

## 資 料

## 変質花崗岩中のハロイサイトの簡易定量方法

原田 達也\*・江木 俊雄\*\*

## 1. 目 的

島根県西部地域で生産されている石州瓦は、島根県西部地域に分布している耐火度が高い都野津層中のカオリナイトを多く含有する粘土と石英、長石からなる原料粘土を用い、1200℃以上で焼成して造られている。この焼成により原料粘土中の長石が溶融し、カオリナイトからの生成物であるムライトと緻密な組織が形成される。その結果、石州瓦は吸水率が低く、凍害や塩害に強い特長を有すると考えられる<sup>1)</sup>。この耐凍害性や耐塩害性を維持するためには、現在の瓦用坯土（瓦製造工場で調製済みの配合粘土）の耐火度を維持し、現在と同様の温度で焼成する必要がある<sup>2)</sup>。当センターでは、瓦用坯土の耐火度を維持するために、石州瓦の原料の一部として島根県浜田市金城町一帯に分布する変質花崗岩の利用を検討している<sup>2)~5)</sup>。この変質花崗岩中には、都野津層中のカオリナイトと同じカオリン鉱物に属する粘土鉱物であるハロイサイトが含有されることから<sup>2)</sup>、ハロイサイトを含む変質花崗岩の配合により、瓦用坯土の耐火度を上げることが期待できる。

この変質花崗岩は天然の資源であることから採取地によってハロイサイトの含有量が異なるため、定められた配合量の変質花崗岩を配合すると瓦用坯土中のハロイサイトの含有量が変動し、瓦用坯土の耐火度が変動する。そのため、変質花崗岩および瓦用坯土中のハロイサイトの含有量を把握することが重要になる。粘土鉱物が微細な粒子であることを利用して、粒径分布測定により粘土鉱物のおおよその含有量を求めている瓦製造工場があるが、変質花崗岩にはハロイサイト粒子が強く凝集し容易に分散しがたい塊状のハロイサイトが存在していること、および瓦用坯土にはハロイサイトと同程度の大きさのカオリナイト等の粘土鉱物が存在していることにより、いずれも粒径分布測定ではハロイサイトの含有量を推定することが困難である。それゆえ、粒径分布測定以外の手法により瓦製造工場ではハロイサイトの含有量を容易に推定する手法を確立する必要がある。

結晶相の定量分析にはX線回折測定が有効であるが、粘土鉱物は異方性を有しているため配向の影響が生じ、また、異なる粘土鉱物で回折ピークが重なることがある等の事情により、この手法による定量分析を難しくしている。粘土

\*材料技術科, \*\*無機材料・資源科

鉱物の定量について、富田ら<sup>6)</sup>は電気炉を用いる強熱減量測定法を検討し、カオリナイトなどの2層鉱物とモンモリロナイトなどの3層鉱物の分別定量が可能であることを示した。強熱減量は汎用的な電気炉、天秤、磁製のつぼなどの一般的な実験器具があれば測定が可能であり、さらに測定に特別な技術を必要としないことから、各瓦製造工場が容易に実施できると考えられる。

上記の手法を参考にして、既報<sup>2)</sup>において変質花崗岩配合粘土（変質花崗岩を瓦用坯土に配合した配合粘土）のハロイサイトの含有量について、強熱減量測定を用いて定量を行った。これに対し、変質花崗岩中のハロイサイトの含有量については定量の可能性をこれまで検討していない。変質花崗岩中のハロイサイトの含有量が把握できれば、採掘時にハロイサイトの含有量の多い地点を選定する指標になりうる。さらに、瓦製造工場において変質花崗岩からハロイサイト粒子のみを分級することは難しく、実用的には変質花崗岩から粗粒を除去した状態あるいは変質花崗岩の粉碎物の状態で配合することになると予想される。そのため、瓦用坯土の耐火度の変動を抑えるために変質花崗岩中のハロイサイト含有量を一定に管理することが重要となる。以上のことから、変質花崗岩中のハロイサイトの含有量についても瓦製造工場が容易に確認する手法が必要となる。

そこで本研究では、既報<sup>2)</sup>と同様に強熱減量測定の手法を用いて変質花崗岩中のハロイサイトの含有量の定量を試みた。さらに、既報<sup>5)</sup>における変質花崗岩配合粘土中のハロイサイトの含有量の推定が誤っていることが判明したため、その修正について報告する。

## 2. 方 法

## 2.1 定量方法

瓦原料の一部として利用可能な変質花崗岩の主構成鉱物は石英、長石、およびハロイサイトである<sup>2)</sup>。このうち石英と長石はいずれも強熱減量を発生しないことから、強熱減量による定量においては、長石を石英と同等に扱って差し支え無い。また、石英に比較して長石は少量であることから、ここでは長石を石英と見なした。本研究における変質花崗岩中のハロイサイトの定量では、変質花崗岩は石英とハロイサイトで構成されると仮定してハロイサイトの含有量と強熱減量の関係を示す検量線を作成し、変質花崗岩

中のハロイサイトの定量を試みた。

また、定量方法の妥当性については次のように行った。対象とする変質花崗岩の主構成鉱物は、ハロイサイトと石英であり、このうちハロイサイトには $Al_2O_3$ 成分と強熱減量成分が有るが、石英には両成分ともに含まれない。したがって、 $Al_2O_3$ 分が強熱減量とともにハロイサイトの含有量に相関する傾向を示すことから、強熱減量と同様の手法で $Al_2O_3$ 分による検量線を作成して定量を行い、強熱減量および $Al_2O_3$ 分のそれぞれから求めた変質花崗岩中のハロイサイトの含有量を比較することで確認した。

## 2.2 使用原料と調製方法

ハロイサイトの含有量を評価するための試料は、既報<sup>2)</sup>で使用した鳥根県浜田市金城町産の変質花崗岩（以下、変質花崗岩Aと表記する。）を用いて2種類調製した。まず変質花崗岩Aを既報<sup>2)</sup>の方法により処理して、分級した変質花崗岩Aを調製した。さらに、内張が炭化タンゲステンの容器に入れ振動ミル（シー・エム・ティ、TI-100型）により1分間粉碎し、変質花崗岩Aの粉碎物を調製した。

また、検量線用粘土の標準試料として分級したハロイサイトと石英を調製した。変質花崗岩A中の塊状のハロイサイトを既報<sup>2)</sup>の方法により選択的に収集することにより、分級したハロイサイトを調製した。また、既報<sup>2)</sup>において分級したハロイサイトの調製時に生じた75 $\mu$ m以上の粗粒から透明感を帯びた粒子のみを手選別により分離し、同じく振動ミルにより1分間粉碎して石英粉末を調製した。

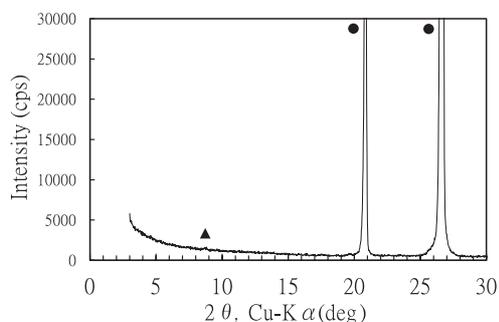


図1 石英粉末のX線回折パターン  
●：石英，▲：雲母または雲母粘土鉱物

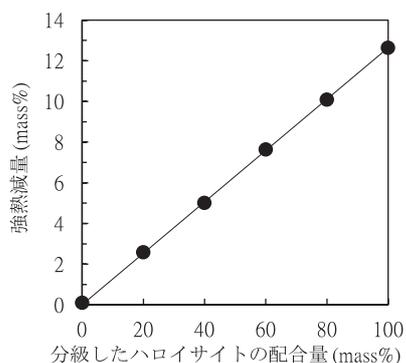


図2 石英粉末に対する分級したハロイサイトの配合量と強熱減量の関係

## 2.3 検量線用粘土の調製

変質花崗岩中のハロイサイトの定量に用いる検量線を作成するため、2.2で調製した石英粉末と分級したハロイサイトを110℃で乾燥させた後、100:0, 80:20, 60:40, 40:60, 20:80, および0:100の質量比で調合した。

それぞれの調合物について、2.2と同様に振動ミルを用いて1分間粉碎・混合し、検量線用粘土を得た。

## 2.4 X線回折測定、強熱減量測定および蛍光X線分析

X線回折測定、強熱減量測定および蛍光X線分析は、それぞれ既報<sup>2),7)</sup>に示すような、ごく一般的な手法により行った。

## 3. 結果

### 3.1 調製した石英粉末の鉱物組成の確認

図1に石英粉末のX線回折パターンを示す。この図より石英粉末は、ほぼ石英で構成され、随伴鉱物はごく微量の雲母のみであったことから、石英粉末は検量線の標準試料として利用できるかと判断した。

### 3.2 変質花崗岩中のハロイサイトの定量

2.3で調製した石英粉末と分級したハロイサイトからなる検量線用粘土について、強熱減量と分級したハロイサイトの配合量の関係を図2に示す。これらの強熱減量と配合量に強い正の相関（相関係数=0.99）が認められたことから、図2は検量線として適切であり強熱減量を用いたハロイサイトの定量が可能であると考えられる。そこで、この図2を検量線として用いて、2.2で調製した変質花崗岩Aの粉碎物、および既報<sup>2)</sup>における分級した変質花崗岩A中の

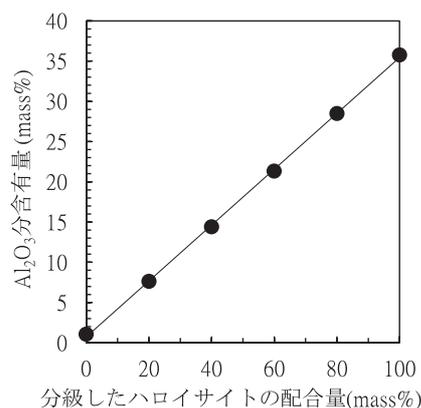


図3 石英粉末に対する分級したハロイサイトの配合量と蛍光X線分析による $Al_2O_3$ 分含有量の関係

表1 図2, 3を用いて求めた変質花崗岩中のハロイサイトの含有量

試料名	強熱減量から求めた含有量 (mass%)	$Al_2O_3$ 分から求めた含有量 (mass%)
変質花崗岩Aの粉碎物	49.8	49.6
分級した変質花崗岩A	55.4	56.0

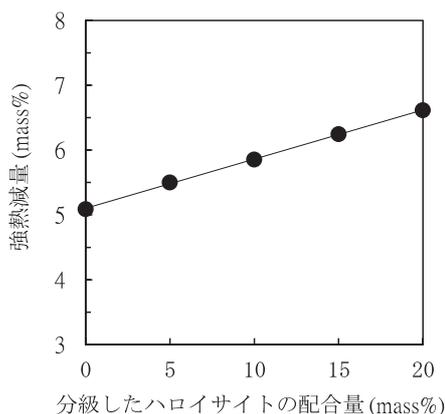


図4 瓦用坯土に対する分級したハロイサイトの配合量と強熱減量の関係

ハロイサイトの含有量を求めると、強熱減量がそれぞれ6.29mass%、7.00mass%であり、これらの値から求めたハロイサイトの含有量はそれぞれ49.8mass%、55.4mass%となった。

次に、上記手法の妥当性を確認するため、2.3で調製した石英粉末と分級したハロイサイトからなる検量線用粘土について、蛍光X線分析により求めた $Al_2O_3$ 分の含有量と分級したハロイサイトの配合量の関係を図3に示す。図より、分級したハロイサイトの配合量に対する $Al_2O_3$ 分の値は、図2の強熱減量と同様に強い正の相関（相関係数=0.99）を示したことから、検量線として利用できると判断できる。そこで、図3を用いて、変質花崗岩Aの粉砕物および分級した変質花崗岩Aについて $Al_2O_3$ 分からハロイサイトの含有量を見積もると、それぞれ49.6mass%、56.0mass%となった。図2、3を用いて求めた結果を表1に記した。表1に示すように、強熱減量と $Al_2O_3$ 分のそれぞれから見積もったハロイサイトの含有量は、変質花崗岩Aの粉砕物では0.2mass%、分級した変質花崗岩Aでは0.6mass%の違いであり、いずれの試料もほぼ同じ値になった。さらに、表1に示すように、変質花崗岩Aの粉砕物に対する分級した変質花崗岩Aのハロイサイトの含有量が、強熱減量と $Al_2O_3$ 分から見積もったいずれの値も約6mass%多くなっており、変質花崗岩Aから石英の粗粒を除去して分級した変質花崗岩Aを調製したことにより、分級した変質花崗岩A中のハロイサイトの含有量が相対的に高くなると予想された傾向と一致する。このことは、強熱減量測定結果に基づく推定値により、試料によるハロイサイトの含有量の違いを正しく把握できることを示している。よって、強熱減量を用いて変質花崗岩中のハロイサイトの含有量を定量することは適切であると考えられる。以上のことから、強熱減量測定の手法を用いることにより、瓦製造工場において、専用の分析機器を使用することなく、簡易かつ現場的な手法により変質花崗岩中のハロイサイトの含有量を容易に推定できることとなった。

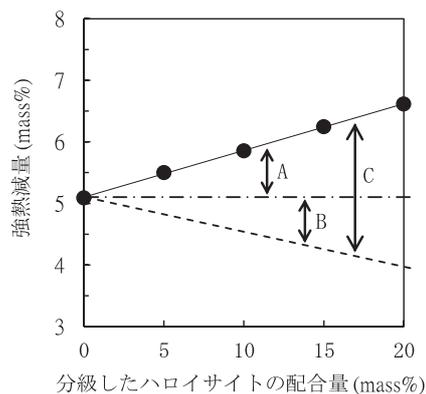


図5 図4における強熱減量の変化の詳細図  
矢印A：検量線用粘土の強熱減量の変化  
矢印B：検量線用粘土における瓦用坯土起因の強熱減量の変化  
矢印C：検量線用粘土における分級したハロイサイト起因の強熱減量の変化

### 3.3 既報<sup>5)</sup>における配合粘土中のハロイサイトの含有量の訂正

既報(2012)<sup>5)</sup>における坯：風=70：30（瓦用坯土に変質花崗岩を30mass%配合した粘土）は既報(2013)<sup>2)</sup>の変質花崗岩配合粘土と同じ配合粘土であるが、ハロイサイトの含有量を既報(2012)<sup>5)</sup>では8.4mass%としており、既報(2013)<sup>2)</sup>とは異なる結果になっている。このことについて、瓦用坯土と分級したハロイサイトからなる検量線用粘土について、配合粘土の強熱減量と分級したハロイサイトの配合割合の関係を図示すると図4となる。瓦用坯土と分級したハロイサイトはいずれも強熱減量が発生する原料であることから図4における強熱減量の変化は図5のようになる。すなわち、既報(2013)<sup>2)</sup>で述べているように、図5において分級したハロイサイトの配合割合の増加とともに検量線用粘土の強熱減量は矢印Aの区間分増加するが、分級したハロイサイトの配合により瓦用坯土の配合割合が減少するため、瓦用坯土起因の強熱減量は矢印Bの区間分減少することになる。よって、検量線用粘土における分級したハロイサイト起因の強熱減量は矢印Cの区間に相当することになるため、ハロイサイトの含有量に対する強熱減量の変化を表す検量線は、そのハロイサイト起因の強熱減量を用いて作成する必要がある。しかし、既報(2012)<sup>5)</sup>では変質花崗岩の配合による瓦用坯土起因の強熱減量の減少を考慮せず、図5の矢印Aの区間をハロイサイトの配合による強熱減量の変化と見なして検量線を作成し、ハロイサイトの定量を行ったため、実際よりもハロイサイトの含有量を低く見積もっていた。よって、既報(2012)<sup>5)</sup>における坯：風=70：30のハロイサイトの含有量は既報(2013)<sup>2)</sup>で見積もった16.9mass%が正しい値となる。ここに記して訂正する。

文 献

- 1) 江木俊雄, 中島剛, 原田達也, 吉野勝美. 石州瓦と国内外の瓦の耐凍害性と耐塩害性. マテリアルインテグレーション. 2012, vol. 25, no. 8,9, p. 90-97.
- 2) 原田達也, 江木俊雄, 草野圭弘, 清水一郎, 高田潤. 圧密試験による瓦用粘土成形体の乾燥変形要因の検討. 粘土科学. 2013, vol. 51, no. 3, p. 95-105.
- 3) 塩村隆信, 川谷芳弘, 若槻和郎, 永島晴夫. 瓦用坏土を配合した金城地区風化花崗岩の焼成性状. 鳥根県立工業技術センター研究報告. 1994, no. 31, p. 14-21.
- 4) 原田達也, 若槻和郎, 上野敏之, 川谷芳弘. 未利用粘土活用技術の開発－低品位粘土を用いた瓦用坏土による石州瓦の試作－. 鳥根県産業技術センター研究報告. 2002, no. 39, p.75-78.
- 5) 原田達也, 江木俊雄. 風化花崗岩配合粘土の乾燥時における変形挙動. 鳥根県産業技術センター研究報告. 2012, no. 48, p. 43-46.
- 6) 富田武満, 田辺和康, 山本克巳. マッフル炉を用いた強熱減量法による粘土鉱物の定量. 土木学会論文集. 1992, no. 445/Ⅲ-18, p. 55-63.
- 7) 塩村隆信, 川谷芳弘. 石州瓦坏土および瓦製品の品質調査(平成2年度～平成5年度). 鳥根県立工業技術センター研究報告. 1993, no. 30, p. 53-57.