粘土鉱物学の研究領域*

(The Scope of Clay Mineralogy)

須藤 俊男** (Toshio Sudō)

粘土は古くから人類に注意されていたにかゝらず、その科学研究は世界を通じて長く不間に附せられ、最近20年間に急速に進展した。現在粘土の有する学理応用の両方面に於ける研究領域はまことに驚くべき程広汎である。ここに最近の発達の概要を述べようと思うが、まず日本において世界の多くの国々よりさきがけて、粘土の学理的の研究及び応用的の研究が開始せられていたということを忘れることが出来ない。すなわち神津御祐先生の粘土の加熱実験¹⁾ 小林久平博士の酸性白土の研究がこれである。神津先生の粘土の研究は長石の研究と共に、今なお世界の学界に重きをなしている。このことは日本に於ける粘土研究者の決して忘れることの出来ぬ成果である。

さて粘土は地球の「あか」にたとえられ、又鉱物界のバクテリアのようなものであるともいわれる。すなわち地球の表面に近く、どこにでも分布しているが、微細な粒子の集まりであるため、人の注意をひくことが少なく人目につかぬ世界において善い意味にも、又悪い意味にも偉大なはたらきをなしているためである。よつて、粘土を研究する部門を微生物学に対応する名称をとつて「微鉱物学」と名付けることが出来る²⁾。

粘土の利用の歴史は極めて古く、記録に残るものとして、西暦29年に発行された、Plinius Secundus 著 The natural historie 35巻に粘土を石鹼の代用に用いたという記事があるという³⁾。その後、粘土は他の鉱物に見られない数々の興味ある性質を持つことが一般に認められ、その広範な利用の面が開拓されてきた。しかし、年を経るに従つて、粘土の利用面を更に拡大するために、又従来より適切な利用面を研究するために、粘土の性質を更に科学的に研究する必要があることが認められはじめた。しかし、ここで一つの大きい難関に逢着した。それは、まづ粘土粒子が著しく細かくて、普通の顕微鏡がその性質の解明に屢々無力となつたからである。

やがて、X線が鉱物の研究に利用せられ、更に熱的研究方法、電子顕微

* 日本鉱物学会創立総会講演, 1951年6月9日

** 東京大学理学部地質学教室

鏡など近代の研究方法の発達に伴つて、ようやく粘土の研究も軌道に乗り出した時、一つの注意すべき一般的事実が発見された。それはすなわち、粘土も、結晶性鉱物又はその集合であるという事実であつて、ここに粘土鉱物なる名前が生れたのである。しかも、粘土の色々な性質は、この粘土鉱物の性質に全く依存し、粘土鉱物の性質を根本的に明らかにすることなくしては、粘土の性質の根本的の解決は望み得べくもないことが明らかとなつた。ここに粘土鉱物学という一つの部門が開けたのであつて、これすなわち「微鉱物学」というにふさわしいことと上述せる通りである。

近代鉱物学の各研究方法の発達に伴つて、粘土鉱物の研究は驚くべき程広汎な範囲に、目覚しい発達をとげつゝあるが、この発達は実に最近20年間の出来事である。

粘土鉱物学が他の鉱物学の分野に見ることの出来ぬ広い研究領域を持つてゐることは、全く、粘土鉱物が他の鉱物に例をみない程興味ある数々の性質を有するが故であつて、まことにその性質は、微細なる鉱物の世界の神秘ともいふべきである。ではそれらはどのような性質であろうか。まずその性質を現在の時の断面で示される性質(I)と、それに人為的のある処理をほどこした時現われる性質(II)とにわけて記し、各々において、それらを研究する方法と利用する面とを併せて述べてみよう。

(I) 先ず微細なる粘土は、他の鉱物に見ることの出来ない性質であつてここに電子顕微鏡が最も有力な研究方法として迎えられている⁴⁾。粘土はその粒度の微細なるために、先ず著しい吸着性を有する。この粘土鉱物の吸着性の中には、後に述べるごとく単に毛細管現象の吸着でなくて吸収に近い現象が多いが、いずれにしてもこれらの性質あるが故に百般の吸着剤としての用途が生れてゐる。その中でベントナイト、酸性白土に見られる吸水乾燥剤としての用途、ビタミンBの吸着剤としての用途などはその2・3の例にすぎない⁵⁾。粘土が屢々客土として利用されるのも、主に肥料分を吸着保存するためである。又微細な粒度は、紙の充填材として、又繊維の充填材とし、その他各方面の充填材としての用途を生み、製紙工業の方面は粘土の重要な利用面の一つである。

化学成分を見ると、粘土はいずれも珪酸塩の一種であつて⁶⁾、その主成分は、他の多くの珪酸塩と大差がないが、その中で、含水珪酸アルミニウムより成るカオリン鉱物及びパイロフィライトは、高温に耐える性質を有し、耐火材料として用いられることはよく知られた事実である。

粘土鉱物の結晶構造は大部分が層構造を有していて、中には複鎖状構造を有するものがあり、構造の型に就ては変化に乏しい。しかし特に最近において、この構造には著しい不規則性のあることが明らかとなり、この方面の研究がX線結晶学の力を得て急速に進展した。特にX線の廻折象の散漫散乱が注意され、その詳細な性質に、この結晶の不規則性を解くかぎが見出されたのである。現在まで判明した結果を総合するに、粘土鉱物の結晶構造の不規則性は、層格子間の「ずれ」によつて生じ、その「ずれ」には、b軸の方向の $1/3b$ のずれより、更にa, b軸の方向への不規則な変位まで、不規則度において、いろいろの段階があるが、これらはいずれも、二次元的の規則性を持った結晶で二次元結晶であるという⁷⁾。この不規則度の程度に、更に従来考えられているよりもつと著しい変化を示すものが存するか否かを将来の研究にまつところが多い。恐らく、粘土鉱物の中にも、一次元の結晶とも称し得べきものから、更に完全な非晶質まで色々の不規則度のものが存するのであろう。

粘土鉱物の産状⁹⁾を調べてみると、いずれも比較的低温低圧のもとで生じたものが多いと推定されるが、このような推定は、粘土鉱物の合成実験により裏書きせられている。このような粘土の産状は、専ら地質學的研究の対象となり、次の如き研究問題を生んでいる。すなわち岩石の熱水変質、特に鉱床の母岩の変質、岩石の風化⁹⁾堆積岩に関する種々なる問題、土壤の生成の問題など多くの研究問題がある。特に土壤学は粘土鉱物の重要な研究領域の一つとなつている¹⁰⁾。つい最近まで土壤の無機的研究方法としては主として化学分析が用いられていたが、土壤の性質を、更に根本的に研究するには、その中の鉱物組成の研究の根本的研究より出発しなければならないことが、最近土壤学者の間で痛切に感じられ、粘土鉱物学のすぐれた成果が、土壤学者の手により、続々開拓せられつゝある。

(II) さて一方において、粘土に色々の人為的の処理を加えると直ちにその性質が変わることが知られている。この変化の特殊な点、多岐にわたる点、及びその変化が常温常圧下で容易に生ずる点は、何れも他の鉱物にその例の極めて少ないものである。

まず水を粘土に加えてみよう。するとある種の粘土、例えばベントナイト(これは主としてモンモリロナイトよりできている)は、著しくふくれ上る。これを膨潤といい、一種の「水ぶくれ」である。元来「水ぶくれ」というのは有機物生物体にのみ認められる現象かと思われていたが決してそうではなく無機物質では粘土に認められるのである。しかもこの場合、膨潤せる粘土

をX線により調べてみると、その格子面間隙(c軸の方向の周期)が著しく増大することを知る。すなわちこの場合、水がたゞ毛細管の現象で、粘土粒子の間に侵入するのみならず、その構造の単位の中にまである強い親和力で格子の間をおしのけて侵入するのであつて、ここに水と粘土鉱物との間に、ある強い親和力が作用していることを示すのである。

又粘土一般を水でこねると、よく知られてる様に可塑性を生ずる。この可塑性という性質は、ある程度以下の力を加えたのでは、永久変形をしないが、ある程度以上の大きい力を加えると、大へん大きい永久変形をなしうる性質をいう。このような性質は、他の鉱物には決して見ることの出来ない性質である。この性質あるが故に、粘土と水とをこねまぜて、それより色々の形の器をつくることが出来る。すなわちある程度の力を加えると、うすい皿の形をつくることが出来るが、その力を取り去れば、出来上つた皿の形はそのまゝ保たれるのである。こうしてある形につくられた器が、湿つたまゝの状態では形をくずさないことは勿論であるが、更に常温で乾燥しても裂目が入らず、かたまつて原形を保つ様にする事が出来る。

このような可塑性は勿論粘土の種類と、粘土と水との割合を加減することによつて、最も適当な状態を得ることが出来る。この可塑性は、すなわち粘土が窯業方面に使用され得る第一の重要な特性となつていて¹¹⁾、粘土と水とをこねて色々の形をつくることを成形と名付ける。

次に粘土は水のみならず、ある種の有機試薬と親和力を以て結合することが最近に注意せられ急速に研究が進められつゝある¹²⁾。しかもこの場合においても、有機物分子が粘土鉱物の各結晶層格子の間隙にまで侵入して、粘土鉱物の格子と有機物分子とが互に分子的のオーダーの平行連晶をくりかえすのである。このため、粘土鉱物の結晶格子のc軸の方向の周期は、著しく増加する。このように、一つの物質が、媒質とある親和力で常温常圧下で結合する現象を溶媒和というが、粘土鉱物は水及び有機物に容易に溶媒和をなす現象が見られる。このように粘土鉱物と有機物との溶媒和を起したものは無機物とも有機物ともつかぬ、まさにこの両物質の中間の一種の結合体とみることが出来る。現在ではモンモリロナイト、とエチレングリコール、アミン類、ピペリدين等との間に溶媒和が広く知られている。

上に述べたとき興味ある性質は、粘土に更に広い研究面を与えた。すなわちまずこの溶媒和なる現象はコロイド物質に認められる性質であるため、コロイド化学の研究問題として粘土が取り上げられ¹³⁾、更に又粘土と有機物

との溶媒和の現象は、粘土研究者にも有機化学の知識に無関心であることを許さないことを示した。

粘土と水との親和性は、更に広い化学工業の分野において粘土の重要な研究問題を提供した。その一つは土質学の方面であつて¹⁴⁾、たとえば地すべり軟弱地盤などには特に親水性の粘土（モンモリロナイト加水ハロイサイトその他ゲル物質）の存在が問題視せられている。又石油工学の方面で¹⁵⁾は、石油井戸の掘進用の泥水にベントナイトを用うという利用面がある。又含石油層にしばしば伴うベントナイト層は著しい膨潤のため掘進の妨げとなり又 Secondary Recovery においては特にベントナイトが障害となる。これらの方面においてはいずれも水による膨潤を防ぐ方法がその研究上の急務となっている。又ベントナイトの重要な利用の一つである鑄物砂型をつくる原料としての効力は、やはり、ベントナイトの親水性により、砂の表面をよくおおい、これらの砂粒を膠結し、砂型の形を得させ、しかもある程度の耐火性を帯びさせる効力である。

さて一方において、塩基交換性という性質がある種の粘土鉱物特にモンモリロナイトに著しいことは古くから知られていて、これについてもまた粘土がコロイド化学者の注意を惹いている。この性質は粘土をあるアルカリ又はアルカリ土金属の溶液の中につけると、常温でしかも瞬間的に粘土中のアルカリ・アルカリ土金属と媒質中のそれらとが交換するという性質である。この性質のゆえに粘土が硬水の軟化剤として利用せられることはよく知られた事実であるが、最近では粘土の色々な性質（特に粘土—水系の性質）は交換性塩基の種類により著しく変化することが知られつつある。

かくのごとく、粘土は、外界の状態により（常温常圧下の外界の状況においてすらも）変化し易い物質である。

それゆえにある粘土は常温において、物質と反応（一種の固相反応）を起すことは容易に推定される。たとえば「たたき土」はその一つの例であつて、これは石灰等と混じて放置すると固まる性質があつて、この場合、主役を演ずる粘土鉱物は、加水ハロイサイト又はモンモリロナイトであると推定せられている。

さて一方において既に述べたごとく、粘土鉱物の生成温度は他の鉱物に比し低く、即ち低温において安定な鉱物である。よつて、もし粘土を高温度に熱すれば、その変化はいかばかり大きかろうと考えられるものである。実際すべての粘土は、高温に加熱すると、脱水して、無水物となり、更に無水物は

原鉱物の化学成分、結晶の不規則度及び不純物の種類及び量によつて、色々の物質に再結晶する。しかし粘土鉱物の加熱変化においては、2つの重要な一般性がある。その一つは、加熱物はとけにくい（すなわち耐火性がある）こと、一つはやき固まること（これを焼結という）である。又粘土と他の物質の混合物の加熱過程においては、容易にそれらの物質同志の反応が起り、新しい加熱生成物を生ずる。

これらの性質あるがゆえに、粘土が一般無機珪酸塩工業になくってはならぬ原料として古くから利用せられているのであつて、カオリン鉱物パイロフィライトは耐火原料として賞用せられ、又一般粘土類がセメントのクリンカーの原料として重要な用途を有するときその例である。

以上述べ來つたごとく、粘土は変化に富む性質を持ち、外界の状況に実に敏感に対応して変化し易い物質である。この変化多き微細な粘土鉱物の世界の神秘を究明しつつ、最近では、従来の各種の研究方法を併用して研究が進められつつある。たとえば、加熱変化の電子顕微鏡による観察、有機物と粘土の溶媒結合体のX線的並びに加熱変化の研究¹⁶⁾などがそれである。このような最近の研究の結果の中に一つ注意すべき結果がある¹⁷⁾ (J. C. Comerfero, R. B. Fischer, and W. F. Bradley 1948)。それは、カオリナイトの結晶を各温度に加熱した試料を電子顕微鏡下で観察していくと脱水しても、その外形は変らず、更に脱水物より、再結晶して生ずるムライトは、その外形と平行連晶して現われるという事実である。この事実より脱水物は、原子の位置が完全に不規則となつた非晶質のものではなくて、カオリナイトの原構造が少しく不規則になつたときのものであると筆者は推定している。このような不規則結晶、すなわちある結晶構造の「おもかげ」をとどめているとき不規則な結晶状態を、筆者は「メタ結晶状態」と呼ぶ。このような「メタ結晶状態」は加熱生成物のみにみられるのみならず、又天然に産するまゝの粘土物質の中にも推定される。たとえばアロフェンの一部はそのような不規則な結晶状態を有しているものと筆者は考えている¹⁸⁾。

かく考えれば、ここに粘土の示す数多くの変化はおのづから一つの変化系列となつて、目前に彷彿し、この系列にそうて粘土は変化しゆくものと推定される。すなわちほぼ3次元的の規則正しい結晶から、2次元の結晶へ、更にメタ結晶状態より遂には完全に非晶質の状態へ。この変化はまさしく規則状態より不規則の状態への変化であり、鉱物の崩壊してゆく変化と考えることが出来る。生物が生命を持つ間は、組織はある程度の規則性を保持するけ

れども、一たび死すれば組織は破壊せられ完全な不規則の状態となる。これに比較すれば上述の鉱物の変化は、まさしく鉱物の死滅しゆく姿ということが出来る。死滅せる鉱物の遺骸は水底に堆積して堆積岩の主組成物質となる。もし、この堆積岩に火成岩の熱が加はり、エネルギーが与えられるならば、再結晶作用により鉱物は規則状態への変化をたどり、ここに鉱物の輪廻の姿を見ることが出来る。

最後に、日本の粘土鉱物に就て筆者が最も注意している問題を簡単に記する。それは、火山ガラスの粘土鉱物化の問題である。火山国である日本において、広く分布する火山ガラスが、風化並びに熱水的作用により、いたるところで種々なる粘土鉱物に化している。この事実は、世界においても、日本と同様の火山国をのぞいては例まれなるものであつて、その研究材料の種類と量の豊富なる点、粘土鉱物化の複雑な点において、まさに、世界的である。日本において粘土鉱物を研究する時にまず第一にこの問題に注目せずにはいられない。しかも、その粘土鉱物化の複雑なること、また世界に例少なしと感ぜられる。若し見掛けの類似性を追うのみにて、一步深く入ることなく、いたずらに世界のデータをもてあそんで、これを日本粘土の性質の表面のみに適用して、得たる結論に満足し、ありのままの性質の研究に目をおおうならば複雑なる興味ある日本産粘土の性質は永久に科学者の目にとまらぬであろう。

日本の火山ガラスは、多くは玻璃質の凝灰岩又は凝灰岩質堆積岩の主成分をなし、カオリン鉱物（カオリナイト、加水ハロイサイト、アロフエン）モンモリロナイト群の鉱物、セラドナイト、絹雲母など色々の粘土鉱物に変化している¹⁹⁾。これらの中で最も問題となるのはカオリン鉱物であつて、これらの一部は耐火粘土として利用せられている。しかも、瀬戸地方において花崗岩の風化により生じた耐火粘土と共に、明らかに凝灰岩質堆積岩より変化したと考えらる耐火粘土があることを、筆者はカオリン粘土の鉱物学的性質の相異より確めつゝある。

- 1) 神津俊祐, 益田峰一: Science Reports of the Tohoku Imp. Univ. Third Ser., 3, 33 (1926~1929)
- 2) 須藤俊男: 窯業協会誌, 54, 69, (1946); 55, 46, 73, (1947)
- 3) Plinius Secundus: The natural historie, 35 (29)
- 4) 現在東京工業大学河島千尋教授のもとで、最もすぐれた電子顕微鏡写真が撮影さ

れつゝある。

- 5) 酸性白土、ベントナイトはいずれもモンモリロナイトを主とする粘土であつて、粘土鉱物の中でも特に性質が多岐にわたるため、学理応用の両方面において広範なる研究材料とされ、この点において粘土の王座を占める。日本において、古くから小林久平氏の世界的の研究があり、同氏著「酸性白土」をひもどけば、如何にこの粘土が殆んど、自然科学の各部門において広範なる研究材料となつてゐるかを知らることが出来る。最近においては、早稲田大学大坪義雄助教授は、酸性白土、ベントナイトに近代粘土鉱物学の知識を導入されて、日本の酸性白土の化学ともいふべき一分野を開拓されつゝある。
- 6) 粘土鉱物の構造化学式に就ては、最近 C. S. Ross, S. B. Hendricks の方式(海緑石に就て, Amer. Miner., 26, 683, (1941) モンモリロナイトに就て, U. S. Geol. Survey, Professional Paper; 205-B, 23 (1945)) が提出され、日本においても、大坪義雄氏及び筆者はこれを取り入れている。
- 7) この研究の先駆は、アメリカの S. B. Hendricks, イギリスの G. W. Brindley によりなされた。日本では中平光興氏の研究がある(例えば科学研究所報告 27, 474 (1951))
- 8) 最近地質調査所の岩生周一氏は、主としてパイロフィライト鉱床を中心として、粘土鉱床の生成、産状の研究を進められている。
- 9) 須藤俊男、長沢敬之助、岩生周一、大森えい子の共同研究で、新潟県三川鉱山の母岩の変質が最も広い角度から検討された(鉱山地質に発表準備中)。
- 10) アメリカにおいては Missouri 大学の土壌学教室、Wisconsin 大学の土壌学教室及び Maryland の農事試験所などその代表的のものである。日本においては、筆者の研究室においても農事試験所の江川友治技官及びその他の共同研究者の方々が、日本の土壌に就て、はじめて多くの示差熱分析曲線を記録された。
- 11) 終戦後我が国において、東京工業大学山内俊吉教授、東京大学工学部永井彰一郎教授の主宰のもとに結成された窯業原料協議会は、我が国の窯業用粘土原料の研究を著しく促進させた。
- 12) D. M. C. MacEwan: Trans. Faraday' Soc., 44, 349 (1948); J. W. Jordan: Miner. Mag., 28, 598 (1949); W. F. Bradley: Jour. Amer. Chem. Soc., 67 No. 6 (1945)
- 13) 日本において東京大学玉虫文一教授の研究が代表的である。
- 14) たとえば日本においても建設省土木試験所において筆者の研究室と連絡のもとに最近、土質の問題が粘土鉱物の方面より研究が開始されつゝある。
- 15) 日本においても、最近石油工学の方面で、粘土鉱物の基礎的研究の必要性が求められるようになった。
- 16) 日本において、筆者の研究室で、ジペリデイン処理せる粘土鉱物の示差熱分析曲

線の記録を実施中である。(未発表)

- 17) J. C. Comefero, R. B. Fischer, and W. F. Bradley : Jour. Amer. Cer. Soc., 31 254 (1948)
- 18) 須藤俊男: Mineral Nucleous in Natural Amorphous Materials (未発表)
- 19) 須藤俊男: 地質学雑誌 56, 13 (1950) ; 57, 347 (1951), Science, 113, 266 (1951)

須藤俊男, 湊秀雄, 長沢敬之助: 地質学雑誌 57, 473 (1951)

須藤俊男, 小坂丈予: Jap. Jour. Geol. Geography, 22, 215 (1952) 等。

編 集 室 よ り

新 著 紹 介 や 学 会 通 信

海外論文の組織的な抄録は、岩石礦物礦床学会誌で復活したので、本誌ではとりあげないことにしました。しかし特に注目すべき論文や新刊の単行本の紹介などは、歓迎します。また海外学会の動静や、国内の地方的集会などの通信も載せたいと思います。これらは紙面の都合上、特に欄を設けず、編集の際適宜の場所に入れるつもりです。これらは紙面の都合上、特に欄を設けず、編集の際適宜の場所に入れるつもりです。すから、最大限 1,000 字、できれば 400 字以内にまとめて下さい。

短 報 に つ い て

短報欄には新産鉱物の記載、珍しい岩石や隕石の記載など、大いに歓迎致します。たゞし単なるニュースは受理致しません。

資 料 解 説 に つ い て

本誌には別に資料解説欄を設け、会員一般の参考に使いたいと思います。どのような記事を希望されるか、会員諸兄の御意見をお申出で下さい。また適当な記事をお持ちの方は、400字詰 30枚以内にまとめ、編集規約に従って提出して下さい。