

粘土鉱物の性質

Q. 質問内容

現在、病院内の看護研究で音の吸収について調査しています。粘土（油粘土）を使用した結果、減音が図れたのですが、粘土と音の関係が良くわからず立証できない為大変困っています。粘土の性質や、音の吸収について教えてください。

A. 回答

「粘土を使用した結果、減音が図れた」という状況がよく分からないのですが、仮に、パネル状の粘土板で部屋の一端を蓋をしたと言うような状況でしたら、パネル単層の透過損失の式が当てはまるかと思えます。透過損失を T (dB)、パネルの単位面積当たりの質量を M (kg/m^2)、周波数を f (Hz) とすると遮音材の透過損失 T は下記の式で表せます。

$$T=20\log(f \times M)-42.5$$

1 cm 厚みの粘土の場合 $m=18 \text{ kg}/\text{m}^2$ と仮定し $f=1000 \text{ Hz}$ の場合、 $T=42.6$ (dB) となります。(乾燥状態により M は変化します) M が重い方が透過損失は大きくなりますから、石膏ボード 12 mm の場合の $M=8.6 \text{ kg}/\text{m}^2$ 、 $T=36.2$ (dB) コンクリート 10 mm の場合の $M=13.1 \text{ kg}/\text{m}^2$ 、 $T=39.8$ (dB) よりも若干大きな遮音性能値です。

渡村信治 (産業技術総合研究所)

Q. 質問内容

粘土学会の存在をはじめて知りました。高校の化学の教師です。勉強不足なのに安易に質問してすみません。コロイドの硫酸アルミニウムでの凝析の実験に粘土を使おうかと美術の先生にもらった陶芸粘土でやったら、うまくいきませんでした。ここでモンモリロナイトを分けてもらうとうまくいくでしょうか？水酸化鉄コロイド並にはっきり凝析して欲しいのですが。

A. 回答

粘土の分散・凝集は、粘土の荷電特性と溶液の組成によってほぼ支配されています。凝集しやすい条件とは、粘土の単位面積あたりの荷電発生量が小さく、溶液の塩濃度が濃い場合です。粘土の荷電発生量は、粘土の種類と溶液の pH に依存しています。モンモリロナイトの単位面積あたりの荷電発生量は大きく、かつ溶液の pH にはあまり影響されません。これに対して陶芸粘土などによく含まれているカオリン系の粘土では、溶液の pH によって荷電発生量のみならず荷電の符号までも変化し、pH 5 付近で単位面積あたりの荷電発生量が極小になるという特性があります。従って、中性付近で比較すれば、モンモリロナイトよりもカオリン系粘土の方が凝集しやすいと言えます。しかし、溶液の pH が 5 から離れるにしたがってカオリン系粘土も分散しやすくなることに注意が必要です。硫酸アルミニウムは水に溶かすと酸性になりますから、粘土や硫酸アルミニウムの濃度 条件によっては凝集しにくくなる可能性があります。従って凝集させるためには、溶液の pH を 5 程度にしておくことが効果的と考えられます。ただし、硫酸アルミニウムは中和すると沈殿を生じ、結果的に塩濃度は低下するので、中和する場合には加える塩の種類を変えた方が良いでしょう。モンモリロナイトを凝集させる場合には、塩化アルミニウムを Al:OH モル比で 1:2 程度まで中和しておくこと、Al は高荷電 (+7) のポリマーを生成するため、簡単に凝集させることができます。もちろん、加える塩の濃度を高くすることも有効でしょう。

質問の意図を正しく解釈しているとは限らないので、これで解決するかどうかはわからないのですが、もしも解決しなかった場合には、直接私にコンタクトしていただければできるだけ対応するようにしたいと思います。

平舘俊太郎 (農業環境技術研究所)

Q. 質問内容

初めて質問をさせていただきます。現在、仕事でバーミキュライトを扱っているのですが、加熱すると膨張し、常温に戻しても膨張した状態です。バーミキュライトなどの膨潤性については当 HP にも記載されていましたが、加熱による膨張はどのようなメカニズムで起こっているのでしょうか？また、1度膨張してしまったものは、再度同等の膨張力を示すものなのでしょうか？お忙しい中申し訳ありませんが、ご回答お願いいたします。

A. 回答

ご質問ありがとうございます。木村様が扱っていらっしゃるような（肉眼で見えるような）粗粒の

パーミキュライトは、一般に、黒雲母あるいは金雲母の風化あるいは熱水変質により生成され、その結晶自体は雲母鉱物とよく似ています。ただし、両者の結晶の内部構造は若干異なります。両鉱物は、簡単にいうと、シリコン、アルミニウム、マグネシウム、鉄、それに酸素（または水酸基）などの各原子が結び付き2次元的に広く延びた層をつくり（この層を2：1層と呼びます）、その層と層が幾重にも積み重なって結晶をつくっています。ここで、層と層を結びつける役割として、雲母の場合、層と層の間にカリウムイオンが入ります。雲母が層に沿ってばりばり剥げるのは、層と層を結びつけているカリウムイオンとの結合が他の結合よりも弱いからです（このような面を劈開面と言います）。一方、パーミキュライトの場合は、雲母鉱物の風化・変質により、カリウムイオンに換わって水和した陽イオン（マグネシウム、カルシウムなど）が層間に入ります。つまり、層間に陽イオンと共に水分子（層間水）が入るわけです。パーミキュライトを急に加熱すると、この層間水が気化して層間内の圧力が急に高まり、劈開に垂直な方向（結合力が最も弱い方向）に膨張するわけです。このため、いったん膨張したパーミキュライトを冷却したとしても、また、再度層間に水が入ったとしても、間隔が広がった層間を元のように縮める力は働かないので、自然には元に戻りません。また、一度膨張してしまえば、再度加熱しても膨張することはありません。

桑原義博（九州大学）

Q. 質問内容

埼玉大大学院の鈴木と申します。早速ではありますが私は現在 Na 型モンモリロナイトの膨潤性について調査しております。その件に関して幾つかご質問させていただきます。

- (1) ゼオライトと同様に Na 型から NH₄ 型へ交換後、焼成によって H 型へ変換する事は可能でしょうか。
- (2) 焼成などによって粘土の膨潤性が低下する事はあるのでしょうか。例えば NH₄ 型から H 型への焼成温度が高温すぎると膨潤性が低下する、など。
- (3) X 線回折による同定はどのような条件が一般的でしょうか。小生は室温、空气中で測定しておりますが季節や天候によって底面反射が変わってしまいます。そこで現在、昇温機能を備えた X 線回折装置での測定を検討しておりますが、あまりに手間がかかるので決断しかねております。
- (4) NH₄ 型と H 型の間に可逆性はあるのでしょうか。またあるとすればどのような状態で可逆性は失われますか。

以上です。お忙しい中とお察し申し上げますがよろしくお願い致します。

A. 回答

(1) NH₄ 型モンモリロナイトを焼成すると 1400cm⁻¹ の NH₄⁺ の IR スペクトル強度は焼成温度の増加とともに減少します。しかし、焼成によって H 型へ変換しているかは解りません。一般には H 型モンモリロナイトは、例えば H 型カチオン交換樹脂カラムにモンモリロナイト水分散液を通すことによって生成しています。参考文献として、J. L. Martin, F. Girel, P. Fenoll : Clay Min. Bull., 5, 401 (1964)、Y. Gotoh, K. Okada, N. Otsuka: Clay Science, 7, 115-127 (1988)。

(2) モンモリロナイト結晶層間の交換性陽イオンは、八面体シートの OH 基が失われる温度 (500-700℃) 以下で脱水和し、シリケート表面酸素原子と結合、すなわち陽イオンの層間固着が生ずるため膨潤性は低下します。参考文献として、近藤三二：粘土ハンドブック第二版、技報堂出版、964-965。

(3) モンモリロナイトと他の粘土鉱物との同定では、エチレングリコール処理による X 線回折が、また、各種ホモイオニックモンモリロナイト同士の同定では、相対湿度を調整して X 線回折を行うのが有効と思います。参考文献として、R. C. Reynolds : Am. Miner. 50, 990-1001 (1965)、T. Iwasaki : J. Mineral. Soc. Jpn., 14, 78 (1979)。

(4) NH₄ 型と H 型の間に可逆性があるかどうかは解りませんが、前述したように焼成によって交換性陽イオンは、層間固着が生じますので可逆性は失われる可能性があると思われます。

鬼形正伸 ((株)ホーゲン)

Q. 質問内容

はじめまして、宮崎と申します。ごく最近、化粧品の開発関連の仕事に就き、クレイが化粧品業界で多用されていることを知りました。そこで、自分なりに色々調べたのですが、どうしても名称や分類法がすっきりと理解できません。ベントナイトと一般的に称されているものとモンモリロナイト、スメクタイト、スティーブンサイト等は同じものなのでしょうか？文献によって扱われ方が違う様で混乱しています。また、スティーブンサイトの組成や、性質等を詳しく知りたいのですが、文献等がありましたら教えて下さい。

A. 回答

鉱物の”種”は化学組成と結晶構造によって定義されています。新種が発見されたときには IMA (国際鉱物学連合) の”新鉱物および鉱物名委員会”で審査され、約 20 カ国の委員により投票が行われ可否が決定されます。このようにして鉱物種名として確立している鉱物は以下の本にリストがあります。

書名：Fleischer's Glossary of Mineral Species 1999

著者：J. A. Mandarino

出版社：The Mineralogical Record Inc.

この本の Stevensite の化学式はすこしおかしいですが、粘土鉱物の種名もきちんと定義されております。スメクタイトは Group 名でその中に種名として以下様な鉱物があります。

Beidellite $\text{Me}_{0.3}\text{Al}_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

Hectorite

Montmorillonite $\text{Me}_{0.3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

Nontronite

Saponite $\text{Me}_{0.3}\text{Mg}_3(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

Sauconite

Stevensite $\text{Me}_{0.3}\text{Mg}_{3-x}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

Stevensite は Montmorillonite の八面体シートの 2Al を 3Mg で置換したものと定義されますが、幾つか教科書を見ると少し記載が曖昧なところが有ります。層電荷が小さい、混合物ではないかなど。ベントナイトは鉱物種名では有りません。米国ワイオミング州の Fort Benton 層中に産出する粘土に対して命名されています。主として Montmorillonite を主体とする粘土をベントナイトと呼んでいます。スメクタイトグループの鉱物にクリストバライト、石英、沸石などを含むことが一般的です。

文献としては、

粘土鉱物学（白水晴雄著、朝倉書店）

Chemistry of clays and clay minerals(ed. A.C.D. Newman. Mineralogical Society)

などが有ります。

上原誠一郎（九州大学）

Q. 質問内容

初めて質問させていただきます。子どものための日焼け止め化粧品を探していたところ、粘土を使った日焼け止めというものが有りました。その日焼け止めの説明に、モンモリロナイトとカオリンに紫外線反射効果があると書かれていたのですが、実際にそのような効果があるのでしょうか？もし、あるとしたら、どの程度の効果なのでしょう。

A. 回答

光（紫外線）の反射は屈折率の異なる界面で起こる現象で、反射は屈折率の差が大きいほど強くなります。ですから通常日焼け止めに配合される紫外線散乱（反射）剤には酸化チタン（屈折率 2.6）や酸化亜鉛（2.0）等の屈折率の高い物質が使われます。それに対してモンモリロナイトやカオリンの屈折率は 1.5 位で高くありませんので効果をうたうほど高い紫外線反射効果があるとは考えにくいです。板状結晶と酸化チタンを混ぜることによって光の遮蔽効果を向上させるという研究がありますので、その効果と混同した記述だったのではないのでしょうか。

太田俊一（トピー工業株式会社）

Q. 質問内容

一般に言われる粘土と地学で言う粘土の違いは何ですか？教えてください。

A. 回答

日本工業規格「土の粒度試験方法」（JIS A 1204：2000）における定義によれば、粒径が 0.005mm 以下の土粒子を「粘土」と呼びます。これは、一般的にでもあり、地学に留まらず、土に係わる工学では、このように定義されています。このように粒径がとても小さくなると、重力の影響よりも、粒子表面の電気的な性状が影響して、その土の見え方も異なってきます。これが、砂と粘土の違いとして、多くの人の一般的な認識になっています。つまり、砂はサラサラしているのに対して、粘土はネバネバしているという認識です。ということで、ご質問の「一般的に言われる粘土」は、おそらく、その力学的特性（ネバネバという特性）で粘土を認識しているのに対し、「地学をはじめ土を専門とする学問での粘土」は、定義の通り、「粒径が 0.005mm 以下の土粒子」であると思います。

小峯秀雄（茨城大学）

Q. 質問内容

はじめまして、富田と申します。タルク、セリサイト等の粘土鉱物を酸処理する効果について、詳しい文献、又は知見がございましたら教えていただけないでしょうか。

A. 回答

粘土鉱物の酸処理につきましては下記文献が参考になると思います。第 15 章「酸ならびに塩類溶液による構造変化、その他」をご参照ください。

須藤俊男 (1974) 粘土鉱物学、岩波書店、498p
河野元治 (鹿児島大学)

Q. 質問内容

始めて質問させていただきます。陣と申します。現在貿易の仕事に携わっておりますが、その一つのアイテムとしましてアパタルジャイトを取扱っております。以前よりインターネットにてアパタルジャイトを検索しているのですが、今一詳細なデータが見つかりませんでした。そこで下記の内容に関しましてお伺いしたいと思います。

(1)アパタルジャイト(=パリゴルスカイト?)とベントナイト及びゼオライトはどのような点で異なるのでしょうか。(品質や性能の点においてどのような違いがあるのでしょうか?)

(2)アパタルジャイトはアメリカと中国がメイン産出国と伺いました。その他の国からも多く産出されているのでしょうか?

以上、単純な質問で大変恐縮ではございますが、宜しくお願い致します

A. 回答

質問(1)の回答

アパタルジャイトは正式な鉱物名ではパリゴルスカイトで、アタパールジャイトは旧名称もしくは商品名です。繊維状の形態を持つのが特徴で、一般に出回っているものは肉眼的には粉末状ですが、電子顕微鏡で見るとが微細な繊維が観察できます。また、中には肉眼的に繊維が観察できるような試料もあります。化学組成的には Mg と Al を含む含水珪酸塩鉱物で、イオン交換能が極めて低いのが特徴です。その結晶構造はセピオライトと同様なチャンネル構造(もしくはリボン構造)で、一方向に伸びた空孔(トンネル)が存在することから吸着能に優れています。ベントナイトは板状で形態が異なり、また、イオン交換容量が大きいこと、層間に水分子や有機物などが入ることにより層間距離が広がる点がアタパールジャイトと異なります。ゼオライトは 3 次元構造で一般に形態も粒状を示し空孔の形態や分布が異なり、またイオン交換容量もアタパールジャイトよりも非常に大きくなっています。

質問(2)の回答

現在、商業的に輸入されているのはご指摘のように主として米国と中国のようですが、オーストラリアやインドにも鉱床があるようです。また、スペインやロシアからも産出が知られています。わが国からも、栃木県や大分県からの産出が報告されていますが、量的にはごく僅かです。
坂本尚史(千葉科学大学)

Q. 質問内容

初めて質問させていただきます。東京大学物理学教室の益子と申します。摩擦や破壊の物理と関連して次のような実験を考えております。まず第一に、2枚の板の間にひも状にした粘土を挟んで上の板をひもに垂直な方向に動かし、粘土をコロのように転がす。板の間隔を一定に保つ場合には、粘土の断面の許される形状は定幅図形(例えば円柱やルーローの三角形など)のみとなるが、板の動かし方によって円柱が出たりルーローが出たりするのではないかを調べる(最近読んだ本に、板を前後に動かすと最初円柱ができるがそのまま続けると次第にルーローの三角形になる、という記述がありました)。このような現象に着目した研究はされているのでしょうか。第二に、今度はひも状粘土の上の板を、ひもに平行な向きに動かす。板との摩擦で粘土はちぎれるが、例えばその破片の大きさを調べる。物理の分野で、衝撃破壊でできた破片の大きさがべき乗分布を示す(小さい破片が多く、大きい破片が少ない)ことが知られていますが、粘土学における塑性限界試験(これは、含水率が下がるとひもを上記の第一の場合と同じように転がしたときにばらばらになるという状況だそうですが、どちらでもかまいません)の写真では、だいたい同じ大きさの破片ができているように見えました。また、やはり最近読んだ本に、富山の丸薬作りでこの現象を利用して同じ大きさの丸薬を多数同時に作るというような記述がありました(著者に問い合わせると記憶違いかもしれない、ということでしたが)。このようにひも状粘土の破壊について破片の大きさについて言及した報告などはございませんでしょうか。以上2点について、何か多少とも関連する研究報告がございましたら、論文や本など何でも結構ですのでお教え願いたいと思います。よろしく願いいたします。

A. 回答

私の専門分野は、土木工学の中の土質工学ですので、その範疇で回答します。私の知る限りでは、ご質問の内容についての研究はないと思います。土質工学では、塑性限界を求めるために、粘土をひも状に手のひらで転がして、丁度直径 3mm になったときにひもが切れ切れになったときの含水比を塑性限界と定義しています。この試験方法は JIS A 1205 に規定されていますが、塑性限界の概念の定義と

試験方法とは一致していません。

手の平で粘土を転がす限り、円柱状（多少楕円状にもなる）になり、三角形になることはないといってもよいでしょう。

「板をひもに平行な向きに動かす」の意味がよく理解できません。第一の質問が粘土をコロのように回転することに対して、これも同じ意味にも取れますが..... 少なくとも塑性限界試験を行った場合、破片の大きさがべき乗分布を示すことはあり得ず、大まかには同程度の大きさになります。破片の大きさに関する研究報告は、私の関係する分野には見あたらないと思います。

風間秀彦（埼玉大学）

Q. 質問内容

初めてご相談させていただきます。化粧品の開発に携わっております。化粧品原料として用いられるマイカ、タルク、カオリン、セリサイトの荷電ゼロ点を調べておりますが、明記してある書籍になかなか出会えません。何かよい文献がありましたら教えていただけませんか。どうぞよろしくお願いいたします。

A. 回答

● Hochella, M.F.Jr and White, A.F. (1990) Reviews in Mineralogy Vol. 23, Mineral-Water Interface Geochemistry, Mineralogical Society of America, Washington D.C.

● Stumm, W. and Morgan, J.J. (1996) Aquatic chemistry, John Wiley, New York.

などがあります。お問い合わせのすべての鉱物については記載されていませんので、文献リストをご参照ください。

河野元治（鹿児島大学）

Q. 質問内容

モンモリロナイトについて 2 点お聞きしたいことがあるのですが、一つは pH 調整をした溶液の中にモンモリロナイトを加え、ある程度攪拌するとモンモリロナイトの層電荷が変化するとお聞きしたのですが、溶液 pH の変化と共に層電荷はどのように変化するのでしょうか。もう一つは、モンモリロナイトの層間から水を抜くためにはどれほどの熱を加えればよいのでしょうか。また、熱を加えながら真空に引くことでその温度はどれほど低下するのでしょうか。宜しくお願い致します。

A. 回答

モンモリロナイトの結晶層表面は、八面体シートの 3 価の Al が 2 価の Mg に置き換わっている、すなわち同形置換があるためにマイナスの永久電荷を帯びます。このため、モンモリロナイトの層電荷は pH によって影響されずに不変です。一方、八面体構造に由来する OH 基を有するモンモリロナイト結晶端面は、pH によって電荷が変化する pH 依存電荷を示し、酸性領域ではプラス、中性領域では中立、アルカリ領域ではマイナスの電荷を帯びるようになります。

モンモリロナイト結晶層間の水は主に交換性陽イオンに水和しており、その水和の強さは、交換性陽イオンの分極力 (Z/R ; 陽イオンのイオン半径 R に対する電荷 Z の比) に比例します。このため K、Na、 NH_4 のような分極力の小さい陽イオンを層間に持つモンモリロナイトでは、 $110^\circ C$ 、3 時間程度の乾燥で、水を層間から抜くこと（蒸発）ができます。しかし、Ca や Mg のような分極力の大きい陽イオンを層間に持つモンモリロナイトでは、水を完全に抜くことが難しく、例えば、Mg モンモリロナイトにおける水分子の OH 基伸縮振動スペクトルは、 $400^\circ C$ 、60min 間乾燥処理後でも観測され、高温処理によっても蒸発しない程、Mg イオンに水分子が強く水和していることを示しています。陽イオンに強く水和している水は、真空にしても余り温度降下は無いと思われませんが、その程度はわかりません。鬼形正伸（株）ホーゲン

Q. 質問内容

初めまして。奈須野といいます。私は土漠と呼ばれる粘質土の砂漠の土壌について調べています。それで植物の根圏の粘土土壌成分と構造をイラスト的に知りたいのですが、そういった植物根とその周りの無機養分の移動をわかりやすく挿し絵つきで解説している本はないのでしょうか。是非教えて下さい。

A. 回答

「絵つき」というポイントで下記の文献をピックアップしてみました。

1. 三輪睿太郎・和田信一郎：われわれは土をどこまで理解できたか，科学，58(10)，602-610 (1988)

2. 和田信一郎：植物生育と養分の動態，In：松本 聡・三枝正彦：植物生産学(II)-土環境技術編，文永堂出版，東京，p.41-71 (1998)

南條正巳（東北大学）

Q. 質問内容

初めて質問いたします。現在、カオリンを用いてコロイドの研究をしております。なにせ粘土学の事が何もわからなく基本的な質問を致しますが是非ともお願いいたします。まず、カオリンという鉱物には、カオリナイトの他にも別な鉱物を含んでいるのでしょうか？それとも、カオリナイトや他の鉱物を総称してカオリンというのでしょうか？次に、カオリナイトという鉱物は、六角形という形をしているとよく耳にしますが、六角形の形をしたものしかないのでしょうか？その他の形のものも存在するのでしょうか？もし、存在するのであれば、その写真を見てみたいのですが、どのように入手すればいいのでしょうか？ご教示ください。どうぞよろしく申し上げます。

A. 回答

カオリン鉱物とはカオリナイト、ハロイサイト、ディッカイト、ナクライトといった鉱物の総称です。しかし、一般に自然界ではハロイサイトとカオリナイトがほとんどで、ディッカイトやナクライト、特にナクライトはごくまれな鉱物です。いずれにせよ理想的化学組成として $\text{Al}_2\text{O}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ です。カオリナイトは理想的には六角形をしています、必ずしもそうではなく、不定形板状にもなることが多です。自由な空間で成長したカオリナイトは見事な六角形を示しますが、そうでなければ当然不定形板状になります。写真ですが、以下の書籍を探して見て下さい。

・粘土鉱物の電子顕微鏡写真図譜
・編著 須藤俊男、下田 右、四本春夫・会田嗟武郎
・講談社サイエンティフィック
北川隆司（広島大学）

Q. 質問内容

スメクタイト、カオリン、マガディアイト、カネマイトなどの粘土鉱物の分類や性質を教えてくださいませんか。図書館やインターネットで調べたのですがよく載っているものが少なく、特にマガディアイトやカネマイトでは不明な点がありました。よろしく申し上げます。

A. 回答

スメクタイトやカオリン鉱物のような粘土鉱物、およびマガディアイトとケニヤアイトなどの層状含水珪酸ナトリウム鉱物は、いずれも層状珪酸塩に属しています。粘土鉱物は、Si-O四面体が3つの頂点酸素を共有して平面的に結合して作られる四面体シートと、AlやMgを中心としてそのまわりに6つの酸素や水酸基が配位した8面体が平面的に結合して作られる八面体シートを基本構造とし、その積み重なり方により各種の粘土鉱物に分類されています。また、四面体SiのAlによる置換や八面体の中心イオンの置換により単位層に負電荷が生じ、それを補う形層間に陽イオンが含まれています。これに対して、マガディアイトなどの層状含水珪酸ナトリウム鉱物は、その構造が完全には解明されていませんが、種々の方向を向いたSi-O四面体で構成された2次元的な単位シートが何枚か積み重なってシリケートシートが構成され、層間にNaと水分子による八面体シートが位置した構造が提案されています。シリケートシートにはほとんどイオン置換が認められていません。

これらの鉱物の性質としては、イオン交換性、吸着性、層間化合物形成能など、類似している点も多く見られます。しかし、マガディアイトとケニヤアイトなどではイオン置換が無いため、その性質にはかなり異なるところもあり、粘土鉱物とゼオライトの中間的な特性を持つと考えられているようです。

粘土鉱物の構造と性質についての詳細は、このホームページに掲載されている「粘土基礎講座・1. 粘土の構造と化学組成」や日本粘土学会編集の「粘土ハンドブック」(技報堂)、「粘土の世界」(事務局にお問い合わせ下さい)などをご参照下さい。また、マガディアイトとケニヤアイトなどについては、少し古いですが回答者らによる総説 (Gypsum & Lime, No.226, 177-184(1990)、同, No.230, 49-60(1991)) などをご参照下さい。
坂本尚史 (岡山理科大学)

Q. 質問内容

はじめまして。粘土に関する研究をしているのですが、以前に質問で“粘土粒子表面が負に帯電している場合には、粒子表面に鉄酸化物（正に帯電）が吸着し、それに有機物が吸着します。”との答えでしたが、それに関する論文などを詳しく紹介して頂きたいです。 よろしくお願い致します。

A. 回答

粘土粒子表面への金属イオンや有機物の吸着については、下記のテキストが参考になると思います。テキスト中にはたくさんの文献が引用されていますので、それらの文献もご参照ください。

● Hochella, M.F.Jr. and White, A.F. (1990) Mineral-water interface geochemistry, Reviews in

Q. 質問内容

河口域で起こる微細土粒子の凝集について研究をしております。土粒子表面に付着している有機物に関していくつかお尋ねします。

1. 負に帯電する土粒子表面に有機物が吸着するのは電氣的なものなのでしょうか？
2. もしそうであれば粒子のゼータ電位にも影響をおよぼすのでしょうか？
3. 有機物の除去には過酸化水素水を用いればよいと以前うかがったのですがその処理を行うことで完全に有機物が吸着する前のもとの粒子表面に戻るのでしょうか？過酸化水素水がゼータ電位など粒子そのものに影響しないのでしょうか？
4. 海水の影響を受けない河川下流域で採取した微細浮遊砂を塩化ナトリウム水溶液に所定量加え、濃度を変えて (0~5g/L) 浮遊砂のゼータ電位を測定したところ、塩化ナトリウム水溶液の濃度が上がるにつれてゼータ電位も上昇しました (いずれも値は正)。このようなことが起こりうるのでしょうか？

A. 回答

●質問1について

土粒子表面が負に帯電している場合には、粒子表面に鉄酸化物 (正に帯電) が吸着し、それに有機物が吸着します。したがって、電氣的なものと考えてよいと思います。

●質問2について

粒子をどのように定義するかで、ゼータ電位の値は異なってきます。酸化鉄と有機物を除去すれば、粒子そのもののゼータ電位が計測されますし、有機物だけを除去すれば酸化鉄が吸着した粒子のゼータ電位を測っていることになります。つまり、粒子に電荷を帯びた物質が吸着すると、トータルとして粒子の荷電量が変化しますので、当然ゼータ電位も変化します。

●質問3について

過酸化水素水で有機物を除去できます。また、過酸化水素水は、反応が終了すると液体として水だけになりますので、問題ありません。ただし、完全に反応させなければなりませんので、泡が立たなくなるまで十分に時間を置く必要があります。私は、泡が立たなくなしてからさらに1日くらい放置します。なお、完全に有機物を除去したい場合、過酸化水素水処理を繰り返し行い、過酸化水素水を入れた直後にあわ立たなくなったら大丈夫です。また、過酸化水素水の処理過程で、溶液が極端に酸性やアルカリ性になることはありませんので、粒子が溶解するなどの影響を受けることはありません。

●質問4について

塩濃度が増加すると、DLVO 理論ではゼータ電位が下がることになっていますが、塩濃度が高くなり、凝集してフロックを形成する領域ではこのような現象は起こります。しかし、その理由については、残念ですが今のところ明確になっていません。なぜなら、塩濃度が高くて拡散二重層が圧縮されてきますと、外部電場 (溶液中に作用している電場) による粒子表面近傍のカウンターイオンの移動現象などを考慮しなければなりませんし、大きなフロックを形成していますと、外部電場が歪んできますので、表面電位の解析が極めて複雑になるからです。また、ゼータ電位の値が正になっていますが、ゼータ電位の pH 依存性をチェックした方がよいと思います。なぜかと言いますと、土粒子の電荷がアルカリ領域で負、酸性領域で正になるものもあるからです。

中石克也 (茨城大学)

Q. 質問内容

はじめまして。大石と申します。私は現在河口域で起こる土粒子の凝集過程に関する実験的研究をおこなっております。以前土粒子モデルとしてベントナイトを用い、塩水モデルとして塩化ナトリウム水溶液を用いてジャーテスターを用いた凝集実験を行った結果、塩化ナトリウム濃度の増加とともにフロック終局粒径の増加が見られました。そこで今回中国長江にて採取した浮遊土粒子を用いて同様の凝集実験を行ったところ塩分の低下とともにフロック終局粒径の増加が見られました。ナトリウムイオンの増加に伴ない負に帯電した土粒子表面のゼータ電位が低下し、分子間力が反発力を上回ることで粒子同士が凝集すると考えていた私にはこの現象がどのようなメカニズムにより起こっているのか理解できません。現地採取した土粒子に付着する有機物が絡んでいるのではないかとも思いましたが土木工学を専攻する私には専門外のことなので行き詰まっております。何か参考になるようなことがあれば教えていただきたいと思っております。

A. 回答

●有機物の影響について

土壌の有機物にはカルボキシル基とフェノール基がありますが、凝集作用にかかわってくるのはカルボキシル基の方です。カルボキシル基の荷電特性は、アルカリ性で負に帯電しますが、酸性になると荷

電がなくなり疎水性を示します。弱酸性領域（pH4 位まで）では、カルボキシル基は若干の負荷電を有し、プラスにチャージした鉄酸化物とくっつき、さらに粘土鉱物を引きつけて凝集する可能性があります。つまり、カルボキシル基は架橋結合の働きをします。従いまして、過酸化水素水で処理をした試料をつくってフロック径を調べれば、有機物のフロック径への寄与の仕方がわかると思います。

●粒子間相互作用力とフロックの関係について

ベントナイトのフロック径は高塩濃度になるにつれて増加し、浮遊土粒子の場合には逆に塩濃度の低下にともないフロック径が増加することですが、このような現象は分散状態の粒子構造の違いによって起こることが考えられます。つまり、分散状態の粒子がバラバラの単粒子（一次粒子）で浮遊する場合、凝集は一般に DLVO 理論に従って起こる場合が多いのですが、分散粒子が小さなフロック状態で存在し、それらが凝集するときには理屈通りにはいきません。ご質問の内容からはどのような処理をして実験を行っているのかわかりませんが、自然土壌の生土では、分散状態と思っている粒子は、実は凝集したフロックの場合が多いのです。そうやってきますと、小さいながら色々な大きさに分布したフロック同士の凝集が起こりますので、塩濃度の凝集作用への影響の仕方は単純にはいきません。

●フロック径の測定法について

フロック径は、測定法や実験条件で大きく左右されますので、どのような処理をして粒径を算出したのかも重要な要素になります。例えば、フロックは流体の微少な乱れによっても分散し、また再凝集しやすい性質を有するために、利用可能な測定法は限定されてきますし、希薄な試料濃度で計測したつもりでも、実際には干渉作用の影響を受けていますので、当然その影響を考慮してフロック径や密度を求めなければなりません。

中石克也（茨城大学）

Q. 質問内容

はじめまして、応用化学科の学生で松永と申します。高吸水性樹脂に無機物を混和させて吸水速度を上げるという実験をしているのですが混和する無機物粒子を表面電荷がプラスに帯電しているアタパルジャイトにしようと思っておりましたが手にはいりませんでした。アタパルジャイト以外に手に入りやすいもので表面電荷がプラスに帯電しているものにはどんなものがあるのでしょうか？またなぜプラスに帯電しているか教えてください。お願い致します。

A. 回答

(1) 吸水速度をあげるため高吸水性樹脂に無機物を混ぜる。無機物が‘spacer’の役割を果たし、水と高吸水性樹脂が接触しやすくなる。このためであれば、無機物粒子の表面荷電はプラスに帯電している必要はない。

(2) 表面荷電がプラスに帯電している無機物粒子を用いる理由が不鮮明である。高吸水性樹脂の吸水機構は、ポリアクリル酸塩系高分子を例にとれば、負荷電のカルボキシルイオンどおしがお互いに反発し合い広がりをもたす。一方3次元架橋構造を有しているため、浸透圧により高分子内部に入ってくる水の取り込みは抑制される。プラス荷電粒子が存在すれば、マイナス荷電のカルボキシルイオンと結合して電気的に中和され、反発がなくなり分子の広がりが阻止されるので、吸水性が低下すると考えられる。下記書籍を参考にすればよいでしょう。

高分子薬剤入門、藤本武彦監修、三洋化成工業株式会社、1992年11月、第1刷発行、¥8,000

(3) 無機物質の帯電機構はいろいろ考えられていますが、主に粘土鉱物に関して述べます。層状粘土鉱物は同型イオン置換により、ユニットレイヤー自身はマイナスになり、交換性陽イオンがそれを補償して層間に分布している。層状粘土鉱物を始めとする無機物質は水に分散させた場合、バルクの水の状態により、表面荷電が変化します。例えば、端面の八面体ブローケンボンドのアルミニウムは、 $-O_2-Al-(O^+)H_2 \rightleftharpoons -O_2-Al-OH \rightleftharpoons -O_2-Al-O^-$ のような解離機構が考えられており、プラス表面⇄等電点⇄マイナス表面と変化します。すなわち水溶液の pH により大きく変化します。次の文献が役に立ちます。

THE ZERO POINT OF CHARGE OF ALPHA-ALUMINA, J.A.Yopps and D.W. Fuerstenau, Journal of Colloid Science 19,61-71(1964).

(4) 無機粉体の表面電荷、コロイド安定性などの観点から、諸分野で無機物質のゼータ電位が測定されている。粘土鉱物に関しても数多くの報告例があり、繊維状粘土鉱物に対してはクリソタイルを始めとするアスベスト(Light and Wei, 1977)やパリゴルスカイト(アタパルジャイト)(Ovcharenko et al., 1967)などが知られている。

W.G.Light and E.T.Wei (1977) Environmental Research 13,138-139.

Ovcharenko F.D., et al. (1967) Investigation of the Physicochemical Mechanics of Clay Mineral
古賀 慎 (株式会社ホージュン)

Q. 質問内容

初めまして山村と申します。神戸大の学生です。最近、粘土鉱物に興味を持ち実験をやり始めたところで、わからない点がいくつか出てきたため、教えてください。(1) Na 型スメクタイトは、陽イオン交換

性があると知り、実際に、2 価の鉄イオン (50ppm) が入った純水にスメクタイトを混合させ、原子吸光でろ液を測定したところ、鉄イオンはほとんど吸収されなかった。(2) 本等で、Na と陽イオンとの平衡作用があると書いてありましたが、どうなのでしょう？研究の目的は、最終的に陽イオン同士が混合した系で、価数や原子量の大小により吸着作用の傾向を検討したいと考えています。既に、解っているならそれも教えて下さい。

A. 回答

ご質問から判断すると次のような実験を行ったように思われます。

- 1) 容器に Na 型スメクタイト (おそらく粉末状) を取った。
 - 2) 鉄(II)塩溶液を一定量添加し、一定時間反応させた。
 - 3) ろ過、遠心分離などにより固液分離し、液相中の鉄濃度を原子吸光で測定した。
- この結果、反応後の鉄濃度は添加した塩溶液の鉄濃度と同じであり、鉄イオンは吸着されていないと考えられた。

実は私どもも上に書いた方法とほとんど同じ方法で鉄イオンの関係するイオン交換反応の研究を行いました。ただ、私どもは Na 型スメクタイトの代わりに Ca 型スメクタイトを用いました。この結果、鉄イオンは吸着され、その代わりにカルシウムイオンが出てきました。ちゃんとイオン交換が起きているわけです。私どもはスメクタイトの他、カオリナイト、イライトでも同様の測定を行い、Ca-Fe(II) 交換反応の選択係数を測定しました。いずれの鉱物でも選択係数の値は 1 に近く、これらの鉱物はカルシウムと比較して鉄 (II) に対して選択吸着性が高い訳ではないということがわかりました。

スメクタイトはどのイオンに対しても似たような選択性を示すことが知られています。たとえば銅 (II) とナトリウムとの間の交換反応の選択性も 1 です。大部分の 2 価イオンは水溶液中では 6 水和イオンとして存在し、スメクタイトはそのような水和イオンのまま陽イオンを吸着しますので、安定に水和するイオン間での選択性に差が小さいのは妥当な結果だと思っています。

粘土鉱物における陽イオン交換反応の選択係数に関してはははおびただしい数の研究が行われています。しかし鉄 (II) イオンの関与する反応に関してはあまり報告例がありません。と、いうよりほとんどありません。たぶんその理由の一つは、鉄 (II) イオンは空気中で酸化されやすく、定量的な実験がしにくいことがあるのだと思います。私どもは、鉄 (II) の酸化を避けるため、不活性ガスを流通させたグローブボックスの中で実験を行いました。

いずれにせよ山村さんの行った実験の結果と私どもの結果は大きく違います。その原因は提供していただいた情報からはよくわかりません。推測した実験を大気中で行ったとすれば、鉄 (II) が酸化され、一部は水酸化鉄として沈殿する可能性がありますので、このような機構だけでも、反応後の鉄イオン濃度はある程度低下するはずですが、鉄イオン濃度が全く低下しなかったというのは解せません。もっとも、非常に少量のスメクタイトに大量の溶液を添加した場合には濃度変化がほとんどないということもありえますが。

実験手順、反応させた試料の量や溶液の量、大気中かどうかなどをもう少し詳しく教えていただければ何か参考になることをご回答できるかもしれません。学会の Q A のコーナーあてでも結構ですし、本回答者あて直接でも結構です。もう少し詳しいことをご教え下さい。以上です。

和田信一郎 (九州大学)

Q. 質問内容

はじめまして今回、当社で石焼いも壺を取り扱いすることになり、色々調べていたのですが素材の「三河粘土」について何もわからない為、特長など教えていただけたらと思いメールさせていただきました。宜しくお願い致します。

A. 回答

三河粘土は愛知県三河台地上に堆積して粘土層をなし、主に矢作川の西側、安城市小川町、桜井町から西の高棚町にかけて分布しています。その中心は明治用水付近で、粘土層の厚さは 8 m 以上に達し、国内で最も良質の粘土を産しました。しかし、採掘の進行に伴って堀場は西の高棚町付近へ移り、粘土層が薄くなり、砂の混入も多くなっています。この若い粘土層は可塑性に富み、カオリン鉱物、セリサイト、モンモリロン石と、他に適量の石英粒や長石粒など、単身で瓦製造に適した鉱物配合になっている特徴があります。そのため、約 1100℃ 焼成で良質の三州瓦が量産されてきました。最近、粘土の消費量が増加して三河粘土だけでは対応できず、北寄りの豊田市や日進市などからの粘土との配合によって瓦を生産しています。

下坂康哉 (元地質調査所)

Q. 質問内容

ご承知と思いますが、アスベストは発がん性物質として、世界的に使用禁止傾向にあります。これはアスベスト原綿を使用した場合に限られています。そこで、粘土鉱物の定義はわかりませんが、

タルク、パーミキュライト、セピオライト、ブルーサイト、蛇紋石には、産地によってアスベスト（クリソタイル、トレモライト等）が不純物として含まれている（多いもので数%）ことは種々文献により確認はしていますが、他の鉱物でアスベストが不純物として含まれる可能性があるのでしょうか？前述した以外の鉱物で知見があれば教えていただいたいのですが？よろしくお祈いします。

A. 回 答

パリゴルスカイト（アタパルジャイト）にクリソタイル、緑泥石片岩（緑泥石）にトレモライトが含まれる可能性があります。
神山宣彦（産業医学総合研究所）

Q. 質問内容

炭酸ソーダを添加して pH9.5 程度にアルカリ化した履歴をもつ粘土分の多い土壌があります。この土壌について、0.45 μm のフィルターを用いてイオン交換水を溶媒とする溶出試験をおこなったところ、検液作成時、ろ紙を通過する赤褐色のけん濁物質（コロイド）がありました。アルカリ化していない同じ土壌にはこのけん濁物質はみられませんでした。粘土のアルカリ化によって、粘土がけん濁物質になることがあるのでしょうか。

A. 回 答

実際に懸濁物質を調べてみないと正確な回答はできませんが、通常考えられる範囲でお答えします。ご指摘のとおり、粘土はアルカリ条件下でより分散する傾向を示します。一般に粘土粒子は、アルカリ性溶液中では表面負電荷が増大するため、それを取り巻く陽イオン圏も増大します。このような陽イオン圏の増大は、粘土粒子間の静電的反発力をより大きくして、粘土粒子の凝集を疎外します。そのため、粘土粒子はアルカリ溶液中ではより分散傾向を示し、結果として懸濁状態を保持することになります。問題の懸濁物質は0.45 μm のフィルターを通過していますので、きわめて微細な粘土粒子、または赤褐色という色から判断して微細な鉄鉱物あるいは粘土と鉄鉱物の混合物の可能性もあります。

また、一般に土壌中には数%の有機物が含まれますが、このような有機物もアルカリ性溶液中では溶解が進行して、黒褐色の微細懸濁物質として分散します。この懸濁物質は土壌中の種々の有機分子が複雑に結合した高分子化合物で、通常“腐植”と呼ばれている物質です。この懸濁物質は粒子サイズがきわめて細かいため、0.45 μm フィルターでも容易に通過して、ろ液中に溶出します。ご質問内容の懸濁物質は、このような土壌有機物である可能性も否定できません。

さらに、可能性は低いと思いますが、溶液からの再析出物の場合も考えられます。土壌を構成する種々の鉱物はアルカリ性条件下では溶解が著しく進行して、溶液中のイオン濃度を上昇させます。溶解が進行して、これらのイオン濃度（主に Fe や Al 等の金属イオン）がその飽和点を越えると、懸濁物質として析出することになります。また、溶液の pH がアルカリ性から中性側に若干シフトしても、Fe や Al の飽和点が低下するために同様の析出が生じます。これらの析出物質の大部分は0.45 μm のフィルターでトラップできますので、ろ液に溶出することは少ないと思いますが、溶出したろ液の pH が土壌 pH より低い場合にはフィルター通過後に再析出することもあります。

河野元治（鹿児島大学）

Q. 質問内容

大学4年のものです。今、土壌内の重金属について実験をしているんですが、土壌内には「多孔性粘土鉱物」のようなものは存在するのでしょうか。また、よければそのような事が記載された専門書・論文などありましたら教えていただけませんかでしょうか。お忙しいとは思いますが、ぜひともよろしくお祈いします。

A. 回 答

「多孔性粘土鉱物」をどう言う意味で使用されているのかよく分かりませんが、重金属等のイオン吸着に対する性質と言う点では、様々な粘土鉱物が存在します。最も一般的な粘土鉱物としては、結晶内にイオン交換サイトをもつスメクタイトや表面電荷によりイオンを吸着するアロフェンなどがあります。そのほかに、関連する鉱物として、結晶内に細孔をもつ種々のゼオライトがあります。これらの粘土鉱物につきましては、本ホームページの「粘土基礎講座 I」の中でも紹介していますが、さらに詳しい解説は下記参考書をご参照下さい。

○ 粘土科学への招待、三共出版、2000年発行

○ 粘土鉱物学、朝倉書店、1988年発行

河野元治（鹿児島大学）

Q. 質問内容

融雪用に地下水を汲み上げて散布している現場で赤茶けたコンクリートが汚くみえました。場所は青森県の板柳町で、岩木山の麓のリンゴ園の地下水を使用しています。近くには温泉もあるようです。

- 1 鉄を分解するバクテリアを散布する事により改善できるか？
- 2 そのような事例があるか？
- 3 バクテリアは市販されているか？

参考になる事例がありましたらご教示願います。

A. 回答

地下水の成分等が不明ですので正確な回答はできませんが、おそらくこの地下水は二価鉄を高濃度（数 ppm 以上）に含む低 Eh の水ではないかと想像されます。大気と接する地表に散布することにより鉄の酸化が起これ、水酸化鉄として析出していると考えられます。もちろん詳しく調べてみないと分かりませんが、鉄酸化菌が作用している可能性も十分に考えられます。ご質問のバクテリアによる鉄析出物の除去については、結論から申しますと困難ではないかと思えます。鉄還元菌には鉄の還元作用がありますから、大気による酸化を遮断した特殊な条件下では可能かもしれませんが、大気と常に接するような現場では酸化作用が急速に進行するため、鉄還元菌の効果はほとんど認められないと思えます。鉄還元菌のグループは通常の土壌中に広く生息していますが、これにより土壌中の水酸化鉄などの鉄鉱物が除去されないのと同じです。バクテリアを用いた酸化鉄の除去については、セラミック原料などに使用されている粘土鉱物表面に吸着した三価鉄を鉄還元菌を用いて除去できることが実験室レベルでは知られていますが、天然に応用した例は聞いたことがありません。菌株の入手方法については、微生物を取り扱う研究所や財団法人で菌株の分譲を行っているところがあります。工業技術院の生命工学工業技術研究所（つくば市）、財団法人発酵研究所（大阪市）では菌株の分譲を行っていますので、直接お問い合わせ下さい。

河野元治（鹿児島大学）