

本資料は2001年6月20日付で

効力が失る。 [技術開発部技術協力課]

配布限定

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

本資料は、核燃料サイクル開発機構の開発業務を進めるために作成されたものです。したがって、その利用は限られた範囲としており、その取扱には十分な注意を払ってください。この資料の全部または一部を複写・複製・転載あるいは引用する場合、特別の許可を必要としますので、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)

工学バリア材料調査研究委員会委員

委 員 長	武 内 寿久禰	東京大学工学部資源開発工学科
委 員	歌 田 実	東京大学理学部地質鉱物学科
	大 塚 良 平	早稲田大学理工学部資源工学科
	大 津 賀 望	東京工業大学工学部無機材料工学科
	岡 野 武 雄	小野田セメント株資源部
	河 村 和 孝	東京工業大学原子炉工学研究所
	正 路 徹 也	東京大学工学部資源開発工学科
	長 沢 敬 之 助	静岡大学理学部地質学科
	藤 井 紀 之	地質調査所海外地質調査協力室
	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
	鳥 居 一 雄	東北工業技術試験所
	陣 内 和 彦	九州工業技術試験所
	湊 秀 雄	兵庫教育大学
	富 横 幸 雄	地質調査所鉱床部

(順不同)

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



配 布 限 定

PNC T J 199 84 - 49(2)

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Not for publication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(2)

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.

目 次

1. はじめに	1
2. 沸石・粘土鉱物などの鉱物工学的性質	3
3. シリカ鉱床	26
4. 沸石鉱床	40
5. カオリン鉱床	56
6. ベントナイト鉱床	83
7. セリサイト鉱床	108
8. ろう石鉱床	112
9. 滑石・蛇紋石鉱床	132
10. バーミキュライト鉱床	142
11. 緑泥石鉱床	146
12. パリゴルスカイト・セピオライト鉱床	152
13. 沸石・粘土鉱床のデータ・バンク	155

図　表　目　次

Fig. 2-1	四面体シート	19
Fig. 2-2	八面体シート	19
Fig. 2-3	b 軸方向より見た 1 : 1 型族の構造	19
Fig. 2-4	b 軸方向より見た 2 : 1 型族の構造	19
Fig. 2-5	b 軸方向より見た 2:1:1 型族の構造	19
Fig. 2-6	代表的粘土鉱物の底面間隔(d ₀)と模式的構造図	20
Fig. 2-7	リョウ沸石の構造図	21
Fig. 2-8	モルデン沸石の構造図	21
Fig. 2-9	フォージャス沸石の構造図	21
Fig. 2-10	各種粘土鉱物の代表的示差熱分析曲線	22
Fig. 2-11	比表面積の加熱による変化	22
Fig. 2-12	15% H ₂ SO ₄ 处理物のガス吸着能の加熱による変化	23
	(a)ハロイサイト, (b)モンモリロナイト, (c)沸石	
Fig. 2-13	バーミキュライトによるCs吸着	24
Fig. 2-14	酸処理による各種粘土鉱物の Al ₂ O ₃ /SiO ₂ 比の変化	24
Fig. 3-1	珪藻土鉱山及び産地分布図	37
Fig. 4-1	堆積岩を構成する沸石の分布図	53
Fig. 4-2	テコバ湖における凝灰岩層の変化状態	55
Fig. 4-3	板谷産斜方モルデン沸石の加熱重量変化曲線	55
Fig. 4-4	ジークライト板谷工場における沸石の乾式製造工程図	55
Fig. 4-5	天然沸石を用いた酸素発生装置	55
Fig. 4-6	馬路産モルデン沸石を用いた坑内廃水の処理	55
Fig. 5-1	日本のカオリン質粘土の成因的分類	74
Fig. 5-2	わが国のカオリン質粘土鉱床の分布	75
Fig. 5-3	わが国の堆積性カオリン質粘土鉱床対比図	76
Fig. 5-4	柿野カオリン鉱床断面図	76
Fig. 5-5	瀬戸-多治見地域のカオリン質粘土堆積盆地の分布	77
Fig. 5-6	瀬戸における瀬戸陶土層の堆積相模式断面図	78
Fig. 5-7	岩手鉱山付近地質柱状図	78
Fig. 5-8	板谷カオリン第1鉱体断面図	79
Fig. 5-9	カオリナイトの模式構造図	79
Fig. 5-10	カオリナイトおよびハロイサイトのX線回折図	80
Fig. 5-11	カオリン鉱物のD. T. A. 曲線	81
Fig. 5-12	カオリナイト-有機物複合体の例	82
	A. カオリナイト層間の酢酸カルシウム-水分子の構造	
	B. カオリナイト-尿素複合体	

Fig. 5-13	蛙目粘土の選鉱フロー・チャート	82
Fig. 6-1	ベントナイト・酸性白土鉱床の分布図	102
Fig. 6-2	山形県月布ベントナイト鉱床位置図	103
Fig. 6-3	月布ベントナイト鉱床地質図および断面図	103
Fig. 6-4	群馬県碓氷地方のベントナイト鉱床分布図	104
Fig. 6-5	モンモリロナイトの結晶構造	104
Fig. 6-6	スメクタイト鉱物のD T A曲線	105
Fig. 6-7	X線粉末回折線図	105
Fig. 6-8	Naベントナイト製造プロセス図	106
Fig. 6-9	Caベントナイト製造プロセス図	106
Fig. 7-1	セリサイト鉱床の分布図	111
Fig. 8-1	ろう石鉱床分布図	128
Fig. 8-2	陶石鉱床分布図	129
Fig. 8-3	信陽鉱山ろう石鉱床断面図	130
Fig. 8-4	三石ろう石鉱床地質図	131
Fig. 9-1	蛇紋岩の分布	141
Fig. 9-2	蛇紋石群のD T A曲線	141
Photo 2-1	粘土鉱物の電子顕微鏡写真（線の長さは1μm）	25
(a)	カオリナイト	
(b)	モンモリロナイト	
(c)	ハロイサイト	
Photo 6-1	ベントナイト原土のS E M写真	107
Table 2-1	粘土鉱物の分類	15
Table 2-2	主な粘土鉱物の主要底面反射の加熱変化およびエチレングリコール アンモニウム塩で処理後に認められる変化	15
Table 2-3	主要な粘土鉱物の示差熱分析曲線のピーク温度	16
Table 2-4	粘土鉱物のCa-Ca ⁴⁵ 交換反応速度	16
Table 2-5	粘土鉱物の陽イオン交換容量 (meq/100g)	16
Table 2-6	2:1型粘土鉱物のCs吸着能	16
Table 2-7	種々のゼオライトによる1価陽イオンの交換力の比較	17
Table 2-8	A1化合物によるSrの除去率 (pH10)	17
Table 2-9	吸着した ¹³⁷ Csの溶解度 (%)	17
Table 2-10	用途別の粘土鉱物の種類	17
Table 3-1	代表的な白土（クリストバライト・オパール岩）の化学組成	38
Table 3-2	珪藻土の品目別出荷内訳（単位t）	38
Table 3-3	日本の主要な珪藻土鉱床の堆積環境と地質時代	39

Table 3-4	日本の代表的な珪藻土の分析値	39
Table 4-1	主な沸石の種類	51
Table 4-2	斜方ピロル沸石の化学分析値	52
Table 4-3	モルデン沸石の化学分析値	53
Table 5-1	日本のカオリン質粘土の商品名による分類	71
Table 5-2	わが国の品目別、県別カオリン質粘土生産量(昭和55~57年)	71
Table 5-3	カオリン質粘土の用途(昭和57年)	72
Table 5-4	主な日本産カオリン質粘土の化学組成	72
Table 5-5	粘土鉱物の陽イオン交換容量	73
Table 5-6	製紙用カオリン・クレー製品の品質規格例	73
Table 5-7	カオリンの輸入状況の変化	74
Table 6-1	山形県月布産ベントナイトの物性	98
Table 6-2	月布産試料K1の化学組成	98
Table 6-3	群馬県碓氷産ベントナイトの化学組成	98
Table 6-4	ベントナイト製品の物性	99
Table 6-5	酸性白土の化学組成	99
Table 6-6	酸性白土のCECおよび交換性陽イオン	99
Table 6-7	酸性白土とベントナイトの性質の相違	100
Table 6-8	酸性白土とベントナイトの化学組成	100
Table 6-9	ベントナイト水ひ物の化学組成	100
Table 6-10	交換性陽イオン組成	101
Table 6-11	ベントナイト製品の粒度組成	101
Table 7-1	セリサイト、イライトの組成	110
Table 7-2	セリサイトの化学分析値	110
Table 8-1	ろう石及びろう石クレーの生産と需要の動向	126
Table 8-2	陶石の生産と消費の動向	126
Table 8-3	各種ろう石の化学組成例	127
Table 8-4	代表的陶石の化学組成	127
Table 9-1	愛媛県船木滑石鉱床の鉱石分析値	140
Table 9-2	福岡県篠栗滑石鉱床の鉱石分析値	140
Table 9-3	蛇紋岩の分析値	140
Table 9-4	千葉県嶺岡の紋岩の分析値	140
Table 11-1	Mg-緑泥石の化学組成	151
Table 13-1	データ抽出をおこなった刊行物	157

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。科学技術庁の試算（昭和58年11月、長期エネルギー見通しによる修正値）によれば原子力発電能力は今後さらに伸び、1990年には3400万kW、2000年には6200万kWに達すると予想されている。原子力発電およびこれらに関連する技術開発に伴う放射性廃棄物の量はこれまでに低・中レベル放射性廃棄物（LLW）が200レドラムかんにして約50万本、高レベル放射性廃棄物（HLW）が 154m^3 発生している（1984年3月現在）。これら放射性廃棄物の量は原子力発電の今後の伸びに従いさらに増大し、LLWについては1990年には累積95万本、2000年には160万本に達すると予想されている^{*}。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年の発電量に対し約30本（100L）のキャニスター（ガラス固化体）が発生するほか、海外に再処理を依託した際の廃棄物が1990年以降に約2400本返還され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については高い放射能レベル、核分裂生成物からの崩壊熱の発生などに対する処置のほかに、処分後放射能レベルが人間の生活環境に影響を及ぼさぬ程度に低下する状態になるまでに10万年から100万年を要するというこれまでに経験したことのない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処分に関しては各国の研究機関において研究が進められているが、現在の技術に基いて考えられる方法として深地層処分が検討されている。深地層処分の基本構想は、処分場所から生物圏への放射性核種の移行を、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) 地層により防止しようとする多重バリアの考え方である。このうち、1から3までは技術開発により対処するもので工学バリア（人工バリア）と呼ばれ、4は地層の性質、すなわち地層の透水性、収着性を利用して核種移行の防止効果をあげようとするもので、天然バリアと呼ばれている。

本調査研究は、動力炉・核燃料開発事業団の依頼により工学バリアのうちの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。

緩衝材は地層処分に際してキャニスターと処分孔との間に充填し、キャニスターを所定位に固定すると同時に、キャニスターから発生する熱をすみやかに周囲に拡散させ、地下水

* 科学技術庁（昭和59年6月26日（火））参考資料 パネルディスカッション「放射性廃棄物管理対策の展望」
P. 5.

の浸透を防ぎ、キャニスターから漏出した放射性核種を吸着する機能を期待されている。従って、緩衝材に要求される性質として、1) 熱伝導率が良いこと、2) 透水係数が低いこと、3) 膨潤性が適当にあること、4) 応力の伝達性が良いこと、5) 化学的バリア特性（吸着能など）が優れていること、6) キャニスター オーバーパックの腐食を抑制し、ガラス固化体の溶解を抑制する環境をつくるなど化学的性質が優れていること、などがあげられる。单一の鉱物資源に上記の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用いることも検討されている。また、混合材料が使用後反応してより好ましい性質の緩衝材に変化することを期待した使用法も考えられている。

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、放射性廃棄物地層処分の緩衝材・埋戻し材としての観点から整理された文献はない。従って、これら多数の報告を整理し、不足の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。

本年度は委員会を4回開催して調査研究の方向づけを討議し、緩衝材・埋戻し材として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、鉱物資源の賦存状態、鉱物学的特徴、鉱床規模、利用状況などを抽出し、データ・ベースを作成することとした。しかし、収集された各種の文献は莫大な量となり、そのすべてについて本年度内に上記の作業を行うことは時間的に不可能であるため、取りあえず若干のモデルについてデータの抽出、入力を行い、その結果を検討の上、収集した資料のすべてについて必要データの抽出、入力をおこなうこととした。さらに、その結果に基づき放射性廃棄物地層処分に際して必要な量の緩衝材・埋戻し材の原材料を経済的に供給できる鉱床を選出し、不十分なデータについては現地調査・測定を行って補足し、より充実したデータ・ベースを作成したいと考える。

2. 沸石・粘土鉱物などの鉱物工学的性質

2.1. はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分における埋戻し材、緩衝材には多項目にわたる性質が要求されるので、複数の鉱物を利用する方法が有望視されている。特に、容器の固定、不透水性に優れていること、化学的バリア特性に優れていることなどの要求を満すために、沸石・粘土鉱物の埋戻し材への利用が考えられている。

ここでは、これら鉱物の構造、熱的性質などの基本的項目について説明し、さらに埋戻し材として具備すべき諸性質のうち、重要なCsおよびSrイオンの吸着能、固定能などの化学的性質についてふれることにする。

2.2. 構造

2.2.1. 粘土鉱物

粘土鉱物とは粘土を構成する主要な結晶質または非晶質の鉱物で、結晶質鉱物はケイ酸塩鉱物の分類でフィロケイ酸塩 ($[Si, Al]O_4$ 4面体が3個の酸素を共有して層状構造を形成しており、その基本単位は $[Si_2O_5(OH)]^{3-}$ で表わされる) に属する。一方、非晶質粘土鉱物としてはアロフェン、イモゴライト、フェリハイドレイト、ヒシングライトなどの種が知られており、微細な粒子に起因する種々の興味深い性質を有しているが、ここでは結晶質の粘土鉱物の分類、構造について話を限定し、非晶質鉱物については省略したので、それらについては成書¹⁾を引用していただきたい。

フィロケイ酸塩鉱物の基本構造はFig.2-1に示した六員環の四面体シートとFig.2-2に示した八面体シートにより構成されており、これらの組合せの違いにより3つの族に大別される。また、Table 2-1にそれらの分類を示した。

1 : 1型族

これはFig.2-3に示したように、 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に組合された層状構造を形成する鉱物群で、八面体に Al^{3+} が入ったものをカオリン群 ($Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$)、 Mg^{2+} が入ったものをジャモン石群 ($Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$)と呼ぶ。カオリン群鉱物の中には層間水（層と層の間を層間と言い、この位置に入った水分子層のことを指す）を持つものがあり、ハロサイトと呼ばれる。その他、両群にはともに層の積み重なりが異なるもの（ポリタイプ）があり、それらはカオリン群ではそれぞれカオリナイト、ディッカイト、ナクライトと、一方ジャモン石群ではリザルタイト、オルソアンチゴライト、クリノアンチゴライト、クリソタイルと呼ばれる。

Fig. 2-2 に示した八面体層中の陽イオン種が 2 値である場合には、その層中の陽イオン位置はすべてこれらの陽イオン（一般には Mg^{2+} または Fe^{2+} ）で占められ、 $Mg(OH)_2$ と似た構造となる。このように八面体陽イオンが 2 値であるものを dioctahedral 型と呼ぶ。一方、それらが 3 値の陽イオン (Al^{3+} または Fe^{3+}) で占められる場合には、八面体陽イオン位置の 1/3 は空孔であり、これらは trioctahedral 型と呼ばれる。1:1 型鉱物では、カオリン群は trioctahedral 型であり、ジャモン石群は dioctahedral 型である。この鉱物族では 1 つの層構造内部だけで電荷がバランスしているので、層間には陽イオンは存在しない。そこで層間は八面体シート表面の水素と四面体シートの酸素の間の水素結合によって繋がれている。

2:1 型族

この構造は 1:1 型構造の上に四面体シートを重ねたもので、Fig. 2-4 のように表わされる。この族の四面体シートは Si^{4+} または Al^{3+} で、一方八面体シートは Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} で占められる。このため四面体シートにも八面体シートにも様々な同型置換が生じ、その層構造内の電荷の中性からずれ（層電荷）の大きさによりパイロフィライト・タルク、スメクタイト、バーミキュライト、雲母等の群に分類される。

パイロフィライト・タルク群では層電荷が 0 で電気的中性条件が層構造内だけで満足されており、この点では 1:1 型族と同じである。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 ($Al_4Si_8O_{20}(OH)_4$)、一方それが Mg^{2+} の trioctahedral 型はタルク ($Mg_6Si_8O_{20}(OH)_4$) と呼ばれる。この鉱物群では層電荷が 0 なので、層間イオンは存在せず、層同士はファン・デル・ワールス力のみによって結びつけられている。

層電荷が 0.2 ~ 0.6 となる鉱物群はスメクタイト群と呼ばれる。これらでは四面体シートまたは八面体シート、もしくはその両方に同型置換が存在し、層間には水分子を伴った交換性の陽イオンが入る。dioctahedral 型に属するものにはモンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、trioctahedral 型にはサボナイト、ヘクトライト、ソーコナイトなどの鉱物種がある。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かなり変化する。尚ベントナイトはモンモリロナイトを主成分として含むものを指す言葉であるので、鉱物名と混同しないようにすることが必要である。

この他に、スメクタイト群と同様な構造であるが、層電荷がスメクタイト群より大きく、0.6 ~ 0.9 であるものはバーミキュライト群と呼ばれ、これらは一般にスメクタイトより粒子が大きく、dioctahedral 型と trioctahedral 型のバーミキュライトが鉱物種として存在する。

四面体シートの Si^{4+} の一部を Al^{3+} が置換するため層電荷が 1 となり、これを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ているものは雲母群と呼ばれる。dioctahedral 型としてはマスコバイト、パラゴナイト、trioctahedral 型としてはフロゴバイト、

バイオタイト等の鉱物種がある。また、これらの雲母鉱物には層の積層が異なるいくつかのポリタイプが存在する。雲母群の鉱物は一般には十分肉眼で観察できる大きさを持っていることが多いが、その他に微細な粒子（例えば $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下）の雲母粘土鉱物と総称されるものも存在し、これらは古くからセリサイトと称されてきた。しかし、この言葉は主に鉱床学の方面で用いられていたもので、特定の鉱物種を表わすものではない。同様にイライトという名前が Al^{3+} に富むdisctahedral型でアルカリイオンの欠損した雲母粘土鉱物に対して慣用的に用いられることが多いが、正式な鉱物名としては認定されておらず、あくまでも慣用名に過ぎない。

2 : 1 : 1型族

この族の構造図をFig.2-5に示したが、層間に水和した交換性陽イオンではなく水酸化物の八面体シートを含む点で2:1型族と区別される。しかし、それらを区別しないで2:1型族に含ませることもある。鉱物群としては緑泥石群のみがこれに相当し、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+} などの陽イオンで占められ、これらの同形置換量が様々に変化するため、層電荷は場合により幅広く変わる。従って、dioctahedral型、trioctahedral型の他にそれらの中間型のものも存在する。

上述した3つの族の他に、それらの族内同士または異なる族に属するものの間で、2種類の層が混合して新しい構造を形成する鉱物群も存在し、これらは混合層鉱物と呼ばれる。代表的なものには、カオリソーモンモリロナイト混合層鉱物、雲母-スメクタイト混合層鉱物スメクタイト-緑泥石混合層鉱物等々があり、中間性鉱物として多くの鉱物種が知られている。

以上の多くの粘土鉱物種の同定には粉末X線回折法が用いられることが多い。一般的には粘土-水の懸濁液をガラスホルダーに塗布する定方位法が用いられ、これにより層の繰り返しの単位高さ（底面間隔）を測定できる。Fig.2-6に代表的な粘土鉱物の底面間隔とそれらの模式的に表わした構造図を示した。この状態の底面間隔の値の違いだけで同定可能なこともあるが、例えば雲母とハロイサイトまたはバーミキュライトと緑泥石などでは同定できない。そこでエチレングリコールなどの有機試薬による薬品処理、酸処理、加熱処理を試料に施し、それらによる底面間隔の変化の様子から同定する。その1例をTable 2-2に示した。この結果から、例えば上記の鉱物は加熱処理による挙動の違いを調べれば同定できることがわかる。

一方、通常の粉末法では、カオリソ、雲母群におけるポリタイプの異なる鉱物群を判別できる。また、 $\text{CuK}\alpha$ 線で 2θ が $60\sim62^\circ$ 付近に出現する060回折線の格子面間隔値が $1.49\sim1.50\text{\AA}$ 程度であればdioctahedral型、それが $1.53\sim1.55\text{\AA}$ 程度であればtrioctahedral

型であるといった判定も可能である。

2.2.2. 沸石

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ケイ酸塩で、 $[Si, Al]O_4$ 四面体が4個の酸素を共有して三次元網目状構造を形成している鉱物群である。一般の化学式は $A_aT_bO_{2b}\cdot nH_2O$ で表わされ、A:Na, Ca(まれにK, Ba, Sr), T:Si, Alで $Si \geq Al$, nは一定でない。また、 $2Al : (Ca + 2Na) = 1 : 1$, $(Al + Si) : O = 1 : 2$ の関係も成り立つ。これら沸石族鉱物には $(Na^+, Si^{4+}) \rightleftharpoons (Ca^{2+}, Al^{3+})$ および $Ca^{2+} \rightleftharpoons 2Na^+$ のタイプの同型置換が存在し、そのため多くの鉱物種が出現するが、これらは四面体の縮合形式の違いにより6つの群に大別される。

(1) ホウ沸石群⁴⁾

この沸石群は頂点を共有する四面体による4, 6, 8, 12員環により形成された三次元骨組構造よりできている。構造中には12員環の大きな空隙は存在するが、それを繋ぐトンネルが狭い6員環であるため、大きなイオンは吸着できない。ただし、この群には構造中にCs原子を含むポルサイトという鉱物種が存在する。この構造ではとり込まれたCs原子はカゴ状の構造中から抜けにくいため、一部ではこのポルサイト型化合物がCsイオンの固定に有望であるとする考えもある。同型としてはこの他にワイラカイトがある。

(2) ソーダ沸石群⁵⁾

4員環で構成された鎖が束状に縮合して細長い8員環を形成し、これらによって三次元骨組ができている。このため、大きなトンネルは存在せず、吸着能も小さい。同型にはメソ沸石、スコレス沸石、トムソン沸石がある。

(3) ジュウジ沸石群⁶⁾

4, 8員環により構成された層が縮合して三次元骨組を形成している。構造中には8員環のトンネルが存在するため、ホウ沸石群やソーダ沸石群よりは大きなイオンを交換できる。同型にはジュウジュウジ沸石、ギスモンド沸石、ガロナイトがある。

(4) リョウ沸石群⁷⁾

4, 6, 8員環によって形成され、Fig.2-7に示した三次元骨組よりできている。8員環のトンネル部は直径が5 Å程度であるため、かなり大きな分子さえも交換可能である。同型にはグメリン沸石、エリオナイト、レビナイトおよび合成沸石Lがある。

(5) モルデン沸石群⁸⁾

Fig.2-8に示したように、4, 5, 8, 12員環により形成される三次元骨組をもち、シリカ分に富む沸石群である。構造中には直径6~7 Åの大きなトンネルが存在するため大きなイオンや分子を吸着できる。同型にはダキアルド沸石、フェリエライトがある。

(6) フォージャス沸石群¹⁰⁾

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しているため、その構造中にはFig. 2-9に示した12員環の広いトンネル（直径8~9 Å）が存在する。従って、6つの群中では最大のイオン、分子まで吸着可能である。合成沸石のLinde AやZK-5なども同一基本単位をもつ。ただし、これらの場合にはトンネルは8員環であるため、その直径は約4 Åである。

この他に、構造が未知な沸石も多いが、それらの中で斜ピロル沸石は大きなイオンとの交換選択性が強いことが報告¹¹⁾されている。

2.2.3. 粒子形態

大部分の粘土鉱物では層状構造をそのまま反映した板状の形態を示すことが電子顕微鏡観察の結果明らかになっている。これらのうち、カオリンや雲母群の鉱物では、Photo. 2-1(a)に示したような六角またはそれに近い形態で結晶端がはっきりした形態の板状を呈することが多い。一方、スメクタイト群に代表される鉱物ではごく薄い板状で外形がはっきりしない形態(Photo. 2-1(b))であることが多い。その他、ジャモン石群の一部の鉱物では細い纖維状の形態を呈しており、石綿として断熱材に用いられるものもある。また少し変った形態を示すものとしてカオリン群に属するハロイサイトがある。この鉱物ではPhoto. 2-1(c)に示したように管状の形態（他に球粒状もある）であり、試料によってはその他の様々な形態を示すことが知られている¹²⁾。

沸石族鉱物ではそれらの種類により様々な粒子形態を示すが、縮合様式の違いにより纖維状、板状、粒状の3つに区分される。このうち、ソーダ沸石群では纖維状、輝沸石、束沸石、ハク沸石などの輝沸石群では顕著な壁開面が発達するため板状を呈し、その他の沸石群では顕著な壁開面が存在しないため粒状となることが多い。

2.3. 熱的性質

沸石、粘土鉱物は吸着水、層間水、結晶水を多かれ少なかれ保有しているので、加熱によりそれらの水分が脱水し、無水物となった後新しい結晶相へと変化する。加熱に伴う鉱物の構造や物性変化に関しては多くの研究例がある。ここでは、示差熱分析法（DTA）による検討結果と、加熱に伴う物性変化についてふれておく。

2.3.1. 粘土鉱物

代表的な粘土鉱物のDTA曲線をFig. 2-10に示した。ここで、DTA曲線における下に凸のピークは吸熱反応を表わしており、相転移または脱ガス反応により生じる。図中の100~200°Cと500~900°Cの温度域に認められる吸熱ピークは、この場合には脱水反応に対応

づけられ、低温側は吸着水および層間水、高温側は結晶水の脱水ピークである。一方、上に凸のピークは発熱反応で、これは結晶化または酸化反応により生じる。Fig. 2-10の(9)の試料の400～500°C付近の発熱ピークは硫化鉄鉱物の酸化に、一方いくつかの試料に存在する900～1000°Cのそれらは新しい相の結晶化によると考えられている。主要な粘土鉱物のDTAのピーク温度をまとめてTable 2-3に示した。N₁ピークの温度付近で生じる変化は層間水の脱水に伴う層間の収縮であり、例えばハロイサイトでは層間水の脱水により底面間隔が10 Åから7 Åへと収縮する。これに対して、N₂ピークの温度付近では結晶水が失われるため、一般的にはこの段階でもとの構造が崩壊する。2:1型よりも多く結晶水を保有する1:1型ではこの影響を顕著にこうむり、カオリン群鉱物ではX線的に非晶質の状態となり、メタカオリンと呼ばれる。Xピークの温度付近からは酸化物の新しい相が析出し始め、例えばSiO₂-Al₂O₃系では、 γ -Al₂O₃、ムライト、クリストバライトが生成することが知られている。¹⁴⁾

以上の構造変化に対応して当然各種物性も変化する。Fig. 2-11にはハロイサイトの加熱に伴う比表面積変化を示した。その結果、比表面積はN₂ピークの温度付近で少し小さくなるが、メタカオリンの状態ではほぼ一定値に近いことがわかる。また、Xピークの温度付近まで加熱処理すると、新しい結晶相へ変化し始めるため、比表面積が急速に小さくなる様子もわかる。またこの比表面積の変化に見合って、ハロイサイトやモンモリロナイトの吸着特性(Fig. 2-12(a) & 12(b))が変化することがわかる。つまり、吸着能はもとの構造が崩壊し新しい結晶相が出現し始めるまでは、高い水準が殆んどそのまま保たれているようである。

2.3.2. 沸石

沸石の熱的安定性は沸石中のSi/Al比およびカチオン濃度と強い相関を持ち、Si/Al比が大きく、カチオン濃度が低いほうが安定性が大きい。従って、Si/Al比が2より小さい低シリカゼオライト群(ジュウジ沸石、ソーダ沸石群)が最も熱的に不安定で、これらでは700°Cで結晶が崩壊し非晶質となるものが多い(Fig. 2-12(c))。これに対して、Si/Al比が2～5の中シリカゼオライトに分類されるその他の沸石鉱物では700°Cより高温まで安定で、モルデン沸石、斜方沸石などの沸石(Si/Alは5)は他のものと比べるとより安定な部類に相当する。天然鉱物にはこれ以上Si/Al比の大きなものは存在しないが、合成物にはそれが10～100に相当する高シリカゼオライトおよび純シリカでAl³⁺やカチオンを全く含まないシリカライト¹⁵⁾と呼ばれる沸石があり、シリカライトでは1300°Cまで結晶が崩壊しない。

2.4. 化学的性質

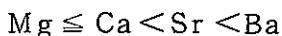
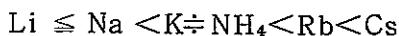
沸石・粘土鉱物の化学的性質のうち、埋め戻し材として重要項目である吸着能、固定能と酸・アルカリに対する安定性についてまとめた結果を示す。

2. 4. 1. 吸着能

沸石や粘土鉱物が大きな吸着能を有することは良く知られており、この特性は既に様々な分野で活用されているが、これらの吸着能は大部分イオン交換反応による。イオン交換反応は固体と液体または気体間での次式のような化学式で示される。



沸石や2:1型粘土鉱物ではその構造中のトンネル部分や層間に存在する陽イオンと溶液中の陽イオン間でこの反応が生ずることにより吸着能を示す。一方、カオリン群のように層電荷を持たないものでは、粒子表面のbroken bond に由来する吸着能を持つが、その量はイオン交換に由来するものより小さい。イオン交換反応でイオンが交換される強さはその種類により異なり、これはイオン交換の選択性と呼ばれる。埋め戻し材に利用される鉱物では、固化体から万が一放射性核種イオンが漏れ出した際に、これを選択的にイオン交換して、固定する必要があり、特にCsおよびSrイオンをイオン交換できることが要求される。粘土鉱物の一般的な傾向として、各イオン間での交換力は次の順序であることが知られている。



つまり、同一原子価の系では、原子量が大きい程選択性が強く、一方原子価が多価になる程選択性が増す。従って、CsおよびSrイオンを交換反応で除去するためには、交換体として用いる鉱物の交換性陽イオンをそれらのイオンより選択性の弱いものにしておくことが必要条件の1つとなる。Table 2-4に示したように、交換反応は常温常圧下でも比較的短時間内に完了するが、それらは用いる鉱物種、粒径、温度の影響を受ける。また鉱物種によっては溶液の濃度やpHにより著しく異なることもあるので注意する必要がある。例えば、沸石では構造中のトンネル部を通した交換反応が起こるので、その部分の大きさにより選択性が大きく異なることは2.2.2.に既に記した通りである。

種々の粘土鉱物の陽イオン交換容量(CEC)の値をTable 2-5に示した。この値からモンモリロナイトおよびバーミキュライトのCECが他の粘土鉱物のそれより数倍程度大きく、交換容量だけを考えればこれらの鉱物種が吸着剤として有望であることがわかる。これらの粘土鉱物は2:1型で膨潤性を示すものであるが、この性質は埋め戻し材として必要な①の条件を満足している。また、モンモリロナイトは粒子が大変微細なうえ粘着性もあるので、②の条件をも満足する。そこで、これらの粘土鉱物などによる¹³⁷Csおよび⁹⁰Srイオンの吸着性について今までに報告されているデータをまとめて紹介する。

粘土鉱物によるCsイオンの吸着について最初に系統的な検討を行ったのは Tamura¹⁷⁾である。彼は種々の粘土鉱物とCsイオンとの吸着実験を行い、Csイオンの濃度が 10^{-5} ミリ当量より低い場合には2:1型粘土鉱物でその底面間隔が 10\AA であるものがCsイオンの選択性に優れており、一方Csイオン濃度が高くなると、粘土鉱物のイオン交換能そのものが重要なパラメータとなることを報告した。これに対して、 Sawhney¹⁸⁾はH, K, CaおよびAlイオンの共存下でモンモリロナイト、イライトおよびバーミキュライトのCs吸着量を広いCsイオン濃度範囲にわたって調べ、以下の結果を示した。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りなされ、HおよびKイオン共存下では選択性が良いが、Alイオンが存在すると選択性は低下する。イライトでは選択性は良いが、HおよびCaイオン共存下では吸着等温線に折れが認められ、交換反応以外の吸着反応が起こっていることがわかる。バーミキュライトによる吸着では、Fig.2-13に示したように、Caイオン共存下では少なくとも3つの異なる吸着反応機構の存在が考えられる。また Sawhney¹⁹⁾は交換性陽イオン種の違いに基づくCs吸着量についても検討し、バーミキュライトでは交換性陽イオン種によりそれらの底面間隔はCa = Mg > Ba = Li = Na = K > Rb > Csの順に大きくなるので、バーミキュライトがCa型であると交換サイトが全て有効となり、Cs吸着量が増加することを報告した。一方、松村²⁰⁾はセリサイト、ペントナイト、ビオタイト、バーミキュライトの各粘土鉱物のCs吸着について調べ、Table 2-6の結果を示した。同一試料でありながら、飽和した陽イオン種の違いにより吸着量が2倍以上も変化することがわかる。彼はこの吸着量の違いを交換性陽イオン種による底面間隔の変化と関連させて説明した。これらの報告より総合的に判断すると、粘土鉱物のうち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の2:1型粘土鉱物が有望である。

沸石族鉱物も高いイオン交換能をもち、しかも分子ふるい作用による強いイオン選択性を有する特性を兼ね備えており、その上pH4~10のかなり広い範囲に渡って効力を有する点でも優れた吸着剤と言える。沸石では交換反応は構造中のトンネル部分を通して起こるため、その大きさにより各イオンに対する強い選択性を示すが、その1例をTable 2-7に示した。Csイオンに対する選択性に注目すると、小さなトンネルのアナルサイトではCsイオンをまったく吸着しないが、大きなトンネルのフォージャス沸石ではCsイオンを強く選択というよう、トンネル部の大きさに關係した明らかな選択性が認められる。この結果より、斜方ピロル沸石¹⁰⁾、フォージャス沸石、モルデン沸石などの沸石鉱物が埋め戻し材中の吸着剤として有望であると考えられる。

前述のように、Csイオンの吸着剤としては、2:1型粘土鉱物および大きいトンネルを持つ沸石が有効であるがSrイオンの吸着剤としては Tamuraら^{22, 23)}によるアルミナ型化合物お

および西土井²⁴⁾によるモンモリロナイトのアルカリ処理物の加熱物などがある。このうち、 Tamura²⁵⁾ の結果をTable 2-8に示した。酸化アルミニウムはコランダム型であり、ボーキサイトはカオリンを60%とギブサイトを40%含む試料である。未処理の状態ではコランダム以外はいずれも50%以下の低い除去率である。これらの試料を350°Cで加熱処理すると、水酸化アルミニウムは脱水してスピネル型構造の γ -Al₂O₃へと変わるが、これに伴ってSrイオンの除去率はほぼ100%となる。この結果から、Tamura²⁵⁾は加熱処理によって生成した γ -Al₂O₃型構造の部分がSrイオンの吸着に大きく関与していると結論している。

以上、Cs、Srの吸着に関する研究結果を略述したが、これらの放射性同位元素は半減期が約30年と比較的短寿命であるため、地層処分においては¹³⁷Cs、⁹⁰Srの滲出抑制はそれ程大きな問題ではない。しかし、高レベル放射性廃棄物に含まれる超ウラン元素（TRU）には半減期の極めて長いものがあり、緩衝材に関する今後の研究はこれら超ウラン元素の滲出抑制に向けられている。

2.4.2. 固定能

優れた吸着剤としてはイオン交換能を含む吸着能が大きいことと吸着させたいイオンに対する選択性が大きいことが必要なことは前述の通りであるが、もう一つ重要な要因として、吸着イオンに対する固定能が大きいほうが良い。吸着イオンの固定化作用の例としては土壤によるK⁺、NH₄⁺、PO₄³⁻イオンの固定²⁾が古くから知られているので、粘土鉱物によるCsイオンの固定の可能性は当然期待される。この種の検討はSchultz²⁶⁾、Lomenickら²⁶⁾、松村^{20, 27)}によりなされており、その一例をTable 2-9に示した。1:1型や2:1型で膨潤性のものに比べ、2:1型でdioctahedral型で非膨潤性のイライトが他のものに比べCsイオンの固定率が高いことがわかる。吸着能特性とも併せて考えると、粘土鉱物のうちではイライトが吸着剤として有望であるように思われる。

2.4.3. 化学的安定性

粘土鉱物及び沸石の酸・アルカリに対する安定性に関する系統的な研究はあまり多くない。Fig. 2-14に各種硫酸濃度で酸処理した後の粘土鉱物のAl₂O₃/SiO₂比の変化を示した。ハロイサイトおよびモンモリロナイトではその値が低下しており、Al₂O₃が溶出していることがわかる。これは構造にも当然変化をもたらし、それらの鉱物では硫酸濃度が15~20%の条件で構造が崩壊していることがX線回折により認められている。一方、カオリナイト、パイロフィライトおよび沸石では硫酸濃度30%で処理してもX線回折图形には変化が認められず、Al₂O₃/SiO₂値にもあまり変化がない。このことから、酸に対する抵抗性があるのは、一つには結晶性の良いもの（同じカオリン群に属するハロイサイトとカオリナイトにその傾

向が顕著に表われている。），そしてもう一つは $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が大きく， MgO , CaO , FeO , Na_2O および K_2O 等のカチオン濃度が低いものであることがわかる。沸石では酸に対する安定性と熱に対する安定性（2.3.2.）は殆んど同じ傾向を示し， $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が大きな影響を与える。この関係は酸に対する各成分の溶解度の違いに端的に表われており，強酸性条件では SiO_2 成分のみが安定であることから上記の関係が成り立つことが容易に説明される。

一方，アルカリ性条件では SiO_2 , Al_2O_3 両成分とも溶解度が大きいため，アルカリ，アルカリ土類成分を含まないカオリン，パイロフィライト群などの粘土鉱物は不安定となる。この条件ではスメクタイト群の粘土鉱物および沸石がその他の鉱物群よりは安定である。

2.5. 用途

2.5.1. 粘土鉱物

各種用途に利用されている粘土鉱物をTable 2-10にまとめて示したが，主な用途はセラミックス用，化学工業用と土木・建築用である。

セラミックス用のうち，陶磁器製品は粘土を主原料としており，特に重要なのはカオリン，蛙目粘土，木節粘土および雲母群のセリサイトで，その他にタイル用としてはパイロフィライト，電気用磁器に用いられるステアタイト製品用としてタルクが用いられる。耐火物用としてはアルカリや鉄成分を含んでいないことが要求されるため，カオリン，パイロフィライト群のような $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 系粘土が用いられ，その他に雲母群のセリサイトがそれらの結合剤として少量ではあるが使用されている。セメント原料用の粘土はアルミナ成分の補給用であるので，カオリン群のものが適しているが，実際にはこれらを主成分とし，複数の鉱物種を含んでいる残留粘土，漂積粘土または岩石風化物のような原料が利用されている。屋根瓦，煉瓦，排水管，テラコッタ等の建築用粘土製品はカオリン群鉱物を主とし，その他に緑泥石，雲母群を含むあまり純度の良くない粘土が用いられている。

化学工業用に用いられる粘土はセラミックス用のものとは異なり，粉材として利用されることが多い。製紙用としては，充填剤，コーティング剤として利用されており，カオリン，タルク，パイロフィライトが用いられる。纖維用にはカオリン，タルクが用いられ，充填剤，增量剤，硬化仕上げ剤および糊剤として利用されている。ゴム・プラスチック用にも充填剤として利用されており，微粒なカオリン，パイロフィライトまたはセリサイトが賞用されている。顔料・ペイント用にはつや消し剤，沈殿防止剤として利用されるため，カオリン，タルク，スメクタイトが用いられる。石油・油脂工業では脱色精製剤，乾燥剤および触媒としてスメクタイト群鉱物の酸処理物などが用いられている。化粧品用粘土としてはタルク，カオリン，スメクタイトが用いられ，特にタルクは伸展性や美感性に優れるため利用されてい

る量も多い。医薬品関係についても粘土は吸着剤、制酸剤、清澄化剤、汎過剤、脱色剤など多方面に利用されており、カオリン、タルク、スメクタイトが用いられている。農薬用の粘土は稀釀剤、增量剤、などとして用いられるため、分散性の良いことが必要であり、パイロフィライト、カオリン、タルク、スメクタイト、雲母群などの粘土が利用されているが、最近ではパイロフィライトが最も多く用いられている。鉛筆用粘土には黒シン用のカオリン系の木節粘土と色シン用のタルクおよびスメクタイトが用いられ、粘土が多いものほど硬いシンとなる。

その他、鋳物、農業、土木・建築用などへの用途もあり、いずれもスメクタイト群の粘土が用いられる。鋳物用としては鋳物砂の結合剤として、土壤改良剤としては漏水防止、塩基吸着能の改善効果に優れる点、またグラウト用、掘削泥水用としては漏水防止効果が大きい点が利用されている。

2.5.2. 沸 石

沸石には可逆的な吸着・脱着が可能な沸石水を持ち、陽イオン交換能が大きく、分子ふるい作用を有する特性があるので、これらの性質を利用して吸着剤、イオン交換体、增量剤として用いられている。製紙用としては沸石の微粒部分が充填剤として用いられている。土壤改良剤としては陽イオン交換能の大きな特性が利用されており、斜ピチロル沸石、モルテン沸石が適している。斜ピチロル沸石は肥料の混合、造粒固結剤としても用いられている。また、分子ふるい作用を利用したガス分離への利用、脱臭剤、吸着剤への利用、および廃水処理、硬水の軟化剤への利用も行われている。この他合成ゼオライトは吸着剤、触媒、ガス分離などの方面への用途が最近飛躍的に増大している。

引 用 文 献

- 1) 須藤俊男, "粘土鉱物学", 岩波書店 (1974)
- 2) 岩生周一編, "粘土ハンドブック", 技報堂 (1967)。
- 3) S. W. Baily, Clay Sci., 5, 209 (1979)。
- 4) G. Ferraris, D. W. Jones and J. Yerkess, Zeit. Krist., 35, 240 (1972)。
- 5) B. H. Torrie, I. D. Brown and H. E. Petch, Canad. J. Phys., 42, 229 (1964)。
- 6) R. Rinaldi, J. J. Pluth and J. V. Smith, Acta Cryst., B30, 2426 (1974)。
- 7) J. V. Smith, C. R. Knowles and R. Rinaldi, Acta Cryst., 17, 374 (1964)。
- 8) 高橋浩編, "ゼオライトとその利用", 技報堂 (1967)。
- 9) W. M. Meier, Zeit. Krist., 115, 439 (1961)。

- 10) W Baur, Am Min., 49, 697 (1964).
- 11) 松岡伸吾, セラミックス, 16, 924 (1981)。
- 12) K Tazaki, Proc. Intern. Clay Conf., 415 (1978)。
- 13) 吉木文平, “鉱物工学”, 技報堂 (1967)。
- 14) G. W. Brindley, Proc. Intern. Clay Conf., 119 (1975)。
- 15) E. M. Flanigen, J. M. Bennet, R. W. Grose, J. P. Cohen, R. L. Patton, R. M. Kirchner and J. V. Smith, Nature, 271, 512 (1978)。
- 16) R. E. Grim, "Applied Clay Mineralogy", McGrawhill (1962)。
- 17) T. Tamura, Clay Clay Min., 10, 389 (1963)。
- 18) B. L. Sawhney, Soil Sci. Soc. Am Proc., 29, 25 (1965)。
- 19) B. L. Sawhney, Soil Sci. Soc. Am. Proc., 28, 183 (1964)。
- 20) 松村隆, Radioisotopes, 17, 363 (1968)。
- 21) C. B. Amphlett, "Inorganic Ion Exchangers", Elsevier (1964)。
- 22) T. Tamura and E. G. Struxness, Health Phys., 9, 697 (1963)。
- 23) T. Tamura, ORNL - P, 1811(1965)。
- 24) 西土井睦, 工化誌, 65, 866 (1962)。
- 25) R. K. Schultz, R. Overstreet and I. Barshad, Soil Sci., 89, 16 (1960)。
- 26) T. F. Lomenick and T. Tamura, Soil Sci. Soc. Am. Proc., 29, 383 (1965)。
- 27) 松村隆, 水処理技術, 9, 1 (1968)。

Table 2-1 粘土鉱物の分類³⁾

Layer Type	Group ($x=\text{charge per formula unit}$)	Subgroup	Species*
1:1	Kaolinite-serpentine $x \sim 0$	Kaolinite Serpentine	Kaolinite, dickite, halloysite Chrysotile, lizardite, amesite
	Pyrophyllite-talc $x \sim 0$	Pyrophyllite Talc	Pyrophyllite Talc
	Smectite $x \sim 0.2-0.6$	Dioctahedral smectite Trioctahedral smectite	Montmorillonite, beidellite Saponite, hectorite, saouonite
2:1	Vermiculite $x \sim 0.6-0.9$	Dioctahedral vermiculite Trioctahedral vermiculite	Dioctahedral vermiculite Trioctahedral vermiculite
	Mica# $x \sim 1$	Dioctahedral mica Trioctahedral mica	Muscovite, paragonite Phlogopite, biotite, lepidolite
	Brittle mica $x \sim 2$	Dioctahedral brittle mica Trioctahedral brittle mica	Margarite Clintonite, anandite
	Chlorite $x \text{ variable}$	Dioctahedral chlorite Di, trioctahedral chlorite Trioctahedral chlorite	Donbassite Cookeite, sudoite Clinochlore, chamosite, nimite

* Only a few examples are given.

The status of illite (or hydromica), sericite, etc. must be left open at present, because it is not clear whether or at what level they would enter the Table: many materials so designated may be interstratified.

Table 2-2 主な粘土鉱物の主要底面反射の加熱変化およびエチレン
グリコル, 水, アンモニウム塩で処理後に認められる変化¹⁾

	室温	100°	200°	300°	400°	500°	600°	700°	800°	900°	1000°	EG	H ₂ O	AN
モンモリロナイト	15.4	15~10				9.4						17	○	×
		rehy.												
バーミキュライト (Mg型)	14				{ 14	{ 9.3		9.3				14	×	10
		rehy.												
	7		-x											
AI(層間)	14		13	12	11	11		10		1/2		×	?	*
バーミキュライト	14~12	13~12	11	11	10	10				時間				
			-x											
膨潤性緑泥石	14				-x							17	?	?
	14.5				13.8									
緑泥石	14.3					14.2	14.2	14				×	×	×
	7					-x								
雲母粘土鉱物(Al, di.)	10						-x					×	×	×
ハロイサイト	10					7.2						11	×	×
メタハロイサイト	7.2					x						×	×	×
カオリナイト	7.15					-x						×	×	×

表中の数字は底面反射の示す原子面間隙(Å)を示す。「EG」はエチレングリコル、「rehy.」は加熱物を空気中の湿気中に放置するときは、復水して原子面間隙の変化が認められなくなる例を示す。「-x」は消失することを意味する。「1/2時間」は加熱時間の報告せられているもの。×は反応のない意味。○は反応するが処理方法の如何により原子面間隙の変化量の一一定しない例、?は実験データがないため反応の有無の不確実の例。*は試料によりまたは処理の方法、用いる塩類の種類により反応したりしなかったりする例。加熱変化は、冷却後のX線分析による結果を示す。記号は表19-1参照。

Table 2-3 主要な粘土鉱物の示差熱分析曲線のピーク温度

	N_1	N_2	X
アロフェン	100~200↓		900~1000↑
ビシンゲライト	100~200↓		900~1000↑
ハロイサイト	100~200↓	500~600↓	900~1000↑
メタハロイサイト	100~200↓	500~600↓	900~1000↑
モンモリロナイト	100~200↓	200~300↓	700↓
ノントロナイト	100~200↓	200~300↓	400~500↓
サボナイト	100~200↓	200~300↓	900↓
バーミキュライト	100~200↓	200~300↓	900~1000(S)
セピオライト	100~200↓		300↓500↓
アタバールジャイト	100~200↓	200~300↓	350~650↓
雲母粘土鉱物(Al, di.)	100~200↓	200~300↓	500~800↓
海緑石	100~200↓		550~600↓
セラドナイト	100~200↓		600↓
バイロフィライト			600~800↓
滑石			900~1000↓
アンチゴライト			600~700↓
緑泥石(Mg の多い種)			600~700↓
ディッカイト			600~700↓
ナクライト			600~700↓
カオリナイト			500~600↓

数字は温度($^{\circ}\text{C}$)を示し、↓は吸熱ピーク、↑は発熱ピーク、SはS字形のピーク(吸熱と、それに引きついて起こる発熱ピーク)。データは筆者の研究室で得られたもの、および Mackenzie (1957, b, 1970)の総合文献に示されているものを基本とした。もちろん、このピークの温度は種々なる原因により多少の変動があると知るべきである。たとえば温度の上昇率、機械の仕組、試料中の反応物質の量などである。ここで温度上昇率は大部分が平均毎分 10°C であり、一部は $10\sim15^{\circ}\text{C}$ の間にある。試料は不純物を含まないものである。

Table 2-4 粘土鉱物のCa-Ca⁴⁵交換反応速度²⁾

粘 土 鉱 物*	平衡到達時間	
	時間	
モンモリロナイト(Volclay No. 2, Wyoming)	<1	
バイデライト(Putnam clay)	<1	
カオリナイト(English china clay)	<1	
メタハロイサイト(Indianite, Indiana)	<1	
イライト	1.5~2	

* -0.2μ, Ca 饱和粘土

Table 2-5 粘土鉱物の陽イオン交換容量¹⁶⁾
(meq./100g)

鉱 物	CEC	鉱 物	CEC
カオリナイト	3~15	イライト	10~40
メタハロイサイト	2H ₂ O5~10	モンモリロナイト	80~150
ヘロイサイト	4H ₂ O10~40	バーミキュライト	100~150
セピオライト	20~30	緑泥石	10~40
アタバールジャイト			

Table 2-6 2:1型粘土鉱物のCs吸着能²⁰⁾

飽 和 カチオ ン	Cs吸着能(μg/g 粘土)				
	セリサ イト	ビオタ イト	マスコ バイト	ペント ナイト	バーミ キュライト
K	132	123	107	132	212
Na	242	252	254	246	254
Ca	198	180	200	200	246

Table 2-7 種々のゼオライトによる1価陽イオンの交換力の比較²¹⁾

交換力 ゼオライト	無	ほとんど無	弱	中	強	最 強
ultramarine	Cs ⁺		NH ₄ ⁺ , Rb ⁺		Li ⁺ , Na ⁺ , Tl ⁺	Na ⁺ , Ag ⁺
analcite	Cs ⁺		Li ⁺	Rb ⁺ , H ⁺	K ⁺ , MeNH ₃ ⁺	Na ⁺ , K ⁺ , NH ₄ ⁺
mordenite				Li ⁺		Tl ⁺ , Ag ⁺
chabazite					Li ⁺ , Cs ⁺	H ⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺
faujasite		NET ₄	NMe ₄ ⁺ NHMe ₃ ⁺		NH ₂ Me ₂ ⁺ NH ₃ Me ⁺	H ⁺ , NH ⁴⁺ , Na ⁺ , K ⁺ Rb ⁺ , Cs ⁺ , Tl ⁺ , Ag ⁺

Table 2-8 Al 化合物によるSr の除去率 (pH 10)²²⁾

接觸時間 (hr)	酸アルミニウム (0.25g)	アーカンサスボーキサイト		水酸化アルミニウム		カオリナイト	
		非加熱 (0.25g)	350° (0.25g)	非加熱 (0.25g)	350° (0.175g)	非加熱 (0.25g)	350° (0.2467g)
1	79.3	42.4	97.2	2.44	99.8	17.3	24.2
4	86.0	46.4	99.0	4.40	99.9	38.2	—
24	91.6	49.6	99.5	3.44	99.9	46.4	24.0

* 1×10^{-5} M Sr を含む 25ml の 0.1M NaNO₃ 溶液Table 2-9 吸着した¹³⁷Cs の溶離度 (%)²³⁾

	イライト	ハイドロビオタイト	カオリナイト	モンモリロナイト	マスコバイト	ビオタイト
IN-NaOAc } 1 hr	12.5	36.5	75.1	85.8	35.4	25.5
	6.4	24.0	83.4	90.3	20.0	6.9
IN-HNO ₃ } 1 hr	25.1	51.6	8.5	8.98	27.1	75.4
	25.5	83.6	11.0	14.8	17.1	98.0
合 計	31.5	107.6	94.4	105.1	37.1	104.9

Table 2-10 用途別の粘土鉱物の種類

用 途	カオリン群	パイロフィライト群	タルク群	スメクタイト群	バーミキュライト群	雲母群	緑泥石群
セラミックス用	陶 磁 器	◎	○	○		○	
	耐 火 物	◎	○			○	
	セ メ ン ト	○	○			○	
	建築用粘土製品	◎			○	○	○
化 学 工 業 用	製 紙	◎	○	◎			
	織 繊	◎		◎			
	ゴム・プラスチック	◎	○			○	
	顔料ペイント	○		○	○		
	石 油 油 脂			◎	○		
	化 粧 品	○		◎	○		
	医 藥 品	○		○	○		
	農 薬	○	◎	○	○	○	
そ の 他	鉛 筆	◎		○	○	○	
	鑄 物 砂				◎		
	土 壤 改 良 剤				○		
	グ ラ フ ト 用				○		
	掘 削 泥 水				○		

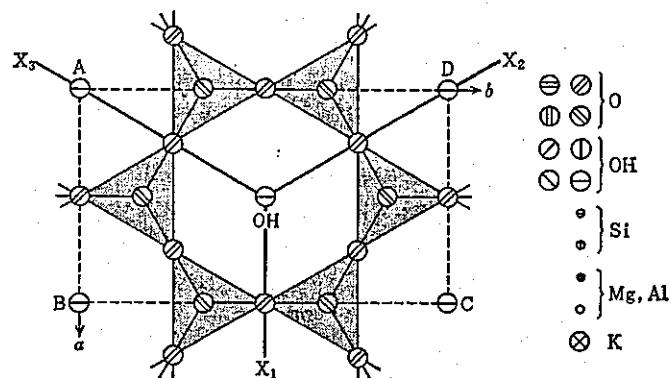


Fig. 2-1 4面体シート。ABCDは単位胞の1面($\overline{AB}=a_0$, $\overline{AD}=b_0$)。
 a , b は結晶軸、原子、イオンの層位の異なりを○印の内部の記号により区別して示している(以下にでてくる図の記号は特別な註がないかぎりここで一括して示した記号に従う。縮尺の変化で各記号の大きさは、図を通して必ずしも一定せず、したがって記号の相対的大きさの相異で原子、イオンの種を判定されたい)。

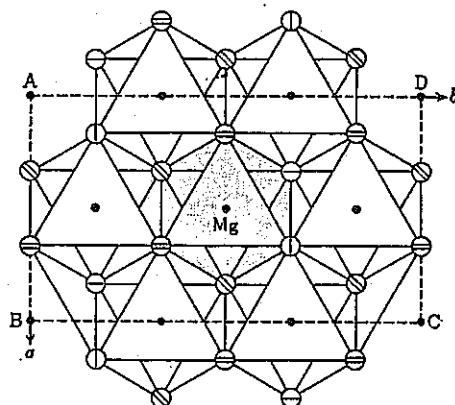


Fig. 2-2 8面体シート

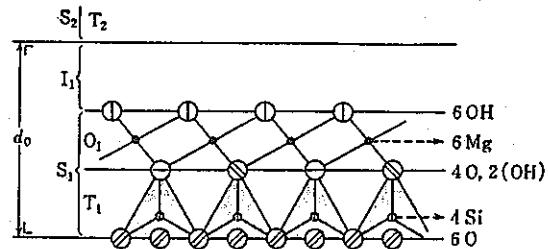


Fig. 2-3 b 軸方向より見た 1:1 型族の構造¹⁾

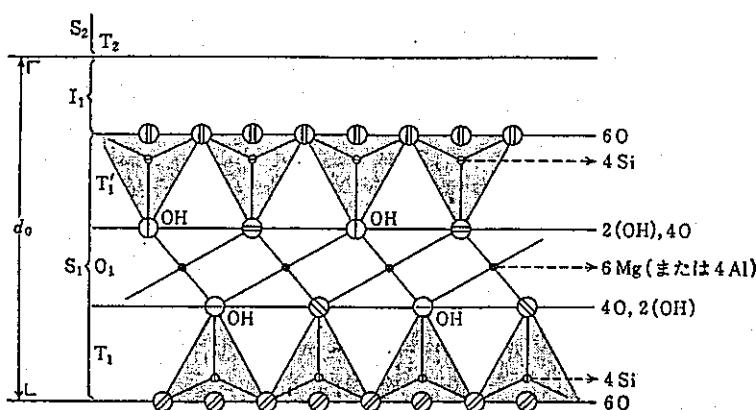


Fig. 2-4 b 軸の方向より見た 2:1 型族の構造¹⁾

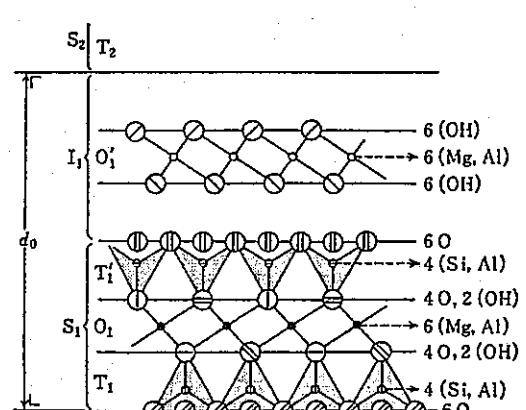


Fig. 2-5 b 軸の方向より見た 2:1:1 型族の構造¹⁾

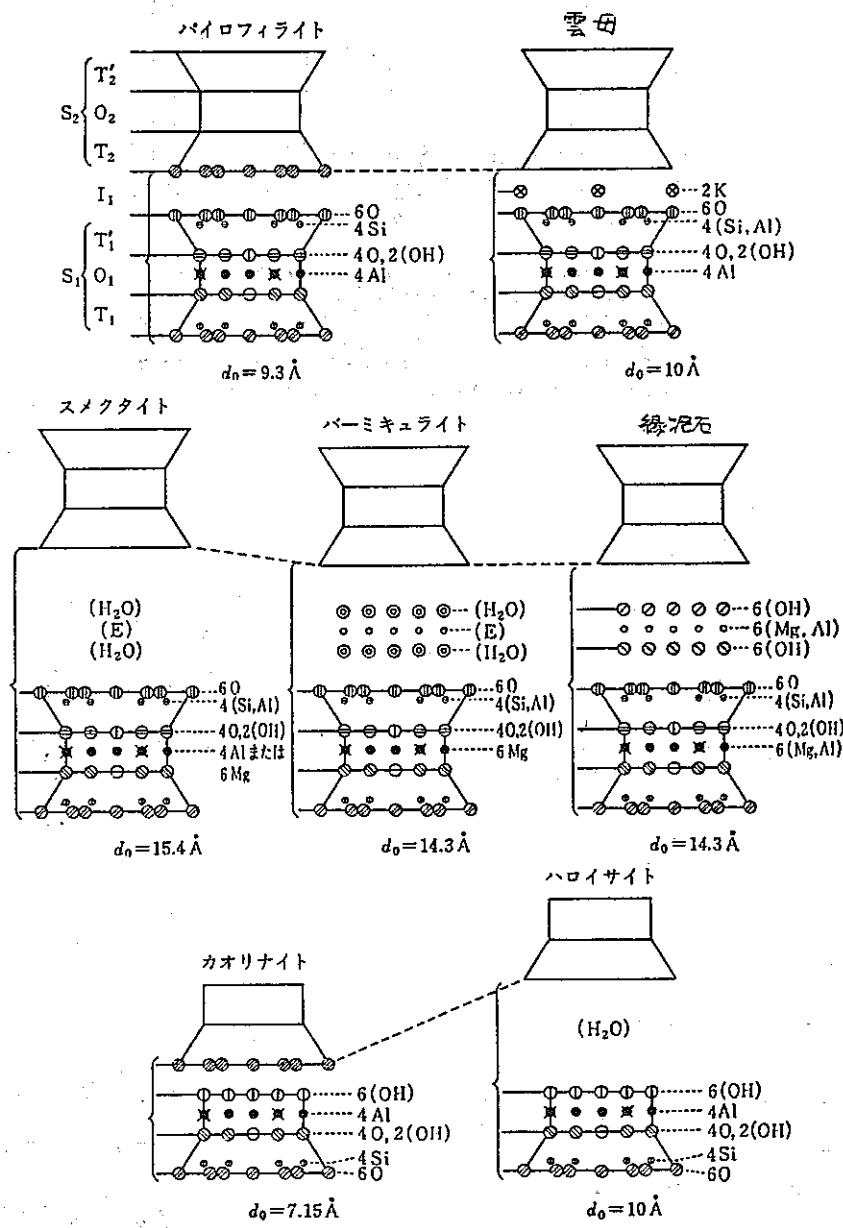


Fig. 2-6 代表的な粘土鉱物の底面間隔(d_0)と模式的構造図¹⁾

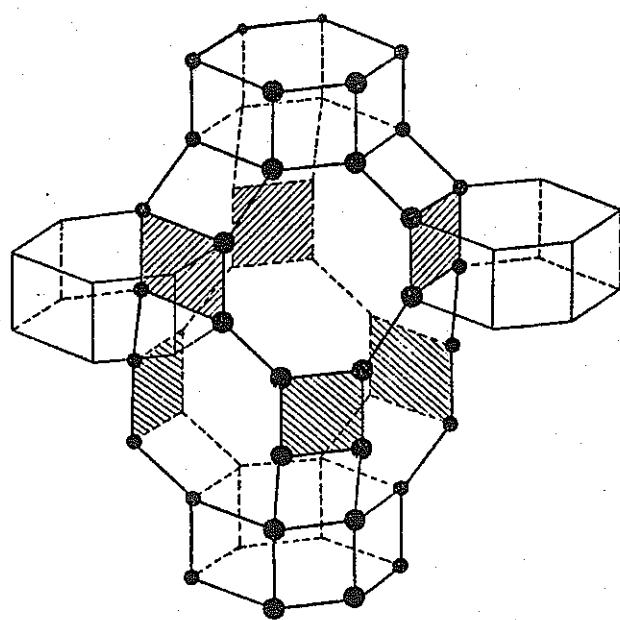


Fig.2-7 リョウ沸石の骨組み構造隣接関係⁸⁾

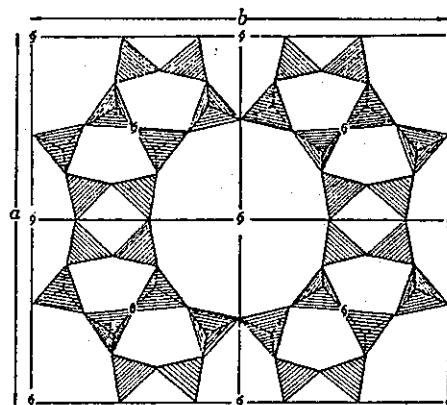
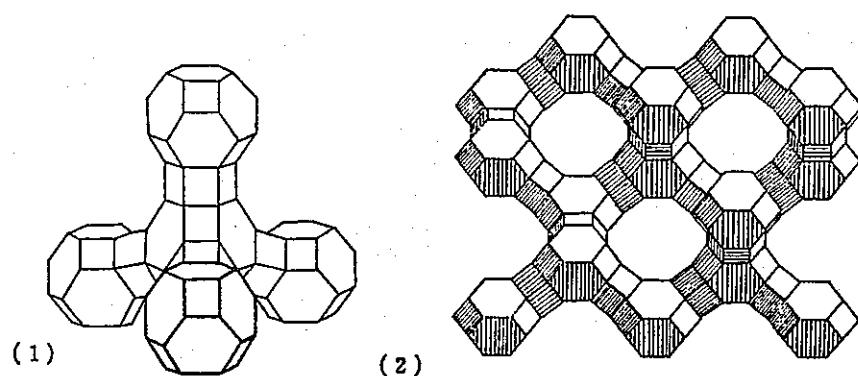


Fig.2-8 モルデン沸石の構造図⁸⁾



(1) 立方八面体骨組みの四面体型連結 (2) 十二員環の広い通路

Fig.2-9 フォージャス沸石の構造図⁸⁾

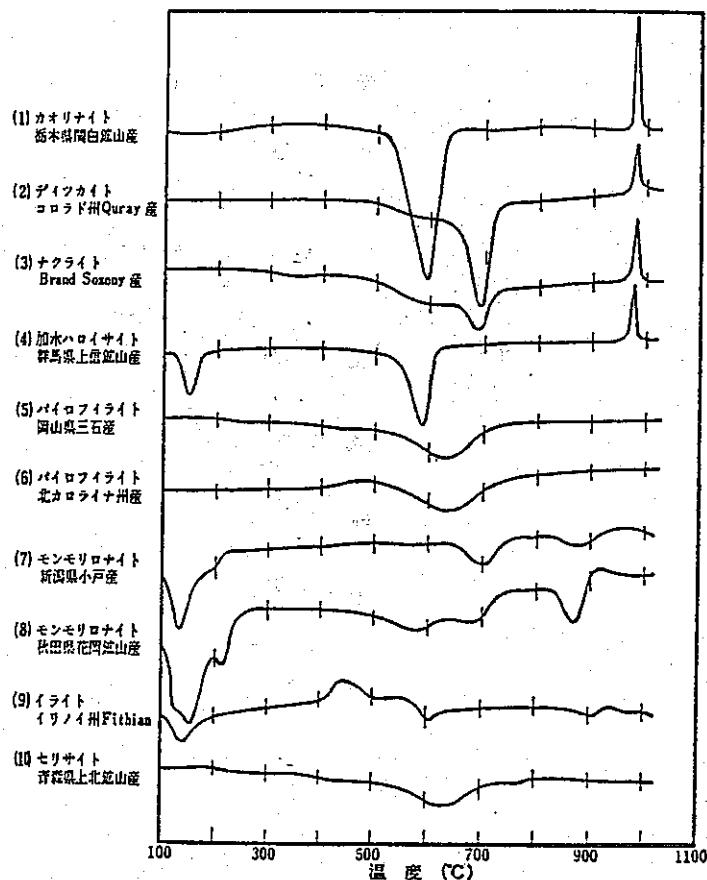


Fig. 2-10 各種粘土鉱物の代表的示差熱分析曲線 (P. F. Kerrおよび須藤等による)

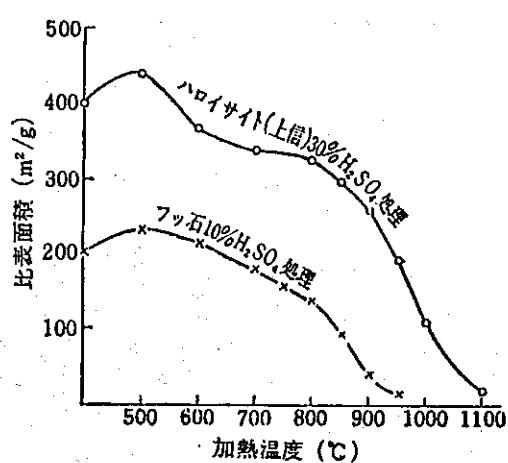


Fig. 2-11 比表面積の加熱による変化²⁾

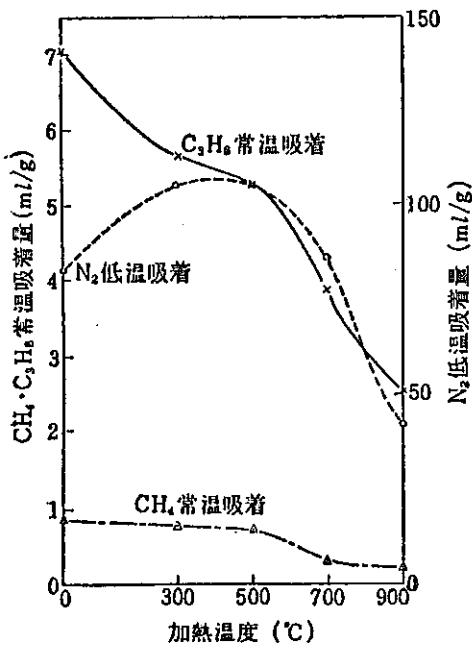


Fig. 2-12(a) ハロイサイト 15% H₂SO₄処理物のガス吸着能の加熱による変化

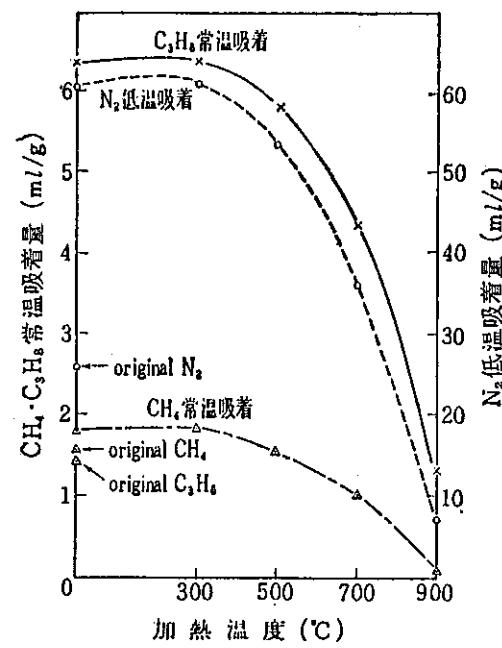


Fig. 2-12(b) モンモリロナイト(糸魚川) 15% H₂SO₄処理物のガス吸着能の加熱による変化

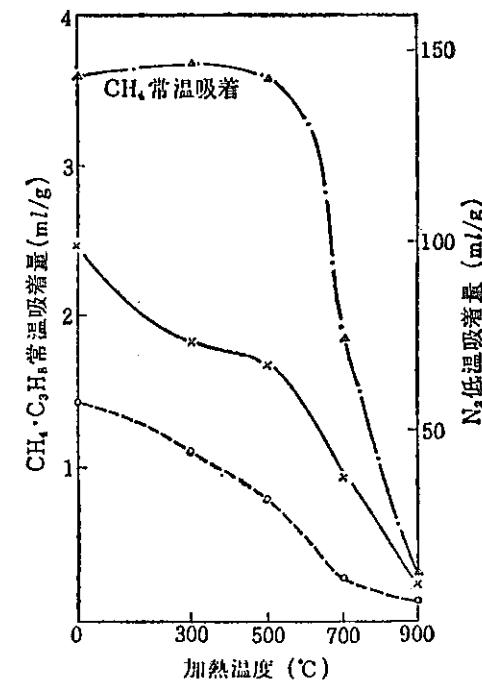
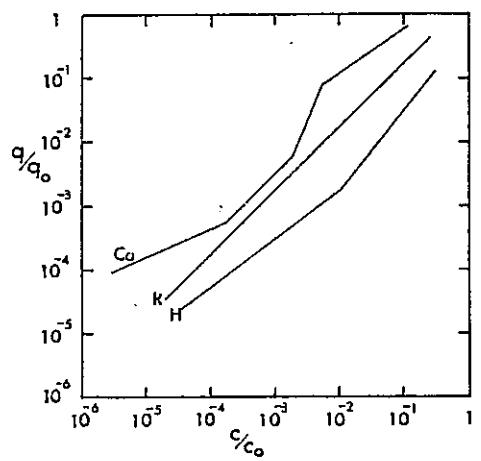


Fig. 2-12(c) フッ石 15% H₂SO₄処理のガス吸着能の加熱による変化



q : 平衡吸着量 C : 平衡液濃度
 q_0 : 全平衡吸着量 C_0 : 初液濃度

Fig. 2-13 バーミキュライトによるCs吸着¹⁸⁾

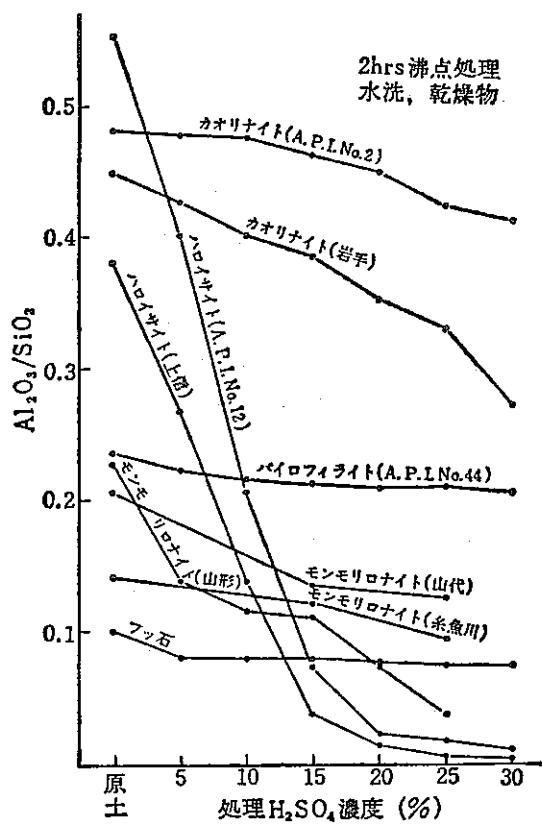


Fig. 2-14 酸処理による各種粘土鉱物の
 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比の変化²⁾

硫酸濃度 2.8 %が pH = 1 に相当する

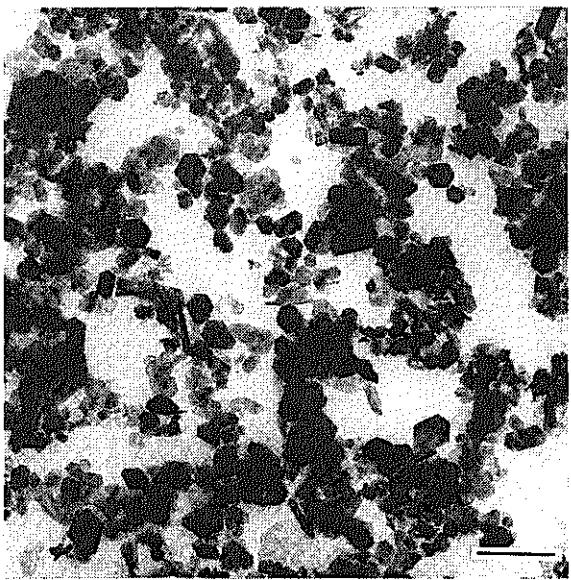


Photo 2-1 (a) カオリナイト

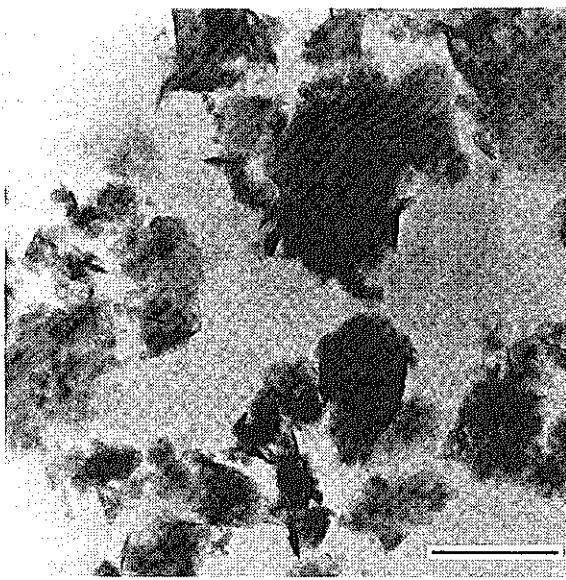


Photo 2-1 (b) モンモリロナイト

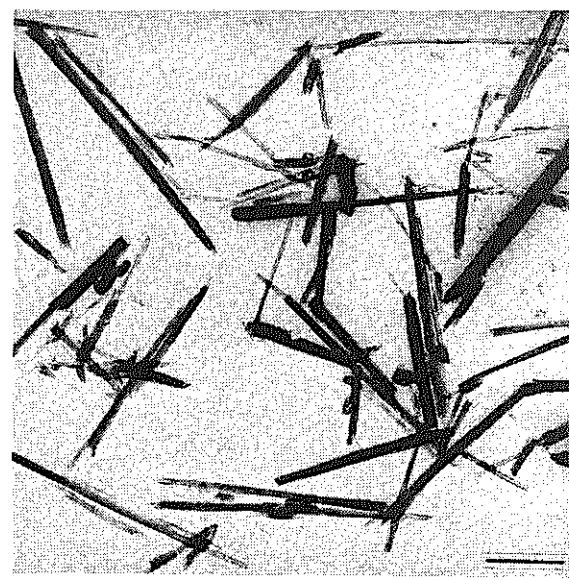


Photo 2-1 (c) ハロイサイト

3. シリカ鉱床

3.1. はじめに

シリカ鉱物、含水シリカ鉱物のうち一般的な鉱物としては石英、クリストバライト、トリジマイト、オパール、カルセドニー、アゲートがある。これらの鉱物が構成する鉱床、および非晶質珪酸の珪藻殻からなる珪藻土鉱床のうち、石英を主とする鉱床はこの調査研究の対象外と考え、またトリジマイトはこれを主とする鉱床が知られていないこと、カルセドニー、アゲートは工芸材料としてのみ使用されているので、これらはこの報告から除いた。以下クリストバライト・オパール鉱床、珪藻土鉱床について述べる。

3.2. クリストバライト・オパール鉱床

3.2.1. はじめに

クリストバライトは SiO_2 の化学組成をもち、石英と同質多形の鉱物である。クリストバライトには低温型の α -クリストバライトと高温型の β -クリストバライトがある。

オパール（タンパク石）は無定形珪酸に水分の加わった鉱物で、その化学組成は $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ で表わされている。

クリストバライト、オパール（両者混じて産出する鉱床から採掘された鉱石）は年間 5 ～ 6 万 t 採掘され、水ガラス、軽量建材、合成ゼオライト原料などに使用されている。

3.2.2. 鉱床の分類

クリストバライト・オパールからなる鉱床は火山岩の熱水変質帶中に塊状鉱体をなして産出する。現在採掘されているのはこの型の鉱床である。鉱体を構成する鉱物はオパールが主体である。

このほかオパールには火山岩の割目、空洞を充して産し、宝石、工芸材料となるもの、浅熱水鉱脈鉱床の脈石として産するもの、温泉の沈澱物として産するものがある。クリストバライトは火山岩の空洞中に小結晶で産するものが知られている。新第三紀の酸性の火山ガラス質凝灰岩が続成作用を受けてモンモリロナイト岩体に変ったものが各地に産するが、これにクリストバライトが伴うことはよく知られている。

3.2.3. 分布

クリストバライトおよびオパールの産出地としては次の各地が知られている。

産 地		鉱 物
北海道	虻田 鉱 山	(Cr)
	徳舜 肇 鉱 山	(Cr)
	幌別 鉱 山	(Cr, Op)
	俱知安 鉱 山	
	幸内 鉱 山	
青森	東通 村	(Cr)
秋田	山吹 鉱 山	
	小坂 鉱 山 西方	(Cr)
	須川	(Op)
宮城	鬼首	(Op)
福島	宝坂	(Op)
新潟	小戸	(Cr)
	糸魚川白土鉱山	(Cr)
	蓮華温 泉	(Op)
富山	立山 新湯	(Cr)
長野	郷路 山	(Cr)
長崎	千々石	(Op)
大分	別府白土鉱山	(Op)
	別府温 泉	(Op)
	塚原温 泉	(Op)
鹿児島	薩摩硫黄島	(Op) (Cr) (Tr)
	竹島	(Op) (Cr) (Tr)

注. Cr クリストバライト, Tr トリジマイト, Op オパール

以上のほか、火山性硫黄鉱床（現在採掘はすべて休止している）に伴う変質帶には、オパール、クリストバライトの岩体が存在することが知られている。

3.2.4. 鉱床型別各論

(1) 青森県東通村のクリストバライト鉱床

青森県下北郡東通村蒲野沢地区にはクリストバライトの鉱床が約3 km²の範囲に賦存する。この地区的地質は先第三系を基盤とし、これをおおって新第三紀中新世の蒲野沢層が南北の背斜軸に沿って分布している。この層は泥岩及びシルト岩を主とし、細粒凝灰岩や砂岩を伴っている。クリストバライト岩はこれらの堆積岩類が特殊な続成作用をうけて生成したもの

と推定されている。

(2) 別府白土鉱床

別府白土鉱床は別府市明礬および湯山にある。付近一帯を構成する岩石は由布・鶴見火山群の角閃石安山岩および同質の集塊岩で、各所で著しい変質作用をうけている。変質帶のうち強珪化帶は小高い丘陵をなしており、最大の珪化体の規模は $200 \times 400\text{m}$ 、厚さは 40m のものである。珪化帶はオパールからなり、微量の明礬石、カオリン、ルチル、硫化鉄鉱、イオウを伴なっている。1950年頃は5地区で採掘し、月産約1万tを出鉱していた。現在はこれらの地区的西方の塚原温泉地区（由布院町）で採掘している。

3.2.5. 鉱石鉱物の特性

(1) 鉱石鉱物

火山岩の空隙に小結晶をなして晶出している α -クリストバライト、ベントナイト鉱床中に産する α -クリストバライトは別として、熱水変質作用によって生成した白土鉱石は、オパールを主とし、 α -クリストバライトを伴なっているものである。鉱石中のオパールと α -クリストバライトはその量比を簡単に定めることができないので、この二者の比率について記載されている報告はない。

(2) 随伴鉱物

クリストバライト、オパール鉱床には少量ながらハロイサイト、カオリナイト、モンモリロナイト、明礬石、硫化鉄鉱、イオウ、石英、鋸錐石などが随伴することが報告されている。

(3) 粒形・粒度・表面積

鬼首白土（オパール）は粒径 $0.1\mu\text{m}$ の球状体、またはこれらの連結した念珠状体であり、糸魚川のクリストバライトは球状体をなすという。鬼首白土の表面積は、真空乾燥試料では $875\text{m}^2/\text{g}$ 、風乾磨碎したものでは $67.2\text{m}^2/\text{g}$ と報告されている。この鬼首白土は採掘直後に碎鉱するとペースト状となる。これは多量の水を含んでいるためであり、風乾したものはペースト状にならないという。

(4) 化学組成

Table 3-1に代表的な白土（クリストバライト・オパール岩）の化学組成を示した。

3.2.6. 鉱石の処理

現在この種の鉱床を採掘している鉱山は2鉱山で、その用途は、水ガラス、軽量建材、合成ゼオライト原料などに向けられている。そのための鉱石の処理の状況は明らかでない。

3.2.7. まとめ

クリストバライト・オパール鉱床は日本には数多く知られ、その賦存量も大きい。しかし、従来はこの鉱床に接して存在した他鉱種の鉱床（イオウ、硫化鉄鉱、カオリンなどの鉱床）のみが採掘され、クリストバライト・オパール鉱床として採掘されたものは1～2に過ぎなかった。しかし、最近採掘されているものは鉱床も大きく、また未採掘ながら青森県下北の鉱床も大きな鉱量が期待されているので、新らしい用途が開発されても、その需要に応ずることは十分可能である。

3.3. 珪藻土

3.3.1. はじめに

珪藻土とは珪藻類の遺骸の鉱物質分が海底、湖底に堆積して生成した堆積岩である。珪藻は淡水および鹹水に生息する单細胞藻類で、その種類は非常に多い。その大きさは、ミクロン単位で示されるもので、通常25ミクロン前後の大さのものが多く、その形態は円盤状、棒状などをなしている。珪藻の遺骸である珪藻殻は多孔質で見掛け比重は軽く、そのため吸収能（沪過能力）がよく、熱伝導性が低い（耐熱性が大きい）ために沪過助剤、吸着剤、断熱材などに利用される。

珪藻土、珪藻を多量に含む珪藻泥岩は世界的に広く分布し、中生代～新世代の地層の一部を形成している。その純度の高いものは、アメリカ合衆国カリフォルニア州、デンマーク、日本、アルジェリアなどに産し、多方面の工業的用途に利用されている。

日本では珪藻土は明治時代から各地で断続的に採掘、利用されてきた。1982年の生産量は約23万tで、宮城、秋田、石川、島根、岡山、大分、鹿児島の各県から産出している。このうち、大分、秋田県が主要産出県で、ついで石川、岡山、鹿児島県の順となっている。

日本産珪藻土の用途は1951年には保温、冷凍、断熱に50%，七輪、コンロに40%，沪過その他に10%であったが最近は沪過用が増加している。1980～1982年の品目別出荷内訳はTable 3-2のとおりである。

3.3.2. 鉱床の分類

珪藻土の鉱床は珪藻の種類、その堆積環境によって次のように分類されている。

(1) 海成層

海水に生息した珪藻の遺骸の沈積して生成した鉱床である。極地に近い遠洋の海底に沈積した深海性の堆積鉱床と入江、湾に沈積した浅海性の鉱床がある。前者は比較的層が厚く、かつ連續性に富んでいる。後者は一般に水平的な分布が狭く、かつ厚く堆積するものが多い。

また淡水、半鹹水産の珪藻類の混存することが多い。

(2) 潟成層

潟中に堆積生成した鉱床で一般に砂層や泥層と互層することが多い。淡水と鹹水棲珪藻からなっている。

(3) 湖成層

この型の鉱床は陸域湖底に堆積した淡水棲珪藻の遺骸からなるもので、粘土層と細かい互層をなすことが多い。またしばしば堆積層中に木の葉、魚の化石などが発見されることがある。

3.3.3. 分布

珪藻の化石は古生代の地層中にも発見されるというが、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。新第三紀中新世の鉱床としては、北海道には訓縫層、八雲層、黒松内層中のものが知られている。秋田県、石川県の珪藻土は女川層の最上部と船川層の最下部に胚胎する。岩手県、宮城県円田の鉱床もまた中新世の鉱床である。鮮新世の鉱床としては岐阜県の鉱床がある。島根県隱岐の鉱床は中新～鮮新世のものといわれる。第四紀更新世に属する珪藻土鉱床には岡山県八束、大分県庄内の鉱床があり、大分県玖珠郡九重町野上の鉱床は鮮新～更新世の堆積層といわれる。Table 3-3 に日本の主要な珪藻土鉱床の堆積環境と地質時代を示す。また分布図をFig 3-1として掲げた。

3.3.4. 鉱床各論

(1) 鷹ノ巣地区

秋田県北秋田郡鷹ノ巣町小田付近の珪藻土層は新第三紀中新世岩谷層の硬質頁岩中に層状をなして存在し、厚さは50～100 mと推定されている。この珪藻土は小田部落付近から北へ小田背斜軸 (NNE～SSW) の軸部に沿って賦存し、NE～SW方向に約1500 m、NW～SEに150～200 m露出している。この背斜軸は小田部落と岩屋部落（小田部落の北約5 km）の中間付近で消滅し、背斜軸の西翼の珪藻土層がさらに北へ20～30° W傾斜で連続している。この部分の厚さは65～80 mである。

珪藻土の化学成分、カサ比重は、小田地区のもの（6試料） SiO_2 80.56～87.64%， Al_2O_3 3.64～7.59%， Fe_2O_3 0.54～1.57%， Ig. loss 4.71～7.45% であり、岩谷地区のもの（6資料） SiO_2 76.74～83.64%， Al_2O_3 3.23～9.86%， Fe_2O_3 1.04～2.63%， Str ～0.72%， Ig. loss 6.53～9.47%，カサ比重（21試料）0.318である。

珪藻土は海成堆積物で珪藻は *Coscinodiscus*, *Synedera* を主とする。

埋蔵量は、小田地区 200～300万t、岩谷地区 123万t（いずれも1961～64年頃）と

計算されているが、このうち良質部は20～30%という。

1963年頃12業者で月産1620～1820t採掘されていたが、現在（1982）12～13業者で6万t余を採掘しているという。

3.3.5. 鉱石の性質

(1) 珪藻土の物理的性質

珪藻土の真比重は2.1～2.4の範囲であるが、その嵩比重は0.2～0.8のものが多い。沪過助剤に使用するものは0.20～0.45g/cm³のものである。沪過剤業界では原土を焼成して一定の基準のもとで測定している。0.45g/cm³より大きいものは不純物が多く、焼成すると不純物が焼結して使いものにならないという。

珪藻土の色調は露頭、露天掘採掘場でみられるところでは、一般に層状の珪藻土の上半部は黄白色であり、下半部は灰緑色～暗緑色である。この下半部の色調は有機物、イオウ分を多量に含んでいるためである。上半部の黄白色部は風化作用によって灰緑色～暗緑色部から変ったものと思われる。従がってこの下半部と上半部は化石珪藻としては何ら変りがないので、沪過助剤用としては区別せずに使用している。

(2) 珪藻土の化学的性質

純粋の珪藻土はSiO₂ 94%，水分6%からなるという。しかし、化学分析値に示されているSiO₂分は珪藻以外の粘土や火山灰などの不純物中の珪酸分も含んでいる。

日本の珪藻土の平均化学組成は SiO₂ 60～80%，Al₂O₃ 4～17%，Fe₂O₃ 3～4% の値を示す。SiO₂は珪藻殻を構成するSiO₂分が大部分である。珪藻殻は可溶性含水珪酸からなるので、この可溶性珪酸の分析を行なうこともある。日本の代表的な珪藻土の分析値をTable 3-4に示す。

灰緑～暗緑色を呈する珪藻土にはイオウ分を含むものが多い。2～3の例を示すと

宮城県円田	灰緑色	SO ₃	4.41%
北海道喜茂別	灰緑色		5.83
石川県和倉	灰緑色		17.72

〔市川（1954）日本鉱産誌〕

などである。

(3) 珪藻土の鉱物組成

珪藻土には珪藻のほかに不純物として他の鉱物を伴っている。珪藻殻は非晶質珪酸（鉱物としてはオパール）となるが、地質時代を経たものはその一部が結晶化してクリストバライト(SiO₂)に変わっている。X線回析法によって確められた珪藻土の構成鉱物は非晶質珪酸

のほかに次のものが知られている。

岡山県八束村の珪藻土、カオリナイト、ハロイサイト、長石、セリサイト、石英、クリストバライト。

秋田県鷹ノ巣町綴子地区 石英、長石、カオリナイト、セリサイト、クリストバライト、硫化鉄鉱。

クリストバライト以外は火山灰や他の堆積物に由来するものと思われ、硫化鉄鉱は有機物の分解によって生じたイオウから生じたものであろう。

粘土分を多く伴う珪藻土は汎用助剤用には適しないが、適量に含有するものは断熱煉瓦用、コンロ用などに向けられる。

(4) 化石珪藻の種類

珪藻の種類は、海水産、汽水産、淡水産によってそれぞれ異なっており、汎用助剤用として適、不適がある。かつては淡水産の珪藻土の方が海水産の珪藻土よりも汎用に適していると考えられていたが、現在汎用に適する重要種は海水産の方に豊富である。一般に日本の海水産珪藻土で助剤用に使用されている鉱床の化石の種類は次のようなものである。

Coscinodiscus Sp. Arachnoidiscus Sp. Synedra Sp. Actinptychns Sp.

Triceratium Sp.

これに対して淡水産の方では次のようなものである。

Stephanodiscus Sp. Cyclotella Sp.

(5) 埋蔵量

珪藻土鉱床について記載した論文、報告は多いが埋蔵量について触れているものは少なく、その算出規準もまちまちである。以下記述のあったものについて示す。

県	地 区	埋 蔵 量 (単位 10 ⁶ t)
青 森	十 和 田	0.0 1
	青 森 市 高 館	5
岩 手	金 田 一	4 0 0
宮 城	円 田	0.6 7
	鳴 子	1 5
秋 田	北 浦	0.6 7
	鷹 巢	3~4
栃 木	岩 見 三 内	6 0
	塙 原	0.0 1

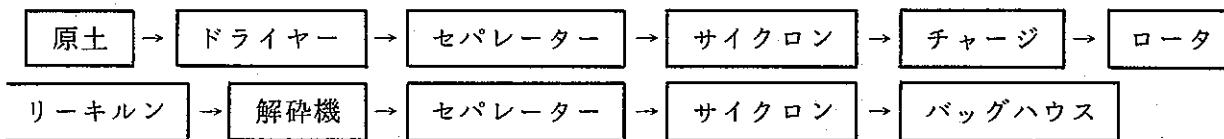
石川	珠洲	12,000
岐阜	戒仏	0.5
	阿岐	0.1
島根	多岐郷	0.2
岡山	西郷	3.7
大分	八束	1.21
	野上	

3.3.6. 鉱石の処理・用途

日本の珪藻土で、耐火断熱煉瓦、家庭用コンロなどに使用されるものは、珪藻土を碎いて粉状にし、鋸屑など可燃性物質を加えて金型で成形し、焼成して製品とする。

珪藻土保温材は珪藻土粉末に石綿、麻スサを配合して成形して作る。また、珪酸カルシウム保温材などにも使用される。

珪藻土の沪過助剤の製造は次のような製造工程によるといわれる。



原土を乾燥・解碎し、セパレーターで分級して原土中の砂分を除き、分級したものをサイクロンで捕集し、キルンにチャージする。焼成したクリンカーは解碎機で珪藻化石を破碎しないようにほぐし、セパレーターで分級し製品としている。キルンによる焼成は原土中に含まれている有機物を焼成消滅させるためである。

3.3.7. まとめ

日本の珪藻土は沪過助剤として年間7～8万t 使用されている。沪過助剤としては他に膨脹パーライト、セルロース（木材パルプを原料とする）、石綿、炭素粒があるが、珪藻土の使用量が大きく、沪過助剤としては最も重要なものである。

珪藻土は堆積性鉱床なのでその埋蔵量は大きく、現在の用途及びその需要量を賄う程度であれば相当長い間資源が枯渇することは無い。最近、低レベル廃棄物減容に珪藻土の使用の研究が行なわれている（日刊工業、59年7月16日）が、工学バリア用に使用する場合には、その仕様を確立し、仕様に適合する珪藻土の分布と埋蔵量を調査する必要がある。

参 考 文 献

クリストバライト、オパール鉱床

- 浦島幸世：北海道虻田鉱山のクリストバル石，鉱物学会誌，Vol. 3, № 6, pp 738-746, (1958)
- 早瀬喜太郎：幌別硫黄鉱床の成因，鉱山地質，Vol. 7, № 25, pp 174-187, (1957)
- 椎川 誠：沈殿性褐鉄鉱鉱床に伴う黄土，鉱山地質，Vol. 7, № 25, pp 201-212, (1957)
- 仙台通商産業局：見直される東北の非金属資源，(1983)
- 大橋良一：小坂鉱山産クリストバル石の加熱実験（予報），地質雑誌，Vol. 43, № 353, pp 453-457, (1936)
- 山岡一雄・宇津木弘：宮城県鬼首の非晶けい酸鉱床，岩鉱，Vol. 68, pp 346-352, (1973)
- 秋月瑞彦・島田星郎：福島県宝坂産オパールの組織とその構成鉱物について，岩鉱，Vol. Toshio, Sudo: Mineralogical Notes on Some Opal and Cristobalite of Japan, 地質雑誌, Vol. 56, № 654, pp 137-142, (1950)
- 光田 武：糸魚川産酸性白土の粘土鉱物ならびにクリストバル石について（酸性白土の鉱物化学的研究 第一報），鉱物雑誌，Vol. 4, № 5, pp 335-362, (1960)
- 大 塚：越後の硅土，地学雑誌，Vol. 3, № 26, pp 1-14, (1891)
- 大 塚：越中の蛋白石，地学雑誌，Vol. 3, № 26, pp 114, (1891)
- 大橋良一：長野市郷路山のクリストバル石，地質雑誌，Vol. 43, pp 54-55, (1936)
- 木下亀城・牟田邦彦：別府白土鉱山付近にみられる母岩の変質について，鉱山地質，Vol. 3, № 7, pp 7-14, (1953)
- 湊 秀雄：温泉湧出孔に存在する粘土について，鉱物雑誌，Vol. 2, № 4, pp 287-291, (1955)
- 小牧高志：硫黄島産珪石の性状，鹿児島大学工学部研究報告，№ 13, pp 75-80, (1971)
- 小野晃司他 2：薩摩硫黄島地域の地質，5万分の1図幅，地質調査所，pp 67-72, (1982)
- 藤井紀之：長崎県千々石珪石鉱床概査報告，地質調査所月報，Vol. 10, № 11, pp 1011-1014
(19)

珪藻土

- 市川 渡：珪藻土，日本鉱産誌，IV, pp 88-129, (1954)
- 佐 藤：北海道の珪藻土，日鉱誌，Vol. 135, № 410, pp 115-117, (1919)
- 島田忠夫他 1：5万分の1地質図幅「小清水」，同説明書，p 15, (1959)
- 松井和典他 7：5万分の1地質図幅「利尻島」，同説明書，p 24, (1967)
- 佐川昭他 1：5万分の1地質図幅「瀬棚」，同説明書，pp 35-36, (1969)
- 藤原哲夫：留寿都村泉川付近の珪藻土，地下資源調査所報告，32, pp 79-80, (1964)

- 猪木幸男他 1 : 5万分の1地質図幅「小樽西部」, 同説明書, p 22, (1954)
- 沢村孝之助他 1 : 5万分の1地質図幅「留辺蘂」, 同説明書, p 40, (1965)
- 石田正夫他 3 : 5万分の1地質図幅「館」, 同説明書, p 50, (1975)
- 斎藤昌之他 3 : 5万分の1地質図幅「留寿都」, 同説明書, p 25, (1956)
- 安達和夫他 2 : 北海道産珪藻土の汎用助剤としての利用に関する研究, 日鉱誌, Vol. 77, № 881, pp 1011-1013, (1961)
- 対馬坤六他 1 : 5万分の1地質図幅「小泊」, 同説明書, p 31, (1959)
- 山岡一雄: 青森県相馬村のけい藻土, 東北の工業用鉱物資源, IV, pp 151-154, (1964)
- 山岡一雄他 1 : 青森県十和田市樋口のけい藻土, 東北の工業用鉱物資源, IV, pp 146-150, (1964)
- 酒井軍治郎他 2 : 青森県青森市荒川町のけい藻土, 東北の工業用鉱物資源, II, pp 255-259, (1962)
- 山岡一雄他 2 : 青森県青森市荒川町のけい藻土(2), 東北の工業用鉱物資源, IV, pp 78-82, (1966)
- 山岡一雄他 1 : 青森県中里町今泉のけい藻土, 東北の工業用鉱物資源, III, pp 214-218, (1963)
- 村井貞允: 岩手県金田一村, 福岡町斗米地方のけい藻土, 東北の工業用鉱物資源, III, pp 219-224, (1963)
- 山岡一雄: 宮城県蔵王町円田のけい藻土, 東北の工業用鉱物資源, I, pp 227-235, (1961)
- 山岡一雄他 1 : 宮城県鳴子町鬼首のけい藻土, 東北の工業用鉱物資源, II, pp 259-262, (1962)
- 本多朔郎他 2 : 秋田県男鹿市のけい藻土, 東北の工業用鉱物資源, V, pp 107-111, (1965)
- 本田朔郎: 秋田県鷹ノ巣町綴子のけい藻土, 東北の工業用鉱物資源, I, pp 236-238, (1961)
- 山田正春: 秋田県鷹ノ巣町綴子のけい藻土(続), 東北の工業用鉱物資源, II, pp 263-270, (1962)
- 平山次郎他 1 : 5万分の1地質図幅「鷹ノ巣」, 同説明書, pp 80-81, (1963)
- 本多朔郎他 2 : 秋田県鷹ノ巣町綴子のけい藻土(続), 東北の工業用鉱物資源, IV, pp 23-28, (1964)
- 本多朔郎: 秋田県岩見三内のけい藻土, 東北の工業用鉱物資源, I, pp 242-243, (1961)
- 本多朔郎他 2 : 秋田県河辺町岩見三内のけい藻土(続), 東北の工業用鉱物資源, II, pp 276-279, (1962)

本多朔郎：秋田県森吉町寄延のけい藻土，東北の工業用鉱物資源，I，pp 239-242，(1961)
本多朔郎多3：秋田県森吉町寄延のけい藻土（続），東北の工業用鉱物資源，II，pp 271-
275，(1962)

角他1：5万分の1地質図幅「米内沢」，同説明書，p 41，(1962)

本多朔郎：秋田県大森町坂部のけい藻土，東北の工業用鉱物資源，II，pp 280-283，(1962)
本多朔郎他1：秋田県山本郡森岳のけい藻土，東北の工業用鉱物資源，III，pp 38-41，
(1963)

本多朔郎他2：秋田県東由利村，須郷田のけい藻土，東北の工業用鉱物資源，III，pp 42-46，
(1963)

岩生周一他1：7万5000分の1地質図幅「塩原」，同説明書，p 152-154，(1955)

珪藻土，新潟県：新潟県地質図幅説明書，p 354，(1977)

市川 渡：能登半島並に金沢市付近の含珪藻泥岩の対比，地質雑誌，Vol. 56，pp 49-56，
(1950)

宮川 勝：長野県北佐久郡望月町観音寺における珪藻土とその形成について，地球科学，
Vol. 53，No. 3，pp 135-144，(1981)

市川 渡：諏訪湖堆積物中の化石珪藻について，石油技術協会誌，Vol. 15，No. 9，

沢村孝之助：瑞浪層群生俵層の珪藻について，地調月報，Vol. 14，No. 5，pp 387-390，
(1963)

近藤善教他1：岐阜県郡上郡戒伝・阿多岐地区珪藻土鉱床調査報告，岐阜県地下資源調査報
告(7)，pp 15-22，(1959)

田中弘藏他1：隠岐島後西郷町のけい藻土，中国地方の工業用鉱物資源，I，pp 191-195，
(1962)

今村外治：真庭郡北部地区珪藻土を主とする地下資源調査報告，岡山県地下資源調査報告(1)，
pp 89-103，(1950)

太田良平：5万分の1地質図幅「湯本」，同説明書，pp 26-27，(1962)

木下亀城編：珪藻土，日本地方鉱床誌，Vol. 9，九州地方，pp 470-475，(1961)
本邦珪藻土の新産地，地学雑誌，Vol. 8，No. 88，p 221，(1896)

林 行敏：熊本宇城地域における阿高粘土の地質時代，地学研究，Vol. 26，No. 4~6，pp 147
-152

林 行敏：中部九州の非海成珪藻土について（I. 玖珠地区），地質雑誌，Vol. 65，No. 768，
pp 519-527，(1959)

林 行敏：中部九州の非海成珪藻土について（2. 阿蘇野・由布院地区），地質雑誌，Vol. 67，

No 791, pp 484-485, (1961)

林 行敏：中部九州の非海成珪藻土について（3. 大分・判田地区），地質雑，Vol. 68,
No. 801, pp 347-348, (1962)

伊原敬之助：7万5000分の1地質図幅「鹿児島」，同説明書，pp 40-41，(1931)

小溝精二：鹿児島県下の珪藻土，九鉱誌，Vol. 12，No 3，pp 69-70，(1941)

河嶋千尋：けいそう土の産状、特性および用途、新らしい工業材料の科学、A-V、工業用
粉体材料、金原出版(K)、pp 170-207、(1966)

市川 渡・紺野義夫：能登半島の珪藻土，石川県，p 45，（1963）

藤原哲夫：北海道における珪藻土資源、地下資源調査所報告、第49号、pp.123-127、
(1977)

林 則雄・榎本宏美：能登半島新第三珪藻泥岩層の堆積環境、日本海域研究所報告、Vol. 10, pp 53-102, (1978)

山田正春：岡山県真庭郡蒜山原地区の珪藻土鉱床，中国地方の工業用鉱物資源，Ⅱ，pp 116-140, (1963)

田中弘蔵他 3 : 島根県隱岐島後の加茂, 箕浦周辺の珪藻土鉱床, 中国地方の工業用鉱物資源
II, pp 140-142, (1963)

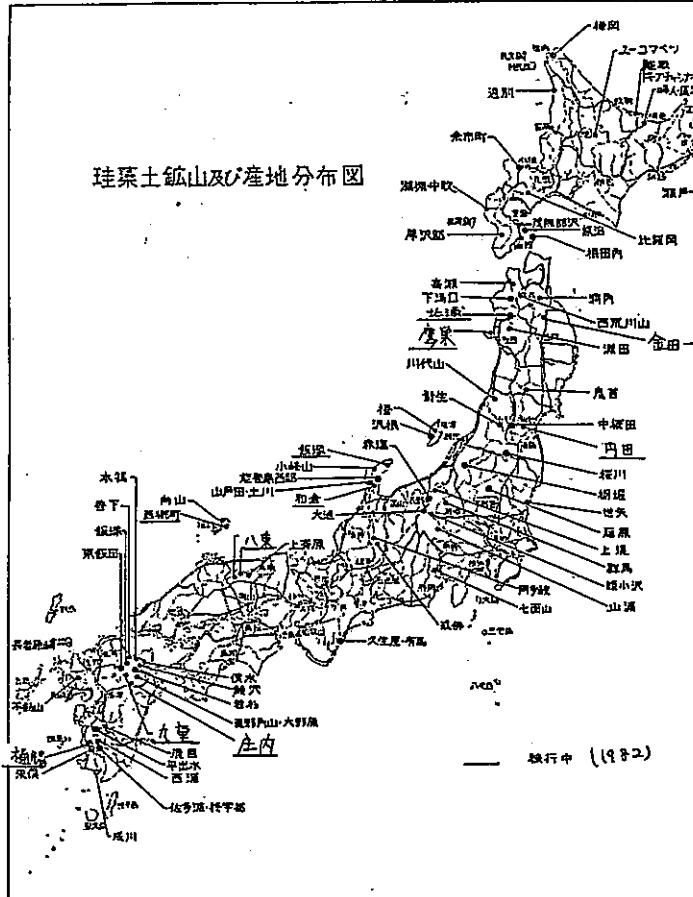


Fig. 3-1 硅藻土鉱山及び産地分布図

Table 3-1

	1	2	3	4	5
SiO ₂	96.79	93.25	92.07	87.77	90.00
Sol.SiO ₂	91.95	88.11	94.80 ^{*1}	79.86	
TiO ₂	—		0.13	0.92	n. d.
Al ₂ O ₃	1.08	0.94	3.37	1.57	1.82
Fe ₂ O ₃	0.02		1.04	0.93	0.20
MgO	tr	0.25	0.29	0.08	tr
CaO	tr	0.86	0.29	0.30	0.40
Ma ₂ O	0.02		0.13		tr
K ₂ O	0.02		0.50		tr
H ₂ O ⁺	1.22	3.89 ^{*2}	2.18 ^{*2*}	3.27	7.95 ^{*2}
H ₂ O ⁻	0.92			4.74	
S		0.72		0.06 ^{*3}	
Total	100.07	99.91		99.64	100.37

(注 *1 別試料と思われる, *2 lg. loss, *3 SO₃)

- 試料 1. 鬼首白土 山岡 (1973)
 2. 硫黄島珪石 小牧 (1971)
 3. 青森県東通村 仙台通産局 (1983)
 4. 別府白土 湊 (1955)
 5. 別府白土 木下・牟田 (1953)

Table 3-2 珪藻土の品目別出荷内訳 (資源統計年報による)
(単位 t)

	1980	1981	1982
鉄鋼・製鍊用*	1,310	2,015	3,800
耐火物用	13,227	44,071	36,180
無機薬品用	12,091	8,227	9,597
農業用	6,255	1,520	1,840
ゴム用	3.6	—	110
建材用	20,314	33,768	30,128
濾過用	79,123	84,103	76,065
その他用	29,956	56,711	68,615
土建用	1,068	4,713	831
合計	163,380	235,128	227,166

Table 3-3

	第四紀		新第三紀	
	現世	更新世	鮮新世	中新世
海成層			栃掘(新潟) 西郷(島根)	館(北海道) 瀬棚(北海道) 網走(北海道) 高館(青森) 金田一(岩手) 北浦(秋田) 鷹巣(秋田) 能登(石川)
湖成層	身延山(山梨) 諏訪湖(長野)	東川(北海道) 留寿都(北海道) 十和田(青森) 塩原(栃木) 望月(長野) 八束(岡山)	戒仏(岐阜) 阿多岐(岐阜) 鳴子(宮城) 上野(大分) 庄内(大分)	円田(宮城) 中島(石川)ほか 宝泉寺(大分)

(非) 非海成

Table 3-4

	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	83.86	75.32	80.76	87.64	88.24	74.12	84.0	86.32
可溶性SiO ₂			62.05		77.28			
Al ₂ O ₃	4.72	11.26	4.50	3.73	3.26	10.32	6.7	4.78
Fe ₂ O ₃	2.38	1.78	2.82	0.83	1.62	2.31	1.5	1.64
MgO	0.72	1.09	0.31		0.44	0.90	0.4	0.49
CaO	0.55	1.02	0.42		0.22	1.53	0.9	0.79
Na ₂ O			1.80					
K ₂ O			0.53					
Ign loss	8.65	9.33	9.13	4.71	6.40	10.40	6.2	5.50
合計			100.27		100.22	99.58		99.52
耐火度(SK)		18+						28

- 青森県青森市荒川町大柳辺沢淡灰色
- 岩手県二戸郡金田一村日ノ沢採石地 灰白色、微細砂混り、(岩手県工業技術分析)
- 宮城県刈田郡蔵王町円田、円田青木入 黄色(仙台通産局分析)
- 秋田県北秋田郡鷹巣町 淡黄褐色(地質調査所分析)
- 同上 白色(同上)
- 石川県珠洲市正院町飯塚(イソライト工業分析)
- 岡山県真庭郡八束村(1/5万、湯本図幅説明書による)
- 大分県 珠郡九重町野上

4. 沸石鉱床

4.1. はじめに

沸石(zeolite)の化学組成は SiO_2 , Al_2O_3 , H_2O , CaO , Na_2O , K_2O および少量の MgO より構成され、結晶構造上は Si の一部を Al により置換したアルミノ珪酸塩であって、立体網目状をもつテクト珪酸塩の一員である。その名称の起源は、前述の化学組成よりみても明らかのように、加熱により多くの水分が脱水し、次いで比較的低温において容易にガラス化し、最後に少量残存する水分の放出のためにガラスの発泡が行われ浮石状の物質の形成がみられる。この現象は古くより知られていた特性であってこれが沸騰する石、原語であるギリシャ語の *Zεολιθος* (沸騰する石) であって現在の zeolite, 沸石の語源となった。また、加熱による脱水現象にも特徴があり、比較的低温 (500°C迄) における脱水では結晶構造の変化を伴わず、再び吸湿を行うことによって原状に回復するが、更に高温に加熱すると結晶構造が破壊され元の状態に戻らなくなる。前述の水分を沸石水 (zeolitic water) とよぶが、種類によっては沸石水を除いた沸石は各種のガスを吸収する。この特性を利用して分子構造上の性の異なるガスの混合物を脱沸石水沸石に作用させて、沸石に吸収され得るガスと他のガスとに分離することが可能である。この作用はガス分子を分離する作用であるため、"分子篩作用" "Molecular sieve reaction" と呼ばれ、沸石類の特徴とし利用されている。この特性は1930年代にすでに明らかにされていたものであり、例えば故鮫島実三郎 (東京帝国大学理学部化学教室) の天然沸石による実験およびMc. Bain の実験により明らかにされていたが、当時は沸石は安山岩、玄武岩などの空洞中の美麗な結晶として産出するのみであり、工業原料としての利用は困難であった。このため、米国においては主としてユニオンカーバイド社、リンデ社などにおける合成物——人工沸石、モレキュラーシーブ——の製造とその利用に進展し、工学材料としての第一歩が踏み出された。

一方、沸石の産状として堆積岩、特に凝灰岩の構成鉱物としての沸石の産出が明らかにされた。もともと沸石が火成岩以外の岩石すなわち堆積岩中にも存在する可能性を示したのは1891年のMurray らの報告であって、北太平洋の深海堆積物中より十字沸石の産出を明らかにしたものである。その後、永年に亘り堆積岩中の沸石の研究は進展しなかったが、X線粉末回折法の著しい発展に伴い堆積岩の構成鉱物、特に凝灰岩の構成鉱物の研究が進展し主要構成鉱物としての沸石の存在が明らかとなった。それは1950年代およびそれ以降の研究によるものである。その結果、沸石が凝灰岩の主要構成鉱物である場合には高品質の資源として評価されるようになった。

現在記載されている天然沸石の種類は40種であるが、その中で堆積岩の構成鉱物として産

出する種は10種類弱である。この状態はTable 4-1に示してある。それらの中で特に我が国において資源として取り扱われる種は斜ピロル沸石（clinoptilolite）とモルデン沸石（mordenite）の二種である。その産地はFig. 4-1に示してあり、国内約100ヶ所よりの産出が明らかにされているが、その中の約10ヶ所において採掘、製品化が行われている。製産は斜ピロル沸石については月間約3000～5000t、モルデン沸石については月間100～300tである。

利用に際しては沸石類のもつ特性が活用されている。その一つは前にも述べたガスの吸蔵作用である。すなわち、特定ガスの吸収材として用いられ、二、三の産地のモルデン沸石がCO₂、N₂ガスの吸着材として利用されている。特にガス吸蔵力の大きい秋田県板戸産モルデン沸石を用いたN₂ガス吸着による酸素発生装置および窒素発生装置がその例である。更に沸石類は水蒸気の吸収率が高いため乾燥材としての利用もあり、人工物をも含め乾燥度が高いため特殊な場合のガス体の乾燥材として利用されている。ただし、天然物は大形のガス分子は吸蔵し得ないので有機ガスにはほとんど利用されていない。次いで、沸石の特性として高い陽イオン交換容量が上げられる。特にアルカリおよびアルカリ土類金属イオンに関し高い値を示すが、その性質は沸石が土壤改良材として広く農業に利用されている理由である。更にこの性質は放射性イオンを含有する排水の処理材としても重要である。また、水処理用としてはやや細粒の沸石を養魚用水の清浄用として用いる場合がある。大規模の場合は養魚池において、小規模の場合は室内の観賞魚用として利用されている。これは魚の排泄物などより発生するアンモニウムイオンなどをイオン交換により水中より除去するのが目的である。また、ガス吸着およびイオン交換性の複合作用を利用する場合として、家畜類の排泄物の処理に脱臭・乾燥を目的とした用途もあり、特にペット類の室内飼育に用いる所謂“ねこ砂”もその利用法の一例である。

また、きわめて特殊な用途として、板谷産斜ピロル沸石はそのきわめて高い白色度と特殊な分離法（風篩法）を用いて製紙用フライークレー（ソフトクレーとして）を製造している例がある。これは板谷産に限り行われるものである。

天然沸石は鉱物として幾つかの特性を持つため多岐にわたる用途があるが、特に天然沸石に関しては人工物に比べ価額が低廉で、大量使用も可能であるため、さらに広い分野における利用が可能である。

4.2. 分 布

我が国の沸石の成因は酸性凝灰岩類の統成作用によるものである。その主要産地は新第三紀中新世～鮮新世の酸性火山岩、すなわち流紋岩、石英安山岩、および凝灰岩の分布する“緑

色凝灰岩地域"内であり、斜プリオル沸石およびモルデン沸石より構成される沸石凝灰岩の産地が多数みられる。これに次ぐ産地は"古瀬戸内地域"であって同様にいくつかの沸石凝灰岩の産地が知られている。この両地域につき沸石および沸石岩の比較を行うと、産地数、凝灰岩の賦存規模、沸石の結晶度などいずれも前述の"緑色凝灰岩地域"に分布する鉱床が良好である。これは凝灰岩の規模、続成作用の強度共に前者の地域が沸石生成に関し良好であったものと考えられる。このことは現在採掘が行われている沸石産地の大部分が前者の地域に集中することにも示されている。なお、沸石凝灰岩の産地はこの他の新第三紀中新世より古い地質時代に属する地域よりも報告が行われている。ただし、大体の傾向としてその規模は大きくない。また斜プリオル沸石、モルデン沸石以外の沸石の種類としては方沸石、ワイラケ沸石、濁沸石および菱沸石の产出が知られている。これらの産地の主要なものは、含沸石層の大略の地質時代とその種類別にFig.4-1に示してある。

L, W, Y, Zで示す濁沸石、ワイラケ沸石、湯河原沸石および菱沸石産地は今回は関係が少いため省略する。

4.3. 鉱床の分類と鉱床型

堆積岩に含有される沸石鉱床の分類は夫々の沸石類の成因により分類するのが良い。ただし、いずれにしてもその原料物質は大体において酸性の火山ガラス質物質であることは同様である。ガラス質物質が沸石化を受けるにあたっては、地下水を主とする水分の充分な供給を受けガラス状物質が再結晶している。ただし、比較的限られた場合として風化分解作用により沸石が生成する場合もある。

4.3.1. 続成作用特に埋没変成作用による場合

日本国内においては堆積岩中に存在するすべての沸石は此の作用により生成したものであり、その代表的な地域としては所謂"緑色凝灰岩地域"があげられる。これは我が国新第三紀中新世の酸性火山活動による大規模なガラス質凝灰岩の堆積と、更にその後の埋没変成作用の条件が良好であったことにより良質の沸石が形成されたものである。このため前項にも述べたように北は北海道より、東北地方、中部地方の日本海沿岸、更に山陰地域、九州西南部に多くの分布地が見られ、いずれも層状の沸石岩が見られる。広い地域にわたり分布する例として秋田県ニッ井地域に分布する"七座層凝灰岩"があり層厚はそれ程厚くないが延長20~30 kmの間に存在する。これは鉱床型としては「層状型鉱床」と呼ばれるものであろう。多くの産地はこの例にあたる。これについて山形県南部の板谷地域の鉱床があげられる。この鉱床は東西および南北方向共に4 kmにわたり層厚250~300 mのレンズ状形態を示す。

一ヶ所において数億tの沸石岩の賦存が考えられる。これは「レンズ状鉱床」と呼べるであろう。

"緑色凝灰岩地域"に分布するこれら2種の鉱床が我が国的主要な沸石鉱床である。次いで同様な沸石の成因を示し且つ同様に層状の鉱床が分布する地質学上の地域としては所謂"古瀬戸内海地域"が上げられる。しかし、この地域では凝灰岩の分布の規模が前者に比し小規模であることと埋没変成作用も弱いものであって沸石生成の状態は良好ではない。わずかに知多半島の一部に小規模の採掘が行われているにすぎない。

4.3.2. 鹽湖における鹹水による作用

我が国では全くその例がみられないが、米国中央部の低地帯、東アフリカ大地溝帯に見られる例である。

その一例として米国カリフォルニア州テコバ湖跡における沸石の産状をSheppardなどの研究(1968)によって示す。この湖底堆積物中には三層の凝灰岩が存在するが今回はその最上層(凝灰岩層A層)の状態をFig. 4-2により説明する。すなわちこの湖水には北方より水が流入するため塩分濃度は南部で高く北部において低くなる。このため塩分濃度の低い北部では火山ガラスは未変化であるが、逆に濃度の高い南部においてはカリ長石化が認められ、中央部の塩分濃度の適当な部分において斜プロチル沸石を主とする沸石化帯が認められている。この種の沸石化は米国中央の砂漠地帯では多く見られる例であって更にアリゾナ州、ネバダ州においてもその例が報告されている。現在米国における沸石資源の大半はこの成因のものである。

ただし、その鉱床型は前者と同じく「層状型鉱床」である。

4.3.3. 風化作用による場合

特殊な化学組成の火山ガラスの風化作用による場合および特殊な風化作用下における火山ガラスの分解作用においても沸石化が明らかにされている。前者の例としてはイタリア西南部の高カリ含有火山岩類の凝灰岩の風化が上げられる。すなわち地表部分は天水により溶脱作用が行われ、溶出されたアルカリ、アルカリ土類の塩類はその下層に浸透し、火山ガラスと反応して沸石化を行うがその作用は地下水水面下においては多量の水分の存在による塩分濃度の低下によりほとんど停止するものである。この場合生成する沸石は菱沸石、十字沸石などが多くまたその量も上部に多いが全体としての存在量はそれ程多くはない。後者の例としては高温多雨の気候状態にあるハワイの風化作用が上げられる。この場合は「風化型鉱床」とし形態は大略層状を呈するが鉱床の下部は不規則である。

4.4. 鉱床各論

我が国の地質は、第三紀中新世の時代に、比較的酸性のマグマによる火山活動が活発であり、その時代に堆積した凝灰岩層が広く分布する。更にその後の続成作用も沸石化に関して良好であったため各地に沸石岩の分布が見られる。特に、東北地方より裏日本にかけて発達する緑色凝灰岩地域には良質の沸石岩の分布が見られる。この分布地については、Fig. 4-1 に示してあるが、代表的な地区に関して簡単な説明を加える。

4.4.1. 北海道長万部地区

長万部町国縫西方の訓縫層中には斜ピチロル沸石を主とし、モンモリロナイトなどの混在する淡緑色の沸石岩が分布するが、当地ではこれを採掘し製品とする。稻の苗床用土壌混合材などの農業用を主とする。浜道興産株により製品化され月間数百t の产出を行う。

4.4.2. 秋田県二ッ井地区

秋田県山本郡二ッ井付近で、中新世に属する上部七座層を米代川西岸の地点で採掘し、粉碎のうえ製品とする、やや緑色を帯びた斜ピチロル沸石より成る沸石岩を家畜用、農業用、工業用に出荷している。月産 500 ~ 1000 t で、サン・ゼオライト工業株によって製品化されている。

4.4.3. 秋田県八沢木

横手市の東方の諸子沢のモンモリロナイトに富むモルテン沸石は、わが国で最初に発売された含ゼオライト製品であった。現在は、同県平鹿郡大森町八沢木地区において類似のものを採掘製品化している。新進開発株により製品化され、主として農業用に利用されている。月間数百t である。

4.4.4. 秋田県板戸地区

秋田県雄勝郡皆瀬村板戸地区の中新生代に属する三途川層中の凝灰質の部分は、主としてモルテン沸石より成る。その一部をジークライト化学礦業株で採掘したことがある。酸素・窒素分離用として良好である。

4.4.5. 山形県板谷地区

奥羽線板谷駅に近接するジークライト化学礦業株板谷工場裏の浦ノ山一帯は、白色の凝灰岩より形成される。分布地域は東西約 2,500 m、南北約 3,000 m の間にわたり、その層厚は

250m以上である。沸石は斜ピロル沸石を主とし、少量のモルデン沸石を混在するが、斜ピロル沸石はカリに富む種であることが明かにされた。また、当地の沸石岩は特に白色度の高いことが特徴であり、特に製紙用クレーとして有利である。露天掘により採掘し、粉碎、分級の後製品とする。用途は製紙用ソフトクレー、家畜用、農業用、工業用などであり月間5000tの生産量である。鉱床の規模、性質の良好なこと、月間生産量ともに国内外で最良であるといえる。

4.4.6. 宮城県川原子地区

宮城県白石市西北の川原子付近には、モルデン沸石を主とする沸石岩の分布がみられる。数箇所で採掘し粉碎のうえ製品として出荷する。主として農業用として利用されるが、一部は工業用ともされている。月間数十トン程度の生産である。

4.4.7. 福島県天栄地区

福島県岩瀬郡天栄村には数箇所にわたり、モルデン沸石を主とする沸石岩が露出する。露天掘によって採掘の後、粉碎製品とし、主として農業用に出荷している。月産100t程度の能力を持つが、一部は朝日化成興業株の手によって製品化されている。

4.4.8. 福島県安子ヶ島地区

福島県安達郡熱海町青木葉東北方丘陵中腹に、ほぼ水平に発達する白色凝灰岩層がある。主としてモルデン沸石より成る沸石岩であるが、その一部を採掘し、群馬県松井田に送り粉碎製品化し農業用に出荷したことがある。月産100t程度であった。

4.4.9. 島根県馬路地区

島根県仁万町馬路地区には、モルデン沸石を主とする白色凝灰岩層が分布する。露出は東西約200m、南北約700m、厚さ30mである。蔵内金属鉱業株の手で採掘を行ったことがある。酸素・窒素分離用、イオン交換体などとして良好である。

4.4.10. 石見鉱山地区

島根県仁万町石見鉱山の坑内的一部分に、斜ピロル沸石にモンモリロナイトなどを混在する沸石岩が存在する。同鉱山においては、金属鉱石の採掘を行うと同時にこの沸石岩をも採掘、粉碎製品化を行っている。月間数十tの出荷を行っている。農業用、養魚用などに利用されている。

以上は筆者の知る限りでの国内の沸石岩の採掘状況である。その総量は月間4,000~6,000t程度であり、天然沸石の利用量としては世界の注目を引く量である。

4.5. 鉱石鉱物の鉱物学

天然物・人工物をとわず、沸石類には共通の特性が認められる。この性質が、その利用に関して重要なものとなる。それらの主なものを示すと次のようになる。

- (1) 沸石水をもち多量の水分を保持する,
 - (2) 比重が比較的小さく、かつ硬度も低い,
 - (3) 陽イオン交換性をもつ,
 - (4) 乾燥物はモレキュラーサイズの空洞をもち、ガス吸着（吸湿作用も含めて）を行う,
 - (5) 触媒作用をもつ,
- など。

次にこれらの性質について説明を加える。Fig. 4-2に板谷産斜プリコル沸石の加熱減量曲線を示すが、その減量の主体は水分の放出によるものである。この曲線よりみれば、約80%の脱水は300°C以下で行われる。また加熱物のX線粉末法による検討によれば、アルカリ型の斜プリコル沸石については600°Cの加熱においても未だ結晶構造の破壊は認められない。これらの点より考察すれば、80%の脱水による水分は沸石水に相当するものと考えられる。一方この脱水物を吸湿材として利用する場合良好な性質を持つことも明らかである。

さらにこの脱水沸石は、夫々のもつ結晶構造によって相違があるが、保持する酸素環の大きさによりその空洞中にガスを吸収する特性を示す。この場合、図に概念的に示してあるように、酸素環の大きさとガス分子の径の大きさの関連においてガス分子の篩分けを行うことが可能である。この性質は、分子篩分作用（モレキュラーシーブ作用）と呼ばれている。なをガス吸着の能力は、ガスの種類と吸着を行う場合の温度と圧力に關係する。

また、沸石の特性の一つとして高い陽イオン交換性をもつことである。通常の沸石岩においても160meq/100g程度の値をもつものが知られている。その値は沸石の種類によって異なるものであるが、さらに利用にあたってはイオン交換を行うに要する時間の点も考慮する必要がある。

以上は沸石全般に関する共通の性質であるが、夫々の特性は沸石の種類によっても、また産地によっても異なるものである。このような問題点の一つとして、国内において産出する沸石につきその一部の化学組成を示すこととする。国内において比較的純度の高いゼオライトとしては、斜プリコル沸石、モルデン沸石および方沸石があげられるが、資源として考えられる種は前2種に限られる。斜プリコル沸石の組成をTable 4-2に示すが、この沸石は

筆者らの提案によって、Na型、K型、Ca型の3種に分類される。この場合アルカリ型とCa型においては、夫々の熱的性質、イオン交換性に関し相違が認められる。

4.6. 鉱石の処理と利用

4.6.1. 処理

前項で述べたように、我が国では少くとも7箇所で採掘・製品化を行っている。いずれの場所においても、ほぼ同様の作業を行っている。すなわち、粗碎、乾燥、微粉碎、分級、袋詰の工程を採るが、細部は原鉱の状態に合わせてあり工場ごとに異なっている。その中の一例として、生産量の大きいジークライト化学礦業株板谷工場の場合を紹介して参考とする。この方法は全工程乾式の操業であって、Fig. 4-4にそのフローシートを示す。製品の「SGW」は微細粉であって主として製紙用ソフトクレー用、「SGW-B」は粗粉末である。さらに工業用などに粒状品も製品化されている。

4.6.2. 利用

すでに述べたように沸石はその種類によって相違はあるが種々特徴のある物理的、化学的性質を持っている。これらの特性の一部は有効に利用されうるものであり、いくつかの利用が開発されている。ここでは国内において現在利用されている例を示しその概要を紹介する。

(1) 製紙用ソフトクレー

主として製紙用充填材として利用するものであって、沸石粉末の白色度と軟質であることを利用するものである。ジークライト化学礦業株において板谷産の斜方ピロル沸石をFig. 4-4に示す工程により乾式製造法により微粉末製品としたものである。このクレーは充填材として使用した場合、紙の印刷特性の良好なことも重要な特徴とされている。現在、官製ハガキ、電話帳用紙などに利用されているが、これはその原石の色彩が白色度の高いことによるものである。なお、製品とするにあたっては、石英、長石など硬度の高い鉱物を充分分離することが必要である。さらに同社においては高畠工場において水篩分級を行う湿式工程による高級品の製造をも行っている。

(2) ガス体の分離剤

もともと合成物であるモレキュラーシーブによって開発された利用法であるが、場合によっては天然物において、よりすぐれた性質を有するものもある。以下に述べる二つの利用法は筆者らの下で開発され実用化が行われている例であり、いくつかの装置は米国、東南アジア地域に輸出されている。

(a) 酸素・窒素の分離　　わが国で産出するモルデン沸石の一部には、その脱水物につい

て窒素吸着能力の著しく高いものがある。常温において人工物の約2倍の吸着量をもつ、この沸石粒を用いて酸素発生装置および窒素発生装置を製造し発売を行っている。工業化は弘陽開発㈱などの手で行われている。その機構および装置はFig. 4-5に示すものである。

窒素吸収塔は3塔(Z_1 , Z_2 , Z_3 であり、夫々空気の前処理塔(P_1 , P_2 , P_3)と直結されている。前処理塔に入った空気は水分、 CO_2 などを吸着された後、沸石塔に入り窒素のみ吸収され酸素はガスホールダーに導かれる。 Z_1 塔の沸石が窒素によって飽和された時点において空気は P_2 - Z_2 塔に切りかえられる。これと同時に、 P_1 - Z_1 塔は真空ポンプに接続され窒素の排出が行われ再び活性化が行われる。3塔の切りかえにより常時酸素の供給が行われる。またこの装置は、排気の窒素の処理方法によっては窒素の発生装置としても利用可能である。

なお、米国ユニオンカーバイド社では、同社のモレキュラーシーブを用いて酸素発生装置を開発している。この装置では、2~4気圧の加圧と排気を併用して操作を行うものと考えられる。

また、国内では天然物を用い同様にして、高圧操業を伴うが、アンモニア合成廃ガスよりの水素発生装置も稼動させたことがある。

(b) SO_2 ガスの吸着 斜ピロル沸石による SO_2 ガス吸着の実用化も進められている。 SO_2 ガスの沸石よりの分離は、加熱法を使用する必要があり、流動床方式による。硫酸工場の SO_2 ガスの捕集、さらに燃焼ガス中の SO_2 ガスの捕集の基礎実験が行われ良好な吸収剤であることが確認されている。

(3) 脱湿剤

ガス体の脱湿作用は、モレキュラーシーブと同様強力である。この性質は前述の酸素・窒素発生装置にも利用されている。

(4) イオン交換体

沸石は強い陽イオン交換性をもつことも重要な特性であり、この性質は前述のガス体の吸着材としての利用ならびに有効な利用対象とされている。

(a) 都市廃水の処理材として、特にアンモニアイオンの交換体として良好な特性をもつ斜ピロル沸石が利用されている。これは都市廃水中に含まれるアンモニアイオンを交換塔を用い沸石により交換除去する方法である。使用された沸石は食塩水などによりその性能を回復させ反覆使用する。

(b) 養魚用利用 (a)の利用法と同様であって、魚の排泄物より発生するアンモニアイオンの交換除去ならびに浮遊物の吸着除去を行う利用法である。小規模の利用では観賞用の水槽、大規模な場合では養魚池での利用など広く利用されている。

(c) 鉱山の坑内廃水の重金属イオンの処理 Fig. 4-6に馬路産モルデン沸石による重金

属イオンの交換状態を基礎実験の結果で示す。横軸は一定量の坑内水を沸石の充填カラムに流下させる時間を示し、縦軸に流下液中の金属イオン量を示す。その結果は、時間と共に重金属の沸石中への吸収量とアルカリ金属の液中への流出量とが増加することを示しており、きわめて良好な結果が現われているものと考えられる。このような結果は、メッキ工場廃水の処理などにも利用が可能であることを示唆している。

(5) 土壤改良資材

これも沸石の高い陽イオン交換性を利用するものであって、沸石の混入によって土壤の性質の改善と窒素肥料の保持力の増強をはかる使用法である。

(6) 粒状肥料の固結防止材

粒状肥料の外部のコーティングに用い、肥料吸湿による固結を防止する使用法がある。大谷石粉末の利用より始められたものである。

(7) 家畜飼育用

養豚・養鶏において、悪臭の処理、糞の脱臭・乾燥、廃水の処理などに利用するものである。また少量を飼料に混入して食用とする利用法もあり、健康体を保持しつつ、成豚、成鶏となる期間を短縮する効果がある。二ツ井、板谷などの沸石が利用されている。

(8) 触媒担体

化学処理を行った沸石、特に金属イオンを吸着させた沸石の触媒としての使用が開発されてきたが、その一例としてNO_xガスの酸化触媒なども製品化されつつある。

(9) その他の工業利用

放射性廃水の処理に化学処理を行った沸石の利用例、硬水の軟化剤としての利用、有害ガス体または悪臭の吸収材としての利用など夫々の使用量は少量であるが多方面の利用が開発されつつある。

以上いくつかの沸石の利用に関して説明を行ったが、沸石資源の開発の歴史はそれほど長いものではないため、その利用に関しては必ずしも充分とは言えない状態であり、今後益々発展するものと考えられている。特に公害防止関係の利用に関しては今後いくつかの新しい面が見出されるであろう。

4.7. まとめ

以上は無機鉱物資源としていくつかの特性をもつ沸石に関しての、主としてわが国に産出する試料についての特性、資源、利用面よりの検討結果の紹介である。紙面の都合上、充分な説明のできない点もあったが、沸石の良質な資源に恵まれているため早くよりその利用を研究し始め、現在では天然物の利用に関し世界の第一線に立っているわが国の事情を示した

ものである。また国外においても次第にその資源の発見開発を行う傾向が強くなっている今日においてこの報告が沸石の基礎と応用研究の両面に関して広範囲の利用開発の資料として役立つものと期待するものである。

参 考 文 献

- J. Murray and A.F. Renard; Vol. 5 of report on the scientific results of the voyage of H. M S. Challenger during the years 1873 ~ 76, Eyre & Spottiswoode, London (1891)
- 湊 秀雄; ゼオライト資源とその利用, 56 ~ 96 技報堂, 東京 (1967)
- 湊 秀雄; 高圧ガス, 5, 536 ~ 47 (1968)
- 湊 秀雄; 学術月報, 23, 669 ~ 78 (1971)
- 湊 秀雄; セラミックス, 10, 941 ~ 57, (1975)
- 湊 秀雄; 渡辺万次郎先生米寿記念論集, 307 ~ 18, (1978)
- H Minato and M. Utada; Clays of Japan, 121 ~ 34, Geol. Sur. Japan, (1969)
- H. Minato and M. Utada; Molecular Sieve Zeolite - I, 311 ~ 16, Che. Soc. Amer., (1971)
- H. Minato and T. Tamura; Natural Zeolites, 509 ~ 16, Pergamon Press, London, (1978)
- H. Minato and M. Watanabe; 28, 135 ~ 41, Sci. Pap. Coll. Gen. Edu. Uni. Tokyo, (1978a)
- H. Minato and M. Aoki; 28, 205 ~ 14, Sci. Pap. Coll. Gen. Edu. Uni. Tokyo (1978b)
- D. W. Breck; Zeolite Molecular Sieves, John Wiley & Sons. Inc. (1974)
- R. A. Sheppard and A. J. Gude 3rd; U. S. Geol. Sur. Prof. Pap. No. 597, (1968)

Table 4-1 主な沸石の種類

鉱物名	化学式	結晶系
ソーダ沸石群		
ソーダ沸石	natorolite	Na ₂ [Al ₂ Si ₆ O ₁₀]·2H ₂ O
メソライト	mesolite	Na ₂ Ca ₂ [Al ₂ Si ₆ O ₁₀] ₃ ·8H ₂ O
トムソナイト	thomsonite	NaCa ₂ [Al ₂ (Al, Si)Si ₂ O ₁₀] ₂ ·6H ₂ O
ゴナルダイト	gonnardite	(Ca, Na) ₄ [(Al, Si) ₅ O ₁₀] ₂ ·6H ₂ O
スコレサイト	scolecite	Ca[Al ₂ Si ₃ O ₁₀]·3H ₂ O
エジングトナイト	edingtonite	Ba[Al ₂ Si ₃ O ₁₀]·4H ₂ O
濁沸石、ギスモンデン群		
ギスモンデン	gismondine	Ca[Al ₂ Si ₂ O ₈]·4H ₂ O
濁沸石	laumontite*	Ca[AlSi ₂ O ₆] ₂ ·4H ₂ O
モルデン沸石	mordenite*	(Ca, K ₂ , Na ₂)[AlSi ₆ O ₁₂] ₂ ·7H ₂ O
湯ヶ原沸石	yugawaralite	Ca[Al ₂ Si ₆ O ₁₄]·3H ₂ O
エリオナイト	erionite*	(K ₂ , Na ₂ , Ca)[AlSi ₂ O ₈] ₂ ·6H ₂ O
アシュクロフティン	ashcroftine	KNa(Ca, Mg, Mn)[Al ₄ Si ₆ O ₁₈]·8H ₂ O
輝沸石-束沸石群		
輝沸石	heulandite*	(Ca, Na ₂)[Al ₂ Si ₇ O ₁₈]·6H ₂ O
斜ブチロル沸石	clinoptilolite**	(Ca, Na ₂ , K ₂)[Al ₂ Si ₇ O ₁₈]·6H ₂ O
束沸石	stilbite (desmine)	(Ca, Na ₂ , K ₂)[Al ₂ Si ₇ O ₁₈]·7H ₂ O
エピスチルバイト	episiltibite	Ca[Al ₂ Si ₆ O ₁₆]·5H ₂ O
ブリューステライト	brewsterite	(Sr, Ba, Ca)[Al ₂ Si ₆ O ₁₆]·5H ₂ O
(未定)		
ダキアルダイト	d'achiardite	(K, Na)Ca[₂ Al ₂ Si ₃ O ₁₂]·6H ₂ O
フェリエライト	ferrerite*	(Ka, K) ₂ Mg[OHAl ₃ Si ₁₅ O ₃₆]·9H ₂ O
十字沸石群		
十字沸石	phillipsite*	KCa[Al ₃ Si ₅ O ₁₆]·6H ₂ O
重十字沸石	harmotome	Ba[Al ₂ Si ₆ O ₁₆]·6H ₂ O
菱沸石群		
グメリナイト	gmelinite	(Na ₂ , Ca)[Al ₂ Si ₄ O ₁₀]·6H ₂ O
菱沸石	chabazite*	(Ca, Na ₂)[Al ₂ Si ₄ O ₁₂]·6H ₂ O
レーピン	levyne	Ca[Al ₂ Si ₄ O ₁₂]·6H ₂ O
フォージャサイト	faujasite*	Na ₂ Ca[Al ₂ Si ₄ O ₁₂] ₂ ·16H ₂ O
準沸石類		
方沸石	analcime*	Na[AlSi ₂ O ₆]·H ₂ O
ワイラカイト	wairakite*	Ca[AlSi ₂ O ₆] ₂ ·2H ₂ O

* 堆積岩の構成物としても産出するもの, ** 堆積岩の構成物としてのみ産出するもの。

Table 4-2 斜ピチロル沸石の化学分析値

	静		間		板		谷		二ツ井	
	wt. %	mol. prop.	wt. %	mol. prop.	wt. %	mol. prop.	wt. %	mol. prop.	wt. %	mol. prop.
SiO ₂	65.17	1.085	66.68	1.110	67.08	0.116				
TiO ₂	0.16	0.002	0.16	0.002	0.26	0.003				
Al ₂ O ₃	13.38	0.131	11.30	0.110	12.00	0.118				
Fe ₂ O ₃	1.06	0.007	0.89	0.006	0.68	0.004				
MnO	non.	—	tr.	—	non.	—				
MgO	0.53	0.013	1.14	0.028	0.80	0.020				
CaO	3.22	0.057	1.86	0.033	0.80	0.014				
K ₂ O	2.82	0.030	4.25	0.045	3.21	0.033				
Na ₂ O	1.62	0.026	0.43	0.007	2.14	0.035				
H ₂ O(+)	6.48	0.360	9.48	0.526	8.21	0.456				
H ₂ O(-)	4.95	0.275	4.53	0.251	5.60	0.311				
Total	99.39		100.72		100.74					

Table 4-3 モルデン沸石の化学分析値

	馬路		天栄		皆瀬		板戸	
	wt. %	mol. prop.	wt. %	mol. prop.	wt. %	mol. prop.	wt. %	mol. prop.
SiO ₂	64.28	1.070	67.72	1.277	62.65	1.043	66.29	1.103
TiO ₂	tr.	—	—	—	0.17	0.002	0.23	0.003
Al ₂ O ₃	13.99	0.137	15.07	0.148	14.23	0.140	11.93	0.117
Fe ₂ O ₃	0.23	0.001	1.43	0.010	0.43	0.003	2.02	0.013
MnO	non.	—	—	—	non.	—	tr.	—
MgO	0.13	0.003	2.04	0.051	0.40	0.010	0.24	0.006
CaO	2.93	0.045	1.41	0.025	2.44	0.044	2.47	0.044
Na ₂ O	2.55	0.041	1.15	0.019	1.30	0.021	1.46	0.024
K ₂ O	0.56	0.006	0.15	0.002	1.73	0.018	0.98	0.010
H ₂ O(+)	7.83	0.435	10.82	0.601	7.19	0.399	7.33	0.407
H ₂ O(-)	7.16	0.397			9.59	0.532	6.56	0.364
Total	99.66		99.79		100.13		99.51	

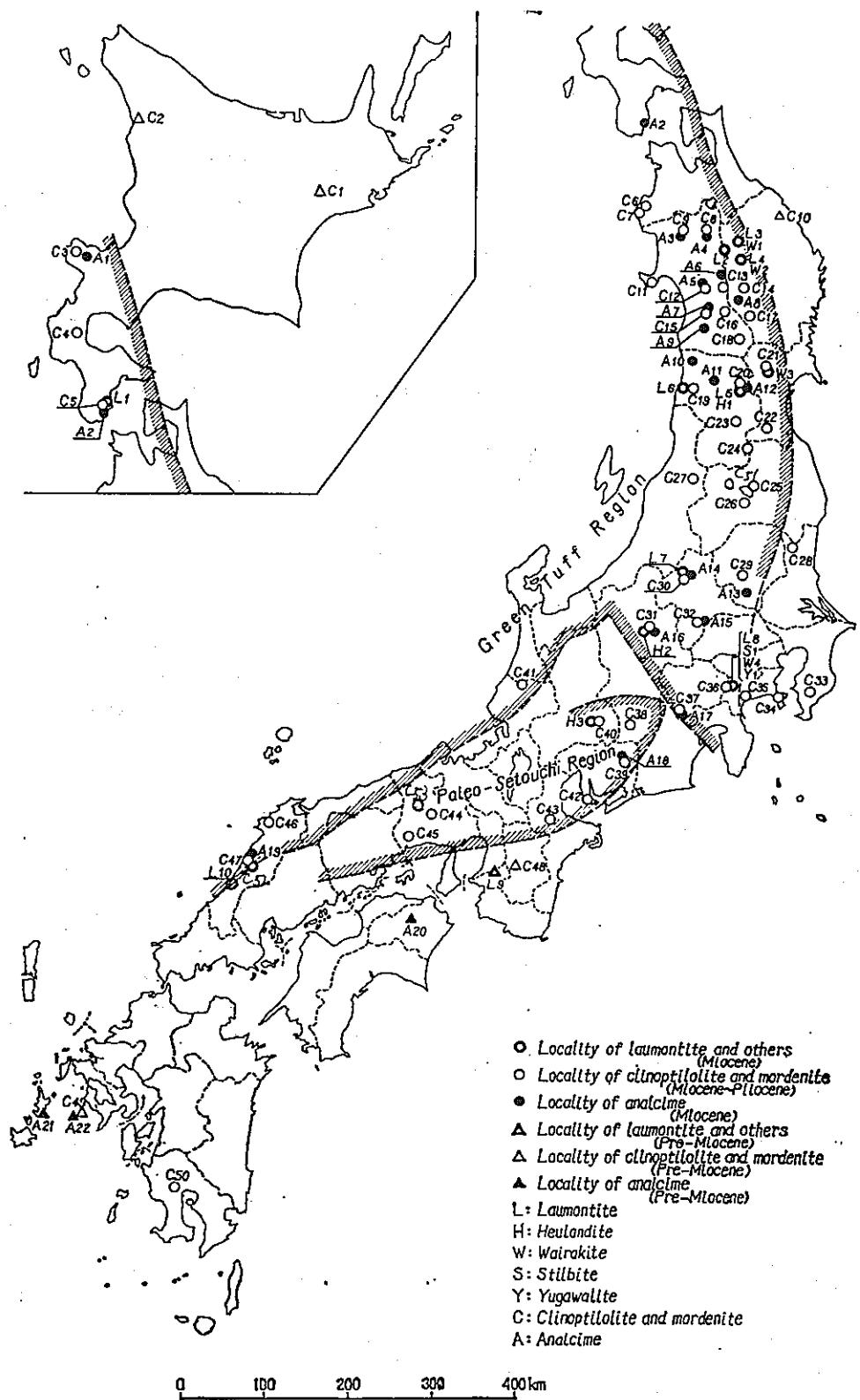


Fig. 4-1 堆積岩を構成する沸石の分布図

沸石の産地名（分布図説明）

C 斜ピロル沸石およびモルデン沸石

産地番号	産地名	産地番号	産地名	産地番号	産地名
1. 鉤 路, 北海道	19. 櫛 引, 秋田県	36. 丹 沢, 神奈川県			
2. 羽 幌, "	20. 新 庄, "	37. 身 延, 長野県			
3. 発 足, "	21. 栗 駒, "	38. 富 草, "			
4. 長万部, "	22. 白 石, 宮城県	39. 三河田口, 愛知県			
5. 渡島福島, "	23. 六 角, "	40. 瑞 浪, 岐阜県			
6. 大渡瀬, 青森県	24. 板 谷, 山形県	41. 山 城, "			
7. 桑(トドロキ) "	25. 郡 山, 福島県	42. 知 多, 愛知県			
8. 大 館, 秋田県	51. 西会津, "	43. 一 色, 三重県			
9. 二ツ井, "	26. 天 栄, "	44. 三 田, 兵庫県			
10. 久 慈, 岩手県	27. 津 川, 新潟県	45. 神 戸, "			
11. 男 鹿, 秋田県	28. 袋 田, 茨城県	53. 東 条, "			
12. 岩見三内	29. 大谷(大谷石採掘場), "	46. 太 田, 島根県			
13. 角 館, "	30. 水 上, 群馬県	54. 玉造温泉, "			
14. 雪 石, 岩手県	31. 内 村, "	47. 馬 路, "			
15. 八沢木, 秋田県	32. 鎌 川	48. 広川原, "			
16. 横 手, "	33. 房 総, 千葉県	49. 歌ヶ浦, "			
17. 川 路, "	34. 三 浦, 神奈川県	52. 石見(石見鉱山), "			
18. 皆瀬(板戸) "	35. 平 塚, "	50. 郡山, 鹿児島県			

A 方沸石

産地番号	産地名	産地番号	産地名	産地番号	産地名
1. 発 足, 北海道	9. 畑 村, 秋田県	17. 身 延, 山梨県			
2. 渡島福島, "	10. 青 根, 宮城県	18. 三河田口愛知県			
3. 二ツ井, 秋田県	11. 草 雄, 山形県	19. 馬 路, 島根県			
4. 大 館, "	12. 新 庄, "	20. 横河原, 福島県			
5. 須郷田, "	13. 栃木鉱山, 栃木県	21. 小島崎, 長崎県			
6. 小保内, "	14. 水 上, 群馬県	22. 釜 崎,			
7. 神宮寺, "	15. 鎌 川, "				
8. 横黒線, "	16. 内 村, 長野県				

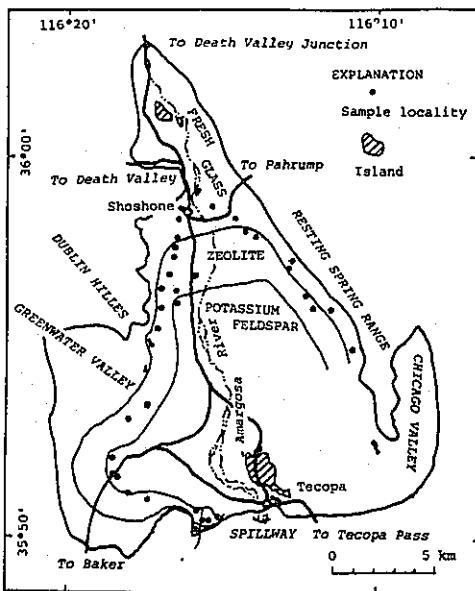


Fig. 4-2 テコバ湖における凝灰岩層の変化状態

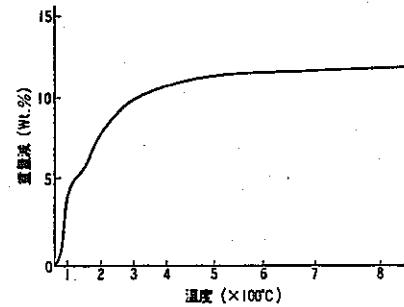


Fig. 4-3 板谷産斜ピロル沸石の加熱重量変化曲線

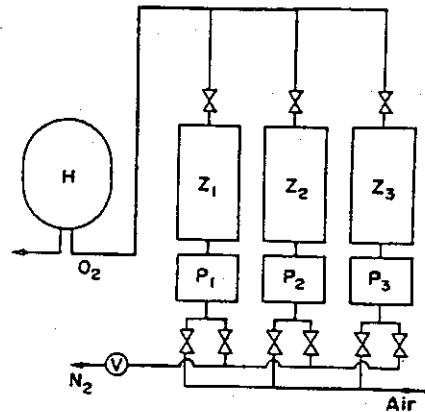


Fig. 4-5 天然沸石を用いた酸素発生装置

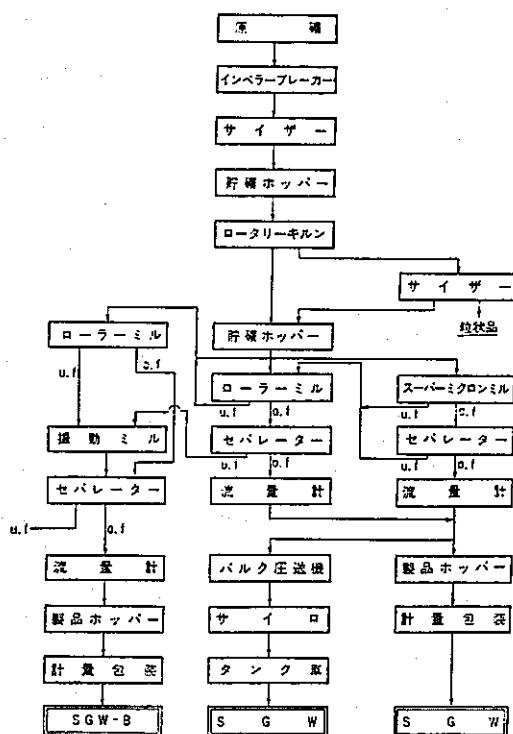


Fig. 4-4 ジークライト板谷工場における沸石の乾式製造工程図

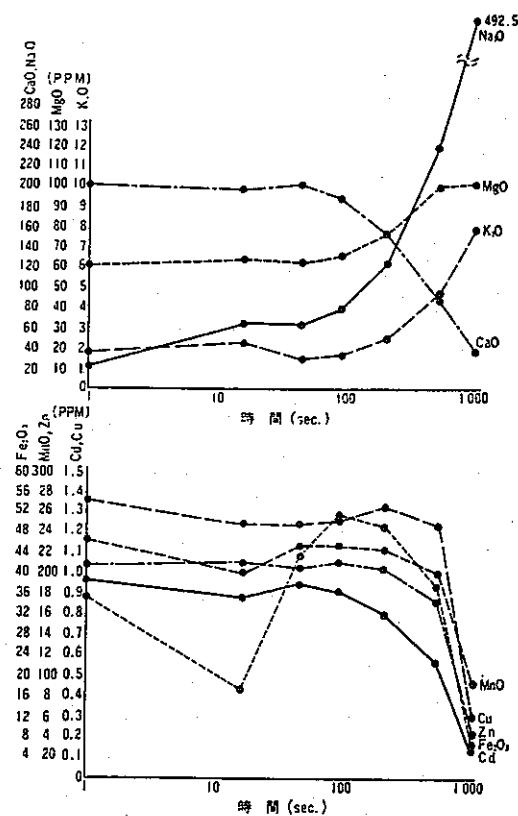


Fig. 4-6 馬路産モルデン沸石を用いた坑内廃水の処理

5. カオリンおよびカオリン質粘土鉱床

5.1. はじめに

数多くの粘土鉱物の中で、カオリン鉱物は最も広範囲の地質条件下で形成される。従って、古来、土器や陶器の原料などとして人間生活に最も密接な関係を保ち、かつ、最も活発に利用されてきた地下資源といえる。近代工業が発達した現在もなおカオリン質粘土は数多くの用途に利用されている。

「カオリン」の名は、この鉱物に富む粘土が中国江西省景德鎮市郊外の一小村高嶺に産したことによるといわれる。ちなみに、景德鎮市は世界の陶磁器産業の発祥の地で、この粘土も一千年前から利用してきた。

5.1.1. 定義

粘土鉱物学的には、カオリン鉱物とはカオリナイト、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 ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) の各鉱物種よりなるグループ名で、1:1構造を有する層状アルミニウム酸塩である。広義のカオリン質粘土は、これらの鉱物種のうち、1つまたはそれ以上を主要構成鉱物とする粘土を意味している。

一方、商品名としてあるいは統計上の品目名として、慣用的に用いられる名称からみると、Table 5-1 に示すように、カオリン質粘土には狭義の「カオリン」、耐火粘土（木節粘土、蛙目粘土、頁岩粘土など）などがあげられる。^(注)

この場合、狭義の「カオリン」は色および焼成色が白色、ないしほとんど白色で、白色陶磁器原料あるいは製紙・紡績用粉剤として用いられるものの通称である。

一方、耐火粘土は読んで字の通り高い耐火性を有する粘土のこと、通常はSK27 (1610°C) 以上、鉱業法ではSK31 (1690°C) 以上のものを対象としている。我が国の統計上の品目名としては、耐火粘土は木節粘土、蛙目粘土、頁岩粘土の3つに分けられている。

木節粘土は粘土中に炭質物の破片を含むもので、多くは黒色・チョコレート色などを呈し、きわめて可塑性に富む。一方、蛙目粘土は木節粘土に伴って産することが多いが、粗粒の石英粒を含む淘汰の悪い粘土で、雨にうたれると石英粒が蛙の目のように見えるところからこの名がついたといわれる。通常、水ひなどの選鉱処理を行い、粘土分と石英（珪砂）分の双方を利用する。

一方、頁岩粘土は頁岩状に固化した層状粘土の通称で、石炭層に密接に伴う下盤粘土、フ

^(注) このほか、鉱物組成からはカオリン質ろう石とカオリン質陶石もカオリン質粘土といえるが、これらは商品名および統計品目としては、それぞれろう石および陶石として扱われているので、本章では詳細は述べない。

リントクレー状の硬質粘土、これらが風化などにより軟質化した軟質粘土などからなっている。ただし、統計的には、低品位の炻器（せっき）粘土ないし雑粘土がこの品目中に含まれることがある。

「その他粘土」は1980年から統計品目に加えられたもので、低品位の蛙目粘土を主としている。

5.1.2. 生産状況

通商産業省の鉱業統計資料に基づく我が国のカオリン質粘土の生産量（昭和55～57年分；57年のみ県別）をTable 5-2に示す。ここでは、藤井（1978）が分類項目として設定した「熱水成耐火粘土」は「カオリン」中に含まれる。

Table 5-2で明らかなように、我が国のカオリン質粘土の生産量の約60%は蛙目粘土および「その他粘土」が占め、ついで、木節粘土が約20%，頁岩粘土およびカオリンがそれぞれ約10%を占めている。

県別にみると、愛知県が46%，岐阜県が35%で、両県を合わせると全体の80%以上を占めており、両県が我が国のカオリン質粘土の生産にいかに重要な位置を占めているかがわかる。両県以外の生産はきわめて少く、三重（3.8%），山形（3.5%），岩手（2.8%），長崎（1.6%）などが続いている。

一方、昭和55～57年の生産量の推移をみると、いずれの品目も徐々に減少しているのがわかる。例えば、昭和57年の全カオリン質粘土の生産量は昭和55年の84%である。

5.1.3. 利用状況

カオリン質粘土は主要な粘土質工業用原料鉱物の一つとして、それぞれの性質に応じ、多方面に利用されている。

耐火物として利用される場合は、主に高耐火度が要求されるため、焼成時の呈色が必ずしも白色である必要はなく、また、石英などを含むことも不都合ではない。このため、頁岩粘土や「熱水成耐火粘土」（藤井、1978）は専ら耐火物に用いられる。

また、各種陶磁器原料として用いる場合は高い可塑性を有することと、焼成時に白色を呈することが重要で、この点で木節および蛙目粘土はきわめて重要な原料である。現在、これらの粘土は食器用陶磁器のみならず、衛生陶器、ガイシ、スパークプラグ、各種特殊用途セラミックスなど、広範囲の窯業製品に欠くことの出来ない原材料となっている。また、これらの粘土の比較的低品位のものはタイル用に大量に使用されている。

製紙用としては、一般に白色度が高いこと、粒度が小さいこと、石英分が少いこと、など

が要求される。特に、コート紙の被覆剤としては、それ以外に、粘土粒子が平板状であることも必要で、このため平板状のカオリナイトやデイッカイトは好まれるのに対し、管状ないし球状のハロイサイトは好まれない。「カオリン」の多くは製紙用に用いられる。

農薬用粉剤としては、普通、製紙用クレーの副産物として生ずる比較的石英に富む部分が利用される。

以上の用途のほか、カオリン質粘土は顔料用、セメント用、鉄物砂用、ソーダ・ガラス用、ゴム充填用、建材用などに広く用いられている。

Table 5 - 3 にカオリン質粘土の品目別の用途の百分率を示す。

5.2. 鉱床の分類

カオリン質粘土の商品名による分類はTable 5 - 1 に示した通りである。また、統計品目の分類はTable 5 - 2 およびTable 5 - 3 に示した通りであるので、ここではふれない。

本章の冒頭でも述べたように、カオリン鉱物は種々の地質条件下、特に、風化などの表層作用、および比較的浅所での熱水変質作用などの産物として、しばしば形成される。

カオリン質粘土鉱床は、このように種々の産状を示すが、一般的には次のような 3 つの成因的分類が考えられる。

- (1) 風化残留性
- (2) 堆積性
- (3) 熱水性

Fig. 5 - 1 に、藤井（1978）が提唱した我が国のカオリン質粘土鉱床の成因的分類の試案（本章では、カオリン質陶石をつけ加えるなど、一部改訂）を示す。ここで提唱されている「凝灰岩源ハロイサイト」は続成起源か風化起源かの論議があるので、本章では扱わない。しかし、この図は成因的分類と商品品目分類との関係を具体的に示した点で価値がある。

風化残留性鉱床は地表条件下で、岩石中の珪酸塩鉱物が化学的風化作用により加水分解され、カオリナイト、ハロイサイトなどが形成され、かつ、それらが何らかの理由で削はくをまぬがれて保存されているものである。この鉱床は、それ自体が堆積性鉱床への母材の供給源としてのポテンシャルを持つものであり、その意味で、風化作用はカオリン鉱床の形成に最も重要な地質作用と言うことが出来る。風化残留性カオリン鉱床は、世界的には、Karlov Vary 地方（チェコ）、ホンコンなどで大規模鉱床が知られているが、我が国では小規模なものがいくつか知られているにすぎない。

堆積性鉱床は、沿岸堆積盆・沼沢地・湖・河床などに運搬されたカオリン鉱物が、そこで機械的に沈殿して形成されるものである。世界的にも、Georgia - S. Carolina (アメリカ)

の鉱床やイギリス・アメリカのball clayの鉱床など、大規模な鉱床が知られているが、特に、我が国では、木節粘土・蛙目粘土・頁岩粘土などの堆積性カオリン質粘土が総生産量の90%を占める（Table 5-2）など、きわめて重要な鉱床タイプである。また、公的統計の対象にならない、いわゆる炻器粘土や雑粘土と呼ばれる含カオリン低品位粘土も、段丘堆積物など、堆積性粘土であることが多い。

熱水性鉱床は、熱水溶液と岩石との相互反応、すなわち、熱水変質作用により形成される。カオリン鉱物は広義の火成作用の場の、特に、地表、または地下の比較的浅所で形成される。我が国では、主に白亜紀、中新世、鮮新ー更新世および現世における火成活動に伴って多くの熱水性カオリン質粘土鉱床が形成されている。しかし、規模としては、いくつかの例外を除いて、小さなものが多い。

5.3. 鉱床の分布

我が国の主なカオリン質粘土鉱床の分布を、成因別にFig. 5-2に示す。この図は、地質調査所発行二百万分の一地質編集図シリーズの粘土鉱床分布図（Fujii et al., 1976）および藤井（1978）をもとに、一部改訂したものである。ここでは、カオリン質粘土鉱床は、(1)熱水性、(2)堆積性、(3)風化残留性・その他、の3つのグループに分けられ、原則として、過去の総採掘量が1万トンを超えるもののみがプロットされている。また、既採掘量50万トン以上の鉱床は大きいマークで示される。さらに、主なパイロフィライト質およびセリサイト質の熱水性粘土鉱床の分布も、同様に示されている。

すでに述べたように、我が国のカオリン質粘土鉱床は、ほとんどが堆積性および熱水性のものである。鉱床の形成は、堆積性の場合は堆積盆の消長に、熱水性の場合は広域的な火成作用の活動に、それぞれ密接に伴っている。

我が国の堆積性カオリン質粘土鉱床の場合は、筑豊・常磐・岩手各地域では中～上部古第三紀の石炭の形成を伴う堆積区が、瀬戸・多治見ー土岐・三重各地域では鮮新世の堆積区が、それぞれ鉱床形成の場であった（Fig. 5-3）。

一方、熱水性鉱床については、中国地方における白亜紀の酸性火成活動がカオリン質ろう石をもたらし、さらに、「グリーン・タフ」地域では中新世以降の活発な火成活動がカオリン・陶石・ろう石などをもたらした。また、第四紀の火山活動も、熱水性耐火粘土鉱床や、いくつかのカオリン鉱床を形成したほか、経済的なものではないが、カオリン質粘土を伴う活地熱帯を数多く形成した。

以下に、成因別に、我が国のカオリン質粘土鉱床の概要を述べることにする。

5.4. 鉱床型別の各論

5.4.1. 風化残留性鉱床

我が国では、ヨーロッパなどに比べ、この成因のカオリン質粘土鉱床はあまり発達していない。その理由としては、中部ヨーロッパなどの安定地塊に比べ、日本列島は中生代末期以降、激しい地殻変動の場であったために、大量のカオリン鉱物の形成に適した気候条件などの地表諸条件下で、陸化していた期間は、たとえあったとしても、かなり限られていたであろうことがあげられる。さらに、風化作用によるカオリン鉱床が形成されたとしても、それが地殻変動の結果、容易に削はくされるような条件も存在していたのであろう。

我が国でこの成因の鉱床として知られるものは、本宮カオリン（福島）と柿野カオリン（岐阜）である。これらはともに、花崗岩質岩およびそれに伴うペグマタイト、アプライトなどの優白質岩を原岩としている。

本宮カオリンは阿武隈变成帯の片状花崗岩を貫くペグマタイト脈が風化をうけたもので、カオリン鉱物のほかに、斜長石・石英・加水白雲母を混える（村岡ほか、1958）。

柿野カオリンは岐阜県多治見市南方の、木節・蛙目両粘土を多産する原－陶－大草堆積区の周縁に位置する。ここでは、花崗岩の表層部およびアプライトのカオリン化された部分が、それを覆って堆積した鮮新統の蛙目粘土層および砂礫層に保護されて削はくをまぬがれている（Fujii, 1968）（Fig.5-4）。

なお、以上のほかに、藤井（1978）が「凝灰岩源粘土」として統成起源を示唆した神明カオリン（岐阜）、苗木カオリン（岐阜）、伊那カオリン（長野）などはハロイサイトを中心とした粘土であるが、Nagasawa et al. (1969) およびNagasawa (1976) は後二者について一種の風化作用によるとの考えを述べている。

化学組成の例を、柿野カオリンについて、Table 5-4 に示す。

また、我が国には、現世の火山灰や安山岩質火山岩の風化によりもたらされた八女粘土（福岡）、鹿沼土（栃木など関東北部）、飯能粘土（埼玉）などあるが、粘土化が十分進んでおらず、耐火粘土やカオリンとしては用いられていない。

なお、陸上に降下した火山灰、軽石が風化をうけた際初期段階でできるのはアロフェンとよばれる非晶質含水アルミニケイ酸塩であるが、これは鹿沼土をはじめ関東、東北、北海道、九州などに広く分布する火山碎屑物を構成している。高い吸着能をもち、注目される。

5.4.2. 堆積性鉱床

カオリン質粘土鉱床の場合に限らず、一般に、堆積性鉱床は層状で規模が大きく、粘土の品質も安定していることが多い。

我が国の木節粘土・蛙目粘土・頁岩粘土などの堆積性カオリン質粘土の場合も、熱水性のものに比べ鉱量は大きく、品質も変化が少ない。

Fig.5-3に示すように、我が国の夾粘土層は、一定の堆積盆における一連の堆積作用が始まった初期に形成されている。

5.4.2.1. 木節粘土および蛙目粘土

木節粘土と蛙目粘土は相伴って産することが多い。両粘土は愛知・岐阜両県にまたがる地域（本章では瀬戸-多治見地域と略称する）のいくつかの堆積区から最も多く産する。Fig.5-5に、この地域でのカオリン質粘土堆積盆地の分布を基盤地質とともに示す。

瀬戸-多治見地域の木節粘土と蛙目粘土は鮮新世の陸成層である瀬戸陶土層（瀬戸地区）あるいは土岐口累層（多治見-土岐地区）に挟有される（Fig.5-3）。瀬戸陶土層は、花崗岩を不整合に覆う厚さ10~20m程度の、砂層・シルト層などを挟む高粘土層で、厚い砂礫層に不整合に覆われている（Fig.5-6）。一方、土岐口累層は古生層・花崗岩類・中新統を不整合に覆う厚さ平均20~30m程度の、シルト・砂礫などを挟む粘土層で、やはり、厚い砂礫層に覆われる（Fujii 1968）。

木節粘土は淘汰が良く、比較的静穏な沼沢地で沈殿したものと考えられる。一方、蛙目粘土は淘汰が悪いので、母材の供給源からの距離が比較的近く、かつ、単位時間当たりの供給量が大きかったであろうと考えられている。

多治見-土岐地区では、木節粘土のみがよく発達する地区（大洞）と、蛙目粘土のみがよく発達する地区（土岐）が隣接する例が認められる。Fujii（1968）によれば、前者は主に古生層を基盤とし、後者は主に花崗岩類を基盤とする地域であり、木節・蛙目両粘土の形成条件が基盤岩の種類によって大きく規制されたことを示している。

鉱物組成としては、木節粘土はdisorder型カオリナイトと石英を主とし、少量の管状ハロイサイトを含み、場所により、少量のモンモリロナイト、イライトなどを伴う。蛙目粘土は石英、disorder型カオリナイト、管状ハロイサイトを主とするが、キラと称される変質雲母鉱物や長石類なども残存させている。

三重県伊賀盆地周辺にも、瀬戸-多治見地域と同様の産状を示す木節粘土・蛙目粘土鉱床が分布している。また、福島県常磐地域にも蛙目粘土が産する。しかし、これらの鉱床ははるかに小規模である。

化学組成の例を、瀬戸地区の木節粘土と蛙目粘土（原土および水ひき物）について、Table 5-4に示す。

5.4.2.2. 貞岩粘土

貞岩粘土は貞岩状に固化した層状の粘土で、我が国の場合は、古第三系の夾炭層の一部として、石炭層に伴う下盤粘土として産することが多い。しかし、岩手粘土のようにフリントクレー様の硬質粘土として産する、やや特殊な例もある。我が国では筑豊地域、常磐地域、岩手北部地域が代表的な貞岩粘土の産地である。

筑豊炭田は、かつては我が国最大の炭田の一つであり、石炭層に伴う下盤粘土は石炭採掘の副産物として盛大に採掘された。この下盤粘土は、基盤の三郡變成岩類とそれを貫く花崗岩類を不整合に覆う始新統（直方層群）最下部の大焼累層中に、多数の薄層として石炭層に伴って産した。そして、これは「ボタ粘土」と呼ばれ、野焼きしてシャモットにされたのち耐火煉瓦に使用された。この粘土の鉱物組成はdisorder型カオリナイトを主とし、石英、炭質物、褐鐵鉱などを伴っている。耐火度はSK 31～34であった。

この「ボタ粘土」の他に、筑豊地域では、「筑豊粘土」（SK 29～31）として、カオリナイトに富む大焼累層の一部を利用していた。しかし、現在では両粘土ともほとんど生産されていない。

常磐地域では、基盤の阿武隈變成岩類、花崗岩類、白亜系などを覆う漸新統（白水層群）最下部の石城夾炭層中に下盤粘土としてカオリン質粘土が産するが、筑豊炭田のように、石炭採掘の副産物としては採掘されなかった。下盤粘土を主に産する広野地区では、石炭の薄層（厚さ約1m）に伴い、0.5～2mの厚さで粘土層が分布する。鉱物組成はdisorder型カオリナイトと石英を主とし、少量のモンモリロナイトを伴う。これらのうち、耐火度がSK 31～34のものは耐火物原料として利用される。なお、石城夾炭層基底部の石英質砂岩は、隣接の赤井地区では、蛙目粘土と同様の産状を示している。

岩手県北部の岩手粘土は、単一の耐火粘土鉱山としては我が国最大の採掘量を有し、かつ、我が国唯一の硬質粘土（フリントクレー）の産地として知られる。同鉱床では、このほかに下盤粘土も採掘されている。これらの粘土層は、北上古生層およびそれに貫入する花崗岩類を不整合に覆う漸新統名目入層中に産する（Fig.5-7）。藤井（1970）によれば、硬質粘土は同層下部層に挿在し、その厚さは約1mである。この粘土は緻密、堅硬で可塑性を示さない。鉱物組成は結晶度の良いカオリナイトを主とし、しばしばギブサイト、少量の菱鐵鉱、モンモリロナイトなどを伴う。SKは35～36である。硬質粘土の下盤側は厚さ約20mの硬質貞岩層に漸移する。一方、下盤粘土（「A粘土」と呼ばれる）は名目入層中部層中に挿在し、その厚さは0.5～2mである。他の地域の下盤粘土と同様、若干の可塑性を有し、主としてdisorder型カオリナイトと石英よりなり、ときにイライトを伴う。SKは33～34である。

化学組成の例を、筑豊地区のボタ粘土、および岩手鉱山の硬質粘土につきTable 5-4に示す。

5.4.2.3. その他の堆積性鉱床

以上述べたもののに加え、カオリン鉱物をある程度含みながら、一般に利用上のマイナスとなるモンモリロナイト、緑泥石、長石などをも含む低品位堆積性カオリン質粘土が各地に分布し、陶器、炻器、陶管、煉瓦、瓦などに利用されている。しかし、これらのほとんどは公的統計の対象とはならず、また、地質・鉱床の面でも実態が良く知られていないものが多い。

益子粘土は、これらの中でも比較的実態が明らかにされている例の一つである。この粘土は益子焼の原料として、現在活発に採掘されているもので、基盤の中生界（八溝層群）シルト岩・砂岩に由来する風化生成物が湖沼や河床に堆積して形成されたと考えられる。鉱体は最大層厚15m程度の砂質粘土層として分布するが、炭質物層付近ではカオリン鉱物含量がとくに高い。粘土の鉱物組成は石英、disorder型カオリナイト、ハロイサイトを主とし、原岩からの残存物と考えられる白雲母と長石類、さらに少量のモンモリロナイト、緑泥石などを伴う（富樫ほか、1984）。

そのほか、石狩平野東縁地区、会津郡山盆地周辺、北茨城地区、埼玉県藤岡周辺、愛知県碧海台地、同常滑周辺など各地のこの種の堆積性粘土の実態が徐々に明らかにされつつある。

化学組成の例を、益子粘土につき、Table 5-4に示す。

5.4.3. 熱水性鉱床

我が国の热水性粘土鉱床は、大きく分けて3つの時期の火成活動に関連して形成されたといつてよい。その第1は白亜紀後期の酸性火山活動に伴うもので、主に中国地方に分布している。第2は第三紀中新世のもので、いわゆる「グリーンタフ」地域に点在している。第3のものは第四紀の火山活動に伴い、ほぼ、現在の活火山帯を含む第四紀火山岩の分布域に認められる（Fig.5-2）。

少数の例外を除き、热水性粘土鉱床の場合は規模は小さく、かつ、組成変化は大きい。その中で、平木（白亜紀）、板谷（中新世および第四紀）、大村（第四紀）は例外的に大規模なものとして知られている。

5.4.3.1. 白亜紀酸性火山活動に伴う鉱床

白亜紀後期の陸上酸性火山活動に伴って噴出した流紋岩類は、中国・中部・関東各地方に広く分布している。この活動により、三石、勝光山、平木をはじめとする多数のろう石鉱床

が中国地方に形成された。これらのうち、平木、福山、江原、滑などはカオリン質ろう石鉱床である。

平木鉱床は我が国のカオリン質ろう石鉱床としては最大のもので、すでに100万トン以上の粘土を採掘している。田中ほか（1963）によれば、この鉱床は白亜紀の流紋岩質角礫凝灰岩および流紋岩を原岩とし、走向延長250m、傾斜延長200m、厚さ40～50mのレンズ状をなしている。主要構成鉱物はカオリナイトと石英で、少量のディッカイト、黄鉄鉱、 30 \AA 鉱物を伴う。粘土は陶磁器、ガラス繊維などに利用されている。

化学組成の例を、平木鉱床について、Table 5-4に示す。

5.4.3.2. 第三紀中新世および第四紀に形成された鉱床

第三紀中新世に突然激しい火成活動が開始された、いわゆる「グリーンタフ」地域では、時に、酸性深成岩の貫入や酸性火碎岩の噴出がみられた。これらの火成作用に伴う熱水作用により、各所で粘土鉱床が形成された。その代表的なものは、板谷（カオリン）、信陽（ろう石）、有田（陶石）、天草（陶石）、五島（ろう石）などである。しかし、カオリン質鉱床の例は少ない。

板谷カオリン鉱床は第1・第2の2つの鉱体よりなる我が国最大の熱水性カオリン鉱床である。富樫（1977）によれば、第1鉱体は中新世船川階の酸性火碎岩類を原岩とし、約7百万年前に、おそらく、東西性の割れ目に沿って行われた熱水変質作用により形成された。鉱体は東西に延びたロート状をなし、その大きさは、東西約400m、南北約200m、深さ約100mである。変質帶は、鉱体中央から外縁へむけて、

カオリナイト+セリサイト帯→セリサイト帯→セリサイト+カリ長石帯（カリ長石は残存鉱物）

の順に明瞭な累帯配列が認められる。採掘の対象となっているのはカオリナイト+セリサイト帯で、この部分の粘土の鉱物組成は、石英約60%，カオリナイト+セリサイト約40%，黄鉄鉱2～3%と、きわめて安定している。

板谷鉱床の第2鉱体の原岩は、第四紀更新世末期の火山活動による安山岩礫を含む泥流堆積物（約3万年前）で、やはり東西に延びた100m×50m×30m程度の扁平塊状鉱体である。鉱物組成は第1鉱体とは異なり、結晶度の良いカオリナイトまたはディッカイトを主とし（90～75%），黄鉄鉱（15～5%），石英（0～15%），明斑石（<1%）からなり、かつ、組成変化が著しい。第1鉱体の一部では、この更新世末期の熱水作用により再変質が行われ、セリサイトは分解して、カオリナイト、明斑石などが生成している（Fig.5-8）。なお、第1鉱体では350万トン以上、第2鉱体では約26万トンの採掘量が記録されている。

両鉱体の粘土は良質の製紙用カオリンとして知られ、石英に富む部分は農薬用粉剤などに用いられている。

大村ハロイサイト鉱床は第四紀に形成された鉱床のもう一つの例である。Nagasaki et al. (1969)によれば、原岩は第四紀更新世の複輝石安山岩で、割れ目に沿って熱水変質を受け、さらに、風化作用の影響もこゝまで形成されたものである。鉱体は南北800m、東西200m、深さ最大30mの、舟底状を呈する。粘土はハロイサイトとクリストバライトよりなるが、一部にキブサイトも伴う。粘土は白色度に欠けるが、耐火度はSK 33～36を示し、耐火物に利用されている。

第三紀中新世に形成された他の熱水性カオリン質粘土鉱床としては、勢多カオリン、関白カオリン、対州カオリン、天草陶石深海脈などが知られている。

第四紀に形成されたものとしては、他に、入来カオリン、指宿カオリン、壱岐カオリンなどが知られている。しかし、その他、経済的な鉱床ではないが、全国に分布する活地熱帶変質帯の粘土鉱物のうち、カオリン鉱物は最も多量に存在するものであろう。

化学組成の例を、板谷カオリン（第1鉱体）および大村熱水性耐火粘土について、Table 5-4に示す。

5.5. カオリン鉱物の性質

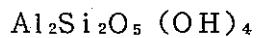
5.5.1. 結晶構造

カオリン鉱物は1層のSi-O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鉱物である。この構造は、1:1構造といわれ、多種にわたる粘土鉱物の構造のプロトタイプをなすものである。その八面体シートにおいては、O、OH 6個でかこまれた八面体サイト3個のうち2個だけがA1で占められ、他の1つは空席になっており、この故に、この種の層状珪酸塩は2-八面体(di-octahedral)鉱物と呼ばれる(Fig.5-9)。

カオリン鉱物においては、このようにして存在する、1ヶ所の八面体位置の空所に関し、その対称性から、

- 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つのポリタイプが存在する。これらは、通常、六角板状の外形を呈し、その理論的化学式は



である。これは、酸化物として表現すれば、

Al_2O_3	39.5%
SiO_2	46.5
$\text{H}_2\text{O} +$	14.0

となる。また、これらの鉱物の積層単位の厚さは 7.15°\AA である。天然における出現ひん度は上記の順であるが、カオリナイトの出現ひん度は他の 2つよりもきわめて大きい。

カオリン鉱物の中には、1:1構造の層間に、単位格子当たり2分子の水を含むものがあり、ハロイサイト ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)と呼ばれる。この鉱物は管状または球状を呈し、結晶内部の規則性はかなり低い。層間水を含めた積層単位の厚さは 10.1°\AA である。この層間水は、真空中では速やかに、室温でも徐々に、脱水し、容易には復水しない。この脱水相はメタハロイサイトと呼ばれ、約 7.2°\AA のX線底面反射を与える。また、ハロイサイトはエチレングリコール処理により膨潤し、約 11°\AA のX線底面反射を示す。

化学組成の上では、カオリン鉱物の場合は、他の粘土鉱物に比べ、四面体シート中のSiおよび八面体シート中のAlの置換はほとんど行われず、あったとしても、まれに $\text{Al} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ の置換が考えられる程度である。

5.5.2. 規則性-不規則性

Fig.5-9に示した模式構造図は最も理想化されたもので、これと同じ結晶構造を有するカオリン鉱物は存在しない。例えば、最も結晶度の良いカオリナイトにおいてさえも、Si-O四面体網の対称性は6回対称ではなく3回対称であるし、八面体サイト3つについて1つある1空席の分布状態もしばしば規則的でなくなる。

カオリン鉱物の内部構造の規則性が低下すると、他の物質と同様に、X線粉末反射の数は減少し、各反射ピークはブロードとなる。また、電子回折パターンにおいては、良い結晶度の場合のスポット状斑点は、結晶度の低下とともに「引きずり」を示しはじめ、ついには輪状のハーローを示すのみとなる。カオリン鉱物の中では、ディッカイトとナクライトは高い規則性を示すことが多いのに対し、ハロイサイトの規則性は最も低い。カオリナイトは規則性の変化が大きい。

カオリナイトの規則性は、一般に、産状とも相関し、我が国の場合は、熱水性のものは良い結晶度を示し、堆積性ないし風化起源のものは結晶度の悪いことが多い。電子顕微鏡観察によっても、結晶度の良いものは輪郭の明瞭な六角板状を呈し、粒径が大きい。一方、結晶度の良くないものは、輪郭が不明瞭、かつ、外形も一定せず、結晶内に「ムラ」があるとともに、粒径も一般に小さい。

X線回折図上でも、Fig.5-10に示すように、カオリナイト → disorder型カオリナイト → ハロイサイトと、反射線は減少し、各ピークはブロードになり、全体にバックグラウンドは高くなる。示差熱分析(DTA)曲線においても、Fig.5-11に示すように、脱OHに伴う吸熱ピークは、ディッカイト・ナクライト → カオリナイト → ハロイサイトの順に低温側へ移動する。

また、板状のカオリン鉱物に関する限り、結晶度の低下は、粒径の減少ともあいまって、可塑性や乾燥強度の増加に寄与するといわれる。

5.5.3 イオン交換能および有機物複合体

粘土鉱物の中でも、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、かなり陽イオン交換容量は小さい。ただし、ハロイサイトは40~50 meq/100gと比較的大きく、モンモリロナイトの $\frac{1}{2}$ ~ $\frac{1}{3}$ に達する(Table 5-5)。

有機化合物をカオリン鉱物の層間にintercalateさせ、カオリン-有機物複合体を作る研究の概要はMacEwan and Wilson(1980)に総括されている。

ハロイサイトは、メタノール、グリセロール、アセトニドほか多数の有機物と複合体を作ることが知られている。また、天然のハロイサイトとは反応しないが、アンモニウム塩などで処理をして再水和させたハロイサイトとは反応する有機物の存在も知られている。

カオリナイトについても、

- ① 直接、層間にintercalateさせる
 - ② ヒドラジン溶液中で目的の有機物と反応させる
 - ③ まずdimethylsulphoxideとの複合体を作り、次に目的の有機物と置き換える
- などの方法で、ギ酸、尿素、酢酸塩(K, Ce, Rb, NH₄など)、グリシン・アラニンなどのカリ塩、グリセロール、ベンジジン、ほか多数の有機物との複合体が作られている。Fig.5-12にその例を示す。

また、モンモリロナイト(酸性白土)に顕著に見られる吸着能・触媒能を人工的に強化するため、活性白土を作る方法は酸処理によるものであるが、カオリン鉱物についても、高温で、水、水素、または酸を作用させてアルミニウムを溶脱させて活性化する研究も進められている(須藤, 1974)。

5.6. カオリン質粘土の処理と利用

採掘されたカオリン質粘土は、原土の性質や用途に応じて処理される。一般には、粉碎→不純物除去(脱鉄など) → 水ひ分級 → 脱水・乾燥、の工程をへて、粘土含量の多い

製品が得られる。ただし、直接耐火煉瓦に使用される耐火粘土の場合は、このような水ひ精製は行われず、予備焼成としてのシャモット焼成が行われる。

カオリン質粘土の用途はきわめて多岐にわたっているので、そのすべてについて述べる紙面はない。本節では、主要な用途である、陶磁器用、製紙用、耐火物用、の3つの用途に応じた処理の概要を述べることとする。

主に陶磁器原料として用いられる瀬戸地区の蛙目粘土の水ひ工程の例をFig.5-13に示す。蛙目粘土の場合は、粘土分と石英（珪砂）分がともに重要な窯業原料として利用されている。Fig.5-13の例では、全体に占める各製品の重量割合は、

蛙目粘土	15~20%
キ ラ	20~25
珪 砂	約60

である。

製紙用クレーを主に生産している山形県板谷カオリン鉱床の場合は、製品のグレードに応じて、厳しい粒度分布の管理が必要である。これは、品質の低下を招く石英分の混入を防ぐことにもなるので、分級工程に力点が置かれている。また、製紙用クレーは白色度が要求されるため、漂白工程も組み入れられている。Table 5-6に主な製品グレード毎の品質指標を示す。これらの高級グレーは製紙用だけではなく、医薬品、化粧品、ゴム充填剤、その他多くの用途がある。また、白色度が低く、石英分に富む部分は、農薬用キャリアー、合成樹脂・工業用ゴムなどの充填剤として用いられる。

耐火煉瓦原料としてのカオリン質粘土には、

- ① 塑性結合剤として用いる（本節・蛙目（水ひ）粘土など）
- ② シャモット原料とする（一般の耐火粘土）
- ③ 直接、シャモット煉瓦の素材とする（フリントクレーなど）

などの用途がある。しかし、いずれの場合も、最も重要な要素として要求されるのは耐火性である。耐火度は Al_2O_3 、アルカリなどの化学組成と密接に関連している。耐火煉瓦用としてのカオリン質粘土は、他の用途の場合と異なり、水ひ精製は行わないで、耐火度、あるいは化学組成面での品質管理は、原土採掘の時点で計画的に行われている。なお、シャモット（Schamotte）とは、「焼いた土」を意味する古いドイツ語の方言と言われるが、現在では、生の耐火粘土から耐火煉瓦を焼成すると、収縮率が大きすぎるなどの難点があるので、あらかじめ 1200 ~ 1400 °Cで焼成したものの通称として用いられている。

5.7. おわりに

以上述べてきたように、カオリン質粘土は粘土質工業用原料鉱物の中で、最も盛んに、かつ、最も広い範囲にわたって利用されている。また、我が国には各種のカオリン質粘土鉱床が分布しており、それらは旺盛な需要を満たすべく、活発に採掘されている。

我が国におけるカオリン質粘土の需要と供給のバランスを見ると、高度経済成長をとげ始めた1960年代半ばから、需要は急増した。しかし、国内の生産量はほとんど横ばいであり（Table 5-2），当然の帰結として、輸入量と輸入依存率はともに急増した。Table 5-7に示すように、1982年実績としては、国内のカオリン生産量（Table 5-2）の3倍近くに相当する約56万トンのカオリンが、主にアメリカ、韓国、ブラジルから輸入されている。カオリンの輸入依存率は1975年の58%が1982年には74%に増えている。

このような状況下で、従来から我が国最大の良質なカオリン質粘土生産地である瀬戸一多治見地域で木節・蛙目粘土の埋蔵量が枯渇しつつあることは、藤井（1978）により具体的に指摘された通りである。粘土鉱床探査の努力は続けられているとはいえ、大規模な新鉱床が我が国で発見される可能性は小さいと言わざるをえない。

輸入に大幅に依存した形で需要を満たすことは、当面やむをえないとしても、将来にわたる資源政策上から、また、未利用資源の有効利用の点から、決して望ましいことではない。新鉱床発見の努力を続ける一方で、従来はかえりみられなかった低品位粘土の有効利用をはかることが重要であろう。例えば、その高い可塑性の故に多方面で重用される木節粘土の代替物については、他の粘土に可塑性を付与する技術の開発が必要であろう。また、化学組成上では利用上の最大の難点となっている鉄分を除去する技術についても、用途に応じて開発されてゆかねばならないであろう。さらに、カオリン鉱物それ自体の性質についても、活性化や有機物複合体の形成を通じて改質することにより、新しい利用面をひらく努力も必要であろう。

カオリン鉱物およびカオリン質粘土は、本章に述べたように、地表あるいは地表付近の地質条件下で形成されるため、人間に最も広く利用されてきた地下資源の一つである。このことは、他の地下資源に比べて鉱床が発見され易いことを意味するが、逆に、一度資源が枯渇し始めると、容易には埋蔵鉱量は回復しないことを意味する。目下のところ、幸いにも、海外からのカオリン質粘土の供給が途断える気配はないが、上に述べた技術的な解決策を模索する必要がある。

引　用　文　献

- 藤井紀之（1966）：「粘土ハンドブック」（日本粘土学会編），4.2.2., 177, 技報堂。
Fujii, N. (1968) : Geological Survey of Japan Report, no. 230, 54p.

- 藤井紀之（1969）：セラミックス，4，992。
- 藤井紀之（1970）：地質雑，76，623。
- 藤井紀之（1978）：粘土科学，18，90。
- 藤井紀之（1984）：陶磁器原料資源調査報告書（昭和58年度），1，地質調査所。
- Fujii, N., Igarashi, T. and Togashi, Y. (1976) : Distribution Map of Kaolin, Pyrophyllite and Sericite Clay Deposits of Japan. 1:2,000,000 Map Series no. 17-1, Geological Survey of Japan.
- Grim, R. E. (1968) : Clay Mineralogy, McGraw-Hill Book Co., 596p.
- MacEwan, D. M. C. and Wilson, M. J. (1980) : Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification (Brindley, G. W. and Brown, G. eds), Chap. 3, 197, Mineralogical Society, London.
- 村岡 誠・岩生周一・種村光郎・木下亀城・田中信也・大野正夫（1958）：「粘土とその利用」（末野悌六・岩生周一編），第3章，204，朝倉書店。
- Nagasawa, K. (1976) : Proc. of the 7th Symposium on Genesis of Kaolin, Tokyo, 1976, 32.
- Nagasawa, K. (1978) : Clays and Clay Minerals (Sudo, T. and Shimoda, S. eds), Chap. 5, 189, Kodansha-Elsevier.
- Nagasawa, K., Takesi, H., Fujii, N. and Hachisuka, E. (1969) : The Clays of Japan (Iwao, S. ed.), II. I., 17, Geological Survey of Japan.
- 名古屋工業技術試験所（1967）：名工試調査報告，no. 10, 37 p.
- 須藤俊男（1974）：粘土鉱物学，498 p, 岩波書店。
- 田中 稔・谷波正三・大谷 力（1963）：窯協誌，71，187。
- Togashi, Y. (1976) : Geology of Seto, Shokozan and Itaya Kaolin deposits - A guide to the field investigation, the 7th Symposium on Genesis of Kaolin, Tokyo, 1976, 16.
- 富樫幸雄（1977）：鉱山地質，27，263。
- 富樫幸雄・五十嵐俊雄・山崎昌尚・石塚 誠（1984）：陶磁器原料資源調査報告書（昭和58年度），49，地質調査所。

Table 5-1 日本のカオリン質粘土の商品名による分類

名 称(商品名)		特 徵	成 因	主要組成鉱物	主 な 用 途	欧米での商品名
耐 火 粘 土	頁岩粘土	極めて堅硬緻密な頁岩質粘土。可塑性全くなし。	堆積性(統成作用の可能性も)	カオリナイト	耐火物	Fireclay (Flint clay)
	ボタ粘土等	堅硬～やや軟質の下盤粘土および頁岩	堆積性	カオリナイト石英	耐火物	Fireclay
	木節粘土	極めて可塑性に富む下盤粘土	堆積性	カオリナイト石英	耐火物・陶磁器タイル・鋳型粘結剤	Ball-clay
	蛙目粘土	石英粒を多く含む陶汰の悪いカオリン質粘土	堆積性	カオリナイト石英	陶磁器耐火物タイル	Kaolin (China clay)
	熱水成粘土(仮称)	熱水作用により生成された有色のハロイサイト粘土	熱水性	ハロイサイトクリストバライト	耐火物	Halloysite
カオリン	主として陶磁器、製紙原料などに用いられる白色のカオリン質粘土			カオリナイト・ハロイサイト・石英	紙・陶磁器・ガラス織維	Kaolin (China clay)
	風化残留性	カオリナイト・ハロイサイト・石英	陶磁器・タイル	Kaolin (China clay)		
	凝灰岩源	ハロイサイト	紙・陶磁器	Halloysite		

(藤井(1978)による)

Table 5-2 わが国の品目別・県別カオリン質粘土生産量(昭和55~57年)(注)

(トン)

品 目	耐 火 粘 土			その他の粘土	カオリン	計	昭和57年分 県別百分率 (%)	対55年計 比 較
	木節粘土	蛙目粘土	頁岩粘土					
昭和55年計	414,196	819,422	313,467	565,100	228,255	2,340,440		100
" 56 " "	412,586	796,031	247,002	464,773	210,858	2,131,250		91
" 57 " "(品目別 百分率: %)"	379,491 (19.2)	734,401 (37.2)	207,110 (10.5)	456,858 (23.1)	197,346 (10.0)	1,975,206 (100.0)	100.0	84
北 海 道					11,987	11,987	0.6	
岩 手						54,848		
山 形						68,298	68,298	2.8
福 島	10	767	83	20	60	940		
栃 木						33,842	33,842	1.7
長 野						11,567	11,567	0.6
岐 阜	234,494	458,044		5,575	2,048	700,161	35.4	
愛 知	111,242	209,671	140,074	451,074		912,059	46.2	
三 重	25,893	48,940		191		75,024	3.8	
滋 賀	86	2,297				2,383	0.1	
奈 良	7,766	14,682				22,448	1.1	
島 根						2,529	2,529	0.1
福 岡						60	12,165	0.6
長 崎						31,066	31,066	1.6
大 分						11,062	11,062	0.6
鹿児島						24,827	24,827	1.3

(注) ただし、県別は昭和57年分のみ

(通商産業省統計資料による)

Table 5-3 カオリン質粘土の用途（昭和57年）

(%)

	耐火粘土			その他粘土	カオリン
	木節粘土	頁岩粘土	蛙目粘土(注1)		
原 材 料 加 工 用	鑄物砂用	0.3	5.5		
	耐火物用	29.4	5.5	8.4	32.9
	ソーダ・ガラス用				0.2
	セメント用		(注2)		1.4
	陶磁器用	21.5	70.8	82.3	5.1
	タイル用	28.1	21.8	7.6	7.9
	農薬用				0.5
	ゴム用			0.7	20.9
	製紙用				1.4
	建材用	9.7	0.5		37.4
その他用		9.5	1.4	0.7	15.0
土建用		1.7		0.4	10.8
計		100.2	100.0	100.1	99.9
					100.0

昭和57年資源統計年報（通商産業省調査統計部編）より

(注1) 耐火粘土として扱われている3品目のうち、蛙目粘土のみ水ひ後の粘土製品について計算。

(注2) 愛知地区における陶管としての用途も含む。

Table 5-4 主な日本産カオリン質粘土の化学組成

成因	風化残留性	堆積性						熱水性		
		柿野	瀬戸・加仙	瀬戸・加仙	瀬戸・加仙	日鉄嘉穂	岩手	益子	平木	板谷
产地	柿野	瀬戸・加仙	瀬戸・加仙	瀬戸・加仙	日鉄嘉穂	岩手	益子	平木	板谷	大村
粘土名	カオリン	木節粘土	蛙目粘土	蛙目粘土 水ひ物	ボタ粘土	硬質粘土	陶土	カオリン質 ろう石	カオリン	熱水性 耐火粘土
SiO ₂	60.86	48.02	78.44	52.62	40.50	45.60	64.91	72.00	78.82	48.32
TiO ₂	0.23	0.67	0.12	0.57	2.80	1.07	0.72		0.12	1.35
Al ₂ O ₃	23.18	31.13	12.17	32.42	25.65	37.58	19.50	19.86	12.28	34.91
Fe ₂ O ₃	0.83	1.58	0.53	1.31	2.06	0.71	1.26	0.16	0.08	1.34
FeO	0.04					0.36	0.13		0.14	
MnO	0.01	0.09	0.19	0.17	0.22	0.24	0.25	0.10	0.08	0.23
CaO	0.12	0.11	0.01	0.01	0.33	0.06	0.72	0.03	0.43	0.11
MgO	0.50	0.18	0.18	0.09	0.22	0.13	0.47	0.14	0.39	0.21
K ₂ O	6.84	0.69	2.84	0.94	0.15	0.02	3.18	0.11	1.20	0.01
P ₂ O ₅						0.05	0.02		0.01	
ZrO ₂						0.07	0.03		Re 1.07	
Total C						0.29	0.08		SO ₃ 0.19	
Total S						0.02	0.04		S 1.26	
H ₂ O+	5.63					13.48	5.80		3.31	
H ₂ O-	12.4						2.88		0.24	
Igloss		18.76	5.18	12.71	27.80			7.39		13.45
Total	99.48	101.23	99.66	100.85	99.73	99.69	100.00	99.79	99.64	99.93
引用文献	Fujii (1968)	名古屋工業技術試験所 (1967)	名古屋工業技術試験所 (1967)	名古屋工業技術試験所 (1967)	藤井 (1969)	藤井 (1984)	富樫はか (1963)	Togashi (1976)	藤井 (1969)	
備考		腐植1.64 %を含む		Ni 0.3ppm (以下単位 C), Cr 13.2, V 37.7, Zn 129.2 を 含む	SK 32-		SK 20	SK 31		SK 36

Table 5-5 粘土鉱物の陽イオン交換容量

(ミリ当量/100g)

カオリナイト	3 ~ 15
メタハロイサイト	5 ~ 10
ハロイサイト	40 ~ 50
スマクタイト	80 ~ 150
イライト	10 ~ 40
バーミキュライト	100 ~ 150
緑泥石	10 ~ 40
セピオライト	3 ~ 15

—アタパルジャイト—パリゴルスカイト

(Grim, 1968, より)

Table 5-6 製紙用カオリンクレー製品の品質規格例

項目	グレード	高級コート用 (MC)	コート用 (AT)	フィラー用 (PF)	備考
pH		8.5~10.0	8.5~10.0	4.0~6.0	
白色度(度)		9.0.0以上	8.8.0以上	8.6.0以上	P C B 白色度計
水分		2.0%以下	2.0%以下	2.0%以下	
粘度(秒)		10以下	10以下		ストーマー粘度計
粒度	-2ミクロン 65%以上	-2ミクロン 60%以上		-15ミクロン 95%以上	
化学分析値(例)	SiO ₂	wt.% 53.60	wt.% 56.01	wt.% 79.76	
	Al ₂ O ₃	32.22	30.30	12.51	
	Fe ₂ O ₃	0.43	0.55	0.35	
	CaO	0.42	0.54	0.40	
	MgO	0.44	0.53	0.60	
	TiO ₂	0.04	0.05	0.07	
	Ig.Loss	10.32	9.84	4.54	
磨耗度(例)		8.05mg	9.03mg	41.20mg	バレー式

Table 5-7 カオリンの輸入状況の変化

(トン)

輸入先 \ 年	1975	1980	1981	1982
アメリカ		450,898	426,301	442,957
韓国		60,526	67,607	51,313
ブラジル		22,100	3,775	34,000
中国		618	9,996	10,258
北朝鮮		20,100	(注1)	8,368
ニュージーランド		3,304	4,175	5,272
インド		1,250	2,747	2,667
マレーシア・マラヤ州		5,503	4,878	2,077
その他		1,105	2,202	2,054
合計	284,389	565,404	521,681	558,966
輸入依存率(%)	58.0	71.2	71.2	73.9

(輸入量については通商産業省資源統計年報より)

(注1) 数値不明。実績あれば「その他」に含まれている。

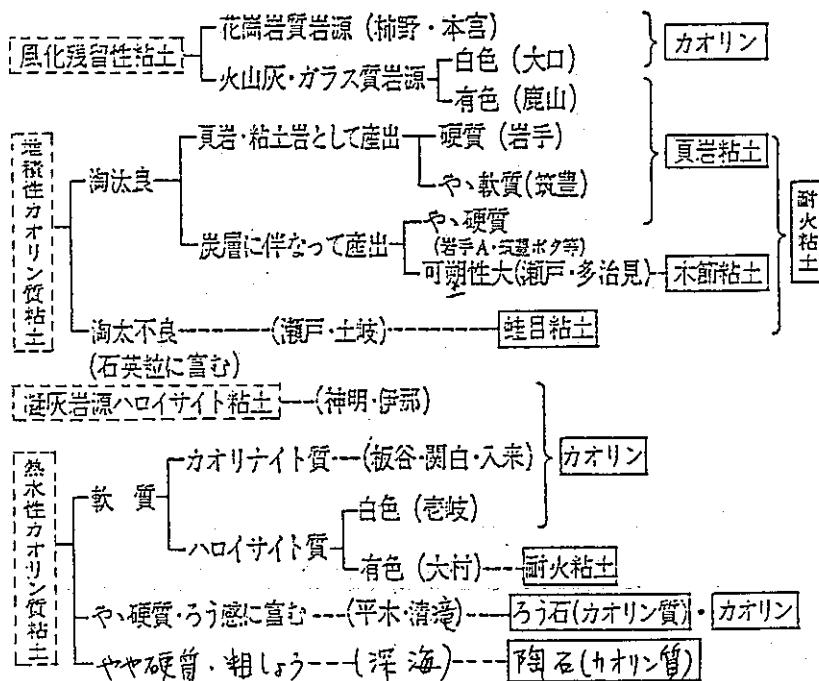


Fig. 5-1 日本のカオリン質粘土の成因的分類

(藤井 (1978) を一部改訂)

□ 内は商品名

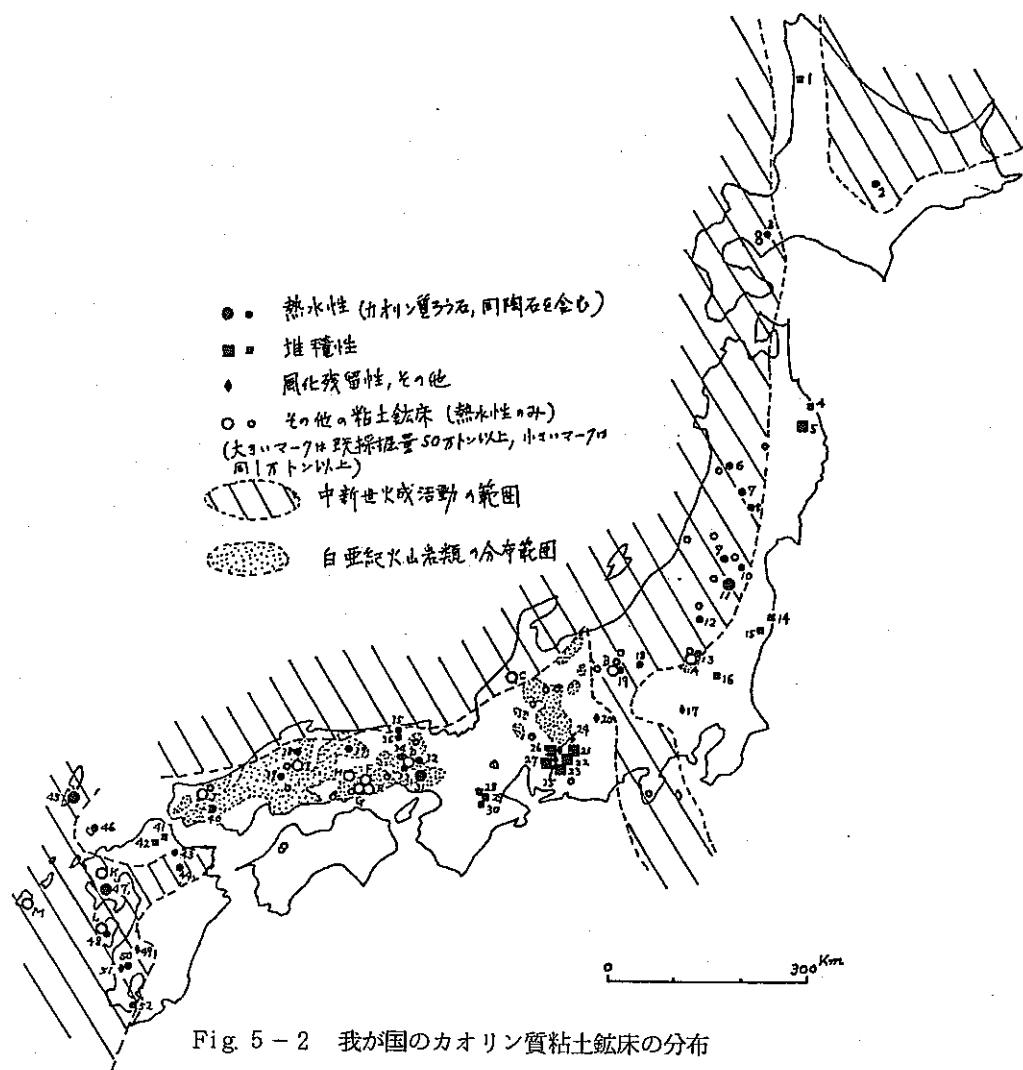


Fig. 5-2 我が国のカオリン質粘土鉱床の分布

(Fujii et al., 1976, および藤井, 1978, を一部改訂)

Fig. 5-2 説明

カオリン鉱床名称（総採掘量1万トン以上のもの）

- | | | |
|--------|-----------|--------|
| 1 羽幌 | 2 勢多 | 3 南白老 |
| 4 久慈 | 5 岩手 | 6 大森 |
| 7 秋の宮 | 8 鬼首 | 9 赤湯 |
| 10 材木岩 | 11 板谷 | 12 五畠敷 |
| 13 関白 | 14 広野 | 15 磐城 |
| 16 益子 | 17 飯能 | 18 大竹 |
| 19 上信 | 20 伊那 | 21 山岡 |
| 22 藤岡 | 23 猿投 | 24 神明 |
| 25 柿野 | 26 多治見-土岐 | 27 瀬戸 |
| 28 島ヶ原 | 29 花垣 | 30 名張 |
| 31 平木 | 32 氷上 | 33 神崎 |
| 34 和田山 | 35 竹野 | 36 江原 |

37 奥津 38 小馬木 39 甲立

40 滑 41 須田 42 田川-山田

43 友枝 44 黒岳 45 対州

46 壱岐 47 大村 48 深海

49 大口 50 入来 51 川内

52 指宿

（名古屋市北東部では簡略化してある）

その他の鉱床（総採掘量50万トン以上のもの）

- | | | |
|---------|------|---------|
| A 大貫-大席 | B 信陽 | C 服部-河合 |
| D 越知 | E 三石 | F 吉永 |
| G 備前 | H 建部 | I 勝光山 |
| J 阿武 | K 有田 | L 天草 |
| M 五島 | | |

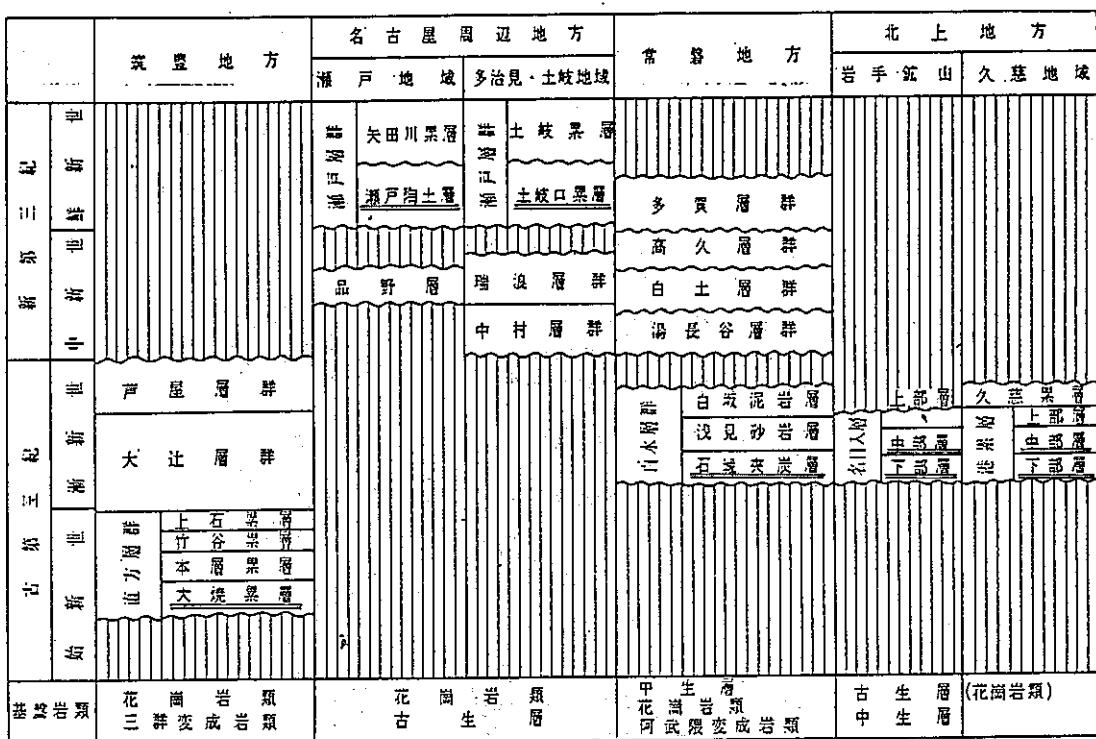


Fig. 5-3 わが国の堆積性カオリン質粘土鉱床対比図（二重下線が挿粘土層）

（藤井，1969，より）

NW—

→SE

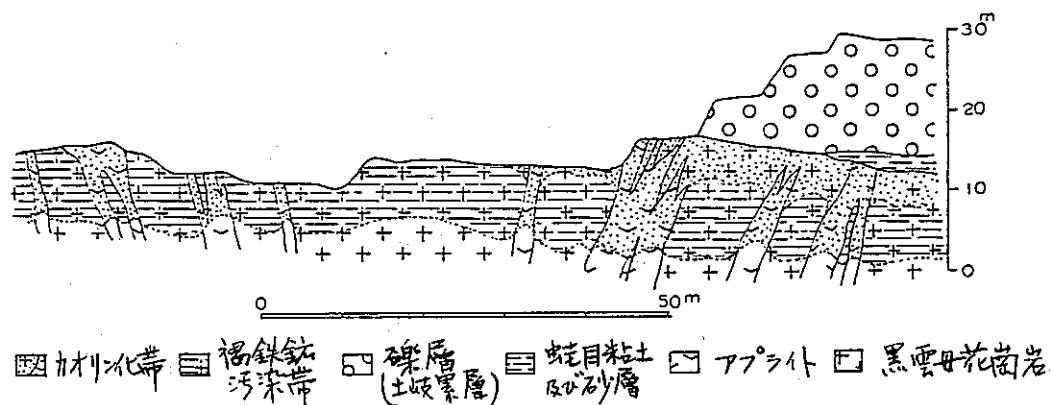


Fig. 5-4 柿野カオリン鉱床断面図

（Fujii, 1968, より）

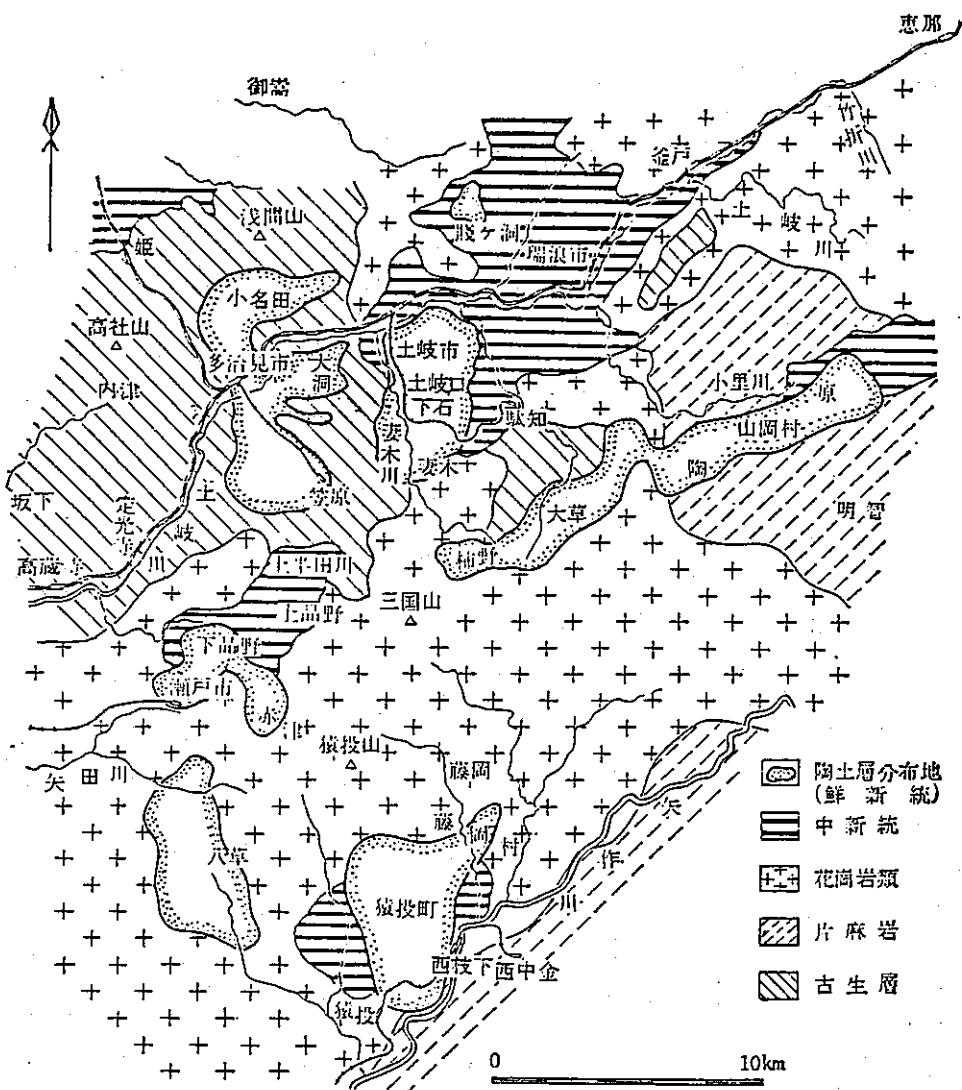


Fig. 5-5 濑戸-多治見地域のカオリין質粘土堆積盆地の分布

(藤井, 1966, より)

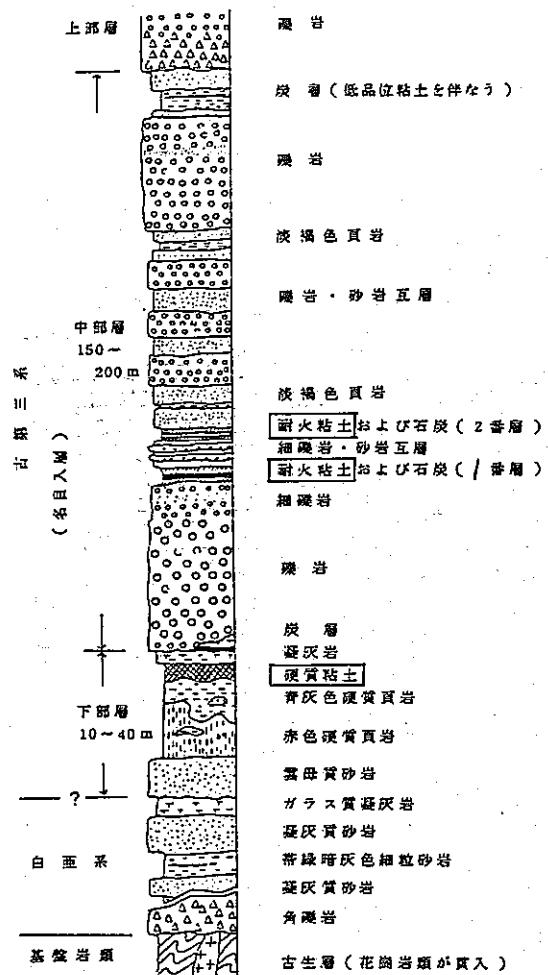


Fig. 5-6 濱戸における瀬戸陶土層の堆積相模式断面図
(Nagasawa et al., 1969, より)

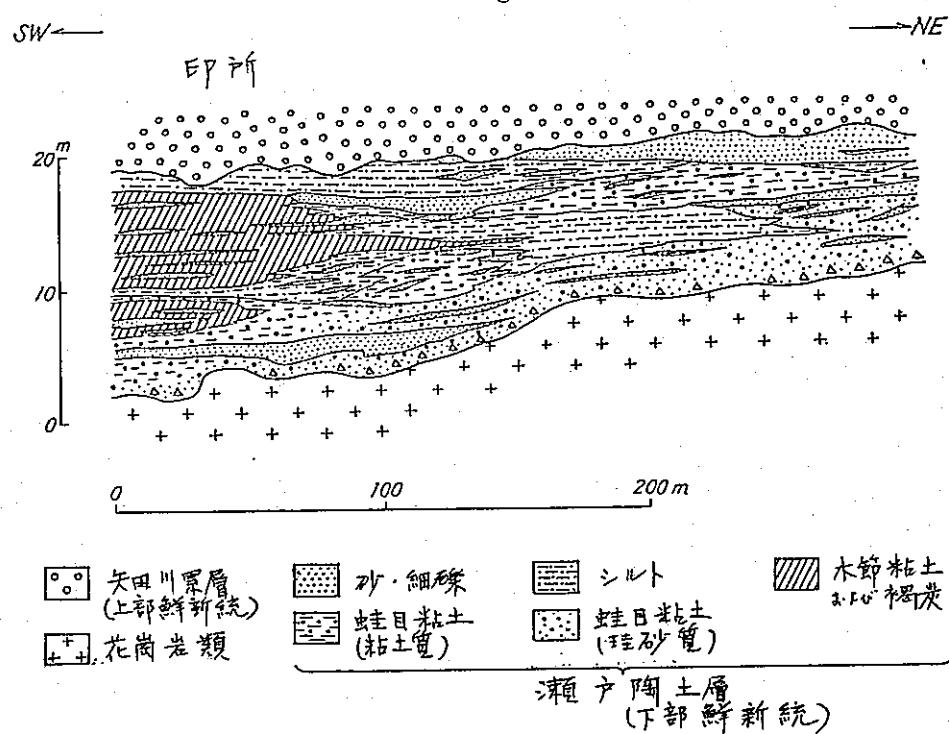


Fig. 5-7 岩手鉱山付近地質柱状図
(藤井, 1970, より)

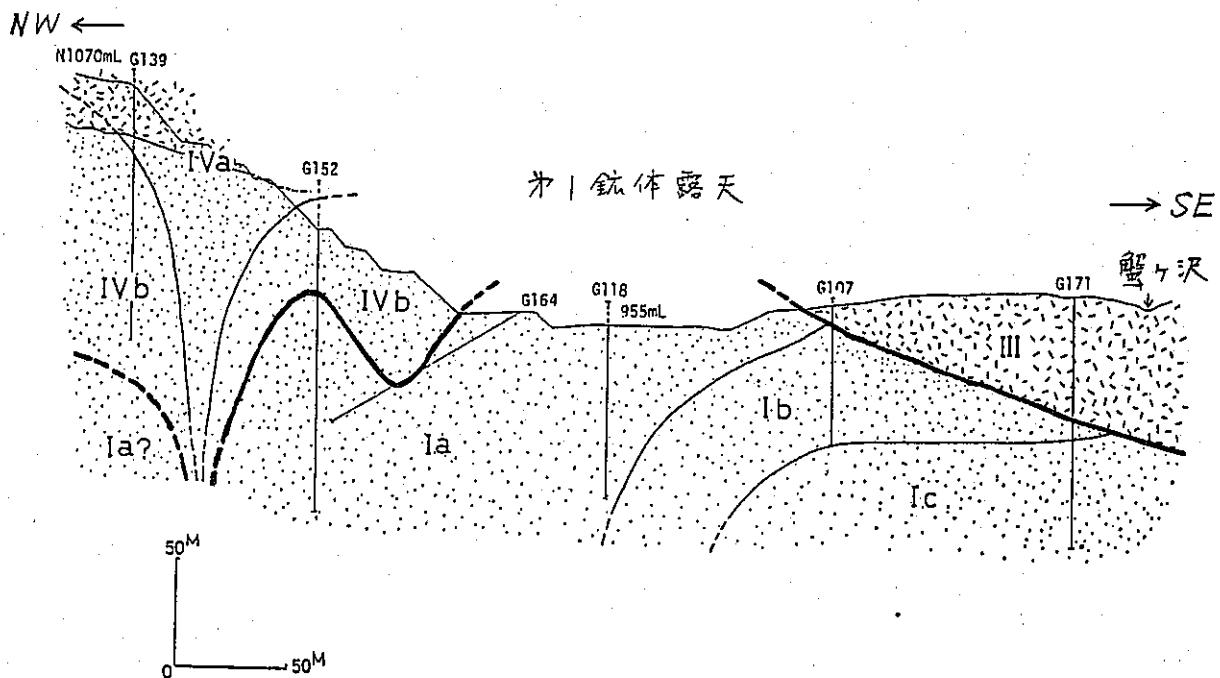


Fig. 5-8 板谷カオリン第1鉱体断面図

Ia: カオリナイト・セリサイト帯, Ib: セリサイト帯, Ic: カリ長石帯, III: モンモリロナイト帯, IVa: オペール・明礬石帯, IVb: カオリナイト・ディッカイト帯 (IVは再変質帯)

原岩の地質: 流紋岩質凝灰岩 (板谷層-中新統) 安山岩礫を含む泥流堆積物 (吾妻火山噴出物-上部更新統)

(富権, 1977, より)

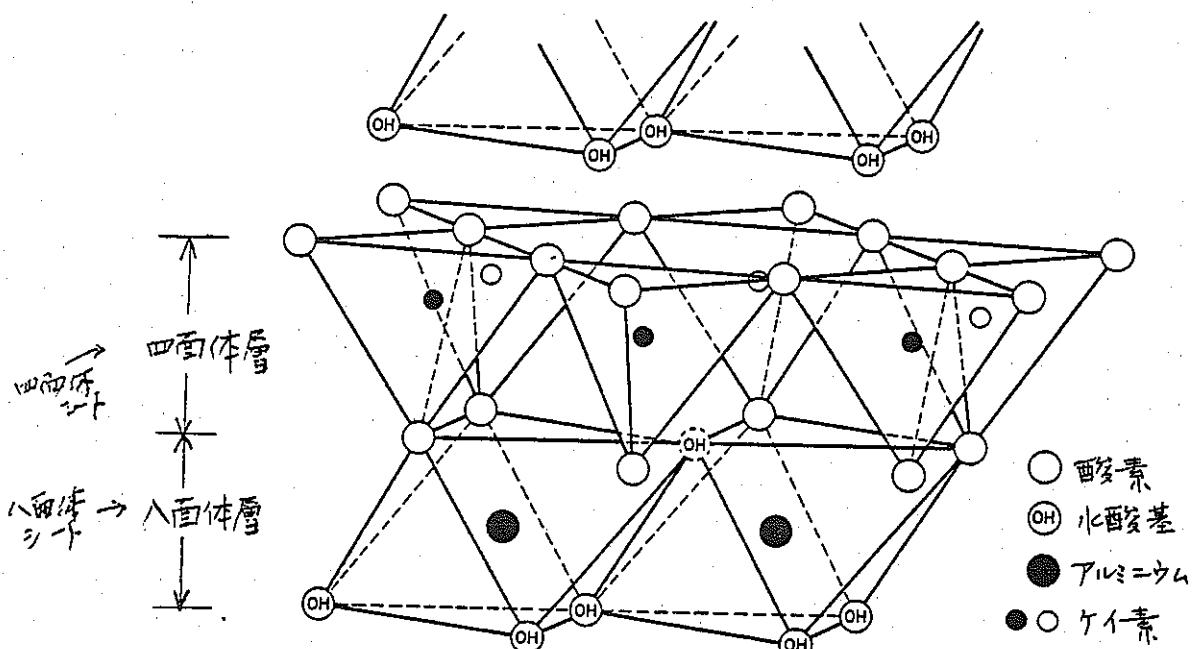


Fig. 5-9 カオリンの模式構造図 (Grim, 1968, より)

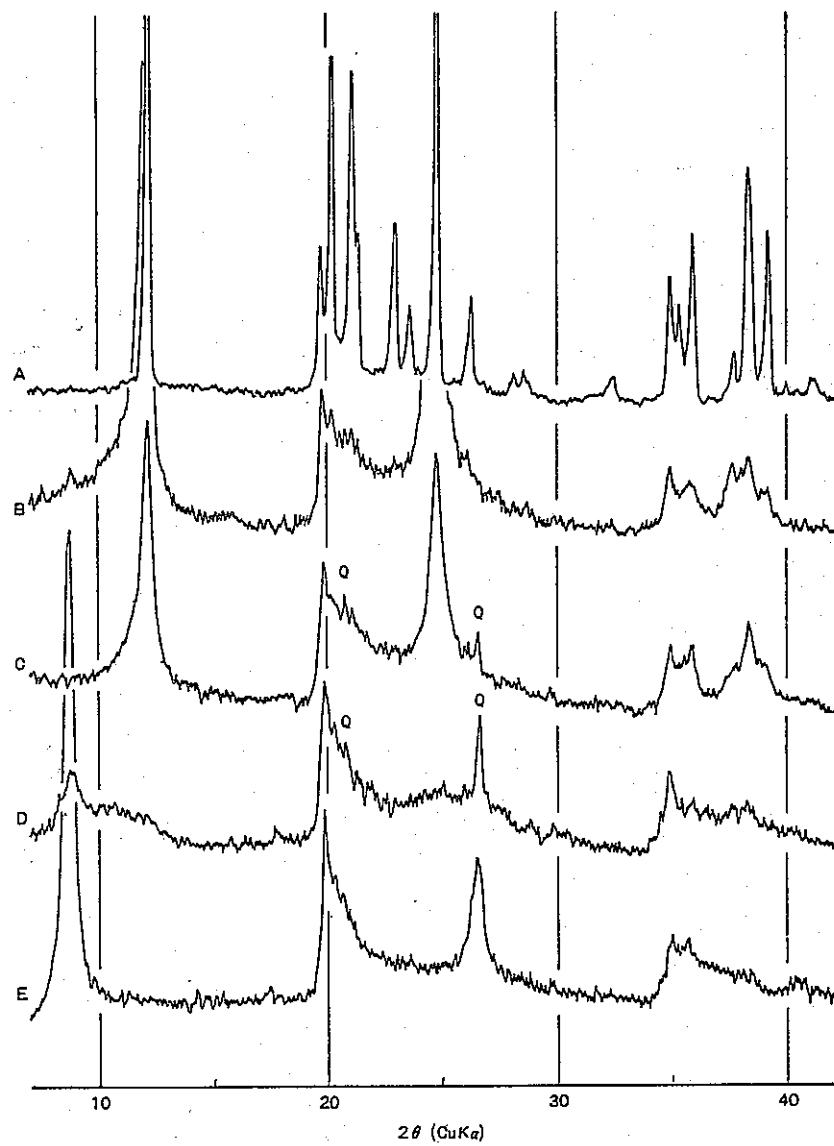


Fig. 5-10 カオリナイトおよびハロイサイトのX線回析図

- A. カオリナイト（新潟県三川鉱山：熱水性）
- B. disorder-型カオリナイト（岐阜県中津川、苗木カオリン中：風化起源）
- C. 同上 （岐阜県原、蛙目粘土：堆積性）
- D. ハロイサイト （愛知県野間、更新世砂層内：風化起源）
- E. ハロイサイト （長野県伊那、風化軽石内：風化起源）

Q は石英

(Nagasawa, 1978, より)

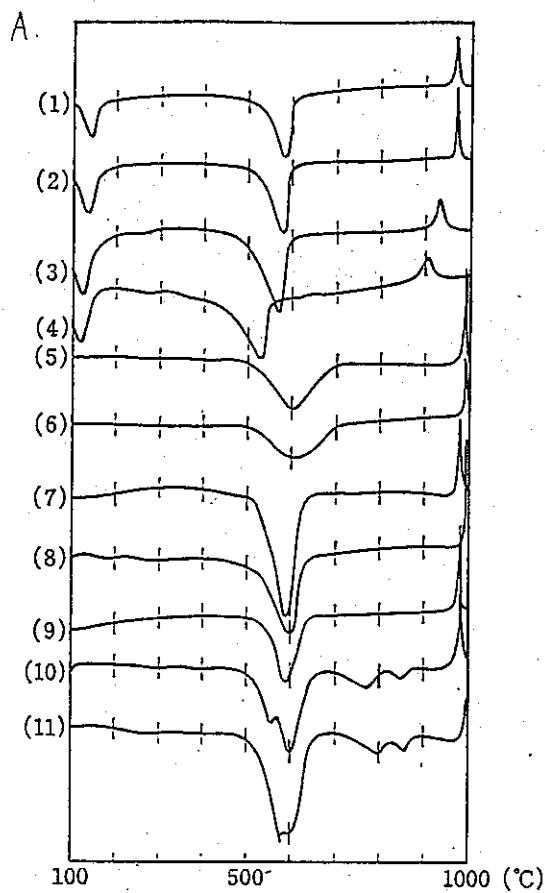
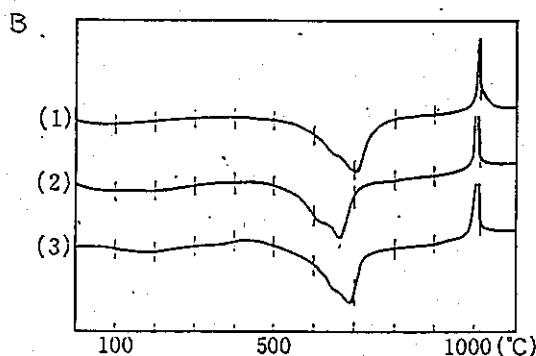


Fig. 5-11 カオリン鉱物のD.T.A.曲線

- A(1) ハロイサイト (群馬県上信:熱水性)
(2) 同上 (長野県金倉:熱水性)
(3) 同上 (長崎県調川:風化起源)
(4) 同上 (青森県七戸:堆積性)
(5) カオリナイト (兵庫県福山:熱水性)
(6) 同上 (新潟県三川:熱水性)
(7)~(11) 同上 (栃木県関白:熱水性)

- B(1) ディッカイト (鹿児島県春日:熱水性)
(2) 同上 (岡山県三石:熱水性)
(3) ナクライト (鹿児島県春日:熱水性)

(須藤, 1974, より)



A.

B.

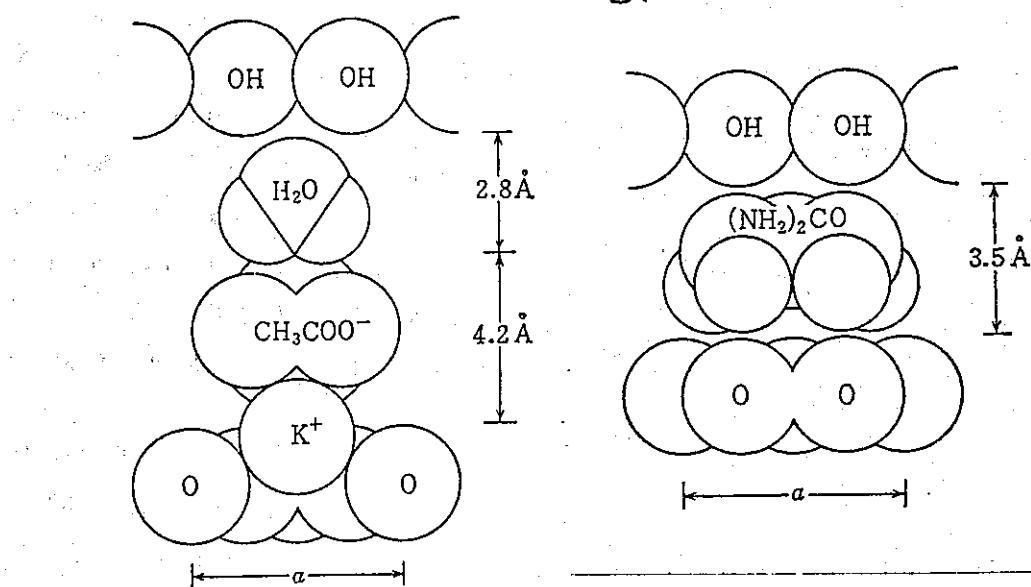


Fig. 5-12 カオリナイト-有機物複合体の例

A. カオリナイト層間の酢酸カリウム-水分子の構造 (和田による)

B. カオリナイト-尿素複合体 (Weissによる)

(須藤, 1974, より)

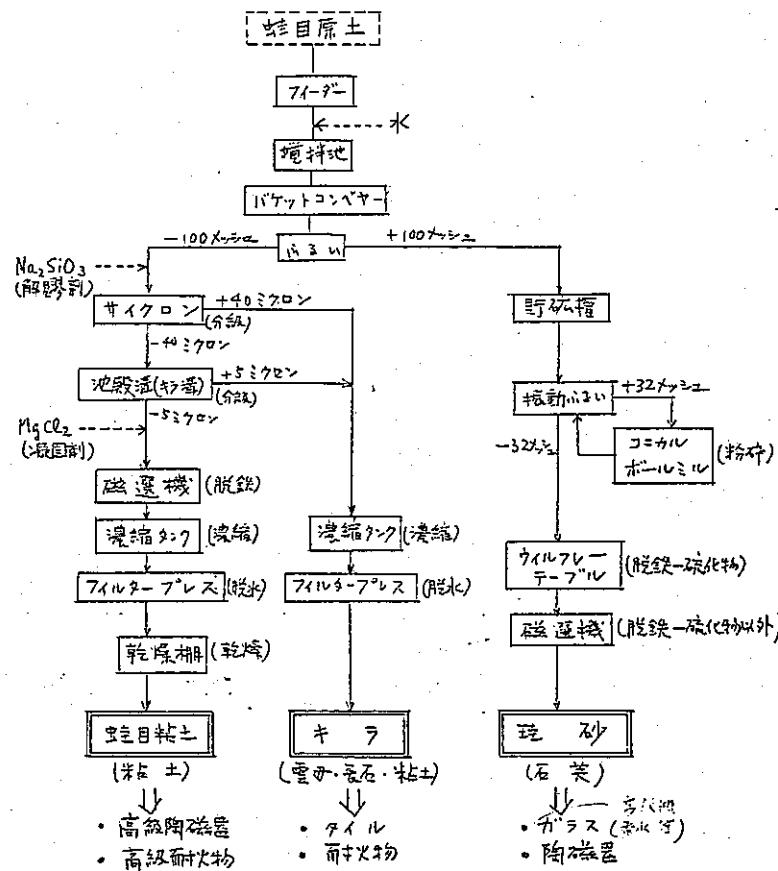


Fig. 5-13 蛙目粘土の選鉱フローチャート

(瀬戸・加仙鉱山の例)

6. ベントナイト鉱床(含酸性白土)

6.1. はじめに

ベントナイト(Bentonite)とは、粘土鉱物の一種モンモリロナイト(Montmorillonite)を主成分とし、ほかに夾雜物として、石英、 α -クリストバライド、長石、雲母、沸石などのけい酸およびけい酸塩鉱物や、方解石、ドロマイドなどの炭酸塩鉱物、さらには黄鉄鉱などを含むことのある粘土質物質のことである。鉱物名ではない。夾雜物はごく少量のものから大量のものまである。成因的には、火山ガラスを含む堆積岩やガラス質火山岩類が風化・成績・熱水変質作用などを受けて、火山ガラスなどがモンモリロナイトに変質したため生成したと考えられている。

モンモリロナイトの鉱物学的性質は、6.5で説明するが、概要是Al-OHの八面体層をサンドイッチの入れもの状にはさむ2枚のSi-Oの四面体層からなるけい酸塩層と、もう一枚のけい酸塩層の間に埋める層間から構成されている。層間には、ふつう2枚のH₂O層とNa, K, Mg, Caなどの陽イオンが存在し、この陽イオンは水溶液中のほかのイオンと容易に置換するので交換性陽イオン(Exchangeable cation)と呼ばれる。

モンモリロナイトは、この交換性陽イオンの種類によって、物性とくに膨潤性に差異を生ずる。交換性陽イオンとしてNaに富んだモンモリロナイトを主成分とするものをNa型ベントナイト、Caに富んだものをCa型ベントナイトという。前者は水中で著しく膨潤するが、後者は弱い。

この膨潤性の有無によってベントナイトを次のように分類することがある。

- (1) 膨潤性ベントナイトまたはゲル形成タイプ、ワイオミングタイプ、Naベントナイト、真のベントナイトなど。
- (2) 非膨潤性ベントナイトまたはミシシッピタイプ、Kベントナイト、Caベントナイト、メタベントナイト、吸着性粘土、漂白粘土など。

ベントナイトの発祥地は後述のように米国であるが、同国では膨潤性のものはワイオミング州、サウスダコタ州などに、非膨潤性のものはミシシッピ州やフロリダ州に多く産するので、前者をウェスタン・タイプ(Western type)、後者をサザン・タイプ(Southern type)と分けることもある。

ヨーロッパとくに英国にはNaベントナイトはない。同国でフルーズアース(Fuller's earth)と呼ばれるものがあるが、Caベントナイトのことである。

本邦で、一般に単にベントナイトというときは膨潤性のものを指し、非膨潤性のものはCaベントナイトと呼ぶことが多い。

このほか、酸性白土 (Acid clay) という本邦特有の名称で呼ばれるものがあるが、これもベントナイト類縁のもので、その懸濁水が酸性を示すのでこのように名づけられた。これは層間の陽イオンが H^+ で占められるものと考えられている。酸性白土とベントナイトはその産状や性状に連続性があるため厳密に区別することは難しい。

ベントナイトは米国ワイオミング州の Rock River 流域で白人が最初に発見したとされているが、それ以前にインディアン達はこの特異な粘土を車輪の潤滑剤や屋根の防水剤などに使っていたらしい。1880年後半 W. Taylor はベントナイトに自分の名前をつけて Taylorite として販売したが、1898年 Dr. S. H. Knight はこの名称がすでに英國で使われていることを知り、ベントナイトが白亜紀の Fort benton 統、Mowry 層群の Benton 頁岩層群中に賦存することから名づけた。

一方、モンモリロナイトは、1847年に Damour & Salvetat によって、フランスの Montmorillon 産の褐色粘土層中にある桃色粘土につけられた鉱物名である。

ベントナイトは、その後成因の研究が若干行わられたが、1926年に Ross & Shannon が研究した結果、その主成分が上記のモンモリロナイトであることが明かになった。

ベントナイトはこの頃から鉄物用結合剤など近代的用途に利用され出した。

わが国では、ベントナイトより酸性白土の発見が先行する。1893年（明治26年）に新潟県北蒲原郡川東村小戸地内に白色粘土が発見され、「蒲原粘土」の名で主として洗粉または石けん混合剤として販売されていた。

その後、1906年（明治39年）にこれが小林久平の注目するところとなり、酸性白土の研究がはじめられることになった。

ベントナイトの本邦における発見・開発は1912年（明治45年）中川勝弘が山形県南村山郡山元村に産出する「奇異な粘土」を採掘したのがはじまりといわれる。これが米国のベントナイトと同種のものと確認されたのは1930年（昭和5年）で、それまで本邦にはベントナイトは存在しないとされていた。現在では、北海道から九州までの各地に存在することが知られている。

近年のベントナイトの国内生産量、出荷量および輸入量は次のとおりである。

	生産量	出荷量	内輸出	輸入量
昭和55年	434,543T	428,926T	2,563T	
昭和56年	385,887	389,516	3,845	
昭和57年	338,999	356,360	3,026	72,032ST
昭和58年	356,036	360,051 (在庫出荷を含む)	2,952	67,196

ST: short ton

(日本ベントナイト工業会資料および日本貿易振興会資料による)

一方、酸性白土の年間生産概数は20万トンで、その半分が活性白土として利用、残りは感圧紙、洗剤のビルダーなど多方面に利用されている。海外への輸出量は1,500トンが見込まれる。

6.2. 分 布

本邦のベントナイト、酸性白土鉱床は概して小規模のものが多い。しかし、その数はかなり多い。現在稼行中の鉱山数を正確に掌握するには関係官署や協会などで情報を収集する必要がある。

従来の資料のなかで、これら鉱床の本邦における分布をもっとも詳細にまとめたのは日本鉱産誌IVであろう。これはやや古いものであるが、当時は物資不足の時代でベントナイトが石けんの代用品などに広く使われたので、現在よりむしろ採掘箇所は多かったと推定される。したがってこの資料 (Fig. 6-1) は鉱床の分布に関し貴重な情報を与えるものである。同誌には分布図のほか、鉱山および産地別の表があり、ベントナイトとして約55、酸性白土は約40、全体で100に近い産地が挙げられている。

鉱床は、新第三紀の地層からなるいわゆるグリン・タフ（緑色凝灰岩）地域と呼ばれる地質区に多く、北海道から九州に及んでいる。とくに日本海側に多く、現在でも北海道、青森、山形、新潟、島根および群馬の各県に古くから名の知れた企業が多い。

九州は、かつてベントナイトは存在しないといわれていた。ただ、北九州地区の炭鉱で、稼行炭層に近接して薄いベントナイト層があることは以前から知られていた。近年、同地区で比較的まとまったベントナイト層が発見され、石炭の採掘に使用した坑道や運搬施設をそのまま活用してベントナイトの採掘が企業化され、一時はかなりの活況を呈した。現在は、需要の関係上、休止中である。

ベントナイト、酸性白土鉱床がグリン・タフ地域に多いのは、本地域に大量の火山噴出物が存在することや、その火山噴出物からモンモリロナイトを生成する好条件が具っていたためと考えられる。

なお、米国のベントナイト鉱床、英国のフーラーズ・アース鉱床の多くは中生代の堆積岩に挟在する火山碎屑物層を母岩としているが、なかには古生代、第三紀の地層を母岩とするものもある。

本邦でも、前述の九州（福岡県筑豊炭田）産のベントナイトは古第三紀漸新世の地層中に賦存するものである。

次に、ベントナイトと酸性白土の関係であるが、ベントナイト鉱床（鉱層を含む）の露頭部や地表近接部が風化作用を受け酸性白土化している例が多く、また酸性白土鉱床でも地表

下数10mになるとアルカリ性を示すようになるものがあり、両者は密接な関係にある。

6.3. 鉱床の分類

ベントナイト、酸性白土鉱床はすでに触れたように、火山ガラスを含む堆積岩やガラス質火山岩類が風化、続成、熱水などの変質作用を受け、火山ガラスや造岩鉱物がモンモリロナイトに変化して生じたものである。しかし、一部には上記以外の岩石が原岩である場合もある。

ベントナイト・酸性白土鉱床を成因によって分類すると風化鉱床、続成鉱床、熱水鉱床に分けられる。しかし、風化、続成、熱水の各変質作用そのものの実体が明かでなく、また鉱床によっては、変質作用の重複がみられるものもあり、成因による分類法はかならずしも明確ではない。しかし、現在、上記三種の変質作用中もっとも卓越したものに冠して、風化鉱床、続成鉱床、熱水鉱床という分類法が用いられている。

鉱床を、その形態に基づいて分類する方法も、成因のみならず採掘法との関連から有効なものである。ベントナイト、酸性白土鉱床は形態上、層状鉱床と塊状鉱床に二大別できる。層状鉱床は砂岩・頁岩などの層状堆積岩類に挿在する複数の凝灰岩層が一種の続成変質を受けて多量のモンモリロナイトを生成しベントナイトになったものである。ベントナイトは原岩の層状を残し、広く連続して分布する。またベントナイト層は一層から多いときは30層以上におよぶ。共存する頁岩などもモンモリロナイト化を受けることがあるが弱い。

塊状鉱床には各種のものがある。たとえば層状鉱床と同じく頁岩と凝灰岩からなる累層が原岩でも、凝灰岩が卓越し一部に頁岩が挿在し、かつ層状構造が明瞭でない場合は、凝灰岩の部分が広範囲にベントナイト化するので、鉱床は塊状を呈する。

上述の二例は、原岩の構造に規制されて、典型的な層状を呈したり、塊状になったりするものである。

塊状鉱床の別の例は、凝灰岩と流紋岩など異種岩石の接触部周辺に鉱床が発達する場合で、この場合は境界部に沿って上下に伸びた不規則な塊状を呈することが多く、酸性白土鉱床にこの例が多い。

また、山形県鶴岡市近傍の酸性白土鉱床では、周囲は比高数10mの凝灰岩類からなる丘陵地で、これに多くの沢が切りこみ凹凸の多い地形をなしている。丘陵部が舌状に突出しているが、その先端部が著しい酸性白土化を受け、高品位帯を形成している。この形態も塊状である。

以上のように、鉱床は形態上、層状と塊状に二大別される。概論すると本邦のベントナイトの大鉱床には層状のものが多く、一方、Caベントナイトと酸性白土鉱床には塊状が多いようである。もちろん逆の例もある。

世界的に有名な米国ワイオミング州周辺のベントナイト鉱床も英國のフーラーズ・アース鉱床も典型的な層状鉱床である。層状鉱床の場合、層厚はほとんど10m以下で、1m前後のものが多い。

モンモリロナイトを多量に含むので、ベントナイトやCaベントナイトと呼べるものは、新第三紀層に賦存する黒鉱鉱床の変質帶の一部やマンガン鉱床に、また温泉や地熱微候の変質帶などにしばしば認められる。しかし、規模が小さく、不純物が多いので稼行に値するものはない。

6.4. 鉱床各論

本邦には、ベントナイト、酸性白土鉱床の数が多いが、地質・鉱物学両面から詳しく調べた報文は非常に少ない。ここでは、筆者が調べた鉱床を中心にして各論的説明を行う。

6.4.1. 山形県西村郡大江町月布のベントナイト鉱床

山形県西村郡大江町月布地内に本邦有数の層状ベントナイト鉱床があり現在稼行に稼行されており、とくに高膨潤性が特長である。鉱床は山形市の北西方約25km、左沢町の西方約11kmの最上川支流月布川のほぼ中流に位置している(Fig. 6-2)。

本地域はゆるやかな丘陵地をなし、地質は新第三紀層からなる。ベントナイト鉱床は裏日本新第三系の女川階に対比される硬質頁岩中に介在する多数の凝灰岩層の一部が変質してベントナイトになったものである。ベントナイトの含まれる硬質頁岩は、月布層と呼ばれる地層に属しているが鉱床近傍では下位から淡緑色砂質凝灰岩、褐色硬質頁岩、暗褐色硬質泥岩、灰色軽石質凝灰岩、暗褐色硬質泥岩が分布している。ベントナイトはこのうちの褐色硬質頁岩中にまとまって存在するが、これ以外の地層中にも散在している。本頁岩層中には層厚10cm以上のものは33層あり、最大厚は約7mである。現在稼行中のものはすべて本頁岩層中のものである(Fig. 6-3)。

ベントナイトを含む新第三紀層は月布川にほぼ直交する方向に軸をもつ褶曲を約1.5kmの間に2回繰り返している。このため、ベントナイトの露頭が四ヶ所に出現しており、以前はこの四ヶ所に坑口を設けて採掘していたことがある。現在は最西端の地層に採掘を集約している。採掘は坑内掘りである。

かつては33層のうちのもっとも厚い29番だけを採掘していたが、現在は13, 17, 22, 31の各番層も稼行中で、さらに2, 6番層も採掘計画中である。29番層(層厚7m)を除き他はいずれも層厚1~2mである。

本ベントナイト鉱床について特記すべき点を挙げると次のとおりである。

a) 本ベントナイトは本邦の他産地のものにくらべ膨潤性がきわめて良好である。また、けい酸鉱物として他産地のものは α -クリストバライトを含むが、本ベントナイトには石英が共生する。

b) ベントナイトのうち、砂質粗粒のものに、ときに沸石が検出される。とくに注目すべき点は、ベントナイトの含まれる褐色硬質頁岩の下位の淡緑色砂質凝灰岩には普遍的に方沸石が存在し、上位の灰色軽石質凝灰岩には斜方沸石が含まれる。

一方、ベントナイト中の粗粒部には、方沸石、斜方沸石およびモルデン沸石が単独か共生することがある。このように、下位に方沸石、上位に斜方沸石という帶状配列がみられる。

c) ベントナイト中にしばしば炭酸塩鉱物（方解石とドロマイト）の球状ノジュールが存在する。大小さまざままで、おおむね球状であるが不規則形のものもある。表面は小突起に蔽われたものとそうでないものとある。

本ベントナイトの物性、化学組成はそれぞれTable 6-1 and 6-2に示した。鉱物組成は、ほとんどがモンモリロナイトと石英で、ときに方解石、沸石が検出される。

しかし、一部のベントナイト層は黒色で多量の硫化鉄鉱を含み、坑内ではその分解生成物のvitriolがみとめられる。

また、陽イオン交換能（C E C）および交換性陽イオンは次のとおりである。

C E C 85.7 me/100g

Ca 19.4, Mg 5.6, K 1.0, Na 65.4, me/100g

なお、本鉱山産ベントナイトの水ひ物の化学分析値はTable 6-9にその一例を示した。

6.4.2. 群馬県碓氷地方のベントナイト鉱床

群馬県碓氷郡の中部地域、信越線の磯部駅と横川駅との間の碓氷川沿岸には諸処にベントナイト鉱床が存在し、本邦有数のベントナイト産出地である。本地域の鉱床については、木崎喜雄の多年に及ぶ研究成果が発表されている。ここではそれに基づいて概略の説明をする。

横川付近には新第三紀中新統に属する海成の頁岩、砂岩および凝灰岩などの累層が広く分布し、地層は下位より、横川層、滝名田層、原層、中木層、土塩層に分類されている。これらの地層は厚さ数mないし数10mの石英安山岩質凝灰岩層をはさんでおり、いずれも広範囲にモンモリロナイト化されている。稼行されているのは、横川層および中木層中のもので、Fig. 6-4に横川付近のおもな鉱床の位置を示した。凝灰岩層の大部分は東方へ20km以上も追跡できるが、ベントナイト化の進んでいるのは磯部付近より西部に限られ、東部では弱い。

ベントナイトの原岩には軽石質凝灰岩層などがある。白石鉱床、春日鉱床、小板橋第1鉱床および北山第1鉱床は中木層最下部の軽石質凝灰岩に由来し、層厚の大きいところは約30mに達する。

本ベントナイト層は葉理が著しくなく、粗粒の結晶破片が全般的に含まれる。最上部の1~2mは細粒となり、上位の頁岩層に漸移する。色が緑色であるので緑色ベントナイトと呼ばれる。

豊順鉱床および小板橋第2鉱床は中木層下部の凝灰岩に由来し、厚さは8m内外である。本ベントナイト層は葉理が発達し、下部はやや粗粒の鉱物片を含むが上部に向って次第に細粒になり、上位の頁岩に漸移する。このものは有機物を含み、灰色ないし灰白色を呈するので灰色ベントナイトと呼ぶ。ベントナイト層の上盤、下盤は頁岩で典型的な層状鉱床である。

一方、前述の土塩層から横川層に挿在する凝灰岩中にもベントナイト層があり、上位より記号によりT-0, T-1, ……と呼ばれており、T-15まで知られている。しかし、さらに薄い層を入れるとベントナイト層は31枚あり、厚さ2m以上のものは7層ある。かつてはT-6, T-7, T-8, T-9, T-10, T-11, T-13などが稼行対象であったが現況については明かでない。

興味ある点は、前述の月布のベントナイト鉱床に存在したと同じ炭酸塩からなる大小さまざまのノジュールが、ここにもみられることである。また、沸石が存在することも共通した点である。

本ベントナイトの鉱物組成は、モンモリロナイトとけい酸鉱物として α -クリストバライトからなる。その他、混在物として長石、炭酸塩鉱物もみられることがある。

ベントナイトの化学分析値のいくつかをTable 6-3に示した。

また、豊順洋行(株)の製品の物性の一部はTable 6-4のとおりである。

6.4.3. 酸性白土鉱床

東日本の酸性白土鉱床としては、山形県鶴岡市近傍や新潟県中条町、同県糸魚川市近傍にあるものが有名である。これらの鉱床の鉱物学的性質に関する研究は詳細なものが発表されているが、地質鉱床についてはごく簡単な記述しかない。それによると、これらの鉱床は、いずれも新第三紀中新世の女川階か西黒沢階に相当する堆積岩類に挿在する凝灰岩類が変質し、多量のH⁺モンモリロナイトを生成し、酸性白土になったものである。その形は、前二者の層状ベントナイトとは全く違って、塊状を呈する。その多くは露天掘にて採掘され、乾燥、粉碎、包装のち出荷される。

本邦産酸性白土の鉱物組成はいずれも、モンモリロナイトと α -クリストバライトで、そ

のほかまれに石英、長石、沸石などの夾雜物がみられる程度である。しかし、鉱床の地表部では、モンモリロナイトのほかにハロイサイトなどのカオリン鉱物が生成したり、モンモリロナイト・カオリン鉱物の混合層鉱物が発見されることがあるが、いずれも局部的である。次に、本邦産酸性白土の化学分析値をTable 6-5に示す。

また、鶴岡産と新潟県中条産酸性白土のCECおよび交換性陽イオンはTable 6-6のとおりである。

6.5. 鉱石鉱物の鉱物学

6.5.1.

これまで、ペントナイト、酸性白土の主成分はモンモリロナイトと呼ばれる粘土鉱物であるとしてきた。粘土鉱物の分類・命名法は国や研究者間に異論があり統一を欠いているため、最近国際粘土連合(AIPEA)の命名委員会で案をまとめ、それを使用することを勧めている。

モンモリロナイトは、従来、グループ名にも、独立鉱物名にも使用されてきたが、勧告ではグループ名としてスメクタイト(Smeectite)を使用することになっている。しかし、この勧告はまだ十分徹底している訳ではない。因みにスメクタイトという名称はモンモリロナイトよりさきに用いられていたものである。

天然に存在する鉱物のなかでもっとも多いけい酸塩鉱物は、結晶構造に基づいて5大別される。粘土鉱物はその大半が層状構造をもちフィロケイ酸塩(Phyllosilicate)鉱物に属する。スメクタイトはもちろんこの仲間である。

スメクタイトなど2:1型フィロケイ酸塩の層間に陽イオン+H₂Oの入った膨潤性けい酸塩鉱物には次のような特異な性質が認められる。層間のH₂Oの量は共存するイオンの種類や周囲の水分や湿度によって変化し、それに応じて層間のスペース、すなわち、けい酸塩層の繰り返しの周期(底面間隔という)が変化する。

また層間に入る陽イオンは前述のKのほかアルカリ金属、アルカリ土類金属で、これはけい酸塩層のイオン置換Si \rightleftharpoons Al, Al(Fe) \rightleftharpoons Mgによって生ずる陰電荷を中和する量だけ含まれる。その結合する力は弱く水溶液中のイオンと容易に交換されるので交換性(Exchangeable)イオンと呼ばれる。交換性イオンに伴うH₂Oはふつう二分子層で、その場合、スメクタイトの底面間隔は15.5 \AA である。しかし、アルカリ金属が交換性イオンであるときはH₂Oは一分子層となり、その底面間隔は少し小さくなり、12~13 \AA の値を示す。

また層間のH₂Oは各種の有機物分子とも交換でき、粘土の有機複合体(Clay-organic complex)をつくる。このときも、有機物分子の大きさによってけい酸塩層の繰り返しの周

* フィロケイ酸塩鉱物の基本結晶構造については2.沸石・粘土鉱物などの鉱物工学的性質を参照のこと。

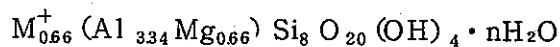
期が変化する。

スメクタイト鉱物には3-八面体型と2-八面体型とがあり、その主なる種類と構造式をまとめると次のようになる。

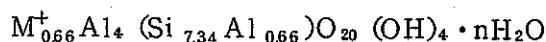
スメクタイト(モンモリロナイト族)鉱物

2-八面体型スメクタイト

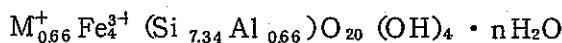
モンモリロナイト(montmorillonite)



バイデライト(beidellite)

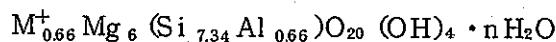


ノントロナイト(nontronite)

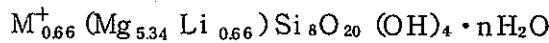


3-八面体型スメクタイト

サポナイト(saponite)



ヘクトライト(hectorite)



ここで M^+ は一価陽イオンで代表させた交換性陽イオン

パイロフライライトは $Si_8 Al_4 O_{20} (OH)_4$ の組成をもち、陽電荷の合計+44、陰電荷は-44で電気的に中性になっているが、モンモリロナイトでは八面体層中の4個の Al^{3+} のうち0.66だけが Mg^{++} で置換され0.66の陽電荷が不足する。このため層間あるいは表面に $Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, H^+$ などを付着させて電荷の不足を補っている。モンモリロナイトの場合、交換性陽イオンは世界的に、 Ca^{2+} がもっと多く、 Na^+ がそれにつぎ、 Mg^{2+} は Ca^{2+} が多い場合には多いといわれる。

バイデライトは、モンモリロナイトと異なり8個の Si^{4+} のうち0.66だけが Al^{3+} で置換されている。交換性陽イオンはモンモリロナイトと同じである。

スメクタイトの構造を模式的に示したものをFig. 6-5に示した。

スメクタイト鉱物を多量に含むものは資源として利用されるが、現在もっとも多く活用されているのはモンモリロナイトを多量に含むものとLiを含むヘクトライトである。ヘクトライトは米国の一州に多産し、工業的に利用されているが本邦からは産出しない。鉄の多いサポナイトはグリン・タフ地域にまれにまとまって産出するが、まだ利用されたことはない。

酸性白土はモンモリロナイトを主成分とするが、そのモンモリロナイトの交換性陽イオンは生成時は Ca^{2+} , Mg^{2+} であったが、その後、風化作用などによって Ca^{2+} , Mg^{2+} の一部あるいは大部分が H^+ で置換されたものである。酸性白土鉱床の地表に近い部分では風化作用の影響を強く受けて、モンモリロナイトのSi-O四面体層の一部が溶脱してカオリン格子を生成し、モンモリロナイト－カオリンの混合層鉱物を生成することがある。

酸性白土とベントナイトは類縁のもので両粘土の間に明確な区分はないが、その性質にはTable 6-7のような違いがある。

酸性白土とベントナイトには共通の用途もあるが、Table 6-7に示した性質の違いによって独自の用途をもつ。これについては次章で述べる。

次に結晶学的性質以外の重要な性質について略述する。

6.5.2. 化学組成

ベントナイトも酸性白土もモンモリロナイトのほかに夾雜物を含むのが通例である。

そのため化学組成には幅があるが、各酸化物の変動値は次のようである。

SiO_2 58～73%, Al_2O_3 12～21%, Fe_2O_3 0～5%, MgO 0.8～3%,
 CaO 0.5～4%, Na_2O 1～4%, K_2O 0.5～2%, 灼熱減量 5～9%,
 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比 4.46～7.67。

Table 6-8 に本邦産の酸性白土、ベントナイトの化学組成の例を挙げる。

また、ベントナイト水ひ物の化学分析値の例は Table 6-9 のとおりである。

6.5.3. 交換性陽イオン組成

本邦産ベントナイトおよび酸性白土の交換性陽イオン組成の測定値は多いが、そのうちの代表的なものを Table 6-10 に示した。

この結果から、Na型、Ca型といわれるものにも、ほかの陽イオンがかなり含まれることがわかる。また酸性白土ではアルカリ金属イオンの量が少ない。

6.5.4. 粒度分布

市販ベントナイトはその銘柄によって粒度分布がそれぞれ異っているが、某社の製品三種の粒度分布を参考までに示すと Table 6-11 のとおりである。

6.5.5. 膨潤度

ベントナイトの膨潤度の測定法には、内田式、公定書法、フレンドリッヒ吸水量測定法な

ど各法がある。このうち、公定書法というのは、ベントナイト細粉2gを蒸溜水の入った100ccのメスシリンドーに少量づつ投入して、全量投入後、シリンドーに堆積したベントナイトの容積をもって示す簡単なものである。これによるとベントナイトは水中で容積が数倍から数十倍に膨潤する。

6.5.6. 示差熱分析曲線(DTA曲線)

粘土鉱物の種類を判別するには多種類の方法を併用し、総合的に判定しなければならない。しかし、簡便にこれを行うには、次のX線粉末回折法とこの示差熱分析であろう。この方法の原理や装置の内容については他書にゆずり、Fig. 6-6に主なスメクタイトのDTA曲線を示した。モンモリロナイトは、一般に200°C, 700°C, 900°C付近に明瞭な吸熱ピークがみられるが、それらは交換性陽イオンの種類や構造のわずかの偏倚によって微妙に変化する。

6.5.7. X線粉末回折線

粘土鉱物を識別するもっとも簡便で有効な方法は、それらのX線粉末回折線を調べることである。本法はそのほか、ベントナイトに混在する鉱物を検出するのにも最適である。原理や分析法は他書にゆずるが、本邦産のベントナイト2種と、Na-モンモリロナイトのX線粉末回折線をFig. 6-7に示した。山形産と宮城産のベントナイトで、モンモリロナイトの底面間隔の値が明かに違い、また夾雜物の種類の違いなども明瞭である。とくにけい酸鉱物(SiO_2)が前者では石英、後者では α -クリストバライトである点は著しい差異である。

6.5.8. 電子顕微鏡写真

ベントナイトに含まれるモンモリロナイトの形態などを調べるには電子顕微鏡(電顕)を用いる。電顕には透過型と走査型があり従来は前者がよく使用されていた。それによるとモンモリロナイトはきわめて薄い板状でその形が不規則である。結晶が薄いため電子線の加熱により端がカールするのが特徴である。近年は走査電顕(SEM)が普及し立体視することができるようになった。Photo 6-1にベントナイトの走査電顕写真を示した。これでも不定形薄板状でカールしているのがよく分る。

6.5.9. その他の性質

ベントナイトを工業的に利用する際、直接的に関連をもつ性質は、その用途により異なるのは当然である。一般に、上述の性質のほかに、色(白色度)、水分、カサ比重、比粘度、懸濁度、PH、粘結力などが通常必要な値である。それらの測定法については他書を参照し

て頂きたい。

6.6 鉱石の処理と利用

6.6.1 鉱石の処理

鉱石の採掘には露天掘と坑内掘がある。そのいずれを用いるかは鉱床の種類、形態や立地条件による。一般に多雨地方では膨潤性の著しいベントナイトは露天掘には向かない。本邦著名のベントナイト鉱山の多くは坑内掘である。Caベントナイト、酸性白土は塊状の場合が多いこともある露天掘がふつうである。

かつては手掘りによる採掘が広く行われていたが、現在は機械化され、一般的の金属鉱山と変わることろがない。

生産工場は鉱床に付随して建設されているのがふつうであるが、立地条件などが違うので一様ではない。次のようなものがある。

- ① 鉱山と工場が同一敷地内にあって原鉱の運搬の必要がないもの。
- ② 鉱山で採掘のみを行って、それを工場までトラックなどで運搬しているもの。
- ③ 鉱山で選鉱と一次粗碎程度までやってから工場へ運搬しているもの。
- ④ 鉱山で乾燥を行い、工場に運搬し、粉碎仕上げを行っているもの。

このうち、①がもっとも好条件であるが、多くは②、③の方式をとっている。とくに鉱床が狭隘な山岳地帯に存在するときは、②、③にならざるを得ない。

上記③の例としてクニミネ工業のNa-ベントナイトの製造工程のフローシートと②の例の同社のCaベントナイトのそれを、Fig. 6-8 と Fig. 6-9 に示した。

各工程の説明は紙数の都合上割愛するが、近藤・高橋による文献に詳細が記されている。これをまとめると、1) 採鉱、2) 粉碎、3) 乾燥、4) 粉碎・分級、5) 製品貯留、6) 包装・出荷 という順になる。このほか、粉じんに対する対策も構じられている。また需要サイドからの要望により品質管理にも万全の処置がなされているのは当然である。

ベントナイト、酸性白土は、外国では "a clay with thousand uses" といわれるほど用途の多いもので、こまごましたものをすべて列挙することは不可能である。

ベントナイトと酸性白土は前述のようにいずれもモンモリロナイトを主成分とするが、性質に違いがあるのでその用途について記述する。

6.6.2 ベントナイトの用途

ベントナイトの主な用途は次のようである。

- (1) ボーリング泥水用

石油・地熱などの地下資源の探査やダム建設のためのボーリングの際、掘り屑を地表にあげるため水とベントナイトをませた泥水を使う。ベントナイト泥水はベントナイトの膨潤性のため、ボーリング孔の周囲に不透水性の壁ができ、地層の崩れを防ぐ働きや、ほかの岩石への逸水を防ぐ。わが国では需要の非常に多いものである。

(2) 鋳物砂の粘結材

本邦でベントナイトがもっとも多量に使われるのはこの方面といわれる。鋳造品の表面が平滑であることは高精度を要求される鋳物では大事な点である。このため鋳物砂のみならずその粘結材の品質の良さも必要である。鋳綱用生型鋳物砂にはけい砂にベントナイトを混合したものが用いられる。その割合は鋳物砂 100, ベントナイト 7.5%, 水 3~5%といわれる。ベントナイトは微粒子のため表面積が大きくなり、けい砂との接触面積が広く、砂粒を被覆し易くなつて砂型の結合能率を高める。このため成型性がよく安定で、通気性を与え鋳物に巣ができるのを防ぎ、耐火性もあるので高温の溶鉄を注入しても砂型に融着することがない。また砂落ちがよいので良好な鋳肌が得られる。

(3) 農薬キャリヤー

ベントナイトの粘結性を利用して農薬のキャリヤーに使用する。農薬の種類が変化するので、ベントナイトの使用量も変動する。

(4) 農業土木用

ベントナイトは防水性があるため、セメントにベントナイトをませてダムの漏水防止に役立せる。農業用水路工事などでは、セメントに 5~15%混入する。また漏水田などにベントナイトを反当り 1~2 トン撒布すると漏水と肥料の流失が防げる。

(5) 鉄鉱石ペレット用

粉状鉄鉱石や砂鉄をベントナイトの粘結性を利用してペレットにし、製鉄所の高炉に入れている。ふつう、粉鉱トン当たり約 1% のベントナイトを添加する。

(6) 土木建築用

砂礫層などの軟弱地盤の強化、漏水防止のためにグラウト工法があるが、セメントにベントナイトを混合して使用する。また、近年、市街地の建築物の地下外壁、地下鉄、地下タンクの側壁の構築にベントナイトと水の混合液が使われる。ときには粘性を増すために CMC を加えた泥水によって施工する工法が普及してきた。これを泥水掘削工法という。

(7) 煉炭用

粉炭にベントナイトを加えると、乾燥しても粘結性の強い煉炭ができ、成型し易い。

(8) 肥料および飼料用

化成肥料にベントナイトを入れて造粒すれば肥効度が高まる。窒素、磷酸、カリのいずれ

か二成分以上の合計が10%以上を保証するもので、ベントナイトを保肥材としたものを第2種複合肥料という。また、家畜用の粒状飼料の結合材にベントナイトを混入することがある。

(9) 耐火物用

クロム煉瓦の成型のとき、可塑性と乾燥強度を増すためにベントナイトを混用する。

(10) 有機ベントナイト

ベントナイトを陽イオン性の有機化合物で処理すると有機液体中でもよく膨潤する親油性の有機ベントナイトができる。潤滑剤、塗料、印刷インキなどに用いられる。

(11) その他の用途

ベントナイトは以上のほか、医薬、化粧品、顔料、アスファルト乳化剤、耐火物以外の窯業方面など数多くの用途がある。

なお、東北地方の山村でベントナイトを「食う土」と呼んでいるところがあるが、飢きんのときこれを食べたらしい。

6.6.3. 酸性白土の用途

酸性白土は前述のように、ベントナイトと違って膨潤性はない代りに、吸着性や触媒能などが大きいので、この特性を生かした方面に利用される。

かつては酸性白土はそのままで、各種の油の脱色精製に主として使われた。すなわち、石油、油脂、動植物油、糖蜜、あめなどの精製に用いられた。このほか、ビタミンB₁の吸着、胃腸薬、湿布剤、歯みがき粉、クレンザーの原料、さらには吸湿性を利用して乾燥剤などに用いられる。

酸性白土の吸着力をさらに強めるため塩酸や硫酸による酸処理を行ったものが活性白土(Activated clay)である。この処理はドイツなどでは白土の性能が劣っていたので比較的早くから実施されていたが、本邦の酸性白土は外国のものに比べ性能(とくに低温脱色能)がすぐれていたため、酸処理による製造はおくれた。しかし、現在はこの活性白土が主流を占め、酸性白土のまでの利用は減少しつつある。

活性白土は活性化処理によって、成分のうち可溶性のものを溶出する。そのため細孔の多い表面が形成され、また陽イオン交換能も増大している。また一般に200°C以上に加熱すると構造内の結晶水を失い、600°C以上では構造の大半が壊われ、活性白土特有の吸着性を発揮するようになる。

いずれにしても活性白土を用いることによって酸性白土の場合の性能を数倍増大できる。

ここで世界でも類をみない酸性白土工業の一例を挙げる。山形県羽前水沢駅前と新潟県中条町駅前に工場をもつ水沢化学工業株は早くから酸性白土を硫酸処理して活性白土の製造を

行ってきたが、硫酸処理によってできる可溶性成分を回収するだけでなく、付加価値を高めた製品の製造に成功した。すなわち、けい酸からはシリカゲルを、アルミナからは球状アルミニウムや無鉄硫酸アルミニウムを、石灰からは合成石膏を製造した。そのほか、ゴムの補強剤の超微粒子珪酸ホワイトカーボンや、ゲルに対する技術を生かして塩化ビニール樹脂の安定剤である三塩基性硫酸鉛、けい酸鉛、亜磷酸鉛の製造も行っている。さらに近年は、感圧紙（ノンカーボン紙）、石けんのビルダー、合成ゼオライトの製造にも成功し、正に酸性白土の完全利用工業を実現し、世界の注目をあびている。

6.7. まとめ

本邦におけるベントナイトおよび酸性白土の生産量および出荷量は10数年前と比較して大きな変化はないと思われる。すなわち、横ばい状態にある。その原因が奈辺にあるかは、われわれ研究者には明かでない。おそらく、経済全体が高度成長から安定成長に移行したことや、鉄鋼業の沈滞、稻作の減反による農薬使用量の減少など、もろもろの原因によるものと思われる。その上、海外とくに米国からの良質かつ安価な製品の輸入が市況の伸びを押えているであろう。

かかる情勢に加えて、本邦では地下資源採掘に伴う公害問題がつきまとひ、市街地に近い鉱山の操業を停止せざるを得ない実情が起りつつある。

このような内外の悪条件を克服してベントナイト、酸性白土工業を隆盛させるには付加価値を高めた新製品や新用途の開発が急務であろうと考える。

参 考 文 献 (順不同)

- 日本鉱産誌IV 地質調査所
- 粘土鉱物学 須藤俊男著 岩波書店
- The Clays of Japan 地質調査所
- 粘土科学の進歩1～5 粘土研究会編 技報堂
- Clay Mineralogy R. E. Grim Mc Graw-Hill Co.
- 膨潤土 内田宗義著 北隆館
- 粉粒体プロセス技術集成 14.ベントナイト 近藤三二・高橋俊哉著
- X線分析の進歩VI, II.X線回折 長沢敬之助著
- ベントナイト 1970年 ベントナイト研究会
- 鉱産物の知識と取引 吉田国夫著 通商産業調査会
- その他、粘土科学、鉱物学雑誌など。

Table 6-1 山形県産ベントナイトの物性

試 料	K 1	K 2	K 3
砂 質 分+10μ	1 3.3 1	3 0.4 4	3 5.3 1
膨 潤 度	4 7	3 3	2 5
内 田 式 膨 潤 度	1 1.5	7.5	6.7
上 す み 液 PH	1 0.1	1 0.0	1 0.1
液 性 限 界	7 7 7	5 9.5	4 9 1
イールド KL/ton	2 0.9 8	1 6.3 7	1 4.2 5
脱 水 量	9.2	1 2.0	1 2.5

K 1 : 川向坑1坑第3立入22番層

K 2 : 川向坑1坑第16立入29番層

K 3 : 佳場坑第9立入29番層

Table 6-2 月布産試料K 1 の化学組成

SiO ₂	61.00%	Al ₂ O ₃	15.84%	Fe ₂ O ₃	2.13%
MgO	2.86%	CaO	1.46%	K ₂ O	0.20%
Na ₂ O	2.50%	灼 減	13.98%	計	100.03%

Table 6-3 群馬県碓氷産ベントナイトの化学組成

	1	2	3	4
SiO ₂	68.56%	62.02%	65.60%	75.93%
TiO ₂	0.00	0.19	0.16	tr
Al ₂ O ₃	11.38	13.70	16.80	13.46
Fe ₂ O ₃	1.14	0.55	2.35	1.20
FeO	0.69	2.80		
MgO	0.76	1.32	3.09	1.58
CaO	0.04	2.38	2.47	0.38
Na ₂ O	1.82	1.12	0.55	0.46
K ₂ O	0.36	0.22	2.14	1.73
灼 減	14.93	15.58	6.88	5.06
P ₂ O ₅	0.03	0.06	-	-

1 : 灰色ベントナイト原土

2 : 緑色ベントナイト原土

3 : 製 品 (スーパー穂高)

4 : 製 品 (微粒)

Table 6-4 ベントナイト製品の物性

	スーパー 穂高	富士ベントナイト
外 観	白色、高微粉	白色、微粉末
水 分 (%)	6 ~ 8%	6 ~ 8%
カサ比重(g/cc)	0.38 ~ 0.45	0.52 ~ 0.60
粒 径	300# 2%以上	250# 4%以下
比 粘 度	1.30以上	1.12以上
懸 潤 度(10μ以下%)	9.6以上	7.0 ~ 8.0
膨 潤 度(g/g)	8.5以上	5.0 ~ 5.9
PH	9.7 ~ 10.2	9.7 ~ 10.2
C E C	9.5	7.0
粘 結 力	大	大

Table 6-5 酸性白土の化学組成

	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	55.85%	76.12%	53.26%	61.95%	66.35%	63.76%
Al ₂ O ₃	13.60	7.75	17.31	12.34	15.07	14.33
Fe ₂ O ₃	1.19	0.50	2.36	2.48	2.51	2.27
FeO	0.05	0.03	0.07	0.10	—	—
MgO	3.09	0.92	3.45	4.20	1.08	2.28
CaO	2.39	0.78	0.61	0.88	1.07	1.54
Na ₂ O	0.18	0.67	0.08	0.07	0.64	0.43
K ₂ O	0.72	0.20	0.34	0.27	—	—
TiO ₂	0.19	0.09	0.07	0.05	—	—
灼減	23.12	13.81	23.19	18.08	12.76	15.55

1, 2 ……系魚川産酸性白土

3, 4 ……鶴岡産酸性白土

5, 6 ……新潟県小戸産酸性白土

Table 6-6 酸性白土のC E C および交換性陽イオン

試 料	P H	C E C me/100g	交換性陽イオン me/100g				
			Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	計
1	5.5	65.4	28.5	32.3	2.0	1.0	63.8
2	5.4	74.2	25.3	34.9	1.4	0.9	62.5
3	5.1	89.8	26.3	34.9	1.6	0.6	63.4
4	4.9	69.2	20.9	28.9	3.7	1.1	54.6

1, 2 ……鶴岡産酸性白土

3, 4 ……新潟県中条産酸性白土

Table 6-7 酸性白土とペントナイトの性質の相違

	酸性白土	ペントナイト
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	7~8 (7.05~7.97)	4~8 (4.46~7.67)
アルカリ金属、アルカリ土類金属	少 量	比較的多い
塩基交換能	50 me/100 g	60~100 me/100 g
懸濁液のPH	5~6	7.5~8.5
1gの粉末に吸着する水分	2~3 g	3~20 g
100ccの水中に100メッシュの粉末を1g加えたものの沈降容積	1~5 cc	8~80 cc
1Nの25ccのNaCl溶液に1gの粉末を加え75ccの水を加えたときの凝固容積	5 cc/g	50 cc/g

Table 6-8 酸性白土とペントナイトの化学組成

	酸性白土			ペントナイト		
	1	2	3	1	2	3
SiO_2	68.87%	72.38%	69.96%	63.50%	61.30%	63.14%
Al_2O_3	16.65	15.52	14.96	19.25	21.22	20.46
Fe_2O_3	2.76	2.97	3.72	3.43	4.38	2.91
FeO	—	—	—		2.21	
CaO	1.57	0.86	1.08	1.75	1.20	1.93
MgO	2.15	2.36	1.88	2.34	3.23	4.68
Na_2O		0.86	2.18	} 2.75	0.28	3.00
K_2O	0.99				2.21	
灼減	7.43	6.70	6.47	6.98	6.27	6.85

(日本鉱産誌による)

Table 6-9 ペントナイト水ひ物の化学組成

	山形産	群馬産	宮城産	ワイオミング産
SiO_2	61.29%	73.02%	68.85%	64.22%
Al_2O_3	23.13	15.94	14.76	19.32
Fe_2O_3	2.03	1.63	2.69	3.91
MgO	3.64	2.31	4.36	2.58
CaO	0.57	0.21	1.94	1.23
Na_2O	3.15	2.32	0.56	2.16
K_2O	0.19	0.29	0.57	0.44
灼減	6.04	4.06	6.23	5.37
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	2.65	4.58	4.66	3.32

クニミネ工業「ペントナイト」による

Table 6-10 交換性陽イオン組成

ベントナイト		交換性陽イオン (meg./100g)				
		Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺	K ⁺	計
山形産	Na型	16.4	10.5	96.6	5.3	128.8
群馬産	"	5.4	10.7	57.5	5.7	79.3
福岡産	"	17.3	8.3	69.7	4.9	100.2
宮城産	Ca型	57.9	28.3	16.9	0	103.1
島根産	"	53.4	30.4	41.2	4.7	129.7
新潟産	酸性白土	38.9	40.2	3.8	1.7	84.6

(坂本・原田:ベントナイト十周年記念号, 1970による)

Table 6-11 ベントナイト製品の粒度組成

粒径(μm)	A	B	C
+30	10.7%	4.8%	1.3%
20 ~ 30	2.9	2.8	1.2
10 ~ 20	5.8	7.8	3.8
8 ~ 10	2.2	3.8	1.7
6 ~ 8	2.9	5.6	2.9
4 ~ 6	5.0	7.4	4.9
3 ~ 4	5.1	3.8	3.8
-3	65.4	64.0	80.4

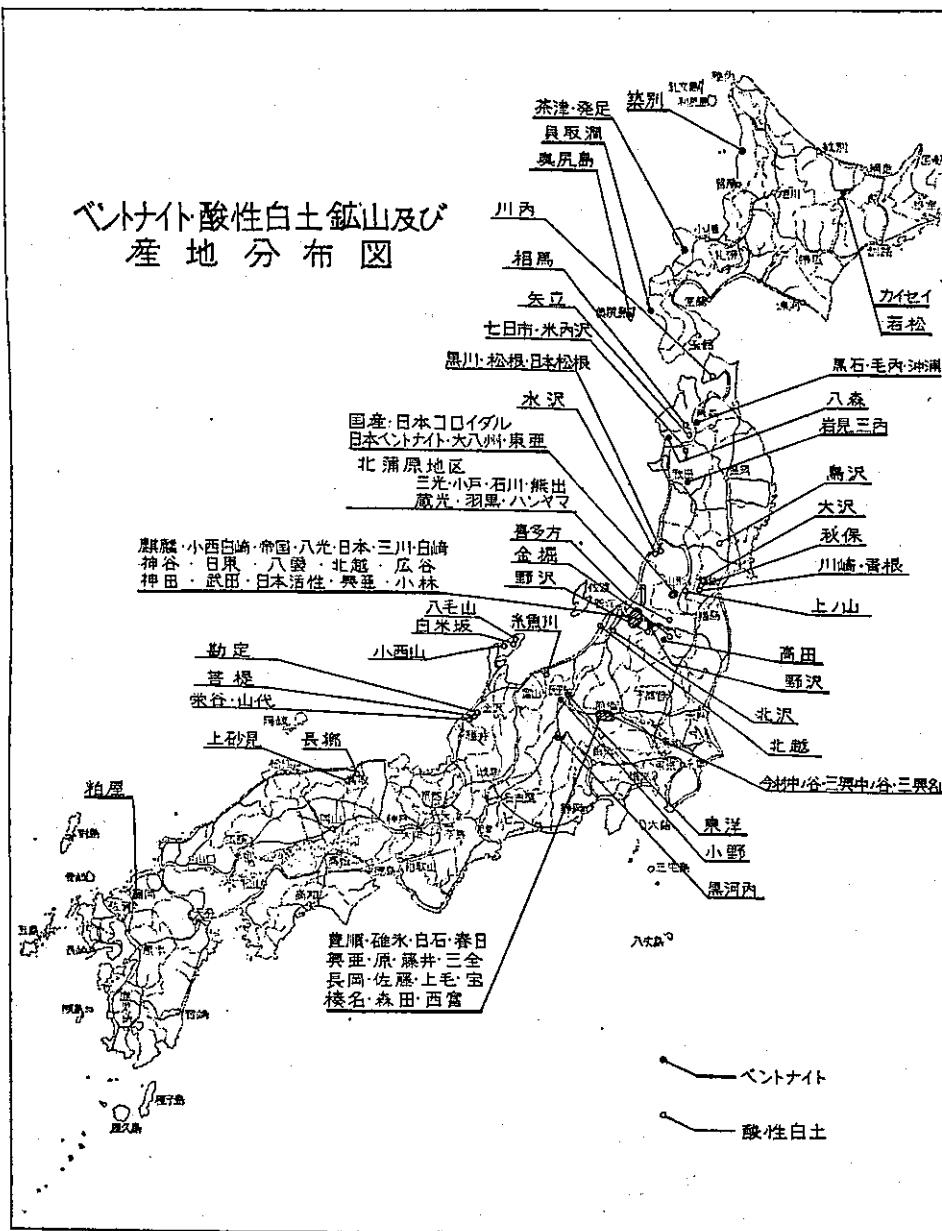


Fig. 6-1 ベントナイト・酸性白土鉱床の分布図

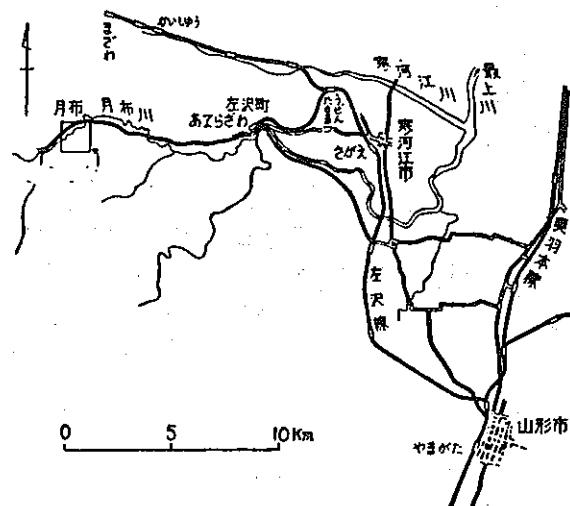


Fig. 6-2 山形県月布ベントナイト鉱床位置図

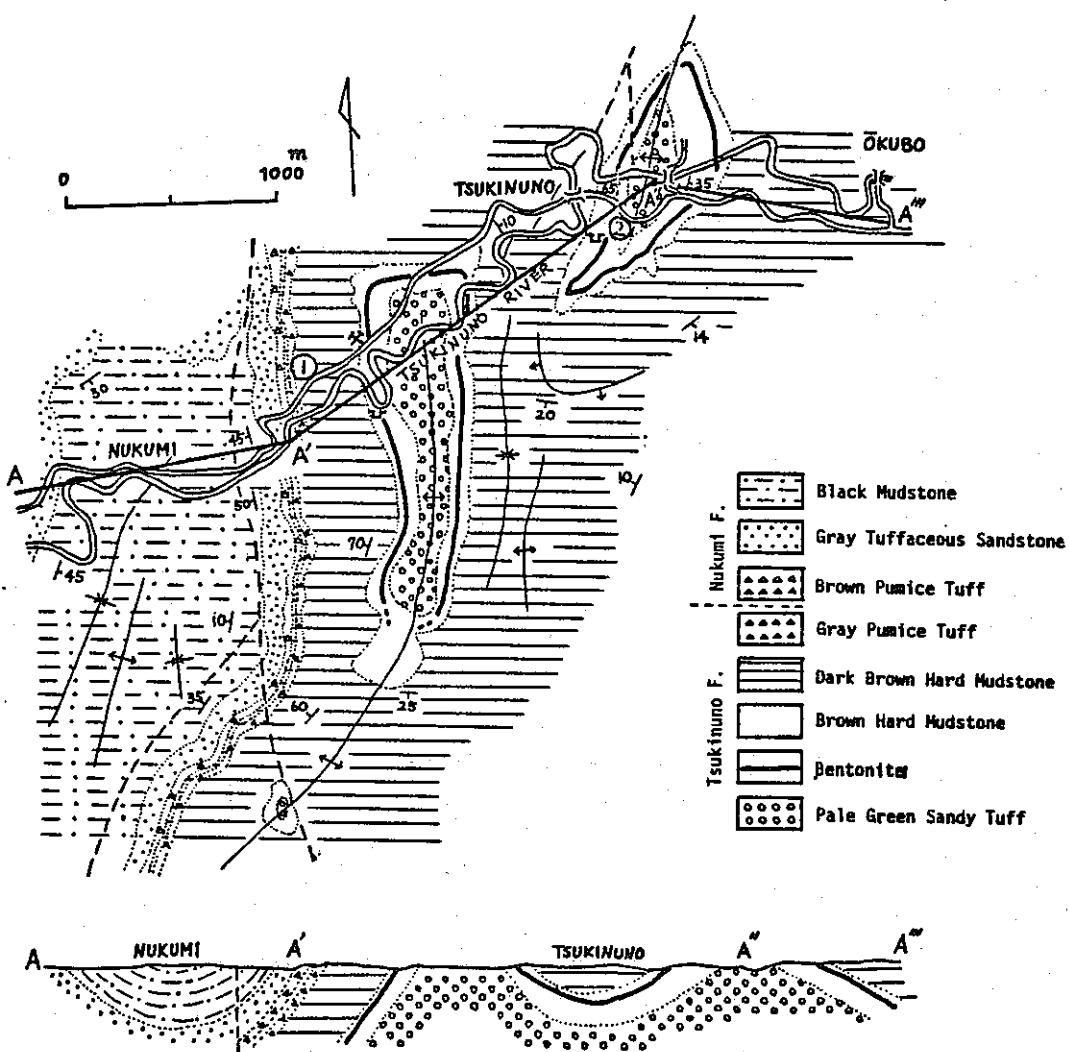
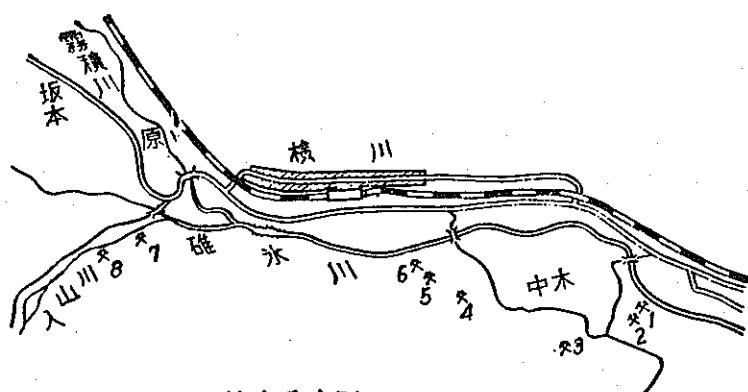


Fig. 6-3 月布ベントナイト鉱床地質図および断面図



ペントナイト鉱床分布図
 1. 春日 2. 白石 3. 豊頃 4. 小板橋第1
 5. 小板橋第2 6. 北山第1 7. 北山第2 8. 三和

Fig. 6-4 群馬県碓氷地方のペントナイト鉱床分布図

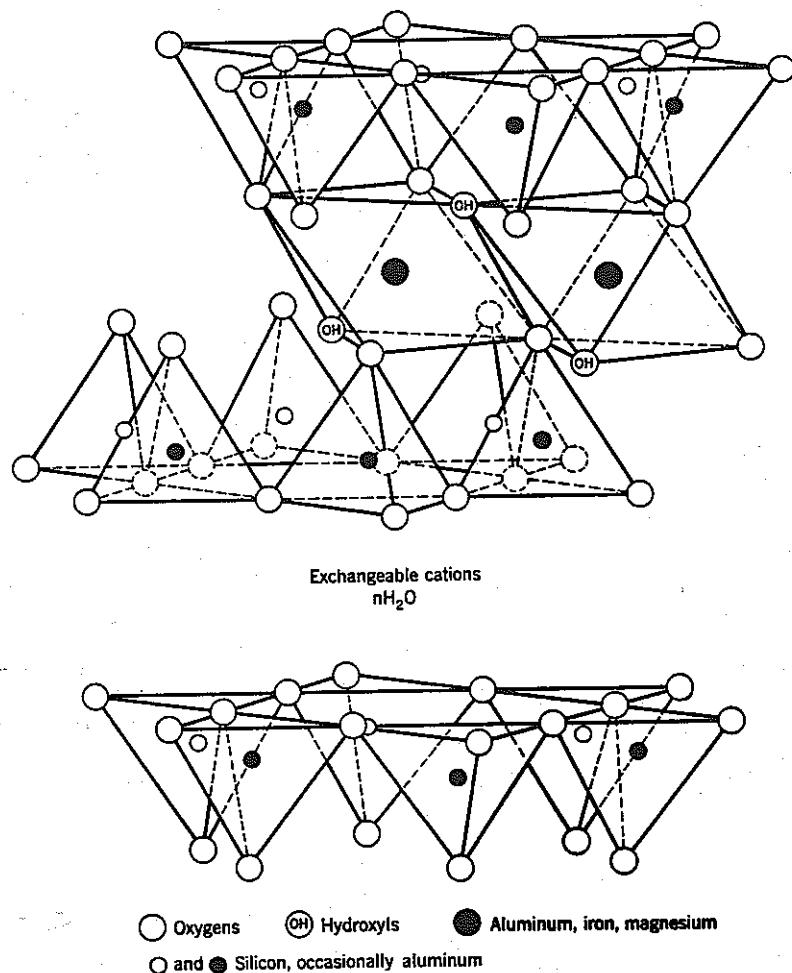


Fig. 6-5 モンモリロナイトの結晶構造

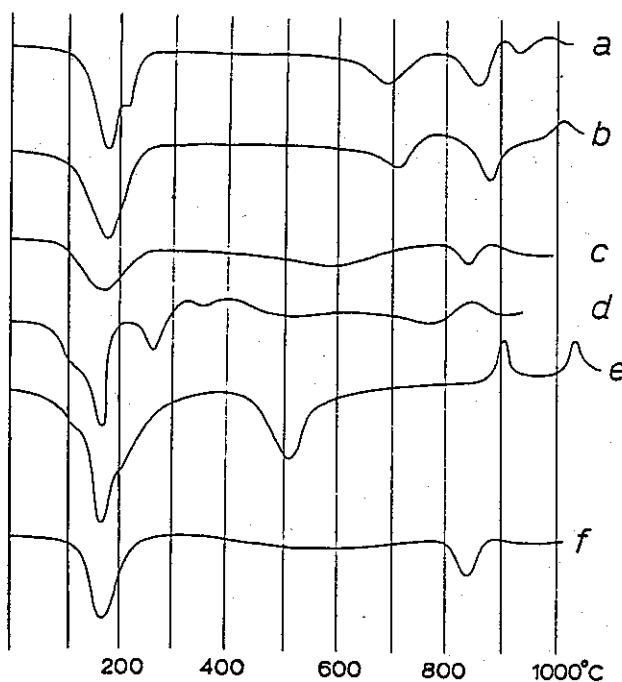


Fig. 6-6 スメクタイト鉱物のDTA曲線

- a, b : モンモリロナイト
- c : バイデライト
- d : バーミュキュライト
- e : ノントロナイト
- f : サポナイト

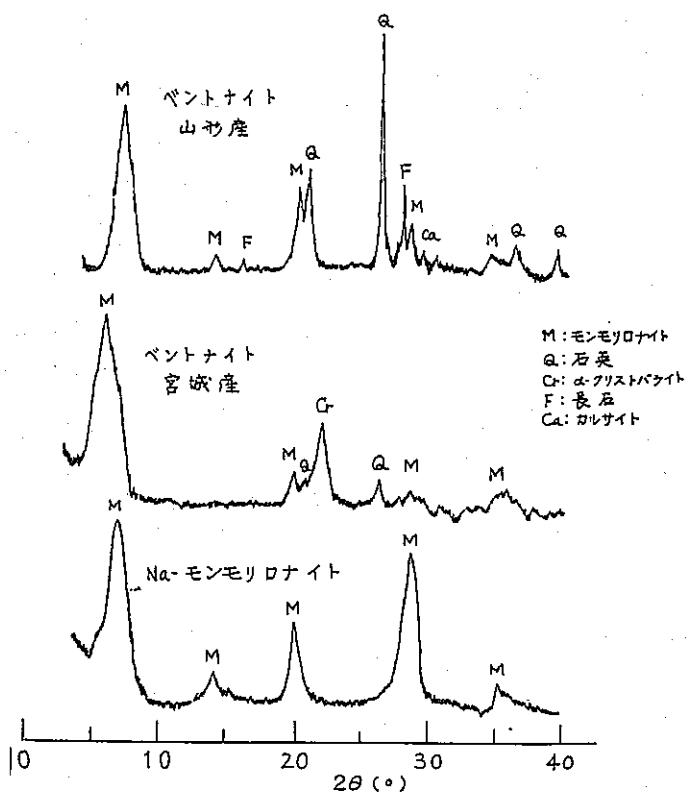


Fig. 6-7 X線粉末回折線図

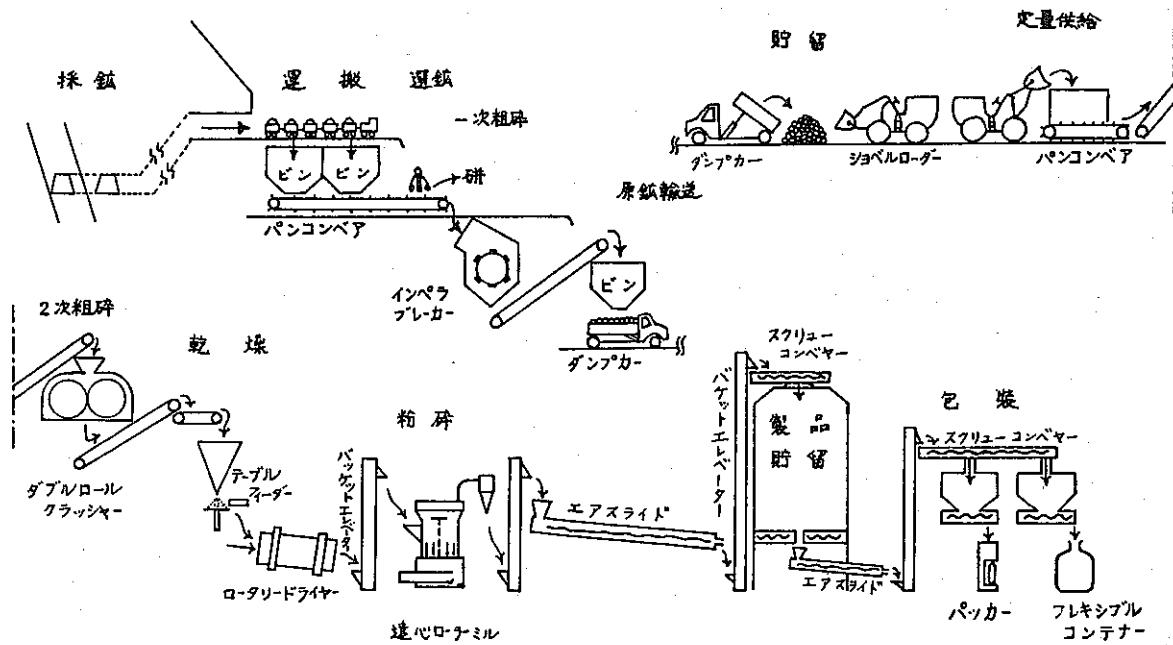


Fig. 6-8 Naベントナイト製造プロセス図

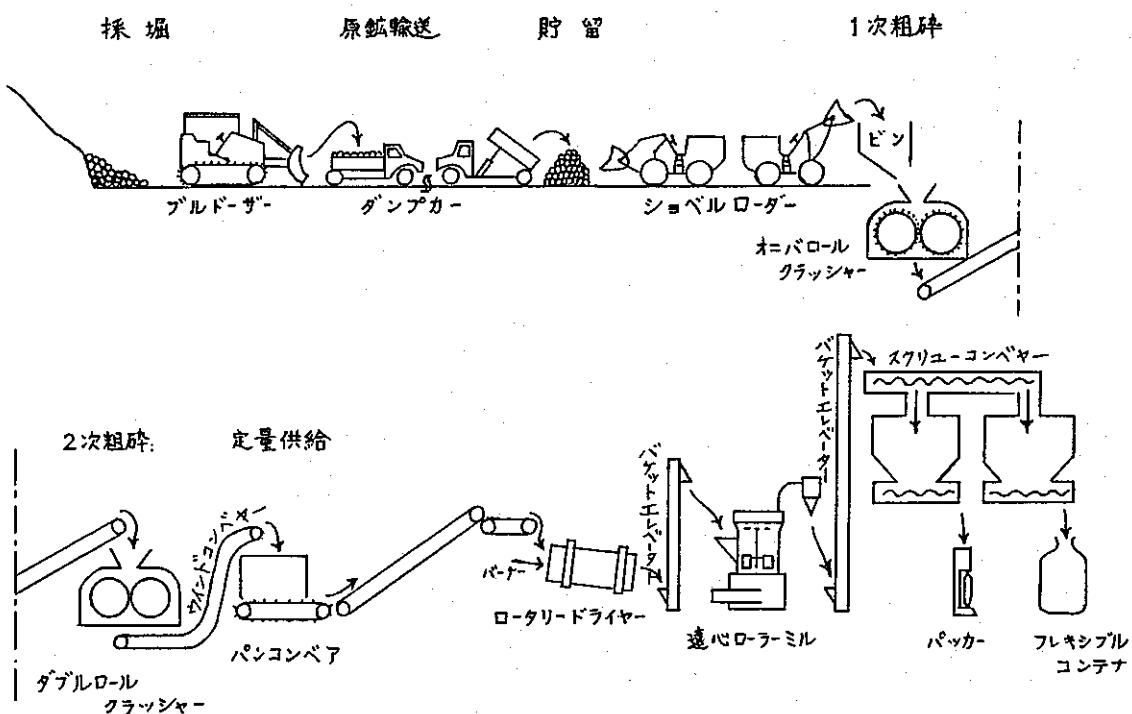


Fig. 6-9 Caベントナイト製造プロセス図

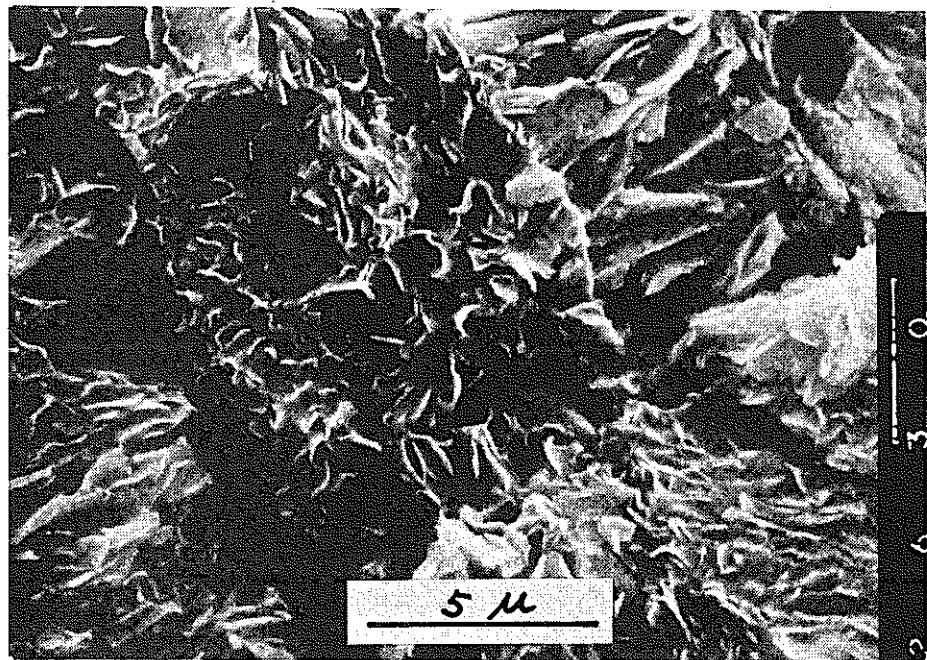


Photo 6-1 ベントナイト原土のS E M写真

7. セリサイト鉱床

7.1. はじめに

セリサイト (sericite), イライト (illite) 共に加水雲母 (hydromica) に属する粘土鉱物であって、その化学組成、結晶構造共に白雲母 (muscovite) に近縁の鉱物である。両者の相違は第一にその成因にある。すなわち、セリサイトは主として熱水作用または広域変成作用により生成した種であるが、イライトは主として堆積作用、続成作用により生成した種である。組成はTable 7-1 の化学式によって示されるが、セリサイト、イライトそれぞれにTable 7-1 に示すような特色がある。

資源として利用開発が行われているものは現状においては粘土質のセリサイトに限られている。主要な産地としては、かって稼行された鉱床をも含め、福島県胄土、同大峰鉱山、山形県ジークライト採掘場、新潟県村上地域、同糸魚川頭山、静岡県一条、愛知県振草、奈良県神戸鉱山、島根県飯石、鍋山地区などがあげられるが、なおこれらの他に、ろう石、陶石の産地においてもセリサイト粘土を伴うことがある。全生産量は正確にはわからないが、現在では月産 100 ~ 200 tと推定される。最盛時には月産 300 ~ 500 t程度であった。その利用としては、第二次大戦前、大戦後しばらくの間は主として製糸用糊材の混合材として、その後は溶接棒の表面コーティング用材の混合物、合成樹脂のフラックス、特殊ペイント混合材、化粧品混合材などとして利用されている。

7.2. 分 布

セリサイトの分布は、すでに述べた成因により説明し得るが、その多くは熱水作用により形成された粘土であり、石英、長石、黄鉄鉱などを伴って产出する。金属鉱床に伴う粘土帶または粘土脈が稼行される場合にはセリサイトを主としてこれに少量の金属硫化物が伴うものである。また同じく熱水性粘土として产出するが金属硫化物をほとんど伴わず、磁鉄鉱、赤鉄鉱および方解石まれに緑泥石を伴う場合がある。この種の产出は、島根県飯石郡鍋山地区に多く、成分中に少量の Fe, Mg などを含有し、その粒子もやゝ大形であることが特徴である。その他の産地としてはもう一つの成因である広域変成岩に伴う場合で、セリサイト結晶片岩の場合である。例えば、日立鉱山周辺の例などであるが未だ利用されていない。国内の分布はFig. 7-1 に示すが稼行対象とならない産地も示してある。

7.3. 鉱床の分類

鉱床の分類はセリサイトの成因の項に示した内容により明らかであり次のようになる。

7.3.1. 鉱床の分類

(1) 浅熱水性金属鉱床に伴う場合

金属鉱床に伴う場合 および粘土を主としこれに少量の金属硫化物を伴う場合とがある。

例 — 青森県上北鉱山、愛知県振草。

(2) ろう石鉱床、陶石鉱床

熱水により生成したものであり、その一部の粘土状をなす部分が利用されている。

(3) 花崗岩類の熱水変質

島根県飯石郡地域に特有のものであり花崗岩類の自己変質によるものである。

7.3.2. 結晶片岩地域の鉱床

7.4. 鉱床の型別と鉱石の処理

熱水性鉱床はいずれも熱水の道路にそって生成した不規則レンズ状または脈状を呈するものであるが、場所によっては管状の形態を示す場合もある。粘土質鉱石は多くは水簸法によって、共存する石英、長石などの砂質部および金属鉱物を分類精製する。製品の多くは水簸物を乾燥し、粉末として（一部では固形の形で）出荷する。また金属鉱物含有量が少量である鉱石については原鉱の状態で出荷し窯業原料などとしても利用されている。なお利用法に関しては簡単に前述したので省略する。

7.5. 鉱石および精製品の鉱物質

セリサイトはそれのもつ微細、鱗片錐であることによる滑性、特有の光沢などを利用することと、高カリウム含有量に前述のような利用法がある。その特性の一つである化学分析値を示す。

7.6. まとめ

セリサイトを利用するにあたっては前項に示した鉱物質的特性が重要である。例えば溶接棒フラックス混合材としての利用においては、1) 溶接用鉄線へのフラックスのコーティングに際しての滑性の利用、また、2) 電弧溶接に際し良好な溶接ガラス生成のための高カリウム含有量の利用が考慮されている。大量の埋蔵量確保は困難であるが月間 100t 程度の生産量は維持できる。

Table 7-1 $K_{0 \sim 1} Y_{2 \sim 3} (Z_4 O_{10}) (OH)_2 \cdot n H_2O$

	$K_{0 \sim 1}$	Y	Z	$n H_2O$
セリサイト	1よりやゝ小	大部分がAlであり2に近い値	$Al : Si = 1 : 3$	n は0~0.2
イライト	セリサイトより小	Alの一部をMg, Feが置換し2より大	$Al : Si = 1 : 3$, Alの一部をMg, Feが置換	n はセリサイトより大

Table 7-2 セリサイトの化学分析値

	1	2	3	4	5
SiO_2	47.14	45.53	46.32	48.29	45.80
TiO_2	—	0.72	0.03	0.35	0.14
Al_2O_3	37.13	26.01	28.79	32.75	36.06
Fe_2O_3	0.64	5.59	5.71	2.70	1.06
FeO	—	1.54	1.50	—	—
MnO	—	tr.	tr.	0.05	0.02
MgO	0.17	2.96	tr.	1.44	1.00
CaO	0.71	tr.	1.09	tr.	0.19
K_2O	9.98	6.87	9.31	8.47	9.10
Na_2O	0.65	non	non.	0.30	0.51
other		2.55 (Cr_2O_3) 0.22 (F)	0.92 (SO_3)		—
H_2O_{+}	4.28	7.84	5.81	5.98	5.54
H_2O_{-}		0.91	0.35		0.23
Total	100.70	100.26	99.83	100.33	99.56

1. 日立鉱山(分析者瀬戸)
 2. クロームセリサイト, 長崎県村松村戸根産(分析者湊)
 3. 宝マイカ(分析者湊)
 4. 斐川セリサイト(分析者湊)
 5. 三信セリサイト(分析者加藤(敏))
- 注. 3~5, 水餾製品

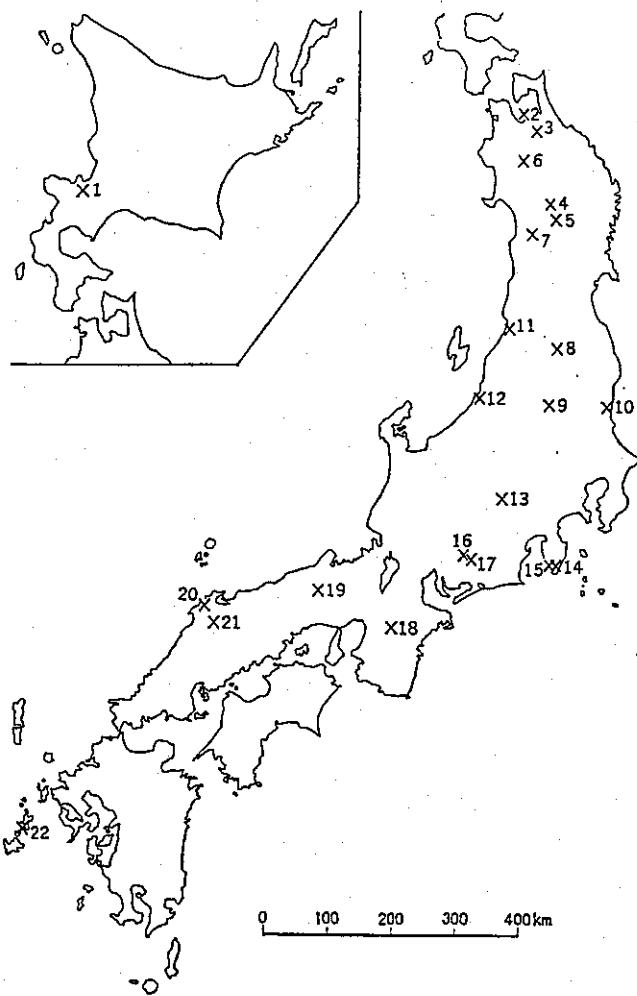


Fig. 7-1 セリサイト鉱床の分布図

セリサイト産地名（分布図説明）

図中の番号	産地名	図中の番号	産地名
1.	手稻鉱山, 北海道	14.	大賀茂, 静岡県
2.	陸奥鉱山, 青森県	15.	一 条, "
3.	上北鉱山, "	16.	三信鉱業振草鉱山, 愛知県
4.	土畠鉱山, 秋田県	17.	津見鉱山, 愛知県
5.	花輪鉱山, "	18.	神戸鉱山, 奈良県
6.	花岡鉱山, "	19.	中瀬鉱山, 兵庫県
7.	秋ノ宮, 秋田県観勝郡	20.	斐川セリサイト, 島根県（旧時は現在稼行を行っている近くの別鉱床を採掘し"宝マイカ"の商品名により出荷していたものである）
8.	宵土, 山形県	22.	熊高, 長崎県五島列島
9.	足尾鉱山, 群馬県		
10.	日立鉱山, 茨城県		
11.	村上粘土, 新潟県		
12.	糸魚川白土, "		
13.	宝来鉱山, 山梨県		

注：金属鉱山において鉱石に伴って産出する場合およびセリサイトを単独に採掘した鉱山においてはその鉱山名で示してある。ただし中には現在休山、廃山となっているものもあるが名称は旧時使用されていたものを用了いた。

8. ろう石及び陶石鉱床

8.1. はじめに

8.1.1. 定義

ろう石及び陶石という名称は何れも中国語の葉蠟石及び陶石に由来しているが、その内容は両国間で若干の相違がある。中国語における葉蠟石は鉱物としてのパイロフィライトを意味するが、現在日本ではこの種のろう感を有する鉱石を包括する商品名として「ろう石」という名称が用いられている。従ってろう石の中には、パイロフィライトだけでなくセリサイトやカオリン鉱物を主成分とするものもあり、しかも同一鉱床における鉱物組成の変化が著しく、一ヶ所から種々異なる鉱石を産出するのが普通である。その為、鉱石を粗碎して選別する他、一部は粉碎後、水ひなどによって粒度別に細かく選別してろう石クレーとして出荷している。

一方、陶石という名称は、元来「単味で白色磁器の原料となるような原石」に与えられたものである。具体的には、石英を多く含み、若干の粘土分を含むことから適度の可塑性があり、適量のアルカリを含むため比較的低温で磁器化し、しかも焼成色が白色であるような原石を意味している。従って陶石の多くは、石英の他に若干の粘土鉱物（セリサイト、カオリン鉱物、トスダイトなど）を含むのが普通である。しかし、石英の他にアルカリ源として長石を含むことから白色磁器の原料に用いられるものも少くない。これらは準陶石として区別されるべきものであるが、通常陶石の中に一括されていることが多い。

8.1.2. 生産及び利用状況

ろう石は古くから印材・彫刻材及び石筆などとして利用されて来たが、19世紀末以来の製鉄業の発達と共に、その勝れた耐火性と加熱による収縮が少い特性により耐火レンガ原料として広く利用されるようになった。その後、さらに陶磁器類の原料、紙・ゴムなどの充填剤、農薬増量剤として使用されるに至り、最盛期の生産量は150万トン/年に達したこともある（1970年）。類似の原料としては滑石があり多くの国で採掘されているが、パイロフィライトを大量に採掘しているのは日本の他に韓国及び中国があるに過ぎず、その意味でろう石は日本の特徴的な鉱産物の一つと言うことが出来る。

ろう石及びろう石クレーの生産量と用途別消費量の動向はTable 8-1に示す通りであるが、生産量は下降気味であり特にろう石クレー生産量の減少が著しい。なお、ろう石クレーはろう石を粉碎・水ひすることによって製造されるが、クレー製造専業業者による生産が全体の約45%を占めており、そのうちの大部分がろう石生産量と重複して集計されていると

推定される。

ろう石クレーの生産量の減少は特に著しいが、これは最近紙・ゴム等の充填剤として滑石が多く使用されるようになったこと及び減反政策の影響で農薬の使用量が減少したことに起因している。製紙用クレーの場合は、ろう石には常に若干量の石英を含むため磨耗度が大きいことから、石英を含まない滑石を代りに多く使用するようになったためである。

一方、陶石の場合は用途の大部分は白色磁器・タイル・碍子などの窯業製品によって占められている。需給状況はほぼ安定しており、ろう石に見られるような大きな変化は認められない (Table 8-2)。なお、近年土木建築用の陶石の消費が急増しているが、これは陶磁器原料としての陶石に該当しないものである可能性が強い。陶磁器原料となる陶石は価格も高く、土建用に使用されることはないことである。

8.2. 分 布

ろう石及び陶石鉱床はすべて熱水変質作用により形成されたものであるから、その分布は火成活動と密接な関係がある。Fig. 8-1 に主要なろう石鉱床、Fig. 8-2 に陶石鉱床の分布を示したが、ろう石の場合は中国地方と長野県に、陶石は中部地方と九州西部および東北地方に集中的に分布している。中国地方及び中部地方の諸鉱床の大部分は白亜紀末の火成活動に関係するものであり、その他の鉱床は第三紀中新世の火成活動によって形成されたものである。ろう石の場合は、主要組成鉱物によって ① パイロフィライト質、② パイロフィライト及びセリサイト質、③ カオリン質の 3 つに分け、それぞれをシンボルによって図示した。また陶石については ① 局地的な熱水作用によって形成された塊状～レンズ状の陶石鉱床と、② 岩脈交代型、それに③ 長石質陶石鉱床の 3 つに区分し、それぞれの分布を示してある。

白亜紀後期は本州西半部を中心として、激しい陸上の火山活動が起り各地で酸性～中性の火碎流の厚い堆積があり、火山岩の貫入・花崗岩類の侵入が続いた時代である。この白亜紀火山岩類の分布は、栃木県北部に始まり、長野県西部から岐阜県一帯に続く山岳地帯、兵庫県を含む中国地方一帯を経て、韓国南東部から中国南東部へと続いている。とりわけ中国地方一帯から韓国・中国大陸南東部へ続く地域は世界的なパイロフィライトの産地である。なかでも岡山県三石、広島県勝光山の両鉱床は最も代表的なもので、この両地区だけで日本のろう石の 40% 以上を産出している。その他、兵庫県越知谷、岡山県の吉永、建部、山口県の阿武地区などが規模の大きな鉱床として知られている。またカオリン質ろう石鉱床は Fig. 8-1 に示すように兵庫県に集中的に分布している。その中では平木鉱山が最も規模が大きい。また江原・清滝・福山鉱山などでは、殆どカオリン鉱物だけからなる鉱石を産出するこ

とが知られている。また、同じ白亜紀末の噴出にかかる濃飛流紋岩中には清見など比較的小規模な陶石鉱床が分布している。

第三紀中新世は白亜紀末と同じく、激しい構造運動と火成活動の時代であり、特に東北地方から北陸・山陰へかけての一帯とフォッサ・マグナ地域では、火山碎屑物を多量に含む地層が厚く堆積した。ろう石及び陶石鉱床はこのグリーンタフ地域にも数多く分布するが大部分は小規模なものである。比較的規模の大きな鉱床として、服部・河合・大峠・大貫・信陽があげられる程度である。なお、大貫鉱床は、白亜紀末～古第三紀の火成活動により形成された可能性もある。

また九州の西部一帯は、中新～鮮新世に陸上の火成活動が活発だった地域で数は少いが大規模なろう石及び陶石鉱床が賦存している。五島鉱床は三石・勝光山に次ぐ大規模なろう石鉱床で日本のろう石の10%以上を産出する。天草もまた日本最大の陶石鉱床で、陶石の30%以上を産出している。

8.3. 鉱床の分類

ろう石及び陶石鉱床の分類基準はまだ確立されているとは言い難い。一般には産出する主要な鉱石の鉱物組成による分類が行われており、この場合一部のろう石と陶石は同一区分に含めざるを得なくなってくる。ここでは、鉱物組成及び成因の2つの側面からそれぞれ分類を行なうことにより、両者の関係を明らかにするよう試みた。

8.3.1. 鉱物組成による分類

ろう石及び陶石鉱床は何れも酸性～中性の火山岩・半深成岩や火山碎屑岩が熱水変質作用を受けて生成されたものである。従って、その鉱物組成は、主として熱水の物理化学的性質と母岩の種類によって支配されている。この主要組成鉱物を分類の基準にとるならば、

ろう石の場合は ① パイロフィライト質、② パイロフィライト及びセリサイト質、③ カオリン質の3つに区分することが出来よう。

一方陶石の場合は、標準型とも言える石英+セリサイト(+カオリナイト)質と長石質(石英+長石)の二つに大別されている。このうち後者は準陶石とも呼ばれており、むしろ長石類のカテゴリーに属すべきものである。

ろう石には常に相当量の石英が含まれているので、上記のセリサイト質ろう石は標準型の陶石と鉱物組成の面では差異がない。事実、成因及び産状においても、かなりの数の陶石鉱床はセリサイト質ろう石鉱床と同じであり、両者を区別することは不可能である。

8.3.2. 成因による分類

ろう石鉱床の産状が鉱床によってかなり異なることは以前から注目されており、多くの研究者によって産状及び鉱物組成に関する記載が行われている。ろう石鉱床が地表から比較的浅い所で酸性の熱水変質作用によって形成されたこと、成因的に貫入岩と密接な関係があるものが多いことは早くから認められていた（岩生ほか、1953；岩生、1972、等）。

ろう石鉱床と地質構造との関係について活発な議論が行われるようになったのは、木野崎（1963）がろう石の成因として地表付近における噴気性熱水変質作用説を提唱してからのことである。木野崎（1963）は熱水作用は各地域毎に地表近くで同時的に起ったものであり、鉱床はほぼ一定の層準に、母岩と調和的に賦存することを強調した。大森（1966）、松本（1968）も、三石地区及び勝光山地区のろう石鉱床について、それぞれ同様の考えを述べている。

これに対し片山（1969）は、ろう石鉱床は①高湿型（五島など）、②テレスコープ型（勝光山など）、③典型的ろう石鉱床（三石）及び④浅成型（梵天山）の4つに分類出来るとして、典型的ろう石鉱床の成因については吉永地区今崎鉱床の調査結果から、「鉱床は火山性の強酸性熱水変質作用によって形成されたものであり、ダイアスボアの存在から地下2km前後の深部で形成されたと推定される。鉱床の形成は透水性の岩層とこれを覆う不透水性のキャップ・ロックの存在によって規制された」という考えを発表した。

一方、藤井・井上（1972）は北信地方のろう石鉱床の研究結果から、この地方の鉱床は、1) 深部高温熱水型（金倉・信陽等）と 2) 浅所噴気性熱水型（梵天山）の2つに分類出来ることを述べた。更に、藤井ほか（1979）は三石地区台山鉱床形成の地質的場についても総括を行い、ろう石鉱床は下部流紋岩質溶結凝灰岩の堆積直後に地表近くで生じた強酸性の熱水変質作用によって形成されたもので、上部酸性溶結凝灰岩の流出はその後のことでありキャップ・ロックは存在しなかった。また、ダイアスボアの存在は必ずしも高圧下で鉱床が生成したことを意味しないことを指摘した。

このようにろう石鉱床の成因的分類についてはまだ定説がないが、その後の研究（須藤・藤井、1981；須藤、1984、など）などから見ても、上述の藤井・井上の分類はかなり広く適用出来ると考えられる。即ち、ろう石鉱床は

- ① 酸性～中性の貫入岩体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 噴気性熱水変質作用によって地表近くで形成された噴気浅成型
- の2つに大別出来る。それぞれの型の鉱床は、産状・組成鉱物などの点で次のような特徴を有している。

① 高温深成型（五島、信陽、福山等）

貫入岩中あるいは貫入岩の周辺に賦存するものが多い。変質帯の中心部にAlに富む高温鉱物（コランダム・ディッカイト・アンダリュサイト等）を伴うことが多い。中心から外側へ向って、高アルミナろう石帯—珪質ろう石帯—弱変質帯と並ぶ累帯配列を示す。大部分の鉱床はこの型に属する。

② 噴気浅成型（三石、梵天山）

地表近くで強酸性熱水作用により形成された。中心から外側へ向って珪石帯—ろう石帯—弱セリサイト化帯—弱変質帯という累帯配列をなしている。

このような産状の違いは地表付近と地下深部における酸素のフュガシティの差が大きく影響したと考えられる。即ち、地表近くまで噴出して来た火山性ガス (H_2S , SO_2 など) は、酸素に富む地下水と反応して強酸性の熱水溶液となり母岩の中に滲透する。強酸性熱水の作用を受けた部分は、母岩のシリカ以外の元素が大部分溶脱され、残ったシリカにより珪石帯が形成される。熱水溶液と母岩の反応が進むに伴い、溶液の $pH \cdot K^+ / H^+$ 比・温度などの諸条件に対応する変質鉱物が生成され、現在見られるような変質岩の累帯配列が形成されたと推定される。

一方、地下深部に生じた熱水は、高温ではあるが pH は酸性～弱酸性の範囲にある。このような場合には中心部にアルミナに富む変質鉱物が形成され、溶脱されたシリカはその外側に沈澱して珪質ろう石帯となると考えられる (Fujii, 1977)。このように初生溶液の性質に強酸性と弱酸性の違いがある場合、異なる配列の変質帯を生ずることについては、Tsuzuki (1976) が熱力学的な解析を行い、野外の事実と一致する結果が得られている。

次に陶石鉱床の場合は鉱物組成から標準型（石英+セリサイト等）と長石質の2つに区分されるが、前者は更に産状から次の2つの型に分類出来る。即ち

- ① 局地変質型。流紋岩・酸性火山碎屑岩などが熱水変質を受けて形成されたもので、ろう石鉱床と同様の成因による。不規則塊状～レンズ状を呈する。
- ② 岩脈交代型。流紋岩・石英斑岩などの岩脈が熱水溶液による交代作用を受け、脈自体が全体として陶石化したもの。

の2つである。

①の場合は、ろう石鉱床の外縁部に多いセリサイト質ろう石と、成因的にも組成的にも同じと考えてよい。Hemley (1959) によれば、溶液中の K^+ / H^+ 比の違いによってセリサイトまたはパイロフィライトが生成される。

②の場合には、幅数m～数十mの酸性岩の岩脈が全体として変質・交代されたもので、下部は炭酸塩鉱物に富む場合が多い。このことは熱水の性質が中性に近いものであったことを

示している。天草などの典型的な陶石は、この型に属する。

8.4. 鉱床各論

8.4.1. ろう石鉱床

8.4.1.1. 産状

(1) 高温深成型鉱床

五島鉱床はこの型を代表する典型的なろう石鉱床であり、また日本で最も多くダイアスボアなどの高アルミナ鉱物を産出する。付近の地質は砂岩を主とする第三紀始新世の堆積岩とこれにドーム状に貫入した花崗斑岩からなり、ろう石鉱床はこの花崗斑岩の中及び周縁の始新統中に不規則な塊状・脈状・層状をなして点々と賦存している。高アルミナ鉱物帯を中心に、パイロフィライト帯-珪質ろう石帯-弱変質帯の順で配列する帶状構造がしばしば認められている（湊・加藤、1962、など）。

五島鉱床と同じく貫入岩に密接な関係があることが確認されたろう石鉱床としては、信陽（藤井、1975）、福山（須藤・藤井、1981）、阿武地区の鉱床（Kamitani, 1976）などがある。このなかの信陽鉱床では、変質作用が地質構造により規制されていることが明らかになったので、その状況をFig. 8-3に示す。この図において、変質作用が透水性の凝灰質砂岩などを選択的に交代して行われており、砂岩の上部の頁岩が局部的ではあるがキャップ・ロックの役割を果していることが認められる。また、含石英閃緑玢岩の枝脈が随所に貫入しており、玢岩と凝灰質岩層の接触部付近が変質の中心となっている。本鉱床においても、中心から外側へ向って ろう石化帯-珪質ろう石化帯-弱変質帯 という累帯配列が一般的に認められている。

この型の鉱床の中心部には、コランダム・アンダリュサイト・ダイアスボアなどの高アルミナ鉱物、弗素や硼素などの揮発性成分を含むデュモルティライト・トパズ・ズニアイトなどがしばしば産出する。また、カオリン鉱物の中で比較的高温で生成するディッカイト・ナクライトを産出する鉱床も少くない。

鉱床生成の深さが明らかにされた例はまだ少いが、信陽鉱山の場合は400m前後、阿武地区の鉱床は1000m前後と推定されている。

(2) 噴気浅成型鉱床

代表例は三石地区のろう石鉱床で、既採掘量は800万トン以上に達し、熱水性粘土鉱床としては世界的な規模のものと言える。Fig. 8-4に示すように、付近の地質は大部分白亜紀流紋岩類からなる。北部に小規模な石英斑岩の岩株が見られるが、これはろう石鉱床形成後に貫入したものである。流紋岩類は下部層（大部分は軽石質溶結凝灰岩、少くとも3枚以上の

凝灰質頁岩層を挿有する)と上部層(酸性溶結凝灰岩からなり、黑色頁岩層及び数枚の凝灰質頁岩層を挿有する)に大別され、西～北西へ傾斜する半ドーム構造をなしている。ろう石鉱床が賦存するのは下部層に限られており、上部層は局部的に微弱な変質を受けているに過ぎない。鉱床の中心部には珪石帶がNS、及びNE方向に発達しており、珪石帶の周縁に良質のろう石が賦存している。また、層状凝灰岩・凝灰質頁岩互層は選択的に変質を受けて白色のろう石となっている。この白色ろう石はカオリナイトに富み、径0.5～10cmの球状ダイアスボアを多く産出する。ろう石鉱床は多数の断層によって切られているが、珪石帶を中心として外側へ向ってろう石帶－弱セリサイト化帶－弱変質帶という累帯配列を示すことが多い。なお、上部層最下部の黑色頁岩層の下部に、珪化～ろう石化した変質岩の礫からなる礫層が局部的に挿在することから、上部層の堆積は主要な変質作用の後で起ったことが推定出来る(藤井ほか、1979)。

この型の鉱床は、かなり純度の高い珪石帶の発達によって特徴づけられる。同様な産状は長野県の梵天山鉱床で見出された(藤井、1967)。また、パイロフィライトの産出は少いが、伊豆の宇久須珪石鉱床も成因的には同じ型に属すると考えられる。

三石と並ぶ大鉱床である勝光山地区の鉱床については木野崎(1963)及び松本(1968)により、噴気性熱水作用により形成されたと推定されている。しかし、鉱体の中心部にはコランダム・ディッカイトなど高温で生成される高アルミナ鉱物を多く産し、変質帶の累帯配列も五島鉱山のそれと同様である。特に、珪石帶の発達がごく小規模である点で三石とは著しい違いがある。確かに言えないが、勝光山地区においても一部で貫入岩の影響があったことは、十分可能性がある。この点は今後の研究課題の一つである。

8.4.1.2. 組 成

産状の項で概説したように、ろう石鉱床は組成の異なる変質帶の累帯配列によって特徴づけられる。各変質帶の組成は、鉱床毎に異なっているので一律に考えることは出来ないが、およそ次のような組成変化が見られることが多い。

	高 溫 深 成 型	噴 气 浅 成 型
中 心 部 ↑ ↓ 外 縁 部	パイロフィライト、石英、(コランダム、ディッカイト、ダイアスボア等) 石英、パイロフィライト、セリサイト、カオリナイト 石英、セリサイト、黄鉄鉱	石英 石英、パイロフィライト、セリサイト、カオリナイト(ダイアスボア) 石英、セリサイト、黄鉄鉱

従って、同一鉱床に産出する鉱石でも化学組成にはかなりの変動がある。Table 8-3 に代表的なろう石の化学組成の例を示す。これからも明らかのように、同じパイロフィライト質ろう石であっても三石型と五島型では Al_2O_3 含有量にかなりの違いがある。パイロフィライトの理論的な Al_2O_3 含有量は 28.3% であるから、Table 8-3 の五島及び勝光山の試料にはパイロフィライトのほかに高アルミナ鉱物が含まれているはずである。

8.4.2. 陶石鉱床

8.4.2.1. 産地

(1) 局地変質型鉱床

この型の陶石鉱床は、白亜紀末及び第三紀中新世後期～鮮新世の酸性火山岩類が熱水変質作用を蒙って形成されたもので、不規則な塊状～レンズ状をなす。この型の代表的鉱床である石川県の服部・河合鉱床では、局部的にパイロフィライトやダイアスボアを産出し（杉浦ほか、1959），石鳥谷鉱床では一部にズニアイト・トバズが随伴する（高橋、1963）。産状・組成においてろう石鉱床、特にセリサイト質ろう石鉱床と共通する点が極めて多く、成因もほぼ同じと考えてよい。従って、母岩の種類・熱水溶液の性質の違いによって鉱物組成の変動が著しい。

この型の著名な鉱床としては、日本最古の陶石産地である有田の泉山陶石がある。これは岩株状の流紋岩溶岩が熱水変質を受けて生成したもので、部分によって変質程度はかなり異なっており長石が残留している部分も少くない。本鉱床は既に大部分が採掘済である（上野、1960）。

(2) 岩脈交代型鉱床

細粒の流紋岩あるいは石英斑岩の岩脈が、全体としては均質に変質を受け陶石化したもので、岩脈外縁部の急冷縁に遮られて変質作用は周辺の岩層には殆んど影響を与えていないことが多い。この型に属する鉱床としては天草地区の鉱床群、渋草・莊川・上西など岐阜県下の濃飛流紋岩（白亜紀末～古第三紀）中に賦存する諸鉱床、兵庫県の出石陶石などがある。

天草地区的鉱床は、基盤の白亜系及び古第三系を貫く流紋岩岩脈（恐らく中期中新世）が交代されて生成したもので、陶石脈は数条に分れてよく連続する。最大の皿山脈は最大脈巾 20m、総延長約 7 km に及ぶ大規模なもので、質の点でも日本の最良の陶石と言われている（上野、1952）。

この他、中央構造線に沿って西南日本の所々に新第三紀の火山活動が起っており、その一部に陶石鉱床が賦存している。鳳来陶石は安山岩様岩脈が交代されたものであり、四国の砥部陶石は第三系中に岩床状に進入した安山岩が熱水変質を受けて生成した鉱床である。

一般にこの型の鉱床は深部になる程黄鉄鉱が多くなり品質が低下する。またこの型に特徴的なのは変色鉱の存在である。これは採掘当時は白色を示すが時間の経過と共に暗色に変色するもので、その原因は中に含まれる微細な菱鉄鉱の酸化による。富樫（1974）によれば、天草陶石鉱床では下部になるにつれて菱鉄鉱・方解石の含有量が増加する傾向がある。上部に炭酸塩鉱物が産出しないのは、鉱床形成後の風化作用の影響で炭酸塩鉱物が分解・溶脱されたためと考えられる（末野編、1949）。

この変色鉱（菱鉄鉱）の存在は、出石・鳳来などの陶石鉱床でも知られている。

(3) 長石質陶石鉱床

石英・アルカリ長石の他、少量のセリサイトあるいはカオリナイトを含むことがあり、変質度の低い陶石といえる。この場合にも地質的産状から、局地変質型と岩脈交代型に分類することが可能である。山形県の西山、石川県の花坂などは前者に属し、対州陶石は石英斑岩岩脈が熱水変質を受けたもので恐らく後者に対比することが出来よう。

8.4.2.2. 組成

標準型の陶石の場合、白色で細粒ほぼ均質な鉱石が多い。一般に石英とセリサイト及びカオリナイトが密接に共生している。また、特殊な粘土鉱物としてトスダイトの存在が出石・砥部などで報告されている（金岡、1968）が、これはろう石鉱床でもしばしば見出されるので（下田ほか、1977），陶石だけに特有の鉱物とは言えない。Table 8-4 に代表的陶石の化学組成を示したが、何れも $TiO_2 \cdot Fe$ が少いのが注目される。長石質陶石（準陶石）の場合はソーダ長石が多く含まれるものが多い。

8.5. 鉱石鉱物の鉱物学

既に詳しく述べたように、ろう石及び陶石の組成は同一鉱床内でも著しく変化するのが普通であり、生成条件と関連して特異な鉱物もしばしば産出する。ここではろう石及び陶石鉱床に産出する各鉱物を列記し簡単な説明を加えるにとどめる。

パイロフィライト ($Si_8Al_{14}O_{20}(OH)_4$)

ろう石の最も主要な組成鉱物である。透明感に富み表面は脂感が強い。鏡下では葉片状を呈しセリサイトと酷似した産状を呈する。結晶的には 2M 型のものが普通であるが、最近 Brindley & Wardle (1970) により 1T_C 型のパイロフィライトの存在が報告された。1T_C 型は梵天山・信陽で産出が知られている程度である。

セリサイト ($K_{1-x/4}Al_{2-x/4}(Mg, Fe^{2+})_{x/4}Si_{3+x/2}Al_{1-x/2}O_{10}(OH)_2$)

陶石及びセリサイト質ろう石の主成分鉱物であり、構造式に示すようにその組成はかなり

巾がある。セリサイトという名称は変成作用や熱水変質作用により生成された雲母質粘土鉱物の通称であり、厳密には雲母粘土鉱物と言うべきものである。1M, 2M₁, 2M₂などの多形があり、また膨潤層を含む不規則混合層鉱物として産出することが多い（下田, 1977）。

カオリン鉱物 ($\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_8$)

カオリン質ろう石の主成分鉱物として、またろう石鉱床の一部・陶石鉱床の一部にしばしば産出する。カオリナイト、ディツカイト、ナクライトの多形があり、高温深成型の鉱床にはしばしばディツカイトの濃集部が賦存する。また三石鉱床中に産出する白ろう（層状凝灰岩が変質を受けて形成された白色高アルミナろう石）は、主としてカオリナイト・パイロフィライトとダイアスボアからなっている。ナクライトの存在は須藤（1982, 1984）により、大貫鉱山・大峠鉱山で確認されている。

ダイアスボア・ベーマイト ($\text{Al}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$)

化学組成は同じであるが結晶系が異なっている。ベーマイトは比較的低い圧力で生成するが不安定形であり、時間の経過と共にダイアスボアに転移する。ダイアスボアは三石など多くの鉱床で産出するが最大の産地は五島鉱山である。

明礬石 ($\text{KAl}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$)

酸性溶液による熱水変質帶にしばしば産出する。とくに噴気浅成型鉱床の珪石帶に接して生成していることが多い。

高アルミナ鉱物

ろう石鉱床に多く産出する高アルミナ鉱物としては、ダイアスボアの他にコランダム(Al_2O_3)とアンダリュサイト(Al_2SiO_5)がある。何れも高温で生成する鉱物であり、その産出は高温深成型鉱床に限られるようである。

気成鉱物

高温深成型鉱床には揮発性成分を含んだ気成鉱物がしばしば産出する。デュモルティライト($\text{Si}_3\text{Al}_8\text{HBO}_{20}$)、トパズ($\text{Al}_2(\text{F}, \text{OH})_2\text{SiO}_4$)、ズニアイト($\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})_{10}\text{Si}_5\text{O}_{18}$)、萤石(CaF_2)などが代表的なもので、五島（浜地, 1953）・金倉（岩生・大島, 1951）などで記載されている。

スドー石 ($(\text{Si}, \text{Al})_8(\text{Al}, \text{Mg})_8 \sim _{10} \text{O}_{24}(\text{OH})_8$)

いわゆるAl-緑泥石である。緑泥石には層間と層格子に2つの八面体層があるが、その何れもがdi octahedralであるdi-di型と層間のみがdi octahedralであるdi-tri型があるがスドー石は後者に属している。黒鉱鉱床で多く報告されているが、ろう石鉱床からは吉永地区で産出している（Hemmi & Yamamoto, 1965）。

混合層鉱物

Sudo, et al. (1954) によって山口県の蔵田鉱床で 30 \AA 鉱物 (Al-緑泥石とモンモリロナイトの混合層) の产出が報告されて以来、種々異なる混合層鉱物の产出が報告されている。上記の 30 \AA 鉱物はその後トスダイトと命名されたが、トスダイトは阿武地区のろう石鉱床や平木鉱山（下田ほか, 1977），出石及び砥部陶石（金岡, 1968）で報告されている。その他、雲母-モンモリロナイト混合層（金倉, 米子, 五島各鉱床）やパイロフィライト-モンモリロナイト混合層（穂波鉱床）の報告もあり、ろう石鉱床の形成過程とも関連する興味深い課題となっている (Iwao & Udagawa, 1969)。

8.6. 鉱石の処理と利用

これまでに詳述したように、ろう石及び陶石の組成は同一鉱床内でも著しい変化があるため、鉱石の選別が重要な課題となっている。多くの鉱山では、採掘時に選別するほか、粗碎・水洗の後手選を行っている。また、クレー用ろう石は水ひ工場において、細かい水ひ工程によって粒度別・品質別に分離されそれぞれの用途に向けられている。

陶石の場合は水ひを行うことはなく、水洗の後手選で選別するだけの場合が多い。なお、天草では脱鉄のため粗碎の後塩酸処理を行っている例があるが、可塑性などの面で質の低下は避けられないという。

利用面においては、陶石の場合は白色磁器・碍子・衛生陶器・タイルなどの原料としての利用が大部分で需給関係も安定している。しかし、ろう石の場合は、最初に述べたように製紙用クレーとしての利用が激減しているなど需給関係の変動が著しい。

ろう石の用途では、何と言っても耐火物原料としての利用が大きく、全体の40%を占めている (Table 8-1)。しかし、粘土質耐火物の生産は、新しい製鋼法の普及と共に急速に減って来ており、ろう石の需要もむしろ減少している。しかし、陶磁器類の原料としてのろう石の需要は極めて安定しており、特に衛生陶器・碍子などの原料としてろう石は不可欠のものである。ろう石及びろう石クレーの用途として目立っているのは農薬増量剤、白色セメント原料、ガラス繊維の原料などであるが何れも伸び悩みの状態である。

8.7. むすび

ろう石及び陶石は、日本の特産とも言える鉱物資源であり埋蔵量の面でもまだかなりの量が期待出来る。しかし、これらの鉱床がすべて熱水変質作用によって形成されたため、同一鉱床内でも著しい組成の変化があり、これが開発の大きな問題となっている。何故ならば、このような鉱石の質の均一化を求めるならば水ひ等による選鉱が必要であり、当然コストに影響して来るからである。また鉱床全体を合理的に開発しようとすれば、低品位鉱の利用開発

が不可避的に必要となってくる。

従って、現在最も急務とされるのは新しい用途の開発であり、特にろう石についてその必要性は極めて高いものがある。

参考文献

- Brindley, G.W. and Wardle, R. (1970); Monoclinic and triclinic forms of pyrophyllite and pyrophyllite anhydrite. Am. Miner., Vol. 55, P. 1259~1272.
- 藤井紀之 (1967) 長野県梵天山ろう石鉱床の産状とその形成過程に関する考察, 鉱山地質, Vol. 17, P. 11 ~ 21.
- 藤井紀之 (1975) 長野県信陽鉱山のろう石鉱床, 耐火物, Vol. 27, P. 7 ~ 18.
- Fujii, N. (1977) Distribution and genetic consideration of the hydro-thermal clay deposits in Japan. Proc. 8th Intern. Kaolin Symp. Madrid, K - 6, 10P.
- 藤井紀之・井上秀雄 (1972) 北信地方のろう石鉱床の特徴と分類, 鉱山地質, Vol. 21, P. 407 ~ 417.
- Fujii, N., Igarashi, T. and Togashi, Y. (1976) 1:2,000,000 distribution map of kaolin, pyrophyllite and sericite clay deposits in Japan and its explanatory text (25P). 200万分の1地質編集図17-1, 地質調査所.
- 藤井紀之・平野英雄・須藤定久・神谷雅晴・富樫幸雄 (1979) 岡山県三石地区のろう石鉱床形成の場について, 鉱山地質, Vol. 29, P. 83 ~ 95.
- 浜地忠男 (1953) 長崎県五島鉱山産ろう石の顕微鏡観察, 地調月報, Vol. 4, P. 97 ~ 103.
- Hemley, J. J. (1959) Some mineralogical equilibria in the system $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. Am. Jour. Sci., Vol. 257, P. 241 ~ 270.
- Hemmi, K. & Yamamoto, T. (1965) Dioctahedral chlorite from Itaya, Okayama Pref., Japan. Clay Sci. Japan, Vol. 2, P. 92 ~ 101.
- 岩生周一 (1972) 粘土の成因(II)熱水性粘土, 粘土科学, Vol. 12, P. 81 ~ 95.
- 岩生周一・大島敬義 (1951) 長野県金倉鉱山ろう石鉱床調査報告, 地調月報, Vol. 2, P. 307 ~ 317.
- 岩生周一・浜地忠男・山田正春・井上秀雄 (1953) 長崎県五島ダイアスボア及びろう石鉱床, 地調月報, Vol. 4, P. 7 ~ 22.
- Iwao, S. & Udagawa, S. (1969) Pyrophyllite and "Roseki" clays. in The Clays of Japan, ed. Iwao, S., pub. Geological Survey of Japan, P. 71~88.

- Kamitani, M. (1976) Genesis of the andalusite bearing Roseki ore deposits in the Abu district, Yamaguchi prefecture, Japan. 地調月報, Vol. 28, P. 201 ~ 264.
- 金岡繁人 (1968) 愛媛県上尾陶石および兵庫県出石陶石中の長週期粘土鉱物について, 窯業協会誌, Vol. 78, No. 3, P. 18 ~ 26.
- 片山信夫 (1969) ロウ石鉱床の生成機構と探鉱方針, 鉱山地質, Vol. 19, P. 31 ~ 42.
- 木野崎吉郎 (1963) 中国地方のろう石鉱床概論, 広大地研究報告, Vol. 12, P. 1 ~ 35.
- 松本寛造 (1968) 矢野勝光山の地質とろう石鉱床について, 広大地研究報告, Vol. 16, P. 1 ~ 25.
- 湊秀雄・加藤郎 (1962) 五島鉱山における葉ろう石生成に伴う岩石類の化学成分と鉱物組成の変化, 粘土科学の進歩, IV, 技報堂刊, P. 95 ~ 107.
- 大森尚泰 (1965) 岡山県三石町台山・兄坂周辺部におけるろう石鉱床の賦存状態について, 広大地研究報告, Vol. 14, P. 215 ~ 232.
- 下田右 (1977) 雲母粘土鉱物の化学組成と結晶構造, 鉱物雑, Vol. 13, 特別号, P. 27 ~ 37.
- 下田右・西山勉・本谷清一・市川敦子 (1977) Tosudite の産状と鉱物学的性質, 鉱物雑, Vol. 13, 特別号, P. 103 ~ 110.
- 須藤定久 (1982) 栃木県大貫・大席鉱山の陶石鉱床, 未開発陶磁器原料資源調査報告書 (昭和56年度), 地質調査所刊, P. 53 ~ 74.
- 須藤定久 (1984) 山形県大崎地区のロウ石鉱床, 陶磁器原料資源調査報告書 (昭和58年度), 地質調査所刊, P. 9 ~ 30.
- 須藤定久・藤井紀之 (1981) 兵庫県福山鉱山のろう石鉱床, 鉱山地質, Vol. 31, P. 429 ~ 442.
- Sudo, T., Takahashi, H. and Matsui, H. (1954) Long-spacing of 30 \AA mineral from fireclay. Japan. Jour. Geol. Geogr., Vol. 24, P. 71 ~ 85.
- 末野悌六編 (1949) 窯業原料II, 窯業原料協議会, 324P.
- 杉浦精治・谷波正三・ほか (1959) 石川県服部鉱山付近の陶石及び粘土鉱物について, 粘土科学の進歩, I, 技報堂刊, P. 77 ~ 83.
- 高橋維一郎 (1963) 岩手県石鳥谷鉱山の陶石及びセリサイト鉱床, 岩大工研究報告, Vol. 16, P. 68 ~ 76.
- 富樫幸雄 (1974) 慶本県天草陶石鉱床における変質作用, 地調月報, Vol. 25, P. 491 ~ 508.

Tsuzuki, Y. (1976) Solubility diagrams for explaining zone sequences in bauxite, kaolin and pyrophyllite diaspore deposits. Clays clay miner, Vol. 24, P. 297 ~ 302.

上野三義 (1952) 熊本県天草陶石鉱床調査報告, 地調月報, Vol. 3, P. 405 ~ 420.

上野三義 (1960) 佐賀県有田町及び長崎県波佐見町付近の陶石鉱床, 地調月報, Vol. 11, P. 155 ~ 172.

Table 8-1 ろう石及びろう石クレーの生産と需要の動向

年	1975	1976	1977	1978	1979	1980	1981	1982	
<u>生産</u>									
ろう石	1,073,111	1,240,407	1,231,176	1,130,358	1,180,923	1,257,684	1,149,819	1,092,428	88.7
ろう石クレー	438,948	451,698	440,210	425,076	407,538	374,709	280,766	299,990	68.1
<u>消費</u>									
ろう石									
セメント	66,509	82,277	88,260	76,914	72,855	97,721	106,739	79,665	8.5
紙・ゴム等	27,443	38,953	32,146	32,004	29,270	36,804	9,934	8,535	0.9
陶磁器類	217,689	198,809	214,729	208,966	223,345	245,539	215,006	216,871	23.0
耐火物	497,071	595,441	559,520	526,877	565,532	522,530	450,002	379,973	40.3
農薬増量剤	112,154	97,412	114,356	131,694	137,910	134,739	109,042	108,717	11.5
その他	151,648	217,444	202,501	155,310	150,372	81,807	115,453	148,598	15.8
ろう石クレー									
ガラス	34,000	58,848	77,611	92,659	86,573	48,057	35,622	43,862	14.6
窯業	13,751	10,266	10,519	6,995	5,376	9,202	10,440	11,866	3.9
紙・ゴム等	132,093	133,310	115,827	95,683	83,667	54,277	41,860	41,267	13.7
農薬増量剤	176,904	172,438	164,510	157,545	164,078	166,886	113,690	107,986	35.9
その他	64,601	70,420	65,586	70,693	68,177	99,329	79,608	96,060	31.9

(通産省資源統計年報による)

Table 8-2 陶石の生産と消費の動向

	1975	1976	1977	1978	1979	1980	1981	1982
<u>生産</u>								
	254,919	251,118	254,489	259,676	261,971	272,772	272,443	239,036
<u>消費</u>								
ガラス	3,245	4,675	2,730	2,431	3,866	5,300	5,015	4,485
陶磁器類	226,577	241,271	245,290	242,325	236,735	249,136	218,705	173,959
耐火物	2,507	2,640	2,729	383	544	284	—	50
建材	4,731	6,187	3,438	3,992	17,819	2,175	738	1,031
農薬増量剤	1,915	—	—	—	—	505	450	1,150
その他	5,601	3,321	4,834	4,758	4,442	19,527	73,302	62,545

(通産省資源統計年報による)

Table 8-3 各種ろう石の化学組成例

分類	パイロフィライト質ろう石			カオリン質ろう石		ゼリサイト質ろう石	ダイアスボア
産地	五島	三石	勝光山	平木	福山	八木(三石)	横道(五島)
SiO ₂	62.46	74.23	63.64	73.50	44.70	75.78	16.46
TiO ₂	0.55	0.06	0.22	—	0.06	0.08	0.44
Al ₂ O ₃	32.85	21.30	29.64	19.15	39.80	16.63	71.96
Fe ₂ O ₃	0.43	0.38	0.02	0.20	0.29	0.53	1.43
FeO	—	—	—	—	—	—	—
CaO	0.36	0.24	0.03	0.17	0.23	0.04	tr
MgO	0.18	0.01	0.04	0.02	0.18	0.09	tr
K ₂ O	0.04	—	0.04	0.14	—	3.60	0.02
Na ₂ O	0.20	—	0.05	0.08	—	0.34	0.05
H ₂ O+	—	3.69	—	—	14.29	—	—
H ₂ O-	—	0.15	—	—	0.52	—	—
Ig.loss	3.88	—	6.02	6.82	—	2.82	11.34
Total	100.95	100.06	99.70	100.08	99.56	99.91	101.50
文献	湊・加藤 (1962)	粘土シドブック	粘土シドブック	田中ほか (1963)	粘土シドブック	粘土シドブック	湊・加藤 (1962)

Table 8-4 代表的陶石の化学組成

分類	岩脈交代型鉱床			局地変質型鉱床			準陶石(長石質)	
	天草			出石	服部・河合	有田	対州	西山
	上質鉱	並級	変色鉱					
SiO ₂	77.94	76.7	74.98	81.1	76.79	79.02	78.45	75.64
TiO ₂	0.04	0.0	0.02	0.1	0.16	0.03	—	0.11
Al ₂ O ₃	13.97	14.6	15.05	12.7	16.59	13.47	12.80	13.58
Fe ₂ O ₃	0.06	0.9	0.08	0.1	0.57	0.42	0.54	0.44
FeO	0.26	0.2	0.57	—	—	0.14	—	—
MnO	—	—	—	—	—	0.02	—	—
CaO	0.14	0.1	0.18	0.5	0.90	0.03	0.32	0.18
MgO	0.14	0.0	0.12	0.1	0.43	0.10	0.28	0.45
K ₂ O	2.75	2.2	2.24	1.5	1.11	3.13	0.51	3.01
Na ₂ O	1.25	1.1	1.07	0.9	0.17	0.35	5.83	4.06
S	0.01	0.0	0.01	—	—	—	—	—
CO ₂	0.02	0.0	1.03	—	—	—	—	—
H ₂ O+	3.09	3.3	3.25	—	2.62	2.62	—	1.45
H ₂ O-	0.18	0.2	0.14	—	0.44	0.62	—	0.66
Ig.loss	—	—	—	2.93	—	—	1.45	—
Total	99.75	99.66	99.74	100.24	99.78	99.95	100.18	99.58
文献	富樫 (1974)			窯業原料部会(1978)	粘土ハンドブック (1967)			

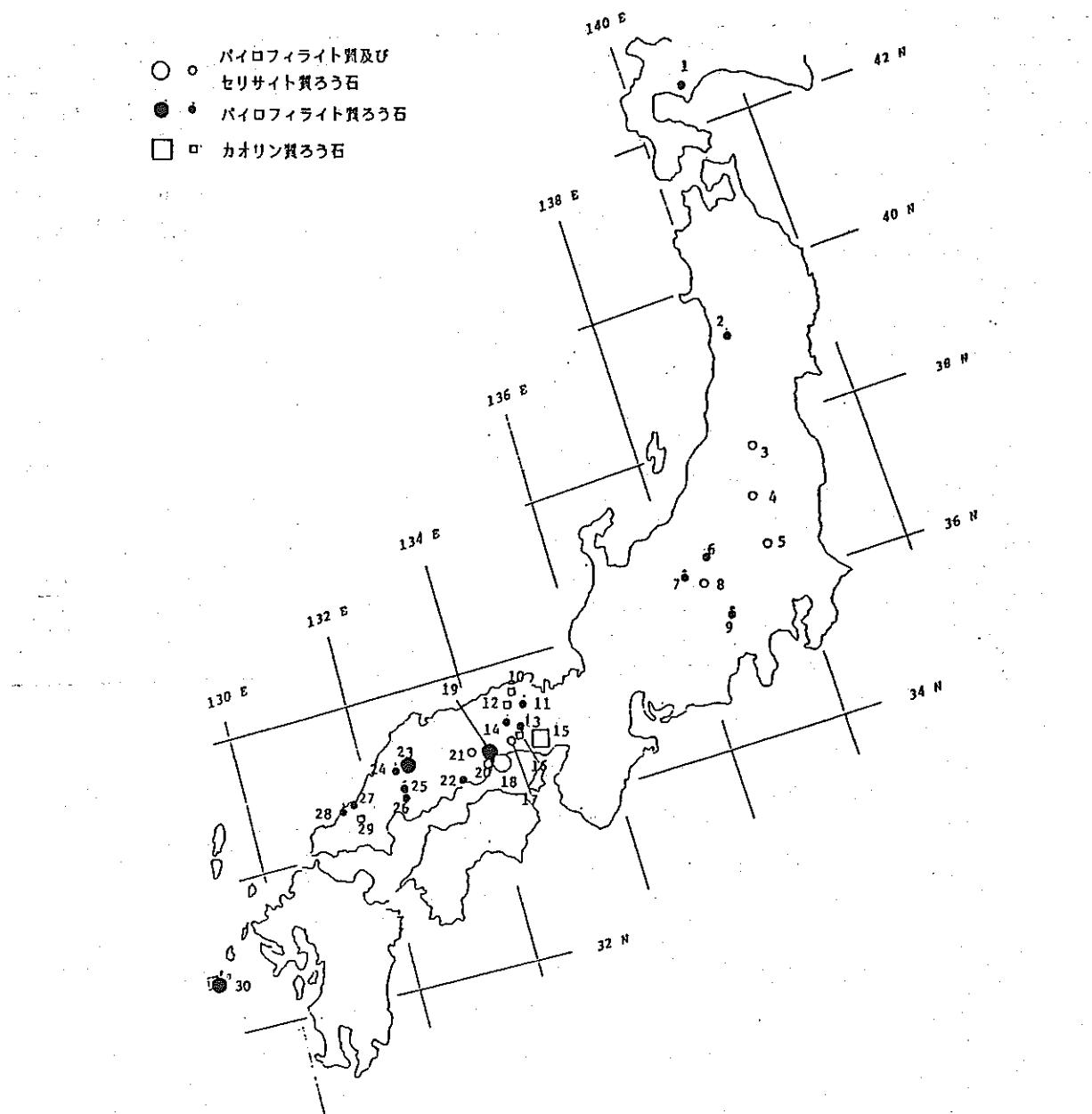


Fig. 8-1 ろう石鉱床分布図
(Fujii et al., 1976より編纂)

1 : 洞爺, 2 : 大梁, 3 : 大峠, 4 : 那須, 5 : 大貫, 6 : 穂波・金倉・米子, 7 : 梵天山,
8 : 信陽, 9 : 国土余地, 10 : 百合, 11 : 夜久野, 12 : 江原・三方・清滝, 13 : 越知谷, 14 :
栃原, 15 : 平木, 16 : 福山, 17 : 新宮, 18 : 三石地区, 19 : 吉永地区, 20 : 備前地区, 21 : 建
部地区, 22 : 鴨方, 23 : 勝光山地区, 24 : 釜ヶ峰・盤の谷, 25 : 明光山, 26 : 豊栄地区, 27 :
宇久地区, 28 : 阿部地区, 29 : 滑, 30 : 五島

○ ◎ 局地変質型陶石鉱床
 ● ● 岩脈交代型陶石鉱床
 △ △ 長石質陶石鉱床

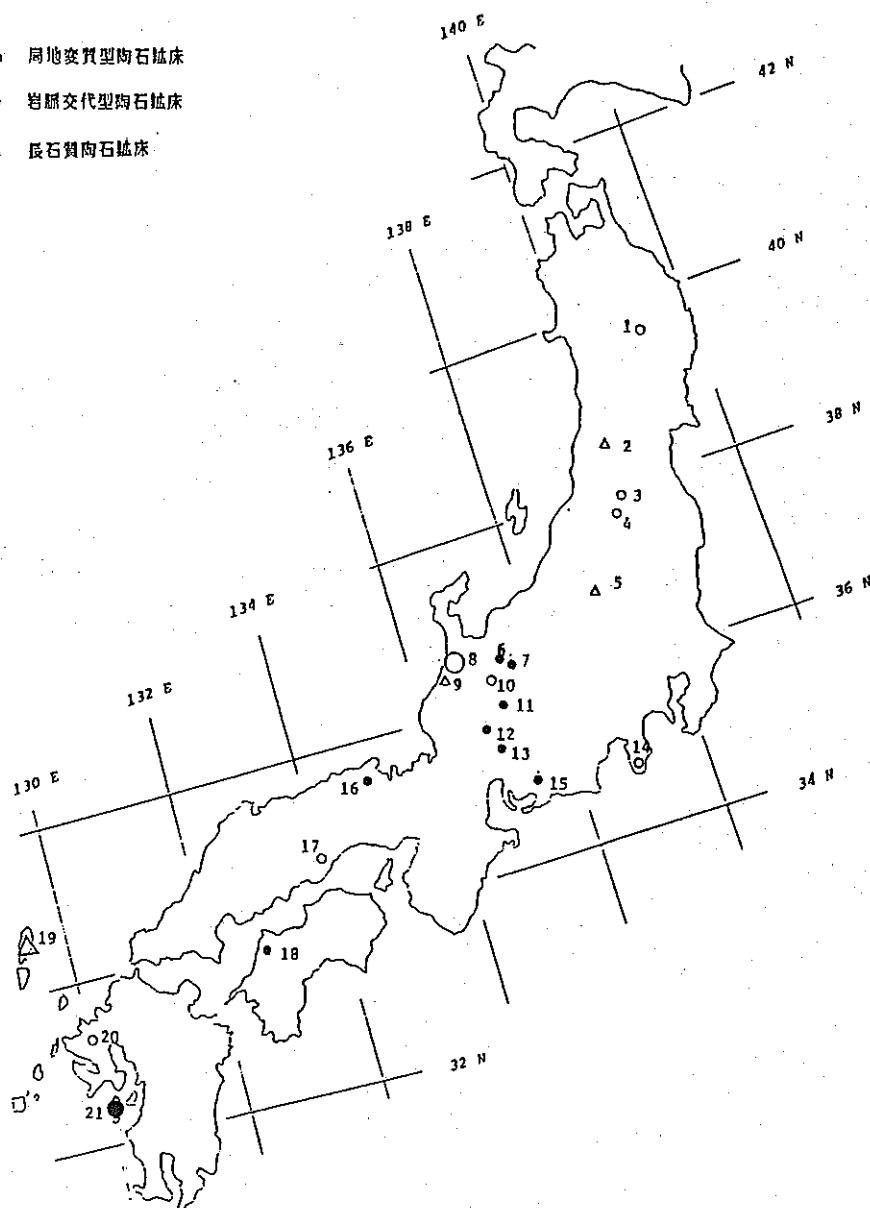


Fig. 8-2 陶石鉱床分布図

(Fujii et al., 1976より編纂)

鉱山(鉱床)名

1: 石鳥谷, 2: 西山, 3: 大峠, 4: 田島, 5: 御座八, 6: 伊西, 7: 渋草, 8: 服部・
 河合, 9: 花坂, 10: 清見, 11: 荘川, 12: 松森, 13: 御嵩, 14: 一条, 15: 凤来, 16: 出石,
 17: 土橋, 18: 磁部地区, 19: 対州, 20: 泉山, 21: 天草地区

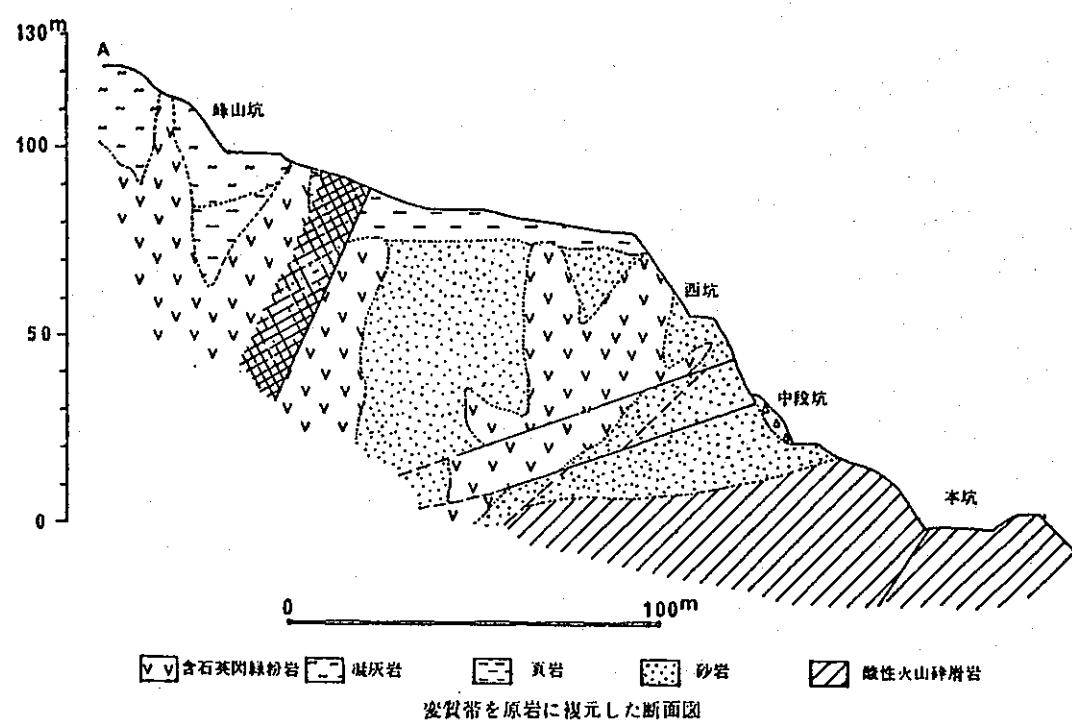
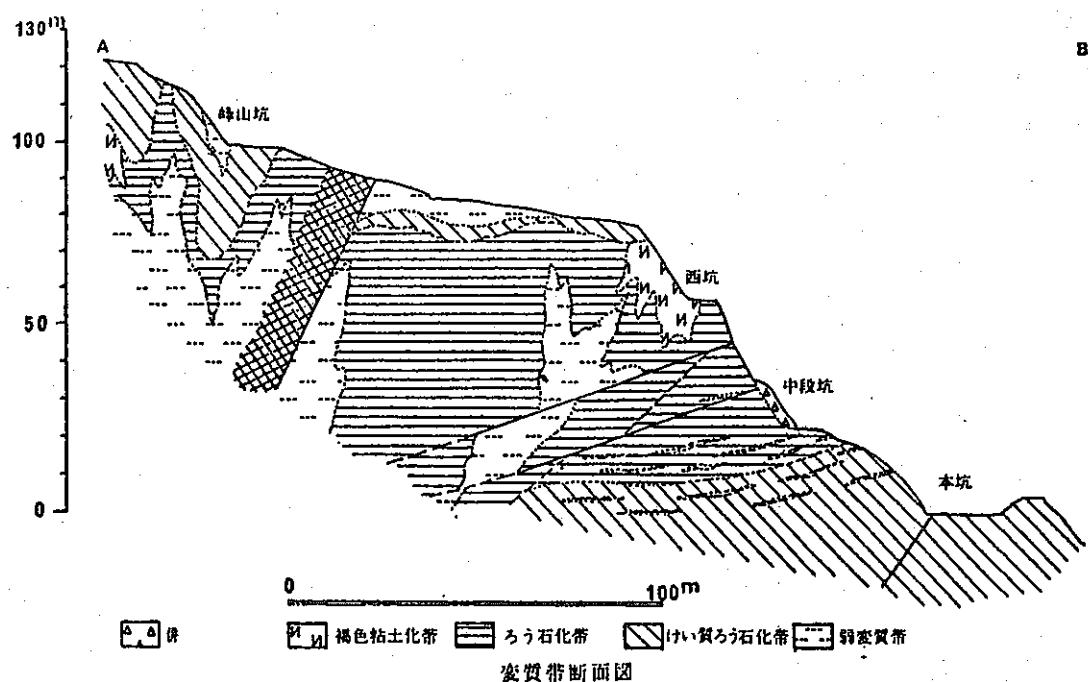


Fig. 8-3 信陽鉱山ろう石鉱床断面図
(藤井, 1975による)

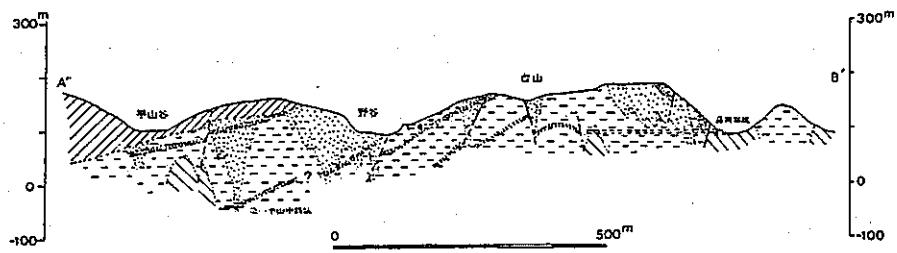
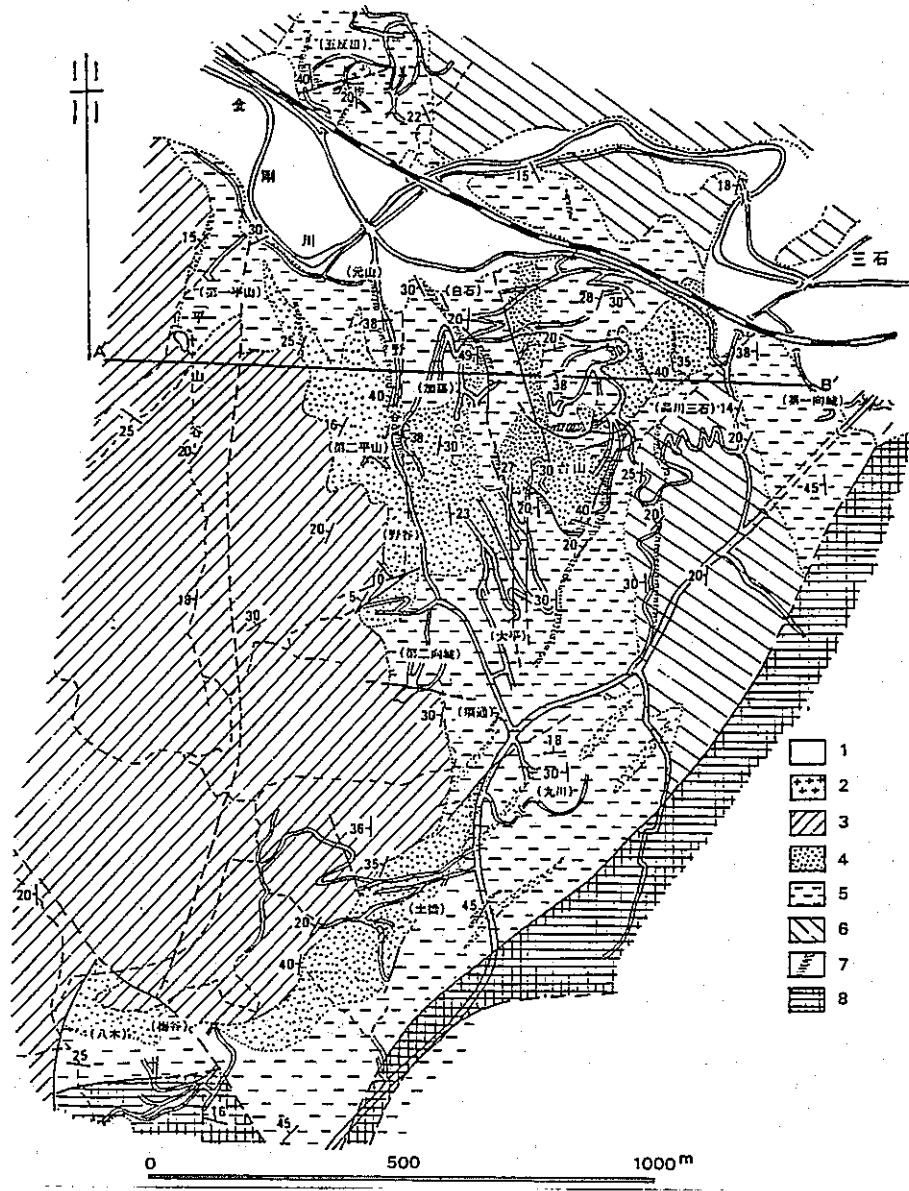


Fig. 8-4 三石ろう石鉱床地質図
(藤井ほか, 1979による)

1: 沖積層, 2: 石英斑岩, 3: 白亜紀流紋岩類上部層, 4: 硅石帶, 5: 粘土化帶
(ろう石化帶・弱セリサイト化帶), 6: 弱変質帶, 7: 層状凝灰岩・凝灰質頁岩,
4~7: 白亜紀流紋岩類下部層, 8: 古生層

9 滑石・蛇紋石鉱床

9.1. はじめに

滑石（タルク）は化学式 $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ (MgO 31.89%, SiO_2 63.36%, H_2O 4.75%) で示される層状含水マグネシウム珪酸塩である。しばしば Fe が Mg を置換している。白色または淡緑色で脂肪光沢をもち、きわめて軟かく、容易に粉末化できる。緻密塊状あるいは葉片状集合体として产出するが、特に塊状で純粋な滑石をステアタイトとよぶ。

生産量は昭和49年の 177,673 t をピークとして、昭和40~56年の間は10万t 台を維持していたが、昭和57年に 99,886 t、58年に 87,124 t に減少した。これと反対に輸入量は増加の一途をたどり昭和58年には 615,812 t に達した。輸入相手国として中国が最大で全輸入量の 76% を占め、オーストラリア、北朝鮮、韓国がこれにつづく。

現在はもっぱら粉末として利用されており、農薬用（キャリヤー）がもっとも多く製紙用（フィラー）、建材用がこれに続き、ゴム用、無機薬品用にも僅かに使われている。

蛇紋石（serpentine）は化学式 $Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$ (MgO 43.65%, SiO_2 43.36%, H_2O 12.99%) で示される含水マグネシウム珪酸塩である。蛇紋石には多くの鉱物種があり（後述）、天然に产出する蛇紋石は、これらの1種またはそれ以上の微細結晶の集合として产出するので個々の鉱物の同定にはX線粉末回折と電子線回折を併用する必要がある。蛇紋石は塊状あるいは纖維状集合体として产出する。一般に緑色、黄色、褐色を呈し、塊状のものは蝶状～脂肪光沢、纖維状のものは絹糸光沢を示す。蛇紋石は超塙基性岩中のかんらん石や頑火輝石が低度～中程度の変成作用をうけて変質・生成したもので、蛇紋岩の主成分鉱物をなす。

蛇紋岩は古くから建築用石材として利用されてきたが、現在では肥料用（溶性磷肥原料）鉄鋼用造漬剤、セメント混合用などが主なものである。蛇紋岩はかんらん岩とともに採石法の適用をうけ、両者を包含した形で生産量などが示されるので蛇紋岩そのものの生産状況は不明である。かんらん岩・蛇紋岩の昭和57年度生産量は 4,828,647 t でそのうち 68% は土建用である。その他、鉄鋼用（とくに焼結用）に需要が増加しており、30% がこれに消費された。肥料用に消費された蛇紋岩は溶性磷肥の生産量（昭57年、324,284 t）から推定して 15 万 t 程度と推定される。

9.2. 分 布

わが国の滑石鉱床はすべて蛇紋岩に伴っている。蛇紋岩は Fig. 9-1 に示すように各変成帶に付随して分布している。

昭和57年12月末現在、稼行している滑石鉱山は下記の通りである。

北海道	新稻倉沢	松前郡松前町
	松 前	同 上
茨城県	朝 日 向	常陸太田市馬場町
	常陸化工長谷	同 上 新宿町
	佐 都	同 上 山下町
群馬県	馬 山	甘楽郡下仁田町
	甘 樂	" 甘楽町
	新 秋 田	勢多郡新里村
	松 永	安中市
埼玉県	八 和 田	比企郡大川町
	杉 浦	秩父郡皆野町
兵庫県	聖 長	養父郡八鹿町
熊本県	山王赤松	八代市および芦北郡田浦町

なお、かつて稼行され現在は休山している主な産地として下記がある²⁾。

阿多古、熊（静岡）、朝倉（兵庫）、安楽川、有井、笠恵、笠松、亀和、紀州、金神、船戸（和歌山）、砦部（岡山）、山口（山口）、西之峰、毛無、中白（徳島）、黒瀬、荒川山、別子、船木、宇野、藤原、富郷、法皇（愛媛）、長岡、下川、白滝、能地（高知）、西彼杵半島北部（長崎）、篠栗地方（福岡）。

また、前述のように蛇紋岩の産地はきわめて多いが、稼行対象となっている主なものは下記の通りである（一部かんらん岩も含む³⁾）。

岩手県	宮 守	上閉伊郡宮守村
新潟県	親 不 知	西頸城郡青海町
岡山県	神 郷	阿哲郡神郷町
愛媛県	赤石（かんらん岩）	宇摩郡別子山村
	川舞（かんらん岩）	八幡浜市
高知県	円 行 寺	高知市円行寺町
	秦 泉 寺	高知市中秦泉町
	大 坂	高知市一宮
熊本県	小 田 浦	芦北郡田浦町
大分県	楠 屋	津久見市楠屋

9.3. 鉱床

滑石鉱床はマグネシウム質炭酸塩岩に由来するものと超塩基性岩源のものとあるが、わが国の滑石鉱床はすべて後者の蛇紋岩に伴うものである。これには3つの成因が考えられる。

- (1) 蛇紋岩マグマからのSiに富む残漿の交代作用によるもの。
- (2) 蛇紋岩貫入後に進入した酸性火成岩からの熱水溶液によるもの。
- (3) 広域変成作用によるもの。

次に実例をあげる

船木鉱床：⁴⁾

愛媛県新居浜市にある。成因(3)によるものであるが、愛媛県に賦存する滑石鉱床はすべてこの広域変成作用により生成したものである。種子川、中屋谷の2鉱床に分れる。種子川鉱床では蛇紋岩の上盤は緑泥石絹雲母片岩、下盤は絹雲母石墨片岩で鉱床は蛇紋岩と下盤の結晶片岩との境に脈状に露出している。滑石中にはしばしば陽起石が集合する。脈幅は広い部分で3m、平均2m、延長20mである。中尾谷鉱床の東谷鉱床、東1号坑では石墨絹雲母片岩を上・下盤とする蛇紋岩を一部交代して鉱体が賦存する。形状はレンズ状で露出部の延長20m、幅はうすい部分で0.2～0.3m、厚い部分で3mに達する。鉱石の分析結果はTable 9-1の通りである。

松前鉱床：⁵⁾

北海道松前郡松前町にある。この鉱床は蛇紋岩の進入後、それにひきつづく熱水変質作用によって生成されたもので、成因(1)によるものと考えられる。鉱床はすべて蛇紋岩中に胚胎している。雁行状に配列する3つの鉱体からなる。それぞれ長径100m×短径50m、105m×45m、130m×45mである。この地域の滑石鉱石はその構成鉱物から次の4つに分けられる。

- ① 滑石、緑泥石、ドロマイト
- ② 滑石、透閃石、ドロマイト
- ③ 滑石、アンチゴライト、ドロマイト、マグネサイト
- ④ 滑石、緑泥石

また鉱石の平均化学組成はMgO 27.12%，Fe₂O₃ 4.46%である。

篠栗地方：⁶⁾

福岡県篠栗地方は蛇紋岩体の発達が著しく、これにともなって多くの滑石鉱床が存在し、かつて盛んに採掘された。これらの鉱床は花こう岩類の貫入にともなうSiに富んだ熱水作用により生成されたと考えられ、前述の成因(2)に対応するものである。これらの鉱床では母岩と蛇紋岩との間の変成帯に次のような配列が認められる。

母岩（角閃准片岩～千枚岩）→緑泥石帯→陽起石（緑泥石）帯→陽起石・滑石（緑泥石）帯→滑石帯→滑石・炭酸塩鉱物帯→蛇紋岩。滑石帯の幅は平均 2 m。滑石は非常に微粒で、ほとんど常に少量の陽起石、緑泥石および鉄鉱物を含む。滑石の化学分析値は Table 9-2 の通りである。

次に蛇紋岩鉱床についての例を示す。

宮守地方：⁷⁾

岩手県宮守地方には広範囲に超塩基性岩と古生層が分布する。古生層は超塩基性岩に貫かれ、両者にはさらに花こう閃綠岩が貫入している。超塩基性岩は主に蛇紋岩とかんらん岩からなっているが、かんらん岩も大部分蛇紋岩化している。蛇紋岩はアンチゴライトを主成分とし、しばしば陽起石（～透角閃石）をともなう。蛇紋岩の化学成分を Table 9-3 に示す。

嶺岡地域：⁸⁾

千葉県嶺岡地域はいわゆる嶺岡層群・保田層群からなり、これを貫いて蛇紋岩、一部閃綠岩質岩石が発達している。嶺岡層群は頁岩を主とする頁岩、砂岩の互層で、これを不整合に白色砂岩を主とする保田層群が上部に発達する。蛇紋岩は主として嶺岡層群を貫いて東西に長く帯状をなして、約 8 km にわたり分布している。

この地域の蛇紋岩は暗緑色～鮮緑色の外観を呈し、斜方輝石の新鮮な結晶が多く認められ、長さ 5 mm 以上におよぶことがある。化学成分は Table 9-4 の通りである。

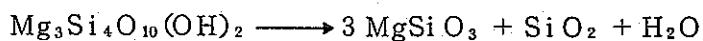
なお、この地域の嶺岡鉱山はかつて戦時中、蛇紋岩中のニッケルを対象として稼行された。

9.4. 鉱石鉱物の鉱物学

滑 石：

滑石は 2 : 1 型の層状珪酸塩鉱物であり、8面体層の Mg の代りに Al が入ったものが葉蝶石 (pyrophyllite) である。空間群 = C₁, 格子常数 $a = 5.293$, $b = 9.179$, $c = 9.496 \text{ \AA}$, $\alpha = 90.57^\circ$, $\beta = 98.91^\circ$, $\gamma = 90.03^\circ$ (以前は単斜晶系とされていたが最近の研究で三斜構造を示すことが明らかにされた)。劈開が大変顯著で、きわめて軟らかいが (モース硬度 1), これは層間の結合がファンデルワールス結合のみであるためである。光学性は負, $2V = 0 - 30^\circ$, 屈折率 $\alpha = 1.54 \sim 1.55$, $\beta = 1.59$, $\gamma = 1.59 \sim 1.60$, $\gamma - \alpha = 0.05$ 。一般に滑石の化学組成は一定していて変動が少ない。置換イオンとして Si に対して Al, Ti が, Mg に対して Fe, Mn, Al がごく僅か認められる。これは主としてマグネシウム質炭塩岩の交代作用により生成された滑石で、中国、イタリー、フランスに大規模な鉱床が存在する。しかし、すべて蛇紋岩起源のわが国の滑石は Mg を置換して、かなり多くの Fe を含む (FeO で数%に達する) ので窯業用原料には適さず、用途が制限される。滑石は空気中で

加熱すると800°C附近で(OH)を放出して分解し、頑火輝石と非晶質シリカを生ずる。



これらの生成物は1100~1300°Cで焼結し、非晶質シリカはクリストバライトに結晶化し、頑火輝石は1300°C以上で单斜輝石に変る。

滑石と同形で、FeおよびNiを多く含む鉱物にそれぞれミネソタイト(minnesotait) ($\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ およびウイレムスサイト(willemsite) ($\text{Ni}, \text{Mg})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) がある。

なお最近、滑石と関連してケロライト(kerolite)という鉱物が記載されている。これは構造的にも組成的にも滑石と良く似ているが、滑石と比較して、層の積み重なり方が不規則で、底面間隔がやや大きく、 $\text{H}_2\text{O}(+)$ の含有量が多い(8~9%)。

蛇紋石：

蛇紋石鉱物にはいくつかの種類があることはすでに明らかになっているが、とくに最近の詳細な結晶化学的研究により、非常にこまかい分類がなされるようになった。ここではその中、最も重要であるクリソタイル、アンチゴライト、リザルダイトを中心として記すことにする。これらはいずれも1:1型の層状構造を持ち化学式は $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ で示され、カオリリン鉱物 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ に対応する。以下にこれらの格子常数と形態的特性を示す。

○クリノクリソタイル(单斜型)

クリソタイル-2Mc1 $a \approx 5.34, b \approx 9.25, c \approx 14.65, \beta \approx 93.3^\circ$

クリソタイル-1Mc1 $a \approx 5.35, b \approx 9.25, c \approx 7.33, \beta \approx 94.2^\circ$

○オルソクリソタイル(斜方型)

クリソタイル-2Orc1 $a \approx 5.34, b \approx 9.25, c \approx 14.63, \beta \approx 90^\circ$

○パラクリソタイル

$a \approx 5.3, b \approx 9.24, c \approx 14.7, \beta \approx 90^\circ$

これらクリソタイルは管状あるいは短冊状の形態を示し、肉眼的には纖維状、塊状を呈する。

○アンチゴライト

$\text{Am} = m \cdot a/z \approx m \cdot 2.55, b \approx 9.23, c \approx 7.27, \beta = 91.6^\circ$

(Aは超格子の周期を示す、 $m = 17$ のとき $A = 43.3\text{\AA}$ となる)

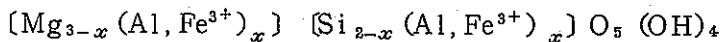
a軸方向に波状構造を持つ。板状、短冊状の形態を示し、肉眼的には、塊状、板状あるいは纖維状。

○マグネシアクリザルダイト

リザルダイト-1T $a = b = 5.31, c = 7.31, \gamma = 120^\circ$

リザルダイト-2H, $a = b = 5.31$, $c = 14.62$, $\gamma = 120^\circ$

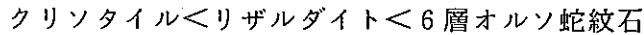
○アルミニアンリザルダイト



従来、報告されている6層オルソ蛇紋石 ($a = 5.32$, $b = 9.22$, $c = 43.6$ (6c), $\beta = 90^\circ$) はこのグループに入る。リザルダイトは板状、短冊状の形態を示し、肉眼的には塊状、纖維状、板状を呈する。

これらの鉱物は前述のように理想式が $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ で示されるが、 $\text{Si} \rightleftharpoons \text{Al}$, $\text{Mg} \rightleftharpoons \text{Al}$, $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ 置換の影響で、詳細に検討すると次の諸点で化学組成上相違が認められる。

- (1) アンチゴライトは理想化学組成と比較して SiO_2 が多く、 MgO と H_2O (+) が少ない。これに反し、クリソタイルとリザルダイトはいずれも MgO と SiO_2 が理想値に近く、 H_2O (+) が多い。
- (2) 4面体層中における Siに対する置換はリザルダイトの方が、アンチゴライト、クリソタイルよりも大きい。
- (3) $\text{FeO}/(\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ はアンチゴライトが最高で、リザルダイトが最低。
- (4) 構造中の Fe, Alによる置換は



の順であるが、アンチゴライトでは、ほとんどOから蛇紋石鉱物に認められる最高値にまで及ぶ。

なおクリソタイルは酸で容易に分解するが、アンチゴライトは安定である。これを利用して両者が混合している場合、その量比の定量が可能である。

蛇紋石鉱物の加熱変化をDTA曲線 (Fig. 9-2) で示す。⁹⁾ ここで $550 \sim 700^\circ\text{C}$ の吸熱ピークは (OH) の脱水によるもので、それにすぐ引き続いでおこる発熱反応 ($800 \sim 900^\circ\text{C}$) は脱水相の、苦土かんらん石や頑火輝石への結晶化によるものである。図であきらかなように、これらのピーク温度やピークの形状の相違からクリソタイル、アンチゴライト、リザルダイトを相互に区別することが可能である。

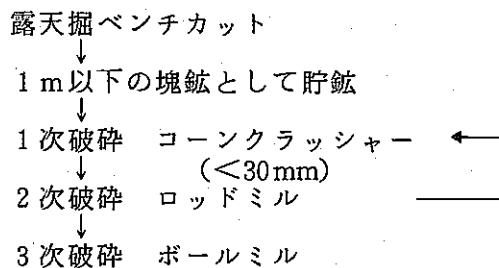
蛇紋石鉱物の Mg はしばしば Niによって置換されており、Niの置換量が半分以上になったものにネオポアイト (Nepouite) (リザルダイトに対応)，ペコライト (Pecoraite) (クリソタイルに対応) がある。

9.5. 鉱石の処理と利用

滑石はもっぱら粉末として利用されているので、原石を $4 \sim 5\text{ cm}$ 程度に粗碎した後、粉碎機にかけ、ついでサイクロンによって分級して微粉末とする。製品としては $300 \sim 325\text{ メ}$

メッシュ全通、あるいは98%通過程度が必要とされている¹⁰⁾。国内産の滑石は農薬用、製紙用、建材用が主なもので、それぞれ全生産量の47.6%、21.0%、17.3%（いずれも昭和57年度）が利用されている。その他、無機薬品用、ゴム用に少量使用されている。

蛇紋岩は肥料用に用いる場合、とくに粉碎などの処理を行わずに脆弱な岩質部分を選んで採掘し、そのまま出荷する場合が多い。東邦オリビン工業株では日高事業所（北海道様似郡様似町）および高知礦業所（高知市円行寺）において年間約30万tのかんらん岩と蛇紋岩を生産しているが、かんらん岩の生産工程は以下の通りである。



28メッシュ全通

蛇紋岩はそのまま出荷するが5mm以下の粒分が多い。製品粒度と用途は以下の通りである。

30mm以上	碎石・道床バラス・建材
10~30mm	鉄鋼生産用造漬剤
10mm以下	鋳物砂・耐火物原料
微粉	肥料

蛇紋岩は肥料用、鉄鋼生産用造漬剤、セメント混合用に用いられている。

9.6. まとめ

滑石の国内生産量はすでに述べたように下降気味なのに対し、輸入量の増加は著しい。これはわが国の製紙業界が製紙フィラー用に、従来のろう石クレーから外国産の品質の良い（鉄分が少なく、白色度が高い）滑石に方向転換したためである。製紙用に用いられるろう石クレー、滑石、カオリンの消費比率は以下の通りである。

	クレー	滑石	カオリン
49年度	100	180.3	189.3
55年度	100	488.5	370.5
57年度	100	544.4	542.5

したがって滑石の輸入量はなお増大することと思われるが、国内産滑石は鉱床の規模も小さく、低品位のため、もっぱら農薬用、建材用として用いられ、生産量も漸次低下すると思

われる。

蛇紋岩の主要用途である溶性磷肥の生産はここ数年、低下の一途をたどり、昭和57年度の生産量は昭和54年度の63%にすぎない。また、蛇紋岩は水分が多いため、肥料の製造にあたって熱エネルギーの消費が大きく、次第に水分の少ないかんらん岩に移行している。鉄鋼用、セメント用の需要も鉄鋼およびセメントの生産状況から考えて消費量の増大は考えられない。以上のような情勢から蛇紋岩の需要は次第に低下すると考えられる。しかし、国内における蛇紋岩・かんらん岩の埋蔵量には莫大なものがあるので新しい利用の開発が強く望まれる。

参 考 文 献

生産量などの統計資料は主として下記を参照した。

- 昭和57年度資源統計年報、通産省(1983)
- 鉱業便覧昭和58年版、資源エネルギー庁(1984)
- 昭和57年化学工業統計年報、通産省(1983)
 - 1) 日本岩石誌 I, 柴田秀賢編: 3版, 朝倉, 東京, p.166 (1970)
 - 2) 日本の窯業原料, p. 696~707 (1978)
 - 3) 同上, p. 745~751 (1978)
 - 4) 愛知県地質図説明書, P. 110 (1962)
 - 5) 地下資源調査所報告, 54号, p. 93~103 (1983)
 - 6) Studies on the Genesis of Talc Deposits, Y. Uchida: 愛媛大学紀要第Ⅲ部, 4巻1号, p. 1~127 (1960)
 - 7) 岩手県宮守町附近の蛇紋岩およびかんらん岩, 五十嵐俊雄, 村松昇: 東北の工業用鉱物資源, 第1輯, p. 207~213 (1961)
 - 8) 千葉県嶺岡鉱山およびその附近的蛇紋岩について, 肥田昇: 地質調査所月報, 3, 3号, p. 44~47 (1950)
 - 9) 粘土鉱物学, 須藤俊男: 岩波, 東京, p. 188 (1974)
 - 10) 鉱産物の知識と取引, 吉田国夫: 9版, 通商産業調査会, 東京, p. 374~375 (1978)

Table 9-1 愛媛県船木滑石鉱床の鉱石分析値

	SiO ₂	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Ig. Loss
No. 1	61.43	1.30	4.65	6.02	29.20	n. d.	n. d.	(-) 0.07 (+) n. d.
No. 2	58.34	3.02	4.2	tr	30.20	n. d.	n. d.	0.06 n. d.

Table 9-2 福岡県篠栗滑石鉱床の鉱石分析値

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	TiO ₂	Ig. Loss	-H ₂ O	合計
山王	60.26	0.50	0.089	3.55	0	29.57	0.04	4.36	0.40	99.57
山手	60.34	0.86	0	2.87	1.13	29.82	—	4.52	0.34	99.88

Table 9-3 蛇紋岩の分析値

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	Ig. Loss	合計
No. 8	40.78	1.62	7.84	1.88	38.41	0.48	9.90	100.91
No. 9	43.19	2.08	8.44	1.59	35.29	1.04	7.46	99.09

Table 9-4 千葉県嶺岡の蛇紋岩の分析値

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	NiO	Ig. Loss	合計
風化著しい部分	37.38	1.13	6.02	1.26	37.12	0.30	16.88	100.09
新鮮な部分	35.47	1.20	4.47	2.56	39.00	0.32	16.74	99.76



Fig. 9-1 蛇紋岩の分布¹⁾

- | | |
|---|--|
| A : 阿武隈高地 | B ₁ - B ₅ : 三波川変成帯 |
| C : 黒瀬川構造 | D : 九州中部 |
| E ₁ - E ₄ : 三群変成帯 | F : 上越地域 |
| G : 北上山脈 | H ₁ - H ₂ : 第三紀層 |
| I : 九州西部 | J : 日高変成帯 |
| K : 神居古潭変成帯 | |

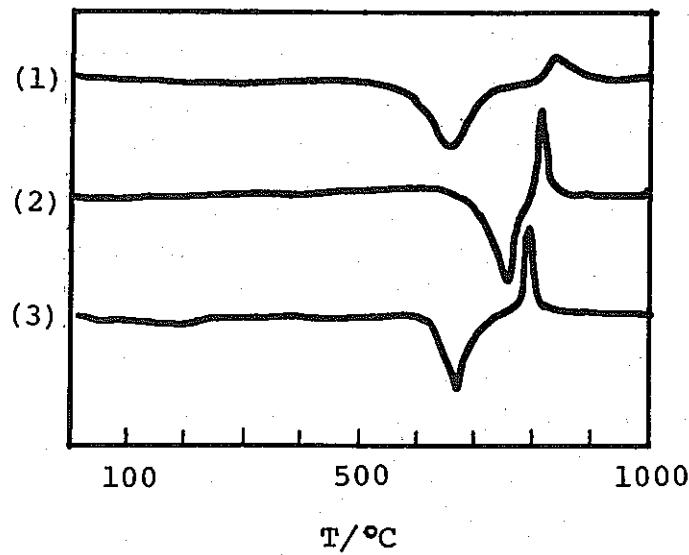


Fig. 9-2 蛇紋石群のDTA曲線²⁾

- (1) クリソタイル (群馬県鬼石)
- (2) アンチゴライト (京都府河守鉱山)
- (3) リザルダイト (埼玉県越生)

10. バーミキュライト鉱床

10.1. はじめに

バーミキュライトは $2[(Mg, Ca)_{0.7}(Mg, Fe^3, Al)_{6.0}(Al, Si)_{8.0}O_{20}(OH)_4 \cdot 8H_2O]$ の化学式を有する粘土鉱物で、無色、黄、緑、褐色などを呈し、へき開(001)完全、急熱すると膨脹する。また粘土鉱物中で陽イオン交換能が最も大きい鉱物である。日本で蛭石と呼ばれているものは、急熱すると蛭のように伸びる鉱物を総称している。蛭石の鉱物としては、バーミキュライトと加水黒雲母がある。加水黒雲母は、黒雲母とバーミキュライトの不規則混合層鉱物で、黒雲母の風化によって容易にできる。

現在、日本では加水黒雲母系の蛭石が福島県田村郡小野町付近で年間7,000t生産され、使用されている。またバーミキュライトは輸入し焼成して利用されている。

10.2. 鉱床の分布

バーミキュライトの鉱物標本的産地は多く知られている。かつて福島県下で少量採掘、出荷されていたことがある。加水黒雲母も各地に知られているが、福島県田村郡小野町地区では明治35年頃から採掘され、昭和22~25年頃から盛大に採掘、利用されている。日本唯一の蛭石大鉱床と云える。加熱すると膨脹する変質緑泥石が1~2の地区から産出した。

蛭石の産地を示すと次のようになる。

① バーミキュライト

地区名	所 在 地	備 考
雲水峯	福島県須賀川市	1961頃採掘
狸森	〃 石川郡大東村	
小高	〃 〃 玉川村(掛川、中島、学林、川辺)	
里白石	〃 〃 浅川町	
戸草	〃 東白川郡古殿町	
酒垂	〃 〃 鮫川村	
越虫	〃 〃 〃	
大子	茨城県久慈郡大子町	
巖木	佐賀県東松浦郡巖木町	
七釜	長崎県西彼杵郡西海村	

② 加水黒雲母

田野畠	岩手県下閉伊郡田野畠村	品位は低い
-----	-------------	-------

摺沢	岩手県東盤井郡大東町	
小浜	福島県二本松市、安達郡岩代町	鉱床大
小野町	" 田村郡小野町・滝根町・石城郡三和村	稼行中
石川	" 石川郡石川町	
本宮	" 安達郡本宮町	
初鹿野	山梨県東山梨郡大和村	
浅谷	愛知県新城市浅谷	
落合	岐阜県古成郡宮川村	
大正	奈良県五所市	
広島	広島県広島市付近	
糸島	福岡県糸島郡	

③ 膨脹性緑泥石

吉野	高知県長岡郡吉野村	1950年、70t 産出
七釜	長崎県西彼杵郡西海村	

10.3. 福島県小野町付近の蛭石鉱床

小野町を中心として北は田村郡滝根町神俣から、南は石城郡三和村上三坂に至る南北16km東西1~1.5kmの区域内には多くの蛭石鉱床が点在し、国産蛭石のすべてを供給している。蛭石鉱床は閃雲花崗閃綠岩のうち、特に大きな黒雲母結晶に富む岩体の風化残留鉱床で、風化帶は地表下10~40mに達している。鉱石となる蛭石化した黒雲母は2m/m以上の大ものが1~23%鉱床中に含有されている。

蛭石化した黒雲母の粒度はa軸方向に平均3.9mm, b軸方向に2.7mm, c軸方向に1.8mmである。加熱による膨脹率は7.3倍という。その化学組成は SiO_2 37.12%, TiO_2 2.62%, Al_2O_3 17.16%, Fe_2O_3 17.66%, FeO 1.77%, MgO 8.32%, CaO 2.24%, MnO -, Na_2O 0.50%, K_2O 4.00%, H_2O (+) 6.07%, H_2O (-) 3.60%, 合計101.06% (柳下 1955による) である。

10.4. 蛭石の特性、埋蔵量、処理、利用

10.4.1. 特 性

(1) 加熱膨脹性

	カサ比重	膨脹率(体積)
田野畠	0.57~0.73	1.9~2.3
小野町	0.8~1.4*1	7.3*2

糸島（良）	0.3～0.4	2.0～2.9
糸島（普通）	0.4～0.8	1.1～2.0
吉野		数～10倍*2

(注 *1. 見掛け比重, *2. 長さ方向)

(2) 塩基交換能

小野町	180 me/100 g
糸島（良）	75 me/100 g
糸島（普）	30 me/100 g

10.4.2. 埋蔵量

田野畑	101千t
小野町	7,200
石川	230
小浜	3,600

10.4.3. 処理

小野町の蛭石は採掘後 1.17 mm (15 メッシュ) の廻転篩などで蛭石 (小量の未風化長石を伴う) と、粉鉱 (蛭石の小粒のもの、粘土、表土など) に分けられる。蛭石は東京、大阪周辺の焼成工場で焼成、品質により分類し (未風化長石はこの段階で除かれる)、袋詰めされて販売されてる。焼成品は 30L 1 袋 400 円 (輸入品 860 円) である。

10.5. まとめ

蛭石は福島県小野町周辺で採掘され、年間 7,000 t の生産を 30 年以上続けてきている。今後も暫くの間はこの生産量を維持していくものと思われる。他地区の蛭石資源は現在のところ稼行できるものはない。

参考文献

蛭 石

- 河野義礼他 1 : 蛭石の工業的用途とその産地, 地学雑誌, № 671~672 pp 178~179, (1949)
- 山田久夫他 1 : 本宮粘土中の加水黒雲母に就いて, 岩鉱, Vol. 34, № 4, pp 122~128, (1950)
- 林昇一郎 : 高知県吉野鉱山蛭石鉱床調査概報, 地調月報, Vol. 5, № 6, pp 291~294, (1954)
- 三本杉巳代治 : 福島県小野新町付近に産出する蛭石について, 岩鉱, Vol. 39, № 2, pp 76~87, (1955)
- 菅原欣一 : 福島県小野町産蛭石の塩基交換について, 岩鉱, Vol. 41, № 4, pp 137~147, (1957)
- 大森啓一 : 福島県石川郡玉川村及び須賀川市雲水峰産Mgヒル石の産状と化学組成, 鉱物雑, Vol. 3, № 6, pp 478~485, (1958)
- 奥海 靖 : 福島県阿武隈山地西部のひる石, 東北の工業用鉱物資源, I, pp 263~271, (1961)
- 奥海 靖 : 岩手県田野畠村のひる石, 東北の工業用鉱物資源, II, pp 296~300, (1962)
- 向山 広他 2 : 糸島産蛭石について, 九鉱誌, Vol. 32, № 5, pp 104~127, (1964)
- Kohno, T. et al., : 9 Å Mineral Included in Wedthered Biotite, Jour. Sci. Hiroshima Univ., Vol. 7, № 1, pp 55~63 (1973)
- 岡野武雄 : 蛭石, 地質ニュース, № 94, (1962)

11. 緑泥石鉱床

11.1. はじめに

緑泥石 (Chlorite) は天然に最も多産する粘土鉱物の一つであるが、その化学組成は大へん広く、従ってその物性もいろいろなものがある。ここではタルクなどと同様にMg 粘土鉱物の一種として“Mg—緑泥石”だけをとりあげる。後述するように緑泥石群にはいろいろな分類法が試みられ、種名も多く用いられているが、Hey (1954) に従えばClinochlore とPenninite が代表的なMg-chloriteであり、Silica-rich のTalc-chloriteやSilica-poor のSheridanite とCorundophilite もこれに属する。Leuchtenbergite はここではClinochlore と同義とみなしておく。また、わが国のクロム鉱床には Cr を含むMg-chlorite であるKämmereriteがしばしば産出する。

緑泥石は極めて普遍的に産するにもかかわらず、それが利用されている例は少ない。わが国ではほとんどの場合、鉱物学的な見地から研究されてきただけで、例外的に石膏鉱床に伴って産出するMg-緑泥石が利用された事があるに過ぎない。

11.2. 分布

現在、Mg-緑泥石の確認されている例は少ないが、次節に述べるように、いくつかの鉱床と成因的関係があることが知られている。従って同型の鉱床の分布とMg-緑泥石の分布とは一致する可能性があり今後調査が必要である。

11.3. 鉱床の分類

現在、Mg-緑泥石が単独で鉱床となっている例は知られていない。大別すると、A. 黒鉱型鉱床に伴うもの、B. 蛇紋岩、クロマイト鉱床に伴うもの、C. マグネサイト、ドロマイト鉱床に伴うもの、D. マンガン鉱床に伴うもの、E. スカルン鉱床に伴うもの、の5つがある。

11.4. 鉱床型別の各論

11.4.1. 黒鉱型鉱床に伴うもの

高橋・八木(1930)が島根県鶴峠、鰐淵、秋田県花岡の3鉱山からMg-緑泥石が産出することを報告していらい、石膏を多く伴う黒鉱型鉱床の粘土化帯に普遍的に産することが知られている。とくに鰐淵鉱山については産状および鉱物学的研究が多く (Sudo, 1954; 岩生, 1955, 1957; Sakamoto & Sudo, 1956; Iwao & Minato, 1959), 利用面につい

ても素木（1953）により研究された。Mg - 緑泥石としては鉱床的価値をもった唯一の型である。鰐淵鉱床の場合、岩生らの研究結果では石膏鉱床を囲んで Mg - 緑泥石帯からモンモリロン石帯の順に累帯分布を示し、石膏鉱床にも Mg - 緑泥石を伴っている。これらの変質帯の境界と地層の境界は一部で *subparallel*、一部で斜交しているとみられる。緑泥石帯の厚さは 5 ~ 10m で原岩が緑色凝灰岩の場合は淡緑色または白色蝶感に富み、黒色頁岩を原岩とする場合には淡紫褐色の蝶感を呈している。この Mg - 緑泥石岩は Table 11-1 の(1)に示したようにほぼ純粹の *Clinochlore* から構成されているとみられる。石膏鉱床では Mg - 緑泥石の他に絹雲母を伴っている。花岡鉱山堤沢鉱床の場合、林（1961）によると黄鉄鉱体では鉱体近傍から周辺に Mg - Fe 緑泥石から Mg - 緑泥石に変化し、外側のモンモリロン石帯に移化する。中心部にはカオリン鉱物と微量のダイアスボアを伴う。これに対し、石膏鉱体では近傍にカオリナイト、Mg - 緑泥石、緑泥石 + 絹雲母を産し、周縁部のモンモリロン石帯との間に緑泥石 / モンモリロン石および絹雲母 / モンモリロン石の混合層粘土鉱物が产出する。北鹿地方のその他の黒鉱型鉱床についても変質帯は詳しく研究されていて、Mg - 緑泥石は黒鉱鉱床の比較的近傍に产出するが、ふつう絹雲母を伴い、鉱体に近い程絹雲母の量が多く、周縁部に向う程モンモリロン石との混合層が多くなる傾向がある。能登鉱山の黒鉱型石膏鉱床に伴う灰白色粘土は杉浦（1962）の研究結果では *chlorite/vermiculite* の混合層鉱物であり、Table 11-1 の(2)に示したように Mg に富んでいる。

11.4.2. 蛇紋岩、クロマイト鉱床に伴うもの

わが国で最初の Mg - 緑泥石の発見は、篠本二郎（1895）により大分県鷲谷の蛇紋岩に伴うクロマイト鉱床から *Kammererite* と *Penninite* が報告されたが、これらの鉱物ははじめ新鉱物としてそれぞれ紅礬土鉱 (*Bungonite*) と緑礬土鉱 (*Japanite*) として記載されたものである。その後、長野県大日鉱山（北原、1947）、鳥取県日野上鉱山（北原、1955）、鳥取県広瀬鉱山（北原、1958）、福岡県兎山 (*Shirozu*, 1958) など同じ産状のものが報告されている。Mg - 緑泥石は超塩基性岩中の橄欖石が変質したものでふつうクロマイトと蛇紋石と共に産する。結晶度はよいが、純粹なものではなく Mg - 緑泥石鉱床とはなりえない。化学組成は *Clinochlore-Penninite* 領域に入るが、Table 11-1 の(3)に示したように Cr を相当量含み *Kämmereite* としてよいものである。

11.4.3. マグネサイト・ドロマイトに伴うもの

木野崎吉郎、佐藤捨三、大森啓一らにより、満州および北鮮のマグネサイト・ドロマイト鉱床に伴い Mg - 緑泥石が多産することが明らかにされているが、我が国内ではほとんど研

究例がない。福岡県恒見のドロマイト鉱床からはMg-Chlorite/montmorilloniteの規則型混合層鉱物が報告されている(高橋, 1959)。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伴う熱水性鉱床とされている。粘土はドロマイト鉱体中の断層と斜交する小さな割れ目を充填して産し、方解石と黄鉄鉱を伴う。また、方解石脈や断層粘土中にも産するという。粘土は 29.6 \AA の長周期をもちTable 11-1 の(4)に示したような化学組成であるところから、Mg-chlorite と Mg-montmorillonite の 1 : 1 規則型混合層であると考えられている。

11.4.4. マンガン鉱床に伴うもの

長崎県村松の結晶片岩中のマンガン鉱床から Mn を含む Mg 緑泥石が報告されている(Okamoto & Shirozu, 1957)。マンガン鉱床は絹雲母-石英片岩中にレンズ状に生成した小規模のもので主としてブラウン鉱、紅レン石、石英から構成されている。Mn 緑泥石は脈または均質な集合体として産し、しばしばブラウン鉱を含んでいる。その化学組成を Table 11-1 の(5)に示す。

11.4.5. スカルン鉱床に伴うもの

岩手県釜石鉱山の磁鐵鉱鉱石の空隙に産する Mg-chlorite について白水(1958)の報告がある。スカルン鉱物と共に一次的に晶出したと思われるもので六角板状結晶として産出する。その化学組成を Table 11-1 の(6)に示す。

11.5. 鉱石鉱物の鉱物学

鰐淵産 Mg-chlorite については鉱物学的研究は多い。その結果は化学組成上 Chlorino-chlore から Penninite におよぶ広範囲のものがみられる。素木(1953)によると実際に織布用クレーとして販売された水簸物の化学組成は、 SiO_2 ; 40.61%, Al_2O_3 ; 9.94%, Fe_2O_3 ; 2.11%, CaO ; 0.55%, MgO ; 33.14%, MnO_2 ; 1.03%, $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$; 1.04%, Ig, Loss ; 11.33%, Total 99.75% と Table 11-1 の(1)に掲げたものと異なり Pennirite の領域に入る。この水簸物は(1)耐火度は 13, 比重は 2.699。(2)粒径は $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下 9.1.8%, $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下 54.0% と極めて微細である。(3)膨潤性が大きく、泥水の粘度も極めて大きくこの点ではベントナイトに類似するが、可塑性は小さい。(4)塩基置換性が大きい。(5)熱膨脹は滑石に類似し、 650°C から異常膨脹をする。この他熱的性質についても詳しく調べられている。

11.6. 鉱石の処理と利用

鶴淵産Mg-chloriteは1950年代に昭和鉱業株式会社により採掘、乾燥、粉碎、水簸し、主として織布用クレーとして販売されたが、その詳細については不明である。その他、少量は合成ゴム用およびペイント用としても使用された。当時は、MgO成分を必要とする粘性増加剤、コーディエライト磁器原料、高周波絶縁物、マグネシア煉瓦など利用面の研究が行われていた。

11.7. まとめ

Mg-chloriteの利用は従来からあまりかえりみられたことがなく、研究例が少ない。しかし、数少ない研究結果からみると、緑泥石類であるにもかかわらず膨潤性、粘度、塩基性交換能が大きく、ベントナイトと同様に工学バリアのかん衝材として好ましい性質を有している。一方、耐酸性が小さいことなどの弱点もあり、核種との交換性などについてはほとんどデーターがない。また、資源としての調査は全て不十分の状態にあり、今後の研究が必要である。

参考文献

- 1) 林久人(1961)：鉱物雑誌, 5, 101-125
- 2) Hey, M. H. (1954) : Min. Mag., 30, 277
- 3) 岩生周一(1955) : 地質雑誌, 61, 543-555
- 4) 岩生周一(1957) : 地質雑誌, 63, 117-125
- 5) Iwao, S. and Minato, H. (1959) : Proc., Congr. Geol. Intern., XX, Mexico 1956, 31-42
- 6) 北原順一(1947) : 鉱物と地質, 1, 100
- 7) 北原順一(1955) : 岩鉱, 39, 167-175
- 8) 北原順一(1958) : 岩鉱, 43, 42-54
- 9) Okamoto, Y. and Shirozu, H. (1957) : Mem. Fac. Sci., Kyushu Univ. Ser. D, 5, 185-189
- 10) Sakamoto, T. and Sudo, T. (1956) : Min. J., 1, 348-358
- 11) 素木洋一(1953) : 窯協誌, 61, 485-490
- 12) 篠本二郎(1895) : 地学, 7, 225-229
- 13) Shirozu, H. (1958) : Min. J., 2, 209-233
- 14) Sudo, T. (1954) : Sci. Rep. Tokyo Univ. Educ., C3, 173-197

- 15) 杉浦精治 (1962) : 鉱物雑, 5, 311-323
- 16) 高橋 博 (1959) : 鉱物雑, 4, 151-156
- 17) 高橋純一・八木次男 (1930) : 岩鉱, 4, 201-211, 251-256

Table 11-1 Mg-緑泥石の化学組成

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
SiO ₂	28.67	33.95	33.85	29.98 (37.38)	29.26	28.40
TiO ₂	0.29	tr	-	0.02 (0.02)	n.d.	-
Al ₂ O ₃	19.98	19.20	14.15	11.00 (13.72)	22.06	22.86
Fe ₂ O ₃	1.82	0.71	0.58	0.40 (0.50)	1.05	0.27
FeO	2.26	0.69	2.18	- (-)	-	3.01
MgO	31.15	26.31	33.27	24.17 (30.14)	34.08	32.08
CaO	0.40	0.70	-	11.08 (0.04)	-	-
Na ₂ O	0.13	0.74	-	0.01 (0.01)	-	-
K ₂ O	0.27	0.05	-	0.08 (0.10)	-	-
H ₂ O(+)	10.96	11.26	12.24	8.31 (10.36)	13.11	12.89
H ₂ O(-)	4.24	6.55	-	6.21 (7.74)	0.08	0.28
Cr ₂ O ₃	-	-	3.90	- (-)	-	-
MnO	-	-	-	- (-)	0.69	0.21
Total	100.17	100.16	100.17	99.92 (100.00)	100.33	100.00

(1) 鶴淵産 Clinochlore (Sakamoto & Sindo, 1956)

(2) 能登産 Chlorite/vermiculite (杉浦, 1962)

(3) 大日鉱山産 Kammererite (北原, 1947)

(4) 恒見産 Mg-chlorite/Mg-montmorillonite (高橋, 1959)

CO₂ 8.67%を含み CaCO₃ 19.7%を除去したものを () 内に示す

(5) 村松産 Mn を含む Clinochlore (Okamoto & Shirozu, 1957)

(6) 釜石産, スカルン中のMg-chlorite (Shirozu, 1958)

12. パリゴルスカイト・セピオライト鉱床

12.1. はじめに

パリゴルスカイトおよびセピオライトはいずれも特徴的な鎖状構造を示す粘土鉱物である。なお、米国、Attapulgus から産出するアタパルジサイト (attapulgite) は塊状のパリゴルスカイトである。これらの世界総生産量は 1.3×10^6 トンでアスペストのそれ (3.1×10^6 トン) とほぼ同じオーダーである。産出国としてはフランス、スペイン、アフリカ、米国、ソ連などがおもで、とくに世界の総生産量の約 90%が米国で生産されている。このようにパリゴルスカイトやセピオライトは世界的には珍らしい鉱物ではないが、我が国ではかなりまれな鉱物とされていた。その後、全国各地でその産出が報告されるようになったが、いずれも幅数 cm から 10 数 cm の細脈として産出する程度なので鉱物学的研究の対象となるだけで、資源的には問題にならない。

しかし、すでに述べたように、これらの鉱物は特異な構造と微細な纖維状形態を持っているため大きい表面積を持ち、吸着性、レオロジー特性、固結性にすぐれ、また触媒能を示す。このため、現在、いろいろな方面に利用されている。

12.2. 分布および産状

我が国におけるパリゴルスカイトの産出は少く、今までに栃木県葛生地域の羽鶴、大叶の 2 鉱山および岐阜県神岡鉱山柄洞坑の 3 箇所からの報告があるにすぎない。これに反し、セピオライトは昭和 33 年、最初の記載がなされて以来、各地でその産出が報告されている。今までに報告されたものを産状ごとにまとめると次のとおりである。

(1) 蛇紋岩の割れ目に産するもの

(福岡県吉川村、京都府大江山、愛媛県三瓶町)

(2) ドロマイトや石灰岩中に脈状を呈し、または石灰洞中の割れ目に産するもの

(栃木県葛生、新潟県赤谷鉱山、岩手県観音洞、茨城県南指原、岐阜県春日・美山鉱山、東京都五日市)

(3) マンガン鉱床にともなうもの

(静岡県伊豆池代)

(4) 第三紀堆積物中に産するもの

(北海道阿寒町、青函トンネル)

(1)から(3)までにおいては、いずれも母岩中に数 cm から 10 数 cm 程度の細脈として産出する。

(4)ではセピオライト脈は縫別累層の凝灰岩質砂岩中に脈幅 15 cm ~ 150 cm で 300 m にわたっ

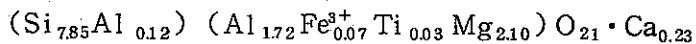
て連続する。

12.3. 鉱物学的性質

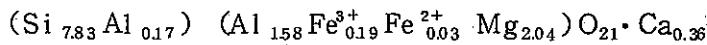
パリゴルスカイト：

羽鶴産試料は灰白色で厚さ数mmの皮革状を呈する。大叶産試料は灰白色、塊状で蠟感を持つ。両者ともドロマイドと石英を含む。光学性は直消光、伸長方向 正。 $\gamma = 1.567$, $\alpha = 1.558$, $\gamma - \alpha = 0.009$ (羽鶴), 電子顕微鏡による観察ではいずれも最大の長さ $2\sim 3\mu\text{m}$ 幅 $0.05\sim 0.3\mu\text{m}$ の短冊状結晶あるいはその束状の集合が認められる。両試料の構造式(脱水相, $\frac{1}{2}$ 単位胞)は次の通りである。

羽鶴産試料



大叶産試料

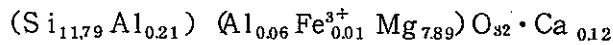


熱分析により脱水の挙動を検討した結果(大叶)，沸石水と吸着水は 200°C 以下で脱水し，結合水は $210\sim 350^\circ\text{C}$, $350\sim 600^\circ\text{C}$ の2段にわたって脱水し，それぞれ 4.1%, 5.2% の減量を示し，さらに(OH)基の脱水が 600°C 以上でおこり，減量が 2.1% に達することが分った。この値はBradleyによる理想化学式から計算した値 2.15% と良く一致する。

セピオライト：

栃木県葛生地域の唐沢鉱山産試料を中心に述べる。この試料は柔軟で塊状を示し淡紅色を帯びているが乾燥すると白色を呈し，纖維状構造が認められる。鏡下ではセピオライトの纖維の集合からなり，纖維の長さは普通 $0.1\sim 0.2\text{ mm}$ 位で，時に 0.3 mm におよぶものがある。直消光，正の伸長を示す。 $\gamma = 1.532$, $\alpha = 1.485$, $\gamma - \alpha = 0.047$ ，電子顕微鏡では個別の短冊形結晶あるいはその束状集合体として観察される。長さは $1\mu\text{m}$ あるいはそれ以下のものが多いが，最大 $4\sim 5\mu\text{m}$ に達するものもある。厚さは最大 $0.03\sim 0.04\mu\text{m}$ 程度。

構造式(脱水相, $\frac{1}{2}$ 単位胞)は次の通りである。



熱分析により脱水の挙動を検討した結果， 230°C 以下で沸石水と吸着水が脱水し(減量 8.3%), $250\sim 450^\circ\text{C}$, $450\sim 610^\circ\text{C}$ と2段階にわたり，それぞれ 3.5%, 2.4% の結合水による脱水があり，最後に $730\sim 1000^\circ\text{C}$ にかけて(OH)基による 3.0% の脱水がある。この結果はBrauner-Preisinger モデルを支持している。さらに陽イオン交換能について $32.2\text{ meq}/100\text{ g}$ なる値が得られたがこれは文献値($25\sim 45\text{ meq}/100\text{ g}$)から判断して妥当なものと考えられる。

12.4. 利用

パリゴルスカイト、セピオライトはその特性により次のような工業的利用がある。

- ① 増粘性を主体とした利用：ボーリング用泥水、塗料・接着剤、リキッドサスペンション肥料、増粘剤など。
- ② 成形性を主体とした利用：触媒担体、機能性シート、アンチケーキング剤など。
- ③ 吸着性を主体とした利用：医薬品、農薬、有機物の精製、酒類の精製、吸収剤、排水処理、タバコ用フィルター、ガスクロマトグラフのカラム充填剤など。
- ④ その他の特性の用：触媒、難燃剤・プラスチックフィラー、顔料など

12.5. まとめ

すでに述べたようにわが国においてはパリゴルスカイトやセピオライトの産出は鉱物標本程度で稼行に耐える鉱床は今後も発見される可能性はない。しかし、これらの鉱物はその特徴的な物理化学的性質から実に広汎な利用分野があり、さらに新しい分野への発展も予想される。パリゴルスカイトは、ここ数年、世界各地で新産地が報告されるようになった。海外産鉱石の利用、新しい用途の開発が望まれる。

参考文献

- 1) The Clays of Japan, Geol. Survey of Japan: Tokyo, 209P., (1969).
- 2) Palygorskite-Sepiolite, Occurrences, Genesis and Uses, ed. A. Simger & E. Galan : Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo, 352P., (1984)

13. 沸石・粘土鉱床のデータ・ベース

前節までに詳述した鉱物に関し、鉱物学的あるいは地質学的記載のある報告を、Table 13-1に掲げる刊行物から選び出した。これらのほとんどは、資源量を推定する目的では記述されていない。そこで、これらの報告から、工学バリア材料の資源量推定に役立つ項目を抽出し、それらをデータ・ベース化した。

通常のデータ・ベースは、検索を目的として作成されている。しかし、今回作成する沸石・粘土鉱床のデータ・ベースは、頻繁に検索されるとは考えられない。そこで、データ・ベースの構築に当っては、(1)簡略化することなく、十分な情報が入っていること、および(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・ベースの基本であるデータ・ファイルは、ランダム・アクセスされていると検索が早い。ランダム・アクセス・ファイルは、各項目のデータ長が最初に決められているので、設定された長さより長いデータを入力する場合には、略号などを使って短縮して入力しなければならない。このため、入力あるいは検索に際しては、略号表が必要となる。略号表を使う不便をなくすためには、各項目のデータ長を、それぞれで最も長いデータに合わせておかなければならない。このようなデータ・ファイルは空白部分が多くなり、1枚のディスクケットあるいは1本のテープに記録できるデータの数が少くなる。これに対し、シーケンシャル・ファイルならば、各項目のデータの長さを自由に変えることができる。ただし、データの訂正に複雑な手順が必要なことと、検索に時間がかかるという欠点がある。

近年、パーソナル・コンピュータを利用する日本語ワード・プロセッサーのソフト・ウェアが進歩した。今回データ・ベース化する沸石・粘土鉱床はすべて日本国内に限られている。したがって、検索結果も日本語で出力されることが望ましい。このため、データの入力には、日本語ワード・プロセッサーを利用した。これにより、入力データの修正も容易になった。しかし、通常のワード・プロセッサー・プログラムには、既に入力してあるデータの一部をマスクして、その部分の修正を不可能にする機能がない。このため、データ訂正時に、初期設定されている項目名にまで影響が及ぶという不都合が生じた。今後は、ワード・プロセッサー・プログラムを改良して、初期設定された部分は、簡単に訂正できないようにしておく必要がある。

ワード・プロセッサーを利用して入力したプログラムは、BASIC用のシーケンシャル・ファイルに変換した。これにより、完成されたデータ・ベースは、いつでも目的に合うように、配列などを変更できるとともに、RS 232Cなどのインター・フェイスを通して、他のコンピュータにデータを転送することも可能である。

今年度の委員会では、時間的制約により選出した多数の報告の一部のデータのみコンピュータに入力したに止った。入力できなかった残りの報告については、抽出すべき項目に印をつけ入力の準備をおこなったのみである。これらデータのコンピュータへの入力は次年度以降の作業として残った。

Table 13-1 データ抽出をおこなった刊行物

I類(定期刊行物)	
秋田大学鉱山学部研究報告	三重大教育
地下資源調査所報告(北海道地質要報など)	奈良学芸大教育
秋田大学鉱山学部地下資源開発研究報告	長崎大教養
地質ニュース	九州工大(1971より)
鉱物学会誌	名古屋工大(昭53より)
鉱山地質	日大文理
地質学雑誌	新潟大理
地学雑誌	" 災害研
地質調査所月報	" 高田分校
岩石鉱物鉱床学会誌	琉球大教育
地球化学	大阪大教養(東校・西校)
地質鉱物	大阪教育大
九州鉱山学会誌	立教大理
粘土科学	宇都宮大教育
日本鉱業会誌	徳島大
石油学会誌	東洋大
石油技術協会誌	鳥取大
窯業協会誌	山口大文理理
セラミックス	" 教養
秋田地下資源	信州大理
鉱山	" 教育
千葉大文理	静岡大(邦文・英文)
愛媛大教育	" しづはた
福井大教育	島根大文理
岐阜大教育	埼玉大文理基礎工
愛媛大工学	" 施設
自然科学	横浜国大教育
広島大地研報(邦文、英文)	
弘前大	II類(不定期刊行物)
岩手大教育	粘土科学の進歩 (1)-1959, (2)-1960, (3)-1961,
北海道大学理学(英文)	(4)-1963, (5)-1965
神戸大姫路分校	中国地方の工業用鉱物資源 第1~3輯 1962~1964
教養部	東北の工業用鉱物資源 第1輯~第6輯
茨城大文理	地質調査所報告
教育	国内鉄鋼原料調査
北海道学芸大	5万分の1 地質図幅、同説明書
大雪山科研報	7万5000分の1 地質図幅、同説明書
北海道大学工学	未利用陶磁器資源調査
香川大教育	日本鉱産誌 B II 1951, B III 1950, B IV 1953
鹿児島大文理	日本の窯業原料
教育	セリサイト・資源とその利用
金沢大理	ゼオライトとその利用
教育	粘土とその利用
教養	
日本海域研報	
高知大	
熊本大理	
教育	