

201233012A

厚生労働科学研究補助金

労働安全衛生総合研究事業

パリゴルスカイト・セピオライト等の天然繊維状鉱物の

国内利用状況及び性状に関する調査研究

平成 24 年度 総括研究報告書

研究代表者 篠原 也寸志

平成 25 (2013) 年 3 月

目次

総括研究報告

パリゴルスカイト・セピオライト等の天然繊維状鉱物の国内利用状況 及び性状に関する調査研究-----	1
篠原也寸志	
(資料1) 写真 1-5 (電子顕微鏡写真) -----	24
(資料2) パリゴルスカイト・セピオライト・ウォラストナイトの産出状況, 国内輸入状況, 用途について-----	28

厚生労働科学研究補助金（労働安全衛生総合研究事業）

総括研究報告書

パリゴルスカイト・セピオライト等の天然繊維状鉱物の国内利用状況
及び性状に関する調査研究

研究代表者 篠原也寸志（独立行政法人労働安全衛生総合研究所 上席研究員）

研究要旨

天然繊維状鉱物のパリゴルスカイト、セピオライト、ウォラストナイトの産状、産出量、国内輸入量および用途を、鉱産物の産出統計・貿易統計、その他の文献資料から整理、推計した。パリゴルスカイトは米国からの輸入が主と推定される。セピオライトはスペインから過去 30 年間に約 13 万トンが輸入されるなどしたが最近では減少傾向にあり、米国・トルコ・中国を含む各国からの輸入量は、それぞれ年間千トン単位のレベルと推定される。これら鉱物の用途として、気体の吸着性、コロイド性状を活用するものが多い。ウォラストナイトは中国から年間 4 万トン程度の輸入量があり、石綿代替原料として建材への使用がみられる。

A. 研究目的

石綿原料の国内使用・輸入は 2006 年に実質的に終了したが、石綿以外の繊維状鉱物はそれぞれ特有の性状を有し工業原料鉱物として利用されている。その中には石綿代替原料としての利用が検討されているものもあるとみられる。しかし繊維状工業原料鉱物の、国内での使用動向、産出・輸入量に関しては断片的な情報にとどまるため、実態を把握するには不十分である。

本研究では、国内での使用量が多いと推定される、パリゴルスカイト、セピオライト、ウォラストナイトの 3 種類の繊維状ないし針状形状の工業原料鉱物を対象として、産出状況、産出量、国内への輸入量の実数と合わせて、使用状況を把握することを目的に検討を行った。

B. 研究方法

国内にはパリゴルスカイト・セピオライトを採掘する鉱山はなく、ウォラストナイ

トも年間数千トン程度を出産する 1 鉱山が存在するのみである。これらの鉱物は海外から輸入しているため、海外の産出状況、産出量を工業原料鉱物に関する文献ならびに各国の地質調査所が発行する年報等の資料で確認し、内容を比較検討し情報の整理を行った。

各国における鉱産物の年間産出量に関する資料として信頼できるのは、米国地質調査所（USGS: U.S. Geological Survey）が発行する Minerals Yearbook（以下、USGS と省略する）と英国地質調査所（BGS: British Geological Survey）が発行する World Mineral Production である（以下、BGS と省略する）。パリゴルスカイト・セピオライト・ウォラストナイトの 3 鉱産物に関しては、産出国が偏在し、採掘企業数も数社に集約されている。このため公的統計の公表が控えられる傾向にあり、USGS と BGS に記録されている数値は必ずしも一致していない。このため、USGS と BGS

の主なデータソースと推定される該当国の鉱山局等の統計資料等との対比検討を行い、年間産出量の確定作業を行った。具体的には、セピオライトとパリゴルスカイトに関しては、スペイン地質調査所（IGME）の出版物 *Panorama Minero* と西オーストラリア州政府鉱山石油省の出版物 *Statistical Digest of Mineral Production* を、ウォラストナイトに関してはインド鉱山局の出版物 *Indian Minerals Yearbook* を参照した。なお、*Indian Minerals Yearbook* 以外の上記出版物は発行元のホームページにおいて電子アーカイブが公表されており閲覧が可能であった。

国内への輸入状況については、3種類の鉱産物は輸入量が少なく個別に集計される量に達していないため財務省貿易統計からの実数把握は困難であった。しかし産出国側の貿易統計から日本への輸出量が把握できることから、関係国の貿易統計の調査を行った。具体的には、スペイン貿易統計の *Estadística del Comercio Exterior de España* からセピオライト輸出量を、中国貿易統計の中国海関統計年鑑とインド貿易統計の *Monthly Statistics of Foreign Trade of India* からウォラストナイト輸出量を確定した。

3種類の鉱産物の使用状況については、海外での使用動向を踏まえつつ国内製品の検討を行った。以上の検討内容の詳細については「パリゴルスカイト・セピオライト・ウォラストナイトの産出状況、国内輸入状況、用途について」として資料にとりまとめ巻末に掲載した。

今回の調査で3種類の鉱産物の産状、共存する鉱物、繊維長に関して一定の情報が

得られたが、種々のグレードに分けられた各鉱産物を網羅的に収集し性状を評価することは困難であった。このため、研究所が過去に収集した試料について、定性X線回折分析、電子顕微鏡観察を行い、文献情報の確認を行った。また、繊維状鉱物ではないが、国内産タルク試料の性状についても検討を試みたが、国内タルク鉱山の操業がほぼ終了している状況のため、産状と試料の関係付けが困難であった。このため、タルクに関する輸入状況、用途と現在稼行中の鉱山産タルク試料の性状に関する概要調査を行った。

C. 研究結果

1. パリゴルスカイトの産出状況と日本の輸入状況

1-1. パリゴルスカイトの産出状況

パリゴルスカイトの産状は、1) 浅海または湖底の堆積物、2) 炭酸塩岩に伴うもの、3) 岩石中の裂かを充填するもの、4) 深海底堆積物に伴うもの、にまとめられている(坂本ら、2006)。工業原料鉱物として利用されるパリゴルスカイトの殆どは1)の産状に属しており、この様なパリゴルスカイトは短繊維が多く、米国ではアタパルジャイトの鉱物名で記載された経緯がある。鉱物名としてはパリゴルスカイトとアタパルジャイトは同じものを示し、先に命名されたパリゴルスカイトが正式名称であるが、本報告ではパリゴルスカイトを主要鉱物とする粘土質鉱産物の意味でアタパルジャイトを使用することにする。

アタパルジャイトの大規模な鉱床は、米国、スペイン、中国、セネガル、オーストラリア、南アフリカなどに知られている。

この中で、日本の輸入実績が認められる、米国、中国、オーストラリア、スペインの鉱床について、共存鉱物、パリゴルスカイト繊維の特徴を中心とした産出状況を示す。

(1) 米国

米国のアタパルジャイト鉱床は、ジョージア州南部の Meigs・Ochlocknee (北部鉱床) からジョージア州の Attapulgius・フロリダ州北部の Quincy (南部鉱床) にかけて南北 80km の地域に存在している。北部鉱床のアタパルジャイトは、スメクタイトと繊維長が $2\mu\text{m}$ 以下の短繊維パリゴルスカイトを 20%程度ずつ含んでいる。その他に石英と少量のセピオライト (10%程度)、オパール A (非晶質シリカ) を伴い、クリノプチロル沸石が点在する場合もある。部分的には珪藻が半数を占める鉱石もある。南部鉱床のアタパルジャイトはパリゴルスカイトに富み (70~80%)、繊維長が $10\mu\text{m}$ を超える長繊維も含むとされる。他に少量の石英、スメクタイト、ドロマイト (苦灰石) と微量の黄鉄鉱を伴う。これらアタパルジャイトの成因については、塩濃度の高い潟湖 (ラグーン) の環境で、火山灰などの堆積物からパリゴルスカイトなどが生成した堆積性鉱床と考えられている (Harben and Kuzvart, 1996, Murray and Zhou, 2006)。写真 1,2(a) に電子顕微鏡写真を示す。

(2) 中国

安徽省 (Anhui) と江蘇省 (Jiangsu) にまたがる地域に主要なアタパルジャイト鉱床が存在する。パリゴルスカイトに少量のスメクタイト、石英、ドロマイトを伴うとされる。成因については、潟湖の環境に堆積した玄武岩質火山灰から生成した堆積性鉱床と考えられている。

(3) オーストラリア

西オーストラリア州に所在する堆積性とみられるアタパルジャイト鉱床が採掘されている。パリゴルスカイト含有量は 80~90% で、石英、ドロマイト、カオリン鉱物を伴っている。写真 3 に電子顕微鏡写真を示す。

(4) スペイン

スペインの大規模なアタパルジャイト鉱床は、南部の Sevilla・Cadiz とマドリド北東の Segovia・Guadalajara に存在しており、これより小規模の鉱床が中西部の Caceres (Torrejon) に存在している。Sevilla の鉱床は、湖沼性堆積物からなり、上部にパリゴルスカイトを 35~75% 含む粘土・泥灰岩の層があり、中位層にセピオライトと方解石に少量のパリゴルスカイト等を伴う層がある (Harben and Kuzvart, 1996)。Segovia (Bercimuel) の鉱床は、パリゴルスカイトを 60~70% 含む、石英、雲母粘土鉱物、カオリナイトなどを伴う。扇状地における、粘土鉱物の風化・続成作用による生成と考えられている (Galan and Pozo, 2011)。Caceres (Torrejon) の鉱床は、パリゴルスカイトを最大で 75~85% 含む、石英、方解石、ドロマイト、緑泥石、モンモリロナイト、カオリナイト、雲母を伴う。頁岩層が変質して生成したと考えられている (Galan and Pozo, 2011)。

(5) その他

英国レスター (Leicestershire) 産の長繊維パリゴルスカイトは、閃緑岩中の節理中に低温の熱水から生成したものであり、その鉱物学的性質が報告されている (Tien, 1973)。Wagner ら (1987) が動物試験で発がん性を認めた試料に該当する。

1-2. パリゴルスカイトの産出量

(1) 米国

米国は世界最大のパリゴルスカイト産出国であり、アタパルジャイトの名称でも呼ばれている。米国のアタパルジャイト鉱床は、ジョージア州南部からフロリダ州北部にまたがる地域に限られ、その産出量は USGS の "Clays" にあるフラーズアース (Fuller's earth) の項目から情報を得ることができる。USGS は粘土類の区分を厳密に行っていないため (Pickering and Heivilin, 2006), アタパルジャイトの記述からパリゴルスカイト産出量を把握するには注意が必要であるが、詳細は巻末資料に示したので結果のみを示す。USGS データを整理した米国のアタパルジャイト産出量を図 1 に示した。また、ゲル性能に優れたアタパルジャイトの産出量を図 2 に示した。1974 年以降では、ジョージア・フロリダの 2 州で産出する年間 100 万トン前後のフラーズアースの中で、その約 80% がアタパルジャイトと推定される。ジョージア州南部の Attapulugus とフロリダ州 Quincy のアタパルジャイトはパリゴルスカイトに富む (70~80%) タイプとみなしてよく、ジ

ョージア州北部のアタパルジャイトはパリゴルスカイト含有量が低い (~20%) タイプであるため、以下のようにパリゴルスカイト産出量を推計した。

Russell (1991) によると、ジョージア・フロリダ両州の主要企業の産出能力は、パリゴルスカイトに富むアタパルジャイトが 57 万トン、パリゴルスカイト含有量の低いアタパルジャイトが 28 万トンで、2:1 の比率となる。この比率をあてはめると、アタパルジャイトの年間産出量 80 万トンの内の約 45 万トンがパリゴルスカイト産出量に相当すると見積もられる。また、USGS によると 1999 年から 2009 年までの 11 年間でゲル性状に優れた (gellant-grade) アタパルジャイトの総産出量は 288.4 万トン (年平均 26.2 万トン) であり、このアタパルジャイトはパリゴルスカイトに富む (70~80%) タイプとみなすことができるので、パリゴルスカイト産出量として 30~40 万トン程度とみるのが妥当と考えられる。

(2) オーストラリア

オーストラリア産アタパルジャイトの産出量は西オーストラリア州政府鉱山石油省の統計データを元に、BGS データで補い

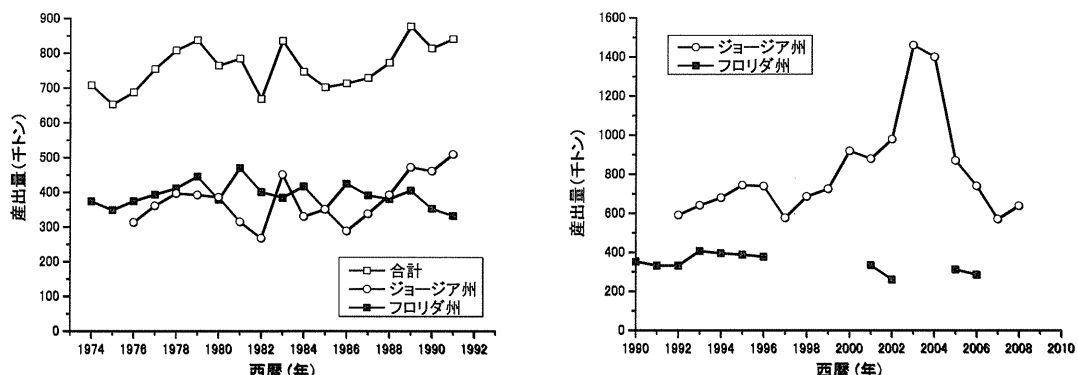


図 1 米国産アタパルジャイトの産出量.
(USGS: Minerals Yearbook による)

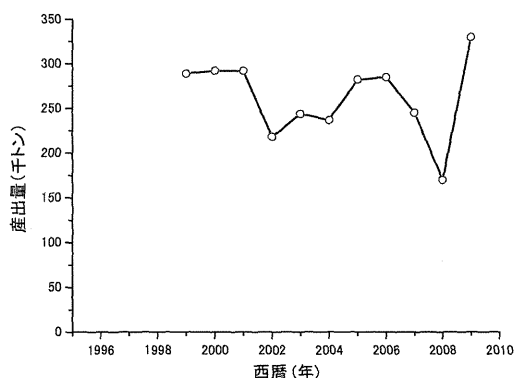


図 2 ゲル性能に優れたアタパルジャイトの産出量 (USGS: Minerals Yearbook による)

1979年から2010年までの産出量を整理し、図3に示した。1986年から2005年までの20年間の総産出量は38.5万トンと見積もられる。また、採掘を行わない年もあり近年の産出額は停滞しているようである。

(3) スペイン

スペインのアタパルジャイト産出量に関しては、BGS データを基本に、1990年から1993年についてはIGEM データに置き換えて整理し、図3に示した。1980年から2010年までの31年間の総産出量は169万トンとなる。

スペインのアタパルジャイト産出量は1980年代までは4~6万トン台で推移したが、1990年代に産出量のピークを迎え1997年に13万トン台の最大を示したが、2000年頃には2万トン台の産出量に急落し現在に至っている。現在の主要産地は1990年代に生産を開始した Segovia 地域である。Caceres (Torrejon) は年平均2000トンの産出を続けている。

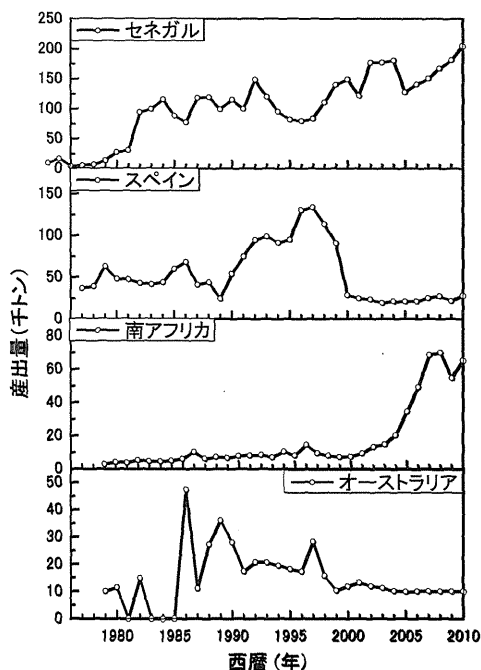


図3 セネガル、スペイン、南アフリカ、オーストラリアのアタパルジャイト産出量 (BGS: World Mineral Production 等による)

(4) その他

中国のアタパルジャイト産出量に関する詳細なデータは不明であるが、2003年に安徽省 (Anhui) の主要企業が年間3万トンの生産能力を持つ加工工場を設立 (Wilson, 2004), あるいは推定年間産出量が8万トン (Wilson, 2008) などの記述が見られる。

南アフリカ産アタパルジャイトの産出量は、BGSデータを元に2007年以降はUSGSデータで整理すると、1978年から2010年までの33年間の総産出量は56万トンとなる (図3)。

セネガルの産出量データは、BGS とUSGS で最大3.8万トンの差が生じている年があるなど一致しない部分が多く、その

理由は不明である。BGS データに基づく（1988 年データは USGS データによる）、1974 年から 2010 年までの 37 年間の総産出量は 376 万トンとなる（図 3）。

以上の米国を除く主要国の産出量を集計した結果を、図 4 に示した。

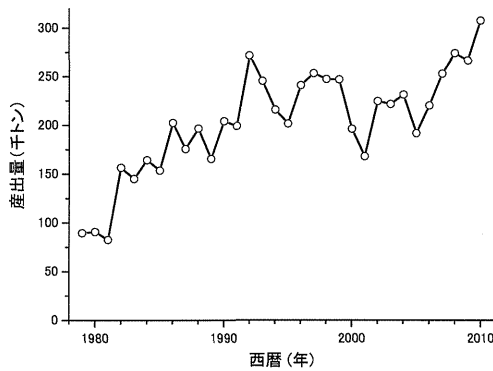


図 4 米国を除く主要国のアタパルジャイト産出量 (BGS: World Mineral Production 等による)

1-3. 日本のパリゴルスカイト輸入状況

財務省貿易統計の輸出入品目ではパリゴルスカイト（アタパルジャイト）の品目はなく、「その他粘土」あるいは「その他鉱産物」に一括して含まれている。しかし、1988 年～2006 年までの統計項目「デカラライジングアース及びフラーズアース (Decolourising earths and fuller's earth)、品目コード：2508.20 の中に含まれている場合があると考えられる。この期間の輸入量は図 5、6 に示すとおりである。輸入国として、米国、中国、オーストラリアの他に、英国等の欧州国名がみられるが、この中では、米国、オーストラリアからの輸入量の多くはアタパルジャイトに該当する可能性が高いと考えられる。これ以外の

国からの輸入量は多い場合でも約 500 トン以下である。中国からの輸入量については、アタパルジャイト以外のベントナイト、酸性白土のようなスメクタイト系粘土がこの品目に含まれる可能性があり、詳細はわからない。

米国産のフラーズアース全体の輸出量は、USGS によると毎年 10 万トン前後であるが、その内日本への輸出量は千トン未満の場合が多いようである。しかし詳細については不明である。

オーストラリア産アタパルジャイトの輸出先は、日本を含むアジア諸国が多いとされるが、詳細は不明である。西オーストラリア州以外にフラーズアースが産出せず、貿易統計の「フラーズアース」はアタパルジャイトに該当し、輸出先はニュージーランドが多いが、日本への輸出も確認される。

スペイン、セネガル産のアタパルジャイトは主に欧州諸国へ輸出されているとみられる。また、南アフリカ産アタパルジャイトの輸出状況については不明である。

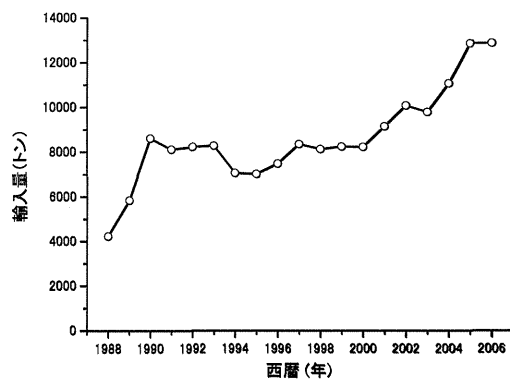


図 5 日本のデカラライジングアース及びフラーズアースの輸入量(財務省貿易統計による)

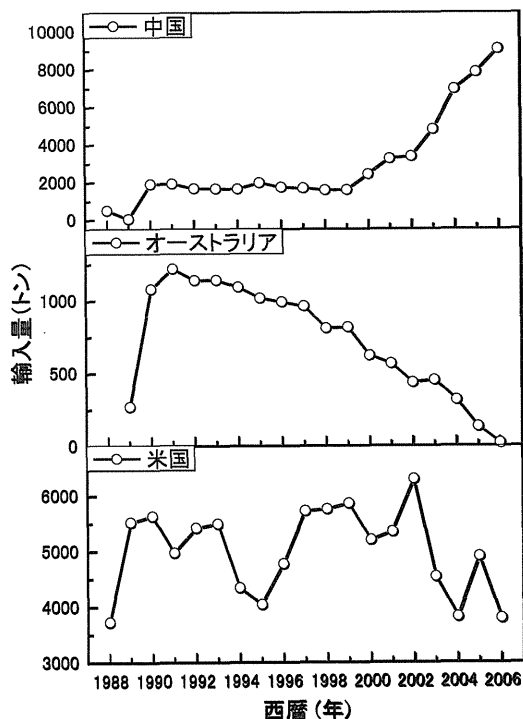


図 6 日本のデカラライジングアース及びフラーズアースの主要国別輸入量(財務省貿易統計による)

2. セピオライトの産出状況と

日本の輸入状況

2-1. セピオライトの産出状況

セピオライトの産状は、1) アルカリ性ないし塩度 (Mg 濃度) の高い環境下で生成した湖成堆積物、2) ドロマイト岩、石灰岩中の層状・脈状生成物、3) 熱水溶液からの沈殿・熱水変質鉱物、4) 蛇紋岩中の変質物、5) 海成層中の化学的沈殿生成物、などに分けられる(大塚ら, 1992)。その内で工業原料鉱物として採掘がおこなわれている大規模な鉱床の多くは 1) の場合に該当している。ここでは、日本への輸出実績が認められる、スペイン、米国、トルコ、中国に関する状

況について述べる。なお、セピオライトは、結晶度が高く繊維状の α -セピオライトと、結晶度が低く塊状ないし土状の β -セピオライトに区別されることがある。両者の区別は厳密なものではないが、スペインのマドリッド近郊と中国産のセピオライトは α -セピオライトが主で、米国産とトルコ Eskisehir 産のセピオライトは β -セピオライトを主としている(坂本, 2010)。

(1) スペイン

マドリッド近郊の湖成層堆積物として 7km² の範囲に鉱床が存在する。セピオライトに富む部分では、セピオライト含有量が 80% 以上あり、他にスメクタイト (15%)、方解石・ドロマイト (2%)、石英 (<2%)、長石 (<1%) を伴っている。写真 1,2(b) に電子顕微鏡写真を示す。

(2) 米国

ネバダ州 Amargosa に湖成層堆積物としてセピオライト鉱床が存在する。セピオライト品位は 70~90% 程度であり、方解石・ドロマイトを伴っている。セピオライトの繊維長は 1~2 μ m である (Miles, 2011)。この鉱床からはサポナイト、ベントナイトも産出し採掘されている。

(3) トルコ

Eskisehir-Konya, Denizli, Sivas などに湖成層堆積物としてセピオライト鉱床が存在する。Eskisehir 南東の Shivihsar の南部 Yenidogan に規模の大きな鉱床があり、ドロマイト層中に品位 90% 以上のセピオライトが産する(福嶋・山崎, 1994)。写真 1,2(c) に電子顕微鏡写真を示す。

(4) 中国

湖南省~江西省に分布する古生代の浅海堆積層中にセピオライト鉱床が知られてい

る。江西省樂平 (Leping) の鉍床からは繊維長 $1\mu\text{m}$ 程度であるが高結晶質の Al 質セピオライトが産する。品位は 40% 程度で石英を多く伴っている (坂本ら, 1988)。中国からは肉眼的に繊維形状が確認できる長繊維セピオライトの採掘も小規模に行われている (坂本ら, 2006)。鉍床は河南省と河北省にあり、石灰岩～苦灰岩中に脈状に産する。タルクまたは少量のトレモライトを伴う場合があるため、繊維状トレモライトを含まない部分を選別し出鉍されている (増子ら, 2004, 後内, 2012)。

2-2. セピオライトの産出量

セピオライトを商業的に産出し、日本へ輸出している国は、スペイン、米国、トルコ、中国が挙げられる。これらの中で詳細な年間産出量の統計データが得られたのはスペインについてである。

(1) スペイン

スペインのセピオライト産出量を原鉍と精鉍に分けて、IGME と BGS のデータからまとめると、図 7 のよう整理できる。原鉍生産量でみると 1986 年に 45 万トン台とな

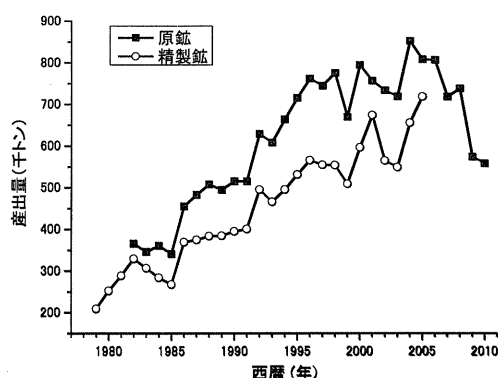


図 7 スペインのセピオライト産出量 (BGS : World Mineral Production, IGME : Panorama Minero による)

り、概ね増加傾向で推移している。2004 年に 85 万トン台の最大生産量に達したが、その後減少傾向となり 2010 年では 55 万トン台に低下している。精選鉍生産量も 2005 年に約 72 万トンとなりこの頃に最大生産量に達したと考えられる。

(2) トルコ

トルコはセピオライト (海泡石, メアシャム) を加工したパイプの生産で古くから有名であるが、この用途のセピオライト産出量は数～数十トン程度とみられる。全般的な産出量に関して詳細な数値は 1996～2001 年までの 5 年間で (記録の無い 1998 年を除く) 6.4 万トンが確認できる。2002 年以降の産出量は年間 1 万トンと推定されているが、USGS の Areal Reports : Turkey によると、2005～2010 年の 6 年間で (年によって 3.4 千トンから 3.6 万トンと幅があるものの) パリゴルスカイトを含めて 9 万トンの産出量が報告されている。特に Eskisehir 南東の鉍床では、3% 程度の炭質物を含む高純度セピオライトと少量のドロマイトを含むセピオライトを年間 3000 トン産出しており、日本向けに輸出するとされている (Russel, 1991)

(3) 米国

米国のネバダ州 Amargosa では 1980 年代後半からセピオライトを主とする採掘を行っており、2000 年頃の年間産出量は、セピオライト 2.5 万トン、サポナイト 3 千トン、ベントナイト 2 千トンを合わせて合計 3 万トンとされる。この 3 万トンの内 6 千トンを輸出しており、主な輸出先は日本、韓国とされる (Wahl and Papke, 2004)。

(4) 中国

中国のセピオライト鉍床は小規模なもの

が多く、産出量に関する統計データを得ることはできなかった。

2-3. 日本のセピオライト輸入状況

財務省貿易統計の輸出入品目ではセピオライトは「其他粘土」あるいは「其他鉱産物」に一括して含まれるため、輸入量を直接把握することはできない。1987年までは「海泡石のくず及びこはくのくず」の品目があり、海泡石はセピオライトに該当するが、1978年に米国から53トン、1980年にスペインから150トン、1985年に中国から30トン、1987年に中国から444.5トンの海泡石と琥珀の輸入が確認できる程度である。日本無機薬品協会のセピオライト部会（現在は解散）が公表した資料によると、部会参加企業2~3社の産地別セピオライト輸入比率として、2006年でスペイン37%、米国26%、トルコ16%、中国21%が示されており、業界関係者によると中国からの輸入量は年間数千トン程度とのことである。これ以外の国内商社等による輸入実績は不明である。

一方、セピオライトの最大産出国であるスペインから日本への輸出量については、スペインの貿易統計から、1978~2009年間のセピオライト輸出量を確認することができる（途中1993~1994年は、記載が欠けており確認できなかった）。2009年までの日本への輸出量は図8に示すとおりである。1978年から2009年まで（1993、1994年を除く）30年間の、スペインから日本へのセピオライト総輸出量は13万3759トンである。なお、2010年以降の輸出量は「其他鉱産物」に一括されたとみられるが、2010年1264トン、2011年435トンが推

定される。

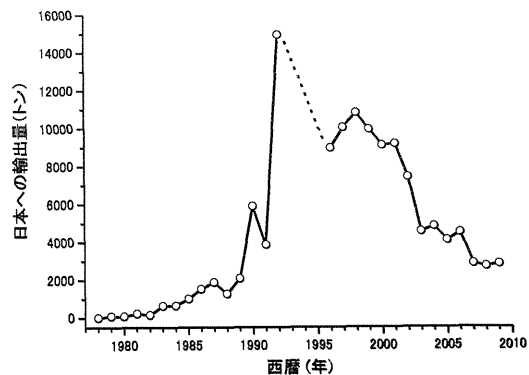


図8 スペインから日本へのセピオライト輸出量（スペイン貿易統計による）

日本への輸出量は1985年に1千トンを超えて以降、1990年代にかけて増加し、1992年に1万4952トンを記録している。この後2年間の数量は確認できないが2001年まで9千トン前後で推移している。1990年代をピークとして2000年以降は減少傾向となり、2007年以降は3千トン弱まで減少している。

なお、スペインは産出するセピオライトのかなりの量を輸出に回しているが、その90%以上は欧州向けである。1991年で見ると、スペインから欧州連合への輸出量は51.3万トンで全体の95%（金額ベースで92%）を占めている。それ以外の国への輸出量が多い順に、スイス（1万8千トン）、日本（3.9千トン）、ノルウェー（2.5千トン）などである。

3. パリゴルスカイトとセピオライトの用途

パリゴルスカイトとセピオライトは、織

維方向に沿ったチャンネル（トンネル、導管）構造を持つ多孔質粘土であり、吸収・収着性能、コロイド・ゲル性状の特性を利用する用途は共通している。

比表面積の大きい多孔質粘土であり、水・油を吸収・吸着する特徴から、吸着材としての利用が多い。図9に米国での1980～1990年代前半の、アタパルジャイトの用途の変遷を示すが、油類の吸着材、ペットリッターのような吸着用途が全体の半数以上を占めており、これらが汎用的な用途であることがわかる。

一方で、針状ないし繊維状の細長い形状をしているため、板状粒子である他の粘土質鉱産物に比べ、コロイド粒子としての性質が異なる特徴を持っている。特に電解質溶液中でもコロイド性状を保つ性能に優れているとされる。

このような、液体・気体に対する収着性能、ゲル性状などの特性はベントナイト粘

土と競合する部分が多いが、パリゴルスカイトとセピオライトは、針状～繊維状形状であり成形・加工性が高いこと、チャンネル内に吸収・収着サイトを持ち、吸収・収着時に膨潤・凝集しないことがベントナイトに無い特性となっている。

北米には大規模なパリゴルスカイト鉱床が米国にあり、欧州にはスペインにセピオライト鉱床が存在することから、これらの地域では容易に使用できる吸着材として普及したものとみられる。一方、日本では、酸性白土を含めたベントナイト資源が豊富であるため、これらモンモリロナイト系粘土を吸着・コロイド性能を利用する用途に多用してきた。そのため、セピオライト・パリゴルスカイトは医薬品等の賦形剤として利用していたものを、他の化成品に展開することにより利用が押し進められてきた経緯を有するとされる（芝崎，1994）。

Galan (1996) は、パリゴルスカイトと

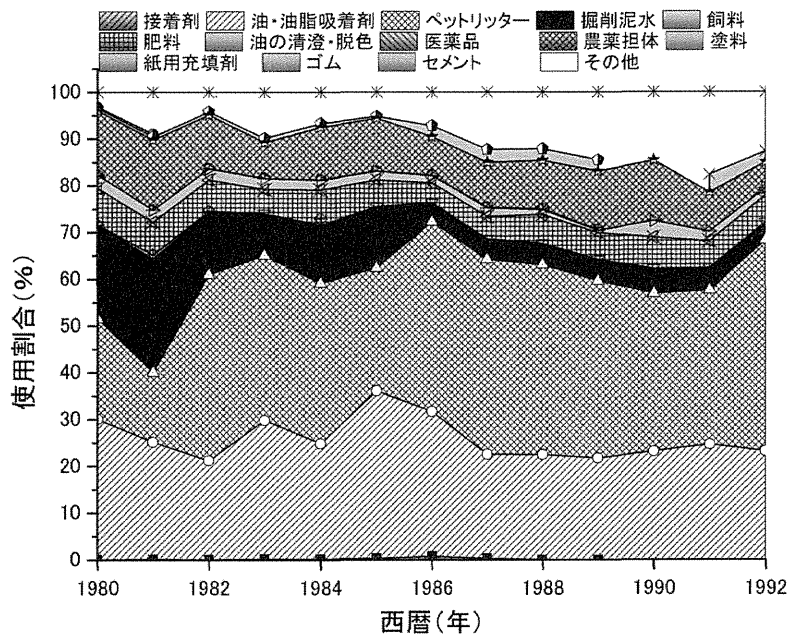


図9 米国内のアタパルジャイトの用途別消費割合（USGS: Minerals Yearbook による）

セピオライトの応用に関して、1) 吸収・収着性を利用する用途、2) 触媒担体、3) 有機修飾粘土、4) レオロジー特性、5) フィラー用途、などの点から述べている。また、Murray (2007) は多くの用途の内、掘削泥水 (Drilling fluids)、猫砂 (Cat litter)、農薬用担体 (Agricultural carriers)、目地剤 (Tape joint compounds)、塗料 (Paint)、産業用吸収材 (Industrial floor absorbents) の 6 種類が消費量の多い用途としている。これら 6 種類の内、猫砂・産業用吸収材・農薬担体は Galan による 1) の用途に該当し、掘削泥水・塗料は 4) に該当し、目地剤は 5) に該当する。

以下では、パリゴルスカイトとセピオライトについて、収着性 (吸着・吸収性) と、コロイド・ゲル性状を利用する用途に分け、主な用途の説明を加える。

3-1. 収着性を利用する用途

BET 比表面積で見ると、パリゴルスカイトは $150\text{m}^2/\text{g}$ 、セピオライトは $300\text{m}^2/\text{g}$ 程度の大きな値を持ち収着性に優れている。アタパルジャイトは、採掘時に 50% 程度の水分を含むため、 200°C または $500\sim 600^\circ\text{C}$ に加熱した後、吸着材用途の製品となる。高温で加熱した製品は固結し水中で崩れにくいいため、産業用吸収材に使用されている。主な用途として、ペットリッター、農薬用担体、工業用吸収材が挙げられ、粒状形態で製品化されている。

(1) ペットリッター (猫砂、ペット用トイレ・消臭砂)

米国ではペットリッターにアタパルジャイトが利用されてきた。アタパルジャイトは吸水性・消臭性に優れ、埃が出にくく、

軽量で色感が良いとされている。欧州ではスペイン産セピオライトの、軽量で輸送コストが抑えられる利点を生かして、セピオライトの 70% がペットリッターに使用されている。吸水・消臭性に優れ、埃が出にくい特徴はアタパルジャイトと同様である。

日本でも 1980 年代後半からペットリッターの需要が増えてきたが、国内のペットリッターにセピオライトの使用はなく、鉱物原料としてはベントナイトなどが主流とみられる。一方で、セピオライトは活性炭に比べるとアンモニアの吸着量が高いため (杉浦・福本, 1993)、消臭・防臭剤としての利用がみられる。例えば活性炭とセピオライト等をハニカム状に押出し成形したトイレ用の消臭カートリッジ製品が市販されている。

(2) 産業用吸収材

パリゴルスカイトとセピオライトは自重以上の水、油、油脂、インク、塗料などの液体を吸収できるため、作業場、工場等の床にこぼれた液体を吸収・回収するために散布する不燃性の吸収材として利用されている。

日本国内では、例えば道路上の油を回収するための吸収材としてアタパルジャイト製品がみられる。また、床下調湿材として、アタパルジャイトあるいはセピオライトを使用した製品がある。

(3) 農薬用担体

農薬、殺虫剤、除草剤の多くは液体ないしペースト状であり、単独では効果的に散布できないため、薬品の吸収性と徐放性に優れ、薬品に対して不活性なアタパルジャイトあるいはセピオライトが利用されている。

鎌田 (1985) は、米国ではアタパルジャイトを粒剤、水和剤に使用しているが、日本での使用例はない、と述べており国内需要は少ないとみられるが、海外メーカーによる輸入製品の中にはアタパルジャイトを使用するものがみられる。

3-2. コロイド・ゲル性状を利用する用途

パリゴルスカイトとセピオライトは、分散媒体中で膨潤することがなく、針状結晶であるため格子状にからまりあい分散媒を捕捉する。また表面積も大きいいため、増粘性、分散性、チクソトロピー性（分散媒体中でゲル状態となるが、攪拌などの応力が加わると流動性を持つ性質）に優れている。微粉に粉碎したものが製品化されている。

(1) 掘削泥水

ゲル性状を利用する代表的な用途で、特に塩水（電解質溶液）中で凝集せず高粘性を維持する特徴がベントナイトに比べて優れており、海水中でのボーリング時に使用される。更にセピオライトは、200℃以上の高温でも性状を維持するため、地熱開発・深部ボーリング用の掘削泥水に使用される。

(2) 目地剤

壁材の隙間を埋める目地剤、パテなどに添加すると水平で滑らかな仕上がりが得られる効果がある。これは針状粒子が網目状のネットワーク構造をとり乾燥時の収縮防止の働きをすることによる。

(3) 塗料

水性エマルジョン塗料の安価な増量剤として使用される。凝集性が無いため分散剤としても優れており、安定化剤の役割も果たす。チクソトロピー性により垂れ防止の効果があるため、塗装効率が向上する。

3-3. その他の用途

Murray (2007) が解説するパリゴルスカイト・セピオライトの様々な用途の中で、重要と考えられるのは以下のようなものである。

1) 接着剤・コーキング剤：粘性の調整と乾燥時の収縮防止、また組成を均一に保つためのゲル化剤として、細粒に粉碎したものが使用される。

2) 飼料 (Animal feed binders)：ペレット状飼料の結合剤として、ベントナイトと同様に使用される。アフラトキシンを良く吸着することが知られている。

3) 固結防止剤 (anti-caking agent)：自重の80%以上の水分を吸収できるため、例えば硝酸アンモニウムなどの化学薬品の吸湿、固結を防ぐために使用される。

4) 漂白土 (bleaching clays)：鉱物油・植物油の清澄用途に使用される。活性白土に比べて安価であり、亜硝酸塩、ケトンその他の極性を持つガス状炭化水素などの有機化合物を選択的に吸着する性質がある。

5) 触媒担体：高い比表面積、機械的強度、熱的安定性の面から、触媒の担体に適している。

4. ウォラストナイトの産出状況と日本の輸入状況

ウォラストナイトは白色度の高い CaSiO_3 の単純な化学組成を有するケイ酸塩鉱物で、針状形状になりやすい晶癖を持つ特徴から、セラミックス原料あるいはプラスチックフィラーとしての利用面から関心が払われている。

ウォラストナイト (Wollastonite) の日本語名表記については、ウォラストナイト、ワラストナイト、ワラストナイト、ボラストナイト、珪灰石、けい灰石など多数ある。使用分野により一定の表記に偏る傾向がみられるが、本報告書ではウォラストナイトに統一して使用する。

4-1. ウォラストナイトの産出状況

大規模な採掘がおこなわれているウォラストナイト鉱床の多くは、石灰岩などの炭酸塩岩の変成作用（火成岩との接触熱変成作用、スカルン化）によって生成したものとみられる。ウォラストナイトの化学組成 CaSiO_3 が示すように、方解石 (CaCO_3) と石英 (SiO_2) が $400-450^\circ\text{C}$ 以上で反応して生成する。ウォラストナイトに伴う鉱物の基本的組み合わせは、1)ウォラストナイト+ガーネット+透輝石、2)ウォラストナイト+方解石+石墨、3)ウォラストナイト+透輝石+石英、とされる。

(1) 米国

主要鉱床はカナダとの国境に近いニューヨーク州北部にあり、NYCO 社、R.T. Vanderbilt 社の2企業がウォラストナイトの採掘を行っている。NYCO 社の鉱床は、石灰岩を伴う片麻岩に火成岩が貫入して生成したスカルン型鉱床である。3つの鉱床で採掘を行い、ウォラストナイト品位（含有率）は50~25%の幅があり、共存鉱物として、ガーネットと透輝石がある。R.T. Vanderbilt 社の鉱床も、珪質炭酸塩岩に貫入した火成岩の熱変成作用により生成したものであるが、NYCO 社鉱床とは異なる環境で生成しており、ウォラストナイトの品位は90%である。共存鉱物として方解石、

石墨、ぶどう石、磁鉄鉱、透輝石があり、ガーネットを欠いている (Robinson ら, 2006)。

(2) 中国

中国には50程度の鉱床が知られており、現在はウォラストナイトの最大産出国となっている。大規模な鉱床は吉林省に所在し、Dadingshan 鉱床では大理石中から品位60~90%のウォラストナイトを採掘しており、方解石と珪質塊の他に少量のガーネットと透輝石を伴っている。

(3) インド

1969年に発見された Rajasthan 州の鉱床を、Wolkem 社が採掘している。石灰岩、輝石岩、片麻岩が相互貫入した鉱床から品位96%のウォラストナイトを産出し、少量の方解石、ガーネット、透輝石、石英を共存鉱物として伴う (Robinson ら, 2006)。

(4) メキシコ

幾つかの鉱床が存在するが、NYCO 社が採掘する Sonora の鉱床が最大である。大理石と珪岩が花崗岩による熱変成を受けて生成した鉱床で、品位50%以上のウォラストナイトを産出する (Robinson ら, 2006)。

(5) その他

フィンランドでは古くから石灰岩の副産物として品位20~25%程度のウォラストナイトを採掘している。カナダには埋蔵量の多い鉱床がケベック・オンタリオ・ブリタニッシュコロンビアの各州に知られているが、商業的な採掘を行っているところは殆どない (Robinson ら, 2006)。

日本では、岐阜県下の1鉱山(春日鉱山)に賦存する、花崗岩の熱変成を受けた珪質石灰岩から、月産200トン規模のウォラストナイトを産出している(日本の窯業原料

(1978), 日本の窯業原料(1992))。

4-2. ウォラストナイトの産出量

各国のウォラストナイト産出量に関しては、推定値で示される場合が多いようである。これは殆どの国でウォラストナイトを産出する鉱山(企業)が1~2社に限られるため、数値の公表が控えられているためと考えられる。

BGSのデータは各国で公式に集計されたデータに基づくと考えられるのでBGSを基本データとし、米国に関しては、USGS(2011)のWollastoniteに示されたデータを

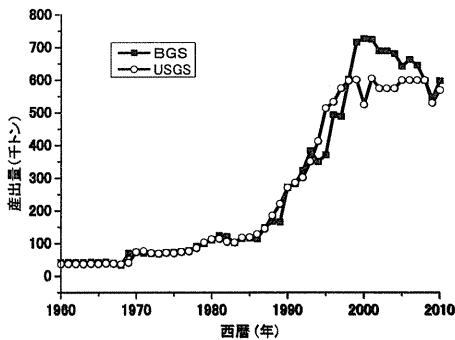


図10 ウォラストナイトの世界産出量 (BGS : World Mineral Production, USGS : USGS(2011) による)

採用し、集計した結果を図10, 11に示した。また中国の1990年以前の産出状況がうかがえるデータとして、図12を示す。なお、年間産出量が1千トンに満たない又はデータの継続性が少ない国々(ナミビア, チェコスロバキア, ケニア, ニュージーランド, 南アフリカ, スーダン, スペイン等)のデータは集計から省いた。

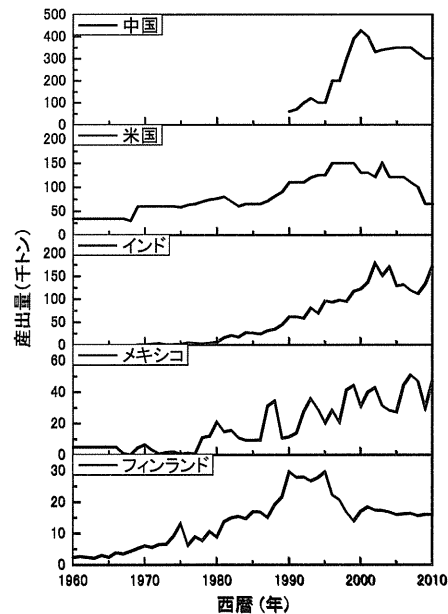


図11 ウォラストナイトの主要国別産出量 (BGS : World Mineral Production, USGS Minerals Yearbook による)

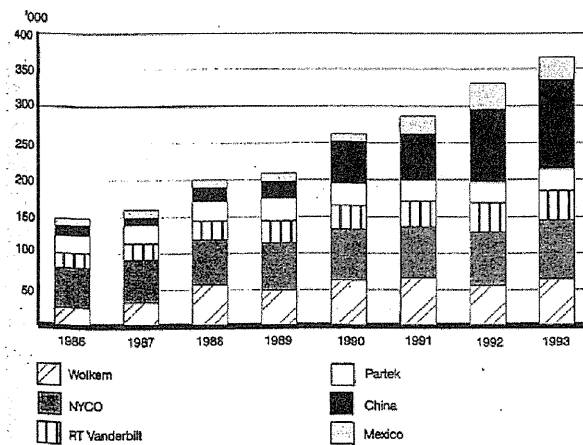


図 12 1986-1993 年の国別ウォラストナイト産出量 (Fattah, 1994)
(Wolkem:インド, NYCO・RT Vanderbilt:米国, Partek:フィンランド, 単位:トン)

図 10 には USGS の集計値に基づくデータを合わせて示したが、USGS の集計は推定値を元としているため年度ごとの細かな増減が相殺されているようである。BGS と USGS データ共に 1980 年代後半に 10 万トン台であった産出量が 2000 年頃には 60～70 万トン台に急増し、それ以降はこのレベルの産出量で推移していることを示している。急増の背景には中国から 10～20 万トンの産出が加わったことが大きい。主要産出国でも 1980 年代以降に産出量が増加する傾向が認められる。

4-3. 日本のウォラストナイト輸入状況

財務省貿易統計の輸出入品目ではウォラストナイトは「その他鉱産物」に一括して含まれるため、輸入量を直接把握することはできない。しかし、輸出量の多い中国、インドではウォラストナイトの品目コードを独自に設けているため、間接的に日本の輸入量を把握することができる。

(1) 中国

中国の輸出量に関しては中国の貿易統計(品目コード 25309091: 硅灰石) から該当データを手に入れた。記録は 2005 年以降から確認でき(図 13), 2010 年までの 6 年間で、日本への輸出量は累計で 27 万 4021 トン(年平均 4 万 5 千トン)となっている。輸出量が多かった 2008 年で見ると、ウォラストナイトの総輸出量は 21 万 2823 トンで、日本への輸出量は 6 万 3912 トンで 30% を占めている。この他に輸出量が 1 万トンを超えていた国は、オランダ(5.8 万トン)、タイ(2.1 万トン)、イタリア(1.9 万トン)、台湾(1.1 万トン)である。この時期の中国の産出量は 30～35 万トンとされているので、その約 2/3 が輸出されていることになる。また 2000 年頃の輸出量は 15 万トンのオーダーと推定され(Kendall, 2001), 1990 年頃で 4 万トンの輸出量とされる(O'Driscoll, 1990)。

なお、Zhang (1996) は、主に不燃建材に

使用される針状ウォラストナイトの原鉱・粉砕品は4万トンを超えており、それらは日本の市場に出荷されているとしている。また、Kendall (2001) は、年間1万トンの生産力を持つ鉱床 (Nanchuan Minerals Group) では針状ウォラストナイトの生産に注力し、主に日本の建材市場向けに出荷するとしている。

(2) インド

インドからの輸出量は、Indian Mineral Yearbooks またはインドの貿易統計 (品目コード 25309050 : Wollastonite) から該当データを入手した (図 13)。1981 年度から 2010 年度までの 30 年間に、日本へ輸出されたウォラストナイトの総量は、8 万 9578 トンである。年度ごとの輸出量は増減の幅が大きく、1997、2008 年度のように 6 千トン台の場合もあれば、2002~2004 年度の

ように 500~600 トン台の年度もみられる。2008 年度でみると総輸出量 2 万 1413 トンの内、日本への輸出量は 6473 トンで 30% を占め、ベルギー (38%) に次ぐ輸出国となっている。しかし、インドの同年の産出量 11 万 1581 トンに対する輸出量は約 20% に留まることになり、大部分のウォラストナイトはインド国内で消費されていることになるが詳細は不明である。このため、貿易統計に現れている数値がインド産ウォラストナイトの輸出実態を正確に反映するか不明確が残る。

(3) 米国

米国産ウォラストナイトも日本へ輸出されているが、USGS でも輸出量は推定にとどまるため数量の把握は困難である。USGS によれば米国の輸出量は 2000 年以降では多い年で 2~3 万トン台、少ない年で 1 万トン以下とされ、千トン台のオーダーで各国へ輸出されているとみられる。なお、USGS (1997) には、1997 年の輸出量 3431 トンの 16% (549 トン) が日本向けであったとの記述がある。

5. ウォラストナイトの用途

採掘されたウォラストナイトは、粉砕と共存鉱物の除去 (ガーネットと透輝石は磁力選鉱で、方解石、石英、長石などは浮遊選鉱で除去) を行い精製した粉末 (低アスペクト比グレード) 製品となる。また更に粉砕加工を行い高アスペクト比グレードの製品とされる。米国産ウォラストナイトの各グレードのサイズと物性については、巻末資料に例を示しているが、幅数 μm 程度の針状形状をした粒子である (写真 4)。

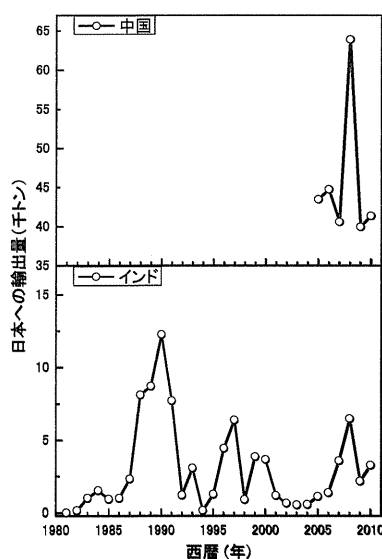


図 13 インドと中国の日本向けウォラストナイト輸出量 (中国貿易統計, インド貿易統計による)

ウォラストナイトはセラミックス原料に利用されてきた歴史を持つが、1970年代に短繊維アスベストの代替品としての需要が高まり、更に高アスペクト比ウォラストナイトはプラスチックフィラー、塗料の増量剤としての利用が進んでいるとみられる。

ウォラストナイトの代表的な用途は、セラミックス原料、プラスチック・塗料用途であるが、日本では耐火建材原料に使用される場合も多いとみられる。

(1) セラミックス原料

白色陶磁器（タイル、衛生陶器、食器）に使用されてきた歴史がある。特に壁タイルに使用した場合、寸法安定性、低収縮度、ひび割れを生じにくい、低吸湿性、迅速焼成が可能な点が優れているとされる。

迅速焼成用タイルでは、素地に15%のウォラストナイトを、その他のタイルでは10%までのウォラストナイトを加える（Freas and Lombardo, 2006）。

(2) プラスチック

プラスチック用フィラーとして重炭酸カルシウムが多用されているが、Hawley（2006）によるとウォラストナイトはタルク、カオリンに次ぐプラスチック用フィラーとして使用されており、2002年では、世界中で33万トンのウォラストナイトが消費されたとしている。ウォラストナイトはマイカと同様、オレフィン系エラストマー（TPO）、ポリプロピレン、ナイロン（ポリアミド）、ポリウレタンへの添加が主用途であり、収縮や反りを減らす目的に加えて、剛性、強度、表面硬度を増強するために使用される。ガラス繊維に比べて表面性状の滑らかさなどの仕上がり性が優れるとされる。添加量はポリウレタンで18-25%、ナ

イロンで22-40%、ポリプロピレンで20-40%が一般的とされる。最終製品として自動車の内外装パーツ、洗濯機、浴槽、ポンプなどがある（Robinsonら、2006）。

(3) 塗料

明度が高く白色であるため顔料が節約でき、油吸収量が低いためバインダー量が減らせるなど塗料を低コスト化できるメリットがある。また、針状粒子であるため塗装後の平滑性、塗膜強度に優れている。更に分散時のpHが9.9のアルカリ性であるため、酢酸ビニル樹脂系塗料の安定剤となり、対腐食性を付加する働きがある。

(4) 耐火建材原料

ケイ酸カルシウム板、繊維セメント板などの耐火建材の補強繊維として使用されている。使用する利点として、耐火性を含む耐熱性の改良、補強性、セメント製品の屈曲強度・柔軟性を改善する結合剤、排水性の改良、寸法安定性・収縮性減少・反り減少の改良、ひび割れ・切りくずの減少、生強度の改良、が挙げられる（Robinsonら、2006）。しかし、ウォラストナイト単独で耐火建材の繊維補強材とすることは難しく、他の繊維補強材と共に使用されるのが普通とみられる（神尾、2006）。石綿の代替化等検討委員会報告書によると、押出成形セメント板、住宅屋根用化粧スレートの代替繊維として、パルプ繊維とともにウォラストナイトの使用が挙げられており、有機繊維と共に多用されているものと推定される。

6. タルクの性状と用途

6-1. タルクの産状と国内産出状況

タルクの産状は大きくみて以下の3つに分けることができる。1) 超塩基性岩の変質

作用, 2) 炭酸塩岩類 (ドロマイト, マグネサイト) と Si に富む熱水の変質作用, 3) 炭酸塩岩類の変成作用 (McCarthy ら, 2006)。1) の場合は, 超塩基性岩あるいは塩基性岩が蛇紋岩化した後, 蛇紋石が二酸化炭素または Si を含む溶液と反応してタルクと炭酸塩鉱物 (マグネサイトなど) が生成するもので, 日本のタルク鉱床の多くがこの成因によるものである。大規模な鉱床としてフィンランドのタルク鉱床がある。2) のドロマイト・マグネサイトとシリカに富む熱水変質作用の場合は高品位タルクに富む大規模な鉱床がみられ, 米国モンタナ州, 中国, オーストラリアなどの鉱床がこれに該当す

る。このタイプの鉱床は共存鉱物に角閃石を伴わない特徴があるとされる (Van Gosen ら, 2004)。3) の変成作用による鉱床は, 角閃石 (トレモライト-アクチノライト) の生成と角閃石のタルク化に特徴づけられ, 米国ニューヨーク州の鉱床が著名である。ニューヨーク州産のタルクはトレモライト系角閃石を主成分とし繊維状タルクを伴う特徴がある。Wylie ら (1997) は, アスペクト比 5 以上で, 長さ $5\mu\text{m}$ を超える繊維状タルクが約 7% (個数比) 含まれるとしている。

海外諸産地のタルク鉱石の鉱物組成は表 1 に示すようなものである。

表 1 海外産地のタルク鉱石の代表的な鉱物組成 (重量%) (McCarthy et al.(2006)から抜粋)

	Montana 州 (米国)	New York 州 (米国)	フィンラ ンド	中国	オースト ラリア
タルク	95	30	55	93	95
炭酸塩鉱物	2	<2	40	3	2
角閃石*		60			
蛇紋石**		10			
緑泥石	1		5	3	1
石英	0.5	1	痕跡量	0.5	0.5

*主にトレモライト, **アンチゴライト

国内鉱山からのタルク産出量は粗鉱 (原石) 生産量として, 1970 年代の最盛期で年間 10 万トン前後とみられるが (東京通商産業局, 1989), 2000 年以降は 2 万トン台となり, 兵庫県下の 1 鉱山からの産出にとどまるとみられる。この鉱山産標本試料を X 線回折分析, 電子顕微鏡観察した結果では, 板状のタルクを主成分とし, マグネサイトと少量の緑泥石を伴い, 繊維状鉱物を含まないものであった (写真 5)。

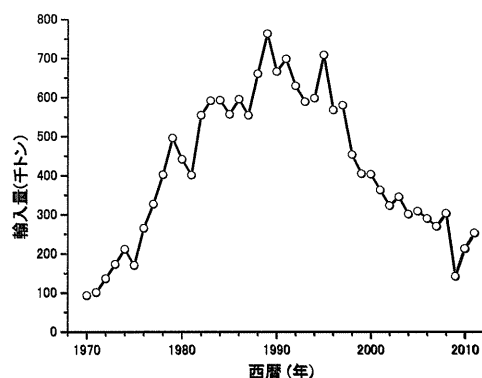


図 14 日本でのタルク輸入量 (財務省貿易統計による)