

本資料は〇/年 6月 20日付けで登録区分、  
変更する。

〔技術情報室〕

# 工学バリア材料に関する調査研究

1984年8月

社団法人 日本鉱業会

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49  
核燃料サイクル開発機構  
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:

Technical Cooperation Section,  
Technology Management Division,  
Japan Nuclear Cycle Development Institute  
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184  
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)

るもの

です。従って、その取扱いには十分注意を払って下さい。なお、この資料の供覧、複製、  
転載、引用等には事業団の承認が必要です。

## 要 約 目 次

和 文 要 旨

英 文 要 旨

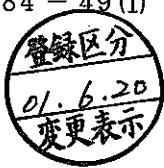
本 文

1. はじめに .....	1
2. 沸石・粘土鉱物などの鉱物工学的性質 .....	2
3. シリカ鉱床 .....	5
4. 沸石鉱床 .....	6
5. カオリン鉱床 .....	7
6. ベントナイト(酸性白土)鉱床 .....	9
7. セリサイト鉱床 .....	10
8. ろう石鉱床 .....	11
9. 滑石・蛇紋石鉱床 .....	13
10. バーミキュライト鉱床 .....	14
11. 緑泥石鉱床 .....	15
12. パリゴルスカイト・セピオライト鉱床 .....	16
13. 沸石・粘土鉱床のデータ・バンク .....	17
14. 委員および執筆担当者リスト .....	18

配 布 限 定

PNC I  
J 199 84-49(1)

1984年8月



## 工 学 バ リ ア 材 料 に 関 す る 調 査 研 究

社団法人 日 本 鉱 業 会

### 要 旨

本報告書は放射性廃棄物の地層処分に際して、緩衝材、埋戻し材の材料となり得る粘土、沸石その他の鉱物資源につき、国内の賦存状態、鉱物・鉱石の諸性質、資源の利用状況の文献調査をおこない、それらをまとめたものである。鉱物種として、カオリン、ベントナイト、ろう石、沸石、タルク・蛇紋石、シリカ、絹雲母、バーミキュライト、緑泥石、パリゴルスカイト・セピオライトを取りあげ、これらについて鉱床の分類・分布・各論、鉱石の性質、処理方法、利用状況を記載したほか、これら鉱物の鉱物工学的性質の概説および大量の文献の整理、検索に必要なデータ・ベースの作成方針について記した。上記の鉱物種のなかでも利用価値が高く、鉱量の多いカオリン、ベントナイト、ろう石鉱床については総頁数の約60%をあて、他の鉱物種よりもやや詳しく記載した。本調査研究は本年が初年度であったため、第1段階においては文献の収集基準・範囲など基本構想について検討をおこなった。そのため、時間的制約があって収集資料中のデータすべてを入力したデータ・ベースを作成することはできなかったが、その中の一部を入力してモデルを作り、データ表示法の検討をおこなった。今後は、この検討結果に従い、より扱い易いフォーマットの作成を進めてゆきたい。

---

本報告書は、社団法人日本鉱業会が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

Not for publication

PNC-SJ199 84-49(1)



August 1984

## Investigation on mineral resources for buffer Materials\*

The Mining and Metallurgical Institute of Japan

### Abstract

The buffer packed around the canisters of high-level radioactive waste disposal plays an important role in the multibarrier system to prevent the migration of radioactive nuclides from the site of repository to the environment of human life. Therefore, various physical and chemical properties are demanded to the buffer materials and some kinds of minerals or a mixture of minerals seem to meet these demands. In order to provide such materials economically in the performance of disposal, it is necessary to assess in advance the mineral resources suitable for such a purpose. Geological and mineralogical data; type, mode of occurrence and distribution of ore deposits; production and use of clay minerals, zeolites and other minerals, have been searched on the published literature. It is proposed that minerals such as silica, zeolites, kaoline, bentonite (montmorillonite), sericite, pyrophyllite, serpentine and talc, vermiculite, Mg-chlorite, and paligorskite and sepiolite, are possible for this purpose. Besides the description of these minerals and deposits, the crystallographic, physical and chemical properties of minerals which have an intimate relation with the activity of buffer materials, are briefly summarized. A principle at the preparation of data base of clay and zeolite resources is also presented.

---

\* Work performed by The Mining and Metallurgical Institute of Japan under contract, with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

## 1. はじめに

わが国の原子力発電能力は1983年現在1900万kWとなり、総発電能力の約20%を占めるに至った。発電能力の今後の伸びは1990年には3,400万kW、2000年には6,200万kWと予想されている。かかる原子力発電の伸長に伴い、発生する放射性廃棄物の量は莫大なものとなるが、特に、処分方法に課題の多い高レベル放射性廃棄物については、使用済核燃料の再処理に伴い100万kW・年の発電量に対し容量100Lのキャニスター約30本が発生するほか、海外に再処理を依頼した使用済核燃料より発生した廃棄物が1990年以降に約2400本返還されてくることになっている。

これら放射性廃棄物は放射能を有する点で、従来の一般産業廃棄物とは異った処分が要求されており、特に高レベル放射性廃棄物の処分では10万年から100万年という長期間にわたる安全性の確保という大きな問題を含んでいる。

高レベル放射性廃棄物の深地層処分の基本構想は、1) ガラス固化体、2) キャニスター・オーバーパック、3) 緩衝材（および埋戻し材）および4) 地層により、処分場所から生物圏への放射性核種の移行を防止しようとする多重バリアの考え方である。

本調査研究は、緩衝材および埋戻し材の材料となり得る粘土、沸石その他の鉱物資源について、わが国における賦存状態と規模、鉱石の鉱物学的性質、利用状況を調査し、データ・ベースを作成して今後の利用計画に資することを目的としている。

緩衝材にはその目的から種々の性質が要求されている。単一の鉱物資源に緩衝材に要求される性質のすべてを期待することが難しい場合には複数の材料を混合して利用することも検討されている。わが国は粘土鉱物、沸石類などの鉱物資源については比較的恵まれており、これらの調査・研究報告は極めて多い。しかし、緩衝材の原料の観点からまとめられた文献は無い。従って、多数の報告を整理し、不足データを補充して、地層処分が実施される際に緩衝材・埋戻し材の供給が円滑におこなえるよう準備しておく必要がある。

今年度は利用可能な鉱物種の選出、調査すべき文献の範囲、収集すべきデータについて検討した。収集した資料については、資源の賦存状態、鉱物学的特徴、鉱床規模、利用状況を抽出し、若干のモデルについてデータ入力をおこなって、データ・ベースを作成した。今後収集データの入力に努めると同時に不十分なデータについて調査、補充を推進し、データ・ベースの充実に努力したい。

## 2. 沸石・粘土鉱物などの鉱物工学的性質

### 2.1 構造

結晶質粘土鉱物はフィロ珪酸塩（基本単位は $[Si_2O_5(OH)]^{3-}$ ）に属する。フィロ珪酸塩は四面体シートと八面体シートの組合せにより、3族に大別されている。1:1型族は $SiO_4$ 四面体シートと $AlO_6$ （または $MgO_6$ ）八面体シートが1:1に組み合された層状構造をなし、八面体に $Al^{3+}$ が入ったものがカオリン群 $(Al_4Si_4O_{10}(OH)_8)$ 、 $Mg^{2+}$ が入ったものが蛇紋石群 $(Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8)$ である。

カオリン群鉱物中で層間水を持つものはハロイサイトと呼ばれる。上記両群ともポリタイプがあり、カオリン群ではカオリナイト、ディッカイト、ナクライト、蛇紋石群ではリザルダイト、オルソアンチゴライト、クリノアンチゴライト、クリソタイルに分けられる。八面体中の陽イオンが2価のものはdioctahedral型、3価のものはtrioctahedral型とよばれる。

2:1型族は1:1型構造の上に四面体シートを重ねたもので、四面体シートには $Si^{4+}$ 、または $Al^{3+}$ 、八面体シートには $Mg^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Al^{3+}$ が入る。このため様々な同形置換が生じ、パイロフィライト-タルク、スメクタイト、バーミキュライト、雲母に分類される。八面体シートの陽イオンが $Al^{3+}$ のdioctahedral型はパイロフィライト $(Al_4Si_8O_{20}(OH)_4)$ 、 $Mg^{2+}$ のtrioctahedral型はタルク $(Mg_6Si_8O_{20}(OH)_4)$ である。これらの鉱物では層電荷は0である。層電荷が0.2～0.6となる鉱物群はスメクタイト群で四面体シート、八面体シートに同形置換が存在し、層間には水分子を伴った交換性の陽イオンが入る。dioctahedral型に属するものの代表はモンモリロナイト、trioctahedral型にはサボナイトなどがある。これらの鉱物群では、交換性陽イオン種により種々の性質が変化する。

層電荷が0.6～0.9の鉱物群はバーミキュライトで、スメクタイトより粒子が大きく、dioctahedral型とtrioctahedral型とがある。

四面体シートの $Si^{4+}$ の一部を $Al^{3+}$ が置換すると電荷が1となり、層間に非交換性のアルカリ・イオンが入って層電荷をバランスしたものが雲母群である。dioctahedral型としては白雲母、パラゴナイト、trioctahedral型としては金雲母、黒雲母などがある。微粒子の雲母粘土鉱物は絹雲母と総称されている。

2:1:1型族は層間に水酸化物の八面体シートを含み、緑泥石群などである。四面体シートは $Si^{4+}$ と $Al^{3+}$ 、八面体シートは $Mg^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Al^{3+}$ などで占められ、様々な同形置換がおこなわれる。

これらのほかに、2種の鉱物の層が混合して新しい構造を作る混合層鉱物がある。

粘土鉱物種の同定には粉末X線回折の方位法により、底面間隔を測定する。また、測定前

に有機試薬や酸による処理、加熱処理を起こない、底面間隔の変化の様子から同定することもある。カオリン、雲母群のポリタイプは通常の粉末X線回折法により判別する。

沸石鉱物はアルカリおよびアルカリ土類金属を含む含水アルミノ珪酸塩で、 $[Si, Al]O_4$ 四面体が4個の酸素を共有して三次元網目状構造をなす。一般化学式は $A_aT_bO_{2b} \cdot CH_2O$ で表され、A : Na, Ca (まれにK, Ba, Sr), T : Si, Alである。これら沸石族鉱物には $(Na^+, Si^{4+}) \rightleftharpoons (Ca^{2+}, Al^{3+})$ および $Ca^{2+} \rightleftharpoons 2 Na^+$ の同型置換があり、多くの種類がある。四面体の縮合形式により6群に大別される。

- (1) ホウ沸石群 4, 6, 8, 12員環による三次元骨組構造で、12員環の大きな空隙があるが、これをつなぐトンネルが狭い6員環であるため、大きなイオンは吸着できない。ポルサイトのCs原子はカゴ状構造から抜け難い。ワイラケ沸石もこの群に属す。
- (2) ソーダ沸石群 4員環の鎖が束状に縮合して細長い8員環を形成している。大きな径のトンネルが無く、吸着能は低い。トムソン沸石はこの群に属す。
- (3) ジュウジ沸石群 4, 8員環よりなる層が縮合して三次元骨組を作る。構造中に8員環のトンネルがあり、大きなイオンを交換する。
- (4) リヨウ沸石群 4, 6, 8員環により形成され、8員環のトンネルの径は約5 $\text{\AA}$ あるので、大きな分子の交換が可能。
- (5) モルデン沸石群 4, 5, 8, 12員環よりなり、径6~7 $\text{\AA}$ のトンネルを持つ。
- (6) フォージャス沸石 ホウソーダ石型立方八面体を単位とするダイヤモンド型格子骨組を持ち、12員環の径8~9 $\text{\AA}$ のトンネルがある。沸石中では最大のイオン、分子吸着能がある。

## 2.2 粒子形態

粘土鉱物では層状構造を反映して板状を示すが、蛇紋石群のなかには細い纖維状のものがある。沸石族鉱物では縮合形式の相違により纖維状、板状、粒状を示す。

## 2.3 熱的性質

沸石・粘土鉱物は吸着水、層間水、結晶水を多少とも持っているので、加熱により無水物となって新しい結晶相へと変化する。

粘土鉱物の示差熱分析(DTA)では脱水による吸熱ピーク、酸化反応、他相への変化の発熱ピークがみられる。加熱による構造変化に伴い、諸物性も変化する。

沸石の熱的安定性はSi/Al比およびカチオン濃度と関連し、Si/Al比が大きく、カチオン濃度が低い方が安定である。ジュウジ沸石、ソーダ沸石群は熱的にもっとも不安定で、700°Cで非晶質となる。モルデン沸石、斜方ピロル沸石は他のものに較べると安定である。

## 2.4 化学的性質

沸石・粘土鉱物の大きな吸着能は主としてトンネル部分や層間にある陽イオンと水溶液中の陽イオン間におきるイオン交換反応による。イオンが交換される強さは鉱物種により異なり、イオン交換の選択性とよばれる。粘土鉱物の一般的傾向として、同一原子価では原子量の大きい方が選択性が強く、また、原子価の高い方が選択性が増す。交換反応は常温常圧下でも比較的短時間内に進行するが、鉱物種、粒径、温度の影響を受ける。沸石ではトンネル部を通して交換反応がおきるので、その径により選択性が異なる。

モンモリロナイト、バーミキュライトの陽イオン交換容量(CEC)は他の粘土鉱物よりも数倍程度大きい。モンモリロナイトによるCsイオンの吸着は通常の交換反応によるが、共存イオンの種類により選択性が変化する。Cs吸着剤としてはCa型にイオン交換したバーミキュライト、イライト、モンモリロナイトなど2:1型粘土鉱物が有望である。

沸石族鉱物はイオン交換能と分子ふるい作用により強いイオン選択性があり、特に斜方ピロル沸石、フォージャス沸石、モルデン沸石は緩衝材として有望である。Srイオンの吸着にはスピネル型構造の $r\text{-Al}_2\text{O}_3$ が優れている。

酸に対する安定性ではハロイサイト、モンモリロナイトは不安定で $\text{Al}_2\text{O}_3$ が溶出、カオリン、パイロフィライト、沸石は安定である。一般に、結晶性の良いもの、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が大きく、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 量が少いものが安定である。アルカリに対しては、カオリン、パイロフィライトは不安定、スメクタイト、沸石類はやや安定である。

## 2.5 用途

粘土鉱物の用途はセラミックス用、化学工業用、土木建築用など多い。陶磁器用としてはカオリン、蛙目粘土、木節粘土、セリサイトなど；タイル用としてはパイロフィライト；電気用磁器としてタルクが用いられる。耐火物用としてはカオリン、パイロフィライトが重要である。セメント原料としてはカオリンを主成分とする残留粘土、漂積粘土、岩石風化物などが利用されている。粉材では、製紙用充填材・コーティング材にカオリン、タルク、パイロフィライト、繊維用にカオリン、タルクが用いられている。ゴム・プラスチック充填剤、顔料・ペイント、石油・油脂の触媒・脱色用、医薬品、農薬、肥料、土地改良剤、掘削泥水用などにも用いられている。

沸石類には吸着・脱着が可能な沸石水があり、陽イオン交換能が大きく、分子ふるい作用があるので、吸着剤、イオン交換体、增量剤としての用途が広い。脱臭剤、吸着剤、ガス分離、触媒、造粒固結剤、肥料、土地改良剤などに用いられている。

### 3. シリカ鉱床

シリカ鉱物としては石英、クリストバライト、トリジマイト、オパール、カルセドニ、アゲートが主なものである。ここではクリストバライト・オパール鉱床と珪藻土鉱床について述べる。

クリストバライトには低温型（ $\alpha$ 型）と高温型（ $\beta$ 型）とがあり、石英と同質多形の関係にある。オパールは無定形含水珪酸である。鉱床は火山岩の熱水変質帶中に塊状をなして産する。新第三紀の酸性火山ガラス質凝灰岩が続成作用を受けてできたモンモリロナイト岩体にはクリストバライトが伴うことが多い。

クリストバライト・オパール鉱は年間数万t 採掘され、水ガラス、軽量建材、合成ゼオライトの原料に用いられている。

鉱床各論として、青森県下北郡東通村、大分県別府市の鉱床概説、鉱物学的記載、鉱石の物理性、化学的性質の概要が述べられている。

珪藻土は珪藻類の遺骸が海底、湖底に堆積したもので、多孔質であり、吸収能が良く、熱伝導性が低い。中生代一新生代の地層の一部をなし、米国西部、デンマーク、日本、アルジエリアなどに多く、工業的用途が多い。戻過助剤、吸着剤、断熱材に利用されている。日本の生産量は約23万t で大分・秋田2県が主要産地である。

海成層中の鉱床の特徴は、深海性のものは層が厚く連続性に富み、浅海性のものは水平的分布が狭いが層は厚い。このほか、潟成層、湖成層中にも鉱床が存在する。

わが国の珪藻土は新第三紀、第四紀の堆積岩中に限られて産出する。北海道では第三紀中新世の訓縫層、八雲層、黒松内層、秋田県・石川県では女川層最上部と船川層最下部に胚胎する。鉱床各論として、秋田県鷹巣付近の鉱床（埋蔵量約400万t、高品位鉱80万t）について略述している。

珪藻土の物理的・化学的性質、鉱物組成、化石珪藻の種類についても略述している。

埋蔵量は石川県珠洲（120億t）、岩手県金田一（4億t）、秋田県岩見三内（6000万t）、宮城県鳴子（1500万t）などが大きなものである。用途は戻過助剤として年間7～8万tが用いられているが、現在の需要量を賄うのであれば、埋蔵量は十分である。

#### 4. 沸石鉱床

沸石は $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ および少量の $\text{MgO}$ より構成され、立体網目状構造のテクト珪酸塩である。加熱により多くの水分が脱水し、比較的低温においてガラス化し、水分放出のため発泡して軽石状物質となる特徴がある。500 °Cまでの脱水では結晶構造の変化を伴わず、吸水により再び原状に回復する。この水分を沸石水とよんでいる。沸石の種類によってはガスを吸収する。この特性を混合ガスの分離に利用したものが分子篩(Molecular sieve)である。分子篩には合成沸石も利用されている。沸石は火山岩中の空洞に少量産出することもあるが、堆積岩とくに凝灰岩の構成鉱物として多量に産することがある。現在、天然沸石には約40種あるが、堆積岩中に産するのは約10種である。わが国で資源として取り扱われる沸石は斜ピロル沸石(Clinoptilolite)とモルデン沸石(Mordenite)の2種である。モルデン沸石はガスの吸収材として利用されている。また、沸石は高い陽イオン交換容量を持っているので、土壤改良剤のほか種々の吸着剤として利用されている。

わが国の沸石は第三紀中新世～鮮新世の酸性凝灰岩類が続成作用を受けて含沸石岩となつたもので、主として斜ピロル沸石とモルデン沸石よりなりグリーン・タフ地域と古瀬戸内地域に分布する。わが国の沸石は火山ガラスから続成作用(埋没変成作用)により形成されたもの(秋田県二ッ井、山形県板谷など)が多い。米国中央部、東アフリカ地溝帯などでは「かん水」の作用を受けて沸石が形成され、また風化作用によても沸石化がおこなわれている。鉱床各論として北海道長万部、秋田県二ッ井・八沢木・板戸、山形県板谷、宮城県川原子、福島県天栄・安子ヶ島、島根県馬路・石見の各鉱床が紹介されている。また、沸石類の加熱減量、分子篩作用、陽イオン交換性、化学組成につき略述したほか、鉱石の処理についてもふれている。現在、工業的に利用されている沸石は斜ピロル沸石とモルデン沸石であり、用途としては製紙用クレー、ガス混合体の分離剤、脱湿剤、イオン交換体、土壤改良剤、肥料の固結防止材、家畜飼育用、触媒担体などである。

## 5. カオリンおよびカオリン質粘土鉱床

カオリン鉱物は従来より人間生活に關係の深い原料として利用されてきたが、近代工業において多くの用途に利用されている。カオリンとはカオリナイト、ディッカイト、ナクライト（以上  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ）およびハロイサイト ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) を含むグループ名で、1:1型構造の層状アルミノ珪酸塩である。慣用的に用いられている名称からみると、カオリン質粘土にはカオリンのほかに耐火粘土（木節粘土、蛙目粘土、頁岩粘土）などが含まれる。カオリンは陶磁器原料、製紙・紡績用粉剤用に、耐火粘土はSK27 (1610 °C) 以上（鉱業法ではSK31 (1690 °C) 以上）の粘土で、木節粘土、蛙目粘土、頁岩粘土に分けられる。

木節粘土は炭質物を含み、可塑性に富む。蛙目粘土は粗粒の石英粒を含む淘汰の悪い粘土である。頁岩粘土は石炭層の下盤粘土、硬質粘土、軟質粘土などからなる頁岩状に固化した層状粘土の通称である。

わが国のカオリン質粘土の生産量の約60%は蛙目粘土ほかが占め、木節粘土が約20%、頁岩粘土、カオリンがそれぞれ約10%を占めている。地域別では愛知県が46%、岐阜県が35%で、残りは三重、山形、岩手、長崎の諸県である。

耐火物用には高耐火度が要求され、頁岩粘土や熱水成耐火粘土が用いられる。陶磁器原料には高い可塑性と焼成時に白色であることが要求され、木節粘土、蛙目粘土が用いられる。製紙用クレーには白色度、微粒、低石英分が要求され、特にコート紙被覆剤には粒子が平板であることも要望され、カオリナイトやディッカイトが好まれる。

カオリン質粘土鉱床は、(1)風化残留鉱床、(2)堆積性鉱床、(3)熱水成鉱床に分類される。風化残留鉱床は造岩鉱物の珪酸塩鉱物が風化作用によりカオリナイト、ハロイサイトになり削はくをまぬがれたもので、わが国では花崗岩質岩石の風化により形成された福島県本宮カオリンと岐阜県柿野カオリンが知られている。堆積性鉱床は堆積盆にカオリン鉱物が運搬され、堆積したもので、米国ジョージア・カオリンは著名である。わが国では木節粘土、蛙目粘土、頁岩粘土などが総生産量の90%を占めている。筑豊、常磐、岩手の堆積性鉱床は中～上部古第三紀の石炭を伴う堆積区、瀬戸、多治見、三重の鉱床は第三紀鮮新世の堆積区に形成されたものである。熱水成鉱床は地殻浅所の熱水変質作用により形成されたもので、わが国では白亜紀、第三紀中新世・鮮新世、第四紀更新世および現世の火成活動に伴い形成されたものが多いが、規模は比較的小さい。中国地方の鉱床は白亜紀の火成活動に伴うもの、「グリーン・タフ」地域の鉱床は第三紀中新世以降の火成活動に伴うものである。一般に、堆積性鉱床は鉱量が多く、品質も均一であるが、熱水成鉱床は、少数の例外を除き、規模は小さく、

品質の変化も大きい。

カオリン鉱物は、1層の $\text{SiO}_2$ 四面体シートと1層のAl-O-OH八面体シートの対を基本構造単位とする層状珪酸塩鉱物で、カオリナイト（1層三斜晶系）、ディッカイト（2層单斜晶系）、ナクライト（2層单斜晶系）の3つのポリタイプがある。その積層単位の厚さは $7.15\text{ \AA}$ 、理論化学式は $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ である。ハロイサイトは層間に2分子の水を含み、積層単位の厚さは $10.1\text{ \AA}$ である。カオリナイトの規則性は産状と関連し、熱水成のものは結晶度が良好、堆積性のものは結晶度が悪い。カオリナイトはバーミキュライトやモンモリロナイトに比べ陽イオン交換容量はかなり小さい。ハロイサイトはモンモリロナイトの $\frac{1}{2} \sim \frac{1}{3}$ に達する。カオリナイトは蟻酸、尿素その他の有機物と複合体を作る。また、モンモリロナイトの吸着能、触媒能を、酸処理により人工的に高めて酸性白土の生産がおこなわれている。

カオリン質粘土の処理には水ひ、分級がおこなわれ、耐火物用にはシャモット焼成がおこなわれている。蛭目粘土では粘土分（約20%）、珪砂（約60%）の分離がおこなわれる。カオリン質粘土の需要は1960年代後半から急増したが、国内生産は横ばいである。1982年度には約56万t（輸入依存率74%）が輸入されている。国内資源としては今後大規模鉱床が発見される可能性は小さく、埋蔵量は減少の傾向にある。従って、未利用資源の利用および有効利用の技術開発が必要である。

## 6. ベントナイト鉱床(含酸性白土)

ベントナイトはモンモリロナイトを主成分とする粘土質物質で、火山ガラスが風化、続成、熱水変質作用を受けて生成したものである。モンモリロナイトはフィロ珪酸塩構造の層間に交換性陽イオンおよびH<sub>2</sub>Oをもち、著しく膨脹する種がある。本邦特有の酸性白土は層間陽イオンとしてH<sup>+</sup>を含むもので懸濁水が酸性を示すモンモリロナイトである。モンモリロナイトの国内生産量は35～36万t、輸入量は約7万t、酸性白土は約20万tが生産されている。わが国にはベントナイト鉱床が約55、酸性白土鉱床が約40あり、鉱床はとくに日本海側の「グリーンタフ」地帯に多い。わが国の大規模なベントナイト鉱床には層状のものが多く、酸性白土鉱床には塊状のものが多い。鉱床各論では山形県月布、群馬県碓氷のベントナイト鉱床、山形県・新潟県の酸性白土鉱床につき略述している。

ベントナイトはグループ名にも使われてきたが、国際的にはグループ名としてスメクタイトを使用するよう勧告されている。膨潤性のモンモリロナイトの層間のH<sub>2</sub>O量はイオンの種類や周囲の水分により変化し、これに応じて底面間隔も変化する性質がある。層間のH<sub>2</sub>Oは有機分子とも交換でき、粘土の有機複合体をつくることもある。スメクタイト鉱物には2-八面体型としてモンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイトが、3-八面体型としてサポナイト、ヘクトライトがある。現在、資源として利用されているものはモンモリロナイトとLiを含むヘクトライト(米国)である。酸性白土はモンモリロナイトの風化により陽イオンがH<sup>+</sup>で置換されたもので、地表近くに産する。モンモリロナイトと酸性白土は類縁の粘土鉱物であるが、それらの物理性にはかなりの相違があり、用途も異なる。

以上の記述のほか、ベントナイト、酸性白土につき、化学組成、交換性陽イオンの組成、粒度分布、膨潤度、示差熱分析、X線粉末回折、電子顕微鏡像などの特性を略述している。このほか、鉱石の処理に関し膨潤性、非膨潤性ベントナイトの製造フローシートを紹介している。ベントナイトの用途としては、試錐用泥水材、鋳物砂の粘結材、農業土木用材、農薬キャリー、鉄鉱石ペレット用、肥料・飼料用、土木用、親油性有機ベントナイト用などがあり、酸性白土の用途としては、石油・油脂・砂糖の脱色精製用、医薬品用などがあり、また、酸処理による吸着力をさらに強めた活性白土の利用も増加している。

## 7. セリサイト鉱床

セリサイト、イライトは加水雲母に属する粘土鉱物である。化学組成、結晶構造ともに白雲母に近縁の鉱物である。セリサイトは熱水作用または広域変成作用により、イライトは堆積作用、続成作用により生成する。化学組成は $K_{0\sim 1} Y_{2\sim 3} (ZrO_{10}) (OH)_2 nH_2O$ により表わされる。

資源として開発、利用されている鉱石は粘土質セリサイトに限られ、主要産地は福島県、山形県、新潟県、静岡県、愛知県、奈良県、島根県などにある。ろう石、陶石の産地にもセリサイト粘土を伴うことがある。鉱床としては熱水性鉱床、ろう石・陶石鉱床に伴う粘土状部、花崗岩類の熱水変質部などがある。

生産量は月産 100 ~ 200 t である。大量の埋蔵量確保は難しいが、月間 100 t 程度の生産量維持は可能である。

用途は、セリサイトが微細粒、鱗片状であること、カリウム含有量が高いことを利用して、溶接棒コーティング材の混合物、合成樹脂のラックス、顔料などである。

## 8. ろう石及び陶石鉱床

「ろう石」はろう感を有する鉱石を包括する商品名として用いられており、パイロフィライトのほかセリサイトやカオリン鉱物を主成分とするものもある。「陶石」は単味で白色磁器の原料となる原石に用いられ、適量の石英と粘土分を含むことから適度の可塑性があり、低温で磁器化し、焼成色が白色であるような原石を言う。ろう石は耐火レンガ原料、陶磁器原料、充填剤などに用いられ、1970年には生産量が150万tに達したこともある。近年、生産量が減少しているが、それは充填剤として滑石が多く使用されるようになったこと、農薬の使用量が減少したことなどが原因である。パイロフィライトを大量に採掘しているのは日本、中国、韓国のみである。陶石の生産量は安定しており、白色磁器・タイルなど窯業原料として利用されている。

ろう石及び陶石鉱床はすべて火成活動と関連した熱水変質作用により形成されたもので、ろう石鉱床は中国地方と長野県に、陶石鉱床は東北地方、中部地方および九州西部に分布している。白亜紀末の火成活動および第三紀中新世の火成活動に関係するものとがある。白亜紀末の酸性火山岩・花崗岩類の活動は関東北部から中部・中国地方、韓国南東部、中国南東部にかけて分布し、岡山県三石、広島県勝光山などのパイロフィライト鉱床はこれに胚胎している。カオリン質ろう石鉱床は兵庫県に集中している。「グリーンタフ」地帯のろう石及び陶石鉱床は数が多いが、一般に小規模である。第三紀末の陸上の火成活動は九州西部にみられ、五島鉱床など大規模なろう石・陶石鉱床がある。

鉱床の構成鉱物は熱水の物理化学的性質と母岩の種類により支配され、ろう石鉱床は1)パイロフィライト質、2)パイロフィライト・セリサイト質、3)カオリン質に分けられる。陶石鉱床は1)石英・セリサイト質と2)長石質に大別される。ろう石鉱床の成因については議論が多いが、1)酸性-中性貫入岩に関連する高温の熱水変質作用により、やや深部で形成された高温深成型、2)噴気性熱水作用により地表近くで酸性熱水により形成された噴気浅成型に大別される。高温深成型は変質帯中心部にAlに富む高温鉱物があり、外側へ向って高アルミナろう石帯-珪質ろう石帯-弱変質帯を形成する(五島鉱床)。噴気浅成型では中心より珪石帯-ろう石帯-弱セリサイト化帯-弱変質帯の累帯配列がみられる(三石鉱床)。陶石鉱床は 1)局地変質型:流紋岩・酸性凝灰岩が熱水変質を受けて形成されたもので、不規則塊状、レンズ状、2)岩脈交代型:流紋岩・石英斑岩の岩脈が交代作用を受けて脈全体が陶石化したもので、下部は炭酸塩鉱物に富むもの、に分けられる。

ろう石の主要構成鉱物はパイロフィライト( $\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ )で、2M型が普通であるが、1Tc型もまれに産する。セリサイトは陶石およびセリサイト質ろう石の主要鉱物で組成に幅がある。变成作用、熱水変質作用により形成された雲母質粘土鉱物の通称で、1M, 2M<sub>1</sub>,

2M<sub>2</sub>型や不規則混合層鉱物として産する。ダイアスボア・ベーマイト ( $\text{Al}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$ ) は結晶系が異なり、ベーマイトは低圧力下で生成し不安定で、ダイアスボアに変化する。明ばん石 ( $\text{KAl}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ ) は噴気浅成型鉱床の珪石帶に産する。コランダム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) とアンダリュサイト ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ) は高温深成型鉱床に産する。高温深成型鉱床には、以上のほか、デュモルティライト ( $\text{Si}_3\text{Al}_8\text{HBO}_{20}$ )、トパズ ( $\text{Al}_2(\text{F}, \text{OH})\text{SiO}_4$ )、ズニアイト ( $\text{Al}_3\text{O}_4(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})_{19}\text{Si}_5\text{O}_{16}$ )、萤石 ( $\text{CaF}_2$ ) なども産する。トスダイト ( $30^\circ\text{A}$ 鉱物、Al-緑泥石とモンモリロナイトの混合層鉱物)、雲母-モンモリロナイト混合層鉱物、パイロフィライト-モンモリロナイト混合層鉱物も産する。

ろう石及び陶石を製品にするには選別が必要である。クレー用ろう石には"水ひ"が用いられている。ろう石及び陶石の埋蔵量はかなりの量が期待できるが、組成の不均質性が開発上の問題となるほか、新用途の開発、低品位鉱の利用開発が必要である。

## 9. 滑石・蛇紋石鉱床

滑石（タルク）は  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$  で示される層状含水珪酸塩で、極めて軟く、容易に粉末にすることができる。年間生産量はこれまで約10万tが維持されてきたが、最近は漸減の傾向にあり、逆に輸入量が増加している。農業用、製紙用、建材用などに使われている。蛇紋石は  $Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$  で示され、多くの種類があり、塊状、纖維状集合体として産する。蛇紋岩は建築用石材、肥料用、鉄鋼用造漬剤などに用いられている。日本の滑石鉱床はすべて蛇紋岩に伴うもので、北海道、関東、兵庫、熊本より産する。蛇紋岩の産地は滑石鉱床よりはるかに多い。鉱物学的特徴として炭酸塩岩の交代作用により生成した滑石には不純物が少く、蛇紋石起源の滑石には鉄が多い。最近、わが国の製紙業界は製紙用フィラーをろう石クレーから、外国産の品質の良い滑石に転換しているため、滑石輸入量が急増している。

## 10. バーミキュライト鉱床

バーミキュライトは $2[(Mg, Ca)_{0.7}(Mg, Fe^{II}, Al)_{8.0}(Al, Si)_{8.0}O_{20}(OH)_4 \cdot 8H_2O]$ の化学式をもつ粘土鉱物で、急熱すると膨脹する。粘土鉱物中で陽イオン交換能がもっとも大きい鉱物である。

蛭石とよばれるものには、バーミキュライトと黒雲母の風化生成物である加水黒雲母がある。日本では、加水黒雲母系蛭石が福島県田村郡小野町で年間7,000t生産されている。

バーミキュライトの産地は福島県須賀川市の雲水峯ほか9ヶ所、加水黒雲母は上記の小野、福島県二本松市、福島県安達郡岩代町小浜のほか10ヶ所がある。埋蔵量は小野町720万t、小浜360万tが主なものである。小野町の蛭石は年間7,000t程度であれば当分は生産を維持できよう。他地区の鉱床で現在のところ稼行できるものはない。

以上のはか、蛭石の加熱膨脹性、塩基交換能に関するデータが示されている。

## 11. 緑泥石鉱床

緑泥石はもっとも普遍的に産する粘土鉱物の一つであり、化学組成は変化に富み、物性も種々である。ここでは "Mg-緑泥石" のみを扱っている。

"Mg-緑泥石" には *Clinochlore* と *Penninite* が代表的な種であるが、ほかに  $\text{SiO}_2$ -rich の *Talc-chlorite* や  $\text{SiO}_2$ -poor の *Sheridonite* と *Corundophilite* も Mg-緑泥石に属する。わが国のクロム鉱床には Cr を含む Mg - 緑泥石である *Kämmererite* が伴うことがある。石こう鉱床に伴う Mg - 緑泥石を除いては、緑泥石が利用されている例は少い。

Mg - 緑泥石は、1) 黒鉱型鉱床に伴うもの、2) 蛇紋岩、クロマイト鉱床に伴うもの、3) マグネサイト・ドロマイト鉱床に伴うもの、4) マンガン鉱床に伴うもの、5) スカルン鉱床に伴うものなどがある。

黒鉱型鉱床に伴うものの例としては、島根県鵜崎、鰐淵、花岡などが知られている。鰐淵鉱床では石こう鉱体を囲んで Mg - 緑泥石帯、外側にモンモリロン石帯が累帯分布を示している。秋田県北鹿地方の黒鉱鉱床にも Mg - 緑泥石を産するが、一般に絹雲母を伴い、鉱体に近い部分は絹雲母の量が多く、周縁部に向ってモンモリロン石との混合層が多くなる。

蛇紋岩、クロマイト鉱床に伴う Mg - 緑泥石は *Kämmererite* で、かんらん石が変質したものであり、クロム鉄鉱や蛇紋石と共に産する。

マグネサイト・ドロマイトに伴う Mg - 緑泥石としては、福岡県恒見のドロマイト鉱床から Mg - 緑泥石 / Mg - モンモリロン石の規則型混合層鉱物が報告されている。このドロマイト鉱床は非変成秩父累層群中にあり、断層に沿う熱水性鉱床とされている。Mg - 緑泥石は割目を充填して産し、方解石と黄鉄鉱を伴う。

マンガン鉱床に伴うものは、長崎県村松の絹雲母 - 石英片岩中にレンズ状に胚胎するブラウン鉱 - 紅れん石 - 石英集合体中に脈または均質集合体として産する。岩手県釜石スカルン鉱床の磁鉄鉱鉱石中からも Mg - 緑泥石の六角板状結晶が報告されている。

鰐淵産 Mg - 緑泥石に関しては鉱物学的研究が多い。鰐淵産 Mg - 緑泥石製品は織布用クレー、合成ゴム用充填材、顔料、コーディエライト磁器原料、高周波絶縁物原料などに用いられた。膨潤性、粘度、塩基性交換能が大きく、ベントナイトと同様な用途が考えられる。

## 12. パリゴルスカイト・セピオライト鉱床

パリゴルスカイトとセピオライトは鎖状構造の粘土鉱物で、主として米国で年間約100万tが生産されているが、わが国では稀な鉱物である。細い纖維状形態であるため比表面積が大きく、吸着性に優れ、触媒能を持つ。わが国では蛇紋岩やドロマイト・石灰岩の割目に産するが、産地は限られている。試錐用泥水、接着剤、増粘剤には当該鉱物の造粘性が、触媒担体には成形性が、薬品、農薬、有機物の精製、吸収剤、充填剤には吸着性が利用されている。わが国では今後もこの種の鉱床が発見される可能性は少いが、特徴的な物理化学的性質があるので利用分野は広い。

### 13. 沸石・粘土鉱床のデータ・ベース

沸石・粘土鉱床に関する鉱物学的、地質学的記載のある報告から、工学バリア材料の資源量推定に役立つ項目を抽出し、データ・ベースを作成した。

データ・ベースの構築にあたり、1)十分な情報が入れられること、2)データの入力、追加、訂正が容易なことを主眼とした。データ・ファイルは、ランダム・アクセス・ファイルでは各項目のデータ長が最初に決められているので、それより長いデータを入力する場合には略号により短縮を図る必要がある。また、データ・ファイルには空白部分が不均質に発生し、記録容量が小さい。これに対し、シーケンシャル・ファイルでは各項目のデータ長は自由に変えることができるが、訂正に複雑な手順が必要であり、検索にやや時間がかかる欠点がある。

本調査研究では調査対象が国内資源に限られているので、パーソナル・コンピューターに日本語ワード・プロセッサー・プログラムを利用してデータを入力したが、購入したプログラムには改良すべき点があり、今後の課題とした。

入力したプログラムはBASIC用シーケンシャル・ファイルに変換し、利用の便宜を図った。また、インターフェースを通して他のコンピューターにデータを転送することもできる。

今年度の委員会では時間的制約により、選出した多数の文献のデータを総て入力することは難しかったので、ケース・スタディとして一部のみ入力した。次年度以降の作業によりデータ・ベースを完成したい。

## 14. 委員および執筆担当者リスト

### 工学バリア材料に関する調査研究委員会

委 員 長	武 内 寿久 祢	東京大学工学部
委 員	歌 田 実	東京大学理学部
	大 塚 良 平	早稲田大学理工学部
	大 津 賀 望	東京工業大学工学部
	岡 野 武 雄	小野田セメント株
	河 村 和 孝	東京工業大学
	正 路 徹 也	東京大学工学部
	陣 内 和 彦	九州工業試験所
	富 横 幸 雄	地質調査所
	鳥 居 一 雄	東北工業試験所
	長 沢 敬 之 助	静岡大学理学部
	藤 井 紀 之	地質調査所
	藤 木 良 規	無機材質研究所
	本 多 朔 郎	秋田大学地下資源研究施設
	湊 秀 雄	兵庫教育大学

執筆担当者

1. はじめに	武 内 寿久 祥
2. 沸石・粘土鉱物などの鉱物工学的性質	大 津 賀 望
3. シリカ鉱床	岡 野 武 雄
4. 沸石鉱床	湊 秀 雄
5. カオリン鉱床	富 横 幸 雄
6. ベントナイト鉱床	本 多 朔 郎
7. セリサイト鉱床	湊 秀 雄
8. ろう石鉱床	藤 井 紀 之
9. 滑石・蛇紋石鉱床	大 塚 良 平
10. バーミキュライト鉱床	岡 野 武 雄
11. 緑泥石鉱床	歌 田 実
12. パリゴルスカイト・セピオライト鉱床	大 塚 良 平
13. 沸石・粘土鉱床のデータバンク	正 路 徹 也