研究論文

新潟県産粘土の用途判定方法の確立に関する研究

高橋　範行*　天城　裕子*　諸橋　春夫*

Study on Establishing Method for Determining the Applications of the Clay in Niigata Prefecture

TAKAHASHI Noriyuki*, AMAKI Yuko* and MOROHASHI Haruo*

抄　録

県内下越地域から豊富に産出する粘土の用途判定は，主に pH とメチレンブルー吸着量で行われているが，増粘剤または吸着剤としての用途判定として正確ではない場合があることから，粘土の主成分であるモンモリロナイトの組成式における同形置換率(x)を求め，これにより正確な用途判定を行う手法の確立を目的とした。粘土試料を５種類調達し， pH 測定の後，水簸によって粒度分布として整理した。熱分析で脱水挙動を調べ，X 線回折で結晶相の同定を行った。蛍光 X 線測定結果から Bain と Smith の化学組成式に従って x を求めたところ，Mg が八面体層のみならず交換性陽イオンも含まれる場合があることから，あらためて H 型試料を作成して再測定し新しい組成式に基づいて解析を行い，$x=x_1-x_2$ および y を算出し適切な用途を評価した。

1. 緒　　言

県内下越地域から豊富に産出する粘土（ベントナイト，酸性白土）があり，これらに物理・化学的処理を施したものが，鋳物生型砂用粘結材・吸着剤，触媒，土壌改良材等として用いられている。そして，現在，産出した粘土の用途判定は，主として pH とメチレンブルー吸着量で行われている。しかし，これらの判定方法は，適切ではない可能性がある。そこで本研究では，これら天然に産出する粘土の主成分であるモンモリロナイト （以下 Mont.）の化学組成式 [1)]

$$[Si_{4-y}Al_y]\,O_{10}\,(Al_{2-x}Mg_x)\,(OH)_2\,\{M_{(x+y)/v}\cdot nH_2O\} \quad \cdots (1)$$

ただし，M: 交換性陽イオン, v: M の価数,
(x+y): 1/2 単位胞あたりの層電荷

における同形置換率 x を求め，これにより正確な用途判定を行う手法の確立を目的とする。

Emmerich ら [2)]によって， 式(1)における八面体層同形置換率 x の値 0.2-0.375，0.375-0.425，0.425-0.6 でそれぞれ低荷電(low charged)，中荷電 (medium charged)， 高荷電 (high charged) の Mont.に分類されている。そこで，$0.2<x<0.4$ の低電荷 Mont.および $0.4<x<0.6$ 高電荷 Mont.を主成分として含む粘土はそれぞれ増粘剤用途と吸着剤用途に適すると分類し，着目した粘土がいずれの用途に適するかを，主成分である粘土鉱物の化学分析結果から化学組成式を得て判別することを目的とする。

Wolters ら [3)]は，測定した層電荷を使って Mont. を含むグループ名である smectites の化学組成式を算出すべきだ，と述べている。しかし彼らは，smectites の層電荷を実験で求めることが依然として難しく時間の掛かる作業である，ことを認めている。本研究で化学組成を求める目的は，同形置換に由来する層電荷を知ることであり，新しい方法として H 型 smectites について蛍光 X 線測定（以下 XRF）および化学組成解析により x を評価する方法を開発した。

* 下越技術支援センター

本研究では主に同形置換率 x に基づく粘土の用途判定法の確立を目指しているが，計画立案の段階で様々な可能性を検討した。

当初，今まであまり着目されてこなかった，試料粘土に成分の 1 つとして含まれるナノ粒子の性質を調べて用途開発につなげることを視野に入れていた。しかし，文献調査を進める中で Tsukimura ら[4]は粘土に含まれるナノ粒子は非晶質ナノ粒子としたが，Wolters ら[3]は<0.2 μm 画分に対して底面反射の面間隔を測定し，粘土ハンドブック[5]では<0.2 μm 画分の細粘土を分離する方法が示されていることがわかった。彼らが当初対象とした 1:1 型粘土はともかく，すくなくとも Mont.を主成分として含む 2:1 型粘土において<0.2 μm 画分は，非晶質ナノ粒子ではなく，以前[6]から研究対象とされてきた材料である。これらの知見をふまえ，本研究では<0.2 μm 画分の細粘土の用途開発検討は行わず，前述の用途判定法の確立に焦点を絞ることとした。併せて粘土鉱床において，鉛直方向における試料採取地点の違いによって粒度分布や化学組成に変化がみられるか否かについても検討する。

2. 実験方法

2.1 原料粘土と化学物質

入手した Mont.を主成分とする粘土は，NAS・NAH 深層・NAH 表層・NSD 深層と NSD 表層である。XRF の標準物質として，日本粘土学会参考粘土 JCSS3101b を用いた。X 線回折（以下 XRD）の参照強度比法（Reference Intensity Ratio：以下 RIR 法）で，フラッシング材として AKP-20 アルミナ粉末 （住友化学(株)製）を用いた。

2.2 原料粘土の精製

原料粘土は，水簸と遠心分離によって細砂(20 μm<)，シルト(20-2 μm)，粗粘土(2-0.2 μm)および細粘土(<0.2 μm)の四つに粒度分けした。

非晶質含水シリカ（以下 Opal）を含む原料粘土は，あらかじめアルカリ処理を行って Opal を除いてから粒度分けすることも行った。アルカリ処理は，文献[7]に従い，343 K，5 時間，NaOH 3 mol/L，粘土濃度＜22% で行った。アルカリ処理によって生成する珪酸ソーダは，遠心分離で上清が得られなくなるまで水洗浄を繰り返して分離し，酸で中和・水洗浄して副生塩を除去し乾燥して湿式法シリカを得た。得られた<2 μm の粘土画分はそれぞれ凍結乾燥し，他は 383 K で加熱乾燥した。

2.3 H 型 Mont.へのイオン交換

精製した粘土試料 1 g を超純水 100 mL に添加分散し，あらかじめ H_2SO_4 で H 型にしたイオン交換樹脂 Amberlite IR124 を 5 g 添加して一晩攪拌した。樹脂を除いてから 383 K で乾燥して，H-Mont.を得た.

2.4 粘土の特性評価

2.4.1 pH

原料粘土の pH は，文献[8]の pH（H_2O）に従って測定した。

2.4.2 XRD

粉末 XRD は，理学電機工業(株)製 Ultima II 粉末 X 線回折計を用い CuKα, 40 mA, 40 kV, D Slit と S Slit: 1/2, V Slit: 10 mm, R Slit: 0.3 mm, Step: 0.01 °で 2θ: 2.0-9.0, 20.0-24.0, 26.0-27.5, 42.0-44.0 を測定した。

2.4.3 XRF

試料は，一晩 383 K で乾燥した粉末を Φ20mm の塩ビリングで加圧成型し，理学電機工業(株)製波長分散型蛍光 X 線分析装置 ZSX PrimusII を用いて測定した。Al-kα はピーク位置が Al(IV)と Al(VI)とで 0.1 °程度移動すること[9]が知られているが，各試料についてステップ 0.02 °のスキャンでピーク頂点を捉えていることを確認した。Fe-kα に Mn-kβ$_1$ が重なるが，Mn の含有率が低いため影響が無視できることを確認した。定量分析は，FP 定量法を適用した。あら

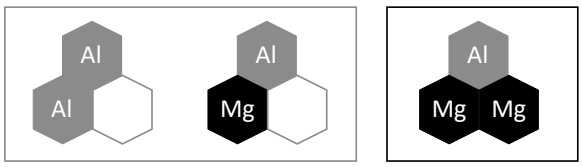


図 1　di-octahedral(左枠)，tri-octahedral (右枠)の原子充填様式および電荷

かじめ測定条件を決定する際，Al-kα についてもピーク位置を捉えていることを確認した上で，標準物質の 2θ スキャン条件を決め，各試料を定量し化学分析値を得た。

2.4.4　熱分析

熱分析は，およそ 10 mg の試料を Rigaku Thermo Plus 2(TG-DTA)を用いて 313 K から 1323 K まで 空気流量 200 mL/min 昇温速度 10 K/min の条件で測定した。強熱減量は，383 K から 1273 K までの減量を 383 K の質量で除し算出[10]した。

2.4.5　化学組成式

当初，試料の化学組成式は，主成分の化学分析値から式(1)の Bain と Smith の方法[1]で算出した。

Brigatti [11]は，Fe-rich smectites について XRD の d(060)から導かれる b の値が通常の di-smectites のそれの範囲内であったことから，全ての Mg が八面体層に在るとするなら，di-smectites から tri-octahedral へ移行する中間相では di-smectites に対する>2 [-/half unit cell]の原子占有を厳格に満足する必要はないとした。H 型にイオン交換した Mont.の Mg は，イオン交換層には無く，すべて八面体層に在る。そこで，図 1 左枠に示すように Mont.八面体層の一般的な di-octahedral 領域にある Mg_{x1} の他に，図 1 右枠に示したように di-octahedral 領域における空孔に Mg が充填されることによって電荷が 7-6 = 1 過剰となる tri-octahedral 領域にある Mg_{x2} を新たに加え，次式に示す化学組成式を導入した。

$$[Si_{4-y}Al_y]\,O_{10}\,(Al_{2-x1}Mg_{x1}\,Mg_{x2})\,(OH)_2\,\{H_{(x1-x2+y)}\,nH_2O\} \quad \cdots (2)$$

ただし，$0.2<x_1<0.6,\ 0<x_2<x_1-0.2$

表 1　粘土試料の pH

原料粘土	生産者の呼称	pH	pH 基準呼称
NSD 深層	酸性白土	8.2	ベントナイト
NSD 表層	酸性白土	7.7	ベントナイト
NAS	ベントナイト	9.4	ベントナイト
NAH 深層	ベントナイト	8.7	ベントナイト
NAH 表層	酸性白土	4.3	酸性白土

3.　実験結果

3.1　原料粘土のpHの解釈

表 1 の pH 測定の結果から，NAH 表層のみが酸性で他はアルカリ性を示した。

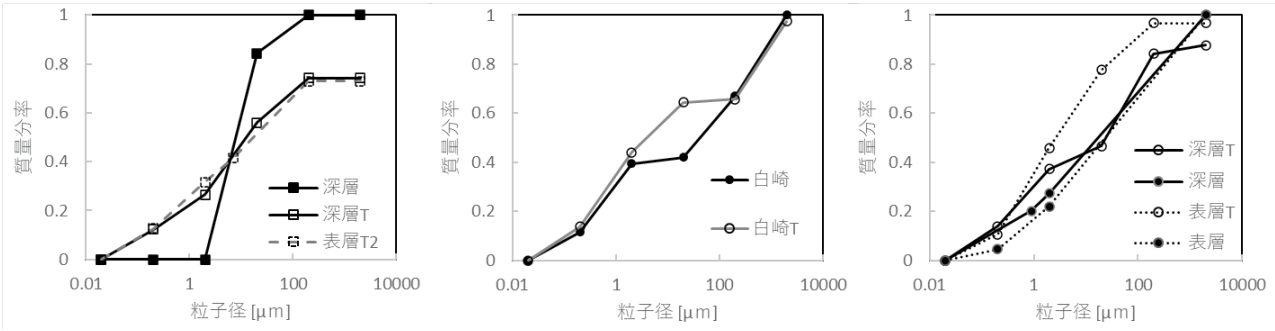
NAH 深層，NSD 深層および NSD 表層は酸性白土と言われているが，pH 値からはベントナイトの範疇[12]に入ることになる。

3.2　各粒度成分の含有率

NSD 深層について 2 度アルカリ処理-水簸実験を行って再現性を調べたところ，図 2(a)に示すように粒度分布曲線のよい一致を見た。図 2(b)および図 2(c)にはそれぞれ NAS および NAH の結果を示す（NAS，NAH については再現性の確認は行っていない）。いずれの試料も 20 μm 以下の粒度成分を 4 割以上含有しており，原料粘土としての鉱業的価値を十分有する。またいずれの試料も 0.2 μm 以下の細粘土を 11～14%含有する。

3.3　含有する Opal

NAS は，XRD で Opal を確認できなかったが結晶性のより高い cristobalite を含むことが示された。一方で NAH と NSD は Opal を含有することが確認された。NSD は，そのままで水簸した場合に粗粘土と細粘土の画分を得ることができなかったので，アルカリ処理することにより Opal を除いてから水簸した。アルカリ処理後に得られた湿式法シリカの質量分率が，図 2 にお



(a) NSD　　(b) NAS　　(c) NAH

図 2　試料の篩下積算粒度分布曲線（T：アルカリ処理を行ってから水簸したもの）

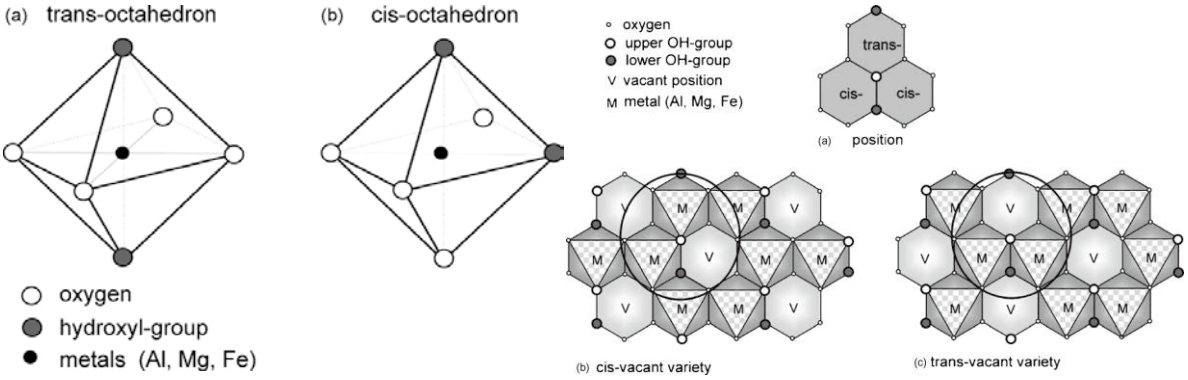


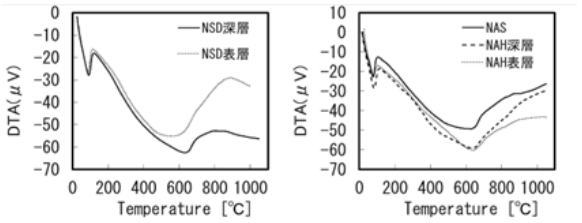
図 3　八面体の OH 基配置（左）と八面体層にある空孔の配置（右）[13)]

ける 2000 μm での 100%からの乖離に相当することを確認したので，この乖離は Opal 含有率を示す。

3.4　立体構造の判別

Mont. は，結晶構造の 1/2 単位胞あたり八面体層には陽イオンの配座が 3 か所ある。そのうちで 2 か所は Al あるいは一部 Mg, Fe が占有し，残り 1 か所は空孔である。図 3 [13)] の左に示すように，八面体の OH 基配置が 2 種類あり，八面体層にある空孔も図 3 右に示すように cis と trans 2 種類の配置がある。三層構造の脱水ピークが 873 K 以上で八面体層空孔(vacant)の OH 基が cis 位に，873 K 以下で trans 位に空間配列していること [13)] を示す。

図 4 に，粗粘土の DTA 曲線を示す。NSD 深層，NAS および NAH 深層・表層のシルトと粗粘土のいずれも脱水による吸熱ピークが 882 K 以上であることから，vacant の OH 基が cis に空



(a) NSD　　(b) NAS および NAH

図 4　粗粘土の DTA 曲線

間配列した cv (cis-vacant) Mont.であり，OH 基が trans に空間配列した tv (trans-vacant) Mont.の存在割合は少ないことが示唆された。しかし NSD 表層のシルトと粗粘土は，857，825 K で 873 K より低温側に吸熱ピークがある。また，NAS と NSD 深層・NAH 深層には肩が見られる。

したがって NSD，NAS および NAH には，tv Mont.が一定割合で存在することが示唆された。

3.5　精製した粘土の化学組成

水簸分離して精製した粘土試料について XRF

分析したところ，Mg が 式(1)において八面体層のみならず交換イオン層にも存在する結果となり，同形置換率 x が定まらなかった。そこで，粘土試料を H 型にして層間イオン層から Mg を除いた試料を調製し，再度 XRF 分析した。

得られた分析値から XRD で定量された遊離ケイ酸を除いた結果を表 2 に示す。 式(2)について組成解析し，求められた同形置換率 $x=x_1-x_2$ と y および層電荷を表 3 に示す。層電荷の負値に対応して，H^+が交換イオン層に存在する。

得られた同形置換率 x= x1-x2 と y を図 5 に示す。NSD は，深層が x= 0.32，表層が 0.28 で，NAS は，0.43，NAH は，深層が x=0.41，表層が 0.44 であった。粒径による違いや鉱床における深度による違いはみられなかった。

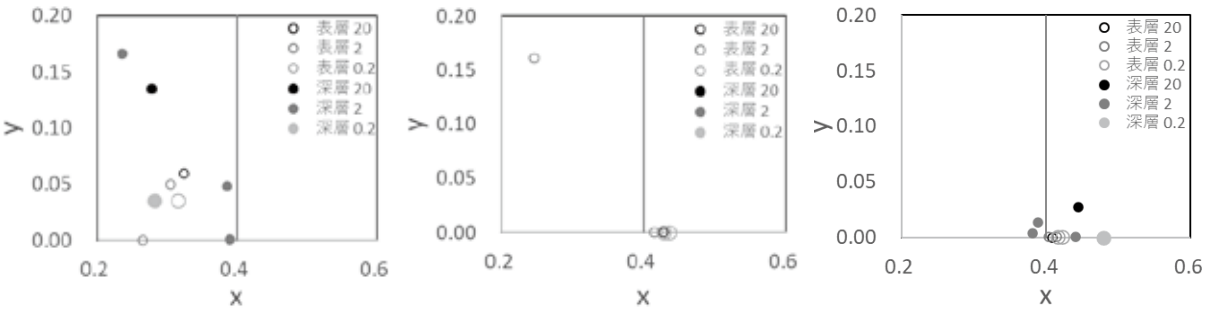
文献 [14]に記載された各粗粘土について，同形置換率 x=x1-x2 と y を再計算し，層電荷の低い順に左から SPV, SMG, KPF, JNS, ATX, JNA, AAZ および JNT を図 6 に示した。今回調べた NSD, NAS および NAH の各粘土に含まれる主成分 Mont.の x=x1-x2 と y を図 6 に投影することによって，それぞれの位置づけが明示される。

表 2　各粘土試料の化学分析値

試料名	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	SO_3
NSD 深層シルト	66.81	0.43	22.62	3.69	4.18	0.22	1.31	0.57	0.06
NSD 深層粗粘土	67.18	0.31	22.85	3.65	4.23	0.05	1.31	0.17	0.15
NSD 深層細粘土	44.05	0.11	14.85	2.12	2.76	0.01	1.13	0.12	0.17
NSD 表層シルト	64.50	0.52	22.71	5.62	3.85	0.12	0.97	0.79	0.74
NSD 表層粗粘土	64.81	0.16	21.12	3.15	5.31	0.06	1.61	0.17	0.12
NSD 表層細粘土	59.97	0.12	19.81	4.21	3.72	0.01	0.90	0.09	0.49
NAS シルト	37.57	0.11	11.57	1.49	2.79	0.04	0.80	1.39	0.06
NAS 粗粘土	55.90	0.07	17.51	2.01	4.88	0.02	1.15	0.29	0.09
NAS 細粘土	62.65	0.06	19.47	2.23	5.52	0.02	1.58	0.27	0.60
NAH 表層シルト	62.40	0.17	18.84	2.87	4.69	0.27	1.37	0.29	0.21
NAH 表層粗粘土	61.24	0.07	19.02	1.97	5.37	0.12	1.69	0.37	0.02
NAH 表層細粘土	54.19	0.10	16.01	2.30	4.49	0.01	2.92	0.10	1.24
NAH 深層シルト	43.50	0.12	13.36	2.09	3.50	0.09	1.06	0.22	0.62
NAH 深層粗粘土	61.10	0.15	19.29	2.19	5.05	0.05	1.39	0.17	0.14
NAH 深層細粘土	64.09	0.14	20.00	2.42	5.40	0.01	1.69	0.16	0.43

表 3　各粘土試料の同形置換率 y，x (=x_1-x_2) および層電荷

試料名	y	x	x_1	x_2	層電荷
NSD 深層シルト	0.06	0.32	0.37	0.04	-0.17
NSD 深層粗粘土	0.05	0.31	0.37	0.07	-0.20
NSD 深層細粘土	0.04	0.32	0.37	0.05	-0.16
NSD 表層シルト	0.14	0.28	0.34	0.07	-0.29
NSD 表層粗粘土	0.05	0.39	0.48	0.10	-0.23
NSD 表層細粘土	0.04	0.28	0.37	0.08	-0.24
NAS シルト	0.00	0.43	0.44	0.02	-0.08
NAS 粗粘土	0.00	0.41	0.52	0.11	-0.24
NAS 細粘土	0.00	0.43	0.53	0.10	-0.26
NAH 表層シルト	0.03	0.44	0.44	0.00	-0.26
NAH 表層粗粘土	0.00	0.44	0.52	0.08	-0.18
NAH 表層細粘土	0.00	0.48	0.49	0.01	-0.19
NAH 深層シルト	0.00	0.41	0.48	0.07	-0.26
NAH 深層粗粘土	0.00	0.40	0.49	0.09	-0.22
NAH 深層細粘土	0.00	0.42	0.50	0.09	-0.24



(a) NSD　　(b) NAS　　(c) NAH

図 5　八面体層における同形置換率：$x=x_1-x_2$ と四面体層における同形置換率：y

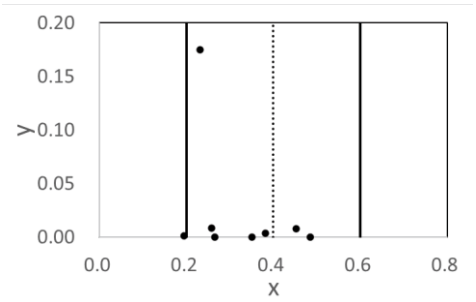


図 6　各粗粘土 [14] の再計算した同形置換率

4.　考　　察

大坪 [15]は，酸性白土とベントナイトは互いに転換されるとしているが，x の大きい Mont.を含む粘土から造られた活性化ベントナイトの性能が，x の小さい Mont.を含むベントナイトのそれに及ばないように，同形置換率 x の大小に由来する性能の差は厳然と残る。

NSD は，深層が x=0.32，表層が 0.28 で共にベントナイト型の低電荷 Mont.である。

NAS は，0.43，NAH は，深層が x=0.41，表層が 0.44 でいずれも酸性白土型の高電荷 Mont.である。

八面体層の x に関して，粒径による違いや鉱床における深度による違いはみられなかった。図 5 に示すように，地球規模からみると新潟県下越内という隣接した鉱床間でも，同形置換率が異なることがわかり，個々の粘土鉱床は，発生した位置・時期を異にしてなおかつ長時間を掛けて比較的均質に形成されたことが考えられる。

5.　結　　言

(1) 粘土から精製して得た Mont.をイオン交換樹脂で H 型にしてから分析し化学組成解析するときに，従来法では八面体層を占有する陽イオンが 2[-/half unit cell]を超えた場合でも，tri-octahedral 領域を新たに考え Mg_{x2} を導入することで Mont.の化学組成式が得られ，八面体層同形置換率 $x=x_1-x_2$ を得ることができた。

(2) NSD は，深層が x=0.32，表層が 0.28 で共にベントナイト型の低電荷 Mont.である。NAS は，0.43，NAH は，深層が x=0.41，表層が 0.44 でいずれも酸性白土型の高電荷 Mont.である。

(3) 八面体層の x に関して，粒径による違いや鉱床における深度による違いはみられなかった。粘土は pH や M（交換性陽イオン）の種，交換容量などによって性質が変化するが，その根源の x で性質・用途を見極めることができた。

参考文献

1) Bain, D.C. and Smith, B.F.L., “Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods”, (M.J. Wilson, editor). Chapman & Hall, London, (1994), pp.300-332.

2) Emmerich, K., Wolters, F., Kahr, G., “Clay Profiling the Classification of Montmorillonites”, *Clays & Clay Miner.*, 57, (2009), pp.104-114.

3) Wolters, F., Lagaly, G., Kahr, G., Nueesch, R., and

Emmerich, K. “A comprehensive characterization of dioctahedral smectites”, *Clays and Clay Minerals*, 57,（2009）, pp.115-133.
4）Tsukimura, K., Miyoshi, Y., Takagi, T., “Amorphous Nanoparticles in Clays, Soils and Marine Sediments Analyzed with a Small Angle X-ray Scattering（SAXS）Method”, *Scientific Reports*, 11,（2021）, p.6997.
5）日本粘土学会編 粘土ハンドブック 第三版, 技報堂出版,（2009）, p.500.
6）Marshall, C. E., “The colloid Chemistry of the Silicate Minerals”, Academic Press Inc,（1949）, pp.67-83.
7）山本研一, “酸性白土の物理化学的性質（第 7 報）アルカリ溶液に対する溶解度と酸性白土の本体（第 2 報）”, 工業化学雑誌,（1933）, 36, pp.1141-1148.
8）「土壌標準分析・測定法」,（1986）, 博友社.
9）Leonard, A., Suzuki, S., Fripiat, J. J., “Structure and Properties of Amorphous Silicoaluminas, Structure from X-ray Fluorescence Spectroscopy and Infrared Spectroscopy”, J. Phys. Chem., 68,（1964）, pp.2608-2618.
10）Earnest, C. M., “Thermogravimetry of Selected Clays and clay Products.” ,（1988）, pp.272-287 in: Compositional Analysis by Thermogravimetry（Earnest, C. M. editor）. Philadelphia, PA: ASTM.
11）Brigatti, M. F., “Relationship between Composition and Structure in Fe-rich Smectites”, *Clay Miner al.*, 18,（1983）, pp.177-186.
12）吉木文平, “鉱物工学”, 技報堂,（1959）, pp.433-435.
13）Wolters, F., Emmerich, K., “Thermal Reactions of Smectites—Relation of Dehydroxylation Temperature to Octahedral Structure”, *Thermochim. Acta,* 462,（2007）, pp.80-88.
14）Takahashi, N., and Sugahara, Y., “Solid Acidity of Montmorillonite Contained in Bleaching Earth Evaluated Using Solid-State 31P MAS NMR”, *Clay Science*, 24,（2020）, pp.37-46.
15）大坪義雄, “酸性白土の化学”, 化学と工業, 4,（1951）, pp.229-234.