O₂) が星形状に集合した釉は著しい虹彩現象を示した。ルチル型 (TiO₂) の析出量の増加は虹彩現象を強めるが、Zn₂SiO₄ あるいは Zn₂TiO₄ の析出は虹彩現象を阻害することが分った。

(iv) 低温の熱処理で生じやすい Zn₂SiO₄ や Zn₂TiO₄ の析出を抑え、上記形状のルチル型 (TiO₂) を最大量析出させる熱処理条件を検討した結果、1250°C で 30 分間焼成後、放冷する過程で 1100°C 定温保持 (1.5 時間) を行うのが虹彩発現に好適な熱処理条件であることが分った。

謝 辞 本研究を行うに当たり、釉の組成的な体系化の研究を長年続けてこられた名古屋工業技術試験所第 6 部 森田四郎主任研究官、金岡繁人博士、田端英世博士の暖かい助言、及び

ガラスからの結晶析出の研究をされている岡山大学工学部 非結晶材料研究施設の高橋克明教授、吉尾哲夫博士、小田喜一氏の助言により促進されたものであり各位に深く感謝する。

なお本研究は工業技術院の昭和 54, 55 年度の流動研究員制度の活用により行ったことを併せて付記する。

文 献

- 1) 加藤唐九郎, “原色陶器大辞典”, 淡交社 (1972) 893-1000.
- 2) C.W. Paramelee, “Ceramic Glazes”, Industrial Publication Inc., Chicago・3; Illinois (1951) p. 290~95.
- 3) 古川庄作, 窯技, **20**, 41-42 (1967).
- 4) 森田四郎, 加藤悦三, 第 13 回名工試研究発表予稿集, 11-12 (1972).
- 5) 水田博之, 芝崎靖雄, 渡村信治, 森田四郎, 第 30 回名工試研究発表会予稿集, 45-46 (1980).

論 文・Paper

蛙目粘土中の鉄の存在状態—分析電子顕微鏡による検討

渡村 信 治・北 村 雅 夫*・芝 崎 靖 雄・前 田 武 久

(名古屋工業技術試験所 (瀬戸分室)
* 京都大学 理学部 地質鉱物学科)

蛙目粘土 (瀬戸市本山産) の個々のカオリン鉱物粒子の鉄分含有量と形態の関係を分析電子顕微鏡で検討した。不定形の板状カオリナイトでは微量の鉄分を示したが、六角板状及び管状のものは鉄分を示さなかった。希塩酸及び過酸化水素処理の後でも前者の鉄分の値に変化はなかった。このことから、検出された鉄分はカオリナイトの粒子表面に付着したゲルや微粒子に由来するものではなく、個々のカオリナイトの結晶構造中に含有されていると考えられる。

(1981 年 11 月 9 日受付)

Iron in Gairome Clay—Analytical Electron Microscopic Study

Shinji TOMURA, Masao KITAMURA*, Yasuo SHIBASAKI and Takehisa MAEDA

(Government Industrial Research Institute Nagoya (Seto Branch)
110, Nishiibara, Seto-shi 489
* Department of Geology and Mineralogy, Faculty of Science,
Kyoto University)

Iron content in kaolin minerals of Gairome clay (sedimentary clay which is very important plastic fire clay for Japanese ceramic industries) was examined quantitatively by an analytical electron microscope equipped with energy dispersive X-ray spectrometer. It was confirmed that irregular shaped platy kaolinite showed definite iron content whereas the hexagonal and tubular particles did not show any iron content. Treatment with dilute hydrochloric acid could not reduce the iron content in Gairome clay, so it may suggest that the iron is contained in the crystal structure of kaolinite.

[Received November 9, 1981]

Key-words : Iron content, Gairome clay, Kaolinite, Analytical electron microscope, Morphology

1. 緒 言

カオリン鉱物を主とする粘土に含まれる鉄分は、窯業製品の白色度や焼結度合に影響を及ぼす重要な因子として古くから研究されてきており、特にイルメナイトやゲータイト等の不純物鉱物や、ゲル・コロイド状の鉄に由来する鉄分が注目されてきた。また、これらを除く方法として、物理的に含鉄鉱物を除く水簸分級法や磁力選鉱法等が行われているが、蛙目粘土では1%程度以下への除鉄は困難である。また化学的脱鉄処理も試みられているが、弱酸では1%以下に除鉄できず、強酸では蛙目粘土の重要な特性である可塑性を損なうため、用いられていない。

一方、Fe がカオリナイトの結晶構造中の Al を一部置換しているという議論が、詳細な化学分析¹⁾、Mössbauer スペクトル分析²⁾や電子スピン共鳴³⁾等の結果から行われている。また最近 Jepson ら⁴⁾は波長分散型 X 線検出器を備えた分析電子顕微鏡 (分析電頭) により六角板状カオリナイト粒子中に極く微量の鉄分 (モル比 Fe/Si=0.002) が含まれることを示した。しかしこれは波長分散型 X 線検出器のため1粒子に 45 分以上もビーム照射しており、コンタミネーションが多くバックグラウンドも高いので、測定時間の短いエネルギー分散型 X 線検出器付きの分析電頭で検討する必要がある。また、彼らの分析値の鉄分を ΣFeO の wt% に換算すると (水分を除いて 100% とする) 0.2% 程度であり、蛙目粘土の鉄分とは比較にならないほど微量である。その後、田崎⁵⁾がエネルギー分散型の X 線検出器付きの分析電頭でカオリン鉱物の粒子中の鉄分を Hayashi ら⁶⁾の方法を用いて半定量し 0~3.7% 程度と報告している。

本研究においては、重要な窯業原料の一つである蛙目粘土中に存在する物理的に分離の不可能な 1% 前後の鉄分が、どのような形で存在するか種々の方法で検討した。特に電子顕微鏡下の分析では、従来の半定量法^{5), 6)}とは異なりバックグラウンド補正とピーク面積の Gaussian 近似計算システム及びエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX) を組み込んだ分析電頭トータルシステムを用いて個々の蛙目粘土粒子を定量分析したので報告する。

2. 実験方法

市販の瀬戸市本山産蛙目粘土 (A 蛙目, 丸仙陶器原料水簸物) に純水, 0.05 N HCl, 3% H_2O_2 各溶液を加えて濃度 25% の泥ししょうを調製し室温で 30 分かしくはんした。HCl 溶液に分散させた泥ししょうは、24 時間放置後 HCl による粘土の凝集がなくなるまで (pH 4.5, 電気伝

導度 20 $\mu\text{s}/\text{cm}$) 水洗した。 H_2O_2 溶液に分散させた泥ししょうは、80°C の加熱板上でかくはんしながら 8 時間加熱した後に 1 時間煮沸して有機酸を分解した。前述の HCl 処理して水洗いした粘土を更に H_2O_2 処理した試料も準備した。また、ジャックソン法⁷⁾によってハイドロサルファイト脱鉄処理を行った試料の抽出液を分析した。これらの処理によって溶出する可溶性成分を調べるために、泥ししょうの一部をとり 10000 回転/分で遠心分離し、その上澄み液のアルカリ分を原子吸光法で定量した。沈降した粘土については、湿式分析法で主成分元素の定量を、C・H・N 分析装置で炭素、水素、窒素の定量を、そして粉末 X 線回折と示差熱分析装置 (DTA) で構成鉱物の同定を行った。

分析電頭は、エネルギー分散型 X 線検出器及びデータ処理装置の付属した 200 kV 走査透過型電子顕微鏡 Hitachi-700 H (京都大学理学部) を用いた。分析条件は、照射ビーム径 50 Å, 加速電圧 100 kV, 実効測定時間 200 秒とした。試料はアセトン中で軽く粉砕分散し、銅メッシュ上に張ったマイクログリッドに乗せ、分析電頭でその形態観察及び成分分析を行った。検出された EDX スペクトル中の各元素の特性 X 線ピークはバックグラウンドの補正をした後、ガウス関数で近似し、その積分値を各元素の特性 X 線強度とした。薄い試料の場合には、各元素の特性 X 線強度 (I) と濃度 (C) の間には次式の関係が成立することが知られている⁸⁾。

$$I_i/I_j = k_{ij} \cdot (C_i/C_j)$$

この各元素ごとの比例定数 k_{ij} は標準試料により決

Table 1. Bulk chemical analysis of untreated and treated Gairime clay.

		3%- H_2O_2 +			
		pure water	3%- H_2O_2	0.05N-HCl	0.05N-HCl
clay composition (wt%)	SiO_2	51.44	51.81	51.37	51.73
	TiO_2	0.69	0.69	0.68	0.68
	Al_2O_3	32.43	32.43	32.71	32.56
	Fe_2O_3	1.08	1.08	1.06	1.08
	MgO	0.35	0.35	0.33	0.33
	CaO	0.11	0.11	0.09	0.09
	Na_2O	0.10	0.09	0.09	0.08
	K_2O	1.06	1.06	1.05	1.05
	Ig. loss	12.65	12.28	12.64	12.37
	Total	99.91	99.90	100.02	99.97
leached ion (ppm)	C	0.43	0.09	0.45	0.10
	H	1.37	1.34	1.39	1.34
	N	0.01	0.02	0.02	0.01
	Na	42	60	95	
	K	8.8	18.3	58	
	Mg	1.6	3.1	98	
	Ca	0.15	1.3	174	

定した後定量分析に用いた⁹⁾。この方法で種々の試料について組成を求めたが、組成は試料の厚さにほとんど影響されず、その誤差はほぼ統計誤差内に収まった⁹⁾。水分は分析電顕では分析不可能なので、本報告では水分を除いた合計が 100% となるよう組成を計算した。¹⁾

3. 結果と考察

3.1 バルク組成

4 種の処理試料とも粉末 X 線及び DTA で調べた限りにおいては、処理によって主な鉱物の組み合わせに変化はなかった。それらはすべてカオリナイト及び少量の石英から構成されており、鉄やアルミニウム水酸化物等は検出されなかった。表 1 は各試料のバルク組成並びに抽出されたアルカリ、アルカリ土類の量を示している。これらの元素の各化学処理に対する抵抗性の違いから、分析された元素を分類することができる。第 1 のグループは C, H のような有機物を構成する元素であり、 H_2O_2 で分解されるが HCl 処理に対しては強い抵抗性を示すものと、第 2 のグループはその逆に HCl 処理に弱く H_2O_2 処理では変化しないアルカリ、アルカリ土類金属元素である。そして Si, Al, Fe や Ti のような元素は HCl 処理及び H_2O_2 処理に対してほとんど変化を示していない。このような Fe 及び Ti の挙動はこれらの元素があまり有機物やアルカリと密接に結びついて存在していないことを示唆している。また、ハイドロサルファイト脱鉄処理によっても鉄分は 0.15% 程度しか抽出されなかった。

3.2 分析電顕

電子顕微鏡下では主としてカオリン鉱物が観察され、その他に微量の重鉱物が見いだされた。

3.2.1 重 鉱 物

本研究では、鉄及びチタンを主成分とする鉱物 2 種が各 1 個ずつ認められた。図 1 は長径約 $1\mu m$ のイルメナイトの電顕像である。EDX スペクトル及び電子回折像からイルメナイト単結晶であることが分った。EDX スペクトル上に表れている Cu のピークは銅メッシュからくるバックグラウンドである。Al と Si のピークは電顕像から分るようにイルメ

ナイト粒子に付着したカオリナイト粒子に由来するものと思われる。図 2 は長径約 $2\mu m$ のルチル族結晶である。若干の鉄分を固溶していることが分る。これらの含鉄・チタン重鉱物は本研究においてもこの 2 例しか発見されなかったので、バルクの粘土試料分析値に及ぼす影

Fig. 1. Electron micrograph of ilmenite in Gairome clay with the electron diffraction pattern. The Cu peak in EDX spectrum comes from copper supporting grid.

Fig. 2. Electron micrograph of TiO_2 mineral in Gairome clay with the electron diffraction pattern and EDX spectrum.

響は微小なものであると考えられる。

3.2.2 カオリン鉱物

3.2.2.a 形態

本研究においては蛙目粘土のカオリン鉱物各粒子を形態によって管状、六角板状、不定形板状（以下本報告中では、不定形板状粒子及び数万倍率では外形の明確でない微細粒子の集合状粒子を総称して不定形板状粒子と呼ぶこととする）の3種類に分類した。これらの中で最も多く見られた形態は不定形板状であった。図3(a)は酸処理前の不定形板状カオリナイト粒子の形態とEDXスペクトルを示しているが、ここでは少量の鉄分が含有されていることが分る。この鉄分は酸処理の前後で変化はなかった。図3(b)は酸処理前の管状ハロイサイト粒子とそのEDXスペクトルを示しているが、鉄分は認められなかった。図3(c)はやはり酸処理前の六角板状カオリナイト粒子の例で同様に鉄分は検出されなかった。当然のことながら酸処理後も鉄分は管状並びに六角板状粒子には検出されなかった。

以上のように酸処理の有無にかかわらず、不定形板状カオリナイト粒子にのみ鉄分が検出され、管状ハロイサイト及び六角板状カオリナイト粒子には鉄分は検出されなかった。

3.2.2.b 化学組成

これらの形態のカオリン鉱物の定量分析値を Al_2O_3 - SiO_2 - ΣFeO の3成分系組成図上にプロットしたものが図4である（図4及び表2では鉄分を ΣFeO の形で示した。鉄分は後述のようにカオリナイトの結晶構造の8面体中の Al^{3+} を置換する形で含まれている可能性が強いので $\Sigma\text{Fe}_2\text{O}_3$ として表示の方が合理的と思われるが、従来のEPMAでの慣例や田崎³⁾の図と比較するために ΣFeO として表示したものである）。全体としては田崎の図とはほぼ同様の傾向を示している。この定量分析結果と $\text{HCl}+\text{H}_2\text{O}_2$ 処理後の定量分析結果及び $10\mu\text{m}$ 平方の領域の分析結果と比較のためにJepsonら⁴⁾によるEnglish clayの分析値を表2に掲げた。彼らの分析値と本研究中の蛙目粘土の分析値とを比較すると、彼らは六角板状のカオリナイト粒子のみを分析しており、鉄分の少ない点は今回の蛙目粘土中の六角板状粒子に鉄分が検出されなかったことと傾向が一致する。

本研究で透過型及び走査型電子顕微鏡を用いて調べた蛙目粘土粒子表面には、Jeffersonら²⁾が世界各地のカオリン鉱物について観察したような、微粒のゲータイトの付着や非晶質水酸化鉄のゲル状付着物が観察されなかったので、このような物質の表面吸着はほとんどないものと考えられる。もし解像で

Fig. 3. Electron micrographs of kaolin minerals in Gairome clay.

Table 2. Chemical compositions determined by analytical electron microscope for untreated and treated Gairome clay with earlier data.

shapes	untreated Gairome clay					H ₂ O ₂ +HCl treated Gairome clay					English clay*	ideal kaolinite
	hex.	tube	irregular			hex.	tube	irregular		area		
SiO ₂	57.4	55.7	54.3	55.7	55.2	51.2	56.1	57.2	51.2	55.5	54.78	54.10
Al ₂ O ₃	42.6	44.3	44.9	42.4	43.6	48.8	43.9	42.8	47.6	42.0	44.72	45.90
ΣFeO	-	-	0.8	1.9	1.2	-	-	-	1.2	2.1	0.16	-
TiO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.16	-
MgO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.09	-
K ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.4	0.08	-
Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	99.99	100.00

*Data from Jepson & Rowse (1975)

Fig. 4. Relation between morphology and SiO₂, Al₂O₃ and ΣFeO concentration of individual kaolin minerals in Gairome clay, plotted on Tazaki's morphology diagram.

きないほどの薄い層または微粒子として存在していても酸処理で除かれるものと考えられる。

ところが、不定形板状カオリナイト粒子は 0.8~1.9% の ΣFeO を含んでおり酸処理後も変化はなかった。それゆえ、不定形板状カオリナイト粒子中の 1% 前後の鉄分は粒子の表面に付着しているものではなく、カオリナイトの結晶構造中に含まれていると推定される。他の産地のカオリン鉱物についてのメスバウワーススペクトル分析²⁾や ESR スペクトル分析³⁾を参照すれば、この蛙目粘土中の鉄分はカオリナイトの 8 面体層中の Al を置換する形で含まれていると考えられる。田崎の半定量分析の結果を参照すれば、鉄分を含むカオリナイトの存在は決して特殊なものではないようである。逆に、含鉄カオリナイト粒子の外形の不規則性は 8 面体層の Al を Fe が置換することによるひずみに起因する可能性も考えられ、今後検討していかねばならない課題であろう。

4. 結 言

(1) 過酸化水素、塩酸、ヒドロサルファイト処理等によっても瀬戸市本山産蛙目粘土中の鉄分は 1% 程度以下には下がらなかった。

(2) 各処理の抽出液及び粘土の分析から、鉄分はアルカリや有機物とは別の存在状態にあることが推定された。

(3) 蛙目粘土中のカオリン鉱物粒子の形態を 3 種類〔不定形板状（微細粒子集合状を含む）・六角板状・管状〕に分類した。最も数の多いものは不定形板状粒子であった。

(4) エネルギー分散型 X 線検出器付き分析電子顕微鏡を用いて蛙目粘土粒子の分析を行った結果、含鉄・チタン重鉱物が若干存在していたが、その他の主要な鉄分の原因は不定形状並びに微細粒子集合状のカオリナイトに含まれている鉄分であることが分った。六角板状及び管状のカオリン鉱物の中の鉄分は検出限界以下であった。

(5) 酸処理しても不定形板状並びに微細粒子集合状粒子中に鉄分が検出されること、及びメスバウワースベクトルや ESR による従来の研究例を参照すると、カオリナイトの 8 面体層中の Al の一部を Fe が置換する形で固溶している可能性が高いと推定される。

謝 辞 本研究を行うに当たり、京都大学 森本信男教授に分析電顕の使用を御許可頂き、また内容について貴重な御助言を頂いたので、ここに深甚なる謝意を表します。

文 献

- 1) Y. Shibasaki and T. Maeda, *Repts. Govt. Industr. Res. Inst. Nagoya*, **28**, 270-74 (1979).
- 2) D.A. Jefferson, M.J. Tricker and A.P. Winterbottom, *Clays and Clay Miner.*, **23**, 355-60 (1975).
- 3) M.M. Mestdagh, L. Vielvoys and A.J. Herbillon, *Clay Miner.*, **15**, 1-13 (1980).
- 4) W.B. Jepson and J.B. Rowse, *Clays and Clay Miner.*, **23**, 310-17 (1975).
- 5) K. Tazaki, *Nendo Kagaku*, **20**, 83-90 (1980).
- 6) H. Hayashi, S. Aita and M. Suzuki, *Clays and Clay Miner.*, **26**, 181-88 (1978).
- 7) N.H. Aguilera and M.L. Jackson, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **17**, 359-64 (1953).
- 8) G. Cliff and W. Lorimer, *J. Microsc.*, **103**, 203-07 (1975).
- 9) N. Morimoto and M. Kitamura, *Bull. Mineral.*, **104**, 241-45 (1981).