モンモリロナイトの風化物の数例について

Some examples of weathering product of
montmorillonite

赤井 純治 (Junji Akai)*

は じ め に

これまでカオリン-モンモリロナイト混合層鉱物として記載されている鉱物のうち (001) 反射が極めてブロードなタイプの試料は、多くの場合モンモリロナイトが風化の影響をうけて生成した産状を示している。モンモリロナイトは風化により変質してその鉱物学的性質を変え、それとともにカオリン鉱物が生成してくるが、このモンモリロナイトの変化には (hk) 反射はシャープであるのに (001) 反射がブロードになるという特徴があり、この過程における混合層鉱物生成の可能性および粘土鉱物の変化をみるため、その風化過程を追ってみた。

試料及び実験結果

試料 T181, T185, T183 は知多半島の鮮新統滑層群中に夾まれる火山灰層で、この順に地表風化を強くうけている。不規則方位のX線回折データ(第1図)では未風化のT181が dioctahedral 型のモンモリロナイトであるのに対し、風化物では (hk) 反射に比し (001) 反射が弱まり、また (06) の反射の半価幅が大きくなり二重線としてあらわれることもある ($1.49\text{\AA}$ はカオリン鉱物, $1.50\text{\AA}$ はモンモリロナイトと考えられる)。定方位試料について種々の処理を行なったデータは第2図に示してある。湿った自然の状態を知るため試料採取より風乾させることなく、相対湿度 100 % (R.H. 100) の状態でX線照射すると風化物では $10\text{\AA}$ の加水ハロサイトのピークが認められ、これは風乾すると数分間で直ちに脱水して $7\text{\AA}$ にうつる。風化物の風乾試料では $16\text{\AA}$ のブロードなモンモリロナイトのピークがこれに加わる。このピークはエチレングリコール処理で未風化のモンモリロナイトに比べやや面間隔が大きく、硝酸アンモニウム処理ではその縮み方が少なく、加熱処理で未風化のものに比べ層間水の脱水にやや抵抗性を示す。風化物の示差熱分析曲線(第3図)は大略モンモリロナ

*京都大学理学部地質学鉱物学教室

第1図 知多半島産試料のX線回折図

イトの曲線とカオリン鉱物のそれが重なりあったものであり、さらに 320°C に認められるごく小さなピークはギブサイトの吸熱ピークの位置と一致し、その存在が推定される。風化物の加熱減量曲線（第4図）にはギブサイトの脱水による減量は明らかでなく、 100°C から 400°C にかけての重量の漸減が見られ、ギブサイトの影響を考慮に入れたとしても粘土鉱物の層間水の脱水がより緩慢に行なわれていることが推定される。電顕観察では第5図に示すように未風化の試料（T181）では edge のはっきりしない不定形粒子からなり、これらの粒子の制限視野回折はリング状パターン（第6図）を示すことが多いが diffuse な弧状のパターンを示すこともある。第7図（T183）に示すように風化の進行にともなって不定形粒子が減少し、代って薄い板状粒子が現われ、これはさらに風化が十分進むと大きく厚くなり、量も増し、この段階では何らかの溶液から物質が付加され板状粒子が成長しているかの感じを与える。パイプ状のハロイサイト粒子はごくわずかしが存在しない。また風化に残った不定形粒子からの電子線回折は第8図、第9図Aに示すように diffuse な回折を与えることが多い。これらは円周方向と b 軸方向に diffuse する。前者は小さな結晶がある程度方位をそろえつつあることに対応し、後者は粘土粒子の彎曲によると考えられる。（第9図B参

第2図 知多半島産試料の定方位X線回折図

第3図 知多半島産試料の示差熱分析曲線

第4図 知多半島産試料の加熱減量曲線

照)。またこのタイプのパターンには(20)の diffuse な弧状の反射が半径方向に split して二重弧となっている場合(第9図A)もある。この原因は不明である。また diffuse な弧の中にスポットが見られること(第10図)もあり、この種の回折像にはかなりの多様性がある。板状粒子からはシャープなスポットパターン(多くはカオリンと考えられる)、あるいはスポットとリングの複合したパターンがふつう得られ、後者はさらにスポットとリングが同一面間隔を示すものとスポットがより大きな面間隔を示す場合(第11図)があり、この時はスポットがモンモリロナイトの面間隔(1.50Å)、リングがカオリン鉱物のそれ(1.49Å)に対応する。a, b 軸の長さだけで断定的

第5図 未風化試料 (T 181)

第6図 不定形粒子回折像 (T 181)

第7図 風化物 (T 183)

第8図 不定形粒子回折像 (T 183)

第9図 A : 不定形粒子回折図(T183)
B : b 軸方向への diffuse の説明。破線は逆格子棒を示す。

第10図 不定形粒子回折像 (T 183)

第11図 板状粒子回折像 (T 183)

第12図 三木市産試料, X線回折図

なことはいえないが、これがそれぞれモンモリロナイト、カオリン鉱物とすると、方向性のそろったベースのモンモリロナイトにランダムに小結晶粒子のカオリン鉱物が多数生成していることが考えられるパターンである。またこの風化過程を通じて非晶質物質はあまり見あたらなかった。

次にもう一例、兵庫県三木市の中新統神戸層群中の白色火山灰層の風化物(KB123, KB125, KB127)についてX線粉末図形のみ第12図に示す。未風化試料(KB121)はモンモリロナイトとシャブチロールフッ石(Z)とからなる。風化によるモンモリロナイトの変化、カオリン鉱物生成の様子は上述の知多半島産のものと同じ傾向を示す。

考 察 と ま と め

1. 風化によりモンモリロナイトは、X線および熱分析のデータに見られたように層間の性質を変化させる。
2. X線的にこのような(001)方向の変化にもかかわらず(hk)方向には変化がみられず、風化過程で(hk)方向には構造的に安定で一時期全くの非晶質の状態をへて

カオリン化することはないように思われる。

3. 風化の進行とともにカオリン鉱物として加水ハロイサイトが生成してくるが、これは板状粒子の中に生成していると考えられる点、メタハロイサイトへの極めて容易な脱水など、特異な性質を有する。
4. このカオリン鉱物生成の初期には、混合層をなすかどうかは不明だがモンモリロナイトの構造を何らかの形で引きついで生成したことが考えられ、同一粒子の中にモンモリロナイト層とカオリン層が共存している可能性がある。第11図の回折パターンは Sudo and Hayashi (1956) の示したモデルの粒子に対応するものかもしれない。
5. 電子線回折による変化の追跡は、風化物における diffuse なパターン、スポットパターンの増加にみられるように全体として、またモンモリロナイト粒子においてもよりスポット的要素が多くなり (hk) 方向の配向性がよくなる傾向を示す。また風化物では粒子毎にパターンが微細な点で異なることが多く、かなりの多様性をもってくる。このうち diffuse なパターンを与える粒子の具体的な配向状態を格子像解法で解明するため、現在検討中である。
6. 今回検討の試料では、変化過程で多くの粒子が明瞭な混合層構造をへて変化するということは認められず、X線的には主に混合物である。ただ上述の4の点の具体的検討、およびブロードな (001) 反射と、シャープな (hk) 反射の対立の構造上の意味の解明は今後に残された問題の一つである。今後直接高分解能電顕像で、これらの構造に関する情報が得られることが期待される。

謝 辞 本研究にあたって助言いただいた京都大学上田健夫助教授、富田克敏氏、ならびに電子顕微鏡に関して終始ご指導いただいた京都大学化学研究所植田夏助教授、吉田募氏に心から感謝の意をささげる。

文 献

- 1) Altshuler, Z. S. et al. (1963) Science, **141**, 148-152.
- 2) Shimoyama, A. (1969) Proc. Internat. Clay. Conf. Tokyo, 225-231.
- 3) Sudo, T. and Hayashi, H. (1956 a) Clays and Clay Min., **4**, 389-412.
- 4) Sudo, T. and Hayashi, H. (1956 b) Nature, **178**, 1115-1116.