有馬産粘土の二三の性質

Some Properties of the Clay from Arima

柿 谷 悟* (Satoru Kakitani)

1. 産 状

六甲山地の北側山麓標高約300mの高処に温泉で有名な有馬町がある。東、南、西の三方は山に囲まれ、北は有馬川にそつて細長く谷状に開かれ、三田盆地につながっている。有馬町の北部、西方山田村方面には第三紀層が分布し、セキエイソメン岩及びカコウ岩を被覆している。上治寅治郎はこの山田第三紀層を中新統上部に属するものとした。有馬町より北に向い有馬川に沿つて約3km 山口村一带に相当広範囲に第三紀層に当る植物化石を含んだ粘土層が約4m以上の厚さで分布している。実験に供した粘土は上山口村、有馬川に沿つた道路の両側小高い丘で採集した。

2. 示 差 熱 分 析

表部に産する淡紅色粘土の示差熱分析の結果を第1図に示す。170°Cの

第1図 淡紅色粘土の示差熱分析曲線

ところに顕著な吸熱ピークが存在し、350°~400°Cの間に僅かに緩い発熱があり、次いで700°Cにはかなり大きい吸熱ピークがでる。700°Cの吸熱反応が終つてから再び800°Cを過ぎると僅かではあるが、吸熱反応がおこり、850°Cで極大を示し、続いて急激な発熱反応にうつっている。その極大は910°C附近にある。この示差熱分析曲線の挙

* 大阪市立大学理工学部地学教室

動はモンモリロン石の曲線とよく一致する。

3. X 線 廻 折

この粘土を X 線廻折計数装置で調べた。 2θ が 5.55° , 格子面間隔になおして $15.91\text{\AA}$ のピークが目立つて高い。これはモンモリロン石の (001) の反射によるものと思う。

廻折結果を一括して第 1 表に示す。

第 1 表 有馬粘土の X 線廻折線

強 度	格 子 面 間 隔	備 考
40	15.91 $\text{\AA}$	M.
3	5.139	
18	4.503	M.
10	4.081	A. α -C.
3	3.490	A.
12	3.361	Q.
8	3.223	A.
4	3.066	M.
3	2.947	A.
3	2.855	A. α -C.
2	2.746	A.
7	2.590	A.
9	2.562	M. A.
8	2.512	A.
2	2.244	M.
4	2.130	Q.
4	1.828	M. Q.
3	1.716	M.
3	1.672	M.
2	1.546	M.
5	1.503	M.
2	1.377	M.

M: モンモリロン石, A: ソウチヨウ石, α -C: α -クリストバル石, Q: セキエイ。

この結果から有馬産粘土は主成分鉱物はモンモリロン石で不純物としてセキエイ, チョウ石主にソウチヨウ石が含まれていることがわかる。低温型ク

リストバル石はチョウ石の廻折像と重複するので、混入も一応考えられるが明らかでない。

4. 電子顕微鏡観察

粘土を蒸留水に分散さし、電子顕微鏡写真をとつた（図版 I 写真 (1)）。この写真で、薄い粒子がいくつも重なって団塊をなしている部分もあるが、非常に薄くよく分散した粒子もまた見られる。しかし全体としてはもやもやしたモンモリロン石の形状を示している。この粘土をうすいアンモニア水にひたし、分散させたものを電子顕微鏡下でのぞくと見る見るうちに写真 (2)（図版 I）に示すような米粒状の団塊が生成されて行く。図版 I 写真 (3) はさらにそれを拡大したものである。また Wyoming (U. S. A.) 産のモンモリロン石及び Arizona (U. S. A.) 産のモンモリロン石を同様にうすいアンモニア水で処理して観察したところ、やはり同じような米粒状の団塊ができた。他の粘土鉱物（カオリナイト及びハロイサイト）を同じ方法で処理し、観察したが、何等変化がみられなかった。有馬産粘土は最も容易にきれいな米粒状団塊ができた。

5. pH 及び凝固試験

a) pH の測定 表部の淡紅色粘土及び下部の白色粘土をそれぞれリトマス試験紙にのせ、蒸留水を滴下したが、両粘土ともいちじるしい酸性を呈しなかつた。

キンヒドロソ電極によつて pH を測定した結果は次のとおりである。

淡紅色粘土……………30 分後の安定した値

pH=5.00

白色粘土……………30 分後の値

pH=5.30

1 時間 30 分後の安定した値

pH=5.20

両粘土ともよく似た pH の値を示した。

b) 凝固試験 N/4 の NaCl の溶液 100cc 中に試料 1g を入れ、よく振とうした後静置し、48 時間後の凝固容積を測つた結果は次のとおりである。

淡紅色粘土……………2 cc

白色粘土……………7 cc

豊順のベントナイト……………16 cc (比較のため)

6. 粘 性

粘土の粘性については、主として泥漿としての研究がなされているが、水

分の含量の少ない粘土すなわち泥漿にならないある程度の可塑性をもつた粘土の粘性については余り報告がないようである。そこでこの状態の淡紅色粘土及び白色粘土の経過時間に伴う粘度の変化を、東京計器製作所の製品、B 型粘度計を使用して調べた。また粘土の吸着イオンの違いが粘性を大きく支配することに着目し、薬品処理によつて、K-粘土、Ca-粘土、Mg-粘土、Na-粘土をつくり(粘土はいずれも有馬産淡紅色粘土) 粘度を測定した。第2図にその測定結果を示す。

第2図 有馬粘土の粘性

K-粘土、Ca-粘土、Mg-粘土の各試料は 150g 秤量し、それに蒸溜水 (20°C) を 150 cc 加え、磁製乳鉢でよく混和し、直ちに測定器に移して粘土の経過時間による変化をみた。K-粘土は他のイオン—粘土に較べて特別に低い値を示し、さらさらした泥漿で時間的な変化がほとんどない。Ca-粘土は 12 分くらいまで低下し、それ以後は一定する。Mg-粘土は 4 分位ま

で急激な減少を示し、それ以後上昇して 20 分頃に極大がでる。Na-粘土は

非常に粘度が大でこの試料 150 g に蒸留水を 150 cc 加えたのではかたくて測定できず、試料 150 g に蒸留水を 250 cc 加えて測定した。これは 3 分くらいのところから極小ができ、これより徐々に上昇する。

ここに各試料の 10 分後の粘度を一括して第 2 表に示す。

第 2 表 有馬粘土の粘性

	試料 + 蒸留水	10 分後の粘度 (C. P. S.)
Na—粘土	150 g + 250 c.c.	38,000
Mg—粘土	150 g + 150 c.c.	24,500
Ca—粘土	150 g + 150 c.c.	4,700
白色粘土	150 g + 175 c.c.	4,200
淡紅色粘土	150 g + 150 c.c.	2,750
K—粘土	150 g + 150 c.c.	40

同一の粘土であつても、吸着イオンの違いによつて粘度に極端な差のあることは、換言すればイオンと粘土鉱物との結合力に違いのあることを示していると共に、これはまた粘土の利用という面からも興味のあることと思う。

7. 吸着イオンの違いによる格子面 (001) 間隔の変動

吸着イオンの違いが粘度を大きく支配することからモンモリロン石の層間に入つたイオンと結晶層との結合力に差があるならば、(001) の格子面間隔に何等かの差が現われるのではないかとこの予想のもとに、X 線廻折計数装置を使用して各イオン—粘土の格子面 (001) 間隔の変動をみた。使用条件は次のとおりである。

15 mA, 40 kV, Cu K α , Ni filter, 4-1-8, 1°-1°—0.1 mm, scanning speed. 1°/min, chart speed 2 cm/min.

第 3 図にその結果を示す。

この図から各イオンの違いによつて (001) のピークの高さに随分差があることがわかると共に、僅かではあるが格子面間隔に明瞭な相異がでる。

ピークの高い方から順にならべると

K—粘土, Na—粘土, Ca—粘土, Mg—粘土
となる。

次に格子面 (001) 間隔の大きいものから順にならべてみると、

第 3 図 各種イオン-粘土の (001) ピーク

	2 θ	(001) の格子面間隔
Ca-粘土	5.56°	15.88Å
Mg-粘土	5.59	15.80
Na-粘土	6.58	13.42
K-粘土	6.96	12.69

となる。

以上のように、吸着イオンの違いによつて、廻折線のピークの高さや、(001) の格子面間隔に明らかな違いを見出したが、これと粘性との関係を直接に結びつけることは困難なようである。

8. 結 語

ベントナイト、酸性白土の産地は東日本、とくに山形、新潟の両県に多く、西日本には稀である。ところがここ有馬は阪神の大都市に近接し、交通至便であるにもかかわらず、この粘土の活用はこれまで多少試験的に使用されたことがある程度で進んでいない。これは、堆積粘土であることによると思われるが、多少の不純物を混入するために、陶磁器原料としては多少不向きな点があるかも知れないが、石油の精製に使う脱色剤、鑄物砂の粘結剤、また最近注目を浴びている原子炉廃液の処理剤としての活用の途が開かれれば大い

に益するところがあると思う。

有馬産粘土の性質を調べているうち、予期しなかつた結果も出て、その原因を明らかにすることはできなかつたが、一まず実験によつて知り得た結果をここに報告する。

終りに臨み、終始御指導御鞭撻賜りました大阪市立大学岩津潤教授に深謝すると共に、試料の採集に当り、格別の御便宜と御援助を恭けなうした有馬町、炭酸温泉科学研究所々長山内勇吉氏に感謝の意を表する。なお実験の一部は当研究室の市原優子氏の協力を得た。ここに改めて謝意を述べる。

文 献

- 1) 有馬温泉の研究（炭酸温泉科学研究所，1954）

（1956年7月9日受理）

須藤俊男氏に31年度朝日文化賞

昭和31年度の朝日賞の文化賞は5氏に授与されたが、そのうちの1人に東京教育大学教授須藤俊男氏が選ばれた。授賞の対象となつた研究は、「火山物質起原の粘土の鉱物学的研究」である。

周知のように同氏の粘土鉱物の研究は、戦前同氏が満洲の大陸科学院在籍中、*chamosite*の性状を明かにした当時に始まり、以来今日まで続けられ、特に戦後日本の各種粘土の鉱物的性状の研究には同学の先頭に立ち、世界にわが国の粘土研究の成果を認識させるに力を致した。中でも氏の最近の顕著な功績として広く認められているものは、山口県蔵田鉱山のパイロフィライト鉱床から発見した長週期を有する粘土に対して、その構造に対する概念を諸外国と殆んど時を同じくして始めて発表したこと、及び、火山灰起源のカオリン質粘土中にその生成過程を示す特異な栗いが状のボール（Sudo's ball）を発見したことであろう。（岩 生）