

# けいそう土から製造された陶磁製品とその他の陶磁製品との識別

石崎 哲章\*, 大田 朋樹\*, 樋野 千寿\*

## Discrimination between ceramic goods of siliceous fossil meals and other ceramic goods

Noriaki ISHIZAKI\*, Tomoki OTA\* and Chitoshi HINO\*

\*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance

6-3-5, Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-0882 Japan

For the discrimination between ceramic goods of siliceous fossil meals and other ceramic goods, diatomaceous earth samples unmixed and mixed with clay calcined in the temperature range of 700–1300°C were investigated by XRF, SEM, XRD, measurement of specific surface area, and Si quantitation using the alkaline leaching preparation method. By SEM, frustules were observed in samples containing diatomaceous earth calcined at less than 1200°C (in the case of samples mixed with feldspar, at less than 1100°C). Specific surface area showed a clear difference between samples containing diatomaceous earth and other minerals calcined at less than 800°C. By XRD, peaks at  $2\theta = 22^\circ$  (cristobalite peaks) increased in samples containing diatomaceous earth calcined at more than 1100°C and kaolin samples calcined at 1300°C. Si quantitation showed that diatomaceous sample values were higher than those of other mineral sample values. These results will be useful for the discrimination.

## 1. 緒 言

陶磁製品は関税率表第 69 類において、けいそう土その他これに類するけい酸質の土から製造したものは 69.01 項に分類され、それ以外の原料から製造したものは 69.02 項以降に分類される。69.01 項であれば基本税率で無税であるが、69.02 項以降のものについては一部有税のものが存在する。したがって、陶磁製品の原料が“けいそう土その他これに類するけい酸質の土”に該当するか識別する必要が生じている。

けいそう土は、ケイソウと称される微生物が化石化したけい酸質の土である。ケイソウは、不等毛植物門珪藻綱に属する植物プランクトンで、けい酸質の被殻（けい殻）を有し、淡水・海水問わず様々な水域に生息している。現在その種類は数万種おり、海洋における基礎生産の約 25% を占めると言われている<sup>1)</sup>。

けいそう土を光学顕微鏡または電子顕微鏡で観察すると、ケイソウ由来のけい殻が確認できる<sup>2)</sup>。また、けい殻の構造は多孔質であるため、けいそう土の表面積は大きいことが知られている<sup>3)</sup>。これらの特徴から、けいそう土は他の鉱物と区別することが可能である。

しかしながら、陶磁製品においては、その製造に焼成工程を有するため、けいそう土の特徴が変化する可能性が考えられる。また、けいそう土は、単体で固まらない特性を持つため、けいそう土から陶磁製品を製造する際には、一般的に粘土等が配合されて

いる。そのため、このような共存する成分が、焼成段階でけいそう土の特徴へ影響を与える可能性も考えられる。以上の理由から、陶磁製品中にけいそう土が原料として使用されているか否かを判断するためには、製造過程におけるけいそう土の変化を明らかにする必要がある。

本研究では、けいそう土、カオリン、長石及びこれらを混合した試料について、700~1300°C の各温度で焼成した後に、電子顕微鏡観察、比表面積測定、蛍光X線による元素組成の測定、X線回折測定及びアルカリ抽出法による非晶質シリカの定量を行い、各焼成条件における識別の可否について検討したので報告する。

## 2. 実 験

### 2.1 試料及び試薬

#### 2.1.1 市販試料

けいそう土（和光純薬）

カオリン（関東化学）

レシンダー掛釜戸長石（草葉化学）

#### 2.1.2 混合試料

以下の 2 種類について、各試料を混合後、水を加えて混練し、プレート状に形成した後、105°C で 4 時間乾燥した。

・けいそう土：カオリン = 1 : 1

・けいそう土：カオリン：レシンダー掛釜戸長石 = 2 : 2 : 1

### 2.1.3 試料の焼成

電気マッフル炉にて、試料を各焼成温度（700～1300°C、100°C間隔）で4時間焼成し、乳鉢にて粉碎したものを使用した。

### 2.1.4 試薬

炭酸ナトリウム 特級（関東化学）

## 2.2 装 置

電気マッフル炉：KM-280、FUW232PA（アドバンテック東洋株式会社）

HPM-1G（アズワン株式会社）

NRB-24HHH（株式会社イスズ製作所）

走査型電子顕微鏡：JSM-651OLA（日本電子株式会社）

比表面積測定装置：FlowSorb III（株式会社島津製作所）

波長分散型蛍光X線分析装置：ZSX Primus II（株式会社リガク）

X線回折装置：Ultima IV（株式会社リガク）

ICP発光分光分析装置：SPS3100（エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社）

## 2.3 測 定

### 2.3.1 電子顕微鏡観察

試料表面を加速電圧15keVで観察した。

### 2.3.2 比表面積測定

各試料を0.3～1.0gの範囲で精秤し、BET(Brunauer, Emmett and Teller)1点法にて比表面積を測定した。

### 2.3.3 元素組成の半定量分析

粉末ブリケット法による蛍光X線分析にて、試料の元素組成の半定量分析を行った。

### 2.3.4 X線回折測定

各試料について、回折角(2θ)3～90°の範囲で測定した。

### 2.3.5 アルカリ抽出法による非晶質シリカの定量

各試料を遠沈管に精秤し、ホールピペットを用いて1%炭酸ナトリウム水溶液を40mL加え、85°Cで3時間けい素の抽出を行った。抽出液を3000rpmで5分間遠心分離し、上清をろ過後、5倍に希釈し、得られた検液中のけい素をICP発光分光分析装置で定量した。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 電子顕微鏡観察

けいそう土及び混合試料について、未焼成及び1100～1300°Cで焼成した試料を、電子顕微鏡により観察した結果をFig.1～3に示す。

けいそう土単体については、未焼成試料および1100°C焼成試料において、円盤形で規則正しく並んだ孔を有する構造体が確認される(Fig.1(A,B))。これはケイソウが有するけい酸質の殻(けい殻)由来の構造であり、観察対象がけいそう土であることを示している。1200°C焼成試料は、大部分が溶融しているが、円盤状のけい殻の形を保持している部分があるため、けいそう土として識別することが可能である(Fig.1(C))。一方、1300°C焼成試料は完全に溶融しており、けいそう土であると識別することは困難である。(Fig.1(D))

同様にけいそう土にカオリンを混合した試料についても、1200°Cまでけい殻を確認することが可能であった(Fig.2)。

けいそう土にカオリンと長石を混合した試料においては、未焼成試料および1100°C焼成試料においてけい殻が確認されたが、1200°C焼成試料では完全に溶融し、けい殻が確認できなかった(Fig.3)。この原因について、長石は他の鉱物の溶融温度を下げる性質を有することが挙げられる<sup>3)</sup>。長石によってけいそう土の溶融温度が下がり、識別可能な温度が1100°Cまで下がったと考えられる。

以上より、電子顕微鏡によるけいそう土の識別は、共存する成分で識別可能な温度は変化するが、焼成した場合でも一定の温度までけい殻の確認により識別することが可能である。

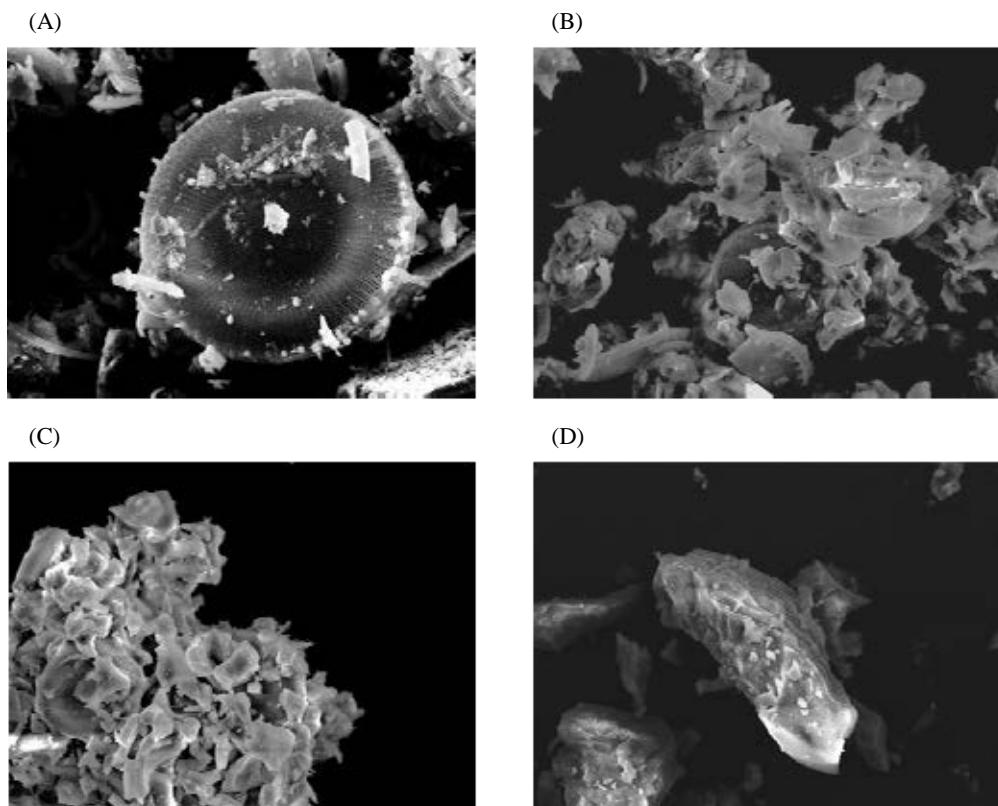


Fig.1 SEM images of diatomaceous earth samples  
(A) non-calcined ( $\times 1500$ )      (B) calcined at 1100°C ( $\times 1500$ )  
(C) calcined at 1200°C ( $\times 1500$ )      (D) calcined at 1300°C ( $\times 1500$ )

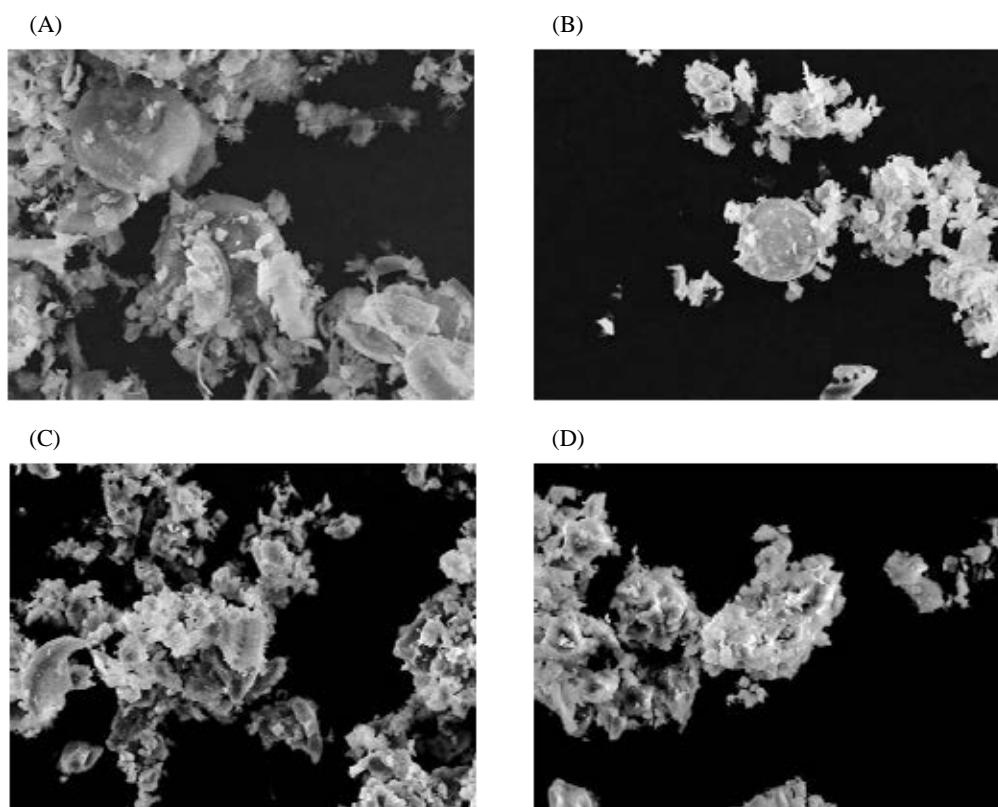


Fig.2 SEM images of diatomaceous earth samples mixed with kaolin  
(A) non-calcined ( $\times 1500$ )      (B) calcined at 1100°C ( $\times 1500$ )  
(C) calcined at 1200°C ( $\times 1500$ )      (D) calcined at 1300°C ( $\times 1500$ )

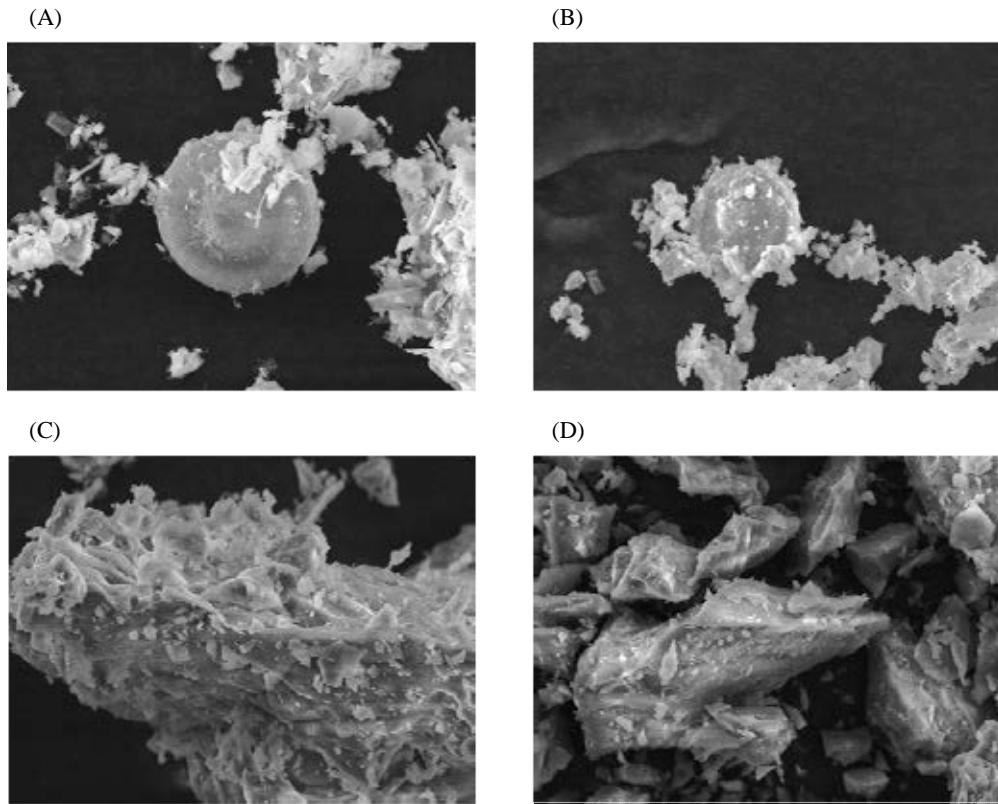


Fig.3 SEM images of diatomaceous earth samples mixed with kaolin and feldspar

(A) non-calcined ( $\times 1500$ )  
 (B) calcined at 1100°C ( $\times 1500$ )  
 (C) calcined at 1200°C ( $\times 1500$ )  
 (D) calcined at 1300°C ( $\times 1500$ )

### 3.2 比表面積測定

けいそう土、混合サンプルおよびカオリンについて、未焼成および各温度で焼成した試料を BET 法で測定した比表面積の結果を Fig.4 に示す。

けいそう土単体及び混合サンプルとともに、800°C を超えると急

激に比表面積が減少し、カオリンと同等の値となった。このことから、800°C 以下の低温焼成の場合に限れば、比表面積は原料にけいそう土が含まれている可能性を示す有用な情報となりうる。しかし、800°C を超える温度で焼成した場合においては、けいそう土含有の有無を比表面積から判断することはできない。

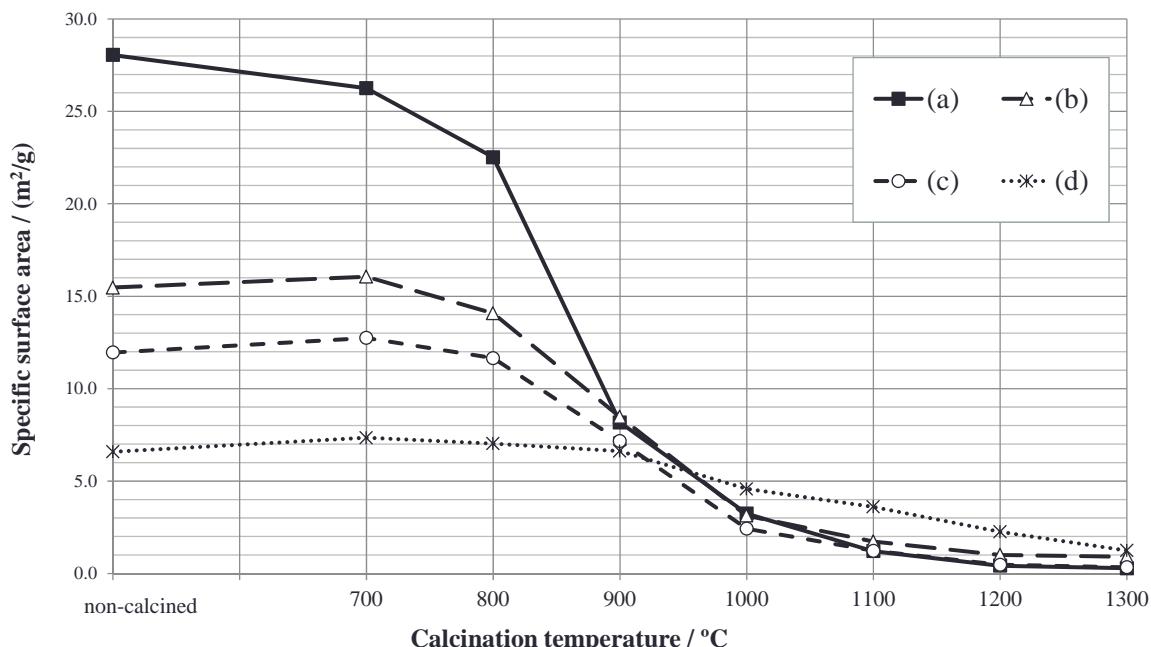


Fig.4 Specific surface area plotted against calcination temperature of:  
 (a) diatomaceous earth samples  
 (b) diatomaceous earth samples mixed with kaolin  
 (c) diatomaceous earth samples mixed with kaolin and feldspar  
 (d) kaolin samples

### 3.3 元素組成の半定量分析

各試料について、蛍光X線測定により得られた半定量分析結果をTable 1に示す。

けいそう土について、各温度で焼成した試料を測定した結果、炭素の減少は見られたものの、その他の元素組成の変化は見られなかった(A)。

また、けいそう土と他の試料との未焼成試料について測定し、各試料間の主要元素を比較したところ、けいそう土に特有の組成は認めらなかつた(B)。

以上より、元素組成からけいそう土か否か判断することは困難であると考えられる。

Table 1 Semi-quantitative analytical result for (A) diatomaceous earth samples non-calcined or calcined at each temperature, (B) each sample non-calcined

(A)		Mass percentage of each element / %												
Calcination temperature		O	Si	Al	Fe	C	Ca	K	S	Na	Mg	Ti	Mn	Ba
Non-calcined		52.5	35.5	4.16	2.59	1.29	1.21	0.94	0.58	0.48	0.23	0.21	0.13	-
700°C		49.9	38.0	4.42	2.90	0.57	1.34	1.07	0.40	0.58	0.23	0.24	0.15	-
800°C		50.0	38.2	4.43	2.90	0.55	1.31	1.06	0.21	0.61	0.23	0.24	0.14	-
900°C		50.0	38.5	4.43	2.81	0.41	1.31	1.07	0.12	0.64	0.23	0.24	0.14	-
1000°C		49.7	38.8	4.37	2.95	0.27	1.38	1.14	-	0.63	0.24	0.25	0.15	-
1100°C		49.4	38.9	4.22	3.10	0.31	1.46	1.10	-	0.67	0.22	0.25	0.15	-

(B)		Mass percentage of each element / %												
Sample		O	Si	Al	Fe	C	Ca	K	S	Na	Mg	Ti	Mn	Ba
(a)		52.5	35.5	4.16	2.59	1.29	1.21	0.94	0.58	0.48	0.23	0.21	0.13	-
(b)		51.9	36.1	7.16	1.39	1.03	0.63	0.55	0.31	0.32	0.13	0.26	-	-
(c)		51.3	35.8	7.20	1.13	0.93	0.62	1.63	0.25	0.53	0.10	0.21	-	-
(d)		51.6	36.3	10.5	0.19	0.49	-	0.16	-	0.11	-	0.35	-	-
(e)		48.6	34.7	6.87	-	-	0.64	7.01	-	1.89	-	-	-	0.15

(a) diatomaceous earth sample

(b) diatomaceous earth sample mixed with kaolin

(c) diatomaceous earth sample mixed with kaolin and feldspar

(d) kaolin sample

(e) feldspar sample

### 3.4 X線回折測定

けいそう土は、けい酸質のけい殻を含有する土である。けい酸(シリカ)には結晶質のものと非晶質のものがあるが、けい殻は非晶質のシリカでできている<sup>4,5)</sup>。常温で安定な結晶性シリカである石英は、高温で安定な結晶性シリカであるクリストバライトに約1470°Cで相転移するが<sup>3)</sup>、非晶質シリカであるけいそう土はより低い温度でクリストバライトに変化することが知られている<sup>6)</sup>。

他方で、クリストバライトは、X線回折において、 $2\theta = 22^\circ$ 付近に強いピークを有する。

そこで、各試料の未焼成及び1000~1300°C焼成のものについて、X線回折測定を行い、 $2\theta = 22^\circ$ 付近の挙動を調べた。(Fig.5~9)。

けいそう土単体のX線回折図において、焼成温度1100°C以上で、 $2\theta = 22^\circ$ 付近にピークの増大が見られた(Fig.5)。この結果から、けいそう土の非晶質シリカが、1100°Cでクリストバライトに相転移したことが示唆される。

長石単体のX線回折図においては、未焼成試料および各温度で

焼成した試料とも、 $2\theta = 22^\circ$ 付近にピークの増大は見られなかつた(Fig.6)。一方で、カオリン単体のX線回折図では、1300°Cで焼成した試料において、 $2\theta = 22^\circ$ 付近にピークの増大が確認された(Fig.7)。この要因として、カオリンの焼成温度上昇に伴うシリカの放出が挙げられる。カオリン( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )は高温焼成すると、ムライト( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )に変化する。この過程で遊離するシリカの一部がクリストバライトに変化するといわれている<sup>7)</sup>。

混合試料のX線回折図においては、いずれもけいそう土単体と同様に、焼成温度1100°C以上で、 $2\theta = 22^\circ$ 付近にピークの増大が見られた(Fig.8,9)。

以上の結果から少なくとも、1100°C以上で焼成した試料において、X線回折測定を行い、 $2\theta = 22^\circ$ 付近のピークが検出されなければ、けいそう土は原料に含まれていないものと考えられる。一方、 $2\theta = 22^\circ$ 付近のピークが検出された場合であっても、必ずしもけいそう土由来のものとは限らないので、この情報のみからけいそう土が原料に含まれていると断定することはできない。

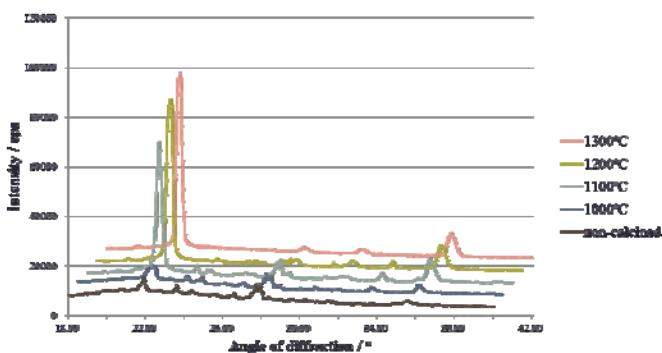


Fig.5 X-ray diffractograms of diatomaceous earth samples non-calcined or calcined at each temperature

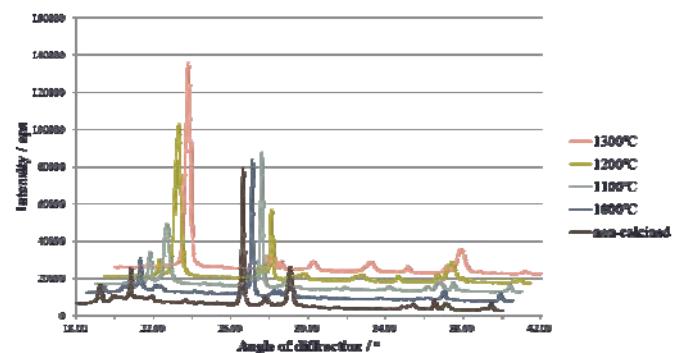


Fig.8 X-ray diffractograms of diatomaceous earth samples mixed with kaolin non-calcined or calcined at each temperature

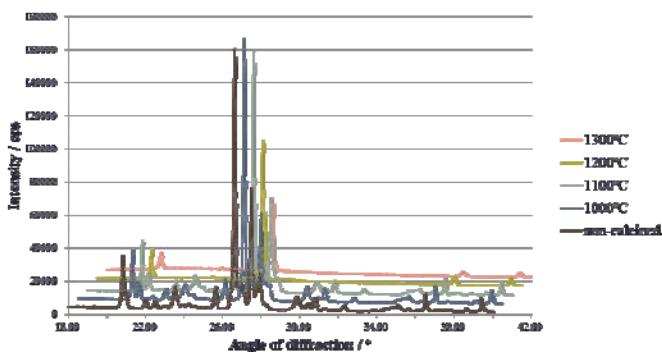


Fig.6 X-ray diffractograms of feldspar samples non-calcined or calcined at each temperature

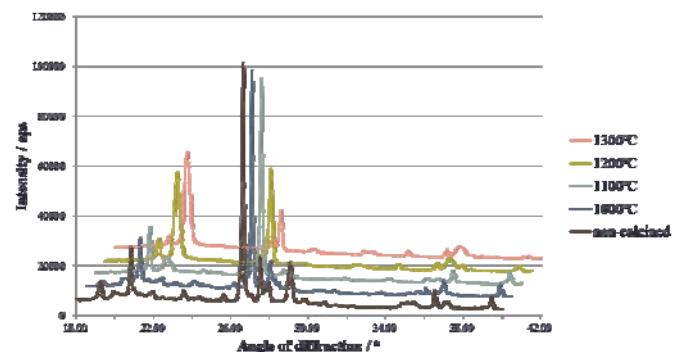


Fig.9 X-ray diffractograms of diatomaceous earth samples mixed with kaolin and feldspar non-calcined or calcined at each temperature

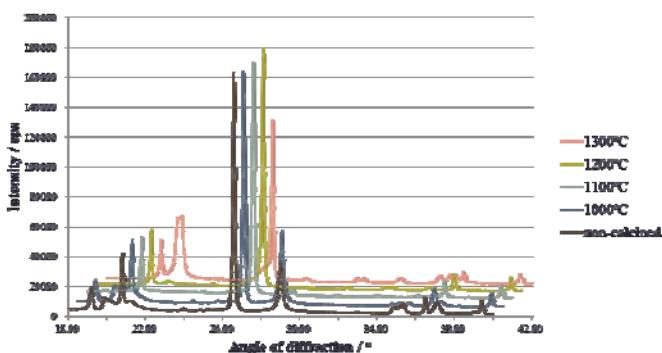


Fig.7 X-ray diffractograms of kaolin samples non-calcined or calcined at each temperature

### 3.5 アルカリ抽出法による非晶質シリカの定量の検討

前項で述べたとおり、けいそう土のけい殻は非晶質のシリカでできている。非晶質のシリカは結晶質のものと比べると、アルカリ溶液に対する溶解速度が高いことが知られている<sup>8)</sup>。そこで、各試料について、アルカリ溶液（1%炭酸ナトリウム水溶液）で抽出を行い、得られた抽出液のけい素をICP発光分光分析装置を用いて定量することにより、けいそう土か否か識別することが可能であるか検討を行った。

焼成温度ごとの各試料について、抽出されたけい素の定量結果をFig.10に示す。

各試料についての抽出されたけい素の定量値を比較すると、(a)けいそう土が最も高い値を示し、より多くけい素が抽出されていることがわかる。また、その傾向は、焼成温度の低い試料において顕著であった。混合試料(b)(c)については、未焼成及び800°C以下で焼成した試料において、この定量値は、けいそう土の含有比に相関していると考えられる（混合試料中のけいそう土の割合；(b) 50%, (c) 40%）。

以上の結果より、アルカリ抽出法による非晶質シリカの定量は、原料中のけいそう土の有無に加え、けいそう土の混合比を推定する方法となりうる可能性が示唆される。しかしながら、900°C以上の高温で焼成されたものについては、混合比の推定は困難と考えられる。

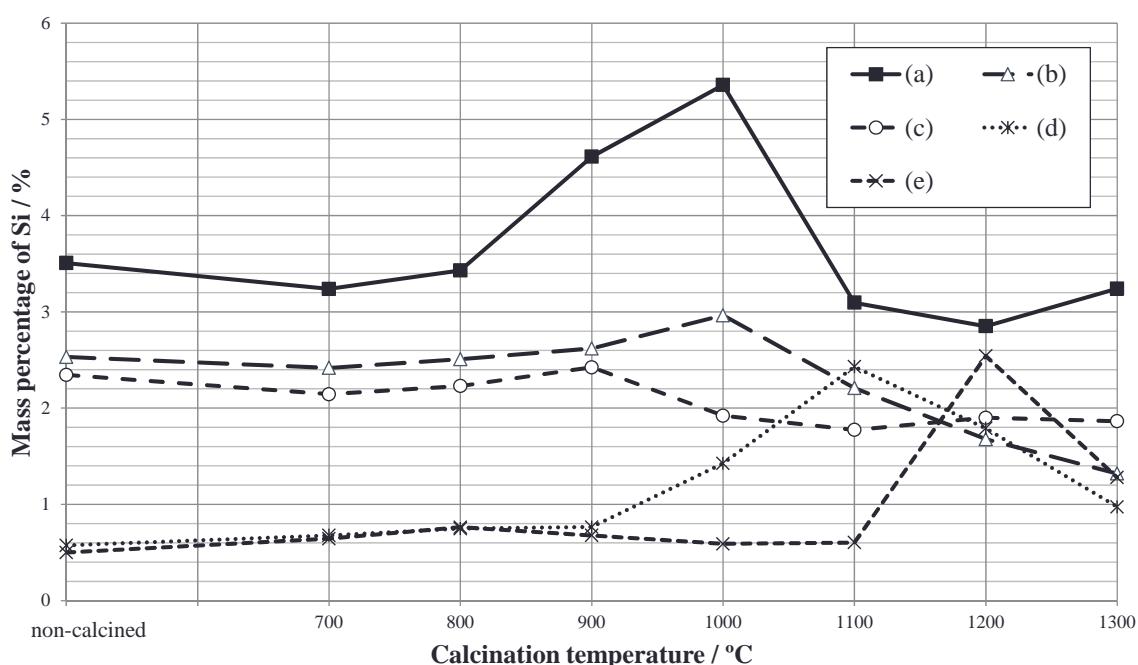


Fig.10 Mass percentage plotted against calcination temperature of:

- (a) diatomaceous earth samples
- (b) diatomaceous earth samples mixed with kaolin
- (c) diatomaceous earth samples mixed with feldspar
- (d) kaolin samples
- (e) feldspar samples

#### 4. 要 約

けいそう土から製造された陶磁製品とその他の陶磁製品との識別について、焼成温度と粘土類の配合に着目し、検討を行った。元素組成からの識別は困難であるが、電子顕微鏡観察によるけい殻の確認では、1200°C 焼成まで（長石混合試料は 1100°C 焼成ま

で）、比表面積測定では、800°C 焼成まで識別が可能と考えられる。X 線回折測定では、1100°C 以上で焼成した場合において、 $2\theta = 22^\circ$  付近のピークが検出されなければ、けいそう土が含まれていない陶磁製品と考えられる。また、アルカリ抽出法による非晶質シリカの定量では、800°C 以下で焼成されたものに限定すれば、抽出されたけい素量は、けいそう土の含有比を反映した。

#### 文 献

- 1) 多田邦尚：水環境学会誌, **37**, 379 (2014).
- 2) 平松鎧一：関税中央分析所報, **2**, 45 (1966)
- 3) 吉田國夫：“鉱産物の知識と取引-工業用鉱物編-”，P.397, P782, P791 (1992), (財団法人通商産業調査会)
- 4) 鎌谷明善, 武田重信：海の研究, **16 (6)**, 471 (2007)
- 5) 吉木文平：“耐火物工学”，P.497 (1982), (技報堂出版株式会社)
- 6) Yasushi SHINOHARA, Norihiko KOHYAMA : Industrial Health, **28**, 139 (1990)
- 7) 宇田川重和：粘土科学, **5 (1\_2)**, 25 (1966)
- 8) 鎌谷明善：海の研究, **9 (3)**, 143 (2000)