

PNC ZJ1626 92 001

配布限定

ベントナイトの熱変質挙動に関する研究 (IV)

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)



1992年4月

上越教育大学

和文要約

本研究は1988年度からの4年間の継続研究であり、本年(1991)が最終年度である。その間に得られた研究成果はつぎのようである。

1 スメクタイトのイライト化に関する文献調査のためのKey Wordを検討した。とくに下記のもの有効であることがわかった。

K-fixation, layer charge, solid state transformation, dissolution, reprecipitation, cation-substitution, dissolution and growth, neoformation, Ostwald ripening, illitization

2 80%相対湿度制御下でのXRDによりスメクタイト→イライト化の詳細な評価が可能であることがわかり、その判定図が提案された。

3 Greene - Kelly testの改良法を確立した。

4 天然におけるスメクタイトのイライト化初期段階においては珪酸塩層の四面体層の電荷が増加する傾向がみられた。

5 熱水合成実験によりスメクタイトからイライト/スメクタイト混合層鉱物を合成した。湿度やpHが増加するとイライト化が進む。スメクタイトの四面体でのSi/Al置換は、中性で低濃度のAlが存在するとき、進む。

Abstract

This study has been continued for 4 years since 1988 and will be terminated at the 1992 year (1992,3). The result are mentioned below.

1 In the survey of literature on the conversion of smectite to illite, the following terms were effective key words.

K-fixation, layer charge, solid state transformation, dissolution, reprecipitation, cation-substitution, dissolution and growth, neoformation, Ostwald ripening, illitization

2 New diagram of estimation for illite% of illite/smectite is proposed. Plotting the data of XRD of 80%RH on this diagram, illite% could be estimated precisely.

3 The estimation method for tetrahedral/octahedral substitution in smectite was proposed, which was led from improving Greene-Kelly method.

4 It is confirmed that tetrahedral charged smectite could be formed in the initial step of illitization in natural.

5 Using the hydrothermal apparatus, smectite was converted to illite/smectite interstratified minerals. Also, it is confirmed that the reaction depend on to pH and temperature. In the condition of neuter and lower Al content, the exchange of Si→Al in tetrahedral layer was progressed in smectite.

目次

まえがき	1
第1章 スメクタイトのイライト化に関する文献検索における Key wordについて	2
第2章 相対湿度制御下のXRD測定によるイライト化の評価の提案	6
第3章 Greene-Kelly testの改良法	9
第4章 天然におけるスメクタイトからイライト／スメクタイト混合層鉱物の 生成メカニズム	19
第5章 熱水合成実験によるスメクタイトからイライト／スメクタイト混合層鉱 物の合成	36
まとめ	64

まえがき

本年度は「ベントナイトの熱変質挙動に関する研究」の最終年度にあたる。1988～1991の4年間の継続研究であった。各年度における小テーマは下記の通りであった。

1988年度：「スメクタイトのイライト化に関する文献調査と評価法について」

1989年度：「ベントナイトのK固定およびその評価」

1990年度：「スメクタイトのイライト化プロセスの評価と変換実験」

そして今年度、1991年度においては、1988～1990の研究成果から、とくに評価できる結果についてとりあげ、それ以降に行った実験や検討を加えて、第1章から第5章にまとめた。

第1章は、1988年以降に新たに加わったKey wordを加えた。

第2章は、上越教育大学自然系地学教室で開発された相対湿度制御装置を用いたXRDによるスメクタイトのイライト化の初期段階におけるイライト化の度合を評価する方法として、ここに初めて提案されたものである。

第3章は、スメクタイトのイライト化の初期段階におけるスメクタイトの性質の変化を追うための有効手段がGreene-Kelly testであることが確認されたことをふまえて、ここでGreene-Kelly testの改良法を検討し、ここにまとめた。

第4章は、スメクタイトからイライト化の初期段階での証拠となる科学的データを天然界における試料を用いて出した。

第5章では、熱水合成実験により、スメクタイトのイライト化を行い、その安定出現相を検討した。今回、新たに検討された結果である。

第1章 スメクタイトのイライト化に関する文献検索における key wordについて

従来、文献検索というと直接テーマからでてくる術語を、そのままkey wordとしている傾向があった。例えば、「スメクタイトのイライト化」というテーマに対して、montmorillonite, smectite, illite, illitization, alteration をkey wordとして設定している。しかし、イライト化に関する研究はメカニズムが中心となり、結晶学的、熱力学的、形態学的な動向がみられる。そのため、今までのように鉱物名や直接的な現象の術語をkey wordに当てはめても、目的とする論文が検索できないことがしばしばである。

そこで今回は、「スメクタイトのイライト化プロセス」を中心とした研究テーマを考え、そのメカニズムに対する具体的テーマからkey wordを考えるという新しい方法を導入した。

1. 1 key wordの決定

まずkey wordを決定するにあたり、スメクタイトからイライトへの変換に関する研究の最近の動向を簡単にまとめておく。それは、その中から研究テーマを絞りだし、そのテーマのkey wordを決定し、それによる文献検索を試みようとするためである。

スメクタイトのイライト化の変換プロセスは、まず天然現象が我々に与えたデータから吟味しなくてはならない。第一に考えられるのは、スメクタイトは、I/S混合層鉱物を経てイライトになっていくということである。また、このプロセスにおける混合層構造の変化、化学組成の変化、結晶粒子の形態的变化は興味ある課題として多くの研究者により報告がなされている。

A. 混合層構造の変化

天然に出現するI/SではS%が決まるとその混合層構造が決定されるという場合が多い。このことは、渡辺(1981), Watanabe(1988)によりモデル化され、S%と構造の変化との関係を示すグラフ ($\Delta 2\theta_1 - \Delta 2\theta_2$) が提案されている。

通常、続成作用ではI/S変換作用においては1:1型完全規則型混合層鉱物

の産出は殆ど知られておらず、Reichweiteが1のorderingを示すものは45-20% Sの範囲のものに限られている。また100-50% Sの範囲でのランダム型混合層の生成には、smectite層の陽イオン交換反応によるKの濃集と固定プロセスが重要であることが示唆されている。

埋没深度による温度の上昇にともなって% Sが連続的に減少する系列は、Kを含むイライトを成分層とする混合層系列に限られている。NaやCaを層間を含むparagonite, margariteには見られない傾向である。ここで続成作用では、なぜillite層にNa, CaよりKが選択的に濃集するのかが大きな問題となり、Na, Caの水和エネルギーの大きさや層電荷についての研究が注目されてくる。こうした研究の動向から、混合層構造の変化、膨張層の増加、さらにはK-固定化(K-fixation)などが興味をもたれる現象となる。

B. I/Sの生成に伴う化学組成の変化

化学組成の変化は% Sの減少にともなって、つまり四面体シートでのSiの減少、Alの増加、八面体シートでのMg, Feの減少、Alの増加といった傾向がみられる。特に重要なのは四面体シートでのAlの増加と層間での非交換性Kの増加である。その結果、% Sの減少につれて層電荷が増加し、CECが減少する。これらのことから層電荷などのkey wordが浮かんでくる。

C. 結晶粒子の形態変化

S→I化の各段階でのSEMによる粒子形態の観察では、100-50%でスメクタイトと同様なコーンフレーク様形態、50-0% Sではイライトと同様な板状形態になり、明らかにReichweite=0と1との間には大きなギャップがみられる。これらの形態変化はTEMでも同様な結果が得られている。これらの研究からSEM, TEMのkey wordが考えられる。

スメクタイトからイライト化がはじまるごく初期のプロセスは、混合層構造からいえばReichweite $g=0$, つまりランダム構造からReichweite $g=1$ への変換プロセスである。この段階のI/Sは、基本的にはスメクタイトの構造を持ちながら、Kを層間に取り込みながら、次第にK固定へと変換プロセスが進んでいくと説明される。このときのスメクタイトの微細な変化を観察・測定することは重要なデータとなる。

以上のような状況からスメクタイトのイライト化に関する研究は次のようなテーマにまとめられる。

1. スメクタイトのイライト化に伴うK固定の問題
2. スメクタイトのイライト化に伴う結晶粒子の結晶形態の変化
3. スメクタイトのイライト化に伴う化学組成の変化
4. スメクタイトのイライト化に伴う混合層構造の変化とその評価方法

以上のテーマから次のようなkey wordが設定される。

1. 対象鉱物名

illite, smectite, montmorillonite, bentonite, rectorite

2. テーマ1に関するもの

K-fixation

3. テーマ2に関するもの

morphology, SEM, TEM

4. テーマ3に関するもの

layer charge, expandability, exchangeable

5. テーマ4に関するもの

mixed layer, interstratification, Reichweite

以上の結果のほか、下記の6、7、8のkey wordが新たにつけ加えられた。

6. mechanism

solid state transformation

dissolution

reprecipitation

cation-substitution

dissolution and growth

neof ormation

Ostwald ripening

fundamental particle

edge dislocation

7. technique

lattice image

AEM; analytical electron microscopy

electron diffraction

high-resolution transmission electron microscopy

atomic force microscopy

X-ray diffraction

lattice-fringe images

8. その他

diagenesis

illitization

hydrothermal

crystalline size

smectite-illite conversion

junction probability diagram

ordering

引用文献

渡辺 隆(1981): 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, 特別号 32~41

Watanabe T.(1988): The structural model of illite/smectite interstratified
minerals and the diagram for its identification: Clays Science 7, 97~114

第2章 相対湿度制御下のXRD測定によるイライト化の評価の提案

粘土鉱物の膨張層は雰囲気相対湿度（RH）に伴って、層状構造の底面間隔が変化することがよく知られている。RHの変化に伴うスメクタイトの底面間隔の変化に対しては多くの研究がある(Iwasaki and Watanabe, 1988; Watanabe and Sato, 1988)。それらの報告によると底面間隔の変化は層間陽イオンの種類や層電荷(layer charge; LC)の違いにより異なって挙動することが報告されている。例えば、一価より二価の陽イオンの方がまたLCの小さいものの方が、層間水分子層の形成が容易であるという報告が得られている。

Watanabe and Sato(1988)は0 - 100%の相対湿度を自由に制御できるXRD用の装置(Relative humidity Control system for X-ray diffractometer: ReCX)を開発した。ReCXでの測定において、Na型とCa型のスメクタイトで次のような相違がみられる。0 - 80%RHで、Na型は $d_{001}=10.0, 12.6, 16.6$ Åの3相が、Ca型は $d_{001}=11.6, 15.6$ Åの2相が認められ、100%RHでは両者とも $d_{001}=18.8$ Åを示す。これらの結果は、Na型では0 - 3層、Ca型では1 - 3層の水分子層の形成にあたる。ここで、注目されるのは80%RHでの測定は層間陽イオンによる異なりを示さないということである。通常、スメクタイトの層間にはNaとCaイオンが混在している。したがって、40 - 60%RHの測定ではX線回折パターンは複雑になる。

このことを避けるために、層間陽イオン種によらない底面間隔を示す80%RH下での測定が有効であると考ええる。

今回、80%RH（層間水分子層=2層）を仮定し、理論的回折線プロファイルの計算を行った。その結果を図2-1として添付する。このXRDプロファイルから図12のような混合層判別図ができる。これを用いることによって3本のXRDプロファイルのピークの位置から混合層構造の判別が可能である。

また、この構造判別図は、Reichweite = 0の範囲での構造判定に有効であると考ええる。この範囲でS%の変化に伴うX軸値の変化は少なく、Y軸値の変化が著しい。このことは3本の回折値の測定のうち2本の測定が可能ならば、混合層構造が決定できることを意味している。

この方法の最も有効な点は、スメクタイトが100～50%の範囲のイライト／スメクタイト混合層鉱物の構造判定が可能であることである。とくに、 $\Delta 2\theta$ のみの測定で判定できるというに特徴がある。今後、多くの実験データへの適用が待たれる。

引用文献

Iwasaki T. and Watanabe T.(1988):Distribution of Ca and Na ions in dioctahedral smectite and interstratified dioctahedral mica/smectite:Clays and Clay Minerals 36,73～82

Watanabe T. and Sato T.(1988):Expansion characteristics of mintmirillonite and saponite under various relative humidity conditions:Clay Science 7,129～138

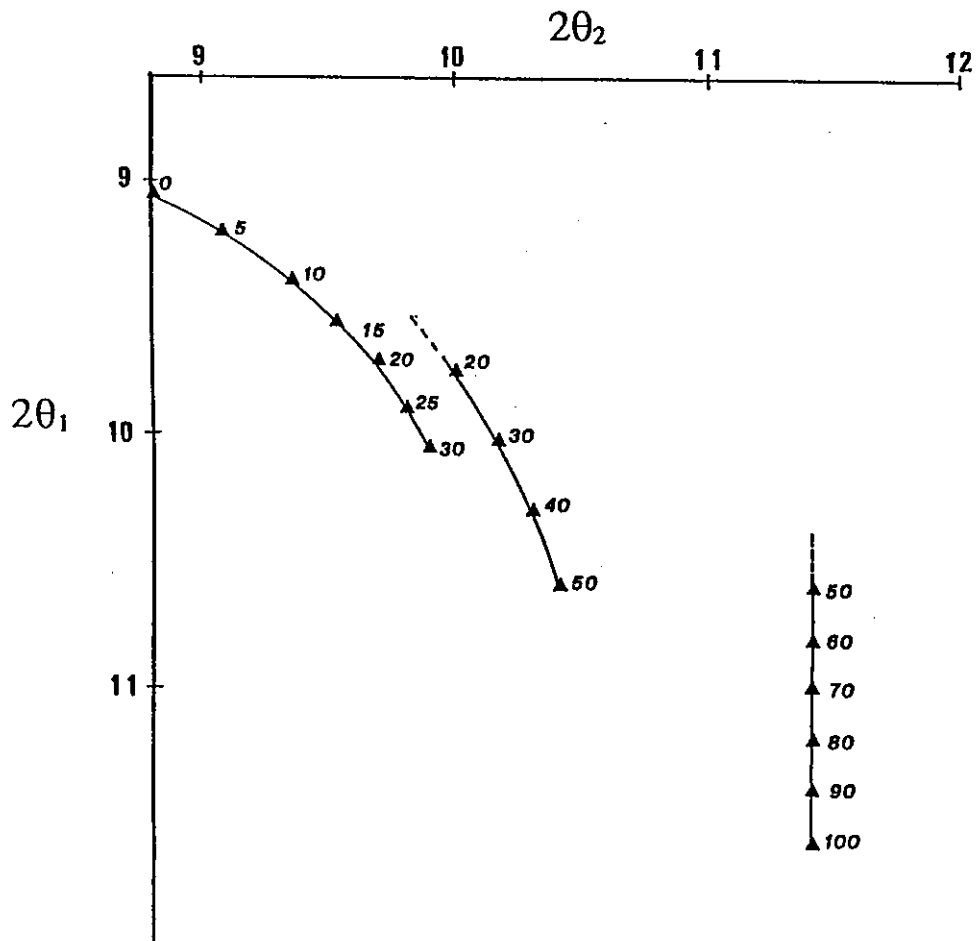
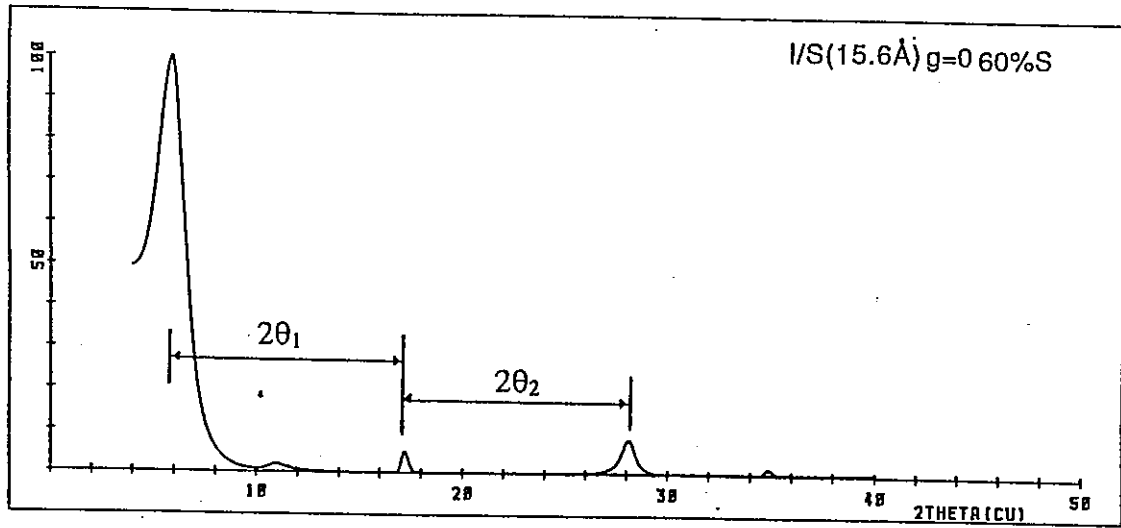


図 2 - 1 相対湿度80%下での I / S の XRD から S % を求める図
数字は S % を示す

第3章 Greene-Kelly testの改良法

2 : 1型層状珪酸塩鉱物であるスメクタイトは、化学的性質に多様性があり、スメクタイトの多様な物性は、化学的性質と大きく関わっている。スメクタイトの珪酸塩層中では、四面体層の Si^{4+} や八面体層の Al^{3+} が同形置換することにより電荷を生じている。四面体の Si^{4+} が Al^{3+} に同形置換している場合を四面体置換型という。また、八面体の Al^{3+} が Mg^{2+} 、 Fe^{2+} に同形置換している場合を八面体置換型という。この置換型は、スメクタイトの鉱物種の分類の指標となるばかりでなく、その物性を決定する重要な因子である。現在、同形置換による層電荷位置を求める方法として、化学分析から構造式を求める方法とX線回折法（以下XRDと省略）によるGreene-Kelly testがある。化学分析は、多量の試料が必要であり、求められる値は試料全体の平均値のみで、試料中の化学組成の分布やその様式についての情報は得られない。一方、X線回折法によるGreene-Kelly testは、少量の試料で測定でき、試料内の置換型の分布も求められる。また、測定方法が簡単であることより、研究者に用いられている置換型の判別法である。しかし、Greene-Kelly testの実験条件や、加熱後の収縮-再膨張のメカニズムについては、多くの議論があり、統一された見解が得られていなかった。

そこで、置換型の判定法としての改良Greene-Kelly testを確立した。

改良Greene-Kelly test

実験試料の鉱物学的性質を明らかにするため各試料を未処理、Li飽和处理、Li飽和加熱処理試料について以下の条件でX線回折分析を行なう。

1. 相対湿度制御下 40% RH
2. グリセロール処理
3. エチレングリコール処理

実験は以下の手順に従い、図3-1のフローチャートのように行った。フローチャートの各項目の詳細は下記の通りである。

(1) まず遠心分離機により $0.2 - 2.0 \mu\text{m}$ の粒径部分を分離採集し、実験試

料とする。

(2) Li 置換

- ・ 試料に 1 N - L i C l 溶液を加え 1 2 時間以上放置する。
- ・ 遠心分離器にかけ固液分離する。
- ・ 1 N - L i C l 溶液を再び加え攪拌する。
- ・ 遠心分離器にかけ固液分離する。

(3) 洗浄 (過剰な塩を取り除くため)

- ・ 8 0 % エタノールを加え攪拌, 遠心分離器にかけ固液分離する。この操作は 3 回行う。
- ・ イオン交換水を加え書く反し, 遠心分離器にかけ固液分離する。この操作は C l⁻ イオンが検出されなくなるまで行う (A g N O₃ T E S T : 上澄み液に A g N O₃ 溶液を加え白色沈殿が生じなくなるまで)。

(4) 加熱

- ・ L i 飽和粘土をスライドグラスに塗り, 2 5 ° C でゆっくり乾燥する。
- ・ マッフル炉で 1 2 時間以上 2 5 0 ° C 加熱する。
- ・ デシケーターで冷却する。

(5) 相対湿度制御下 4 0 % R H

- ・ ReCX (Watanabe and Sato, 1988) を用いる。

(6) グリセロール処理

スライドグラスに塗布した試料とグリセロール溶液を密閉容器にいれ, マッフル炉 (1 0 5 ° C) で 1 2 時間加熱する (Vapor法)。

(7) エチレングリコール処理

スライドグラスに塗布した試料とエチレングリコール溶液を密閉容器にいれ, マッフル炉 (6 0 ° C) で 1 2 時間加熱する (Vapor法)。

(8) 判定

X 線回折分析によってそれぞれの底面間隔を求める。

実験結果の一例を図 3-2~3-6 には測定された X R D パターンを示し, 図 3-7 に底面間隔の変化を示す。未処理試料での相対湿度制御 4 0 % 下では, 層間陽イオンに主に N a イオンを持つ S W y - 1, K p - G は, 1 2 Å 付近のピークを示し,

層間陽イオンが主にCaイオンを持つSTx-1, SAz-1, SCa-3は15Å付近のピークを示す。この結果は岩崎(1979)の結果と一致する。Li飽和处理後の試料に対する相対湿度制御40%下での測定結果からは、層間陽イオンが一価のLiイオンに交換したことを示す12Å付近のピークを示す。未処理試料, Li飽和处理試料でのグリセロール処理では、全試料とも18Åの底面間隔を示し、エチレングリコール処理においては、全試料とも17Åの底面間隔を示す。Li飽和加熱処理後においては、すべての処理において層間が収縮した底面間隔(9.6Å)を示す。

引用文献

Watanabe T. and Sato T.(1988):Expansion characteristics of mintmirillonite and saponite under various relative humidity conditions:Clay Science 7, 129~138

岩崎 孝志(1979):モンモリロナイトのX線底面反射と層間陽イオンの関係—特にCaおよびNaの分布について:鉱物学雑誌 14、78~89

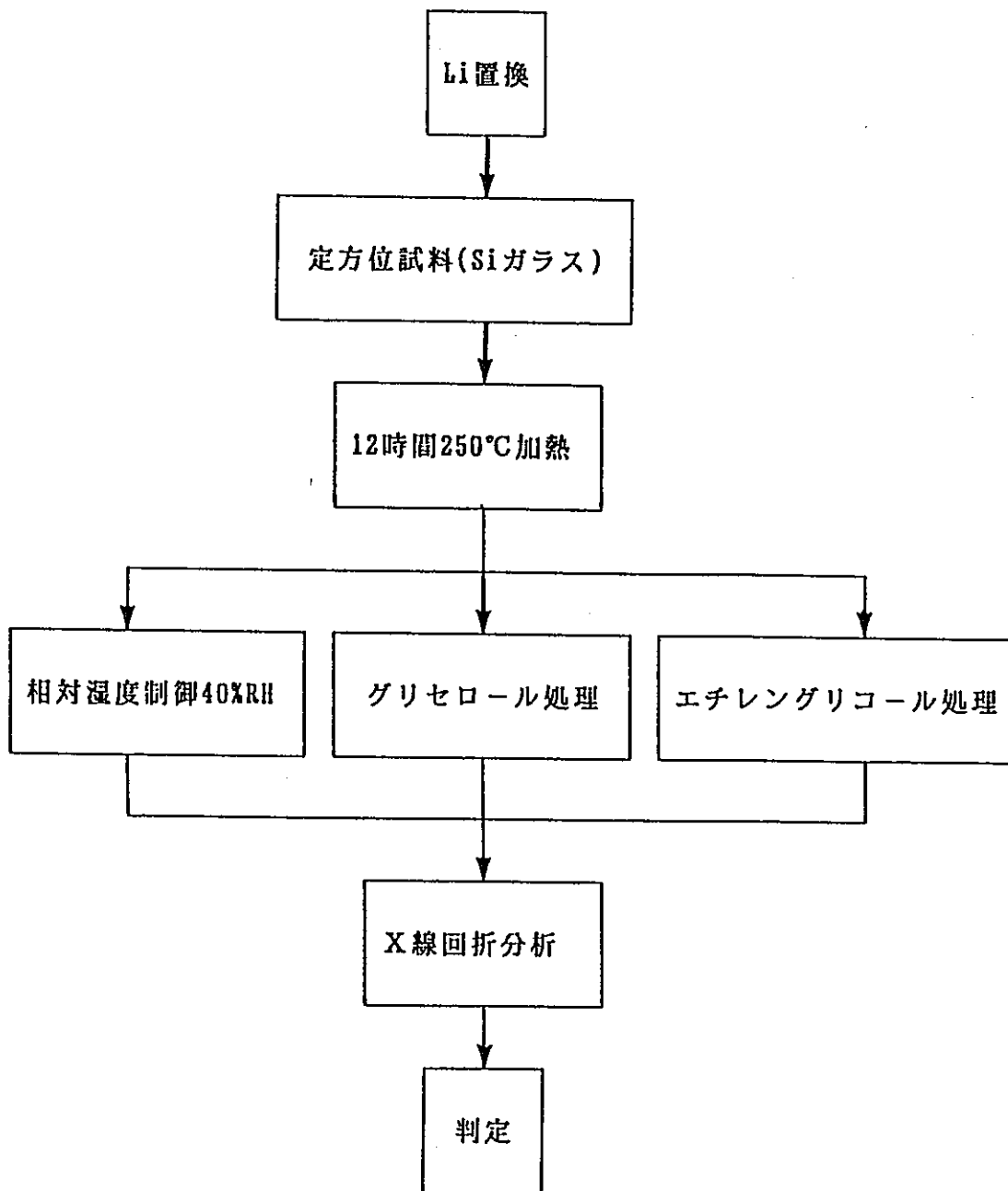


図3-1 改良Greene-Kelly testの実験手順

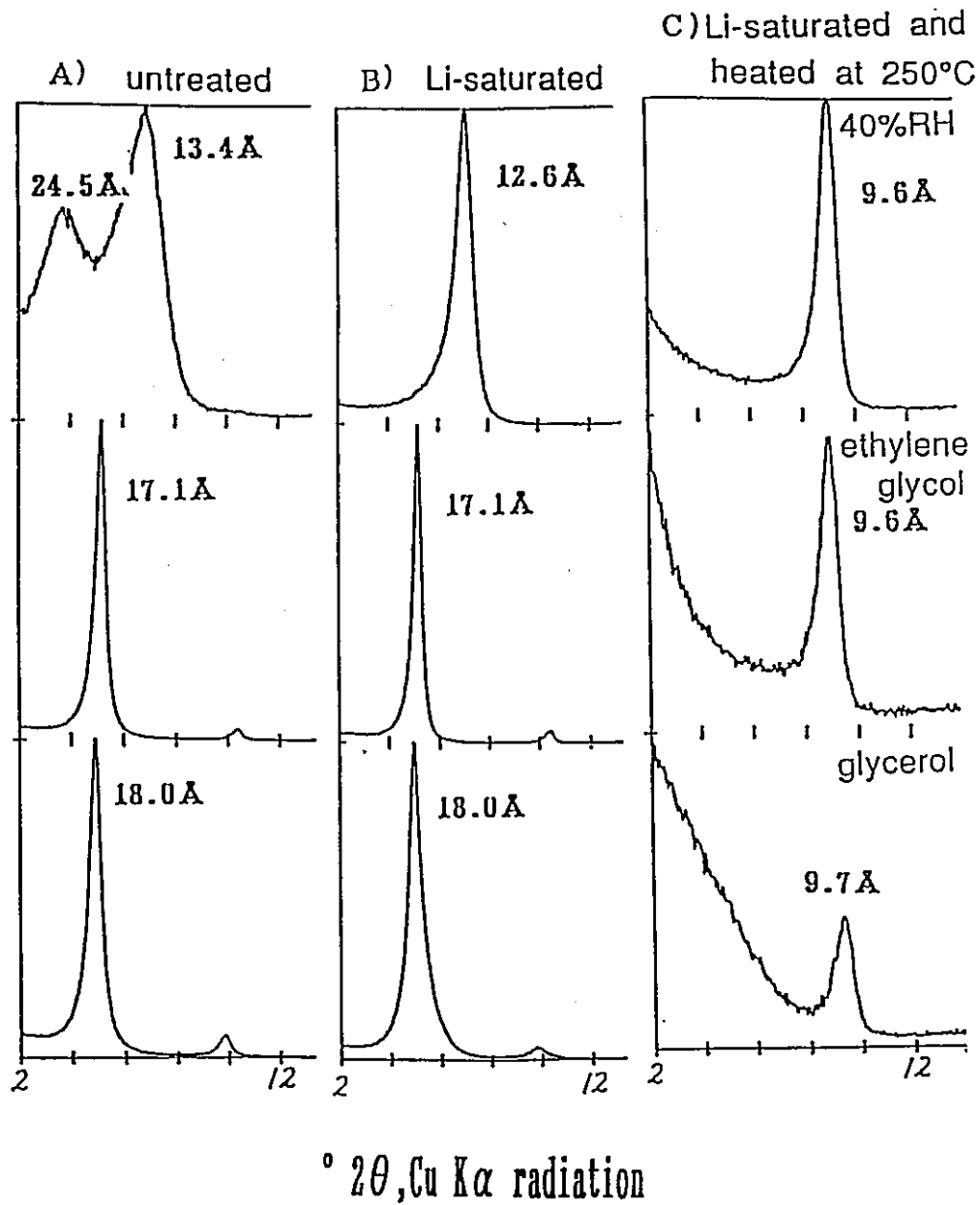


図 3 - 2 SWy-1の未処理、Li飽和処理、Li飽和加熱(250°C)処理後の XRDパターン

各欄の上段は相対湿度制御下 (40% R.H.)、中段はエチレングリコール処理、下段はグリセロール処理の XRD パターン

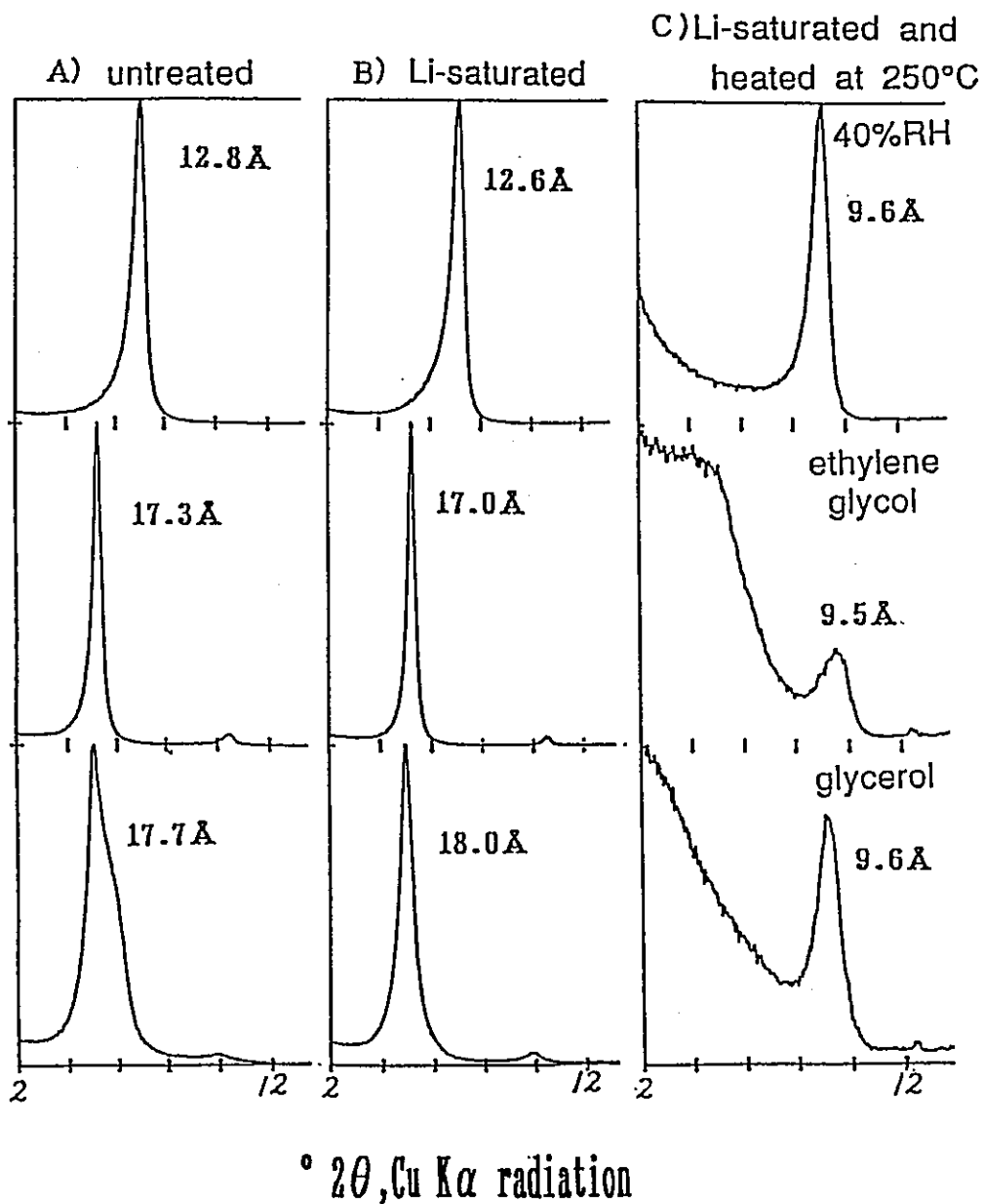


図 3 - 3 Kp-Gの未処理、Li飽和处理、Li飽和加熱（250°C）処理後のXRDパターン

各欄の上段は相対湿度制御下（40% R.H.）、中段はエチレングリコール処理、下段はグリセロール処理のXRDパターン

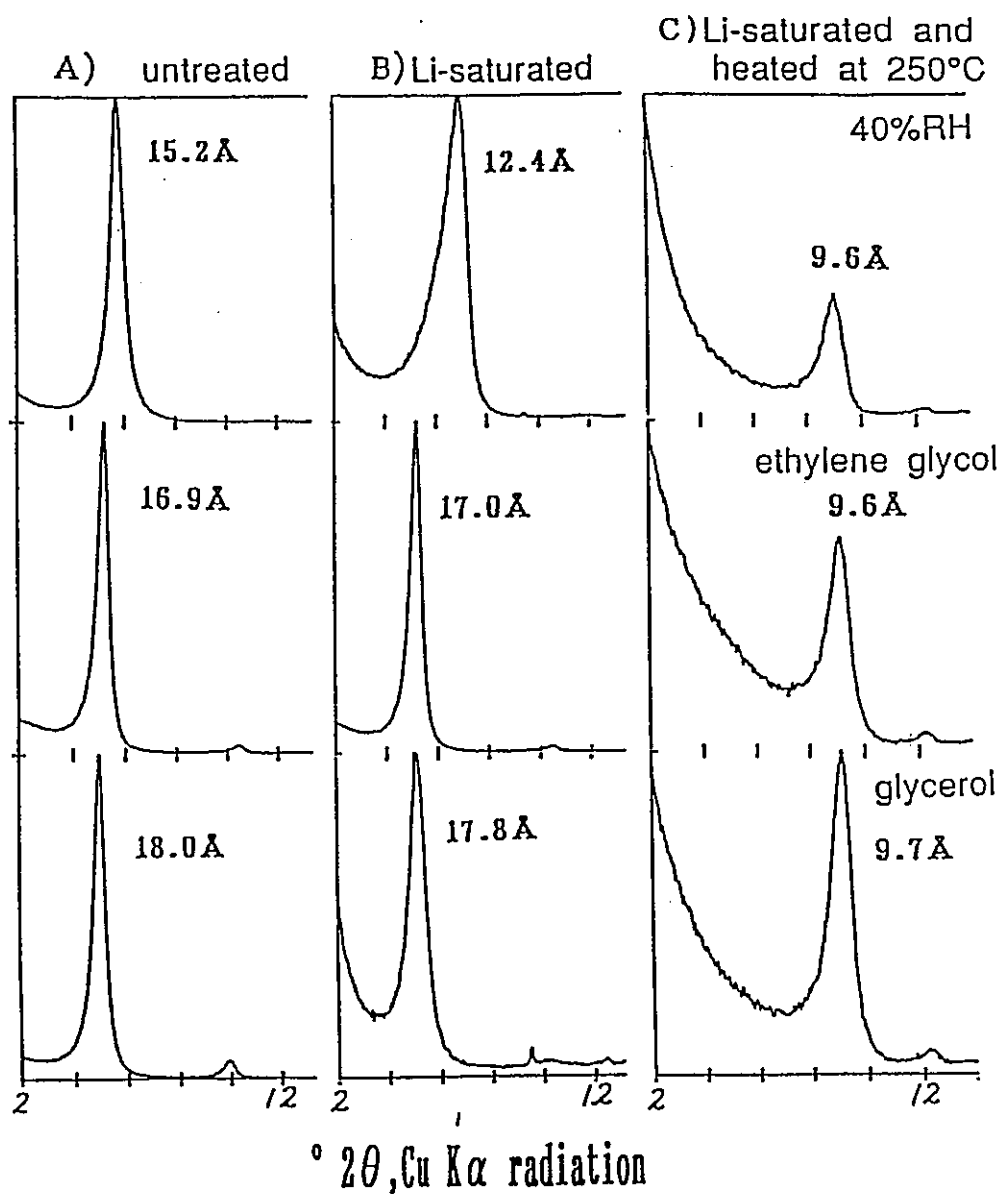


図3-4 STx-1の未処理、Li飽和处理、Li飽和加熱(250°C)処理後のXRDパターン

各欄の上段は相対湿度制御下(40% R.H.)、中段はエチレングリコール処理、下段はグリセロール処理のXRDパターン

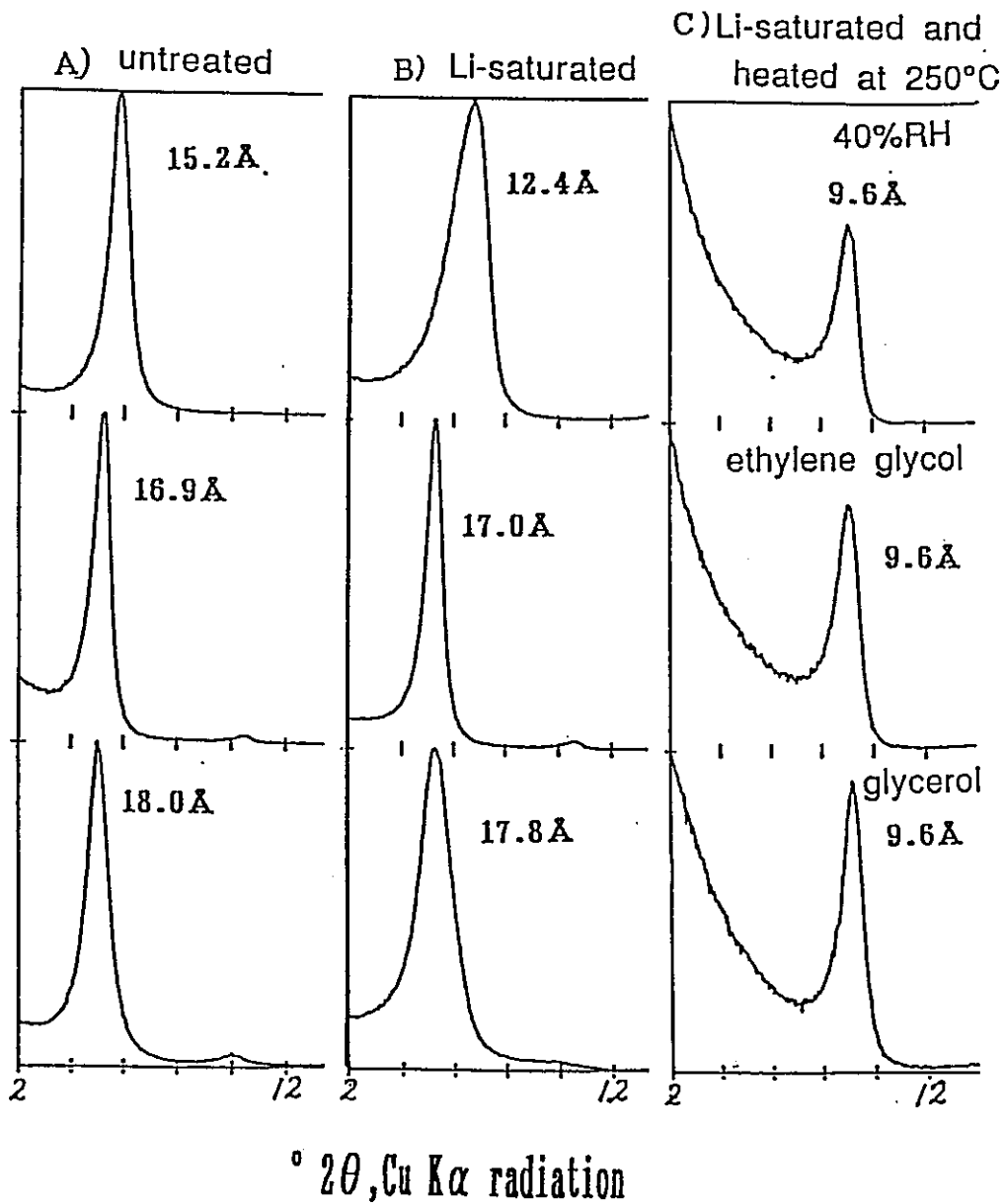


図 3 - 5 SAz-1の未処理、Li飽和处理、Li飽和加熱(250°C)処理後のXRDパターン

各欄の上段は相対湿度制御下(40% R.H.)、中段はエチレングリコール処理、下段はグリセロール処理のXRDパターン

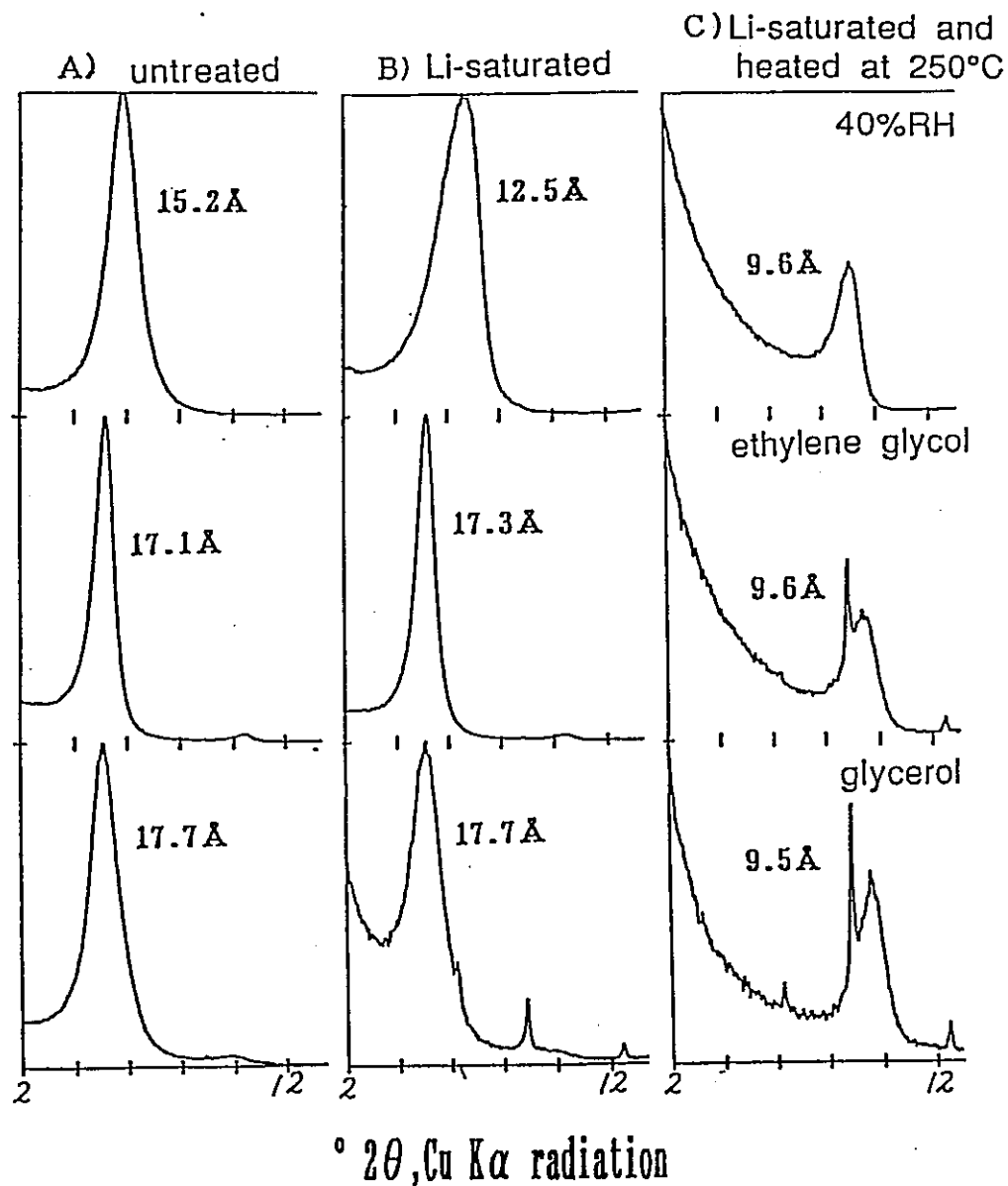


図 3 - 6 SCa-3の未処理、Li飽和处理、Li飽和加熱(250°C)処理後のXRDパターン

各欄の上段は相対湿度制御下(40% R.H.)、中段はエチレングリコール処理、下段はグリセロール処理のXRDパターン

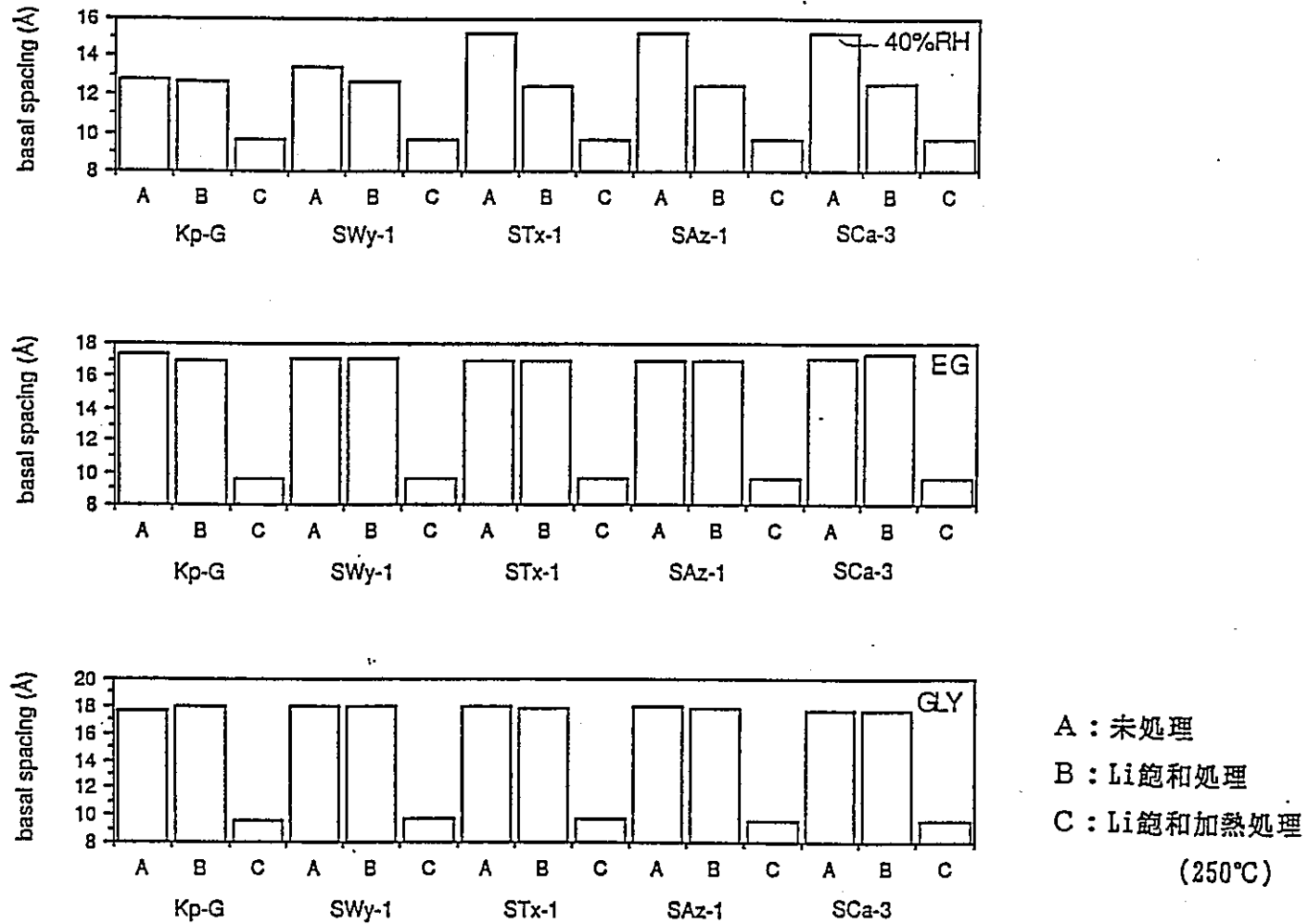


図 3 - 7 未処理、Li飽和处理、Li飽和加熱処理後の各試料の底面間隔の変化の比較

第4章 天然におけるスメクタイトからイライト／スメクタイト混合層鉱物の生成メカニズム

1.はじめに

スメクタイトは続成作用や熱水変質作用によりイライト／スメクタイト混合層鉱物を経てイライトへと連続的に変化することが知られてる。そのため、熱史解明のための指標鉱物となることに興味が寄せられている。しかし、現在のところ、指標鉱物として扱うには定量性に欠ける。その原因の一つとして、スメクタイト→イライト変換メカニズムが解明されていないことがあげられる。現在、Solid State Transformationメカニズム⁽¹⁾ Neoformationメカニズム⁽²⁾、Cation-substitution dominantメカニズム⁽³⁾、Dissolution and growth dominantメカニズム⁽³⁾などが提唱されているが、定説となるものはない。

藤井⁽⁴⁾、藤井・渡辺⁽⁵⁾により、スメクタイトのイライト化の初期段階においては、四面体置換型スメクタイト層の部分が選択的にイライト化することを示すデータが得られた。しかし、その詳細なメカニズムについてはまだ検討を要する。そのメカニズムを検討する際に、それぞれの成分層（イライト層、四面体置換型スメクタイト層、八面体置換型スメクタイト層）の割合を求め、混合層構造を決定する必要がある。しかし、その方法は確立されていない。

そこで、本研究では、イライト／スメクタイト混合層鉱物中の成分層（イライト層、四面体置換型スメクタイト層、八面体置換型スメクタイト層）の割合を決定し、混合層構造を明らかにすることを目的とする。

2.試料

実験には、新潟県西部に分布する新第三紀堆積岩中に産するイライト／スメクタイト混合層鉱物のシリーズを用いた。使用した試料は、能生川流域にて採集したものである(図4-1)。これらの試料は、埋没深度の増加に伴い、続成作用による変成をうけている⁽⁶⁾。

イライト／スメクタイト混合層鉱物中のスメクタイト成分の割合とその混合層構造は、渡辺⁽⁷⁾の $\Delta 2\theta 1 - \Delta 2\theta 2$ 図から見積られた。

その結果を表4-1に示す。

3. 実験

全試料を遠心分離機にかけることにより、 $< 2 \mu\text{m}$ の粘土部分を分離採集した。その粘土部分を用いて、Greene-Kelly test⁽⁸⁾を行い、X線回折分析を行った(図4-2)。

Greene-Kelly testとは、スメクタイトのバイデライト(四面体置換型)とモンモリロナイト(八面体置換型)を区別する方法である。まず、試料をLiイオンで飽和し、 250°C で12時間加熱し、 105°C で6時間グリセロール溶媒和を行う。

また、様々な成分層(イライト層、四面体置換型スメクタイト層、八面体置換型スメクタイト層)の割合、混合層構造を仮定し、理論的回折線プロファイルの計算を行った。そして、Greene-Kelly testを行ったときのX線回折パターンと理論的回折線プロファイルのパターンフィッティングを行い、各試料の成分層の割合、混合層構造を決定した。

4. 結果

エチレングリコール処理試料のX線回折分析を行った結果、スメクタイト層の割合が変化しても 5° 付近のピークの位置は変化しないことが明かとなった(図4-3、4)。

次にK飽和・エチレングリコール処理試料のX線回折分析を行った結果、 5° 付近のピークの位置が、スメクタイト層の割合の変化に伴って高角側に変化することが明かとなった(図4-5、6)。

それぞれのスメクタイト層の割合に対するピークの位置をプロットしたものを図4-7に示す。これによると、スメクタイト層の多い部分では2層のエチレングリコール複合体を仮定したライン上にプロットされるが、イライト化が進むにつれて2層のエチレングリコール複合体を仮定したラインと1層のエチレングリコール複合体を仮定したラインの間にプロットされる。これは、スメクタイトの多い部分では層間に2層のエチレングリコール複合体が形成され、イライト化が進行すると2層のエチレングリコール複合体を形成しているものと1層のエチレ

ングリコール複合体を形成しているものが混合していることを示している。また、イライト化の進行に伴い、1層のエチレングリコール複合体を形成しているものの割合が増加していると考えられる。2層のエチレングリコール複合体を形成しているものが1層のエチレングリコール複合体を形成しているものに変化するということは、層間が収縮していることを示している。この層間の収縮の原因として、次の2つのことが考えられる。

イライト化が進行するに伴って、層電荷が増加している。

イライト化が進行するに伴って、八面体置換型から四面体置換型に変化している。

次に、置換位置の影響を検討するために、すべての試料について、Greene-Kelly testを行った後のX線回折パターンと理論的回折線プロファイルのパターンフィッティングを行う。その一例を図4-8に示す。理論的回折線プロファイルの計算は、Kakinoki and Komura^(9,10)の計算方法に従った。また、パターンフィッティングを行う際には、ピークの位置と強度比が最もよく一致する理論的回折線プロファイルを選択し、その構造モデルを試料の混合層構造とした。

パターンフィッティングにより得られた各試料の成分層の割合を表4-2に示す。これより、イライト化する直前において四面体置換型スメクタイト層の割合が増加し、それに伴い、八面体置換型スメクタイト層の割合が減少している。また、イライト化に伴う各成分層の割合変化を図4-9に示した。これより、イライト化に伴い、四面体置換型スメクタイト層の割合が減少している。このことから、四面体置換型スメクタイト層が選択的にイライト化していると考えられる。また、イライト化に伴う四面体置換型スメクタイト層の減少の割合とイライト層の増加の割合が非常によく一致している。これに対して、八面体置換型スメクタイト層の割合は、イライト化が進行しても一定である。

次に各試料の混合層構造の変化を検討した。イライト化する直前の試料については、四面体置換型スメクタイト層と八面体置換型スメクタイト層が segregation 構造をとっている。また、その他の試料については、四面体置換型スメクタイト層とイライト層がランダム型混合層構造をとり、八面体置換型スメクタイト層が segregation 構造をとっていると仮定した理論的回折線プロファイル

と非常によい一致を示した。

5.まとめ

続成作用により生成したと考えられるイライト／スメクタイト混合層鉱物について、イライト化に伴う電荷位置の変化を検討した結果、次のようなことが明らかになった。まず、イライト化する直前で、四面体置換型スメクタイト層の割合が増加し、それに伴い、八面体置換型スメクタイト層の割合が減少する。その後、イライト化するにしたがって、四面体置換型スメクタイト層の割合は減少するが、八面体置換型スメクタイト層の割合は一定であった。また、四面体置換型スメクタイト層の減少の割合とイライト層の増加の割合が非常によく一致している。

また、イライト化に伴うイライト／スメクタイト混合層鉱物の混合層構造の変化を検討した。まず、イライト化する直前においては、四面体置換型スメクタイト層と八面体置換型スメクタイト層がsegregation構造をとっている(図4-10A)。その後、イライト化が進行すると、四面体置換型スメクタイト層とイライト層がランダム型混合層構造をとり、八面体置換型スメクタイト層がsegregation構造をとるようになる(図4-10B,C)。

図4-10におけるAからB, Cへの変化は、イライト化に伴う四面体置換型スメクタイト層の減少する割合とイライト層の増加する割合が非常によく一致し、八面体置換型スメクタイト層の割合が一定であること、また、イライト化に伴う構造の変化がsegregationした四面体置換型スメクタイト層の中でのみ起こっていることから、四面体置換型スメクタイト層の部分がSolid State Transformationメカニズムによりイライト層に変化したと考えられる。

引用文献

- (1)Hower, J., Eslinger, E. V., Hower, M. E. and Perry, E. A. (1976): Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediments :1. Mineralogical and chemical evidence: Geol. Soc. Am. Bull., 87, 725~737
- (2)Nadeau, P. H., Wilson, M. J., McHardy, W. J. and Tait, J. M. (1985): The nature of some illitic clays from bentonites and sandstones: implication for the

conversion of smectite to illite during diagenesis:Mineral. Mag.,49,393~400

(3)井上 厚行(1990):スメクタイトからのイライトの生成機構:鉱物学雑誌
19,特別号, 53~61

(4)藤井 美香(1991MS):イライト/スメクタイト混合層鉱物の初期生成プロセスの結晶化学的研究:上越教育大学卒業論文

(5)藤井 美香・渡辺 隆(1991):スメクタイトーイライト変換過程におけるスメクタイト層の変化:日本鉱物学会講演要旨集

(6)佐藤 努・渡辺 隆(1989):新潟県能生町能生川流域における新第三紀堆積岩の続成変質:岩鉱 84,260~269

(7)渡辺 隆(1981):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,特別号32~41

(8)Greene-Kelly, R. (1953):Irreversible dehydration in montmorillonite:Clay Mineral. Bull 2,52~56

(9)Kakinoki, J. and Komura, Y. (1952):Intensity of X-ray diffraction by a one-dimensionally disordered crystal.(I) General derivation in cases of the "Reichweite" $s=0$ and 1 :J. Phys. Soc. Japan 7, 30~35

(10)Kakinoki, J. and Komura, Y. (1954):Intensity of X-ray diffraction by a one-dimensionally disordered crystal.(II) General derivation in the case of the correlation range $s \geq 2$:J. phys. Soc. Japan 9, 169~176

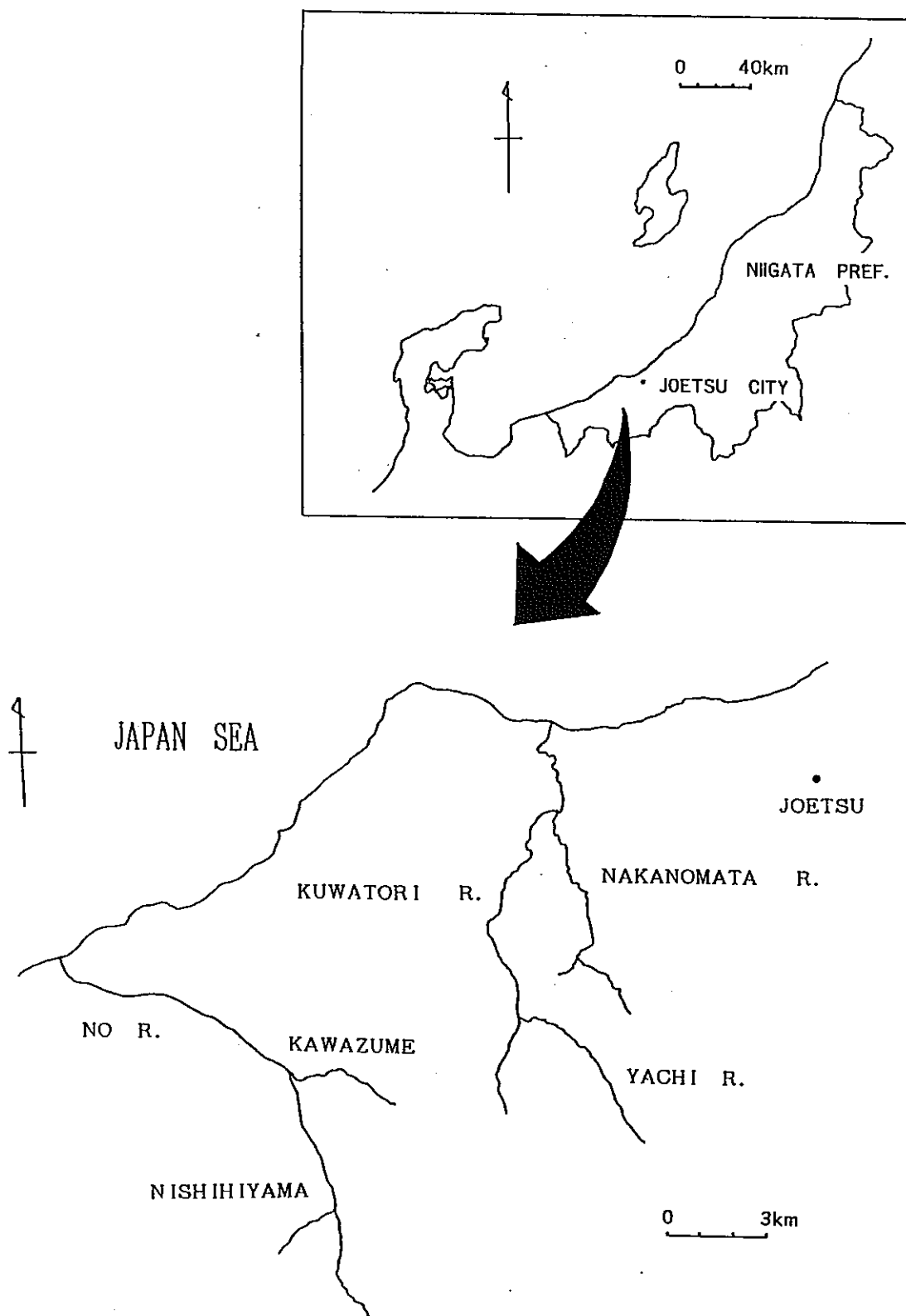


図4-1 試料採集地：試料は川に沿って採集した

表4-1 I/S混合層鉱物中のスメクタイトとイライトの割合
 値は渡辺(1981)の方法により求めた

Sample	I(%)	S(%)
N1809	0	100
N1814	0	100

N2208	5	95
N2206	10	90
N2815	10	90
N3110	20	80
N3115	25	75
N3116	30	70

Greene-Kelly test

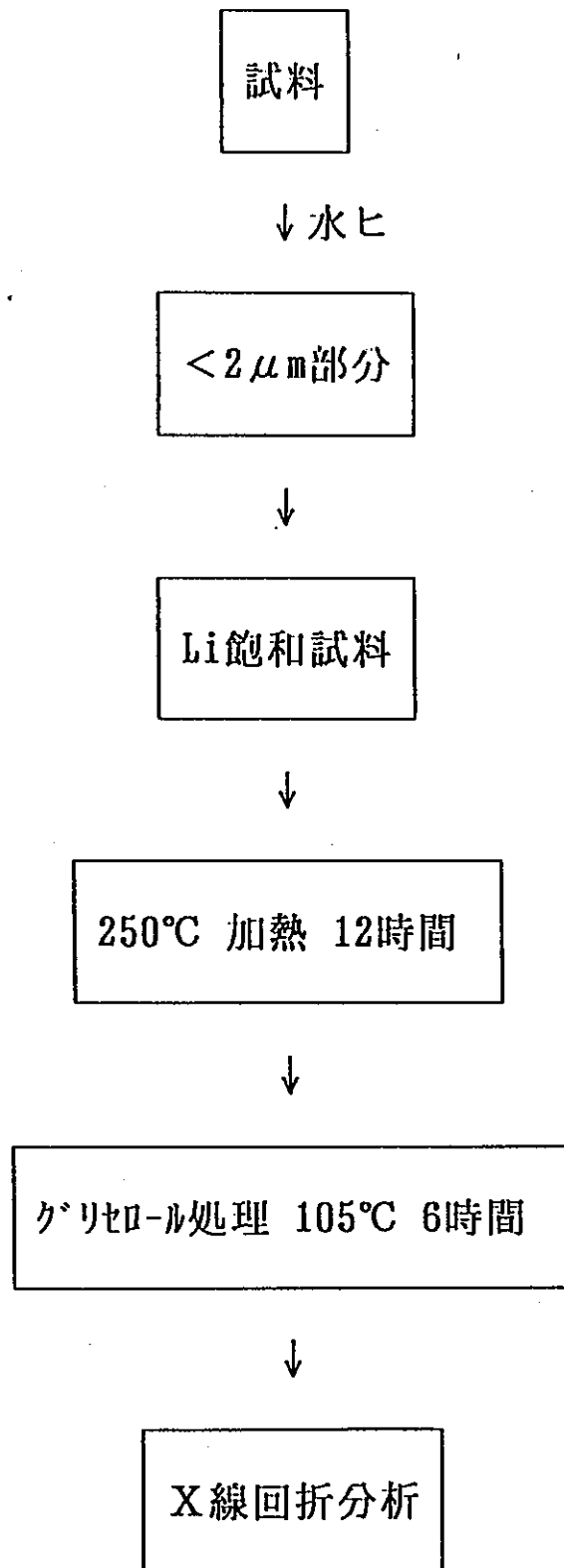
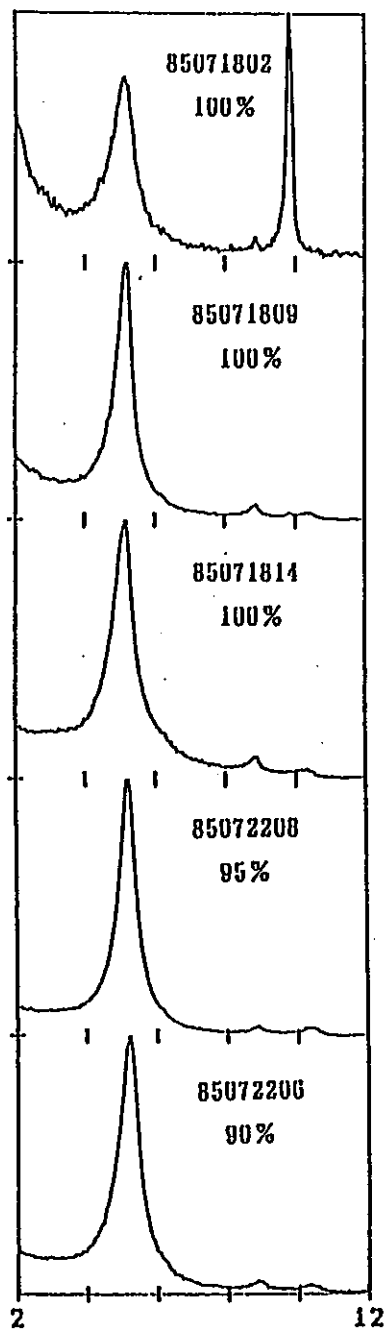
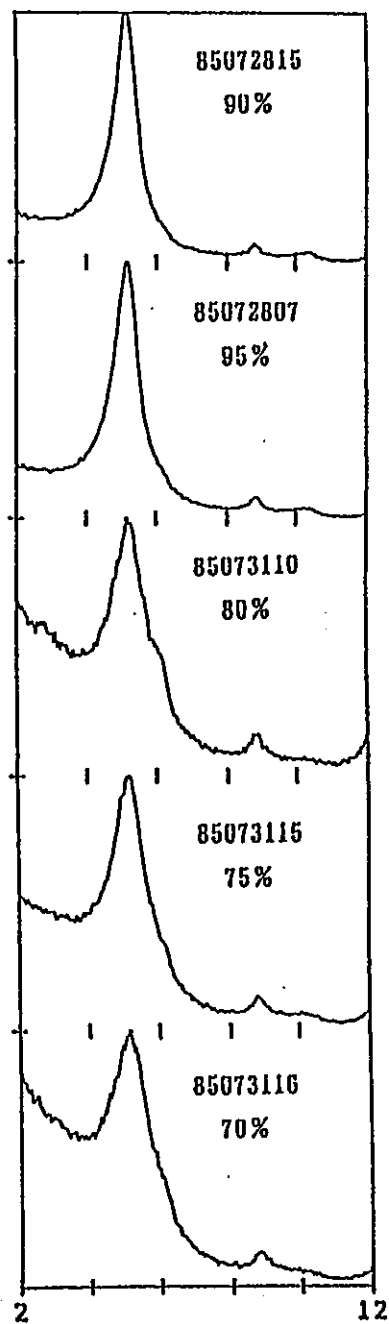


図 4 - 2 グリーン-ケリー テストの手順



$^{\circ} 2\theta, \text{Cu K}\alpha$ radiation



$^{\circ} 2\theta, \text{Cu K}\alpha$ radiation

図4-3 EG処理試料のX線回折パターン(能生シリーズ)
右上に試料番号と%Sを示す

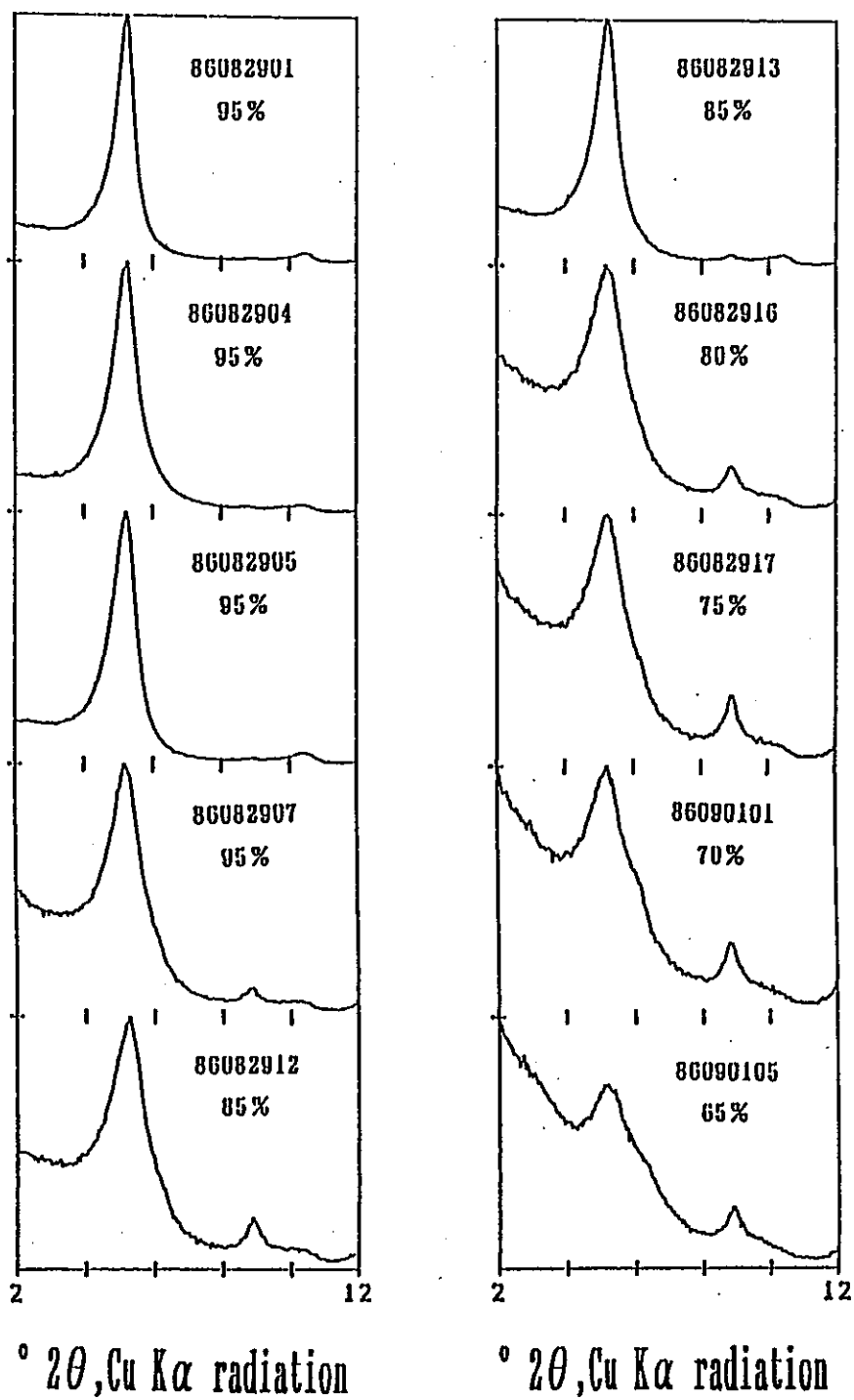


図4-4 EG処理試料のX線回折パターン(谷内シリーズ)
右上に試料番号と%Sを示す

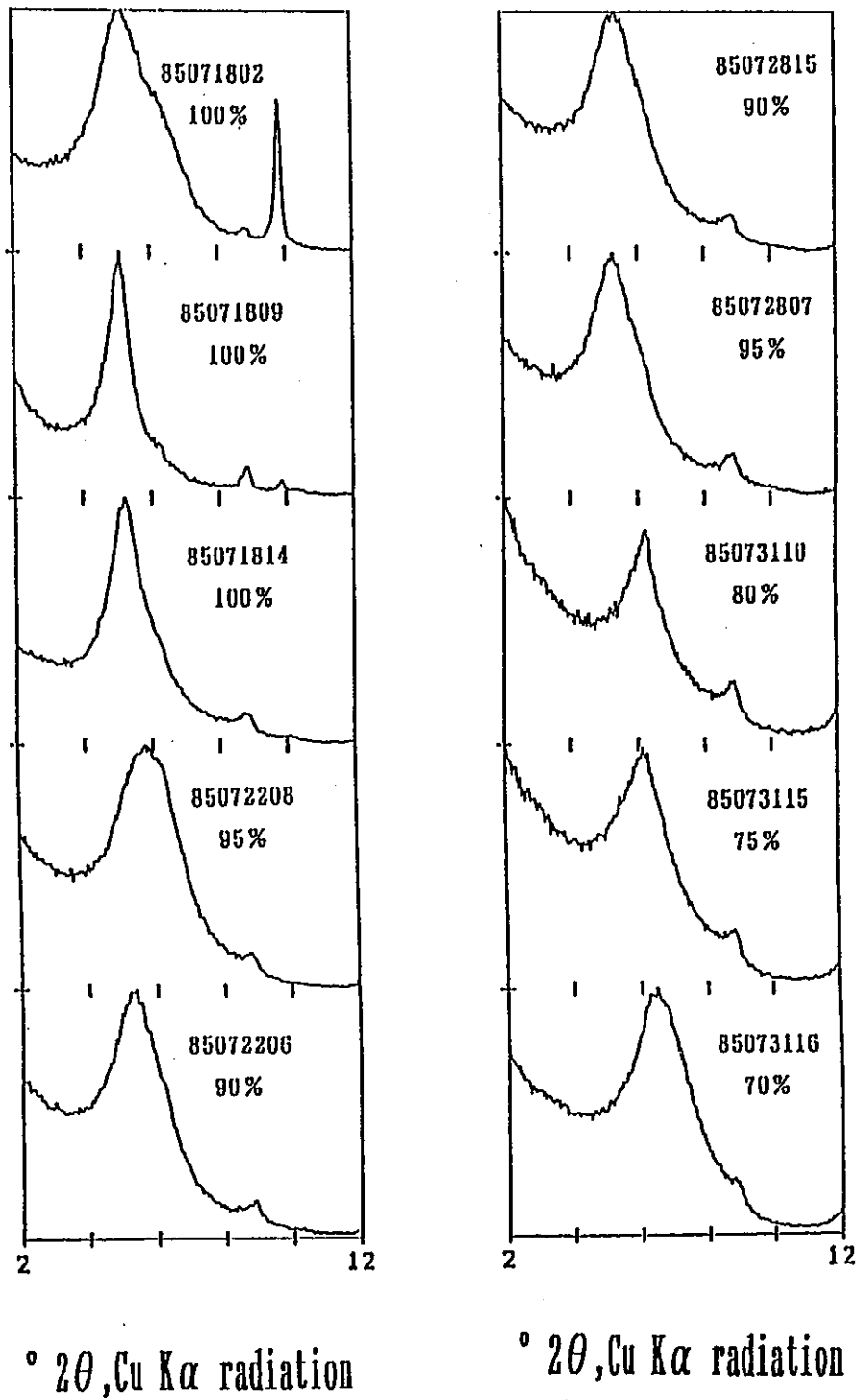


図4-5 K飽和-E G処理試料のX線回折パターン(能生シリーズ)
右上に試料番号と% Sを示す

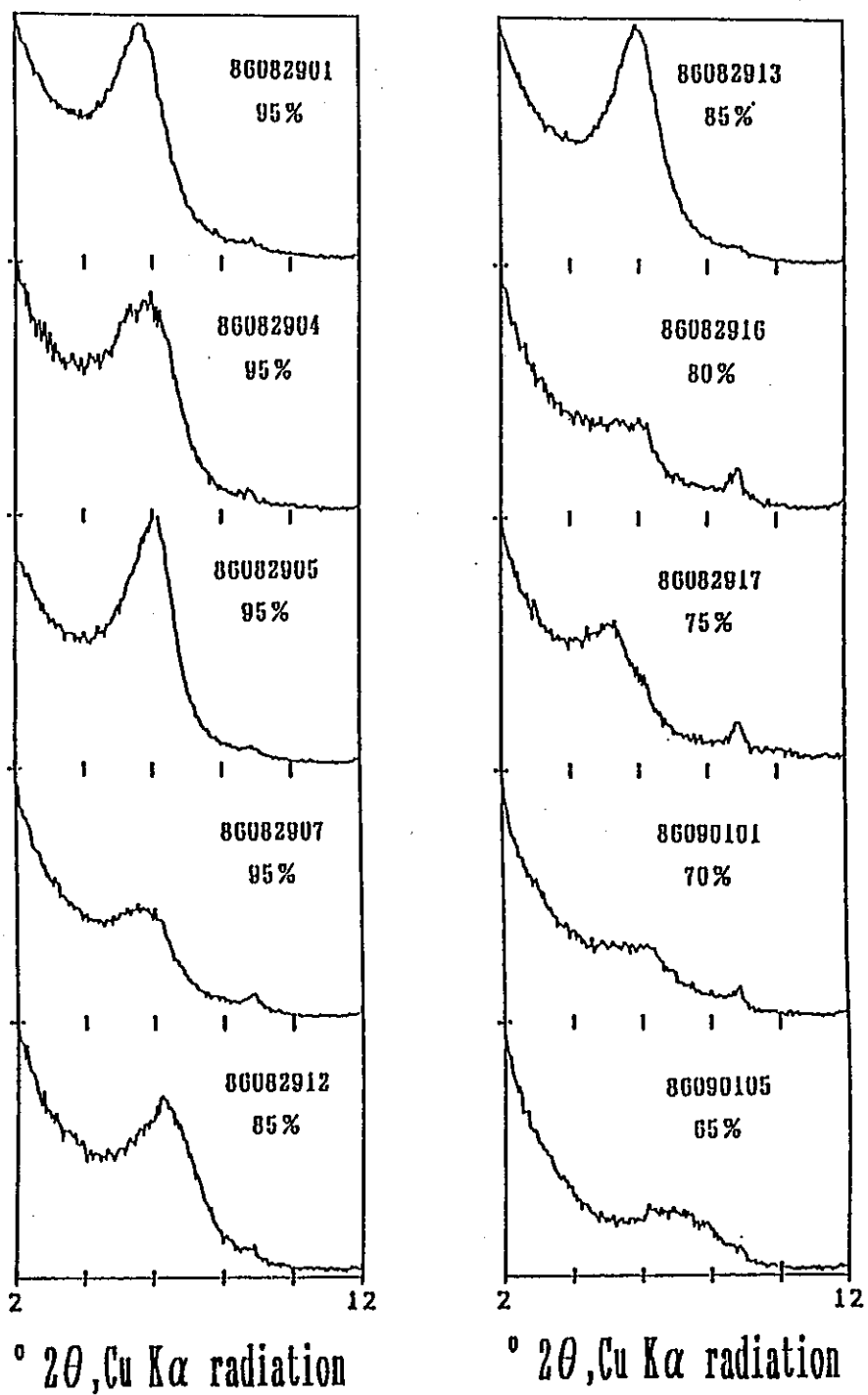


図4-6 K飽和-E G処理試料のX線回折パターン(谷内シリーズ)
右上に試料番号と% Sを示す

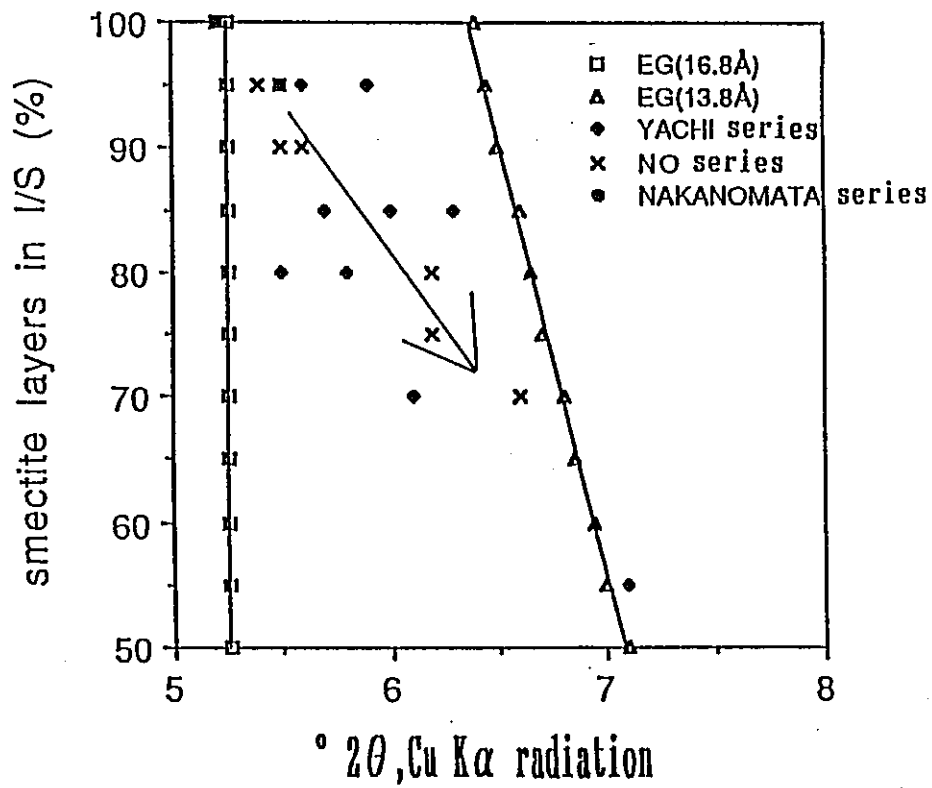


図4-7 I/S混合層鉱物中における%Sの割合の変化に対する
ピーク位置の変化

16.8Å : 2層のEG-スメクタイト複合体

13.8Å : 1層のEG-スメクタイト複合体

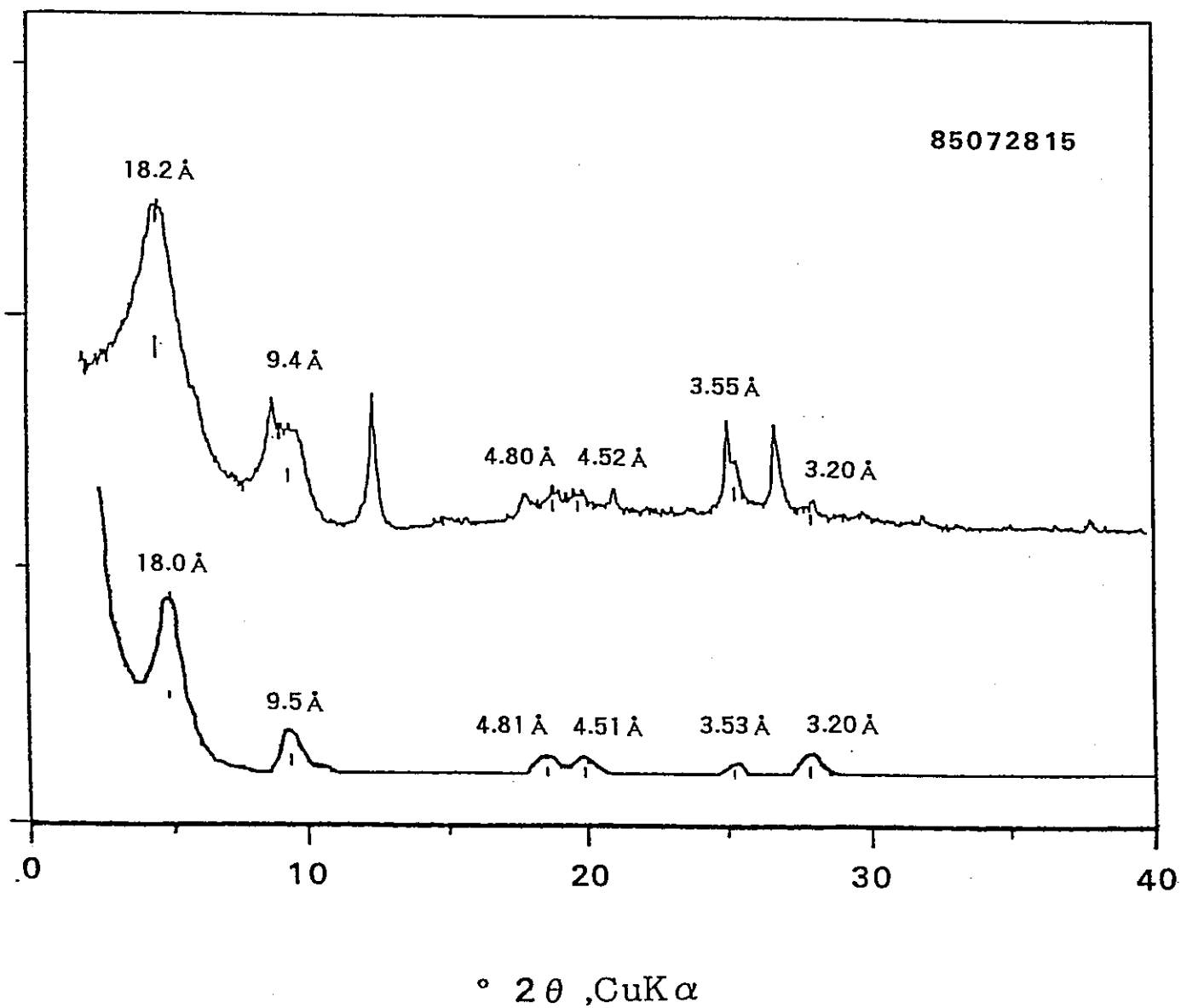


図4-8 X線回折パターン(上)と理論的回折線プロファイル(下)の
パターンフィッティング

表 4 - 2 各試料の基本層の割合 I : イライト T : 四面体置換型スメクタイト層
O : 八面体置換型スメクタイト層

Sample	I(%)	T(%)	O(%)
N1809	0	10	90
N1814	0	40	60

N2208	5	30	65
N2206	10	20	70
N2815	10	30	60
N3110	20	30	50
N3115	25	15	60
N3116	30	10	60

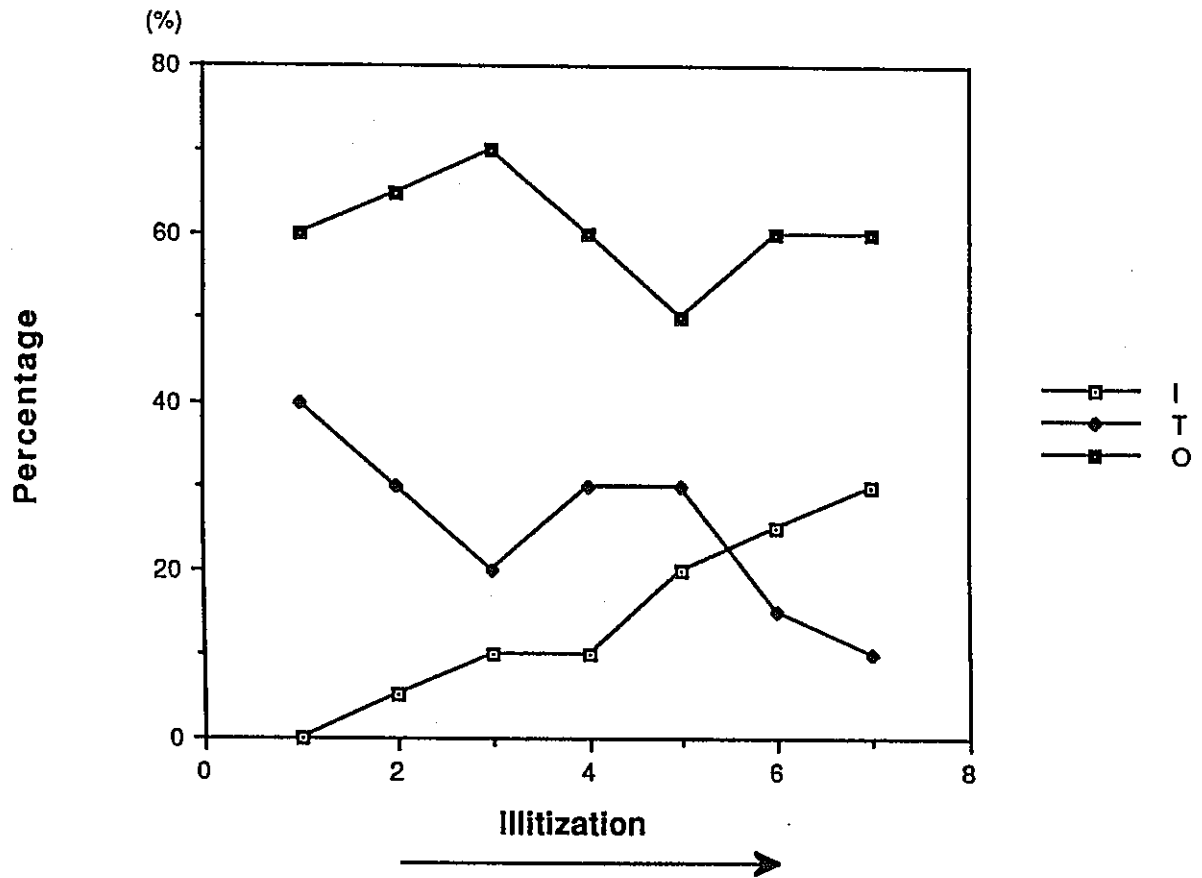


図4-9 基本層の割合の変化 I:イライト T:四面体置換型スメクタイト層
O:八面体置換型スメクタイト層

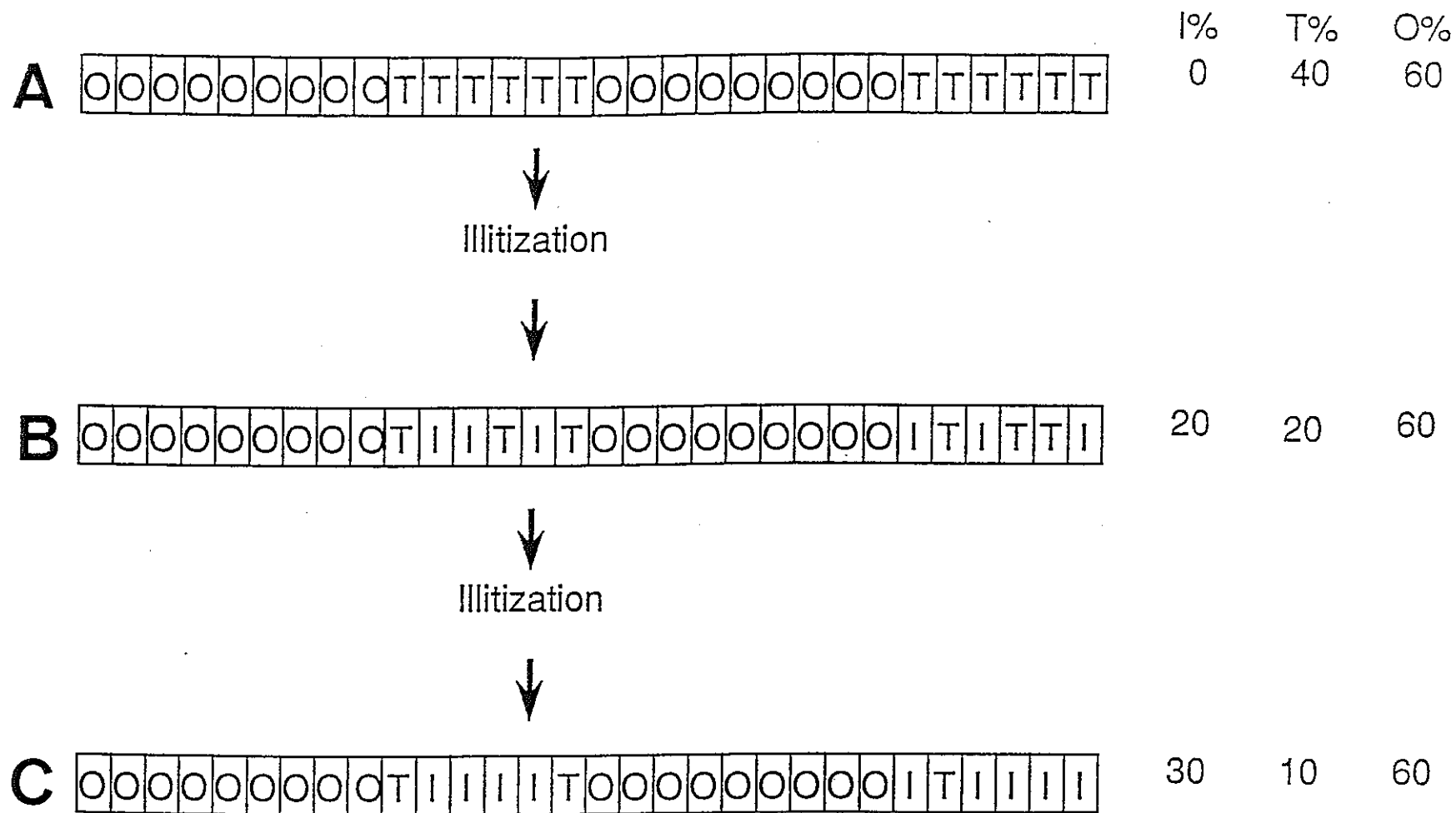


図4-10 イライト化に伴う混合層構造の変化 I : イライト
 T : 四面体置換型スメクタイト層 O : 八面体置換型スメクタイト層

第5章 熱水合成実験によるスメクタイトからイライト／スメクタイト混合層鉱物の合成

5. 1はじめに

堆積岩の続成作用にともない、スメクタイトからイライトに変化することが広く知られている。この変換反応は数千万年の時間を経て行なわれ、さらに化学組成、温度などの因子が変換メカニズムに影響を与えている。そこでこれら外的因子を制限できる熱水合成実験を行なった。最近、イライト成分が5%以下のイライト化の初期生成条件で八面体置換型のモンモリロナイトから同じスメクタイトであるバイデライト組成が増加していることがわかっている（藤井1991）。そこで、今回のテスト・チューブ型熱水合成実験では $AlCl_3$ 溶液を用いて酸性条件下で、四面体層における $Si- Al$ 置換を強制的に起こさせる実験を行なった。またスメクタイトのイライト化にともなう因子として、温度・K濃度・pHが重要だと言われている。このためKOHを用いることにより、水溶液のK量およびAl量を一定とし、pHの違いによるスメクタイトのイライト化の違いについて確かめる実験も行なった。

5. 2 実験

5. 2. 1 試験概要

国産のベントナイト（山形県産）について、イライト化変質反応のAlおよびpHの効果を調べるため、下記のパラメータ試験を行なった。

試料：クニピヤF

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1000ppmに固定し、Alの量を1000ppm、100ppm、10ppm、0ppmと変化

させた。AlはAlCl₃として用いたため、蒸留水に溶かすと酸性を呈する。
このため水酸化カリウムを用いることによって、pHを変化させた。

試験圧力： 1 k b a r 飽和水蒸気圧およびほぼ1気圧

温度パラメータ試験

「K」： 1000ppmおよび0.5N

「Al」：1000ppm、100ppm、10ppm、0ppm

液／固比： 1 ml／g

温度： 105～450℃

アルミニウム濃度パラメータ

「K」： 1000ppmおよび0.5N

「Al」：1000ppm、100ppm、10ppm、0ppm

液／固比： 1 ml／g

温度： 105～450℃

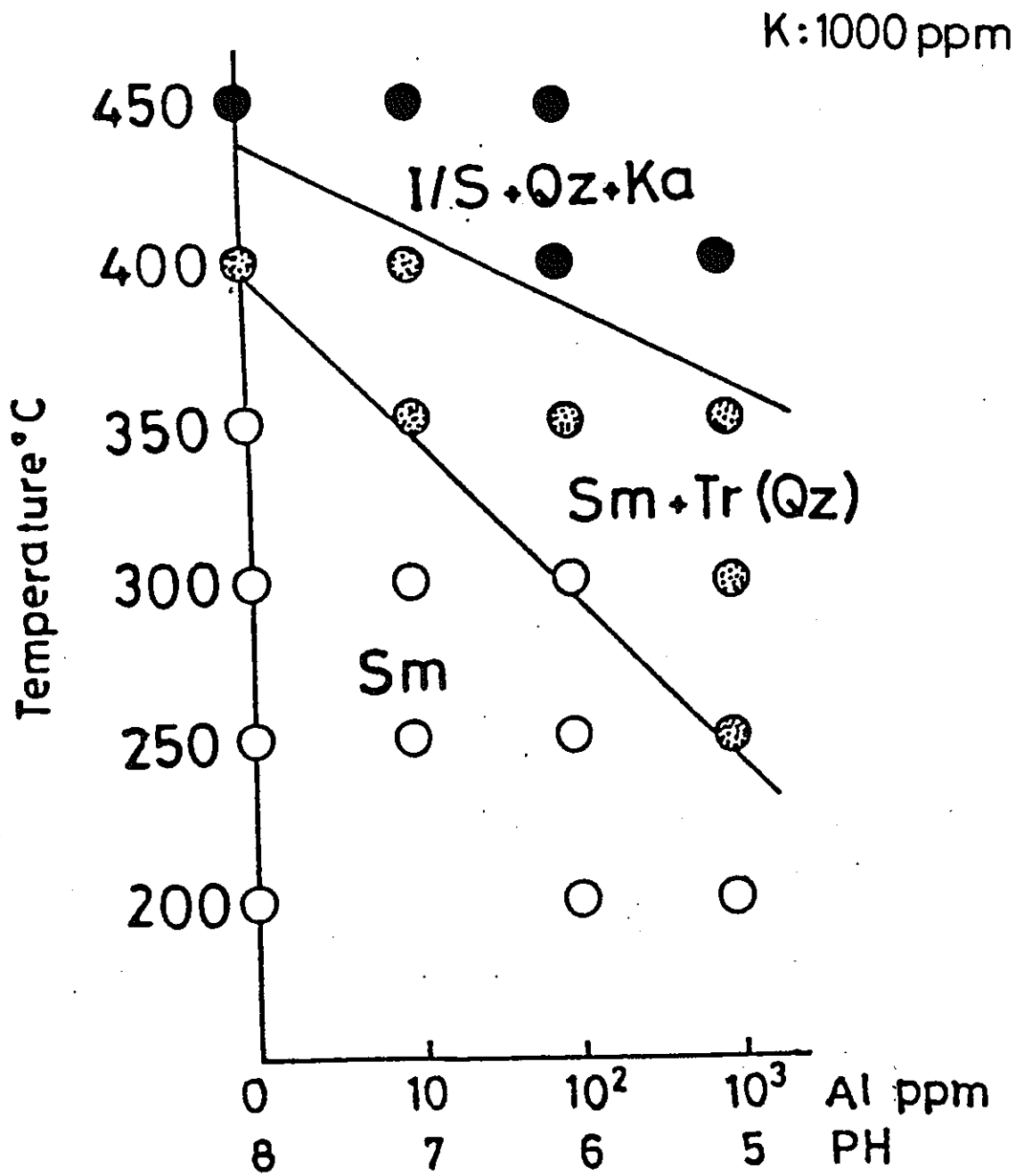


図5-1、温度と水溶液中のAl濃度の変化に対するクニピアFの相関係図

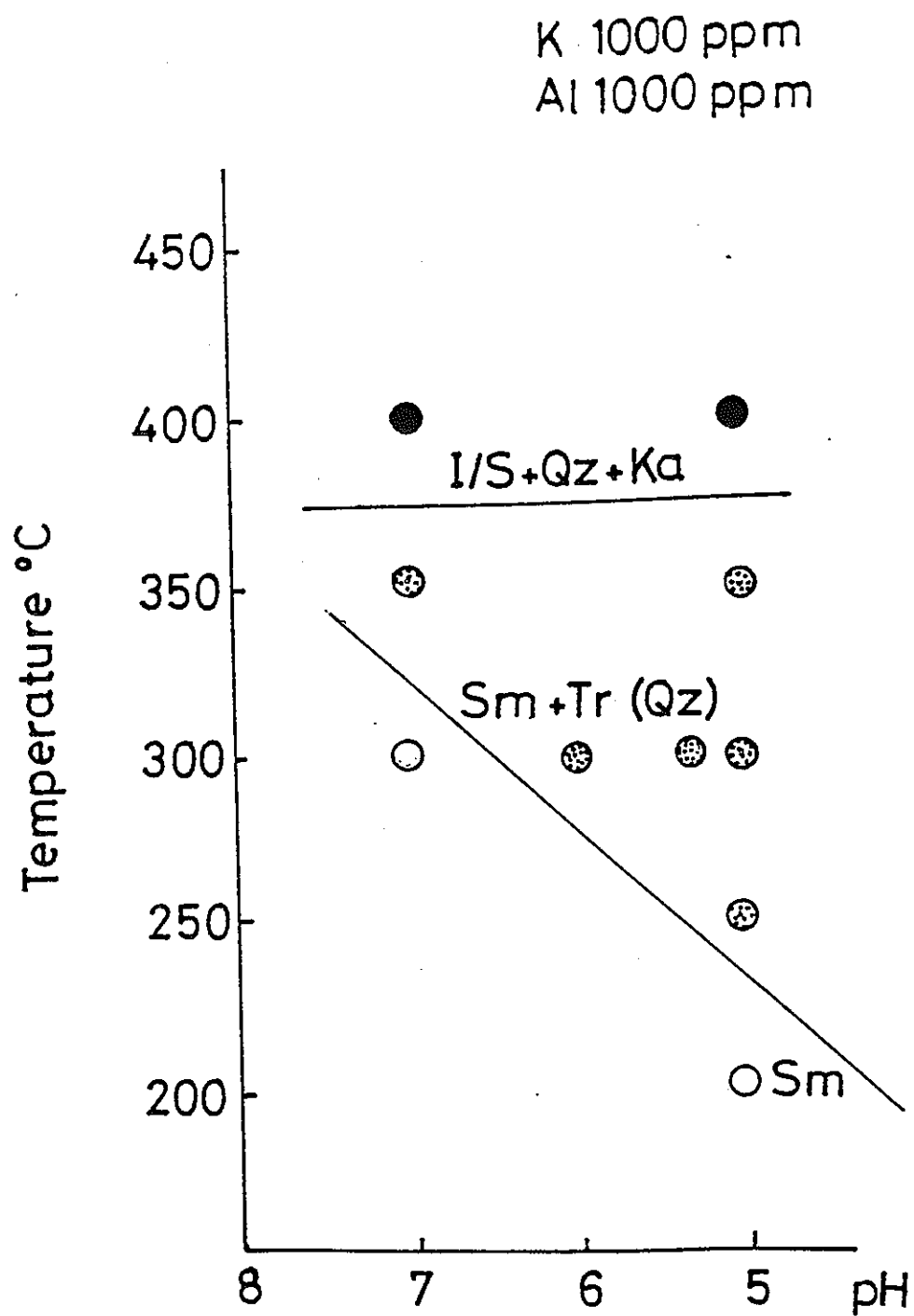


図5-2、温度と水溶液のpHに対するクニピアFの相関係図

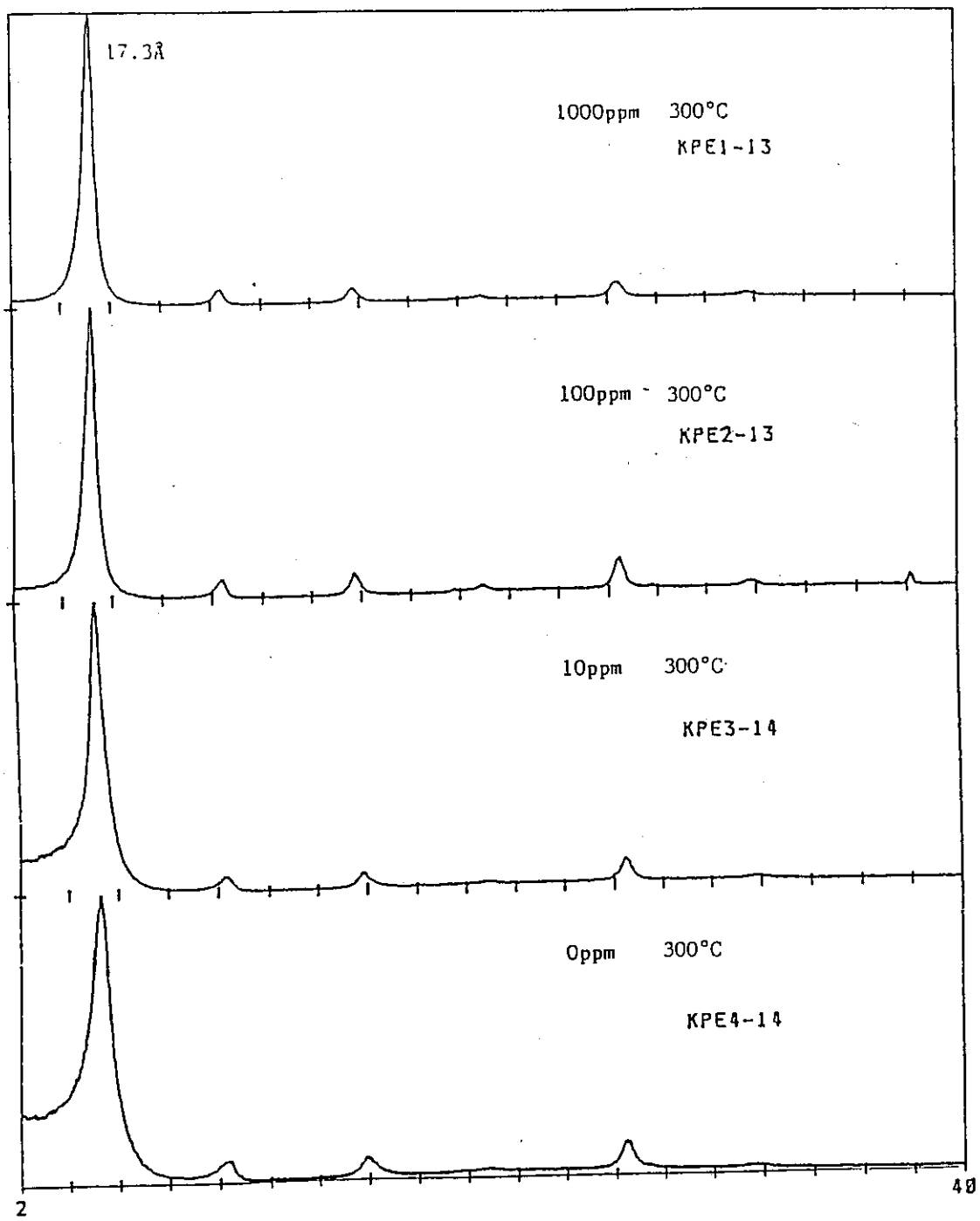
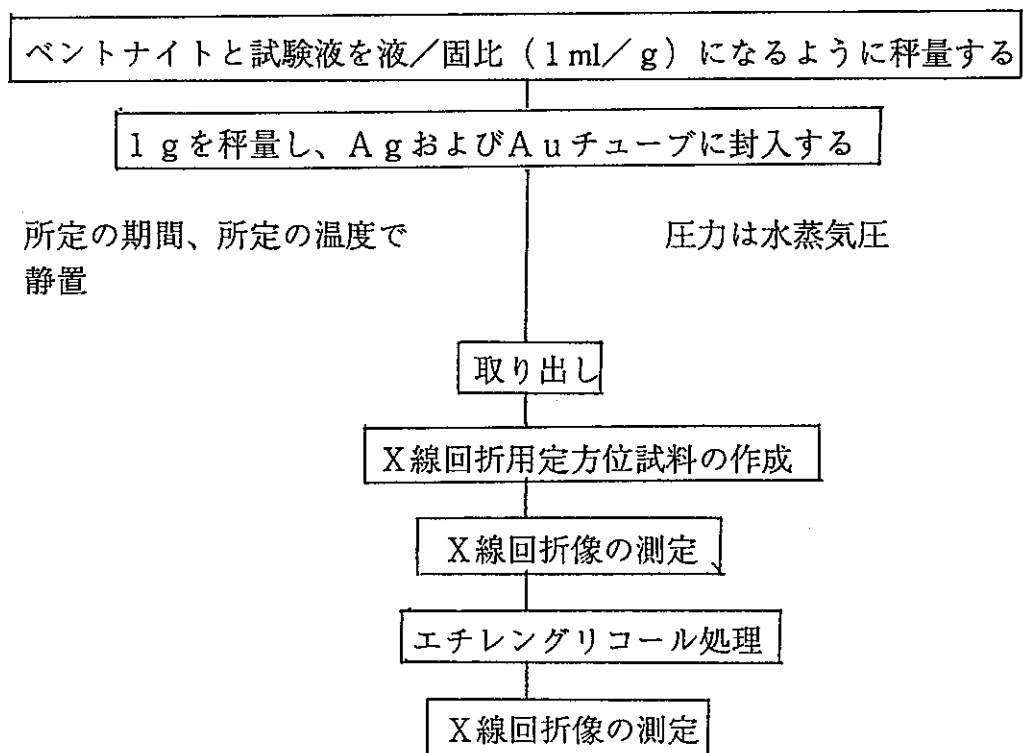


図5-3、300°C、1kbar条件下、エチレングリコール処理熱水合成スメクタイトのXRDプロファイル

5. 2. 2 試験手順



5. 3 結果

5. 3. 1 1 k b a r

圧力を1 k b a rに固定して200~450℃の温度範囲で熱水合成実験を行った。その結果を表5-1に示す。また水溶液中のA l濃度変化に伴うスメクタイトの温度に対する安定関係について図5-1に示す。反応に必要な時間はI n o u e (1983)によるモンモリロナイトのK固定実験において、10~20日でK固定値が一定になることから30日位を平衡に到達する実験時間とした。

水溶液中のA l濃度が0 ppmの時、350℃まで分解が見られないが、1000 ppmの時は250℃で分解しスメクタイト (S m) +トリダイマイト (T r) (または石英 (Q z)) となる。400℃において、1000 ppmの時はイライト/スメクタイト (I / S) +石英 (Q z) +カオリナイト (K a) となる。しかし、図5-1からは温度によるスメクタイトの安定領域はp Hによるか、K濃度によるかわからない。このため図5-2に示すようにK量とA l量がそれぞれ1000 p p mになるよう固定し、p Hを変化させる実験を行なった。p H = 7の時スメクタイトは300℃で安定であるが、p H = 5の時スメクタイトは200℃までしか安定でない。

次に図5-1におけるスメクタイトの特徴について検討を行なう。図5-3で示すように、300℃でA l濃度の変化に対するスメクタイトのエチレングリコール処理X R Dパターンは、ほとんど変化がない。450℃では、溶液中のA l濃度が100 p p mのものでは001は17.0 Åと300℃の17.3 Åとほとんど区別がつかないが、0 p p mでは6.8 Åの長周期が見られる。A lの量が10 p p mのX R Dパターンは0 p p mと100 p p mのX R Dパターンが混合したように見える (図5-4)。

Kを1000 p p m、A lを1000 p p mと一定とした水溶液を用いた合成スメクタイトを図5-5のイライト/スメクタイト混合層の構造判定図にプロットした。●は水溶液のp Hが5であり、○は水溶液のp Hが7であることを示す。4と6は400℃で合成したスメクタイトで、50% S (g = 1) にプロッ

トされる。400℃以下の温度で合成されたスメクタイトは100% Sから95% Sの間にプロットされ、イライト化がほとんど進んでいない事を示す。pH 6の24はほとんど影響はないように見える。

Kを1000 ppmを変えず、Alを100 ppmとした水溶液を用いた合成スメクタイトを図5-6のイライト/スメクタイト混合層の構造判定図に同様にプロットした。●は水溶液のpHが6であることを示す。11は400℃、12は450℃で合成したスメクタイトで、50% S (g=1) にプロットされる。350℃以下の温度で合成されたスメクタイトは100% Sから95% Sの間にプロットされ、イライト化がほとんど進んでいない事を示す。

Kを1000 ppmと一定にし、Alを10 ppmとした水溶液を用いた合成スメクタイトを図5-7のイライト/スメクタイト混合層の構造判定図に同様にプロットした。●は水溶液のpHが7であることを示す。16は450℃で合成したスメクタイトで、55% S (g=0) にプロットされる。350℃以下の温度で合成されたスメクタイトは100% Sから95% Sの間にプロットされ、イライト化がほとんど進んでいない事を示す。

Kを1000 ppmと一定にし、Alを0 ppmとした水溶液を用いた合成スメクタイトを図5-8のイライト/スメクタイト混合層の構造判定図にプロットした。●は水溶液のpHが7であることを示す。400℃で合成したスメクタイト21は70% S (g=0) に、450℃で合成したスメクタイト22は45% S (g=1) にプロットされた。350℃以下の温度で合成されたスメクタイトは100% Sから80% Sの間にプロットされ、イライト化が連続的に進んでいる事を示す。

Kの濃度がイライト化にとって重要であると言う多くの報告がある (Eberl and Hower 1977、 Eberl 1978、 Inoue 1983)。そこでKの濃度を0.5Nとし、Alをそれぞれ0 ppm、10 ppm、100 ppm、1000 ppmとした水溶液を用いた合成を行なった。それらの結果を表5-2へ、また合成スメクタイトを図5-9のイライト/スメクタイト混合層の構造判定図にプロットした。200℃と温度が低いにもかかわらず、合成スメクタイトは65% S (g=0) から70% Sにプロットされる。

Kが1000 ppmで同じ温度では100% Sとイライト化は進んでいない。この事は多くの研究者が述べているようにイライト化にとってK濃度が高い事が重要である。表5-2の合成スメクタイトは100% Sであり、300℃であってもK濃度が低いとイライト化が進まない事を示す。

350℃以下で合成した試料も構造内での置換が進んでいる事が考えられるので、八面体置換型のモンモリロナイトと四面体置換型のバイデライトを区別するため、Greene-Kelleyテストを行なった。Greene-Kelley法処理とは八面体に負電荷がある時、空位にイオン半径の小さなLiを250℃熱処理をする事により入れる事ができる。2八面体スメクタイトのモンモリロナイトは八面体に負電荷があり、バイデライトは四面体に負電荷がある。このためグリセロール処理をするとモンモリロナイトは9.6 Åと膨潤する。Greene-Kelley処理法はLim and Jackson (1986)の方法を改良した丸山 (1991)の方法を用いた。

Alの量の違う1000 ppm、100 ppm、10 ppmの水溶液から合成したスメクタイトのGreene-Kelley法処理の試料のXRプロフィールを図5-10、11、12にそれぞれ示す。図5-10と図5-11はブロードではあるが、温度増加にともない、17.6 Åのピークが増加している。Alの量10 ppmの水溶液から合成したスメクタイトはその傾向が顕著である(図5-12)。

図5-13は300℃で、水溶液のAl量を10 ppm、100 ppm、1000 ppmと変えた条件下でGreene-Kelley処理をした合成スメクタイトのXRDプロファイルと比較したものである。Al量を10 ppmとし、pHを7としたものが、最もバイデライト化している。図5-14の350℃においても同様にAl量を10 ppmとし、pHを7としたものが、最もバイデライト化している。

表 5-1 熱水合成実験による生成物のスメクタイト%

水溶液の Alの量 (ppm)	番号	温度 (°C)	pH	$\Delta 2\theta_1$	$\Delta 2\theta_2$	S%	合成物
1000	1	200	5	5.32	5.24	100	Sm (Mo)
	2	300	5	5.24	5.38	100	Sm (Mo \gg Be)、Tr
	3	350	5	5.24	5.30	100	Sm (Mo \gg Be)、Tr
	4	400	5	5.34	6.78	50	I/S、Qz、Ka
	23	300	5	5.20	5.34	100	Sm、Qz
	24	300	6	5.28	5.32	100	Sm、Qz
100	25	300	7	5.22	5.38	100	Sm
	5	350	7	5.24	5.37	100	Sm、Qz
	6	400	7	3.32	6.78	50	I/S、Qz、Ka
	7	200	6	5.24	5.34	100	Sm
	8	250	6	5.34	5.36	100	Sm (Mo)
	9	300	6	5.28	5.44	95	Sm (Mo)
10	10	350	6	5.24	5.42	95	Sm (Mo)、Tr
	11	400	6	3.32	6.68	50	I/S、Qz
	12	450	6	3.34	6.80	50	I/S、Qz
	13	250	7	5.10	5.40	95	Sm
	14	300	7	5.22	5.48	95	Sm (Be \gg Mo)
	15	350	7	5.26	5.34	100	Sm (Be \gg Mo)、Tr
0	16	450	7	4.70	6.30	55	I/S、Qz
	17	200	8	5.28	5.34	100	Sm
	18	250	8	5.10	5.50	90	Sm
	19	300	8	5.00	5.62	85	Sm
	20	350	8	5.25	5.40	95	Sm、Qz
	21	400	8	4.94	5.82	70	I/S、Tr
	22	450	8	3.20	6.80	45	I/S、Ka、Qz

Be: バイデライト、 Ka: カオリナイト、 I/S: イライト/スメクタイト混合層
 Mo: モンモリロナイト、 Qz: 石英、 Sm: スメクタイト、 Tr: トリダイマイ
 ト

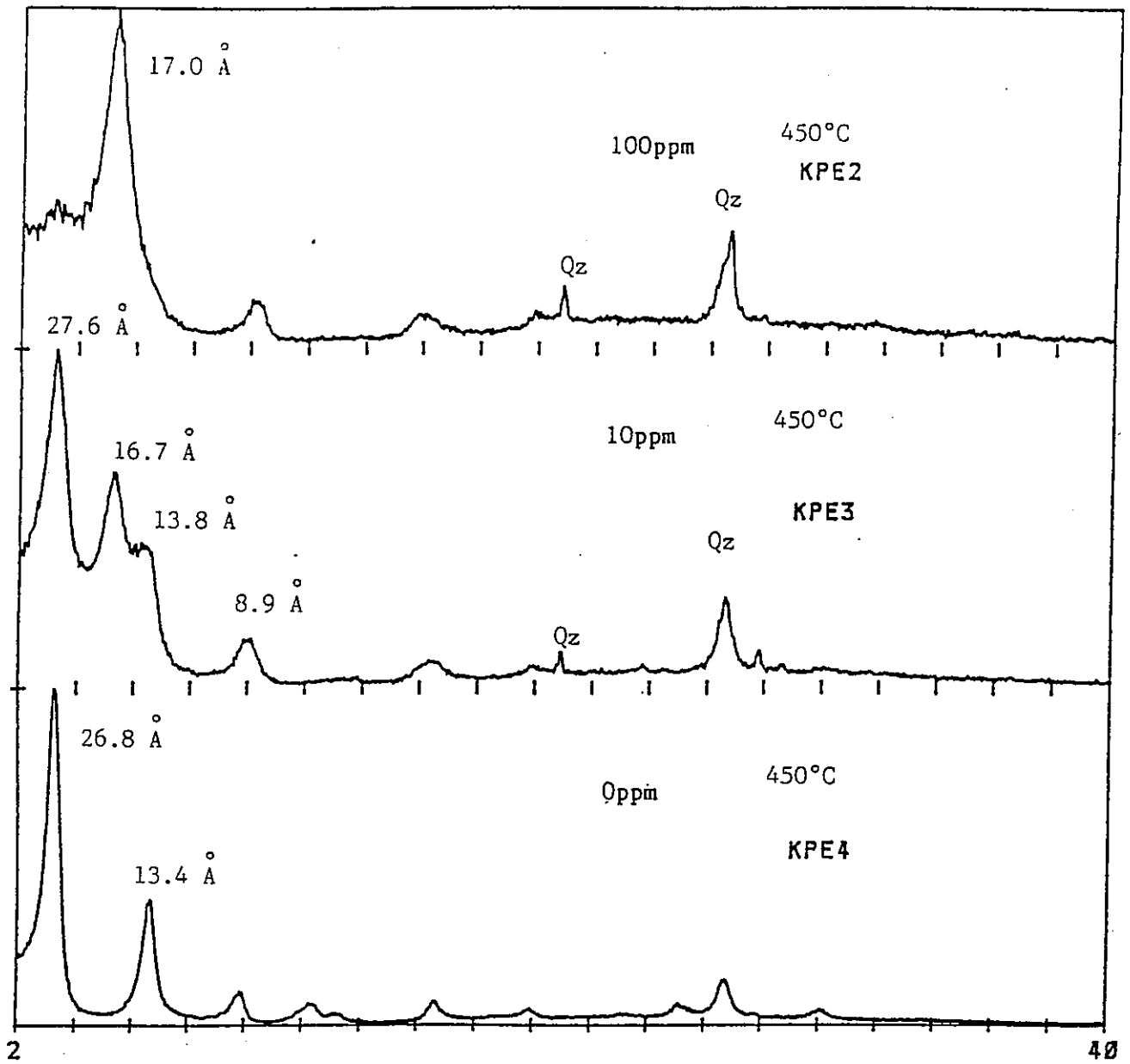


図5-4、450°C、1kbar条件下、エチレングリコール処理熱水合成スメクタイトのXRDプロファイル

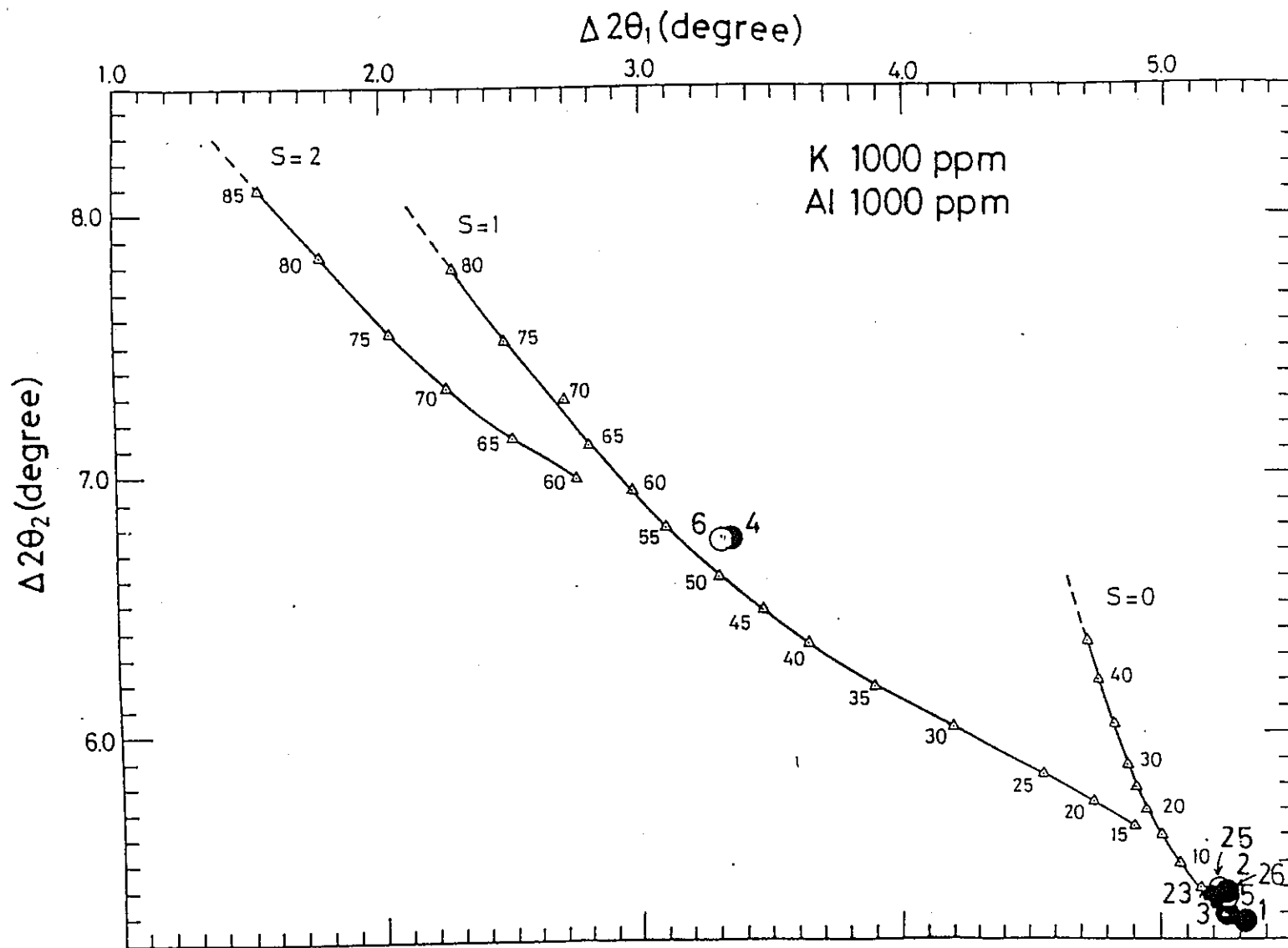


図5-5、イライト/スメクタイト混合層の構造判定図 (渡邊 1981)
 K: 1000 ppm、Al: 1000 ppmで、●はpH5の水溶液、○はpH7の水溶液

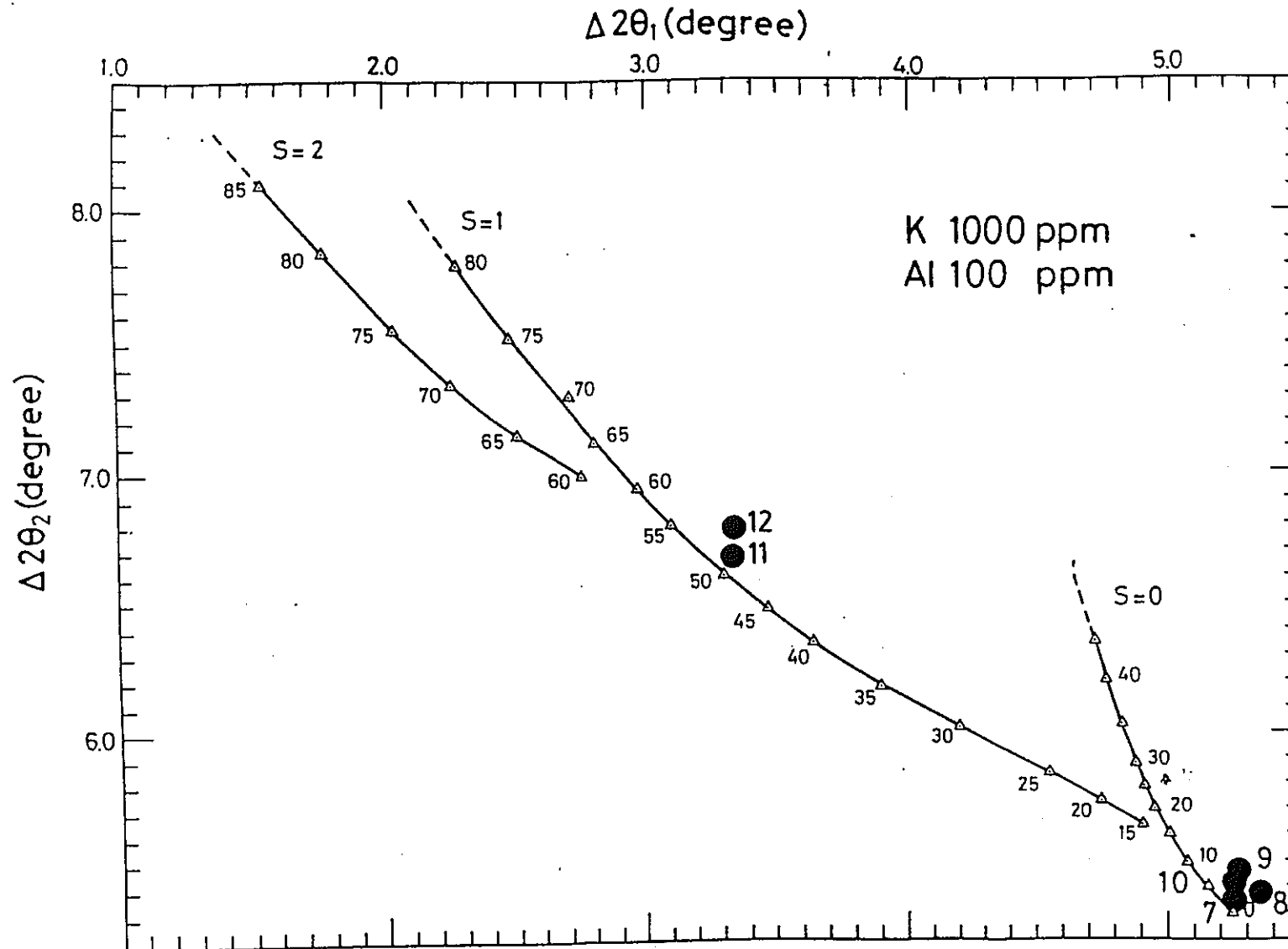


図5-6、イライト/スメクタイト混合層の構造判定図 (渡邊 1981)
●はK:1000 ppm、Al:100 ppmで、pH5の水溶液

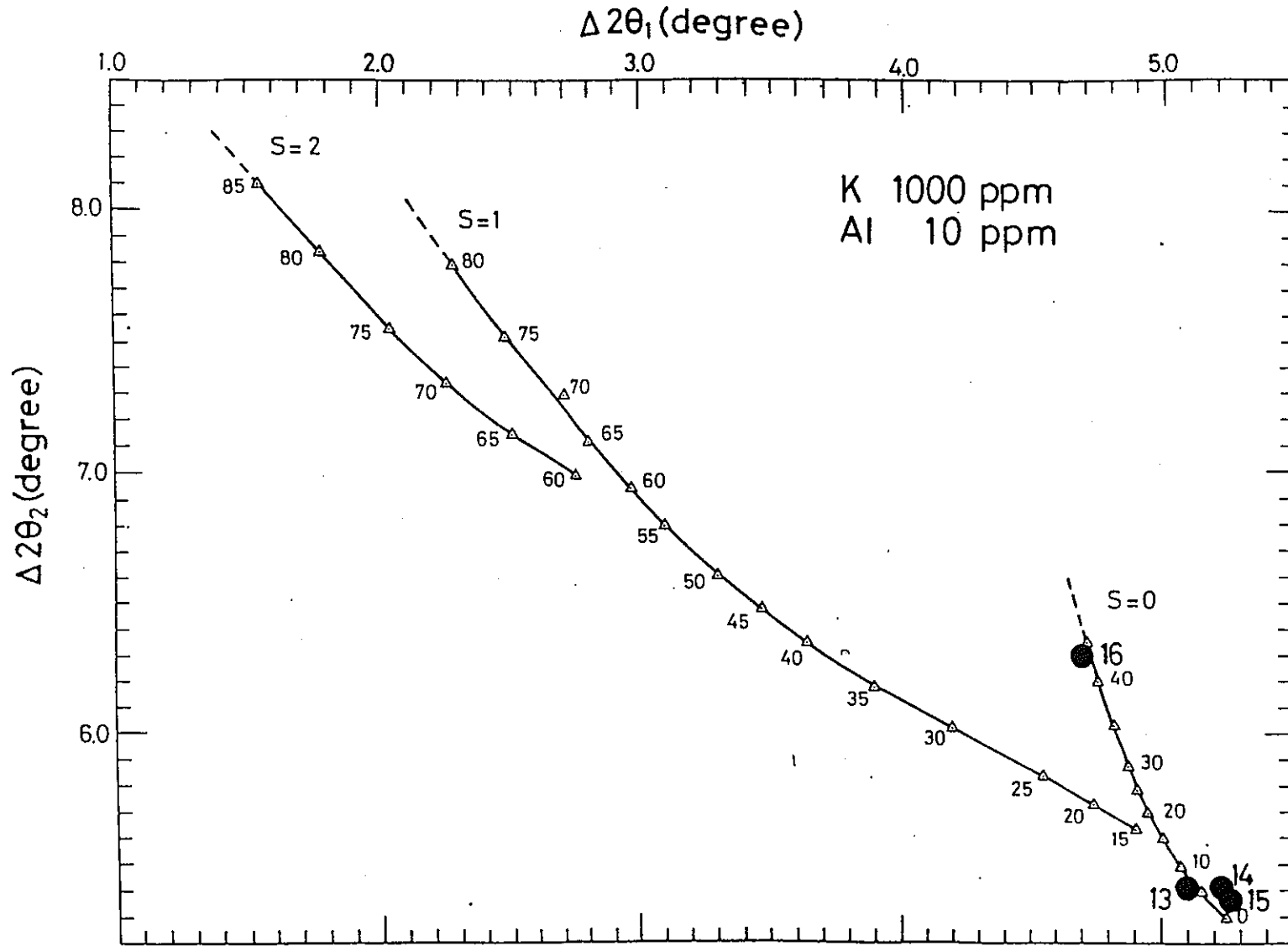


図5-7、イライト/スメクタイト混合層の構造判定図 (渡邊 1981)

●はK:1000 ppm、Al:10 ppmで、pH6の水溶液

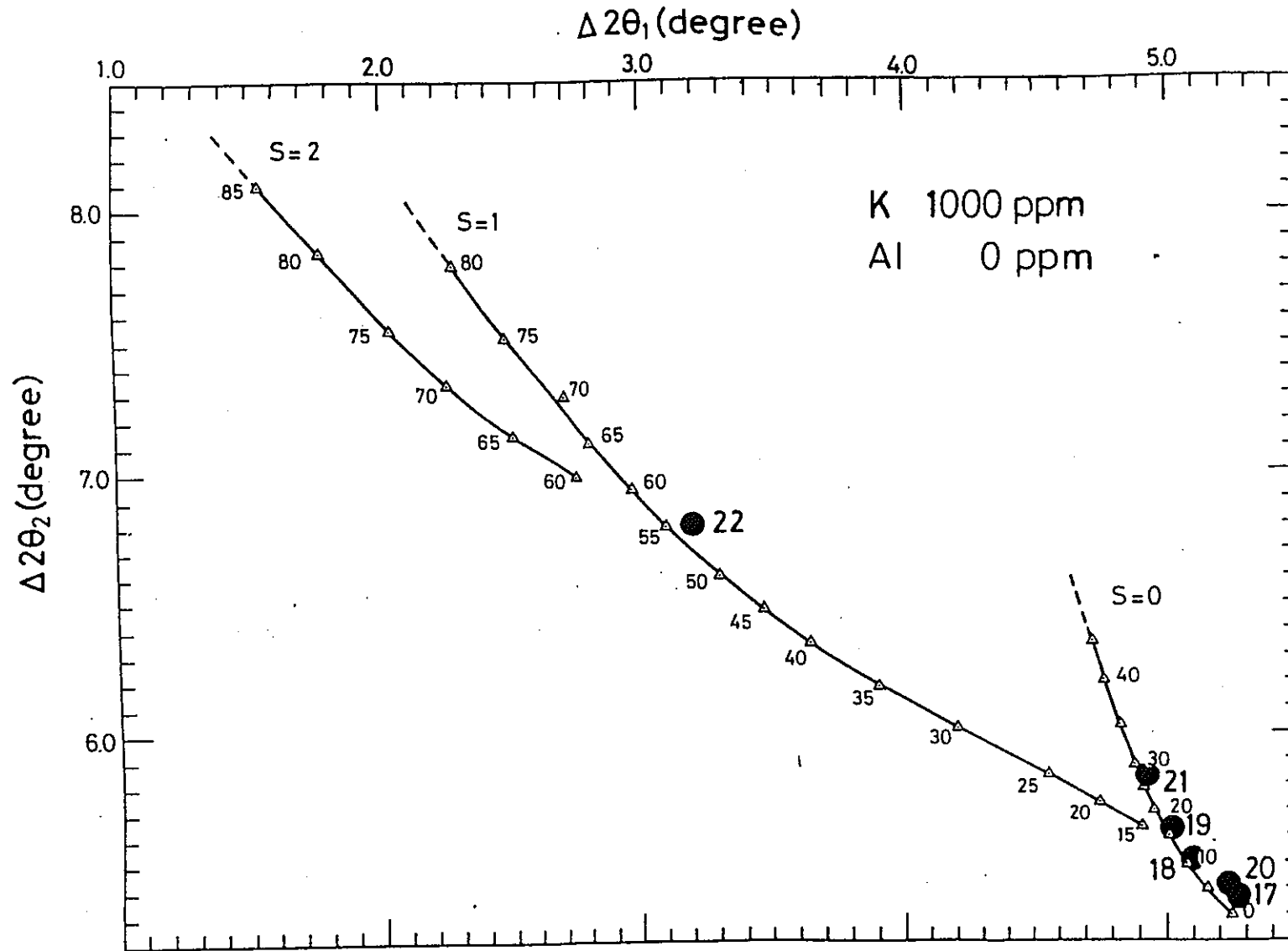


図5-8、イライト/スメクタイト混合層の構造判定図 (渡邊 1981)

K: 1000 ppm、Al: 0 ppmで、●はpH7の水溶液

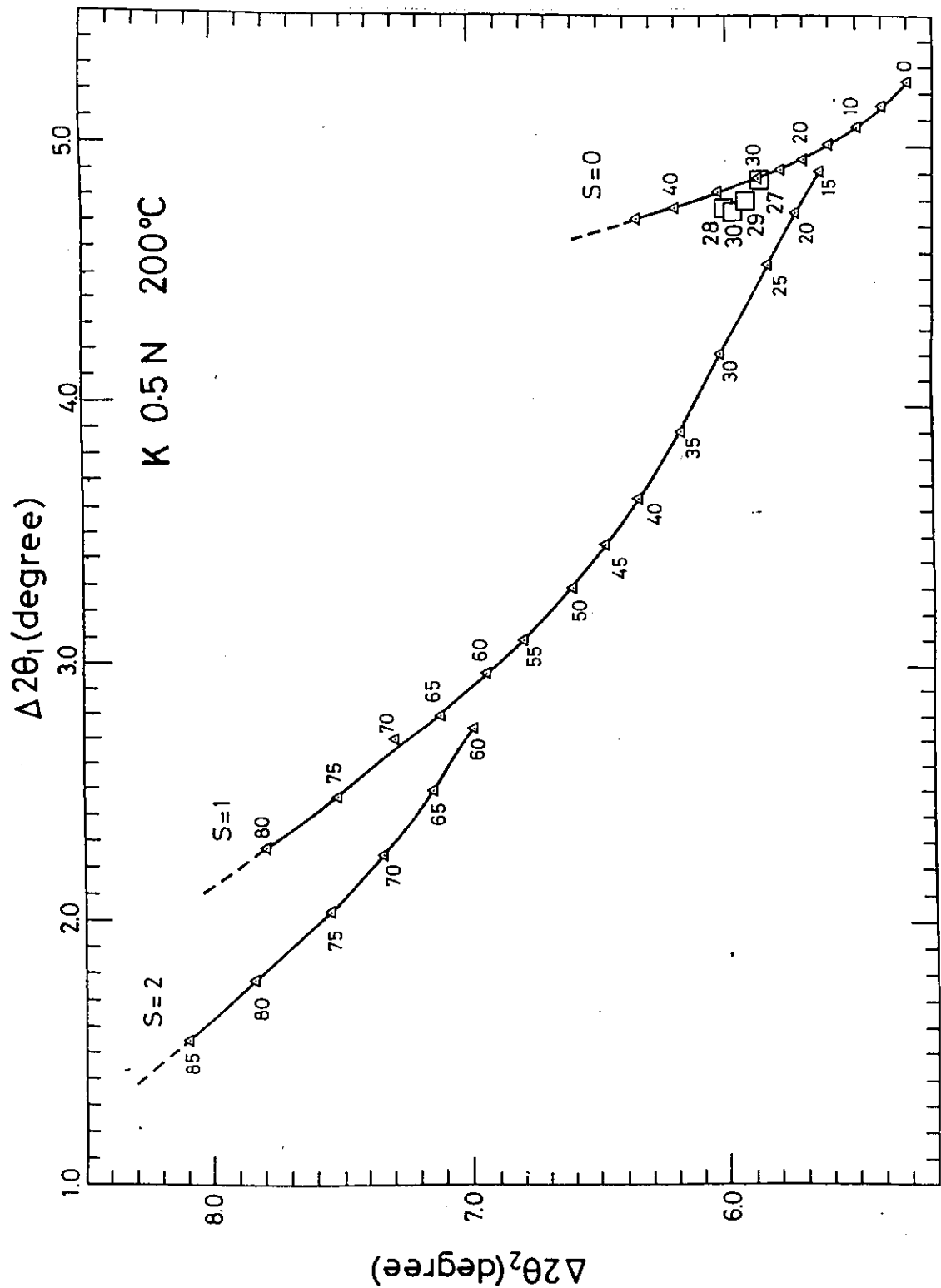


図5-9、イライト/スメクタイト混合層の構造判定図 (渡邊 1981)

K: 0.5 Nとした時、Al濃度を0 ppm (30)、100 ppm (28)、1000 ppm (27)とした合成スメクタイト。●はK: 1000 ppmとした時、Al濃度を0 ppm (17)、100 ppm (7)、1000 ppm (1)とした合成スメクタイト

表 5-2 熱水合成実験による成生物のスメクタイト%

水溶液のAlの量 (ppm)	番号	温度 (°C)	pH	$\Delta 2\theta_1$	$\Delta 2\theta_2$	S%	合成物
K: 0 ppm							
2000	26	300	5	5.24	5.34	100	Sm+Qz
K: 0.5N							
1000	27	200	5	4.88	5.86	30	Sm
100	28	200	6	4.76	6.00	35	Sm
10	29	200	7	4.78	5.82	30	Sm+Qz
0	30	200	7.5	4.74	5.98	35	Sm+Qz

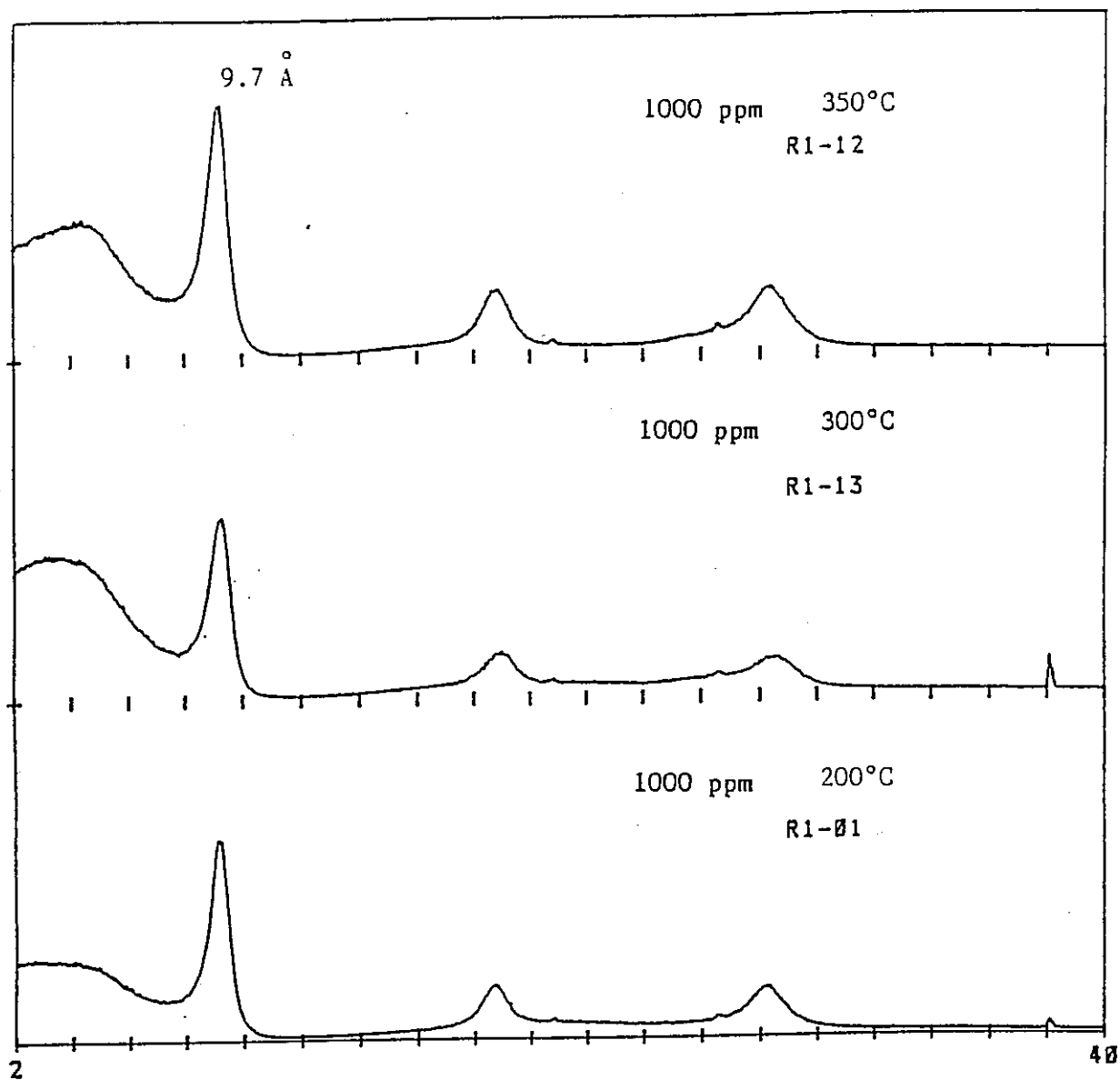


図5-10、1000 ppmのAl溶液を用いた1 kbarにおける200°C、300°C、350°C条件下での合成スメクタイトのGreene-Kelly処理をした試料のXRDプロファイル

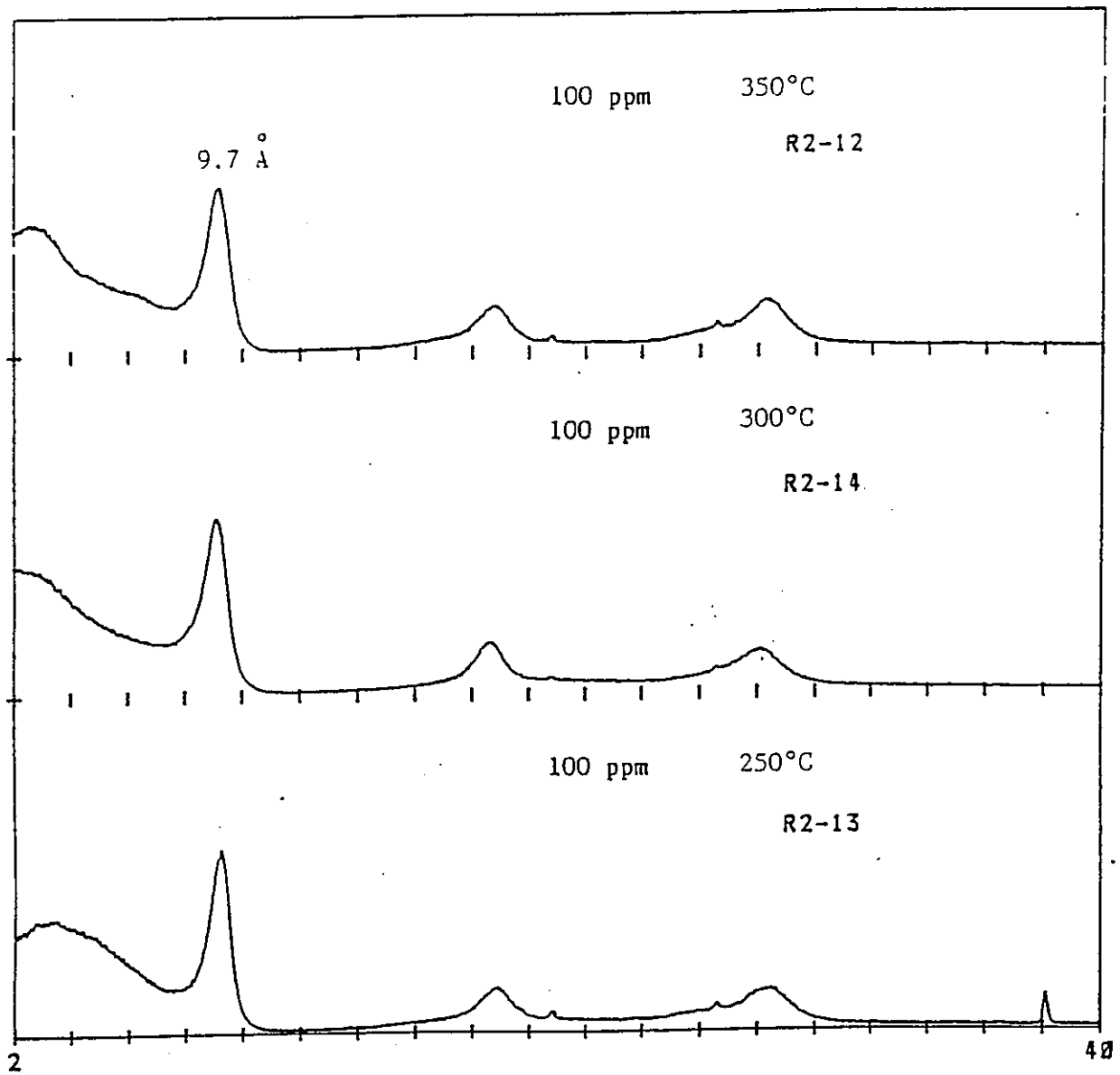


図5-11、100 ppmのAl溶液を用いた1 kbarにおける250°C、300°C、350°C条件下での合成スメクタイトのGreener-Kelly処理をした試料のXRDプロファイル

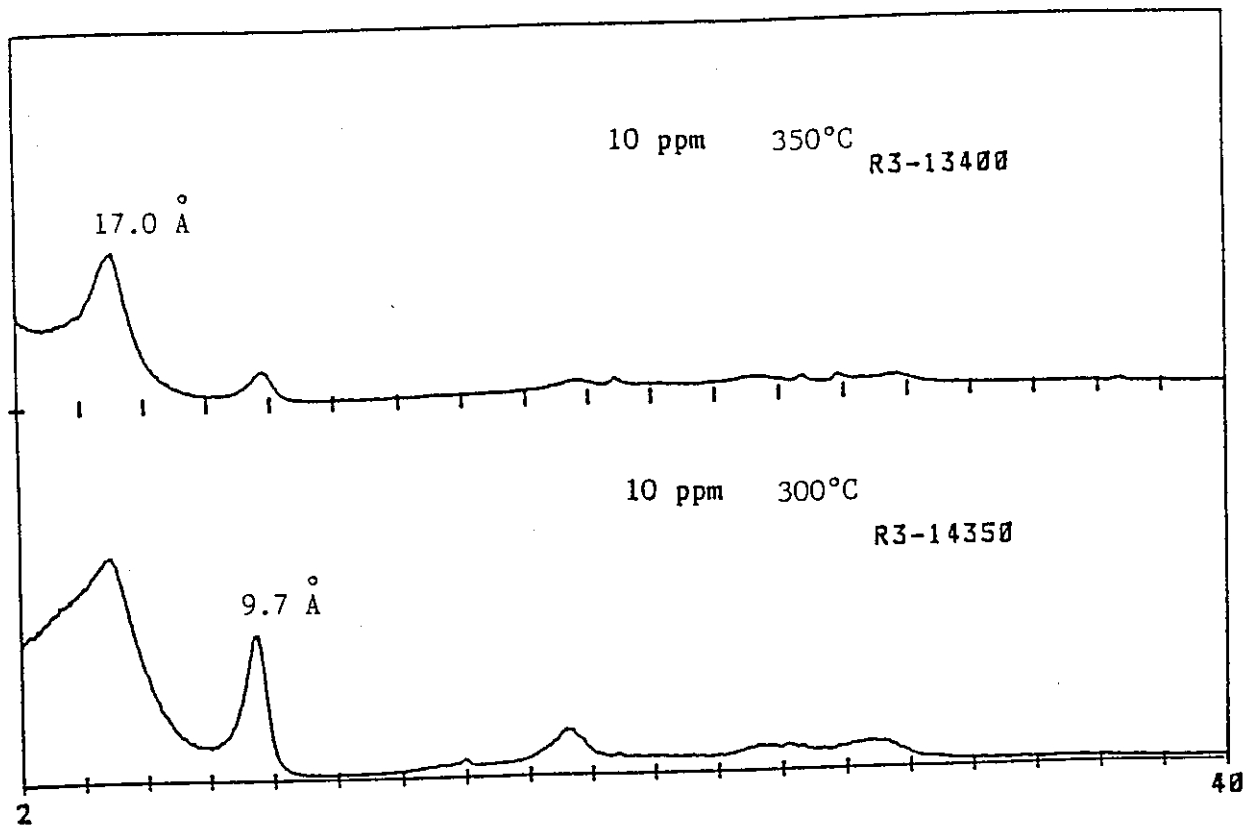


図5-12、10 ppmのAl溶液を用いた1 kbarにおける300°C、350°C条件下での合成スメクタイトのGreene-Kelly処理をした試料のXRDプロファイル

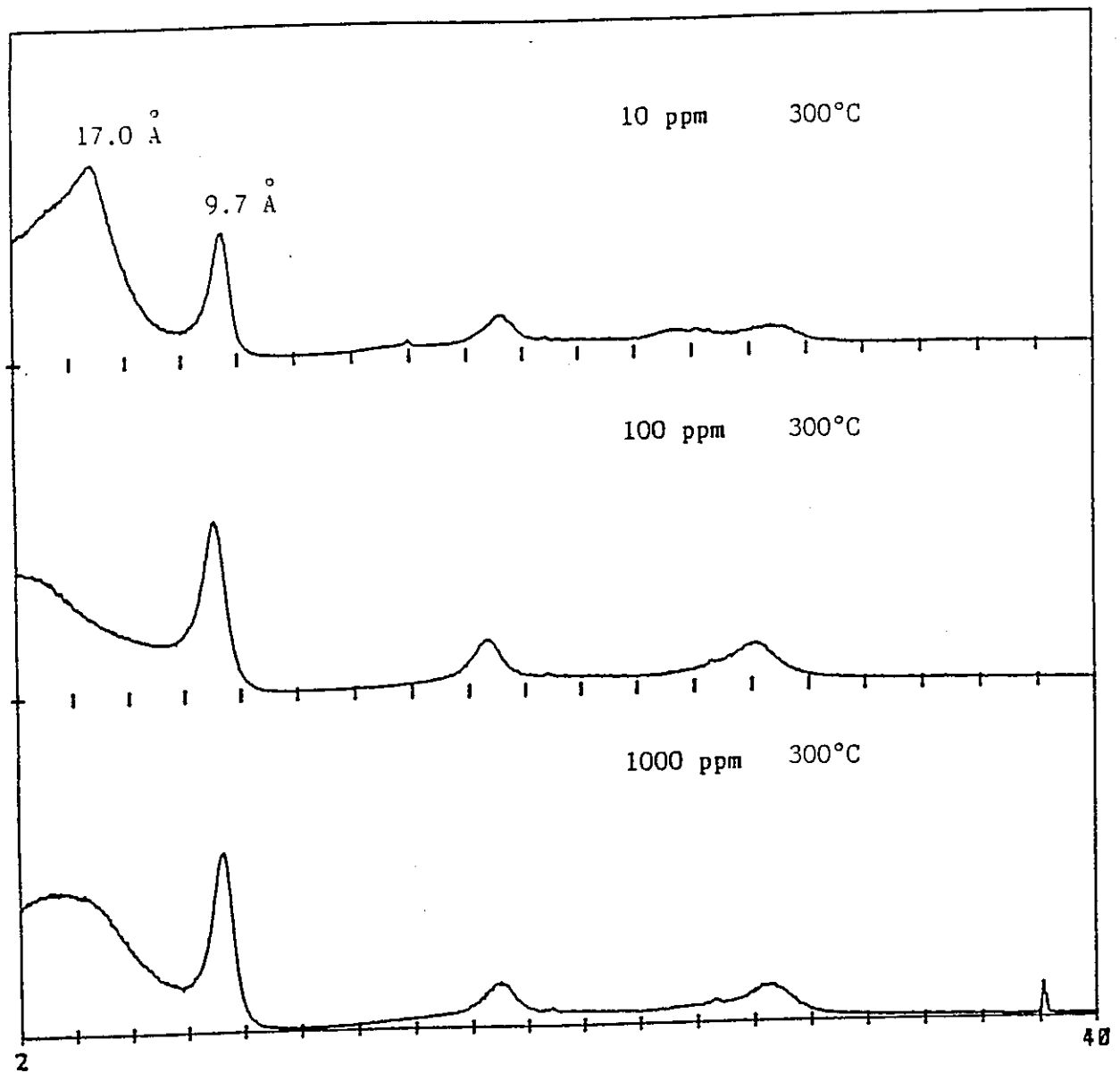


図5-13、300°C、水溶液のAl量を10 ppm、100 ppm、1000 ppmと変えた条件下でGreene-Kelly処理をした合成スメクタイトのXRDプロファイル

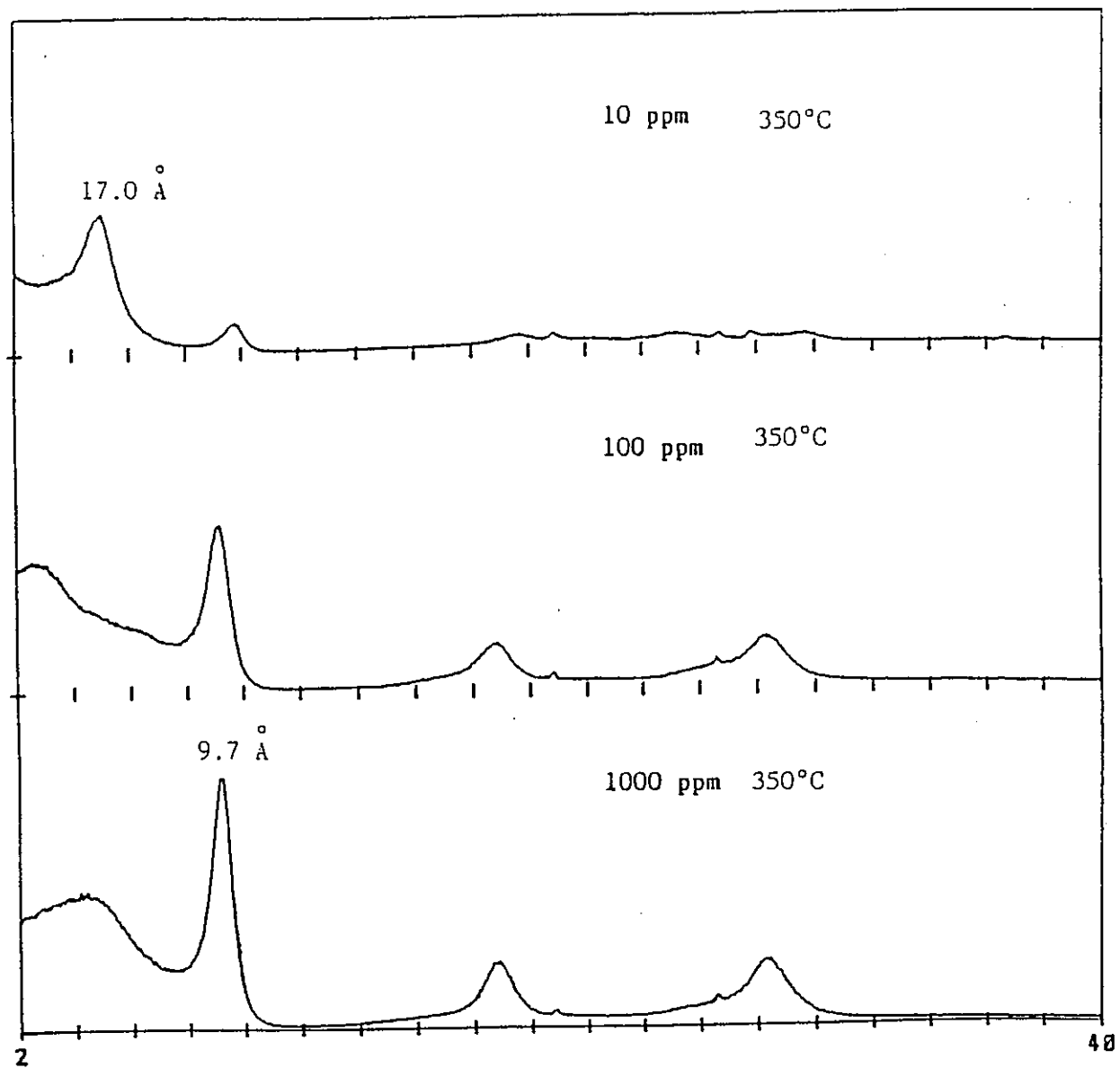


図5-14、350°C、水溶液のAl量を10 ppm、100 ppm、1000 ppmと変えた条件下でGreene-Kelly処理をした合成スメクタイトのXRDプロファイル

表 5-3 定圧・105℃における熱水合成実験による生成物

水溶液のAlの量 (ppm)	番号	時間(日)	$\Delta 2\theta_1$	$\Delta 2\theta_2$	S%	合成物
1000	31	10	5.22	5.32	100	Sm
	32	144	5.20	5.34	100	Sm
	33	334	5.22	5.26	100	Sm
	34	484	5.22	5.32	100	Sm
	35	577	5.26	5.32	100	Sm、(Qz)
100	36	10	5.26	5.32	100	Sm、W
	37	144	5.12	5.40	95	Sm
	38	334	5.20	5.34	100	Sm
	39	484	5.10	5.40	95	Sm
	40	577	5.12	5.46	90	Sm
10	41	10	5.16	5.34	95	Sm、W
	42	144	5.24	5.32	100	Sm
	43	334	5.22	5.28	100	Sm
	44	484	5.24	5.32	100	Sm
	45	577	5.24	5.30	100	Sm
0	46	10	5.14	5.34	95	Sm
	47	144	5.20	5.40	95	Sm
	48	334	5.26	5.32	100	Sm
	49	484	5.15	5.42	95	Sm
	50	577	5.22	5.34	100	Sm

W:水

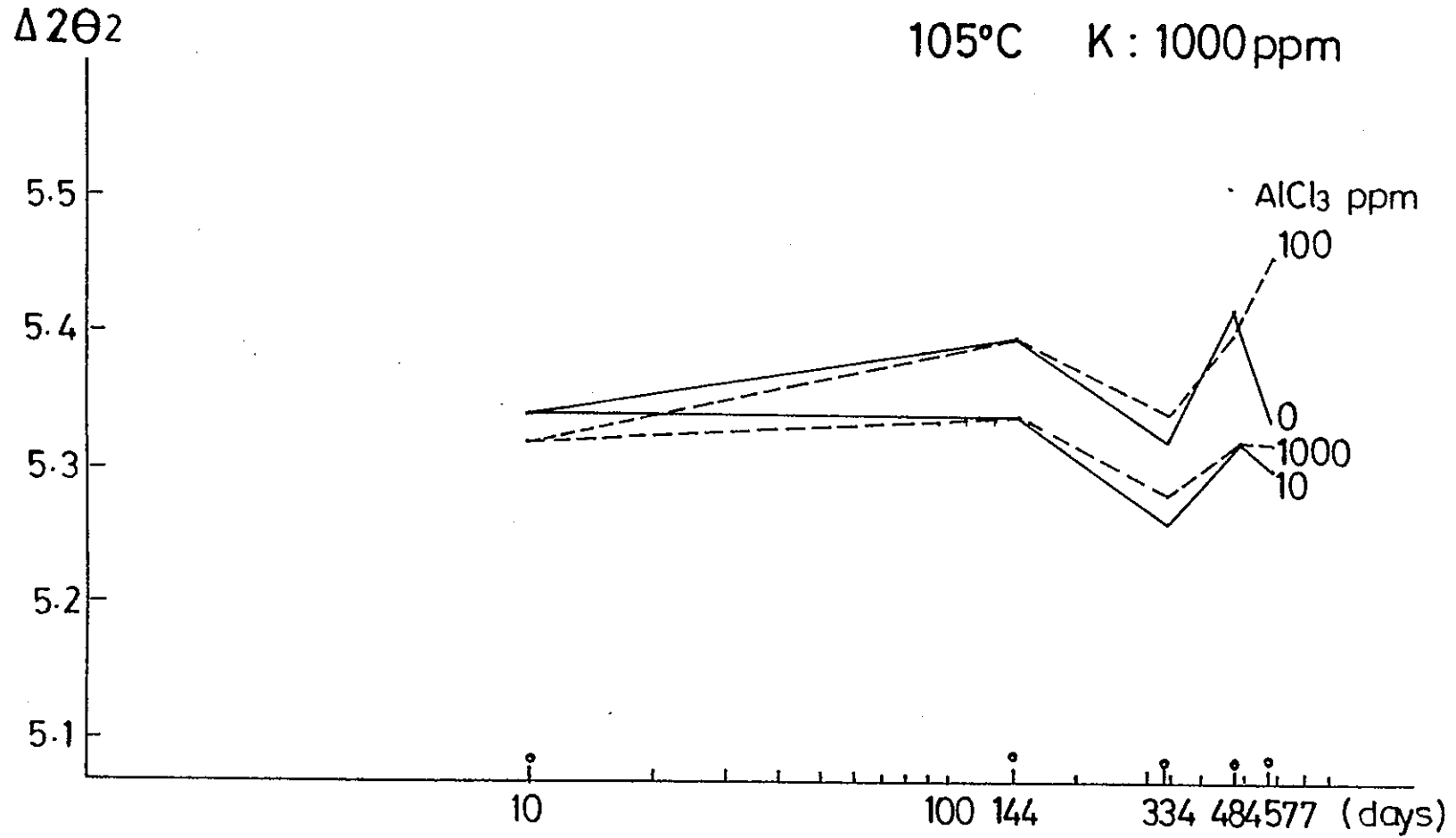


図5-15、 105°C 、数bar、 $K : 1000 \text{ ppm}$ の条件下での時間の経過にともなう $\Delta 2\theta_2$ の変化

2・3・2 定圧

恒温乾燥器温度の中にカプセルを入れ、温度を105℃とした。液／固比=1 ml／gの割合で入れ、圧力は105℃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1気圧にちかいであろう。実験後カプセルを開けるとガスの逃げる音がするが、水は存在しない。Agカプセルを使ったため、水素がカプセル外に逃げたと思われる。

これらの結果を表5-3に示す。また時間経過にともなう

$\Delta 2\theta_2$ ($2\theta_{003} - 2\theta_{002}$) の変化を図5-15に示す。低圧では高圧に較べ、平衡に到達する時間は30日～60日とより長い時間を要すると言われている(柴田私信)。いずれも誤差の範囲で変化は見られないが、Alの量が100 ppmのスメクタイト40は557日で90% S ($g=0$) となり、イライト化が進んでいるように見える。

4 検討

前回報告したように温度増加にともない、モンモリロナイトからバイデライトへ、さらにイライト化がおこることが確認された。また今回の実験結果は佐藤・他(1990)や藤井(1991)により報告された堆積岩の続成作用によるイライト／スメクタイト混合層鉱物への生成プロセスとよく一致する。またイライト／スメクタイト混合層鉱物への初期生成プロセスのイライト5%以下のバイデライト成分が増加して、その後イライト化が起こる事とよく一致している。

中沢・他(1990)はクニピヤFを使った400℃、1 kbarの予察的実験で分解相として、バイデライトができる事を報告している。またかれらはモンモリロナイトーバイデライトの擬2成分系において温度増加にともないモンモリロナイトからバイデライトにに変化すると述べている。これらのことはモンモリロナイトの高温側にバイデライトの安定領域が存在することを示している。

前回の実験で図5-1に示すスメクタイトの分解がAlの量によるものか、pHによるものか明らかではなかったが、今回のAlの量を固定し、pHを変化さ

せる実験により、pHの影響の方が大きいことがわかった。S r o d o n (1980) はスメクタイトからカオリナイト/スメクタイトやイライトへの実験でAlの量がK濃度やpHより重要だと述べている。試料にたいする $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ の量を詳しく述べていないが0.2N以上加えられたものと思われる。この合成実験の温度は156℃でわれわれの実験より低温あるが水溶液中のAl量が多いとスメクタイトが低い温度で分解することがこの実験よりわかる。以上のことよりスメクタイトの温度にたいする分解はAlの量も重要な影響を与える事がわかった。また前回の報告で450℃において水溶液中のAl量が100ppm、10ppm、0ppmと減少するほどイライト化が進む事を報告した。図5-2で示すようにAl濃度を一定にした条件でpHを変えた実験においてスメクタイトの分解はpHが5の酸性の方が低い温度で分解することがわかった。しかしイライト化は同じ温度ではほとんど変わらない事を示す。またpHが同じ時、Al濃度が低い方が高い温度まで安定である事を示している。Al濃度の高いことや酸性が強いとスメクタイトの分解が中性溶液に較べて低い温度で分解し、Siをはきだすことが考えられる。Al濃度が低い時、中性溶液では四面体層での $Si \leftrightarrow Al$ の置換が進む事を今回の実験は示している。

E b e r l (1978) や I n o u e (1983) はK固定の実験でK濃度、温度やpHが増加するとイライト化が進むことを報告している。今回の実験では温度やpHが増加するとイライト化が進むことを示しているが、Alが水溶液中に1000ppm存在する時はpHはイライト化にとつて重要でないことを示している。

細江(1989)や渡邊・他(1990)は250℃、12時間加熱処理によりK固定状態が認められることを報告している。今回の定圧、105℃の実験でH(水素)がカプセルから逃げたことにより乾燥加熱処理が行なわれ、K固定が行なわれたと考えられる。

2. 5 参考文献

- Eberl, D. (1978) Reaction series for di-
octahedral smectites. *Clays Clay Mineral.* 26, 327-340.
- Eberl, D. and Hower, J. (1977) Kinetics
of illite formation. *Geol. Soc. Am. B
ull.*, 87, 1326-1330.
- 藤井美香 (1991) イライト/スメクタイト混合層鉱物の初期生成プロセス
の結晶化 学的研究 上越教育大学卒業論文手記 87p。
- 細江隆正 (1989) 粘土のイオン交換 —スメクタイトの加熱処理に寄るカ
リウム固定— 上越教育大学修士論文手記 137p
- Inoue, A. (1983) Potassium fixation by
clay minerals during hydrothermal tr
eatment. *Clay Clay Mineral.* 31, 81-9
1.
- Lim, C. H. and Jackson, M. L. (1986) Expand
able phyllosilicate reactions with l
ithium on heating. *Clays Clay Mineral.*
34, 346-352.
- 丸山澄子 (1991) スメクタイトの膨潤反応 —特に同形置換位置の影響に
ついて— 上越教育大学卒業論文手記 87p。
- 中沢弘基・山田裕久・藤田武敏 (1990) モンモリロナイトの高純度・高結
晶度合成 に関する研究。 5-29、 無機材料研究報告書第62号「モンモ
リロナイトに関する研究」
- 佐藤 努・藤井美香・渡邊 隆・大塚良平 (1990) スメクタイトのイライ
ト化に伴う膨張層 の変化。鉱物学雑誌 第19巻 特別号 17-22。
- Srodon, J. (1980) Synthesis of mixed-l

ayer kaolinite/smectite. Clays Clay
Mineral. 28, 419-424.

渡邊 隆 (1981) 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、 特別号、 32-41。

渡邊 隆・細江隆正・大場孝信 (1990) スメクタイトの加熱処理によるK
固定。 上越教育大学研究紀要 第9巻 47-55

まとめ

1. 研究の位置づけ

緩衝材として用いられるベントナイトは、天然界ではごく一般に存在するスメクタイトを主成分とする岩石である。スメクタイトは地中に埋没している間に地下温度の上昇や地下水との反応によってイライトへ変化していく粘土鉱物である。このスメクタイトのイライト化変換については多くの研究が集積されている。それによれば、スメクタイトのイライト変換は連続的に起こっており、S%の減少に伴って混合層の変化 (Reichweite $g=0, 1, 2 \dots n$)、化学組成の変化、さらにはSEM, TEMによって観察される形態の変化などが起こる。これらの変化は、地下で続成作用を中心に起こるが、もちろん熱水によるスメクタイト \rightarrow イライトの変化も起こっている。こうした事実は緩衝材としてベントナイトを用いる我々としては大いに関心を払わねばならない。まず、ベントナイトの主成分鉱物であるスメクタイトの続成および熱水などの作用によるイライト化はどのような因子がその反応速度を律則しているであろうか、その変換速度はどのようなものであろうか、などに興味をもたれる。

このような状況で本研究は、スメクタイトのイライト化機構について、メカニズムのモデル化をねらって行なっているが、その結論を得る前にいろいろのことを準備しなくてはいけない。従って、様々な研究方法が考えられるがここに我々のアプローチの方向とその経緯をここに報告し、議論の素材としたい。本研究は緩衝材の研究としてはもっとも基本的な部分にたいして貢献できるものと確信している。

2. 研究内容のまとめ

本研究は、1988年より始まり本年で4年目を迎える。その各年度の主なテーマは下記のとおりである。以下の大綱をもとに研究を進行している。つぎに各テーマについて得られた結果についてのべる。

2.1 スメクタイトのイライト化に関する文献調査と評価方法について (1988.4-

1989. 3)

2.1.1. スメクタイトのイライト化に関する文献研究

スメクタイトはI/S混合層鉱物を経てイライトに変換されていく。このプロセスにおいて混合層構造の変化、化学組成の変化、結晶粒子の形態的变化などが興味ある課題である。以上の状況から次のようなkey wordが設定し検索を行なって良好な結果を得た。

① 対象岩石・鉱物名

illite, smectite, montmorillonite, bentonite, rectorite

② 「スメクタイトのイライト化にともなうK固定の問題」に関するもの

K-fixation

③ 結晶粒子の形態変化に関するもの

morphology, SEM, TEM

④ 化学組成の変化に関するもの

layer charge, expandability, exchangeable

⑤ 混合層構造の変化とその評価方法に関するもの

mixed layer, interstratification, Reichweite

①の対象岩石・鉱物のkey wordsと②、③、④、⑤のkey wordの組み合わせによる文献検索を行なった。とくに下記のものが有効であることがわかった。

K-fixation, layer charge, solid state transformation, dissolution, reprecipitation, cation-substitution, dissolution and growth, neoformation, Ostwald ripening, illitization

情報源としては Dialog の CA-Search, Geoarchive, Georefの三種である。

2.1.2 スメクタイトのイライト化の評価に関する研究

スメクタイトのイライト化の評価方法の検討を行なった。特に、代表的な三つの方法 (Srodon, 1980, 1981; Weir, 1975; Watanabe, 1981, 1988) について検討を行なった。さらにここでは相対湿度制御下でのXRD測定を利用したS%が100-50の場合に有効な構造判定の簡便法を提案した。

2.2 スメクタイトのイライト化に関するメカニズムおよび進行速度に関する研究 (1989.4 -1990.3)

次の三つの小テーマを設定して実験を行なった。

2.2.1 加熱処理によるK固定

マッフル炉を用いた加熱実験によりスメクタイトのK固定を試みた。その結果、SWy-1試料においてK固定状態が得られた。得られた結果は次のとおりである。

- ①250 ° C, 12 時間加熱によってK固定された。
- ②処理温度の上昇に伴ってK固定量が増加する。
- ③合成生成物は不規則型イライト/スメクタイト混合層鉱物でS %は400 ° Cの場合、約65 %であった。
- ④K固定は層電荷を生ずる陽イオン置換の位置に影響される。

2.2.2 同型置換による層電荷位置の判定について

本研究ではHofmann-Klemen効果を原理としたGreene-Kellyテストについてその実験法の再検討および改良を目的として行なわれた。

その結果、次のような結果を得た。

- ①Greene-Kelly テストにはSiガラスを使用すべきである。
- ②加熱処理後は24時間以内にグリセロール処理・XRD分析を行なうこと。
- ③粒子サイズにより異なった結果が出ることもある。
- ④四面体置換型で層電荷の高い試料では理想的な17.7Åの回折線は得られない。

2.2.3 イライト/スメクタイト混合層鉱物におけるK固定化プロセス

K固定化プロセスを明らかにするため、天然に産する連続的な混合層構造の変化がみられるイライト/スメクタイト混合層鉱物試料のGreene-Kellyテストを行ない、そのXRDプロファイルを詳細に検討した結果つぎのようなことが明らかとなった。

- ①スメクタイトのイライト化が進むにつれ四面体での同型置換が増加し八面体部分と合わせて全層電荷の上昇が認められる。
- ②初期生成プロセスでは八面体部分にくらべて置換が進んでいる四面体部分に選

択的にKイオンが固定される。

2.3 スメクタイトのK固定に関する研究 (1990.4-1991.3)

スメクタイトの電荷位置を判定する Greene-KellyテストにおけるLiイオンの挙動に注目した研究と、天然界における続成作用によるスメクタイトからイライト/スメクタイト混合層鉱物への変換プロセスを追跡し、その変換メカニズムのモデル化に成功した。さらに合成によるスメクタイト-->イライト変換実験を試みた。とくにpHとAl濃度のコントロールによる実験を行なった。それらは以下のようにまとめられる。

- ① 加熱収縮・膨張反応により、Greene-Kellyテストのメカニズムを検討した。その結果、四面体置換型のスメクタイトは、より高温まで層間水を保持し、膨張性を失わない。これは、四面体層の負電荷が底面酸素面に負電荷として集まり、層間陽イオンと水分子の静電的力が増加するため、四面体置換型でない場合は、層間水分子および層間陽イオンと四面体との間は、OH結合となり、前の場合より結合力は小さくなる。
- ② d(060)の測定によりGreene-Kellyテストのメカニズムにおいて、Liイオンは八面体層に移動することが判明した。即ち、Liを飽和後、加熱250° C、12時間での試料ではd(060)値は増加する。この増加は、Liを八面体に置換したモデルから計算したd(060)の値の増加によって証明された。
- ③ 前回(1990年4月)の新潟県能生川流域について谷内、中之俣川流域の堆積岩の%Iについて検討した結果、100% Sのスメクタイト層の四面体層の負電荷が急激に増加していることが認められた。
- ④ Greene-Kellyテストを行ないS%が100-70%の試料について四面体/八面体置換型の割合をXRDプロファイルのシュミレーションから算出した。その結果、イライト化の進行に伴ってReichweite $g=0 \rightarrow 1 \rightarrow 2$ への構造変化とあわせてS層の置換型に変化があることが判明した。具体的には、100% SのS層の四面体/八面体置換型の構造分布は、random型である。その後、四面体と八面体置換型は粒子内で分離していく。つまり、segregation構造をとる。
- ⑤ 熱水合成装置によるスメクタイトのイライト化変換の実験では、400° C以下の温度で、スメクタイトのバイデライト成分の増加がみられた。その傾向は、Al

10 ppmで顕著であった。900° Cにおいては、イライト化が顕著に認められ、Al濃度100 ppmではスメクタイト%が85%S, 10 ppmでは55%S(g=0)、0 ppmでは45%S(g=1)の混合層鉱物へ変換されたことが認められた。これらのことから、スメクタイトのイライト化変換反応は温度よりpHの依存性が大きいことがわかった。