

緩衝材の熱的変質機構の解明

(動力炉・核燃料開発事業団 研究委託内容報告書)

技 術 資 料		
開示区分	レポ ー ト No.	受 領 日
ㄗ	J1626 96-001	1996.4.5
この資料は技術管理室保存資料です 閲覧には技術資料閲覧票が必要です 動力炉・核燃料開発事業団 技術協力部技術管理室		

1 9 9 6 年 3 月

上越教育大学

緩衝材の熱的変質機構の解明

(動力炉・核燃料開発事業団 研究委託内容報告書)

1 9 9 6 年 3 月

上越教育大学

はじめに

緩衝材の主成分はスメクタイトである。緩衝材の熱的変質機構を解明することは、スメクタイトの熱的変質を解明することがもっとも重要な課題となる。それはスメクタイトがその特性を失うからである。

スメクタイトが熱的変質を受けるとイライト化されることは、多くの天然事例やこれまでの多くの研究により示されてきた。それらの研究をふまえて、本報告では下記のような研究成果の報告を行う。

まず第1章では、天然スメクタイトのイライト化初期における最初のきっかけは何かを目的とした研究を行った。このテーマは、天然スメクタイトの四面体型／八面体型置換型と層間陽イオン種（Ca, Na）の分布を分析し、その両者の混合層構造の特徴からスメクタイトの微細構造を追及するものである。

また、スメクタイトのイライト化の初期において、層間における層間陽イオンの置換が行われると考えられるが、その陽イオンは水和エネルギーを持ち、層間に水分子層を形成する。しかしながら、現在その水分子の形成とその構造のメカニズムについてはまだ詳細な部分が解明されていない。そのための基礎的研究として、第2章ではその水分子構造のモデルを考察した。本報告では、相対湿度の変化をXRD、IRを用いた解析によって層間水分子の構造とその形成メカニズムを追うべく、その基礎実験を行った。その結果をここに報告する。この章においては水分子形成の解析にはXRDの他にIRによるアプローチのあることを示した。

さらに第3章では天然におけるスメクタイトのイライト化の物理化学的条件の影響について検討した。特に、埋没深度は圧力よりも熱的条件としての効果をもたらしていると考えられる。この章ではイライト化のスメクタイトがどんな種類の母岩であるかに着目して、その母岩による物理化学的条件の違いによりイライト化にも相違が生まれてくるのか否かを検討した。

第4章はスメクタイトの長期水熱合成実験の結果を示す。この章では天然スメクタイ

トを用いたイライト化因子の追及を行った。まず第一に、イライト化は四面体層に $\text{Si} \rightarrow \text{Al}^{\text{IV}}$ 置換が起こることにより促進されることが知られている。このため、Alの濃度を変えることにより、イライト化の反応速度を考えた実験を行った。105℃ではすでにクニピアFもLSC（ワイオミング産スメクタイト）も四面体の中に Al^{IV} 置換を十分行っているため、反応速度に影響がなかった。次にK固定を妨げる元素としてNa, Caがあるが、コンクリートからの溶出を考え、Caの濃度の違いにおける反応速度実験を行った。

さらに今年度から追加実験項目として Fe^{2+} 共存化におけるスメクタイトの緑泥石化の実験をはじめたが定圧では反応が遅いため、0.1Gpaでの熱水合成実験を行った。その初期段階であるが、その結果の一部を合わせて報告する。

以上1～4章からなる本報告は、スメクタイトのイライト化変質問題の熱を含めた、それに関連する物理化学的条件の総合的討論を行う基礎データを今年度は報告することとする。「緩衝材の熱的変質機構の解明」に対するコンサルテーションとそのための実験および議論は次年度以降に継続されるであろう。

限 定 資 料

PNC ZJ1626 96-001

1 9 9 6 年 3 月

緩衝材の熱的変質機構の解明

渡辺 隆

要 旨

緩衝材の主成分であるスメクタイトの熱変質プロセスを議論した。

スメクタイトの層間陽イオン (Ca/Na) と置換型 (四面体/八面体) の分布構造の解析結果, スメクタイト粒子内でSegregation typeの混合層構造をとることがわかった。層間における水分子層の形成モデルの検討により, 層間水分子の構造は二つのタイプ (Coordinated water, Free water) であることがわかった。また, 天然条件下でのイライト化プロセスにおける物理化学的条件を検討する際, 反応速度に影響を与える因子として温度がもっとも重要であり, 母岩による影響は小さいことがわかった。さらに熱水条件下におけるスメクタイトのイライト化の実験から, イライト化にはCaのような高い水和エネルギーをもつ元素濃度より, K濃度が重要であることが分かった。

以上のことから, スメクタイトは層間でKイオンを吸着, 凝集する能力や, 初期的に層間陽イオン (Ca/Na) や置換型などの不均一性を粒子中に持っており, これらの不均一性は, 熱などの刺激でイライト化変換が起こることが推定される。

COMMERCIAL PROPRIETARY

PNC ZJ1626 96-001

MARCH, 1996

Clarification of the thermal alteration mechanism
of buffer materials.

Takashi Watanabe

Abstract

As smectite is main constituent mineral of buffer material of atomic waste disposal, the thermal alteration mechanism of smectite was discussed and the following became clear.

Analysing of interlayer cation distribution and substitution type distribution in smectite, both distributions of interlayer Ca/Na ions and substitution type (octahedral and tetrahedral) made the interstratified structure (segregation type).

In interlayer water molecule, two types of structure (coordinated water and free water) were found.

By physicochemical examination on illite conversion process in natural, it is confirmed that the most important factor was temperature and there was no difference in illite conversion rate between sandstone and mudstone.

Experiments of illite transformation from smectite under hydrothermal condition. K-concentration is more important for K-fixation in smectite layer than other cations such as Ca with high hydration energy.

It is confirmed that smectite has the heterogeneity such as the distribution of

Ca/Na ions and substitution type in structure from the initial stage. It is shown that interlayer has the ability of water molecule stacking formation and K-fixzation. These heterogeneity is easily activated by physicochemical conditions such as heat or pressure.

目 次

まえがき

1	熱的変質によるスメクタイトの微細構造	1
1.1	はじめに	1
1.2	試料と実験方法	6
1.2.1	実験試料	6
1.2.2	実験方法	6
1.2.2.1	実験手順	6
1.2.2.2	試料の調整	6
1.2.2.3	不定方位試料のX線回折分析	10
1.2.2.4	相対湿度制御下におけるX線回折分析	11
1.2.2.5	浸出陽イオンおよび陽イオン交換容量測定	12
1.2.2.6	浸出陽イオンの定量分析	14
1.2.2.7	蛍光X線分析	15
1.2.2.8	赤外線スペクトル分析	17
1.2.2.9	Greene-Kelly test	17
1.3	実験結果	19
1.3.1	試料の鉱物学的性質	19
1.3.2	2八面体型スメクタイトの層間陽イオン分布	26
1.3.3	2八面体型スメクタイトの同型置換位置分布	30
1.4	考察とまとめ	37
1.5	引用文献	39
2	スメクタイトの相対湿度変化(25℃)における層間水分子層の形成	42

2.1	はじめに	42
2.2	試料および試料の調整方法	50
2.3	実験方法	52
2.3.1	相対湿度制御下でのX線回折分析	52
2.3.2	相対湿度制御下での赤外線吸収スペクトル分析	52
2.3.3	シミュレーションの方法	53
2.4	結果	55
2.4.1	相対湿度制御下でのX線回折分析	55
2.4.2	相対湿度制御下での赤外線吸収スペクトル分析	56
2.4.3	コンピュータシミュレーション	66
2.5	考察とまとめ	77
2.5.1	相対湿度下でのIRとXRD	77
2.5.2	X線回折測定およびシミュレーション	77
2.5.3	層間水分子層形成モデル	78
2.6	引用文献	81
3	天然条件下におけるスメクタイトのイライト化プロセスの物理化学的条件の検討	
	—新潟第三系を用いて—	86
3.1	はじめに	86
3.2	試料および層序	87
3.2.1	試料	87
3.2.2	層序	87
3.3	実験方法	92
3.3.1	X線回折分析	92

3.3.1.1	定方位試料	92
3.3.1.2	Greene-Kelly test	92
3.4	結果	93
3.4.1	X線回折分析	93
3.5	考察とまとめ	102
3.6	引用文献	108
4	天然スメクタイトを用いたイライト化因子の追及	112
4.1	はじめに	112
4.2	実験	113
4.2.1	試験概要	113
4.2.2	試験手順	115
4.3	結果とまとめ	116
4.3.1	実験結果	116
4.3.2	検討	132
4.4	参考文献	135
5	鉄共存下におけるスメクタイトの緑泥石化	136
はじめに		136
5.2	実験	137
5.2.1	試験概要	137
5.3	結果とまとめ	140
5.3.1	実験結果	140
5.4	参考文献	141

図 目 次

図1.1	スメクタイトの結晶構造	2
図1.2	八面体シートの陽イオンの様子	3
図1.3	2八面体型における珪酸塩層の構造と電荷のバランス	4
図1.4	実験方法	9
図1.5	CEC測定装置	13
図1.6	化学分析による Al-Fe-Mg の原子比	22
図1.7	化学分析における八面体イオン(Mg, Fe ²⁺)数と b軸パラメータの関係	23
図1.8	浸出陽イオン測定によるCa-Mg-Na の存在比	25
図1.9	相対湿度制御40%RH下における底面間隔と 浸出陽イオンにおけるNa ⁺ の割合	27
図1.10	Tu29 の赤外線吸収スペクトルパターン	28
図1.11	Greene-Kelly test 後の代表的なX線回折パターン	29
図1.12	層間陽イオンによる混合層構造	33
図1.13	同型置換位置による混合層構造	36
図1.14	浸出陽イオンにおけるNa ⁺ の割合別に見た 同型置換位置による混合層構造	38
図2.1	層間水分子層の構造モデル	43
図2.2	層間水分子層の構造モデル	44
図2.3	スメクタイトとパーミキュライトにおける Ca ²⁺ の層間水和複合体の立体化学	47
図2.4	相対湿度変化におけるNa飽和したSWy-1の底面間隔変化	56

図2.5	相対湿度変化におけるCa飽和したSWy-1の底面間隔変化	57
図2.6	相対湿度変化におけるNa飽和したTU29の底面間隔と半価幅変化 . . .	58
図2.7	相対湿度変化におけるCa飽和したTU29の底面間隔と半価幅変化 . . .	59
図2.8	相対湿度変化におけるK飽和したTU29の底面間隔と半価幅変化 . . .	60
図2.9	相対湿度変化におけるMg飽和したTU29の底面間隔と半価幅変化 . . .	61
図2.10	40%RHにおけるスメクタイトのIRスペクトル	63
図2.11	粘土鉱物の層間水と吸着水の概念	64
図2.12	相対湿度変化におけるNa飽和したTU29のIRスペクトル 変化	65
図2.13	40%RHにおけるNa飽和したTU29の赤外吸収ピークの分離	67
図2.14	相対湿度変化におけるNa飽和したTU29とセリサイトの吸光度 変化 . .	68
図2.15	相対湿度変化におけるNa飽和したTU29の計算された層間水の変化 . .	69
図2.16	スメクタイトの3つの段階の形成モデル	70
図2.17	Na飽和したTU29の2層形成時の単位胞あたりの水分子数	74
図2.18	2層形成時の30%RH, 50%RH, 70%RHにおける Na飽和したTU29の00 ℓ 反射の積分強度比	75
図2.19	2層形成時のNa飽和したTU29の層間水分子層形成モデル	79
図2.20	2層形成時のNa飽和したTU29の図2.19後 の層間水分子層形成モデル	81
図3.1	試料採掘地	88
図3.2	各試料の深度と層序	89
図3.3	谷内川の試料のイライト/スメクタイト 混合層鉱物のイライト層の割合	90
図3.4	基礎試錐「東頸城」のイライト/スメクタイト混合層鉱物の	

イライト層の割合	95
図3.5 基礎試錐「三島」のイライト/スメクタイト混合層鉱物の	
イライト層の割合	96
図3.6 基礎試錐「新潟平野」のイライト/スメクタイト混合層鉱物の	
イライト層の割合	97
図4.1 105℃, 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	120
図4.2 105℃, 数bar, K:0.5N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	122
図4.3 105℃, 数ba, 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	124
図4.4 105℃, 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	127
図4.5 105℃, 数ba, K:0.5N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	129
図4.6 105℃, 数ba, 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	131
図5.1 温度と水溶液中のAl濃度の変化に対するGpa-Fの相関係図	139

表 目 次

表1.1	実験試料一覧	7
表1.2	実験試料の化学構造式と電荷分布	8
表1.3	標準混合溶液系列	13
表1.4	試料の化学分析値	20
表1.5	化学分析値より計算された試料の原子数	21
表1.6	試料の陽イオン交換容量および浸出陽イオン	24
表1.7	理論的X線回折パターンの計算に使用した成分層モデル	31
表1.8	成分層の枚数とその分布	32
表1.9	理論的X線回折パターンの計算に使用した成分層モデル	34
表2.1	層間水分子層の主な構造モデル	46
表2.2	相対蒸気圧下でのスメクタイトの水和段階における 層間陽イオンあたりに配位している水分子数	48
表2.3	試料の鉱物と産地	51
表2.4	層構造因子の計算に用いた構造式	72
表2.5	層構造因子の計算に用いた原子座標	73
表2.6	2層形成時のコンピュータシミュレーション結果	76
表3.1	谷内川の試料のイライト/スメクタイト混合層鉱物の Greene-Kelly testの結果	99
表3.2	基礎試錐「新潟平野」のイライト/スメクタイト混合層鉱物の Greene-Kelly testの結果	100
表3.3	基礎試錐「三島」のイライト/スメクタイト混合層鉱物の Greene-Kelly testの結果	100

表3.4	基礎試錐「東頸城」のイライト/スメクタイト混合層鉱物の Greene-Kelly testの結果	101
表3.5.1	基礎試錐「新潟平野」の化学分析値	103
表3.5.2	基礎試錐「新潟平野」の化学分析値（続き1）	104
表3.6.1	基礎試錐「東頸城」の化学分析値	105
表3.6.2	基礎試錐「東頸城」の化学分析値（続き1）	106
表4.1	定圧・105℃における合成クニピアFの $\Delta 2\theta_1$ と $\Delta 2\theta_2$ 値（その1）	117
表4.1	定圧・105℃における合成クニピアFの $\Delta 2\theta_1$ と $\Delta 2\theta_2$ 値（その2）	118
表4.2	定圧・105℃における合成クニピアFの K飽和处理後の $\Delta 2\theta_1$ と $\Delta 2\theta_2$ 値	119
表4.3	定圧・105℃におけるCa・K溶液中の合成クニピアFの $\Delta 2\theta_1$ と $\Delta 2\theta_2$ 値	121
表4.4	定圧・105℃におけるCa・K溶液中の合成クニピアFの $\Delta 2\theta_1$ と $\Delta 2\theta_2$ 値	123
表4.5	定圧・105℃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	126
表4.6	定圧・105℃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	128
表4.7	定圧・105℃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	130
表5.1	0.1GPaにおける磁鉄鉱共生下での合成クニピアFと LSC-1（ワイオミング産）の $\Delta 2\theta_1$ と $\Delta 2\theta_2$ 値	138

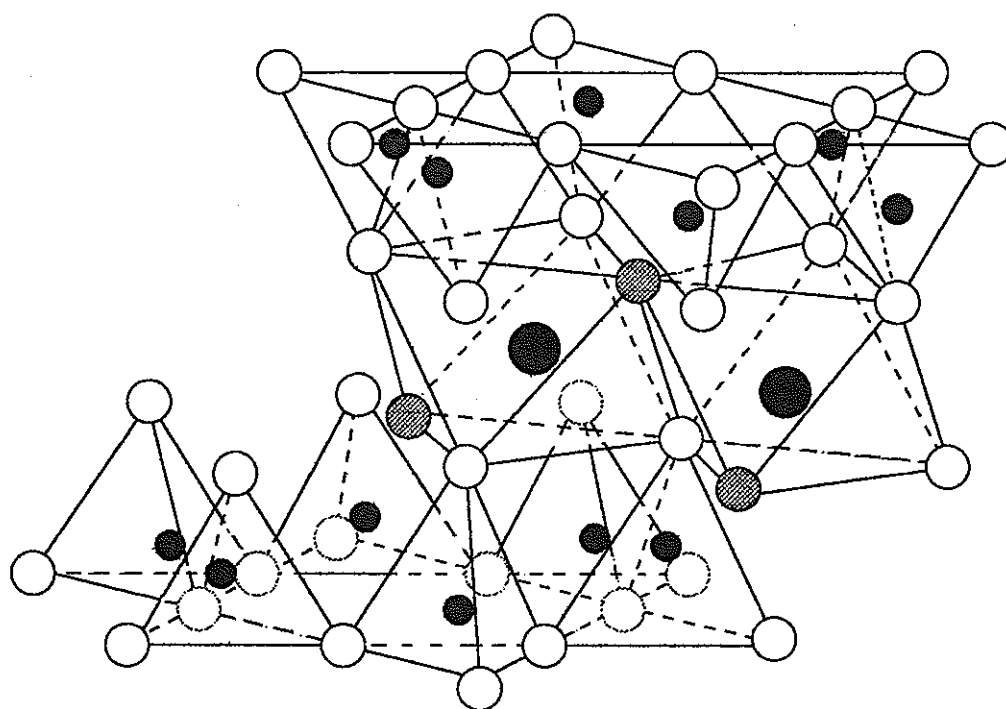
1 熱的変質過程におけるスメクタイトの微細構造

1.1 はじめに

緩衝材としてのスメクタイトは膨潤性を持ち、粘土を取り巻く周囲の相対湿度や層間に入る有機物質の違いによって底面間隔を変化させることが知られている。底面間隔の変化の結晶化学的な要因として、層間陽イオンの種類や層電荷の違い、同型置換位置の違いなどが挙げられる。

スメクタイトの結晶構造は珪酸塩層と層間とに大きく分けられる（図1.1）。そのうち珪酸塩層の結晶構造は主に酸素による四面体と八面体より成り、基本的に四面体陽イオンとして Si^{4+} 、八面体陽イオンとして Al^{3+} 、 Mg^{2+} をもつ。八面体陽イオンが Al^{3+} や Fe^{3+} などの3価の金属イオンを主体とする場合、シート内に入りうる陽イオン数は単位式当たり2個であるため2八面体型、 Mg^{2+} などの2価の金属イオンを主体としていた場合、単位式当たり3個で3八面体型と分類される（図1.2）。また、珪酸塩層では正と負の電荷を持つ層がc軸方向に垂直に、かつ平行に積み重なって、静電氣的な安定の状態を保っている（図1.3）。しかし、四面体シートと八面体シート陽イオンは共に同型置換が可能であり、 $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ 、 Fe^{2+} などより価数の小さなイオンと置換されるため、珪酸塩層は全体的に負電荷を帯びる。この負電荷を補うために、層間にはNaやCaなどの陽イオンが存在している。スメクタイトの場合、珪酸塩層と層間陽イオンとの結合力は比較的弱く、層間陽イオンは他の陽イオンと容易に交換し、この性質から交換性陽イオンとも呼ばれる。

層間陽イオンはスメクタイトの底面間隔と大きく関わっており、これは特に1価と2価の陽イオン間の化学的相違によるものである。層間陽イオンとして多く存在している



Exchangeable cations
 $n \text{H}_2\text{O}$

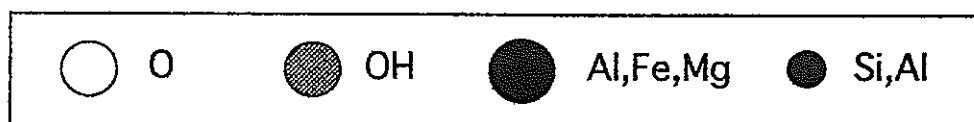
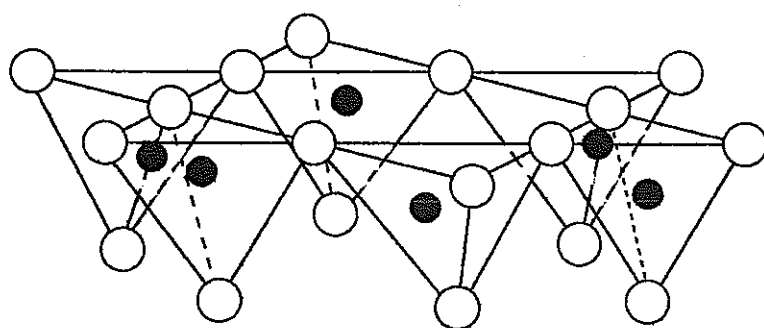
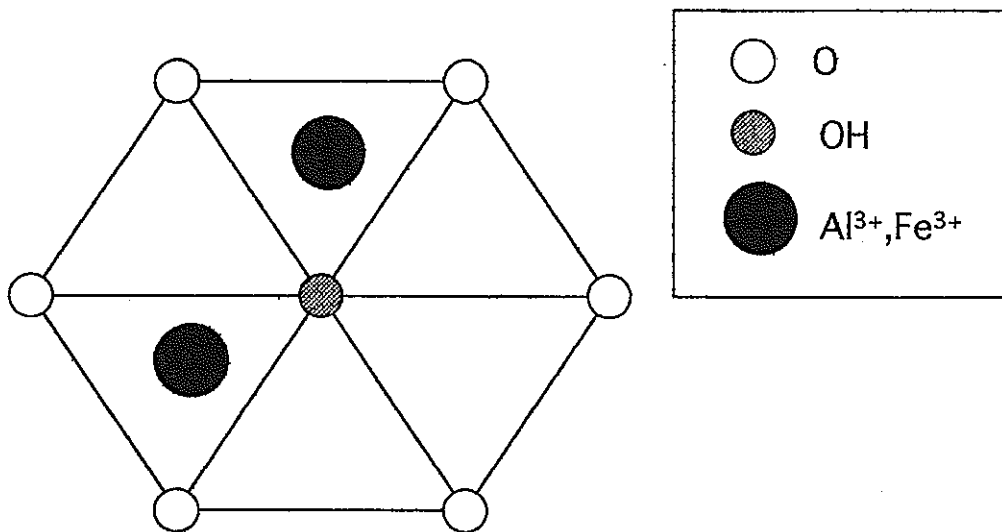
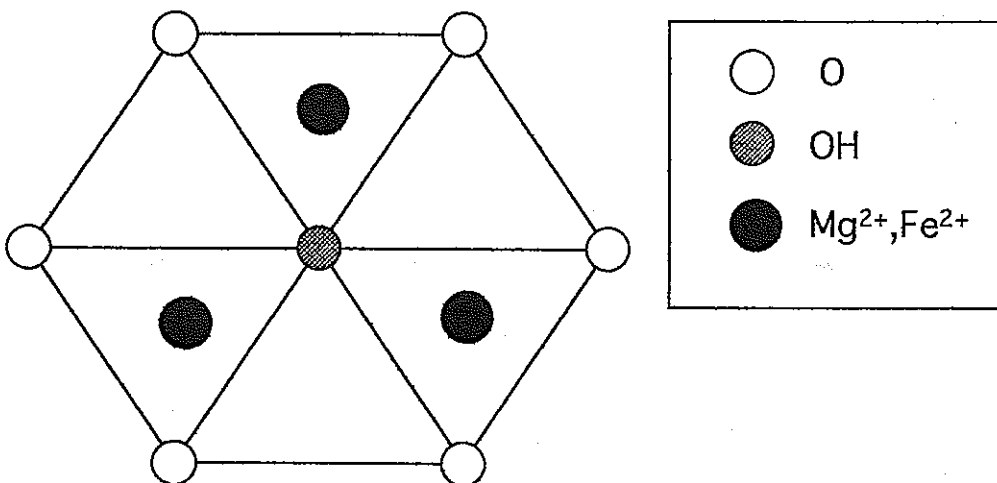


図1.1 スメクタイトの結晶構造(Grim, 1696)



2 八面体型



3 八面体型

図1.2 八面体シートの陽イオンの様子

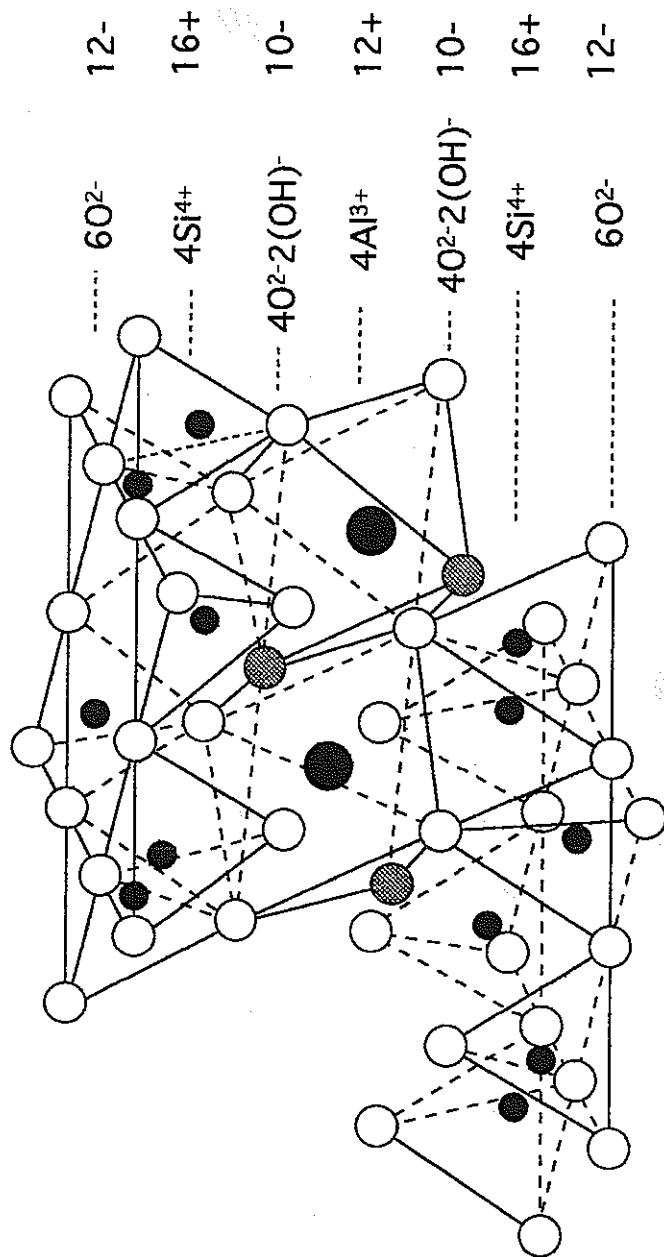


図1.3 2八面体型における珪酸塩層の構造と電荷のバランス
(Grim, 1969)

Ca^{2+} と Na^+ については、 Ca^{2+} が層間陽イオンとして存在していた場合、スメクタイトの底面間隔は約15.5 Å、 Na^+ の場合には約12.5 Åの底面間隔を示す (Keren and Schölenberger; 1975). また (Ca, Na) 型スメクタイトにおいて、Ca型モンモリロナイト層とNa型スメクタイト層は、”不均一に混合した状態”で発生する傾向があり (Glaeser and Méring; 1954), 結晶の層面に垂直な方向(c*方向)で混合層をなしている (McAtee; 1956). Iwasaki and Watanabe(1988)は、(Ca, Na)型スメクタイトのCa型、Na型モンモリロナイト層は、Segregation型の混合層構造を持っていることを報告し、その並びを2次元的に示している. また、岩崎ら(1990)は、珪酸塩層の八面体シート陰電荷量がc*方向で漸移的に変化し、100 Åオーダーで同型置換位置に揺らぎがあることを報告している.

珪酸塩層に生じた負電荷を補うために層間に存在しているのが層間陽イオンであることから、層間陽イオンの種類には珪酸塩層の電荷分布の状態が関与していると思われる.

天然スメクタイトは一般に10~180℃で生成される. したがって、上述した混合層構造は高くても~200℃以下での形成と考えてよい. このような熱的変質機構でスメクタイトの四面体/八面体型置換型はどのような混合層構造をとるのか、そしてまた、層間陽イオン (Ca, Naイオン) の分布の構造は同型置換位置の分布とどのように関わっているのかを、本章では追及した.

1.2 試料と実験方法

1.2.1 実験試料

2八面体型スメクタイトで置換型および層間陽イオン種の異なる22種の試料を用いた。サンプル名と産地は表1.1に、構造式および電荷分布は表1.2に記載した。

1.2.2 実験方法

1.2.2.1 実験手順

全岩試料を遠心分離機にかけ、 $< 2 \mu\text{m}$ の粘土部分を分離採集し、実験試料とする。実験試料に対して試料の調整を行い、実験を行った。実験の流れを図1.4に示す。以下、各実験の詳細について述べる。

1.2.2.2 試料の調整

$< 2 \mu\text{m}$ の粘土試料に対して、Li飽和处理を行った。その方法を以下に示す。

1. 試料に1N-LiCl溶液を加え、12時間以上放置する。
2. 遠心分離機にかけ固液分離する。
3. 1N-LiCl溶液を再び加え、攪拌し、遠心分離機にかけ固液分離する。
4. 80%エタノールを加え、攪拌し、遠心分離機にかけ固液分離する。この操作を3回繰り返す（過剰な塩を除去するための洗浄）。

表1.1 実験試料一覧

Sample	Source
SWy-1	Crook County, Wyoming, U.S.A.
STx-1	Gonzales County, Texas, U.S.A.
Kp-G	Tukinuno, Yamagata Pref., Japan
SCa-3	Sandiego County California, U.S.A.
SAz-1	Apache County, Arizona, U.S.A.
Mu01	Murakami, Niigata Pref., Japan
Kuro	Kuroishi, Aomori Pref., Japan
Tu29	Tukinuno, Yamagata Pref., Japan
KG-1	Kawasaki, Miyagi Pref., Japan
KG-2	Kawasaki, Miyagi Pref., Japan
KS-1	Kawasaki, Miyagi Pref., Japan
KS-2	Kawasaki, Miyagi Pref., Japan
J-1	Akagi, Gunma Pref., Japan
J-2	Asama, Gunma Pref., Japan
J-3	Tukinuno, Yamagata Pref., Japan
W-1	Crook County, Wyoming, U.S.A.
W-2	Crook County, Wyoming, U.S.A.
W-3	Crook County, Wyoming, U.S.A.
W-4	Crook County, Wyoming, U.S.A.
W-5	Crook County, Wyoming, U.S.A.
G-1	Crook County, Wyoming, U.S.A.
G-2	Crook County, Wyoming, U.S.A.

表1.2 実験試料の化学構造式と電荷分布

Sample	Reference	Derived unit-cell formula	Charge distribution [Tetrahedral/Total](%)
SWy-1	1	$(\text{Si}_{7.84}\text{Al}_{0.16})(\text{Fe}^{3+}_{0.26}\text{Al}_{3.22}\text{Mg}_{0.40}\text{Fe}^{2+}_{0.12})$ $\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{X}^{+}_{0.68}$	23.5%
STx-1	2	$(\text{Si}_{7.84}\text{Al}_{0.16})(\text{Fe}^{3+}_{0.10}\text{Al}_{3.16}\text{Mg}_{0.74})$ $\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{X}^{+}_{1.18}$	17.7%
Kp-G	3	$(\text{Si}_{7.90}\text{Al}_{0.10})(\text{Fe}^{3+}_{0.18}\text{Al}_{3.00}\text{Mg}_{0.62})$ $\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{X}^{+}_{0.82}$	13.8%
SCa-3	2	$(\text{Si}_{7.94}\text{Al}_{0.06})(\text{Fe}^{3+}_{0.10}\text{Al}_{2.70}\text{Mg}_{1.20})$ $\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{X}^{+}_{0.90}$	4.7%
SAz-1	1	$(\text{Si}_{7.86}\text{Al}_{0.14})(\text{Fe}^{3+}_{0.20}\text{Al}_{2.80}\text{Mg}_{1.00})$ $\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{X}^{+}_{1.14}$	12.2%

1. Knechtel and Patterson(1962)

2. Schultz(1969)

3. 宇野 他(1981)

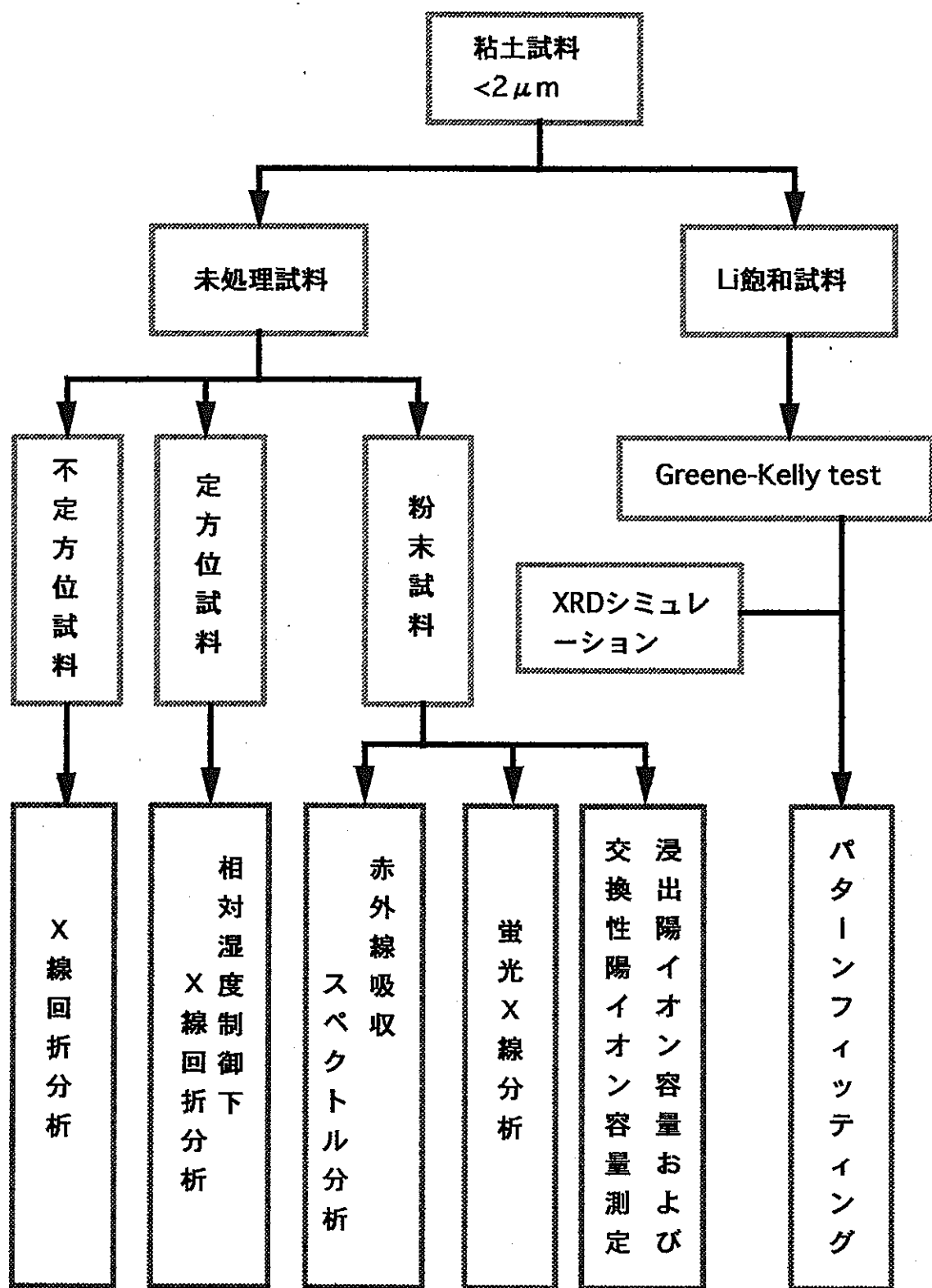


図1.4 実験方法

5. イオン交換水を加え、攪拌し、遠心分離機にかけ固液分離する。この操作は AgNO_3 testにより、上澄み液に Cl^- イオンが検出されなくなるまで行う。

(AgNO_3 test : 上澄み液に AgNO_3 溶液を 2 滴加える。 Cl^- イオンが残っていれば白色沈殿が生じる)

1.2.2.3 不定方位試料の X 線回折分析

試料の調整をしていない未処理試料に対して X 線回折分析を行った。その方法を以下に示す。

1. 乾燥させた粘土粉末試料をアルミホルダーに詰め、不定方位試料を作成する。
2. X 線回折分析を行う。測定条件を以下に示す。

・ 走査軸	$2\theta / \theta$
・ X線	$\text{CuK}\alpha$
・ 管電圧	40kv
・ 管電流	20mA
・ スキャンスピード	$1^\circ / \text{min}$
・ スキャンステップ	0.01°
・ 発散スリット	1deg
・ 散乱スリット	1deg
・ 受光スリット	0.3mm
・ 走査範囲	$4.00 \sim 64.00^\circ$

1.2.2.4 相対湿度制御下におけるX線回折分析

未処理試料に対して相対湿度制御下でのX線回折分析を行った。その方法を以下に示す。

1. 未処理試料をスライドガラスに塗布し、定方位試料を作成する。
2. 室温で風乾した後、相対湿度を制御した試料室に置き、10～20分程度放置する。
3. X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線回折用相対湿度制御装置 (Relative humidity Control system for X-ray diffractometer : ReCX) を用いた。測定は相対湿度40%制御下で行った。測定条件を以下に示す。

・ 走査軸	$2\theta / \theta$
・ X線	CuK α
・ 管電圧	35kv
・ 管電流	15mA
・ スキャンスピード	1° /min
・ スキャンステップ	0.01°
・ 発散スリット	1/2deg
・ 散乱スリット	1/2deg
・ 受光スリット	0.3mm
・ 走査範囲	2.00～40.20°

1.2.2.5 浸出陽イオン(LC)および陽イオン交換容量(CEC)測定

試料の調整を行っていない未処理試料に対して浸出陽イオン (LC) および陽イオン交換容量 (CEC) 測定を行った。装置および準備、浸出操作を以下に示す。装置は図 1.5に示すような浸出液容器、浸出管、受器からなる。

1. 浸出管の下部に脱脂綿少量を上面が平らになるように詰め、その上に乳化濾紙を2~3mmの厚さに敷き、試料の支持層とする。
2. 支持層の上に試料（乾燥重量0.46~0.47g）と石英砂8gを均一に混合したものを載せる。
3. 試料の入った浸出管に1N-CH₃COONH₄溶液を少しずつ入れ、試料中に完全に浸透したら浸出管を装置にセットする。次に、100mlの1N-CH₃COONH₄溶液を4~24時間で浸出が終わるように浸出受器のコックを調節して流下させる（1滴/10秒程度）。なお、浸出液は浸出陽イオンの定量分析に用いられる。
4. 浸出液容器を十分に蒸留水で洗浄した後、50mlの80%エチルアルコールを流下させて試料を洗浄し、余分なNH₄⁺を除去する（流下速度は1滴/10秒程度）。
5. 浸出液容器、受器を十分に蒸留水で洗浄した後、浸出液容器に100mlの10%-KCl溶液を入れ、流下させて、試料中のNH₄⁺をK⁺と交換させる（流下速度は1滴/10秒程度）。
6. 受器のKCl溶液を蒸留装置に移し、キエルダール法に従ってアンモニアを蒸留する（30%-NaOH溶液を10ml加える）。200mlビーカーを用い、0.1N-H₂SO₄ 20mlを取り蒸留水を加えて50mlとする。ビーカー内の全量が125mlになったら蒸留を止める。
7. 留出液を0.1N-NaOH溶液で滴定する。同時に空試験を行い、下式を用いて陽

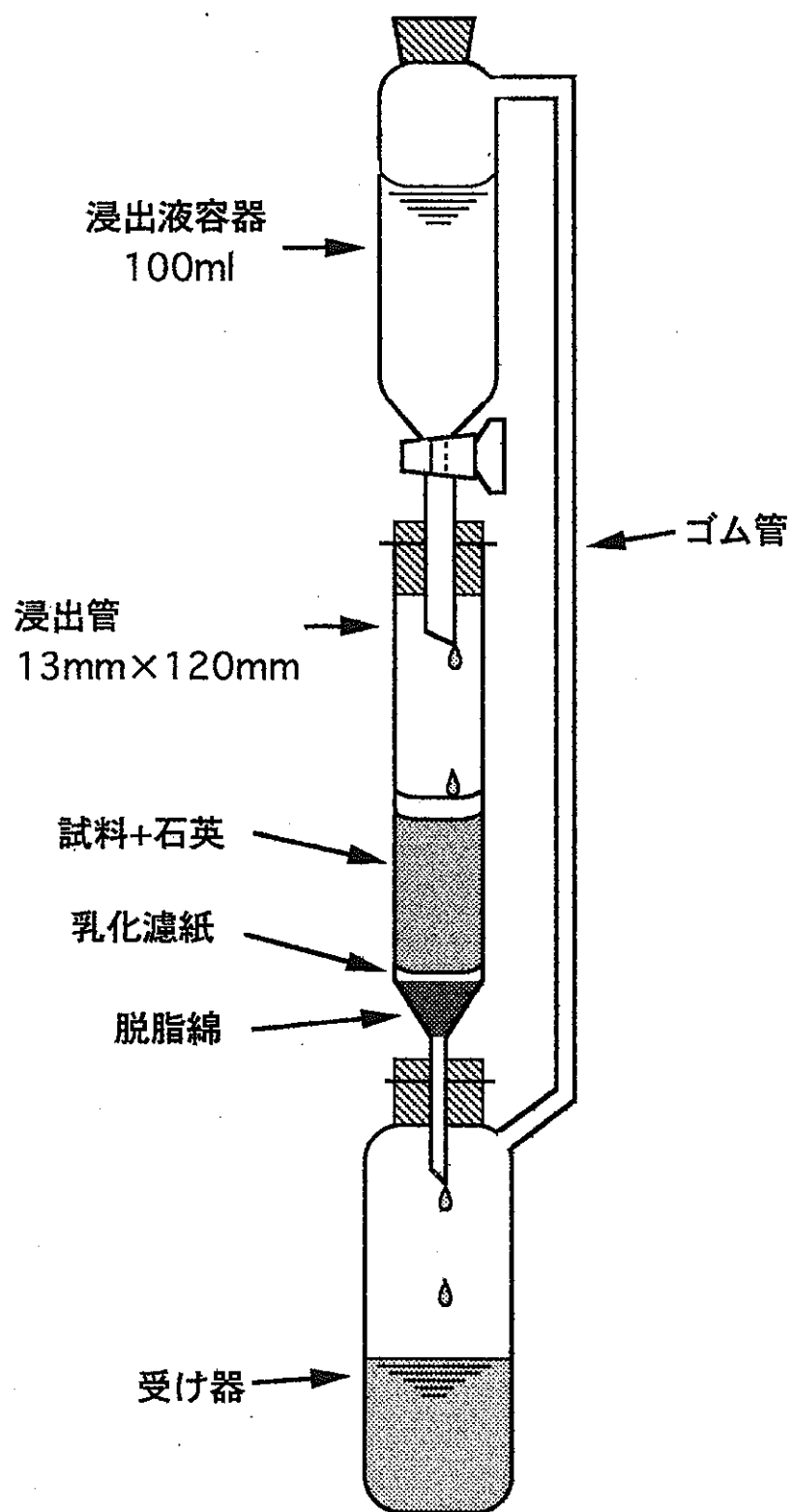


図1.5 CEC測定装置

イオン交換容量を求める.

$$\text{CEC}(\text{meq}/100\text{g}) = \frac{(A-B) \times f \times 10}{S \times (100-M)/100}$$

A: 空試験に要した0.1N-NaOH溶液のml数

B: 実際に要した0.1N-NaOH溶液のml数

f: 0.1N-NaOH溶液のファクター (溶液調整時に測定した値)

S: 試料採取量 (g)

M: 試料の水分 (%)

1.2.2.6 浸出陽イオンの定量分析

原子吸光分析を適用し, 浸出陽イオンを測定する.

試薬には原子吸光分析用試薬として市販されている標準溶液1.~5. (100ml ポリびん入り) を用いた.

1. Na . . 1000ppm 2. K . . 1000ppm 3. Mg . . 1000ppm

4. Ca . . 1000ppm 5. LaCl₂ . . Laとして10±0.3 w/v%

6. CH₃COONH₄

各元素の標準溶液を200mlメスフラスコに段階的に取り, CH₃COONH₄とLaCl₂を加えてメスアップし, 標準混合溶液系列を調整する. 調整方法を以下に示す.

1. 4種類の原子吸光用標準溶液を200mlメスフラスコに以下の容量ずつメスアップし, LC標準混合液を作成する.

Ca . . . 10ml Mg . . . 4ml

Na . . . 30ml K . . . 2ml

2. 調整したLC標準混合液と LaCl_2 溶液, $0.4\text{N-CH}_3\text{COONH}_4$ 溶液を, 表1.3に示す容量づつ500mlメスフラスコにメスアップし, 6種類の標準混合溶液系列を調整する.

この系列の各波長における吸光度を測定し, 得られた吸光度と各元素の関係を1次 (2次) 関数によって表し, 検量線を作成する.

試料における浸出陽イオンの定量分析操作方法を以下に示す.

1. LCおよびCEC測定のはじめの段階で浸出した浸出液に蒸留水を加え, 250mlとする.
2. 正確に10ml分取し, LaCl_2 2mlと蒸留水を加え, 100mlとする. この溶液を試料溶液とし, Na, Ca, Mg, Kの定量に用いる.
3. 試料溶液の一部を取り, 各元素の光源ランプを用いて各波長における吸光度を測定する.
4. 標準混合溶液系列において作成された検量線から各元素濃度を求め, 試料中の浸出陽イオンを算出する.

1.2.2.7 蛍光X線分析(XRF)

未処理試料に対して, 蛍光X線分析による化学分析を行った. 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2時間加熱する.
2. 加熱後すぐに, めのう乳鉢で擦りつぶす.
3. 試料をスライドガラスに塗布し, X線回折分析を行い, 粘土が残っていないことを確認する.

表1.3 標準混合溶液系列

	Blank	1	2	3	4	5
LC標準混合液	0ml	5ml	10ml	15ml	20ml	25ml
LaCl ₃	10ml	10ml	10ml	10ml	10ml	10ml
0.4N-CH ₃ COONH ₄	50ml	50ml	50ml	50ml	50ml	50ml

4. 四硼酸リチウムを110℃で8時間以上加熱してH₂Oを除去する。
5. 試料と四硼酸リチウムを15分間デシケータ内に放置した後、試料1：四硼酸リチウム9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。
6. 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。
7. 蛍光X線分析を行う。

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。電圧50kv, 電流50mA, 管球にはRhを用いて測定を行った。

1.2.2.8 赤外線吸収スペクトル分析(IR)

未処理試料に対して赤外線スペクトル分析を行った。その方法を以下に示す。

1. 乾燥させた粘土粉末試料 1 mgとKBr 200mgを混合する。
2. 錠剤成型器にいれ、真空中で加圧してディスクを作成する。
3. 赤外線スペクトル分析を行う。

1.2.2.9 Greene-Kelly test

Li飽和処理試料に対してGreene-Kelly testを行った。実験の手順は以下に示す。

1. Li飽和処理粘土をSiガラスに塗布し、25℃でゆっくり乾燥させる。
2. マッフル炉にて250℃で12時間加熱した後、デシケータ内で冷却する。
3. スライドガラスに塗布した試料とグリセロール溶液を密閉容器に入れ、マッフ

ル炉にて105℃で12時間加熱する(Vapor法)。

4. X線回折分析を行う。測定条件は以下に示す。

・ 走査軸	$2\theta / \theta$
・ X線	CuK α
・ 管電圧	40kv
・ 管電流	20mA
・ スキャンスピード	1° /min
・ スキャンステップ	0.01°
・ 発散スリット	1/2deg
・ 散乱スリット	1/2deg
・ 受光スリット	0.3mm
・ 走査範囲	2.00~40.20°

1.3 実験結果

1.3.1 試料の鉱物学的性質

表1.4に試料の化学分析値を、表1.5に化学分析値より計算した原子数を示す。ほとんどの試料が不純物として石英、クリストバライトを含んでおり、構造式を求めることが難しいため、モンモリロナイト($X^{+}_{0.33}[Al_{1.67}Mg_{0.33}]^VI[Si]^IVO_{10}(OH)^2 \cdot nH_2O$, $M^{+}=1$ 価の陽イオン), バイデライト($X^{+}_{0.33}[Al_2]^VI[Si_{3.67}Al_{0.33}]^IVO_{10}(OH)^2 \cdot nH_2O$)およびノントロナイト($X^{+}_{0.33}[Fe^{3+}_2]^VI[Si_{3.67}Al_{0.33}]^IVO_{10}(OH)^2 \cdot nH_2O$)が固溶体を形成しているとして、Al-Fe-Mgの原子比を三角ダイアグラムにプロットした(図1.6)。Feが部分的には2価であること、層電荷が必ずしも0.33でないことといった問題はあるが、Mgの割合の高いものほど八面体型置換のモンモリロナイト的であり、逆にAlの割合が高くなると四面体型置換のバイデライトに近い構造をしていると考えられる。また、不定方位試料のX線回折分析より求められた b_0 値と化学分析より求められたMgとFeの原子数との比較図を図1.7に示す。この値はモンモリロナイト-バイデライト系の値であることから、実験試料が2八面体型であることが確認された。

表1.6には浸出陽イオン(LC)および陽イオン交換容量(CEC)測定の結果を示す。図1.8には浸出陽イオン3元素(Na, Ca, Mg)におけるそれぞれの割合を示す。これより、実験試料における層間陽イオンはNaとCaがほとんどである、Mgは20%以下であることが分かった。しかし、浸出陽イオンは層間に存在する陽イオンのみでなく、珪酸塩層の側面等に付着している陽イオンをも含むものであるため、ここで示される割合が層間陽イオンの割合であるとはかならずしも言えないと思われる。

試料における Na^{+} の存在量と相対湿度制御40%RH下における底面間隔を軸にプロッ

表1.4 試料の化学分析値

	SWy-1	STx-1	Kp-G	SCa-3	SAz-1	Tu29	J-1	J-2	J-3	W-1	W-2	W-3	W-4	W-5
SiO ₂	65.09	71.42	64.12	63.98	65.39	64.69	67.84	65.38	62.42	66.00	62.75	61.81	51.85	60.67
TiO ₂	0.10	0.26	0.23	0.19	0.24	0.23	0.12	0.13	0.12	0.12	0.14	0.13	0.10	0.14
Al ₂ O ₃	21.21	17.76	22.88	18.69	18.55	23.02	20.89	18.62	22.61	19.71	22.06	21.28	18.05	22.45
Fe ₂ O ₃	4.85	0.75	2.57	1.51	1.67	2.49	4.14	2.34	2.34	5.10	4.21	4.16	4.32	4.26
MnO	0.01	0.01	0.01	0.03	0.10	0.00	0.00	0.01	0.04	0.05	0.01	0.01	0.02	0.01
MgO	3.07	4.04	3.62	8.90	6.66	3.51	3.61	3.17	3.84	2.52	2.98	3.29	2.56	2.89
CaO	0.90	1.81	0.56	0.86	3.04	0.42	0.93	1.11	0.97	0.82	0.86	0.92	0.91	1.04
Na ₂ O	1.20	0.17	3.16	1.00	0.14	3.42	4.06	6.35	5.08	2.78	4.05	4.24	10.73	3.71
K ₂ O	0.10	0.00	0.06	0.12	0.17	0.04	0.10	0.14	0.11	0.00	0.06	0.10	0.06	0.03
P ₂ O ₅	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02		0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.03	0.01
Total	96.55	96.24	97.23	95.29	95.98	97.82	101.7	97.24	97.53	97.10	97.13	95.95	88.63	95.21

表1.5 化学分析値より計算された試料の原子数

	SWy-1	STx-1	Kp-G	SCa-3	SAz-1	Tu29	J-1	J-2	J-3	W-1	W-2	W-3	W-4	W-5
Tetrahedral														
Si	3.98	4.28	3.90	3.95	4.01	3.90	3.97	4.03	4.03	3.83	3.86	3.86	3.66	3.81
Al	0.02	0.00	0.10	0.05	0.00	0.10	0.03	0.00	0.00	0.17	0.14	0.14	0.34	0.19
Charge	-0.02	0.00	-0.10	-0.05	0.00	-0.10	-0.03	0.00	0.00	-0.17	-0.14	-0.14	-0.34	-0.19
Octahedral														
Al	1.50	1.25	1.53	1.31	1.34	1.54	1.42	1.35	1.42	1.46	1.46	1.43	1.16	1.47
Fe ³⁺	0.22	0.03	0.12	0.07	0.08	0.11	0.18	0.11	0.23	0.11	0.20	0.20	0.23	0.20
Mg	0.28	0.36	0.33	0.82	0.61	0.32	0.32	0.29	0.23	0.35	0.27	0.31	0.27	0.27
Sum	2.00	1.64	1.98	2.20	2.03	1.97	1.92	1.75	1.88	1.92	1.93	1.94	1.66	1.94
Charge	-0.26	-1.41	-0.39	-0.22	-0.52	-0.41	-0.56	-1.04	-0.59	-0.59	-0.48	-0.49	-1.29	-0.45
Interlayer														
Ca	0.06	0.12	0.04	0.06	0.20	0.03	0.06	0.07	0.05	0.06	0.06	0.06	0.06	0.07
K	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00
Na	0.14	0.14	0.37	0.12	0.23	0.40	0.46	0.76	0.33	0.60	0.48	0.51	1.47	0.45
Charge	0.21	0.26	0.42	0.19	0.44	0.43	0.53	0.84	0.38	0.67	0.55	0.58	1.54	0.52

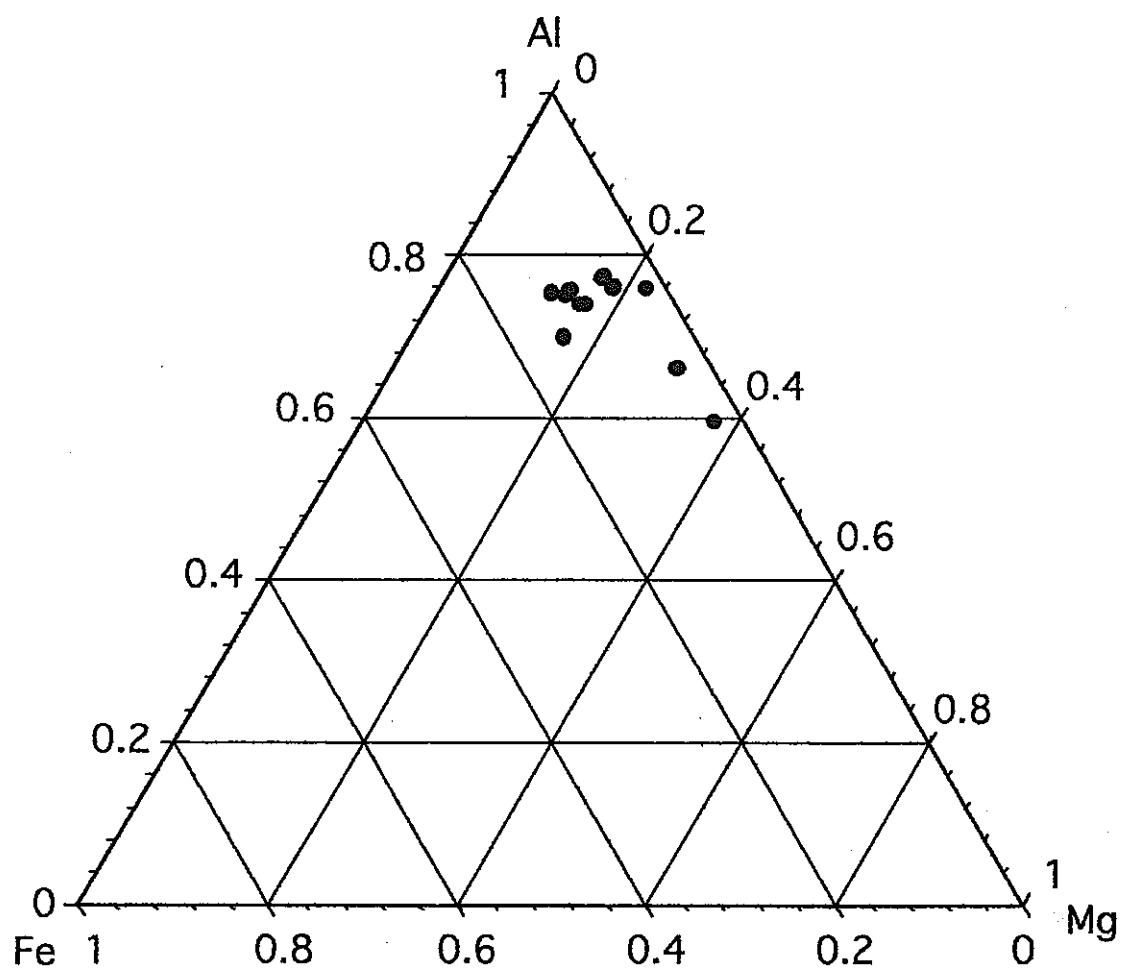


図1.6 化学分析によるAl-Fe-Mgの原子比

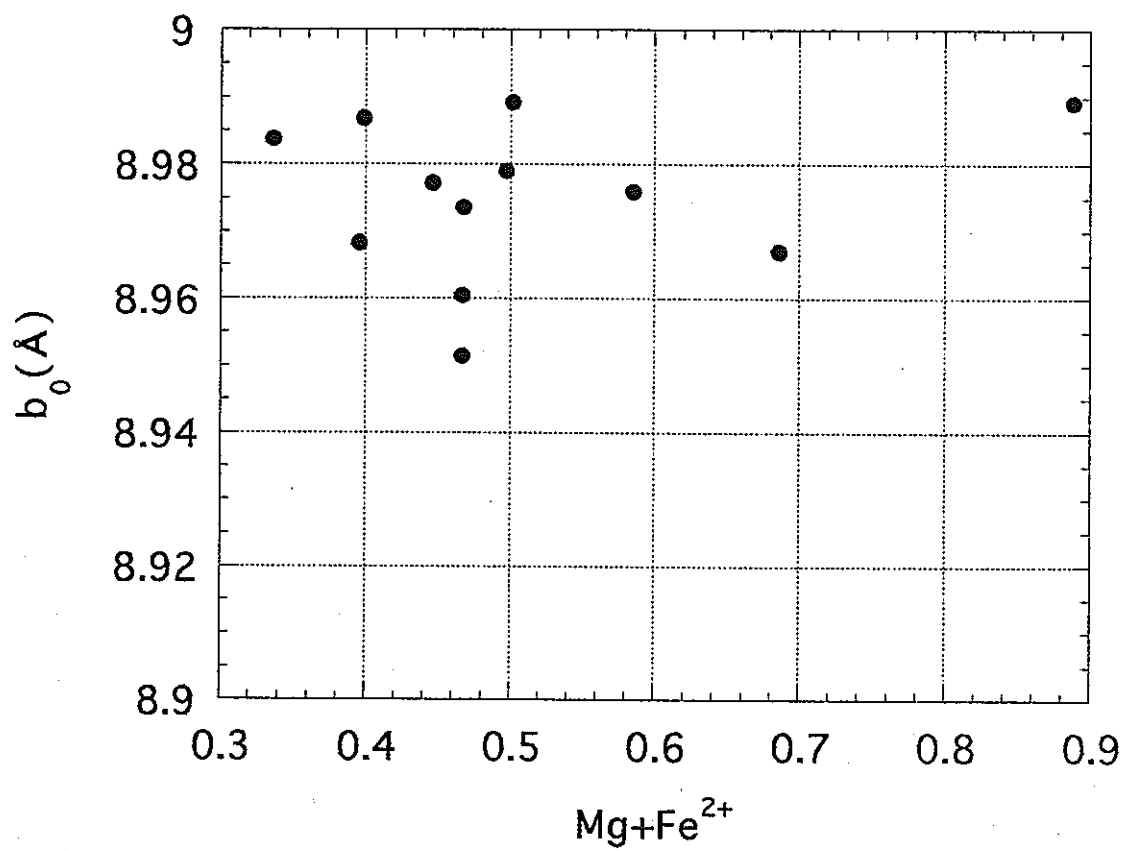


図1.7 化学分析における八面体イオン(Mg, Fe²⁺)数とb軸パラメータの関係

表1.6 試料の陽イオン交換容量および浸出陽イオン

試料名	CEC (meq/100g)	LC (meq/100g)				
		Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	合計
J-1	61.2	34.6	2.2	18.5	62.3	117.6
J-2	60.9	31.0	2.2	8.2	43.9	85.3
J-3	119.6	77.0	1.76	3.7	32.9	115.3
W-1	78.0	86.1	1.5	12.4	29.5	129.5
W-2	78.0	50.0	1.2	7.2	24.6	83.0
W-3	68.0	42.6	1.6	15.2	29.0	88.4
W-4	80.6	202.2	1.55	5.4	1.6	210.7
W-5	71.9	47.0	5.9	7.3	27.3	87.6
G-1	67.5	39.8	1.9	14.5	29.5	85.7
G-2	93.0	55.3	1.7	15.4	28.5	100.9
SWy-1	82.5	41.0	2.8	23.5	35.1	102.4
STx-1	----	7.3	0.6	20.3	56.2	84.5
Kp-G	94.7	81.3	2.3	4.0	15.3	102.8
SCa-3	152.5	36.6	1.61	74.7	34.9	147.9
SAz-1	109.4	2.2	1.9	24.8	93.1	122.1
Mu01	51.9	2.9	2.4	7.3	17.3	29.9
Kuro	87.0	47.0	5.7	21.7	26.4	100.8
Tu29	108.6	105.1	3.4	2.4	11.91	122.9
KG-1	83.0	43.8	2.4	11.6	88.4	146.1
KG-2	95.5	49.1	1.5	9.3	49.6	109.5
KS-1	93.5	2.9	1.7	26.8	59.4	90.8
KS-2	86.8	7.9	1.6	25.0	56.4	90.9

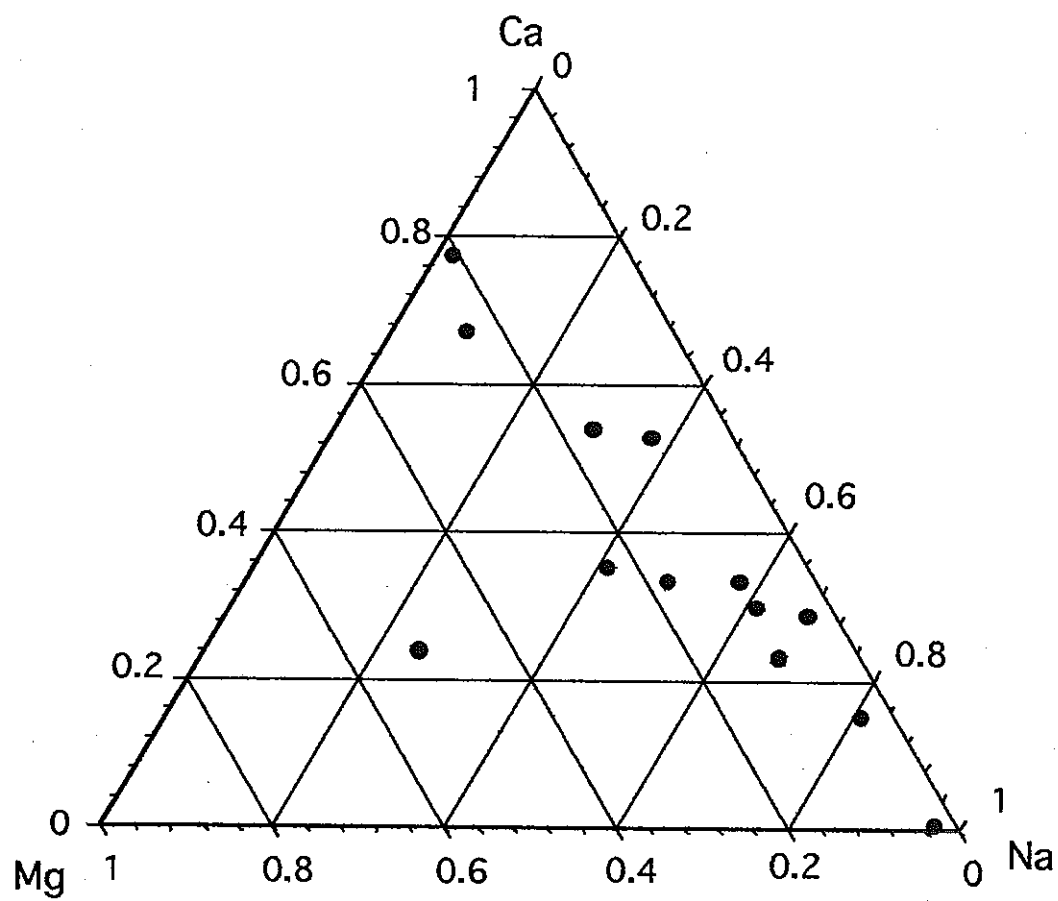


図1.8 浸出陽イオン測定によるCa-Mg-Naの存在比

トすると、 Na^+ の存在量の少ない試料ほど底面間隔は小さな値を示す（図1.9）。

赤外線吸収スペクトル分析の結果を図1.10に示す。珪酸塩層において、八面体シートの陽イオンとOHとの結合状態が $\text{Al}^{3+}-\text{Al}^{3+}-\text{OH}$ であることを示す 915cm^{-1} の吸収バンドと $\text{Al}^{3+}-\text{Mg}^{2+}-\text{OH}$ であることを示す 840cm^{-1} の吸収バンドがはっきりと現れ、また、 $\text{Al}^{3+}-\text{Fe}^{3+}-\text{OH}$ であることを示す 890cm^{-1} の吸収バンドをわずかに確認することができた。これより、この試料における八面体シート中の陽イオンの同型置換は、主に Mg^{2+} によって起こったと推定することができる。他の試料においても、これら3本の吸収バンドを確認することができた。

また、Greene-Kelly testにより、八面体置換型と四面体置換型の判定を行った。図1.11には代表的な試料のX線回折パターンを示す。八面体置換型であることを示す 9° から 10° 付近の回折角のみが現れているものが12サンプルと、四面体置換型であることを示す 5° 付近の回折角と 9° から 10° 付近の回折角の2本が現れるものが10サンプルであった。また、2つの回折角強度は一方の強度が弱くなるにつれ、他方の強度が強くなる傾向が見られることより、これらの層（四面体型置換層と八面体型置換層）は個々のものではなく、混合層構造をもっていると思われる。

1.3.2 2八面体型スメクタイトの層間陽イオン分布

浸出陽イオン測定ならびに化学分析の結果より、実験試料は層間にNaとCaを合わせ持っていることが分かった。そこで、試料がNa型スメクタイト層とCa型スメクタイト層の混合層構造をなしていることを仮定して、XRDシミュレーションにより、Ca/Naの分布を求めた。理論的回折線の計算は、確率過程論を一次元不整格子の回折現象に導入した、Kakinoki and Komura(1952, 1954)の理論式を基本とする計算方法（渡辺、

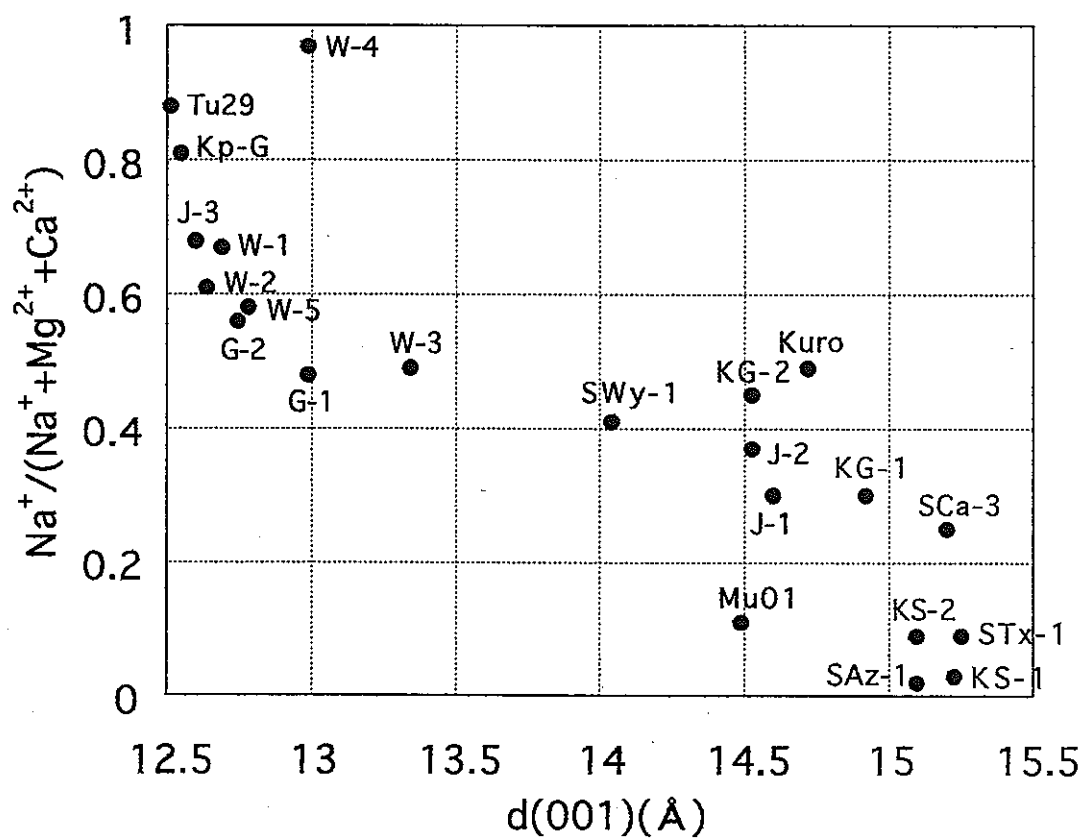


図1.9 相対湿度制御40%RH下における底面間隔と
浸出陽イオンにおける Na^+ の割合

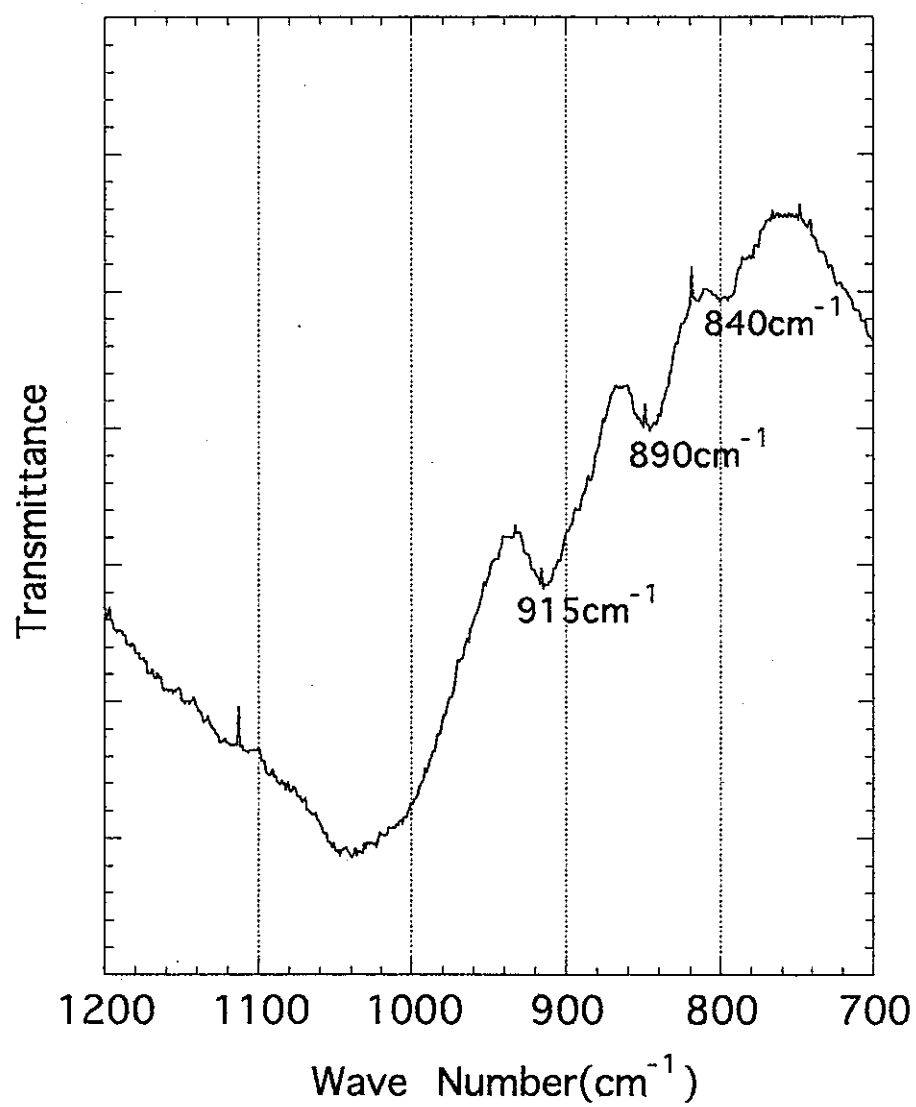


図1.10 Tu29の赤外線吸収スペクトルパターン

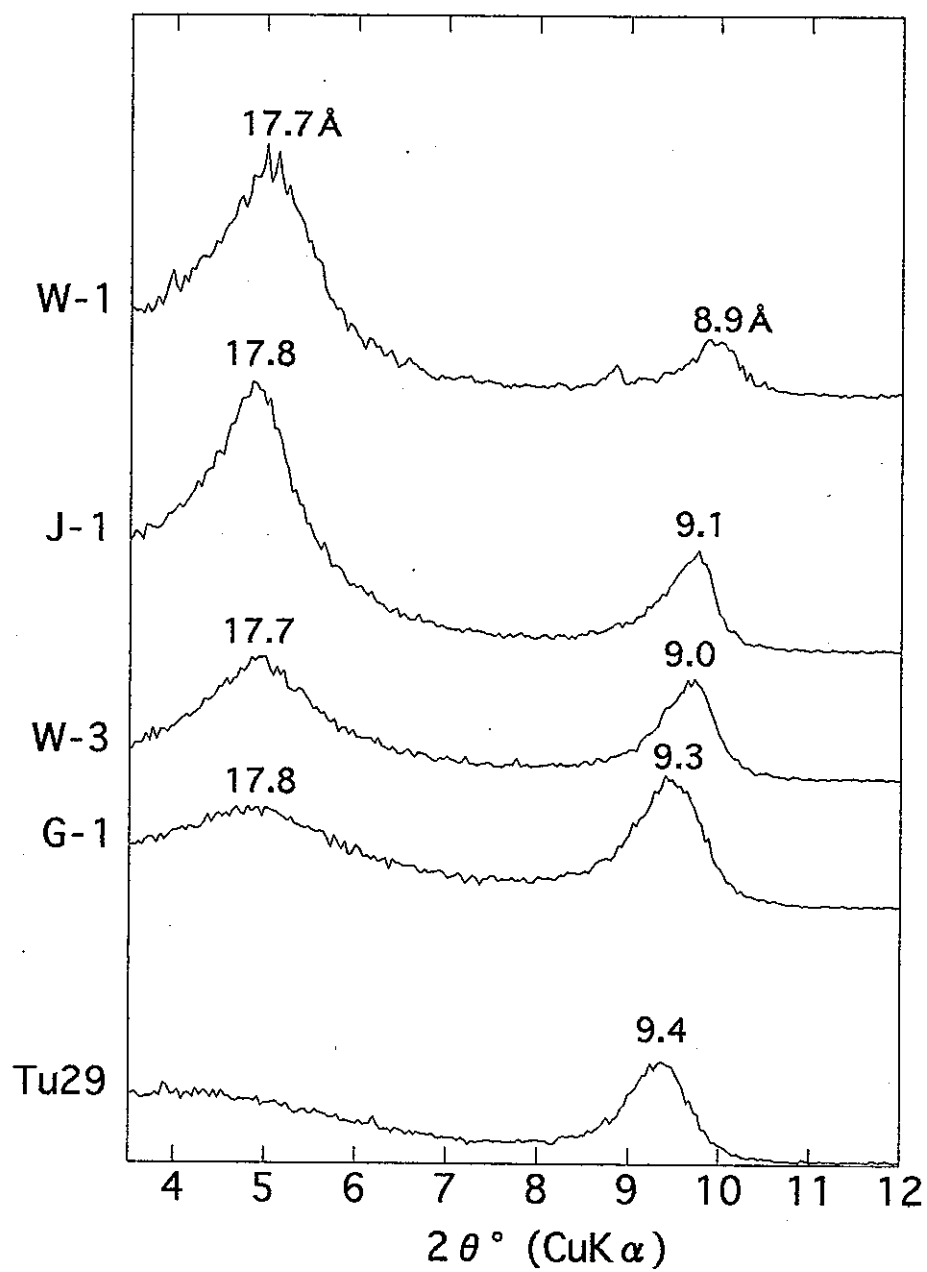


図1.11 Greene-Kelly test後の代表的なX線回折パターン

1977) によって行った。成分層モデルとして、相対湿度制御40%RH下において底面間隔が12.4ÅのNa型スメクタイト層と底面間隔が15.2ÅのCa型スメクタイト層を用い、その値はIwasaki and Watanabe(1988)に似る(表1.7)。また成分層の数と分布は表1.8に示す。実測のX線回折パターンとの比較には、Iwasaki and Watanabe(1988)による(Ca,Na)型スメクタイト混合層構造の判定図を用いた。

すべての試料においてプロフィッティングを行い、Ca型スメクタイト層の存在確率(WCa)とNa型スメクタイト層どうしの継続確率(PNaNa)の値を推定し、Sato(1965)のダイアグラムにプロットした(図1.12)。この結果、Iwasaki and Watanabe(1988)で報告されたとおり、層間陽イオン(Ca, Na)はSegregation typeの混合層構造をなしていることを確認した。

1.3.3 2八面体型スメクタイトの珪酸塩層の同型置換位置分布

Greene-Kelly testにより、底面間隔が約9.6 Åにあらわれる八面体型置換の層を収縮層、約17.8Åの四面体型置換の層を膨張層として、2つの成分層の存在確率と継続確率を計算し、混合層の構造モデルをたて、そのすべての理論的回折線プロファイルを計算し、実測のX線回折パターン回折線と比較、検討した。なお、理論的回折線の計算は、確率過程論を一次元不整格子の回折現象に導入した、Kakinoki and Komura(1952, 1954)の理論式を基本とする計算方法(渡辺,1977)によって行った。2つの成分層モデルには、収縮層として八面体型置換のモンモリロナイト、膨張層として四面体型置換のバイデライトの理想的な構造式を基にしたモデルを用い、その値は岩崎ら(1990)に似る(表1.9)。また成分層の数と分布は表1.8に示す。各層の成分は収縮層をC、膨張層をEとした。すべての試料においてプロフィッティングを行い、収縮層の存在確率(WC)と膨

表1.7 理論的X線回折パターンの計算に
使用した成分層モデル

Na-smectite layer		Ca-smectite layer	
d(001)=12.4Å		d(001)=15.2Å	
Atom	Z	Atom	Z
2.000 Al	1.000	2.000 Al	1.000
2.000 OH	0.919	2.000 OH	0.934
4.000 O	0.919	4.000 O	0.929
3.600 Si	0.780	3.600 Si	0.820
0.400 Al	0.780	0.400 Al	0.820
2.000 O	0.745	2.000 O	0.791
4.000 O	0.726	4.000 O	0.776
0.800 Na	0.500	4.000 H ₂ O	0.591
4.000 H ₂ O	0.500	4.000 H ₂ O	0.539
4.000 O	0.274	0.400 Ca	0.500
2.000 O	0.255	4.000 H ₂ O	0.461
0.400 Al	0.220	4.000 H ₂ O	0.409
3.600 Si	0.220	4.000 O	0.224
4.000 O	0.087	2.000 O	0.209
2.000 OH	0.081	0.400 Al	0.180
2.000 Al	0.000	3.600 Si	0.180
		4.000 O	0.071
		2.000 OH	0.066
		2.000 Al	0.000

*原子座標位置はRoss(1968)による

表1.8 成分層の枚数とその分布

Ni	P(Ni)
10	0.1995
9 , 11	0.1760
8 , 12	0.1210
7 , 13	0.0648
6 , 14	0.0270
5 , 15	0.0088
4 , 16	0.0022
3 , 17	0.0004
2 , 18	0.0001

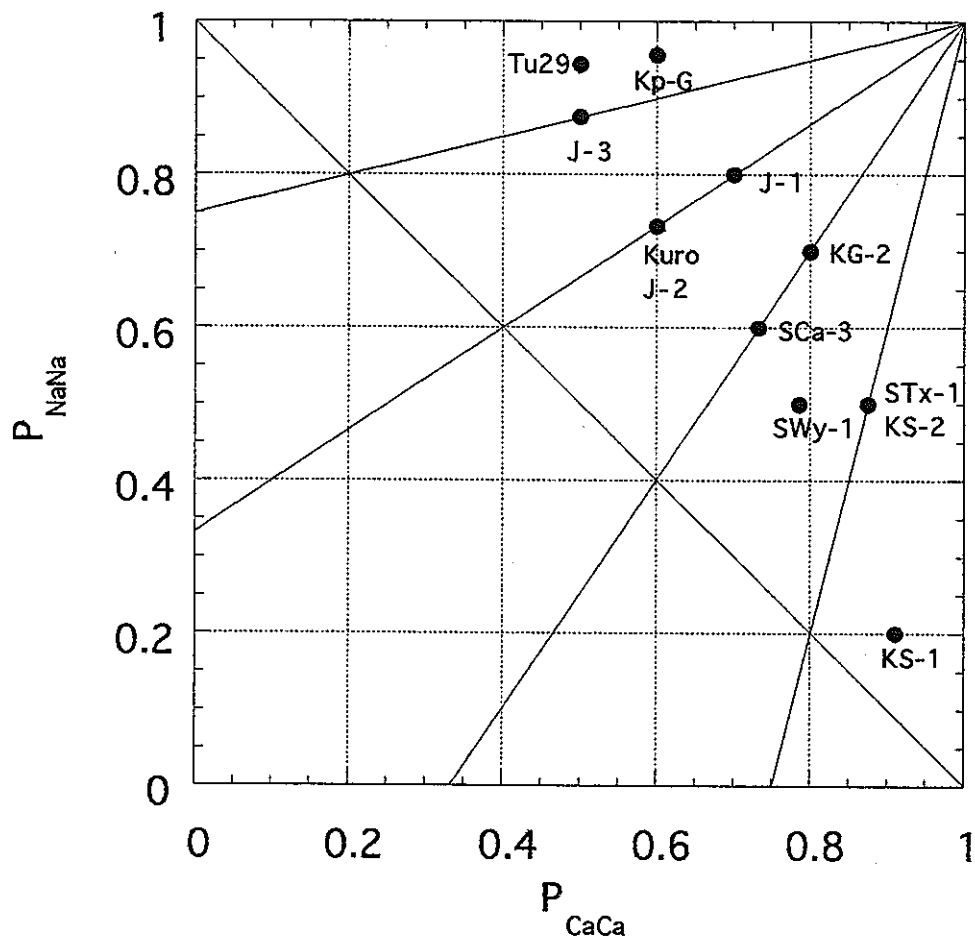


図1.12 層間陽イオンによる混合層構造

表1.9 理論的X線回折パターンの計算に
使用した成分層モデル

Collapsed montmorillonite		Glycerol beidellite	
d(001)=9.40 Å		d(001)=18.00 Å	
Atom	Z	Atom	Z
0.835 Al	1.000	1.000 Al	1.000
0.165 Mg	1.000	2.000 O	0.940
0.165 Li	1.000	1.000 OH	0.940
2.000 O	0.891	1.835 Si	0.848
1.000 OH	0.891	0.165 Al	0.848
2.000 Si	0.724	3.000 O	0.811
3.000 O	0.657	0.375 C ₃ H ₈ O ₃	0.635
3.000 O	0.343	0.375 C ₃ H ₈ O ₃	0.591
2.000 Si	0.276	0.330 Li	0.500
1.000 OH	0.109	0.375 C ₃ H ₈ O ₃	0.409
2.000 O	0.109	0.375 C ₃ H ₈ O ₃	0.365
0.165 Li	0.000	3.000 O	0.189
0.165 Mg	0.000	0.165 Al	0.152
0.835 Al	0.000	1.835 Si	0.152
		1.000 OH	0.060
		2.000 O	0.060
		1.000 Al	0.000

* 原子座標位置はReynolds(1965)およびHamilton(1967)による

張層どうしの継続確率(PEE)の値を推定し、Sato(1965)のダイアグラムにプロットしたものを図1.13に示す。

これより、四面体型置換と八面体型置換の混合層構造はSegregation typeに分類され、八面体型置換層の割合が増加するに従ってRandom typeよりの混合層構造に変化する、と考えられる。

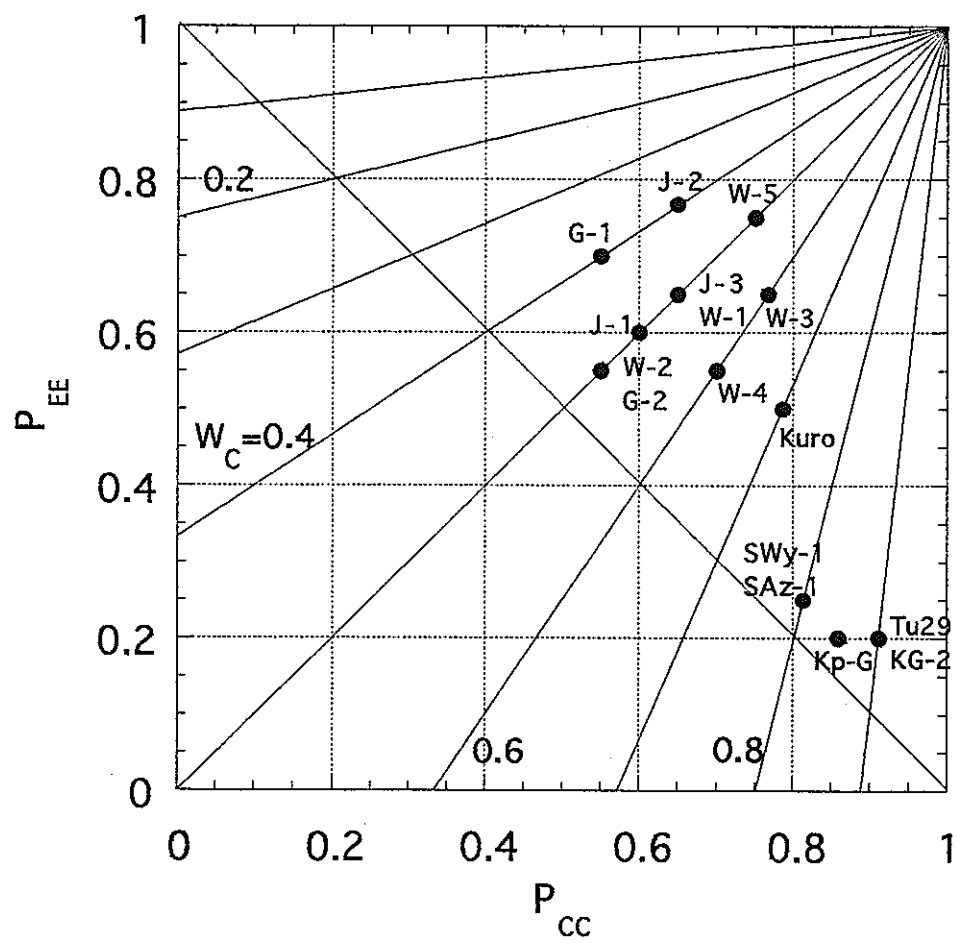


図1.13 同型置換位置による混合層構造

1.4 考察とまとめ

浸出陽イオン (Na, Ca, Mg) におけるNaの存在割合を $\text{Na}\% \leq 40\%$, $40\% < \text{Na}\% < 60\%$, $\text{Na}\% \geq 60\%$ の3つに分け, 強度比等値線による判定図中にプロットすると図1.14のようになる. ここでは, どのタイプもダイアグラム上に均等に広がる傾向が見られた. しかし, このNaの割合が必ずしも層間における割合を示すものではないこと, 層間陽イオンは容易に他のイオンと置換してしまう性質から, 堆積環境において既にスメクタイト生成時とは異なった層間陽イオンに置換されている可能性があることを考慮する必要があると思われる.

また, 層間陽イオンによる混合層構造と珪酸塩層における同型置換位置による混合層構造は共にSegregation typeであった. これより, 珪酸塩層の電荷分布と層間陽イオンの分布の関係について試料ごとに比較検討してみる. J-1, J-2, J-3に代表される四面体型置換層に富むスメクタイトについては, 層間陽イオンは1価のイオン(Na^+)に富む傾向が見られ, Tu29, SWy-1, Kp-G, Kuroといった八面体型置換層に富むスメクタイトについては層間陽イオン種の取り込みに規則性が見られなかった.

以上をまとめると

- 1) Ca/Naのスメクタイトにおける分布はSegregation typeの混合層構造をとる.
- 2) 四面体/八面体置換型は同一スメクタイト粒子中に存在し, その存在形態はSegregation typeの混合層構造をとる.

さらに1), 2) の分析結果から, 層間陽イオンがNa typeのスメクタイトは四面体置換型をとりやすい傾向がうかがえる.

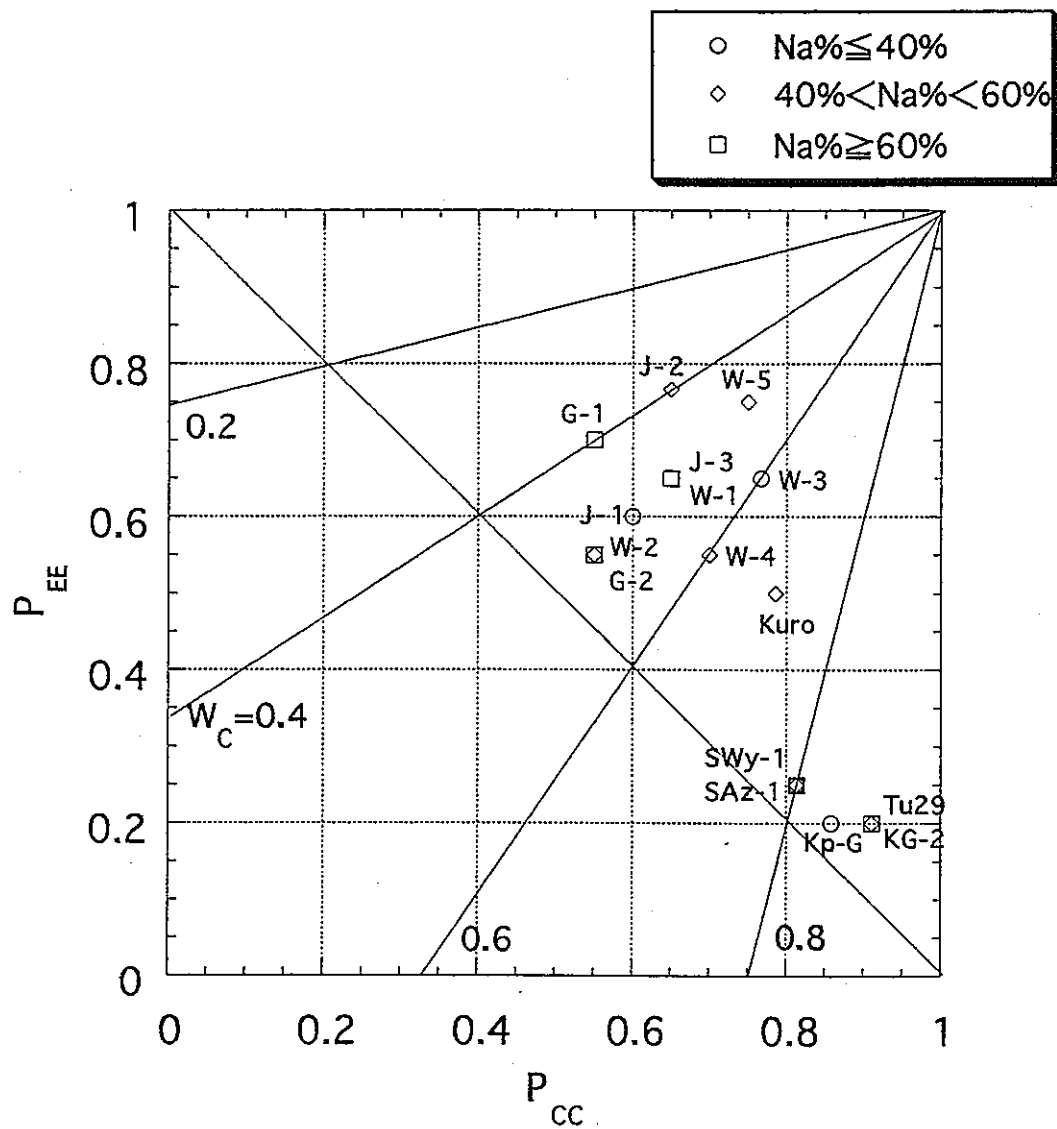


図1.14 浸出陽イオンにおける Na^+ の割合別に見た
同型置換位置による混合層構造

1.5 引用文献

G.W.Brindley, Ethylene glycol and glycerol complexes of smectites and Vermiculites: Clay Minerals, Vol.6, pp.237-259 (1966)

R.Calvet and R.Prost, Cation migration into empty octahedral sites and surface properties of clays: Clays and Clay Minerals, Vol.19, pp.175-186 (1971)

岩崎孝志, 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, 第14巻, 特別号, pp.78-89 (1979)

T.Iwasaki and T.Watanabe, Distribution of Ca and Na ions dioctahedral smectites and interstratified dioctahedral mica/smectites: Clays and Clay Minerals, Vol.36, No.1, pp.77-82 (1988)

岩崎孝志・小野寺嘉郎・林 拓道・鳥居一雄, 2八面体型スメクタイト珪酸塩層中の陰電荷分布: 東北工業技術試験所報告, 第23号 (1990)

W.F.Jaynes and J.M.Bigham, Charge reduction, octahedral charge, and lithium retention in heated, Li-saturated smectites: Clays and Clay Minerals, Vol.35, No.6, pp.440-448 (1987)

J.Kakinoki and Y.Komura, Diffraction by a one-dimensionally disordered crystal. I. The intensity equation: Acta Cryst, Vol.19, pp.137-147 (1965)

- C.H.Lim and M.L.Jackson, Expandable phyllosilicate reactions with lithium on heating: *Clays and Clay Minerals*, Vol. 34, No.3, pp.346-352 (1986)
- V.Luca and C.M.Cardile, Thermally induced cation migration in Na and Li montmorillonite: *Phys Chem Minerals*, Vol.16, pp.98-103 (1988)
- M.Sato, Structure of instratified (mixed-layer) minerals: *Nature*, Vol.208, pp.70-71 (1965)
- T.Sato , T.Watanabe and R.Otsuka, Effects of layer charge, charge location, and energy change on expansion properties of dioctahedral smectite: *Clays and Clay Minerals*, Vol.40, No.1, pp.103-113 (1992)
- 白水晴雄, 粘土鉱物学: 朝倉書店, p.154 (1988)
- E.Srasra F.Bergaya and J.J.Fripiat, Infrared spectroscopy study of tetrahedral and octahedral substitutions in an interstratified Illite-Smectite clay: *Clays and Clay Minerals*, Vol.42, No.3, pp.237-241 (1994)
- 須藤俊男, 粘土鉱物学 第4章 構造式, 化学組成, 化学分析値: 岩波書店, pp.65-96 (1974)
- J.M.Trillo, M.D.Alba, R.Alvero and Mi.A.Castro, Reexpansion of collapsed Li-montmorillonites ; Evidence on the location of Li⁺ ions: *J.Chem.Soc., Chem. Commun.*, pp.1809-1811 (1993)

B.Velde, Introduction to clay Minerals, 2.7 Cation exchange capacity, 3.4.7
Mixed-layer minerals; Chapman & Hall, pp.34-36, 88-93 (1992)

渡辺 隆, Chlorite/Saponite混合層鉱物のX線回折線プロファイル: 九州大学理学部研究報告(地質), Vol.12, No.3, pp.303-309 (1977)

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, 第15巻, 特別号, pp.32-41 (1981)

渡辺 隆, 混合層粘土鉱物の構造解析と判定法の諸問題: 粘土科学, 第26巻, 第4号, 別冊 (1986)

T.Watanabe, The structural model of Illite/Smectite interstratified mineral and the diagram for its identification: Clay Science, Vol.7, No2, pp.97-114 (1988)

渡辺 隆, 層状ケイ酸塩鉱物に見られる混合層構造: 粘土科学, Vol.37, pp.206-214 (1995)

渡辺 隆, 粘土鉱物のXRD像シミュレーション: 粘土科学, Vol.34, No.3, pp.134-148 (1994)

C.E.Weaver and L.Pollard, The chemistry of clay minerals, Chapter 5 Smectite: Elsevier Scientific Publishing Company, pp.55-77 (1973)

2 スメクタイトの相対湿度変化 (25℃) による層間水分子層の形成

2.1 はじめに

緩衝材のスメクタイトは陽イオンの水和力により層間水分子層を形成する。それらを特に膨張性粘土鉱物とよんでいる。その代表的なものはハロイサイトやスメクタイト、バーミキュライトおよびそれらの混合層鉱物などである。特にスメクタイトの層間水分子層（層間水）の形成には、（1）層間陽イオンと珪酸塩層間のクーロン力（Interactive Energy）、（2）層間陽イオンの水和エネルギー（Hydration Energy）、（3）相対湿度（Relative Humidity）による水蒸気分圧などに依存し、これらのバランスで成り立っている。また、スメクタイトは相対湿度制御下で層間水分子層はある構造をもって、段階的に形成される。

Hendricks and Jefferson (1938) は、粘土鉱物の底面酸素面に接する吸着水は構造を持っており、層間水分子は二次元のネットワークを作っており、水分子と水分子、水分子と珪酸塩層の底面酸素は水素結合で結ばれていると述べている（図2.1）。また、この水分子は六角網を形成し、その6つの水分子は約3.0 Åで結ばれており、1単位胞あたり4分子の水がある。一方、Macey (1942) では珪酸塩層の底面酸素に直接結合する水分子は氷の構造をとることを示した。それによれば、水分子-水分子は約4.52 Åとなり、1単位胞あたり3分子の水とした（図2.2）。これはHendricks and Jefferson (1938) の構造より空間に余裕のある構造である。Giese and Costanzo (1986) は、ハロイサイトの層間水分子の構造についての研究において、XRD, TG, NMR, IRを用いて、層間水は2種類のz座標を持ち、1単位胞あたり3水分子あること、さらにその水分子間の距離が4.51 Åであることが報告し、これはβ-トリディマイトに似た氷構造であ

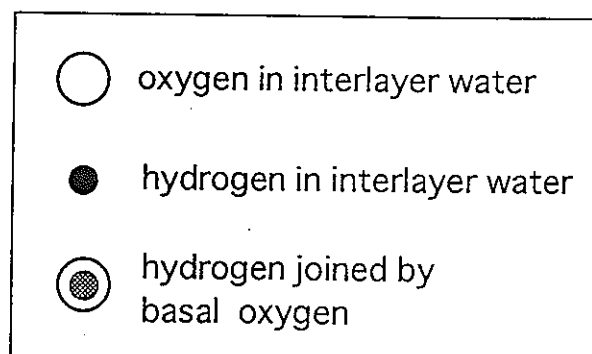
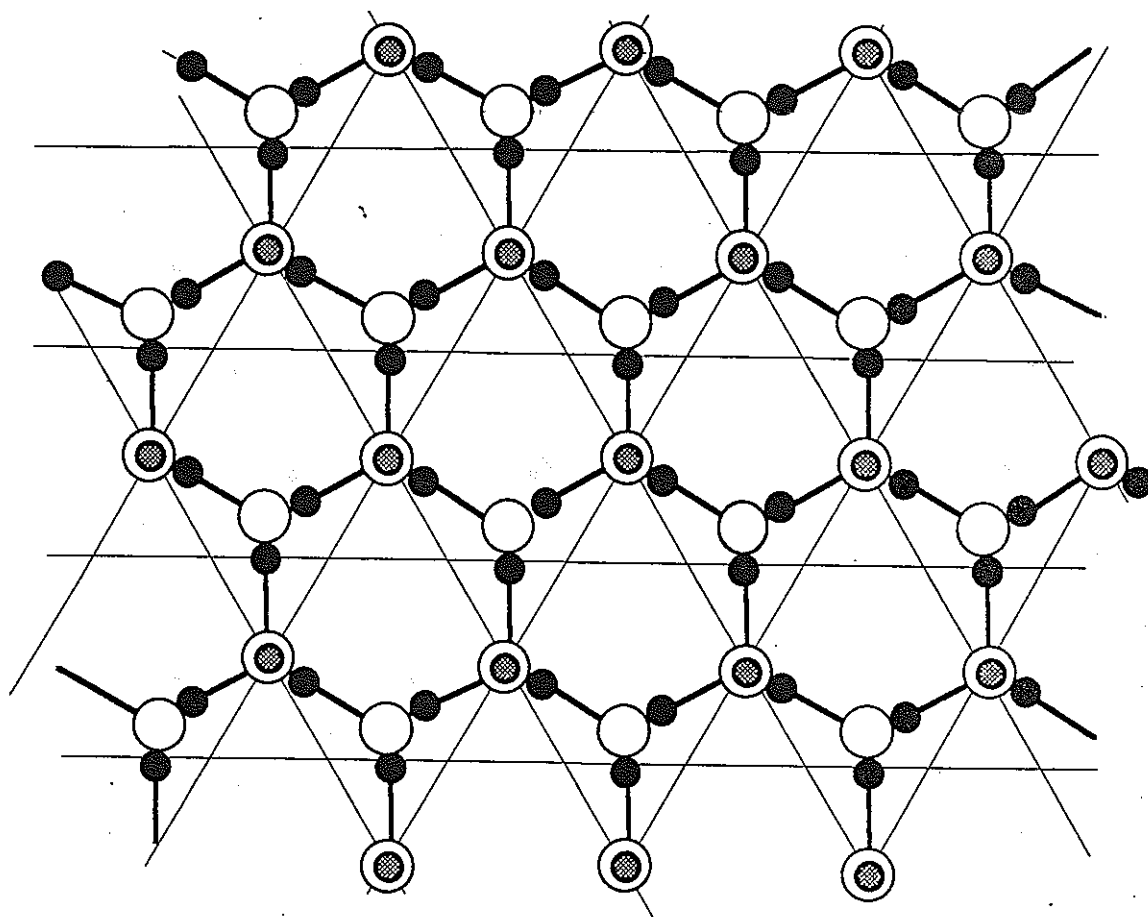


図2.1 層間水分子層の構造モデル (Hendricks and Jefferson, 1938)

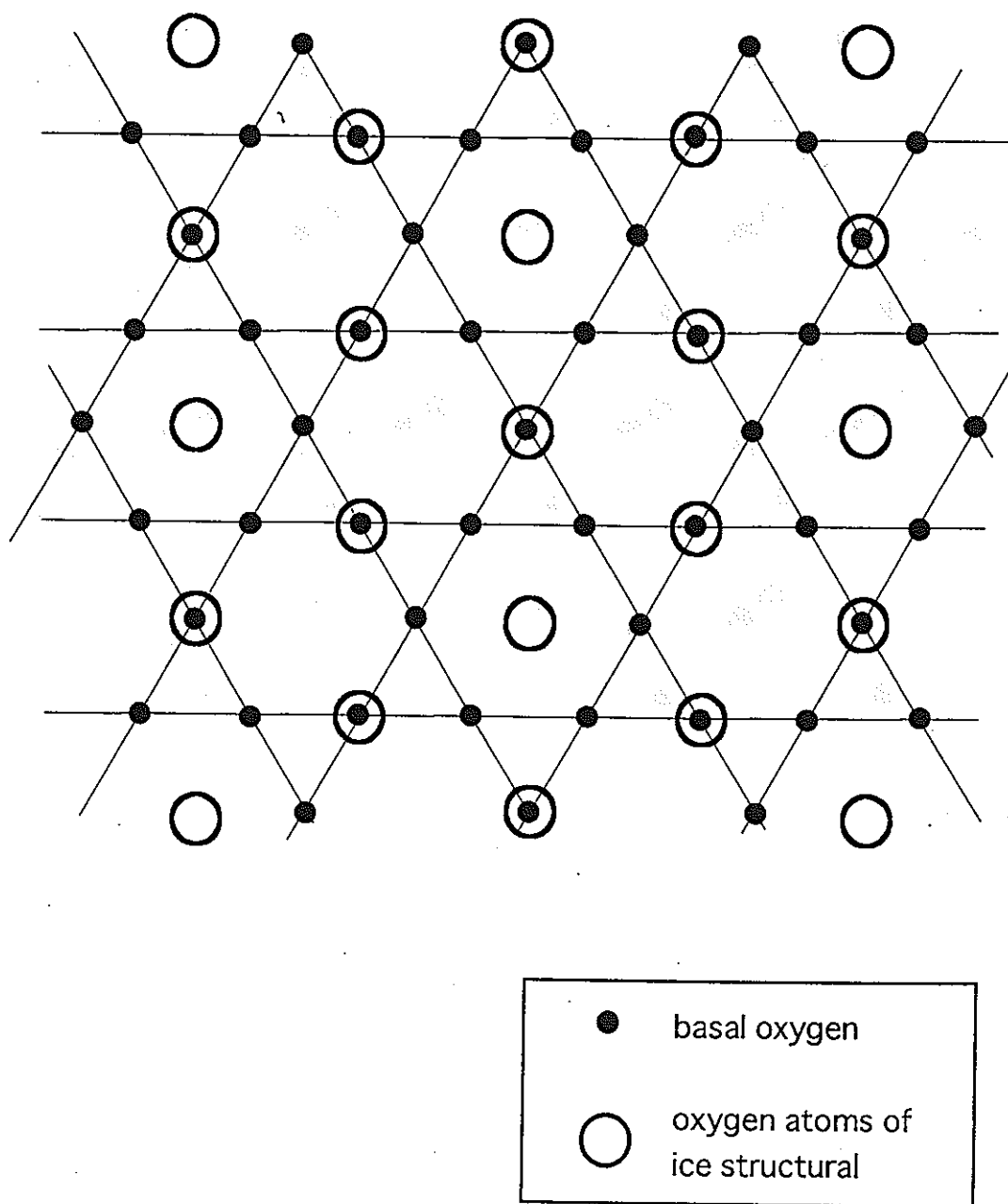


図2.2 層間水分子層の構造モデル (Macey, 1942)

るとした。以上のことを表2.1にまとめた。

Mulla *et al.* (1984) は分子力学および物理学の観点から、電荷がないシリケート層を仮定し、理論値から氷構造を考えるにはクーロン力の影響が大きいとしている。Skipper *et al.* (1991) は Na^+ および Mg^{2+} が層間に入ったスメクタイトをモデルとし、電荷密度およびポテンシャルエネルギーを考慮し、層間水は氷構造に近い構造をもったものとしている。Pinnavaia (1980) は電子スピン共鳴 (ESR) により、常磁性の層間陽イオン (Cu^{2+}) に配位している水分子について研究している (図2.3)。1水分子層では4配位で、 C_4 軸 (4回回転軸) は底面に対して垂直である。2水分子層では6配位で、 C_4 軸は約 45° 傾いている。3水分子層では6配位で、 C_4 軸は垂直である。Tardy and Touret (1987) は相対蒸気圧を変化させ、層間陽イオン1個あたりの水分子数を求め、2水分子層の最も安定した状態の Na^+ では10.7–15.3、 Ca^{2+} では22.7–32.7としている (表2.2)。Hougardy *et al.* (1976a and 1976b) and Ross and Hall (1980) は水和複合体の拡散は水分子間のプロトンの移動によって起こり、氷構造の中で起こる拡散メカニズムと似ているとしている。

このように様々な分野・方向から層間水分子の構造および形成について研究されているが、ほとんどの研究において理想的な層間、例えばスメクタイトなどより、比較的結晶度のよいパーミキュライトやカオリン鉱物などの層間を仮定したり、NMRなどの測定をするために常磁性の層間陽イオンと置換させたりして、研究目的や測定に応じた層間環境を設定している。しかし、それはスメクタイトの重要な性質である層電荷や層間陽イオンの存在を無視して考えられていることになる。それらは層間水分子層を形成する際に重要な役割を果たし、例えば、層電荷によって水分子層が形成される相対湿度が異なったり、水分子層形成時の底面間隔もさまざまである。また、層間陽イオン種によって層間水分子層の形成段階および形成数が異なる。このことから層間水分子層構造にも

表2.1 層間水分子の主な構造モデル

Investigator	Hendricks & Jefferson(1938)	Macey(1942)	Giese & Costanzo(1986)
Structural model	network with hydration bonding	ice structure	similar ice structure to β -tridymite
Distance between water molecules	3.0 Å	4.52 Å	4.51 Å
Number of H ₂ O per unit cell	4 H ₂ O/unit	3 H ₂ O/unit	3 H ₂ O/unit

1 water layer

2 water layer

3 water layer

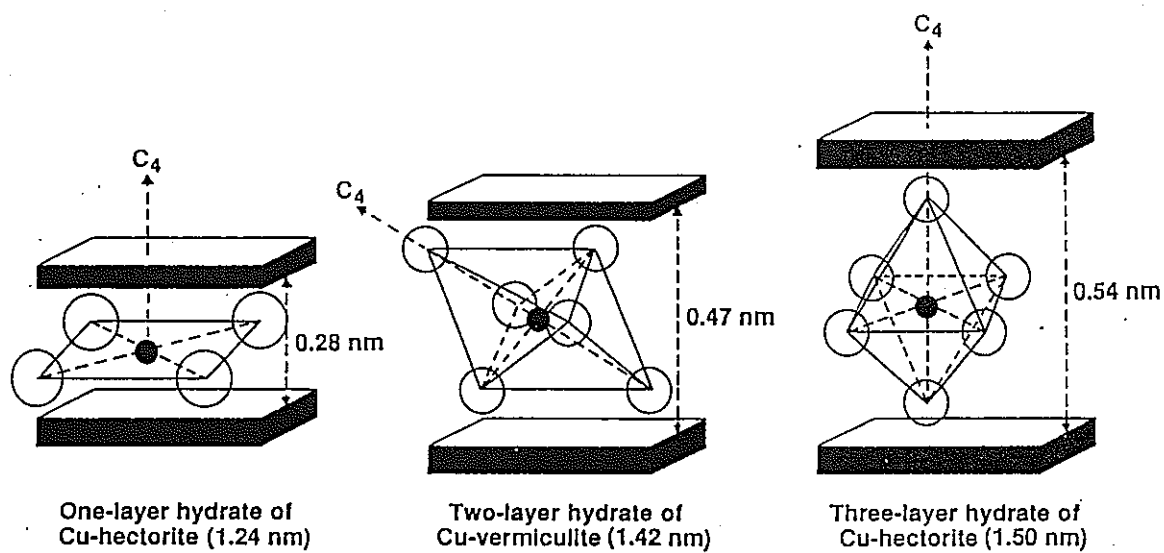


図2.3 スメクタイトとバーミキュライトにおける Cu^{2+} の層間水和複合体の立体化学 (Pinnavaia, 1980)

表2.2 相対蒸気圧下でのスメクタイトの水和段階における
層間陽イオンあたりに配位している水分子数
(Tardy and Touret, 1987)

Clay mineral	Interlayer cation	Charge per O ₁₁	p/p ₀ relative vapor pressures						
			0.002	0.10	0.39	0.69	0.89	0.96	1.00
Wyoming montmorillonite	Na	0.43	0.9	2.9	6.4	10.7	15.4	19.4	202
	Mg	0.43	5.6	13.2	21.3	28.0	36.4	43.8	163
Camp- Berteaux montmorillonite	Na	0.61	1.9	4.1	7.2	10.5	15.3	18.3	68
	Mg	0.61	5.3	11.3	17.3	22.3	29.2	35.8	128
	Ca	0.61	6.2	11.5	17.7	22.7	32.7	40.2	136
Beidellite	Mg	0.55 ^T	4.9	8.5	12.0	15.8	23.3	27.2	93
	Ca	0.55 ^T	4.9	8.3	12.6	17.2	22.7	28.8	86
Hectorite	Na	0.42	2.6	5.5	10.3	15.2	21.5	26.3	160
	K	0.42	2.6	4.3	8.3	12.1	19.4	22.1	161
	Mg	0.42	7.2	14.6	24.3	32.0	41.3	49.6	131
	Ca	0.43	9.4	14.9	26.4	34.2	44.0	53.9	160

T: layer charges are predominantly tetrahedral.

かなりの影響を与えていると考えられ、これらの因子を外して考えることは不合理である。

本章では、25℃での相対湿度の変化（0～100%RH）における水分子層の形成とその水分子の結晶化学的な特徴について議論する。

2.2 試料および試料の調整方法

試料にはSWy-1, TU29, セリサイトを用い, 下記の処理を行った(表2.3).

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, 定方位試料とした. また, SWy-1, TU29においては, 陽イオン(Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+})飽和処理を行った.

表2.3 試料の鉱物と産地

Sample	Mineral	Source
SWy-1	Na-mont.	Crook country, Wyoming
TU29	Na-mont.	Tukinuno mine, Yamagata pref.
sericite	sericite	Seshido mine

2.3 実験方法

2.3.1 相対湿度制御下でのX線回折分析

NaおよびCa飽和处理をしたSWy-1, TU29とセリサイトに対して相対湿度制御下でのX線回折測定を行った。その方法を以下に示す。

1. 十分に解膠分散させた懸濁液をスライドガラス上に塗布し、定方位試料とする。
2. 室温で風乾した後、試料を試料室内の支持台にセットし、0%RHで6時間以上放置する。
3. その後に順次設定湿度でX線回折測定する。

相対湿度の制御には、X線回折用相対湿度制御装置 (Relative humidity Control system for X-ray diffractometer:ReCX) を用いた。この装置は、渡辺・佐藤 (1988) により開発されたものであり、相対湿度を0-100%RHの範囲内で、正確にしかも簡単に湿度制御を行うことができる。試料室内は、温度が $25 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 、湿度が $\pm 3\%\text{RH}$ 以内に制御可能である。

実験は、相対湿度0%-90%の範囲で約10%RHずつ変化させ、測定を行った。また、湿度を設定した後に測定を開始するまでの時間は15分間以上とした。

2.3.2 相対湿度制御下での赤外線吸収スペクトル分析

NaおよびCa飽和处理をしたSWy-1, TU29とセリサイトに対して相対湿度制御下での赤外吸収スペクトル測定を行った。その方法を以下に示す。

〈スライドガラス支持法〉

1. 十分に分散解膠させた粘土試料をスライドガラスに塗布し、室温で乾燥させ、定方位試料にする。
2. その定方位試料をセル内のサンプル側に固定し、リファレンス側にはサンプル側で使用したスライドガラスと同質で同じ製造ロットのものを固定し、0%RHで6時間以上放置する。
3. その後に順次設定湿度で赤外吸収スペクトル測定する。

湿度制御には新しく改良した赤外吸収スペクトル測定用相対湿度調節セルを用いた。

実験は、相対湿度0%-90%の範囲で約10%RHずつ変化させ、測定を行った。湿度を設定した後に測定を開始するまでの時間は15分間以上とした。

2.3.3 シミュレーションの方法

NaおよびCa飽和したスメクタイトの単位胞あたりの水分子数を決定するために、1次元フーリエ法を試みた。

X線の強度 $I(hk\ell)$ は次式で表せる。

$$I(hk\ell) = KALp|F(hk\ell)|^2$$

Kは実験の定数、Aは吸収因子、LはLorentz因子、pは偏光因子、 $F(hk\ell)$ は構造因子である。Aは試料の形・大きさと化学組成で定まる。本研究ではK、Aを比例定数として取り扱うことにした。Lp因子は実験方法による因子で粉末法の場合のものを扱い、次式で表せる。

$$Lp = (1 + \cos^2 2\theta) / \sin^2 \theta \cos \theta$$

$|F(hkl)|$ は結晶構造および含まれている原子に依存し、次式で表せる。

$$|F(00\ell)|^2 = (\sum f_i \cos 2\pi \ell z_i)^2 + (\sum f_i \sin 2\pi \ell z_i)^2$$

Nは単位胞中の原子数, f_i は原子構造因子, z_i は原子座標, φ は底面反射指数である. 原子構造因子はWright (1973) の値を使用した.

次に, X線回折測定の実験条件を以下に示す.

・ 走査軸	$2\theta / \theta$
・ X線	Cu K α
・ 管電圧	35kV
・ 管電流	15mA
・ 測定方法	定時法 (Fixed time)
・ 計数単位	cps
・ スキャンステップ	0.01°
・ 計数時間	6 sec.
・ 発散スリット	$1/2$ deg.
・ 散乱スリット	$1/2$ deg.
・ 受光スリット	0.3mm
・ 走査範囲	2.00 – 4.02°

2.4 結果

2.4.1 相対湿度制御下でのX線回折分析

図2.4, 2.5にはNaおよびCaで飽和したSWy-1, 図2.6, 2.7にはNaおよびCaで飽和したTU29を用いての相対湿度による底面間隔および半価幅の変化を示した。図2.4, 2.5の底面間隔変化から層間水は階段状になって、段階的に形成される。Na飽和したSWy-1の場合は0-10%RHで0水分子層, 20-40%RHで1水分子層, 60-85%RHで2水分子層, 100%RHで3水分子層が形成されている。Ca飽和したSWy-1の場合は0%RHですでに1水分子層が入っており, 20%RH-90%RHで2水分子層, 100%RHで3水分子層が形成されている。

図2.4, 2.5, 2.6, 2.7, 2.8, 2.9において, ある数の水分子層が形成されている段階で湿度が増加するに伴って底面間隔がわずかに大きくなる。特に図2.9のMg飽和したTU29で顕著にみられ, 層間に Mg^{2+} を持つバーミキュライトでも同じような挙動を示すことから, この現象は層間陽イオンによる影響が大きいと考えられる。

また, 半価幅の変化から異なった2つの現象が存在する。図2.6のNa飽和したTU29を考えると, 一つは図中の網かけをした部分で, 半価幅が大きくなっているのは, このときに0層から1層へ, 1層から2層へ, 2層から3層へと移るためである。もう一つは30-40%RH, 60-80%RHのときの半価幅の変化の部分で, 1層, 2層と水分子層が形成されている状態で, 湿度が高くなるにつれてだんだんと半価幅が小さくなる傾向が見られた。これらの変化はすべての試料においてみられた。

図2.8, 2.9はKおよびMgで飽和したTU29を用いてのRHの変化に対する底面間隔および半価幅の変化を示している。K飽和したTU29では0-20%RHで0水分子層,

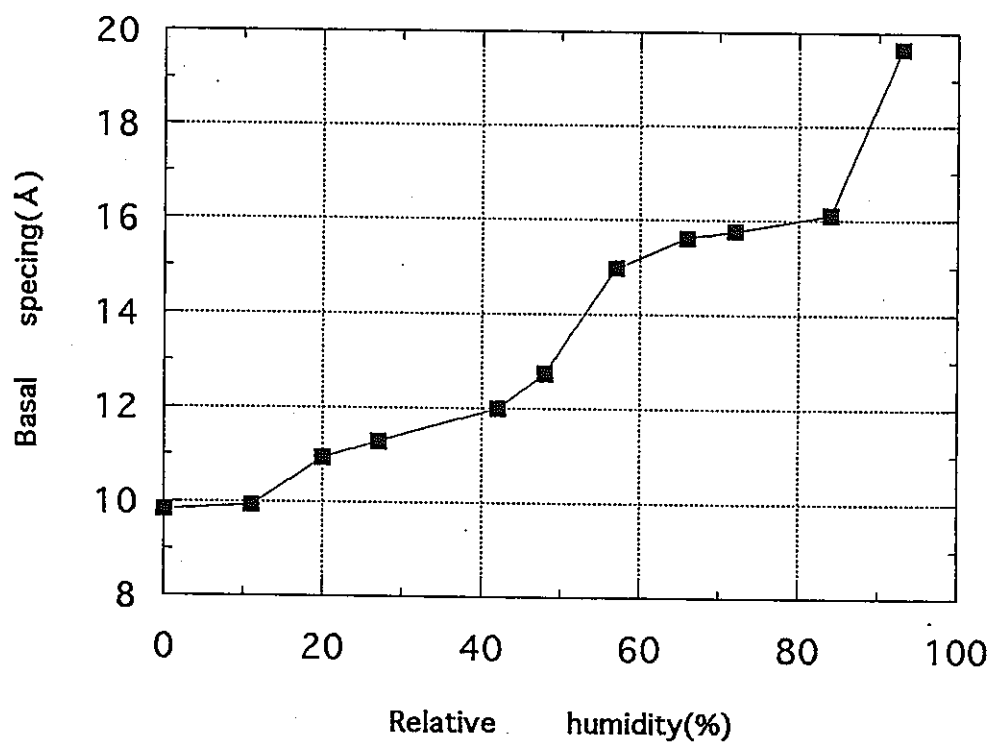


図2.4 相対湿度変化におけるNa飽和したSWy-1の底面間隔変化

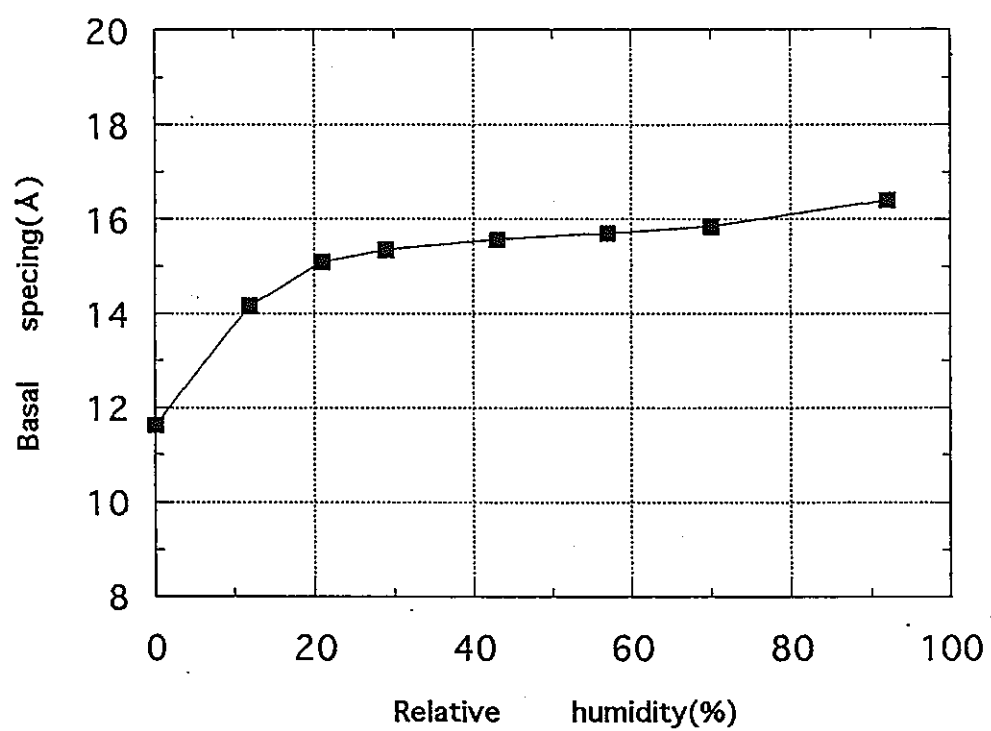
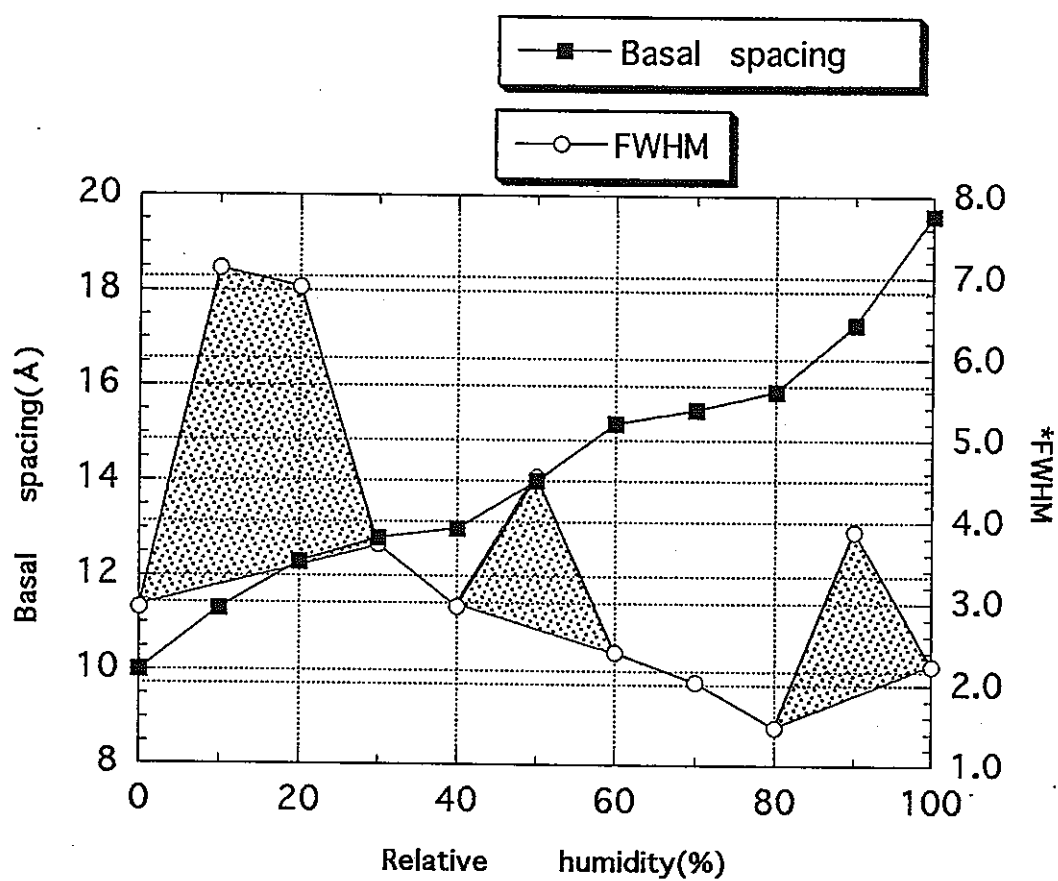
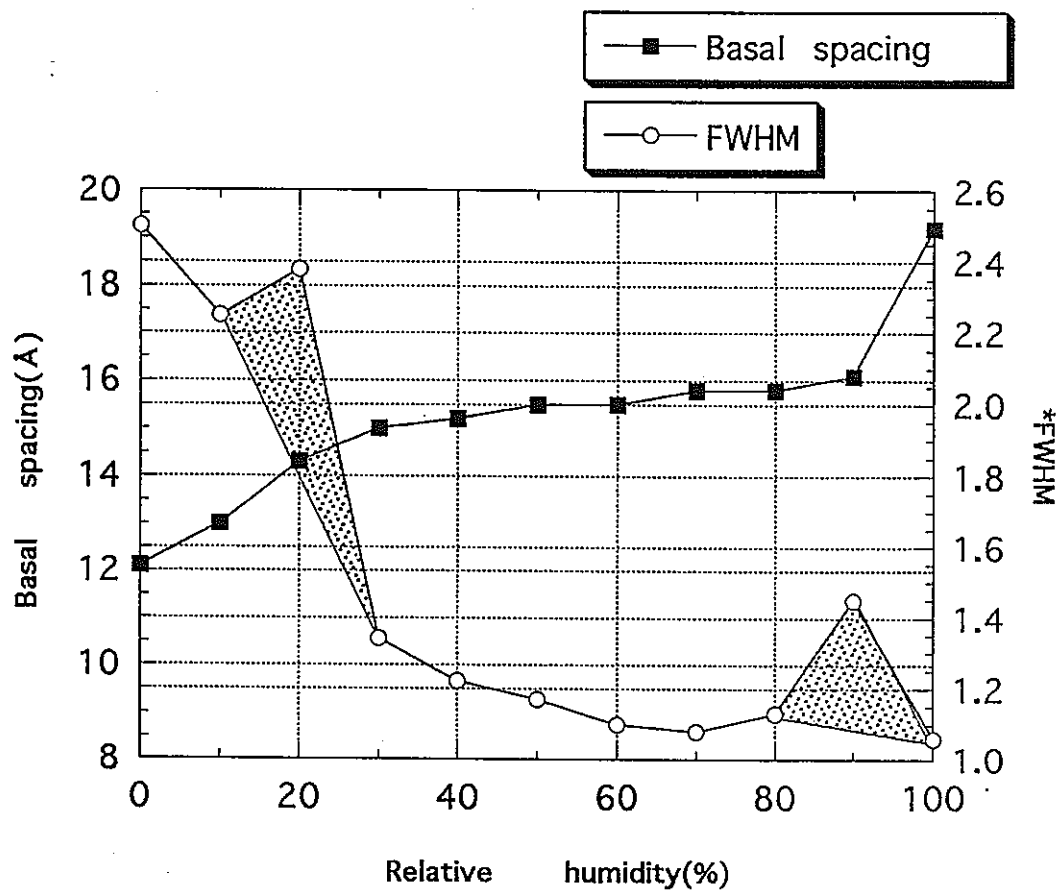


図2.5 相対湿度変化におけるCa飽和したSWy-1の底面間隔変化



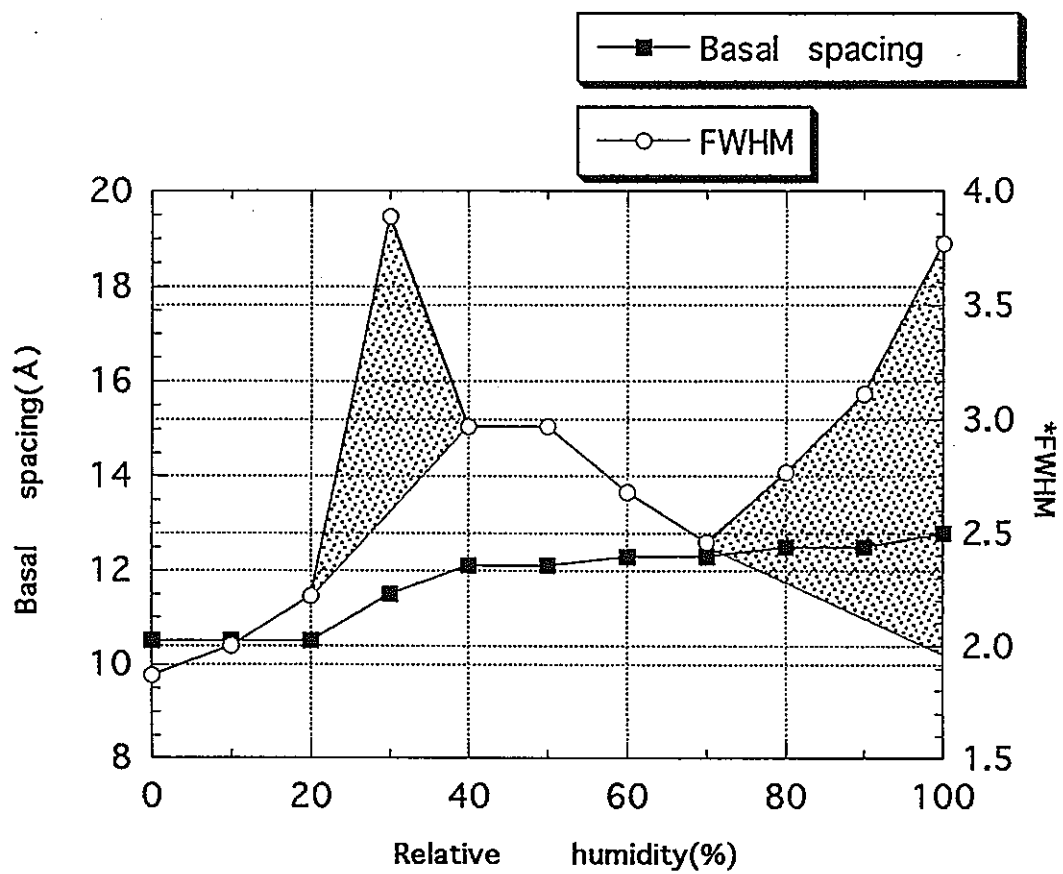
*full width of half maximum intensity

図2.6 相対湿度変化におけるNa飽和したTU29の底面間隔と半価幅変化



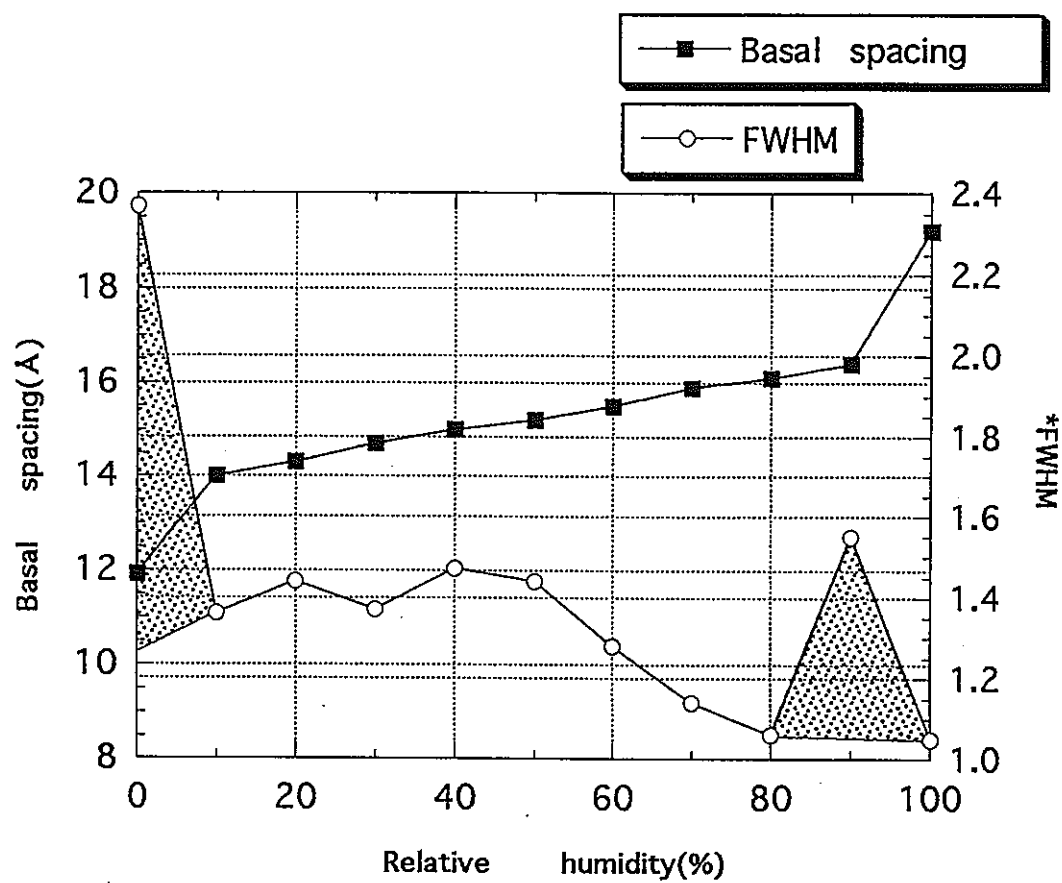
*full width of half maximum intensity

図2.7 相対湿度変化におけるCa飽和したTU29の底面間隔と半価幅変化



*full width of half maximum intensity

図2.8 相対湿度変化におけるK飽和したTU29の底面間隔と半価幅変化



*full width of half maximum intensity

図2.9 相対湿度変化におけるMg飽和したTU29の底面間隔と半価幅変化

40-100%RHで1水分子層が形成され、100%RHで膨潤しないことはK飽和試料の特徴である。Mg飽和したTU29では0%RHで1層、10-90%RHで2層、100%RHで3水分子層が形成され、特に2層の水分子層が形成されているときは、緩やかな底面間隔変化を示し、約2Åの変化がみられる。

2.4.2 相対湿度制御下での赤外線吸収スペクトル分析

図2.10はスメクタイトを用いた、40%RH下での赤外吸収スペクトルパターンを表している。横軸は波数 (Wave number; cm^{-1})、縦軸は吸光度 (Absorbance) を示している。Lambert-Beerの法則から、吸光度 I は次式で表せる。

$$I = \epsilon cd$$

ϵ はモル吸光係数、 c はモル濃度、 d は光路長を表す。吸光度はモル濃度に比例している。

水分子の吸収波数は 3400cm^{-1} と 1630cm^{-1} 付近に見られる。この水分子吸収領域には2種類の水分子が存在する (図2.11)。1つは今まで述べてきた層間に形成される層間水分子、もう1つは粘土粒子表面に付着する吸着水である。赤外吸収スペクトル測定では層間水と吸着水の情報がほぼ同じところに現れるため、層間水の情報を得るためには層間水と吸着水を分離する必要がある。本研究では、吸着水のみ情報をもつ雲母粘土鉱物と層間水と吸着水の情報をもつスメクタイトを用いて、層間水のみ情報が得られるかどうか検討した結果を以下に示す。

図2.12は層間水と吸着水をもつスメクタイト (TU29) を0-60%RHの範囲を20%RHごとに赤外吸収スペクトル測定をしたものである。層間水と吸着水に関するピークは 3440cm^{-1} と 3250cm^{-1} 付近に見られた。この場合も2つのピークを層間水と吸着水の1つのピークと仮定し、OH基の伸縮振動と吸着水の吸収ピークを数学的に分離した (図

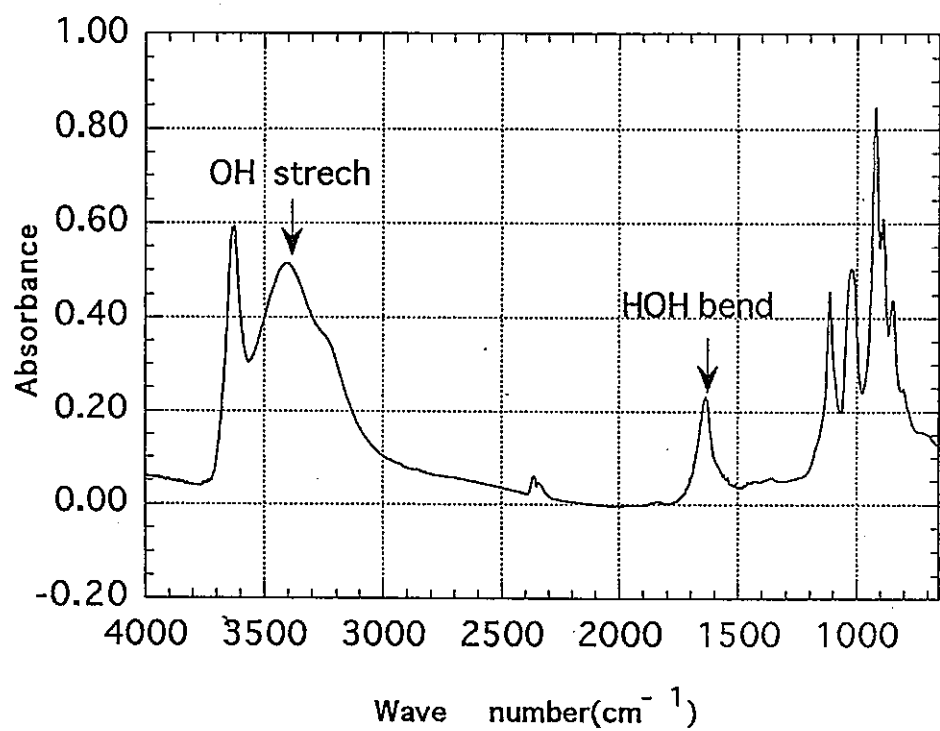


図2.10 40%RHにおけるスメクタイトのIRスペクトル

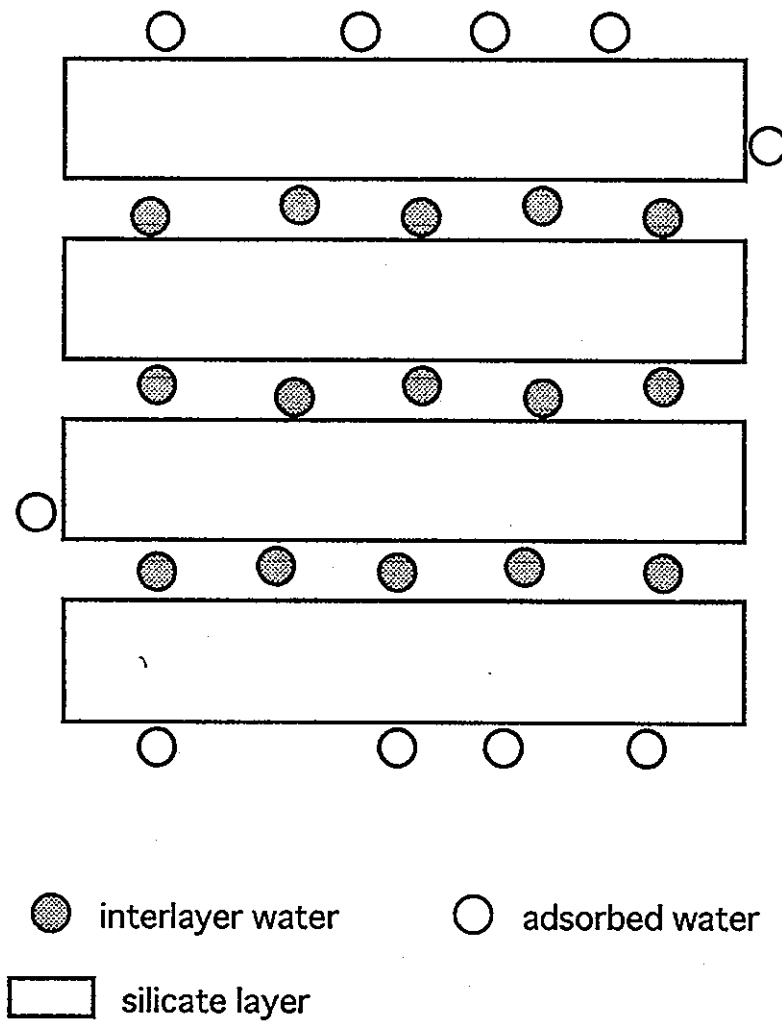


図2.11 粘土鉱物の層間水と吸着水の概念

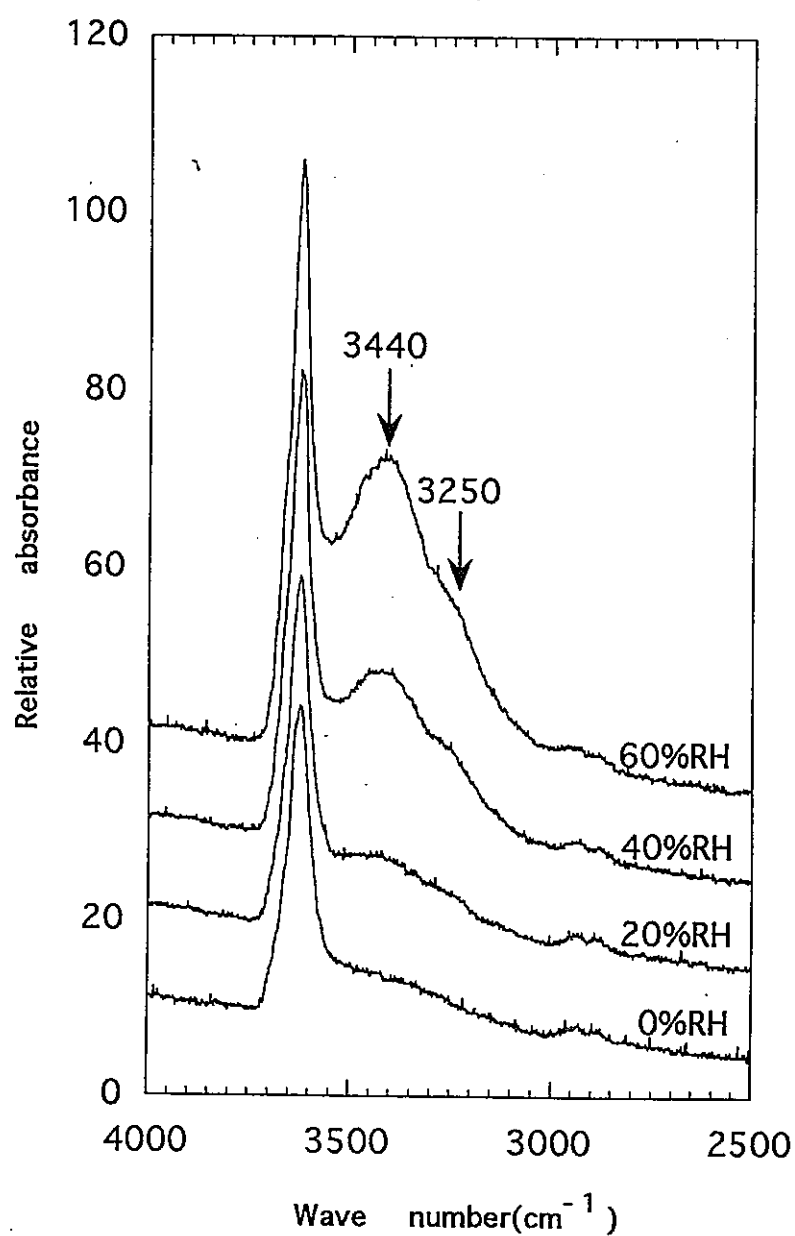


図2.12 相対湿度変化におけるNa飽和したTU29のIRスペクトル変化

2.13) . そしてベースラインからの吸光度を0-90%RHの範囲を10%RHごとに測定し、図2.14にプロットした。また、図2.14の仮定した吸着水はセリサイトの吸着水から推定されたもので、0%RHのときは吸着水は存在しないと考え、吸着水が0になるようにセリサイトの吸光度に比例定数をかけて補正したものである。この補正した吸光度は試料のモル濃度、表面積および吸着力に関係していると考えられる。そして、層間水と吸着水の吸光度から仮定した吸着水の吸光度を差し引くことで、層間水のみの吸光度にした(図2.15) . すると、層間水分子層は右上がりのグラフではあるが、段階的に形成されている。0-20, 30-40, 70-90%RHの3段階になっている。これはX線回折測定の結果で示された3段階の層間水分子層形成に調和している。

2.4.3 コンピュータシミュレーション

層間水分子層構造を解明するために単位胞あたりの水分子数に注目し、X線回折測定の実測値と理論値とを比較し、検討した結果を示す。

図2.4, 2.5はNaおよびCaで飽和したSWy-1を、図2.6, 2.7はNaおよびCaで飽和したTU29を相対湿度制御下でX線回折測定し、横軸に相対湿度、縦軸に底面間隔および半価幅をとったものである。今回は最も安定した水分子層構造と思われる2層形成時のものを想定し、シミュレーションを行った。

図2.16が層間水分子層が形成されているときのモデルで、Na飽和处理試料もCa飽和处理試料も同じ水分子層構造モデルを用いた。これは佐藤(1989MS)を参考にしたモデルで、水分子の直径は約2.8Åであることから、非常にルーズな形成をしていて、余裕のある構造をモデルとして考えている。そしてSWy-1は文献値(Jaynes and Bigham;1987)から、TU29は蛍光X線分析より求めた化学分析から原子数及び原子種

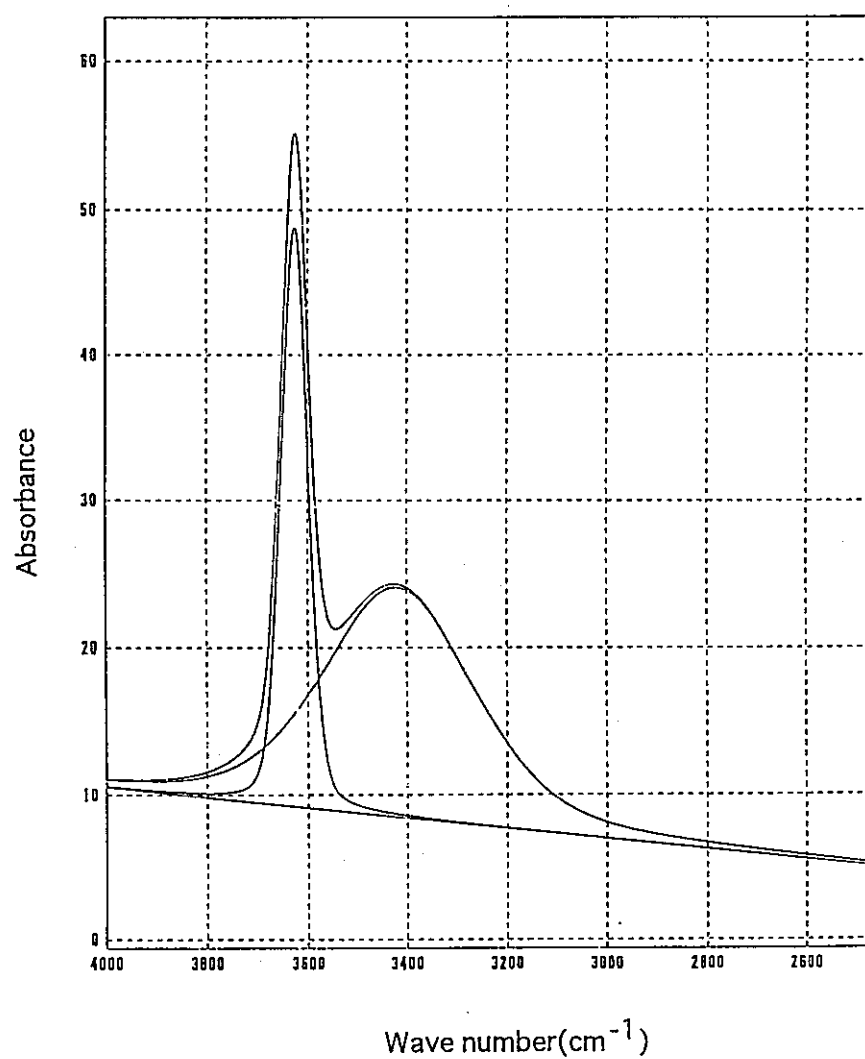


図2.13 40%RHにおけるNa飽和したTU29の赤外吸収ピーク
クの分離

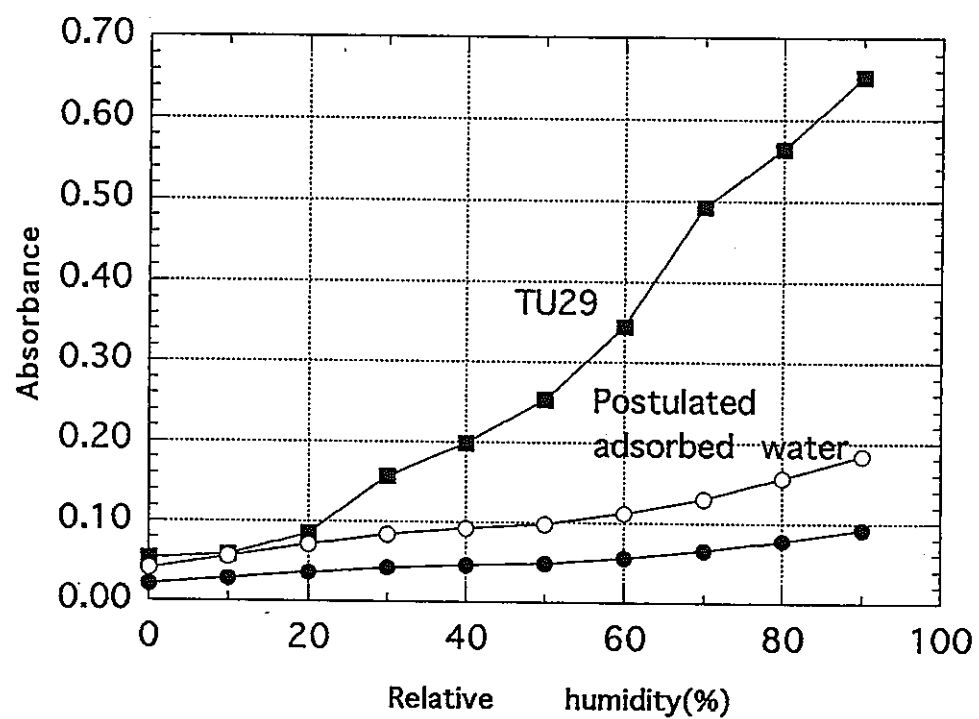


図2.14 相対湿度変化におけるNa飽和したTU29とセリサイトの吸光度変化

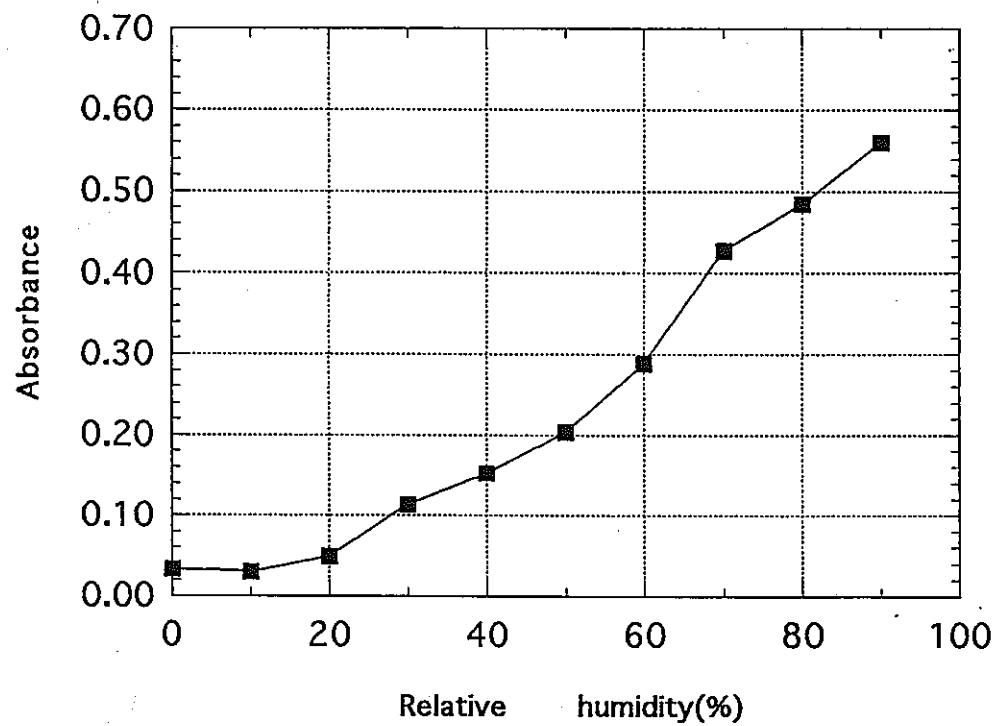


図2.15 相対湿度変化におけるNa飽和したTU29の計算された層間水の変化

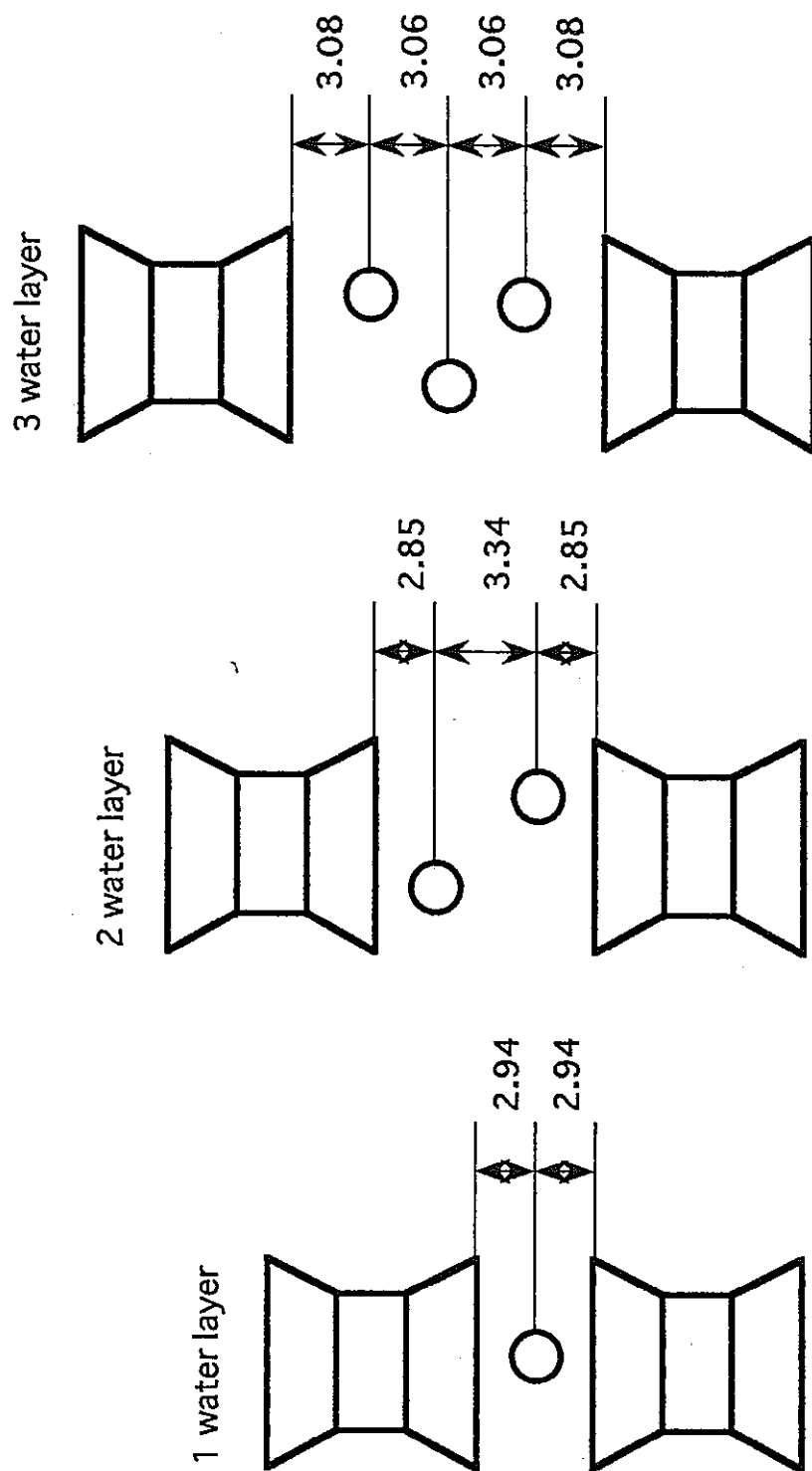


図2.16 スメクタイトの3つの段階の形成モデル

を求め、佐藤 (1989MS) により原子座標を定めた (表2.4, 2.5) . また H_2O の分子数 n の部分に1単位胞あたりの水分子数を代入して、それぞれの水分子数のときの理論値を求めた.

図2.17は、2層形成時のNa飽和したTU29のものだが、横軸に00 ℓ 反射、縦軸に相対強度をとった. 一番低角側にあるものが002反射で、その後003反射, 004反射, ...と続き、相対強度はそれぞれの反射に現れる強度を比として表し、その強度比の比較によって水分子数を決定した. 特に002, 004反射は強度が弱いため、本研究では003と005反射の強度に注目して比較を行った. するとNa飽和したTU29の2層形成時では $3.7\text{H}_2\text{O}/\text{unit}$ になった. 同様にCa飽和したTU29とNaおよびCa飽和したSWy-1をシミュレーションを行なった結果、それぞれ2.0, 4.8, $3.2\text{H}_2\text{O}/\text{unit}$ になった (図2.18) . 以上の結果をまとめたものを表2.6に示す.

表2.4 層構造因子の計算に用いた構造式

Sample	Derived unit-cell formula
TU29* X ⁺ 0.43(Al _{1.54} 1Mg _{0.316} Fe ³⁺ 0.113)(Si _{3.904} Al _{0.096})O ₁₀ (OH) ₂	
SWy-1** X ⁺ 0.34(Fe ³⁺ 0.13Al _{1.61} Mg _{0.20} Fe ²⁺ 0.06)(Si _{3.92} Al _{0.08})O ₁₀ (OH) ₂	

*from chemical analysis (Table 5)

** Jaynes and Bigham (1987)

表2.5 層構造因子の計算に用いた原子座標 (佐藤, 1989MS)

1 water layer d(001)=12.4 Å		2 water layer d(001)=15.6 Å		3 water layer d(001)=18.8 Å	
Atom	z	Atom	z	Atom	z
Al	1.000	Al	1.000	Al	1.000
Mg	1.000	Mg	1.000	Mg	1.000
Fe ³⁺	1.000	Fe ³⁺	1.000	Fe ³⁺	1.000
O	0.814	O	0.931	O	0.943
O ⁻	0.814	O ⁻	0.931	O ⁻	0.943
H	0.814	H	0.931	H	0.943
Si	0.785	Si	0.828	Si	0.859
Al	0.785	Al	0.828	Al	0.859
O	0.737	O	0.790	O	0.827
X ⁺	0.500	H ₂ O	0.607	H ₂ O	0.663
H ₂ O	0.500	X ⁺	0.500	H ₂ O	0.500
O	0.263	H ₂ O	0.393	X ⁺	0.500
Si	0.215	O	0.210	H ₂ O	0.337
Al	0.215	Si	0.172	O	0.173
O	0.086	Al	0.172	Si	0.141
O ⁻	0.086	O	0.069	Al	0.141
H	0.086	O ⁻	0.069	O	0.057
Al	0.000	H	0.069	O ⁻	0.057
Mg	0.000	Al	0.000	H	0.057
Fe ³⁺	0.000	Mg	0.000	Al	0.000
		Fe ³⁺	0.000	Mg	0.000
				Fe ³⁺	0.000

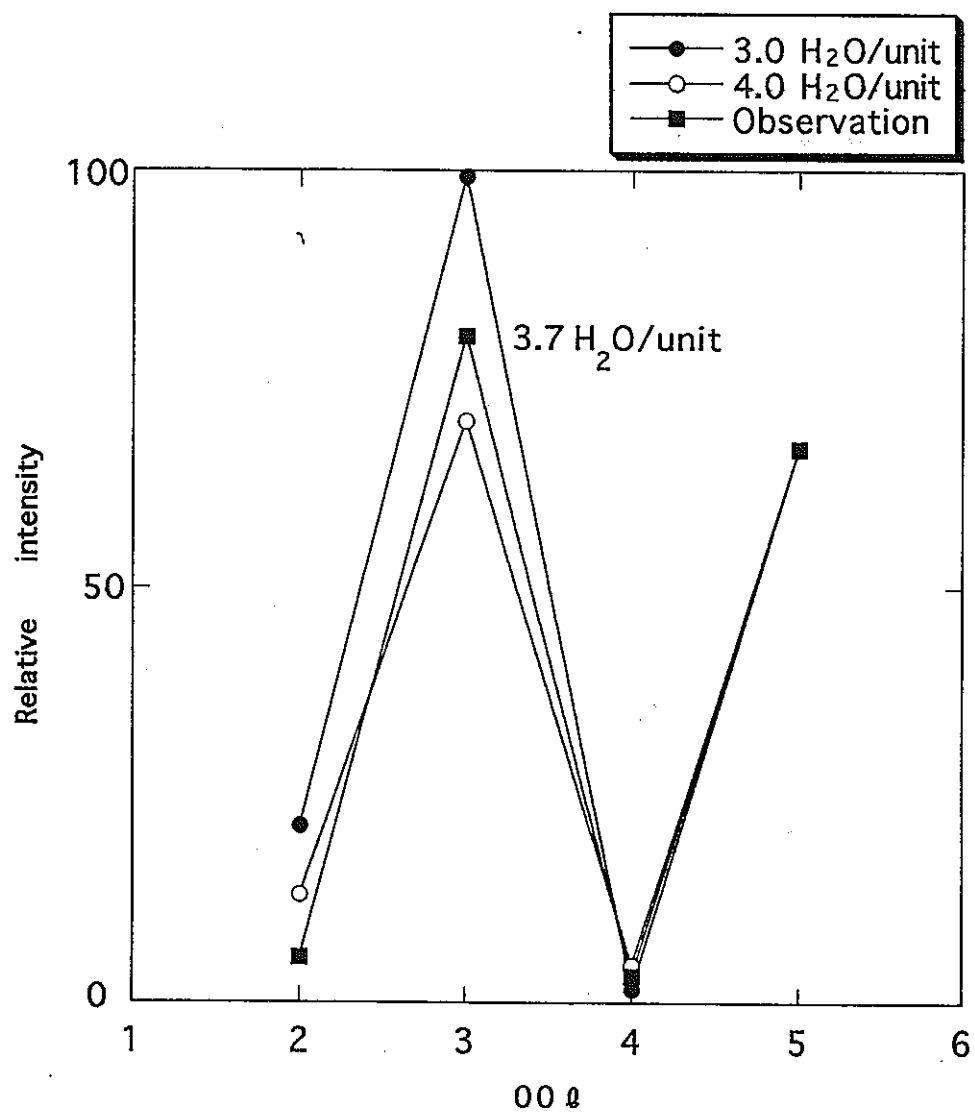


図2.17 Na飽和したTU29の2層形成時の単位胞あたりの水分子数

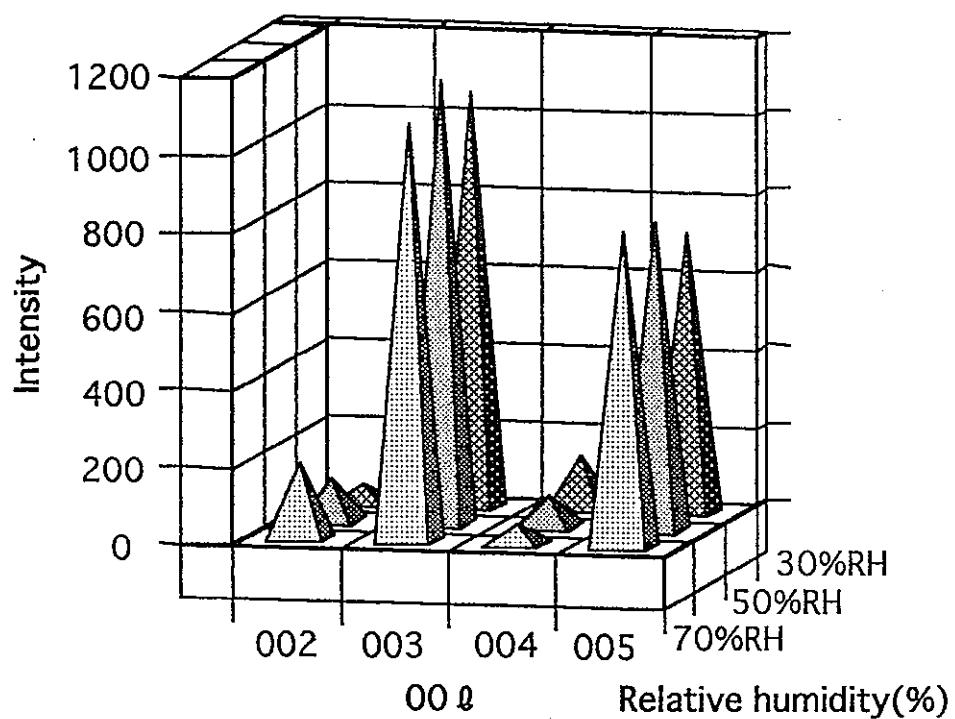


図2.18 2層形成時の30%RH, 50%RH, 70%RHにおける
Ca飽和したTU29の00 l 反射の積分強度比較

表2.6 2層形成時のコンピュターシミュレーション結果

	Number of H ₂ O per unit in Na-saturated samples	Number of H ₂ O per unit in Ca-saturated samples	Number of H ₂ O per Na ⁺	Number of H ₂ O per Ca ²⁺	layer charge	
					Tetra.	Octa. Total
TU29 X ⁺ =0.43/unit	3.7	2.0	8.6	9.3	0.10	0.41 0.51
SWy-1 X ⁺ =0.34/unit	4.8	3.2	14.1	18.8	0.08	0.26 0.34

2.5 考察とまとめ

2.5.1 相対湿度下でのIRとXRD

相対湿度下での赤外吸収スペクトル測定では図2.15より層間水は段階的に形成されていて、グラフの傾きが右上がりになっていることから常に層間に水分子が供給されている。つまり層間水分子層が形成されても湿度が高くなるにつれて層間には水分子が入っていくことを意味している。この現象はX線回折測定でも確認できた（図2.4, 2.5, 2.6, 2.7, 2.8, 2.9）。同数の層間水分子層の中でも湿度の増加に伴って底面間隔がわずかに大きくなり、また半価幅が湿度の増加に伴って狭くなって、徐々に安定した、水分子層構造になっていく。

これらのことから、2つの種類の異なる水分子が存在すると考えられる。一つは層間を広げる水分子、これにより底面間隔は水分子1個分よりやや大きめの約3.2 Åに広がる。もう一つは広げられた層間に入っていく水で、これらはCa飽和したTU29の2層形成時の積分強度変化より、層間に水分子層を形成し、2層形成している中でも微妙に構造が変化を与える（図2.18）。

2.5.2 X線回折測定およびシミュレーション

X線回折測定の実測値と理論値を比較し、単位胞あたりの水分子数を検討した。それらの値からそれぞれの試料における層間陽イオン1個あたりの水分子数を求めた。

TU29では0.43/unit, SWy-1では0.34/unitの層間陽イオンが存在している。するとTU29ではNa1個あたり8.6水分子存在していて、Caでは9.3水分子存在している。同様

にSWy-1のNa飽和処理では14.1水分子、Ca飽和試料では18.8水分子存在している。この結果をTardy and Touret(1987)の相対蒸気圧に対する層間陽イオン1個あたりの水分子と比較すると、Na飽和したSWy-1は80%RHで測定したのだが、それを相対蒸気圧に換算すると、層間陽イオン1個あたりの水分子数は非常によく調和している（表2.2, 2.6）。

しかし、Ca飽和したスメクタイトでは、Tardy and Touret(1987)によると、相対蒸気圧の状態では、Na飽和したスメクタイトの約2～3倍の水分子を吸着している。また、Parker(1986)によると、層電荷の影響による電荷サイトと層間陽イオン種（ K^+ , Mg^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} ）による水和エネルギーを検討し、 Ca^{2+} の水和エネルギーは Na^+ のほぼ2倍になるとしている。この結果はTardy and Touret(1987)を裏付けるものである。以上のことから本研究で求めたCaイオン1個に対する水分子数は少ないように思われる。

2.5.3 層間水分子層形成モデル

2.5.1, 2.5.2の考察より、層間水分子層には2種類の水分子が存在すると考えられる。このことをXRDシミュレーションにより求められた Na^+ 1個あたり9水分子もつTU29の層間水分子層モデルを検討した（表2.6）。

一つは層間陽イオンに直接配位する水分子でPinnavaia(1980)の層間陽イオンに配位している水分子にあたる（図2.3）。この水分子は層間陽イオンの周りに6配位で結合し、層間を広げる役割をする。この現象はXRDおよびIRの結果の段階的な変化に対応する。この6配位に配置された水分子を”Coordinated water”とする（図2.19）。この”Coordinated water”の存在する部分では層間は広がっているが、存在しない部分では層間が歪み、つぶれた状態になっている（図2.19の層間部分に描かれている曲線）。

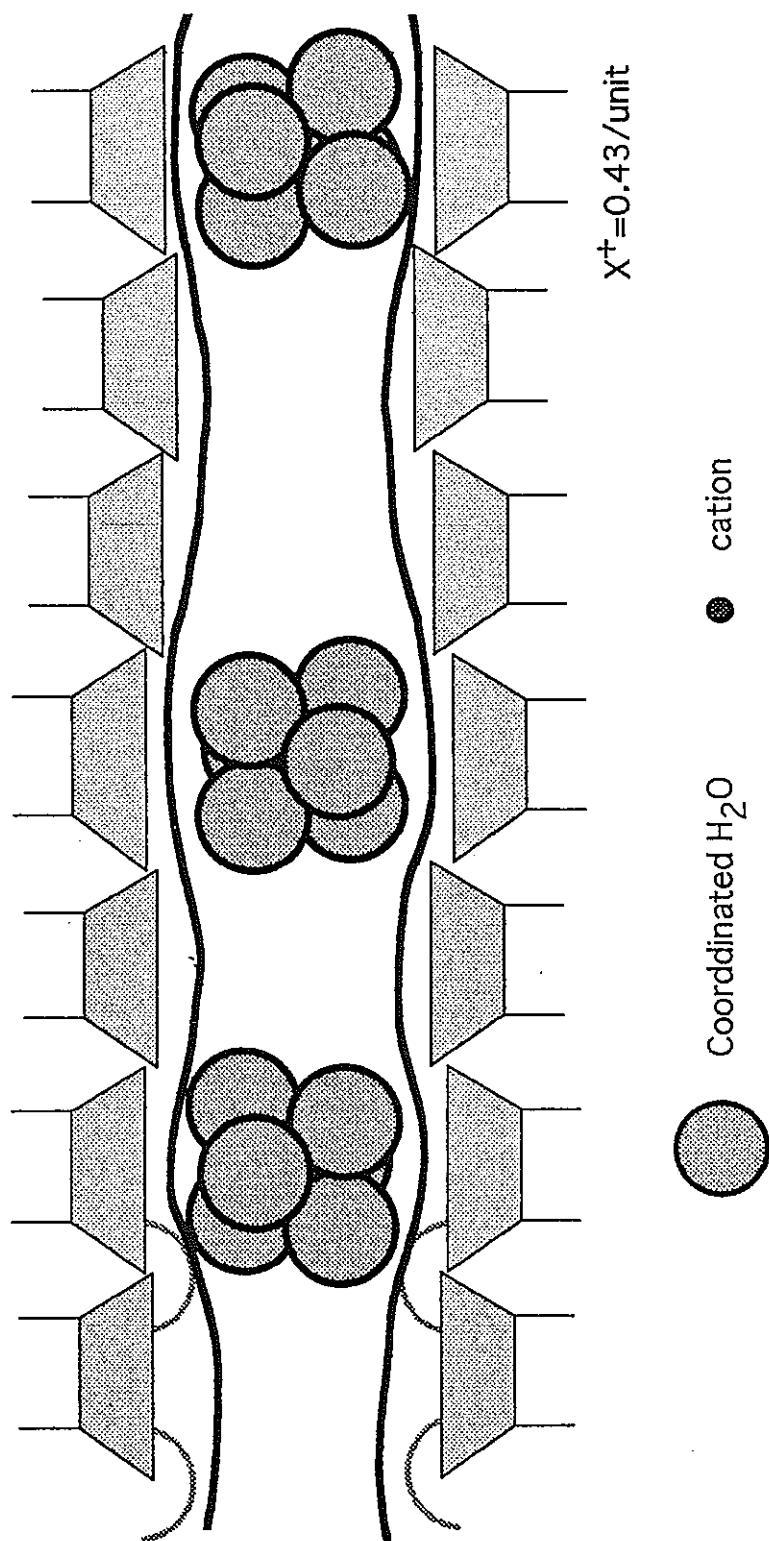


図2.19 2層形成時のNa飽和したTU29の層間水分子層形成モデル

もう一つは” Coordinated water” および底面酸素と直接結合している水分子である。この水分子は隣り合う” Coordinated water” の間に形成され、” Coordinated water” と比べると、ランダムで、ルーズな構造で、吸着水に近い性質をもった水分子である。この水分子を” Free water” とする（図2.20）。

この両者の水分子の関係は、まず” Coordinated water” が形成され、その後湿度の増加に伴って、” Free water” が供給される。その時、” Free water” がと底面酸素にも結合していることから、歪んだ層間を押し広げ、安定した層間水分子層が形成され则认为られる（図2.20の層間部分に描かれている曲線）。



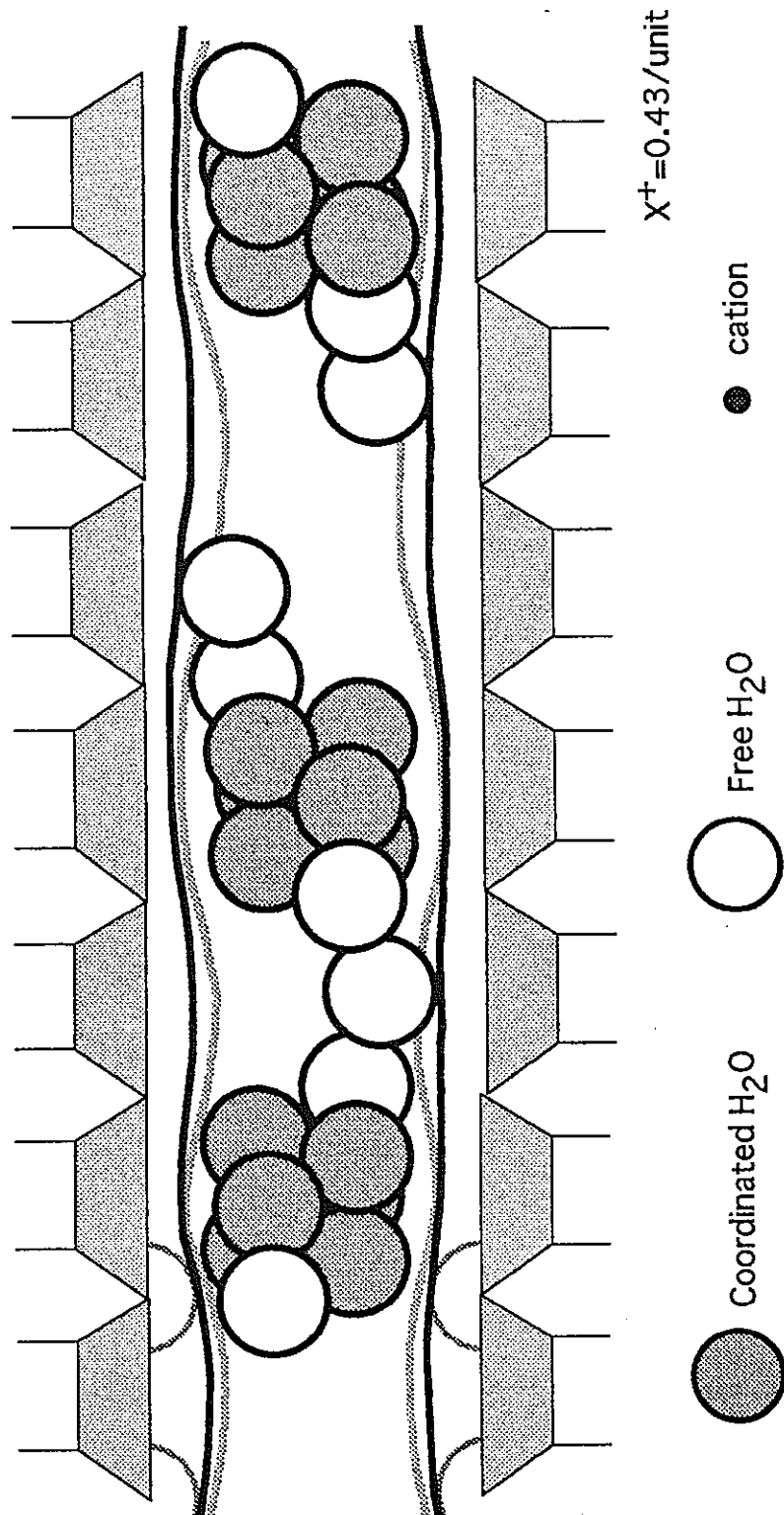


図2.20 2層形成時のNa飽和したTU29の図2.19後の層間
水分子層形成モデル

2.6 参考文献

- G.W.Brindley, Allevardite, A swelling double layer mica mineral: Am. Miner, Vol.41, pp.91-103 (1956)
- R.F.Giese and P.M.Costanzo, Behavior of water on the surface of kaolin minerals: Surface, ACS Symposium Series 323, Chapter, Vol.3, pp.37-53. Edited by J.A.Davis and K.F.Hayes, Geochemical Processes at Mineral (1986)
- S.B.Hendricks and M.E.Jefferson, Structures of kaolin and talc-pyrophyllite hydrates and their bearing on water sorption of the clay : Am. Mineral, Vol.23, pp.863-875 (1938)
- J.Hougardy, W.Stone and J.J.Fripiat, NMR study of adsorbed water. 1. Molecular orientation and protonic motions in the 2-layer hydrate of Na-vermiculite: J. Chem. Phys. ,Vol.64, pp.3840-3851 (1976a)
- J.Hougardy, W.Stone and J.J.Fripiat, (1976b) Structure and motion of water molecules in the two-layer hydrate of Na-vermiculite: Applied Publishing Ltd., pp.191-200. Edited by S.Bailey, in Proc. Int. : Clay Conf. (1975).
- W.F.Jaynes and J.M.Bigham, Charge reduction, octahedral charge, and lithium retention in heated, Li-saturated smectites: Clay & Clay Minerals, Vol.35, pp.440-448 (1987)

加藤悦三・金岡繁人・稲垣貞子・カオリン鉱物のOH領域の赤外スペクトル (第1報)

粘土鉱物のOH領域の赤外スペクトル測定のためのスライドガラス法について: 名

古屋工業技術試験所報告, Vol.26, No.6, pp.203-210 (1978)

A.K.Kronenberg, Hydrogen speciation and chemical weakening of quartz:

Reviews in Mineralogy, Vol.29, Min. Soc. America. Edited by P.J.Heaney,

C.T.Prewitt, and G.V.Gibbs, Silica, pp.123-176 (1994)

H.H.Macey, Trans. Brit: Ceram. Soc, Vol.41, pp.73-121 (1942)

D.J.Mulla, J.H.Cushman and P.F.Low, Molecular dynamics and statistical

mechanics of water near an uncharged silicate surface: water resources

research, Vol.20, No.5, pp.619-628 (1984)

J.C.Parker, Hydrostatics of water in porous media in Soil Physical Chemistry,

D.L.Sparks, ed : CRS Press, Florida, pp.209-296 (1986)

T.J.Pinnavaia, Application of ESR spectroscopy to inorganic-clay systems: in

Advanced Chemical methods of Soil and Clay Minerals Research, J.W.Stucki

and W.L.Banwart eds., D.Reidel Publishing Co., London, pp.391-422

(1980)

D.K.Ross and P.L.Hall, Neutron scattering methods of investigating clay systems:

in Advanced Chemical Methods for Soil and Clay Minerals Research, J.W.

Stucki and W.L.Banwart eds., O.Reidel Publishing Co., London, pp.93-168

(1980)

T.Sato, Crystallochemical study of expandable clay minerals: Joetsu University of Education, Master thesis (1989)

佐藤 努・安藤善之・渡辺 隆・大塚良平, 赤外吸収スペクトル測定用相対湿度調節セルの開発と粘土鉱物研究への応用: 粘土科学, Vol.31, No.3 (1991)

白水晴雄, 粘土鉱物学: 朝倉書店, pp.82-87 (1988)

N.T.Skipper, K.Refsen and J.D.C.McConnell, Computer simulation of interlayer water in 2:1 clays: J. Chem. Phys. Vol.94, No.11 (1991)

Y. Tardy and O. Touret, Hydration energies of smectites. A model for glauconite, illite, and corrensite formation. in Proc. Int.: Clay and Conf. (1985), L.G.Schultz, H.van Olphen, and F.A.Mumpton, eds., : Clay Minerals Soc., Bloomington, Indiana, pp.46-84 (1987)

渡辺 隆, 粘土鉱物の水分子の粉末X線回折法による分析 X線分析の進歩: Vol.20, pp.33-45 (1989)

渡辺 隆, 平成4年度「放射性廃棄物管理専門研究会」報告書: Vol.3, pp.24-30 (1992)

渡辺 隆, 粘土鉱物の結晶構造と層間水分子: 人工粘土, Vol.17, pp.2-32 (1993)

渡辺 隆・佐藤 努, X線回折用相対湿度制御装置の開発と応用: 上越教育大学研究紀要, Vol.7, pp.37-47 (1988)

A.C. Wright, A compact representation for atomic scattering factor : Clays
Clay Miner, Vol.21, pp.489-490 (1973)

山田富貴子, 赤外線吸収スペクトル法 機器分析のてびき (増補改訂版) : Vol.1,
No.1, pp.1-20 (1985)

3 天然条件下におけるスメクタイトのイライト化プロセスの物理化学条件の検討

—新潟第三系を用いて—

3.1 はじめに

緩衝材のスメクタイトは熱的変質によりイライト化される。これらは堆積物の埋没続成作用として認識されている。そのイライト化に影響を及ぼす因子として温度、圧力(Perry and Hower;1970)のほかにカリウムの活動度、岩石の透水性や反応制御イオンなどが挙げられ、カリウムの活動度では温度、時間が同一であっても母岩の違いにより差が認められ、外から十分なカリウムが供給されない限りイライト化は進行せずカリウムの活動の大小もイライト/スメクタイト変換反応の程度を決定する重要な因子であるとされている(Hower and Perry;1976)。

この母岩の違いによるイライト化の進行度の差はHoward(1981)においても指摘されている。Howard(1981)では砂岩と泥岩のイライト化の進行についての研究を行い、同深度であっても泥岩の方がイライト化の進行が速いことを述べ、その理由として砂岩中のカリウムの活動は活発であるが他の陽イオンも活発であるため競争が激しく、その結果カリウムの割合は減少しイライト化が遅れるとしている。その結果として同深度における砂岩と泥岩のイライト/スメクタイト混合層鉱物中のスメクタイト層のイライト化は周りの温度、圧力における影響よりもカリウムの供給や置換位置が影響を与えると報告している。

本章では、新潟第三系の地表試料とボーリング試料を用い新潟第三系の広域にわたる埋没続成作用の物理化学的条件の確認と母岩の砂岩、泥岩の違いによる化学反応速度の相違を予想し、それらについて総合的に検討した。結果をここに報告する。

3.2 試料及び層序

3.2.1 試料

試料には新潟県上越市谷内川流域の堆積岩と新潟第三系を広域的視点から検討するために白根市の基礎試錐「新潟平野」、刈羽郡高柳町の基礎試錐「東頸城」、三島郡三島町の基礎試錐「三島」のボーリング試料を用いた。図3.1にそれぞれの試料の採集地点および採掘地点を記す。

ボーリング試料にはコア試料とカッティングス試料がある。コア試料はその深度に存在する岩石をその状態のまま円柱状に採掘したものである。従って、試料に対する信頼性は高い。一方、カッティングス試料は採掘する過程においてその深度に存在する岩石の削り屑である。従って試料を採集する際それよりも上部の削り屑が混じってくる。よってコア試料にくらべてその信頼性は劣る。しかし、すべての深度に対してコア試料の採取が可能ではなかったため、コア試料からコア試料までの推移を追うための試料としてカッティングス試料を用いた。

3.1.2 層序

試料採集地および採掘地の深度と層序を図3.2に示す。

谷内川流域の堆積岩は能生谷層下部と西飛山層に属し泥岩と砂岩の互層からなるものである。特に層の厚さが数cmの有律互層からは同深度と仮定され、同じ環境の下で形成されたとされる泥岩と砂岩のサンプルを採集することができる。この層序区分は西田ら(1966)に従った。

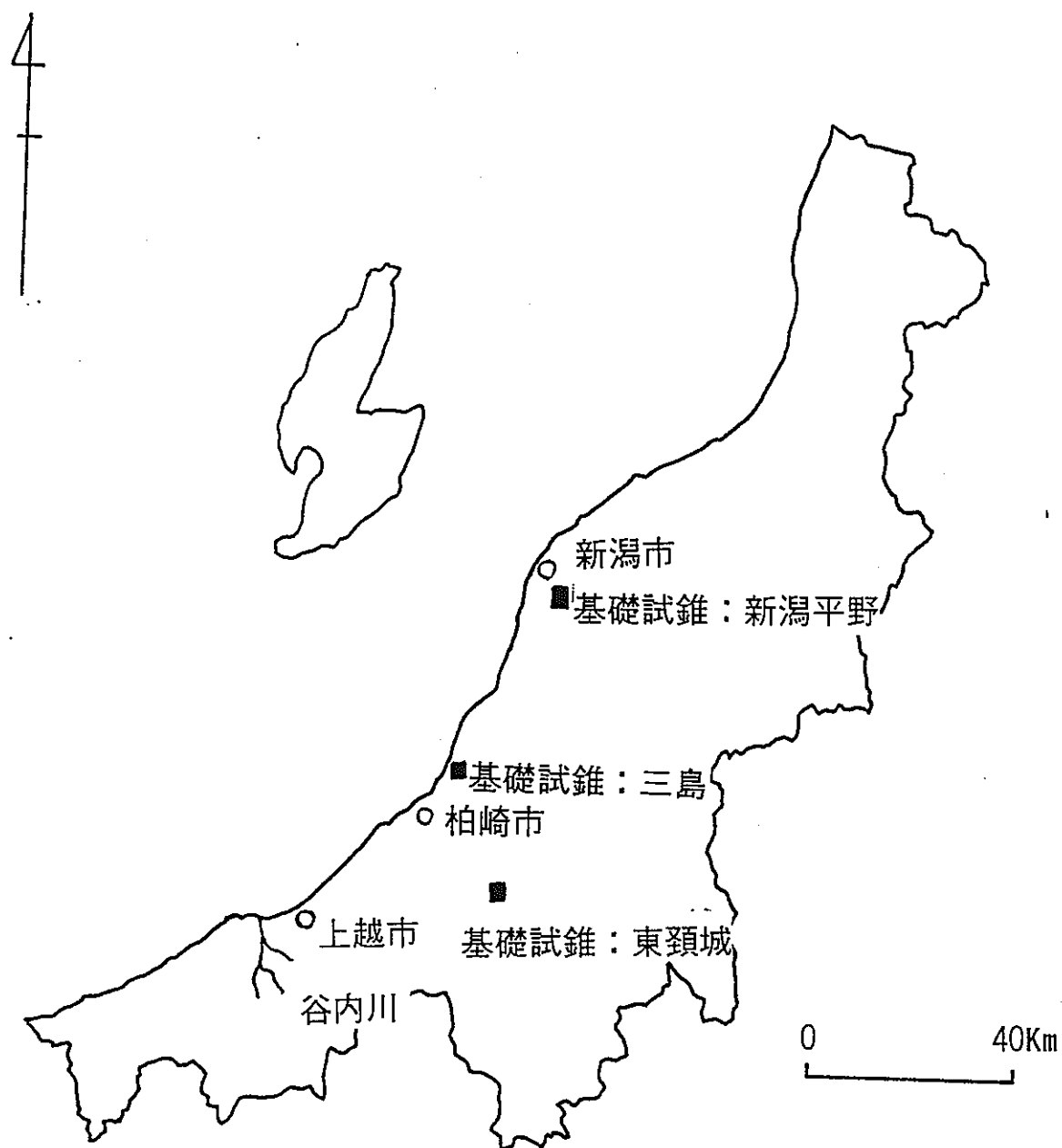


図3.1 試料採掘値

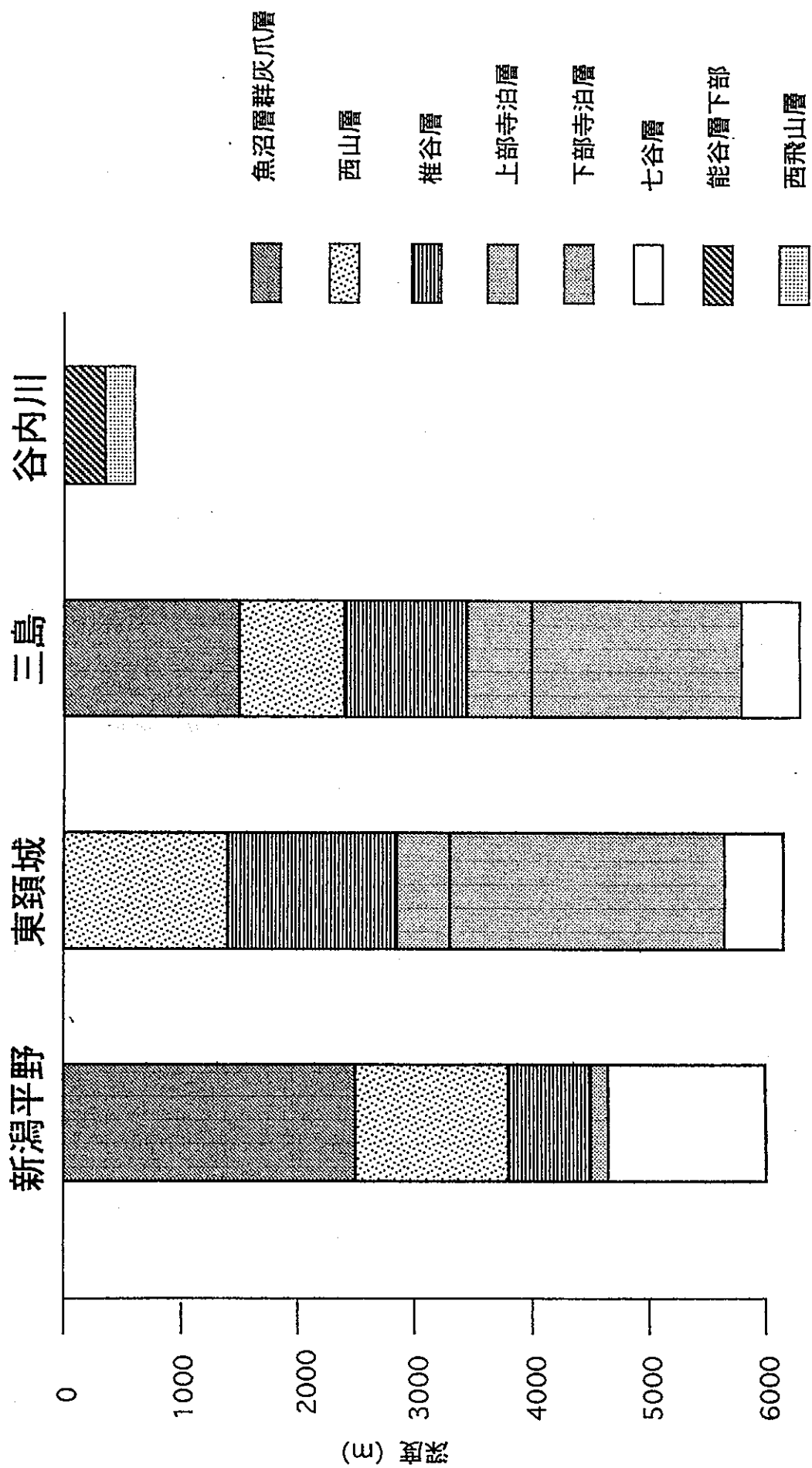


図3.2 各試料の深度と層序 (石油公団報告書 ; 1993より編集)

(1)能谷層下部

主に泥岩優勢のフリッシュ型砂岩，泥岩互層，黒色～暗灰色の塊状泥岩からなり，フリッシュ型互層，含礫泥岩，スランプ堆積物をともなう．中部に白色軽石質粗粒凝灰岩層を挟む．層厚は約1700mである．

(2)西飛山層

主に泥岩優勢のフリッシュ型砂岩，泥岩互層と硬質黒色泥岩からなり，厚層砂岩，礫質砂岩，含礫泥岩，スランプ堆積物をともなう．また，細粒凝灰岩層，凝灰質砂岩層を挟む．下部には玄能岩を産出する．

また，白根市の基礎試錐「新潟平野」，刈羽郡高柳町の基礎試錐「東頸城」，三島郡三島町の基礎試錐「三島」のボーリング試料を用いたが，この地域の層序については石油技術協会(1993)の報告に従った．基礎試錐では上位から魚沼層群灰爪層，西山層，椎谷層，上部寺泊層，下部寺泊層，七谷層となっている．以下に各層の特徴を記す．

(1)魚沼層群灰爪層

上部は未固結の中粒から細粒砂を主体とし，細礫から中礫を挟在する．下部はオリーブ灰色のシルト質泥岩と砂岩からなり，凝灰岩の薄層を挟在する．層厚は約300mである．

(2)西山層

オリーブ色を帯びた灰色ないし黒色の中硬質泥岩と石灰質で淘汰不良の細粒から粗粒砂岩からなり，凝灰岩を挟む．層厚は厚く，西山丘陵西部では約500mに達する．

(3)椎谷層

緑灰色ないし暗緑灰色の細粒から中粒砂岩を主体としオリーブ黒色ないし灰黒色を呈する硬質泥岩を挟在する．全層厚は約1400mであり，一般に寺泊層に整合に重なる．

(4)寺泊層

上部寺泊層

暗紫灰色の泥岩と細粒砂岩の互層からなる。また、数枚の酸性凝灰岩層を挟む。

下部寺泊層

暗紫灰色の泥岩と細粒砂岩の互層からなる。玄能岩を含む10枚の酸性凝灰岩を挟む。

(5)七谷層

黒灰色、黒緑色ないし暗緑色の玄武岩および同質凝灰岩を主体とし、酸性火山岩類、黒色硬質泥岩を挟む。

3.3 実験方法

試料は各基礎試錐において採掘されたボーリングコア試料及びカッティングス試料、そして上越市谷内川で採集した試料を用いた。これらの試料は切断機で切断したものを薄片試料及び形態観察試料に、荒く砕いたものを水ヒして $2\mu\text{m}$ 以下の粘土試料に、メノウ乳鉢で粉碎したものを全岩試料に用いた。

それぞれの試料に対してX線回折分析をおこなった。以下に詳細を述べる。

3.3.1 X線回折分析

3.3.1.1 定方位試料

蒸留水に全岩試料を入れ、超音波洗浄器で分散する。その後、遠心分離機にかけ全岩試料のなかに含まれる粒径 $2\mu\text{m}$ 以下の粘土試料を分離採集する。この分離採集した粘土試料をスライドガラスに塗布した後、室温で風乾し、定方位試料とする。

この定方位試料を 60°C で6時間、蒸気圧法によりエチレングリコール処理をおこなう。風乾後の定方位試料とエチレングリコール処理試料をX線回折分析することによって粘土鉱物組成を同定する。

3.3.1.2 Greene-Kelly test

1.2.2.9を参照。

3.4 実験結果

3.4.1 X線回折分析

(1)イライト/スメクタイト混合層鉱物

渡辺(1988)のイライト/スメクタイト混合層鉱物の理論的X線回折パターンを用いて、パターンフィッティングをおこないイライト/スメクタイト混合層鉱物中のイライト層の割合を求めた。

ここで求められたイライト層の割合を図3.3, 3.4, 3.5, 3.6のようにプロットした。縦軸は深度を表し、横軸はイライト化の割合を表している。深度の増加とともにイライト化が進行し、泥岩のイライト化と砂岩のイライト化はほぼ同じように見える。基礎試錐「新潟平野」では約4000mの深度まで顕著な変化は認められなかった。基礎試錐「東頸城」ではイライト化が3500mまでの間に約40%進んでいることが確認された。基礎試錐「三島」では深度500mから5000mまでの範囲でイライト化が約5%から約80%まで連続的に変化することが確認された。

また、これらの値を新潟第三系の全体での値と比較するため、図3.7のようにプロットした。母岩の違いによるイライト化の違いは同程度にイライト化が進んでいることを示す直線上に±5%の幅でプロットされた。これは、解析法に±5%の誤差があるのでイライト化は泥岩と砂岩で同程度にイライト化が進んでいるとされる。

(2)Greene-Kelly testによる置換位置の判定

Greene-Kelly testを同深度で泥岩と砂岩が確認されるサンプルについておこなったところ、藤井(1991MS)で報告されているようにスメクタイト層のイライト化が進んで

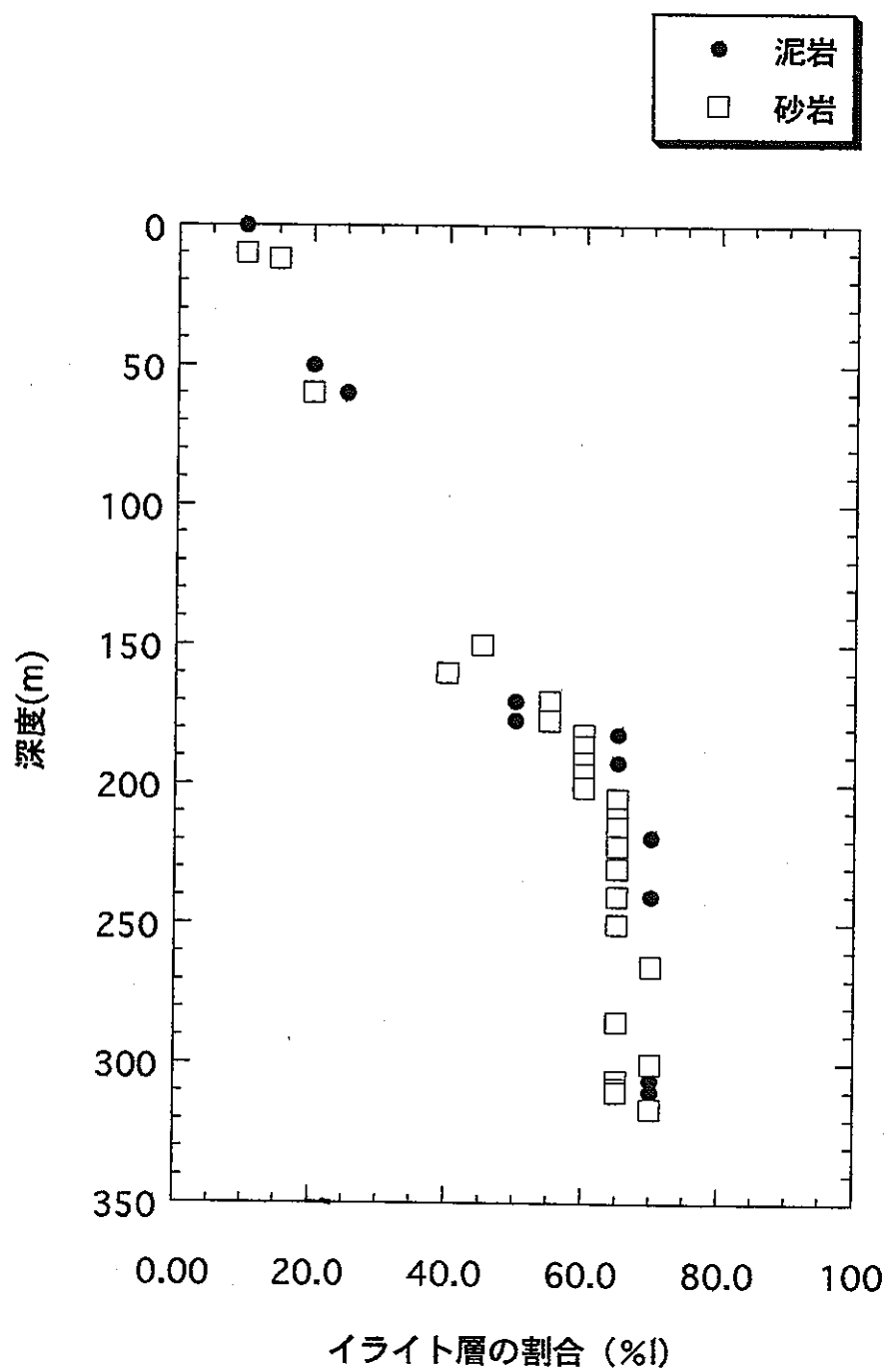


図3.3 谷内川の試料のイライト/スメクタイト
混合層鉱物のイライト層の割合

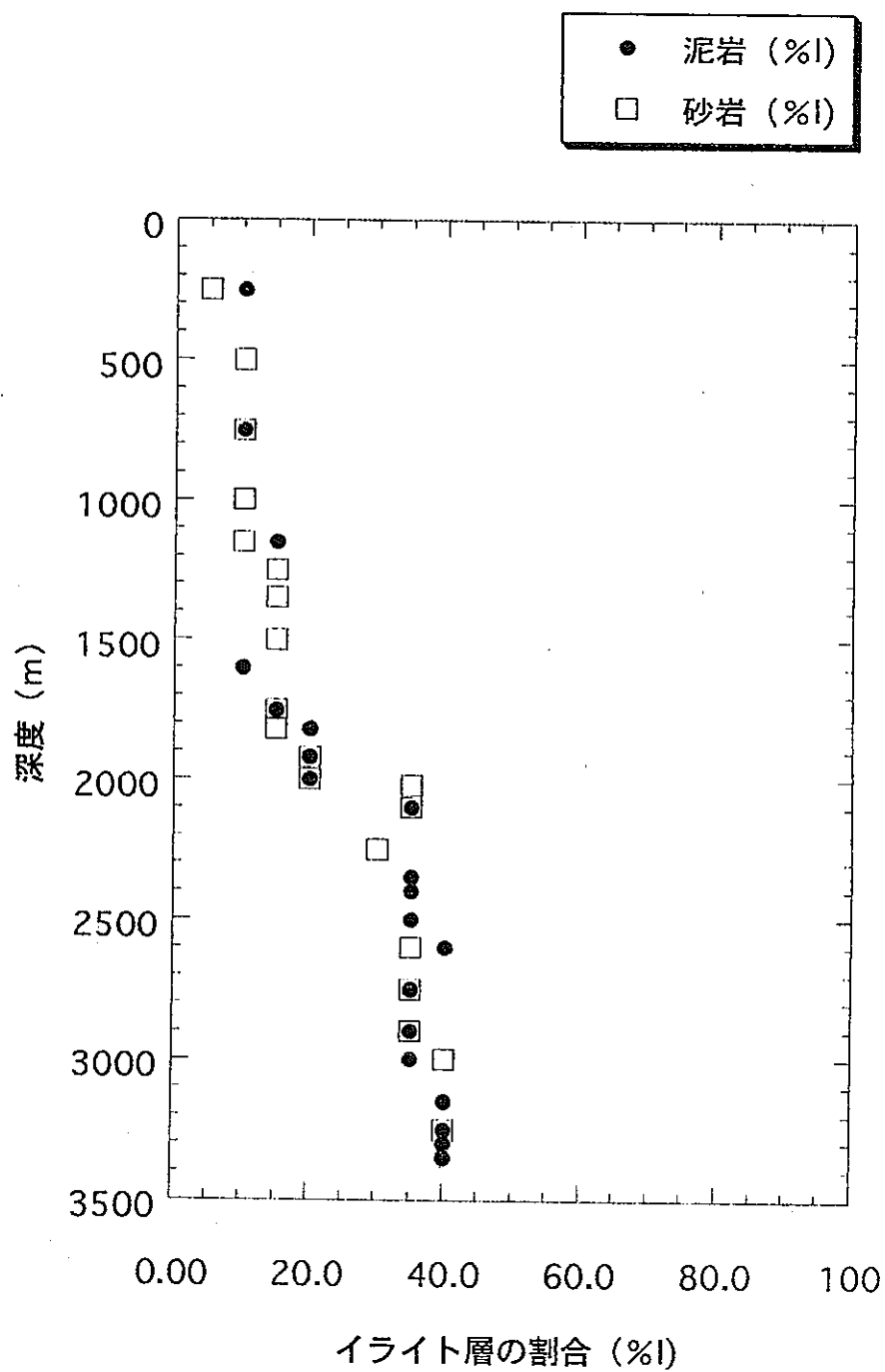


図3.4 基礎試錐「東頸城」のイライト／スメクタイト
混合層鉱物のイライト層の割合

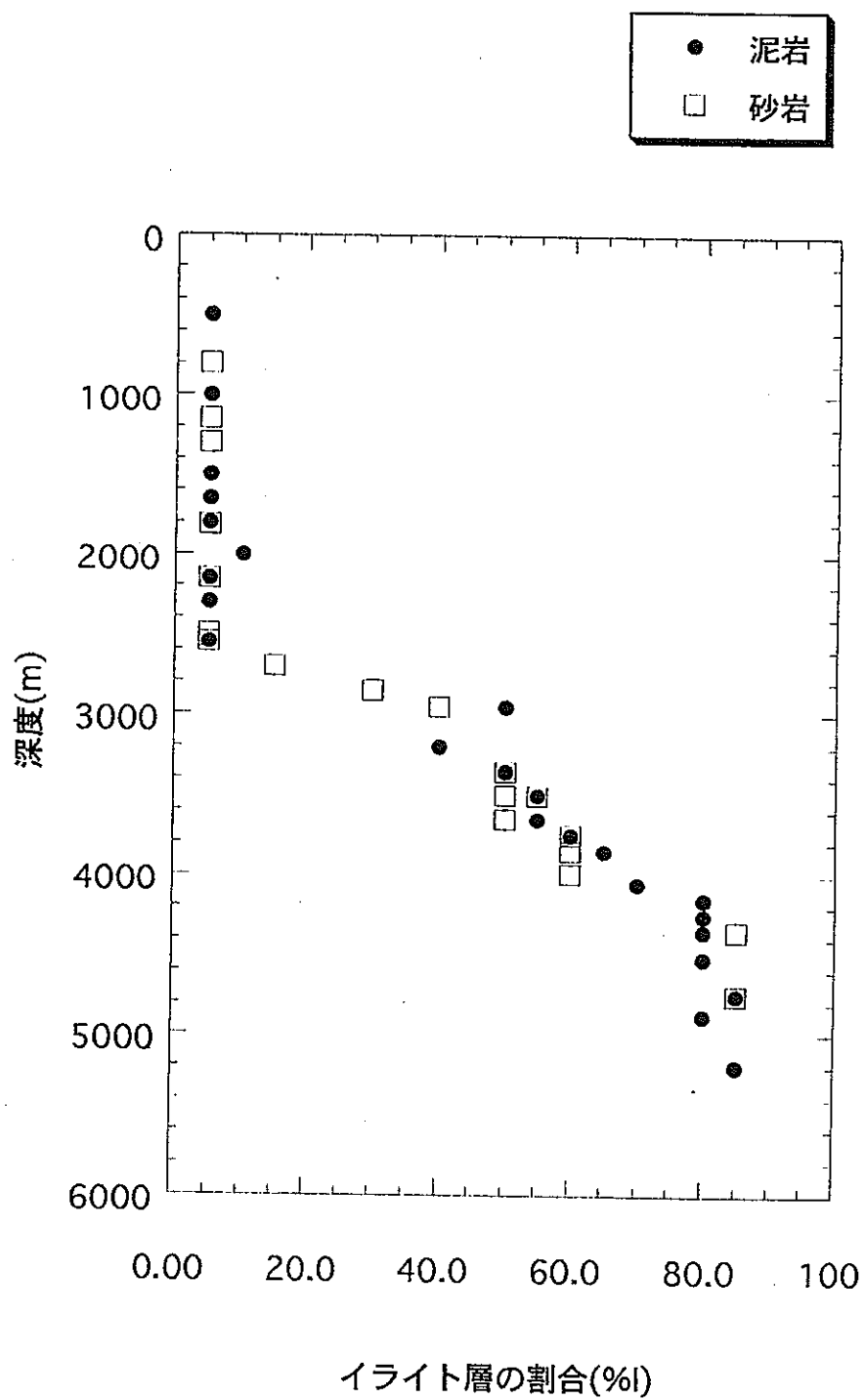


図3.5 基礎試錐「三島」のイライト／スメクタイト
混合層鉱物のイライト層の割合

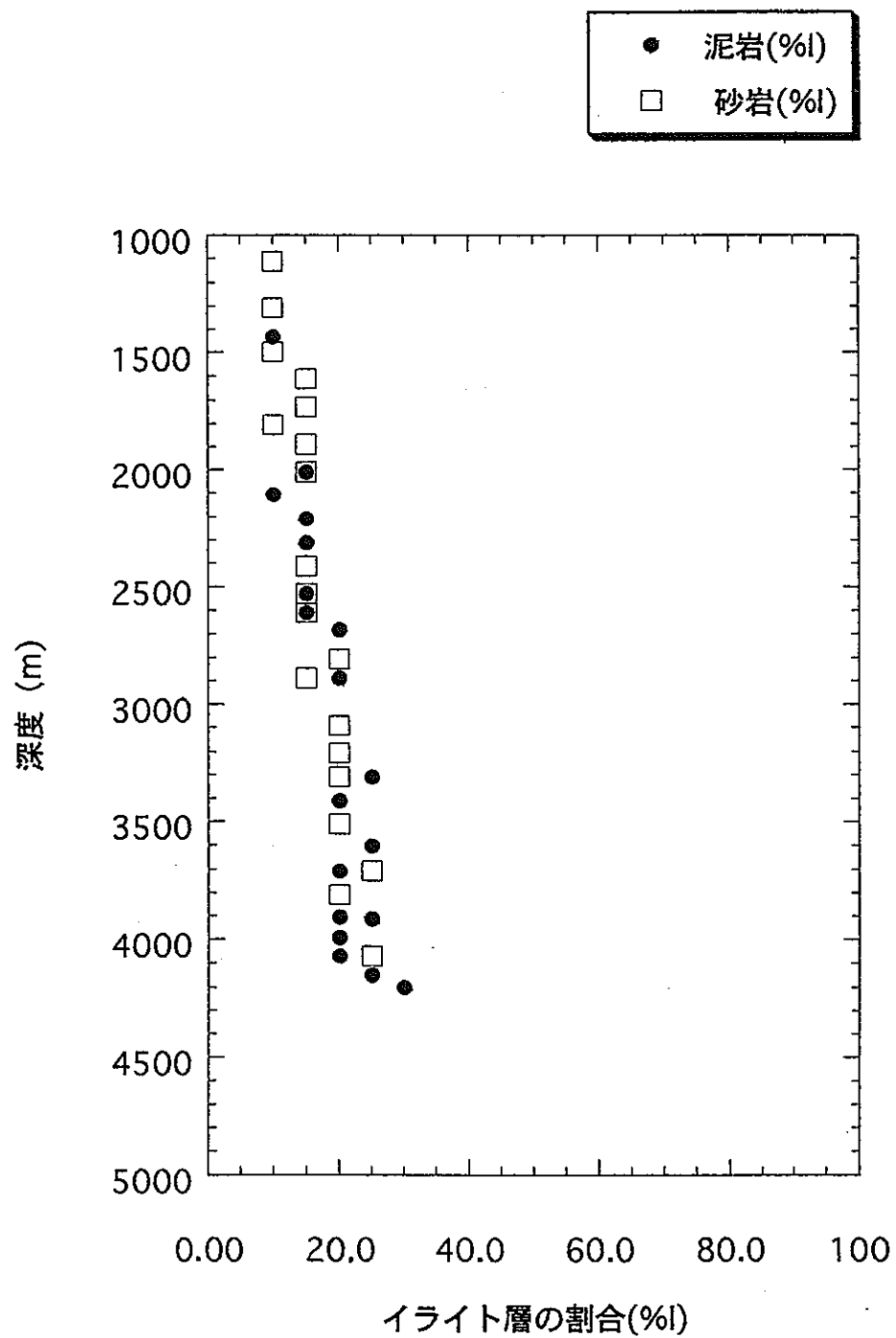


図3.6 基礎試錐「新潟平野」のイライト／スメクタイト混合層鉱物のイライト層の割合

いないところで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のピークが確認され、スメクタイト層のイライト化が進んでいるところでは八面体置換型スメクタイト層のピークが確認された。また、泥岩も砂岩も同深度ならば同じ置換型であることが認められた(表3.1, 3.2, 3.3, 3.4)。

表3.1 谷内川の試料のイライト／スメクタイト混合層鉱物の
Greene-Kelly testの結果

サンプル NO.	泥岩		砂岩	
	四面体置換型	八面体置換型	四面体置換型	八面体置換型
940701	*	*	*	*
940702	*	*	*	*
940706		*		*
940709		*		*
940710		*		*
940711		*		*
940713		*		*
941715		*		*

*はX線回折分析で同定されたものを示す。

表3.2 基礎試錐「新潟平野」のイライト／スメクタイト
混合層鉱物のGreene-Kelly testの結果

サンプル (m)	泥岩		砂岩	
	四面体置換型	八面体置換型	八面体置換型	四面体置換型
2010	*	*	*	*
2530	*	*	*	*
2890	*	*	*	*
3310	*	*	*	*
3710	*	*	*	*

*はX線回折分析で同定されたものを示す。

表3.3 基礎試錐「三島」のイライト／スメクタイト
混合層鉱物のGreene-Kelly testの結果

サンプル (m)	泥岩		砂岩	
	四面体置換型	八面体置換型	四面体置換型	八面体置換型
2550		*		*
2950		*		*
3500		*		*

*はX線回折分析で同定されたものを示す。

表3.4 基礎試錐「東頸城」のイライト／スメクタイト
混合層鉱物のGreene-Kelly testの結果

サンプル (m)	泥岩		砂岩	
	四面体置換型	八面体置換型	四面体置換型	八面体置換型
250	*	*	*	*
750	*	*	*	*
1150		*		*
1370		*		*
1750		*		*
1820		*		*
1920		*		*
2100		*		*
2600		*		*
2750		*		*
2900		*		*

*はX線回折分析で同定されたものを示す。

3.5 考察とまとめ

スメクタイトの埋没続成作用によるイライトへの変換反応について、ここで考察する。この変換反応においては、温度・圧力、化学組成などが主要因と考えられる。

(1)温度・圧力について

日本石油公団(1990, 1992)の報告書を引用するとボーリングコアデータによると地温は基礎試錐「新潟平野」で最大深度では135.88℃であり、基礎試錐「三島」で最大深度では165℃であり、基礎試錐「東頸城」で最大深度では114.5℃である。これによれば地温勾配は基礎試錐「新潟平野」で31.6℃/kmであり、基礎試錐「三島」で33.0℃/kmであり、基礎試錐「東頸城」32.7℃/kmである。一般的に33.0℃/kmの地温勾配と言われており、それらの値と近似している。また、圧力については直接的なデータはないが一般的に5000mで0.17Gpaと推定される。

(2)化学組成

渡辺(1995)の報告によると基礎試錐「東頸城」のボーリングコア試料の全岩の蛍光X線分析の結果(表3.5, 3.6), カリウムの存在は確認されている。これはスメクタイトがイライト化するのに十分なカリウムの量であると考えられ、カリウムの供給は十分にあると考えられる。また、母岩の組成が泥岩と砂岩で同じであることから周囲の溶液に溶けだしているイオンの種類も同じであると考えられる。蛍光X線による解析より、K濃度などについては変化がない。化学組成はむしろ均一である。

(3)母岩の違いによる検討

ここではさらに、イライト化の反応速度を律則するものとして母岩の違いによる検討を試みることにし、日本石油公団(1990, 1992)の報告書を引用した。その結果、泥岩と砂岩の空隙率の差及び浸透率の差は基礎試錐「新潟平野」で空隙率は最大約10%であり、

表3.5.1 基礎試錐「新潟平野」の化学分析値

深度 (m)	試料状態	岩相	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Total	K ₂ O/Na ₂ O	%S
150	Cut	S	80.17	0.23	10.12	2.71	0.05	0.93	1.37	2.06	2.32	0.03	100.00	1.13	
410	Cut	S	78.02	0.24	11.75	2.40	0.05	0.89	1.54	2.41	2.65	0.04	100.00	1.10	
650	Cut	S	81.81	0.17	9.92	1.48	0.03	0.78	1.23	2.04	2.51	0.02	100.00	1.24	
803	Core	M	68.46	0.62	15.64	6.75	0.04	2.42	1.00	1.97	3.02	0.08	100.00	1.53	
910	Cut	M	69.02	0.60	15.78	5.91	0.07	1.90	1.77	2.36	2.49	0.09	100.00	1.05	
1150	Cut	M	68.22	0.56	16.21	5.91	0.07	2.19	1.81	2.40	2.52	0.10	100.00	1.05	
1410	Cut	M	67.24	0.60	16.65	6.33	0.06	2.32	1.66	2.24	2.79	0.11	100.00	1.25	
1499	Core	FS	67.57	0.76	12.88	8.42	0.08	3.61	2.64	2.22	1.65	0.17	100.00	0.74	90
1650	Cut	M	65.94	0.54	15.70	6.03	0.07	2.22	4.04	2.51	2.81	0.13	100.00	1.12	
2150	Cut	FS	67.05	0.57	16.66	5.83	0.06	2.25	1.55	2.41	3.49	0.12	100.00	1.44	95
2410	Cut	M	64.17	0.55	15.26	10.00	0.07	2.18	2.28	1.91	3.41	0.18	100.00	1.78	
2650	Cut	FS	69.53	0.51	14.96	5.15	0.06	1.93	1.76	2.37	3.64	0.08	100.00	1.53	
2852	Core	M	68.83	0.62	15.49	6.35	0.05	1.79	0.61	1.45	4.73	0.08	100.00	3.27	100
2910	Cut	S	80.10	0.23	10.64	1.78	0.03	0.73	1.32	2.15	2.99	0.03	100.00	1.39	
3150	Cut	S	79.70	0.25	10.67	2.44	0.04	0.94	1.34	2.06	2.51	0.05	100.00	1.22	
3410	Cut	S	73.94	0.37	13.65	3.40	0.04	1.33	1.43	2.40	3.37	0.07	100.00	1.41	90
3650	Cut	M	71.39	0.48	13.93	4.45	0.06	1.98	1.99	2.44	3.21	0.08	100.00	1.32	90
3808	Core	M	72.80	0.55	12.92	7.00	0.05	2.10	0.81	1.55	2.12	0.09	100.00	1.37	
3910	Cut	S	70.42	0.43	13.89	4.07	0.17	1.65	4.29	2.13	2.86	0.08	100.00	1.34	85
4150	Cut	S	75.47	0.32	12.53	2.20	0.14	0.86	2.95	3.07	2.42	0.04	100.00	0.79	
4150	Cut	M	68.28	0.58	15.62	6.24	0.07	2.29	0.99	1.70	4.16	0.09	100.00	2.45	90

Core: コア, Cut: カッティングス, M: 泥岩, FS: 細粒砂岩, S: 砂岩.

渡辺(1995)による

表3.5.2 基礎試錐「新潟平野」の化学分析値（続き1）

深度 (m)	試料状態	岩相	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Total	K ₂ O/Na ₂ O	%S
4206	Core	S	77.85	0.26	11.77	1.50	0.08	0.68	3.31	4.01	0.48	0.05	100.00	0.12	
4410	Cut	S	75.41	0.35	12.11	4.05	0.12	1.32	1.97	2.18	2.42	0.08	100.00	1.11	
4503	Core	M	68.02	0.58	16.59	6.05	0.04	2.29	1.36	2.19	2.81	0.07	100.00	1.28	70
4650	Cut	S	69.48	0.36	14.88	3.59	0.07	2.52	4.42	3.69	0.88	0.11	100.00	0.24	
5150	Cut	M	64.08	0.71	11.65	7.37	0.16	8.13	4.18	1.57	2.03	0.12	100.00	1.30	
5201	Core		53.19	1.50	17.38	9.96	0.06	10.25	4.36	1.94	1.31	0.05	100.00	0.67	
5410	Cut	S	52.63	1.11	16.27	9.76	0.12	9.34	6.47	2.90	1.22	0.18	100.00	0.42	
5410	Cut	M	65.12	0.46	12.20	8.57	0.08	7.96	1.53	1.57	2.43	0.08	100.00	1.55	
5705	Core	M	73.58	0.47	11.34	5.00	0.04	1.84	3.25	1.99	2.42	0.07	100.00	1.22	
5970	Cut	S	51.02	1.07	16.57	10.88	0.16	7.50	8.40	3.29	0.96	0.16	100.00	0.29	
5970	Cut	M	63.65	0.74	12.61	8.01	0.10	5.86	4.95	2.62	1.37	0.09	100.00	0.52	
5972	Core	M	69.19	0.58	14.76	5.84	0.04	2.32	1.54	2.74	2.93	0.06	100.00	1.07	

Core : コア, Cut : カッティングス, M : 泥岩, FS : 細粒砂岩, S : 砂岩.

渡辺(1995)による

表3.6.1 基礎試錐「東頸城」の化学分析値

深度 (m)	試料状態	岩相	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Total	K ₂ O/Na ₂ O	%S
100	Cut	M	68.01	0.62	15.69	6.05	0.05	2.53	1.76	2.04	3.12	0.13	100.00	1.53	
100	Cut	S	70.96	0.46	13.49	4.72	0.10	2.12	2.91	2.32	2.83	0.07	100.00	1.22	
350	Cut	M	68.52	0.61	15.37	6.36	0.04	2.42	1.88	2.09	2.62	0.09	100.00	1.26	90
350	Cut	S	79.13	0.30	10.40	2.72	0.05	1.25	1.72	2.11	2.24	0.07	100.00	1.06	100
600	Cut	M	66.04	0.61	15.79	6.50	0.05	2.70	1.93	1.53	4.74	0.12	100.00	3.10	
600	Cut	S	67.22	0.52	14.25	5.55	0.12	2.27	4.06	1.81	4.07	0.11	100.00	2.24	90
850	Cut	S	66.71	0.54	13.92	6.06	0.16	2.62	4.60	1.73	3.57	0.08	100.00	2.07	100
850	Cut	M	67.68	0.63	15.48	6.38	0.04	2.52	1.21	1.45	4.51	0.10	100.00	3.11	85
1100	Cut	S	67.09	0.61	14.93	6.28	0.08	2.68	3.11	1.92	3.21	0.08	100.00	1.67	90
1100	Cut	M	67.28	0.64	15.92	6.55	0.05	2.63	1.22	1.59	4.03	0.09	100.00	2.53	
1350	Cut	M	65.84	0.65	15.78	7.26	0.06	2.51	2.16	1.72	3.90	0.11	100.00	2.27	
1496	Core	S	66.67	0.70	14.56	7.62	0.07	3.45	2.82	2.40	1.65	0.07	100.00	0.69	
1570	Cut	M	65.58	0.62	15.85	6.64	0.06	2.44	2.70	1.75	4.26	0.11	100.00	2.44	90
1850	Cut	M	66.22	0.63	16.00	7.46	0.05	2.82	1.34	1.55	3.82	0.09	100.00	2.46	85
2000	Core	M	61.93	0.52	14.34	5.05	0.30	2.82	10.51	2.40	2.03	0.10	100.00	0.85	85
2005	Core	S	70.12	0.62	15.35	4.92	0.04	2.17	1.49	2.93	2.26	0.10	100.00	0.77	
2350	Cut	S	67.06	0.64	15.42	7.03	0.05	2.86	1.68	1.90	3.27	0.10	100.00	1.72	
2600	Cut	S	66.00	0.63	15.27	6.38	0.11	2.54	3.86	2.22	2.90	0.10	100.00	1.31	
2600	Cut	M	66.23	0.70	16.08	6.97	0.05	2.57	1.99	1.69	3.62	0.10	100.00	2.14	
2854	Core	M	66.68	0.64	16.21	7.25	0.05	2.13	0.62	1.53	4.84	0.05	100.00	3.17	
2855	Core	S	62.67	0.61	15.99	8.45	0.16	2.35	4.54	2.78	2.37	0.07	100.00	0.85	

Core : コア, Cut : カッティングス, M : 泥岩, FS : 細粒砂岩, S : 砂岩,

渡辺(1995)による

表3.6.2 基礎試錐「東頸城」の化学分析値（続き1）

深度 (m)	試料状態	岩相	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Total	K ₂ O/Na ₂ O	%S
3100	Cut	FS	65.03	0.58	16.22	6.27	0.10	2.20	4.15	2.94	2.41	0.10	100.00	0.82	
3350	Cut	S	67.74	0.49	15.93	4.60	0.09	1.97	3.84	2.61	2.64	0.10	100.00	1.01	
3350	Cut	M	67.09	0.67	16.46	6.20	0.05	2.45	1.25	1.65	4.09	0.07	100.00	2.47	
3498	Core	M	67.83	0.72	17.27	5.99	0.04	2.10	0.53	2.04	3.43	0.06	100.00	1.68	
3805	Core	M	68.00	0.57	15.29	8.07	0.08	2.74	1.21	1.61	2.34	0.09	100.00	1.46	
3850	Cut	M	67.94	0.64	15.98	6.60	0.06	2.28	1.49	1.71	3.21	0.09	100.00	1.87	
3910	Cut	M	67.15	0.68	16.26	7.26	0.04	2.42	0.80	1.51	3.80	0.07	100.00	2.51	
4100	Cut	M	60.45	0.63	14.98	7.48	0.08	5.68	6.29	1.38	2.59	0.45	100.00	1.88	
4350	Cut	M	61.25	0.65	16.65	5.56	0.09	3.06	7.72	2.72	2.01	0.29	100.00	0.74	
4620	Cut	M	63.73	0.81	16.40	5.07	0.06	2.22	6.08	3.03	2.33	0.27	100.00	0.77	
4850	Cut	M	60.52	0.86	16.50	7.54	0.09	3.21	6.16	2.80	2.08	0.23	100.00	0.74	
4850	Cut	FS	62.89	0.77	15.54	7.09	0.09	3.22	4.65	3.17	2.35	0.23	100.00	0.74	
5049	Core	S	69.44	0.35	17.15	3.93	0.03	2.62	1.25	2.48	2.69	0.06	100.00	1.09	
5052	Core	M	69.06	0.60	15.25	6.64	0.04	2.03	1.51	2.36	2.37	0.12	100.00	1.00	
5100	Cut	M	69.69	0.56	13.74	6.17	0.06	2.73	2.36	2.10	2.47	0.11	100.00	1.18	
5350	Cut	M	67.33	0.58	14.99	6.44	0.07	2.72	3.16	1.85	2.72	0.13	100.00	1.47	
5350	Cut	S	60.04	0.72	16.40	7.77	0.09	3.80	6.34	3.00	1.60	0.23	100.00	0.53	
5500	Core	S	68.34	0.70	17.16	5.94	0.03	2.02	0.51	1.77	3.48	0.05	100.00	1.97	
5600	Cut	M	62.64	0.41	15.65	5.03	0.13	0.78	6.62	6.01	2.56	0.15	100.00	0.43	
5850	Cut	M	76.36	0.46	10.37	6.55	0.13	1.56	0.93	1.39	2.18	0.06	100.00	1.57	
5981	Core	M	83.95	0.26	6.57	2.69	0.12	1.34	3.14	0.90	0.98	0.04	100.00	1.09	

Core : コア, Cut : カッティングス, M : 泥岩, FS : 細粒砂岩, S : 砂岩.

渡辺(1995)による

基礎試錐「三島」で空隙率は最大約5%、浸透率は最大約0.3mdであり、基礎試錐「東頸城」で空隙率は最大約10%、浸透率は最大約0.5mdであった。以上より同深度の泥岩と砂岩で空隙率及び浸透率はほぼ等しく、どちらも差がないと考えられる。これもまた差異が見られなかった。

以上のように、新潟第三系のイライト化は広域にわたって確かめられた。このような広域にわたっての続成変質作用は(1), (2), (3)により、温度・圧力、化学組成などにあまり相違は見られない。静かな大きなスケールでの広域変質作用として、イライト化への主要な要素は温度であろうと考えられる。

3.6 引用文献

S.P.Altener, Comparison to rates of smectite illitization with rates of K-feldspar dissolution: Clays and Clay Minerals, Vol.34, pp.608-611 (1986)

赤羽 貞幸, 新潟県上越市西部山地における新第三系の層序と地質構造: 地質学雑誌, Vol.81, pp.737-754 (1975)

J.R.Boles and S.G.Franks, Clay Diagenesis in Wilcox Sandstones of Southwest Texas: Implications of Smectite Diagenesis on Sandstone Cementation: Jour.Sed. Petrol, Vol.49, No.1, pp.55-70 (1979)

千木良 雅弘, 泥岩の化学的風化-新潟県更新統灰爪層の例-: 地質学雑誌, Vol.94, pp.419-431 (1988)

遠藤 正孝・立石 雅昭, 北部フォッサマグマ 中新世の難波山海底扇状地の復元: 地質学雑誌, Vol.96, pp.193-209 (1990)

藤井 美香, 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, Vol. 87 (1991)

藤井 美香, 続成作用におけるスメクタイト/イライト変換メカニズムの研究: 上越教育大学修士論文 pp.31-38 (1993)

J.J.Howard, Lithium and potassium saturation of illite/smectite clays from

interlaminated shales and sandstones: Clays and Clay Minerals,
Vol.29, pp.136-142 (1981)

J.J.Howard and D.M.Roy, Development of Layer Charge and Kinetics of
Experimental Smectite Alteration: Clays and Clay Minerals, Vol.33,
pp.81-88 (1985)

J.Howar, E.Eslinger, M.E.Howarn and E.A. Perry, Mechanism of Burial
Metamorphism of Argillaceous Sediment:1: Mineralogical and chemical
Evidence.Geol.Soc. Amer.Bull., Vol.87, pp.725-737 (1976)

井上 厚行, 混合層粘土鉱物の生成と変化に関する研究の最近の動向: 粘土科学,
Vol.26, No.4, pp.247-262 (1986)

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

井上 厚行, イライト/スメクタイト混合層鉱物の研究: 粘土科学, Vol.31, No.2,
pp.61-68 (1991)

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, Vol.31, No.1, pp.14-22 (1991)

R.M.Pollastoro, Mineralogical and Morphological Evidence for The Formation of
Illite at The Expense of Illite/Smectite: Clays and Clay Minerals, Vol.33,
pp.265-274 (1985)

佐藤 努, 新潟県能生町能生川流域に分布する第三系の粘土鉱物学的研究: 上越教育大学卒業論文, Vol.84 (1987)

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-イライト変換反応: 粘土科学, Vol.31, No.1, pp.32-37 (1991)

石油公団, 平成元年度国内石油・天然ガス基礎調査試錐基礎試錐「東頸城」調査報告書: pp.3-13 (1990)

石油公団, 平成元年度国内石油・天然ガス基礎調査試錐基礎試錐「新潟平野」調査報告書, pp.3-10 (1990)

石油公団, 平成3年度国内石油・天然ガス基礎調査試錐基礎試錐「三島」調査報告書: pp.4-13 (1992)

石油技術協会, 最近の我が国の石油開発: pp.93-108 (1993)

田村 晶子, 新潟第三系における続成作用の粘土鉱物学的研究: 上越教育大学卒業論文 (1994MS)

仲川 隆夫, 新潟平野の上部更新統・完新統-特に沈降現象との関係について-: 地質学雑誌, Vol.91, pp.619-635 (1985)

T.Watanabe, The sutructural model of illite/smectite interstratified mineral and the diagram for its identification: Clay Science, Vol.7, No.2, pp.97-114 (1988)

T.Watanabe, The Simulation Analysis on XRD Profiles of Clay Minerals: Jour.
Clay Soc. Japan, Vol.34, No3, pp.134-148 (1994)

渡辺 隆, 混合層粘土鉱物の構造解析と判定法の諸問題: 粘土科学, Vol.26, No.4,
pp.238-246 (1986)

渡辺 隆, 層状ケイ酸塩鉱物にみられる混合層構造: 日本結晶学会誌, Vol.37,
pp.206-214 (1995)

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,
Vol.15, pp.32-41 (1981)

渡辺 隆, 混合層鉱物の構造変換メカニズムの研究: 平成6年度科学研究費補助金
(一般研究B)研究成果報告書, pp.59-91 (1995)

4 天然スメクタイトを用いたイライト化因子の追求

4.1 はじめに

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多くの報告がなされており、数千万年の時間を経て進むが必ずしも一定の反応速度でない。また熱水変質作用は堆積岩の続成作用に較べ、反応が速く数千～数万年を経て行なわれる事が知られている。Kを1000ppmと固定した温度105℃の実験では、Alを1000ppm, 100ppm, 10ppm, 0ppmと変化させたが、Al量と無関係に800日でK固定値が一定となることを報告した。また合成されたスメクタイトは時間経過にもかかわらず、八面体置換型のモンモリロナイトを示す9.7Åのみが見られ、変化が見られない。これらの試料を使って1NのK濃度溶液でK置換をおこなうと10日の試料でも85%となる事を報告した。

前回の実験よりK濃度と四面体の電荷が大きいことがよりK固定を促進する事を報告した。このため四面体中の置換が山形県月布産スメクタイト（クニピアF）より大きいワイオミング産（LSC-1）を用い、K固定量の違いがあるか合成実験で確かめた。砂岩や泥岩空隙中の水により供給されたCaやNaなどの共存元素はK固定を妨げるということが考えられている。また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。今回コンクリートから溶出するCaについてその挙動を調べる。前回の実験ではAl量では違いが明確にみられなかった。またK=0.5Nの時、Ca濃度に関係なくK固定が進むことがわかったので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。

4.2 実験

4.2.1 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、下記のパラメータ試験を行なった。

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SiO₂とNa₂O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。

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AlCl₃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CaCl₂を用いた。

試験圧力： ほぼ2～3気圧

温度パラメータ試験

温度： 105℃

カリウム濃度パラメータ

温度： 105℃ 液／固比： 1ml／g

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

「K」： 0.5N, 0.05N 「Ca」：1N, 0.5N, 0.1N

アルミニウム濃度パラメータ

温度： 105℃ 液／固比： 1ml／g

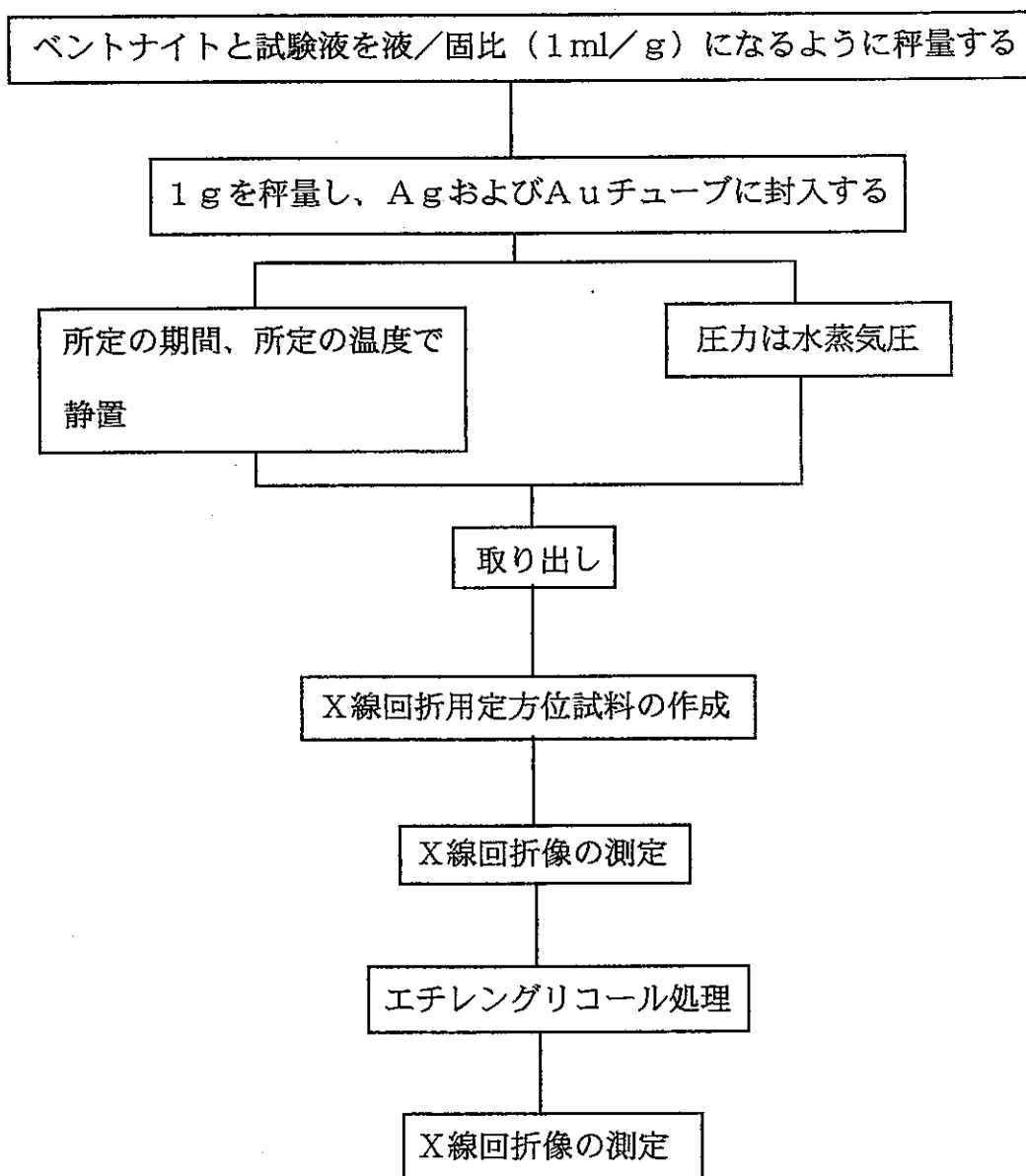
「Al」：1000ppm, 100ppm, 10ppm, 0ppm

カルシウム濃度パラメータ

温度： 105℃ 液／固比： 1ml／g

「Ca」：1N, 0.5N, 0.1N 「K」：0.5Nおよび0.05N

4.2.2 試験手順



4.3 結果とまとめ

4.3.1 実験結果

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2～3気圧であろう。実験後カプセルを開けるとガスの逃げる音がするが、水の存在するものと存在しないものがある。Agカプセルを使ったためとAuの場合カプセルの厚さが0.15mmであったため、水素がカプセル外に逃げたと思われる。このためカプセルの厚さを0.2mmとした。水の保存率はあがり、Auカプセルの方が保存率が高かった。

参考のためクニピアF（以後、Kpa-Fと使う）の結果を表4.1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4.1に示す。105℃の温度では平衡に達するのに800日を要することがわかる。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、318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。

図4.1の上部にK濃度を1 N（約40000ppm）とした時のK固定の実験結果を示す。144日ですでに75% S となりK固定が進行しているように見える。382日と444日では78% S と72% S で多少バラつきが見られるが高いK固定が見られる。これらの値は1000ppmのK濃度で合成した試料を1 NのK濃度溶液でK置換をおこなった値より多少K固定が進んでいるように見える（表4.2）。

表4.1 定圧・105℃における合成クニピアFの
 $\Delta 2\theta_1$ と $\Delta 2\theta_2$ 値（その1）

番号	時間（日）	$\Delta 2\theta_1$	$\Delta 2\theta_2$	S%	合成物
未処理		5.22	5.30	100	Sm(Mo)
水溶液のAlの量：1000ppm		水溶液のKの量：1000ppm			
1	10	5.22	5.36	100	Sm(Mo)
2	144	5.20	5.34	100	Sm(Mo)
3	334	5.22	5.26	100	Sm(Mo)
4	484	5.22	5.32	100	Sm
5	577	5.26	5.32	100	Sm(Mo), Qz
6	789	5.36	5.38	95	Sm, Qz
7	955	5.26	5.46	90	Sm(Mo), Qz
8	1318	5.10	5.45	92	Sm(Mo), Qz
9	1687	5.18	5.42	95	Sm
水溶液のAlの量：100ppm		水溶液のKの量：1000ppm			
10	10	5.26	5.32	100	Sm(Mo)
11	144	5.12	5.40	95	Sm(Mo)
12	334	5.20	5.34	100	Sm(Mo)
13	484	5.10	5.40	95	Sm
14	577	5.12	5.46	90	Sm(Mo)
15	789	5.20	5.54	88	Sm
16	955	5.32	5.42	95	Sm(Mo), Qr
17	1318	5.10	5.51	95	Sm(Mo), Qr
18	1687	5.13	5.43	94	Sm

表4.1 定圧・105℃における合成クニピアFの
 $\Delta 2\theta_1$ と $\Delta 2\theta_2$ 値 (その2)

番号	時間 (日)	$\Delta 2\theta_1$	$\Delta 2\theta_2$	S%	合成物
水溶液のAlの量 : 10ppm		水溶液のKの量 : 1000ppm			
19	10	5.16	5.34	95	Sm(Mo)
20	144	5.24	5.32	100	Sm(Mo)
21	334	5.22	5.28	100	Sm(Mo)
22	484	5.24	5.32	100	Sm
23	577	5.24	5.30	100	Sm(Mo)
24	789	5.16	5.44	95	Sm
25	955	5.28	5.36	96	Sm(Mo)
26	1318	5.10	5.40	95	Sm(Mo), Qz
27	1687	5.15	5.38	96	Sm
水溶液のAlの量 : 0ppm		水溶液のKの量 : 1000ppm			
28	10	5.14	5.34	95	Sm(Mo)
29	144	5.20	5.40	95	Sm(Mo)
30	334	5.26	5.32	100	Sm(Mo)
31	484	5.15	5.42	95	Sm
32	577	5.22	5.34	100	Sm(Mo)
33	789	5.26	5.44	95	Sm(Mo)
34	955	5.18	5.56	86	Sm(Mo)
35	1318	5.27	5.40	90	Sm(Mo), Qr
36	1687	5.15	5.44	95	Sm
水溶液のAlの量 : 0ppm		水溶液のKの量 : 1N(40000ppm)			
37	10	4.98	5.68	82	Sm(Mo)
38	144	4.87	5.81	75	Sm(Mo)
39	382	4.89	5.72	78	Sm
40	444	4.84	5.85	72	Sm
41	789	4.74	5.97	72	Sm

表4.2 定圧・105℃における合成クニピアFの
K飽和处理後の $\Delta 2\theta_1$ と $\Delta 2\theta_2$ 値

番号	時間 (日)	$\Delta 2\theta_1$	$\Delta 2\theta_2$	S%	合成物
未処理		5.22	5.30	100	Sm(Mo)
水溶液のAlの量 : 1000ppm		水溶液のKの量 : 1000ppm			
1	10	4.87	5.63	84	Sm(Mo)
2	144	4.95	5.60	85	Sm(Mo)
7	955	4.92	5.66	83	Sm(Mo), Qz
8	1318	4.90	5.65	83	Sm(Mo), Qz
水溶液のAlの量 : 100ppm		水溶液のKの量 : 1000ppm			
9	10	4.78	5.70	80	Sm(Mo)
10	144	4.80	5.65	81	Sm(Mo)
15	955	4.77	5.71	80	Sm(Mo), Qz
16	1318	4.95	5.60	85	Sm(Mo), Qz
水溶液のAlの量 : 10ppm		水溶液のKの量 : 1000ppm			
17	10	4.90	5.70	81	Sm(Mo)
18	144	4.85	5.75	78	Sm(Mo)
23	955	4.60	5.70	80	Sm(Mo)
24	1318	4.81	5.65	75	Sm(Mo)
水溶液のAlの量 : 0ppm		水溶液のKの量 : 1000ppm			
25	10	4.90	5.65	84	Sm(Mo)
26	144	4.88	5.61	85	Sm(Mo)
31	955	4.98	5.64	84	Sm(Mo)
32	1318	4.87	5.69	83	Sm(Mo)
水溶液のAlの量 : 0ppm		水溶液のKの量 : 1N			
33	10	4.98	5.68	82	Sm(Mo)
34	144	4.87	5.81	75	Sm(Mo)

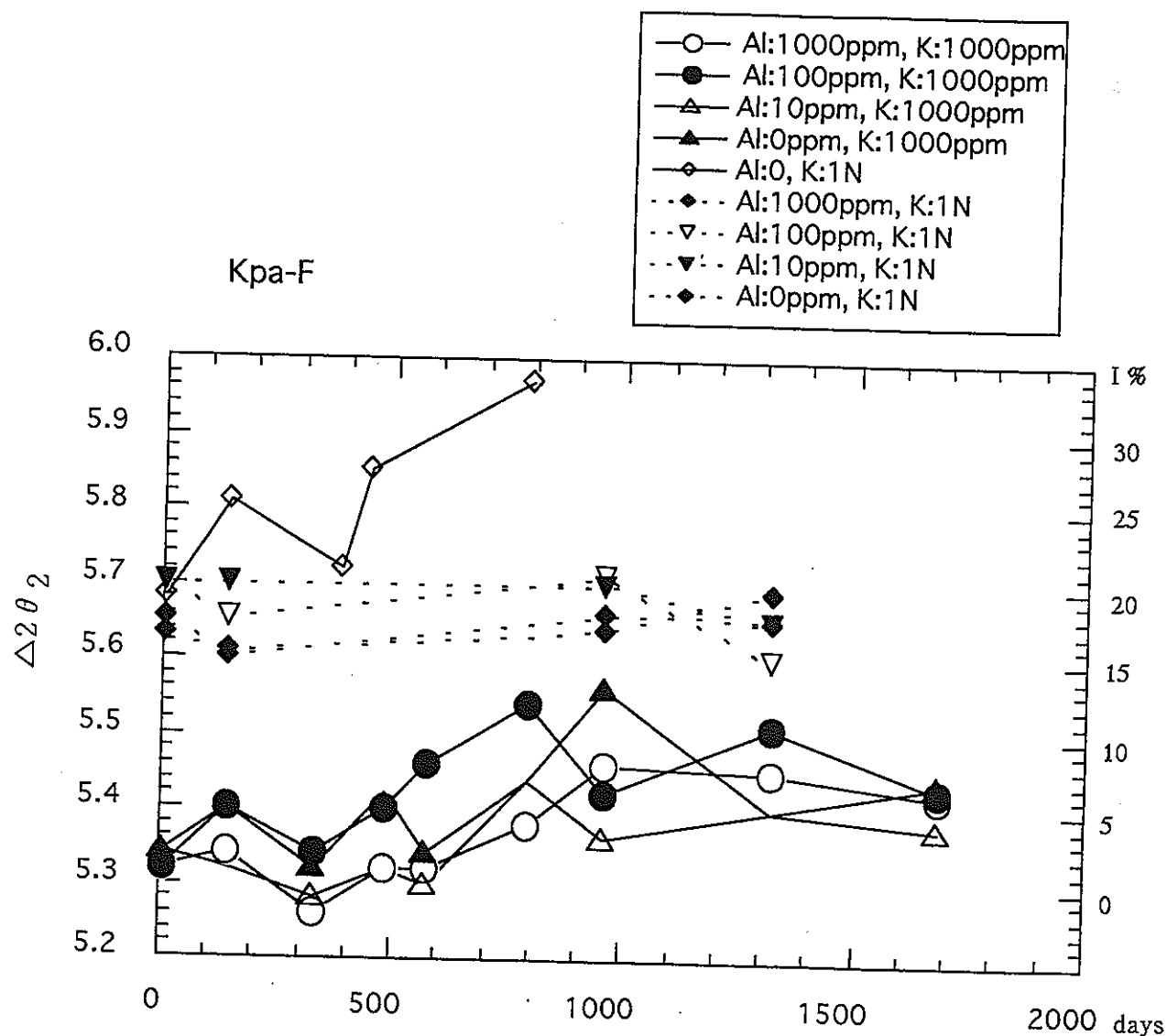


図 4.1 105℃、数bar、K : 1000ppmおよび1 Nの条件下での時間経過にともなう KPa-Fの $\Delta 2\theta_2$ の変化
 実線で結んだものはK : 1000ppmでAlの量を変えた条件で実験をおこなった結果とK : 1 N、Al:0をエチレングリコール処理したもの。破線は実験成生物をK飽和处理した後、エチレングリコール処理したもの。

表4.3 定圧・105℃におけるCa・K溶液中の
合成クニピア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		水溶液のKの量 : 0.5N(20000ppm)			
1	10	5.09	5.52	90	Sm
2	25	5.02	5.53	88	Sm
3	88	5.05	5.61	85	Sm
4	433	5.06	5.77	75	Sm
水溶液のCaの量 : 0.5N		水溶液のKの量 : 0.5N(20000ppm)			
5	10	5.16	5.36	95	Sm
6	25	4.86	5.72	78	Sm
7	88	5.03	5.62	84	Sm
8	433	5.03	5.60	88	Sm
水溶液のCaの量 : 0.1N		水溶液のKの量 : 0.5N(20000ppm)			
9	10	4.98	5.62	85	Sm
10	25	4.98	5.70	73	Sm
11	88	4.89	5.61	82	Sm
12	433	4.75	5.74	75	Sm

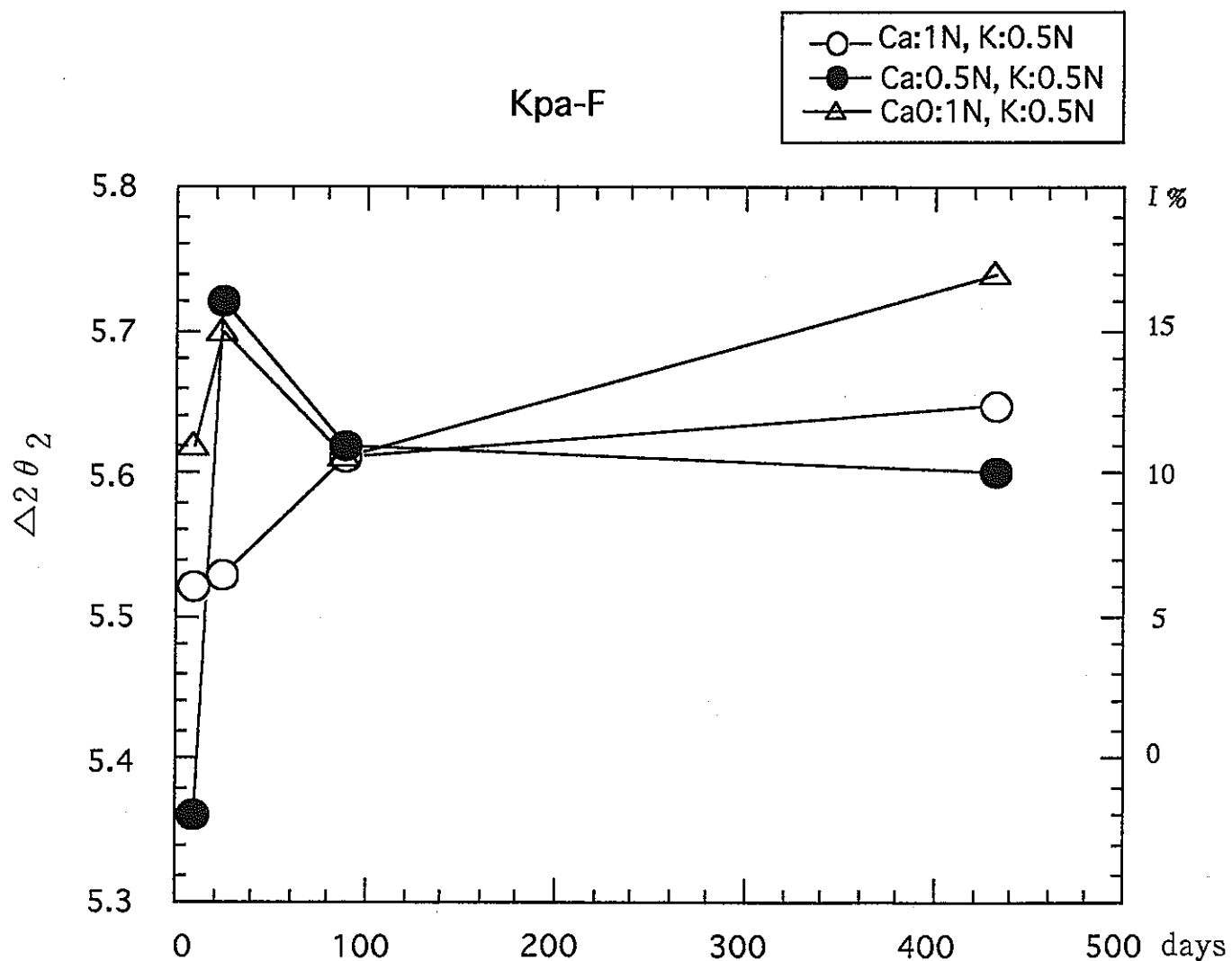


図 4.2 105℃、数bar、K : 0.5Nの条件下でCa濃度を変えた時の時間経過にともなうKpa-Fの $\Delta 2\theta_2$ の変化
Ca濃度を変えた条件で実験をおこなった結果をエチレングリコール処理したもの。

表4.4 定圧・105℃におけるCa・K溶液中の
合成クニピア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		水溶液のKの量 : 0.05N(2000ppm)			
1	10	5.21	5.33	99	Sm
2	26	5.09	5.52	89	Sm
水溶液のCaの量 : 0.5N		水溶液のKの量 : 0.05N(2000ppm)			
3	10	5.16	5.36	98	Sm
4	26	5.15	5.45	92	Sm
水溶液のCaの量 : 0.5N		水溶液のKの量 : 0.05N(2000ppm)			
5	10	5.19	5.28	99	Sm
6	26	5.23	5.2	100	Sm

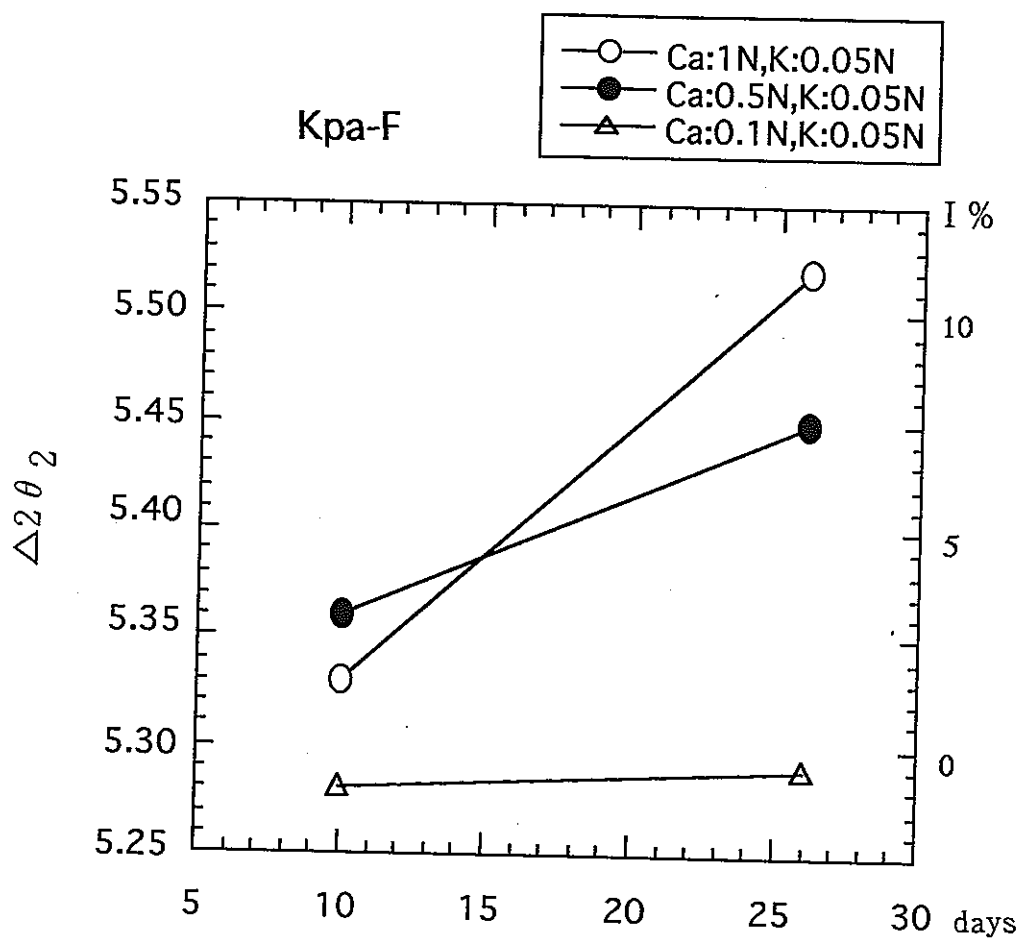
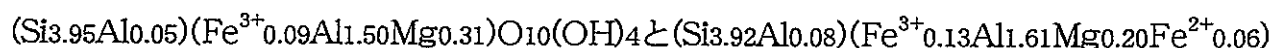


図 4.3 105℃、数bar、K : 0.05N の条件下でCa濃度を変えた時の
時間経過にともなうKpa-Fの $\Delta 2\theta_2$ の変化
Ca濃度を変えた条件で実験をおこなった結果をエチレングリコール処
理したもの。

次にK濃度を0.5N（約20000ppm）と0.05N（約2000ppm）とし、Ca濃度を1N、0.5N、0.1N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。その結果を表4.3に示し、時間によるK固定の変化を図4.2に示す。K濃度が0.5Nと高いため25日でも11%のK固定が、33日ではさらK固定が見られる。前回の報告ではCa濃度が高い方がK固定がわずかながら遅れているように見えるとした。433日の実験ではその傾向がみられた。このためK濃度を下げ、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0.05N（約2000ppm）で、実験をおこなった。それらの結果を表4.4に示し、時間によるK固定の変化を図4.3に示す。Ca濃度が1Nと0.5Nと高い方が、0.1Nよりもイライト化が進んでいるように見える。この傾向はK濃度：0.5Nの時と反対である。

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。



$\text{O}_{10}(\text{OH})_4$ 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4.5に示す。またKを1000ppmに固定し、Al濃度を1000ppm, 100ppm, 10ppm, 0ppmと変化させ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4.4に示す。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日で再び95% Sでほぼ一定である。これらの結果はKpa-Fの700日までの結果とよく似ている。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K固定が進行しているように見える。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進んでいるようにみえる。789

表4.5 定圧・105℃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

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 : 1000ppm		水溶液のKの量 : 1000ppm			
1	10	4.99	5.44	90	Sm(Mo)
2	144	5.15	5.35	95	Sm(Mo)
3	334	5.06	5.49	90	Sm
4	484	5.13	5.31	95	Sm
5	577	5.19	5.31	95	Sm
水溶液のAlの量 : 100ppm		水溶液のKの量 : 1000ppm			
6	10	5.16	5.40	95	Sm(Mo)
7	144	5.16	5.33	98	Sm(Mo)
8	382	5.10	5.41	95	Sm
9	444	5.06	5.40	95	Sm
10	789	5.15	5.38	95	Sm
水溶液のAlの量 : 10ppm		水溶液のKの量 : 1000ppm			
11	10	5.14	5.40	95	Sm(Mo)
12	144	5.10	5.46	92	Sm(Mo)
13	382	5.03	5.41	94	Sm
14	444	5.11	5.39	95	Sm
15	789	5.17	5.37	95	Sm
水溶液のAlの量 : 0ppm		水溶液のKの量 : 1000ppm			
16	10	4.85	5.80	75	Sm(Mo)
17	144	5.01	5.81	94	Sm(Mo)
18	382	4.96	5.86	72	Sm
19	1687	5.13	5.43	94	Sm(Mo)
20	1687	5.13	5.43	94	Sm(Mo)
水溶液のAlの量 : 0ppm		水溶液のKの量 : 1000ppm			
21	10	4.85	5.80	75	Sm(Mo)
22	144	5.01	5.81	75	Sm(Mo)
23	382	4.96	5.86	72	Sm
24	444	4.84	5.95	68	Sm
25	789	4.84	5.84	75	Sm

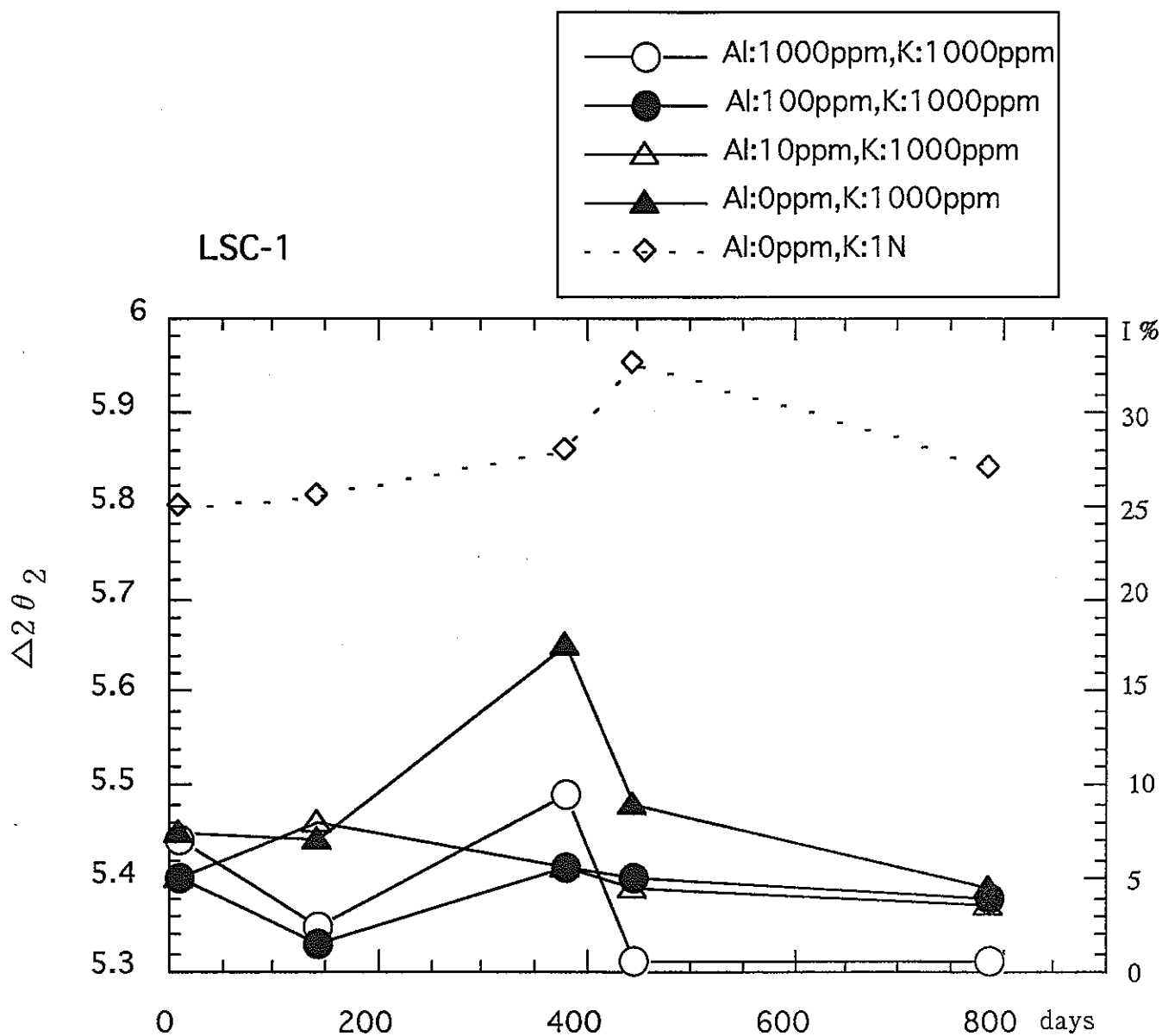


図4.4 105℃, 2～3bar, K : 1000ppmおよび1 Nの条件下での
時間経過にともなう合成スメクタイト LSC-1 の $\Delta 2 \theta_2$ の変化

表4.6 定圧・105℃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

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		水溶液のKの量 : 0.5N			
26	10	5.14	5.48	93	Sm
27	25	5.17	5.34	95	Sm
28	88	5.02	5.52	88	Sm
29	433	5.17	5.46	90	Sm
水溶液のCaの量 : 0.5N		水溶液のKの量 : 0.5N			
30	10	5.23	5.19	100	Sm
31	25	4.90	5.86	72	Sm
32	88	4.98	5.80	75	Sm
33	433	5.12	5.43	94	Sm
水溶液のCaの量 : 0.1N		水溶液のKの量 : 0.5N			
34	10	4.96	5.51	89	Sm
35	25	5.07	5.48	92	Sm
36	88	4.89	5.86	72	Sm
37	433	5.10	5.77	75	Sm

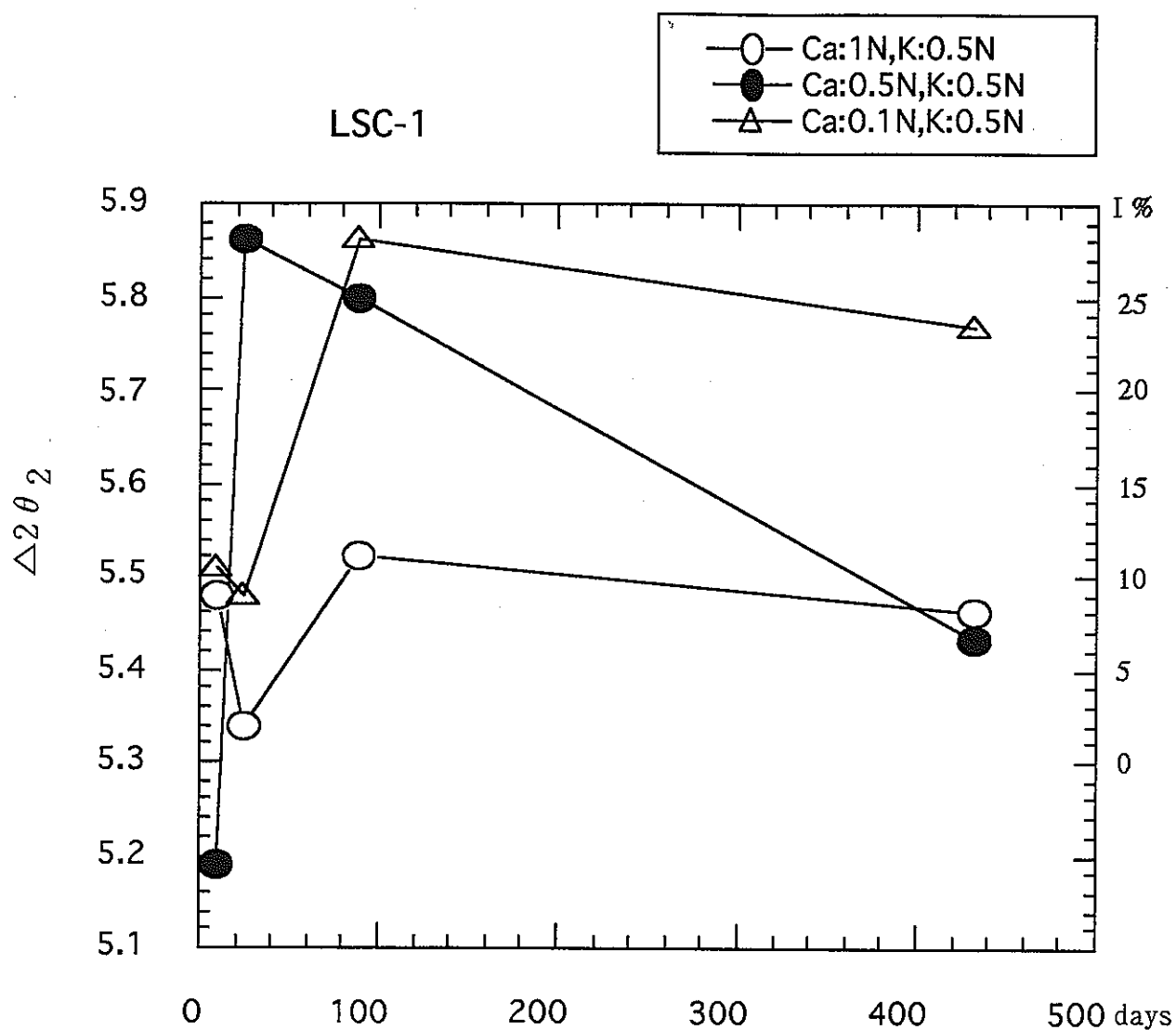


図 4.5 105℃、数bar、K : 0.5Nの条件下でCa濃度を変えた時の時間経過にともなう LSC-1の $\Delta 2\theta_2$ の変化
Ca濃度を変えた条件で実験をおこなった結果をエチレングリコール処理したもの。

表4.7 定圧・105℃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

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		水溶液のKの量 : 0.05N			
38	10	5.17	5.28	100	Sm
39	26	5.10	5.51	88	Sm
水溶液のCaの量 : 0.5N		水溶液のKの量 : 0.05N			
40	10	5.23	5.19	100	Sm
41	26	5.17	5.38	96	Sm
水溶液のCaの量 : 0.1N		水溶液のKの量 : 0.05N			
42	10	5.22	5.20	100	Sm
43	26	5.12	5.20	98	Sm

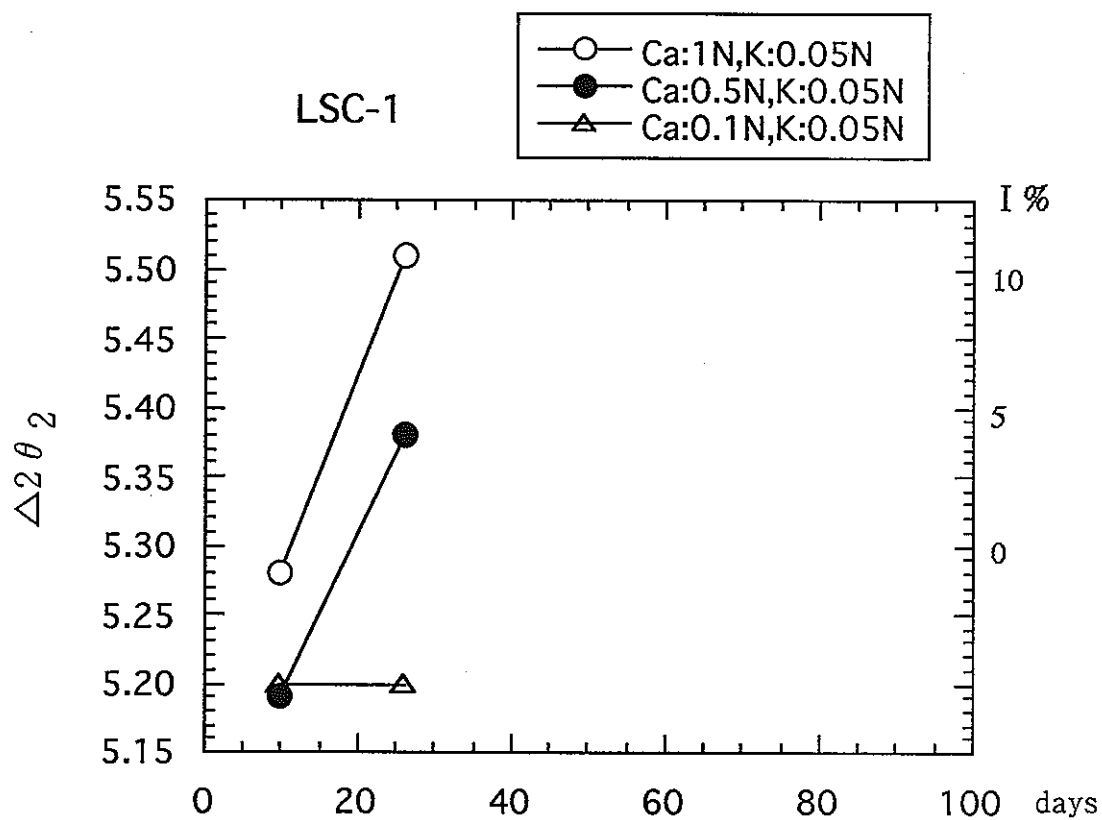


図 4.6 105℃、数bar、K : 0.05Nの条件下でCa濃度を変えた時の時間経過にともなう LSC-1の $\Delta 2\theta_2$ の変化
Ca濃度を変えた条件で実験をおこなった結果をエチレングリコール処理したもの。

日で再び73% S となり、一定となる。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事を示す。

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 $\Delta 2\theta_2$ の変化を図5.4に示す。433日の変化であるがCa濃度を1.0Nとした水溶液中のスメクタイトの方がイライト化が遅れているように見える。Ca濃度を0.5Nと0.1Nした水溶液中のスメクタイトは88日で17%と18%イライト化されているが、433日ではCa濃度が0.1Nのみ24%イライト化されている。Kpa-Fと同じ値をもつので、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4.7と図4.6に示す。Ca濃度が1Nと0.5Nと高い方が、0.1Nよりもイライト化が進んでいるように見える。この結果はKpa-Fの結果と同じ傾向を示す。K濃度が0.5Nの時と違う。

4.3.2 検討

スメクタイトのイライト化に影響をおよぼす因子として温度、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）。これらの因子は自然界では母岩の違いや埋没深度の物理的条件や埋没継続速度とも関係している。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。このことは世界の碎屑性堆積物の化学組成が似ており、そこからできるイライト／スメクタイト混合層の化学組成が似ていること示している。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。しかし第3章で述べたように母岩による違いの見られない事もある。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)。比較的地表付近で浸透率が同じであれば砂岩や泥岩などによるイライト化の進み方の違いは見られない事となる。また Howard(1981)は母岩の空隙の表面積の違いによるKイオンの差による影響が考えられることを述べている。確かに今回の予察的実験においても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Ca濃度の高い水溶液中においてK固定が遅れているように見える。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。230℃位がスメクタイトからイライトへの最終温度とされていることからすると270℃は自然界の反応を考える上で少し高いと思われる。またこれらの変化を80日間で考察していることから今回の105℃の実験結果もCaがモンモリロナイトからイライトへのK固定がK:0.5Nでは遅れている。しかしK:0.05Nではその逆となっている。このことはさらに長時間の実験を行い検討する必要がある。

今回の実験でK濃度が高いとK固定が促進される事がわかった。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のスメクタイトへの固定に較べはるかに大きい。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メクタイト／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、105℃の実験でK濃度が1000 ppm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較べ明らかに小さい。

はじめに述べたように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考えられる。また水和エネルギーの高いCaイオンが存在した時でもK濃度が2000ppmあればK固定が進む事がわかったのでさらにK濃度の少ない1000ppmでの実験が必要である。

今回の実験の結果は低温でしかも低圧である事から天然の事象を十分予測できるがK濃度が天然と較べ高すぎると思われる。

4.4 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)
- 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)
- 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)
- 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)

5 鉄共存下におけるスメクタイトの緑泥石化

はじめに

緑泥石は3八面体型スメクタイト（サポナイト）と混合層を作る事がよく知られている（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（Reynolds 1988）．

渡辺・藤井（1992）は新潟県第三系堆積岩の続成作用においてイライト／スメクタイト混合層鉱物への初期生成プロセス（およそ100℃）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れと報告している．また予察的実験で温度増加にともない、クニピアFが0.1GPaで200℃以上の実験において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を報告した（大場 他 1991）．このような事より比較的低温でも置換が進行すると考えられる．またMgに富む緑泥石は500℃付近まで安定であり（Massonne 1989）、Feを加えることにより緑泥石が低温側にずれる事を考慮し、実験を行った．Feは2価と3価でその挙動が違うので、どちらでも反応できるようにmagnetite ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$) のかたちで加えた．

5.2 実験

5.2.1 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、緑泥石化を調べるため、下記のパラメータ試験を行なった。

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（L S C-1）を使った。（構造式については第 4 章参照）

試薬液：磁鉄鉱粉末を用いた。

水／固比： 0.1ml/g

試験圧力： 0.1GPa

温度パラメータ試験

温度： 300℃, 350℃

表5.1 0.1GPaにおける磁鉄鉱共生下での合成クニピアFと
LSC(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
クニピアF						
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
試料：磁鉄鉱=8：2						
3	300	7	5.11	5.52	90	Sm,Mt
4	350	10	5.22	5.28	100	Sm,Mt
LSC(ワイオミング産)						
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
試料：磁鉄鉱=8：2						
3	300	7	5.22	5.40	95	Sm
4	350	10	5.17	5.32	99	Sm

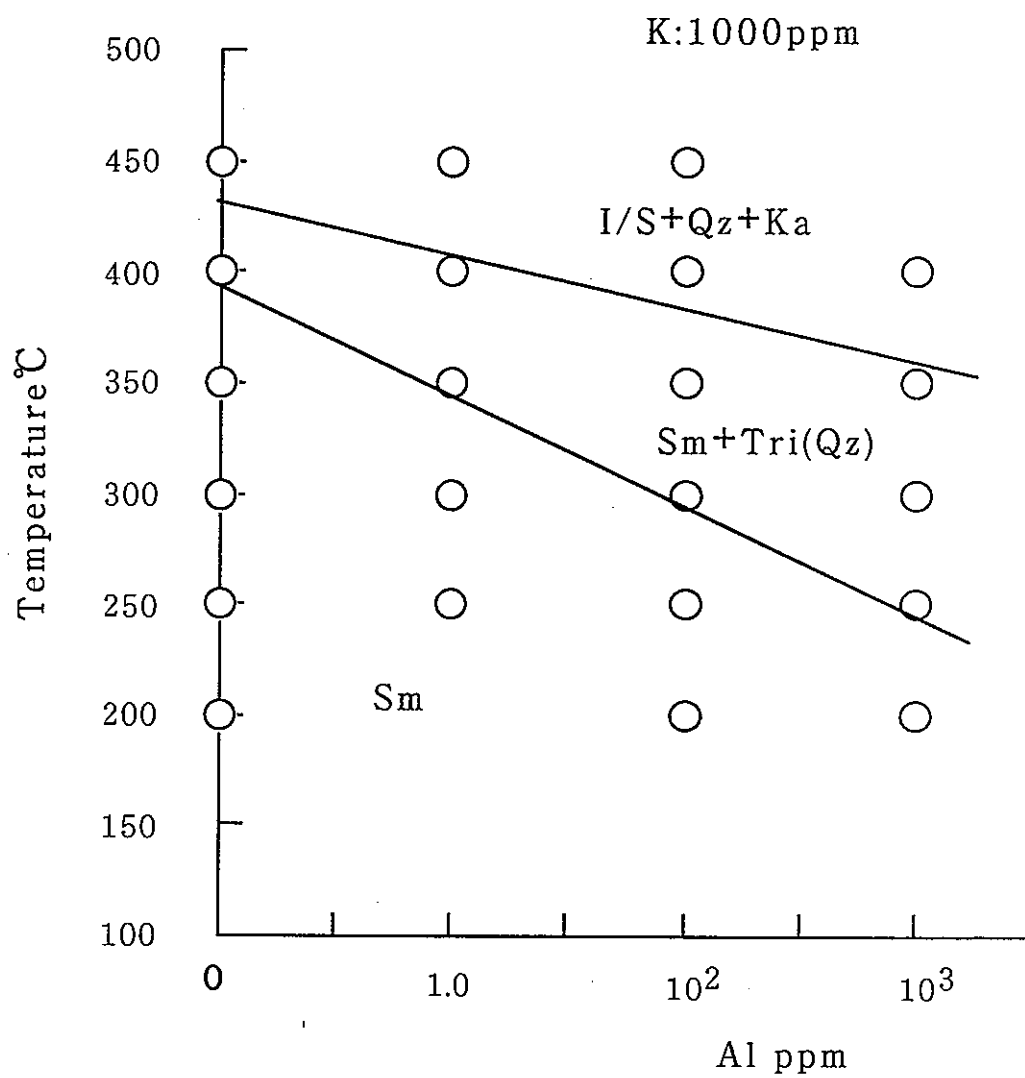


図 5.1 温度と水溶液中の Al 濃度の変化に対する Gpa-F の相関係図

5.3 結果とまとめ

5.3.1 実験結果および検討

予察的实验として、300℃、350℃の0.1GPaの实验をおこなった。その結果を表5.1に示す。この条件ではKpa-FおよびLSC-1とも分解および緑泥石化がおこっていない。また磁鉄鉱も共存相として安定である。図5.1で示すようにKを入れない0.1GPaの实验ではKpa-Fは約400℃付近まで安定である。磁鉄鉱の存在下でもスメクタイトは400℃まで安定である事が推定できる。

中沢 他 (1990) はクニピアFを使った400℃、0.1 GPaの予察的实验で分解相として、バイデライトができる事を報告している。また彼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変化すると述べている。また大場 他 (1991) は温度増加にともない、クニピアFが0.1 GPaで200℃以上の实验において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を報告した。緑泥石は500℃までの安定領域をもっており、スメクタイトも400℃まで安定領域をもつことより、400℃以上で分解相と反応して緑泥石が生成する可能性がある。このため400℃以上の实验が必要と思われる。また三八面体型スメクタイトのサポナイトの方が天然の産状から考えるとこのような实验の出発物質として適していると思われる。

5.4 参考文献

- 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)
- H.-J.Massonne, The upper thermal stability of chlorite+quartz: an experimental study in the system $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. : J.metamorphic Geol., Vol. 7, pp.567-581. (1989)
- 中沢弘基・山田裕久・藤田武敏, モンモリロナイトの高純度・高結晶度合成に関する研究: 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」 pp. 5-29 (1990)
- 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)
- 渡辺隆・藤井美香, スメクタイトのイライト変換過程における電荷位置と混合層構造の変化: 上越教育大学紀要 第11巻 359-365. (1992)