

短 報

蘭越粘土について
On the Rankoshi Clay, Shiribeshi Province.藤原 哲夫・庄谷 幸夫
Tetsuo FUJIWARA and Yukio SHOYA

まえがき

北海道におけるカオリン質粘土で、古くから知られているものの一つが、この蘭越粘土である。この粘土については、昭和15年頃、耐火煉瓦の原料として、少量、使用されたことがある。また、その水簾物が、製紙用クレーとして、試験的に、使用されたこともあるという。当時、品質の点で、問題があったらしく、本格的な開発は、おこなわれずに、現在にいたっている。

しかし、現在では、粘土資源の新しい用途がひらけてきており、また、精製の技術も、すすんできている。したがって、このような観点で、何かにつかえないものだろうか、昭和40年5月に、現地をおとずれ、予察的な調査をおこなった。以下、その結果について報告する。

なお、製紙用クレーとしての品質試験は、株式会社勝光山鉱業所、ならびにジークライト化学鉱業株式会社板谷工場の好意によるものである。ここに、

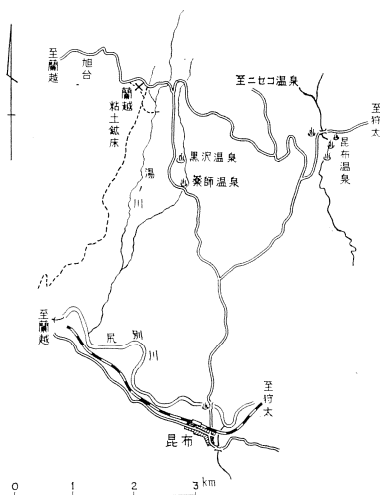
明記して、厚く謝意を表する。

I 位置および交通

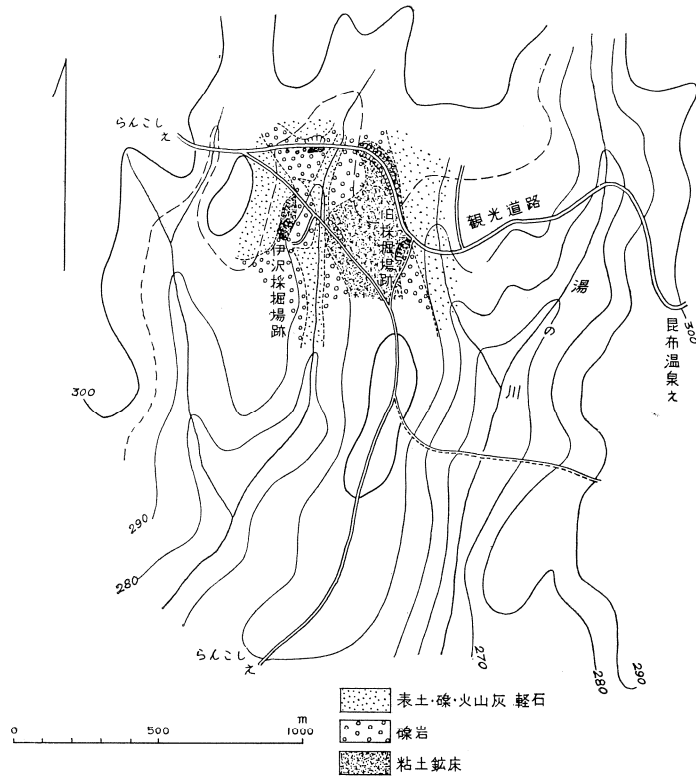
蘭越粘土鉱床は、磯谷郡蘭越町旭台にあって、函館本線昆布駅の北西方約5.5 kmに位置している。この間、自動車道路が通じている(第1図参照)。

II 地質のあらまし

この付近は、チセヌプリ山麓の台地状山地(標高270~300 m)で、厚さ30 cm以下の茶褐色土壌が広く発達している。この下部には、径5~30 cmていどの安山岩礫をまじえ、さらに、下部には、0.5~6 mていどの厚さをもつ火山灰層が分布している。粘土鉱床は、これらを、表層として、賦存している。また、粘土鉱床の両側には、その上に、径15 cm以下の安山岩礫からなる礫岩層(厚さ8 m以下)が、火山灰層におおわれて、局所的に発達している(第2図参照)。



第1図 位置図



第2図 蘭越粘土鉱床付近の地質図

Ⅲ 粘土鉱床

粘土鉱床をふくむ変質帯は、安山岩質凝灰岩が、熱水作用、あるいは温泉作用をうけて生成したもので、おもに、カオリン鉱物と、クリストバライトによって構成され、微粒の硫化鉄鉱をともなっている。が、上部は、加水ハロイサイトと、クリストバライトによって構成され、深部にゆくにしたがい、ハロイサイトやカオリナイトが混在し、硫化鉄鉱の鉱染も、いちじるしくなる傾向がしめされて

いる。また、粘土鉱床をふくむ変質帯の上部は、天水の影響によって、酸化がすすみ、褐色に汚染されているのがふつうである。粘土鉱床の主体をなしている淡黄白色～白色の良質粘土といわれているものは、このような酸化帯と、下部の酸化のおこなわれていない硫化鉄鉱染帯の間に、はさまれて存在している。

おもなる粘土鉱床は、現在、旧採掘場跡と、伊沢採掘場跡の2ヵ所に分布している。

旧採掘場跡の粘土鉱床：厚さ1.2m といどの安山岩

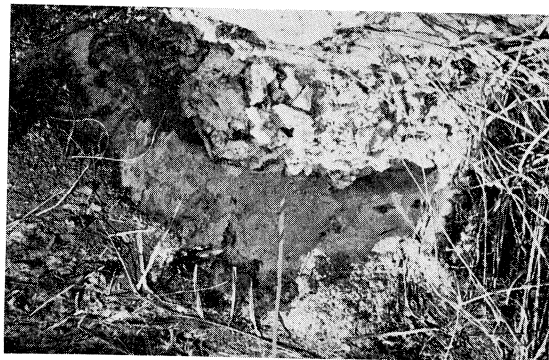


写真1 旧採掘場跡の淡黄白色粘土

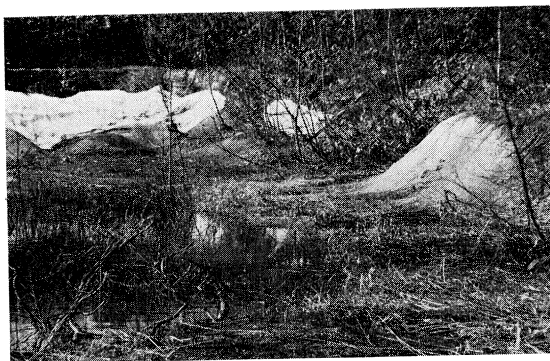


写真 2 伊 沢 採 掘 場 跡

礫まじりの緻密火山灰を表層として、その下部に、粘土鉱床が賦存している。賦存範囲は、延長 300 m、幅 100 m におよび、このうち、淡黄白色の良質粘土の部分は、ハンド・オーガーによって、延長 200 m、幅 50 m にわたり確認されている。粘土鉱床は、上部の 2~3 m が、水酸化鉄によって汚染された褐色粘土で、下部の 2~3 m が、淡黄白色の良質粘土となっている。この淡黄白色の粘土中にも、局部的に、水酸化鉄が、散点状・斑点状・縞状に汚染し、また、硫化鉄鉱の鉱染しているところもみられる。この淡黄白色粘土の下部は、硫化鉄鉱にとむ青灰色粘土に漸移する。この青灰色粘土の厚さは、3 m 以上であるが、下限は、あきらかにされていない。

伊沢採掘場跡の粘土鉱床：表層は、剝土されているためよくわからないが、付近の状況からみると、1~2 m でいとと推定される。粘土鉱床の賦存範囲は、延長 100 m、幅 30 m でいとである。粘土鉱床は、上部の 1.3 m が、硫化鉄鉱の鉱染する青白色粘土で、その下部に、2~3 m の厚さで、白色の良質粘土がある。しかし、白色粘土中にも、硫化鉄鉱が、局部的に、散点、あるいは密集することがある。白色粘土の下部は、硫化鉄鉱にとむ青灰色粘土に漸移する。この漸移部には、やや、淡緑をおびた灰色粘土や、暗灰色の粘土が、不規則に混在している。青灰色粘土の厚さは、3 m 以上で、下限は、あきらかにでない。

鉱量：両粘土鉱床中の淡黄白色~白色粘土の部分について、村岡誠・種村光郎³⁾は、埋蔵鉱量をつぎのように、算定している。

確定鉱量…約 47,000 t

推定鉱量…約 16,000 t

上部の褐色粘土、および下部の青灰色粘土については、まだ、鉱量の算定がおこなわれていないが、

これらをつくめると、相当の鉱量になる見込みである。

IV 粘土の組成

粘土の組成は、天然における状態（水分を多くふくんでいる状態）と、採取後、自然乾燥された状態とで異なっている。また、場所によって異なっている。すなわち、粘土鉱床の上部と、下部とで異なっている。以下、X線廻折の結果を主体として、これらについてのべる。

X線廻折：旧採掘場において、良質粘土といわれている淡黄白色粘土（原土… H_2O 28.2%）は、第3図5にしめすように、おもに、加水ハロイサイトと、クリストバライトからなり、結晶度の低いカオリナイト？を少量ともなっている。10.28 Å の強い廻折線は、加水ハロイサイト特有の廻折線と考えられる。7.25 Å の廻折線は、ハロイサイトの廻折線か、結晶度の低いカオリナイトか、区別は困難である。しかし、150°C で1時間加熱した場合、第3図6にしめすように、加水ハロイサイト特有の 10.28 Å の強い廻折線は、層間水の脱水により、7.44 Å の位置に変移し、この廻折線が、ハロイサイトの廻折線であると考えられるので、7.25 Å の廻折線を、ここでは、いちおう、区別して、結晶度の低いカオリナイトと考えた。この原土を、24時間、室温にて、自然乾燥すると、第3図7にしめすように、加水ハロイサイトは、脱水により、その一部が、ハロイサイトにかわってゆく。さらに、長時間放置乾燥されると、第3図8にしめすように、ほとんどの加水ハロイサイトは、ハロイサイトにかわってしまう。この過程において、当然、加水ハロイサイトと、ハロイサイトの不規則混合層鉱物も形成されている。なお、自然乾燥によって、できたハロイサイトは、ふたたび、



Cu Kα (Ni-filter), 25 kV, 13 mA, Scanning Speed 2°/min, Div. Slit 1°, Rec. Slit 0.4 mm, Count Full Scale 800 c/s, Time Constant 2 Sec.

K: カオリナイト H: ハロイサイト Hy: 加水ハロイサイト C: クリスタパライト Q: 石英

- 1: 伊沢採掘場の白色粘土 (原土…H₂O 34.5%)
- 2: 伊沢採掘場の白色粘土 (長時間放置乾燥…H₂O 8.0%)
- 3: 伊沢採掘場の淡緑灰色粘土 (原土) 4: 旧採掘場の褐色粘土 (原土)
- 5: 旧採掘場の淡黄白色粘土 (原土…H₂O 28.2%) 6: 旧採掘場の淡黄白色粘土 (150°Cで1時間加熱)
- 7: 旧採掘場の淡黄白色粘土 (24時間室内乾燥)
- 8: 旧採掘場の淡黄白色粘土 (長時間放置乾燥…H₂O 6.7%)
- 9: 白色粘土 (長時間放置乾燥)

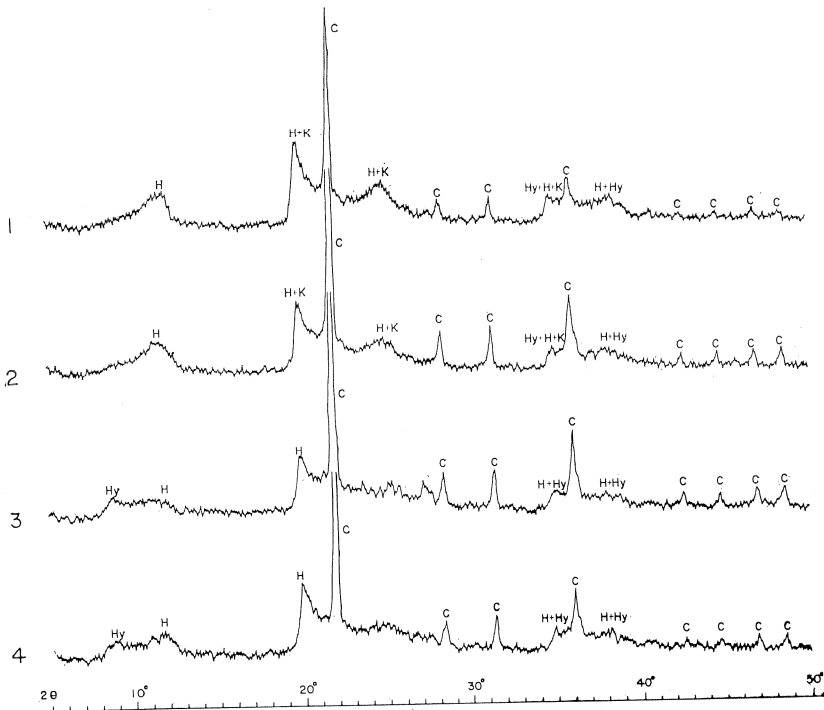
第3図 蘭越粘土のX線粉末廻折線図

水分（3時間水にひたす）をあたえても、ほとんど、変化はしない。ただ、残っていた加水ハロイサイトの廻折線が、はっきりしてくるだけである。また、150°Cで、1時間加熱してできたハロイサイトは、24時間水にひたしても、まったく、変化がみとめられなかった。旧採掘場において、淡黄白色粘土の上部にある褐色粘土（原土）は、第3図4にしめすように、おもに、加水ハロイサイトと、クリストパライトからなり、ハロイサイトや、カオリナイトの混在は、みとめることができない。

伊沢採掘場において、良質粘土といわれる白色粘土（原土…H₂O 34.5%）は、第3図1にしめすように、おもに、加水ハロイサイトと、クリストパライトからなり、旧採掘場の褐色粘土と同じように、ハロイサイトや、カオリナイトの混在は、みとめることができない。この原土が、長時間放置乾燥されると、第3図2にしめすように、加水ハロイサイトは、

やはり、大部分が、ハロイサイトにかわってしまっている。加水ハロイサイトと、ハロイサイトの不規則混合層鉱物も存在する。伊沢採掘場において、白色粘土の下部にある、やや、淡緑をおびた灰色の粘土は、第3図3にしめすように、加水ハロイサイト・クリストパライト・結晶度の低いカオリナイト？からなっている。

旧採掘場の淡黄白色粘土と、伊沢採掘場の白色粘土を、篩分けによって、200 mesh以下とし、さらに、水篩をおこなってえた試料のX線廻折結果は、第4図にしめすとおりである。すなわち、旧採掘場のものは、おもに、ハロイサイトと、クリストパライトからなり、結晶度の低いカオリナイトと、加水ハロイサイトを、少量ともなっている。伊沢採掘場のものは、加水ハロイサイト・ハロイサイト・クリストパライトなどからなる。200 mesh以上の水篩をおこなわなかったものも、両採掘場とも、それ

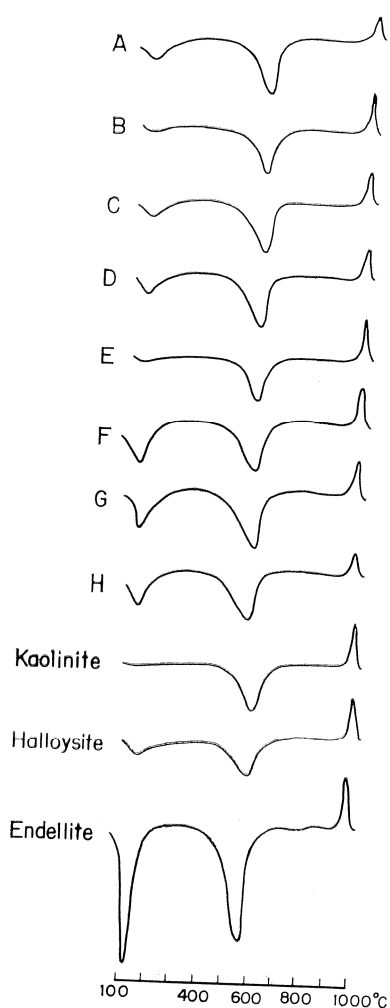


Cu K α (Ni-filter), 25 kV, 13 mA, Scanning Speed 2°/min, Div. Slit 1°,
Rec. Slit 0.4 mm, Count Full Scale 800 c/s, Time Constant 2 Sec.

K: カオリナイト H: ハロイサイト Hy: 加水ハロイサイト C: クリストパライト

- 1: 旧採掘場の淡黄白色粘土（200 mesh 以下の水篩物）
- 2: 旧採掘場の淡黄白色粘土（200 mesh 以上の残渣）
- 3: 伊沢採掘場の白色粘土（200 mesh 以下の水篩物）
- 4: 伊沢採掘場の白色粘土（200 mesh 以上の残渣）

第4図 蘭越粘土における水篩物および残渣のX線粉末廻折線図



A~E: 旧採掘場

F~H: 伊沢採掘場

第5図 蘭越粘土の示差熱分析曲線図
(村岡・種村原図)

ぞれの水箴物と、まったく同じ、組成である。

示差熱分析: 第5図にしめすように、村岡誠・種村光郎によって、すでに、おこなわれている。この結果によると、カオリナイトと、加水ハロイサイトの混合物であろうとしている³⁾。しかし、この示差熱分析曲線をみると、旧採掘場と伊沢採掘場の両粘土とも、125°C付近に、小さな吸熱反応のピークがあり、また、550~650°Cの吸熱反応のピークは、左右対称のV字型をしめしていない。したがって、ハロイサイトが主成分でないかと考えられる。

電子顕微鏡: 写真3にしめすように、旧採掘場の粘土は、長柱状のハロイサイト・不定形の小結晶を

なしているクリストバライト^{*}・木片状~柱状の小結晶をなしている加水ハロイサイトなどからなる。このほか、きわめて少量、カオリナイト?と考えられる六角板状に近い小結晶もみられる。伊沢採掘場の粘土は、写真4にしめすように、長柱状のハロイサイト・不定形のクリストバライト^{*}・木片状~柱状の小結晶をなしている加水ハロイサイトなどからなる。旧採掘場および伊沢採掘場の両粘土とも、あきらかに、カオリナイトといえる六角板状の特徴的な結晶は、ほとんどみとめることができない。長柱状のハロイサイトは、0.5~1.0 μ ていどの長さの結晶で、そのほかの小結晶は、径0.2~0.3 μ ていどとなっている。

V 粘土の品質

一般的品質試験: 試料は、旧採掘場跡の淡い黄色味をおびた白色粘土(A粘土)と、伊沢採掘場跡の白色粘土(B粘土)を、200 mesh以下に篩分けし、そのあと、水箴してえたものである。硫化鉄銹は、200 meshの篩分けで、ほとんど除去される。A粘土は、水箴過程で、ほぐれがたく、粘性が、やや強いようであるが、B粘土は、ほぐれやすく、沈降もよい。この一般的品質試験の結果は、第1表のとおりである。

漂白: 勝光山鋳業所で、白色度75.1~79.6のものを、漂白(Zinc Hydro.およびカルキ使用)したところ、白色度が78.0~80.4にしかならず、漂白のむずかしい粘土となっている。

化学分析: 化学分析の結果は、第2表のとおりである。

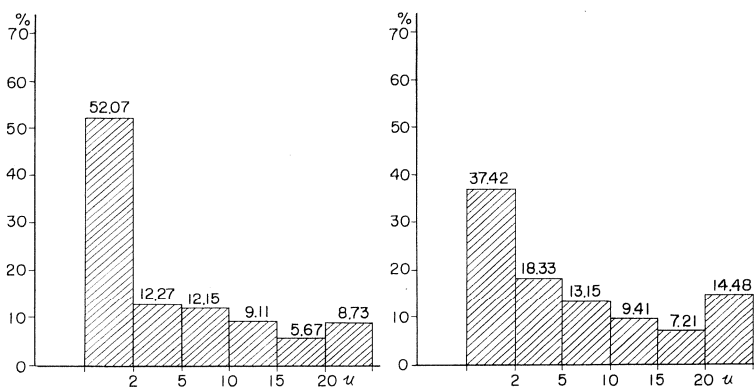
耐火度: 旧採掘場の淡黄白色粘土は、SK 34であるが、やや、汚染して淡褐色をていするものは、SK 32~34である。村岡誠・種村光郎らの試験結果も、この値に、ほぼ一致し、淡黄白色粘土の耐火度は、SK 32~35となっている。かつて、富士製鉄室蘭製鉄所がおこなった結果では、SK 35~36という値もでている¹⁾²⁾。

熱膨脹および収縮: 河嶋千尋によると⁵⁾、蘭越粘土は、200~250°C付近で、クリストバライトのいちじるしい異常膨脹があり、500°C付近からは、結晶水の脱出による収縮がおこるといふ。この収縮は、600~900°C付近で、やや、緩慢となるが、920~1000°C付近で、ふたたび、急激な収縮がおこるといふ。

* 球状に近いものは、蛋白石に近いものと考えられる。

第 1 表

	A 粘 土 (旧 採 掘 場)	B 粘 土 (伊 沢 採 掘 場)
白 色 度 (P. C. B)	72.5	73.5
水 分	6.7 %	8.0
pH	3.5	3.4
残 渣 (+300 mesh)	21.2	8.12
仮 比 重	0.51	0.42
真 比 重	2.61	2.55
吸 油 量	37.5 cc	42.5 cc
粒 度 分 布	第 6 図 参 照	
焼 成 後 色 調	淡 黄 色 ~ 黄 色	



旧採掘場(淡黄白色粘土) 伊沢採掘場(白色粘土)
第 6 図 蘭越粘土 (200 mesh 以下の水箒物) の粒度分布図

第 2 表

分析者	淡 黄 白 色 粘 土 (旧 採 掘 場)			白 色 粘 土 (伊 沢 採 掘 場)		
	3) 地質調査所 (%)	ジークライト化学 矿业 K. K. 板谷工場 (%)	勝光山 鉱業所 (%)	3) 地質調査所 (%)	ジークライト化学 矿业 K. K. 板谷工場 (%)	勝光山 鉱業所 (%)
化学成分						
SiO ₂	51.66	50.30	57.44	52.22	62.10	63.81
TiO ₂	0.60		0.92	0.89		1.32
Al ₂ O ₃	32.10	32.00	27.66	24.40	23.12	22.20
Fe ₂ O ₃	0.47	1.80	1.26	1.99	2.57	2.09
FeO	0.00			0.00		
MgO	0.28	0.43	0.43	0.22	0.34	0.53
CaO	0.07	0.15		0.08	0.30	
Na ₂ O	0.05	}	0.21	0.30	}	1.09
K ₂ O	0.05			0.36		
+H ₂ O	12.36			11.82		
-H ₂ O	2.30			7.56		
Ig. loss		13.53	11.72		10.07	9.38
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2.73	2.66	3.53	3.63	4.56	4.86

注) 地質調査所および勝光山鉱業所のは、原土の分析結果であり、ジークライト化学矿业 K. K. 板谷工場のは、水箒物の分析結果である。

Ⅶ 利用の問題

この粘土は、かつて、種村光郎によって、概査がおこなわれ¹⁾²⁾、耐火粘土および製紙用クレーの粘土資源として、注目すべきものであるとされた。その後、調査がおこなわれ³⁾、活発な利用試験をして、用途を考えるべきであるとしている。ただし、鉄分の関係で、白色陶磁器原料としては、不適当であり、また、組成鉱物として、加水ハロイサイトを主体としているので、アート紙のコーティング用としては、好適でないとしている。

今回、現地をおとずれ、ふたたび、この問題を検討したところ、やはり、同じような結論になった。すなわち、品質試験の結果にみられるように、製紙の塗料用 (Coating 用) としては、粒度^{*}および白色度^{**}の点で、ちょっと難点があり、また、填料用 (Filler 用) としても、白色度^{***}の点で、問題がみられる。また、水簸物の構成鉱物が、おもに、ハロイサイトからなるということは、カオリナイトにくらべて、粘度特性・被覆度、その他、印刷に対する適正がおとりに、塗料用としては、理想的ではない。

陶磁器原料^{****}としては、着色の原因となる Fe_2O_3 および TiO_2 の含有量の点で、問題がある。また、鉱物組成において、ハロイサイトが主体となっていることも、カオリナイトにくらべて、膨脹・収縮が大きく、このましくない耐火物用としては、ハロイサイトが主体であるため、焼成し、シャモット (Chamotte) として使用することになるが、嵩比重がかるく、気孔率が大きいこと、一般の耐火材には、むかない。気孔率の大きいことは、強度を低下させ、さらに、侵蝕抵抗を弱める。現在は、耐火煉瓦の品質を向上させるため、気孔率を低下させようと努力している。むしろ、このような性質のものは、断熱キャストブル (軽量キャストブル) としての利用を考えた方がよいかもしれない。

あとがき

蘭越粘土鉱床は、安山岩質凝灰岩が、熱水作用、

あるいは温泉作用をうけて生成したもので、上部は、おもに、加水ハロイサイトと、クリストバライトからなるが、下部にゆくにしがいがい、ハロイサイトや、カオリナイトを混在するようになり、また、硫化鉄鉱の鉱染もいちじるしくなる。このような傾向性からみると、現在、良質粘土といわれている淡黄白色～白色粘土の下部にある青灰色粘土では、カオリナイトの量が増加し、品質も、より良好になるのではないかと考えられる。したがって、今後は、この青灰色粘土について、品質および鉱量の調査をすることが必要と思われる。この青灰色粘土は、硫化鉄鉱を多くふくんでいるため、いままでのところ、採掘の対象外とされているが、現在では、浮遊選鉱をはじめ、脱鉄の精製技術が発達してきているので、鉱量さえあれば、さほど、問題にはならなくなると思われる。なお、この硫化鉄鉱は、200 mesh の篩分けで、ほとんど、除去することができる。

従来から調査の対象になっている淡黄白色～白色の粘土については、現在のところ、製紙用クレー・陶磁器原料、およびふつうの耐火物原料としては、好適ではない。しかし、軽量キャストブルとしての利用の途は、あるかもしれない。

文 献

- 1) 種村光郎 (1952): 後志国蘭越粘土鉱床概査報告, 北海道地下資源調査資料, No. 6.
- 2) 種村光郎 (1952): 北海道後志国蘭越粘土概査報告, 地調月報, Vol. 3, No. 9.
- 3) 村岡 誠・種村光郎 (1954): 北海道蘭越粘土調査報告, 地調月報, Vol. 5, No. 7.
- 4) 広川 治・村山正郎 (1955): 5 万分の 1 岩内地質図幅, 地質調査所.
- 5) 末野悌六・岩生周一 (1962): 粘土とその利用, 朝倉書店.
- 6) 松本寛造 (1963): 填料 (特にクレー) について, 紙バ技協誌, Vol. 17, No. 143.

* 5 μ 以下の粒度のものが、80%以上で、10 μ 以上の粒度のものをふくまないことが必要である。

** 白色度は、少なくとも 80 以上で、一般には、88 以上を必要としている。

*** 白色度は、少なくとも 80 以上で、一般には、85 以上を必要としている。

**** Fe_2O_3 0.5%以下、 TiO_2 0.1%以下を必要としている。

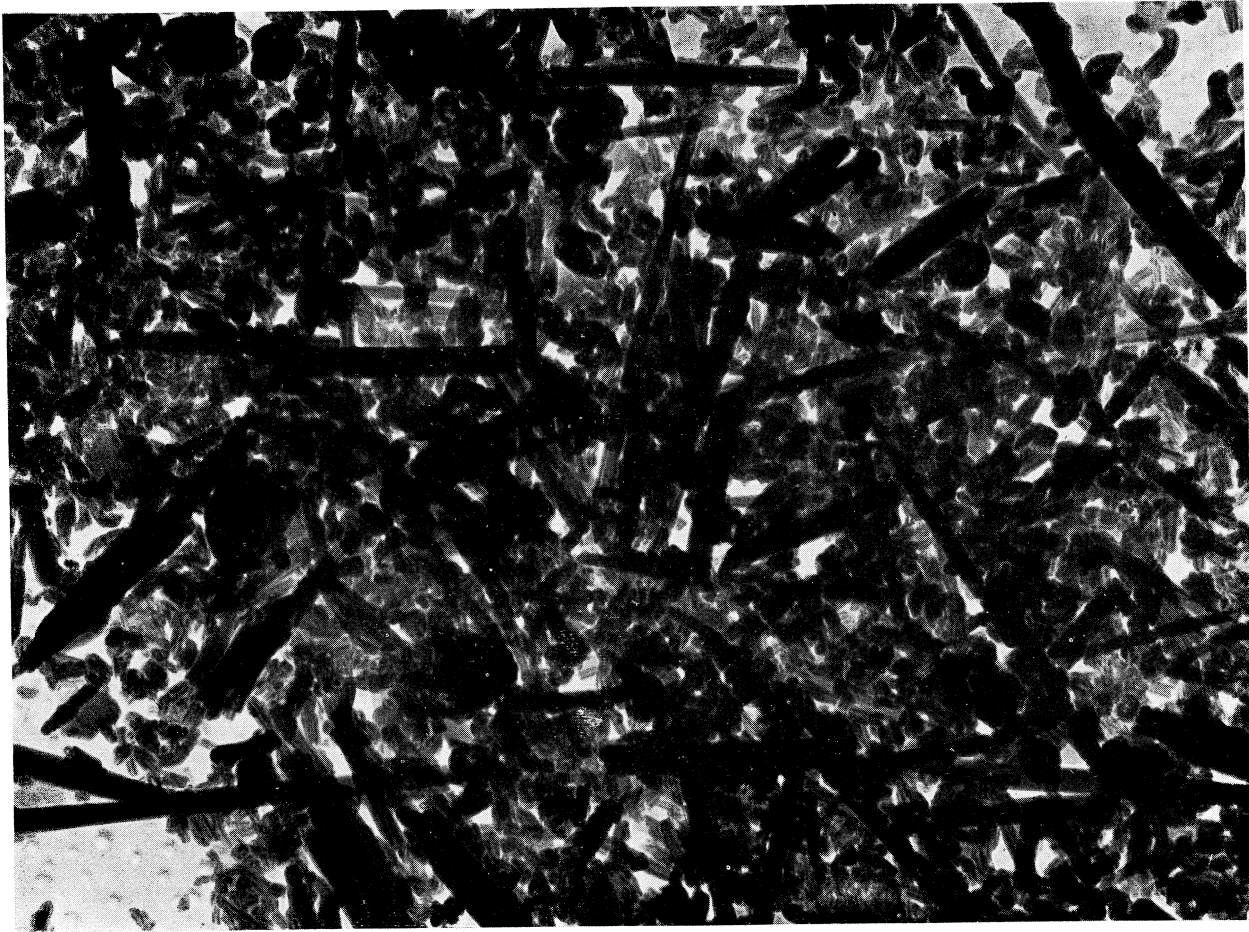


写真 3 淡黄白色粘土 (旧採掘場)

× 30,000

東京工業大学電子顕微鏡室撮影



真写 4 白色粘土 (伊沢採掘場)

×30,000

東京工業大学電子顕微鏡室撮影