

中国およびトルコ粘土鉱物の調査研究(III)

—中国湖南省・永和郊外の海泡石—

Studies on the Effective Uses of the Clay Minerals
in China and Turkey (III).

— The Characteristics of Sepiolite in
Luiyang Area, Hunan province —

柴田正三 Shozo Shibata

1 まえがき

例えば世界的に認知されている良質な陶磁器用粘土である木節粘土や蛙目粘土は、急速な消費経済の波の中で加速的に減少の一途をたどってきた。著者らはその抜本的な対策として、主としてファインセラミックス用高純度粘土原料の確保を視野に、人工鉱物や人工粘土の合成を行っている。すでに工業技術院の大型特別研究として人工カオリンの工業的スケールでの生産に成功している¹⁾。

その一方で、環境破壊に殆んどつながらないと思われる地域に埋蔵されている未利用粘土資源の発見・利用を世界的視野で行なっている。本報は、ここ十数年継続的に行なっている中国およびトルコの粘土鉱物の有効利用に関する共同調査研究に関するものである。

前報では中国安徽嘉山郊外のアタパルジャイトについて報告した²⁾。本報では、中国湖南省永和に埋蔵されている海泡石(セピオライト)の現地調査および採取試料の分析結果などをもとに、本地域海泡石資源の工業的利用の可能性について考察する。

2 海泡石(セピオライト)について

海泡石は鉱物名をセピオライト(Sepiolite)といい、理想化学式は $Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(OH_2)_4 \cdot 8H_2O$ で表わされる多孔質鎖状マグネシウム質けい酸塩鉱物から成りたっている。現在ではその結晶構造はほぼ確定されており、図1に示すように8面体構造中の陽イオン数は7.8~8.4

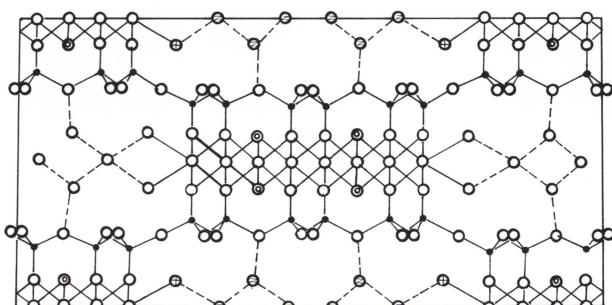


図1 海泡石の結晶構造[100]

● Si, ○ O, + H₂O結晶水
⊕ Mg, ◎ OH, ② H₂O沸石水

で、基本的にはMg²⁺で占められるが、Fe³⁺、Fe²⁺、Al³⁺等が0.02~0.28位の間で置換されることがある。細孔の断面積は3.7~10.6 Å程度である。

3 海泡石の産状

前節で述べたように海泡石は海泡石粘土鉱物あるいはそれらを含む岩石を主成分とするもので、熱水変成型の鉱物ではその組成は比較的単純である。しかし、堆積鉱床型の組成は一般に複雑で、その産状は多様である。すなわち、海泡石は海層または陸層の堆積層中に広く分布し、層状、レンズ状、脈状または風化殻などとして産出する。普通これら堆積層中には、炭酸岩、ストロンチウム塩鉱物、硼酸塩鉱物、白雲岩、Ca、Mg質泥岩などを伴う。工業的には最も重要な鉱床で、スペイン、モロッコ、トルコ、アメリカや今回の中国湖南省に存在している。後述の写真に見られるように、比較的水平な層状となって大量に埋蔵されることが多い。その存在形態は多様で、長纖維状、風化粘土状、塊状などとして賦存している。

4 湖南省浏陽・永和の海泡石鉱床

湖南省の省都・長沙の東約100km余の浏陽から、さらに東北へ約37kmの附近に永和海泡石鉱脈が広がっている。現在のところ、その広さは約10.5km²と推定されている。この主要鉱脈は1982年に湖南省402地質隊によって発見され、本格的な採鉱利用はこれからと云う比較的新しい鉱区である。

永和の位置の概略図を図2に示した。この地点は、地層的には湖南省東部、浏陽一醴陵 S字構造帯の東端に位置している。

永和の主要鉱脈の一つは横山西部斜面に位置し、東西に走る盆地を形成している。鉱脈は、ほぼ水平で安定しており、図3に示すように柱状図作製のために7ヶ所のボーリング地点が設定されている。横山周辺は、雜木で覆われており(写真2)、表層土上には上あるいは中期石炭統系壺无灰岩が盆地周辺に露出している。海泡石は下二疊栖霞組上段に賦存している。地質調査の結果をもと

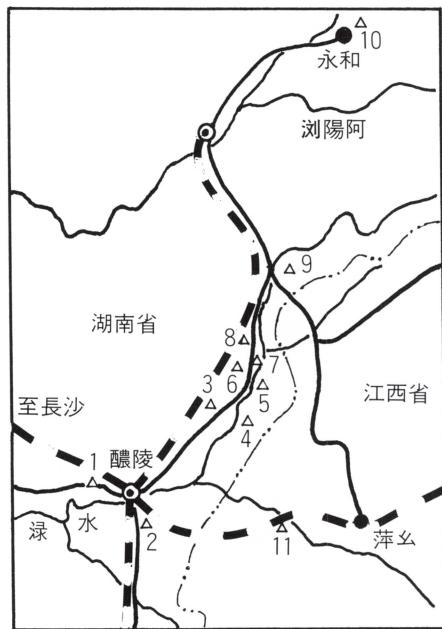


図2 湖南永和鉱区概略図

- 1) 五華廟 2) 玉屏 3) 冷水坑 4) 鯉魚
- 5) 白兔潭 6) 游叭波 7) 游叭山 8) 金剛尖
- 9) 坡下棚 10) 永和 11) 対家嶺

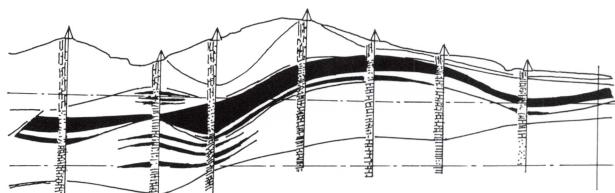


図3 永和横山柱状図(概略)

■ 海泡石鉱脈

にその堆積状態を上層から下層に向って記述すると、概略以下のようになっている。

1) 灰～灰黒色薄層状Ca・Mg質海泡石頁岩、泥灰岩、レンズ状灰岩、生物破屑灰岩(化石を含んでいる)。 2) 風化後白色化した泥灰岩、灰白色海泡石粘土、菊花石。灰岩レンズ状および燧岩団塊を含む薄い泥灰岩層。風化後灰白色または浅黄色海泡石粘土層、これが本区主要海泡石粘土層で、層厚は数10mに及んでいる。

本区の外観写真を1～2に示した。写真1は表層を局部的に除去した状態で、海泡石粘土がほぼ水平に堆積している。写真2はその末端近くで浅い谷状になっており、このあたりは、ほぼタルクが主鉱物になっている。

写真3は灰色の海泡石ブロックを前にした討論風景で



写真(1)



写真(2)



写真(3)

あるが前述した、菊模様の菊花石(リチウム炭酸塩鉱物)が上部石の方に析出していた。

現状での推定では周辺を含めて中規模の鉱区と思われる。

5 永和鉱区海泡石の鉱物特性および化学組成

表1に永和および中国主要海泡石賦存地域の地層および周辺の岩石の状態について示した。

表1 中国海泡石鉱区の地層構成

产地	成因、産状	賦存層位	団岩
安徽全椒	熱水変成型 脈状、網脈状	震旦紀 燈影組 前奥陶系 雁嶺溝郡	白雲質大理石。 同灰岩・泡質使灰 白雲質大理石、透肉 石大理石、黒雲用 片麻岩
陝西商南	//		
河南廬氏	//	老地層	白雲質大理石 綾雲用大理石
湖北廣濟	//	太古界	白雲質大理石
四川石棉県	//	普寧期地層	蛇紋岩
江西樂平	堆積型層状の 似層状、レンズ状	早二疊統 茅口組下部 早二疊統栖霞組上部	Ca質頁岩。 泥灰岩 Ca, Mg質頁岩。 泥灰岩、灰岩、 合燧石灰岩
湖西湖陽	//		

4)で述べたように浏陽-醴陵S字構造体中の他の鉱区では良質のタルクが産出し、醴陵の陶磁器産業を支えている。それらのデータとともに、永和地区海泡石のX線回折分析による、主要夾雜鉱物の同定結果を表2に示した。

その結果、原鉱については比較的不純物成分が多いが、

表2 X線回折スペクトルデータ

永和原鉱			同、化成(HCl)処理			瀧吼山			対家嶺			冷水坑		
2θ	I	鉱物	2θ	I	鉱物	2θ	I	鉱物	2θ	I	鉱物	2θ	I	鉱物
5.84	3	モンモリロナイト	5.80	2	モンモリロナイト	5.80	2	モンモリロナイト	6.08	3	緑泥石	5.33	5	モンモリロナイト
7.23	>100	海泡石	7.20	>100	海泡石	6.23	3	緑泥石						
9.34	38	タルク	9.30	4	タルク									
11.58	3	海泡石	11.60	2	海泡石	9.21	>190	タルク	9.20	>100	タルク	9.25	>100	タルク
13.21	11	//	13.25	11	//	12.26	36	緑泥石	12.31	3	緑泥石			
17.54	3	//												
18.75	19	石英・タルク				18.78	>100	タルク	18.85	27	タルク	18.80	27	タルク
19.34	12	タルク												
19.54	13	海泡石	19.89	11	海泡石									
20.50	11	//												
20.74	>100	石英				20.75	3	石英	20.79	14	石英	20.79	2	石英
23.68	11	海泡石	23.66	9	//	24.80	33	緑泥石						
26.46	>100	石英	26.54	49	海泡石・石英	26.54	31	石英・海泡石	26.54	69	石英・海泡石	26.54	6	石英・海泡石
27.79	8	長石												
27.95	22	海泡石												
28.45	41	タルク	28.30	17	タルク	28.48	>100	タルク	28.46	>100	タルク	28.45	>100	タルク
29.10	9	海泡石												
33.29	11	//	33.25	15	海泡石									
34.60	14	タルク												
35.05	14	海泡石												
36.41	32	石英・タルク				38.36	6	緑泥石	36.46	4	石英			
39.34	28	石英							39.45	3	石英			

塩酸処理を行うだけでも、これら不純物鉱物の除去ができることがわかった。図4に両者のX線回折スペクトルを示した。

表3には代表的な中国海泡石試料のデータとともに化学分析の結果を示した。永和地区で採取した数点の試料については、他の醴陵地区的データと類似しており、タルク分の多い試料であった。また、一般に風化粘土型の

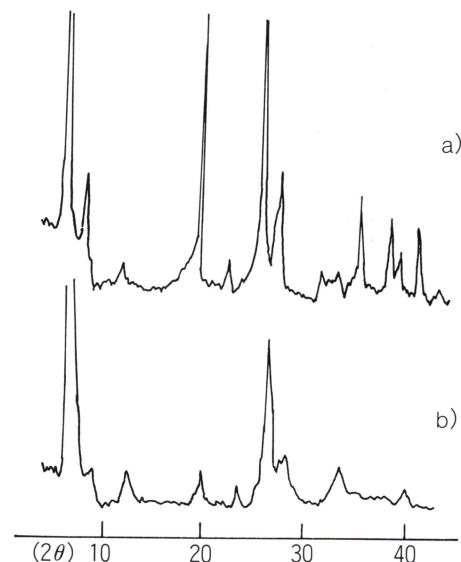


図4 永和海泡石のX線回折スペクトル
a) 原鉱 b) 希塩酸処理後

表3 代表的中国海泡石の化学組成

产地 成分	←長纖維状海泡石								変成土状 海泡石						堆積土状海泡石			
	河南 廬氏	湖北 廣濟	湖北 廣濟	湖南 上堡	安徽 全椒	阿 西 商 縣	湖北 廣濟	河南 西峽	陝 西 商 南	四 川 石 棉	河 北 遵 化	陝 西 寧 強	湖 南 浏 陽	湖 南 浏 陽	湖 南 浏 陽	江 西 樂 平	湖 南 湘 潭	
SiO ₂	55.41	55.32	55.48	55.65	52.90	53.52	55.99	55.61	55.79	54.44	55.26	53.75	53.02	53.03	54.14	52.70	52.31	
Al ₂ O ₃	0.41	0.34	0.27	trace	0.52	0.05	0.13	0.061	0.096	0.40	5.62	2.27	3.45	3.80	1.44	5.16	6.96	
Fe ₂ O ₃	0.44	0.17	0.42	4.34	1.25	0.27	0.22	0.59	1.29	0.15	1.22	0.57	0.71	0.78	0.15	2.20	2.66	
CaO	0.07	0.71	0.04	1.28	0.55	1.04	0.85	0.55	0.99	0.17	0.05	0.56	0.13	0.49	0.26	0.21	0.09	
MgO	23.37	23.88	24.25	23.07	22.48	24.06	24.83	24.68	24.21	24.59	19.23	22.65	20.93	20.54	23.43	17.75	15.48	
K ₂ O	—	<0.01	0.03	0.06	—	0.20	0.27	0.20	0.20	—	0.47	0.46	0.17	0.33	0.13	0.25	0.33	
Na ₂ O	0.03	0.03	0.07	—	0.08	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.06	0.09	0.04	0.03	0.07	0.06	0.10	
FeO	0.11	0.06	0.07	0.29	0.15	0.03	0.01	0.22	0.04	—	0.12	0.41	0.70	0.58	0.64	—	0.23	
NiO	0.04	0.004	0.003	—	0.003	0.002	0.006	0.002	0.003	—	—	—	—	—	—	—	—	
MnO	0.004	<0.001	0.02	0.03	—	0.011	0.003	0.013	0.16	—	0.003	0.03	0.19	—	—	—	0.01	
TiO ₂	0.002	<0.001	0.09	0.04	0.21	0.003	0.005	0.003	0.002	—	0.083	—	0.71	0.09	0.02	0.10	0.13	
H ₂ O ⁺	10.61	10.06	8.91	10.47	9.96	9.46	9.42	10.04	9.20	9.15	9.17	7.76	8.80	8.35	8.88	8.10	8.80	
H ₂ O ⁻	9.50	9.45	9.61	7.96	11.24	9.44	7.80	7.68	8.96	11.50	8.35	11.24	11.54	11.84	10.52	13.25	12.50	
SO ₃	—	0.02	—	0.02	0.07	0.11	0.06	0.07	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
F ⁻	—	0.37	—	0.62	0.02	0.21	0.001	0.02	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
ToTal	99.996	100.036	99.653	100.19	99.983	98.33	99.904	99.76	101.081	100.39	99.703	99.79	100.39	99.86	99.68	99.78	99.60	

1 μm 以下の試料では、より理論化学式に近い値を示している。なお、理論化学式から求めた各成分の値は、SiO₂ 56.96%、MgO 23.83%、H₂O 19.11%である。

6 まとめ

中国湖南省永和鉱区の海泡石粘土資源の開発を目的とした、現地調査および採取試料の鉱物分析および化学分析の結果、原鉱そのものは決して純度は高くはないが、適当な精鉱工程を研究すれば、より附加価値の高い機能材料の原料となり得ることが確認された。鉱区そのものは中規模なものである。

海泡石の利用は歴史的には有史以前から行われており、その殆んどは細孔での大きな吸着能や潤滑性能を利用したものである。塊状のものはパイプとして用いられ高価なものである。量的にはペットの床砂や煙草のフィルター、陶磁器用。触媒能、担体能を利用した Aspharten Bottom Clacking Catalyster。酸素固定化バイオリアクター。繊維同志の絡み合いによるレオロジー調整能を利用した石油などのボーリング泥水。塗料の調整剤などに用いられてきた。

中国では古くは江西省景德鎮近郊の海泡石粘土鉱山が稼働し、数世紀にわたってこれら耐火粘土を匣鉢の原料として用いられてきた。19世紀に入り海泡石粘土の構造や特性が明らかになるにつれ、化学工業における分離剤

を始めとして、石油工業、建築、冶金、国防、農業、畜牧、セラミック工業など広範囲な応用が開拓されつつある。

海泡石(セピオライト)はトンネル構造を持つところはゼオライトに、水に分散して搖変性や可塑性を持つところはベントナイトに、水とねって乾燥固化し、焼成して焼き固る点はカオリナイトに類似するなど3つの特性を有する特徴のある原料である。従来型の利用とともに新しい応用に期待が持てる資源である。なお、現在、トルコの未利用海泡石資源の共同開発も開始している。

謝辞；本調査研究中万全の手配をされた湖南省および国家建築材料工業局の関係者、とくに全日程の行動をともにされた、国際合作司・経済技術合作所、副所長、李樹林氏に謝意を表する。

文 献

- 1) 重要地域技術研究開発制度研究成果報告 1 ~ 479頁、[1995] 通産省工業技術院地域技術課・名古屋工業技術試験所
- 2) 柴田正三、人工粘土 4 No 1 13~37(1992)
- 3) 下坂康哉、和田猛郎、地質ニュース385号 1986(9月) 6 ~ 18