第14回日本繊維状物質研究セミナー
2022年5月20日

タルクに含有していた石綿についての最近の動向について

早稲田大学創造理工学部環境資源工学科
山崎 淳司

★ タルクについて
★ タルクに含有する石綿の問題

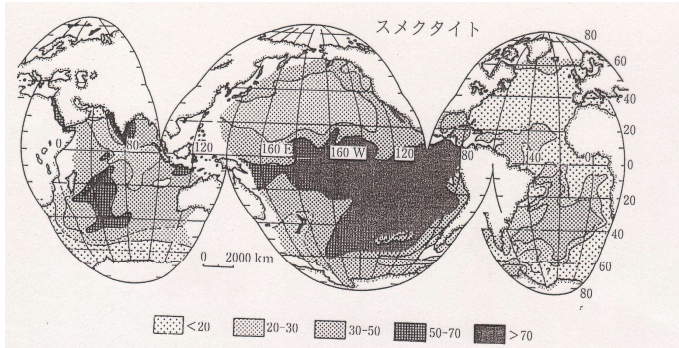
1

粘土鉱物

ベントナイト
（モンモリロナイトを主成分とする岩石）

雲母

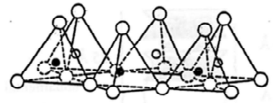
2



世界海洋底表層堆積物中の粘土鉱物の分布
Windom(1976)を一部改

3

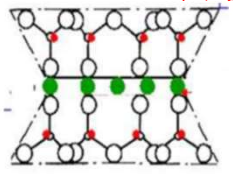
粘土鉱物の基本構造

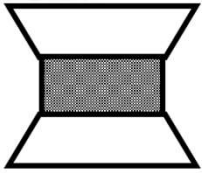


$(Si,Al)O_4$四面体シート

$(Al,Mg)O_4(OH)_2$八面体シート

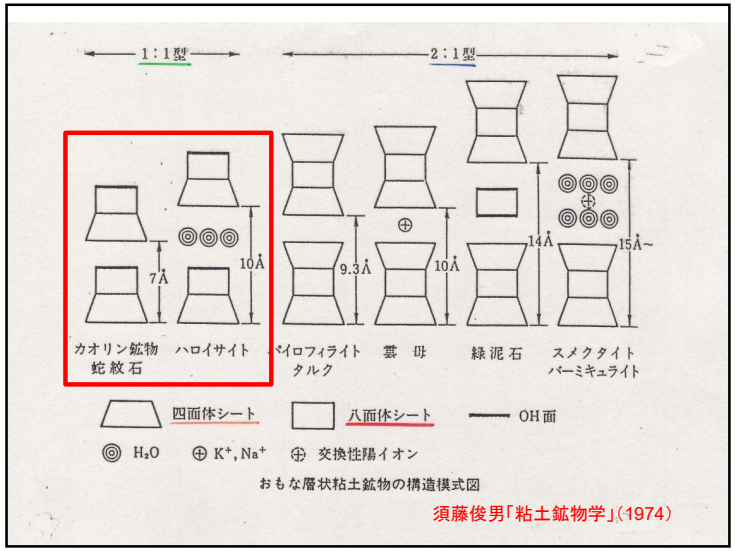
四面体シート ➡
八面体シート ➡
四面体シート ➡





ポーリングによる 2:1 型層状ケイ酸塩の組立て
（Grim, 1968）

4



おもな層状粘土鉱物の構造模式図

須藤俊男「粘土鉱物学」(1974)

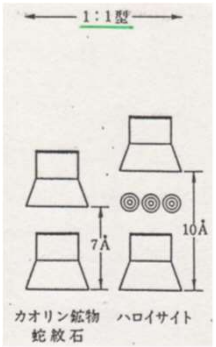
5

おもな層状粘土鉱物

鉱物名	化学組成（構造式）
1：1型鉱物	
カオリナイト	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
ハロイサイト	$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$
蛇紋石	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
2：1型鉱物	
パイロフィライト	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$
タルク	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
白雲母	$K[Al_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2]$
セリサイト	$K_{0.8}[Al_2(Si_{3.2}Al_{0.8})O_{10}(OH)_2]$
マグネシウム緑泥石	$[Mg_2Al(OH)_6][Mg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2]$
モンモリロナイト	$[Na_{0.33} \cdot nH_2O][(Al_{1.67}Mg_{0.33})Si_4O_{10}(OH)_2]$
バイデライト	$[Na_{0.33} \cdot nH_2O][Al_2(Si_{3.67}Al_{0.33})O_{10}(OH)_2]$

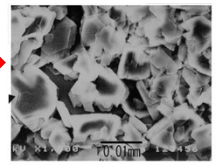
6

1:1型粘土鉱物

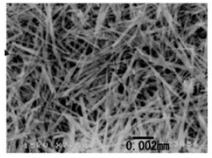


クリソタイル（蛇紋石鉱物）

カオリナイト



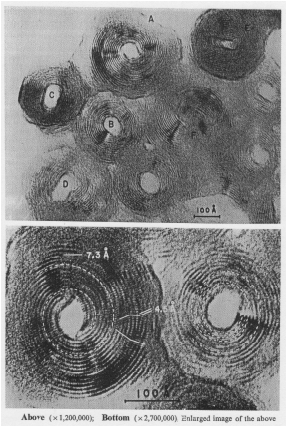
ハロイサイト



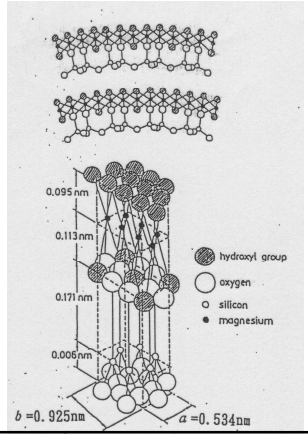
鉱物名	化学組成（構造式）
1：1型鉱物	
カオリナイト	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
ハロイサイト	$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$
蛇紋石	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$

7

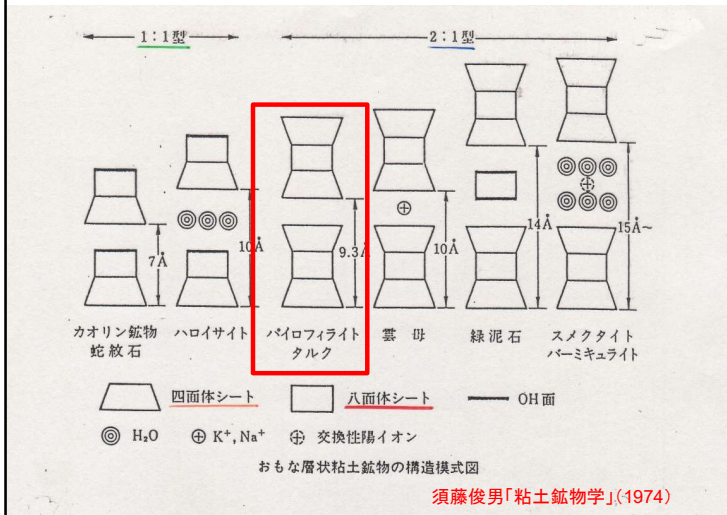
クリソタイルの結晶構造



Above (×1,200,000); Bottom (×2,700,000). Enlarged image of the above



8



おもな層状粘土鉱物の構造模式図

須藤俊男「粘土鉱物学」(1974)

9

おもな層状粘土鉱物

鉱物名	化学組成（構造式）
1：1型鉱物	
カオリナイト	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
ハロイサイト	$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$
蛇紋石	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
2：1型鉱物	
パイロフィライト	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$
タルク	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
白雲母	$K[Al_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2]$
セリサイト	$K_{0.8}[Al_2(Si_{3.2}Al_{0.8})O_{10}(OH)_2]$
マグネシウム緑泥石	$[Mg_2Al(OH)_6][Mg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2]$
モンモリロナイト	$[Na_{0.33} \cdot nH_2O][(Al_{1.67}Mg_{0.33})Si_4O_{10}(OH)_2]$
バイデライト	$[Na_{0.33} \cdot nH_2O][Al_2(Si_{3.67}Al_{0.33})O_{10}(OH)_2]$

10

パイロフィライト（葉ろう石、pyrophyllite）

○ 化学組成：$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$

○ 軟らかくてロウ感がある。一般に2次的な熱水変質により生成。カオリナイトやセリサイト（絹雲母）、石英などと共に産することが多く、これらの鉱物より成る岩石を「ろう石」と総称する。

○ 岡山県備前市三石地区の台山（だいやま）を中心に点在するろう石鉱床が、ろう石の生産量としては日本最大。

○ 工業用途：
- 耐火物、タイル、衛生陶器原料、ガラス繊維原料などの主原料
- 陶磁器、セラミックス製造で焼成時の熱膨張抑制のための粘土添加剤

11

○ 工業・工芸用途：加工しやすく（可削性）、ほどほどの強度
- 広島県庄原市の勝光山：
  青灰色のコランダムと共生⇒「とら石」
  淡紫色のダイアスポアと共生⇒「ふじ石」

- 寿山石（じゅざんせき、中国福建省）や青田石（せいでんせき、中国浙江省青田県）など、見た目の良いろう石は、篆刻（てんこく）の素材に用いられる

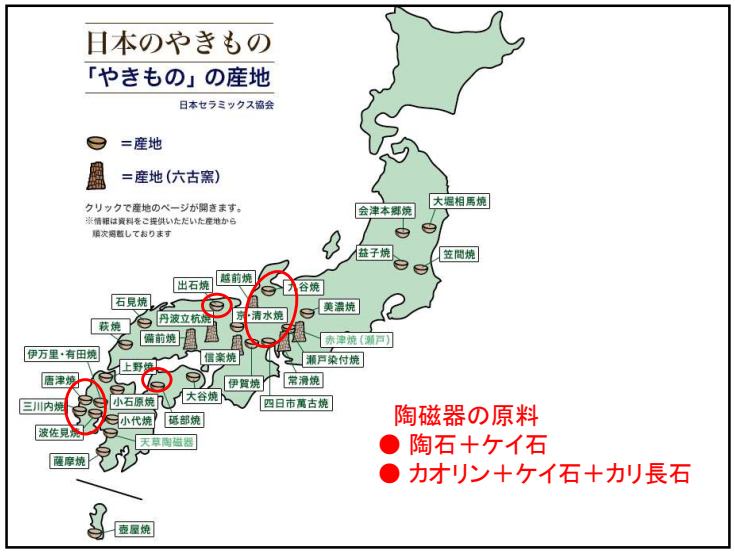
寿山石

青田石

篆刻（中井敬所作）

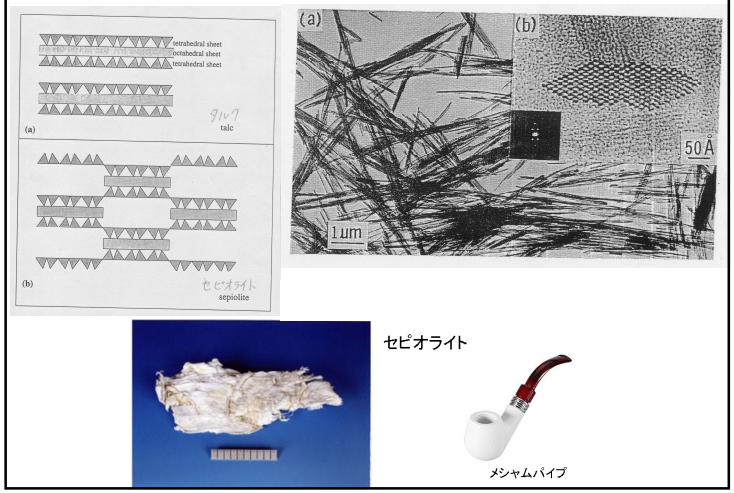
ウィキペディア（Wikipedia）より

12



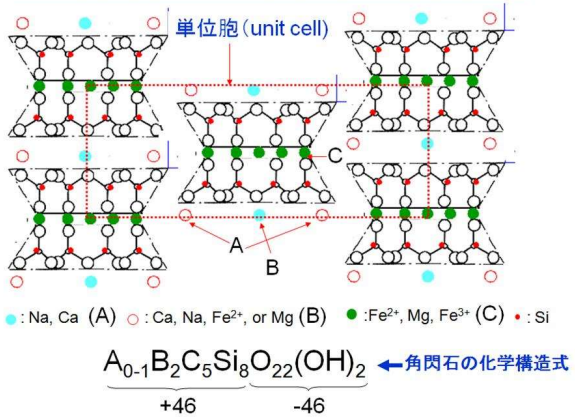
13

タルクとセピオライト



14

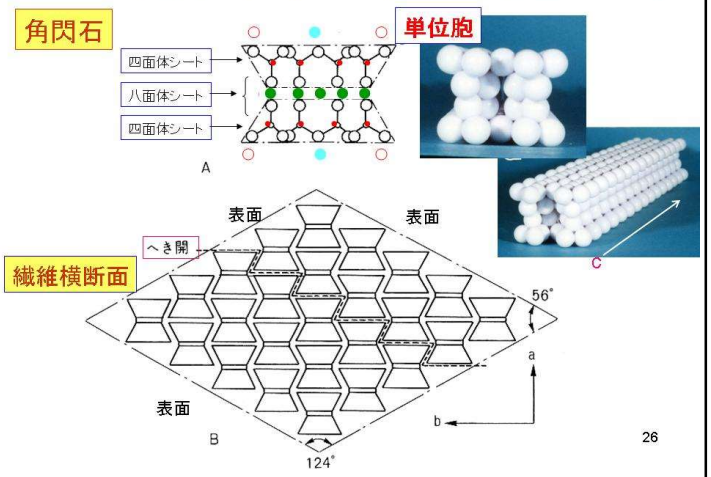
角閃石の結晶構造（C軸方向から見た構造）



$$\underbrace{A_{0\text{-}1}B_2C_5}_{+46}\underbrace{Si_8O_{22}(OH)_2}_{-46}$$ ←角閃石の化学構造式

15

角閃石(amphibole)の結晶構造



16

角閃石アスベスト等の化学構造式

クロシドライト: $Na_2(Fe^{2+},Fe^{3+})_5Si_8O_{22}(OH)_2$

アモサイト: $Mg_2(Mg,Fe^{2+})_5Si_8O_{22}(OH)_2$

アンソフィライト: $Mg_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$

トレモライト/アクチノライト:

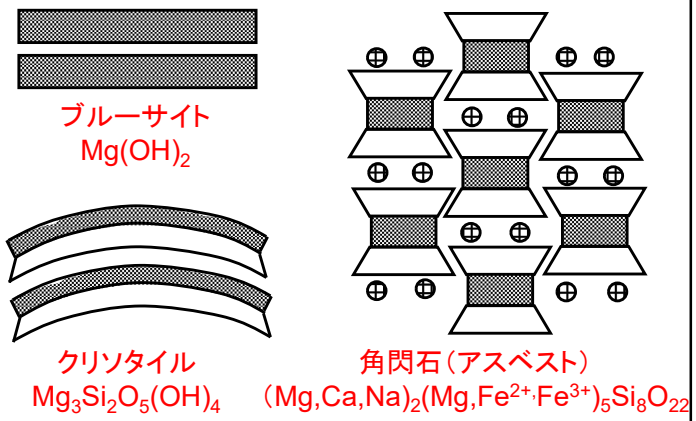
$Ca_2(Mg,Fe^{2+})_5Si_8O_{22}(OH)_2$

ウィンチャイト: $NaCa(Mg_4,Fe^{3+})_5Si_8O_{22}(OH)_2$

リヒテライト: $Na(Na,Ca)(Mg_4, Fe^{2+})_5Si_8O_{22}(OH)_2$

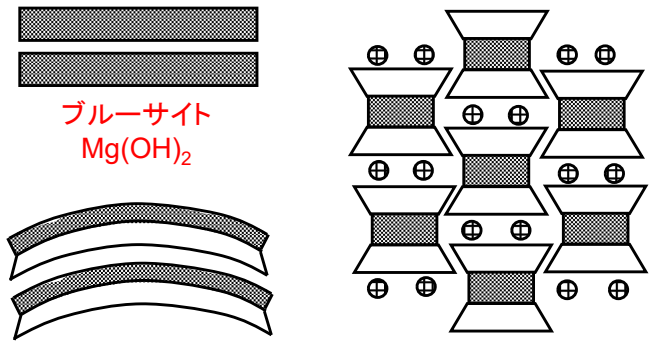
◎実際にはトレモライト/アクチノライトも若干のNaやKを含んでいるので、ウィンチャイトやリヒテライトである証明にはNa、Kの正確な定量が必要。

17

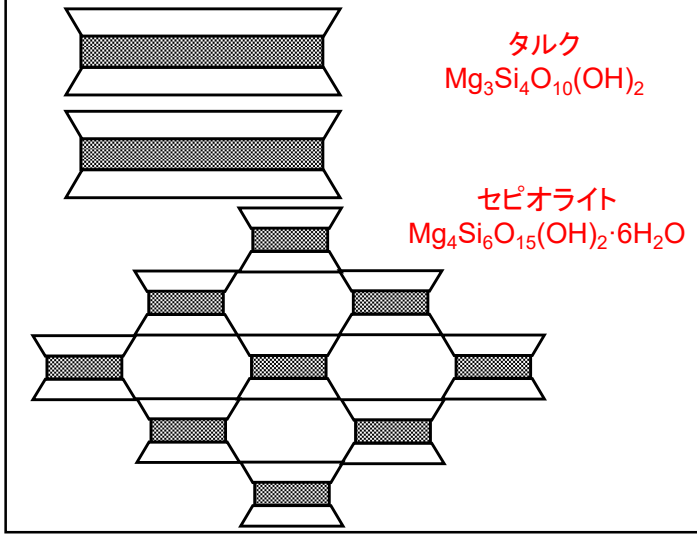


18

繊維状晶癖を示す主なマグネシウムケイ酸塩鉱物



19



20

橄欖石や輝石から蛇紋石ができる反応

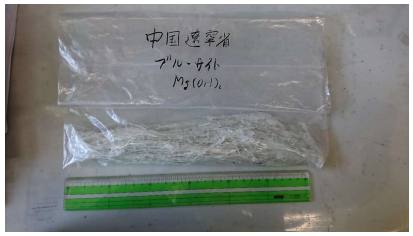
- $2Mg_2SiO_4 + 3H_2O \rightarrow Mg_3Si_2O_5(OH)_4 + Mg(OH)_2$
  橄欖石olivine　蛇紋石　ブルース石
- $3MgSiO_3 + 2H_2O \rightarrow Mg_3Si_2O_5(OH)_4 + SiO_2$
  輝石pyroxene　蛇紋石　石英

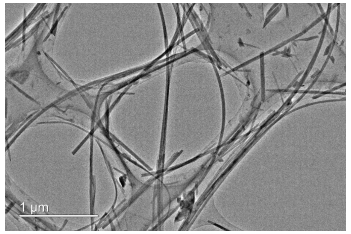
苦灰石質大理石から蛇紋石ができる反応

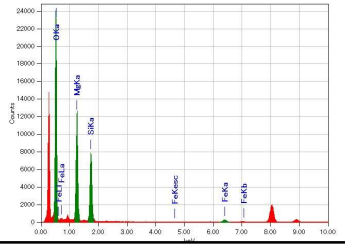
- $2CaMg(CO_3)_2 + SiO_2 \rightarrow Mg_2SiO_4 + 2CaCO_3 + 2CO_2$
  苦灰石dolomite　橄欖石　方解石
- $2Mg_2SiO_4 + 3H_2O \rightarrow Mg_3Si_2O_5(OH)_4 + Mg(OH)_2$
  橄欖石　蛇紋石　ブルース石

21

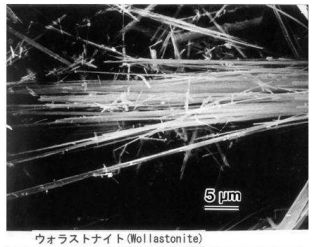
ブルーサイト中のクリソタイル



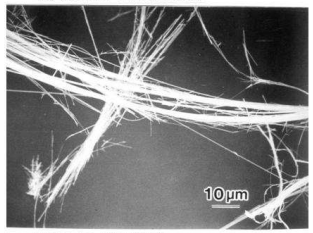




22

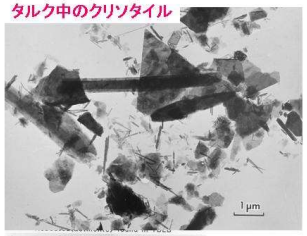


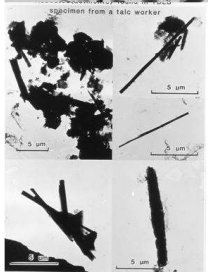
ウォラストナイト(Wollastonite)



セピオライト (Sepiolite)

タルク中のクリソタイル





タルク作業者の肺内のトレモライト石綿／アクチノライト石綿

神山氏よりご提供

23

タルク（滑石、talc）

水酸化マグネシウムとケイ酸塩からなる粘土鉱物の一種
組成式：$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$

蛇紋石($Mg_3Si_2O_5(OH)$)が熱水変質、あるいは、
苦灰石($CaMg(CO_3)$)が接触変成してできる。

24

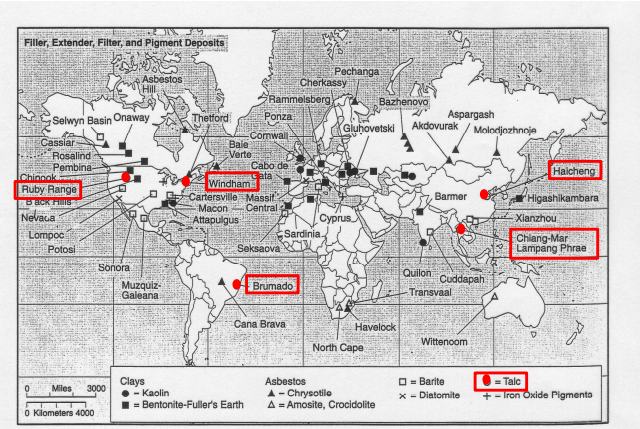
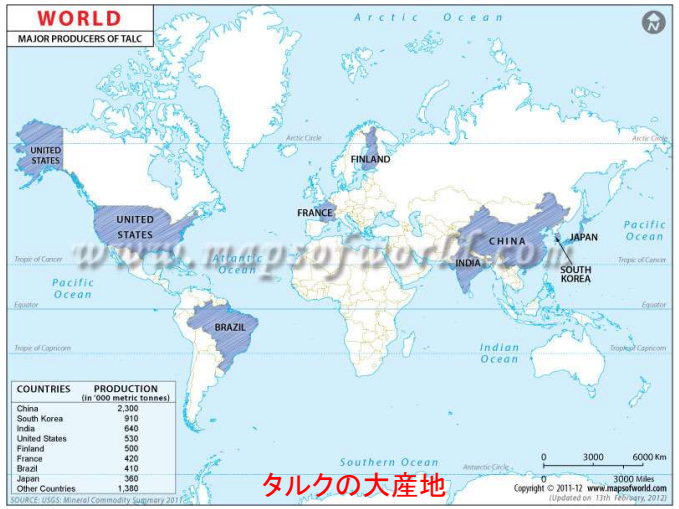


FIGURE
Location of important filler, extender, filter, and pigment deposits.

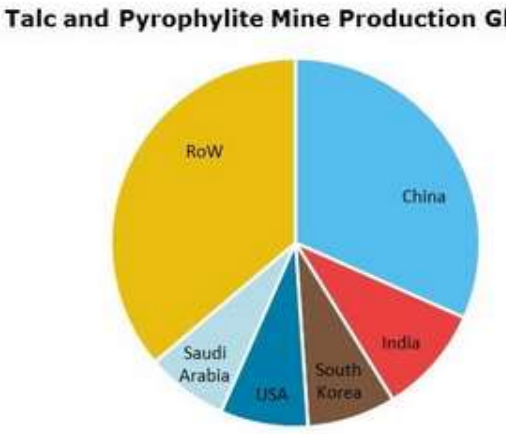
世界の粘土鉱床（大規模なもの）

25

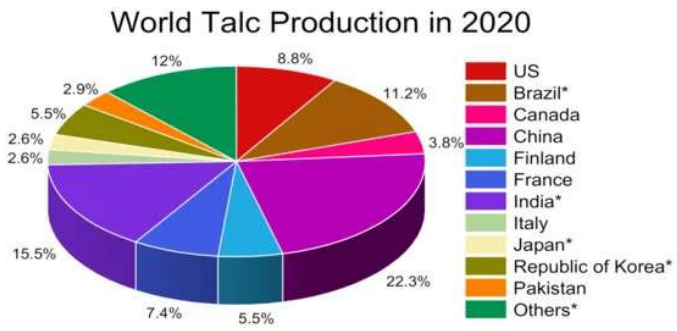


タルクの大産地

26

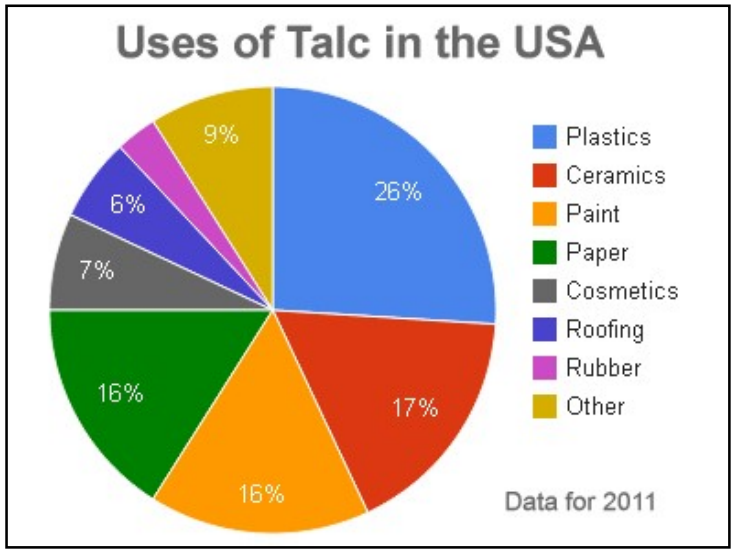


27

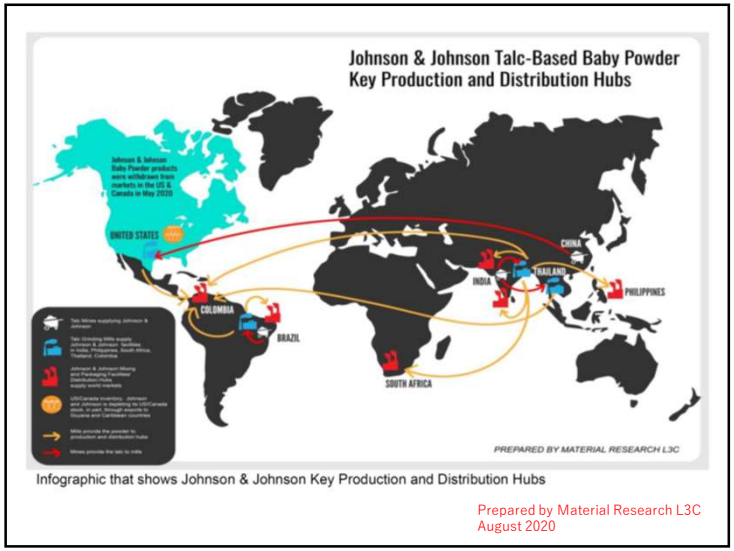


U.S. Geological Survey. Mineral Commodity Summaries 2021; U.S

28



29



Infographic that shows Johnson & Johnson Key Production and Distribution Hubs

Prepared by Material Research L3C
August 2020

30

タルクの利用

- プラスチック：充填材(剛性、耐熱性、寸法安定性の向上)、結晶核剤
- 製紙：填料、ピッチコントロール剤、塗工剤
- 塗料：体質顔料(粘度・光沢の調整)、粉体塗料
- 電子部品：積層板、成形品、レジストインキ、接着剤
- セラミックス：陶磁器の釉薬、ハニカムセラミックス原料
- ゴム：充填材(耐熱性、補強性等の向上)、離型剤
- 化粧品：ファンデーション、ボディーパウダー、アイシャドウ、口紅
- 医薬品：錠剤の賦形剤、滑沢剤
- 食品：ガムベース、製造助剤（くっつき防止）
- 農業：肥料の固結防止剤、農薬のキャリアー

全国タルク協議会HP

31

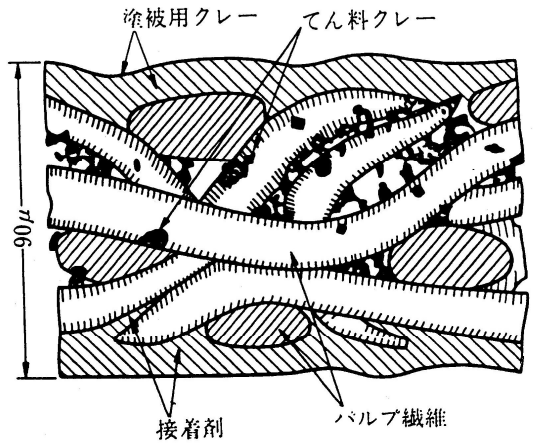


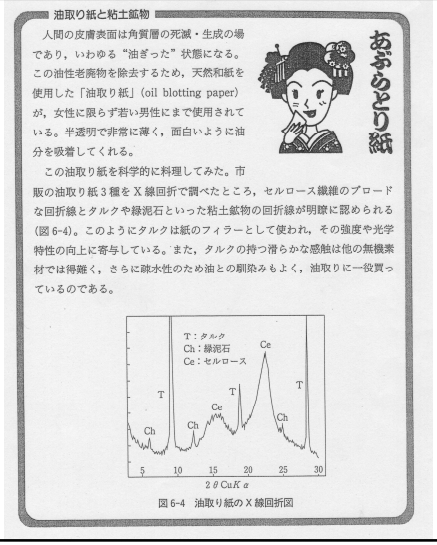
図 3.1　両面アート紙の断面構造

32

表 3.5　紙の銘柄別填料の種類と添加量

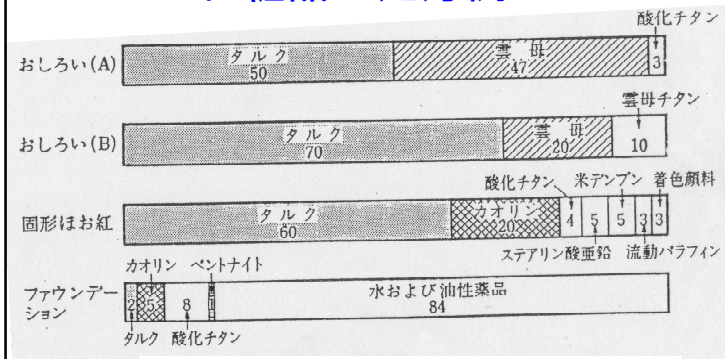
紙の銘柄	填料の種類	填料添加量範囲	主なる填料の効果
新聞用紙	タルク，ケイ酸塩	0～ 5%	印刷適性向上，ピッチトラブル防止
下級印刷用紙	白土，タルク	0～10%	印刷適性向上，ピッチトラブル防止
中質紙	白土もしくはタルク	5～15%	印刷適性向上，ピッチトラブル防止
グラビア印刷用紙	タルク，カオリンなど	25～30%	印刷適性向上，しなやかさ付与
書籍用紙	タルク，ソフトクレー	30～40%	印刷適性向上，しなやかさ付与
上質紙	白土，タルク，炭酸カルシウム	10～20%	印刷適性向上，しなやかさ付与
コート原紙	白土，タルク，カオリン系 白土，炭酸カルシウム	10%	コーティング適性の付与
オフセット用紙	白土，タルク	5～10%	印刷適性向上
封筒用紙	タルク，白土，TiO_2	10～20%	不透明化
辞典用紙	白土，タルク，TiO_2	30～40%	印刷適性，不透明化
インディアペーパー	炭酸カルシウム，TiO_2	30～40%	印刷適性，不透明化
ライスペーパー	炭酸カルシウム	35～40%	燃焼速度調整，風合，通気性，不透明化
白板紙	白土，タルク	10%	印刷適性向上

33



34

化粧品の処方例



数字は重量%、他に適量の香料など

（粘土ハンドブック　第二版（1989）技報堂出版より）

35

粘土資源の分類（日本の鉱業統計による）

1. カオリン鉱物を主成分とするもの
   - **カオリン**：陶磁器，耐火物，ガラス繊維，製紙など。
   - **耐火粘土，木節粘土，蛙目粘土**：陶磁器,粘土質耐火物,タイル,陶管など。
2. 雲母粘土鉱物を主成分とするもの
   - **陶石**：一般陶磁器,衛生陶器，碍子,農薬増量剤など。
   - **セリサイト**：化粧品,塗料,陶磁器,溶接棒，ゴム,絶縁材，プラスチックなど。
3. パイロフィライトを主成分とするもの
   - **ロウ石**：耐火物,タイル，衛生陶器原料,ガラス繊維原料など。
   - ＊**カオリン質ロウ石**は，1．に分類される。
4. モンモリロナイトを主成分とするもの
   - **ベントナイト**：陶磁器・耐火物の可塑性付与剤，ボーリング用泥水調整剤,鋳物砂結合剤,
     土壌改良材,ペレット用粘結剤など。
   - **酸性白土（活性白土の原料粘土も含む）**：石油・油脂の脱色剤，乾燥剤，各種触媒・吸着剤など。
5. タルクを主成分とするもの
   - **滑石**：陶磁器・タイル原料,高周波用絶縁材料,化粧品,塗料，製紙用充填剤など
6. その他の粘土
   - **いわゆる雑粘土**：瓦用粘土，セメント用粘土,建材用粘土（建築用レンガ，膨張頁岩などの原料）

36

経産省統計 本邦鉱業のすう勢調査 2019年（1）

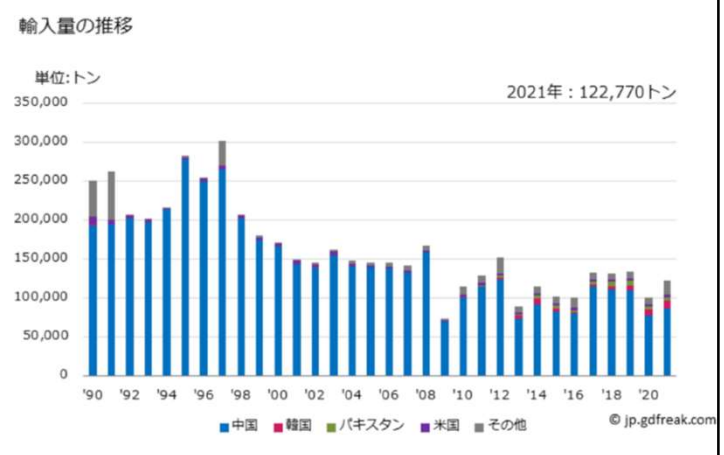
生産品目	条件 Condition	数量 単位 Unit	数量 Quantity 16年 C.Y.2004	17年 C.Y.2005	前年比（%） Change from the previous year (%)
金属鉱物計					
金鉱	精含量	g	7,935,608	8,472,620	106.8
銀鉱	精含量	kg	85,999	56,898	66.2
銅鉱	精含量	t	x	x	x
鉛鉱	精含量	t	x	x	x
亜鉛鉱	精含量	t	x	x	x
鉄鉱	精含量	t	x	736	x
その他の金属鉱物					
石炭・亜炭計					
石炭	精炭	t	1,339,447	1,146,491	85.6
亜炭	精炭	t	x	x	x
原油・天然ガス計					
原油		kl	858,539	913,926	106.5
天然ガス	基準状態	千m*3	2,793,639	3,262,585	116.8

37

経産省統計 本邦鉱業のすう勢調査 2019年（2）

非金属鉱物計					
大理石	製品	t	2,695	5,212	193.4
かんらん岩	精鉱	t	2,932,085	2,424,575	82.7
オリビンサンド	製品	t	60,366	65,454	108.4
木節・頁岩粘土	精鉱	t	6,661	2,268	34.0
蛙目粘土	精鉱	t	202,068	203,907	100.9
ろう石	精鉱	t	248,107	216,921	87.4
ろう石クレー	製品	t	146,511	142,190	97.1
ドロマイト	精鉱	t	3,695,223	3,490,212	94.5
長石	精鉱	t	135,544	132,823	98.0
半花こう岩	精鉱	t	89,473	81,694	91.3
風化花こう岩（含むサバ）	精鉱	t	447,413	382,826	85.6
陶石	精鉱	t	62,524	54,160	86.6
軟けい石	精鉱	t	8,704,390	8,665,603	99.6
白・炉材けい石	精鉱	t	1,234,653	1,365,735	110.6
人造けい砂	製品	t	489,584	556,590	113.7
天然けい砂（含む蛙目けい砂）	精鉱	t	1,422,115	1,459,615	102.6
石灰石	精鉱	t	133,140,962	135,009,920	101.4
カオリン	精鉱	t	x	−	x
酸性白土	製品	t	41,487	44,224	106.6
ベントナイト	製品	t	183,861	159,330	86.7
けいそう土	製品	t	37,000	30,990	83.8
滑石	精鉱	t	18,253	13,046	71.5

38



財務省貿易統計をもとにjp.gdfreakが作成

39

米国Johnson & Johson社（J&J）へのベビーパウダー訴訟

※ Johnson & Johson社（J&J）のベビーパウダーを用いたスキンケアや生理用品を使い続けたために卵巣がんになったとして、多数の患者が起こしているJ&Jへの訴訟

★2016-2017年:
Missouri州で2016-2017年に行われた陪審員裁判では5件のうち4件でJ&J側が敗れている。

★2018年：
22名の女性がSt. Louis の巡回裁判所にJ&J を訴え、2018年7月13日原告勝利として、J&Jに対し原告22名に損害賠償として5.5億ドル、懲罰的賠償金として41.4億ドル、合わせて46.9億ドルの支払いを命じた。
同年New Jersey 州Middlesexの上級裁判所で同社製ベビーパウダーが原因で中皮腫を発症したとした男性の訴訟に対し、補償的損害賠償3,700万ドルの支払いを命じる評決を下した。
このうち賠償責任の70 %はJ&Jに、残り30 %はタルク供給元のイメリスIMTP.PAにあるとした。

40

米国Johnson & Johson社（J&J）へのベビーパウダー訴訟

★2020年

前出のSt. Louis の巡回裁判所の評決に対して、J&JはMissouri州控訴裁判所へ控訴した。

2020年6月結審し、州外の17名のうち2名を原告から除外し、一審の評決を一部反転させ、損害賠償を5.5億ドル（22名）から5億ドル（20名）に、懲罰的賠償額を41.4億ドルから16.15億ドルに引き下げ、全体の裁定額を21.15億ドルとした判決を下した。このうち懲罰的賠償は、J&Jには7.15億ドル、イメリスIMTP.PAに9.00億ドルとした。

★2021年

さらにJ&JはMissouri州最高裁判所に上告したが却下され、連邦最高裁判所に訴えた。

しかし、連邦最高裁判所は2021年6月1日、J&Jの上告を却下し、Missouri州控訴裁の21.15億ドルの賠償金支払いが確定した。

41

米国Johnson & Johson社（J&J）へのベビーパウダー訴訟

★2022年現在

J&Jは、2021年5月に、タルクベースのベビーパウダーの販売を、米国とカナダで中止。同年10月に、新設したベビーパウダー事業の子会社について日本の米連邦破産法11条（チャプター11）を申請し、同事業の負債を本体から切り離し、分離後の事業を破産申請した。

タルクを原料とするベビーパウダー商品を巡り、前述以外に2万6000件を超える訴訟を抱えていると報じられている。J&Jは、自社で行ったコホート研究および分析機関の報告に基づき、現在に至るまで一貫してベビーパウダーは安全であると主張している。

しかし、これまでの裁判で、同社が少なくとも1971年から2000年代前半にかけて、ベビーパウダーなどに少量のトレモライトが含まれるという問題点を認識していたことが明らかにされている。

世界的販売禁止を求める社内外の圧力に直面している。

42

タルクについての国内の動向

★～1987年

国内では、1987年にかけてベビーパウダーなどの原料に使われていたタルクに不純物としてアスベストが混入した事例に基づき、厚生労働省は1987年11月6日付け薬審2第1589号厚生省薬務局審査第2課長通知「ベビーパウダーの品質確保について」が通達され、位相差顕微鏡とX線回折分析法による「ベビーパウダーに用いられるタルク中のアスベスト試験法（暫定法）」を示して、「原料タルクとしては、本試験法によりアスベストが認められないことが確認された原料を用いること」とした。

★2006年

2006年9月1日付けの労働安全衛生法施行令等の改正により、規制対象物の石綿含有率（重量比）が1%から0.1%に改正されるとともに、製造等の原則禁止が導入され、厚生労働省は2006年8月28日付け基安化発第0828001号「天然鉱物中の石綿含有率の分析方法について」を発出し、位相差顕微鏡とX線回折法による「タルク中の石綿含有率の分析方法」を示した。

43

タルクについての国内の動向

★2006年（続き）

その後、厚生労働省がタルク製造を行っている33事業場に対して緊急調査を行った結果を、2006年10月16日に「タルクへの石綿含有可能性調査結果について」として発表するとともに、基監発第1016001号/基安化発第1016001号「石綿を含有する粉状のタルクの製造、輸入、譲渡、提供又は使用の禁止の徹底について」を発出した。

また同時に、2006年10月16日付け薬食審査発第1016002号厚生労働省医薬食品局審査管理課長通知「タルクの品質管理について」が発出されて、1987年11月6日付け薬審2第1589号を廃止し、医薬品等に使用されるタルク中の石綿含有率の分析方法についても2006年8月28日付け基安化発第0828001号によることとされた。

44

タルクについての国内の動向

★2022年現在

2006年以降国内では、タルクを原料として使用したベビーパウダーへのアスベスト混入の事例は、報告されていない様である。

ベビーパウダーの原料も、タルクからコーンスターチへの代替えが進んでいるが、一部でタルクを使用しているものもあり、J&Jのベビーパウダーも国内市場に流れている。

また、タルクを使う作業環境や製品も多数存在している。

45