

報 文

いわゆるヘドロの粘土鉱物について

准 員 山 内 豊 聰*
田 中 信 也**

MINERALOGICAL STUDY OF THE MARINE CLAYS IN THE NORTH OF KYŪSHŪ REGION

(JSCE Sept. 1954)

Toyotoshi Yamanouchi, C.E. Assoc. Member, Shinya Tanaka

Synopsis Physical, chemical and mechanical properties of soils are highly depended on their kinds of clay minerals. The authors concluded that each of marine clays near the coast in the north of Kyūshū region consists of illite and montmorillonite mainly, putting differential thermal analysis, X ray analysis, electron microscopy, chemical analysis and base exchange capacity together. After that, they discussed about some of the engineering properties of them.

要旨 粘土鉱物の種類は、土の物理的、化学的及び力学的性質と密接な関係がある。いわゆるヘドロなる陸地付近の海底粘土 (marine clay) は、数多くの工事及び研究の対象でありながらその粘土鉱物は明らかにされていない。本文は九州北部の2箇所の試料について、示差熱分析、X線分析、電子顕微鏡観察、化学分析及び塩基置換容量の測定を行い、その結果を総合してイライト及びモンモリロナイトを主とするものであると結論し、かつこれと既報の土性との関係について考察した。

I. まえがき

粘土は従来非晶質物であると考えられていたが、X線の応用によつてその大部分が結晶質の鉱物であることが明らかにせられ、さらに示差熱分析、ついで電子顕微鏡の応用によつて粘土鉱物の研究が急速な発展をとげた。粘土鉱物の最も普通の種類は構造の形態により次の三つに区別される。

- (1) 三層構造型 たとえばイライト、モンモリロナイト
- (2) 二層構造型 たとえばカオリナイト、ハロイサイト
- (3) 複鎖状構造型

土質工学においては、もつぱら物理試験の結果にもとづいて土の分類が行われているが、これらの試験結果も、もともと粘土鉱物の種類に起因するといつても

過言ではないと思う。したがつて種々の複雑な土の性質も、粘土鉱物学の面から容易に統一的な説明のできる場合が少なくないであろう。かかる意味において粘土鉱物の判定が、土質工学においても重要な研究方法であると思うが、前述のごとき特種な試験を必要とするためいまだ活潑に行われるには至っていない。しかし戦後主としてアメリカの道路の部門において研究がすすめられつつあり、たとえば Lambe¹⁾の示差熱分析による研究があげられる。

著者の一人は、さきに博多港及び有明海干拓地のヘドロをとりあげ、粒子の界面現象からみたその工学的性質に関し、三の発表^{2), 3), 4)}を行つたが、海底粘土の粘土鉱物は本文の場合のような陸地付近のもの、また深海のものを問わず外国においてもその研究例が少なくつまびらかでない。以下、博多港のヘドロを試料A、有明干拓地のヘドロを試料Bと略称して記述する。

II. 粘土鉱物の試験

次にのべる粘土鉱物の判定のための各試験は、50 μ 以下の粒子に対して行つたものである。

1. 示差熱分析 両試料をまず水中に分散せしめ、その懸濁質をあつめて空気乾燥のち示差熱分析を行つた。その結果は図-1に示した。これから吸熱及び発熱反応の生ずる温度を抽出すると表-1のようになる。

一般に 100~200°C という低温度の吸熱反応を生ずるものうち、おもな粘土鉱物は加水ハロイサイト、

* 九州大学助教授、工学部土木工学教室

** 同文部教官、同採鉱学教室

図-1 示差熱分析曲線

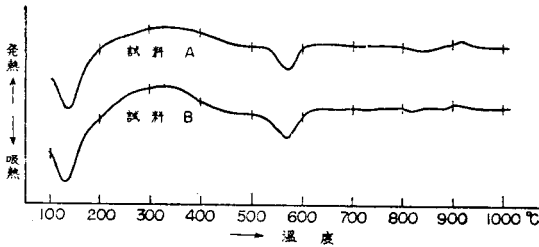


表-1

試料	吸	熱	発熱
A	140°	575°	845°
B	140°	580°	830°

モンモリロナイト、アロフェン等である。次に四面体配位層の結晶水(OH)の脱出によることが知られている570°C付近の吸熱反応は、おもにカオリン鉱物、加水ハロイサイト、ハロイサイト、イライトに生じやすい。さらに八面体配位層の結晶水(OH)の脱出と結晶構造の破壊で生ずることが知られている850°C付近の吸熱反応は、モンモリロナイトあるいは絹雲母中に多くみられる。最後の910°C付近の発熱反応は再結晶へ転位するためのものである。

この粘土中にモンモリロナイトが存在するとすれば、700°C付近に吸熱反応が生じなければならぬが、図-1には見出されない。しかし830~845°C付近に両試料とも弱い吸熱反応がみとめられるので、この反応はおそらくモンモリロナイトによるものであろう。また500~600°C付近の吸熱反応を示すイライトが存在するために、570~580°Cに吸熱反応が重なり合ったものと推定する。後述の化学分析値によるとモンモリロナイトとしてはFe₂O₃がいちじるしく多く、この原因はノントロナイトにもとづくものとも考えられるが、示差熱曲線では明確にしにくい。570~580°Cの吸熱反応は一部石英粒子にも起因するものである。また、300~450°Cにわたって有機物の分解による顕著な発熱反応があらわれている。

以上のように示差熱曲線からは、このヘドロが数種粘土鉱物の混合物であることを知ったが主成分を指摘することはできなかった。

2. X線による解析 この試験はX線粉末写真法と計数管X線スペクトロメーターを併用した。示差熱分析の場合と同様の試料を用いたが、乾燥にあたっては110°Cの炉乾燥を行った。これは便宜上行ったもので、回折線の検討にこの影響を考慮しなければならぬ不便があり、空気乾燥が適当であつた。まずこれの粉末写

表-2 X線粉末写真から得た回折線(試料A)



対陰極Cu, フィルター-Ni, カメラ半径114.6mm, 35KV, 20mA

真を撮影し、フィルムについて直接相対する各回折線のへだたり*l*を尺度で正確にはかり、次式によつて結晶面の網目間隔*d*を計算し表-2に示した。この表には既知の回折線^{5), 6)}を参照し、相当する粘土鉱物名を註記した。粉末写真は試料A, Bとも同一の回折線を示し強度もほとんど等しかつたので、以下試料Aについてのみ記述することにした。

$$2d \sin\left(\frac{45l}{\pi R}\right) = n\lambda$$

ここに R: カメラ半径

n: 整数

λ: 使用X線の波長

X線粉末写真はカメラ半径が小さいため、粘土鉱物の判定に必要な粉末線の*d*の値が大きい

ものが撮影されなかつたので、さらに計数管X線スペクトロメーター*により網目間隔の大きい部分をしらべた。それによつて*d*=14.2, 10.1, 7.4 Åの3本の回折線を明瞭にみとめた。その強度は粉末写真の結果と相対的に比較することができなかつたので表には併記しない。これら回折線のうち、10.1 Åはイライトで、7.4 Åはハロイサイトのものである。加水ハロイサイトの回折線10.1 Åは、乾燥によつて一般に7.4 Åに変る。14.2 Åは、最初試料を110°C乾燥したためモンモリロナイトの網目間隔が縮小したものと考える。モンモリロナイトは脱水によつて網目間隔が15~10 Åの間に変ることが知られている。緑泥石の回折線は3.58, 4.79 Åであるのでこれの存在は疑わしい。

以上のごとくX線分析からは、ハロイサイト(あるいは加水ハロイサイト、イライト、モンモリロナイト)のほかに、夾雑物として多くの石英とクリソバライ

No.	d (Å)	強度
1	7.18	W
2	4.45	W
3	4.25	W
4	4.03	W
5	3.35	V/S
6	3.19	m
7	2.96	W
8	2.71	W
9	2.56	mW
10	2.44	VW
11	2.25	VVW
12	2.13	VVW
13	1.99	VVW
14	1.82	S
15	1.67	VVW
16	1.63	VVW
17	1.54	mW
18	1.49	VVW
19	1.37	mW
20	1.20	VVW
21	1.18	VVW

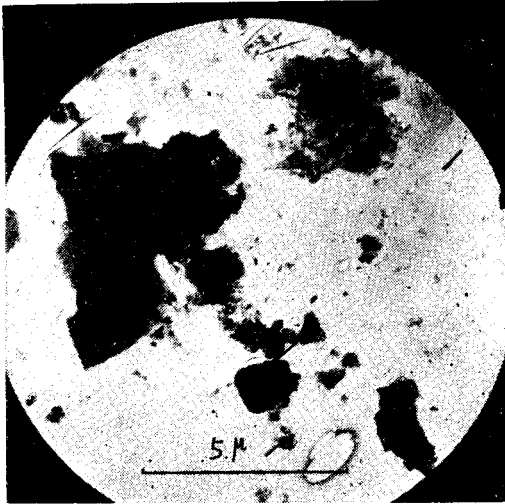
S: strong
m: medium
W: weak
V: very

* 東京教育大学 須藤研究室の好意による

トの存在がみとめられる。

3. 電子顕微鏡による観察 粘土鉱物の粒子の形態を明らかにするには電子顕微鏡の観察を行わねばならない。ヘドロの懸濁粒子を島津式電子顕微鏡によつて撮影したものが写真—1である。ここでは試料Aのみ

写真—1 電子顕微鏡写真(試料A)



を示したが両試料の粒子の形態はほとんど類似し、不定形薄片状が大部分である。既知の粘土鉱物の電子顕微鏡写真⁶⁾を参照して、これらはイライトかまたはモンモリロナイトであると考えられる。しかし両粘土鉱物の判別は困難である。このほか、網目状をしている珪藻土と棒状のハロイサイトがみられる。なお示差熱分析ではカオリン鉱物の存在を推定したがこの写真では明確にしにくい。

4. 化学分析と塩基置換容量 水中に分散したヘドロの懸濁質を濃集し、これを110°Cで乾燥したものについて化学分析した結果が表—3である。これによつても両試料はほぼ同じ鉱物組成から成り立っていることがわかり、またこれらのSiO₂/Al₂O₃(分子比)=3.85及び4.62であることを考えても三層構造を有する粘土鉱物を主成分とすることが推定される。同分子比は二層構造型で2~3程度であり、三層構造型では大体4以上であることが知られている。K₂O、MgOが分析されているが、前者はイライト、後者はモンモリロナイトによる。これら鉱物はともにアルカリ性溶液中できわめて容易に生成される。またNa₂Oは一部は吸着イオンによるものと考えられる。試料は最初110°Cに乾燥したにもかかわらず、再び低温の吸着水が多量に含まれていたのは結晶の網目間隔の大きいモンモリロナイトの存在のため吸着したものと考えられる。

最後にアンモニヤ法によつて塩基置換容量を測定し

た。

この場合の試料は示差熱分析の場合と同一である。

試料A 31.6 ml/100 gr

試料B 36.8 ml/100 gr

この値は二層構造型のカオリナイト等及び三層ないし二層構造をなす緑泥石に比べては多いが、三層構造型であるモンモリロナイトに比べては少ない。しかし置換容量は比表面積の大小に影響され、有明干拓地の同種類の海底粘土の1μ以下のものについては56.4 ml/100 gr(九大農学部 青峰研究室の測定による)であつた。これは純粋のモンモリロナイトに比べるとなお小さくはあるが、他の粘土鉱物では存在しない値である。このことから、モンモリロナイトよりイライトの優位が推定される。

表—3 化学分析値

発 料	A	B
SiO ₂	50.26	53.96
Al ₂ O ₃	22.18	19.83
Fe ₂ O ₃	5.92	6.53
CaO	1.04	0.58
MgO	3.51	2.61
MnO	0.02	0.16
K ₂ O	1.52	1.44
Na ₂ O	2.00	1.96
H ₂ O(110°C)	4.54	6.18
H ₂ O(1000°C)	13.27	14.60
総 和	99.72	101.67

粘土鉱物の判定は、元来単一純粋なものについてはこれら試験のうち一部の方法により比較的容易に行われるのであるが、この場合は数種の粘土鉱物が夾雑しているため総合的な判断によらねばならなかつた。以

上の試験結果を総合して、このヘドロは両試料とも同一の粘土鉱物より成り、イライト及びモンモリロナイトを主とし、一部ハロイサイト等を含むものであると結論する。ただしこのモンモリロナイトはおそらくノントロナイトに近いものであろう。

III. ヘドロの性質との関係

イライト及びモンモリロナイトの特長として粒子が薄片状であることは、ヘドロのもつ種々の特長ある性質の根柢をなすものである。以下、さきに報告したヘドロの特性に対する若干の考察事項をのべる。

乱さない自然状態の試料Aを直六面体に切り取り、炉乾燥のち水にひたすと深さの方向にあたかも紙を重ねたような明瞭な層状組織があらわれた。試料Bについてはこれが見られなかつたが、圧密の後には同様の層状組織があらわれた。このことによつて粘土粒子が綿毛状に沈降堆積しても、薄片形状のために相当の層状組織を形成することがわかる。また完全に乱した試料についても、圧密の作用によつて明瞭な層状組織があらわれた。次に試料Aについて、乾燥による収縮

率と再び水に浸したときの膨脹率を水平及び深さの両方向についてしらべると非常な差違がある。このような土の不等方性はヘドロの粘土鉱物にもとづくもので、薄片状粒子に限るものと思う。

したがってまた、これらヘドロの乱したゾルを毛細管によつて流動試験を行うとき、いちじるしい塑性流動を示すことも粒子の薄片形状にもとづいている。これと関連して粘土の量に比べて液性限界及び塑性指数の値が大きき、Skempton のいう活性粘土の領域にはいつている。

各粘土鉱物単一の土質力学的指数については今後の研究に負うところが多いが、一例を引用し表-4¹⁾に示した。この表に示すように、モンモリロナイトの塩基置換容量はきわめて大きくしたがって吸着イオンの

表-4

おもな粘土鉱物の種類	単位網目 間隔Å	塩基置換容量 ml/100g	塑性指数 %	
			単一純料	石英粉との 混合比 7:3
カオリナイト群	7.2	3-15	29.6	6.2
イライト群	10.0	20-40	>	>
モンモリロナイト群	12-26	60-100	91.1(Ca 塩基)	34.7(%)
			428(Na 塩基)	103.8(%)

影響が大きいため、その含有が確認されたこのヘドロについても海水の影響を考えねばならない。しかしイライトが第一主成分であると判断されるので、モンモリロナイトのみより成るとたとえばベントナイトのようにいちじるしくはない。このことは沈降容積の比較測定でも明らかであった。

ヘドロがチキソトロピー性であることは、粘土鉱物の種類と密接な関係がある。球状粒子であるアロフェンは、粒径上は粘土ではあつても、チキソトロピー性をあらわさないであろうが、薄片状粒子のイライトやモンモリロナイトを主成分とするこのヘドロにおいては、多量の水の中で、容易にかき高い詰まり方をする

ので、牽引力と反撥力とから考えて、粒子相互が多く Freundlich が説明したようなチキソトロピーの間隔をとるからである。この間隔の形成には、モンモリロナイトの結晶の網目間膨潤も一因となると思われる。

IV. 結語

この種ヘドロは岸壁、干拓等の海工事において常に遭遇するところのものである。このヘドロの粘土鉱物が、イライト及びモンモリロナイトを主成分とすることを示すことは、粘土に関する研究の体系化に役立つであろう。しかし試験に供したのは九州北部の2試料に限つているので、国内の他の地方のヘドロも同一粘土鉱物であると断定することはできないが、ヘドロがすべて陸地付近の海水という同じ環境に生成されることを考えると、おそらく近似したものであらうと思う。

本研究については九州大学農学部青峰研究室の方々の御世話を受けたことを付記し深く謝意を表する。なお本文では各試験法は関係文献にゆずり、その詳細については省略したことをお断りする。

参考文献

- 1) T.W. Lambe : Differential Thermal Analysis, Highway Research Board Proceedings. p. 621~642 (1952)
- 2) 山内：土の粒度分析における化学的分散処理について、本誌, Vol. 37, No. 7, p. 24~27 (昭.27.7)
- 3) 山内：いわゆるヘドロの特性について、九大工学集報, Vol. 2, No. 1, p. 3~11 (昭.28.7)
- 4) 松尾・山内：いわゆるヘドロのチキソトロピーについて、本誌, Vol. 38, No. 11, p. 20~26 (昭.28.11)
- 5) 須藤俊男：粘土鉱物 (昭.28.11) 等
- 6) R.E. Grim : Clay Mineralogy (1953) 等
- 7) J.H. Havens, J. Young, R.E. Baker : Separation, Fractionation and Mineralogy of Clays in Soils, Highway Research Board Proceedings. p. 470 (1948)

(昭.29.3.15)

別刷論文集在庫一覧

論文集第9号	一般剛節構造物の解法、及びその極限状態附近における性状について	工博	小西 一郎	B. 5 p. 9 20円(¥10円)
第10号	昭和 24 年 12 月 26 日今市地震による土木施設の被害について	工博	岡本 舜三 久保 慶三郎	B. 5 p. 18 40円(¥10円)
第11号	Mathematical Study of the Motion of Intumescences in Open Channels of Uniform Slope	工博	林 泰 造	B. 5 p. 11 50円(¥10円)
第15号	On the Buckling Strength of an Imperfect Elastic Column	工博	結 城 朝 恭	B. 5 p. 9 60円(¥10円)
第17号	プレストレスト コンクリート桁に関する研究		猪 股 俊 司	B. 5 p. 90 250円(¥30円)
第20号	低湿地緩流河川の治水計画について — 後屋川水系の調査から計画の樹立まで —		広 長 良 一 八 島 忠 信 坂 野 重 信	B. 5 p. 40 150円(¥20円)