

始



工 25
- 36

567.9
V14 (ウ)

膨潤土

(ベントナイト)

長岡工業専門学校教授
内田宗義著

北 隆 館



1800
87

自 序

ベントナイトの和名として、著者は假に“膨潤土”なる名稱を使用することにした。膨潤土は、最近、新工業原料として、幼い双葉の間から、それらしい特徴を備へた新らしい若葉を一枚開き、膨潤土として一幹の獨立大樹に發育するらしい傾向を顯はしてきた。然し、それが辛くも双葉を開いて、一本の獨立樹の相を示し出したのは、太平洋戦争の開始された年、つまり昭和 16 年以來のことと見られる。それ以前の 10 年間は、漸く發芽しかけたその萌芽も、一體どのやうな姿に育つものか、或は地表を打ち割る程の力を示し得るかどうか、それすらも危まれた企業の浮動期であつた。本邦膨潤土事業の開拓者の一人が、山形産最優良種の見本を廣く撒布しながら説明を盡してみても、誰一人として省みるものもなく、“一噸といふ大量注文に接して事務所員が萬歳を叫んだ”のは昭和 10 年のことであつた。併し膨潤土が發芽するには、なほそれ以前にまで苦難の歴史を遡らなければならないであらう。

膨潤土の發芽は、昭和 5 年、重宗亮一氏が山形産のそれをもつて米國産ベントナイトと同種のものなりと確認せられた時とすることが出来るであらう。然し、最初にその種子を蒔いたのは山形縣の中川勝弘氏であつて、同氏は世評と闘ひながら、明治 45 年以來發芽までの長い期間それを培つたのであつた。なほ膨潤土の

苦難の歴史は、その事業の面に見られるばかりでなく、學術的研究の面にも見られなくはないであらう。然し何れにせよ先驅者達の多くの苦難も、産業界の寵兒としてのみづみづしい晴れ姿を見た時には、とも角も酬いられたといふ感銘を受けたことであらう。

膨潤土の生産量も昭和 18 年度には一躍 3 萬吨に達してゐたやうであつた。しかもそれは當時の需要量の 20% 内外を充たし得るに過ぎないともいはれてゐた。そうして、それと前後して新用途は續々開拓せられ、膨潤土を利用する特許も漸次その數を増し、新礦床の發見や開發も亦次々に傳へられ、滿洲にもその餘波が及んだ。さうしてその華々しい發展は、その必然の歸結として、膨潤土に關する學術的知見の熱望をも促すやうになつてきた。然し、そのために、比較的夙くから膨潤土の研究にたづさはり、ともかくも細々ながら研究を續けて來た著者は、各方面からの質問と相談と試験依頼とに忙殺せられるやうになつて少からず閉口した。そこで應急の對策として、川村信一郎氏との共譯になる『ベントナイト粘土とその性質』(昭17, 11) を世に贈つた。それは幸にして豫想外に多くの利用者を得ることができた。然しその後の情勢は、最早その譯書だけでは覆ひ難いものがあるやうに思はれた。即ち著者に向けられる質疑も相談も、最早既刊の一譯著を参考に供する程度では濟まぬやうな切實なものを含んでゐるやうに見えた。その結果著者は再び往年の忙殺に襲はれはじめたのである。然るところ、これと時を同じくして、著者は北隆館の荒木茂郎氏の極めて輕妙なる鞭の囚になつて、ともかくも本書を執筆せざる

を得なくなつてしまつた。本書の記述は前記の譯書とは殆ど重複するところがないであらう。新學説を紹介し、著者の研究をも加へ、専門技術家の要求せられるところに應へたと同時に、應用編に相當する第 5 章及び第 6 章を以て、一般業者の相談にも答へたつもりである。然しそれらの熱心なる質疑や相談に對して十分詳細に應へるには、著者は遺憾ながら十分なる時間の餘裕を得難かつた。當然採録さるべき貴重なる研究をも割愛し、或ひは後に失念したと氣付いたものもある。十分なる確信を以て記述されなかつた部分には誤謬も含まれてゐるであらう。大方の寛大を希ふと同時に、嚴重なる御叱正を期待する所以である。更に、今後章節を整へ、記述を吟味した改訂版の機會を得たいと思ふ。

最後に、本書に採録し得た研究事項の原著者に對して、敬意と感謝の誠を捧げると同時に、ともかくも著者をして最後まで本書の執筆を放棄せしめなかつた、輕妙にして強靱なる鞭の使用者荒木茂郎氏に厚く御禮申上げる。

昭和 21 年夏

著 者

目 次

第 1 章 膨潤土と酸性白土

- 第 1 節 膨潤土の定義.....1
- 第 2 節 膨潤土の品位試験法.....3
- 第 3 節 膨潤土の鑑識法.....8
- 第 4 節 本邦膨潤土の分布及び開發.....12
- 第 5 節 地質及び成因.....14
- 第 6 節 膨潤土と酸性白土.....22

第 2 章 粘土礦物の結晶構成

- 第 1 節 粘土科學の進歩.....32
- 第 2 節 粘土の研究法.....38
- 第 3 節 粘土礦物の結晶構成.....41

第 3 章 モンモリヨン族粘土礦物

- 第 1 節 モンモリヨナイト.....53
- 第 2 節 モンモリヨナイトの加熱變化.....55
- 第 3 節 バイデライト及びノントロナイト.....66
- 第 4 節 高苦土粘土礦物.....73
- 第 5 節 雲母型粘土.....77

第 4 章 膨潤土の性質

- 第 1 節 膨 潤.....84
- 第 2 節 膨潤土分散液の性質.....98

第 3 節 鹽基交換	107
第 4 節 膨潤土分散液の電解	117
第 5 節 膨潤土の溶解機構	124
第 5 章 工業資材としての膨潤土	
第 1 節 工業資材としての膨潤土	130
第 2 節 膨潤土の用途	134
第 3 節 アルシフィルム	139
第 4 節 鑄金用砂型としての膨潤土	149
第 5 節 鹽藏魚への應用	154
第 6 節 乳化剤としての膨潤土	158
第 7 節 膨潤土應用の日本特許	161
第 6 章 採掘及び製粉	
第 1 節 探礦及び乾燥	168
第 2 節 粉碎及び包装	173
第 3 節 試験法に就いて	178
第 4 節 膨潤土の名稱に就いて	182
第 5 節 本邦膨潤土の産出量	186

膨 潤 土

第 1 章 膨潤土と酸性白土

第 1 節 膨潤土の定義

膨潤土とは最も一般的には、^{*} 著量の水を膨潤して著しく體積を増大する如き能力を有する粘土岩の總稱と定義し得るであらう。膨潤土とは、この種の粘土岩に與へられた英名 Bentonite に相當する和名で、著者が假りに命名したものである。"膨潤土"は、カオリン、酸性白土、珪酸白土等の名稱と同様に、岩石名稱であつて礦物名稱ではない。即ち混合物であつて、一方の極限に於いてのみ粘土礦物のみより成る。故に、粘土礦物含有量 80% 以上のものを膨潤土と稱し、粘土礦物量 20% 以下のものを膨潤土質岩屑、また粘土礦物量 20% 以上 80% 未滿のものは、これを岩屑質又は砂質膨潤土等と稱するのも一方法であらう。

膨潤土の中に夾雜する粘土礦物以外の物質は、最も普通には、石英、長石、雲母、黃鐵礦等、酸性火山岩に普通の斑晶礦粒及び石英粗面岩、特に同質玻璃岩屑であるが、この種の夾雜岩礦粒を殆ど含まぬものもある。但し、次生礦物である顆粒狀乃至球顆狀玉髓は殆ど常に含まれてゐる。また次生珪酸は鏡下には粒狀を示さず、膠質珪酸として混合乃至複合とも稱すべき一種の結合状態に於いて、所謂可溶性珪酸を形成してゐることもある。

さて頭書の膨潤土の定義に於いて、特に膨潤の能力なる文字を使用した理由に就いて説明を加へる。膨潤土が膨潤するのは、主成分である粘土礦物の

* 實用的には膨潤度 3 以上の粘土を膨潤土、3 未滿のものを酸性白土とする(後述)。但し粘土は普通モンモリヨナイトを主とする種類のものである。

性質である。粘土礦物は殆ど常にモンモリヨナイト (montmorillonite) であるが、稀にバイデライト (beidellite) のことがある。他のモンモリオン族粘土礦物である場合も可能性はあるが、少くとも本邦では未だその例が知られてゐないやうである。然しこれらの礦物は、何れも含水珪酸礬土、即ち珪酸礬土に該當する形が基本化合物形である。そしてこの基本形は**水素粘土**又は**粘土酸**に該當するものであつて、その膨潤性は微弱である。實際に著しく水を膨潤するのは、**アルカリ膨潤土**である。アルカリ膨潤土は、粘土酸のアルカリ鹽に相當するものであつて、その關係は、アルカリ石鹼に於ける脂肪酸とアルカリとの關係に似たところがある。そして石鹼の場合に、種々の金屬石鹼の形成が可能なる如く、上記粘土酸の種々の金屬鹽に相當するものも可能であるが、それらの中顯著に膨潤性を示し得るものは、少くとも自然状態の膨潤土では、カリウム・ナトリウム膨潤土であつて、カルシウム膨潤土は水素粘土と同様に殆ど膨潤しない。また膨潤性の膨潤土も、遊離の共存電解質が過剰の場合には膨潤しない。然しこれら膨潤性を缺くか又は微弱な膨潤土も、適當な處理、即ち膨潤賦活處理を施してアルカリ粘土化すれば膨潤性を示すに至る。即ち能力とは、膨潤賦活處理を施して初めて膨潤性を示し得る如き粘土をも含めての謂である。少くとも著者の實驗し得た限りでは、モンモリヨナイト及びバイデライト以外の粘土乃至粘土礦物では、賦活處理を施しても、特に顯著なる膨潤性を示さない。但し膨潤土の膨潤性の原因となるアルカリは、鹽基交換によつて著脱可逆なるが故に、これを見掛けの成分と見なし、粘土礦物のみの見地からすれば「膨潤土の粘土礦物はモンモリヨナイトなり」といふ如き表現法を普通用ひるのである。

膨潤土は、多くは蠟様土狀の塊狀岩として採掘せられるが、著量の天水を膨潤するもの、乾燥物は鳥糞狀のこともある。ほぼ70%以上の水を含む良質の原土は、葛餅の如き弾性ゲルの性質を示す。然し外觀は多種多様で、土狀のものその他、一見石英粗面岩の如き堅硬なもの、眞珠岩の如きものもあるが、

これらは脱玻璃珪長岩化が微弱であるか、その後の膨潤土化が不十分なものであつて、明かに膨潤性は示すが、輕微である。外觀絹雲母乃至水雲母に類似するものもあり、綠泥石に類似するものもある。變朽安山岩乃至變朽石英粗面岩の外觀を示すものもある。その他頁岩又は砂岩に類似し、或ひは蠟石に類似し、組織に方向性なく、斷口銳利に割れるもの、片理の發達せるもの、纖維組織の顯著なるもの等もある。色相は、白、灰、青、綠、黄、桃等の各色系に亘り、しかもその深淺濃淡並に澄濁自在である。但し膨潤性の顯著なるものは、概して黄色種を第一とし、白色種これに亞ぎ、淡青、淡綠、暗青、灰褐、暗灰、黑色等はやや劣るが、常に必ずしもこの順序にはならない。桃色種は水素粘土の場合が多いやうであるが、顯著に膨潤するものもある。

膨潤土は、上記の如く、最も普通には、モンモリヨナイトのナトリウム・カルシウム鹽と見做しうるものであるが、その100°C以上に乾燥せるものを、鏡下水浸で檢する時は、明らかに素粒子と認められる小判型の鱗片が顯著にブラウン運動するのを見る。鱗片の大きさは、概して長徑に於いて0.5~1.0 μ に範圍し、厚さは極めて薄い。そしてその分散液は極めて安定にして、普通の濾紙を通過する。即ち膨潤土は、少くとも高膨潤性種は、明らかに親水性膠質の範疇に屬し、且つそれが粘土酸のアルカリ鹽なる點に於いて、所謂膠質電解質 (colloid-electrolyte) に該當するものである。なほ膨潤土は水滲(すゐひ)によつて精製し、殆ど純粹に粘土礦物を單離し得るものである。かくして得たる純分を著者は時に**精土**と呼稱する。

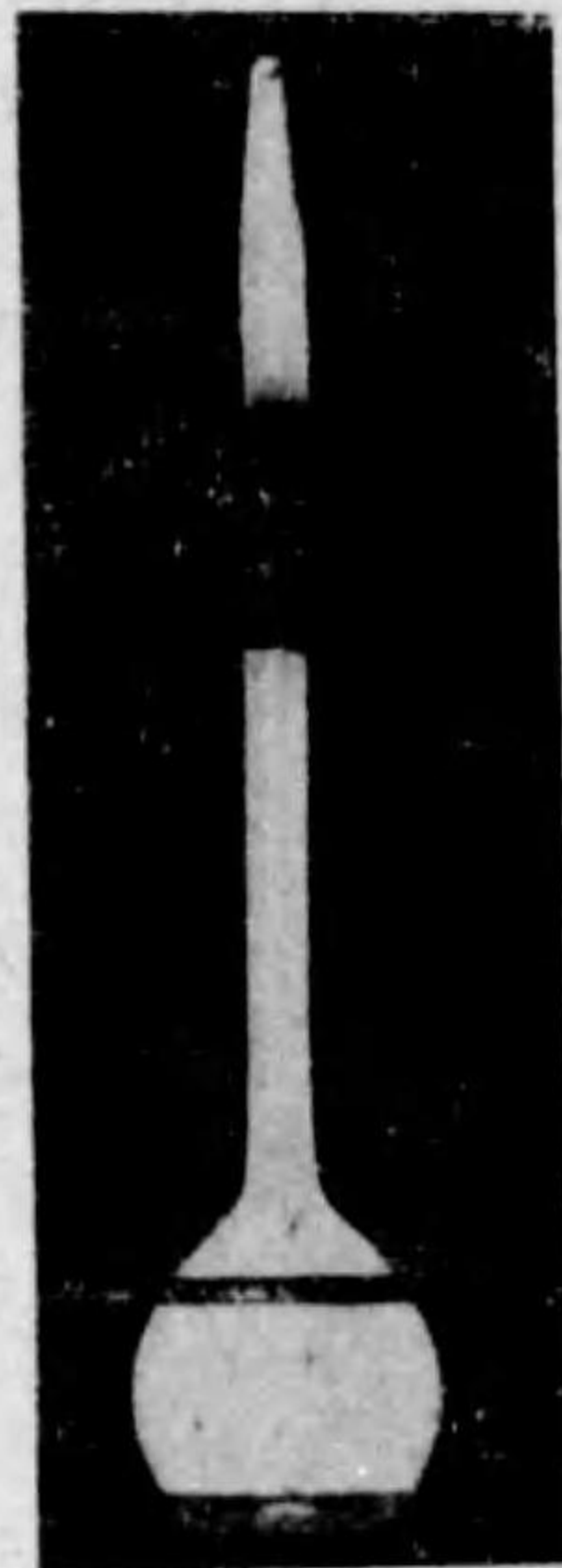
第2節 膨潤土の品位試験法^(*)

工業原料としての膨潤土の品位は、それぞれの用途に向つて適當に格付けさるべきであるが、一般には膨潤度・砂質量・水分量及び色調、更に粉末

(*) 内田、窪協、昭和19、52、pp. 2, 39, 91, 129. (1月~4月)

の場合には、粉末度(分散度)の5點に就いてこれを指定すれば十分であらう。そしてこれら5點の中、粉末度は標準篩の番號(メッシュ)により、色調は肉眼判定により、また水分量は乾燥温度の指定によつて規定すれば十分であらう。なほ砂質量は沈降法の適用によつて定めるのを適當とする。

沈降法による砂質の定量乃至機械的分析法^(*)には、最も簡單なるビーカー法その他、Kühn, Appiani, Atterberg, Trask 等諸氏の考案に係る装置を使用する方法があり、更に目的及び精度に應じて多種多様な方法が研究されてゐる。また粘土分と砂質分との限界粒徑には 1/200, 1/256, 0.05, 0.002 mm 等が選ばれてゐる。然し膨潤土に対する實用的方法として、著者は屢々メスフラスコ倒立法を利用した。



第1圖
砂質定量装置
(メスフラスコ倒立法)

メスフラスコ倒立法は第1圖に示す如く、メスフラスコと(目盛)試験管とを、太きゴム管にて連結せる装置を使用するものにて、次の如く操作する。乾燥試料(105°C) 5.00 g を適量の蒸留水中に完全に分散せしめたる後、その全部を 500 cc メスフラスコに移し入れ、更に水を加へて目盛まで充たし、10~15cc を容れる試験管を連結する。一旦懸濁液を混合したる後、直ちに倒立して60分間静置する。フラスコを取上げ、ゴム管部分を折り捻げて試験管内の上部懸濁液をフラスコ内へ流入せしめたる後、試験管を抜き取り、沈降砂質を乾燥秤量し、秤量値を20倍して砂質百分比とする。沈降60分間にして粒徑約 10 μ (=0.01 mm) 以上の粗大粒子は砂質分として沈底する。膨潤性顯著なる膨潤土の、上記

(*) Pettijohn, F. J., W. C. Krumbein, "Manual of Sed. Petrography", 1938.

方法による砂質分は普通 30~40% にして、市販風箏粉末は 10% 以下のものが多い。

膨潤性を示さざる膨潤土の砂質分は、豫め"アルカリ食鹽處理"を施し、潜在膨潤能を顯現せしめたる後、上記の方法を適用するか、又は溶解残渣法を適用する。アルカリ食鹽處理とは膨潤土の膨潤賦活又は増活を目的とする1種の化學的處理で、本處理によつて膨潤性を示さざる如き水素膨潤土、カルシウム膨潤土及び鹽類過剩膨潤土等は膨潤性を示すナトリウム膨潤土に變ずる。即ち以下の如く處理する。微粉末試料(100目/時篩過物) 2g を 250 cc 圓錐フラスコに取り、1N NaCl 100 cc と 1N NaOH 10 cc とを加へ、湯浴中にて2時間加温、その間時々振盪混合する。處理物を濾過し、30%(容量)アルコール水にて、リトマス試験紙にアルカリ性の反應殆どなきまでに洗滌、不溶部分は濾紙と共に 70~80°C に乾燥、半乾時に粘土を濾紙より離し、更に細分し時計皿に移して乾涸せしめる。乳鉢にて磨碎して試験に供する。また溶解残渣法とは次の如く處理して粘土分を除去し、砂質分のみを分別する方法である。試料粉末(100目/時篩過、105°C 乾燥物) 2.5 g を 250 cc 圓錐フラスコに取り、25% 硫酸(重量) 100 cc を加へ、砂皿上にて煮沸 30 分間、冷却後水を混加して約 250 cc となし、1時間以上静置したる後、上層(微濁)液を傾斜し去る。次に 1N NaOH 100 cc を加へ、湯浴加温 2 時間、フラスコを静置、不溶粘土分の沈降を待ちて上液を傾斜し去り、水約 200 cc を以つて内容物を 300 cc ビーカーに洗出する。かくして得られる分散液を攪拌機を以つて約 20 分間激しく攪拌する。本處理によつて膠質珪酸は殆ど全く溶解して液中に含まれ、時に著量の粘土實質をも亦溶解し、且つ不溶粘土分はナトリウム粘土として残り、膨潤性はアルカリ食鹽處理の場合よりも一層強大となることがある。本處理は膨潤土賦活の一方法にして、粘土の精製を伴ふ場合に相當する。本處理をアルカリ硫酸處理と命名する。さて、上記の處理によつて膨潤土は安定なる懸濁液となるが故に、メスフラスコ倒立

法を適用して砂質分を分別し得るが、若し残留粘土分がなほ多き時は、安定懸濁液を傾斜し去り、必要あらば少量の硫酸を添加して、残留粘土分を一旦凝結せしめ、沈澱の體積を減じ、上層液を除去したる後再び最初の如くアルカリ硫酸處理の操作を繰り返す。但し第2回目の25%硫酸處理の場合には、加熱に際して、若し砂皿を使用する時は激しく突沸を起すが故に、湯浴加温乃至油浴を利用するのが安全である。但し本處理による“砂質分量”なるものは、自然状態乃至アルカリ食鹽處理物に於ける砂質分量とはやや内容を異にするものである。

膨潤土の膨潤を詳細に觀察すると、それが決して單純なものではなく、膨潤度に變化があるのみならず、膨潤速度にも變化があるほか、これらの變化が更に種々な條件の影響を受けることを知る。然し膨潤は他の與件の如何に關らず、實際の膨潤量を測定し、且つ同じ目盛によつてこれを表示するのが便利である。著者は膨潤度によつてこれを表した。膨潤度とは、乾燥(105°C)粘土1gの膨潤平衡に於ける膨潤水量をgにて表したる數を意味する。但しその測定は“濾紙法”によるものとし、精密には温度の一定なることを必要とする。濾紙法とは第2圖の如き装置を使用して行ふ膨潤度測定方法である。



第2圖 膨潤度測定装置
(著者使用の1例)

即ち膨潤量の實用的測定法であつて、特殊の材料を必要としないことを特徴とする。即ち大型(ガラス)水槽内に粗鬆なる通水(圓)板を水平に装置し、通水板上に膨潤度測定環を置く。水槽は定水位装置を備へたものならば一層よいが、實用的には必ずしもその必要はない。試料の膨潤水量は少量なるが故に、蒸發を防止すれば實際上定水位装置を要しない。膨潤度測定環は外徑 50 mm 内外の肉薄ガラス管を切斷した長さ 25 mm

内外の環である。環の兩端は濾紙にて、切斷面が一樣に一平面に接觸する如く仕上げ、その一端に硬質濾紙又は微粒沈澱用濾紙一枚を當て、恰も大鼓の胴に皮を張る如くに濾紙を張る。即ち濾紙の餘端を、環の外壁を包む如くに規則正しく順次に折り曲げ、幅 5 mm 内外の環狀ゴムバンドにて強く押へ、紙の餘端は安全剃刀の刃にて截斷し去り、濾紙を一旦水に濡して柔軟にしたる後、濾紙面が十分に一樣に平坦となる如く張る。ゴムバンドは自轉車タイヤの内管(チューブ)を輪切りにしたものが適當である。なほ通水板は20~30番の砥粒を使用せる、厚さ 10 mm 以上の研削用砥車が適當である。第2圖使用の砥車は、直徑 10 吋×厚さ 1 吋、30番 ヴィトリフワイド砥車の廢品を表面仕上げしたもので、測定環 6~8 箇を載せ得る。その測定には次の如く操作する。最初空の測定器を通水板上に置き、器底の濾紙をして吸水平衡に達せしめたる後、別に傍らに重ね置きたる多數枚の濾紙上にて十分脱水し、兩上皿天秤(實感量 0.01 g)にて秤量する。次に 100 目/吋 篩過程度、なるべく微粉とせる試料粘土(105°C 乾燥物) 0.50 g を測定環内濕潤濾紙上に、能ふ限り一樣に分布せしめ、再び吸水板上に置いて吸水せしめる。吸水膨潤が平衡したる時、環底を再び重ねたる乾燥濾紙上にて充分脱水して秤量し、前後の秤差を2倍して1を減じたるg數を以つて膨潤度とする。測定後環内の粘土を洗壘の水流によりて洗除すれば、多數回の測定を繰り返し得る。膨潤平衡に達するまでの時間は、膨潤度の増大するに従つて延長せられ、砂質のものは數時間で平衡するが、膨潤度 10 を超える精土の場合には、時に1週間以上を要する。但し 24 時間又は 48 時間後には相互に大體比較し得る値を得る。故に膨潤度は平衡値以外の場合は膨潤時間の指定を要する。

多數の試料に就いての測定結果によれば、膨潤度は、珪砂乃至珪酸白土 0.5~1.0、カオリン類 1.0~2.0、酸性白土類 2.0~3.0 に範圍し、膨潤性の認めらるるものの膨潤度は 3~20 に範圍する。よつて膨潤土の膨潤性には、例へば下表の如き區分を與へ得る；

膨潤性	低膨潤	中膨潤	高膨潤	特膨潤
膨潤度	3~5	5~10	10~15	15~20

第3節 膨潤土の鑑識法

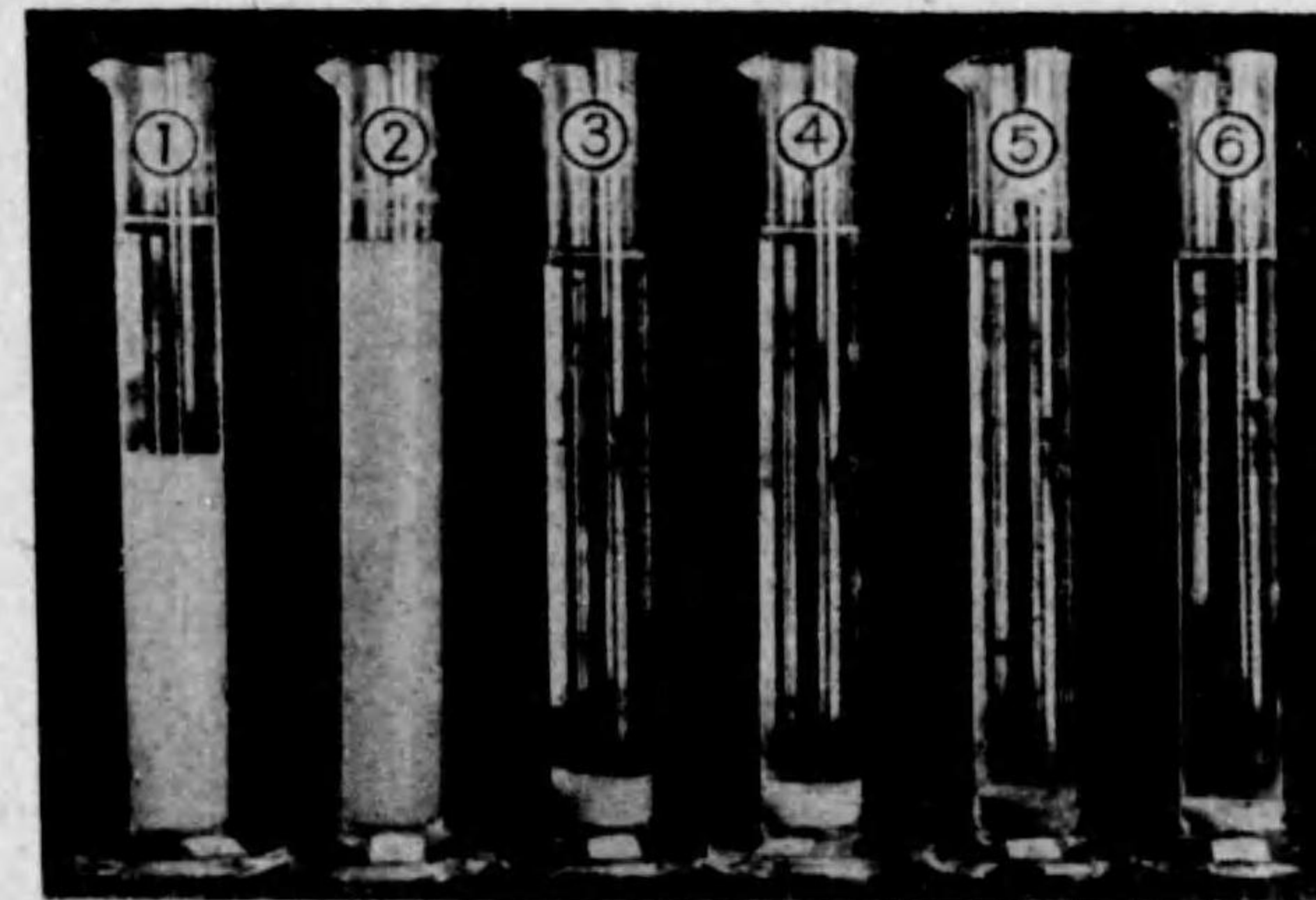
膨潤土は酸性白土の場合と同様ベンジチン試薬の添加によつて濃淡各階の青色を呈する。故に小林久平氏が酸性白土の野外鑑識法として採用せられた、ベンジチン呈色反応は膨潤土の場合にも亦適用し得る。但し本呈色反応は膨潤土にしてこれを示さざるものがある反面、膨潤土以外の蛙目粘土、緑泥石その他の粘土にして強く呈色するものもあり、従つて勿論絶対的のものではない。なほベンジチン試薬として、小林氏はアルコール水溶液を推奨せられるが、実際には單なる飽和水溶液を用ひて十分なるのみならず、後者の方が前者よりは呈色強度が常に大である。

膨潤土の野外鑑識法（小野義一氏法）として簡便なる他の方法は次の如くにして行ふ。試料約 5g をコップに採り、水を充たして攪拌分散せしめ、静置すること暫時にしてその上部濁液を他のコップに移し入れ、約 1g の食鹽粉末を投入し、更に暫時攪拌静置する。濁液が凝膠状を呈すれば膨潤性膨潤土の證である。

以上の野外法によつては、水素膨潤土その他非膨潤性種はこれを確認し得ない。よつて室内に於ける鑑識試験を必要とする。室内法としては、前節記述の膨潤度 3 以上なるか又は 3 以下なるかによつて膨潤性種を區別し、これにアルカリ食鹽法を併用することによつても膨潤土を他の粘土類から區別し得るが、粘土の膨潤性有無の判定には、膨潤度によるよりは一層簡便にして且つ鋭敏なる食鹽凝結法がある。上記の食鹽による野外鑑識法は食鹽凝結法

(*) 小林久平『酸性白土』、昭和 15、改訂版。

の一簡便法に他ならぬ。実際には次の如く操作する。乾燥試料 0.50g を、豫め約 30 cc の水を充たした 50 cc 目盛圓壺に入れ、充分に分散せしめた後、更に水を加へて 37.5 cc にする。分散液をよく振盪した直後、別に用意せる 1N NaCl 溶液 12.5 cc を一度に注加し、圓壺の口を左掌にて密栓しつ、直ちに水平に激しく 50 往復振盪して静置する。膨潤土の場合には分散質は凝結沈降し、時に全容一塊のゼリーとなり、長時間後には目盛圓壺を倒立するも内容物の流出が起らぬやうになる。上の凝結沈降が平衡に達した時の沈降體積を 2 倍せる cc 數を以て凝結容とする。凝結容は膨潤性なき粘土の場合には 5 cc 以下であるが、最も普通の品位中位なる膨潤土原土は 60 cc 内外を示す。膨潤土の凝結沈降が平衡に達するには、普通 3 晝夜又はそれ以上を要する。なほ凝結容は一見膨潤土の膨潤性をも定量的に指示するかの如き印象を與へるが、凝結現象を支配する與件は單純ではなく、凝結容と膨潤度とは必ずしも平行關係を示さない。第 3 圖は凝結沈降 24 時間後に於ける各



第 3 圖 粘土分散液の食鹽による凝結沈降 (24 時間)

- No 1 : Na-膨潤土 (森町) No 4 : 酸性白土 (青森)
 No 2 : Na-膨潤土 (山形A) No 5 : 酸性白土 (糸魚川)
 No 3 : Ca-膨潤土 (山形B) No 6 : 酸性白土 (彌彦, 黄)
 (第 1 表及び第 2 表参照)

種粘土の沈降状況を示すものである。なほ懸濁液の初期に於ける凝結沈降状況は、膨潤土の性質判定上参考となる。即ち、低膨潤性種は凝結多分散型、中膨潤種は凝結等分散型、特膨潤種は凝膠型を示す。

次に前節記述のアルカリ硫酸処理1回の適用による各種粘土の珪酸及び

第1表 試料粘土の性状

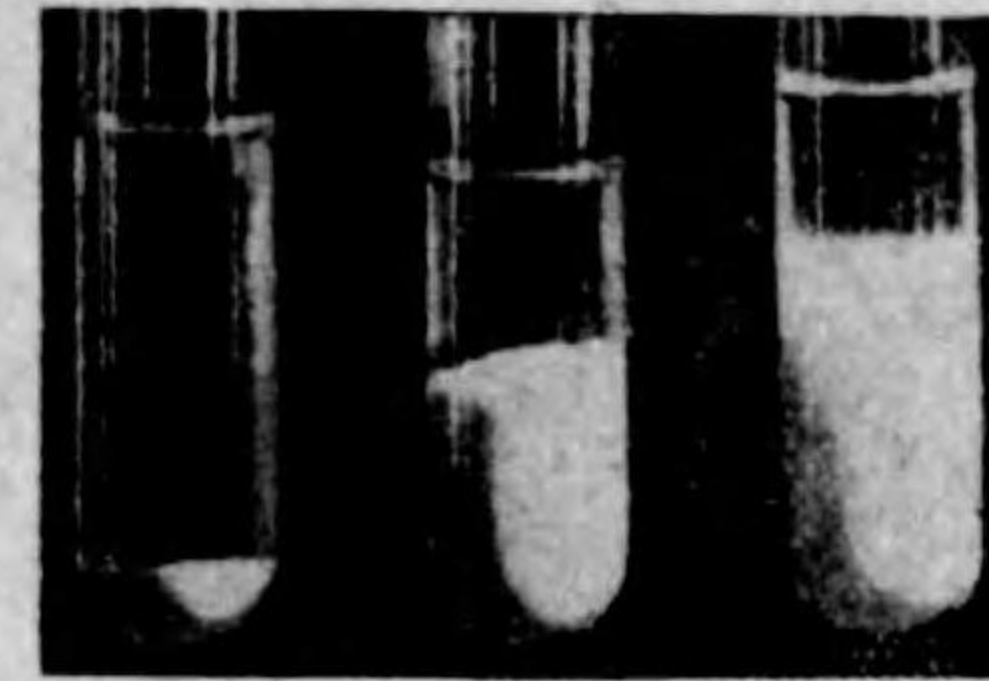
記 号	性 状	種 別	水中挙動
山形 A	黄色、鳥糞状、小片、原土	Na-膨潤土	膨潤、大
山形 B	黄色、繊維組織、塊	Ca-膨潤土	不 變
森町	暗褐色、蠟様、塊、原土	Na-膨潤土	膨潤、中
大江、桃	鮮桃色、蠟様、塊、原土	H-膨潤土	崩壊、緩
彌彦、黄	淡黄色、蠟様、塊、原土	酸性白土	崩壊、急
青森	淡黄色、蠟様、塊、原土	酸性白土	崩壊、急
糸魚川	白色、鐵黄虎斑、蠟様、塊	酸性白土	崩壊、急
磁土	白色、粉末、朝鮮産	カオリン	—

第2表 粘土の膨潤度、凝結容、鐵礬土溶出比

試料記号	山形A	山形B	森町	大江、桃	彌彦、黄	青森	糸魚川	磁土
膨潤度 (g)	9.12	2.06	7.44	17.2	1.46	2.06	1.60	1.04
凝結容 (cc)	100	6	61	3	2	4	3	2
膨潤度, A	10.10	6.08	8.86	6.40	3.24	3.92	4.80	0.94
膨潤度, B	11.04	7.54	6.34	12.84	2.14	—	1.94	1.50
SiO ₂ , % ⁺	59.5	66.9	60.2	61.8	65.8	67.9	82.2	43.8
R ₂ O ₃ , % ⁺	24.1	18.9	21.6	21.3	20.8	16.1	9.67	39.4
Si ₂ /R ₂ O ₃	4.16	6.02	4.72	49.5	5.36	7.15	14.4	1.89
溶出 SiO ₂ , % ⁺	28.0	32.1	40.9	39.9	53.2	81.5	80.4	56.6
溶出 R ₂ O ₃ , % ⁺	21.6	29.2	35.4	49.9	50.1	69.1	79.4	61.6
同上 SiO ₂ /R ₂ O ₃	5.44	6.59	5.47	4.40	5.70	8.47	15.7	1.74

* 膨潤度、凝結容は24時間目の値；膨潤度A：アルカリ食鹽處理物の値；膨潤度B：アルカリ硫酸處理物の値；+：原試料の値；+：アルカリ硫酸處理による溶出分。

(礬土+酸化鐵)の溶出割合を見るに、原試料中の各成分の値をそれぞれ100%とする溶出率は第2表の如く、代表的膨潤土より代表的酸性白土に互つて漸次變化する事實を認め得る。且つ膨潤活性化處理、特にアルカリ食鹽處理によつて、水素膨潤土は勿論、酸性白土の膨潤度も亦3を超える事實を見る。第4圖は大江桃色水素膨潤土の賦活處理による膨土顯現の1例を示す



第4圖 水素膨潤土の膨潤賦活處理の影響
左：原試料
中：アルカリ食鹽處理物
右：アルカリ硫酸處理物
(第2表参照)

ものである。なほ本桃色粘土は従來の常識によれば、明らかに酸性白土に所屬せしめ得るものである。

さて、アルカリ硫酸處理による R₂O₃成分の溶出比を礬鐵溶出比と呼ぶこととすれば、この比は粘土類の同處理に對する抵抗性、即ち溶解作用に對する安定性を表示するものと考へ得るであらう。そしてこの比はその性質に於いて連續し、

従つて1列の粘土類に對して一定の境界を付し難きものであるが、假りに礬鐵溶出比50を以つて一つの基準數とすれば、酸性白土類の多くは50を超え、膨潤土の多くは50より小となり、この比50以上のものはその賦活處理物の膨潤度は比較的尠に、而して SiO₂:Al₂O₃モル比は比較的大なるものが多い。よつて礬鐵溶出比50以上のものを準膨潤土、同比50未満のものを正膨潤土として區別する時は、従來の所謂酸性白土の多くは水素準膨潤土の分類内に入ることとなり、酸性白土なる名稱は必ずしも必要ではなくなる。而して水素膨潤土と酸性白土との間に明瞭なる區別の一線を劃し難いことは、第2表の數字によつても既に推察し得るところであるが、この兩粘土の類似性に就いては、後に更にこれを論ずる機會があるであらう。

以上、膨潤度又は凝結容、更にアルカリ食鹽賦活處理の適用によつて、膨潤土を他の粘土類から確實に區別し、且つ礬鐵溶出比によつて正膨潤土と準

膨潤土とを細別し得ることを知る。本鑑識法は米國礦山局法⁽¹⁾よりは一層簡便なる方法であると信ずる。米國法は一時性滲透壓 (Temporaly osmotic pressure) に區別の基礎を置く方法であるが、滲透壓測定用コロジオン袋の調製は相當に技術を要し、且つ時に極めて長時間に互つて多量の蒸留水を使用する透析の必要を生ずる。なほ著者の研究になる上記鑑識法も、米國礦山局法も、膨潤土と非膨潤土とを區別し得るにとどまり、膨潤土中の粘土礦物の種類を判別するには、少くとも化學分析の併用を必要とする。

第4節 本邦膨潤土の分布及び開發

膨潤土の開發は北米 Wyoming 州に賦存せしものを同國人 W. Taylor 氏が採掘したのを以つて嚆矢とする。西曆 1888 年、即ち明治 21 年の事に屬する。そして膨潤土は、その開發の初期にあつては、一時北米及びカナダの特産物なるかの如くに信ぜられたが、その後各國に同種粘土の産出が相續いて報ぜられるにいたり、現在に於いては、膨潤土はカオリンと同等或ひはより一層分布廣く、極めて普通に存在する粘土なりと信ぜられるやうになつた。

本邦に於ける膨潤土の開發は、明治 45 年 (1912 年) 中川勝弘氏が、山形縣南村山郡山元村に産出する「奇異なる粘土」を採掘したのに始まる。然しそれが米國産ベントナイトと同種のものなることが確認せられるに至つたのは、當時東京工業試験所技師であつた重宗亮一⁽²⁾氏の功績にして昭和 5 年のことに屬する。爾來中川氏及び荒井重松氏によつて山形縣南村山郡賦存の膨潤土の開發が續けられ、それが漸次語り傳へられるに及び、その他の各地にも新露頭の發見が確認せられ、黒河内祐紀氏によつて福島、新潟兩縣、小野義一氏によつて長野縣、春日常作氏によつて群馬縣、更に松見松太郎氏によつて北海道の膨潤土が開發せられ、昭和 18 年度に於る本邦膨潤土の産出量は

(1) 内田、川村共譯：『ベントナイト粘土とその性質』昭 17, p. 27.

(2) 重宗亮一、東工試報、昭 5, 12 月, 第 25 回, 第 10 號.

ほぼ年額 3 萬吨 (乾燥品) に垂んとし、しかも新礦床は相續いて報告されつある。なほ滿洲國に於ては、最初坂本峻雄⁽¹⁾氏によつて穆稜炭坑その他の膨潤土が報告せられ、比較的最近に至つて開發が進められるやうになつた。朝鮮に於いては採掘の原土にして顯著に膨潤する種類の發見は未だその報告に接し得ない。臺灣に於いても同様である。

本邦に於ける膨潤性膨潤土の昭和 17 年末現在稼行地乃至稼行計劃中の産地は以下の 28 ケ所を數へ得るが、産地のあるものは膨潤土礦床群より成るものである。

(イ) 北海道：(1)後志郡岩内町附近 (2)留萌郡羽幌町附近 (3)膽振郡苫小牧附近 (4)日高郡紋別町附近 (5)網走郡野付牛町附近 (6)檜山郡久遠町附近 (7)檜山郡奥尻島

(ロ) 青森縣：南津輕郡黒石町附近

(ハ) 秋田縣：山本郡八森附近

(ニ) 山形縣：(1)南村山郡山元村 (2)同郡柏倉門田村

(ホ) 宮城縣：刈田郡宮村遠刈田

(ヘ) 新潟縣：(1)東蒲原郡三川村 (2)同郡下條村 (3)同郡西川村 (4)同郡東川村 (5)同郡津川町 (6)南蒲原郡森町村 (7)古志郡栃尾町附近 (8)東頸城郡牧村 (9)西頸城郡筒石町附近 (10)刈羽郡内郷村

(ト) 福島縣：(1)河沼郡野澤町附近 (2)大沼郡高田町附近

(チ) 長野縣：(1)更級郡共和村 (2)長野市上松 (3)東筑摩郡麻績村坊平

(リ) 群馬縣：(1)碓氷郡原市町附近 (2)同郡白井町附近 (3)同郡松井田町附近

(ヌ) 福岡縣⁽²⁾：遠賀川下流炭田地帯

(1) 坂本峻雄、滿鐵地質調報、昭和 12, No. 89, 1~18.

(2) 坂本要八郎、『福岡縣礦物誌』(昭 19, 6)によれば、福岡市長垂山に「モンモリロン石」(p. 149) (鮮桃色)、糟屋炭田及び筑豊炭田にベントナイト (p. 150) を産出する。

以上、本邦膨潤土現出地点の分布（第5圖）を概観するに、北九州炭田地帯の1例を除く他は、すべて富士火山帯以北の地域、岩手縣を除く東北5縣、長野、群馬兩縣及び北海道に限られてゐる。これを換言すれば、第三紀層の被覆汎く發達し、これを貫く新火山岩の噴出分布顯著なる地域に該當し、東北6縣中、地層古く二疊石炭系に屬する岩手縣に膨潤土發見の報告なき事實



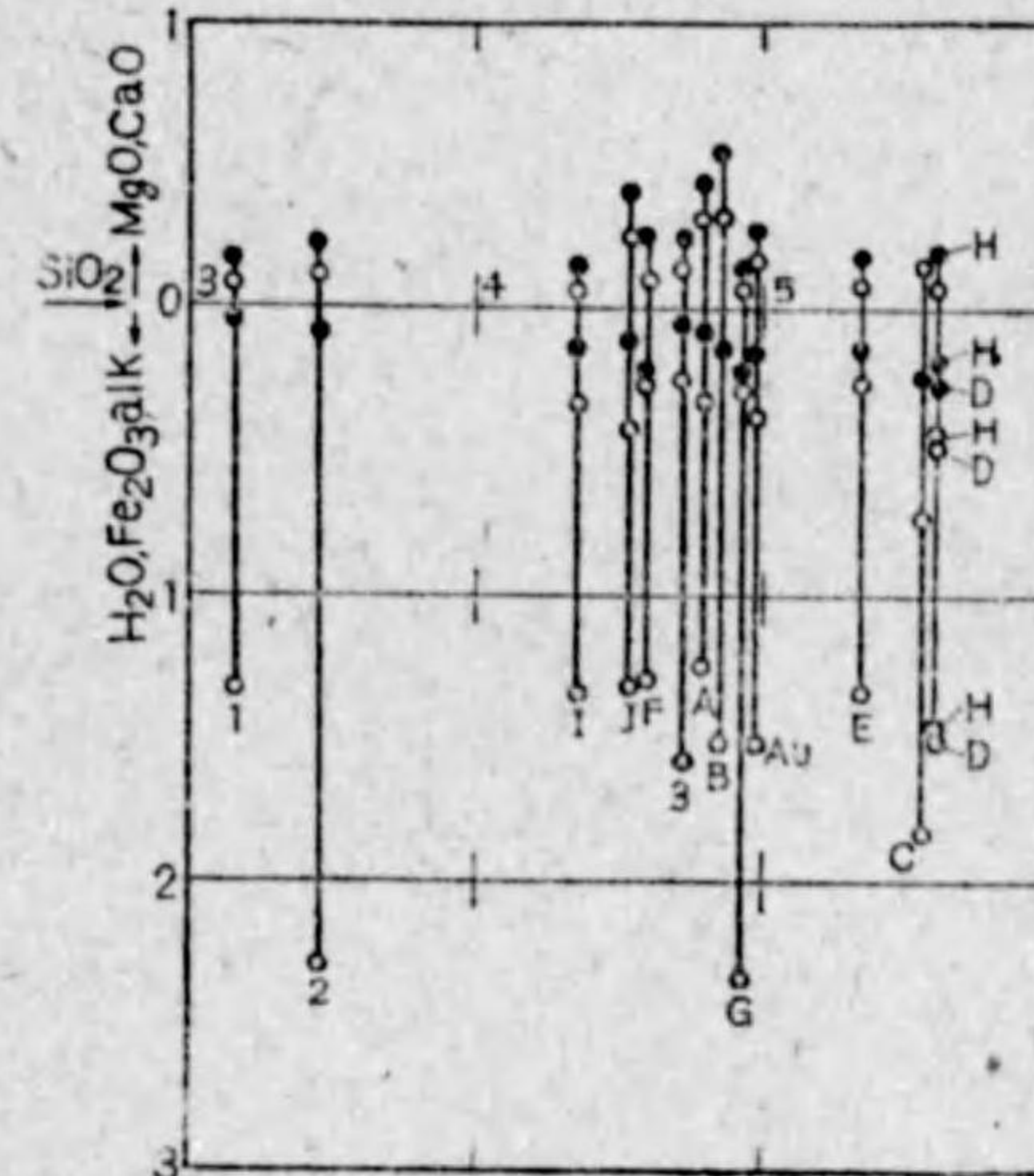
第5圖 膨潤土（×印）及び酸性白土（●印）の分布關係

は一應注意に値する。なほ小林久平氏著『酸性白土』所載の酸性白土産出地を點描するに、第5圖黒點の如き分布を得る。即ち主産地域は膨潤土のそれと相重ることを知るのである。

第5節 地質及び成因

外國産膨潤土は厚さ數吋乃至數呎に成層し、主として新生代の第三紀層、上

部白堊層及び中生層に賦存するが、古生代の岩層内にも多少産出を見る。滿洲國膨潤土は、坂本氏（前出）によれば、同氏の調査になる産出地5ヶ所のそれは何れも上部ジュラ紀乃至白堊紀層内にありて、厚さ數呎乃至12米以上に及ぶ成層をなしてゐる。そして同氏の掲ぐる分析表より、 $Al_2O_3=1$ とするモル比を算出して作圖すれば第6圖の通りとなる。また坂本氏によれば、滿洲國膨潤土は、その礦物組成が heidellite-montmorillonite 屬又は leverrierite に屬し、kaolinite-anauxite 屬ではなく、穆稜産のものは輝石安山岩質火山灰より、ハルピン附近産のものは粗面岩質火山灰より導かれたものの如く、後者は特にアルカリに富むものである。更に坂本氏は、奶子山炭礦に於ける膨潤土の酸性白土化の事實をも指摘してをられる。

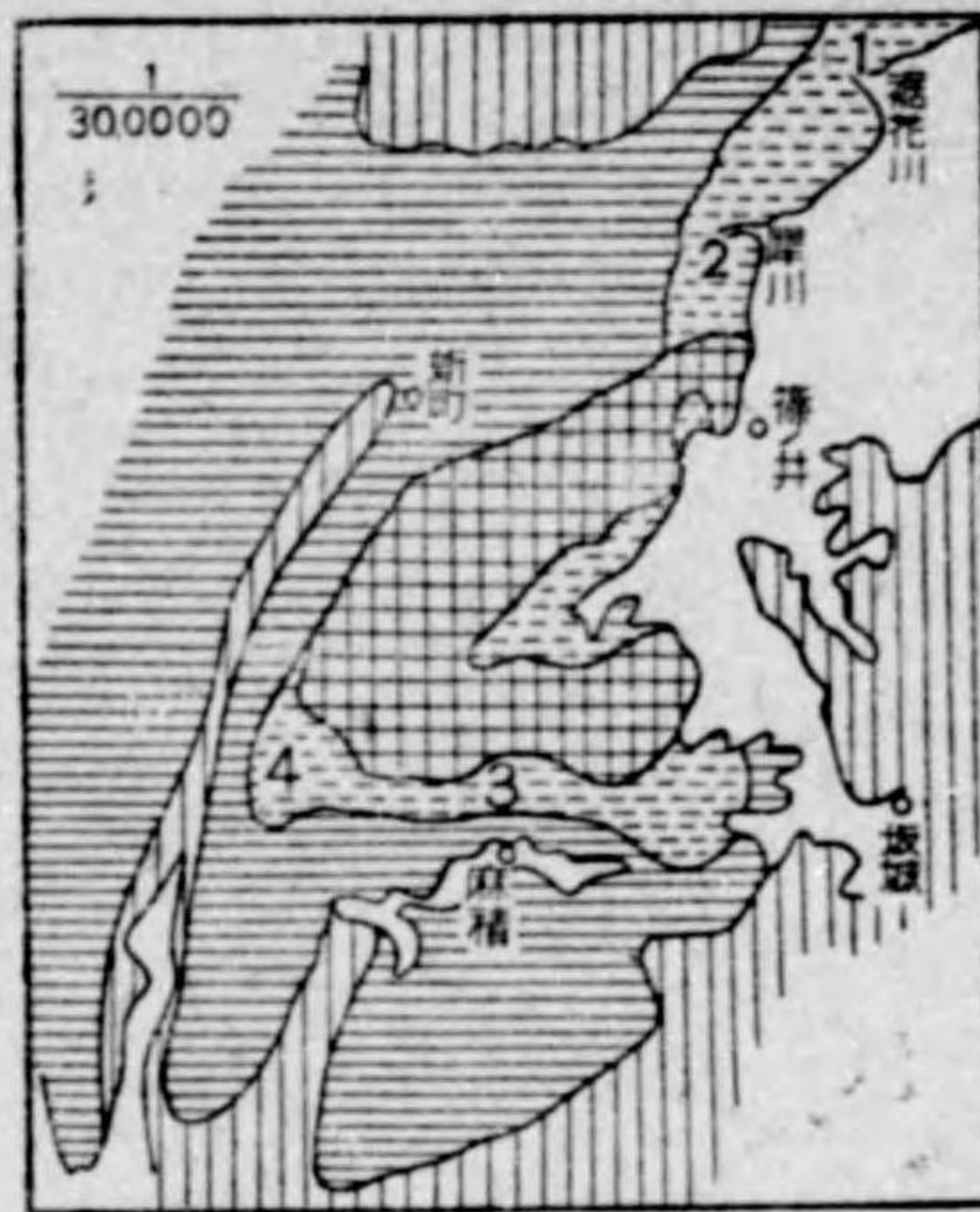


第6圖 滿洲産膨潤土の組成
珪酸軸上方、○MgO、● MgO+CaO
珪酸軸下方、○(+)アルカリ、●Fe₂O₃、○(下)H₂O

以上外國産膨潤土の一般地質に對し、本邦膨潤土は、灰色にして一見凝灰岩乃至頁岩の熱泉變質物の如き外觀を有する北九州炭田の1例を別にし、主産地の膨潤土は殆ど常に何れも石英粗面岩質、特に玻璃質斜長石英粗面岩乃至同質凝灰岩の變質物にして、且

つ同質岩石と第三紀層との接觸部位に産出し、河川に沿ひ、附近に温泉又は礦泉の湧出地を伴ふのを普通とする。

長野縣の4産地は何れも小川層凝灰岩地帯内、特に同地帯と第三紀斜長石英粗面岩との接觸部乃至至近の地點に産出（第7圖）する。更級郡共和村小松

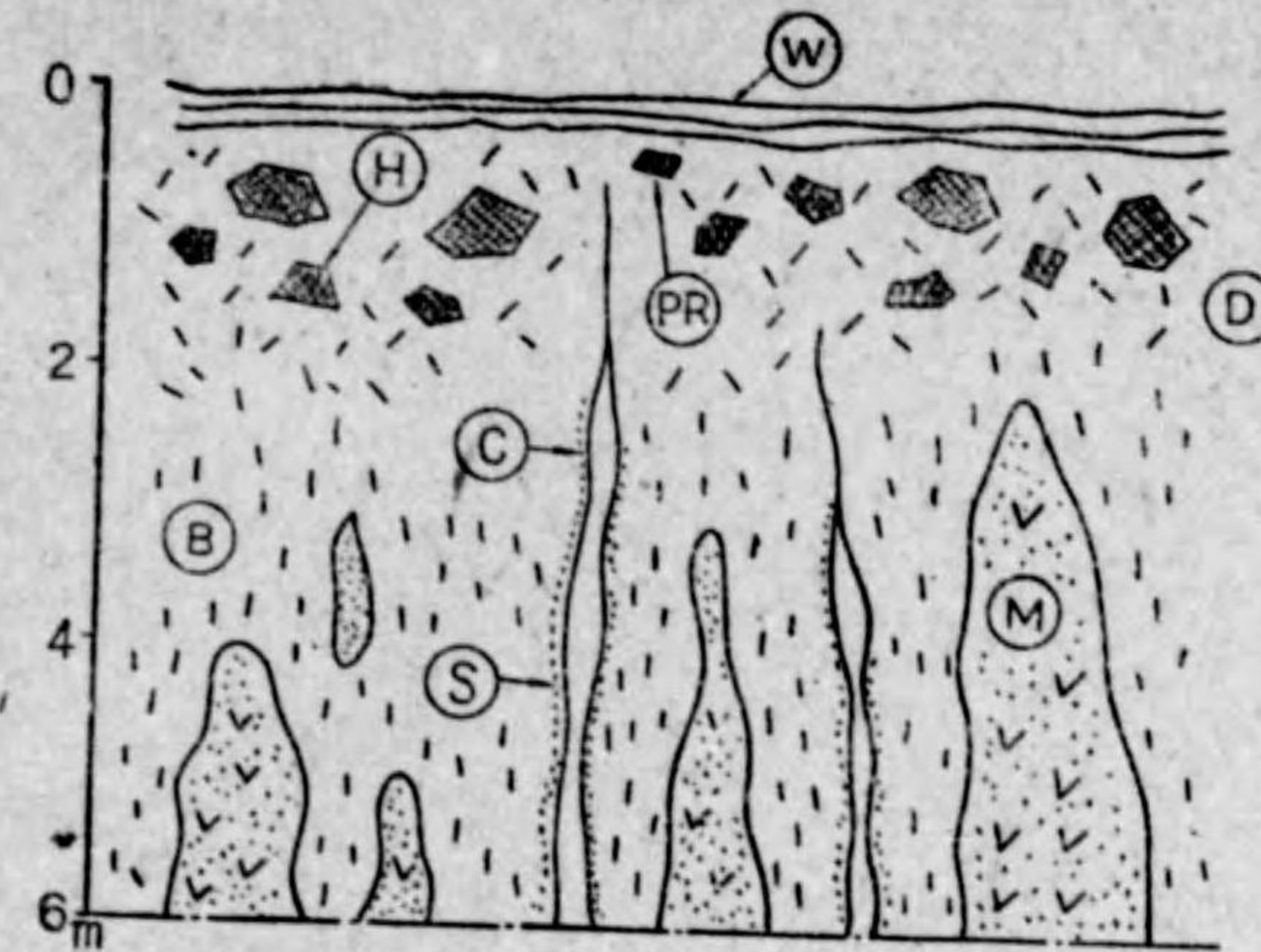


第7圖 長野縣膨潤土確認地

- 1. 長野市上松, 2. 小松原, 3. 麻績,
- 4. 笹久 (地質原圖, 八木貞助, 『更埴地質誌』昭18)

原膨潤土は、長野市西南方約6km、川中島驛西方約2kmの點(五萬分一地形圖「長野」圖幅)、犀口附近、通稱中尾山の東寄北端に胚胎し、斜長石英粗面岩が後にその裂罅を上昇進出せる同質眞珠岩の凝固に伴ふ熱氣の作用を蒙り、その後更に地表水の浸滲を受けて膨潤土化せるものである。第8圖はその膨潤土化模式圖である。

次に新潟縣東蒲原郡、磐越西線五十島・白崎・津川一帯に互る白色乃至淡青色膨潤土主産地に於ける多數の産出地點を地質圖(第9圖)上に見るに、何れも石英粗面岩区域内乃至同岩と第三紀層との接觸部に位するを見る。而して白崎驛北方約1kmの東寄地點、三川村白崎通稱瀧ノ澤に白色膨潤土の成層産出がある。層厚3m以上にして、斜長石英粗面岩乃至同質眞珠岩の熱氣變質後、露天化作用によりて同岩が膨潤土化せるものである。これと全く同型の礦床が三川村川口(第9圖)にも見られる。第10圖は上記瀧ノ澤に露出する眞珠岩を示すもので、柱狀節理よく發達し、輕微なる熱氣を受け、一部は所謂白岩化してゐる。その崩壊碎化物は明らかに膨潤性を示し、熱氣を蒙りし同岩が、後の露天化作用によつて徐々に、然し豫め蒙りたる熱氣作用の強さに應じて膨潤土化の進行せる過程をよく示してゐる。本岩のこの變化は、膨潤價測定値及び鏡下所見ともよく同調する。山形縣南村山郡山元村及び同郡柏倉門田村荻ノ窪一帯の膨潤土も亦第三紀石英粗面岩質凝灰岩、即ち東北地方に普通の所謂綠色

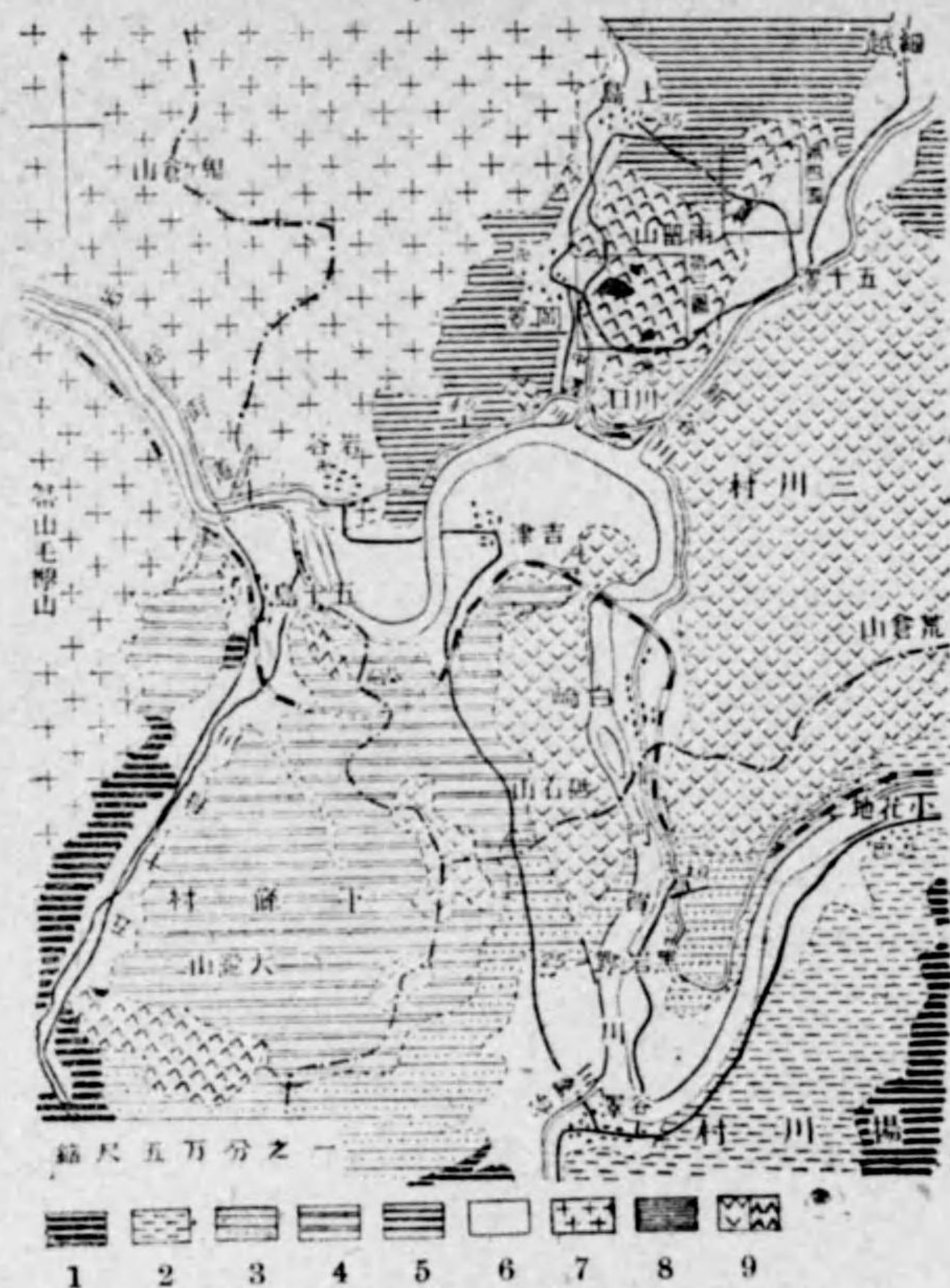


第8圖 長野縣小松原膨潤土露出模式圖

- H : 新鮮石英粗面岩
- M : 僅かに膨潤土化せる石英粗面岩
- S : 黄色膨潤土 (熱氣の次に炭酸泉の作用)
- B : 白色膨潤土 (熱氣の次に下降天水の作用)
- D : 碎屑岩
- PR : 斑狀岩 (眞珠岩と膨潤土の斑狀組織)
- W : 表土
- C : 大裂罅

後凝灰岩と、これを貫きて後に進出せる斜長石英粗面岩との接觸部(安齋徹氏原圖, 南村山郡地質圖幅参照)に産出する。膨潤土は石英粗面岩乃至はこれと區別困難なる同質凝灰岩の熱氣變質によるものにして、原岩の原位置にあつて成層せるものと、原岩が熱氣を蒙りて後原位置を移動し、堆積成層せる後更に露天化作用によりて膨潤土化せるものとある。暗綠色乃至黄色系膨潤土にして、膨潤度の極めて高きものを産出する。福島縣河沼郡野澤町附近の礦床も亦山形縣のそれと同型のものである。第11圖は山形縣南村山郡山元村通稱六角、同地膨潤土産出の中心をなす區域の地質圖である。圖中I及びIIにて示したる一帯に黄色良質の膨潤土を産出し現に稼行せられてゐる。

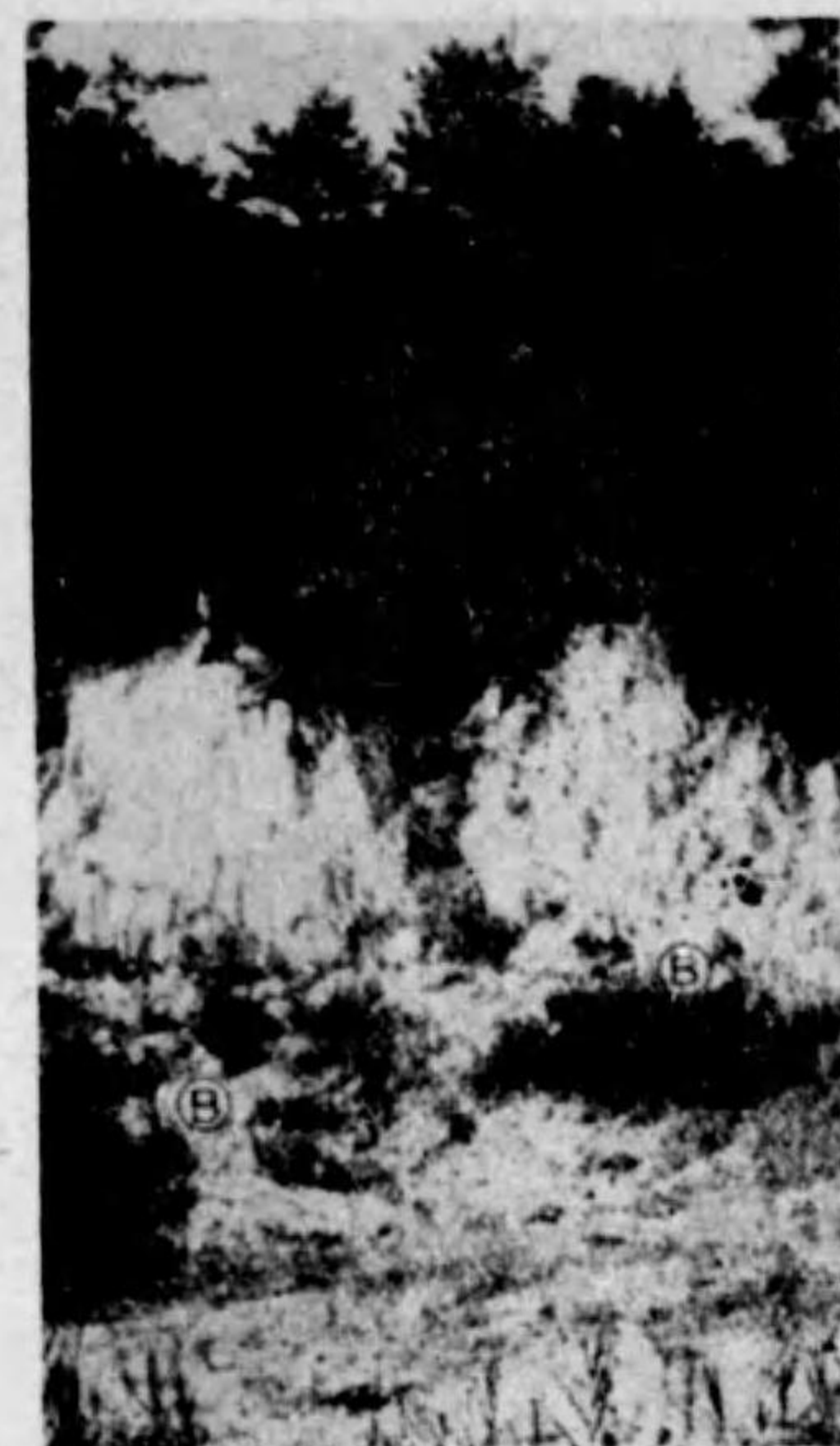
以上は熱氣作用に續く露天化作用に起因する膨潤土であるが、熱泉の浸滲



第9圖 東蒲原郡白崎附近地質
(木村六郎氏原圖，地質調査所報告 No. 20, 大正12, P. 8)

- 1. 古生層
- 2. 下部凝灰岩層
- 3. 凝灰質頁岩層
- 4. 上部凝灰岩層
- 5. 頁岩層
- 6. 沖積層
- 7. 花崗岩
- 8. 半花崗岩
- 9. 斑晶ある(左), 斑晶なき(右)石英粗面岩

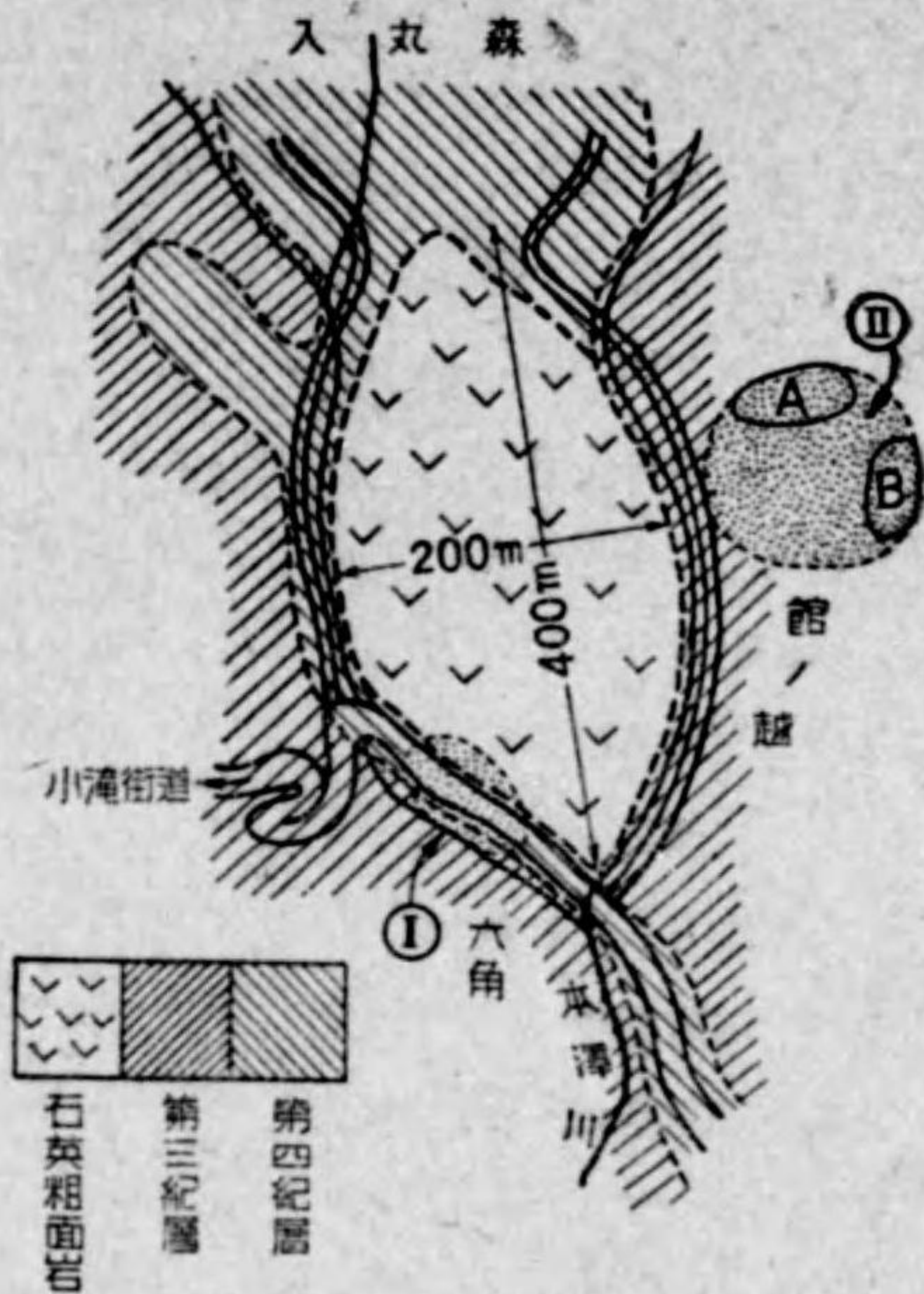
に起因するものもある。新潟縣東蒲原郡津川町麒麟山のそれが1例である。阿賀野川本流と常浪川との合流點，兩流によつて限られる西北より東南へ狭長なる峨々たる山塊を麒麟山と稱し，斜長石英粗面岩よりなる。膨潤土は同山の西南側，常浪川に面し，洪積層との境界部，松坂峠附近，隧道入口附近及び三角洲突端部附近，更に阿賀野川を距てて對岸揚川村角島に産出する。隧道附近の膨潤土は當地方としては最も大なる礦床を形成し，坑道掘によつて稼行されてゐる。眞珠岩乃至これに近き玻璃岩の熱泉浸潤によつて膨潤土化が行はれたものである。第12圖は熱泉通過の形跡を示す標本にして，白色部は白色膨潤土，暗色網狀紋は白岩化せる原玻璃の粒狀集合より成る部分である。また第13圖は熱水浸滲の末端，原石英粗面岩との境界部に常に見られる珪化層の1部を示すものである。



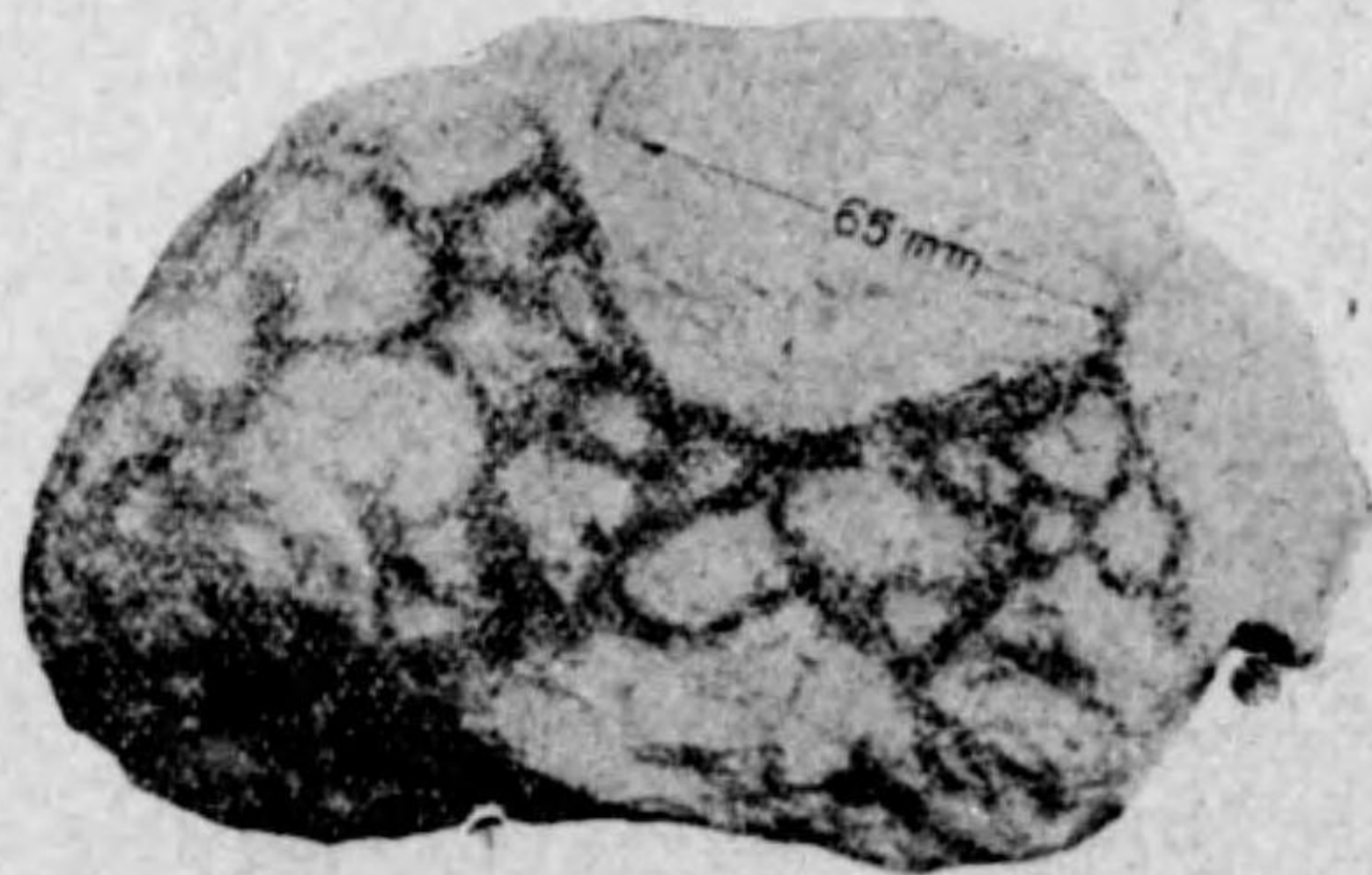
第10圖 白崎瀧ノ浮眞珠岩
(膨潤土に移化しつつある)

更に熱水に起因する膨潤土がある。新潟縣南蒲原郡森町村大江満電礦山に於ける黑色二酸化滿俺礦脈に伴ふ鮮桃色脈粘土がそれである。本礦山一帯の地域は石英粗面岩質凝灰岩を被る地帯であるが，鏡下所見によれば，上記桃色粘土は石英粗面岩乃至同質凝灰岩を原岩とするものと認められる。但し本粘土は水素膨潤土（モンモリヨン石）である。また北海道膨潤土に就いては，

* 黄色膨潤土を産す。當地方としては稀なる例である。



第11圖 山形縣南村山郡山元村六角乃至館越地質



第12圖 熱泉變質膨潤土 (キリン山)



第13圖 熱泉末端の珪化層 (キリン山) 中央部點線区域内及びQ印

渡島國檜山郡貝取洞村砂貝取洞川上流、白水澤産白色膨潤土に関する報告^(*)がある。同報告によれば、上記膨潤土は新第三系訓縫統中の石英粗面岩質凝灰岩の分解に係り、淡綠色乃至灰白色にして黒雲母の結晶片を散在する。

これを要するに、本邦膨潤土の原岩は何れも第三紀玻璃質石英粗面岩、特に斜長石英粗面岩乃至同質凝灰岩と認めて差支なきものの如く、その地質の特徴は第三紀層と石英粗面岩との接觸部乃至至近地點である。そしてその成因は熱氣作用とこれに引續く露天化作用、又は熱泉乃至熱水の作用である。これを換言すれば、膨潤土生成の必要條件は、玻璃質石英粗面岩乃至同質凝灰岩の既存と、後の熱氣作用及びこれに引續く露天化作用にして、露天化作用に與る地表水の水溫が高ければ反應が促進せられるものと説明せられる。即ち上記地質條件は既存岩に對して、後に熱氣、熱泉乃至熱水、更に含炭酸冷泉等の噴出乃至上昇の機會の公算大なる如き地質の脆弱地點たるべきことを意味するに他ならない。

次に膨潤土の生成機構は、多數の標本の鏡下所見、その他の研究によれば、原玻璃岩の脫玻璃珪長岩化、即ち膠質級の長石及び石英の親密なる複合乃至混合と莫大なる比表面の増大とを第一階程とし、次に弱酸性の含炭酸水溶液

(*) 『北海道有用礦産物調査報告』第7號，北工試，昭11，五萬分一地質附圖。

(天水、湧泉水)の供給による斜長石の分解と、これに伴ふ過剰アルカリ及びカルシウム等の溶出、並びに含アルカリ水溶液による遊離珪酸の溶解脱出を第二階程とし、最後に膨潤土を残留するものと説明せられる。即ち膨潤土の生成には必ずしも高温溶液を必要としない。この點は膨潤土中に散在する斜長石の斑晶が常に新鮮なるか、表面のみの汚濁乃至は蠶蝕に止まり、所謂絹雲母化せる場合は甚だ少き點、黒雲母の斑晶も亦辛うじて變質を受けるに停まり、黄鐵礦も比較的新鮮にして菱鐵礦へ移化せる場合は稀なる如く、また他の炭酸鹽礦物を含有する場合も、小松原(長野)に炭酸石灰を含む1例を見しのみ過ぎざる點等がこれを教へる。更に熱氣を蒙りし玻璃岩の膨潤土化には、弱酸性水溶液を必要とし、必ずしも含炭酸水溶液なること要せざる點に就いては、時に膨潤土層下底に石膏の結晶乃至纖維石膏層の存在する事實がこれを支持する。更に酸性白土に比較して、殆ど常に著量の原岩玻璃層を含有する事實も亦膨潤土化に與る水溶液の高温度ならざりしことを推定せしめ、鏡下に原岩の構造を明瞭に残存するもの多き事實もこれと同調する。

第6節 膨潤土と酸性白土

膨潤土と酸性白土とが産出地方を同じくする點は前節に於てこれを指摘した。木村六郎氏は新潟縣下の漂布土(酸性白土)を調査せし結果よりその成因を次の如く論じた。即ち成因は、(1)石英粗面岩の變質、(2)凝灰質頁岩の變質及び(3)凝灰岩の變質の三種に區別し得るが、(2)及び(3)の場合各1例宛の他はすべて(1)の場合にして、温泉の作用に起因するものなるべしと論じ、且つ各産地の産出状態よりして、酸性白土は概して地表より地下へ向かつて、漸次以下の如き層序に色相を變化し、その間截然たる境界のなきことを指摘した。

(1) 新潟縣北魚沼郡入廣瀬村大字大白川産の淡青色膨潤土層にその顯著なる例を見る。

(2) 工業原料用礦物調査報告 第20號、大14、地質調査所。

黄白→淡黄→淡黄綠→淡灰青→石英粗面岩

以上の層序中、淡灰青層はそれが膨潤土なる可能性多分にあり、東蒲原郡地方に於いて淡青色膨潤土の表土乃至上部層には同種の酸性白土化が屢々認められる。特に地表の腐蝕浸出液なる含腐蝕酸地表水による膨潤土の酸性白土化は顯著である。この事實は、接觸水溶液の水素イオン濃度が或限度を超える時、アルカリ膨潤土が容易に水素粘土に變化する事實からも容易に推察し得るところである。然し酸性白土の膨潤土化の現象を見難きは、地表に於いては、アルカリ性水溶液の現出が稀なる事實と同調するに過ぎぬであらう。第14圖は福島縣耶麻郡奥川村鹽に於ける淡青色膨潤土の淡黄色酸性白土への移化層内より得たる標本の一塊である。

次に小林久平氏(『酸性白土』p.63)は、酸性白土の産出地點を第三紀層(下部層)と石英粗面岩との接觸地點とし、且つその附近に玄武岩の露頭があるとせられ、且つ成因に就いて次の如く説明せられた。酸性白土の基岩は第三紀斜長石英粗面岩にして、本岩が後に既存の同質基岩を貫きて迸出し、迸出凝固の際、所含石英、斜長石並びに黒雲



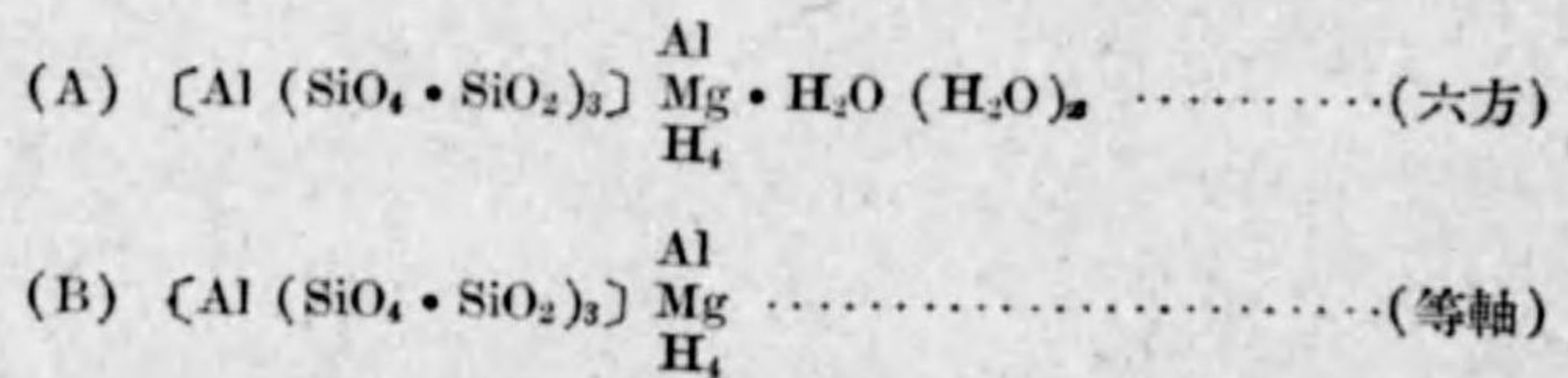
第14圖 酸性白土(Y)化しつつある膨潤土(B)

母は、中心部と外接部とで分布偏倚を起すことがあり、外接部、即ち第三紀層岩石との接觸部に於いては、斜長石特に曹長石が集積する。そして同時に曹長石集積部へ炭酸、硫酸又は鹽酸等の高壓ガスが深部より上昇し、曹長石は化學作用を受けて酸性白土となる。更にこの時、第三紀層側に曹長石に富む頁岩又は凝灰炭がある場合には、これらも亦酸性白土化する。

以上の成因説は、前節記述の著者の膨潤土成因説とはやや趣を異にするが、産出の地質及び原岩は同様である。又薄片の鏡下所見は、膨潤土と酸性白土

と殆ど全く同様にして、特に區別し難く、原岩の組織を明らかに残存し、且つ十字ニコル下には顯著なる複屈折を示す(小林氏『酸性白土』p.200,第18圖参照)。第15圖A~Fは膨潤土及び酸性白土の鏡圖である。顯著なる纖維構造及び眞珠岩構造の形跡を見る。

次に膨潤土と酸性白土の化學成分の關係に就いて一瞥する。山本研一氏⁽¹⁾は本邦産代表的酸性白土20餘種に就いて化學分析を行ひ、そのSiO₂:Al₂O₃モル比は4~29の廣き範圍に變化するが、Al₂O₃・8SiO₂・nH₂Oを以つて平均實驗式となし得ること、又その本質はAl₂O₃・4SiO₂・H₂O+mSiO₂・nH₂Oに相當し、式中の含水珪酸礬土はモンモリヨナイトなるべしと結論せられた。なほ小林久平氏は嘗て酸性白土の實驗式を、Al₂O₃・6SiO₂・2H₂O、又はAl₂O₃・2SiO₂・2H₂O+4SiO₂・nH₂Oにて示し、ハロイサイトと膠質珪酸とよりなるものとせられ、磯部甫・岡澤鶴治兩氏⁽²⁾は、酸性白土が600°C以下の場合には(A)式が、600°C以上の場合には(B)式が與へられるものとし、且つ兩者は600~800°C間を遷移溫度とする非可逆二形なりとせられた。



そしてこれら實驗式の基礎となつた實際の代表的酸性白土の化學成分は第3表の如きものであつた。

第3表の成分に於いて一應注意すべき點は、供試粘土が何れも原土にして、しかも粘土礦物は膨潤土に於ける如く精製單離の困難なること、代表的酸性

(1) 山本研一, 工化, 昭8, 36, 159; 同 1141; 『活性白土』, 工化, 附録 No. 25, 昭 17.
 (2) Sci. Pap. Inst. Phyb. Chem., 9, 15~49 (1928.)

第3表 本邦酸性白土の成分(乾燥物)

記 號	SiO ₂	Al ₂ O ₃	F ₂ O ₃	CaO	MgO	alk.	灼 減	R
K	68.87	16.65	2.76	1.57	2.15	0.99	7.43	7.05
O	72.38	15.52	2.97	0.86	2.36	0.86	6.70	7.93
Y	69.96	14.96	3.72	1.08	1.88	2.18	6.47	7.97
Av.	70.40	15.71	3.15	1.17	2.13	1.34	6.87	7.83

K: 小林久平氏, 平均値; O: 岡澤鶴治氏, 22種平均値; Y: 山本研一氏, 12種平均値; Av.: K,O,Yの平均値; R: SiO₂/Al₂O₃モル比。

白土の原岩たる石英粗面岩は、しばしば斑晶を缺く場合があること、砂質分量少く、原岩玻璃の殘存少量にして、従つて膨潤土よりは一層酸性にして且つ強烈なる變質作用を受けたる可能性のあること、原岩中の過剩珪酸の流亡輕微なりしか、又は原岩が膨潤土の原岩よりは一層酸性なりし疑ひのあること、更に酸性白土には礬鐵溶出比に種々の値を取り得るものがあること等の諸點である。

以上に對して膨潤土の化學成分を見るに、米國礦山局の成分限界及び標準品の成分(大村一藏氏採録, 『石油時報』昭11, 2月, p. 131; 内田, 川村譯: 『ベントナイト』p. 15 参照)は第4表の如きものである。同表のSiO₂:Al₂O₃モル比は、上限4.46, 下限7.67, 標準値3.86にして、下限の値は第3表酸性白土の總平均とほぼ同様である。次に本邦産膨潤土の成分例を第5表に示した。同表によつても大體推察される如く、黄色種精土のSiO₂:Al₂O₃モル比

第4表 膨潤土の成分

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	L. ig.
上 限	69.70	26.58	3.52	3.97	2.90	3.61	4.33	* 2.34	11.91
下 限	53.30	11.84	0.12	1.79	0.23	1.01	0.66	0.14	3.92
標 準	60.18	26.58	—	—	0.23	1.01	—	1.23	10.26

但し、CO₃, P₂O₃, SO₃の1%以下を含むことあり。標準: ワイオミング産

(*) 岡澤鶴治, 理彙, 7, 977.

第5表 日本産膨潤土の成分

番號	灼減	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	R
1	17.06	58.79	14.27	2.99	0.70	1.28	0.76	3.42	7.16
2	6.98	63.50	19.25	3.43	1.75	2.34	2.75		5.61
3	6.27	61.30	21.22	4.38	1.20	3.23	0.28	2.21	4.91
4	4.09	74.82	13.45	0.88	0.68	2.41	1.03	2.51	9.48
5	5.96	66.07	17.38	2.65	1.29	3.18	0.32	2.66	6.48
6	6.73	68.56	14.68	1.59	2.57	2.98	0.67	2.06	7.96
7	6.72	66.07	18.40	2.40	1.08	2.57	0.42	2.17	6.12
8	9.91	60.52	20.63	1.50	1.51	5.72	—	—	5.00
9	6.58	63.14	20.46	2.91	1.93	4.68	—	—	5.24
10	9.88	55.12	31.92	tr.	1.03	2.01	—	—	2.94

(1) 重宗亮一, 山形黄色原土, 天日乾燥物

(2) 内田, 山形黄色原土

(3) 同, 精土

(4) 磯松, 新潟縣東蒲原, 上島, 白色原土

(5) 内田, 北海道, 岩内, 白色精土

(6) 磯松, 北海道, 砂貝取淵, 白色原土

(7) 磯松, 山形桃色原土

(8) 内田, 新潟縣, 大江, 桃色, 水素粘土(モンモリヨナイト)原土

(9) 内田, 津川キリン山, 淡青精土

(10) 内田, 伊豆澤山礦山, 桃色, 水素粘土(バイデライト)原土

(1) 以外は 105~110°C 乾燥物; R: SiO₂/Al₂O₃ モル比; 内田: 内田分析; 磯松: 磯松嶺造氏分析(窯協, 昭10, 43, 742; 同, 昭12, 45, 21; 京都陶試報, 昭11, No. 15)

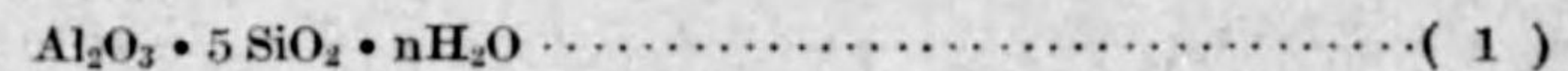
は 5~6 に範圍するもの多く, 白色種精土のそれは 6~7 にしてやや高く, 原土の同比は殆ど常に精土のそれよりはるである。そして箇々の成分に就いて見るに, 膨潤土は酸性白土に比較し, 苦土及びアルカリが概してやや多き以外には酸性白土と殆ど同様なるのみならず, 100~120°C 以下の脱水量は共に 20% 内外にして, 他の粘土類よりは著しく大なる點, 105~110°C 以上の脱水量が 6~8% なる點等も亦兩粘土極めてよく近似してゐる。

これを要するに, 酸性白土の大多數は, 水素膨潤土即ちモンモリヨナイト

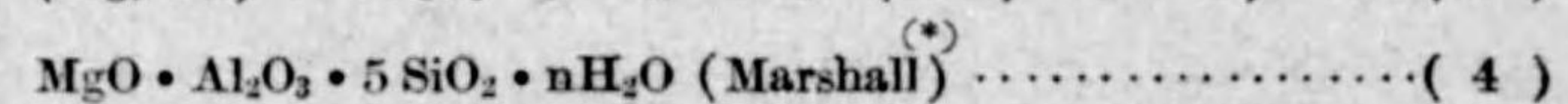
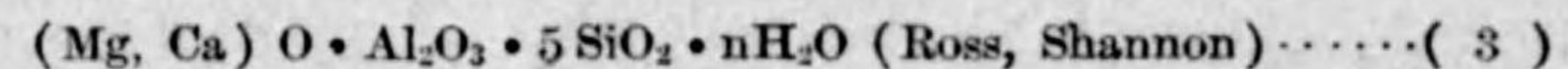
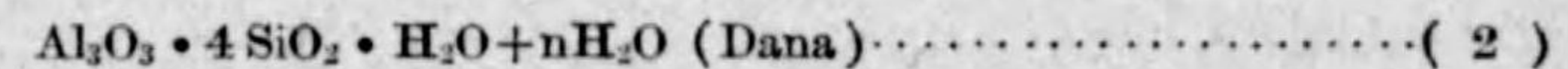
を一端とし, 膠質珪酸を他端とするすべての二元系水素粘土を意味し, 膨潤土も亦同じ二元系を自然状態のものとするが, 歴史的には, 前者は精製困難にして, SiO₂:Al₂O₃ 比 8 内外に位置する分解完全なるものが代表種として選ばれ, 後者は水素粘土がアルカリ鹽として存在し且つ屢々分解不完全なる原岩を交へて産出するものにして SiO₂:Al₂O₃ 比 5~6 のものが特に膨潤性に重點が置かれて選ばれ, 更に水鏡精製の可能なる理由によつて粘土純分が單離せられ, 純分の珪礬比 5 内外のものが比較的多しとの結果に達したものと稱すべきである。そして更に, 酸性白土及び膨潤土中の粘土實質の鑿鐵溶出比は, 膨潤土即ちモンモリヨナイト側に一層小にして, 従つて化學處理に對する安定度一層大に, これに對して膠質珪酸の含量の増大するに従つて, 即ち酸性白土の一部を含む準膨潤土の溶出比は, 比較的大となる傾向があり, 且つその間にある各粘土の溶出比は種々に變化して, 結局連續するものなのである。更にこれを成因的に考察すれば, 膨潤土と酸性白土とは, 殆ど同様なる條件によつて生成せられ, 原岩は共に玻璃質石英粗面岩, 特に斜長石英粗面岩なるも, 同岩の酸性度 (SiO₂ 含有割合) には自から變化し得る範圍があり, 酸性白土は比較的酸性の大なる原岩より導かれ, 膨潤土は比較的酸性の劣る原岩より導かれ, 脱玻璃珪長岩化の完全の程度に, 或程度の差異を生ずるのみならず, それ以後の加水反應に於いても, 酸性白土は比較的水素イオン濃度大なる水溶液の作用を蒙るか, 單純なる露天化作用(表層風化)の十分なる作用を受けたるに對し, 膨潤土の場合は露天化に於ける作用水溶液の水素イオン濃度比較的小なりしものと信ぜられる。但し原岩の粘土化の程度は作用熱氣, 従つて脱玻璃作用の強烈なるほど, また後の加水反應に於ける温度の高きほど, 更に水素イオン濃度の大なるほど一層完全なるは當然にして, これを他の粘土類に就いての既知の成因と比較するに, 概して以下の如き**共成關係**が成立し得るものと如く推察せられる。即ち何れも石英粗面岩を原岩とし, 作用水溶液が,

- 低温, 低圧, 弱アルカリ.....アルカリ・モンモリヨナイト
- 低温, 低圧, 弱酸性.....モンモリヨナイト
- 中温, 高圧, 中アルカリ.....セリサイト
- 中温, 高圧, 弱酸性.....イライト (水雲母)
- 高温, 高圧, 弱酸性.....パイロフェライト
- 高温, 高圧, 中酸性.....バイデライト
- 高温, 高圧, 強酸性.....カオリナイト

以上の如く膨潤土の實質と酸性白土の實質との間には、特に本質的の差異と稱すべきものを認め得ないのである。従つて膨潤土及び酸性白土原土の化學成分は、岩石學的には意味があるが、礦物學的には多くの意味がないのである。よつて膨潤土及び酸性白土を 1 N NaOH にて加温處理して遊離膠質珪酸を溶解除去し、次に 0.1 N HCl にて處理して酸可溶成分を溶解し、更に電解透析を行ひたる粘土に就いてその成分を見るに第6表の如くなる。同表によれば、膨潤土も酸性白土も共に $SiO_2 : Al_2O_3$ モル比はほゞ 5 に相當するのを見る。従つて従來の慣例にならつて近似實驗式を求めれば下記の (1) 式を得る。



これに對して、モンモリヨナイトの實驗式としては既に次の如きものが提示されてをり、その中最も普通に引用されるものは (3) 式である。但し、實際には MgO 又は $MgO + CaO$ は常に 1 以下、多くは 0.5 内外で、 $MgO = 1$ の場合は殆どない。



然し現在では後述する如く、モンモリヨナイトの結晶骨格式は以下の (5) 式

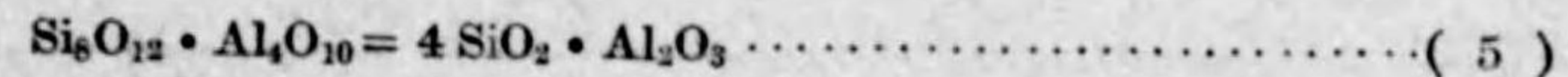
(*) Marshall, C. E., J. Soc. Chem. Ind., 54 T (1935)

第 6 表

種 別	灼減	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂ : H ₂ O
1 膨潤土	6.21	62.24	20.73	4.51	1.08	2.85	5.12 : 1.79
2 膨潤土, D	7.96	61.33	22.74	4.98	0.47	2.82	4.59 : 1.98
3 膨潤土, C	8.16	64.00	20.90	1.94	0.71	4.17	5.22 : 2.21
4 酸性白土, D	8.08	63.53	22.19	3.66	0.42	2.97	4.89 : 2.07
5 水雲母, D	5.74	62.10	30.43	tr.	0.19	0.18	3.48 : 1.07
6 葉蠟石	5.26	68.84	25.78	nil.	tr.	tr.	4.53 : 1.15

試料は 105°C 乾燥物; D 印は酸アルカリ處理後の電透物

- (1), (2) : 山黄形色精土
- (3) 新潟川口白色精土
- (4) 新潟小戸大澤白土, 但 1.2% の白色砂質除去
- (5) 岩船粘土
- (6) 勝光山角質蠟石



にして、Si, Al 等は Fe^{III}, Ca, Mg 等によつてその一部が置換されるものなりと信ぜられてゐる。但し (5) 式は同時にパイロフィライトの化學式に他ならない。よつて今モンモリヨナイトの骨格式を (5) 式に相當するものとし、Marshall 氏^(*)の方式に従つて $Ca = Mg, 3Mg = 2Al, Fe = Al$ の原子置換を考慮して、第6表の成分を割當てる時は第7表の通りとなる。但し原料中の CaO はその 70~80% が、MgO はその 40% 内外が稀酸に易溶性であるが、第6表の成分は稀酸處理物なるが故に、そのまゝ計算に入れてある。第7表によれば、膨潤土及び酸性白土は何れも上記の當量原子置換が行はれ、且つ $Si = Al$ の置換も多少加はる如くである。但し葉蠟石 (パイロフィライト) は多少カオリナイトを混する如く推察される。なほこれら原子置換の行はれてゐることは、粘土化に際しての加水反應の不完全を意味するものとも考へられる。即ち熱氣作用強烈にして、膨潤土化一層完全なりと認め

(*) Marshall, C. E., Trans. Ceram. Soc., 35, 401, 1936.

第7表

種別	Si	Al	O	Al	Fe	Ca	Mg	O
1 膨潤土	7.98	—	12	3.12	0.43	0.33	0.37	10
				4.25				
2 膨潤土, D	7.80	—	12	3.40	0.47	0.13	0.35	10
				4.35				
3 膨潤土, C	8.10	—	12	3.10	0.18	0.20	0.52	10
				4.02				
4 酸性白土, D	7.99	—	12	3.27	0.35	0.13	0.37	10
				4.12				
5 水雲母, D	7.62	0.38	12	4.03	—	0.07	0.02	10
	8.00			4.12				
6 葉蠟石	8.26	—	12	3.65	—	—	—	10
				3.65				
7 理論値	8.00	—	12	4.00	—	—	—	10
				4.00				

らるゝ膨潤土ほど純分粘土礦物の分離一層完全にして、一層理想的組成に近似する組成となるに對して、熱氣作用微弱にして、膨潤土化不完全なりと認めらるゝものは、原岩乃至膠質珪酸との分離一層不完全にして、脱玻璃珪長岩に於ける兩者親密なる混合状態を遠く出でず、膠質珪酸はなほ複合に該當する如き、極めて親密なる混合状態に於いて存在する如く觀察せられるのである。

膨潤土と酸性白土とは、以上に詳述せし如き成分關係にあるのみならず、兩者の類似性は更に後述する如く、加熱減量曲線にも、示差熱分析曲線にも、X線分析のスペクトル線にもこれを見るのである。これを要するに、

水素膨潤土(モンモリヨナイト又はバイデライト)を一端とし、膠質珪酸を他端とする如きすべての二元系粘土を酸性白土と稱し、鹽類膨潤土を一端とし膠質珪酸を他端とする如きすべての二元系粘土を膨潤土と稱し、それぞれ礬鐵溶出比の小

なるものに正を、その比大なるものに準を冠して區別し、更に膨潤土は造鹽金屬原子の種類によつてアルカリ、カルシウム又は銀膨潤土等の如く呼ぶ

のが最も適當ならんと考へられる。酸性白土は水素粘土(モンモリヨナイト)に重點があれ、膨潤土は鹽類粘土(モンモリヨナイトの鹽)、特に膨潤性を示すアルカリ粘土に重點がおかれ、兩者が別個に別種のものとして名稱付けられ且つ開發せられ、廣く世に知られるやうになつたのであるが、兩者は同じ原岩から出發し、單に粘土化に際しての分解條件、特に分解作用に與つた水溶液の水素イオン濃度が相違したために最終生成物(殘留物)が相違したのに過ぎないと説明されるのである。

第2章 粘土礦物の結晶構成

第1節 粘土科學の進歩

地表を覆ひ、地層を形成する自然物として、植物生育の媒質として、有用礦物胚胎の母體として、土木構築の基礎として、或ひは珪酸鹽工業の原料として、粘土質物に関する人類の知識は極めて遠く溯ることが出来るであらう。然し粘土の科學としての出發は、恐らくは J. D. Dana 氏の記載 (The System of Mineralogy, 1837~1868) に始まり、H. A. Seger 氏の研究によつてその緒に就いたものと稱し得るであらう。

Seger 氏の研究は主として陶磁器用粘土類に関するものではあつたが、粘土類をカオリナイト、長石及び石英の三成分よりなるものと見做し、あらゆる粘土類の粘土礦物は一切これをカオリナイトなりと考へたやうであつた。即ち粘土類を専ら化學分析の結果に依據し、前記の假定のもとに區別せんとしたのであるが、それには自ら理由があつたのである。即ち粘土類の多くのものは顯微鏡下には所謂無定形であり、明らかに結晶性である場合も、結晶が餘りに微細なるために、極めて高倍率を適用しても、礦物學の慣用手段たる光學的常數の決定が極めて困難であつたのによる。そしてこの事實は、他面礦物學者をして粘土類の研究を敬遠せしめ、岩石學者をして單に堆積岩の一種として概括的に取扱はしめ、又土壤學者をして無機土壤膠質乃至粘土として、單に機械的に一括して取扱はしめる結果に導き、そしてこの習慣は最近 20 年以前までは極めて普通に行はれて來たのである。従つて粘土類の分類も専ら産出の狀況乃至用途等に依據して行はれ、礦物學的分類の基礎は永らく與へられるに至らなかつた。

然しその間粘土類の研究が全然放棄せられてゐたわけでは決してない。研

究の方法も、化學成分、特に $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比に基準を求めんとする研究の他に、加熱減量曲線の作圖及び LeChatelier 氏の提示せる示差熱分析方法等の導入があつたが、然し粘土類を含水珪酸礬土なる分子より成るものなりとの前提のもとに、他の成分は凡て不純分なりと見做してこれを無視し、主として $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ 比に依據せんとする傾向は依然として顯著であつた。そして研究は亦用途に影響せられ、主として窯業用粘土即ちカオリン系のものに限られてゐた觀があり、學者の研究も亦カオリナイトを基礎として、これが化學分子の究明に主力が注がれ、カオリナイトを粘土酸乃至珪礬土酸と見る構造式なるものは、例へば F. W. Clarke 及び H. C. McNeil 兩氏の式を初めとして、少くとも 9 種以上の形式が與へられるに及んだ。然し他方極めて多數の粘土礦物がそれぞれ獨立種として記載報告せられ、粘土類研究の發展の機運を醸成したが、前記の如く主として $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O}$ 比に依據せんとしたために、本來同種のもの多數の獨立種として記載せられる結果となり、却つて粘土類の研究を混沌に導いた觀があつた。例へば fullers' earth (酸性白土、漂布土に該當する粘土) には、— Walkererde, Walkerde (Werner, Emmerling, etc); La terre à foulon (Brockant); Smectis (Wallerins); Argile smectique (R. J. Haüy); Walkerite, Smectite, Malthacite (Breithaupt) 等の多數の名稱が與へられ、更に T. Bergman 氏以後は次の成分範圍が認められ、

成分	SiO_2	Al_2O_3	H_2O	Fe_2O_3	CaO	MgO	Alk.
上限	72.00	33.38	24.95	14.87	7.40	4.36	5.00
下限	44.00	5.00	4.98	1.26	0.33	0.43	0.45

Breithaupt 氏によつて smectite, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7 \text{SiO}_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ 及び Malthacite, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7 \text{SiO}_2 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ の 2 種が主張せられ、その後 H. Ries 氏によつて、

更にこれらは普通膠質珪酸を含むものとせられた。そしてこれらと同質の礦物が本邦に於いては Kambaraite A 及び B (磯部・渡邊兩氏) として主張せられ、小林・山本兩氏等によつて酸性白土として主張せられ、 $Al_2O_3 \cdot 8SiO_2 \cdot nH_2O$ が與へられたことは既に述べたところである。

また他の1例として、最初 Salvetat 氏によつて命名記載 (1847年) せられたモンモリヨナイトなる佛國産桃色粘土は、その後各地で發見主張せられ、Confolensite (Dufrenoy), Delanouite (Kenngott 及び von Hauer), Steargillite 又は Steatargillite (A. des Cloizeaux), Stolpenite 又は Bole of Stopen (Kenngott), Erinite, 更に Razoumovskyr (John 及び Zellner), Saponite (Nicklès), Smegmatite (Naumann), Paramontmorillonite (Villarells), Termierite (Friedel) 等の礦物名が與へられたのである。そしてこれら粘土礦物に関する謂はば上記の如き錯雜せる研究をよく整理し、記念すべき古典に纏め上げた H. Ries 氏の採録せし粘土礦物にはなほ以下の16種があつた。

1. Kaolinite, 2. Halloysite, 3. Clayite, 4. Montmorillonite,
5. Beidellite, 6. Allophane, 7. Newtonite, 8. Rectorite,
9. Levrierite, 10. Pyrophyllite, 11. Schrötterite, 12. Indianite,
13. Pholerite, 14. Collyrite, 15. Nontronite, 16. Nacrite.

粘土科學の古典時代も、然し、X線分析法の導入によつて、即ち所謂近代結晶學の發達に伴つて、近代に入つたと考へられるが、その先驅となつたものは L. Pauling 氏の研究で 1930 年 (昭和5年) 以來のことである。即ち同氏が雲母・綠泥石・滑石・葉蠟石及び粘土礦物等、劈開が底面に完全なる如き鱗片より成る1群の礦物の結晶分析に成功し、**成層格子の假説**を提示して以來の事に屬する。然し更にその前驅をなしたのは Ross 及び Shannon 兩氏

(1) Ries, H. : Clays, 1927, pp. 613.

(2) Jour. Am. Ceram. Soc., 9, 87, 1926.

の膨潤土及び類縁粘土に就ての研究であつたと稱し得るであらう。即ち兩氏は「粘土礦物の種類は寧ろ少數のものであつて、それぞれ簡単な一定の化合物より成るもので、それを2種以上の粘土礦物の固溶系と考へるのは當らないやうである」と述べてをり、兩氏の研究は専ら従來の礦物學的手段によつて行はれたとはいへ、間もなく X 線による P.F. Kerr 氏等の研究を促してゐる。かくの如く、膨潤土がその膨潤なる奇異な現象の故に礦物學者の注目を惹き、近代粘土科學の新研究對象として登場し、古き研究の歴史を有するカオリン屬礦物に對して、従來殆ど未着手のまゝに放置せられてゐたモンモリヨン族礦物開明の機縁を與へたのは興味あることである。

Pauling 氏の研究以來、J. W. Gruner 氏等の研究者がこれに續き、その後の10年間に於ける粘土礦物に関する研究は、極めて劃期的なものであつて、従來明確を缺いてゐた多數の粘土礦物の再検討、再記載が行はれ、X線分析の結果、即ち粘土礦物の最も基本的な原子配列に基礎を置く骨格式 (結晶構造式) によつて、粘土礦物種は著しくその數が減ぜられ、その數必ずしも多しとは考へられぬ數種は、なほ充分明らかにせられ得ぬとはいへ、極めて手際よく整理分類せられるに至り、他面膨潤土の顯著なる親水膠質性は、粘土類をして別途に進歩せる**膠質學との結合**を行はしめ、粘土の膠質學的性質も亦漸次開明に導きかれつつある。第8表及び第9表は上述せる近代粘土科學の進歩を綜合代表せる2箇の分類表である。また第16圖は第9表に對應するもので、各員の第1欄は結晶格子の單位胞の組成を一平面上に表した模式圖、第2欄は各格子面内の原子又は原子團とその數、第3欄は同じ格子面内の結合能を飽和せしめるのに必要な電子の數を示すもので、この欄の (+) 及び (-) の數の代數和が零になれば、結晶は全體として電氣的に中性となるが、若し零にならなければ格子は正又は負に荷電することを意味する (第3節参照)。

第8表 粘土礦物分類表 (P. F. Kerr, 1938)
(Jour. Am. Cer. Soc., 21)

族名	礦物	實験式	結晶格子型
カオリン族	Nacrite	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	ナクライト型
	Dickite	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	ディッカイト型
	Kaolinite	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	カオリナイト型
	Anauxite	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	カオリナイト型
	Halloysite	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	ハロイサイト型
	Allophane	$Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot nH_2O$	定型ナシ
モンモリヨン族	Montmorillonite	$(Mg, Ca)O \cdot Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot nH_2O$	モンモリヨン型
	Beidellite	$Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot nH_2O$	
	Nontronite	$(Al, Fe)_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot nH_2O$	
	Saponite	$2MgO \cdot 3SiO_2 \cdot nH_2O$	
含アルカリ粘土*	Metabentonite Clay mica	$K_2O \cdot MgO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ の種々の割合より成る	雲母變形型

* 確定せざる礦物。



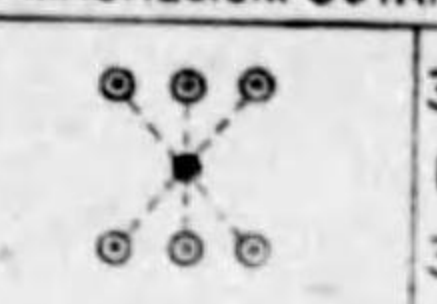
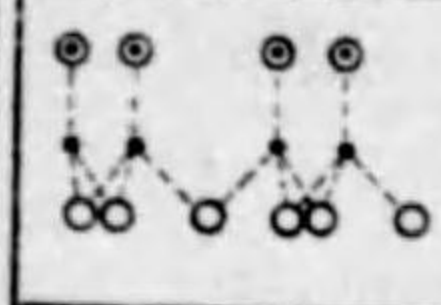
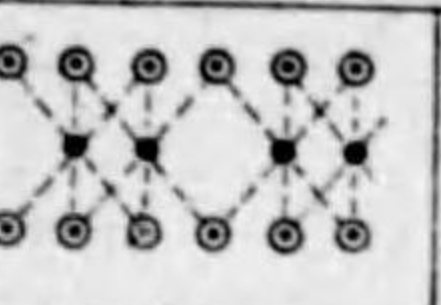
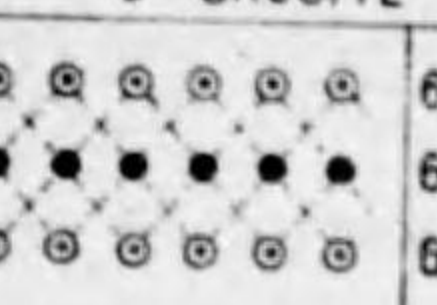
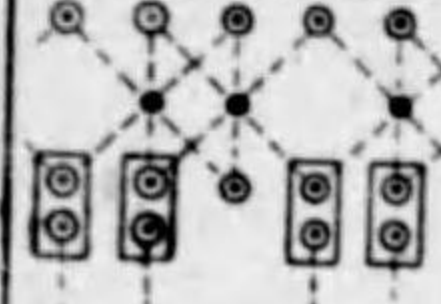
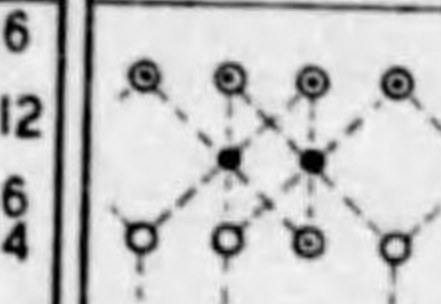
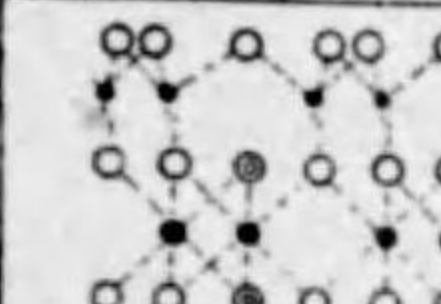
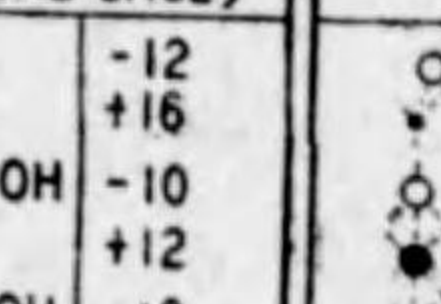
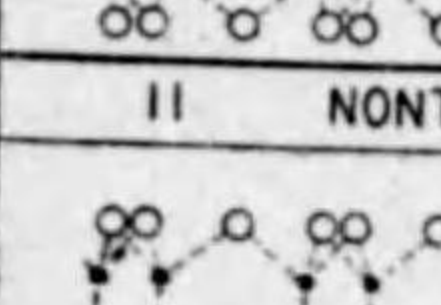
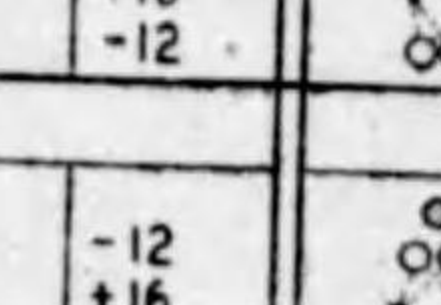
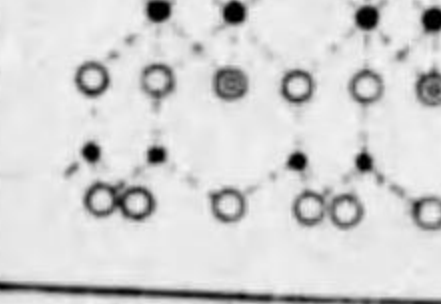
第9表 粘土礦物分類表 (F. A. Hauser, 1941)
(Jour. Am. Cer. Soc., 24)

族名	礦物名	化學組成	格子型
カオリン族	Kaolinite	$Al_4(Si_4O_{10})(OH)_2$	カオリナイト
	Dickite		(ディッカイト)*
	Nacrite		(ナクライト)*
	Halloysite		カオリナイト
	Hydrohalloysite	$Al_4(Si_4O_8)(OH)_{10}$	ハイドロハロイサイト
モンモリヨン族	Pyrophyllite	$Al_4(Si_8O_{20})(OH)_4$	モンモリヨナイト
	Talc	$Mg_6(Si_8O_{20})(OH)_4$	
	Montmorillonite	$Al_4[Mg](Si_8O_{20})(OH)_4 \cdot xH_2O^\dagger$	
	Nontronite	$Fe_4^{+3}[Mg](Si_8O_{20})(OH)_4 \cdot xH_2O^\dagger$	
	Beidellite	$Al_4[Mg](Si_8[Al]O_{20})(OH)_4 \cdot xH_2O^\dagger$	
Saponite	$Mg_8(Si_8[Mg]O_{20})(OH)_4 \cdot xH_2O^\dagger$		
水雲母族	Illite	$K_y \cdot Al_4[Fe_2^{+3}Mg](Si_{3y}[Al_y]O_{20}) \cdot (OH)_{4\ddagger}$	イライト
雲母族	Muscovite	$K_2 \cdot Al_4(Al_2Si_6O_{20})(OH)_4$	マスコヴァイト

* カオリナイト, ディッカイト, ナクライト間の廻折線圖の差異は極めて僅微にして, 後二者を獨立種と認める事はいかかと思はれる。

† [] 内記號は, この括弧の左側の記號の原子を置換し得る事を示す。

‡ y=2にして且つ Al の置換なき場合, 本式はマスコヴァイト(白雲母)の式となる。

1-SILICON TETRAHEDRON	2-ALUMINUM OCTAHEDRON	3-MAGNESIUM OCTAHEDRON
 1 O -2 1 Si +4 3 O -6	 3 OH -3 1 Al +3 3 OH -3	 3 OH -3 1 Mg +2 3 OH -3
4-HYDRATED SILICA	5-GIBBSITE	6-BRUCITE
 4 OH -4 4 Si +16 6 O -12	 6 OH -6 4 Al +12 6 OH -6	 6 OH -6 6 Mg +12 6 OH -6
7-HALLOYSITE	8-KAOLINITE	
 6 OH -6 4 Al +12 6 OH -6 4 OH -4 4 Si +16 6 O -12	 6 OH -6 4 Al +12 4 O -10 2 OH -4 4 Si +16 6 O -12	• - Si ● - Al ○ - O ⊙ - OH
9-PYROPHYLLITE AND MONTMORILLONITE (IDEAL CASE)		10-TALC
 6 O -12 4 Si +16 4 O + 2 OH -10 4 Al +12 4 O + 2 OH -10 4 Si +16 6 O -12	 6 O -12 4 Si +16 4 O + 2 OH -10 6 Mg +12 4 O + 2 OH -10 4 Si +16 6 O -12	
11-NONTRONITE	12-MICA (ILLITE)	
 6 O -12 4 Si +16 4 O + 2 OH -10 4 Fe ⁺⁺⁺ +12 4 O + 2 OH -10 4 Si +16 6 O -12	 1 K +1 6 O -12 3 Si + 1 Al +15 4 O + 2 OH -10 4 Al +12 4 O + 2 OH -10 3 Si + 1 Al +15 6 O -12 1 K +1	
13-MONTMORILLONITE (SUBSTITUTED)		
 6 O -12 4 Si +16 4 O + 2 OH -10 3 Al + 1 Mg +11 4 O + 2 OH -10 4 Si +16 6 O -12		• - Si ● - Al, Fe ⁺⁺⁺ ○ - Mg ○ - O ⊙ - OH ● - K

第16圖 粘土礦物の結晶構造 (E. A. Hauser, 1941)

第2節 粘土の研究方法

一定の粘土礦物は一定の化合物より成る純物質と認められるものであるが、例へばパイロフィライトが殆ど常にカオリナイトと共生混合の状態で産出する如く、純粹なる場合は寧ろ稀に近く、更に2種以上の粘土礦物が互に固溶するものと主張せられる場合もある。然し粘土礦物はこれに蒸餾又は再結晶等の精製法を適用して純分を單離し難く、又通常の化合物の如く、それらの物性常数を定めて同定鑑定を行ふことも容易ではない。従つて粘土類の同定乃至新礦物の決定に利用し得られる手段は著しく限られることになり、しかもX線分析法以外には現在のところ充分に決定的な方法が求め難い。

X線分析は粘土礦物の研究には極めて有効な優れた手段であり、カオリン族礦物の場合の如く、化學組成を同じくして格子常数のみを異にする1群には殆ど唯一の手段ではあるが、他面モンモリオン族の一群の如く、化學組成を異にするが、格子型式を同じくし、しかも相互に親密に共生混合乃至固溶する可能性のあるものに就ては、更にこれに加へて寫眞の撮影が親水膠質性の故に、カオリナイトの如く容易ならざるものに就いては、X線分析の結果も、そのスペクトル線の判定乃至解析が甚だ困難となることが多い。よつてX線分析以外にも、なるべく多くの手段に訴へてその特性を記述する必要がある。そのための手段として最も普通に利用せられるものは以下に述べる如きものである。

(イ) **化學分析** 一般火成岩に最も普通の成分である SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O の7成分を定量し、時に FeO をも加へるが、この成分は粘土類の場合には成因的に考へて、その必要なきものとして普通は省略する。この他に灼熱減量を測定する。灼熱減量は特に他の揮發性成分の著量を含むと認められる場合も、粘土類の場合には微量なのが普通であるから、減量の全部を水と見做して差支なく、時に $105\sim 110^\circ\text{C}$ (嚴密には 100°C 又は定温を指定) を基準とし、それ以下で脱出する自由濕分 ($-\text{H}_2\text{O}$) と、そ

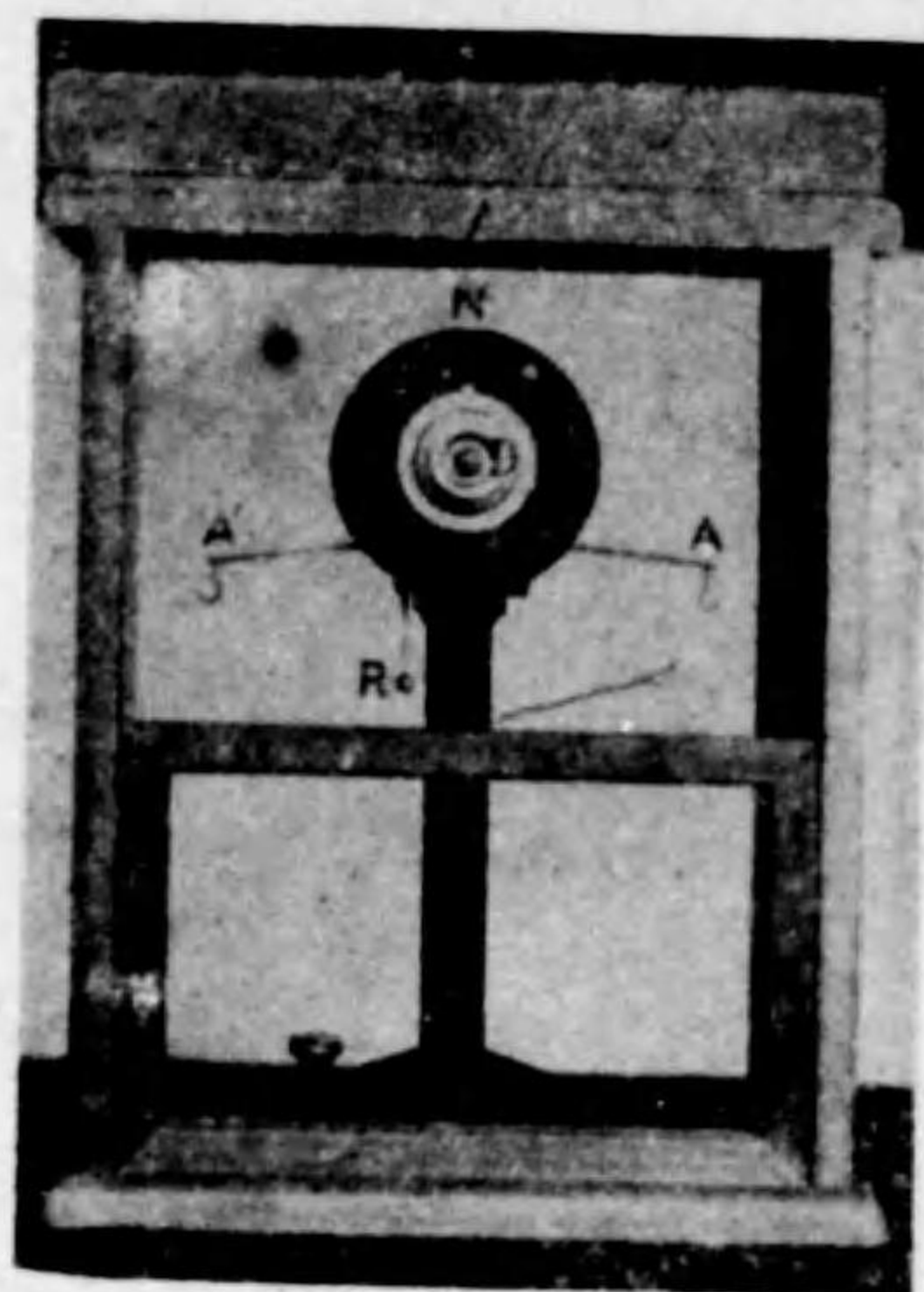
れ以上で脱出する吸着乃至化合水分 ($+\text{H}_2\text{O}$) とを區別するが、最も普通には 105°C 乾燥物に就いて ($+\text{H}_2\text{O}$) に相當するものを定量する。但し炭酸鹽、硫酸鹽、有機質の存在が無視し難い場合には CO_2 , SO_2 等をも定量する。更に必要によつては、普通には微量に存在する P, Mn, Ti 等をも定量することがある。化學分析の方法も種々研究されてゐるが、上記の諸成分に関する限り、最近10年間には2~3の微量分析方法に関するもの他特に顯著なる進歩がないやうである。

(ロ) **岩石顯微鏡** 粘土は微細なる結晶粒片より成るために光學的測定が極めて困難であるが、最近10年間に於いて、E. S. Larsen, C. S. Ross, H. E. Merwin 諸氏によつて種々研究が行はれ、微結晶の光學常數も多くの場合充分精密に測定せられるやうになつた。粉末乃至崩壊し易き粘土標本も、例へば一旦ベークライトの如き樹脂質物で膠結後薄片を得る如き方法が考案せられ、また膨潤土の如き水研磨による薄片の調製困難なるものの乾式研磨技術も進歩したやうである。その他岩石顯微鏡は粘土礦物の微構造及び共存礦物の觀察によつて、多くの參考資料を與へる點に於いて研究上缺くべからざるものである。

(ハ) **加熱減量曲線** 粘土類の加熱減量が、實際上加熱脱水量と見做し得ることは既に述べた。粘土の加熱による減量(平衡値)を各温度に就いて測定し、温度に對して減量を點描すれば1種の曲線が得られ、結合水の脱出が起る場合には曲線に階段が現はれる。電解質の含水鹽の場合には、階段は極めて明瞭に且つ鋭く現れるが、粘土の場合には階段は寧ろ連續性を帯びて變曲の明確を缺くが、然し變曲は相當明瞭に認められるのが普通である。粘土

(*) Larsen, E. S. and H. Berman: The Microscopic Determination of the Non-opaque Minerals, 2nd. Ed., 1934, U. S. Geol. Survey Bull. No. 848; vide, "Analysis of Rock and Minerals," 1914-1936, ibid, Bull. No. 878.

礦物の特性はこの曲線に極めて明瞭に現れ、加熱減量特性曲線として鑑識上重要な資料を與へる。普通本多式熱天秤、石英ゼンマイを使用する大島・福田式熱天秤、その他化學天秤を利用したものなどが使用されるが、著者は第17圖に示す如き R. Jung (Heidelberg) 製品、秤量 5g, 實感量 0.2mg, 零位測定法による1種の振り天秤 (Torsion balance) を使用し、それが極めて簡便なるものであることを確かめた。なほ金屬の場合の如く熔融し易く、



第17圖 振り天秤

A, A' : 秤腕
R : 押へ止
N : 零指針孔
D : 廻轉目盛圓盤

加熱冷却に伴ふ變化が可逆なる場合には、冷却に伴ふ時間と温度との關係を示す曲線がしばしば利用せられるが、粘土の場合には變化が非可逆なる故、加熱温度と時間との關係曲線が考慮せられることはあるが普通は定性的の意味しかない。

(二) 示差熱分析曲線 粘土の加熱に伴ふ内部變化、即ち分解、化合、重合、變態等の現象を、これらの變化に伴ふ熱の出入によつて判定する方法である。即ち例へば $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の如き熱的中性物質と試料とを同時に同一條件のもとに加熱してゆき、試料内部に起る熱の吸放に伴ふ試料温度の變化を、中

性物質の熱的状態に關して、即ちそれによつて兩者の間に起る温度差を、熱電對と鋭感檢流計とによつて讀みとり、その結果を温度軸に對して點描して得らるる曲線である。この曲線も粘土礦物の特性をよく示すもので、減量曲線と共に普通に利用せられ、示差熱分析特性曲線と稱せられる。

(ホ) 水蒸氣壓曲線 一定の化合物(含水化合物)の一定温度に於ける水

蒸氣壓は一定なる事實に基礎を置く化合物鑑識方法である。加熱温度を一定に保ち、各脱水量に對應するその温度に於ける蒸氣壓を測定して點描する方法と、常に一定の蒸氣壓を示す如き加熱温度と脱水量との關係を測定して點描する方法とが利用せられ、前者を等温蒸氣壓曲線、後者を等壓温度曲線といふ。これらの方法によつて水分吸脱の可逆性、即ちヒステレシスを吟味することもある。この方法も極めて有效なる方法ではあるが、測定がやや複雑で熟練を要するので、特に學術的研究上必要の場合にのみ行はれる。

以上の他膠質學的研究方法や、分散度(粉末度)の測定なども行つて參考となることがある。比重も測定せられるが、粘土類の比重は、それが粉末である場合には、比重法による値が使用媒液の種類によつて無視し難い變化を生ずる。それ故、使用媒液の指定を必要とする。但し普通には極性の最小である石油系の媒液、ベンジンやリグロインが使用せられる。

第3節 粘土礦物の結晶構成

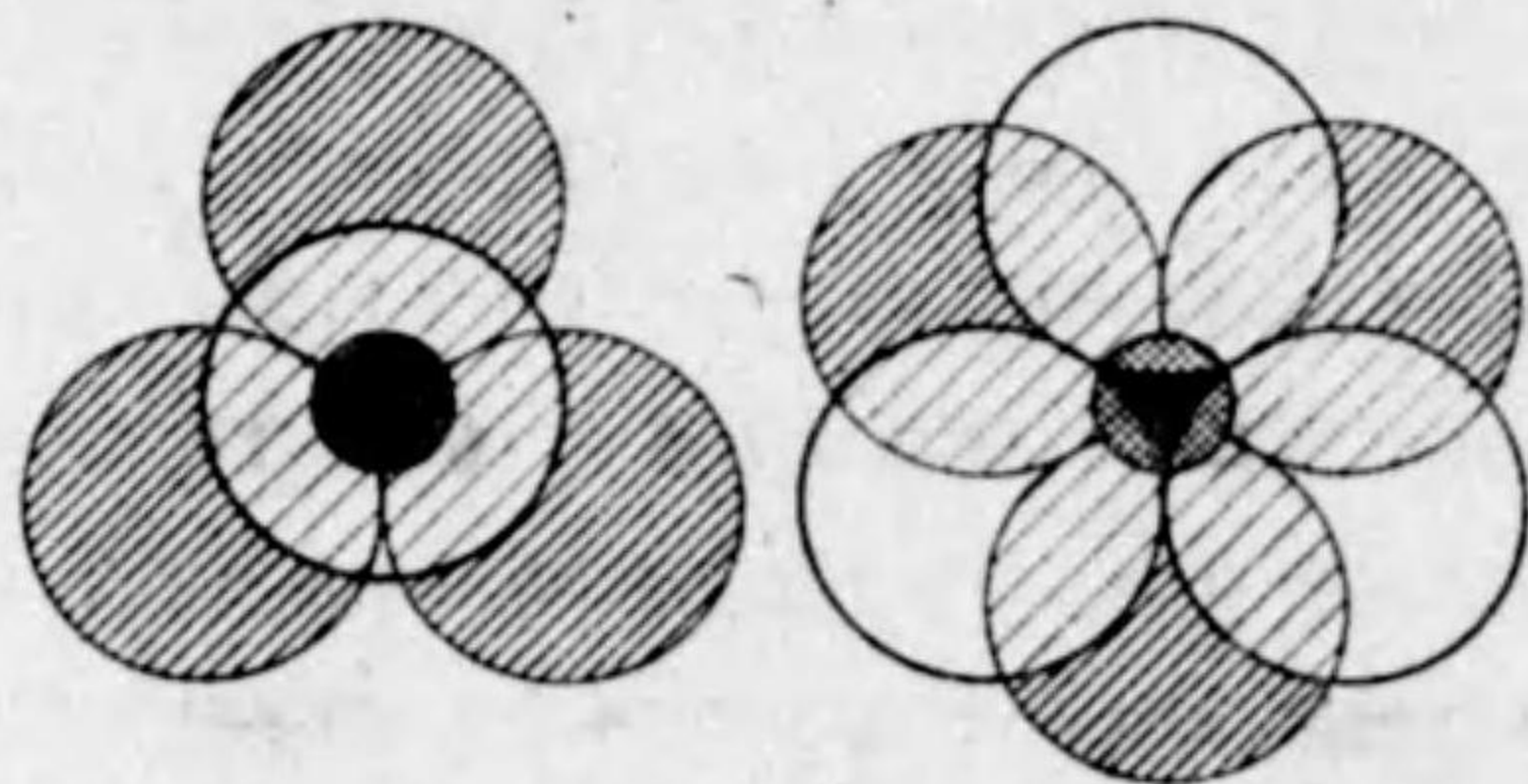
粘土礦物は次生礦物として、その生成機構に制約せられるためか、大なる單結晶に發育せざるを普通とし、鏡下にその素粒子の結晶形を明確に認め、光學性の測定の可能なる程度のもは、或種のカオリナイト、例へば蛭石狀カオリナイトその他があるが、これは比較的稀で、多くのものは岩石顯微鏡に關して無定形乃至潜晶質と考へられてゐた。然し粉末X線分析法の導入以來、粘土礦物も亦少數のものを除く大部分が、規則正しき一定の原子配列を有する結晶片より成ることが明らかにせられ、更にその多くが $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ の三元系を基本系とする點に於いて、恐らく少數種の構造單位が、しかも同種類の結合力で結ばれ、それが種々の集合様式を取ること、恰も2~3種の煉瓦を使用し、同種のモルタルを用ひて築造せる煉瓦建築物の如きものならんと想定に到達した。そしてこの想定は間もなくその正しきことが實證せられるに

(*)
いたつた。

正規の構造単位(元)は2種類である。その一つは Si-原子1箇を中心
置く正四面體の各頂點に、それぞれ1箇宛の O-原子を配位する如き**珪酸四
面體**、他の一つは Al(又は Mg)-原子1箇を中心置く正八面體の6箇の
頂點に1箇宛の O-原子を配位する如き**礬土八面體**である。但しこれらの原
子は何れも球體(作用球)と見做し得るものにして、各原子球は互に相接觸
して最密に並ぶものである。この原子球の半徑は例へば以下の如きものであ
る(單位 Å: オングストローム單位にて $1 \times 10^{-8} \text{cm}$ に當る)(Bragg)。

O	OH	Si	Al	Mg	Ca	Fe ^{III}	Fe ^{II}	Na	K
1.32	1.32	0.39	0.57	0.78	1.96	0.67	0.83	0.98	0.13

従つて、例へば珪酸四面體は第18圖左の如き平面圖を與へ、Si-O間1.6Å、
O-O間2.6Åとなる。また珪酸四面體の同一平面上にある3箇の酸素は、礬
土八面體の同一平面上にある3箇の酸素の上に、 120° 回轉すれば、ちやうど



第18圖 珪酸四面體(左)及び礬土八面體(右)

左圖黑圈は Si-原子、右圖黑圈は Al 原子、大圈は O-原子にして、
影線ある3箇は下側同一平面上にあり、他は上側にあるもの。

(*) Bragg, W. L.: „Atomic Structure of Minerals,” 1937; 柴田榮一: 『無機
化學原論—結晶化學篇』昭14; 岩波講座『岩石、地質、礦物、古生物學』等
參照。

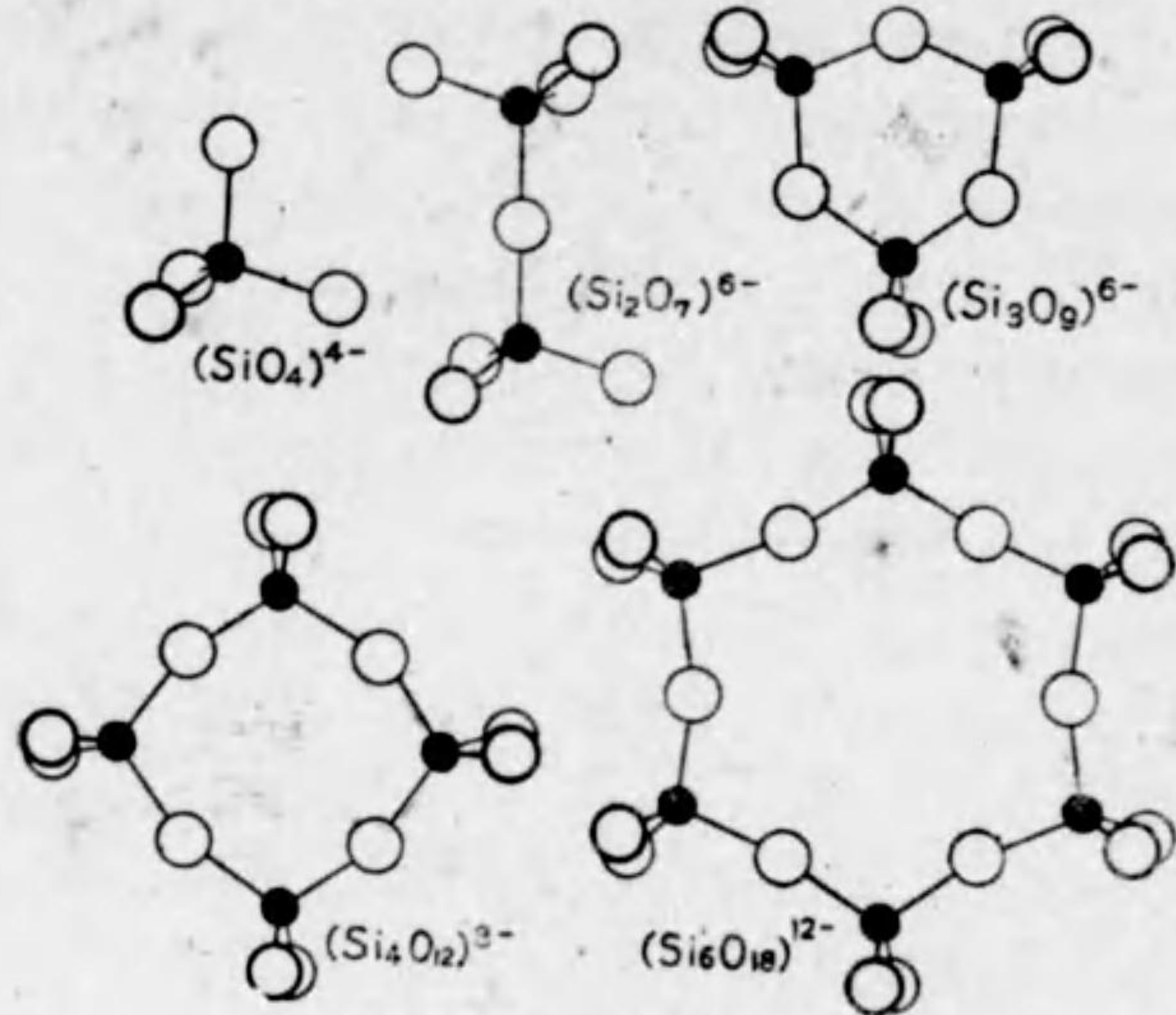
最密に載せ得る關係にあることもわかるであらう。

次に、原子が構造単位を形成する場合の原子間の結合力、更に構造単位が、
數箇相結合して結晶格子を形成する場合の原子間の結合力は、共に**原子價力**
にして結合2原子が相互に價電子を共有することによつて結ばれるもので、
原子間結合と稱せられる。この他に**イオン間結合**と稱し、正負の兩イオンが
電氣的引力によつて結ばれる場合がある。交換性鹽基の結合はこの種の力に
よるが、原子間結合よりは結合力が弱い。更にこの他の結合力もあるが、今
は記述の必要がないであらう。粘土格子の骨格構成に於て前記のモルタルの
結合力に相當するものは原子間結合力である。

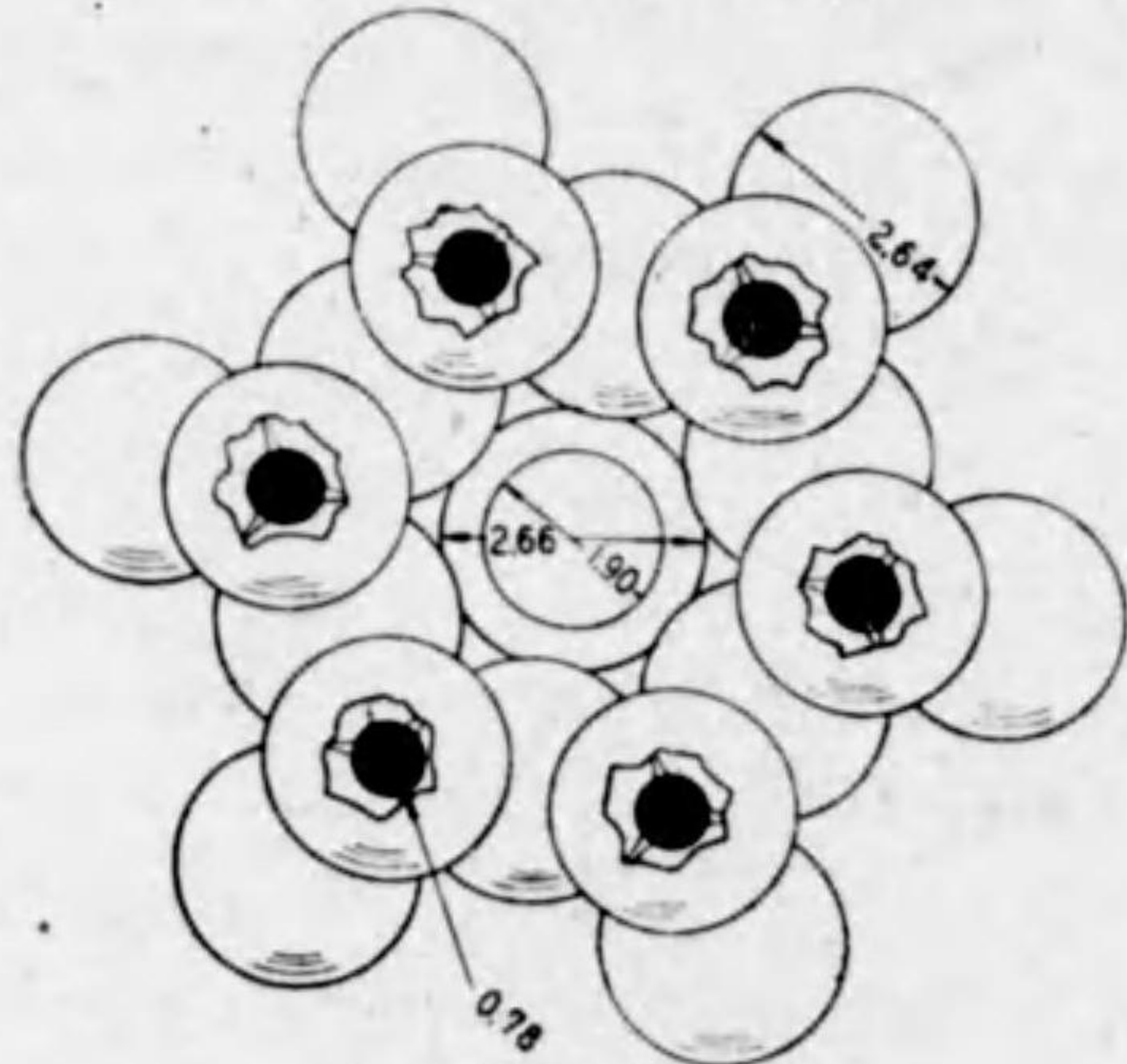
さて、Siは正四價の原子なるが故に、隣接原子と4箇の電子を共有し合ふ
能力を有し、Oは負2價の原子なるが故に、隣接原子と2箇の電子を共有し
合ふことによつて原子價は満足せられる。従つて珪酸四面體は、全體として
(SiO_4)⁴⁻で表さるる如く4箇の原子價結合能を残留し、礬土八面體は全體と
して(AlO_6)⁶⁻で表されるる如く、6箇の原子價結合能を残留することとな
る。上記の構造單位の2箇以上が更に結合する力は、この残留原子價力によ
るものにして、例へば第19圖及び第20圖の如き**有限結合**が可能となる。
第21圖は立體的な籠目結合にして、膠質珪酸は SiO_2 のかくの如き結合に
よるといはれる。但し圖は無水物の骨格にして、含水状態の場合は籠目の最
外側の O-原子は H-原子1個を得て $-\text{O}\cdot\text{H}$ として存在し、更らに水と結
合するものである。

2箇の珪酸四面體が O-原子1箇を共有し合ふ如き仕方では**環狀有限連鎖**を
行ふ代りに、**長鎖狀の無限連鎖**を形成することも亦可能である。第22圖上
方(a)はその1例をなす輝石連鎖である。同圖(b),(c)はそれぞれ對應す
る側面圖である。本連鎖は化學成分的には (SiO_3)²⁻ を構造單位とする繰返
しになつてゐるが、結晶構造學的には、原子の位置をも考慮に入れる必要が
あり、従つて本連鎖の化學的組成單位は(b)圖の如きものとなり、その一般

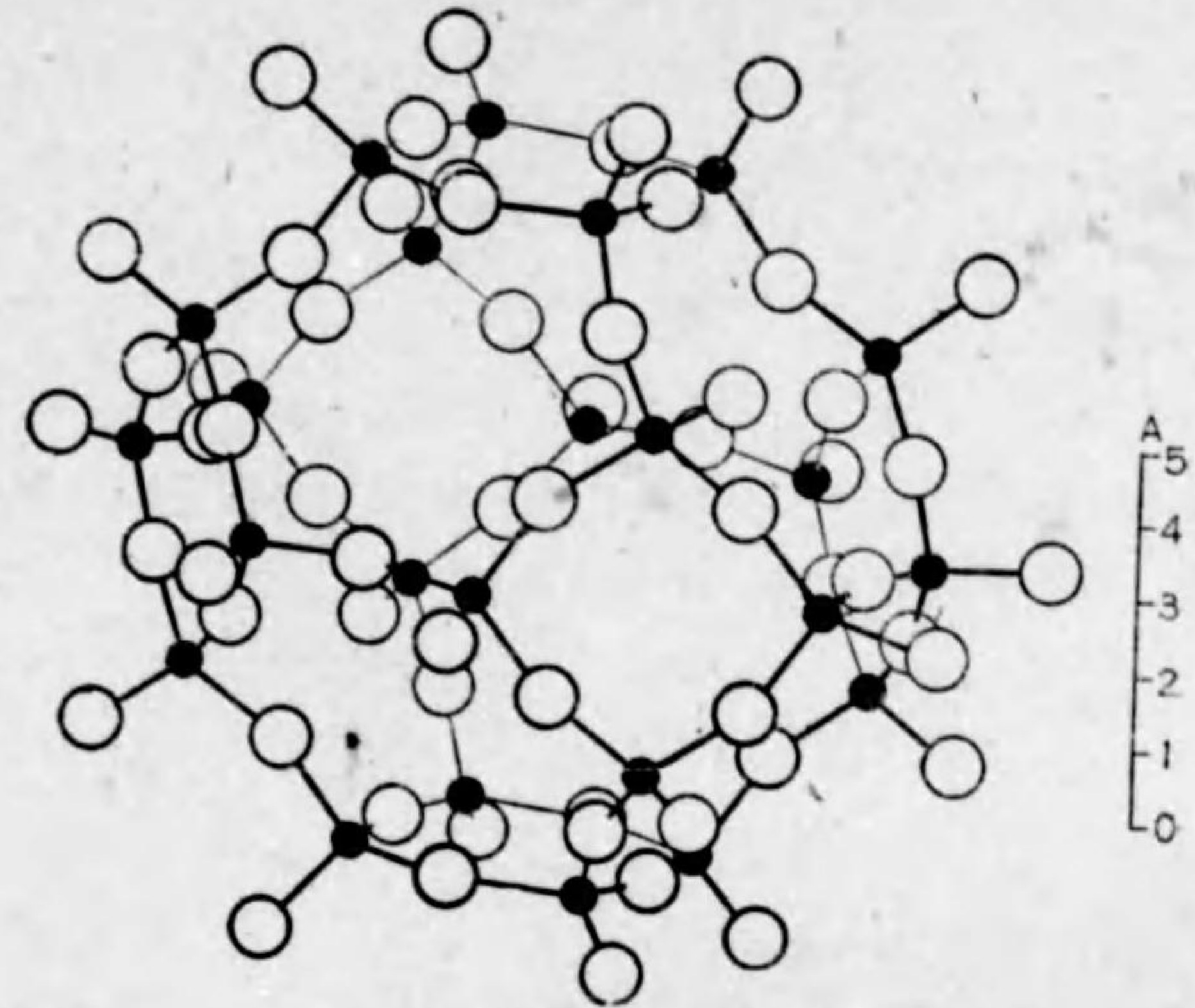
Scale in Angstrom Units
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10



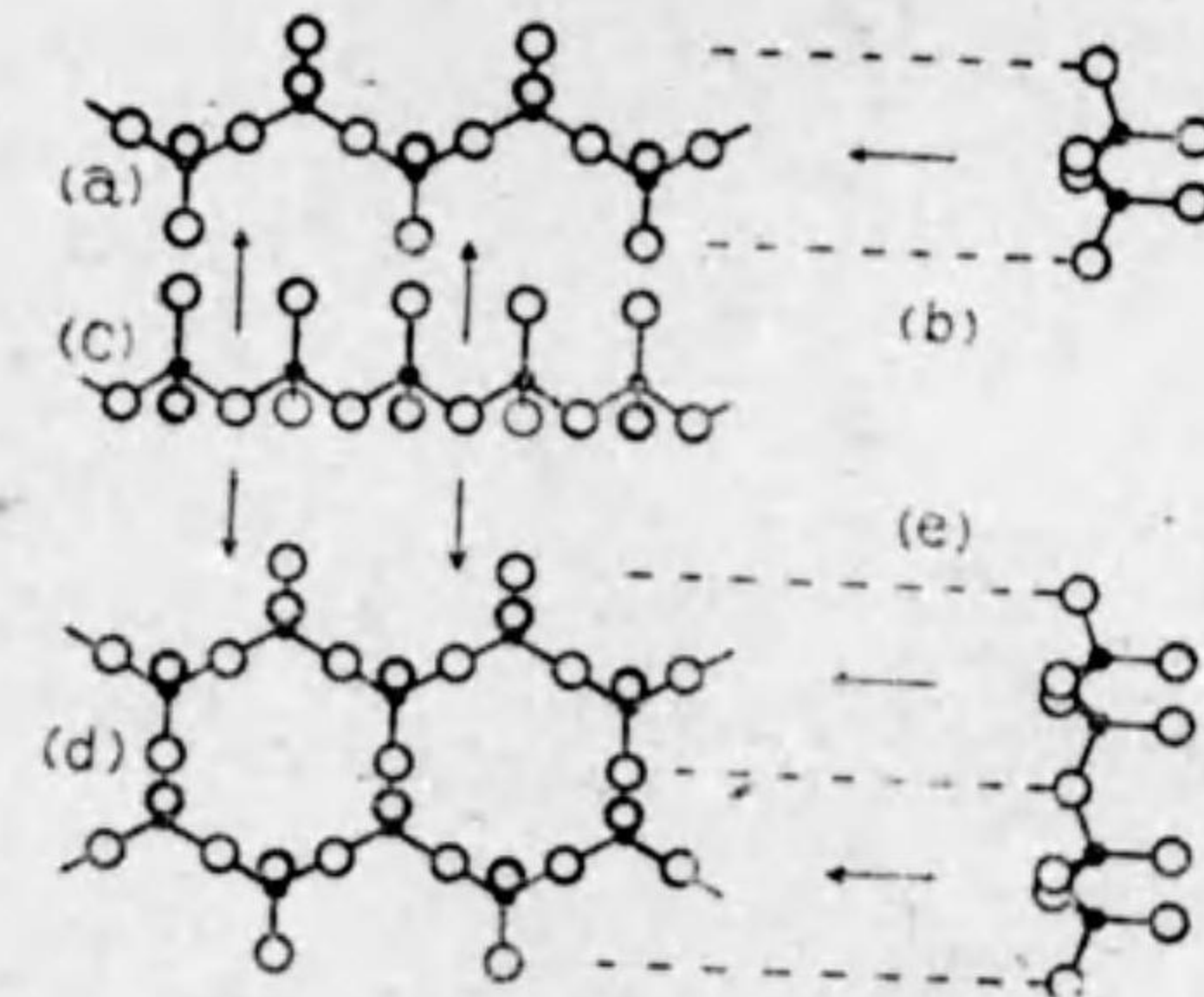
第19圖 (Bragg氏による)



第20圖 $(Si_6O_{18})^{12-}$
(Kerr氏による)

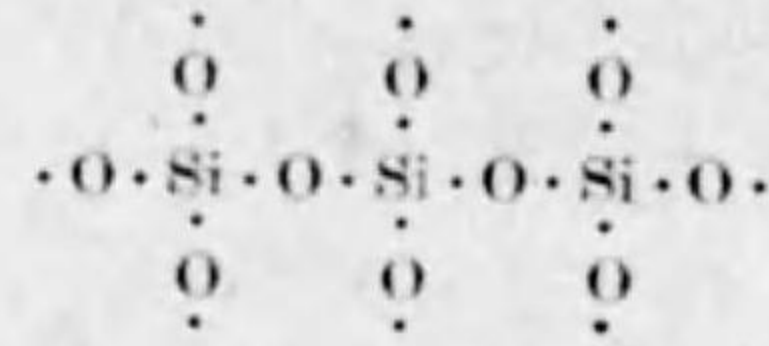


第21圖 珪酸四面體の籠目結合
(Bragg氏による)

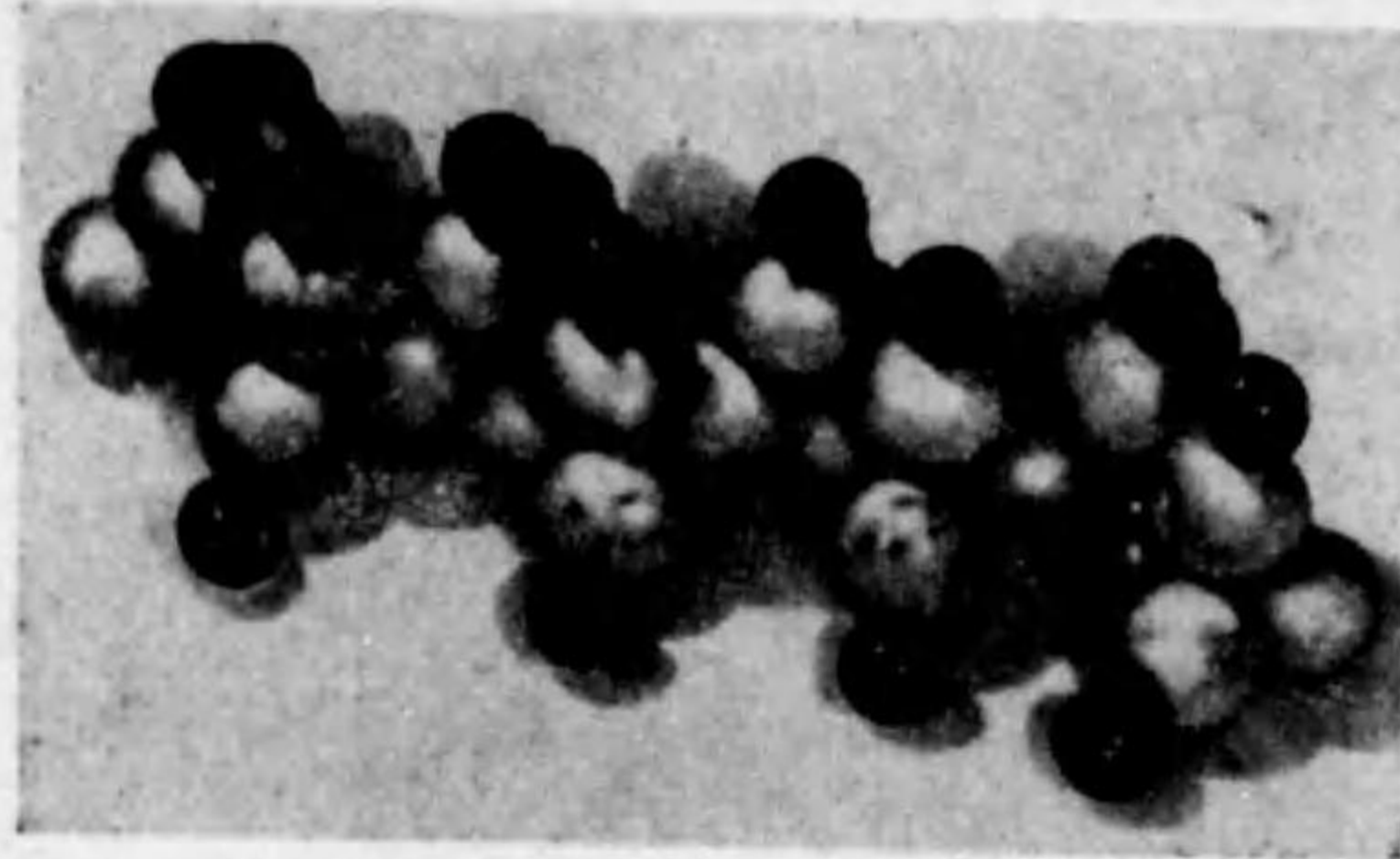


第22圖 珪酸四面體の無限連鎖
上：輝石連鎖 (輝石の骨格構造)
下：角閃石連鎖 (角閃石の骨格構造)
(Bragg氏による)

式は $(Si_2O_6)^{4-}$ となる。なほ本連鎖は、原子の位置を考慮せぬ時は、



の如き構造式によつて表され、炭化水素の連鎖 $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \dots$ と相類似するものがあるが、珪酸鹽の場合には、有機化合物の場合と異り、Si は常に必ず中間に O 原子を挟んで結合し、Si 相互間の直接結合は勿論、二重乃至三重の不飽和の結合例は知られてゐない。第23圖は輝石連鎖を骨格とする水ガラス(メタ珪酸ソーダ)、即ち $[(SiO_3)^{2-}]_n + 2Na = Na_2SiO_3$ 或ひは $[(Si_2O_6)^{4-}]_n + 4Na = Na_4Si_2O_6$ の



第23圖 珪酸ソーダ連鎖の模型
白球は酸素、黒球はナトリウム原子 (Hauser 氏による)

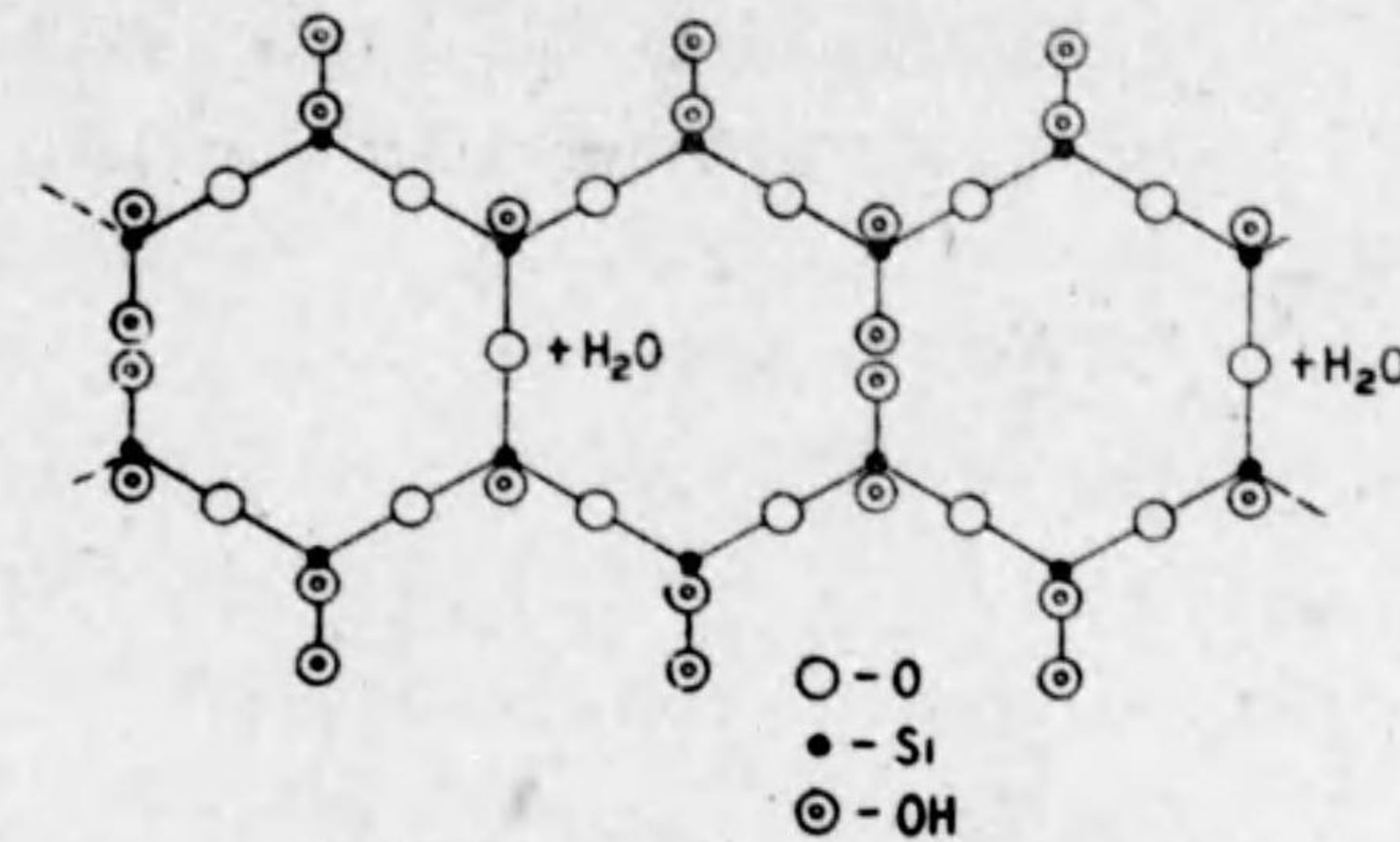


第24圖 メタ珪酸連鎖の模型
白球は酸素、黒球は OH 基 (Hauser 氏による)

次に2條のメタ珪酸連鎖の OH 基の一部が、その2箇毎に1分子の水を失ひ、残留する O-原子1箇で結ばれる時、即ち有機化合物の場合にしばしば見られる脱水縮合を行へば、第25圖に示す如き

模型、第24圖は水ガラスの水溶液に稀酸、例へば稀鹽酸を加へて得られる膠質珪酸、即ち水ガラスの Na^+ を H^+ が置換したメタ珪酸の模型である。一般式は化學的には H_2SiO_3 の如く表されてゐるが、結晶化學的には $Si_2O_2(OH)_4$ の如き理想式となるべきものである。

次に2條のメタ珪酸連鎖の OH 基の一部が、

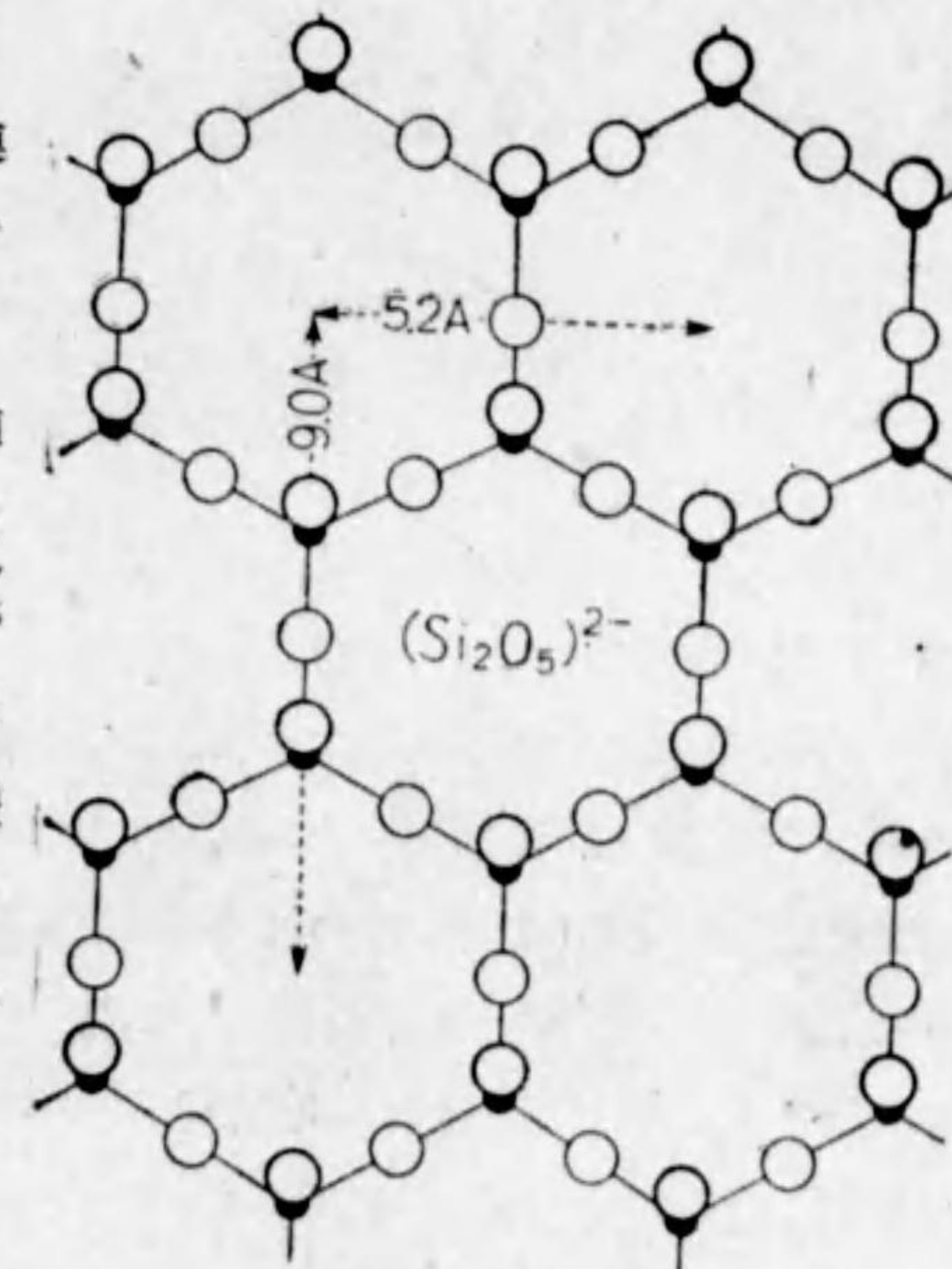


第25圖 メタ珪酸の不完全帶狀連鎖
+H₂O 記號部は脱水縮合部 (Hauser 氏による)

不完全な帶狀連鎖が得られ、1種の膠質珪酸となるが、若し脱水が完全ならば第22圖下方(b)の如き、

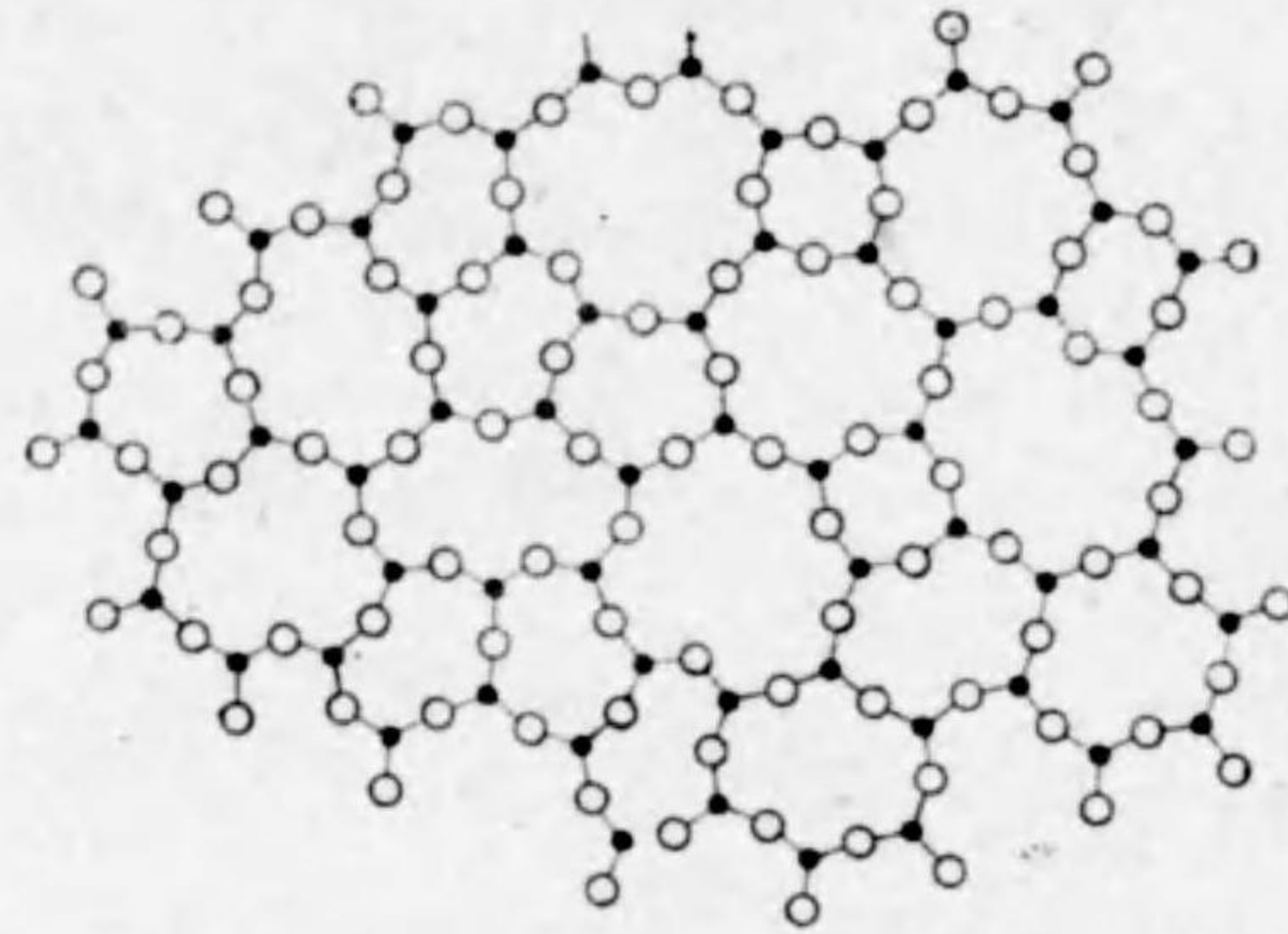
$(Si_4O_{11})^{6-}$ で表される如き連鎖、即ち角閃石の骨格を形成する角閃石帶狀無限連鎖となる。そして更に $[Si_2O_2(OH)_4]$ 連鎖が2條以上脱水縮合點を結び目として平面的に發達すれば第26圖の如き規則正しき六角網狀の平面連鎖、即ち無水珪酸四面體の單分子膜が形成せられることになる。既出第20圖はこの平面連鎖の1環に相當する。

平面龜甲連鎖の一般式は $(Si_2O_5)^{2-}$ であるが、2箇の残留原子手が H で飽和されれば、



第26圖 珪酸の面狀無限連鎖(六角網狀), $(Si_2O_5)^{2-}$ (Kerr 氏による)

$2(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-} + 4\text{H}^+ = [\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_4]$ の一般式を持つことになる。既出第16圖の4はこれを示すものである。なほ龜甲平面連鎖形成の際、六角網が十分規則的に對稱的とならず、且つ立體網が形成されるならば、その或る断面が第27圖の如き構造、即ち珪酸ガラスの構造となり、Zachariasen氏の所謂“random network structure”となる。



第27圖 珪酸四面體の不規則無限立體連鎖
(Hauser氏による)

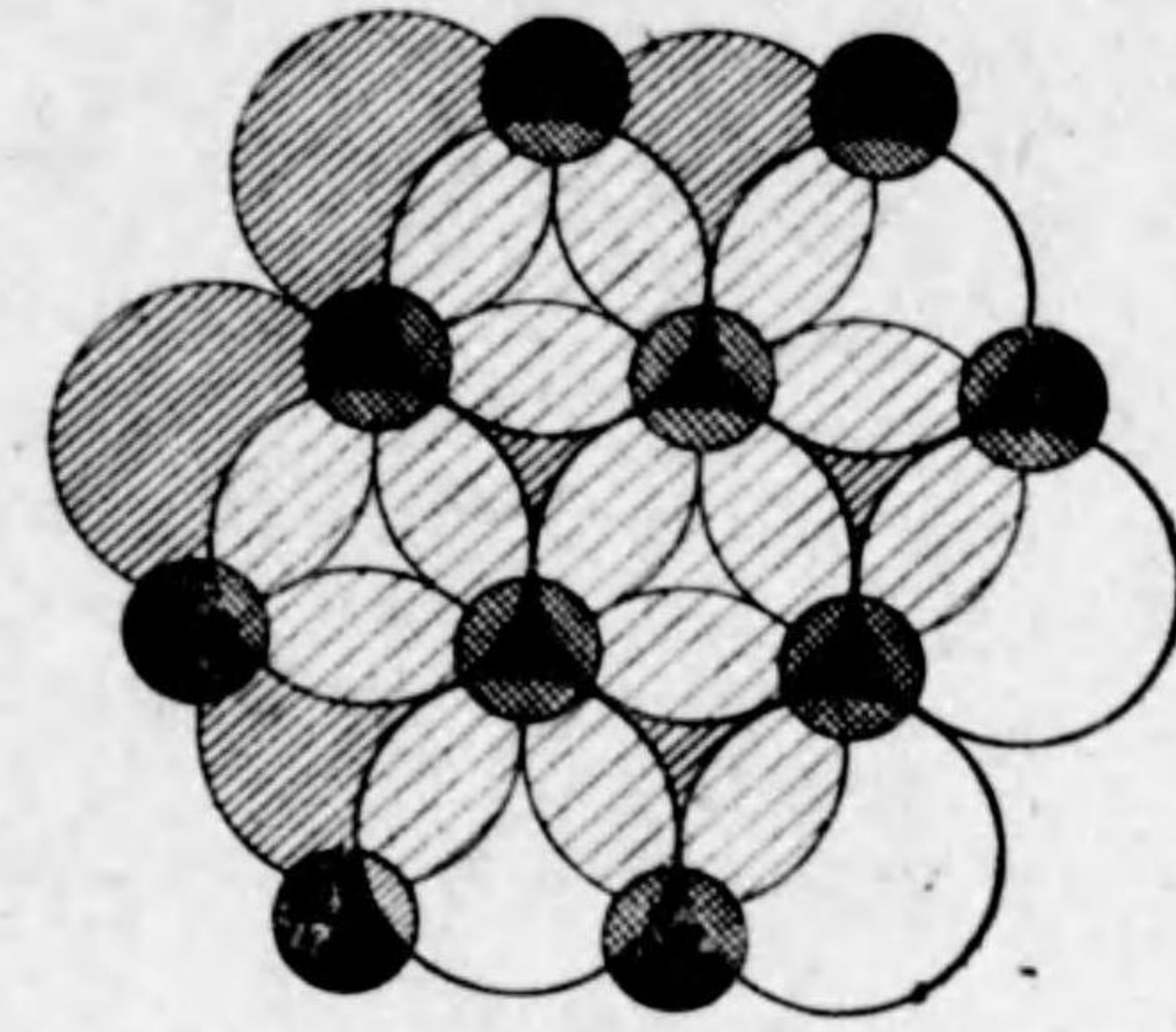
礬土八面體(第18圖右)は $(\text{AlO}_6)^{6-}$ で、Alは+3價であるにも拘らず一見Alが6價の原子の如き觀を呈するが、結晶體內ではAl-原子1箇はO-原子の6箇で取圍まれる如き形に於いて存在(配位數6)し、粘土礦物の場合にはAlに關しては $\text{Al}(\text{OH})_6^{6-}$ であつて、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ が第28圖の如き構造をもつて、即ちAlの六角(龜甲)無限平面網を中心にし、上下にSi-原子の同じく六角無限平面網が一層宛、サンドウィチを形成する如く並ぶのである。このAl-層は含水礬土礦物ギブサイト(Gibbsite), $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ の構造に相當するもので、**ギブサイト層**と稱せられる。またMgもAlと類似する無限平面連鎖を形成し得るが、この場合には第29圖の如き配列をとる。この層は含水苦土礦物ブルーサイト(Brucite), $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の構造に相

當し、**ブルーサイト層**と稱せられる。そして、例へばモンモリヨナイトのAlをMgが $2\text{Al}=3\text{Mg}$ の當量で置換する場合には、Mgはブルーサイト層を形成する如き配列を取るのである。

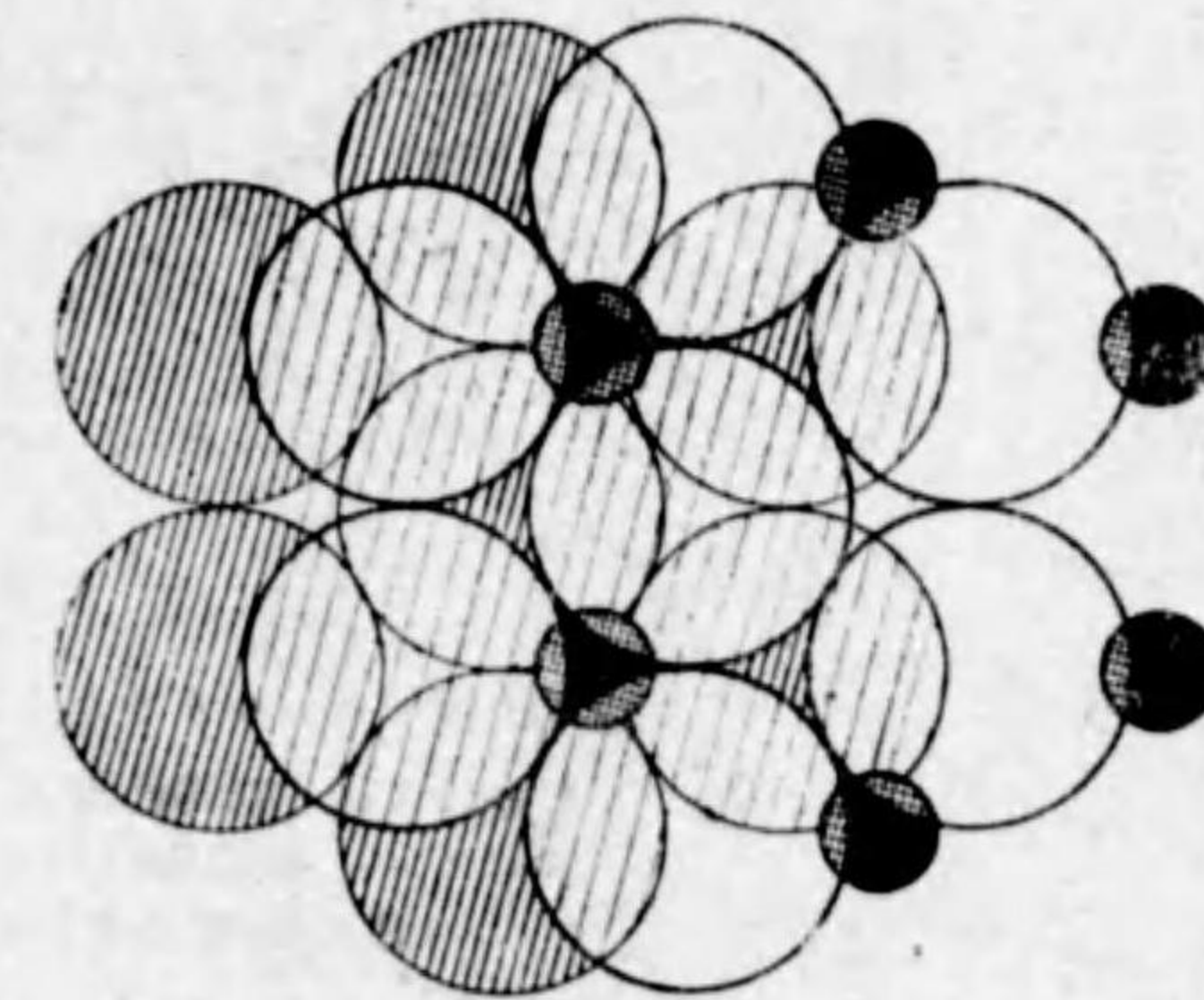
さて、最後に粘土礦物の構造に就いて略記する。粘土礦物は一般には第26圖の如き珪酸の面狀連鎖、即ち單分子層と第28圖の如きギブサイトの單分子層とを構造單位層として形成せられてゐる。即ちカオリン族礦物は珪酸層とギブサイト層との相重なる2層より成り、モンモリヨン族礦物はギブサイト層を中央に挟み、上下に各1層宛の珪酸層を持つ三層組重層より成り、これを記號的に表せば、前者は(OSi-OAlO)型、後者は(OSi-OAlO-SiO)型となる

(第16圖參照)。第30圖は第16圖の9に示されたモンモリヨナイトの構造をやや詳細に示したもので、珪酸層とギブ

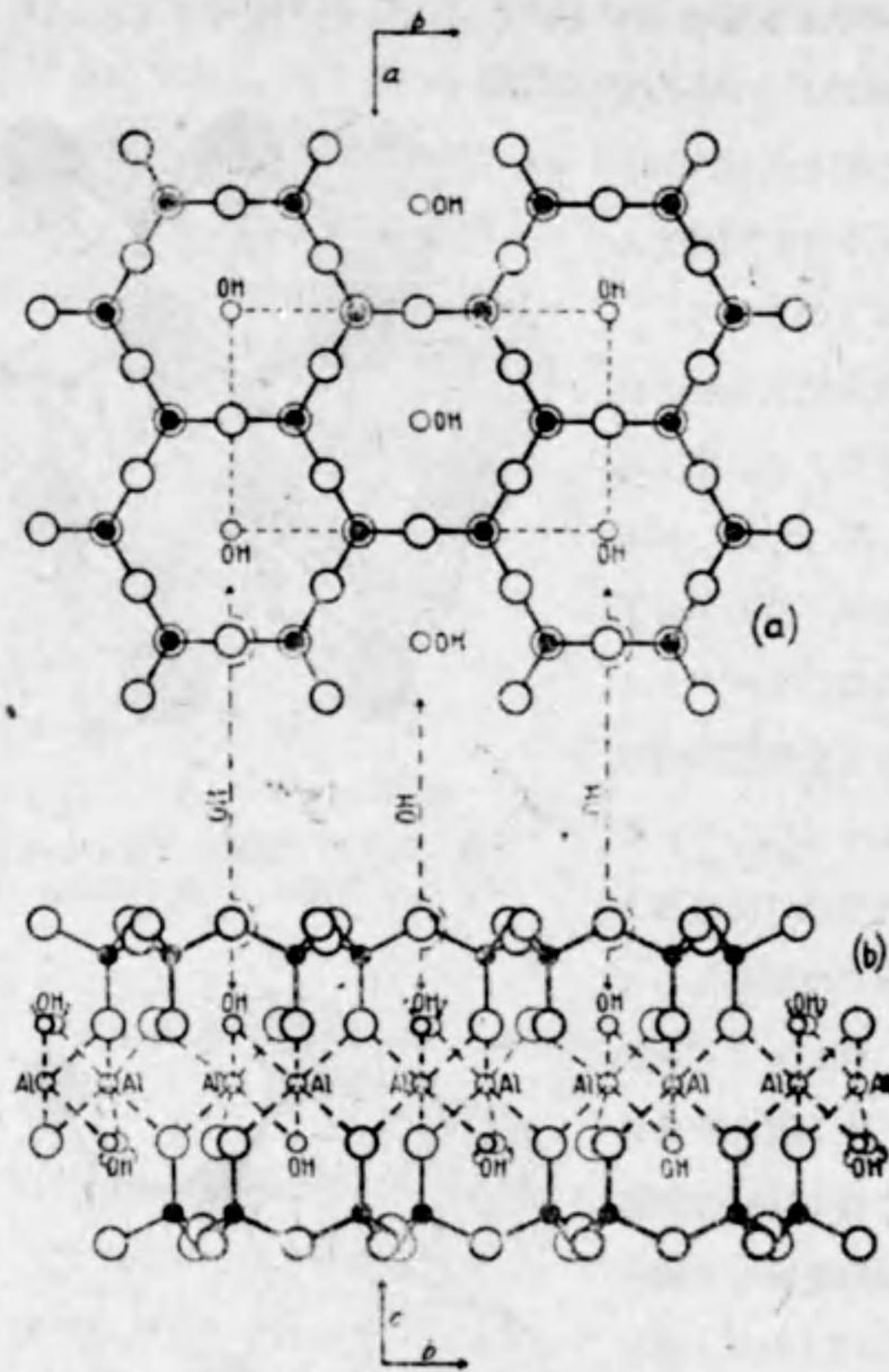
サイト層即ち礬土層との結合状態が明示されてゐる。實際のモンモリヨナイ



第28圖 ギブサイト, $\text{Al}(\text{OH})_3$
白圈は上層を、影圈は下層を形成するOH基; 黒圈はAl原子(Hauser氏による)



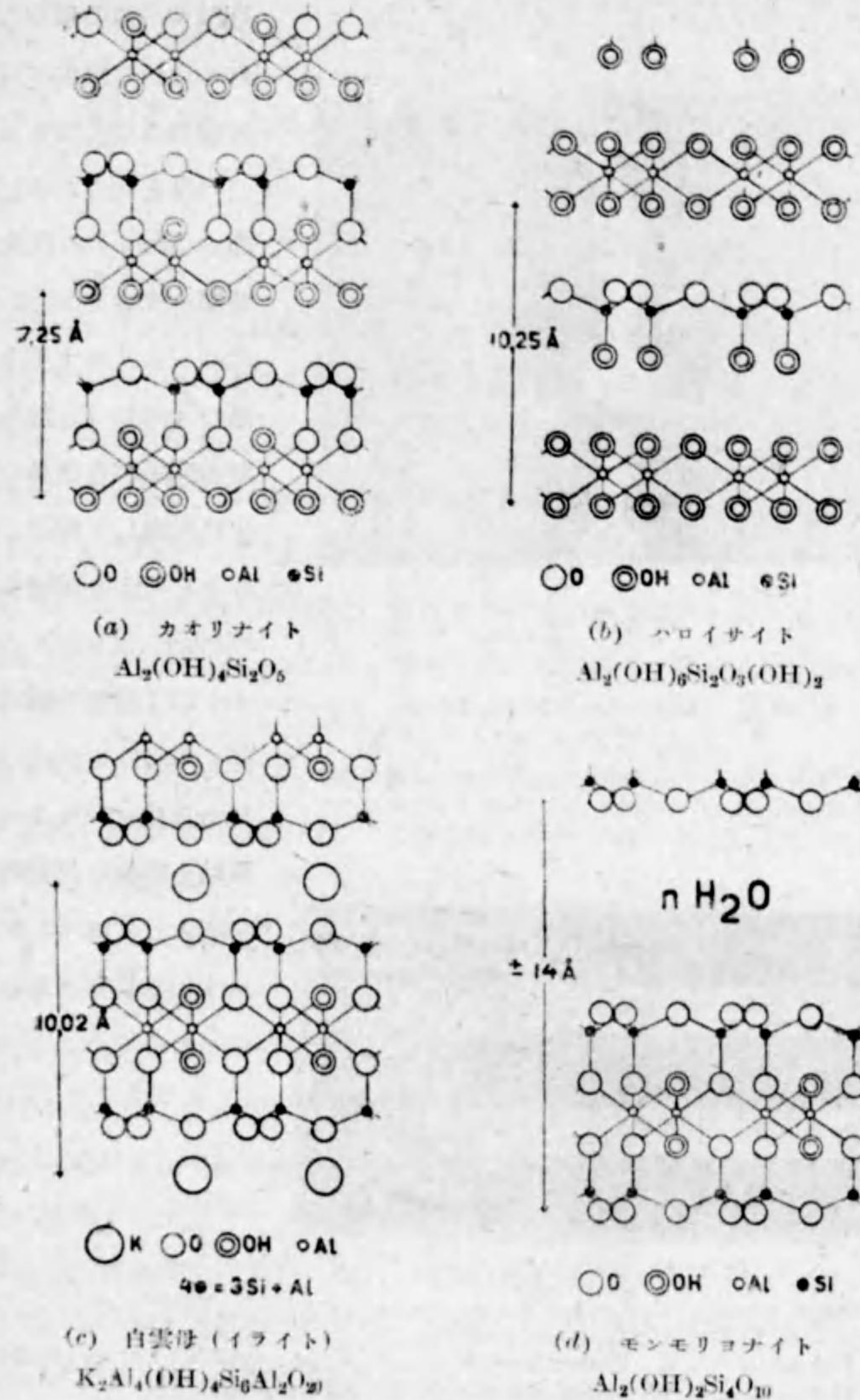
第29圖 ブルーサイト, $\text{Mg}(\text{OH})_2$
黒圈はMg原子; 白圈は上層を、影圈は下層を形成するOH基(Hauser氏による)



第30圖 モンモリヨナイトの構造
 上方：a-b 結晶軸面に直角方向
 下方：b-c 結晶軸面に直角方向
 (Bragg 氏による)

トは上記三つ組層を一単位とする単位層の累層より成る結晶である。単位結晶層の厚さに就いては Edelman 氏が第31圖の如き數字を與へてゐるが、本圖に就いて最も興味ある點は、モンモリヨナイトの珪酸礬土三つ組層間の

(*) Edelmann, Landbouwkundig Tijdschrift, 49, No, 598, 1937.



○O ◎OH ◯Al ●Si
 (a) カオリナイト
 $Al_2(OH)_4Si_2O_5$

○O ◎OH ◯Al ●Si
 (b) ハロイサイト
 $Al_2(OH)_6Si_2O_5(OH)_2$

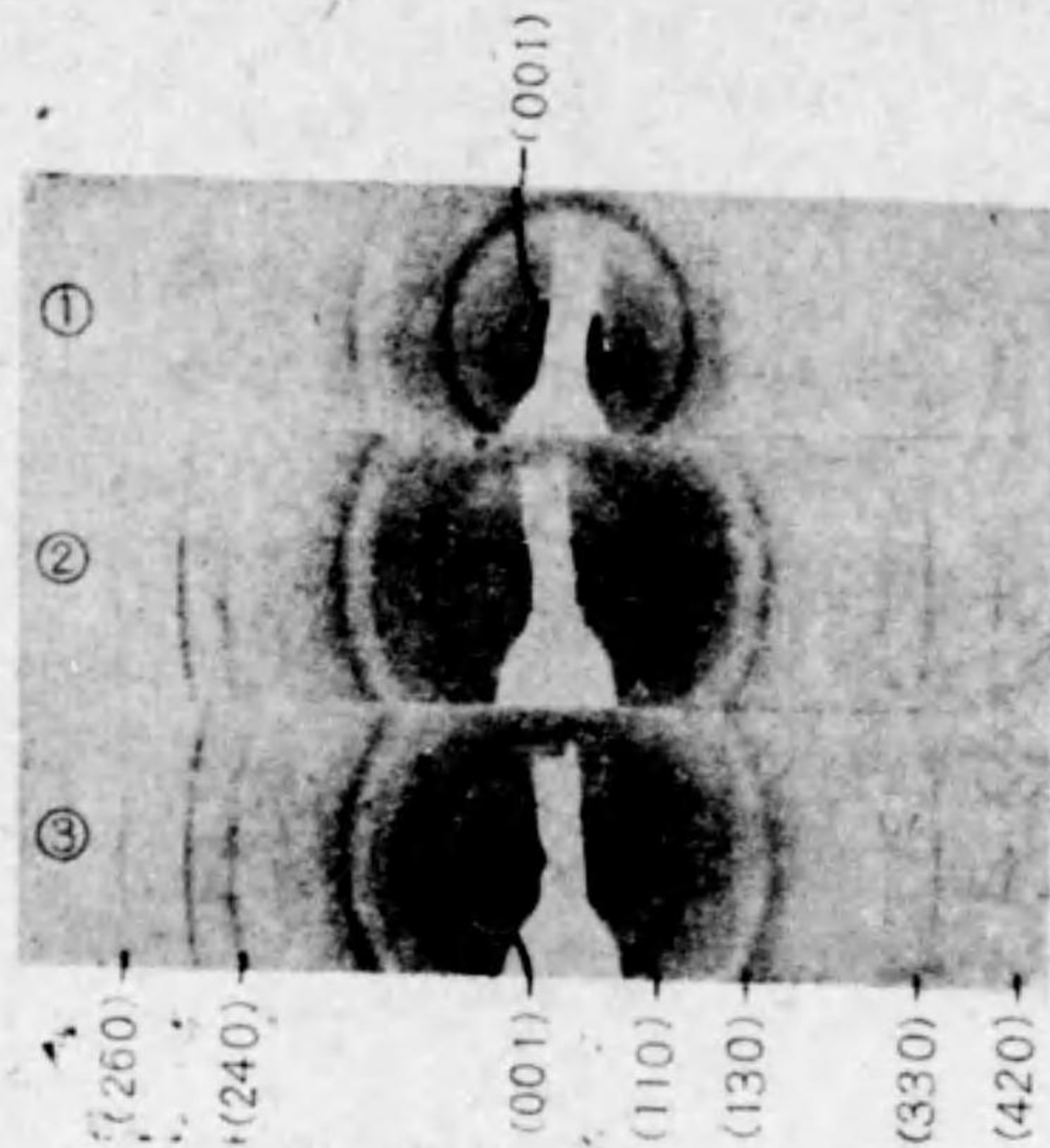
○K ○O ◎OH ◯Al
 $4\bullet = 3Si + Al$

(c) 白雲母 (イライト)
 $K_2Al_4(OH)_4Si_8Al_2O_{20}$

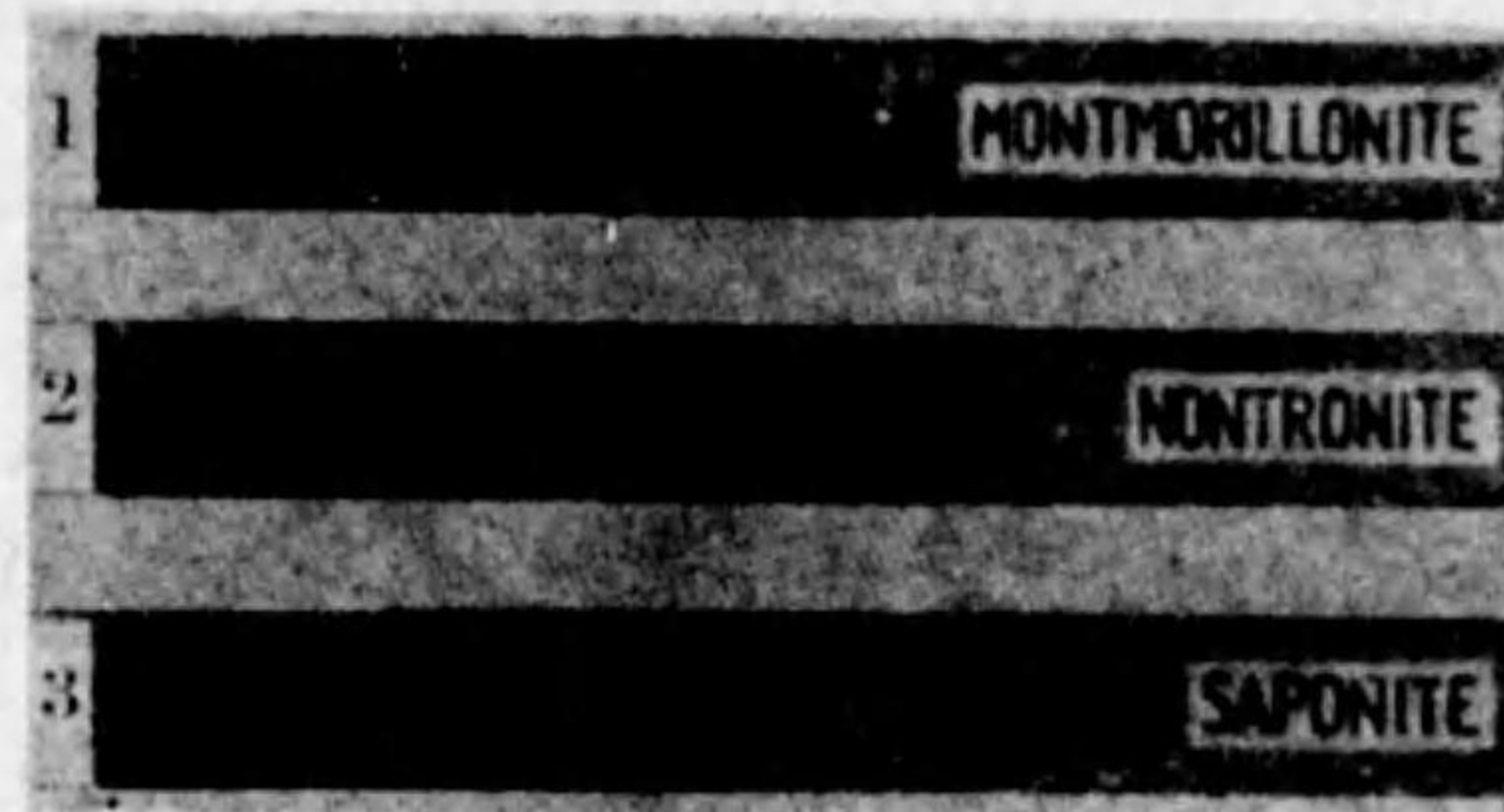
○O ◎OH ◯Al ●Si
 $n H_2O$
 $\pm 14 \text{ \AA}$

(d) モンモリヨナイト
 $Al_2(OH)_2Si_4O_{10}$

第31圖 粘土礦物の結晶構造 (Edelmann)



第32圖 (Hofmann, Endell, Wilm)
 含水量, % 1 2 3
 層間隔, Å 19.6 15.2 11.2



第33圖 (P. F. Kerr)
 1: モンモリヨナイト 2: ノントロナイト 3: サホナイト

(1) Hofmann, U., K., Endell, and Wilm, Z. Krist., 86 [5-6], 340-48 (1933); Hofmann and W. Bilke, Kolloid. Z., 77, 238-51 (1936).
 (2) Kerr, P. F., Jour. Am. Cer. Soc., 21, 267 (1938)

間隙が、他の礦物のそれに比較して大に且つ可變なることである。この點を明らかにしたのは Hofmann 氏及び共同研究者⁽¹⁾で第 32 圖はモンモリヨナイト結晶の (001) 面、即ち底面の間隔が含水量の變化に對應して變化することを示す X 線廻折圖である。モンモリヨナイトの X 線廻折線は普通 7 本現れるが、P. F. Kerr 氏⁽²⁾はモンモリヨ族粘土礦物の代表的廻折圖として第 33 圖に示す如き見事なものを示してゐる。

第3章 モンモリヨ族粘土礦物の記述

第1節 モンモリヨナイト

モンモリヨ族粘土礦物として Kerr 氏 (第 8 表) はモンモリヨナイト、バイデライト、ノントロナイト及びサホナイトの 4 種を取上げ、充分確定せざる含アルカリ粘土としてメタベントナイトと粘土雲母型 (Clay mica) とを採録してゐるが、Hauser 氏 (第 9 表) は同じモンモリヨナイト型格子を骨格とする 1 群として、更にパイロフィライトと滑石とをモンモリヨ族内に加へ、水雲母族及び雲母族は、それぞれ別箇の格子構造を有するものとして別に獨立の族稱を與へてゐる。以下これらの同族乃至類縁礦物に就いて記述する。

モンモリヨナイトは最初佛國 Montmorillon (モンモリヨ) の褐色粘土中に發見された桃色粘土に對して Salvétat (Ann. Chem. Phys., 21, 376, 1847) が命名記載せしもので、同氏の化學分析は: SiO₂, 49.4; Al₂O₃ 19.7; Fe₂O₃ 0.8; MgO 0.27; CaO 1.5, alk. 1.5; H₂O 25.57; 合計 98.84% であつた。その後 Leitmeier 氏 (1916) はブルガリア産の黄色粘土をモンモリヨナイトの名稱で記載し、鏡下にはゲル状で全く等方的であり、熱鹽酸にも溶解せぬものとした。然しその標本を 3 年間研究室内に保存後再調査せるに、その大部分が結晶性に變り微弱なる複屈折を示し、Nm 約 1.51 にして、鹽酸には僅かに溶解するに過ぎぬが、硫酸と長く温めれば完全に溶解すること、また結晶性の物質は SiO₂ 50.14; Al₂O₃ 19.74; Fe₂O₃ 4.14; CaO 1.26; MgO 2.28; H₂O 22.61; 合計 100.17 であることを明らかにした。更に同氏は所謂モンモリヨナイトと稱せられる 4 種の標本の分析結果よりして、SiO₂:Al₂O₃ 比が 4.07~4.20 の間に、水が 10.28 から 26.00% の間に變化し、何れも不純

分を含むものなることを指摘し、そして Fe_2O_3 の一部は Al_2O_3 を置換するとの考へのもとに $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ なる實驗式を提示した。これに對して Dana 氏は、LeChatelier 氏の與へた式 $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} + n\text{H}_2\text{O}$ を引用し、本礦物は礦物學的に明確を缺くものであると述べ、且つ stolpenite 及び steargillite と稱せられる粘土礦物もモンモリヨナイトの1種なりとした。

上記の桃色粘土に類する粘土は各地で、通常ベグマタイト岩脈中の變質物として發見されたが、1920年頃、米國西部各地に産出する相似た粘土、即ち後に著量のモンモリヨナイトを含むことが明らかにせられた粘土が、石油の脱色精製に利用し始められ、これとほぼ時を同じくして、礦物學的にはそれらと同種類に取扱はれる粘土がベントナイトの名稱のもとに、Wyoming 州でやや本格的に稼行され始めたのである。これよりさき "Bentonite" は Wyoming 州のベントン統内に發見せられたといふ理由で、Knight 氏(1897)によつて命名せられたものであるが、當時は何れも礦物名稱として同種のものが一方に於いてはベントナイトと呼ばれ、他方に於いてはモンモリヨナイトとも呼ばれてゐた。

その後、1925年に至つて Ross, Shannon 兩氏がこの種の粘土を米國の各地より蒐集して詳細なる研究を行ひ、ベントナイトの所含粘土礦物が主としてモンモリヨナイト、稀にバイデライトなることを明らかにし、この兩粘土礦物を礦物種として確定、更に間もなく Bonine 氏(1928)及び Kerr 氏(1931)によつてX線分析が行はれ、その結果それぞれ獨立種として確認せられるに至つたのである。Ross, Shannon 兩氏は、モンモリヨナイトに對して、 $(\text{Mg}, \text{Ca})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ なる實驗式を與へたが、その基礎となつた分析は第10表の如きものであつた。

なほ、モンモリヨナイトは、Ross, Shannon 兩氏によれば、斜方晶系に屬し、屈折率の平均値は $\alpha=1.493$, $\beta=\gamma=1.516$ である。

第10表 モンモリヨナイトの成分 (Ross, Shannon 兩氏)

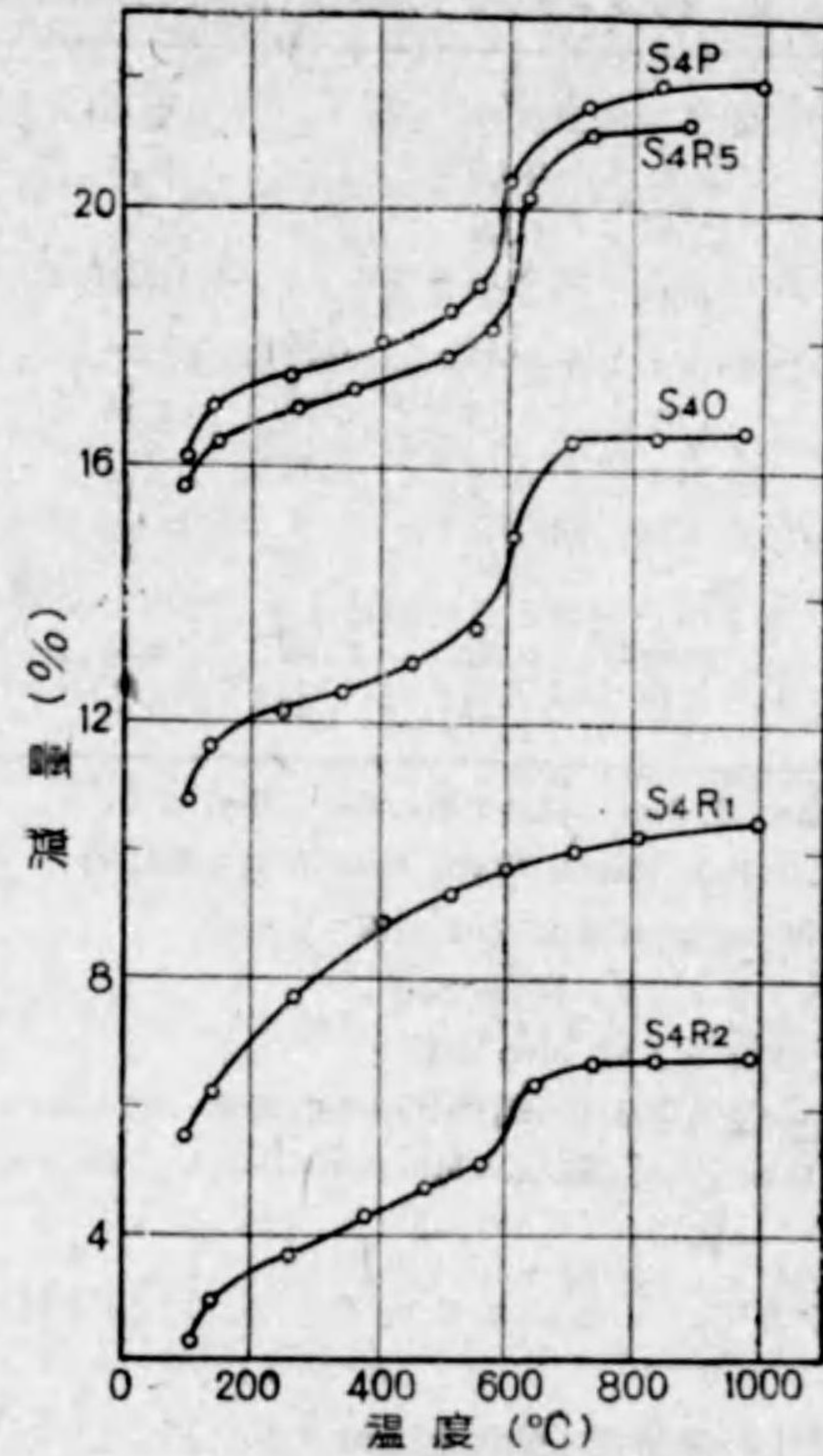
番 號	1	2	3	4	5	6
SiO_2	48.80	49.20	48.60	51.20	48.24	50.60
Al_2O_3	21.08	17.60	20.03	22.14	22.32	17.23
Fe_2O_3	0.92	1.60	1.25	—	0.36	—
MnO	—	—	0.16	0.18	—	—
CaO	1.36	1.52	1.72	3.72	2.04	3.21
MgO	4.84	5.08	5.24	3.53	6.64	4.56
K_2O	—	—	—	0.56	—	—
Na_2O	—	—	—	—	—	—
H_2O	20.92	25.52	21.52	17.08	20.84	24.32
P_2O_5	—	—	—	1.42	—	—

1. Bent. Ardmore, S. Dak., 高品位種の精土, Sha. 分析
2. Bent. (Mont.), Fort Steele, Wyo., Ross 精製, Sha. 分析
3. Mont. 佛國 Mont morillon, Sha. 分析
4. Mont., ベグマタイトより, Wells 分析
5. Mont., ベグマタイトより, Sha. 分析
6. Mont. $(\text{MgCa})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 相當成分, 但し $\text{MgO} : \text{CaO} = 2 : 1$;
但し Bent. = Bentonite; Mont. = Montmorillonite; Sha. = Shannon 氏

第2節 モンモリヨナイトの加熱變化

加熱に伴つて粘土の露呈する變化を検討することによつて、種々の知見が得られるが故に、加熱に伴ふ重量變化、熱の吸放等が研究の手段として利用せられることは既に述べた(第2章, 第2節)が、そのほか加熱に伴ふ屈折率の變化、酸アルカリに對する溶解性の變化等も亦研究せられることがある。

山形産黄色膨潤土の高品位のものを水に分散せしめ、沈降する粗粒子を順次分別し、粒子の粗大なるものより順次 S_1R_1 , S_1R_2 等と記號し、また原土を S_1O 、最後の純分を S_1P と記號し、その間の加熱減量變化を作圖すると第34圖の通りとなる。また各分級部分それぞれの化學成分の變化は第11表の通りである。但し試料は一旦乾燥、細磨した後、室内にて風乾したもの



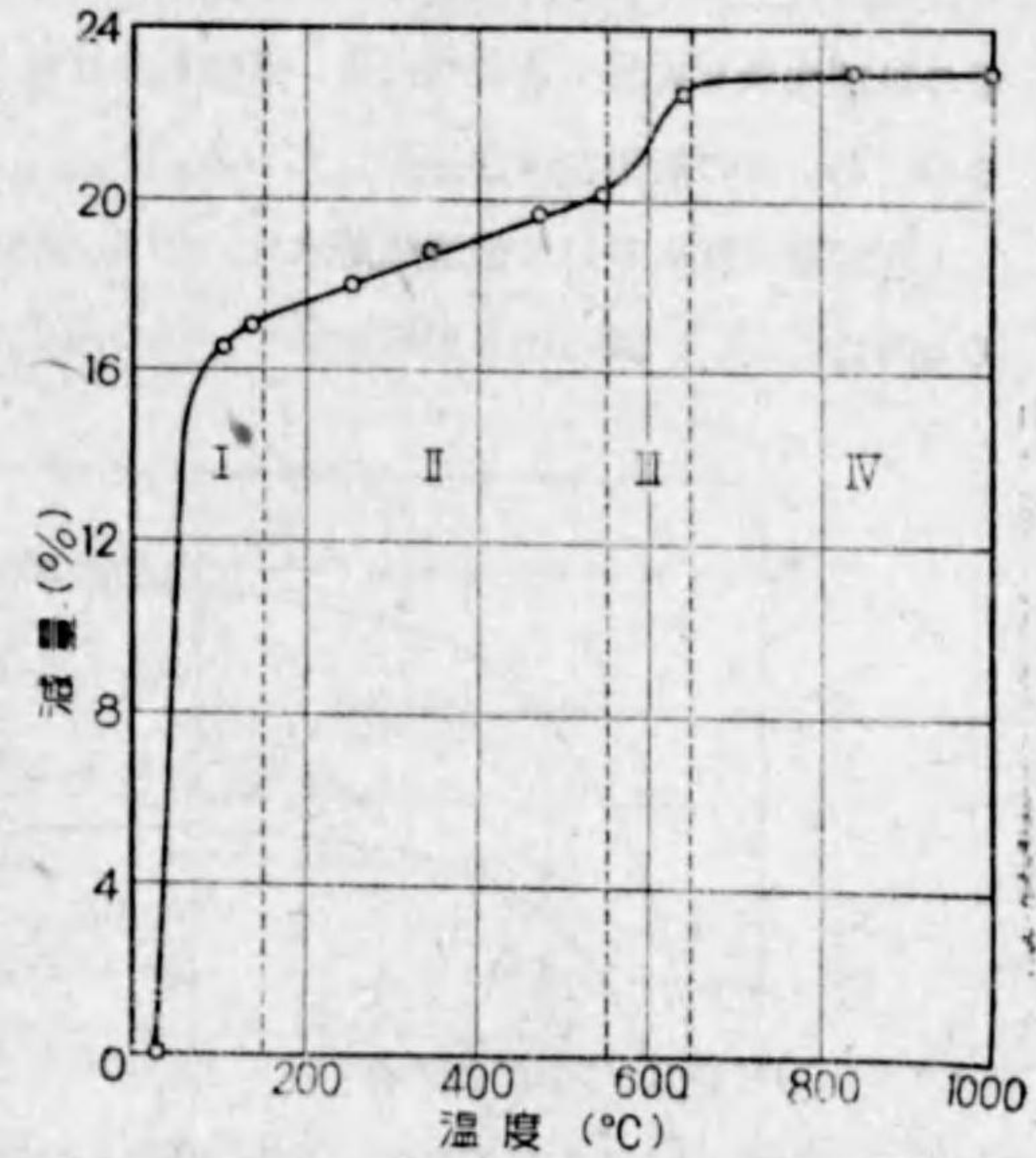
第34圖 山形黄色膨潤土の加熱減量
 S₄O: 原土; S₄P: 精土; S₄R_n: 分級部分; S₄R₁→S₄R₅
 の順に一層微粒となる。

である。化学分析は乾燥物に就いての結果である。第34圖によれば、比較的新鮮にして粘土化せざる原岩たる白色玻璃質石英粗面岩屑(S₄R₁)は、膠質珪酸と全く同性質の曲線を描き、S₄R₂はなほ著量の同質岩屑乃至玉髓を含むが、S₄R₅に至れば曲線は既に精土S₄Pと全く同型となる。そしてS₄Oの曲線は平均曲線に相當することを知る。アルカリ・モンモリヨナイトの減量特性は、一般にS₄Pによつて示される如きものであるが、特に注意深く精製且つ電解透

第11表 S₄系の化学成分

記號	部分量, %	灼減	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
S ₄ R ₁	3.72	5.41	66.2	16.1	3.71	1.65	0.70
S ₄ R ₂	8.67	4.65	63.4	18.4	1.60	1.31	1.28
S ₄ R ₃	7.46	6.36	62.7	21.1	3.03	1.77	2.33
S ₄ R ₄	12.1	6.86	61.5	22.0	3.61	1.86	2.8
S ₄ R ₅	12.1	7.03	61.7	22.5	3.77	1.93	2.8
S ₄ R ₆	27.8	6.89	60.1	22.5	3.87	1.61	2.79
S ₄ O	100.00	6.98	61.8	21.6	3.45	1.70	2.50
S ₄ P	28.2	6.73	61.2	22.0	4.21	1.64	2.82

析せる山形黄色種の代表的曲線を第35圖に示した。本曲線は酸性白土の代表的曲線と性質を同じくするもので、曲線はこれを4箇の部分に區分し得る。即ち、(1) 150°C以下に於いて脱出する低温可逆吸着水、(2) 150~550°Cの間に於いて加熱温度に比例して脱出する高温半可逆複合水、(3) 550~600°Cの間に脱出する非可逆構造水。

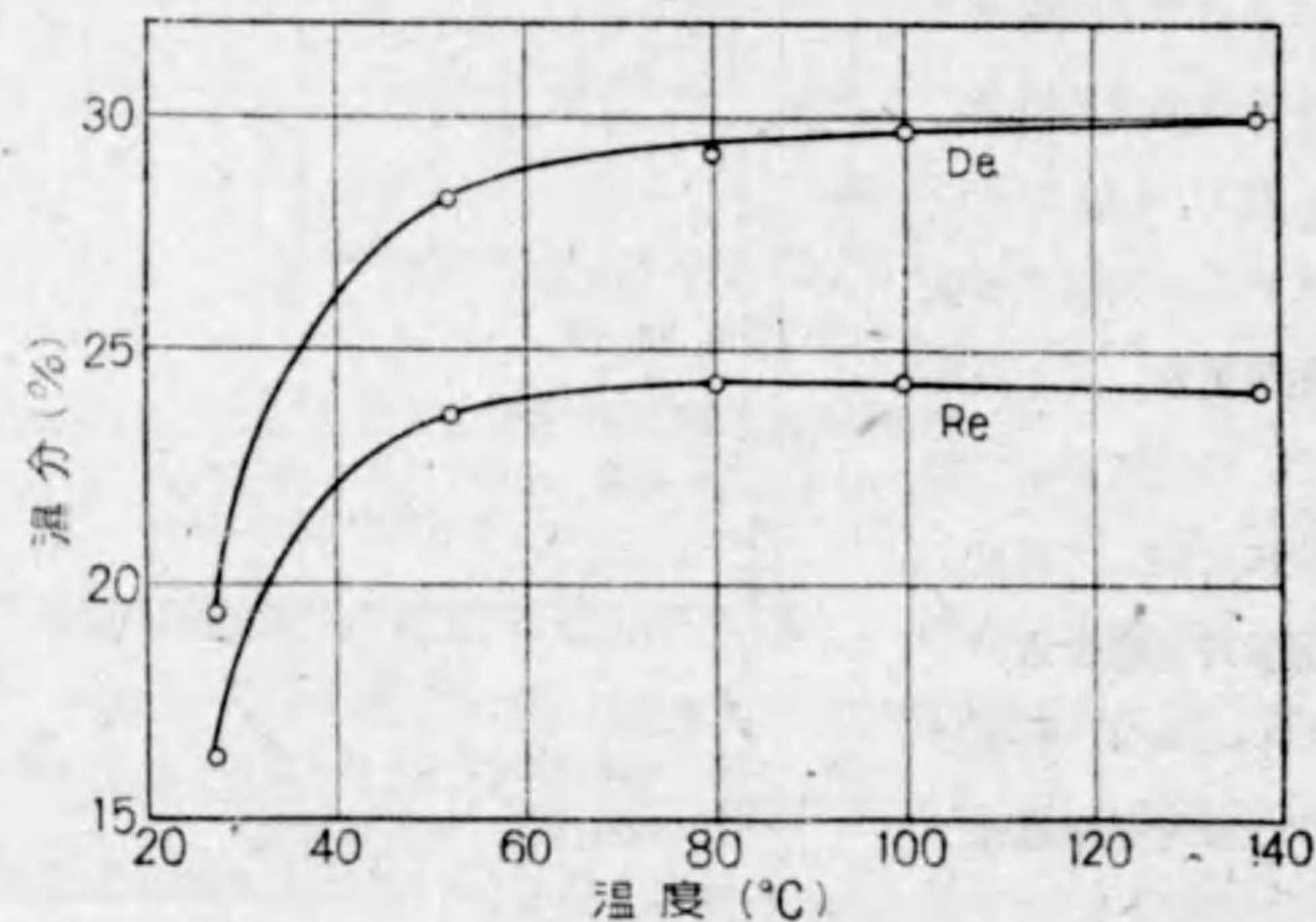


第35圖 水素膨潤土(モンモリヨナイト)の加熱減量曲線
 (山形黄色種精土電解透析物)

(*) 中本實, 佐野: 日化, 50, 473 (1929); 小林, 山本, 尾藤: 工化, 32, 997 (1929); 龜山, 同: 工化, 33, 69, 304 (1930); 田中, 中村: 工化, 33, 1040 (1930); 磯部: 日化, 51, 673, 755 (1930); 山本, 工化, 34, 680 (1931)

(4) 高温残留水である。そして本曲線を考慮する時は、山形膨潤土の實驗式は $Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot H_2O \cdot (H_2O) \cdot Aq$ を以つて表すのを適當とする。但し第35圖の曲線は實際には種々の二次的原因によつて變形せられる。即ち、(1) 膨潤土が Na-粘土の場合には曲線部分 II は温度軸側へ向つて凸となり、高温複合水の安定度の増加する傾向が認められ、(2) 水素粘土が著量の膠質珪酸を交へるか、または酸アルカリ處理によつて1種の吸濕活性面を露出する場合には曲線部分 II は温度軸側に向かつて凹となり、従つて曲線は部分 I と部分 II、並びに部分 II と部分 III との變曲が不明瞭となる。即ち酸性白土型となり、その極限に於いては膠質珪酸のそれと同様になる。なほ、(3) Na-粘土が著量の玻璃岩屑を夾雜する場合には、曲線部分 II は Na-粘土の場合と同様であるが、部分 III の脱出割合が減少してくる。

上記減量曲線に於ける低温吸着水は、20% 硫酸密閉器中で吸脱を行はしめる時は、第36圖の如き曲線を描き、且つ濕分の恢復割合は 50°C 内外に

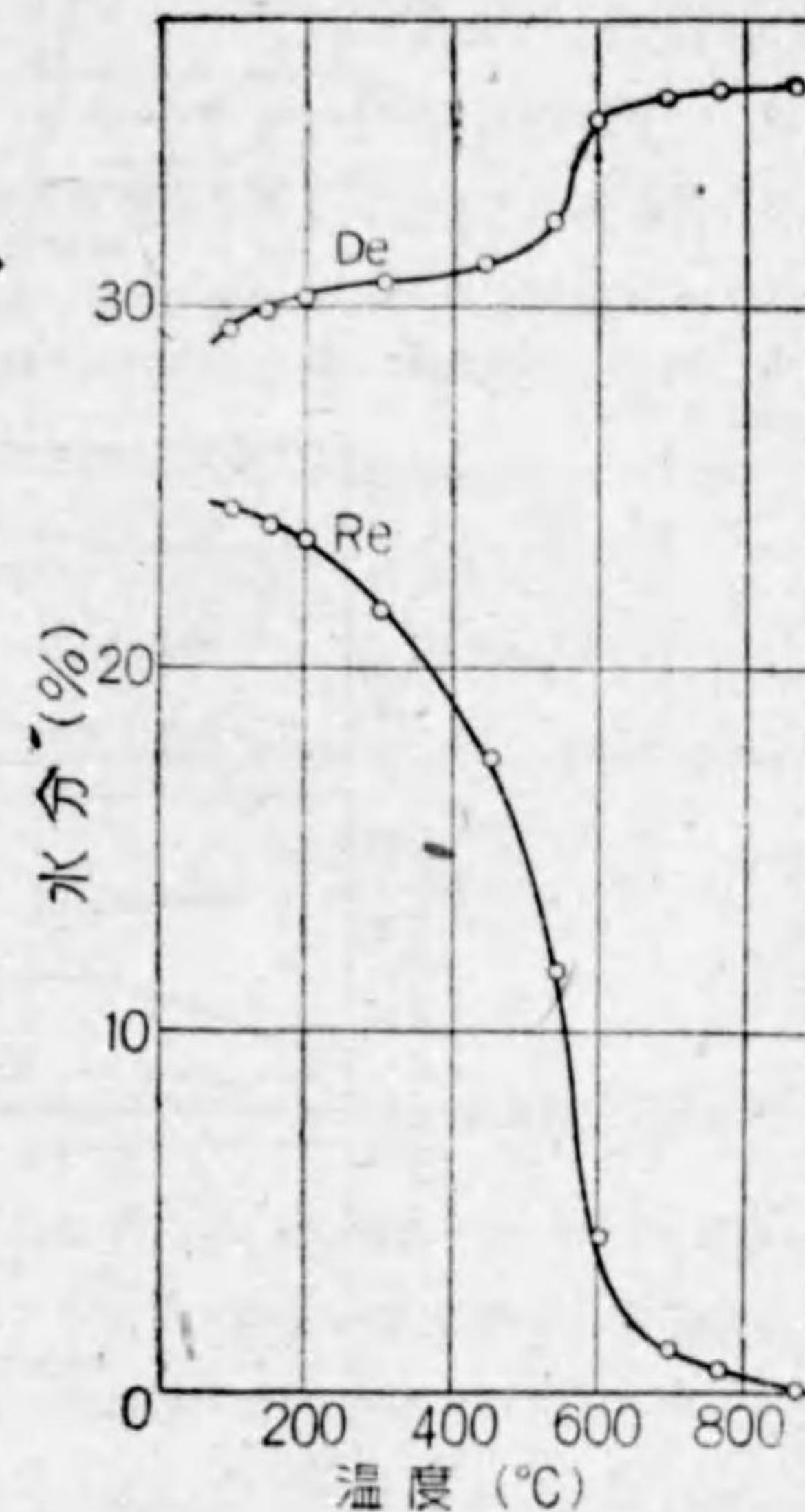


第 36 圖
De : 脱 濕; Re : 吸 濕

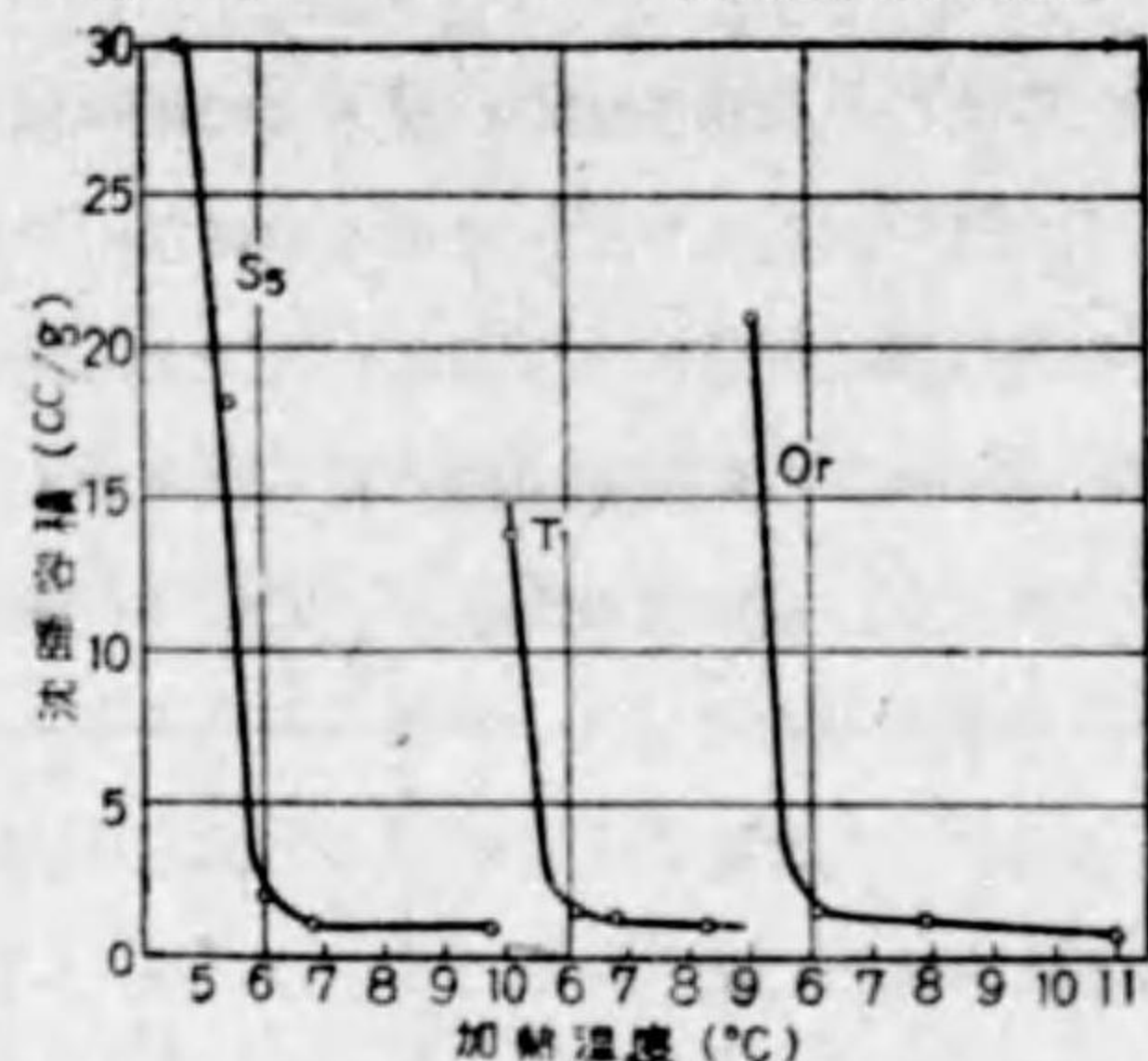
於いて既に約 85% に減じ、加熱温度の上昇と共に漸次減少の割合を増す傾向を示すが、加熱 150°C 附近までは、なほ水中に於いて顯著に膨潤する事實よりして、濕分を近似的に可逆なりと認めたのであるが、嚴密には膠質珪酸に於ける van Bemmelen の蒸氣壓曲線に見られる如く、吸脱にはヒステレシスがあるものであらう。加熱温度が高まれば第 37 圖の如く、濕分の恢復率は急激に減少し、加熱 650°C に達すれば膨潤性は殆ど全く喪失する。その變化はこれを第 38 圖に示す加熱物(粉末)の分散液の沈降體積にも見ることが得る。第 39 圖は加熱に伴ふ屈折率の變化を示すもので M. Mehmel (Chem. Erde, 11, 1-16, 1937) の原圖になる。

粘土の保有する濕分は、粘土礦物の性質を究明するためのよき手がいろいろとして極めて多數の學者によつて研究せられてきた。そして膨潤土の水に對して Hofmann 氏等は X 線を適用し、極めて興味ある事實、即ち含濕量の増大と共に結晶の c-軸方向の格子常數の増大する事實よりして單位結晶層・

(三つ組層)間の水量の増大を以つて膨潤の現象を説明した(第2章, 第3節)が、その後この説明に従つて、同じく X 線により、底面間の spacing の變

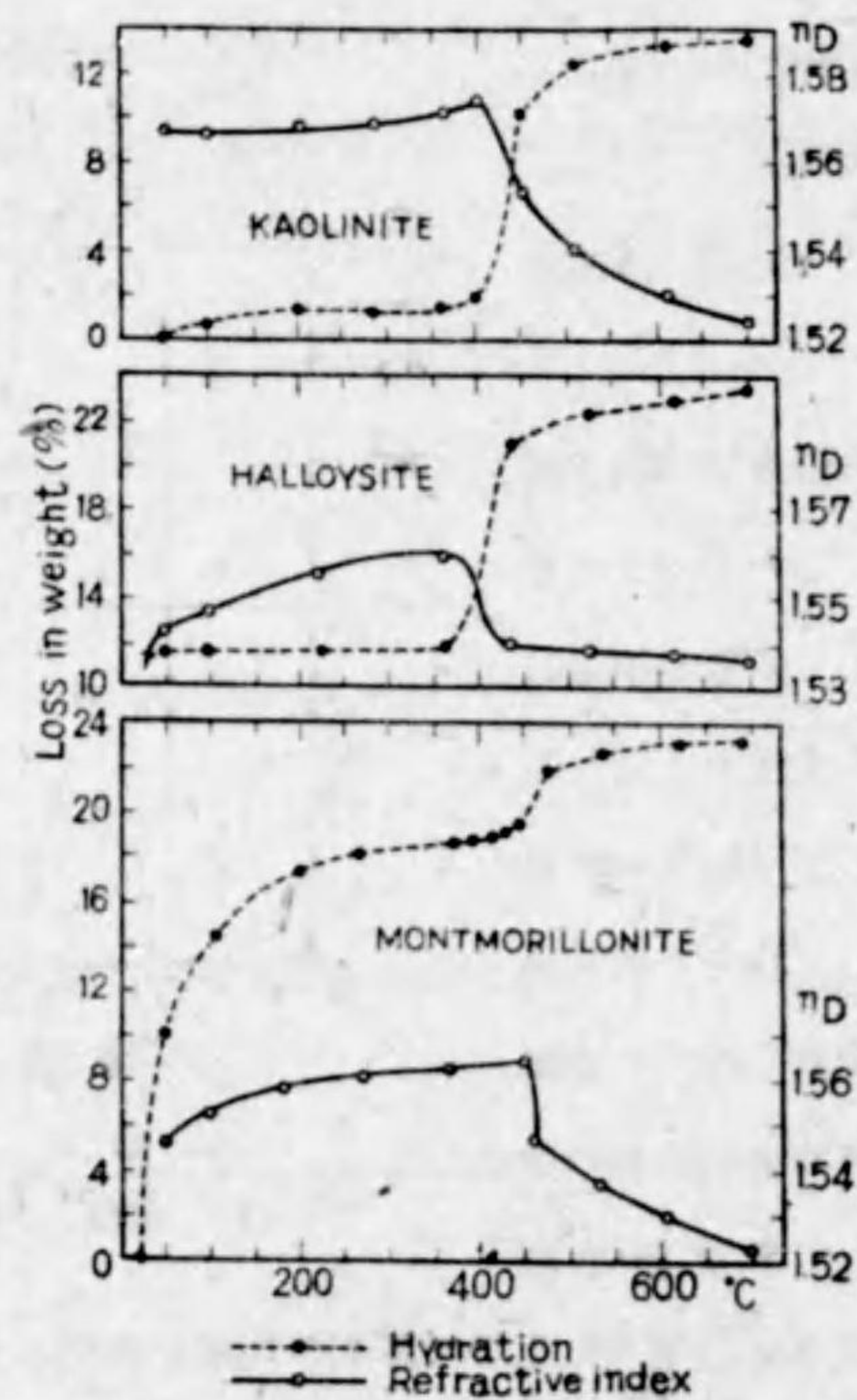


第 37 圖
De : 脱 濕; Re : 吸 濕



第38圖 加熱物の沈降體積

S₅: 山形黄色種; T₁: 北海道白色種; O_r: 新潟白色種 試料は何れも精土



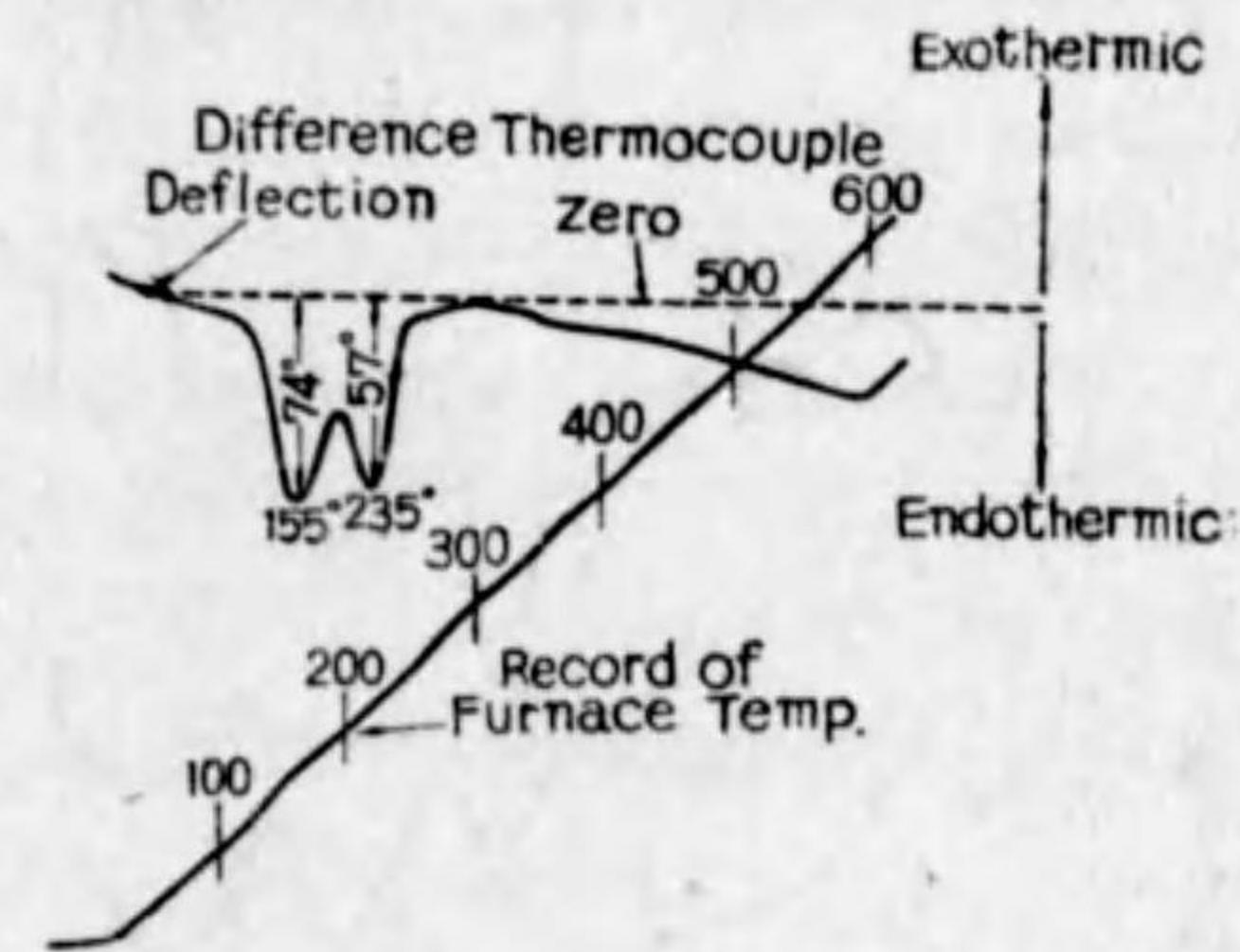
第39圖 加熱減量と屈折率の關係 (Mehmel)

化より Bradley 氏等⁽¹⁾は以下の如き5箇の水化物の存在を主張した。即ち P=pyrophyllite とする時、

水化物	P	P-6H ₂ O	P-12H ₂ O	P-18H ₂ O	P-24H ₂ O
化合水	2H ₂ O	8H ₂ O	14H ₂ O	20H ₂ O	26H ₂ O

然しこれに對して Kerr 氏は、モンモリヨナイトのX線による定量的測定は、他の粘土礦物に比較してスペクトル線の十分なる明確を期し難く、その結果は必ずしも決定的なものとは稱し得ないとしてゐる。これに對して Hendricks 氏等⁽²⁾は、最近モンモリオン型ペントナイトの 150~250°C の示差熱分析に於ける吸熱(第40

圖)に注目し、極めて興味ある方法で濕分を論じた。即ち從來單なる吸着水の如く取扱はれてゐた上記温度範圍に於いて脱出する水は、第40圖の如き構造を有し、この構造の存在は吸着水が一様なる結合をなすものにあらざる事



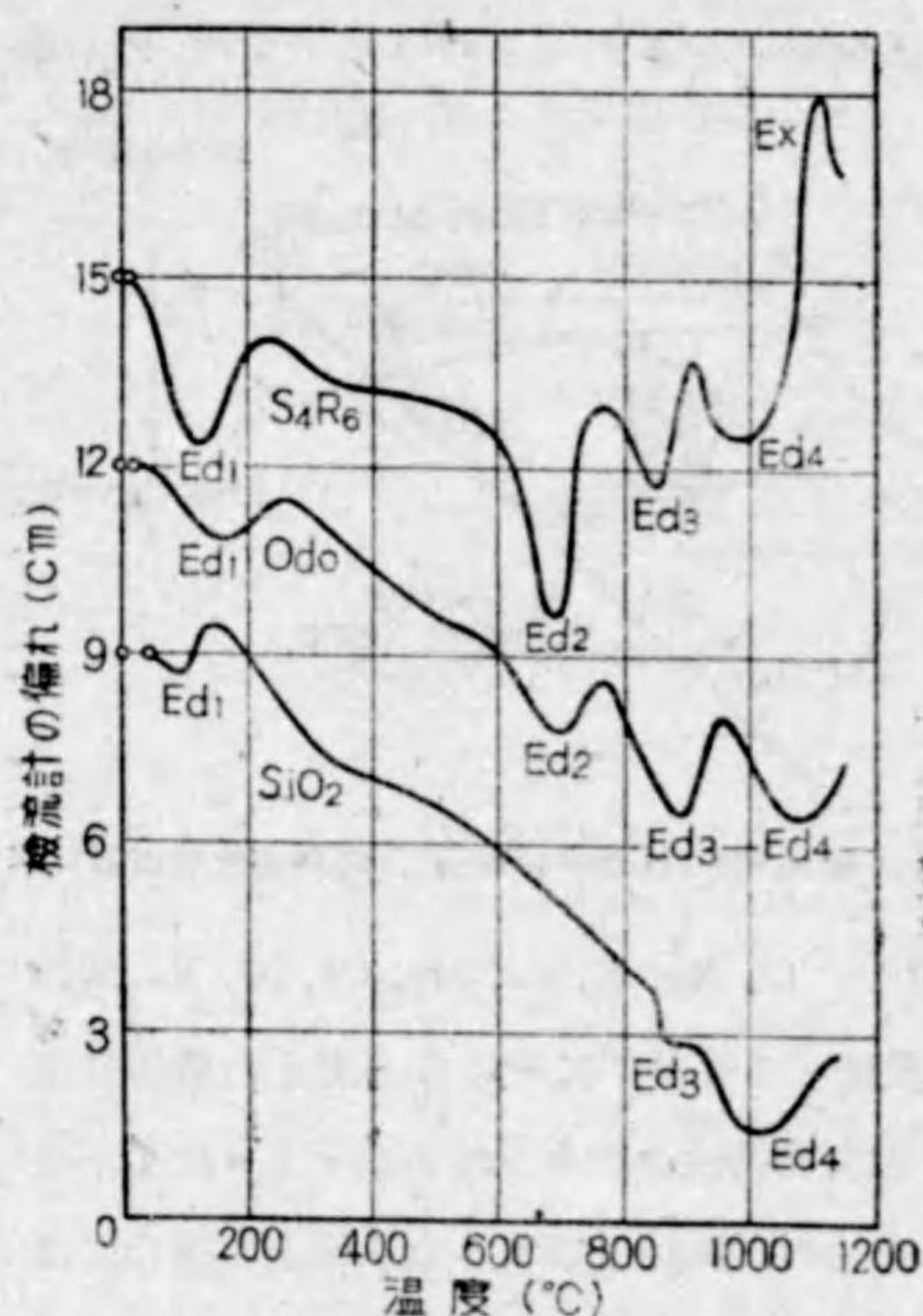
第40圖 (Hendricks 氏, 共同研究者原圖)

を教へるものとし、水素粘土を初め、Li, Na, K, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba 等の粘土に就いて、濕度 5~90% に範圍する條件下に於ける各粘土の吸濕状態を調べ、次の如き結論に達した。即ち交換性カチオンはモンモリヨナイトの單位結晶層(三つ組層)間に位置を占め、Mg-及びアルカリ粘土の場合には、水の吸着の第一階程はカチオンの水加である。そしてこのカチオンに拘束せ

(1) Bradley, W. F., R. E. Grim, and G. L. Clark, Z. Krist., 97, 216-22 (1937).

(2) Hendricks, S. B., R. A. Nelson and L. T. Alexander, Jour. Am. Chem. Soc., 62, 1457 (1940).

られる水分子は、単位結晶層の原子面上、即ち珪酸の六角網に關して對稱的に、同じく六角網を形成する如く配位して水の第一單分子層を形成し、若し外界の濕度が高き時は、同様な配位形成に於いて第二の水の單分子層が重なる。Li-粘土の場合も上と同様にイオンの水加が行はれるが、水分子の配位は單位胞毎に、即ち珪酸の六角環1箇毎に3箇宛の割合である。但し K, Na, Cs, H の 4 種の粘土の場合には、カチオンの水加が認められなかつた。然し何れにもせよ、膨潤土の水の吸着はイオンの水加であつて、例へば活性炭に氣體分子が吸着される場合の如き Van der Waals の力によるものではないと論じた。



第41圖 熱分析曲線

S₄R₆ : 山形黄色膨潤土精土
 Odo : 小戸(新潟)酸性白土
 SiO₂ : 人工膠質珪酸
 (Ed : 吸熱; Ex : 發熱)

モンモリヨナイト型膨潤土

の高温加熱に伴ふ熱の吸放

即ち内部の變化は第41圖に示す如きものである。同圖は高膨潤性の山形黄色種精土及び水素膨潤土なる小戸酸性白土の示差熱分析曲線にして、極めて特徴のあるものである。何れも一旦 120°C に加熱脱水せるものを試料としたために、低温可逆吸着水の脱出に伴ふ吸熱 (Ed1) は微弱にしか現れてゐない。他の特徴は構造水の脱出に伴ふ吸熱 (Ed2) である。(Ed3), (Ed4) の吸熱及び (Ex) の發熱の意味に就いては、未だこれを明らか

にし得ない。

膨潤土の成因に就いては Davis, Vacher 兩氏 (内田・川村共譯, 『ベントナイト粘土とその性質』, 昭17) 及び H. Ries 氏 ("Clays," 前出) がその大要を教してゐるが、他の 2~3 の例を附記する。Allen 氏は米國ミネソタ州オールドヴィス紀の膨潤土を報告し、同粘土は浮石狀組織を殘存する凝灰岩變質物であるとしてゐる。また同氏によれば、イリノイス州石灰層下部層の加里バイデライトは堆積前に淘汰を蒙りしものとし、成層中の角閃石及び綠簾石礦物のバイデライト→ノントロナイト化が表面より内部に及んでゐる事實を指摘し、深層風化成生説を主張してゐる。同じくイリノイス州北部 Olmsted 附近の始新統の粘土に就いて、Grim 氏はこれが所謂 fullers' earth にして、モンモリヨナイトを主成分とし、石英、白雲母、海綠色及び膠質珪酸より成り、且つ主礦物は (Mg,Ca) · Al₂O₃ · 5SiO₂ · 5~8 H₂O に相當し、日本産酸性白土をも含む十數種の同種粘土は何れも粘土礦物を同じくするものであるとしてゐる。次に Lauder milk, Woodford 兩氏 (Am. Min., 19, 260~267, 1934) は、Claremont (South Calif., U. S.) 附近のペグマタイトは二次的粘土質物によつて交代せられ、該粘土質物は均質にして雲母様劈開をなし、X線に對しては Otay 産膨潤土中のモンモリヨナイトに一致するとなし、そしてモンモリヨナイトは水成岩中にのみ産出する如く考へられてゐるが、近年は硫化作用によつて生じた膨潤土中に見出される場合が少くないことを指摘してゐる。但し、上記粘土は熱水變質の形跡を認めざるにより、ペグマタイト中の長石の風化によるものであるといふ。

次に R. R. Rosenkraus 氏 (Amer. Jour. Sci., 27, 113-134, 1934) は、中央 Pennsylvania の Solona 層基底部を成す長さ 110 哩 × 幅 25 哩に及ぶ

(1) Allen, V. T., Jour. Geol., 37, 239~248, 1929; Jour. Am. Cer. Soc., 15, 564-573, 1932.

(2) Grim, R. B., Econ. Geol., 28, 344~363, 1933.

膨潤土層を報告し、白堊紀乃至それ以後の西部地方の膨潤土は高膨潤性種なるも、前記オールドヴィス系の粘土は膨潤性著しからず、成因は火山性のものであるが、層中 75% を占める粘土礦物はモンモリヨナイトにして、 $\alpha=1.559$, $\beta=1.564$, $\gamma=1.565$, $2V$ は小さく且つ一定せずとし、また Allen 氏 (Econ. Geol., 29, 590~598, 1934) は Missouri 州東南部産フラスアースは、同地方一帯に廣く分布し、Eocene 時代の Porters Greek 統に屬するもので、比較の結果によれば Illinois, Georgia, Texas 及び英國産フラスアースと同様にして 95% のモンモリヨナイトより成り、他に少量の石英、白雲母、綠泥石及び膠質珪酸を含み、成因は火山玻璃の變質によるものなること明瞭なりと論じてゐる。更にまた De Lapparent 氏によれば、所謂フラスアースにはハロイサイト型、モンモリヨナイト型、アタプルギイト型の 3 型があるが、attapulgitite 型は、 $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{Al}_{12}\text{O}_3, \text{Mg})_2\text{H}_8$ に相當する厚さ 10A の千枚岩にして、他の二者とは全く相違する。そしてモンモリヨナイトは玻璃質石英粗面岩の如き不安定なる珪礫岩に含苦土液が作用するか、または苦土を含有せる前記の如き岩石が、その苦土の失はれざる如き条件のもとに脱玻璃して生成するもので、若しこの場合苦土が失はればカオリンとなる。なほアタプルギイトが礫土を失へば Sepiolite に變化するが、このものは膠質珪酸質物が石灰質物と共存のもとに、含苦土溶液の作用を蒙るときに生ずるものであるといふ。

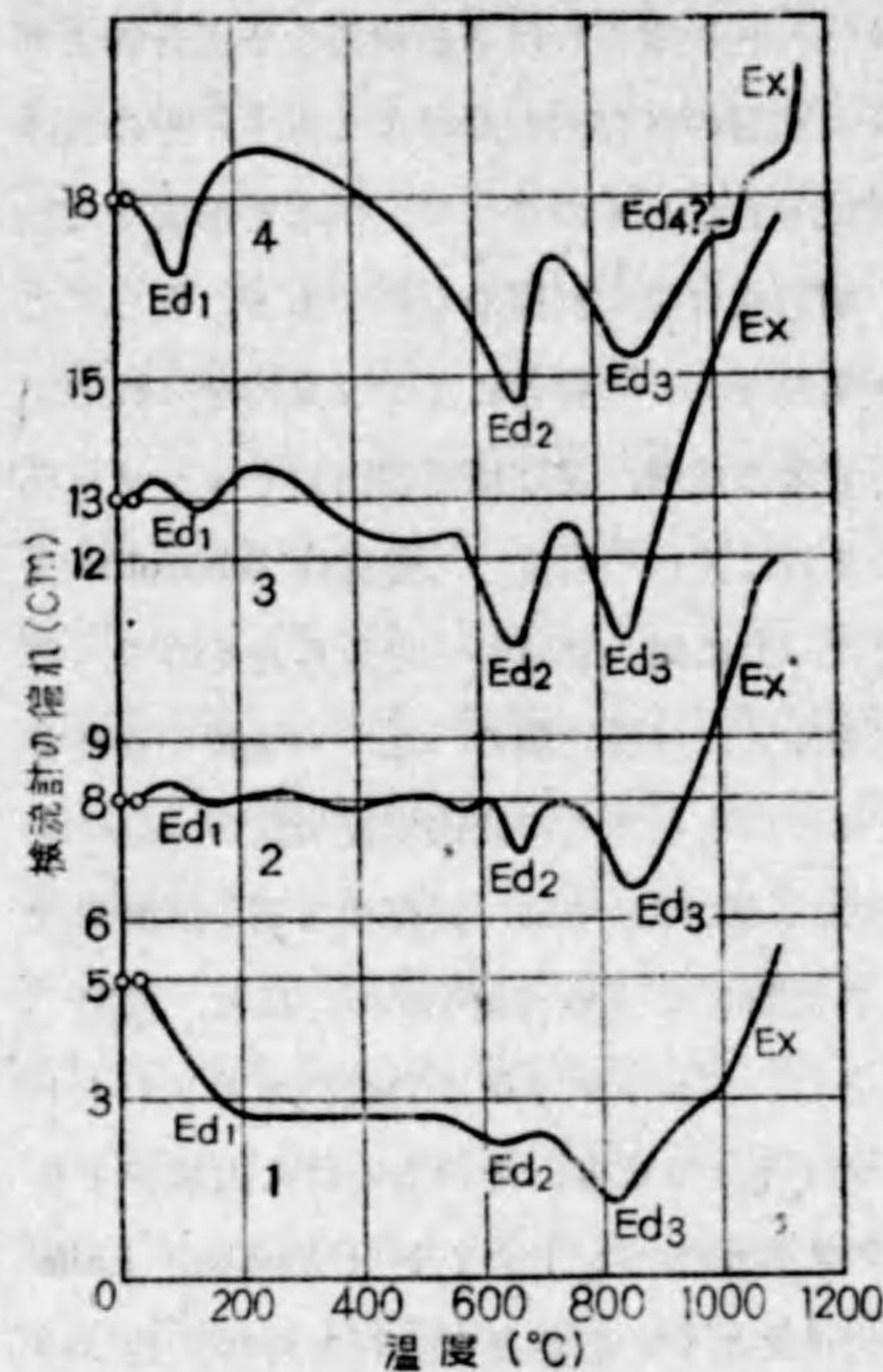
さて、最近北アフリカに発見せられた粘土礦床に就いて、次の如き興味ある論争が行はれた。即ち Yovanovitch 氏によれば、Algeria 及び Morocco

(1) De Lapparent, J., Congr. intern. mins, mét Géol. app., 7e Session, Paris, Oct., 1935, Geol. I, 387; Compt. rend., 203, 553, 1936; Ann. Combustibles liquides, II, 863~943, 1936.

(2) Yovanovitch, B., Compt. rend. soc. géol. France, 104, 1936; cf. J. Bourcart, ibid., 94; Yovanovitch, B., and R. Frey., ibid., 102, 1937; De Lapparent, ibid., 126, 1937.

にその約 80% がモンモリヨナイト、蛇紋岩及び沸石の均等なる混合物より成る粘土礦床があるが、その礦床は表層の既存岩の變質によらず、その後の安山岩漿から直接または間接に生成せられしものにして、礦床を形成する粘土層は石英粗面岩と相接するが、兩岩漿は全く別種のものである。そしてこの認定は、その後の前記安山岩々漿の root の発見によつて支持せられる。即ち珪岩を貫きて煌斑岩々脈乃至岩床の成層、及び粗面安山岩とモンゾニ花崗岩層の散在があり、この最後の 2 岩は甚しく變質し、變質は schizolite 化から始まつてゐる。またこの 2 岩は、共に同一岩漿から分化したもので、その小部分が酸性相として微花崗岩を生じ、一層正規の、且つ一層廣く分布するものは、基性相で粗面安山岩となり、そしてこの安山岩質岩漿が smectic clay (酸性白土) の母體で、粘土の生成に關しては、共存する石英粗面岩は何等與るところがないとする。これに對して De Lapparent 氏は、前記 smectic clay はベントナイトなりとし、ベントナイトは少量のカオリナイトを混するも、主としてモンモリヨナイトより成り、そのものは火山岩層より導かれたものとする。そして北アフリカのベントナイト (Chaaba, Lalla Mariana 地方) は直接石英粗面岩上にあり、石英及び長石を含み、且つしばしば石英粗面岩が含有してゐるのと同様なる柘榴石の小粒にして、火山玻璃の作用を受けしものを混在する。更に石英粗面岩塊を含む集塊岩中には、多少カオリナイト化したモンモリヨナイトを含み、特に黒曜岩様の石英粗面岩は、無数の重錐石英の微晶を含み、このものは亦同時にモンモリヨナイト中にも見出される。即ち Y 氏が石英粗面岩は無關係なりとする主張は誤りなりとした。

膨潤土の成因に就いてはなほ多くの報告があるが、日本産膨潤土の成因及び生成機構に就いては既に述べたところである。即ち本邦産モンモリヨナイト型膨潤土は、玻璃質石英粗面岩乃至同質堆積岩の脱玻璃珪長岩化を第一條件とし、同岩の弱酸性水溶液による加水反應を第二條件とするものである。



第42圖 熱分析曲線

- (1) 小松原硬岩 (白色新鮮なる玻璃質石英粗面岩)
- (2) 小松原中硬岩 (上記岩石の僅かに膨潤土化せるもの)
- (3) 瀧ノ澤眞珠岩 (稍膨潤土化せる眞珠岩)
- (4) 川口膨潤土精土 (白色膨潤土精土, 眞珠岩より導かる)

第3節 バイデライト及びノントロナイト

1916年にLarsen^(*)氏は米國Colorado州Beidell附近のSan Juan山

(*) Larsen, E. S., E. T. Wherry, Jour. Wash. Acad. Sci., 7, 208-17, 1917.

第42圖は、(1)長野縣共和村産白色玻璃質斜長流紋岩の新鮮なるもの、(2)同岩が輕微に熱氣を受け、後の風化によりて僅かに膨潤土化の行はれしもの、(3)新潟縣東蒲原郡白崎瀧の澤眞珠岩にして膨潤土化のやや顯著なるもの、(4)同縣同郡川口産白色膨潤土にして、眞珠岩より導かれし形跡顯著なる膨潤土精土の示差熱分析曲線圖にして、(Ed2)吸熱の漸次に顯著となり、しかも(Ed3)吸熱は、結晶表面に關するものゝ如く、殆ど不變なるを見る。

の地質調査中に1種のグージを發見した。その粘土は金銀礦に伴ひ、幅員數呎のポケットとして産出するものであつたが、Larsen, Wherry 兩氏はこれを leverrierite と同様のものなりとして記載した。Dana 氏 (1909) 及び Cayeux 氏 (1916) が kaolinite の1種なりとしたが、その後 1925 年に至つて Beidell 産の前記の粘土礦物に對して、Larsen, Wherry 兩氏は新たに “Beidellite” なる名稱を與へ、これを新粘土礦物なりとし、そして Ross, Shannon 兩氏はその光學性及び化學成分を明らかにした。その實驗式として $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot xH_2O$ が與へられ、Al の1部は Fe によつて置換せられ、また少量に存在する他の酸化物は、恐らくは H_2O を置換してゐるものであらうとした。なほ上式中 $x=4$ のものがしばしばあるが、 $x=4$ とすれば、 SiO_2 51.0, Al_2O_3 28.7, H_2O 20.3% となる。結晶は境界明瞭ならざる鱗片状のもののみが知られ、その大きさはしばしば顯微鏡的にして、恐らく斜方晶系に屬するであらうと推定せられた。白色、灰桃色乃至灰褐色、玻璃乃至脂肪光澤、硬度2以下にして、これを水で潤せば、無数の鱗片間に水が浸入する結果可塑性を生ずる。原土の屈折率は原土の状態並びに測定の方法如何によつて變化し、屈折液中に浸漬して長く放置すれば増大するが、 $\alpha=1.494$, $\beta=\gamma=1.536$ を標準値とすることが出来る。但し、多くは常に著量の鐵分を夾雜するから屈折率はやや高く出る。結晶は軸角小なる二軸晶で、2E は通常 $16^\circ \sim 24^\circ$, 2V は $9^\circ \sim 16^\circ$ 、但し或種の標本では殆ど一軸性を示した。なほ最初は $SiO_2 : Al_2O_3$ 比3にしてカオリナイトとパイロフィライトとの中間に位し、その膠質性のものは Dana 氏がモンモリヨナイトの1種とした steargillite に、また結晶性のものは anauxite に類似するものと考へられたが、Larsen, Wherry 兩氏によつて新礦物として再記載されるに至つたこと

(1) 礦脈中または礦脈肌に沿ふ粘土乃至軟質の岩石分解物; 『ねば』。

(2) Larsen, E. S., E. T. Wherry, Jour. Wash. Acad. Sci., 15, 465 (1925); C. S. Ross and E. V. Shannon, ibid., 15, 467 (1925).

は上記の通りである。

バイデライトの成因は、Ross, Shannon 兩氏によれば、モンモリヨナイトのそれと同様なるものの如く考へられ、膨潤土中の火山灰の變質によるといはれる。またバイデライトは Missouri 州の東西部のレス及び Illinois 州のレスより導かれた土壤中の主成分をなすといはれてゐる。

バイデライトの性質はモンモリナイトのそれとは明らかに相違し、前者は後者の用途には使用され得ぬものといはれてゐる。なほ沈積岩中のバイデライトに就いては未だ十分なる研究を欠き分布の廣き粘土礦物なりや否やの點も不明とされてゐる。何れにせよ、バイデライトは $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ 比 1:3 にして、Ca, Mg の成分に乏しき粘土礦物とせられ、その成分は第 12 表の如きものが報告されてゐる (H. Ries, "Clay," p. 75, 前出)。

第 12 表 バイデライトの成分

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O
I	45.52	27.52	2.80	0.52	3.00	—	—	19.62
II	47.28	20.27	8.68	2.75	0.70	tr.	0.97	19.72
III	5.32	27.84	0.80	2.76	0.16	0.12	0.10	22.64
IV	50.85	28.81	—	—	—	—	—	20.34

I: Ark. 産, 精土, シャノン氏分析; II: Colo. Beidell 産; III: Idaho 産;
IV: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 相當値

バイデライトに関する研究はモンモリヨナイトのそれに比較して餘り多くないやうである。本邦に於いてはバイデライトに関する研究は未だ見當らないやうである。然し著者の研究によれば、静岡縣加茂郡澤山礦山産の鮮桃色にして、一見熱水變質物と認めらるる粘土はバイデライトである。軟質蠟様にして、その1片を水中に投ずれば急速に崩壊し、その化學成分(105°乾燥物)は

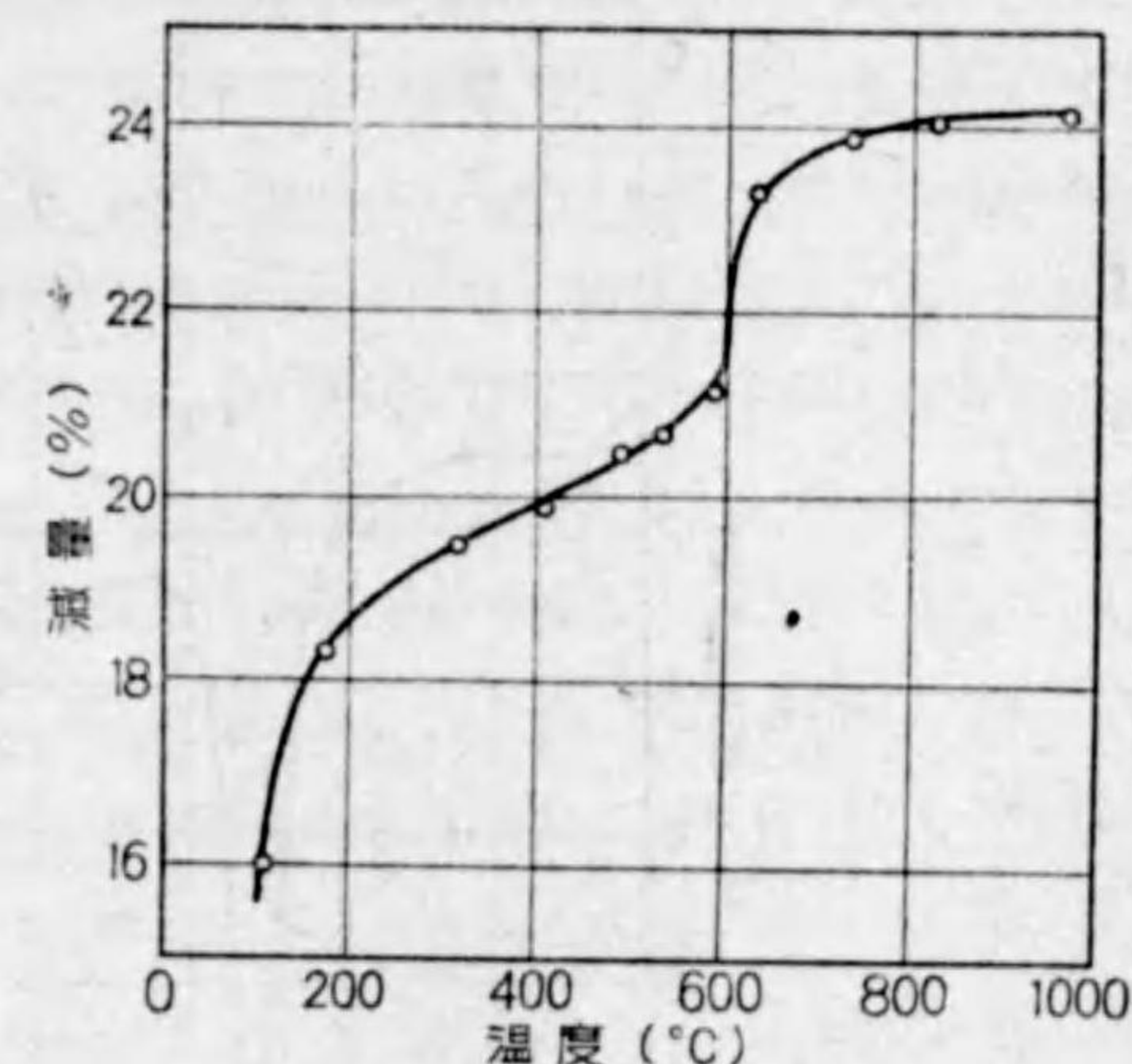
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	H_2O
55.12	31.92	tr.	1.03	2.01	9.88

にして、原土の灼減 24.15%, 従つて $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O} = 2.94 : 1.00 : 4.27$, 薄片を鏡下に檢するに、極めて稀に著しく融蝕を受けたる石英の斑晶を認むる以外、他の斑晶礦物を缺き、石基はすべて大いさ 40μ 乃至それ以下の微粒に範圍する同心球顆より成り、顯著なる複屈折を示す(第 43 圖)。そして原土の膨潤度は 2.34 なるも、アルカリ食鹽處理物のそれは 10.02 にして著しく膨潤性である。その加熱減量曲線は第 44 圖の如く、典型的



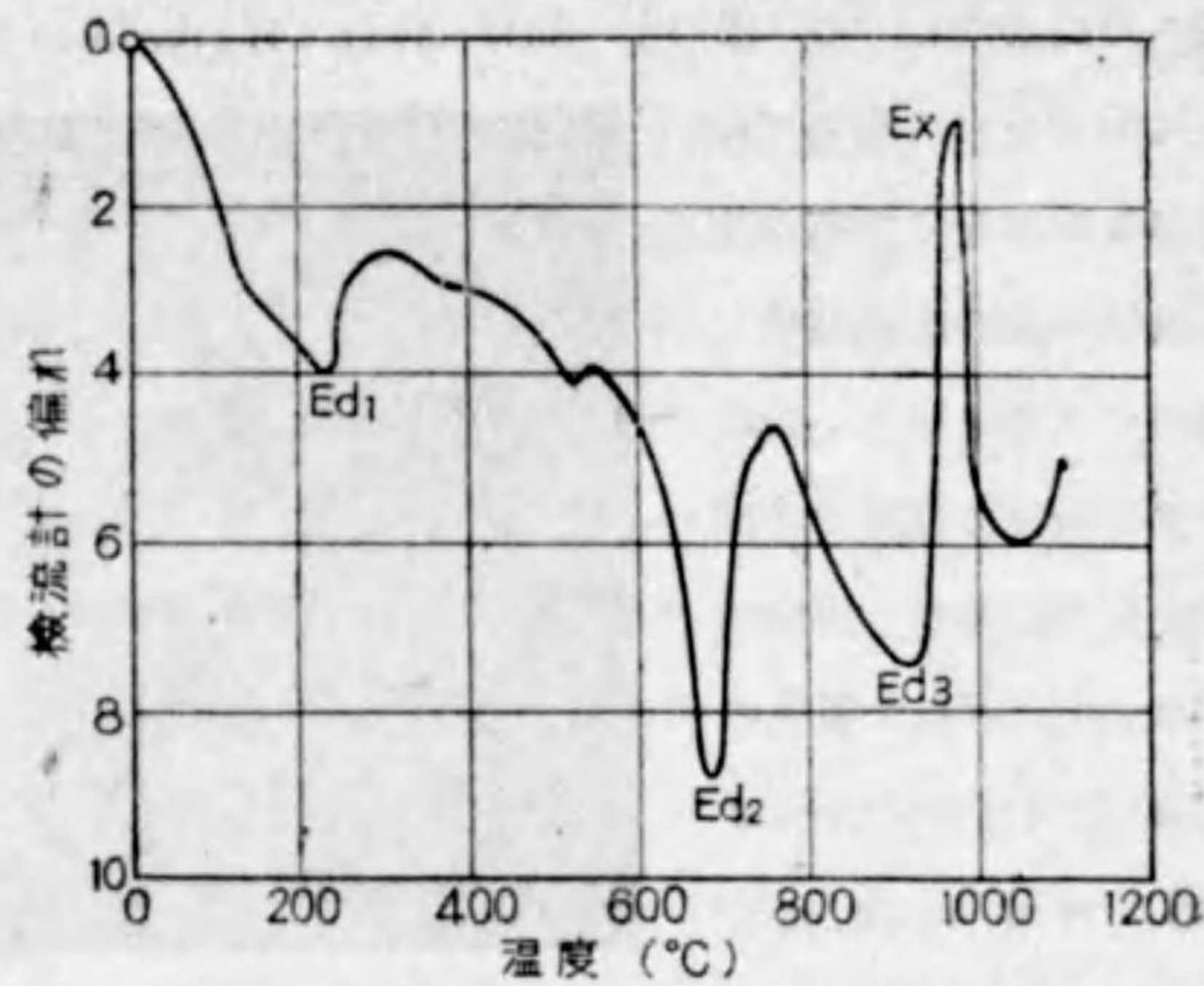
第 43 圖 伊豆バイデライト
十字ニコル, $\times 56$; 黒斑は原岩の氣泡

的水素膨潤土のそれと同型である。またその示差熱分析曲線は第 45 圖の通りにして、これを第 41 圖の山形膨潤土のそれと比較するに、Ed2, Ed3 の吸熱一層顯著に、Ed4 の吸熱を缺き、更に Ex 發熱の溫度位置が約 130°C 低い。更らにこれを朝鮮慶尙南道産カオリンの曲線(第 46 圖)と比較するに、Ex 發熱の



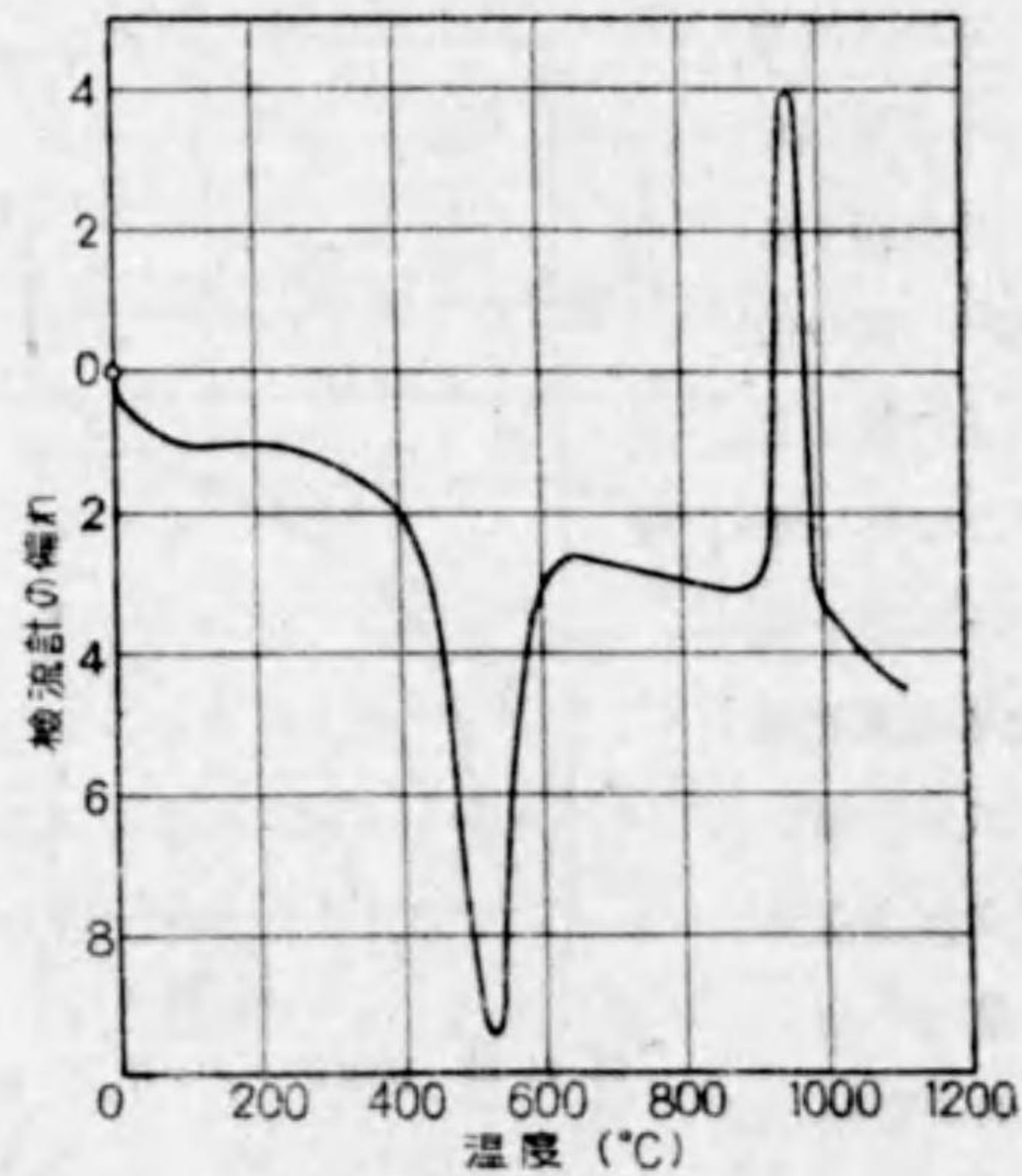
第 44 圖 伊豆バイデライトの加熱減量曲線

位置を同じくし、大いさも亦略同様なるも、カオリンに於ける特異なる 530°C 内外の吸熱を缺き、バイデライトがカオリナイトを交へざることを示して



第45圖 伊豆パイデライトの示差熱分析曲線

Ed : 吸熱; Ex : 発熱



第46圖 朝鮮カオリンの示差熱分析曲線

(第45圖と比較)

る。

(1) さて、Ewell, Insley 兩氏はパイデライトの合成に成功し、球顆状パイデライトの1400倍の鏡像を示してゐる。なほ Noll 氏は⁽²⁾ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 三元系合成反応の研究を行ひ極めて興味ある結果を得た。即ち上記の三主成分に NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を添加し、 $300\sim 400^\circ\text{C}$ に於ける水熱反応生成物を檢し、カオリナイトは 400°C 以下に於いて中性、酸性及びアルカリ性の何れの場合にも生成し、 K_2O の濃度高き時は絹雲母を生じ、アルカリの濃度高き時は沸石、特に analcite を生ずることを明らかにした。更に同氏の實驗によれば、 $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ 比高き時は、アルカリ成分を含まざる場合及びアルカリ成分を含む酸性液中からは pyrophyllite を生ずるが、その反應は 400°C 以上に於いてのみ起り、また $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2$ 混合物を飽和水蒸氣中 300°C に熱すればカオリナイトが得られ、その反應速度は小なるも 220°C に於いても同じ反應が起る。 350°C 以下に於いて過剰の Al_2O_3 は böhmite となり、過剰の SiO_2 は膠質のまま殘留する。 350°C 以上に於いては Rysophillite を生ずるが、その際成分比を $\text{Al}_2\text{O}_3 : 4\text{SiO}_2$ とすれば純粹なものが得られる。但し、その際壓を半減しても殆ど影響がなかつた。また混合比を $\text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{SiO}_2$ とし、 Na , K , Ca または Mg の水酸化物を添加し、水蒸氣中 300°C に熱すればモンモリヨナイトが得られるが、 Al_2O_3 の1モルに対して鹽基性酸化物の0.2モル以下を使用する時は、モンモリヨナイトとカオリナイトとが共生する。そして Ca を1モル以上にする時は、 Na 及び K の珪酸鹽が分離するが、 Mg を用ひる時は純粹なモンモリヨナイトが得られる。なほ上記合成礦物は X線に對して、また脱水曲線に於いても天然物と同様なる結果を與へ、特にモンモリヨナイトは乾燥によつて底面の格子間隔

(1) Ewell, R. H., and H. Insley, Jour. Res. Nat. Bur. Stds. 15, (1935)

(2) Noll, W., Ber. Deut. Keram. Gesell., 19, 1938; Min. Pet. Mit., 48, 210; Sprechsaal, 70, 127, 1937; Z. Krist. (B) 48, 210 (1936).

を減少した。

次にノントロナイト (Nontronite) に就いて略記する。ノントロナイトは最初 Weinschenk 氏 (1897) によつてカオリナイトの Al_2O_3 が Fe_2O_3 で置換されたものとして記載せられ、 $H_4Fe_2Si_2O_9 = Fe_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ の式が當られカオリナイトに比較して酸アルカリに対する抵抗性が劣り、容易にて分解せられ、風化によつて褐鐵礦に變化するものとせられた。そしてその名稱は含鐵量多き粘土様物質に對して使用されはしたが、然しその礦物の實在が實證せられた例は稀のやうであつた。

その後 1928 年に、Larsen 氏は前記粘土礦物を再記載し、且つバイデライトとの比較を行つたが、その標本となつたものは、米國 California 州の金屬礦床に伴ふ石英脈中に發見されたものであつた。然しその後間もなく、他の研究者等によつて、ノントロナイトはモンモリヨン族に屬し、バイデライトと關係があるのみならずモンモリヨナイトとも、またサボナイトとも關係ある礦物なることが指摘せられるに至つた。⁽¹⁾そして更に引續いて Gruner 氏 (Amer. Min., 20, 475, 1935) は X線分析によつて結晶構造の研究を行ひ、ノントロナイトとモンモリヨナイトとの構造關係の共通性を強調し、それがカオリナイトとは相違することを明らかにし、且つノントロナイトは 575°C で脱水する時はパイロフイライトと同様なる結晶構造を示し、この點もモンモリヨナイトと同様なることを指摘した。然しノントロナイトに對して Kerr 氏は、モンモリヨン族の 1 員には相違ないであらうが、結晶構造の類似性といふ點以外に於いては、他の同族の粘土礦物とは類似性の甚だ少ないもので、鐵に富み礬土、石灰及び苦土に乏しい 1 員であると述べ、更に最近の

(1) Larsen, E. S., and G. Steiger, Am. Jour. Sci. (5), 15, 1-19(1928).

(2) Ross, C. S. and P.F. Kerr., Jour. Sed. Pet., 1, 55, 1931; U. S. Geol. Surv. Prof. Pap., No. 165 E, 1931; S. B. Hendricks and W. H. Fry, Soil Sci., 29, 457 (1930).

研究の結果に徴すれば、含鐵量多き種類にして従來獨立種として記載せられて來た多數の粘土礦物も、その獨立性は疑はしく、寧ろノントロナイトと同種のものならんとしてゐる。即ち、Larsen, Steiger 兩氏並びに Gruner 氏等は以下の諸礦物は何れもノントロナイトならんとの見解である。

chloropal, pinguite, graminite, mullerite, zamboninite, morencite, hoeferrite, faratsihite, stilpnochloran.

なほノントロナイトに對しては、現在 $(Al, Fe)_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot nH_2O$ または $Fe_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot nH_2O$ の如き實驗式が與へられ、Larsen, Berman 兩氏の採録せる屈折率は第 13 表の通りである。

第 13 表 ノントロナイトの屈折率 (Larsen, Berman)

α	β	γ	實 驗 式
1.610	1.62	1.625	$(Ca, Mg)O \cdot Fe_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2(\pm)H_2O$
1.56	1.585	1.585	$(Ca, Mg)O \cdot 2Fe_2O_3 \cdot 8SiO_2 \cdot 7(\pm)H_2O$
1.586	1.593	1.608	$(Fe, Al)_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O^{(a)}$
1.589	1.610	1.600	$(Fe, Al)_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O^{(b)}$
1.625	1.65	1.655	$Fe_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 5 \pm H_2O$

(a) Fe : Al = 10 : 1; MgO 3.98%; (b) Fe^{III} : Al = 4 : 1, FeO 1.11%, CaO 1.78%.

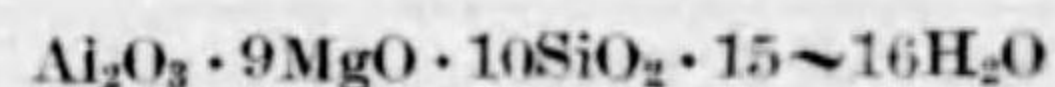
また化學成分の 1 例に次の如きものがある (Woody, Calif., Larsen and Steiger, Amer. Jour. Sci., 15, 1, 1928)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O -	H ₂ O +
47.51	0.37	35.17	0.00	1.40	2.50	0.09	0.06	7.16	5.90

第 4 節 高苦土粘土礦物

モンモリヨン族粘土礦物中、含苦土種は同族中の他種のものに比較して、なほ十分明確ならざる點を残すものである。近時の研究によつて含苦土種はサボナイト (Saponite) がこれを代表し得るものなることが明らかにせられ

たが、從來極めて不明瞭なる粘土礦物の1種と目されて来たものである。そしてその記述は、1758年(Dana 記載)の古きに遡ることのできるものであるが、初期の記述に於いては、これとフラス アースとの區別が極めて不明瞭にして、その學術的研究の行はれたのは、恐らく Palache 氏(Amer. Min., 10, 412, 1925)の注目以後のことであらう。同氏は銅礦床に胚胎せる礦物の研究に際し、大量の熱水の通過によつて交替的に形成せられ、杏仁状空洞を充填せる粘土状物質、即ち最末期の熱水に起因する粘土質物をサボナイトなりとした。同粘土は或場所に於いては、銅及び石英の結晶と接觸し、交替的に形成せられし「がま」に、他の場所に於いては銅及び綠簾石と共に空洞内に発見されたものである。そしてこれら試料の化學分析の結果、Palache 氏は



の實驗式を與へ、また Larsen 氏は屈折率を測定して以下の如き結果を得た。

	α	β	γ
South Kearsarge 鑛床	1.479	1.510	1.511
Almeek 鑛床	1.490	1.525	1.527

そして上記試料に就いて、Kerr 氏(Jour. Amer. Cer. Soc., 21, 278, 1938 参照)はX線分析の結果それがモンモリヨナイトと固溶せる如き廻折線を觀察したが、その後各地よりの試料に就いて以上の事實を確かめ、この種粘土礦物は更に研究を要するものとした。

これとは別に、1908年 Fersman 氏は含苦土粘土礦物を記載し、これに Palygorskite 類なる名稱を與へた。併しその後 H. Longchambon 氏(1937)の研究によつても示されたところであるが、角閃石變質物及び石棉乃至山皮礦(mountain leather), mountain cork, pilolite 等と稱せられる纖維状の諸物質は、何れも同種の1群として考へられるやうになり、そして

更にその後の Longchambon 氏(1936, 1937)の研究の結果、上記1群の物質は、“sepiolite”を以つて代表礦物となし得ることが明らかにせられた。セピオライトは細き纖維状礦物にして、X線寫眞によつてもそれが推察せられるのであるが、その結晶構造も亦纖維構造を取る如く推察されるものである。然し、Kerr 氏の見解の如く、微細なる纖維構造は、粘土礦物に特有なる構造とは考へ難い。そしてモンモリヨナイト族のサボナイト乃至同種の苦土に富む粘土礦物は晶癖雲母に類し、従つてその結晶は恐らく成層構造を持つに相違ないと推定せられるのである。第14表はサボナイトの化學分析である。

第14表 サボナイトの化學成分

番號	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O—	H ₂ O+
1	53.68	0.60	—	—	25.34	0.52	3.00	0.07	7.28	8.24
2	50.80	9.40	2.06	—	26.52	0.78	—	—	11.06	—
3	46.45	3.32	0.42	0.72	25.91	—	—	—	14.48	8.13
4	42.78	6.44	—	1.27	24.78	2.35	0.75	tr.	13.96	7.90

(1) Cl 0.31%, Li₂O 1.12; Hector, Calif., Fosbarg and Woodford, Amer. Min., 27, 241, 1936; (2) Svardsjo, Sweden Ak. H. Svanberg, Stockholm, 153, 1840; (3) Montreal, Canada; R. P. D. Graham, Trans. Roy. Soc. Can., [III], 12, 199, 1918; (4) MnO 0.12%; C. Palache and Vassar, Amer. Min., 10, 414, 1925.

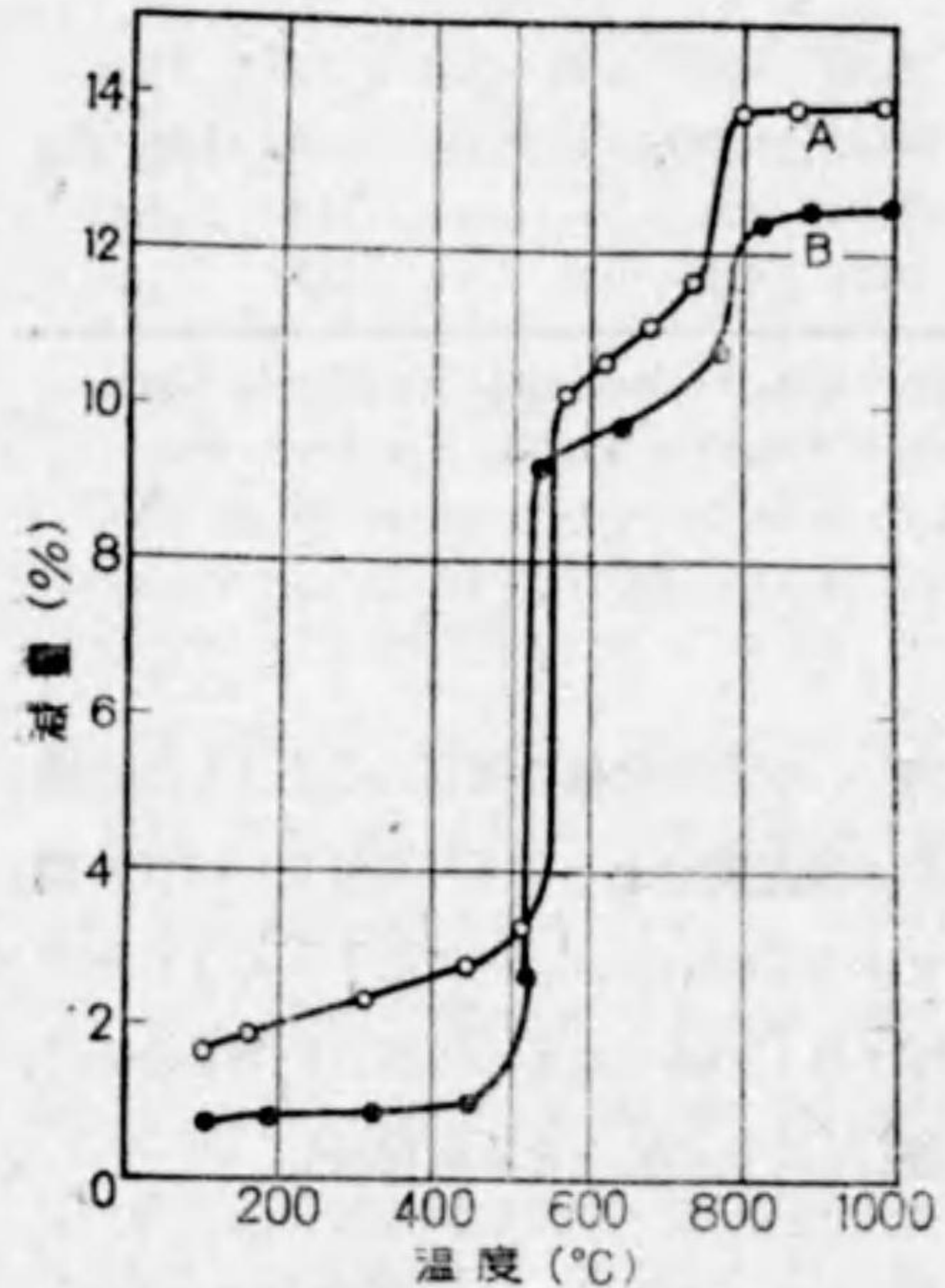
以上の外國産高苦土粘土礦物に對し、本邦産に係る同種の粘土として高橋純一、八木次男兩氏は本邦黒礦に伴ふ綠泥質粘土として、帶綠灰、蠟様の鷓嶂粘土を研究し、それがスードフワイト(Pseudophyte)に近きものとした。その化學成分は第15表(1)及び(2)の通りのものである。著者は秋田縣花岡鑛山産、暗色にして脂肪感著しき1種の粘土を水箆精製し、得られし

(1) 高橋純一、八木次男、岩礦床、昭5, 4, No 5, No 6, 『黒礦に伴ふ Pseudophyte 粘土』; なほ高橋純一、『本邦油田泥岩の化學成分』同, 昭6, 6, No 1, 3, 4 参照。

第15表 高苦土粘土の成分

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
SiO ₂	35.81	31.23	27.57	42.66	39.89	32.76	62.79
Al ₂ O ₃	17.57	17.87	33.40	1.00	1.89	29.15	0.20
Fe ₂ O ₃	0.95	6.96	5.64	1.75	5.68	6.71	0.30
FeO	1.67						
CaO	0.78	0.41	0.23	0.38	0.18	0.33	7.17
MgO	30.75	31.53	20.50	34.83	36.74	18.36	24.72
Alk.	0.42	—	—	—	—	—	—
Loss. Ig.	11.86	11.97	12.00	13.15	12.44	12.65	4.80

(1), (2) 八木氏分析, 鶴峠粘土; (3) 花岡粘土精土; (4) 蛇紋岩黄緑部;
(5) 蛇紋岩平均; (6) 綠泥石; (7) 滑石.

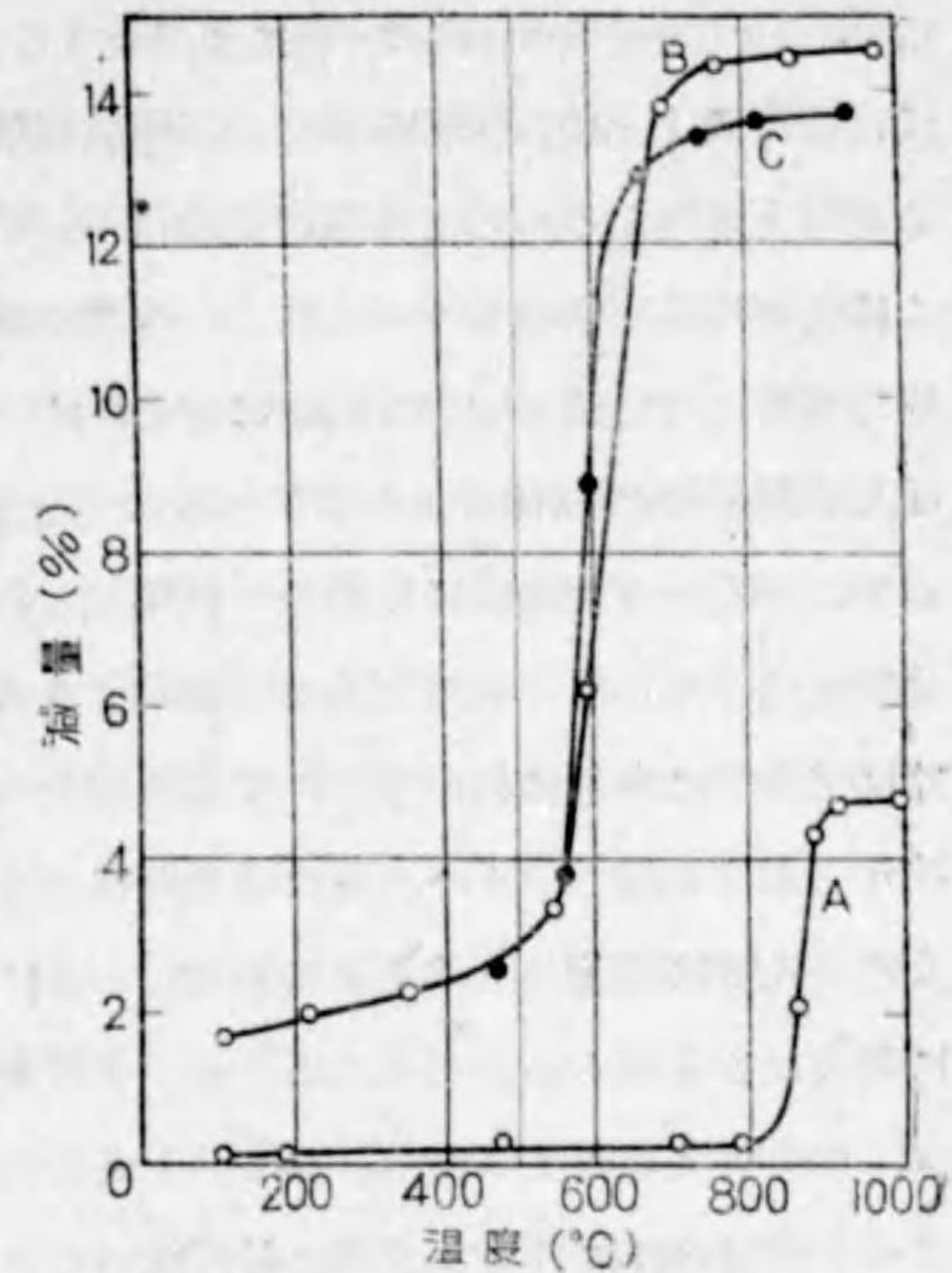


第47圖 綠泥石(A)及び花岡粘土(B)の加熱減量曲線

精土に就いて化學分析を行つたが、その結果は第15表の通りにして、成分は鶴峠粘土に比較して礬土に於いて勝り、苦土に於いて劣り、ほぼ amesite に相當するが、**花岡粘土の加熱減量曲線**(第47圖)は極めて特徴あるものにして、且つ鶴峠粘土に類似するものであつた。また比較のために行つた肥前西後杵郡大串産の典型的**綠泥石**の減量曲線とよく一致した(第15表の6)。これに對して同じく比較のために作圖せる愛知縣八名郡八名村産の典型的**蛇紋岩**、及び同岩中の黄斑部(第15表の4, 5)の減量

曲線は、綠泥石に於ける高温部の階段を缺くものであつた。なほ参考のために滿洲國大石橋産純白色の典型的**滑石**の減量曲線をも作圖して示した(第15表7, 第48圖)

以上の如く、高苦土礬土の礦物學的乃至粘土科學的問題は、極めて興味深き將來の研究を期待せしめるものがある。



第48圖 滑石(A), 蛇紋岩(黄綠色部, B)及び蛇紋岩(平均混合物, C)の加熱減量曲線

第5節 雲母型粘土

雲母型粘土とはその結晶構造が規範的なモンモリヨナイトの構造、即ちギブサイト層を中央に挟み、その兩側に、酸素原子の共有による結合によつて、珪酸(四面體)層を持つ如き骨格構造を有し、且つアルカリ原子を伴ふ粘土物質をいふのである。この種の粘土礦物に對して、Kerr氏(第8表)は含アルカリ粘土なる總稱を與へ、米國に於いて普通に使用せられてゐる Clay mica 並びに Metabentonite (變形ベントナイト)なる2名稱に該當するものを採上げてゐるが、これに對して Hauser氏(第9表)は水雲母族なる族稱を使用し、illite を代表礦物とし、白雲母と全く同様な物質より成ると

信ぜられてゐる sericite は、別に雲母族として區別してゐる。そして Hauser 氏は、古來より礦物學者を悩まし、組成錯雜して捉へ難き物質なりと歎ぜしめた粘土礦物なるものも、基礎結晶格子が確定せられた現在より顧れば、そこには何等不可解なるものもなく、少數の礦物種の結晶格子を基礎とし、化學分析によつて成分割合を精密に定めれば、結晶格子が電氣的に中性となる如く當量置換の關係によつてすべての粘土礦物の種別を明らかにし得るもので、少くとも理論的には極めて簡明なものであるとの意見を述べ、更に理論的見地よりして、純粹なる粘土礦物より成る粘土は必ずしも實在せず、實際に工業的に多量に利用せられてゐる粘土の多くは、礦物學的には概して明確ならざるものであるが、要は粘土礦物の基礎格子の僅少なる變化が、粘土全體の性質に顯著なる差異を結果せしめるに過ぎぬとも論じてゐる。まことに明快なる卓見といふべきであるが、多種多様に實在する粘土に接するときは、なほ研究を要すべき點、特に粘土礦物相互間の關係に就いては、研究さるべき問題は既に皆無なりとは考へ難いやうである。粘土礦物も亦少數種の元素より成る化學的化合物である以上、それが微細なるが故に、膠質學的界面特性によつて mask されてゐるのが一般ではあるが、一般化合物に就いて成立する化合の法則から著しくかけ離れた何等かの神祕が藏されてゐるとは信じ難い。「化合物の生成」と「結晶の發育」とは自から別箇の問題の如く考へられる點もある。

さて粘土礦物の研究者である Selle (1907), Hickling (1908), Somers (1922), Galpin (1912) の諸氏は、長石質礦物がカオリナイトに變化するに際し、その中間體として雲母に類似する1種の粘土礦物の生成せられる事實に注目したが、その後 Denison 氏等は土壤中の雲母の變質に就いて研究し、白雲母並びに黒雲母の變化は徐々に行はれ、同一土壤内に於いても變化の各

(*) Denison, I. A., W. H. Fry, P. L. Gile, U. S. Dept, Agric. Tech. Bull., No. 128, pp. 1-32 (1929).

段階にあるものが認められることを示し、これに對して G. Nagelschmidt 氏 (1937) 並びに K. Endell 氏及び共同研究者 (1936) 等は、上記中間體に相當するものが、僅少ではあるが、X線に關して構造を異にし、それによつて白雲母とは區別し得るものなりと主張した。そして Grim, Kerr (1935, 1936) 氏等も亦米國 Illinois 産粘土及び頁岩の X線分析によつて同様の結論に達し、更に Ross 氏 (1931) は上記の粘土が、光學的にも化學的にも白雲母と多少異なることを明らかにした。引續いて Maegdefrau, Hofmann 兩氏 (1937) は、白雲母と粘土中の雲母様礦物との比較研究を行ひ、また最近に至つて Grim 氏等は Illinois 州産頁岩中の粘土礦物が Galpin, Somers 氏その他の研究者が "hydromica" と稱せし粘土と同種のものなることを確かめ、それ^(*)に對してイライト (Illite) なる新名稱を與へたのである。なほ本礦物は、從來セリサイト様物質、雲母様水雲母等と呼ばれ、或ひは glimmerton と稱せられてきたものとも同種のものである。本礦物は水成頁岩乃至粘土にも含まれてゐる變質中間體にして、土壤形成の際にも生ずる中間變質物と考へられてゐるが、雲母との關係はなほ必ずしも十分明らかではないやうである。

次にメタベントナイト (Metabentonite) なる名稱は、北米中部及び東部のオールドヴィス系地帯に産出する塊狀緻密なる頁岩、時にスレートに類する堅硬なる頁岩中に含まれる含アルカリ粘土に對して、Ross 氏 (1927, Bull. Amer. Assn. Petrol. Geol., 12, 143) が與へたものであるが、特にベントナイトの名稱を付したのは、それがベントナイトと同様に「火山灰の變質によつて生成」せられる點を強張するためであつたといふ。更に「メタ」と稱した理由は、ベントナイトよりアルカリ含有量が大きに、且つ一層安定にして、礦物學的性質も亦多少相違してゐるのによるといふ。なほこの種の粘土は現在では大して利用の途があるわけではないが、その成因に於いては礦物學的

(*) Grim, R. E., R. H. Bray, and W. F. Bradley, Amer. Min., 22, 813-29 1937.

に興味深きものであるといふ。

上記メタベントナイトに類する粘土礦物に就いては、研究は現在なほ多くはないやうであるが、Kerr氏はこの種のオルドヴィス系粘土と第三系乃至白堊系粘土との物理的及び化學的性質の相違より考へれば、モンモリヨナイトは十分安定なる粘土ではなく、古生代の岩石の履歴が示す如き地質學的變化のもとには存在し得ぬ可能性を推察せしめるものがあるといふ。なほメタベントナイトの成分の1例は以下の如きものである。

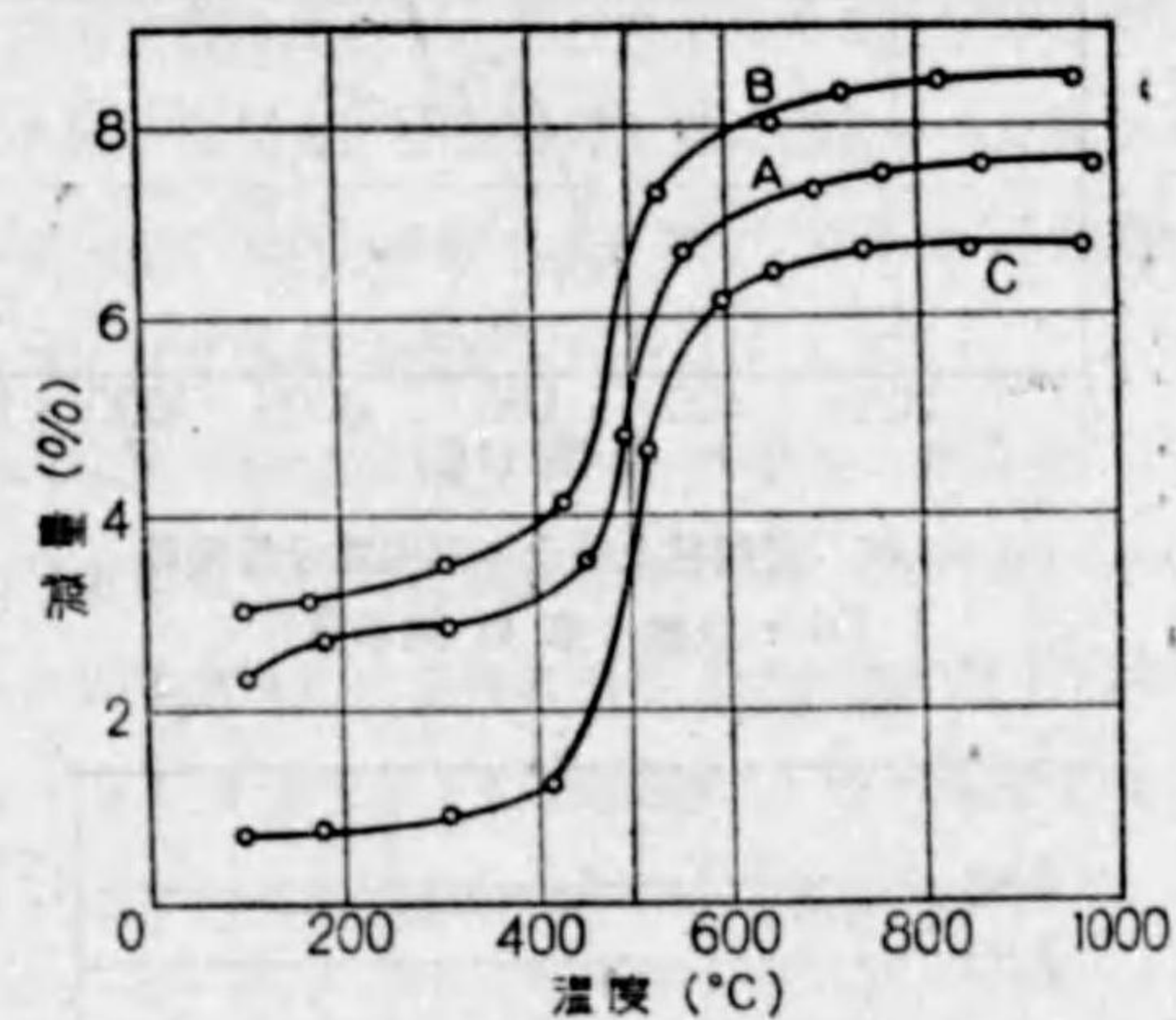
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O
53.12	18.72	1.12	1.40	6.92	5.72	tr.	12.04

(High Bridge, Ky. 産, Ross 精製, Shannon 分析, 1926 年)

その性質に於いてイライトに該當する粘土は、本邦に於いてもその實例に乏しくはないやうであるが、本邦に於いてもその研究は甚だ少いやうである。新潟縣岩船郡村上町の北北東 17 km の地點、同郡鹽野町村長峠附近に産出する粘土はその 1 例であらう。岩船粘土または村上粘土として、以前から採掘市販せられてゐる。暗色を帯びる白色軟質の塊狀岩にして、脂肪滑感があり、一見所謂絹雲母型粘土に類するものである。原土の 1 塊は中水に於いて崩壊し、安定なる懸濁液を形成するが、同時に 45% の純白色の異相物質を沈降する。この白色沈降物質は 0.1~0.3 mm に範圍する菱鐵礦球顆の少量を含み、含炭酸熱泉に起因する變質物なることを推定せしめる。鏡下所見によれば、原土は殆ど全部石基よりなり、角質パイロフィライトに酷似する微構造を示す。結晶は長徑 2~5 μ の小判型鱗片より成り、水中に於いては激しからざるもブラウン運動をする。化學成分は第 16 表の通りにして精土は、H₂O:SiO₂:Al₂O₃=1.07:3.47:1.00, alk.:Al₂O₃ 比は白雲母のそれの約 1/4 に相當し、一見パイロフィライトに近似するものであるが、精土中には夾雜殘存する少量の顆粒狀玉髓の存在をも考慮に入れれば、SiO₂:Al₂O₃ 比は 3.47 以下となる。精土風乾物の加熱減量曲線は第 49 圖に示す通りの

第 16 表

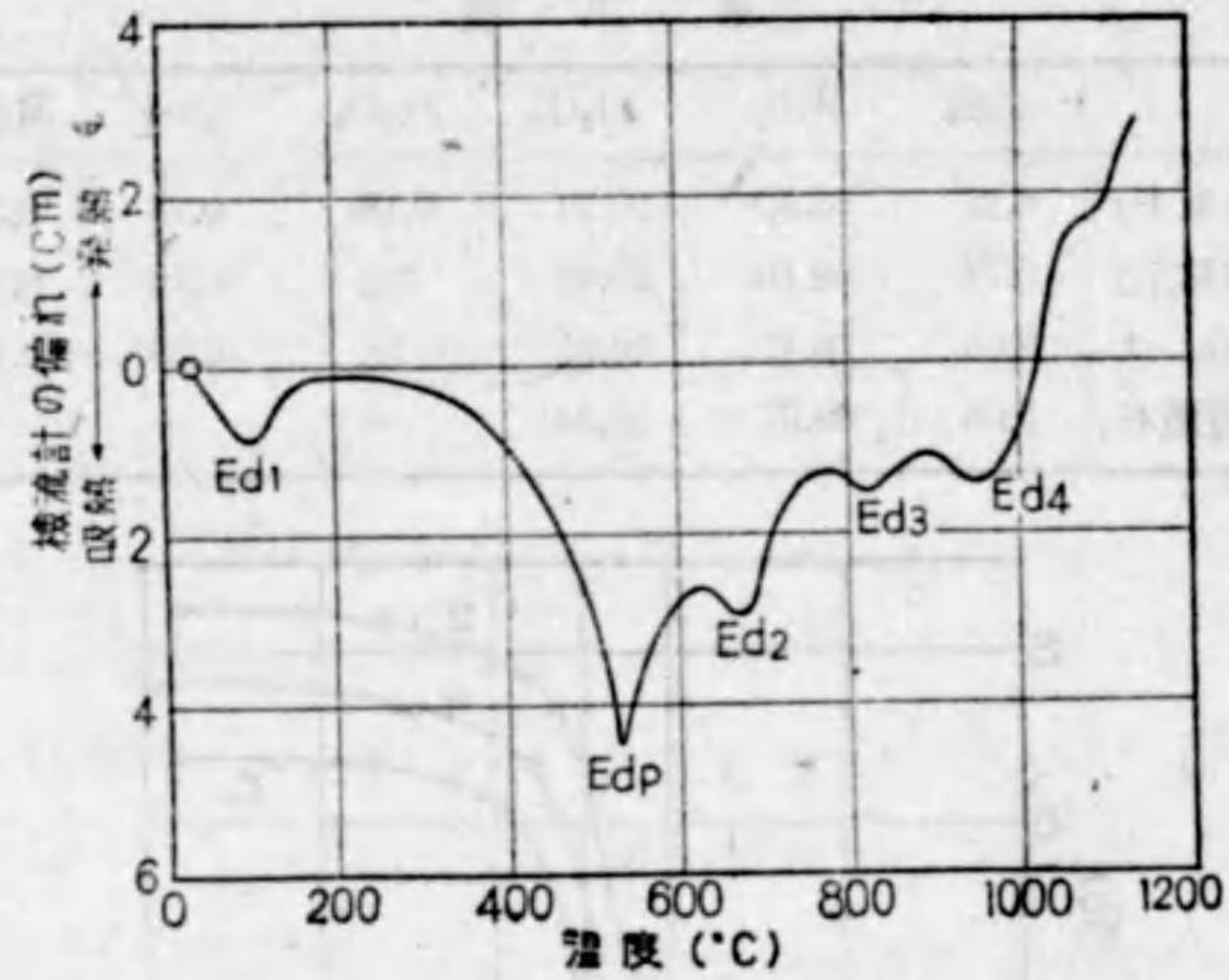
	灼減	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	alk. [1]
岩船粘土(原土)	6.27	63.57	27.71	0.18	0.18	0.36	—
岩船粘土(精土)	5.74	62.10	30.43	tr.	0.19	0.18	1.52
大峠白土	6.06	76.47	16.61	tr.	0.35	0.10	—
勝光山角質鐵石	5.08	69.07	25.64	—	—	—	—



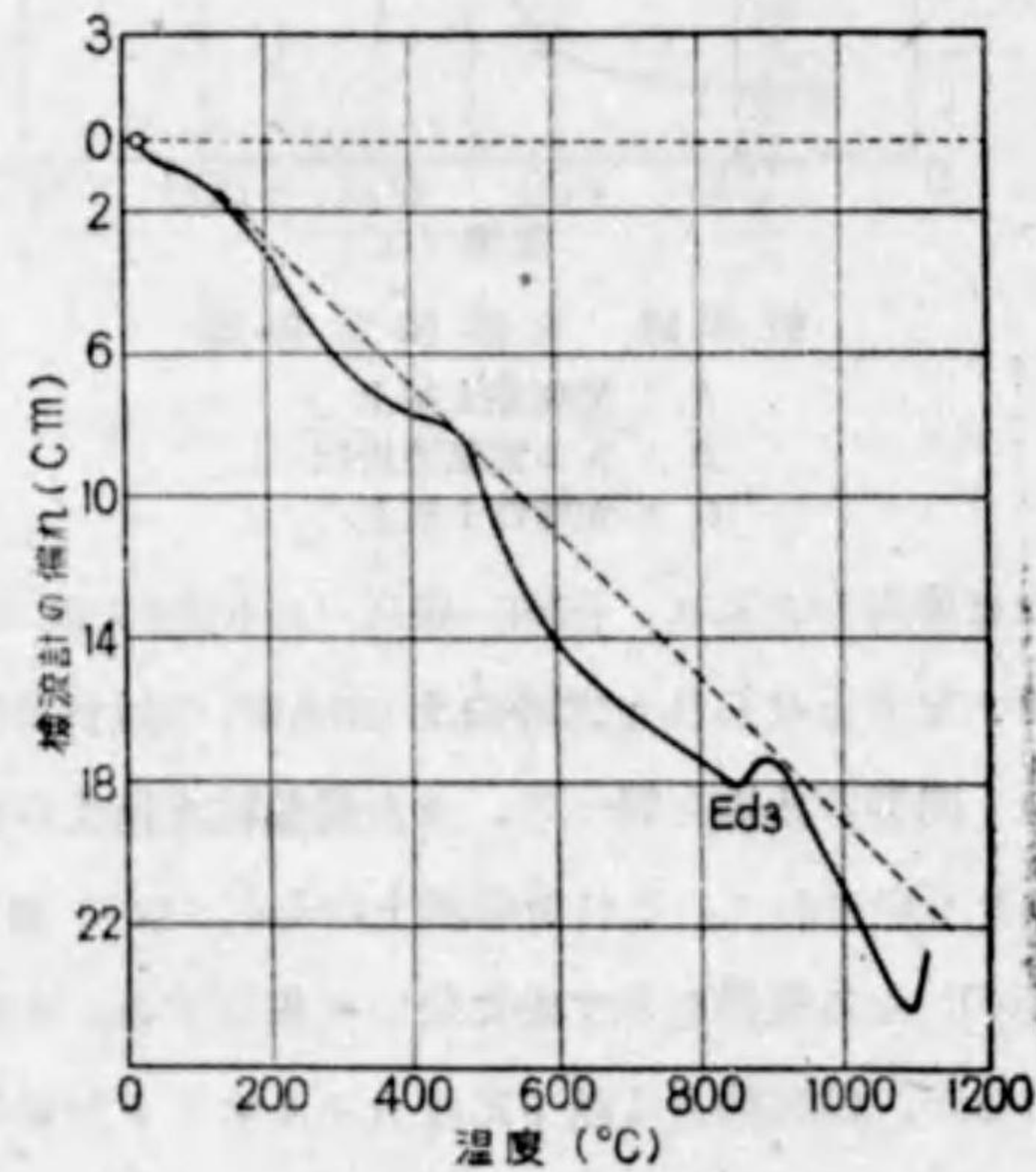
第 49 圖 加熱減量曲線

A: 岩船粘土精土
B: A の電氣透析物
C: 大峠白土原土

ものである。なほ参考のために、西田一雄氏(日本窯業大觀, 昭 8)によつてパイロフィライトなりとせられた大峠白土(福島縣)の減量曲線をも附記したが、兩粘土は全く同型の曲線を與へる。また岩船粘土精土の示差熱分析曲線は第 50 圖の如きものにして、これを膨潤土のそれ(第 41 圖)に比較するに、530°C 附近の EdP なる吸熱を示す點に於いて相違する。本吸熱はカオリナイトにも見られるが、供試粘土は鏡下にはカオリナイト夾雜の事實を認め難く、またこれをパイロフィライトの示差熱分析差曲線(第 51 圖)と比較するに、水分の安定度が著しく小なることを知る。但し、供試パイロフィライトは



第50圖 岩船粘土精土の示差熱分析曲線
Ed: 吸熱(第41圖参照)



第51圖 示差熱分析曲線
勝光山角質パイロフィライト(脱水徐々にして熱変化顯著に現れ難し)

淡黄色角質のもので、鏡下には極めて純度高きことが認められ、本邦産塊状蠟石としては稀に見る純粹種である。吉木文平博士の好意によつて得られたものである。三石蠟石に就いては神津・益田兩氏による熱分析圖があるが、由來三石礦山には、著者の経験によればカオリナイトを交へざるパイロフィライトは極めて得難く、同圖に認められる顯著なる吸熱はカオリナイトの夾雜にあらざるかを疑はしむるものがある。前記角質パイロフィライトの加熱による脱水は極めて緩漫にして、著者は十分なる注意のもとに細磨せる試料を使用せしにもかかはらず、2回實測を繰り返せしも、得られし2曲線は全く同型であつた(第51圖)。供試パイロフィライトのX線廻折線は、極めて顯著にパイロフィライトの特性を示した。

なほ Hauser 氏の分類表に於けるモンモリヨン族礦物中、パイロフィライト及び滑石の二者に就いては比較的よく知られてゐるから、ここには特に記述を行はない。吉木文平氏の勞作に係る『耐火物工學』を参照されたい。なほ本邦産パイロフィライトとその類縁礦物との共生關係に就いては吉木文平、K. Kimizuka (君塚) 兩氏の研究がある。

- (1) 吉木文平, 『耐火物工學』 p. 243, 昭 17.; 神津假祐, 吉木文平, 岩波岩礦講座『窯業原料礦物』。
- (2) Nagelschmidt, G., *Min. Mag.*, 25, 140~155, 1936 参照。
- (3) 吉木文平, 『地質學雜誌』, 大 15, 33, p. 275.
- (4) K. Kimizuka, *Memoirs. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ. [B]*, XIV, No 1, pp. 73-139, 1938.

第4章 膨潤土の性質

第1節 膨 潤

膨潤とは“quellung”, “swelling”, “imbibition”等に對應する言葉であるが、學術的には、固體が本來の化學的性質を失ふことなしに、また均一性(homogeneity)をも失ふことなしに、液體をその内部に取込んでこれを拘束し、その見掛の體積を(著しく)増大する現象である。膨潤は生物界に於いては極めて普通の、従つてまた極めて重要な現象であるが、無機界にも勿論見られる現象である。然し無機界に於いては、膨潤土の如く顯著に(水を)膨潤する物質は他に殆どその例を求め難い。

膨潤の學術的研究は、19世紀初頭に於ける van Bemmelen の膠質珪酸の含水量と蒸氣壓との關係に関するものがその最初であらう。その後19世紀の中葉に至つて生理學者の注目するところとなり、固體の膨潤には膨潤熱の發生の伴ふ事實が認められ、1912年に及んで E. Posnjak 氏 (Kolloidchem. Beihefte, 3, 417, 1912) は、ゼラチン、ラミナリヤが水を膨潤し、また生ゴムが種々の有機溶媒を膨潤する現象を研究し、膨潤壓(P)とゼリー11中に含まれる膨潤質の乾量(C)との間には

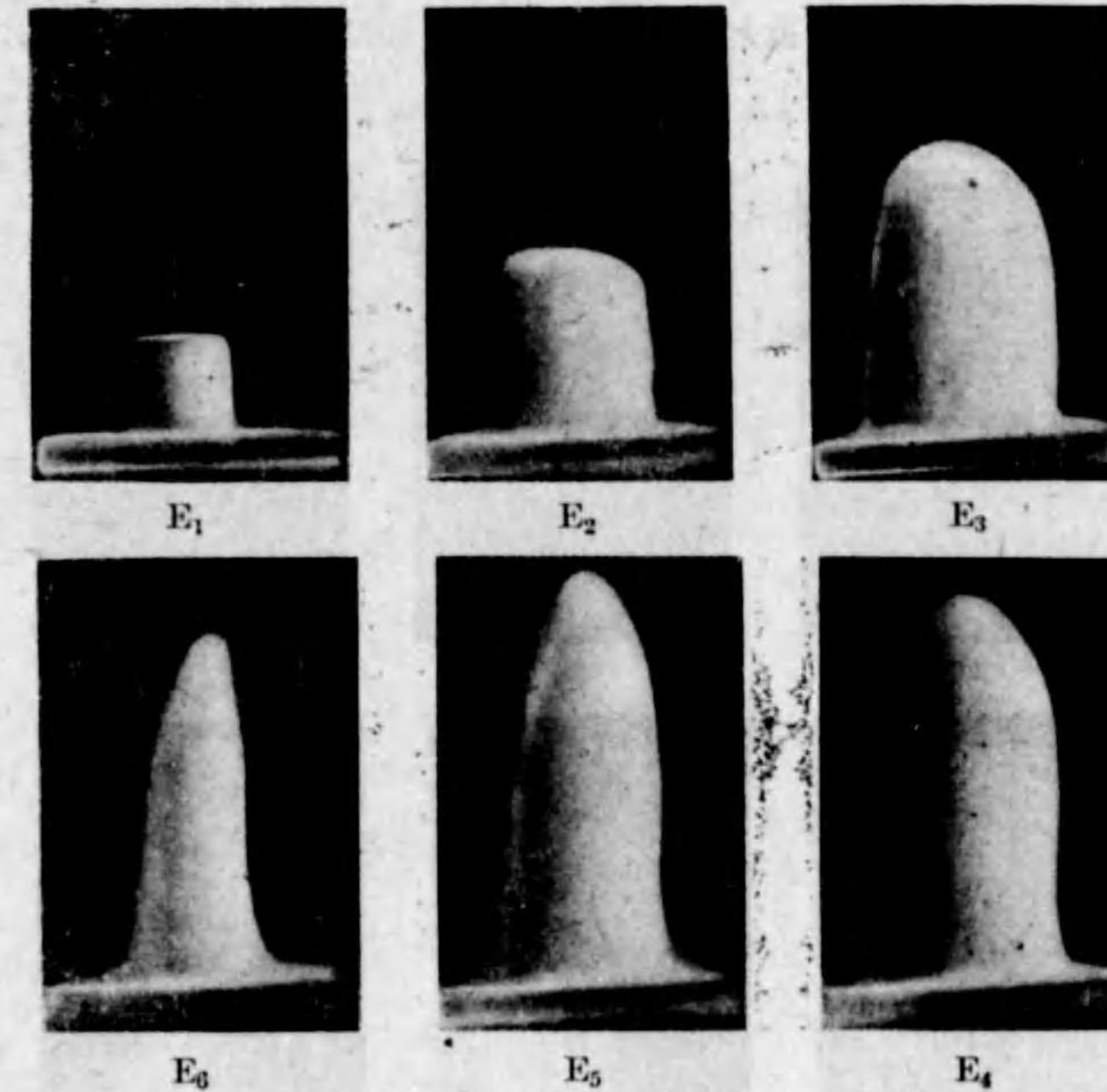
$$P = P_0 C^k$$

の關係が成立することを示した。但し P_0 , k は共に恒數である。なほ膨潤に就いては、膨潤度(固體の單位量が膨潤した液體のg數)と蒸氣壓、膨潤壓、膨潤熱、體積の壓縮等の關係が研究せられてゐる。また膨潤度に及ぼす媒液の極性、水素イオン濃度、溫度等の影響も一應研究せられてゐるが、多くは有機膠質に関するものにして、無機膠質、特に粘土類の膨潤に就いては、

(*) 鮫島實三郎、『膠質學』p. 548, 昭13.

近時土質現象⁽¹⁾に關して注目せられてゐるとはいへ、その研究は未だ多くはない。本邦に於いては、概して土壓論的見地よりする福富忠男氏⁽²⁾の『丹那隧道及び花岡礦山坑内の土壓の原因となる粘土の研究』がある。

さて膨潤土の膨潤現象に關してその觀察結果より記述する。山形黄色膨潤土精土の風乾粉末 0.5g を匙に取り、それを一度に多量の水中に投ずるときは、瞬時にしてゼリー狀の膨潤層に包まれた1塊となり、内部への浸水は遮斷せられ、最初の乾燥狀態を保持せるまま十數時間も水面附近に浮游する。この事實は乾燥膨潤土自身の膨潤速度が極めて大なること、及び生成せられる



第52圖 圓錐試片の膨上(括弧内は時間、時)

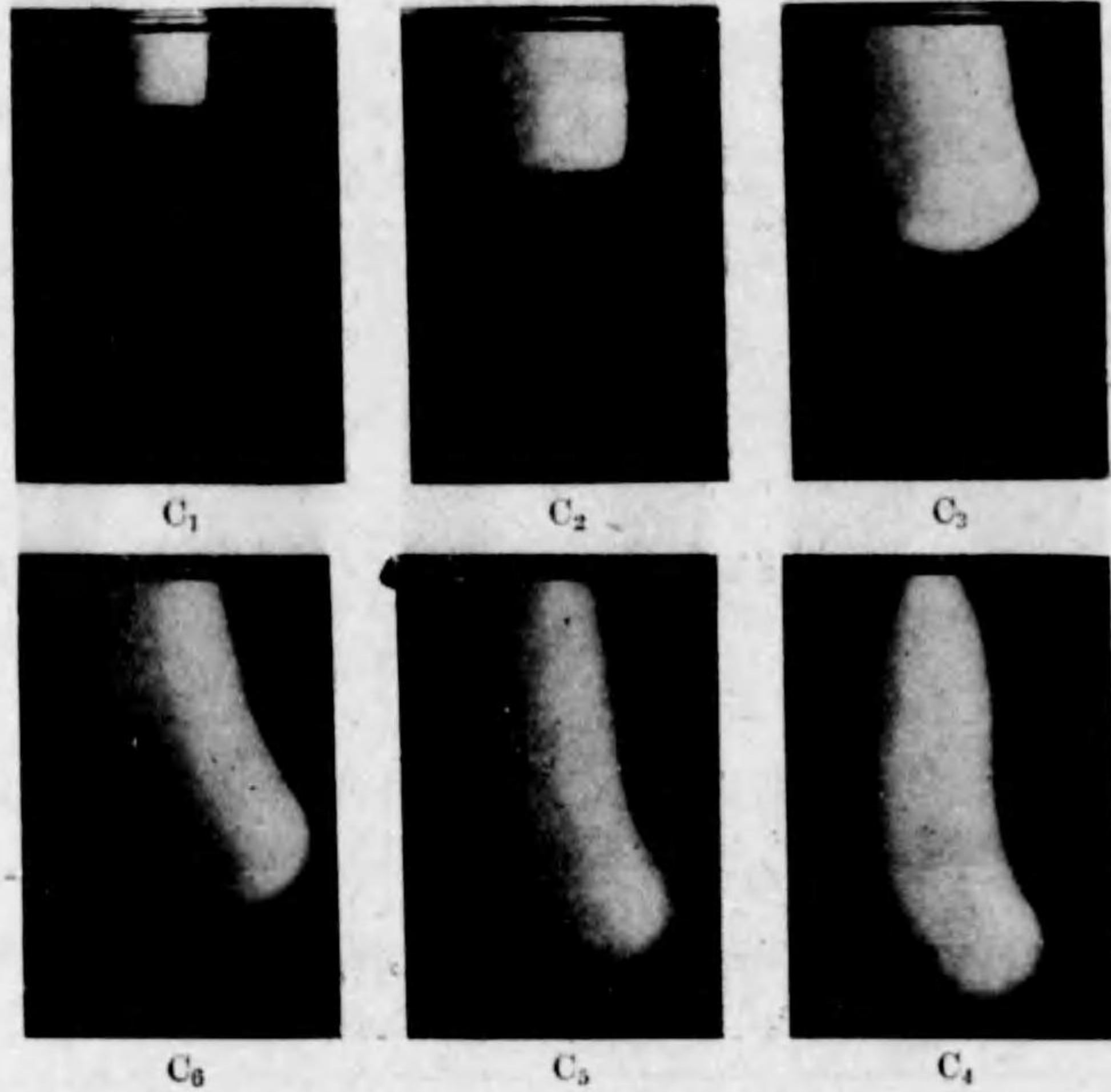
E_1 (0.0), E_2 (1.5), E_3 (5.5), E_4 (9.5), E_5 (11.5), E_6 (13.5)

(1) 渡邊貫、『土質現象の新解析法』, 昭13.

(2) 岩瀨床, 7, No 6, 昭7; 8, Nos. 1, 3, 4, 5, 6, 昭7; 9, Nos. 1, 2, 3, 昭8.

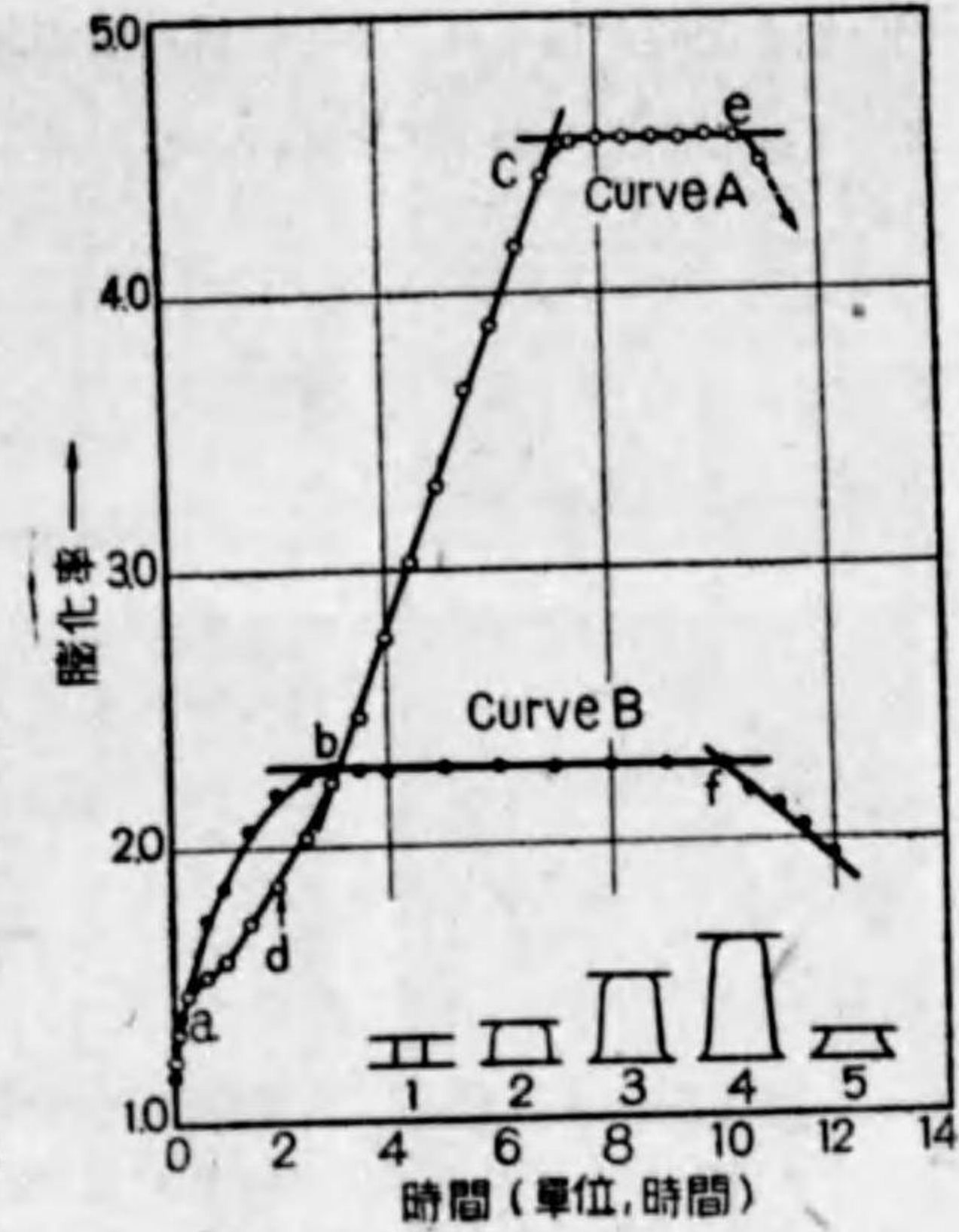
ゼリー層を通過する水の通過速度の著しく小なることを示すものにして、一塊の塊状膨潤土に就いても、この関係は成立すべきものなることをも教へる。

次に上記粉末を壓搾成形して圓錐狀試片 ($d \div h \div 6.5\text{mm}$) を作り、これをガラス圓板上に直立せしめ(第52圖), 大型水槽の水中, 上位に支へて膨上せしめるときは次の如き経過をとる。試片は浸水と共に漸次膨上し, 約30分にして試片表面に形成せられたゼリー層は, 試片側面に沿うて恰も重液が流下する如く流下し, 器底に泥液層を形成し始める。そしてこの泥流の繼續を伴ひつつ試片は膨上を續け, 極大に達した後は膨化體は, 漸次泥流として流下縮小し遂に自然分散を完了する。第52圖に膨上の, 第53圖に膨下の狀況を示す。但し, 第52圖中上方より垂下せるは支持のガラス針である。

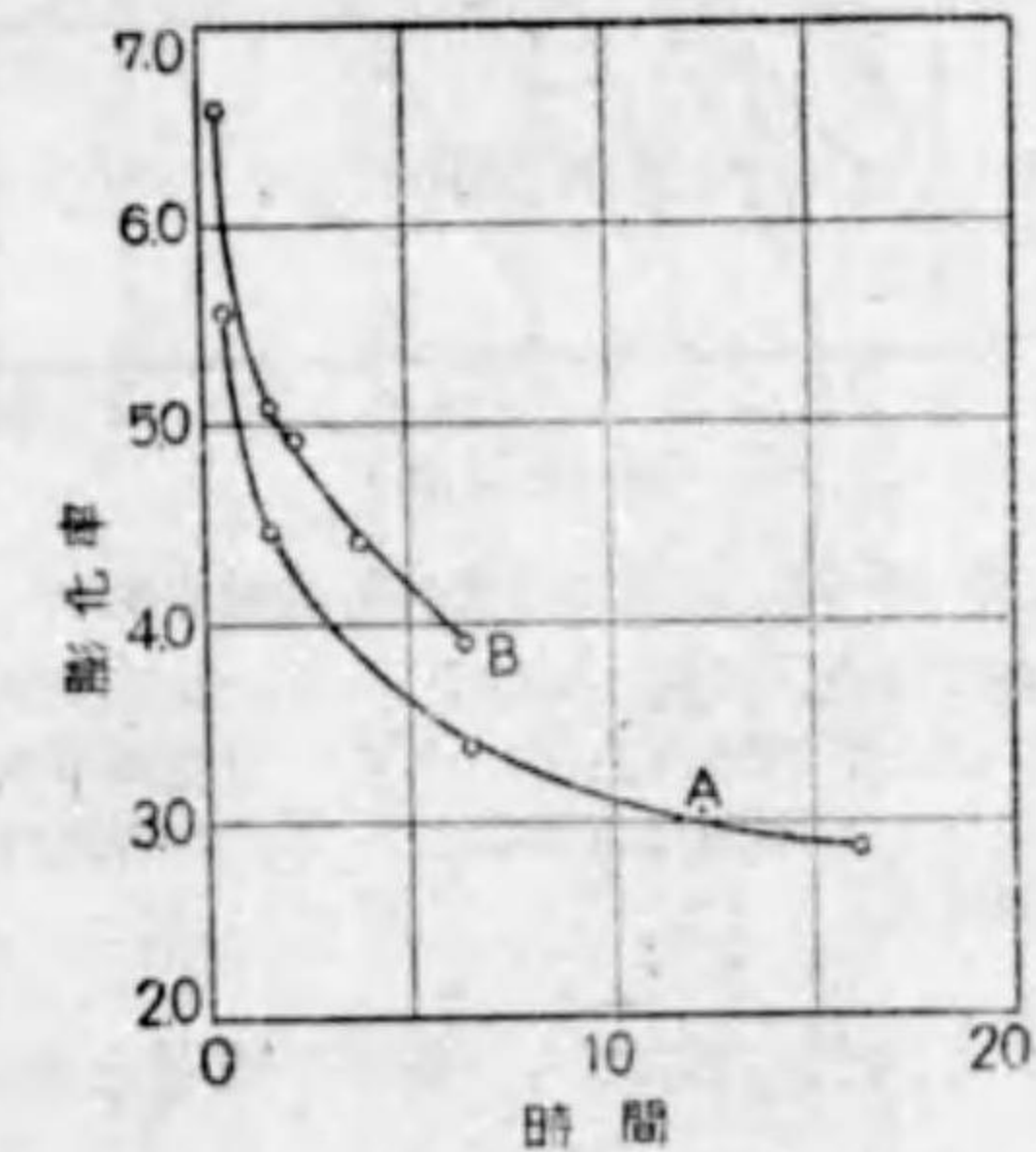


第53圖 圓錐試片の膨下 (括弧内は時間, 時)
C₁ (0.0), C₂ (1.0), C₃ (4.0), C₄ (6.0), C₅ (8.0), C₆ (8.5)

次に上記圓錐試片の, 兩端面よりの浸水膨潤を遮断し, 水中荷重1gのもとに膨化せしめるに第54圖の如く變化する。但し, 圖中の膨化率とは, 最初の軸長を單位とせる線膨化割合である。なほ膨化率は前記 Posnjak 氏の式からも推定せられる如く, 著しく壓の影響を受けるものにして, 従つて粉末を試験管底に置いて注水する如き膨潤の場合には, 著しく内壓の影響を受けるものの如く, 膨潤平衡に達するには極めて長時日を要し, 且つ高膨潤性種にあつては, 膨潤體積は著しく過小に現れる傾向がある。第54圖と同條件にて膨上せしめたる場合の荷重の影響は, 第55圖に示す如く極めて著しく, 特に膨潤體の濃度小となるに従ひ, それが蒙る影響はいよいよ一層大となることを知る。よつて水中に於ける荷重が, 一定の高さに於いて零となり, その高さを越えるときは遂に負となる如き條件のもとに, 各種膨潤土の圓錐試片を膨上せしめるに, 例へば第56

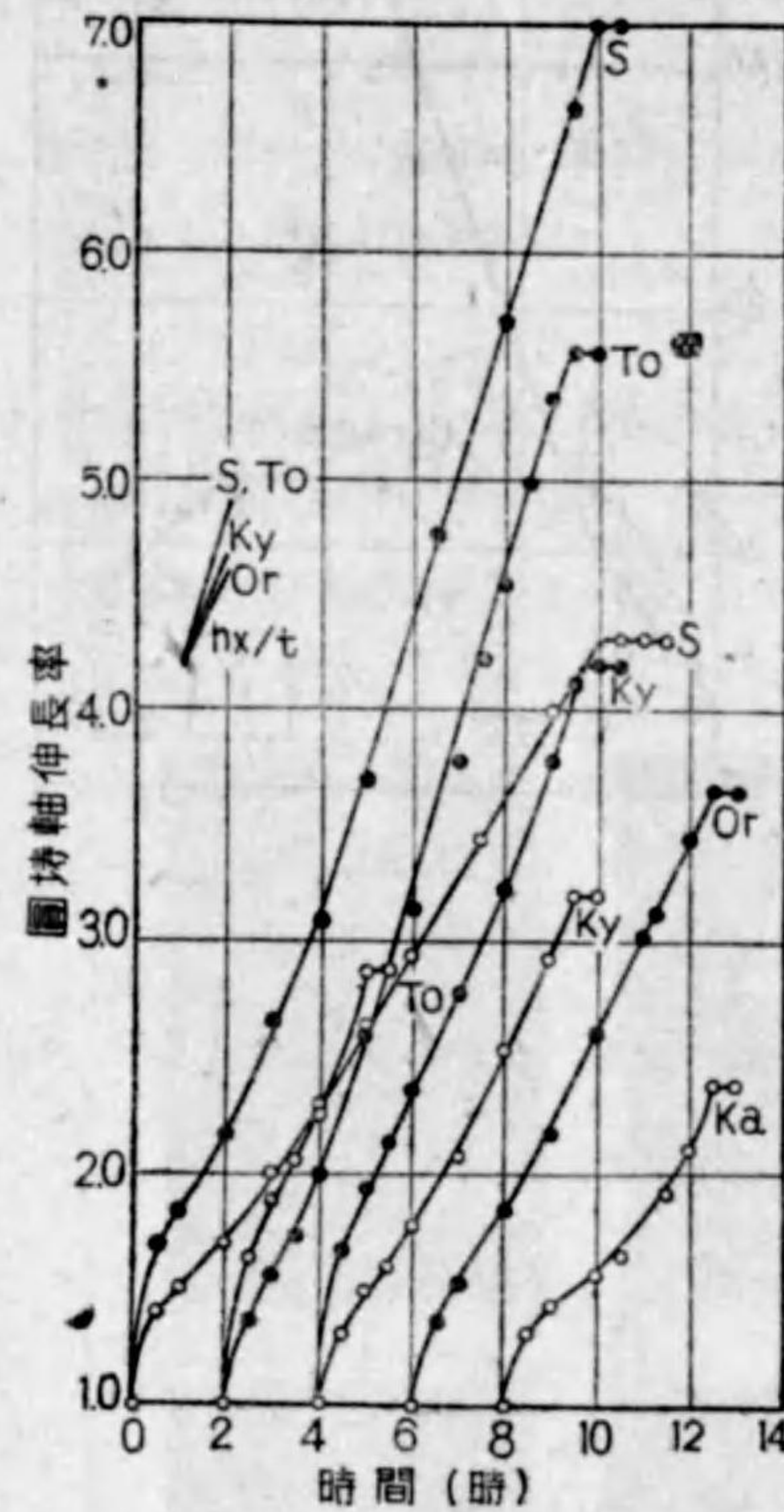


第54圖 圓錐試片の膨化曲線
試料圓錐: $d=6.44, h=4.29\text{mm}; 0.300\text{g};$
濕分 11.6%; 荷重 1.00g; 水温 $20^{\circ}\text{C};$
A: 軸方向; B: 半径方向



第55圖 圓錐軸方向膨化率に及ぼす荷重の影響, 荷重 (g)

圖の如き曲線が得られ、この曲線は圓壩試片の最大膨化率を比較することによつて、膨潤土の膨化率を比較しうる如き印象を與へる。即ち、本膨化法は、



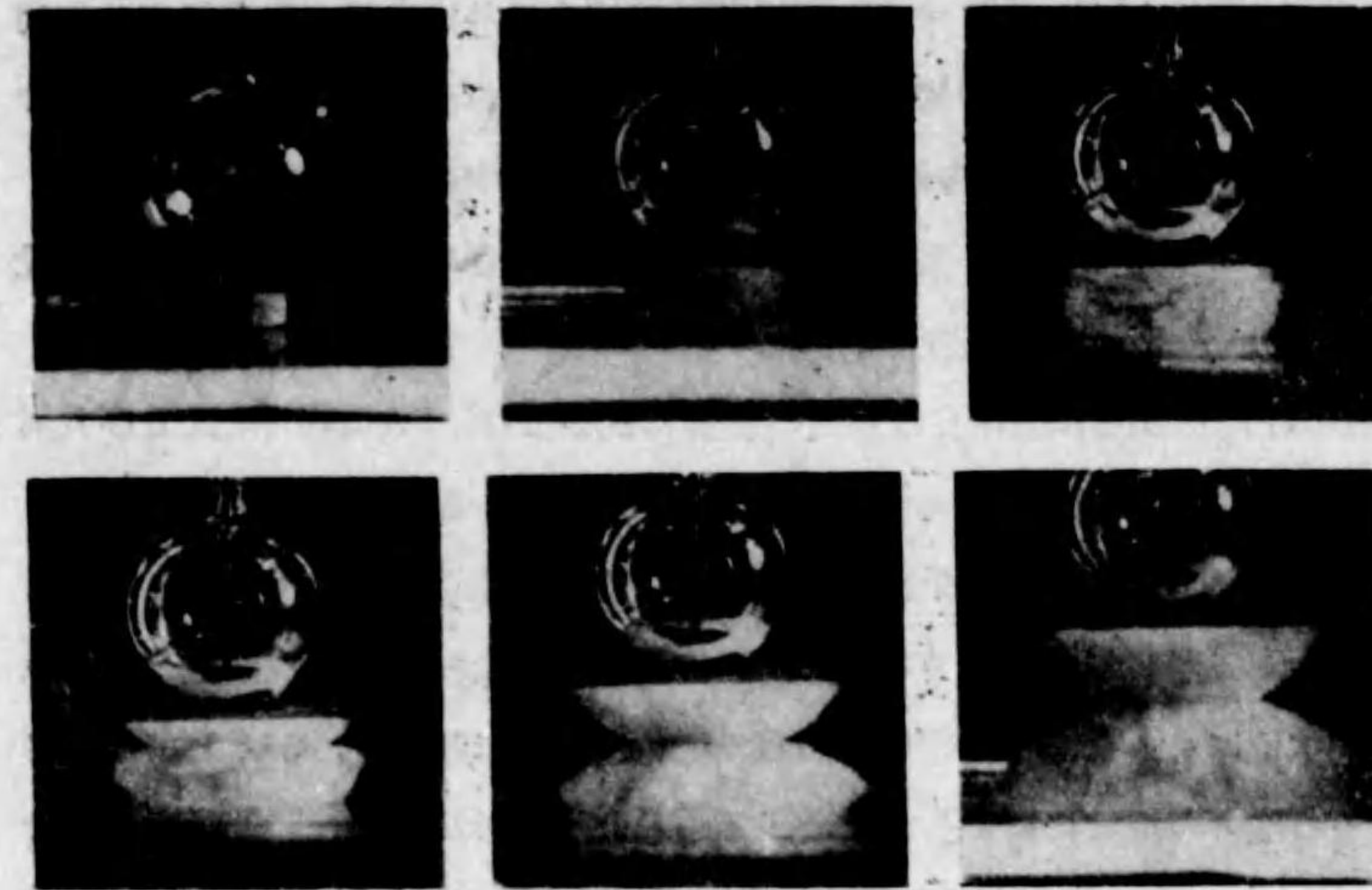
第56圖 各種膨潤土の圓壩軸伸長率

白圈は原土、黒圈は同精土； S：山形黄色種； To：岩内白色種； Ky：白色種市販品； Or：新潟白色種精土； Ka：群馬白色種精土

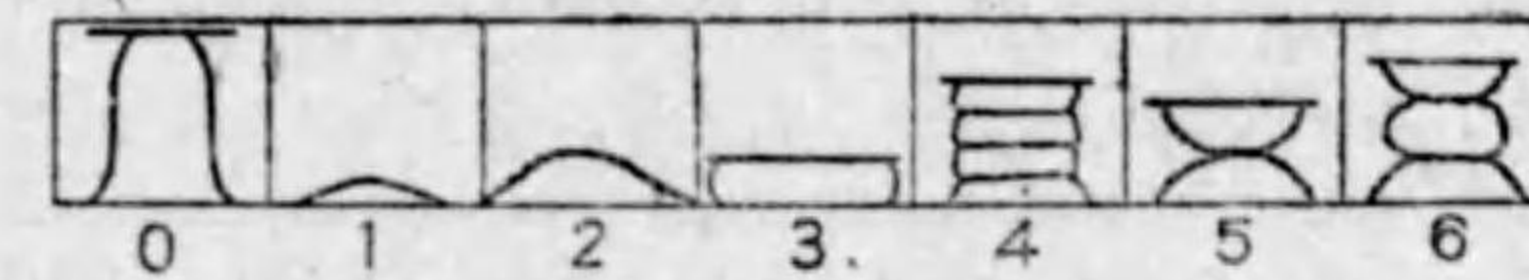
因する内部の破壊が、時間の経過と共に漸次顯著となる状況を見る。電解質、例へば NaOH, KOH, HCl, H₂SO₄, NaCl, KCl 等の 0.001N 溶液中または 0.001% NaCl を含む山形膨潤土は、第58圖4~5の如き凝結型膨潤を示

膨潤能の實用的な比較方法としてこれを利用するのも意義なしとしなが、精度十分大ならず、また測定装置及び方法とも濾紙法（第1章、第2節）に比較すれば簡單ではない。

上述せしところは、圓壩試片を水中に於いて膨化せしめる場合であつたが、膨潤土が水素粘土化の過程にある場合、電解質を過剰に含む場合、更に膨潤土を電解質の稀薄溶液中に於いて膨化せしめる場合は、膨潤土は膨化分散せずして凝結型膨潤を行ふ。第57圖は山形産桃色種にして、水素粘土化の過程にある膨潤土を以つて成形せる圓壩試片を水中に膨潤せしめたる場合の膨化過程を示すものである。膨潤體は泥流となつて流下せず、圓壩側面の母線に沿ひ、膨潤初期に於ける急激なる伸張に起

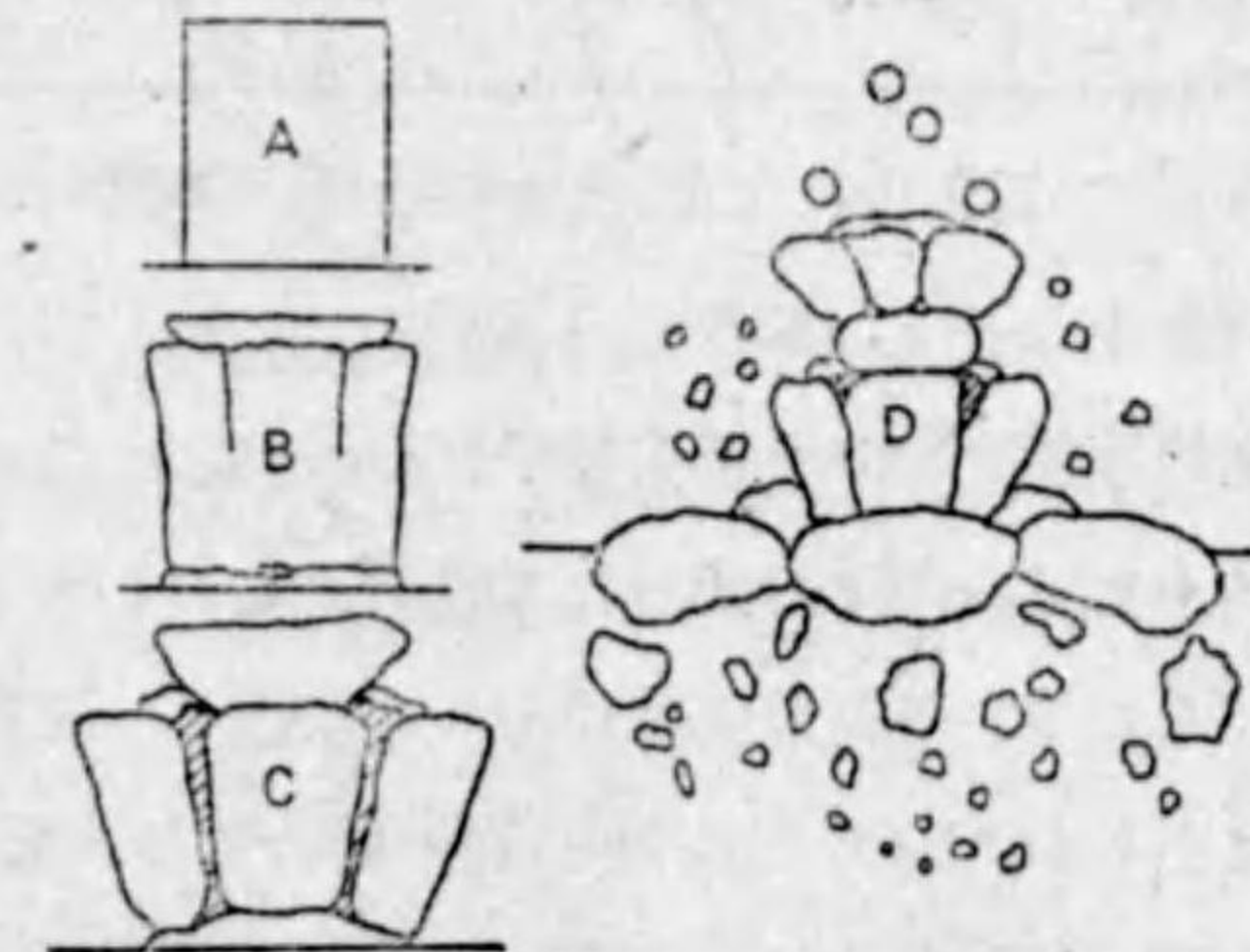


第57圖 凝結型膨潤（山形桃色膨潤土）



第58圖 膨潤土圓壩試片の膨化形式

す。なほ第58圖の No. 0 は高膨潤型、No. 1 は水中崩壊型、No. 2 は水中崩壊性低膨潤型、No. 3 低膨潤型の膨潤状態を示すものである。但し電解質の濃度が大きくなれば、高膨潤性種もその試片は瞬時にして崩壊する。第59圖は山形膨潤土の圓壩試片に、2規定鹽酸を注加せる場合の破壊見取圖にして、盛んに氣泡を生じつつ爆發的に崩壊し、變化は



第59圖 圓壩試片 (d=6.5, h=8.0mm) 2NHCl 液中の崩壊

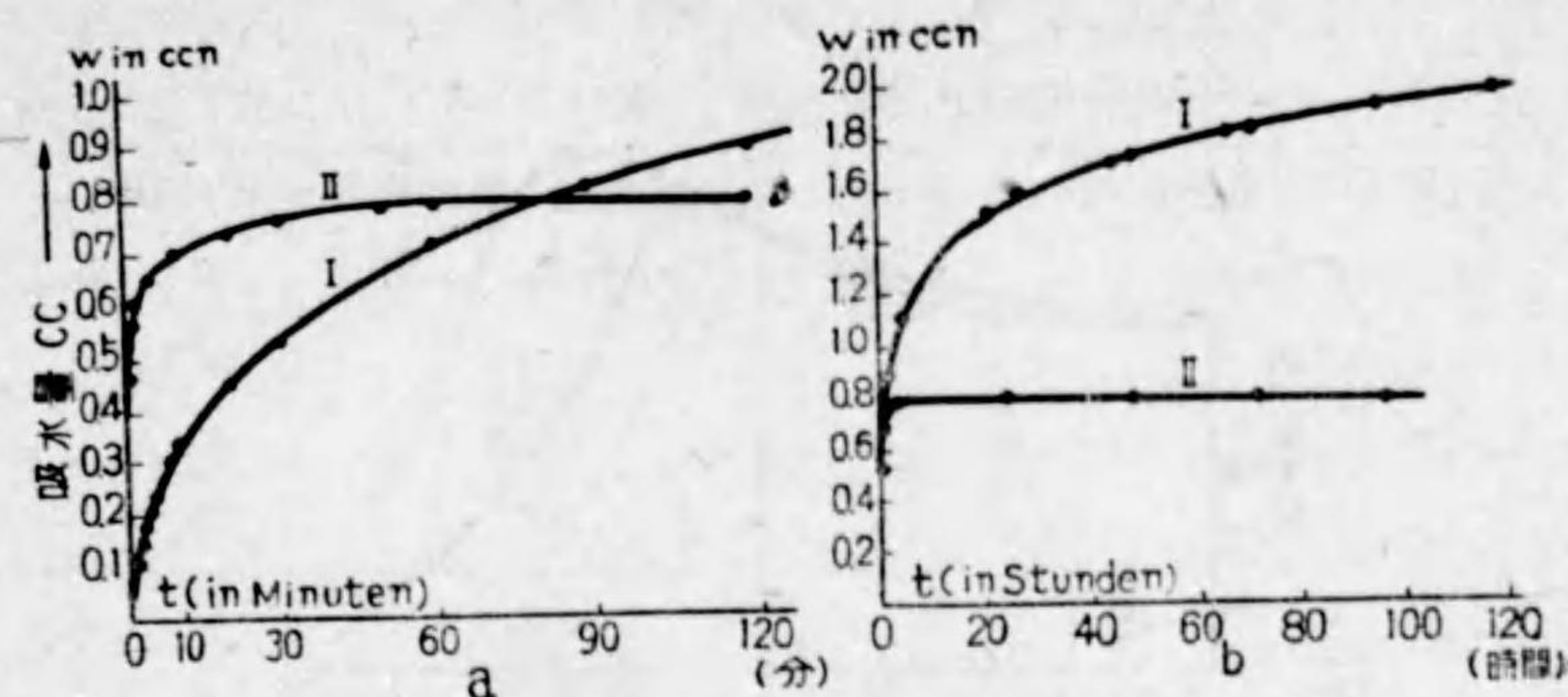
ほぼ 10 秒間以内に完了する。なほ蔗糖溶液中に於いては、その濃度の如何にかかはらず、異状なく膨潤し、膨潤土と蔗糖との混合物は、例へば蔗糖の割合 50% 以上に於いては、電解質の溶解に類似する膨潤分散をするが、濃厚なるグリセリンの如き液中に於いては、膨潤せざるのみならず、却つて脱水を蒙り堅硬なるものとなる。

膨潤土の膨潤量に及ぼす電解質の影響に就いては、Freundlich 氏及び共同研究者^(*)の業績がある。同氏等は特殊の U- 字管の一端にガラス濾板を備へ、他端にガラス濾板と同一平面上にある如くせる目盛毛細管を突出せしめたる膨潤度測定器を用ひ、ガラス濾板上に散布せる粘土試料の膨潤液量を、濾板と同水位にある目盛毛細管中の液頭の變化によつて讀取り、かくして水素膨潤土の種々の溶液に対する膨潤量(液の cc 數)を測定した。供試膨潤土は透析膜を用ひ、250v 定電壓、50m-amp. にて 8 日間電解透析を行ひ、110°C に乾燥して粉末とせるもので、成分は下表の如く、水素粘土はアルカリを含まぬものである。CaO, MgO の減少も注意に値する。

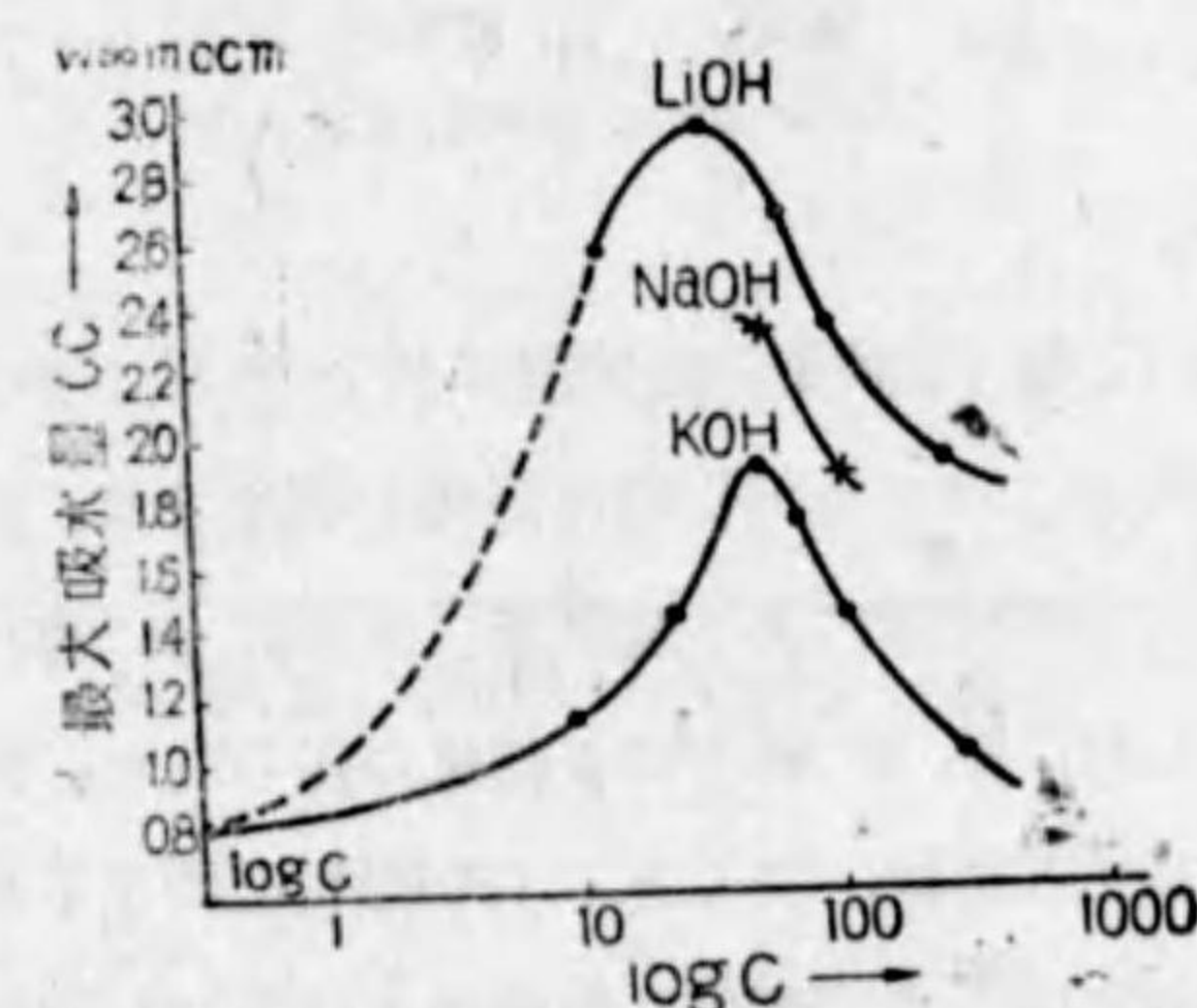
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	灼減
自然土	56.83	15.91	3.83	4.32	2.63	3.76	1.02	12.14
透析土	59.10	18.62	4.14	2.02	1.56	—	—	14.92

上記二試料 0.3g の吸水曲線は第 60 圖 a, b の如く、アルカリ粘土は膨潤速度小なるも、膨潤量(縦軸の cc 數)大にしてその平衡値 2.10cc, 水素粘土は速度大なるも膨潤量平衡値 0.82cc にして著しく小である。そして水素粘土をアルカリ溶液中にて膨潤せしめし時の膨潤量の變化は、第 61 圖の如きもので、平衡最大値は何れも接近し、溶液濃度は 50~70 ミリ當量/l 附近にあるが、KCl, LiCl 等の鹽の場合には、第 62 圖の如く 90~120 ミリ當量/l

(*) Freundlich, H., O. Schmidt, and G. Lindau, Kolloid Beihefte, 36, 43, 1932.



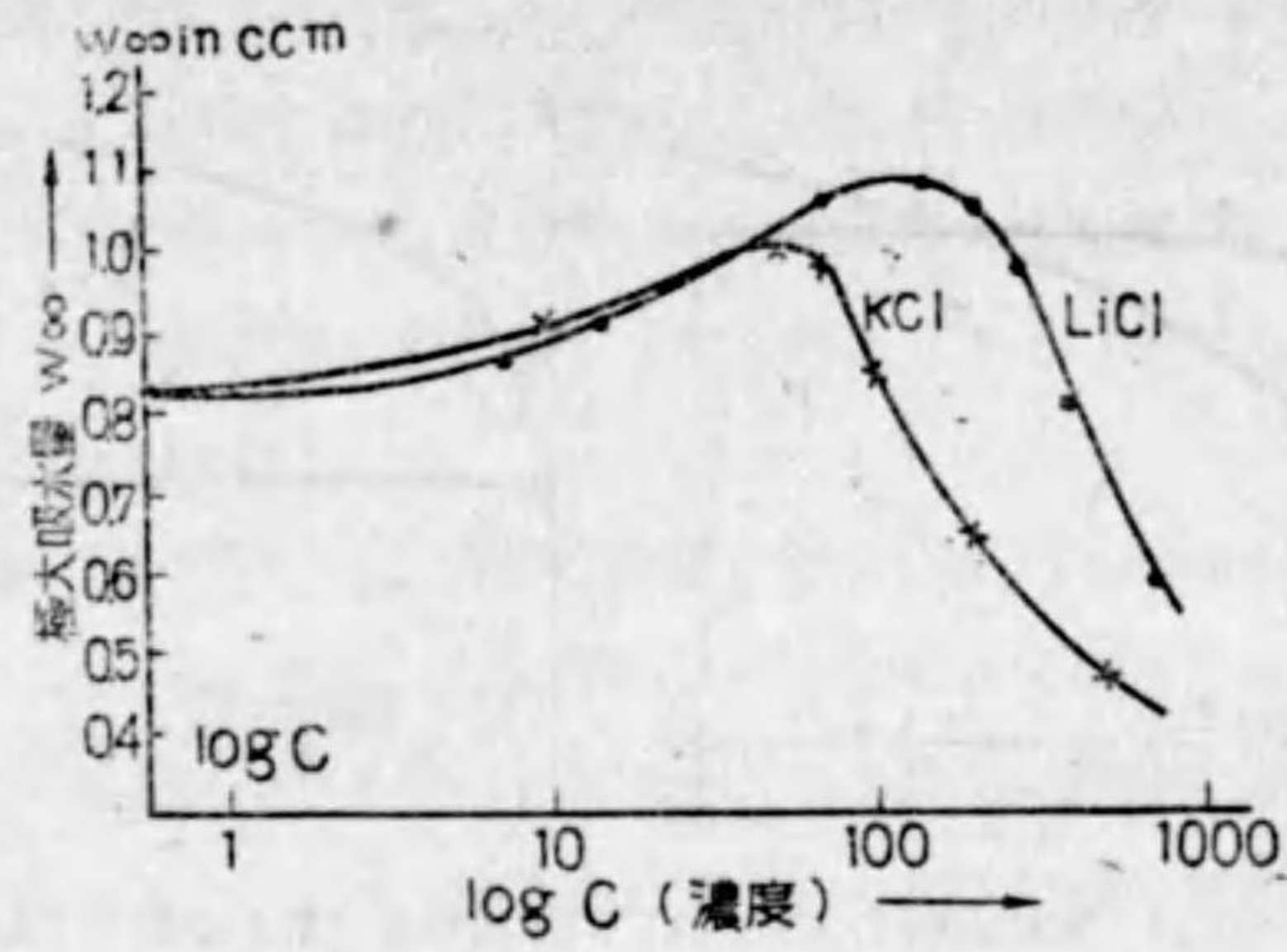
第 60 圖 天然膨潤土 (I) 及び同水素粘土 (II) の膨潤曲線
(Freundlich, 共同研究者)



第 61 圖 水素粘土の最大吸水量 (cc)
濃度 C : ミリ當量/l
(Freundlich, 共同研究所)

附近にある。以上の場合とは試料の關係を逆に玉蟲文一氏は糸魚川産酸性白土(水素粘土)と、これを苛性ソーダの稀薄溶液にて處理して得たるナトリウム粘土に就いて、Freundlich 氏等の使用せる前記の装置によつて膨潤量(cc)を測定し、第17表の結果を得た。即ち Freundlich 氏等の場合と

(*) Tjmamushi, B., and Y. Sekiguchi, Bull. Chem. Soc. Japam., 13, No.8 p. 556, A.g. 1938.



第62圖 水素粘土の最大吸水量 (cc)
濃度C : ミリ当量/l
(Freundlich, 共同研究者)

同様な関係である。

さて Freundlich 氏等の膨潤量測定装置に於いて、ガラス濾板 (glass filter) を硬質濾紙で置き換へ、目盛毛細管頭の變化を讀まずに、直接膨潤水の重量を秤量する如くしたる測定器による濾紙法 (第1章, 第2節) によつて膨潤土の膨潤度を測定せしに、第18表の如き結果が得られた。同表によれば、高膨潤性種が平衡に達するには、少くとも120時間を要することを知る。次に膨潤時間 (t) の對數に對して膨潤度を點描すれば第63圖の如く、平衡値に達するまでは直線を描き、從つて乾燥粘土 1g が膨潤する水量 (g) を以つて膨潤度 (i) とすれば、A 及び B を恒數とするとき、

$$i = A + B \log t$$

が成立することを知る。然しこゝで注意すべきは、上式中の恒數 A である。即ち $\log t = 0$ の時の膨潤度 i_0 は、試料の最初の膨潤状態、即ち乾燥試料の状態を表すものに非らざることである。試料を水に接觸せしめるときは、最初上式とは性質を異にする膨潤が現象し、それが急速に進行し且つ平衡に達せんとする頃より上式の如き膨潤に (本質的には不連続に) 移行するのである。

第17表 (玉蟲文一氏)

水素粘土の膨潤容量 (1g 當り)		Na-粘土の膨潤容量 (0.1g 當り)	
時 間	水 量, cc	時 間	水 量, cc
0"	0.000	0"	0.000
5	0.100	2' 59"	0.100
13	0.200	6 35	0.200
21	0.300	10 18	0.300
27	0.400	21 20	0.400
35	0.500	38 25	0.500
44	0.600	54 10	0.550
52	0.700	1° 18 15	0.600
1' 02	0.800	2 2 5	0.650
1 14	0.900	3 2 0	0.693
1 46	1.000	3 17	0.700
2 42	1.050	4 4	0.725
4 51	1.100	4 30	0.735
6 32	1.125	5 0	0.745
34 30	1.165	5 40	0.760
1° 14	1.175	18 30	0.930
1 37	1.180	54	1.165
2 3	1.185		
3	1.185		

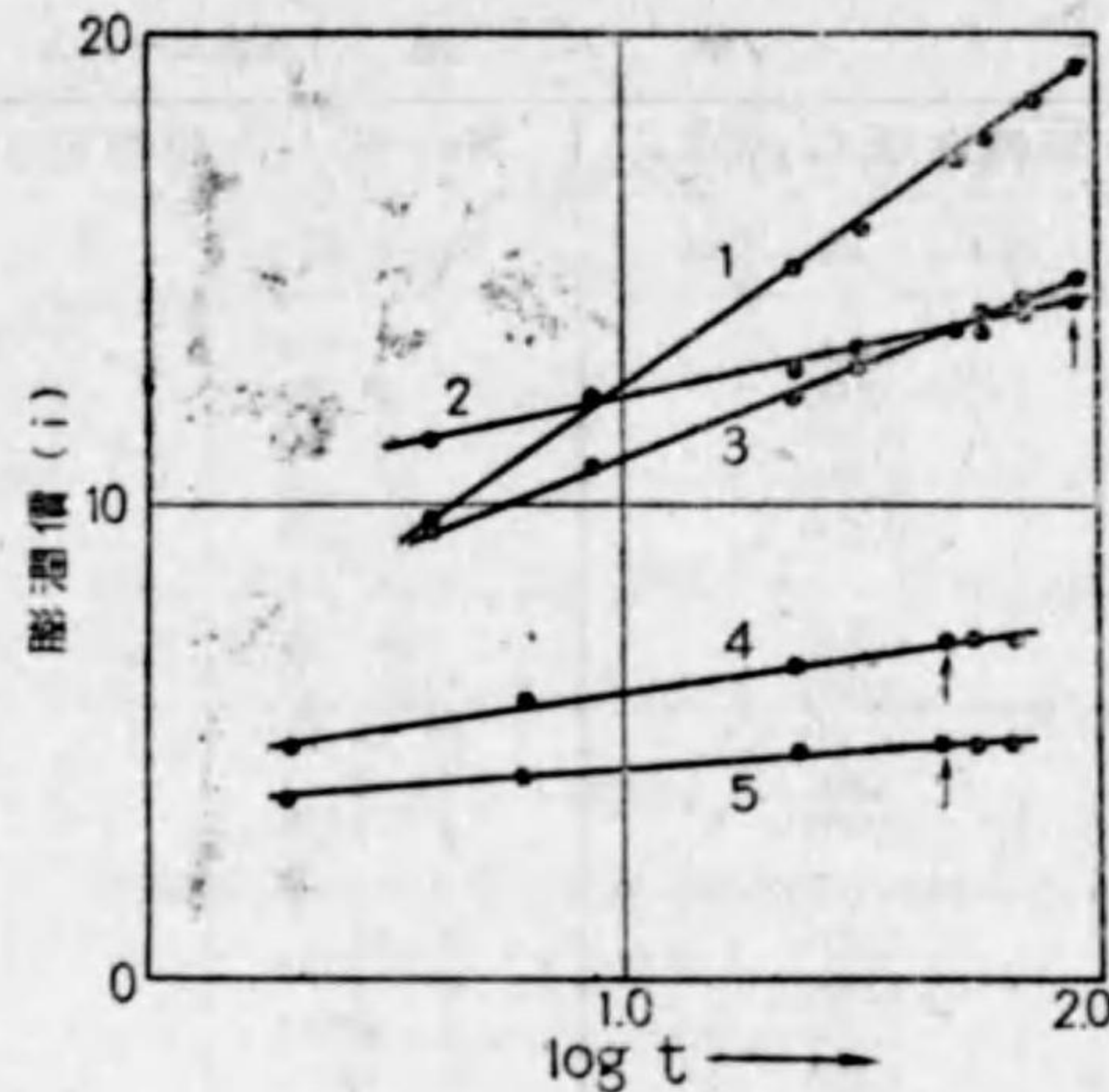
第18表 膨潤度と時間経過との關係 (A)

経過時間, 時	4	9	24	32	51	57	75	96	105	120
膨潤水温, °C	20	22	19	20	—	22	21	20	—	—
(1)山形産黄色種	9.7	12.2	15.0	15.9	17.4	17.8	18.6	19.4	19.6	19.9
(2)山形産桃色種	11.4	12.3	12.8	13.3	13.7	13.6	13.9	14.3*	14.3	14.3
(3)北海道産白色種	9.5	10.8	12.3	12.9	13.8	14.0	14.4	14.9	15.1*	15.1

(B)

経過時間, 時	2	6	24	48	55	70
膨潤水温, °C	20	22	21	20	22	20
(4)新潟産, 青色種	4.94	5.68	6.50	7.10	7.14	7.18
(5)青森産, 灰色種	3.90	4.24	4.66	4.94*	4.90	4.96

* : 平衡値

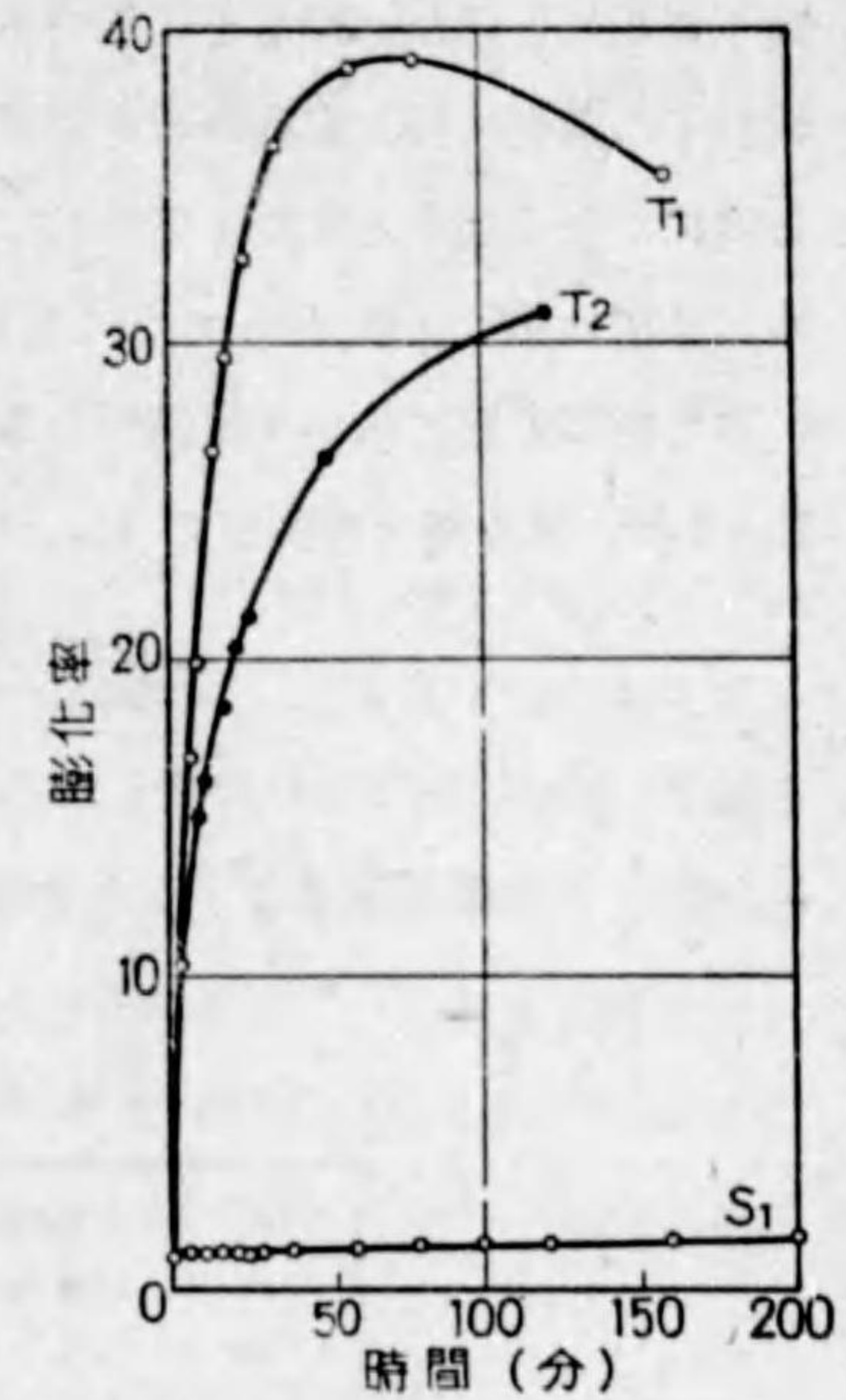


第63圖 膨潤速度曲線
 ↑印：平衡値；t：時間(時)
 (1) 山形黄色膨潤土精土
 (2) 山形桃色半水素膨潤土
 (3) 北海道白色膨潤土
 (4) 福島(奥川)淡青色膨潤土
 (5) 青森灰色膨潤土

なほ第63圖中、水中に於いて凝結型膨潤(第57圖参照)をなすNo.2(山形桃色種)の常數Aの値は、分散型膨潤をなすNo.1, No.3等のそれよりはる大なる事實、即ち半ば水素粘土化したるものは、玉蟲氏の實測例(第17表)にも見られる如き水素粘土型にして、他はアルカリ粘土型なる點は注意すべきところであらう。然らば、常數Aの内容をなす膨潤は如何なるものであるか、以下の事實がこれを教へる。

膨潤土精土の稀薄分散液を平底蒸發皿に盛り、低温減壓蒸發を行へば、分散液は蒸發に伴ひ、最初自由液面にゼリー状の皮膜を形成し、以後の蒸發はこの皮膜を通じて行はれる水の脱出によつて繼續せられ、最初の皮膜は漸次膜厚を増大しつつ、遂に乾潤に至り、器底より容易に薄膜を離脱せしめうる。

但し減壓蒸發によらず、器底よりの加熱蒸發または恒温器中の蒸發の場合も殆ど同様なる結果を與へる。さて、かくして得たる薄膜より小圓板及び小丹柵形を切り取り、これを水中に沈下せしめ、圓板によつて膜の厚さ方向、丹柵によつて廣さ方向の膨潤による伸張率を測定せる結果は第19表の如きものであつた。同表の結果を作圖すれば第65圖T, S₁曲線を得る。即ち膨潤は専ら厚さ方向にのみ著しく、廣さ方向には極めて微弱にして、且つ膨潤土の素粒子たる鱗片は、その殆ど全部が膜面に平行に、恰も秋の櫻の落葉が地上に散り敷きたるが如くに配列成層するものなることを推定せしめるが、この推定は



第64圖 薄膜の膨潤
 T₁, T₂: 厚さ方向; S₁: 廣さ方向
 T₁, S₁: 乾燥物; T₂: 風乾物

第19表 粘土薄膜の膨潤による伸張
 試片: 105°C 乾燥物; 水温: 24°C

丹 柵 (S ₁) [28.6×3.0×0.090mm]			圓 板 (T ₁) [5.50(d)×0.093mm]		
時間, 分	長さ, mm	膨 化 率	時間, 分	厚 さ, mm	膨 化 率
0	28.6	1.00	0	0.093	1.00
5	31.8	1.11	5	1.52	16.8
10	32.2	1.13	8	1.79	19.8
15	32.7	1.14	15	2.40	26.6
20	33.0	1.15	20	2.67	29.6
25	33.4	1.17	25	2.94	32.5
30	33.7	1.18	35	3.29	36.4
80	35.9	1.26	60	3.50	38.8
100	36.4	1.28	80	3.52	39.0
200	39.1	1.37	160	3.20	35.4

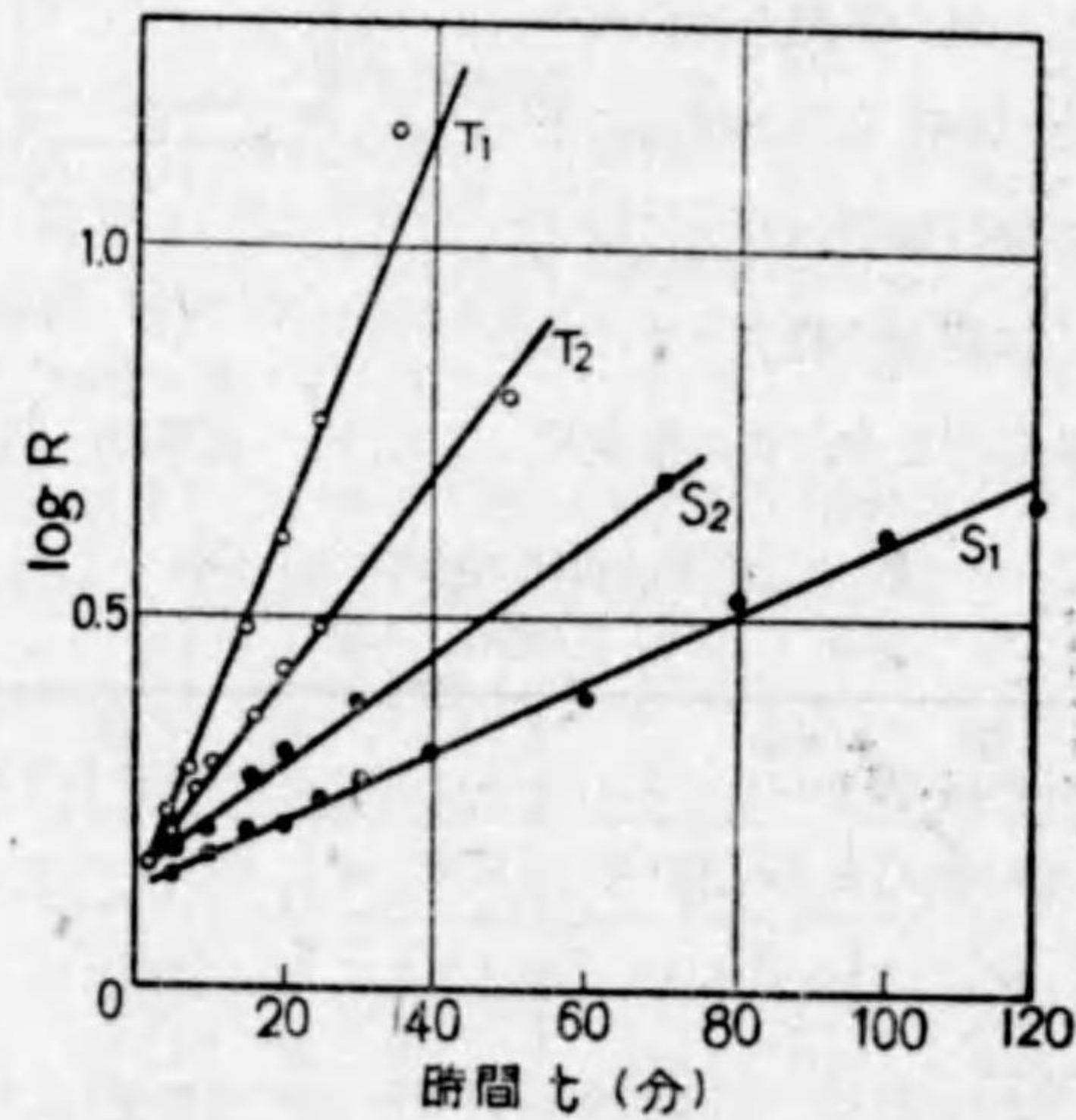
鏡下にこれを確かめ得るところである。^{*}そして実際の成膜の事情、即ち鱗片素粒子の蒸発に伴ふ配列事情を考慮する時は、薄膜の膨潤は鱗片面に直角の方向にのみ生起するものと見做して差支へなきものと信ぜられる。即ち膨潤水の位置は第31圖(b)の如く配置せられるものと推定せられる。

さて第19表に於いて膨潤伸張率を E 、時間を t にて表し、 $t=0$ の時、 $E_0=1.00$ 、また最大伸張率を E_{max} とし、

$$\frac{E_{max}-E_0}{E_{max}-E_t} = R$$

と置き、 $\log R$ を時間 t に對して點描すれば、第65圖に示す如き直線を得る。即ち k を速度常數とするときは、

$$\frac{dE}{dt} = k(E_{max}-E_t)$$



第 65 圖

T_1, T_2 : 厚き方向; S_1, S_2 : 廣き方向;
 T_1, S_1 : 乾燥物; T_2, S_2 : 風乾物

* 第5章, 第3節アルシフィルムに關する Hauser 氏の研究参照。

が成立することを知る。換言すれば薄膜の膨潤速度は、一次反應の速度式を以つて表さるるものである。そして固体の液体膨潤に於いては、膨潤體の體積は元の固液兩者の體積の和よりはやや小となる事實が、有機膠質に就いて知られてゐるが、少くとも上記實測の精度に於いては、 $E=i$ と看做し得るものにして、從つて少くとも近似的には、前記常數 A の内容は上の速度式を以つて表し得るものなりと稱し得るであらう。

次に本邦産膨潤土中、膨潤度最大なる試料として山形産精土を使用し、最大膨潤に於ける平衡濃度 (25°C) を測定した結果は、ほぼ以下の如きものであつた。

(a) 乾燥粉末 0.3096g を 10cc 目盛圓壺に取り、過剰の水を加へて 17 日間靜かに膨潤 (4.82cc) せしめたる後、上澄水を除き、一旦強き減壓を適用して十分に脱泡し、再び靜かに注水して更に 18 日間靜置 (5.82cc)、次に目盛圓壺のガラスを割り、膨潤試料の上部及び下部の濃度 (105°C 乾量) を測定した (20°C 内外)。

乾燥粉末 1g 當り平均膨潤體積	18.8cc
膨潤柱體上部, 100g 當り乾量	5.264g
膨潤柱體下部, 100g 當り乾量	5.806g

(b) 種々の膨潤平衡濃度にある試料を内徑 6mm のガラス管端に充填し、空隙のなきやうにしてゴム栓を詰め、他端より靜かに注水し、5 日間後に於ける膨化の有無を検した。その結果、膨潤を認め得ざる濃度はほぼ 3.5% 附近にあつた (20°C 内外)。

(c) 粉末試料を水と捏練して直徑 5mm 内外の小球を作りガラス針を刺して垂下、一旦 105°C に乾燥したる後、頸部に活栓を備へたる椀型漏斗内の水中に懸吊、25°C の恒溫槽内にて 8.5 時間膨潤せしめ、膨潤が中心部に及びてガラス針を抜き、膨潤體を椀底に沈下、更に 12 時間放置、上部の過剰の水を十分除去したる後、液中にて辛うじて自身の球形を保持し得る程度

の膨潤體を加壓流下せしめ、その乾量を測定せしに、平均 3.59% であつた。即ち供試膨潤土の最大膨潤に於ける濃度はほぼ 3.5% にあると認められた。

第2節 膨潤土分散液の性質

膨潤土を多量の水中に分散せしめるときは、非膨潤性砂質は速かに沈降し、安定なる膨潤土懸濁液を残す。そして膨潤土素粒子が大なる場合、即ち素粒子の中心部は膨潤土化不完全にして、その表面のみ粘土化せる如きもの場合は、數日間にして分散質はその殆ど全部が沈降するが、素粒子が十分微細(實際上 0.1~0.5 μ 内外)にして粘土化完全なるもの場合、例へば山形産黄色種の精土の1例では、極めて安全なる分散液を作る。さて上記水箴精土の分散液を大型ガラス圓壺に保存すること約1年間、その上層液を分取して他のガラス容器中に静置すること更に約10ヶ月間にして、その安定分散液 100cc 中乾土 0.708g を含む金褐色のゾルを得た。なほその間液中には菌類の發生(肉眼的)を見ず、分散液は pH=9.00 (24°C) にして、一旦煮沸冷却せる蒸留水を以つて稀釋するも、暫時の後明らかに凝結の兆候を示した。但し本兆候も數日間後には再び消失するのを認めた。

山形膨潤土精土の分散液にして、その調製保存の履歴を異にし、濃度 0.0325g/100g(0.03223g/100cc) 乃至 5.059g/100g (5.213g/100cc) に範圍する13種のゾルに就いて比重(25°/4°)を測定せるに、その結果、分散液の比重 d (25°/4°)と濃度 X (g/100cc)との間には、以下の直線關係が成立することを認めた。

$$d = 0.9971 + 0.00650X \dots\dots\dots(1)$$

但し 0.9971 は水の比重(25°/4°)である。また比容 v と濃度 x (g/100g)との間には、25°C に於いて

$$v = 1.0029 - 0.006503x \dots\dots\dots(2)$$

が成立することを認めた。これを換言すれば、例へば(1)式に於いて、分散液 100cc に就き比重及び體積の關係が、次の如き代表的關係にありとすれば、

	分散液	分散相	分散媒
比重	d	d _p	d _w
重量	100.d(g)	X(g)	(100.d - X)(g)
體積	100(cc)	X/d _p (cc)	(100.d - X)/d _w (cc)

$$d = d_w + \frac{1}{100} \left(1 - \frac{d_w}{d_p} \right) X$$

或は $d = k_1 + k_2 X \dots\dots\dots(3)$

即ち分散液の體積は、分散質の體積と分散媒の體積との單なる代數和に相等しきものとの假定に立脚せる(3)式の關係が、少くとも測定誤差範圍内では實際にも成立することを知る。(2)式の場合も同様である。よつて(2)式に於いて x=100 とおけば、d=1/v=2.836、即ち乾燥膨潤土の比重を得る。然るに同じ試料の比重燻による粉末の比重實測値は以下の通りであつた、

媒液	媒液比重(25°/25°)	膨潤土比重(25°/4°)
リグロイン	0.7404*	2.494*
ベンゼン	0.8762	2.674
エーテル	0.7108	2.742

* 20°/4° の値

媒液の極性最小なりと認めらるるリグロインを使用せるときの比重 2.494 に比較すれば、上記の値 2.836 は著しく大である。この事實は、膨潤土の膨潤に伴ふ水の壓縮によるものといはれるが、この壓縮は膨潤土の濃度が少くとも 5% 以上の高濃度の場合に關するところにして、5% 以下に於いては膨潤

は殆ど最大値に達してをり、水の型縮は既に無視し得る程度のもなりと考へられる。但し前節末尾に記述せし如く、最大膨潤の平衡濃度はほぼ 3.5% にして、従つて、乾土の比重を 2.50 とすれば、乾土 3.5g(4.40cc) が膨潤して 100cc となり、従つて乾土の**最大膨化割合**は實に、 $100/1.40 \div 72$ 、即ち 72 倍となる。

上記試料と同じ膨潤土の分散液試料に就いて、濃度 $X(g/100g)$ と**光の屈率折**(η_D)との關係を實測 (25.0°C) せし結果は、豫想通り (1) 式と同型の一次式 (4)

$$\eta_D = 1.33241 + 0.000959X \dots\dots\dots (4)$$

を得た。但し、濃度範囲 0.7610~2.485g/100g の間は Pulfrich 氏屈折計により、2.485~14.43g/100g までは Abbe 氏屈折計によつて測定したものである。即ち (4) 式は上記濃度範囲内に於いては成立することが知られるが、濃度 30.01g/100g ゲルの場合には、計算値が 1.3613 なるに對し、實測値は明らかに過大にして 1.3635 を示し、従つて濃度 30% 附近より濃厚となれば膨潤水の壓縮は漸次顯著となるものの如く推定せられる。また Du Nouy 氏の pull-ring-method による同じ分散液の**表面張力** (24°C) の測定結果は、濃度 0.615~2.453% の間では、純水の値 46.5 に對し平均 46.2 内外にして不変であつた。但し、5.059% では既に測定不能であつた。即ち分散質は僅かに水の表面張力を引下げる傾向を示すが、2% 以下の場合は、濃度の如何に關係せず、従つて膨潤せる粘土粒子の水膜の状態は最早濃度に無關係にほぼ同様なりと考へて差支へなきことを知る。

膨潤土分散液の粘性は、それが親水膠質の分散液なるが故に、當然正規の粘性を示さず、thixotropy (搖變) の影響を受け、所謂**構造粘性**を示すものと推察されるのであるが、前記の長期間靜置沈降の後得られた輝黄色山形膨潤土分散液は、Ostwald 氏毛管粘度計に對しては殆ど正常の粘性を示し、第 20 表の濃度範囲内にあつては、比粘度 η_r と濃度 $c(g/100cc)$ とは近似的に

$$\log \eta_r = \alpha c + \beta c^2 \dots\dots\dots (5)$$

を以つて表し得る如き關係にあつた。但し α, β は常數である。

第 20 表 分散液の濃度 (32.0°C)

濃度, c (g/100cc)	0.142	0.283	0.425	0.566	0.708
濃度比	0.2	0.4	0.6	0.8	1.00
比粘度, η_r	1.072	1.153	1.240	1.337	1.455
($\log \eta_r$)/c	0.213	0.218	0.219	0.222	0.230
$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	0.072	0.153	0.240	0.337	0.455
c/η_{sp}	1.96	1.85	1.77	1.68	1.56
100/a ϕ	2.06	2.04	2.06	2.07	2.04

然るところ、櫻田一郎氏等^(*)は Einstein 氏の粘性理論式に補正を加へ、内容を著しく擴張し、且つ分散液中の分散質の比容積なるものを算出する解法を提示し、纖維素及びゴム等の分散液に就いてその式の適應性を實證した。即ち、

$$\frac{c}{\eta_{sp}} = \frac{100}{a\phi} - \frac{1}{a}c \dots\dots\dots (6)$$

c : 濃度, 分散液 100cc 中の分散質乾量 (g)

a : 常數, 分散粒子の形狀及び電荷に關す

η_r : 比粘度, $\eta_{sp} = \eta_r - 1$

ϕ : 比容積, 分散液 100cc 中乾燥分散質 1g が占有する cc 數

なほ、 ϕ は Einstein 氏の粘性式、 $\eta_c = \eta_0(1 + 2.5\phi)$ から導かれしものにして、分散質の水力學的有效體積を意味し、必ずしも實際の粒子の占有する體積を示すものではないが、櫻田氏等によれば ϕ は事實上實際に近き體積を示すものである。さて第 20 表の測定値を用ひ、(6) 式によつて常數 a 及び ϕ の値を求めるときは、

$$a = 1.47; \phi = 33.0; 100/a\phi = 2.05$$

(*) 工化, 昭 7, 1103, 1110; 昭 8, 1487, 1493; 昭 9, 1055, 1061.

となり、測定濃度範囲内にあつては、 $100/n\phi$ はよく一定値を保つことを知る。また比容積 33.0cc より、乾土 1g の體積を、 $1/\text{比重}=1/2.5=0.4$ (前出) として膨化割合を求むるに 82.5 倍となり、この値を水中に於いてそれ自身の形状 (膨潤球形) を保持し得る如き最大膨潤の膨化割合なる 72 倍に比較し、更に食鹽凝結容 (第1章、第3節) 測定の際のゼリー化等の事實を併せ考へるときは、 $\phi=33.0$ 、即ち膨化比 82.5cc は事實に近き數字なりと考へられる。なほ上記分散液にあつては、粘度に対する温度の影響は、純水の場合と同様にして、Poiseuille 氏が純水に對して與へた次の (7) 式、

$$\eta_t = \frac{\eta_0}{1+pt+qt^2} \dots\dots\dots (7)$$

が當てはまる。ここに η_t は $t^\circ\text{C}$ に於ける粘度、 η_0 は基準粘度、 p 及び q は共に常數である。

次に山形膨潤土精土の濃厚なる分散液を作り、數箇月間フラスコ内に密栓して静置し、時々振盪して混合し、これを原液として適宜に稀釋、稀釋液は更に數日間密栓静置した。かくして得られた各分散液は、何れも顯著にチキソトロピックであつたが、これら分散液の粘度を Lawaczeck 氏落體 (圓錐) 粘度計によつて測定を試みた。但し、粘度は落體の落下速度がほぼ恒定せるときの落下時間より算出した。その結果は第 21 表の通りで、粘度は 1% 附

第 21 表 濃厚分散液の粘度
Lawaczeck 氏粘度計 (22°C)

濃度, c (g/100cc)	0.000	0.278	0.556	1.11	1.67
粘度, η (cm. poise)	0.961	1.24	1.73	3.82	13.3
比粘度, η_r	1.00	1.29	1.80	3.98	13.9

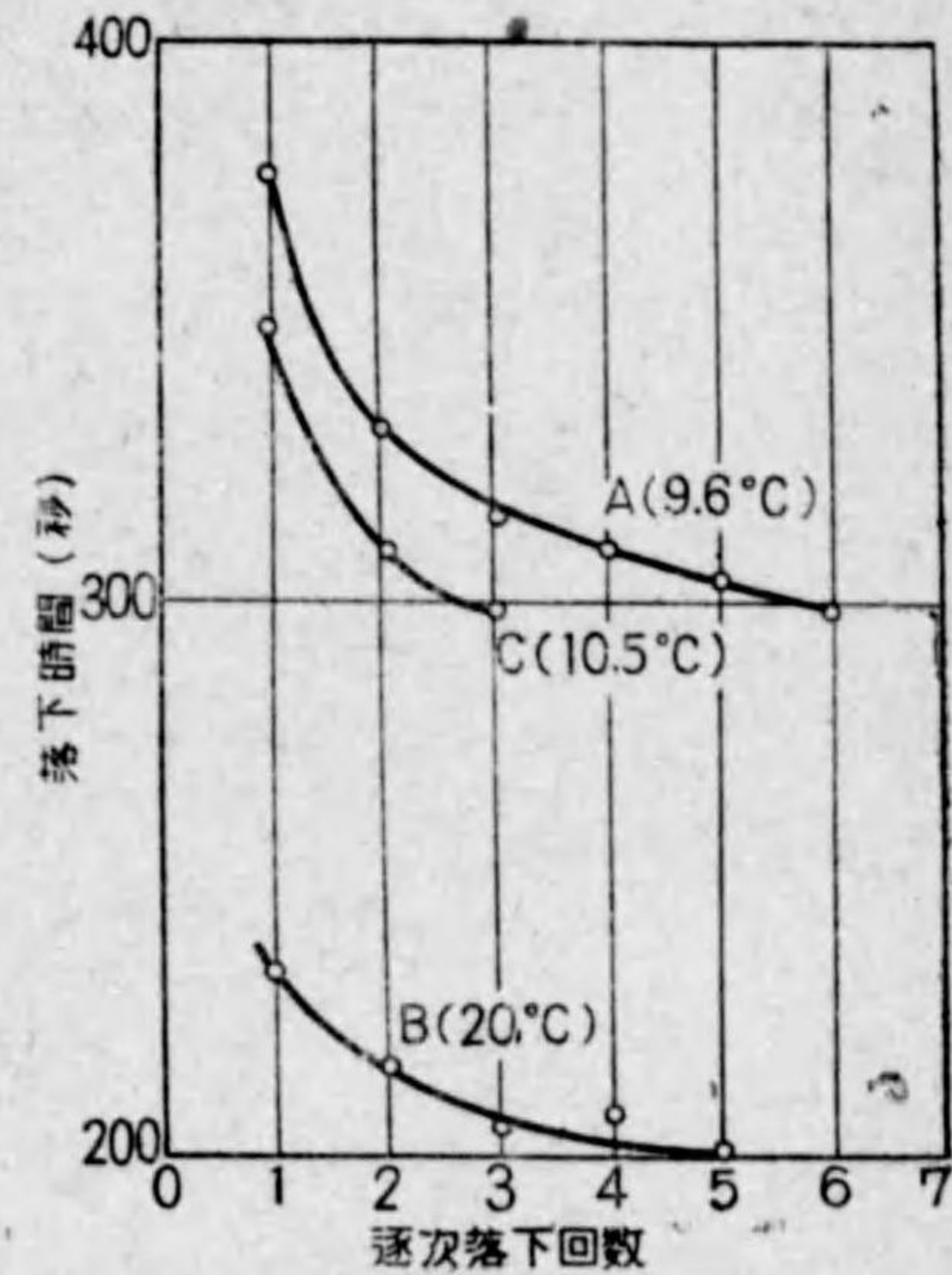
近より急騰し、Arrhenius 氏が眞溶液に對して與へた最も普通の、比粘度 η_r と濃度 c との関係式

$$\eta_r = A^c \quad (A : \text{常數}) \dots\dots\dots (8)$$

を以つてしては掩ひ難く、これに對して更に粘度の急騰に對する補正項を必要とすることを知る。

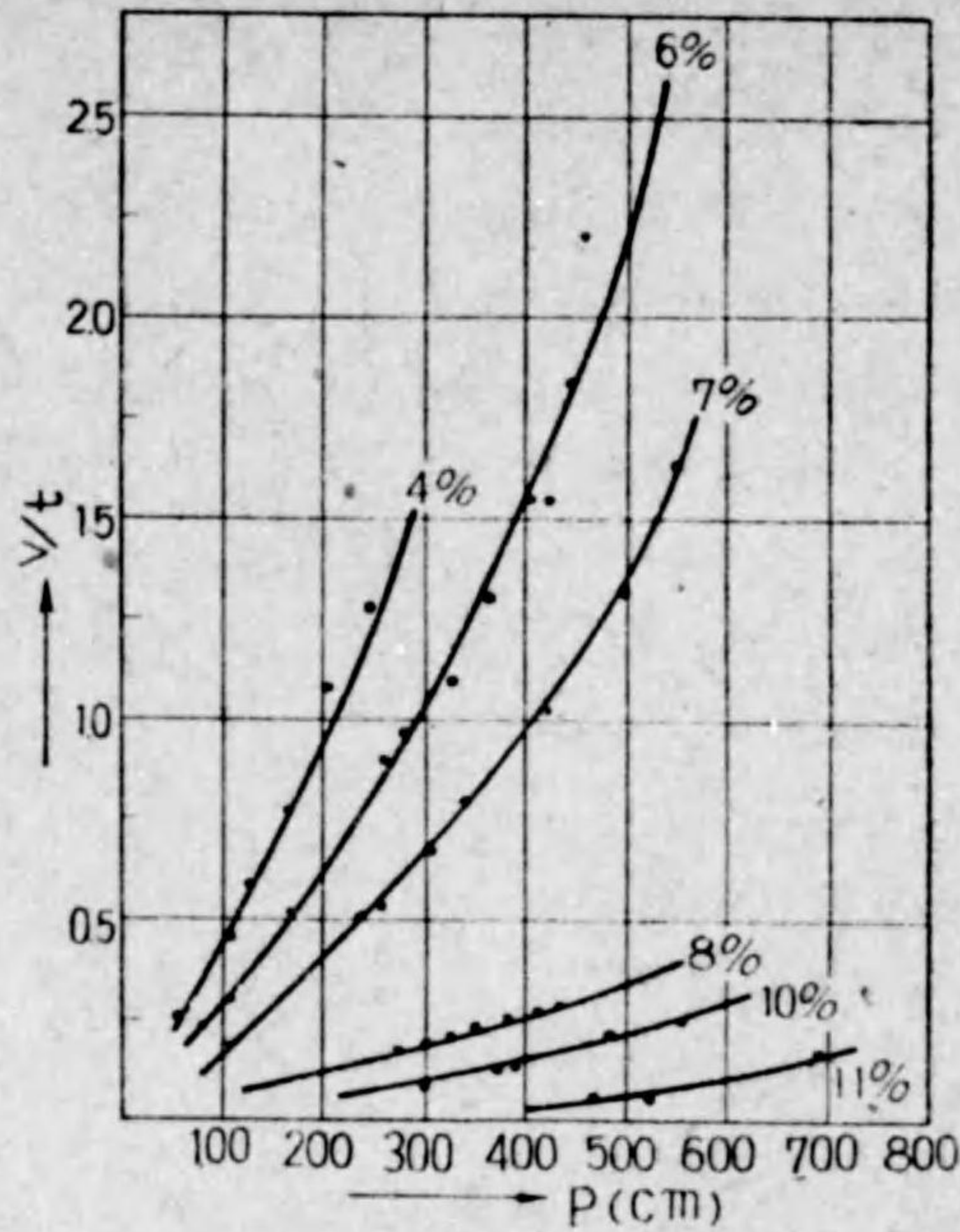
さて、Lawaczeck 氏粘度計による前記の粘度は、落體の落下時間の恒定せるときの値なることを附記したが、落下時間は落體の引き續く落下回数が増大するに従つて減少する。即ち、このこと自身分散液の搖變性を指示するものである。第 66 圖は濃度 4.42g/100cc 分散液に就いて得られた結果である。本圖によつて膨潤土分散液の搖變性を明らかに認め得るであらう。

膨潤土分散液の粘性と搖變性に就いては玉蟲文一氏 (『日化』前出) の研究がある。同氏は山形縣南村山郡柏倉門田村産膨潤土水簾物を試料とし、4~11% 分散液に就いて、半径 0.068cm×長さ 50cm の毛細管を使用、管の兩端に種々の壓力差 p (mmHg) を與へて分散液の流動速度 v/t ($\text{cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$) を測定した。その結果は第 67 圖の如く、流動は濃度の増大に伴つて純粹の粘性流動より擬似粘性流動に移行し、その移行變化は特に 7~8% 附近に顯著に現れた。8% 以上に於いては、Bingham 氏の所謂屈服値 (yield value) が相當



第 66 圖 膨潤土分散液の搖變性
Lawaczeck 氏粘度計による粘度
A : 9.6°C
B : A 曲線の最終點測定後、直ちに温度を上昇して測定 (20°C)
C : B 曲線の最終點測定後、室温のものに 20 時間經過して測定

(*) SiO_2 68.42, Al_2O_3 13.42, Fe_2O_3 0.32, CaO 3.27, MgO 0.14, Na_2O 2.66, K_2O 0.02, 灼減 11.11%.



第67圖 膨潤土分散液の粘性
v/t : 流動速度; p : 壓力
(玉蟲氏原圖)

大きな値として示され、分散液が揺變性となる濃度も亦この附近にあることを明らかにした。なほ揺變性は現象としては明らかなる現象なるにもかかわらず、定量的表現の容易ならざる現象の一つに屬するが、これに關して玉蟲氏は Goodeve 氏に従つて次の如く論じた。揺變現象は「加壓下に於ける粘性の等温可變的變化」と定義さるべきもので、揺變性流動(柔粘性流動)の特徴は、一般に次の(9)式

$$\sigma = \frac{1}{\eta_0} (F - \theta) \dots\dots\dots (9)$$

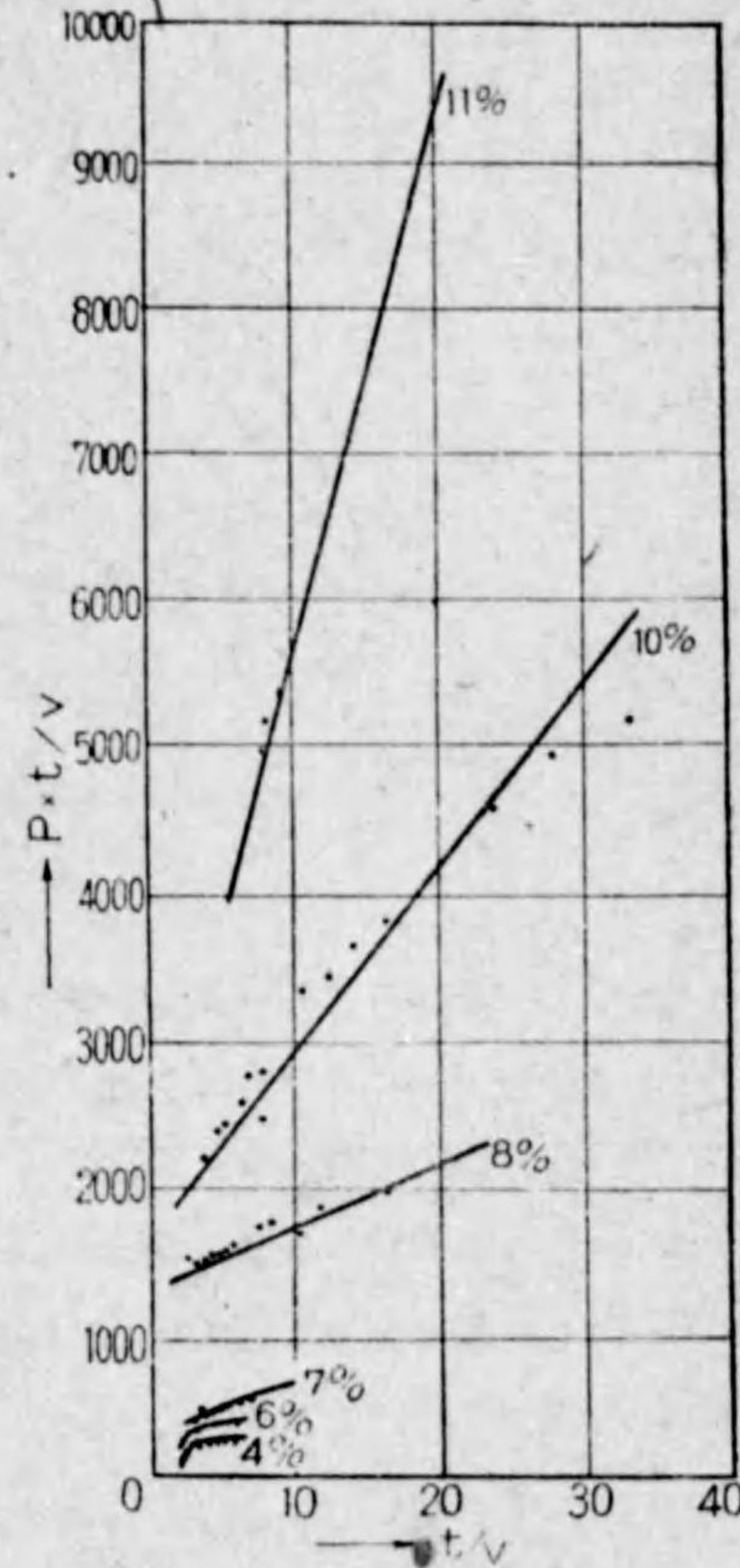
で表現されるものである。但し、 σ は流動速度、 F は歪力、 θ 及び η_0 は

常數である。上式を書き概へて、

$$\frac{F}{\sigma} = \eta_0 + \frac{\theta}{\sigma} \dots\dots\dots (10)$$

得られる F/σ は Goodeve 氏の見掛粘性と稱せられるものであるが、上式の η_0 及び θ が常數の性質を維持する限り、 F/σ と $1/\sigma$ とは直線關係にある筈にして、その傾斜角から θ が求められ、且つこの直線が F/σ 軸を切る

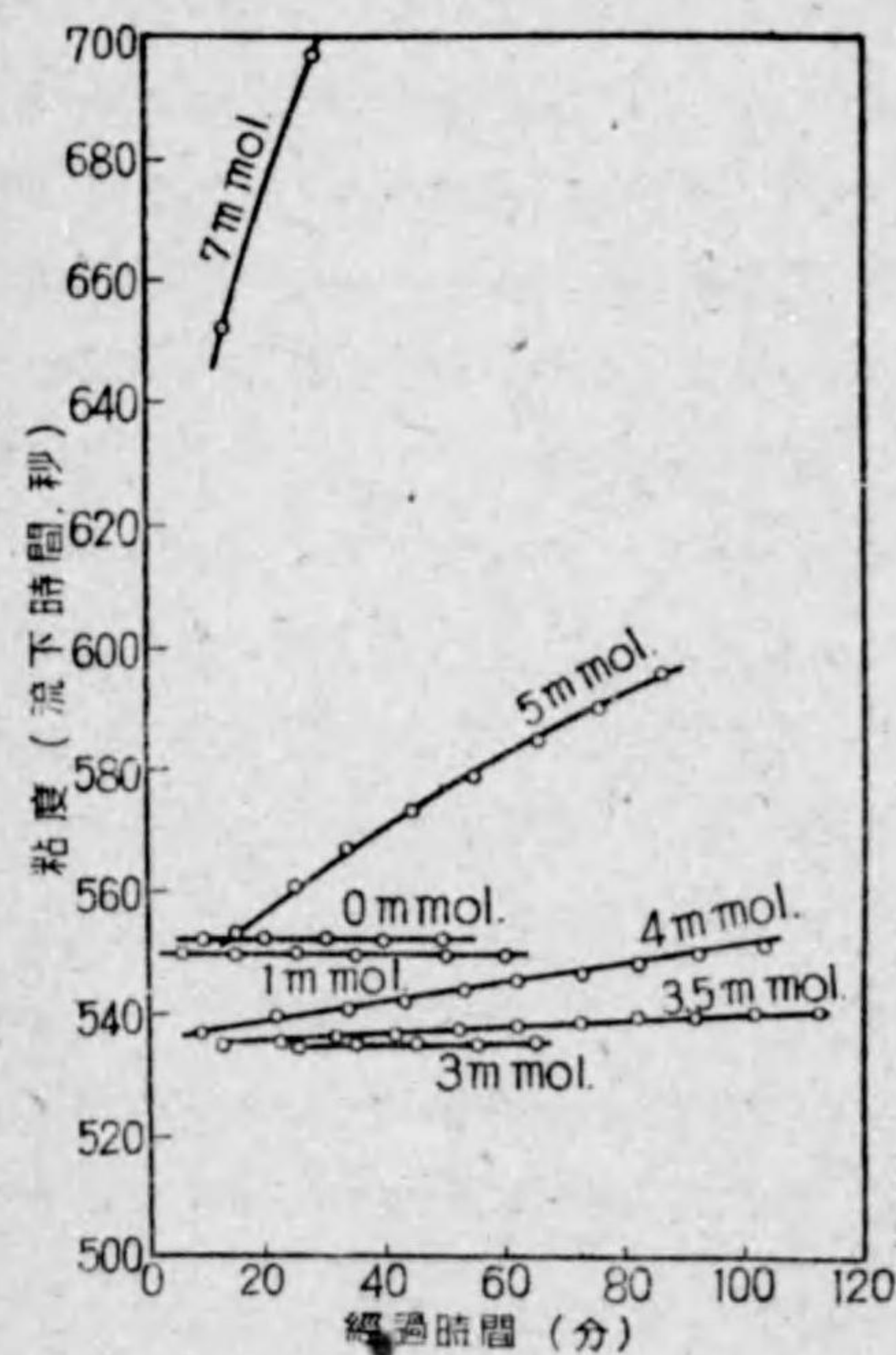
點の位置から η_0 が計算される筈である。そして Goodeve 氏は、 θ をティキソトロピーの係數と呼び、一般にティキソトロピーを定量的に比較し得る合理的な尺度とした。よつて、今前記の膨潤土分散液の流動に關する實驗結果を(10)式によつて吟味するに、 F/σ は pt/v (p : 壓力, t : 時間, v : 流出量) に、 $1/\sigma$ は t/v に相對應する量なるが故に、兩者をそれぞれ兩軸として實測値を點描すれば第68圖の通りとなり、分散後の濃度が7%以下では(10)式は満足には成立しないが、8%以上に於いてはこの理論式の關係がほぼ成立し、濃度の増大に伴つて θ の値が大となり、揺變性が一層顯著となること、換言すれば固化時間の減少することがわかる。



第68圖 (玉蟲氏原圖)
t/v - pt/v 圖

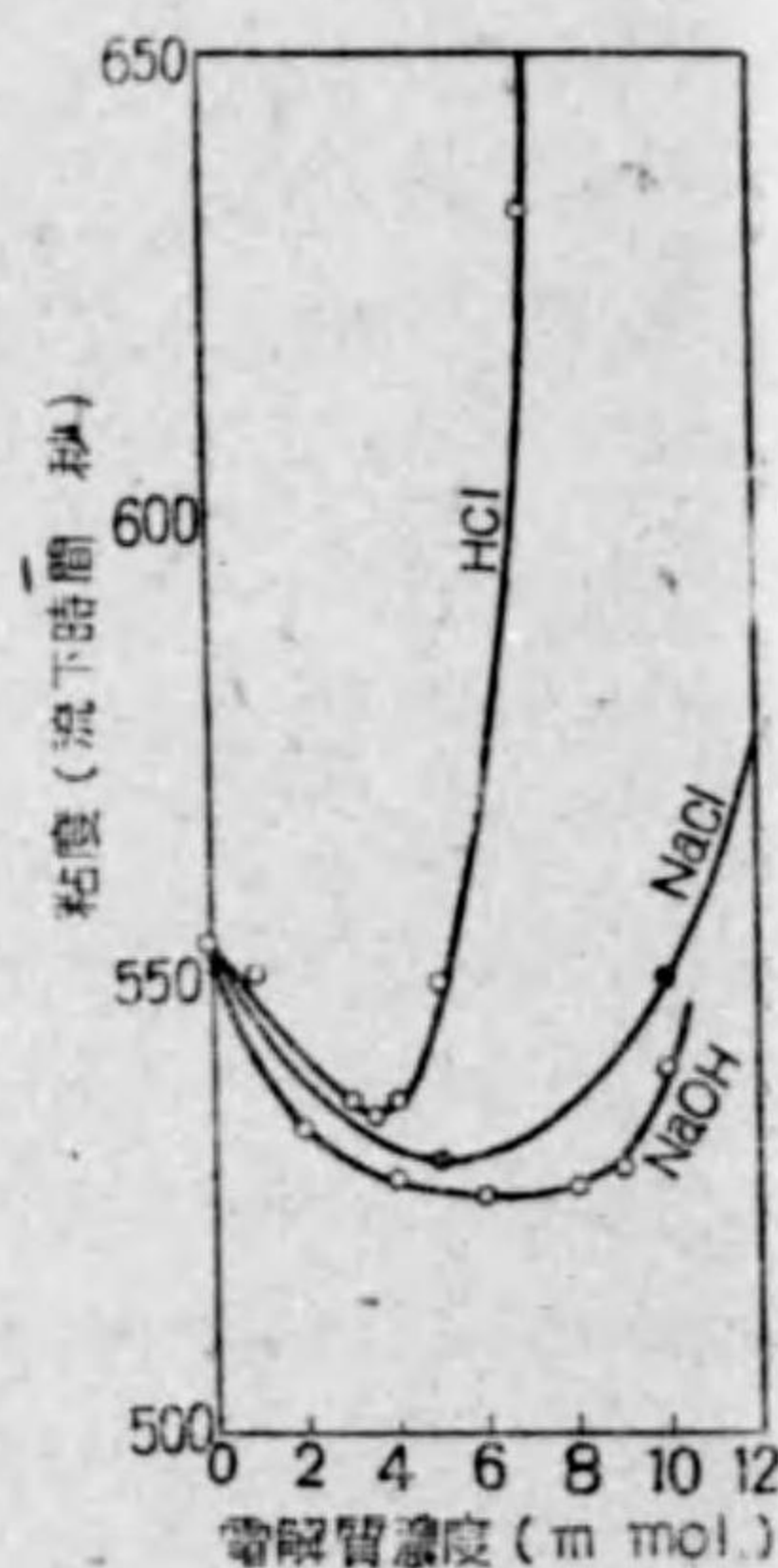
膨潤土の分散液に電解質を添加

すれば、凝結 (coagulation) の現象することは既にその應用として食鹽凝結法を以つて示したが、この現象を粘度變化によつて觀察した結果は以下の通りであつた。山形膨潤土精土 0.939g をその 100cc 中に含む極めて安定なる分散液に、常にこれと等容の HCl, NaOH または NaCl の稀薄溶液を一度に加へ、暫時激しく振盪したる後、混液後 3 分間以内に、Ostwald 氏毛管粘度計を使用して粘度 (流下時間) の測定を開始し、時間の経過に伴ふ流下時間の變化を測定した。その結果は何れも第 69 圖の如き曲線と與へた。但し第 69 圖は HCl を使用した場合で、その経過時間とは混液直後より測つた時間 (分) である。同圖によれば、酸の濃度 (平均濃度) が 4 ミリモルまでは



第 69 圖

膨潤土分散液の鹽酸添加による粘度變化



第 70 圖

膨潤土分散液の粘度に及ぼす HCl, NaOH, NaCl の影響

粘度の減少を見るが、酸の濃度の増大に伴ひ、時間経過と共に漸次粘度増大の傾向が現れ、5 ミリモル以上では初期の粘度減少は、最早曲線の上には見られない。第 70 圖は分散液に電解質添加後、何れもほぼ同様な時間経過後に於ける第 1 回目の流下時間測定値のみを圖示したものである。電解質の添加によつて、分散質には一旦或程度の脱水が行はれ、然る後に時間経過とともに凝結が進行することを示してゐる。即ち分散液の濃度が或限界濃度範圍を超える場合には、全液が一塊のゼリーとなるのである。

第3節 鹽基交換

ベントナイトが著しい鹽基交換性を示すことは、その特性の一つとして數へられ、特に無機土壤膠質としてのベントナイト礦物が、肥效成分に對して示す交換性は、土壤科學に於いては極めて重要な現象として取扱はれ、従つてその研究も亦少くない。然し鹽基交換 (Base-exchange) の現象は無機膠質、特に粘土類にのみ特有なるものではなく、最近に於ける有機交換劑の進歩は、この方面の研究に極めて興味深き問題を與へてゐる。⁽¹⁾

鹽基交換現象は、水溶液中の鹽類が土壤によつて捕足せられる際、鹽全體の吸着によらずしてカチオンのみなる事實として、Way 氏 (1850 年) によつて發見せられ、それ以來、學者の注目するところとなつたものである。そしてこの現象が可逆的なることは比較的早くから確かめられてゐたが、その研究は Gans 氏の人工沸石の合成、即ちパームチット (Permutit) の發明以來、このものに就いて詳細に行はれ、Ganssen 氏は鹽基交換反應は、質量作用則に従ふものとし、また Wiegner 氏はそれが Freundlich 氏の吸着恒溫式によつて表されるものとして、F- 氏の式に補正を加へた次の如き實驗式⁽²⁾

(1) 川村一水、『土壤膠質化學』昭 9, pp. 218, 岩波; 麻生慶次郎、『土壤學, I』岩波全書, 昭 12, pp. 191; その他。

(2) 山田正五郎、『イオン交換劑』, 化學評論, 昭 16, 7, 551.

を興へた。

$$\frac{x}{m} = k \left(\frac{c}{a-c} \right)^{\frac{1}{n}}$$

但し、 x は mg の吸着剤（交換剤）によつて吸着、または脱着せられるイオン量、 a は添加せる電解質溶液の最初のイオン濃度、 c は吸着平衡に於ける同じイオンの濃度、 k 及び n は常数である。更に Vageler 氏は Langmuir 氏の吸着恒温式に補正を加へた以下の如き式を興へた。

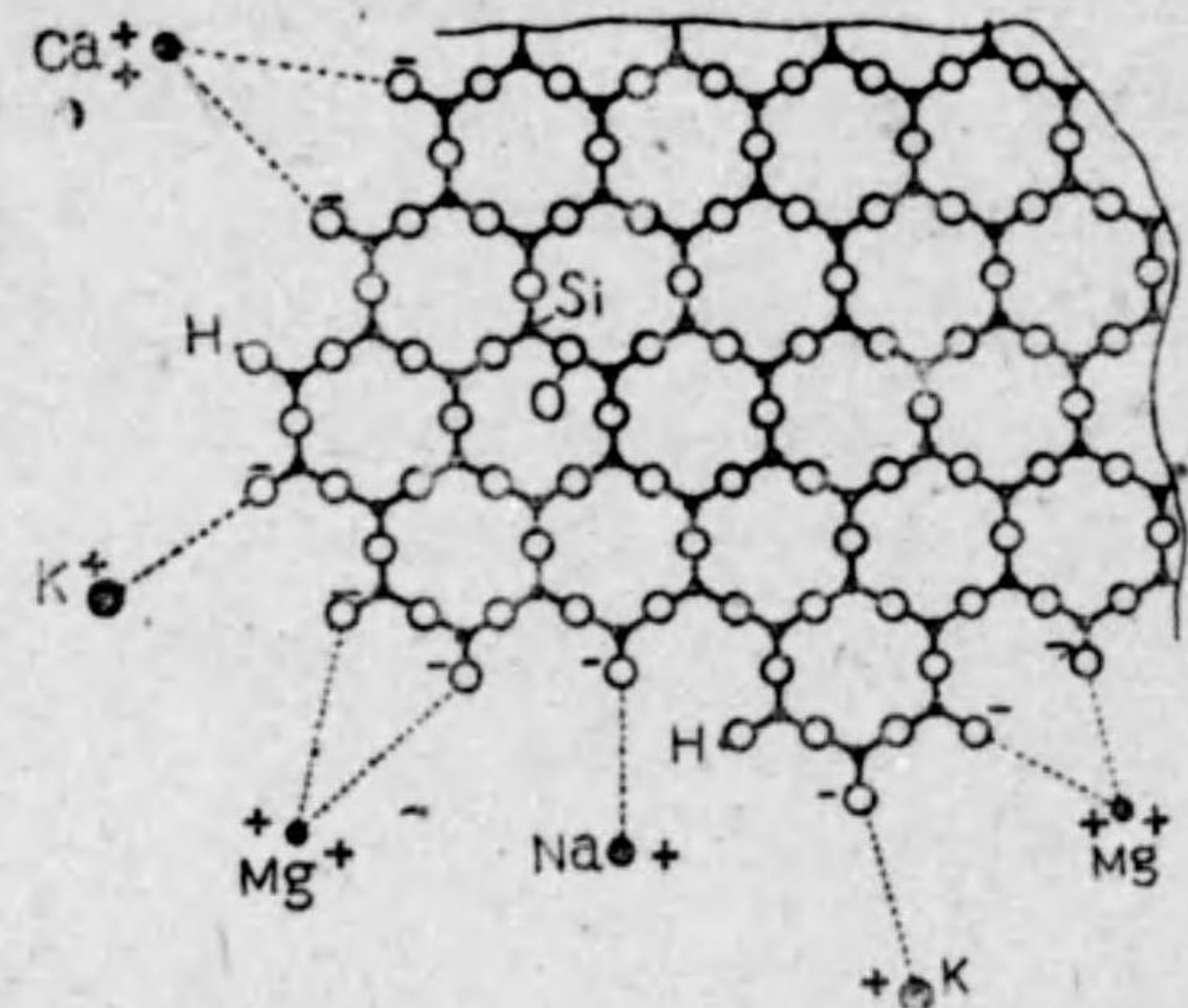
$$y = \frac{xs}{x+e}$$

ここに y は交換剤 $1g$ によつて吸着せられるイオンの當量、 x は交換剤 $1g$ に添加したイオンの當量、 s はイオンの吸着極限量、即ち交換最大量、また e はイオン交換を 50% まで進めた際の x の濃度である。また Janney 氏は、交換の難易がイオンの離液順位と逆平行の関係にあること、1 價イオンの交換は正常に行はれるが、2 價イオンの場合には、低濃度の場合が高濃度の場合よりも遙かに大なる交換量が示されること、更に 2 價イオンは 1 價イオンよりは交換量が一層大なりとした。その他多くの研究があるが、要するに、鹽基交換とは交換能力を有する物質を、電解質水溶液中に加へる時、交換剤中の陽イオンと水溶液中の陽イオンとが、交換せられる 1 種の複分解的の化學反應で、交換反應の平衡が何れにあるかは反應にあづかる物質の種類、濃度及び温度等によつて定まる可逆反應にして、且つ反應は電解質反應と同程度に、速かに平衡する種類のものと考えられ、そしてこの反應は含水珪酸礬土、即ち沸石類に就いて最も顯著に行はれるが、粘土類、特にベントナイト乃至酸性白土類に就いて、或ひは土壤中の無機膠質と稱せられる、内容必ずしも明確ならざる粘土質物に就いて顯著であると信ぜられてゐるものである。

さて粘土類が珪酸、礬土及び水を主成分とするものなることは、古くから信ぜられてゐたところであるが、實在の粘土は、その他に常に CaO 、 MgO

Fe_2O_3 、 K_2O 、 Na_2O 等の成分を伴ひ、そしてモンモリヨナイト質粘土の場合には、時に MgO 及び CaO は主成分の一部をなすものと考へられる場合もあり、これら成分の意義は、從來甚だ明確を缺き、概して單なる不純分として取扱はれる傾向が著しかつた。然るところ、Lemberg 氏 (1876 年) はアルカリ珪酸鹽の 1 種なる白榴石 (Leucite, $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$) を鹽基交換によつて、カルシウム珪酸鹽の 1 種なる方沸石 (Analcite, $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$) に變化せしめ得ることを發見し、且つ兩者の K と Ca との交換が可變なることを明らかにした。即ち兩礦物は、その主構造に關係なく、 K と Ca とを交換し得るのであるが、この關係は他の粘土礦物、即ち水素粘土の場合にも適用せられ得るもので、難易の程度に相違こそあれ、粘土の中の H は他の金屬成分との置換が可能なるものと考へられる。そして多數の實驗の結果は、 H との交換は Na 、 Ca 、 K 等は最も容易であるが、 Mg は比較的困難なることが明らかにせられ、その原因は Na 、 Ca 、 K のイオン半徑が何れも比較的大なるに對し、 Mg のそれが小なるによるものと説明せられた。即ちイオン半徑が比較的大に、且ほほ同大の原子は、粘土の主構造に著しき歪曲を及ぼすことなしに、相互に交換が可能なるものと考へられるのである。Kelley (1936)、Marshall (1935)、von der Meulen (1935)、Edelman (1936) 諸氏は、粘土類の結晶構造と鹽基交換との關係を研究し、鹽基交換を粘土の結晶構造の電氣的中和に關して説明した。即ち粘土礦物中の Al 原子は、3 陽價を有し、 O または OH イオンの 4 箇または 6 箇によつて取り圍まれる如くに、結晶構造内に配位せられるのが普通であるが、3 陽價の Al イオンが、4 箇の O または OH イオンで取り圍まれ、そして全體が電氣的に中性となるためには、 Al イオンは更に 1 箇の陽電荷を得なければならない。即ちこの不足の陽電荷 1 箇を K^+ が補ふ場合が正長石、黒雲母乃至白雲母等であり、 Na^+ がこれに代る場合が曹長石、方沸石乃至曹達沸石等なりと説明せられるのである。

然らば粘土の結晶の骨格構造の電氣的不均等は如何なる形式で陽イオンがこれを補ひ且つ鹽基交換が行はれるのか、この問題は粘土分散液中の粘土粒子の界面電位の問題、従つて分散液の凝結乃至解膠の現象にも關聯する困難な問題であつて、現在なほ充分なる一般的解答に到達し得たとは稱し得ないやうであるが、極めて興味ある且つ基礎的問題として、多くの研究者によつて研究せられ種々なる説明が與へられてゐる。Hofmann 及び Bilke 氏は、粘土中のカチオンは第 71 圖の如く、粘土粒子に吸着せられたもので、その



第 71 圖 粘土の珪酸四面體層の破片周邊に吸着せられるカチオン
白圓は酸素、黒點は珪素 (Hofmann 及び Bilke 兩氏原圖)

原因は結晶粒子破片の周邊に於ける珪酸層内酸素原子の不飽和原子價の吸引力によるものであるとした。而して K, Na, Ca, Mg 等のイオンは圖中に示されてゐる如き位置に位するもので、その位置は水和イオンの半徑の大小に係るものである。然し、これに對して Kelley 氏等はカチオンの位置、従つて鹽基交換は、結晶格子内部に於て生起するものとし、その理由として第

(1) Hofmann, U. and W. Bilke, Kolloid-Z., 77, 238-51, 1936.
(2) Kelley, W. P., and H. Jenny, Soil Sci., 41, 376-82 (1936).

22 表に示される如く、或種の粘土は、十分長時間細磨すれば交換容量を増大するが、或ものは僅かに増大するに停まり、また他のものは細磨によつても交換容量は殆ど増大しない事實を挙げ、そして次の如く結論した。粘土中の K, Na, Ca 等は本來可換性のものであるが、Mg はアルカリまたは NH₄ によつて、特に OH が構造内の八面體の一部を形成してをらぬ如き場合は、僅かに交換されるに過ぎない。但し、Mg は粘土中の他の可置換イオンを交換することは容易であるとするのであるが、この説明はイオン半徑の小なる Mg は、イオン半徑の大なる構造内のカチオンを置換することは容易であるが、その逆は困難なることを意味してゐる。なほイオンの交換性に關聯して、下記の Noll 氏の實驗は極めて興味あるものである。即ち同氏は、モンモリヨナイトの合成に際して、Ca, K, Na の場合には、Al₂O₃ と鹽基とのモル

第 22 表 鹽基交換容量の比較
(Kelley 及び Jenny 兩氏原表)

礦物名	粒子	100g に対する ミリ當量	粉碎時間(時)	100g に対する ミリ當量
東沸石	相當粉碎	304.5		
バームナット	粉碎せず	225.0	48	225.0
灰沸石	相當粉碎	209.3		
ベントナイト	1μ	126.0	72	238.0
バイデライト	1μ	50.0	48	200.0
白雲母	100メッシュ	10.0	72	76.0
カオリナイト	" "	8.0	7(日)	100.5
加里長石	" "	5.0	120	91.5
パイロフィライト	" "	4.0	7(日)	150.5
黒雲母	" "	3.0	72	72.5
灰曹長石	" "	2.6	72	27.0
灰長石	" "	2.0	96	33.0
曹灰長石	" "	2.0	96	37.0
曹長石	" "	1.0	72	70.0

(*) Noll, W., Chem. Erde 10, [2], 129-54 (1936)

比が 1:1 に近づくに及んで鹽類に相當する物質、例へば方沸石の如きものが合成せられるが、鹽基が MgO である場合には、MgO:Al₂O₃ を 2:1 にしてもなほ生成せられる物質は、モンモリヨナイト即ち水素粘土であることを示した。

最後に、交換性（置換性）鹽基及び交換容量（置換容量）の測定法を記述する。本法は土壤膠質に對して適用せられるものであるが、粘土類に對しても勿論利用し得るものである。天然の膨潤性膨潤土は普通にアルカリ膨潤土と稱せられ、その交換性鹽基は主として K₂O, Na₂O であるが、Ca⁺⁺, H⁺乃至 Mg⁺⁺ をも交へるのを普通とし、また水素粘土（酸性白土）と稱するも、天然のものは H⁺ のみを交換性鹽基とする場合は極めて稀と稱すべきである。従つて研究等の目的に對して、十分純粹なるアルカリ粘土または水素粘土を得るには、これらを人工的に處理して粘土中の夾雜物を除き、可溶性鹽類乃至交換性鹽基等を一旦全く除去して、目的とする粘土を調製しなければならない。それは以外にも交換容量の測定は、膨潤土の工業原料としての品位決定にも重要な資料を與へるもので、多くは乾燥粘土 100g に就て 50 ミリ 當内外のものであるが、本邦産膨潤土に就いてはその測定例がなほ極めて少いやうである。

さて、粘土の交換能が盡く H⁺ で飽和せられてゐるものを原型として、水素粘土と稱し、その H⁺ の一部が鹽基で置換されてゐるものを未飽和粘土、また H⁺ の全部が他のカチオンで置換されてゐるものを飽和粘土と稱し、更に乾燥水素粘土 100g を飽和するに必要な鹽基のミリ當量數を鹽基交換容量（全置換量）と呼ぶことにする。また交換容量を T、乾燥粘土 100g 中の交換性鹽基のミリ當量數を S とするとき、Hissink 氏は以下の式で與へられる V を鹽基飽和度と稱した。

(*) 川村一水、『土壤膠質化學』p. 128

$$V = 100 \times \frac{S}{T} = 100 \times \frac{T - (T - S)}{T}$$

交換性鹽基及び交換容量を定量するには、純化學的方法と電解透析を應用する方法とがあるが、後の場合は次の第4節で記述する。純化學的方法には、使用する電解質の種類によつて、NaCl 法、NH₄Cl 法、BaCl₂ 法、HCl 法、NH₄C₂H₃O₂ 法、Ba(C₂H₃O₂) 法等がある。⁽¹⁾

(a) NaCl 法 (Hissink 氏法) 土壤 25g に 1N NaCl 温液 100cc を加へ、よく振盪して一夜放置、次に溶液を 1l メスフラスコ中に濾過し、土壤は全部濾紙上に移し、1N NaCl 液で洗滌、濾液が 1l となりしときは漏斗を他の 1l メスフラスコ上に置き換へ、更に洗滌して濾液を 1l に至らしめる。かくして得られる二箇のメスフラスコ中の濾液につき別々に CaO を定量、第一フラスコの定量値から第二フラスコのそれを差引き交換性 CaO とする。CaO 定量後の殘液に就いて MgO を定量する。本法によれば、交換性 CaO のみならず土壤中の CaCO₃ も亦 NaCl との反應によつて溶出するが故に、上記の如く第二フラスコ中の CaO は CaCO₃ よりのもものと見做して差引くのである。従つて試料が酸性粘土の場合には、第二フラスコの操作は不要となる。但し膨潤土の場合には HCl, Na₂O, K₂O の定量をも必要とする。

(b) NH₄Cl 法 土壤 25g を 1N NH₄Cl 溶液 25cc と數分間振盪、濾液 125cc を採り殘餘は棄却する。次に殘滓土に NH₄Cl 液 200cc を添加、浸出濾過、その濾液 100cc を採る。殘滓土は更に 200cc の NH₄Cl で處理する。この處理を 5~10 回繰り返すときは濾液に Ca イオン反應なきに至る。最初よりの採取濾液を一括混合して化學分析に附し、得られるカチオンの全量を 2 倍して交換性の全鹽基量とする。この方法は比較的長時間を要する方

(1) 著者はアルカリ食鹽法に於いて 1N NaCl と 1N NaOH とを、容量に於いて 10:1 の混液を使用した。

(2) 土壤の中、壤土を代表種とすれば、所謂粘土分は 25~37.5% 内外であるが、粘土礦物の量はそれ以下となる。供試土壤は 105°C 乾燥物を使用する。

法である。これに対する別法 (Kelly 氏等の方法) がある。土壌 25g, 1N NH_4Cl 250cc とよく振盪, 一夜放置後濾過し, 濾液 1l を採る。その 800cc に就いて, HNO_3 で有機物を分解, SiO_2 除去の後, 各カチオンを定量する。濾紙上の土壌は, 水またはアルコールで洗滌, Cl イオンの反応なきに至らしめ, 水 400cc と濃 NaOH 液 500cc との混液と共に蒸留するか, または空気を通じて NH_3 を放出, これを H_2SO_4 に吸収せしめて交換容量とする。

(c) BaCl_2 法 土壌 10g, 少量の 1N BaCl_2 を以つて乳状となし, 漏斗上の濾紙に移して BaCl_2 液で浸出洗滌, Ca イオンの反応なきに至らしめる。次に土壌を水洗して Ba の反応なきに及んで 1N HCl で処理し, Ba を溶解定量することによつて交換容量 (吸収容量) を求める。但し試料中に CaCO_3 が存在する場合は, BaCl_2 処理後 HCl を用ひず NaCl にて処理し Ba を浸出する。

以上の鹽化物法は, 粘土が不飽和なるときは酸を遊離し, その酸が非交換性鹽基を溶解する虞れがあるのみならず吸着複合體をも分解する虞があるといふ。また同法によつては, 交換性水素を完全に浸出せしめることが困難であるともいふ。そのために土壌を一旦 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ で処理し, H を Ba で置換後, NH_4Cl で処理する方法が提案されたが, アルカリ処理は土壌膠質の組成を變じ, 交換量を増大する危険があるものとして醋酸鹽法が提案されてゐる。その 1 例は次の如く操作するものである。空気との接觸を遮断して浸出可能なる如き装置を作り, 土壌 100g を中性の 1N $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 750cc で洗滌し, 次に 80% 酒精 500cc を以つて土壌中に残留する $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ を洗除する。浸出濾液にはヒンヒドロンを加へ, 0.2N NH_4OH を以つて電氣滴定し, 交換せられた H イオンを定量後, 王水を用ひて有機物を分解, SiO_2 を除去して Al, Mn, Ca, Mg, K, Na 等を定量する。また残滓土には NaOH を加へて NH_3 を放逐し, 硫酸標準液に吸収せしめてこれを定量する。その

他, 0.05N HCl を使用する浸出法, 50g 土壌を 0.1N HCl 250cc で処理し, 一夜放置後濾液に就いてフェノールフタレインを指示薬として滴定し, 酸の濃度變化より交換性鹽基の定量をする方法等もあるが, 操作の簡易なる特徴はあるとしても, 十分なる正確を期し難い缺點があるといふ。また Mattson 氏は, 人工珪酸礬土複合體及び腐植酸の交換容量測定法として, 以下の如き操作法を提案してゐる。試料 1g⁽¹⁾ を 0.5N $\text{Ba}(\text{Ac})_2$ ⁽²⁾ 500cc で処理, 更に 1N BaCl_2 10cc で処理, 次に處理物を熱湯で洗滌, Cl イオンの反応なきに至らしめたる後に 1N NH_4Cl で処理 (約 400cc を要す), 浸出せられた Ba を定量して交換容量を定める。但し人工磷酸礬土膠質の場合には NH_4Ac 法を使用する。

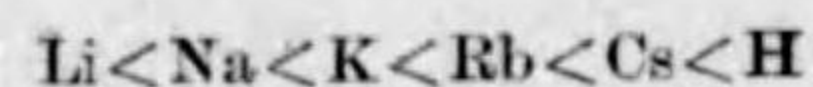
次に鹽基の不飽和度即ち交換容量 (T) と交換性鹽基 (S) との差, 換言すれば交換性 H の定量法として, Hissink 氏は次の方法を提案した。即ち一定量の土壌を 1 組の試験管に入れ, 水酸化アルカリ [$0.1\text{N Ba}(\text{OH})_2$] (バリタ液) を種々の割合に加へ, 時々振盪しては 4 日間放置後, 上層液の電氣傳導度を測定し, バリタの添加量 (ミリ當量) を横軸に, 傳導度 (または液中に残存するバリタのミリ當量數) を縦軸に取り, 測定結果を點描する。かくして得らるる曲線, 即ち直線となるバリタの過剩部分を延長して, それが横軸を切る値を以つて H^+ を中和するに要するバリタ量とする。然し種々な原因によつて, 本法は實際よりは過大な値が得られるといふ。これに對して, Gehring 氏は土壌 25g に 100cc の飽和石灰水を加へ, 溫度計を使用して 60°C に温め, 5cc の水で溫度計を洗ひ, 24 時間放置後フェノールフタレインを加へ, それが無色となるまで CO_2 を通じて熱し, 次に 105cc の液が 1N に達するまで NaCl を加へ, 12 時間放置して濾過し, Hissink 法で濾液を採り, 石灰量を

(1) 土壌試料は 25g 内外取られるが, 土壌膠質のみの場合は 1~2g を使用するのが普通である。膨潤土精土の場合は後者に準ずる。

(2) Ac=醋酸根。

求めて T を得た。即ち Hissink 法で T を求めると同時に、同じ方法で S を求め、その結果より (T-S) を算出する。また Kappen 氏は 1N Ca-(Ac)₂ を使用する方法を提案した。

鹽基交換量の純化學的測定法は、以上の他にもあるが、それは要するに正確なる測定の困難なること、換言すれば測定値の精度を決定すべき標準が得難いことを意味するものである。なほ Jenny 氏は人工沸石 (パームチット) を調製し、電解透析によつて H- 沸石を得、これに當量の NH₄OH を添加して NH₄- 沸石を作り、NH₄- 沸石に 1 價イオンの鹽化物を加へ、交換せられた NH₄⁺ 及び H⁺ を定量し、その結果から次の如き交換浸入能順位を定めた、



また H- 沸石に水酸化物の當量を添加してそれぞれ飽和沸石を調製し、それに NH₄Cl 及び HCl を加へ、各陽イオンの交換浸出能を比較して



の順位を定めた。以上の結果によれば、H⁺ を別にすれば、1 價陽イオンの交換浸入能は、その半径が大なるほど大となり、一旦浸入せしものは甚だ安定にして浸出困難となる。然し上の順位も沸石の場合には規則正しが、天然の土壤膠質の場合にはしばしば不規則性が示され、殊に Li の順位位置が變化し易く、Jenny 氏によれば、それはイオンの部分的脱水に起因するといふ。また Jenny 氏の師なる Wiegner 氏は、この方面に關して多くの貴重なる研究 (1912~1926) を行ひ、鹽基交換の難易はイオンの水和度によつて相違することを最初に明らかにしてゐる。然しこの種の問題は、膠質構造學がなほ一段と進歩を遂げて後初めて十分に解決さるべき事項の如く考へられる。

* H⁺ は即ちプロトンにしてイオン半径は極めて小に、且つ常に他の陽イオンとは比較にならぬ行動をする。因に OH⁻ も亦同様の性質を示す。OH⁻ のイオン半径は事實上 O⁼ のイオン半径と殆ど同様である。

第4節 膨潤土分散液の電解

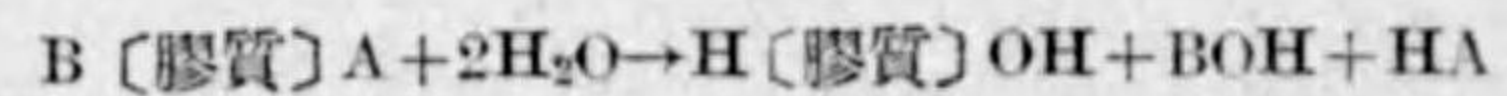
粘土類、特にカオリンが水分散液中で負に帯電して懸濁する事實は古くから知られ、水中に於ける帯電カオリン粒子が正の電極に向かつて移動し、且つ電着する現象、即ち電氣泳動の現象は、既に 1903 年頃から Schwein 伯によつて研究せられ、その後 Ormandy (1912~1918 年)、Bleininger (1915 年)、Kohl (1922)、Curtis (1931) 等諸氏によつて研究が行はれ、ドイツ及びチェッコスロバキアに於いてはカオリン精製工業が實現した。本邦に於いても、カオリン系粘土の分散液に關する研究は、駒形作次、岩坂良以兩氏及び齋藤幸男氏等によつて詳細に行はれてゐる。これに反して、膨潤土分散液の直接電着に就いては殆ど研究されてゐないが、その水中に於ける膠質學的性質は、特に鹽基交換の現象に關連して相當に研究せられてゐる。何れにせよ、膨潤土が水溶液中に於いて鹽基交換を現象し、交換性イオンの主結晶構造に於ける位置の如何にかかはらず、鹽基が主構造に關してイオンとして結合してゐる事は疑ひ得ぬところである。そして膨潤度大なる Na⁻ 膨潤土の膨潤が、水和度の大なる Na⁺ に係り、H⁻ 膨潤土の膨潤度小なる事實が H⁺ の非水和性に係ることも疑ひを容れぬところである。これを換言すれば、H⁻ 膨潤土は、要するに極めて複雑なる高分子にして、多價アニオンに相當し、Na⁻ 膨潤土はその高分子弱酸と強鹽基より成る鹽に該當し、Na⁺ の高水和性は即ちそれが加水分解して液中に懸吊することを意味する。即ち H⁻ 粘土と Na⁻ 粘土との關係は、脂肪酸とアルカリ石鹼との關係に對比し得べきものにして、膨潤土の鹽基交換現象も亦アルカリ石鹼が鹽基交換に(複分解反應)

(*) 齋藤幸男、『電氣滲透と其の應用』、電試調報 No. 24, 大 15; 「陶土の電氣的淘汰に就て」、電試研報 No. 220, 昭 3; 駒形作次、岩坂良以、「鉛筆用粘土の電氣泳動的處理に就て」、同, No. 375, 昭 9; 駒形作次, "On the Measurement of Cathaphoretic Velocity," 同, No. 348, 1933.

よつてそれぞれ水に対する溶解度を異にする種々の金属石鹼を形成する現象に比較し得るものである。但し鹽類膨潤土に関する一切の研究問題は、既に一應解決し、石鹼に就いて明らかにせられたる一切の既知事實が、直ちにそのまま膨潤土の場合にも適用し得るといふわけではない。

さて、土壤乃至土壤膠質(粘土)の電解透析法は、最初 S. Mattson 氏(1926~1928年)によつて研究せられ、引續いて Humfeld (1927~1928), Bradfield (1927~1928), Wilson (1928~1929) 諸氏によつて前進せしめられたものであるが、その研究は主として鹽基交換に関する測定に係るもののやうであつた。即ち Mattson 氏は、現在では極めて普通となつた三室電解透析装置(Mattson cell)を使用し、100~200Vの直流を適用して陰極室に蓄積せられるカチオンを集め、同室内の液が Ca^{++} の反應を呈せざるに至るまで時々更水し、毎回の採液の全量を滴定して鹽基度を求め、それによつて交換性鹽基量を定めたのである。この方法は、夾雜する CaCO_3 よりの Ca^{++} をも加算する結果となる缺點を有するとはいへ、方法としては極めて興味ある方法たるを失はない。

然し土壤膠質(所謂珪酸礬土複合體)に對して電解透析の適用が可能なる事實、即ち三室透析器に於いて電氣を運ぶイオン源に就いては、次の如き説明(*)が一般に信ぜられてゐるやうである。即ち土壤膠質の基本形は、結合に與らざる H 及び OH を有するために兩性反應を呈し、この H 及び OH の一部分または大部分が、他のカチオンまたはアニオンと交換せられて B〔膠質〕A なる形で存在し、かくの如き膠質の懸濁液に電流を通ずる時は、電解によつて



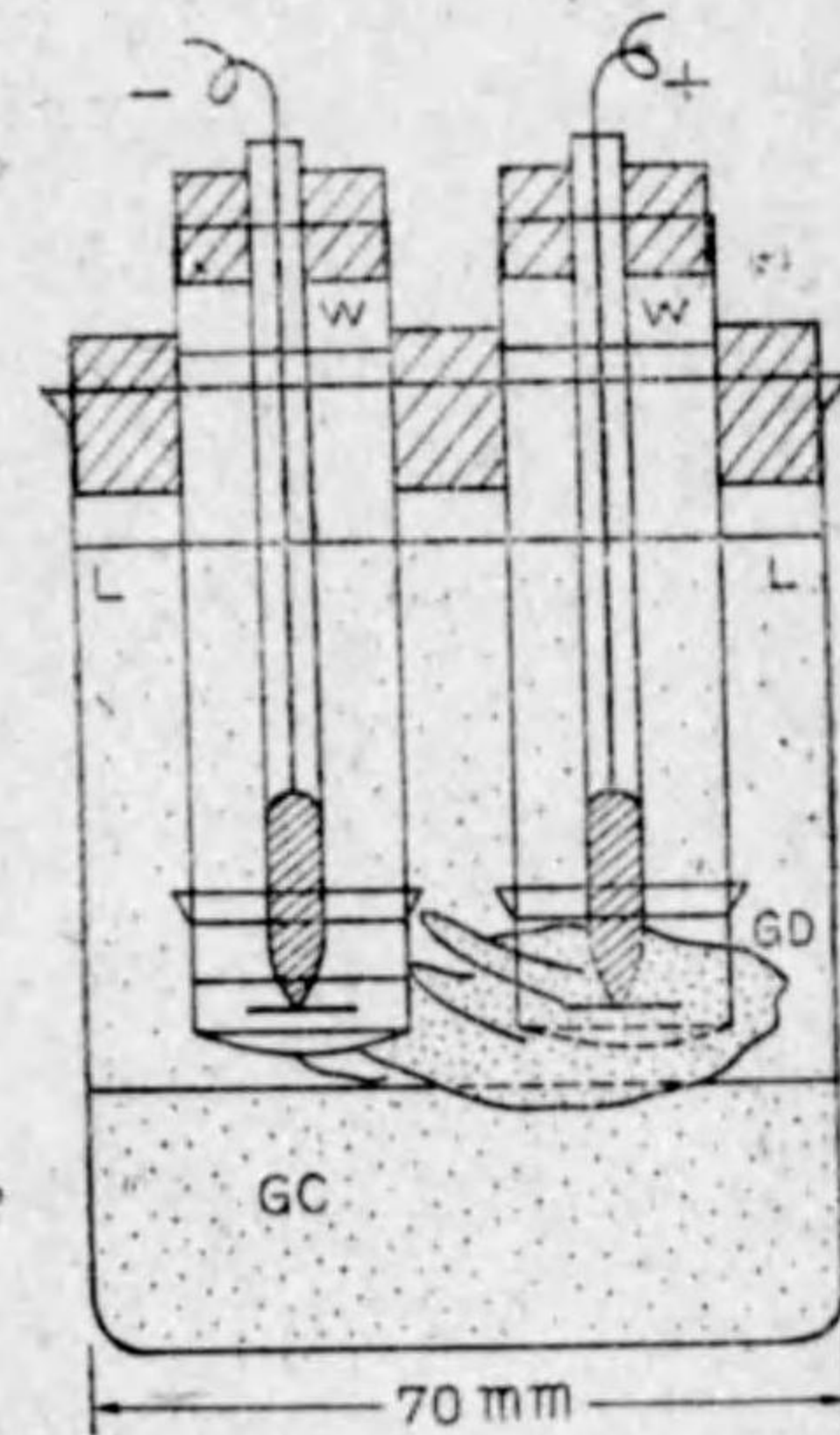
の電解が矢の方向へ向かつて起る。故に半透膜(硫酸紙、透析用セロファン

(*) 川村一水、『土壤膠質化學』, p. 136, 前田; 麻生慶次郎、『土壤學』, p. 122, 前田。

膜)を隔膜として三室透析器を以つて電解透析に附すれば、 A^- は陽極室に運ばれ、放電して遊離酸を形成し、 B^+ は陰極室に運ばれ、放電して遊離鹽基となり、半透膜を兩壁とする中央室内には H〔膠質〕OH , 即ち H^- 膠質即ち H^- 粘土が残る。但し、上記の兩性膠質が H^- 粘土と稱せられるのは、その電離平衡の位置が酸側に偏つてゐるためであるとする。この説明によれば、粘土膠質が陰根(OH)を缺き、 Na^- 膨潤土の如く、粘土酸根と陽根のみより成るものと考へられる粘土の場合には、三室式の電解透析は不可能となるであらう。即ち陽極に於いて放電すべき陰イオンを缺くことになるためである。

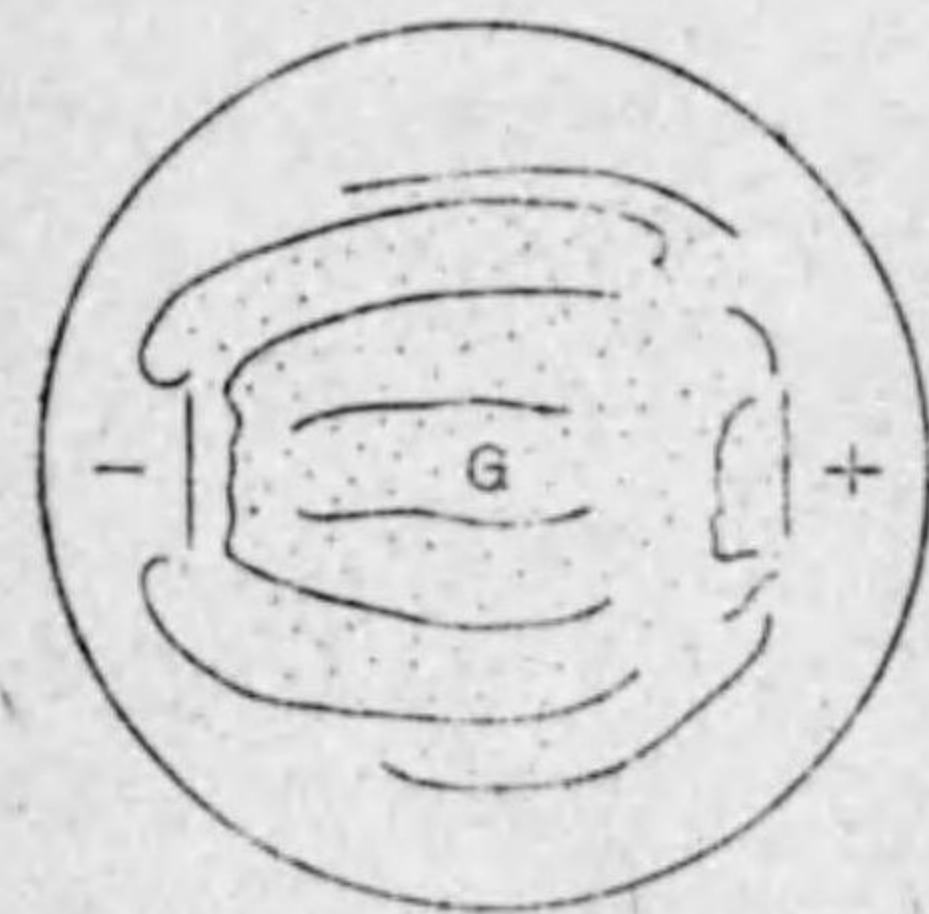
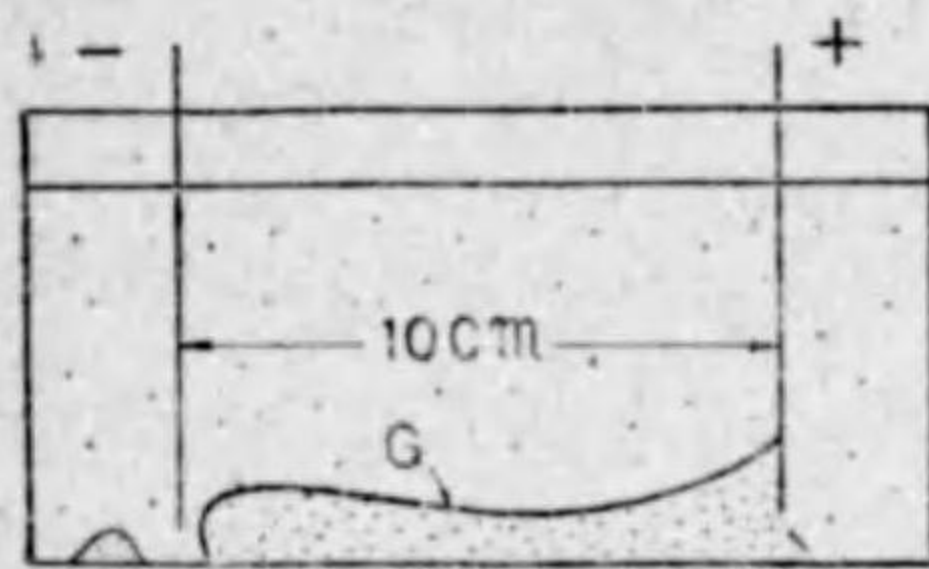
以上の説明に關聯して、著者は以下の如き實驗を行つた。供試膨潤土分散液(懸濁液)は、特に銘記せざる限り山形黄色種精土のそれを使用したものである。

實驗(1): 膨潤土の3%分散液 300cc を第72圖の如き装置によつて電解透析に附した。同装置は一種の三室電解(電氣)透析器にして、一端を透析用の厚きセロファン膜にて密閉せるガラス管に蒸留水を充たし、白金小圓板を電極とするガラス管を挿入せるものである。直流40Vを適用するに、電流は最初殆ど零であつたが漸次増大し、7時間後にはほぼ1Amp.に達した。その間兩極室内の電極よりは少量宛の微泡を發生し、陽極外セロファン膜上には除々に圖の如き電着物の發育が見られ、それに伴ひて明確なる沈降面を形成しつつ分散質は漸次沈降し、上部に澄液を残した。7時



第72圖 電解透析装置
L: 分散液最初の液面; GC: 沈降せる膨潤土ゲル; GD: 電着ゲル

間後に電流を切つて陰極室内の液性を檢せしに、リトマス試験紙には強からざるも、フェノールフタレインには強きアルカリ性を呈し、陽極室の液性はメチルオレンジに對して微弱なる酸性を呈した。但し、メチルオレンジの桃色は徐々に褪せし、暫時にして無色となつた。本實驗の教へるところによれば、膨潤土は負に帯電して陽極へ向かつて泳動し、陽極室外セロファン紙上に蕨苔狀電着を示すと同時に、これに伴つて分散液中の分散質は、原液面より壓縮に類する外觀を與へる沈降を示す。また原分散液中には微量の鹽を含む。



第73圖
電氣沈降の状態を示す模式圖
G: 膨潤土ゲル

呈し、フェノールフタレインに強く赤變を現した。浸出液の總量に就いて、フェノールフタレインを指示薬とし、0.1N HCl を以つて滴定を行ひ、液の明らかなる桃變を以つて終點としたが、その桃色は時間の経過と共に漸次褪せして無色となつた。よつて更に滴定を繼續するに、4回の滴定の酸消費量

實驗(2): 極めて安定なる 0.5% 分散液 1300cc を平型ガラス容器に盛り、液内に直接に、間隔 10cm を距てて板狀白金電極を立て、20~30V を適用して1夜(約12時間)通電した結果は第73圖に示す如き電氣沈降とも稱すべき現象を示した。即ち分散粘土は實驗(1)の場合と同様なる凝結沈降をなし、器底に定着せし水飴狀ゲルは、電流の流れを示す如き明瞭なる流理を描き、上部には微かに白濁を呈する液を残した。この上層液を湯煎にて蒸發乾涸するに、微かに桃色を帯びる白色膜狀の殘滓少量を残した。これに少量の水を加へるに殘滓は著しく膨潤し、その水による浸出液は微かに潤濁を

(cc) は以下の通りにして、

(1) 7.80 (2) 6.50 (3) 8.12 (4) 4.16

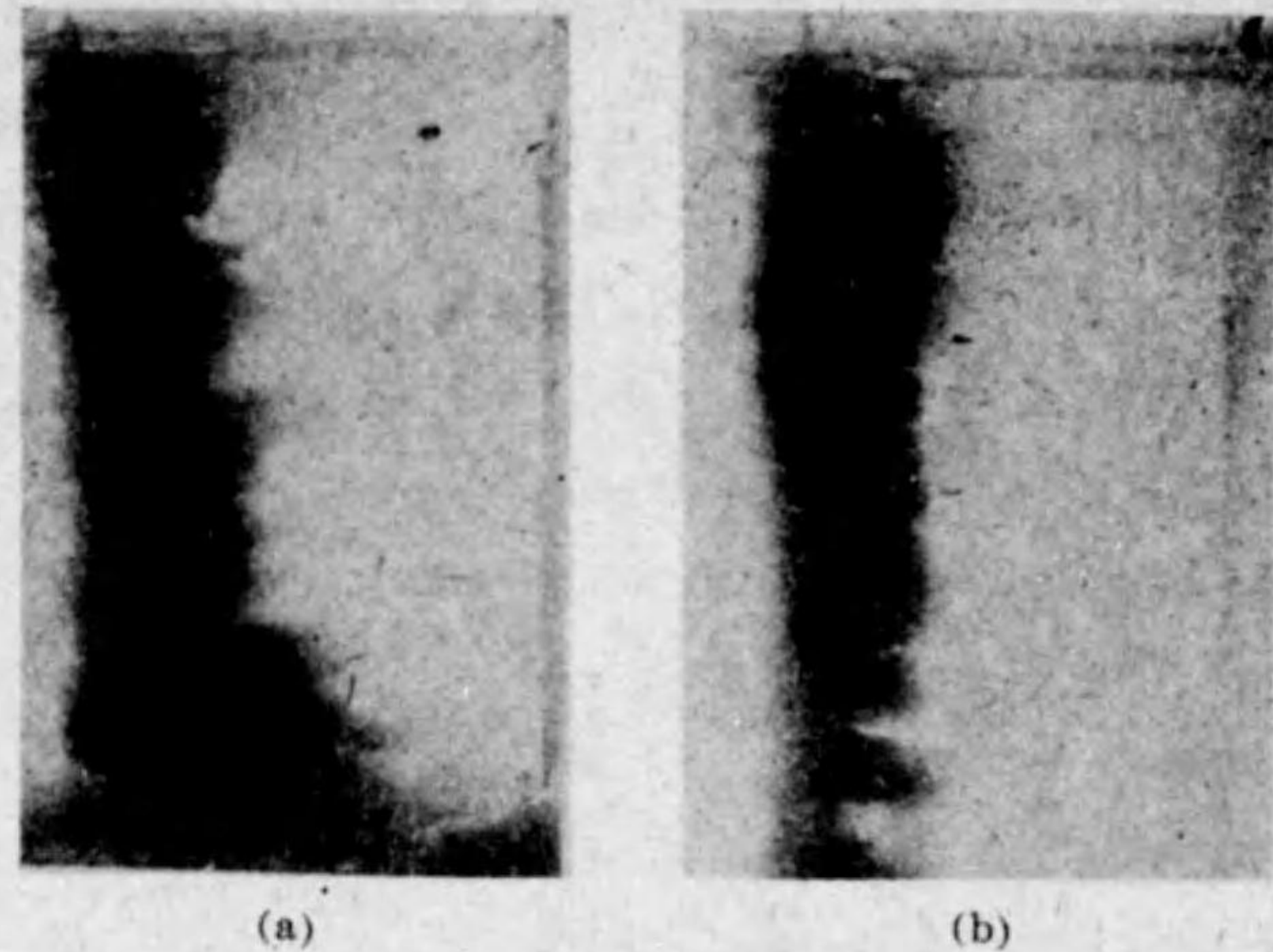
滴定の進行に伴ひ、ゲル狀の沈澱物少量を生じた。よつて沈澱物を濾別除去し、澄明なる濾液を濃縮、更に滴定を續けるに、酸使用量は毎回以下の數字を與へ、また前回同様滴定の進行と共にゲル狀沈澱物少量を生じた。

(5) 2.1 (6) 0.8 (7) 0.8 (8) 0.3 (9) 0.14 (10) 0.71

以上の酸消費總量は 31.5cc (0.1×1.05NHCl) にして、乾燥膨潤土 100g 當りほぼ NaOHの51ミリ當量に相當する。次に、水飴狀沈底ゲルを一括して小ビーカーに移し入れ、ビーカーを十分叩きて靜置するに、ゲルの破壊面は癒合して1塊のゼリーとなり、その比重 1.032 (16.5°/16.5°)、屈折率 $n_D = 1.3388$ (水 1.3339)、ゲル 100g 中の乾土量 5.04g (110°C)、從つて乾土 1g は 18.8g の水を膨潤し、18.7cc を占める計算となる。本ゲルの乾燥物(110°C)は鮮桃色を呈するも、大氣中より吸濕すれば褪せし、その粉末を以て圓壘試片を壓搾成形し、その1箇を水中に置くに徐々に崩解し、本ゲルが水素粘土にして、一旦乾燥すれば原ゼリーの如き状態にはならぬことを示す。

實驗(3): 0.5% 分散液 350cc を角型ガラス水槽に盛り、大いさ 25×50mm の白金電極板の極面を完全に液面下に没せしめ、極間距離 4cm, 39V を以つて直接電解を行つた。初電流は 0.008Amp. であつたが、電着物の發育十分となるに及んでほぼ 1Amp. となつた。膨潤土は速かに陽極面上一様に、且つ面に直角方向によく電着し、電着物は第74圖(a)の如くよく發育し、長さ 25mm に達する部分があつた。そして陽極面及び電着物内には比較的大なる氣泡が徐々に發育してその密集が見られ、陰極面上には極めて輕微なる微泡の上昇がほぼ連續して認められた。なほ陽極に於ける氣泡は酸素、陰極に於ける氣泡は水素にして、その體積比は 1:2 であつた。本實驗によつて

* 同種膨潤土分散液中乾土 1g の占有する體積、 $\phi = 33.0cc$ の約 1/2 に相當する(本章第2節)。



(a) 山形膨潤土 (b) 新潟膨潤土

第74圖 膨潤土の電解電着

以下の事項を認め得るであらう。電極間の距離を短縮すれば、分散粘土の電気沈降は伴はずして速かに顯著なる電着が現象する。電着物は陽極の1部を形成し、電着物内で放電が起る。電解は兩極に酸素及び水素の発生を伴ひ、事情は稀薄なる苛性ソーダの電解の場合と同様である。即ち微量乃至少量は他の電解質を夾雜するも、實驗(1)の主反應は Na-膨潤土の電解である。

實驗(4): 濃度 1.03% 分散液 250cc を、實驗(3)の場合と同様にして電解した。但し電極間距離 3cm, 電壓 29V。通電1時間にして多量の淡黄色藓苔狀電着物を生じた。電極を引き上げて一旦電着物を除去したる後、更に電解を繼續した。通電 30 分にして少量の電着物を生じた。電着物を除去して前同様、更に母液に就いて電解を繰り返したが、最早電着物はなく、母液中の潤濁は凝結沈底し、殆ど澄明なる母液を残した。母液はフェノールフタレインに強く呈色し、その呈色は1夜の経過によつても褪色を見なかつた。そして母液の 100cc は $0.01 \times 1.04N$ HCl 36cc に相當し、従つて母液はほぼ

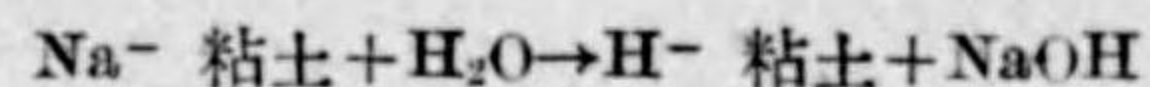
0.0036N NaOH に相當する。次に上記の最後の沈底ゲルを集め、少量の水に再分散せしめ、この分散液に就いて再び電解を行ひしに、陽極には無数の氣泡を含む長さ 10mm 内外の藓苔狀電着物を生じ、微かに潤濁せる母液を残したが、この母液はフェノールフタレインを桃變せず、その濃縮液も同様であつた。電着物を乾涸すれば鮮桃色となり、吸濕性にして1夜室内に放置せる粉末の濕分は 15.65% であつた。また乾燥物の灼熱減量は 8.52% であつた。即ち全く水素粘土化せる膨潤土にして、膨潤性を示さなかつた(酸性白土と同程度)。本實驗によれば、水素膨潤土も亦アルカリ膨潤土の場合と全く同様なる電着をすることを知る。

實驗(5): 實驗(4) 供試分散液 500cc に、同容の無水アルコールを添加混合し、これを長く静置するも凝結の徴候を認めなかつた。よつて、これを蒸發濃縮して 300cc となし、更に無水アルコール 700cc を混加するに、分散質は速かに凝結沈降して澄液を残した。上部完澄液 150cc を白金皿にて湯煎蒸發、更に乾涸するに、少量の固形残渣を残した。残渣に少量の水を静かに加へるに、著しく膨潤して淡黄色を呈した。即ち原分散液中のそれと同様な膨潤土である。遠心機を使用して残渣を分別、得られた完澄液を蒸發乾涸するに、再び固形残渣を得た。この乾燥残渣を顯微鏡下に檢するに、電解(鹽類)の結晶を認め得ず、従つて原分散液中には認め得べき程度の遊離電解質は存在せず、また膨潤土は規範的なゾルを形成し得ることを知る。

實驗(6): 山形黄色種及び新潟(川口産)白色種膨潤土精土の電解水洗水素粘土 1g 宛を 100cc の水に分散せしめ、0.02 モルの $CaSO_4$ 溶液 100cc を混加、時々振盪して 20 時間放置後、上澄液中の石灰量を定めて鹽基交換容量を求めた。その結果は、乾土 100g 當り 53.6 (山形) 及び 49.2 (新潟) ミリ當量を示し、實驗(2)に於ける滴定概數(山形) 51 ミリ當量にほぼ一致した。

以上の實驗によれば、膨潤土分散液の直接電解は、稀薄なる NaOH の電

解の場合に相当し、実際に電解を受ける物質は Na^- 粘土の加水分解によつて生ずる NaOH にして、



三室式による電解透析の場合も亦同様に説明せられるであらう。但し、 H^- 粘土の泳動乃至電着は、陰性膠質としての電荷により、また電着水素粘土が電極の1部となるのは、その極性によるものとして説明し得るであらう。⁽¹⁾

第5節 膨潤土の溶解機構

粘土礦物は濃厚なる酸またはアルカリ溶液、特に熱液によつて著しく溶解作用を蒙る。カオリンが熱濃硫酸によつて完全に溶解せられる事實は、Seger氏の所謂“Rational analysis”（示性分析）によつてよく知られてゐるところである。膨潤土及び酸性白土も又同様である。酸性白土に就いては山本研一⁽²⁾氏が溶解度曲線を與へ、且つ可溶性珪酸を除去せる酸性白土の $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が、多くは4~5の間にあることを明らかにした。また膨潤土に就ては既に（第1章、第3節）アルカリ硫酸処理法を示し、鐵礬土溶出比を以つて、膨潤土並びに酸性白土中の粘土礦物の溶出に關する安定度を表示し得べきことを記述した。然し鐵礬土溶出比が共にモンモリヨナイトを主礦物とするものと考へられる粘土にして著しく相違があり、且つ珪酸に富むものほど一層大なる値を與へる傾向の推定せられる事實は興味あるものである。即ちその可能なる説明は粘土礦物、即ちモンモリヨナイト素粒子の結晶構造の不安定、換言すれば結晶核に遠からざる如き原子配列、十分規則的ならざるミセルの状態にある場合、素粒子が特に微小なる場合の推定であるが、事實は寧ろ酸

(1) Johnson, A. L., and F. H. Norton, "Fundamental Study of Clay: II. Mechanism of Deflocculation in the Clay-water System," Jour. Amer. Cer. Soc., 24, 189~203, 1941; 最近の粘土粒子の電荷の問題を總括してゐる。

(2) 山本研一, 工化, 昭8, 36, 159, 1141; 昭9, 37, 595; 昭13, 41, 251.

またはアルカリの1回の溶解作用が、素粒子構造内部への深達の程度に係り、溶解作用の及ばざる如き内部にあつては、本來溶解浸出されて然るべき成分にして、しかもなほ安全に残存することとなり、従つて溶解は寧ろ粘土礦物素粒子の大小に關すると同時に、その集合の状態、即ち夾雜成分（主として膠質珪酸）に對する分布關係等の物理的事情に係るものの如き形跡がある。以下の實驗の結果はこれを示すものである。

山形膨潤土精土の乾燥粉末（粉系）2g、及び同じ試料の同量を含む分散液（液系）に酸、アルカリの交互累次加温處理を適用した。酸は常に6N HCl、アルカリは常に1N NaOH に處理濃度を選んだ。これらの濃度選定の理由は、酸の反應深達力は比較弱く、アルカリのそれは比較的強烈なるも、1N 程度の場合には、膠質珪酸の溶解は十分に、しかも粘土の構造破壊力は微弱なるによる。換言すれば、兩者は例へば鑿と鉋とにも譬へ得べき2種類の化學的工具を以つて木片を削り剥がしつゝ、木片内部の狀況を検せんとする如き手段に他ならぬ。

[粉系] 試料には6NHCl 200cc を、[液系] 試料には分散液 100cc に12N HCl 100cc を混加、何れも85°C、3時間の湯浴加温處理を行ひ、加温中はしばしば容器たる圓錐フラスコを振盪混合する。處理不溶部分の1夜後の沈降體積、[粉系] は約4cc なるに對し、[液系] は約30cc であつた。上澄液を除去し、1NHCl にて數回傾瀉洗滌、[粉系] には1N NaOH 300cc を添加、稀[液系] は上層液の分別十分を期し難き故に、注意して上層液除去の後一旦釋してNaOH にて中和後150cc となし、2N NaOH 150cc を加へて300cc となし、兩系共に85°C、3時間の加温處理を行ふ。上澄液を傾瀉し去り、水を加へて100cc とするに兩系共に安定にして外觀全く同様、且つ一見同濃度の未處理原分散液と同様となつた。即ちこれらの酸處理によつて一旦 H^- 粘土化せし試料も、後のアルカリ處理によつて再び完全に Na^- 粘土に復歸する。そしてこの變化は、試料の黄色と桃色の變化及び分散液の安定性に最

も顕著に現れる。

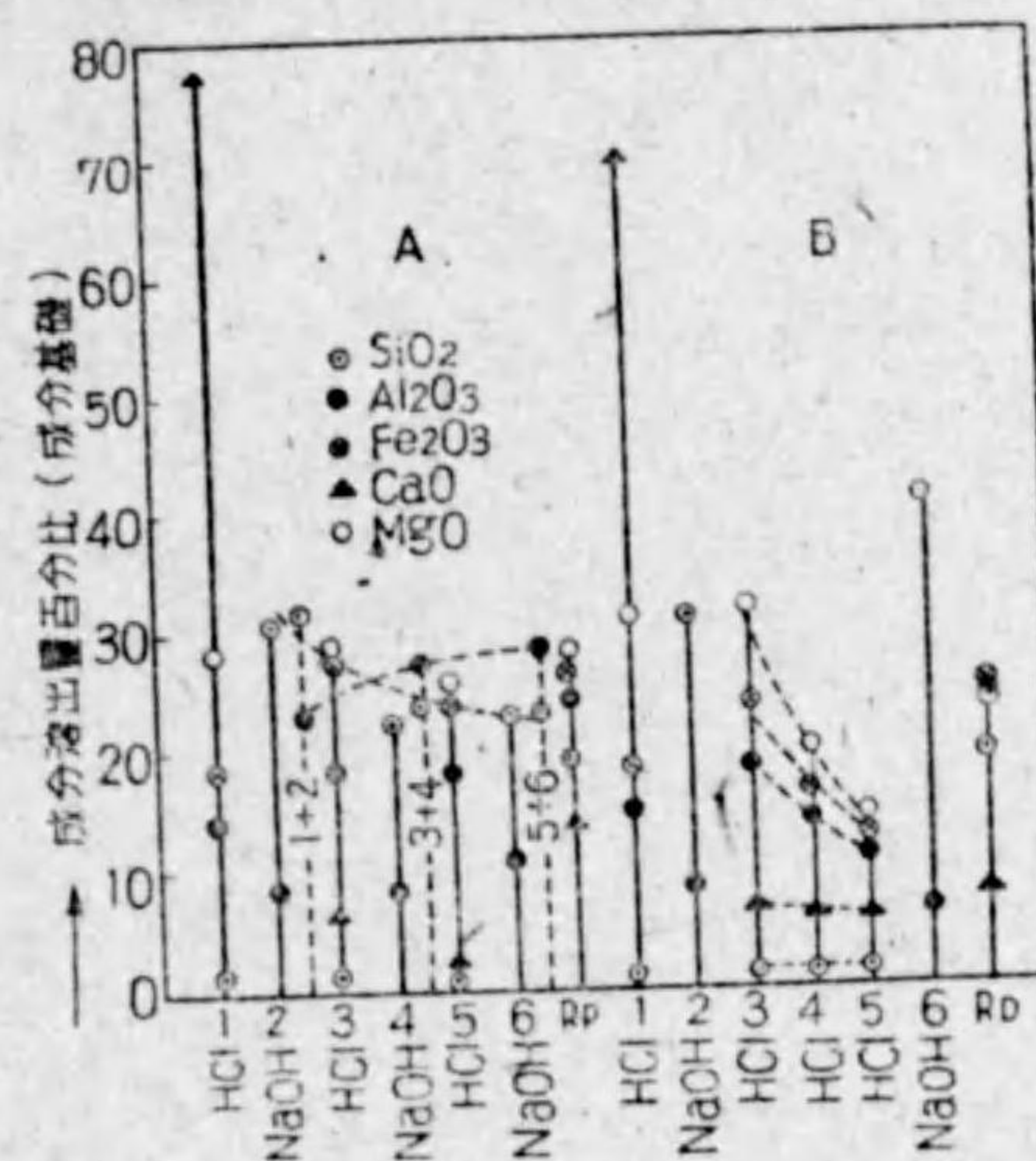
以上、酸、アルカリ各1回宛の処理を1組1回の処理とする。さて上の1組1回の処理を了したる分散液は、一旦 HCl にて中和、150cc に稀釋したる後、それぞれ 12NHCl 150cc を混加、追つて累次 [液系] の最初の酸處理の場合と同様に處理して加温處理を重ねた。なほ累次處理の過程中、アルカリ處理後の水による稀釋分散液は、常に最初の Na⁻ 粘土分散液の状態に回歸した。この累次處理による成分變化の狀況は第 23 表の通りであつた。但し同

第 23 表 酸、アルカリ交互累次處理溶出成分
(數字は原試料中の各成分基礎百分比)

[粉 系]						
番 號	處理順序	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
	(原試料)	61.4	20.9	5.4	1.3	2.0
1	HCl	1.2	14.3	18	78	29
2	NaOH	31.0	8.7	tr.	—	—
3	HCl	1.1	18.7	28	6	28
4	NaOH	22.5	8.5	tr.	—	—
5	HCl	0.5	18.1	24	2	26
6	NaOH	23.1	10.4	tr.	—	—
(Rp)	(最終殘)	19.3	23.3	26	13	28
	(合 計)	98.7	102.0	96	98	111
[液 系]						
番 號	處理順序	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
	(原試料)	61.4	20.9	5.4	1.3	2.0
1	HCl	0.9	15.1	19	70	31
2	NaOH	31.3	8.4	tr.	—	—
3	HCl	0.9	19.0	24	7	32
4	HCl	1.1	14.1	15	6	19
5	HCl	1.3	11.8	13	6	14
6	NaOH	41.2	6.6	tr.	—	—
(Rd)	(最終殘)	18.9	23.4	25	8	25
	(合 計)	95.6	98.5	95	97	121

表中の成分量は、この種實驗の性質として、十分なる精度を期待するは容易ならず、必ずしも十分豫想通りの値を示さぬが、變化の傾向を判定する上には十分であらう。

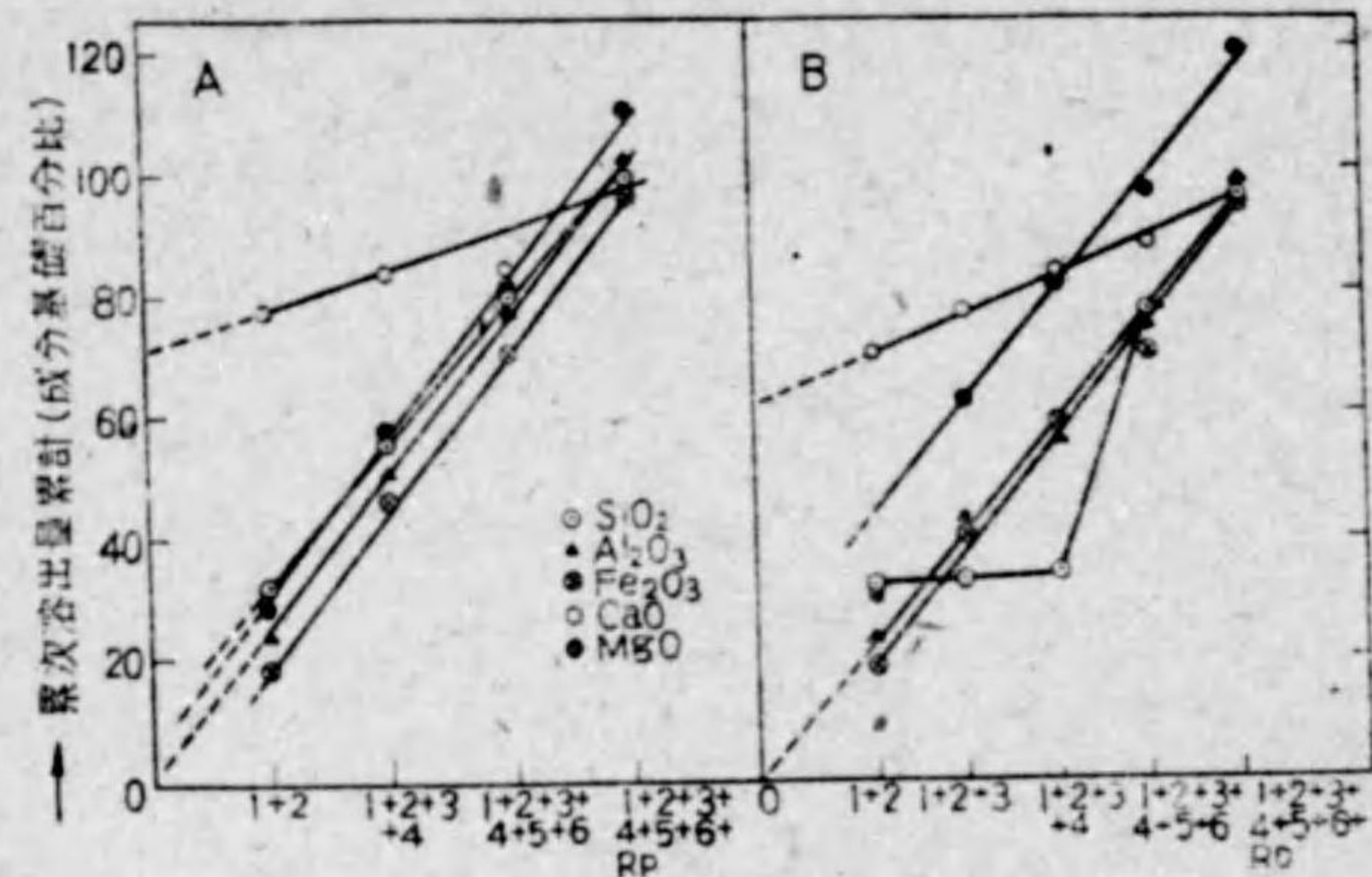
さて供試精土は、十分精製せる最良質膨潤土にして、従つて本精土の成分を基礎として、それが蒙る酸、アルカリ交互累次處理の効果を考察して差支へなきものである。今第 23 表の結果を作圖すれば第 75 圖の通りとなる。



第 75 圖
A : 粉系 ; B : 液系

同圖に就いて、最初の1組 (No.1, No.2) の溶出成分量を見るに、粉液兩系共よく一致し、最初の出發の状態に關せざること、著量の成分の溶出、即ち SiO₂ はその 32%、Al₂O₃ はその 23% の溶出を見るにもかかはらず、1組1回の處理後には再び粘土實質の新鮮なる膨潤活性表面が復歸すること、更に CaO はその殆ど全部が溶出することを知る。次に [液系] の處理番號、3, 4, 5 (第 75 圖 B) の酸のみによる累次處理の結果を見るに、Al₂O₃, Fe₂O

3, MgO 等粘土實質を形成する成分の溶出量は、順次に遞減し、粘土粒子の表面は、それに伴ひて漸次膠質珪酸の被覆の厚さを増し、酸による溶解反應の深達の保護層を形成することを推定せしめる。そして3回の引續く酸處理後の NaOH 處理は、試料をして酸アルカリ3組の交互累次處理を適用した



第 76 圖

A: 粉系; B: 液系

横軸の数字は處理番號; 数字の和はその番號に對應する處理溶出成分の含量を示す。

る後の状態と、同じ状態に至らしめてゐる事實を見るのである。以上の事實は、膨潤土が酸、アルカリ1組1回の處理によつて溶解はするが、唯1回の1組の處理によつては溶解を完了せしめ難く、その溶解は OSi-OAlO-SiO 三つ組層が“layer-by-layer”に破壊せられるものなることを推定せしめる。なほ上記の如き處理條件に於いては、1N NaOH は粘土實質を著しく破壊することなくして膠質珪酸を溶解し、従つて本處理によつて膨潤土中の所謂可溶性珪酸の定量を行ひ得る。但し、可溶性珪酸の定量には、既に種々の方法が提案されてゐる。^(*)

(*) 永井彰一郎, 『珪酸鹽工業要覽』, 昭 8, p. 366 (可溶性珪酸定量法)。

膨潤土の叙上の溶解機構によれば、 $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が 4~5 を超える場合、即ち膠質珪酸を含み、且つそれが著量となるに従つてモンモリヨナイトの分布密度は小となり、粘土實質が酸、アルカリ處理1組1回の處理によつて、溶解せられる割合が増大する可能性を推定せしめるが、モンモリヨナイトと膠質珪酸の複合の仕方も亦與件となるであらう。またモンモリヨナイトがバイデライトその他の粘土と、共存乃至固溶する如き場合には、同じ1組の處理による溶解量も亦變化し得るであらう。

第5章 工業資材としての膨潤土

第1節 工業資材としての膨潤土

工業資材としての膨潤土、即ち膨潤土の探礦、礦床の稼行、製粉及び用途を記述するに先だち、工業材料としての本邦現時の實狀に則して、全く實用的見地からの膨潤土と酸性白土との關係に就いて一言する。膨潤土並びに酸性白土の2名稱は暫定的に兩者共にこれを實用に供し、濾紙法による膨潤度(平衡値) 3.00以上を與へるものを膨潤土、3.00未満のものを酸性白土と稱するのが適當であらう。そして膨潤土の品位は、膨潤度及び砂質分量の2點に重點を置いて定めるのを適當と考へる。なほ膨潤土なる名稱は現在未だ廣くは流布せず、實際には“ベントナイト”が行はれ、稼行場等に於いては單にベントと呼ばれることが多い。本書に於ては時に膨潤性膨潤土等の用語を使用した、概して膨潤土の名稱を上記の意味、即ち膨潤度3以上の粘土に對する名稱として使用してきた。以下の記述に於いてもこの意味に使用する。但し、酸性白土即ちその代表種としての水素膨潤土に就いては、小林久平博士の名著『酸性白土』(昭15, 5版, p. 443, 丸善)、また活性白土に就ては山本研一氏の研究業績「活性白土」(工業化學雜誌, 附録 No. 25, pp. 63, 昭17, 工業化學會)にその詳細が盡されてゐるから、本書に於いては取扱はないことにする。

さて、膨潤土は米國に於いては“clay with a thousand uses”と稱せられ、極めて多岐に亘る多種多様の用途が考へられ、且つ實施せられてゐることは、「ベントナイト粘土とその性質」に採録せられてゐる通りである。本邦に於ける膨潤土の大量の利用は、恐らくロータリー式油井掘鑿用泥水調製劑として

(*) 内田宗義, 川村信一郎共譯, B5版 pp. 87, 昭17, 工學出版社(大阪)

のそれが最初であらう。爾來各種の用途が考へられたが、多くは上記「ベントナイト粘土とその性質」の記述に従ひしもの如く、本邦の獨創に係る例もあるが、要するに米國に於ける利用例に追隨する如き結果となつてゐるやうである。また膨潤土の使途乃至利用方法に關しては、少數種の場合を除いては、利用者の大多數がその公表を嫌ひ、或ひは公表の自由を許されぬ場合が多く、従つてここにその詳細を記述し得ぬのを遺憾とする。但し、ここに注意すべきことは、膨潤土の利用種目として多數が數へらるるも、その中、他の一層低廉なる粘土類を以つて置き換へ得るもの、または他の粘土類の場合に於いて一層優秀なる結果が示されるもの、例へば油脂の脱色乃至脱酸には酸性白土、鹿沼土等の方が膨潤土に勝る如き、石鹼混和劑としては實際上膨潤土と酸性白土との中間に位する如き粘土にして砂質分が殆どなく、豊富且つ一層低廉なるものが比較的得易き如き、同じくビスケット増量劑として同種の低廉なる食用土の得られる如きその例である。即ち膨潤土でもよい用途及び膨潤土の方がよい用途を除外すれば、膨潤土でなければならぬ場合は極めて少數となる點、この點に注目するを要する。また膨潤土の利用例の殆ど全部が、その膠質化學的性質に依據するものなること、従つてその應用研究の基礎事項の殆ど全部が膠質學の領域内に求められ、従つてまた膠質學の進歩が膨潤土をして、新規なる利用の道に向かはしめる可能性の大なることも亦留意せらるべき點であらう。更に膨潤土の用途が、その膠質性に依存することは、何れの用途に於いても、最も膠質性に富む膨潤土が要求せられ、そしてその膠質性は、結局膨潤品位によつて表示せられ得る點も留意さるべきである。

本邦に於いて現時最も多量に膨潤土を消費する分野は、金屬鑄物用砂型の結合劑として利用せれる方面にして、特に所謂太平洋戰爭中には輕金屬用砂型の成形には不可欠なりとさへされてゐた。次に醫藥製造用及び農藥製造用として、油井掘鑿用泥水の安全劑として、更に最近に於いては岩綿結合劑及び魚類鹽藏用として著量が需要せられてゐるやうである。また煉炭結合劑とし

て、穀類及び種子の防虫剤として低品位種が利用せられ、固形石鹼混和剤として及び粉末石鹼乃至シャンプー混和剤として、中級品の巨量が要求せられてゐることは世人の廣く知るところであらう。その他澱粉糊料の1部代替物として嘗ては極めて多量に使用せられたことがあり、促肥剤及び浴剤等としても利用せられ、乳化剤としても亦相當に使用せられてゐるやうである。なほ最近、金屬の電氣熔接に使用する電接棒の製造に、特種炭素混合物の減粘剤として、特殊無機混合物成形用の増塑乃至結合剤として、更に或種の乾電池製造用にも供せられるといふ。飲料水の清澄剤として使用せられた例もある。最後に、最も興味深い用途はアルシフィルム (Alsifilm—膨潤土薄膜) 製造用原料となることであるが、その工業的製造は尠くとも本邦に於ては現在なほ實用の域に達してはをらぬものの如くである。

以上各種の實施用途の他に、膨潤土に関する日本特許に表れた用途も多數あり、その中の或者は既に實施せられてゐることと推察されるが、特許明細書に公示されざる可能用途も亦少くないやうである。以下に醫療關係その他の可能用途として着想せられ、或ひは多少の實驗研究が行はれた事例を一括記述しておく。

膨潤土精土の微粉末は止血剤として有効である。戦陣止血剤として軍用に供されてゐるといふ。水蟲の手當に有効にして、特に豫め靴底に散布するとよいともいわれる。濕疹、とびひに對しても極めて有効であつたといふ實驗例がある。著者は膨潤土濃泥液を繻帶に塗布し、一旦乾燥後軽くアイロンを掛けたものを試製して與へたことがある。また民間の實驗例として微粉末を約1週間服用して腎臟病に起因する浮腫を消失せしめた3例があり、長期間の服用によつて醫家の診斷になる胃癌が確かに全治したと自覺せる1例がある。衛生に關する事例として、料理屋の殘滓箱内に撒布して腐臭を防止し、且つ蠅を驅逐し得た報告があり、糞尿の溜壺内に撒布して同じく臭氣を防止し、且つ蛆の發生をも防止したといふ事例がある。膨潤土の吸液性の利用例とし

て注目すべき最近の1例に興味深きものがある。即ち婦人の生理處理綿に代はるものとして一層有効且つ輕量の處理紙の考案がある。また膨潤土粉末を布製小袋に充填し腋臭の防止に成功した事例がある。なほ粉末を1回3~5g服用すれば胃酸過多症、胃潰瘍に有効であるが、1回50g内外を水と共に攪拌して服用すれば、赤痢、コレラ、慢性下痢に醫效を示すといはれる。硝酸銀、昇汞、鹽酸コカイン等の丸劑は少量の膨潤土とグリセリンとを以つて賦形せられるといふ。

膨潤土が巴布藥の基礎剤として利用せられてゐる事實は既に周知のことであらう。従來白陶土 (カオリン) を基礎剤としてゐたアンチフロジスチン、エキホス、エントナスチン等の商品名を以つて販賣せられたる濕布劑は、白陶土を廢し膨潤土を使用して一層藥效が高められたといはれるが、デルモライツ、ビスメン、シンセン等の名稱を以つて販賣せられてゐる巴布藥は、何れも膨潤土を基礎剤として、これに硼酸、グリセリン、サルチル酸、ユーカリ油、冬綠油、沃度等の少量を添加して製するといふ。また松本文策氏は膨潤土巴布藥"シントール"を以つて一藥萬病に效ありとし、東京都銀座に日東診療所なるものを開いて治療に當つてゐたが、同氏は"コロイバート"なる浴劑をも製し、温湯1石に對し膨潤土粉末200gの使用を指定してゐる。鑛泥浴劑としての膨潤土は、近時頗る注目せられてゐるものの如く、各地にその研究が傳へられ、長野縣の温泉浴場に於いて、廣く販賣せられる湯花は何れも膨潤土單味の粉末であるが、所謂實驗者によつて種々の醫効が傳へられ、また群馬縣碓氷部附近に湧出する膨潤土の少量を交へる炭酸泉は、同地域の他の炭酸泉とは相違する特殊の醫効があるといふ。膨潤土を家庭用の風呂に使用する時は、數回の沸かし返しを行ふも悪臭を發せぬ利點があるともいはれてゐる。

長野市上松附近所在の和合寺には古くから蝮中毒に對する解毒法が傳へられてゐるが、事實は膨潤土による1種の吸着療法なりといはれてゐる。そし

て比較的最近、同寺に於いて口碑の如く顯著なる中毒患者が數時間内に解毒された事實が傳へられてゐる。膨潤土が蛇頂石（硬質活性炭）と同様なる醫効を示すことはあり得ることであらう。膨潤土精土の10%内外のゼリー状化粧用クリームが販賣せられたことがある。それを顔面に塗布すれば小皺が除かれるといふ。因に大皺は卵白の塗布によつて行はれてゐるといふ。なほ興味ある事實として、白色膨潤土（長野産）は小兒、馬、犬、牛等の尿によつては變色を認めないが、仔山羊の尿によつて桃變したといふ報告がある。

以上の利用諸例は、何れも醫家及び藥家の十分責任ある報告によるものではない。然し研究に値する注目すべき事例も少くないやうである。少くとも膨潤土が、家庭薬としての萬能性を具備する點はこれを認め得るであらう。適當なる混合物を得れば、亞鉛華澱粉（あせしらす）に勝るものを得て、この方面への著量の亞鉛及び澱粉の使用を節約し得るであらう。膨潤土の醫療關係への利用は、幸に近時醫家の研究對象として注目せられつつあり、現に研究進行中の報告もある。鹽基交換によつて銀膨潤土乃至他の重金屬膨潤土を調製し、殺菌劑としての効果が研究せられ、菌類の培養基として寒天培養との比較研究が試みられんとしたこともある。將來の研究に待つところ大なるものがある。

第2節 膨潤土の用途

膨潤土の醫療方面に於ける用途に就いては前節に記述した。本節に於いては他の既に實施せられたる用途及び可能なる新用途を一括記述する。但し、重要なる2~3の用途に就いては別に節を設け、また日本特許に表れたる最近の用途の部は、これを一括して次の第3節に記述する。

玄米約1.5合に少量(3~5%か)の膨潤土粉末(山形産)を混合し、この混合物を木綿袋に收めて保存(昭4.7.15)、約2箇月後(昭4.9.20)更に少量の膨潤土を混和、前同様大氣中に放置、約7年後(昭11.7.16)に

至つてこれを檢せしに、害虫の發生を認めなかつたといふ。別に福岡市に於いて、膨潤土の玄米の驅虫劑としての試験を多數の市民に依頼せしに、85%の回答を得、その結果は何れも有効なりとするものであつたといふ。米の驅虫劑としては現在珪藻土粉末が廣く實用に供せられてゐる。また搗粉(稜角鋭き火山灰水簾物)の使用禁止以後、精白米が著しく虫害を蒙りし報告もある。保存後使用に際しての處理等の問題をも考慮に入れて、膨潤土の驅虫劑としての利用、更に滿支に於ける山栗の保存、種子、球根等の海上輸送に伴ふ虫害除去の問題は一考さるべきものであらう。液中に分散せる膨潤土が蛋白性物質と共によく沈降する事實よりして、葡萄酒その他の濁濁除去に實用せられ、麥芽糖の清澄にも成功したといはれる。この事實は、濁濁を生じたる清酒の清澄、下水處理の目的にも有効なるべきことが豫想せられてゐる。膨潤土ゼリーに味付けを行つて人造雲丹が作られ、また糖味噌の素なるものが共に販賣せられたといふ。なほ膨潤土を白米に混和して炊きし米飯は、滿腹感が比較的速かに感ぜられるといはれ、雑炊に混和し、或ひは天婦羅のころもに利用する實驗が行はれたといふ。

膨潤土の産地に近接する水田にして、膨潤土の稀薄泥水の適當に流入するものは概して米の收量が増大するといはれてゐる。無機膠質の補給が肥効を保留するものの如く推察せられるが、この點に着目し、膨潤土に珪藻土及び菱滿俺礦の粉末を混和して促肥素が製造せられ、また漁場に於いては、魚類より得られる廢物と膨潤土とを混合する肥料の製造が計劃せられたことがある。なほ膨潤土を直接または植木鉢(素焼)の内面に塗布し、メロン、ワサビ、ネギ、オモト、ラン、バラ、アサガオの發育が著しく促進せられたともいはれる(昭11.5.5)。切花の截口に膨潤土固泥物を塗布すれば、花の枯表までの期間が著しく延長せられるともいふ。また膨潤土の稀薄泥水中に於いては、

* 溶液の濁濁除去に蛋白質、例へば卵白等が古くから利用されてゐる。

金魚は安全にしてしかも**金魚だ**には1日にして離脱するといふが、他方同じ稀薄分散液中にランチウ系の金魚を飼育すればその赤色が衰褪するともいふ。然し他の例では、膨潤土の流入する小川には虫類及び雑魚が住まぬともいふ。因に、膨潤土の分布する地域は雑草の生育には異状なきも、雑木は十分發育せず、もとより耕作に適せず、新潟地方に於ては「かいばみ」と稱し、大樹は十分生育せざるものといはれてゐる。長野地方に於いては、膨潤土地帯の林檎樹は樹根が地表に擴がりて深部に達せざるため、數年後には結局枯死するといはれ、赤松の如きも或程度にて發育が停まり、且つ遂に倒れるといふ。

次に他の方面の例を記述する。膨潤土粉末に油（潤滑油）を加へて捏練すれば顯著なる可塑性を顯現するが、その捏練物に少量づつ水を加へつつ更に捏練する時は、捏練に従つて豆腐の粕の如きぼろぼろの状態になる。よつてこれを**ガス鐵管連結用パッキング**（鉛代用）に使用し得る可能性があると云ふ（小野義一氏）。これとは別に、新潟市に於いて膨潤土粉末に「すき」を加へ、濕潤せしめしものをガス鐵管のパッキングに使用した例がある。また長野地方に於いては、膨潤土を1種のパッキングとして、温泉及び飲料水用井戸の掘鑿に成功してゐるといふ。膨潤土を砂及び小砂利と混合し、水を加へて捏練せるものを施工して、**ダムの漏水防止**を行つた例もあるといふ。これとは逆に、膨潤土が濃厚食鹽水によつて強く脱水固結する現象に着目し、**鹽田に於ける食鹽水池底に施工**してその漏洩を防ぎ、また濃厚食鹽水タンクの漏液防止が試みられたことがある。また白色膨潤土に適量の消石灰（10～20%）を添加したるものを水に分散する時は、**白色水性塗料**となるといふ（小野義一氏）。石灰の添加は膨潤土の乾燥に伴ふ收縮龜裂を防止する効果を利用せるものである。この塗料は白靴墨としても十分利用し得るといふ。なほ小野義一氏の實驗によれば、液狀ニスを容れたるガラス空壺に適量の水を入れ、少量の膨潤土粉末（長野産）を添加振盪して暫時（10～20分間）放置した後、洗壺用ブラシを適用する時は、**固着せるニス**は薄き片狀となり、極めて容易

に離脱し、通常の方法、即ち苛性ソーダ液を使用する方法によつても、容易に除去し難き或種のニスの場合にも、極めて容易にこれを剥脱せしめ得たといふ。樹脂に關しては、或種の**合成樹脂に膨潤土を加へる**時は、著しく機械的強度が増大せられるといはれる。

膨潤土が一見澱粉糊泥の外観を呈し、且つ乾燥後は強度を著しく増大するのみならず、或程度の膠結も亦可能なる事實より、その代用または1部の置換が考へられ、種々の實驗が行はれた。良質膨潤土精土は單味にても紙類の接着が可能であるといはれる。然し特に優良ならざる品種單味の接着強度は過少なるため、例へば**岩綿固結用**にはコンニャク粉を補ひ、或ひは纖維工業用には海藻糊が加へられてゐる。そしてこの種の糊料は、**織布の經糊**として多量に實用に供せられたものである。また膨潤土は昭和13年頃から**人絹の艶消劑**として研究せられ、これも實用に供された1例である。但しこの目的には、膨潤土泥液中に電解質を添加し、やや凝結せしめたものが使用せられたやうである。その結果は、低廉にして艶消し効果に恒久性があり、染色品に適用しても色調が「かぶり」を受けず、觸感柔軟に、且つダスティング（飛粉）を見ざる極めて良好なものであつたといふ。上記の但書中、凝結劑として電解質が使用されたことを記したが、糊料としては原礦を水に分散せしめ、砂質を沈降せしめた後の分散液を、暫時煮沸する時は輕微に凝結を起こすものである。この凝結性温泥液に、或種の所謂可溶性油を添加する**纖維處理劑**も製造せられてゐる。なほ膨潤土の分散に際し、原土の含濕量が大なる時は水中への分散が困難であるが、差支へなき限り、温水を使用すれば分散が著しく促進せられ、乾燥物を使用し攪拌しつつ少量づつを分散すれば一層容易である。また纖維の漂白には晒粉の上澄液を使用するが、その際液上に浮游する固形物のために織布に機械的に孔を生ずることがある。然しその上澄液に少量の膨潤土を加へて攪拌すれば、浮游物は粘土と共に沈降し、特に濾過を要せずして完全なる清澄液が得られるといふ。更に漂白粉の貯藏の場合、

豫め少量の膨潤土を添加しておけば、有効鹽素の損失量が多少減少する傾向があるともいふ。

珪酸鹽工業、特に陶磁器、耐火物、珪瑯工業に於いては、早くから膨潤土の利用が着目せられて種々實驗が試みられた。即ち可塑性不十分なる素地坯土に添加すれば、著しく可塑性を増大し、且つ乾燥強度を高めるといふ。また鑄込用素地泥漿に添加して乾燥強度を増し、耐火モルタルに添加して workability を増大し、或ひは釉藥泥漿に混加すれば分散液の安定度を高め、且つ附着力を増すといふ。特に黒鉛増場の製造乃至炭素電極の製造の際、膨潤土の混加は成形壓を減じ、強度を増大する効果が報告せられてゐる。本邦に於いても磯松嶺造氏〔陶磁器試験所報告〕第12號)によつて實驗せられ、實用に供されてゐる。特に木節、蛙目等の入手容易ならざる九州地方に於いては、陶磁器素地中に2%内外の膨潤土が添加されてゐるといふ。然し白陶の場合は、膨潤土中の鐵分によつて着色せられるために多くを混用し得ず、耐火物に於いても耐火度を引き下げる缺點もあるといふ。なほ玉蟲文一氏及び共同研究者は、BaSO₄ に膨潤土を添加せる場合の可塑性の變化を、Bingham の毛管可塑計によつて測定し、B 氏の“yield value”に關して研究し、全く搖變性を示さざる BaSO₄ 分散液も Na-粘土の添加によつて搖變性を顯現し、且つ可塑性をも増大することを明らかにした。

なほ膨潤土がゴム製品の充填劑として、極めて優秀なる成績を示すことは比較的早くから知られてゐるが、この目的のためにはグリット(堅硬粗粒子)の除去が必要である。本邦に於いても嘗て實施せられ、その目的のために製造せられた膨潤土(新潟産)水篋物の1部が、“Orcinite”の商品名稱を以つて市販せられたことがある。この精土は、砂質を除去せる分散液を煮沸

(*) Tamamushi, B, and Y. Sekiguchi, "The Thixotropic and Plastic Behaviour of Suspension of Barium Sulphate with Clay," Bull. Chem. Soc. Japan, 13, 556, 1938.

乾燥の後、粉末にせられたものといはれてゐるが、本邦に於ける精土市販の最初のものであらう。また大阪市に於いて、膨潤土を乳化劑としてラテックスの乳化に成功し、その塗布によつて防水性紙布の製造が行はれ、またパッキング用塗膜として、多方面に應用せられたことがある。

第3節 アルシフィルム

米國『工業化學雜誌』⁽¹⁾は西歷1938年度に於ける化學關係の重要な業績の一つとして、M. I. T. の Hauser 及び LeBeau 兩氏が、米國化學協會第15回膠質學討論會席上、何等の結合劑をも加へず粘土のみを以つて調製せる粘土膠質膜なるものに就いて發表するところがあつた旨を報じ、長さ50mm内外×幅20mm内外の弾性に富む薄板を灣曲せしめつつある寫眞を掲げ、次の如き抄録を示した。即ち、上記薄膜は實際上如何なる液體にも浸されず、任意の大いさの薄板に作り得るが故に、雲母の代替物として電氣絶縁用に供し得られ、化學藥品の包装にも利用し得るもので、従つてその纖維乃至薄膜は工業的に製造して有利なるべき可能性が多分にあるものである。

以上の報告に對して他の雜誌は、上記の透明可撓性粘土膜が Hauser 氏によつて“Alsifilm”⁽²⁾と命名せられ、原料が膨潤土なることを報じ、更にそれが油脂、有機溶劑、強酸及び鹽類の作用に耐へ、十分硬質のものとなし得ること、周圍より香味を吸收し易き食料品の包装用紙として利用せられ、またケーブルの被覆にも適するものなることを報じた。更に引續いて“Paper Trade Journal”⁽³⁾誌は Hauser 氏自身の記述を掲げた。即ち以下の如き内容のものである。⁽⁴⁾

(1) Ind. and Eng. Chem., 31, 9, 1939.

(2) Mech. Eng., 61, No. 5, p. 384, 1939 (May).

(3) Hauser, E. A., 109, [8], pp. 31-34, 1939 (Aug).

(4) Hauser, E. A., "Studies in Thixotropy" —I, II, J. Phys. Chem., 40, 1169 (1936); 41, 921 (1937); E. A. Hauser and D. S. LeBeau, "Studies in Gelation and Film Formation" —I, II, ibid., 42, 961 (1938); 43, 1037 (1939).

原料として Wyoming 型の膨潤土、即ち黄褐色種のものを使用した。その懸濁液内に分散する粘土の分散状態を限外顕微鏡によつて観察すると、分散質は激しくブラウン運動を示し、且つ粒子は形状不均齊のために、顯著なきらめきを示してゐる。然し分散液の濃度を高めるに従つてブラウン運動は漸次衰へ、遂に各粒子は主位置に固定し、ブラウン運動を停止する。即ち最初のゾルはゼリー状のゲルとなる。このゲルは、限外鏡下には、各箇粒子の存在が認められ、相互に近接して或距離を保持してゐる。即ち粒子の水和と電氣的反撥力の結果であつて、粒子間の相互の牽引力が未だ甚だ輕微なる状態の1種の平衡状態に他ならぬ。然しこのゼリーを適當な支持臺の上に擴げて蒸發せしめると、それに伴つて静止せる粒子は急激に運動を開始し、機械的に接近し、そして或距離まで接近するや忽ち方向的配列を取り、遂に完全に規則的配列状態をとるに至る。即ち鱗片状の粒子は、その廣い表面が相重なり合ふ如き並び方で、線的配列を取り、従つて粘土粒子より或る棒状または纖維状配列が、乾燥ゲル内各部に現れ、それが乾燥の進行と共に漸次發育するのである。そして原分散液の濃度が大なる場合は、十分長い長鎖が發育し、且つそれらが錯綜して三次元的構造を取るが、濃度が小なる場合は紙乃至織布に類する構造となるのである。以上の如くして得られる乾燥膜は、粗製アルシフィルムであつて、その構造はすべて限外顕微鏡觀察によつて明らかにせられたものである。

以上の如くして得られた粗製膜は、未だ原膨潤土の性質を保存してゐる。従つて水に接觸する時は容易に膨潤崩壊し、薄膜としての實用性はない。然し膨潤土の膠質學的研究の結果よりして、上記粗製膜に實用的な安定性を與へるにやゝ適當なる處理方法の着想を得た。粗製膜は高温、高壓乃至高温にして且つ高壓の處理を行へば、この三種の處理の何れによつても耐水性及び電氣的性質が共に改善されるのを認めた。但しこの種性質の改善は、化學的處理によつても亦も行ひ得るものである。

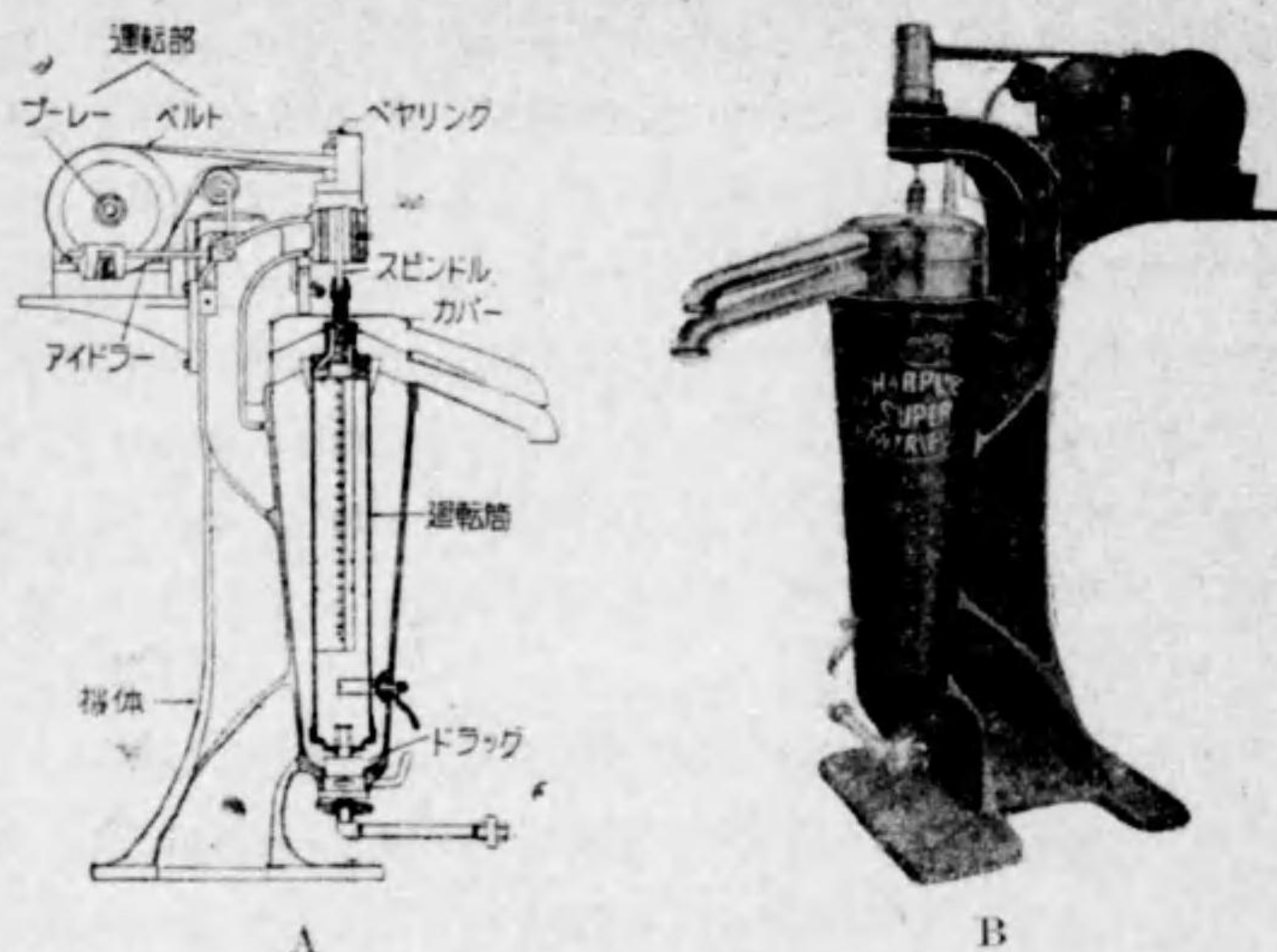
何れにせよ、得られたアルシフィルムは極めて強靱且つ耐水性にして酸、鹽類、有機溶剤の何れの作用にも耐え、礦物學的には雲母に類似し、實際の性質も亦雲母と同等の誘電的性質を示すのである。電氣絶縁材料としては硬質の厚き膜を作り得るが、また結合剤を使用してマイカナイト⁽¹⁾の如きものをも作り得る。なほアルシフィルムは印刷用紙としても利用し得るもので、チタンを使用して光澤に富む紙質が得られ、且つその組織から推察して印刷も可能と思はれる。更に膨潤土ゲルに他の纖維質物を加へ、兩者の親密なる混合物を乾燥し且つ處理すれば、兩者の纖維が互にからみ合つた強靱な膜が得られる。

その後本邦に於いてもアルシフィルムに就いては、東京日日新聞がこれを傳へて世人の注目を惹き、特に電氣絶縁材料關係の人々の興味を喚起したやうであつた。そして鈴木松雄氏は上記粘土膜のやゝ詳細なる紹介を試みた。⁽²⁾即ち Hauser 氏の記述を手際よく抄録したものであるが、既述の事項と重複する點を避け、鈴木氏の記述を更に抄録すれば以下の通りとなる。

膨潤土粒子の大きさ（分散液中に於ける水力學的等價直徑）は多くは 15~35 μ の間にあり、この範圍外にあるものも多少はあるが、多くは 25 μ 内外である。これら微粒子を集める實驗室的方法として Hauser 氏は次の方法をとつた。膨潤土粉末を以つて 1% 内外の分散液（蒸留水）を調製し、十分攪拌分散せしめたる後數箇月間靜置する。上部安定液を超遠心機にかけて分散質を集める。超遠心機は直徑 4cm 内外の金屬圓壺を垂下し、この圓壺に毎分 20,000 回内外の廻轉を與へ、圓壺の下部より分散液を送り込み、上方より排出せしめる型のもの、即ち“Sharples”超遠心機を使用したものと推察される。同遠心機の1例は第 77 圖の如き外觀及び構造のものであるが、Hauser 氏は圓壺内壁面に張つたセルロイド板上に膨潤土粒子を沈着せしめ、

(1) 雲母片を糊料にて膠結して板状にしたものの商品名。

(2) 鈴木松雄、電氣學會誌、67, 第4册, No. 633, 技術綜説, 昭 16.



第77圖 シャープレス超遠心分離機の1例
(カタログによる)

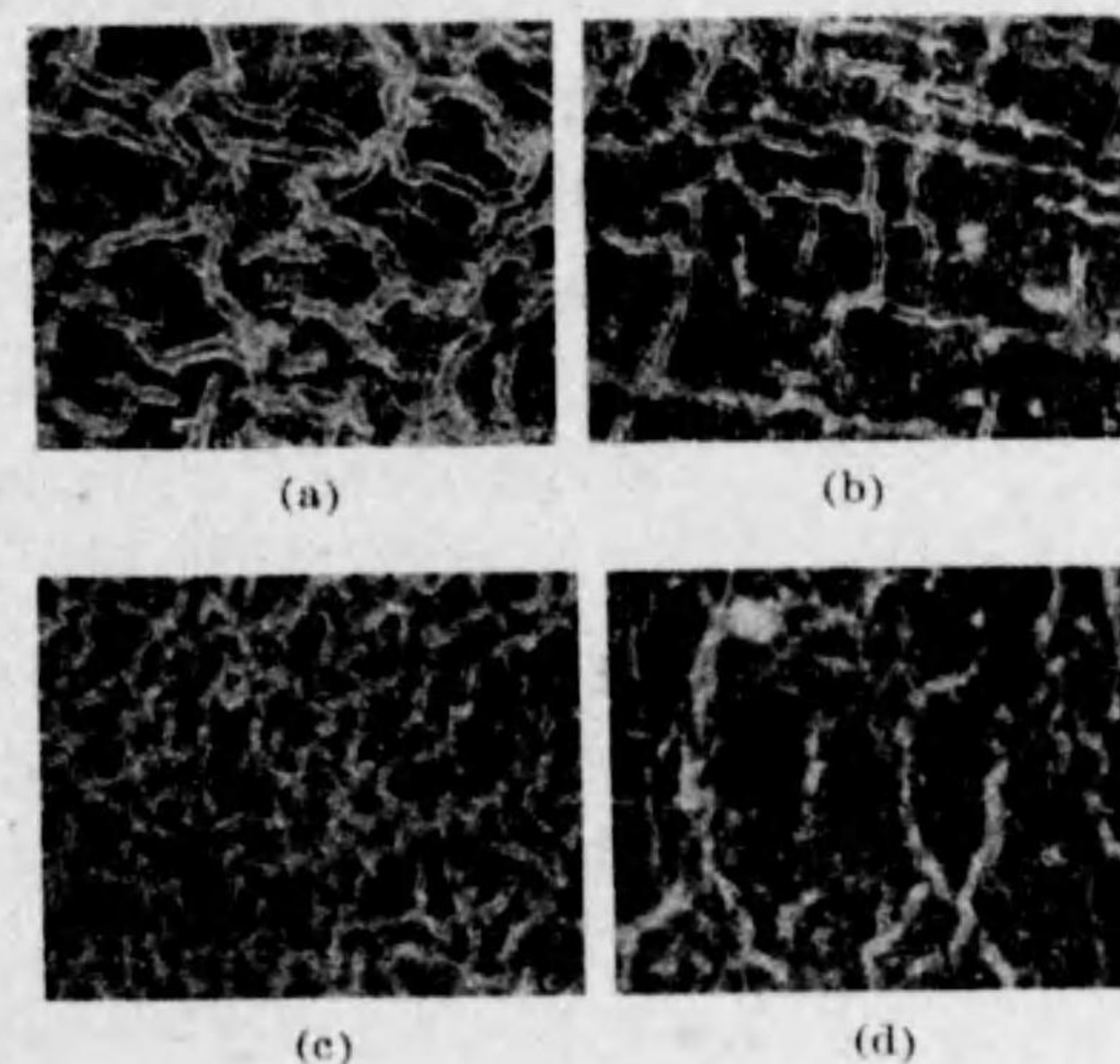
そしてセルロイド板を開き、セルロイド板側の粗粒子層及びその上部の微粒子層を各部分別に掻き取り、それぞれのゲル状粘土を瓶に蓄へ、必要によつて適当な支持板上に擴げ、そのゲル層を乾燥することによつて粗製膜を得た。なほ粘土粒子は微小なるほど透明度大に、且つ良質な膜が得られるといふ。

粗製膜は 110, 180, 250, 400 及び 550°C の各温度にて加熱脱水し、それを湿度 40% の空気中にて吸湿せしめたるに、吸湿量(含湿量%)は下表の通りにして、粘土粒子の大いさには無関係であるが、加熱温度が高くなるに従つて減少する。700~800°C に加熱して脱水すれば、最早水中に浸漬しても吸水性を示さぬやうになるが、それ以下の温度、特に低温加熱物はなほ水中に於いて膨潤分散する。加熱 250°C までは膜の組織が發育して膜の性質を向上せしめるが、400°C 附近からは構造の破壊が起り、800°C に達すれば

(Hauser 氏原表, 鈴木氏による)

温度 °C	110	180	250	400	550
76 m μ	5.1	2.7	1.9	1.3	0.8
47 m μ	5.0	2.8	1.9	1.4	0.8
27 m μ	5.0	2.7	1.9	1.4	0.8

構造は全く破壊される。第78圖は各温度に加熱せし粗製膜の微構造を示すものである。



第48圖 粗製膜の微構造(暗視野)
(Hauser 氏原圖)

(a) 250°C; (b) 180°C; (c) 250°C; (d) 400°C
脈状白斑は纖維構造を示す

粗製膜を電解質の飽和溶液中に浸漬すれば、膜の素材たる Na-膨潤土は鹽基交換によつて、他の金屬膨潤土に變化するが、その際の電解質溶液の濃度は十分大でなければならない。例へば KOH の飽和液液中、25°C で 12

時間の浸漬を行へば完全に K-膨潤土に變る、そしてこの處理によつて、膜の含水量は減少し、更に 110°C で 18 時間の加熱乾燥を行へば、吸濕量は著しく減じ、水中に 2 日間放置するも 7% 以上の吸濕は示さない。KOH の代りに醋酸鉛の液で處理しても、耐水性が増すことはほぼ前同様であるが、Ag の如き原子半径の小なるイオンで置換した場合は耐水性を増さぬ。そしてこのイオン交換による耐水性の變化の事實より考へれば、膨潤土の單位結晶間を結合するイオンとしては、第 79 圖に示す耐水性アルシフィルム陽イオン結合想像圖に於いて、結合陽イオンが Ag の如き小なるものでは空



第 79 圖 (Hauser 原圖)
耐水性アルシフィルムの構造想像模型
板状體は粘土の結晶素粒子; 小球は大形イオン

隙内に自由に存在して結合力を示さぬが、K イオンの如き大なるイオンの場合、即ち白雲母に類する構造を取ると推察せられる場合には、結合力が強固となるものと考へられる。但し、電解質處理を施せるものは加熱によつて水分を失ひ、180°C 以上では纖維狀構造が

崩壊し始める。

因に、Hauser 氏は膨潤土の構造と成膜性との關係に就いて、極めて明快なる説明を行つてゐるから、以下に紹介しておく。膨潤土の主成分はモンモリヨナイトであるが、これに類似する粘土礦物で、或種の膨潤土乃至粘土中に存するものに、バイデライト及びノントロナイトなるものがあり、3者の實驗式はそれぞれ以下の通りである。

- (1) モンモリヨナイト $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot nH_2O$
- (2) バイデライト $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot nH_2O$
- (3) ノントロナイト $Fe_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot nH_2O$

然し、上記 3 礦物の理想的の基本形 (skelton formula) は、 $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ にして、即ちバイロフィライトの組成に相當するものである。このものの結晶構造は、 Al_2O_3 -層 (ギブサイト層) を中心に置き、その兩側に各

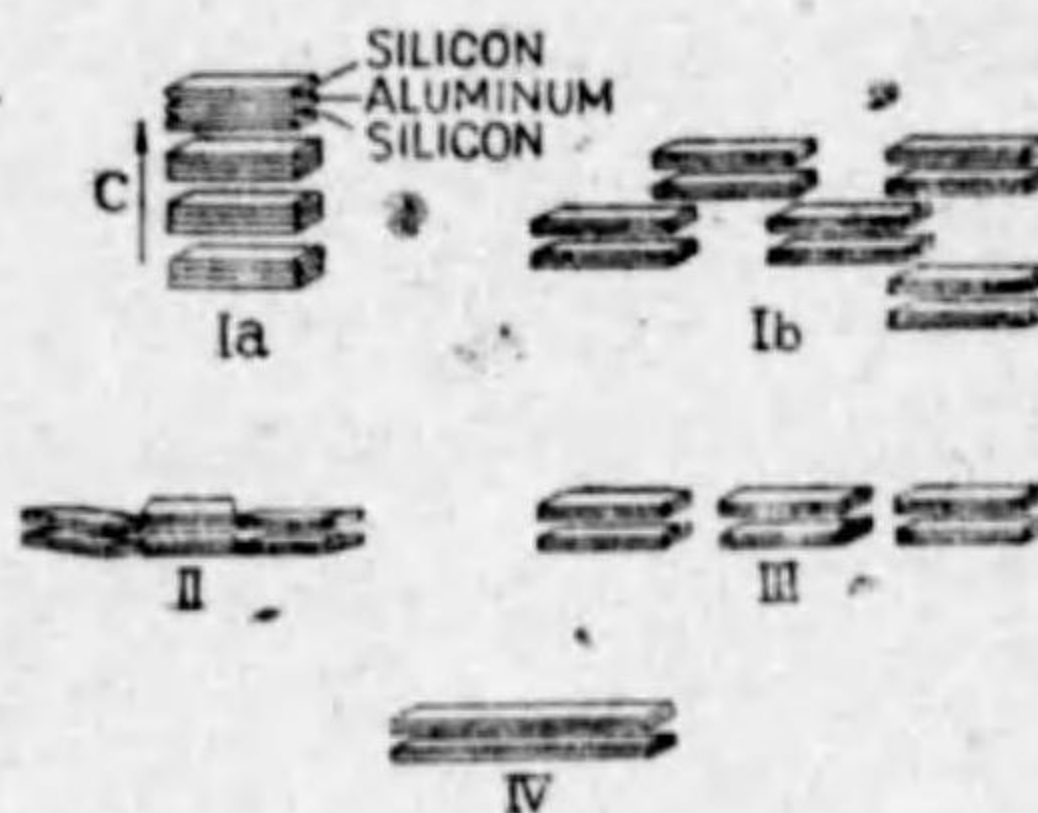
1層づつ SiO_2 -層 (珪酸層) が相重なる如きサンドウィッチ式の三つ組層より成り、且つ無限に擴がる 3 枚合せの分子層を單分子層とするものであるが、實際にはその單分子膜面は十分廣くは發育せずして微小鱗片としてのみ存在する。そしてこの 3 枚合せの分子層内の Si, Al 間は酸素原子によつて結合せられてゐるもので、原子の配列は第 16 圖 No. 9 に示される如きものである。實際の粘土は上記三つ組の單位層の幾枚かが相重なり合つて累層を形成し、一體となつて粘土素粒子となつてをり、著量の膨潤水は相重なる三つ組單位層間に介在し、膨化伸張は膜面に直角の方向に起るものである。

第 80 圖は、結晶單位層が相集つて粘土素粒子を形成する場合の可能な配列様式を示したもので、その中 [III] の如き集合も實際にあり得る場合の 1 例ではあるが、種々の性質より考へて [I] の如き形式が最も事實に近いものと推察せられる。

さて、實在する粘土礦物は前記のバイロフィライトの構造内に原子置換が起つてゐるもので、例へば 3 陽價の Al の代りに 2 陽價の Mg が置き替れば、バイロフィライトの結晶格子は全體として電子 1 箇の過剰となり、従つて陰電荷を持つ事となる。従つて構造全體が電氣的に中性であるためには、適當

なる陽イオン 1 箇を外部より得て初めて釣合ふことになる。そして原子置換の様式には次の如き場合が可能である。M⁺ を 1 價陽イオンとすれば、バイロフィライトは、

- (1) $Al = Mg + M^+$ (モンモリヨナイト)
- (2) $Si = Al + M^+$ (バイデライト)
- (3) $Al = Fe$ (ノントロナイト)



第 80 圖 膨潤土結晶單位層の可能な集合形式 (Hauser 氏原圖)

なほ、上記の M^+ は単位格子層内に入る場合と、単位格子層間に吸着介在する場合とがあり、後の場合では水分子と共存して所謂交換性陽イオンとなり、前の場合では交換が困難で非交換性陽イオンとなるのである。交換性イオンとしては Mg, Ca, K, Na, H が普通の種類で、これらの陽イオンは、パイロフィライトの結晶骨格構造には無関係に交換せられるものである。

アルシフィルムは上述の如く、Hauser 氏の創製命名になるものであるが、その後、膜の性質の改良及び工業的製造方法に関する研究は、各國で續行せられたものと推定せられる。例へばアルシフィルムの最初の特許権者(?) J. Marsden 氏[米國特許, 1939年(昭和14年)]の特許が、昭和年16年8月、日本特許(第145042號)として東京芝浦電氣株式会社に許可せられたが、その發明の要旨は以下の如きもので、粗製膜の處理に種々の考案改良の加へられたことが推察せられる。

アミンを含有するベントナイトゲルより製造せるベントナイト薄板材料:

天然ベントナイトを清水に混合し、約1晝夜靜置し、沈澱する粒子を除去す。次に毎分50,000回轉ぐらゐりに運轉しつつあるシャープレス超遠心機内を通過せしめ、更に固形粒を除去し、直徑約3,000オングストローム以下なるベントナイト粒を選択し、この精製したベントナイトを再び水に入れ懸濁状態にする。次にこれにアミン、例へばジアミルアミン、トリエチレンテトラミン或ひはエチレンジアミンを、普通の變成エチルアルコールに少量溶解したる溶液を加へ、よく混合して再び遠心分離法を施す。然るときは、水約90%とアミンと結合せるベントナイト粒約10%から成る軟質にして油稠度のゲルを遠心機の裏貼上に沈積す。この材料を乾燥すればコロイド液ベントナイトは凝集し、厚さ約0.004吋なる薄板を形成す。これを乾燥すれば可撓性に富む薄板が出来る。またアミンを含有するベントナイトゲルを、ガラス纖維を豫めフェルト状に配列するか、或ひは一方向に配列して接着したるものに

施す時は、ちやうど紙に類似した薄板が得られる。⁽¹⁾

アルシフィルムは本邦に於いても種々研究が試みられ、 Ba^+ 膨潤土を經由する方法がよいともいはれてゐるが、未だ工業的製造の成功は見られぬやうである。本邦特許の2~3の例を下記に採録しておく。⁽²⁾

ベントナイト薄板(特許151543, 昭17, 7; 權者東京芝浦電氣株式會社):
ベントナイト粉末をそのまま、或ひはベントナイト粉末中に不純物として含有せられゐる電解質を、透析法によりて除去したる後、水、アルコール、グリセリンその他の有極性液體を分散媒としてベントナイト膠質液を生成せしむ。上記有極性液體は、その分子中に有極性原子團OHを保有し、該有極性原子團はベントナイトの構成分子たるアルミナ、シリカ等と親和力強きが故に、よくこれら微粒子と結合してベントナイトを分散浮游状態に在らしめ、以つて緻密なるベントナイト膠質液の生成を容易ならしめ、且つ該膠質液を膠質状に保持せしめ得るものである。

このベントナイト膠質液に、寒天、ふのり、糊精、可溶性澱粉、菊蔞粉、アルギン酸鹽(曹達、加里、アンモニウム鹽等)、アラビヤゴム、トラガンタゴム、石鹼、ロート油等の如き親水性陰性膠質を、粘結劑または保護膠質として均一に溶解分散せしむ。該親水性陰性膠質は、その1種を單獨に、または適宜2種以上を混合して使用するものとす。かくして得たる膠質溶液は、これを遠心分離機、または減壓、若くは常壓下に於ける加熱によりて適當なる濃度に濃縮する。最後にこれを薄板状に展延して80~500°Cの溫度を以つて乾燥して薄板を形成せしむ。前記工程に於いて、添加する親水性陰性膠質は、水溶液に分散し易きのみならず、陰性膠質なるが故に、同じく陰性膠質たるベントナイト-コロイドを沈降せしむる如きことなく、遍く膠質液中に散在してその固有特質たる粘性によりて、膠質微粒子をよく粘結して、一

1) 草間節次, 『發明』38卷, 10號, 昭16による。

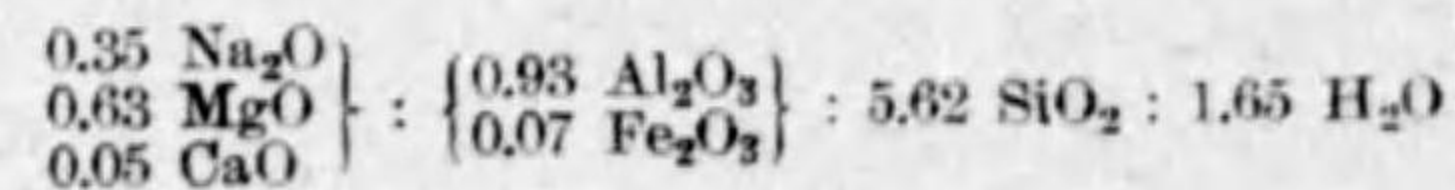
2) 露協, 昭17, 50, 556.

層粘潤なるベントナイト膠質液たらしむ。そして該膠質液の濃縮並びに乾燥工程に於いて、さき分散媒として添加せる有極性液體は逸散するに至るも、親水性陰性膠質は、膠質液中に残存して膠質粒子間を結合し、該膠質粒子の凝結沈降を防止してよく膠質状に保ち、且つ微粒子間に粘着性を與へて薄板状に延べ易く弾性を賦與するものである。従つて、かくして得たるベントナイト薄板は、強靱にして弾性に富み、しかも高度の耐熱、耐油性を有し、絶縁板として優秀なるものにして、これを適當なる粘着剤によりて貼合するときは、マイカナイト代用品として使用することを得。

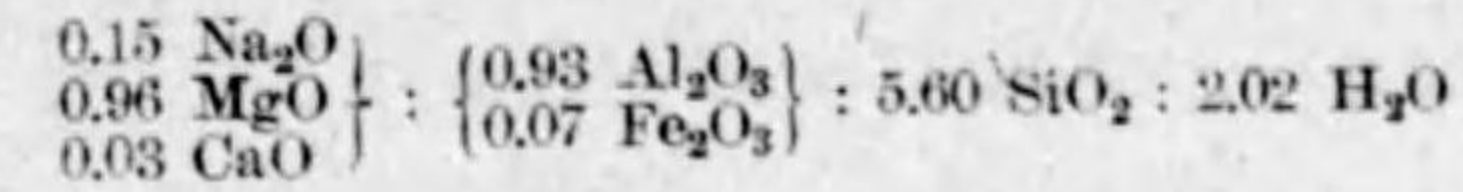
膨潤土より不燃耐水性薄膜の製造法 (特許 151666, 昭和 17, 7; 永井彰一郎, 村上惠一): 本發明は特許第 148229 號の追加にして、膨潤土ゾルに醋酸マグネシウム溶液を混合し、攪亂ゲルとなしたる後、遠心分離機によりゲル中の氣泡及び過剰の水分を除去し、かくして得たる糊稠性强き膨潤土ゲルを板上に擴げ、或ひは轉廻ロールにより展擴するか、または電線、布紙等被覆せんとする器物に直接塗布し、一旦乾燥したる後、更にこれを水と混和し得る有機溶劑とアンモニア水との混合溶液中を通過せしめ、然る後乾燥することを特徴とする膨潤土よりの不燃耐水性薄膜の製造法である。

實施例: 膨潤土の 1% 溶液 II に 3% 醋酸マグネシウム溶液 50cc を混合し、更にこれを遠心分離機により氣泡及び過剰の水分を除去し、膨潤土の濃度を約 5% となし、これをスチールベルト上に擴げ、約 80°C にて乾燥し、80% のエチルアルコール 100cc と 28% のアンモニア水 10cc との混合溶液中を通過せしめ、後約 100°C に乾燥すれば不燃耐水性薄膜約 10g を得るものである。上記の方法によりて得たる不燃耐水性薄膜の抗張強度は、650kg/cm² に達するものにして、原料膨潤土及び本法によりて得たる薄膜の成分の 1 例を分子比にて示せば次の如くである。

(原料膨潤土)



(製品薄膜)



礦物質を主體とする薄板状物質の製造法 (特許第 160111 號, 昭和 18, 11; 福岡文雄)

實施例: 天然産膨潤土、例へば珪酸 68.42%, アルミナ 13.42%, 酸化鐵 0.32%, 酸化カルシウム 3.27%, 酸化マグネシウム 0.14%, 酸化ナトリウム 2.66%, 酸化加里 0.02%, 灼熱減量 11.11% にして、100°C に加熱するも失はれざる水分 11% を含有するベントナイトを水中に分散し、精製を行つて粗粒を除去せる後、更に電解透析を行ひてアルカリ金屬鹽を除去し、固形分の含有量を約 6% となし、固形分に對して約 5% の醋酸鉛を添加し、細隙より押出したる後乾燥して薄板状となし、更に醋酸アルミニウムの飽和溶液に浸漬したる後水洗し、再び乾燥し、更に 200°C に加熱する。かくして得られたる薄板状物質を、加壓罐中に於いて水蒸氣の存在の下に 250°C の溫度に 30 分間加熱するものとする。かくして本發明に従へば、珪酸鹽の水中分散體、または該水中分散體より生成せしめたる薄板状物質内に、Al, Ti, Sn, Pb, Mg, Ca, Ba, Zn, または Cd の水溶性化合物の 1 種或ひは 2 種以上を添加し、水溶性化合物を難溶性化合物に變化せしめ、若しくは、更に必要に應じては前記の變成に當り副生せる、または殘存せる水溶性化合物を除去する時は、非膨潤性にして水によりて膨潤せらるることなく、且つ耐熱性並びに電氣絶縁性大にして、機械的強度も亦大なる礦物質薄板状物質を製造することを得る。

第4節 鑄金用砂型としての膨潤土

膨潤土は鑄金用砂型、特に輕金屬の複雑なる鑄型の調製には不可缺のものと稱せられ、米國に於いては早くからその利用が試られ(内田, 川村共譯, 『ベントナイト粘土とその性質』P. 32), 1933 年度に於ける膨潤土販賣總量 120,000

土中の約 12% がこの方面に當てられてゐる。また膨潤土を使用する場合の砂型に関する試験法も、一應規定せられてゐる。

然し本邦に於いても砂型用としては、既に 10 數年以前から膨潤土が使用せられ、最初は米國産膨潤土 “Volclay” (商品名) が輸入せられてゐたといふ。當時この方面の膨潤土製品の供給に當つたのは日本ヴェントワックス工業所 (東京都葛飾區) であつたかも知れない。同所はヴォルクレー銘にて膨潤土を販賣せるほか、ヴェントワックス (通氣蠟)、パーチングパウダー (別れ砂) その他をも製造販賣し、更にヴォルクレーが Mg- 輕合金用砂型結合劑として優秀なることを主張し、風箏膨潤土と推察せられる上記粘土を型砂に對して 2~3% 混加、少くとも使用前 1 夜放置することを推奨した。但し、當時は相當高價にして、説明書によれば東京渡し 30kg 袋入 12 圓、即ち 1 匙當り 400 圓に相當する價格であつた。その後ベスチン (三星化學工業合資會社、大阪) その他の商品名にて砂型結合劑が粉末または泥狀物として市販せられたが、漸次それらの主成分が膨潤土なることが知られるに及び、直接膨潤土を砂型に添加することの有利なることが公表せられるに至つた。かくして現在に於いては、本邦に於いても大量の需要者は直接膨潤土粉末を購入使用するに至つた。

膨潤土を砂型結合劑として使用する場合の使用條件としては、生型、燒型の場合とも、砂粒の細粗に應じて砂の 2~10% が指定せられ、中粒珪砂 80%、膨潤土 10%、水 10% の調合の場合には、150°C にて 1.5 時間處理せる乾燥型は、2% のアマニ油添加の乾燥型より成績良好なりといはれ、更に膨潤土と油脂類との混用の可能なることも知られるに至つた。なほ以下の如き調合實施例も示された。

(イ) 砂 80~90, 鹽化石灰 1~10, 膨潤土 2~10(%)

(*) 鑄物, 昭 12, 9 月, p. 631.

(ロ) クロム鐵礦粉末 3, 煅燒珪石粉末 1, 膨潤土 1,

(ハ) 水ガラス (ボーマ 40°) 80~90, 膨潤土 2~7, 水 3~10(%) 混合物を砂に對して 3~10% の混用。

砂型結合劑に関する精密なる系統的研究乃至測定は、少くとも本邦に於いては、なほ殆ど行はれてをらぬと稱しても過言ではなく、また正規の試験法による膨潤土使用の砂型の試験成績にして公表せられしものも甚だ尠きものやうである。但し、本邦に於いては、**型砂の標準試験法**⁽¹⁾は最近その 1 部が規格化されたに過ぎない。即ち水分、分粒、染料吸着、試片の成形、通氣度の 5 項目に關するものである。少くとも本邦に於いては、從來型砂は産地名にのみ依存して十分なる技術的の注意が注がれてゐなかつたが、最近漸く膨潤土混用の効果が認めらるるに及び、型砂の砂粒分と粘土分とを分離して考へ、それぞれの詳細なる技術的考慮の必要が注目せられるに至り、膨潤土の混用に際しては、一旦原砂を水洗する如きことも試みられるやうになつた。⁽²⁾よつて以下型砂に關して 2~3 附記する。

鑄物の良否の大半は配合及び處理の適不適に係る。型砂は珪砂粒と粘上分とより成り、普通不純分として酸化鐵及び石灰の少量をも交へるが、その中石灰は特に有害である。珪砂粒即ち**石英粒の形狀と大いさ**の條件は重要である。粒徑は 0.5~0.01mm に範圍するものが使用されるが、砂の種類が定まれば粒子の大いさは大體定まるが故に、これを粗、中、細に 3 區分 (鑄物, 13, 9 號, 14, 9 及び 11 號) して混合使用する (“Testing and Grading for Foundry Sand” 参照)。砂粒の形狀は多くは不規則にして、表面は平滑、粗面、鋸齒狀に區別せられてゐる。そして砂粒の表面の條件と結合劑たる粘土

(1) 『鑄物砂標準試験法(其一)』日本學術振興會, 學術部第 24 小委員會報告 XXII, 昭 17, 5 月.

(2) ローゼ原著, 藤田宏譯, 『鑄物砂處理及び仕上』(獨逸機械工作法全書 No. 49, A 5, PP. 96, 昭 18) による。

の附着性とは密接なる関係にある。粘土が砂型の性質に及ぼす影響は簡単ではないが、粘土の水分保持能力が砂型の強度に重要な関係を有することは明らかにして、粘土が膠質性にして砂粒を一様に薄く被覆する如き性状のものがよい。また砂を黄染する夾雑酸化鐵は、その量多き時は鑄肌を砂の燒着の原因（菊田、『鑄物本質論』、P. 430）をなし、石灰（ CaCO_3 ）は高温に於いて分解（900°C 内外）するが、その際發生する CO_2 ガスは鑄物に氣泡を生ずる原因となる。なほ型砂は粘土含量それぞれはば 5~8%、8~20%、及び 20% 以上に 3 區分してゐる。

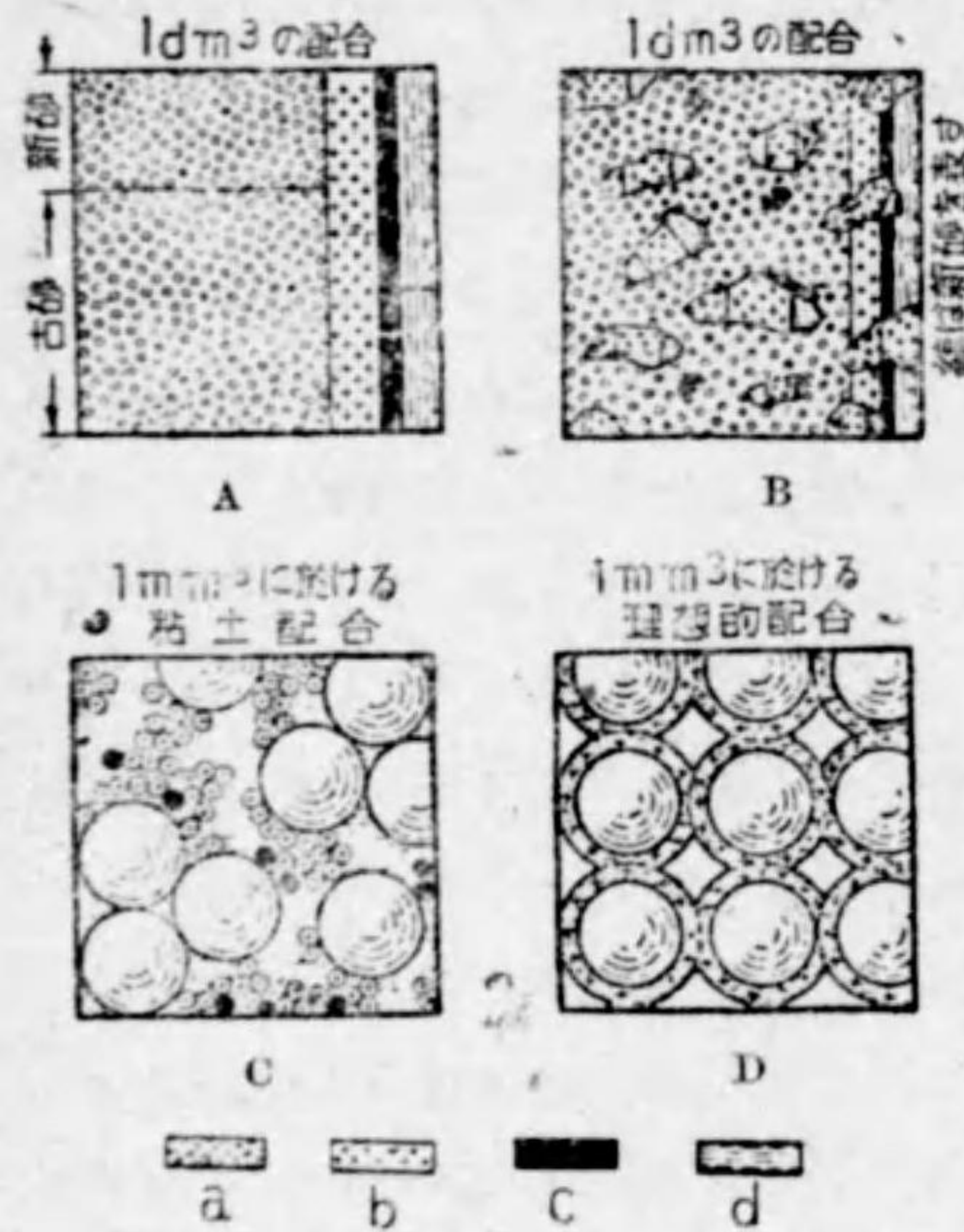
型砂としては、(イ) 成形性、(ロ) 安定性、(ハ) 通氣性、(ニ) 耐火性の 4 項が重要條件として考へられてゐるものであるが、これらの條件は相互に相反関係にある。**成形性** (mouldability) とは、型砂が外型に密着し、模型の形狀を正確に保持する性質、**安定性** (hot strength とも考へ得る) とは注湯に對する砂型の形狀保持の性質であるが、これら 2 性質は、砂の濕分は別として、或程度までは粘土含有量の大きなる程有利である。但し、水分は注湯によつて水蒸氣となり、鑄肌を粗面となし、或ひは多孔質となすが故に、原則としては少量なることが希望せられる。なほ砂粒は粒子小に、不齊にして鋭く、且つ扁平なるときは、成形壓が大となるに従つていよいよ壓縮せられて密度を増大し、所謂成形性は有利となるが、他面**通氣度**を減ずる。これに反して砂粒の形狀が球に接近するほど**通氣性**は大となるが、成形性は不利となる。即ち砂粒の接觸總表面積が減少し、空隙率が増大するためである。但し同一の砂にあつては、水分量 7% 附近（藤田、鑄物、第 12 卷、第 12 號）までは、水分の増大に伴ひて**通氣性**は良好となる。即ち水分の増大に伴ひて粘土の結合能が大となるが、その理由は、粘土膜の砂粒被覆が一層十分となるによる。なほ砂粒間の間隙が大となれば**通氣性**は大となる理であるが、砂型内單位面積の**通氣孔**總面積が同様なるも、**通氣孔** 1 箇の平均斷面積は變化し得る筈で、少數の大孔と多數の小孔との斷面の和は相等しくなることが出

來、そして 1 孔の大小は發生氣體逸出の速度に關係がある筈である。ここに砂粒の形狀及び半徑分布（分散度）の問題が關連して來る。砂型の**通氣孔**を通過して逸出する氣體は、注湯の際發生するもののみではなく、型内の空氣も加はり、殊に後者の排出は急速なることを要する。従つて砂型には**ガス針**を以つて**ガス孔**を設け、空氣の排出を容易ならしめる方法を講ずる。

耐火性 (Refractoriness) は高温熔鐵の注入接觸によつて、砂型に融着、變質、湯垢の生成等を避けるために必要な性質であるが、酸化鐵、石灰等は型砂の耐火度を引下げ、特に砂粒が小なるときは軟化は促進せられる。型砂が部分熔融を起すときは、ガラス片が鑄肌を熔着し、後の仕上困難の原因となる。一般に**砂型の熔融温度**は、成分數が増すに従ひ、砂粒が小となり且つ形狀が球より遠ざかり、比表面の増大するに従つて低下する。但し、輕金屬鑄物の場合には、耐火性は大きく問題にはならない。

以上型砂としての必要條件を考へ、普通の型砂の中に含まれる粘土分が、カオリン系の粘土なる場合が多いこと、また耐火性を考慮して木節粘土の如き耐火粘土を添加する場合のある事實を考へる時、原珪砂を水洗して膨潤土を適量添加することのいかに適當なるかを推察せしめると同時に、膨潤土は膨潤品位の大きいものを必要とすることも、亦推定に難くないであらう。然し、實際の型砂は新砂のみを使用するものではなく、古砂に少量の新砂を補ひ、更に石炭粉末を加へ、水にて濕潤にして使用するものである。故に型砂に就いては、繰返し使用による珪砂 (α -石英) の加熱に伴ふ變態 (β -石英) その他の原因による破壊細化、粘土分の加熱による構造水脱出に伴ふ結合能、即ち抱水能の喪失、微量の石灰 (CaCO_3) の熱分解による生石灰 (CaO) の生成、石炭粉の燃焼及びそれに伴ふ灰分の殘留、更に中子砂の混入等の諸點をも考慮する必要がある。特に砂型結合劑として膨潤土を使用する場合には、**繰返し使用による膨潤性の劣化**を考慮する必要があるが、この點に就いても結合劑としては、高膨潤性種の使用を有利とする。即ち膨潤土の種類により、

加熱に伴ふ平均膨潤度の劣化割合は著しく相違し得るものである。第81圖 (A) は型砂 1dm³ (10cm³) 中の珪砂, 粘土, 石炭, 水の配合比を, 同圖 (B) は (A) の各成分の單なる混合物としての不均一混合状態を示し, また同圖 (C) 及び (D) は上記の均一配合物の組織を著しく擴大せる模式圖にして, 大球は砂粒を示すものであるが, その中 (C) は粘土及び石炭粉が不均等に分配せられてゐる乾燥混合物, (D) は理想の場合, 即ち粘土及び石炭の微粒がよく混和, 且つ砂粒表面を水と共によく被覆せる場合である。本圖によつても明らかなる如く, 粘土は水中に於いてよく分散し, 且つ石炭粉を交へたる分散系が, 砂粒表面をよく濡らすものでなければならぬことを知る。



第81圖 型砂の混合組織 (ローゼ氏による)
a: 珪砂; b: 粘土; c: 石炭粉; d: 水
a : b : c : d = 70 : 15 : 5 : 10;
a + b + c + d = 100 (%)

は (A) の各成分の單なる混合物としての不均一混合状態を示し, また同圖 (C) 及び (D) は上記の均一配合物の組織を著しく擴大せる模式圖にして, 大球は砂粒を示すものであるが, その中 (C) は粘土及び石炭粉が不均等に分配せられてゐる乾燥混合物, (D) は理想の場合, 即ち粘土及び石炭の微粒がよく混和, 且つ砂粒表面を水と共によく被覆せる場合である。本圖によつても明らかなる如く, 粘土は水中に於いてよく分散し, 且つ石炭粉を交へたる分散系

第5節 鹽藏魚への應用

昭和11年頃には既に膨潤土と魚類との關係に就いての經驗, 即ち膨潤土粉末と食鹽との混合物を以つて生魚をまぶして保存すれば, 夏季と雖も, 少くとも10日間は鮮度が保たれ, 魚肉締まりて味も佳良となることが傳へられてゐた。また同じ頃, 膨潤土と食鹽との混合物を以つて生魚を鹽藏すれば, 油燒が防止せられる事實, 従つて膨潤土を混用することによつて鹽藏用食鹽

の節減が可能なることが, 北海道岩内の人, 照井正吉氏によつて語られてゐたといふ。然しその方法による鹽藏魚は, 外觀に於いて親しみ難きものありしため, 當時は世人の注目を惹かざりしも, その後昭和14年頃中根俊雄, 安藤海埠兩氏が, 上記の事實を再検討し, 新聞紙の傳へるところとなり, その結果日魯魚業鹽藏課勤務の寺瀬經夫氏の興味を刺戟, かくして上記の問題が同氏によつて實驗せられるに至つた。以下寺瀬氏の研究結果を抄録する。

寺瀬氏は新巻 (あらまき) に就いて實驗した。(A) 粉末狀の膨潤土と食鹽とを等量に且つ親密に混和し, 白鮭12.5貫に對し2.5貫の割合にて上の混合物を撒布, 函詰とし, 重壓を加へて冷蔵庫に納めた。即ち普通の新巻製造法に於て, 食鹽の半量を膨潤土を以て置換せる條件である。別に, (B) 膨潤土と水とを1:5の割合に混合せる泥狀物中に供試魚體を一旦浸漬して引上げ, その魚體を更に泥狀物にて被覆し, 十分水を切りて後, 上記の如く通常の新巻製造の場合と同様に處理した。かくして4箇月後に開函検査の結果は, 普通の新巻が錆色を呈し, 油燒の臭氣を發せるに對し, (A) 法によるものは魚體に糊狀膨潤土が密着し, これを水洗せるに魚體は惡臭を發せず, 魚鱗の光輝, 魚體及び腹腔内の色相何れも甚だ良好にして, 一見冷凍魚の外觀を示した。(B) 法によるものは, 油燒の點に於いては通常の新巻に比較して著しく良好なりしも, 少しく惡臭を伴ひ, 魚體の鮮度の劣化を見た。但し, 泥狀物の濃度を膨潤土1, 水3.5の割合にせるものにては, 2箇年後に於いても油燒進行の程度は輕微であつた。以上の結果によれば, 魚體の約3%の膨潤土の添加が, 油燒防止に卓効ある事實が認められる。因に, 油燒は眞の食味には大差なき場合にも, 實際上著しく食味を害するものである。油燒の特に顯著なる鯉に就いても上記の場合とほぼ同様な結果が得られた。

油燒に就いては, 西曆1795年以來種々の研究があり, 酵素説, 直接酵素

(*) レーゴン・エージ, 9, [11], 昭16, 11月。

説、日光酵素説、空氣日光説、その他に、空氣と水、微生物と水と酵素、濕氣等に起因するとなすもの、或は純化學反應なりとなす諸説があるが、これを要するに、分解は2段に起るものと考へられる。即ち、(1)グリセリドの加水分解による遊離脂肪酸とグリセリンの生成、及び(2)脂肪酸とグリセリンの酸化生成物の相互作用による反應物質の生成、即ち變敗脂肪中の不快臭味の原因となる化合物の生成である。然るところ、鹽藏魚の油燒防止方法としては、實際上濕分は不可避にして、日光の影響は考慮の必要なき故、空氣の遮斷と冷所保存の2項が實施可能の條件となる。そして空氣の遮斷による油燒防止に就いては、既にアベネックス(ライ麥絨加工物)または澱粉泥狀物を以つて魚體を被覆すれば、顯著なる効果のあることが明らかにせられてゐる。然しこれら有機泥狀物の使用は、長期間貯藏中に於ける泥狀物自體の變質によつて、魚體に悪影響を及ぼすなどの理由のため、未だ實施されるに至つてゐない。

次に上記2方法による試製新巻の試食の結果は、(B)法によるものは鹹味に於いては普通品と比較して大差なきも、(A)法によるものは鹹味やや過度にして、従つて(A)法によれば、食鹽使用量を更に減じ得る可能性が推定せられる。以上の事實に對して寺瀬氏は次の如き説明を推定した。魚體を撤鹽漬とすれば、魚體上の食鹽は水分のために濃厚食鹽水となり、食鹽は魚體組織内に滲透し、同時に體内の水は脱出し、脱出水が更に固體食鹽を溶解し、かくして遂に鹽藏が完了するものと考へられるが、この過程に於いて著量の食鹽の流亡が伴ふ。小倉、高木兩氏の食鹽浸透量に就ての實驗結果によれば、鹽藏製了6箇月後の白鮭魚肉中に保留せられし食鹽量は、最初の適用量の33%、腹腔、鰓蓋等に於ける殘鹽量約13%、有効食鹽量の合計は略50%であつた。然るに膨潤土を混用すれば、魚體內よりの滲出體液は、膨潤土と共に濃厚食鹽水を含む泥狀物を形成し、それが原位置を流動せずして、恰も魚體を飽和食鹽水中に浸漬せる場合と同様なる状態となり、従つて有効食鹽

量が倍加せられることとなる。但し、膨潤土は濃厚食鹽水中に於ては膨潤性を示さない。従つて食鹽水は粒子間隙内に保存せられるものと推察されるが、この推察が事實とすれば、食鹽に混用する粘土は必ずしも膨潤土たるを要しないこととなる。

膨潤土應用の新巻は一見「いかにも水々しく、ふつくと、且つ觸感も柔軟」にして水分多く、従來の新巻に比較して歩留に於いて10%内外大なる如く觀察せられる。その理由は次の如く説明せられる。鹽魚を長く食鹽水中に放置する時は、一旦滲出せる體液は逆に魚體内に取込まれるものにして、この事實はイクラに就いて明らかに觀察せられ、また鱈及び鱈に就いても實驗せられてゐるところである。膨潤土混用新巻に於いても、最初膨潤土泥狀物内に存せる食鹽は、漸次魚體内に浸滲し、約4箇月を経過せる魚體上の膨潤土は、鹹味著しく少く、べたべたした硬い糊狀を呈してゐた。即ち膨潤土混用の場合にも一旦魚體外に滲出せる體液が、後に再び體内に滲入し、その間蒸發による水分の減少も或限度に達し、その後その進行が殆ど停止せられるためである。

以上の如く、膨潤土の混用は油燒を防止し、歩留を増大し、且つ食鹽量を減ずる點に於いて極めて有利なるも、膨潤土を被れる魚體の外観快適ならず、眼球の陥没程度が通常の新巻に比較して著しく、時に鮮度低下の誤認を蒙り易く、また粉末状態に於いて施鹽せる膨潤土新巻は、魚體上の部分によりて食鹽の分布不均一となる傾向がある。更に膨潤土新巻を約1週間定温に放置せしに、魚體に附着せる膨潤土は乾涸せるも、腹腔及び鰓蓋内のそれは腐敗臭を發散するに至つた。この最後の事實は、商品としての新巻に膨潤土使用の危險性を推察せしめるものにして、即ち食鹽濃度の減少により、膨潤土間隙内の魚體液中に細菌が繁殖せしものと考へられるのである。これを要するに、鹽藏に際して膨潤土を使用することは、一長一短にしてなほ今後の研究に待つところ少しとしないのである。

第6節 乳化剤としての膨潤土

乳化剤 (Emulsifier) に就いては既に多くの研究がある。乳化現象自體が膠質學的に興味深きものなるのみならず、多種多様の技術的應用があるためである。⁽¹⁾ その中粉末乳化剤には特に興味深きものがある。膨潤土は乳化剤としての用途も廣く、既に多種の特許がある。以下この方面の研究の1例として玉蟲文一氏の研究結果を抄述する。⁽²⁾

水 5cc 中 0.2g の膨潤土を含む分散液と、オレイン酸の 0.2cc を溶解するベンゼン 5cc の兩液とを混合振盪すれば、極めて安定なる乳液 (乳濁液) となる。即ち第 24 表 1 及び 2 の結果から推定せられる如く、ベンゼン-水系にては安定なる乳液が得られず、若干の油酸の共存を必要とすることがわかる。然しベンゼン中に油酸が溶存するも、水側に膨潤土が、少くとも或量だけ存在せざる時は、安定乳液の得難きこともわかる。以上によつて、安定乳液 (乳濁液) の生成に必要な 2 液相の混合比の限界がわかる。なほ水-オリーブ油系に於いても、膨潤土の乳化作用が證明せられた。

次に上記安定乳液中、膨潤土含量 0.2~0.3g のものは静置状態に於いてはゲル化するが、これを振盪すれば容易にゾルとなり、ゾル-ゲル可逆である。この種搖變性ゲルが、内徑 12mm のガラス管中に於いての固化時間は約 30 分間であつた。そして種々の濃度 [第 24 表 (1), 下段, No. 1, 2, 3, 4, 5] に於ける乳液の粘性測定を行ひしに、No. 1, 2, 3, 4 の 4 者は何れも通常の粘性流動 (Newton 流動) を示し、これらの粘性を Ostwald 氏粘度計を以つて測定せるに、ほぼ $\eta=5.4 \times 10^{-2}$ 附近にあつた。然るに No. 5 は明らかに柔粘性流動を示したるを以つて、乳液の組成がほぼ No. 5 に相當する第

(1) Clayton, W., "Theory of Emulsion and their Thechnical Treatment," 1935 (複寫本あり)

(2) 日化, 昭 15, 67, p. 286 (前出)

第 24 表 (1)

ベンゼン	油 酸	水	膨 潤 土
1 cc	0.0cc	5 cc	0.1g
5 "	0.0 "	5 "	0.2 "
5 "	0.0 "	5 "	0.3 "
5 "	0.2 "	5 "	0.2 "
			安定乳液
5 cc	0.3cc	5 cc	0.0g
5 "	0.3 "	5 "	0.1 "
5 "	0.3 "	5 "	0.2 "
5 "	0.3 "	5 "	0.3 "
			安定乳液
5 cc	0.0cc	5 cc	0.3g
5 "	0.1 "	5 "	0.3 "
5 "	0.2 "	5 "	0.3 "
5 "	0.3 "	5 "	0.3 "
5 "	0.4 "	5 "	0.3 "
			安定乳液

第 24 表 (2)

No	ベンゼン 溶液 ^(*)	膨 潤 土 分 散 液 ^(**)
1	1 cc	9 cc
2	2 "	8 "
3	3 "	7 "
4	4 "	6 "
5	5 "	5 "
6	6 "	4 "
7	7 "	3 "
8	8 "	2 "
9	9 "	1 "
		乳濁, 上部泡沫
		安定乳液
		二液分離

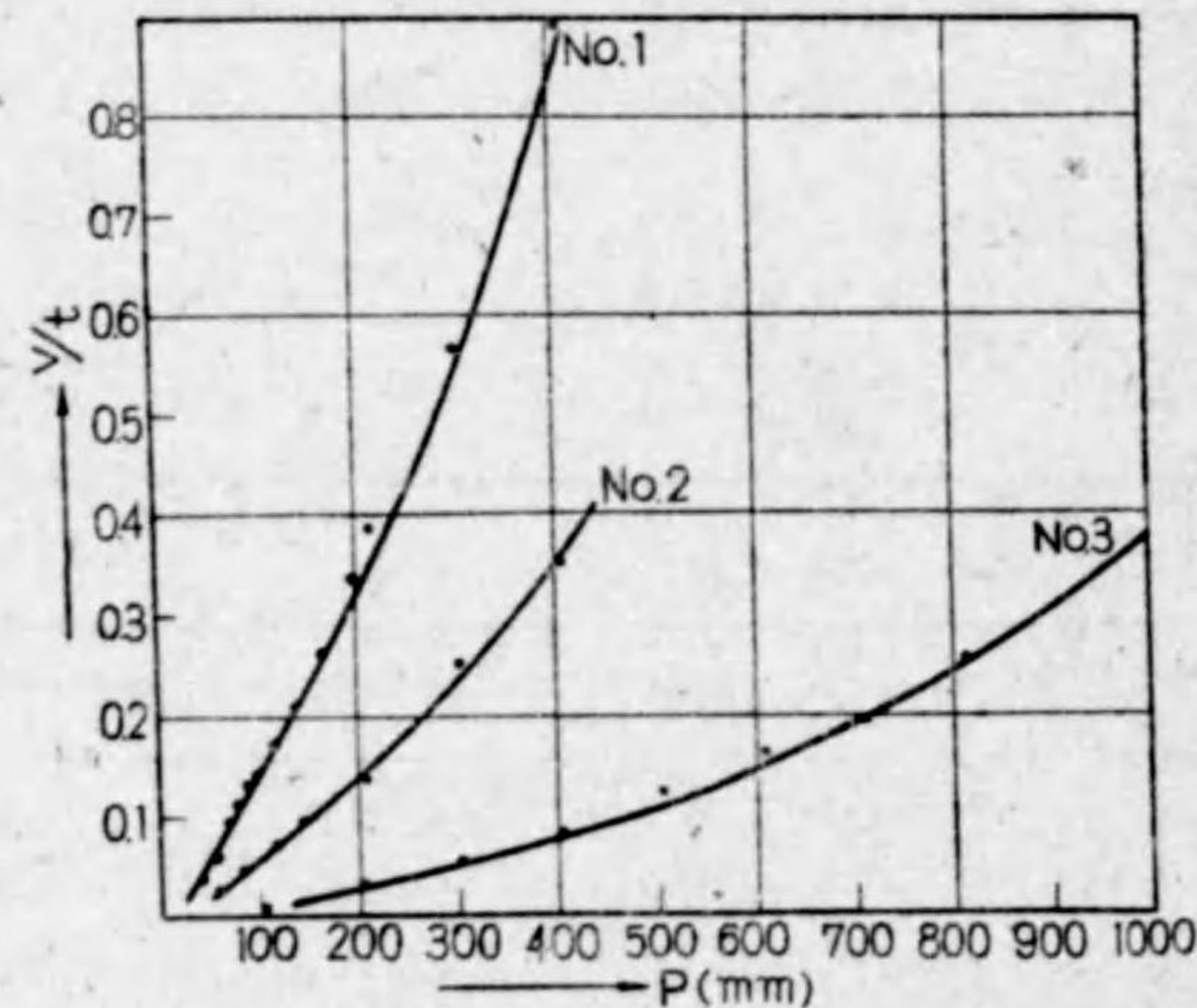
(*) 50cc 中 2cc の油酸を含む; (**) 水 50cc 中 2g の膨潤土を含む。

25 表の如き組成のものに就いて、加圧下に於ける粘性の測定を行つた。但し、測定は毛細管法によつた。管径=2×0.068cm, 加圧範囲 50~800mmHg。

第 25 表

No	ベンゼン	油 酸	水	膨 潤 土
1	5cc	0.2cc	5cc	0.2g
2	5 ^g	0.2 ^g	5 ^g	0.3 ^g
3	5 ^g	0.2 ^g	5 ^g	0.4 ^g

この測定の結果を p (mm)– v/t ($\text{cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$) 曲線として表したものが第 82 圖である。この圖によれば膨潤土の含量大となるに従ひ、所謂屈服値(降伏値)が大なることを知る。但し、第 25 表 No. 3 より濃度の異なるもの



第 82 圖 膨潤土分散液の $(v/t-p)$ 曲線 (第 67, 第 68 圖参照)
(玉島文一氏原圖)

は測定困難となる。なほ $pt/v-t/v$ を作圖することによつて得られる直線の傾斜によつて、撓變係数を求め得る (第 4 章, 第 2 節参照)。

さて上記乳液に於いて、水とベンゼンの何れが分散相及び分散媒となるか、この點は時に鏡下所見によつても決定し得るが、一般には次の方法の適用に

よつて定められる。

(i) 指示薬法: 供試乳液の上部に少量のメチルオレンジ, または沃素を注加してその滲透状況を観察する。本法によつて検するに, メチルオレンジは漸次内部へ擴散するに對し, 沃素は殆ど擴散せず, 即ち供試乳液は水を分散媒, ベンゼンを分散相とする所謂 “oil in water” 型なることを知る。

(ii) 液滴稀釋法: 水とオリーブ油との混合系に對して利用した。即ち乳液の 1 部を水またはオリーブ油中に入れ, 分散稀釋されるか否かを検するに, 供試乳液は水によつて分散稀釋せられるが, オリーブ油によつてはその事實が認められなかつた。即ちこの場合も水が分散媒なることを知る。

(iii) 電氣傳導度法: 最初膨潤土の 3% 分散液に就いて, 通常の Kohlrausch 法によつて傳導度を測定し, 次に 3% 分散液とベンゼン(油酸を含む) またはオリーブ油と乳液に就いて同様にして傳導度の測定を行ひ, 次の結果を得た。

第 26 表

檢 體	比 傳 導 度
3% 分散液	3.1×10^{-4}
3% 分散液とベンゼンの乳液	2.6×10^{-4}
3% 分散液とオリーブ油の乳液	2.9×10^{-4}

上表によれば, 3 者の電氣傳導度は何れも殆ど同様である。即ち乳液は水が分散媒なることを知る。

第 7 節 膨潤土應用の日本特許

(1) 化學用濾過器製造法 (No. 161,018, 昭 19. 1 月): 素地調合に膨潤土 1% を使用する。

(2) 石膏を鑄型用に適せしむる硬化處理方法 (No. 160,617, 昭 18. 12): 膨潤土微粉末少量を使用す。

(3) **普通煉瓦製造法** (No. 159,902, 昭 16, 11): 關東ローム・火山灰・頁岩層土に膨潤土 0.2~10% を添加, 900~1500°C に焼成す。

(4) **電気絶縁用磁器** (No. 159,073, 昭 18, 9): 小藤石含有大理石を鹽酸處理後, 3% の膨潤土を加へて泥漿となし鑄込成形, 1,200°C 以下に焼成す。

(5) **ペントナイト材料** (No. 156,095, 昭 18, 4): オキシアルキルアミンを含有せしめたる膨潤土膠質液より製したる膨潤土材料。溶剤不要にして製造簡易なると共に, 著しく柔軟可撓性に富む材料。原料膨潤土膠質液に含有せしむる高粘度, 高沸點のトリエタノールアミンは膠質粒子に強固に吸着, しかも該粒子間を可撓的に橋絡する長き分子構造なるに拘らず, アルコール性水酸基による顯著なる親水性, 即ち水に對する高度の溶解性を有するものなるを以て, 水に可溶性にして酒精の如き溶剤を要することなく, オキシアルキルアミンをそのまま直接に, 原料膨潤土の懸濁液またはゲルに均一に分散溶解せしめ, 膠質液を安定に保ち得ると共に製品材料として柔軟可撓性たらしむ。なほ原料膨潤土膠質液にアスベスト, ガラス繊維等を加ふれば, 一層機械的強度の大なる薄板を得べく, これら薄板をワニスにて處理するとき, 電気絶縁材料として使用し得。

(6) **保温陶器製造法** (No. 155,724, 昭 18, 3): 素地配合の1例, 珪藻土 95 分, 膨潤土 5 分。

(7) **抱水珪酸アルミニウムまたはその乾燥物の精製法** (No. 153,717, 昭 17, 11): 膨潤土またはこれに類する同効物質の水中懸濁液に, 炭酸ガスを導入することにより, 該懸濁液を中性または微酸性となし, 不安定なるゾルとなして, その有する懸濁性吸着性を減少せしめ, 珪酸その他の不純物を除去したる後, 上液中に懸濁せる抱水珪酸アルミニウムを静置沈降せしめて採取する方法。極めて容易に, 糊狀物として純分を, 極めて安價大量に得るに適する。

(8) **紙類似薄板材料の製造方法** (No. 153,205, 昭 17, 10; 米ウォルターズ, 權者, 東芝電気): 無機纖維材料と膠質狀粘土と電解質とを水中に分散, 分散質を薄板とし脱水する方法。機械的強度大に, 折疊むも破目を生ぜず, 特に電気絶縁材料として好適なる材料の製造方法。膠質粘土としては膨潤土 (直徑 3,000Å 程度の微粒), 電解質としては Cu, Pb, Cr 等の醋酸または硝酸鹽を使用。但し, Cu は水酸化銅アンモニアとして使用し得られ, また KOH, KF 等も使用し得る。無機纖維材料としては石綿纖維, 礦物毛, グラスウール等を微細に分割し, 多量の膨潤土分散液中に分散せしめ。その割合は乾量にて粘土約 30~70 分, 纖維約 70~30 分を可とする。銅その他の金屬は, 銅または銅合金を陽極として, 膨潤土を電解精製する際に導入すればよい。即ち膨潤土の 2~3% 分散液を 3 室電解透析槽の中央室に入れ, 1~3 日間放置, 粗粒沈降後, 皮膜面積每平方吋約 0.02amp. 程度の電流密度に於いて, 220V 程度の直流を適用すれば, 銅陽極より析出する少量の銅を含む膨潤土ゲルが陽極皮膜上に析出する。この析出物の厚さが 1/2 吋内外に達したるとき, これを取出して使用する。乾燥粘土の約 3.3% の含銅量を有利とする。銅によつてゲルは凝集し, 適度の加壓によつて水分を分離し得る。また銅は完成乾燥材料の吸収性を低下する。特に 300~350°C, 約 1~2 時間の加熱の場合に然りとする。完成材料は普通厚さ 1~10 ミルに製造せられる。本品の厚さ 0.0025 吋のものにヘキサクロール・ジフェニルとトリクロールベンゼンとの混液を含浸せしめ, 高温にて短時間試験せるに, 次の如き誘電體破壊特性の成績を示した。

°C	100°	160°	200°
v/ミル	1,800	1,400	1,000

(9) **輕量人造石製造法** (No. 157,281, 昭 18, 6): 特許第 154,575 號の追加。鹿沼土と膨潤土, その他を使用する。

(10) **ペントナイト精製方法** (昭 17, 特許公告 2762, 出願昭 16. 1; 笠

原質造)：夾雜物を分離除去せる膨潤土分散液を冷却，凍結を進行せしめ，水を氷片として分離析出せしめたる後，加温して氷片を溶解，液體として除去する。

(11) **膨潤土より不燃性薄膜の製造法** (No. 148,229, 昭 17. 2)：**實施例**，1% 膨潤土ゾル 11 に醋酸マグネシウムの 3% 溶液 50cc を混和し，ゾルを攪拌ゲルとなし，遠心機によりて過剰の水分及び氣泡を除去，膨潤土の濃度を約 5% となしてスチーム ベルト上に擴げ，約 80°C にて乾燥すれば不燃性薄膜約 10g を得る。製品の抗張力は 200kg/cm² に達し，電氣絶縁性は 400°C までは 10,000 メグオーム/cm²。

(11) **礦物性電氣絶縁物製造法** (No. 147,203, 昭 16. 12)：**實施例**，蛭石(黒雲母の變質物)原礦の 500~700°C 加熱物を 900 メッシュ程度に粉碎，45° ボーメ以上の硫酸または 20° ボーメ以上の鹽酸を加へるか，または鹽酸，硝酸，硫酸の混液を使用する。混合物を 100°C 以上に加温，濾過，殘留物にアルカリ，例へばアンモニア水，炭酸アルカリまたは苛性アルカリ溶液を加へて酸を中和後，水洗乾燥，且つ粉碎して製品となす。製品は主として珪酸より成り白雲母の外観。

(12) **ベントナイト乾燥装置** (昭 17, 特許公告, 310; 出願昭 16, 大竹健太郎)：1 種の乾燥室; 特許 No. 146,411, 昭 16. 11; 出願昭 15. 12。

以上は昭和 17 年以降最近に及ぶ『大日本窯業協會雜誌』「特許欄」に採録せられた特許の中より抄出せるものであるが，膨潤土の少量を添加する如き例は 2~3 に止めた。以下は主として『ベントナイト彙報』に採録せられたものの中から選んだ例である。

(13) **煉炭の製法** (公告 No. 4328, 昭 18, 北村直久)：粘結劑として揚梅樹皮を水と共に，煮沸濃縮して得られる粘稠物と膨潤土とを併用する。

(14) **魚臭を脱除せる乾燥魚製造法** (公告 No. 4345, 昭 18, 伊東二郎)：特許 154,988 號の追加。魚類をそのまま，または煮熟壓搾脱油後，燻煙を

溶解せしめたる膨潤土分散液と共に煮沸，然る後乾燥する。

(15) **粉齒磨製造法** (公告 No. 4362, 昭 18, 和田日東)：特許 150,673 の追加。

(16) **亞炭用増場式製炭爐の内壁形成法** (公告 No. 5357, 昭 18, 鹽谷作次郎)：珪藻土または鐵礬土に膨潤土，木節粘土，石灰等を加へ，粗殼，鋸屑等の可燃物を添加して可塑性内壁材とする。

(17) **ゴム道路舗装材の製造法** (公告 No. 5548, 昭 18, 寺田健藏)：ゴムを石炭タール，銅不含硫化礦及び石綿屑または礦物纖維，輕石粉末等と混合加温，冷後破碎，再び加温しつつ更に火山噴出砂礫，膨潤土粉末，岩石破碎物を混合。

(18) **地下足袋の製造法** (公告 No. 5529, 昭 18, 齋田武三郎)：竹織を編みて底板とし，その上に岩綿，石綿等に膨潤土及びビッチを浸潤せしめたるものを重層して足袋底とする。

(19) **石膏を鑄型用に適せしめる硬化處理方法** (公告 No. 3943, 昭 18, 須田速人)：石膏に膨潤土，アラビヤゴム等を加へ，燒明礬及び硼酸粉末を添加，水と共に泥狀化し，必要に應じて石綿，麻屑等を混和して所要の形に成形する。

(20) **人造皮革の製造方法** (公告 No. 5171, 昭 18, 金田貞二)：コンニャク粉と膨潤土とを明礬水にて糊狀にしたるものと，油酸に鹽化硫黄を加へ加熱せる粘稠物とを混合密和して使用。

(21) **人造ラテックス製造法** (滿洲國特許, No. 19,964, 康德 10)

(22) **蠶繭纖維の水中製綿法** (公告 No. 5120, 昭 18, 横澤平, 他)：家蠶，柞蠶または副蠶糸に苛性ソーダ，硫酸ソーダ，鹽酸の如き繭膠質柔軟劑を噴霧浸透せしめたる後，直ちに過熱蒸氣により處理し，然る後に更に膨潤土，石鹼の如き開繭促進處理劑の溫液中に投入する。

(23) **錠劑製造法** (公告 No. 3258, 昭 18)：内服藥を錠子に成形したる

後、錠子の全面に膨潤土を被覆層成せしめる。

(24) **肥料の製造方法** (公告 No. 484, 昭 18): 泥炭, 草炭, ツンドラまたは腐植土に骨粉及び魚粕粉末を混じて堆積し, 更にこれに魚類の煮汁に膨潤土を加へたる液を注加, 醱酵せしめ, その生成物を乾燥粉末となし, 更に膨潤土粉末を混和する。

(25) **浮游選礦法** (公告 No. 2740, 昭 18): 適量量の膨潤土を選礦試薬として使用する。

(26) **硬質白色油砥石製造法** (特公 No. 5548, 昭 17): 特許第 148,478 號の追加。陶石粉末を水にて練り, 膨潤土を混和し, これに酸化アルミニウムの微粉末を添加, 成形, 乾燥, 焼成後, 加熱せる人造樹脂を吸収凝結せしめる。

(27) **防火塗料製造法** (特公 No. 5474, 昭 17): 蛇紋岩粉末と温石塊石の粉末とを水と共に混合, 膨潤土を混加, 一旦乾燥して粉末となしたるものに珪酸ソーダ溶液と乾性油及び柿澁油とを混合, 適度の稠度とする。

(28) **山菜乾燥法** (特公 No. 77, 昭 18): 蔴, ゼンマイ, 蕨等に膨潤土または酸性白土を塗抹して乾燥する。

(29) **粉末肥料製造法** (特公 No. 1455, 昭 18): 糞尿を腐熟せしめたる後, 膨潤土及び珪酸アルミナ粉末を加へて膠状沈澱を生成, これを濾過して得られる沈澱物を硫酸處理して窒素分の逸散を防ぎ, 更に膨潤土粉末を加へて乾燥粉末とする。

(30) **濕布劑製造法** (特公 No. 5155, 昭 17): ステアリン酸に膨潤土を加へ, 加熱攪拌しつつ適量のアリカリ溶液を注加, 全體を乳状體となしたる後放冷固化せしめる。

(31) **エチレンシヤンヒドリンを脱水してアクリルニトリルを製造する方法** (特公 No. 3867, 昭 17): エチレンシヤンヒドリンを氣相にて加熱脱水

せしむるに際し, 不活性ガス氣流を通じて, 膨潤土(鹽基性白土)上に接觸せしめ加熱する。

第6章 採掘及び製粉

第1節 探礦、採掘及び乾燥

本邦膨潤土は、第三紀時代の玻璃質石英粗面岩乃至同種凝灰岩の變質、即ち熱氣作用を蒙りたる後、地表水の浸滲によるか、または原岩が直接温泉乃至熱水の作用によつて、變質生成せるものである。そして原岩の原位置を移動せざるものと、熱氣を蒙りし原岩片がなほ堅硬なる時、一旦原位置を移動し、然る後膨潤土化せる形跡の顯著なるもの、時に膨潤土化せるものが原位置を流動して沈積せる場合等がある。但し、原位置よりの移動距離は通常遠くないやうである。従つて膨潤土は、少くとも本邦に於ては、地質圖上第三紀石英粗面岩の露出なき地域に於いては、發見の見込みが極めて少いと考へ得る。多くは第三紀層とこれを貫く石英粗面岩との接觸境界部に近く、石英粗面岩側に胚胎してゐる。そして實際には炭田乃至油田に近く、時に炭坑の1英部を形成してゐることもあるが、炭田乃至油田と直接の關係はなく、全然無關係の地點にも勿論發見される。然し多くは河川に面し或ひはこれに近接し、従つて斷層の存在することを推察せしめる如き地點に多く、また殆ど常に附近に温泉、冷泉の湧出を伴ひ、またはその口碑を残す地點、即ち地下の岩響の脆弱を推察せしめる如き地點に胚胎してゐる。

膨潤土の賦存を示す兆候としては次の諸點が數へられるであらう。地形圖上崩土の記號ある地點、地氾りの頻度大なる地點、家屋の移動、道路の崩壊、石垣の膨出、土木工事に際して所謂化物丁場の形跡ある地點、更に耕作、特に水田不適地にして、雜木以上の喬木は生育せず、喬木の仆れ易き地點。また降雨の後に河川の白濁を見ること、岩石の裂罅より糊泥狀の膨出物の認められること、時に山地の窪地にして歩行すれば恰もゴム乃至コンニャク上

を歩行する如く、彈性振動の感ぜられること等も顯著なる兆候である。多くは標高500m以下、縣道の路面より200m以下の箇所にあつたが、時に更に高所に發見されることもある。なほ山道に白色乃至淡青色玻璃岩破片、暗色眞珠岩の散在する場合には、附近に膨潤土の產出を認めることがある。膨潤土は必ずしも軟質ならず、時に玻璃質石英粗面岩と區別し難き場合もある。この種のものには1年以上の露天化によつて漸次脆化崩壊し、軟質膨潤土に移化するものがある。膨潤土の產地に於いて、母岩と稱せられるものにはこの種の性質のものがある。

膨潤土の多くは濕潤時白色乃至淡青色を帯びるが、時に灰色乃至暗灰色である。黄色のものは比較的少く、桃色のものは極めて少い。但し礦脈に伴ふものには桃色にして、礦量大に、且つ砂質含量の小なるものがあるが、膨潤性極めて微弱なる水素粘土にして、バイデライト乃至カオリナイト共生の傾向があるやうである。普通の膨潤土は金屬筥にて採集せられ、含水量大なるものは乾燥によつて著しく收縮し、裂罅を生じて鳥糞狀に崩壊し易くなるが、時に臘様にして緻密、容易に乾燥しない。なほ良質のものには纖維組織を示すものが多い。若い石は原玻璃岩の外観を顯著に保存し、輕微なる脂肪滑感を與へ、石英、長石、雲母、黄鐵礦の斑晶の1種または數種を交へる他、粘土化不完全なる原玻璃片を著量に残存する。一見粘土化十分なるものも、上記斑晶及び原岩屑を含むでゐるものが多い。これらのものは多量の水に分散し、粗粒を沈降せしめる際、沈降物と懸濁部分との分離が不完全である。良質膨潤土も上記の如き岩礦粒を夾雜するものが多いが、その分散液を上記の如く沈降に附する時は、懸濁部分の濃度大に、且つ砂質分との分離が完全である。砂質分は後に粉碎の際に機械の磨耗、粉碎工率、收量等に大なる關係を有するものなるが故に、十分なる考慮を要する。原岩破片は普通一旦熱氣乃至熱泉の作用を蒙り、著しく失透してゐるが故に、外觀よりは脆弱にして小なる衝撃によつても容易に粉化するが、時に後に夾雜せる石英粗面岩屑を

交へるものがある。この種の岩粒は粉碎困難なるものにして、時に経営上の致命的原因となることがある。

さて、膨潤土の採掘には坑道掘と露天掘との2方法が行はれてゐるが、多くは露天掘である。坑道掘には堅坑式と横坑式とがあり、兩式が併用される場合もある。坑道掘は積雪地方に於いて、冬季稼行の可能なる長所があるが、湧水を伴ふ場合には危険である。作業能率も露天掘に及ばない。露天掘の場合には、表土を除き、直ちに採掘が可能であつたが、積雪地方に於いては冬季12月～3月の4箇月間は稼行の困難な場合が多い。第83圖は新潟縣東



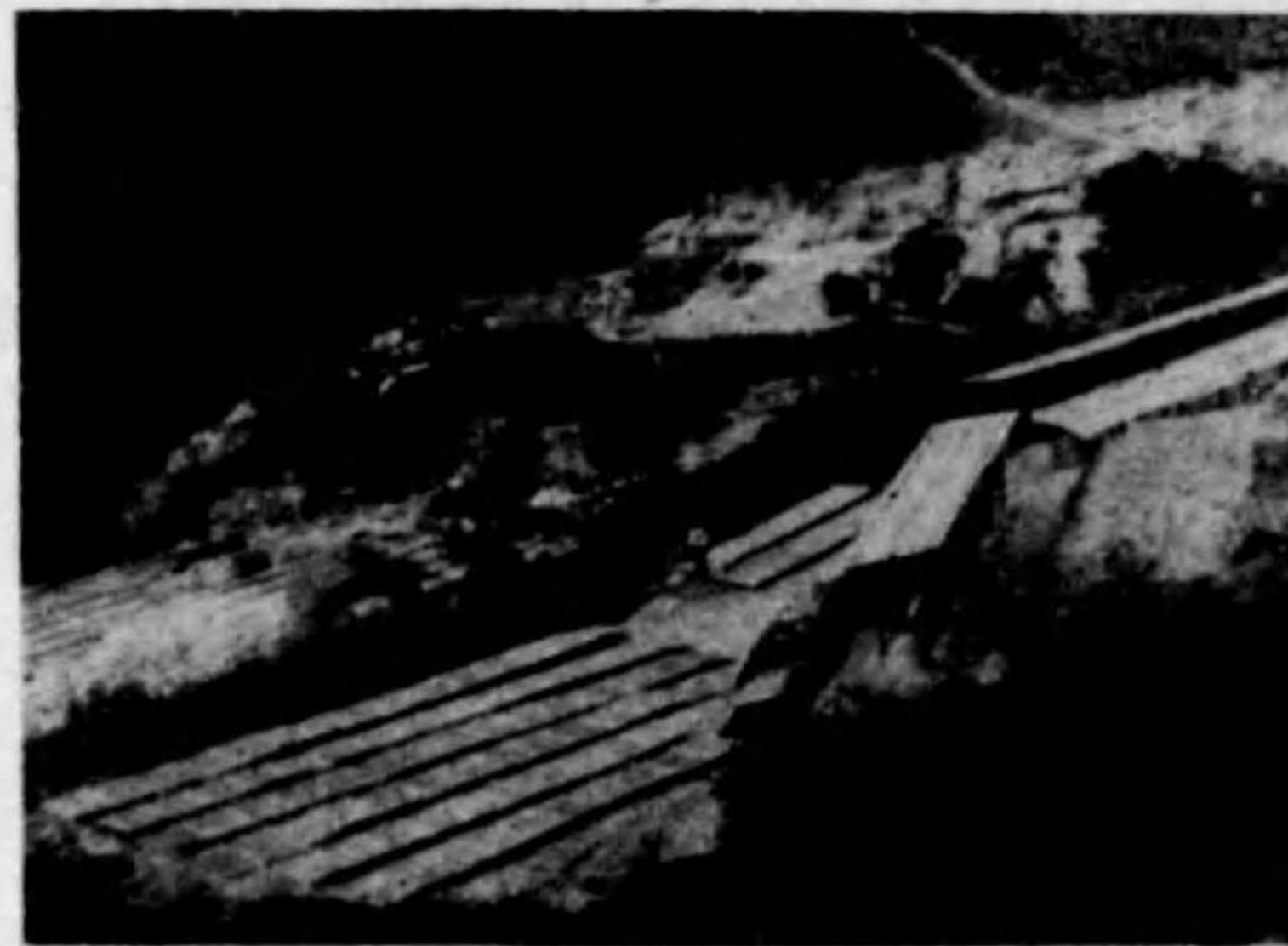
第83圖 露天掘の1例(白崎)

蒲原郡三川村白崎、通稱瀧ノ澤に於ける白色膨潤土露天掘の1例を示すものである。露天掘による原土は、高品位種の場合には50～60%、低品位種の場合には30～50%の水分を含むのが普通である。従つて天日乾燥物の歩止りは概して30～60%内外である。採掘には普通三本鋸、唐鋸等が使用せられてゐる。本邦には大規模の礦床なく、1採掘所に於ける採掘量は、實際上天日乾燥品月産300吨が限度(昭19年現在)である。何れも手掘りにより、現在機械を使用してゐる例はない。理由は他にもあるが、露天掘可能にして、且つ大規模の高品位礦床の発見なきためである。礦床は一見成層する如き印象

を與へるが、純粹の水成層ではなく、石英粗面岩の地表に近き部分の膨潤土化せるものなるが故に、品位は一定せず、相當不規則に變化する。そして表土は、表土化せる膨潤土または酸性白土化せる膨潤土なることもあり、第四紀赤粘土であることもあるが、多くは厚くない。また後次堆積になるものは、多くは石英粗面岩乃至同質凝灰岩の破片と膨潤土との混成層を形成し、層厚は數メートル以下である。熱氣、熱泉に起因する場合も、多くは10m内外にして下方に向ふに従ひ岩質堅硬となり、遂に石英粗面岩に移化するもの如くである。津川町キリン山礦床は、層厚20m以上にも及ぶ如きも、深部は現在までに試錐によつて確認せられた例はないやうである。温泉に起因する場合には、厚き礦層も推察し得るが、温泉自體が岩石裂罅を上昇するものとすれば、裂罅附近はともかくとして、地下深所に大規模の水平浸透が生起するや否やは疑問であらう。また原岩が地表に於ける如き失透性を有するや否やも推測し難いところである。因に、膨潤土礦床は現行礦業法の適用外にあり、従つて採掘地上権を構成せず、單なる地元契約により土地荒し料等の補償によつて採掘されてゐる。然し最近、採掘山の讓渡價格は著しく騰起し、數十萬圓に及ぶ場合もあるやうである。

採掘原土は採掘場附近の平場に於いて乾燥することもあり、一旦吹詰めとして搬出し、適當なる乾燥場に於いて乾燥に附することもある。運搬には土桶または簡單なる鐵索が利用せられてゐる。乾燥は極めて原始的な方法によつて行はれてをり、火力乾燥も試みられし事あるも、現在に於いては殆ど例外なく天日乾燥によつてゐる。膨潤土の如き膠質性物質は、乾燥最も困難なる種類の物質なるのみならず、加熱乾燥を行ふ場合にも、溫度の制限を受けるのである。即ち加熱120～150°Cに達すれば、膨潤品位は著しく低下する。従つて酸性白土の場合に廣く行はれた鐵板乾燥は望ましくない。この意味に於いて天日乾燥はほぼ理想的である。溫度を70～80°Cに制限し、減壓乾燥を行へば理想的であらうが、實施は採算上不可能に近い。膨潤土事業の死命

を制するものは乾燥にありと稱せられてゐるが、**水蒸精製**の工業化のなほ實現を見難き理由も、要は乾燥の問題に盡きるのである。粉乳製造の際に利用せられる**噴霧乾燥法**の如きは理想的であるが、膨潤土分散液の乾燥法としては現在採算が成立しない。農村に廣く行はれる**蘆藁の乾燥装置**の如きものも、實用に供されるまでには至つてゐない。實際には、原土を手先にて鶏卵大に千切り、藁または浅き箱に並べて天日に曝露するか、或ひは浅き簀の子に並べ、柱を立て丸竹を以つて棧を作り、屋根を葺きたる**乾燥棚**上へ棚積みにして放置する。乾燥箱は長さ3.0×幅1.5尺内外、深さ0.2尺内外の木製、また簀の子は底部に竹または木を使用したものである。その他、地上3尺内外の高さに固定せられた木製の**乾燥臺**を使用する例もある。乾燥箱（へぎと稱す）を使用して天日乾燥を行ふ場合には、鶏卵大に千切り、且つ不規則に握り潰したる膨潤土を、半乾時更に細分して乾燥を促進する。本方法によれば、盛夏時は高品位種と雖も3~4日で乾燥を終るが、夜間は「へぎ」を積み重ねて屋根または藁にて覆ふ手数を要し、山間地方の夕立の來襲を蒙る際には甚だ不便である。棚積乾燥の際は約2倍の乾燥時間を要し、冬季はそれぞれ更に約2倍の時日を必要とする。第84圖は乾燥場の1例にして、木箱によ



第84圖 乾燥場(山形)

る天日乾燥の状況及び乾燥棚を示すものである。乾燥品は**吹包装**として發送される。

第2節 粉碎及び包装

膨潤土の乾燥品は山元に於いて製粉される場合もあるが、その大部分は主として大阪、その1部は東京その他に於いて製粉の上、50kg内外の**袋包装**（セメント包装の場合と同種の紙袋）として出荷せられる。膨潤土はその用途によつて、未乾燥品にて十分なる場合、乾燥未粉碎物にて十分なる場合もあるが、實際にはその需要量は僅少にして、事實上微粉末とせざれば販路は著しく制限せられる。因に、現時膨潤土の供給量は、昭和18年初頭に於いて需要量の約20%なりと稱せられ、需要量の著量は軍需なりといはれたが、膨潤土の採掘及び製粉は軍需乙號の取扱ひを受け、軍需省有機化學系統の監督下にあつた。従つて生産量は種々なる制限を受け、逐年生産量を増大し、昭和18年度は生産量ほぼ30,000噸に達したりと稱せられたが、昭和19年度の生産量は約半減するものと推測された。その原因の第一は勞力の不足、第二は所要物料の不足、第三は輸送の制限にありといはれてゐた。昭和十八年度の價格は粉末最終價格1噸當り、低品位種120圓内外、高品位種200圓内外、特高品位種300圓内外、高品位精製物相當品400圓以上といふ。但し粉末度は所謂200~250メッシュである。

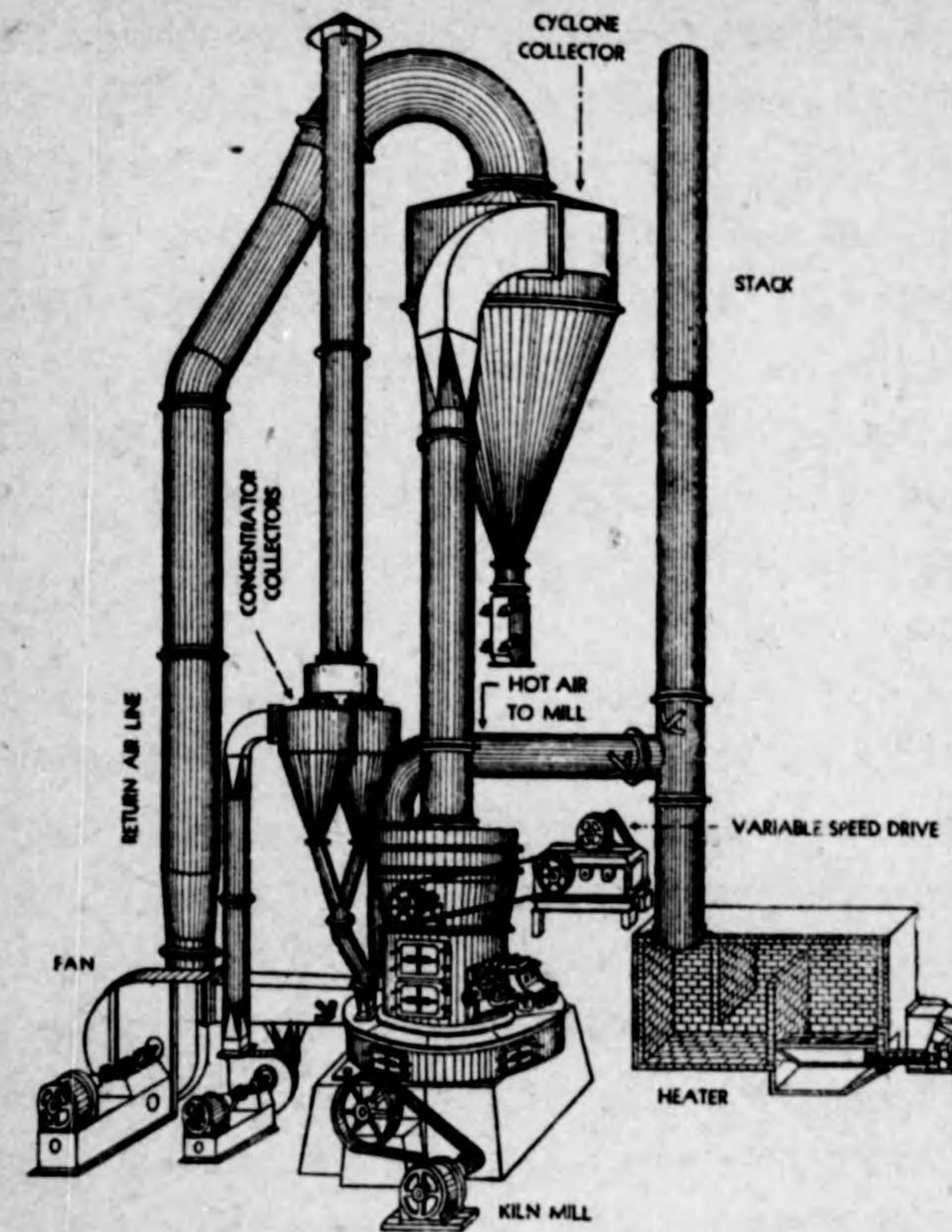
さて膨潤土の粉碎は奈良式穀類粉碎機、即ち1種の**迴轉遠心微粉機**^(*)が廣く行はれてゐるが、大阪及び東京に於いては**ハンマーミル**も使用されてゐる。然し**迴轉石臼** (Edge-runner, fret) または**胴搗** (Stamp-mill) を使用してゐる例もある。粒子の分級には、微粉碎機に普通附屬せられる管型布袋式その他が使用せられてゐるが、迴轉篩を使用する例もある。ハンマーミルは粉

(*) 友田宜厚、『最新化學機械學』, 昭17, A5, PP. 364.

本容量大に多量生産に適するが高價である。「奈良式」は簡便ではあるが、圓盤に植込まれた鐵棒の磨耗が甚しく、折損することも少くない。銅搗きは粉碎容量小なるも、上記粉碎機が砂質粒をも衝撃によつて破砕するに對し、粒子の相互磨耗の機構によるが故に、堅硬なる岩礦粒は碎かれずして残り、これを篩別すれば高品位粉末が得られ、時に水箄精製物と同等なる製品の得られる可能性もある。廻轉石臼は極めて堅牢なる機械にして、一見甚しく原始的なる如きも多くの長所を有するものである。然しその粉碎機構が主として低速壓碎と磨碎なるが故に、硬脆性に富む岩石に適し、従つて高品位膨潤土を微粉化する如き場合には、十分なる乾燥を要し、乾燥十分なる場合と雖も微粉の收量は小であらう。

比較的軟質なる岩石の微粉碎機としては、セメント廻轉窯用微粉炭製造に廣く使用せられてゐる“Fuller-Lehigh mill”，滑石の微粉碎に使用せられる“Roller mill”その他があるが、本邦に於いては膨潤土の微粉碎には未だ使用されてゐない。陶磁器工業に廣く使用せられてゐるボールミルは作業が不連続にして、濕式粉碎には適當であるが、乾式粉碎には適しない。但し、極めて小規模に且つ夾雜堅硬粒子を破砕せずして篩別する如き場合には、利用可能なる簡便なるものである。何れにせよ、膨潤土の微粉碎には機械の探擇その他研究を要すべき點があるやうである。第85圖は米國に於いて膨潤土、硫黃、滑石、石灰岩等の微粉碎に使用せられるローラーミルの1種で、熱風を送りつつ粉碎し、且つサイクロンによつて微粉を分別する全装置の1例である。膨潤土の場合には、ローラー4箇型を使用する時、毎時3噸の原土を200メッシュ通過物93~94%程度の微粉にし、改良型粉末分級器を使用すれば毎時4.5噸の同様な微粉が得られるといふ。

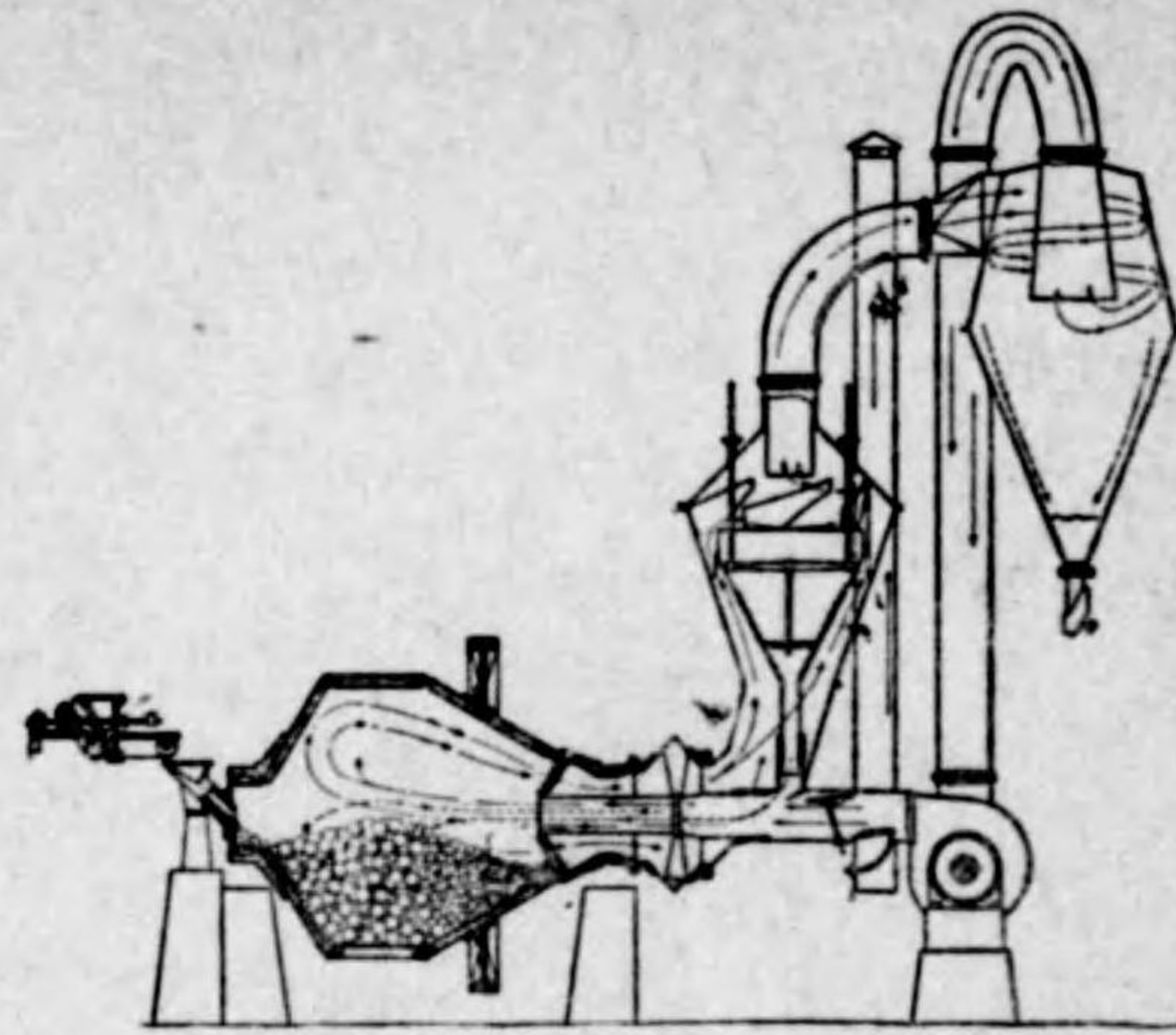
第86圖は同じく連続式微粉碎装置の1種であるが、粘土、珪石、セメント、滑石、燐礦、石炭、顔料その他の礦石の乾式微粉碎に適するといはれるものである。ボールミルの1種で礦石の濕式微粉碎用としては廣く礦山で使



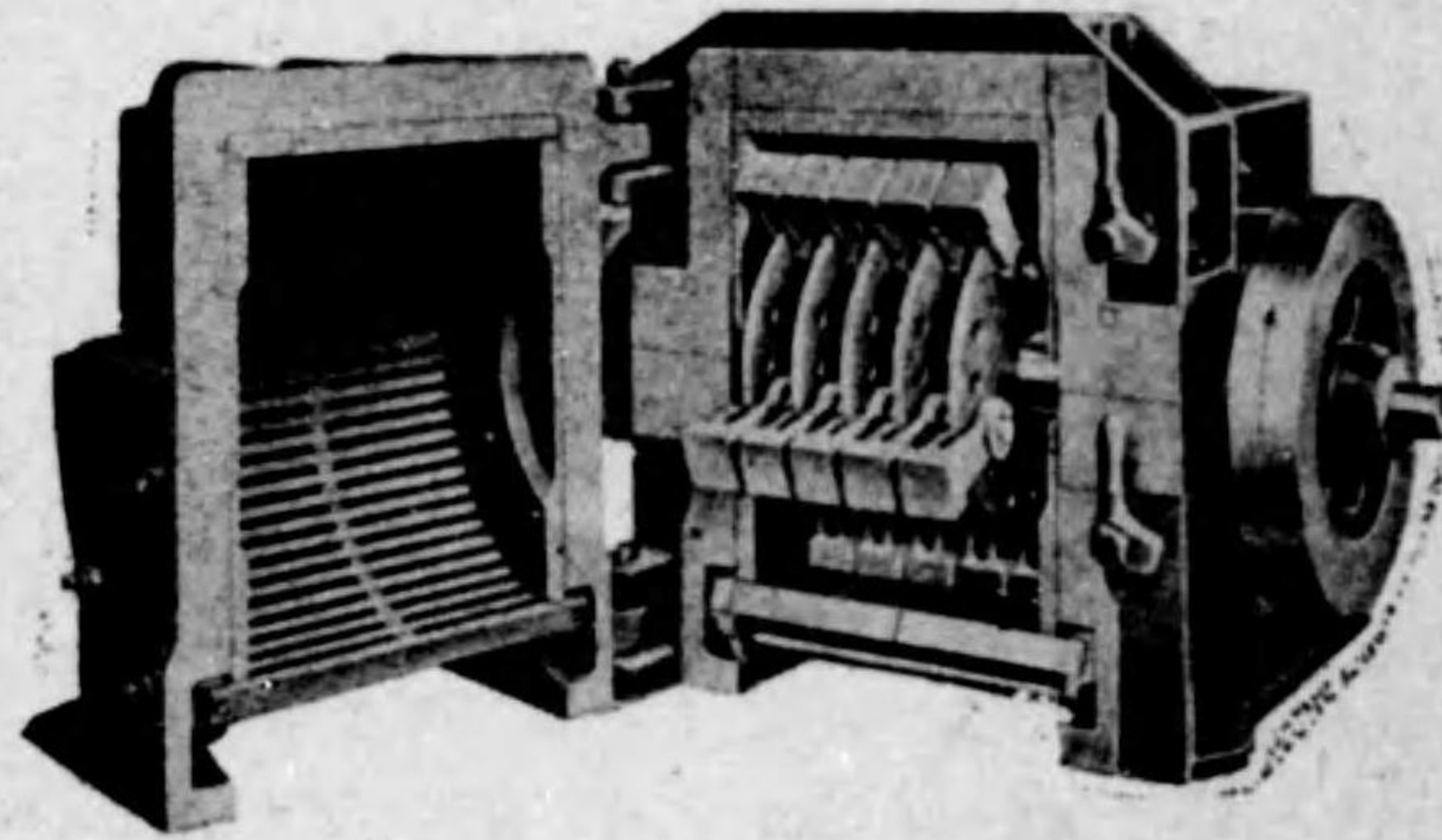
第85圖 Raymond ローラーミル (空氣乾燥装置を備ふ)

用せられてゐる。なほ第87圖はハンマーミル (Hammer mill) の内部構造を示すものである。奈良式微粉碎機の細き鐵棒の代りに一層堅固なる鐵鏈列を備へ、これが高速度に廻轉し、その衝撃によつて目的を達するのである。

膨潤土の微粉碎物中より微粉末部分のみを分別するには、普通上記の如く風箄法が利用され、種々の器械が考察されてゐる。陶磁器工業に於いては、



第86圖 Harding emical mill



第87圖 ハンマーミルの内部構造

粘土の微粒子分別には、専ら水篩法が利用せられるが、風篩も水篩も利用する流体が氣體なるか液體なるかの點で相違するのみで、粒子分級の原理は同様である。即ち Stokes 氏の法則を基本法則とするものにして、分級の程度を決定する基本的の與件は粒子直径と比重の2項である。従つて比重の異なる物質より成る混合粉末を風篩すれば、比重大なる物質の一定粒径の粒子は、

比重のより小なる物質の同じ粒径のものと共に沈降せずして、粒径のより大なる小比重粒子と共に沈降する。即ち比重大なる物質の場合は、沈積粒子の沈積位置が粗粒子側にずれることになり、このずれは比重差の大なるほど著しくなる。従つて風篩せられた膨潤土の場合には、實際上微粉末部分ほど砂質分量の割合が一層小となり、従つて平均品位は原土のそれより向上することになる。但し、風篩は實際上、水篩の場合に比較して分級の精度は低く、分級粒子の直径も實際上250メッシュより粗大なる範囲に限られるやうである。粒子が250メッシュ相当より小となるに従つて、湿分及び粒子電荷等の影響が、分級の精度に一層大なる影響を及ぼすに至るものである。以上の理由によつて、膨潤土微粉末の所謂粉末度を指定することは、事實上、或程度まで品位をも指定することになる。

粉末の程度を指定するには、最も簡便なる方法としてメッシュ(mesh)を指定するが、この指定は極めて漠然たる指定である。種々の大きさの粒子を含む粉末を完全に指定する最も普通の方法は、粒径の頻度曲線または累加曲線を以つて示すのにあるが、この方法と雖も嚴密には完全ではないのである。その理由は粒子の形状なるものの意義が定め難いからである。即ち、上記曲線表示の場合と雖も、粒子形状に關して常に何等かの約束を含んでゐるのである。^(*)

粉末度の指定に使用せられるメッシュとは、米國 Tyler 標準篩の篩番號を稱する。その意味は次の通りである。タイラー標準篩は金網角孔眼篩にして、針金に沿ひ、長さ1吋毎に數へられる孔眼數を以つて篩番號とし、No. 2 $\frac{1}{2}$ ~No. 325 番に範圍する 31種があり、それぞれ針金の徑も指定されてゐる。即ち例へば、角孔眼數が1吋に200箇のものは200番篩にして、200メッシュ篩と稱する。但し Tyler 篩にあつては、長さ1吋毎の孔眼數が整

(*) 『微粉末測定共同試験報告, No. 22ノ7=22の7, 昭9(日本ポルトランドセメント技術會委員報告)』

数になつてゐる。篩目に就いては獨逸は **DIN** (獨逸工業標準規格), 米國は **ASTM** (米國標準試驗規格) 等による規定があり, **JES** (日本標準規格) も亦 **JES** 第 408 號 Z 5 (昭 12. 12. 15) を以て日本標準篩を規定してゐる。^(*) 然し, 實際上 Tyler 篩の番號と, 他の標準篩の同じ番號の篩目の大いさは, 普通の實用上には殆んど差支へなき程度に近似してゐるため, 製造技術上一層容易なるタイラー篩が現在も廣く慣用されてゐる。タイラー篩の番號 (相當孔眼數) と角孔眼 (正方形) の 1 邊の長さ及び針金の寸法の 1 例を下表に示す。

篩 番 號	325	250	200	150	100
孔眼寸法, mm	0.043	0.061	0.074	0.104	0.147
針金寸法, mm	0.036	0.041	0.053	0.036	0.041

なほ, 例へば 250 メッシュ 粉末と稱する場合には, 常識的には粉末の 80% 以上が 250 メッシュ 篩を通過するものなることを意味するが, 同じ篩を全通する場合, または 50% 以上通過等を約束する場合もあるやうである。従つてやや嚴重なる場合には指定篩の篩殘を規定し, 或ひは指定篩を中心としてそのすぐ前後の番號の篩殘量を規定することもあるが, 膨潤土の場合にはセメントの場合に準じて, 一定の篩殘量を規定する程度が, 實際上適當かと思はれる。但し, 粉末の篩分はその篩分方法によつて相違するものである。従つて嚴密なる場合には, 一定の振動をなす篩分機械によつて, 一定時間振動を與へる必要があるが, 膨潤土の場合には, ほぼ同様な乾燥状態 (例へば 105~110°C) にある試料の一定量を, 蓋及び受器を重ねて手動により十分篩別 (重量一定) する程度で十分であらう。

第 3 節 試驗法に就いて

(*) 『窯業工學便覽』, p. 44, 昭 16, 大日本窯業協會。

膨潤土の一般試驗方法に就いては, 第 1 章に於いて既に詳述したところであるが, 著者が實際に行ひつつある方法を具體的に略述する。

試料は多くの場合風乾塊状原土として與へられるが, 甚しく濕潤せる場合には, 天日乾燥または加温乾燥 (70~80°C を適當とする) を行ひ, 風乾物と同様の状態にする。試料の**外觀**を觀察せる後, 1 小片を水中に投じて**崩壊性**を検し, 膨潤する場合はそのまま放置して觀察する。一方 1 小片を掌に取り, 少量の水を加へて筥 (ニッケル製または磁製) にて練り, 觸感を検し, 必要あらば更に乾燥試料を追加して十分捏練, 細き粘土紐を作りて**可塑性**を検する。以上の**豫備試驗**にて大體の推察を得る。

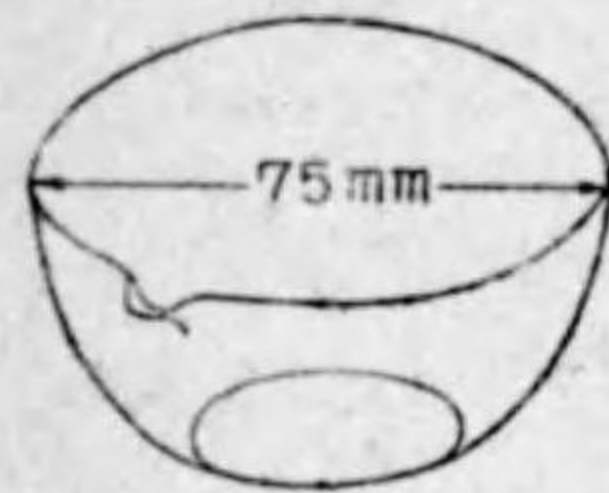
以下必要によつて順次詳細なる試験を行ふのであるが, 簡単に目的を達すれば以後の試験は中止する。試験に**必要なる試料**は, それが代表試料乃至平均試料の場合には, 50~100g にて十分である。但し, 實際の必要量は 10g 内外である。試料は本來は塊状にて, 且つなるべく多量なるを可とする。單なる試験の場合には 20g 内外にて十分であるが, 學術的研究の場合には 1kg 内外を原試料とし, 試験結果と共に試料の 1 部を保存して, 後の問題發生に備へるのが常識である。實用試験の場合には**化學分析**は實際上不必要である。

試験は最も簡單なる場合には, **膨潤度**と**凝結容**のみを測定し, 更に必要な場合には**砂質定量**を行ひ, 時に**アルカリ食鹽法**による試験を行ふが, 普通は最初の 3 項目の試験で十分である。**水分の定量**は必要によつて行ふことがあるが稀である。原土を採集, 密封して濕分の蒸發を防止したる試料の他は殆ど必要がない。**乾燥減量**を測定し, **燒成色**, **燒結狀況**を検することもあるが, これも稀である。試料が粉末の場合には, 塊状の場合に準ずればよい。但し, 必要あらば**乾燥** (105~110°C) 後 100, 200, 250, 325 メッシュ標準篩にて篩殘量を定量する。

膨潤土の**實用試験**は上記の如く膨潤度, 凝結容及び砂質分の定量にて十分である。よつて以下これら 3 項の試験を行ふ場合を記述する。**凝結容**の測定

は必ずしも必要ではないが、試験が簡単なるため便宜上行ふに過ぎぬ。なほ秤量はすべて秤量 100g, 感量 0.01g の兩上皿天秤によるものとする。

試料を軽く粗砕（砂粒を破碎せぬ程度）し、その約 10g を碗型ガラス容器（第 88 圖）にとり、乾燥器（105°C）^{*} 中に 3 時間（恒量を原則とする）定



第 88 圖
碗型ガラス器

温に乾燥する。デシケーター中にて冷却後、砂質定量のためにその 5.00g を取り、豫め 200cc 内外の水を盛りたるビーカー中に投入し、攪拌して放置、十分膨潤せしめる。最初の 10g 試料は乾燥によつて 8g 内外となるが故に、上記の 5g を差引けば残量 2~3g となる。この残餘の試料は膨潤度及び凝結容測定に當て

るために、暫時空氣中に放置、一旦吸濕軟化せしめたる後、その全部を中型瑪璃乳鉢（硬き砂礫ある場合は磁製乳鉢）にて十分細磨し、ほぼ 100 メッシュ以下程度とし、前記ガラス碗または時計皿にて再び乾燥器中にて 1 時間（3 時間を理想とする）乾燥する。乾燥物はデシケーター中にて冷却し、その 0.50g を膨潤度測定器の濾紙上に撒布して吸水膨潤せしめ、他の 0.05g を、豫め約 20cc の水を盛りたる 50cc 目盛圓壺中に少量づつ加へ、その膨潤分散を容易なる如くし、更に水を加へて 37.5cc とし、暫時放置して十分膨潤せしめたる後、振盪して分散を完全ならしめる。

(i) 膨潤度：膨潤度測定器中の試料は 24 時間後に一度膨潤度を測定したる後、更に膨潤を繼續せしめる。24 時間後の膨潤度 3 以下の場合には、試料は酸性白土なりとしてそれ以後の膨潤は打切る。膨潤度 5~6 の場合は最初より 48 時間以上、同じく 6~7 の場合は 72 時間以上、同じく 7~8 の場合は 96 時間以上、同じく 8 以上の場合は 120 時間以上（5~7 日）膨潤を行はしめて平衡値を求め、それぞれの潤膨度と見做す。平衡値以外の膨

* 70~80°C ならば一層よるしい。加熱温度高き場合は膨潤品位低下し、特に繰返し加熱の場合に著しい。

** 沈降粒分を測定するのであるが懸濁部分の量を測定するのに他ならぬ。

潤度に対しては膨潤時間を指定する。水温は大體の平均温度を指定する。

(ii) 凝結容：分散完全なるを確めたる後、前記の 50cc 目盛圓壺を一旦振盪し、直ちに別に用意せる 1 規定食鹽水 12.5cc を一度に加へ、圓壺を水平にして兩手を以て激しく 50 往復振盪後靜置する。最初 20~30 分間以内の凝結沈降状況を觀察したる後、3 晝夜以上靜置してその沈降體積 (cc) を讀取り、その値を 2 倍して凝結容とする。凝結容 100cc、即ち全液が 1 塊のゼリー化せる場合（實際上水簾精土に限る）は、3 晝夜後に於いて目盛圓壺を靜かに倒立し、内容物の流下する状況を觀察する。

(iii) 砂質：ビーカーにて十分分散（時に 1 夜經過）せしめたる 5.00g 試料の分散液を 500cc メスフラスコに移し、ビーカーを水洗し、目盛まで水を充たす。暫時混合後メスフラスコ倒立法に従つて、1 時間靜置沈降せしめる。1 時間後に（目盛）圓錐試験管を取外し、沈降物は擴大鏡を用ひて精査したる後、觀察の結果と共に略圖を描く。次に砂質は洗壺を以つて碗型ガラス器に移し入れ、暫時靜置、沈降充分なる時、上部微濁液を除去したる後、105° に乾燥且つ秤量し、その値を 20 倍して砂質百分比とする。高膨潤性種の場合には、砂質の沈降分離は明確にして、沈渣の境界極めて明確なるも、低膨潤性種の場合には沈渣量多く且つ境界不明瞭である。その際はガラス碗底の砂質乾燥状況を検する。粗砂は器底に、粘土分は粗砂上に、粗砂と分離して上方へ捲き上がるのが普通である。その際必要あらば捲き上げたる粘土分のみを集めて粉末となし、1 時間乾燥後、膨潤度及び凝結容を測定し、或ひは乾燥砂質を指頭にて磨碎し、100 メッシュ標準篩を以つて簡別、細土と砂質との割合を定め、砂質は更に水洗し、必要あらば鏡下に検する。砂質分別後の母液は、これまた必要あらば最初速かに蒸發し、後に盪煎上に蒸發乾涸し、得られる乾燥物の成膜性を檢したる後、粉末として膨潤度及び凝結容を測定する。稼行方針決定上有效なる資料となる。

以上一般試験の結果及び測定中の觀察によれば、多少の經驗を有するもの

* 一層簡便且つ實用的方法として後には専らビーカー法を採用した

には、それによつて膨潤土の實用上の性質乃至稼行の可否の見込みは十分判定し得るものである。鹽基交換容量、可溶性珪酸量、色素吸着量、或ひは乳化能、搖變性等の試験は、必要によつて行はるべき**特殊試験**と稱してよいであらう。

第4節 膨潤土の名稱に就いて

ベントナイトの和名として“膨潤土”なる名稱を使用すること、膨潤土を以つて膨潤度3以上を與へる如き粘土に適用すること、その他膨潤土の呼稱に就いては既に述べるところがあつたが、膨潤土乃至類似粘土が工業原料として廣く使用せられるためには、呼稱とその内容との關係を十分明確にしておく必要がある。特に**膨潤土と酸性白土**とはその内容たる粘土の性質が**連続し**、實際上兩者の區別の境界が不明瞭であるために、種々困難を誘發する場合がある。よつて以下名稱に就いて一括記述しておくことにする。

ベントナイトの相當和名としては、著者は假りに**膨潤土**、時に**膨土**を使用したことがあるが、本書に於いては一貫して膨潤土を使用してきた。然しこの他に酸性白土に對應して**鹽基性白土**等も必ずしも不當ではない。また會社名に冠せられてゐる**膠土**、**膨潤滑土**等も必ずしも悪くはないかも知れない。然し膨潤土はその特異にして顯著なる特徴たる膨潤性を、直ちに聯想せしめる如き呼稱を適當とするものと考へる。

膨潤土は本來岩石名稱であつて礦物名稱ではない。膨潤土の主成分である粘土礦物は殆ど常に、少くとも本邦産のものは、モンモリヨナイトと見做して差支へなく、バイデライトの事もあるが稀である。これらの粘土礦物以外の粘土礦物を主成分礦物とする場合でも、若しそれが3以上の膨潤度を示す場合には、膨潤土として取扱はれることになるが、この種の粘土礦物は、存在するとしても、現在礦物學的に明確にされてゐるものの中にはないと認めてよい。然しここで膨潤土の主成分礦物をモンモリヨナイト及びバイデライ

トなりと稱するには多少の説明を要するであらう。

粘土礦物モンモリヨナイトもバイデライトも、これらの名稱に該當する粘土礦物は、嚴密には**水素粘土**を指すのが正當である。然し水素粘土の膨潤性は極めて微弱である。實際に顯著に膨潤するのはアルカリ粘土である。カルシウム粘土、バリウム粘土、その他の金屬粘土も人工的に鹽基交換（嚴密には陽イオン交換）によつて調製し得る。然しこれらの中、普通天然に實在し得るものは、交換性成分が、水素、ナトリウム、カリウム及びカルシウム等のもので、少量のマグネシウムもこれに加はるが、他の金屬成分であることとはないと見做して差支へない。よつて水素粘土を粘土礦物の**原形**とする。水素粘土の水素はイオンとして可換性のものではあるが、他の陽イオンとは性質が異なるからこれは別扱ひにする。即ち水素粘土は**粘土酸**に該當するもので、可換性陽イオンに關して全く**未飽和**であるとして取扱ひ、この水素粘土の鹽基交換容量をナトリウムのみで充たしたものを**ナトリウム粘土**、カルシウムのみで充たしたものを**カルシウム粘土**等と稱し、これらをナトリウムまたは、カルシウムによつて飽和された**飽和粘土**と稱する。但し、天然の膨潤土では、唯1種類の金屬成分のみで飽和されてゐるものは寧ろ例外であつて、ナトリウム、カルシウム、カリウム、マグネシウム等の各種のイオンで同時に飽和されてゐるか、または水素をも含み、種々な程度に未飽和でもあり得る。よつて主要なイオン名の1種または數種を冠してナトリウム-カルシウム粘土の如く稱する。即ち飽和粘土は**鹽類粘土**に相當し、不飽和粘土は**酸性鹽粘土**に相當するものと考へてよい。然しこれらの鹽類粘土も、その原型は水素粘土であり、交換性鹽基は粘土結晶の構造に何等の變化をも與へずして水素粘土に換へることが可能であるから、礦物名稱として呼ぶ際は、それが例へばナトリウム-モンモリヨナイトの場合でも、便宜上單にモンモリヨナイトと稱することがあるのである。そして膨潤土は、それが主成分とする粘土礦物の種類及び性質によつて、例へば**バイデライト型ナトリウム膨潤土**の如く呼ぶの

である。若し水素粘土ならば**モンモリヨナイト型水素膨潤土**の如く呼ばばよいが、モンモリヨナイトが普通であるから、これを省略して単に水素膨潤土と呼ぶことにしてよい。即ち區別の必要のある場合には、バイデライト型のみ特にバイデライト型を冠すればよい。なほ膨潤土を礦物學の見地より見る場合には、粘土礦物が80%以上含まれる場合、例へば**モンモリヨナイト**なりとして取扱ふのである。粘土礦物が80%未満の場合には、不純分を指定するのが至當である。因に、モンモリヨナイトは Montmorillonite と綴るが、佛國の地名を冠した礦物名であるから、普通フランス讀みにして「モンモリヨナイト」と稱する。バイデライトは Beidellite と綴り、米國の地名を冠した礦物名であるが、ドイツ讀みにして「バイデライト」と呼ぶのである。

さて、**酸性白土**は水素膨潤土乃至水素準膨潤土に相當するものと見ることが出来る。ここに**準膨潤土**とは、その粘土分に就いての礬鐵溶出比が50%以上のものを指し、この場合の**粘土分**とは砂質分別法であるメスフラスコ倒立法に於いて、500cc メスフラスコを使用し、沈降1時間または沈降24時間後に沈底せざる部分が、またはこれに準ずる如き部分、即ち砂質及び可溶性珪酸等を除去せる部分を指すのを適當と考へるが、この點に就いてはなほ研究を要するものとする。著者は砂質分量小なる粘土に就いては、原土中の成分に對する溶出比50%を假に限界とした。何れにせよ、酸性白土なる名稱は、最初それがリトマス試験紙に關して酸性を呈したの由因する小林久平博士の命名になるものであるが、その**酸性**は夾雜鹽類の水素粘土による鹽基交換に起因する遊離酸の反應と考へられる現象で、直接粘土の本質に關らぬものと認められる。即ち鹽類粘土の廣く流布せられる以前に於いては極めて適當なる粘土名稱であつたが、現在ではこれを水素膨潤土又は單に水素粘土と稱する方が一層適當ではないかと考へる。

著者は先に膨潤度3以上を示す粘土を膨潤土、3未満のものを一括して**酸性白土**と稱するも一方法なる如く記述した。但しモンモリヨナイトまたはバ

イデライトを主成分粘土礦物とするものに就いてである。事實、一般に流布された**酸性白土**なる名稱の内容の中には、水素膨潤土の他、外觀概して蠟様にして水中に於いて崩解する如きカルシウム膨潤土乃至鹽類過剩膨潤土も漠然と含められてゐたやうである。そして現在の膨潤土市場乃至實用的方面に於いては、膨潤度3以下のものは、膨潤土質の砂以外は、實際上、上記の如くカルシウム膨潤土も鹽類過剩膨潤土も、すべてこれらを一樣に**酸性白土**として取扱つても特に著しい不便もないやうであるが、將來の發展を考慮する時は、やはり膨潤活性化處理によつて膨潤度3を超え得る限り、これらの鹽類粘土は水素粘土、即ち酸性白土から區別する方が合理的と考へられる。即ち膨潤土の實用的定義は、これを**自然状態または適當なる處理によつて3以上の膨潤度を示し得る粘土**を膨潤土とし、膨潤土を水素膨潤土と鹽類膨潤土とに細別するのを適當の如く考へる。但し、膨潤土の加熱物の膨潤性は別に取扱ふのである。

次に**品位名稱**は、實際には砂質含量30~50%を暗黙の中に假定し、膨潤性を經驗的に判定して、定性的に品位を推定してゐるのであるが、本來は砂質量と粘土部分の膨潤度との二元的な單位によつて定めらるべきものである。即ち砂質量同様ならば膨潤度の大きなるものを高品位とし、膨潤度同様ならば砂質量小なるものを高品位とすべきであるが、實際には微粉末にせられるが故に、使用價值からすれば、以上の關係は必ずしも實際上の品位を表さぬこともあるやうである。よつて著者は暫定的表示法として膨潤度のみによつて**品位序列**を定めることにしたのであるが、膨潤度の他に砂質量を考へ、更に、搖變性等も考慮を要することになりはしまいかと思はれる。研究を要すべき問題である。その他品位に關しては、モンモリヨナイト、バイデライト、カオリナイトその他の粘土礦物、及び膠質珪酸等が親密に共生し、或ひは複合する如き種類のものに就いても一考さるべきであらう。

最後に色相及び乾燥状態に關して一言する。**色相**は、事實上天然の露出状

(*) 不飽和(未飽和)膨潤土及び飽和膨潤土と稱してもよいであらう。

態に於ける色相、即ち**濕潤色**が印象せられてゐるやうである。膨潤土は乾燥すれば一般に著しく淡色となる。故に膨潤土の色相は潤色のそれを稱するのを適當とする。また種々の色相のものが混合する場合には、十分混和せる後の平均潤色を稱すべきであるが、この約束が公約されるまでは**潤色と乾色を區別し、或ひは塊色と粉色とを指定すれば安全である**。また乾燥状態は、粘土を日陰乾にした際、これを反轉しても、或ひは内部も外部も同様な色相を呈する如き場合を**風乾**と稱する。従つて日光の直射の下に、天日乾燥したものは**天日乾燥**と稱し、これを少くとも1晝夜室内に放置したものを**風乾**と見做すべきである。なほ 105°~110°C 乾燥物を**乾土**と稱する。

これを要するに、膨潤土に就いてはなほ將來の研究に俟つべき多くの點が残存し、時に水素膨潤土と鹽類膨潤土との中間に位する如き、類似粘土の研究に多くの未解決の問題があるものの如くである。従つて、本節記述の名稱、呼稱乃至定義等も、漸定的なるものたるを免れ難いのである。學術的分野並びに實用的分野の協力のもとに、再検討さるべき時期到來の速かならんことを希望するものである。

第5節 本邦膨潤土産出量

本邦膨潤土の産出量は正確なる統計を缺き、且つ採掘業經營者に浮動性があり、正確なる數字を得がたいが、荒井重松氏の最近の調査によれば、昭和18年度(1月~12月)に於ける**乾燥原礦生産總量**(膨潤性種)は38,300 吨にして、その採掘業者は下表の通りである。

(*) 山形縣膨潤土の開拓者の一人にして、現に日本ベントナイト工業所を經營、山形縣・新潟縣その他に採掘業經營且つ販賣に従事す。同氏の調査に係る數字は、大部分同氏の現地踏査による實狀判定になるものである。

膨潤土採掘業者名(昭和19年8月現在)

(荒井重松氏調査)

- | | |
|---------------------|--------------------|
| 青 森 縣 (3,500 吨) | 25. 東亞鑛業株式會社 |
| 1. 東北振興ベントナイト工業株式會社 | 26. 昭和工業株式會社 |
| 2. ベントン工業所 | 27. 國華鑛業株式會社 |
| 3. 横田化學工業所 | 28. 日本膠質工業所 |
| 4. 木村化學工業所 | |
| 5. 森永産業株式會社 | 福 島 縣 (2,850 吨) |
| 6. 五十鈴産業株式會社 | 29. 株式會社前川鑛業部 |
| | 30. 石川ベントナイト所 |
| 秋 田 縣 (450 吨) | 31. 昭榮膨土鑛業所 |
| 7. 山本合名會社 | 32. 三共ベントナイト鑛業所 |
| 8. 出羽鑛業ベントナイト所 | 33. 大岩膨土鑛業所 |
| 9. 腰山ベントナイト | 34. 明治膨土鑛業所 |
| | 35. 日勝ベントナイト鑛業所 |
| 山 形 縣 (6,120 吨) | 36. 東北ベントナイト工業所 |
| 10. 日本ベントナイト興業株式會社 | 37. 關西膨土鑛業所 |
| 11. 日本ベントナイト工業所 | 38. 向島白土工業所 |
| 12. 合資會社日本コロイド化學工業所 | 39. 日本ベントナイト興業株式會社 |
| 13. 國産ベントナイト工業所 | 40. 會津ベントナイト鑛業所 |
| 14. 山形ベントナイト工業所 | 41. 相互ベントナイト鑛業所 |
| 15. 岡田ベントナイト工業所 | 42. 大和ベントナイト鑛業所 |
| 16. 大同ベントナイト化學工業所 | 43. 三協ベントナイト鑛業所 |
| 17. 白鷹ベントナイト工業所 | 44. 空ヶ峯ベントナイト鑛業所 |
| 18. 中部丸金鑛業有限會社 | 長 野 縣 (1,500 吨) |
| 19. 昭和開發鑛業株式會社 | 45. 小野ベントナイト工業所 |
| 20. 大八洲ベントナイト工業所 | 46. 宮澤ベントナイト鑛業所 |
| 21. 田添ベントナイト所 | 47. 日本ベントナイト商會 |
| 22. 兩羽ベントナイト株式會社 | 48. 東洋ベントナイト興業株式會社 |
| 23. 東北化學工業所 | 49. 黒河内ベントナイト工業所 |
| 24. セツ松鑛業所 | |

* この附近に他2名採掘。

新潟縣 (8,670 吨)

50. 日本ベントナイト工業所
51. 白崎ベントナイト工業所
52. 某ベントナイト所
53. 某ベントナイト所
54. 神田ベントナイト所
55. 帝國ベントナイト株式會社
56. 小西安兵衛商店
57. 麒麟ベントナイト興業株式會社
58. 大日本産業株式會社
59. 北越礦業株式會社
60. 日本ベントナイト株式會社
61. 寶ベントナイト工業所
62. 大和ベントナイト工業所
63. 特殊資源礦業株式會社
64. 小原ベントナイト工業所
65. 神谷ベントナイト採掘場
66. 日本膨潤土工業所
67. 高見ベントナイト所
68. 越後礦土株式會社
69. 鷺ベントナイト所
70. 福井ベントナイト所
71. 三星化學工業合資會社
72. 興亞化學工業株式會社
73. 小林産業有限會社
74. 協榮ベントナイト工業所*
75. 信越礦業株式會社
76. 栃尾ベントナイト所
77. 日東ベントナイト工業株式會社
78. 八光化學工業株式會社
79. 今井ベントナイト製造所
80. 上越白土工業所

群馬縣 (10,500 吨)

81. 西富工業株式會社
82. 森田ベントナイト所
83. 八光化學研究所
84. 大東ベントナイト所
85. 第一?
86. 元高橋氏
87. 上毛開發株式會社
88. 寺西ベントナイト所
89. 元坂本氏
90. 某ベントナイト所
91. 昭和ベントナイト工業所
92. 須藤ベントナイト工業所
93. 三浦ベントナイト工業所
94. 大洋礦業株式會社
95. 原ベントナイト所
96. 藤井善商店
97. 稻垣ベントナイト所
98. 飯沼ベントナイト所
99. 小山ベントナイト工業所
100. 東洋ベントナイト興業株式會社
101. 小池ベントナイト所
102. 金倉ベントナイト工業所
103. 白石工業株式會社
104. 猿谷ベントナイト所
105. 合資會社大塚礦業所
106. 興亞商事工業所
107. 豊順洋行
108. 三信礦業株式會社

北海道 (4,500 吨)

109. 北海道ベントナイト礦業株式會社

* この附近に他3名採掘、但昭19年休業。

- | | |
|---------------------|----------------|
| 110. 東亞ベントナイト興業株式會社 | 114. 井澤商會 |
| 111. 日高ベントナイト興業株式會社 | 宮城縣 |
| 112. 北海道礦材加工株式會社 | 115. 小田ベントナイト所 |
| 113. 東洋ベントナイト礦業所 | |

上表中宮城縣・愛知縣その他の産出量 210 吨を加へ合計 38,300 吨であるが、荒井氏によれば、この概算はやや見積高く、ほぼ 30,000 吨見當であらうといふ。これらの乾燥物（實際上風乾物）はその殆ど全部が微粉末として市販せられるものであるが、未粉碎物の状態で若干利用されたものがあり、また約 5,000 吨内外が未乾燥物の状態にて使用されたといふ。そして昭和19年度の産出量豫想高は昭和18年度の産出量の50%未滿と推定されてゐた。

何れにせよ、採掘礦床は少くとも115箇所の多きを數へるに對し、總産出量は僅々 35,000 吨内外にして、しかも月産乾燥品 300 吨を生産し得るところはないといはれてゐるのである。上表中に於いて會社名稱の不詳なるもの、元某氏の如く記述せられたるものは、何れもその規模極めて小なるものと認めて差支へなきものである。即ち膨潤土はその名聲の高き割合に現實の實相はなほ少年期を脱し得ぬものであることが明瞭であらう。その名聲の高き理由としては、膨潤土の用途が極めて多岐に互り、從つて販路の多方面にして販賣の容易なるべきこと、所謂「土」としては價格の高きこと、採掘と天日乾燥との作業のみにて容易且つ簡単に、特殊の技術を要せずして生産し得る如き印象を與へること、供給量に對して需要量の増加割合大なる傾向にあること、更に企業可能の投資額の範圍大にして、所謂「幅」があり、任意の小資本にて稼行可能なる如き印象を與へること、これらの諸點を數へ得るであらう。然し實狀は必ずしも簡單ではない。現在なほ一定の公認せられたる適當なる品位試験法を缺く點、從つて實際上協定價格を定め難き點等が、事情を複雑にしてゐる觀なきを得ないやうである。

(*) 昭和19年末臨時日本標準規格が定められたが未だ公布になつておらぬやうである。