

ベントナイトの熱変質挙動に関する研究(Ⅱ)

— ベントナイトのK固定およびその評価 —

(動力炉・核燃料開発事業団 受託研究成果報告書)

1990年4月

上越教育大学

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒107 東京都港区赤坂1-9-13

動力炉・核燃料開発事業団
技術協力部 技術管理室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to: Technical Evaluation and Patent Office, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation 9-13, 1-chome, Akasaka, Minato-ku, Tokyo 107, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation)

ベントナイトの熱変質挙動に関する研究 (II)

—ベントナイトのK固定およびその評価—

目次

第1章 はじめに

第2章 加熱処理によるスメクタイトのK固定

第3章 同型置換による層電荷位置の判定について

第4章 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

第5章 まとめ

和文要約

スメクタイトのK固定プロセスのメカニズムを検討した。このため、以下の3つのテーマを設定し、実験を行った。

- 1.加熱処理によるK固定
- 2.同型置換による層電荷位置の判定について
- 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

その結果、1では、

- ① 250℃,12時間加熱でK固定された。
- ② 処理温度の上昇に伴いK固定量が連続的に増加する。
- ③ 合成生成物のイライト化率は400℃で約35%である。
- ④ K固定は置換位置に影響される。

2では、

- (1)Greene-Kelly testは、Siガラスを使用する必要がある。
- (2)加熱処理後は24時間以内にグリセロール処理・X線回折分析を行わなければならない。
- (3)粒径の大きさにより性質が異なる試料がある。
- (4)四面体置換型で、層電荷の高い試料の場合に理想的な17.7Åの回折線は求められない。
- (5)Greene-Kelly testのメカニズムに不明な点が多い。

3では、

- ①スメクタイトのイライト化が進むにつれて四面体部分での同型置換が増加し、八面体部分とあわせて層電荷が徐々に増加する。
- ②八面体置換部分に比べ、四面体置換部分に選択的にKイオンが固定してイライト層に変化する。

Abstract

The mechanism of the potassium fixation process in smectite was carried out. The three subjects are selected as follows:

1. The potassium fixed in smectite by the heat treatment.
2. The identification of the source of layer charge by isomorphous substitution.
3. The process of potassium fixation in illite/smectite interstratified mineral.

The result of 1 subject is as follows:

- 1) The potassium is partially fixed in smectite at 250°C for 12 hours.
- 2) The amount of fixed potassium in smectite increases with increasing temperature.
- 3) The percentage of illite layer in the I/S is about 35 % at 400°C.
- 4) The potassium fixation in smectite is effected the the source of layer charge by the substitution.

The result of 2 subject is as follows:

- 1) Silica glass must be used for Greene-Kelly test.
- 2) The XRD powder pattern of heated smectite must be obtained within 24 hours of glycerol solvation.
- 3) The property of smectite is generally influenced with particle size.
- 4) The XRD reflection with spacing of 17.7 Å can not be obtained for tetrahedral charged smectite with high layer charge.
- 5) The mechanism of Greene-Kelly test is not clear yet.

The result of 3 subject is as follows:

- 1) The substitution in the tetrahedral layer increases, and the total layer charges in the tetrahedral and octahedral layers increase with increasing the percentage of illite layer in the I/S.
- 2) The smectite layers having tetrahedral charge convert into illite layer, selectively.

第1章 はじめに

1. はじめに

今年度の研究テーマは、ベントナイトの初期熱変質における結晶化学的な問題；「K固定」についてである。

まずはじめに、室内実験として「加熱処理」によるK固定を行い、その生成物の評価法を検討を行った。次に、K固定とスメクタイトの層電荷との関係を追うための基礎研究として、判定のため通常用いられるGreene-Kelly testの再検討を行い、その問題点の把握と改良法を検討した。さらに、次章では、天然におけるイライト／スメクタイト混合層鉱物のK固定が、 $g=0$ から $g=1$ の間で起きるが、そのプロセスをX線回折分析により判定を行う方法論を検討した。それらの結果をここに報告する。

第2章

加熱処理によるスメクタイトのK固定

2 加熱処理によるスメクタイトのK固定

2.1 目的と意義

2.2 実験

2.2.1 試料

2.2.2 方法

2.3 結果

2.3.1 溶液、濃度、反応時間による底面間隔の変化

2.3.2 加熱処理による層間のK固定

2.4 K固定の検討

2.4.1 示差熱分析 (D T A)、熱重量分析 (T G)

2.4.2 C E C測定

2.4.3 X線回折分析

2.4.4 イライト化率の判定

2.5 考察

2.5.1 SWy-1とNa-Btの比較

2.5.2 イオン半径の大きさによる比較

2.6 まとめ

2.7 引用文献

2.1 目的と意義

スメクタイトは、膨張性やイオン交換性などの化学的活性を持ち、低い層電荷 (0.2~0.6 esu/half unit cell) を示す代表的な粘土鉱物の一つである。構造は四面体シートと八面体シートより成る2:1型で、その層間には交換性陽イオンと水分子層が存在している。

スメクタイトは、埋没続成作用により膨張性を示さないイライトに変化することが報告されている (Perry and Hower, 1970; Foscolos and Kodama, 1974; Inoue and Utada, 1983; Johnson and Miller, 1985; Ramseyer and Boles, 1986)。このスメクタイトのイライトへの変換プロセスは連続的に起こり、その中間段階では種々のイライト/スメクタイト混合層鉱物を形成することが知られている。特に、この初期段階でのスメクタイト層のK置換および固定のプロセスが最近の興味ある課題となっている (Inoue et al., 1987)。

Inoue (1983) は水熱合成実験によりスメクタイトのK固定を行った。その結果、K固定は出発物質の層間陽イオン種の影響を受け、その固定量は処理温度の上昇に伴って増加する。また、Kの層間への選択的置換は、水和エネルギーの大きさに依存することを指摘している。さらにK固定をSiのAl置換による層電荷の上昇に関連させて説明している。

K固定によるスメクタイトの膨張性の減少については、総電荷に関係し置換位置には関連しないとするもの (Weir, 1965; Schultz, 1969; Horvath and Novak, 1975)、置換位置との相関関係が認められるとするもの (Wear and White, 1951; Hower and Mowatt, 1966) などがある。このようにいくつかの研究例はあるが、Kの層間への固定を結晶構造中の八面体シートと四面体シートの置換位置の違いに着目した研究はすくなく研究者によって様々な考えが出され、まだ明確な結論となっていない。

一方実験方法は、層電荷を増加させるために高温高圧にする必要があり、オートクレーブによる水熱条件下で行われることが多い。低圧の加熱実験では、変化が起こらなかつたり、変化が小さく生成物の評価が難しいという問題があるためである。しかし反応生成物の小さな変化でも測定が可能となるように相対湿度を制御して測定を行えば常圧での加熱実験で合成が可能と考える。さらに層間陽イオン種を一定にして層電荷の等しい試料を用いれば、粘土の骨格部分が持つ膨張

性の違いに着目できるので置換位置の違いにも着目できる。そこで、スメクタイトのイライトに伴う変化を、層間陽イオンの挙動に着目して調べ、特に興味深いKイオンの層間への固定を炉による加熱実験で行なった。その結果から地球科学的な問題の一つとしてのスメクタイトのイライト化に伴うKの固定プロセスを考察した。

2.2 実験

2.2.1 試料

出発物質としてThe Clay Minerals Society of AmericaのSourceClaysであるWyoming (SWy-1)、Cheto (SAz-1)と、クニミネ工業株式会社の月布(Na-Bt)、土浮山産モンモリロナイト(Ca-Bt)を使用した。以下Wyoming試料をSWy-1, 月布試料をNa-Bt, 土浮山試料をCa-Bt, Cheto試料をSAz-1と表す。

各試料は粉碎し、それを蒸留水中にいれ超音波により分散させる。分散試料を遠心分離機により2 μm 以上のものを沈降させ、懸濁液を分取する。この懸濁液中の粘土粒子を再び遠心分離機にかけ、沈降濃縮する。0.2 μm 以上の粒子を沈降させこの沈降分を粘土分として回収する。

各試料の構造式(表1)からWyoming、月布は層間陽イオンがNaの多いNa-モンモリロナイト, Cheto, 土浮山はCaが多いCa-モンモリロナイトであることがわかる。

2.2.2 方法

溶液濃度と反応時間に関する実験操作を図1に示し次に概要を述べる。

- ①水篩し2 μm 以下の粒径部分を分離採集したSWy-1、Na-Bt、Ca-Bt、SAz-1を風乾し200mgを粗秤する。
- ②各試料と濃度調整^{*}した塩化カリウム50mlを一定時間反応させる。
- ③反応終了後遠心分離し過剰な塩を80%アルコールで3回洗浄する。さらに蒸留水で洗い硝酸銀溶液で塩素の影響があらわれなくなるまで洗浄して反応試料とする。
- ④この反応試料をガラス板に塗布し風乾後定方位試料^{**}とし、相対湿度を80%に制御してX線回折により底面間隔を測定する。

*') 1級KClを74.59 g取り1000 mlに溶かして1N-KClとする。これを希釈して0.1 N, 0.05 N, 0.01 Nとする。

**') 定方位試料の作成は次の手順で行った。粘土分の懸濁液を超音波により分散させ分取する。スライドガラス上のX線回折領域に均一に塗布し静置、風乾させる。エチレングリコール（EG）処理試料とは、試料塗布の際EG 10%溶液を1-2滴滴下して均一に攪拌し風乾したものをいう。（試料は完全に乾燥するとEGを失うので若干生乾きの状態でX線回折測定を行う。）なお、一部試料についてはEGの蒸気による処理を行った。これは、気体EGと平衡状態にすることで層間にEGを保持させるもので、未処理の定方位試料をEGを含ませた脱脂綿をしいた密閉容器に封入し60℃で半日以上静置する方法である。

次に炉による加熱実験の概要を述べる（図2）。

①水篩し2 μm以下の粒径部分を分離採集したSWy-1、Na-Bt、Ca-Bt、SAz-1を未処理のままガラス板に塗布し定方位試料としたものと、層間をKに置換し定方位試料としたものの2種類を作成する。

②それぞれの試料をマッフル炉で加熱処理***')する。処理後デシケータ中に放置し24時間経過後各試料について相対湿度を40%に制御してX線回折により分析する

***') 設定温度の炉中に試料を入れ、10分後に温度を確認してから時間を測定する。

表 1 出発試料の構造式

試料	構造式
Wyoming (SWy-1) ¹⁾	$(Ca_{0.08}K_{0.01}Na_{0.25})(Al_{1.51}Fe^{3+}_{0.13}Fe^{2+}_{0.05}Mg_{0.20})(Si_{3.82}Al_{0.08})O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$
月布 (Na-Bt) ²⁾	$(Ca_{0.04}K_{0.01}Na_{0.32})(Al_{1.50}Fe^{3+}_{0.08}Mg_{0.31})(Si_{3.85}Al_{0.05})O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$
土浮山 (Ca-Bt) ³⁾	$(Ca_{0.18}Mg_{0.05}Na_{0.02})(Al_{1.45}Fe^{3+}_{0.08}Fe^{2+}_{0.04}Mg_{0.22})Si_{4.00}O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$
Cheto (SAz-1) ⁴⁾	$(Ca_{0.45}K_{0.03}Na_{0.08})(Al_{1.40}Fe^{3+}_{0.10}Mg_{0.50})(Si_{3.83}Al_{0.07})O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$

¹⁾ Knechtel and Patterson(1962) : ²⁾ 宇野 他(1981) : ³⁾ 小坂 他(1981) : 4) Grim et al.(1978)

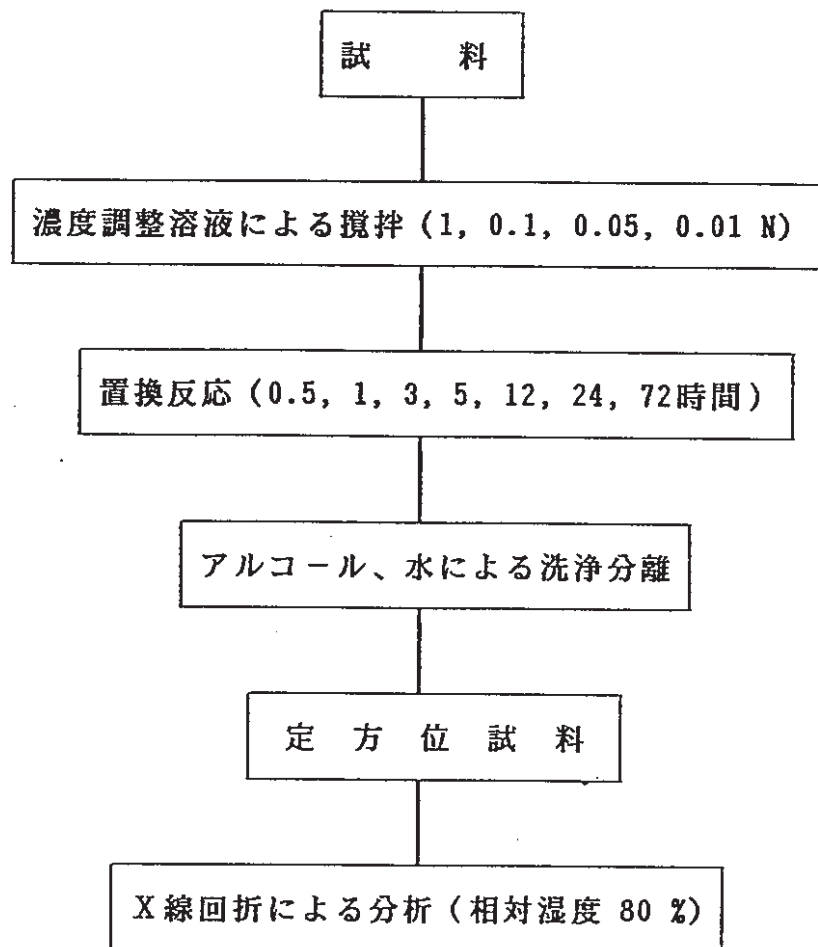


図 1 溶液濃度と反応時間に関する実験のフローチャート

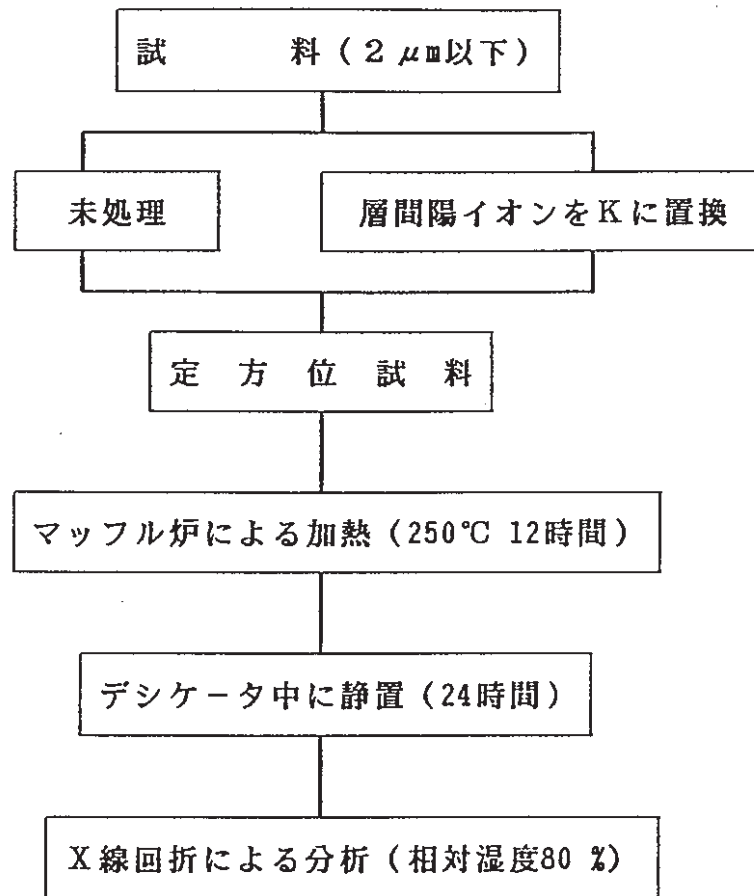


図 2 炉による加熱実験のフローチャート

2.3 結果

2.3.1 溶液濃度、反応時間による底面間隔の変化

試料の層間陽イオン置換に対する溶液濃度、反応時間の影響を調べた。置換が行われたかどうかは、スメクタイトの底面反射が相対湿度により変化することに着目し、X線回折により確認する（岩崎、1979；Watanabe and Sato,1988）。層間をK, Na, Caに置換された Na-Btの底面間隔の相対湿度に対する変化を図3に示す。

Na-モンモリロナイトは、40-50% 相対湿度 (r.h.) で12.4 Å, 70-90% r.h. では15.6 Å, 100% r.h. で18.8 Åを示す。Ca-モンモリロナイトは20-80% r.h. では15.8 Å, 100% r.h. では18.8 Åを示す。K-モンモリロナイトは40%以上では、12.4 Åの底面反射を示す。

実験試料は、層間がCaを多く含むCa-BtとNaを多く含むNa-Btを用いてK置換を行ったのでKとNa, Caの底面反射の変化が明らかとなる相対湿度80%に設定し測定を行った。つまり、80% r.h. の時Kは層間に1分子層の水を形成して12.4 Åを示しNa, Caは2層の水分子層を形成して15.6 Åを示す。従って、底面間隔が12.4 Åを示せば層間陽イオンがKであると判断できる。溶液濃度、反応時間の違いによる底面間隔の変化を図4、5に示す。

Na-Btは、1規定の塩化カリウム溶液との30分反応で層間がKと判断できる12.4 Åの底面反射を示す。これは72時間反応と同じ結果である。両試料とも、0.1規定で1規定溶液の反応と同じ結果を示す。0.01規定の時、Na-Btは15.6 Åの底面反射を示し緩やかなカーブを描きながら12時間で12.4 Åとなる。しかし、Ca-Btの0.01規定溶液では、24時間の反応でも2層の水分子層を示す15.6 Åのままである。溶液と30分反応させたときの底面間隔を調べると、層間がKに置換される最低濃度は0.1規定であることがわかる。従って、本研究で行った1規定12時間の反応は、イオン交換の反応時間と濃度の条件を十分満足していると考えられる。

次に、イオン交換による層間陽イオンの変化を精密に測定するために、原子吸光分析法を用いて測定した（表2）。イオン交換反応前は、79.1meq/100gあった層間のNaが、1規定12時間の反応により0.2meq/100gに減少している。この結果、試料の層間陽イオンがほぼ完全にKに置換したと考えられる。K置換を行う前後で3%のCECの減少が見られ、置換を行うことにより層間のKが非交換性Kと

しての動向を示すという可能性も示唆している。

実験で用いたイオン交換の溶液濃度と反応時間（1規定、12時間）の有効性については化学分析結果からも確かめられた。

2.3.2 加熱処理による層間のK固定

層間陽イオンをKに置換したSWy-1、Na-Bt、SAz-1、Ca-Btの定方位試料をマッフル炉中で250℃、12時間加熱処理した。その結果、Na-Bt、SAz-1、Ca-Btはそれぞれ1層の水分子層の形成を示す12.4Åの底面反射を示すが、SWy-1のK置換試料のみ10Åの底面間隔を示す（図5）。

スメクタイトでは通常250℃で層間水は容易に復水する（Hoffmann and Endell, 1939）。このことから、加熱後24時間でなお10Åを示すSWy-1試料はKが固定されたと考えられる。10Åを示す現象は層間陽イオン種の影響を受け、Kイオンの時のみ特異な現象として表われることを確かめるために、層電荷がほぼ等しく層間陽イオン種が同じSWy-1とNa-Btについて比較した。K置換試料と未処理の試料をそれぞれ加熱処理し、時間経過における底面間隔の変化をd(001)の底面間隔の変化に着目して調べた。その結果、未処理のNa-Btは、加熱終了後すぐに1層の水分子層の形成をあらわす12.4Åの底面間隔を示し、時間経過と共にd(001)の強度を増している。K置換Na-Btも復水時間が少し遅れるものの同じ傾向を示している。未処理SWy-1は、時間経過と共にゆっくり復水しており、K処理SWy-1のみ特異な傾向を示していることがわかる。層間をKにした試料は、時間が経過しても10Åの底面間隔を示し1ヶ月後もそのままである（図7）。

表 2 原子吸光分析による浸出陽イオン組成 (meq/100g)

試 料	浸 出 陽 イ オ ン			
	Na	K	Ca	Mg
未処理SWy-1	73.8	1.3	17.4	3.0
イオン交換SWy-1	0.2	99.8	0	0

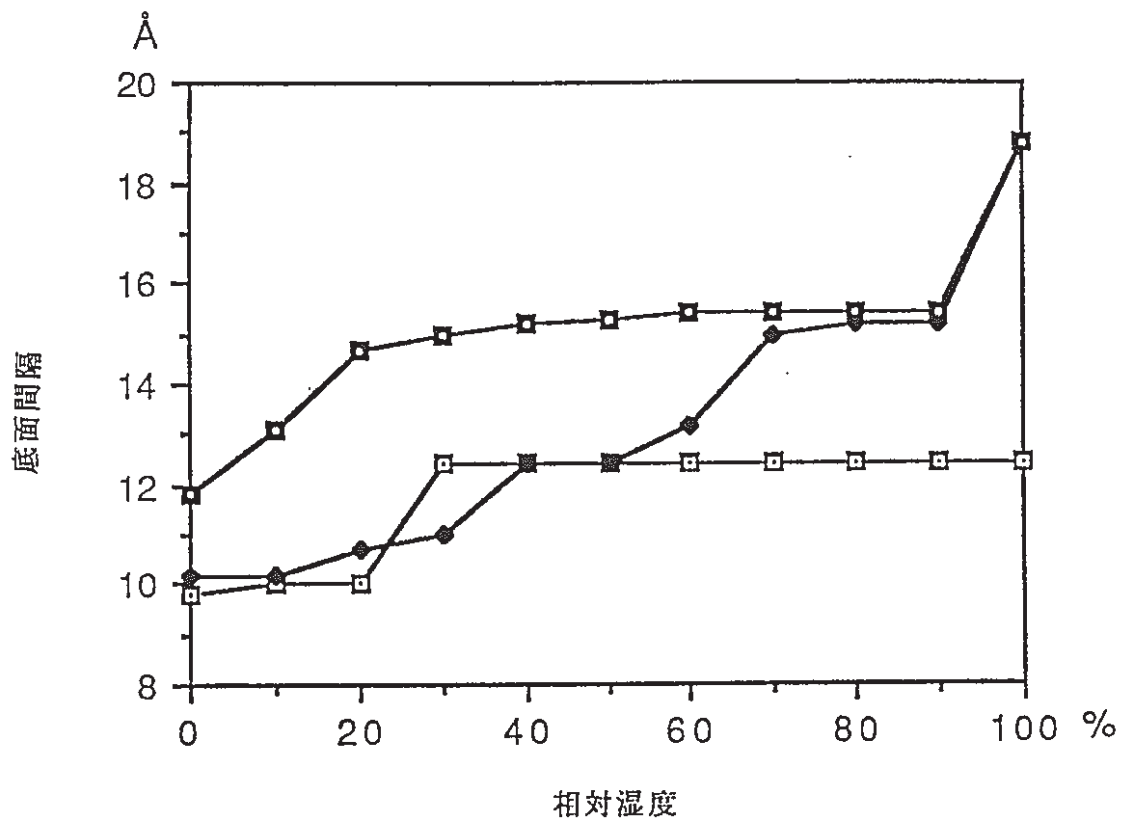


図 3 Na-Bt の層間陽イオン種による
 相対湿度制御下での底面間隔の変化
 □ : 層間陽イオン K ■ : 層間陽イオン Ca
 ● : 層間陽イオン Na

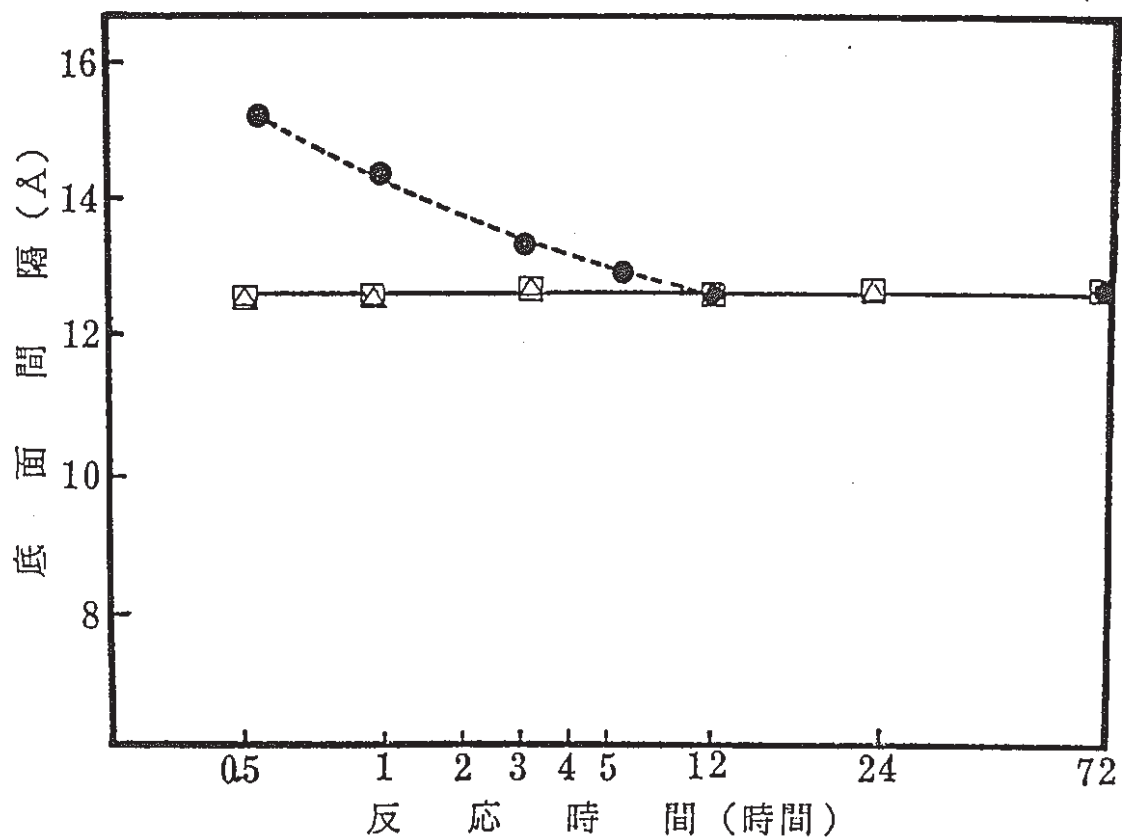


図 4 Na-Bt の溶液濃度による反応時間と底面間隔の関係
 △ : KCl 溶液濃度 1 N □ : KCl 溶液濃度 0.1 N
 ● : KCl 溶液濃度 0.01 N

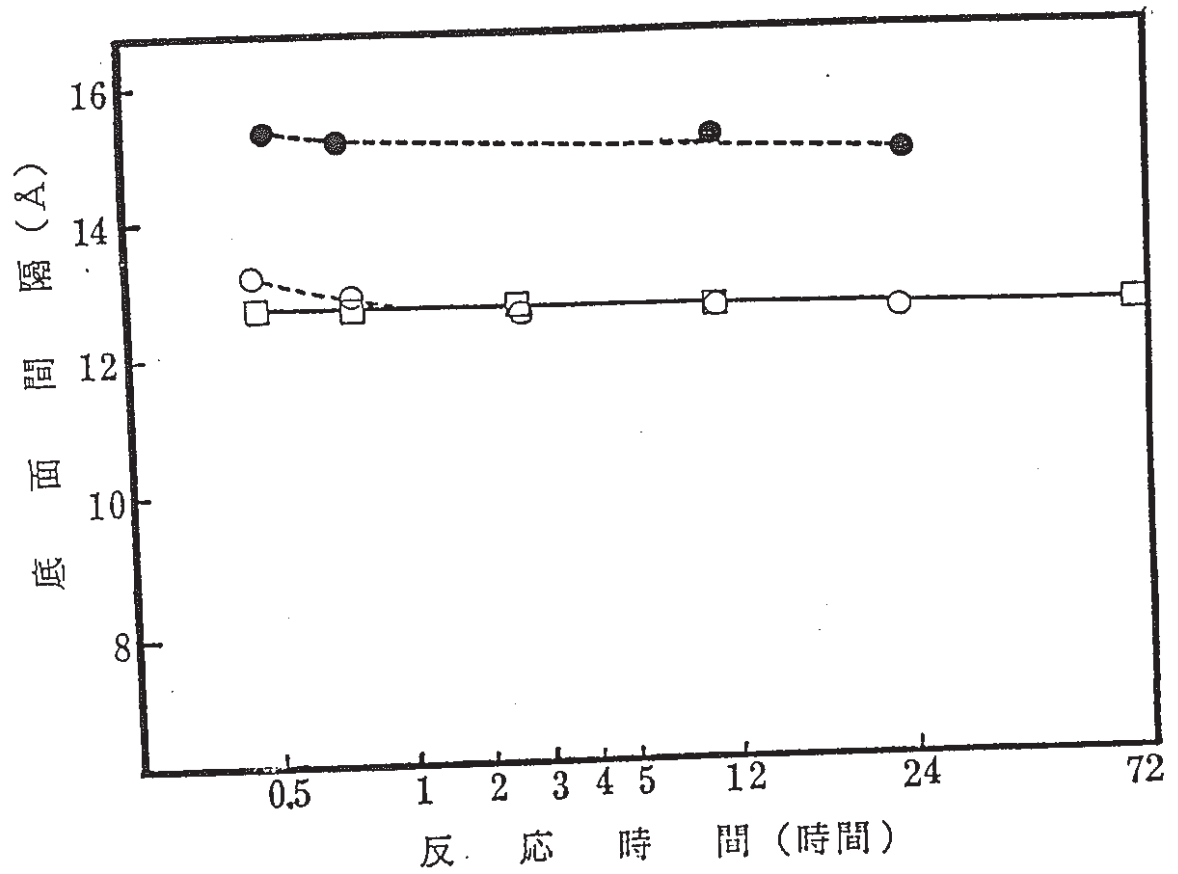


図 5 Ca-Bt の溶液濃度による反応時間と底面間隔の関係
 □ : KCl 溶液濃度 0.1N ○ : KCl 溶液濃度 0.05N
 ● : KCl 溶液濃度 0.01N

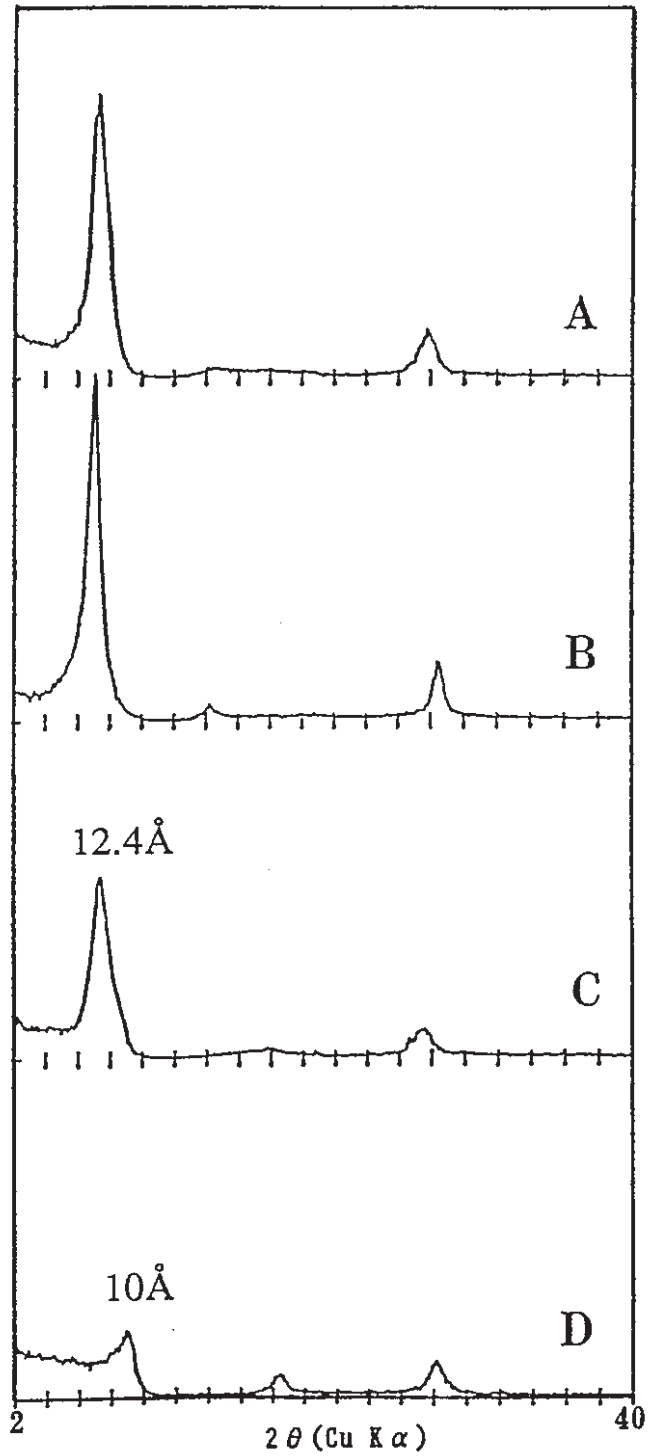


図 6 加熱処理後試料のX線回折パターン
 (24時間静置後 r. h. 40%)
 A: Ca-Bt B: Na-Bt
 C: SAz-1 D: SWy-1

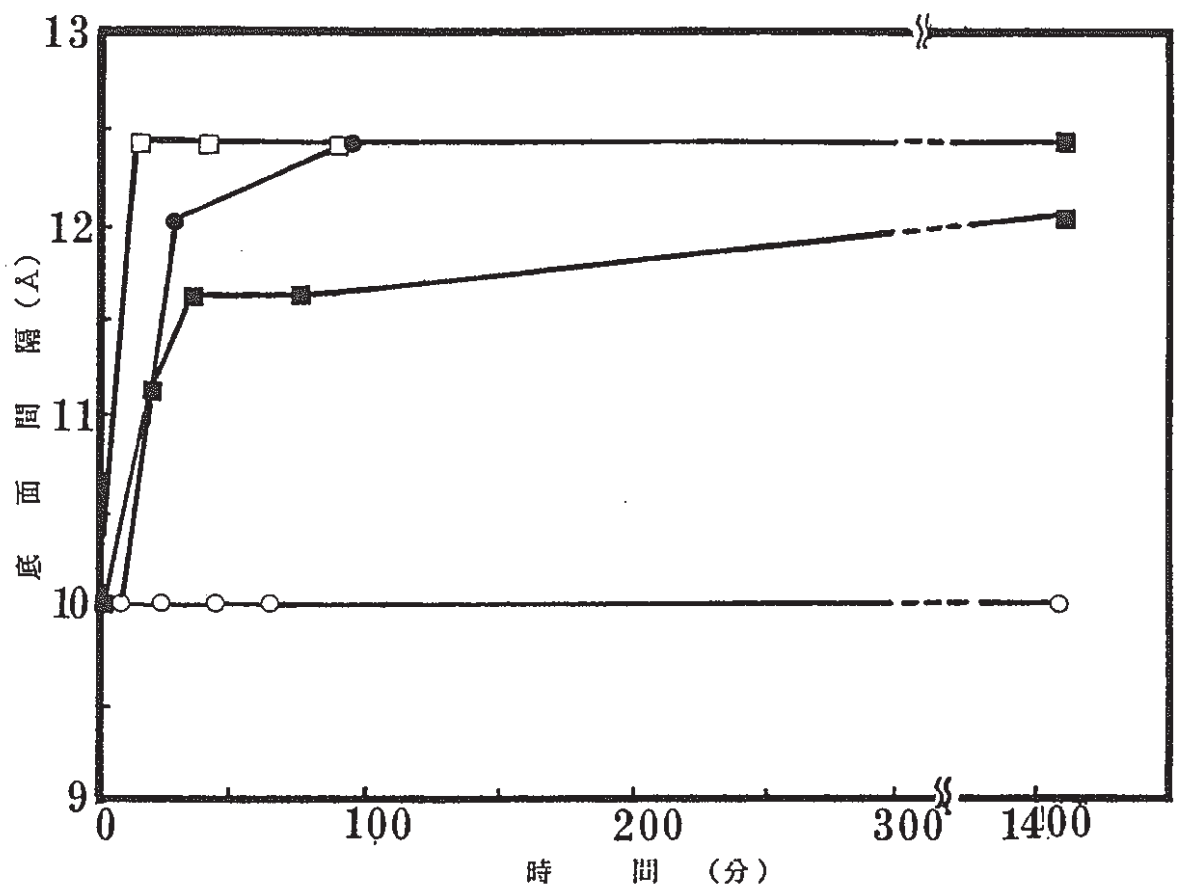


図 7 加熱後の時間経過に伴う d (001) 底面反射
 ● : K置換 Na-Bt ○ : K置換 SWy-1
 □ : Na-Bt ■ : SWy-1

2.4 K固定の検討

K置換したSWy-1を250℃、12時間加熱処理した結果、層間のKが固定された。Inoue and Utada(1979)、Inoue(1983)によれば、スメクタイトの層間がKの場合には水熱処理によりイライト/スメクタイト不規則型混合層鉱物が生成され、イライト生成の初期段階ではKの固定が重要な役割を持つことが示されている。そこで実験により生成したSWy-1のK固定を検討した。

2.4.1 示差熱分析(DTA)、熱重量分析(TG)

水簾試料を風乾後メノウ乳鉢で粉碎し測定試料としたものを実験に用いた。加熱処理試料については、炉による加熱後冷却し、乳鉢で粉碎したものを相対湿度60%のデシケータ中に24時間静置した後実験に使用した。

加熱処理により固定が起こったSWy-1のK置換試料と未処理試料のDTA、TGのデータを示す(図8)。加熱処理後同じ条件でデシケータ中に置いたにもかかわらず、100℃付近にみられるピークの大きさ、TGによる重量の減少に明らかな差がみられる。重量減少はSWy-1で20%、K置換試料で5%である。X線回折でみられたK固定が、TGによる重量の減少に15%の差となって現われている。これはK固定により層間の水分子層が脱水した結果とよい一致をみる。しかし、5%の重量の減少から、層間にはわずかに水を含んでいることが示される。これはX線回折では、わずかなX線回折強度の減少や、回折線の低角側への移動などに示される現象と深く関係しているものと考えられる。

さらにDTAの吸熱ピークの温度が低温側に移動している。この温度差は、層間水と吸着水の違いを示していると考えられる。

2.4.2 CEC測定

スメクタイトのイライトへの変換にともない陽イオン交換容量(CEC)の減少が起こる。これは層間における非交換性Kの増加の結果として起こる現象で、Hower and Mowatt(1966)やInoue and Utada(1983)によりCECやスメクタイトの割合と相関関係が見いだされている。そこで加熱処理試料のCECを調べ、非交換性K量の減少からスメクタイトのイライトへの変換の割合を比較検討した。

CECの測定法を以下に述べる。

粘土鉱物の持つ電荷を電氣的に中性に保つために常に反対の電荷を持つイオンが存在している。このイオンとある一定の濃度を持つ溶液との交換反応を行い、放出されるイオン量を測定することにより粘土鉱物の電荷量を出すことができる。これにより測定されたものをCECとよんでいる。

CEC測定における慣行法として、Schollenberger法が多く用いられている。しかし溶液のpH、イオン濃度等の条件により影響される変位負電荷もあるので、測定にはpHやイオン濃度、温度が規定される必要がある。Schollenberger法はアルコールによる洗浄が含まれているのでpHの測定が明確にできない。さらに破壊原子価のによる変位荷電のある試料では、再現性が低く測定値の信頼性が低いという欠点がある。同型置換の多いスメクタイトの場合、比較的これらの不確定要素は少ないと考えられるが、Hendricks and Nelson (1962)によれば、20%程度の破壊原子価を有しているというデータもある。

本研究では、K固定量をCECを用いて検討するにあたり、和田(1981)による平衡法を用いた。平衡法はpH、溶液濃度が調整できるため、破壊原子価を有している試料にも外部条件による影響が少なく、精度再現性が高いとされている。定量は広瀬(1988)が用いた原子吸光分析法によった。

実験操作を次に示す(図9,10,11)。

(1) 処理済みの試料の陽イオン交換基の飽和

1N-NaClをpH調整した後8ml分取し試料に加えた。手でよく振とうした後、25℃の恒温槽で30分静置し、3000rpmで遠心分離した。上澄み液を回収後pH測定した。

(2) 平衡塩濃度溶液による洗浄

平衡溶液の塩濃度を0.002Nに調整するために1と同様の操作を行った。5回目の上澄み液2ml分取しメスフラスコで100mlに定容した。このNaイオン濃度を原子吸光分析により求めた。5回目の上澄み液を捨てた後、試料中に残っている溶液の合計重量を測定してこの増量分と原子吸光分析から求めたNaイオン濃度から取り残しのNa量を計算した。

(3) 吸着陽イオンの交換

1N-CH₃COONH₄によって層間をイオン交換する。

Naイオンを含む上澄み液はメスフラスコに回収した後イオン濃度に合わせ希釈して原子吸光分析する。

Naイオンの原子吸光分析には、原子吸光用標準溶液を調整した1-5 ppmの標準溶液を用いた。検量線の作成には共存イオン干渉除去用としてランタン、マトリクスとして $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ を加えた。

SWy-1と Na-Btを500°Cまで段階的に加熱し、試料のCECを測定した結果を示す(図12)。SWy-1のCECは、200°Cまではわずかな変化だが300°C以上の処理温度になると急激な減少がみられる。Na-Btは400°C加熱までほとんど変化せず500°Cになると大きな減少がみられる。SWy-1はNa-Btに比べて低い温度でCECの減少がみられる。

非交換性K量と加熱処理温度の関係を図13に示す。非交換性Kは、SWy-1の場合300°Cの加熱で20%、400°Cの加熱で33%、500°Cの加熱で36%である。200°Cを境にして変化が始まり300°Cの加熱処理で急激な非交換性Kの増加がみられる。Na-Btの非交換性K量は400°Cで4%、500°Cで22%である。非交換性Kの増加傾向は、加熱処理試料のX線回折においてNa-Btは短時間に復水したがSWy-1はK固定状態をあらわす10Åの底面間隔を示したという結果とよい一致をみる。

スメクタイトの割合と非交換性Kの関係は、Hower and Mowatt(1966)、Inoue and Utada(1983)によりまとめられている。この実験結果の非交換性Kの量の変化を Inoue and Utada(1983)の値に当てはめると300°C加熱処理時のSWy-1はイライトの割合が25%、400°C加熱処理で36%である。

このことから、出発物質のモンモリロナイトはイライトに変化し、イライト/モンモリロナイト混合層鉱物となっていることがわかる。

2.4.3 X線回折分析

炉による加熱処理試料のX線回折では、底面反射(001,002,003)の位置はそれぞれ10Å、5Å、3.3Åで変化がみられないが、強度(I, II, III)に変化がみられる(図14)。以下に、各加熱温度ごとのX線回折線強度(I, II, III)の評価を示す。

A : 300°C加熱処理

$$I = I_{(001)} / (I_{(001)} + I_{(002)} + I_{(003)}) = 67.4 \%$$

$$II = I_{(002)} / (I_{(001)} + I_{(002)} + I_{(003)}) = 15.6 \%$$

$$III = I_{(003)} / (I_{(001)} + I_{(002)} + I_{(003)}) = 17.0 \%$$

B : 400°C加熱処理

$$I = I_{(001)} / (I_{(001)} + I_{(002)} + I_{(003)}) = 55.2 \%$$

$$II = I_{(002)} / (I_{(001)} + I_{(002)} + I_{(003)}) = 15.2 \%$$

$$III = I_{(003)} / (I_{(001)} + I_{(002)} + I_{(003)}) = 29.6 \%$$

C : 500°C加熱処理

$$I = I_{(001)} / (I_{(001)} + I_{(002)} + I_{(003)}) = 50.5 \%$$

$$II = I_{(002)} / (I_{(001)} + I_{(002)} + I_{(003)}) = 16.0 \%$$

$$III = I_{(003)} / (I_{(001)} + I_{(002)} + I_{(003)}) = 33.5 \%$$

K置換SWy-1のX線底面反射の強度比を三角ダイヤグラムにプロットした(図15)。加熱処理温度の上昇に伴いA, B, Cへと変化する。つまり003の強度が相対的に増加し、001の強度が減少が認められる。この強度比の変化と層間のKの量との関係を次の方法で評価した。回折強度(I)は、(4.1)式であらわされる。

$$I = F^2 \cdot LP \quad (LP = 1 + \cos^2 2\theta / \sin^2 \theta \cdot \cos \theta) \quad (4.1)$$

ただし、Fは層構造因子、LPはLorenz因子(L)と偏光因子(P)であり θ はBraggの回折角である。

まずF値を求めるために構造モデルを設定した。構造モデルは、雲母の座標を基本とし層間の一部が(H₃O)⁺で置き換えられているものとした。従って、水が残っている10Å層の化学式は、



R : [K, (H₃O)] と仮定した。

ここでは、層構造因子Fを式(4.2)によった。

$$F_1 [K, (H_3O)] + F_2 [(Al, Fe)_4] + F_3 [(Si, Al)_8 O_{20} (OH)_4] \quad (4.2)$$

10Å、5Å、3.3Åの反射強度をBrown(1955)により求めた。その結果、処理温度の上昇によるX線回折線の強度の比は次のようになる。

D : 1.0K + 1.0 H₂O

$$I = I_{(001)} / (I_{(001)} + I_{(002)} + I_{(003)}) = 65.2 \%$$

$$II = I_{(002)} / (I_{(001)} + I_{(002)} + I_{(003)}) = 17.5 \%$$

$$III = I_{(003)} / (I_{(001)} + I_{(002)} + I_{(003)}) = 17.3 \%$$

E : 1.5K + 0.5 H₂O

$$I = I_{(001)} / (I_{(001)} + I_{(002)} + I_{(003)}) = 52.7 \%$$

$$II = I_{(002)} / (I_{(001)} + I_{(002)} + I_{(003)}) = 17.3 \%$$

$$III = I_{(003)} / (I_{(001)} + I_{(002)} + I_{(003)}) = 30.0 \%$$

F : 2.0K

$$I = I_{(001)} / (I_{(001)} + I_{(002)} + I_{(003)}) = 36.5 \%$$

$$II = I_{(002)} / (I_{(001)} + I_{(002)} + I_{(003)}) = 17.1 \%$$

$$III = I_{(003)} / (I_{(001)} + I_{(002)} + I_{(003)}) = 46.4 \%$$

処理温度の上昇によるX線の強度比の変化はD, E, Fとなる(図15)。層間のKの割合が増えることによる強度比の変化の傾向とA, B, Cの傾向は一致している。300°C加熱処理 SWy-1は、ほぼ1.0K + 1.0 H₂Oに等しく、400°C, 500°C加熱は1.5K + 0.5 H₂Oに近いものと考えられる。

以上の結果から、炉による加熱温度の上昇に伴い非交換性のKが増加することがわかる。

2.4.4 イライト化率の判定

イライト/モンモリロナイトの混合層のX線回折像をモデル計算により求め実測の回折像とフィッティングすることで試料の結晶構造、イライト化率を判定することができる。イライト/モンモリロナイトの混合層鉱物の場合、その混合層構造の特徴は、エチレングリコール処理をしたとき3本のX線回折線に顕著にあらわれる。それらは CuK α のX線を用いたとき、回折角で5° ~ 17° の位置にくるもので、それぞれ低角側より 5° ~ 8° に出現する回折線を l₁、9° ~ 11° のものを l₂、16° ~ 17° のものを l₃とし、l₁とl₂の回折線の位置の差を $\Delta 2\theta_1$ 、l₂

と l_3 の位置の差を $\Delta 2\theta_2$ とした。 $\Delta 2\theta_1$ と $\Delta 2\theta_2$ を測定し渡辺(1981)の図にプロットすることでイライト/スメクタイト混合層鉱物の基本層の割合と混合層構造が容易に判定される。しかも混合層の構造変化の過程が体系的に表現できるという利点がある。

この方法により処理したSWy-1-K400°C加熱試料は、 $2\theta = 5.2^\circ, 10.0^\circ, 16.0^\circ$ にピークが認められる。この3つのピークから $\Delta 2\theta_1$ と $\Delta 2\theta_2$ を求め渡辺の図にプロットした結果加熱による生成物は $g=0$ の不規則型で、イライトの割合が33%の値に相当する混合層鉱物であることがわかる(図16)。

以上の検討結果をまとめると、X線回折上での10 Åの層間を示す変化は出発物質のSWy-1がイライト化率約35%の不規則型イライト/モンモリロナイトの混合層鉱物に変化したことが確かめられた。

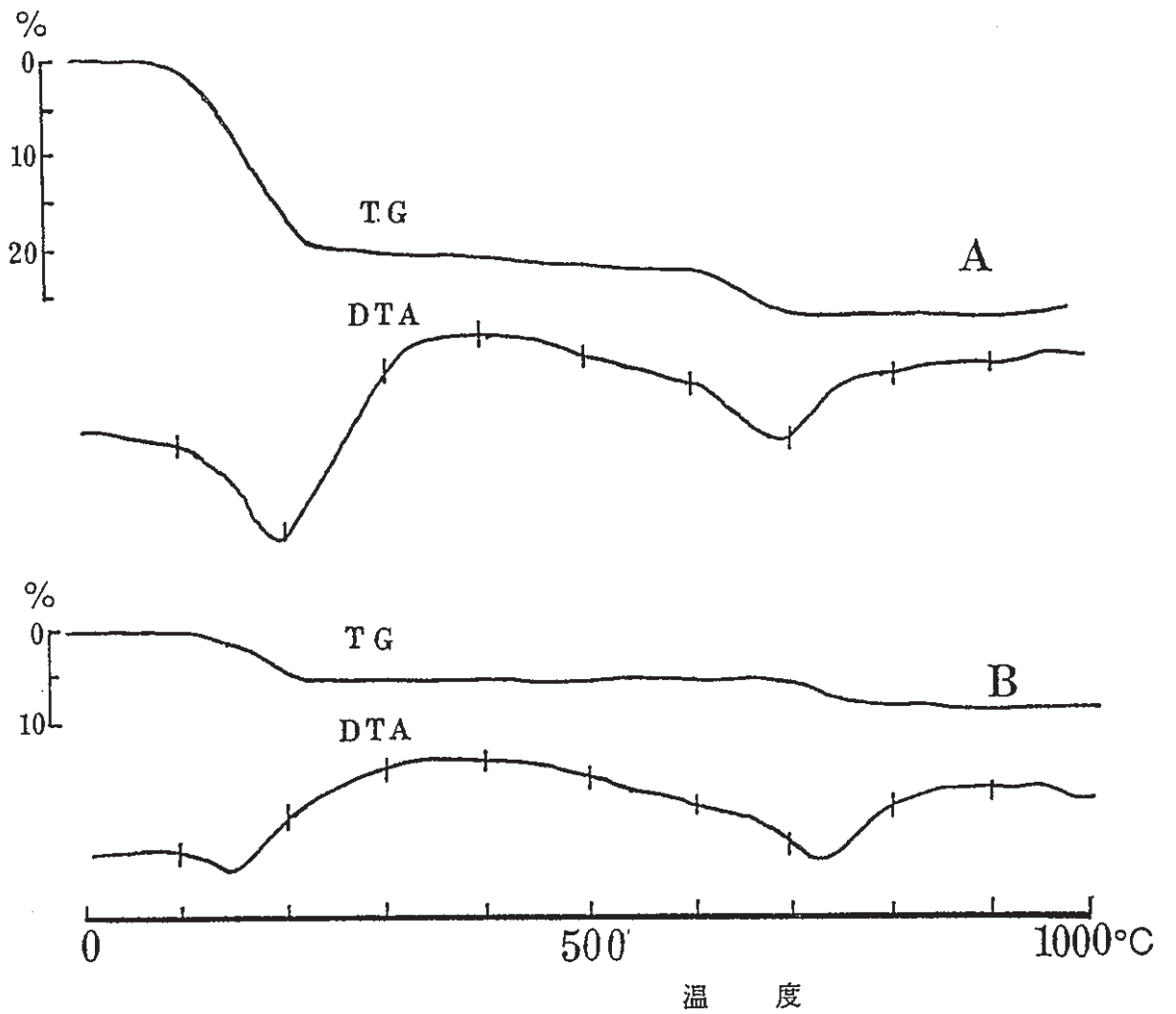
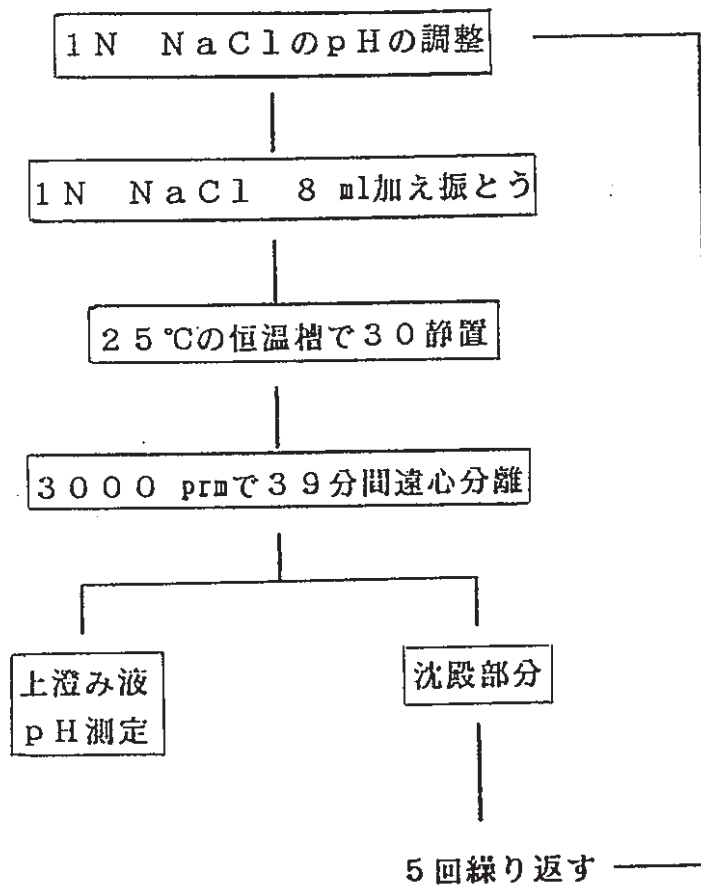


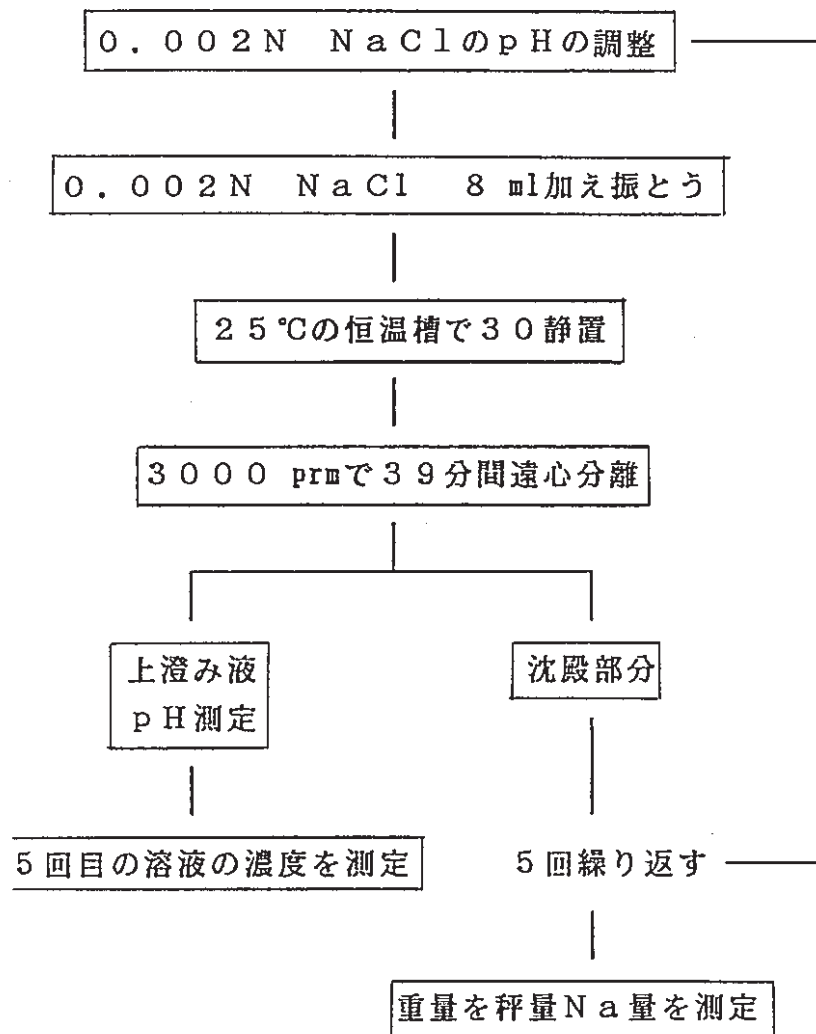
図 8 加熱処理後 2.4 時間デシケータに静置した
試料の TG, DTA 曲線

A : S W y - 1 B : K 置換 S W y - 1



次のステップへ

図 9 CEC測定法のフローチャート
(陽イオン交換基による飽和)



次のステップへ

図 10 CEC測定法のフローチャート
(平衡塩濃度溶液による洗浄)

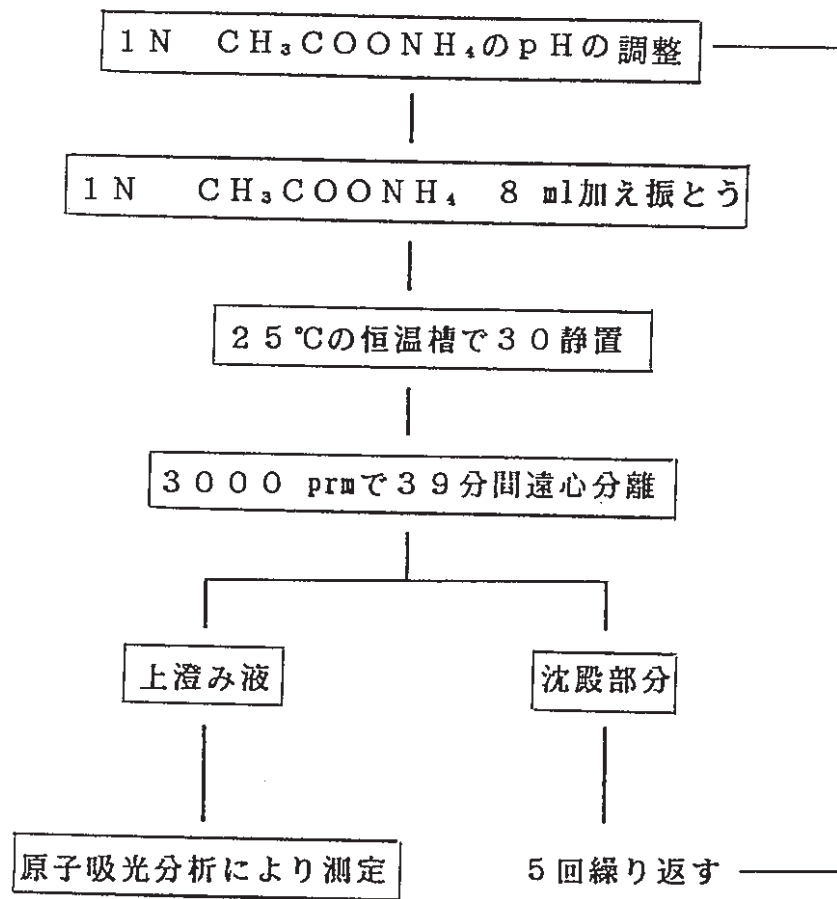


図 11 CEC測定法のフローチャート
(吸着陽イオンの交換)

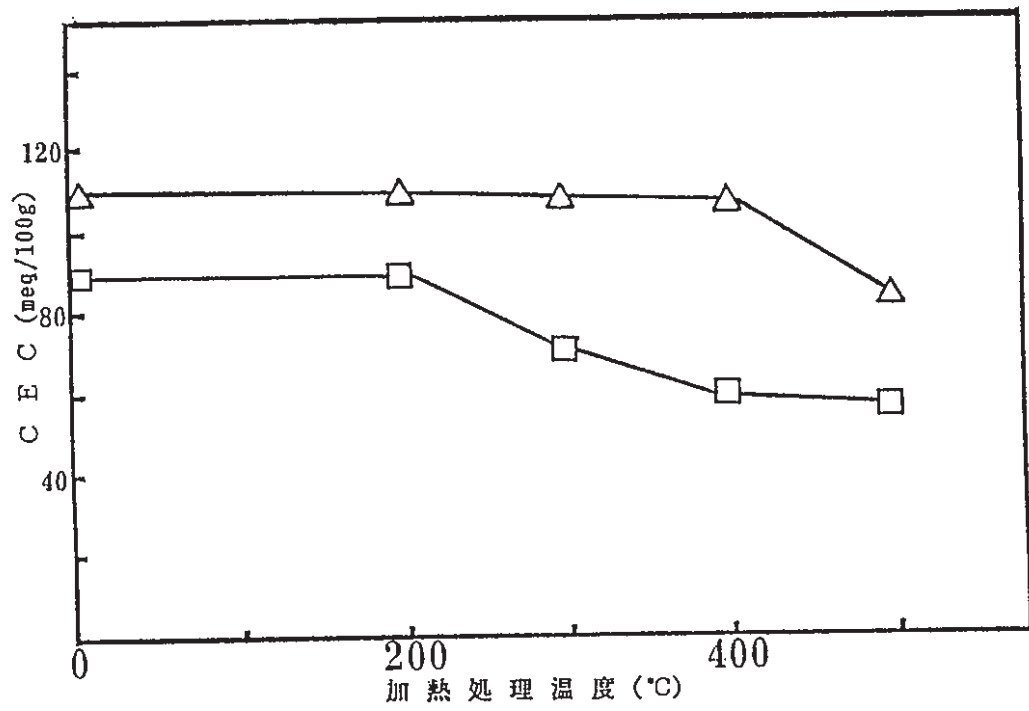


図 12 加熱処理温度によるCECの変化
□ : SWy-1 △ : Na-Bt

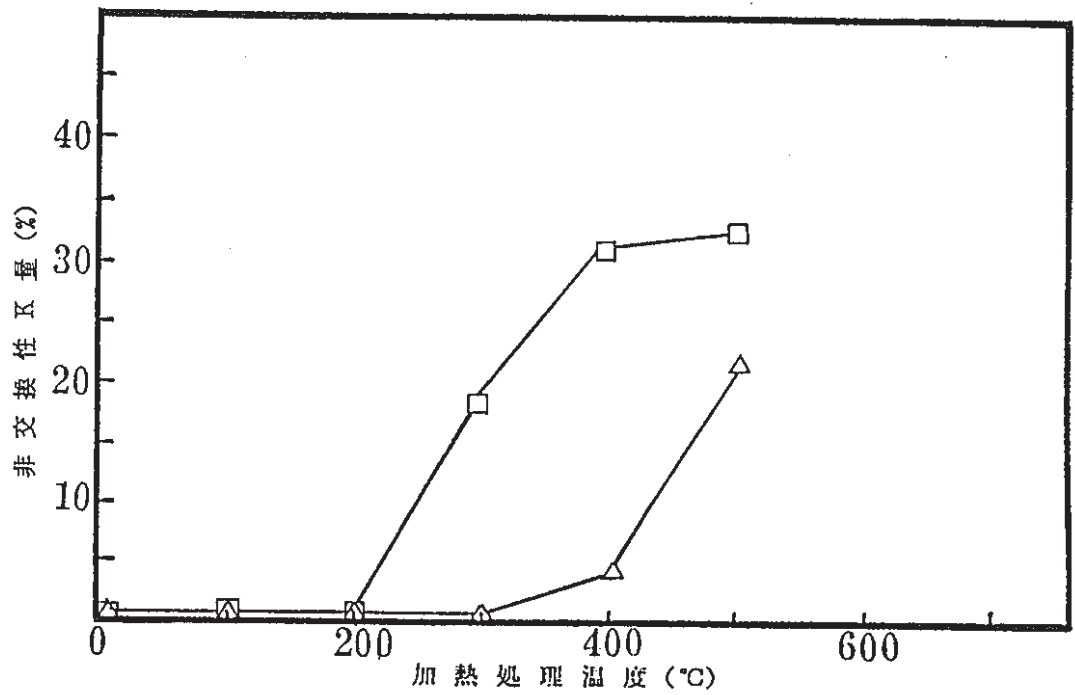


図 13 加熱処理温度による非交換性 K 量の変化

□ : SWy-1 △ : Na-Bt

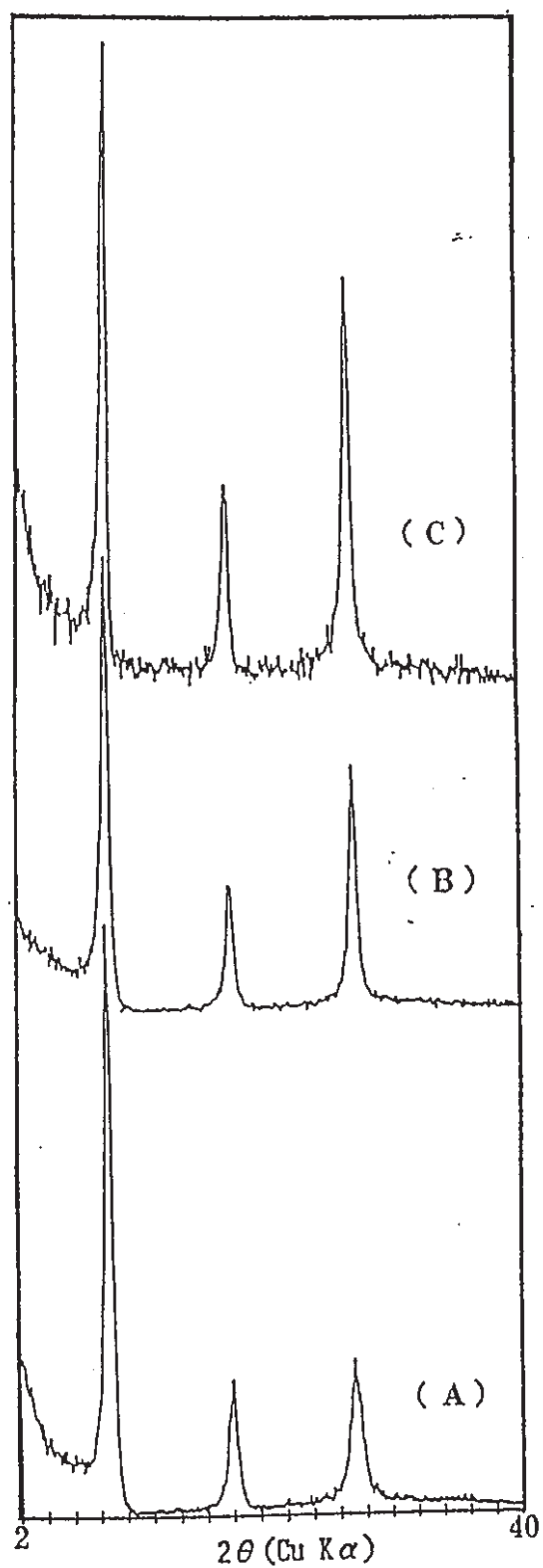


図 14 加熱処理温度によるX線回折パターンの変化
A : 300°C B : 400°C C : 500°C

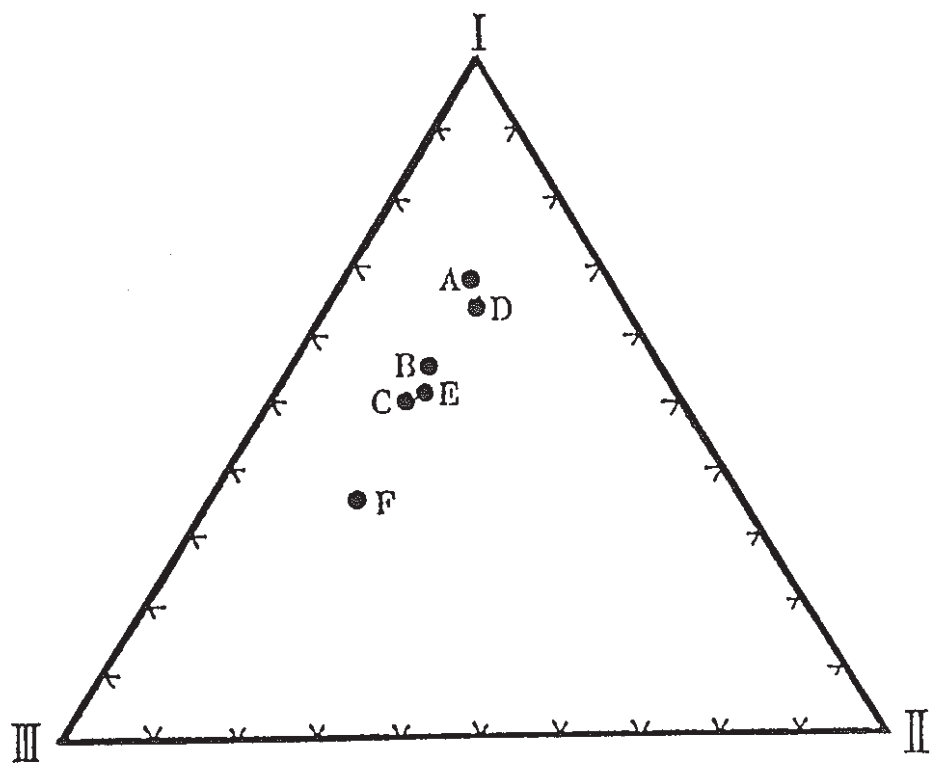


図 15

加熱処理温度とXRD強度比の関係(r.h.40%)

$$I = I_{001} / (I_{001} + I_{002} + I_{003}), \quad II = I_{002} / (I_{001} + I_{002} + I_{003}), \quad III = I_{003} / (I_{001} + I_{002} + I_{003})$$

A:300°C加熱、B:400°C加熱、C:500°C加熱、

D:1.0K+1.0H₂O、E:1.5K+0.5H₂O、F:2.0K

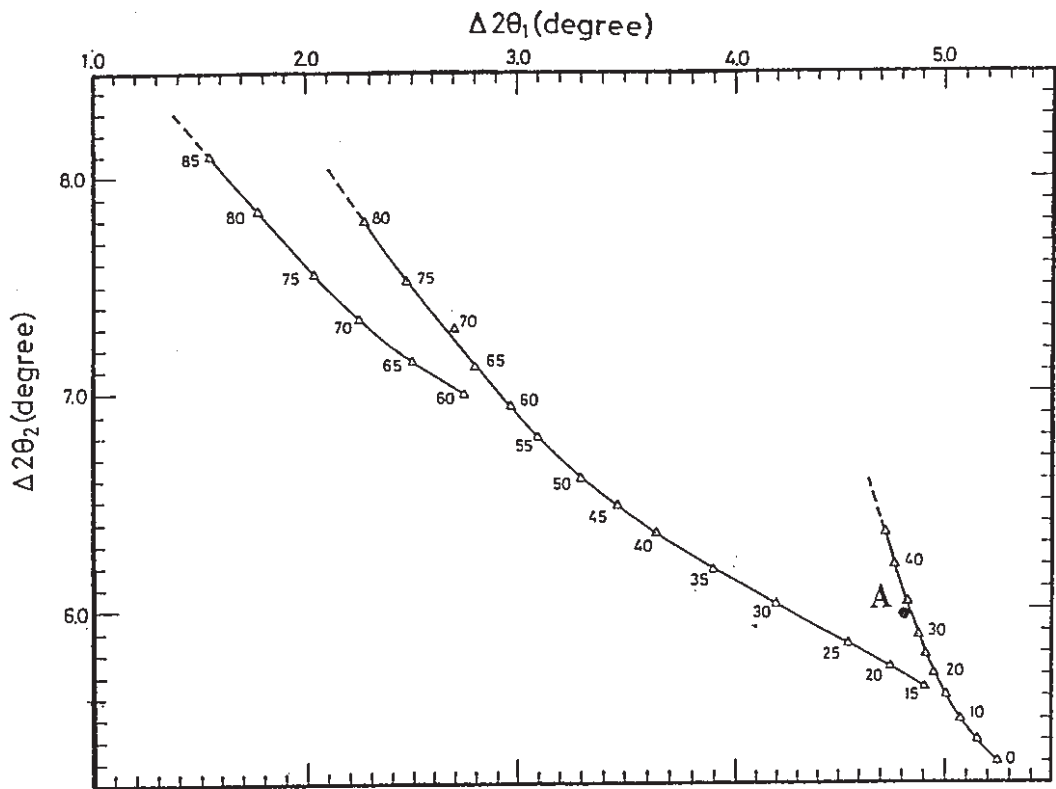


図 16 SWy-1-Kのイライト化率の判定 (渡辺、1981)

A : 400°C加熱処理試料

2.5 考察

SWy-1とNa-Btを加熱処理した結果、250°C,12時間加熱でSWy-1にはKの固定状態が起こった。しかし層電荷がほぼ等しく、層間陽イオンの種類が同じであるNa-BtではK固定が起こらなかった。K固定への層電荷の影響が知られているが、同じ層電荷の2つの試料に差が出たことは興味深い。この相違を同型置換の位置に着目して考察する。

2.5.1 SWy-1とNa-Btの比較

Knechtel and Patterson(1962)によればSWY-1の電荷位置の割合は、四面体シート24%、八面体シート76%であると報告されている。SWy-1は、四面体シートに比較的多くの置換を有するスメクタイトであることがわかる。このSWy-1とNa-Btの電荷の位置の違いをGreene-Kelly Testを用いて調べた結果、Na-Btは9.5 Åの底面反射が中心で、17.7 Åに膨張する割合が少ないが、SWy-1は9.5 Åから17.7 Åへのピークの移動が多く認められる(図17)。Greene-Kelly TestによってもKnechtel and Patterson (1962)の報告が確認され、SWy-1はNa-Btに比べて層電荷はほぼ等しくても四面体置換が多い試料であることがわかった。SWy-1とNa-Btの四面体置換の差がKイオンの固定にどのような影響を与えるかを次の(A)(B)について考察した。

(A) 電荷が四面体シートに 1/4,八面体シートに 3/4とに分れている場合(Knechtel and Patterson,1962)

(B) 電荷がすべて四面体シートの同型置換に起因している場合

加熱前の層間に2層の水分子層が存在する15.6 Åと加熱処理を行った10 Åについて、(A)と(B)の層間のKに働く力をクーロン力を用いて求めた。加熱処理を行うと、(A)の層間に働くクーロン力は(B)のおよそ3倍になる。層電荷が等しくても1/4の置換位置の違いが層間のKに大きな影響を与えることがわかる。

以上のことを実験結果に当てはめると、本実験の結果は次のように説明できる。加熱により層間の水分子層が抜けKイオンだけになる。SWy-1は、四面体シートに置換があることにより生じた大きなクーロン力により、Na-Btに比べて層間のKを強く引きつける。加熱処理後デシケータに静置し復水させるとNa-BtはKを引きつける力が弱いために容易に復水するが、SWy-1はKに働く力が強いいため復

水は起こらず10 ÅのK固定状態を示す。このように置換位置に着目することにより層間のK固定、復水における違いが説明できる。さらに武司・宇野(1979)によれば、SWy-1の同型置換は四面体シートの占める割合がKnechtel and Patterson (1962)の値より多いとしている。このことは、四面体シートがK固定に重要であるとした上の説明をさらに強く支持するものである。

2.5.2 イオン半径の大きさによる比較

スメクタイトの層間陽イオンは、通常水分子を配位した水和状態である。加熱処理により水分子は脱水し10 Åに収縮する。このような加熱による変化は、スメクタイトの同定によく用いられる方法であるが、加熱後層間水が容易に、しかも短時間に復水する(山田他, 1989 ; 岩崎他, 1989)。Liなどのイオン半径の小さな層間陽イオンは加熱処理によりケイ酸塩層に移動し同型置換による負の電荷を中和する。そのため八面体シートに電荷の多いスメクタイトの場合、比較的低い温度で復水しなくなる。Hofmann and Endell(1939)が、Li-モンモリロナイトで105~125°Cの固定温度を示していることはこれによる。しかしイオン半径の大きいKの場合、加熱によってもケイ酸塩層中への侵入が起こらず、2:1層の層間域で向かい合う二つの六員環の隙間の中に半ば入り込んだ状態となる。そのためケイ酸塩層に移動し、同型置換による負の電荷を中和するLiと比べて八面体シートの影響を受けにくい。層電荷が同じ場合、Liはケイ酸塩層には入り込むため八面体シートに電荷が多いほど、Kは四面体シートに置換が多いほど、復水が妨げられると考えられる。半径が大きく水和エネルギーが小さなイオンは、四面体シートに電荷が多いほど電荷位置との距離が近いため大きな影響力を持つことになり、層間への固定が容易になる。SWy-1が、低い温度で層間に固定されたのはこのことによると考えられる。

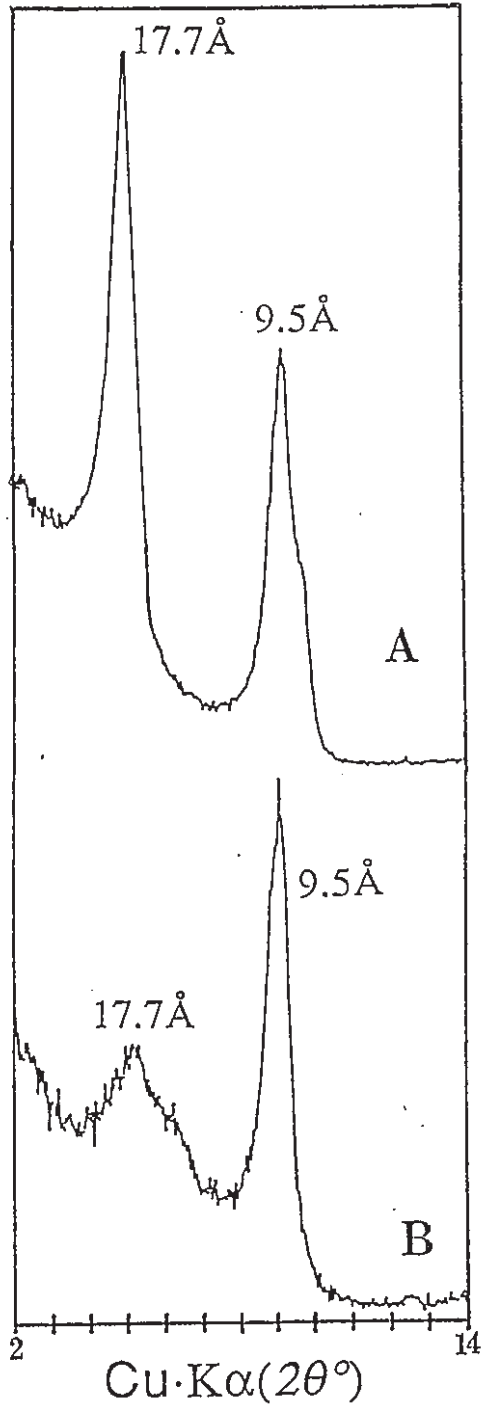


図 17 Li 置換試料の加熱後 (Greene-Kelly Test) の X線回折パターン

A : SWy - 1 B : Na - B t

2.6 まとめ

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。その検討結果は次のようにまとめられる。

- ① 250℃,12時間加熱を境にして固定があらわれる
- ② 処理温度の上昇に伴いK固定量が連続的に増加する
- 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イライト化率は400℃で約35%である
- ④ K固定は置換位置に影響されると考えられる
- ⑤ 炉による加熱方法は、簡単な処理で実験でき特殊な装置を必要としないことからK固定が実験室レベルで容易に行える有効な方法である

2.7 引用文献

- Eberl, D.D. (1980) Alkali cation selectivity and fixation by clay minerals: *Clays & Clay Minerals* 28, 161-172
- Foscolos, A.E. and Kodama, H. (1974) Diagenesis of clay minerals from lower Cretaceous shales of northeastern British Columbia: *Clays & Clay Minerals* 22, 319-335
- Greene-Kelly, R. (1953) The identification of montmorillonoids in clays: *J. Soil Sci.* 4, 233-237
- Hofmann, U. and Endell, J. (1939) Rehydration and dehydration of the clay minerals: *Amer. Mineral.* 133, 50-59
- Horvath, I. and Novak, I. (1975) Potassium fixation and the charge of montmorillonite layer: *Proc. Intnal. Clay Conf. 1975*, 185-190
- Hower, J. and Mowatt, T. (1966) The mineralogy of the illite / montmorillonite group: *Amer. Mineral.* 51, 825-854
- Inoue, A. (1983) Potassium fixation by clay minerals during hydrothermal treatment: *Clays & Clay Minerals* 31, 81-89
- Inoue, A., Kohyama, N., Kitagawa, N. and Watanabe, T. (1987) Chemical and morphological evidence for the conversion of smectite to illite: *Clays & Clay Minerals* 35, 111-120
- Inoue, A., Minato, H., and Utada, M. (1979) Mineralogical properties and occurrence of illite/montmorillonite mixed layer minerals formed Miocene volcanic glass in Wago Omono district: *Clay Sci.* 5, 123-136
- Inoue, A. and Minato, H. (1979) Ca-K exchange reaction and interstratification in montmorillonite: *Clays & Clay Minerals* 27, 393-404
- Inoue, A. and Utada, M. (1983) Further investigations of a conversion series of dioctahedral mica/smectites in the Sinzan hydrothermal alteration area, northeast Japan: *Clays & Clay Minerals* 31, 401-412
- 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
鉱物学雑誌 第14巻、特別号、78-89.
- 岩崎孝志・小野寺嘉郎・林拓道・鳥居一雄 (1989) スメクタイトによる

Cs イオンの固定化: 第33回粘土科学討論会要項集、46-47

Jonston, R.M. and Miller, H.G. (1985) Hydrothermal stability of bentonite-based buffer materials: *AECL-8376*. 1-65

小坂丈予・平林順一・岡田清・加藤昌宏 (1981) 宮城県土浮山モンモリロナイト鉱床の産状と組成変化: 鉱物学雑誌 第15巻、特別号、170-186

Perry, E.A. and Hower, J. (1970) Burial diagenesis in Gulf pelitic sediment: *Clays & Clay Minerals* 18, 165-177

Ramseyer, K. and Boles, J.R. (1986) Mixed-layer illite / smectite minerals in Tertiary sandstones and shales, San Joaquin Basin, California: *Clays & Clay Minerals* 34, 115-124

Schultz, L.G. (1969) Lithium and potassium adsorption, dehydroxylation temperature, and structural water content of aluminous smectites: *Clays & Clay Minerals* 17, 115-149

宇野泰章・武司秀夫 (1981) モンモリロナイト風化物の交換性陽イオンと高温生成相: 鉱物学雑誌 第15巻、特別号、156-169

和田光史 (1981) 粘土の陽イオン交換容量測定: 粘土科学 第21巻第4号、160-163

Watanabe, T. and Sato, T. (1988) Expansion characteristics of montmorillonite and saponite under various relative humidity conditions *Clay Science* 7, 129-138

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 第15巻、特別号、32-41

渡邊隆・佐藤努 (1988) X線回折用相対湿度制御装置の開発と応用: 上越教育大学紀要 第7巻、第3分冊

Wear, J.I. and White, J.L. (1951) Potassium retention in clay minerals as related to crystal structure: *Soil Sci.* 71, 1-14

Weir, A.H. (1965) Potassium retention in montmorillonites: *Clay Minerals* 6, 17-22

山田裕久・藤田武敏・中沢広基・木島剛・吉岡克昭 (1989) Li-, Na-, K-モンモリロナイトの膨潤現象の再検討: 第33回粘土科学討論会要項集、70-71

第3章

同型置換による層電荷位置の判別法について

3 同型置換による層電荷位置の判別法について

3.1 目的と意義

3.2 実験

3.2.1 試料

3.2.2 ①Siガラス、Naガラスの比較

3.2.3 ②060反射測定

3.2.4 ③再膨張の時間変化

3.2.5 ④粒径の影響

3.3 考察

3.4 まとめ

3.5 文献

3.1 目的と意義

2 : 1 型層状珪酸塩鉱物であるスメクタイトは、四面体層の Si^{4+} や八面体層の Al^{3+} が同型置換することにより電荷を生じている。その例として、四面体の Si^{4+} が Al^{3+} に同型置換をすると負電荷が生じる。この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+} に同型置換をすると同様に電荷を生じる。この場合を八面体置換型という。現在、同型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 (XRD) によるGreene-Kelly testとがある。化学分析は、多量の試料が必要であり、なおかつ求められた値は試料全体の平均値である。一方、X線回折によるGreene-Kelly test は、より少量の試料で測定でき、粒子の微細な置換型の分布も求められる。また、測定方法も簡単であることより、現在までに多くの試料について行われている判定法である。

ここで、Greene-Kelly Test (Greene-Kelly, 1953)を簡単に説明する。2八面体型スメクタイトの四面体置換型と八面体置換型の判別法であり、まず試料をLi置換し、加熱をする。この時、八面体置換型の試料は、層間の Li^+ が八面体の空位位置に移動し、層間の収縮が起こると仮定できる (Hofmann and Klemen, 1950; Hofmann-Klemen効果)。一方、四面体置換型は八面体に電荷がないため層間の Li^+ がそのまま残る。この状態の試料をグリセロール溶媒和させてX線回折分析を行うと、層間の収縮した八面体置換型の試料は収縮したままの底面間隔(9.5 Å)を示し、四面体置換型は層間のLiイオンがグリセロールを引き込み膨張した底面間隔(17.7 Å)を示す。要約すると、Li飽和加熱処理後、グリセロール処理をしX線回折分析をした結果、膨張した試料は四面体置換型、収縮したままの試料は八面体置換型と判定される。一般に天然に産出するスメクタイト試料の層電荷位置の判定が化学分析によって行なわれており、八面体置換型、四面体置換型の中間的なスメクタイトの存在が指摘されている。Greene-Kelly testでは、その中間的なスメクタイトは両方の置換型のXRDを示す。従って、ピークの強度により置換型の割合も予測でき、大変合理的である。しかし、Greene-Kelly test について、幾つかの問題点が現在までに挙げられており、その問題点を検討する必要がある。

検討されるべき問題点を挙げると、まず試料をNaガラスに塗布した場合、加熱の際に層間 Li^+ とNaガラスの Na^+ の交換が起こるといわれている。イオン半径が大

きいNa⁺は八面体の空位位置に入らず層間に残り、再び膨張する (C.H. Lim and M.L.Jackson,1986)。交換性Na⁺の量が陽イオン交換容量の30%以上であるNa-Li型モンモリロナイトは、加熱後部分的に膨張する (Greene- Kelly,1955;Calvet and Prost,1971)という事実による。故に、Naガラスを使用した場合に、正確な結果が得られないといえる。

次の問題点は、Hofmann-Klemen効果が、実際に起こっているのかどうか明らかにされていない点である。例えばTettenhorst.R,(1962)は、Hofmann-Klemen効果を認めていない。それらのことから今回は、Greene-Kelly testの再検討を行い、同型置換による層電荷位置の判定のより正確な判定方法について検討する。そのための実験として以下の四つの実験を本研究で行った。

- ① 加熱中のNa⁺の影響を調べるため、Bystrom-Brusewize(1976)の方法に従いSiガラスを使用してGreene-Kelly testを行い、Siガラス、Naガラスの比較・検討を行う。
- ② Hofmann-Klemen効果を確かめるため、未処理の試料とLi飽和加熱後の試料の060反射測定を行い、比較・検討を行う。
- ③ 八面体置換型の試料 (2八面体型) の中で、八面体の電荷のことなる試料を用いて再膨張の速さを比べ、電荷の大小が及ぼす膨張反応への影響を調べる。
- ④ 粒径の大きさによって実験結果の差異を検討する。

3.2 実験

3.2.1 試料

実験に用いた試料は、SWy-1とSAz-1である。両者とも八面体置換型の2八面体スメクタイト (いわゆるモンモリロナイト) である。化学分析値より求めた構造式は表1に示されるものである。これを置換位置 (四面体および八面体) に注目して、その化学的性質を表現すると図1の様なプロット図が得られる。これにより二試料の四面体の電荷 (置換型) はほとんど等しく、八面体の電荷に差異があることがわかる。

表1 スメクタイトの化学分析値による構造式

バイデライト (BS-3)	$(\text{Si}_{7.00}\text{Al}_{1.00})(\text{Ti}_{0.02}\text{Al}_{3.84}\text{Mg}_{0.14})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{X}^{+1.12}$
ノントロナイト (NG-1)	$(\text{Si}_{7.40}\text{Al}_{0.60})(\text{Fe}^{+3}_{3.60}\text{Al}_{0.26}\text{Mg}_{0.20})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{X}^{+0.61}$
モンモリロナイト (SWy-1)	$(\text{Si}_{7.84}\text{Al}_{0.16})(\text{Fe}^{+3}_{0.26}\text{Al}_{3.22}\text{Mg}_{0.40}\text{Fe}^{+2}_{0.12})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{X}^{+0.68}$
モンモリロナイト (SAz-1)	$(\text{Si}_{7.86}\text{Al}_{0.14})(\text{Fe}^{+3}_{0.20}\text{Al}_{2.80}\text{Mg}_{1.00})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{X}^{+1.14}$
ヘクトライト (SHCa-1)	$(\text{Si}_{8.00})(\text{Al}_{0.04}\text{Mg}_{5.30}\text{Li}_{0.66})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{X}^{+0.66}$
サボナイト (SapCa-1)	$(\text{Si}_{7.54}\text{Al}_{0.46})(\text{Fe}^{+3}_{0.12}\text{Al}_{0.30}\text{Mg}_{5.22})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{X}^{+0.74}$

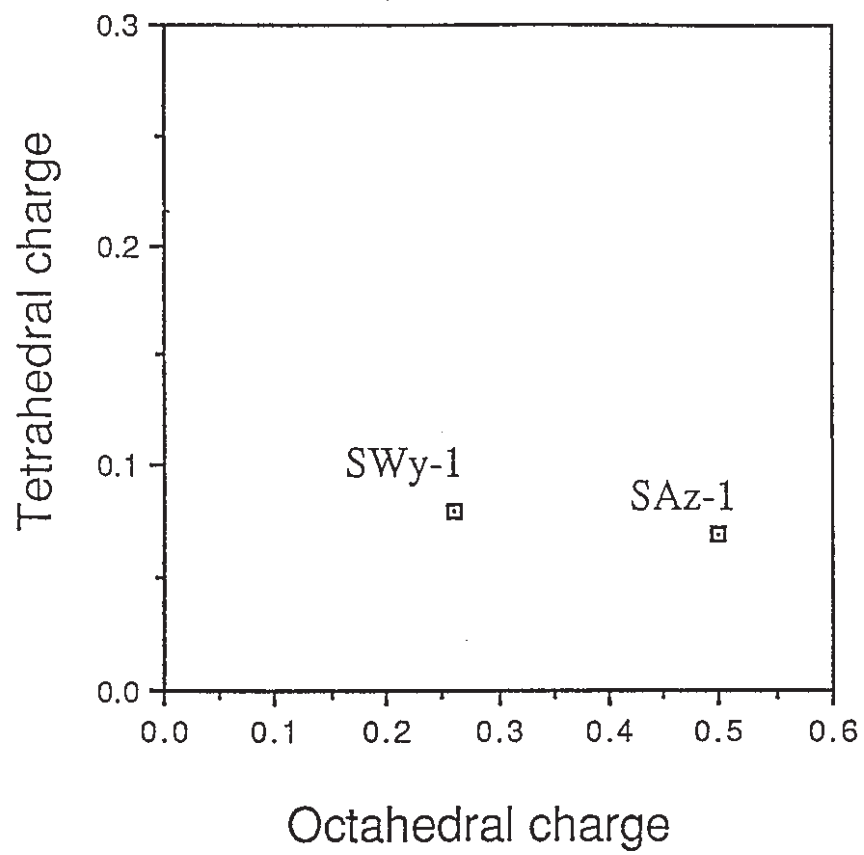


図1 SWy-1, SAz-1の四面体、八面体の電荷

3.2.2実験①NaガラスとSiガラスの比較

試料はSWy-1を用いて行う。まず試料をLi置換し、NaガラスとSiガラスに塗布し加熱をした後、X線回折分析を行う。実験は以下の手順に従い、図2にフローチャートを示す。

(1)遠心分離機を用いて試料を水簸する(0.2-2.0 μ m)

(2)Li置換

- ・試料に1N-LiCl溶液を加え12時間以上放置、または攪拌する
- ・遠心分離機にかけ上澄み液を捨てる(1000回転で2分程度)
- ・1N-LiCl溶液を再び加え攪拌する(放置の必要はない)
- ・遠心分離機にかけ上澄み液を捨てる(1000回転で2分程度)

(3)洗浄(過剰な塩を取り除く)

- ・80%エタノールを加え攪拌し、遠心分離機にかけ上澄み液を捨てる(2000回転5分程度)。3回行う
- ・イオン交換水を加え攪拌し、遠心分離機にかけ上澄み液を捨てる(3000回転39分程度) Cl⁻イオンが検出されなくなるまで行う(AgNO₃ Test : 上澄み液にAgNO₃溶液を加え白色沈殿が生じなくなるまで)

(4)加熱

- ・Li飽和粘土をスライドガラスに塗り、25°Cでゆっくり乾燥する
- ・マッフル炉で一晩250°C加熱
- ・デシケーターで冷却

(5)グリセロール処理

- ・シャーレに脱脂綿を敷きグリセロールを湿らせ、その上に試料を塗ったスライドガラスを置き、マッフル炉(105°C)で12時間加熱(Vapor法)
- ・X線回折分析を行う Cu K α (2-40°)

(6)判定

X線回折分析によって試料の底面反射の001を測定する。その値が17.7Åのときは四面体置換型、9.5Åのときは八面体置換型と判定する

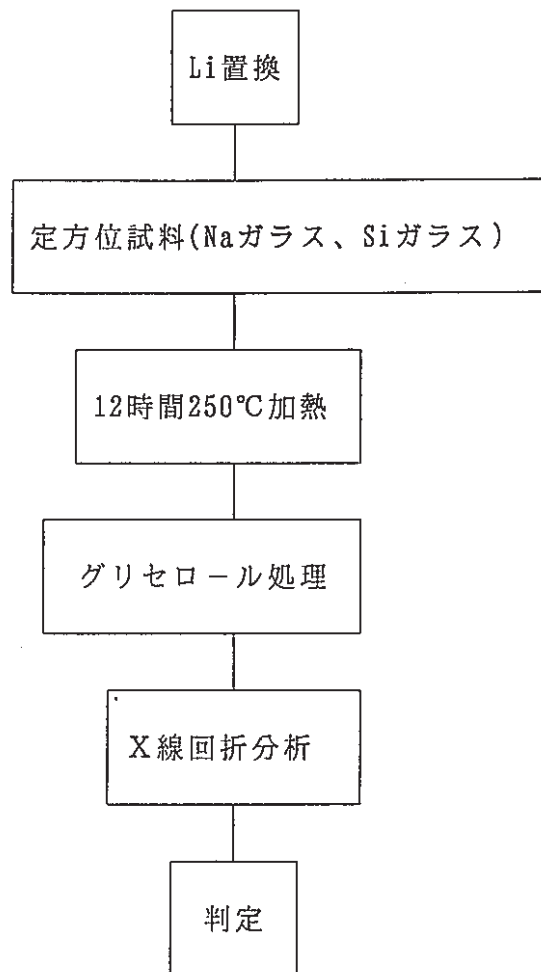


図2 実験手順のフローチャート

図3に測定したXRDパターンを示す。Naガラスを使用した際、八面体に電荷があることを示す 9.5\AA の底面間隔と、四面体に電荷があることを示す 17.7\AA の底面間隔が認められる。一方、Siガラスを使用した際は、 9.5\AA の底面間隔のみの回折線が認められる。この様に、Naガラスの実験結果はSiガラスの結果と矛盾する。

3.2.3 実験②060反射測定

試料はSWy-1、SAz-1を用いて未処理の試料の d_{060} とLi飽和加熱処理後の d_{060} を測定する。未処理試料は粘土部分($0.2\text{-}2.0\mu\text{m}$)を取り出し風乾した後、X線回折分析をする。Li飽和加熱処理試料はLi置換し、加熱をした後、X線回折分析をする。実験は以下の手順に従い、図4のフローチャートに示す。

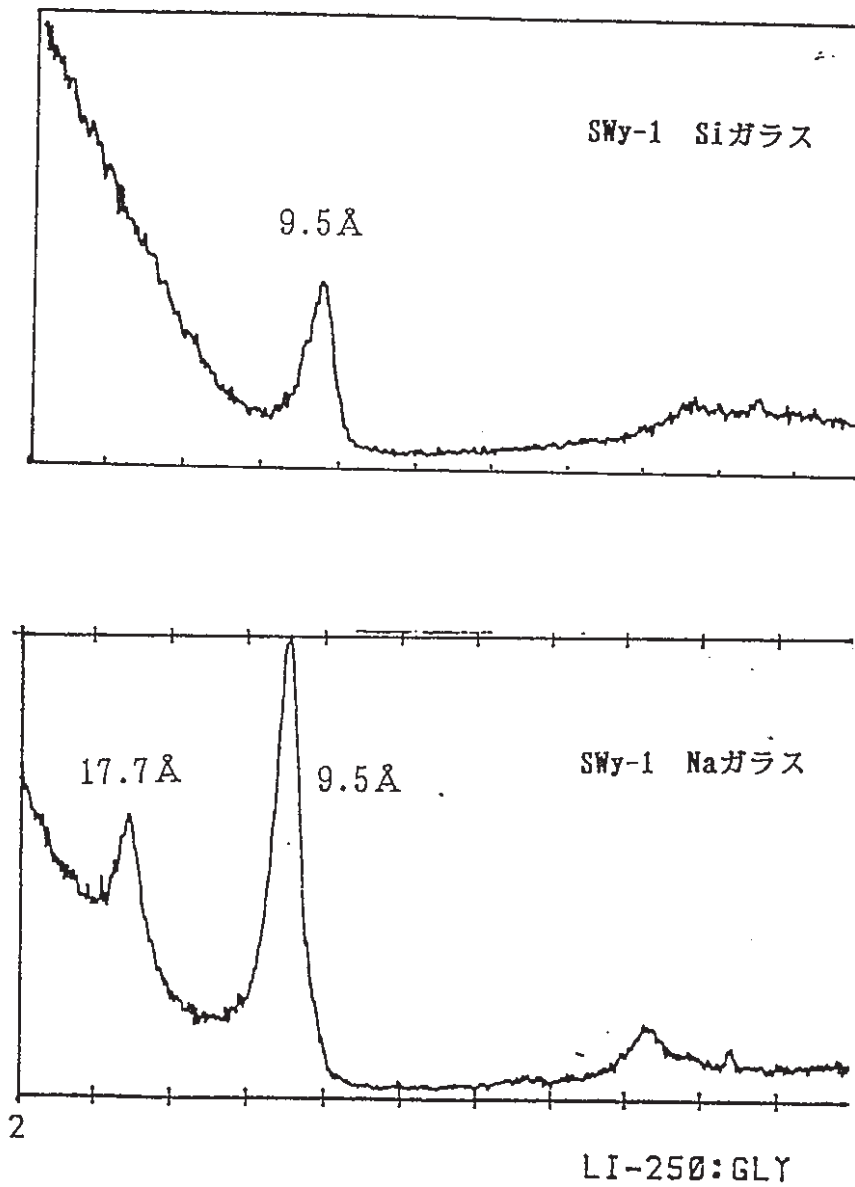


図3 SWy-1のLi飽和加熱処理後グリセロール処理をしたXRD
パターン
上はSiガラス、下はNaガラスを用いた場合

(1)風乾

・水篩した試料を時計皿にのせ、室温（25℃）～60℃程度の温度で乾燥させる。

(2)Li置換 実験①参照

(3)加熱

・風乾し粉にした試料を白金るつぼに入れマッフル炉で250℃12時間加熱する。

(4)060反射測定

・X線回折分析を行う Cu K α (58-64°)

(5)判定

X線回折分析によって d_{060} を測定する。その値が 1.49～1.50 Å のときは2八面体型 (di型)、1.53～1.54 Å のときは3八面体型 (tri型) と判定する。

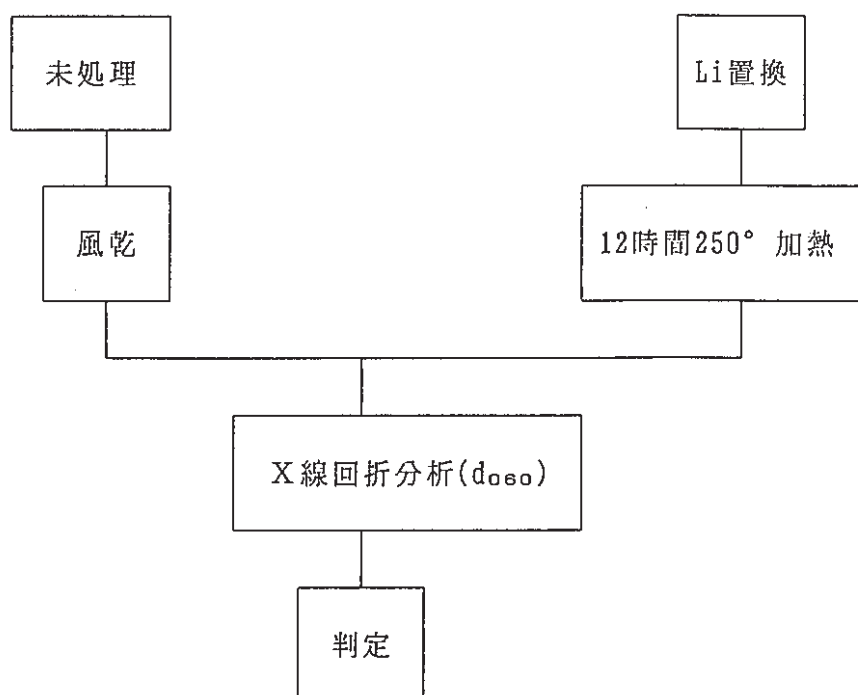
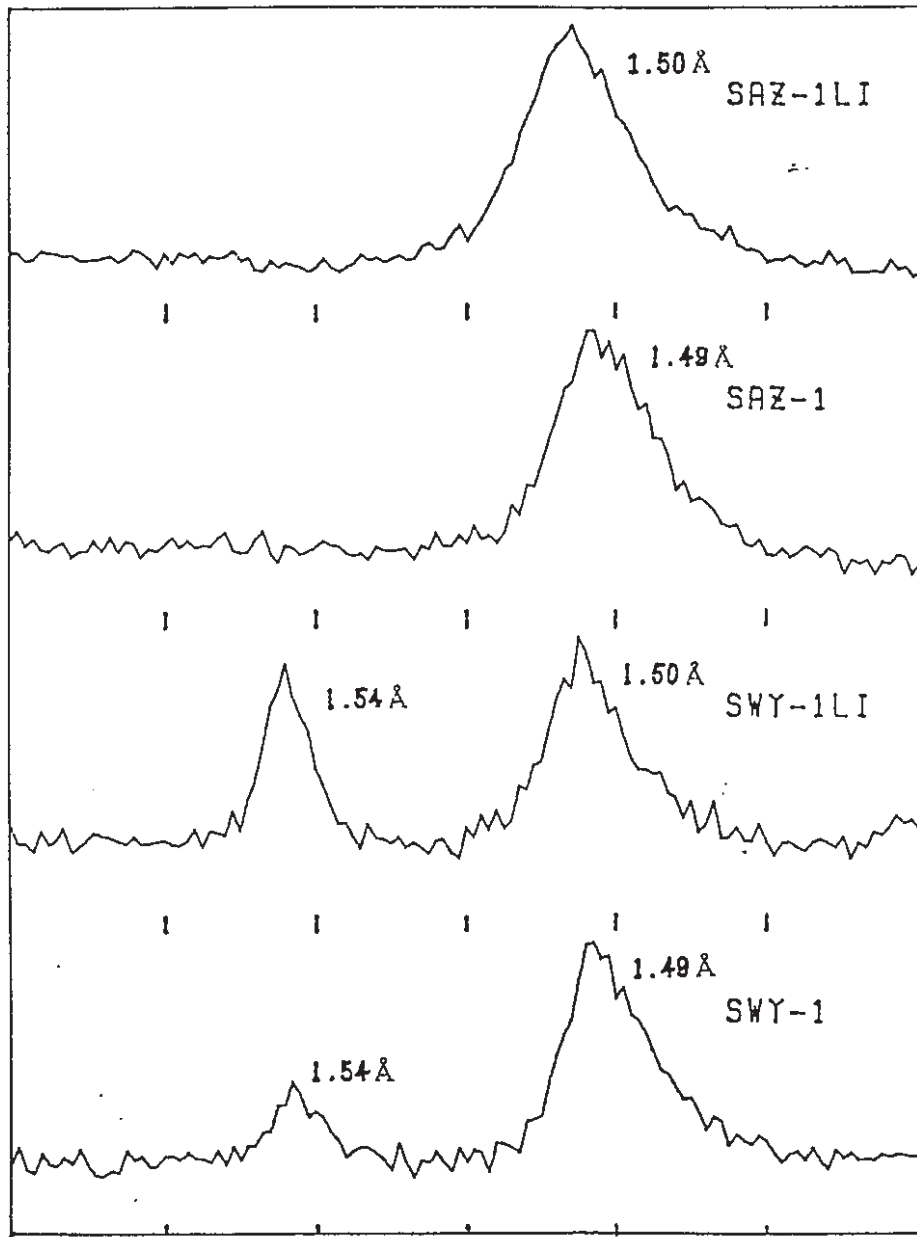


図4 実験手順のフローチャート

図5に測定したXRDパターンを示す。SWy-1の試料において、未処理試料ではdi型部分と少量のtri型部分が認められ、Li置換後は、tri型部分が増えた。故に、八面体の空位位置にLiイオンが移動したと考えられる。一方、SAz-1の試料においては、Li置換前後において、共にdi型部分のみを示した。故に、八面体空位位置にLiイオンが移動していないと考えられる。



58

64

060反射

図5 SWy-1,SAz-1の未処理試料、Li飽和加熱処理試料の d_{060} XRDパターン

1.49Å,1.50Åはdi型を示す

1.54Åはtri型を示す

3.2.4実験③加熱後の再膨張の時間変化

試料はSWy-1とSAz-1を用いて、Li飽和加熱後の再膨張の速さを時間を追って調べる。定方位試料とする際は、Siガラスを使用する。実験手順は以下に従い、図6のフローチャートに示す。

(1)Li置換

(2)加熱 実験①参照

(3)放置

・ 1日、2日、・・・19日、と放置する。

(4)エチレングリコール処理

・ 密閉容器に脱脂綿をしきエチレングリコールを湿らせ、その上に試料を塗ったスライドガラスを置き、Water Bath(60°C)で12時間加熱する(Vapor法)。

・ X線回折分析を行う。CuK α (2-40°)

(5)グリセロール処理 実験①参照

(6)判定

X線回折分析によって試料の底面反射の001を測定する。その値が17.7Åのときは四面体置換型、9.5Åのときは八面体置換型と判定する

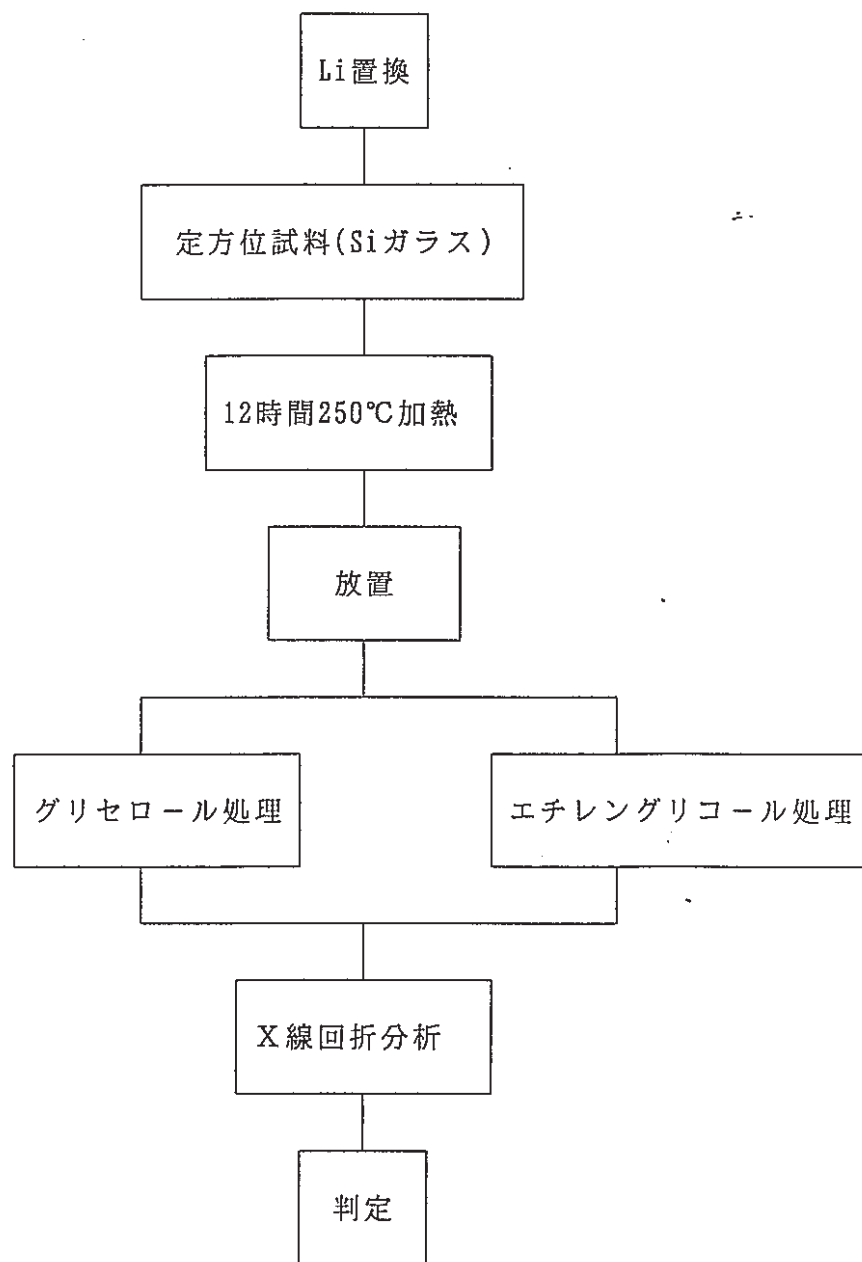


図6 実験手順のフローチャート

図7と8に測定したXRDパターンを示す。SWy-1の加熱後24時間を経たグリセロール処理試料(図8)には、わずかであるが再膨張が認められる。また更に時間を経過するとより明らかに再膨張の様子が認められる。一方、SAz-1の試料では、加熱後20日を過ぎても再膨張は認められない。溶媒和溶液はエチレングリコール(図7)とグリセロールを用いたわけであるが、グリセロール処理の場合に明らかな差異が認められた。

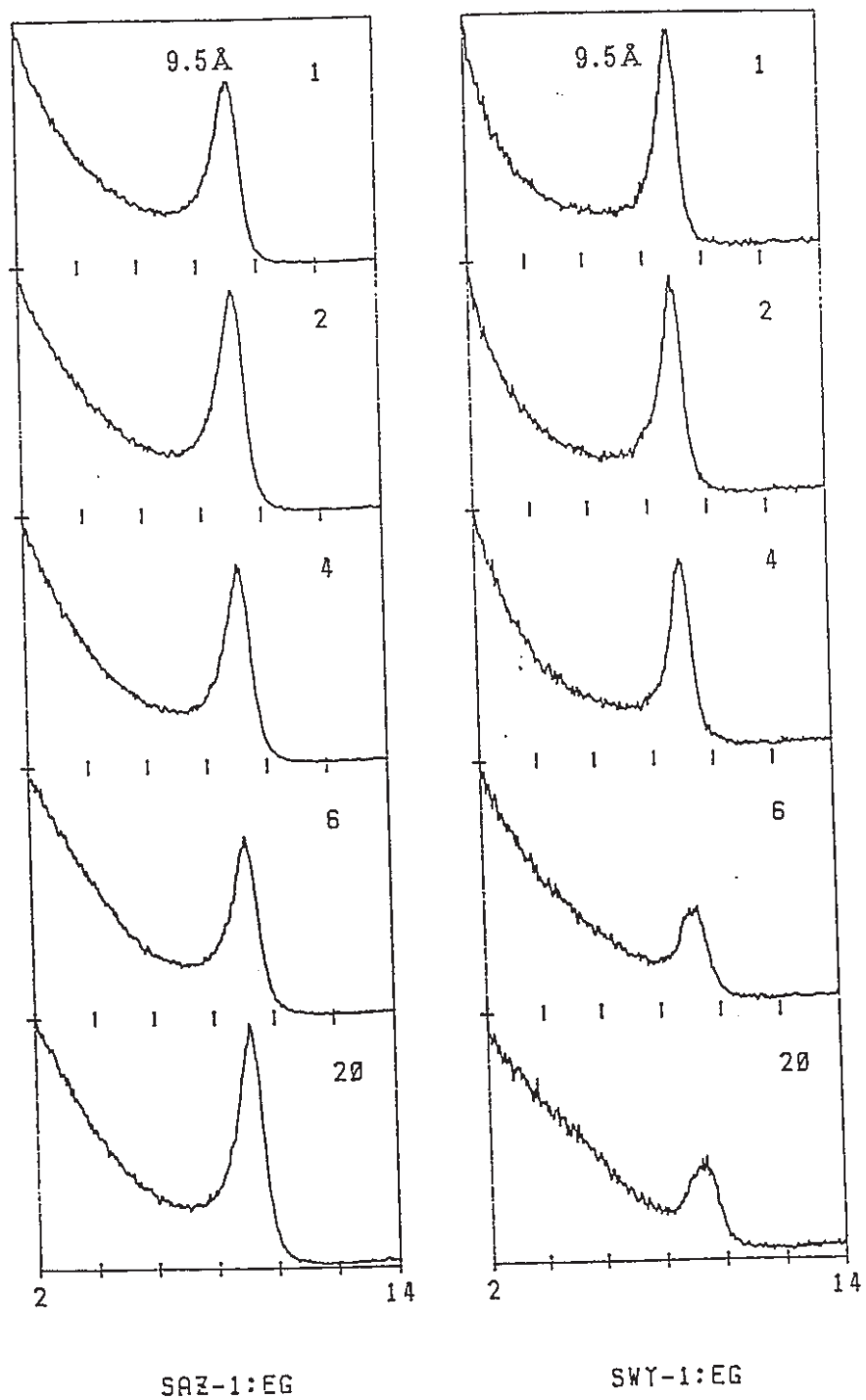


図7 SWy-1,SAz-1のLi飽和加熱処理試料の放置日数の違いによるエチレングリコール処理後のXRDパターン
 右上の数字は加熱処理後の日数経過を示す(Siガラス使用)

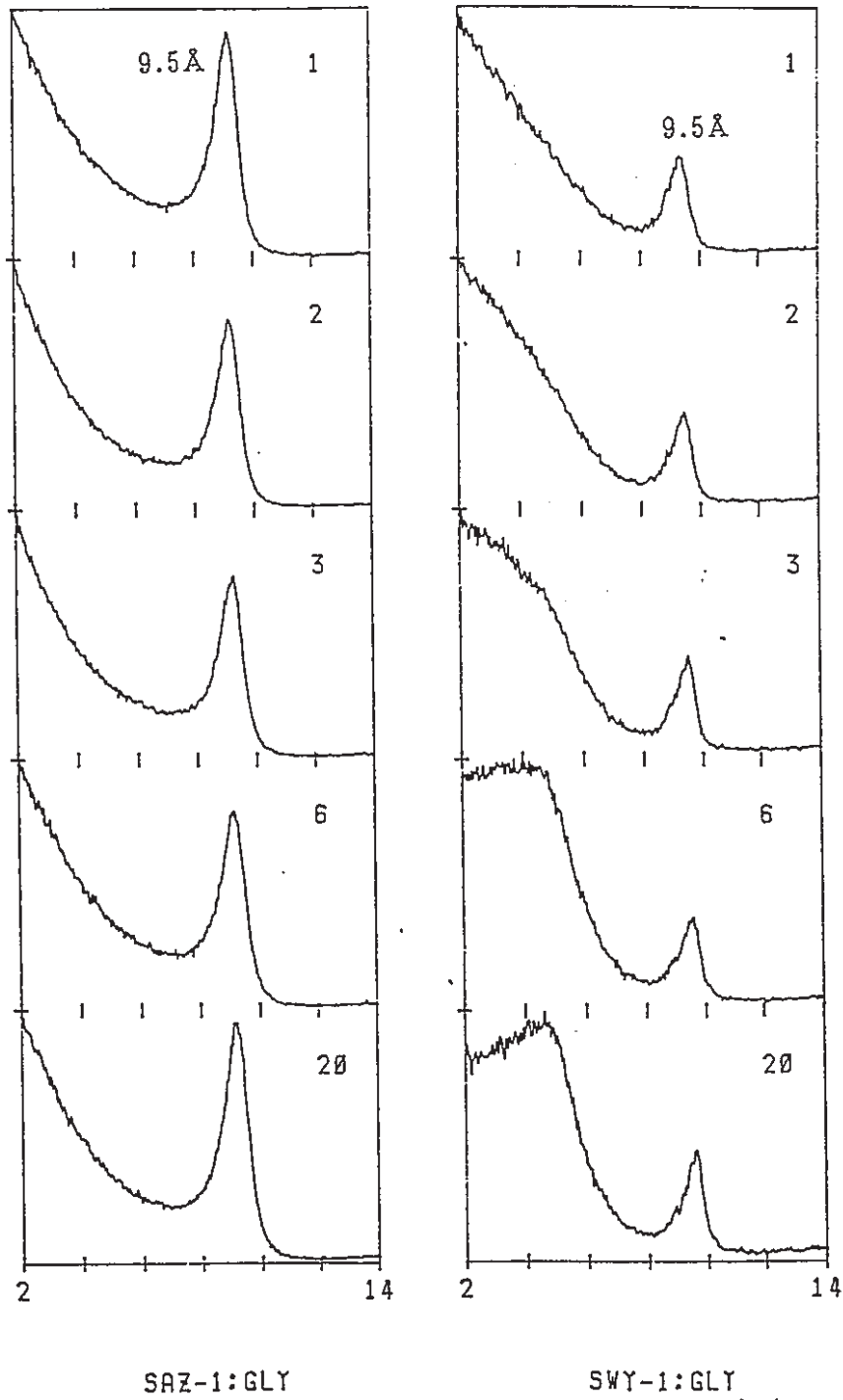


図8 SWy-1, SAz-1のLi飽和加熱処理試料の放置日数の違いによるグリセロール処理後のXRDパターン
 右上の数字は加熱処理後の日数経過を示す(Siガラス使用)

3.2.5 実験④ 粒径による影響

試料はSWy-1とSAz-1を4種類の粒径(0.2~0.5 μm , 0.5~1.0 μm , 1.0~2.0 μm , 0.2~2.0 μm)にそろえ、それぞれLi飽和加熱処理試料とし、グリセロール処理・相対湿度制御下(40%RH)でX線回折分析を行う。スライドガラスはSiガラスを用いる。実験手順は以下に従い、図9のフローチャートに示す。

(1) Li置換

(2) 加熱

(3) グリセロール処理 実験①参照

(4) 相対湿度制御化 40%RH

・ 相対湿度装置(ReCX)を用いて相対湿度40%下でX線回折分析を行う

CuK α (2-40°)

(5) 判定

X線回折分析によって試料の底面反射の001を測定する。その値が17.7Åのときは四面体置換型、9.5Åのときは八面体置換型と判定する

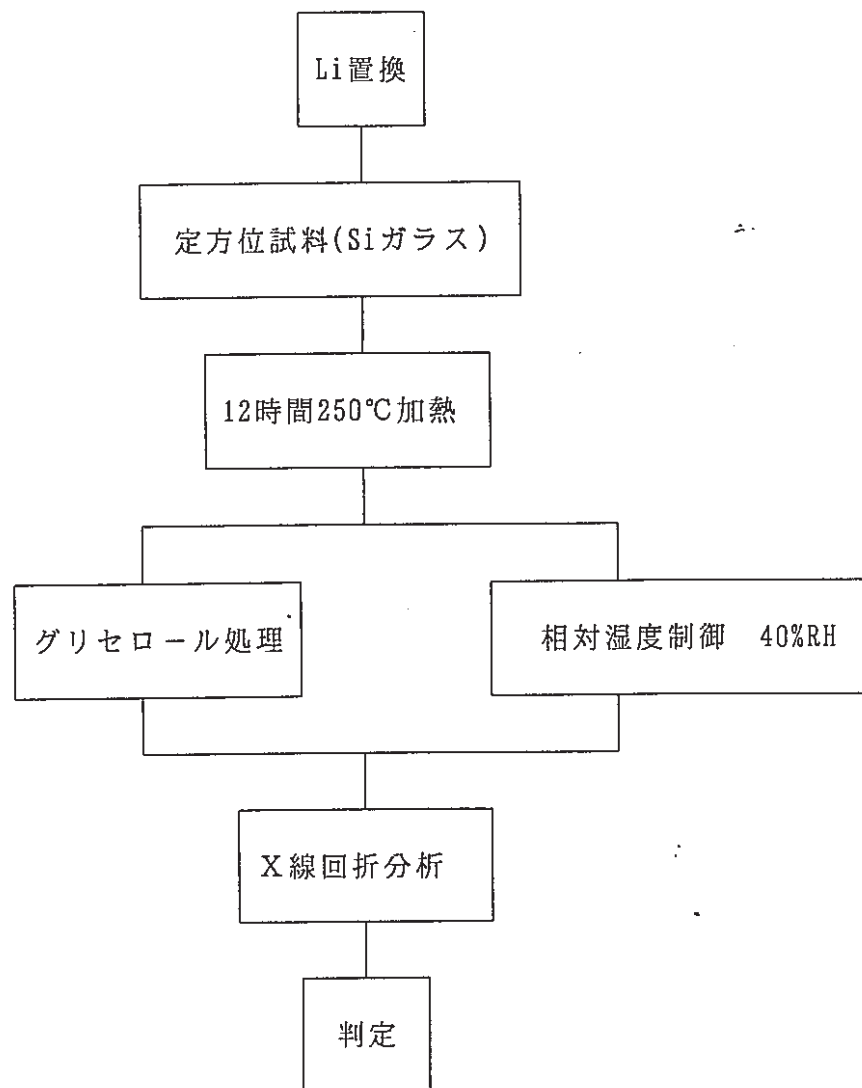


図9 実験手順のフローチャート

図10と11に測定したXRDパターンを示す。SWy-1の試料では、粒径が小さいほど四面体置換部分が多く認められる。一方、SAz-1の試料では、粒径による差異は認められない。このことより、SWy-1は粒径が小さい部分に四面体置換型が存在すると考えられる。また、相対湿度制御下（図10）よりもグリセロール処理（図11）の場合に明らかな差異が認められた。

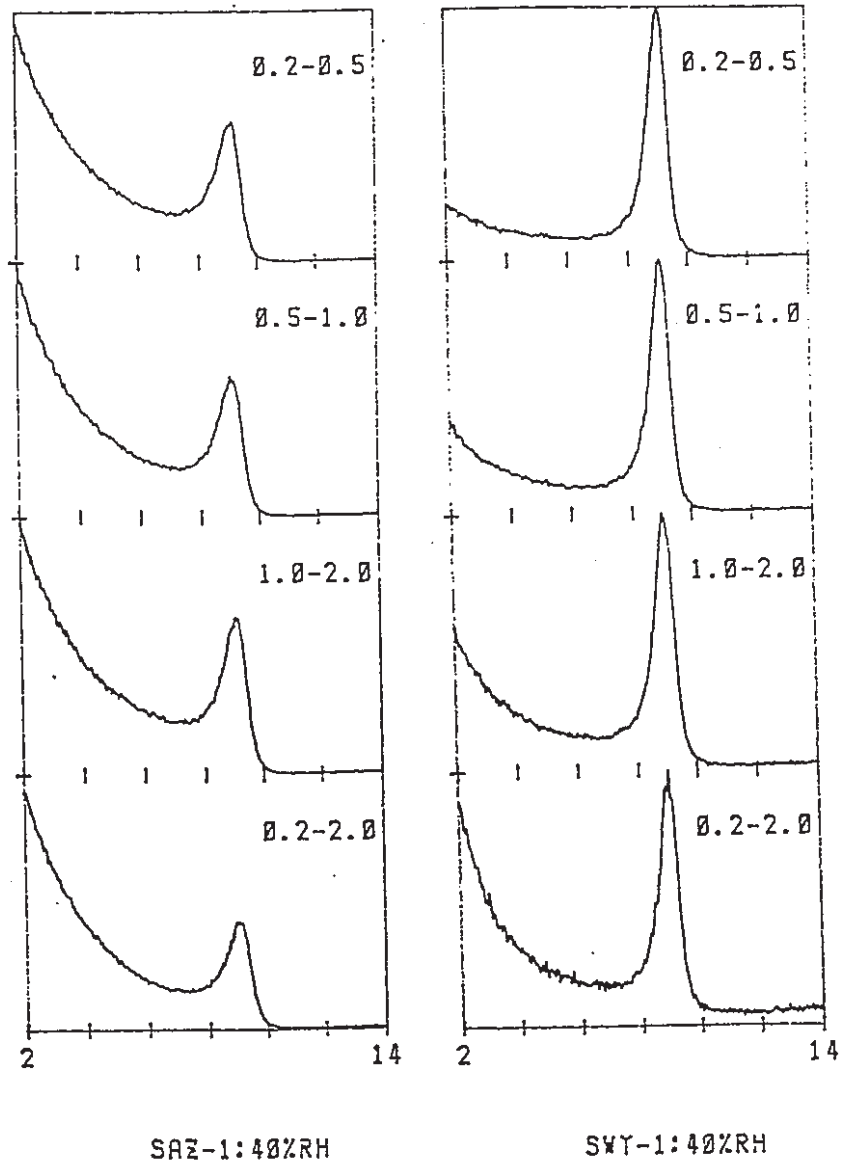


図10 SWy-1、SAz-1の粒径別(0.2-0.5 μ m,0.5-1.0 μ m,1.0-2.0 μ m,0.2-2.0 μ m)試料のLi飽和加熱処理後、相対湿度制御40%下でのXRDパターン(Siガラス使用)

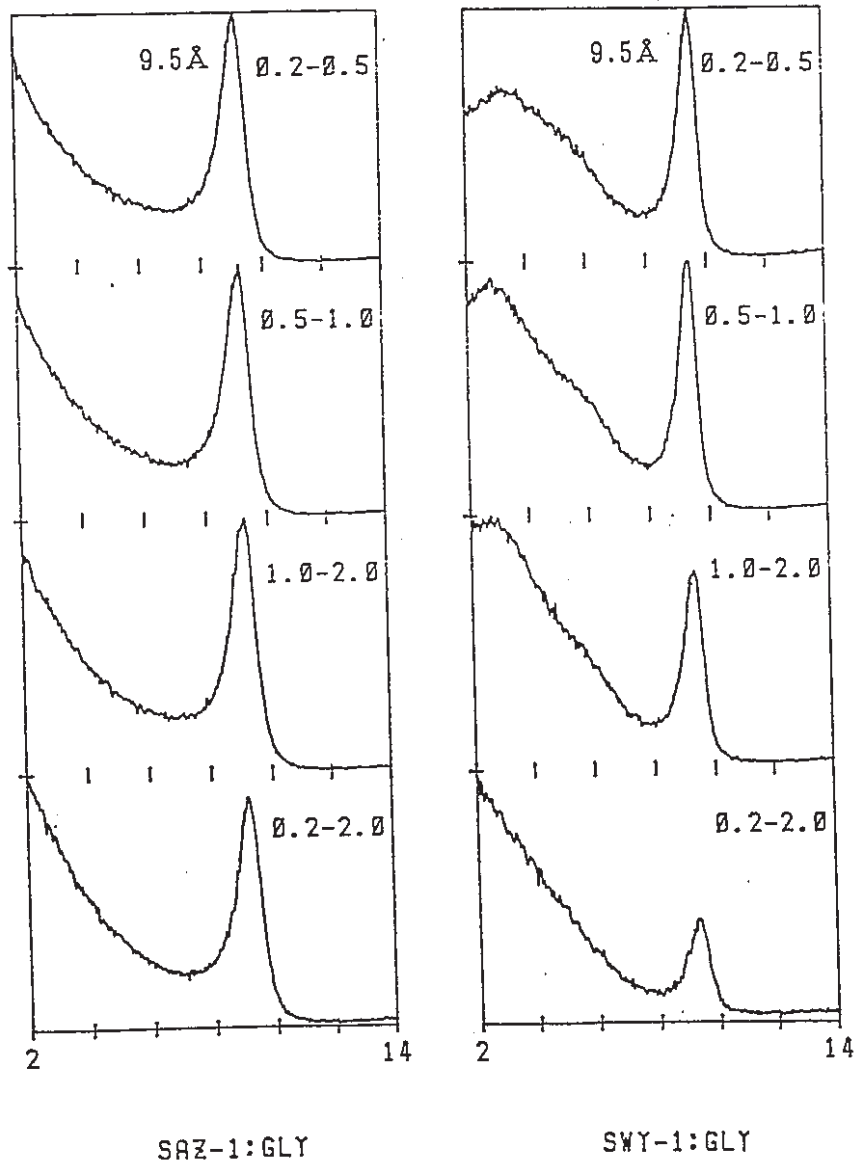


図 1 1 SWy-1、SAz-1の粒径別(0.2-0.5 μm ,0.5-1.0 μm ,1.0-2.0 μm ,
0.2-2.0 μm)試料のLi飽和加熱処理後、グリセロール処理し
たのXRDパターン(Siガラス使用)

3.3 考察

実験①のNaガラスを用いた実験では、SWy-1は四面体に同型置換があることを示すピーク (17.7 Å) と八面体に同型置換があることを示すピーク (9.5 Å) が認められる。この17.7 ÅのピークについてGreene-Kelly(1955)とCalvet and Prost (1971)は、交換性Na⁺の量が陽イオン交換容量の30%以上であるNa-Li型モンモリロナイトは、加熱後部分的に膨張することを示している。つまり、加熱の際にNaガラスのNa⁺と層間のLi⁺の交換が起こり、Na⁺が層間に残るため膨張すると考えられる。そこで本研究ではNa⁺の影響を避けるため、Bystrom-Brusewize(1976)の方法に従いSiガラスを用いて Greene-Kelly testを行った。

その結果SWy-1は Naガラスで17.7 Åのピークが残るが、Siガラスの結果では17.7 Åのピークは認められなかった。つまり、Naガラスを使用しては厳密な判定はできないと考えられる。

実験②の加熱後の膨張性の再膨張については、八面体の電荷の高いSAz-1とその約半分の電荷のSWy-1 (表1、図1) で違いが認められた。この結果から、八面体の電荷の大きさによって膨張反応に差異があることがわかる。また、スメクタイトの判別には、加熱後24時間以内にグリセロール処理・X線回折分析を行う必要があることがわかる。

実験③の060反射の測定から、SWy-1にはdi型部分とわずかにtri型が認められ、Li⁺置換後には明らかにtri型部分が増え、Liイオンが八面体の空位位置に移動したことがわかる。

しかし、SAz-1は、Li⁺置換の前後で共にdi型を示し、八面体の空位位置にLi⁺が移動していないことを示す。ゆえに、すべての試料において、収縮相の出現をHofmann-Klemen効果によって説明することはできないことがわかる。このことから、八面体の電荷の大小が、Li飽和加熱処理反応に影響し、その後の膨張性に影響することが推測される。

実験④の粒子サイズによる影響は、SWy-1では、粒子のサイズによって差異が認められ、SAz-1では差異は見られない。これは、SWy-1の粒径の小さい試料は、八面体にLi⁺が移動しないこと、また、四面体に同型置換がある、などが原因と考えられる。

以上の四つの実験をまとめると、Greene-Kelly test のメカニズムにおいて、

Hofmann-Klemen効果が起きていないと考えた場合、八面体置換型の試料の層間収縮をどのように説明するのかが注目されるべき問題となる。

また、本研究の現段階ではSWy-1のような四面体置換、八面体置換型の中間的なスメクタイトについての解釈は難しいが、実験②の結果から、di型、tri型の両者を含んでいることがわかり、④の結果から、粒子サイズにより性質に差異があることがわかることより、SWY-1は化学的性質に広がりのある試料であると考えられる。

本研究ではモンモリロナイトについて実験を行ったわけであるが、様々なスメクタイトを用いてGreene-Kelly testを行った結果を図13と図14に示す。使用したスメクタイトの分類と構造式は図12と表1に示す。

図13によると、四面体置換型の層電荷の高い試料においては、Greene-Kelly testの結果が、文献値と異なり、バイデライトは 14.7\AA ノントロナイトでは 16.0\AA の底面間隔を示し、 17.7\AA までは膨張しないことがわかる。これは、層電荷の高いときには、理想的な 17.7\AA の回折線を示さないことが示されている。Greene-Kelly testによる層電荷位置の判定において、四面体置換型が必ずしも 17.7\AA のピークを示さないことがあることに注意しなければならない。

図14によると、3八面体のスメクタイトは四面体置換型、八面体置換型の両者とも、 17.7\AA のピーク示し、Greene-Kelly testによって置換位置の判定はできないことを示す。

3.4 まとめ

層電荷位置の判定について検討した結果をまとめる。

- (1)Greene-Kelly testにより2八面体型スメクタイトの置換位置の判定をするときは、Siガラスを使用する必要がある。
- (2)加熱処理後は24時間以内にグリセロール処理・X線回折分析を行う。
- (3)粒径の大きさにより性質が異なる試料がある。
- (4)四面体置換型で、層電荷の高い試料の場合に理想的な 17.7\AA の回折線は求められない。
- (5)Greene-Kelly testのメカニズムは明らかにされていない。

以上の点を考慮しながら判定を行わなければいけない。

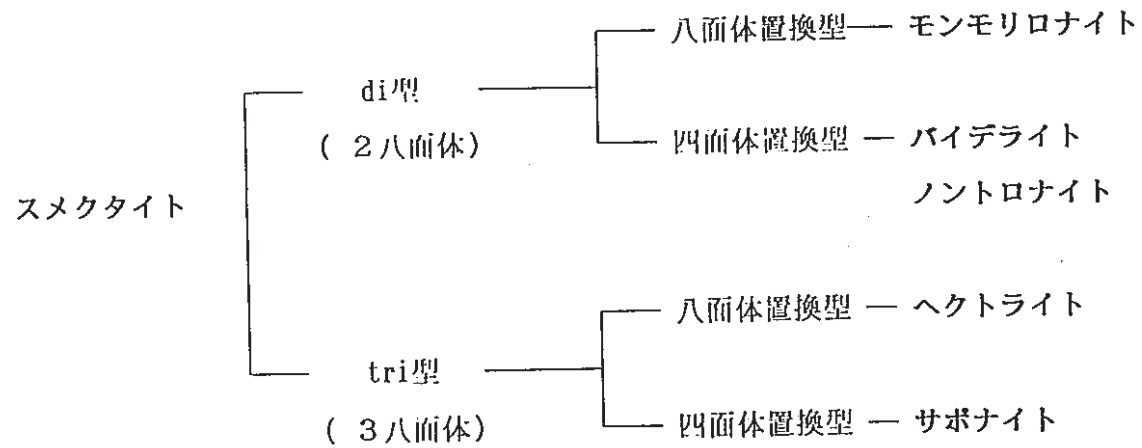


図12 スメクタイトの分類

di型

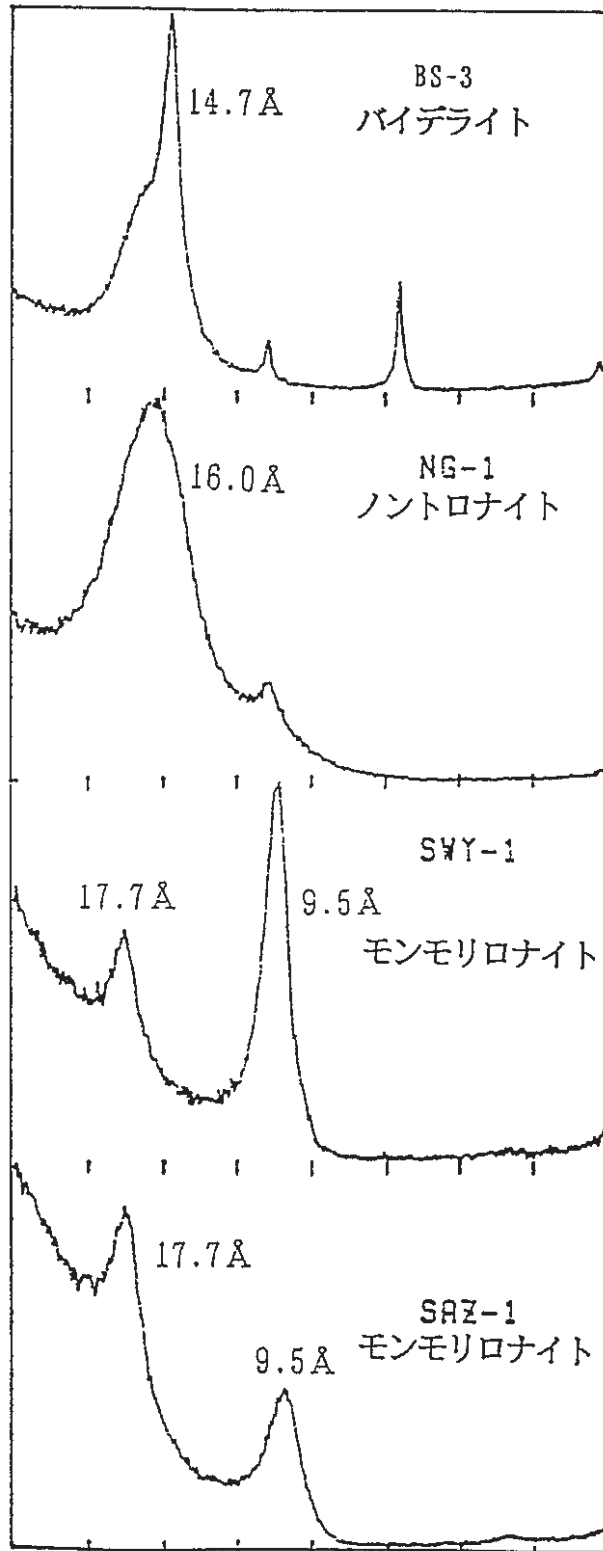


図13 2八面体型スメクタイトのGreene-Kelly;test のXRDパターン (Naガラス使用)

tri型

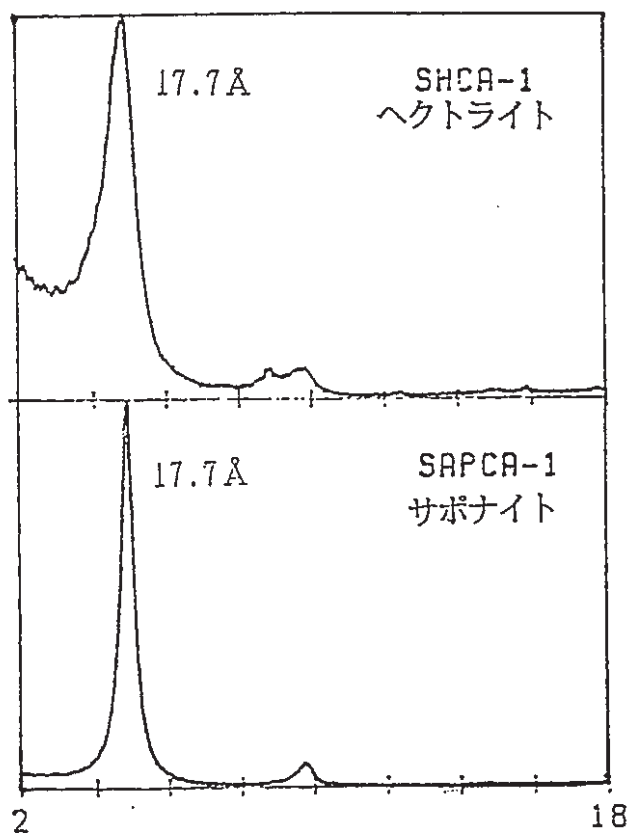


図14 2種類の3八面体型スメクタイトのGreene-Kelly testのXRDパターン (Naガラス使用)

3.5 文献

Brusewitz, A.M. Bystrom. (1976) Studies on the Li test to distinguish between beidellite and montmorillonite: *Proceeding of the International Clay Conf.* 1975. 419-428.

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

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

Greene-Kelly, R. (1955) Dehydration of the montmorillonite minerals: *Mineral. mag* 30, 604-615.

Lim, C.H. and Jackson, M.L. (1986) Expandable phyllosilicate reactions with lithium on the heating: *Clays & Clay Minerals* 34, No. 3, 346-352.

Tettenhorst, R. (1962) Cation migration in montmorillonites: *Am. Mineralogist* 47, 769-773

第4章

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

4. 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

4.1 目的と意義

4.2 試料

4.2.1 採集地および試料の選択

4.2.2 試料の調整

4.3 実験

4.3.1 実験方法

4.3.2 Greene-Kelly test

4.4 考察および評価

4.4.1 スメクタイト層の割合の決定

4.4.2 X線回折分析

4.4.3 Greene-Kelly test

4.5 まとめ

4.6 文献

4.1 目的と意義

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（以下I/Sと省略）を経てイライトまで連続的に変化する。そのモデルを図1に示した。スメクタイトは、続成作用や熱水変質作用の進行に伴って、図1の矢印の方向に変化し、イライトとなる。スメクタイトは、層間に水と陽イオンを持つため膨張性であり、底面間隔は15 Åを示す。イライトは、層間にK⁺イオンのみを持つため非膨張性であり、底面間隔は10 Åを示す。この膨張性のスメクタイトが非膨張性のイライトに変化することをイライト化という。I/S変換反応に伴う化学組成の変化としては、AlとKの増加があげられる。これをもとにして、スメクタイト層の割合の減少に伴う四面体層でのSiの減少、Alの増加、八面体層でのMgやFeの減少、Alの増加、層間でのCa, Na, H₂Oの減少、Kの増加が考えられている（図2）。この中でも特に顕著な変化としては、四面体層でのAlの増加と層間でのKの増加があげられる。このように、化学組成の変化についての理論的考察が行われているが、スメクタイトのイライト化の変換メカニズムについてはまだ問題点が残されている。

スメクタイトのイライト化の変換メカニズムについては、今までに多くの研究がなされている。これらは固相転移メカニズム（Hower et al., 1976; Boles and Franks, 1979; Pollastro, 1985; Roberson and Lahann, 1982）とネオフォーメーションメカニズム（Nadeau et al.; 1985）に大別することができる。また、最近では、この2つのメカニズムをミックスした段階的溶解/沈殿/成長の変換メカニズム（Inoue et al.; 1987）が提唱された（図3）。現在では、この段階的溶解/沈殿/成長の変換メカニズムが有力な説としてとりあげられている。

固相転移メカニズムとは、スメクタイトの骨格を残したまま、層間でNaやCaなどの陽イオンがKに交換され、固定されることにより、イライト化が進むというものである（図4）。これは、Kの水和エネルギーがNaやCaなどに比べて小さいために起こると考えられている（井上, 1986）。これに対して、ネオフォーメーションメカニズムとは、逐次的溶解/沈殿/成長によりイライト化が進むというものである。つまり、スメクタイトがイライトに変化する際には、まず層がバラバラになり、層間にK⁺イオンを取り込んで沈殿し、それが成長していくというものである。また、段階的溶解/沈殿/成長の変換メカニズムは、まず最初、スメ

クタイトがその骨格を残したままKの交換と固定を受け、イライト化が進行することによって不規則型の混合層鉱物を形成する。そして、ある程度以上Kを濃集したスメクタイトは不安定となり溶解し、新たに構造も形態も異なるイライトを沈殿し、それが成長していくことにより、イライト化が進行するというものである。つまり、スメクタイトのイライト化のプロセスには、二つの系列があることを示している(図5)。イライト成分が50%をこえる場合のプロセスについては、Inoue et al.(1988)が電子顕微鏡観察などを通してネオフォーメーションメカニズムによってイライト化していくことを明らかにした。しかし、スメクタイト成分が100%~50%の段階でのイライト化のプロセスについては、固相転移メカニズムが考えられているものの、珪酸塩層の変化に伴い、どのようにKが固定されるかはまだ明らかではない。

そこで、本章では、スメクタイト成分が100%~50%の段階でKがどのように層間に固定されていくのかという問題について明らかにする。

4.2 試料

4.2.1 採集地および試料の選択

実験には、新潟県西部に分布する新第三系の西飛山層・能生谷層・川詰層の堆積岩(主に泥質岩)中に産するI/Sのシリーズを用いた。このI/Sのシリーズについては、佐藤、渡辺(1989)がその詳細を報告している。今回の実験には、図6aに示したA区域のものを用いた。佐藤、渡辺(1989)によると、このI/Sは、深度が増すにつれてスメクタイト層の割合が連続的に減少している(図6b)。今回は、イライト化の初期の段階を検討するため、Reichweite $g=0$ の構造を有するもの、つまり不規則型のものの中から試料を選択し、実験を行った。

4.2.2 試料の調整

実験のために、水ヒにより各試料の粘土部分($<2\mu\text{m}$)を取り出し、次のような試料を用意した。

- ・未処理試料
- ・K飽和処理試料
- ・Li飽和処理試料

K、Li飽和処理試料は、未処理試料に対してそれぞれ K^+ 、 Li^+ でイオン交

換を行ったものである。陽イオン交換の方法を以下に示す。

- (1) 試料に 1 N の塩化物水溶液を加え、攪拌し、12 時間放置する。
- (2) 遠心分離機にかける (1000rpm, 3min)。
- (3) 再び 1 N の塩化物水溶液を加え、攪拌し、遠心分離機にかける (1000rpm, 3min)。
- (4) 80% アルコールで洗浄を 3 回繰り返す (2000rpm, 5min)。
- (5) 蒸留水で塩化物イオンがなくなるまで洗浄を繰り返す。(上澄み液は AgCl 溶液により検定を行う)

また、未処理試料と K 飽和処理試料の試料については、Vapor 法によるエチレングリコール処理を行った。その方法を以下に示す。

- (1) スライドガラス上に試料を塗布し、定方位試料をつくる。
 - (2) 密閉容器の中にエチレングリコールを含ませた脱脂綿を敷き、そこに定方位試料を入れる。
 - (3) 容器の中をエチレングリコール飽和状態にするために 60°C で 6 時間加熱する。
- 以上、実験に使用する試料を以下にまとめる。

- ・ 未処理試料 + エチレングリコール処理 . . . ①
- ・ K 飽和処理試料 + エチレングリコール処理 . . . ②
- ・ Li 飽和処理試料 + エチレングリコール処理 . . . ③

4.3 実験

4.3.1 実験方法

各試料に対して、図 7 のような実験を行った。

まず、全岩を水ヒすることにより、粒径 $2\mu\text{m}$ 以下の粘土部分を取り出す。その粘土部分に対して、試料の調整を行い、X 線回折分析および Greene-Kelly test を行った。X 線回折分析には ① と ②、Greene-Kelly test には ③ の試料を用いた。

4.3.2 Greene-Kelly test

スメクタイトには、四面体置換型スメクタイトと八面体置換型スメクタイトがある (図 8)。四面体置換型とは、四面体部分の Si^{4+} が Al^{3+} に同型置換されることにより、四面体部分に - の電荷が生じたものをいう。これに対して八面体置換

型とは、八面体部分の Al^{3+} が Mg^{2+} や Fe^{2+} に同型置換されることにより、八面体部分に電荷を生じたものをいう。Greene-Kelly testとは、X線回折パターンより四面体置換型と八面体置換型を区別する方法である。Greene-Kelly testの方法を以下に示す(図9)。

- (1) 試料③を用意する。この時の状態を図10aに示す。四面体置換型、八面体置換型とも層間にLiイオンと水を含んでいる。
- (2) 試料をSiガラスに塗り、風乾し、 $250^{\circ}C$ で12時間加熱を行う。この時の状態を図10bに示す。八面体置換型の場合、八面体部分に電荷を生じたために八面体部分の空位にLiイオンが入り込み、電荷を中和する。これをHoffman-Kllemen効果という。しかし、四面体置換型の場合には、空位は八面体にあるのだが八面体に電荷がないため、層間にLiイオンが残ってしまう。つまり、四面体置換型の部分の層間にはLiイオンが残っており、八面体置換型の部分の層間には何も残っていないことになる。また、スライドガラスは、 Na^{+} の影響をさけるためにSiガラスを用いる。
- (3) グリセロール蒸気を $105^{\circ}C$ で12時間、飽和状態にする。この時の状態を図10cに示す。四面体置換型の部分の層間にはLiイオンが残っているために、グリセロールを引き込み、再び膨張する。しかし、八面体置換型の部分の層間には何も残っていないために、グリセロール飽和状態でも膨張はしない。
- (4) X線回折分析を行う。(3)の状態の試料に対してX線回折分析を行うと、グリセロールを引き込み、再び膨張した四面体置換型の部分は 17.7\AA の反射を示すが、膨張しない八面体置換型の部分は 9.8\AA の反射を示す。この底面反射の違いによって、四面体置換型と八面体置換型を区別することが出来る。

4.4 結果および考察

4.4.1 スメクタイト層の割合の決定

各試料におけるスメクタイト層の割合の決定は、渡辺(1981)の方法により行った。まず、エチレングリコール処理試料のX線回折分析で、 $5-8^{\circ}$ ($2\theta CuK\alpha$)の反射を l_1 、 $9-11^{\circ}$ ($2\theta CuK\alpha$)の反射を l_2 、 $16-18^{\circ}$ ($2\theta CuK\alpha$)の反射を l_3 とする。 l_1 と l_2 の差を $\Delta 2\theta_1$ 、 l_2 と l_3 の差を $\Delta 2\theta_2$ とし、それぞれの値を渡辺(1981)の判定図(図11A)にプロットすることにより、スメクタイ

ト層の割合と混合層構造を求めた。実際に今回の試料について、渡辺(1981)の判定図に値をプロットした(図11B)。その結果を表1に示す。N1814からN3116に向かってスメクタイト層の割合が減少し、イライト化が進行していることが確かめられた。

4.4.2 X線回折分析

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を図12に示す。右上の表示は、それぞれの試料名および各試料のスメクタイト層の割合である。これをみると、スメクタイト層の割合が変化しても 5° (2θ CuK α)付近のピークの位置は変化していない。このことは、層間に2層のエチレングリコール複合体を形成していると仮定したI/Sの理論的回折線プロファイルでも確かめられた(図13)。このことは、Kの固定が進んでもピークの位置には影響しないことを示している。次に、K飽和・エチレングリコール処理試料のX線回折分析の結果を図14に示す。K飽和・エチレングリコール処理試料を用いた場合、 5° (2θ CuK α)付近のピークの位置は、スメクタイト層の割合の変化に伴って高角側に変化している。

通常、理論的回折線プロファイルの計算には、層間に2層のエチレングリコール複合体を仮定している(図15a)が、Lagaly(1981)により層間に1層のエチレングリコール複合体を形成しているスメクタイト(図15b)が報告されている(図16)。そこで、層間に1層のみのエチレングリコール複合体を形成していると仮定したI/Sの理論的回折線プロファイルの計算を行った。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17に示す。これによると、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形成しているものから1層のエチレングリコール複合体を形成しているものへと変化していることが明らかとなった。これは、層間が収縮していることを示している。この結果から、2つのことが考えられる。

- ①イライト化が進行するに伴って、層電荷が増加している(図18a)。
- ②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(図18b)。

4.4.3 Greene-Kelly test

各試料におけるスメクタイト層の置換位置を知るために、Greene-Kelly testを行った。その結果を図19に示す。これをみると、八面体置換型を示すピークはどの試料にも認められるものの、イライト化が進むにつれて四面体置換型を示すピークが消滅している。また、同じ100%と判定したスメクタイトの中でも、埋没深度が増すにつれて、八面体置換型のスメクタイトが四面体と八面体の両方の位置に同型置換を有するようになっていく（図20）。このことから、まず、スメクタイトの四面体部分の同型置換が進行し、その後、四面体置換型の部分に選択的にKが固定されていくことが明らかとなった。

4.5 まとめ

本章では、Kの固定化プロセスを明らかにするために、天然に産するI/Sのシリーズを用いて実験を行った。X線回折分析とGreene-Kelly testの結果をまとめると、以下の二つの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て四面体部分での同型置換が増加し、八面体部分とあわせて層電荷が徐々に増加する。
- ②八面体置換部分に比べ、四面体置換部分に選択的にKイオンが固定してイライト層に変化する。

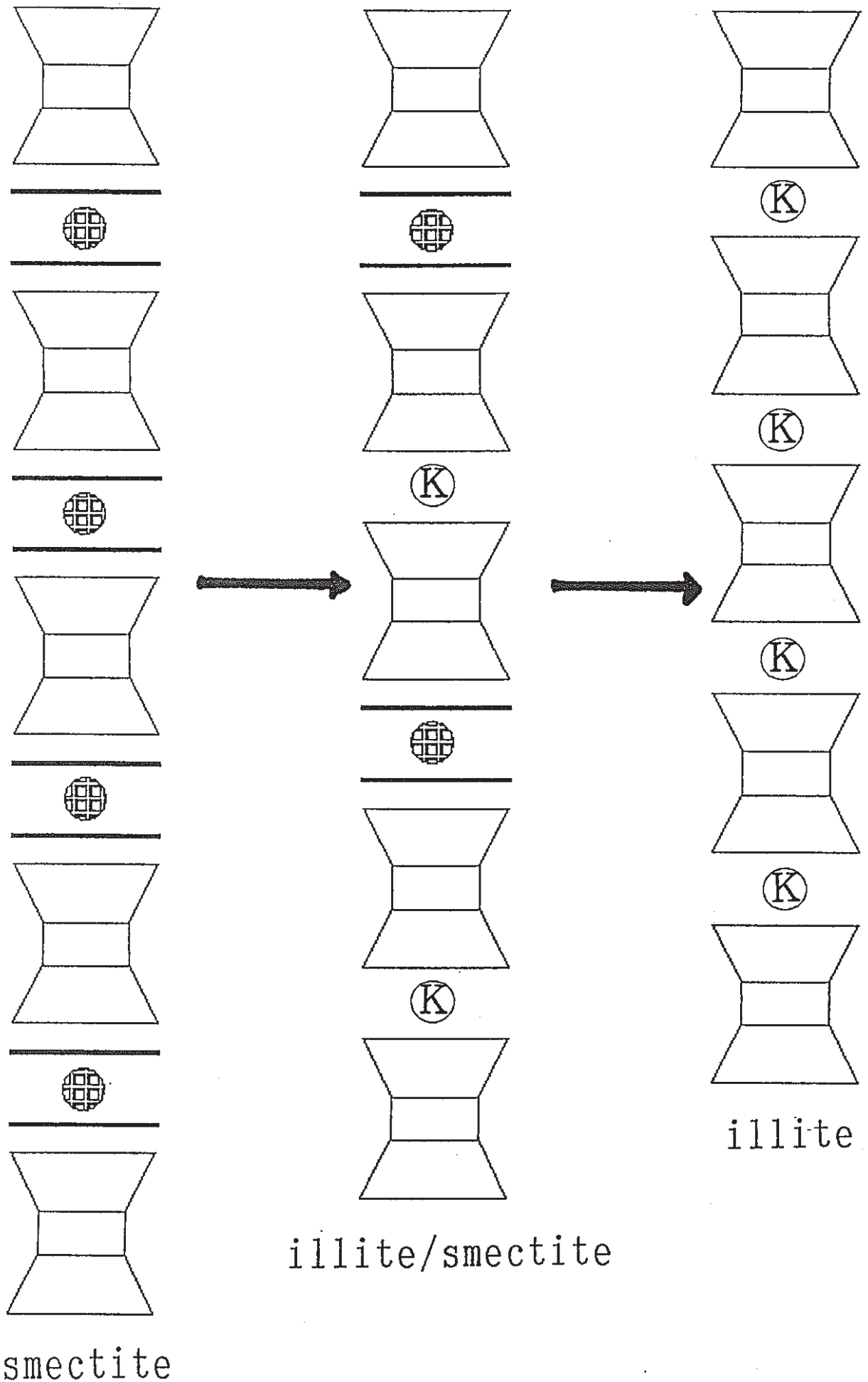
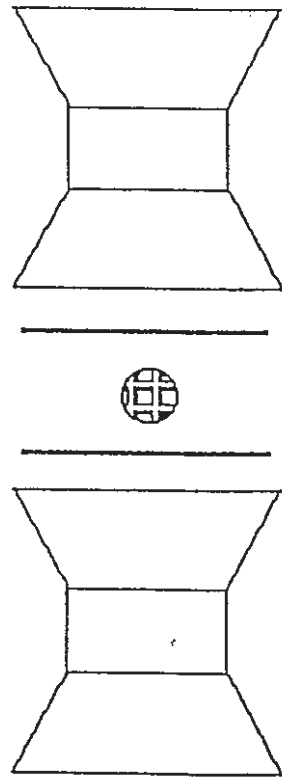
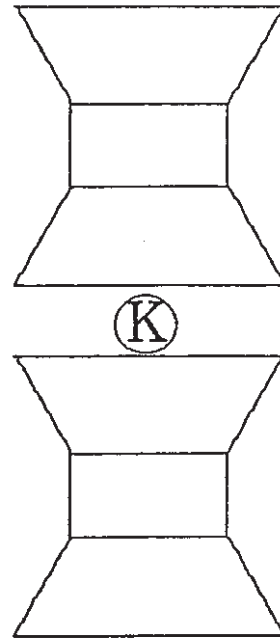


図1 スメクタイトのイライト化の模式図。

スメクタイトがイライト／スメクタイト混合層鉱物を経てイライトに変化する。矢印はイライト化の進行方向を示す。



Smectite



Illite

四面体層での Si の減少・Al の増加
 八面体層での Mg, Fe の減少・Al の増加

非交換性 K の増加

図2 スメクタイトのイライト化の模式図

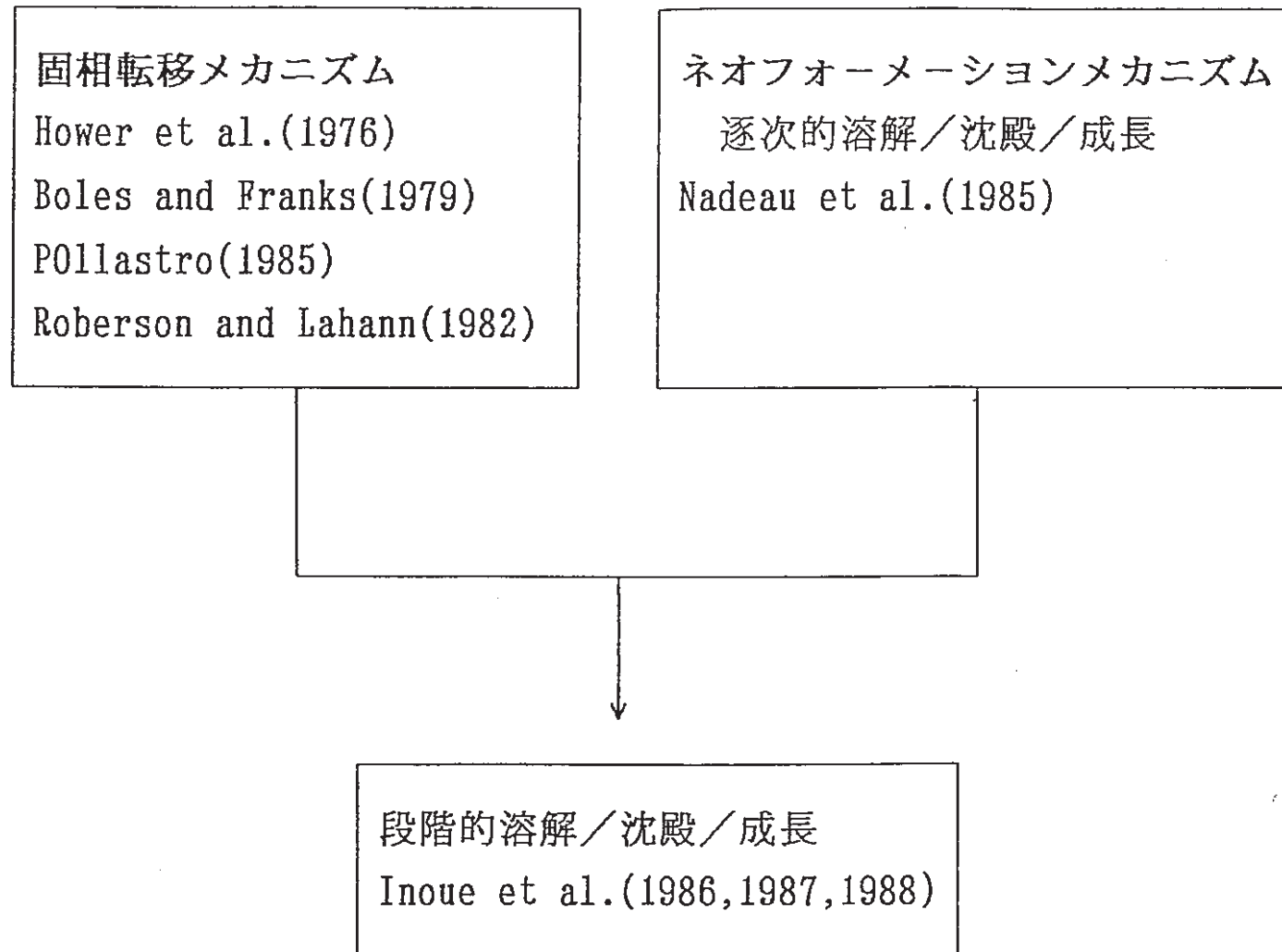
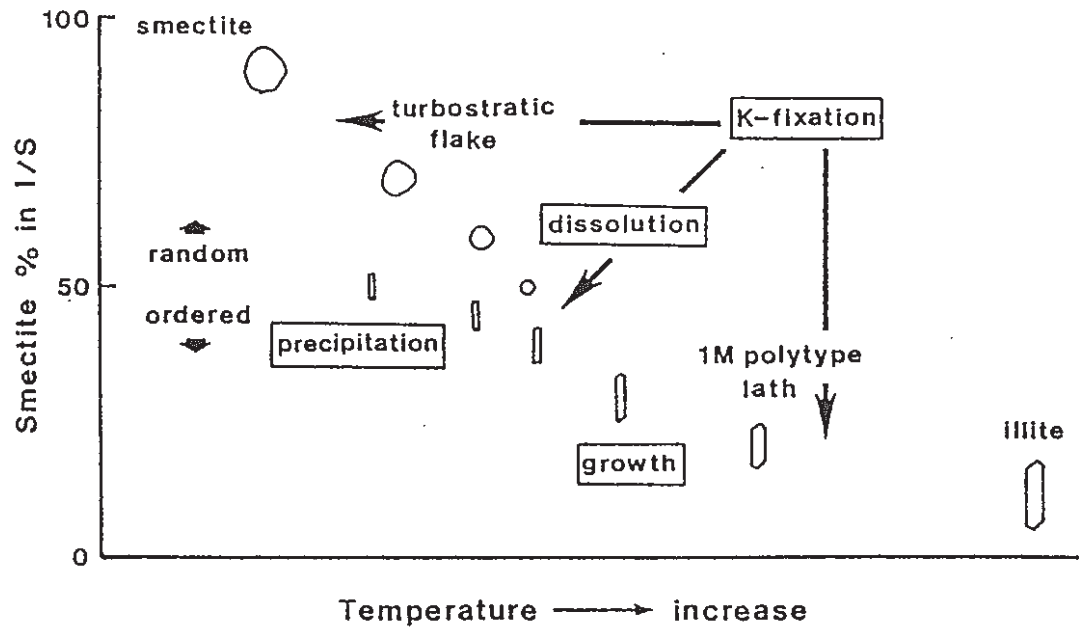
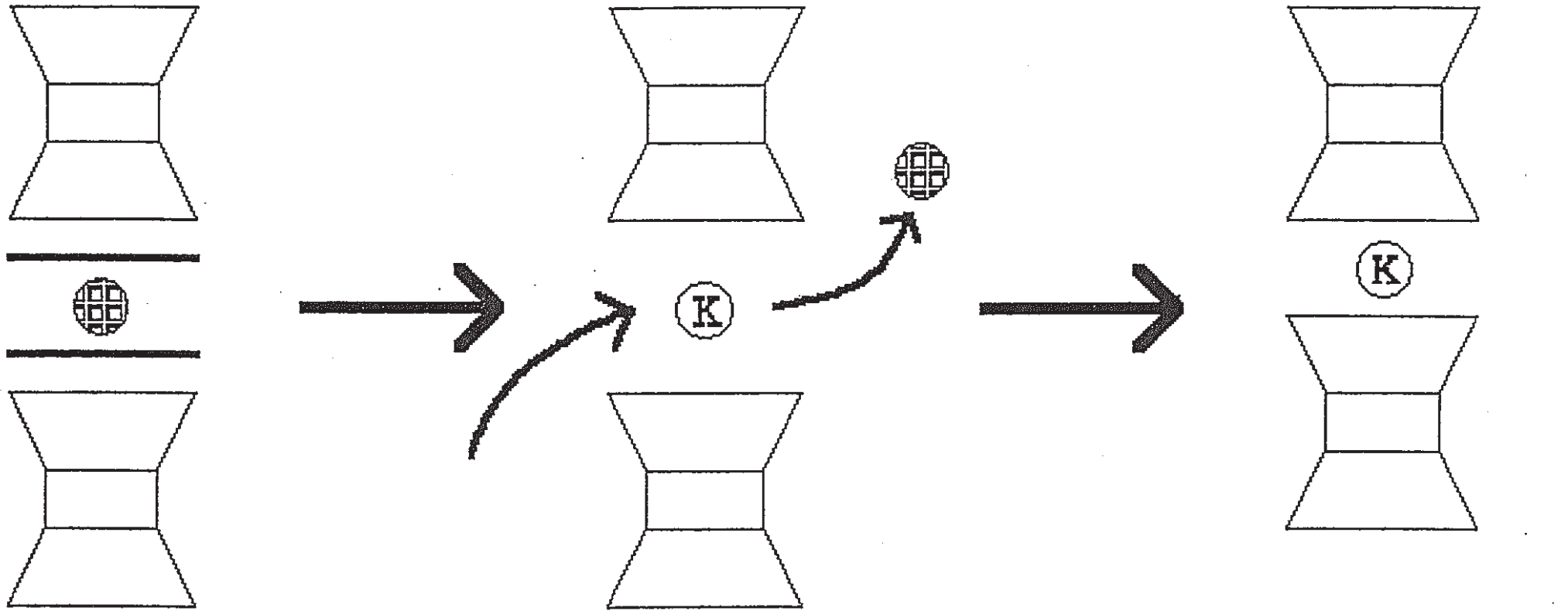


図3 イライト化の変換メカニズムの分類



井上(1986)

図5 段階的溶解/沈殿/成長の変換メカニズムの図



Kイオンの交換

Kイオンの固定

図4 固相転移メカニズムの模式図。

スメクタイトが層間の陽イオンを K^+ に交換、固定されることにより、イライトに変化する。

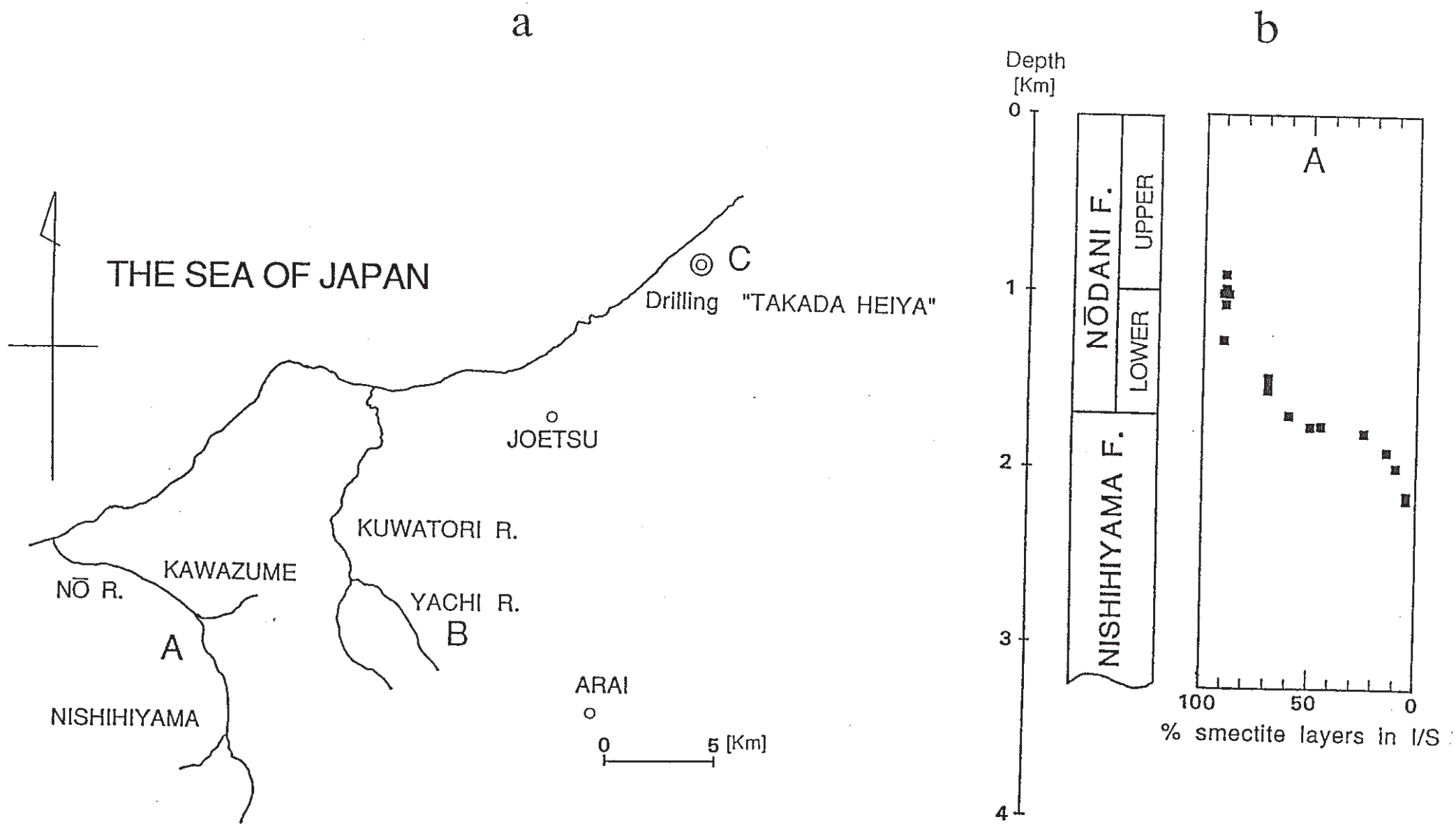


図6 試料採集地と埋没深度に伴うスメクタイト層の割合の変化 (佐藤、渡辺 1989)

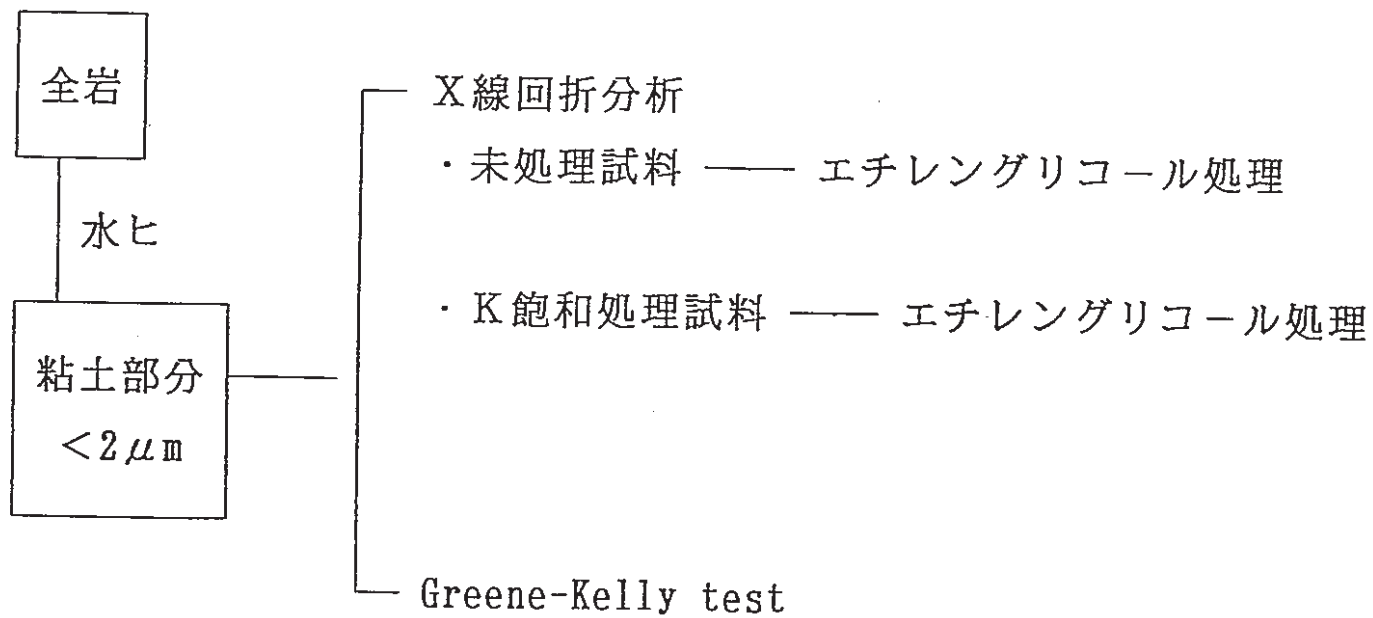


図7 実験の手順

四面体置換型

八面体置換型

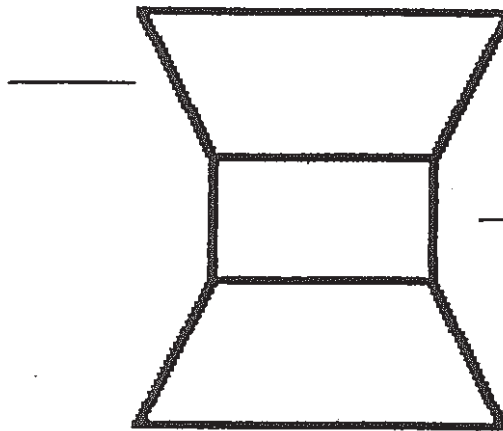


図8 四面体置換型と八面体置換型

Greene-kelly test

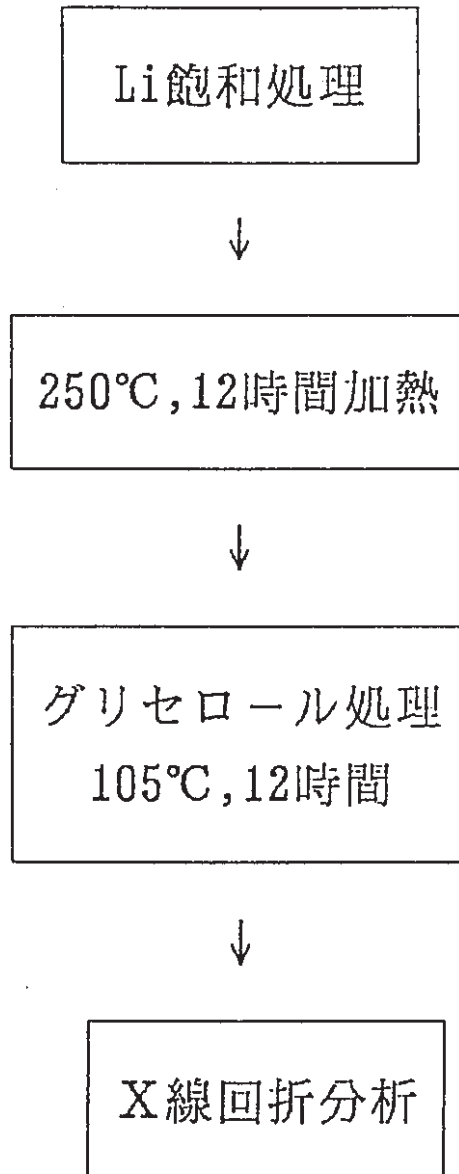
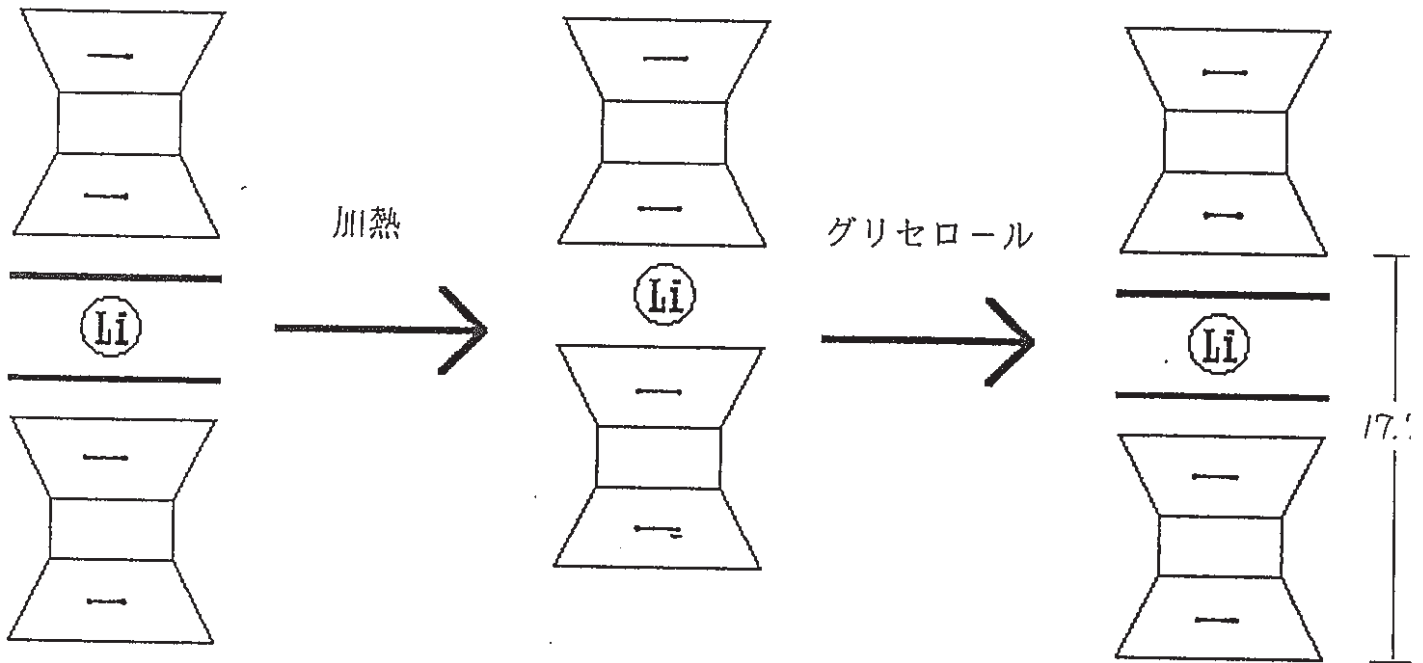


図9 Greene-Kelly testの実験方法の流れ図

四面体置換型



八面体置換型

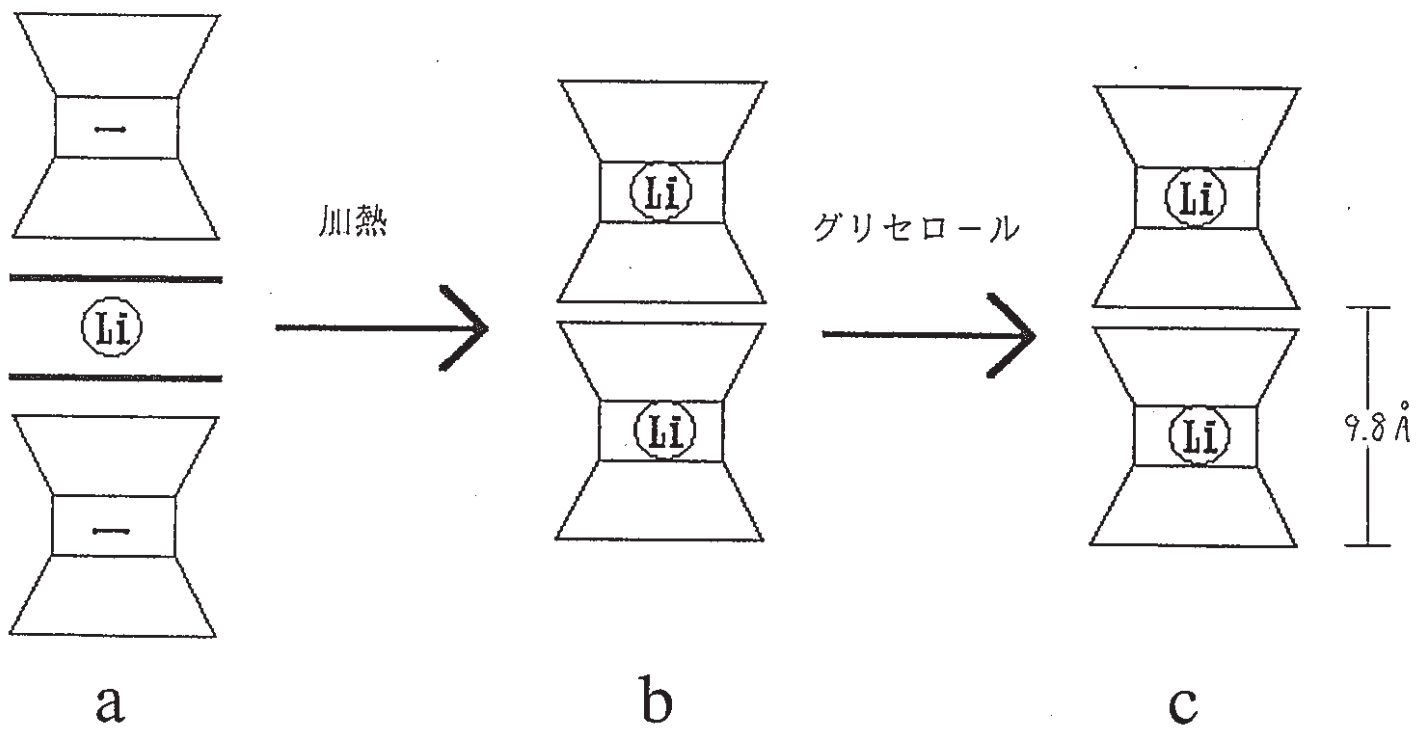


図10 四面体置換型と八面体置換型におけるGreene-Kelly testの原理の模式図

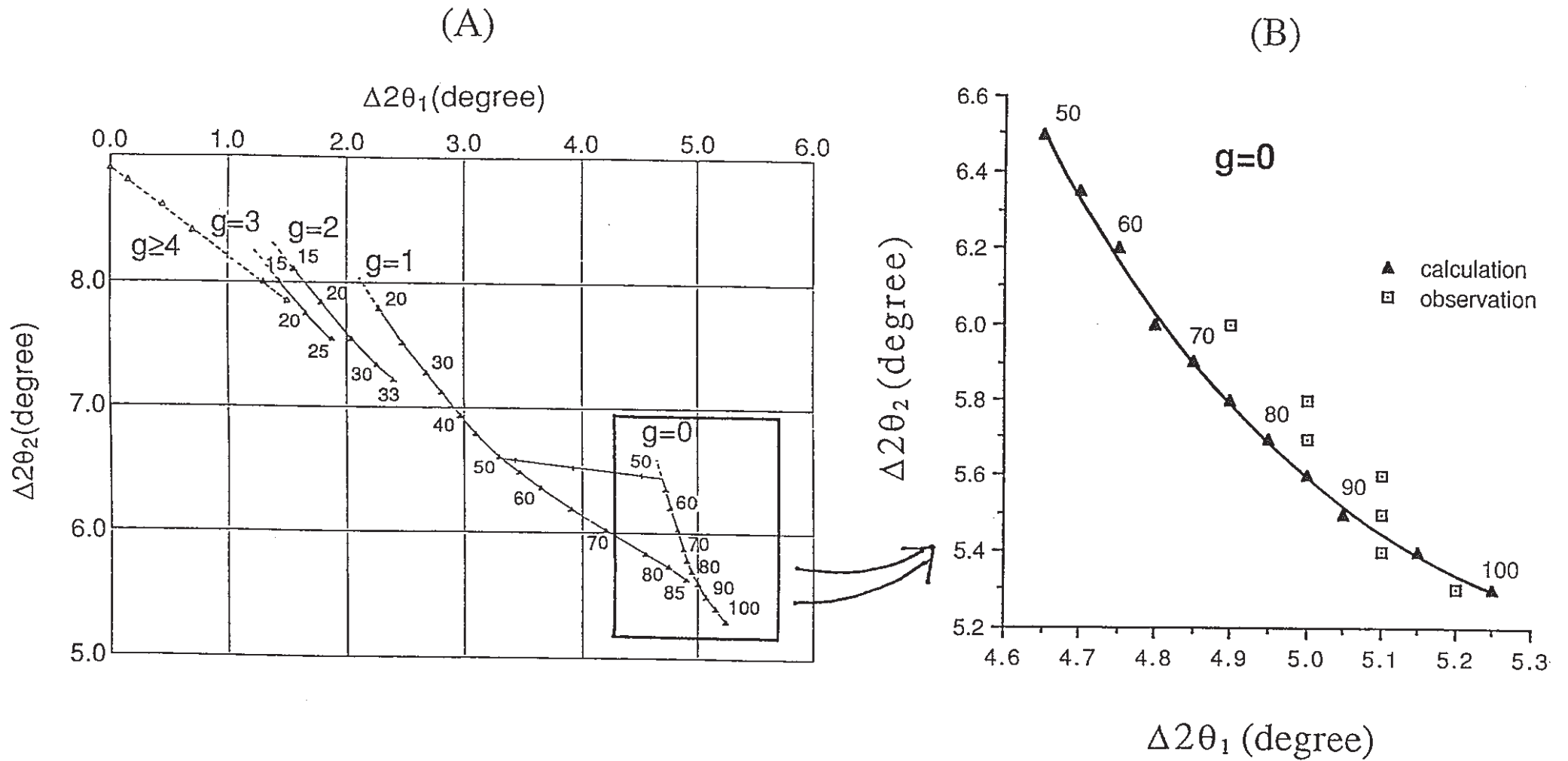


図11 各試料の渡辺(1981)の判定図にプロットした結果

表1 各試料のスメクタイト層の割合、Reichweiteおよびd(001)の値

Sample	$\Delta 2\theta_1$	$\Delta 2\theta_2$	% Smectite*	Reichweite*	d(001)(Å)
N1814	5.20	5.30	100	g=0	17.33
N2208	5.10	5.40	95±5	g=0	17.16
N2206	5.10	5.40	95±5	g=0	17.16
N2815	5.10	5.60	90±5	g=0	17.33
N2807	5.10	5.50	95±5	g=0	17.16
N3110	5.00	5.70	80±5	g=0	16.99
N3115	5.00	5.80	75±5	g=0	16.99
N3116	4.90	6.00	65±5	g=0	17.16

渡辺(1981)の判定図より求めた

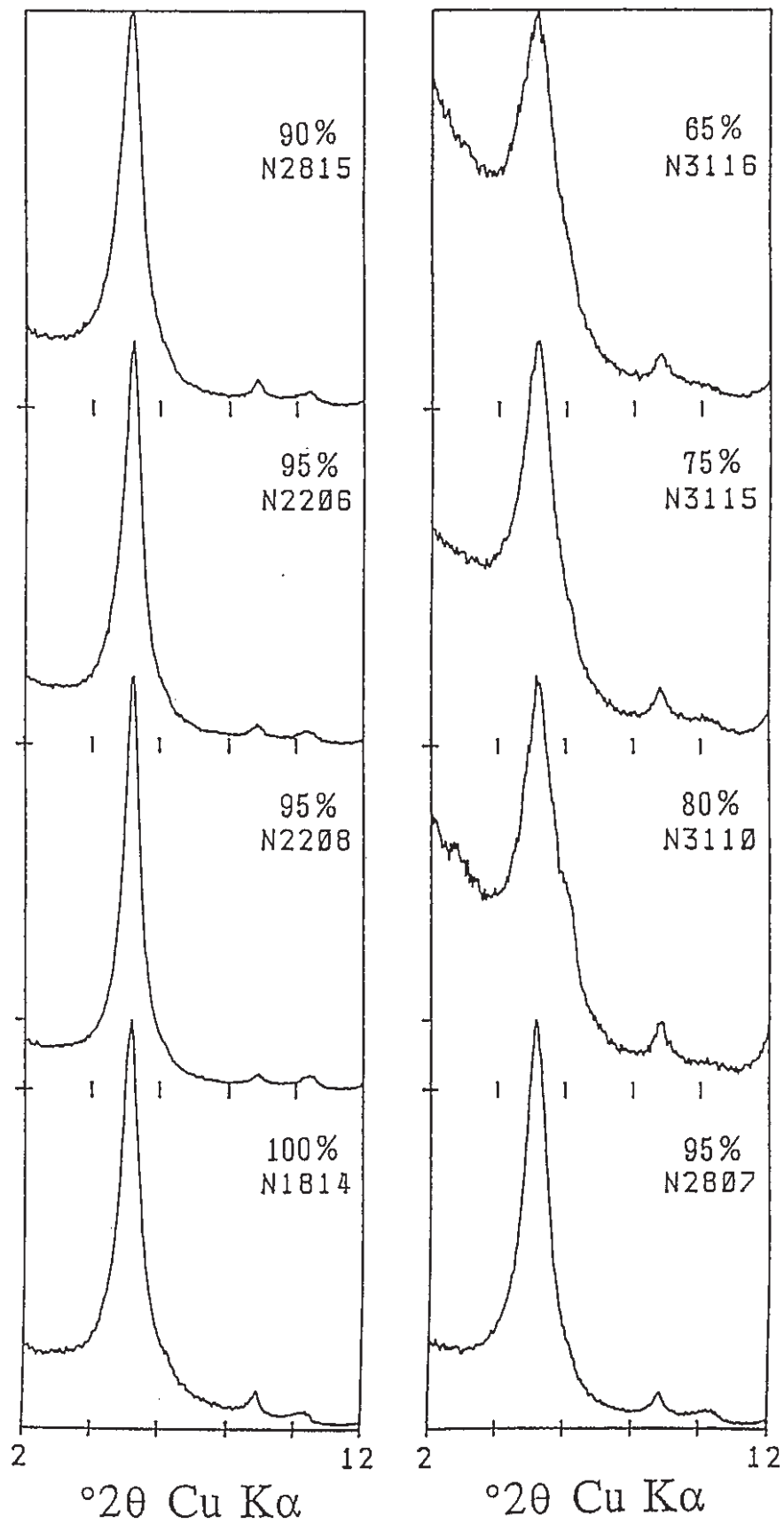


図12 エチレングリコール処理後の各試料のX線回折パターン

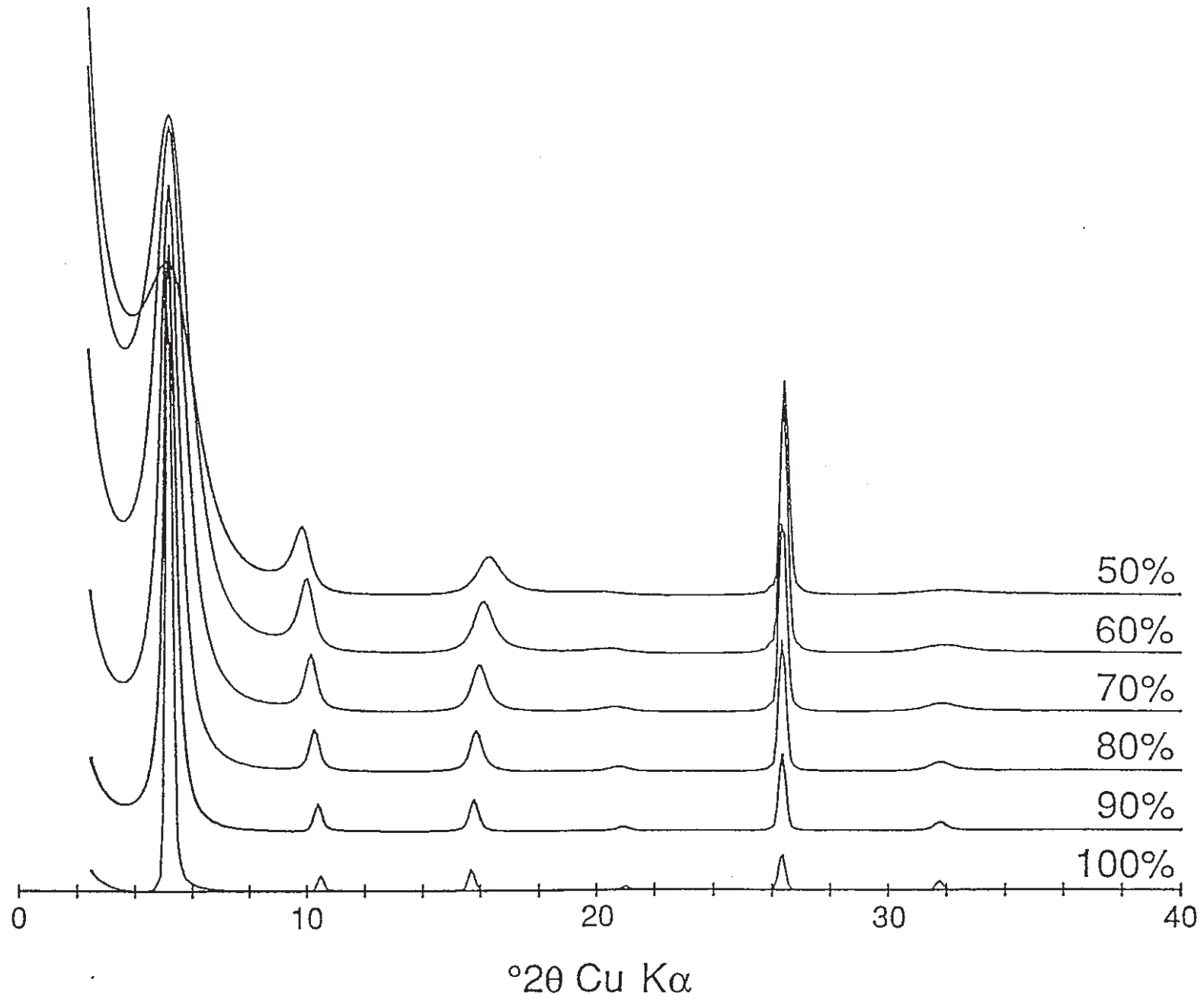


図13 層間に2層のエチレングリコール複合体を仮定したスメクタイトのX線回

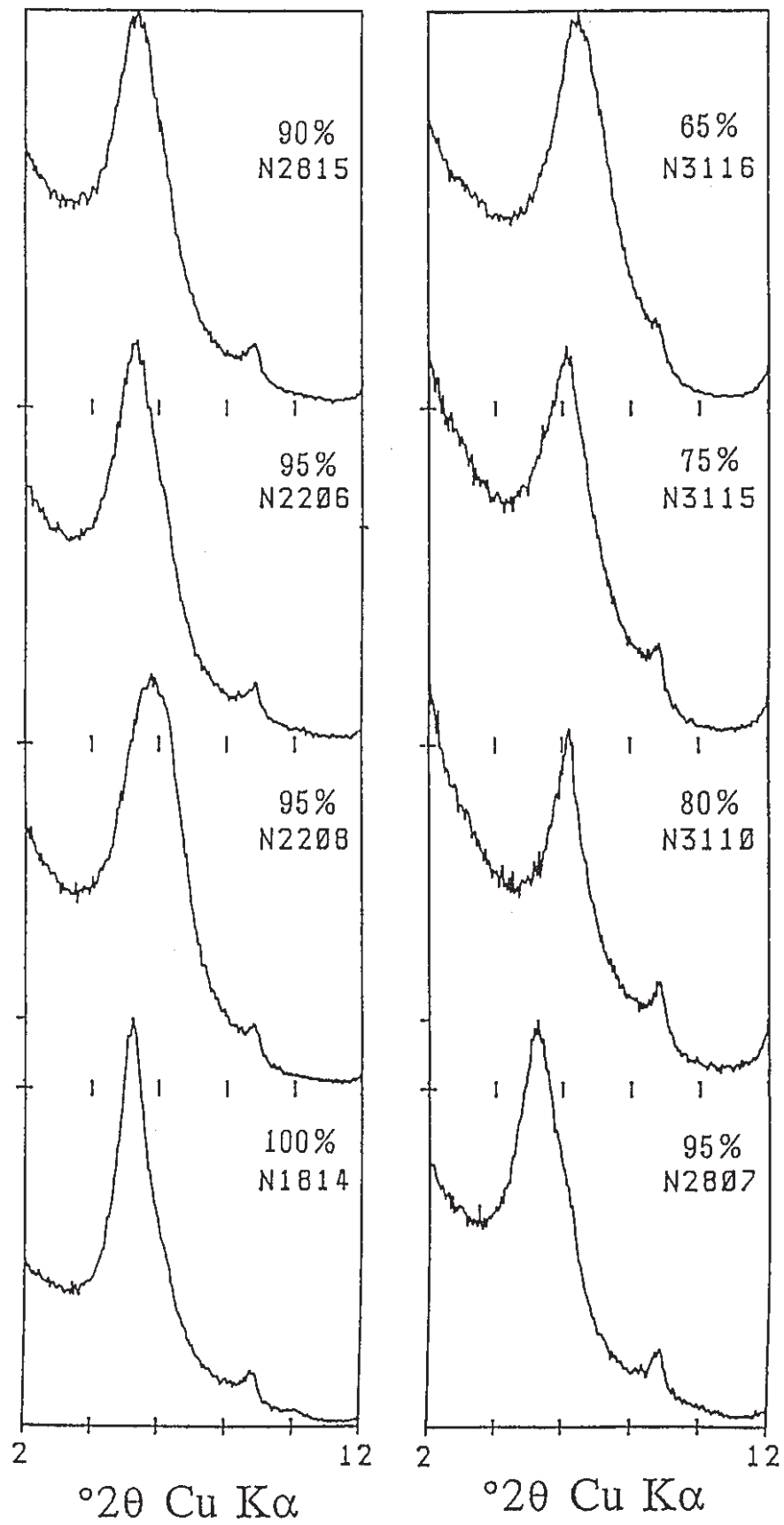


図14 K飽和処理、エチレングリコール処理後の各試料のX線回折パターン

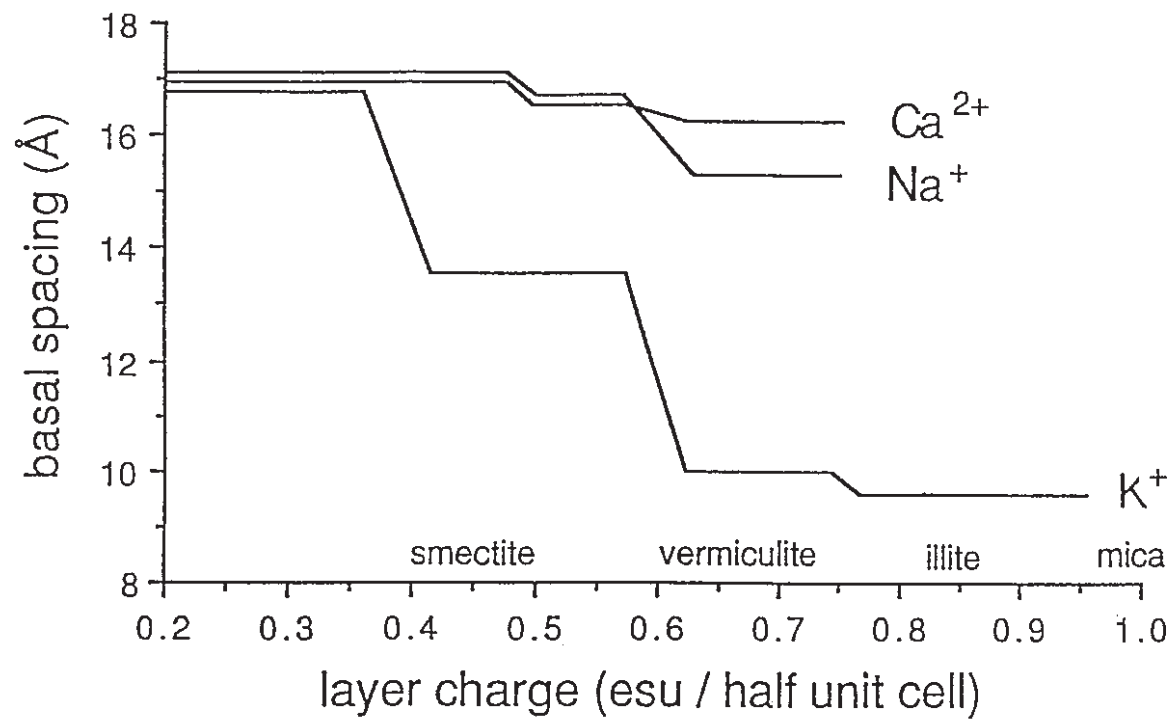


図16 粘土鉱物の陽イオン飽和、エチレングリコール処理後の底面間隔 (Lagaly 1981)

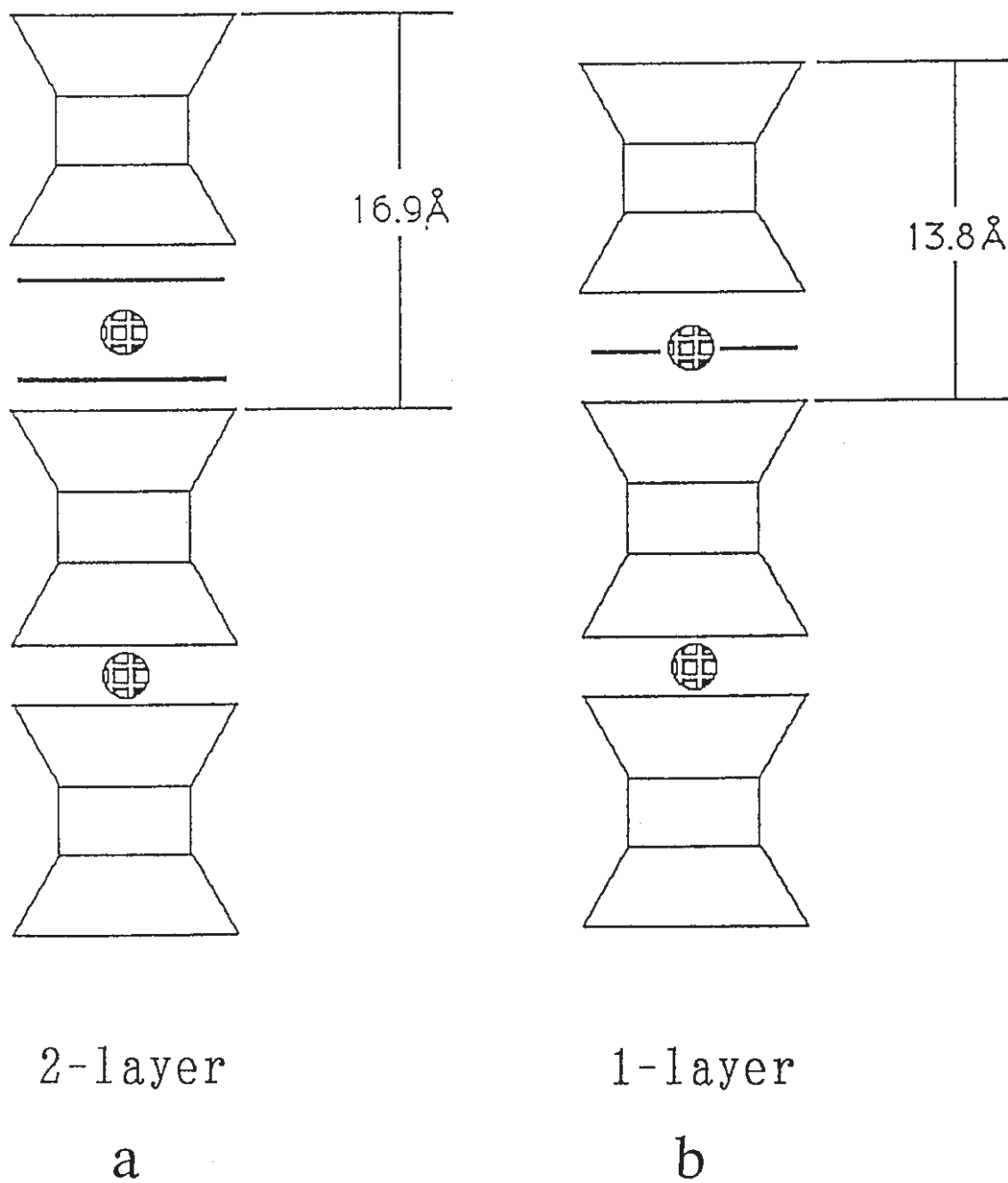


図15 層間に2層、および1層のエチレングリコール複合体を仮定したスメクタイトの模式図

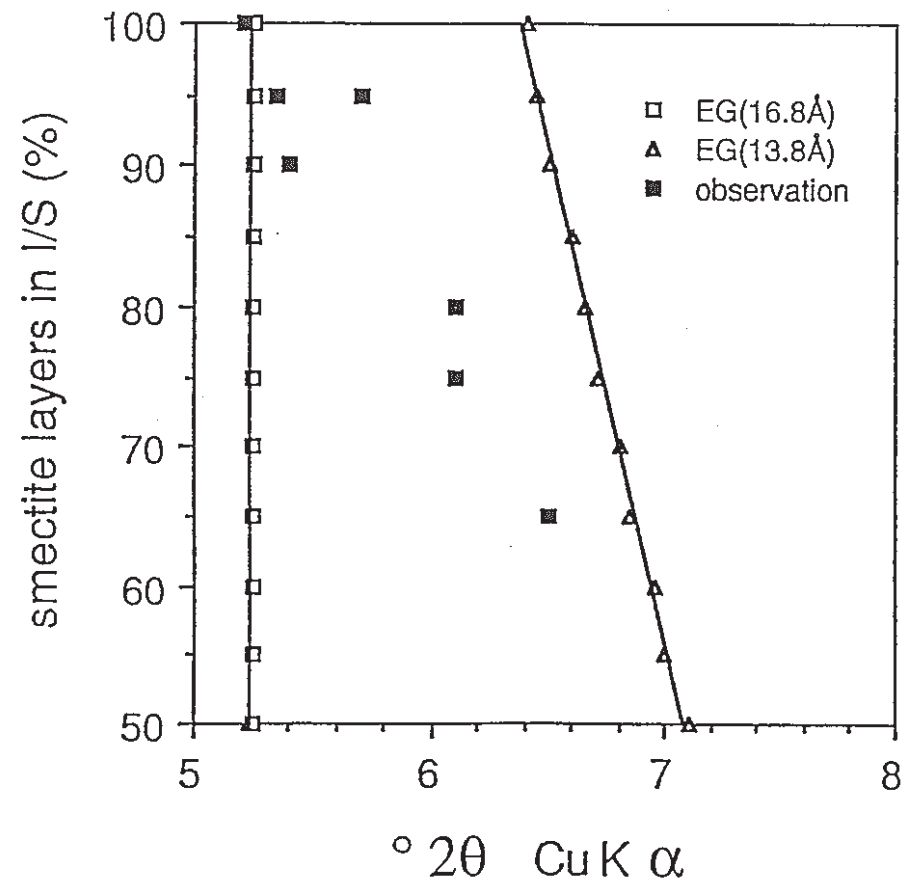
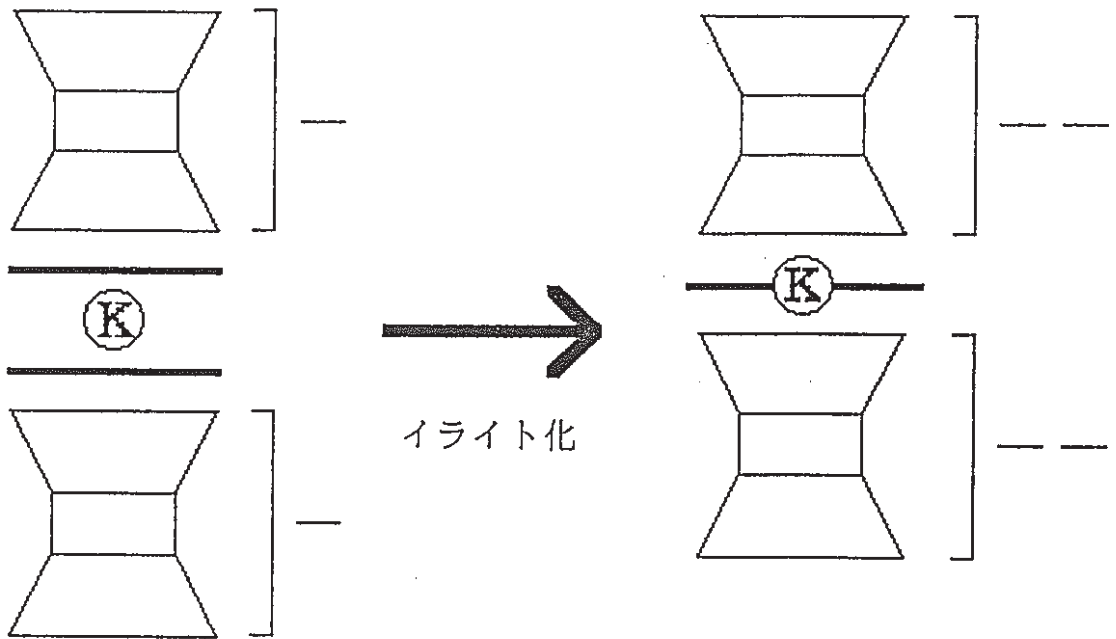


図17 スメクタイト層の割合の変化に対するX線回折パターンのピークの位置

a ①層電荷の増加している



b ②八面体置換型が四面体置換型に変化している

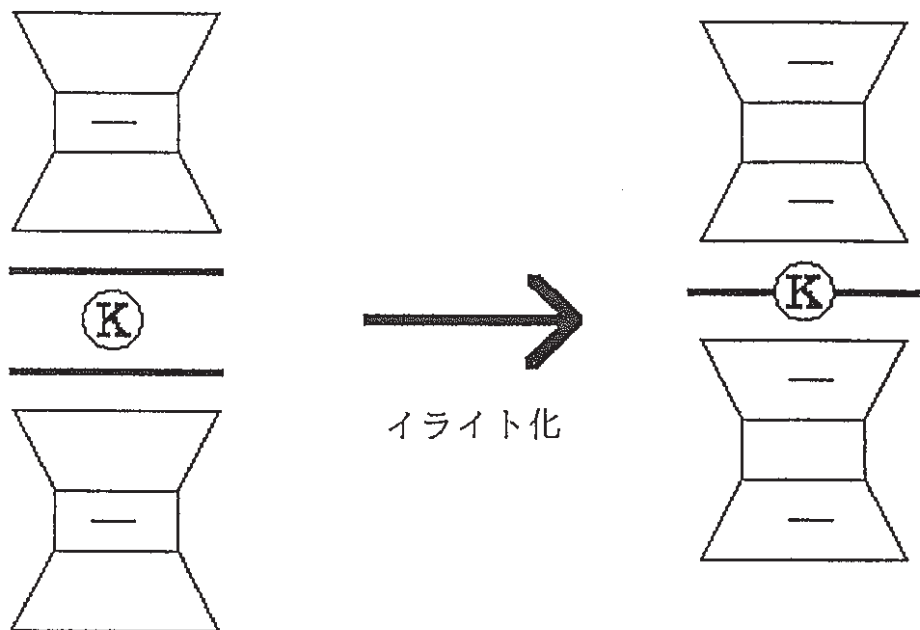


図18 イライト化に伴う変化の模式図

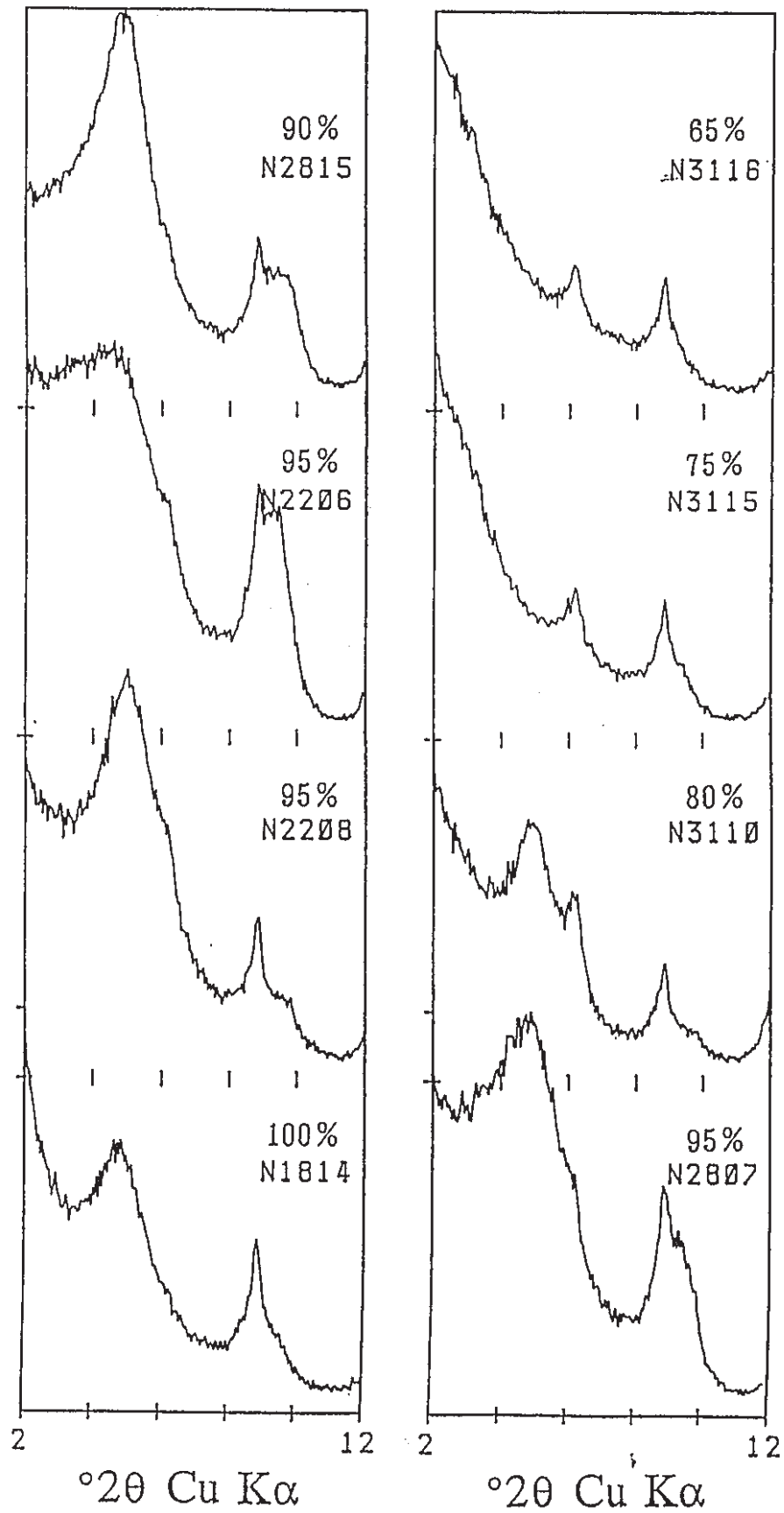


図19 Greene-Kelly test後の各試料のX線回折パターン

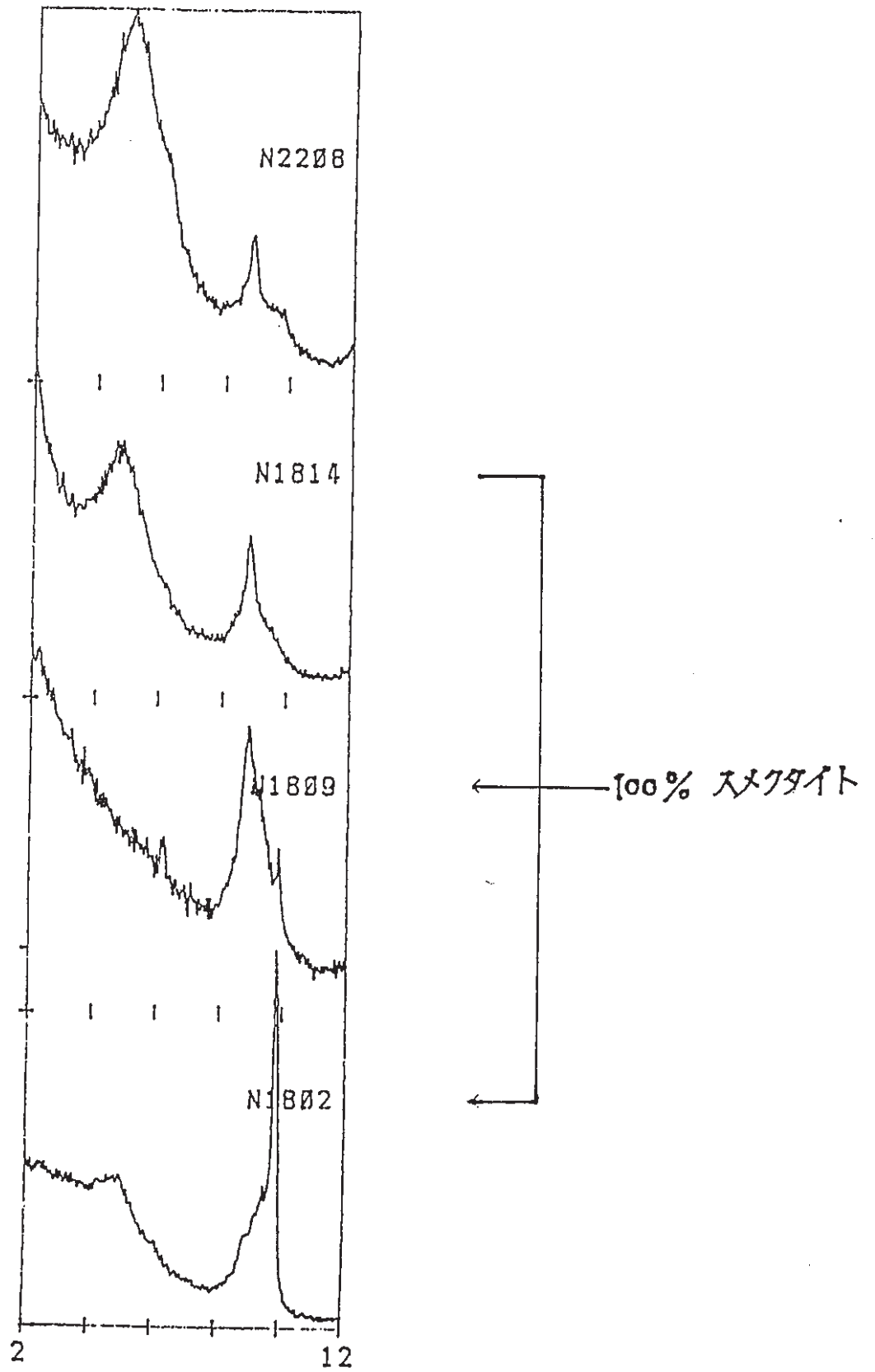


図20 スメクタイト層の割合が100%を示す試料のGreene-Kelly test後のX線回折パターン

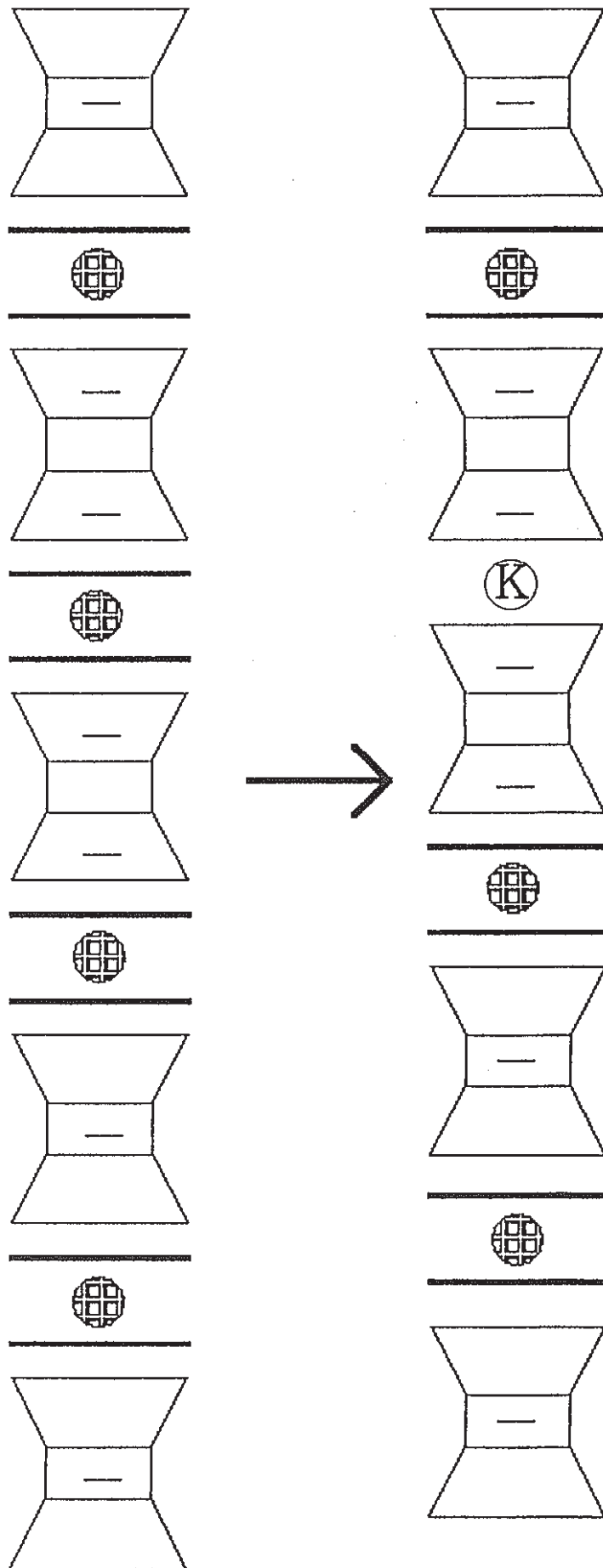


図21 スメクタイトのイライト化の模式図

4.6 文献

- Boles, J.R. and Franks, S.G. (1979) Clay diagenesis in Wilcox sandstones of Southwest Texas: implication of smectite diagenesis on sandstone cementation: *Jour. Sediment. Petrol.*, **49**, 55-70
- 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
- 井上 厚行(1986) 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 **26**, 247-262
- Inoue A., Kohyama N, Kitagawa N. and Watanabe T. (1987) Chemical and morphological evidence for the conversion of smectite to illite: *Clays Clay Minerals*, **35**, 111-120
- Inoue et al. (1988) Mechanism of illite formation during smectite-to-illite conversion in a hydrothermal system: *American Mineralogist*, **73**, 1325-1334
- Lagaly, G. (1981) Characterization of clays by organic compound: *Clay Minerals*, **16**, 1
- 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
- Pollastro, R.M. (1985) Mineralogical and morphological evidence for the formation of illite at the expense of illite/smectite: *Clays Clay Minerals*, **33**, 265-274

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

佐藤 努、渡辺 隆(1989) 新潟県能生町能生川流域における新第3期堆積岩の
続成変質: 岩石鉱物鉱床学会誌 84, 260-269

渡辺 隆(1981) イライト/モンモリロナイト混合層鉱物の成分層について: 九
大理研報, 13, 特別号, 32-41

第5章 まとめ

本研究は、ベントナイトの熱的変質挙動を捉える目的で遂行された。

まず第1章では、K固定は次の条件で起こることが確認された。

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。その検討結果は次のようにまとめられる。

- ① 250℃,12時間加熱でK固定された。
- ② 処理温度の上昇に伴いK固定量が連続的に増加する。
- ③ 合成生成物のイライト化率は400℃で約35%である。
- ④ K固定は置換位置に影響される。

第2章では、同型置換による層電荷位置の判別法、いわゆるGreene-Kellyの追試実験を行い、その問題点の把握を目的とした。その結果、層電荷位置の判定について次の点を留意すべきである。

- (1)Greene-Kelly testは、Siガラスを使用する必要がある。
- (2)加熱処理後は24時間以内にグリセロール処理・X線回折分析を行わなければならない。
- (3)粒径の大きさにより性質が異なる試料がある。
- (4)四面体置換型で、層電荷の高い試料の場合に理想的な17.7Åの回折線は求められない。
- (5)Greene-Kelly testのメカニズムに不明な点が多い。

第3章では、ベントナイトのK固定の初期段階のメカニズムに注目し、天然試料を用いてそのXRDの特徴的变化から考察した。

実験は、天然に産するI/Sのシリーズを用いて実験が行われた。X線回折分析とGreene-Kelly testの結果をまとめると、以下の二つの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て四面体部分での同型置換が増加し、八面体部分とあわせて層電荷が徐々に増加する。
- ②八面体置換部分に比べ、四面体置換部分に選択的にKイオンが固定してイライト層に変化する。

以上の結果から総合的には次のようなことが推察できる。

Kのイオン置換と四面体層、八面体層の化学的変化は加熱処理で可能である。ただし、天然の場合にもみられるように、最初のステップであるK置換は、出発物質の層電荷の性質を反映している可能性がある。その層電荷の分布が四面体層にある場合、特に選択的にその層間にKイオンの吸着が進行するようである。したがって、層電荷の性質を正確に把握することが重要な課題となってくる。しかしながら、第2章でも示したように、その主たる方法であるGreene-Kelly testは、現在、そのメカニズムについて不明な点多すぎる。今回指摘した点のほかにも残っているようである。また、天然の試料からの情報では、K置換、固定の最初のステップは、まず、四面体置換が多い層の層間でK置換が行われ、それが飽和状態でK固定の反応のステップに移行するものと考えられる。