

# 十勝上土幌産出の白色粘土に関する研究

第1報 亀甲および三股粘土の粘土鉱物について\*

山田 忍・田村昇市・近堂祐弘

(帯広畜産大学土壌学研究室)

## Studies on the White Clays Produced from Kamishihoro Clay Deposits in Tokachi District, Hokkaido I. On the Clay Minerals of Bekkō Kaolin and Mitsumata Bentonite

By

Shinobu YAMADA, Shoichi TAMURA and Yūkō KONDŌ

(Laboratory of Soil Science)

### まえがき

十勝川上流にあたる音更川の西方地域には、多くの有望な粘土鉱床のあることは知られているが、未調査の点が多いためにほとんど開発されていない。

ただ、これらの中で、上土幌町勢多のカオリン粘土鉱床<sup>1)2)</sup>のみは、本格的に移行され、製紙用コーディングクレーとして利用されているが、この粘土の主体が、国内産のものとしては、きわめて結晶度の高いカオリナイトからできている<sup>3)</sup>ので著名である。

筆者らは、今回、勢多カオリン粘土鉱床の近くにある亀甲粘土鉱床と、音更川上流の十勝三股付近に賦存する三股粘土鉱床を調査する機会をえた。そして、これら粘土の白色種につきその主なる粘土鉱物を決定するため、 $2\mu$ 以下の粘土部分について化学分析、カチオン置換容量(CEC)、示差熱分析(DTA)、電子顕微鏡観察、電子回折、X線回折分析などを試みたので、その大要をここに報じたい。

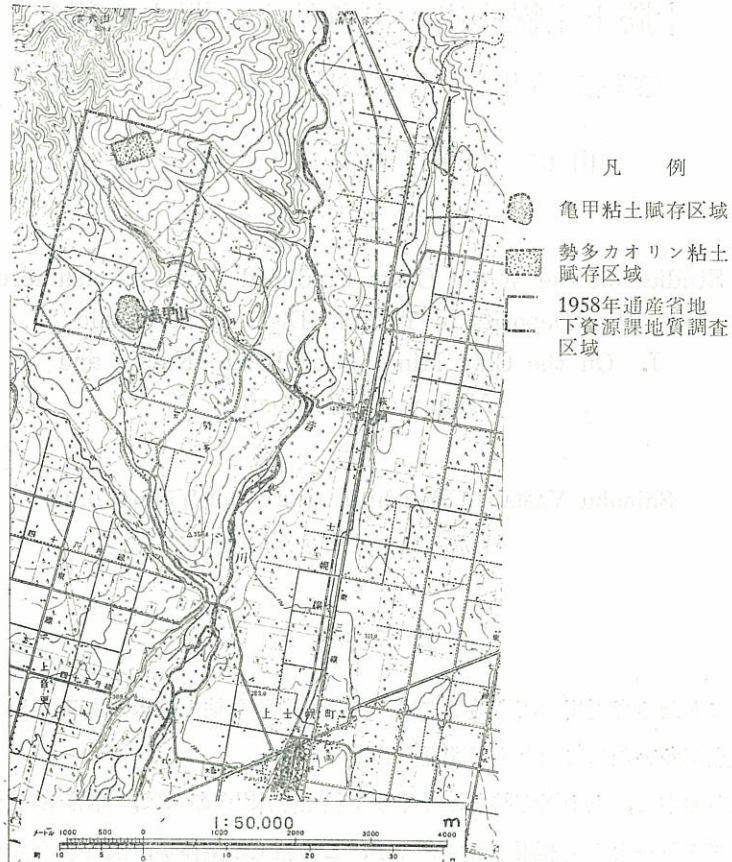
### 亀甲および三股粘土の産状

#### 1. 亀甲粘土

この粘土鉱床は、土幌線上土幌駅の北北西 6.3 km の距離にあって、上述の勢多カオリンの鉱

\* 本研究の要旨並びに一部は、日本土壌肥料学会道支部会(昭和31年12月、札幌)において発表された。

区に隣接している（第1図参照）。



第1図 亀甲粘土産地位置図

地形からみると、然別火山群に属する女夫山南方の高原性斜面の残丘「亀甲山」（標高 489 m）にあたるが、この地域の地質は種村<sup>2)</sup>によれば、基底は新第三紀の凝灰岩層であって、これを被覆して珪化凝灰岩層と角礫凝灰岩層とがあり、これらを石英粗面岩がつらぬく。さらに、これらを不整合に覆って下部より上部へ向って順次珪質頁岩、凝灰質砂岩、砂岩・頁岩の互層、安山岩岩層が拡っている。

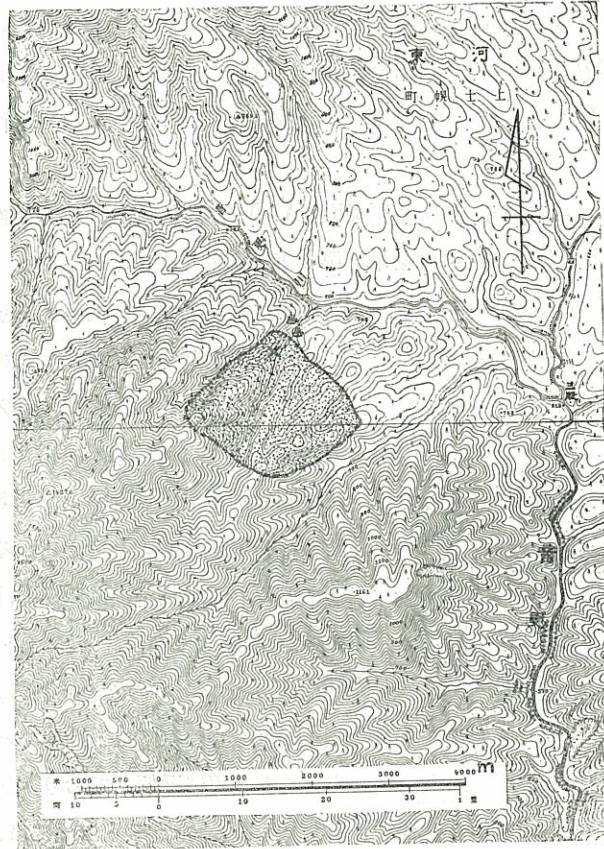
亀甲粘土鉱床は、この珪質頁岩層中に主脈が発達しており、現在稼行されている大成坑の観察によれば、坑口より 5 m 内外は珪質頁岩層、次いで 4 m の厚さで品質のよい白色粘土層、厚さ 5 m 内外の黄褐色粘土層、厚さ 14 m の青色粘土層が順次脈状をなして発達している。



この珪質頁岩層は、ところどころに辰砂を含み、白色粘土にも硫黄が付着しており、かつ鉱床付近に鉱泉の湧出がみられることなどから、亀甲粘土はかつての熱水、硫黄作用に基く、熱水性鉱床と考えることができる。

なお、亀甲粘土の推定鉱量は、5~10 万吨（昭和 33 年調査）といわれている。

## 2. 三股粘土

この粘土鉱床は、土幌線終着駅三股の西北西約 4 km の距離にあり、音更川支流の 17 の沢および 16 の沢流域に約 1.8×1.5 km の範囲で賦存している（第 2 図参照）。



- 凡 例
-  三股粘土賦存区域
  -  粘土試料採取地点

第 2 図 三股粘土産地位置図

すなわち、音更川との合流点より 17 の沢へ約 800 m はいると、現河床より層厚 2~3 m の白色粘土層の露頭があり、これを層厚 1~1.5 m の河成段丘砂礫層が不整合に覆っている。白色粘土層の上部は、酸化鉄あるいは水酸化鉄で汚染されており、下部に移るにしたがい、均質かつ純白色の粘土に変わっている。

この白色粘土は、17 の沢の河床下に少なくとも数 m 以上続いており、富鉄部はかなりの層厚を有するものと推測されるが、正確な層厚、母岩などについては不明である。ただ 17 の沢には

温泉の湧出箇所が多く、白色粘土に黄銅鉱、黄鉄鉱の微晶を伴っていることから、本粘土も亀甲粘土と同じく熱水性鉱床であろうと思われる。

### 亀甲および三股粘土の粘土鉱物

実験に供試した粘土は、亀甲、三股両粘土共最も品質のよい白色種である。これら粘土試料を沈底法にしたがい、 $2\mu$ 以下の粒径の粘土懸濁液を分離した後、シャンペラン濾過管を用いて粘土をあつめ、風乾後 100 メッシュ以下に砕き、無処理のままそれぞれの分析に供した。

#### 1. 化学分析

両粘土の全体分析をおこない、これより  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  を算出し、カチオン置換容量 (CEC) を EDTA 法<sup>9)</sup>により測定した。これらの結果は第 1 表に示したとおりである。

第 1 表 粘土の化学的組成 (乾物 %)

	亀甲粘土	三股粘土
$\text{SiO}_2$	58.69	60.92
$\text{Al}_2\text{O}_3$	31.00	22.63
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	3.75	1.30
FeO	0.37	0.29
CaO	0.19	2.81
MgO	0.28	0.27
$\text{K}_2\text{O}$	0.43	1.81
灼熱損失	6.02	10.57
計	100.73	100.60
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	3.21	4.57
カチオン置換容量 (m.e./100g)	6.8	31.7
耐火度 SK*	36	—

\* 東京工業試験所分析

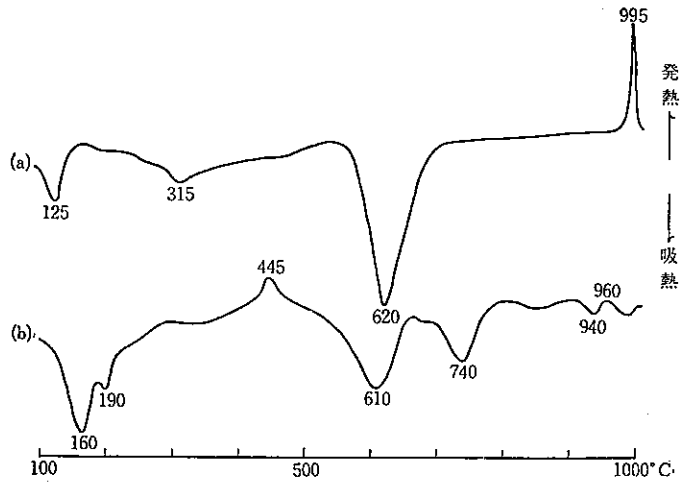
またモンモリロナイトなどの 2:1 型鉱物を含むものとも考えられる。

両粘土の 1N KCl 懸濁液の pH は、亀甲粘土は 4.55 で瀬田カオリンの 4.60 とほぼ同じで、塩基の少ないカオリン鉱物の pH 値に近似している。これに反し、三股粘土は 7.50 と弱アルカリ性を示しており、いわゆるアルカリベントナイトの疑いがもたれる。

パラ・アミノフェノールの呈色反応<sup>9)</sup>は、亀甲粘土において暗バラ色を呈し、カオリン鉱物が主であることを示す。三股粘土は暗青色～暗バラ色の多様な呈色を示し、モンモリロナイトのみならず、数種の粘土鉱物を混在するものとみなされる。

#### 2. 示差熱分析

両粘土の示差熱分析 (DTA) の結果は第 3 図のとおりである。



(a) 亀甲粘土, (b) 三股粘土, いずれも 250 mg 使用, 昇温率 15°C/分

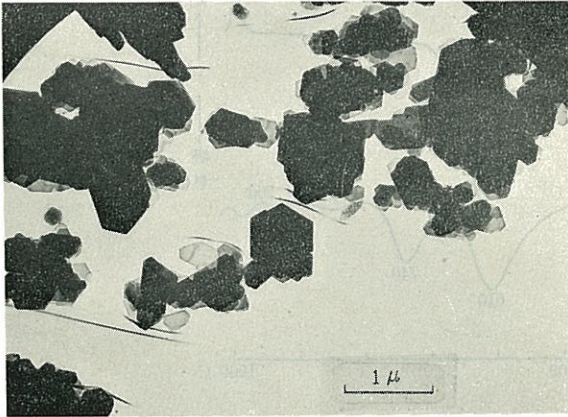
第 3 図 2 種粘土の DTA 曲線

まず亀甲粘土の DTA 曲線 (第 3 図, a) をみると, 明らかな吸熱ピークは 125°C, 315°C, 620°C の 3 カ所に, 発熱ピークは 995°C に鋭く現われている。315°C の弱いピークは, 少量に混在している Al の結晶性加水酸化物 (ギブサイト) によるものと考えられるが, これを除けば曲線の形状はカオリナイトのそれに近い。ただ (OH) 脱出のピークは 620°C で終わっており, これはカオリナイトの (OH) 脱出の平均温度<sup>9)</sup>よりやや高温にすぎ, この理由は恐らくカオリナイトに少量のデイッカイトを含むためであろう。またハロイサイト, 加水ハロイサイトの混在は, この曲線の形状からはほとんど認めることができない。

三股粘土の DTA 曲線 (第 3 図, b) は複雑である。吸熱ピークはまず 160°C と 190°C の 2 段のものと, 610°C と 740°C と 940°C 付近の不明瞭なものとがあり, 発熱ピークは 445°C と 960°C 付近にみられ, 700°C より曲線が特徴的な S 字形の熱ピークを形成していることがわかる。445°C の発熱ピークと, 610°C のブロードな吸熱ピークを除くと, 曲線の形状はモンモリロナイトのそれに近い。445°C の発熱ピークの原因は, 粘土試料に混入している黄鉄鉱の酸化作用に基くものと解することができるが, 610°C の吸熱ピークは恐らく雲母型粘土鉱物の (OH) 脱出に由来するものであろう。この三股粘土の曲線に類似のものは, 須藤ら<sup>9)</sup>の行ったセリサイトを主とし, これにモンモリロナイトと黄鉄鉱を伴う粘土試料の DTA 曲線であり, これらの結果と比較するに, 三股粘土は恐らくモンモリロナイトを主体に, これにセリサイトないしイライトを含むものと推定される。

### 3. 電子顕微鏡写真観察

両粘土の電顕写真は粉末振りかけ法により撮影したが、用いた電子顕微鏡は JEM-4 型で、分解能  $3\text{ m}\mu$ 、加速電圧  $50\text{ kV}$  で 3 段レンズ式である。次に両粘土の代表的な電顕写真を第 4、6



第 4 図 亀甲粘土の電子顕微鏡写真

図に示す。

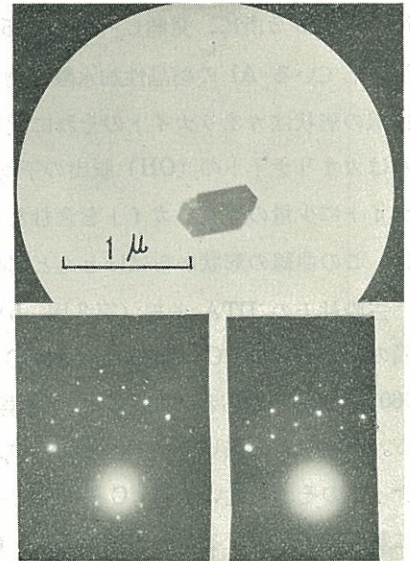
第 4 図 (写真) をみるに、亀甲粘土は典型的な板状カオリンの形態を示し、その鉱物組成はきわめてよく発達した六角板状、不整六角板状のカオリナイトを主体としていることがわかる。また、長さ  $2.5\mu$  以上の大きさの結晶もしばしば認められ、これらは先の DTA 曲線の特異性とあわせ考えて、恐らくカオリナイトよりもさらに結晶度の高いデッカイト

晶であろう。第 4 図の左上にみられる細長い板状結晶もデッカイトと同定され、HUMBERT et al.<sup>9)</sup> のみとめるデッカイトの 1 種と類似している。

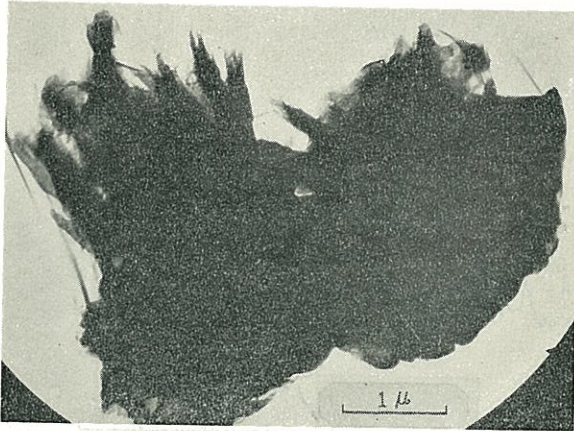
さらに、亀甲粘土に多く含まれるカオリナイトの結晶構造を解析する一手段として、制限視野電子回折法を試みた。この結果を第 5 図の回折像写真に示す。

電子回折は、 $\lambda=0.0550\text{ \AA}$  の軟電子線を使っておこなったが、第 5 図写真 (上) はカオリナイト結晶の電顕像で、写真 (下) はそれに対応する回折像である。これらを観察したところ、正しい六角形を示すカオリナイトは完全な単結晶の (hk0) 回折線を与えており、これは北村<sup>10)</sup>が Cornwall Kaolin や Zettliz Kaolin のカオリナイトを用いておこなった回折線と完全に一致する。

第 6 図 (写真) をみると、三股粘土は輪郭の不鮮明な薄板状ないし薄膜状を呈しており、モンモリロナイトを主体とするベントナイトの電顕像に類似している。すなわちモンモリロナイトの板状タイプとして知られている Wyoming Bentonite<sup>11)</sup> や Arizona Bentonite<sup>12)</sup> の電顕像に近似的である。また、三股粘土にはしばしば細かい繊維状のものが認められ、これらはセ



第 5 図 カオリナイト結晶 (亀甲粘土) の制限視野電子回折像 (spot current 26 mA)



第6図 三股粘土の電子顕微鏡写真

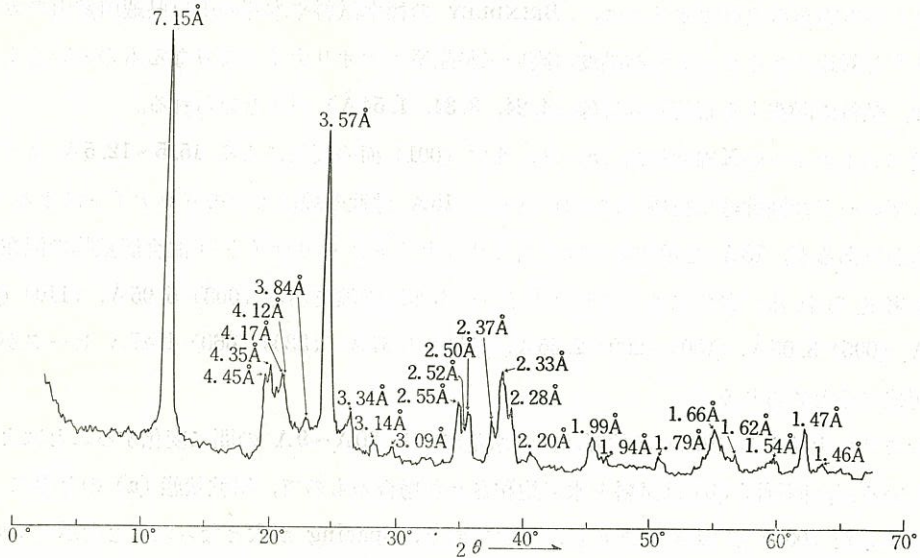
リサイトの一部と考えられる。なお、セリサイトやイライトの六角板状、不定形板状、短冊状の種は、三股粘土に見出すことができなかった。

#### 4. X線回折分析

上記の実験結果によって、亀甲粘土は結晶度の高いカオリナイトを主とするカオリン粘土であり、三股粘土はモンモリロナイトと少量のセリサイトまたはイライトを混在するベントナイト粘土である

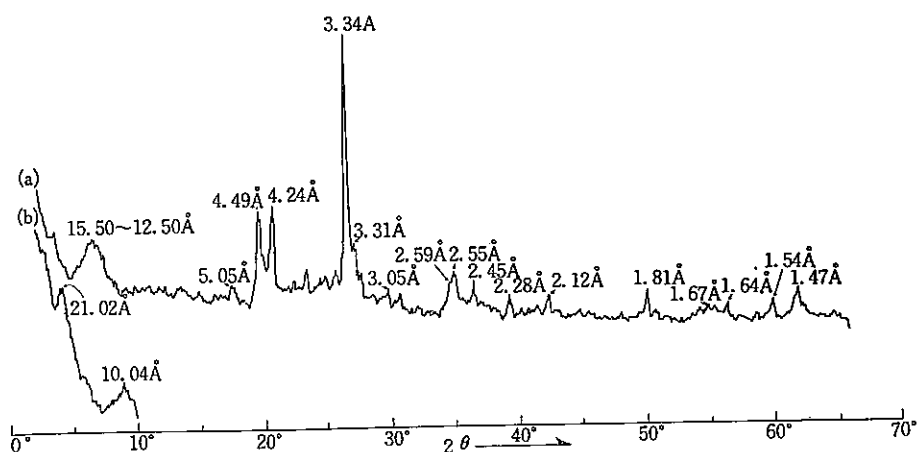
ことがほぼ明らかにされた。次に粘土分析法の主役であり、結晶構造を直接に決定できるX線回折を行った。

用いた装置は、北大理学部地質学鉱物学教室の御好意による自動記録式X線回折機 Norelco であり、実験条件は対陰極 Cu (Ni で filter), 35 kV, 13 mA, Scanning speed は 2°/分で、強度はピークの振幅によった。えられた両粘土のX線回折図を第7, 8図に示す。



第7図 亀甲粘土のX線回折図

亀甲カオリンのX線回折図の特徴をみるに、まず、カオリナイトの(001)面の反射による回折線が7.15Åに強くあらわれ、(020), 4.45Åと(110)4.35Åの線がそれぞれ独立してあらわれている。次に注目すべきことは、(111)4.17Å, (111)4.12Åピークがわかれており、(021,



第 8 図 三股粘土の X 線廻折図

021) 3.84 Å ピークを経て (002) 3.57 Å の強い回折線に至ることである。続いて (20 $\bar{1}$ , 1 $\bar{3}$ 0, 130) 2.55 Å, (13 $\bar{1}$ , 1 $\bar{1}$ 2) 2.52 Å, (1 $\bar{3}$ 1, 112, 200) 2.5 Å の 3 本の回折線が独立してあらわれ, (003) 2.37 Å, (20 $\bar{2}$ , 1 $\bar{3}$ 1, 11 $\bar{3}$ ) 2.33 Å, ( $\bar{1}$ 1 $\bar{3}$ , 131) 2.28 Å の強い 3 本の回折線も明らかに認められる。

これらの事実から亀甲カオリンは, BRINDLEY の標準試料や本邦の山口県蔵田鉱山のカオリナイト<sup>13)</sup>と対比できるもっとも結晶度の高い三斜晶系のカオリナイトよりなるものといえよう。

なお, 試料に混在する石英の回折線 (4.24, 3.34, 1.54 Å) がみとめられる。

三股ベントナイトの X 線回折図 (a) は, まず (001) 面の反射による 15.5~12.5 Å までの連続せるブロードな回折線で特徴づけられている。15 Å 付近の線はモンモリロナイトによることは明らかであるが, 13 Å を示すものはモンモリロナイトとセリサイトの混合層鉱物の混在による<sup>14)</sup>と考えられる。さらにモンモリロナイトの主要回折線である (003) 5.05 Å, (110) (020) 4.49 Å, (005) 3.05 Å, (130) (200) 2.55 Å, (150) 1.67 Å, (330) (060) 1.47 Å ピークがそれぞれ明瞭にみとめられる。

モンモリロナイトの (001) の位置は, 含水量により 20 Å~9 Å の間に変化することはよく知られているが, 回折図 (b) は試料を水で飽和させた場合のもので, 風乾状態 (a) のときに 15 Å 付近にあった (001) が 21 Å にあらわれてきており, Spacing が大となったことを示している。また, 回折図 (b) では, 10 Å に独立した明瞭な回折線がみられるが, これはセリサイトないしイライトの (002) の反射によると解される。

セリサイトやイライトの主要回折線のほとんどは, モンモリロナイトの線と重複または連続するゆえに, 区別が困難であるが, 区別するに足る線としてセリサイトの (006) (114) 3.31 Å,



(312) 1.64Å ピークがあげられる。先の DTA 曲線の形状や電顕像の特徴などと総合して、三股ベントナイトにセリサイトやモンモリロナイトとセリサイトの混合層鉱物の混在は明言できるが、イライトの存在はここで疑問視される。

なお、3.34Å の強い回折線は、試料に混在する石英に由来するものであり、このほか石英の多くの線 (4.24, 2.45, 2.28, 2.12, 1.81, 1.67, 1.54Å) があらわれている。

ま と め

十勝上土幌より産出する亀甲粘土と三股粘土の白色種につき、その主なる粘土鉱物を決定すべく、2μ以下の部分について化学分析、カチオン置換容量 (CEC)、示差熱分析 (DAT)、電子顕微鏡観察、電子顕微回折およびX線回折分析などを試みた。

その結果、確認された粘土鉱物の種類と、その量的関係を一括表示すれば、第2表のとおりとなる。

第2表 亀甲および三股粘土の粘土鉱物

粘土の名称 粘土鉱物	亀 甲 粘 土 (板状カオリン)	三 股 粘 土 (ベントナイト)
カオリナイト	++	
ディッカイト	+	
ハロイサイト	?	
モンモリロナイト		++
セリサイト(絹雲母)		+
イ ラ イ ト		?
ギ ブ サ イ ト	+	

++=多量, +=少量, ?=疑問

亀甲粘土は、隣接の瀬多カオリン同様、板状カオリンであり、きわめて結晶度の高い三斜晶系のカオリナイトとディッカイトからできている。

三股粘土は、ベントナイトとみなされ、モンモリロナイトを主体としており、少量のセリサイト(絹雲母)、モンモリロナイトとセリサイトの混合層鉱物とイライト(?)を含んでいる。

(謝 辞) 本調査研究にあたり、現地において色々とお世話下さった亀甲カオリン鉱業株式会社富田清氏、小泉祝男氏、北邦興産株式会社来海圭典氏、室内実験のX線回折分析を心よく引受けられ、かつ分析結果に対し有益なる助言を与えられた北大理学部地質学鉱物学教室石井次郎氏および電子顕微鏡観察、電子回折に助力をおしまれなかった本学電子顕微鏡室井口章氏に深謝する。

文 献

1) 山田正春 (1953): 学振鉱物新活用研究委員会研究報告 IX.

- 2) 種村光郎 (1954): 地質調査所月報 5, No. 9.
- 3) 末野悌六・岩生周一編 (1958): 粘土とその利用, 206.
- 4) 伊東正夫・稲松勝子 (1955): 日本土壤肥科学雑誌. 25, 245-248.
- 5) 江川友治 (1955): 土壤改良, 30, No. 39.
- 6) 須藤俊男 (1953): 粘土鉱物, 66.
- 7) 末野・岩生編: 前掲書, 69-71.
- 8) 須藤俊男: 前掲書, 59.
- 9) MARSHALL, C. E. (1949): The Colloid Chemistry of the Silicate Minerals, 73.
- 10) 末野・岩生編: 前掲書, 写真 33.
- 11) MARSHALL, C. E.: Ibid., 80.
- 12) 江川・渡辺・佐藤 (1955): 農業技術研究所報告 B, No. 5, 60.
- 13) 末野・岩生編: 前掲書, 181-183.
- 14) 種村光郎 (1958): 地質学雑誌, 6, 4, 685.

### Summary

The authors studied the clay minerals of Bekkō Kaolin and Mitsumata Bentonite, produced from Kamishihoro, Hokkaido.

By chemical composition, differential thermal analysis, cation-exchange capacity, X-ray, electron micrographs and micro-diffraction method, the following results were summarized:

Name of Clay	Bekkō Kaolin	Mitsumata Bentonite
Clay minerals		
Kaolinite	++	
Dickite	+	
Halloysite	?	
Montmorillonite		++
Sericite		+
Illite		?
Gibbsite	+	

++ : Rich, + : Present, ? : Probable