

中国およびトルコ粘土鉱物の調査研究 (IV)

—中国浙江省・嵊県の珪藻土—

Studies on the Effective Uses of Clay Minerals

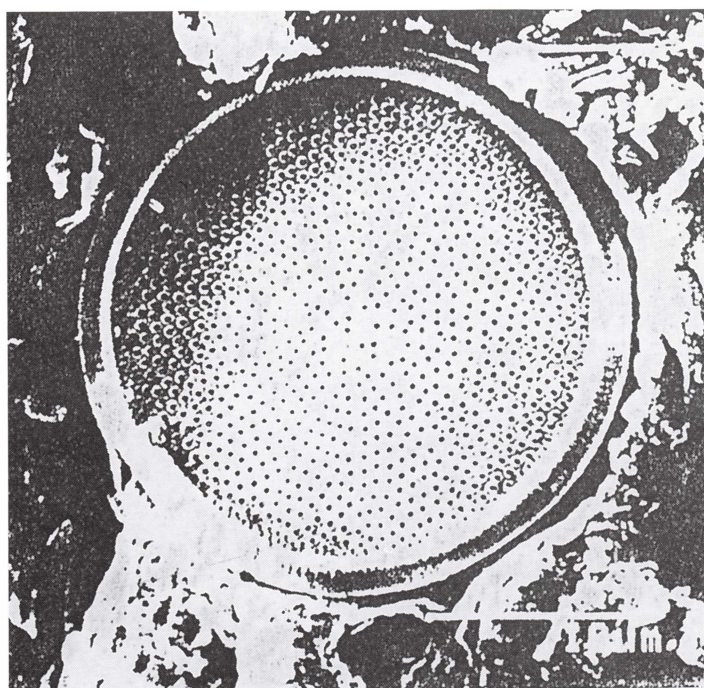
in China and Turkey (IV)

— *The Characteristics of Diatomite*

in Shengxian Area, Zhejiang Province —

柴田正三

Shozo Shibata



(上) ハギア・ソフィア大聖堂
(イスタンブール)

(左) その大円蓋(直径32m)を
積み上げた煉瓦の中で息づく珪藻
土殻

1 まえがき

本研究は中国およびトルコに賦存するセラミックス関連未利用粘土資源の有効利用を目的とした2国間共同研究の一部である。本報では前回報告した中国湖南省瀏陽地区の海泡石鉱山¹⁾と同時期に行った、浙江省嵊県珪藻土鉱山の調査研究の結果について述べる。

人類による珪藻土 (Diatomite) の利用の歴史は古い。が、目的意識を明確にした珪藻土の利用については、建築材料としての有用性が約2千年前、ギリシャの地理学者ストラボン (Strabon) によって指摘されている。その後、紀元530年代にユスティニアヌス大帝によってイスタンブールに建てられた、ビザンティン建築史上最高の傑作といわれるハギア・ソフィア大聖堂の直径32mの大円

蓋に珪藻土が使用された記録が残されている。

ハギア・ソフィア大聖堂は木骨天井のバシリカ式教会堂と集中式円蓋構造を見事に融合させた円蓋式バシリカ建築であり、現存する最古の珪藻土使用建築物と云えよう。それから約千四百年後、ますますシェルター化する現代居住空間における軽質な調湿、空調機能材料としての期待が急速に高まり、各種建材の開発が行われるようになった。

2 中国珪藻土の分布

現在、工業的に利用可能な質、量を産出する珪藻土鉱山の所在地の概略を図1に示した。

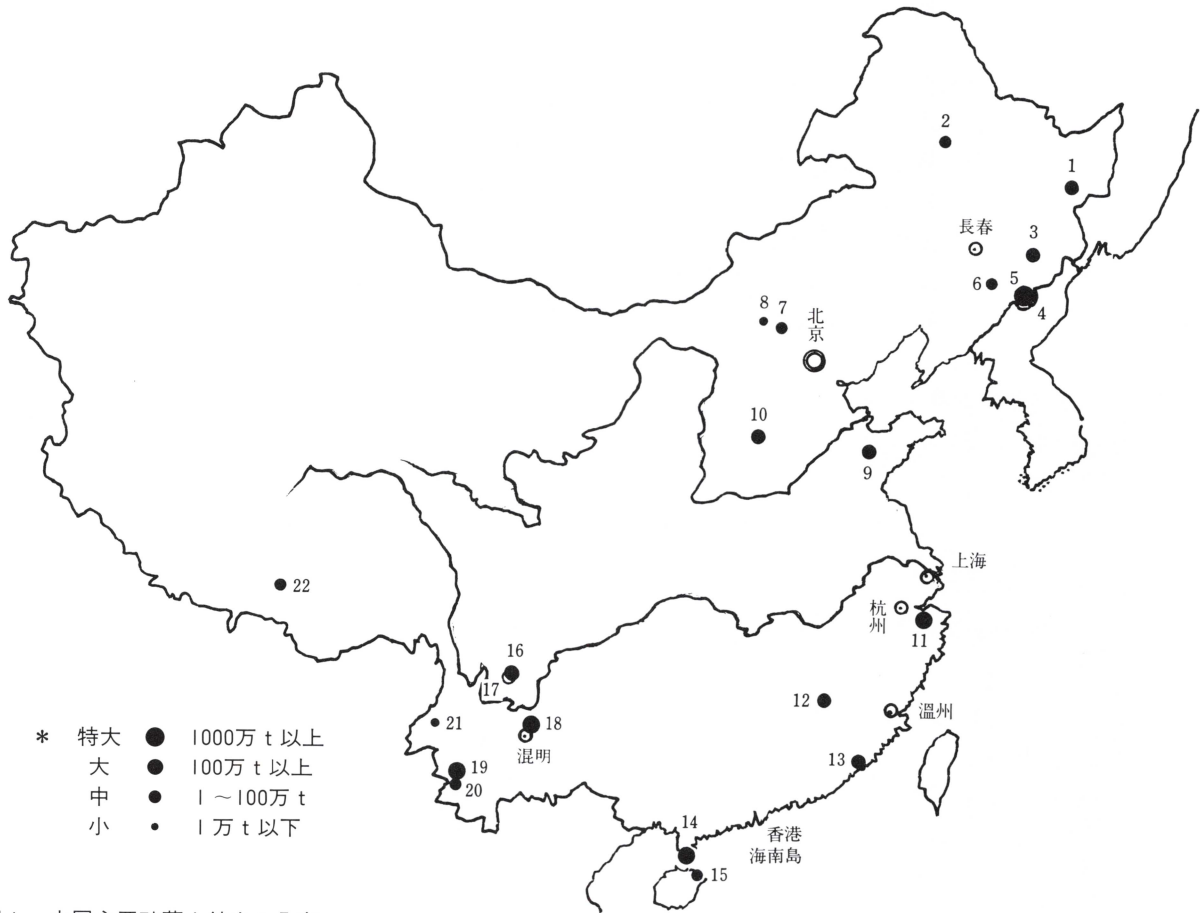


図1 中国主要珪藻土鉱山の分布
1 黒竜江省 鶏西鉱 2 黒竜江省 納河鉱 3 吉林省 高松樹鉱 4 吉林省 馬革安山鉱 5 吉林省 西大坡鉱 6 吉林省 同勝一曲家街 7 河北省 陽村釘 8 内蒙古自治区 西東菅鉱 9 山東省 解家河鉱 10 山西省 張村鉱 11 浙江省 嵊県鉱 12 江西省 広昌鉱 13 福建省 梧嶺鉱 14 広東省 田洋鉱 15 海南省 羊山鉱 16 四川省 中梁子鉱 17 四川省 回汉沟鉱 18 雲南省 先鋒鉱 19 雲南省 勐托鉱 20 雲南省 芒孝鉱 21 雲南省 観音塘 22 西藏自治区 安岡鉱

珪藻土鉱脈は中国東部、四川省攀西地区、雲南省東部・西南部等、相対的に中国沿部にそって分布している。その形成時期は中新生紀、全新世紀に相当し、とくに中新生紀に形成された珪藻土鉱床の規模が大きい。吉林省長白県馬鞍山、浙江省嵊県、雲南省壽甯県先鋒などがその例である。これらは非海成堆積鉱床。とくに淡水湖堆積鉱である。

3 中国に棲息する珪藻類

珪藻は“蛋白石類似の非晶質珪酸質の堅い殻に覆われた単細胞の藻類”でその形態は実に多様で、現在までに約300属、12,000種以上の珪藻の仲間が発見されている。海水、淡水何れにも棲息し世界に広く分布している。代表的なプランクトンとして知られ、浮遊あるいは他の物質表面に附着棲息している。

細胞壁面には複雑微細な模様があり、電子顕微鏡で観察すると無数のこまかい孔構造を有する。細胞殻の表面の形が放射状のものと、左右対称のものとに大別され、前者を中心目、後者を羽状目と名付け分類されている。その大きさは一般的には十数ミクロンから数十ミクロン程度であるが、世界最小の珪藻で1ミクロン、最大のもので34ミリというデータが報告されている。中国珪藻土中で確認された主な珪藻は40余属、約400種報告されている。小環藻の直径3ミクロン真鎖藻直径2.5ミクロン程度であるが、骨針科藻の長さ700ミクロン程度と多様である。

4 中国の珪藻土

珪藻は前述の様に細胞壁が堅い珪酸質で構成されているため、遺骸となると化石化して沈積、堆積岩となる。これが珪藻土(Diatomite)である。純粋な珪藻殻は SiO_2 94%、水分6%組成と考えられるが、実際には、堆積時に粘土、砂、火山灰、海綿骨針など各種の夾雑物が混入している。一般的な珪藻土は珪藻殻を50~90%含有しており、純度に見合う用途の製品の原料として用いるか、適当な精製工程を導入している。珪藻土の主要構成鉱物は、前述したように蛋白石類似の非晶質二酸化けい素である。

珪藻土は白色、灰白色、浅黄色、藍色などをした珪質岩石で、その堆積状態は珪藻土形成時の火山活動その他

の環境に左右される。また不純物の存在によって着色の濃さが変化する。一般的な性質は、軽量で軟質、粉末化し易く、多孔質、その破断面は貝殻状(写真)である。とくに多孔質による空隙率が80~85%におよび、その吸収・吸着能力、濾過能力、低熱伝導度などの特性が軽量性とともな珪藻土の重要な特性となっている。

5 浙江省の珪藻土

珪藻土は浙江省の主要な非金属鉱物の一つである。鉱床は省東部の嵊県、新昌、宇海、および余姚地区に賦存している。そのなかでも嵊県地区は前述したように中国でも最大級の埋蔵量を有している。今回直接試料を採取した福泉山一帯3km²たらずの地域での調査結果では、埋蔵量約3000万t、そのうち工業的価値のある鉱量約2,400万t前後と推定される。図2に嵊県その他の位置的概念図を示した。

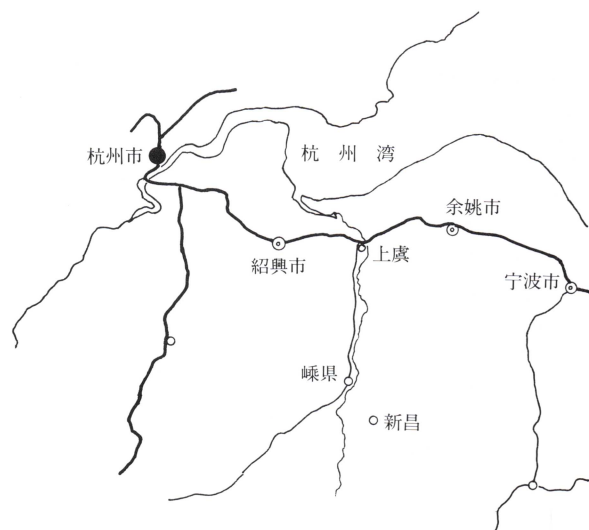


図2 浙江省嵊県珪藻土鉱山位置略図

5.1 嵊県地区の珪藻土

嵊県は省都杭州から紹興を経て車で東南約100kmに位置している。鉄道の連絡はない。嵊県地区内では福泉山、崇仁、達溪、西大湾などで切羽が開かれ珪藻土が採掘されている。これらの鉱区は同一鉱体系に属しているため、その地質特性、原土的化学組成、物理的性質、鉱物組成珪藻組成は多少の相違はあっても、ほぼ類似している。

嵊県—新品盆地、三界および諸盤約340m²の地域は、後期第三紀時代に形成された玄武岩からなる嵊県組が分布している。この嵊県組には三層以上の玄武岩層が存在する。嵊県地区の珪藻土は第2期早期玄武岩層と第2期晚期玄武岩層の間に賦存している。

嵊県地区の珪藻土鉱床は東西帯状に分布していて、東西長約12km、南北約8 km、総面積約80km²に広がっている。そのうち地表に露出している露頭面積が約30km²にわたって見られ、採掘が容易である。なおこの第3期嵊県組の下層は白亜系上統朝川組である。主珪藻土層の鉱石をその性質の差から、鉱層上部に賦存する珪藻土を白質原土、下の方に賦存する珪藻土を藍質原土と中国では区別している。表 I に白質原土と藍質原土と産出性状を示した。

嵊県珪藻土鉱区の上部鉱層は海拔80～140m 位に賦存し、層厚は22～60m、その露頭部分の位置から西鉱区、中鉱区および東鉱区の3ヶ所に区分されている。この中では中鉱区が最も規模が大きく、約3.5km²にわたって層厚34～60m の鉱石が埋蔵されている。東鉱区の露出面積は45km²と中鉱区よりも広いが、層厚はそんなに厚くはなく、粗砂および粘土等の夾雑物を含んでいる。最近、この附近に層は薄い新たに珪藻土が見つかるようである。西鉱区は下部鉱層に属し、地層の変化が大きく、賦存位置も深く、将来の開発対象である。

珪藻土の品質は原土中の珪藻殻の含有量とともに、多様な形態と孔構造を有するその珪藻の種類に大きく左右される。

嵊県珪藻土中に確認された珪藻の主な種類は中国側の資料によると25属87種と報告されている。そのうち90%以上中心目が占めている。写真1、2、に電子顕微鏡写真を示したが、そのなかでも主要珪藻殻はメロシラで僅かな量のキクロテラが観察できる。

本地区での珪藻土を構成する主要な珪藻殻の組合せはつぎのようなものであり、今回採取した試料も、この組合せに合致している。

- (1) 顆粒直鎖藻 (*Melosira granulate*) — 嵊県小環藻 (*Cyclotella Shengxianensis assemblage*)
- (2) 顆粒直鎖藻 — 冠盆藻 (*Stepharodiscus aegyptiacuo assemblage*)
- (3) 顆粒直鎖藻 — 星形冠盆藻 (*Stephanodiscus astraea*) — 円篩藻 (*Coscinodiscus sp. assemblage*)

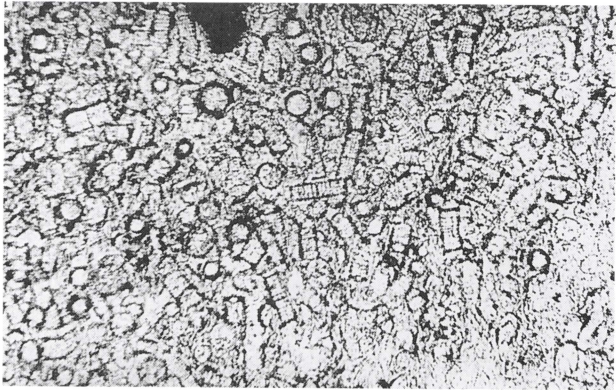


写真1 浙江省嵊県・袁家湾珪藻土

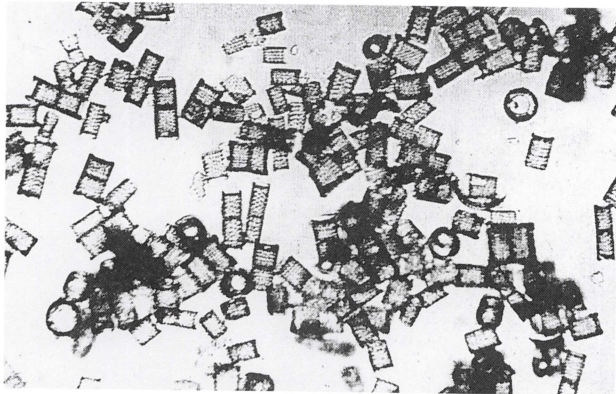


写真2 同上、化学分析用試料

表 I 浙江省嵊県珪藻土（白質原土および藍質原土）産状特性

原土の種類	賦存位置	呈色	堆積密度 (g/ml)	珪藻殻 含有量(%)	碎屑鉱物	粘土鉱物	含鉄鉱物	有機物	堆積環境
白質土	鉱層上部	白色 灰白色	<0.7	60～85	石英、少量 の長石類	モンモリロナイト、 少量の水雲母、カオリ ナイト、ハロイサイ ト	酸化鉄	微量	弱アルカリ性
藍質土	鉱層下部	灰藍色 褐灰色 茶褐色	>0.7	65～90	石英、少量 の長石類	カオリナイト、ハロ イサイト。 少量の水雲母、モン モリロナイト	菱鉄鉱	少量	中性 弱酸性

以上のような中国側との討議のうえで、嵊県珪藻土耐火材料庁(写真3)、主としては耐火材料を生産している工場をベースに福泉山第2切羽での現地調査および分析試料の採取を行った。写真4、5、は耐火物焼成窯と製品および珪藻土集積場である。また写真6は第2切羽のある丘の中腹から工場とそれを取り巻く住民の集落の風景であるが、温暖な盆地に広がる景色は真冬の時期にかかわらず、綿が多く、中国北部あるいは奥地でのフィールド・ワークが中心であった目には実に新鮮であった。写真7、8は第2切羽での鉱層の調査風景で、珪藻土鉱の壁は白色あるいは灰白色の見事な貝殻上断面を見せている。軟質のために僅かな力でも崩壊してくる。ところどころに茶褐色の酸化鉄が筋状に走っているのが目につく程度である。写真9は採取した試料塊であるが、シャープな断面を見せている。この塊は工場に持ち帰った後、花火をうちならし祭壇に捧げてセレモニーを行うなど、自然の恵みに感謝する風習は国境をこえて息づいていた(写真10)



写真3 浙江省嵊県珪藻土耐火材料庁

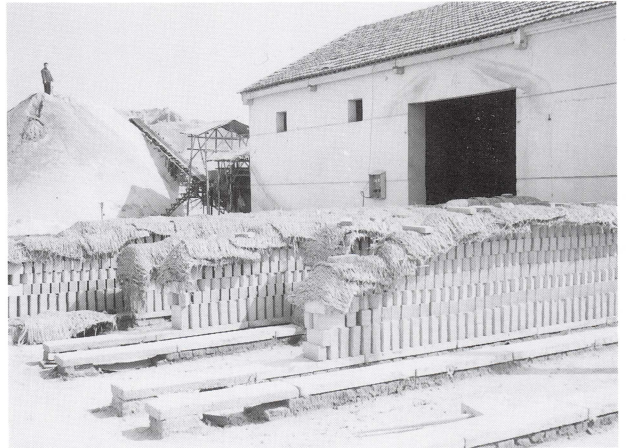


写真4 耐火レンガ製品および珪藻土原料集積場



写真5 耐火レンガ焼成窯



写真6 第2切羽への中腹から工場とその集落遠望

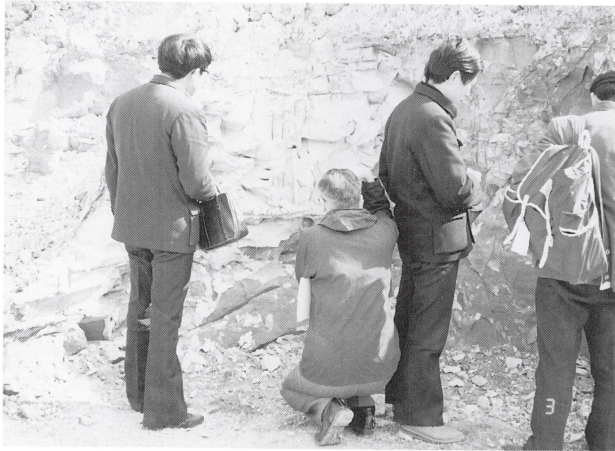


写真7 第2切羽露天掘り現場でのフィールドワーク



写真8 同上シャープな堆積層破断面

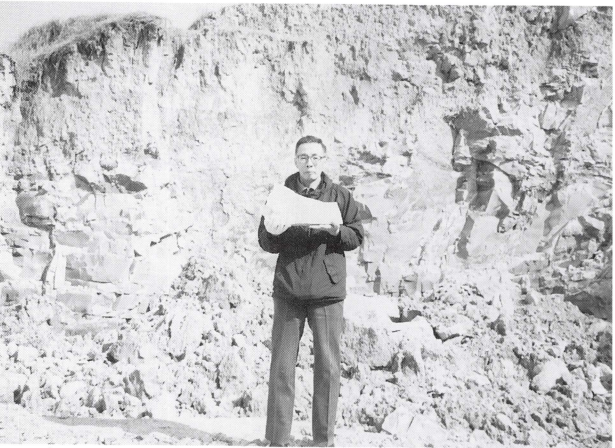


写真9 採取した分析試料用ブロック



写真10 祭壇に捧げられた採取した珪藻土ブロック

6 嵯峨珪藻土の成分分析

持ち帰った試料について、電子顕微鏡観察、粉末X線回析、赤外吸収スペクトル、けい光X線分析および Ig. loss の測定を行った。表に代表的な試料についての化学成分の分析結果を示した。なお、参考として日本産珪藻土のデータを併記した。

表 2 a 蛍光 X 線による成分分析

成分(%)	中国産珪藻土				日本産珪藻土	
	白質原土		藍質原土		岡山原土	秋田原土
	水簾前	水簾後	水簾前	水簾後		
SiO ₂	72.30	81.43	65.49	76.95	78.79	82.78
TiO ₂	0.71	0.43	0.80	0.48	0.21	0.24
Al ₂ O ₃	14.84	9.08	16.55	10.44	7.92	6.19
Fe ₂ O ₃	3.23	2.12	5.30	3.08	3.29	2.50
MnO	0.03	0.03	0.08	0.05	0.07	0.03
MgO	0.79	0.45	0.85	0.55	0.43	0.50
CaO	0.37	0.25	0.40	0.27	1.09	0.30
Na ₂ O	0.07	—	—	—	0.53	0.24
K ₂ O	1.75	1.14	2.12	1.41	0.74	0.79
P ₂ O ₅	0.07	0.04	0.08	0.05	0.09	0.07
Ig. loss	5.82	5.03	8.34	6.72	6.80	6.34

表 2 b 表 2 a の続き

成分(%)	100目細乾粉	200目細乾粉	第 2 切羽A	第 2 切羽B	煉瓦
SiO ₂ (%)	67.65	67.03	64.15	66.66	71.04
TiO ₂	0.85	0.84	0.77	0.87	0.91
Al ₂ O ₃	16.67	16.66	15.99	18.02	16.63
Fe ₂ O ₃	5.43	5.87	6.80	4.40	6.14
MnO	0.06	0.07	0.11	0.33	0.11
MgO	0.73	0.70	0.82	0.92	0.86
CaO	0.30	0.30	0.37	0.27	0.52
Na ₂ O	0.02	—	0.01	0.01	—
K ₂ O	2.10	2.12	2.03	2.10	2.41
PO ₂ O ₅	0.07	0.08	0.09	0.05	0.14
Ig. loss	6.11	6.31	8.85	6.39	1.24

日本産原土に比べて嵯県原土は鉄やアルミニウム等の酸化物含量が多くシリカの含有量が少い。そこでこれら不純物を除去、高品位化するために簡単な水簸分級を行った。原土150g に水1.5l を加え超音波分散を行い、さらにホモキサーで強制解砕を行った後静置時間を変えて、沈積物を採取分析試料とする。その結果は表 1 a のように精製することにより高品位化することが可能であり、工業的に十分利用できる。

図 3 に粉末X線回折の結果を示したが、含有不純物鉱物としてカオリナイトやモンモリロナイトが確認されたが、水簸分級を行うことでその大部分を除去することができた。

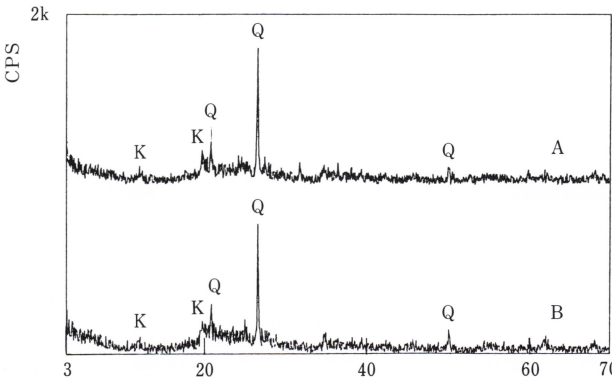


図 3 粉末X線回折スペクトル (A 白質及びB 藍質原土) K カオリナイト、Q 石英

参考に中国側が行った精製結果の一例を表に示した。
前述したように嵯県珪藻土を構成する珪藻殻は90～95 %は中心目のメロシラで少量のキクロテラとの組合せが主である。表の試料の電子顕微鏡写真の二、三の例を示した。

表 3 嵯県珪藻土品質特性

試料	化学成分 (%)			細孔構造		
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	孔体積 (cm ³ /g)	比表面積 (m ² /g)	主要孔半径 (Å)
原 土	72.1	14.3	3.7	0.6	46.4	500～6000
精製土	86.9	3.5	0.62	1.35	57.2	1000～9000

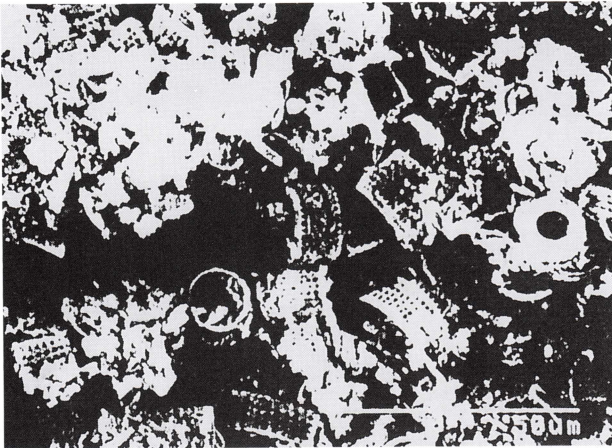


写真11 a 白質原土の電子顕微鏡写真メラシラ中に少量のキクロテラが混存している

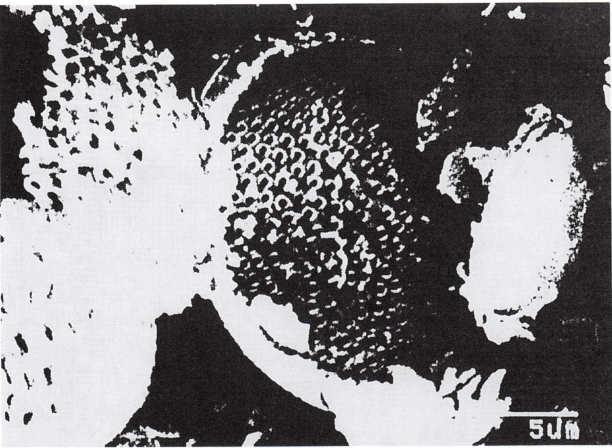


写真11 b 写真11 a のキクロテラを拡大観察

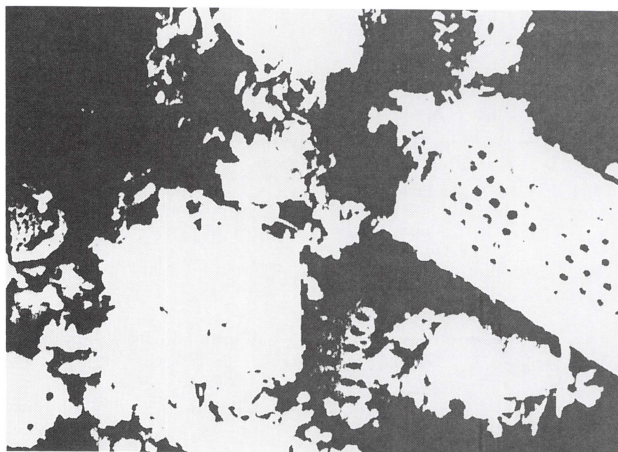


写真12 a 藍質原土の電子顕微鏡写真

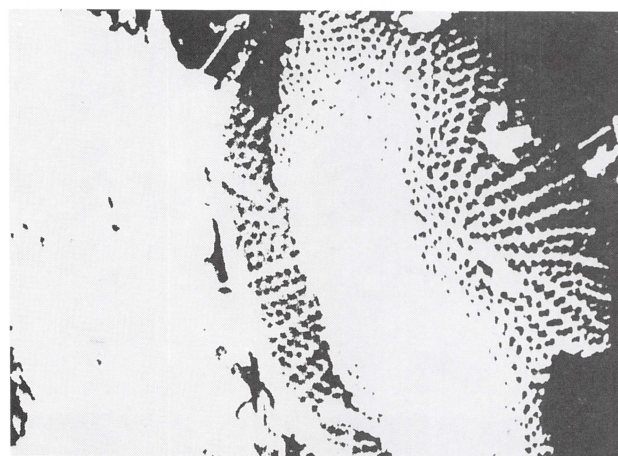
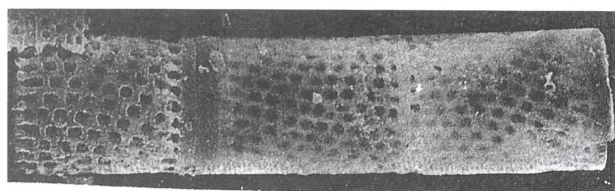


写真12 b 写真12 a のキクロテラを拡大観察



写真13 a 第2切羽B試料の顕微鏡写真とメロシラの微孔構造



顆粒直鎖珪藻 (×2000) *melosira granulata* (Ehr.) Ralfs.

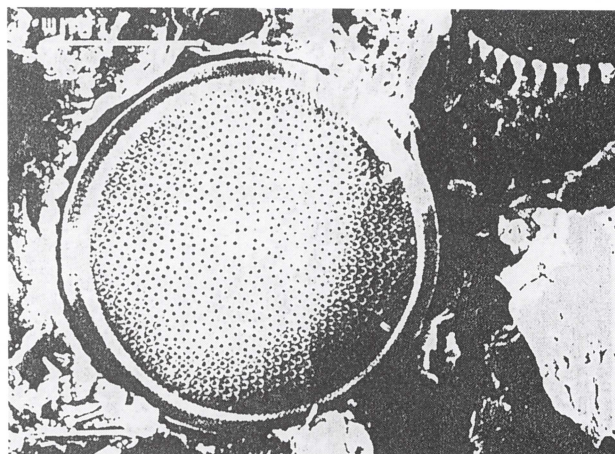


写真13 b 写真13 a のキクロテラ部分の拡大観察
嵯県小環珪藻殻 (×3000)
Cyclotella shengxianensis Huang.

なお200目細乾粉試料中に前述した冠盆藻殻を見出したので写真14に示した。小環藻と似てはいるが明らかに中央部分がへこんでいて盆状である。

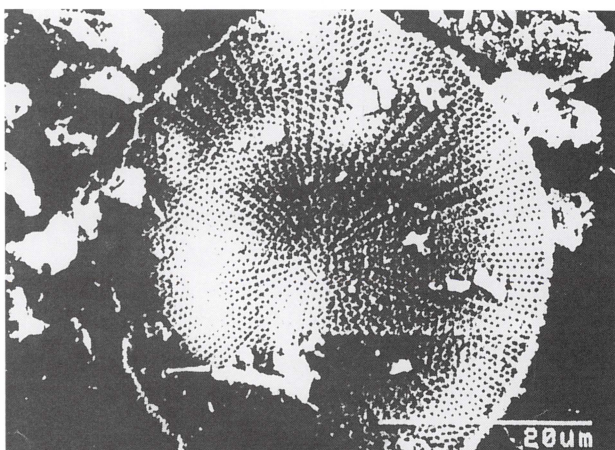


写真14 200目細乾粉試料で観察された冠盆藻の一種

7 まとめ

中国浙江省嵊県の珪藻土は主構成珪藻殻が中心目・顆粒直鎖藻であり、含有量も低くはないが、他の高品質の中国あるいは日本の珪藻土と比較して粘土や鉄分を含み夾雑成分の量が多い。しかし、水簸分級などの精製操作によって、比較的容易に除去することができる。従来からの用途、水ガラスの製造、保温材、濾過助材、触媒担体、耐火レンガ、各種充填剤（農薬、塗料、ゴム、プラスチック、紙等）、鉄鋼助剤（造塊用粉末添加剤）、ケイカルボードなどの建材などに十分利用可能である。

また、高品質化された80～90%のシリカを含む珪藻土は非晶質であり、反応性に富んでいるので、シリカ源としての新しい用途が期待される。さらに多孔質を利用したバイオリアクターとしての応用も考えられ、今後共日中共同研究の進展が望まれる。

〔謝辞〕本研究を支援頂いた、中国国家建築材料工業局を始め、浙江省建材総公司、嵊県鉱産工業総公司の関係者および工業技術院名古屋工業技術研究所セラミックス応用部の関係者諸氏、昭和化学工業株式会社研究所の唐橋健治氏に厚く感謝する。

文 献

- 1) 柴田正三、本誌 2, 55 (1996)
- 2) 野口泰彦、第15回人工粘土研究会資料 1 月24日 (1992)
- 3) “中国珪藻土及其应用、胡曉春編 (1993)