

モンモリロナイトのイライト化評価法に関する基礎的研究

— 上越教育大学研修報告 —

1989年12月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

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

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

資料で

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2001

モンモリロナイトのイライト化評価法に関する基礎的研究



—上越教育大学研修報告—

柴田雅博*

要 旨

放射性廃棄物の地層処分研究開発の重要なテーマの一つとして、人工バリア材料である緩衝材の長期耐久性の評価が挙げられる。

緩衝材候補材料として考えられているベントナイトの主成分であるモンモリロナイトは、天然のある条件下でイライトという鉱物に変質することが知られている。本報告書では、はじめにモンモリロナイトの結晶化学的性質および変質率の評価手法に関する文献調査の結果を示した。次に、天然の続成作用によってイライト化しているモンモリロナイト試料を用いた試験を行った。実施した項目は、①既存のイライト化率判定法の適応性の検討、②変質初期に認められる層電荷変化の評価手法の開発、である。その結果、イライト化率判定法としては渡辺（1981）およびWeir（1974）の判定図が有効であることがわかった。また、層電荷の変化を捉える方法として、相対湿度制御下でのX線回折が有効であることを示唆する結果が得られた。

本報告書に示した調査および試験は、1988年12月から1989年3月までの間、筆者が上越教育大学地学教室に研究生として派遣された際に実施したものである。

* 東海事業所 環境技術開発部 地層処分開発室

目 次

1. はじめに	1
2. モンモリロナイトの基本的結晶構造について	3
2.1 粘土鉱物の分類とモンモリロナイト	3
2.2 膨潤性について	4
2.3 層電荷	6
3. イライト化率の判定法について	8
3.1 イライト化率の判定の必要性	8
3.2 イライト化率の判定法	8
4. 続成作用によるモンモリロナイトのイライト化に関する研究	10
4.1 緒 言	10
4.2 イライト化率判定試験	10
4.2.1 試 料	10
4.2.2 試験方法	11
4.2.3 結 果	13
4.3 相対湿度 (RH) 制御下での X線回折像測定による層電荷の評価	18
4.3.1 試験方法	18
4.3.2 結 果	19
5. まとめ	21
謝 辞	22
参考文献	23
Appendix A	59
Appendix B	62
Appendix C	63
Appendix D	83
Appendix E	90

1. はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分システムにおいて、廃棄物と岩体の間に人工バリアの一つとして緩衝材を充填することが考えられている。現在の処分シナリオでは、緩衝材には、地下水透水抑制機能および放射性核種吸着保持機能等が期待されており、それらの性能が 10^5 年以上の長期にわたって大きく変化しないことが要求されている。

現在、緩衝材の候補材料としてベントナイトが考えられている。そこで、ベントナイトの主成分であるモンモリロナイトという粘土鉱物について、その長期安定性を評価する必要がある。

処分環境下におけるモンモリロナイトの長期安定性を考えた場合、以下に挙げる様な変質が考えられており、緩衝材の性能に影響を及ぼす恐れが懸念されている (Jonston, R. M. and Miller, H. G. (1985))。

イオン交換によるCa型化、イライト化、ゼオライト化、けい酸による膠着 (シリカセメンテーション)、層間へのアルミニウム酸化物の固定 等。

最終的にはこれらすべての変質シナリオに対する評価が必要と思われるが、これらの中で天然におけるモンモリロナイトの変質として、最も一般的なものは続成作用あるいは熱水変質によるイライト化であり、この変質に対する評価が最も重要であると考えられている。

イライト化はモンモリロナイトからイライト/モンモリロナイト混合層という混合層鉱物を経てイライトすると考えられており、イライト化変質の試験および評価を行うには、混合層試料の変質の割合、混合層の積層の規則性といった粘土鉱物学的な評価を行うことが必要となる。モンモリロナイトのイライト化メカニズムあるいは混合層鉱物の結晶構造といったことは、粘土科学の分野においても未だ明らかになっていない部分であり、非常に興味を持たれているところである。

本報告書は、筆者が上越教育大学において研究生として実施した内容をまとめたものである。同大学における研修は、緩衝材に関する各種の試験を実施するにあたり、粘土鉱物学的な知見や試験手法を習得することを目的としている。本報告書においては文献調査および試験結果を併せて報告する。

はじめに文献調査として、次の2項目について報告する。

- 膨張性能に着目したモンモリロナイトの結晶科学的特質について
- イライト化率判定法について

次に、天然に存在するイライト化したモンモリロナイト試料を用い、以下の項目に関する試験を実施した結果を報告する。

- 岩石試料中からの粘土（特にモンモリロナイト成分）の回収
- モンモリロナイト／イライト混合層の変質率の判定
- いくつかの判定法の比較と評価
- イライト化に伴い現れる、層電荷の変化の評価法の開発

2. モンモリロナイトの基本的結晶構造について

本章ではモンモリロナイトについて、鉱物学的分類の観点からの一般的事項を記述した後、モンモリロナイトの層間の膨張性能および層電荷の測定方法について、上越教育大学が持つ知見を中心にまとめたものである。

2.1 粘土鉱物の分類とモンモリロナイト

粘土は、その結晶構造や化学組成等によって多くの種類に分類されている。この分類を理解することで、粘土の持つ結晶構造や化学組成等についての知見を得ることができる。

表1に粘土鉱物の分類を示す。まず、シートの重なり方により大きな分類がなされる。図1にはモンモリロナイトの結晶構造を示した。このように、2つの4面体層に8面体層が挟まれた形の単位構造を持つものを2:1型と言う。2:1型層状珪酸塩のうち、層間に陽イオンと水を持つ膨潤性の粘土鉱物をスメクタイトと言ひ、モンモリロナイトはこのスメクタイト族に属する。ここで、2-8面体(di-octahedral)とは8面体の中心金属が主に3価の金属からなり、中心の位置の3分の2だけに金属原子が存在するものを言う。一方、3-8面体(tri-octahedral)は中心金属は主に2価の金属であり、全ての8面体の中心位置に金属が存在する。

スメクタイトが膨潤(ここでは層間膨張)を起こすのは、層間陽イオンの水和によるものであり、このためには層間に陽イオンが存在しなくてはならない。

また、層間に陽イオンが存在するのは、粘土を構成するシートが負の電荷(層電荷:後述する)を持っているからである。

層間にイオンを持たず膨潤しない2:1型の2-8面体型粘土鉱物に、パイロフィライトという鉱物がある。この鉱物の4面体の中心金属は全てSiであり、8面体の中心金属は全てAlである。このとき、層電荷は0である。負の電荷は、4面体中のSiがAlをはじめとする3価の金属に、または、8面体のAlがMgなどの2価の金属に同型置換されることによって生ずる。

スメクタイト族の粘土鉱物のうち、層電荷が8面体のAl→Mg同型置換に依るものをモ

ンモリロナイト，4面体のSi→Al同型置換に依るものをバイデライトと分類している。

これらのことは，構造式からも明らかとなる。表1中に各鉱物の理想構造式を示したが，ここで，括弧は左側からそれぞれ，層間陽イオン，8面体中心金属イオン，4面体中心金属イオンを示す。（パイロフィライトのように層間イオンが存在しないものは，8面体中心金属イオンから記述する。）

ところが，天然において純粋なモンモリロナイト，バイデライトはほとんど存在せず，一般のモンモリロナイトも4面体置換に起因する層電荷（バイデライト成分）を含んでいる。この置換位置の違いは，後述のように層間膨張性に影響を及ぼす。また，イライトへの変質が，4面体置換の増加過程であることを考えると，変質を評価する上で原試料となるベントナイト中のモンモリロナイトにどの程度4面体置換が存在するかを把握することも重要と考える。モンモリロナイトとバイデライトがどのように存在しているのか，すなわち，固溶しているのか，単なる混合物か，といった問題については議論のあるところであり，混合層構造を形成しているのではないとも言われている。

2.2 膨潤性について

緩衝材に要求される性能の1つに膨潤性がある。この性能を与えるメカニズムは大きく2つに分けられる。1つは前述の粘土シートの層間の膨張であり，もう1つは粘土粒子の持つ電気二重層による粘土粒子間の反発力によるものである。しかし，それぞれの要因が成形固化体の冠水という処分環境における膨潤性能にどのように影響を及ぼすかについては未だ明らかにはなっていない。

液中での分散，メスシリンダーを用いての膨潤力測定等においては，後者の影響が大きいと考えられる。これは，一般のコロイド同様，図2に示す電気二重層モデルで説明される。粒子表面は負に帯電しており，これを取り巻いて外側に陽イオン圏がある。このイオン圏により粒子同士は反発するのであるが，図3に示すように，溶液の電界質濃度が高いほど，また，イオンの電荷が大きいほどイオン圏は薄くなり分散しにくくなる。

*1) 膨潤力 粉体ベントナイトの膨潤性を示す指標。水中に投入したベントナイトの24時間後の容積を測定するもの。

粘土科学の観点からは、前者の層間膨張に興味もたれ、多くの研究がなされている。緩衝材の長期安定性において問題となるイライト化も、この層間膨張性能の低下である。

大気中での層間膨張を規程する要因としては、以下の4つが考えられる。

まず、粘土の骨格以外の要因として、(1)大気の相対温度、(2)層間の陽イオン種、がある。前述のように、層間膨張は層間陽イオンの水和によるものであるから、雰囲気の水分子の与えやすさと、層間陽イオンの水和のしやすさに影響される。

図4(a)~(e)は、相対湿度および層間イオン種により層間の広がりが増える様子を示したものである。縦軸の底面間距離は、層間の広がりを示す。層間イオンの種類に依らず相対湿度の増加に伴い、層間が広がっているのがわかる。また、層間イオンの違いについて見てみると、層間のイオンが1価より2価、金属イオン半径の大きいものより小さいものの方が、より低い相対湿度から層間が膨張しはじめており、膨張しやすい傾向が認められる。

また、粘土の骨格側が持つ要因としては、(3)層電荷の大きさ、(4)置換位置、がある。膨張性粘土の骨格は、負の電荷を持っており、層間陽イオンとの間には静電引力が働いている。そのため、層電荷の大きいものほど、層間膨張を起こしにくい。図5は、層間を上げようとする要因と、引きつけ合う要因を概念的に示したものである。層電荷の大きさと置換位置が層間膨張に与える影響はSato (1989) に詳しい。彼は、表2~4および図6に示す層電荷の分布の明らかになっている標準的試料を用いている。表2には試料の産地、表3および4には試料の構造式と層電荷の分布を示している。図6は試料の層電荷の四面体および八面体への分布をグラフ上にプロットしたもので電荷の分布の等しいものは原点を通る直線上に、全層電荷の等しいものは傾き-1の直線上に並ぶことになる。また、理想的モンモリロナイトは横軸上に、理想的バイデライトは縦軸上にプロットされる。これらの試料に対しイオン置換を行い、相対湿度制御下でX線回折像の測定を行うことで粘土の骨格以外の要因を排除し、層電荷と膨張性について調べている。図7は、層電荷の大きさによる膨張性の違いを見たものである。これら試料の電荷の四面体、八面体への分布はほぼ等しい。層電荷の増加に伴い、001回折線の回折角が大きくなっており、 d 値、すなわち底面間距離の低減が認められる。図8は、同様に、全層電荷のほぼ等しい試料について、置換位置の影響を見たものである。八面体置換型より

も4面体置換型の方が膨張しにくいことがわかる。これは、負電荷がどちらのシートに存在するかによって層間陽イオンまでの距離が異なり、静電引力に違いを生ずるためと考えられている。

2.3 層電荷

粘土の層間膨張性能を評価する上で、層電荷の大きさとその置換位置を知ることは重要であることはすでに述べた通りであるが、その定量的測定は容易ではない。

現在用いられている最も一般的な方法は、化学分析値から構造式を導く方法である。構造中の陰イオン成分については水分の分析値等によらず $0.1_0(\text{OH})_2$ とし、22の負電荷を持つこととする。これを4面体、8面体の中心金属陽イオンと、層間陽イオンで中和していると考えられる。

具体的な導き方については、須藤(1974)等に記載されている。また、Appendix Aに計算例を示した。

化学分析には、一般の湿式分析の他、最近ではX線マイクロアナライザー、分析電子顕微鏡等も利用されている。

粘土成分のX線回折で明らかな不純物成分が認められない場合は、その全化学成分を用いて計算している例が多い。結晶性の不純物(石英など)が存在する場合には、不純物を内部標準法で定量し、補正している。また、非晶質不純物について補正している例としてWeir et al. (1974, 1975)があるが、補正している報告は多くはない。彼らは、Hashimoto and Jacson (1960)の方法を用い、非晶質不純物の除去を行っている。

(Appendix Bに非晶質溶解法を示す。) Weirらの例では土壌中の $0.04\mu\text{m}$ 以下の粘土成分において、全試料量に対し、およそ SiO_2 5%、 Al_2O_3 2%、 Fe_2O_3 3%程度の非晶質が含まれている。非晶質鉱物の溶解法については児玉、林(1985)にまとめられている。

構造式を知ることにより、層電荷の大きさのみならず、置換位置に関する情報も得ることができる。

実測による方法としては、Lagly et al. (1976)、Lagly (1981)によるものがある。この方法は、炭素数の異なるアルキルアンモニウムを層間に入れ、底面間隔の変化を見ることから、アルキルアンモニウム分子の大きさを考慮した幾何学的な計算で層間の電荷

密度を見積る方法であり、試料の持つ、層電荷の分布をも知ることができる。この方法についての検討を行っている資料（渡辺（1985））の一部を、Appendix Cとして添付する。

3. イライト化率の判定法について

3.1 イライト化率の判定の必要性

モンモリロナイトのイライト化は、モンモリロナイト／イライト混合層を経て変質が進むことが知られているが、その具体的なメカニズムは未だ明らかになっていない。変質に伴う結晶構造の変化や反応速度論的な評価を行うためにも、試料の持つ混合層構造やイライト化率を把握することは重要な事と考えられる。

以下に、現在利用されているいくつかの判定法について記述する。

3.2 イライト化率の判定法

イライト／モンモリロナイトの混合層のX線回折像を、モデルの計算により求め、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。現在、利用されているモデルとしては、Reynolds and Hower (1970) と、渡辺 (1977, 1980) のモデルに大別できる。この両者の基本的な違いは、規則性の考え方であり、後者は、マルコフ過程を考慮した、継続行列により計算を行っているのが特徴である。

回折像のピークプロファイルはイライト化率の他に、イライト／モンモリロナイトの重なり方の規則性、エチレングリコール^{*2)}処理を行ったモンモリロナイト層の層厚、粒子サイズなどに影響される。そのため、実測の回折像と一致するモデルを探すことは、簡単ではない。そこで、グラフを用いた簡易判定法が提案されている。これらは、モデルをもとに計算された回折像から、いくつかのピークの回折角をプロットするなどして、判定を行うようにしたものである。

Reynoldsらのモデルに基づくものとしては、Środoń (1980, 1981), Weir (1974, 1975) などがある。Środońは4つの方法を提案している。具体的方法は、Appendix Dに記載した。これらの方法のいくつかは、天然からの実試料では回折強度が弱く判定が困難であるピークを用いており、実用的とは言いがたい。また、彼の方法は、混合層の規

*2) 4.2.2 試験方法参照

則性の評価は複数のグラフを利用しなくてはならない。Weir (1975) の方法は低角でのベースラインの変化をピーク強度と対比することにより評価しようというものである。このベースラインの変化は、混合層の形成と対応していることは経験的にも明らかである。また、この低角の部分は、共存鉱物のピークの重なり等の影響を受けず、どの試料に対しても利用可能という点で有望である。しかし、ピーク高さ等の形状には様々な要因が影響を及ぼすことが考えられるため、定量精度については、さらに検討の必要があると考えられる。

渡辺 (1977, 1980) のモデルからのプロットによる判定図として、渡辺 (1981) がある (判定図は Appendix D に示す)。この方法は、モンモリロナイトからイライトへの構造の変化の過程が体系的に捕らえやすく、また、判定が一目で見られ、迅速に読み取りが可能であるという点で優れている。さらに、イライトの割合と同時に、規則性の変化が、わかりやすく示されている。この図は、粒子サイズ、モンモリロナイトの層厚は、単一の値を仮定したものであるが、他の条件で計算した値のプロットを追加することで、それらの条件の推定も可能であると考えられる。

ただ、いずれの方法においても、より厳密な構造判定を行うためには、前述のプロファイルに影響を及ぼす因子を変化させながら、シミュレーションによるプロファイルと実測定プロファイルのフィッティングを繰り返し、最終的に最も良く一致する回折像を与える構造モデルを探すことが必要となる。

4. 続成作用によるモンモリロナイトのイライト化に関する研究

4.1 緒 言

モンモリロナイトが、天然において埋没続成作用あるいは熱水作用により、イライト／モンモリロナイト混合層を経てイライトへと変質して行くことはよく知られており、多くの研究例がある（Inoue and Utada, 1983; Perry and Hower, 1970. etc.）。今回、石油公団が石油探査のための基礎資料として行なった、基礎試錐「高田平野」のボーリングコアを入手することが出来た。このコアサンプル中には深度の増加に伴って、モンモリロナイトがイライト／モンモリロナイト混合層、イライトへと変化しているのが認められるという報告があり、埋没続成作用の一つの例と考えられる。

そこで、このコアサンプル中に認められるモンモリロナイトの続成変質を以下の観点からあらためて調査を行った。

粘土鉱物に関する各種試験法を調査し、実際に試みることを通じ、試験法の修得とそれに対する評価を行う。特に、イライト化率の判定法、レアチャージの評価法は、今後進めていくモンモリロナイトの変質試験等で有用となるものと考えられる。

4.2 イライト化率判定試験

本試験においては、以下の作業を行った。

ボーリングコアサンプルの全岩から粘土成分の分離回収を行った。さらに、一部の試料に対してモンモリロナイト以外の共存粘土の除去を試みた。粘土試料はX線回折用に調整し、X線回折像の測定を行った。得られた回折像から深度の変化に伴うモンモリロナイトの変化を調べた。いくつかの変質率の評価方法を実際に適用し、その有効性についての検討を行った。

4.2.1 試 料

基礎試錐「高田平野」のボーリングコア

図9に坑井位置を示す。

コアサンプルは表5に示す1300.00mから5102.70mまでの32個である。一つのコア

サンプル中に砂岩層とシルト層が互層になっているものについては、それぞれの部分を別の試料として扱い、上部よりA, B, C……とし、全部で47の試料につくいて試験を行った。

4.2.2 試験方法

以下の手順に従って試験を進めた。

(1) 粉末定方位法によるX線回折像の測定

この方法は、原岩中の鉱物の同定の際、粘土鉱物の底面反射をより明瞭にするX線回折法である。

メノウ乳鉢で摩砕し、粉末X線回折と同様に調製した粉末をスライドガラス上に微量取り、スポイトで少量の水を滴下する。これを、均一に練り風乾させる。

この試験は、一部の試料について行い、共存する鉱物の同定を行なった。

(2) 粘土分の分離回収

鉄乳鉢で試料を粉碎し、それを蒸留水中に入れ、超音波により分散させる。遠心機により $2\mu\text{m}$ 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機にかけ、沈降濃縮する。 $0.2\mu\text{m}$ 以上の粒子はすべて沈降させ、この沈降分を粘土分として回収した。なお、ここでの粒径は、球状粒を仮定したStokesの法則により算出したものである。

(3) 粘土分のX線回折用試料の作製

結晶質粘土鉱物の判定には底面反射ピーク(00 l)を調べるのが一般的である。層間の膨張性を調べる試験においても、底面反射ピークを測定することが必要であり、そのためには、定方位のX線回折試料を作成しなくてはならない。作成は以下の手順で行った。

a) 未処理

(2)に示した方法で回収した粘土分を少量の蒸留水に懸濁させる。懸濁液を超音波により分散させ、数百 μl を分取し、スライドガラス上のX線回折領域全体に均一に塗布し、静置風乾する。

b) エチレングリコール (EG) 処理

モンモリロナイトの底面間距離は層間の膨張に依存する。層間の広がり、
2.2項に示した様に、様々な要因で変化するが、ある一定の距離に膨張させる方法としてエチレングリコール (EG) 処理がある。EG処理を行うと、層間陽イオンや層電荷の大きさあるいは相対湿度などに依らず、17Åのほぼ一定の底面間距離をとる。そのため、イライト化率の判定にはEG処理を行った試料の回折像が利用される。

以下の2通りの方法でEG処理を行った。

・EG溶液滴下法

試料塗布の際、10%EGをスポイトにて2～3滴、滴下し、注射針で均一に攪はんし、静置、風乾する。EG処理の試料は、完全に乾燥させるとEGを失うことになるため、若干生乾きの状態でXRD測定を行なう。

・Vapor 法

この方法は、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ある。

未処理の定方位試料をEG液を含ませた脱脂綿を敷いた密封容器 (タッパー等) に封入し、60℃で、12時間以上静置する。

(4) X線回折像の測定

X線回折像の測定は、理学電機製RADシステムを用い、下記の条件で行った。

X線：モノクロメータにより単色化されたCu-K α 線

印加電圧：30kV, 電流：10mA

スキャンスピード：2° (2 θ) / 分

測定範囲：2° ~ 40° (2 θ)

(2)から(4)については、すべての試料に対し一連の操作を行い、深度の変化に伴うモンモリロナイトの変化を観察した。

ところが、試料のなかには共存粘土鉱物の影響からモンモリロナイトの変質の評価が困難なものが存在した。そこで一部の試料を用いて次の試験を行った。

(5) モンモリロナイト成分（モンモリロナイトおよびイライト／モンモリロナイト混合層）の選択的抽出

共存粘土鉱物の影響を避け、目的とするモンモリロナイト成分のピークを明らかにする為、以下の2通りの方法を試みた。

a) 塩酸処理

クロライトが比較的酸に弱いことを利用し、クロライトの除去を試みた。

塩酸で加熱処理を行うことにより、クロライトの回折ピークが消失あるいは低減することは、生沼（1965）がクロライトとカオリン鉱物の判定に有効であるとして明らかにしたものであるが、佐藤（1987）がイライト／モンモリロナイト混合層の判定に応用している。

本試験においても佐藤の方法に従い、粘土分を3Nの塩酸で30分間加熱処理を行った。

b) 水ひ

粘土分として回収していた部分よりさらに細かな粒度のもの（ $0.2\mu\text{m}$ 以下）を分離回収する。粒径による鉱物相の違いはAnjos（1986）等に報告されており、モンモリロナイト成分の選択的抽出が期待される。

遠心機により $0.2\mu\text{m}$ 以上の粒子を沈降させ、その上澄み液を回収し、蒸発濃縮を行った。

4.2.3 結果

(1) 試料の採取深度に伴う変化

・粘土以外の共存鉱物について

粉末定方位法によるX線回折の結果、いずれの試料においても粘土鉱物と共に石英、長石が認められる。1700～3000mにおいては方解石（calcite）が認められるものも存在した。しかし、深度に依存した変化は認められなかった。

図10にX線回折像の一部を例示する。

・粘土鉱物について

定方位のX線回折の結果、ほとんど全ての試料においてイライトおよびクロラ

イトが認められる。浅い所から認められるイライトは、モンモリロナイトからの変質によるものではなく、外からの流入により堆積時から共存している、いわゆる砕屑性のものと考えられる。

モンモリロナイト成分の回折ピークは、イライトあるいはクロライトのピークと重なることもあり、不鮮明で読み取り困難なものも多かった。特に、 $2\theta = 10^\circ$ 付近のピークは読み取り困難であった。

表6に渡辺の判定図へのプロットに必要な3つのピークの回折角を示すが、空欄は読み取り不能を表す。図11に読み取り可能であるわずかな点についての渡辺の図上へのプロットを示す。

本試験で用いたコアサンプルは、採取深度が連続でないこともあり、モンモリロナイトからイライトへの連続的な変化を見ることは出来なかった。図11において試料のイライト化率は深度の増加に従い、以下の3つのグループに大別される。

13000.00~1522.20m $g = 0$, $I (\%) = 0 \sim 20\%$

1791.000~2676.70m $g = 0 \sim 1$, $I (\%) = 60 \sim 75\%$

3280m 付近 $g = 2$, $I (\%) = 80 \sim 85\%$

ここで g は混合層の構造のタイプを示す。 $g = 0$ は不規則型混合層であり、 $g \geq 1$ は規則型混合層である。 g の数値が大きい程、積層規則の制限が大きいことを示している。詳細はAppendix Eに示す。

図11により判定されたイライト化率と深度の関係を図12に示す。深度の増加に従いイライト化率も増加しているが、両者の関係は直線的ではない。イライト化率20~60%は比較的狭い深度範囲で遷移しており、S字型の曲線を呈している。これは、続性作用による変質の特有のカーブである。

以下にそれぞれの深度におけるX線回折像から分かることを記述する。回折像は図13に示す。

1300m 付近 (図13(a))

EG処理で $2\theta = 5.2^\circ$ ($d = 17.0 \text{ \AA}$) にモンモリロナイト特有の(001)の最大ピークが認められる。さらに、第2、第3のピークは、 $2\theta = 10.4^\circ$ ($d = 8.5 \text{ \AA}$)、 $2\theta = 5.7^\circ$ ($d = 5.6 \text{ \AA}$) 付近に認められる。これらのピークの d 値は、

それぞれ17.0/2および17.0/3とほぼ一致することから、ここでの試料は、底面間距離が17.0Åである未変質のモンモリロナイトであると判定される。

1500m付近 (図13(b))

EG処理で、 $2\theta = 5.2^\circ$ ($d = 17.0\text{\AA}$) にピークが認められる。 $2\theta = 10^\circ$ 付近の第2のピークは、ほとんどの試料で確認困難である。

1791m~2200m付近 (図13(c))

EG処理において1番低角側のピークは、クロライトのピーク ($2\theta = 6.2^\circ$) と重なっている。このことは、未処理定方位試料においては、膨張層のピークが高角側へ移動し、2つのピークが分離することにより確認された。

2600m付近 (図13(d))

$2\theta = 6 \sim 7^\circ$ の混合層のピークが高角側へ移動しており、EG処理においてもクロライトのピークと分離している。

図11においては、プロット数が少ないが、深度が増すと、イライト化率が増加するとともに、プロットが $g = 1$ の線に接近しており、深度の増加に伴う規則性の増加 ($g = 0$ から $g = 1$ への遷移) が示唆される。

3280m付近 (図13(e))

$g = 2$ 特有の $2\theta = 7 \sim 10^\circ$ の間のダブルのピークが認められる。

3288m以深 (図13(f))

モンモリロナイト、あるいはイライト/モンモリロナイト混合層の回折ピークは認められず、ほぼ完全にイライト化している。

しかし、EG処理試料のピークと未処理のピークで半値巾、相対強度等に変化が見られ、若干の膨張層の存在を示唆している。

(2) モンモリロナイト成分の選択的抽出について

前項(5)に従って、共存粘土鉱物との分離を試みた結果を以下に示す。

a) 塩酸処理

図14に処理前後の試料のX線回折像を示す。クロライトのピークの相対強度は多少低下しているが、処理後の試料にもクロライトのピークが残存している。また、共存していたイライトのピークが大きく低減しているが、同時に解析の対象

としているモンモリロナイトのピークもブロードとなり、 $2\theta = 10^\circ$ のピークは消失してしまい、イライト化率の判定には有効に結びつくものではなかった。

生沼ら (1965) によれば、クロライトの耐酸性は、その化学組成に依存し、Mgに富むものの耐酸性は高いとされている。同様にモンモリロナイトについても、その耐酸性は化学組成、産状等に依存すると考えられるため、塩酸処理法の利用に際しては、試料に応じた酸濃度、処理時間の最適化が必要となろう。

b) 水ひ (0.2 μm 以下のフラクションの回収)

図15に試料の粒径による回折像の変化を示す。

0.2 μm 以下の試料では、2 μm 以下のものと比べモンモリロナイト成分のピークの相対強度の増加が認められる。試料によってはイライトのピークの裾に重なっていたと思われるピークの分離が可能となった。

0.2 μm 以下の試料から得られた回折ピークについて、図11での判定図上にプロットを行った (カッコで深度を記載)。同程度の深度の2 μm 以下の試料から類推される変質率よりやや大きな変質率の値を示す。粒子サイズはX線回折プロフィールに影響を与えるが、これだけでこの差を説明することはできない。

他の要因として次の様なことが考えられる。この判定図上へのプロットには、本試験の試料では読み取りが困難である $2\theta = 10^\circ$ 付近のピークの角度が大きく影響する。その為、共存鉱物によって生ずるピークのずれが読み取り値を変化させており、水ひ後の試料に対する判定の方が正しいとも考えられる。あるいは、粒子サイズフラクションにより変質の程度に差があることも考えられる。

本試験では任意の3試料で試みたのみであり、共存物が存在する際の粒子サイズフラクションとピーク位置の関係についてはより詳細な検討が必要であろう。しかし、今後進めて行く予定の室内での変質試験において、クロライトや碎屑性イライトの多量の共存は考えにくいいため、これ以上の試験は行わなかった。

(3) イライト化率判定法の適用の検討

(1)で示したよにイライト化率の変化の全体的傾向は、渡辺 (1981) の方法を用いて評価を行ったが、第3章で調査を行った評価法のうち、Weir (1975)、Środón (1980, 1981) の方法について、適応可能性の検討を行った。処分環境での変質に

において問題となるのは、それほど変質の進んでいない混合層鉱物であると考えられるため、ここでは、深度1300.00~1522.20mまでの比較的浅く、変質の進んでいない試料を対象とした。

表7および図16にWeir (1975) の判定法で判定したモンモリロナイト層の割合を示す。1300.00m付近のグループに比べ、1500.00m付近のグループの方が、イライト化が進んでいる傾向が認められる。1500.00m付近の多くの試料は $2\theta = 10^\circ$ 付近のピークの読み取りが困難であり、渡辺の方法が利用できなかったことを考えると、この判定法は低角の最大ピークとその低角側の鞍部の高さの比から判定するもので、いずれの試料に対しても読み取りが可能であるという点で優れており、本試験の試料においても有効であった。

次に1522.20m Cの試料について、Šrodonの方法による判定を試みた。Šrodon (1980) では3つの方法を提案している。このうち $2\theta = 40\sim 50^\circ$ のピークを用いる2つの方法については、彼の示した測定条件（ステップ幅： 0.01° (2θ)、各ステップ測定時間：10秒）で測定しても、判定の対象となるピークは回折強度が不十分であり、全く検出できなかった。図17に $2\theta = 41\sim 46^\circ$ 付近の回折像を示す。残る1つの方法については、彼がŠrodon (1981) の中で述べているように、対象となる $2\theta = 26\sim 27^\circ$ のピークが碎屑性イライトの003のピークと重なるため、利用することができない。Šrodon (1981) では、別の2つのピークからの判定法を示し、併せて碎屑性イライト共存下での補正法を提案している（Appendix D参照）。

図18にこの判定法を利用する為に測定したX線回折像を、図19に判定図上へのプロットの結果を示す。この方法によると、補正前では粒子サイズにより $M(\%) = 84\sim 87\%$ と見積られる。補正值は+7%であり、補正後の値は $M(\%) = 89\sim 92\%$ となる。

この補正は、イライトを添加した試料の、2つのピークの強度比の実験値から作成したグラフを用いるものである。しかし、モンモリロナイトのピーク強度はモンモリロナイトの結晶度といった試料の持つ個性にも依存するため、ある試料を用いて作成した図の汎用性には疑問が残る。また実験点が少ないことも気にかかる。

ちなみにこの試料に対する渡辺の図による判定は $M(\%) = \text{約}85\%$ であり、補正

前の値とほぼ一致する。また、Weir (1975) の方法でも $M(\%) = \text{約}86\%$ であった。

4.3 相対湿度 (RH) 制御下での X 線回折像測定による層電荷の評価

2.2 項で示した様に、層間の膨張には(1)層間陽イオン種、(2)相対湿度、(3)層電荷の大きさ、(4)置換位置が影響をおよぼす。そこで、層間のイオン種を調製し、相対湿度を制御した条件で X 線回折像を測定を行うと層間の広がり粘土骨格の持つ層電荷の要因にのみ依存することになる。前述の様に Sato (1989) はあらかじめ構造式の明らかになっている試料を用いて、このことを明らかにした。図 20 は、層間陽イオンがカリウム、相対湿度 100% の条件下で X 線回折像を測定した際、層電荷により底面間距離が変化することを示している。層電荷の低い領域では層間に水分子が 2 層入っているのに対し、高い領域では 1 層しか入っていないことがわかる。

本試験においてはこの方法を利用し、変質試料間での層電荷の違いを相対に評価し、層電荷が変化していることを検出することを試みた。

4.3.1 試験方法

試料はボーリングコアサンプルのうち、変質のあまり進んでいない不規則混合層である 1300.00~1522.20m のサンプルから一部の試料を用いた。

試料は、カリウム型にイオン置換を行ったもの 11 試料、アンモニウム型にイオン置換を行ったもの 4 試料を準備した。カリウム型のうちの 4 試料については、相対湿度を 0 から 100% まで変化させて測定し、他の試料については、相対湿度 100% についてのみ測定を行った。

試験は以下の手順で行った。

(1) 陽イオン調製

試料を 1M KCl あるいは 1M NH_4Cl 溶液に一昼夜浸漬する。浸漬後の試料は、浸漬液 1 回、80% エタノール溶液 3 回、イオン交換水 1 回の洗浄を行う。洗浄は、粘土を洗浄液中で攪拌し分散させた後、遠心分離により沈降濃縮し、上澄みを捨てるという操作によって行った。洗浄による Cl の除去は、最後の洗浄液中に AgNO_3 溶液を滴下し、沈澱が生成しないことにより確認した。

(2) X線回折像の測定

相対湿度制御X線回折装置 (REcX) (渡辺, 佐藤 (1989)) を用いて測定を行った。装置の概念図を図21に、装置の外観を写真1に示す。

相対湿度を0から100%まで変化させて測定する際には、試料を支持台にセットし、はじめに相対湿度0%で数時間放置した後、設定湿度を順次10%ずつ上げて、回折像の測定を行う。湿度を変化させた際は、5分程度放置し、回折ピークの位置が一定である事を確認してから測定を行った。

4.3.2 結果

図22には、K型の4試料について、相対湿度を0~100%まで変化させた結果を示す。相対湿度0%においてはいずれの試料においても層間は完全に脱水されており、001回折線のd値から判断される底面間距離はほぼ10Åである。湿度の増加に伴い、30%あたりから膨張をはじめ、50%で層間に1層の水を持ち、底面間距離は12.1~12.4Åとなる。90%までは1層のままで、ほぼ同様の底面間距離を示すが、100%において埋没深度により差異が認められる。1300m付近のものは層間が膨張しているのに対し、1500m付近のものは1層以上の膨張を示さない。表8には11個の試料について、K型、相対湿度100%における001回折線のd値を示す。1300m付近の試料については、そのほとんどが1層からさらに伸びているのに対し、1500m付近の試料については、そのほとんどが1層のままである。図23には、両者のX線回折像の例を示す。クロライトのピークが共存するために、厳密なd値の読み取りは困難であるが、ピーク位置の違いが確認される。これは、1300m付近の試料の方が層間膨張しやすい、すなわち、層電荷が小さいことを反映しているものと考えられる。

この結果を、図20と併せて考えると、1300m付近の試料は、図中の1層と2層の中間の領域に存在し、1500m付近の試料は1層の領域に存在すると考えられる。

また、NH₄に置換した4試料については、いずれも相対湿度100%まで1層のままである。図24に、K型とNH₄型のピーク位置の違いを示す。1300mの2試料においては、K型では膨張し、NH₄型では膨張しない。これは、NH₄のイオン半径がKのイオン半径よりわずかに大きいため、NH₄の方が水分子を引き付けにくく層間膨張を起しにくく

いためではないかと考えられる。

これらのことから、適切な層間イオンの調整と相対湿度の設定により、膨張性の違いから層電荷の違いをとらえることができることが確認された。

5. ま と め

本報告書で示した調査から、モンモリロナイトの層間膨張性能には層電荷が大きな影響を及ぼすことがわかった。また、イライト化率の判定法はいくつか報告されているが、それぞれに長所、短所がある。そのなかで渡辺（1981）およびWeir（1975）の方法が有効であることがわかった。

ポーリングコアサンプルを用いての試験においては、粘土鉱物の取り扱いをはじめとする一連の試験手法を習得することができた。試験の結果として、以下のことが明らかとなった。

コアサンプルについては、

- 本試験で用いた試錐のコアサンプル中には、深度の増加と共にモンモリロナイトからイライト／モンモリロナイト混合層を経てイライトへと変化しているのが確認された。
- 堆積岩中の埋没続成作用によるモンモリロナイト→イライトは、共存粘土鉱物との分離ができず、イライト化率の判定も非常に困難であることがわかった。

また、イライト化率判定法に関しては、

- 全体的な変質の傾向を把握するためには、渡辺の判定図が非常に有効であるが、判定に利用するピークが確認できない場合もあり、利用範囲はある程度制限されることがわかった。
- Weirの方法については、汎用性は高いが、精度等については引き続き検討を要すると考えられる。
- 本試験において、Srodonの方法は1つの方法を除き利用不可能であった。

さらに、層電荷の変化を評価する方法として、

- 不規則型の変質の程度が低いモンモリロナイトについて、それらの層電荷の違いをK型、相対湿度100%における001面のd値から推察できることの可能性を示した。

謝 辞

本研究の遂行にあたっては、上越教育大学地学教室 渡辺隆教授、大場孝信博士をはじめ研究室の諸氏から、ご指導、ご協力をいただいた。

ここに、心から感謝の意を表します。

参 考 文 献

Anjos (1986)

Absence of clay diagenesis in cretaceous-tertiary, marine shales, Campos Basin, Brazil : *Clays and Clay Minerals*, 34, 424-434

Hashimoto, I. and Jacsom, M.L. (1960)

Clays and Clay Minerals 7, 102-113

Inoue, A. and Utada, M. (1983)

Further investigations of a conversion series of dioctahedral mica/smectite in the Shinzan hydrothermal alteration area, northeast Japan : *Clays and Clay Minerals*, 31, 401-412

Iwasaki, T. and Watanabe, T. (1988)

Distribution of Ca and Na ions in dioctahedral smectites and interstratified dioctahedral mica / smectites : *Clays and Clay Minerals* , 36, 73-82

Jonston, R.M. and Miller, H.G. (1985)

Hydrothermal stability of bentonite-based materials : AECL-8376

児玉, 林 (1985)

化学溶解法の比較検討 - 非晶質鉱物の同定と定量への応用粘土科学, 粘土科学 第25巻,

139-147 Lagly, G., Gonzalez, M.F. and Weiss, A. (1976)

Problems in layer-charge determination of montmorillonite : *Clay Minerals*, 11, 173-187

Lagly, G. (1981)

Characterization of clay by organic compounds : *Clay Minerals*, 16, 1-21

生沼 郁, 小林和夫 (1965)

堆積岩の粘土鉱物における二, 三の問題 粘土科学の進歩(5) 技報堂, 77-84

Perry, E. and Hower, J. (1970)

Burial diagenesis in Gulf coast pelitic sediment : *Clays and Clay Minerals*, 18, 165-177

Reynolds, R. C. and Hower, J. (1970)

The nature of inter-layering in mixed-layer illite-montmorillonites : *Clay and Clay Minerals*, 18, 25-36

Sato, M., Dinuma, K. and Kobayashi, K. (1965)

Interstratified minerals of illite and montmorillonite : *Nature*, 208, 179-180

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

上越教育大学学校教育学部卒業論文

Sato, T (1989)

Crystallochemical study of expandable clay minerals

上越教育大学大学院学校教育研究科修士学位論文

Środon, J (1980)

Precise identification of illite/smectite interstratifications by x-ray powder diffraction : *Clays and Clay Minerals*, 28, 401-411

Środon, J (1981)

X-ray identification of randomly interstratified illite-smectite in mixtures with discrete illite : *Clay Minerals*, 16, 297-304

須藤俊男 (1974)

粘土鉱物学, 岩波書店 (1974), P80

渡辺隆 (1977)

Chlorite/saponite 混合層鉱物の X線回折線プロファイル : 九州大学理学部 研究報告 (地質学) 第12巻, 303-309

渡辺隆 (1980)

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 : 九州大学理学部 研究報告 (地質学) 第13巻, 225-231

渡辺隆 (1981)

イライト／モンモリロナイト混合層鉱物の混合層構造の判定：鉱物学雑誌 第15巻，特
別号，32-41

渡辺隆 (1985)

アルキルアンモニウム吸着法による粘土鉱物の鉱物化学的研究
昭和58，59年度科学研究費補助金，研究成果報告書

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 238-246

渡辺隆，佐藤努 (1988)

X線回折用相対湿度制御装置の開発と応用：上越教育大学研究紀要，第7巻，37-46

Watanabe, T. and Sato, T. (1988)

Expansion characteristics of montmorillonite and saponite under various
relative humidity conditions : *Clay Science*, 7, 129-138

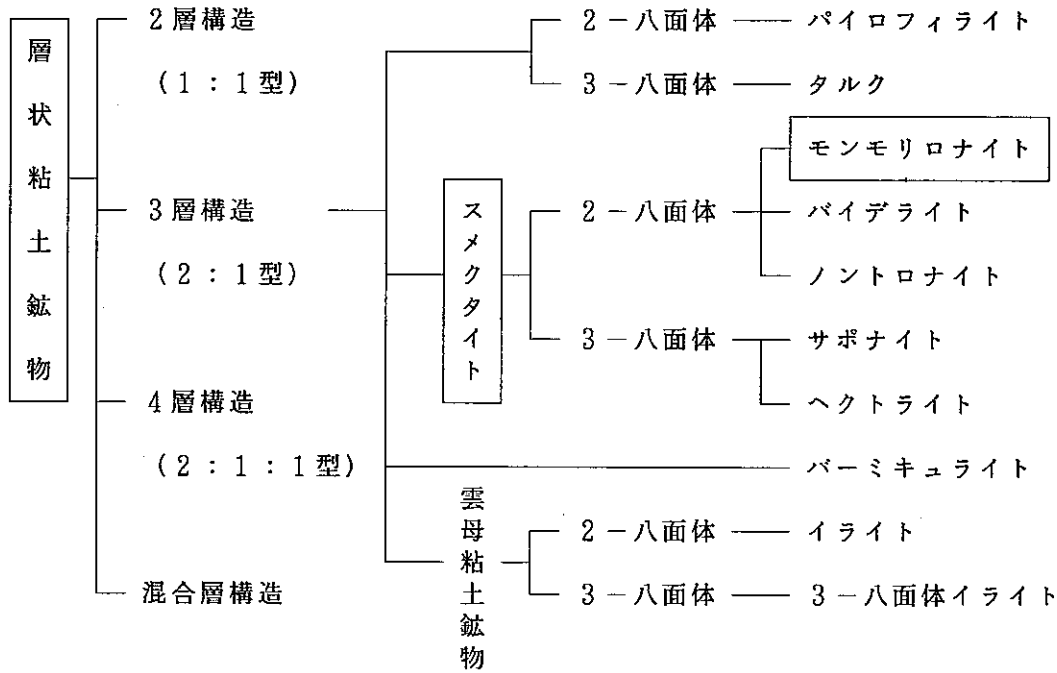
Weir, A.H. and Rayner, J.H. (1974)

An interstratified illite-smectite from Denchworth series soil in weathered
Oxford clay : *Clay Minerals*, 10, 173-187

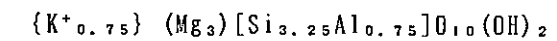
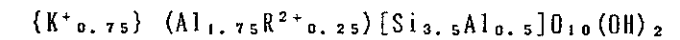
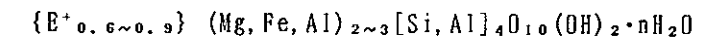
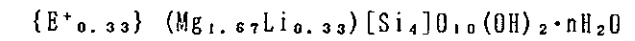
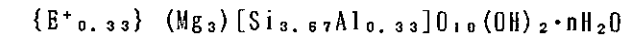
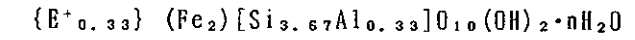
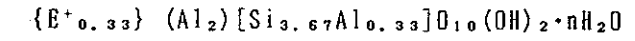
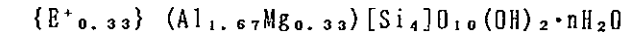
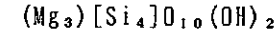
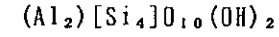
Weir, A.H., Ormerod, E.C. and El Mansey, I.M.I. (1975)

Clay mineralogy of sediments of the western Nile delta : *Clay Minerals*, 10, 369-
386

表1 粘土鉱物の分類



理想構造式



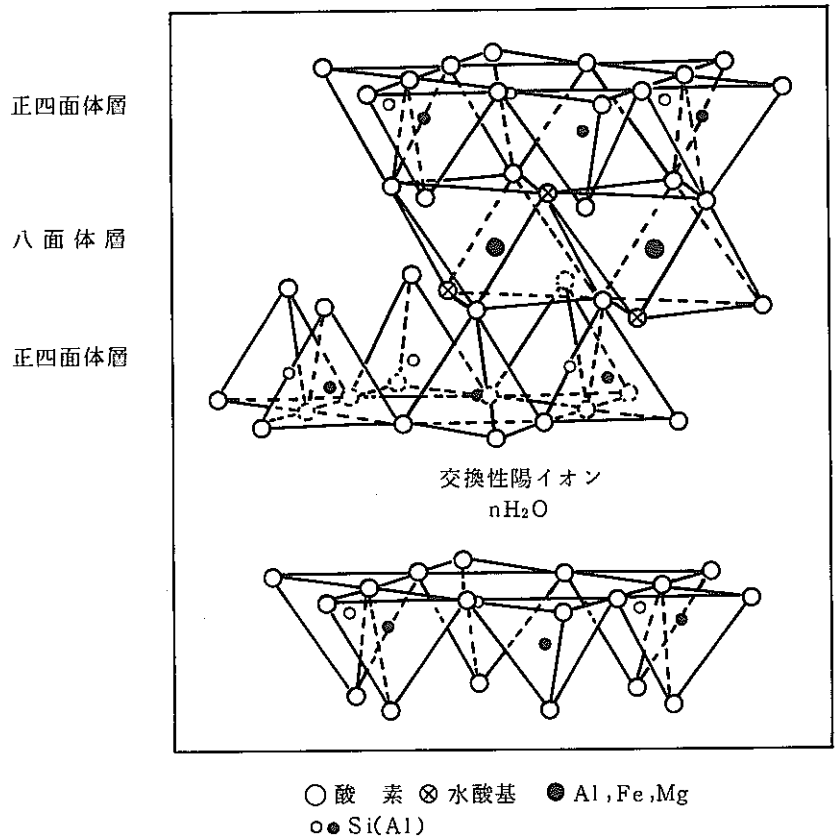


図1 モンモリロナイトの結晶構造
(R. E. Grim 「Clay Mineralogy」 56 (1968) Mc Graw-Hill Co.)

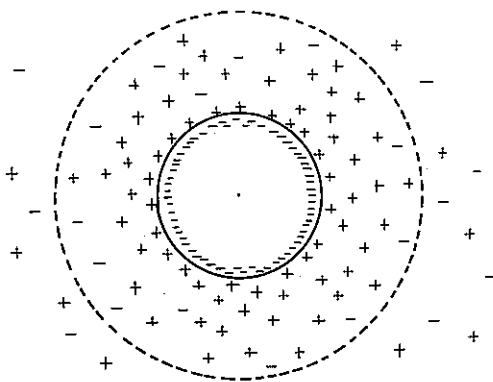


図2 電気二重層の模式図

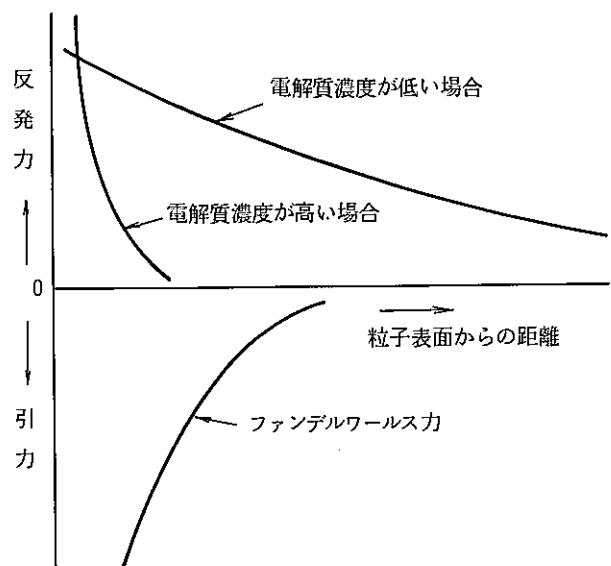


図3 粘土粒子間に働く反発と吸引のエネルギー曲線

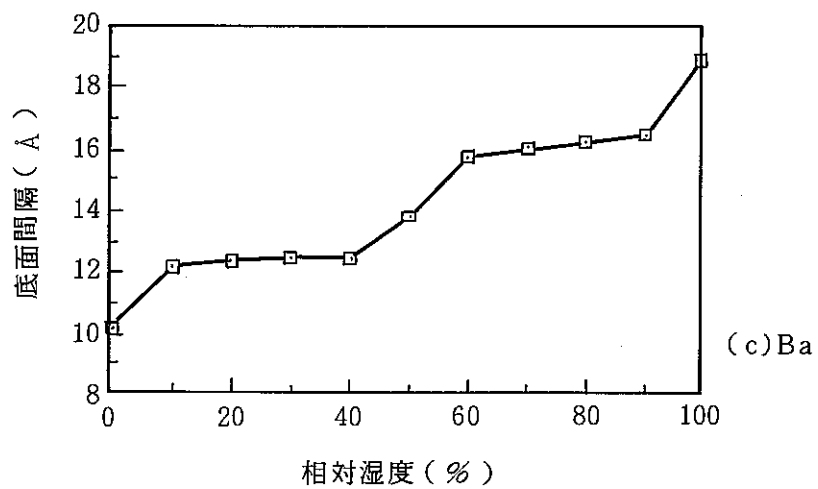
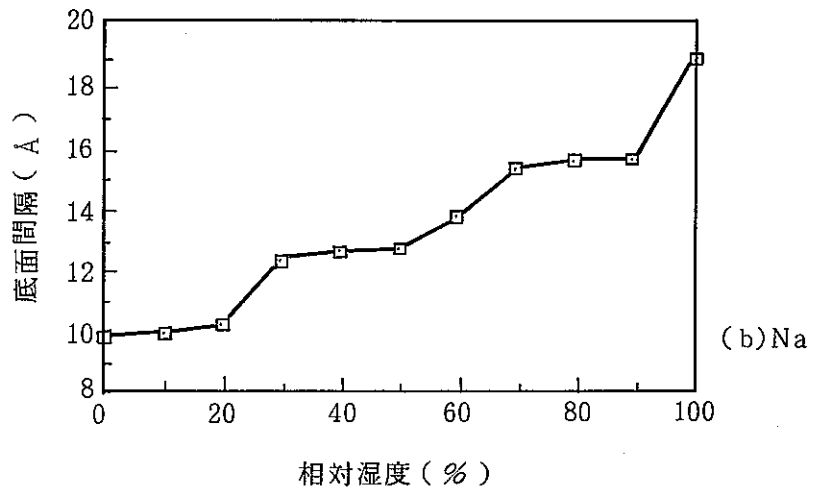
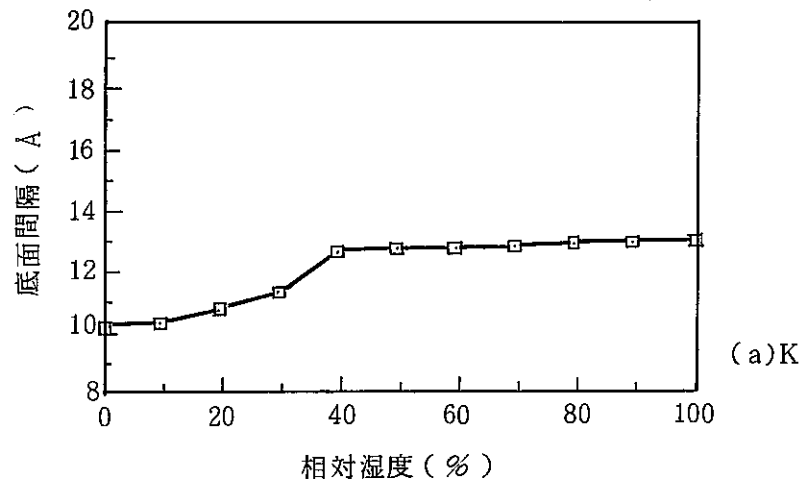


図4 イオン置換試料の相対湿度による底面距離の変化 (Sato, 1989)

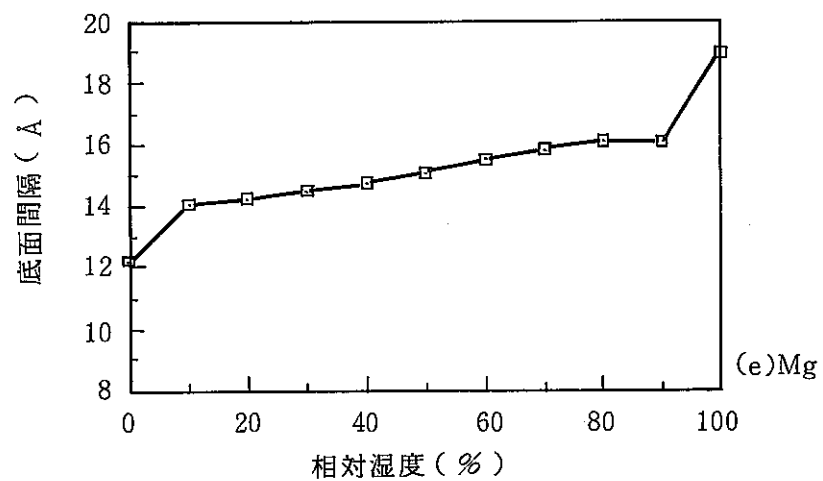
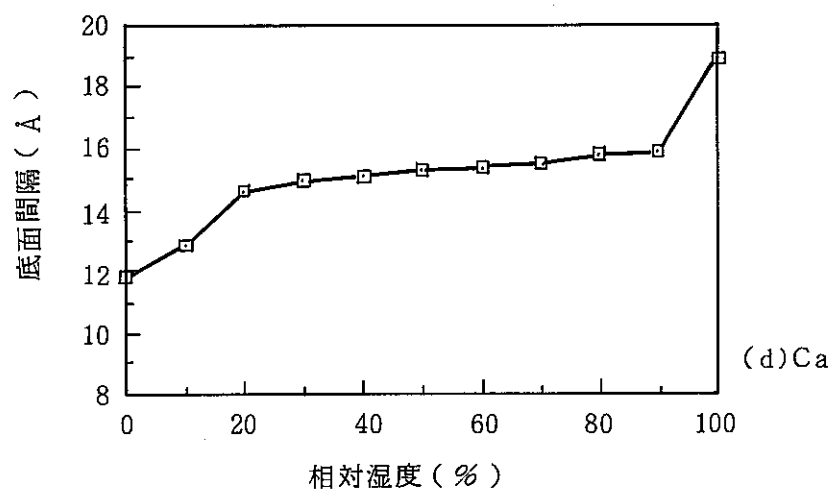


図4 イオン置換試料の相対湿度による底面距離の変化 (前頁より続く)

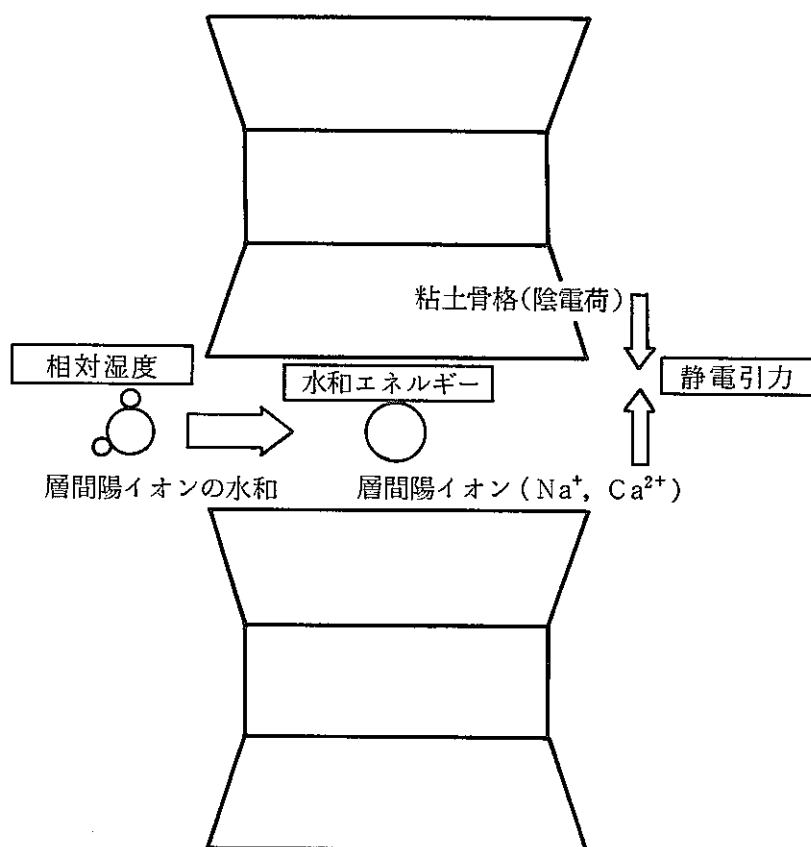


図5 層間膨張の要因

表2 Mineralogy and source of samples. (sato, 1989)

Sample	Mineralogy	Source	References*
<u>CMS samples</u>			
SWy-1	Na-mont.	Crook country, Wyoming	1
SAz-1	Ca-mont.	Apache country, Arizona	2
NG-1	Nontronite	Hohen Hagen, Germany	3
<u>TI samles</u>			
N1	Na-mont.	Mizumaki, Fukuoka pref.	4
T1	Na-mont.	Tsukinuno, mine, Yamagata pref.	4
M6	Ca-mont.	Matsuki mine, Akita pref.	4
<u>Other sample</u>			
Ts	Na-mont.	Tsukinuno mine, Yamagata pref.	5

*1 Knechtel and Patterson (1962)

2 Grim and Guven (1978)

3 Schneiderhorn (1965)

4 Iwasaki and Watanabe (1988)

5 Nagasawa (1988)

表3 Mineral formulae of selected samples. (sato, 1989)

Sample	Derived unit-cell formula	References*
SWy-1	$(\text{Si}_{3.92}\text{Al}_{0.08})(\text{Fe}^{3+}_{0.13}\text{Al}_{1.61}\text{Mg}_{0.20}\text{Fe}^{2+}_{0.06})\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{X}^{+0.34}$	1
SAz-1	$(\text{Si}_{3.93}\text{Al}_{0.07})(\text{Fe}^{3+}_{0.10}\text{Al}_{1.40}\text{Mg}_{0.50})\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{X}^{+0.57}$	1
NG-1	$(\text{Si}_{3.70}\text{Al}_{0.30})(\text{Fe}^{3+}_{1.80}\text{Al}_{0.13}\text{Mg}_{0.10})\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{X}^{+0.31}$	1
N1	$(\text{Si}_{3.86}\text{Al}_{0.14})(\text{Fe}^{3+}_{0.13}\text{Al}_{1.64}\text{Mg}_{0.23}\text{Fe}^{2+}_{0.01})\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{X}^{+0.34}$	2
T1	$(\text{Si}_{3.76}\text{Al}_{0.24})(\text{Fe}^{3+}_{0.04}\text{Al}_{1.73}\text{Mg}_{0.15}\text{Fe}^{2+}_{0.03})\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{X}^{+0.40}$	2
M6	$(\text{Si}_{3.89}\text{Al}_{0.11})(\text{Fe}^{3+}_{0.10}\text{Al}_{1.53}\text{Mg}_{0.36})\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{X}^{+0.47}$	2
Ts	$(\text{Si}_{3.93}\text{Al}_{0.07})(\text{Fe}^{3+}_{0.10}\text{Al}_{1.51}\text{Mg}_{0.37}\text{Fe}^{2+}_{0.02})\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{X}^{+0.46}$	3

*1 Jaynes and Bigham (1987)

2 Iwasaki and Watanabe (1988)

3 Nagasawa (1988)

表4 Charge distribution of selected samples. (Sato, 1989)

Sample	Tetrahedral	Octahedral	Total
SWy-1	-0.08	-0.26	-0.34
SAz-1	-0.07	-0.50	-0.57
NG-1	-0.30	-0.01	-0.31
N1	-0.14	-0.20	-0.34
T1	-0.24	-0.16	-0.40
M6	-0.11	-0.36	-0.47
Ts	-0.07	-0.39	-0.46

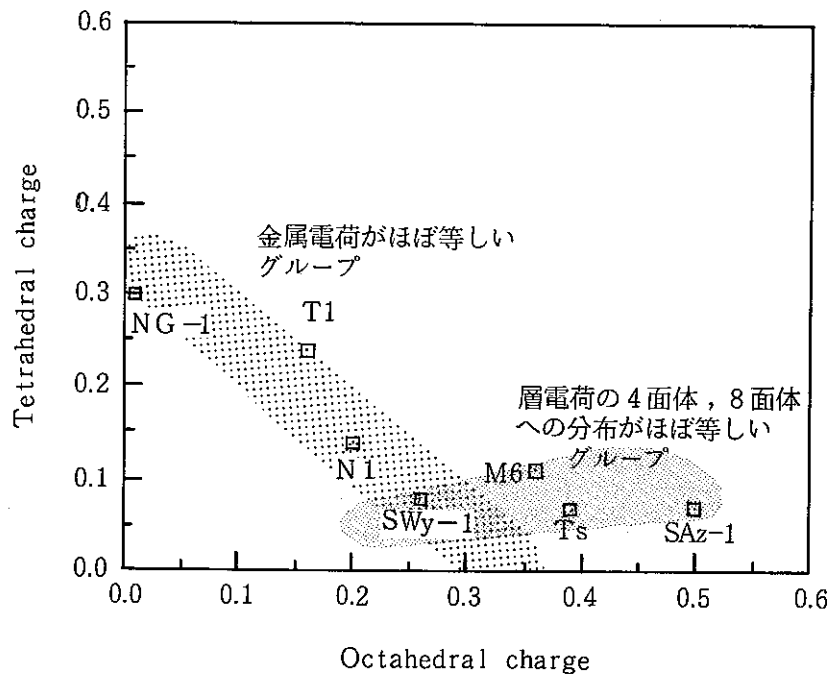


図6 Charge distribution of selected samples. (sato, 1989)

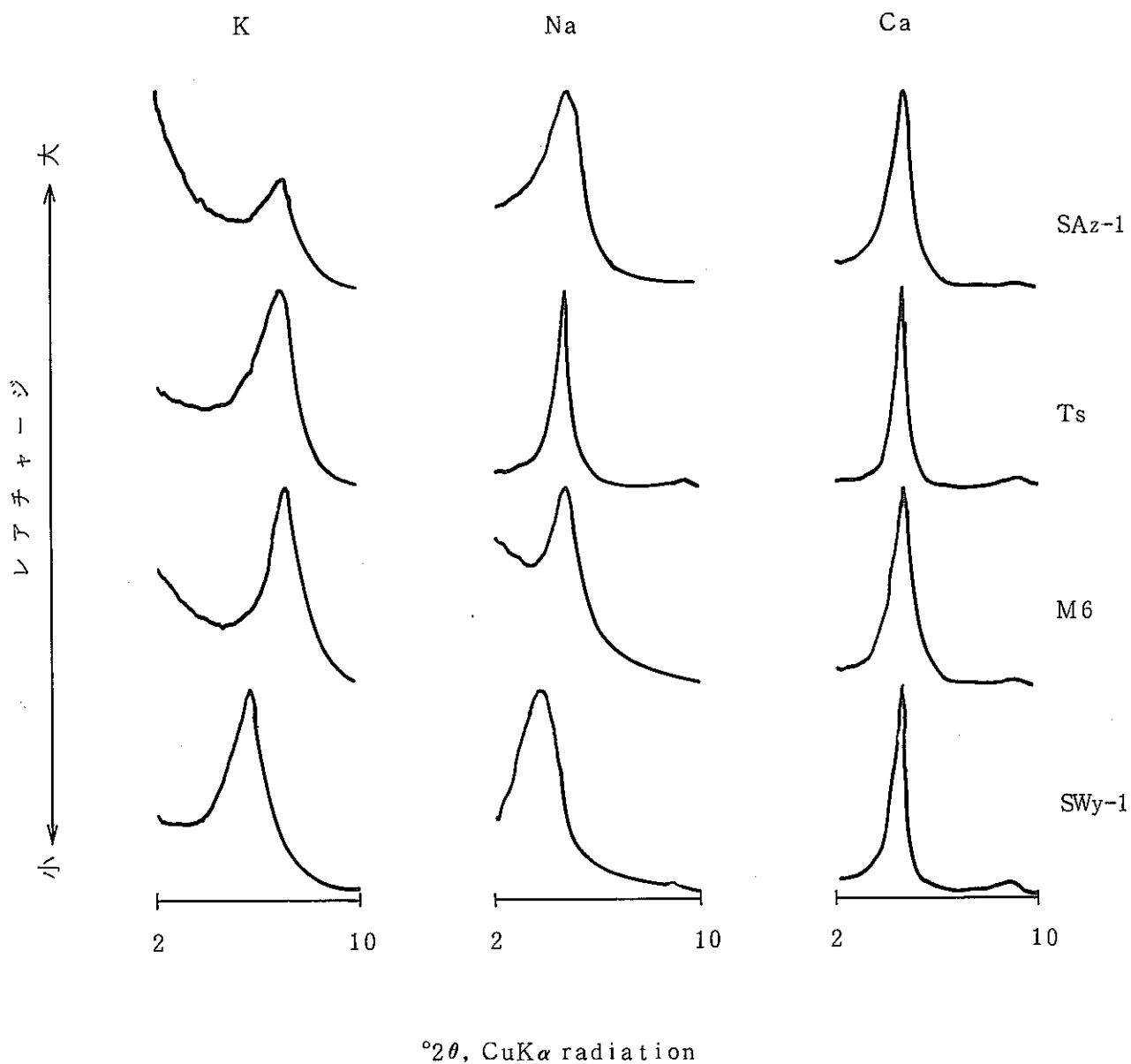


図7 X-ray 001 reflection patterns of K-, Na- and Ca-saturated samples at 100% RH. The proportion of octahedral substitution in these samples is similar. (sato, 1989)

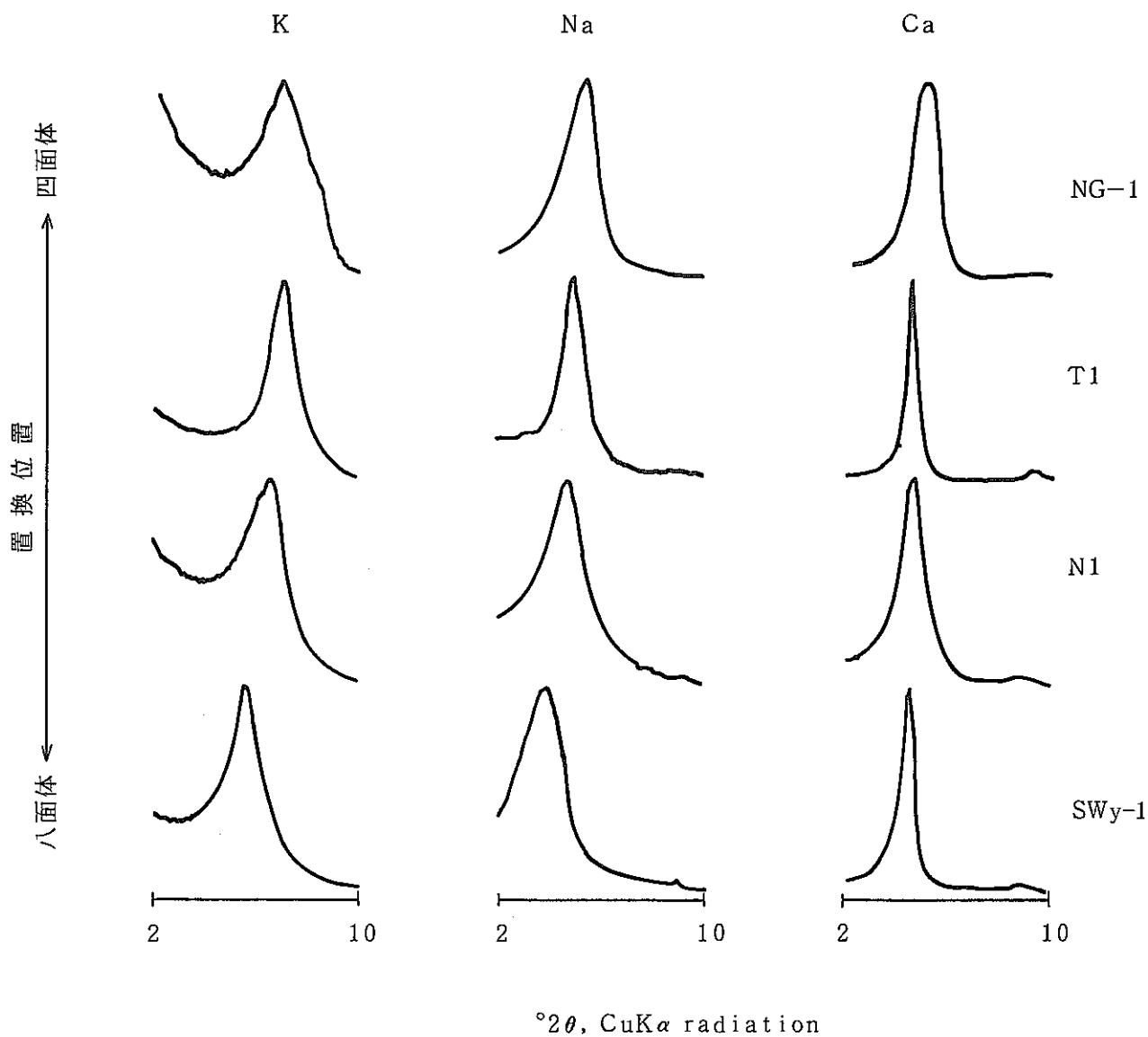
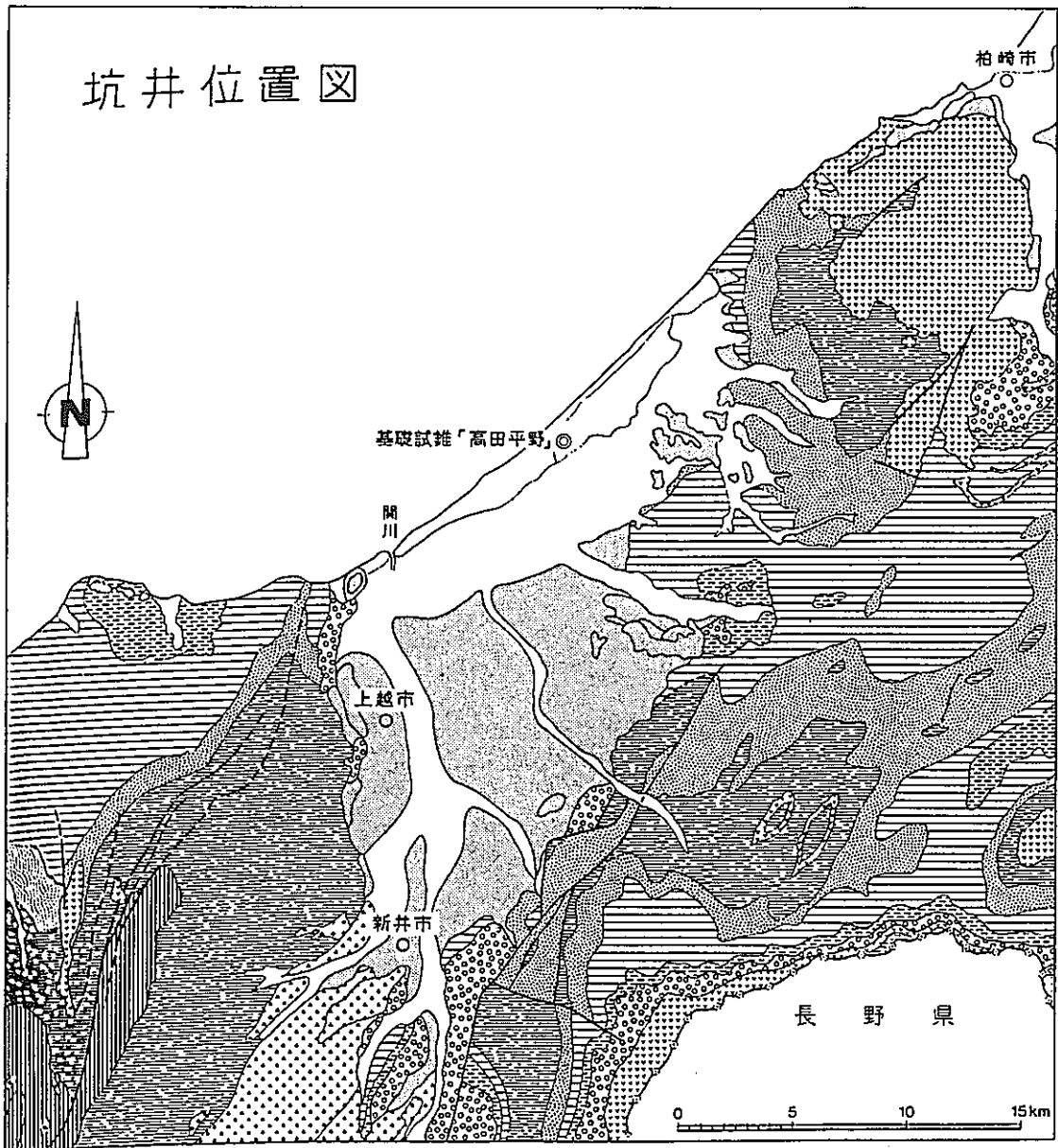
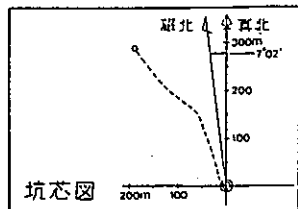


图8 X-ray 001 reflection patterns of K-, Na- and Ca-saturated samples at 100% RH. The value of layer charge in these samples is similar. (sato, 1989)



- | | | | |
|--|-------|--|--------|
| | 沖積層 | | 寺泊層 |
| | 段丘堆積物 | | 七谷層 |
| | 魚沼層群 | | 火成岩類 |
| | 灰爪層 | | 火砕流堆積物 |
| | 西山層 | | 安山岩 |
| | 椎谷層 | | 内緑玢岩 |

坑口	北緯	37°13'21.285
	東経	138°20'01.593
坑底	北緯	37°13'30.684
	東経	138°19'53.877
標高		11 ^m 82



地質図は新潟県発行「新潟県地質図」(1977)より編集

図9 基礎試錐「高田平野」坑井位置

表5 ボーリングコアサンプル深度一覧

サンプルNo	深 度 (m)
1	1300.00-1300.09
2	1300.76-1300.83
3	1301.60-1301.65
4	1302.65-1302.75
5	1304.20-1304.30
6	1520.40-1520.50
7	1520.75-1520.85
8	1521.55-1521.58
9	1522.20-1522.30
10	1791.00-1791.10
11	1792.10-1792.20
12	1794.10-1794.20
13	2200.98-2201.10
14	2202.09-2202.18
15	2672.77-2672.83
16	2673.89-2673.95
17	2676.70-2676.80
18	3286.00-3286.08
19	3286.80-3286.90
20	3288.70-3288.75
21	3290.50-3290.55
22	3857.04-3857.09
23	3857.97-3858.00
24	3859.20-3859.25
25	3861.40-3861.50
26	4315.00-4315.05
27	4317.82-4317.90
28	4716.30-4716.39
29	4717.90-4717.94
30	4718.60-4718.65
31	5101.79-5101.85
32	5102.70-5102.73

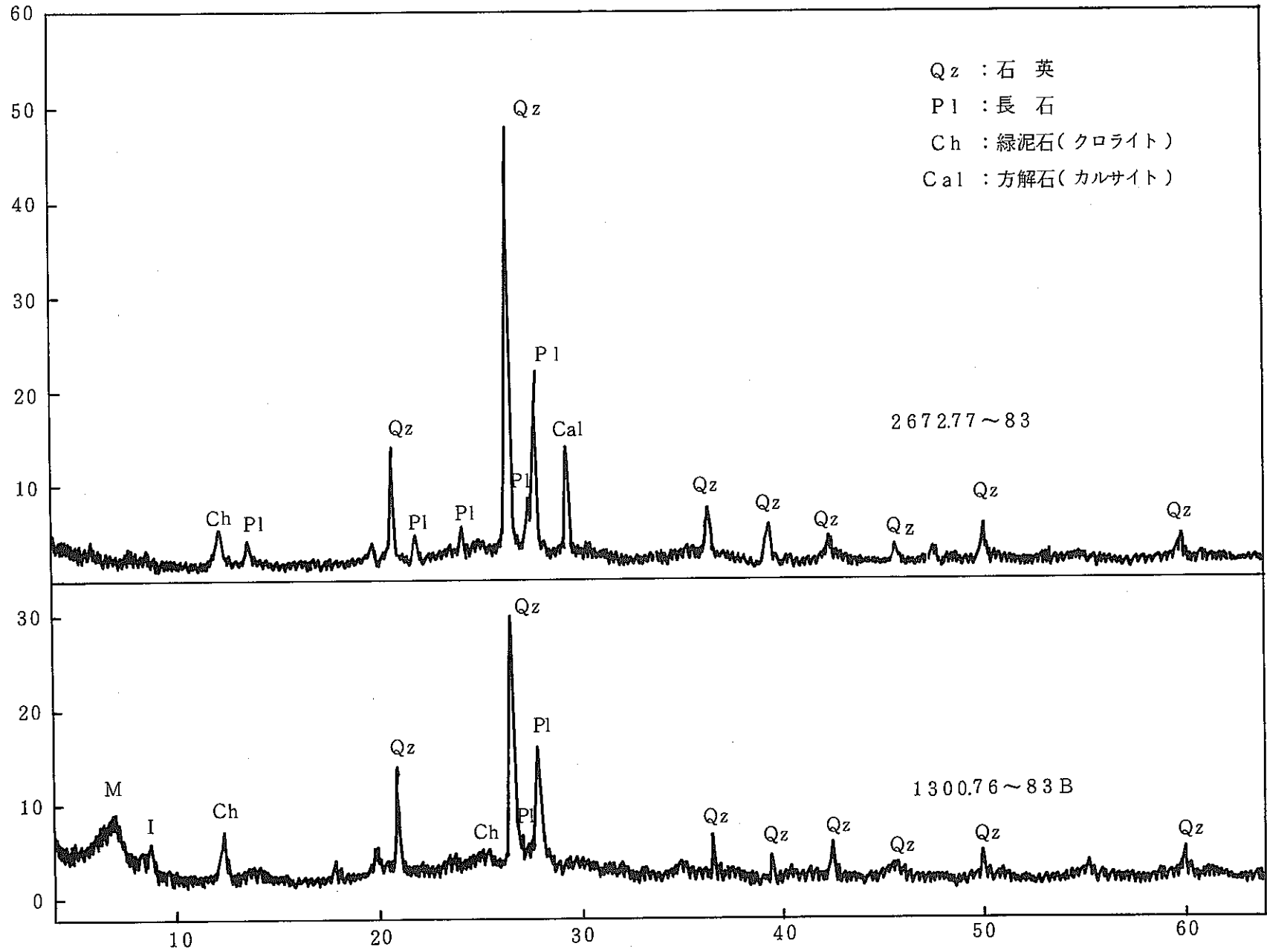


図10 粉末定方位試料のX線回折像

表6 渡辺の判定図に必要なピークの回折角

深度, サンプル名	回折角 (2θ)				
	l_1	l_2	l_3	$\Delta 2\theta_1^*$	$\Delta 2\theta_2^{**}$
1300.00A	5.2	10.3	15.7	5.1	5.4
1300.00B	5.2	10.4	15.9	5.2	5.5
1300.76A	5.2	10.4	15.7	5.2	5.3
1300.76B	5.2	10.4	15.8	5.2	5.4
1301.60	5.2		15.7		
1302.65	5.2	10.3	15.8	5.1	5.5
1304.20	5.2		15.9		
1520.40A	5.2				
1520.40B	5.2		16.0		
1520.40C	5.2				
1520.40D	5.2		16.0		
1520.40E	5.2		15.9		
1520.75A	5.2		16.0		
1520.75B	5.2		15.9		
(<0.2 μ m)	(5.2	9.8	16.0	4.4	6.4)
1522.20A	5.1		16.0		
1522.20B	5.1		16.0		
(<0.2 μ m)	(5.1	9.8	15.8	4.7	6.0)
1522.20C	5.1	10.1	15.7	5.0	5.6
1522.20D	5.1		15.8		
1791.00	6.2				
1792.10	6.2		16.7		
(<0.2 μ m)	(6.4	9.4	16.7	3.0	7.3)
1794.10	6.2	9.4	16.6	3.2	7.2
2200.98	6.3		17.0		
2202.09A	6.3		17.0		
2202.09B	6.3				
2672.77	6.3		17.0		
2673.89	6.8	9.4	16.9	2.6	7.5
2676.70A					
2676.70B	7.0	9.0	17.4	2	8.4
2676.70C	6.9				
3286.00A	7.4	9.1	17.2	1.7	8.1
3286.00B	7.4	9.2	17.2	1.8	8.0

* $\Delta 2\theta_1 = l_2 - l_1$ ** $\Delta 2\theta_2 = l_3 - l_2$

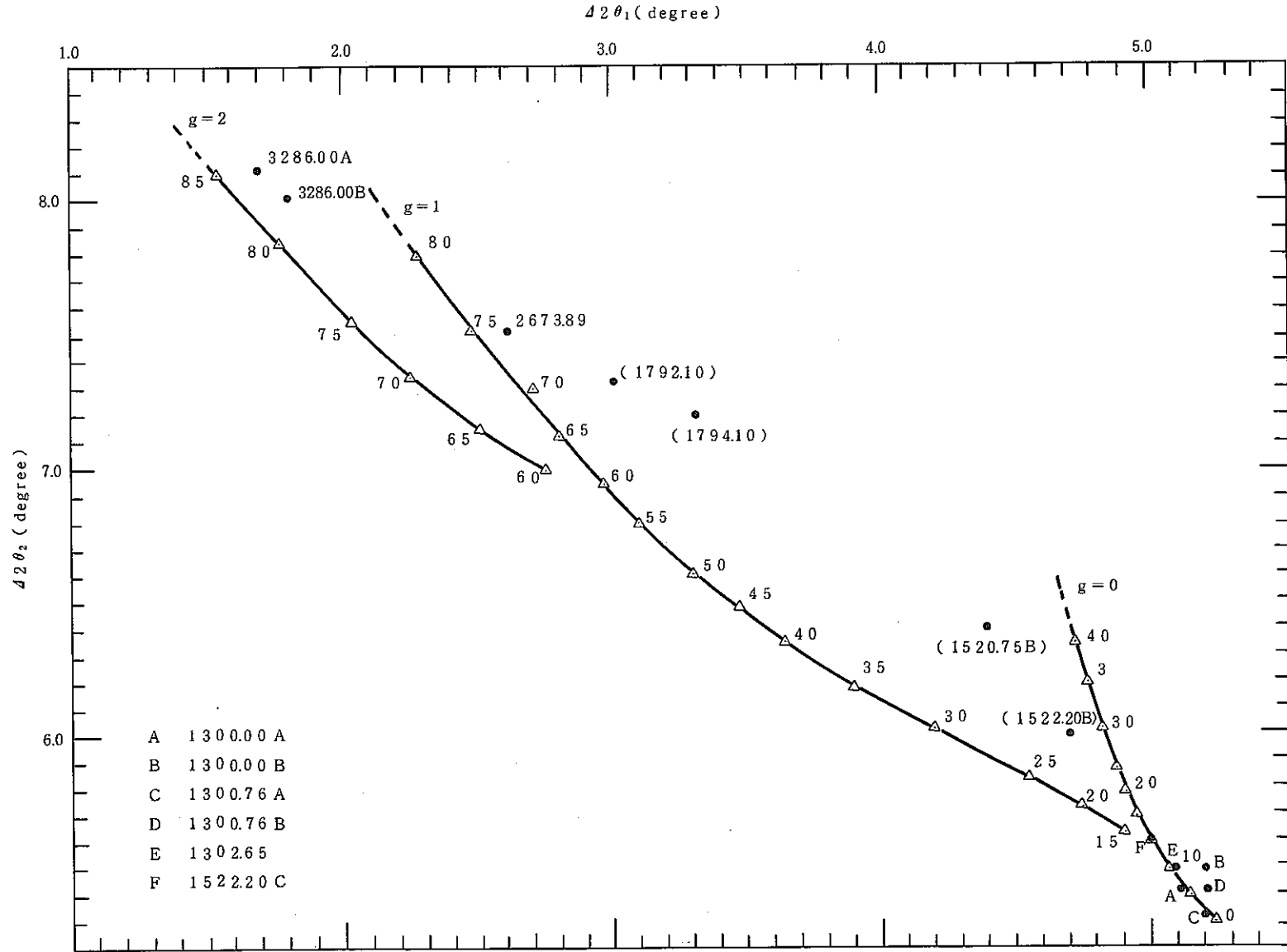


図11 コアサンプル中に見られるモンモリロナイトからイライトへの変質
 渡辺の判定図上へのプロット

() は0.2μm以下の粘土分によるプロット

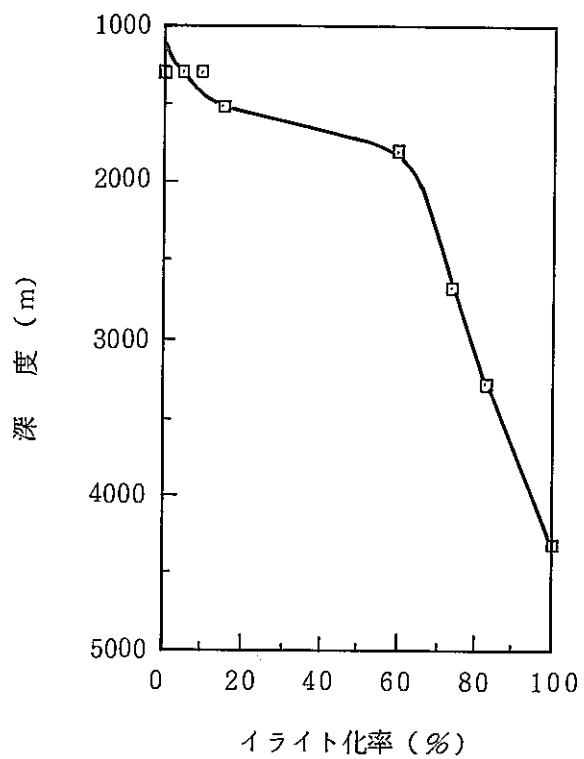


図12 深度とイライト化率との関係

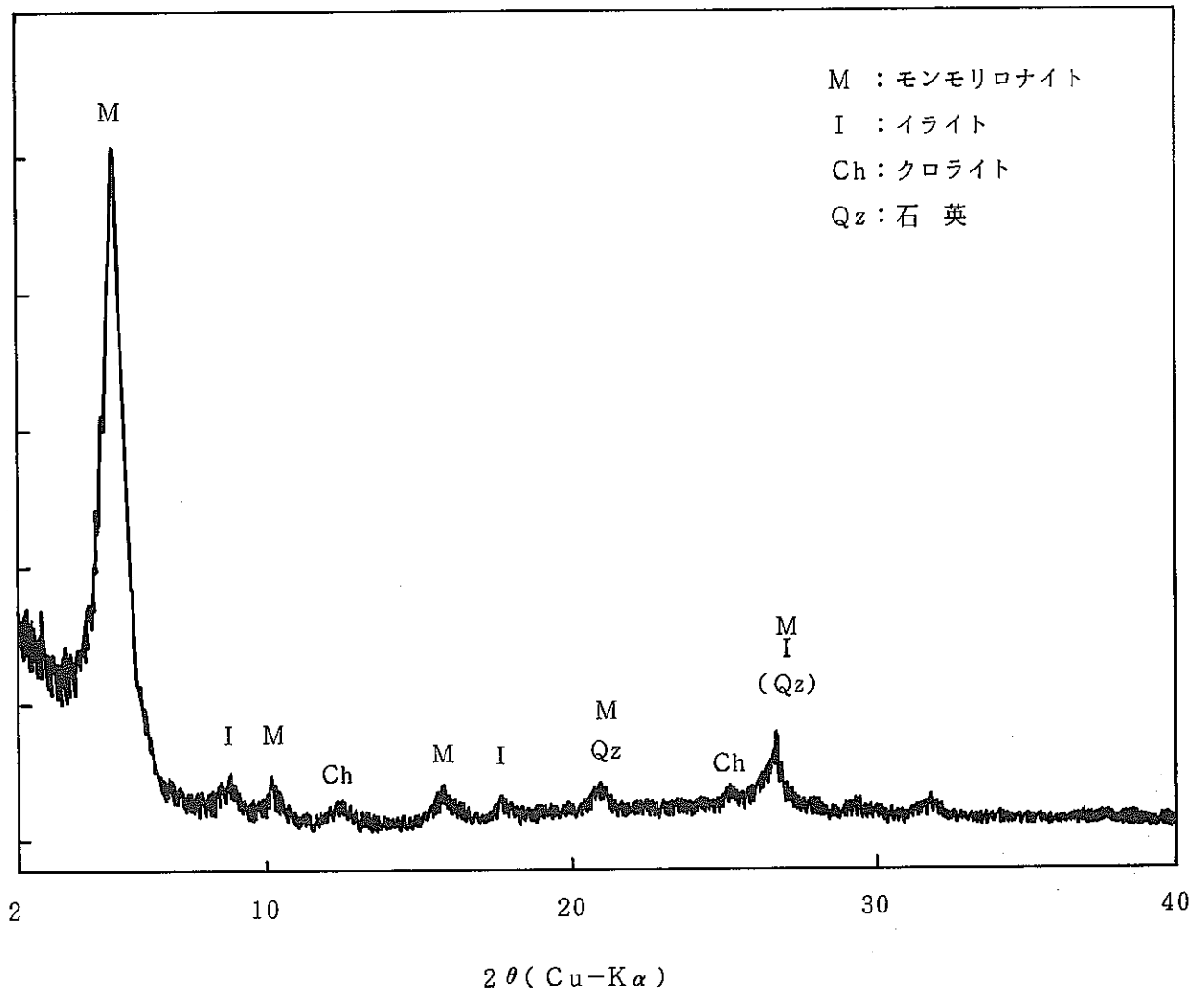


図13(a) BG処理定方位試料X線回折像 (1300.00A)
モンモリロナイト, イライト, クロライトの
00 l のシリーズが確認できる。

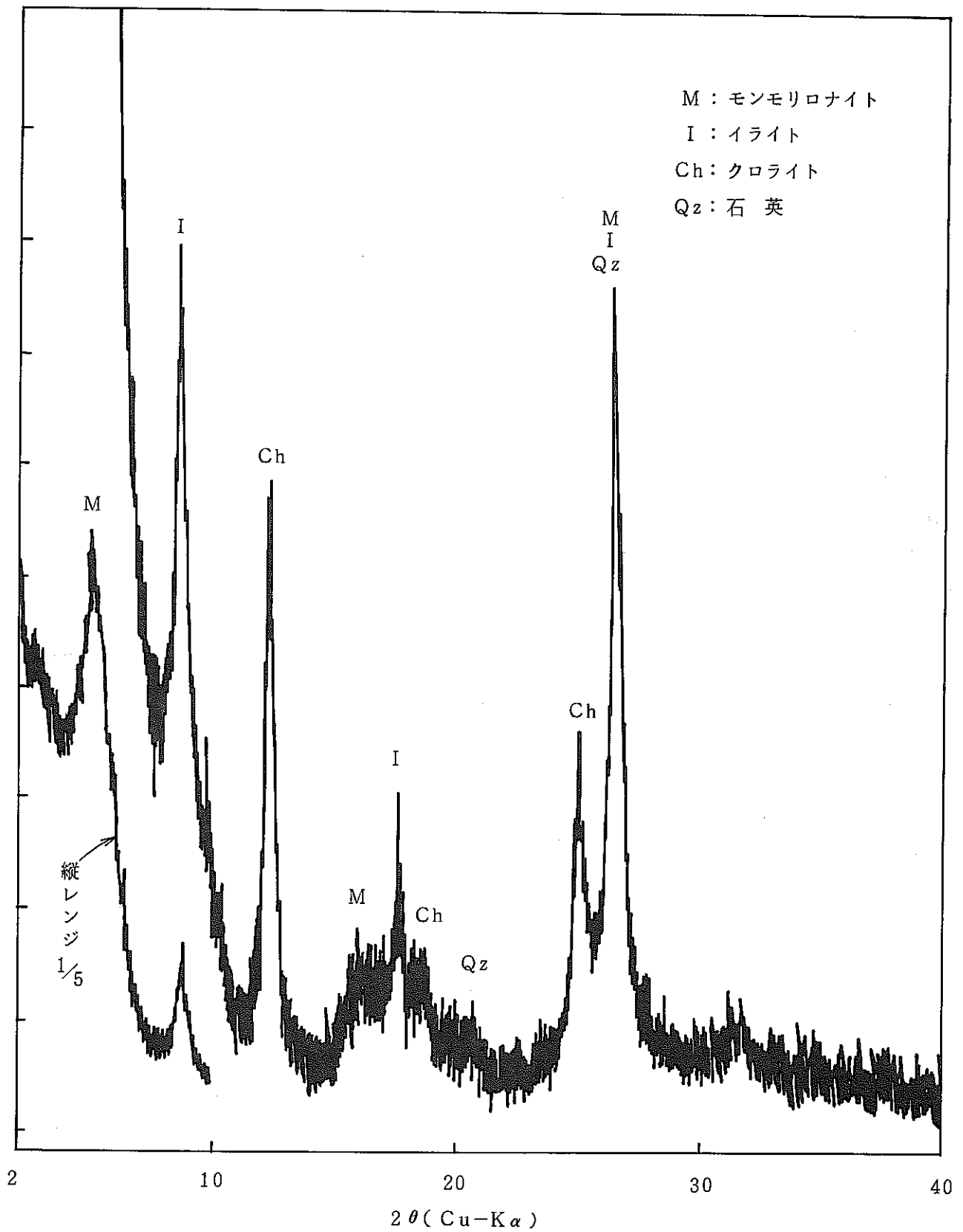


図13(b) EG処理定方位試料X線回折像 (1520.75A)
 モンモリロナイト, 10° 付近のピークが確認できない。

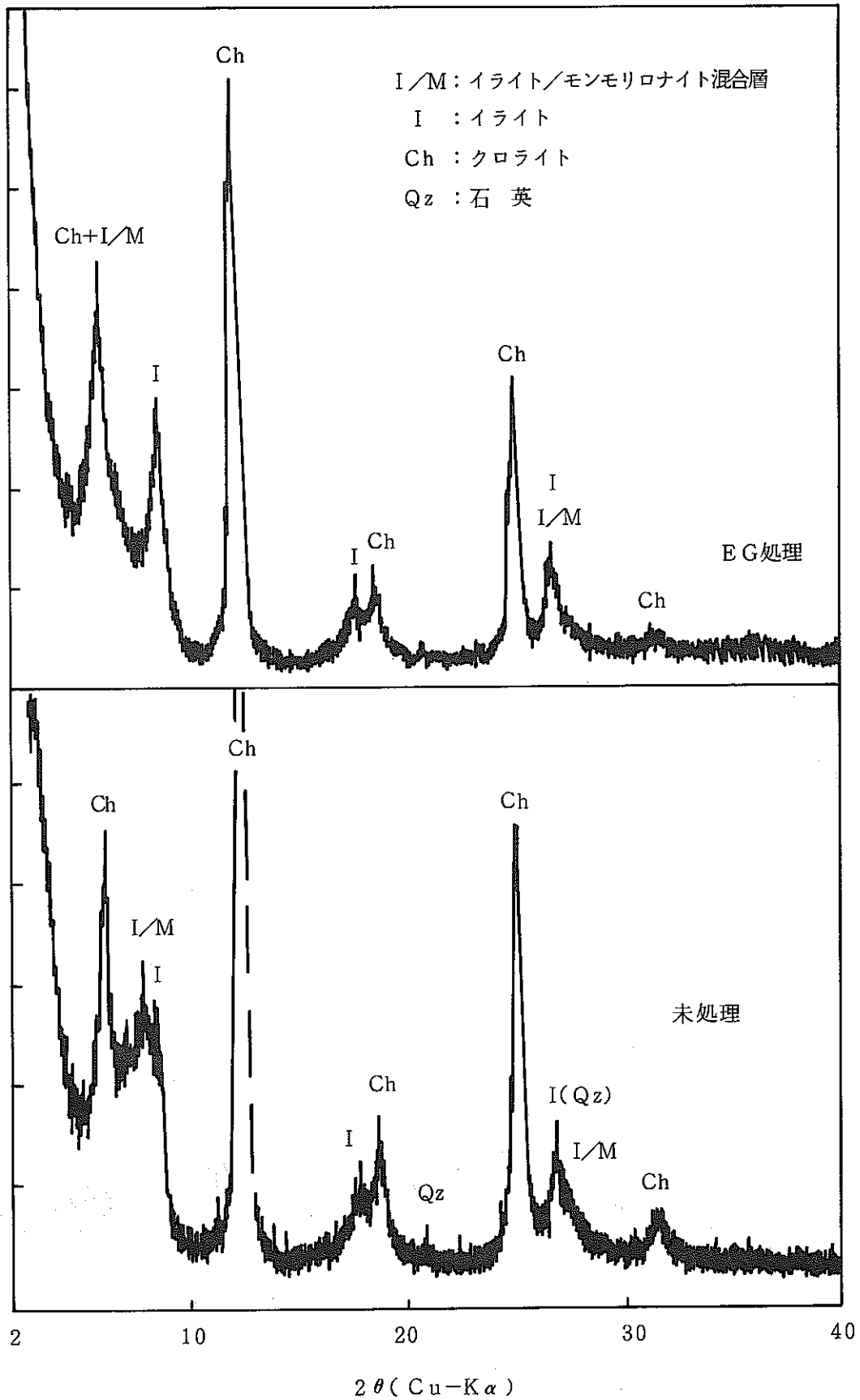


図13(c) 定方位試料 X線回折像 (1791.00A)

上 : EG処理, 下 : 未処理

EG処理ではモンモリロナイトとクロライトのピークが重なっている。

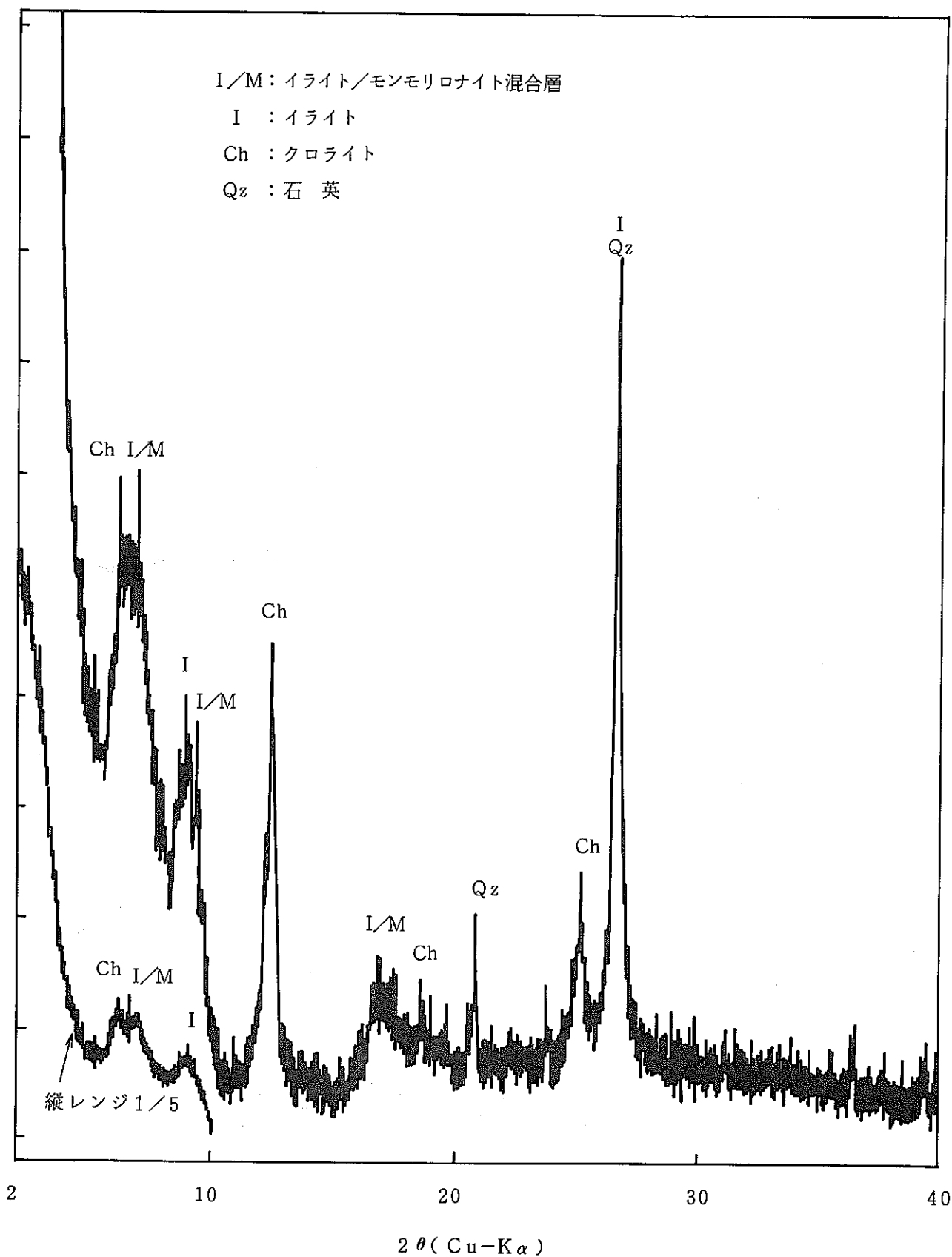


図13(d) EG処理定方位試料 X線回折像 (2673.89A)
 モンモリロナイトとクロライトのピークが分離してくる。

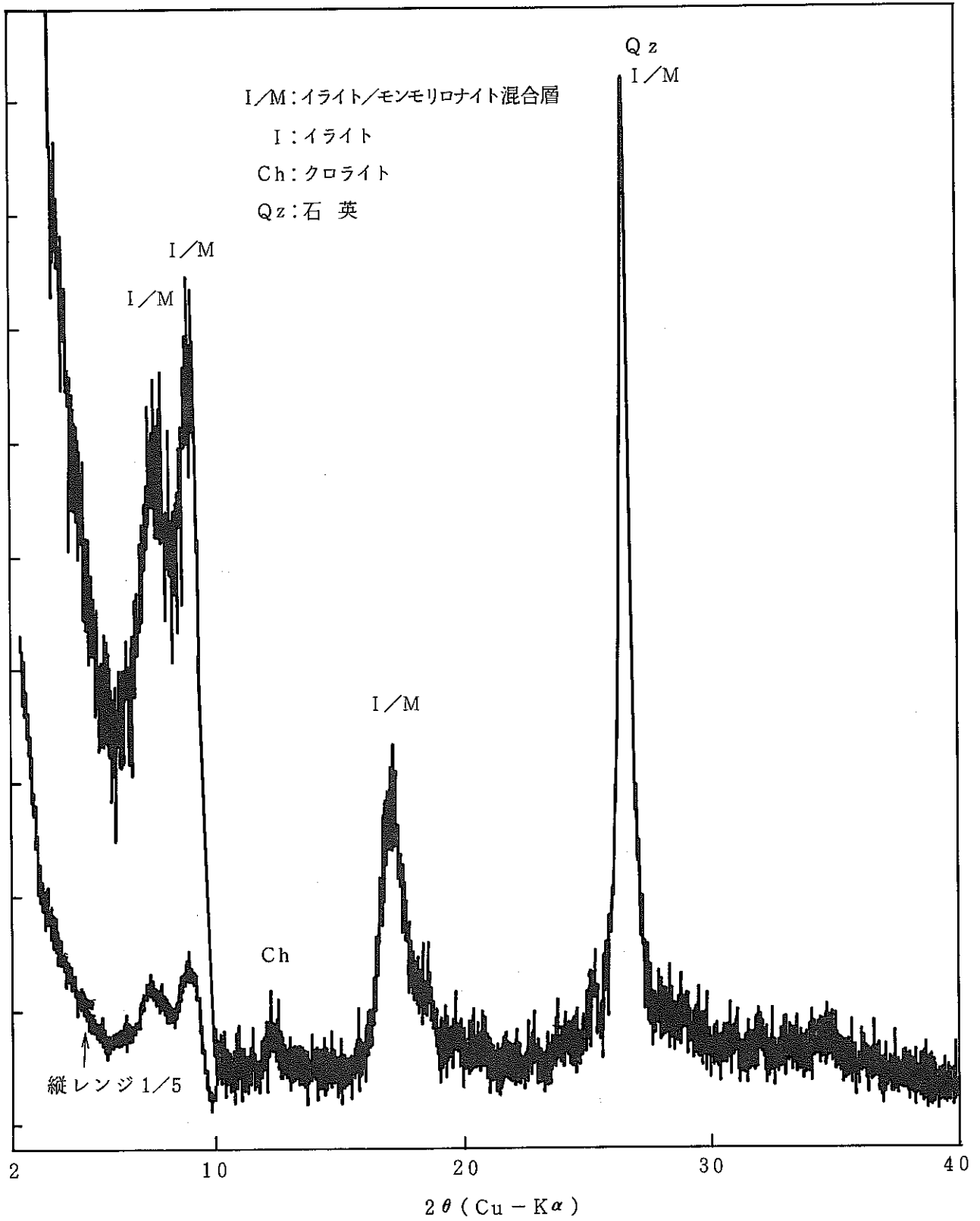


図13(e) BG処理定方位試料X線回折像 (3286.00A)
高い規則性に特有の低角のダブルピークが確認される。

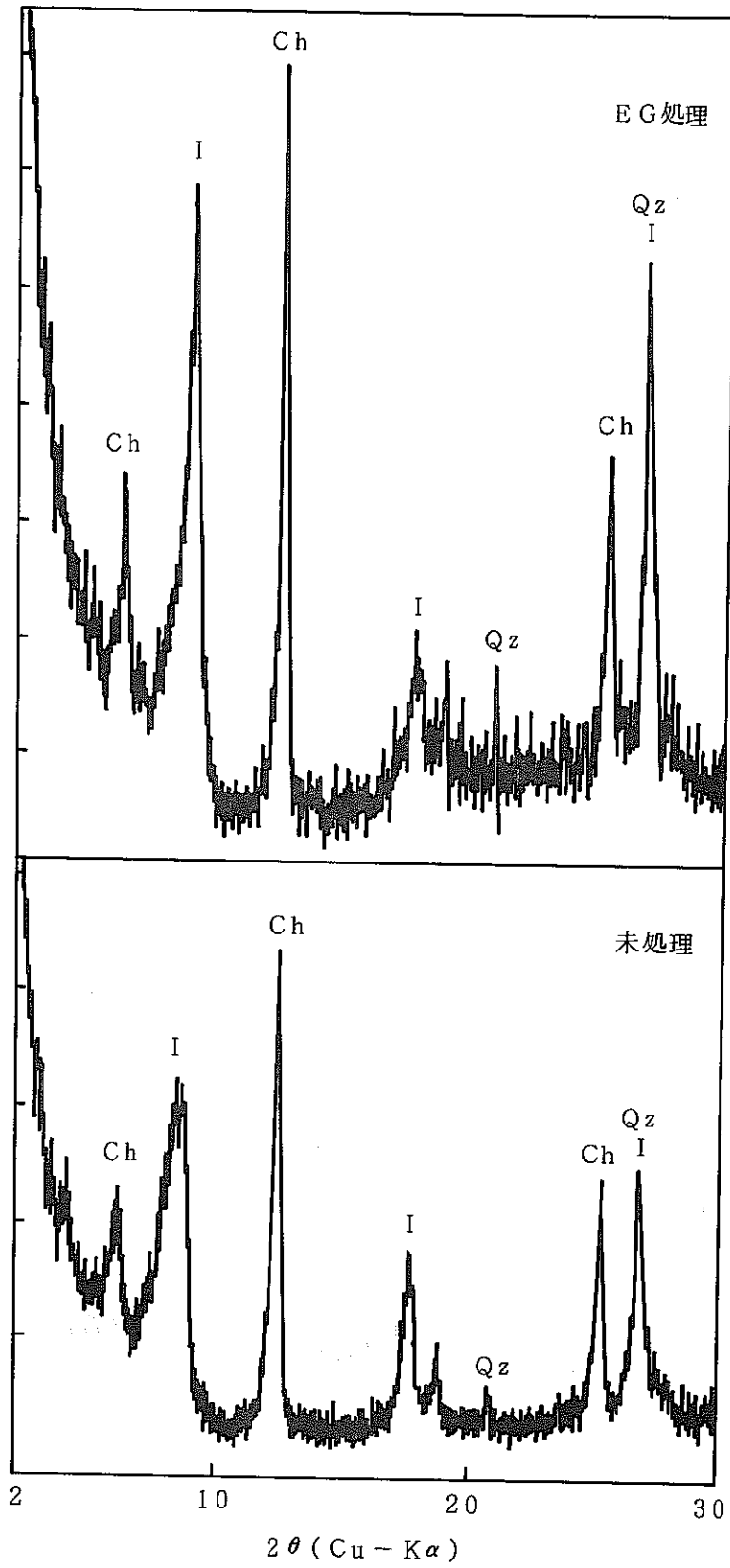


図13(f) 定方位試料X線回折像 (3859.20A)

上：EG処理，下：未処理

モンモリロナイトのピークは確認できないが、
両者でイライトのピークの半値巾，相対強度に差が認められる。

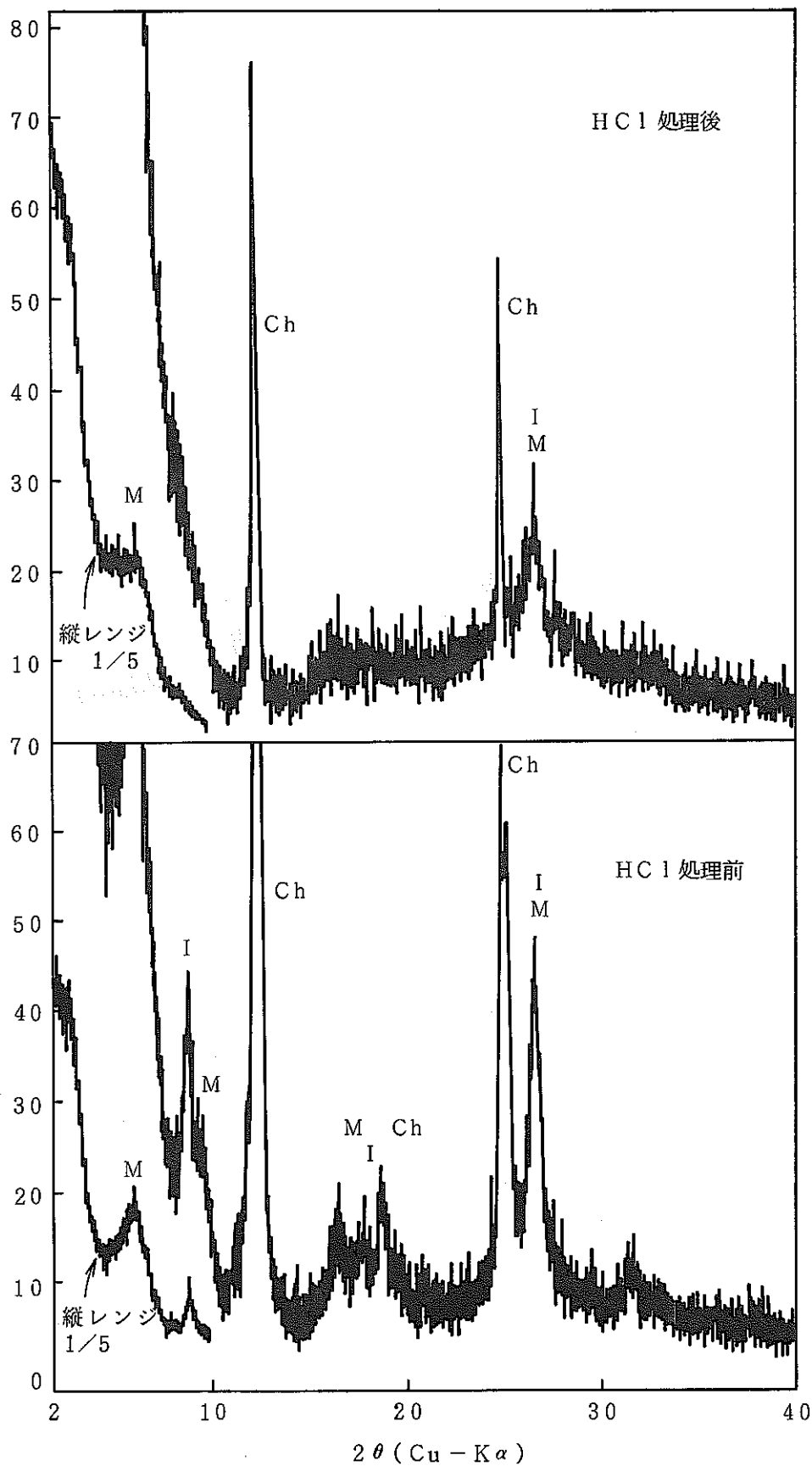


図14 塩酸処理によるX線回折像の変化 (1794.10)
 上: 処理後, 下: 処理前 (共にEG処理)

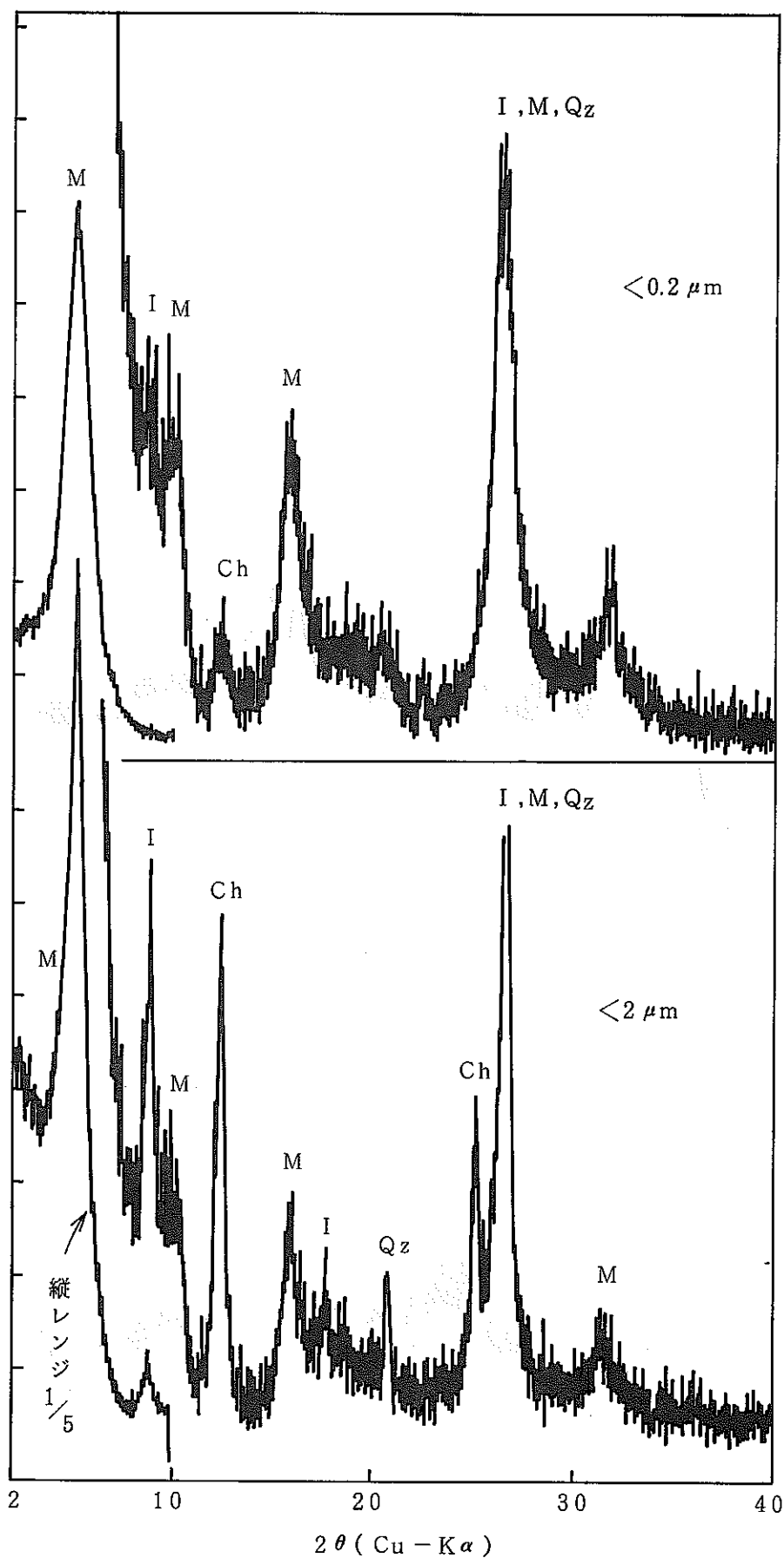


図15 試料の粒径によるX線回折像の変化 (1522. 20B)
 上: $0.2 \mu\text{m}$ 以下, 下: $2 \mu\text{m}$ 以下 (共にEG処理)

表7 Weir (1975) によるモンモリロナイト含有率の判定

	depth	Log a/b	M (%)
1300m付近	1300.00A	0.659	94
	1300.00B	0.507	88
	1300.76A	0.807	100
	1300.76B	0.506	90
	1301.60	0.337	79
	1302.65	0.337	79
	1304.25	0.274	76
1500m付近	1520.40A	0.083	62
	1520.40B	0.176	70
	1520.40D	0.145	68
	1520.40E	0.157	69
	1520.75A	0.112	65
	1520.75B	0.225	75
	1522.20A	0.170	68
	1522.20B	0.379	81
	1522.20C	0.423	82
	1522.20D	0.083	62

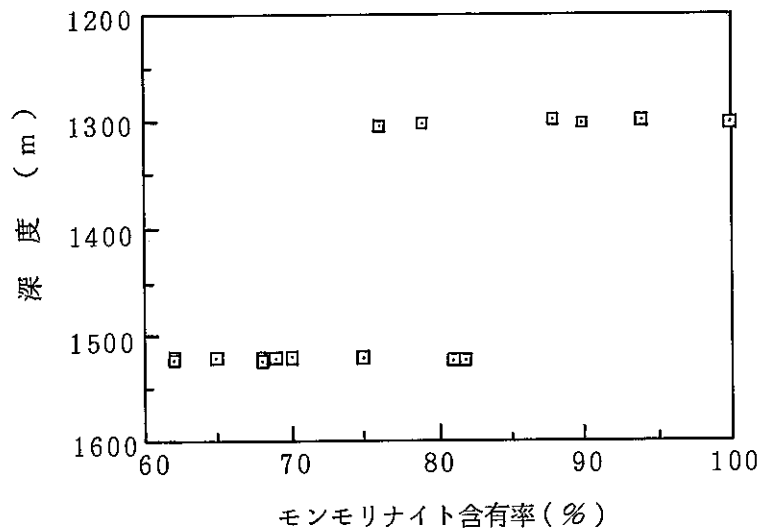


図16 Weir (1975) によるモンモリロナイト含有率の判定

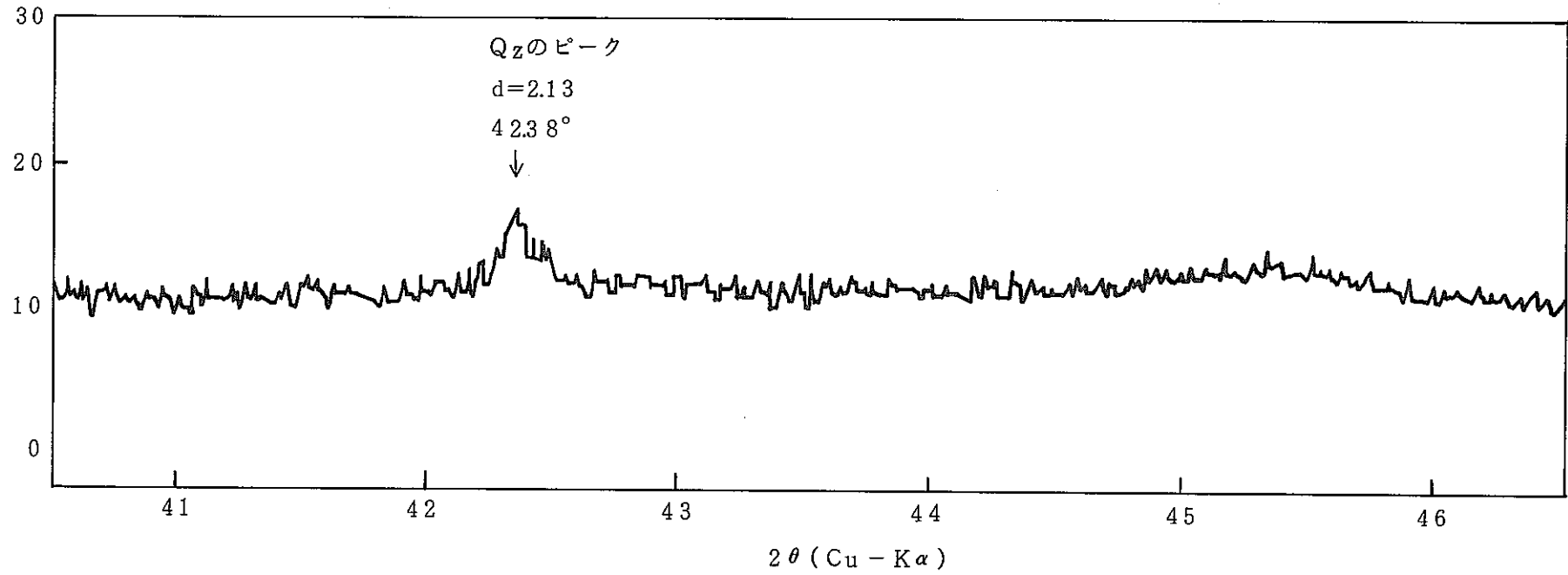


図17 Środón (1980) の判定法のためのX線回折像 (1522.20m)
判定の対象となるピークが認められない。

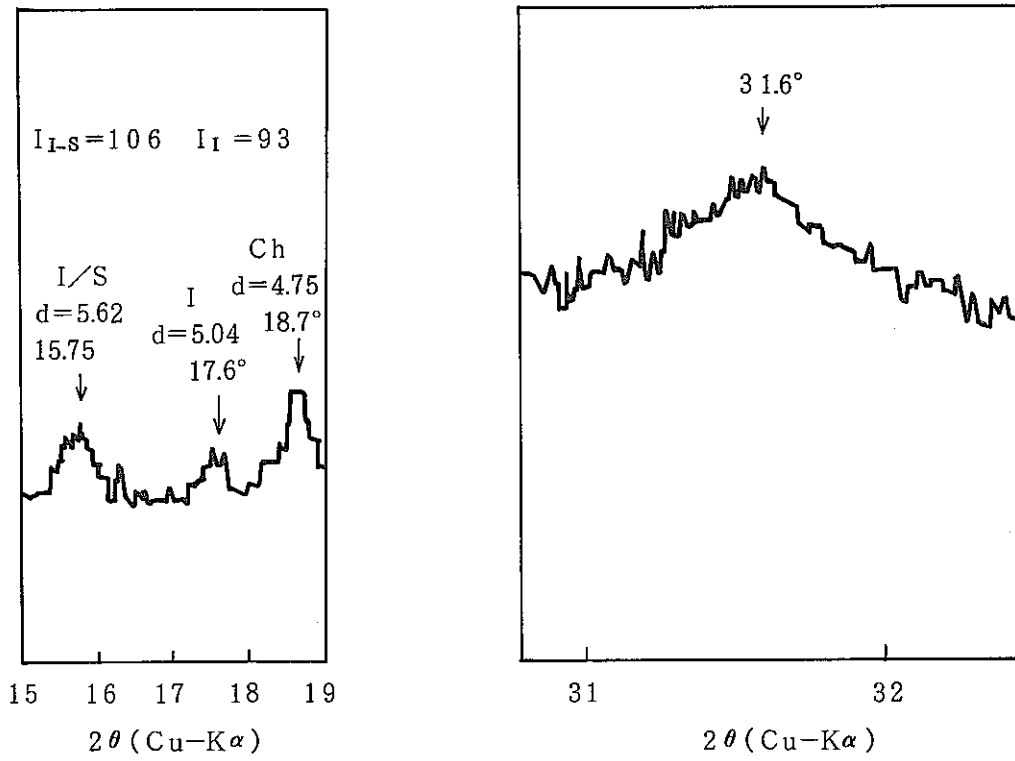
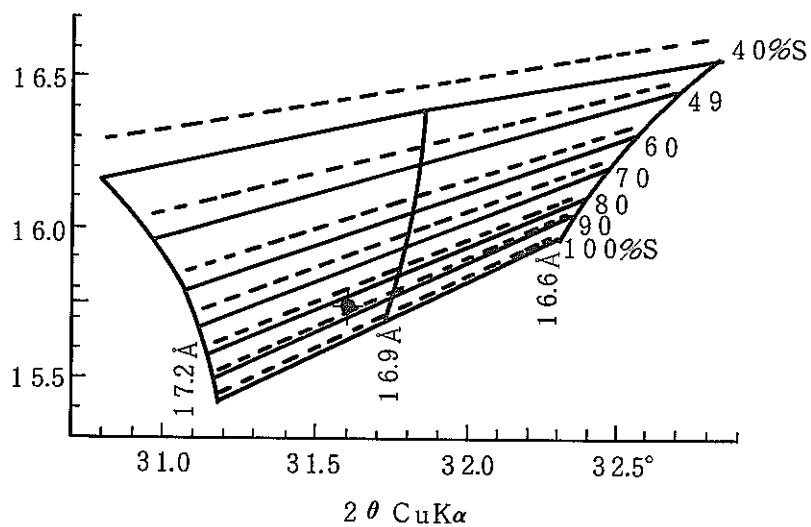
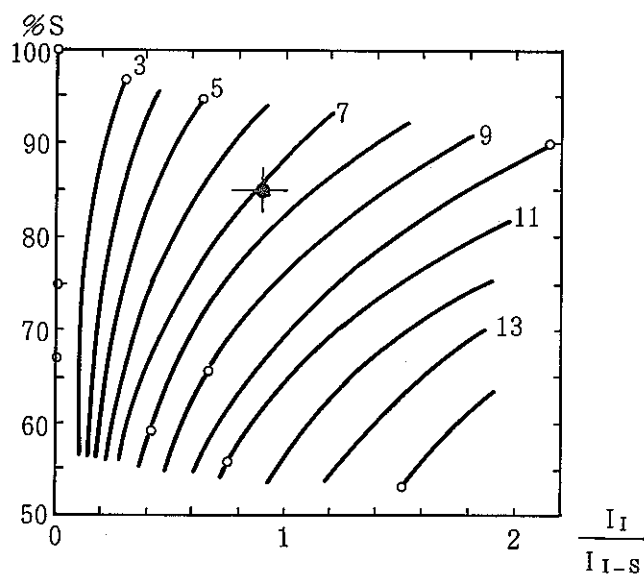


図18 Środón (1981) の判定法のためのX線回折像 (1522.20m)

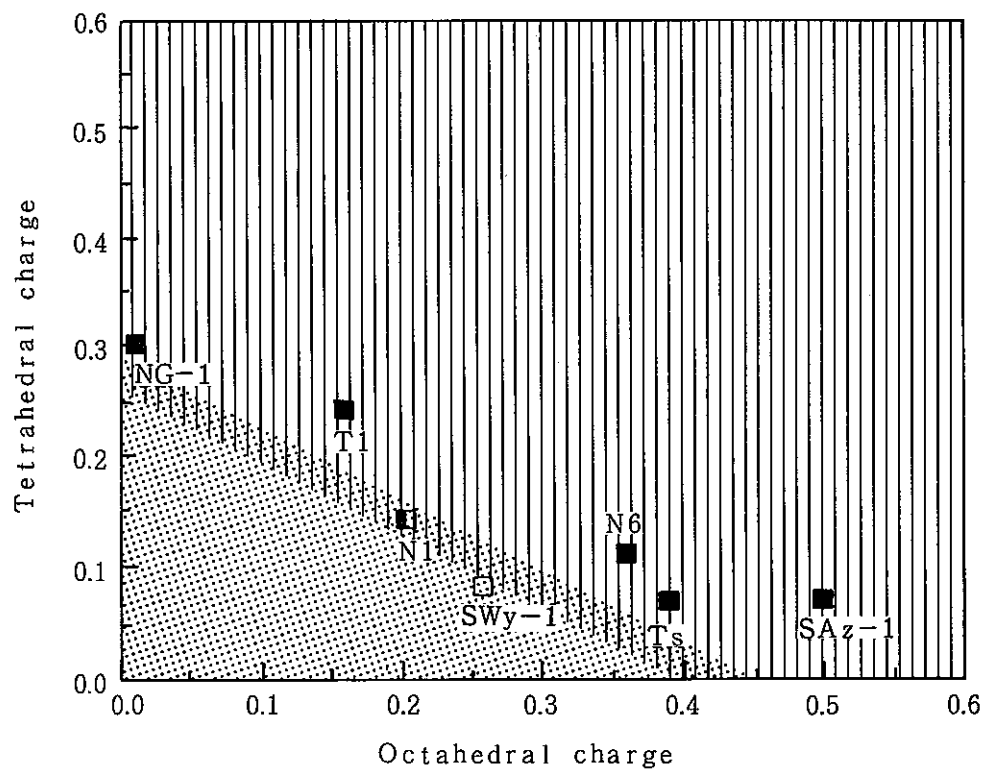


a) 主 判 定 図



b) 補 正 用 図

図19 Šrodon (1981) の判定図による判定 (1522.20mの試料に対して)



20 Charge distribution and $d(001)$ spacing at 100% RH of selected samples (K-saturated). (Sato, 1989)

- : 12.5Å phase (1 layer of water molecule),
- : 15.6Å phase (2 layers of water molecule),
- : intermediate,

striped area : only 1 water layer is formed

dotted area : 2 water layers are formed

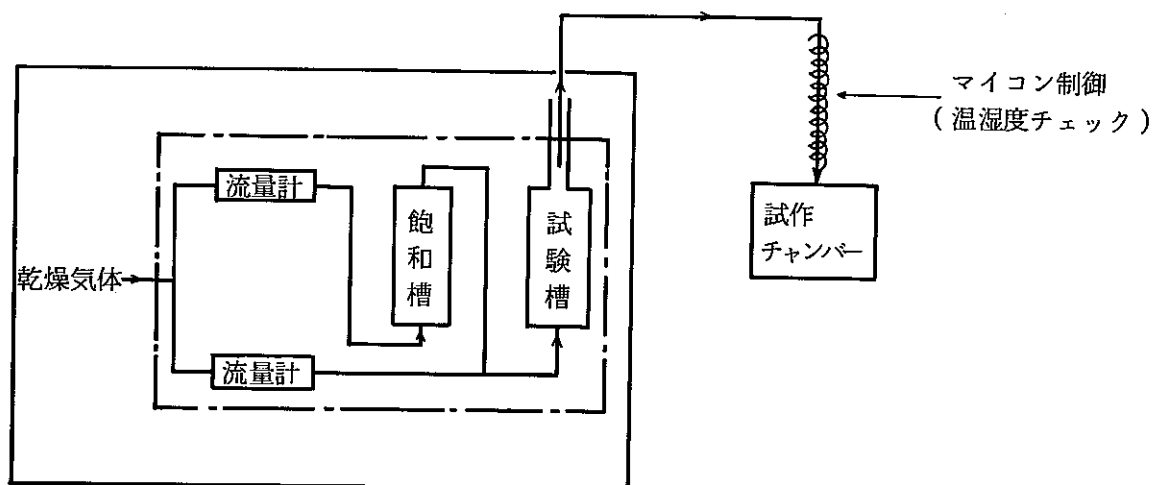


図21 X線回折用相対湿度制御装置の概念図 (渡辺, 佐藤, 1988)

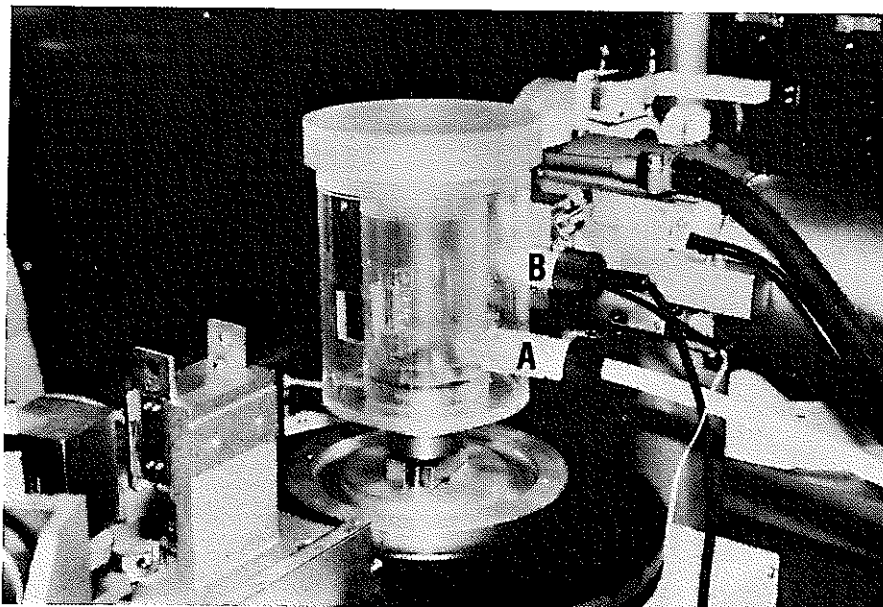


写真1. 相対湿度制御試料室 (Watanabe and Sato, 1988)

A : 湿度制御空気導入管

B : 空気出口, モニター口

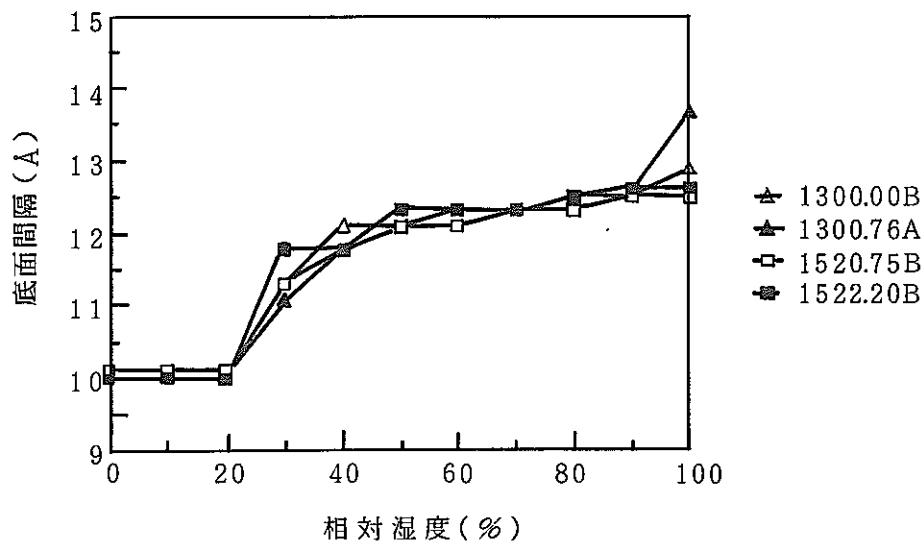


図22 相対湿度の変化による底面間隔の変化

表8 K型, 湿度100%における深度と底面間隔 (d (001)) の関係

depth (m)	2theta	d(001) (Å)
-1300.00A	6.60	13.6
-1300.00B	6.85	12.9
-1300.76A	6.45	13.7
-1300.76B	6.50	13.6
-1301.60	6.60	13.4
-1304.25	7.05	12.5

-1520.40A	7.10	12.5
-1520.40B	6.60	13.4
-1520.75B	7.20	12.3
-1522.20A	7.15	12.4
-1522.20B	7.05	12.5

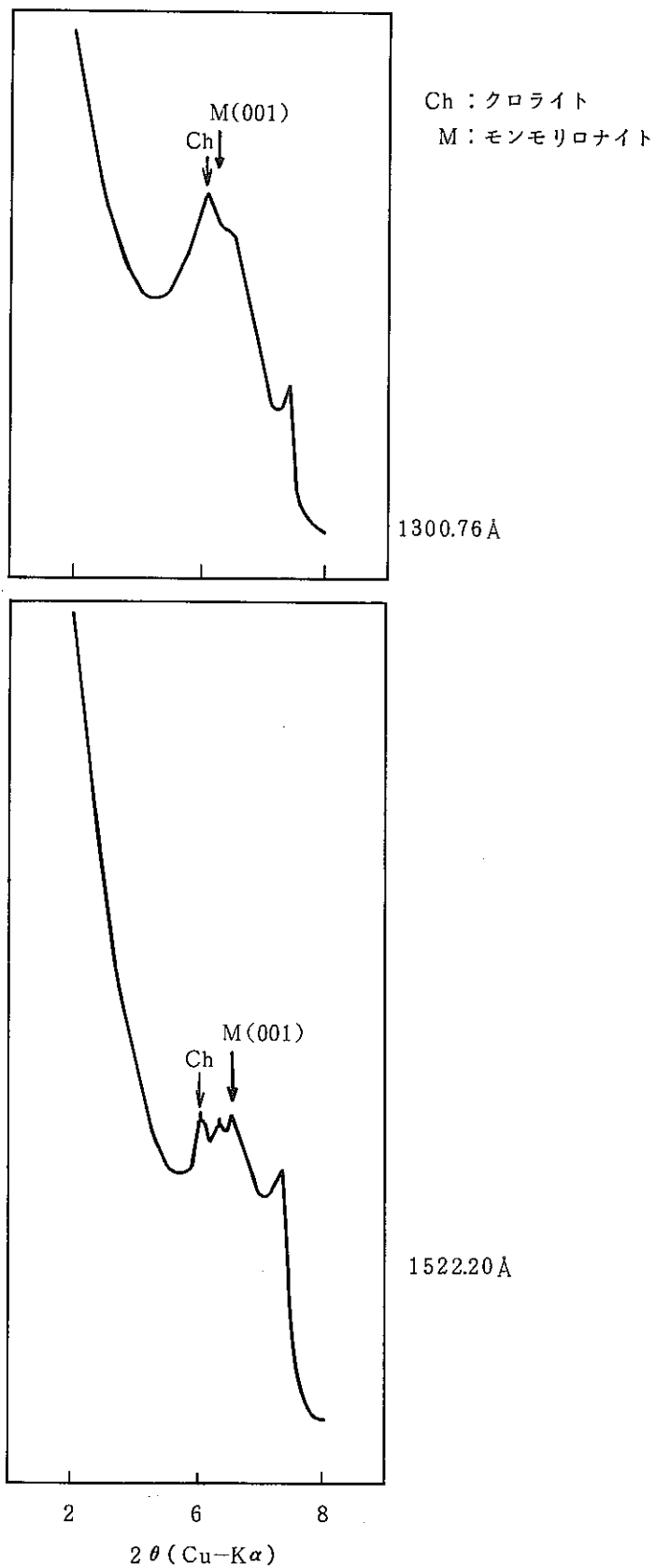


図23 深度による001ピークの違い (K型, 湿度100%)

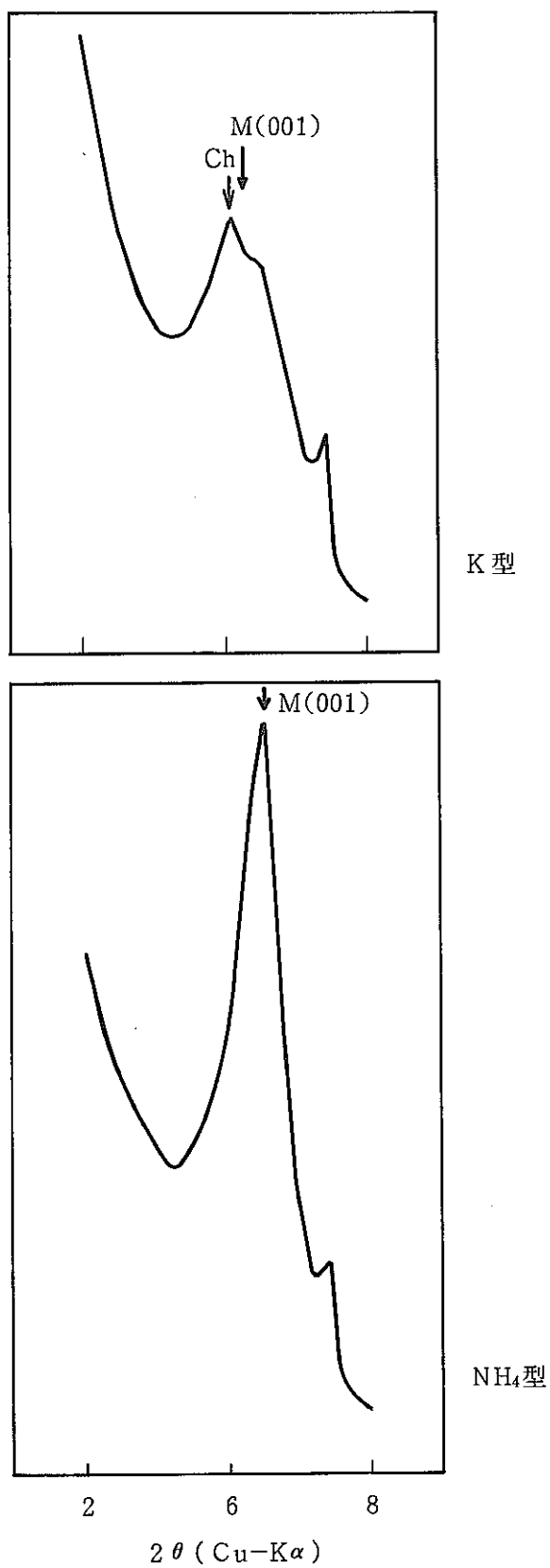


図24 層間イオン種による001ピークの違い (1300.76A, 湿度100%)

A p p e n d i x

- A 化学分析値からの構造式決定法（須藤1974他）
- B Hashimoto and Jacson (1960) の非晶質溶解法（兎玉，林，1985）
- C アルキルアンモニウム吸着法による層電荷の決定（渡辺（1985）より抜粋）
- D イライト化率の簡易判定法
- E 渡辺の混合層における混合層構造と規則型について

Appendix A 化学分析値からの構造式決定法 (須藤1974他)

化学分析の重量%を分子量で除し、分子数比を算出する。

Na₂O, K₂O等、1分子中に複数個の陽イオンを含むものは、個数倍し、原子数比を求める。

このようにして求められた原子数比を、仮に

Si:Z, Al:A, Fe³⁺:B, Fe²⁺:C, Mg:D, Ca:E, Na:F, K:G とする。

陰電荷として、O₁₀(OH)₂の22を考える。これに対応する陽電荷を各元素に分配するための計算上の係数Kを求める。

$$K = \frac{22}{4Z + 3A + 3B + 2C + 2D + 2E + F + G}$$

分母は原子比に電荷を乗じたものの総和である。

構造式における係数は、それぞれ、係数Kと原子数比の積から

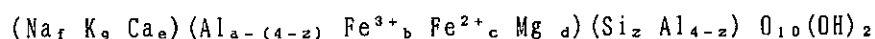
$$z = ZK, a = AK, b = BK, c = CK, d = DK, e = EK, f = FK, g = GK$$

で、求められる。

Alについては、4面体のSi不足分を埋めるだけ、4面体に位置するものとし、残りは8面体に位置するものとする。

K, Na, Caは層間イオンとして存在することとする。

すなわち、上述の係数a~g, zを用い、構造式は次のように記述される。



次頁に、実際の計算例を示す。

元素	分析値	分子量	原子比*	価数	式中の係数
SiO ₂	51.62	60.08	0.8591	4	3.72
TiO ₂	0.07	79.90	8.7×10 ⁻⁴	4	<0.005
Al ₂ O ₃	24.31	101.92	0.4769	3	2.07
Fe ₂ O ₃	0.88	159.69	0.1102	3	0.05
FeO	0.41	71.85	5.7×10 ⁻³	2	0.02
MgO	1.36	40.31	0.03374	2	0.15
CaO	1.52	56.08	0.02710	2	0.12
Na ₂ O	1.06	61.98	0.03421	1	0.15
K ₂ O	0.16	94.20	3.4×10 ⁻³	1	0.01
H ₂ O(+)	6.46	—	—	—	—
H ₂ O(-)	12.68	—	—	—	—
TOTAL	100.53	—	—	—	—

分析値はHayashi(1963)の値
を須藤(1974)より引用した。

試料は、山形県月布産
モンモリロナイトである。

$$* \text{原子比} = \frac{\text{分析値}}{\text{分子量}} \times \text{酸化物の式中の金属原子数}$$

ここで、 $\Sigma (\text{原子比} \times \text{価数}) = 5.074$

ゆえに係数Kは

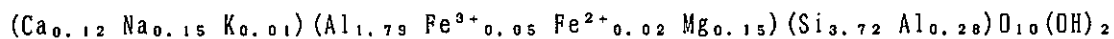
$$K = \frac{22}{5.074} = 4.336 \text{ となる。}$$

構造式中の係数 = K × 原子比 により求める。

Alは、4面体中には $4 - 3.72 = 0.28$

8面体中には $2.07 - 0.28 = 1.79$ となる。

ゆえに、構造式は



となる。

この式において

陽イオン電荷は

$$0.12 \times 2 + 0.15 + 0.01 = 0.40$$

4面体負電荷は

$$6 - (3 \times 1.79 + 3 \times 0.05 + 2 \times 0.02 + 2 \times 0.15) = 0.14$$

8面体負電荷は

$$16 - (4 \times 3.72 + 3 \times 0.28) = 0.28$$

となる。

Appendix B Hashimoto and Jacson (1960) の非晶質溶解法
(児玉, 林, 1985)

NaOH法

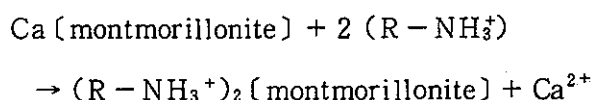
ステンレス製500mlのビーカーに試料50mgを秤量し, 0.5N NaOH 50mlを加えたのち内容物を含めて容器全体の量を計る。ホットプレート上で出来るだけ早く煮沸温度に到達させ, 2.5分間煮沸した後ホットプレートから降ろし水浴中で急冷して室温にもどす。紙タオルで外側の水分をぬぐい取ったのち, 秤量し, 減量分を蒸留水で補正する。全体をよく攪拌し, ピペットで20~30ml程度を40mlのポリプロピレン製の遠心管に移す。遠心分離したのち上澄み液の適当量を用いて原子吸光法でSiやAlなどを定量する。もしSiが少量の場合は比色法を用いる。

Appendix C アルキルアンモニウム吸着法による層電荷の決定
(渡辺 (1985) より抜粋)

'*n*-alkylammonium'-method は層状珪酸塩鉱物 (特にモンモリロナイト) の電荷密度 (charge density) を求める方法として, Weiss & Kantner (1960) により提唱されそののち多くの改良 (Weiss and Lagaly, 1967; Lagaly & Weiss, 1970; 1971) を経て現在では不純物の混在している試料でも層電荷が測定できるまでになっている。この方法の最も特徴とする点は, charge density variations (電荷密度の分布状態) についての情報を詳細に得ることができるという点である。以下にその概要を述べる。

(1) 理論と実験プロセスの検討

粘土試料は次の反応で *n*-アルキルアンモニウム複合体を形成する。



ここで, $\text{R} - \text{NH}_3^+ = \text{C}_{n_c} \text{H}_{2n_c+1} \text{NH}_3^+$

$$\begin{cases} \text{R} = \text{アルキル基} \\ n_c = 6, 7, 8, \dots, 16, 17, 18 \end{cases}$$

である。Lagaly et al. (1976) による *n*-アルキルアンモニウム複合体の生成は, 次のとおりである。まず65°Cの希塩酸によるアルキルアミン ($\text{R} - \text{NH}_2$) の電位差滴定法からアルキルアンモニウム塩化物 ($\text{R} - \text{NH}_3\text{Cl}$) 水溶液が作られる。数 100 mg の細かく砕かれた試料を 2~3 ml ($n_c < 10$ では 1 ml) の *n*-アルキルアンモニウム塩化物の水溶液で65°Cで24時間以上処理する。口過, 水洗し同量の *n*-アルキルアンモニウム塩化物の水溶液をさらに加えて24時間処理する。そののち 3 ml のアルコールで 5 回洗浄し, 1:1 アルコール水溶液で 8 回 ($n_c = 16 \sim 18$ では 12 回) 洗浄する。それを風乾し乳鉢で細かく砕いたの

ち65°Cの真空中 ($p \approx 0.01$ Torr) で乾燥する。それを取り出しX線用ガラスチューブ中に素早く封じ込め Debye - Scherrer powder camera で底面反射を測定する。以上の処理過程を表にまとめた (Table 1)。

Cation density の決定

ふつう n -アルキルアンモニウムモンモリロナイトの底面反射の間隔は、 n -アルキルアンモニウムイオンの長さで特徴づけられる (Fig. 1)。I では $13.4 \sim 13.6 \text{ \AA}$ の底面反射; $d_L (\text{\AA})$ をとり (I \rightarrow I') を経て (I' \rightarrow II) では 17.7 \AA の底面反射をもつ二層 (bilayer) が層間に形成される。(II \rightarrow II') では層間はさらに伸び II' では擬三分子層構造 (psuedotrimolecular structure) をつくる。この時アルキルアンモニウムイオンの極である NH_3^+ の部分は珪酸塩層の近くに位置し分子鎖は三分子層構造としてつめこまれる。このような層形成は n -アルキルアンモニウムイオンの層状珪酸塩に特有の形式であることが報告されている (Lagaly et al., 1971)。アルキルアンモニウムイオンが I \rightarrow II \rightarrow III とちがった構造をつくるのは A_c/A_e によるものと考えられている。つまり A_c とは n -アルキルアンモニウムイオンが珪酸塩層に水平にならんだとき占める面積であり、

$$A_c = 1.26 \times 4.5 \times n_c + 14 (\text{\AA}^2)$$

となる。ただし n_c は鎖状炭素原子の数である (Lagaly et al., 1971)。ここで電荷密度 (cation density) ξ を $(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}$ に対しての層間陽イオンの数, $2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}$ 当りのモンモリロナイトの単位胞のパラメータを a_0, b_0 とすれば、

$$A_e = a_0 \cdot b_0 / 2\xi$$

となる。そこで2-八面体型モンモリロナイトでは $a_0 \cdot b_0 \approx 46.5 \text{ \AA}^2$ となり、 $A_e = 23.3 / \xi$ となる。Fig. 1のIまでは $A_c/A_e < 1.0$ であり、Iでは $A_c/A_e = 1.0$ となる。

$1.0 < A_c/A_e < 2.0$ では2分子層 (bimolecular) の配列となり、 $A_c/A_e > 2.0$ のとき擬三分子層の配列をとる。Iの点での鎖の長さを $n_c(I)$ とすれば、

$$\frac{A_c}{A_e} = \frac{1.26 \times 4.5 n_c(I) + 14}{23.3 / \xi}$$

でこの時、 $A_c/A_e = 1.0$ であるから、

$$\xi = \frac{23.3}{5.67 n_c(I) + 14}$$

となる。 n_c は整数であるから ξ は次式で決定される。つまり、

$$\frac{23.3}{5.67 n_c(I) + 14} < \xi < \frac{23.3}{5.67 n_c((I) + 1) + 14}$$

同様にIIの点では、

$$\frac{23.3}{5.67 n_c(II) + 14} < \frac{\xi}{2} < \frac{23.3}{5.67 n_c((II) + 1) + 14}$$

以上の式から n_c と ξ との関係が求められる。2-八面体型 ($a_0 \cdot b_0 \approx 46.5 \text{ \AA}^2$)と3-八面体型 ($a_0 \cdot b_0 \approx 49.0 \text{ \AA}^2$) の場合の n_c と ξ の値をTable 2に掲げた。このように定義された ξ は単位胞の半分についての電荷であるので、層電荷 (Layer Charge) と同じ意味をもつ。

Charge distribution (電荷の分布) の決定

たとえば Fig. 2 のような場合を考える。 n_c に対する底面反射の値 $d_L(\text{\AA})$ は Table 3 に示したものである。 $n_c = 11$ から14までの間は monolayer ($d_L = 13.8 \text{ \AA}$) と bilayer ($d_L = 17.7 \text{ \AA}$) の random structure として、 $n_c = 11 \sim 15$ で bilayer に対する monolayer の比率を McEwan et al. (1961) の表 (Table 4) から読みとる。つまり各 n_c に対する bilayer の割合をみかけの (non-integral な) d_L から見積るのである。ここで、解析プロセスを順に追ってみよう。13.8 \AA ($n_c = 8$) と 14.5 \AA ($n_c = 9$) はそれぞれ二層構造の成分が0% ($n_c = 8$) と 23% ($n_c = 9$) である。粒径 1,000 \AA とすれば、

Table 5より $\xi = 0.40$ ($n_c = 8$)と 0.37 ($n_c = 9$)の二層構造の成分から $23 - 0 = 23$ %となる。同様に $n_c = 10$ の $d_L = 15.0 \text{ \AA}$ は33%の二層構造であるから $33 - 23 = 10$ %となる。つまり $0.34 \sim 0.37$ の電荷密度の頻度は10%となる。 $n_c = 11$ では39%であるから $39 - 33 = 6$ %となり、これは $0.32 \sim 0.34$ の頻度となる。同様に $n_c = 12$ は、 0.29 で57%だから $57 - 39 = 18$ % ($0.29 \sim 0.32$)、 $n_c = 13$ では100%、 $100 - 57 = 43$ % ($0.28 \sim 0.29$)となる。以上によって層電荷の頻度分布が得られる (Fig. 3)。

(2) 新しい試み

アルキルアンモニウム吸着法による実験プロセスの中で特にむずかしい点や失敗しやすい点を検討した。その結果現在次の二点が問題点であると思われた。

(a) アルキルアンモニウムの塩化物が入手しにくいこと。

(b) 乾燥状態でのX線回折線パターンの測定が複雑であること。

(a)についてはガラス器具を用いて、実験室で合成することに成功した。また(b)についても後述するように、X線回折用真空チャンバーを作製することにより困難を避けることができた。

(a) アルキルアンモニウムの塩化物

アルキルアンモニウムイオンの粘土鉱物への吸着は先に述べた式で反応が起きるが、まず $R - NH_3Cl$ 溶液を用意せねばならない。 $R - NH_3Cl$ は市販されていないので、市販のアルキルアミン $R - NH_2$ から合成しなければならない。本研究ではFig. 4のようなガラス器具による装置A, Bを作り、これにより合成した。尚、今回実験に用いた市販されていないアルキルアミンの一覧表もここに掲げた (Table 6)。

アルキルアミンは毒性の強いものや、引火性の強いものもあり危険な実験であった。また合成した $R - NH_3Cl$ は吸湿性の強いものであり、保管しにくいものであった。

(b) X線粉末回折装置用真空チャンバーの製作

n -アルキルアンモニウムイオンを層間に吸着した粘土鉱物は吸湿性が強く、すぐ層間に水分子を引き込み底面間隔を広げる。そのため底面反射のプロファイルが不明瞭になるので、 d_L 値の測定が非常に困難になる。したがって、底面反射の測定は湿度の少ない雰囲気で行われるのがのぞましい。

そこで本研究では特にX線回折装置用真空チャンバー (Vacuum Chamber for X-ray powder diffraction; 略してVACX) を作製した。その写真を Fig. 5 に示す。

このVACXを用いることにより前述のプロセス (Table 1) で特に glass tube に試料を封じ込め Debye-Scherrer Camera による底面反射の測定をする過程が省略でき、時間の節約ができた。またこのVACXを用いれば、通常のX線回折装置を用いて真空中 ($p \approx 1 \sim 2$ Torr) で定方位試料の底面反射のより正確な値が得られるようになった。

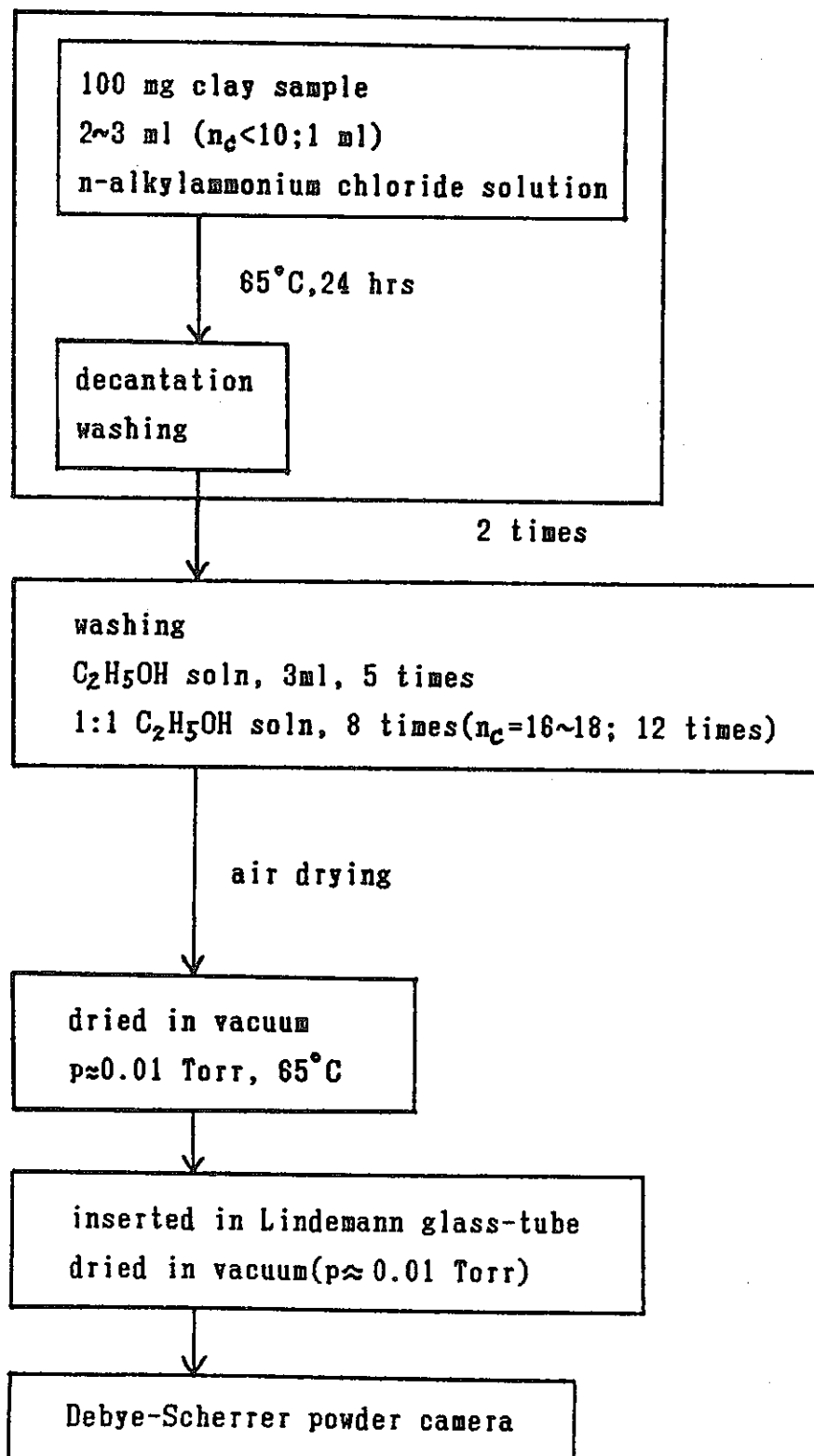
(3) ま と め

以上のように、Weiss et al. (1960, 1967) や Lagaly et al. (1970, 1971, 1976) によって発展してきた n -アルキルアンモニウム吸着法による層電荷の決定にならない、一部改良して層電荷の測定システムを組み立てた。本研究で行った実験法の全体的な流れ図を Table 7 に示す。

このシステムで再検討しなくてはならない点はアルキルアンモニウムの塩化物の作製プロセスであろう。Lagaly et al. (1976) のように電位差滴定法による合成の方が有利であろう。本法と比較すると、まず時間的に短縮が可能である。また、より純粋な生成物が得られる。市販のアルキルアミンは非常に高価なので検討すべきであろう。

本法で作製したVACXは、実際1~2 Torr程度の真空しか保てないが、X線回折線の測定には十分な真空度であった。回折線プロフィルの精度はむしろ定方位試料の作り方による。つまり、処理された試料の分散が悪く定方位試料がうまくできないことがある。この分散の良好の程度は洗浄の完全さに関係する。余剰のアルキルアンモニウムが粒子の外側の表面に付着して残っているときは、粒子間で引力が働らき凝集する。洗浄が短時間でうまく処理できれば、アルキルアンモニウムイオンの吸着による層電荷の決定はより正確により、短時間に出来るようになると思われる。

Table 1 The flow chart of the 'n-alkylammonium'-method(Lagaly et al., 1976).



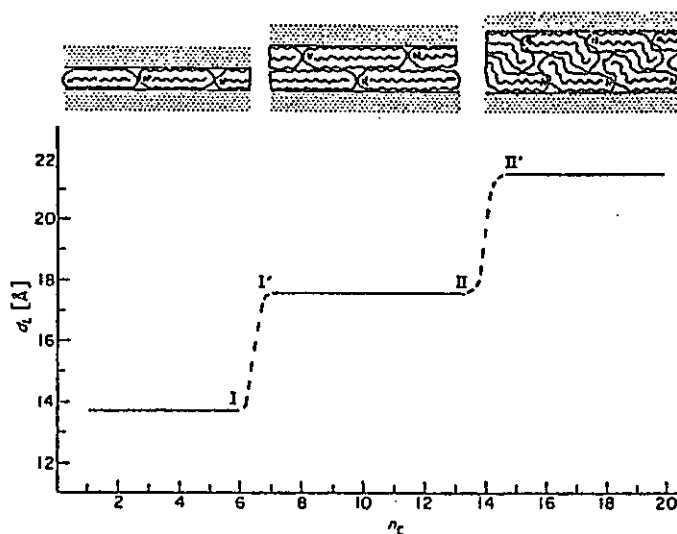


Fig. 1 Variation of the basal spacings of n-alkylammonium montmorillonites with chain length (n_c) (Lagaly et al., 1976).

Table 2 Calculation of interlayer cation density from critical chain length n_c (Lagaly et al., 1976).

n_c	Dioc		Trioc	
	Montmorillonite†	Beidellite‡	Montmorillonite*	Beidellite‡
6	0.51	0.49	0.53	0.51
7	0.46	0.43	0.48	0.47
8	0.42	0.39	0.44	0.42
9	0.39	0.36	0.41	0.38
10	0.36	0.33	0.38	0.36
11	0.33	0.31	0.35	0.32
12	0.31	0.28	0.33	0.31
13	0.29	0.27	0.31	0.28
14	0.28	0.25	0.29	0.26
15	0.26	0.24	0.28	0.25
16	0.25	0.22	0.26	0.24
17	0.24	0.21	0.25	0.22
18	0.23	0.20	0.24	0.21

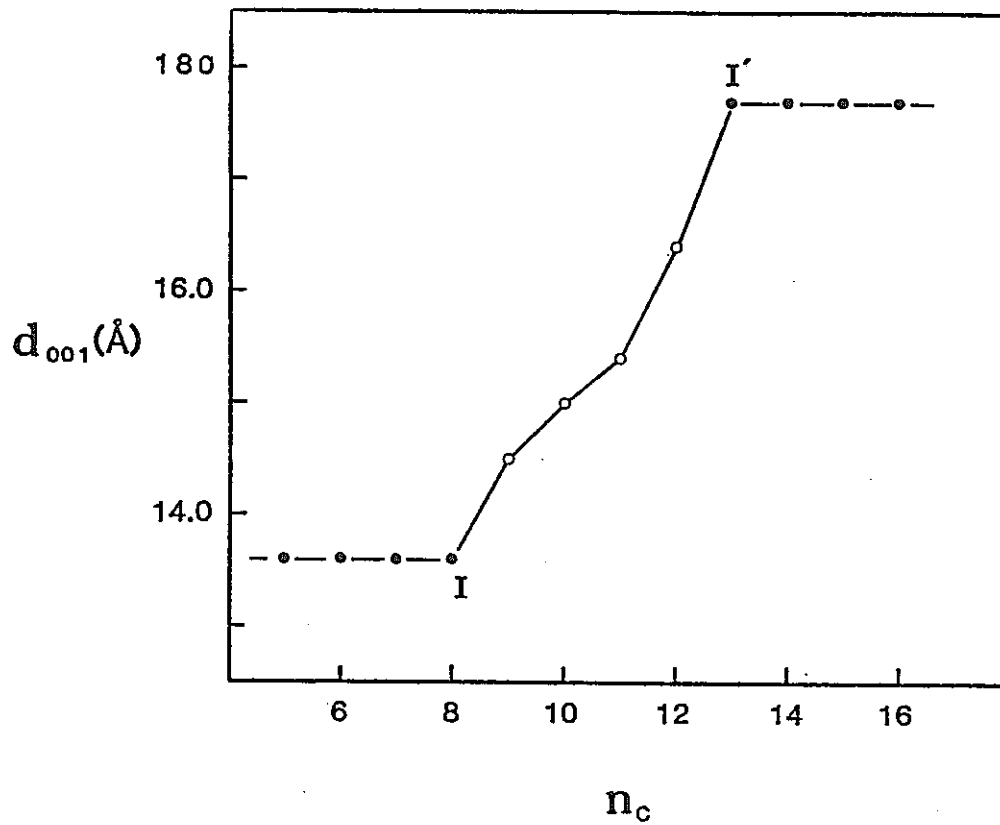


Fig. 2 Variation of the basal spacing of n-alkylammonium montmorillonite with chain length (n_c).

Table 3 Values of d_L (Å) and n_c

n_c	d_L
8	13.6
9	14.5
10	15.0
11	15.4
12	16.4
13	17.7

Table 4 Peak migration curves for the evaluation of charge distribution histograms from the first order basal reflections of the alkylammonium smectites (McEwan et al.).

d_{001} (Å)	p (%)	d_{001} (Å)	p (%)
13.6	0	16.0	49
14.0	13	16.5	58
14.5	24	17.0	70
15.0	33	17.3	80
15.5	40	17.7	100

Table 5 Relation between chain length n_c and interlayer cation density (Lagaly, G., 1981).

n_c	$A_c(\text{\AA}^2)$	Particle diameter (\AA)			
		400	600	1000	> 1000
		(eq/(Si,Al) ₄ O ₁₀)			
6	48	0.51	0.50	0.50	0.49
7	54	0.46	0.45	0.44	0.44
8	59	0.42	0.41	0.40	0.39
9	65	0.39	0.38	0.37	0.36
10	71	0.36	0.35	0.34	0.33
11	76	0.34	0.33	0.32	0.31
12	82	0.31	0.30	0.29	0.29
13	88	0.29	0.29	0.28	0.27
14	93	0.28	0.27	0.26	0.25
15	99	0.27	0.26	0.25	0.24
16	105	0.25 ₅	0.24 ₅	0.23 ₅	0.22
17	110	0.24 ₆	0.23 ₄	0.22 ₅	0.21
18	116	0.23 ₅	0.22 ₄	0.21 ₄	0.20

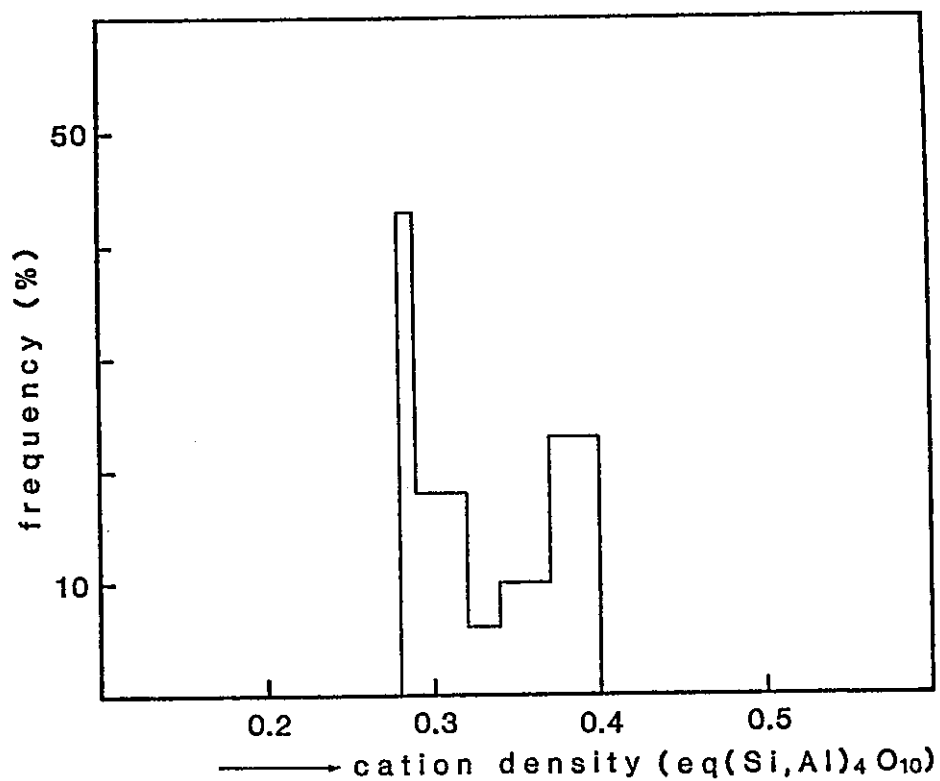


Fig. 3 Charge distribution of the montmorillonite.

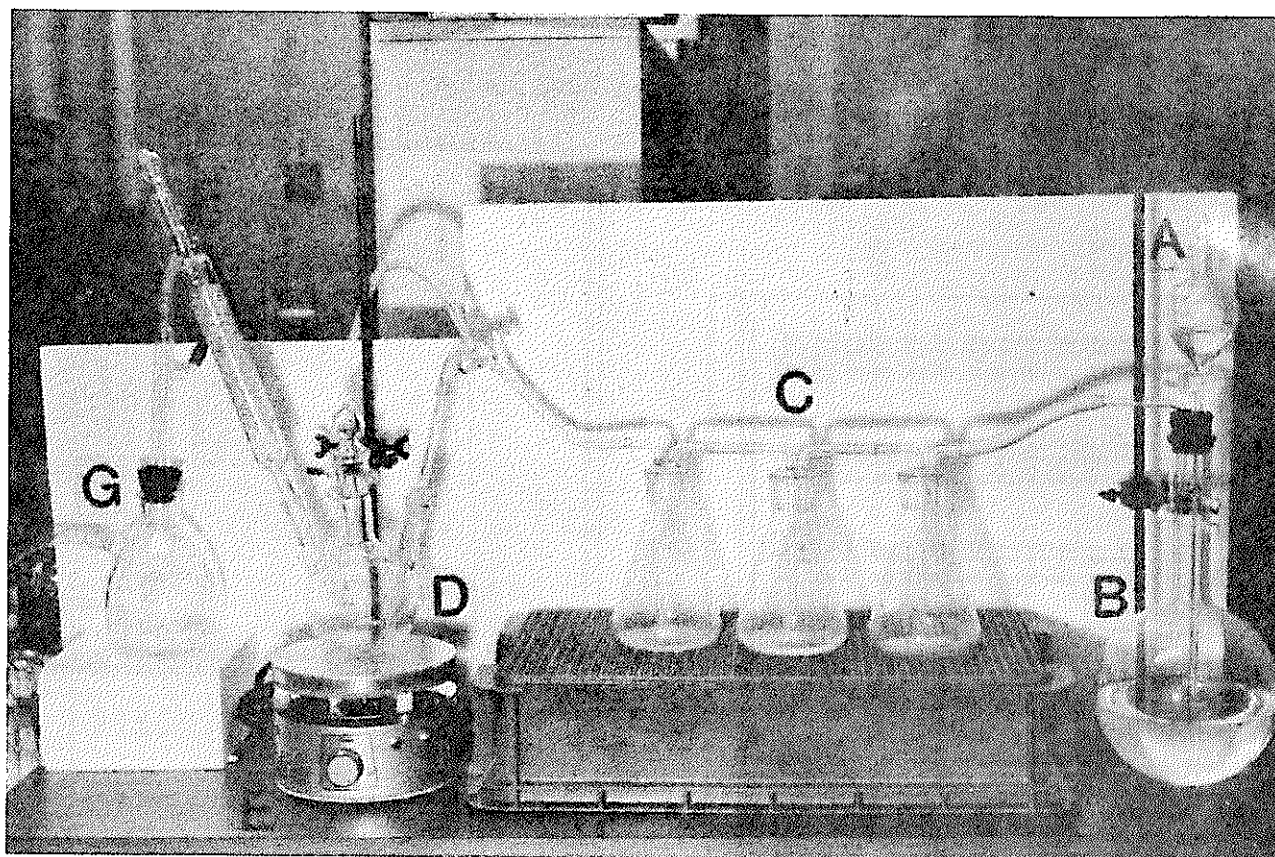


Fig. 4 The figure shows the apparatus used for synthesizing of the n-alkylammonium chloride.

A: HCl solution. B: H_2SO_4 solution. C: Drying bottle.

D: Alkylamine R-NH_2 . E: Magnetic stirrer.

F: Dryer (CaCl_2). G: Suction bottle.

Table 6 List of alkylamine used in this study.

n_c	alkylamine	chemical fomula	supplier	remark
6	n-Hexylamine	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5 \text{NH}_2$	Wako	
7	n-Heptylamine	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6 \text{NH}_2$	Wako	
8	n-Octylamine	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \text{NH}_2$	Wako	
9	n-Nonylamine	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8 \text{NH}_2$	Wako	
10	n-Decylamine	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9 \text{NH}_2$	Wako	
11	n-Undecylamine	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10} \text{NH}_2$	Aldrich	
12	Dodecylamine	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11} \text{NH}_2$	Wako	Laurylamine; 1-Aminododecane
13	1-Tridecylamine	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12} \text{NH}_2$	Aldrich	1-Aminotridecane
14	Tetradecylamine	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13} \text{NH}_2$	Aldrich	
15	Pentadecylamine	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14} \text{NH}_2$	Tokyo Kasei	
16	Hexadecylamine	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15} \text{NH}_2$	Wako	Cetylamine
17	Heptadecylamine	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16} \text{NH}_2$	Tokyo Kasei	
18	Octadecylamine	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17} \text{NH}_2$	Wako	Stearylamine

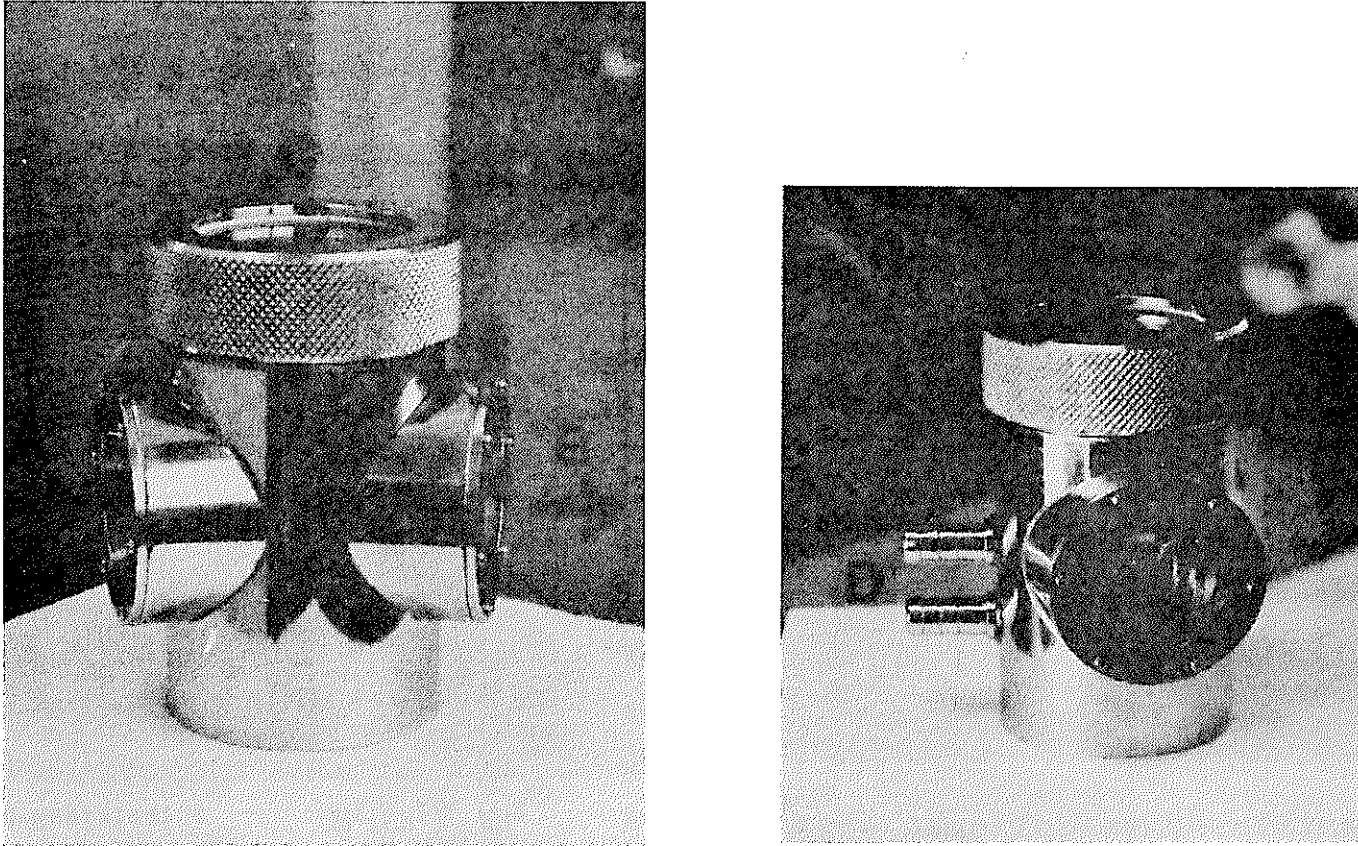
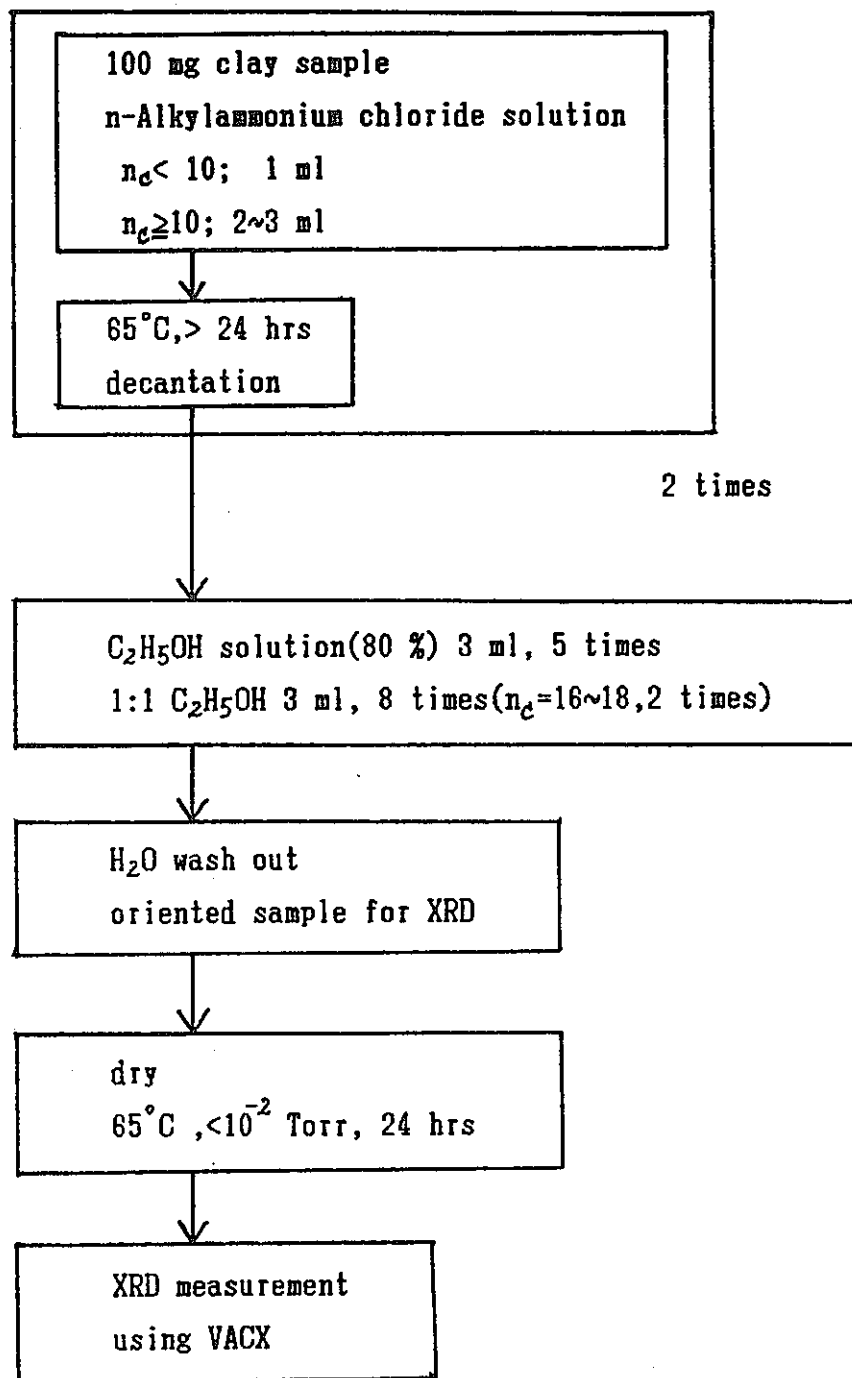


Fig. 5 The figure of Vacuum Chamber for X-ray diffraction (VACX). Window (A,B) is covered with mylar film. X-ray passes through the window as shown by arrows. C: Sample gate. D: Vacuum path.

Table 7 The flow chart of the 'n-alkylammonium' method in this study.



さらに、渡辺は3試料についてこの方法による測定を行っている。

試料採取地点を下表に表す。

表 試料採取地点 (Iwasaki and Watanabe (1988) より)

試料名	採取地点
M 6	Mstuki mine, Akita pref. well A5, 205.3m depth white clay in argillized tuff
T 1	Tsukinuno mine, Yamagata pref. No.31 seam, 90m depth massive, pale-green clay
N 1	Mizumaki, Fukuoka pref. No. 3 seam, lower part 90m depth massive, derk-green clay

試料の化学組成、構造式等をTable 8～10に示している。

また、測定の結果をFig. 7, 8およびTable 11, 12に示している。

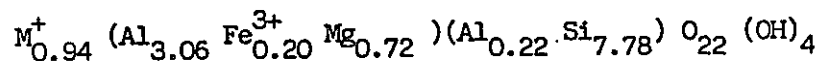
Table 8 Chemical compositions of specimen.

THE CHEMICAL COMPOSITIONS OF SPECIMEN			
Sample	M6	T1	N1
SiO ₂	51.21	53.32	50.62
TiO ₂	0.38	0.02	0.06
Al ₂ O ₃	18.31	24.42	19.81
Fe ₂ O ₃	1.83	0.75	2.18
FeO	0.00	0.51	0.21
MnO	0.06	0.00	0.01
MgO	3.29	1.52	2.01
CaO	1.95	0.42	0.45
Na ₂ O	1.03	2.32	1.76
K ₂ O	0.21	0.03	0.29
H ₂ O(+)	7.30	8.14	8.42
H ₂ O(-)	14.25	8.22	6.06
Total	99.82	99.67	91.88
Quartz	0.32	0.00	8.1
CEC(meq./100g)			
	103.4	94.5	75.0
Exchangeable cation(meq./100g)			
Ca ²⁺	69.4	14.4	15.8
Mg ²⁺	6.6	3.8	0.0
Na ⁺	35.4	75.9	56.9
K ⁺	4.6	0.6	6.1
Total	116.0	94.7	78.8

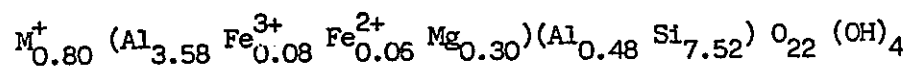
Table 9 Structural fomulae of specimen

STRUCTURAL FORMULAE OF SPECIMEN

M6:



T1:



N1:



Table 10 Basal spacings of treated specimen.

Condition of specimen	Basal spacing (Å)			
	M6	T1	N1	
Ethylene glycol	Na ⁺	17.1	17.0	17.1
	K ⁺	i.r.	17.2	17.2
	Mg ²⁺	17.1	17.1	17.1
	Ca ²⁺	17.0	16.9	17.1
Glycerol	Na ⁺	17.8	17.9	18.0
	K ⁺	i.r.	17.8	17.9
	Mg ²⁺	17.9	17.9	17.9
	Ca ²⁺	17.7	17.7	17.8
Heating at 300°C for 2 hours	Na ⁺	9.6	9.7	9.6
	K ⁺	10.1	10.1	10.0
	Mg ²⁺	9.6	9.5	9.6
	Ca ²⁺	9.5	9.5	9.5

i.r.: Irrational basal reflections.

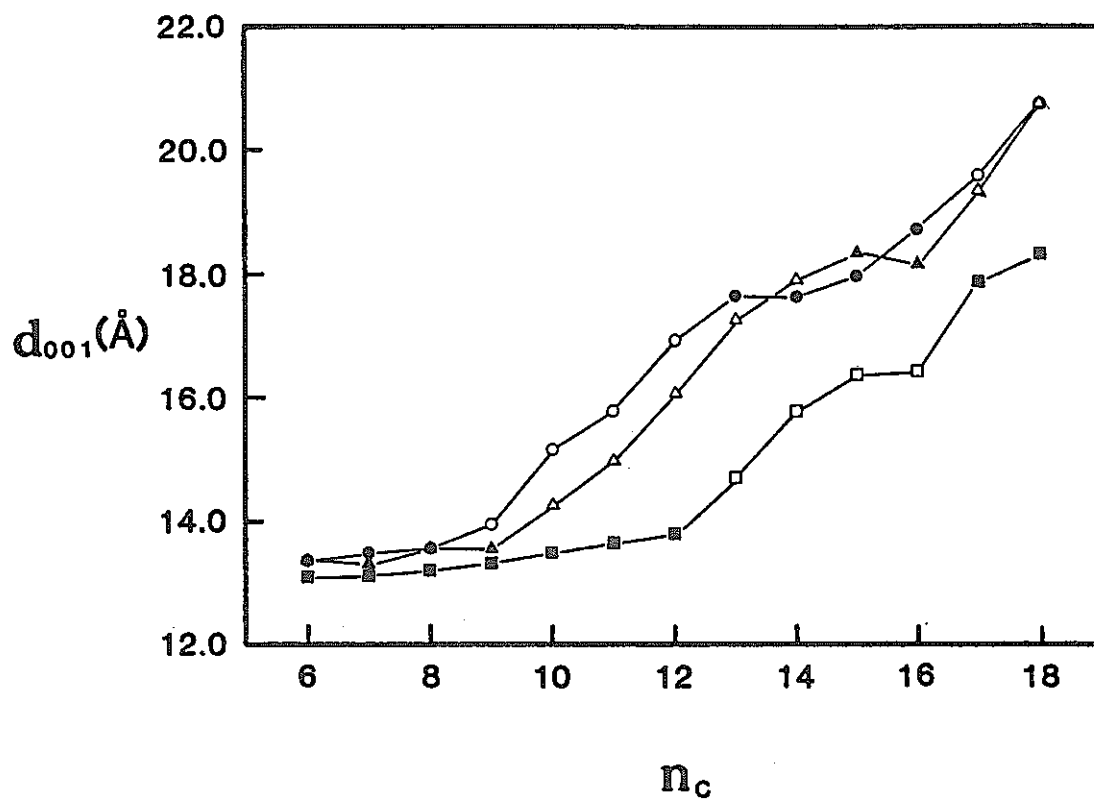


Fig. 7 Basal spacings of the n-alkylammonium derivatives of specimen M6 (●,○), N1 (■,□). Black symbols: Integral 001 series. Open symbols: Non-integral 001 series. n_c : The number of carbon atoms in the alkyl chain.

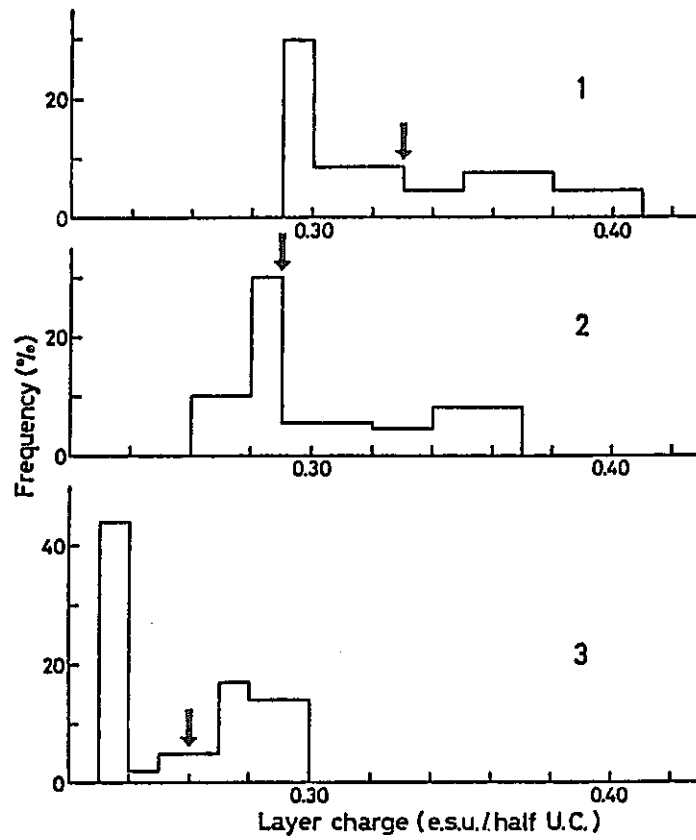


Fig. 8 Distribution frequency of the layer charge. 1: M6. 2: T1.
3: N1.

Table 11 Basal spacings of n-alkylammonium specimen and n_e .

n_e	M6	T1	N1
6	13.4	13.2	13.2
7	13.6	13.4	13.2
8	13.6	13.6	13.3
9	14.0	13.6	13.4
10	15.2	14.3	13.6
11	15.8	15.1	13.7
12	17.0	16.2	13.8
13	17.7	17.3	14.7
14	17.9	17.7	15.8
15	18.4	18.0	16.4
16	18.2	18.2	16.4
17	19.6	19.4	17.9
18	20.8	20.8	18.4

Table 12. Layer charge and its distribution of specimen examed.

specimen	charge distribution	Layer charge (e.s.u./half U.C.)	Average layer charge
M6	heterogeneous	0.29 --- 0.41	0.33
T1	"	0.26 --- 0.37	0.29
N1	"	0.23 --- 0.30	0.26

Appendix C 参考文献

Lagaly G. & Weiss A. (1970) Anordnung und Orientierung kationische Tenside auf Silicatoberflächen, Teil III Paraffinähnliche Strukturen bei n-Alkylammonium-Schichtsilicaten mit mittlerer Schichtladung (Vermiculite). Kolloid Z. Z. Polymere, 238, 485-493.

Lagaly G. & Weiss A. (1971) Anordnung und Orientierung kationischer Tenside auf Silicatoberflächen Teil IV Anordnung von n-Alkylammoniumionen bei niedrig geladenen Schichtsilicaten. Kolloid Z. Z. Polymere, 243, 48-55.

Lagaly G., Fernandez-Gonzales M. & Weiss A. (1976) Problems in layer-charge determination of Montmorillonites. Clay Miner., 11, 173-187.

MacEwan D.M.C., Ruiz Amil A. & Brown G. (1961) Interstratified clay minerals. In: The X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals (G. Brown, editor.), Mineral. Society, London.

Wiess A. & Kantner J. (1960) Über eine einfache Möglichkeit zur Abschätzung der Schichtladung glimmerartiger Schichtsilicate. Z. Naturforsch. 15b, 804-807.

Weiss A. & Lagaly G. (1967) Ein einfaches Verfahren zur Abschätzung der Schichtladung quellungsfähiger glimmerartiger Schichtsilicate. Kolloid Z. Z. Polymere, 215-217, 356-361.

Appendix D イライト化率の簡易判定法

1. Środón, J. (1980)

初めに、混合層構造の規則性の判定を行う。

$2\theta = 5.3 \sim 8.7^\circ$ の間にピークが存在する場合は、ある程度規則型 (ordered) であることを示し、ピークがこの範囲に存在しない場合は不規則型 (random) であることを示している。

方法1

この方法は、粒子サイズの影響を受けない。

$42 \sim 48^\circ$ (2θ) の間に存在する2つのピークを利用する。

ピーク位置の差 (2θ) と、低角のピークの位置から Fig. D-1 を用い決定する。

・ random の場合

A, B 両図で層厚の一致するスメクタイト%を探す。

スメクタイト%と層厚を同時に知ることが可能。

・ ordered の場合

Fig. D-1A の IS の線を用い、スメクタイト%を仮に求める。

この値と Δd , ($5.2 \sim 8.2^\circ$ のピークと $8.8 \sim 10.4^\circ$ のピークの差 (2θ) の値から Fig. D-2 を用いて ordered の程度を求める。

Fig. D-1 にもどり ordered の程度により IS の線と random の線の間に入挿し、スメクタイト%を求める。

スメクタイトが 60~30% で有効。それ以上では ordered の程度の影響は大きくなり、ほとんど random である。

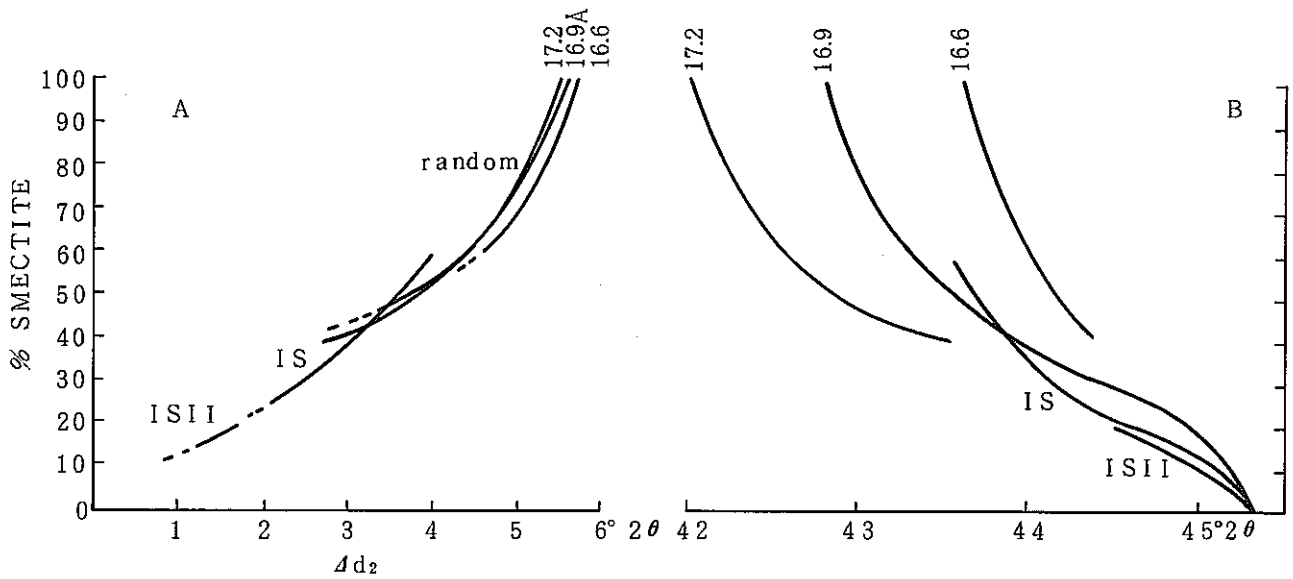


Figure D-1. The plot for measuring the smectite:illite ratio, based on the angular distance Δd_2 between reflections in $42^\circ - 48^\circ 2\theta$ region. The reflection between 42° and $45^\circ 2\theta$ is used select the proper thickness of the ethylene glycol complex for smectite-dominated compositions. Dashed parts of the curves represent the composition range beyond which Δd_2 cannot be measured because of merging of analytical reflections.

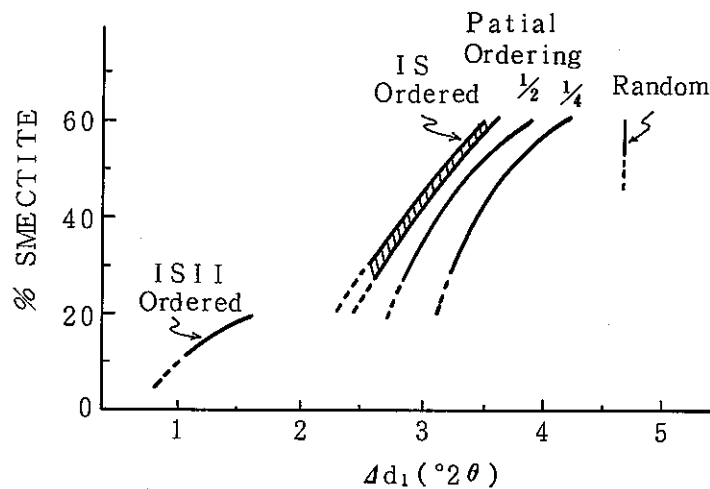


Figure D-2. The plot for estimation of the degree of ordering using the initial value of percent smectite obtained using plots in Figures D-1 and the angular distance Δd_1 , between the reflections in the range $10-5^\circ 2\theta$. The variations in Δd_1 , as affected by the thickness of the ethylene glycol-smectite complex and domain size differences are shown for maximum IS ordering to illustrate their influence. All other curves were calculated assuming 1-14 layer domain size and 16.9 Å ethylene glycol-smectite complex thickness.

2. Środoń, J (1981)

基本的にはŚrodoń (1980)と同様に、2本のピークの位置から判定を行う。

ここでは、続成作用の試料でよく認められる、自生ではない碎屑性のイライトの混合に対する補正法を提案している。

イライトのピークが 45.3° に現れるため、このピークと混合層のピークの分離が悪いものには、Środoń (1980)の1, 2の方法は利用できず、また、3の方法も、 $26\sim 27^\circ$ のピークがイライトの(003)のピークと一致するため、利用できない。

そこで、Fig. D-3 B, Cの様な試料は、以下の方法によると良い。

$15\sim 16^\circ$ と $31\sim 32^\circ$ のピークを用いてFig. D-4で判定する。

この際、粒子サイズが未知の試料では、 $< 5\%$ の誤差を生ずる。

次に、 $15\sim 16^\circ$ のピークのイライト(002)のピークによるずれの影響を補正する。

混合層のピーク強度 I_{I-s} とイライトのピーク強度 I_I および補正前のスメクタイト%をFig. D-5にプロットし、ラインの値だけスメクタイト%を増す。

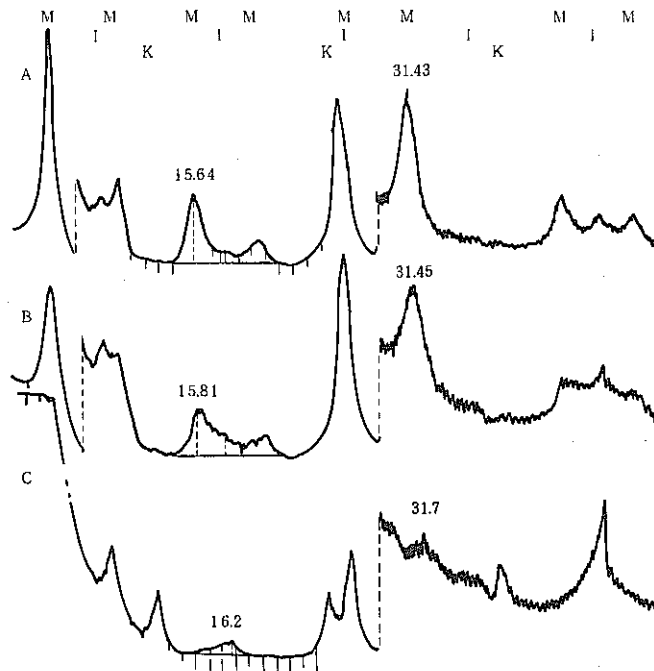


FIG. D-3 XRD patterns of oriented preparations of $< 0.2 \mu m$ fractions of clays with different proportions of illite-smectite(M) and discrete illite(I). K=kaolinite. Illite-smectite in sample A can be identified by the Δd_2 method (Środoń, 1980). Samples B and C are suitable for identification by the method described in this paper. The non-coincident illite-smectite reflections, used in Fig. D-4, are marked with their 2θ positions. The method of measuring peak heights, used in Fig. D-5(I_I/I_{I-s}), is also shown. A, B: from Miocene of SE Poland; C: from Jurassic of central Poland.

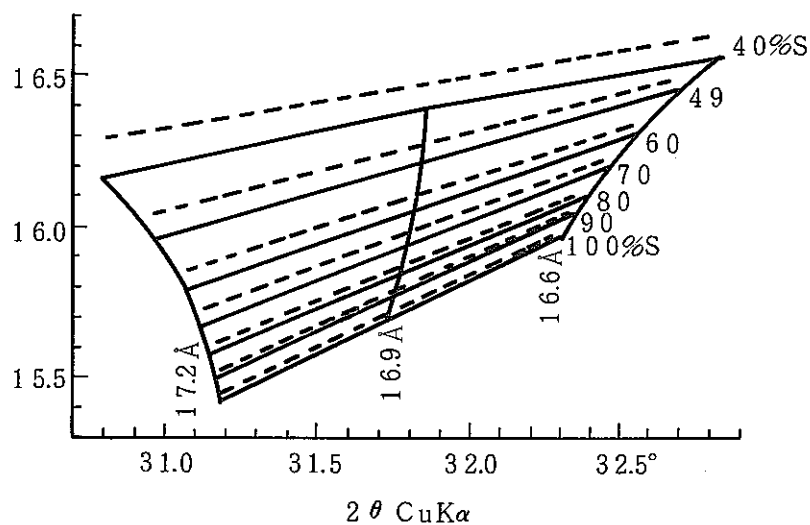


FIG. D-4 Plot of computer-calculated peak positions (2θ CuK α) for measuring percent smectite (%S) in illite-smectites occurring with discrete illite. Solid lines: 1-8 layers domain size, dashed lines: 1-14 layers domain size. Steep curved lines represent selected thicknesses of smectite-ethylene glycol complex.

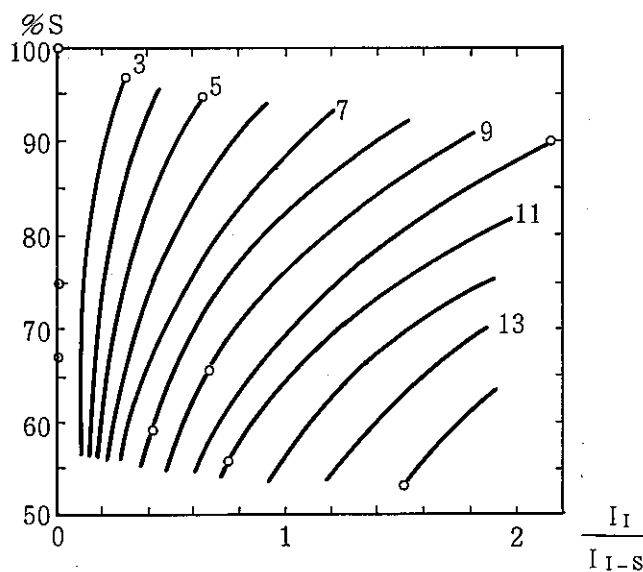


FIG. D-5 Empirical plot for correcting % S obtained from Fig. D-4 for interference from illite reflections. The intensity ratio I_I / I_{I-S} (Fig. D-3) and uncorrected value of % S is plotted on the figure and ΔS is read from the curves. ΔS is then added to % S. The open circles are data points from experiments used to construct the graph.

3. Weir, A. H. (1974)

Reynolds and Hower (1970) のモデルで計算されたピーク位置の、スメクタイト%による変化を示した図 (Fig. D-6) を作り、実測のピーク位置をプロットすることにより求める。

モンモリロナイトの層厚の見積り方で値に差が出る。彼の実測例では、10本のピーク間での値にばらつきがあり、膨張層の底面間隔を16.9Åとすると $48 \pm 11\%$ 、16.7Åでは $46 \pm 8\%$ との報告がある。

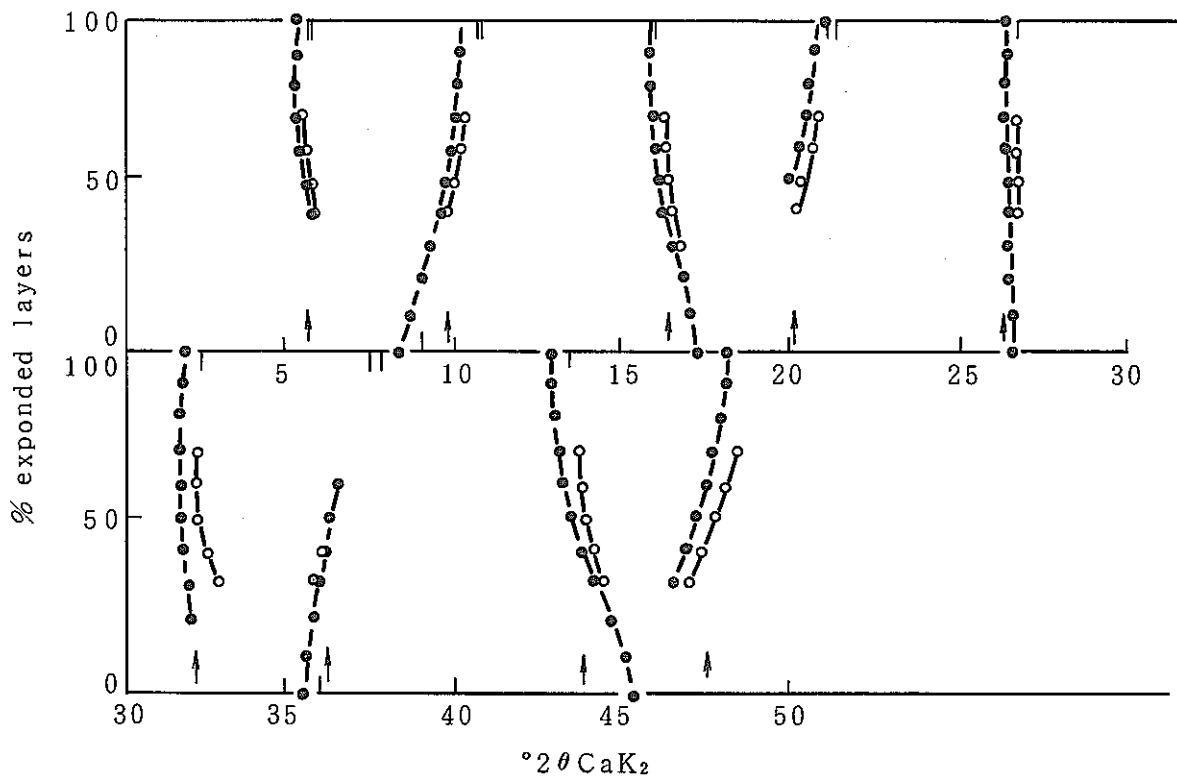


FIG. D-6 Plot of peak positions versus proportion of expanded layers from computer-simulated diffractometer traces of randomly interstratified illited and Ca-saturated ethylene glycol solvated montmorillonite layers in particles with 3-7 layers. (●) 10 Å and 16.9 Å layers; (○) 10 Å and 16.7 Å layers.

4. Weir, A. H. (1975)

不規則型混合層において、モンモリロナイト%が減少すると、底角の回折線のベースラインが上がって来ることを判定に利用したもの。

Reynolds and Hower (1970) を改良したシュミレーションから、ピーク頂と、その低角側の鞍部の強度比をグラフ化し (Fig. D-7) , このグラフへのプロットより求める。

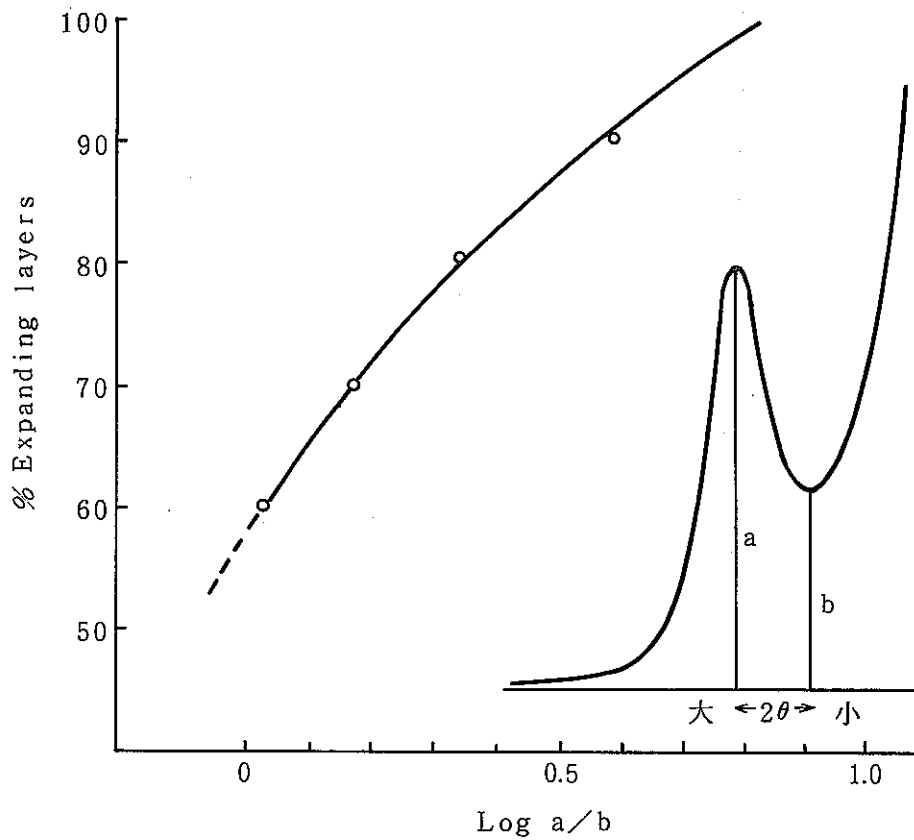


FIG. D-7 First reflection of a computer simulated trace from a randomly interstratified mixture of 16.9 and 10 Å layers containing 3-7 interlayers per diffraction packet and showing a and b, the parameters used to measure the resolution of the reflection. The graph is a plot of $\log_{10} a/b$ against per cent expanding layers (the proportion of 16.9 Å layers to compute the trace).

5. 渡辺 (1981)

Fig. D-8の判定図は、

スメクタイト層厚：16.9Å

粒子サイズ（積層）：平均20枚のガウス分布

の条件で計算されている。

ここで、 $2\theta_1$ は $5\sim 8^\circ$ のピークと $9\sim 11^\circ$ のピークの位置の差（ 2θ ），また、 $2\theta_2$ は $9\sim 11^\circ$ のピークと $16\sim 18^\circ$ のピークの位置の差（ 2θ ）である。

この図上に、層厚、粒子サイズ等の条件を変えた計算値のプロットも可能である。

この図は、エチレングリコール処理を行った試料に対してであり、10Åと16.9Åの2つの層の混合層として計算されているが、層間に水分子2層が入った状態のモンモリロナイト（15.4Å）を用いた同様の図も作成されている（未発表）。層間イオン種に依らず（Kを除く）相対湿度80%でモンモリロナイトは層間に2層の水を持つため、新たな図との併用による精度の向上も期待される。

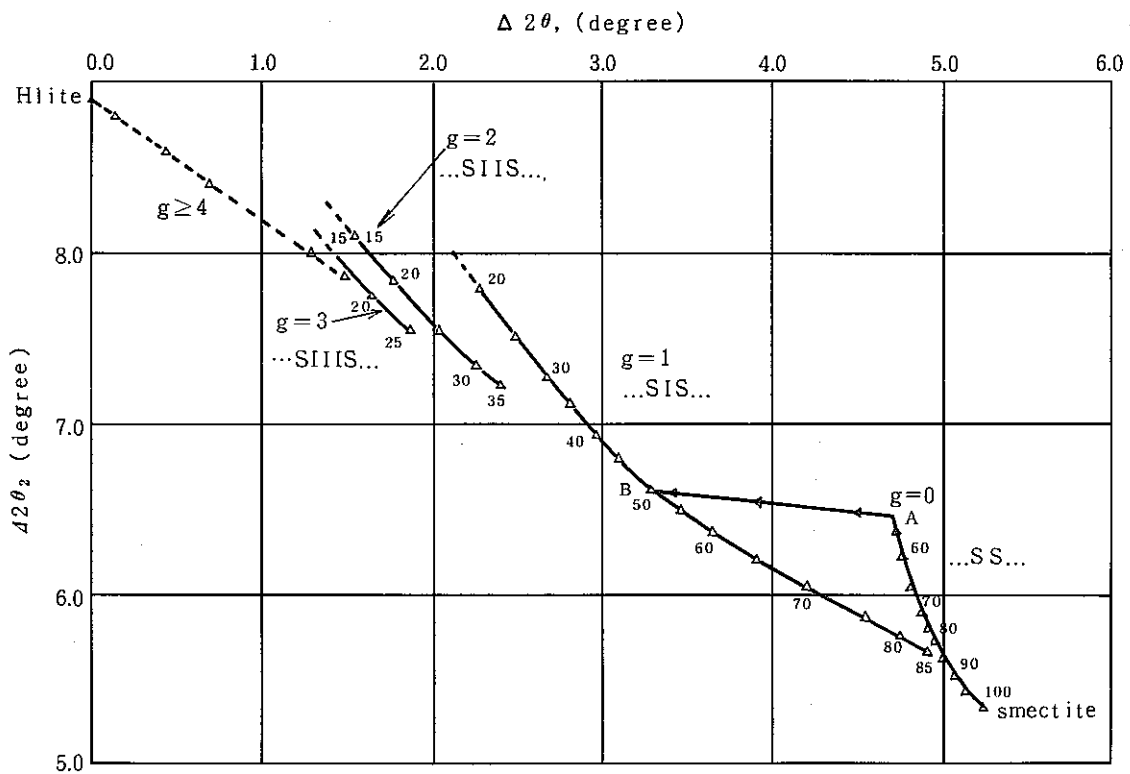


FIG. D-8 Identification diagram of I/S for Cu, K_α radiation. Each triangle sign means 5%. The dotted line means the disappearance of profile. A-B shows the tieline of 50% S and A \Rightarrow B trends on increasing IS-sequence. The plots for $g \geq 4$ (Δ) were obtained from calculation of the superlattice structure.

Appendix E 渡辺の混合層モデルにおける混合層構造と規則型について

渡辺（1981）の混合層のモデルにおいては、イライト（I）とスメクタイト（S）の並び型はその手前（横）に並ぶ層の種類によって制限されるという考えに基づいている。この層継続の履歴の事をReichweiteと言い、 g で記述している。

表E-1に理論的構造モデルで考えられている並び型について示した。

$g = 0$ は不規則型であり、すべての並びが許されている。

$g \geq 1$ は規則型混合層であり、 $g = 1$ においては1つ手前の層がIであるかSであるかで次に来る層が規定される。 $I \geq 50\%$ でSS、 $S \geq 50\%$ でIIという並びは禁止されている。すなわち、 $I \geq 50\%$ でSが存在すれば、その次には必ずIがくると言うことである。

$g = 2$ においては、次に来る層に対して2つ手前の層からの履歴が問題となる。例えば $I \geq 66\%$ でIIと並んでいれば次はSでもIでもよいが、ISあるいはSIと来ると次はIでなければならない。 $g \geq 3$ も同様で、さらに手前の履歴が問題となり、禁止される並びが増えてくる。

この考え方は、混合層構造の記述を成分層の存在確立と成分後互層の継続確立を行列表で表現した、マルコフ過程という考え方を導入したものでSato et al. (1965) が粘土の混合層構造の記述に対して整理したものである。詳細は渡辺（1981）、渡辺（1986）等を参照されたい。

表 E - 1 I / S の理論的構造モデル (渡辺, 1986)

structural type	the minimum value of I between S and S	possible sequence	prohibited sequence	Reichweite
0	0	..SS..		$g = 0$
1	1	·SIS· ·SI··IS· ~~~~~ >1	..SS..	1
2	2	·SIIS· ·SI··IS· ~~~~~ >2	..SS.. ..SIS..	2
3	3	·SIIIS· ·SI··IS· ~~~~~ >3	..SS.. ..SIS.. ..SIIS..	3
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
n	n	·SI··IS· ~~~~~ ≥ n	·SI··IS· ~~~~~ ≤ n - 1	n