

九州の陶石資源と成因の考察

長崎県窯業技術センター 武内浩一

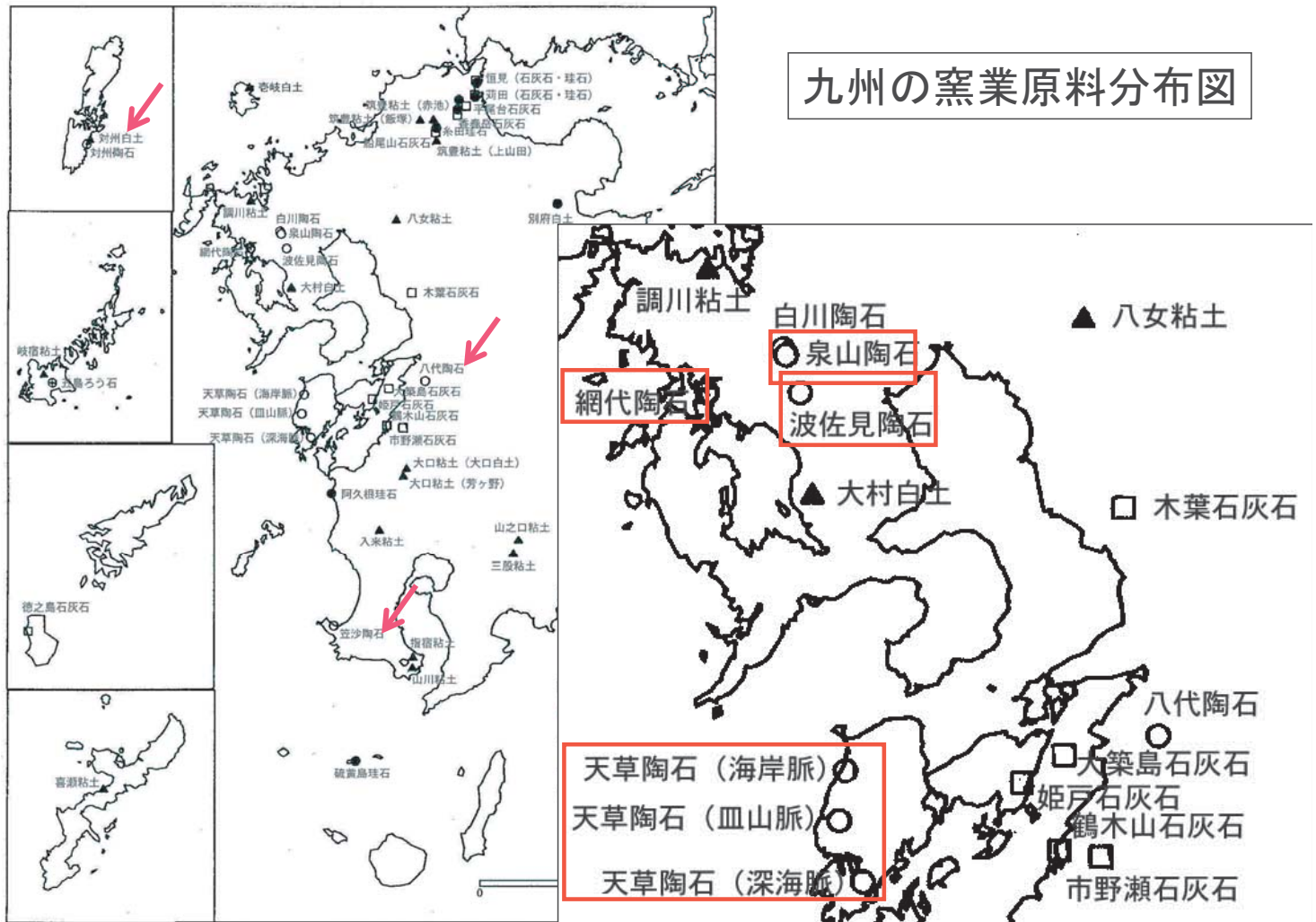
第29回GSJシンポジウム 地圏資源環境研究部門 研究成果報告会

平成30年12月6日

秋葉原ダイビル・コンベンションホール

【内容】

1. はじめに
2. 九州各地の陶石
 - ①網代陶石
 - ②三股(波佐見)陶石
 - ③泉山陶石
 - ④生成モデル
3. 天草陶石
 - ①地質学的課題(天草陶石の生成モデル)
 - ②持続的資源としての課題
4. 最近の研究紹介
 - ①乾式研磨法
 - ②土橋セリサイト



■「陶石」の定義

・「他の原料を混合することなく、精製のみで陶磁器が製造できる岩石」

・陶磁器の製造に必要な要件：

可塑性(成形機能)→粘土鉱物

耐火性(1200~1300℃)→石英、カオリン鉱物

・「陶石」の呼称はいつから？

「北村彌一郎窯業全集(昭和3年)」：天草石

「陶器大辞典(昭和10年)」：天草石、泉山石、花坂石

「窯業工学ハンドブック(昭和27年)」：天草陶石

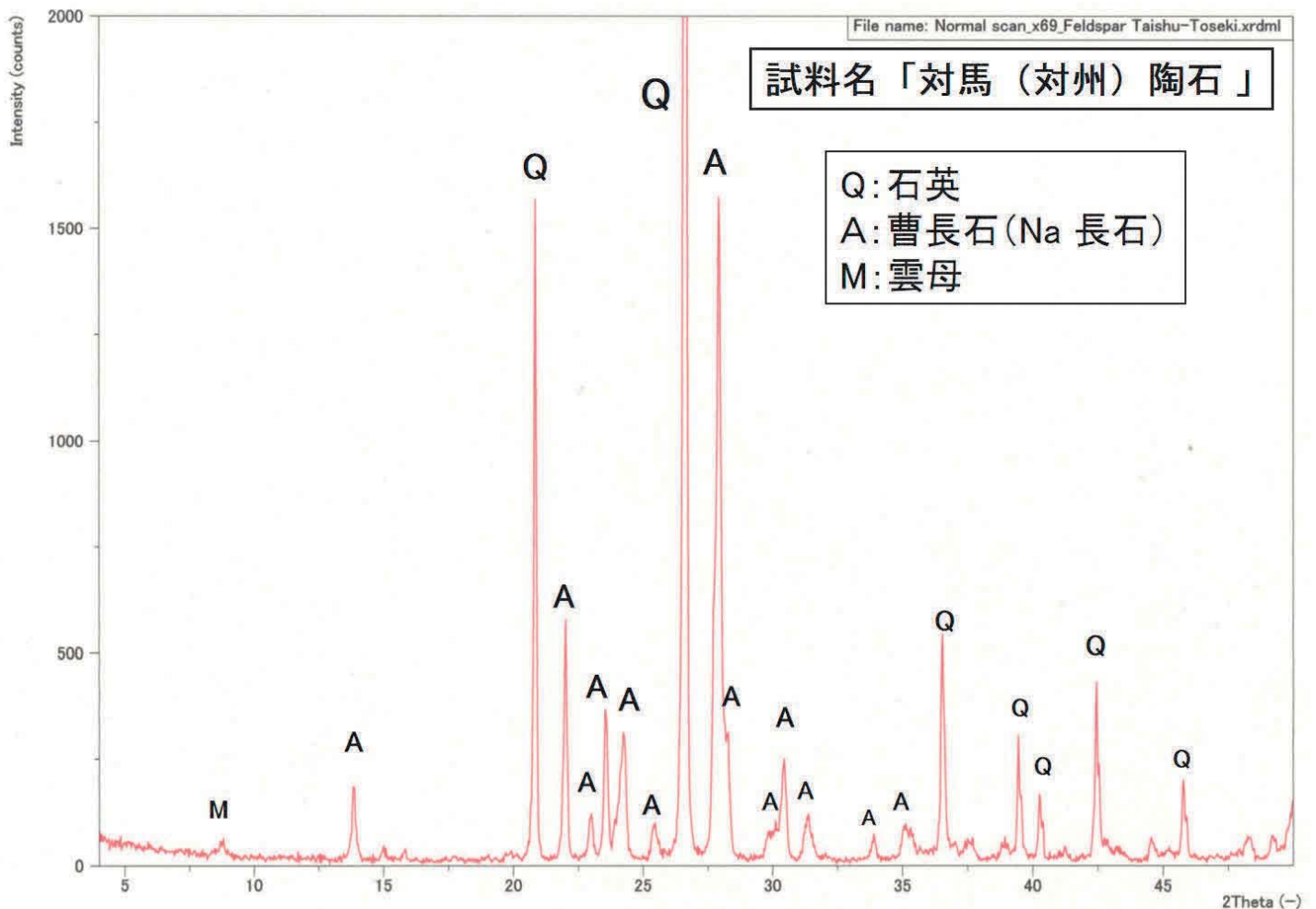
◆実際に「陶石」として採掘されている原料には、より幅広い種類の岩石が含まれている。

■ 対馬(対州)陶石

石英と曹長石で構成された、長石質原料。

粘土鉱物を含まないので可塑性はない。

→ 単独で陶磁器を作ることはできないが、長石の
代用原料として重要。



主要な窯業原料の化学分析値と耐火度

原料名		①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
		天草陶石				対州陶石	対州白土	五島ロウ石	
		特等	特等	セリサイト質	カオリン質	特級		堆積岩質	ダイアスポア
化学組成	SiO ₂	79.08	79.67	79.82	78.78	79.38	78.41	71.87	20.51
(%)	TiO ₂	0.01	0.02	0.01	0.04	0.11	0.14	0.98	2.11
	Al ₂ O ₃	14.81	14.24	13.73	15.34	12.43	13.92	21.99	64.86
	Fe ₂ O ₃	0.28	0.39	0.29	0.16	0.07	0.23	0.13	0.09
	CaO	0.03	0.05	0.04	0.06	0.37	0.45	0.04	0.02
	MgO	0.08	0.10	0.09	0.10	0.02	0.09	0.01	
	K ₂ O	2.62	2.98	3.72	0.05	0.15	0.74	0.07	0.04
	Na ₂ O	0.06	0.07	0.08	0.43	6.43	3.10	0.10	0.03
	IgLoss	2.68	2.34	1.86	4.57	0.40	2.47	4.30	11.58
	Total	99.65	99.86	99.64	99.53	99.36	99.55	99.49	99.24
耐火度	S K	27	26	26	29	8	17	31	37<
備考		皿山脈	海岸脈	皿山脈	深海脈				
文献		(1)	(1)	(1)	(1)	(2)	(2)	(2)	(2)

- 文献 (1) 研究情報公開データベース(陶石の鉱物・化学・熱的性状)
 (2) 研究情報公開データベース(国内窯業原料データベース)

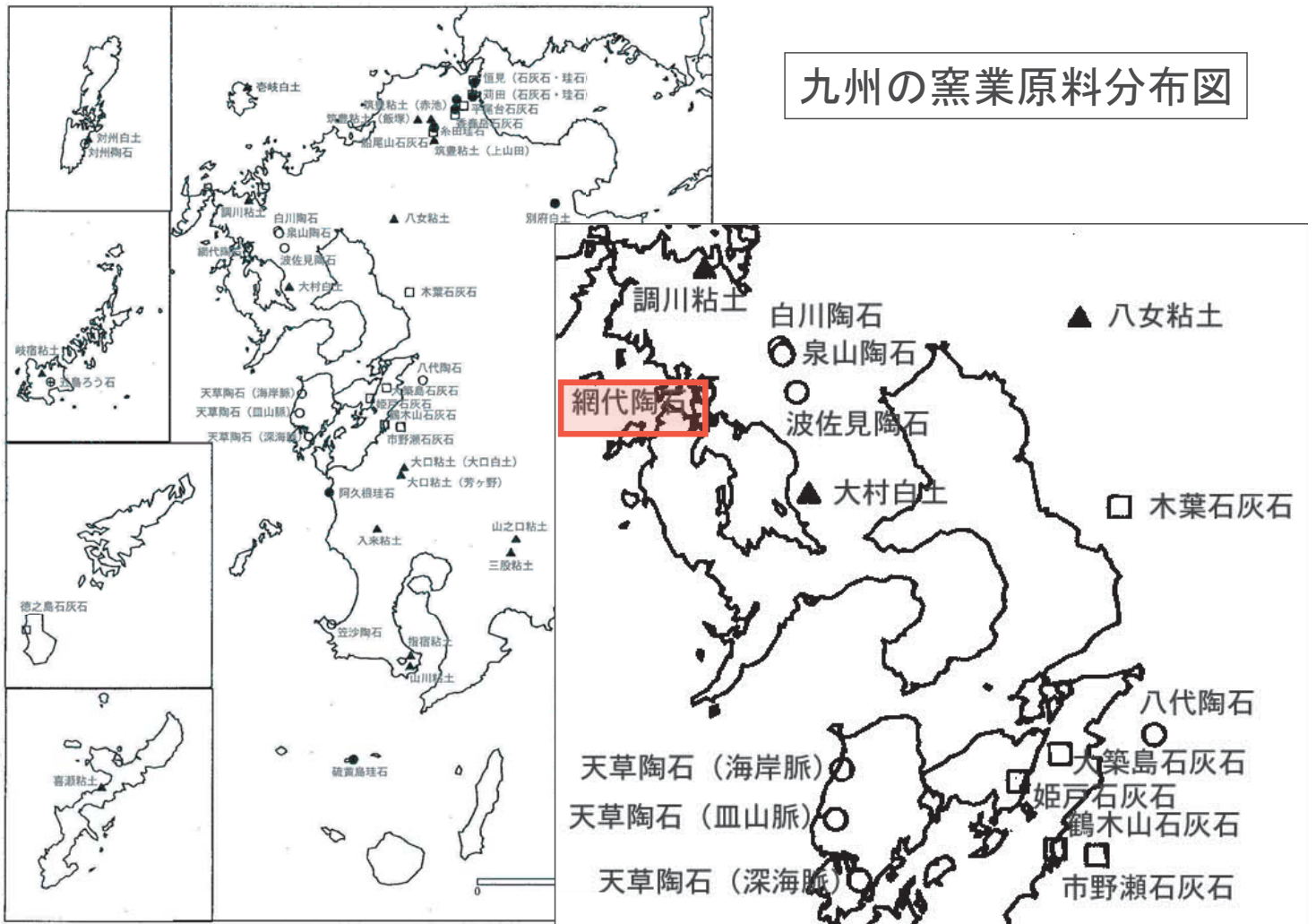
試料名	化学成分									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Ig. loss	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
上田陶石 伝兵衛木場 低火度陶石	76.9	15.0	0.88	0.01	0.22	0.09	0.08	3.28	3.25	
共立マテリアル 縞石(低火度)	76.1	15.5	0.88	0.03	0.06	0.07	1.97	3.01	2.30	
木山陶石 五層 四等(SK18)	77.0	14.9	0.83	0.02	0.05	0.06	1.97	2.90	2.17	

試料形態：粉末

試験方法：JIS-R2216：2005に準拠し蛍光X線分析装置にて測定した。

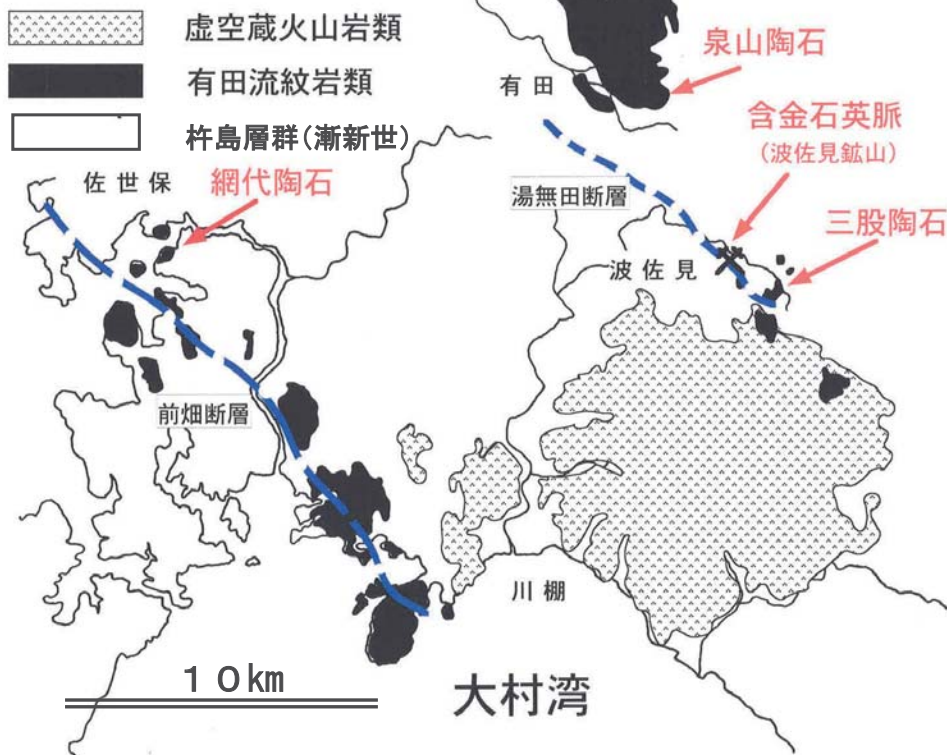
【内容】

1. はじめに
2. 九州各地の陶石
 - ① 網代陶石
 - ② 三股(波佐見)陶石
 - ③ 泉山陶石
 - ④ 生成モデル
3. 天草陶石
 - ① 地質学的課題(天草陶石の生成モデル)
 - ② 持続的資源としての課題
4. 最近の研究紹介
 - ① 乾式研磨法
 - ② 土橋セリサイト



地質概要図

(網代陶石、三股陶石、泉山陶石)



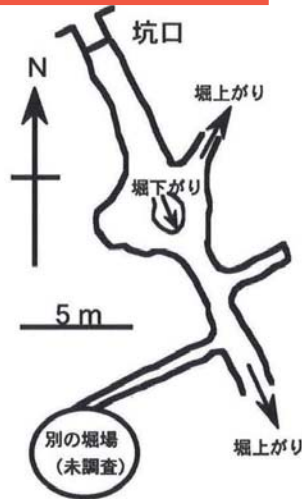
周辺の地形



堀上がり部分



網代陶石



陶石採掘跡



坑口の様子



坑道奥堀上がり



網代陶石の外観



硬質部分と陶石化部分
硬質部分「硬質岩」には黒雲母が認められる。(上部鉞体)

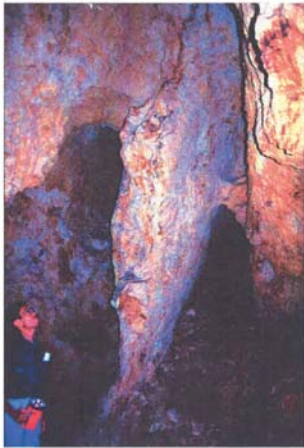


陶石化部分
流理構造が微かに残っている。(上部鉞体)

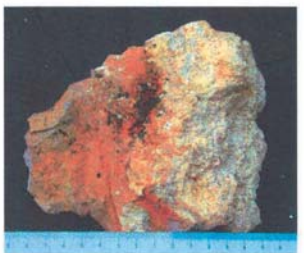


陶石化部分(縞石)
1~2mm幅の縞で構成されている。(下部鉞体)

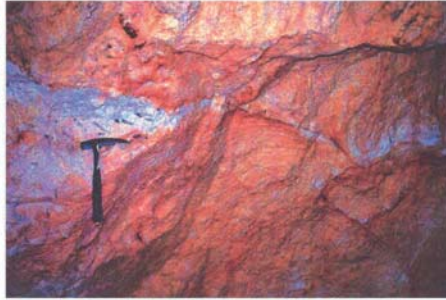
網代陶石の産状と構成鉱物



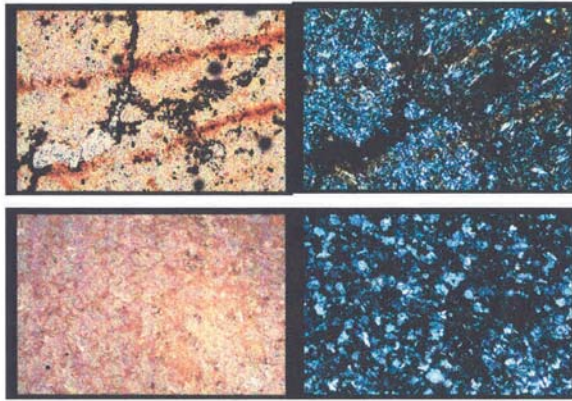
坑内の掘り跡
硬質部分が残る



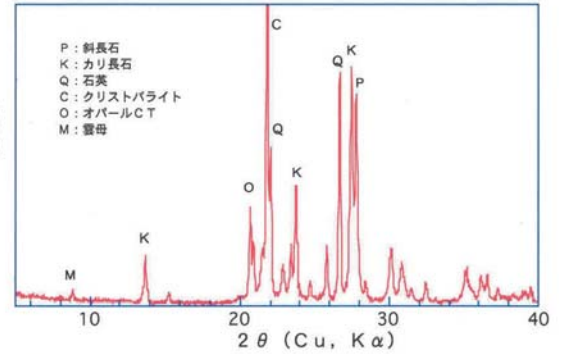
硬質部分と陶石化
(軟質)部分



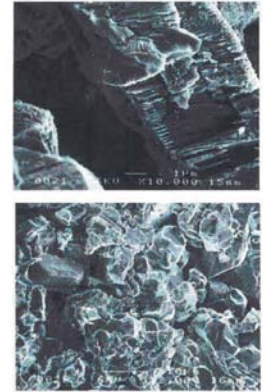
陶石化部分(縞石)
1~2mm幅の縞で構成。



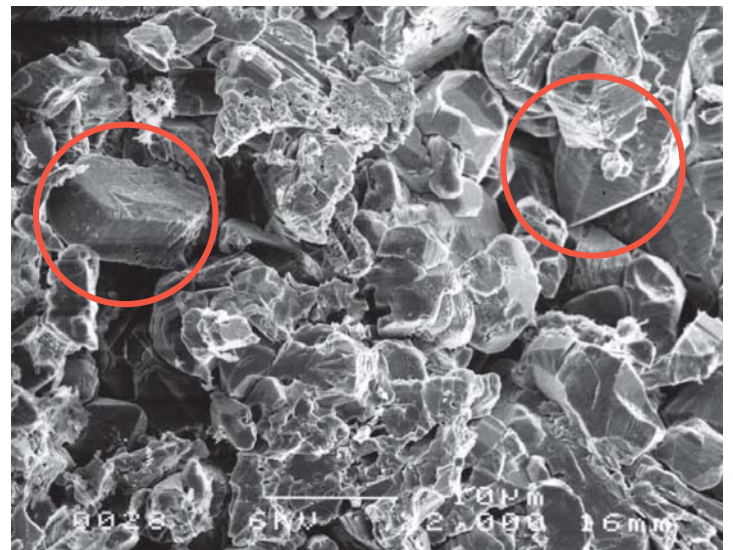
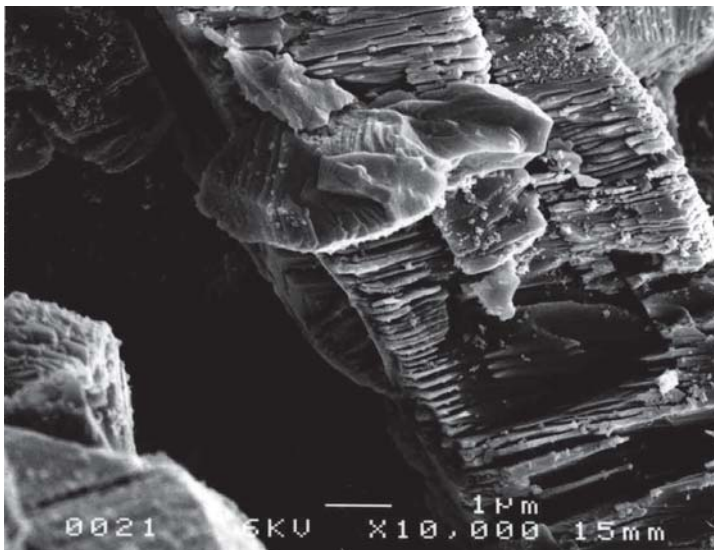
網代陶石の偏光顕微鏡写真
横の長さ: 1mm
陶石化部分(上)は、硬質部分(下)に比べて細粒
縞状組織と岩石組織は、調和的でない。



陶石部分(全岩)のXRDパターン



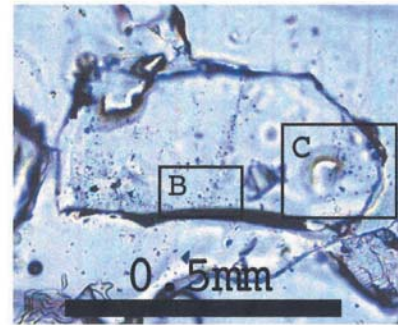
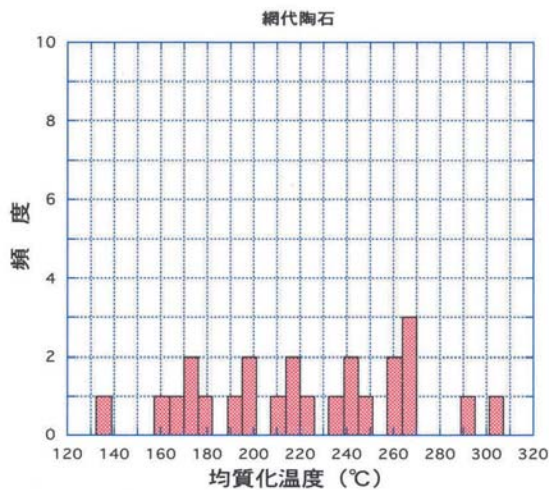
陶石化部分のSEM写真
空隙が多く長石は表面が溶蝕されている。
微細な石英・長石の自形結晶が認められる。



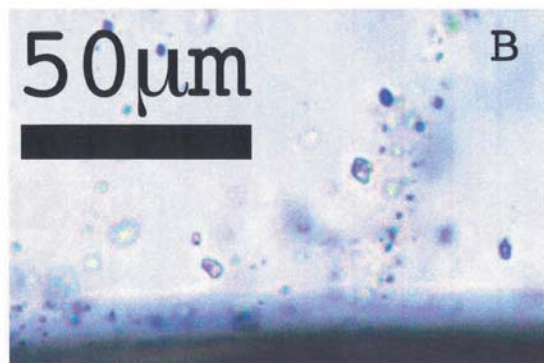
【陶石化部分のSEM写真】

空隙が多く、長石は表面が溶蝕されている。
微細な長石・石英の自形結晶が見られる

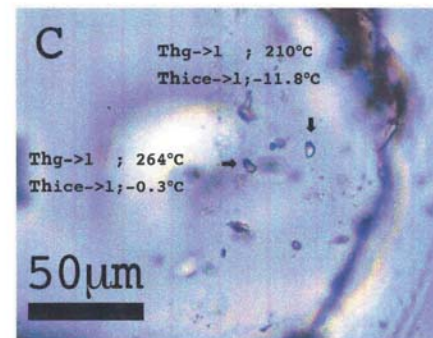
網代陶石中の流体包有物



包有物を含む石英粒



固相を含む包有物



近接する高・低塩濃度包有物

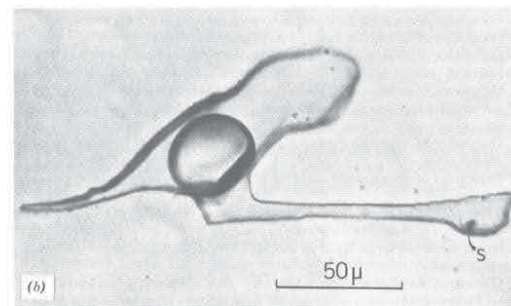
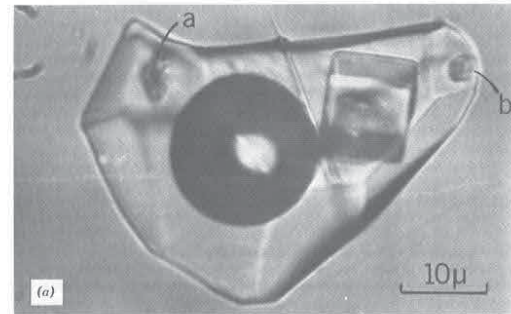
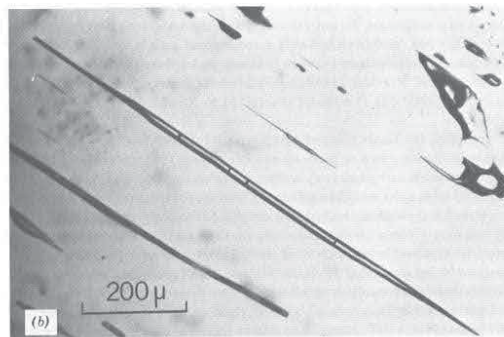
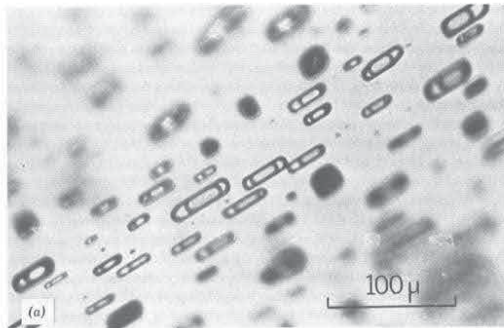
「流体包有物 (fluid inclusion)」

- ・流体包有物の形
- ・流体包有からわかること
- ・試料の作製、観察方法

1. 流体包有物の形

◆教科書に紹介されているさまざまな形と大きさの流体包有物

鉱物の結晶面に沿ったもの、鉱物の負結晶の形をしたもの(四角い固形物と共存)、直線的や不規則な形をした亀裂や穴に入り込んだものなどがある。



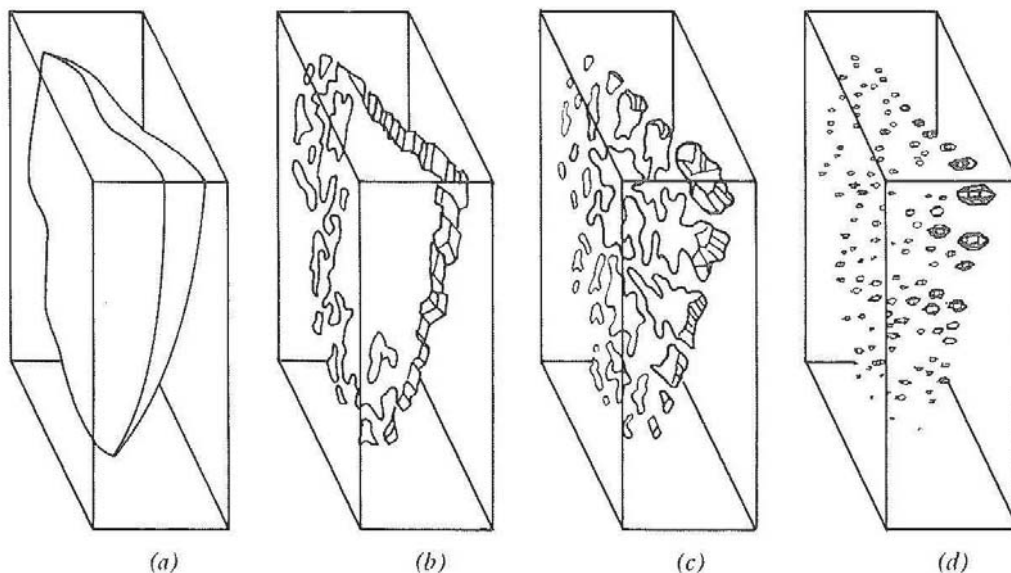
(Roedder, 1984)

1. 流体包有物の形

◆流体包有物の一般的なでき方(概念図)(Roedder, 1984)

- ①成長中の石英表面の凹部に液が取り込まれる(a) ②石英の結晶成長に伴って、凹部は樹脂状から負結晶に形が変化(b,c) ③石英の負結晶中に液が残存する(d)

→ では、気泡はどのようにとりこまれたのか？



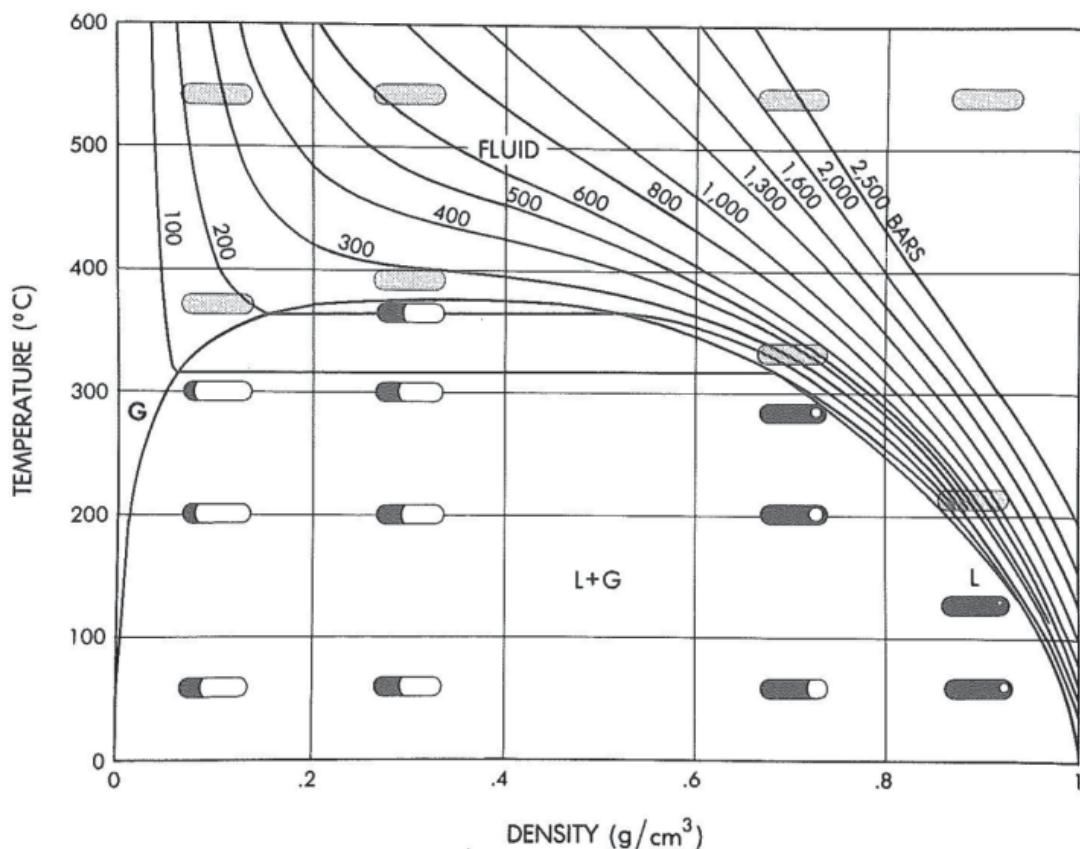
2. 流体包有物からわかること

◆ 流体包有物の気泡の生成機構に重要な情報がある

- (1) 水は374°C(臨界点:critical point)で「気液2相状態 (liquid+gas)」から、「1相流体(fluid)」に相変化する。
- (2) 液体は温度の上昇(低下)に伴って、容積(密度)が変化する。
- (3) 石英の負結晶は容積が一定である。

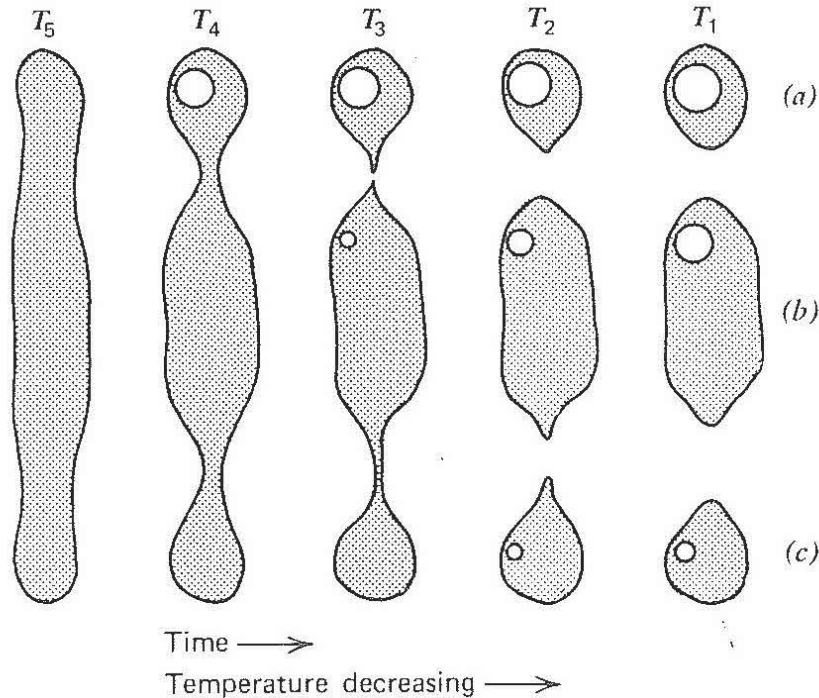
→ 一定容積中に取り込まれた水は、温度低下に伴って液相容積が減少し、減少量に見合う量の気相を生成する。

2. 流体包有物からわかること (Roedder, 1984)



2. 流体包有物からわかること

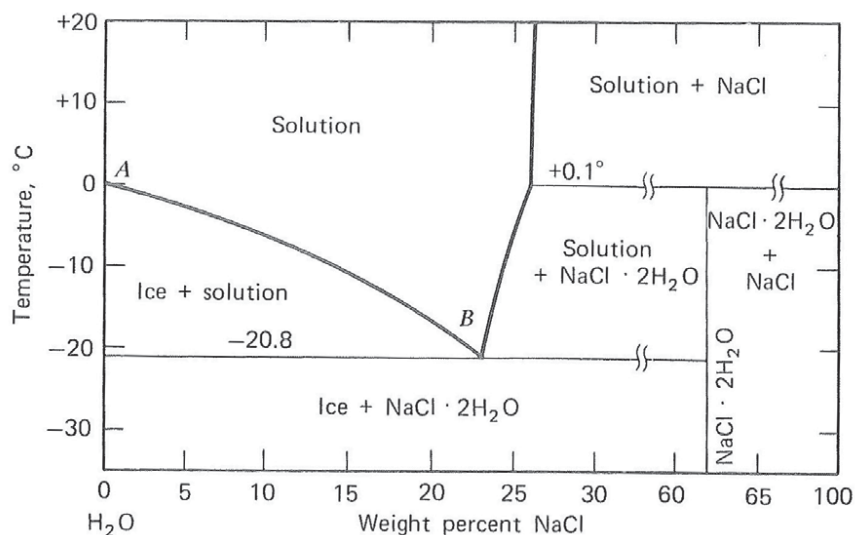
流体包有物中の液相と気相の容積比率は、その凹部が閉塞した時点での溶液の温度に比例する(Roedder, 1984)。



2. 流体包有物からわかること (Roedder, 1984)

・流体包有物が水溶液であれば、水の氷点降下を使って、水溶液の塩濃度を知ることができる。

- ① 試料を液体窒素で一旦凍らせて、徐々に温度を上昇させる。
- ② 流体包有物は氷になる→気泡の動きが停止する。
- ③ 温度の上昇→気泡が動き始める→この温度を氷点とする。



2. 流体包有物からわかること

均質化温度、塩濃度のほかに、

- ① 流体包有物の気泡中のガス成分
- ② 流体包有物の液体中のイオン成分
- ③ 流体包有物中の固体結晶(娘結晶: daughter mineral)の種類などの情報が得られる。

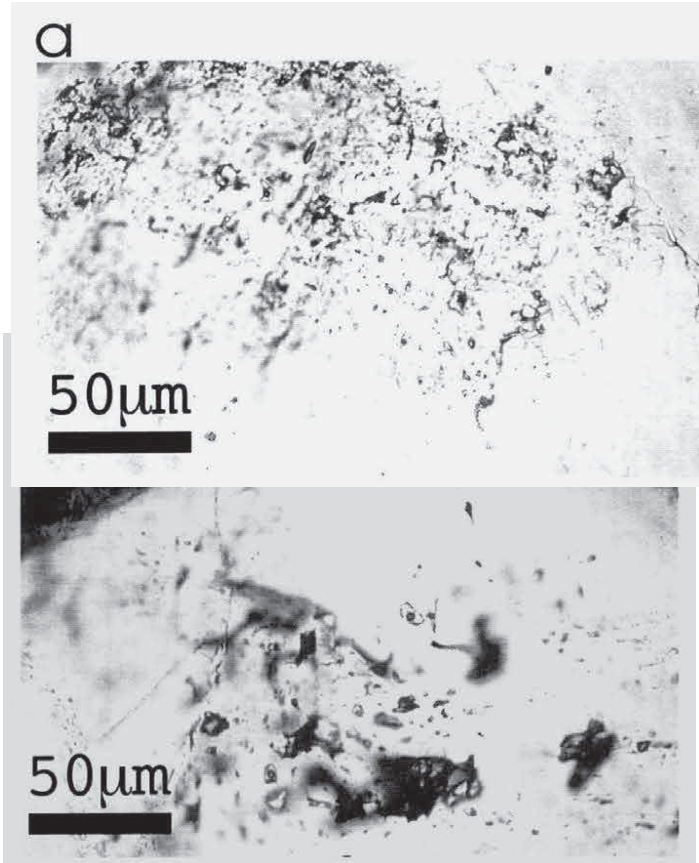
3. 試料の作製、観察方法

◆**両面研磨薄片**を作製することが理想

- ① 光の散乱が観察にとっては最も好ましくない。薄片の表面状態が光の散乱に大きく関係する。
- ② 薄片の厚さは、通常の検鏡用よりもやや厚めである。
- ③ 両面研磨するので、固定剤(接着剤)は有機溶媒や加熱で剥がすことができるものがよい。
- ④ 顕微鏡の対物レンズは、長焦点のものがよい。

3. 試料の作製、観察方法

波佐見町三股陶石中の流体包有物



3. 試料の作製、観察方法

流体包有物測定用の加熱(冷却)ステージ



3. 試料の作製、観察方法

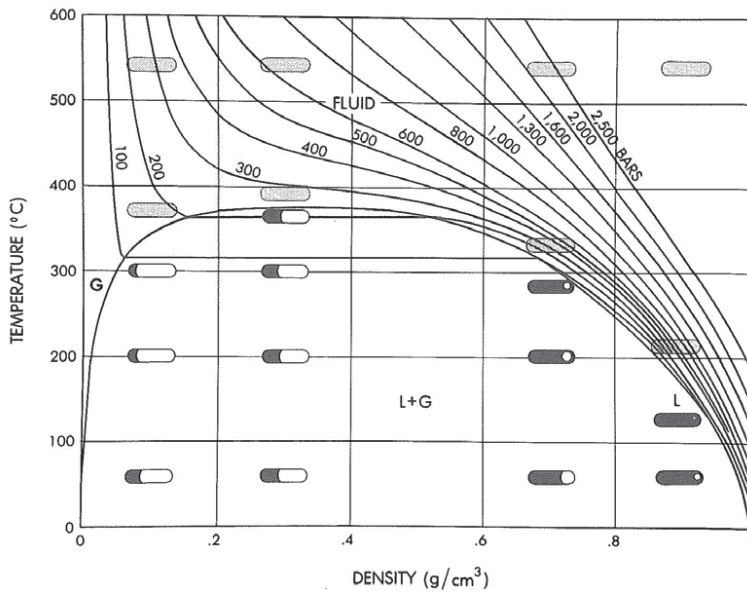
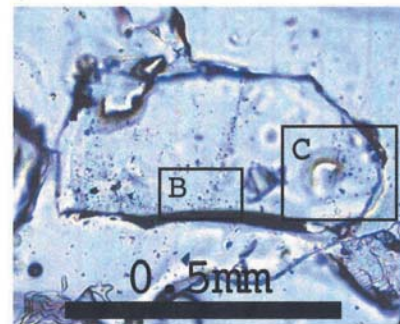
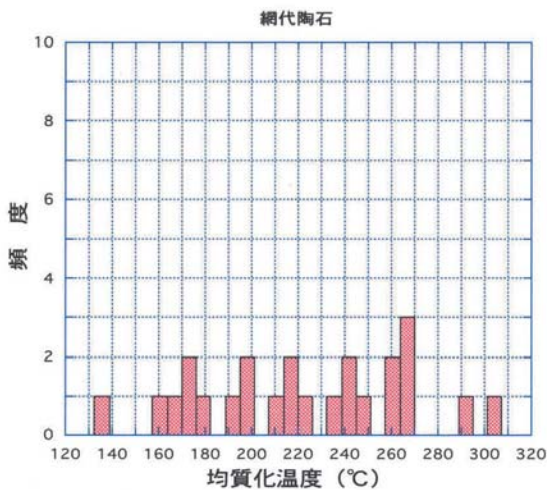


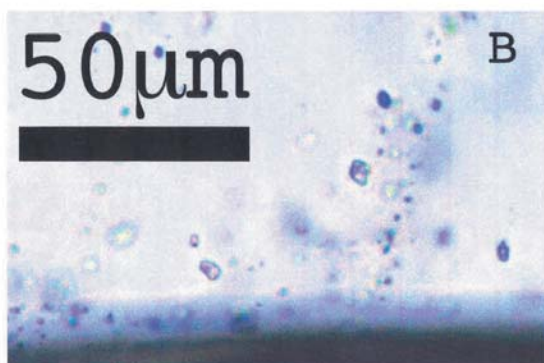
Figure 4-5. Temperature-density diagram for the system H₂O, plotted from the data of Kennedy (1950b) and Maier and Franck (1966). The homogenization behavior of four inclusions, all trapped at 540°C (but at different pressures), is indicated. Liquid - black; gas - colorless; fluid - gray. The inclusions having density 0.9 and 0.7 homogenize in the liquid phase (L); that having density ~0.3 homogenizes at the critical point; that having density 0.1 homogenizes in the gas phase (G). Modified from Roedder (1972).



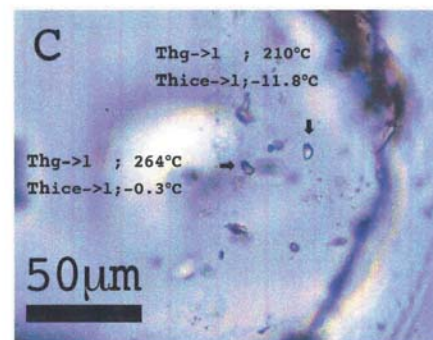
網代陶石中の流体包有物



包有物を含む石英粒



固相を含む包有物



近接する高・低塩濃度包有物

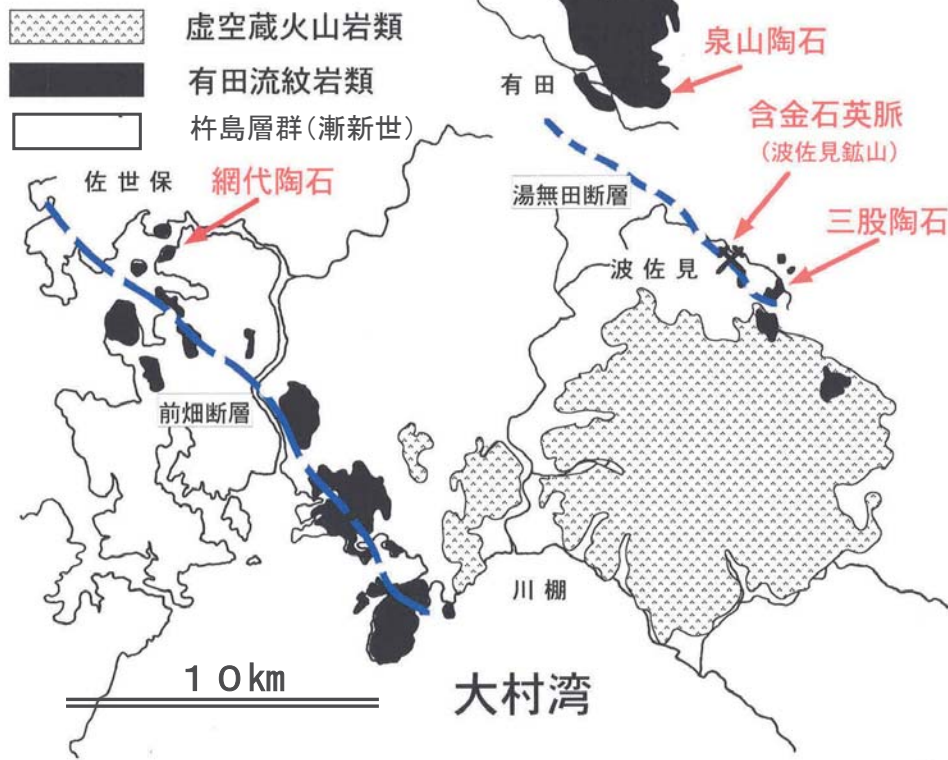
【内容】

- 1. はじめに
- 2. 九州各地の陶石
 - ① 網代陶石
 - ② 三股(波佐見)陶石
 - ③ 泉山陶石
 - ④ 生成モデル
- 3. 天草陶石
 - ① 地質学的課題(天草陶石の生成モデル)
 - ② 持続的資源としての課題
- 4. 最近の研究紹介
 - ① 乾式研磨法
 - ② 土橋セリサイト



地質概要図

(網代陶石、三股陶石、泉山陶石)



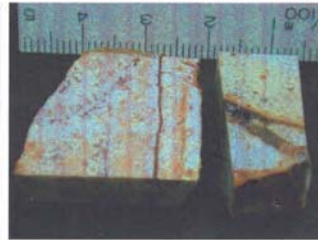
三股つよ陶石の産状と構成鉱物



露天採掘跡の現状



C陶石 切断面
自形の黄鉄鉱を認める



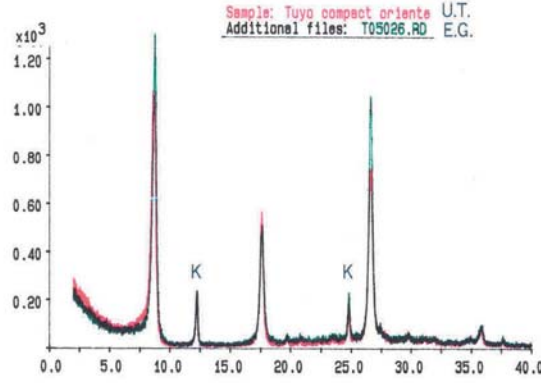
P陶石 切断面
褐色に着色され、孔を多く含む



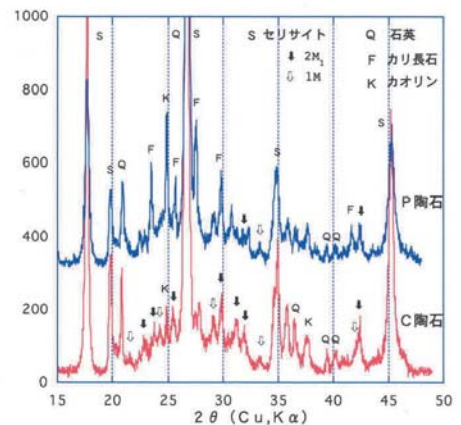
石英脈 切断面
角れき化した陶石を膠結(下左)



C陶石(上)と
P陶石(下:縞石)



セリサイトの定方位X線回折パターン
緑: エチレングリコール処理
K: カオリナイト



セリサイトの不定方位X線回折パターン
ポリタイプの特徴線 ↓: 2M1, ↓↓: 1M

砥石川床の石英脈 (脈幅 : 10~20cm)

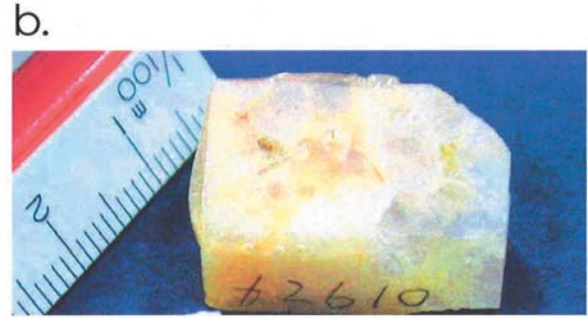
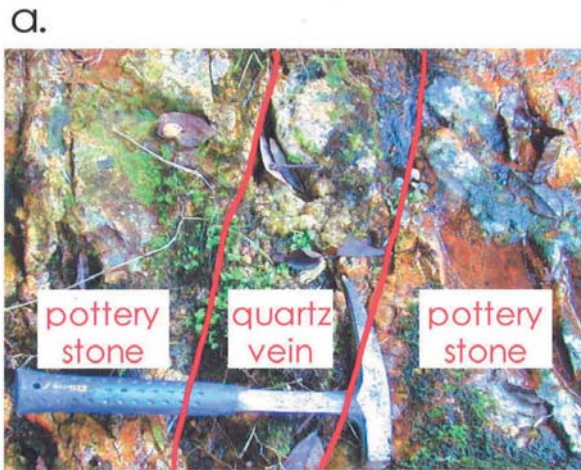


Fig. 12 a: Photograph showing the quartz vein traversing pottery stone ores, Mitsunomata. b: Quartz crystal from the vein above, showing the prismatic euhedral shape.

三股 : 陶石中の流体包有物 (均質化温度)



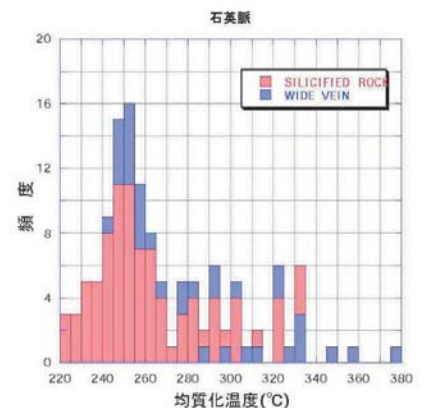
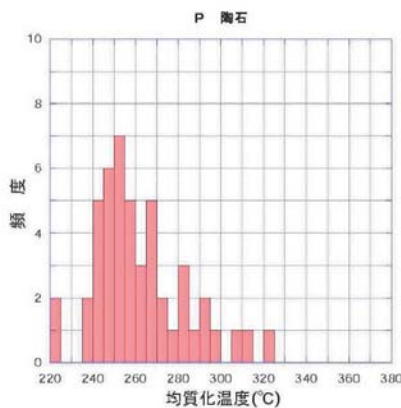
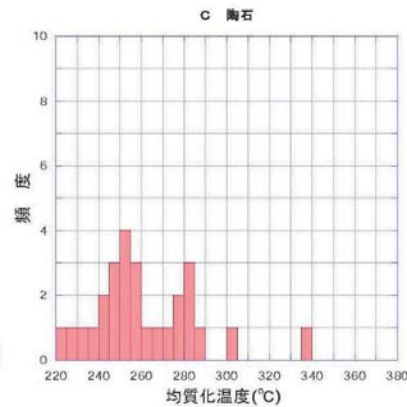
横の長さ : 1mm

陶石中の石英細脈 (偏光顕微鏡写真)

着色された脈を切る透明な脈
このような細脈中の包有物を測定



陶石中の流体包有物 (ビデオ像)



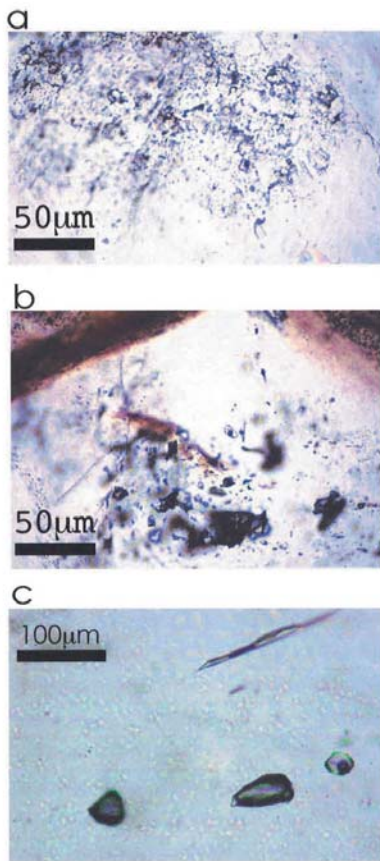


Fig. 19 Photomicrographs of fluid inclusions in a single quartz grain. a: core part. b: rim part. c: vapor-rich inclusions coexisting with liquid-rich inclusion.

石英脈の流体包有物 (コア→リム→温度上昇(沸騰?))

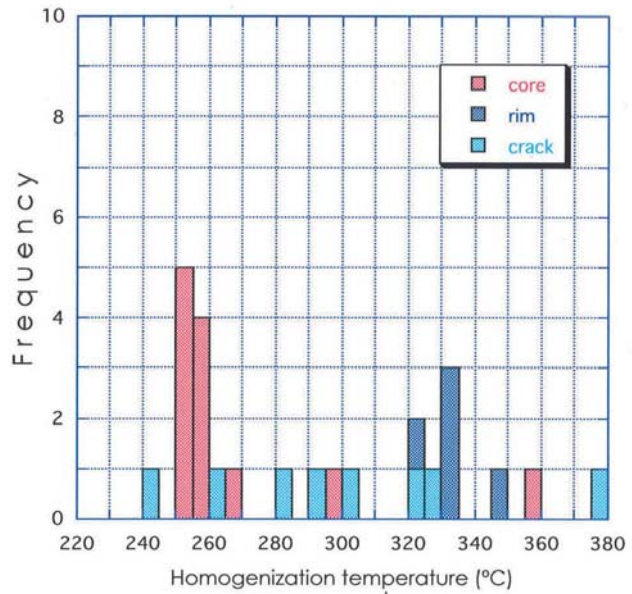


Fig. 20 Histogram of the homogenization temperatures of fluid inclusions hosted in a quartz vein (QV).

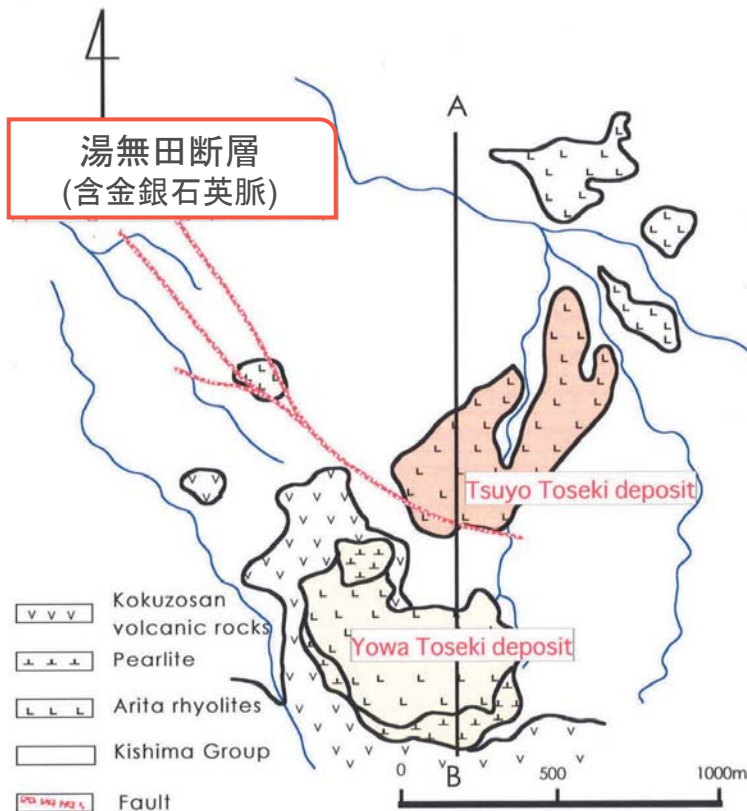
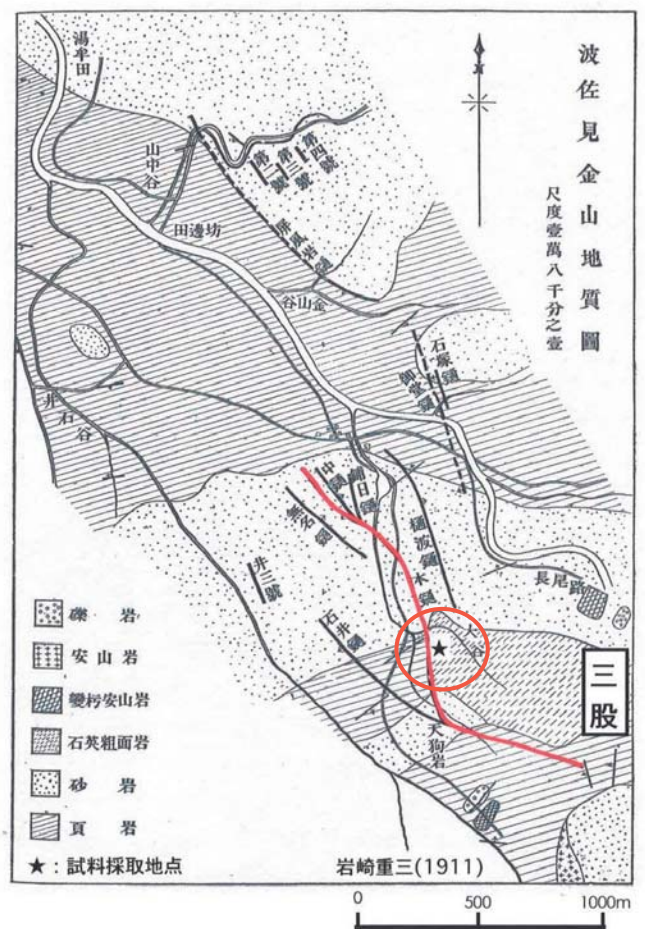
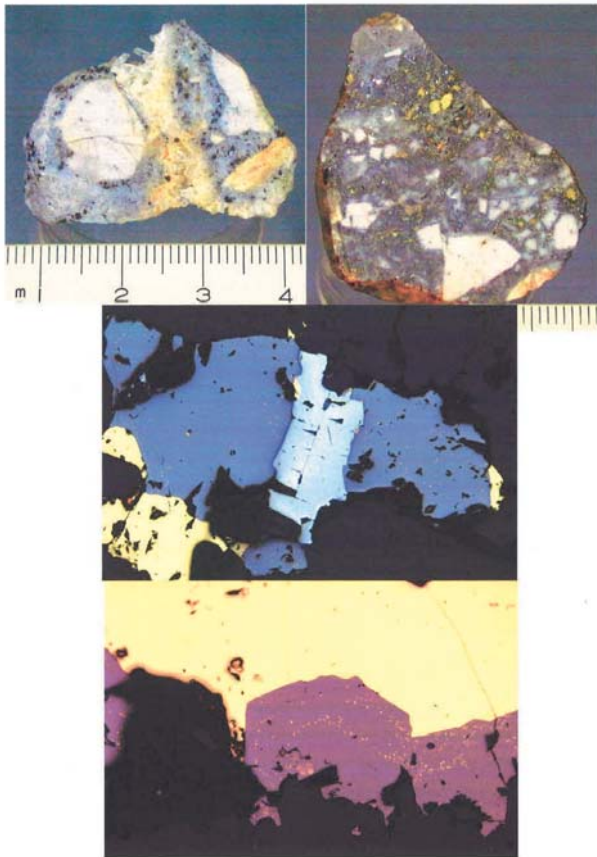


Fig. 10 Geologic map of the Mitsunomata pottery stone deposits (after Harada and Kiyoshima, 1972)



岩崎重三(1911)



金銀脈中の流体包有物 (銀石銀物と共生する石英中)

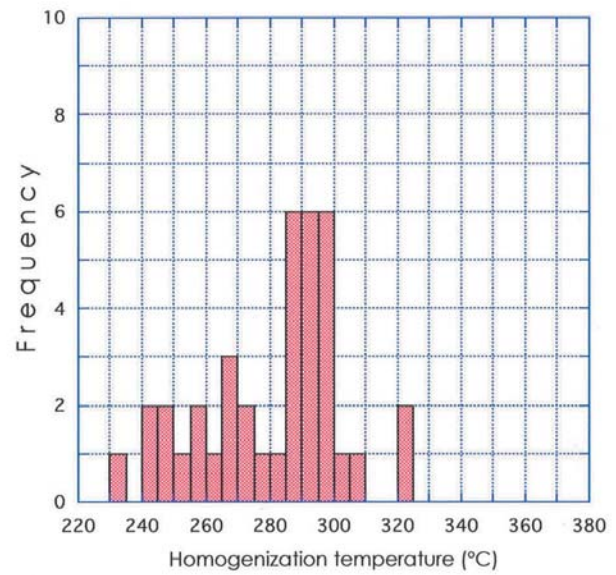
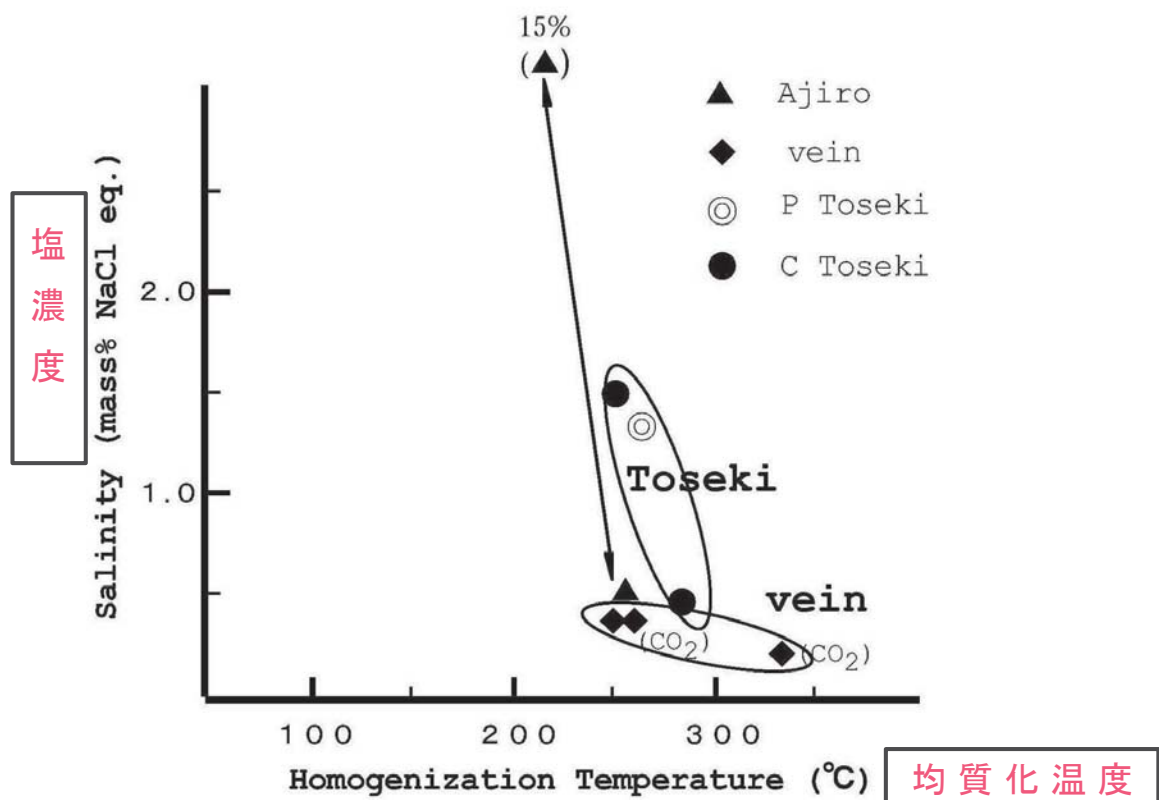


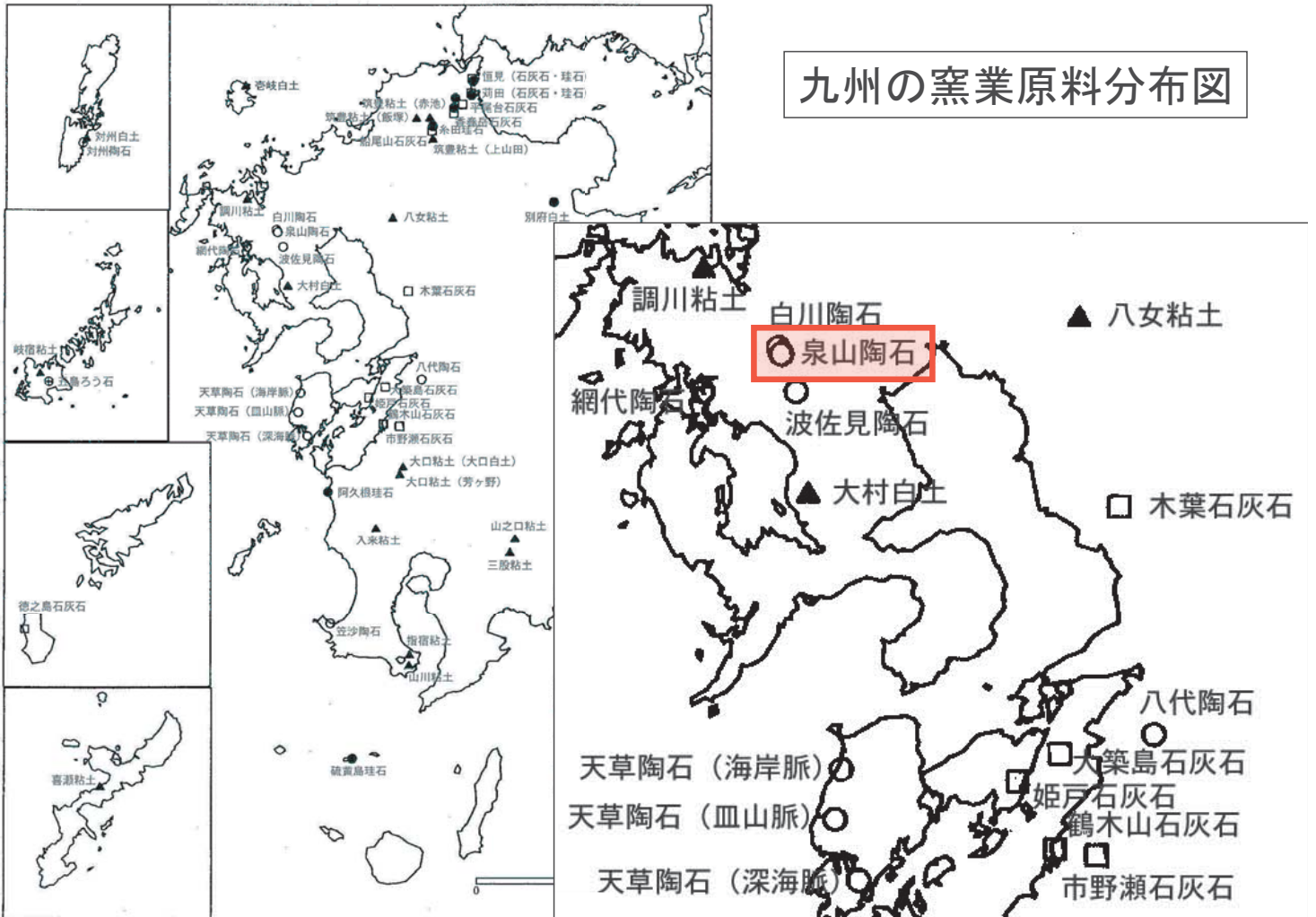
Fig. Histogram of homogenization temperatures of fluid inclusions hosted in quartz, Hasami gold-silver ore deposit.

均質化温度—塩濃度図 (まとめ)



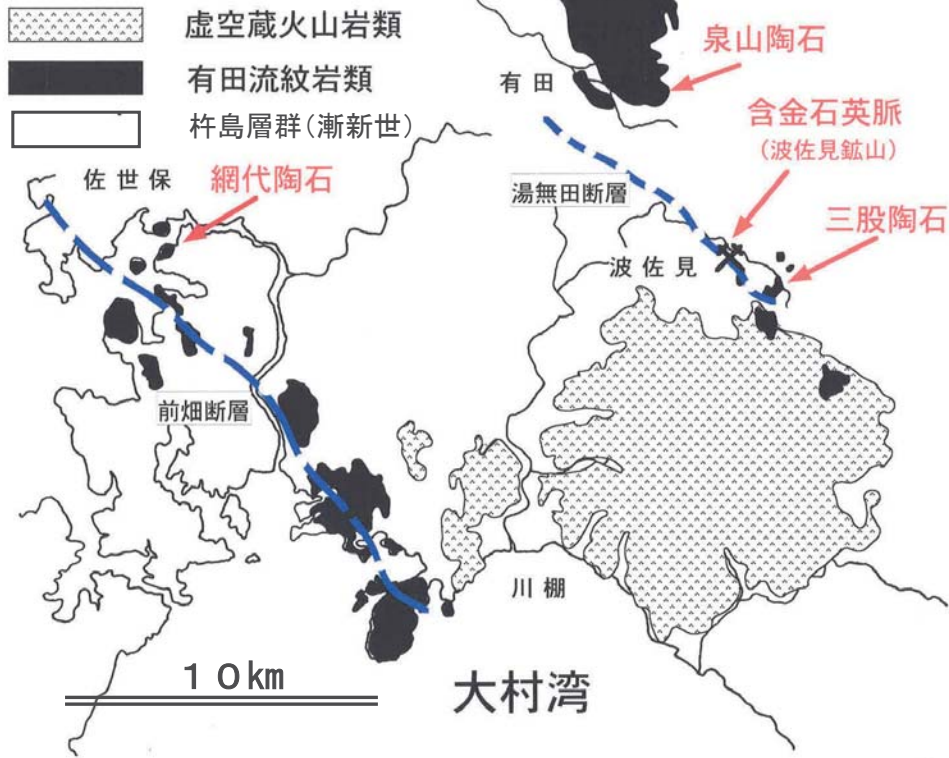
【内容】

- 1. はじめに
- 2. 九州各地の陶石
 - ① 網代陶石
 - ② 三股(波佐見)陶石
 - ③ 泉山陶石
 - ④ 生成モデル
- 3. 天草陶石
 - ① 地質学的課題(天草陶石の生成モデル)
 - ② 持続的資源としての課題
- 4. 最近の研究紹介
 - ① 乾式研磨法
 - ② 土橋セリサイト



地質概要図

(網代陶石、三股陶石、泉山陶石)

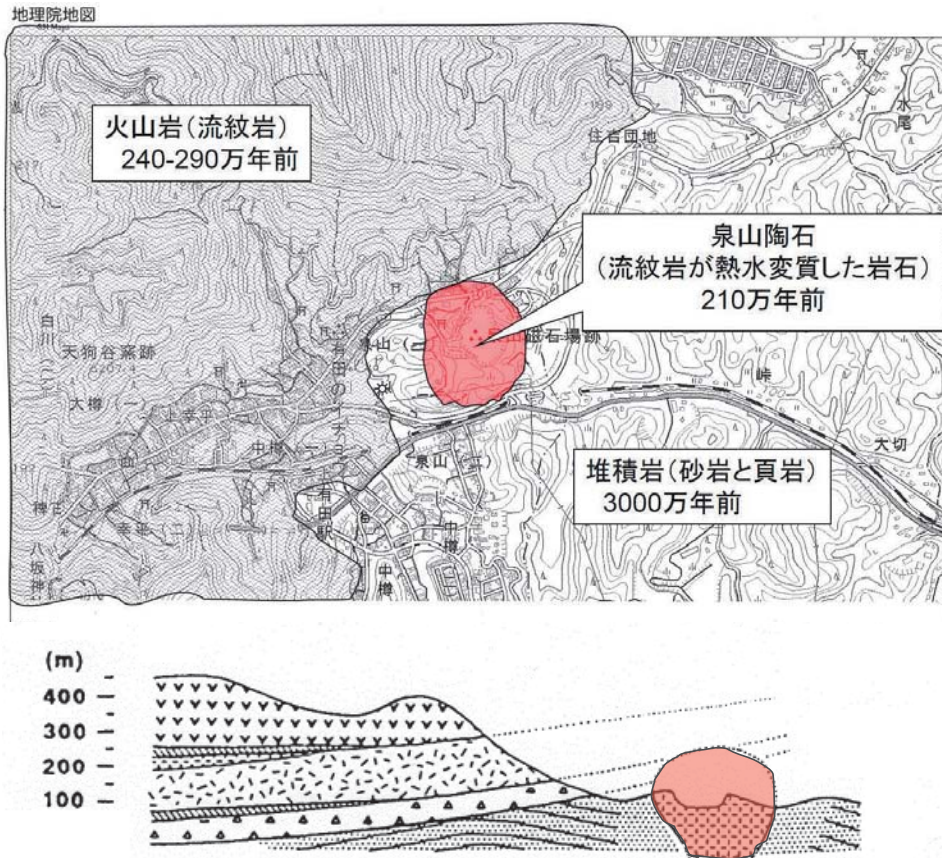


泉山陶石採石所(「泉山磁石場」)



泉山周辺の地質概要

(濱崎(1994) 火山, 39)



流紋岩浅所貫入岩体の内部構造と貫入過程

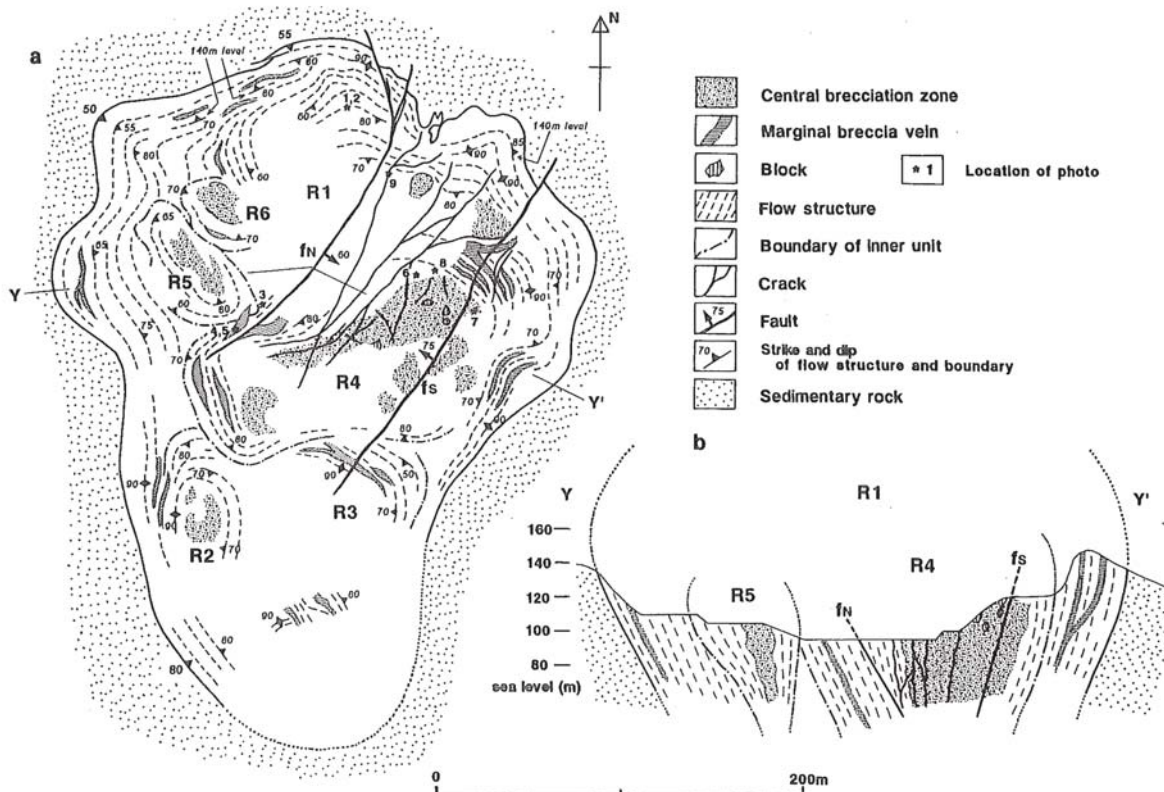
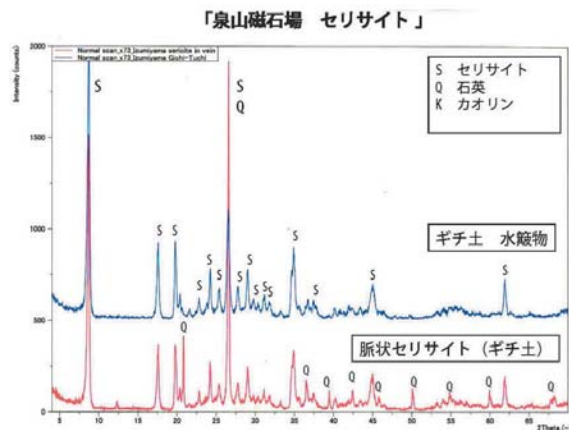
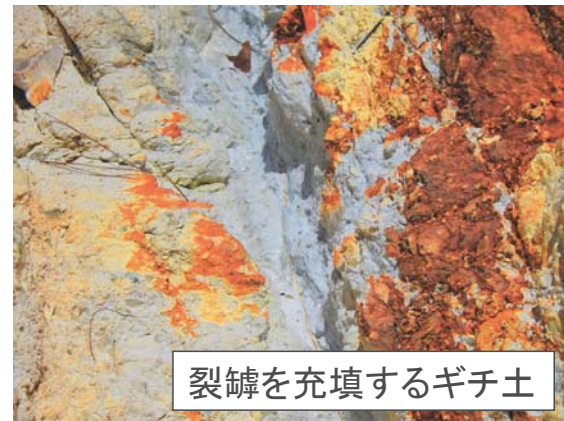
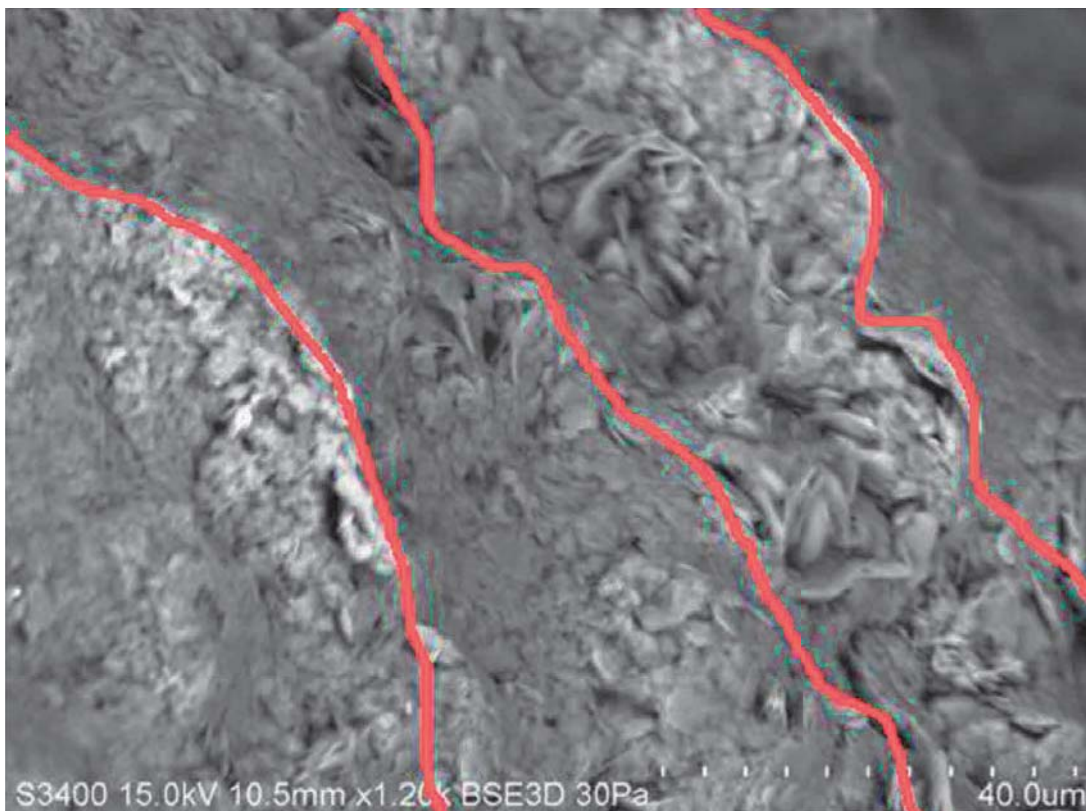


Fig. 3. a) Internal structure of rhyolite intrusions which host the Izumiyama porcelain stone deposit. b) Cross-section of the intrusion along the line Y-Y'.

【試料(ギチ土)の産状と鉱物組成】



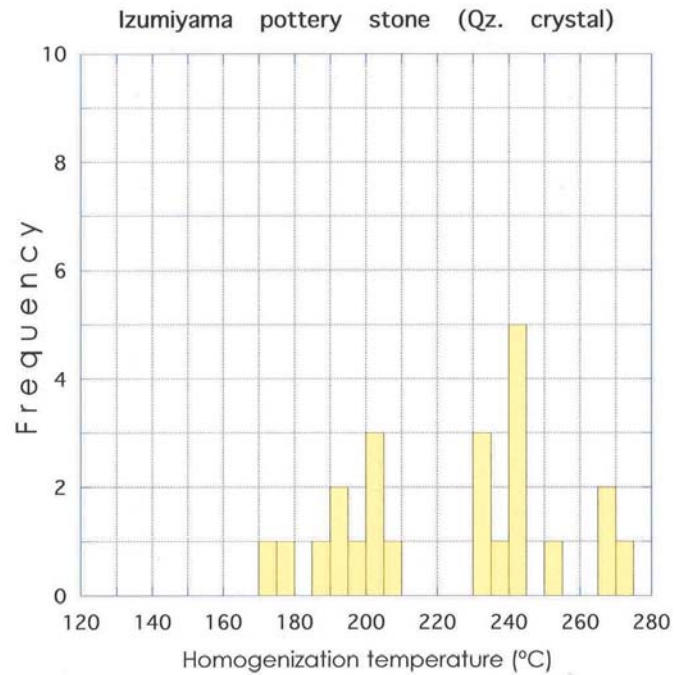
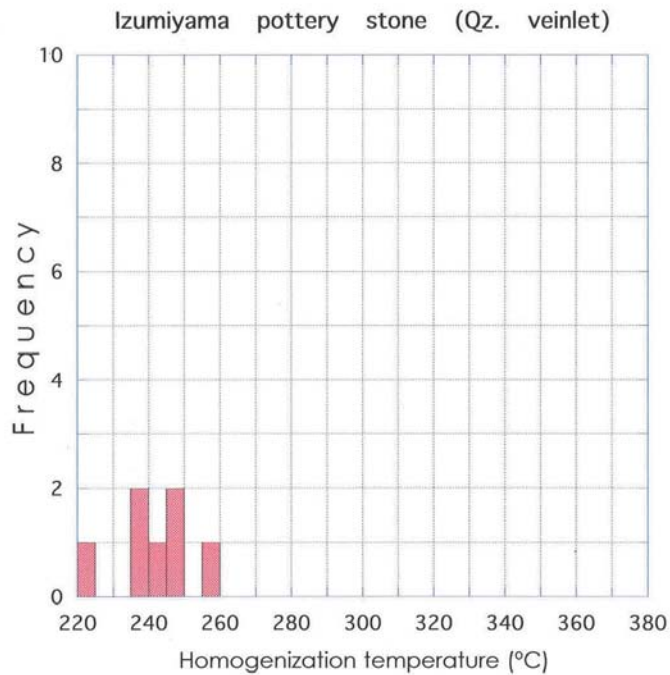
セリサイト (ギチ土)の電子顕微鏡(SEM) 写真



泉山陶石 石英の均質化温度

脈状石英

水晶



【内容】

1. はじめに
2. 九州各地の陶石
 - ① 網代陶石
 - ② 三股(波佐見)陶石
 - ③ 泉山陶石
 - ④ 生成モデル
3. 天草陶石
 - ① 地質学的課題(天草陶石の生成モデル)
 - ② 持続的資源としての課題
4. 最近の研究紹介
 - ① 乾式研磨法
 - ② 土橋セリサイト

流体包有物の比較(均質化温度と塩濃度)

Comparison of homogenization temperature and salinity between pottery stone deposits, present-day geothermal area and some ore deposits

均質化温度	塩濃度	
Locality /ore deposits	Homogenization temperature(°C)	Salinity Remarks (wt% NaCl eq.)
陶石		
Ajiro	150-300	0.5-15 two phase
Mitsunomata	220-340	0.5-1.5 C- and P-Toseki
	240-380	0.2-0.4 quartz vein 'QV'
地熱地帯		
Geysers, USA	200-350	0.5-2.2 Roedder, 1984
Broadlands, New Zealand	185-295	0.5-1.4 ditto
鉱床地帯		
greisen (グライゼン変質)	300-400	-30 ditto
porphyry copper (斑岩銅鉱床)	300<	30< ditto

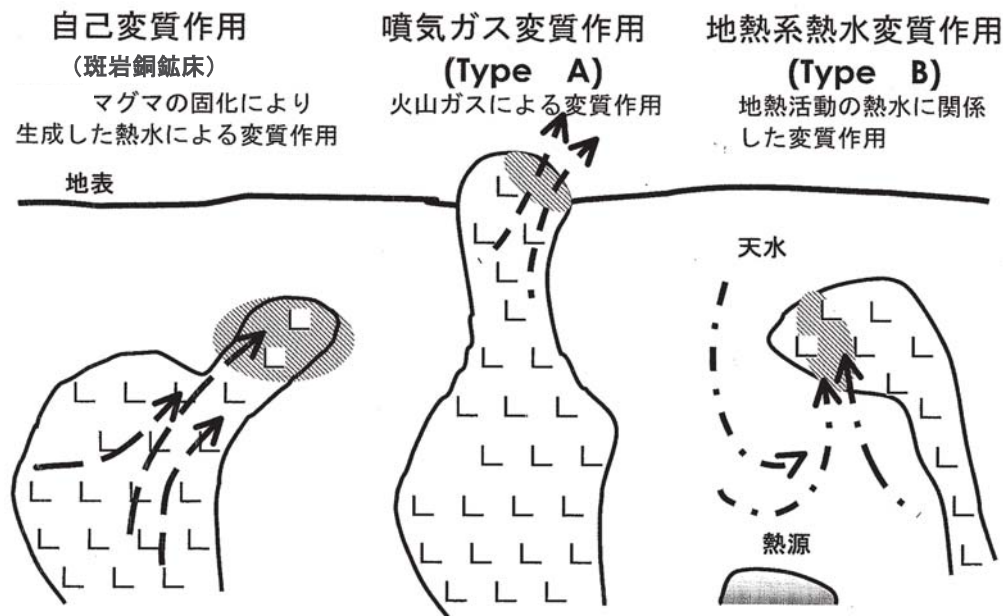
陶石化変質タイプの比較

タイプA

タイプB

珪酸鉱物	クリスタライト, ホールCT	石英
長石	アルカリ長石 (Na, K)	アルカリ長石 (K)
粘土鉱物		セリサイト, カオリナイト
流体包有物	固相包有物 高/低塩濃度	気・液二相包有物 低塩濃度 二酸化炭素
生成環境	熱水に乏しい環境 火山ガスの噴気地帯	地熱活動に関係 一般的熱水変質作用
例	網代陶石, 三股よわ陶石	三股つよ陶石

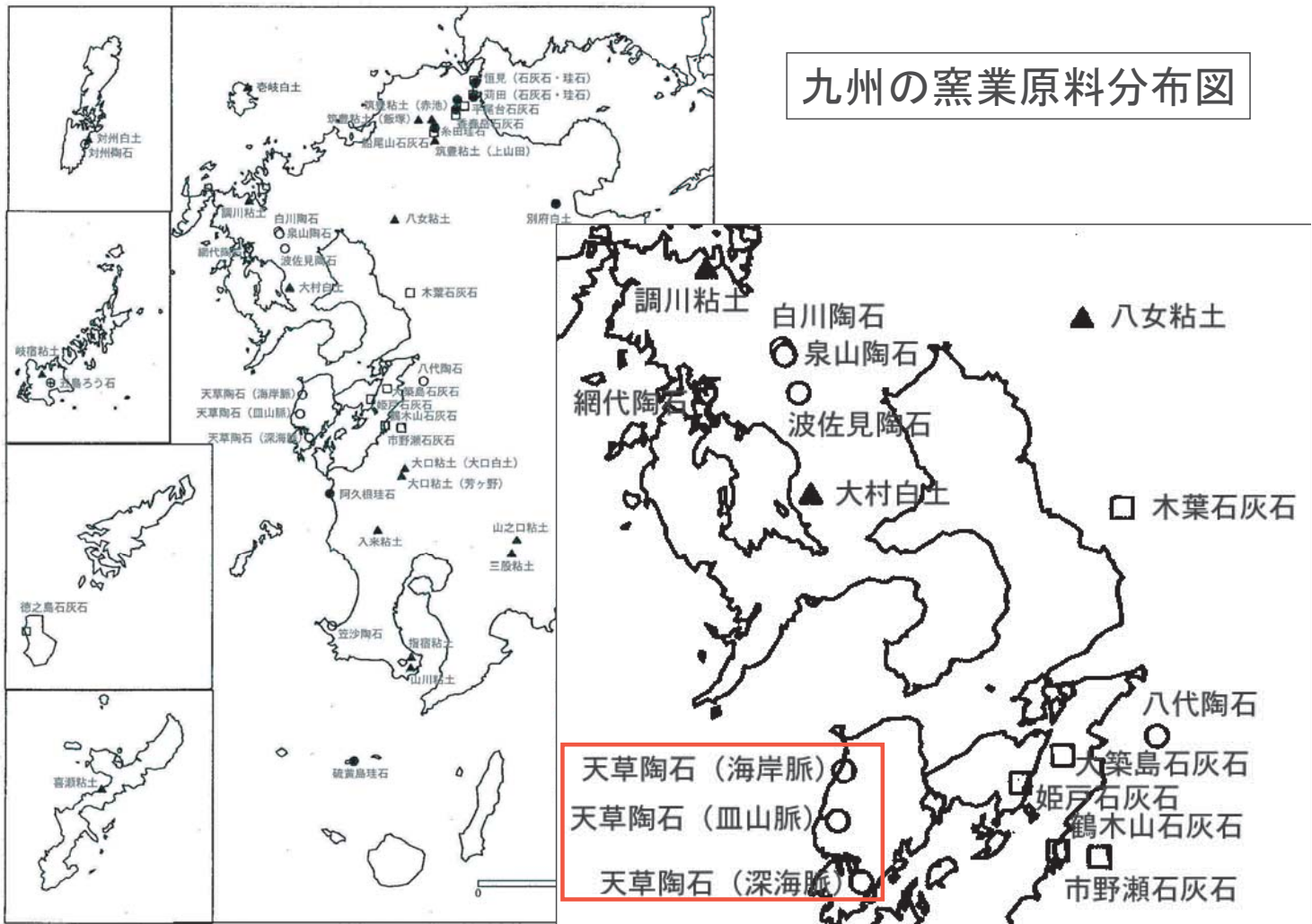
「陶石」化のモデル



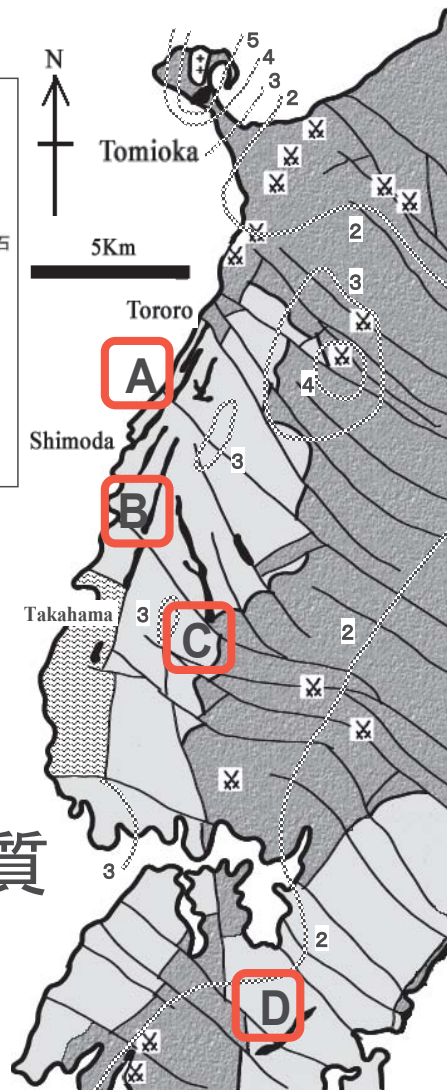
【内容】

1. はじめに
2. 九州各地の陶石
 - ① 網代陶石
 - ② 三股(波佐見)陶石
 - ③ 泉山陶石
 - ④ 生成モデル
3. 天草陶石
 - ① 地質学的課題(天草陶石の生成モデル)
 - ② 持続的資源としての課題
4. 最近の研究紹介
 - ① 乾式研磨法
 - ② 土橋セリサイト

九州の窯業原料分布図



天草下島
北西部の地質



- 古第三系 堆積岩
(弥勒層群、本渡層群)
- 白亜系 堆積岩
(姫浦層群)
- 変成岩
(天草-高浜変成岩)
- 3
4 ビトリニット反射率
および等反射率線
- ✕ 旧炭鋳
- A** 海岸脈
- B** 村山脈
- C** 皿山脈
- D** 深海脈



■天草陶石の産状

- ・脈状、岩床状
- ・幅: 数m~20m
- ・延長: 最大数km

■天草陶石の構成鉱物

- ・石英、カオリナイト、雲母族粘土鉱物(セリサイト)、曹長石、方解石、菱鉄鉱、トスダイト、レクトライト、スメクタイト、電気石

■天草陶石の種類

- ・特等石
- ・1~4等石
- ・縞石(4等石、低火度陶石)
- ・変色石

～天草陶石(品位別)～

(資料提供:熊本県産業技術センター)



特等石

1等石

2等石

3等石

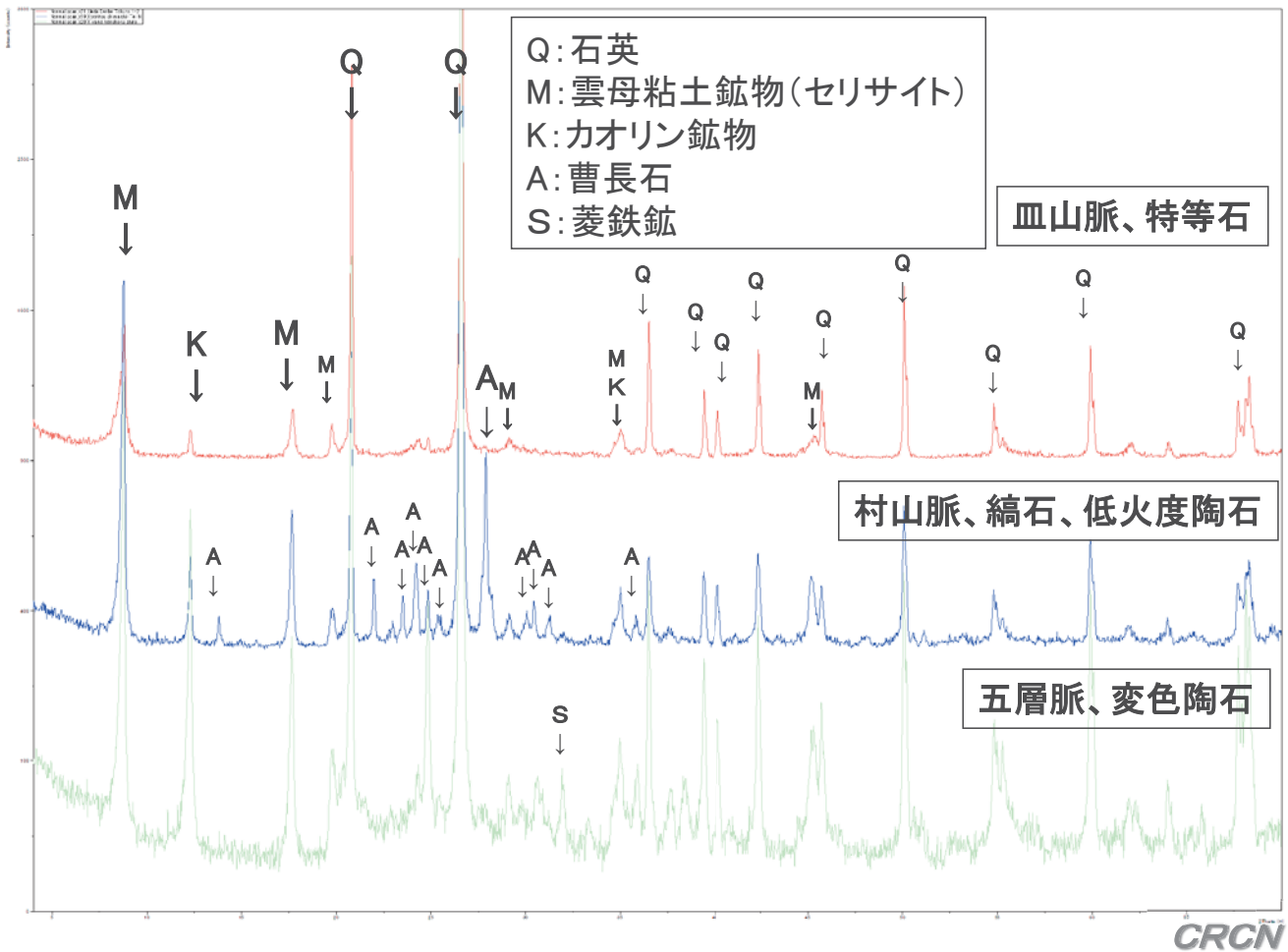


4等石

変色陶石

低火度石

脱鉄原料



皿山脈、特等石

村山脈、縞石、低火度陶石

五層脈、変色陶石

北



皿山脈 伝兵衛木場

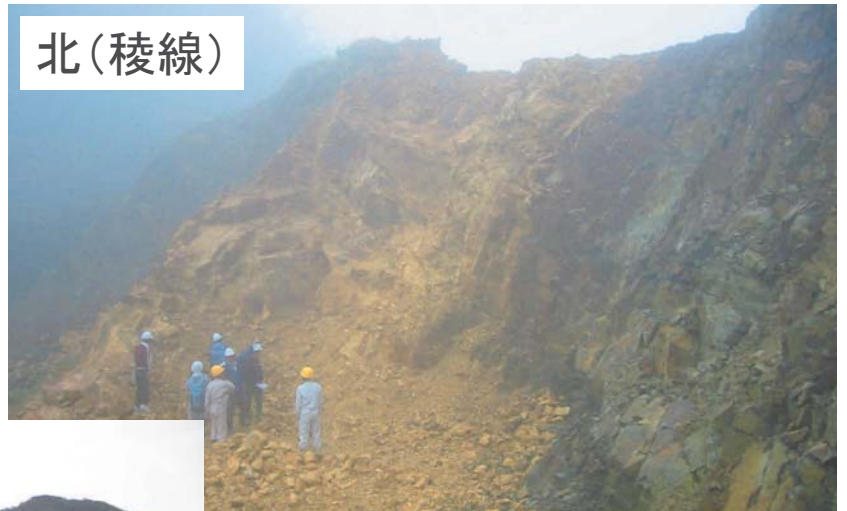


南

CRCN

村山脈 共立マテリアル

北(稜線)



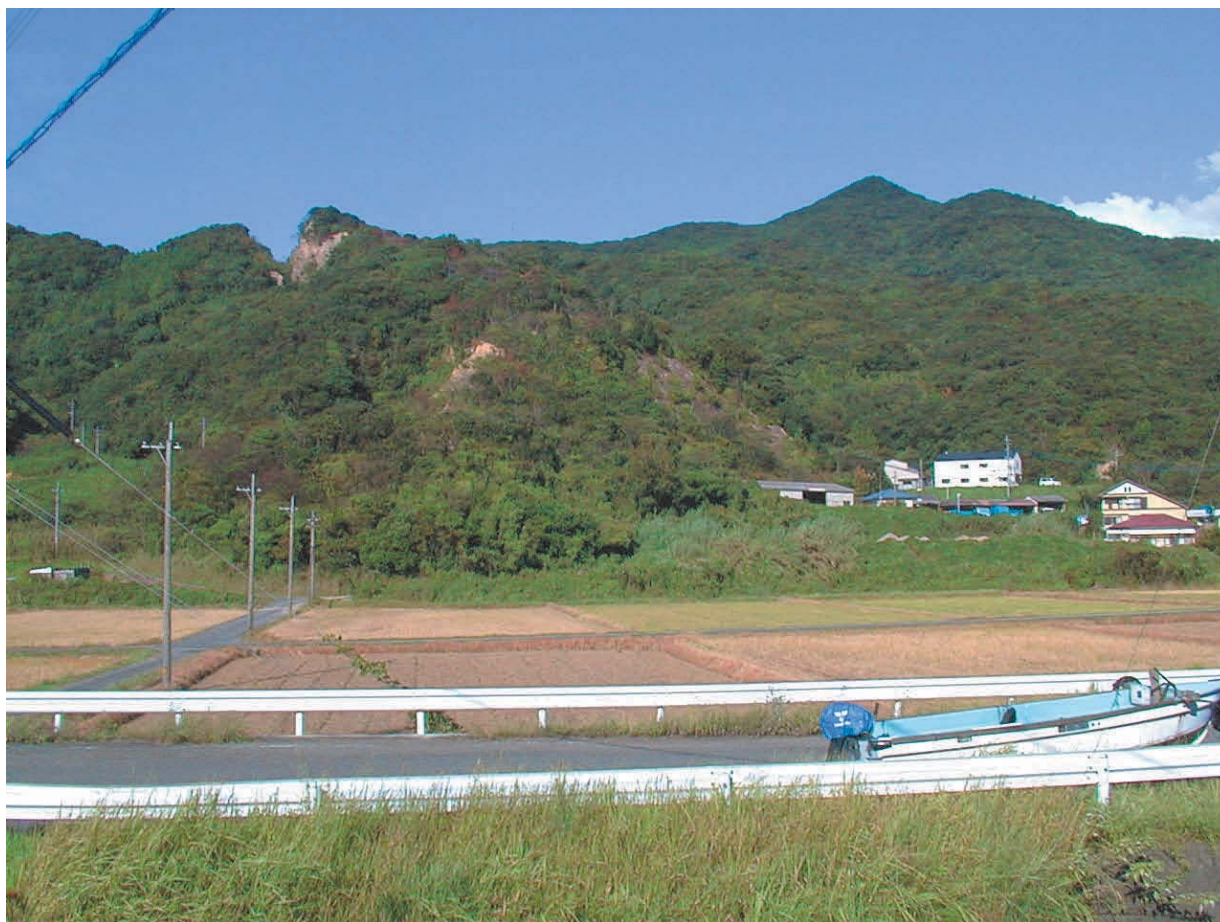
遠望(木山陶石より)



南(堀跡)



村山脈 小田床



CRCN

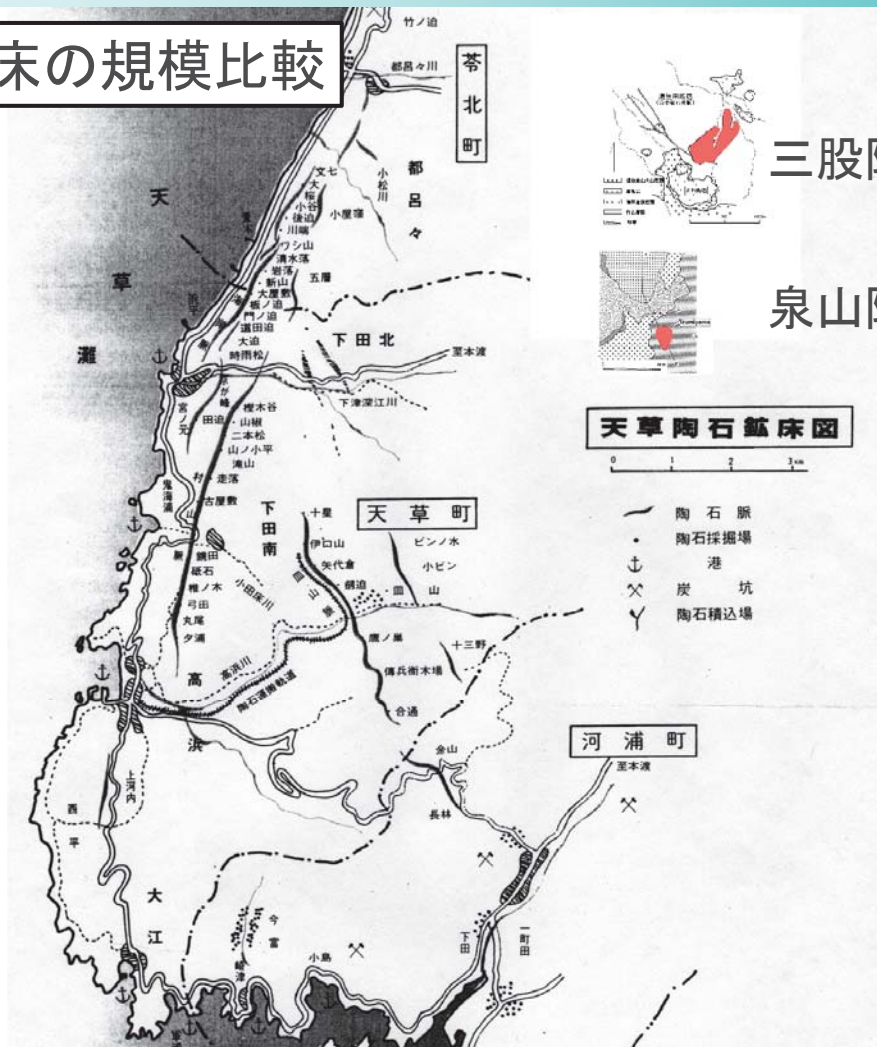
五層脈 木山陶石

白亜系(姫の浦層群)



岩床状の陶石脈

陶石鉱床の規模比較



三股陶石(波佐見町)

泉山陶石(有田町)

CRCN

■ わかっていること

① 変質年代

皿山脈(伝兵衛木場)

 16.4 ± 0.3 、 16.6 ± 0.8 (濱崎、1996)

海岸脈

 13.3 ± 0.6 (柴田・富樫、1975)

② 構成鉱物と変質分帯

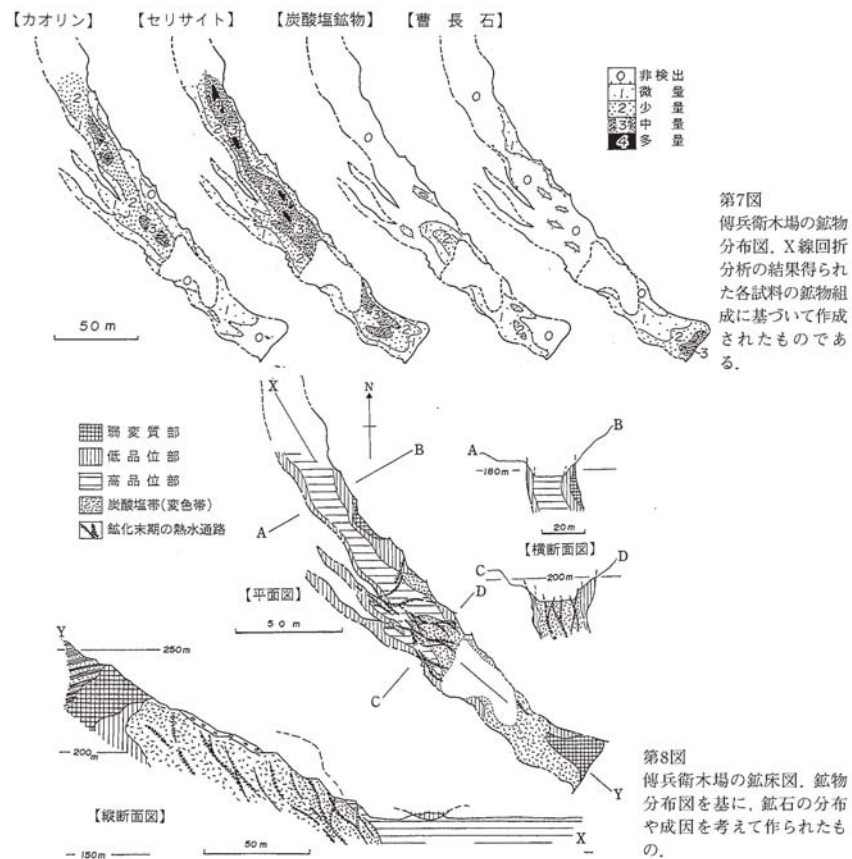
③ 化学組成:

主成分(Si、Al、K)

特徴的な成分(Ti、REE)

④ 陶石として品質が安定

皿山脈(伝兵衛木場)の鉍物分布(変質分帯) (濱崎・須藤、1999)



■ 今後必要な情報

- ① 鉍床の生成温度(流体包有物)
- ② 関与した流体の性質(流体包有物)
- ③ 変質分帯の規則性(フィールド調査、XRD)
- ④ 安定同位体(炭酸塩鉍物の生成)
- ⑤ 曹長石の生成状況(鏡下、EPMA等での確認)

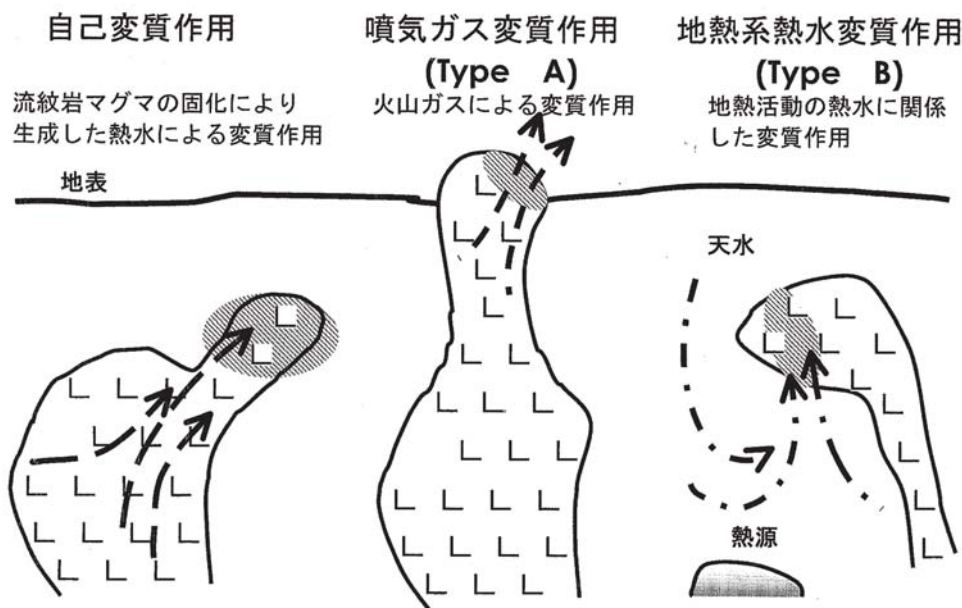
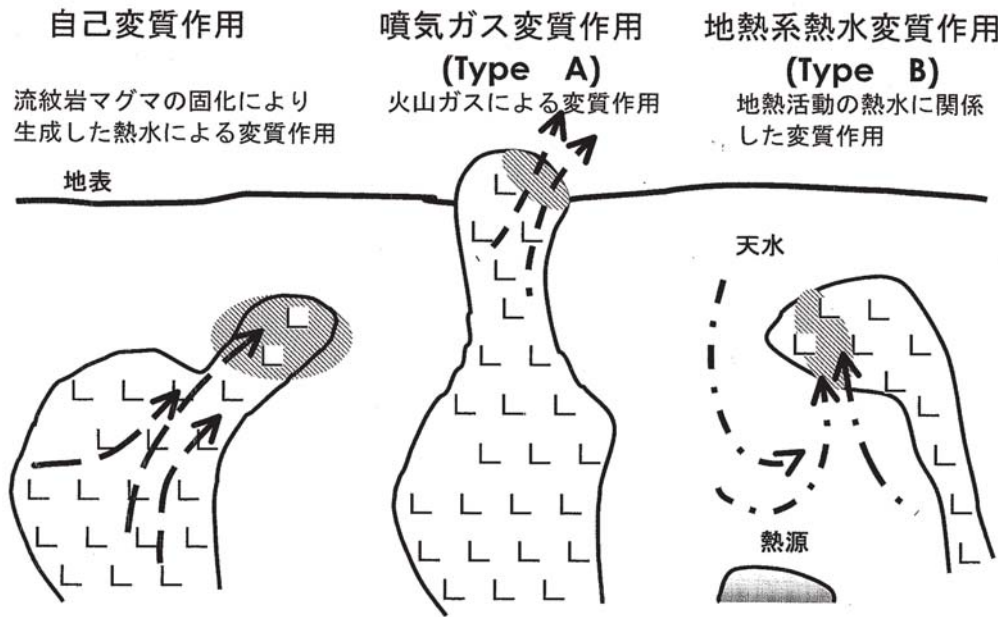
■天草陶石の成因を考える上での重要な特徴

- ① 分布範囲が広い。
- ② 鉱体が長大かつ狭いが、変質様式が一定。
- ③ 炭酸塩鉱物(特に菱鉄鉱)を含む部分が普遍的に存在する(変色陶石)。
- ④ 曹長石を含む部分が普遍的に存在する(低火度陶石)が、曹長石が流紋岩マグマの初成鉱物であるか、その変質鉱物であるか、あるいは熱水から晶出したものかが不明。
- ⑤ 周囲の堆積岩が熱水変質作用を被っていないこと、あるいは被っていることの検証が必要。

陶石化変質タイプの比較

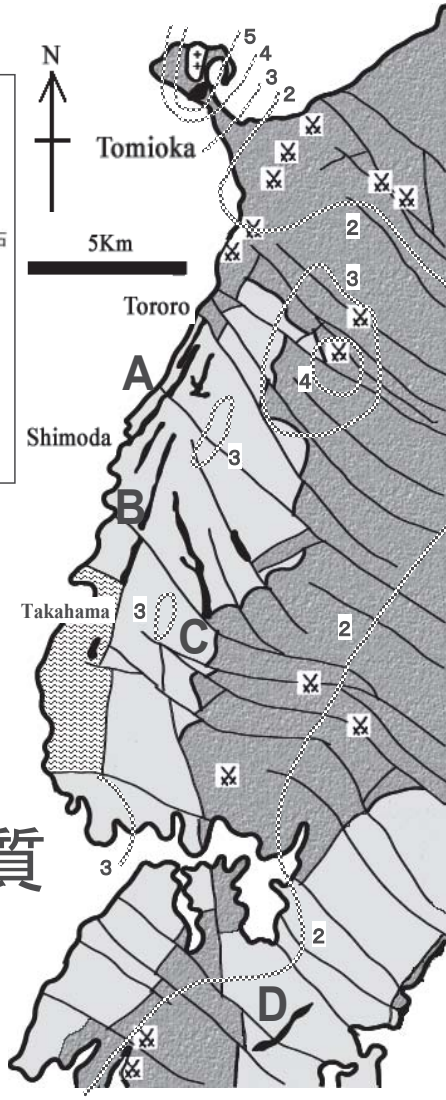
	タイプA	タイプB
珪酸鉱物	クリスタライト, パールCT	石英
長石	アルカリ長石 (Na, K)	アルカリ長石 (K)
粘土鉱物		セリサイト, カオリナイト
流体包有物	固相包有物 高/低塩濃度	気・液二相包有物 低塩濃度 二酸化炭素
生成環境	熱水に乏しい環境 火山ガスの噴気地帯	地熱活動に関係 一般的熱水変質作用
例	網代陶石, 三股よわ陶石	三股つよ陶石, 泉山陶石

「陶石」化のモデル



広域的な変質作用





- 古第三系 堆積岩
(弥勒層群、本渡層群)
- 白亜系 堆積岩
(姫浦層群)
- 変成岩
(天草-高浜変成岩)

ビトリニット反射率
および等反射率線

旧炭鉱

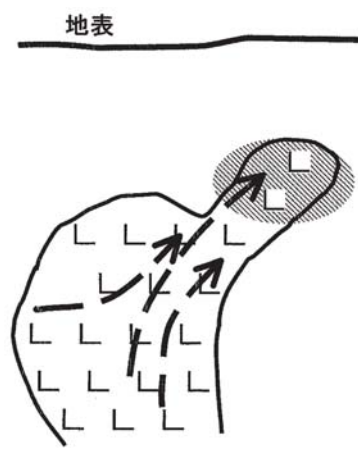
- A** 海岸脈
- B** 村山脈
- C** 皿山脈
- D** 深海脈

天草下島 北西部の地質

九州の陶石資源と成因の考察 武内浩一(長崎県窯業技術センター)

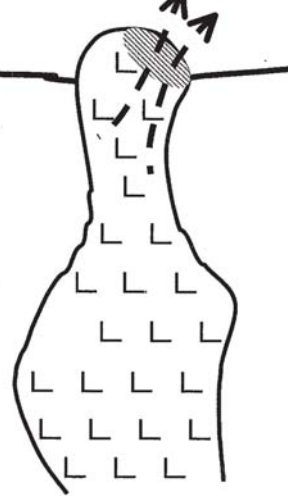
自己変質作用

流紋岩マグマの固化により
生成した熱水による変質作用



噴気ガス変質作用 (Type A)

火山ガスによる変質作用

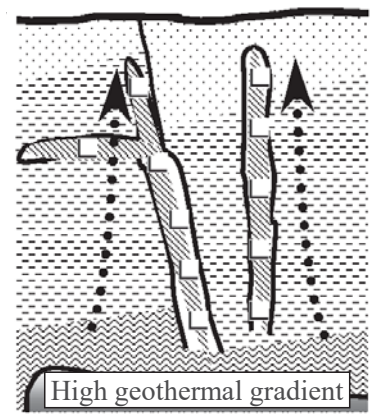


地熱系熱水変質作用 (Type B)

地熱活動の熱水に関係
した変質作用

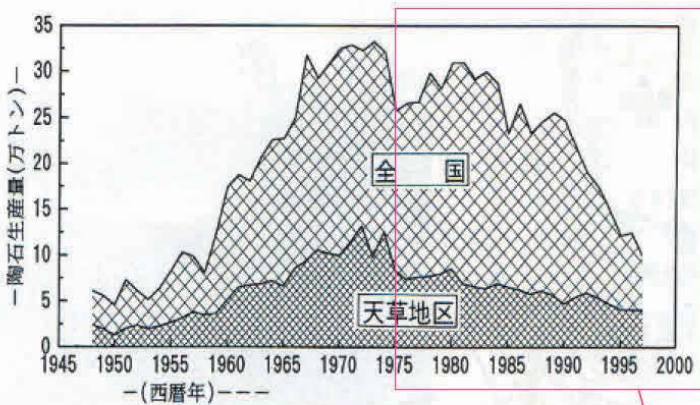


高い地温勾配下で
の変質作用
(天草タイプ)



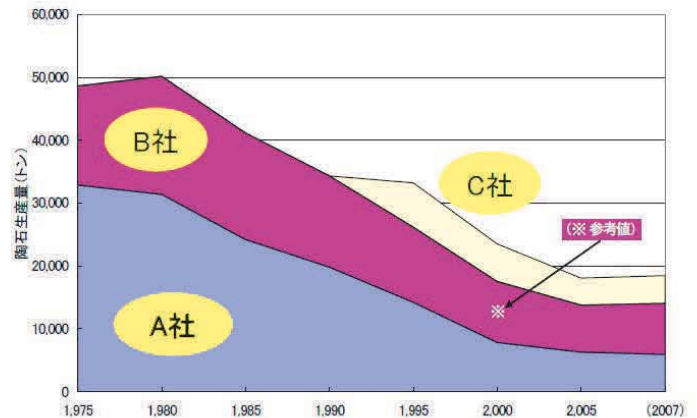
【内容】

- 1. はじめに
- 2. 九州各地の陶石
 - ① 網代陶石
 - ② 三股(波佐見)陶石
 - ③ 泉山陶石
 - ④ 生成モデル
- 3. 天草陶石
 - ① 地質学的課題(天草陶石の生成モデル)
 - ② 持続的資源としての課題
- 4. 最近の研究紹介
 - ① 乾式研磨法
 - ② 土橋セリサイト

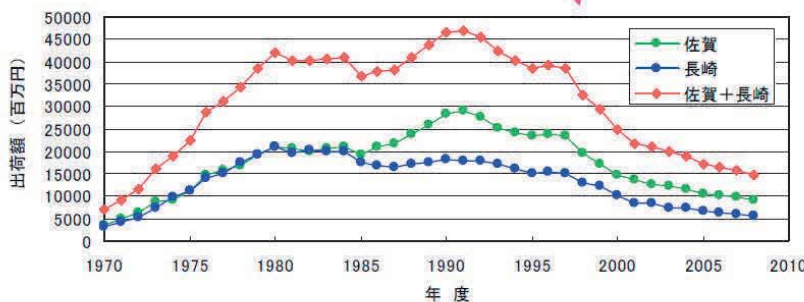


陶石生産量の推移

濱崎聡志、須藤定久、"熊本県天草地方の陶石鉱床"
地質ニュース、538,38-47,1999



天草陶石生産量の推移(現行3社)



天草陶石による製品出荷額の推移(和飲食器)

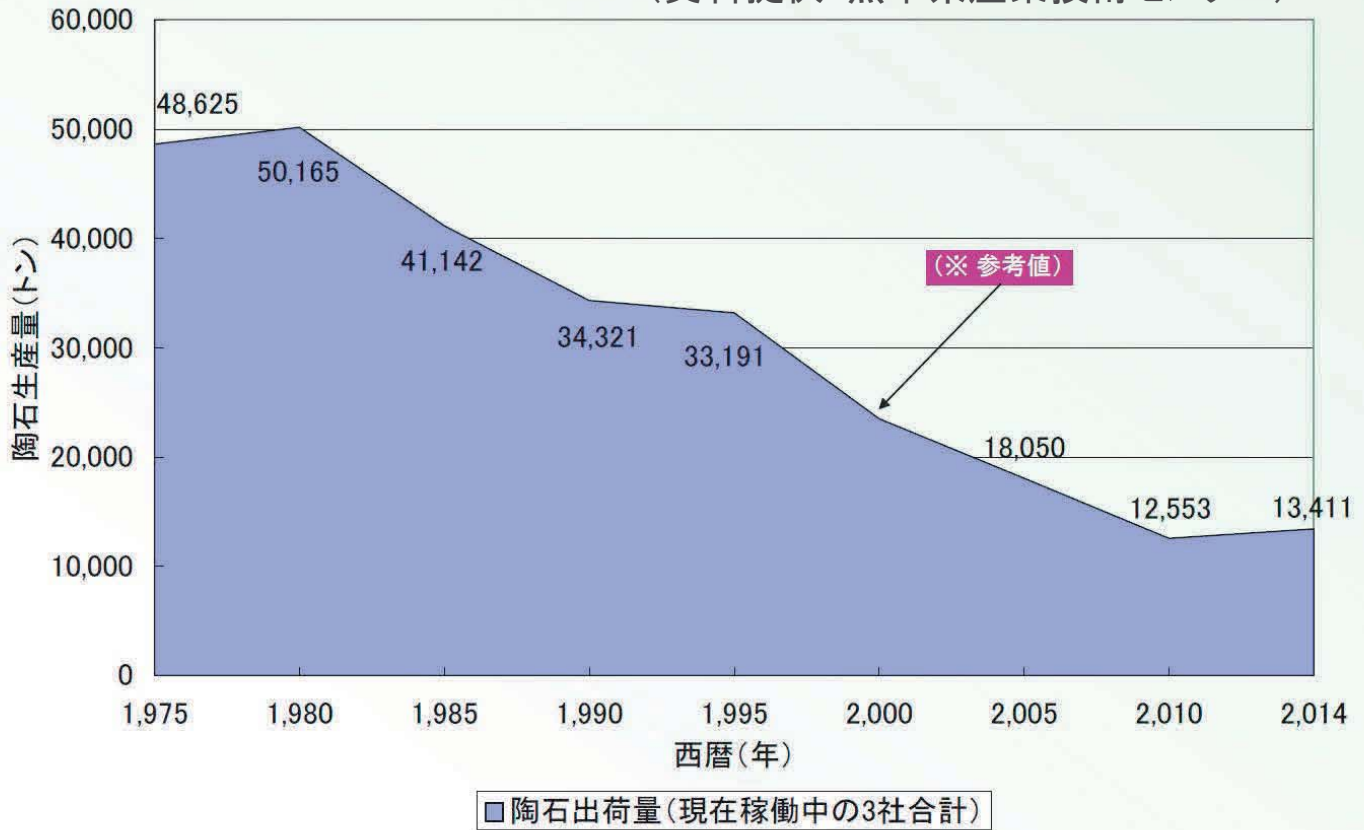
経済産業省工業統計

天草陶石の生産量は1970年代の需要増に対応して一時的な増産を行ったが、1980年以降は減少が続いている。

(資料提供:熊本県産業技術センター)

～天草陶石出荷量の変遷～

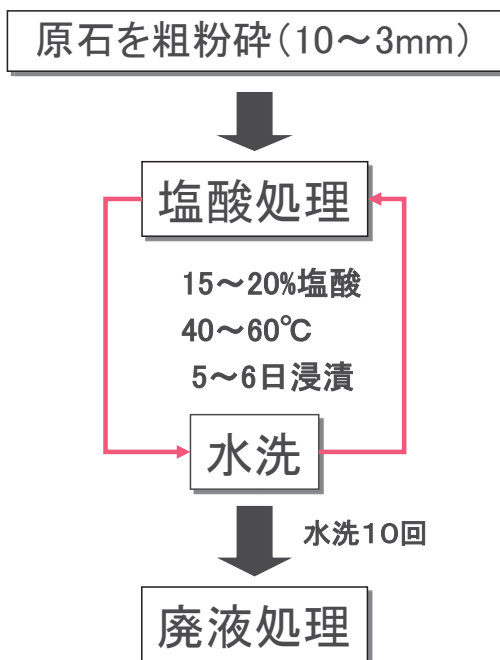
(資料提供:熊本県産業技術センター)



天草陶石の塩酸脱鉄技術

(資料提供:熊本県産業技術センター)

脱鉄プロセスフロー



1970年 塩酸処理工場稼働開始

実プラント



原石粗粉碎・篩分け



脱鉄反応槽(各40トン)



脱鉄スラッジ
(下水処理の脱硫材として利用)

原料・製品



塩酸浸せき前 Fe_2O_3 :1%前後



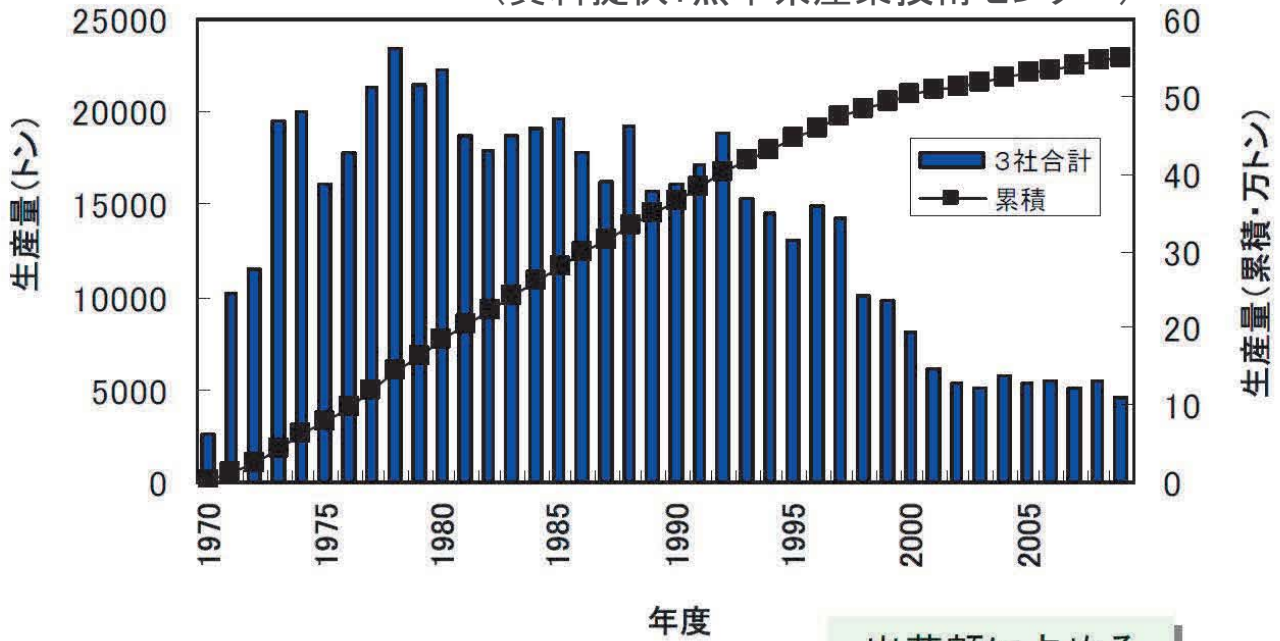
脱鉄陶石製品として出荷
(Fe_2O_3 :0.4%以下)

脱鉄スラッジの
利用技術を整備

プロセスが完成

■天草脱鉄陶石の生産量の推移

(資料提供:熊本県産業技術センター)

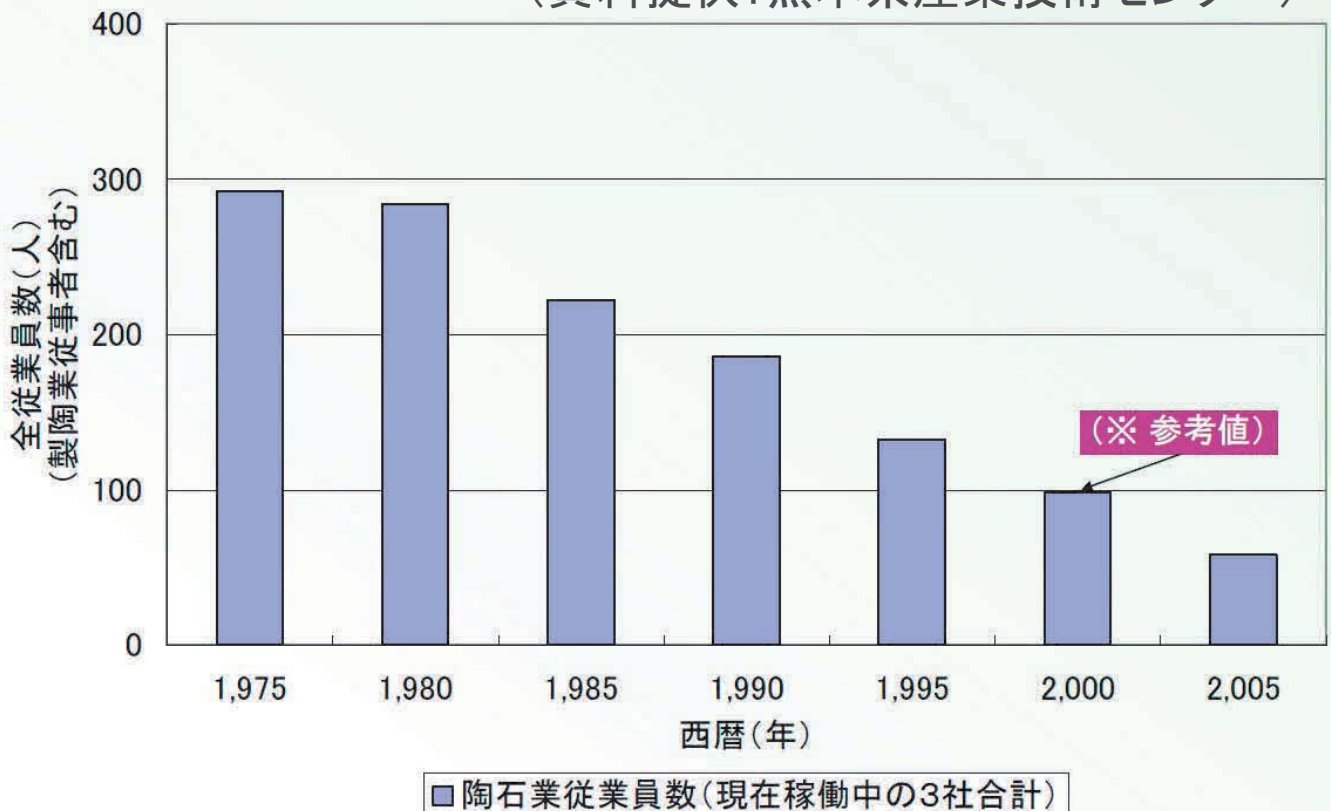


脱鉄陶石は1970年の初出荷以来、
今日まで**持続的**に出荷されている

出荷額に占める
脱鉄陶石の割合
1978年 **45%**
2007年 **27%**

～天草陶石業務従事者の変遷～

(資料提供:熊本県産業技術センター)



天草陶石の能力 — 天草陶石には何ができるか？ —

平成26年2月20日
天草町高浜公民館で発表

79

業界が抱える課題：陶石採掘量（使用量）の減少

懸念：企業活動としての採掘量の最低限界を超えると、陶石の供給ができなくなり、**肥前地区ブランドの食器（有田焼・波佐見焼）の生産が止まる。**

陶石用途のこれまでの構造：食器と碍子が、需要の両輪となって支えていた

使用量減少の要因：

- ① 食器販売量の減少（特に中価格帯の量産品の落ち込み）
- ② 電気業界の変化（碍子メーカーでの陶石需要の減少）

課題解決の方向：新しい両輪となる需要（用途）を創造する必要がある

本講演の主題：それを可能にする能力が「天草陶石」にあるかどうか、
また関連業界に独自の「強み」があるかどうかを考える。

80

1. これまでの使い方

○物理的用途

- ・砥石(原点)
- ・石垣

○美術的用途

- ・壁材(縞石)
- ・敷石(縞石)※

○化学(窯業)的用途

- ・陶磁器原料
食器
碍子
衛生陶器

○プラントの利用**

- ・脱鉄プラント
陶磁器原料としての高品質化
→陶磁器原料の鉬量確保
Fe-Ca系スラッジの生産
→機能性材料の原料として有効利用



1. これまでの使い方

○物理的用途

- ・砥石(原点)
- ・石垣

○美術的用途

- ・壁材(縞石)
- ・敷石(縞石)※

○化学(窯業)的用途

- ・陶磁器原料
 - 食器
 - 碍子
 - 衛生陶器

○プラントの利用**

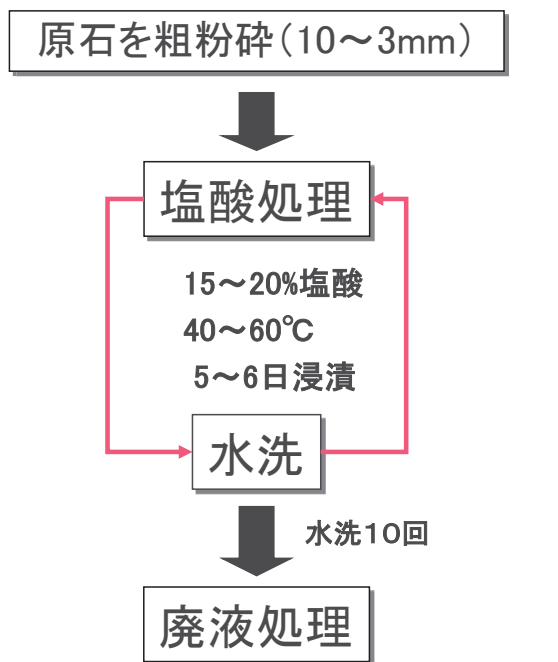
- ・脱鉄プラント
 - 陶磁器原料としての高品質化
 - 陶磁器原料の鉄量確保
 - Fe-Ca系スラッジの生産
 - 機能性材料の原料として有効利用

83

天草陶石の塩酸脱鉄技術

(資料提供:熊本県産業技術センター)

脱鉄プロセスフロー



1970年 塩酸処理工場稼働開始

実プラント



原石粗粉碎・篩分け



脱鉄反応槽(各40トン)

脱鉄スラッジ
(下水処理の脱硫材として利用)

原料・製品

塩酸浸せき前 Fe_2O_3 :1%前後脱鉄陶石製品として出荷
(Fe_2O_3 :0.4%以下)脱鉄スラッジの
利用技術を整備

プロセスが完成

2. これからの可能性

○物理的用途

- ・吸着材(多孔質材、ゼオライト)
 - 脱鉄処理後の多孔質(連通孔)組織の有効利用※
 - 合成ゼオライトのナノオーダー構造の有効利用(後述)
- ・浴室床材など(すべりにくさの付加)

○美術的用途

- ・装飾材(縞石模様のユニークさ)
- ・浴室床材など(すべりにくさの付加)

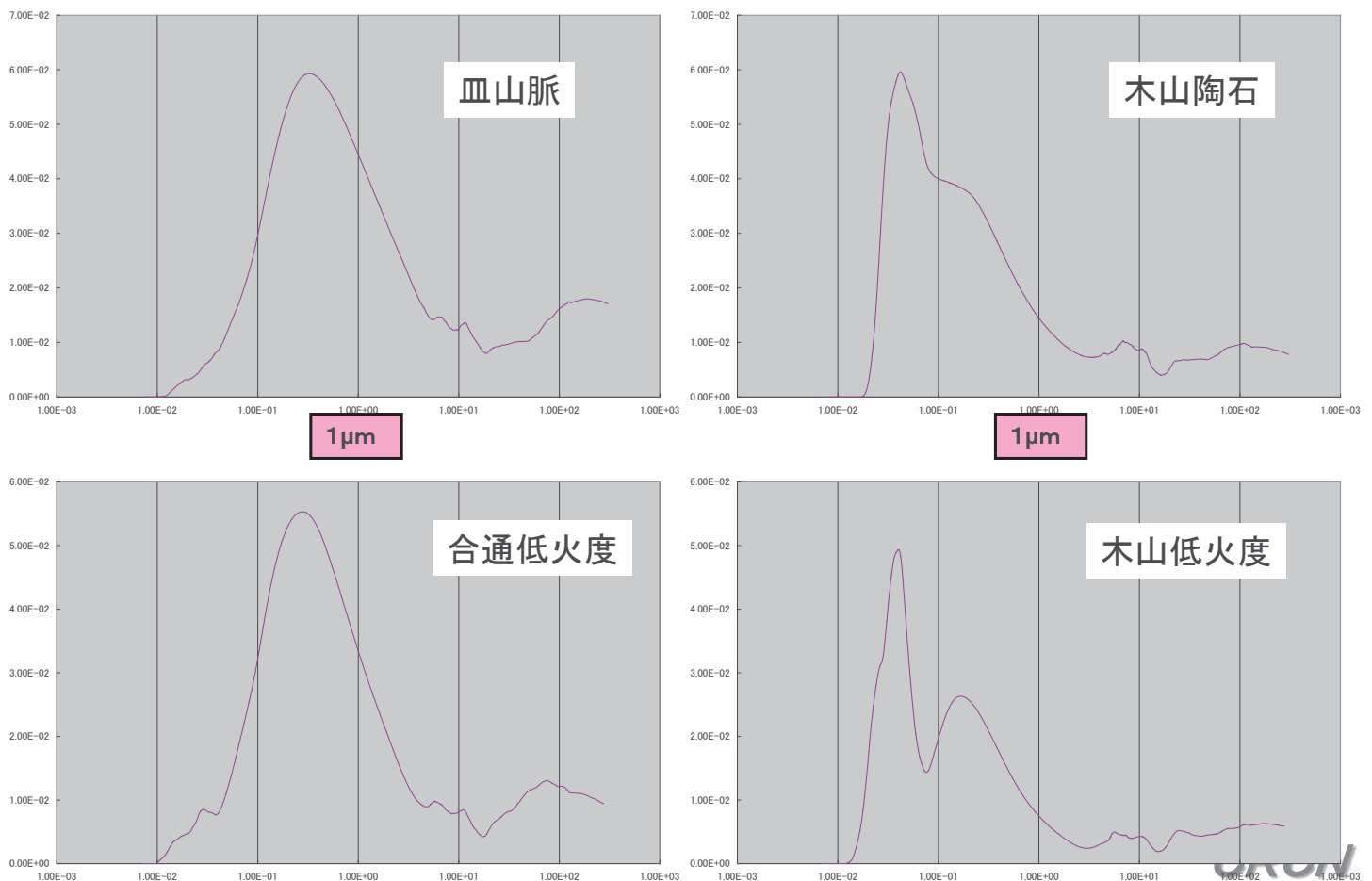
比表面積 測定結果

試料は全て、脱鉄処理した陶石

単位: m^2/g

	脱鉄陶石		オートクレーブ処理
皿山脈	6.5		—
合通低火度	4.5		—
木山陶石	15.4	→	5.8
木山低火度	2.9	→	4.1

脱鉄陶石の気孔径分布



2. これからの可能性

○物理的用途

- ・吸着材(多孔質材、ゼオライト)
 - 脱鉄処理後の多孔質(連通孔)組織の有効利用※
 - 合成ゼオライトのナノオーダー構造の有効利用(後述)
- ・浴室床材など(すべりにくさの付加)

○美術的用途

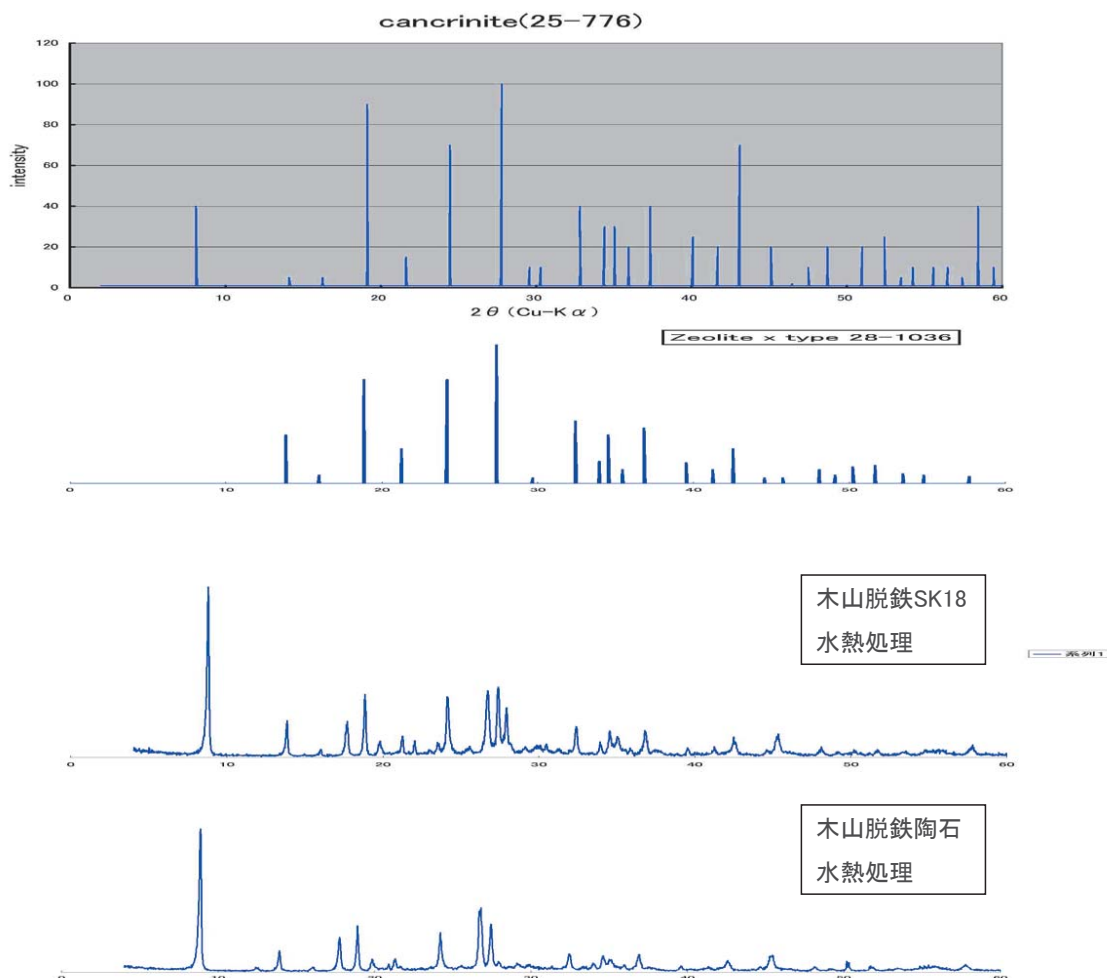
- ・装飾材(縞石模様のユニークさ)
- ・浴室床材など(すべりにくさの付加)

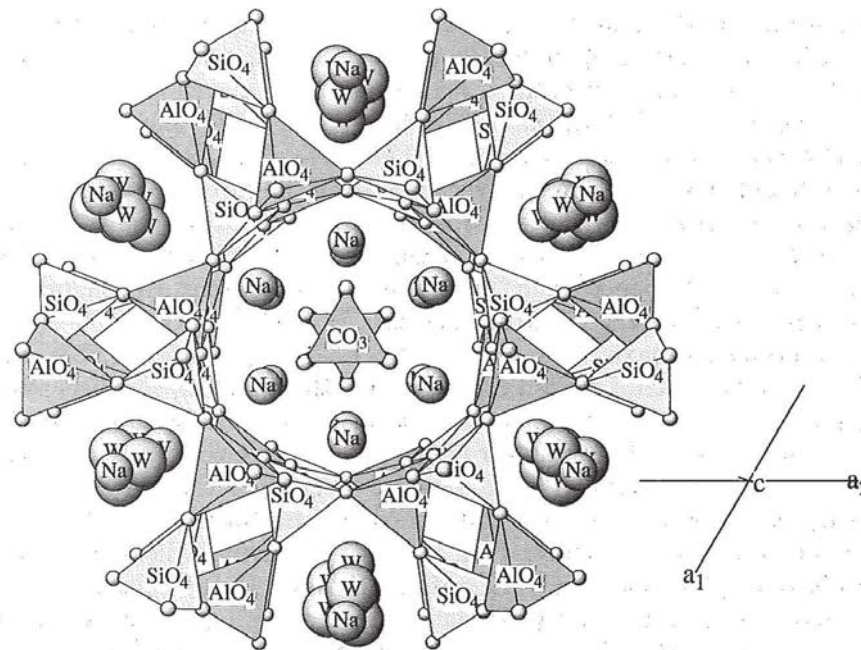
2. これからの可能性

○化学(窯業)的用途

- ・陶磁器用原料(化学組成的特長の利用)
 - 陶磁器用(Si-Al-K)系原料(Naを含まない)
 - カリ系原料の優位性
- ・ゼオライト合成用原料※
 - 化学組成の単純均一性、シリカ成分の豊富さ
 - 脱鉄処理後の多孔質(連通孔)組織の有効利用(再掲)
- ・変色石(炭酸塩鉱物の利用)
 - 炭酸塩鉱物のみを他の物質に変えて、複合材料(岩石)とする

89





CANCRINITE: $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} \cdot 2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

framework with strictly alternating Al and Si tetrahedra forms 6- and 12-membered rings. Na_1 atoms at the center of the six-membered rings are coordinated by disordered oxygen, and Na_2 atoms in the 12-membered rings are coordinated partially by disordered CO_3 groups—less than half of the oxygen sites in the ring cavities are occupied.

⁹¹
CRCN

2. これからの可能性

○プラントの利用

- ・スタンパー+水簸装置(粘性原料の精製)※

肥前地区独特の精製工程の優位性の再認識

- ・粘性原料(セリサイト)の精製(村上粘土のシェア獲得)※※

セリサイト:国内生産は振草・粟代鉱山だけになった(海外原料の利用も考える)

- ・脱鉄プラント(多孔質材料の製造設備として)(再掲)※※※

- ・ゼオライトの製造

⁹²
CRCN

天草陶石の粉碎・鉱物分離・分級・濃縮技術

スタンパー粉碎



水篩分級



沈殿槽で重力沈降 (凝集沈殿)



93

2. これからの可能性

○プラントの利用

- ・スタンパー+水篩装置(粘性原料の精製)※

肥前地区独特の精製工程の優位性の再認識

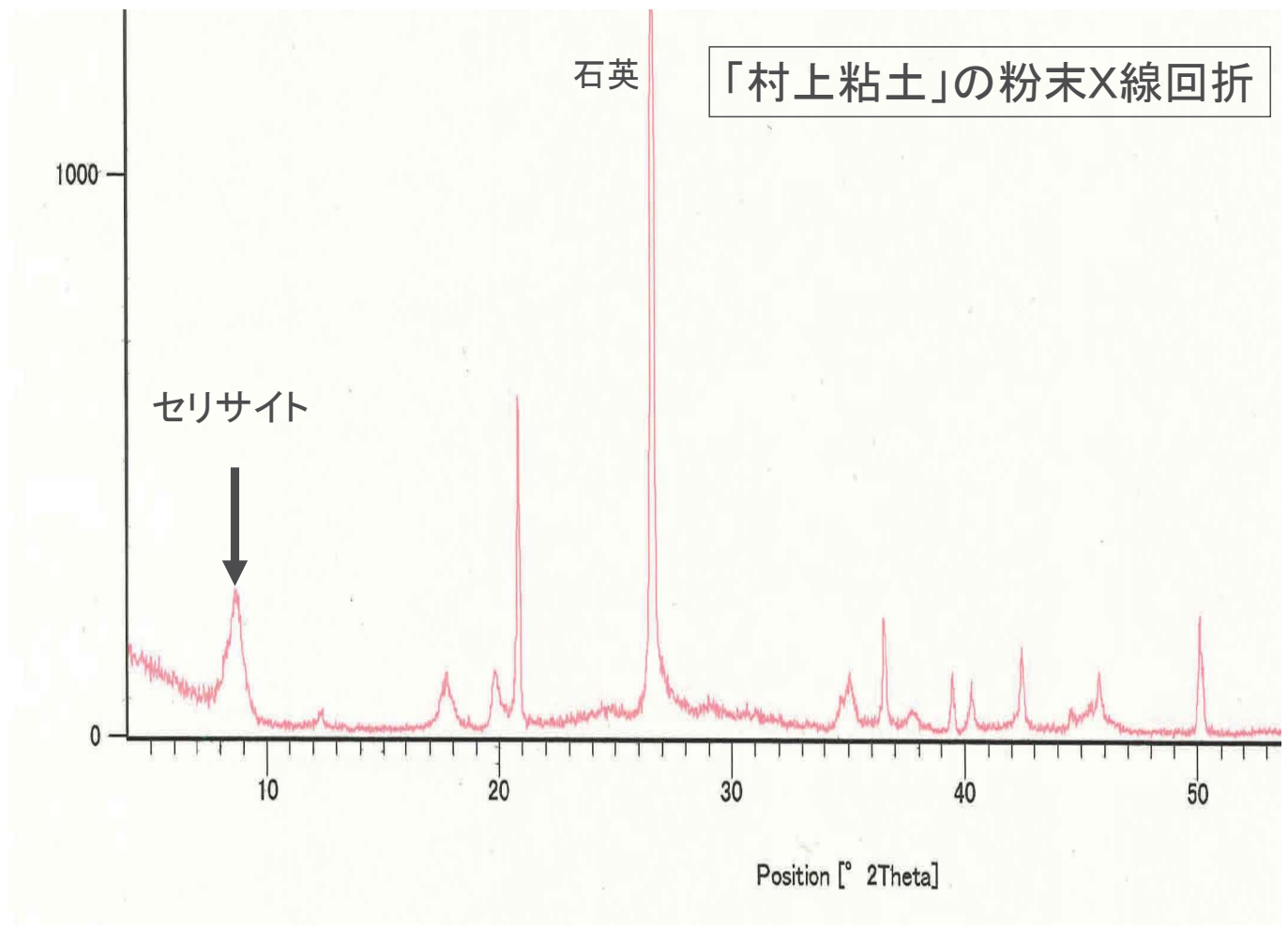
- ・粘性原料(セリサイト)の精製(村上粘土のシェア獲得)※※

セリサイト:国内生産は振草・粟代鉱山だけになった(海外原料の利用も考える)

- ・脱鉄プラント(多孔質材料の製造設備として)(再掲)※※※

- ・ゼオライトの製造

94



2. これからの可能性

○プラントの利用

- ・スタンパー+水簸装置(粘性原料の精製)※

肥前地区独特の精製工程の優位性の再認識

- ・粘性原料(セリサイト)の精製(村上粘土のシェア獲得)※※

セリサイト:国内生産は振草・粟代鉱山だけになった(海外原料の利用も考える)

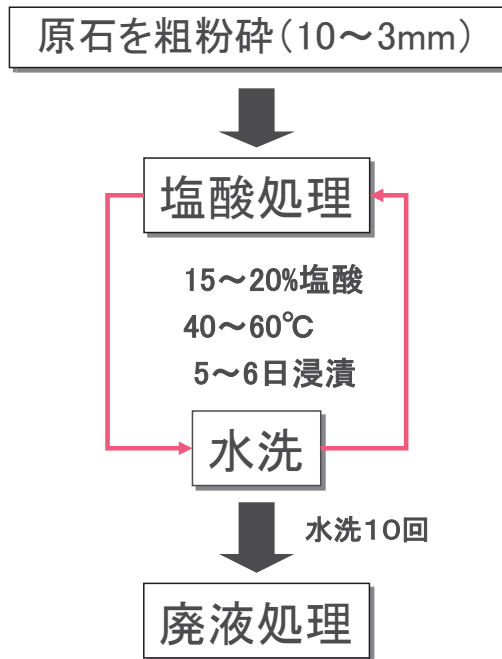
- ・脱鉄プラント(多孔質材料の製造設備として)(再掲)※※※

- ・ゼオライトの製造

天草陶石の塩酸脱鉄技術

(資料提供:熊本県産業技術センター)

脱鉄プロセスフロー



1970年 塩酸処理工場稼働開始

実プラント



原石粗粉碎・篩分け



脱鉄反応槽(各40トン)



脱鉄スラッジ
(下水処理の脱硫材として利用)

原料・製品



塩酸浸せき前 Fe_2O_3 :1%前後



脱鉄陶石製品として出荷
(Fe_2O_3 :0.4%以下)

脱鉄スラッジの
利用技術を整備

プロセスが完成

2. これからの可能性

○プラントの利用

- ・スタンパー+水簸装置(粘性原料の精製)※

肥前地区独特の精製工程の優位性の再認識

- ・粘性原料(セリサイト)の精製(村上粘土のシェア獲得)※※

セリサイト:国内生産は振草・粟代鉱山だけになった(海外原料の利用も考える)

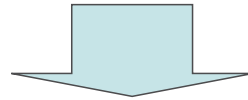
- ・脱鉄プラント(多孔質材料の製造設備として)(再掲)※※※

- ・ゼオライトの製造

【まとめ】

課題解決の方向：新しい両輪となる需要（用途）を創造する必要がある

本講演の主題：それを可能にする能力が「天草陶石」にあるかどうか、
また関連業界に独自の「強み」があるかどうかを考える。



「天草陶石」には新しい用途を創造する可能性がある。
関連業界にも他にはない独自の製造設備を有している。

99

天草陶石の能力 —天草陶石には何ができるか？—

みんなで知恵を出して
肥前窯業圏の「宝」を活用しましょう。



100

【内容】

1. はじめに
2. 九州各地の陶石
 - ①網代陶石
 - ②三股(波佐見)陶石
 - ③泉山陶石
 - ④生成モデル
3. 天草陶石
 - ①地質学的課題(天草陶石の生成モデル)
 - ②持続的資源としての課題
4. 最近の研究紹介
 - ①乾式研磨法
 - ②土橋セリサイト

天草低火度陶石の岩石組織と曹長石の産状 —乾式研磨法で作製した試料の観察—

武内浩一(長崎県窯業技術センター)
鈴木正哉, 森本和也, 大和田朗(産業技術総合研究所)
(日本鉱物科学会2017年年会発表)

【発表内容】

1. 天草陶石のうち、主要3鉱床産の耐火度がSK20以下の陶石(低火度陶石)について、乾式研磨法で研磨片と薄片を作製した。
2. **これまで観察することができなかった曹長石の産状を確認した。**
3. 低火度陶石の岩石組織は、石英・曹長石・粘土鉱物が分散した「等粒状」的な組織であった。
4. 流体包有物が広く含まれていることを確認した。

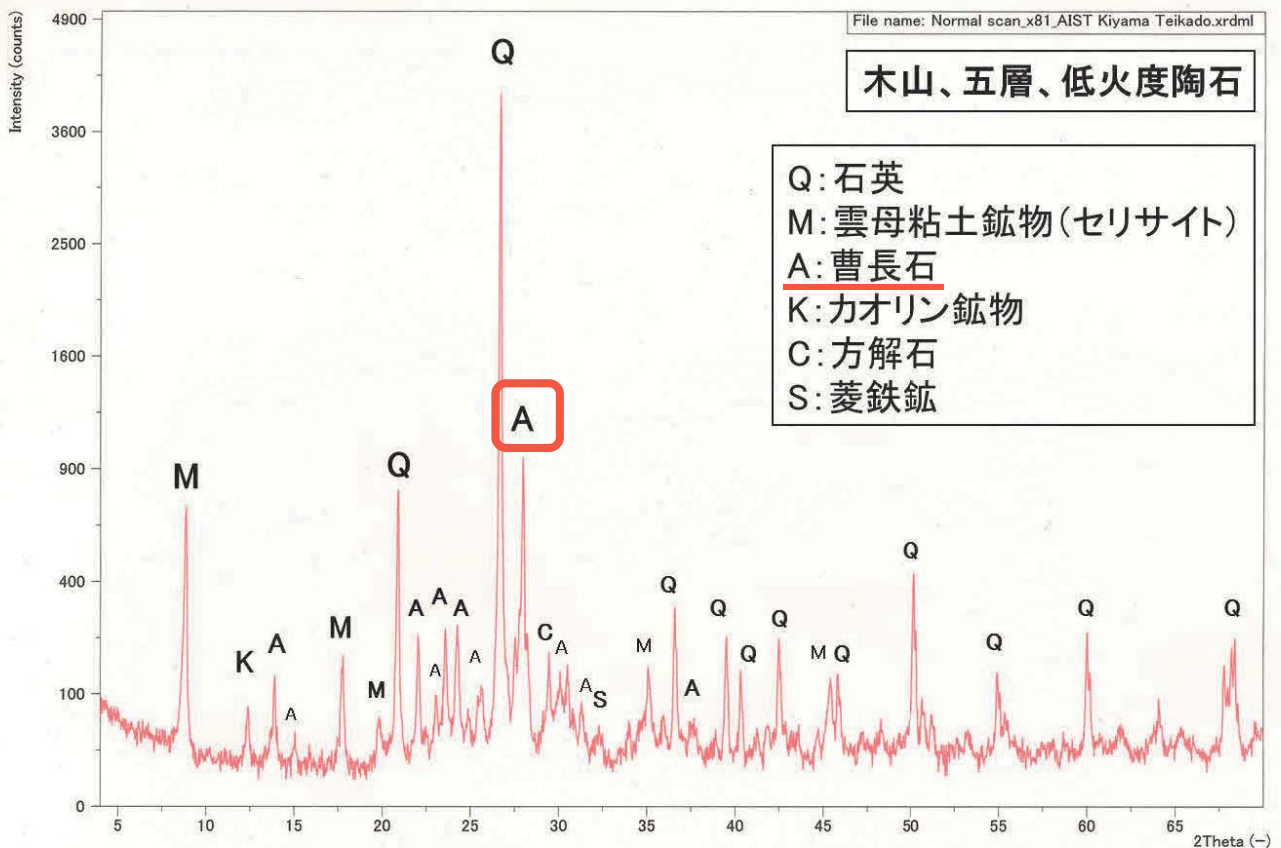
【天草陶石の成因を考える上での重要な特徴】

- ① 分布範囲が広い(10×20km)。
- ② 鉱体が長大かつ狭いが、主要鉱床の変質様式が同じである。
- ③ 炭酸塩鉱物(特に菱鉄鉱)を含む部分が各所に存在する。
- ④ 曹長石を含む部分(低火度陶石)が普遍的に存在するが、曹長石が流紋岩マグマの初成鉱物であるか、その変質鉱物であるか、あるいは熱水から晶出したものかが不明。
- ⑤ 周囲の堆積岩が熱水変質作用を被っていないこと、あるいは被っていることの検証。
- ⑥ 鉱石中のTiO₂の含有量が、大多数の鉱石で0.03wt.%以下。

【今後必要な情報】

- ① 鉱床の生成温度、関与した流体の性質(流体包有物)
→160-260°C、2-7 wt. % NaCl eq. (大平ら, 2012)
- ② 変質分帯の規則性(フィールド調査)
→伝兵衛木場採掘場(濱崎・須藤, 1999)
- ③ 安定同位体(炭酸塩鉱物の生成)
→未着手
- ④ 曹長石の生成状況(鏡下、EPMA等での確認)
→今回の報告

試料の化学分析値と耐火度					
		KGT	UDY	KNT	KU4
化学組成	SiO ₂	74.10	74.00	76.00	78.30
	(%) TiO ₂	0.01	0.01	0.02	0.03
XRF (検量線法)	Al ₂ O ₃	14.70	14.70	15.30	14.40
	Fe ₂ O ₃	0.60	0.84	0.60	0.72
	CaO	1.37	1.82	0.10	0.34
	MgO	0.01	0.07	0.05	0.04
	K ₂ O	3.66	2.75	3.69	2.19
	Na ₂ O	3.26	2.11	1.51	0.05
	Ig.Loss	2.27	3.45	2.37	3.74
	Total	99.98	99.75	99.64	99.81
耐火度	SK	13	15	16	26
		低火度陶石	低火度陶石	低火度陶石	通常陶石



【試料の作製(乾式研磨法)】

天草陶石(小塊)

【切断】 卓上バンドソー(リョービ製:TBS-50)

- ・使用刃: 帯鋸刃ダイヤモンド(幅3mm、周長1,060mm、粒度#120)
- ・帯鋸刃周速度(5段変速式)

【補強固定】 樹脂(シアノボンドRP-X)

【研磨】

①研磨: SiC 研磨紙(7段階)

#220→#320→#500→#800→#1000→#2000→#4000

②表面仕上げ: アルミナパウダー(1 μ m)

40rpm, 圧力3Kg, 3~5分

《研磨片》

- ・反射顕微鏡
- ・ μ -XRF
- ・SEM/EDS

【スライドガラス接着】 セメダインスーパー(60分型)

【二次切断】

- ・帯鋸刃周速度: 216cm/s(最低速)

《薄片》

- ・偏光顕微鏡
- ・EPMA
- ・micro thermometry

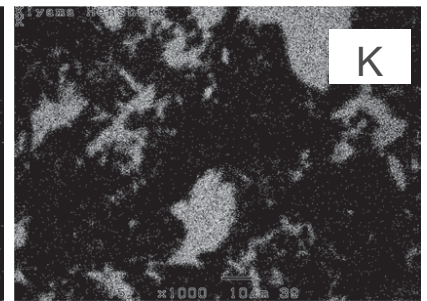
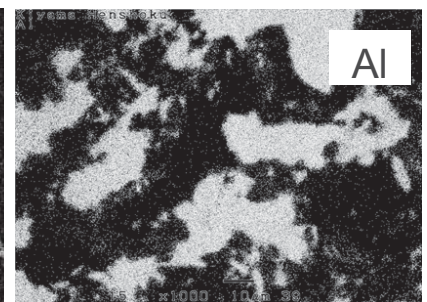
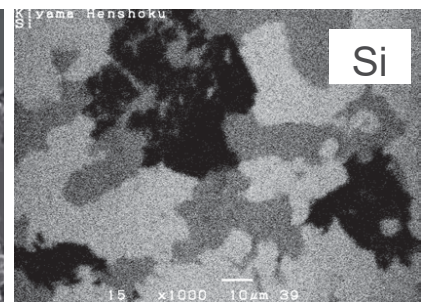
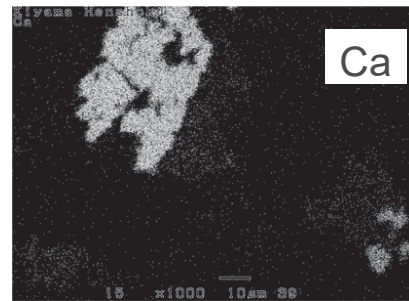
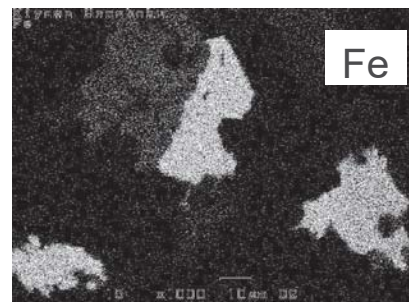
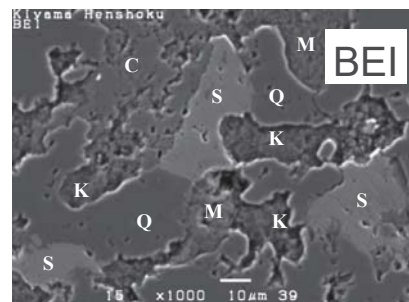
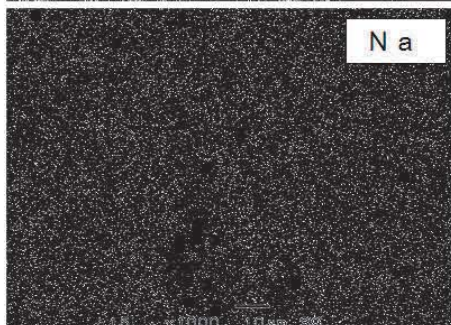
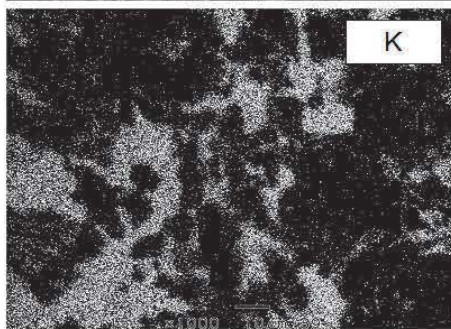
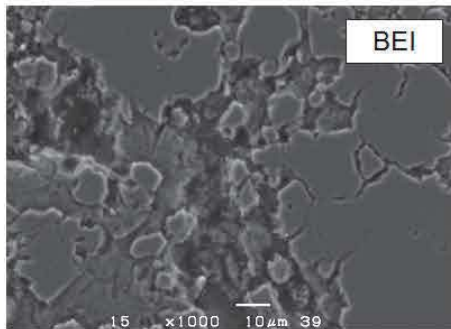
【研磨】 ①、②

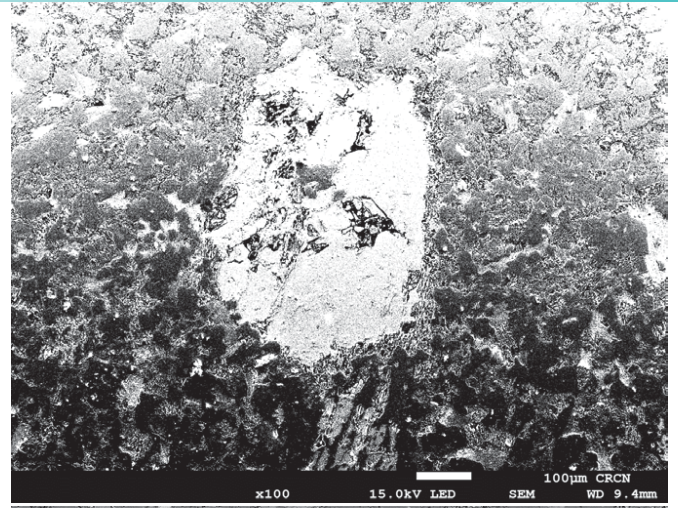
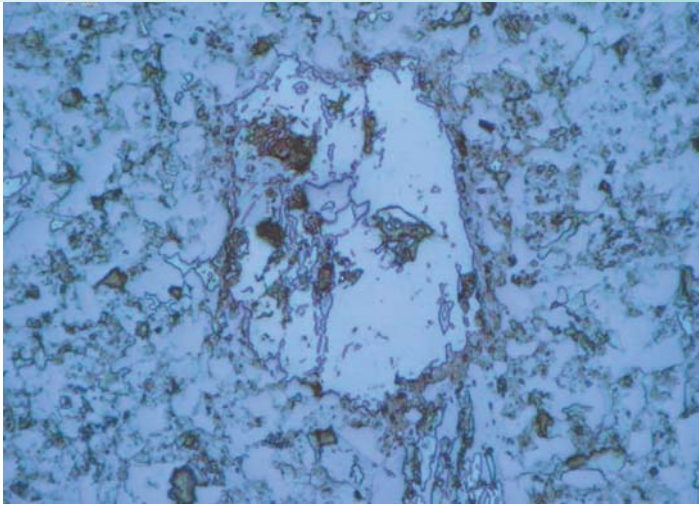
- ・薄片の厚さ: 30 μ m

【カバーガラス】 カナダバルサム

10 μ m

【これまでの研磨片の状態】

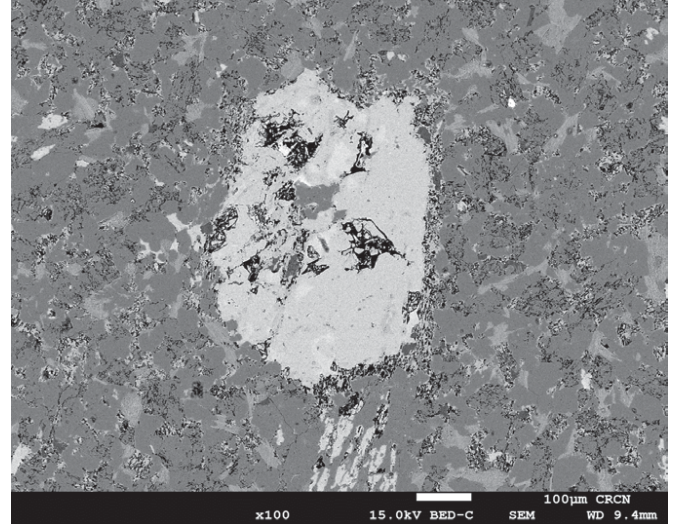




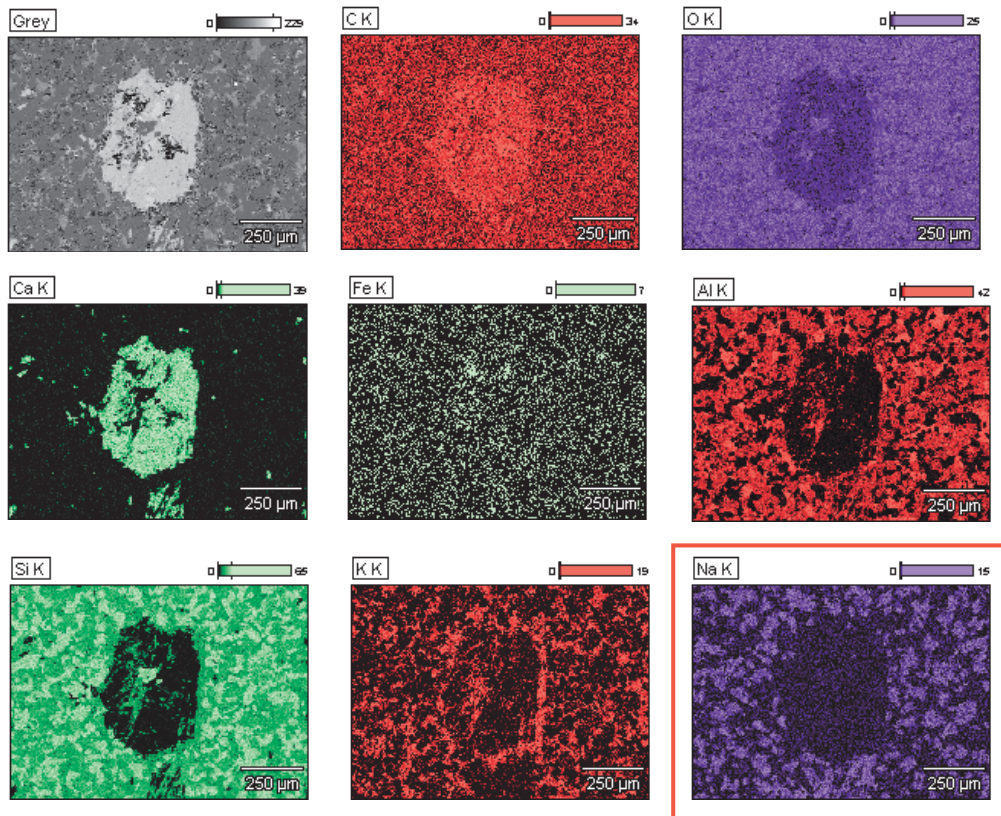
【乾式研磨法での観察】

木山陶石 五層鉍床 低火度陶石

偏光顕微鏡(反射光)	SEM(二次電子像)
KGT-D	SEM(反射電子像)

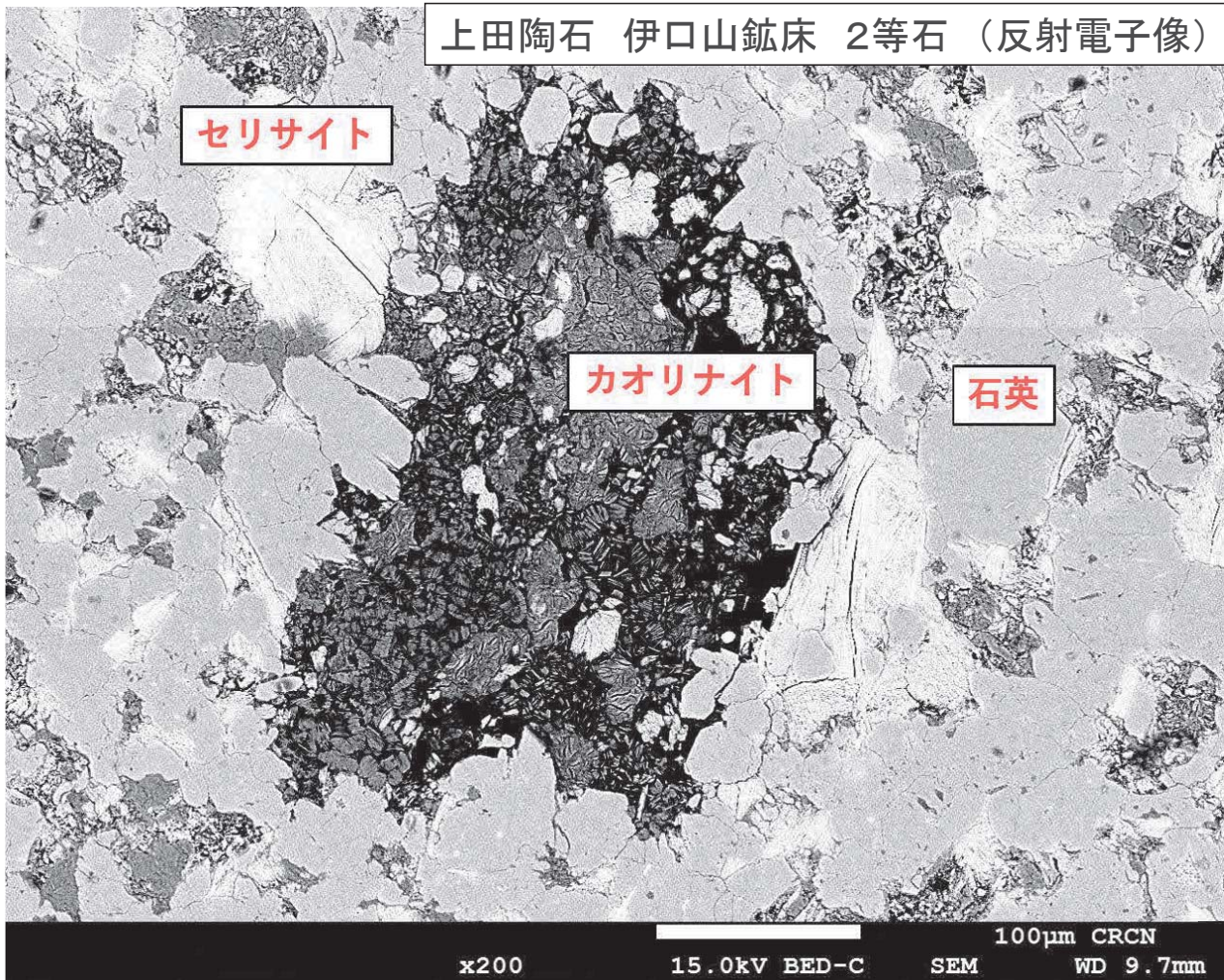


【乾式研磨法での観察(特性X線像マッピング)】

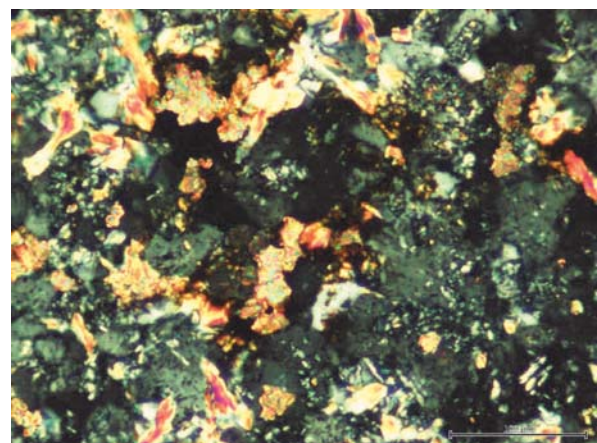
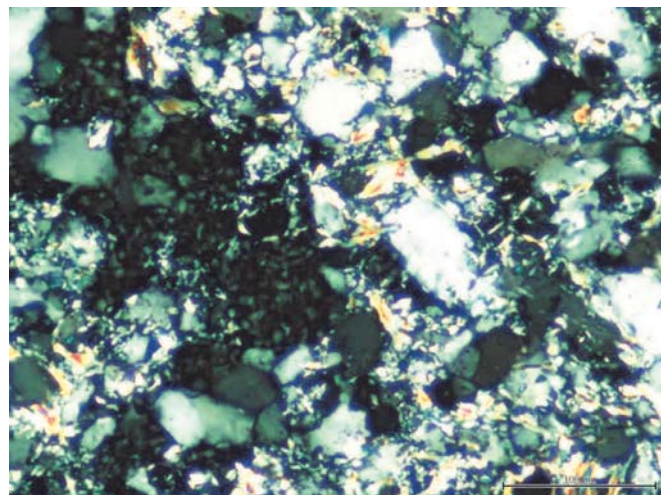
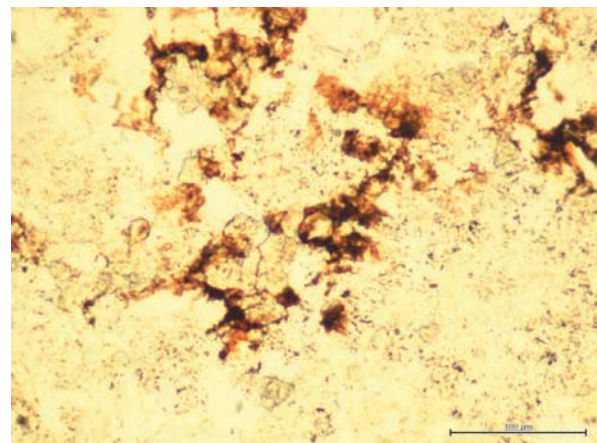
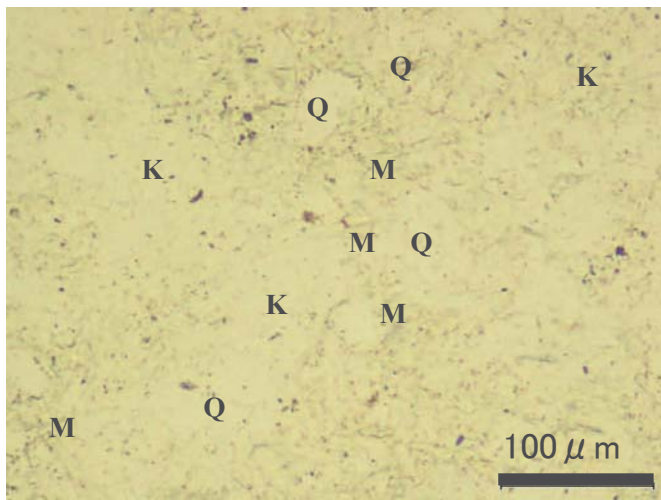


木山陶石 五層鉍床 低火度陶石

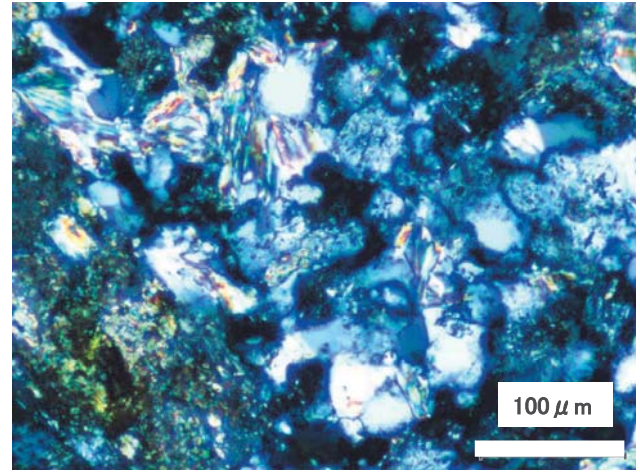
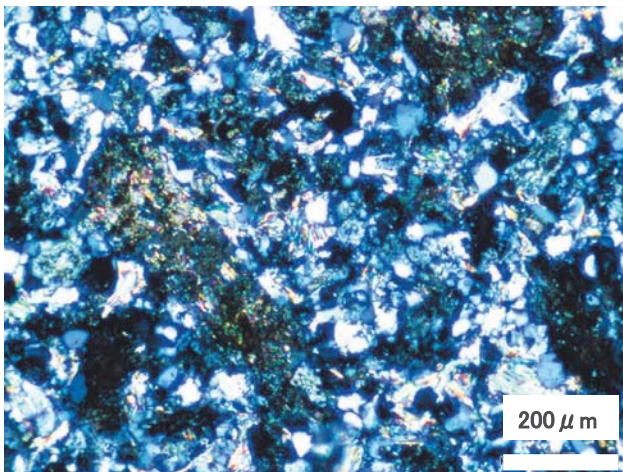
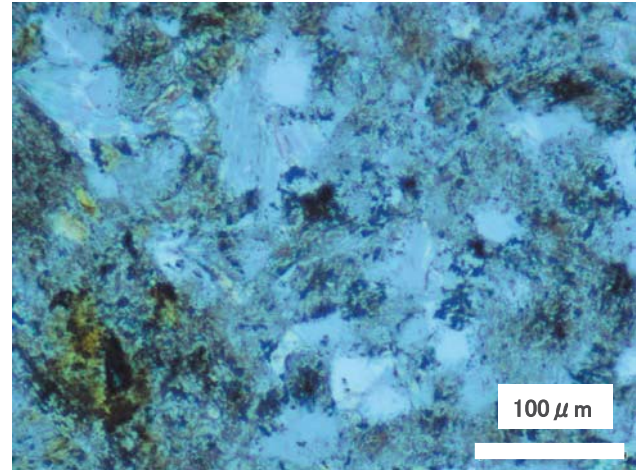
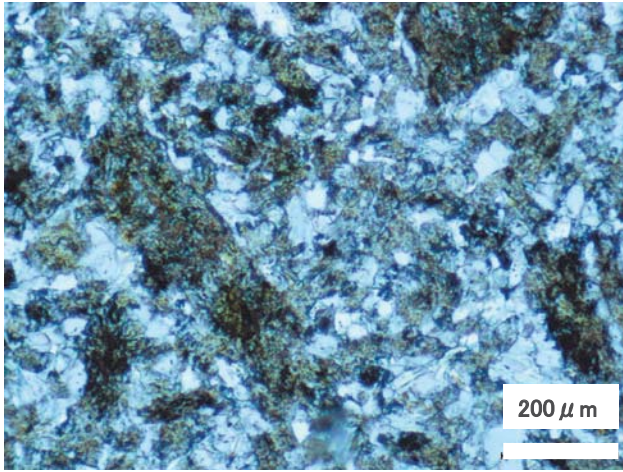
上田陶石 伊口山鉱床 2等石 (反射電子像)



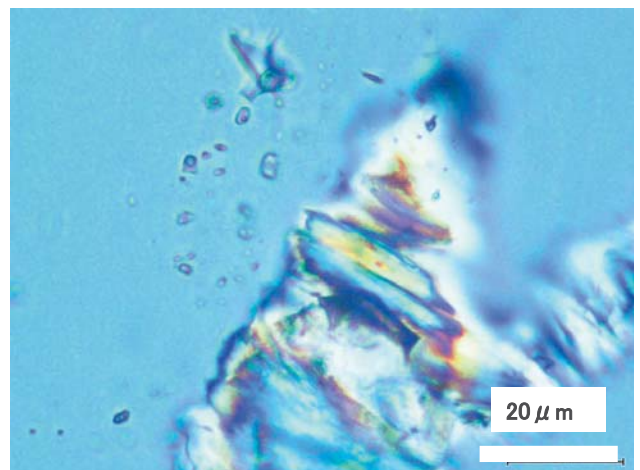
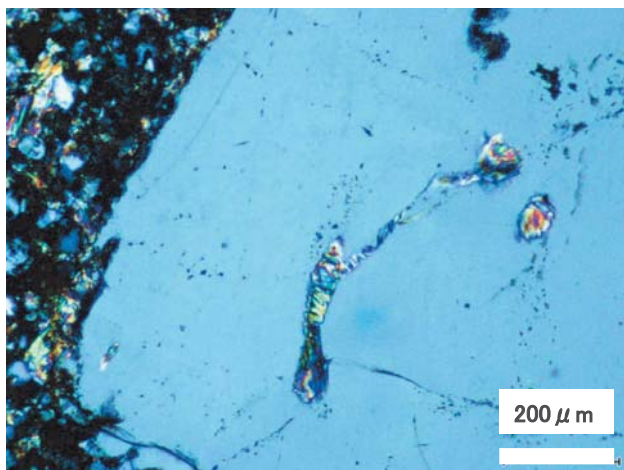
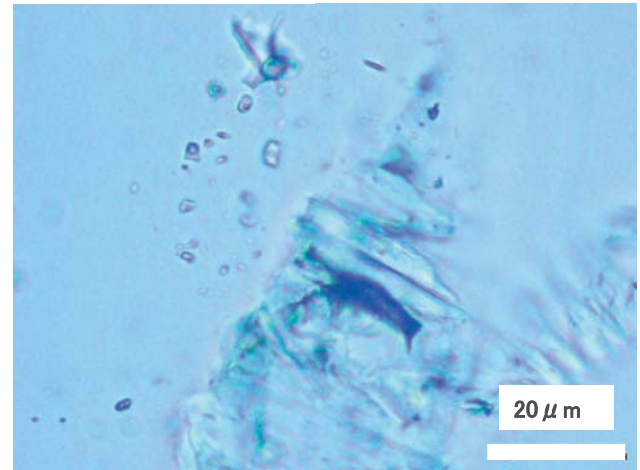
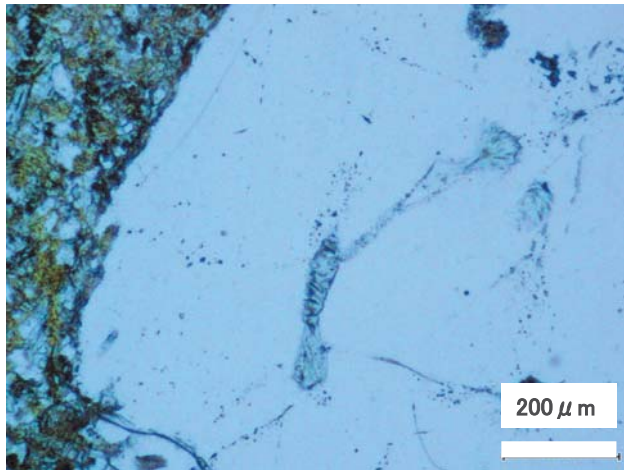
【これまでの薄片の状態】



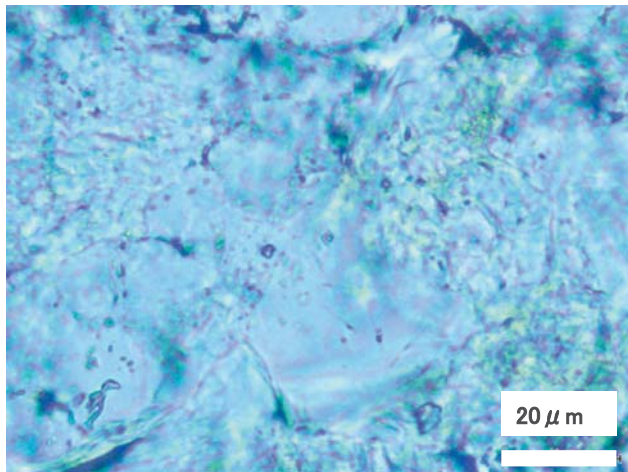
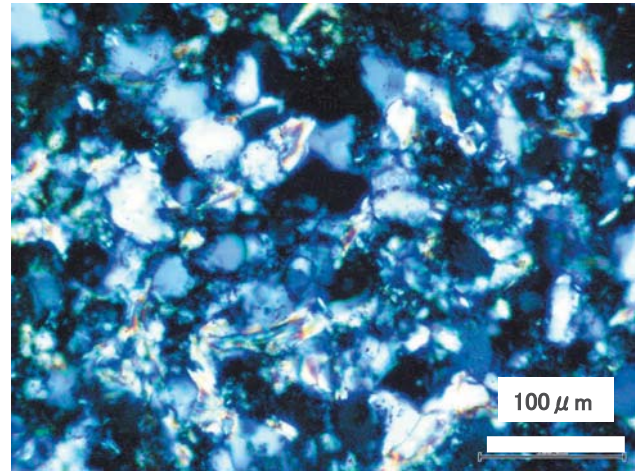
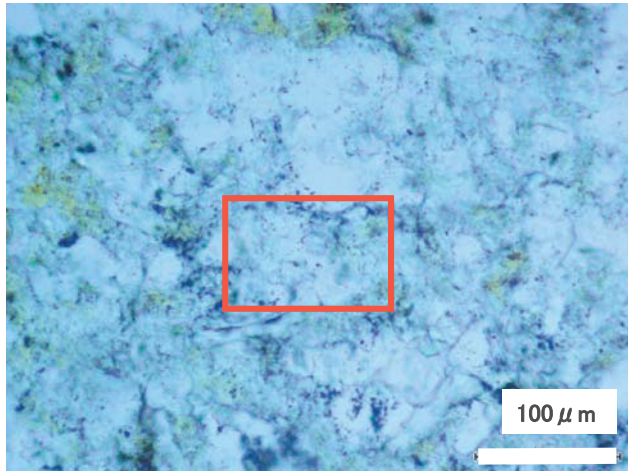
【乾式研磨法で作製した薄片の状態(共立マテリアル 長迫鉱床 低火度陶石)】



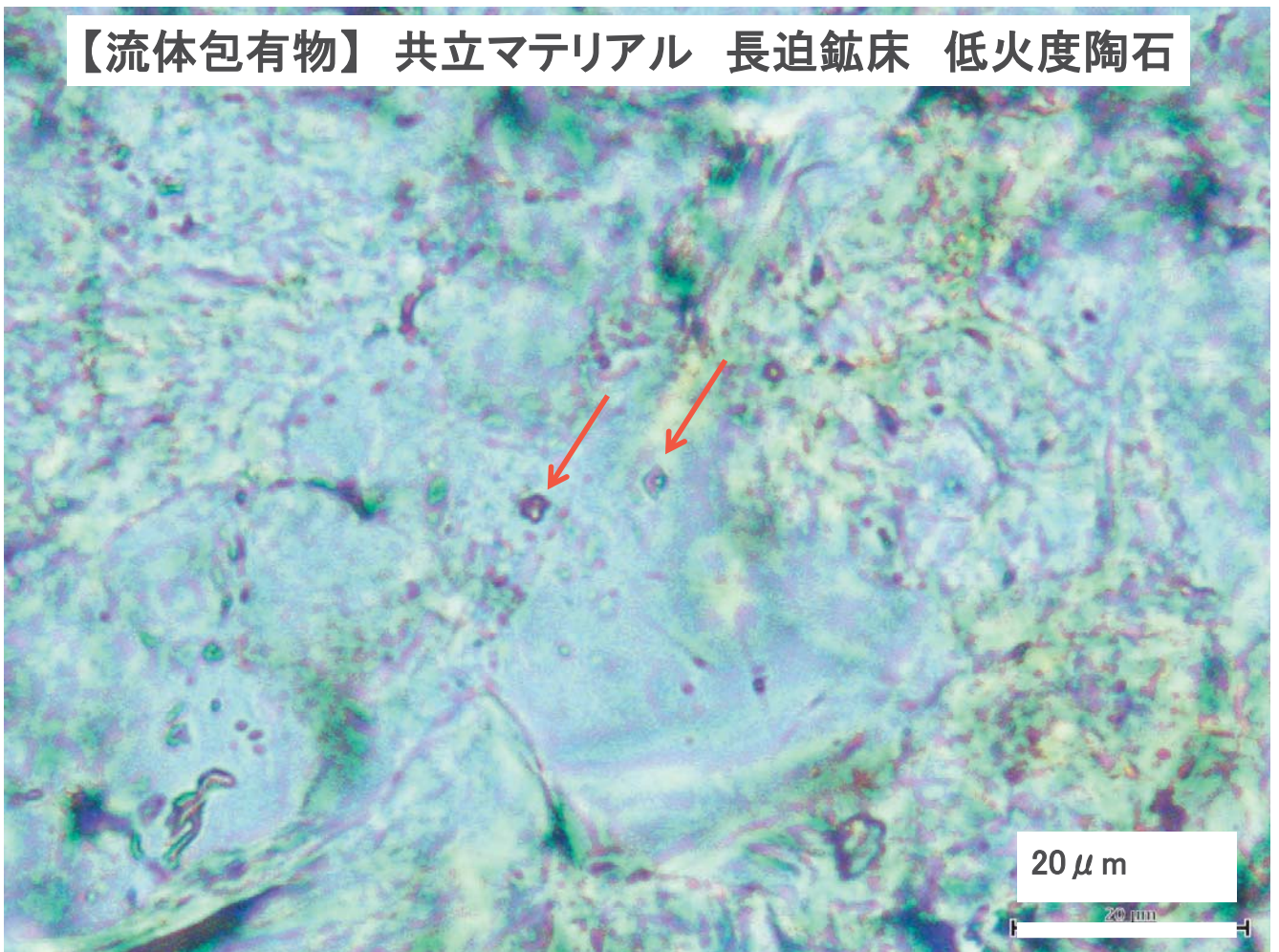
【流体包有物】 共立マテリアル 長迫鉱床 低火度陶石



【流体包有物】 共立マテリアル 長迫鉱床 低火度陶石



【流体包有物】 共立マテリアル 長迫鉱床 低火度陶石



【まとめ】

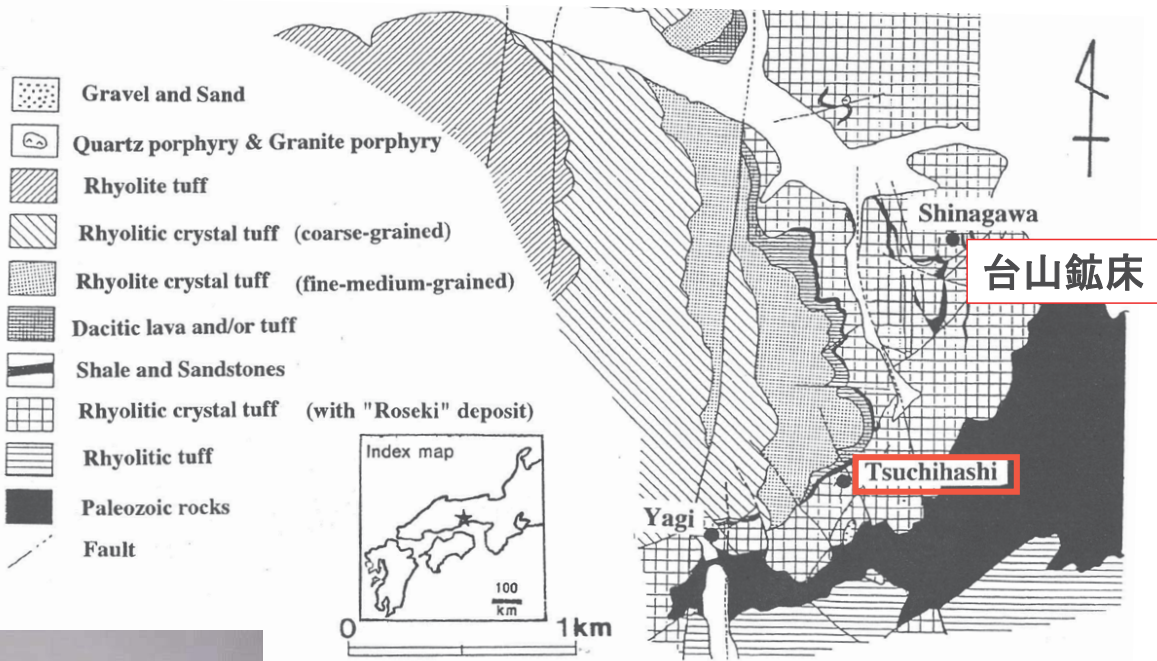
1. 乾式研磨法で天草低火度陶石の研磨片と薄片を作製した。
2. これまで観察することができなかった**曹長石の産状を確認**した。
3. 低火度陶石の**岩石組織は**、石英・曹長石・粘土鉱物が分散した**「等粒状」**的な組織であった。
4. 流体包有物が広く含まれていることを確認した。

【曹長石の産状について】

- ・ 曹長石は流紋岩マグマの初成鉱物であるか？
→**初生鉱物ではない。**
- ・ その変質鉱物であるか？
→**斑晶鉱物として曹長石が存在した可能性はあるが、原岩の「石基」部分にも、数十 μm の曹長石が多く生成している。**
- ・ 熱水から晶出したものか？
石英やセリサイトと共に晶出したような組織を示すが、どのような熱水が関与したのかについては、データの蓄積が必要。

【内容】

1. はじめに
2. 九州各地の陶石
 - ①網代陶石
 - ②三股(波佐見)陶石
 - ③泉山陶石
 - ④生成モデル
3. 天草陶石
 - ①地質学的課題(天草陶石の生成モデル)
 - ②持続的資源としての課題
4. 最近の研究紹介
 - ①乾式研磨法
 - ②土橋セリサイト



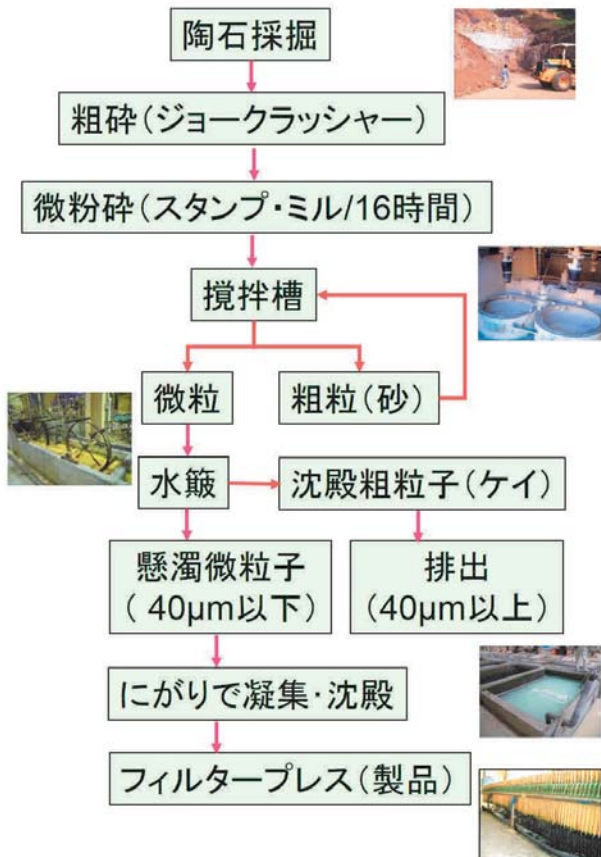
土橋鉱山位置及び地質図(本宮ら, 2000)

(岡山県備前市三石地区)

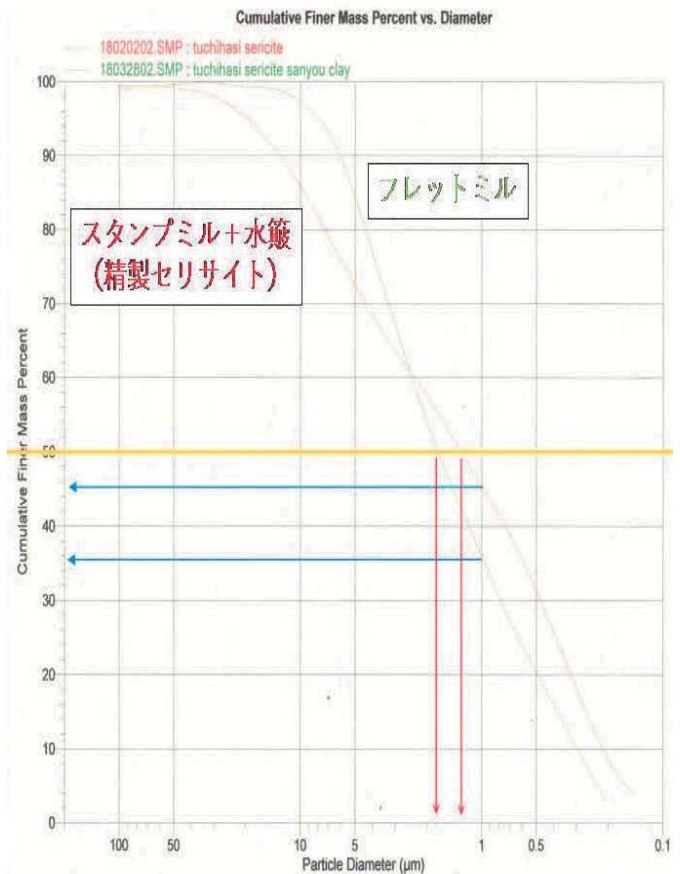


土橋セリサイト外観

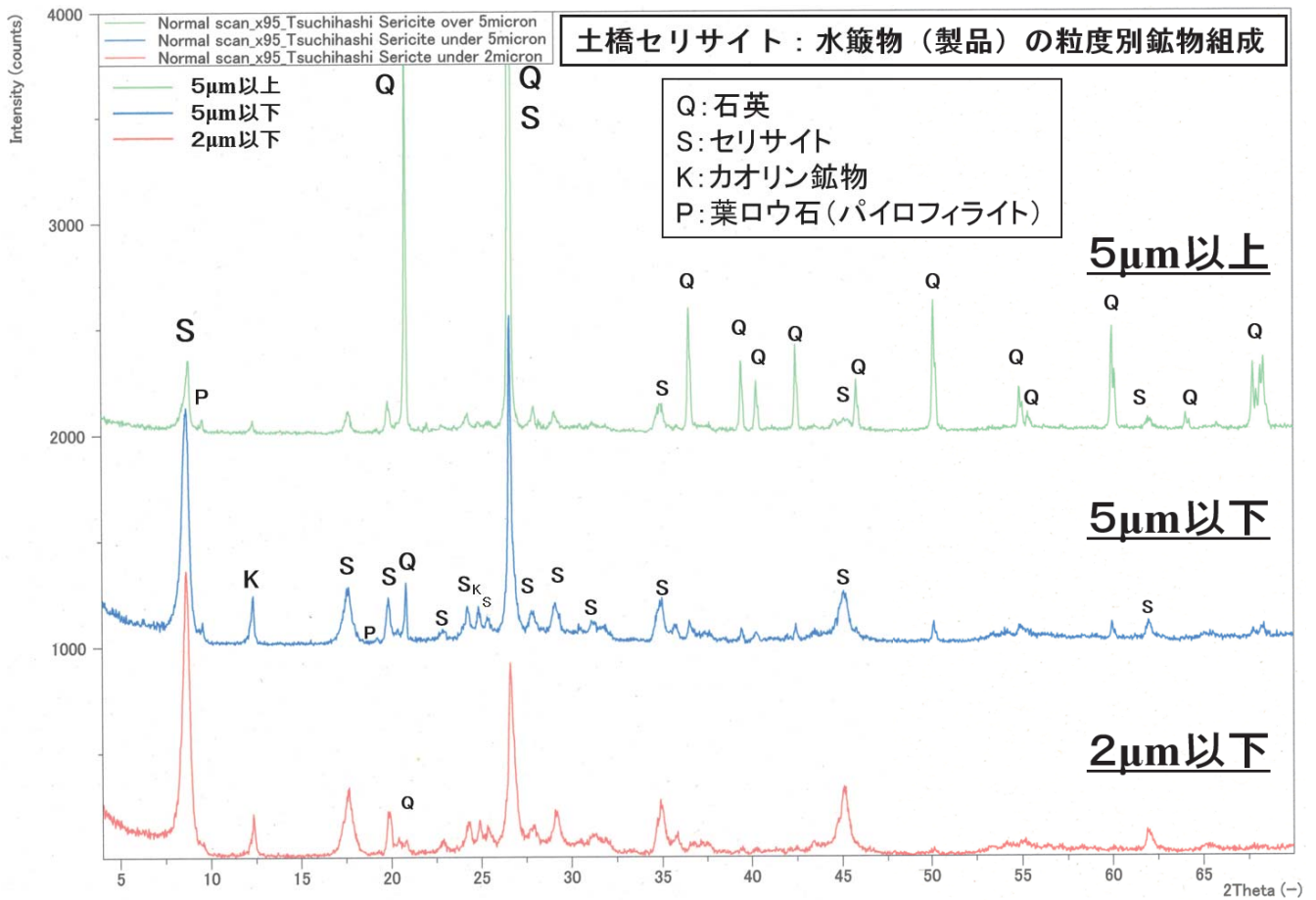
陶石のスタンプ粉碎と水簸分級による
坏土(陶土)の製造方法(肥前地区)



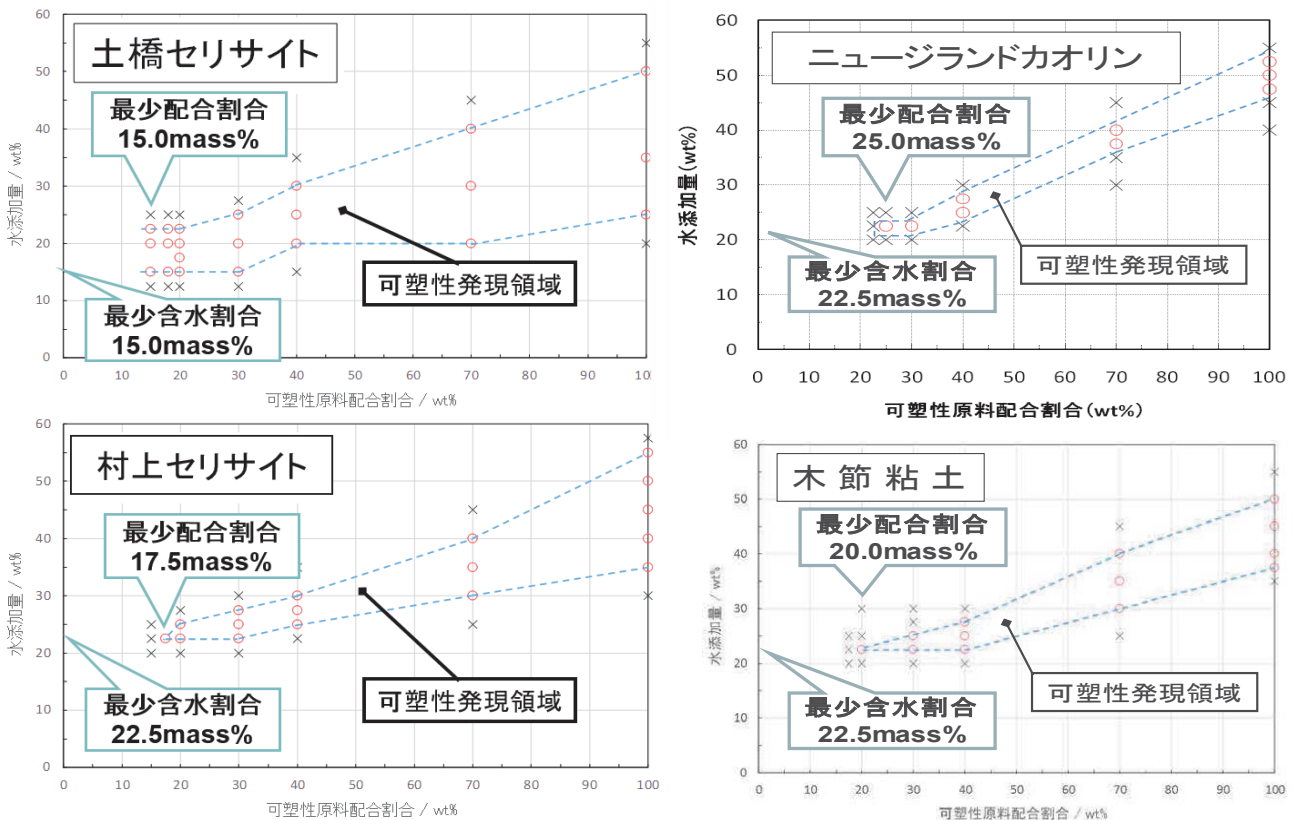
精製セリサイトの粒度分布とフレットミル粉碎の比較



精製セリサイトの粒度別粉末X線回折実験結果



各種陶磁器用可塑性原料の可塑性特性図



ご清聴ありがとうございました



青磁陰刻牡丹大皿（17世紀後半）
（波佐見町教育委員会蔵）