

ノート

纖維状鉱物の分析について

平松錦一，本間稔

1.はじめに

昨年“岩皮”という品名で税率照会のあった南朝鮮産の試料について分析の結果，Sepioliteである事を分析月報⁽¹⁾に報告した。その際，試料として柔軟な白色パルプ状のものと，表面に赤褐色のはがれやすい土状の物質（酸化鉄）の附着で汚れた状態であるが，内部は前者とほとんど同じ形態の白色パルプ状のものとの2種類であった。後者は，内部の白色部分も酸化鉄により淡赤褐色に汚染された部分が多く，分析試料として前者を用いてX線分析等を行った。後者は，発光分析による成分の検討においても鉄，アルミニウムが，白色試料より多く認められる外はシリカ，マグネシウム成分に変りはなく，形態において赤褐色汚染が強いのみで同一と認められたので，分析試料として不適当として特に検討を行なわなかった。その後，大阪税関達家副分析官の石綿についての研究⁽²⁾にさいし，石綿状鉱物の試料として岩皮を提供したが，赤褐色試料のX線回折はSepioliteとまったく異なり，結晶構造を異なるものであるがその鉱物学的分類は明らかでないと報告している。

筆者らは，2つの試料が同一鉱物であると考えていたため，赤褐色試料について分析していなかったので，あらためてその鉱物組成について検討を行なった。

なお，纖維形態の鉱物は，輸入税表の石綿関連鉱物としてその成分，性質等を考慮しなければならないため，石綿との関連において検討を行なった。

2.鉱物名及び沿革

分析の結果この鉱物は粘土鉱物の一種である“Palygorskite”で，本邦に於てはSepioliteと同様に産出の稀な鉱物である事が判明した。本品の組成は $\text{Si}_8\text{Mg}_{50}\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ で通常Mgの相当量をAlに置換した複鎖格子構造鉱物で纖維状形態をしている。

Palygorskiteに関する沿革⁽³⁾として，1807年Bronniartによりasbestes suberifarmesとして分類され，

その名称はSsaftchenkov(1862)によりウラル鉱山より産出した鉱物につけられた。1879年Heddleはその形態よりPiloliteと名付け，Friedelは1901年及び1907年の報文にLassaliteの名を与え，1913年Fersmannはその化学的組成からSepioliteと明らかに異なる鉱物である事を明らかにし，アルミニウムの多いものをPalygorskite，マグネシウムの多いものをPiloliteと分類した。1935年Lapparentにより報告されたAttapulgiteも同種の鉱物で微結晶質のものである。湿度の高い本邦に於ては産出は稀で，報文も2～3編にとどまっている。又ドロマイドが混在し結晶度も比較的低く，当試料の如きパルプ層状の比較的大きな塊状のものは未だ見出されていないと思われる。

3.実験

3.1 試料

赤褐色パルプ状で剥離しやすく内部は白色で広範囲に淡赤褐色に汚染されている。比較的赤褐色汚染の少ない白色部分を取り乳鉢で粉碎した。石綿に比較し，比較的微粉末になり易い。対照試料として，白色パルプ状のもの(Sepiolite)を上記と同じ方法で粉碎した。剥離状態及び粉碎はSepioliteよりやや悪く，柔軟性に富むように思われた。

3.2 化学分析

試料をアルカリ溶融し，不溶物よりシリカ，その他の成分を溶液よりキレート滴定により定量した。FeOは Fe_2O_3 として求めた。水分，灼熱減量の測定はJISM8602石綿の測定法に準じ下記の方法により求めた。

- a) 水分 試料を約110で1時間乾燥したときの減量より算出。
- b) 灼熱減量 約110で1時間乾燥した試料を灼熱前の重量とし，これを約800で30分灼熱した時の減量より算出。

Table 1に化学分析値及び文献値を示す。

成分中，文献値より SiO_2 の多いのは，含有する石英によるものと考えられる。試料はアルミニウムやマグネシウムがほぼ同量を占め，Sepioliteのマグネシウム，

Table 1 Chemical compositions of palygorskite

	I	II
SiO ₂	57.41	53.75
Al ₂ O ₃	10.30	10.23
Fe ₂ O ₃	1.70	1.83
FeO	—	0.26
Mgo	8.65	9.39
CaO	0.18	2.29
K ₂ O	—	0.02
Moisture	7.69	10.16
Ig. Loss	14.21	12.04
Total	100.14	99.97

() Import Sample

() The Ogano mine, Tochigi prefecture(4)

シリカを主成分とするものとは異なる。化学成分は、同表の Palygorskite の文献値⁽⁴⁾とほぼ同じであった。

3・3 酸処理

シリカ、マグネシウム系鉱物の石綿は酸に比較的弱い。試料について、酸に対する抵抗性を検討した。

Sepiolite は、酸に対し極めて弱く、10%HCl 處理で X 線回折像は無定形となった。Palygorskite は酸に対し極めて強く、減量も少く、50%HCl 處理に於ても X 線回折像は強度がやや減少するのみであった。

達家⁽²⁾によれば、クリソタイル石綿は 25%HCl で構造が破壊され X 線回折像は無定形となる事と比較して、Palygorskite は比較的安定した結晶構造であると云える。Table 2 に Palygorskite, Sepiolite の酸処理による減量を示す。試料約 0.5g を 50ml の酸液に分散させ、逆流冷却器をつけ、沸騰水浴中で 2 時間時々振盪させながら加温後、濾過水洗し、110°で乾燥秤量した値である。

Table 2 Decreased Weight by acid

	Palygorskite	Sepiolite
1 % HCl	11.87	40.21
10 % HCl	23.63	44.18
30 % HCl	26.02	—

3・4 X線回折

粉末状にした試料を X 線回折法により検討した結果、Palygorskite と少量の石英を混在するものであることが明らかになった。使用装置は東芝製 GA - 2 型、Cu - K α 、30KV、15mA である。

Fig.1 に赤褐色試料(Palygorskite)と白色試料

(Sepiolite)の回折像、Table 3 に X 線粉末回折データーを示す。回折データーは、葛生羽鶴産⁽⁵⁾及び Bradley⁽⁶⁾の文献値と良い一致が見られる。

回折像は分離が良く鋭いピークで Palygorskite は 104A° に、Sepiolite は 12A° に強いピークがあり、両者は容易に識別出来る。Palygorskite に少量の Quartz のピークが認められた。

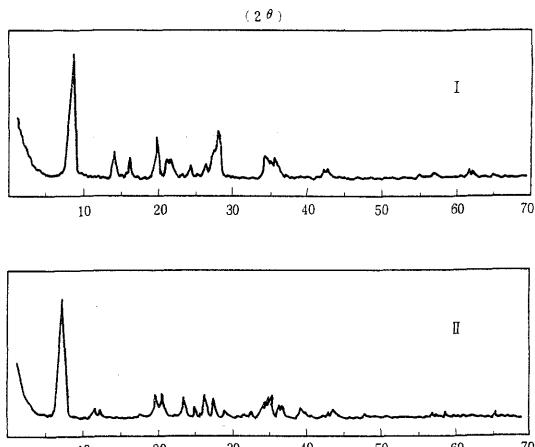


Fig.1 X-Ray Diffraction Patterns of samples

(Cu-K α)

Palygorskite

Sepiolite

次に、試料を 330, 500, 600, 700, 800, 1000, に各 1 時間加熱保持したものについて X 線回折を行った。この結果を Fig.2 に示す。

400 に於て 10.4A° 回折像の強度がやや減少し、500 に於ては、完全に 10.4A° 及び 3.16A° 回折像は消失した。500 より 700 まで Longchambon(1936) により Palygorskite と呼ばれた。新たな結晶相に完全に転移した事を示している。さらに、800 に於て回折像が変化し Chistolite 構造となり、1000 に於て Cristobalite, Sillimanite, Enstatite の回折像となり、新たな結晶構造となった事を示す。

4. む す び

南朝鮮産纖維状鉱物で Sepiolite と考えられていたものの内、Palygorskite が混在している事が判明した。これは、纖維パルプ状であるが表面に著しく酸化鉄の被覆があり、内部も淡赤褐色に汚染されている。性状は Sepiolite とほぼ同じであるが、やや柔軟性に富み、剥離がしにくい。化学分析値及び X 線回折は文献値と

Table 3 X-ray powder diffraction date for Palygorskite

I		II		III	
d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I
10.4	100	10.50	10	10.4	10
6.33	20	6.44	6	6.28	2
5.41	15	5.42	5	5.39	2
4.46	25	4.49	8	4.46	3
4.17	10	4.18		4.23	2
4.11	10			4.11	
3.92	2				
3.65	10	3.69	5	3.64	1
3.34*	5	3.50	3	3.36	1
3.24	15	3.20	10	3.22	2
3.16	40	3.03	1	3.16	3
3.00	2			3.08	2
2.585	20	2.61	8	2.668	1
2.550	15	2.55	3	2.576	2
2.508	17	2.38	3	2.539	3
2.132	5	2.15	5	2.109	1
2.112	5				
1.664	1	1.82	1	1.798	0.5
1.610	1	1.62	1	1.786	0.5
1.508	3	1.56	3	1.670	0.5
		1.50	5	1.559	0.5
				1.504	0.5

Import sample

Bradley, W. F., (1940) ; (6)

Hanezuru, Kuzu, Tochigi Pref. (5)

Quartz

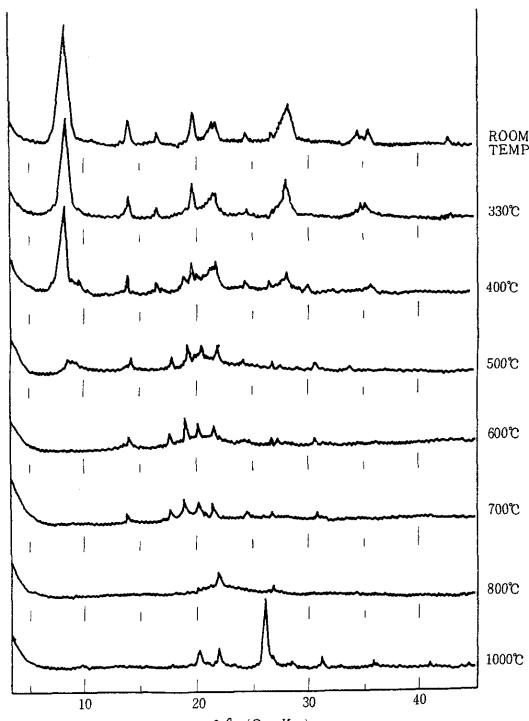


Fig.2 The X-ray diffraction patterns of palygorskite from korea, heated at various temperatures.

比較的よく一致し、容易に Sepiolite との判別が可能である。又、酸に対する抵抗性は Sepiolite よりはるかに強く、クリソタイル石綿よりも強いと考えられるが、附着水及び結晶水が多く、耐熱性に難があり、輸入税表上の石綿と区別して考えるべきものと思われる。

本研究にあたって、通産省地質調査所名古屋出張所の下坂技官より多くの御教示をいただいた事を感謝します。

文 献

- 1) 平松錦一 税関分析月報 第38号, P15(1967)
- 2) 達家清明 關稅中央分析所報 第38号 P - 15 (1967)
- 3) S. Caillere, S. Henin ; X-ray identification and crystall structure of clay minerals Palygorskite P - 343 . (1961)
- 4) 漢秀雄,今井直哉,大塚良平; 岩石鉱物鉱床学会誌 61,125(1966)
- 5) 漢秀雄; 粘土科学 6 22(1966)
- 6) Bladely : Amer,Miner ; 25 405(1940)

Analysis of Fibrus Minerals

Junichi HIRAMATSU, Minoru HONMA

Nagoya Customs Laboratory

5, Kaigan-dori, Minato-Ku, Nagoya

Received Sep.30,1969