

カオリナイト—アロヘーン系の示差熱分析試験報告

種村 光 郎*

Résumé

Differential Thermal Analysis of
Kaolinite and Allophane

by

Mituo Tanemura

Clay, derived from volcanic ashes in Japan, shows lower refractive indices than ordinary so-called "under-clay", and moreover we have recognized their special characters in differential thermal analysis and electromicrographs. It is said that these special characters are chiefly due to the fact that the clays are composed of hydrated-halloysite or β -endellite mixture or mixed-layer of allophane and endellite. But, after my thermal experiment, these minerals may not, at least be a mixture of allophane and endellite.

1. 緒 言

粘土を鉱物学的に論ずる場合でも、従来はカオリナイト粘土であるとか、あるいはハロイサイト粘土であるとか簡単に呼称していたのであるが、詳細な研究の結果によると、同じカオリナイトと呼ばれるものの中にも種々の差異が認められ、一律に論ずることができないことが分つた。特に火山灰（いわゆる Welded tuff）起源の粘土は最も複雑な性質を有して、その特性が應用方面に多大の影響を與えているのである。

筆者は多数の粘土類の示差熱分析試験を行つているうちに、火山灰起源の粘土が、エンデライトと極めて類似した曲線を示すにもかかわらず、500°~600°Cの吸熱と900°~1,000°Cの発熱のPeakが一般のカオリン鉱物よりも低温で現われる点に着目し、この問題を究明する一つの手段として、天然産カオリナイトとアロヘーンとを種々の割合に混合して熱分析試験を行つた。その結果現在迄に云われていた

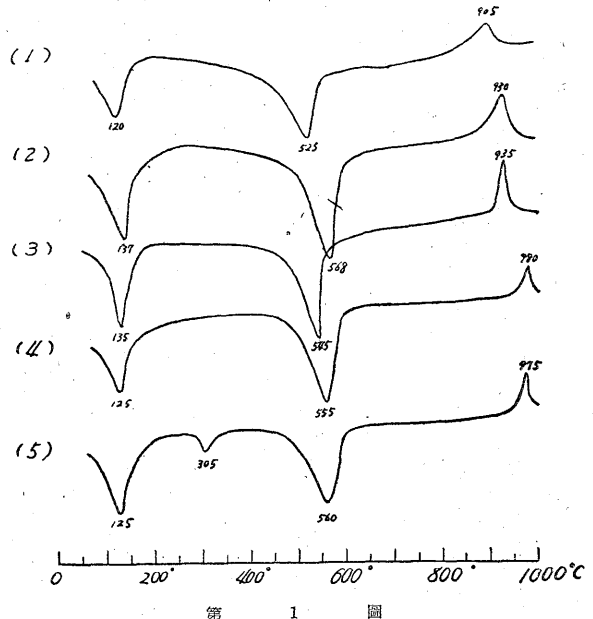
学説とは多少異つた結論が得られたので、その概略を報告し、大方の御指導と御叱正を乞う次第である。

なおこの研究はまだ完成の途上にあるので、実験結果より導いた結論が独断的に過ぎる部分もあり、今後の研究結果によつては多少訂正を要する個所が生ずる惧れないとは云えない。

2. 火山灰起源の粘土の特性

本邦には数多くの火山灰起源の粘土の産地が知られているが、中でも七戸粘土（青森縣上北郡七戸町）・種市粘土（岩手縣九戸郡種市村）・八女粘土（福岡縣八女郡岡山村）・調川粘土（長崎縣北松浦郡調川村）・牧園粘土（鹿児島縣始良郡牧園村）は有名である。

これらの粘土の主要組成鉱物は従来エンデライトと云われていたのであるが、第1図の示差熱分析曲線で見られる如く、500°~600°Cの吸熱、および900°~1,000°Cの発熱の2つのPeakが本来のエンデライトにおけるよりも低い温度で現われており、特に発熱のPeakの山が低いことが特徴的である（牧園粘土が305°Cで小さな吸



第 1 圖

(1) 七戸粘土, 青森縣上北郡七戸町 (2) 種市粘土, 岩手縣九戸郡種市村 (3) 八女粘土, 福岡縣八女郡岡山村 (4) 調川粘土, 長崎縣北松浦郡調川村 (5) 牧園粘土, 鹿児島縣始良郡牧園村。

* 鉱床部

熱の Peak を示しているのは粘土中にギブス石が混在しているのに起因しているのであつて、特別に注意を拂う必要はない。

また全部の粘土を電子顕微鏡で検査したわけではないが、これらの中でも代表的と思われる種市および八女粘土は少々角張つた円形(実際は球形か?)を示すものを主要組成鉱物として含有している。従来報告によるとエンデライトは電子顕微鏡で短冊状の形を示し、X線では非常に強い10Åの線(カオリナイトおよびハロイサイトは10Åの線を示さない)を示すと云われている。従つて本来のエンデライトとは電子顕微鏡的にも熱分析的にも異なる種市および八女粘土が10Åの線を示さないのが当然であるにもかかわらず、これら両粘土は明らかに強

第 1 表

No.	Name of clay	Low Temperature Endothermic		Intermediate Temperature Endothermic	High Temperature Exothermic
		°C	°C	°C	°C
1	七戸粘土	120	—	525	905
2	種市粘土	137	—	568	930
3	八女粘土	135	—	545	935
4	調川粘土	125	—	555	980
5	牧園粘土	125	305	560	975

い10Åの線を示すのである。

この一見矛盾した事実の説明として、(1) 少々角張つた円形の物質はエンデライトとアロヘーンとの超顕微鏡的混合物であるとか、(2) 元来球形を呈するアロヘーンの粒子中に微細なエンデライトの結晶が形成されつつあるもの等の説があつた。そして須藤俊男はこの角張つた円形の物質を主要組成鉱物とする粘土がカオリナイトあるいはハロイサイトを主成分とする粘土よりH₂Oに富むことから(第2表)、円形に近い物質に対してhydrated halloysite という名前を興えた。

村岡誠は粘土の化学成分と耐火度との関係から出発して、この種の粘土がカオリナイトおよびハロイサイトと著しく異なることに着目し、これを解明するために主として熱分析および電子顕微鏡試験を行い、その結果これに対してβ-エンデライトなる名称を興えている。

しかして両者とも、それぞれの立場からβ-エンデライトの特性は混合物あるいは一種のmixed layerとして共存するアロヘーンの抑制作用によるものであると強調している。

* 筆者は今後記載の偶宜上β-エンデライトなる名称を使用することとする。

** エンデライトの標本が得られなかつたので、カオリナイトを使用した。

第 2 表

	1	2	3
H ₂ O(-)	16.60	10.89	
H ₂ O(+)	11.08	13.57	
Ig. loss			15.34
SiO ₂	39.58	37.85	41.26
Fe ₂ O ₃	1.74	4.61	3.17
FeO			
TiO ₂		0.82	
Al ₂ O ₃	30.24	32.43	39.25
CaO	0.97	0.27	0.35
MgO	tr.	0.47	0.55
Na ₂ O		0.12	
K ₂ O		0.06	
Total	100.21	101.09	99.92

- (1) 七戸粘土, 東京大学須藤分析
- (2) 八女粘土, 地質調査所分析
- (3) 調川粘土, 八幡製鉄所炉材課分析

3. 試料および実験方法**

筆者は鹿児島県の指宿粘土(カオリナイト)と栃木県の鹿沼土(アロヘーン)を種々の割合に混合して示差熱分析試験を行つた。

指宿産のカオリナイトは六角板状を呈する本邦で最も結晶度の高いものである。

また鹿沼産のアロヘーンは電子顕微鏡で円形を示しX線では回折線を全く示さず、純粋なアロヘーンと認められるものである。

実験に際しては200 mesh以下の各試料を種々の割合に秤量混合し、一回の実験には正確に0.17gを試料として使用した。示差熱分析を行う各種の条件を同一に保つたのは論を俟たぬところである。また熱分析曲線のpeakの面積測定にはプランメーターを使用した。

4. 実験結果およびこれに対する推論

実験結果は第2図に示す如くである。すなわちアロヘーンの含有量が多くなるに従つて低温の吸熱peakは少々高温の方に移行し、500~600°Cの吸熱のpeakはこれとは逆に少々低温の方に移行する。また900~1,000°Cの発熱のpeakはカオリナイトのみの時は980°Cで、アロヘーンのみの時は960°Cで現われ、両者の混合物にあつてはこれらの中間の値を示している。

また、アロヘーンの含有量が多くなるに従い低温の吸熱のpeakの面積は拡大され、500~600°Cの吸熱peakは前者とは逆にそのpeakの面積は小さくなる。また900~1,000°Cの発熱のpeakはアロヘーンとカオリナ

第 3 表

Actual composition Percent		Low Temp. Endo. °C	Area of Endo thermic Peak mm ²	Intermedi ate Temp. Endo. °C	Area of Endo thermic Peak mm ²	High Temp. Exo.		Area of Exo thermic Peak mm ²
Kaolinite	Allophane					°C	°C	
100	0	—	—	570	75.2	980	980	9.0
90	10	75	5	570	63.4	980	980	6.9
75	25	85	13	563	49.1	970	980	9.5
50	50	110	32.5	555	28.0	970	980	7.3
25	75	115	24.3	535	11.1	970	970	6.2
10	90	120	36.1	530	5.9	960	960	2.4
0	100	120	63.3	—	—	—	—	—

イトの発熱の peak の重複により面積には余り顕著な変化は認められず、少々せまい程度である(第4図)。

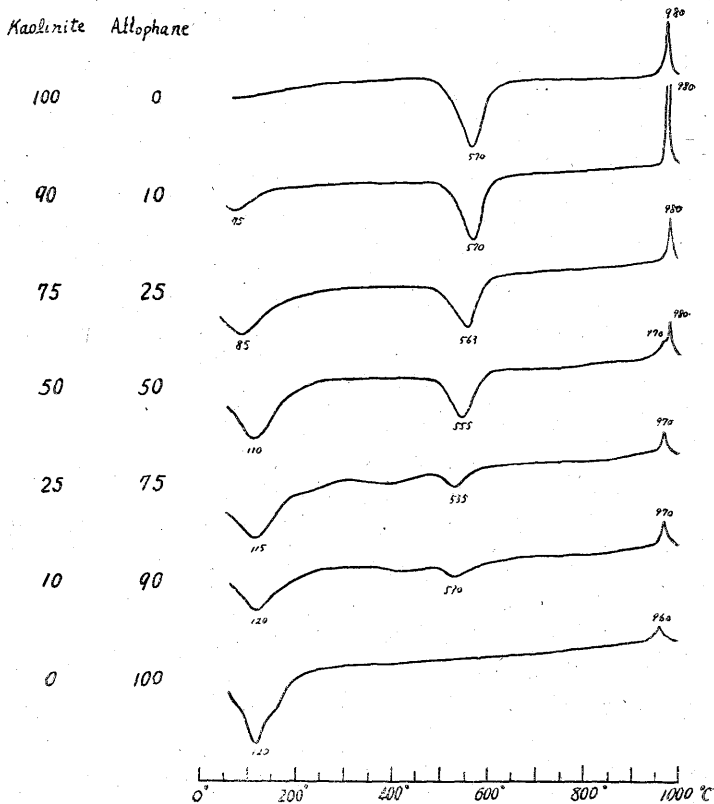
本来エンデライトの低温度における吸熱の peak の形は第3図 a のような peak を描き、アロヘーンは b のような形の曲線を示す。

しかし、ここで注意すべきことは発熱の peak が 960°C より低温度で現われるものがないこと、第1図では左右非対称に現われている 500~600°C の吸熱の peak が第2図では大体対称に近く現われていること、およびアロヘーンとカオリナイトを半々に混合したものでは発熱の peak が2つ存在すること、およびアロヘーンの低温の吸熱の曲線と本来のエンデライトの吸熱の曲線は多少異つた形を示していることである。

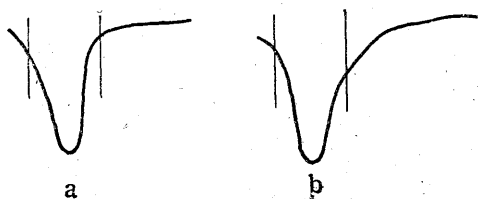
実験を行つたのがエンデライトでなく、カオリナイトを使用した関係で、明確な断定はできないが、本来のエンデライトの 900~1,000°C における 発熱の peak が通常 980°C 付近で現われる事実から推論すると

(A) 仮にエンデライトとアロヘーンとを各種の割合に混合しても、発熱の peak がアロヘーン特有の 960°C よりも低温で現われるとは考えられない。

(B) また 500~600°C で左右非対称の吸熱の peak を示すエンデライトにアロヘーンを混合しても、矢張り左右非対称の peak を示し、かつ peak は本来のエンデライトよりもアロヘーンの混合量に従つて低温に移行するであろう。



第 2 圖



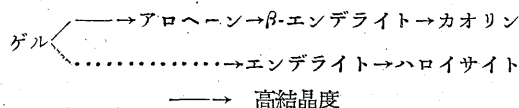
第 3 圖

(C) アロヘーンとカオリナイトを半々に混合したものには2個の発熱 peak が現われているが、低温の peak はアロヘーン固有の発熱で、高温のはカオリナイトの発熱によるものと思われる。

(D) いわゆる β -エンデライトの低温の吸熱の peak はいずれもアロヘーンを含有していないような曲線の形を示している如く思われる。

以上の推論中 (B) は従来の説を肯定するものであるが、(A) および (D) は明らかに、これと逆な結果を示しており、特に (A) は β -エンデライトが少なくともアロヘーンとエンデライトとの混合物でないということを示すものと思われる。(C) の推論は現在のところ余り適用範囲が広くなくならぬ結論を引出すことはできないが、将来多数の熱分析試験実施中に発熱の peak が2個存在しているものが偶然発見された場合興味ある結論を誘引しうるものである。

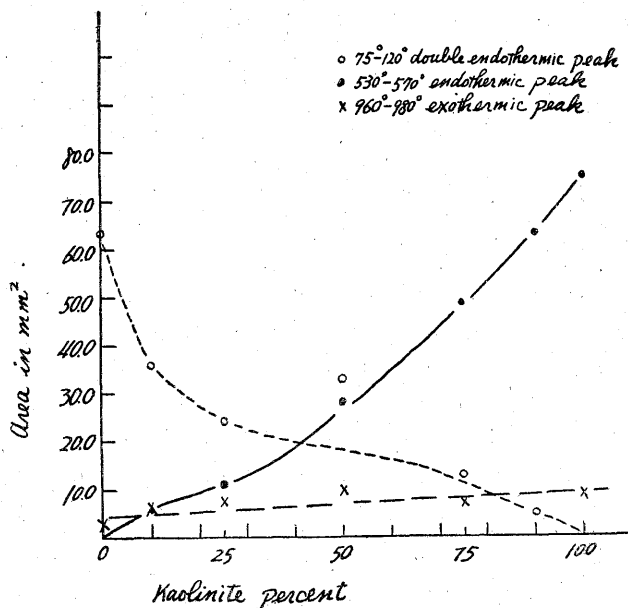
現在迄のところ、カオリン粘土においては、カオリナイト・ハロイサイト・エンデライトの順に結晶度が低いと云われている。村岡誠は β -エンデライトはエンデライトよりさらに結晶度の低いものと推論しているが、筆者はカオリン粘土においては、むしろ次のような関係が存在することを予想する。



以上のように β -エンデライトはむしろカオリナイトの結晶度の低いものであり、エンデライトはハロイサイトの少々結晶度の低いものであると推察される。

5. 結論

本邦の火山灰起源の粘土は Al_2O_3 の含有量の割に、一般のものよりも耐火度が低く、かつ熱分析および電子顕微鏡試験では特異な性質を示している。



第4図 Calibration curves of Ibusuki Kaolinite add Kanuma Allophane mixtures.

従来はエンデライトとアロヘーンとの超顕微鏡的混合物である hydrated halloysite あるいは β -エンデライトを主要組成鉱物とするためにかかる現象が現われると云われていたのであるが、筆者の実験結果から推論によるとこれらのものは少なくともアロヘーンとエンデライトとの混合物ではないと認められる。

参考文献

- 1) 村岡 誠: 本邦の耐火粘土について, 地調報告, 145号, 1952.
- 2) 村岡 誠: 八女粘土調査報告, 地調月報, 1巻, 2号, 1950.
- 3) T. Sudo, H. Minato, K. Nagasawa: Special Kaolinitic Clay from Shichinohe, Aomori Prefecture. 地質雑, Vol. 57, No. 674, 1951.
- 4) T. Sudo and J. Osaka: Hydrated Halloysite from Japan Jap. Jour. Geol. Geogr., Vol. XXII, 1952.