

# 蛇紋岩利用に関する研究 第3報

蛇紋岩の加熱変化に伴つて発生する遊離マグネシヤの挙動について

坂 本 千 秋

(文理学部化学教室)

## Studies on Utilization of Serpentine III

About the Movement of Free MgO liberated on Calcining of Serpentine

By Chiaki SAKAMOTO

(Chemical Laboratory, Liberal Art Faculty, Kochi University)

### I 緒 言

前回に引き続き蛇紋岩の煨焼に際して各成分間に起る変化を究明して的確なる煨焼条件を求める目的で実験を行った。蛇紋岩を立体構造の面より眺めると plate 状の珪酸の層の間に sandwich 状に挟まれていた  $Mg(OH)_2$  (Brucite) 分は加熱の進行につれ徐々に脱水され遊離 MgO の増加が予想される。此の遊離 MgO の最大量を示す煨焼温度を求めると共に更に煨焼が進み遊離 MgO は珪酸分と結合して可溶性珪酸分を含有する  $Mg_2SiO_4$  に移行するのであるが、此の場合の各温度に於ける遊離 MgO 分に対する可溶性珪酸分の定量的究明、並びに遊離 MgO は煨焼が進むにつれ蛇紋岩中不純分として介在する  $R_2O_3$  分即ち  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$  & と Spinel を形成すると予想されるので Spinel の頻発する温度域並びに Spinel 形成に消費された MgO 分の定量更に可溶性珪酸分との関係等を求める。以上の目的に従つて高知市周辺産 3 試料並びに全国各地産の 5 試料について実験を行い同時に実験結果に就き若干の考察を行った。

### II 供 試 原 料

先づ高知市周辺蛇紋岩埋蔵地帯即ち円行寺、宇津野、岡豊産 3 種のものを原料とした。それ等の分析値は夫々下記の如し (産地に依つて成分に非常に variety が大きいので実験に先だつて分析値を求めておく必要がある。

Table 1. Chemical compositions of serpentine from the neighborhood of Kochi City.

	Ig. Loss (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO (%)	MgO (%)	MgO/SiO <sub>2</sub>
Engyoji	12.74	33.60	7.48	0.60	0.47	44.69	1.33
Okowo	12.55	33.56	10.44	—	0.42	40.00	1.04
Utsuno	12.30	34.40	11.45	—	0.25	42.73	1.25

蛇紋岩は風化が甚しいので此の供試原料は岩塊の表面の採取をさけ表面より 1 間位内部のものである。(現在採掘中)

岡豊産のものは屢々橄欖岩様のものが混んじ宇津野産のものは塊状の蛇紋岩中に亀裂があり、この亀裂に沿つて若干風化 (滑石化) が認められた。又円行寺産のものは MgO/SiO<sub>2</sub> の関係から見ると最も MgO 含有量高く耐火試験に供したものは耐火度 S.K 35 番程度のものが得られた。又全国各地即ち宮城、愛知、三重、京都、福岡等の各府県産のものを試料として同時に実験を行った。宮城産のものは黄色味を帯び風化の進行が認められ又京都産のものは繊維組織を持ち福岡産のもの

は高知市周辺産のものに類似していた。

## II 実験並びに考察

### (i) 遊離 MgO の定量について

遊離 MgO の分析法については真田氏法<sup>(1)</sup> (工化誌 40 昭 12) を適用した即ち試料 0.2 gr を採取しそのまま又は煨焼後空気が冷却管付エルレンマイヤーガラスコに移入し之に酢酸 5% の methanol 溶液 30 cc 加へ、80 °C の恒温槽中に約 1 時間浸し時々振盪溶解後濾過し、濾液中の MgO の量を常法に従って定量した又同時に R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分の定量も行った。供試蛇紋岩は煨焼に先だてて 80 吋メッシュ全通のものにつき前述の煨焼条件<sup>(2)</sup> (第 1 報 Fig. 3 の煨焼曲線) に従って煨焼を行い夫々 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C に煨焼したものにつき遊離 MgO, 並びに R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分を定量し Table 2, Fig. 1, Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4 を得た。試料は何れも未磁性のもので行ったので Spinel 化合物をつくり易いものであった。

Table 2. Relation between the free MgO and the temperature of Calcining serpentine from Kochi City and some other prefectures of Japan.

Calcined temp(°C)	400	500	600	700	800	900	Total MgO (%)	Ig. Loss (%)
Fukuoka (Free MgO)	1.24%	0.87%	0.95%	0.95%	0.96%	0.87%	39.45	10.7
Toba	2.40	2.07	4.47	5.30	3.64	2.15	39.70	13.25
Aichi	1.41	0.99	0.91	1.82	1.32	0.99	31.42	11.00
Miyagi	0.62	0.49	0.95	3.14	1.33	1.28	35.71	12.05
Kyoto	1.28	0.99	0.79	1.16	1.04	0.75	37.17	12.00
Okowo	0.82	1.45	2.01	2.63	2.02	1.75	38.54	
Utsuno		7.30	12.35	13.51	11.05		40.35	
Engyoji		17.24	17.93	16.83	16.66	16.01	42.96	
Rendai							40.02	
Yokouchi							39.12	

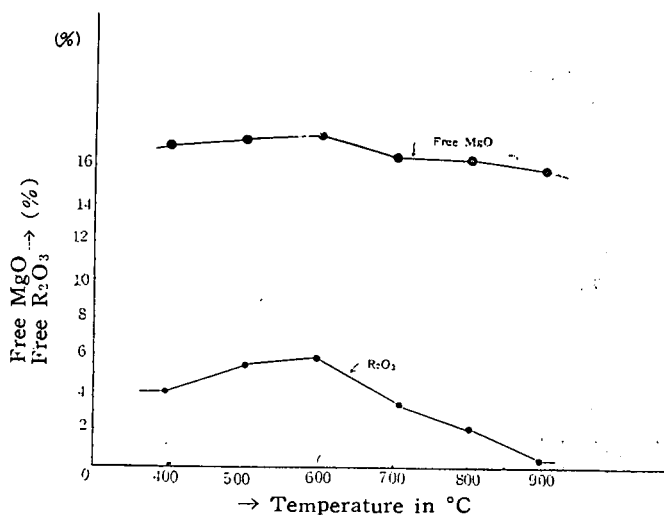


Fig. 1. Free MgO and Free R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> liberated on calcining of Serpentine from Engyoji.

### (ii) 遊離 MgO 量より各温度域に於ける加熱変化の状態の考察

試料中の含有 MgO 量は円行寺 (MgO/SiO<sub>2</sub> × 100 = 133), 宇津野 (MgO/SiO<sub>2</sub> × 100 = 125), 岡豊 (MgO/SiO<sub>2</sub> × 100 = 104) の順であり Fig. 1 に図示されている如く円行寺産のものは遊離 MgO の peak に達する温度は 600 °C, 宇津野, 岡豊産のものは夫々 700 °C である。円行寺産のものは 400 °C 附近よりすでに 17% 近くの遊離 MgO を溶出し peak 迄最もなだらかな curve を形成する。次が岡豊産で curve はゆるやかであ

る代り peak も低い。又、円行寺, 岡豊産に於ては加熱温度 400 °C に於ける遊離 MgO は未加熱の場合より若干低い結果を得ている事は注目すべき事今後此の点を究明する必要がある。Fig. 4 に図示する如く全国各地産のものは 600 °C 乃至 700 °C に遊離 MgO の peak があり、三重県鳥羽産のものが 650 °C で最高を示し、宮城, 愛知, 京都, 福岡の順である。三重, 福岡, 宮城産のものは

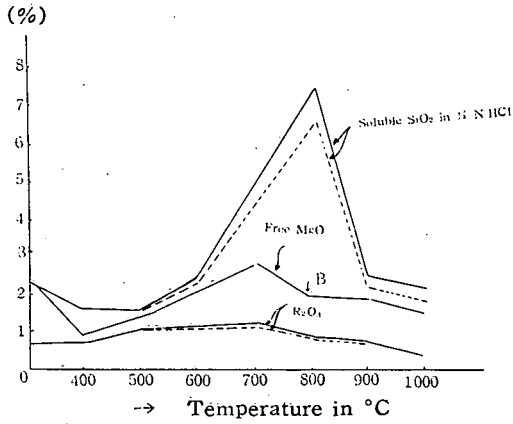


Fig. 2. Free MgO, Free R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and soluble SiO<sub>2</sub> in 1/2 N-HCl liberated on calcining of serpentinite from Okowo.

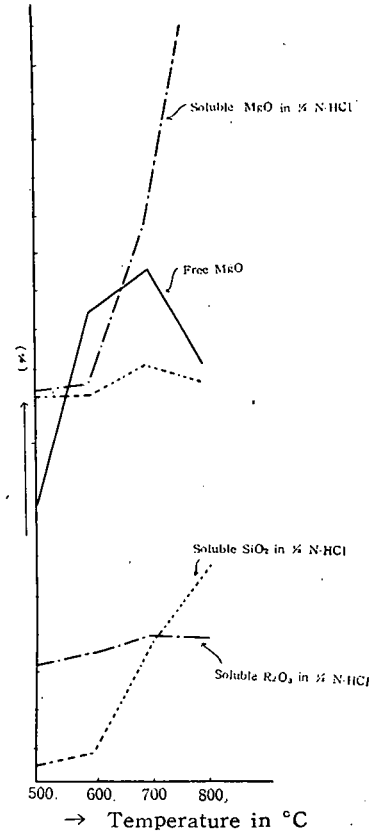


Fig. 3. Free MgO, soluble MgO in 1/2 HCl, soluble SiO<sub>2</sub> in 1/2 N-HCl, and soluble R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in 1/2 N-HCl liberated on calcining of serpentinite from Utsuno.

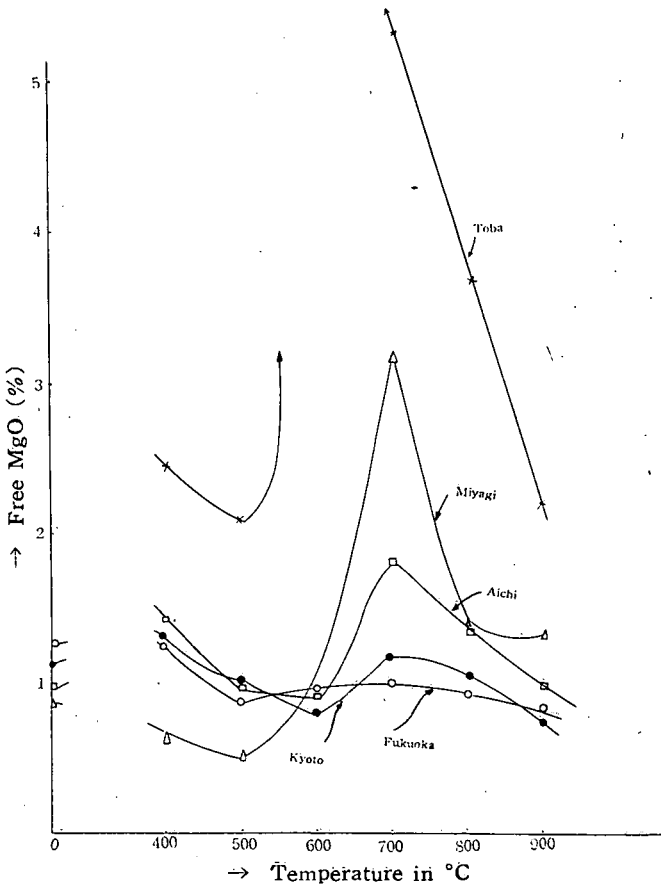


Fig. 4. Free MgO liberated on calcining of Serpentine from Tobā, Miyagi, Aichi, Kyōto, Fukuoka.

何れも500°C附近, 愛知, 京都のものは600°C附近に遊離 MgO の減少を来たしているが此の点の究明については不明である. 次に Fig. 5 に比較のため高知市周辺岡豊, 宇津野, 円行寺産のものと鳥羽, 京都産の場合を同時に図示した.

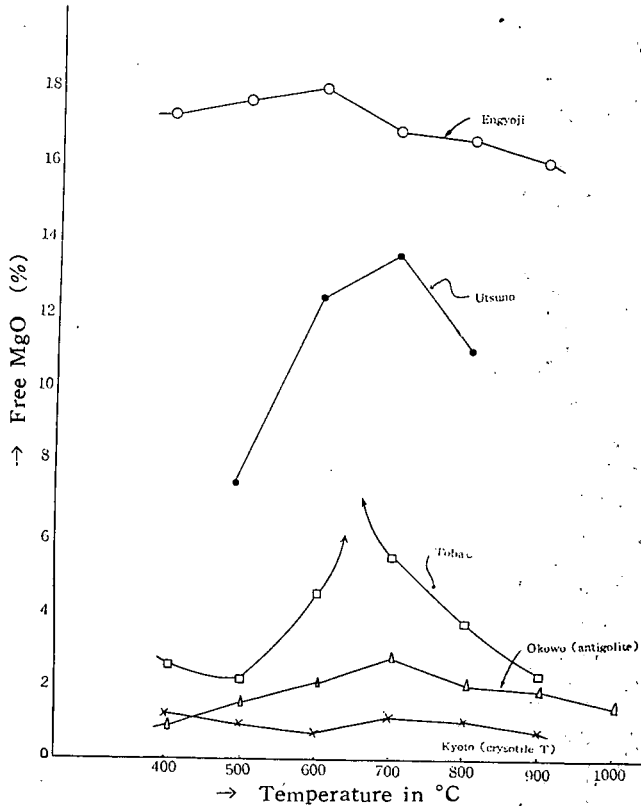
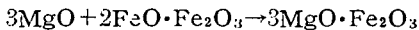


Fig. 5. Free MgO liberated on calcining of serpentines from the neighborhood of Kochi City and from some other prefectures of Japan.

され  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  となるから  $\text{FeO}$  の不足を来たし  $\text{MgO}$  が添加されると下式の如き反応が生起する.



上式により Spinel の形成が予想される. 其の外  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  分も  $\text{FeO}$  又は  $\text{MgO}$  と Spinel をつくる事が考えられ遊離  $\text{MgO}$  の発生し始める温度即ち比較的低温にて此等 Spineloid が頻発するものと思われる. 高温即ち1000°C以上の温度では容易に Spinel が形成される. 窯業面では Spinel の合成研究が盛んに行われているのであるが蛇紋岩の場合の如く比較的低温で発生が起る例についての研究は少いので, 今後此の面について研究を続行して行き度い. 研究の進むに従って興味ある分野が開拓されると思われるので稿を更めて報告する心算である. Fig. 1, Fig. 2 中の遊離  $\text{MgO}$  と  $\text{R}_2\text{O}_3$  分の curve を取り上げて見ると Fig. 6 の様な関係が推測される.

Fig. 6 の(A) (円行寺産の場合) に於ては  $\text{MgO}$  も  $\text{R}_2\text{O}_3$  も共に高い curve を描いていることは spinel をつくり難い事を示しているであろうが, Fig. 6 の(B) (岡豊産の場合) は  $\text{MgO}$ ,  $\text{R}_2\text{O}_3$  共に低い値を結果している事は  $\text{MgO} \cdot \text{R}_2\text{O}_3$  系の Spinel をつくり易いためと判断される. (なほ Spinel 化合物は前述した遊離  $\text{MgO}$  の定量に際して溶媒  $\text{HAC} + \text{CH}_3\text{OH}$  に不溶性) 又磁鉄鉱成分が多いと Fig. 6 (B) の如き結果を得る事も予想されるので磁選した試料に就き実験を行って比較する必要がある. 遊離  $\text{MgO}$  は珪酸と反応するより先に Spinel 化を行うものと判断されるので  $\text{R}_2\text{O}_3$  分の含有量の多少は次に述べる  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  分の減量と関係がある.  $\text{MgO} \cdot \text{R}_2\text{O}_3$

と鳥羽, 京都産の場合を同時に図示した.

岡豊産のものは他県のものと比較して遊離  $\text{MgO}$  の peak 並びに curve の形状が類似しているが他方円行寺, 宇津野産のものは遊離  $\text{MgO}$  の溶出量も大で特に円行寺産のものは400°Cより800°C附近に沈って16~17%近くの溶出率を見る事は注目すべきもので蛇紋岩の組成以外に  $\text{MgO}$  分の rich な成分の介在している事が予想される. この点の裏付については後報に詳細に述べたい. 又温度の広い範囲に沈って高溶出率を見る事は工業的に大規模処理に極めて適切である.

(iii) 遊離  $\text{MgO}$  と含有  $\text{R}_2\text{O}_3$  分より形成せられる spinel 化について

蛇紋岩中の  $\text{R}_2\text{O}_3$  分の含有量は7~8%でこのものの挙動は見逃す事は出来ない蛇紋岩中では  $\text{FeO}$  が多量で加熱に伴い  $\text{FeO}$  が酸化

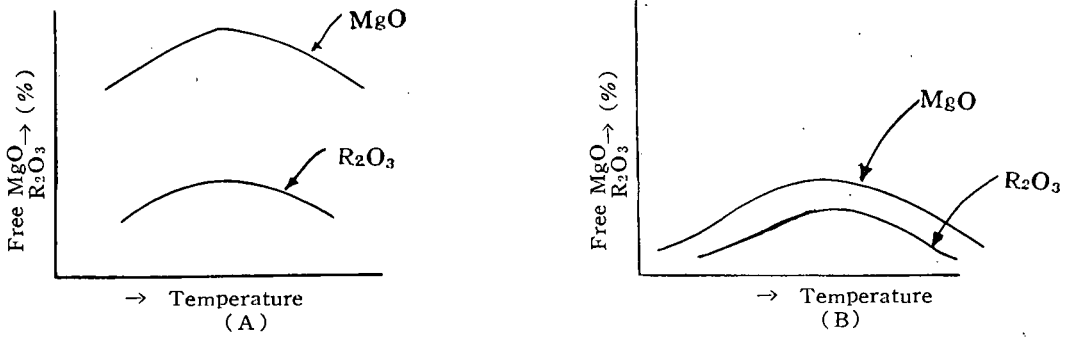
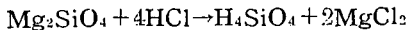


Fig. 6.

は何度の加熱で形成されるであろう。若し  $MgO \cdot R_2O_3$  分の形成が遅れる、即ち形成に高温を要すると  $MgO$  は  $SiO_2$  との反応に費される事になる。図より判断すると  $MgO \cdot R_2O_3$  分の形成は  $600^\circ C$  附近より起り始めるのではなからうか。

(iv) 遊離  $MgO$  分と可溶性珪酸の関係について

蛇紋岩の煏焼に際して脱水の起り始める温度と遊離  $MgO$  の最大量とが一致している点より蛇紋岩の脱水は  $(SiO_3)_2$  の層間に挟まれた plate 状  $Mg(OH)_2$  の脱水と見るべきで生成した  $MgO$  と層格子の骨核をなす珪酸分との反応に依る  $Mg_2SiO_4$  分の生成する温度が約  $900^\circ C$  附近である。これについては夫々単味の  $MgO$  と  $SiO_2$  gel を適当な mol 比に混合し  $Mg_2SiO_4$  を形成せんとすれば漸く  $1000^\circ C$  附近より  $Mg_2SiO_4$  の生成が始まる。此の様に前者の場合と後者で  $Mg_2SiO_4$  生成の開始する温度等々可成状況を異にするのは蛇紋岩中の  $Mg(OH)_2$  の脱水により生じた  $MgO$  分は活性化されたもので比較的  $SiO_2$  分と結合し易い。特に岩石中では  $MgO$  分と  $SiO_2$  分が密接して存在するため化合が容易な上に  $Mg(OH)_2$  の脱水に伴ふ発生水蒸気が反応に有効に働いているものと予想される。Fig. 3 に於いて  $1/2N-HCl$  可溶性  $MgO$  より遊離  $MgO$  を差し引いたものを  $Mg_2SiO_4$  の分解に依つて生成した可溶性  $MgO$  と見做せば  $Mg_2SiO_4$  の酸に依る分解に際して生成した可溶性  $SiO_2$  のそれと次式より判断して parallel にならねばならぬ。



上式に依ると  $MgCl_2$  が溶出する量に比例して  $H_4SiO_4$  が溶出しなければならない。Fig. 7 に於ける実線〔 $MgO$  in  $1/2 N-HCl$ 〕-Free  $MgO$ 〕と破線〔Soluble  $SiO_2$  in  $1/2 N-HCl$ 〕を検討すると大体予想通りである。

次に可溶性珪酸と遊離  $MgO$  の関連性について考察するに理想的に云へば、Fig. 8 の如く遊離  $MgO$  が珪酸と結合を終へ遊離  $MgO$  分が全く無くなった時  $Mg_2SiO_4$  分が最大の生成量を示す筈であるが Fig. 2 の如く  $MgO$  の peak の処が可溶性珪酸の curve の中腹に重っているのは遊離  $MgO$  の出来て行く一方から  $Mg_2SiO_4$  が形成せられて行くためであろう Fig. 2 の B 点に示す如く岡豊産のものは  $800^\circ C$  に於て遊離  $MgO$  が珪酸と結合して可溶性に移行した事を裏付けている。

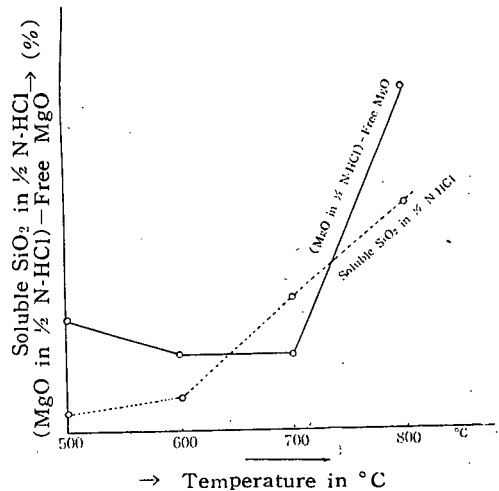


Fig. 7.

## 総 括

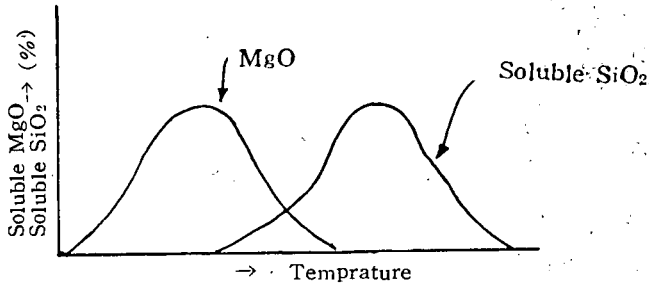


Fig. 8.

全国各地産並びに高知市周辺産蛇紋岩を試料とし、その加熱変化に伴って発生する遊離 MgO の量を求め更に含有成分である SiO<sub>2</sub> 分、R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分と遊離 MgO 間の化学反応を調べた結果次の事項を知った。

- ① 宮城、愛知、三重、京都、福岡等全国各地産蛇紋岩については遊離 MgO の最大値は 700°C で起り 1~3% の値を得た。
- ② 円行寺産の蛇紋岩は 600°C、岡豊、宇津野産のものは 700°C に遊離 MgO の最高値があり、円行寺産のものは蛇紋岩成分以外に Brucite 分があるものと推定せられる。
- ③ 600°C 附近より含有 MgO、R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 間に Spinel が発生し始めるため発生した遊離 MgO 分が消費され其後残余の MgO 分は SiO<sub>2</sub> 分と結合すると予想される。
- ④ 遊離 MgO と含有珪酸分は 700°C 附近より結合が起り始め 800°C~900°C 附近で大部分 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> に移行する。

## 文 献

- (1) 真田, 西: 工化誌 40, 36~37 (1937)  
 (2) 著 者: 本誌 No. 48, Vol. 4 (1955)

(昭和32年9月17日受理)

## Summary

## Studies on Utilization of Serpentine III

About the Movement of Free MgO liberated on Calcining of Serpentine

By Chiaki SAKAMOTO

(Chemical Laboratory, Liberal Art Faculty, Kochi University)

This is a report on the result of experimentation with serpentines collected in the neighborhood of Kochi City and in some other prefectures of Japan. Our experimentation revealed (1) the quantity of free MgO liberated by heating the samples, and (2) the chemical reactions between the free MgO and the components SiO<sub>2</sub> and R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The result of our experimentation shows:

1. The maximum quantity of free MgO in serpentines from Miyagi, Aichi, Mie, Kyoto and Fukuoka prefectures was liberated at 700°C, and its value ranged between 1-3%.
2. The maximum quantity of free MgO in serpentines from Engyoji was liberated at 600°C, and that in serpentines from Okowo and Utsuno was obtained at 700°C. Besides it was supposed that serpentines from Engyoji contain Brucite in addition to serpentine components.
3. It was supposed that by the formation of spinel between MgO and R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> about 600°C, part of the free MgO was consumed, and the rest of the MgO content was combined with SiO<sub>2</sub>.
4. Free MgO and the SiO<sub>2</sub> contained began to combine about 700°C, and the product changed into Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> for the most part about 800°-900°C.

(Received September 30, 1957)