

土橋セリサイトに含まれるX線回折で見えない鉱物

武内浩一，木須一正（長崎窯技センター），上原誠一郎（九大・理），
桑原義博（九大・比文），大和田朗（産総研），武部将治（土橋鉱山(株)）

〔緒言〕

・土橋セリサイトは岡山県備前市の土橋鉱山から産出し，スタンプミル粉碎と水ひ分級で精製することにより，可塑性に富む陶磁器原料として利用できる¹⁾．精製品の比表面積は30m²/gであり，セリサイトとしてはきわめて大きな値を示す．

・可塑性の発現と鉱物学的特性の関係を研究するなかで，土橋セリサイトの化学組成が標準的なセリサイト原料に比べて，カリ成分が少ない現象が認められた．その原因を明らかにするため，セリサイト粒子の詳細な観察を行った．

1) 武内ら(2018)第62回粘土科学討論会 146-147.

〔実験〕

・試料：L5レベル南1区入り口付近で採取された「高品位鉱」．セリサイトの純度が高い特級品で産出は限られている．また，化学分析用の参照試料として，日本粘土学会参考試料「UCSS-5102」を用いた．

・実験方法：乾式研磨法で薄片を作製し偏光顕微鏡観察を行った．原鉱を粉碎して蛍光X線分析装置(XRF/Spectris, Zetium)で化学分析を，粉末X線回折装置(XRD/Spectris, Empyrean)で構成鉱物の定性を行った．粗く粉碎した試料を超音波分散処理し，水ひで2μm以下の粒子を集めて定方位試料を作製した．同様に水ひで0.5μm以下の懸濁液を作製して，原子間力顕微鏡(AFM/Nanoscope III)観察用の試料とした．また，同じ懸濁液をメッシュ上に拘い透過型電子顕微鏡(TEM/JEM-3200FSK, JEM-ARM200F)観察用の試料とした．さらに0.5μm以下の粒子を無反射板（石英）上で定方位試料としてXRD測定を行った．このほかに，熱分析と赤外線吸収の実験を行った．

〔結果と考察〕

・偏光顕微鏡観察（図1）：セリサイトに変質する前の岩石は流紋岩質溶結凝灰岩で，斑晶として1mm以下の石英粒子が少数残存していた．長石や苦鉄質鉱物であったと考えられる残晶が認められるが，これらを含めて石基部分は殆どがセリサイトに変化していた．セリサイト粒子はきわめて小さく，20μm以下の粒子の集合体であった．

・XRF：化学分析の結果を表1に示す．表には比較のため同時に分析した日本粘土学会参考試料の結果も示している．緒言で述べたように土橋セリサイトは参考試料に比べてK₂Oが約2%少ない．ノルム計算ではセリサイト（60%），カオリナイト（30%），その他（10%）となる．

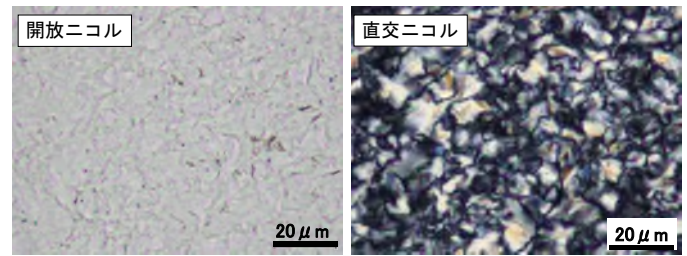
・XRD：全岩のバルク分析結果を図2に示す．偏光顕微鏡では少量の石英を認めたが，XRDではセリサイト以外の回折ピークは認められなかった．ポリタイプは2M₂によく一致する．2μm以下の粒子の定方位試料のXRD測定結果を図3に示す．EG処理で[001]反射に若干の強度の変化が認められるが，ピーク位置に顕著な変化は見られず，混合層の含有は少ないと考えられる．また，0.5μm以下の粒子を無反射板上で測定した結果を図4に示す．

・AFM：AFM像を図5に示す．不定形で歪な板状粒子が多く，成長ステップ模様の形状もcircular状が多い．平均粒子厚さは20-60nm，平均ステップ間隔は40-100nmであった（図6）．成長ステップ模様から，ポリタイプは1Mが8割，2Mが2割と推定される．

・TEM：TEM像を図7，8に示す．TEM観察から推定される粒子の厚さは数十nmで，AFM観察の結果と一致している．図7では薄板状のセリサイト以外に数100nmの粒状物質が多く存在している．下図は0.5μm以下の試料である．明瞭な電子線回折を示しており，XRDで確認できない非晶質物質の存在を明確に示す結果は得られなかった．図8は0.5μm以下の粒子の元素マッピングである．

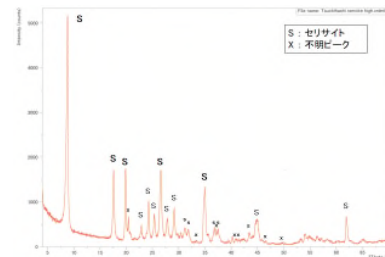
〔結論〕

・土橋セリサイトの化学分析値は参考試料に比べてK₂Oが約2%少ない．その原因を微細な非晶質物質の存在に求めて実験を行ったが，明確な結果は得られなかった．



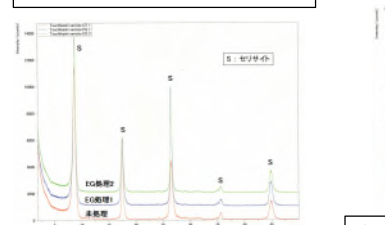
（図1）土橋セリサイトの偏光顕微鏡観察

（表1）化学分析結果

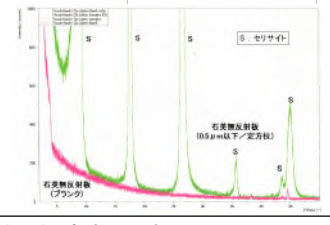


（図2）粉末X線回折（全岩）

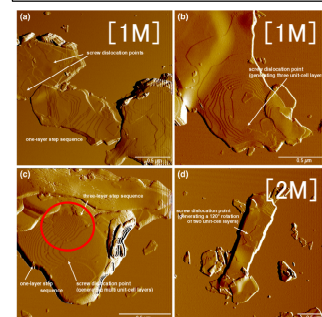
蛍光X線分析		
	(1)	(2)
SiO ₂	49.78	47.32
TiO ₂	0.10	0.23
Al ₂ O ₃	36.59	29.36
Fe ₂ O ₃	0.05	4.19
MgO	0.07	1.06
CaO	0.20	1.99
Na ₂ O	0.14	0.11
K ₂ O	7.19	9.16
lg. loss	5.83	6.29
Total	99.95	99.71
(1)土橋セリサイト		
(2)日本粘土学会参考試料(JCSS-5102)		



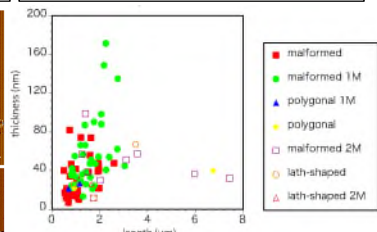
（図3）定方位試料（2μm以下）



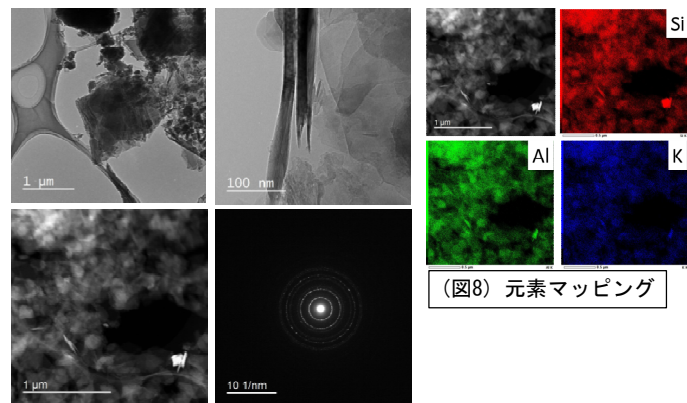
（図4）定方位試料（0.5μm以下）
石英無反射板を使用



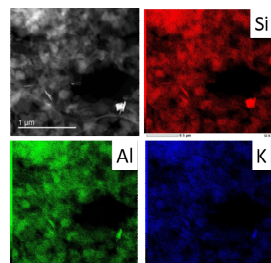
（図5）AFM像（0.5μm以下）



（図6）AFM像から得られた粒子の
長辺と厚みの関係

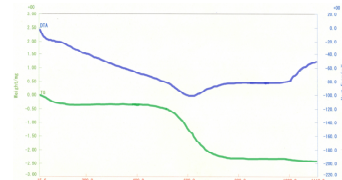


（図7）上：めのう乳鉢で粉碎
下：0.5μm以下（水ひ物）



（図8）元素マッピング

（図9）TG / DTA 測定結果



（図10）FT / IR 測定結果
（KBr錠剤法）

