

## 有明海泥土の粘土鉱物

青峰, 重範  
九州大学農学部

東, 俊雄  
九州大学農学部

井ノ子, 昭夫  
九州大学農学部

<https://doi.org/10.15017/21312>

---

出版情報 : 九州大学農学部学藝雑誌. 14 (3), pp.387-398, 1954-03. 九州大学農学部  
バージョン :  
権利関係 :

# 有明海泥土の粘土鉱物

青峰重範・東 俊雄・井ノ子昭夫

## Clay minerals of sea muds in the Ariake Sea

Shigenori Aomine, Toshio Higashi  
and Akio Inoko

### 緒 言

有明海沖積層に属する古い水田土壌の粘土は Montmorillonoid-Illite 系に属し、この Montmorillonoid は Montmorillonite-Nontronite 系すなわち八面体層にかなり多量の Fe を含む鉱物である。り本土壌の粘土はその鉱物の性質においてわが国陸生土壌の粘土とはいちじるしく趣きを異にしているものようであり、この点は本土壌の生産力を考察するに際して看過してならないことと考える。この粘土は有明海において生成されたものと推定されるので、広く有明海の各地から泥土を採取し、それ等の粘土鉱物の性質を数種の方法で検討した。なおこの種の粘土は有明海特有のものであるか、或は類似の条件の海底においては同様な粘土を生成するものかについて予備的な研究を行うために見島湾干拓地の土壌についても実験を行つた。この試料は岡山県農業試験場久保田収治氏より寄贈されたものである。ここに深謝の意を表する。また本研究の経費の一部は文部省科学研究費によつて支弁されたものである。

### 試 料

実験に供用した泥土は第1表に示す有明海の各地から採取した5種と見島湾干拓地の土壌1種である。これ等試料の未風乾物をピーカーにとり、Jackson等<sup>1)</sup>の方法に倣つて $2\mu$ 以下の粘土を採取する。これを0.5n-醋酸で洗滌してH-粘土となし、50% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>上の空気中(pF 6.2)で乾燥し、実験に用いた。

Table 1. Mud samples used.

Sample no.	Distance from the seashore (m)	Depth (cm)	Locality
726	ca 4000	0~15	Nishiyoga-mura, Saga pref.
728	ca 20	0~20	Nishikawasoe-mura, Saga pref.
730	ca 200	0~25	Hama-machi, Saga pref.
731	ca 1500	0~4	Yamada-mura, Nagasaki pref.
733	ca 300	0~25	Arao city, Kumamoto pref.
485	—	—	Kojima-gun, Okayama pref.

## 化 学 組 成

有明海泥土の粘土は採取場所が離れ、土性が著しく相違しているにもかかわらず、互に甚だよく類似した化学組成をもっていることは第2表の通りである。これ等の組成を粘土鉱物の分析値<sup>3)</sup>に比べると、Montmorillonite, Nontronite, Illite などに多少似ている点がある。すなわち Montmorillonite に比べると  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が多く、Nontronite に対しては  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{SiO}_2$  が少く、Illite に比べると  $\text{K}_2\text{O}$  が著しく少ない。また有明海干拓

Table 2. Chemical composition of the clays.

	Ariake						Kojima
	726	728	730	731	733	Average	485
$\text{SiO}_2$ (%)	52.13	50.77	52.70	53.13	53.13	52.37	49.81
$\text{Al}_2\text{O}_3$ (%)	22.69	18.87	18.45	20.02	18.76	19.76	24.24
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (%)	8.86	12.38	12.03	10.76	11.97	11.20	9.48
TiO (%)	1.14	1.50	1.51	1.38	1.83	1.47	1.04
CaO (%)	0.98	0.57	0.37	0.81	0.64	0.67	0.94
MgO (%)	3.30	2.93	3.21	2.81	3.24	3.10	3.67
$\text{K}_2\text{O}$ (%)	0.65	0.64	0.62	0.61	0.49	0.60	0.73
Ignition loss (%)	11.14	11.43	10.19	10.78	10.62	10.83	10.33
Total	100.89	99.09	99.08	100.30	100.64	100.00	100.24
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	3.89	4.56	4.84	4.51	4.80	4.52	3.48
$\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$	3.12	3.21	3.42	3.36	3.41	3.30	2.79
Base exchange capacity* (me/100g)	52.7	51.7	50.8	51.8	56.2	52.6	39.9

1) Oven dry basis.

2) \* Ammonium acetate method.

地土壌の分析値にはよく類似しているが、それに比べて MgO が多く、 $\text{K}_2\text{O}$  が少ない。これ等によれば有明海泥土の粘土の化学組成はその沖積地水田土壌の粘土と同じく、Montmorillonoid-Illite 系である可能性が大である。

児島湾の試料は有明海のそれに比べて  $\text{SiO}_2$  がやや少なく、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  が多く、四面体における Al の量が後者よりも多く、一層 Illite に近いものと見られる。しかし  $\text{K}_2\text{O}$  が甚だ少ない点について Illite<sup>4)</sup>とは異なる。

塩基置換容量はいずれも乾物 100 gm に対して 50 me 以上を示し、Montmorillonoid 或は Vermiculite に比べると小さいが、その他の鉱物よりは明らかに大である。従つてこの粘土は Montmorillonoid 或は Vermiculite 粒子を含むか、或はこの格子を混層している粒子を含有するかの何れかであると推定される。しかし MgO の含量が多くないので、Vermiculite の混在を置換容量の大きい理由とすることは不合理である。

児島湾土壌の粘土は置換容量が有明海泥土のそれに比べると明らかに小さく、両者の性質はかなり相違するものと思われる。そしてその大きさは最も値の大きい Illite に匹敵している。

## 脱 水 曲 線

脱水曲線は第1図に示す如く、有明海の試料は互に甚だ類似し、100°C 前後と 450°C 内外にそれぞれ約 6% の重量減があり、733 の試料を除き 900°C における減量は 16~17% である。733 はその全減量が約 20% で、500°C 以上の温度において約 4% の減量を示

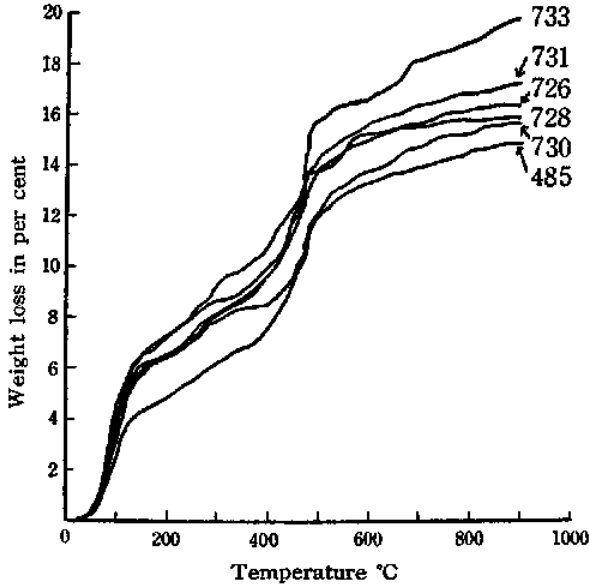


Fig. 1. Dehydration curves of the clay fractions ( $<2\mu$ ).

し、他の試料に比べてやや趣を異にしている。児島湾の試料(485)は有明海の粘土に比べて、曲線の形は似ているが低温部の脱水量が約 4% である点において後者と異つている。そして児島湾の粘土は脱水曲線からいえば Illite 或はそれに類似のものと思われる。

## 示 差 熱 曲 線

第2図に示差熱曲線を示すが、本図に見る如く、有明海泥土の粘土はその形が殆んど全く同じである。明らかな吸熱ピークは 160~170°C, 300~310°C, 540~545°C の3カ所に、発熱ピークは 865~885°C に見られる。300~310°C のピークはおそらく少量に混在する二酸化物の水和物によるものと推定されるので、一応これを考慮外におけば、曲線の形は Illite, Nontronite, Hydrated halloysite に近い。しかし発熱ピークは多くの Halloysite の如くに鋭敏ではなく、また pF 6.2 で乾燥しているにもかかわらず低温部のピークの振幅が大きいことと、高温部の吸熱ピークがほぼ対称的であることにおいて Halloysite とは異なる性質を示している。高温部の吸熱ピークは約 540°C であり、Montmorillonite<sup>3)</sup> に比べると明らかに低い。また低温部のピークが甚だ大きい振幅を示す点は Illite と相違している。以上によれば供試粘土の示差熱曲線は吸着水の多い Illite, OH 基の離脱が容易な Montmorillonite, 或は Nontronite に相当するものと考えられる。

485 の試料の形は有明海泥土の試料に甚だ類似しているが、低温部のピークがやや浅い。このことは吸着水の含量の少ないことを示唆するものにして、前述の脱水曲線の結果に一致している。

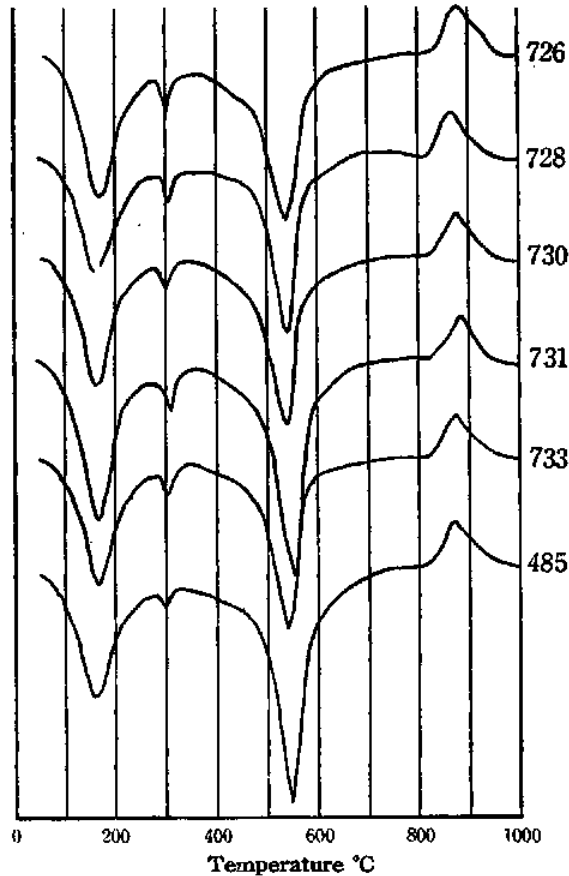


Fig. 2. Differential thermal curves of the clay fractions ( $< 2\mu$ ).

#### エチレングライコール保持量

Dyal 等<sup>2)</sup>の方法によつて測定した真空乾燥 24 時間後の Ethylene glycol 保持量及びそれから計算した内面積の値は第 3 表の如くである。これ等の数値は明らかに格子層間隙の大きい鉱物すなわち Montmorillonoid, Hydrated halloysite の如きものの存在を示している。内面積の計算値は前掲 Dyal 等の得た Montmorillonite の約 30% に相当している。児島湾干拓地土壌の粘土は有明海泥土のそれと同程度の Ethylene glycol 保持量を示す。

Table 3. Ethylene glycol retention by the clays (<2 $\mu$ ).

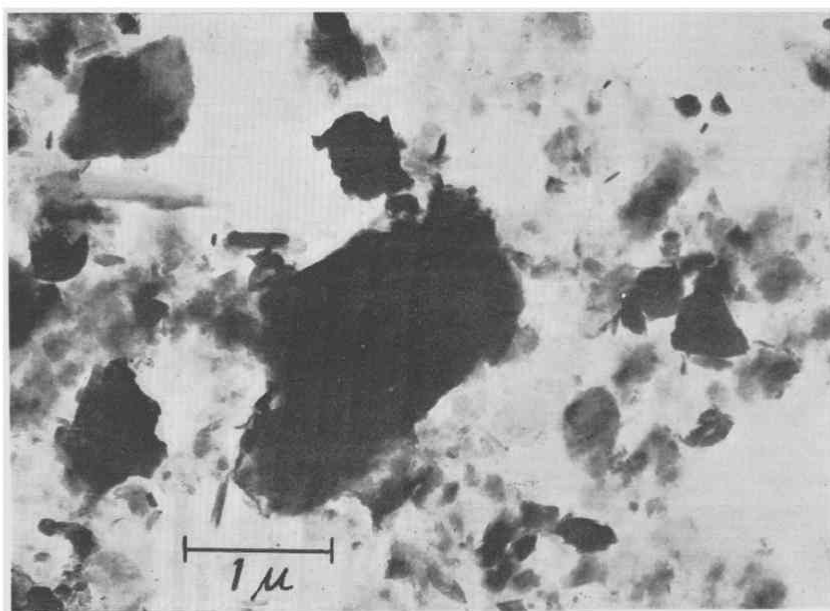
Sample no.	Ethylene glycol retention after 24 hours			Internal surface sq.m/gm
	Unheated mgm/gm	Heated mgm/gm	Difference mgm/gm	
726	99.8	36.8	63.0	203
728	141.0	60.3	80.7	260
730	183.1	55.6	127.5	411
731	139.4	67.1	72.3	233
733	138.9	62.1	76.8	247
485	114.1	36.9	77.2	250

## 電子顕微鏡写真

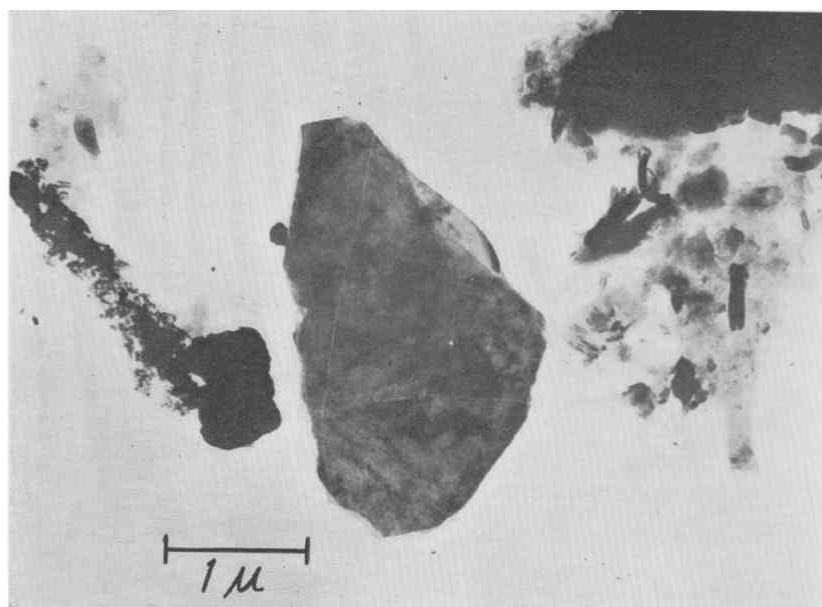
<2 $\mu$  の粒子について撮影した電子顕微鏡写真は第3図の如くである。本図に見られる如く、粒子の形は大部分が片状で稀に棒状のもの、木樺状の粒子がある。片状のものには輪廓の明らかなものもかなり見られるが、多くは薄くて不明瞭であり、古い水田土壌の粘土において認められたものに類似している。また珪藻の巨大な粒子がかなり混っている。第3図の726b, 730b, 733bにその明らかなものがあり、733aにも破片らしきものが認められる。また棒状の Halloysite がわずかに混在しているが木樺状の粒子は Halloysite のそれとは異なり中央の孔は認められない。児島湾の土壌から分離した粘土粒子の形状は有明海の試料によく似ているが、輪廓がやや明らかなように思われる。また珪藻の破片は得られた写真には認められなかつたが、Halloysite 様の粒子がわずかに見える。

## X-線廻折像

H-粘土, Benzene を加えて乾燥した Ca-粘土, Ethylene glycol 処理を行つた Ca-粘土について粉末法による廻折線の測定値は第4表の如くである。有明海泥土(728)の粘土においては Montmorillonoid の存在は明らかに認められた。すなわち Ethylene glycol 処理を行つた試料において約 15~18 Å に幅広い最強の線が認められた。また 9.7 Å から 11.2 Å に亘る範囲に幅の広い line があり、これは Illite によるものと思われる。また 7.2 Å の附近に弱い line がある。このことは Kaolinite 或は Halloysite の存在を証明するものではあるが、たとえ存在したとしても少量であることを示すものといえる。児島湾の試料は有明海に類似し、Ethylene glycol 処理を行つた場合に 17 Å の line はあるがややよわく、10.4~12.9 Å に依然として最強の line がある。従つてこれは Montmorillonoid と共に多量の Illite の存在を示すものであろう。また 7.2 Å に弱い line があるが、これによれば Halloysite または Kaolinite が少量存在するものといえるであろう。

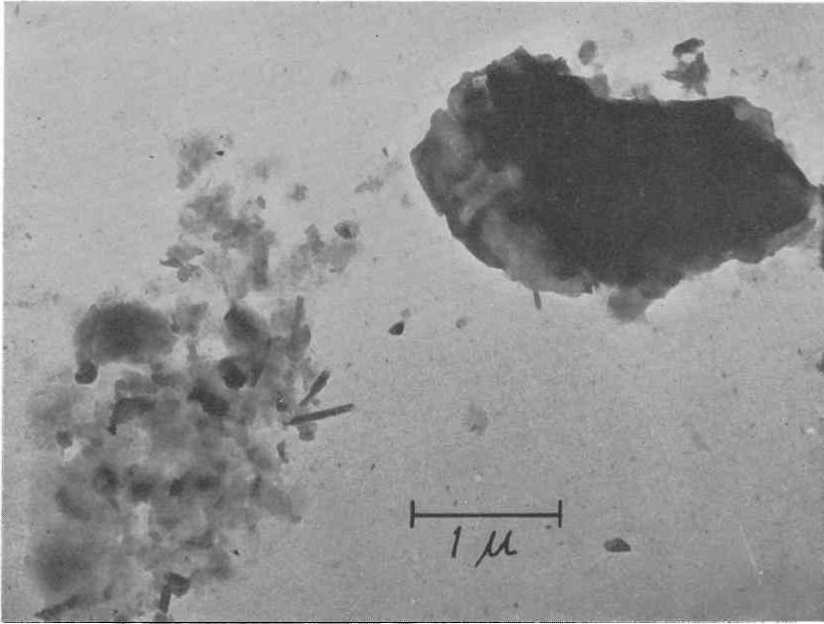


7 2 6 a

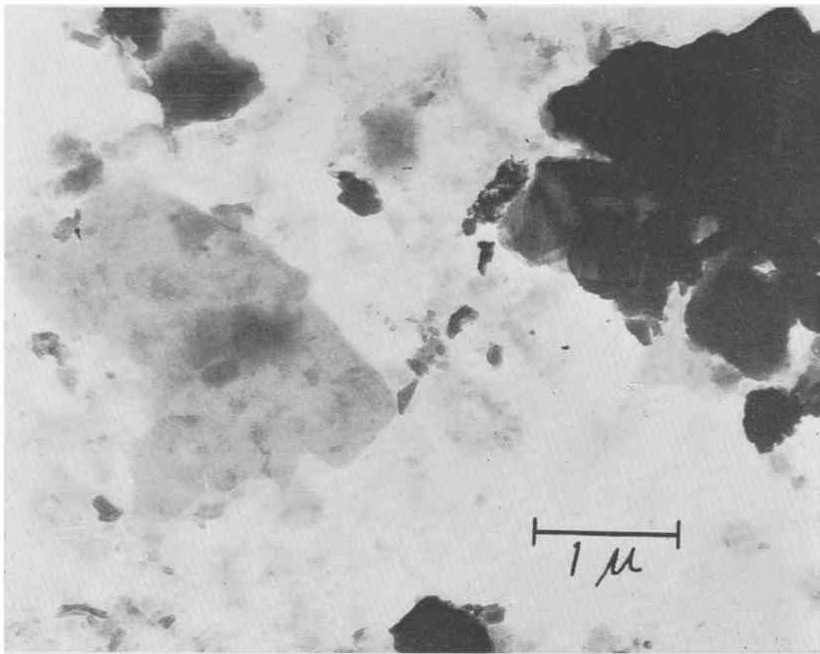


7 2 6 b

Fig. 3-1. Electron micrographs of the clay fractions ( $< 2 \mu$ ).



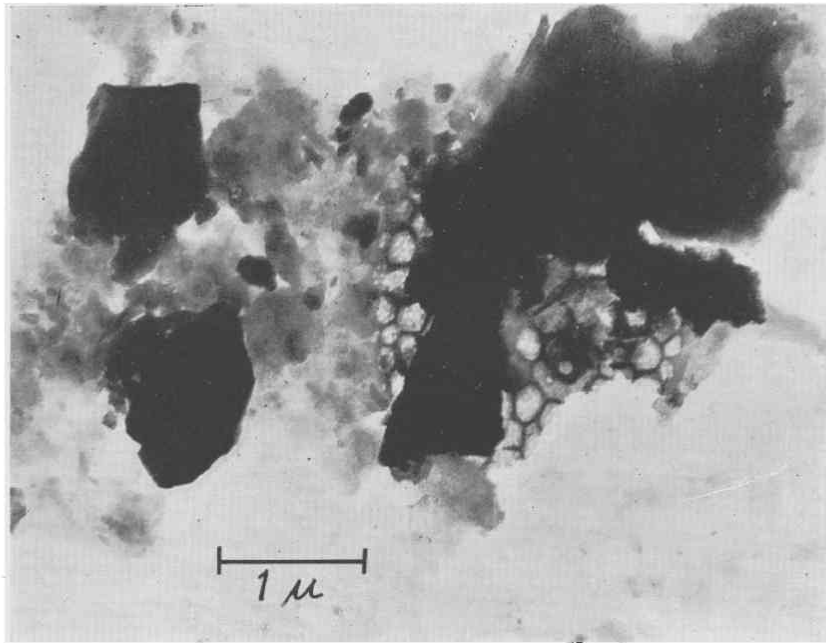
7 2 8



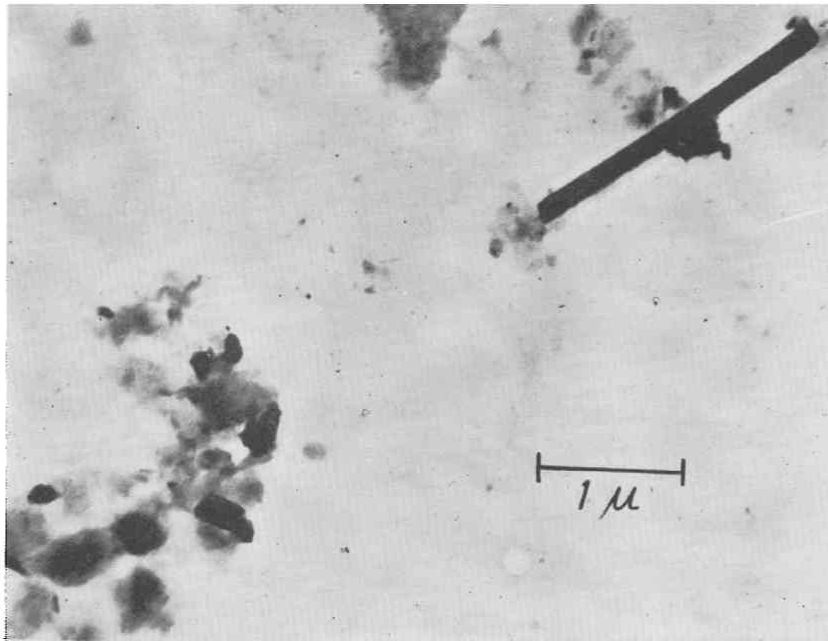
7 3 0 a

Fig. 3-2. Electron micrographs of the clay fractions ( $< 2 \mu$ ).



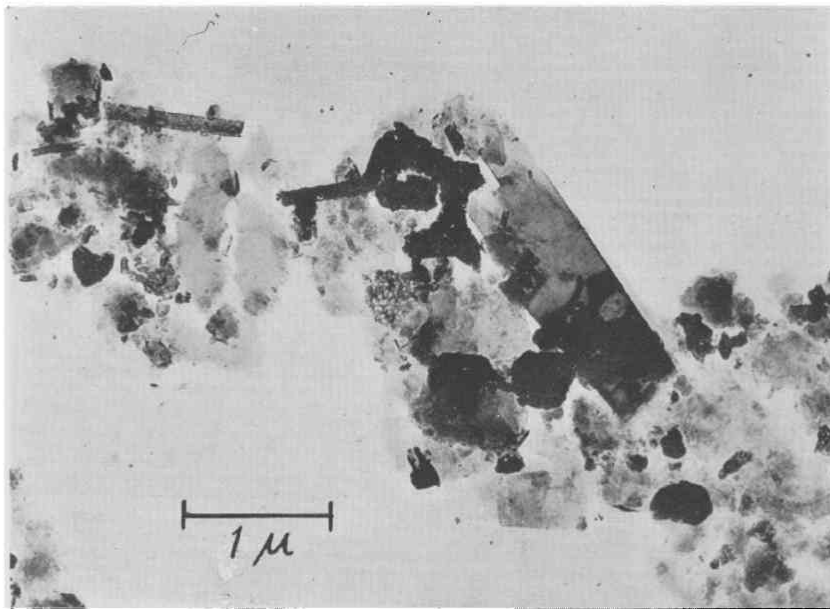


730 b

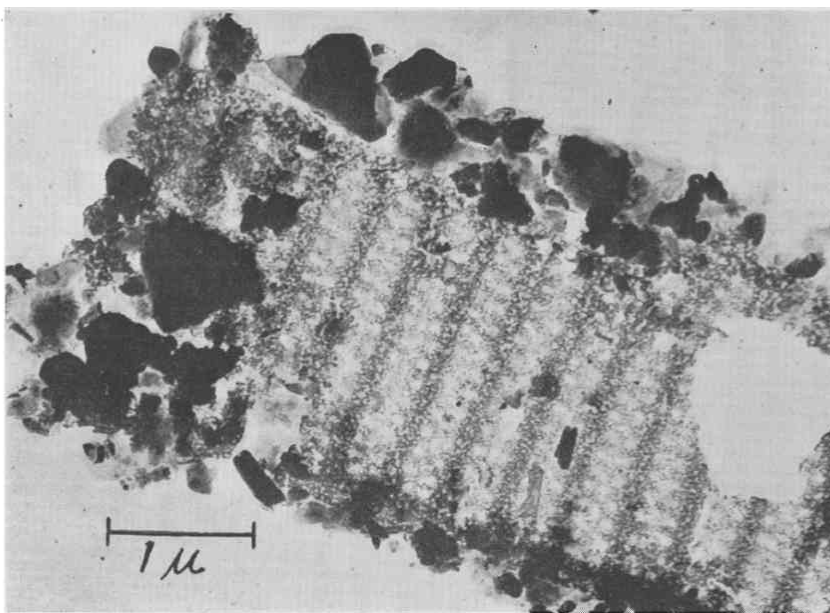


731

Fig. 3-3. Electron micrographs of the clay fractions ( $< 2 \mu$ ).

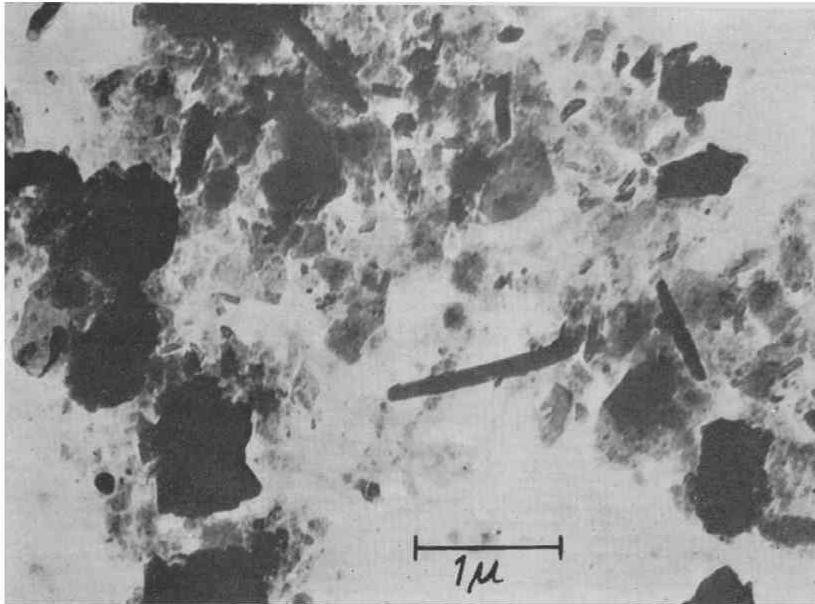


733 a



733 b

Fig. 3-4. Electron micrographs of the clay fractions ( $< 2 \mu$ ).



485

Fig. 3-5. Electron micrographs of the clay fractions ( $< 2 \mu$ ).

Table 4. X-ray data.

485				728					
H-Clay (Air dry)		Ca-Clay (Ethylene glycol)		H-Clay (Air dry)		Ca-Clay (Benzene dry)		Ca-Clay (Ethylene glycol)	
i	d (Å)	i	d (Å)	i	d (Å)	i	d (Å)	i	d (Å)
II	(18)	II	(18.1)	II	(18)	I	(17.5)	I	(18.1)
	(14.5)		(15.4)		(14.5)		(14.3)		(15.4)
II	(12.9)	I	(12.9)	I	(12.9)	III	(11.2)	III	(11.2)
	(10.4)		(10.4)		(9.3)		(9.7)		(9.7)
III	7.2	III	7.2	V	7.3	IV	(7.7)	IV	(7.7)
I	4.45	I	4.47	II	4.46		(6.6)		(6.6)
VI	4.01	VI	4.01	V	4.03	II	4.45	II	4.45
II	3.35	II	3.35	V	3.34	V	4.02	V	4.02
III	2.59	III	2.59	III	2.58	IV	3.34	VI	3.34
V	2.37	V	2.38	VI	2.36	VI	3.10	IV	3.10
IV	2.00	V	2.00	VI	2.00	VI	2.82	VI	2.82
V	1.82	V	1.81	VI	1.82	III	2.57	III	2.57
V	(1.69)	V	(1.70)	VI	(1.68)	VI	2.38	VI	2.38
			(1.63)	V	1.50	VI	1.98	VI	1.98
IV	1.49	V	1.49	VI	1.37	VI	1.81	VI	1.81
IV	1.37	V	1.37	VI	1.29	VI	(1.67)	V	(1.67)
VI	(1.29)	VI	(1.29)			VI	1.49	VI	1.49
						VI	1.35	VI	1.35

i: Intensity, I: Very strong, II: Strong, III: Medium, IV: Weak, V: Very weak, VI: Barely visible, (: Refraction broadened.

## 考察及び結論

以上の実験結果において存在が証明された鉱物、存在する可能性の認められたもの及び不在の証明されたものを摘録すれば第5表の如くである。本表において Halloysite は Hydrated halloysite をも意味し、また Illite は (001) 面間隔が約 10 Å を示すもの

Table 5. Summary of the results obtained.

Method	Ariake						Kojima					
	Kaolinite	Halloysite	Illite	Montmorillonoid	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -hydrate	Diatom	Kaolinite	Halloysite	Illite	Montmorillonoid	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -hydrate	Diatom
Chemical composition			?	?					?	?		
Base exchange capacity			?	?					?			
Dehydration curve			?	?					?			
Differential thermal curve		?	?	?	?			?	?	?	?	
Ethylene glycol retention		?		?				?		?		
Electron micrograph		+	?	?		+		+	?	?		-
X-ray diffraction pattern	?	+	+	+			?	+	+	+		

+: Present, ? : Probable, - : None.

を総称し、いわゆる Hydrated mica に相当するものである。本表によれば有明海泥土の主要な粘土鉱物は Montmorillonoid 及び Illite であり、R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-hydrate, Kaolinite 及び Halloysite の混在する可能性はあるが、その量は多いものではない。そしてここに推定される Illite は K<sub>2</sub>O の含量が甚だ少く Montmorillonoid への変遷過程にあるものと考えられ、また Montmorillonoid は示差熱分析から想定される如く、OH 基の離脱が甚だ容易な鉱物である。おそらくは Montmorillonite-Nontronite 系の化学組成をもち、その結晶度が低いために OH 基の離脱温度が低いものと考えられる。

児島湾沖積土の粘土は Ethylene glycol の保持量が有明海泥土の粘土とほぼ同量であり、その吸着によつて原子面間隔の増大するいわゆる膨脹格子型すなわち Montmorillonoid が存在する。しかし粉末法による X 線廻折線から見れば最強の line を示す原子面間隔は 10.4~12.9 Å に亘る幅の広い帯になつてあらわれ、また K<sub>2</sub>O 含量が甚だ少ないことからいへば格子構造は単なる Illite ではなく、それから Montmorillonoid への変遷過程にあり、比較的 Illite に近い構造をもつものではないかと思われる。なおこの Ethylene glycol の保持量に対しては少量に含まれる Hydrated halloysite もまた関与していることはいうまでもない。

有明海の泥土には多量の珪藻が含まれ、その破片は粘土中にも明らかに認められ、その形は他の粘土粒子に比べて巨大であることが多い。

以上のように有明海と児島湾の粘土はいくらか性質を異にしているが、両者は極めて近縁関係にあることもまた明らかである。すなわち両者共に 2:1 型格子構造にして Mica → Illite → Montmorillonoid 系列にあり、有明海泥土は Illite の性質を残している Mont-

morillonoid, 児島湾の土壤は多少 Montmorillonoid の性質をもつ Illite に近いものと結論される。

このように類似の鉱物が周辺陸地の岩石地質を著しく異にする有明海と児島湾において見られることは、このような鉱物が同様な環境条件すなわち海水、浅海、かなり多量の有機物の存在によつて、pH, 塩類の濃度と種類、酸化還元状態が類似であり、そのためにそこで似た鉱物を生成したことを示唆するであろう。有明海及び児島湾の干拓地は共に甚だ肥沃である。その理由については各方面からの考察が必要であることはいうまでもないが、粘土の性質もまた重要な関連事項であると考えられる。この粘土は海中で生成したものと推定されるが故に、このような粘土の生成条件を研究することは重要であると思う。

### 引 用 文 献

- 1) 青峰重雄, 和田光史: 九大学芸雑, 14, 377-386, 1954.
- 2) Dyal, R. S., and S. B. Hendricks: Soil Sci. 69, 421-432, 1950.
- 3) Earley, J. W., B. B. Osthau, and I. M. Milne: Amer. Mineral., 38, 707-724, 1953.
- 4) Grim, R. E., R. H. Bray, and W. F. Bradley: Amer. Mineral., 22, 813-829, 1937.
- 5) Grim, R. E.: Clay Mineralogy, 1953, New, York.
- 6) Jackson, M. L., L. D. Whittig, and R. P. Pennington: Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 14, 77-81, 1949.

### R é s u m é

Clay fractions ( $< 2 \mu$ ) from four muds in the Ariake Sea and one soil derived from the marine deposits in the Kojima Bay were examined by x-ray, chemical, thermal, and electron micrograph methods. Besides these analyses ethylene glycol retention and base exchange data were presented. The results obtained indicated that the clay minerals of these samples were predominantly constituted from minerals of the illite-montmorillonoid series. This montmorillonoid may be somewhat iron rich montmorillonite or some intermediate members between the montmorillonite and the nontronite. And the clay separates from the Kojima Bay showed more illitic behaviour than the one from the Ariake Sea.

The striking similarity of these clay fractions examined, without regard to the locality, suggests that these clays were formed in a similar environment of the shallow sea.