

## 乾式磁力選鉱および分級による粘土質風化花崗岩からの脱鉄の検討

綱澤有輝<sup>1,\*</sup>・須藤定久<sup>1</sup>・高木哲一<sup>1</sup>

Yuki Tsunazawa, Sadahisa Sudo and Tetsuichi Takagi (2016) Iron removal from clayey weathered granite using magnetic separation and classification. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol.67 (4), p.111-117, 6 figs, 3 tables.

**Abstract:** Weathered granite has been expected to be an alternative material for potteries. Weathered granite, known as “Ao-saba”, contains kaolin clay at around 10 % and this kaolin clay can be recovered by elutriation. However, elutriation residue contains colored minerals like biotite containing iron, which is not appropriate for raw materials for potteries. To use elutriation residue as raw materials, colored minerals have to be removed. This study applied classification and magnetic separation to removal of colored minerals from clayey weathered granite. Classification tests revealed that colored minerals like biotite were only contained in a smaller grain group of elutriation residue. This result meant that classification was effective for recovery of a bigger grain group of elutriation residue where colored minerals did not exist. Then, magnetic separation tests were conducted to remove biotite from a smaller grain group of elutriation residue. In magnetic separation tests, colored minerals were completely removed from any size of elutriation residue. Therefore, it was demonstrated that classification and magnetic separation were an effective method for iron removal from clayey weathered granite.

**Keywords:** Weathered granite, Low-grade argillite, Classification, Magnetic separation

### 要 旨

「青サバ」と呼ばれる未利用の低品位粘土質花崗岩は鉄分を含む有色鉱物を有するもの、<sup>いろいろめ</sup>蛙目粘土の代替原料として期待されている。これまでの予察的な研究により、青サバに含まれる10%程度のカオリン質粘土は水簸<sup>すいひ</sup>によって回収可能であることが判明している。そこで、本研究では、90%を占める青サバを水簸した後の残渣を対象とし、有色鉱物に粒度特性があることに着目し、ふるい分けによる分級およびレアアースロールセパレータによる磁力選鉱で、残渣からの脱鉄を試みた。残渣の比較的大きな粒群には、有色鉱物が含有していないことが判明し、分級によって有色鉱物を適切に除去された。また、磁力選鉱では、粒度に依らず、鉄分を含む有色鉱物を良好に除去・回収された。したがって、乾式条件下では、分級および磁力選鉱を用いて適切かつ簡便に鉄分を含む有色鉱物を残渣から除去・回収できることが明らかになった。

### 1. はじめに

粘土質岩は窯業製品の主原料であり、そのほとんどが国内から供給されている。とりわけ、瀬戸・東濃地方に産する蛙目粘土<sup>きぶし</sup>や木節粘土は、その豊富な資源量と優れた品質により陶磁器、タイルなどの原料に長年用いられてきた(須藤・内藤, 2000a, b)。しかし、開発の進行により良質な原料は徐々に枯渇する傾向にあり、将来の安定的な原料の確保が危惧されている。採掘中の蛙目粘土・木節粘土の鉱山には、「青サバ」と呼ばれる未利用の低品位粘土質岩が広く賦存する。この青サバを原料として利用することができれば、資源量の確保に一定の貢献になることが期待される。

青サバとは、蛙目粘土・木節粘土層の基盤を構成する花崗岩類の風化殻の一部で、青緑色～青灰色を呈することから、この名称で呼ばれている。原岩の組織を残しているが極めてもろく、全体に強いカオリン化作用を被っていることが特徴である。青サバがこれまで陶磁器原料として利用されなかった主な理由は、鉄分が多く、白色陶磁器の原料に不適であったことである。したがって、鉄分の効果的な除去が青サバ利用技術の主要な課題であ

<sup>1</sup>産業技術総合研究所 地質調査総合センター 地圏資源環境研究部門 (AIST, Geological Survey of Japan, Research Institute for Geo-Resources and Environment)

\*Corresponding author: Y. Tsunazawa, Central 7, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8567, Japan. Email: tsunazawa-y@aist.go.jp

る。

これまでの予察的な研究により、青サバに含まれるカオリン質粘土は水簸によって回収可能であること、カオリン質粘土の含有量は典型的な青サバで約10%程度であることが判明している。牧本ほか(2004)によると、瀬戸地域の基盤花崗岩類は、主に苗木-上松花崗岩あるいは伊奈川花崗岩であり、約90%を構成する水簸残渣は、この花崗岩に由来する石英、長石類(正長石や斜長石)と、雲母などの有色鉱物から構成される。この残渣は鉄分が多く、そのまま陶磁器の骨材となる非可塑性原料や珪砂の原料に用いることは困難である。したがって、残渣から鉄分を含む有色鉱物を適切かつ簡便に除去することが必要である。

本研究では、青サバを水簸した後の残渣を対象とし、有色鉱物に粒度特性があることに着目し、ふるい分けによる分級試験およびレアアースロールセパレータによる磁力選鉱試験を行うことで、残渣からの脱鉄を試みた。

## 2. 実験方法

### 2.1 実験試料

実験試料には、未粉碎の青サバの水簸試験後の残渣を用いた。試料は湿潤状態であるため、電気乾燥器を用い80℃で乾燥させた後、所定の量に縮分した。

実験に用いた残渣の鉱物組成および組成割合を把握するために、X線回折分析(以下、XRD分析)および蛍光X線分析(以下、XRF分析)を行った。XRD分析には、リガク製Smart Labを用いた。縮分試料をメノウ乳鉢にて粉碎した試料をガラスホルダーにマウントし、鉱物種の分析をした。測定には、X線発生源として回転対陰極型Cu管球を使用し、X線電圧40 kV、電流200 mAで印加した。走査範囲は $2\theta = 3\text{--}70^\circ$ 、スキャン速度は $10^\circ/\text{min}$ とした。測定データの分析には、リガク製の解析ソフトPDXL2.1を用いた。また、XRF分析にはリガク製ZSX Primus III+を用いて、検量線法により主成分10元素(Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P)の定量分析を行った。測定に用いたガラスビードは、粉末試料と四ホウ酸リチウム(スペクトロメルトA10, MERCK社)を1:10で混合した後、卓上ガラスビードサンプラー(HAG-M-HF, HERZOG社)を用いて白金のつぼ内で $1,150^\circ\text{C}$ に加熱、急冷することで作成した。詳細な分析条件は森田ほか(2016)を参照した。

### 2.2 分級試験

粒度の違いによる鉱物特性評価および脱鉄特性評価を行うために、分級試験を行った。試料量110 gに縮分した試料を、JIS規格のふるいおよび電磁振とう機を用いて、4 mm以上、2 mm-4 mm、1 mm-2 mm、 $500\ \mu\text{m}$ -1 mm、 $250\ \mu\text{m}$ - $500\ \mu\text{m}$ および $250\ \mu\text{m}$ 未満の計6粒群に

分級した。分級した試料は、それぞれ重量測定を行った後、XRF分析によって組成割合を把握した。

### 2.3 磁力選鉱試験

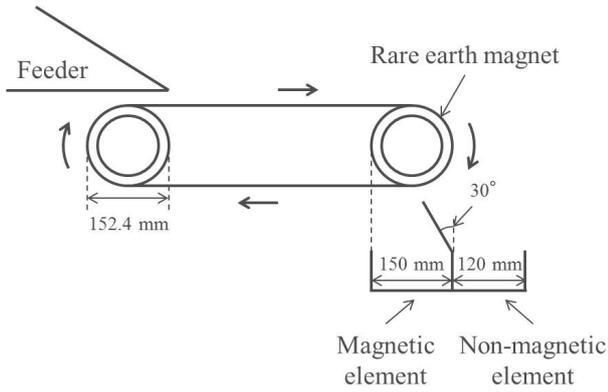
磁力選鉱による鉱物特性評価および脱鉄特性評価を行うために、日本エリーズ製の永久磁石式レアアースロールセパレータ(RE6D06W-1)を用いた乾式高磁場磁力選鉱を行った。レアアースロールセパレータの概略図を第1図に示す。試料は電磁フィーダーから投入し、ベルトへ供給される。ベルトを回転させる2つのロールのうち、回収口付近のロールの内部にレアアースロール磁極が設置されており、このレアアースロール磁極による磁場によって試料を選鉱する。試料がレアアースロールに到達すると、磁性物は磁場によってレアアースロールにそって回り、レアアースロールとベルトが離れる点でベルトから回収口へ落下する。一方、非磁性物は磁場の影響を受けず、ベルトの前方へと落下する。試料量は約100 gとし、全粒群、1 mm-2 mm、 $500\ \mu\text{m}$ -1 mm、 $250\ \mu\text{m}$ - $500\ \mu\text{m}$ の4つの異なる粒径幅で磁力選鉱を行った。磁力選鉱試験において、試料が均一にロール上へフィードされるよう、電磁フィーダーの振幅、振動数およびロールの回転数は、それぞれ0.4 mm、50 Hzおよび10.8 rpmに設定した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 試料のキャラクタリゼーション

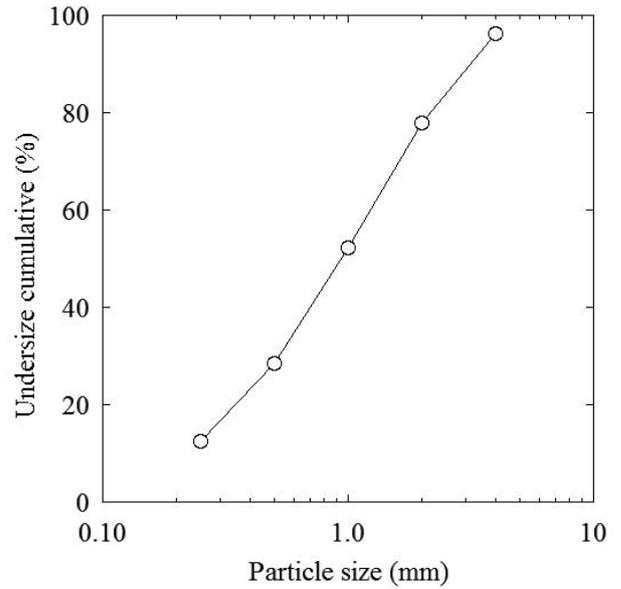
試料の各粒度の重量割合を第2図に示す。図より、試料は概ね $250\ \mu\text{m}$ 以上4 mm以下の粒径のものであることがわかる。また、得られた粒度分布をGaudin-Schuhmann分布に近似して80%粒径を算出したところ、試料の80%粒径は1.89 mmであった。

試料のXRD分析結果を第3図に示す。図より、石英のピークが顕著に確認されたほか、正長石、黒雲母、カオリナイトのピークが確認された。したがって、本試料に含まれる鉄成分を有する鉱物は黒雲母であると判断される。また、カオリナイトのピークが確認されたことから、水簸試験によって回収されなかった粘土鉱物が残存している。これは、残渣を回収する際に一緒に回収された水部分に懸濁した粘土鉱物および正長石、雲母類の変質部であると推察される。XRF分析から得られた各酸化物の重量割合を第1表に示す。これらの重量割合に基づいて、鉱物の量比を物質収支に着目して計算した。計算では、XRD分析で確認された4種類の鉱物からのみ試料が構成されると仮定し、それぞれの鉱物の平均元素組成は、Mineralogy database (Barthelmy, 2012)を参照した。鉱物組成を推定する方法にはいくつか存在するが(Ferry, 1988; 平岡, 1996)、本研究では、Microsoft社Excelのアドオンの1つであるソルバーを用いて様々な鉱物量比



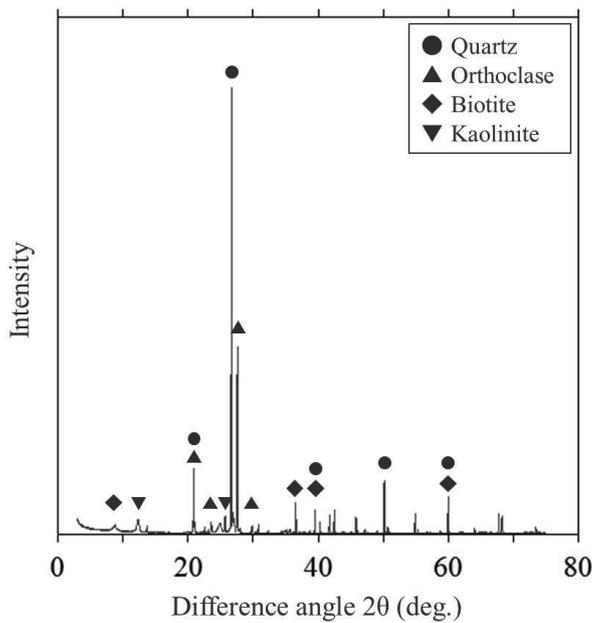
第1図 レアアースロールセパレータ概略図.

Fig. 1 Schematic diagram of rare earth roll separator.



第2図 縮分試料の粒度分布.

Fig. 2 Frequency distribution of sample particles.



第3図 縮分試料のXRD分析結果.

Fig. 3 XRD pattern of sample particles.

第1表 XRF分析による各酸化物の重量割合(質量%).

Table 1 Mass fraction of each element by XRF analysis (mass %).

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI*
All grain size	80.87	0.14	9.92	1.15	0.02	0.17	0.12	0.38	5.27	0.01	1.23

\*LOI: Loss on ignition (強熱減量)

を計算し、XRF分析から得られた重量割合と最も良く一致する鉱物量比を得た。このようにして試料に含有する4種類の鉱物量比を求めたところ、石英55.69%、正長石26.88%、黒雲母6.77%、カオリナイト10.66%という量比が得られた。

### 3.2 分級試験による脱鉄特性評価

分級試験から得られたそれぞれの粒群のXRF分析から得られた各酸化物の重量割合を第2表に示す。第2表より、いずれの粒群においてもSiO<sub>2</sub>が多く含有されていることが確認された。また、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に着目すると、2mm以上の比較的大きな粒群では検出されなかったのに対し、2mmより小さい粒群で検出され、粒度が小さくなるにつれてその割合が増加していることが確認された。ふるい分け産物を目視したところ、2mm以上の比較的大きな粒群は白色～灰色であり、黒色の鉱物は視認できなかった。したがって、残渣の比較的大きな粒群には鉄分を含む有色鉱物がほとんど存在しないと判断される。

また、第2表で示した重量割合から、それぞれの粒群に含有する4種類の鉱物量比を求めた。縦軸に重量割合、横軸に鉱物量比をとった量率グラフを第4図に示す。図より、全重量のおよそ20%を占める2mm以上の比較的大きな粒群は黒雲母を含有せず、分級試験だけで有色鉱物の除去が可能であることがわかる。一方、2mmより小さい粒群の残渣では、黒雲母が含有していることに加え、粒度が小さくなるほど黒雲母の量比が増加していることがわかる。それぞれの粒群における黒雲母の量比は、1mm-2mmで0.6%、500 $\mu$ m-1mmで5.4%、250 $\mu$ m-500 $\mu$ mで11.0%、250 $\mu$ m未満で17.1%であった。これらの粒群は、分級試験だけでは有色鉱物の除去が達成できないため、磁力選鉱による有色鉱物の除去が必要であると判断される。

### 3.3 磁力選鉱による脱鉄特性評価

4種類の異なる粒径幅で行った磁力選鉱から得られた非磁着物と磁着物の重量割合を第5図に示す。図より、いずれの粒径幅においても非磁着物の重量割合が大きく、粒径が小さくなるほど磁着物の割合が増加していることが確認された。磁力選鉱産物を目視したところ、いずれの条件においても、非磁着産物は白色～灰色であり、磁着産物はほとんどが黒色であることが確認された。したがって、磁力選鉱を行うことで、有色鉱物である黒雲母を磁着物として除去・回収できると判断される。

磁力選鉱から得られた非磁着物と磁着物に対してXRF分析を行い、得られた各酸化物の重量割合を第3表に示す。第3表より、非磁着物と磁着物の組成に対して粒度の依存性はほとんどないことが確認された。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に着目したところ、非磁着物からは検出されず、磁着物からのみ検出されたことから、磁力選鉱によって鉄成分が良

好に回収できたと判断される。また、MgOが非磁着物からはほとんど検出されず、そのほとんどが磁着物に分配されていることから、有色鉱物である黒雲母を磁着物として良好に回収できたと判断される。

非磁着物と磁着物の重量割合および第3表で示した重量割合から、それぞれの磁力選鉱産物に含有する鉱物量比を求めた。第6図に得られた鉱物量比を示す。いずれの粒径幅においても、非磁着物に石英と正長石が分配され、磁着物に黒雲母が分配されていることが確認された。磁力選鉱では、粒度に依らず、有色鉱物である黒雲母を磁着物として回収・条件できたため、磁力選鉱前に粒度調整は必要ないと推察される。しかしながら、全粒群での磁力選鉱では、レアアースロールセパレータのロール部分に微粉が付着してしまい、産物として回収できないことが確認された。これに対して、250 $\mu$ m-500 $\mu$ mでの粒径幅での磁力選鉱では、レアアースロールセパレータのロール部分への試料の付着は確認されなかった。したがって、乾式条件下での磁力選鉱をする際には、少なくとも250 $\mu$ m以上の粒群に試料を調整するべきである。本研究で対象とした残渣では、250 $\mu$ m以上である粒度の積算重量割合は、87.56%であったことから、250 $\mu$ m以上の残渣を対象として磁力選鉱することによって、適切かつ簡便に鉄分を含む有色鉱物を除去・回収できると判断される。

## 4. まとめと展望

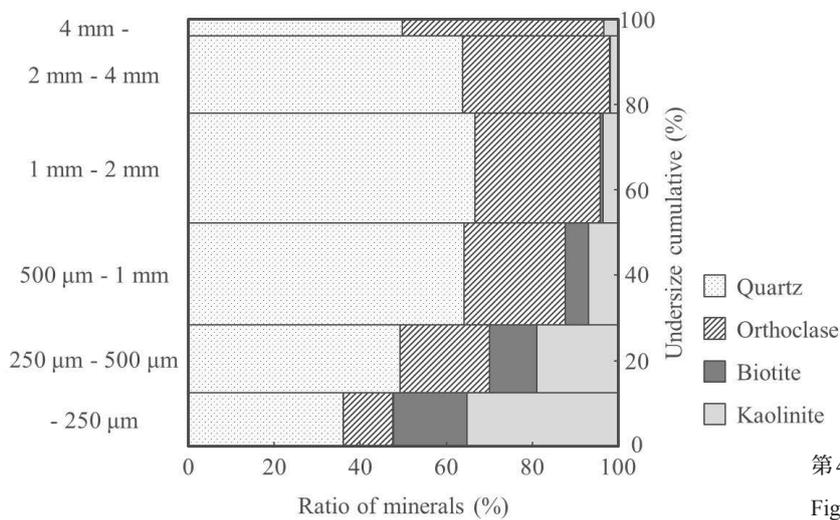
本研究では、鉄分を含む有色鉱物を適切かつ簡便に除去することを目的として、分級および磁力選鉱試験によって、青サバを水簸した後の残渣からの脱鉄を試みた。ふるい分けによる分級試験を行ったところ、残渣の全重量の20%を占める2mm以上の粒群には鉄分を含む有色鉱物が含まれておらず、粒度が小さくなるにつれて有色鉱物の量比が大きくなることが明らかになった。したがって、残渣の比較的大きな粒群に対しては、分級試験によって有色鉱物を適切に除去できると判断された。また、レアアースロールセパレータを用いた磁力選鉱試験を行ったところ、粒度に依らず、鉄分を含む有色鉱物を良好に除去・回収された。以上の結果より、乾式条件下では、青サバを水簸した後の残渣に対して、ふるい分けによる分級試験およびレアアースロールセパレータを用いた磁力選鉱試験によって、適切かつ簡便に鉄分を含む有色鉱物を除去・回収できることが明らかになった。今後、分級および磁力選鉱によって、残渣に含有される脱鉄の簡便な除去が可能となるが、脱鉄後の産物からさらに石英のみを回収するなど、効率的かつ効果的な青サバ利用技術の開発が必要である。石英および長石類(正長石等)の僅かな比重差や形状差、硬度の違いを利用して、青サバ利用技術の開発を行っていく予定である。

第2表 各粒群に対するXRF分析結果.

Table 2 Results of XRF analysis for each grain sample (mass %).

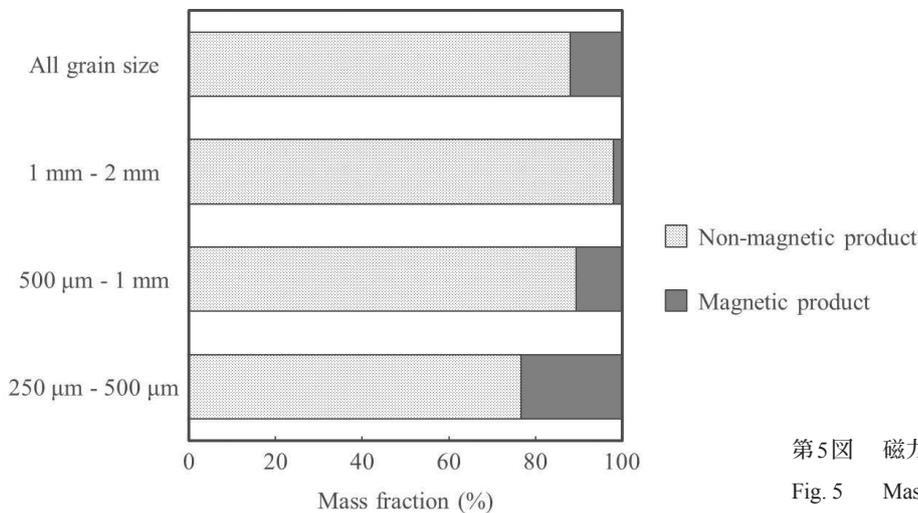
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI*
4 mm -	81.64	0.01	10.27	0.00	0.00	0.04	0.08	0.55	7.94	0.01	0.24
2 mm - 4 mm	86.89	0.01	7.32	0.00	0.00	0.04	0.06	0.37	5.80	0.01	0.16
1 mm - 2 mm	87.04	0.04	6.76	0.17	0.00	0.06	0.06	0.30	4.99	0.01	0.25
500 μm - 1mm	84.87	0.13	7.66	0.92	0.01	0.14	0.08	0.25	4.55	0.01	0.87
250 μm - 500 μm	76.09	0.32	12.60	2.76	0.04	0.37	0.15	0.30	4.66	0.01	2.67
- 250 μm	67.07	0.39	18.05	3.70	0.05	0.45	0.38	0.66	3.81	0.02	4.83

\*LOI: Loss on ignition (強熱減量)



第4図 各粒群の鉱物量比.

Fig. 4 Mineral amount ratio of each grain sample.



第5図 磁力選鉱産物の重量割合.

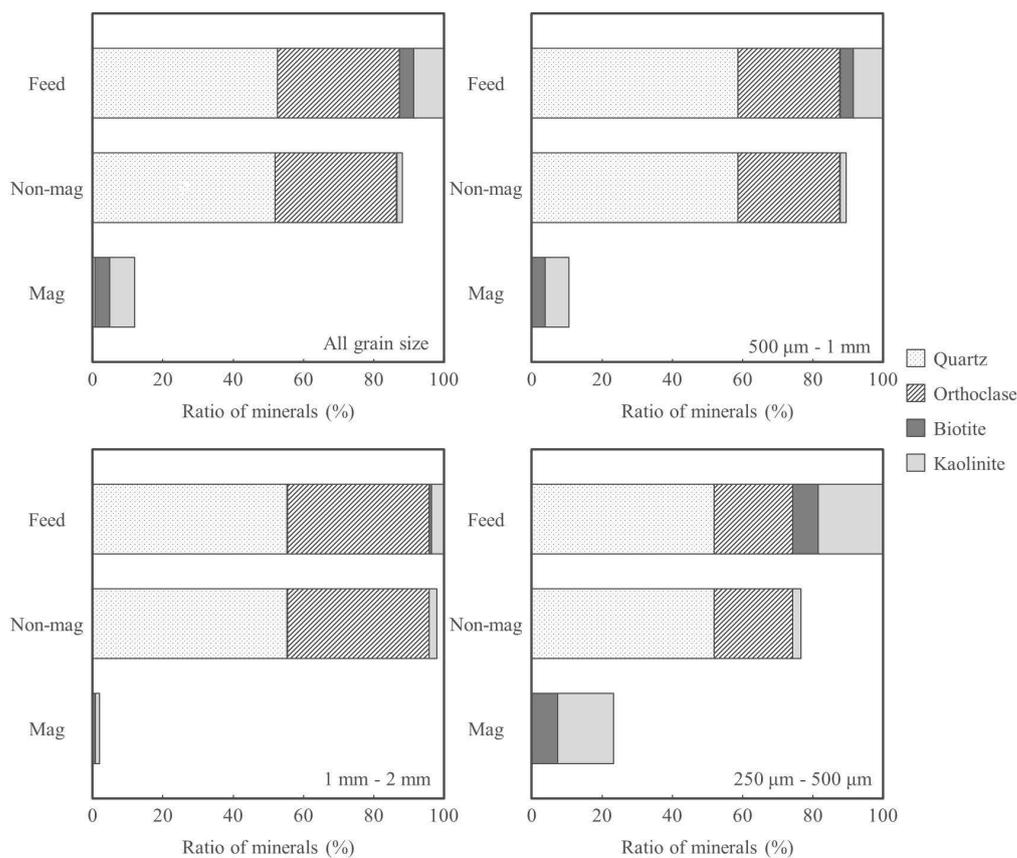
Fig. 5 Mass fraction of magnetic separation product.

第3表 磁力選鉱産物のXRF分析結果.

Table 3 Results of XRF analysis for magnetic separation products (mass %).

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI*
<b>All grain size</b>											
Non-magnetic	85.16	0.01	7.86	0.00	0.00	0.03	0.09	0.50	5.93	0.01	0.23
Magnetic	48.00	1.15	26.47	9.83	0.15	1.23	0.30	0.18	3.03	0.02	9.45
<b>1 mm - 2 mm</b>											
Non-magnetic	82.24	0.01	8.47	0.00	0.00	0.02	0.07	0.43	6.58	0.01	0.18
Magnetic	42.38	1.73	26.18	13.27	0.22	1.70	0.28	0.00	3.45	0.01	9.87
<b>500 μm - 1mm</b>											
Non-magnetic	87.55	0.01	6.69	0.00	0.00	0.03	0.06	0.29	5.21	0.01	0.17
Magnetic	43.19	1.54	27.48	12.42	0.20	1.57	0.27	0.00	3.18	0.02	10.13
<b>250 μm - 500 μm</b>											
Non-magnetic	88.02	0.01	6.61	0.00	0.00	0.03	0.12	0.38	4.80	0.01	0.29
Magnetic	44.35	1.29	27.80	11.05	0.17	1.38	0.26	0.02	2.89	0.02	10.57

\*LOI: Loss on ignition (強熱減量)



第6図 磁力選鉱産物の鉱物量比の比較. Feed: フィード試料, Non-mag: Non-magnetic product (非磁着物), Mag: Magnetic product (磁着物)

Fig. 6 Mineral amount ratio of magnetic separation product. Feed : Feed product, Non-mag : Non-magnetic product, Mag : Magnetic product.

謝辞：愛知県陶磁器工業協同組合，愛知県珪砂鉱業協同組合，岐阜県窯業原料協同組合，合資会社丸藤鉱山の共同研究者の皆様には，ご協力いただきました。地圏資源環境研究部門鉱物資源研究グループの荒岡大輔博士，昆慶明博士には，試料の分析に関して技術指導および実験に関する多くの助言をいただきました。匿名の査読者からは，本稿を改善するための有益な指摘をいただきました。ここに，深く感謝いたします。

## 文 献

Barthelmy, D. (2012) Mineralogy database, <http://www.webmineral.com/> (Accessed 2 May 2016).  
Ferry, J.M. (1988) Infiltration-driven metamorphism in Northern New England, USA. *J. Petrol.*, **29**, 1121–1159.  
平岡義博(1996) 全岩および鉱物化学組成値を用いたモード(重量%)分析—比叡・比良・鞍馬の花崗岩質岩石を例に—。岩鉱，**91**，123–132。

牧本 博・山田直利・水野清秀・高田 亮・駒澤正夫・須藤定久(2004) 20万分の1地質図幅「豊橋及び伊良湖岬」，産業技術総合研究所 地質調査総合センター。

森田沙綾香・高木哲一・昆 慶明・荒岡大輔(2016) 蛍光X線分析装置(地質調査総合センター鉱物資源研究グループ設置)による岩石化学分析の精度と測定限界。地質調査総合センター研究資料集，産業技術総合研究所地質調査総合センター，no. 624。

須藤定久・内藤一樹(2000a) 瀬戸市周辺陶磁器と窯業原料資源。地質ニュース，no. 552，30–41。

須藤定久・内藤一樹(2000b) 東濃の陶磁器産業と原料資源。地質ニュース，no. 553，33–41。

( 受 付：2016年5月10日； 受 理：2016年9月23日 )

