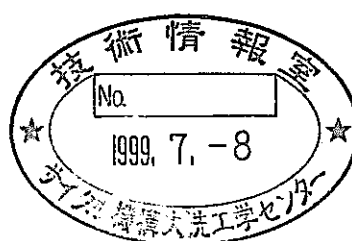


緩衝材の鉍物学的長期安定性評価（II）

（核燃料サイクル開発機構 研究委託内容報告書）



1999年4月

上越教育大学

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせ下さい。

〒319-1194 茨城県那珂郡東海村大字村松4-33

核燃料サイクル開発機構 東海事業所

運営管理部 技術情報室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :

Technical Information Section,

Administration Division,

Tokai Works,

Japan Nuclear Cycle Development Institute

4-33 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-11-4

Japan

©核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)

1999

緩衝材の鉱物学的長期安定性評価（Ⅱ）

（核燃料サイクル開発機構 研究委託内容報告書）

1999年4月

上越教育大学

はじめに

本報告書は、平成9年度から行われている委託研究「緩衝材の鉱物学的長期安定性評価」の継続で、平成10年度の研究成果まとめである。

放射性廃棄物の地層処分システムにおいて、ベントナイトは緩衝材として、重要な物質である。地層処分システムは長期にわたっての安定性が要求される。したがって、ベントナイトはオーバーパック材である鉄あるいは鉄の腐食生成物と長期にわたって、接触することとなる。こうした状況が想定される中で、鉄と接触したベントナイトの鉱物学的特徴の基礎的なデータの集積がまだ不十分である。

そこで、本研究では、まず、Feにふれたベントナイトの鉱物学的特性の変化をおった研究について報告する。さらに、代表的ベントナイト鉱床中に生成される炭酸塩ノジュール中へのFeイオンの濃縮の実態を調べた結果を報告する。そして最後に、従来より継続的に行われてきた室内でのベントナイトの長期変質実験の結果を報告する。今回は特に、Feイオンの影響について考察をした。

1999年4月

緩衝材の鉱物学的長期安定性評価（Ⅱ）

（研究委託内容報告書）

上越教育大学 渡辺 隆

要 旨

緩衝材の主成分であるベントナイトおよびスメクタイトの長期安定性評価に資することを目的として、下記の（１）～（３）の研究を行った。

- （１）鉄に接触したベントナイトの鉱物学的特徴
- （２）ベントナイト鉱床中における炭酸塩ノジュール中へのFe濃集について
- （３）スメクタイトの変質にともなうAl, Ca, K, Feの影響について

その結果、それぞれ以下のような結果を得た。

(1) 鉄に接触していたベントナイトは、そのFeイオンの酸化状態によっては、変色をしたが、組成鉱物のスメクタイトの鉱物化学的性質には変化がなかった。

(2) 月布ベントナイト鉱床中に炭酸塩ノジュールに、Ca, Mgの他、Fe及びMnが濃集しており、ドロマイト： $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})(\text{CO}_3)_2$ として存在している。またノジュール内のドロマイトの結晶は、中心部がFe-poor、周縁部がFe-richな累帯構造を成しているのが確認された。

(3) スメクタイトにFeを入れた系では、350℃で緑泥石/スメクタイト不規則型混合層ができる可能性を示唆する。

長期のスメクタイトのK固定の実験で、125℃の実験結果はKが0.5Nと高い濃度では水和エネルギーの高いCaの濃度が高くてもその影響はみられない。763日より長い実験では0.05N(2000ppm)溶液中ではCaのK固定への抑制効果がみられた。

本報告書は上越教育大学が核燃料サイクル開発機構の委託により実施した研究成果に関するものである。

機構担当部課室：東海事業所 環境保全・研究開発センター
処分研究部 処分バリア性能研究グループ

April, 1999

Mineralogical estimation on the stability of buffer
materials for long range(II)

Joetsu University of Education
Takashi Watanabe

Abstract

In order to clarify the stability of smectite for long range, three thema following below were studied in this paper.

- (1) Mineralogical study on bentonite contacted with iron
- (2) Fe concentration in carbonate nodules of bentonite ore deposit
- (3) The alteration effect of smectite to illite or chlorite by Al, Ca, K and Fe concentrations.

The results in each part were followed below.

- (1) Bentonite contacted with iron turned into brown from green in color. Constituent minerals; smectite were not changed in mineralogical properties.
- (2) In Tsukinuno bentonite mine, Ca, Mg, Fe and Mn were concentrated in the carbonate minerals ; $\text{Ca}(\text{Mg, Fe, Mn})(\text{CO}_3)_2$. Dolomite crystals of nodules has the zonal structure where Fe is poor in core and rich in rim.
- (3) Fe-chlorite was synthesized at 0.1GPa and 450°C by using the mixtures of Kpa-F or SWy-1, and magnetite. The interstratified I/S , which synthesized in the

previous short run (20 days) , disappear at 365days. This experimental results suggest that chlorite appears at 350°C in the longer run than the previous short run. At 125 °C , K-concentration is more important for K-fixation in smectite layer than Ca content in K-concentration of 0.5 N (20000ppm). In the longe run than 763days, Ca content in K-concentration of 0.05N(2000ppm) inhibits an active effect of K-fixation in smectite layer .

This work was performed by Joetsu University of Education under contract with Japan Nuclear Cycle Development Institute.

JNC Liaison : Barrier Performance Group, Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai works

目次

はじめに

1	鉄に接触したベントナイトの鉱物学的特徴	1
1.1	実験試料	1
1.2	実験方法	1
1.2.1	相対湿度40%制御下におけるX線回折分析	1
1.2.2	赤外線吸収スペクトル測定	4
1.2.3	走査型電子顕微鏡観察 (SEM-scanning electron microscope-観察)	6
1.2.4	EDS分析	7
1.3	実験結果	8
1.3.1	ReCXの測定結果 (1) S1S、S1Zについて (2) S2D、S1Wについて	8
1.3.2	IRの結果	19
1.3.3	SEMの実験結果	24
1.3.4	EDS分析結果	33
1.4	考察	37
1.5	引用文献	41
2	ベントナイト鉱床中における炭酸塩ノジュール中へのFe濃集について	43
2.1	試料および産状	43
2.2	実験	51
2.2.1	蛍光X線分析	53
2.2.2	EPMA	54
2.2.3	反射電子像	54
2.3	結果	55
2.3.1	ノジュール内における化学組成変化	55
2.3.2	EPMAによる炭酸塩鉱物の化学組成	66
2.3.3	反射電子像観察	68
2.4	まとめ	68
2.5	引用文献	70
3	スメクタイトの変質にともなうAl,Ca,K,Feの影響について	71
3.1	目的	71
3.2	実験	72
3.2.1	試験概要	72

3.3 結果とまとめ	75
3.3.1 クニピアF(KPa-F)の実験結果	75
3.3.2 ワイオミング産(LSC-1)の実験結果	81
3.3.3 鉄共存下におけるスメクタイトの緑泥石化の実験結果	84
3.4 検討	90
3.5 参考文献	95
おわりに	

図目次

図1.1	S1Sの時間変化における相対湿度40%下でのX線回折パターン	9
図1.2	S1Zの時間変化における相対湿度40%下でのX線回折パターン	10
図1.3	シュミレーション結果(Sato,1965の図にプロットしたもの)	16
図1.4	S1S,S1Zの時間変化における相対湿度40%下でのX線回折パターン	14
図1.5	S1Dの時間変化における相対湿度40%下でのX線回折パターン	15
図1.6	S2Dの時間変化における相対湿度40%制御下でのX線回折パターンとXRDシュミレーション	16
図1.7	シュミレーション結果(Sato,1965の図にプロットしたもの)	17
図1.8	S1Wの時間変化における相対湿度40%下でのX線回折パターン	18
図1.9	S2Dにおける相対湿度40%下でのX線回折 d_{060} パターン	20
図1.10	S1Wにおける相対湿度40%下でのX線回折 d_{060} パターン	20
図1.11	実験開始時の全試料のIRパターン	21
図1.12	S1Zの時間変化におけるIRパターン	22
図1.13	特徴的なスメクタイトの電子顕微鏡写真	25
図1.14	スメクタイトに見られる付着物質の電子顕微鏡写真	26
図1.15	Auコーティング直後のS2DのSEM像	27
図1.16	1日後のS2Dの電子顕微鏡写真	28
図1.17	2日後のS2Dの電子顕微鏡写真	29
図1.18	Auコーティング直後のS1Wの電子顕微鏡写真	30
図1.19	1日後のS1Wの電子顕微鏡写真	31
図1.20	2日後のS1Wの電子顕微鏡写真	32
図1.21	ドライタイプのSi、Al、Mg、Na、Ca、Feの分布図(1)	34
図1.22	ドライタイプのSi、Al、Mg、Na、Ca、Feの分布図(2)	35
図1.23	ウェットタイプのSi、Al、Mg、Na、Ca、Feの分布図	36
図2.1	月布鉱山にみられるノジュールの産状	45
図2.2	球状ノジュール1と分析部分	49
図2.3	球状ノジュール2と分析部分	50
図2.4	セメント-ノジュールと分析部分	52
図2.5	川向坑29番層の化学組成(分析部分の数字は層の下部からの距離)	56
図2.6	球状ノジュール1の内部とその周辺のベントナイト層の化学組成	57
図2.7	球状ノジュール2の内部の化学組成	58
図2.8	球状ノジュール2の内部とその周辺の29番層の化学組成	59
図2.9	セメント-ノジュールの化学組成	60

図2.10	球状ノジュール1、2の炭酸塩鉱物の(Fe+Mn)-Mg-Ca三角ダイヤグラム	67
図2.11	ノジュール内の反射電子線像(球状ノジュール2内のドロマイト)	69
図3.1	125℃,数bar,K:0.05Nの条件下でCa濃度を変えた時の時間経過に ともなうKPa-Fの $\Delta 2\theta_2$ の変化	77
図3.2	125℃,数bar,K:1000ppmおよび1Nの条件下での時間経過に ともなうKPa-Fの $\Delta 2\theta_2$ の変化	78
図3.3	125℃,2~3bar,K:1000ppmおよび1Nの条件下での時間経過に ともなう合成スメクタイトLSC-1の $\Delta 2\theta_2$ の変化	83
図3.4	125℃,数bar,K:1000ppmおよび1Nの条件下での時間経過に ともなうLSC-1の $\Delta 2\theta_2$ の変化	85
図3.5	125℃,数bar,K:0.05Nの条件下でCa濃度を変えた時の時間経過に ともなうLSC-1の $\Delta 2\theta_2$ の変化	87

表目次

表1.1	実験に用いた試料とその特徴	2
表1.2	理論的回折線の計算に使用した成分層モデル	11
表1.3	S1S、S1ZにおけるXRDシミュレーションのマトリックス	13
表1.4	S2DにおけるXRDシミュレーションのマトリックス	17
表1.5	全試料の含有鉱物	23
表2.1	実験用に用いたノジュール試料とその特徴	44
表2.2	ベントナイト層の構成鉱物	46
表2.3	ノジュール及びセメントの鉱物組み合わせ	47
表2.4	川向坑29番層の化学分析値	61
表2.5	球状ノジュール1の化学分析値	62
表2.6	球状ノジュール2の化学分析値	63
表2.7	セメント-ジュールの化学分析値	64
表3.1	定圧・125℃におけるCa・K溶液中の合成クニピア-F(KPa-F)の $\Delta 2\theta_1$ と $\Delta 2\theta_2$ 値	76
表3.2	定圧・125℃におけるワイオミング産(LSC-1)の熱水合成実験による 生成物の $\Delta 2\theta_1$ と $\Delta 2\theta_2$ 値	79
表3.3	定圧・125℃におけるCa・K溶液中のワイオミング産(LSC-1)の 熱水合成実験による生成物の $\Delta 2\theta_1$ と $\Delta 2\theta_2$ 値	86
表3.4	0.1GPaにおける磁鉄鉱共生下での合成クニピアFの $\Delta 2\theta_1$ と $\Delta 2\theta_2$ 値	88
表3.5	0.1GPaにおける磁鉄鉱共生下でのLSC-1（ワイオミング産）の $\Delta 2\theta_1$ と $\Delta 2\theta_2$ 値	89

1. 鉄に接触したベントナイトの鉱物学的特徴

1.1 実験試料

月布ベントナイト鉱床の川向坑入り口付近の支保網に接触していたベントナイト原鉱を採取し実験に用いた。試料は、H網に接触していたベントナイト原鉱を採取し、その場で空気に触れないよう脱酸素材をいれた密閉袋に封じ込め実験室に運んだ。試料名とその特徴を表1.1に示した。

これらの試料の鉱物学的特徴の変化を、下記の実験方法で解析した。特に採取した当時は鮮やかな緑色をしめしていた接触部のベントナイトは、空気に触れると時間とともに、褐色に変化していく。それらの試料を鉱物学的に解析し、変化の特徴を追った。

1.2 実験方法

1.2.1 相対湿度40%制御下におけるX線回折分析

(1) S1S, S1Zに対して相対湿度40%制御下でのX線回折分析を行った。その方法を以下に示す。

① スライドガラスに塗布されているS1S, S1Zをそれぞれ相対湿度

表1.1 実験に用いた試料とその特徴

	試料名	特 徴
1	S1W	月布支保網周辺の緑色ベントナイト (wet)
2	S2D	月布支保網周辺の緑色ベントナイト (dry)
3	S1Z	試料 1 を蒸留水にとき、定方位試料としたもの
4	S1S	試料 1 を蒸留水にとき、懸濁液を数時間静置した後、懸濁液上部を定方位試料としたもの

度を制御した試料室に置く。そのまま10～20分放置した直後XRD測定をした。さらに試料を空気中で放置し、1日後、7日後にも同様な条件下でX線回折測定を行った。

②相対湿度の制御下でのX線回折分析は、渡辺・佐藤（1988）により開発されたX線回折様相対湿度制御装置（Relative humidity Control system for X-ray diffraction : ReCX）を用いて行われた。測定条件は以下のとおりである。

・ 走査軸	$2\theta / \theta$
・ 管電圧	35 kV
・ 管電流	15 mA
・ 測定方法	RM法
・ 走査速度	$2^\circ / \text{min}$
・ 発散スリット	$1/2^\circ$
・ 散乱スリット	$1/2^\circ$
・ 受光スリット	3 mm
・ 走査範囲	$2.00 \sim 40.0^\circ$

（2）S2D、S1Wに対して相対湿度40%制御下でのX線回折分析を行った。その方法を以下に示す。

①全岩試料であるため、まず瑪瑙乳鉢で細かく粉碎し、ガラス製の試料盤につめたものを作成し、相対湿度制御した試料室に置く。そのまま10～20分放置する。

②X線回折分析を行う。相対湿度の制御には渡辺・佐藤（1988）

により開発されたX線回折様相対湿度制御装置 (Relative humidity Control system for X-ray diffraction : ReCX) を用いた。測定条件は以下に示す。

・ 走査軸	$2\theta / \theta$
・ 管電圧	35kV
・ 管電流	15mA
・ 測定方法	RM法
・ 走査速度	$2^{\circ} / \text{min}$
・ 発散スリット	$1/2^{\circ}, 1^{\circ}$
・ 散乱スリット	$1/2^{\circ}, 1^{\circ}$
・ 受光スリット	3mm
・ 走査範囲	$2.00 \sim 40.2^{\circ}$ $2.00 \sim 64.00^{\circ}$

③ 試料を空气中で放置し，1日後，7日後に同様の条件下でのX線回折測定を行う。

1.2.2 赤外線吸収スペクトル測定

全試料に対して赤外線吸収スペクトル測定を行った。測定には，日本分光株式会社製フーリエ変換赤外分光光度計 (FT/IR-350型) を使用した。その分析方法を以下に示す。なお，同定には M.J.Wilson (1987) と白水 (1988) を引用した。

①メノウ乳鉢で乾燥させた200mgのKBrをよくすりつぶしてから、乾燥した試料を少量混ぜ合わせる。

②①を錠剤成型器に入れ真空引きを行い、透明な円板状の錠剤（ディスク disc）を作る。

③②で作った粉末試料入りディスクとKBrだけの補償用ディスクとをフーリエ変換赤外分光光度計（FT/IR-350型）で測定をした。測定条件は以下に示す。

・積算回数	Auto
・分解	4 cm^{-1}
・アポダイゼーション	Cosine
・ゲイン	2
・アパーチャー	5.0 mm
・ゼロフィリング	×2
・スピード	2.0 mm/sec
・待ち時間	0 sec
・光源	Standard
・ビームスプリッター	KBr

また、時間的变化を調べるために試料を1日放置したものと、7日放置したものを測定した。

1.2.3 走査型電子顕微鏡観察

(SEM-scanning electron microscope-観察)

試料はXRD,IRによる鉱物同定からモンモリロナイトと同定された。さらに微細な形態を観察するために,走査型電子顕微鏡観察を行った。観察は,日本電子製SEM(JSM-5600)を使用した。実験方法を以下に示した。

- ①直径8mm程度の岩石片を試料台の上に両面テープで固定する。使用した試料台は,日本電子製SPECIMEN MOUNT PART NO. 600154297 TYPE 10D*10 BSBM-10PCS/CA QTY 1 CA,両面テープはSTR TAPEである。
- ②Auコーティングを行う。使用したAuコータは,日本電子製,JFC-1100型イオンスパッタリング装置を使用した。
- ③これらの試料のAuコーティングを行った直後,1日後,2日後と3日間に渡りSEMにより観察した。測定条件は以下に示した。

- ・ 加速電圧 20kV
- ・ 信号 SEI
- ・ 作動距離 18~20mm
- ・ スポットサイズ 23
- ・ 試料室圧力 Pa

1.2.4 EDS分析

エネルギー分散型X線分光器(EDS)は定性分析により元素の同定,定量分析により元素の量を求めることができる。SEMの電子銃から出された電子線は試料に当たると特性X線を放出する。EDSは高真空条件下で特定X線をカウントして元素の特定を行う。今回使用したEDSはOXFORD MODEL 6587であり,コンピュータプログラムはLink ISIS である。

試料の作成

- ①直径8mm程度の岩石片を試料台の上に両面テープで固定する。使用した試料台は,日本電子製SPECIMEN MOUNT PART NO. 600154297 TYPE 10D*10 BSBM-10PCS/CA QTY 1 CA,両面テープはSTR TAPEである。
- ②CコートによりCコーティングを行った。使用したCコートは,日本電子製 JEE-4X VACUUM EVAPORATORである。
- ③この試料をSEM観察を行い,分析を行う場所を特定する。

EDS分析の際のSEM測定条件

- ・ 加速電圧 20kV
- ・ 作動距離 20mm
- ・ 高真空

元素のマッピング

Coにより定量キャリブレーションを行う。その後、マッピングしたい元素を選び定量分析を行う。マッピングした元素はFe, Si, Al, Na, Ca, Mgである。マッピングは12色で行い、その色により元素の強度の強さを示す。カウント数は200で統一した。SEM像は10000倍で測定した。

1.3 実験結果

1.3.1 ReCXの測定結果

(1) S1S, S1Zについて

実験開始時, 1日後, 7日後と時間の経過とともに, スメクタイトの d_{001} 反射値の変化が確認された。また, 鉄鉱物のピークは確認されなかった。各試料に対する相対湿度40%制御下でのX線回折パターンを図1.1, 1.2に示す。次に, このX線回折パターンとコンピュータシミュレーションによる理論的回折線とのパターンフィッティングを行い, 層間陽イオン種による混合層構造を推定した。成分層モデルとして, 相対湿度制御下において底面間隔が12.4 ÅのNa型のスメクタイト層と, 15.2 ÅのCa型スメクタイト層を用い, その値はIwasaki and Watanabe (1988) による(表1.2)。

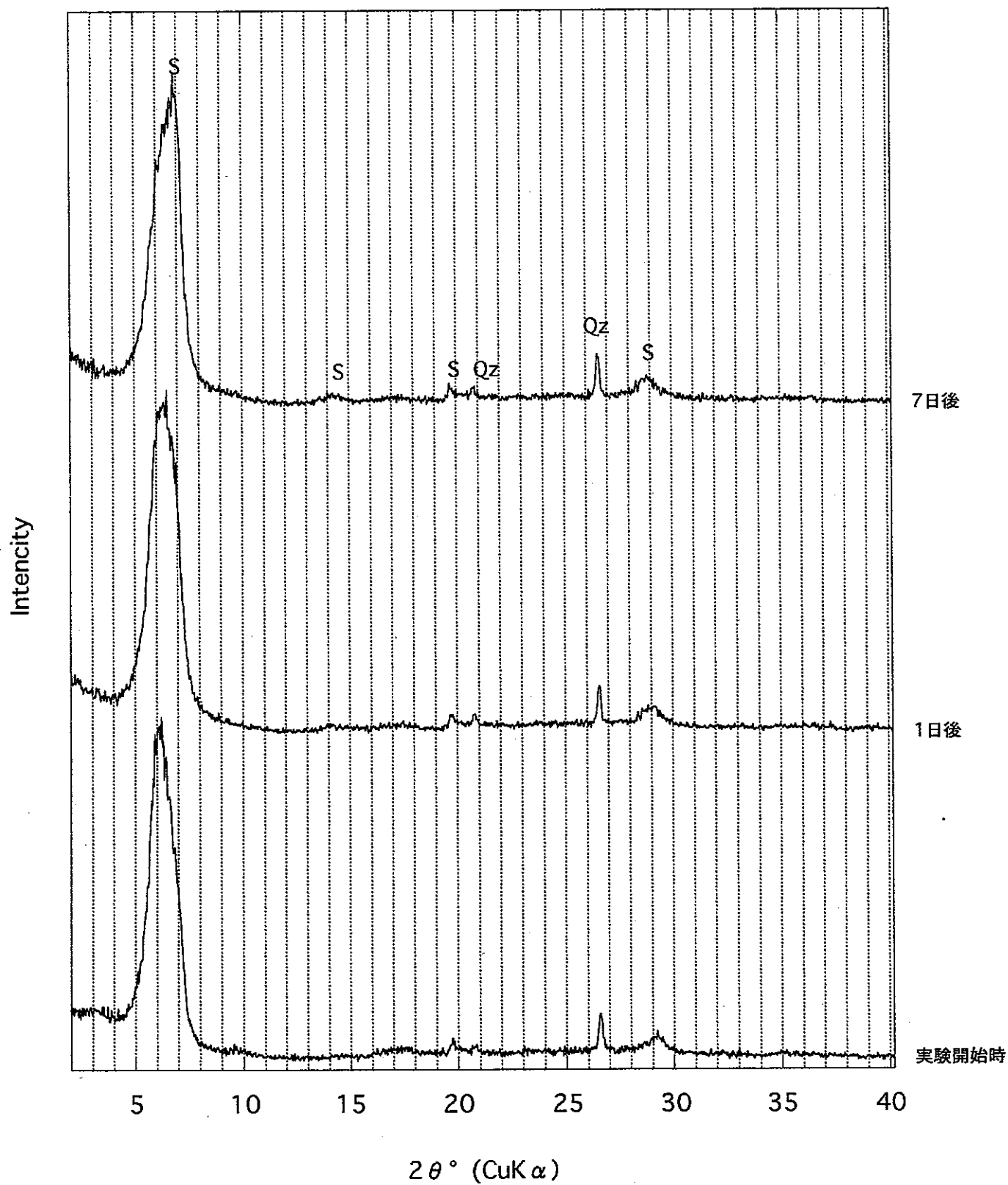


図1・1 S1Sの時間変化における
相対湿度40%下でのX線回折パターン

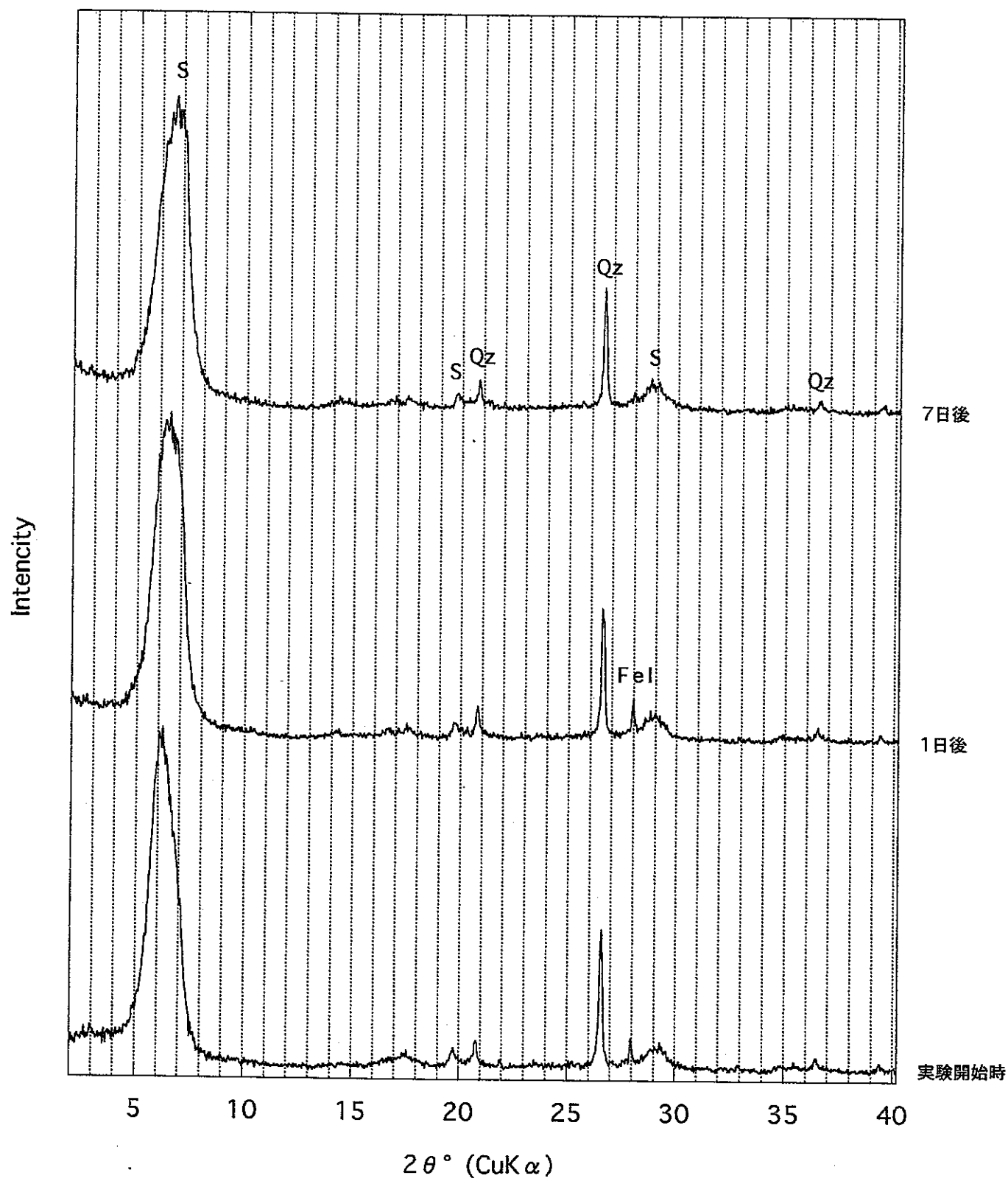


図1・2 S1Zの時間変化における
相対湿度40%下でのX線回折パターン

表1・2 理論的回折線の計算に使用した成分層モデル

Na-Smectite layer		Ca-Smectite layer	
d(001)=12.63 Å		d(001)=14.99 Å	
Atom	Z	Atom	Z
2.000 Al	1.000	2.000 Al	1.000
2.000 OH	0.912	2.000 OH	0.912
4.000 O	0.912	4.000 O	0.912
3.600 Si	0.781	3.600 Si	0.781
0.400 Al	0.781	0.400 Al	0.781
6.000 O	0.732	6.000 O	0.732
0.800 Na	0.500	2.000 H ₂ O	0.591
4.000 H ₂ O	0.409	2.000 H ₂ O	0.539
6.000 O	0.268	0.400 Ca	0.500
0.400 Al	0.218	2.000 H ₂ O	0.461
3.600 Si	0.218	2.000 H ₂ O	0.409
4.000 O	0.088	6.000 O	0.268
2.000 OH	0.088	0.400 Al	0.218
2.000 AL	0.000	3.600 Si	0.218
		4.000 O	0.088
		2.000 OH	0.088
		2.000 AL	0.000

パラメーターは, Ross (1968) の値による

プロフィッティングを行い，Na型スメクタイト層の存在確率 (W_{Na}) とCa型スメクタイト層どうしの継続確率 (P_{CaCa}) を推定し，Sato (1965) のダイヤグラムにプロットした (表1.3, 図1.3)。その結果，層間陽イオン種による混合層構造は Segregation type に分類され (Iwasaki and Watanabe, 1988; 佐藤, 1996)，実験開始時は Na^+ の存在比が50%であるが，2日後には55%，7日後には65%とその割合が増加した。この時の理論的回折線のX線回折パターンを図1.4に示す。

(2) S2D, S1Wについて

S2Dについては，スメクタイト，石英，長石のピークが確認されたが，実験開始時から7日後までX線回折パターンに変化は見られなかった (図1.5)。またS1S, S1Zの時と同様に，X線回折パターンとコンピュータシミュレーションによる理論的回折線とのパターンフィッティングを行い，層間陽イオン種による混合層構造を推定した (図1.6, 1.7 表1.4)。その結果，Na30%，Ca70%の混合層構造を示すことが分かった。

S1Wについては，実験開始時は試料が湿っていたため相対湿度100%の状態と同じになり底面間隔が約18.1 Åにまで広がっていた。しかし2日後，7日後には試料も乾燥し，この2つに変化は見られなかった (図1.8)。

S2D, S1WともにX線回折分析から d_{000} 反射値を測定したところ，約1.49 Åにピークから，スメクタイトは2八面体型である

表1・3 S1S,S1ZにおけるXRDシミュレーションのマトリックス

試料記号	Na% (Wa)	Ca% (Wb)	P_{CaCa} P_{NaCa}	P_{CaNa} P_{NaNa}
●	50	50	0.750 0.250	0.250 0.750
■	55	45	0.750 0.300	0.250 0.700
▲	65	35	0.812 0.350	0.188 0.650

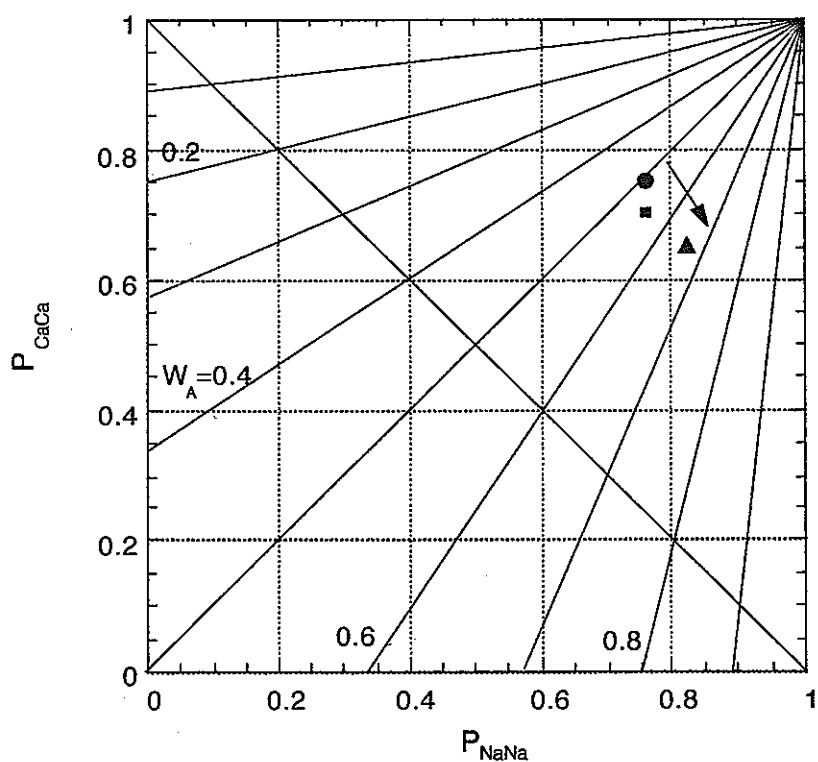


図1・3 シミュレーション結果 (Sato,1965の図にプロットしたもの)
●は実験開始時, ■は1日後, ▲は7日後を示す。

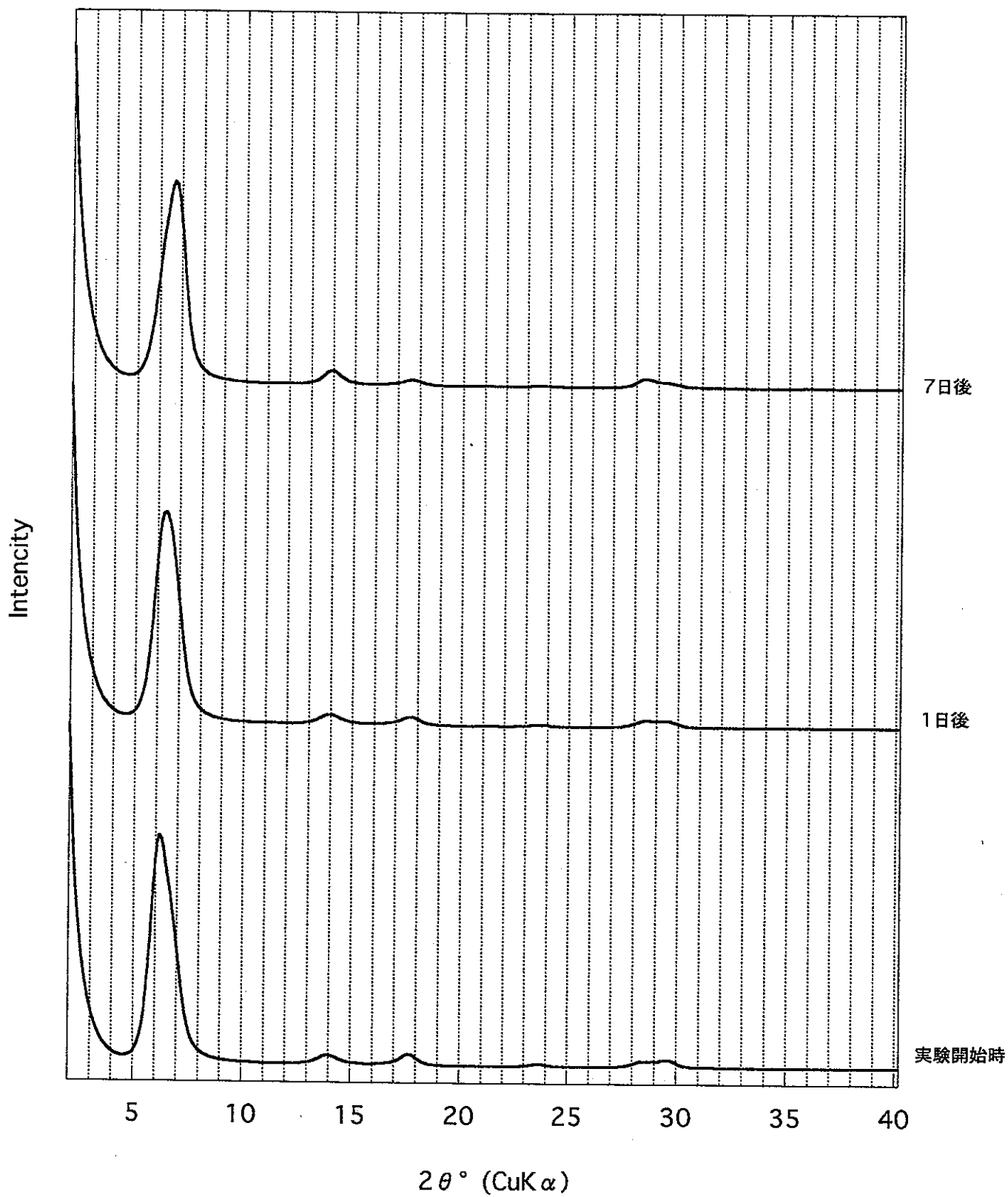


図1・4 S1S,S1Zの時間変化における
相対湿度40%下でのXRDシミュレーション

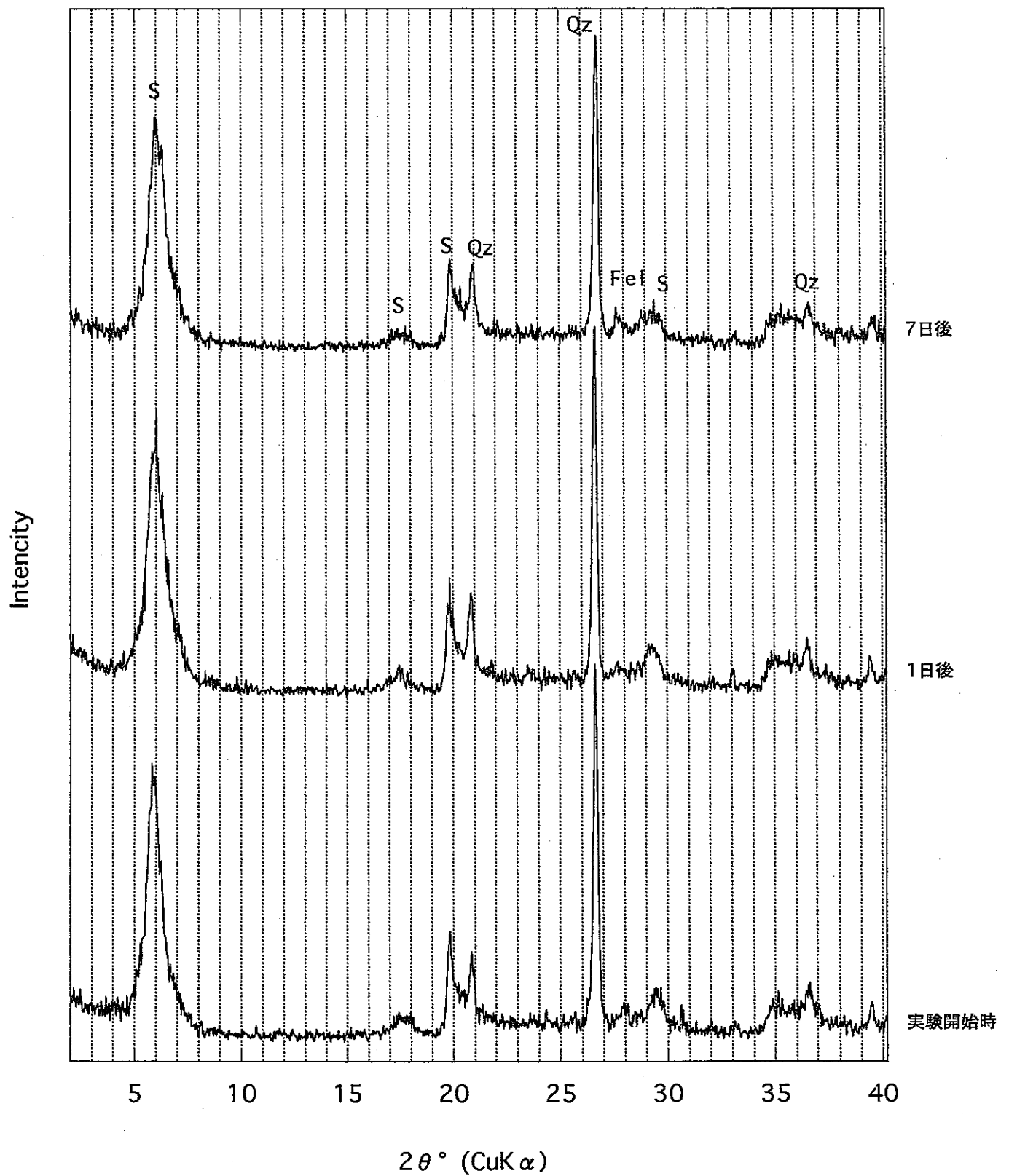


図1・5 S2Dの時間変化における
相対湿度40%下でのX線回折パターン

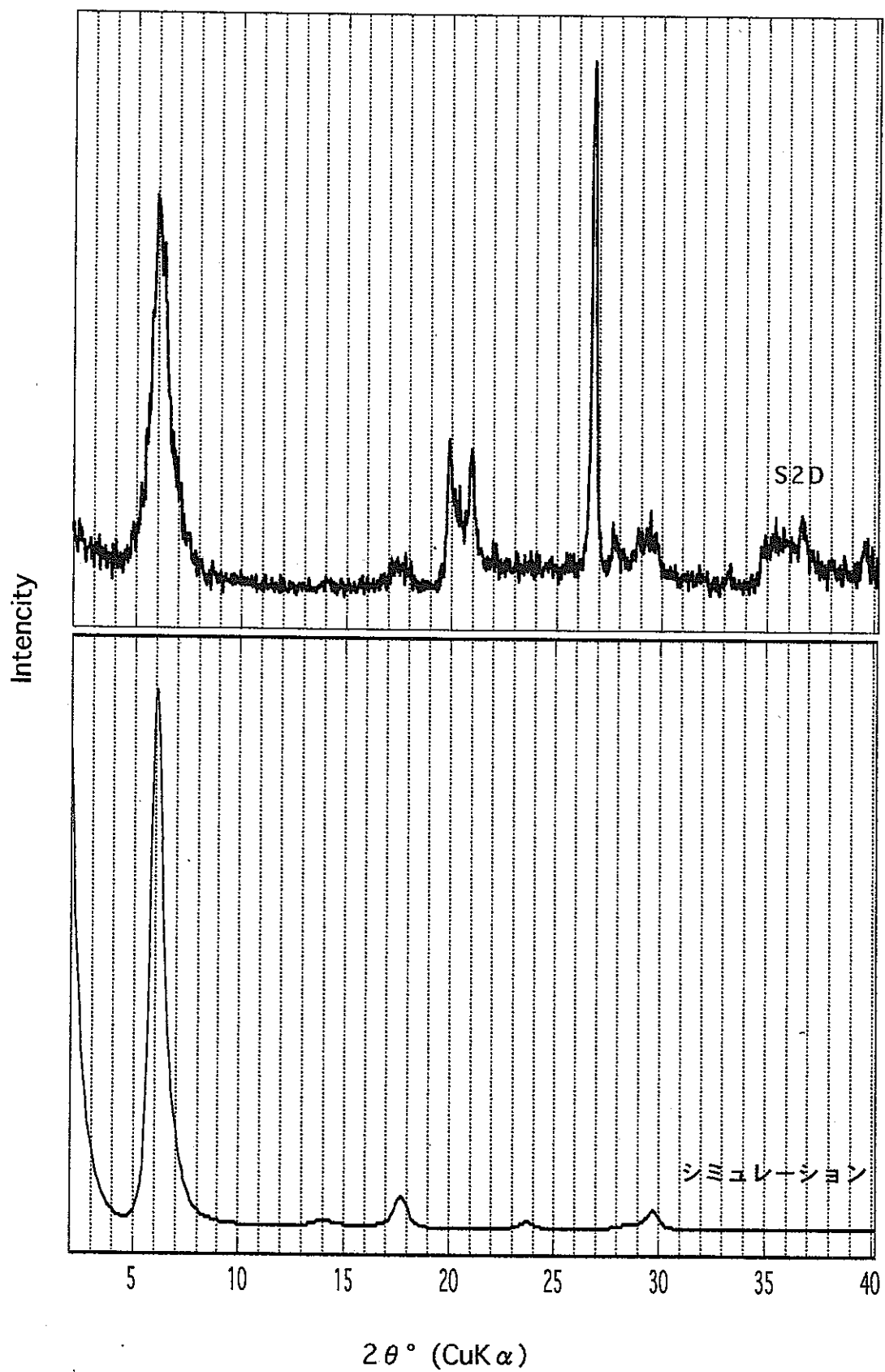


図1・6 S2Dの相対湿度40%制御下での
X線回折パターンとXRDシミュレーション

表1・4 S2DにおけるXRDシミュレーションのマトリックス

試料記号	Na% (Wa)	Ca% (Wb)	P_{CaCa}	P_{CaNa}
			P_{NaCa}	P_{NaNa}
○	30	70	0.650	0.350
			0.150	0.850

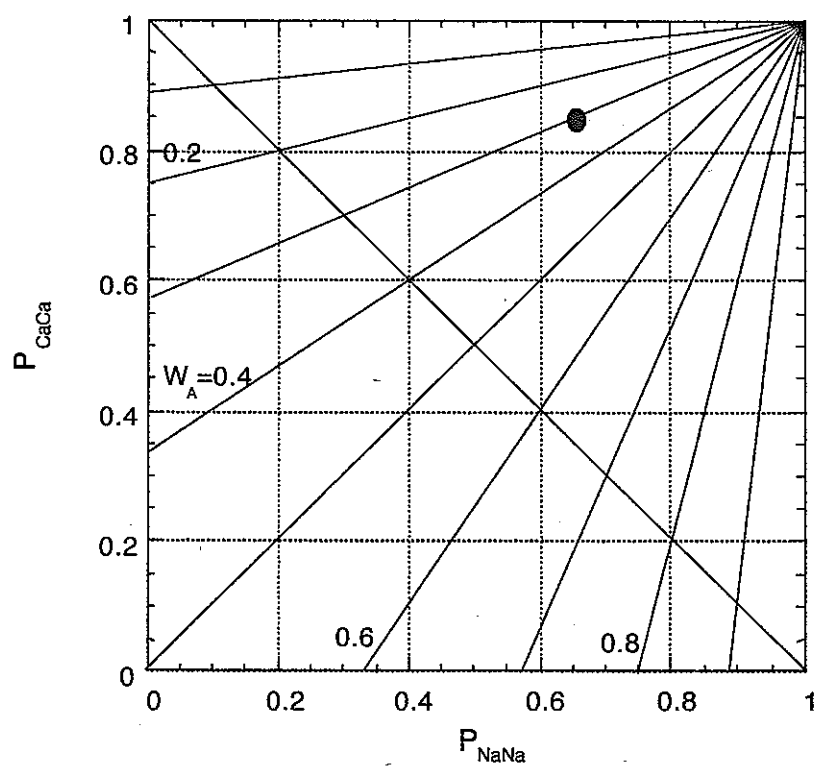


図1・7 シミュレーション結果 (Sato,1965の図にプロットしたもの)

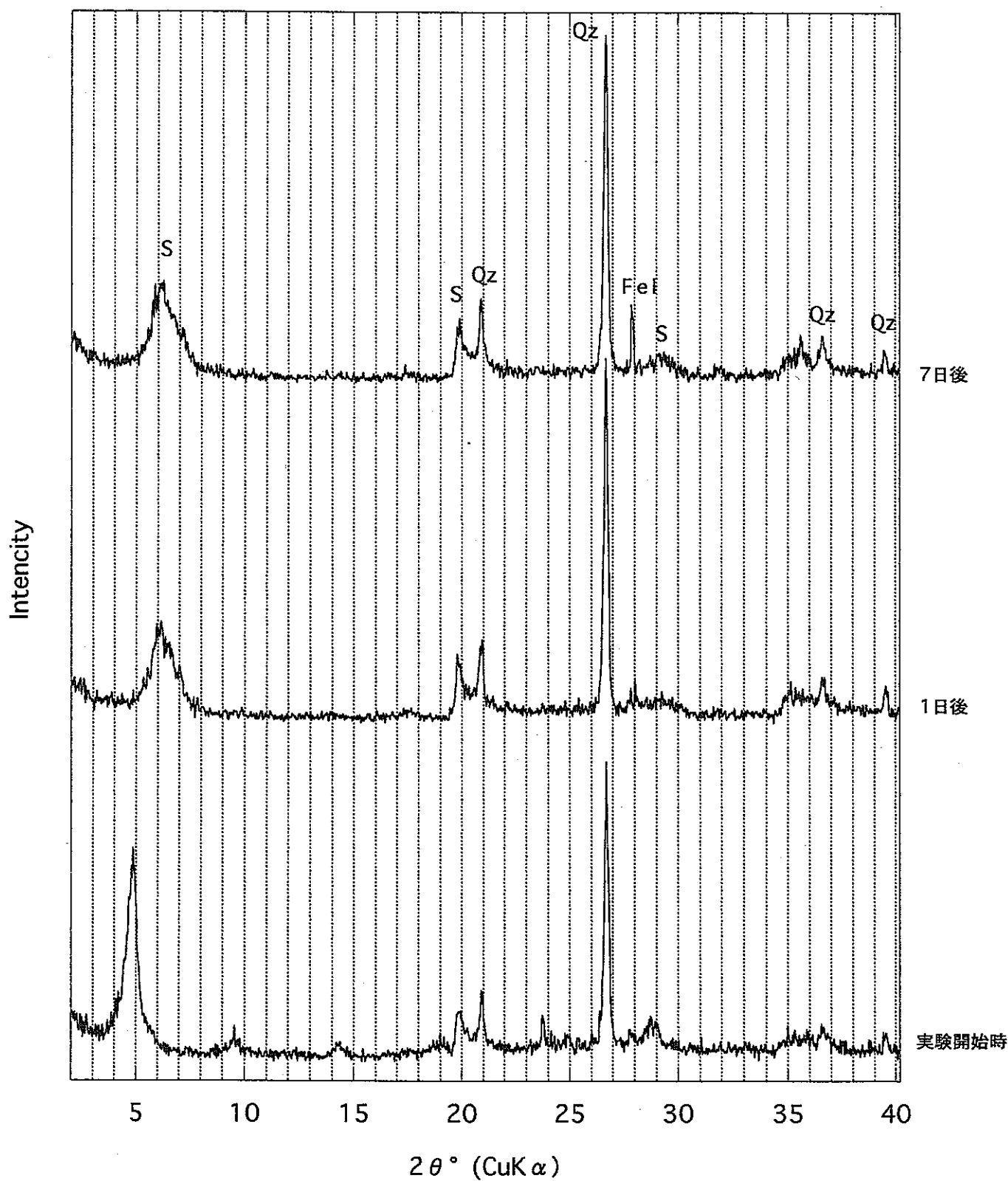


図1・8 S1Wの時間変化における
相対湿度40%下でのX線回折パターン

ことが確認された。また、この値に時間的变化は見られなかった（図1.9, 1.10）。

1.3.2 IRの結果

赤外線吸収スペクトル測定の結果を図1.11, 1.12と表1.5に示した。S1Zでは水分子（ H_2O ）の振動が 3400cm^{-1} 付近と 1630cm^{-1} 付近に幅広くみられ、 2900cm^{-1} 付近には有機物のピークが見られる。また、 3630cm^{-1} 、 1037cm^{-1} 、 913cm^{-1} 、 844cm^{-1} 、 797cm^{-1} 、 624cm^{-1} 、 520cm^{-1} 、 465cm^{-1} にモンモリロナイトが確認され、 1171cm^{-1} 、 1097cm^{-1} 、 797cm^{-1} 、 781cm^{-1} 、 697cm^{-1} 、 520cm^{-1} 、 465cm^{-1} に石英が確認できた。また、 1013cm^{-1} 付近、 740cm^{-1} 付近、 580cm^{-1} 付近、 420cm^{-1} 付近に長石のピークが確認された。IRで同定できた鉱物はモンモリロナイト、石英、長石の3種類であり、S1S, S1W, S2DでもS1Zと同じ3種類が同定された（図1.11）。

また、試料の時間的变化を調べるためにS1Zを1日後と7日後に測定した。その結果、1日後と7日後で確認できた鉱物はモンモリロナイト、石英、長石の3種類であり、時間的变化は見られなかった（図1.12）。

以上をまとめた結果全ての試料はモンモリロナイト、石英、長石から成っており、時間的变化も確認できなかった（表1.5）。

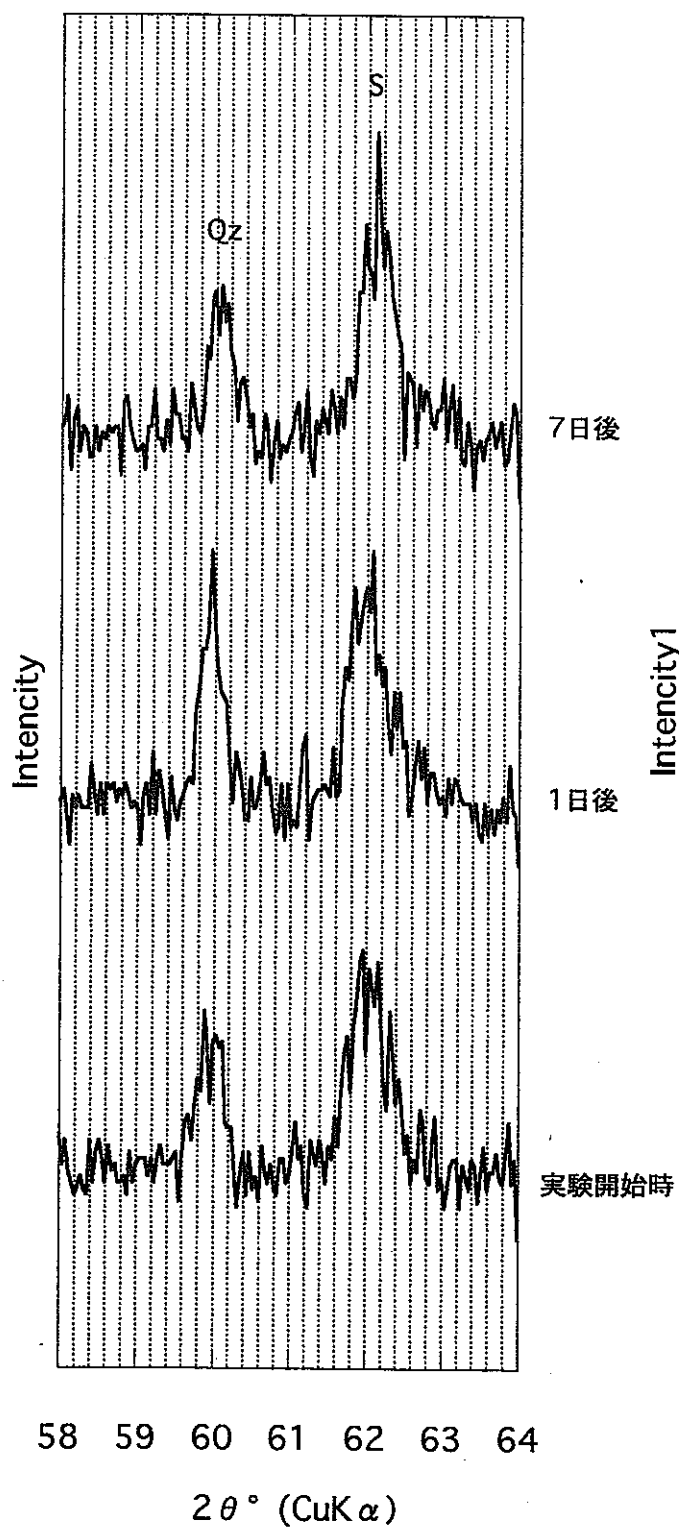


図1・9 S2Dにおける相対湿度
40%下での d_{060} のX線回折パターン

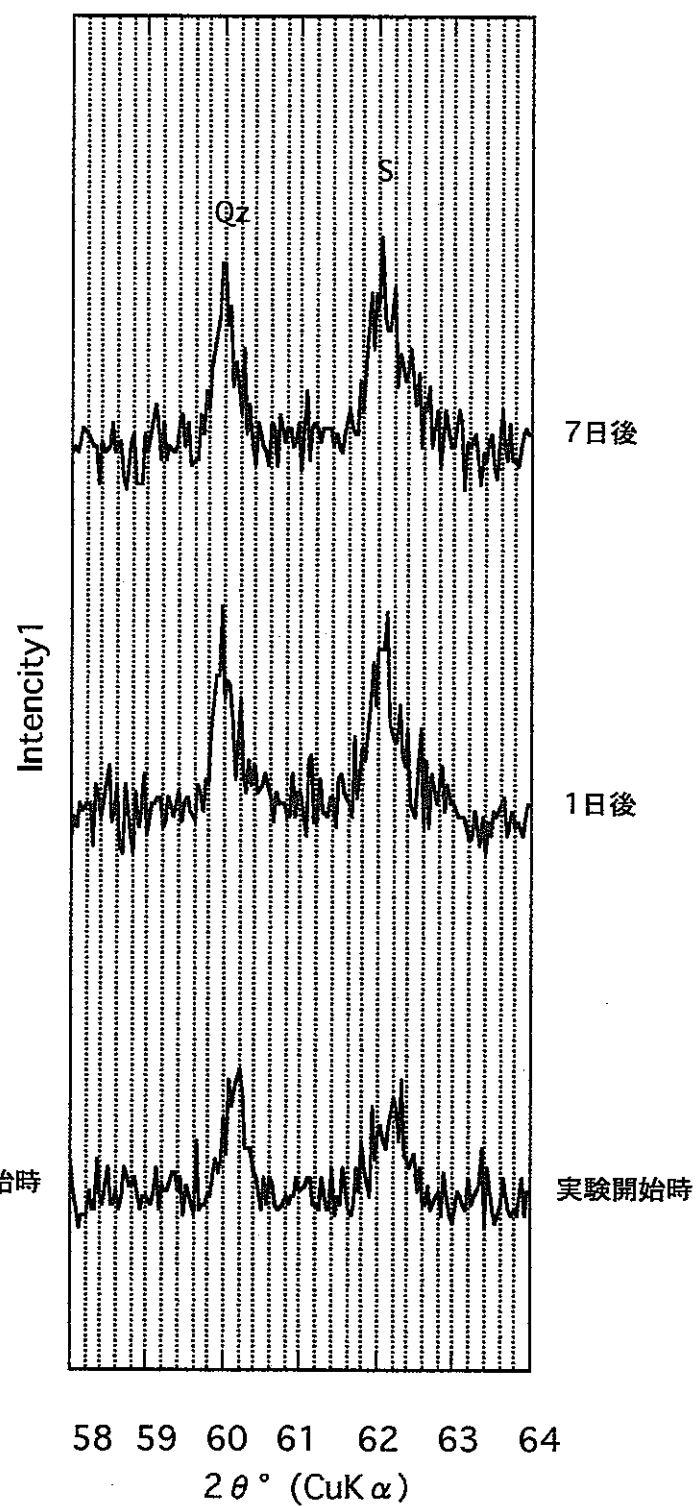


図1・10 S1Wにおける相対湿度
40%下での d_{060} のX線回折パターン

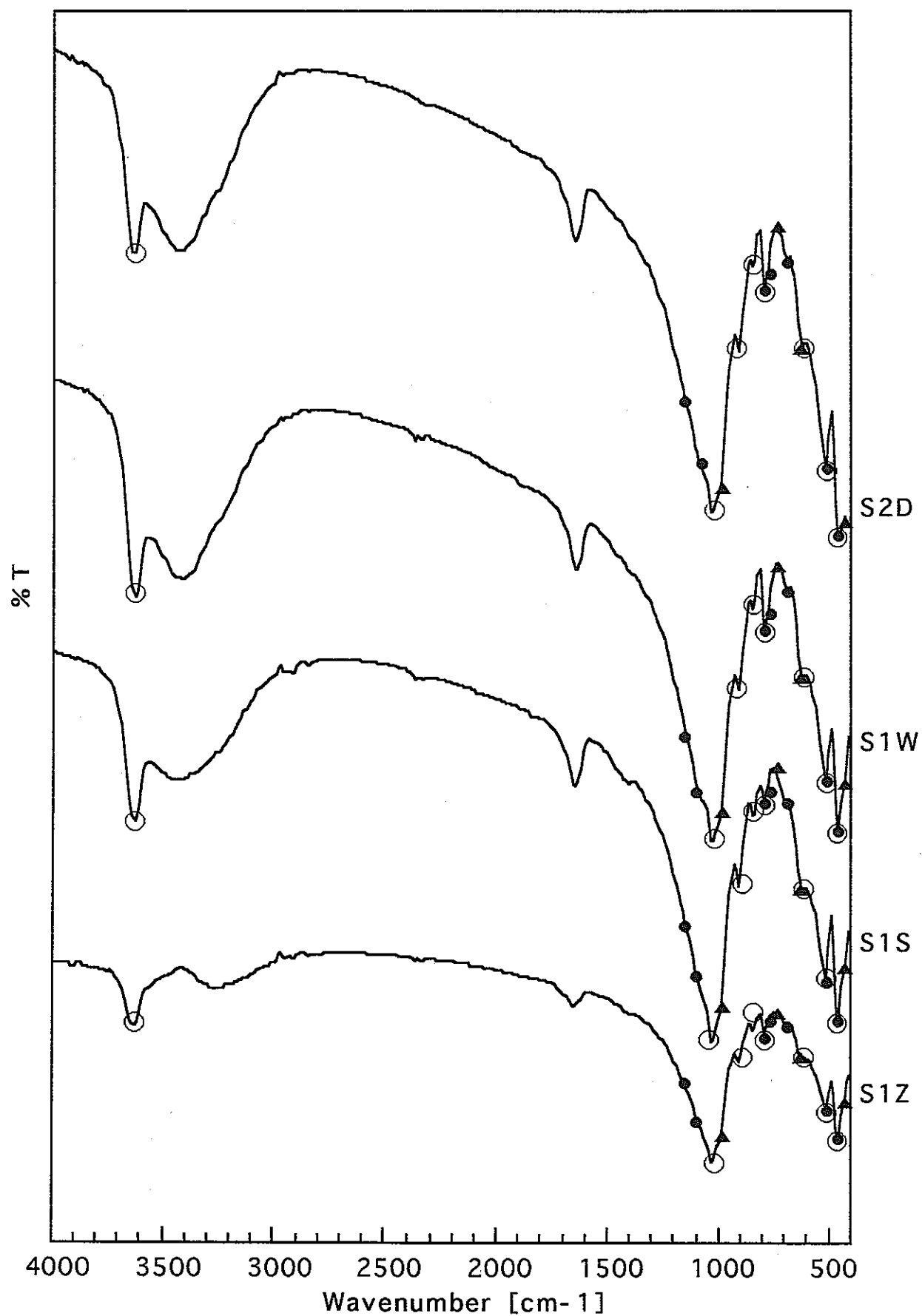


図 1.11 実験開始時の全試料のIRパターン

○ : スメクタイト ▲ : 長石 ● : 石英

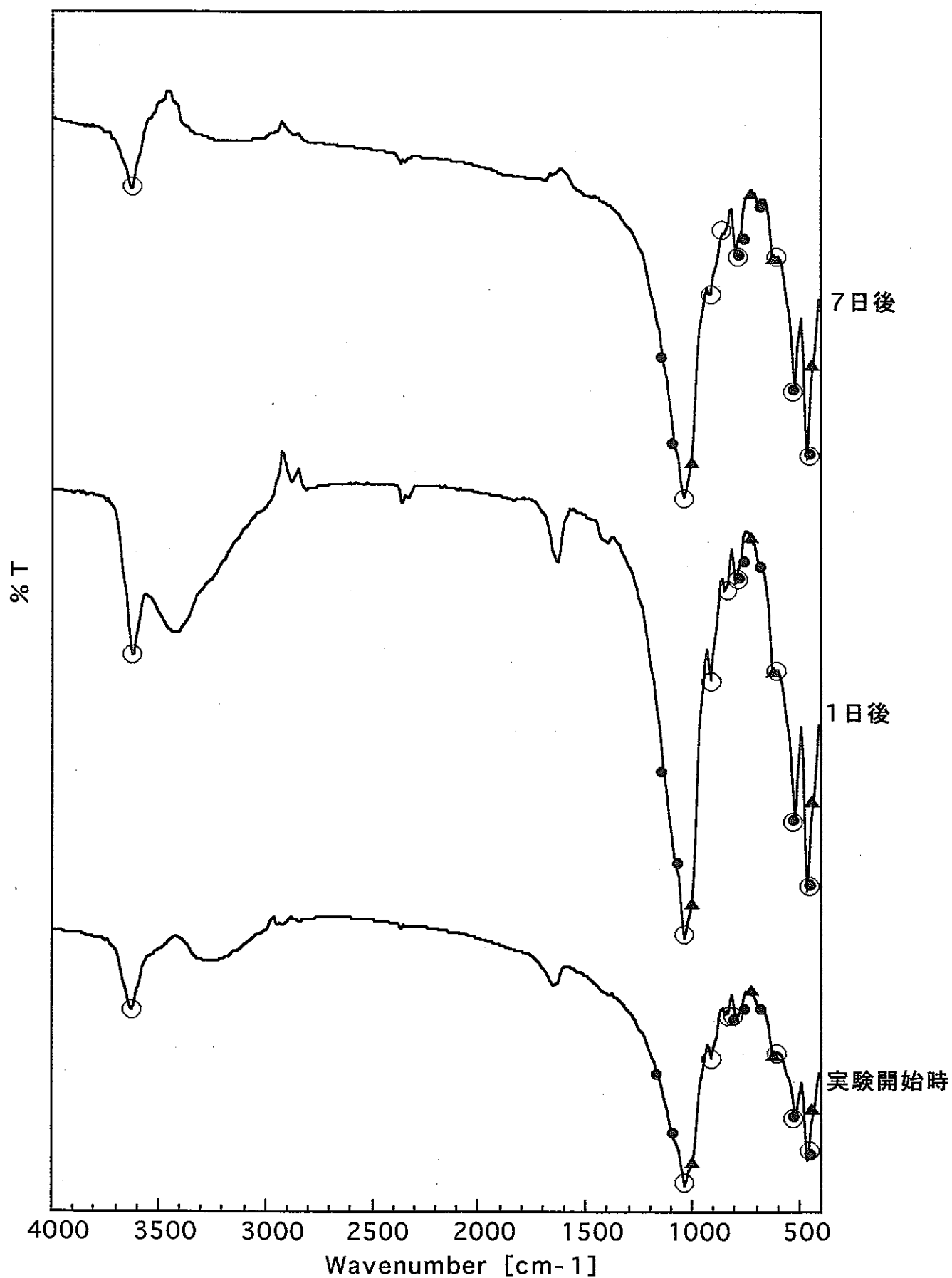


図1.12 S1Zの時間変化におけるIRパターン

○ : スメクタイト ▲ : 長石 ● : 石英

表1.5 全試料の含有鉱物

試料名	含有鉱物
S1Z	スメクタイト、石英、長石
S1Z-2	スメクタイト、石英、長石
S1Z-7	スメクタイト、石英、長石
S1S	スメクタイト、石英、長石
S1S-2	スメクタイト、石英、長石
S1S-7	スメクタイト、石英、長石
S2D	スメクタイト、石英、長石
S2D-2	スメクタイト、石英、長石
S2D-7	スメクタイト、石英、長石
S1W	スメクタイト、石英、長石
S1W-2	スメクタイト、石英、長石
S1W-7	スメクタイト、石英、長石

1.3.3 SEMの実験結果

(1)形態観察

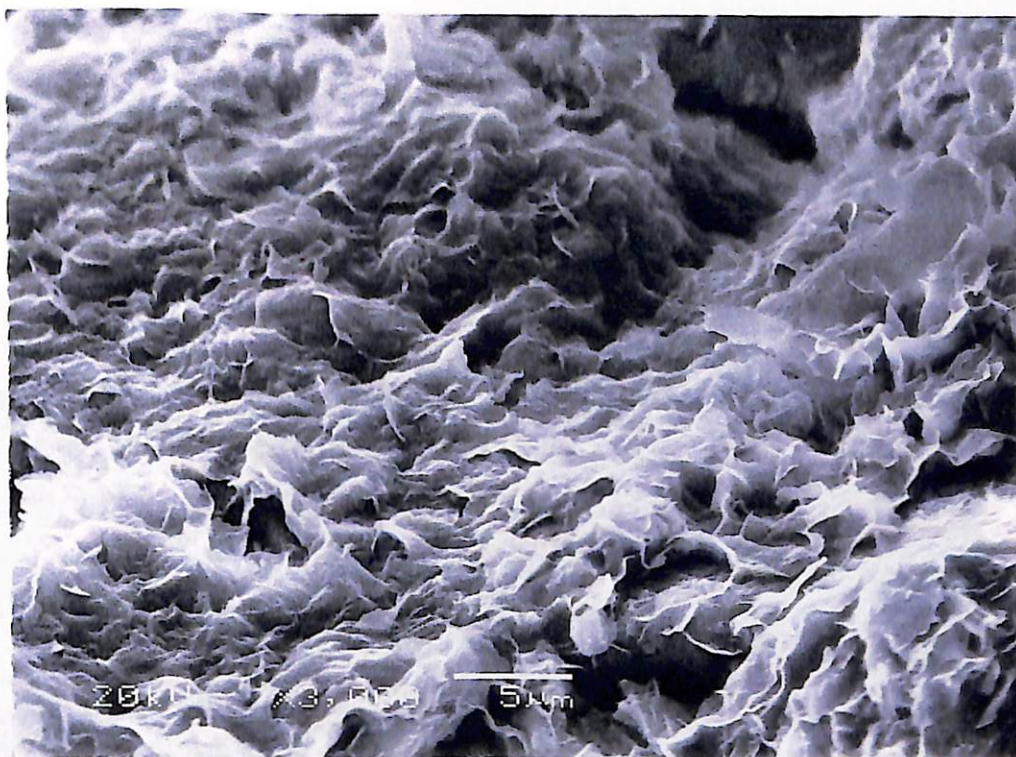
SEM Petrology Atlas, Chevron Oil Field Research Company(J.E.Welton, 1950)のP72-83とコーティング直後のS2D, S1Wの観察結果を比較した。その結果, 図1.13(a), (b)に示すような $2\sim 6\mu\text{m}$ 程度の花びら状のスメクタイトの特徴的構造がS2D, S1W共に至る所で観察できる事を確認した。また, S2Dが大小はあったもののほとんどの部分が花びら状をしていたのに対し, S1Wは表面が滑らかな部分と凹凸のある部分も確認できた。

さらに, S1WではS2Dにはほとんど見られない $0.1\sim 0.3\mu\text{m}$ 程度の表面の丸い付着物質が観察された(図1.14)。付着物質は滑らかな部分より花びら状の部分に多く見られた。また, 付着物質は花びらの先端部分より中央部分に多く見られた。

(2)時間経過による変化

Auコーティング直後, 1日後, 2日後の3日間に渡り観察を行ったが, S2Dにはほとんど表面の丸い付着物質は見られず(図1.15~図1.17), S1Wでは3日間とも付着物質を確認できた(図1.18~1.20)。S2D, S1W共に3日間での大きな変化は見られなかったが, 日を追うごとに量が増えた様に感じる。

(a)



(b)

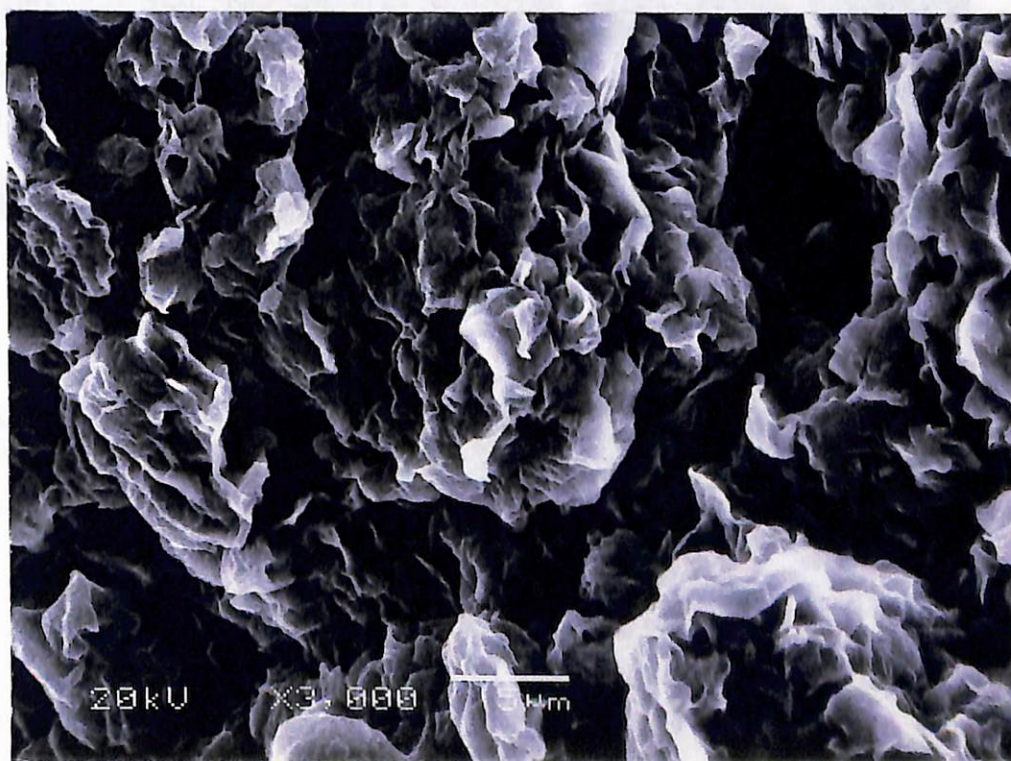


図1.13 特徴的なスメクタイトの電子顕微鏡写真

(a)S2D

(b)S1W

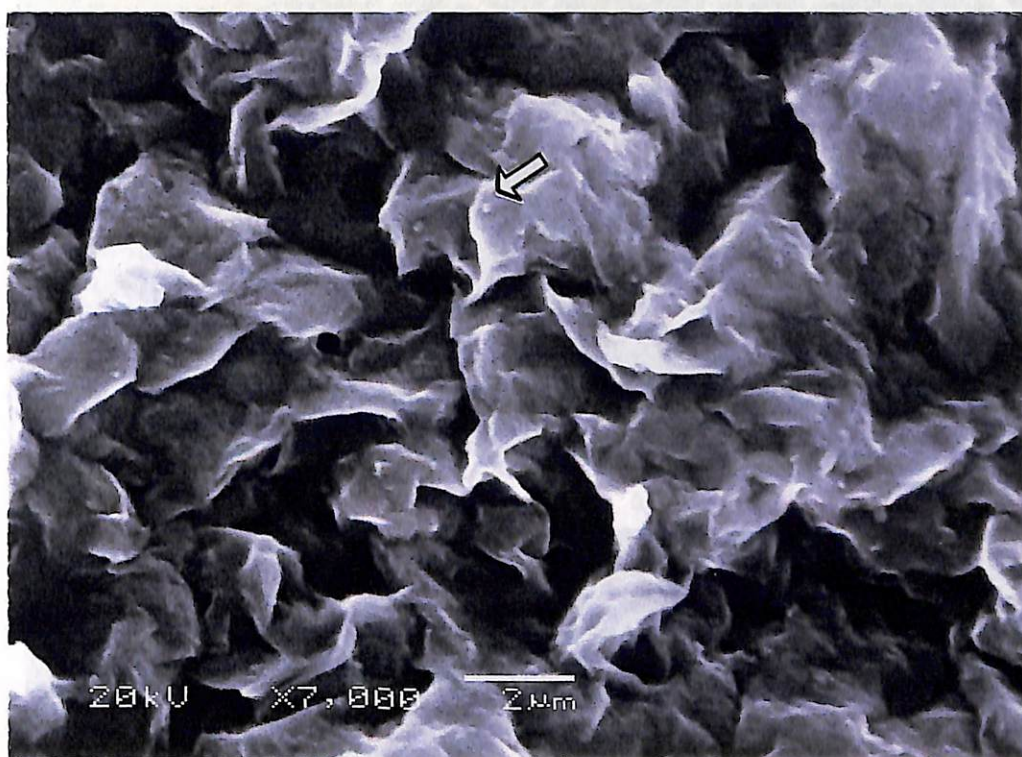
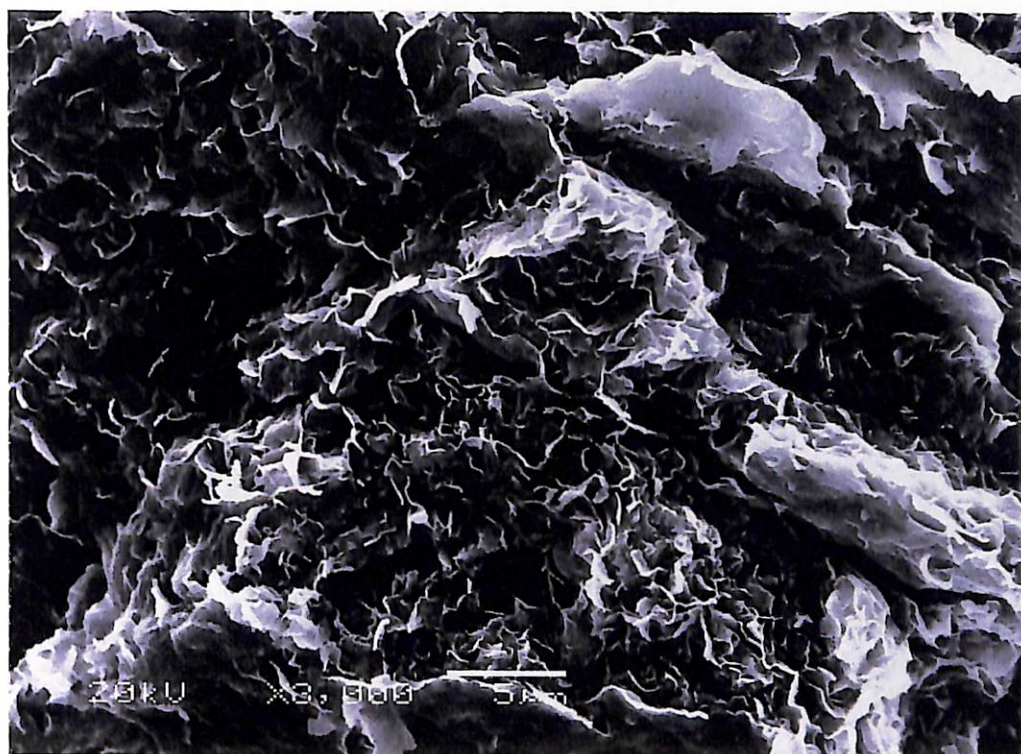


図1.14 スメクタイトに見られる付着物質の電子顕微鏡写真

(矢印先端が付着物質)

(a)



(b)

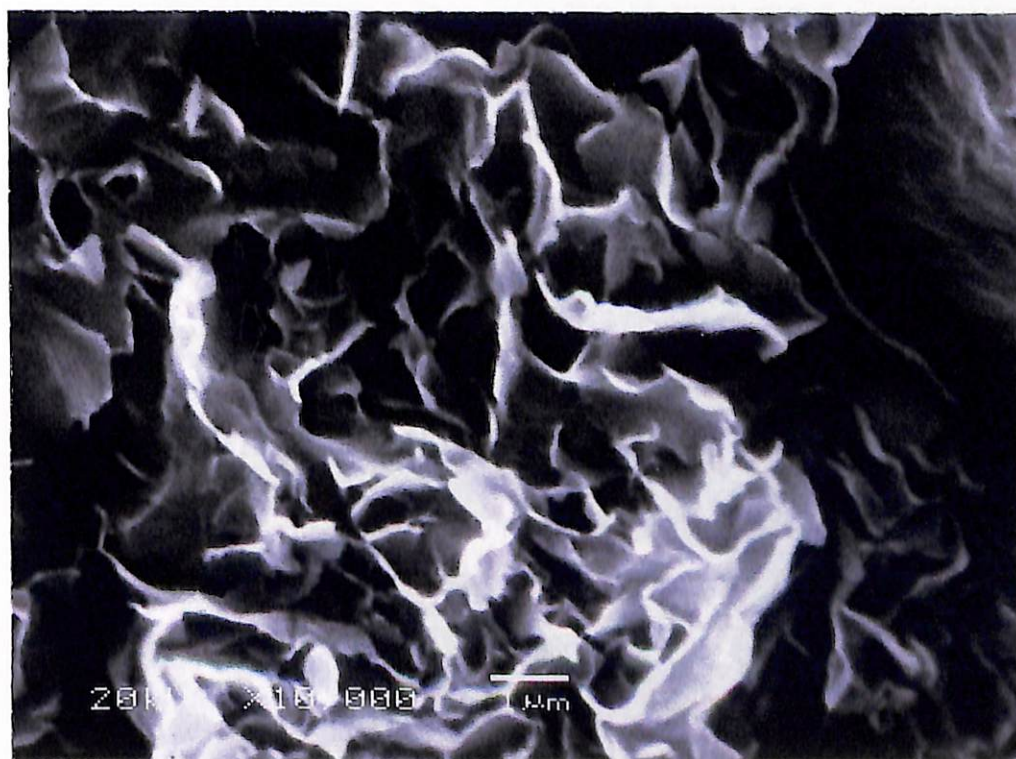
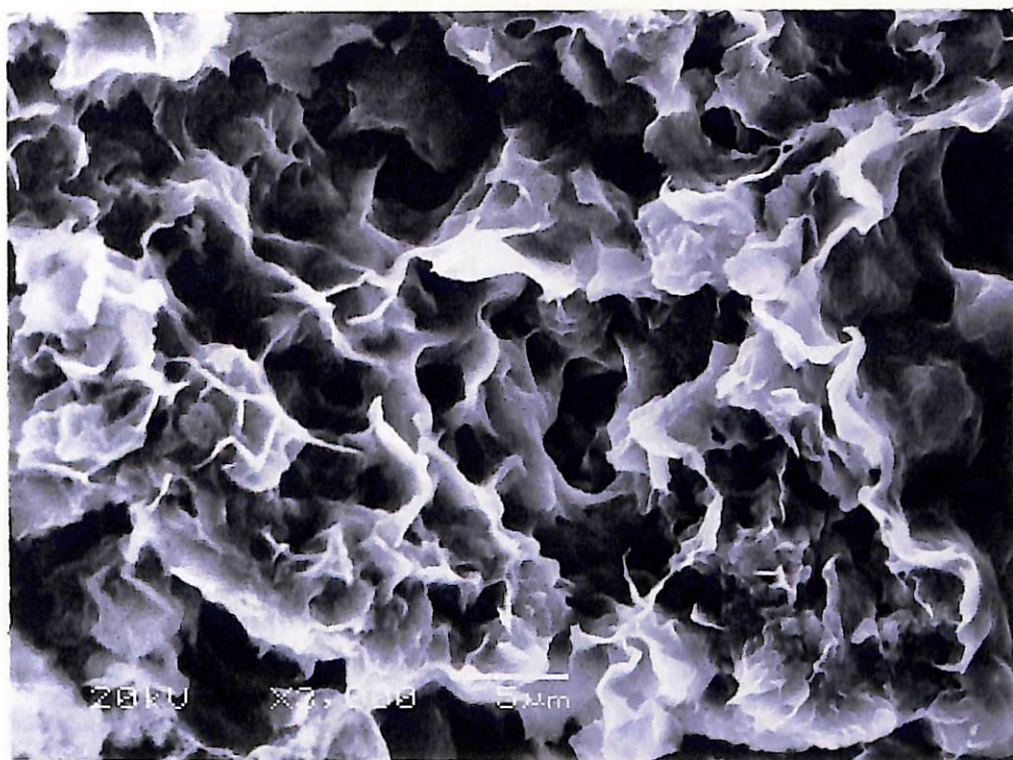


図1.15 Auコーティング直後のS2Dの電子顕微鏡写真

(a)低倍率

(b)高倍率

(a)



(b)

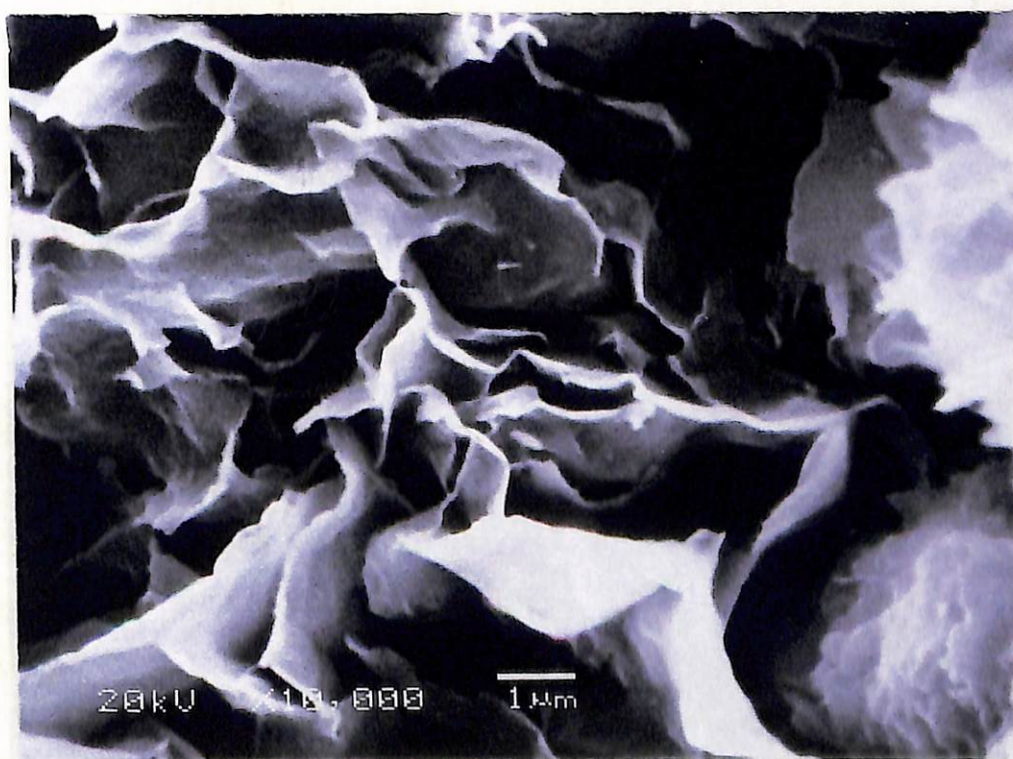
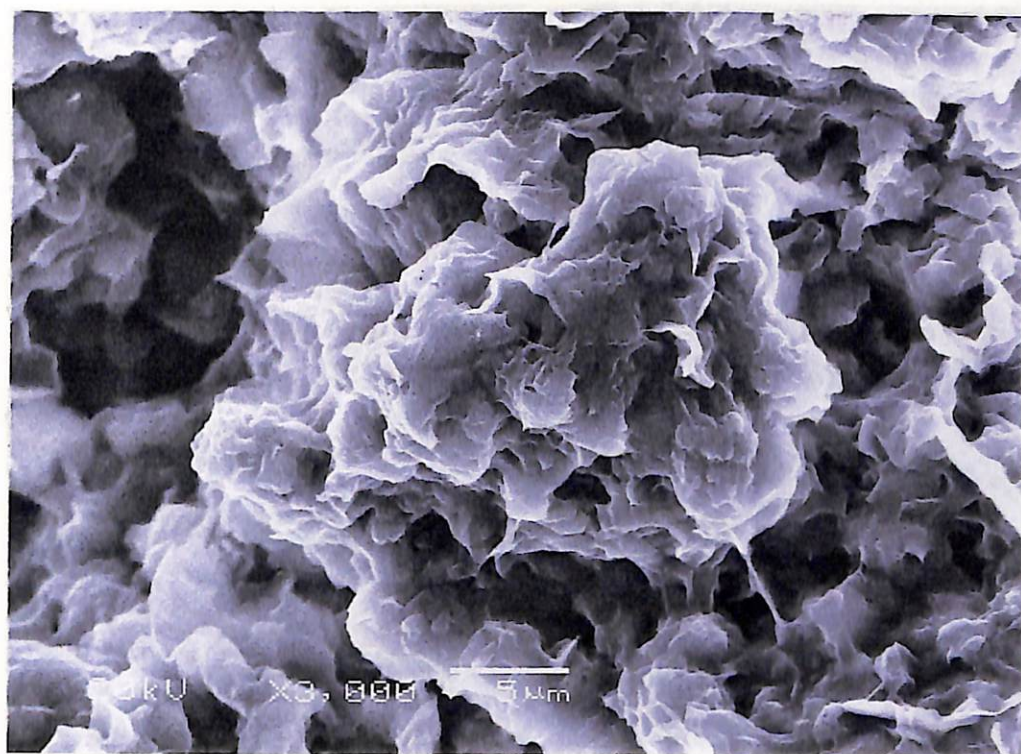


図1.16 1日後のS2Dの電子顕微鏡写真

(a)低倍率

(b)高倍率

(a)



(b)

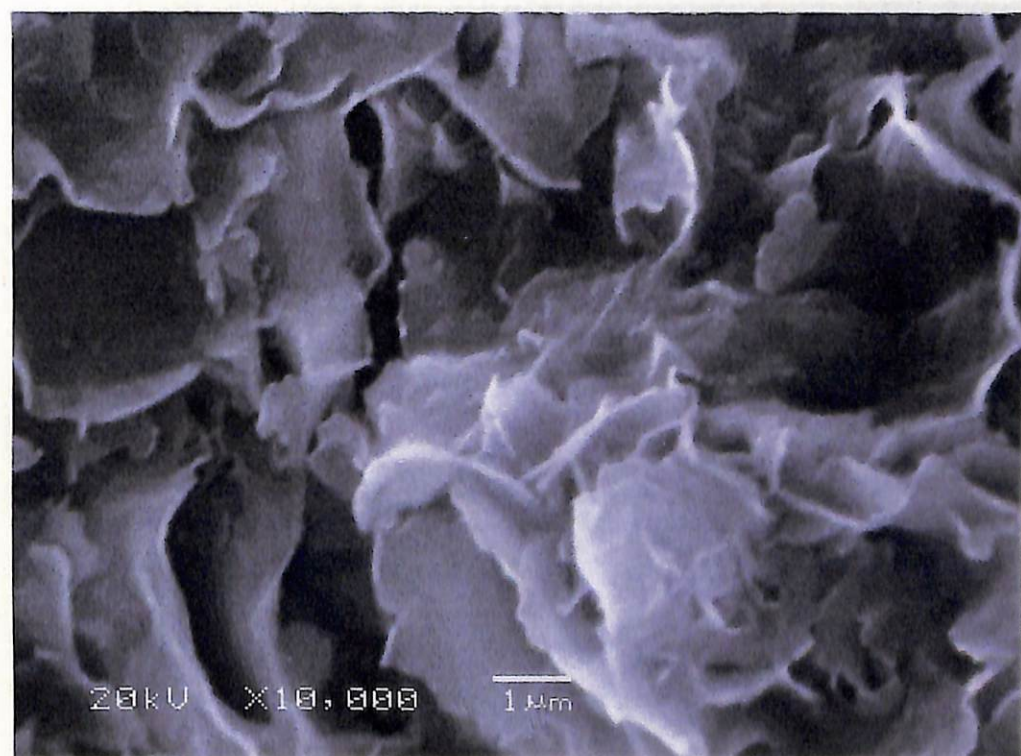
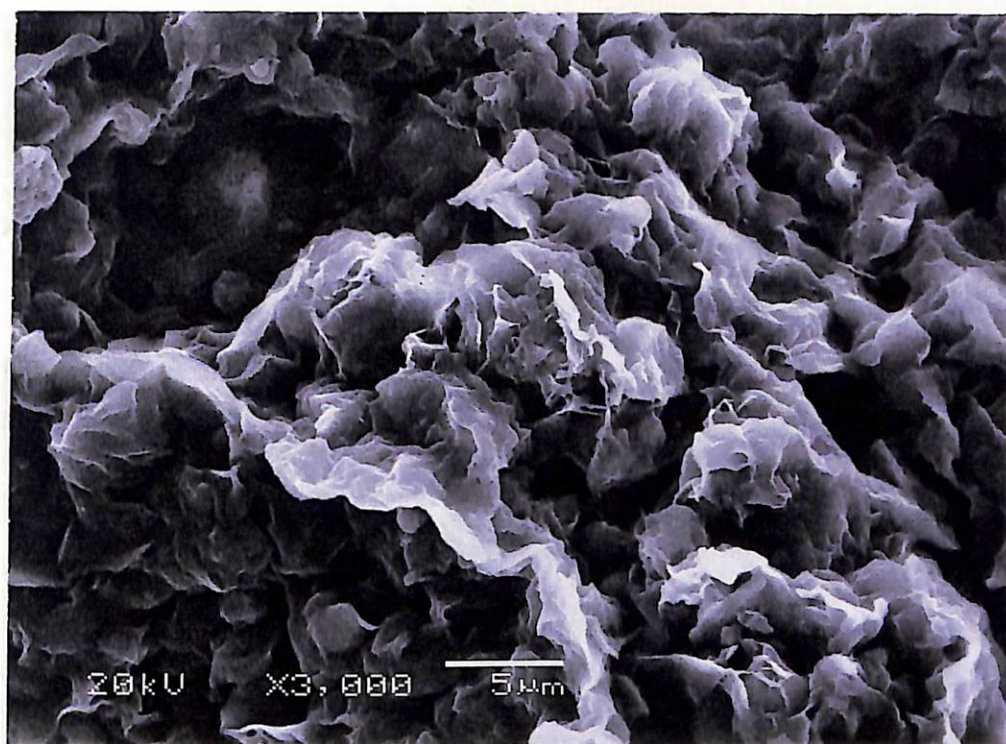


図1.17 2日後のS2Dの電子顕微鏡写真

(a)低倍率

(b)高倍率

(a)



(b)

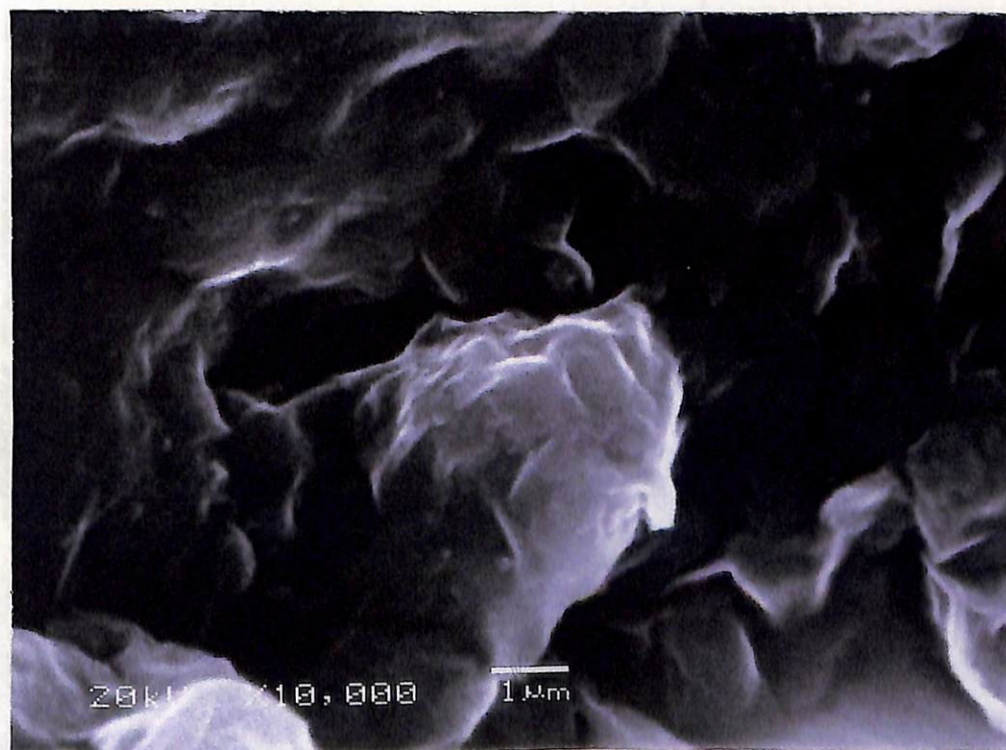
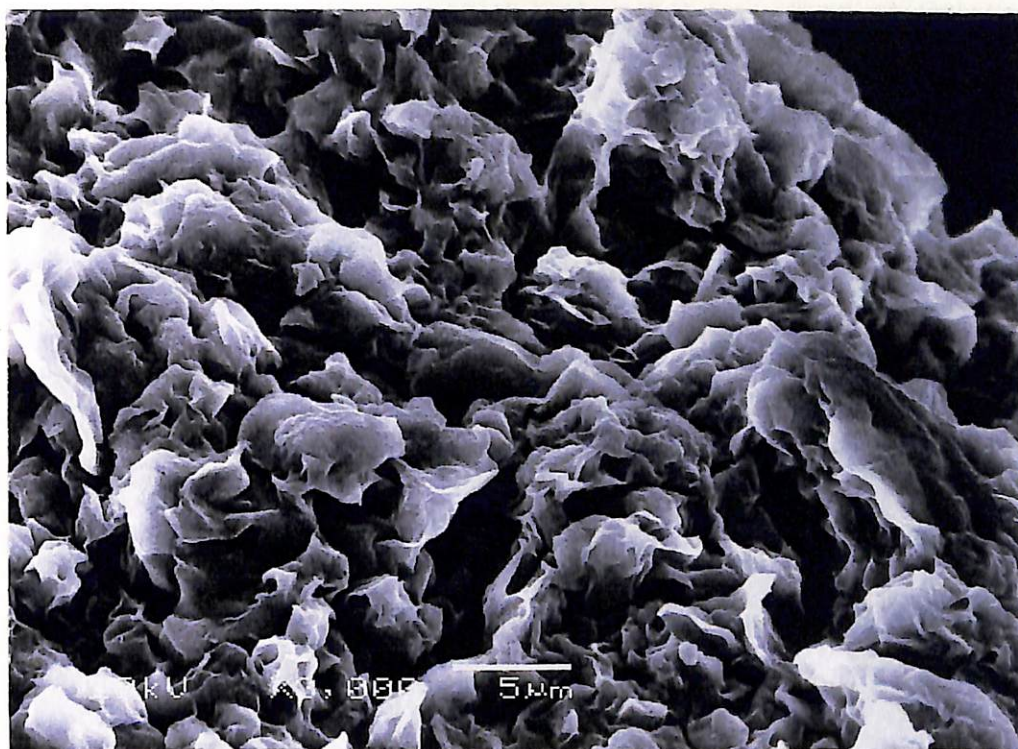


図1.18 Auコーティング直後のS1Wの電子顕微鏡写真

(a)低倍率

(b)高倍率

(a)



(b)

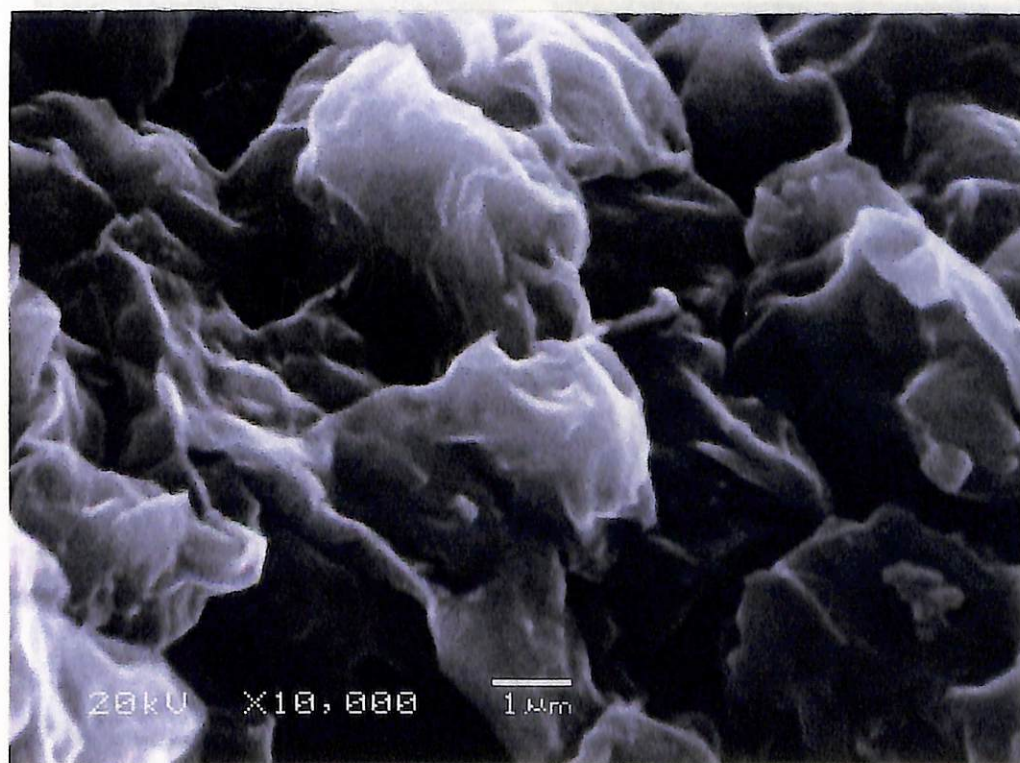


図1.19 1日後のS1Wの電子顕微鏡写真

(a)低倍率

(b)高倍率

(a)



(b)

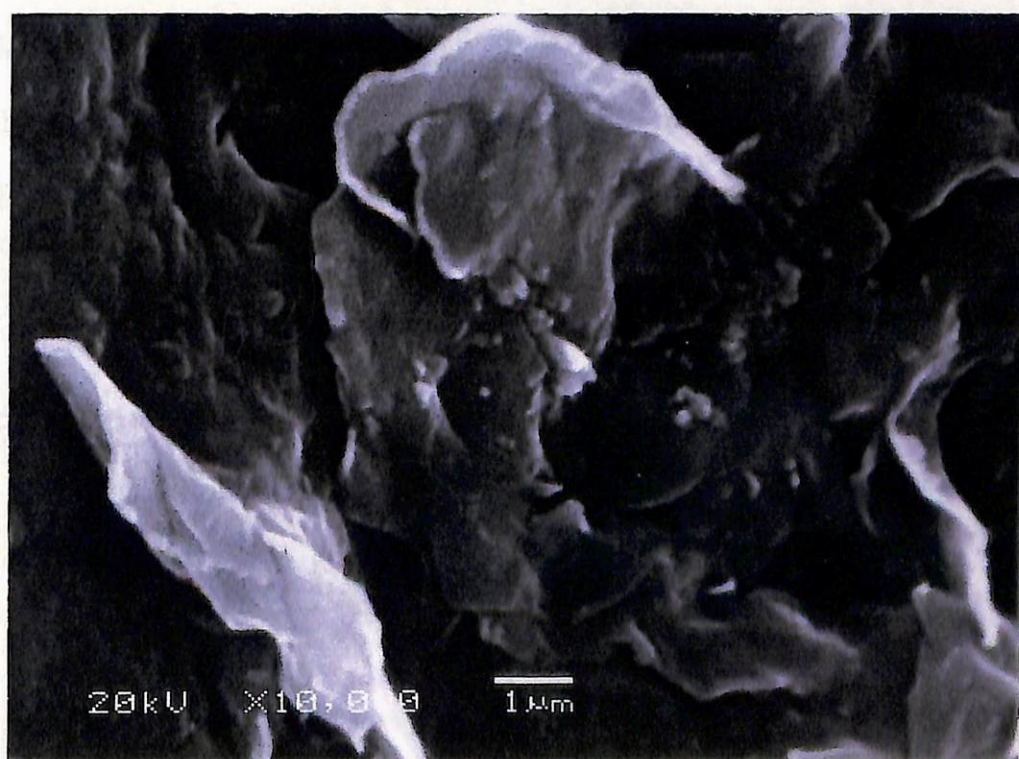


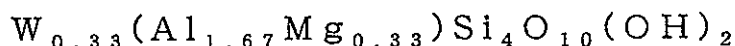
図1.20 2日後のS1Wの電子顕微鏡写真

(a)低倍率

(b)高倍率

1.3.4 EDS分析結果

XRDとIRの結果から，モンモリロナイトと同定された。モンモリロナイトの理想式は



である。また，層間に入る陽イオンは主としてNaとCaが入る。よって，今回の実験では，注目されているFeと共に，EDSによりスメクタイトの四面体に入るSi，八面体および四面体に入るAl，八面体のMg，層間やその他に入るとされているNa，Caの元素分布のマッピングを行った。なお，ドライタイプのマッピング結果を図1.21，1.22，ウェットタイプの結果を図1.23で示す。

実験の結果，モンモリロナイト中に必ず存在するSiの分布状態が図1.21～1.23で確認された。このSiとほぼ同じ場所にAl，Mgが分布していることがわかる。

しかし，Feはいずれのタイプ（図1.21～1.23）においてもSiとは異なり，全体に分布している。

スメクタイトの層間に入る2価の陽イオンCaにおいては，ドライタイプの図1.21は他の元素とほぼ一致した傾向を示し，同じタイプの図1.22ではほぼ全体に均一に分散しているが，わずかに他の元素と似た傾向を示している。それに対し，ウェットタイプの図1.23では何の傾向も示さずほぼ均一に分布している。

また，層間に入る1価の陽イオンであるNaもSiとほぼ同じ場所にマッピングされた（図1.21～1.23）。

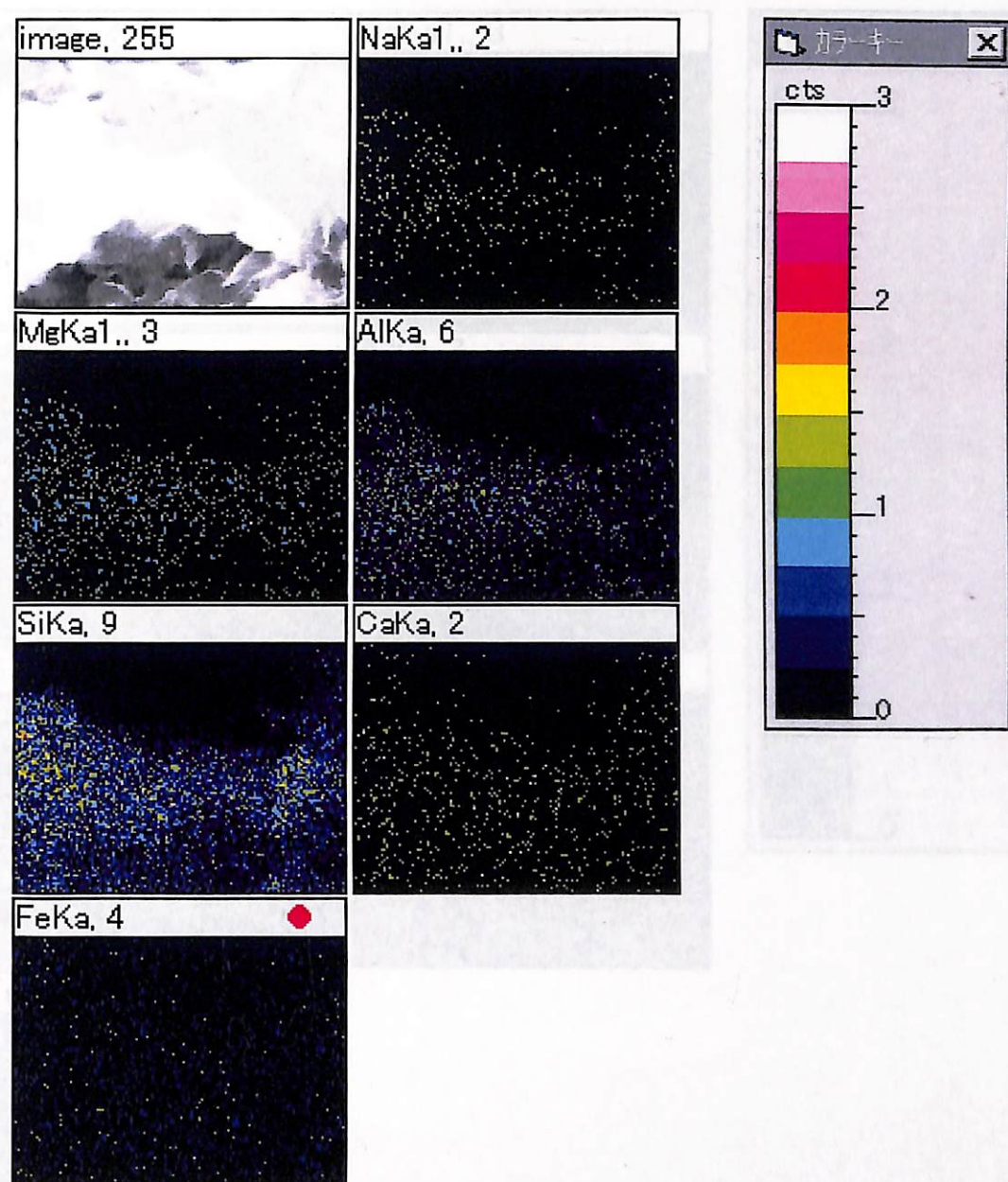


図1.21 ドライタイプのSi、Al、Mg、Na、Ca、Feの分布図 (1)

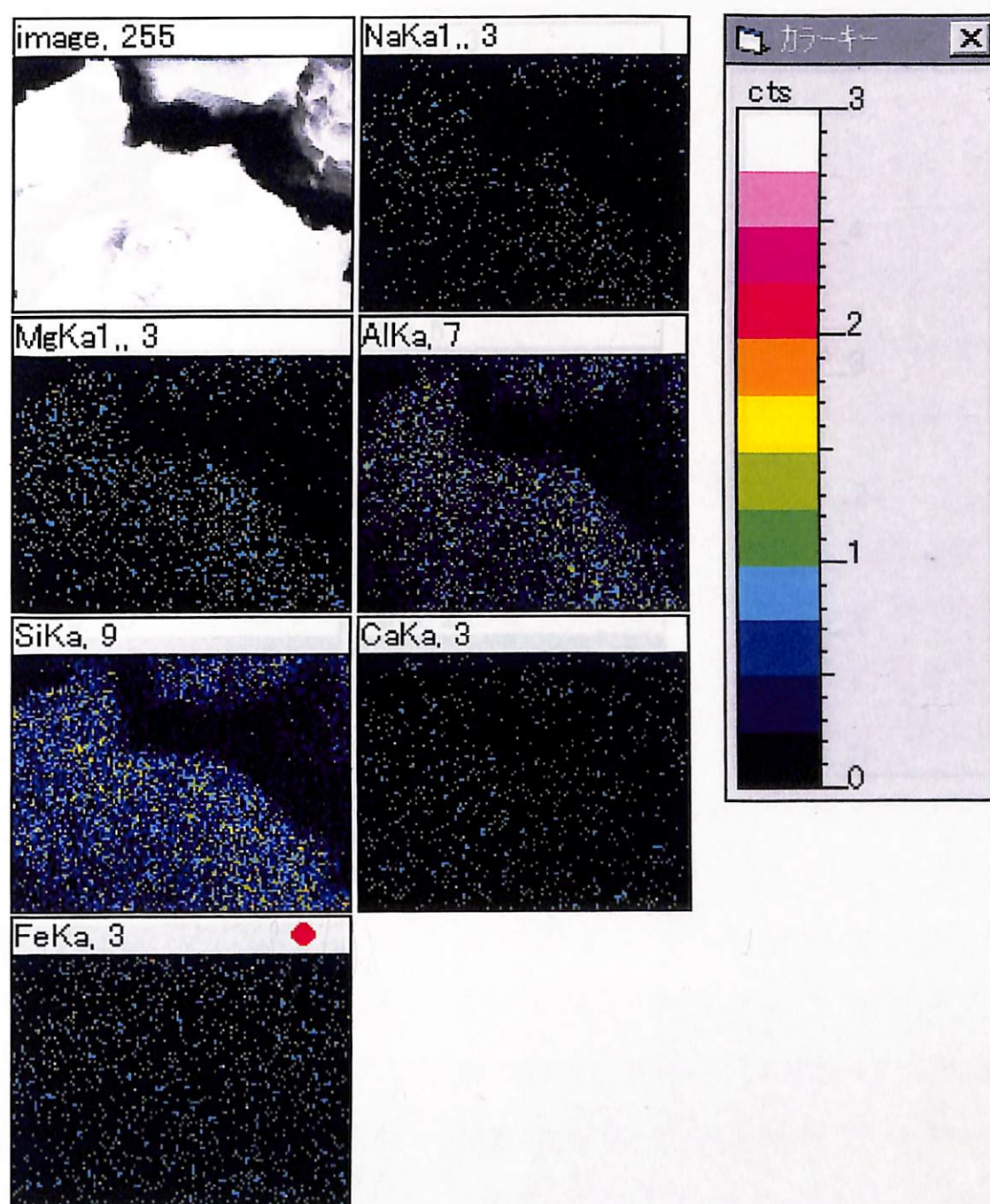


図1.22 ドライタイプのSi、Al、Mg、Na、Ca、Feの分布図 (2)

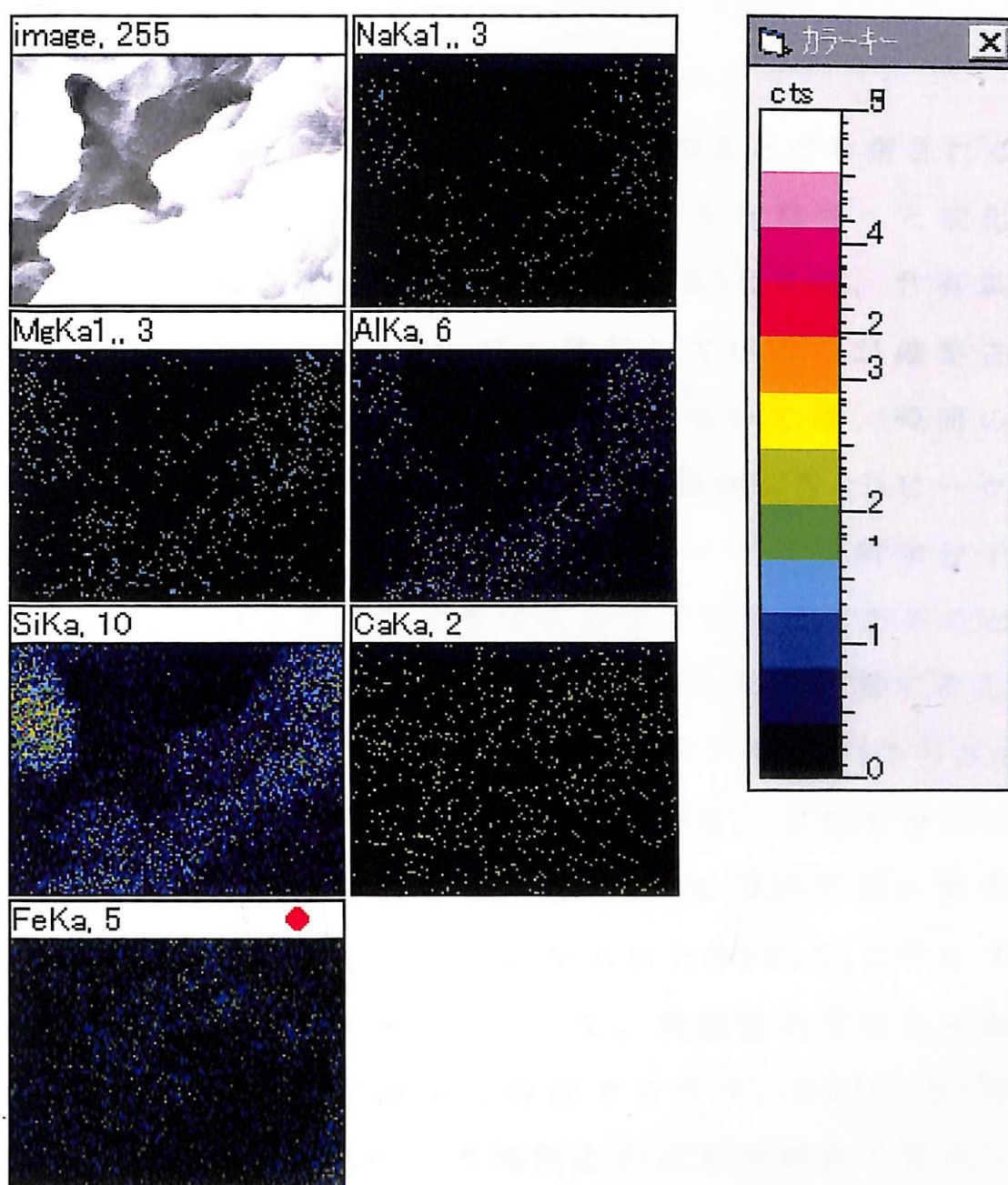


図1.23 ウエットタイプのSi、Al、Mg、Na、Ca、Feの分布図

1.4 考察

40% 相対湿度下のXRDの測定からは、以下のことが考察される。時間経過とともに、サンプルの色は、緑色から赤褐色へと変化した。スライドガラスに塗布されていたS1S, S1Zでは、含有鉱物のスメクタイトの層間がNaタイプへ移行しているのが確認された。また、全岩の試料であるS2D, S1Wについては、時間の経過での変化は確認されなかった。また、Fe 鉱物のXRDピークは確認されなかった。これらの結果は、Naタイプは層間水分子層が1層であること、Caタイプは層間水分子層が2層であることを意味する。層間へはFeイオンは入りにくいことを考慮すると、Feの酸化によって、スメクタイトの層間イオン種をCaからNaへ変化させる事が可能であるかという問題になる。これも考えにくい。さらに、全岩の試料であるS2D, S1Wについては、変化がないことを考慮すると、スライドに塗られたS1S, S1Z中のスメクタイトが空中の水分と容易に反応して、密閉されていた水分子をはきだしたと考えるのが適切な解釈であろう。S2D, S1Wは全岩の試料であるため、空中の水蒸気との反応が容易でなかったと考えられる。いずれにしても、スメクタイト層間水分子へのFeの関与は考えにくいと考察される。

IRの分析結果からは以下のことが考察される。

モンモリロナイトの $\text{Al}^{3+}-\text{Al}^{3+}-\text{OH}$ を示す 915cm^{-1} と $\text{Al}^{3+}-\text{Mg}^{2+}-\text{OH}$ を示す 840cm^{-1} が確認できた。1日後, 7日後

でもこのピークが見られ変化していない。また,時間的变化においても変化はなかった。Fe 鉱物の存在を確認できなかった。

SEMの結果からは以下のことが考察される。

S2Dでは花びら状の構造が多く見られ, S1Wでは花びら状と滑らかな部分が見られた。S1Wは水を含んでいるために滑らかな部分が見られると考えられる。

S1Wでは表面に $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 程度の丸い付着物質が観察された。Gerstl and Banin(1980)は,層間に吸着した Fe^{2+} は酸化すると Fe^{3+} となり,水酸化物を形成して沈着すると報告している。佐藤(1997)でも試料のSEM観察で,スメクタイト表面に丸い付着物質の存在を報告している。本研究でも佐藤(1997)と良く似た形態を持つ付着物質が確認された為この付着物質は Fe^{3+} の水酸化物ではないかと考えられる。

なお,S1Wに付着物質が多く確認できたのは,水がある為に元素が移動しやすく濃集しやすかったと考える。

EDSの分析結果からは以下のことが考察される。

Feが,Siの分布を確認しにくい部分からも分布が確認された。これは,粘土鉱物と粘土鉱物の間に付着している可能性が高い。また,ウェットタイプ(図1.23)では空隙の部分にFeが集中している傾向が見られた。このことから,表面に付着していたFeが水に押し流され,空隙部に溜まったことが原因として考えられる。

Caの分布は,ウェットタイプでは,空隙部に見られたことから,Fe同様に表面に存在することが考えられる。一方,ドライタイプ

ではある程度スメクタイトの形と一致した分布を示した。このことから、Caはウエットタイプと比ベドライタイプの場合、スメクタイトの表面にはあまり存在せず、主にスメクタイトの層間中に入り込んでいることが考えられる。

以上をまとめると、X線回折分析結果から、S1S、S1Zは時間の経過とともにスメクタイトのNaタイプへの変化が見られたが、全岩試料であるS2D、S1Wについては、時間経過に伴う変化は確認されなかったことなどから、Feイオンによる影響とは考えにくい。

赤外線吸収スペクトル（IR）測定の結果、モンモリロナイト、石英、長石を確認した。1日後、7日後と時間的变化を調べた結果、含有鉱物に変化は見られなかった。また、全ての試料から鉄鉱物は確認できなかった。

SEM観察から、スメクタイトの特徴的形態が観察された。また、S1Wでは、 Fe^{3+} の水酸化物と考えられる $1\sim 3\mu\text{m}$ 程度の丸い付着物が確認された。なお、S1Wに付着物質が多く確認できたのは、水がある為に元素が移動しやすく、何かしらの原因がある所に濃集しやすかったと考えらる。

EDSの結果は、Feは他の分布とは異なり、全体に幅広く分布している。他の元素が確認されにくい空隙部でも確認されたことから、表面の部分に付着している可能性が高いと言える。またウエットタイプでは、空隙の部分にFeが集中していた。これは、表面に付着していたFeが水に押しながされたことによって、空隙部

に溜ったことが考えられる。

以上の結果から、Feイオンは、スメクタイトの層間への関与は考えにくい。むしろ、粒子間に存在しているものと推定される。したがって、Feに接触したベントナイト中のスメクタイトは、Feイオンの影響は受けないものと考えられる。

1.5 引用文献

Z.Gersel and A.Banin: Fe^{2+} - Fe^{3+} transformations in clay and resin ion-exchange systems, *Clays and Clay Minerals*, vol.28, No.5, pp.335-345 (1980)

上越教育大学：緩衝材の鉱物学的長期安定性評価，動力炉・核燃料開発事業団 研究委託内容報告書（1998）

M.Ross : X-ray diffraction effects by non-crystals of biotite, muscovite, montmorillonite, mixed-layer clays, graphite, and periclase, *Zeitschrift fur Kristallographie*, Bd.126, pp.80-97 (1968)

佐藤裕子：月布ベントナイト鉱床におけるスメクタイトの変質，上越教育大学修士論文 pp.50-60, 124 (1997)

白水晴雄：粘土鉱物学，初版，朝倉書店，P82-87 (1988)

渡辺 隆・佐藤 努：X線回折装置の開発と応用，上越教育大学研究紀要，第7巻，第3分冊，別刷，(1988)

J. E. Welton : SEM Petrology Atlas, Chevron Oil
Field Research Company, P72-83. (1950)

M. J. Wilson : A handbook of determinative
methods in clay mineralogy, Chapman and
Hall, New York, P133-173 (1987)

2. ベントナイト鉱床中における炭酸塩ノジュール中へのFe濃集について

2.1 試料および産状

クニマイン株式会社（山形県西村山郡大江町）月布鉱山の川向坑及び梅ノ木田坑において、産状を確認したもの36個と不明なもの33個の合計69個の中から20個を試料として用いた（表2.1）。本研究では、はっきりした形状のものとして採取できるものをノジュール、そうではなく母岩をセメントした状態のものをセメントと呼び、区別する。

月布鉱山に見られるノジュール及びセメントは、その形態が均一ではなく、色や表面の状態は多様である。ノジュールの形態を図2.1に示す。形態的には球状のノジュール及びセメント、レンズ状のノジュール及びセメントの他、セメント内にノジュールを含むもの、ノジュール内にノジュールを含むものなども見られる。内部構造は無構造のものと縞模様を有するものが確認でき、どちらも母岩の層理を保存したものである。レンズ状のノジュールやセメントは層理の方向と平行に産出している。

X線回折分析による組成鉱物の同定結果を表2.2，2.3に示す。分析に用いたのは上記のノジュール20個と母岩であるベントナイト層の川向坑17，22，29，31番層，梅ノ木田坑の12，17，

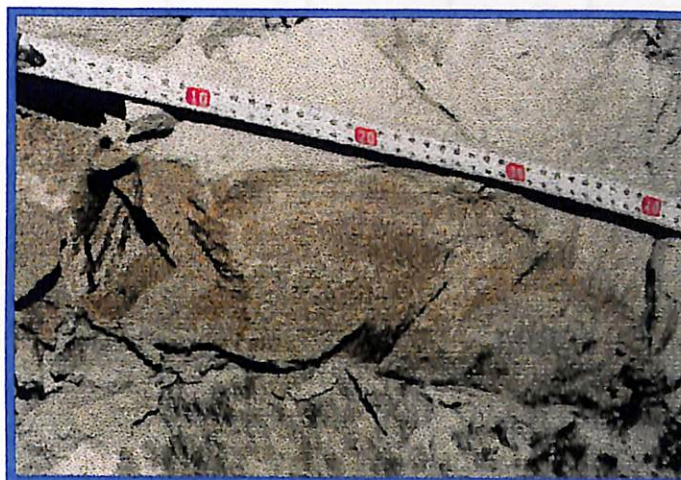
表2.1 実験に用いたノジュール試料とその特徴

No.	産地	形状	直径	特徴的な鉱物
1	月布鉱山	球状	6cm	カルサイト
2	月布鉱山	球状	5cm	カルサイト
3	月布鉱山	球状	6cm	カルサイト
4	月布鉱山	球状	5cm	カルサイト
5	月布鉱山	球状	7cm	カルサイト
6	月布鉱山	球状	7cm	カルサイト
7	月布鉱山	球状	7cm	カルサイト
8	月布鉱山	球状	13cm	ドロマイト カオリナイト
9	月布鉱山	球状	13cm	カルサイト
10	川向坑22番層	レンズ状	長径9cm 短径4cm	ドロマイト
11	川向坑22番層	レンズ状	長径12cm 短径8cm	ドロマイト
12	川向坑22番層	レンズ状	長径7cm 短径4cm	カルサイト
13	川向坑29番層	球状	6cm	ドロマイト カオリナイト
14	川向坑29番層	球状	18cm	ドロマイト カオリナイト
15	川向坑29番層下部頁岩	球状	31cm	ドロマイト
16	梅ノ木田坑29番層	レンズ状	長径50cm 短径14cm	カルサイト
17	梅ノ木田坑29番層	ノジュール内に ノジュール	23cm	カルサイト
18	梅ノ木田坑29番層	球状	10cm	カルサイト
19	梅ノ木田坑29番層	セメント内に ノジュール	13cm (ノジュール)	カルサイト
20	梅ノ木田坑29番層	セメント内に ノジュール	17cm (ノジュール)	カルサイト

a



b



c



図2.1 月布鉦山にみられるノジュールの産状

- a 球状・レンズ状ノジュール：母岩との境界が明瞭
- b 球状・レンズ状セメント：母岩を膠結した状態
- c ノジュール内にノジュール・セメント内にノジュール
：ノジュール・セメント内部に境界が明瞭なノジュールを含む

表2.2 ノジュール及びセメントの鉱物組み合わせ

No.	スメクタイト	カオリナイト	石英	斜長石	カルサイト	ドロマイト	ゼオライト
1	**	—	**	*	***	*	—
2	**	—	**	*	***	*	—
3	**	—	**	*	***	*	—
4	**	—	**	*	***	*	—
5	**	—	**	*	***	*	—
6	**	—	**	*	***	*	—
7	**	—	**	*	***	*	—
8	**	*	**	*	**	**	—
9	**	—	**	*	***	*	—
10	**	—	**	*	*	**	—
11	**	—	**	*	*	**	—
12	**	—	**	*	***	**	—
13	**	*	**	*	***	*	*
14	**	*	**	*	**	**	—
15	**	—	**	*	*	***	*
16	—	—	*	*	—	***	—
17	**	—	**	*	***	**	—
18	**	—	**	*	***	**	—
19	**	—	**	*	***	**	—
20	**	—	**	*	***	**	—

多

**
中

*
少

—
なし

表2.3 ベントナイト層の構成鉱物

試料採取地点	モンモリロナイト	石英	斜長石	炭酸塩鉱物	ゼオライト			黄鉄鉱
					Ana	Cli	Mor	
川向坑31番層	* * *	* *	*	*	—	*	*	*
川向坑29番層細粒部	* * *	* *	*	*	—	—	—	—
川向坑29番層粗粒部	* * *	* *	*	*	*	—	—	—
川向坑22番層	* * *	* *	*	*	—	—	—	*
川向坑17番層	* * *	* *	*	*	—	—	—	—
梅ノ木田坑29番層細粒部	* * *	* *	*	*	—	—	—	—
梅ノ木田坑29番層粗粒部	* * *	* *	*	*	—	*	*	—
梅ノ木田坑22番層	* * *	* *	*	*	*	—	—	*
梅ノ木田坑17番層	* * *	* *	*	*	—	—	—	*
梅ノ木田坑12番層	* * *	* *	*	*	—	*	*	*

Ana : 方沸石 Cli : クリノプチロル沸石 Mor : モルデン沸石

*** ** * —
多 中 少 なし

22, 29番層である。29番層は最も厚い層であるため、層全体で組成変化を検討するために、粗粒部と細粒部に分けて分析を行った。表2.2より、ノジュールの主要構成鉱物はカルサイト・ドロマイトであり、モンモリロナイト、石英、斜長石、ゼオライトなど母岩と同様の鉱物が確認できた。表2.3より、ベントナイト中ではスメクタイト、石英、斜長石、炭酸塩鉱物が普遍的に見られ、一部で黄鉄鉱、粗粒部にのみゼオライトが確認できる。

以上の産状観察、鉱物組成よりノジュールの生成は現地性である。またノジュール内部に核に当たるものが確認されないことより、ノジュールはベントナイト原岩の火山碎屑性堆積物中の間隙水から炭酸塩鉱物の晶出により生成されたと考えられる。よってノジュールを含めたベントナイト中の元素の移動に注目する。

分析を行った20個の試料からさらに詳細な分析を行うため、形態と組成鉱物に特徴があるものを3個選択し、各ノジュールを切断して中心から外側へ部分毎に試料を採取した。No.13を球状ノジュール1（直径6cm、主要鉱物：ドロマイト・カルサイト）と呼ぶ（図2.2）。断面は無構造で、鉱物組成は中心から外側へカルサイトが減少し、逆にドロマイトが増加するという同心円状の傾向が見られた。No.14を球状ノジュール2（直径18cm、主要鉱物：ドロマイト）と呼ぶ（図2.3）。断面は、白色部分と黒色部分に分かれていたため、中心部分の色の異なる部分を2箇所採取し、縦方向と横方向に分析を行う。鉱物組成は色の違いに関係なく、ほとんどがドロマイトであるが、中心から外側へ若干ド

a



b

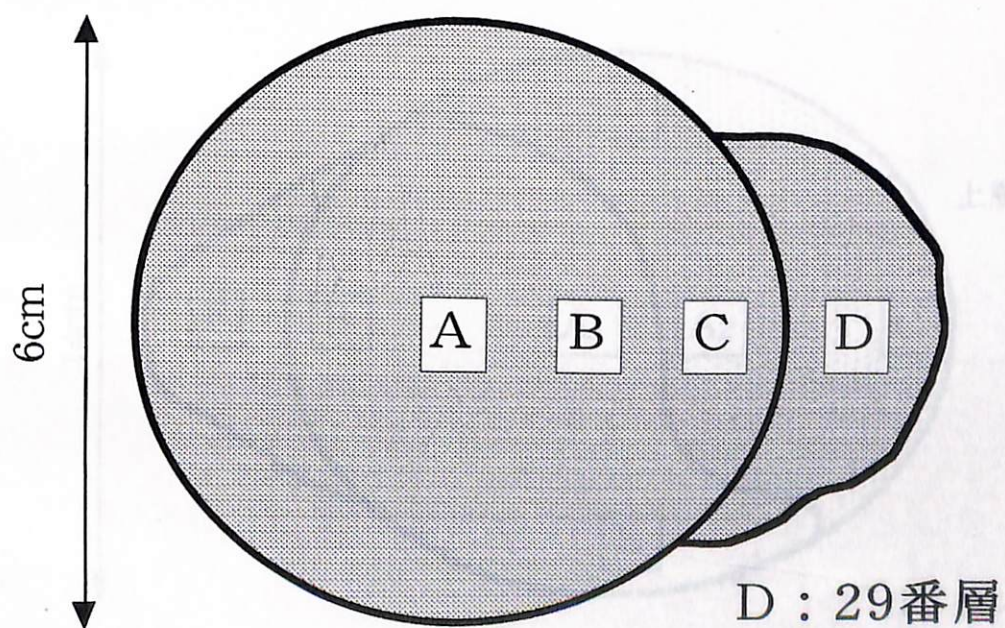
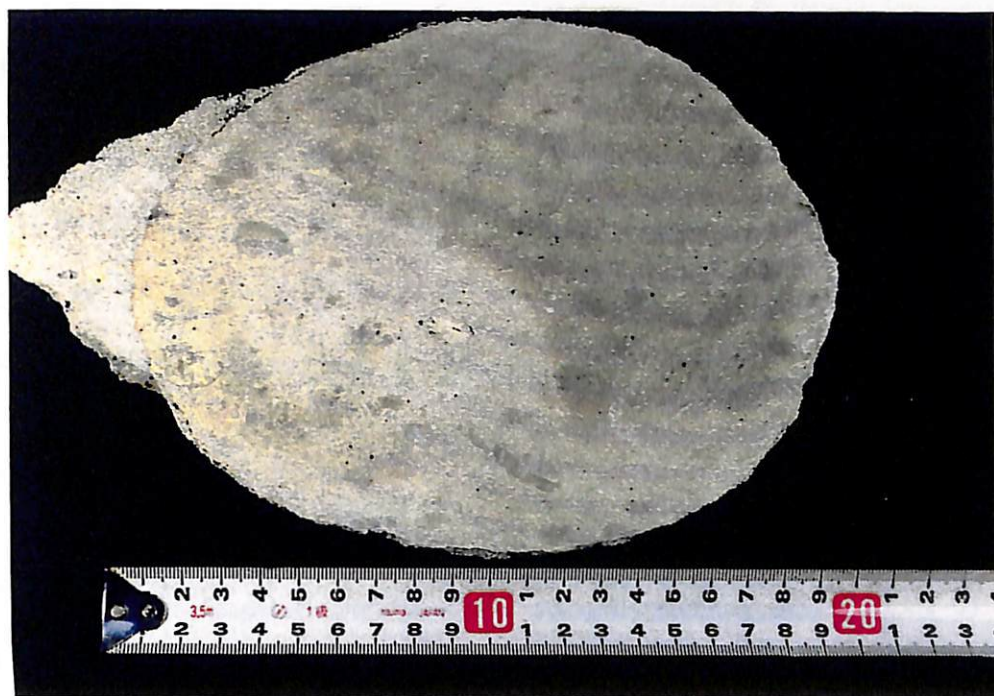


図2.2 球状ノジュール 1 と分析部分

- a 球状ノジュール 1 の表面の写真
- b 球状ノジュール 1 の断面の分析部分 Dは母岩の29番層

a



b

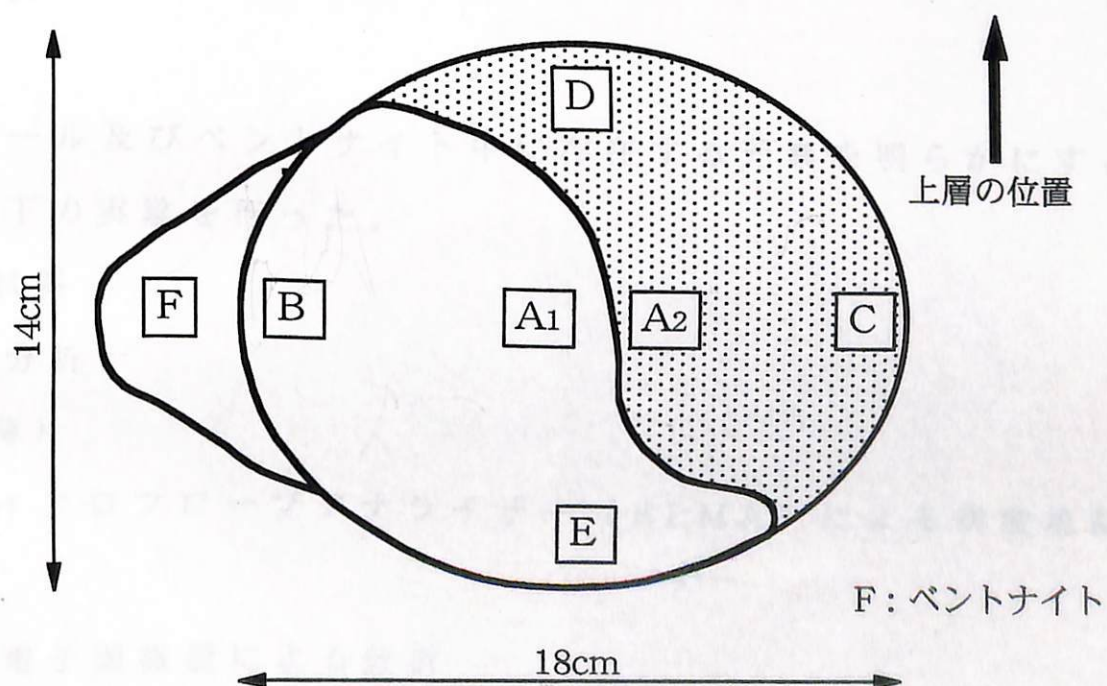


図2.3 球状ノジュール 2 と分析部分

- a 球状ノジュール 2 の表面の写真
 b 球状ノジュール 2 の断面の分析部分 Fは母岩の29番層

ロマイトが増加する傾向が見られる。セメントの内部にノジュールが入っている特殊な状態のNo.19をセメント-ノジュール（直径13cm，主要鉱物：カルサイト）と呼ぶ（図2.4）。このノジュールの周辺を観察すると，セメントとは異なる暗灰色部分が見られたため，それについても分析を行う。鉱物組成は，セメント，暗灰色部分，ノジュール内ともにカルサイトが大部分を占めるが，同心円状に変化は見られない。母岩との関係を明らかにするため，各ノジュールの周りのベントナイトと，層厚約6mの川向坑29番層の下部から90cm毎に採取した試料を分析に用いた。

2.2 実験

ノジュール及びベントナイト中に存在する元素を明らかにするため，以下の実験を行った。

(1) 全岩試料

蛍光X線分析

(2) 岩石薄片

① X線マイクロプロブアナライザー（EPMA）による炭酸塩鉱物の分析

② 走査型電子顕微鏡による分析

各実験の詳細については以下に述べる。

a



b

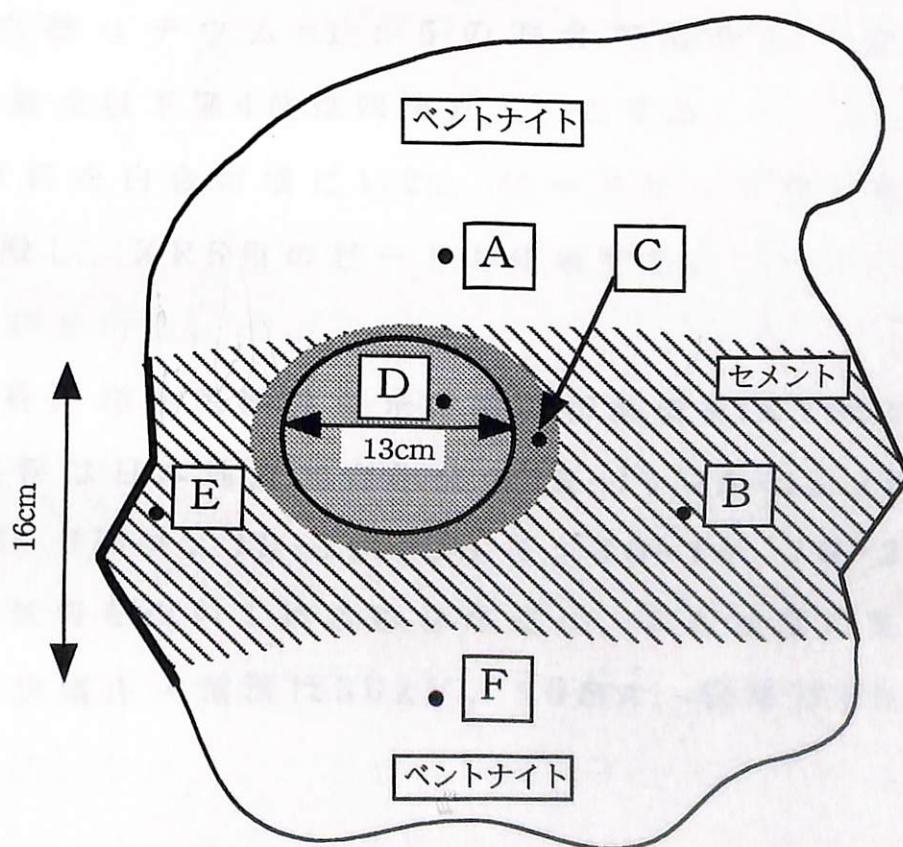


図2.4 セメント-ノジュールと分析部分

- a セメント-ノジュールの写真
- b セメント-ノジュールの分析部分

2.2.1 蛍光X線分析

蛍光X線分析により母岩の29番層，球状ノジュール1，球状ノジュール2及びセメント-ノジュールについて全岩試料の化学分析を行った。その方法を以下に示す。

- ①乾燥させた粘土粉末試料を白金坩堝に入れ，ガスバーナーで約4時間加熱する。
- ②四ホウ酸リチウムを110℃で8時間以上加熱してH₂Oを除去する。
- ③試料と四ホウ酸リチウムを15分間デシケータ内に放置した後，試料：四ホウ酸リチウム=1：5の割合で混合し，全重量を4.000g（小数点以下第4位は四捨五入）とする。
- ④混合した試料を白金坩堝にいれ，ピードサンプラーにおいて1200℃で熔融し，XRF用のピードを作成する。
- ⑤蛍光X線分析を行う。

分析には（株）理学電機製蛍光X線分析装置RIX1000を使用した。標準試料は日本地質調査作成のJR-1，JA-1，JB-1a，JB-2，JB-3，JF-1，JP-1，JGb-1，JG-1a，JG-2を用いた。この標準試料を用いて検量線を作成し，これを基に定量分析を行った。測定電圧・電流は50kV，50mA，管球はRhを用いた。

2.2.2 EPMA

新潟大学理学部地質鉱物学研究室のJEOL8060（日本電子KK）X線マイクロプローブアナライザー（EPMA）を用いて、炭酸塩鉱物中の化学分析を行った。測定条件は加速電圧15kV，プローブ電流 1.30×10^{-8} mAで行った。また，測定データのコンピュータ間のデータコンバートには，志村（1995）の”MOTHRA”を使用した。

分析前の処理方法は，薄片を3 μ mのコランダムで研磨し，反射顕微鏡で表面が平らになったことを確認する。その後カーボン蒸着を行い，分析装置のホルダーに薄片をセットし，測定を行う。

2.2.3 反射電子像

九州大学理学部に依頼して，X線マイクロプローブアナライザー（EPMA）を用いて炭酸塩鉱物の微細な元素分布を反射電子像で観察を行った。

分析前の処理方法は，薄片を3 μ mのコランダムで研磨し，反射顕微鏡で表面が平らになったことを確認する。その後カーボン蒸着を行い，分析装置のホルダーに薄片をセットし，測定を行う。

2.3 結果

2.3.1 ノジュール内における化学組成変化

川向坑29番層，球状ノジュール1，球状ノジュール2及びセメント-ノジュールについて主要元素分析を行った結果を図2.5～2.9，分析値を表2.4～2.7に示す。各試料に含まれている炭酸塩鉱物の影響で分析値の合計は100%に達しないが，比較のため100%になるよう補正した。川向坑29番層のみ補正を行っていない。

図2.5は川向坑29番層の下部から上部までの蛍光X線分析の結果である（分析値は表2.4）。珪酸塩鉱物に起因する SiO_2 が70%以上と卓越しており， Al_2O_3 ， Na_2O が続いている。450cmの部分で若干 CaO の値が増加しているが，層全体では極めて均一な組成であるといえる。

図2.6は球状ノジュール1の化学組成である（分析値は表2.5）。カルサイトに起因する CaO が約40%を占めており，中心から外側への変化はほとんど見られない。それに対し MgO は，中心から外側へ明らかに増加傾向が見られ， MnO ， Fe_2O_3 が減少している。球状ノジュール1は中心から外側へドロマイトが増加する傾向が見られるため， MgO の挙動はドロマイトの増加と関係している。周辺の29番層とノジュールを比較すると，境界部から明

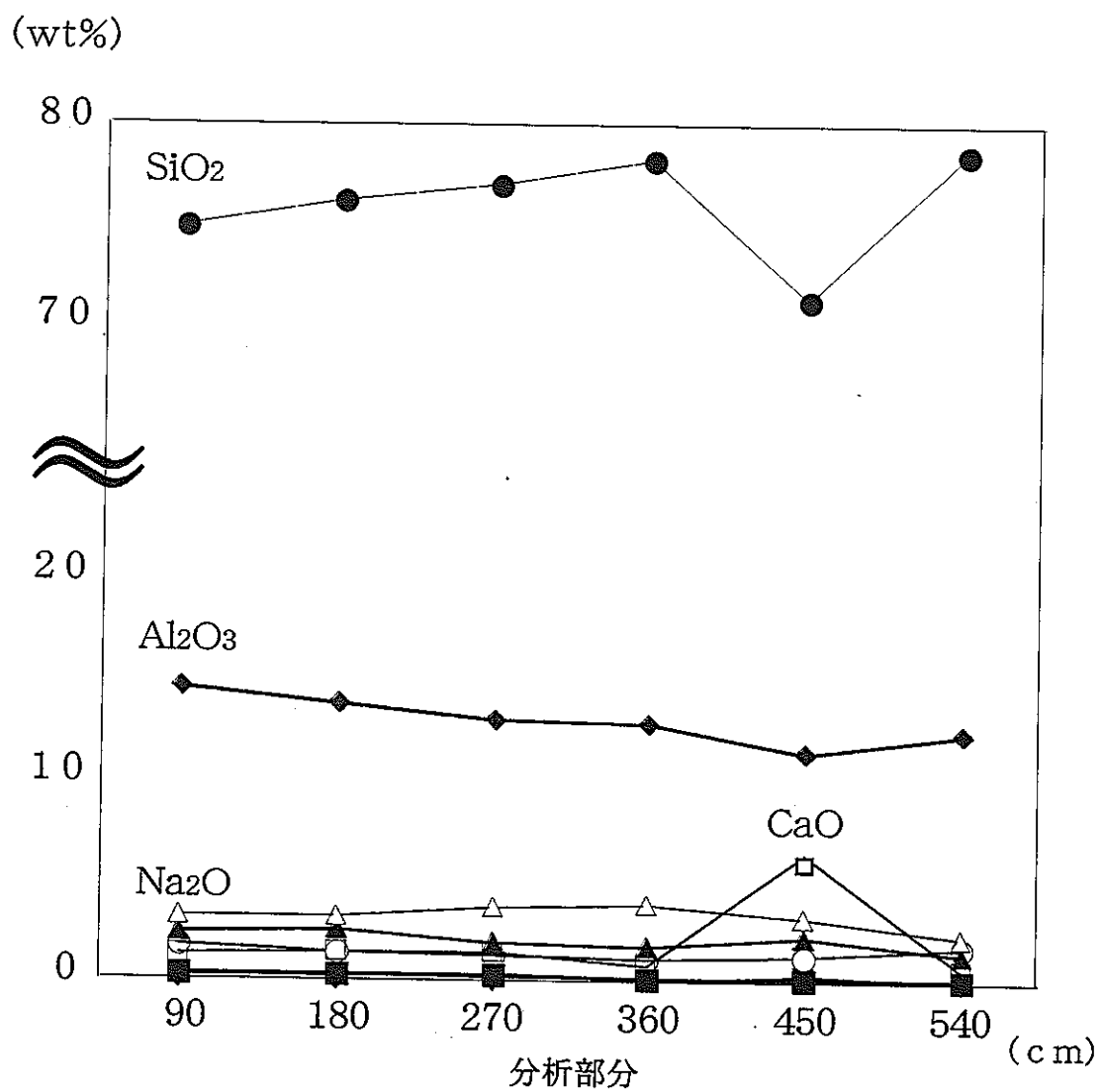


図2.5 川向坑29番層の化学組成
(分析部分の数字は層の下部からの距離)

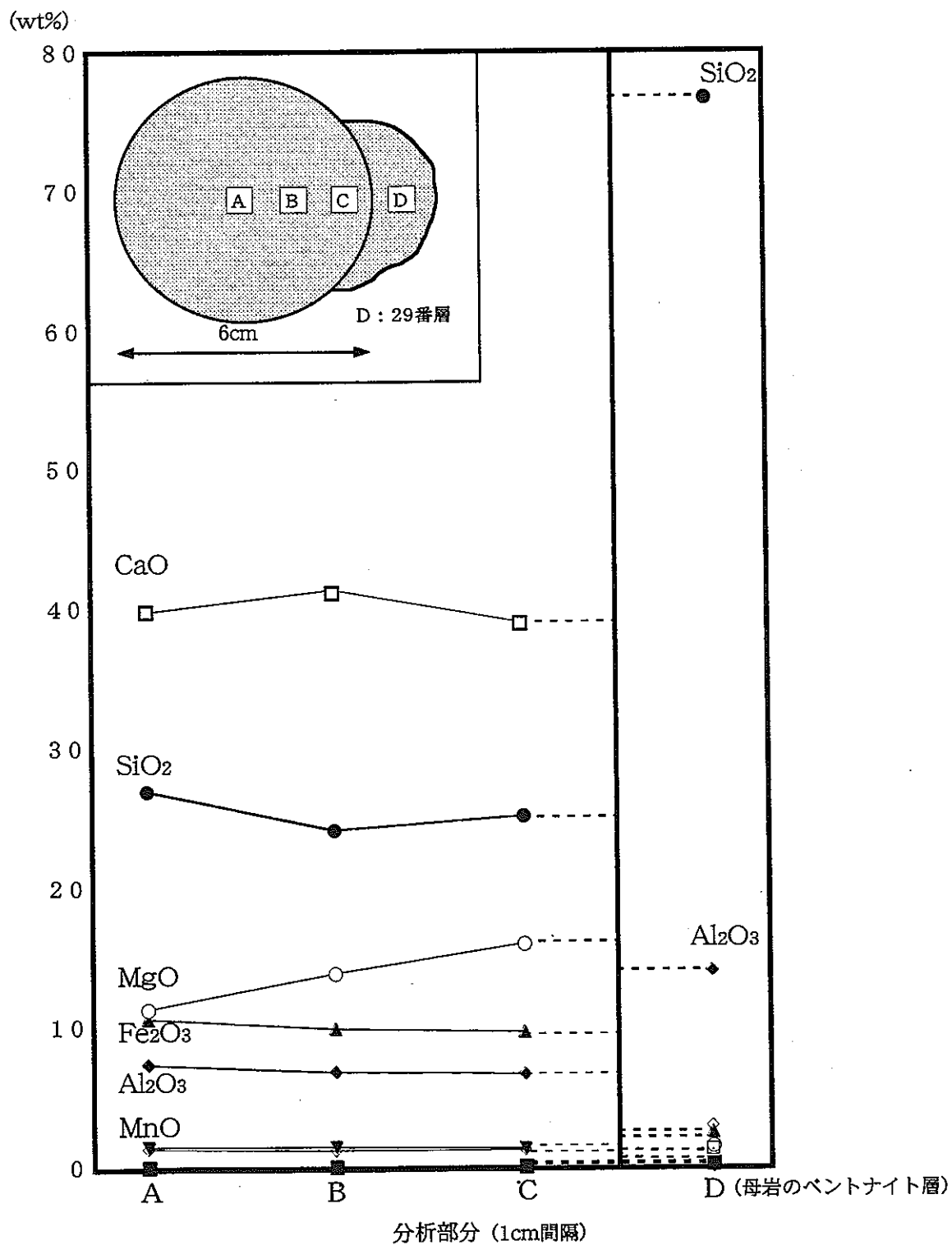


図2.6 球状ノジュール1の内部とその周辺のベントナイト層の化学組成

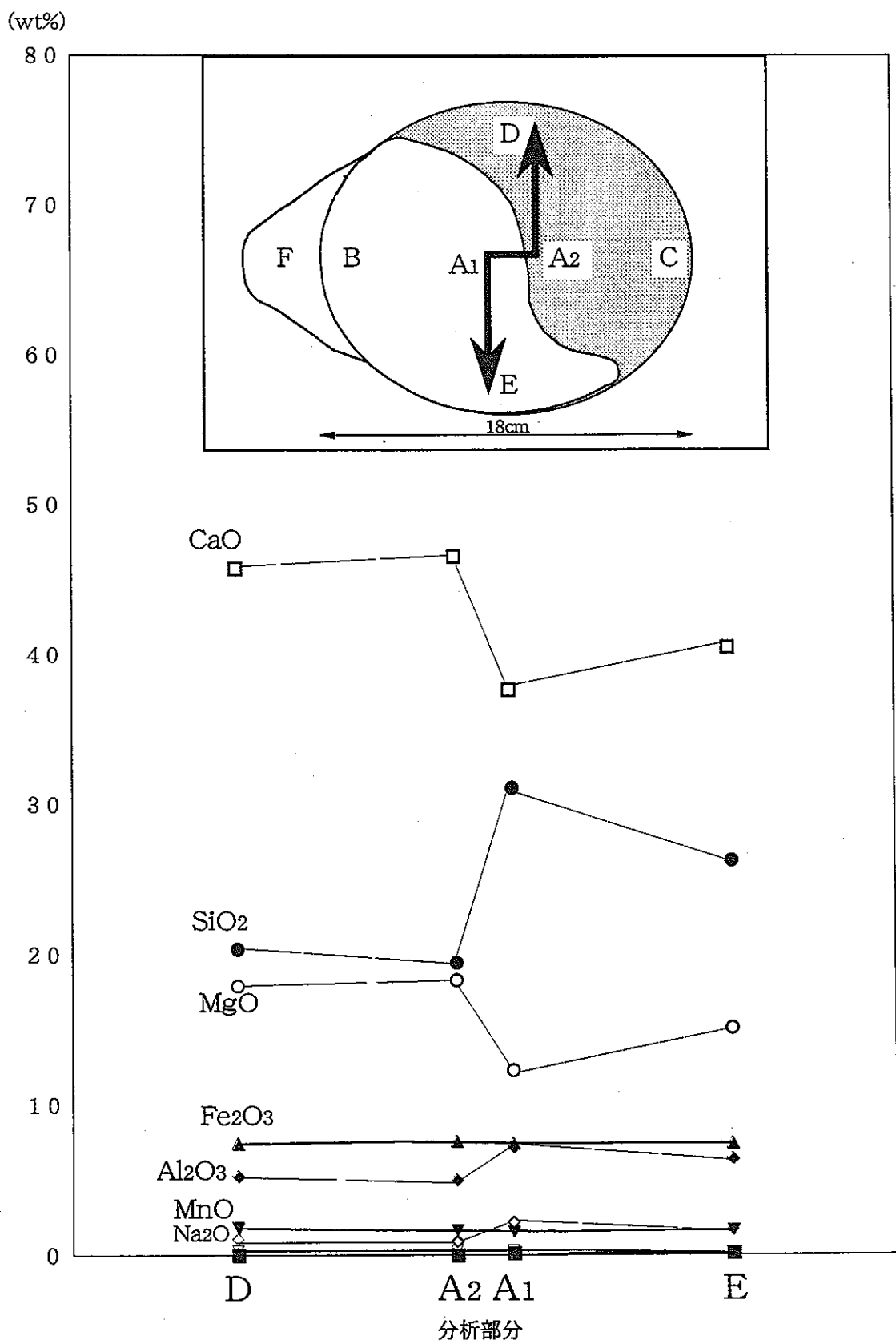


図2.7 球状ノジュール2の内部の化学組成

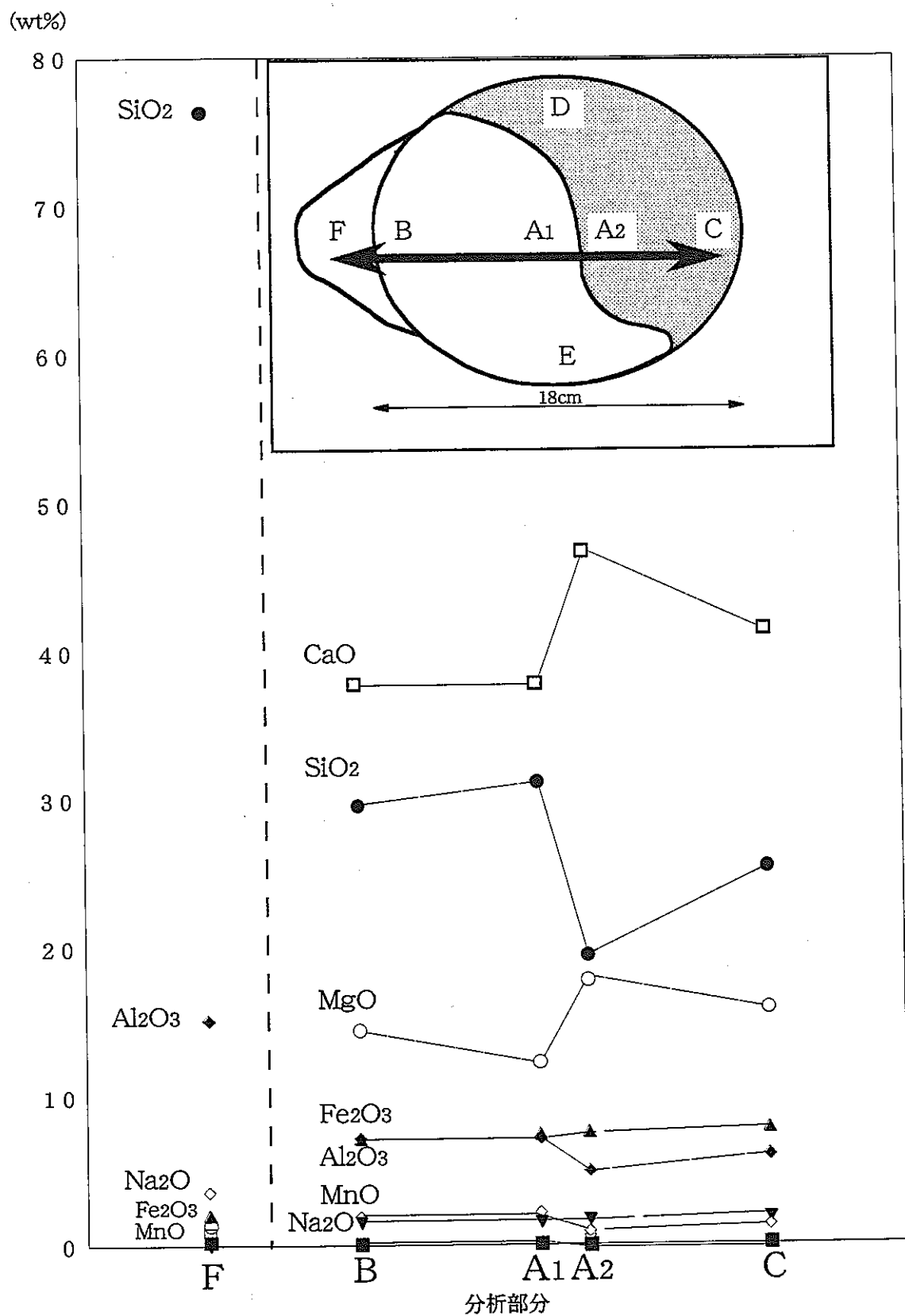


図2.8 球状ノジュール2の内部とその周辺の29番層の化学組成

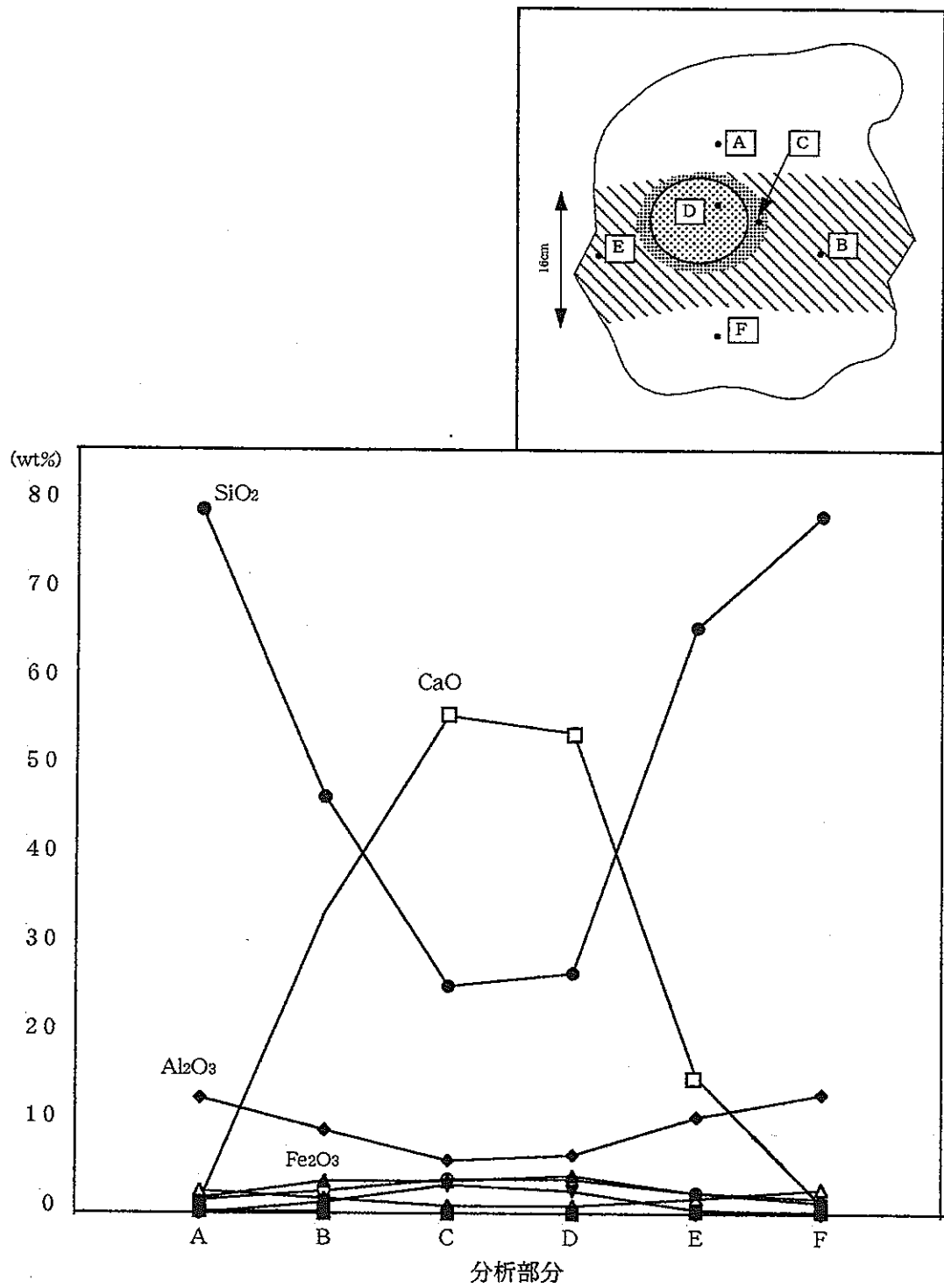


図2.9 セメントノジュールの化学組成

表2.4 川向坑29番層の化学分析値

分析部分	90	180	270	360	450	540
SiO ₂	74.96	76.16	76.92	78.30	71.32	78.61
TiO ₂	0.31	0.33	0.25	0.20	0.17	0.17
Al ₂ O ₃	14.66	13.76	13.01	12.90	11.39	12.35
Fe ₂ O ₃	2.37	2.62	1.88	1.68	2.16	1.51
MnO	0.05	0.07	0.07	0.04	0.34	0.02
MgO	1.68	1.47	1.36	1.15	1.33	1.75
CaO	1.34	1.39	1.45	0.76	6.39	0.57
Na ₂ O	3.25	3.13	3.62	3.90	3.13	2.27
K ₂ O	0.36	0.39	0.22	0.16	0.13	0.1
P ₂ O ₅	0.06	0.06	0.06	0.04	0.05	0.03
total	99.04	99.38	98.84	99.13	96.41	97.38

分析部分は層の下部からの距離 (cm)

表2.5 球状ノジュール1の化学分析値

分析部分	A	B	C	D
SiO ₂	27.05	24.23	25.28	76.83
TiO ₂	0.11	0.11	0.10	0.28
Al ₂ O ₃	7.42	6.98	6.72	14.19
Fe ₂ O ₃	10.79	10.00	9.71	2.51
MnO	1.61	1.59	1.41	0.06
MgO	11.42	14.03	16.10	1.63
CaO	39.95	41.56	39.15	1.23
Na ₂ O	1.35	1.22	1.26	2.91
K ₂ O	0.15	0.12	0.11	0.31
P ₂ O ₅	0.15	0.17	0.17	0.05
total	100.00	100.00	100.00	100.00

分析部分は図2.2と同じ
分析値を100%に換算した

表2.6 球状ノジュール 2 の化学分析値

分析部分	A1	A2	B	C	D	E	F
SiO ₂	31.16	19.49	29.61	25.42	20.45	26.34	76.44
TiO ₂	0.09	0.06	0.09	0.08	0.05	0.07	0.26
Al ₂ O ₃	7.21	5.07	7.18	6.04	5.32	6.38	15.10
Fe ₂ O ₃	7.40	7.61	7.17	7.78	7.40	7.51	2.12
MnO	1.54	1.68	1.59	1.77	1.84	1.65	0.05
MgO	12.36	18.29	14.47	15.96	17.96	15.16	1.45
CaO	37.76	46.69	37.62	41.40	45.68	40.96	0.72
Na ₂ O	2.17	0.85	2.00	1.29	1.02	1.64	3.60
K ₂ O	0.09	0.06	0.11	0.08	0.08	0.10	0.21
P ₂ O ₅	0.20	0.21	0.18	0.19	0.22	0.19	0.04
total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

分析部分は図2.3と同じ
分析値は100%に換算した

表2.7 セメント-ノジュールの化学分析値

分析部分	A	B	C	D	E	F
SiO ₂	79.55	47.13	25.72	27.20	66.25	78.98
TiO ₂	0.18	0.10	0.06	0.06	0.14	0.20
Al ₂ O ₃	13.04	9.33	6.00	6.55	11.01	13.59
Fe ₂ O ₃	1.69	3.62	3.65	4.32	2.41	1.74
MnO	0.03	1.24	3.31	2.48	0.54	0.02
MgO	1.45	2.67	3.80	3.85	2.30	1.38
CaO	1.27	33.96	56.31	54.31	15.35	1.09
Na ₂ O	2.52	1.63	0.86	0.91	1.81	2.69
K ₂ O	0.23	0.19	0.07	0.10	0.14	0.28
P ₂ O ₅	0.03	0.12	0.21	0.22	0.06	0.03
total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

分析部分は図2.4と同じ
分析値は100%に換算した

らかに異なっている。ノジュール内はCaOとMgOに富んでおり、 Fe_2O_3 、MnOを濃集している。

図2.7、図2.8は球状ノジュール2とその周辺の29番層の分析結果である（分析値は表2.6）。球状ノジュール2の断面は、白色部分と黒色部分に分かれているため（図2.3），縦方向と横方向に分析を行ったところ，化学組成に変化が見られた。黒色部分ではCaOとMgOが，白色部分と比較して多く含まれ，逆に SiO_2 ， Al_2O_3 が少ない。 Fe_2O_3 ，MnOについては変化が見られなかった。横方向についても同様である。つまり，中心から外側への同心円状の変化は見られず，色の違いによる変化が確認される。炭酸塩鉱物に起因すると思われるCaO，MgOの存在割合はほぼ一定であった。周辺の29番層と球状ノジュール2内を比較すると，球状ノジュール1と同様にノジュール内はCaOとMgOに富んでおり， Fe_2O_3 ，MnOを濃集している。

図2.9はセメント-ノジュールの分析結果である（分析値は表2.7）。母岩（A，F）では珪酸塩鉱物に起因すると思われる SiO_2 が卓越しており，セメント（B，E），暗灰色部分（C），ノジュール（D）では炭酸塩鉱物によるCaOが多い。ノジュール内と暗灰色部分の分析値はほとんど同じであり，X線回折分析の結果ともあわせて考えると両者は同じ成分であると思われる。また母岩からセメント，ノジュールへと連続的に化学組成が変化している傾向が見られた（図2.9）。CaO， SiO_2 ， Al_2O_3 とともに特徴的な傾向として，母岩からセメント，ノジュールへと

Fe_2O_3 , MnO が濃集しているのが確認できた。

2.3.2 EPMAによる炭酸塩鉱物の化学組成

球状ノジュール1及び球状ノジュール2の薄片を作成し、EPMAによりノジュールの主成分である炭酸塩鉱物の化学組成分析を行った。

炭酸塩鉱物中の炭素は測定できないため、合計が100%に達していないが、すべての炭素が炭酸塩鉱物に含まれていると考えて補正し、97%~102%のものをデータとした。炭酸塩鉱物の陽イオンであるCa, Mg及び(Fe+Mn)を頂点として三角ダイアグラムにプロットしたのが図2.10である。理想的なドロマイトではCa:Mgが1:1になるが、球状ノジュール1, 球状ノジュール2ともにMgの割合が少なく、Fe及びMnが含まれている。この結果はHirabayashi(1977)が報告しているプロトドロマイト(低Mgドロマイト)と一致すると考えられる。今回の分析結果から、ノジュール中のドロマイトは $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ のMgがFe及びMnと置換して、 $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})(\text{CO}_3)_2$ として存在しているといえる。中心部と外側との比較では、はっきりした傾向は見られなかった。

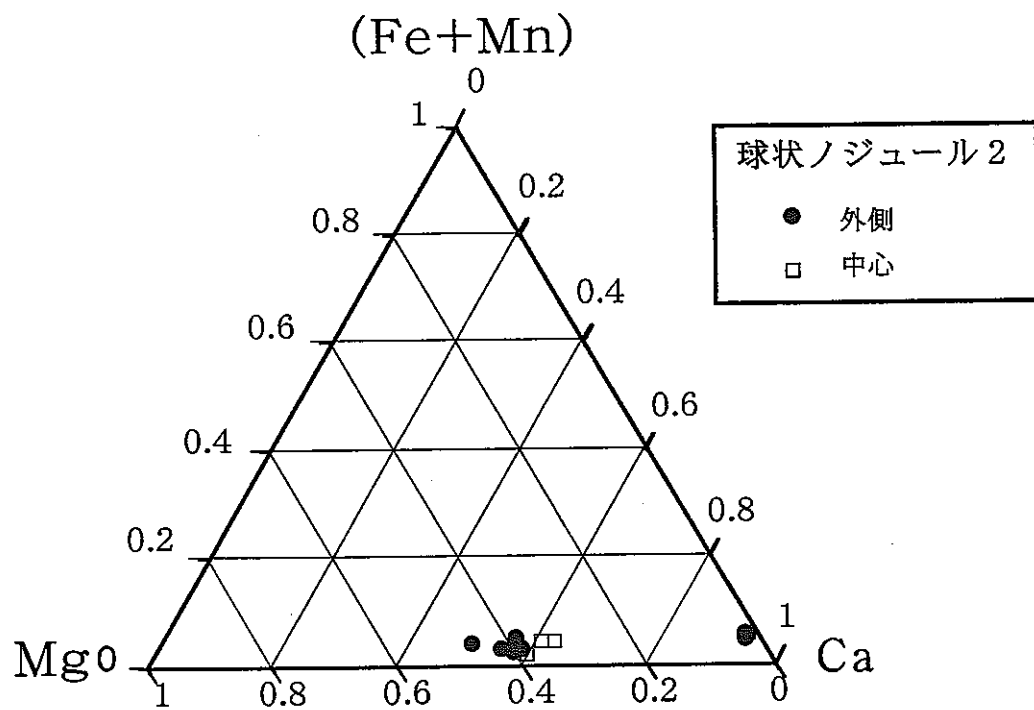
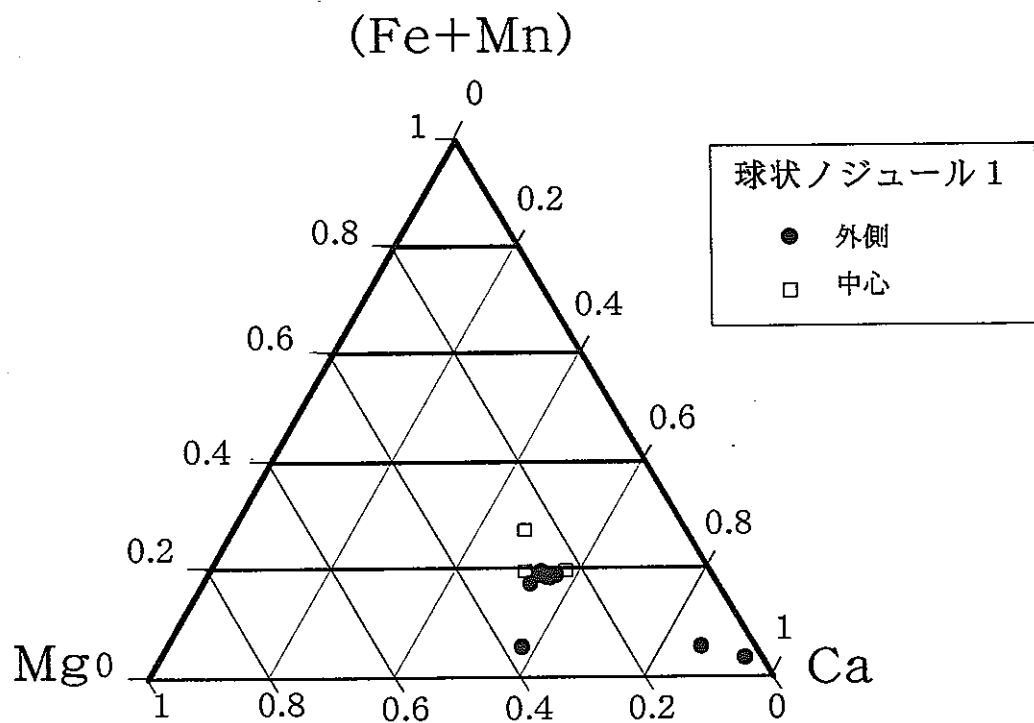


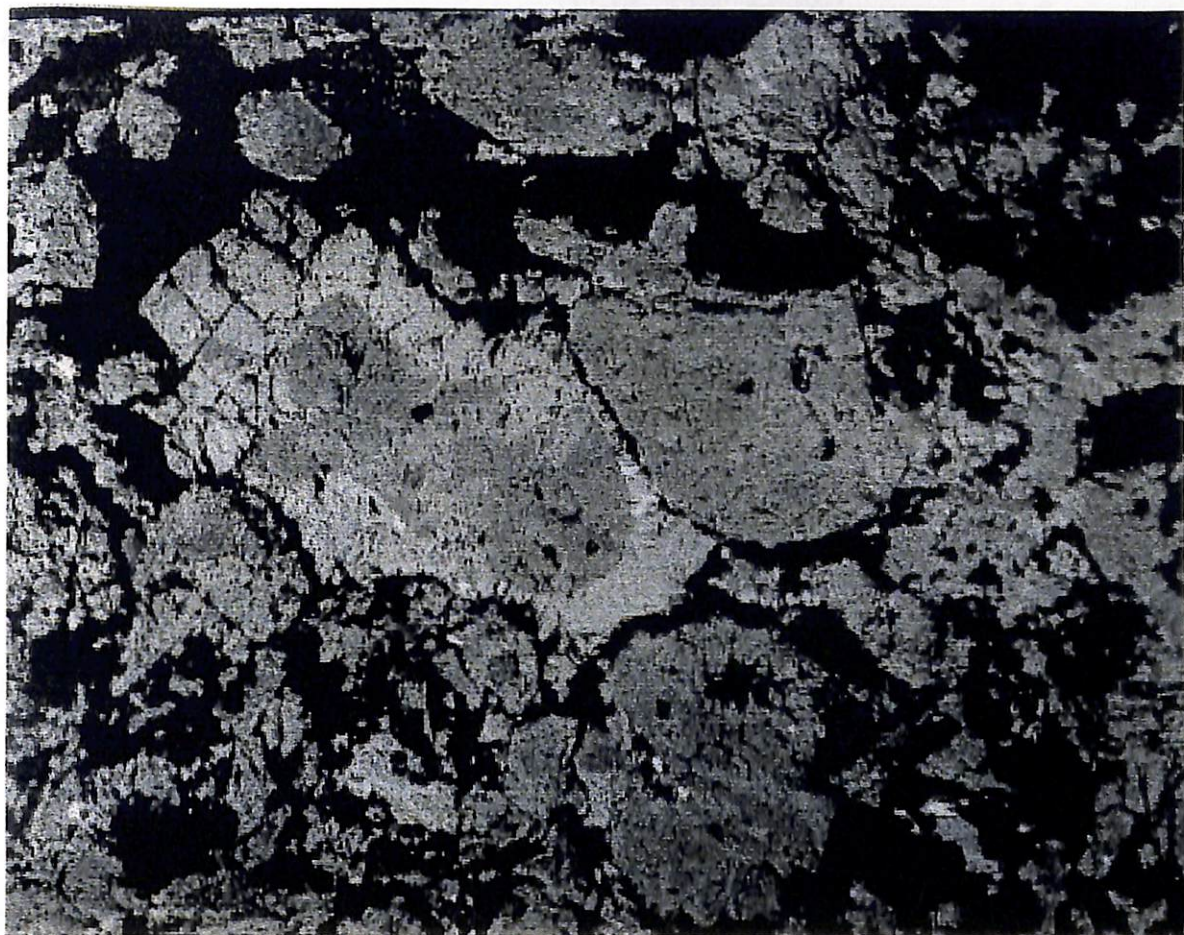
図2.10 球状ノジュール 1、2 の炭酸塩鉱物の
(Fe+Mn)-Mg-Ca三角ダイヤグラム

2.3.3 反射電子像観察

図2.11は球状ノジュール2内部の炭酸塩鉱物の反射電子線像である。軽い元素は暗く、重い元素ほど明るく見えるため、炭酸塩鉱物内の元素の分布が確認できる。図2.11から、炭酸塩鉱物は中心部分が暗く、その周りの部分が明るいのが確認できる。EPMAの結果から、炭酸塩鉱物中の元素としてCa, Mg, Fe, Mnが考えられるが、この結晶は内側はFe-poorで、周縁部はFe-richな累帯構造をしているのが確認できる。つまり炭酸塩鉱物の結晶中の中心部分は理想的なCa:Mgが1:1のドロマイトであり、周縁部はMgのかわりにFeが置換した、Fe-richなドロマイトが存在することが確認できる。

2.4 まとめ

月布ベントナイト鉱床中に炭酸塩ノジュールが見られ、これまでにその産状及び鉱物組成から現地性であることが明らかにされた。ベントナイト中の不純物として炭酸塩ノジュールに注目すると、Ca, Mgの他、Fe及びMnがノジュール中に濃集しており、ドロマイト： $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})(\text{CO}_3)_2$ として存在している。またノジュール内のドロマイトの結晶は、中心部がFe-poor、周縁部がFe-richな累帯構造を成しているのが確認された。



暗色部分 : Fe-poor

明色部分 : Fe-rich

図2.11 ノジュール内の反射電子線像

球状ノジュール2内のドロマイト

2.5 引用文献

K.Hirabayashi(1977):Sedimentological and geochemical study on carbonate concretion in the Joban coal-field and Oga Peninsula, Northeast Japan, *Sci. Rep. Tohoku Univ.*, Ser, *III* 13, pp.183-226.

3. スメクタイトの変質にともなうAl, Ca, K, Feの影響について

3.1 目的

合成実験において温度の低い領域では反応が進まず、その傾向を見るためには長時間の実験が必要である。自然界においては1000万年の単位で堆積岩の続成作用の進行に伴い、スメクタイトのイライト化や緑泥石化は広く知られている。このため合成実験では長時間をかけその傾向を見た。

緑泥石は3八面体型スメクタイト（サポナイト）と混合層を作り、イライトとは2八面体型スメクタイトがつくられることがよく知られている（金原・下田 1972, Shirozu et al. 1975, Inoue et al. 1984, Reynolds 1988）。しかし今回用いた試料の山形県月布産スメクタイト（クニピアF : KPa-F）とワイオミング産スメクタイト（LSC-1）は2八面体型スメクタイトで、この型のスメクタイトはKの存在下ではイライトと混合層を作りやすい。また2八面体型緑泥石の混合層をつくるがその産状はめずらしい事が知られている（Reynolds 1988）。

またCaやNaなどの共存元素はK固定を妨げるということが報告されており、高い温度での合成実験によりCaのような水和力の強

い元素の存在によりK固定が遅くなることも知られている (Roberson and Lahann 1981)。しかし100℃といった低い温度での挙動はよくわかっていない。なぜなら平衡に達するのに1000万年の時間を要することが考えられている。今回もコンクリートから溶出するCaを想定して、その影響についてを調べる長い実験をひき続きおこなった。K=0.5Nの時、Ca濃度に関係なくK固定が進むことがKPa-FとLSC-1の2つの実験でわかっている。K濃度の少ないK=0.05Nでの低温実験においてCa濃度の違いによるK固定の違いがあるかを試みたがその挙動が十分解明できなかった。今回さらに長い実験でその影響について検討した。

また金原・吉村(1973)はグリーンタフ変質からサポナイト/緑泥石混合層は100℃~140℃の領域で出現することを予想した。しかし前回の実験では300℃ではスメクタイト100%が安定であり、スメクタイト/緑泥石混合層は400℃で出現した。このため反応時間を長くした実験と温度の高い領域の実験をおこなった。

3.2 実験

3.2.1 試験概要

山形県月布産ベントナイトとワイオミング産ベントナイトについて、イライト化変質反応の促進剤としてのKおよびAlと抑止

剤としてのCaの効果を調べるため、また、緑泥石化を調べるため、Feをいれた下記のパラメータ試験を行なった。

① 試料：実験には山形県月布産スメクタイト（クニピアF：KPa-F）とワイオミング産スメクタイト（LSC-1）を使った。それぞれの試料を化学分析したが過剰の SiO_2 と Na_2O があるため構造式をたてることができなかった。このため化学組成と同じ産地の山形県月布産スメクタイト（クニピアG）とワイオミング産スメクタイト（SWy-1）構造式を次に示す。それぞれの構造式は $(\text{Si}_{3.95}\text{Al}_{0.05})(\text{Fe}^{3+}_{0.09}\text{Al}_{1.50}\text{Mg}_{0.31})\text{O}_{10}(\text{OH})_4$ と $(\text{Si}_{3.92}\text{Al}_{0.08})(\text{Fe}^{3+}_{0.13}\text{Al}_{1.61}\text{Mg}_{0.20}\text{Fe}^{2+}_{0.06})\text{O}_{10}(\text{OH})_4$ である。

② 試薬液：塩化カリウム液，水酸化カリウム，塩化アルミニウム液

Kを1Nとし，Alを加えないものと，Kを1000ppmに固定し，Alの量を1000ppm，100ppm，10ppm，0ppmと変化させたものを準備した。Alは AlCl_3 として用いたため，蒸留水に溶かすと酸性を呈するが，試料はpH10を示すため混合物はアルカリ性を示す。また新たな実験としてKを0.5Nとし，Ca量を1.0N，0.5N，0.1Nと変化させた溶液を準備し，Caは CaCl_2 を用いた。

③ 試験圧力： ほぼ2～3気圧

④ 温度パラメータ試験

温度： 125℃ （前回105℃としたがキャリブレーションの結果125℃であった）

⑤ カリウム濃度パラメータ

温度： 125℃ 液／固比： 1 ml／g

「K」： 1000ppm, 1 N, 「A l」： 1000ppm, 100ppm, 10ppm, 0ppm

「K」： 0.5 N, 0.05 N 「Ca」： 1N, 0.5 N, 0.1 N

⑥ アルミニウム濃度パラメータ

温度： 125℃ 液／固比： 1 ml／g

「A l」： 1000ppm, 100ppm, 10ppm, 0ppm

⑦ カルシウム濃度パラメータ

温度： 125℃ 液／固比： 1 ml／g

「Ca」： 1N, 0.5 N, 0.1 N 「K」： 0.5 N および 0.05 N

⑧ 鉄濃度パラメータ

試験圧力： 0.1 GPa

温度： 300℃, 350℃, 400℃, 450℃, 500℃

試料：磁鉄鉱粉末比 9 : 1, 8 : 2, 5 : 5

液／固比： 0.05 ml / g

3.3 結果とまとめ

3.3.1 クニピア F (KPa-F) の実験結果

定圧の実験では恒温乾燥器温度の中にカプセルを入れ、温度を 125℃とした。液／固比 = 1 ml / g の割合で入れ、圧力は 125℃の水蒸気圧とカプセルの体積が平衡となる場所とした。このため圧力は不正確である。ほぼ 2 ~ 3 気圧であろう。水素がカプセル外に逃げたためカプセルの厚さを 0.2 mm を用いた。Au カプセルの方が水の保存率が高かった。

前回の K 濃度を 0.5 N (約 20000 ppm) 実験と今回と 0.05 N (約 2000 ppm) とした継続実験を表 3.1 と図 3.1 と図 3.2 に示す。Ca 濃度を 1 N, 0.5 N, 0.1 N 変化させ Ca によりスメクタイトに K 固定の遅れがみられるか試みた。K 濃度が 0.5 N と高いため Ca 濃度 1 N が多少 K 固定がおくれるが、25 日で約 20% の K 固定が終わってしまう。時間とともに K 固定は進んでいるようにもみえるが 25 日以降ほぼ一定となる。次に Ca 濃度の効果が顕著にでる可能性があると考えられる K 濃度の低い 0.05 N (約 2000 ppm) で、実験をおこなった。それらの結果を表 3.2 に示

表 3.1 定圧・125℃におけるCa・K溶液中の合成クニピア-F(KPa-F)の
 $\Delta 2\theta_1$ と $\Delta 2\theta_2$ 値

番号	時間 (日)	$\Delta 2\theta_1$	$\Delta 2\theta_2$	S %	合成物
水溶液のCaの量：1N Kの量：0.05N (2000ppm)					
1	10	5.21	5.33	99	Sm
2	26	5.09	5.52	89	Sm
3	391	5.24	5.32	98	Sm
4	763	5.20	5.30	100	Sm
5	1121	5.22	5.32	99	Sm
水溶液のCaの量：0.5N Kの量：0.05N (2000ppm)					
6	10	5.16	5.36	98	Sm
7	26	5.15	5.45	92	Sm
8	391	5.23	5.31	98	Sm
9	763	5.24	5.41	95	Sm
10	1121	5.22	5.34	98	Sm
水溶液のCaの量：0.1N Kの量：0.05N (2000ppm)					
11	10	5.19	5.28	99	Sm
12	26	5.23	5.29	100	Sm
13	391	5.23	5.31	98	Sm
14	763	5.28	5.36	96	Sm
15	1121	5.22	5.31	99	Sm

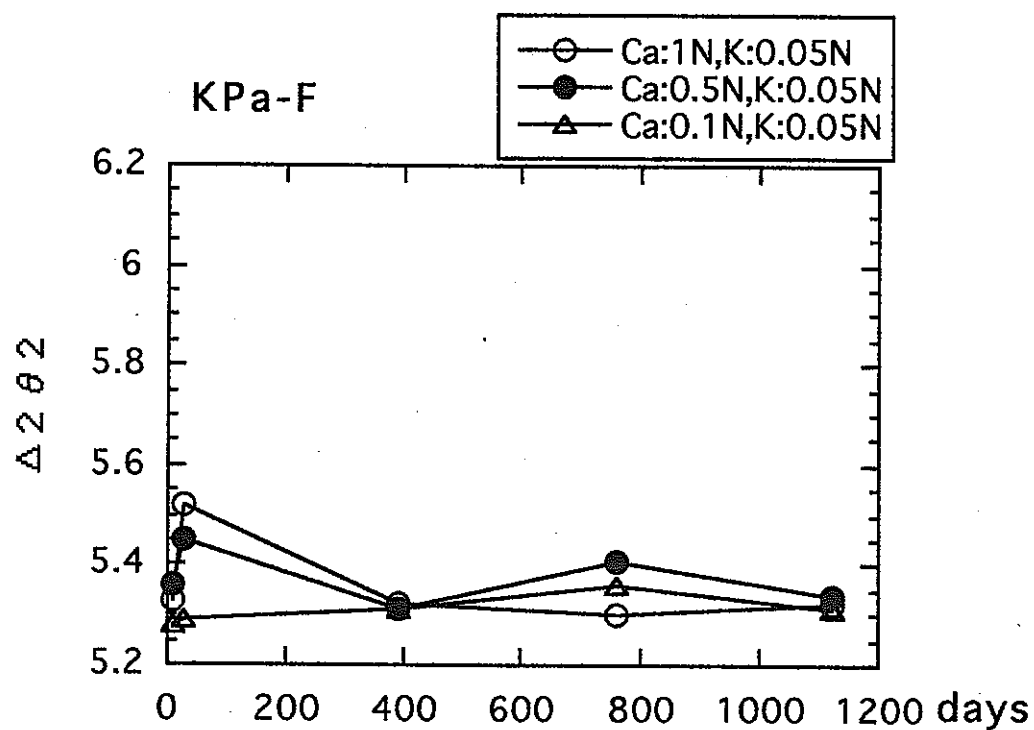


図 3.1 125℃、数bar、K:0.05Nの条件下でCa濃度を変えた時の時間経過にともなうKPa-Fの $\Delta 2\theta$ の変化。

Ca濃度を変えた条件で実験をおこなった結果をエチレングリコール処理したもの。

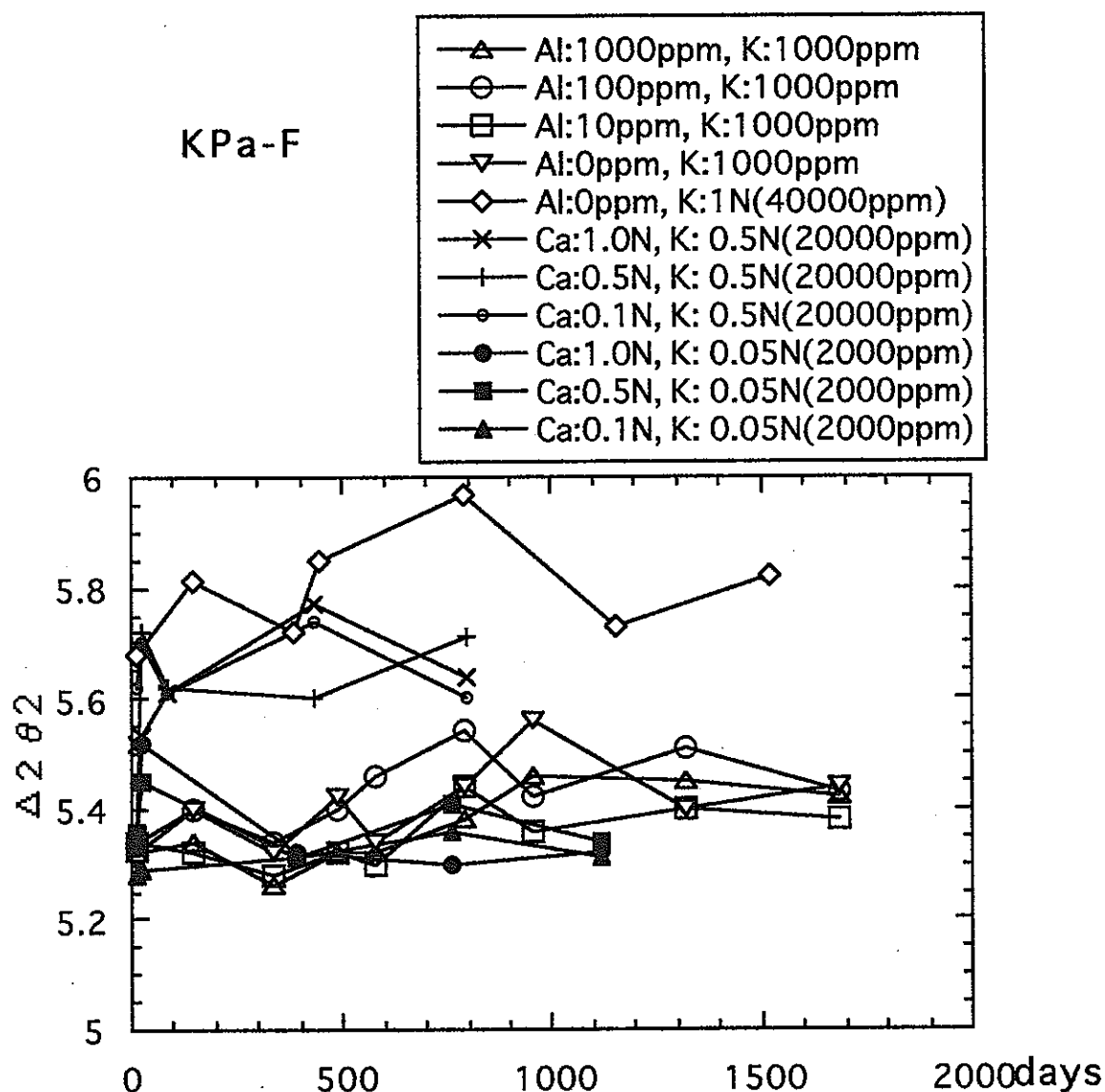


図 3.2 125℃、数bar、K : 1000ppmおよび1 Nの条件下での時間経過にともなうKPa-Fの $\Delta 2\theta_2$ の変化。

実線で結んだものはK : 1000ppmでAlの量を変えた条件で実験をおこなった結果とK : 1 N、Al:0をエチレングリコール処理したもの。

表 3.2 定圧・125℃におけるワイオミング産(LSC-1)の熱水合成実験による生成物の $\Delta 2\theta_1$ と $\Delta 2\theta_2$ の値 (その1)

番号	時間 (日)	$\Delta 2\theta_1$	$\Delta 2\theta_2$	S%	合成物
未処理		5.20	5.35	98	Sm (Mo)
水溶液のAlの量: 1000 ppm Kの量: 1000 ppm					
1	10	4.99	5.44	90	Sm (Mo)
2	144	5.15	5.35	95	Sm (Mo)
3	382	5.06	5.49	90	Sm
4	444	5.13	5.31	98	Sm
5	789	5.19	5.31	98	Sm
6	1154	5.36	5.38	95	Sm
7	1529	5.21	5.30	98	Sm
8	1887	5.17	5.36	96	Sm
水溶液のAlの量: 100 ppm Kの量: 1000 ppm					
9	10	5.16	5.40	95	Sm (Mo)
10	144	5.16	5.33	98	Sm (Mo)
11	382	5.10	5.41	95	Sm
12	444	5.06	5.40	95	Sm
13	789	5.15	5.38	95	Sm
14	1154	4.97	5.56	88	Sm
15	1529	5.07	5.40	95	Sm
16	1887	4.99	5.46	92	Sm
水溶液のAlの量: 10 ppm Kの量: 1000 ppm					
17	10	5.14	5.40	95	Sm (Mo)
18	144	5.10	5.46	92	Sm (Mo)
19	382	5.03	5.41	94	Sm
20	444	5.11	5.39	95	Sm
21	789	5.17	5.37	95	Sm
22	1154	4.97	5.56	88	Sm
23	1529	5.07	5.40	95	Sm
24	1887	5.11	5.35	96	Sm

表 3.2 定圧・125℃におけるワイオミング産(LSC-1)の熱水合成実験による
生成物の $\Delta 2\theta_1$ と $\Delta 2\theta_2$ の値 (その2)

水溶液のAlの量: 0 ppm Kの量: 1000 ppm					
25	10	5.15	5.45	90	Sm (Mo)
26	144	5.04	5.44	92	Sm (Mo)
27	382	5.02	5.65	85	Sm
28	444	4.97	5.48	88	Sm
29	789	5.15	5.39	95	Sm
30	1154	5.05	5.54	89	Sm
31	1529	5.10	5.48	92	Sm
32	1887	5.14	5.34	96	Sm
水溶液のAlの量: 0 ppm Kの量: 1N					
33	10	4.85	5.80	75	Sm (Mo)
34	144	5.01	5.81	75	Sm (Mo)
35	382	4.96	5.86	72	Sm
36	444	4.84	5.95	68	Sm
37	789	4.84	5.84	75	Sm
38	1154	4.90	5.74	80	Sm
39	1529	4.99	5.69	82	Sm
40	1887	4.91	5.86	72	Sm, Qz

し、時間によるK固定の変化を図3.2に示す。26日でK固定が急に進んでいるが、その後減少し、その後400日以降では $\Delta 2\theta_2$ ($2\theta_{0.03} - 2\theta_{0.02}$) の値は平均5.32でほぼ一定の値となっている。K:0.5Nの時には5.6以上の高い値で一定となり、K固定がおきていることを示すがK濃度の低い0.05N (約2000ppm) ではほとんどK固定がおきていない事を示す。

Alを入れた以前の実験では125℃の温度ではK:1000ppmの時、平衡に達するのに800日を要することがわかる(図3.2)。955日でAlの量の違いによりかなりのバラつきがみられるが、1318日でイライト化が最も進んでいないスメクタイトで95% S ($g=0$)、イライト化が最も進んでいるスメクタイトで90% S ($g=0$) となっている。1687日ではイライト化が最も進んでいないスメクタイトで94% S ($g=0$)、イライト化が最も進んでいるスメクタイトで96% S ($g=0$) となりその値が収束する。

Alを入れた系ではK:1000ppmと低いのかかわらず、K固定が進んでいるがCaを入れた系ではK:2000ppmと高いのかかわらず、K固定が進んでいない。

3.3.2 ワイオミング産(LSC-1)の実験結果

これらの傾向が一般的であるかを調べるためKPa-Fと性質を

多少異なるワイオミング産スメクタイト(LSC-1)を使い, Kの固定の実験をKPa-Fと同じ条件で行なった。山形県月布産スメクタイト(クニピアG)とワイオミング産スメクタイト(LSC-1:SWy-1)の違いは構造式が示すとおりである。

$(\text{Si}_{3.95}\text{Al}_{0.05})(\text{Fe}^{3+}_{0.09}\text{Al}_{1.50}\text{Mg}_{0.31})\text{O}_{10}(\text{OH})_4$ と
 $(\text{Si}_{3.92}\text{Al}_{0.08})(\text{Fe}^{3+}_{0.13}\text{Al}_{1.61}\text{Mg}_{0.20}\text{Fe}^{2+}_{0.06})\text{O}_{10}(\text{OH})_4$ である。総電荷はほぼ同じで, 四面体層の電荷がLSC-1の方が多少大きい。

それらの実験結果を表3.2に示す。またKを1000ppmに固定し, Al濃度を1000ppm, 100ppm, 10ppm, 0ppmと変化した時の時間経過にともなうスメクタイトのK固定の変化を図3.3に示す。混合層の判定は渡辺(1981)の方法を用いた。Al濃度の違いによるK固定の違いは見られなく, 382日で少し高くなっているが789日で平均をとると再び95% Sとなり, 1154日92% S, 1529日94% S, さらに1887日で95% Sとなりほぼ一定となる。

K濃度を1N(約40000ppm)とし, 同様の実験をおこなうと144日ですでに75% Sとなり, 382日と444日では72% Sと68% Sでイライト化が時間とともにK固定が進行しているように見える。1154日で80% S 1529日で82% SでK固定がほぼ一定となるが, 1887日では再び72% Sとなり, 石英のピークが大きくなりスメクタイトの分解も進んでいるようにみえる。K濃度が高いとK固定が大きいことはKpa-Fの結果と同じである。

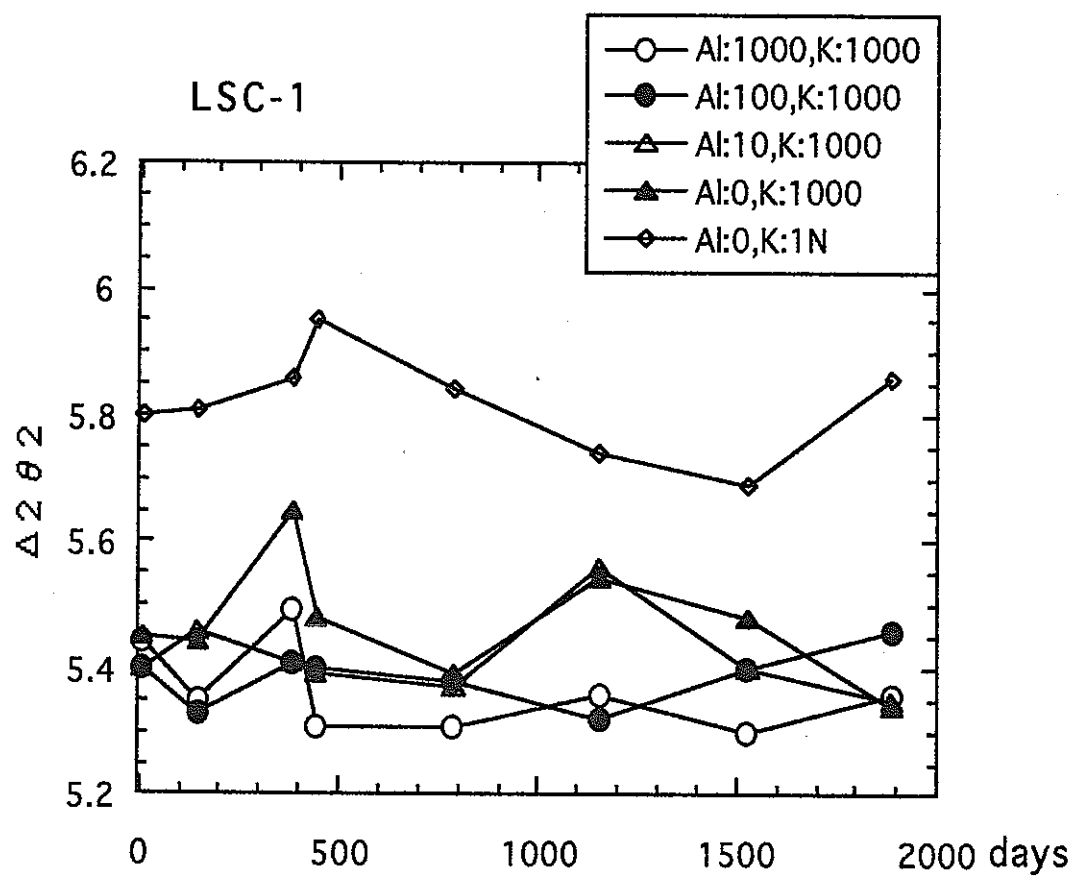


図3.3 125℃、2～3 bar、K : 1000ppmおよび1 Nの条件下での時間経過にともなう合成スメクタイトLSC-1の $\Delta 2 \theta_2$ の変化

K濃度を0.5Nと一定にし、Ca濃度を1.0N, 0.5N, 0.1Nと変化させた時の時間経過にともなう $\Delta 2\theta_2$ の変化を他の実験結果といっしょに図3.4に示す。88日で約80S%とイライト化された後、ほぼ一定の値となっている。

KPa-Fと同様にK濃度を0.05N（約2000ppm）に下げ、Ca濃度の効果が顕著にでるであろう実験を行った。その結果は表3.3と図3.5に示す。26日でCaCl:1N, KCl:0.05Nの実験以外の他の2つはいったんK固定が進み、その後 $\Delta 2\theta_2$ は減少し、391日98% S, 763日94% S, 1121日で98% Sとほぼ一定となる。この値は出発物質のS%と同じでCaの存在によるK固定の抑制効果があるようにみえる。またCa濃度の違いはK固定に影響を与えているように見えない。

3.3.3 鉄共存下におけるスメクタイトの緑泥石化の実験結果

300℃, 350℃, 400℃, 450℃, 500℃の0.1GPaでKpa-FとLSC-1を使った前回の合成実験と450℃で365日の長時間の今回の実験結果を表3.4と表3.5に示す。磁鉄鉱とスメクタイト試料の比は1:9 (1/9), 2:8 (2/8) と5:5 (1/1)とした。今回の実験では磁鉄鉱とスメクタイト試料の比は1:9 (1/9)のみ用い、Kpa-FおよびLSC-1の各1点の365日の実験をおこなった。

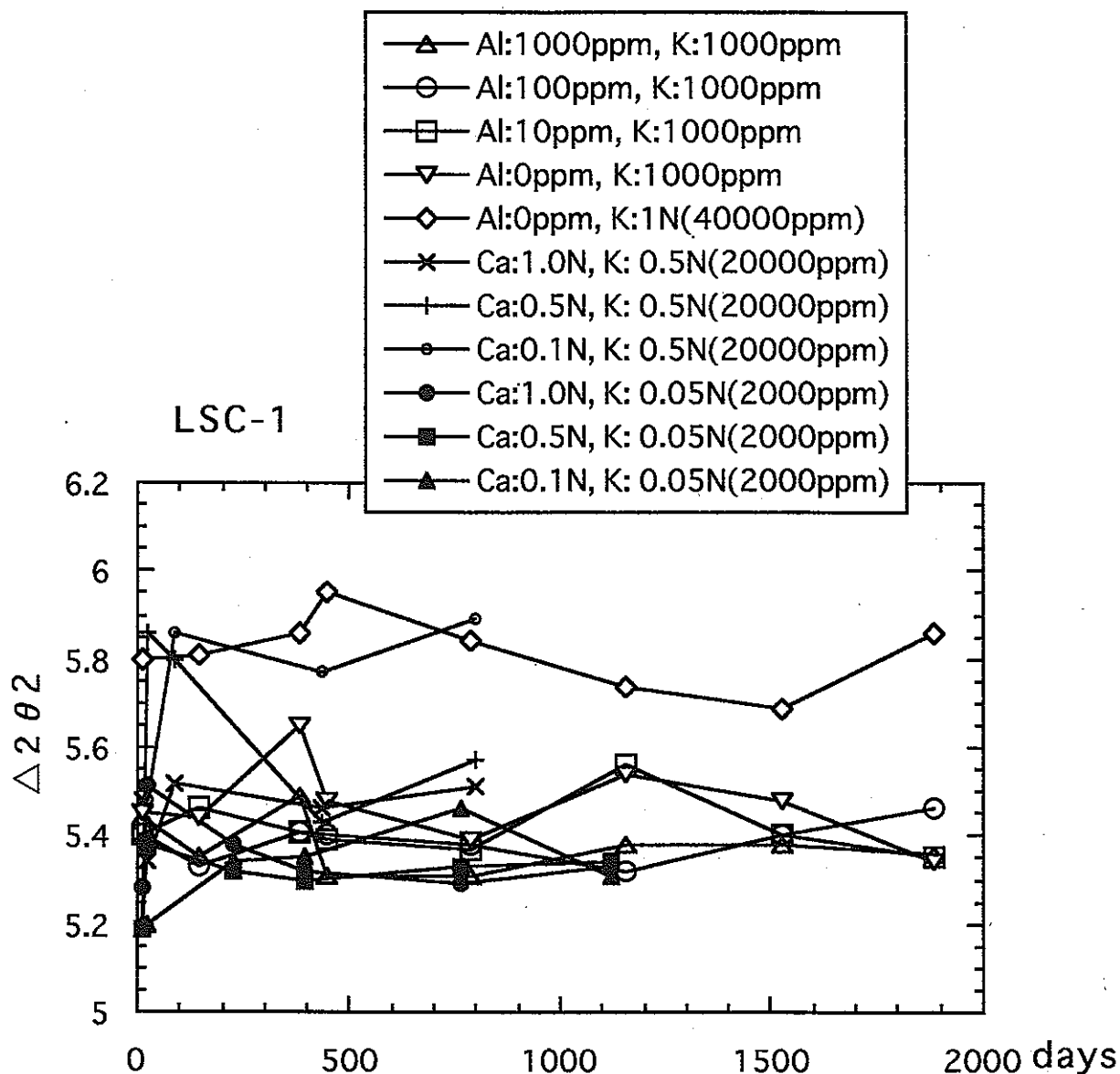


図 3.4 125℃、数bar、K : 1000ppmおよび1 Nの条件下での時間経過にともなうLSC-1の $\Delta 2 \theta_2$ の変化。

実線で結んだものはK : 1000ppmでAlの量を変えた条件で実験をおこなった結果とK : 1 N、Al:0をエチレングリコール処理したもの。破線は実験成生物をK飽和処理した後、エチレングリコール処理したもの。

表 3.3 定圧・125℃におけるCa・K溶液中のワイオミング産LSC-1の熱水合成
実験による生成物の $\Delta 2\theta_1$ と $\Delta 2\theta_2$ の値

番号	時間 (日)	$\Delta 2\theta_1$	$\Delta 2\theta_2$	S%	合成物
水溶液のCaの量：1N Kの量：0.05N					
1	10	5.17	5.28	100	Sm
2	18	5.19	5.30	100	Sm
3	26	5.10	5.51	88	Sm
4	277	5.18	5.38	96	Sm
5	391	5.12	5.32	98	Sm
6	763	5.11	5.29	98	Sm
7	1121	5.15	5.33	96	Sm
水溶液のCaの量：0.5N Kの量：0.05N					
8	10	5.23	5.19	100	Sm
9	18	5.15	5.30	100	Sm
10	26	5.17	5.38	96	Sm
11	277	5.19	5.32	98	Sm
12	391	5.20	5.30	100	Sm
13	763	5.13	5.33	95	Sm
14	1121	5.20	5.34	98	Sm
水溶液のCaの量：0.1N Kの量：0.05N					
15	10	5.22	5.20	100	Sm
16	18	5.19	5.33	98	Sm
17	26	5.12	5.20	98	Sm
18	277	5.20	5.34	98	Sm
19	391	5.20	5.35	98	Sm
20	763	5.07	5.46	90	Sm
21	1121	5.22	5.31	99	Sm

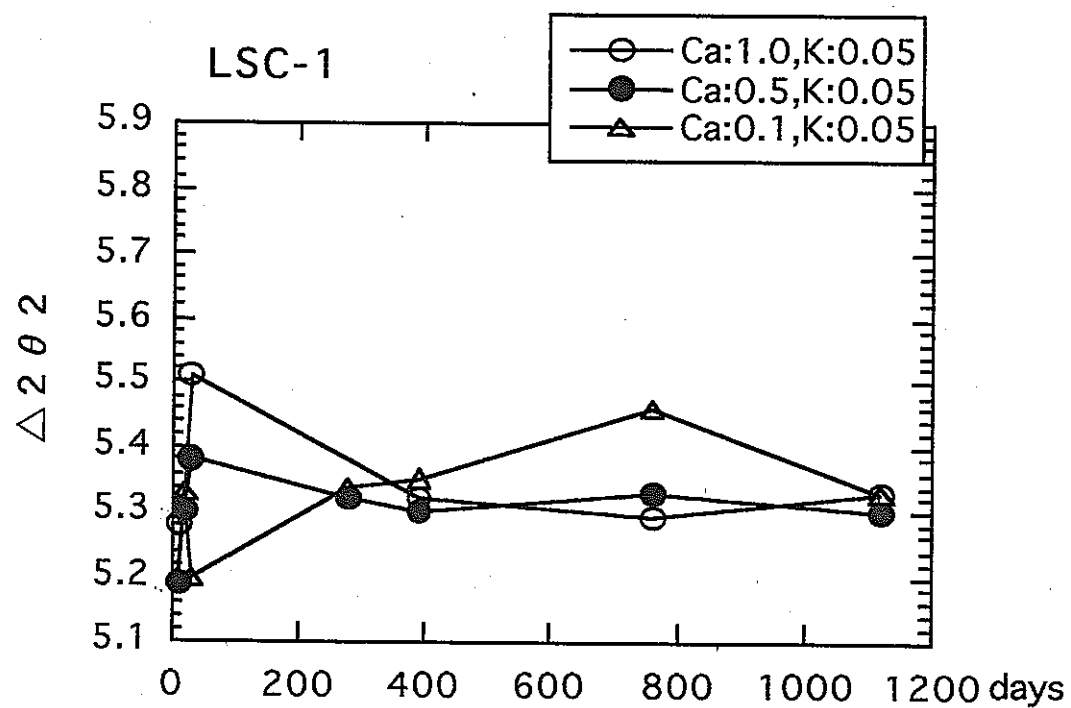


図3.5 125℃、数bar、K : 0.05Nの条件下でCa濃度を変えた時の時間経過にともなうLSC-1の $\Delta 2\theta_2$ の変化。

Ca濃度を変えた条件で実験をおこなった結果をエチレングリコール処理したもの。

表 3・4 0.1GPaにおける磁鉄鉱共生下での合成クニピアFの
 $\Delta 2\theta_1$ と $\Delta 2\theta_2$ 値

番号	温度 (°C)	時間 (日)	$\Delta 2\theta_1$	$\Delta 2\theta_2$	S%	合成物
試料：磁鉄鉱=9：1						
1	300	7	5.20	5.30	100	Sm, Mt
2	350	10	5.26	5.26	97	Sm, Mt
3	350	30	5.21	5.30	100	Sm, Mt
4	400	100	4.99	5.63	85	S/I, Chl, Mt, Qz
5	450	20				S/I, Chl, Mt, Qz
6	450	365				Chl, I, Mt, Qz
7	500	20				Chl, I, Mt, Qz
試料：磁鉄鉱=8：2						
8	300	7	5.11	5.52	90	Sm, Mt
9	350	10	5.22	5.28	100	Sm, Mt
10	350	30	5.22	5.29	100	Sm, Mt
11	400	100	4.84	5.90	70	S/I, Chl, Mt, Qz
12	450	20				S/I, Chl, Mt, Qz
13	500	20				Chl, I, Mt, Qz
試料：磁鉄鉱=5：5						
14	350	30	5.22	5.30	100	Sm, Mt
15	450	20				S/I, Chl, Mt, Qz
16	500	20				Chl, I, Mt, Qz

Chl: 緑泥石、I: イライト、Mt: 磁鉄鉱、Qz: 石英、Sm: スメクタイト、
S/I: スメクタイト/イライト混合層

表 3・5 0.1GPaにおける磁鉄鉱共生下でのLSC-1 (ワイオミング産) の
 $\Delta 2\theta_1$ と $\Delta 2\theta_2$ 値

番号	温度 (°C)	時間 (日)	$\Delta 2\theta_1$	$\Delta 2\theta_2$	S %	合成物
試料：磁鉄鉱=9:1						
1	300	7	5.23	5.25	100	Sm
2	350	10	5.20	5.33	99	Sm
3	350	30	5.22	5.26	100	Sm, Mt
4	400	100	5.06	5.52	88	S/L, Chl, Mt, Qz
5	450	365				Chl, I, Mt, Qz
5	450	20				S/L, Chl, Mt, Qz
6	500	20				Chl, I, Mt, Qz
試料：磁鉄鉱=8:2						
7	300	7	5.22	5.40	95	Sm, Mt
8	350	10	5.17	5.32	99	Sm, Mt
9	350	30	5.19	5.27	100	Sm, Mt
10	400	100	4.87	5.89	70	S/L, Chl, Mt, Qz
11	450	20				S/L, Chl, Mt, Qz
12	500	20				Chl, I, Mt, Qz
試料：磁鉄鉱=5:5						
13	350	30	5.20	5.26	100	Sm, Mt
14	450	20				S/L, Chl, Mt, Qz
15	500	20				Chl, I, Mt, Qz

今回の450℃, 365日の実験では27 ÅのI/S混合層は見られず, 14 Åと7 Åにピークが見られ, ブルーサイト層($\text{Mg}(\text{OH})_2$)をもつ粘土鉱物が生成されている。14 Åと7 Åのピーク強度からFe緑泥石と思われる。この結果は前回の実験の500℃の結果とおなじである。前回は20日と時間が短かったため十分反応しなかったと思われる。9.74 Åのピークはパラゴナイト(9.7 Å)とイライト(10 Å)の関係からパラゴナイトの組成に近い雲母鉱物と思われる。石英のはっきりしたピークが見られ, 磁鉄鉱量の多いほうがスメクタイトの分解が進んでいるように見える。今回の実験もKpa-FとLSC-1を使った実験の結果はほとんど違いは認められなかった。

350℃以下ではKpa-FおよびLSC-1ともに分解および緑泥石化がおこっていないく, また磁鉄鉱も共存相として安定であるとしたが今回の実験から考えると緑泥石化が起こる可能性がある。

今回実験450℃で相対湿度制御により変化するか調べた。40%と60%相対湿度下でのX線底面反射は同じであり, またEG処理後のピークの位置が変わらないことよりスメクタイト層はなくなったことが考えられる。

3.4 検討

スメクタイトのイライト化や緑泥石化に影響を与える因子とし

て温度，圧力，反応継続時間（平衡に到達するまでの時間），Kイオン濃度，水和エネルギーの大きな陽イオンによる反応抑制，開放系か閉鎖系かなど多くの因子がある（Roberson and Lahann; 1981, Howard; 1991, 井上; 1991）。これらの因子は母岩の違いによる化学組成や空隙率の違いによる元素の動き易さ，温度，圧力，反応継続時間に影響を与える埋没深度や埋没継続速度などがある。Velde and Brusewitz (1986) は世界の泥岩中の続成作用でできたイライト／スメクタイト混合層の化学組成や層電荷は比較的良く似ている事も述べている。これは碎屑岩の化学組成が似ているためである。確かに今回実験においても他の元素がない時，K濃度が高いことによりK固定が促進され，K濃度が低いとK固定が遅れているように見える。

Eberl and Hower (1976) や佐藤 他(1991)は同じ層準で泥岩中のスメクタイトの方が砂岩中のスメクタイトよりイライト化がわずかに速いことを述べている。この原因として砂岩の方が水の出入りが自由でCaやNaなどの水和エネルギー高い共存イオンが絶えず供給され，K固定を妨げると考えられている（Eberl and Hower; 1976; , Roberson and Lahann; 1981）。Roberson and Lahann (1981) は水溶液のK濃度を400ppmとした270℃の熱水合成実験で，Caを飽和させたモンモリロナイトの方がNaを飽和させたモンモリロナイトよりイライト化する速度が遅くなることを報告している。また

Rytwo et al. (1996) においてもCa, Na, Mgの中でCaがモンモリロナイトの層間に入り易いことを水溶液の実験から報告している。しかしKをいれた実験はおこなっていない。Inoue (1983) はSWy-1を使って150℃～300℃範囲でK (0.02および1.0M) とCaではK濃度がK固定に効果があること、CaはK固定を遅らす効果があることを述べている。また温度上昇にともないK固定が進む事をpHも重要であることを述べている。

今回の125℃の実験結果はKが0.5N (20000ppm) と高い濃度ではCaの濃度が高くてその影響はみられない。Kが0.05N (2000ppm) の時、800日までCaの影響がないようにみえるが800日を過ぎるとKPa-FではAlをいれた系でK固定が進むのでKが0.05Nの系ではほとんどK固定が進まないでK固定をCaが抑制しているようにみえる。LSC-1では初めの時期を除いてCaをいれた系の方がAlの系に比べ長期の実験を通してK固定を抑制しているようにみえる。自然界ではK-長石や黒雲母などからKは供給されており、Altaner (1986) が報告しているようにK-長石からのKの溶脱はイライト化にともなうKのス멕タイトへの固定に比べはるかに大きい。このことは反応時間が十分確保されればその温度で安定なス멕タイト／イライト混合層になることが予測される。また今回の定圧、125℃の実験でK濃度が1000ppmでも時間の経過にともないイライト化が進む事を示した。Altaner (1986) は100℃での空隙でのK濃度を計算で0.52-2.1ppmとした。この値は今回の実験に比べ明らかに小さ

い。堆積岩の続成作用にともなうスメクタイトからイライトへの変換は数千万年の時間を経て進むことが知られている。K濃度が低いとK固定に時間がかかることが予想される。

Alの効果については大場 他 (1991) が報告したように0.1 GPaで250℃以上の温度では四面体層のSiがAlと置き換わることによりK固定が進む。しかし125℃では初期段階では層間イオンとして振る舞うのでK固定には大きな影響は与えなかったが、長い実験では石英の増加が見られ四面体の一部が溶解し、石英として再沈殿結晶化したように思われる。

次にFeが存在するとスメクタイトの特性がどのように変わるか磁鉄鉱を加えた合成実験をおこなった。Shirozu and Momoi (1972) は300-600℃, 0.1-0.25 GPaのゲルを出発物質として使った合成実験で、Mg緑泥石は590℃以上の温度で安定となる事を報告している。Fe緑泥石はこれより低温で安定であることが他の鉱物の安定領域から予想されるので300℃~500℃の実験をおこなった。圧力は埋没深度3 kmと仮定して0.1 GPaとした。

300℃, 350℃, 400℃, 450℃, 500℃の0.1 GPaでKpa-FとLSC-1を使った前回の合成実験は350℃以下ではKpa-FおよびLSC-1ともに分解および緑泥石化がおこっていないことを示す。400℃では27 ÅはS%=約70%のI/S混合層で、350℃のS%=100%に較べ急激に変化している。また14 Åと7 Åにピークが見られ、ブルーサイト層: $Mg(OH)_2$ をもつ粘土鉱物が生成されている。これらの値は緑泥石100%から多少ずれて

おり、スメクタイトと混合層をつくっていることが予想できる。このような緑泥石をKimbara et al. (1973)は緑泥石/サポナイト不規則型混合層としたが、試料が少ないため加熱実験はおこなわなかった。450℃・500℃では14 Åと7 Åに明瞭なピークが見られ、001と002の強度からFe-緑泥石である事がわかる。

今回の365日の実験で450℃で緑泥石が安定であり、I/S混合層は消滅した。EG処理や60%と40%湿度制御のもと測ったX線パターンは変化がなく、この緑泥石はサポナイト層を持っていないことを示す。松田(1979)はカオリンにNaを加えた系において30日の経過後、スメクタイトとスメクタイト/パラゴナイト混合層は相境界が100℃ずれる事を報告している。また彼はMgを入れた系で300℃～500℃の間で30 Å鉱物ができることを報告しており、Fe系ではさらに低い温度で30 Å鉱物ができることを示唆している。

400℃は100日の比較的長い実験であったので、I/S混合層とわずかにサポナイト層を持つ緑泥石は安定と思われる。

3.5 参考文献

- S.P.Altaner, Comparison to rates of smectite illitization with rates of K-feldspar dissolution: Clays & Clay Minerals, Vol.34, pp.608-611 (1986)
- D.D.Eberl and J.Hower, Kinetics of illite formation: Geol.Soc.Am.Bull., Vol.87, pp.1326-1330 (1976)
- J.J.Howard, Porosimetry measurement of shale fabric and its relationship to illite/smectite diagenesis: Clays & Clay Minerals, Vol. 39, No.4, pp.355-361 (1991)
- A.Inoue, Potassium fixation by clay minerals during hydrothermal treatment: Clay & Clay Minerals, Vol.31, No.2, pp. 81-91 (1983)
- 井上厚行, 続成作用におけるスメクタイト-イライト変換反応に影響を及ぼす因子: 粘土科学, 第31巻, 第1号, pp.14-22(1991)

A.Inoue, M.Utada, H.Negata, and T.Watanabe,
Conversion of trioctahedral smectite to
interstratified of the Ohyu district, Akita
Prefecture, Japan:Clay Sci.Soc.Japan, Vol.6,
pp. 103-116 (1984)

K.Kimbara, S.Shimoda, T.Sudo, An unusual
chlorite as revealed by the high temperature
X-ray diffractometer: Clay Minerals, Vol.10,
pp.71-78 (1973)

金原啓司・下田右, 秋田県仁別産枕状溶岩中の鉄サポナイトお
よび緑泥石-サポナイト不規則型混合層鉱物: 粘土科学誌, 第
12巻, 第4号, pp.133-141 (1972)

金原啓司・吉村尚久, 粘土鉱物とグリーンタフ変質: 地質学論
集, 第9号, pp. 227-237 (1973)

松田敏彦, 規則混合層鉱物の水熱合成: 鉱物学雑誌,
pp.58-69 (1979)

大場孝信・渡辺隆・佐藤 努, 熱水合成条件下でのスメクタイ
トのイライト化にともなうAl濃度とpHの影響について: 粘土科

学討論会, (要旨) pp. 34-35 (1991)

R.C.Reynolds, Jr., Mixed layer chlorite minerals:
pp. 601-626. In: Bailey, S.W. (ed) Hydrous
phyllosilicates (Reviews in mineralogy, vol.
19). Mineral.Soc.Am., Washington DC. (1988)

H.E.Roberson and R.W.Lahann, Smectite to illite
conversion rates effects of solution chemistry:
Clays & Clay Minerals, Vol.29, pp.129-135
(1981)

G.Rytwo, A.Banin and S.Nir, Exchange reactions
in the Ca-Mg-Na-montmorillonite system: Clays
& Clay Minerals, Vol.44, No.2, pp.276-285(1996)

佐藤 努・磯部博志・渡辺 隆, 第三紀頁岩・砂岩中における
スメクタイトのイライト変換反応: 粘土科学, 第31巻, 第1
号, pp. 32-37 (1991)

H.Shirozu and H.Momoi, Synthetic Mg-chlorite
in relation to natural chlorite: Mineral.J.,
Vol.6, pp.464-476 (1972)

H. Shirozu, T. Sakasegawa, N. Katsumoto, and
M. Ozaki, Mg-chlorite and interstratified
Mg-chlorite/saponite associated with Kuroko
deposits: Clay Sci., Vol. 4, pp. 305-321 (1975)

B. Velde and A. M. Brusewitz, Compositional
variation in component layers in natural
illite/smectite: Clays & Clay Minerals, Vol. 34,
pp. 651-657 (1986)

渡辺 隆, イライト/モンモリロナイト混合層鉱物の混合層構造
の判定: 鉱物学雑誌, 15巻, pp. 32-41 (1981)

おわりに

第1章では、鉄に接触し緑色になったベントナイトを採取し、その後大気に触れて、時間の経過とともに緑色から褐色へと変色するプロセスでの鉱物学的特徴の変化をXRD, IR, SEM, EDSにより解析した。これらのプロセスにおいて、Feイオンのベントナイト中のスメクタイトへの影響を解析することが目的である。

ベントナイト中のスメクタイトは、060反射の測定結果、2八面体型であり、時間経過に伴う変化は確認されなかった。40%制御下でのXRDの解析において、底面反射の変化が見られたものもあったが、その変化はFeイオンによる影響と認められなかった。

また、EDSによってもFeはSi, Al, Mgなどの主要元素の分布とは異なり、スメクタイト構造または層間にある元素とはいえない。空隙部にFeが集中していた。これは、表面に付着していたFeが水に押しながされたことによって、空隙部に溜ったことが考えられる。このことは、一部のベントナイト試料のスメクタイトに、 Fe^{3+} の水酸化物と考えられる1~3 μm 程度の丸い付着物が水を含んだ試料によく観察される。この付着物質は、水の存在と何んらかの関連性があるものと思われる。これらのことを総合すると、Feイオンはスメクタイトの構造の中で表面または粒子間にあるものと推定される。ただ、IR分析で、なんらのFe物質に関する情報が得られなかったことは、説明ができない。

次の章では、月布ベントナイト鉱床中に炭酸塩ノジュールへのFe濃集についてしらべた。これまでにその産状及び鉱物組成から現地性であることが明らかにされてきたが、ベントナイト中の不純物として炭酸塩ノジュールに注目すると、Ca, Mgの他、Fe

及びMnがノジュール中に濃集しており，ドロマイト： $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})(\text{CO}_3)_2$ として存在している。またノジュール内のドロマイトの結晶は，中心部がFe-poor，周縁部がFe-richな累帯構造を成しているのが確認された。

第3章では，スメクタイトの変質にともなうAl, Ca, K, Feの影響についてしらべた。前回の実験で，スメクタイトにFeを入れた系では，450℃のI/S混合層がみられたが，365日の今回の実験ではI/S混合層が見られなかった。今回の実験によって，より長い実験では，350℃で緑泥石/スメクタイト不規則型混合層ができる可能性があることを示唆している。

また，長期のスメクタイトのK固定の実験で，125℃の実験結果はKが0.5Nと高い濃度では水和エネルギーの高いCaの濃度が高くてもその影響はみられない。763日より長い実験では0.05N (2000ppm) 溶液中ではCaのK固定への抑制効果がみられた。