

ベントナイトの熱変質挙動に関する研究(Ⅲ)
—スメクタイトのイライト化プロセスの評価と変換実験—
(動力炉・核燃料開発事業団 受託研究成果報告書)

1991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。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松4-33

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所 技術開発推進部・技術管理室

Enquires about copyright and reproduction should be addressed to: Technology Management Section, Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation, 4-33 O-aza-Muramatsu, Tokai-mura, Naka, Ibaraki-ken, 319-11, Japan

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

PNC TJ8626 90-001

ベントナイトの熱変質挙動に関する研究(III)
-スメクタイトのイライト化プロセスの評価と変換実験-
(動力炉・核燃料開発事業団 受託研究成果報告書)

1991年4月
上越教育大学

和文要旨

スメクタイトの電荷位置を判定するGreene-Kelly testにおけるLiイオンの挙動を追跡した。そのd₀₆₀値の変化とI Rの結果から、Liイオンは八面体層の空位に移動していることが確かめられた。一方、天然においてスメクタイトのイライト化変換反応で、ほぼ100% Sの試料(g=0)においては四面体置換型が顕著であることが判明し、スメクタイトが四面体置換型に変化することがイライト化の第1歩であることが確認された。さらにイライト化がすすむと、八面体置換型と四面体置換型とが粒子内でsegregation構造を成す。次の段階で、それらはrandom構造へ変化していくことがわかった。また、熱水合成装置を用いてスメクタイトの変換実験を、Al濃度1000からppmまで変化させ、行ったところ、スメクタイトを85% S、55% S (g=0)、45% S (g=1)のイライト/スメクタイト混合層鉱物へ変化させることに成功した。また、この反応はpH依存性であることがわかった。

Abstract

The migration of interlayer Li^+ ion after heating at 250°C in dioctahedral smectite is investigated. It was confirmed by the change of the d_{060} values and IR spectra that the Li^+ migrated to the vacant site of the octahedral sheet.

By the expansion behavior test and Greene-Kelly test, in early stage of the process of the conversion of smectite to illite in nature, it becomes clear that tetrahedral charged smectite is distinguished and it is cleared that the first step of conversion is the change for the tetrahedral charged substitution. According to the progress of the illitization, the segregation of octahedral and tetrahedral charged smectite is formed in the particle. In next step, they become to be random structure.

Using hydrothermal apparatus, smectite was converted to illite/smectite interstratified minerals from 85% $S(g=0)$ through 55% $S(g=0)$ to 45% $S(g=1)$ at 500°C and 1kbar. And, also, it is confirmed that these reaction depend to pH but temperature.

目次

第1章	はじめに	1
第2章	Greene-Kelly testのメカニズムの検討と改良法の確立	2
第3章	天然におけるスメクタイトからイライト／スメクタイト混合層鉱物の生成メカニズムの検討	65
第4章	熱水合成実験によるスメクタイトからイライト／スメクタイト混合層鉱物の合成条件の検討	122
第5章	まとめ	139

第1章

はじめに

本年度は、天然界におけるスメクタイトのイライト化では、 $g=0$ から $g=1$ の範囲では、形態の変化はあまりなく、イオン置換型と考えられている。そのプロセスにおいて、四面体置換型のスメクタイトが多量に出現することがわかった。

とくにその段階において、スメクタイト層の四面体／八面体置換型の判定が重要な課題となる。そこで、第2章では正確な四面体／八面体置換型の判定法としてGreene-Kelly testの方法論を確立するため、そのメカニズムの検討を行った。

第3章では、その方法を主な手段として、天然にあるスメクタイトから生成したイライト／スメクタイト混合層鉱物のとくにスメクタイト層の置換型を直接検討し、その詳細を明らかにした。

さらに、第4章では、熱水合成装置を用いて、温度とPHのコントロール下での実験を行い、スメクタイトからイライト／スメクタイト混合層鉱物への変換に成功した。その実験条件とそのメカニズムの検討を行った結果について報告する。

第2章

Greene-Kelly テストのメカニズムの検討とその改良法の確立

- 2.1 はじめに
- 2.2 実験試料と鉱物学的性質
 - 2.2.1 試料
 - 2.2.2 試料の鉱物学的諸性質の検討
- 2.3 加熱処理による収縮・膨張反応のメカニズムの検討
 - 2.3.1 060反射測定
 - 2.3.2 赤外線吸収
 - 2.3.3 熱分析
(熱重量測定・微分熱重量測定)
 - 2.3.4 層間陽イオン種と加熱温度の違いによる収縮・再膨張反応
- 2.4 置換型判定法の確立
 - 2.4.1 Greene-Kelly テスト
 - 2.4.2 理論的回折線プロファイルとの比較
- 2.5 考察
 - 引用文献

2.1 はじめに

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

そこで、本研究は、スメクタイトの構造中の同型置換位置（電荷の位置）と膨張反応の関係を明らかにし、置換型の判定法を確立することを目的とする。

2.2.1 試料

実験には2八面体型スメクタイトで八面体置換型（いわゆるモンモリロナイト）のSWy-1, SAz-1, Kp-G, STx-1, Sca-3, N1, TS、2八面体型スメクタイトで四面体置換型のBSe-1（バイデライト）、3八面体型のSapCa-1（サポナイト）を用いた。

表2.1には実験試料と産地を示し、表2.2には試料の化学構造と電荷分布を示す。

試料の電荷分布を図2.1に示す。図2.1から明らかなように、試料は層電荷の大きさと、四面体と八面体の置換の割合が異なる。

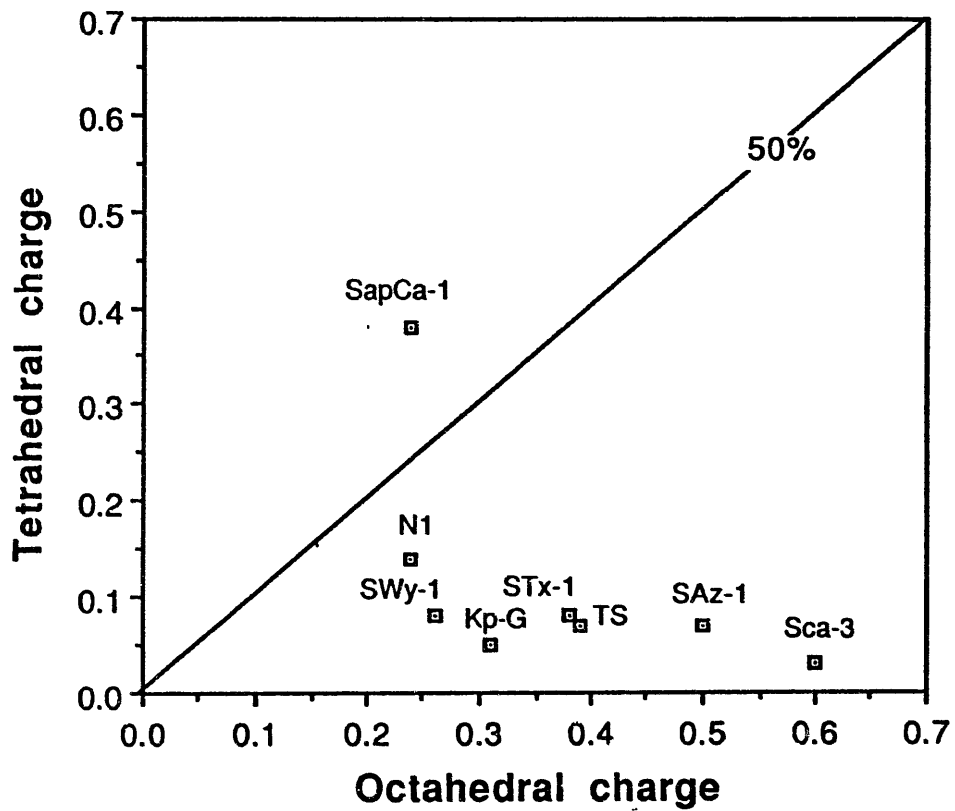


図 2.1 実験試料の電荷分布

電荷分布は、表 2 の化学構造式より求めた。

表2.1 実験試料と産地

BSe-1	Beidellite, Seigoshi, Shizuoka Prefecture, Japan
Kp-G	Na-Montmorillonite, Tuginuno, Yamagata Prefecture, Japan
N1	Montmorillonite, Mizumaki, Fukuoka Prefecture, Japan
SapCa-1	Saponite, Ballarat, Calif.
SAz-1	Ca-Montmorillonite("Cheto"), Apache County, Arizona, USA
SCa-3	Montmorillonite("Otey"), Otey, San Diego County, California, USA
STx-1	Ca-Montmorillonite(white), Gonzales County, Texas, USA
SWy-1	Na-Montmorillonite, Crook County, Wyoming, USA
TS	Montmorillonite, Tuginuno, Yamagata Prefecture, Japan

表2.2 試料の化学構造式と電荷分布

Sample	Reference	Derived unit-cell formula	Charge distribution Tetrahedral/total(%)
Bse-1			100%*
Kp-G	1	$(\text{Si}_{3.95}\text{Al}_{0.05})(\text{Fe}^{+3}_{0.09}\text{Al}_{1.50}\text{Mg}_{0.31})$ $\text{O}_{10}(\text{OH})_4\text{X}^{+0.41}$	14%
N1	2	$(\text{Si}_{3.86}\text{Al}_{0.14})(\text{Fe}^{+3}_{0.13}\text{Fe}^{+2}_{0.01}\text{Al}_{1.64}\text{Mg}_{0.23})$ $\text{O}_{10}(\text{OH})_4\text{X}^{+0.34}$	40%
SapCa-1	3	$(\text{Si}_{3.92}\text{Al}_{0.23})(\text{Fe}^{3+}_{0.06}\text{Al}_{0.15}\text{Mg}_{2.61})$ $\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{X}^{+0.38}$	61%
SAz-1	3	$(\text{Si}_{3.93}\text{Al}_{0.07})(\text{Fe}^{+3}_{0.10}\text{Al}_{1.35}\text{Mg}_{0.50})$ $\text{O}_{10}(\text{OH})_4\text{X}^{+1.14}$	12%
SCa-3	4	$(\text{Si}_{3.97}\text{Al}_{0.03})(\text{Fe}^{+3}_{0.05}\text{Al}_{1.35}\text{Mg}_{0.60})$ $\text{O}_{10}(\text{OH})_4\text{X}^{+0.45}$	5%
STx-1	4	$(\text{Si}_{3.92}\text{Al}_{0.08})(\text{Fe}^{+3}_{0.05}\text{Al}_{1.58}\text{Mg}_{0.37})$ $\text{O}_{10}(\text{OH})_4\text{X}^{+0.59}$	18%
SWy-1	5	$(\text{Si}_{3.92}\text{Al}_{0.08})(\text{Fe}^{+3}_{0.13}\text{Al}_{1.61}\text{Mg}_{0.20}\text{Fe}^{+2}_{0.08})$ $\text{O}_{10}(\text{OH})_4\text{X}^{+0.34}$	24%
TS	6	$(\text{Si}_{3.93}\text{Al}_{0.07})(\text{Fe}^{+3}_{0.10}\text{Al}_{1.51}\text{Mg}_{0.37}\text{Fe}^{+2}_{0.02})$ $\text{O}_{10}(\text{OH})_4\text{X}^{+0.23}$	15%

1.宇野 他(1981)

2.Iwasaki and Watanabe(1988)

3.Kenchtel and Patterson(1962)

4.Schultz(1969)

5.Kenchtel and Patterson(1962)

6.Nagasawa and Ohkochi(1988)

*:Greene-Kelly testより判定した

2.2.2 試料の鉱物学的諸性質の検討

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

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

実験は以下の手順に従い、図2.2のフローチャートのように行った。
フローチャートの各項目の詳細は以下に示す。

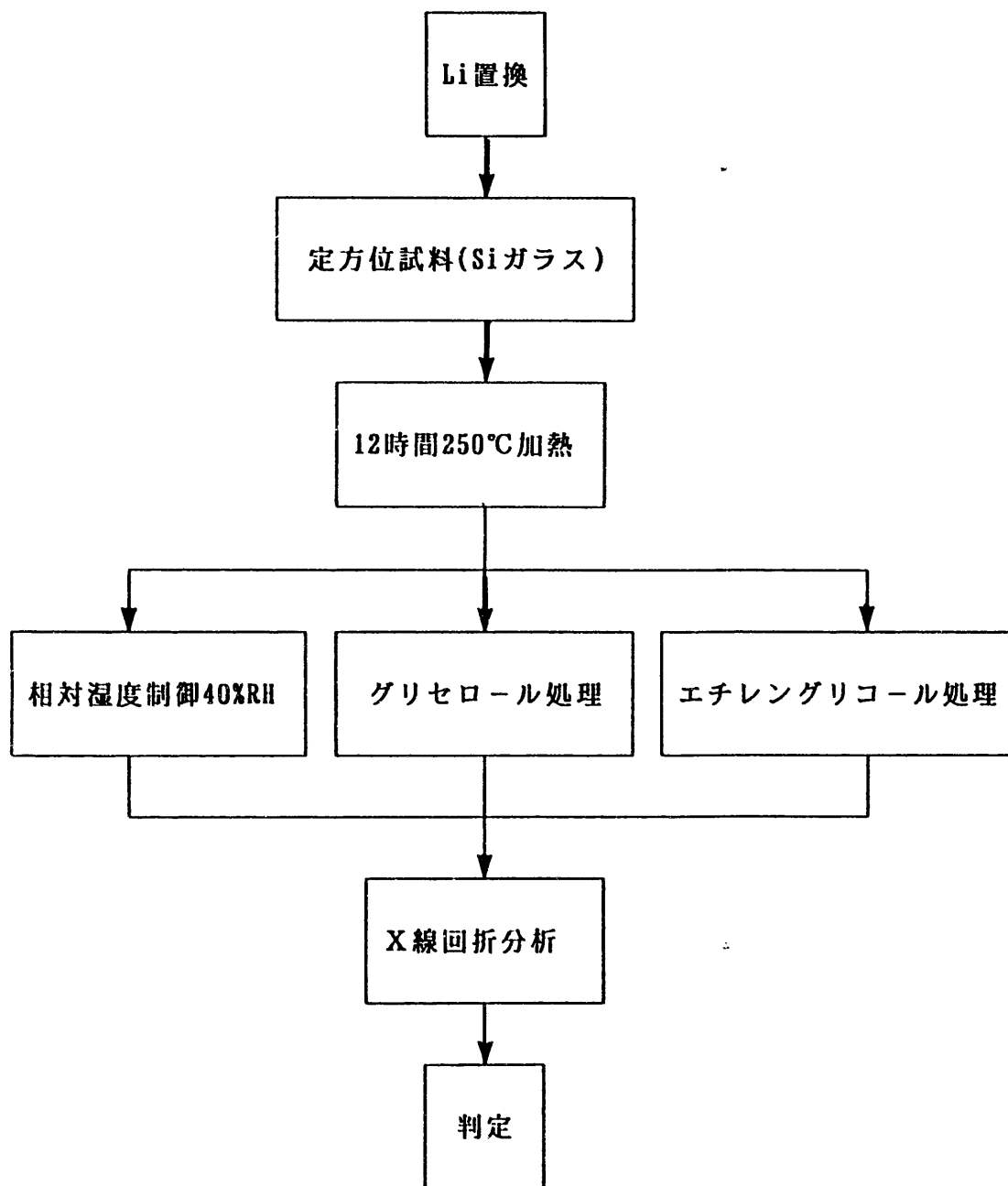


図 2.2 実験手順

(1)遠心分離機により0.2-2.0 μm の粒径部分を分離採集し、実験試料とする。

(2)Li置換

- ・試料に1N-LiCl溶液を加え12時間以上放置する。
- ・遠心分離機にかけ固液分離する。
- ・1N-LiCl溶液を再び加え攪拌する
- ・遠心分離機にかけ固液分離する。

(3)洗浄(過剰な塩を取り除くため)

・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。この操作は3回行う。

・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℃でゆっくり乾燥する。
- ・マッフル炉で12時間以上250℃加熱する。
- ・デシケーターで冷却する。

(5)相対湿度制御下40%RH

ReCX(Watanabe and Sato,1988)を用いる。

(6)グリセロール処理

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(105℃)で12時間加熱する(Vapor法)。

(7)エチレングリコール処理

スライドガラスに塗布した試料とエチレングリコール溶液を密閉容器に入れ、マッフル炉(60℃)で12時間加熱する(Vapor法)。

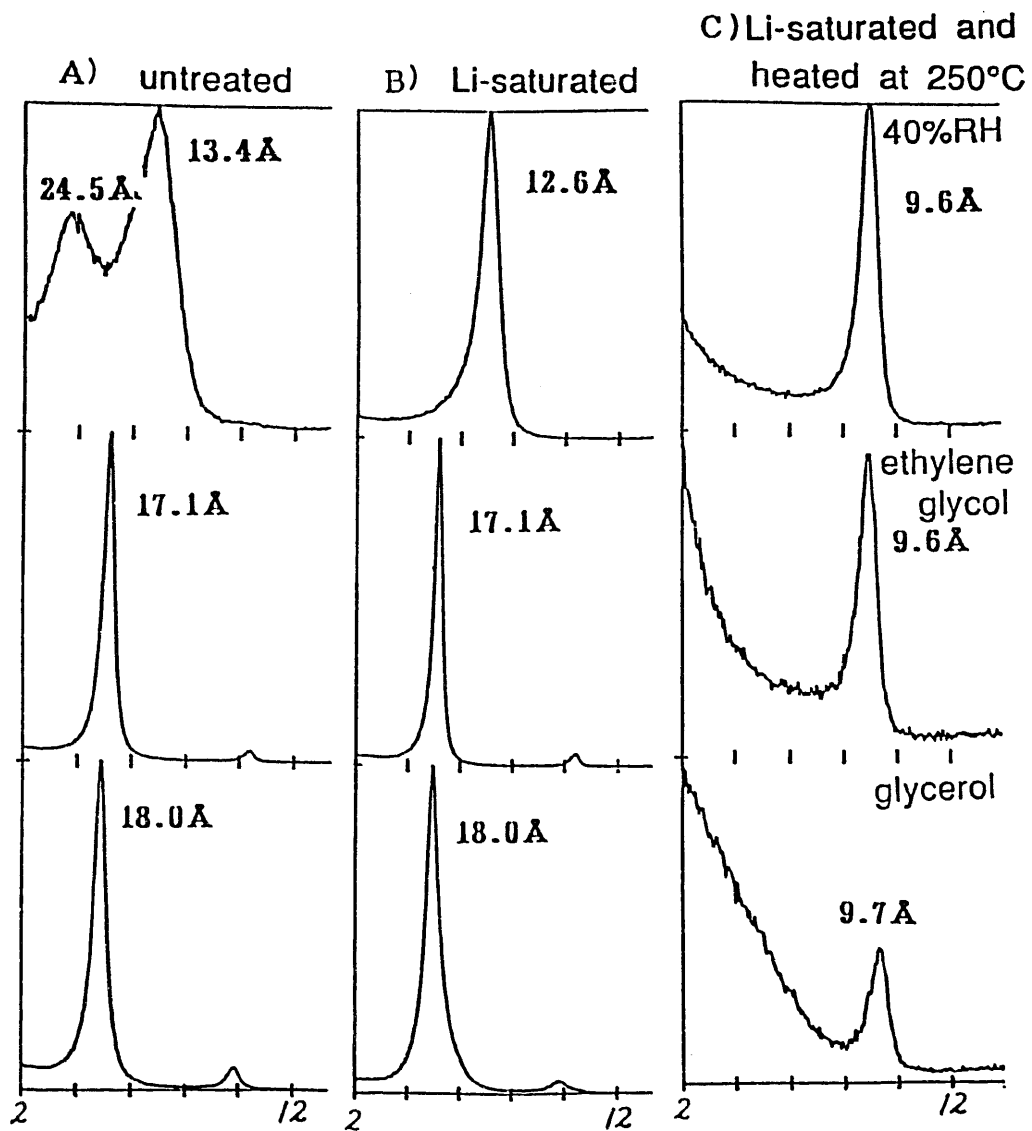
(8)判定

X線回折分析によってそれぞれの底面間隔を求める。

結果

図2.3~2.7には測定されたXRDパターンを示し、図2.8に底面間隔の変化を

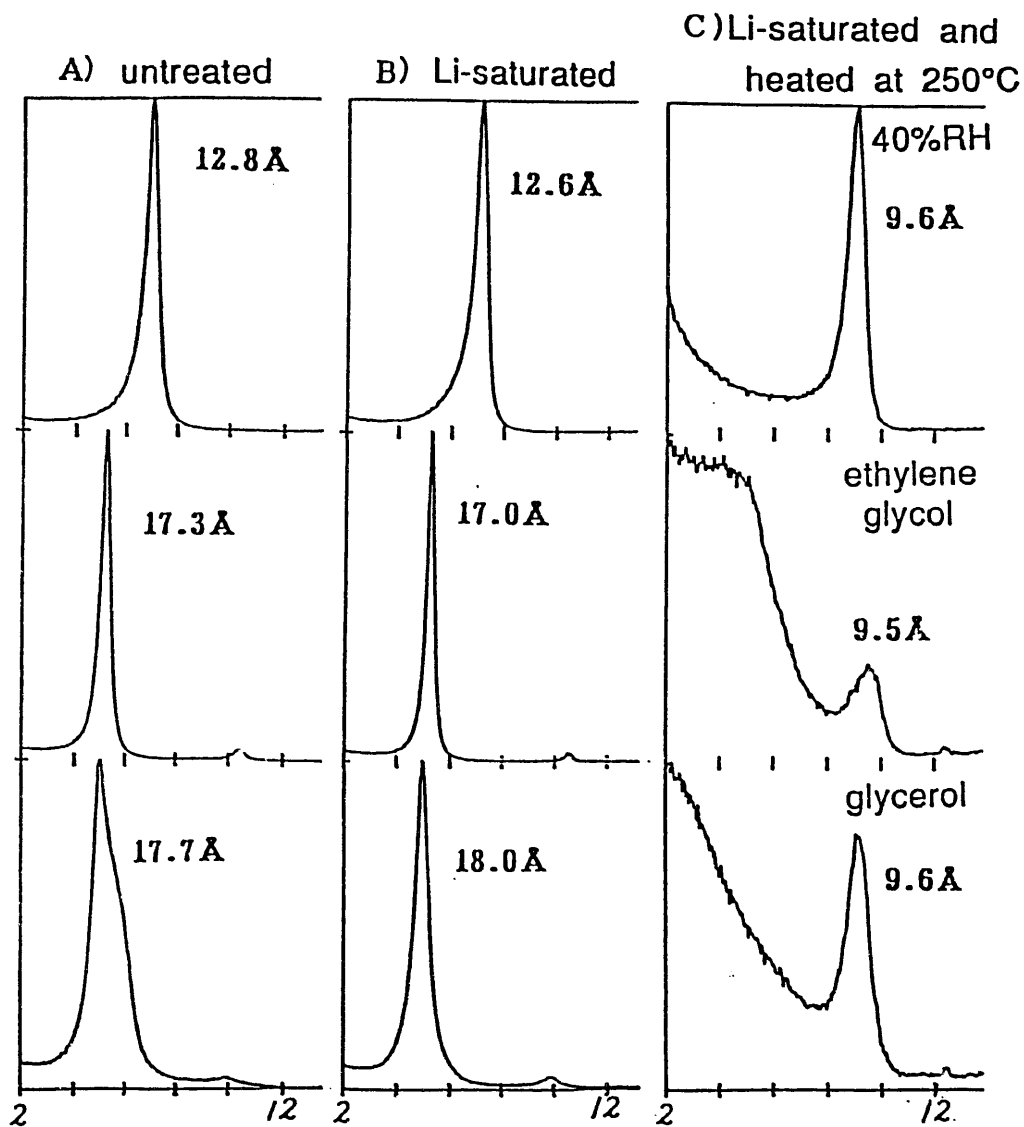
示す。未処理試料での相対湿度制御40%下では、層間陽イオンに主にNaイオンをもつ SWy-1, Kp-Gは、12 Å 付近のピークを示し、層間陽イオンが主にCaイオンをもつ STx-1, SAz-1, SCa-3は15 Å 付近のピークを示す。この結果は岩崎（1979）の結果と一致する。Li飽和処理後の試料に対する相対湿度制御40%下での測定結果からは、層間陽イオンが一価のLiイオンに交換したことを示す12 Å 付近のピークを示す。未処理試料、Li飽和処理試料でのグリセロール処理では、全試料とも18 Å の底面間隔を示し、エチレングリコール処理においては、全試料とも17 Å の底面間隔を示す。Li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



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

図 2.3 SWy-1の未処理、Li飽和处理、Li飽和加熱(250°C)処理後のXRDパターン

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



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

図 2.4 Kp-Gの未処理、Li飽和处理、Li飽和加熱 (250°C) 処理後の XRDパターン

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

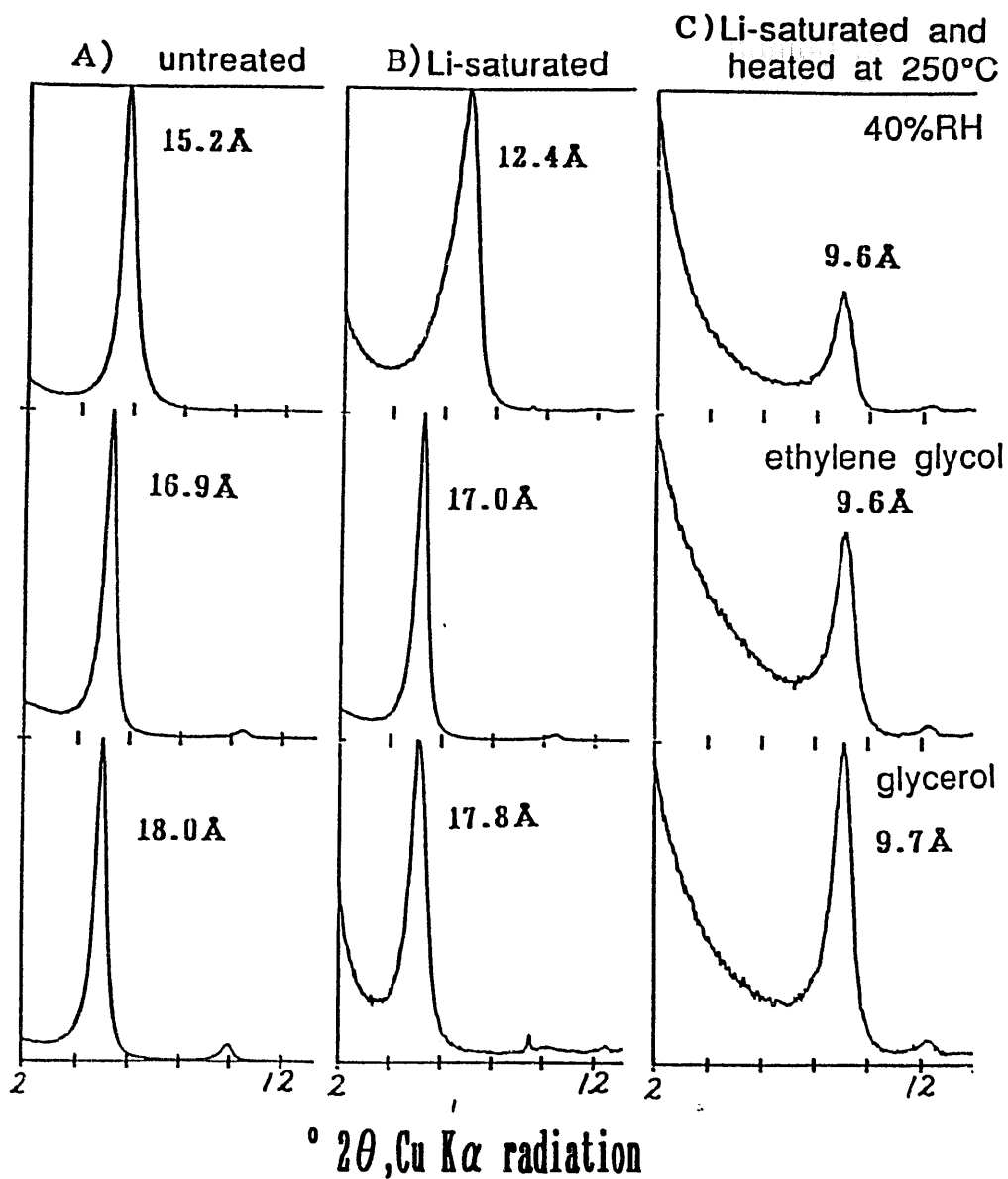


図 2.5 STx-1の未処理、Li飽和处理、Li飽和加熱(250°C)処理後のXRDパターン

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

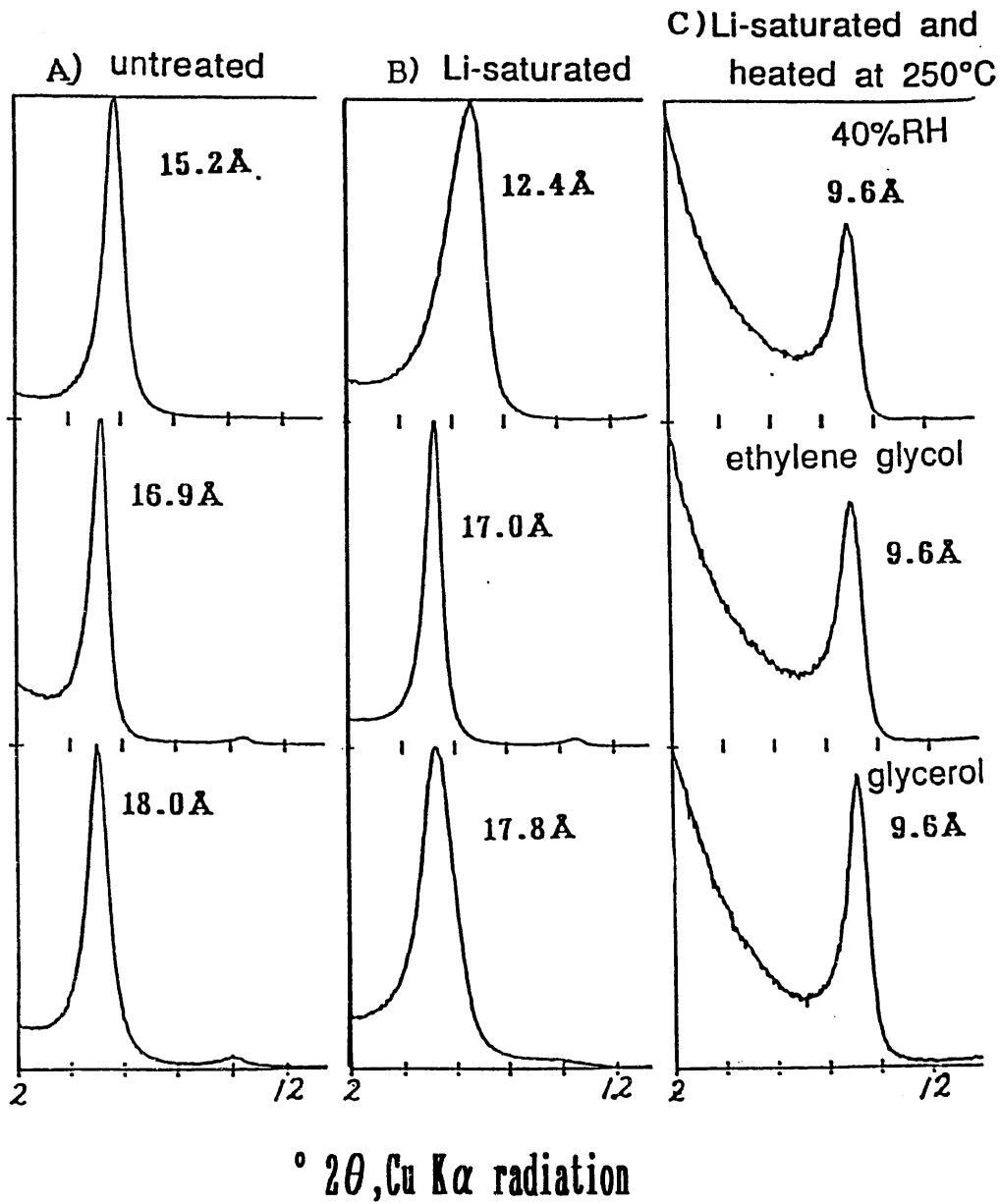


図 2.6 SAz-1の未処理、Li飽和处理、Li飽和加熱(250°C)処理後のXRDパターン

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

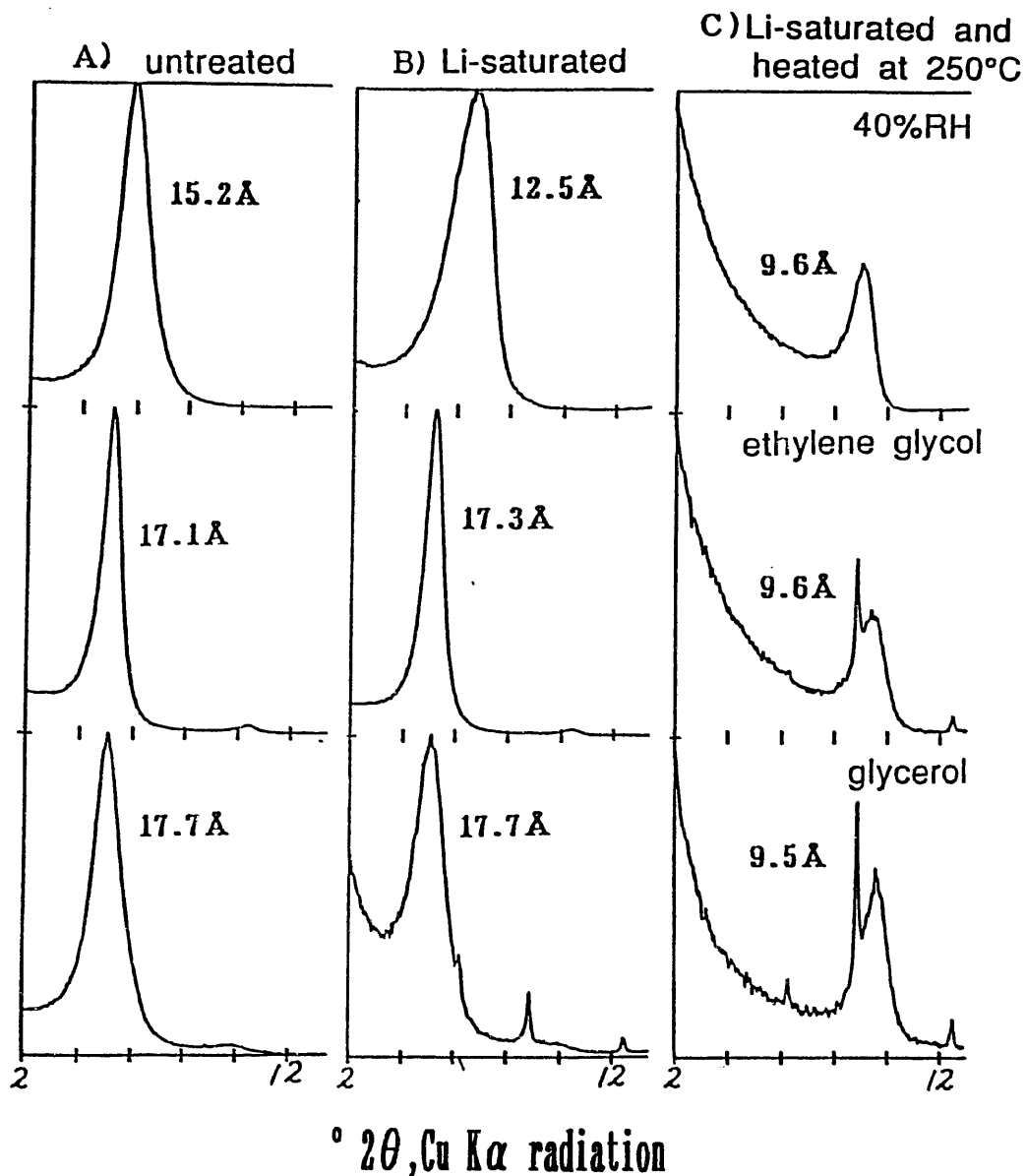


図 2.7 SCa-3の未処理、Li飽和处理、Li飽和加熱(250°C)処理後のXRDパターン

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

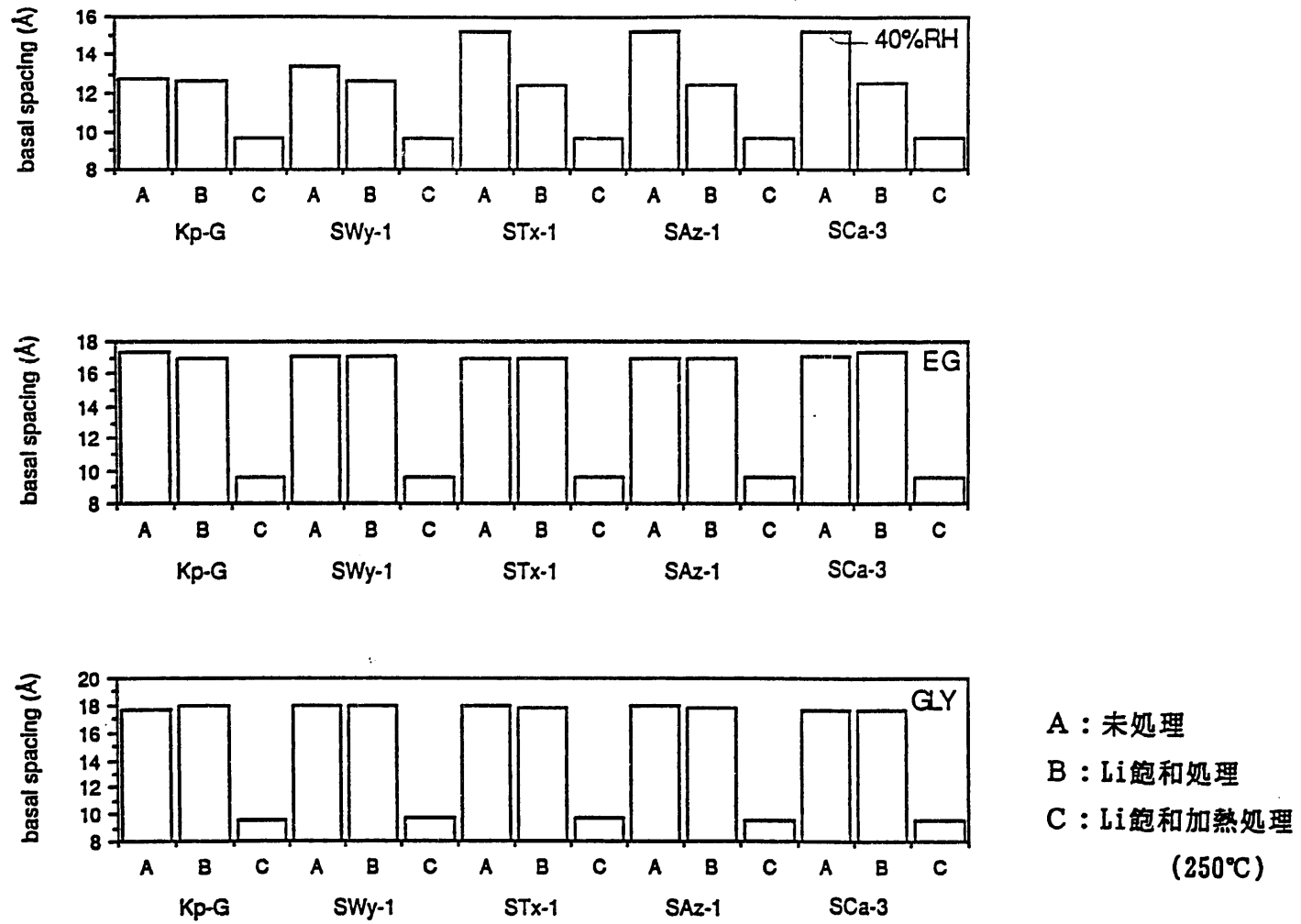


図 2.8 未処理、Li飽和処理、Li飽和加熱処理後の各試料の底面間隔の変化の比較

2.3 加熱収縮・再膨張反応のメカニズムについての検討

Greene-Kelly テストの判定は、各種処理後の X 線回折分析により確かめられる。つまり四面体置換型のモンモリロナイトは層間が収縮し、四面体置換型のバイデライトは再膨張するという加熱収縮・再膨張反応の違いを利用したものである。この違いについて、Hofmann and Klemen(1950)は、そのメカニズムを層間陽イオンが八面体の空位位置への移動により説明した。つまり、八面体置換型は Li イオンが八面体の空位に移動がおこるため層間に陽イオンはなく溶媒和することができない。四面体置換型は Li イオンが層間に残るため再び膨張すると解釈した。これは Hofmann-Klemen 仮説とよばれている。しかし、Tettenhorst(1962)は、赤外吸収スペクトルが、加熱前後で変化しないことなどから層間の Li イオンは六員環のホールに移動すると主張している。また、Kawano and Tomita(1989)は一次元フーリエ合成により、六員環に移動すると提唱している。Calvet and Prost(1971)は、赤外線吸収スペクトルと陽イオン交換容量の結果より、八面体の空位位置と、六員環のホールの両方に移動すると提唱している。このように、スメクタイトの加熱収縮、再膨張のメカニズムには 2 つの仮説が提唱されている。これらの先行研究での問題点は、それぞれが単一の試料しか扱っておらず、しかもその詳細なキャラクタリゼーションがなされていないことにある。また、分析は、X 線回折による底面間隔の変化、赤外吸収スペクトルによる OH の伸縮・変角振動領域のスペクトル変化の解析によるが、直接 Li イオンが八面体に移動したか否かの議論を行うには不十分なデータである。そこで、種々の化学組成を持つスメクタイトを用いて、その化学的性質と加熱収縮・再膨張反応の関係を明らかにすることが必要である。そのため次の実験を行った。

2.3.1 060反射測定

粘土鉱物のb軸の大きさは、八面体の陽イオンの個数やその組成と密接な関係がある。そこで、X線回折法により060反射の測定を行った。

実験

2八面体型スメクタイト(SWy-1, Kp-G, STx-1, SAz-1, SCa-3)を用いて未処理の試料のd(060)と加熱後のd(060)、Li飽和处理のd(060)とLi飽和加熱処理後のd(060)を測定した。サポナイト(SapCa-1)とバイデライト(BSe-1)はLi飽和处理のd(060)とLi飽和加熱処理後のd(060)を測定した。また、SWy-1, SAz-1の試料についてはNa・K飽和处理を同様に行った。

未処理試料とLi飽和加熱処理試料はそのまま風乾した後X線回折分析をする。その際、内部標準試料として粉末のシリコンを挿入した。シリコンは試料の重量の10%とし、311反射のd値により補正した。以上、実験の手順とまとめは、図2.9のフローチャートに示した。

結果

図2.10～図2.15に測定したX線回折パターンを示し、図2.16は未処理試料での加熱後と加熱前のd(060)を示し、図2.17はLi飽和处理の加熱後と加熱前のd(060)の結果を示す。

未処理試料のd(060)は層間陽イオンが Ca^{2+} のSTx-1, SAz-1, SCa-3では八面体の電荷と比例関係が認められる。加熱後は加熱前に比べ3種ともに増加が認められた。また、加熱前の試料も同様に八面体の電荷との比例関係が認められた。層間陽イオンが Na^+ のSWy-1, Kp-Gは Ca^{2+} 型に比べると緩やかな傾斜の直線が引ける。加熱後はSWy-1はほとんど変化せずKp-Gは加熱前より減少している。ゆえに、加熱によりd(060)の値に変化がする(増加、または減少)ことが認められた。

Li飽和处理の加熱前では八面体の電荷とd(060)の値に比例関係が認められた。加熱後では加熱後に比べすべての試料において増加が認められ、また八面体の電荷との比例関係も認められた。このことより八面体にLiイオンが移動したと考えられる。

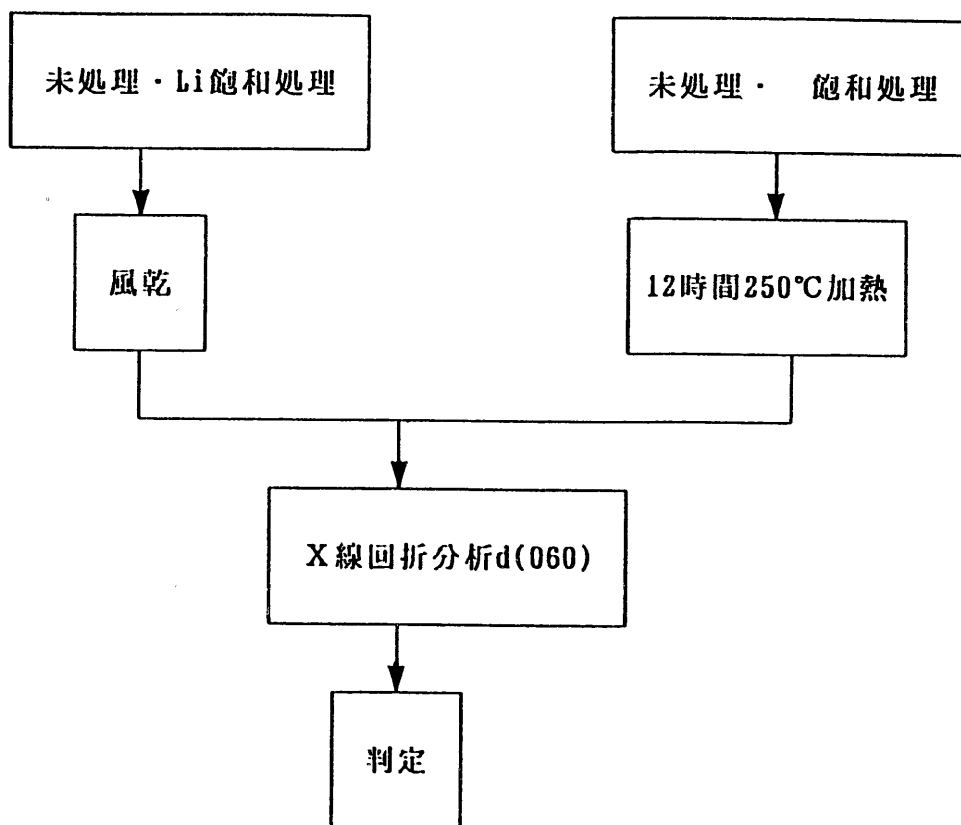


図 2.9 実験手順

図2.18、2.19にSAz-1,SWy-1をNa,K,Li,置換してのd(060)のX線回折パターンを示し、これを図2.20、図2.21にまとめた。加熱前のd(060)は層間陽イオン種により差異が認められるが加熱後のd(060)はLiイオン以外は非常に近い値を示し、Liイオンの場合のd(060)の増加は激しい。また、すべてのLiイオンが八面体に移動すると仮定して、Radoslovich(1962)が提案したスメクタイトの化学組成と b_0 の関係式を一部補正した(その方法は本章の末尾に参考としてつけた)方法で b_0 を求めると表2.3のようになる。計算値と測定値はよよく一致している(表2.3)。また、八面体の電荷が大きくなるにつれ、b軸の増加が認められた。ゆえに、すべてのLiイオンが八面体に移動するものと考えられる。

(参考)

Radoslovichi(1962)をもとに導入したLiスメクタイトの b_0 値の計算方法

スメクタイト

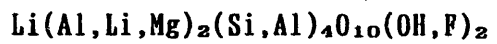
$$b_0 = 8.944 + 0.096\text{Mg} + 0.096\text{Fe}^{3+} + 0.037\text{Al}(4\text{配位}) \pm 0.012 \text{ \AA} \quad \text{——— ①}$$

雲母

$$b_0 = 8.925 + 0.099\text{K} - 0.069\text{Ca} + 0.062\text{Mg} + 0.116\text{Fe}^{2+} + 0.098\text{Fe}^{3+} + 0.166\text{Ti} \pm 0.03 \text{ \AA} \quad \text{——— ②}$$

Radoslovichiの関係式には Li^+ の係数がないため、天然に産出される3八面体型で(Al,Li,Mg)型のスメクタイトの b_0 の測定値を用いて Li^+ の係数を求める必要がある。しかし、(Al,Li,Mg)型のスメクタイトは産出されていないため、スメクタイトと同じ2:1型珪酸塩鉱物で(Al,Li,Mg)型の雲母(Swinefordite)の b_0 の測定値を用いて Li^+ の係数を求める。

Swinefordite (マイカ)



$$b_0 = 1.508 \text{ \AA}$$

②式へ代入

$$8.925 + 0.062 \times 1 + X = 1.508 \times 6$$

$$\underline{X = 0.061(\text{Liの係数})} \quad \text{①式へ追加}$$

スメクタイト

$$b_0 = 8.944 + 0.096\text{Mg} + 0.096\text{Fe}^{3+} + 0.037\text{Al}(4\text{配位}) + \underline{0.061\text{Li}} + 0.012 \text{ \AA}$$

————— ①

①式を用いて計算を行う。

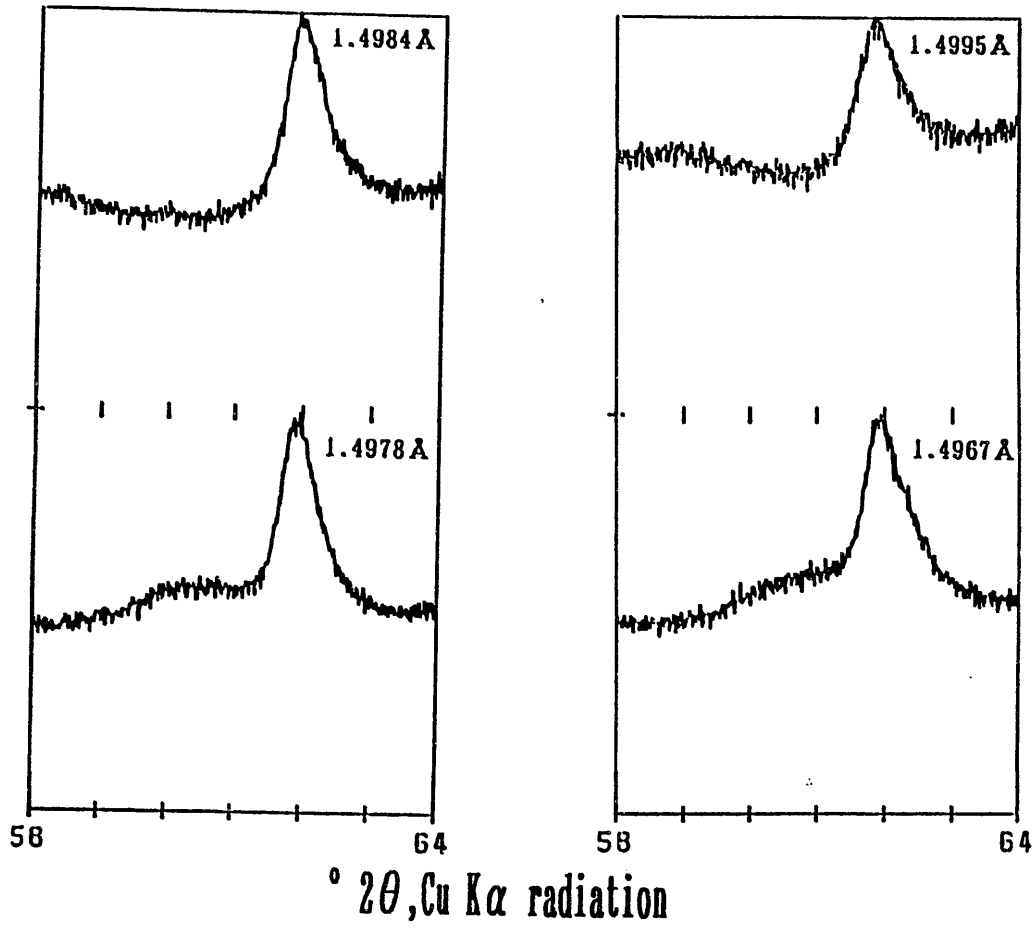


図 2.10 SWy-1の060反射

左：未処理 右：Li飽和处理
 上は加熱後(250°C), 下は未加熱

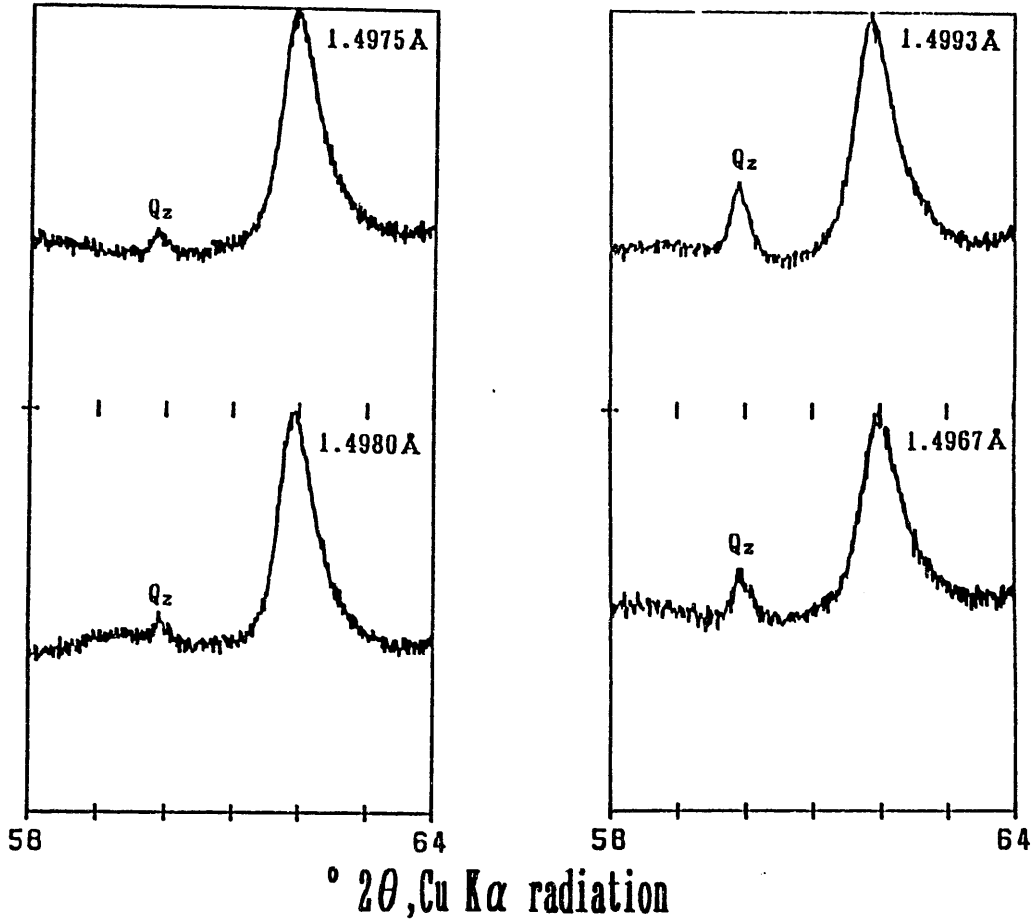


図 2.11 Kp-Gの060反射

左：未処理 右：Li飽和处理
 上は加熱後(250°C),下は未加熱

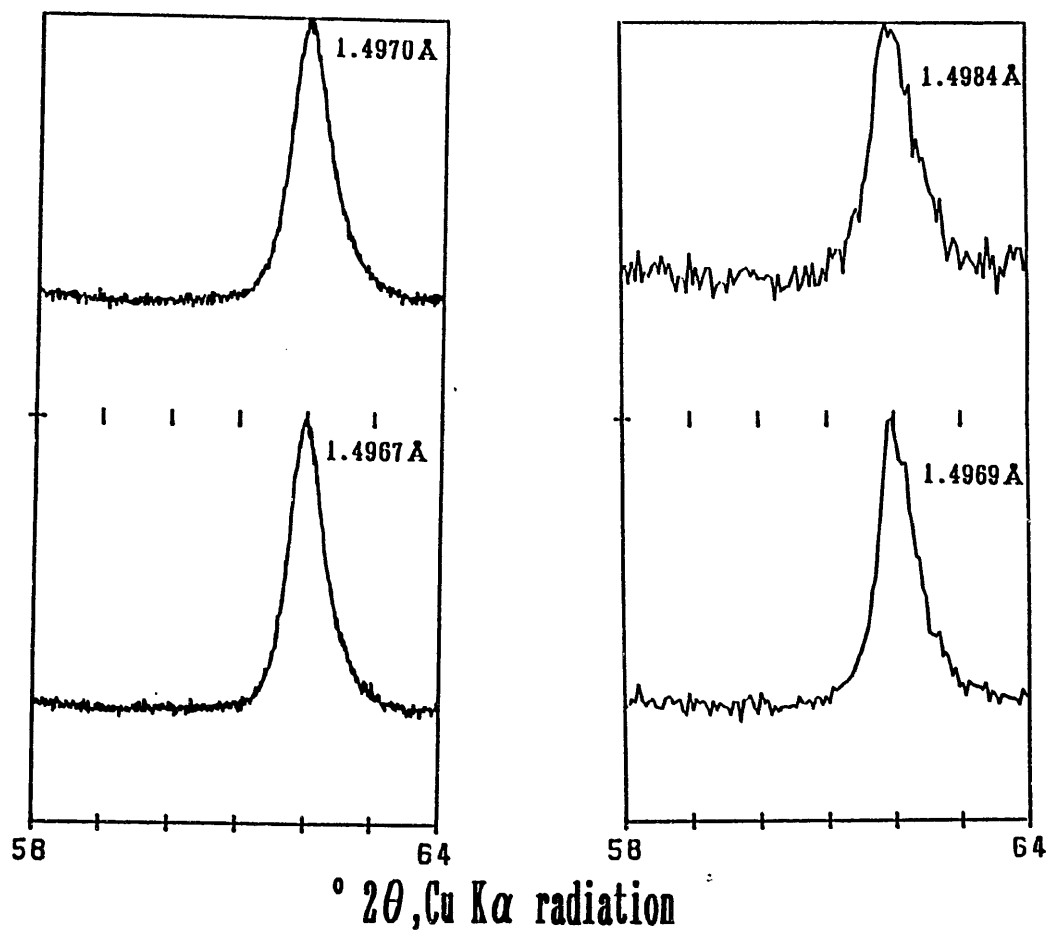


図 2.12 STx-1の060反射

左：未処理 右：Li飽和处理
 上は加熱後(250°C), 下は未加熱

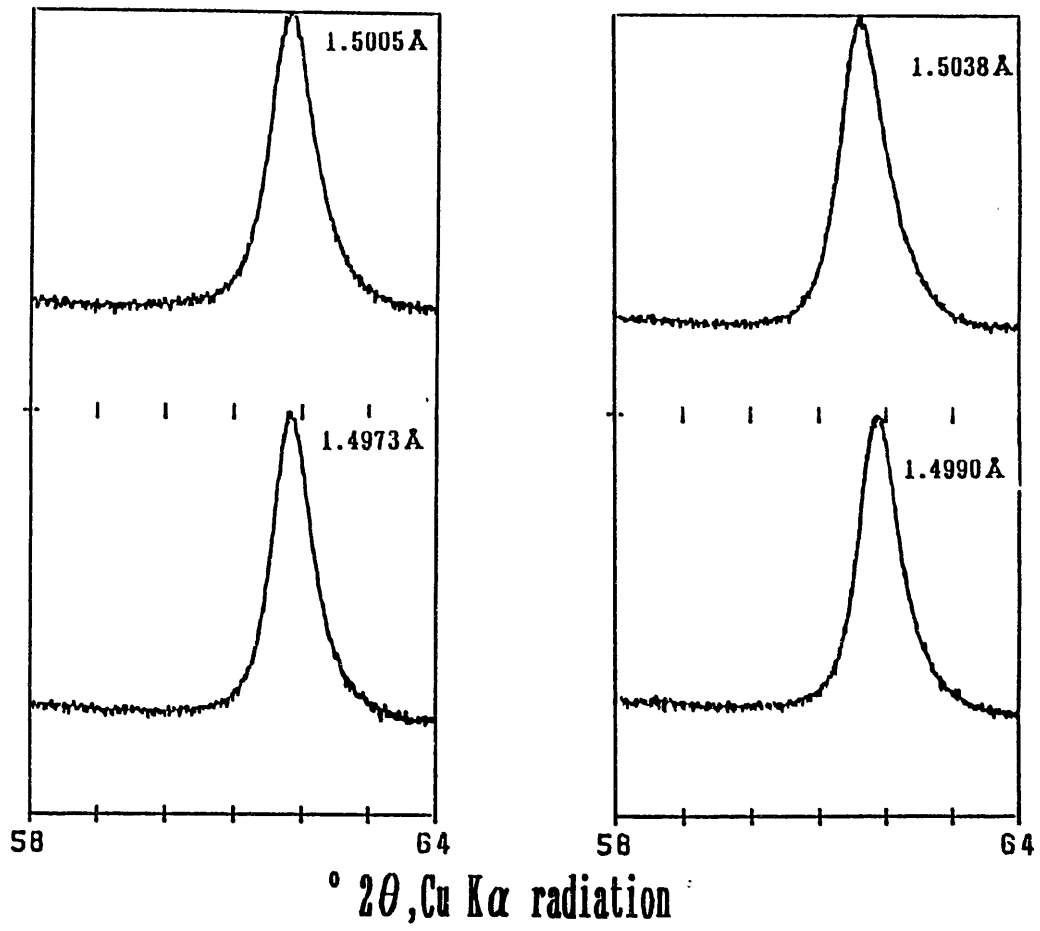


図 2.13 SAz-1の060反射

左：未処理 右：Li飽和处理
 上は加熱後(250°C),下は未加熱

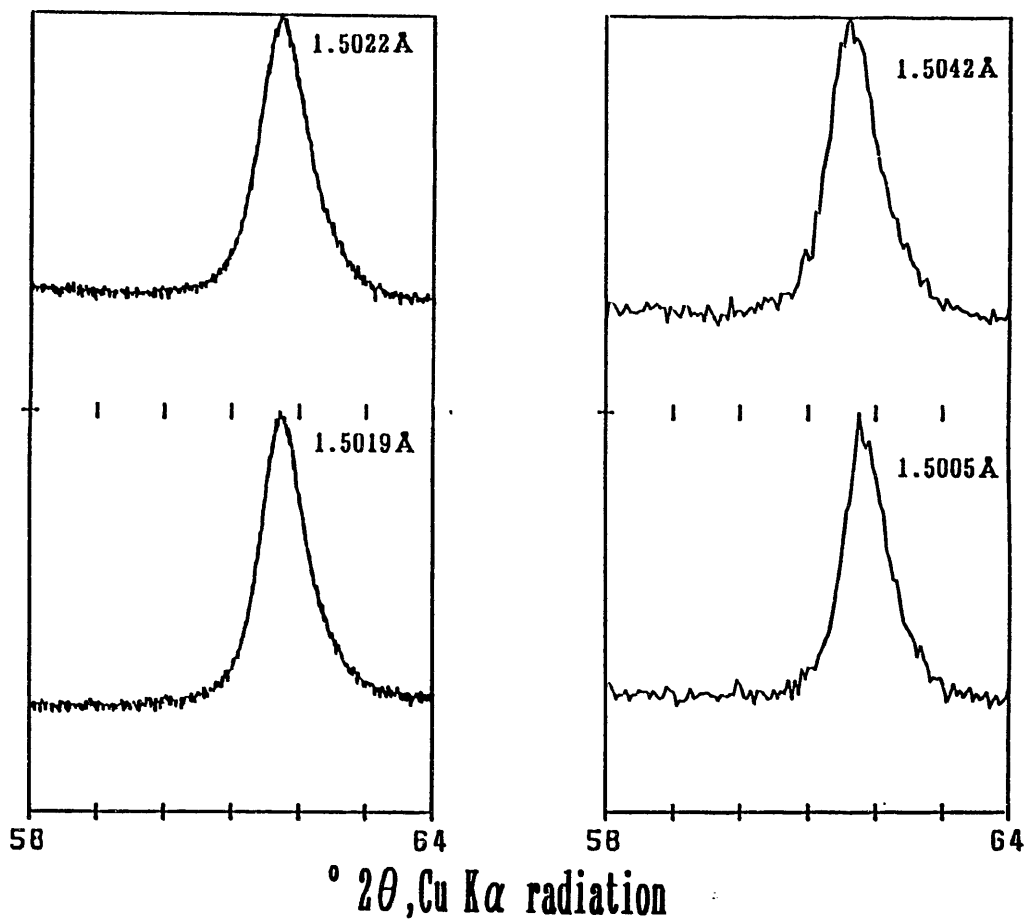


図 2.14 Sca-3の060反射

左：未処理 右：Li飽和处理
 上は加熱後(250°C), 下は未加熱

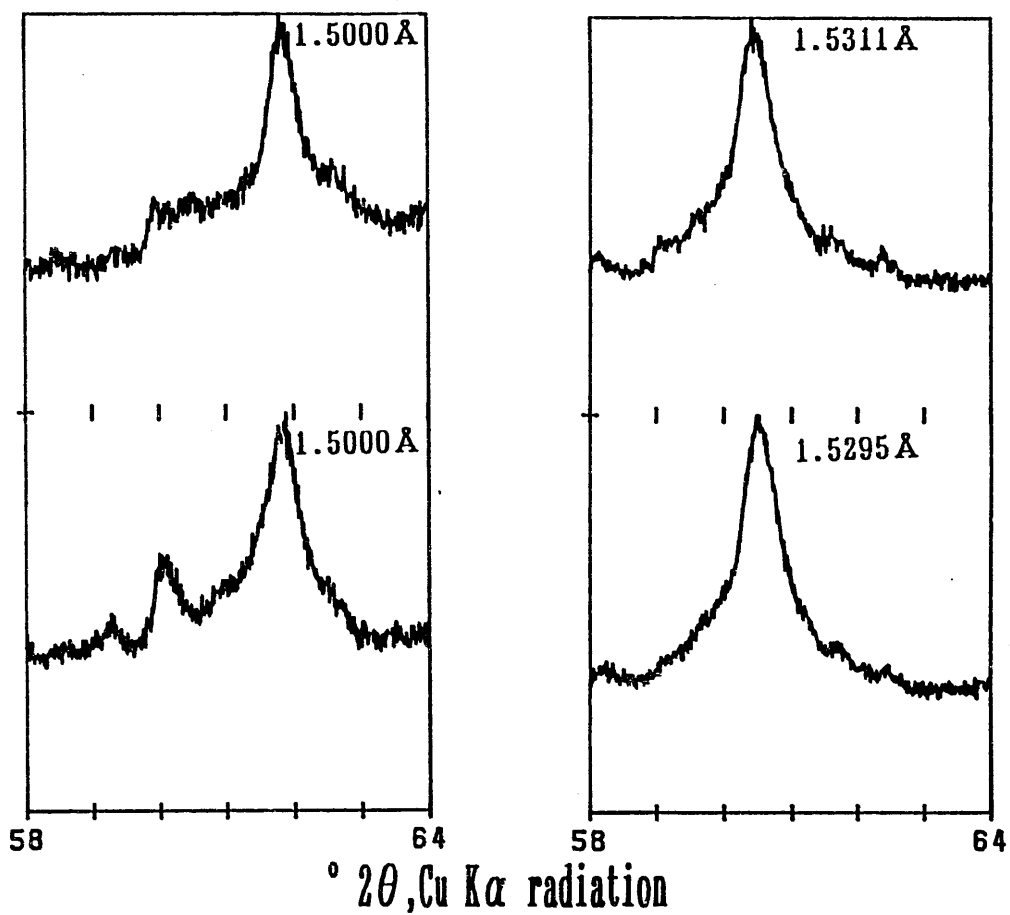


図 2.15 Li飽和処理試料の加熱前と加熱 (250°C)後のd(060)
 左: BSe-1 右: SapCa-1

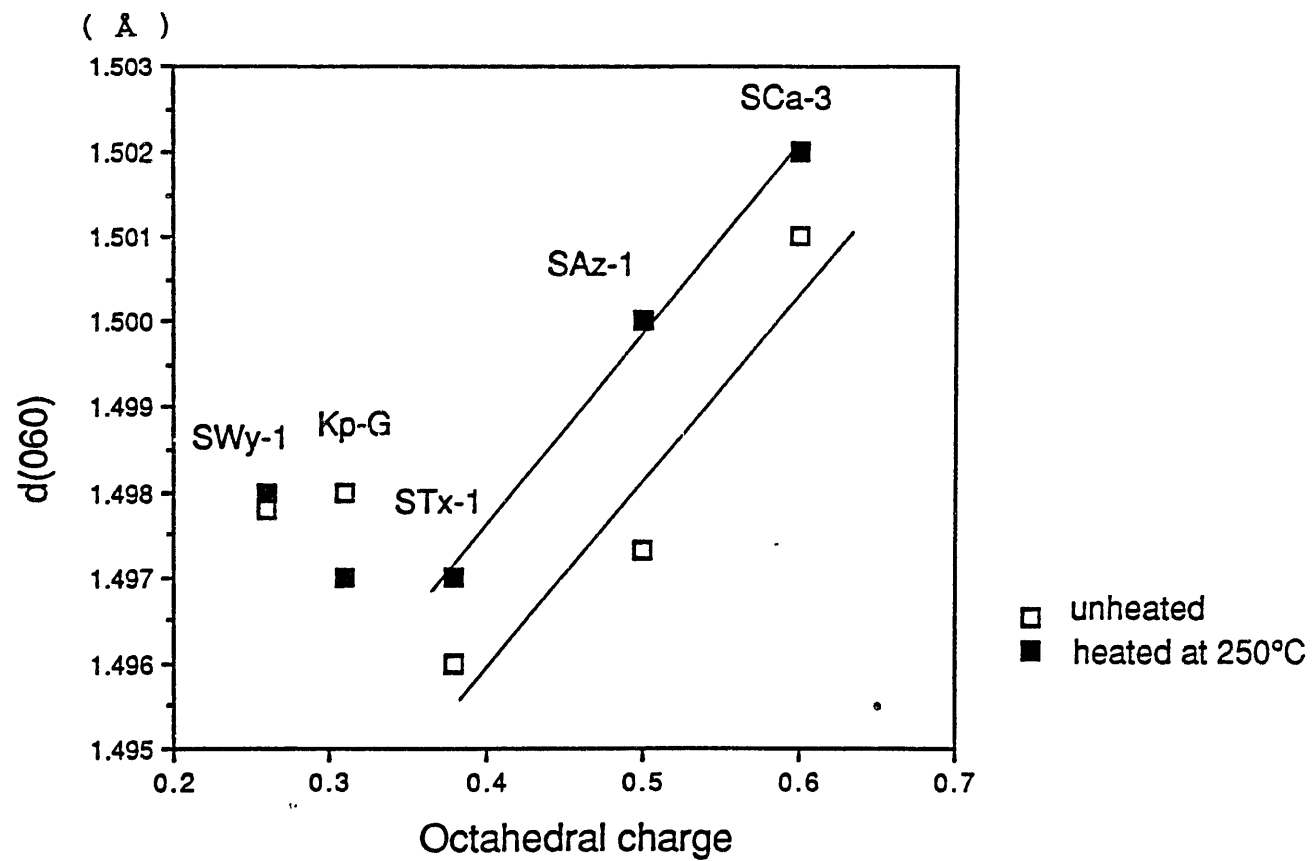


図 2.16 未処理試料の加熱前と加熱 (250°C)後のd(060)の変化
横軸は八面体の電荷を示す

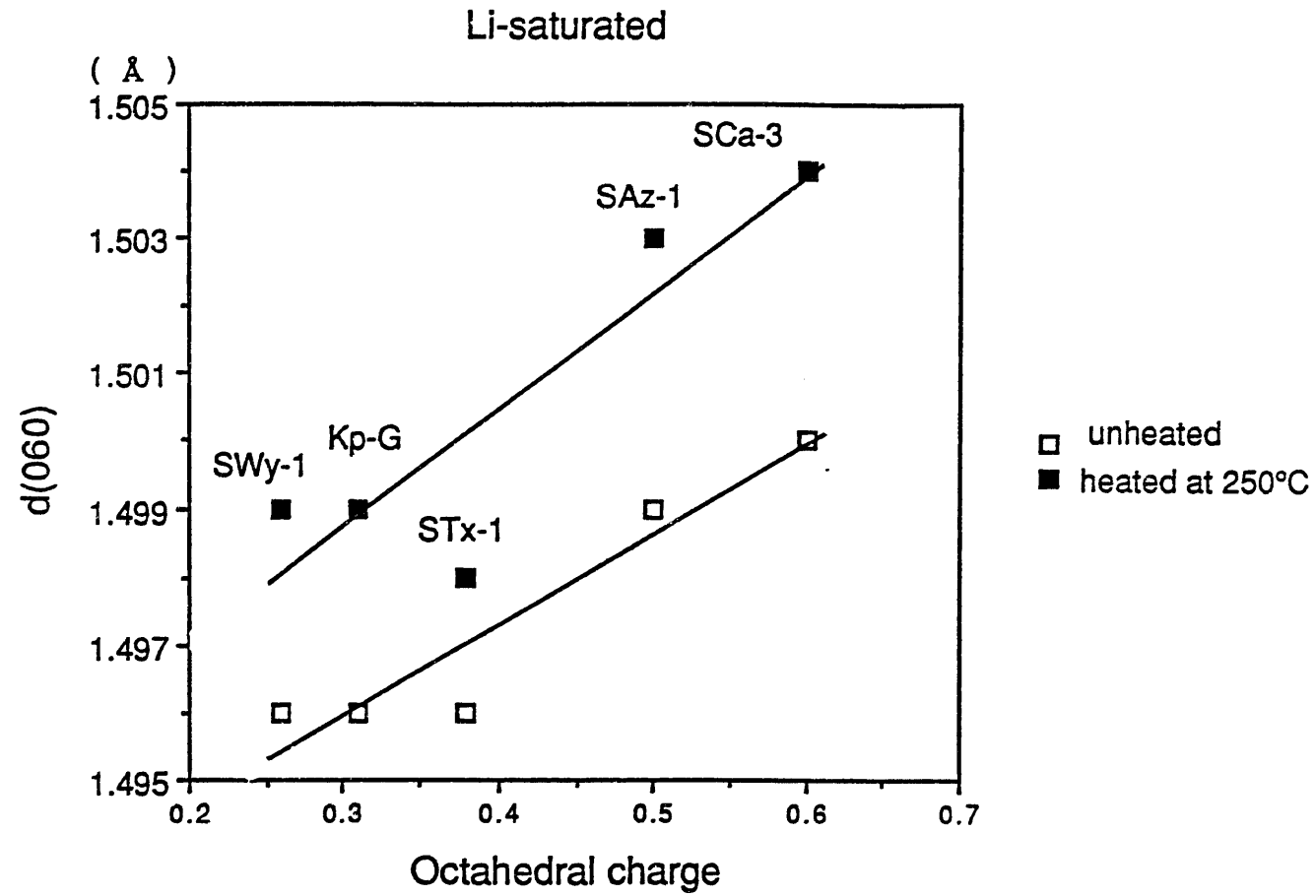


図 2.17 Li飽和処理試料の加熱前と加熱 (250°C)後のd(060)の変化
横軸は八面体の電荷を示す

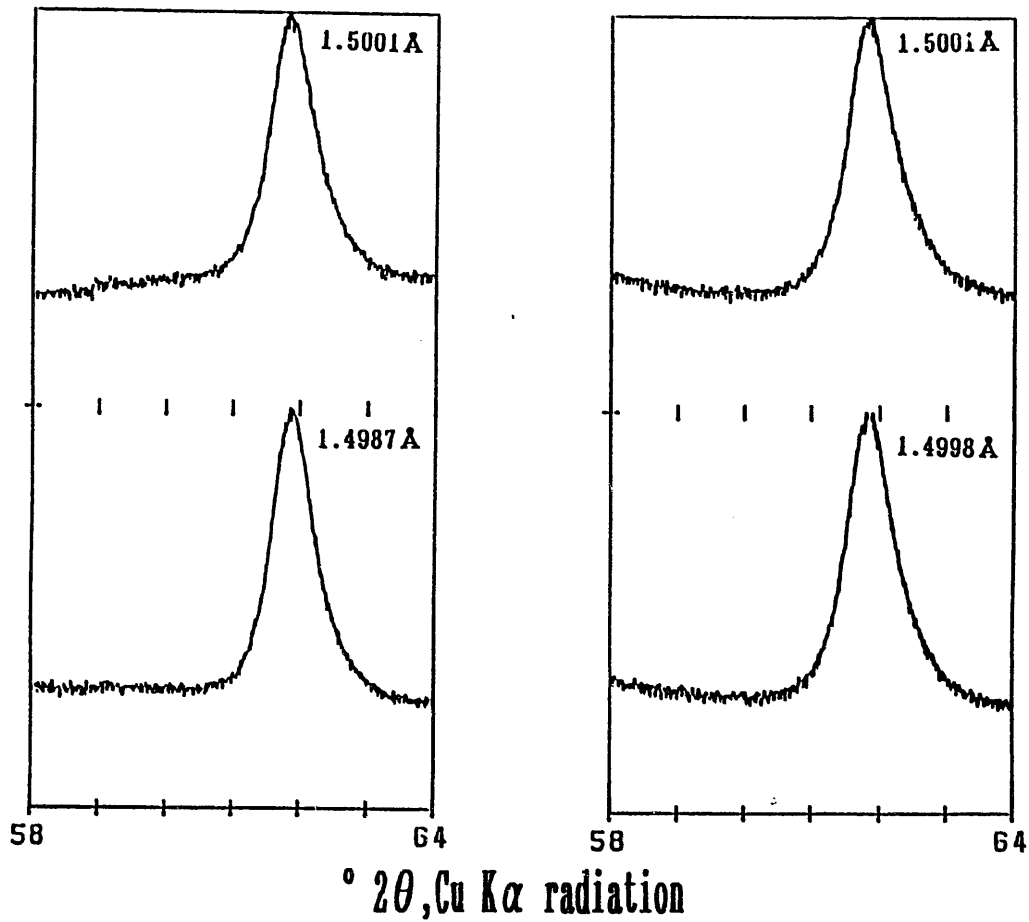


図 2.18 SAz-1のNa, K飽和处理後の060反射
 左: Na 右: K
 上は加熱後(250°C), 下は未加熱

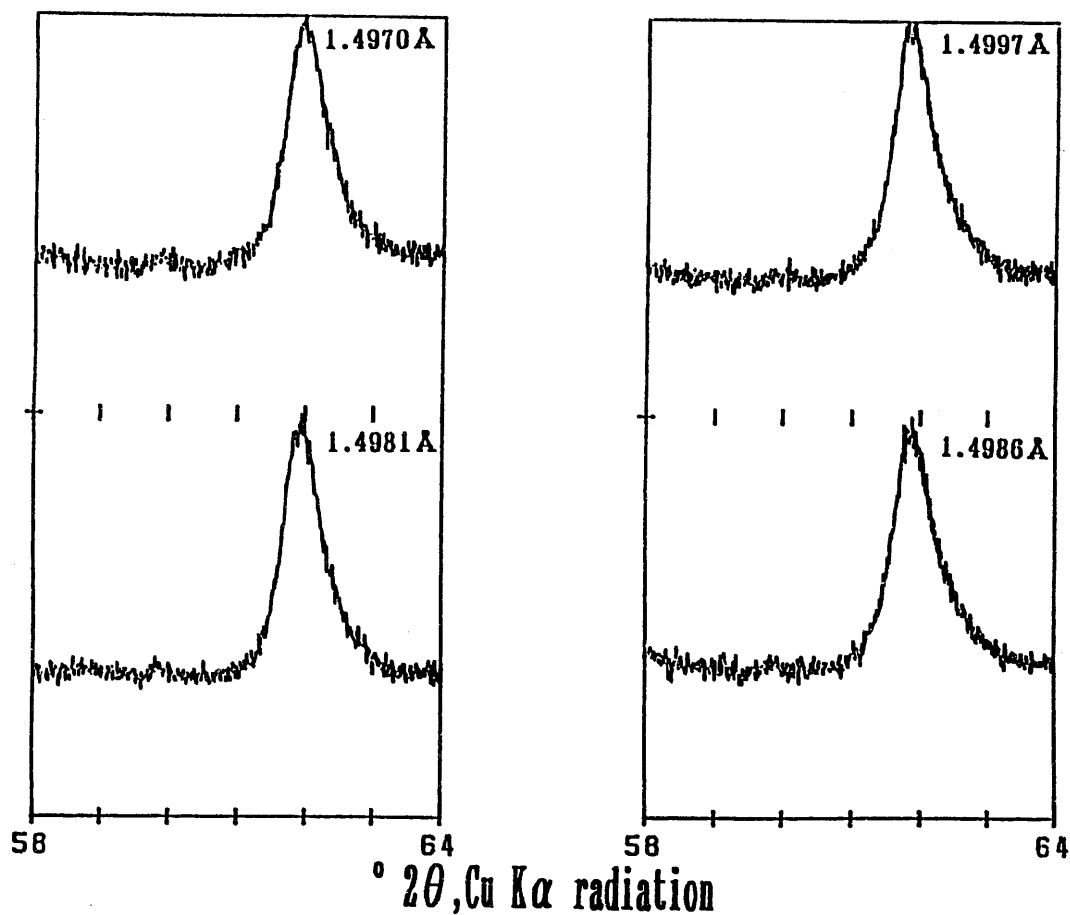


図 2.19 SWy-1のNa, K飽和处理後の060反射

左: Na 右: K

上は加熱後(250°C), 下は未加熱

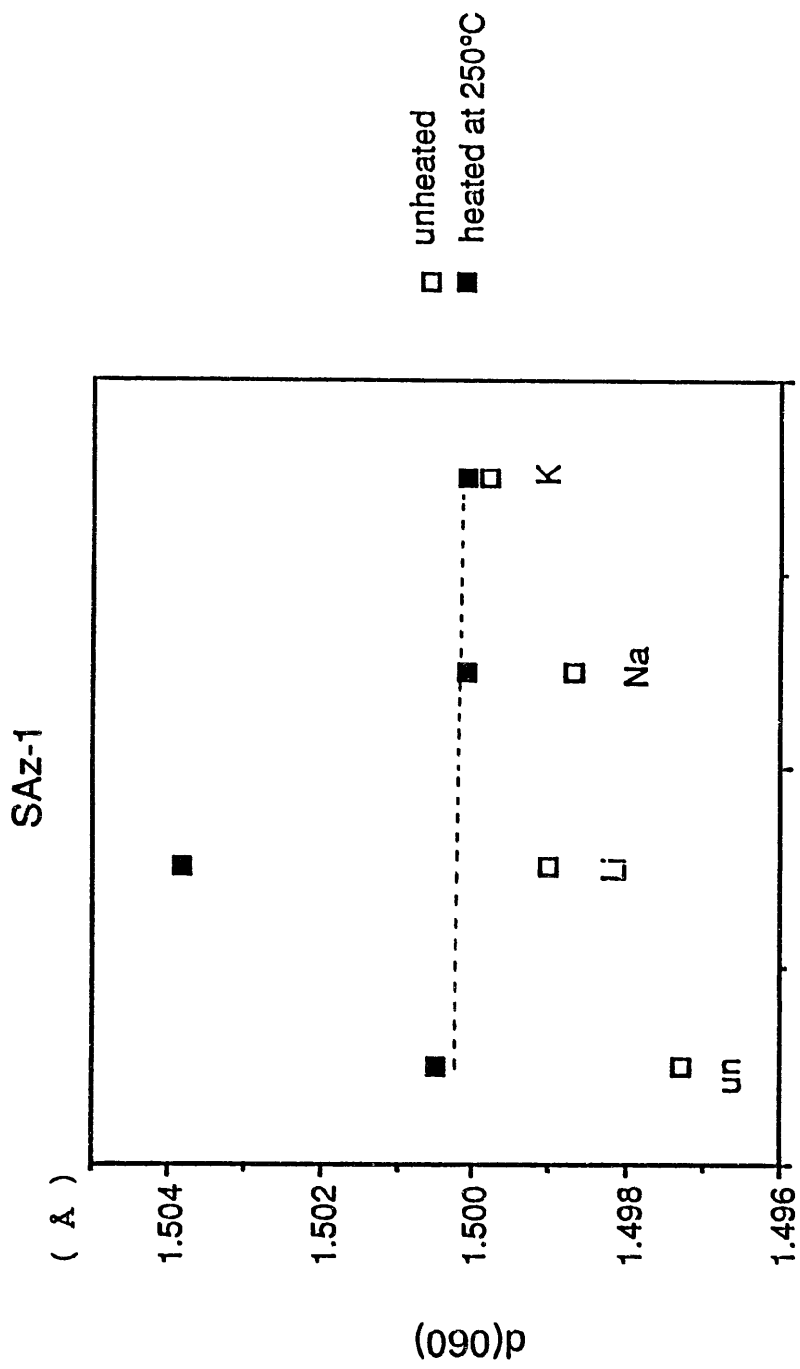


図 2.20 SAZ-1の未処理、Li, Na, K飽和处理の加熱前と加熱後のd(060)の変化

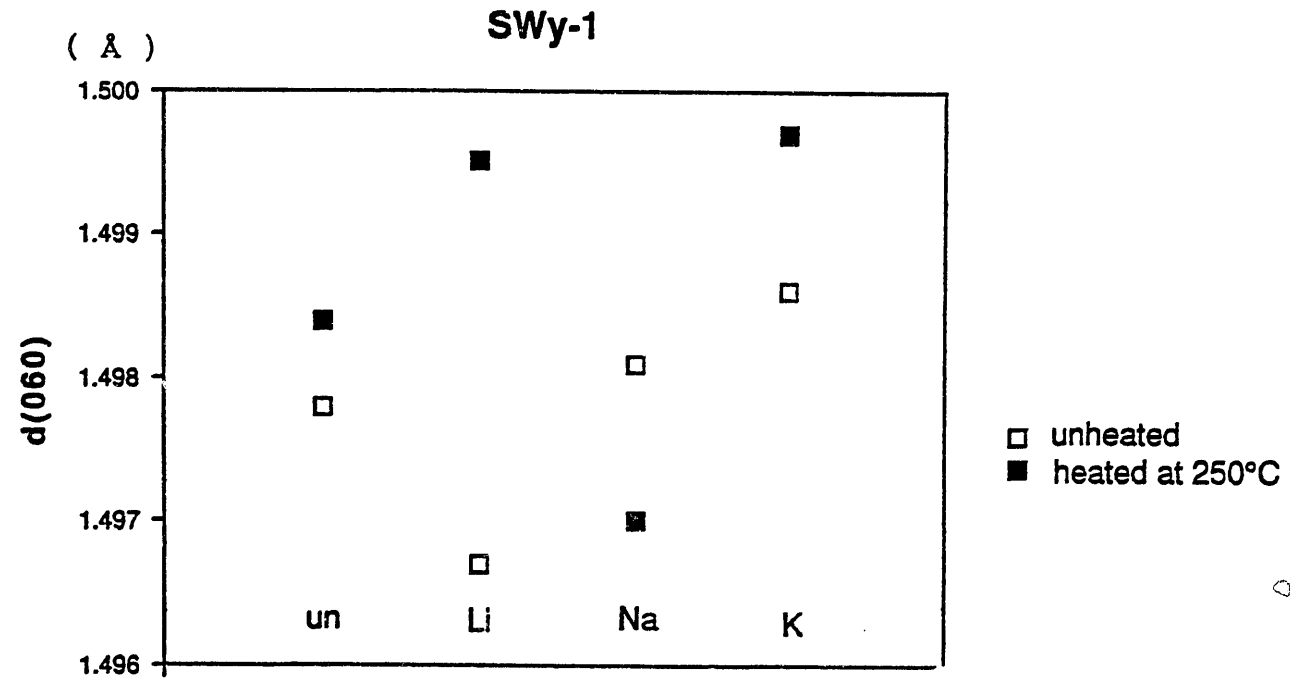


図 2.21 SWy-1の未処理、Li,Na,K飽和処理の加熱前と加熱後のd(060)の変化

表 2.3 化学組成とd(060)の関係式から求めた計算値と測定値の比較

	Li飽和处理	Li飽和加熱処理	加熱後－加熱前
SAz-1 計算	1.500(6) Å	1.505(7) Å	0.005(7) Å
測定	1.4990 Å	1.5038 Å	0.0048 Å
SWy-1 計算	1.497(4) Å	1.500(0) Å	0.003(0) Å
測定	1.4967 Å	1.4995 Å	0.0028 Å
BSe-1 計算	—	—	—
測定	1.5000 Å	1.5000 Å	0.0000 Å
SapCa-1 計算	1.533(3) Å	1.535(2) Å	0.001(9) Å
測定	1.5295 Å	1.5311 Å	0.0016 Å

2.3.2 赤外線吸収

前述したように、モンモリロナイトとバイデライトの加熱収縮・再膨張反応は、陽イオンの位置だけで議論されてきた。しかし、250°Cの加熱ですべての層間水が脱水しているかには疑問が残る。実際、四面体置換型のパーミキュライトは300°Cで層間水が残存することが確かめられている。そこでLi飽和処理試料の加熱による層間水の脱水のメカニズムを調べるため、赤外線吸収スペクトル測定をおこなった。

実験

試料は主に八面体置換型のSWy-1と四面体置換型のBSe-1を用い、Li置換した試料をフィルム試料とし50-350°C(50°C間隔)の各温度で1時間加熱後、加熱した状態で測定した。

図2.22のフローチャートに示した手順に従い実験を行った。

結果

図2.23に測定したSWy-1の加熱温度と赤外吸収スペクトルを示す。未加熱試料(25°C)では、構造中のOHの伸縮振動に相当する 3630cm^{-1} 付近の強い吸収バンドを示す。 3400cm^{-1} あたりの幅広いバンド、 3240cm^{-1} 付近の弱いショルダー、 1640cm^{-1} 付近のバンドは層間水の吸収を示し、この3本のバンドは200°Cで消える。ゆえに、SWy-1は200°Cで層間水の脱水が完了する。

図2.24にBSe-1の 3000cm^{-1} から 4000cm^{-1} の部分の吸収のバンドを示す。層間水の脱水は温度増加と共に進むが、250°C加熱後も完全に脱水を示さず、層間水を保持し、350°C加熱でもわずかに層間水は残存する。

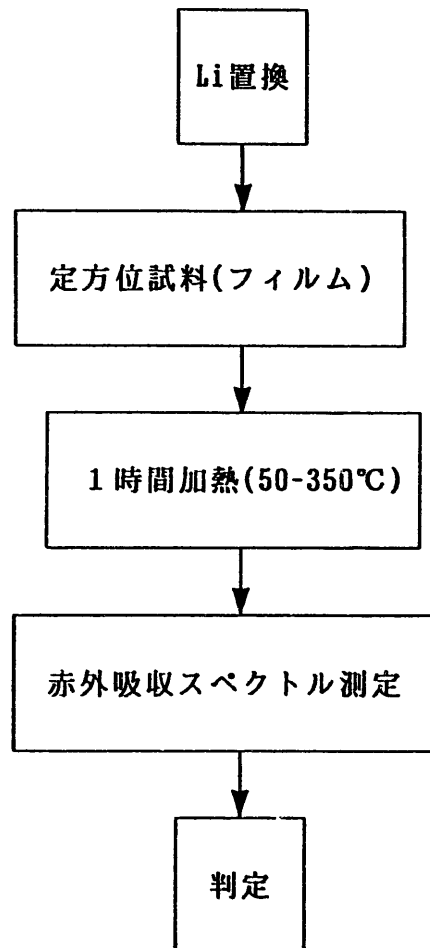


図 2.22 実験手順

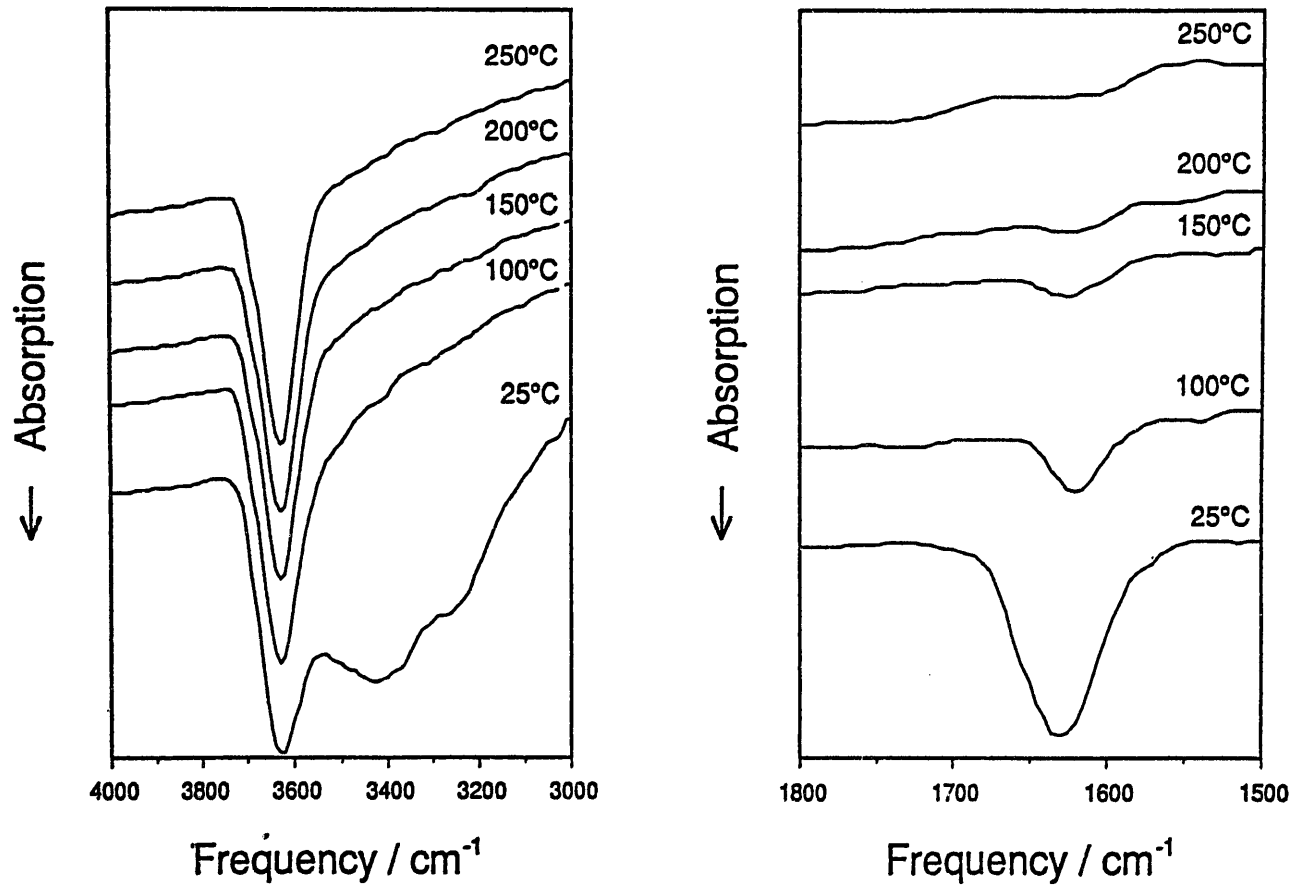


図 2.23 加熱ともなうLi-montmorillonite(SWy-1)の赤外吸収スペクトルの変化

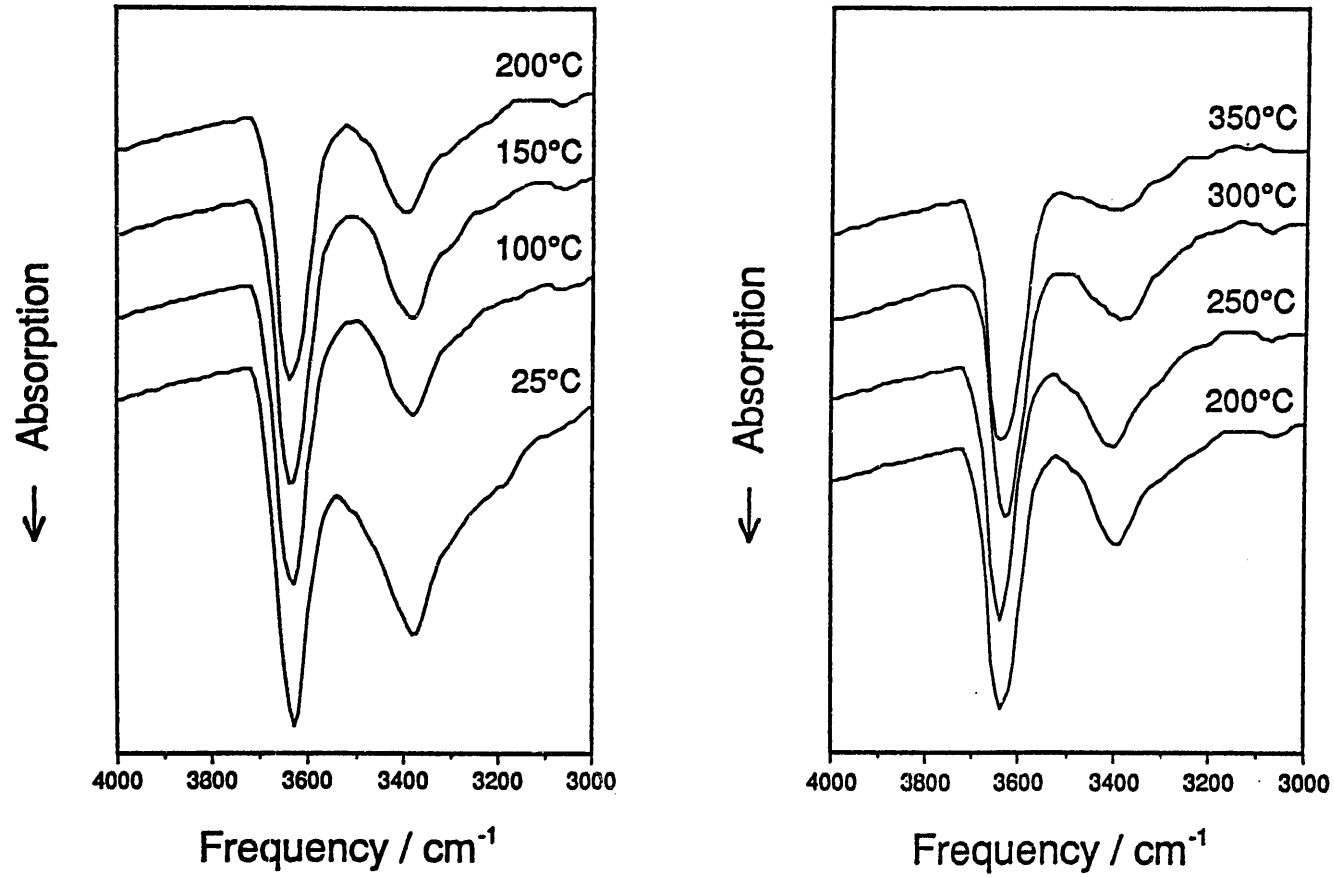


図 2.24 加熱にともなうLi-beidellite(BSe-1)の赤外吸収スペクトルの変化

2.3.3 熱分析

(熱重量測定 T G ; 微分熱重量測定 D T G)

赤外吸収と同様な目的で熱重量測定により、Li飽和处理試料の層間水の脱水を調べた。

実験

試料は八面体置換型のSWy-1と四面体置換型のBSe-1を用い、Li置換した試料を500℃まで加熱し測定した。

図2.25のフローチャートに示す手順に従い実験を行った。

結果

図2.26に測定したSWy-1の T G ・ D T G 曲線を示す。

T G ・ D T G 曲線は加熱温度の上昇にともない重量の減少を示す。0-200℃では急激に減少し、その後は非常に緩やかであり、層間水の脱水がほぼ完了したと考える。図2.27はBse-1の結果を示す。SWy-1と同様に200℃まで脱水が見られ、さらに400℃でもう一段脱水（配位水）が見られる。この結果は赤外吸収スペクトル測定の結果と一致する。

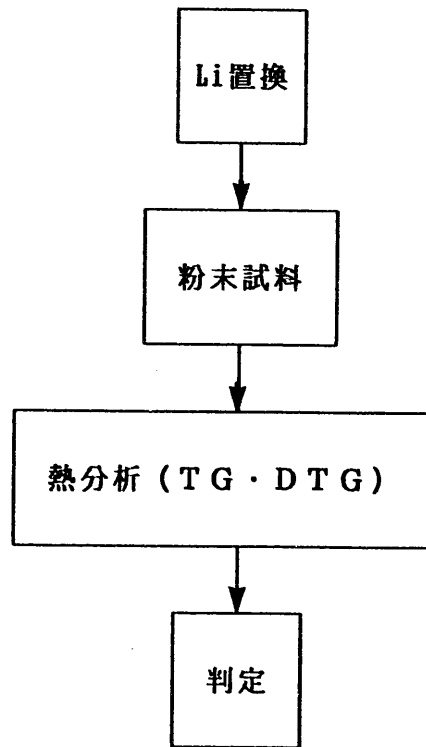


図 2.25 実験手順

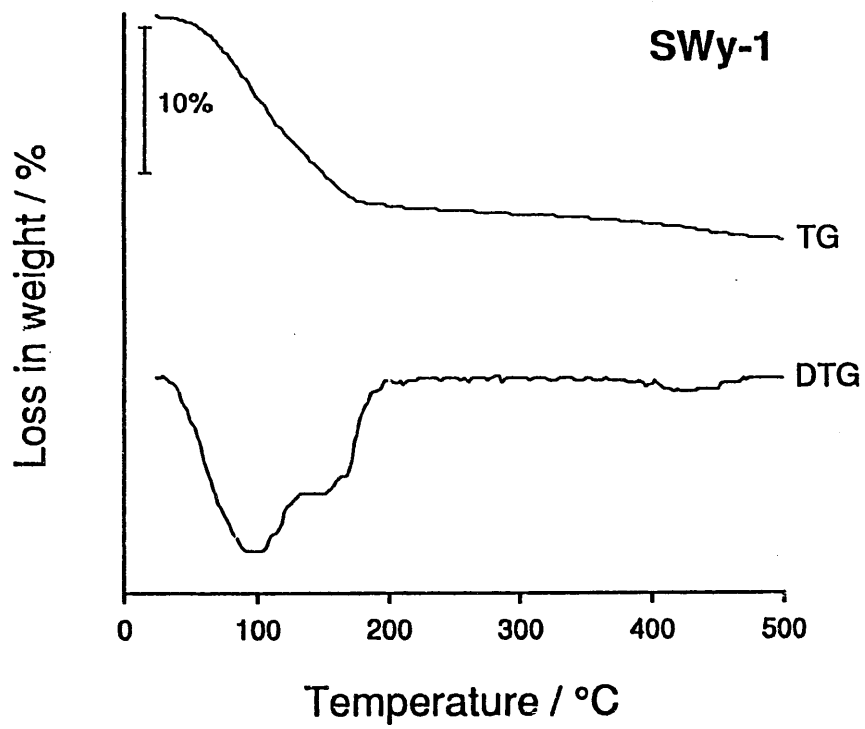


図 2.26 Li-montmorillonite(SWy-1)のTG-DTG曲線

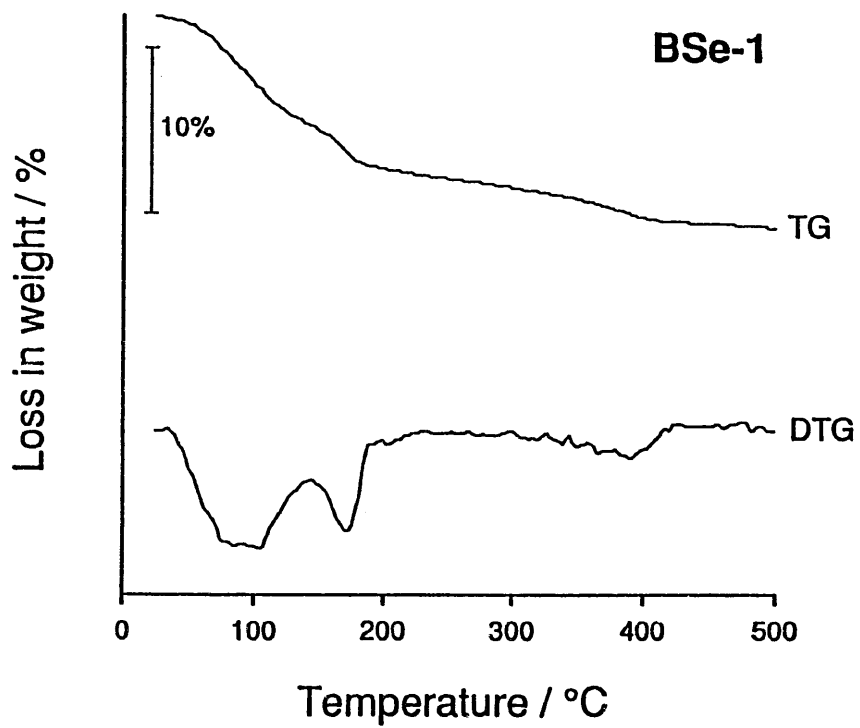


図 2.27 Li-beidellite(BSe-1)のTG-DTG曲線

2.3.4 層間陽イオン種と加熱温度の違いによる収縮・再膨張反応

Greene-Kelly(1953)は、モンモリロナイト(Wyomingtype)を用いて層間陽イオン種を変えての不可逆収縮温度を測定し、 Li^+ と Mg^+ のときは低温(200-300°C)で不可逆収縮が起こることを提示した。しかし、メカニズムについての詳細な議論はなされていない。そこで、今回は、試料の置換型の割合の異なる試料で不可逆収縮温度の測定を行った。

実験

試料は八面体置換型で四面体の電荷の割合(四面体の電荷/総電荷)がおおよそ12%のSAz-1, 24%のSWy-1, 四面体置換型のBSe-1を用い、それぞれ Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} で置換し、加熱温度(25-650°C)を変えて1時間加熱後、グリセロール処理を行いX線回折分析を行った。図2.28のフローチャートに示した手順に従い実験を行った。

結果

図2.29~2.35に温度と形態の関係のグラフを示し、表2.4は収縮相の出現温度を示す。

イオン種により差異があるが、四面体の置換の割合により再膨張の性質に差異が見られる。四面体置換型のバイデライト(BSe-1)は、高温加熱後もすべてのイオン種に再膨張が見られる。八面体置換型のモンモリロナイトのSAz-1, SW-1は四面体の置換の割合が異なり(SAz-1は約12%, SWy-1は約24%)、四面体の置換の割合の低いSAz-1はSWy-1よりより低温で不可逆収縮を示す。よって、収縮・再膨張反応は、四面体の置換の割合に影響されることが明らかとなった。また、 Li^+ イオンで置換した場合、他のイオンに比べ低温で四面体置換型と八面体置換型の再膨張の性質の差が明確となる。ゆえに、置換型の判定法には Li^+ が最も好ましいことも確かめられた。

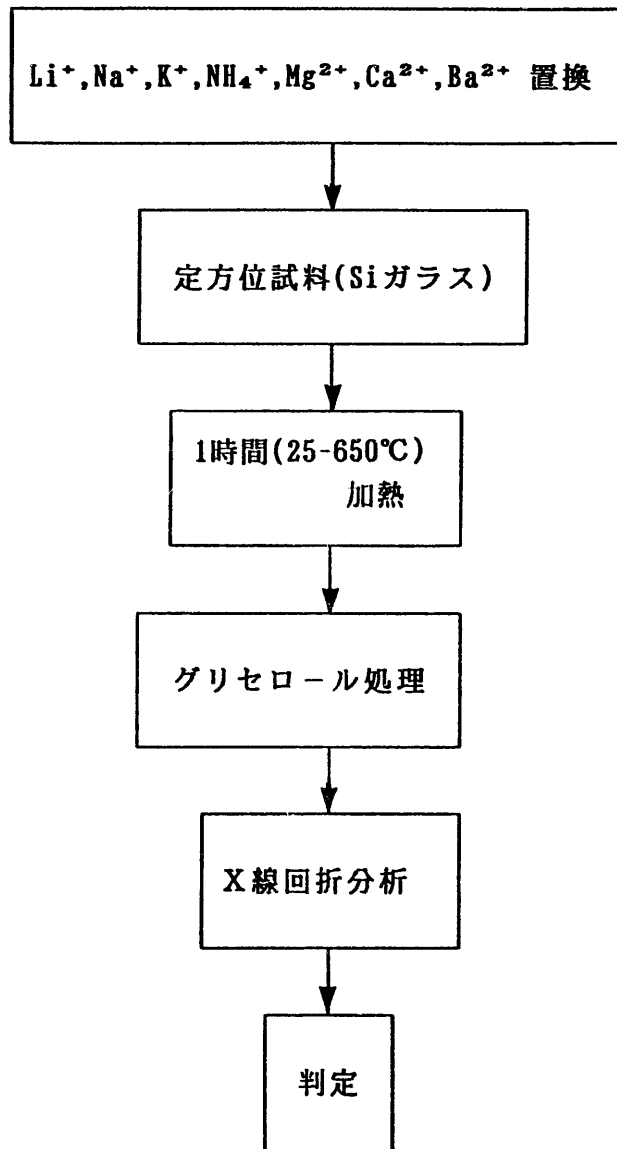


図 2.28 実験手順

試料 \ °C	25	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500	550	600	650
SAz-1	E	E	E	E	D	N	N	N	N	N	N	N	N	N
SWy-1	E	E	E	E	D	D	N	N	N	N	N	N	N	N
Bse-1	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E

図 2.29 Li飽和スメクタイトの加熱温度と加熱後の相変化

E:膨張相

D:膨張相と収縮相の混在

N:収縮相

試料 \ °C	25	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500	550	600	650
SAz-1	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	D	N	N
SWy-1	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	N
Bse-1	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	D

図 2.30 Na飽和スメクタイトの加熱温度と加熱後の相変化

E: 膨張相

D: 膨張相と収縮相の混在

N: 収縮相

試料 \ °C	25	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500	550	600	650
SAz-1	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	D	N	N
SWy-1	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	D	N
Bse-1	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E

図 2.31 K飽和スメクタイトの加熱温度と加熱後の相変化

E:膨張相

D:膨張相と収縮相の混在

N:収縮相

試料 \ °C	25	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500	550	600	650
SAz-1	E	E	E	E	E	E	D	D	N	N	N	N	N	N
SWy-1	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	N	N	N	N
Bse-1	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	D	D	D	D

図 2.32 NH₄飽和スメクタイトの加熱温度と加熱後の相変化

E:膨張相

D:膨張相と収縮相の混在

N:収縮相

試料 \ °C	25	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500	550	600	650
SAz-1	E	E	E	E	E	E	E	D	N	N	N	N	N	N
SWy-1	E	E	E	E	E	E	E	D	N	N	N	N	N	N
Bse-1	E	E	E	E	E	E	E	D	D	D	D	D	D	D

図 2.33 Mg飽和スメクタイトの加熱温度と加熱後の相変化

E: 膨張相

D: 膨張相と収縮相の混在

N: 収縮相

試料 \ °C	25	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500	550	600	650
SAz-1	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	N	N	N
SWy-1	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	N
Bse-1	E	E	E	E	E	E	E	E	D	D	D	D	D	D

図 2.34 Ca飽和スメクタイトの加熱温度と加熱後の相変化

E:膨張相

D:膨張相と収縮相の混在

N:収縮相

試料 \ °C	25	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500	550	600	650
SAz-1	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	D	D	N
SWy-1	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	N
Bse-1	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E

図 2.35 Ba飽和スメクタイトの加熱温度と加熱後の相変化

E:膨張相

D:膨張相と収縮相の混在

N:収縮相

表 2.4 グリセロール処理後の収縮相の出現温度 (25 -650°C)

Cation	SAz-1	SWy-1	Bse-1
Li	250	300	—
Na	600	650	—
K	600	650	—
NH ₄	400	500	—
Mg	400	400	—
Ca	550	650	—
Ba	650	650	—

1 時間加熱後グリセロール蒸気中に 1 2 時間放置

— : 25-650°Cでは収縮相は出現しない

2.4 置換型判定法の確立

四面体置換型と八面体型が様々な割合で混在する場合、Greene-Kelly テストを行った後は、収縮相と膨張相の混合層構造を形成する。この混合層構造の解析により、両層の割合や、存在状態が見積られ、引いては同形置換の割合も見積ることができる。そこで種々のスメクタイトを用いてGreene-Kelly テスト（改良法）を行った。

2.4.1 Greene-Kelly テスト

試料は化学分析されているもの (Kp-G, N1, SAz-1, Sca-3, STx-1, SWy-1, TS) を使用した。試料の構造式は表2.2に示した。

図2.36のフローチャートに示すような手順に従い実験を行った。

2.4.2 理論的回折線プロファイルとの比較

加熱後に収縮したままであることを示す9.7Åとグリセロール処理により再膨張したことを示す18.1Åの成分層の存在確率と継続確率を計算し、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、測定された回折線と比較した。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)の理論式を基本とする計算方法（渡辺,1977）によって行った。

結果

図2.37と図2.38は測定したX線回折線と理論的回折線を示す。ピークの位置、低角側（2-5° 付近）のプロファイルの形状が一致している。

すべての試料において同じプロフィッティングを行い、求められた膨張層の割合と化学分析値との関係を図2.39に表した。Green-Kelly テストで求められた四面体の電荷の割合と化学分析値から得られる四面体の電荷の割合にはと相関が認められた。図2.39のプロットから明らかなように、Greene-Kellyテストから、四面体の電荷の割合を判定することが出来る。また、各層の存在確率と共に、各層の継続確率を図2.40（Sato(1965)の図を一部修正）に表した。この図から膨張層（四面体置換型：バイデライト層）と収縮層（八面体置換型：モンモリロナイト層）の積層はほぼランダム型（(0,1)と(1,0)の両極を結ぶ直線上）である。このことは、モンモリロナイト：バイデライトが10:0~7:3の範囲では両鉱物は固溶関係にあることを示している。

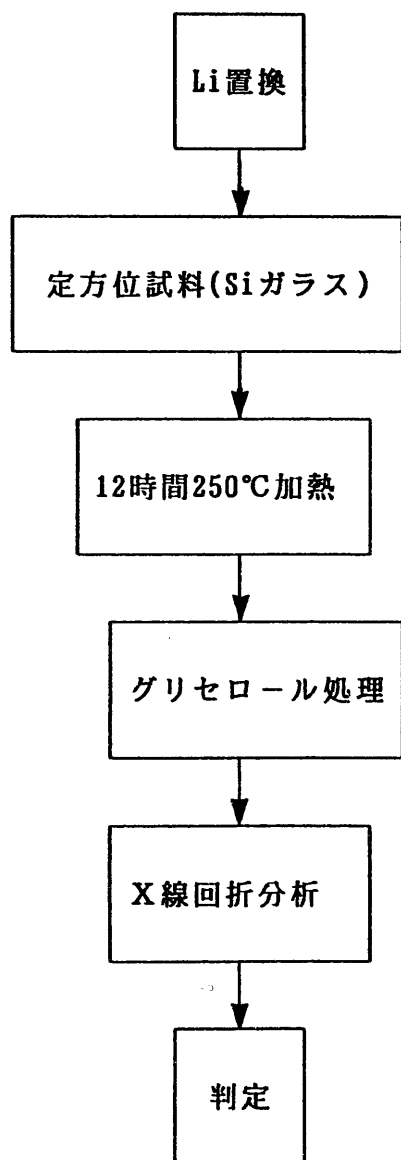


図 2.36 実験手順

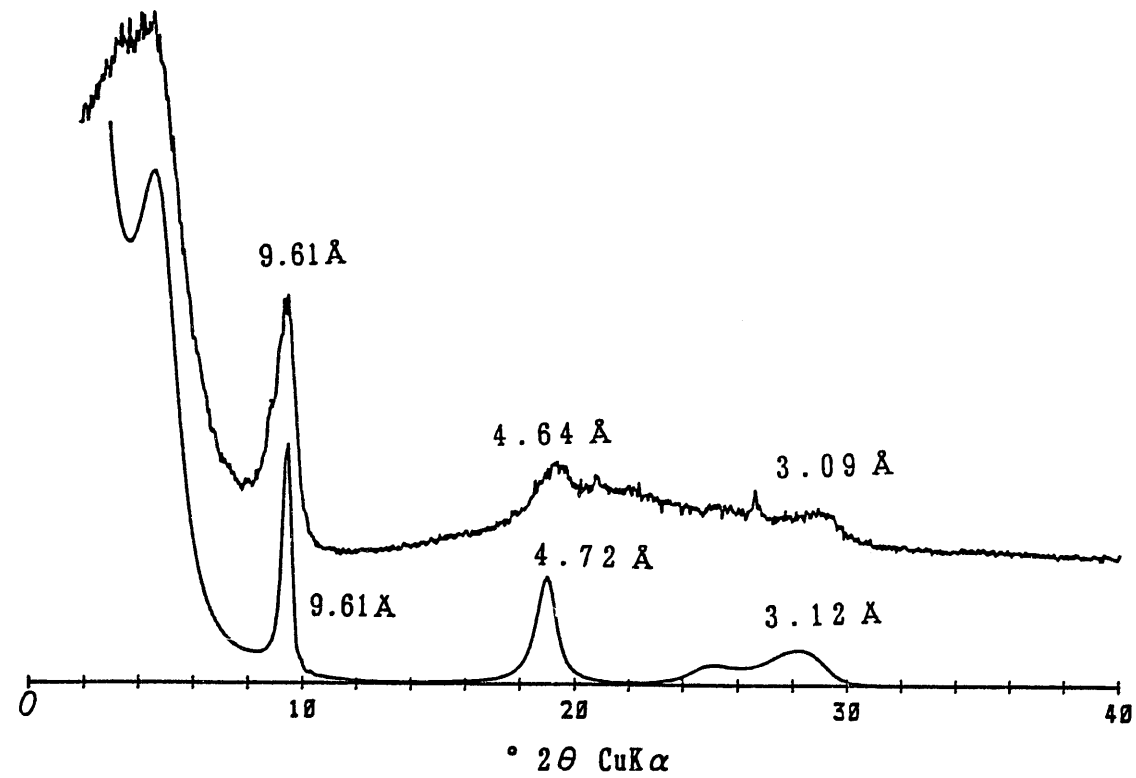


図 2.37 理論的回折線と測定された X 線回折線との比較 (SWy-1)

上：測定された回折線

下：理論的回折線

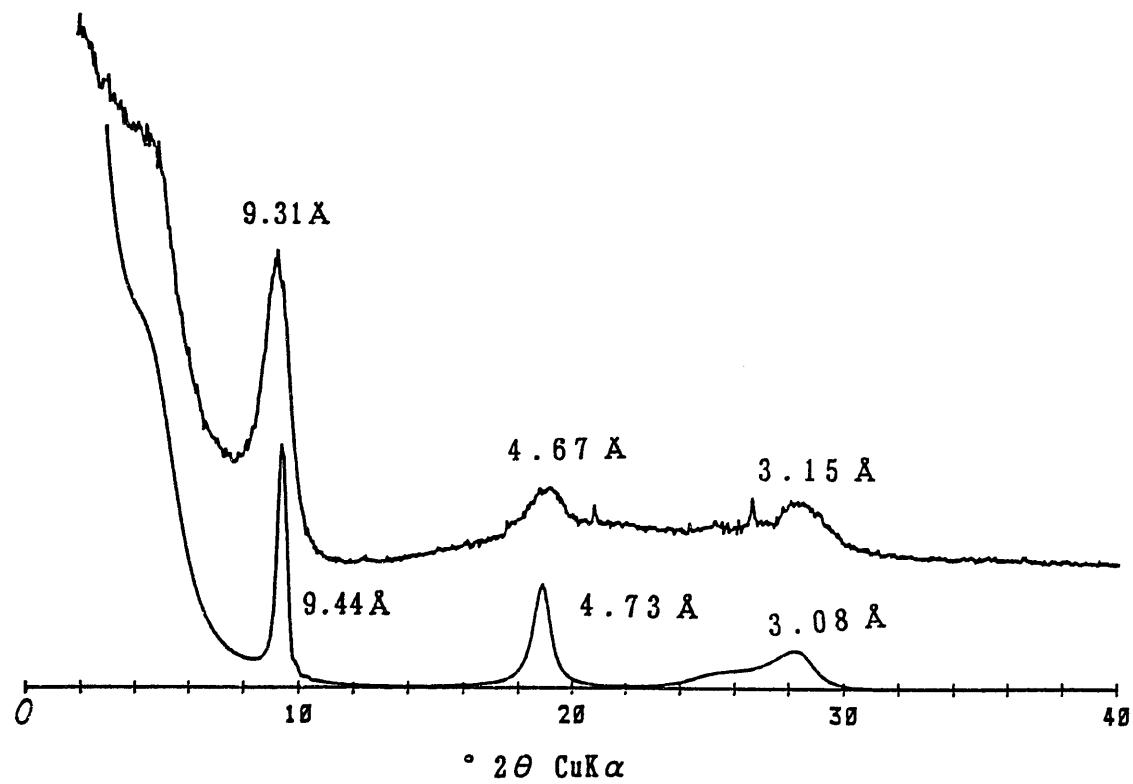


図 2.38 理論的回折線と測定されたX線回折線との比較(N1)

上：測定された回折線

下：理論的回折線

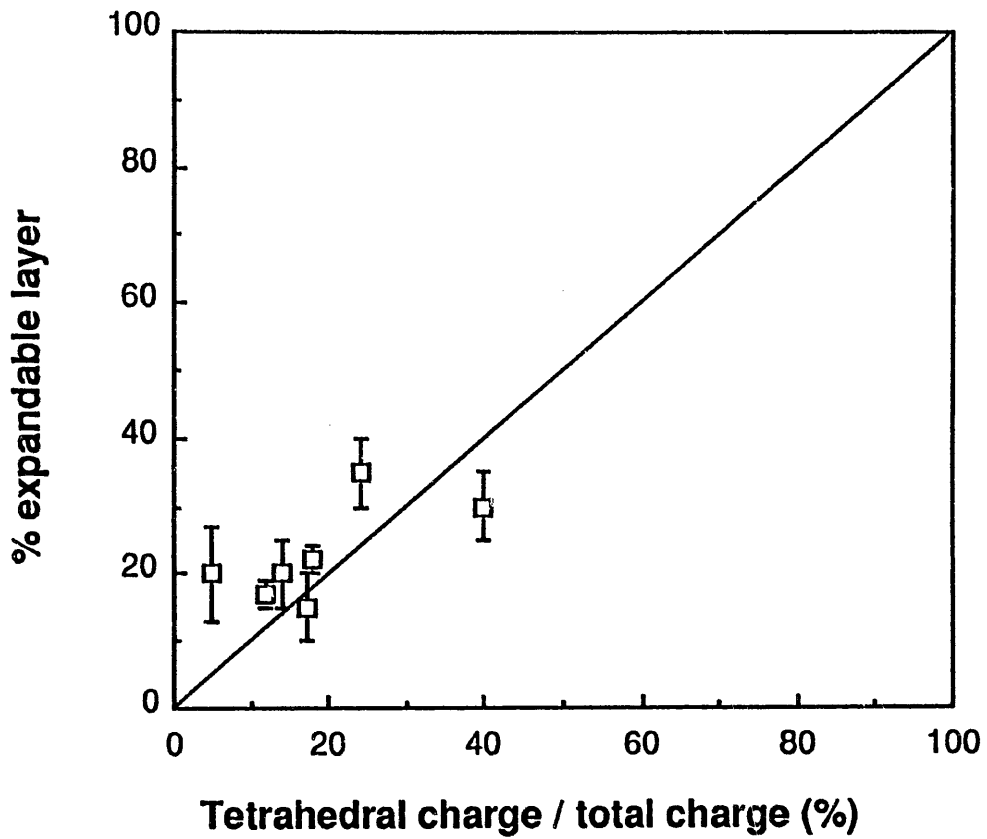


図 2.39 化学分析値から見積った四面体の電荷の割合とGreene-Kelly testから見積った四面体の電荷の割合の関係

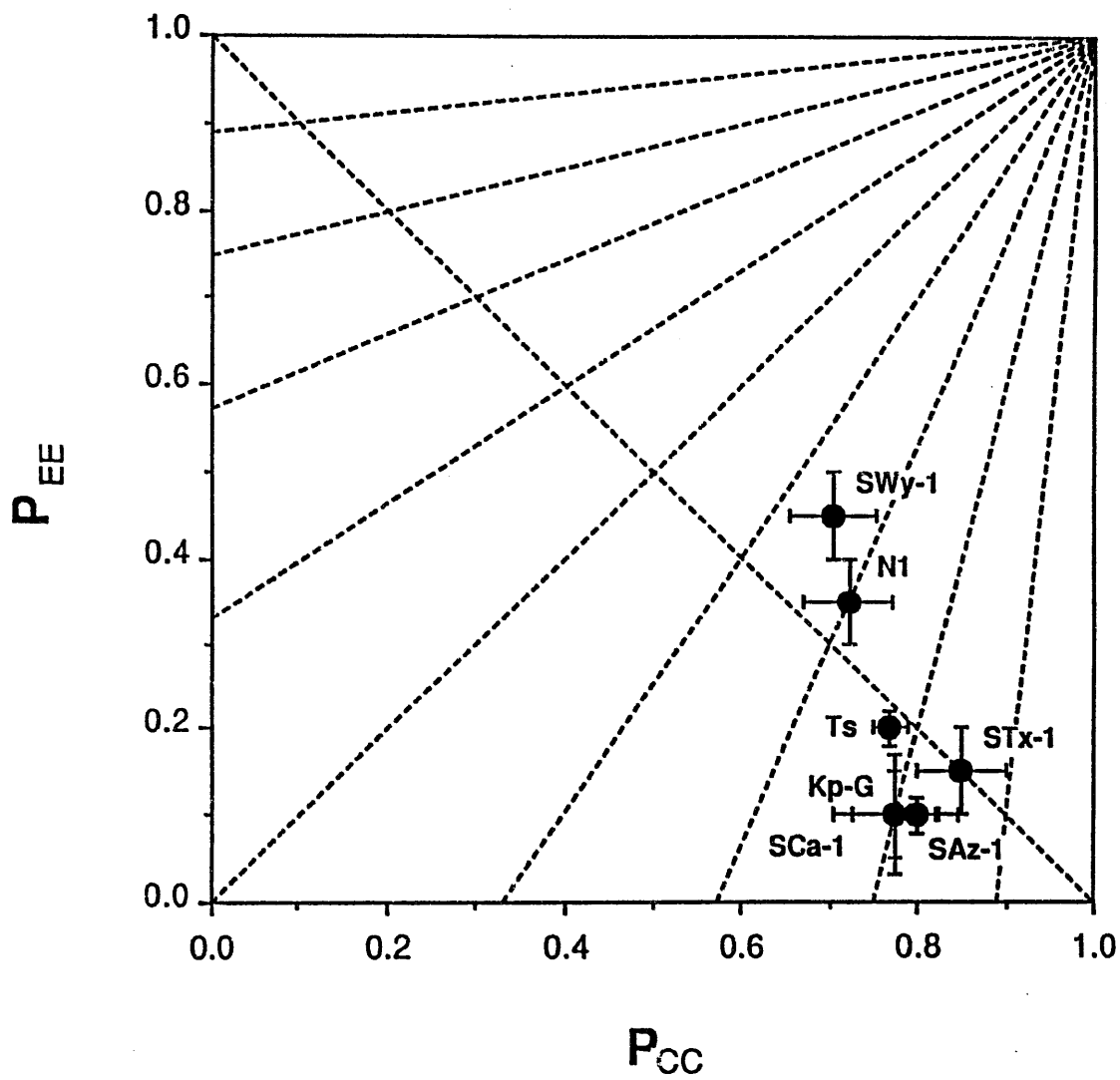


図 2.40 試料をプロットした継続確率(P_{EE} と P_{CC})の図
(Sato(1965)を一部修正)

P_{EE} は 膨張層 と 膨張層 の 継続 確率 を 示 し、 P_{CC} は 収縮層
と 収縮層 の 継続 確率 を 示 す

2.5 考察

加熱処理による収縮・膨張反応のメカニズムについて

加熱処理後の不可逆収縮は、層間陽イオンの珪酸塩層中への移動によることは多くの研究により明らかであるが、層間陽イオンの移動位置（八面体または六員環の空位）は明らかではない。本研究で移動位置の検討を行った結果、未処理試料の加熱処理前後の060反射の測定から、加熱による b_0 の増加または減少が認められた。Li飽和加熱処理前後の060反射の結果からは、バイデライト(BSe-1)以外の試料で b_0 の増加が認められた。河野・富田(1990)は、加熱後の b_0 の増加は層間陽イオンが六員環へ移動したために四面体の変形の解消がなされたことによると推測している。六員環への移動が正しいとするならば、 b_0 の増加は層電荷に影響されると考えられる。しかし、今回の実験では、Li飽和处理試料において加熱後の増加が八面体の電荷の大きさによることが認められた。このことから、Liイオンは八面体に移動すると予測できる。さらに、NaおよびK飽和处理試料の加熱前後の測定から、他のイオンに比べて、Liイオンの場合の b_0 の増加が大きいことが認められる。この事実はLiイオンの八面体への移動を示唆していると考えられる。また、すべてのLiイオンが八面体に移動すると仮定して、Radoslovich(1962)が提案したスメクタイトの化学組成と b_0 の関係式を用いて b_0 を計算すると、 b_0 の計算値と測定値はよく一致する(表2.3参照)。また、八面体に電荷のないバイデライトは加熱後に b_0 の増加はなく、八面体の電荷が大きくなると b_0 も増加することが明らかとなった。ゆえに、すべてのLiイオンは八面体の空位位置に移動するものと考えられる。

赤外吸収スペクトルと熱分析からはモンモリロナイトとバイデライトとの層間水の脱水温度の違いが認められた。これは、層間水の安定度が両鉱物で異なることを示しており、BSe-1は、四面体の底面酸素に負電荷を持つ(Farmer and Russell, 1971)ため、陽イオン-層間水-底面酸素の結合力は電気的であり、底面酸素に負電荷を持たない場合の水素結合に比べ結合力が強いため、高温まで層間水は安定と考えられる。

陽イオン種と加熱温度の違いによる収縮・再膨張反応は、Greene-Kelly(1953)により、SWy-1を用いて検討されている。つまり、陽イオンの大きさにより不可逆収縮温度が異なり、イオン半径の小さなLi、Mgイオンは比較的低温(200-

300℃)で不可逆収縮することを明らかにしている。本研究では四面体の電荷の割合の異なる試料を用いて行った結果、試料の四面体の電荷の割合にも影響されることが明らかとなり、四面体の電荷の割合が多くなるにつれ、より高温まで復水能を失わないことが認められた。つまり、加熱収縮・再膨張反応のメカニズムは、底面酸素の負電荷の有無による陽イオンの移動位置と層間水の安定度に起因する。底面酸素に電荷のない八面体置換型では、陽イオンの八面体への移動と脱水により層間は収縮する。そして収縮した珪酸塩層間には分子間力が働き、再膨張が困難になると考えられる。一方四面体置換型では底面酸素があるため層間陽イオンは底面酸素の位置に留まり、層間水も残存するため層間は完全に収縮しない。さらに層間は陽イオンの水和エネルギーが働くため再び膨張するものと考えられる。

置換型の判定法について

Greene-Kelly テストから得られる回折線と理論的回折線を合わせることで、四面体の電荷の割合が見積れることが明らかとなった。また、電荷の割合だけでなく収縮相と膨張相の継続確率も見積ることができ、今回使用した試料はほぼランダム型であった。先行研究においては、Naガラスを使用する研究が主であったため、モンモリロナイトのGreene-Kelly テストを行うと膨張相と収縮相を示す底面間隔が2つの分れたピークで現われていた。そのためバイデライトとモンモリロナイトの固溶関係は明らかでなかったが、今回の研究は、モンモリロナイト：バイデライトは10:0~7:3の範囲では固溶関係にあることを示していると考えられる。

引用文献

- 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.
- Farmer, V.C. and Russel, J.D. (1971) Interlayer complexes in layer silicates the structure of water in lamellar ionic solutions: *Trans. Faraday Soc.* 67, 2737-2749.
- 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.
- Hamilton, J.D. (1967) Partially-ordered mixed-layer mica-montmorillonite from Maitland, New South Wales: *Clay Minerals* 7, 63-78.
- 岩崎孝志 (1979) モンモリロナイトの X線底面反射と層間陽イオンの関係 - 特に Ca および Na の分布について: 鉱物学雑誌 第14巻 特別号 78-89.
- Jaynes, W.F. and Bigham, M. (1987) Charge reduction, octahedral charge, and lithium retention in heated, Li-saturated smectites: *Clays & Clay Minerals* 35, No. 6, 440-448.

Kawano, M and Tomita, K (1989) X-ray studies of rehydration behaviors for montmorillonite: *Clay Science* 7, 277-287.

河野元治・富田克利(1990) 2八面体型スメクタイトの加熱処理による構造変化:
鉱物学雑誌 第19巻, 特別号, 11-15.

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

Nagasawa, K and Ohkouchi, N (1988) X-ray studies on dehydration of exoanible clay minerals: *Thermochimica Acta*, 135, 285-290.

Reynolds, R.C., Jr. (1980) Interstratified clay minerals: in Brendley, G.W., and Brown, G., editors, crystal structures of clay minerals and their X-ray identification: *Monograph No. 5, Mineralogical Society, London*, 249-303.

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

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

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層:
鉱物学雑誌 第15巻, 特別号, 156-169.

渡辺 隆(1977) Chlorite/saponite混合層鉱物のX線回折線プロファイル. 九大理研報(地質), 12, 303-309.

第3章

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

第3章 目次

3.1 はじめに

3.2 試料採集地および試料

3.3 実験方法

3.3.1 実験手順

3.3.2 相対湿度制御下でのX線回折分析

3.4 結果

3.4.1 スメクタイト層の割合の決定

3.4.2 膨張層の性質の検討

3.4.2.1 エチレングリコール処理試料のX線回折分析

3.4.2.2 相対湿度制御下でのX線回折分析

3.4.2.3 Greene-Kelly test

3.5 考察

引用文献

3.1 はじめに

スメクタイトは、続成作用や熱水変質作用によってイライト／スメクタイト混合層鉱物（以下 I / S と省略）を経てイライトへと変化する。このスメクタイト→イライト変換過程での粘土鉱物の構造や化学組成などの変化について多くのデータが得られ、多くの研究が集積されている(井上,1986;1990)。また、I / S は、深さに伴って膨張層の割合が連続的に減少することが知られている。そのため、生成条件（温度、圧力など）の指標としての可能性に興味を寄せられている。しかし、イライト化には様々な因子が影響し、その変換過程が明らかとなっていないため、指標として用いるにはまだ問題が残されている。

前回にも述べたように、I / S の成因については様々な議論があるが、現在では、段階的溶解/沈殿/成長のモデルが有力な説となっている(井上,1986;Inoue et al.1987;井上,1990)。天然ではおそらくこの段階的溶解/沈殿/成長のメカニズムによりイライト化すると考えられている。熱水起源の I / S については、Inoue et al.(1987)により溶解、沈殿が支配的な段階的溶解/沈殿/成長のメカニズムでイライト化することが報告された。しかし、続成起源の I / S については、その反応メカニズムは明らかではない。

また、スメクタイトの層間での K イオンの固定のメカニズムについては、今までにいくつかの報告がなされている。Schultz(1969)は、K 固定には主に層電荷の大きさが影響するというを報告している。Horvath and Novak(1975)は、K 固定には層電荷のみが影響し、電荷位置は影響しないと報告している。これに対して、Wear and White(1951)は、K 固定には層電荷も影響するが、主な同型置換位置の違いが最も影響を与えることを報告した。このようにスメクタイトの層間での K イオンの固定は、結晶化学的パラメータによって決定されることが明らかとなっているものの、最も重要なパラメータを層電荷とするか置換位置とするかで研究者により若干の違いがみられる。また、これらの報告はすべてスメクタイトを用いた研究である。

I / S を用いた研究例は少なく、Howard(1981)、Matsuda(1989)によるものが

報告されている。Matsuda(1989)は、レクトライトを用いて膨張性の検討を行っているものの、K固定のメカニズムの検討は行っていない。また、Howard(1981)は、膨張層の割合が50%以下のものについてのみ検討を行い、母岩による膨張性の違いを指摘している。同時に、イライト化には2段階あることを考察している。まず、第一段階では層電荷が増加し、第二段階で高い層電荷へのK固定が行われると考えるものである。しかし、これらの研究では、連続的な変化の検討を行っていない。

井上(1990)によると、実際に天然でのイライト化において、スメクタイトの割合の減少につれて、前半部分では固相転移メカニズム、後半部分では溶解/沈殿/成長によりK固定が行われているとされている。この変換メカニズムの変化の境界は明らかではなく、どちらのメカニズムが支配的に働くかによって異なる。しかし、K固定のメカニズムについては研究の行われているのは、スメクタイトやI/Sのイライトの多い部分を用いたもののみであり、天然におけるスメクタイトからイライトへの変換過程で、I/Sのスメタイトの割合の多い部分を用いたスメクタイト層の結晶化学的な変化を直接研究した報告はない。

I/SにおけるK固定のメカニズムの検討を行うには、

(1)天然に産するI/Sでスメクタイト層の割合の多い部分、主にランダム型の部分を用いる必要がある。

(2)イライト化の進行に伴い、連続的な変化を検討する必要がある。

以上、2点があげられる。

一方、スメクタイトの結晶化学的性質と膨張性の関係、特に層電荷の大きさと膨張性の関係については多くの報告があり、それらはX線回折分析による膨張性粘土鉱物の判定基準となっている(Lagaly,1981)。また、スメクタイトの膨張性は、主な同型置換位置の違いによっても影響されることが定量的に確かめられ(Greene-Kelly,1955)、X線回折による膨張性の動態テストによって結晶化学的性質の見積りが可能になっている。

そこで、これらの問題点を考慮し、本研究では天然に産するI/Sのシリーズ

の不規則型の部分を用いて、スメクタイトのイライト化の初期段階におけるメカニズムを明らかにするために、スメクタイトのイライト化に伴う膨張層の結晶化学的性質の変化を、X線回折により直接評価することを目的とする。

3.2 試料採集地および試料

本研究の試料採集地は、新潟県能生町能生川流域、上越市西部の桑取川支流である谷内川流域、中之俣川流域であり、北部フォッサマグナの東側に位置する (Fig.3.1)。

実験には、本地域に広く分布する新第三紀堆積岩中に産するI/Sの中で、特にランダム型のものを用いた。

試料は、前回報告した能生川流域にて採集したものの10種に加え、この地域の横の広がりを検討するために、谷内川流域にて採集したものの32種、中之俣川流域にて採集したものの16種を使用した。以後、能生川流域にて採集したものを能生シリーズ、谷内川流域にて採集したものを谷内シリーズ、中之俣川流域にて採集したものを中之俣シリーズとする。能生シリーズ、谷内シリーズについては佐藤・渡邊(1989)で不規則型と報告されているものを選択した。中之俣シリーズについては、53試料採集したうち、採集地点が等間隔になるように選択した。その位置を Fig.3.2に示す。

能生シリーズについては、川詰層から能生谷層上部、能生谷層下部にかけて試料を採集したものである (Fig.3.3)。また、谷内シリーズについては、能生谷層下部から西飛山層上部にかけて試料を採集したものである (Fig.3.4)。中之俣川シリーズについては、名立層から川詰層、能生谷層上部にかけて試料を採集した (Fig.3.5)。なお、層序区分は、能生川、谷内川については西田ら(1966)、中之俣川については永井(1986)に従った。

能生シリーズ、谷内シリーズについては、佐藤・渡邊(1989)がその詳細を報告している。

西飛山層は主に暗灰色ないし黒色頁岩と細粒砂岩の互層からなる。

能生谷層は、黒色頁岩の岩相によって特徴づけられ、岩質的に下部と上部の2

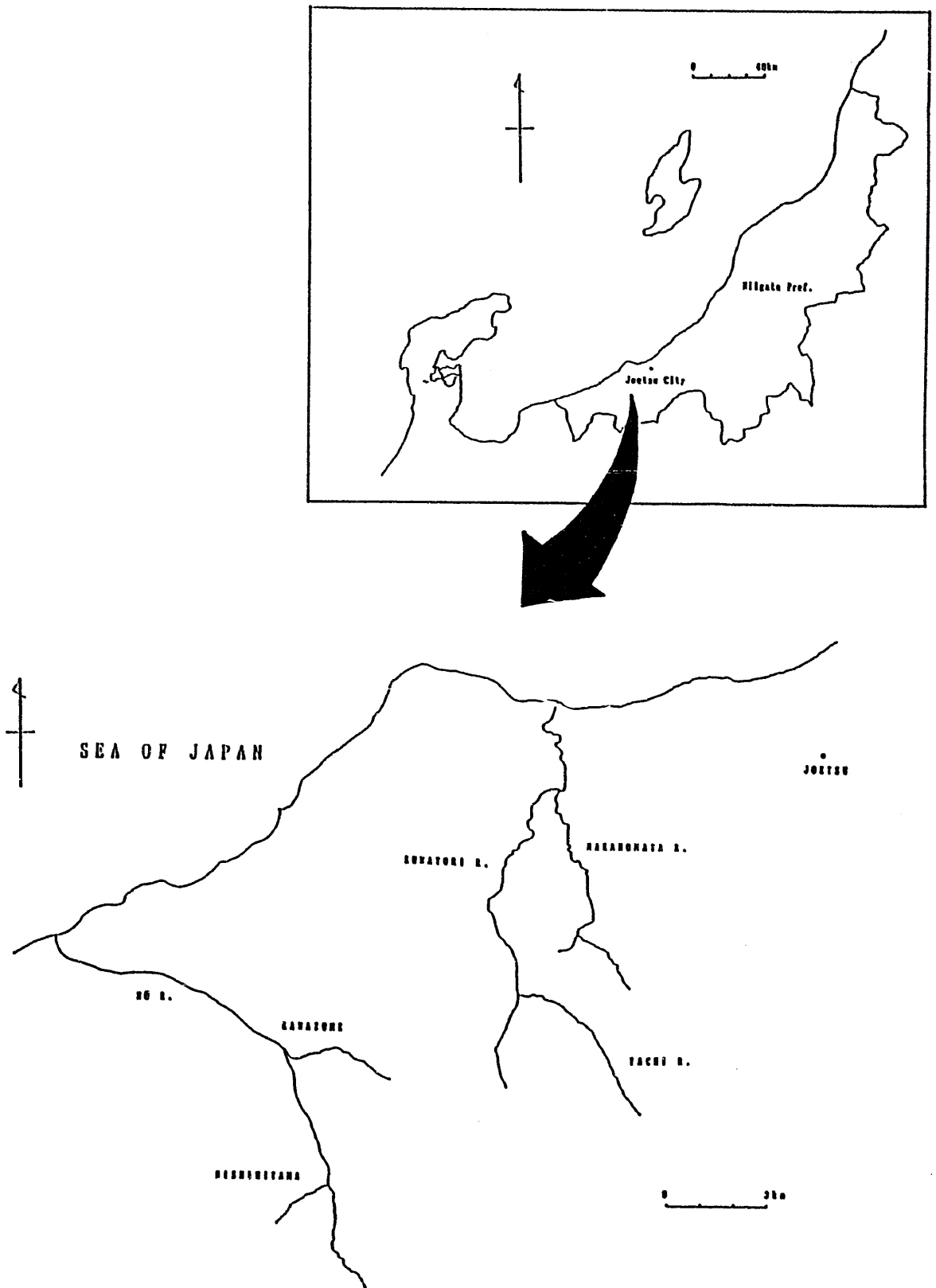


Fig.3.1 Locality map:Samples were collected along the river.

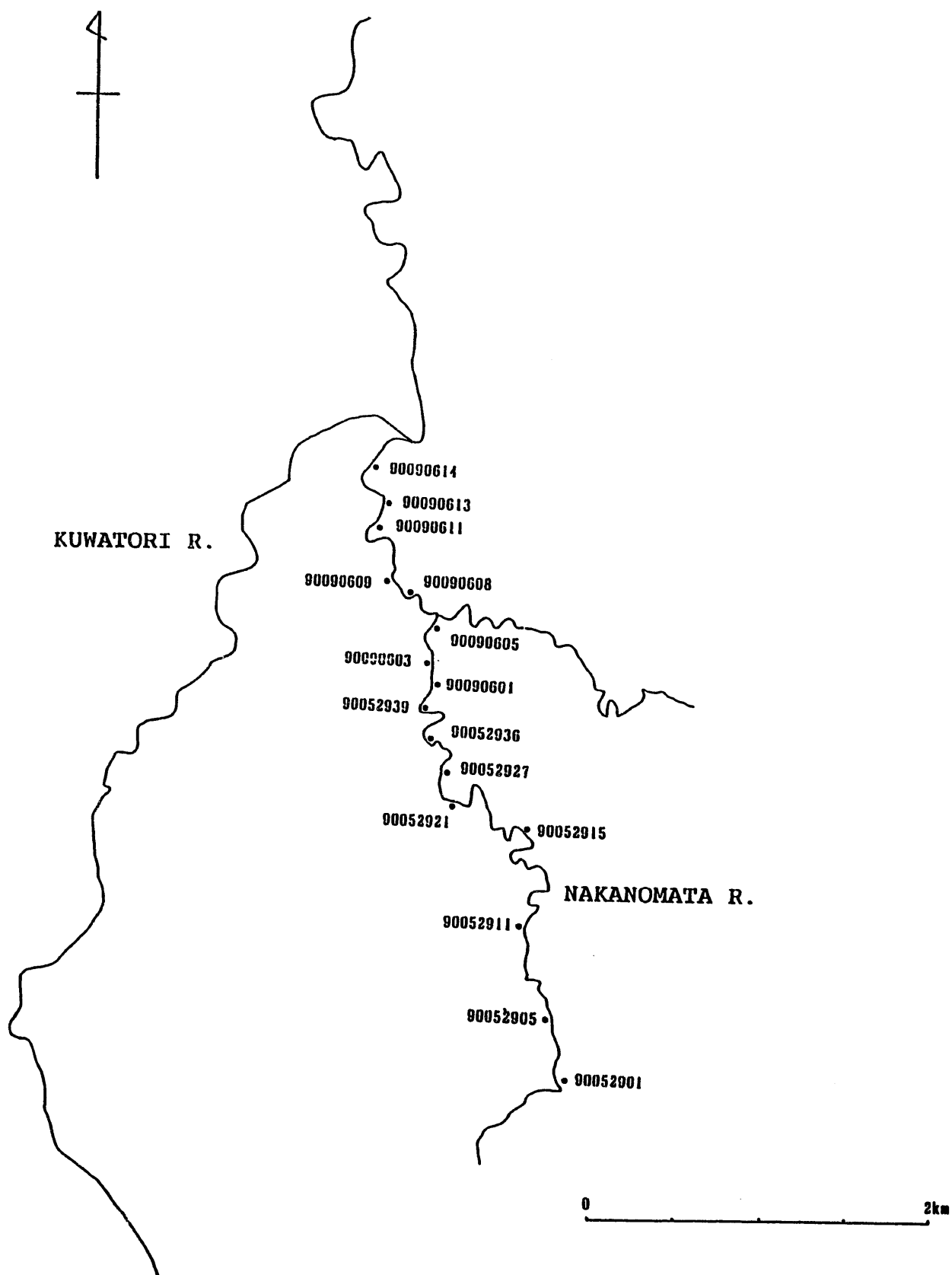


Fig. 3. 2 Locality of collected samples(Nakanomata series).

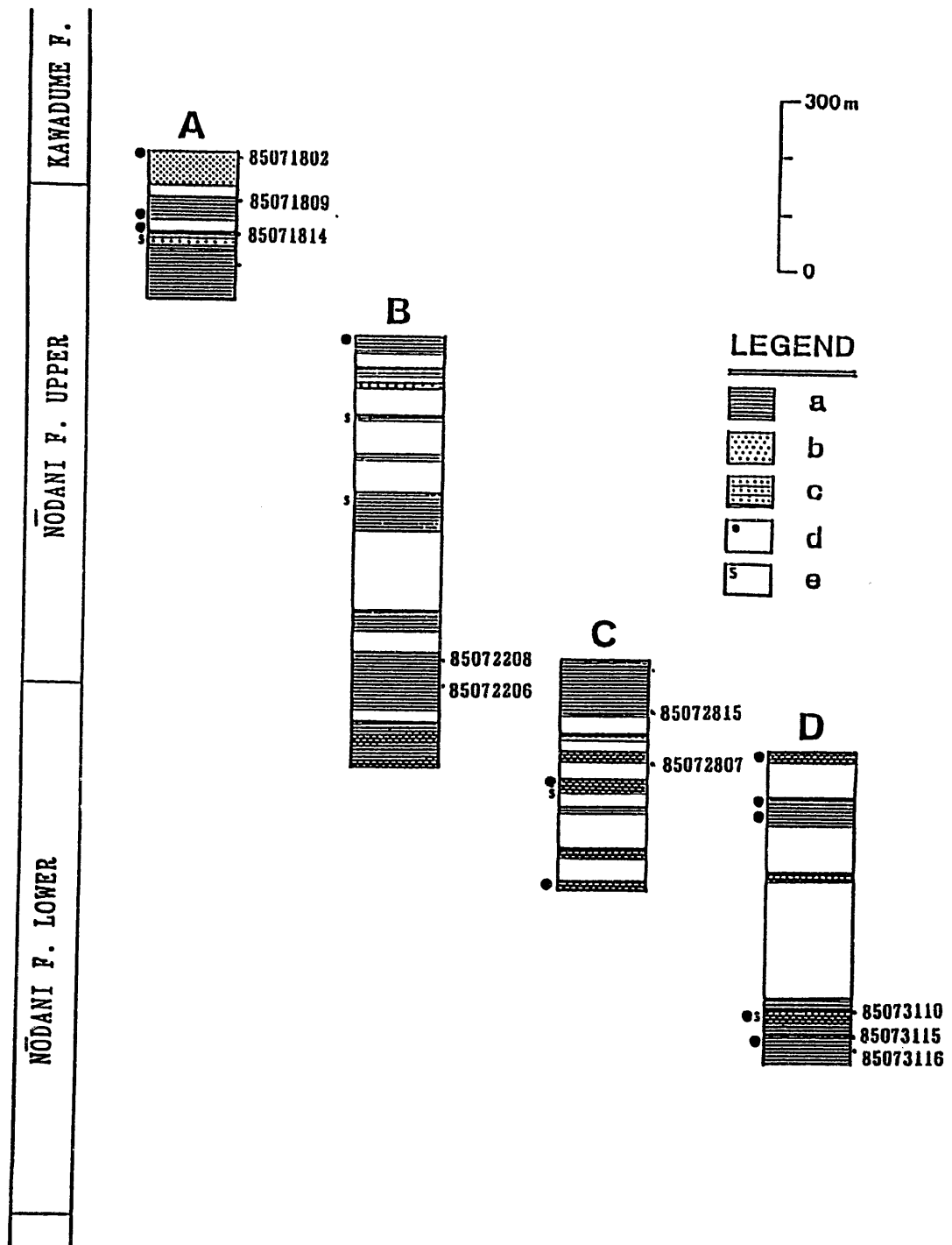


Fig.3.3 Geologic column of Nō series(after Sato,1987).

a;black mud b;fine sand c;black mud-fine sand alternation of strata d;nodule e;slumping structure

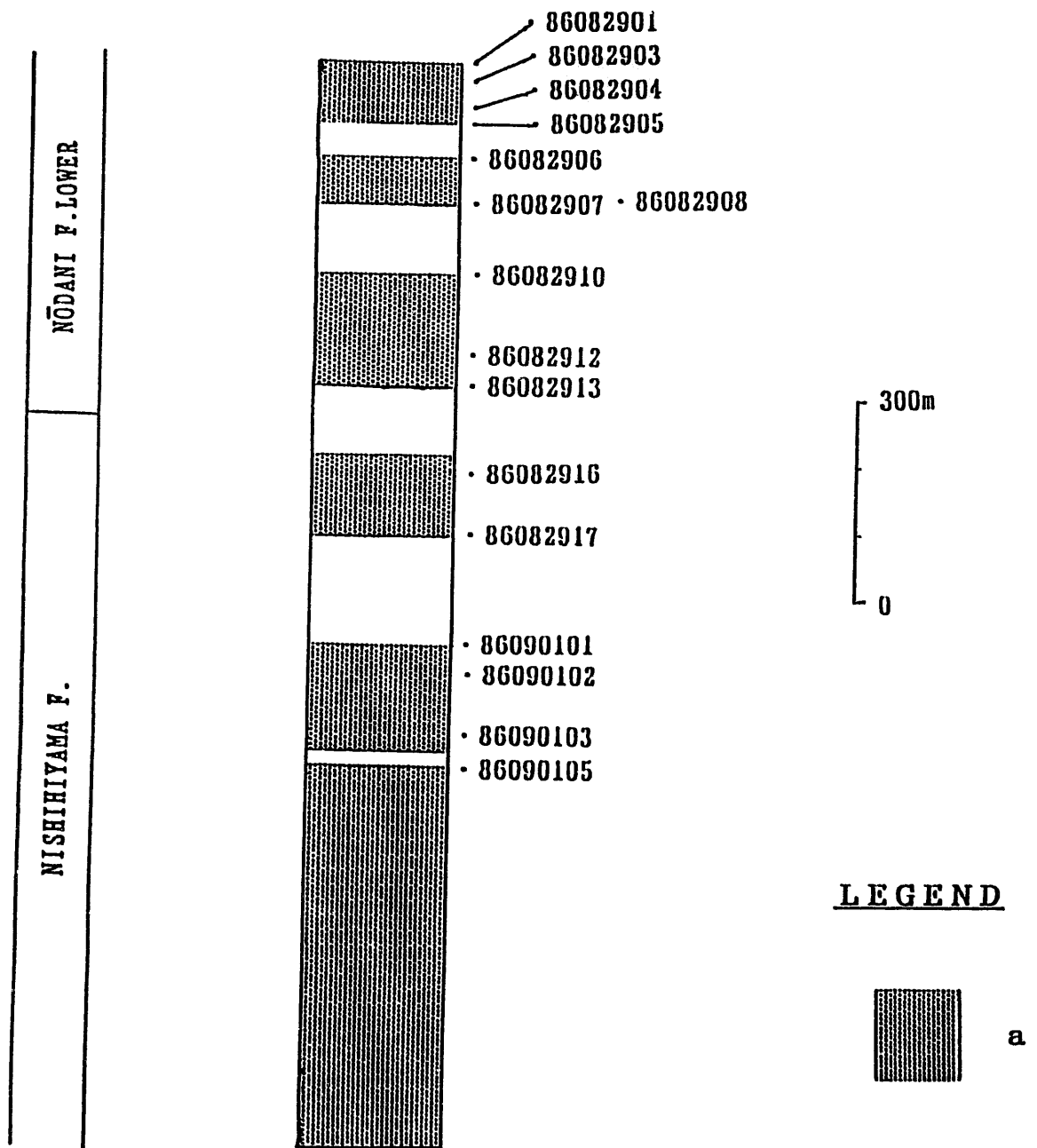


Fig. 3.4 Geologic column of Yachi series (after Sato, 1987).
 a; black mud-fine sand alternation

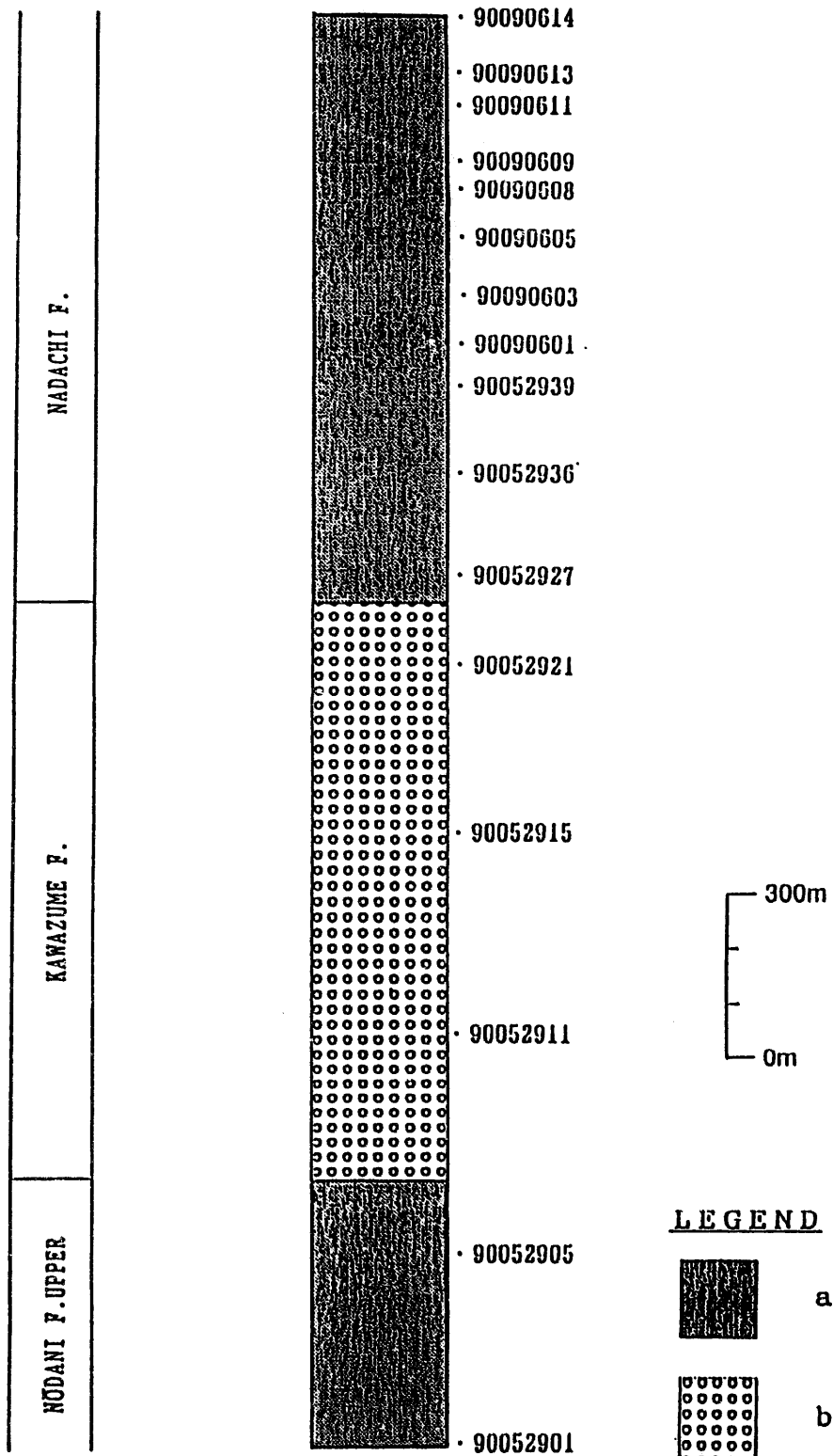


Fig. 3.5 Geologic column of Nakanomata series.
 a;black mud b;conglomerate

つの部層に区分される。能生谷層下部は、黒色頁岩と淡灰色細粒砂岩との厚い互層からなる。能生谷層上部は全体が黒色頁岩からなり、わずかに淡灰色細粒砂岩を挟有する。

川詰層は、全体として淡灰色凝灰質細粒砂岩が優勢な地層である。

名立層は、中之俣シリーズにのみ観察されたが、全体として淡灰色シルトからなる。

これらの試料は、佐藤・渡邊(1989)の報告によると能生川、谷内川、高田平野の広範囲に渡り、同程度にイライト化が進行していることから、主に続成作用によって形成されたと考えられている(Fig.3.6)。また、層準による特色は認められず、能生川流域、谷内川流域で採集された試料と高田平野の基礎試錐より得られた試料は、同じ傾向を示している。

また、Howard(1981)により、母岩(頁岩と砂岩)による膨張性の違いが指摘されているため、西飛山層と能生谷層については互層の泥岩と砂岩を区別して使用した。互層中の泥岩と砂岩の物理的生成条件(温度、圧力など)はほぼ同じと考えられるため、母岩の違いの検討を行うために適していると考えられる。

3.3 実験方法

3.3.1 実験手順

各試料に対して、Fig.3.7のような実験を行った。

まず、全岩を遠心分離機にかけることにより、粒径 $<2\mu\text{m}$ の粘土部分を分離採集する。その粘土部分に対して、試料の各種の調整を行い、X線回折分析を行った。エチレングリコール処理後の測定は未処理試料、K飽和処理試料に対して行った。また、湿度制御下での測定は、Na飽和処理試料に対して行った。Greene-Kelly testはLi飽和処理試料に対して行った。

X線回折分析は、すべて以下のような条件で行った。また、X線回折分析のデータは、パソコン(apple II)に取り込んで、ソフト上で処理した。

回折角	2θ	発散スリット	$1/2^\circ$
ターゲット	Cu	散乱スリット	$1/2^\circ$

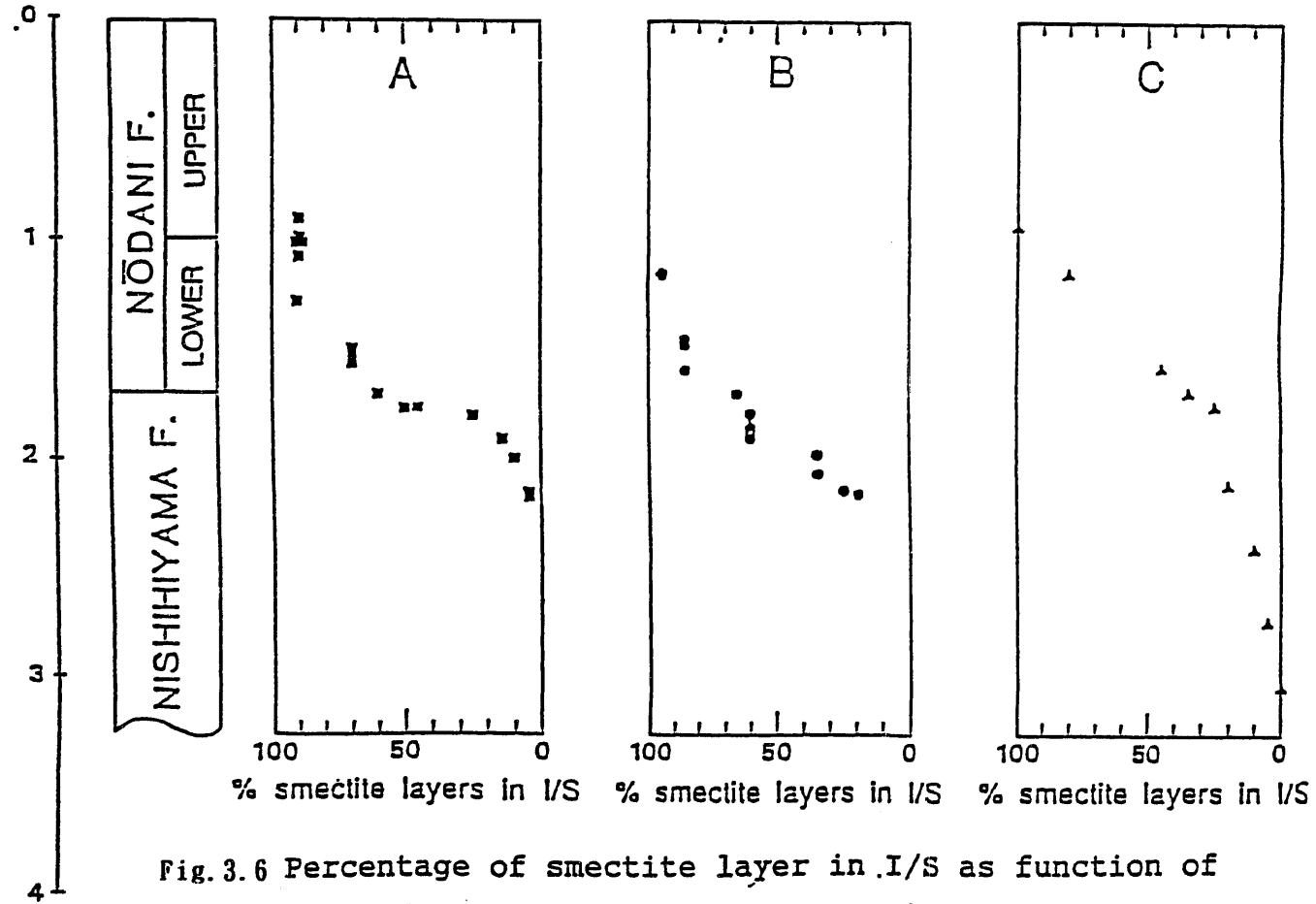


Fig. 3.6 Percentage of smectite layer in I/S as function of depth (after Sato and Watanabe, 1989).

A; Nō river B; Yachi river C; Takada plain (boring core)

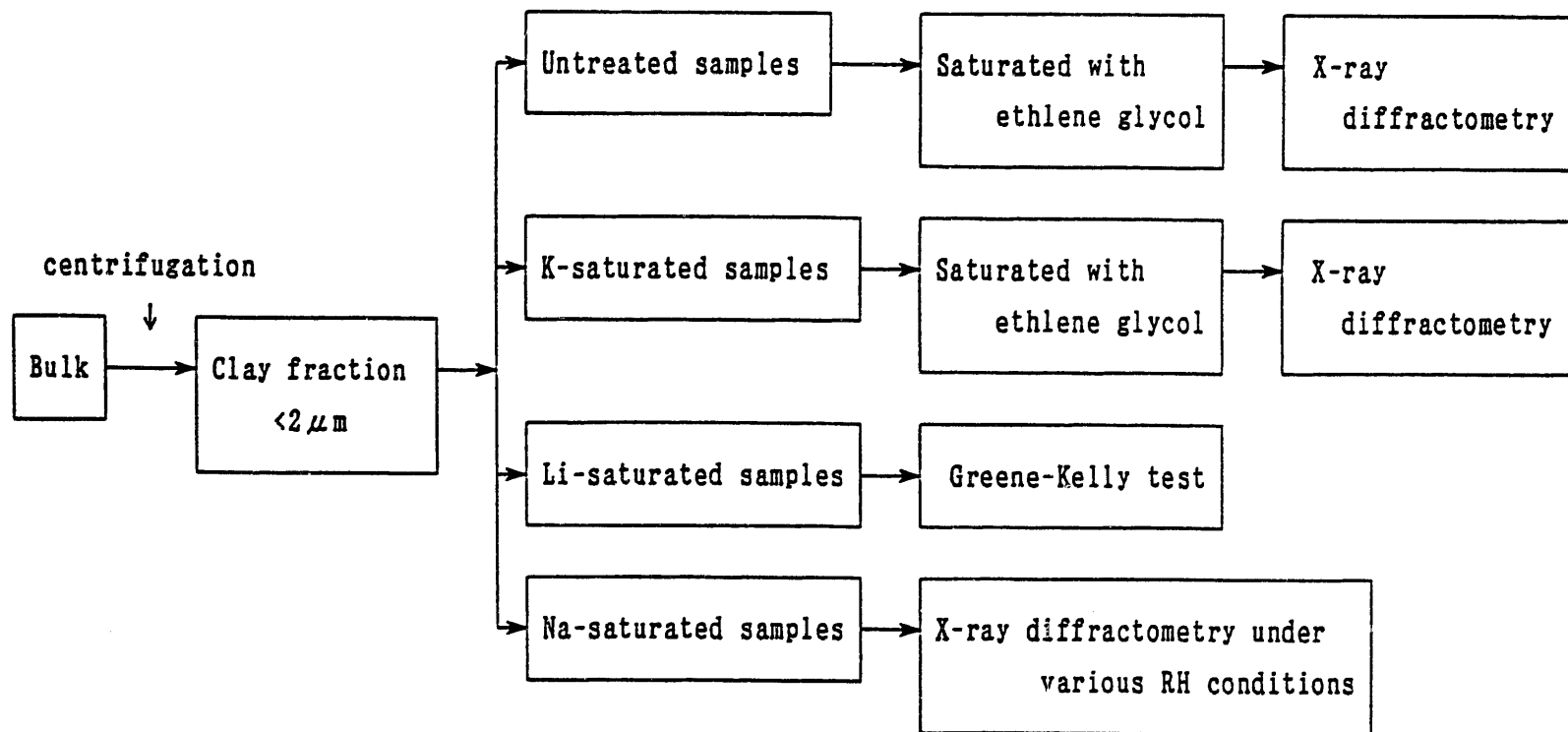


Fig. 3.7 Experimental procedure.

対陰極元素	K α	受光スリット	0.3mm
管電圧	40kv	走査範囲	2~40°
管電流	20mA	走査速度	4° /min
チャート速度	20mm/min		

3.3.2 相対湿度制御下でのX線回折分析

各シリーズのNa飽和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。

- ①Na飽和処理試料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、相対湿度を制御した試料室に置く。
- ③仮に2~10°までのX線回折分析を3回繰り返して行い、001反射の位置と強度が変化しないことにより平衡状態になったことを確認する。
- ④X線回折分析を行う。

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、渡邊・佐藤(1988)により開発されたものであり、簡単に正確な相対湿度制御を行うことができる。温度は25℃で±0.5℃、湿度は±3%以内に制御可能である。

実験は、相対湿度80%制御下と相対湿度100%制御下での測定を行った。

3.4 結果

3.4.1. 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、前回の報告と同様、渡辺(1986)の方法により行った。

その結果をFig.3.8, Table3.1~3.3に示す。それぞれTableの上から下への順序は、深度の浅いものから深いものに向かう順序に対応している。

能生シリーズ、谷内シリーズについては、それぞれ地層の上方から下方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。

すべての試料のスメクタイト層の割合が100%である中之俣シリーズも含めて、

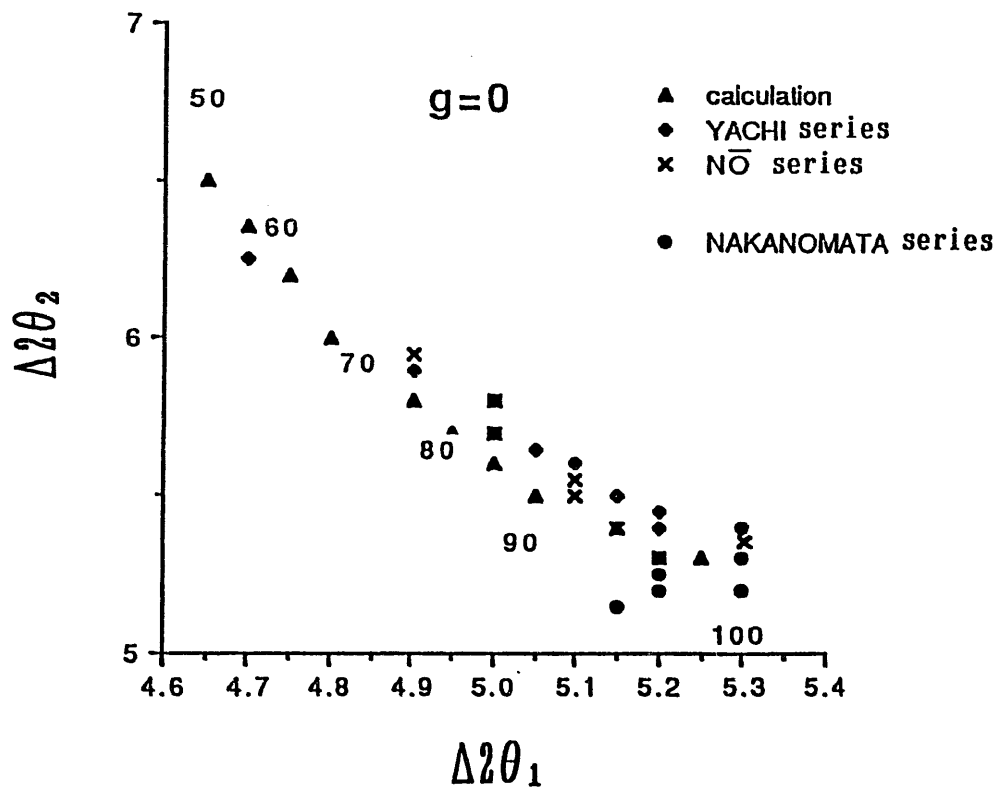


Fig. 3.8 Plot of I/S samples on the identification diagram(Watanabe,1986)

Table 3.1 The %S values of N $\bar{0}$ series obtained by using the identification diagram(Watanabe,1986)
M ; mud S ; sand

Sample	% S
85071802S	100
85071809M	100
85071814M	100
85072208M	95
85072206M	90
85072815M	90
85072807M	95
85073110M	80
85073115M	75
85073116M	70

Table 3.2 The %S values of Yachi series obtained by using the identification diagram(Watanabe,1986)

M; mud S; sand

Sample	% S
86082901M	95
86082901S	100
86082903S	95
86082904M	95
86082905M	95
86082905S	100
86082906S	95
86082907M	95
86082907S	95
86082908M	90
86082909S	90
86082910M	90
86082910S	95
86082912M	85
86082913M	85
86082913S	100
86082916M	80
86082917M	75
86090101M	70
86090103M	70
86090105M	65

Table 3.3 The %S values of Nakanomata series obtained by using the identification diagram(Watanabe,1986)

M; mud	
Sample	% S
90090614M	100
90090613M	100
90090611M	100
90090609M	100
90090608M	100
90090605M	100
90090603M	100
90090601M	100
90052939M	100
90052936M	100
90052927M	100
90052921M	100
90052915M	100
90052911M	100
90052905M	100
90052901M	100

深度に対するスメクタイト層の割合の変化を検討した(Fig.3.9)。能生シリーズ、谷内シリーズについては、同程度にイライト化が進行しており、続成作用の特徴であるS字型の変化の一部を示している(佐藤・渡邊,1989)。

また、砂岩と泥岩の違いを検討した。同じ深度のところから得られた砂岩と泥岩を比較すると、わずかではあるが、砂岩のほうが泥岩よりスメクタイト層の割合が大きい(Fig.3.10)。これは、砂岩のほうが泥岩より膨張性があることを示す。これは、砂岩に比べ、泥岩のほうが、周りの溶液に含まれるKイオンの量が多いためと考えられる。

3.4.2 膨張層の性質の検討

3.4.2.1 エチレングリコール処理試料の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Fig.3.11~3.13に示す。それぞれのX線回折パターンの右上の表示は、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。Fig.3.11~3.13で明らかなように、すべてのシリーズにおいて、スメクタイト層の割合が変化しても 5° (2θ , Cu K α radiation)付近のピークの位置は変化していない。

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Fig.3.14~3.16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、中之俣シリーズにおいては、 5° (2θ , Cu K α radiation)付近のピークの位置は変化していない(Fig.3.16)。しかし、能生川、谷内川シリーズにおいては、 5° (2θ , Cu K α radiation)付近のピークの位置がスメクタイト層の割合の変化に伴って高角側に変化している(Fig.3.14, Fig.3.15)。

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Fig.3.17に示す。これによると、スメクタイト層の多い部分では2層のエチレングリコール複合体を仮定したライン上にプロットされるが、イライト化が進むにつれて2層のエチレングリコール複合体を仮定したラインと1層のエチレングリコール複合体を仮定したラインの間にプロットされる。これは、スメクタイトの多い部分では層間に2層のエチレングリコール複合体が形成され、イライト化が

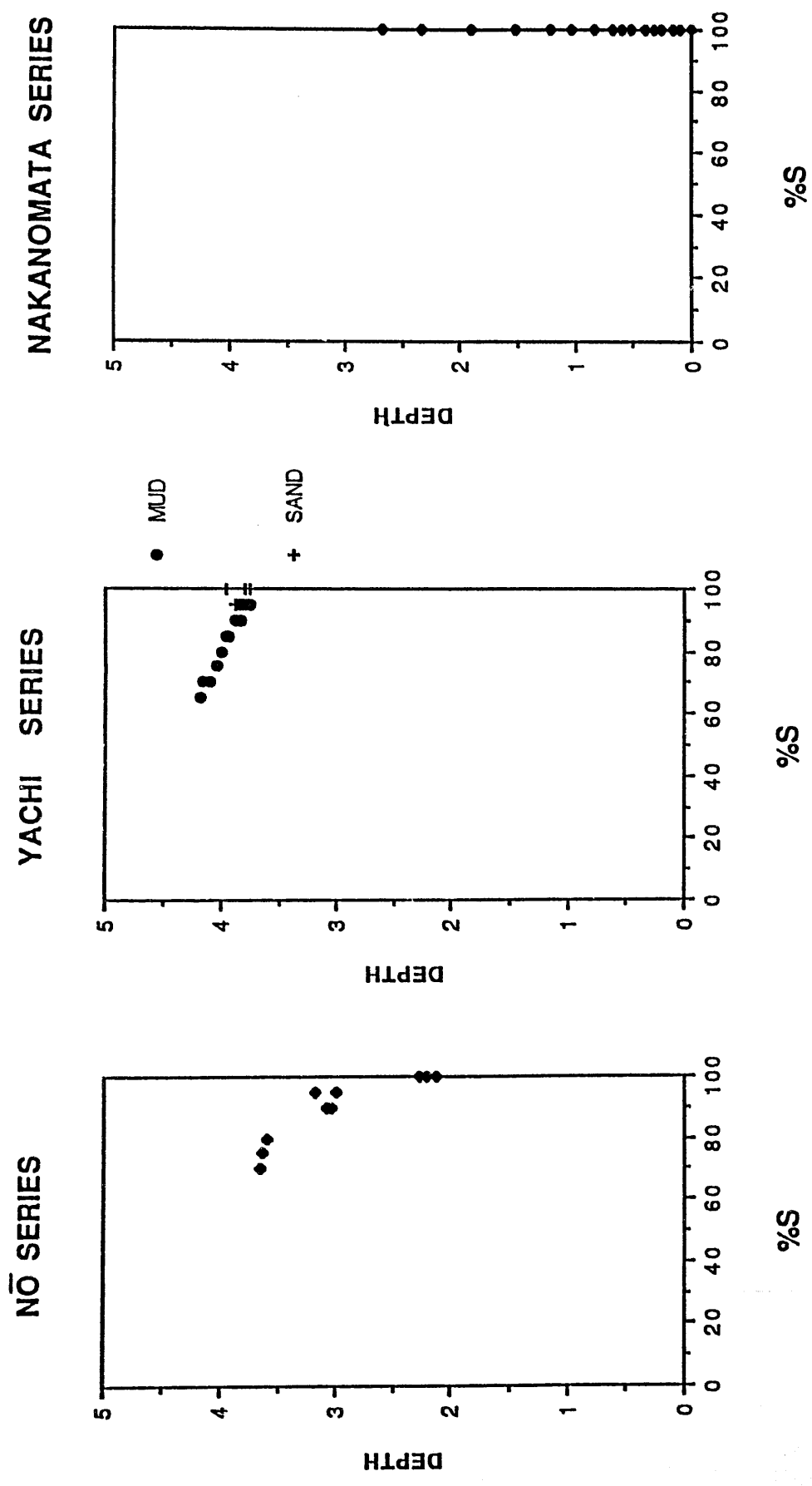


Fig. 3.9 Percentage of smectite layer in I/S as function of depth.

YACHI SERIES

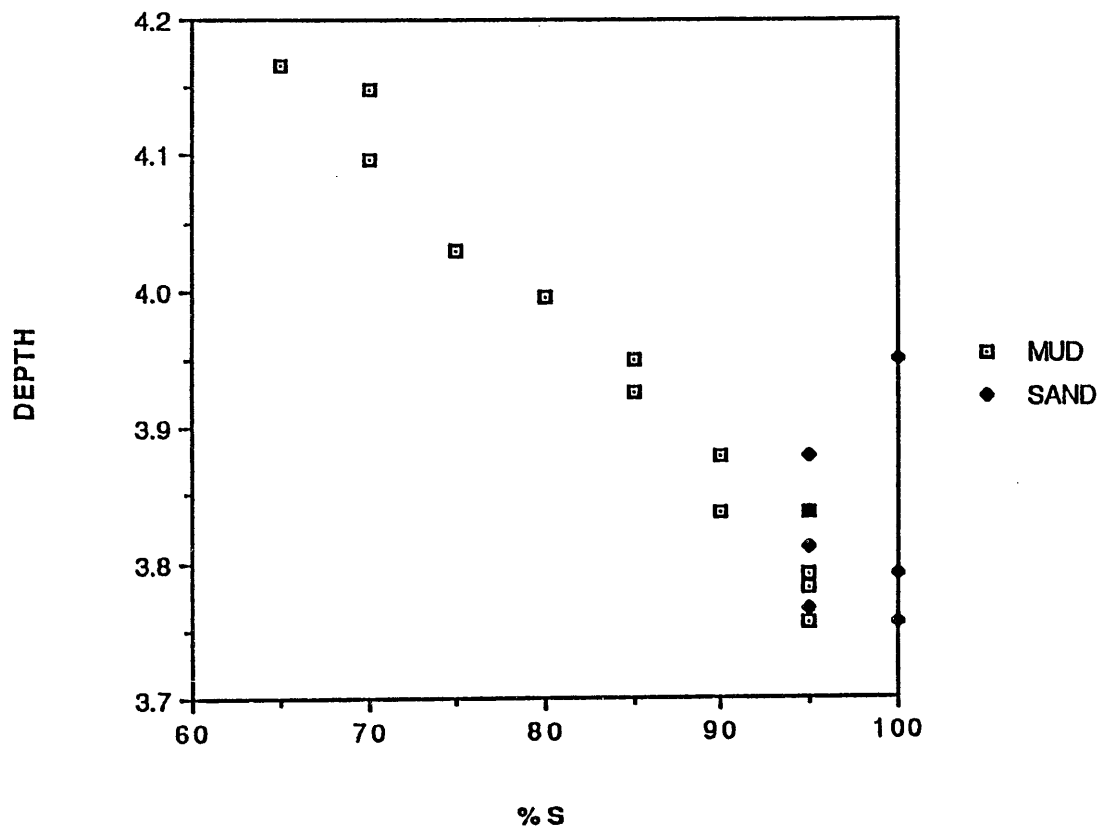


Fig. 3.10 Percentage of smectite layer in I/S as function of depth.

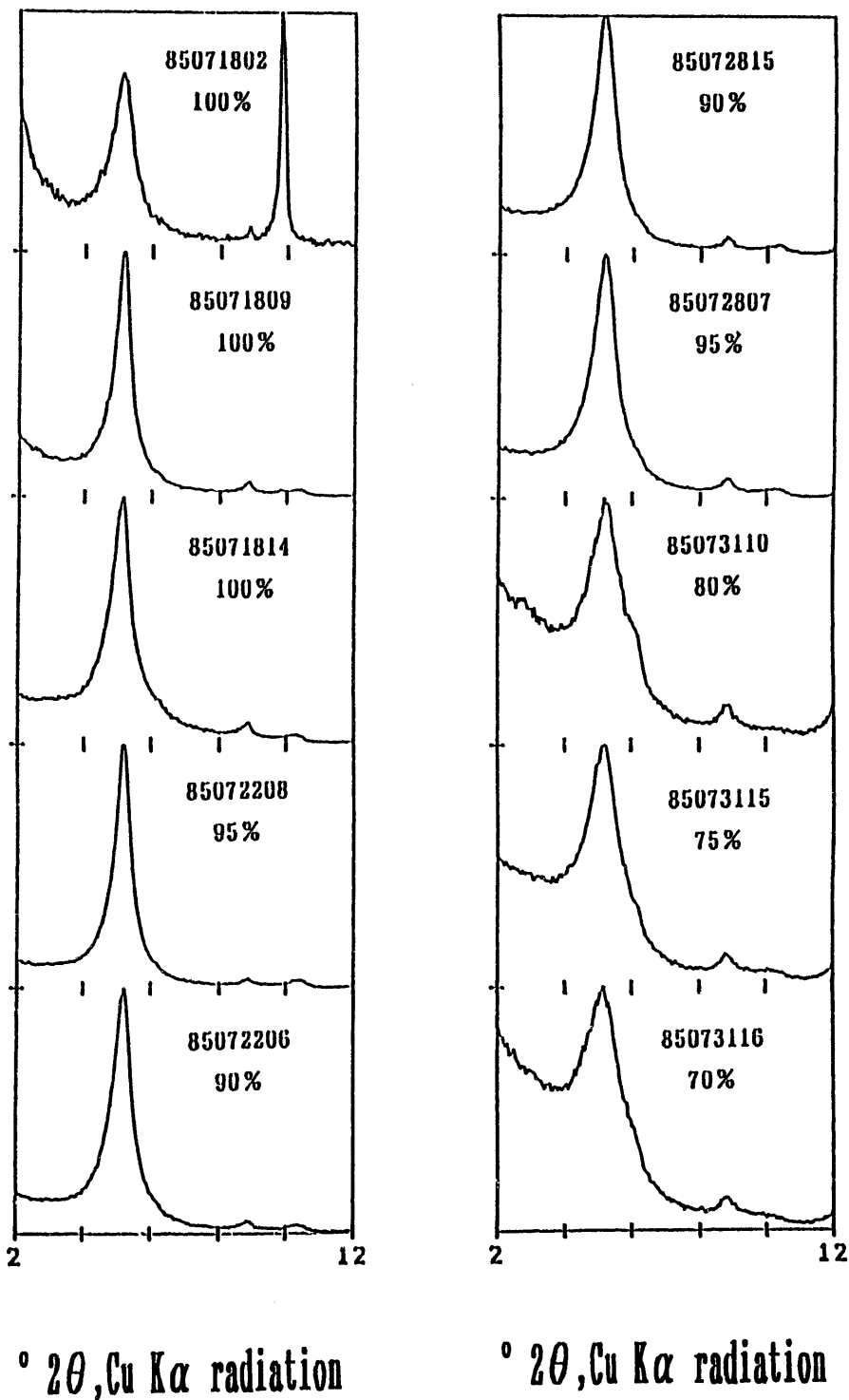


Fig. 3.11 X-ray diffraction patterns of samples(N₀ series) treated with EG. The numbers and percentages in each column indicate sample number and percentage of smectite layer, respectively.

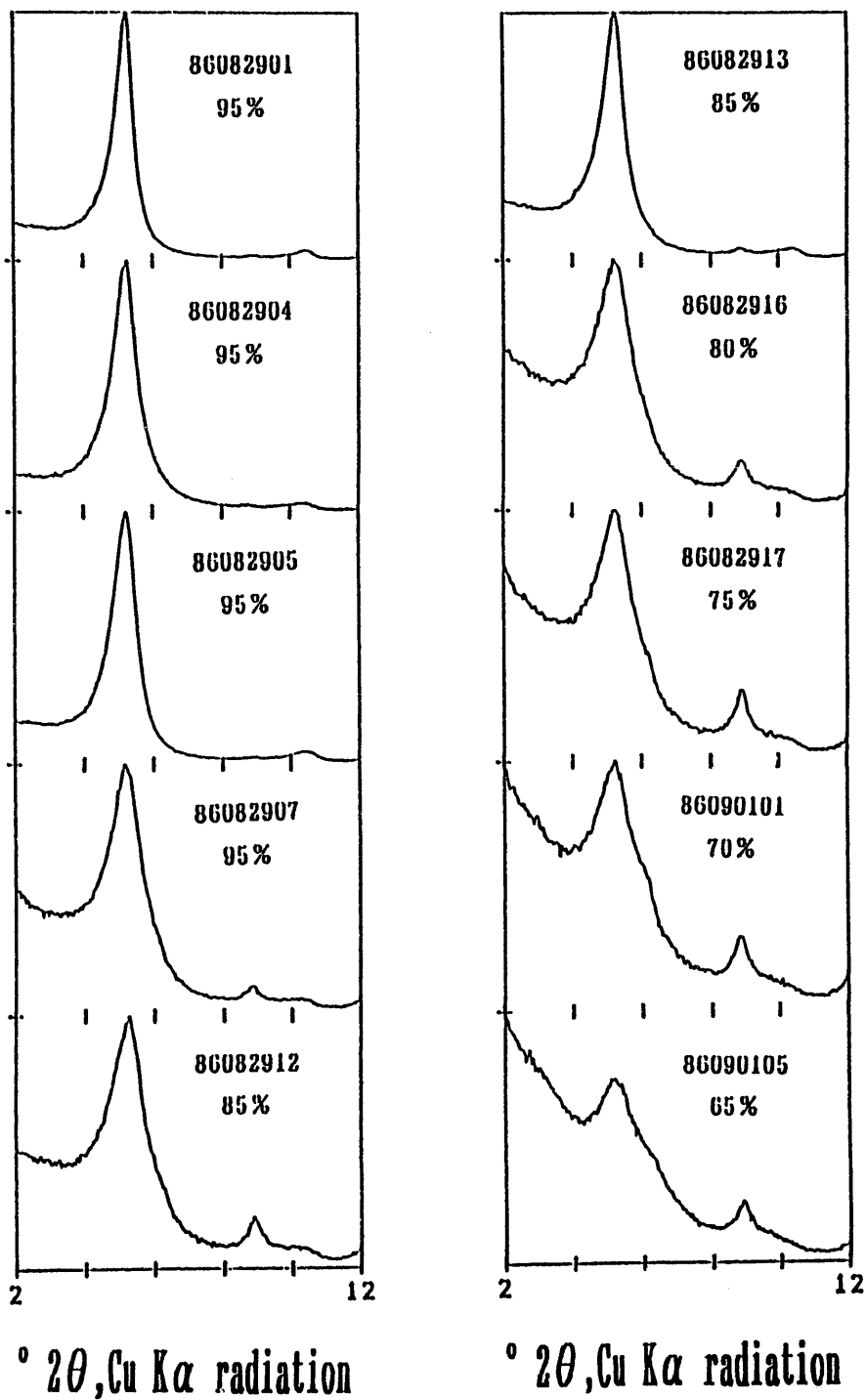


Fig. 3. 12 X-ray diffraction patterns of samples(Yachi series) treated with EG. The numbers and percentages in each column indicate sample number and percentage of smectite layer, respectively.

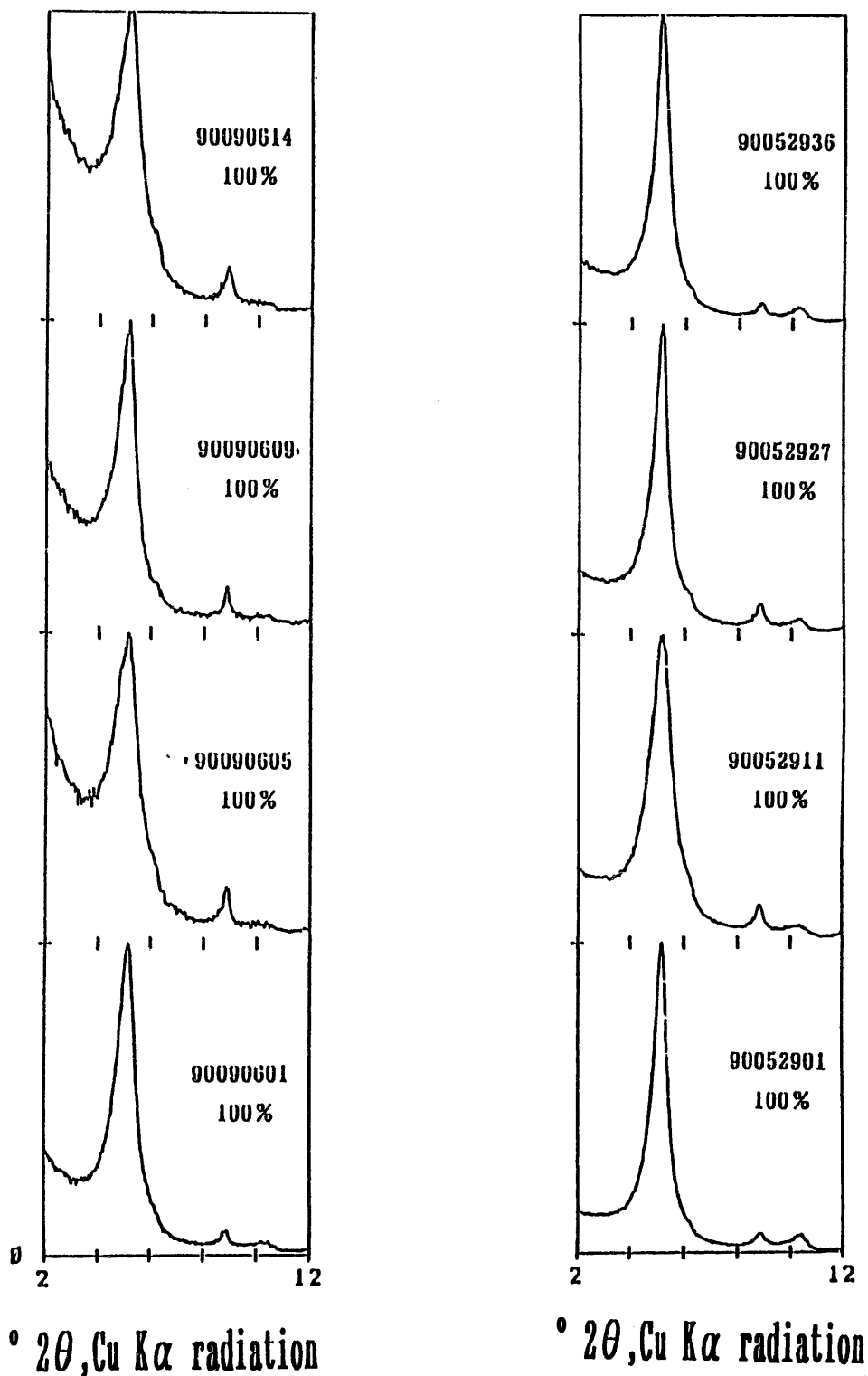
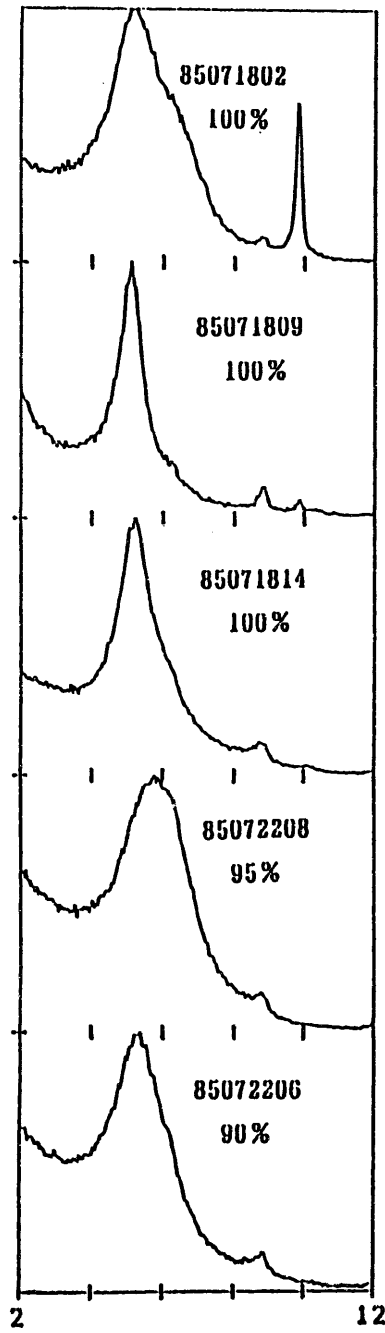
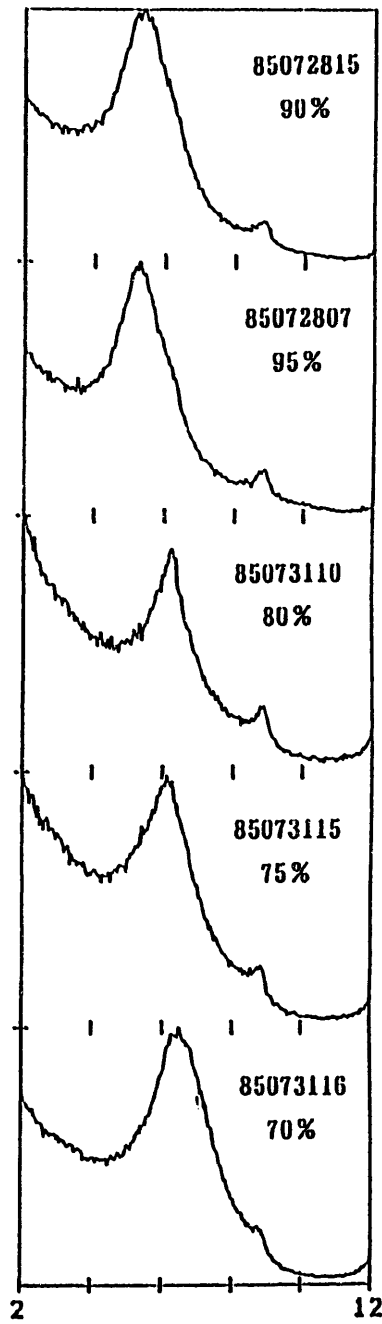


Fig. 3. 13 X-ray diffraction patterns of samples(Nakanomata series) treated with EG. The numbers and percentages in each column indicate sample number and percentage of smectite layer, respectively.



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



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

Fig. 3. 14 X-ray diffraction patterns of K-saturated samples(N $\bar{0}$ series) treated with EG. The numbers and percentages in each column indicate sample number and percentage of smectite layer, respectively.

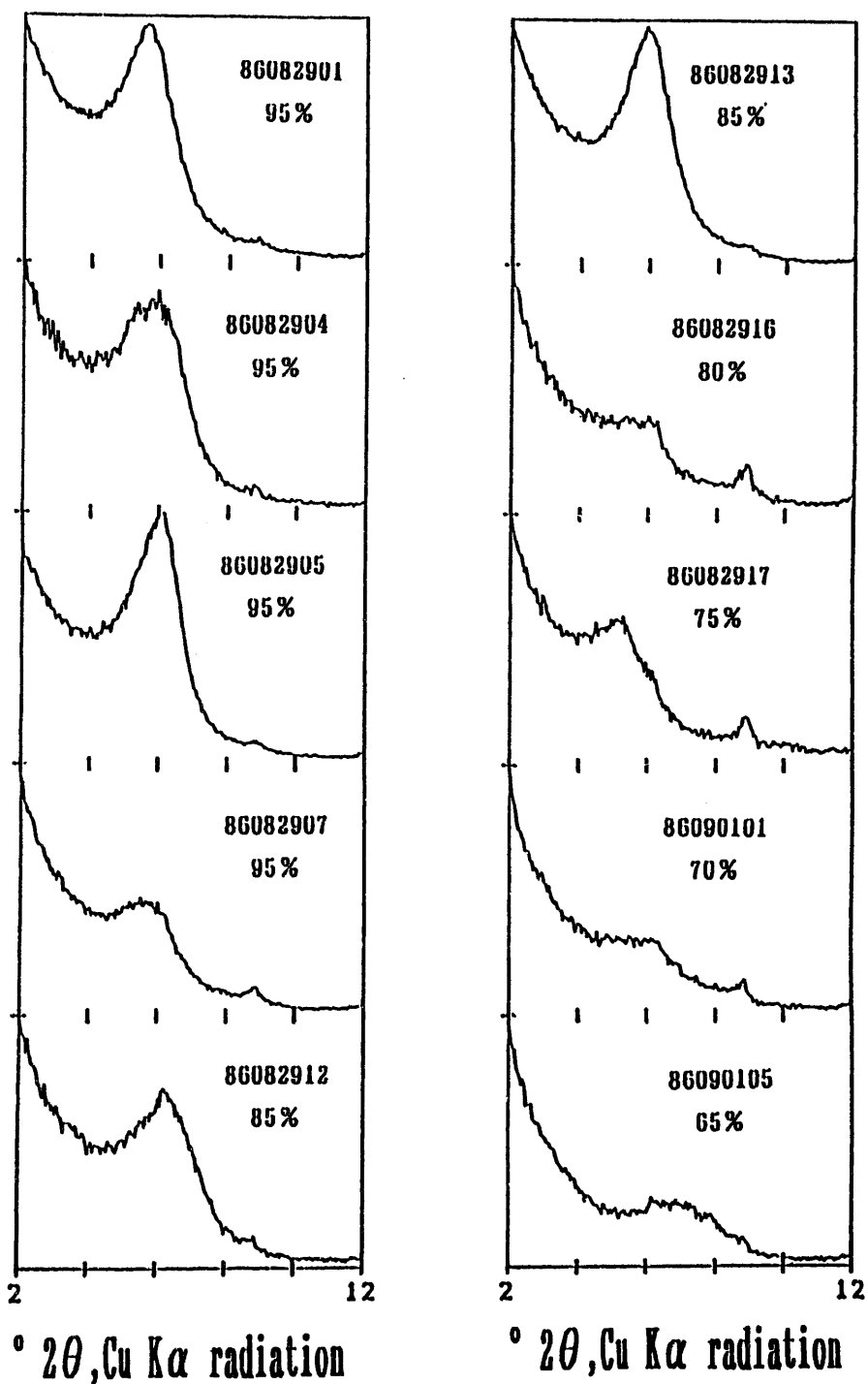


Fig. 3. 15 X-ray diffraction patterns of K-saturated samples(Yachi series) treated with EG. The numbers and percentages in each column indicate sample number and percentage of smectite layer, respectively.

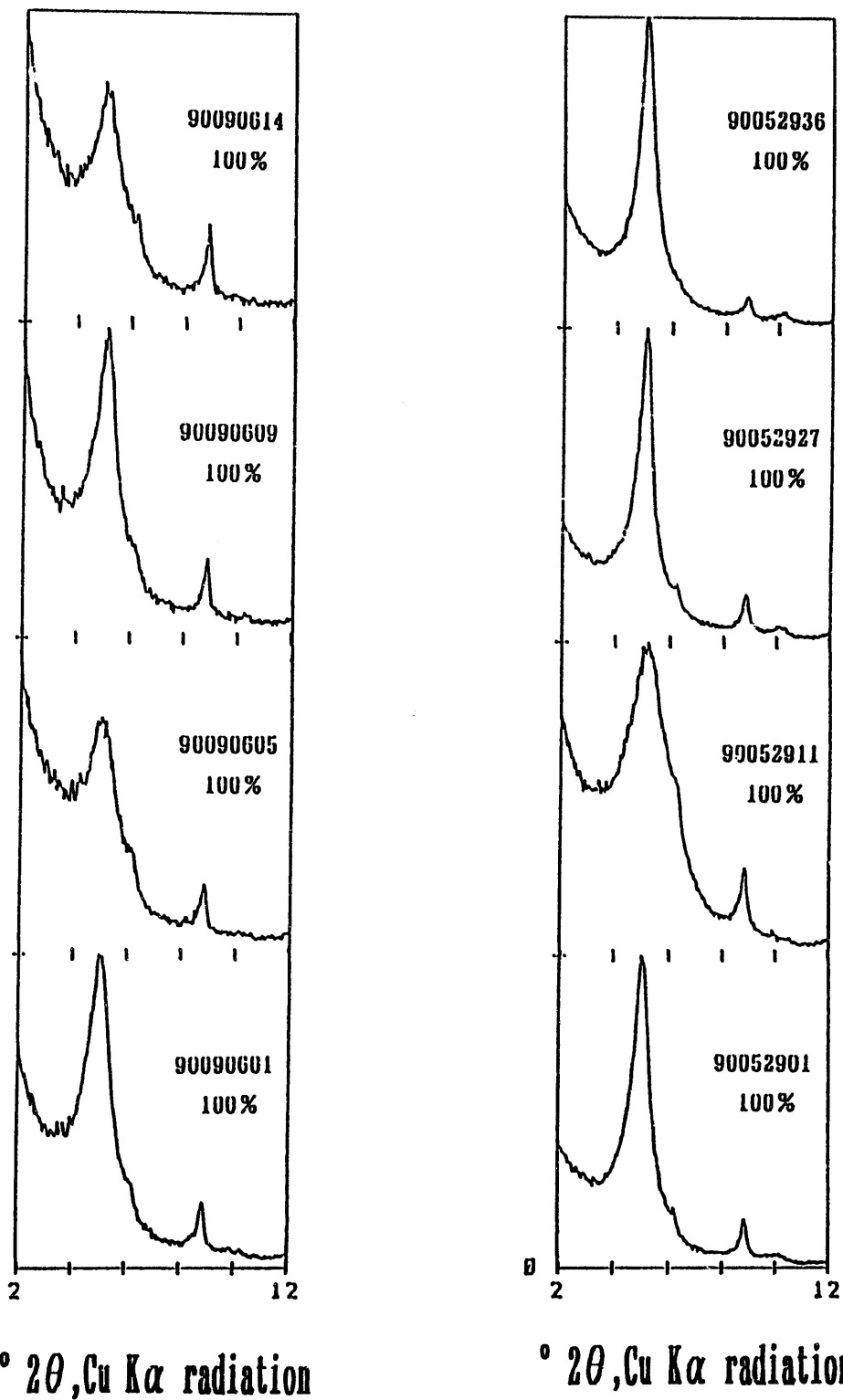


Fig. 3.16 X-ray diffraction patterns of K-saturated samples(Nakanomata series) treated with EG. The numbers and percentages in each column indicate sample number and percentage of smectite layer, respectively.

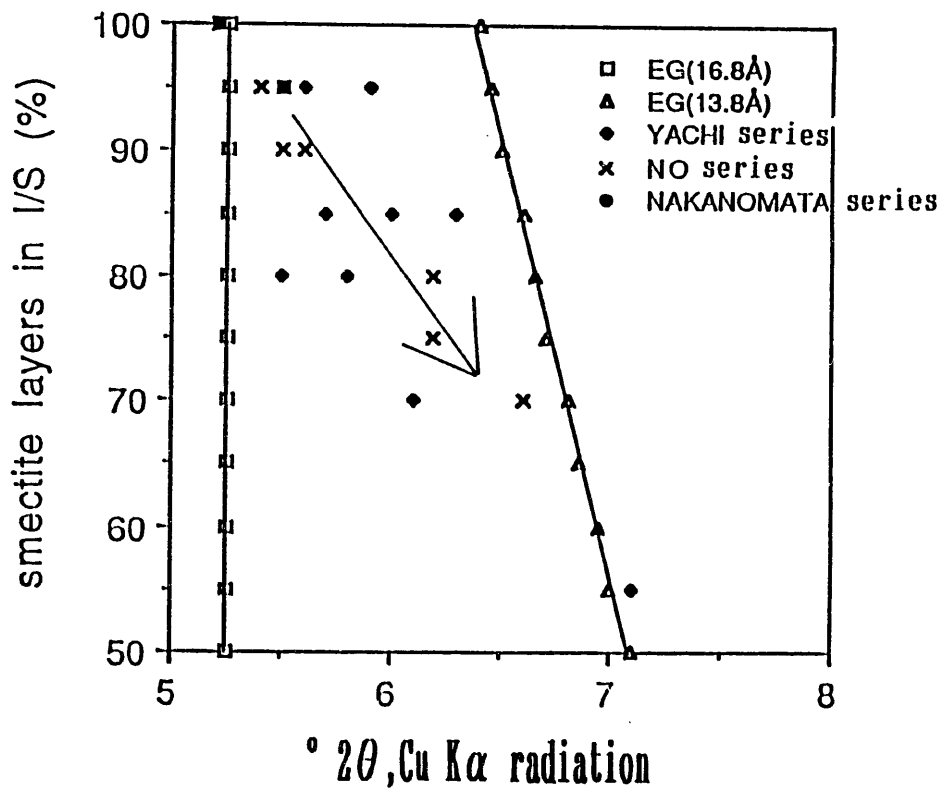


Fig. 3. 17 Variation of peak position vs. percentage of smectite in 1/S. The 16.8Å and 13.8Å in legend indicate the basal spacing of two- and one-layer EG-smectite complex, respectively.

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

- 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。
- 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。

この実験において、前回報告した能生シリーズにおける傾向が谷内、中之俣シリーズにおいても認められた。

3.4.2.2 相対湿度制御下での測定

湿度制御化での測定においては、層間陽イオン種により、同じ相対湿度制御下でも底面間隔が異なることが知られている。従って、相対湿度制御下での測定を行う場合、層間陽イオン種を単一にする必要がある。そこで、本研究では、層間陽イオンはNaイオンに単一化した。

Watanabe and Sato(1988)は、相対湿度0~100%制御下でのスメクタイトの層間陽イオン種による底面間隔の変化について報告している。その報告によると、層間陽イオンをNaに単一化した場合、2八面体型スメクタイトは相対湿度を80%から100%に変化させると層間の水分子層が2層から3層に増加する。その膨張する性質を利用し、スメクタイト層の膨張性を検討した。

2八面体型スメクタイトは、層間に2層の水分子層を形成する場合には15.6Åの底面間隔を示す。また、層間に3層の水分子層を形成する場合には18.8Åの底面間隔を示す。それぞれ基本層に15.6Åとイライト(10Å)、18.8Åとイライト(10Å)を想定して理論的回折線プロファイルを計算した。計算の方法は、Kakinoki and Komura(1952,1954)に従った。Fig.3.18に、理論的に計算したX線回折パタ

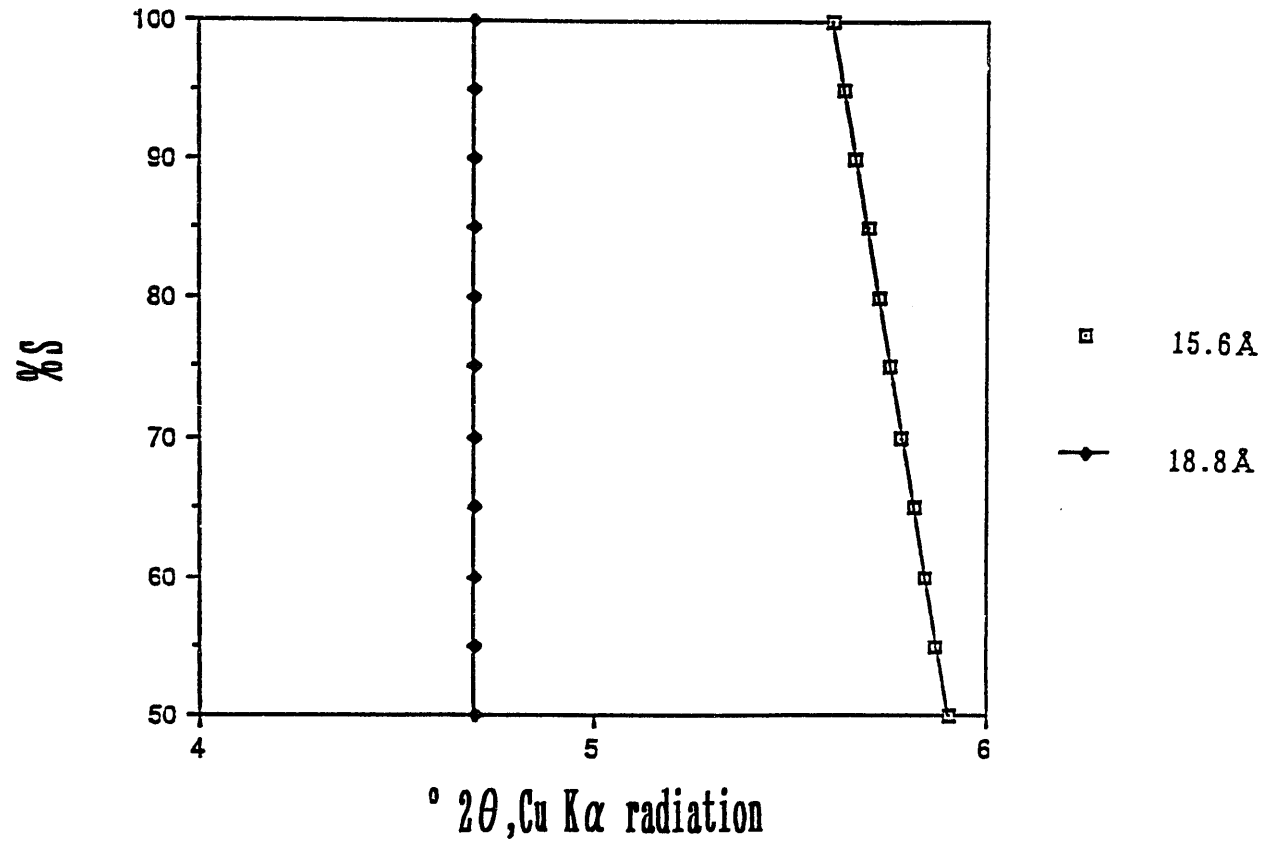


Fig. 3.18 Calculated peak position under RH 80% and RH 100%.
15.6 Å and 18.8 Å in legend indicate the basal spacing
of two- and three-layer complex, respectively.

ーンより求めたスメクタイト層の割合に対するピーク位置の変化を示した。スメクタイト層の割合が減少するに従って、相対湿度を80%から100%に変化させたときの膨張する割合は増加する。実際に測定した結果を検討してみると、中之俣シリーズにおいては各試料における膨張する割合の変化は認められなかった。しかし、能生シリーズ、谷内シリーズについては、スメクタイト層の割合が減少するに従って膨張する割合は減少している(Table 3.4, Fig. 3.19)。Fig. 3.19において、理論的に計算したスメクタイト層の割合が減少するに従って膨張の割合は増加しているが、実際に測定した結果は逆にスメクタイト層の割合が減少するに従って膨張する割合は減少している。このことより、スメクタイト層の割合が減少するにつれて膨張性が減少していることが確かめられた。

湿度制御下での測定の結果、K飽和処理試料のEG処理後のX線回折分析の結果と同様、スメクタイト層の割合の減少に伴い、膨張性が減少するという傾向が認められた。この膨張性の減少の原因としては次のようなことが考えられる。

- 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。
- 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。

3.4.2.3 Greene-Kelly test

前回の報告では、能生シリーズの各試料におけるスメクタイト層の化学組成を見積るために、Greene-Kelly testを行った。今回この地域における横の広がりを見るために、同様に、谷内、中之俣シリーズについてGreene-Kelly testを行った。Greene-Kelly test後のX線回折パターンをFig. 3.20~3.23に示す。これを見ると、能生シリーズ、谷内シリーズにおいては、八面体置換型を示すピーク(9.6 Å)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(17.8 Å)が消滅している。また、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電荷を有する。中之俣シリーズにおいては、すべての試料に八面体置換型を示すピークは認められるものの、四面体置換型を示すピークは

**Table 3.4 Peak positions of Na-saturated samples at
RH 80% and RH 100% and their differences.**

Sample	RH 80% (A)	RH 100% (B)	B - A	%S
85071814	5.45	4.60	0.85	100
85072208	5.50	4.80	0.70	95
85072206	5.50	4.70	0.80	90
85072815	5.50	4.95	0.55	90
85072807	5.50	5.00	0.50	95
85073110	5.80	5.30	0.50	80
85073115	5.60	5.30	0.30	75
85073116	5.80	5.35	0.45	70
86082901	5.70	4.90	0.80	95
86082907	5.70	4.90	0.80	95
86082913	5.70	5.40	0.30	85
86082917	5.70	5.30	0.40	75
90090614	5.60	4.80	0.80	100
90090605	5.60	4.80	0.80	100
90052927	5.60	4.80	0.80	100
90052901	5.60	4.80	0.80	100

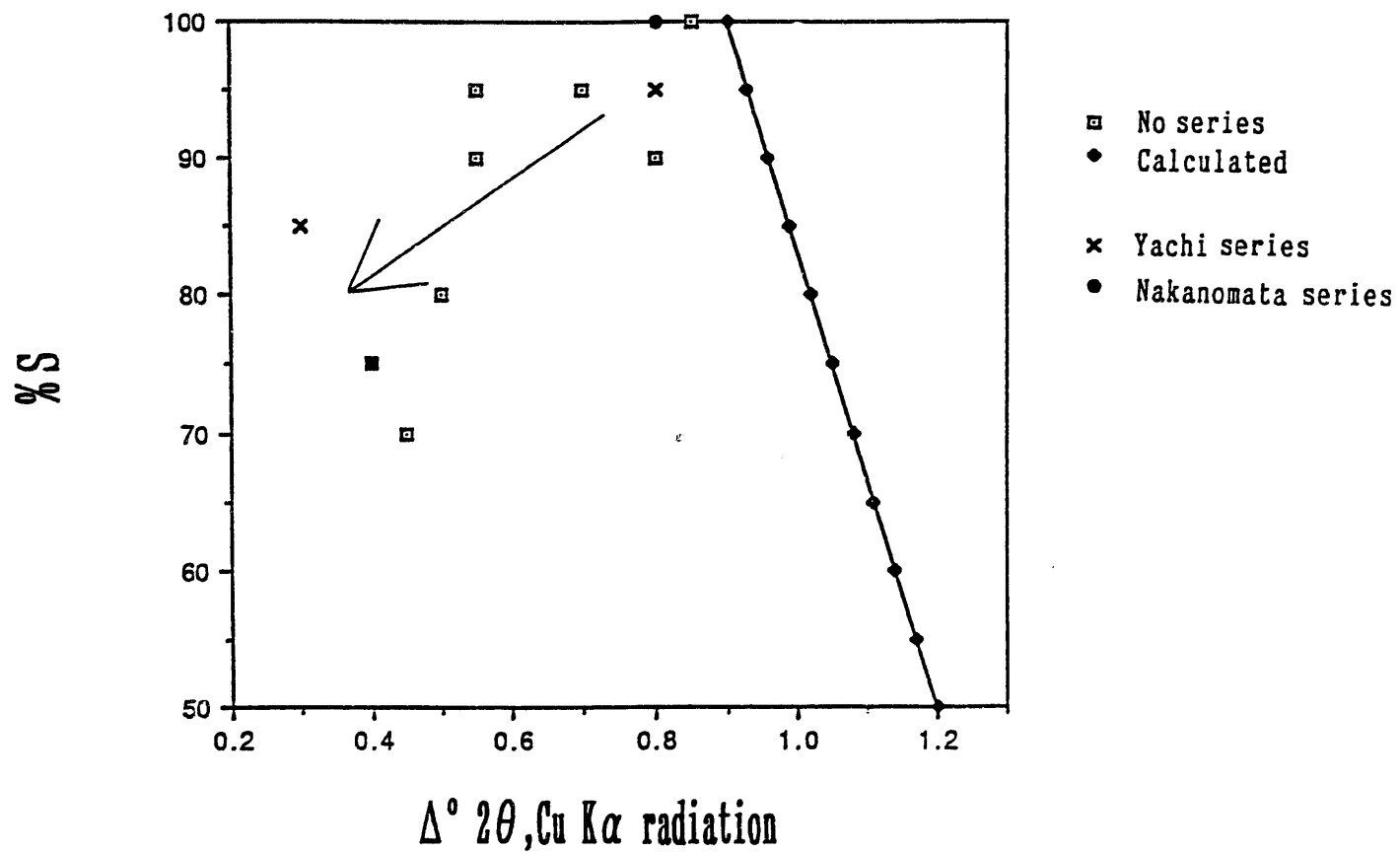


Fig. 3.19 Plot $\Delta 2\theta^\circ$ vs. percentage of smectite layer of I/S.

$\Delta 2\theta^\circ$ shows the difference of 2θ between peak position of RH 80% and of RH 100%.

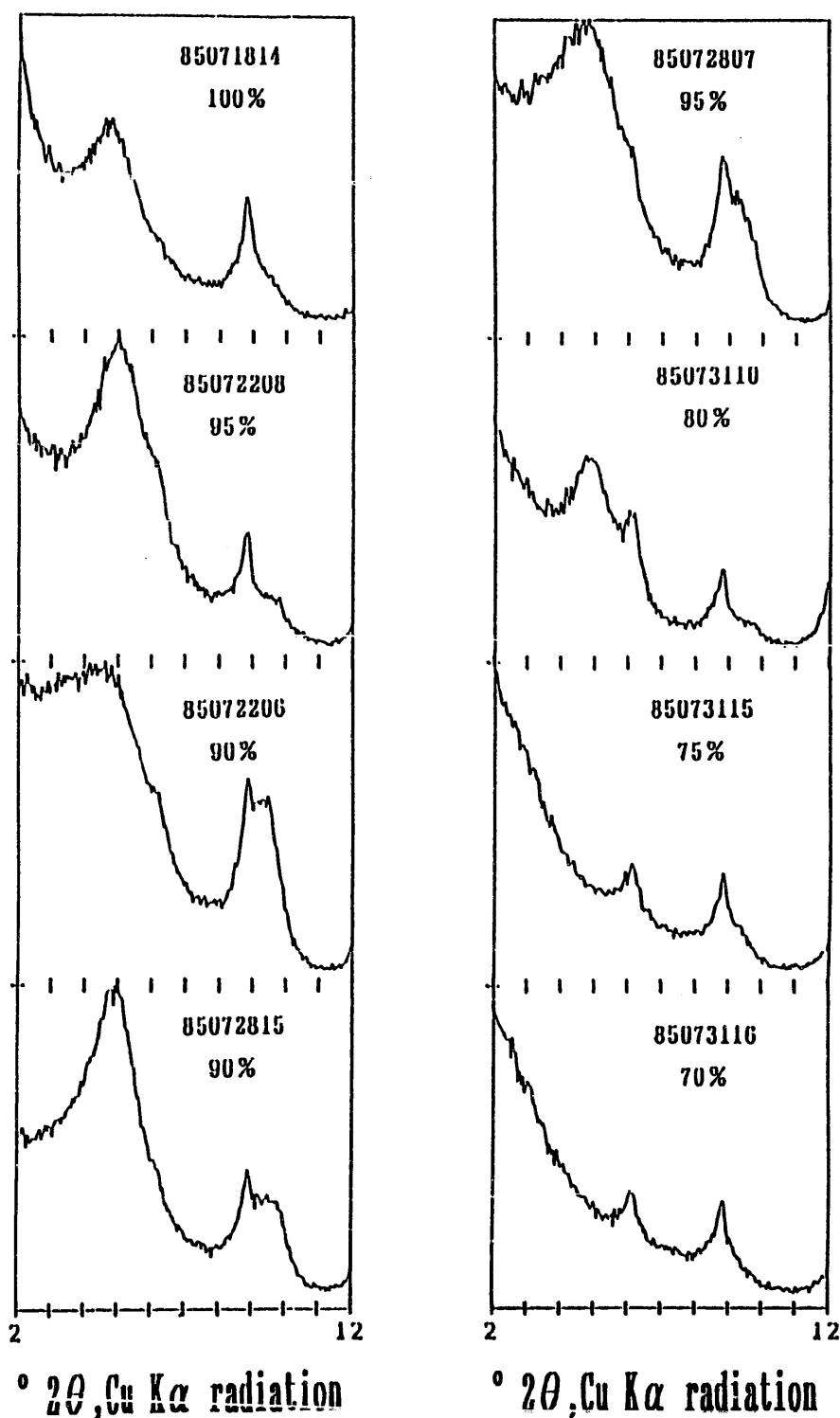


Fig. 3. 20 X-ray diffraction patterns of Li-250°C samples(N0 series) treated with glycerol(Greene-Kelly test).The numbers and percentages in each column indicate sample number and percentage of smectite layer, respectively.

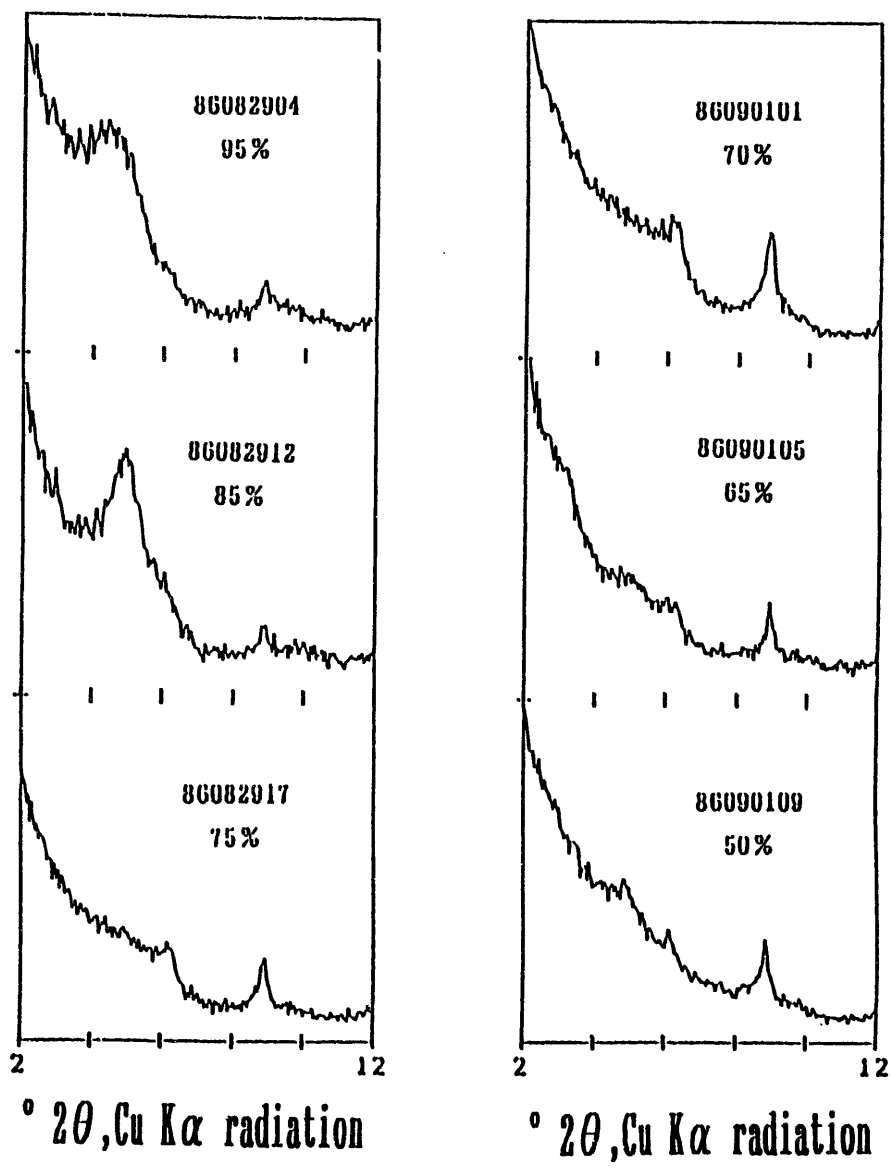
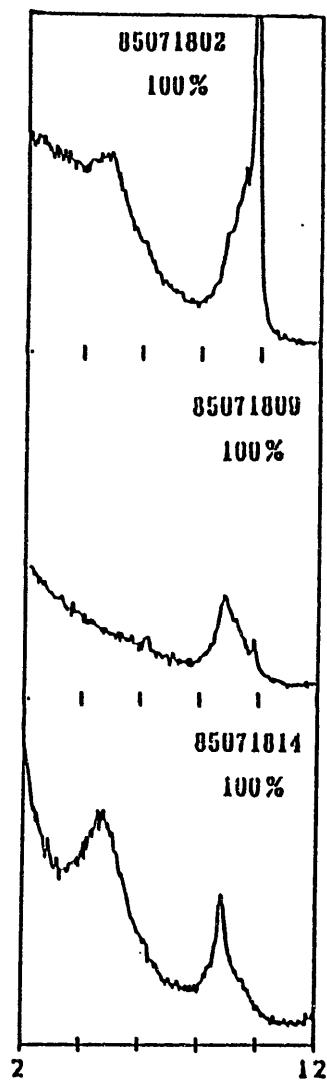
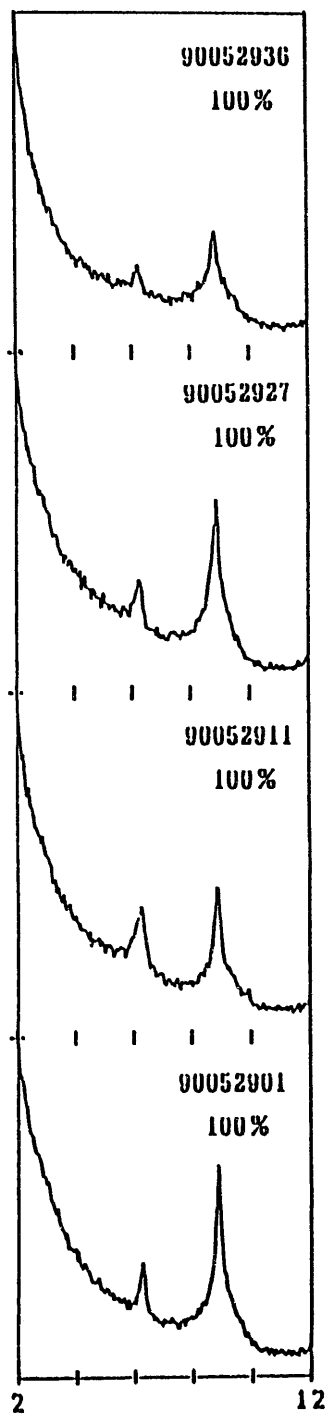


Fig. 3. 21 X-ray diffraction patterns of Li-250°C samples(Yachi series) treated with glycerol(Greene-Kelly test).The numbers and percentages in each column indicate sample number and percentage of smectite layer, respectively.

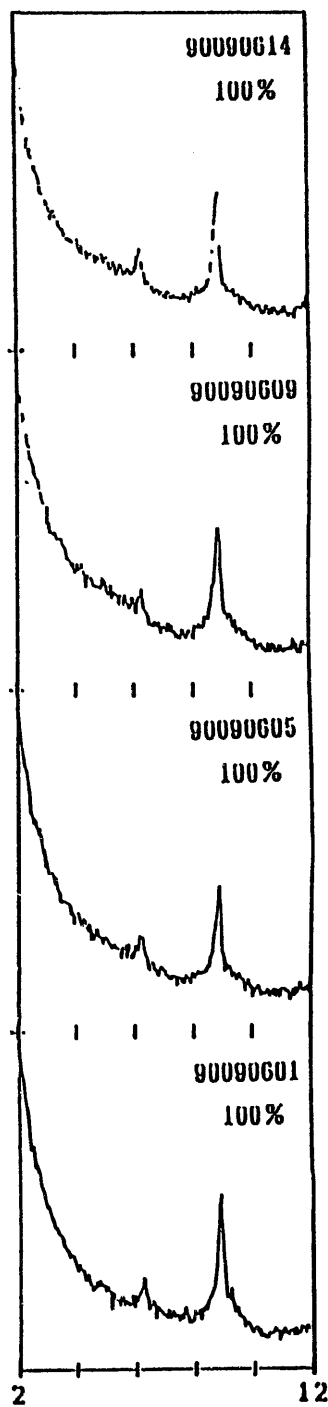


$^{\circ} 2\theta, \text{Cu } K\alpha \text{ radiation}$

Fig. 3. 22 X-ray diffraction patterns of LI-250°C samples(100XS) treated with glycerol(Greene-Kelly test).The numbers and percentages in each column indicate sample number and percentage of smectite layer, respectively.



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



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

Fig. 3. 23 X-ray diffraction patterns of Li-250°C samples(Nakanomata series) treated with glycerol(Greene-Kelly test).The numbers and percentages in each column indicate sample number and percentage of smectite layer, respectively.

認められなかった。

それぞれの試料の四面体置換型と八面体置換型の割合を見積るために、理論的回折線プロファイルの計算を行った。計算の方法は、Kakinoki and Komura(1952, 1954)に従った。基本層に17.8 Åの膨張層と9.6 Åの収縮層を仮定し、その割合を様々に変化させ、それぞれの割合における理論的回折線プロファイルを求めた。この理論的回折線プロファイルと実際に測定したX線回折パターンを比較することにより、ピーク的位置、強度などが最もよく合うものをその試料の混合層構造とした(Fig.3.24, Fig.3.25)。それらの結果を、混合層構造と混合層の割合を表すSato(1977)の表現にならって表した(Fig.3.26)。この図において、点線の部分はランダム型構造を示す。また、この点線より上方はsegregation構造、下方は規則型構造に近づくことを表している。実際に判定した結果をみると、不規則型構造からsegregation構造の部分にプロットされた。また、イライト化に伴う構造の変化を検討してみると、不規則型構造を持っていたものが、イライト化に伴いsegregation構造を持つようになり、その後再び不規則型構造を持つようになることが明らかになった(Fig.3.26の矢印)。

Fig.3.27~3.29にスメクタイト層の割合に対する四面体置換型の割合の変化を示した。能生シリーズ(Fig.3.27)、谷内シリーズ(Fig.3.28)においてはスメクタイト層の割合の減少に伴う変化が認められたが、中之俣シリーズ(Fig.3.29)においては変化は認められない。スメクタイト層の割合が90%前後を境に、スメクタイト層の割合の減少にしたがって四面体置換型の割合が減少する。また、四面体置換型の増加する部分については、同じスメクタイト層の割合の部分においても深度が増すにつれて四面体置換型の割合が増加している。そこで、Fig.3.30に深度に対する四面体置換型の割合を示した。

Fig.3.30より、スメクタイト層の割合が100%の部分において、イライト化する直前になって、急に四面体置換型の割合が増加していることが明らかとなった。

以上の結果から、次のようなK固定のメカニズムが考えられる。

まず、八面体置換型のみを持つモンモリロナイトタイプのスメクタイトにおい

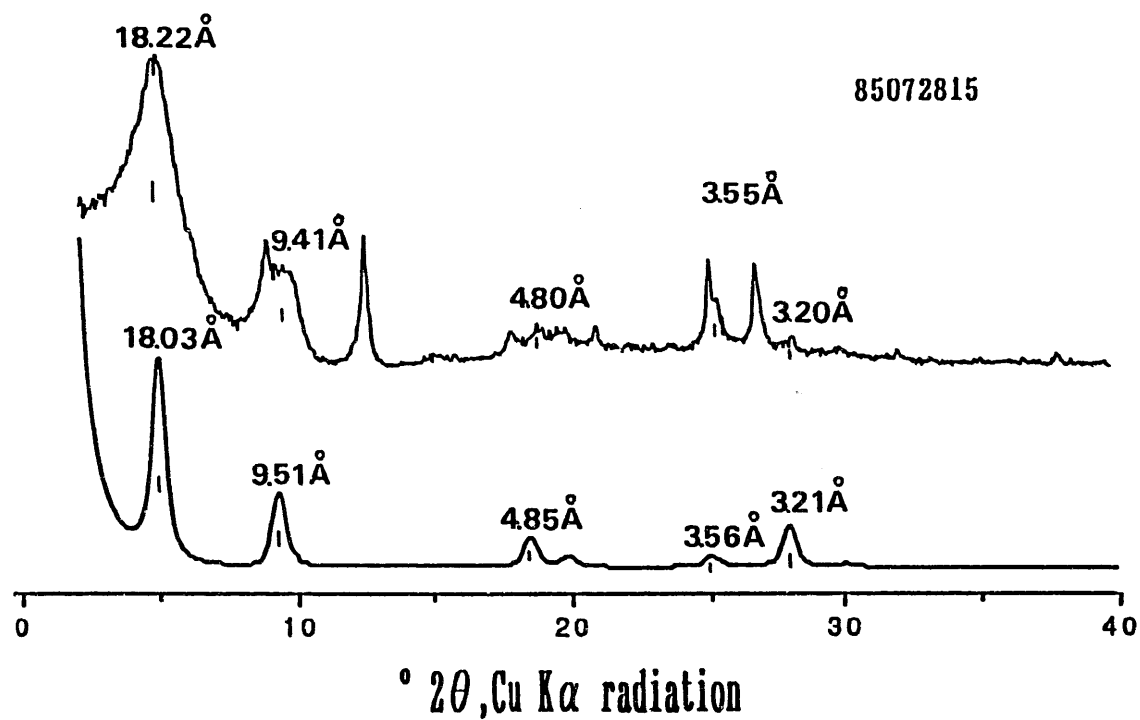


Fig. 3.24 Diagram showing comparison between observed(upper) and calculated(lower) X-ray diffraction patterns of I/S.

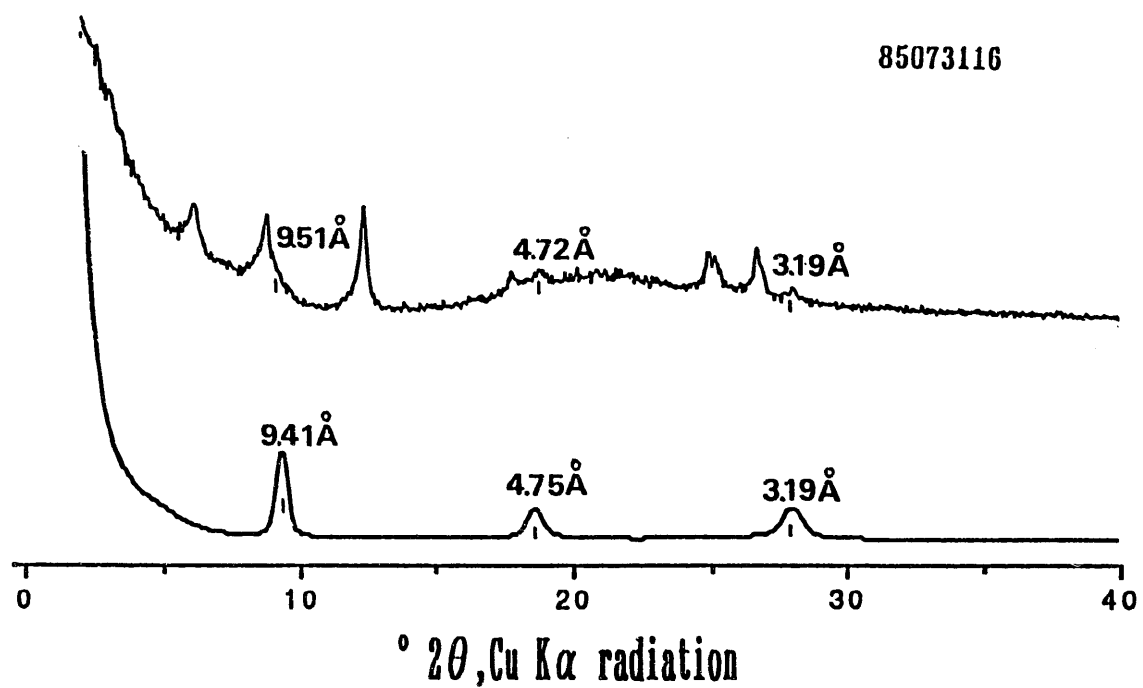


Fig. 3.25 Diagram showing comparison between observed (upper) and calculated (lower) X-ray diffraction patterns of I/S.

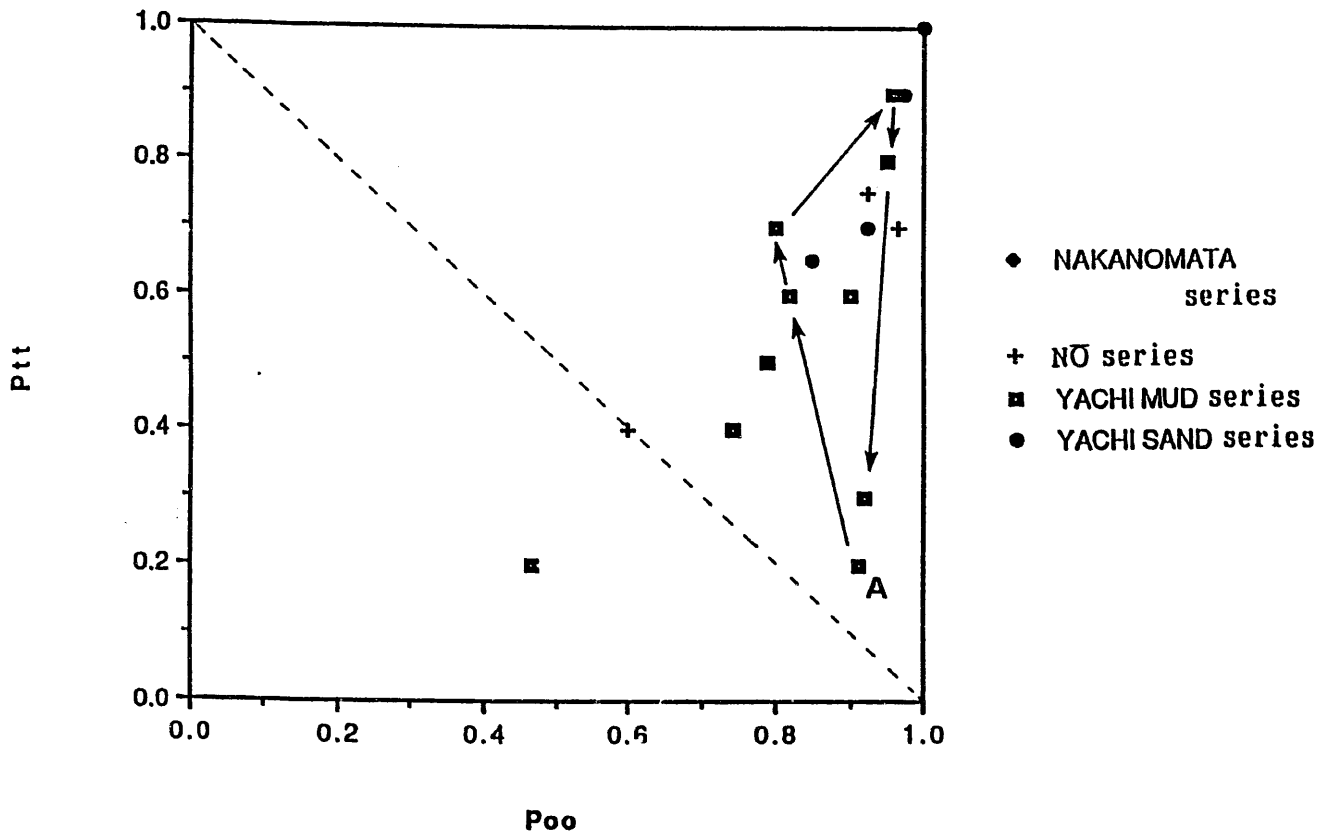


Fig. 3.26 Plots of Poo vs. Ptt.

Poo means junction probability of octahedral charged smectite to octahedral charged smectite.

Ptt means junction probability of tetrahedral charged smectite to tetrahedral charged smectite.

A shows start point.

NO SERIES

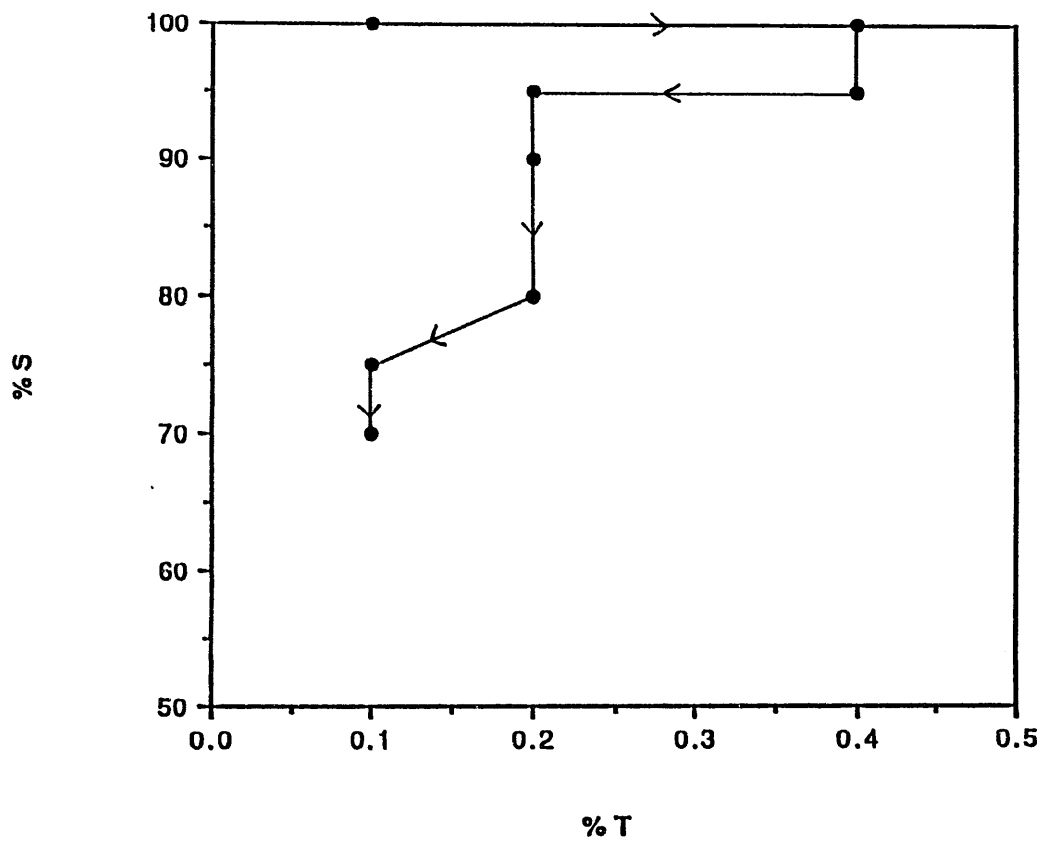


Fig. 3.27 Percentage of tetrahedral charged smectite vs. percentage of smectite layer in 1/S(No series).

YACHI SERIES

107

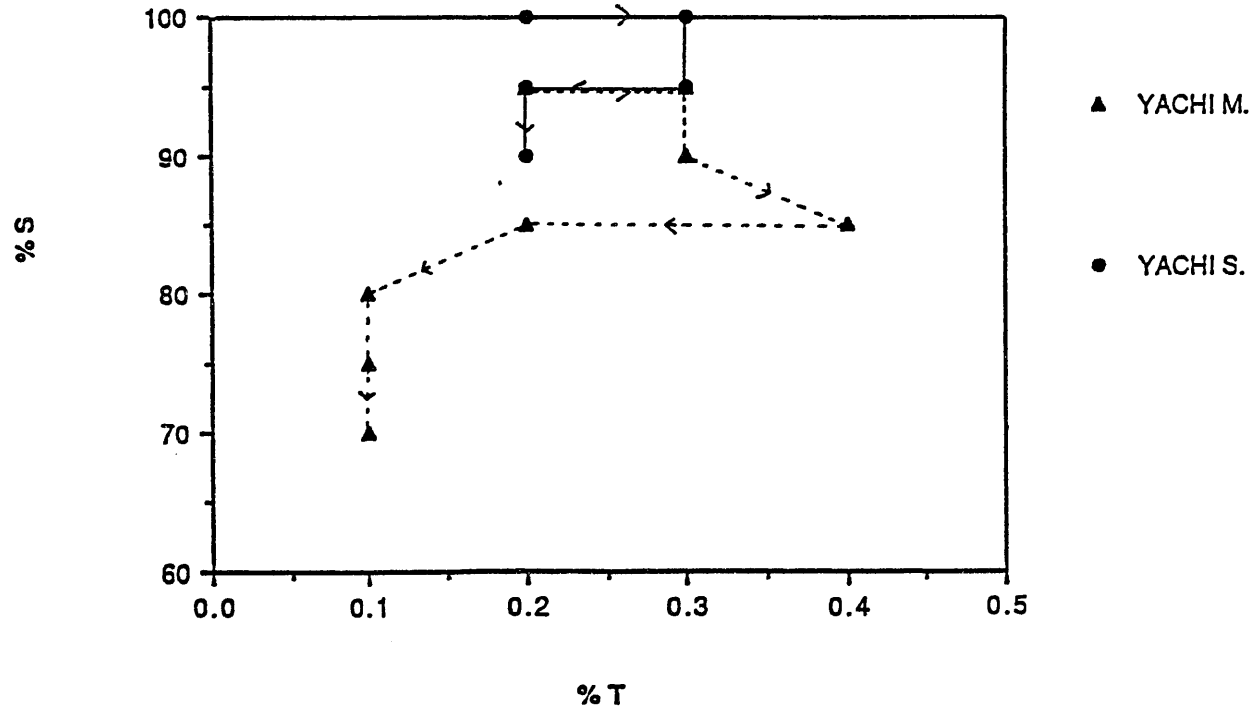


Fig. 3.28 Percentage of tetrahedral charged smectite vs. percentage of smectite layer in I/S(Yachi series).

NAKANOMATA SERIES

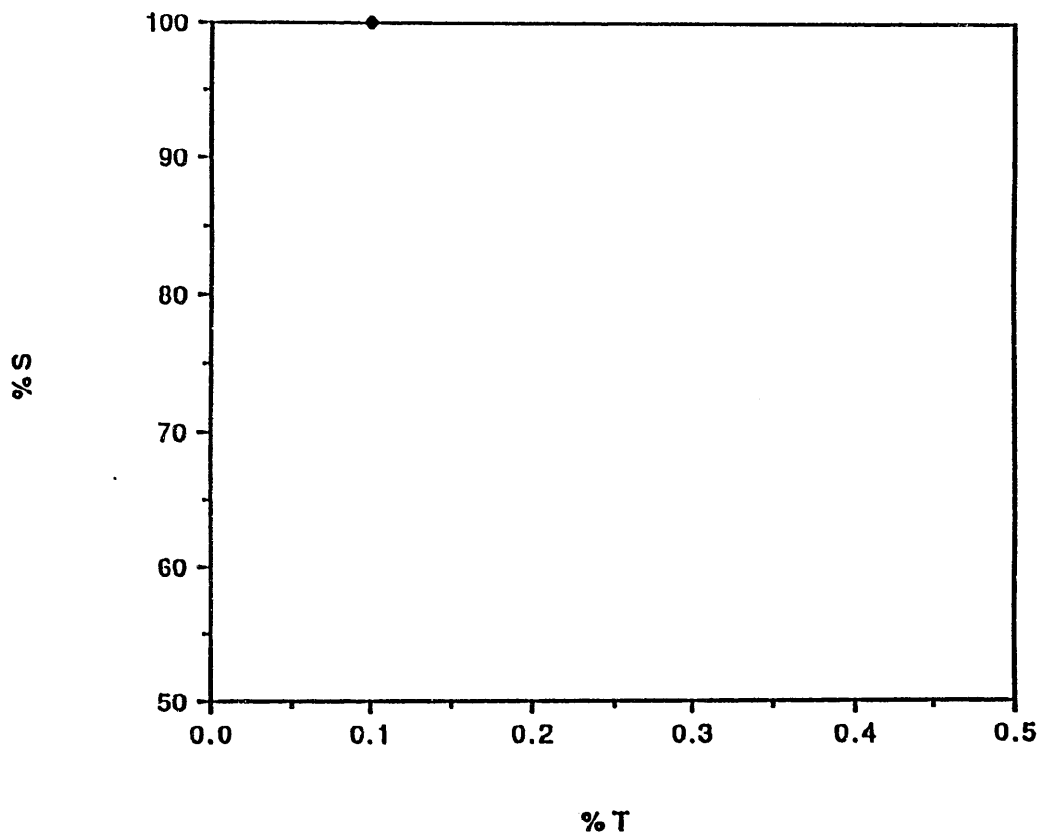


Fig. 3. 29 Percentage of tetrahedral charged smectite vs. percentage of smectite layer in 1/S(Nakanomata series).

All 16 samples were plotted at the same position show in the figure.

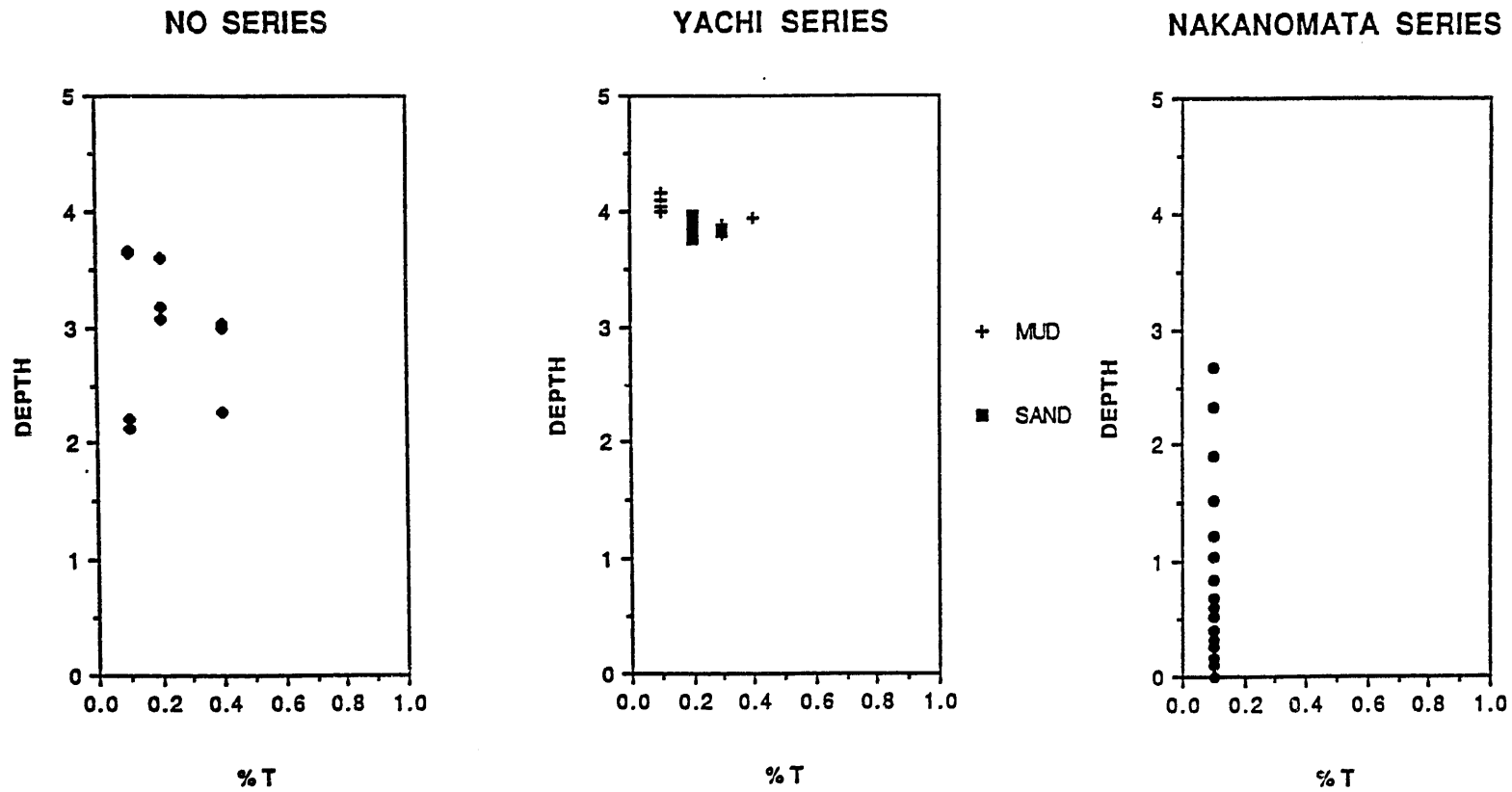


Fig. 3.30 Percentage of tetrahedral charged smectite layer as function of depth.

て、四面体部分の同型置換が進行することにより、そのスメクタイト層は八面体置換型と四面体置換型の両方を有するようになる。その後、スメクタイト層の割合が90%前後までは、四面体置換型の割合が増加するが、スメクタイト層の割合が90%より小さい段階においては、四面体置換型の部分に選択的にKが固定されていくと考えられる。

3.5 考察

初期のイライト化のReichweite $g = 0$ の段階では、スメクタイト層の層間でのKイオンの交換と固定の機構により、イライト化が進行するというモデルが有力な説となっている。理想的にはスメクタイトの層間でのKイオンの固定は、イオンの水和エネルギーと層電荷と陽イオンの間の静電氣的結合力の相互作用によって決定され、層電荷の大きさとその分布がイオンの固定をコントロールする重要なパラメータであると考えられている。しかし、その最も重要なパラメータを層電荷とするか四面体における電荷とするかで研究者により若干の違いがみられる(Horvath and Novak, 1975; Wear and White, 1951)。

本研究で、K飽和処理試料に対してEG処理後のX線回折分析を行った結果、イライト化の進行に伴うスメクタイト層の収縮が認められた。また、この事実はNa飽和処理試料の相対湿度制御下での測定でも確認された。この観察事実から、イライト化が進むにつれて層電荷が大きくなっているか、または八面体置換型から四面体置換型に変化していることが考えられた。

また、置換位置の検討を行うためにGreene-Kelly testを行った結果、スメクタイト層の割合が100%では深度の浅い部分では八面体置換型のみであったが、深度が増すにつれて四面体と八面体の双方に同型置換を有するようになり、スメクタイト層の割合が90%前後までは四面体置換型の割合が増加することが明らかとなった。また、その後、イライト化に伴い、四面体置換型の割合が減少することも明らかとなった。

K飽和処理試料に対してEG処理後のX線回折分析を行った結果、イライト化に伴う層間の収縮が認められた。その原因としては次の2つのことを考察した。

①層電荷の増加

②置換型の変化（八面体置換型→四面体置換型）

しかし、Greene-Kelly testを行った結果、②のような変化が起こっているのは、スメクタイト層の割合が100~90%前後の範囲であることが明らかとなった。そのため、スメクタイト層の割合が90%以下の範囲における層間の収縮は、八面体部分の電荷の増加が影響していると考えられる。これより、八面体置換型の部分は四面体置換型の部分に比べ、かなり電荷が大きくなってもイライト化しないことが推察される。

Horvath and Novak(1975)は、K固定に影響する因子は層電荷であり、置換位置の影響はないと報告している。しかし、本研究の結果、イライト化の初期の段階でのK固定には置換位置が影響していることが確かめられた。

また、Greene-Kelly testの結果を理論的回折線プロフィールと比較し、Sato (1965)の図にプロットすることにより(Fig.3.26)四面体置換型と八面体置換型の割合を定量的に判定するとともに、混合層構造を明らかにした。その結果、最初の四面体置換型の割合が少ないときにはランダム型構造を示し、四面体置換型の割合が増加するにしたがってsegregation構造を示すようになる。また、その後、四面体置換型の割合が減少するにしたがって再びランダム型構造を示すようになる。四面体置換型の割合の変化より、四面体置換部分が選択的にK固定されることが明らかとなったため、イライト化のメカニズムを以下のように考えられる。

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、八面体部分と合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。

③スメクタイト層の割合が90%以上の段階においては、Si→Alの反応が卓越している。

④四面体置換型の割合が増加するときにはsegregation構造をとり、その後その四面体置換型の集合部分にKイオンが不規則に固定される。

また、Greene-Kelly testの結果を理論的回折線プロフィールと比較することにより求めた四面体置換型と八面体置換型の割合について、I/S中のスメクタイト層の割合と合わせて考察を行った。

まず、固相転移メカニズムを仮定し、100個のスメクタイトを出発物質とし、イライト化の進行に伴う変化をシュミレートした。I/S中のスメクタイトとイライトの数、また、理論的回折線プロフィールとの比較により求めたスメクタイト中の四面体置換型と八面体置換型の数の変化をTable3.5に示す。

また、Greene-Kelly testの結果から四面体置換部分が選択的にイライト化していくことが明らかとなったため、スメクタイト層の割合の変化を四面体置換型の変化とみなし、I/S中のスメクタイトとイライトの数をもとに、理論的に四面体置換型と八面体置換型の具体的な数の変化をシュミレートした。その結果をTable3.6に示す。

Table3.5とTable3.6を比較すると、非常によく似た数の変化を示す(Fig.3.31)。実際にGreene-Kelly testを行った結果から求めたそれぞれの数の変化と、固相転移メカニズムを仮定し、四面体置換型がイライトに変化するという前提をもとに求めたそれぞれの数の変化が近似していることより、イライト化の初期の段階におけるスメクタイト→イライト変換メカニズムは、固相転移メカニズムであると考えられる。

また、Table3.5とTable3.6において、四面体置換型と八面体置換型のそれぞれの数の比較でわずかに差がみられる原因としては、次の2点が考えられる。

(1)スメクタイト層の割合を決定する段階における誤差(±5%)

(2)スメクタイト層中の四面体置換型と八面体置換型の割合を決定する段階における、実際に測定したX線回折パターンと理論的回折線プロフィールをフィッティング誤差

そこで、実際に測定したX線回折パターンと理論的回折線プロフィールをフィッティングにより求めた四面体置換型の数の変化をもとに、それぞれの数を計算した結果をTable3.7に示す。渡邊(1986)の方法により求めた% Sと比較を行うと、

Table 3.5 The numbers of illite, smectite, tetrahedral charged smectite and octahedral charged smectite when the number of smectite layer is assumed to be 100.

N \bar{O} SERIES				
%S	I	S	O	T
100	0	100	90	10
100	0	100	60	40
95	5	95	57	38
90	10	90	63	27
80	20	80	64	14
75	25	75	67	8
70	30	70	63	7
YACHI SERIES				
%S	I	S	O	T
95	5	95	76	19
95	5	95	66.5	28.5
90	10	90	63	27
85	15	85	68	17
80	20	80	72	8
75	25	75	67.5	7.5

I:illite

S:smectite

O:octahedral charged smectite

T:tetrahedral charged smectite

Table 3.6 The numbers of illite, smectite, tetrahedral charged smectite and octahedral charged smectite when the number of smectite layer is assumed to be 100.

N \bar{O} SERIES				
%S	I	S	O	T
100	0	100	90	10
100	0	100	60	40
95	5	95	60	35
90	10	90	60	30
80	20	80	60	20
75	25	75	60	15
70	30	70	60	10

YACHI SERIES				
%S	I	S	O	T
95	5	95	76	19
95	5	95	66.5	28.5
90	10	90	66.5	23.5
85	15	85	66.5	18.5
80	20	80	66.5	13.5
75	25	75	66.5	8.5

I:illite

S:smectite

O:octahedral charged smectite

T:tetrahedral charged smectite

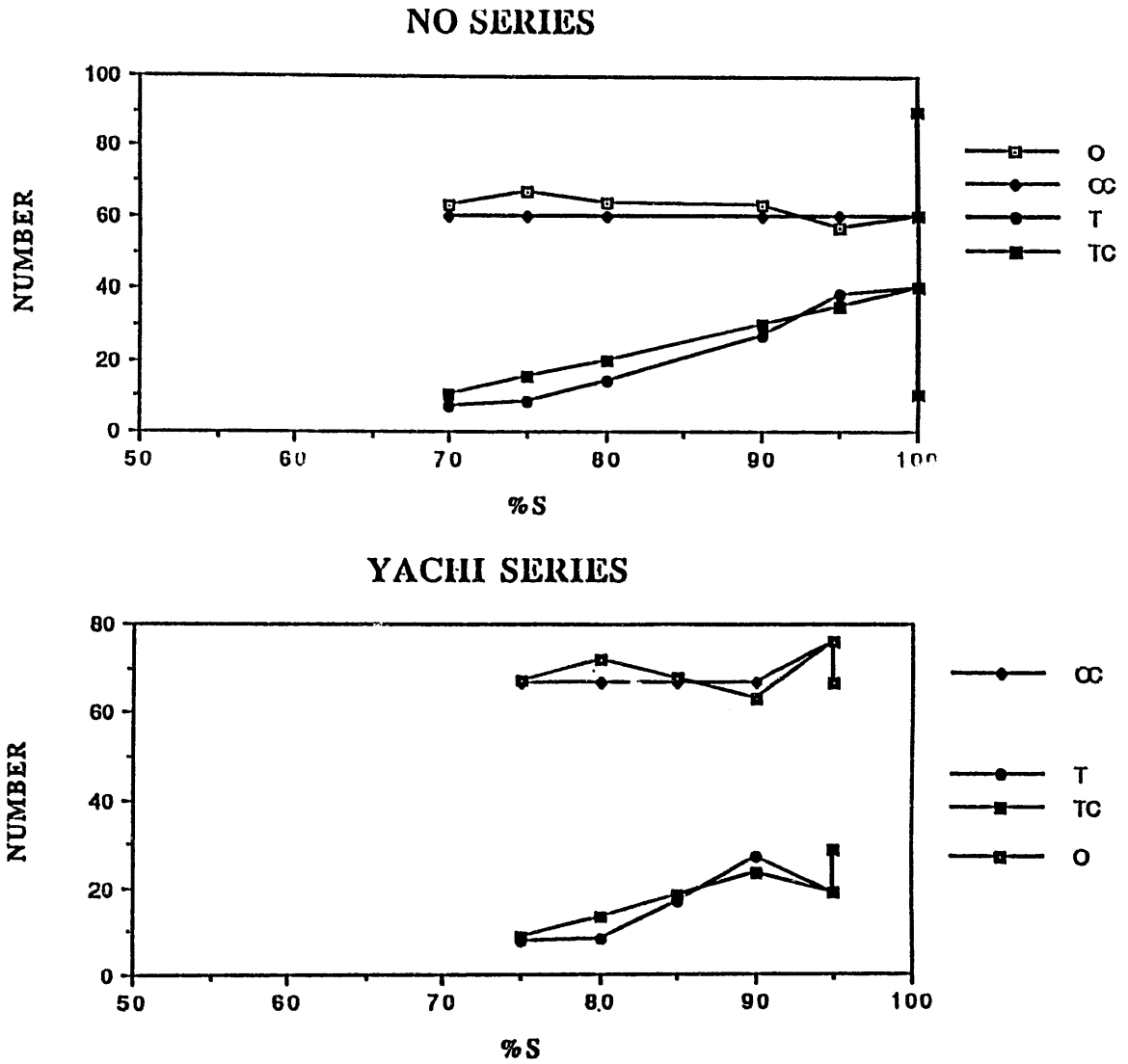


Fig. 3.31 Variation of number of octahedral charged smectite and tetrahedral charged smectite.
 O; number of octahedral charged smectite
 T; number of tetrahedral charged smectite
 OC; number of calculated octahedral charged smectite
 TC; number of calculated tetrahedral charged smectite

Table 3.7 The numbers of illite, smectite, tetrahedral charged smectite and octahedral charged smectite when the number of smectite layer is assumed to be 100.

N \bar{O} SERIES				
%S	I	S	O	T
100	0	100	90	10
100	0	100	60	40
98	2	98	60	38
87	13	87	60	27
80	20	80	60	14
74	26	74	60	8
73	27	73	60	7

YACHI SERIES				
%S	I	S	O	T
95	5	95	76	19
95	5	95	66.5	28.5
93.5	6.5	93.5	66.5	27
83.5	16.5	83.5	66.5	17
74.5	25.5	74.5	76.5	8
74	26	74	66.5	7.5

I:illite

S:smectite

O:octahedral charged smectite

T:tetrahedral charged smectite

ほぼ±5%以内であることが明らかとなった。

以上、本研究の結果より、スメクタイト→イライト変換反応の初期段階においては、固相転移メカニズムによりイライト化が進行すると考える。

引用文献

- 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
- Greene-Kelly R. (1953) Irreversible dehydration in montmorillonite.: *Clay Mineral. Bull* **2**, 52-56
- Greene-Kelly R. (1955) Dehydration of the montmorillonite minerals: *Mineral. Mag.* **30**, 604-615
- Hoffman U. and Klemen R. (1950) Verlust der Austauschfähigkeit von Lithiumionen an Bentonit durch Erhitzung: *Z. Anorg. Chem.*, **262**, 95-99
- Horvath, I. and Novak, I. (1975) Potassium fixation and the charge of the montmorillonite layer: *Proc. Int. Clay Conf.*
- Howard, J.J. (1981) Lithium and potassium saturation of illite/smectite clays from interlaminated shales and sandstones: *Clays Clay Minerals*, **29**, 136-142
- 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 and 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

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

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

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

Lagaly, G. (1981) Characterization of clays by organic compound: *Clay Minerals*, 16, 1-21

Matsuda T. (1989) Expansion characteristics of rectorite: *Clay Sci.* 7, 297-306

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

永井 浩(1986) :新潟県上越市正善寺～中ノ俣付近の地質学的研究 上越教育大
学卒業論文

西田 彰一、津田 禾粒、市村 隆三(1966) フォッサマグナ最北部の新第三系
-いわゆる難波山層に関する研究(その1) 新潟大学理学部地質鉱物学教
室研究報告 1,1-1

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(1987) 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

佐藤 努・渡辺 隆(1987) 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 第7巻 第3分冊 37-47

佐藤 努・渡辺 隆(1989) 新潟県能生町能生川流域における新第三期堆積岩の
続成変質: 岩石鉱物鉱床学会誌 84, 260-269

Sato M. (1965) Structure of interstratified minerals; *Nature*, 208, 70-71

Schultz L.G.(1969) Litium and potassium absorption,dehydroxylation
temprature,and structure water content of aluminous smectite.: *Clays
and Clay Minerals* 17,115-149

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

渡辺 隆(1986) 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 238-246

Watanabe T.(1988) The structural model of illite/smectite
interstratified mineral and the diagram for its identification: *Clay
Sci.*, 7,97-114

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

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

第4章

熱水合成実験によるスメクタイトからイライト/スメクタイト混合層鉱物の 合成条件の検討

第4章 目次

4.1 はじめに

4.2 実験

4.2.1 試験概要

4.2.2 試験手順

4.3 結果

4.4 検討

4.5 参考文献

4.1 はじめに

堆積岩の続成作用にともない、スメクタイトにイライトが増加していくことが広く知られている。天然では数千万年の時間をかけ、この反応がおこっている。また天然では生成メカニズムに組成、温度など外的因子が多いため条件を制限できる熱水合成実験をおこなった。最近、イライトが5%以下のイライト化の初期生成条件で八面体置換型のモンモリロナイトから同じスメクタイトである四面体置換型のバイデライト組成が増加していることがわかっている（藤井1991）。そこで、今回のテスト・チューブ型熱水合成実験では AlCl_3 溶液を用いて酸性条件下で、四面体層における $\text{Si} \rightarrow \text{Al}$ 置換を強制的に起こさる実験をおこなった。

4.2 実験

4.2.1 試験概要

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

試料： クニピヤF

試薬液： 塩化カリウム液、塩化アルミニウム液

（4種類の水溶液をつくった。それらの溶液はKを1000ppmに固定し、Alの量を1000ppm、100ppm、10ppm、0ppmと変化させた。Alは AlCl_3 として用いたため、蒸留水に溶かすと酸性を呈する）

試験圧力： 1 kbar飽和水蒸気圧

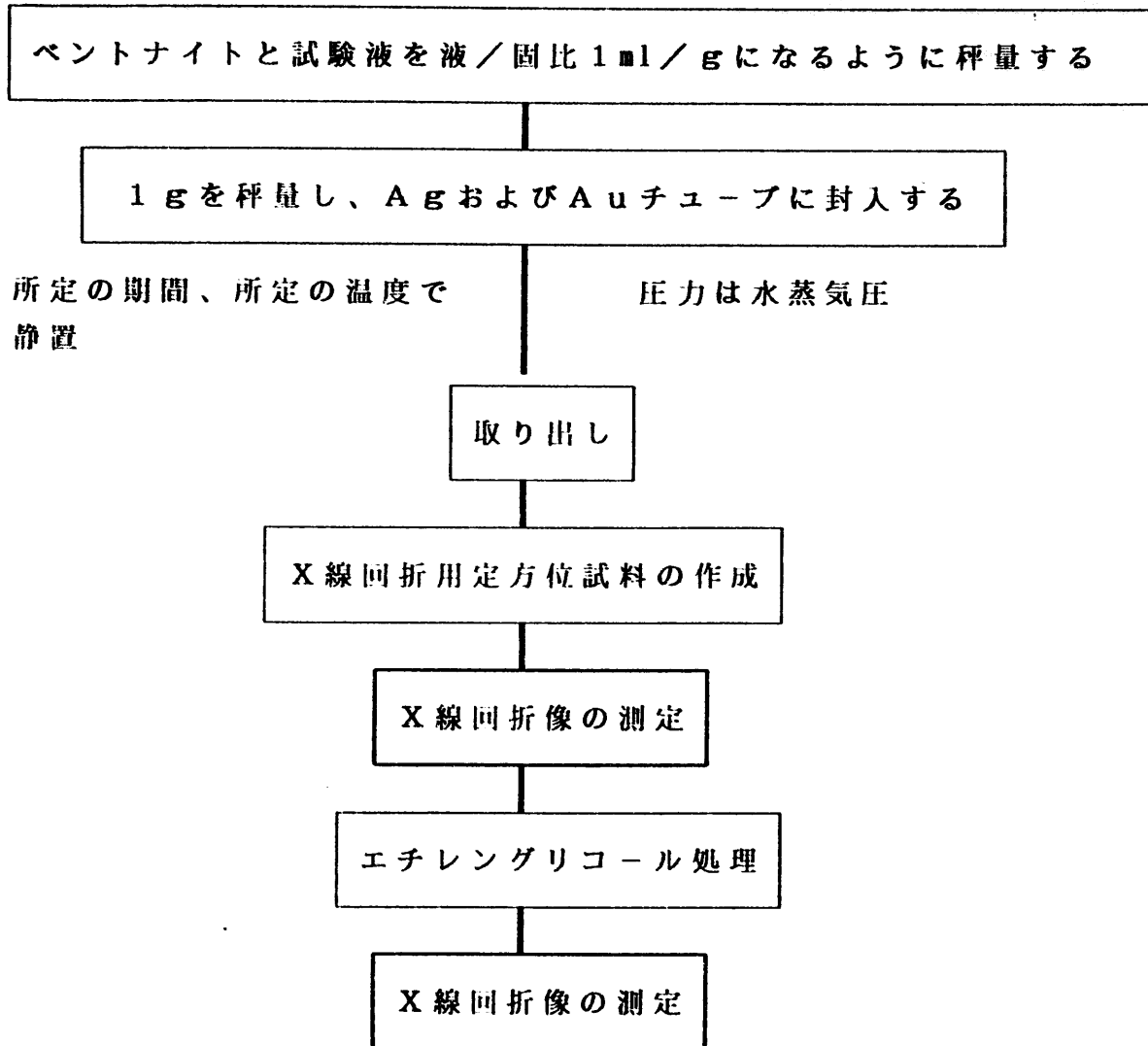
○ 温度パラメータ試験

[K] : 1000ppm [Al] : 1000ppm、100ppm、10ppm、0ppm
液/固比： 1ml/g
温度： 250~500℃

○ アルミニウム濃度パラメータ

温度： 250~500℃ 液/固比： 1ml/g
[Al] : 1000ppm、100ppm、10ppm、0ppm

4.2.2 試験手順



4.3 結果

圧力を 1 kbar に固定して 250℃～500℃ の温度範囲で熱水合成実験をおこなった。その結果を表 4-1 に示す。また水溶液中の A 1 濃度変化にともなうスメクタイトの温度に対する安定関係について図 4-1 に示す。反応に必要な時間は Inoue(1983) によるモンモリロナイトの K 固定実験において、10～20 日で K 固定値が一定になることから 30 日位を平衡に到達する実験時間とした。低圧では平衡に到達する時間は 30 日～60 日とより長い時間を要する(柴田私信)。

水溶液中の A 1 濃度が 0 ppm の時、400℃ まで分解が見られないが、1000 ppm の時は 250℃ で分解しスメクタイト (Sm) + トリディマイト (Tri) となる。

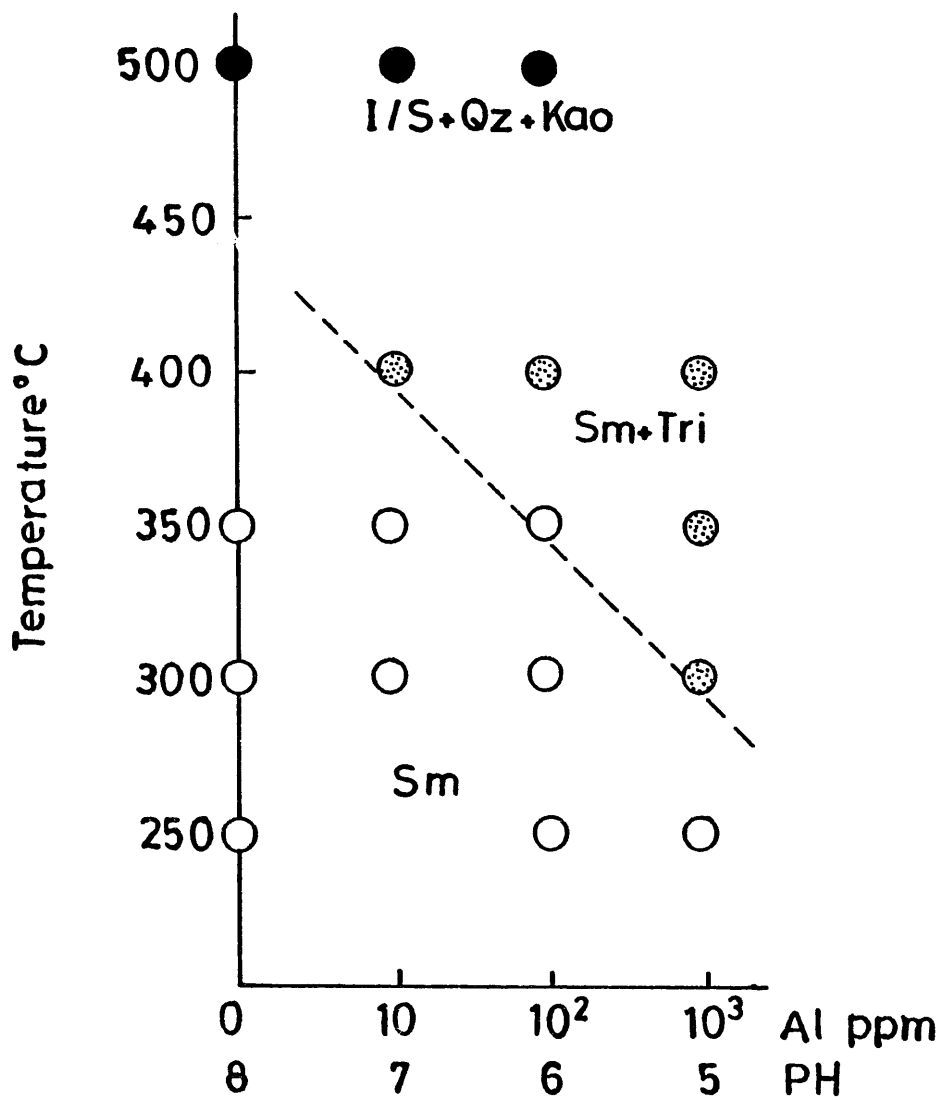


図4-1、1 kbarでのAl濃度変化に伴う、スメクタイトの温度に対する安定領域。 Bei:バクテライト、I/S:スメクタイト/イライト混合層、Kao:カオリナイト、Mont:モンモリロナイト、Qz:石英、Sm:スメクタイト、Tri:トリプレイナイト

表 4 - 1 熱水合成実験による生成物

水溶液の Al の量	温度 (°C)	時間 (時)	合成物
1000ppm	250	377	Sm(Mont)
	300	740	Sm, Tri
	350	842	Sm(Mont >> Bei), Tri
	400	840	Sm(Mont >> Bei), Tri
100ppm	250	351	Sm,
	300	740	Sm(Mont)
	350	842	Sm(Mont)
	400	840	Sm(Mont), Tri
	500	954	I/S, Qz
10ppm	300	740	Sm
	350	738	Sm(Bei > Mont)
	400	840	Sm(Bei >> Mont), Tri
	500	954	I/S, Qz
0ppm	250	351	Sm
	300	740	Sm
	350	738	Sm
	500	954	I/S, Kao, Qz

Bei:ハイライト、Kao:カオリナイト、I/S:スメクタイト/イライト混合層、Mont:モンモリロナイト、Qz:石英 Sm:スメクタイト、Tri:トリテイマイト

350°CでAl濃度を変え、熱水合成処理をしたスメクタイトのエチレングリコール処理XRDプロファイルパターンを図4-2に示す。これらのスメクタイトは400°CまでAlの量1000ppm水溶液以外はわずかであるがイライト化しているが、エチレングリコール処理では変化はほとんど区別がつかない。またこれらの結果をイライト/スメクタイト混合層の構造判定図(図4-3、渡邊1981)にプロットすると100% Sから85% Sの間にプロットされ、イライト化がほとんど進んでいないことを示す。

500°Cにおいては図4-4で示すようにイライト化が進んでおり、これらの結果をイライト/スメクタイト混合層の構造判定図(図4-3、渡邊1981)にプロットするとAl=0ppmの水溶液から合成したスメクタイトは45% S (g=1), Al=10ppmの水溶液から合成したスメクタイトは55% S (g=0), Al=100ppmの水溶液から合成したスメクタイトは85% S (g=0)にプロット

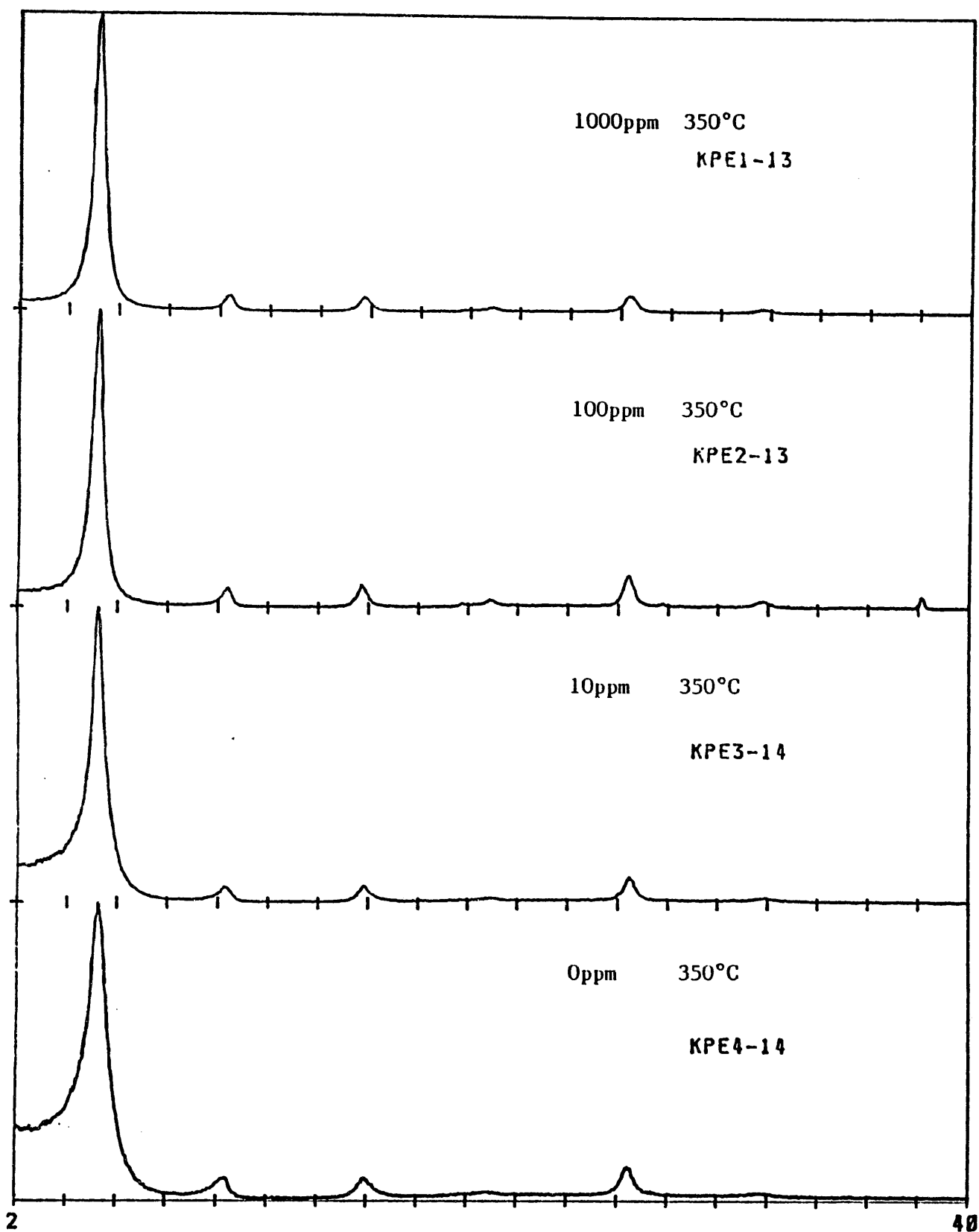


図 4-2、350°C, 1kbar 条件下、エチレングリコール処理熱水合成スメクタイトの XRD プロファイル

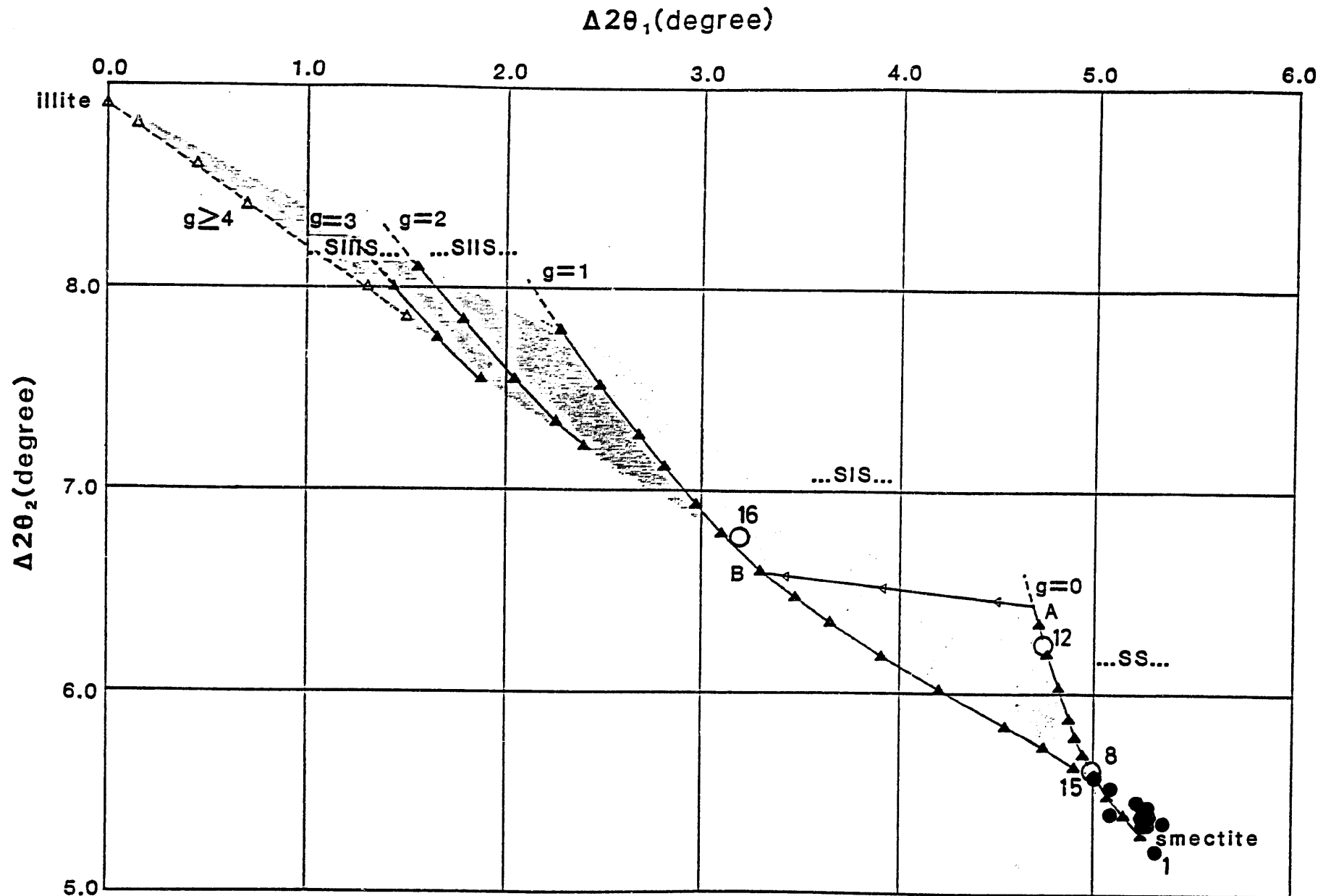


図4-3、イライト/スメクタイト混合層の構造判定図（渡邊、1981）
 図中の g は Reichweite を示す。 ● は 400℃ 以下 ○ は 500℃ で合成した試料

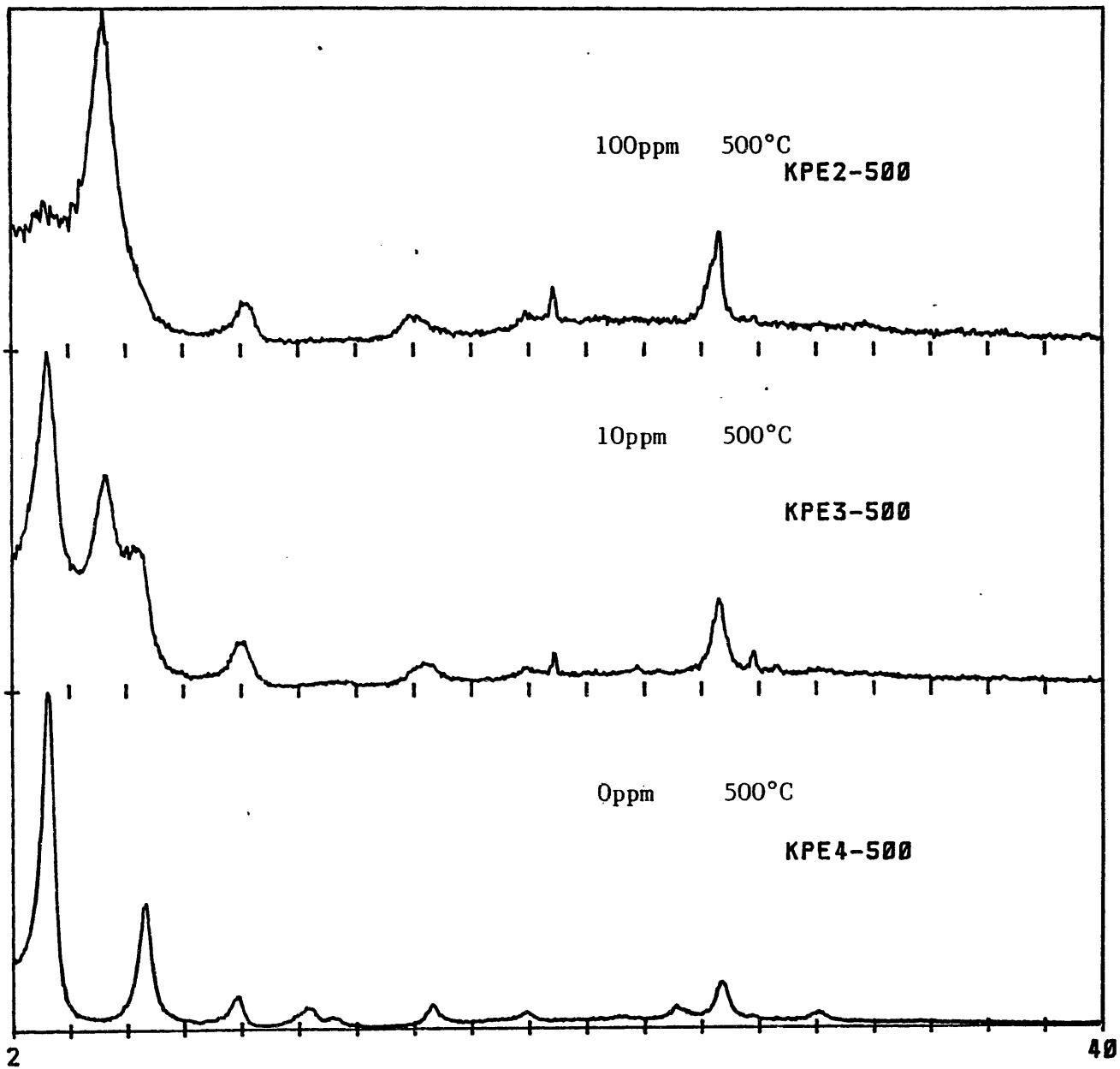


図4-4、500°C、1kbar条件下、エチレングリコール処理熱水合成スメクタイトのXRDプロファイル

表 4 - 2 熱水合成実験による生成物のスメクタイト%

水溶液のAl の量	番号	温度 (°C)	$\Delta 2\theta 1$	$\Delta 2\theta 2$	S %	合成物
1000ppm	1	250	5.32	5.24	100	Sm(Mont)
	2	350	5.24	5.38	100	Sm(Mont >> Bei), Tri
	3	400	5.24	5.30	100	Sm(Mont >> Bei), Tri
100ppm	4	250	5.24	5.34	100	Sm,
	5	300	5.34	5.36	100	Sm(Mont)
	6	350	5.28	5.44	95	Sm(Mont)
	7	400	5.24	5.42	95	Sm(Mont), Tri
	8	500	5.00	5.80	85	I/S, Qz
10ppm	9	300	5.10	5.40	95	Sm
	10	350	5.22	5.48	95	Sm(Bei > Mont)
	11	400	5.26	5.34	100	Sm(Bei >> Mont), Tri
	12	500	4.70	6.30	55	I/S, Qz
0ppm	13	250	5.28	5.34	100	Sm
	14	300	5.10	5.50	90	Sm
	15	350	5.00	5.62	85	Sm
	16	500	3.20	6.80	45	I/S, Kao, Qz

Bei:バイデライト、Kao:カオリナイト、I/S:スメクタイト/イライト混合層、Mont:モンモリロナイト、Qz:石英 Sm:スメクタイト、Tri:トリデライト

され、Alの量が少なくなる方向へイライト化が進んでいることを示す。

400°C以下で合成した試料も構造内での置換が進んでいる事が考えられるので、八面体置換型のモンモリロナイトと四面体置換型のバイデライトを区別するため、Greene-Kelley テストをおこなった。Greene-Kelley 法は第2章すでに述べた方法でおこなった。Alの量の違う1000ppm、100ppm、10ppmの水溶液から合成したスメクタイトのGreene-Kelley 法処理の試料のXRDプロファイルを図4-5、4-6、4-7にそれぞれ示す。Greene-Kelley 法処理とは八面体に負電荷がある時、空位にイオン半径の小さいLiを250°C熱処理をする事により入れる事ができる。2八面体スメクタイトのモンモリロナイトは八面体に負電荷があり、バイデライトは四面体に負電荷がある。このためグリセロール処理をするとモンモリロナイトは9.6Åと膨潤しないが、一方バイデライトは空位にLiが入らないため17.6Åと膨潤する。図4-5と図4-7で示すよ

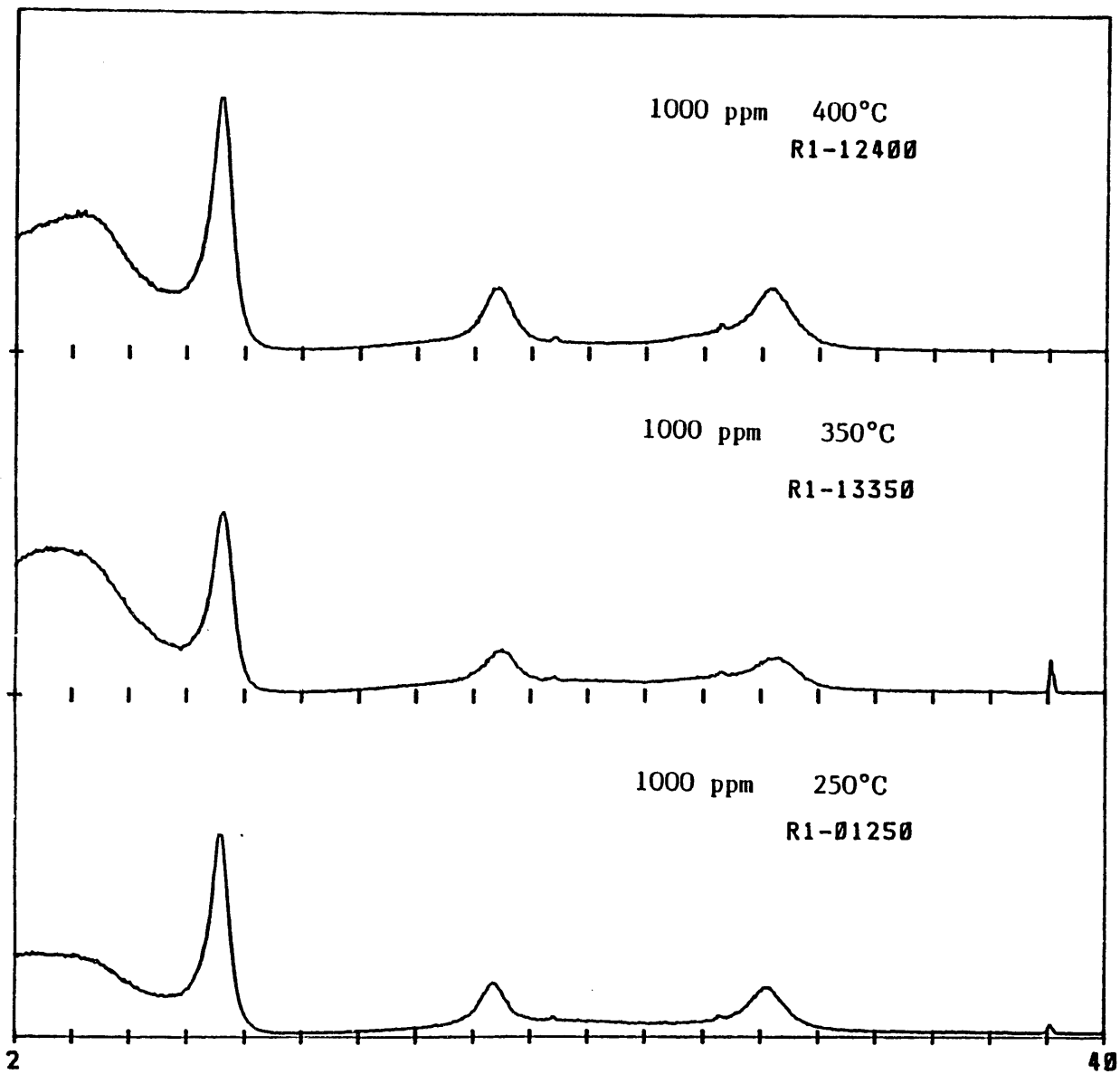


図 4-5、1000ppmのAl溶液を用いた250℃、350℃、400℃条件下での合成スメクタイトのGreene-Kelly処理をした試料のXRDプロファイル

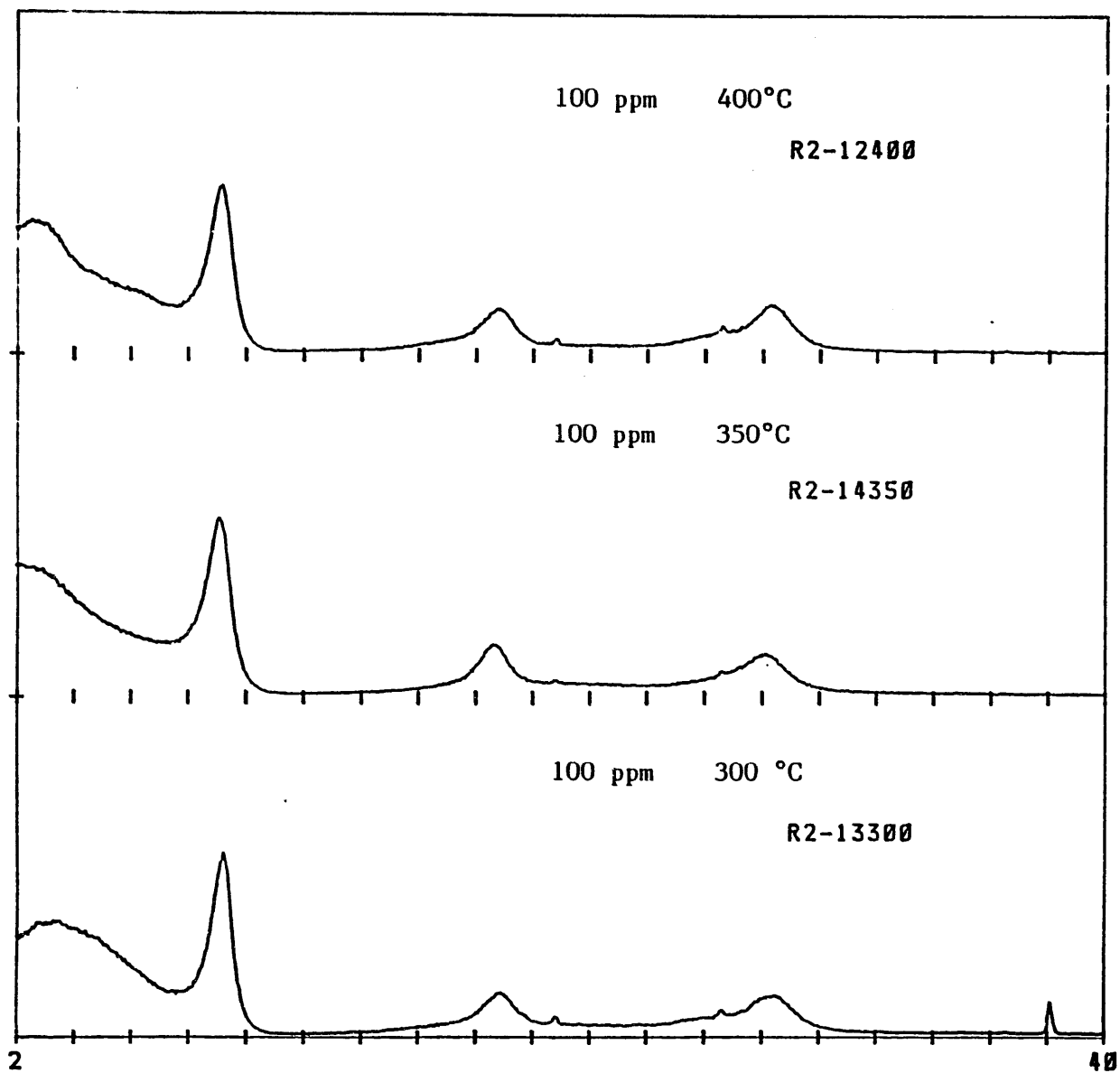


図 4 - 6、100ppmのAl溶液を用いた300°C,350°C,400°C条件下での合成スメクタイトのGreene-Kelly処理をした試料のXRDプロファイル

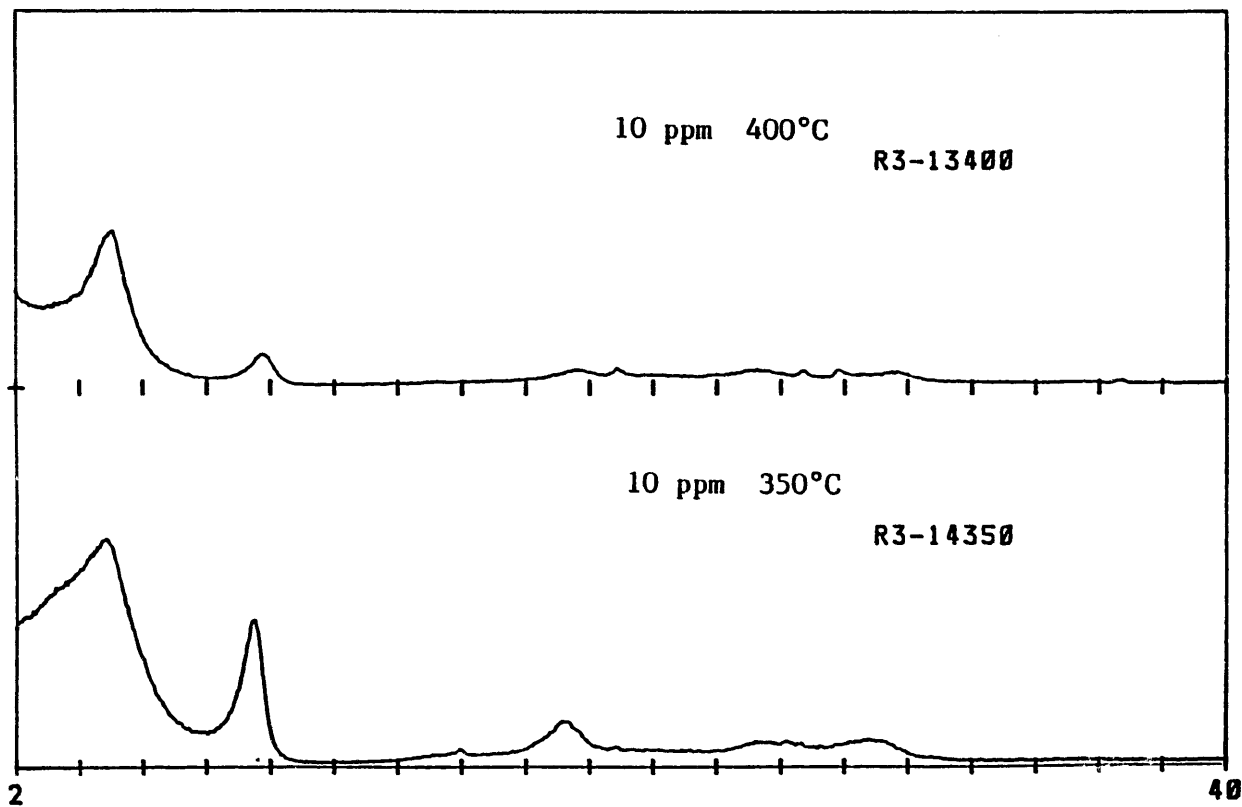


図 4-7、10ppmのAl溶液を用いた350°C、400°C条件下での合成スメクタイトのGreene-Kelly処理をした試料のXRDプロファイル

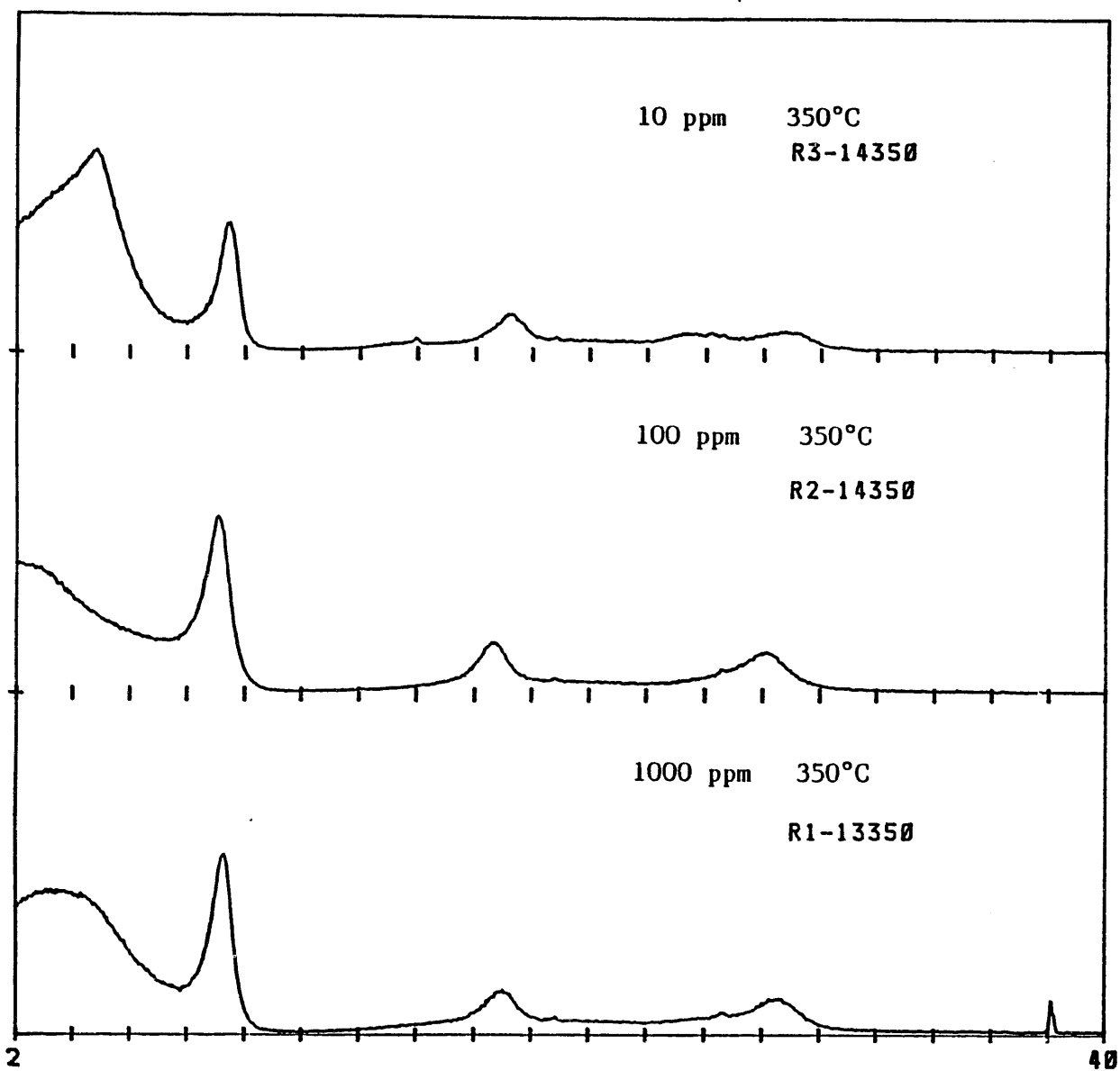


図 4-8、350°C、水溶液のAlの量を10ppm、100ppm、1000ppmと変えた条件下でGreene-Kelly処理をした合成スメクタイトのXRDプロファイル

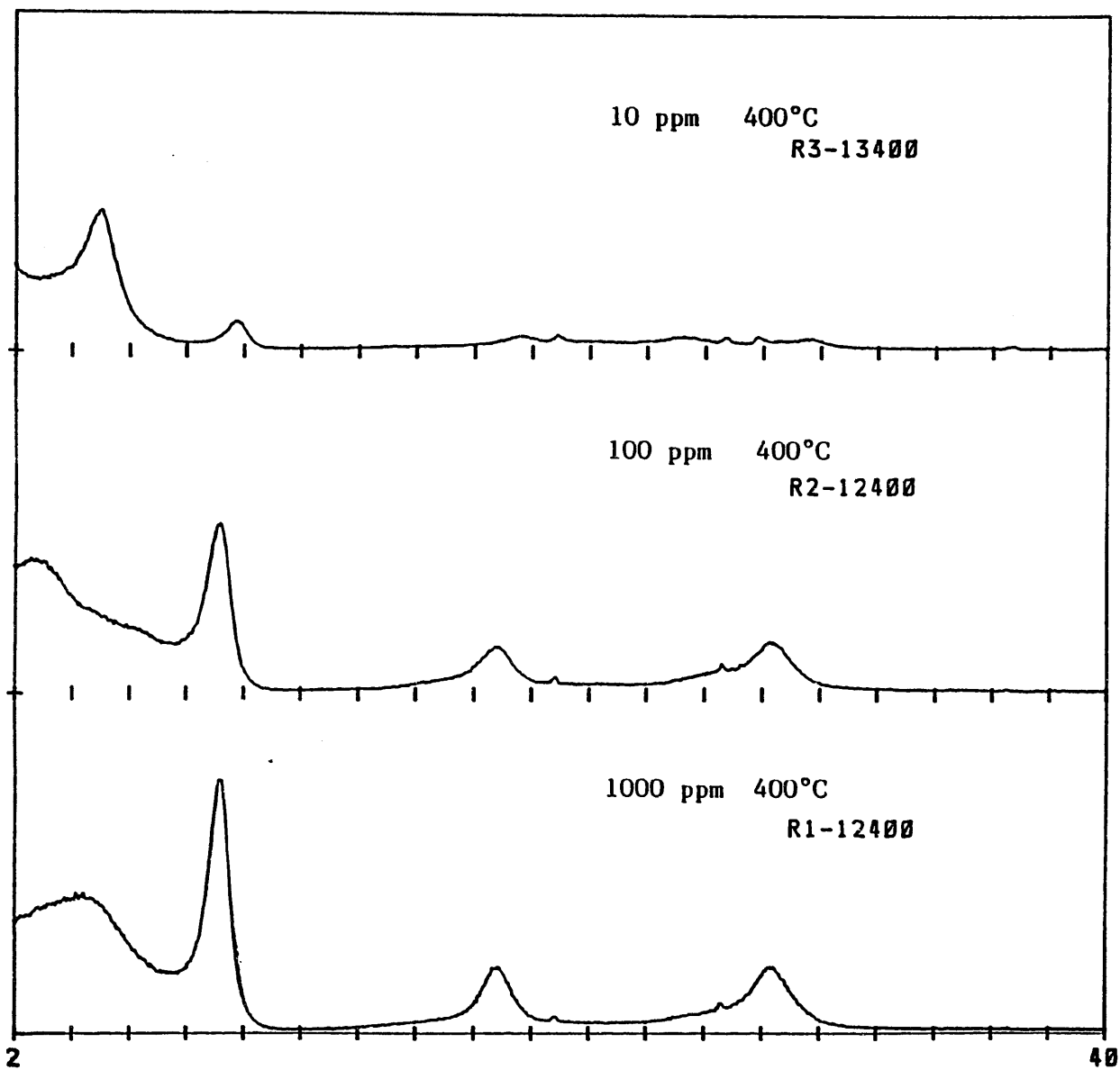


図4-9、400°C、水溶液のAlの量を10ppm、100ppm、1000ppmと変えた条件下でGreene-Kelly処理をした合成スメクタイトのXRDプロファイル

うに温度が増加するにともない、17.6Åのピークが増加している。Alの量10ppmの水溶液から合成したスメクタイトの方がその傾向が顕著である。

図4-8に350℃における水溶液のAl量の変化の関係と図4-9に400℃における水溶液のAl量の変化の関係を示す。Alの量10ppmの水溶液から合成したスメクタイトが最もバイデライト化している。

4.4 検討

今回合成実験において、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へさらにイライト化がおこることが確認された。また今回の実験は藤井(1991)により報告された新潟県上越地域に広く分布する新第三紀の西飛山層・能生谷層のイライト/スメクタイト混合層鉱物への初期生成プロセスのイライト5%以下の領域でバイデライト成分が増加し、その後イライト化が起こることとよく一致する。

中沢 他(1990)はモンモリロナイト-バイデライトの擬2成分系においてモンモリロナイトの高温側にバイデライト安定領域があることを報告している。またクニピヤFを使った400℃、1kbarの予察的実験で分解相として、バイデライトができる事を報告している。これらの事はモンモリロナイトの高温側にバイデライト安定領域があることを示している。

また今回の実験では500℃において水溶液中のAl量が100ppm、10ppm、0ppmと減少する程イライト化が進む事がわかった。Inoue(1983)はK固定の実験でK濃度、温度やPHが増加するとイライトが進む事を報告している。今回の実験はAlの試薬としてAlCl₃を使ったため、Alが増加すると酸性となる。そのおおよそのPHを図4-1に示しているが、1000ppmでおおよそPH5である。PHが増加するにつれ、イライト化が進んでいることでInoue(1983)の実験と同じ傾向を示す。酸性が強いと分解が中性溶液に比べ低い温度で分解し、中性溶液では四面体層でのSi⇒Alの置換が進む事を今回の実験は示している。

今後の問題として450℃の実験を完成し、バイデライトからイライトへのメカニズムを明らかにする事。PHを7~8に固定し、Alの効果を見る事が重要と考える。

4.5 参考文献

藤井美香(1991) イライト/スメクタイト混合層鉱物の初期生成プロセスの結晶化学的研究 上越教育大学卒業論文手記 87p.

Inoue,A.(1983) Potassium fixation by clay minerals during hydro-

thermal treatment. *Clays Clay Minerals*, 31, 81-91.

中沢弘基・山田裕久・藤田武敏(1990) モンモリロナイトの高純度・
高結晶度合成に関する研究. 5-29, 無機材料研究報告書第62号
「モンモリロナイトに関する研究」

渡邊隆(1981) イライト/モンモリロナイト混合層鉱物の混合層構造の判定
鉱物学雑誌 15、特別号、32-41.

第5章

まとめ

本研究は、以下のようにまとめられる。

1. 加熱収縮・膨張反応により、Greene-Kelly testのメカニズムを検討した。その結果、四面体置換型のスメクタイトは、より高温まで層間水を保持し、膨張性を失わない。これは、四面体層の負電荷が底面酸素面に負電荷として集まり、層間陽イオンと水分子の静電氣的力が増加するため、四面体置換型でない場合は、層間水分子および層間陽イオンと四面体層との間は、OH結合となり、前の場合より結合力は小さくなる。
2. d_{060} の測定により、Greene-Kelly testのメカニズムにおいて、Liイオンは八面体層へ移動することが判明した。すなわち、Li飽和後、加熱250°C,12時間での試料では、 d_{060} 値は増加する。この増加の原因は、Liを八面体に置換したモデルから計算した d_{060} 値の増加により証明された。
3. さらに、XRDの回折線プロファイル・フィッティングにより四面体／八面体置換型の定量化を試み、成功した。
4. 母岩の相違によるイライト化率(%I)の検討を行った。同一層準の泥岩、砂岩試料を用いて、そのイライト化率(%I)を計算した。その結果、砂岩より泥岩の方が%Iが高い値を示すことがわかった。それは K^+ の溶存量が多いためと推察される。
5. 前回(1990年4月)の報告で、新潟県能生川流域の堆積岩の%Iについて検討したが、今年度は、谷内川、中之俣川流域の堆積岩について追加実験を行った。その結果、谷内、中之俣の両地域でも能生地域と同じ傾向がみられた。とくに中之俣地域においては、100% Sのスメクタイト層の負電荷の位置(四面体または八面体置換型)を検討した。その結果、イライト化する直前に、急激に四面体置換型が増加することが認められた。

6. I/Sのスメクタイト層 (S) について、Na飽和、相対湿度 (RH) 80%と100%下でのXRDの変化を検討した。その結果、RH80→100%での底面反射の変化は、イライト化が進んだ試料のS層の膨張性の減少が認められた。つまり、四面体置換型増加することを意味する。

7. 前述のGreene-Kelly testを行い、S%が100~70%の試料について四面体/八面体置換型の割合をXRD回折線プロファイルのシュミレーションから算出した。その結果、イライト化の進行方向にともなって、Reichweite $g=0 \rightarrow 1 \rightarrow 2$ への構造変化とあわせて、S層の置換型に変化があることが判明した。具体的には、100% SのS層の四面体/八面体置換型の構造分布は、random型である。その後、四面体と八面体置換型は粒子内で分離していく。つまり、segregation構造をとる。次のステップで、random型分布へ変化していくことがわかった。

8. 熱水合成装置によるスメクタイトのイライト化変換の実験では、400°C以下の温度で、スメクタイトのバイデライト成分の増加がみられた。その傾向はAl10 ppmで顕著であった。

同一Al濃度においては、温度の上昇に伴ってバイデライト成分およびイライト成分の増加が確かめられた。

9. 500°Cにおいては、イライト化が顕著にみられた。Al濃度100ppmではスメクタイト%が85% S、10ppmでは55% S ($g=0$)、0ppmでは、45% S ($g=1$)混合層鉱物へ変換されたことが確かめられた。これらのことから、スメクタイトのイライト化変換反応は、温度よりpH依存性が大きいことを今回の実験は示していることがわかった。