに数千tの鉱石が採掘可能である。早急の稼働が望まれる。

(3) 各鉱床の性質、附近の出合鉱床・繁栄鉱床・日吉鉱床・大宝本坑鉱床等との成因的關係等については、今後の調査にまたねばならぬ。大宝本坑鉱床は規模も大きくなお相当の残存鉱量が見込まれている。

(4) 藤ヶ谷大坑坑内1号鉱床に関しては、崩壊部の取明け、排水が行われなければ調査できない。藤ヶ谷鉱山には五仙峠鉱床の他、明見谷鉱床、群林鉱床等あり、これらはいずれも今後の調査にまつ。

(5) 今後調査が続行されるとすれば、まず玖珂・大宝・生高・周防の各鉱山を含む比較的広範な地域の地表ならびに坑内の全般的調査を実施しなければならない。藤ヶ谷鉱山についても同様であるが、本鉱山は地理的に、また宿舍の關係上、現状を以てしては玖珂・大宝・生高・周防鉱山地域に比して調査は相当困難である。

(昭和26年5月~6月調査)

543.6 : 541.115 : 553.61

示差熱分析による粘土鉱物の研究(第1報)

村 岡 誠* 種 村 光 郎*

Résumé

Differential Thermal Analysis of Clay Minerals

by

Makoto Muraoka & Mituo Tanemura

Differential thermal analysis has been developed in order to investigate the characters of certain minerals and mixtures that were revealed by neither chemical analysis nor X-ray patterns.

Although the method of differential thermal analysis can be applied to the identification of clay minerals, it is not yet sufficient for the grouping of clay minerals.

Basing on the differential thermal analysis, Japanese clays may be classified into three types; so-called (a) kaoline clay, (b) mixture of allophane and kaoline minerals and (c) mixture of montomorillonite and kaoline minerals.

Some sericites show a little deviation in the temperatures of endothermal peaks from

those of the ordinary sericite, and it may be attributed to the granularity of the minerals 3/4.

要 旨

示差熱分析装置の熱電対には径 0.4mm の白金および白金ロデューム線を用い、サンプルホルダーには、ステンレス、スチール(クロム 18%, ニッケル 0.8%)を使用した。

熱電対の電位差測定には反照検流計、爐内の温度測定には熱電式高温指示計を用い、爐としては横型白金電気爐を使用し、温度上昇はスライダックを利用して、手動式とした。

この装置で1分間 10°C の温度上昇をさせつゝ行つた実験の結果、次に示す如き事実が認められた。

1. カオリン系鉱物の 900~1,000°C における発熱の Peak は No. 1, No. 2 および No. 3 の如く、980°C 附近で極めて顯著に現われるのが普通であり、従来の外國の例でも全部がこの傾向を示しているのであるが、日本の粘土の中には、この Peak が No. 4, No. 5, No. 7, No. 8, No. 9 の如くより低温で現われ、かつ Peak の高さの低いものが多い。

さらに上記 Peak の低いものは多くの場合 500~600°C 附近の吸熱の Peak が低温で現われる。

* 鉱床部

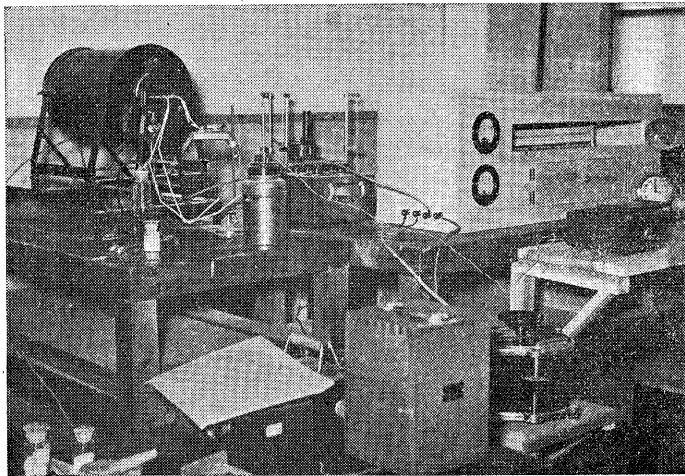
この種粘土は耐火粘土として利用する場合には焼成収縮が大であつたり、乾燥龜裂を生ずることが多く、余り利用價值がない。

2. No. 12, No. 13 (種市) および No. 14, No. 15 (七戸) は Beidellite に類似の曲線を示す。この種粘土は化学成分より推測される値よりも極度に低い耐火度 SK 18 を示し、耐火粘土としての利用價值はないが、 Al_2O_3 の抽出が容易であるためにボーキサイト代用鉱石として使用されんとしたことがある。

3. 従来の絹雲母の示差熱分析曲線では $500^{\circ}C$ 附近および $700^{\circ}C$ 附近の2カ所に吸熱の Peak が存在すると云われている。しかしながら当所で行つた結果によると、No. 16 (島根) 以外のものは総て1つの Peak を示すに過ぎない。しかもこの Peak の現われる温度は種類によつて差異がある。この原因については絹雲母結晶の粒度の差によるものの如く考えられ、すなわち No. 19 (村上), No. 18 (塩原), No. 17 (月形) の順に粒度が小さいものと想像される。

1. 緒言

従来粘土鉱物の研究には電子顕微鏡試験、示差熱分析、X線試験等が利用され、さらに化学分析、染色法等をも



圖版 1

併用していたのであるが、これらのうち比較的簡単かつ正確に粘土鉱物の差異を決定つけうるものは熱分析である。またこれによれば X線試験では明瞭に分らない Allophane の如きものが特徴ある曲線 (第3図 No. 11 参照) を示す利点もあり、さらに粘土の附着水および結晶水の多寡をもある程度判定しうる利点がある。

筆者はかかる観点より粘土鉱物の研究には熱分析が最も必要かつ簡便であると認め、昭和25年6月より装置

の設計に着手した。所用資材の購入等について相当の制肘を蒙つたために意外の時間を要したが、26年10月には設備を完成し、その後約20個の試料について実験を行つたので今回熱分析研究の第1報としてここに報告する次第である。

勿論本報告は一連の研究の序曲ともいふべきものであつて、確たる結論は得られていないが、今後研究結果の集積するに従つて粘土の成因、粘土鉱物の諸性質および活用に関する事項等について相当の成果をあげうるものと信じている。

本書を草するに当り御指導を賜わるとともに貴重な資料を貸與された、東京大学須藤俊男助教授、東京工業大学素木洋一助教授に深甚の謝意を表するものである。

2. 装置の概要

熱分析曲線の Peak の高低および Peak の現われる温度等は実験装置および方法によつて多少異なるので、実験結果を記載する前に装置の説明を簡単に行う。

1. 試料中に挿入する熱電対および試料の温度を測定する熱電対には図版1に示す如く、径 0.4 mm の白金および白金ロジウム線を用い、両線の末端は 0.4 mm より太くならぬように熔接し、一方の線には磁製の細管を通じて相互に接触するのを防止した。

2. 試料中に挿入する熱電対は銅線にて横河電機製 D-3 型反照檢流計 [電流感度 385×10^{-9} amp. 電圧感度 3.5×10^{-7} volt] に接続し、lamp scale を利用して測定を行う如く設備した。

3. sample holder の中央の孔に $\gamma-Al_2O_3$ の粉末を充たし、温度測定用熱電対をこれに挿入した。熱電対の他端は銅線にて高温指示計に連絡した。

高温指示計の目盛は $10^{\circ}C$ であつて、檢流計に比して精度が落ちる欠点がある。

4. sample holder にはステンレス、スチール [クロム 18%, ニッケル 0.8

%] を使用しているが実際はニッケルあるいは白金を使用するのが理想的である。

5. 爐としては横型白金環状電気爐を使用した。sample holder が爐の中央に正しく位置しないと正確な曲線が得られないので、sample holder を2本の silica tube (中を熱電対が通つている) 上に固定し、爐をレールに沿つて移動させることによつて sample holder を定位置に來さしめるように設計した。

6. 温度上昇はスライダックによる手動式とし、1分間 10°C の割合で直線的に上昇せしめるように工夫した。温度を段階的に上昇すると曲線にそれに 應じた凹凸が現われ 曲線の判定に支障を生ずることが多いので 温度の上昇には常に鋭い注意を拂い直線の上昇を持続させる必要がある。

また、S. Speil¹⁾が Kaolinite の 600°C 附近の吸熱の Peak の現われ方を、各種の温度上昇速度で行っているが(第2図参照)この結果から見ても温度上昇速度は 10°C/min 程度が最も適当と考えられる。

7. 試料としては 80~100 mesh の風乾物を用い、中性体としては $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の微粉末を使用している。

8. 本装置の熱電対(試料の方)の Circuit は予期したよりも抵抗が多いが、この原因は未だに明らかにされていない。

3. 実験結果

第3図 No. 1 から No. 9 迄の曲線はカオリン系鉱物の熱分析曲線である。

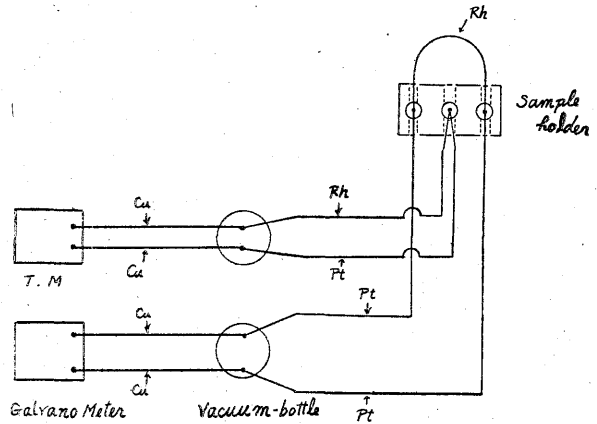
No. 1(指宿)は日本で最も結晶度の進んだ Kaolinite で No. 2(関白)はこれに次いで完全な結晶形を示す Kaolinite である。

これらはいずれも 580°C で吸熱 980°C で発熱の顕著な Peak を示している。

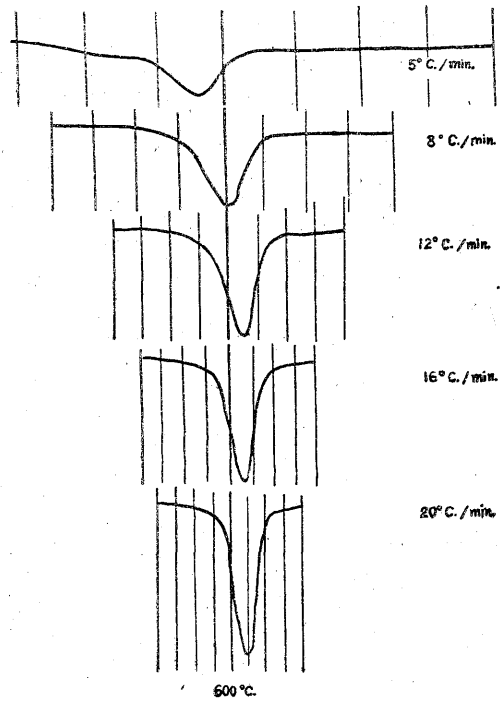
Grim²⁾は Kaolinite の結晶度が非常に高いと 980°C の Peak の前に極めて小さい吸熱現象が見られると云っているが、No. 3 以外のものは吸熱の小 Peak を示さない。もつとも指宿カオリンのある部分および岩手粘土の一部には吸熱の小 Peak を示すものもあるが、これは結晶度に関聯性を有する一般の現象とは考えられない。

No. 4, No. 5(蘭越)は 120~130°C および 560~580°C に吸熱の Peak があり、特に後者は No. 1, No. 2 および No. 3 等の Peak と異り左右対象でない。また 960~980°C に発熱の小 Peak があり、この曲線のみから判断すると Halloysite あるいは Endellite であるが、130°C 附近の Peak が幅の広いことと発熱の Peak が低いことを考慮に入れると多少の Allophane を含有しているのではないかと思われる。

No. 7(調川), No. 8(八女)および No. 9(川東)も大体蘭越と同様の曲線を示しており、No. 7と No. 8についてはX線、電子顕微鏡等の試験結果から Allophane と Endellite の混合物であることが認められており、須藤俊男はこれに対して hydrated halloysite, 村岡誠は



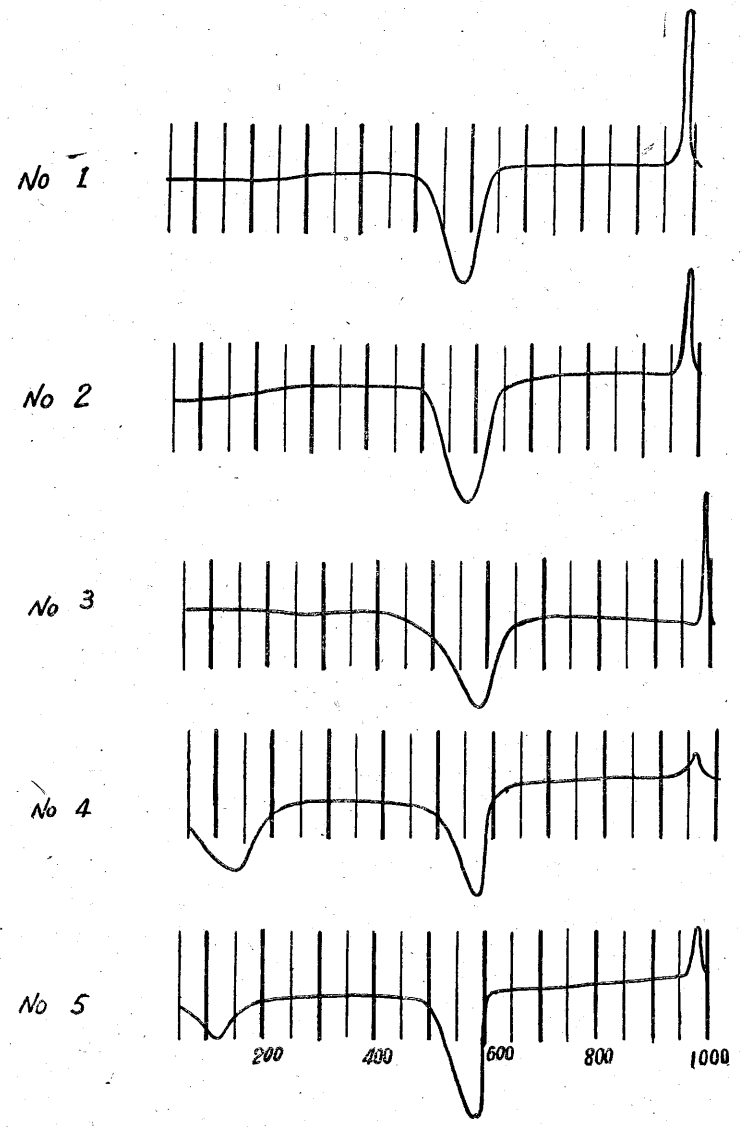
第1図 Wiring diagram for the differential thermal analysis unit.



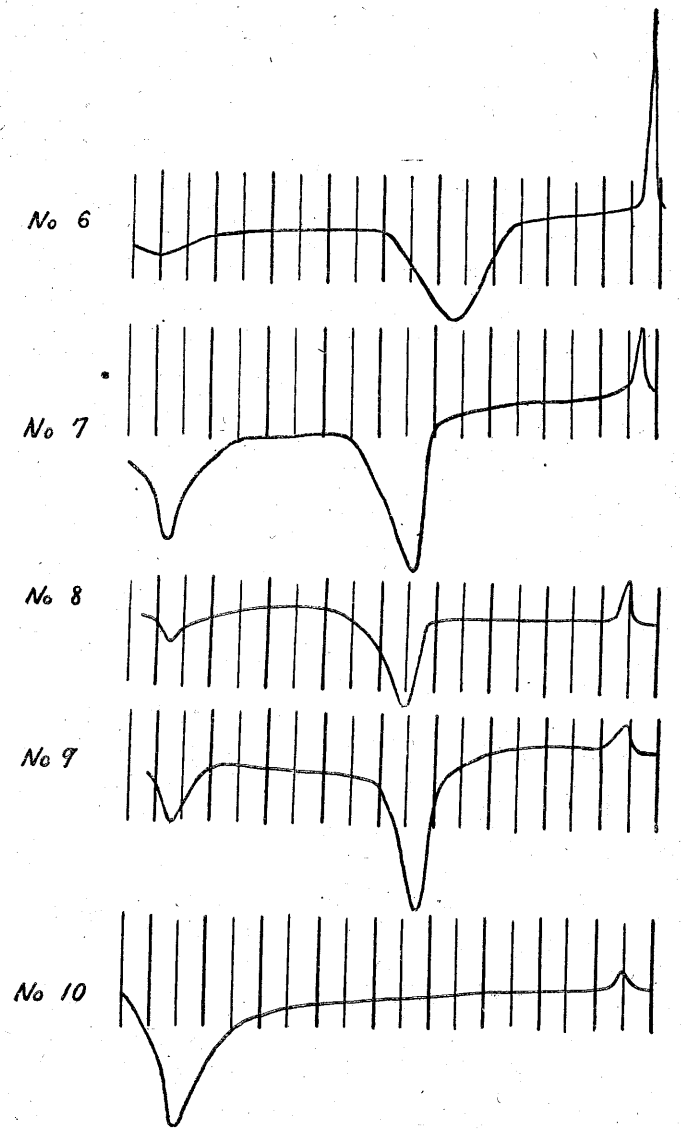
第2図

β -Endellite という名前を仮に提唱している。

これらの粘土の 950~970°C 間における Peak の低いことおよび Peak の出現する温度が Kaolinite の 980°C より低いことは外国には例の見られない特異の現象であつて、日本においては火山灰より生成された粘土に限つてこの現象が現われるのは興味ある事実である。また従来の経験によるとこの種の粘土はいずれも耐火粘土としては何等かの欠点を有しており、調川粘土が不評を蒙りながらも終戦後短期間利用されたのみで他のものは全

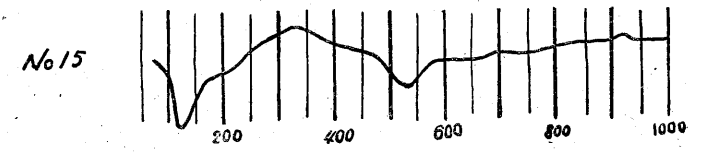
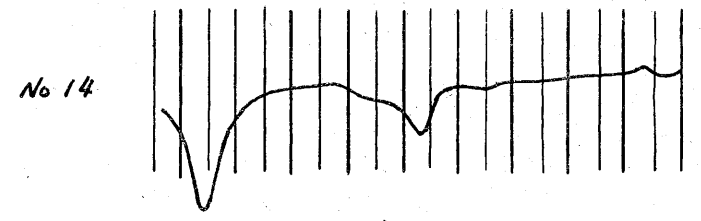
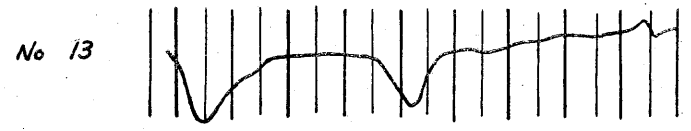
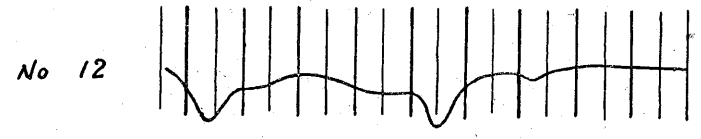
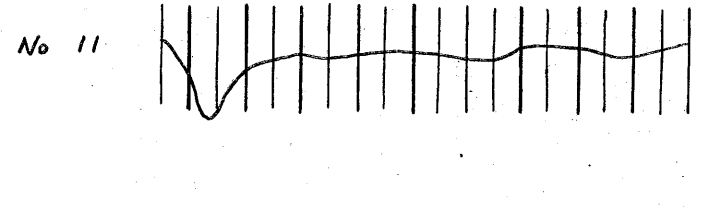


第 3 圖 (1)

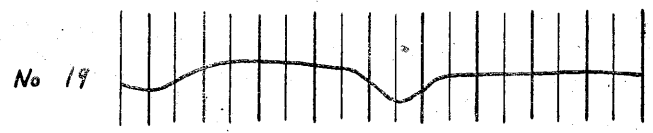
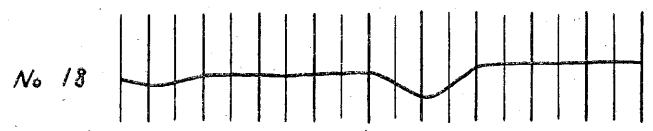
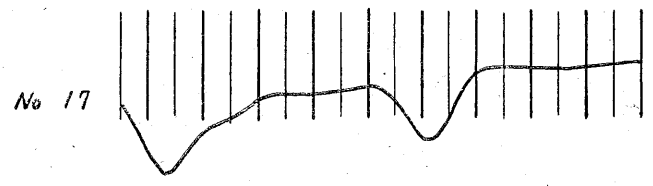
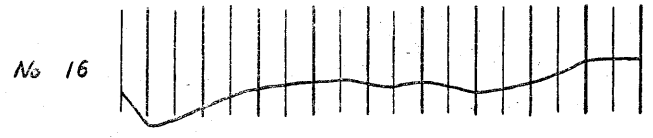


第 3 圖 (2)

54—(440)



第 3 圖 (3)



第 3 圖 (4)

く利用された実績を有していない。従つて新たに粘土を発見した場合かくの如き熱分析曲線が得られたならば耐火粘土としての利用価値は略々無いものと認めて差支えない。

No. 6(船原)の吸熱の Peak は 620°C で現われ、 980°C の発熱の Peak は極めて顯著である。Norton, Ross および Kerr, Pask および Davis 等の研究と、この曲線とを比較してみると、Anauxite であると認められるが X 線等の試験を行つてみなければ決定的なことは云えない。

No. 1~No. 9 はいずれも 450°C 附近(吸着水による反應を考慮外におく)迄はほとんど変化なく、同温度より結晶水の脱水による吸熱反應が起り構造的に変化を生ずる。脱水後の状態については今迄種々の学説があり、なかでも成分分離説 (dissociation theory) および無水珪酸塩説 (anhydride theory) は有名である。前説は Mellor および Holdcroft あるいは Tammann および Pape また Biltz および Lemke によつて提唱せられ、脱水後遊離珪酸と遊離礬土に分離すると云われている。また後説では必ずしも一様のようにではないが最近 X 線的研究あるいは光学的研究の結果脱水カオリンは遊離珪酸とある種の珪酸塩より成ると推論された。

以上の吸熱反應と共に 950°C ~ 980°C においても顯著な発熱反應を呈する。この原因については成分分離説を主唱される学者間においては遊離礬土の γ 型より α 型への轉移によるものと説明している。しかし前述した如く化学成分上は等しい礬土を含む粘土においてもかならずしも発熱反應は一定しない点において矛盾を生じうる。

後説すなわち無水珪酸塩説を主唱する学者中の X 線的研究者によればムライトの生成によるものと結論づけた。しかし近時 X 線的研究者の中でも Taylor³⁾ は脱水後の無定形に近いメタカオリン [脱水後のカオリンを総称する]が 950°C ~ 980°C において結晶質となる際の発熱現象に歸しており、眞のムライトになるのはむしろ $1,200^{\circ}\text{C}$ 附近と推定している。

この発熱反應についての研究は熱分析を行うことによつて証明づけられるものと信じる。

No. 10(鹿沼)は Allophane であつて 950°C で発熱の Peak を示している。

No. 11(糸魚川)は酸性白土として販賣されている粘土であるが、示差熱分析の結果では Montmorillonite である。

No. 12, No. 13(種市)および No. 14, No. 15(七戸)は化学成分から耐火度 SK 33~34 番と予想される粘土であるが実際の耐火度は SK 18 内外に過ぎず粘土より

の Al_2O_3 抽出率は非常に良好である。

熱分析曲線からは No. 15 は Beidellite に極めて類似しているが、他のものは Montmorillonite と Halloysite、または Endellite との混合物ではないかと推測される。

この推測は粘土の耐火度が低いこと、多少の膨潤性を有すること等からある程度肯定されるのであるが、まだ実験的に確認されるには到つていない。しかし、この推測が正しいものであると仮定するならばいわゆるカオリナイト系粘土中には、カオリン系鉱物を主成分鉱物とするもの以外に Montmorillonite との混合物および Allophane との混合物の 2 種類が存在することが認められ火山灰等より粘土が生成される場合に Montmorillonite を經由してカオリン系鉱物に進む道筋と Allophane を經由してカオリン系鉱物に進む道筋の 2 種の方向が存在することを予想し得られる。

No. 16 から No. 19 までは sericite の熱分析曲線である。No. 16(島根)は 500°C 附近と 700°C 附近に吸熱の Peak を示しており、従来発表されている Sericite の曲線とよく一致しているが、No. 17 乃至 No. 19 は 500°C ~ 700°C で一つの Peak を示しているに過ぎない。しかもこの Peak の位置は No. 17 で 620°C 、No. 18 で 600°C 、No. 19 では 560°C 附近である(低温で現われる吸熱は吸着水のために生じたものであるので一應考慮外におく)。

この温度の差異は Sericite の結晶粒子の大きさの差に起因するのであつて、No. 17 は粒子が一番大きいため No. 18, No. 19 よりも各粒子の熱に対する反應がおそく Peak も高温で現われるのであろう。sericite については特に研究不十分で確たる結論が得られていない。

4. 結 論

日本の粘土特に耐火粘土は従来迄は Kaolinite あるいは Halloysite と簡単に言われていたが、その應用方面では決して一様でなく、その原因については大部分未解決で従来の研究方法すなわち化学分析、X 線等では正確に測定できない点を示差熱分析によつて解決に一步近づけた。本篇の結論はその方面の一つの暗示を與えるもので今後詳細に鉱物学的性質を研究することによつて、各粘土鉱物の應用的性質の一部を解決できるであろう。

(昭和 27 年 2 月稿)

文 献

- 1) S. Speil: Bure. Min. Tech. Paper 664, pp. 1~37, (1945).
- 2) R. E. Grim, and R. A. Rowland: Am. Min., Vol. 27, pp. 746~761, (1942).
- 3) W. H. Taylor: Zeit. Krist., 68, pp. 508~521, (1928).