九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

第三紀堆積物由来土壌中の14?中間種鉱物の構造及び生成

松枝，直人

https://doi.org/10.11501/3086555

出版情報：九州大学，1991，博士（農学），論文博士
バージョン：
権利関係：

第三紀堆積物由来土壌中の14Å中間種鉱物の構造及び生成

松枝直人

1991

第三紀堆積物由来土壌中の

１４Å中間種鉱物の構造及び生成

松枝直人

１９９１

謝　辞

本研究を遂行するにあたり終始懇切な御指導を賜った、九州大学農学部和田光史教授に謹んで深甚の謝意を表する。　また、種々懇切な御教示をくださった、九州大学農学部江頭和彦助教授、大坪政美助教授、愛媛大学農学部吉永長則教授、逸見彰男助教授に衷心より感謝の意を表する。

本研究を行うにあたり、多大の御援助と御協力をいただいた九州大学農学部土壌学講座及び愛媛大学農学部土壌科学講座の各位に対して、厚く御礼申し上げる。

目　次

第　1　章　序論　1

第　2　章　14Å中間種鉱物の層間物質の組成と構造

2－1　序論　14

2－2　試料と実験方法　16

2－3　実験結果と考察　20

2-3-1　X線回折分析　20

2-3-2　溶解分析　24

2-3-3　荷電特性　32

2-3-4　赤外吸収スペクトル測定　36

2-3-5　14Å中間種鉱物の構造モデル　40

2－4　要約　44

第　3　章　14Å中間種鉱物の化学組成

3－1　序論　45

3－2　試料と実験方法　46

3－3　実験結果と考察　48

3-3-1　層間物質除去操作の前処理　48

3-3-2　熱分析と赤外吸収スペクトル　54

3-3-3　14Å中間種鉱物の構造式　60

3－4　要約　73

第　4　章　　１４Å中間種鉱物の生成様式

4－1　　序論　　75

4－2　　試料と実験方法　　77

4－3　　実験結果と考察　　78

4-3-1　　粘土鉱物の同定　　78

4-3-2　　１４Å中間種鉱物の生成様式　　83

4－4　　要約　　95

第　5　章　　１４Å中間種鉱物の生成に影響を及ぼす因子

5－1　　序論　　96

5－2　　試料と実験方法　　98

5－3　　実験結果と考察　　99

5-3-1　　１４Å中間種鉱物の生成と土壌酸性　　99

5-3-2　　表層土と下層土の比較　　109

5－4　　要約　　116

第　6　章　　要約及び結論　　117

参考文献　　125

第１章　序論

温帯から亜熱帯にかけての湿潤気候下にある土壌中には、バーミキュライト（あるいはスメクタイト）とクロライトとの中間のＸ線及び熱的性質を示す粘土鉱物が、しばしば主要粘土鉱物として含まれている。　このような性質を示す粘土鉱物が最初に報告されたのは１９４９年で（MacEwan,1949; PearsonとEnsminger,1949）、その後、主に Ultisols や Alfisols に属する世界各地の様々な土壌でその存在が報告されるとともに、多くの研究者によって調査がなされてきた。その結果、この粘土鉱物は、２：１型層状ケイ酸塩粘土鉱物であるバーミキュライトあるいはスメクタイトの層間部位が、重合ヒドロキシアルミニウムイオン（層間物質）によって一部占められ、その部分がクロライトの構造になったものであると結論づけられた（Rich,1968; BarnhiselとBertsch,1989）。　しかし、この粘土鉱物に対する一定の鉱物名は与えられておらず、現在もなお研究者によって異なる名称が用いられている（BarnhiselとBertsch,1989）。　本論文では、以下、この粘土鉱物に対して「１４Å中間種鉱物」という名称を用いることにする。

１４Å中間種鉱物の構造については上述の構造で一応の合意が得られていて、その模式図も提案されている（DixonとJackson,1962; BarnhiselとBertsch,1989）。　しかし、最近和田（1986a,1986b）は、１４Å中間種鉱物の構造は、単にヒドロキシアルミニウムイオンが２：１型層状ケイ酸塩粘土鉱物の層間部位に入っているのではなく、

新たに１：１型あるいは２：１型ケイ酸塩層が、もとの２：１型ケイ酸塩層の外側に形成されたものではないかと提案した。　和田の提案を受けて、１４Å中間種鉱物について、その構造を含めてさらに検討が必要であるとする考えもでてきている（佐藤,1986; 白水,1988）。

ヒドロキシアルミニウムイオンが層間の一部を占めているとする従来の構造、及び和田が新しく提案した構造のいずれでも、１４Å中間種鉱物の２：１型ケイ酸塩層の層間部位は一部閉塞されていることになる。　したがって、バーミキュライトあるいはスメクタイトに比べて１４Å中間種鉱物はその比表面積、陽イオン交換容量及び膨潤能が小さい（Rich,1968）。　土壌中でバーミキュライトあるいはスメクタイトが１４Å中間種鉱物へ変換すると、上述の理由から土壌の物理的・化学的性質に影響を及ぼすので、この１４Å中間種鉱物は粘土鉱物学の分野だけでなく土壌学の分野でも重要な鉱物である。　また、この１４Å中間種鉱物は主に洗脱の著しい温帯や亜熱帯の土壌中で、風化に伴い２：１型鉱物が１：１型鉱物へ変換する途上に現われる例が多いので、風化に伴う粘土鉱物の構造変化という観点からも注目されている（Rich,1968; PonceletとBrindley,1967)。

このような学問上の重要性及び世界的な分布の普遍性にもかかわらず、冒頭に述べたように、１４Å中間種鉱物の分類上の位置づけはまだなされていない。　成書では、１４Å中間種鉱物はバーミキュライトあるいはスメクタイトに含められることもあり、クロライトと同一の章で述べられることもある。　それでは、この１４Å中間種鉱物をどのように位置づけたらよいのであろうか。　現在のＡＩＰＥＡ

（Association Internationale pour l'Etude des Argiles）命名委員会の分類体系（Bailey,1979）によれば、層状ケイ酸塩粘土鉱物は、四面体層と八面体層の積み重なりかたによって１：１型と２：１型に分けられている。　１：１型層状ケイ酸塩粘土鉱物は一般にそのケイ酸塩層に層荷電を持っていないが、２：１型層状ケイ酸塩粘土鉱物は同形置換に由来する層荷電（負荷電）を持つ場合が多く、その層荷電の量、層間物質の種類、及びそれらによって規定されるケイ酸塩層の繰り返し間隔（層間隔）によって６つの族に分けられている。　前述のバーミキュライト、スメクタイト、及びクロライトは、いずれも２：１型鉱物の族名である。　この分類基準によると、従来２：２型あるいは２：１：１型とされていたクロライトも、２：１型の一つの族として取り扱うようになっている。　これは、クロライトの層間ヒドロキシ八面体層を、ほかの２：１型の場合の層間陽イオンと同様に、層間物質とみなしたほうがよいという考えに基づいている（Bailey, 1979）。　クロライトの層間物質の形成が不完全なものが１４Å中間種鉱物であるとする従来の理解（Rich,1968; BarnhiselとBertsch, 1989）からすると、１４Å中間種鉱物も２：１型層状ケイ酸塩粘土鉱物に分類することができる。　ただしその場合、新たな族を新設するのか、クロライトもしくはバーミキュライト（あるいはスメクタイト）族へ組み込むのかという問題は残る。

一方、層状ケイ酸塩粘土鉱物には、これらのほかに混合層鉱物と呼ばれる粘土鉱物がある。　混合層鉱物は、上で述べた鉱物種が２種類以上組み合わさって、それらのケイ酸塩層がｃ軸方向に積み重なる

ことによってできている粘土鉱物で、その組み合わさり方によって規則型混合層鉱物と不規則型混合層鉱物とに分けられる。　混合層鉱物は１９３４年に発見され（Gruner,1934）、その後世界各地でその存在が確認されていて、ある粘土鉱物が他の粘土鉱物へ変換する途上で現われるとする報告が多い。　たとえば、２八面体型クロライトの層間ヒドロキシ八面体層が風化によって一層ごとに交互に失われて、その部分がスメクタイトの層間構造に置き換えられると、２八面体型クロライト／２八面体型スメクタイト規則混合層鉱物になる。　そして、さらに残りのヒドロキシ層が失われると、２八面体型スメクタイトへと変化する。　このような意味から、混合層鉱物は“中間性粘土鉱物”の一つの型（混合層型）であるともみなされている（須藤,1974）。

須藤（1974）によれば、“中間性粘土鉱物”のもう一つの型は偏倚型と呼ばれるもので、混合層鉱物の場合とは異なり、単一の鉱物で、その構造単位の化学組成及び鉱物学的性質が二つの粘土鉱物の中間に位置するものである。　１４Å中間種鉱物も、バーミキュライト（あるいはスメクタイト）とクロライトとの中間的性質を示すことから、“中間性粘土鉱物”ということができる。　また、その構造として、層間に部分的にヒドロキシアルミニウムイオンが入ったバーミキュライト（あるいはスメクタイト）というモデルを採用するならば、バーミキュライト（あるいはスメクタイト）がクロライトへ、あるいはその逆に、クロライトがバーミキュライト（あるいはスメクタイト）へ変化する途上で現われる、偏倚型の“中間性粘土鉱物”に分類することができる。　しかし、１４Å中間種鉱物がカオリナイトへ変化する

とする報告は多いが（たとえば、Altschulerら,1963; GlennとNash, 1964; Spyridakisら,1967）、アルミニウムを主成分とする層間物質を持つ１４Å中間種鉱物からクロライトへの変化、あるいはその逆の変化についての報告は少ない。　このことからすると、その性質や構造はともかくとしても、少なくとも鉱物変換という観点からは、１４Å中間種鉱物がバーミキュライト（あるいはスメクタイト）とクロライトとの中間にあるとは結論できない。　和田（1983）は、彼の提案した構造モデルから、１４Å中間種鉱物は２：１型鉱物が１：１型鉱物へ、あるいは２：１型鉱物が新たな２：１型鉱物へ移行する途中に現れる鉱物であるとし、混合層型、偏倚型に加えて“中間性粘土鉱物”の第三の型、移行型の存在を示唆している。

１４Å中間種鉱物の産状、性質及び合成については、以下に概観するように数多くの研究がある。

①産状と変化：　冒頭で述べたように、１４Å中間種鉱物は主に温帯や亜熱帯の洗脱条件下にある土壌中や堆積物中で見いだされ、土壌目では Ultisols や Alfisols が多い。　層間物質がヒドロキシアルミニウムイオンから成るとされる１４Å中間種鉱物の生成至適 pH (H_2O)は、２：１型ケイ酸塩層部分がバーミキュライトの場合４.５～５.０、スメクタイトの場合５.０～６.０とされている(Rich,1968)。アルカリ性土壌や海成堆積物で見いだされる１４Å中間種鉱物は、バーミキュライトあるいはスメクタイトからクロライトへの移行の途上にあり、ヒドロキシマグネシウムイオンあるいはヒドロキシ鉄イオン

を層間に含むとされている（Jackson,1963; Whittig,1959; VolkとJackson,1964）。　最近 WadaとKakuto（1983b）は、韓国の石灰岩を母材とする弱アルカリ性土壌で１４Å中間種鉱物を見いだしているが、この鉱物の層間物質がアルミニウムとケイ素から成り、他の母材に由来する酸性土壌中の１４Å中間種鉱物の層間物質との間に特に差異が認められていない点は、注目すべきことである。

また、１４Å中間種鉱物は有機物含量の低い土壌でよく生成するが、これは、有機物が土壌溶液中のアルミニウムイオンとキレートを形成し、アルミニウムイオンが層間部位に吸着するのを妨げるからであるとされている（RichとObenshain,1955; Malcolmら,1969; Harrisら,1987）。　１４Å中間種鉱物は主に洗脱の著しい環境下で生成するが、同時に頻繁な乾燥と湿潤の繰り返しも必要とされている。　これは、層間部位に吸着されたアルミニウムイオンの重合反応が、頻繁な乾燥と湿潤の繰り返しによって促進されるという考えに基づいている（Brydonら,1961; Clarkら,1963）。　したがって、土壌の層位別にみると１４Å中間種鉱物は一般に、同一土壌断面内では下層土よりも表層土でその含量が高い（Rich,1968）が、有機物の影響がより大きい条件下では、むしろ下層土でよく生成している例が多い（RichとObenshain,1955; JohnsonとJeffries,1957; Nash,1963; Harrisら,1987）。

１４Å中間種鉱物は、　雲母　→　バーミキュライト（あるいはスメクタイト）　→　カオリナイト　という一連の変換で、バーミキュライト（あるいはスメクタイト）　→　カオリナイト　の中間に現

われるとする報告が多く（GlennとNash,1964; Altschulerら,1963; Spyridakisら,1967）、バーミキュライト（あるいはスメクタイト）→クロライト　あるいは　クロライト　→　バーミキュライト（あるいはスメクタイト）の中間に現われるという報告は、酸性土壌中の、層間物質の主成分がアルミニウムである１４Å中間種鉱物については少ない。

②構造：　１４Å中間種鉱物が主に酸性土壌中で見いだされること、クエン酸ナトリウム、水酸化ナトリウムなどの化学試薬で層間物質を除去する際にアルミニウムが溶出すること、バーミキュライトあるいはスメクタイトの層間に Al^{3+}ではなくヒドロキシアルミニウムイオンを固定することによって１４Å中間種鉱物様のものが生成すること、及びクロライトに比べて層間物質の熱安定性が小さいことなどから、１４Å中間種鉱物の構造は、バーミキュライトあるいはスメクタイトの層間部位にヒドロキシアルミニウムイオンが一部固定され、その部分がクロライトの構造を持つものであるとされている(Rich,1968; BarnhiselとBertsch,1989)。　このヒドロキシアルミニウムイオンの吸着部位に関しては、層間の縁辺部に環礁状に吸着されているとする考え(DixonとJackson,1962; Frink,1965）と、層間全体にわたって均一に分布しているとする考え（GrimとJohns,1954; Rich,1968）とがある。

最近、日本及び韓国のいくつかの土壌に含まれている１４Å中間種鉱物の層間物質の組成と構造について、i）クエン酸ナトリウム処理

で層間物質を抽出する際に、アルニミウムと共にケイ素の溶解が認められること、ii）溶解成分の Si／Al モル比が１.０に近いものと２.０に近いものとに分けられること、及び iii）示差法で測定した層間物質の赤外吸収スペクトルが、前者の場合はカオリン鉱物に、後者の場合は層状ケイ酸塩鉱物（２：１型 ？）に類似していることが報告された(和田,1983; WadaとKakuto,1983a,1983b;和田,1986a,1986b; Wadaら,1987)。　これらの実験結果から和田（1986a,1986b）は、１４Å中間種鉱物に対して、バーミキュライトのケイ酸塩層を構成する２層のケイ素四面体層の、一方あるいは両方が反転して層間のアルミニウム八面体層に結合し、１：１型層あるいは ２：１型層がバーミキュライトケイ酸塩層の外側に生じている構造を提案した。　しかし、その後 WadaとKakuto（1989）は超薄切片法と高分解能電子顕微鏡観察により１４Å中間種鉱物を調べたが、２：１型から１：１型への変換は認められなかったと述べている。

③Ｘ線回折：　１４Å中間種鉱物の同定は、通常、Ｘ線回折に基づいて行なわれる。　バーミキュライトやスメクタイトと同様に、１４Å中間種鉱物はMg^{2+} 飽和・風乾処理で１４Å（１４.０～１４.２Å）に反射を示すが、この１４Å反射はグリセロール処理で１８Åへ移行せず、また、K^{+} 飽和・風乾処理ではほとんど１０Åへの移行を示さない。　K^{+} 飽和後加熱することにより、１４Å反射は１０Åへ向かって移行するが、その移行の度合は通常のバーミキュライトやスメクタイトに比べて小さく、５５０℃ 加熱処理後でもなお移行は完全では

なく、また、反射は低角度側に tailing を示す場合が多い(Sawhney, 1960; KirklandとHajek,1972)。

１４Å中間種鉱物に化学的溶解処理を適用して、その層間物質を除去すると、Mg^{2+} 飽和・風乾後のグリセロール処理による膨潤、あるいはK^{+} 飽和・風乾処理による収縮が起こるようになる。 すなわち、２：１型ケイ酸塩層部分がスメクタイトである１４Å中間種鉱物の場合は、Mg^{2+} 飽和後のグリセロール処理で１４Å反射が１８Åへ移行し（Tamura,1958; Glenn,1960）、２：１型ケイ酸塩層部分がバーミキュライトである１４Å中間種鉱物の場合は、K^{+} 飽和・風乾後、あるいはその後１００～３００℃へ加熱することによって、１４Å反射は完全に１０Åに移行する（DixonとJackson,1962）。

化学的溶解処理として、クエン酸ナトリウム法（Tamura,1958）、４００℃加熱－ＮaＯＨ法（DixonとJackson,1959）、ＫＯＨ＋ＫＣl法（Brown,1953）などがこれまでに提案されているが、いずれも層間物質のみに選択的ではなく、２：１型ケイ酸塩層もいくらか溶解することが知られている（Rich,1968）。

④示差熱分析： RichとObenshain（1955）は、１４Å中間種鉱物を含むバージニア州のポドソル土壌の示差熱分析を行ない、４９０℃の吸熱ピークを１４Å中間種鉱物の層間物質のＯＨ脱離反応に帰属している。 また GlennとNash（1964）も、ミシシッピ州の土壌について測定を行ない、同様のピークを４５０℃に見いだし、１４Å中間種鉱物の層間物質に帰属している。 これらのピーク温度はクロライトの層

間ヒドロキシ八面体層のＯＨ脱離反応に由来する吸熱ピーク温度よりも低く、ギブサイトのそれよりも高い。

⑤赤外吸収スペクトル：　BrydonとKodama（1966）は、アルミニウムに富む２八面体型クロライトを含む Alberni 土壌の赤外吸収スペクトルを測定し、３７００cm^{-1} の吸収を層間のヒドロキシ層の ＯＨ 伸縮振動に帰属している。　和田ら（和田,1983,1986a,1986b; WadaとKakuto,1983a,1983b; Wadaら,1987）は、クエン酸ナトリウム処理と示差赤外吸収スペクトル法とを組み合わせて１４Å中間種鉱物の層間物質の赤外吸収スペクトルを測定し、これがカオリン鉱物あるいは２：１型鉱物のスペクトルに類似することを示した。

⑥合成：　天然における１４Å中間種鉱物の生成機構としては、バーミキュライトあるいはスメクタイトの層間にヒドロキシアルミニウムイオンが吸着・重合する機構（JohnsonとJeffries,1957; KlagesとWhite,1957; Sawhney,1960; Jackson,1963; Clarkら,1963; GlennとNash,1964）と、クロライトの層間ヒドロキシ八面体層からマグネシウムと鉄が離脱し、あとに部分的にヒドロキシアルミニウム層が残されてできるという機構(Stephen,1952; Droste,1956;HarrisonとMurray,1959）が考えられている。

バーミキュライトあるいはスメクタイトの層間にヒドロキシアルミニウムを固定して天然の１４Å中間種鉱物に類似のものを合成することもできる。　それには i）まずAl^{3+} を層間に吸着させ、その後

加水分解により重合を促進し、ヒドロキシイオンとして吸着・固定させる方法と、ii）ヒドロキシアルミニウムイオンを直接加えて、バーミキュライトあるいはスメクタイトの層間に吸着させる方法とがあり、ヒドロキシアルミニウム層の形成に対するバーミキュライトとスメクタイトの違い（Sawhney,1968;Carsteaら,1970; Veith,1978）、ヒドロキシアルミニウム層のＯＨ／Ａl 比（Barnhisel,1969; Veith,1978）、反応時間（HsuとBates,1968; ViolanteとViolante,1978）、共存有機酸（GohとHuang,1984,1986）などの影響が調べられている。　また、上述の１４Å中間種鉱物の合成は常温・常圧下で行なわれるが、スメクタイトの層間にヒドロキシアルミニウムを吸着させた後、酸性・水熱条件下で処理することによってカオリナイトが生成することも知られている（PonceletとBrindley,1967）。

合成した１４Å中間種鉱物もバーミキュライトあるいはスメクタイトとクロライトの中間のＸ線回折パターンを示すが、その層間隔及び層間物質の熱安定性が天然のものとは異なる。　すなわち、K^+飽和・風乾時の層間隔が、天然の１４Å中間種鉱物では１４.０～１４.２Åとほぼ一定であるのに対し(RichとObenshain,1955; GlennとNash,1964; KirklandとHajek,1972)、合成物では１２～２０Åと変動幅が大きい（Barnhisel,1969; Veith,1977; ViolanteとViolante, 1978）。　また、天然の１４Å中間種鉱物では、K^+飽和・風乾時の層間隔が１００℃ないしは３００℃までは保持されるのに対して、合成した１４Å中間種鉱物、特にバーミキュライトを原料とした場合には１００℃以下で層間の収縮が起こる(Carstea,1968; Sawhney,1968;

Barnhisel,1969; BarnhiselとBertsch,1989)。　層間物質のＯＨ脱離反応に由来する吸熱ピークは、合成物では４００℃に現れ（BrydonとKodama,1966)、これも天然物より低い。　合成した１４Å中間種鉱物は、３０００～４０００ cm^{-1} のＯＨ伸縮振動の領域に、３７００ cm^{-1} と３５７０あるいは３４８０ cm^{-1} の吸収を与え、これらは層間物質のＡｌ－ＯＨ伸縮振動に帰属されている(BrydonとKodama,1966; PoncelettBrindley,1967; Ahlrichs,1968)。

以上述べてきた既往の研究結果の中で、１４Å中間種鉱物に関する疑問点が３つ挙げられる。　まず第一に、そのＸ線及び熱的性質がバーミキュライトあるいはスメクタイトとクロライトとの中間で、その構造も両者の中間であると推定されているのに対し、天然における鉱物の変換過程では、この１４Å中間種鉱物が、バーミキュライトあるいはスメクタイトからカオリナイトへの変換が起こっていると考えられている土壌中で主に見いだされているということである。　第二に、バーミキュライトあるいはスメクタイトの層間にヒドロキシアルミニウムイオンが部分的に固定されているという見解に対する直接的な証拠が得られていないということである。　天然物と合成物では、上述のように層間隔、Ｘ線回折、赤外吸収スペクトル、及び層間物質の熱安定性が異なること、天然物では化学試薬で層間物質を除去する際に、アルミニウムに加えてケイ素や鉄も溶解すること（DixonとJackson,1962）過酸化水素水処理で層間が収縮しやすくなること（Brown,1953,1954）などから考えると、天然の１４Å中間種鉱物の層

間物質の組成や構造を合成物から類推することには疑問が残る。　また、第三に、１４Å中間種鉱物の生成に及ぼす環境因子の影響に関して、系統的な調査が現在までなされていないことである。

本研究では、上述の疑問点を念頭に置きながら、まず第２章で１４Å中間種鉱物の層間物質の構造を再検討し、第３章では化学分析を行うことによって、１４Å中間種鉱物の化学組成と構造式を調べた。さらに第４章でこの１４Å中間種鉱物の土壌中での生成様式を、第５章では１４Å中間種鉱物の生成に影響を及ぼす因子を推定した。　試料として、長崎県・対馬の赤黄色土壌１５地点の表層土及び下層土を選んだ。　これらは第三紀堆積物を母材とするが、すべて１４Å中間種鉱物を含んでおり、各試料でその含量や層間物質の化学組成、熱及び化学試薬安定性が異なっていた。　また、土壌の pH や有機物含量も各地点で異なることから、１４Å中間種鉱物の生成及びこれに影響を及ぼす因子を検討するには都合のよい試料と判断した。

なお、１４Å中間種鉱物の層間物質は厳密な意味では層間物質とは呼べない場合（和田、1986a,1986b）もあるが、本論文中ではすべて「層間物質」で統一した。

第２章　１４Å中間種鉱物の層間物質の組成と構造

２－１　序論

１４Å中間種鉱物の生成様式、及び生成に影響を及ぼす因子を検討する前に、まずその構造を明らかにしておく必要がある。　現在この１４Å中間種鉱物は、バーミキュライトの層間にヒドロキシアルミニウムイオンが部分的に固定されたもので、バーミキュライトとクロライトとの中間の構造を持つとされている。しかし、第１章で述べたように、この構造に関しては疑問の残る点が多く、再検討の必要があると考えた。

１４Å中間種鉱物は土壌や堆積物中に広くその存在が認められているが、この１４Å中間種鉱物の層間物質の組成と構造を調べた研究は意外に少ない。　DixonとJackson（1962）は、まず１４Å中間種鉱物を４００℃で加熱し、その後水酸化ナトリウムで処理することによって溶解した成分のＳｉ／Ａｌモル比が０.８７～１.２５であり、鉄も溶解することから、層間物質にはケイ素や鉄を含むアロフェン的な部分もあるであろうと述べている。　また、Brown（1953,1954）は、過酸化水素水処理を行なうと１４Å中間種鉱物の層間がK^+飽和・風乾で収縮しやすくなることから、有機物も層間に存在してイオン交換反応を妨げている物質の一つであろうと述べている。

このように、層間物質の構成成分としてケイ素、鉄、有機物などアルミニウム以外の成分が含まれている可能性が指摘されてはいたが、

その後、この点に関する検討はなされなかった。 Frink (1965) は、１４Å中間種鉱物を含む１０点の土壌粘土に熱１／３Ｍクエン酸ナトリウム処理 (Tamura,1958) を適用し、クエン酸ナトリウム溶解成分として、アルミニウムに加えてケイ素、鉄及びマグネシウムを認めている。 溶解した成分の Ｓｉ／Ａｌ モル比は平均０.２であったが、彼は層間物質はヒドロキシアルミニウムで、ケイ素は２：１型ケイ酸塩層由来とみなした。 また、溶解した鉄とアルミニウムの割合は Ｆｅ／Ａｌ モル比で０.１０～０.５５であったが、この鉄はクエン酸ナトリウム可溶の、鉄を不純物として含むアルミニウム化合物由来であろうと述べている。 De KimpeとLaverdiere (1980) も、１４Å中間種鉱物を含む Spodosols Ｂ層の試料からクエン酸ナトリウムによってアルミニウム、ケイ素及び鉄を抽出しているが、ケイ素と鉄は共に１４Å中間種鉱物の層間物質由来ではなく、ケイ素はクエン酸ナトリウム可溶の鉱物あるいは非晶質のアルミノケイ酸塩由来、鉄は Frink (1965) と同様に、鉄を不純物として含むアルミニウム化合物由来と考えた。層間物質はアルミニウムに加えてケイ素や鉄も含むアロフェン的なものではないかと指摘したDixonとJackson (1962) も、同じ報告の中で、ヒドロキシアルミニウムが層間に入った模式図を提案している。

これに対して WadaとKakuto (1983a,1983b) は、韓国のUltisolsとAlfisols 中の１４Å中間種鉱物について調べ、クエン酸ナトリウム処理で溶解した成分の Ｓｉ／Ａｌ モル比が１.０に近く、溶解成分の赤外吸収スペクトルがカオリン鉱物に類似することを示した。 さらにWadaら (1987) は、日本とスコットランドの Spodosols と日本の

Inceptisols中に、クエン酸ナトリウム溶解成分のＳｉ／Ａｌモル比が２.０に近く、溶解成分の赤外吸収スペクトルが層状ケイ酸塩鉱物（２：１型？）に類似する１４Å中間種鉱物が存在すると報告した。これらの結果から和田（1986a,1986b）は、１４Å中間種鉱物の“層間物質”は２：１型ケイ酸塩層の層間部位にあるのではなく、２：１型ケイ酸塩層の縁辺部に新たに形成された１：１型あるいは２：１型ケイ酸塩層が、層間の収縮やイオン交換を妨げているのではないかと述べた。

本章では、長崎県・対馬の第三紀堆積物に由来する Inceptisols 中の１４Å中間種鉱物について、その層間物質の組成と構造を、溶解処理による抽出とＸ線回折、赤外吸収スペクトル、陽イオン交換容量（ＣＥＣ）測定を組み合わせることによって検討した。　その際、化学的抽出によって溶解するアルミニウム以外の元素にも着目した。

２－２　試料と実験方法

長崎県・対馬・島山島・御嶽（みたけ）地区（０.４０ｋｍ^2）の第三紀堆積物を母材とする Inceptisols から、１５地点の下層土を採取した。　これらの土壌に関する記載は、表１に示した。　また図１に、御嶽地区の地形図と試料の採取地点を示した。　採取した土壌は、風乾後２ｍｍの篩を通して風乾細土とし、まず１ＭＮａＣｌ、次いで水で分散するまで洗浄した。　過酸化水素水処理、脱鉄処理（ＤＣＢ処理）、pH 調節等の分散処理は、中間種鉱物の層間物質を溶解する可能

表1．土壌の記載

地点 地形	層位	層位の厚さ (cm)	乾湿	土色[1]	ち密度[2]	大礫	礫[3] (%)	土性[4] (細土)	腐植[5] (%)	pH[6] (H_2O)	pH[6] (KCl)
1 急斜面	1	7	湿	10YR 4/3 暗褐	8	−	58	−	6.9	4.6	3.6
中部	2	>25	湿	10YR 5/6 黄褐	16	少	47	CL	2.4	4.9	3.7
2 尾根	1	5	湿	10YR 3/4 暗褐	12	−	53	−	8.6	4.8	3.5
	2	17	湿	10YR 5/6 黄褐	16	少	57	CL	−	4.9	3.6
3 尾根	1	7	半乾	10YR 4/4 褐	9	−	33	−	6.9	4.7	3.5
	2	24	半乾	10YR 6/6 明黄褐	19	多	68	LiC	−	4.8	3.6
4 尾根	1	10	乾	10YR 3/2 黒褐	2	−	44	−	28	4.9	4.2
	2	10	乾	10YR 5/6 黄褐	9	極多	52	CL	7.6	4.6	3.4
5 尾根	1	8	乾	10YR 4/3 暗褐	10	−	52	−	11	5.0	3.9
	2	11	乾	10YR 6/6 明黄褐	18	極多	29	CL	−	4.7	3.6
6 尾根	1	14	湿	10YR 4/2 黄褐灰	12	−	50	−	8.8	5.4	4.3
	2	6	湿	10YR 4/4 褐	4	多	46	CL	−	5.5	4.2
7 緩斜面	1	15	湿	10YR 4/4 褐	13	−	44	−	5.3	5.1	3.9
上部	2	17	湿	10YR 5/6 黄褐	21	少	38	CL	1.6	5.0	3.8
8 緩斜面	1	13	湿	10YR 3/2 黒褐	19	−	45	−	6.2	5.1	3.9
中部	2	>30	湿	10YR 6/4 灰黄橙	20	少	53	CL	−	5.2	3.9
9 急斜面	1	8	多湿	7.5YR 3/2 黒褐	16	−	67	−	6.7	6.2	5.0
下部	2	>27	多湿	10YR 4/2 黄褐灰	18	多	42	CL	−	5.5	4.1
10 小尾根	1	10	半乾	5YR 3/2 黒赤褐	13	−	80	−	32	5.4	4.6
中部	2	18	半乾	10YR 6/4 灰黄橙	17	極多	56	CL	4.0	4.0	3.6
11 小尾根	1	10	半乾	7.5YR 4/2 褐灰	13	−	65	−	9.1	4.4	3.3
中部	2	>25	半乾	5YR 4/4 赤褐	18	多	72	CL	−	4.7	3.5
12 小尾根	1	10	半乾	10YR 3/2 黒褐	8	−	90	−	7.4	4.8	3.4
中部	2	>22	半乾	10YR 5/4 灰黄褐	18	多	50	CL	−	4.8	3.4
13 急斜面	1	5	半乾	10YR 3/4 暗褐	14	−	52	−	7.8	4.6	3.5
下部	2	>55	半乾	10YR 5/6 黄褐	21	少	39	CL	1.4	4.9	3.5
14 平坦面	1	12	半乾	10YR 3/4 暗褐	11	−	19	−	5.0	4.7	3.5
	2	>22	半乾	2.5Y 5/4 黄褐	19	中	27	L	−	4.9	3.6
15 緩斜面	1	12	湿	10YR 3/2 黒褐	15	−	35	−	6.2	5.3	4.1
中部	2	>22	湿	10YR 4/2 黄褐灰	18	極少	39	CL	−	5.1	3.8

1) マンセル土色帳、未風乾採取土壌。 2) 山中式硬度計の読み。 3) 採取土壌中の礫（>2mm）含量。
4) CL＝埴壌土、LiC＝軽埴土、L＝壌土。 5) チューリン法。 6) 土壌／水 あるいは 1MKCl 比＝1／2.5。

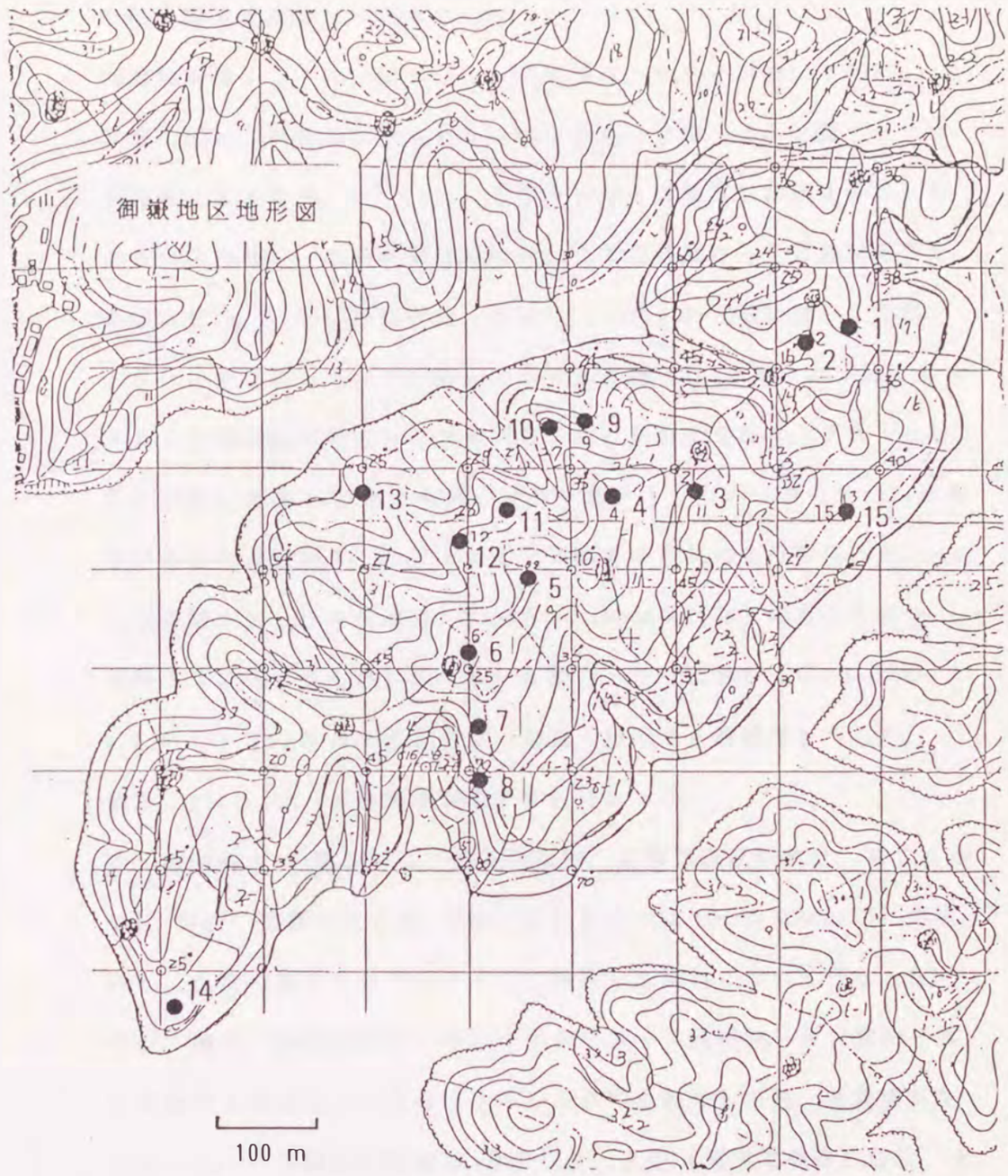


図１．　御嶽地区の地形図と試料採取地点　　図中の番号は試料番号

性があるため、行なわなかった。　分散後、沈降法により２μm以下の粘土画分を採取し、試料とした。

◎溶解処理：　クエン酸ナトリウム処理は、WadaとKakuto（1983a）の方法に従い、試料５０ｍｇと５０ｍｌのクエン酸－クエン酸ナトリウム溶液（１／３M、pH７.３）を混合して１００℃で加熱することにより行なった。　処理時間は目的に応じて１時間から７２時間の間で変化させた。　ＤＣＢ処理は、吉永ら（1983）の方法に従い、試料１００ｍｇに対してクエン酸ナトリウム混液（０.３Ｍクエン酸ナトリウム：１Ｍ炭酸水素ナトリウム＝８：１）８ｍｌを加え、７５～８０℃に加熱した後、０.１ｇの亜二チオン酸ナトリウム（$Na_2S_2O_4$）を５分おきに３回加え、合計１５分間加熱することにより行なった。シュウ酸ナトリウム処理は、HigashiとIkeda（1974）の方法に従い、試料１００ｍｇにシュウ酸－シュウ酸ナトリウム溶液（０.１５Ｍ、pH３.５）１００ｍｌを添加し、室温、暗所で４時間振とうした。また、pH３.０、２４時間の条件でも行なった。

◎Ｘ線回折：Ｘ線回折は、無処理試料、溶解処理試料共に、K^+ あるいは Mg^{2+} 飽和のために １ＭＫＣｌ あるいは ０.５ＭＭｇCl_2 で洗浄し、水洗の後ガラススライド上で風乾した試料について行なった。Mg^{2+} 飽和・風乾試料は、さらにグリセロール処理後、K^+ 飽和・風乾試料は１００℃、３００℃及び５５０℃で加熱した後、Ｘ線回折を行なった。　Ｘ線回折装置は ＲＡＤⅡ－Ａ型（理学電機株式会社）を用い、Ｃｕ－Ｋα 線は湾曲型単結晶グラファイトモノクロメーターで単色化した。

◎赤外吸収スペクトル：　無処理試料、溶解処理試料共にＫＢｒ錠剤法により測定した。　赤外吸収スペクトル測定装置は日本分光Ａ－３（ダブルビーム式）を用い、溶解処理可溶成分を示差法で測定する場合には、処理前の試料を試料側に、処理後の試料を対照側に置いて測定した（WadaとGreenland,1970）。

◎ＣＥＣ測定：　ＣＥＣの測定は、以下の平衡法によって行なった。無処理試料、シュウ酸ナトリウム処理試料、及びシュウ酸ナトリウム－クエン酸ナトリウム逐次処理試料を、１０ｍｌ容ガラス製遠沈管に無処理試料換算で４０ｍｇ採取し、０.０２Ｍ酢酸ナトリウム（pH＝３.７～８.６）溶液８ｍｌで６回遠沈洗浄した。　６回目の上澄液のpH 及び Na^+ 濃度を測定し、平衡 pH 及び平衡濃度としたが、平衡濃度はすべて洗浄に用いた酢酸ナトリウム溶液と等しく、０.０２Ｍであった。 Na^+ の浸出は、０.１Ｍ、pH６の酢酸アンモニウム８ｍｌで試料を５回遠沈洗浄することにより行なった。

２－３　実験結果と考察

２－３－１　Ｘ線回折分析

１５点の下層土は、いずれも１４Å中間種鉱物を含んでいたが、その含量は試料によって異なっていた。図２ａ及び２ｂに、１４Å中間種鉱物含量が低い試料（No.４）及び高い試料（No.８）のＸ線回折図を示すが、すべての試料は、Mg^{2+} 飽和・風乾後、さらにその後

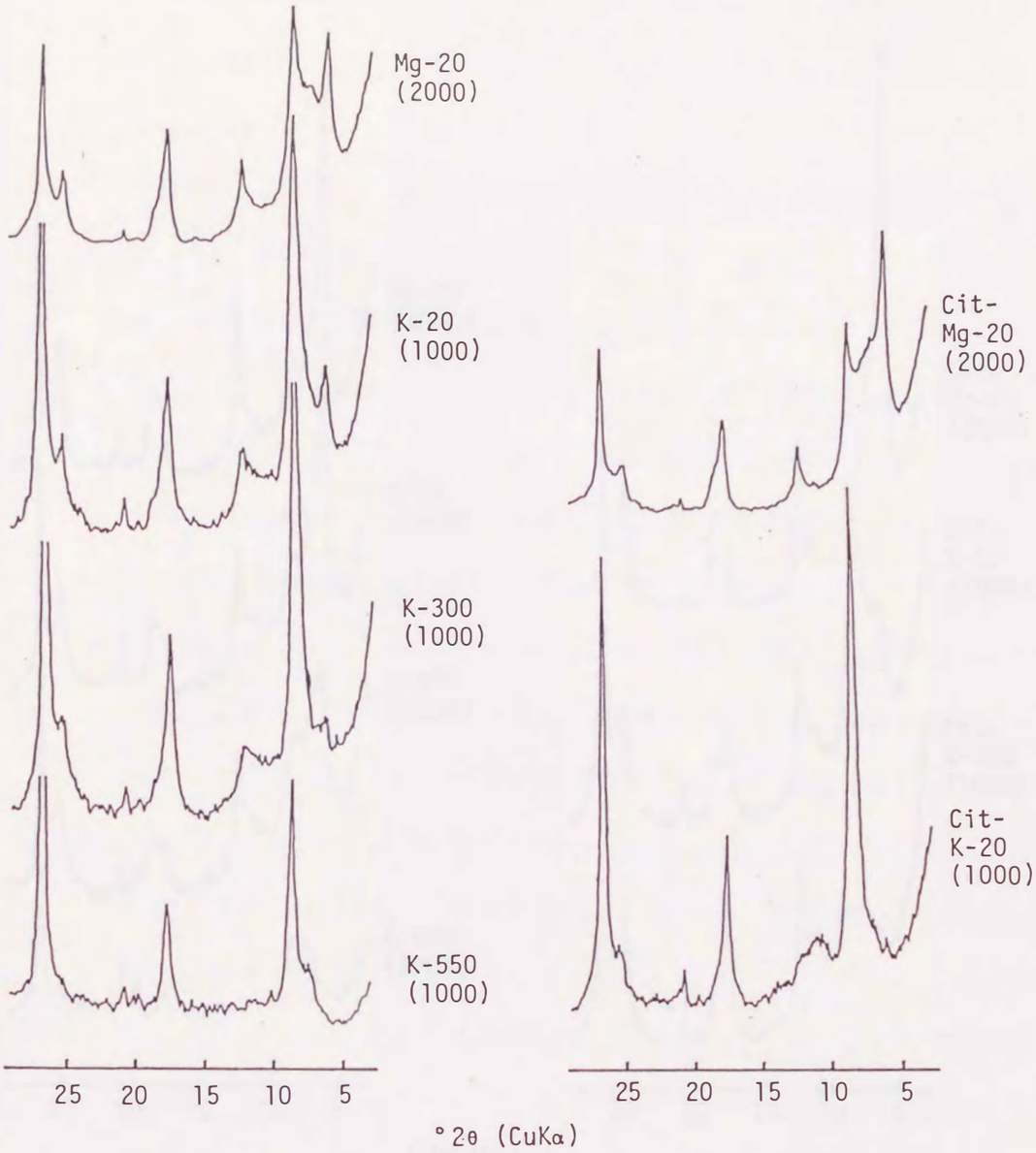


図２a. 下層土・細土・粘土画分のＸ線回折図（試料No.４）。Ｍｇ、Ｋはそれぞれ Ｍｇ飽和、Ｋ飽和処理を、Ｃｉｔはクエン酸ナトリウム処理（２４時間）を示す。 数字は加熱温度、（）内の数字はフルスケール。

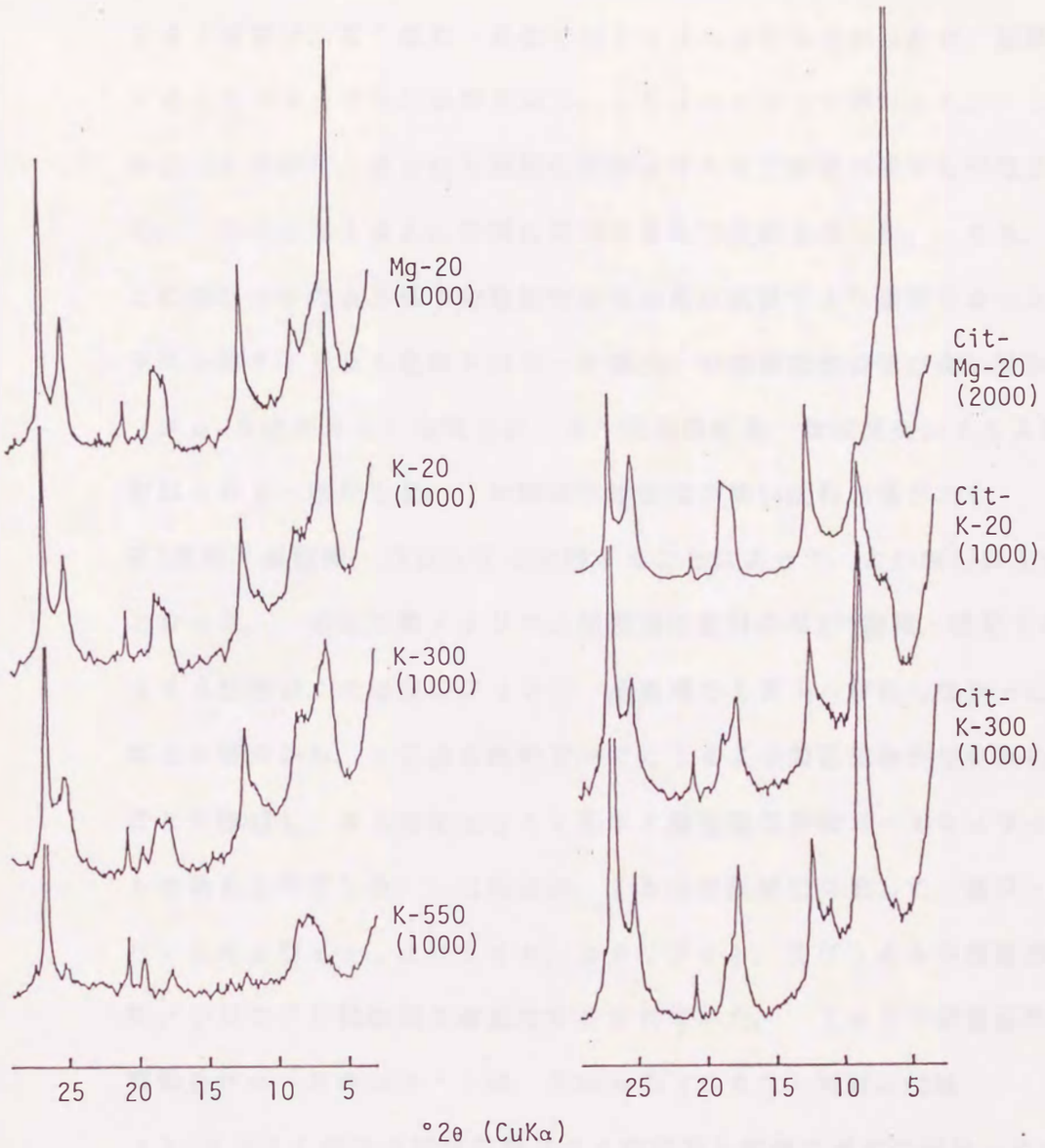


図２b. 下層土・細土・粘土画分のＸ線回折図（試料No.８）。Ｍｇ、Ｋはそれぞれ Ｍｇ飽和、Ｋ飽和処理を、Ｃｉｔはクエン酸ナトリウム処理（２４時間）を示す。　数字は加熱温度、（）内の数字はフルスケール。

のグリセロール処理後も１４Åに反射を示した（図省略）。　この１４Å反射は、K^+ 飽和・風乾では１０Åへ移行しなかったが、加熱することによってその強度を減じ、１０Åへ向かって移行した。　しかし、その移行、すなわち層間の収縮は５５０℃加熱の後でも不完全で、　１０Åと１４Åとの間に広がりをもつ反射を示した。　また、この移行の不完全さは中間種鉱物含量の高い試料でより顕著であった。クエン酸ナトリウム処理を行なった場合、中間種鉱物含量が高い試料（Ｎｏ.８ほか２点）を除けば、K^+ 飽和風乾後、ほぼ完全に１４Å反射は１０Åへ移行した。　中間種鉱物含量が高い試料の場合でも、K^+飽和・風乾後、３００℃に加熱することによって、この移行は完全となった。　クエン酸ナトリウム処理後の試料のMg^{2+}飽和・風乾での１４Å反射は、その後のグリセロール処理で１８Åへ移行しなかった。以上の結果から、１５点の試料すべてに１４Å中間種鉱物が含まれることを確認し、さらにその２：１型ケイ酸塩層部分はバーミキュライトであると判定した。　このほか、１５点の試料に共通して、雲母、バーミキュライト、クロライト、カオリナイト、及び１４Å中間種鉱物／クロライト規則混合層鉱物が含まれていた。　１４Å中間種鉱物、雲母及びバーミキュライトは、それらの（０６０）反射の位置（１.５０Å）が２八面体型層状ケイ酸塩粘土鉱物に固有の範囲にあったこと、また、雲母の（００２）反射の（００１）反射に対する相対強度が強かったことから、２八面体型と判断した。

図２ａ及び図２ｂにおいて、Mg^{2+} 飽和・風乾での１４Å反射はバーミキュライト及び１４Å中間種鉱物に起因し（クロライトの１４

Å反射は微弱）、一方 K^+ 飽和・風乾での１４Å反射は１４Å中間種鉱物に起因する。　これらの試料にスメクタイトが含まれず、また、２０℃でのクロライトの１４Å反射強度が弱いことから、次式に示す中間種割合と名付けた反射強度比を算出することによって、１４Å中間種鉱物の生成程度を推定した。

$$\{I_{14}/(I_{10}+I_{14})\}_{K} / \{I_{14}/(I_{10}+I_{14})\}_{Mg}$$

この式で、I_{10}、I_{14}は １０Å、１４Åでの反射強度（ピークの高さ）を、$_{K}$、$_{Mg}$は K^+、Mg^{2+} 飽和・風乾を示す。　また、ここでは、バーミキュライトの１４Å反射は K^+ 飽和・風乾で１０Åへ移行すると仮定し、移行しない１４Å反射は１４Å中間種鉱物に由来するものとしている。　従って、この式によって求められる中間種割合は、

１４Å中間種鉱物含量/(バーミキュライト含量+１４Å中間種鉱物含量)

の指標値になる。　中間種割合の値は、１５点の下層土の粘土画分で０.４８～０.９８ の間に分布し、これらの試料では含まれるバーミキュライト層の少なくとも半分、多いものではその大部分が中間種鉱物として存在していると推定した。

２－３－２　溶解分析

図２a 及び図２b から明らかなように、１４Å中間種鉱物の層間物質は、クエン酸ナトリウム処理によって溶解する。　１５点の下層土の粘土画分にクエン酸ナトリウム処理（２４時間）を施した際の、アルミニウム及びケイ素の溶解量と中間種割合との関係を図３a に、

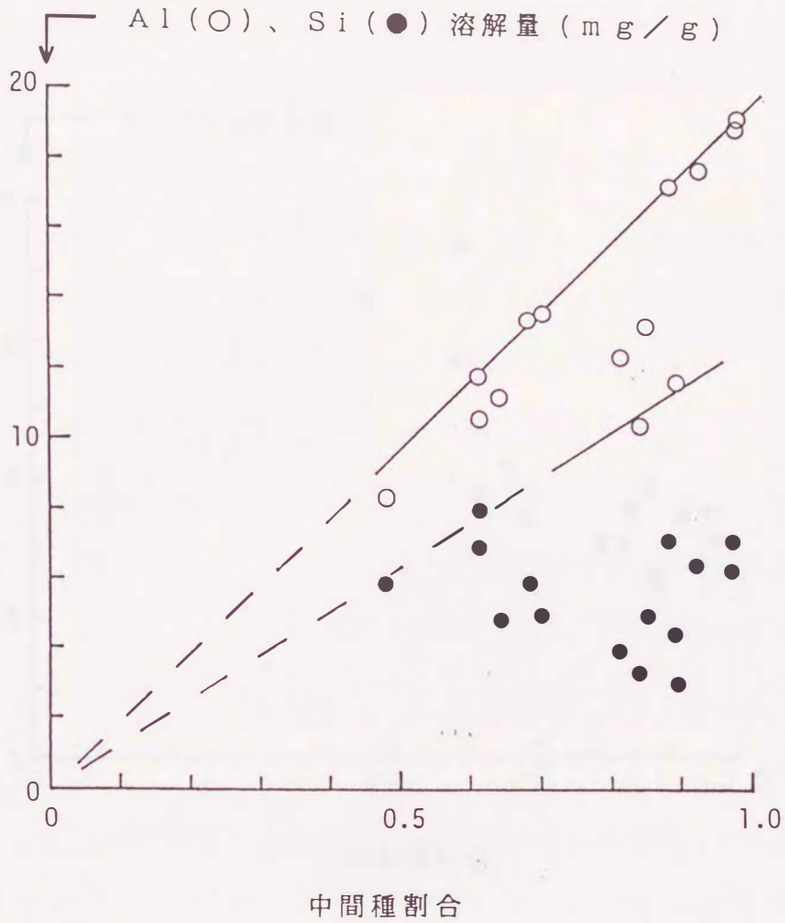


図３a. 全試料の下層土・細土・粘土画分の中間種割合とクエン酸ナトリウム処理（２４時間）可溶 Al、Si との関係

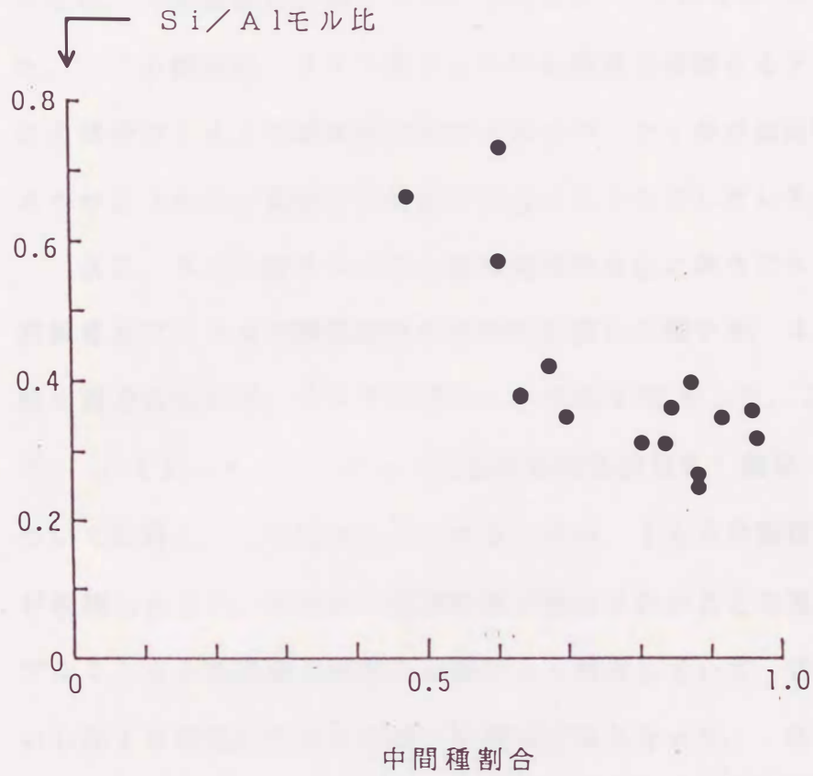


図３b．全試料の下層土・細土・粘土画分の中間種割合とクエン酸ナトリウム処理（２４時間）可溶成分の Si／Al モル比との関係

Ｓｉ／Ａｌモル比と中間種割合との関係を図３ｂに示した。　アルミニウム溶解量と中間種割合との間には正のよい相関関係があり、中間種割合がゼロのときにアルニミウム溶解量はゼロになると推定される。ケイ素溶解量についてはそのような関係はみられないが、Ｓｉ／Ａｌモル比は、中間種割合が高くなるにつれて０.７２から０.２４へ減少した。　この結果は、クエン酸ナトリウム処理で溶解するアルミニウムは大部分が１４Å中間種鉱物由来であるが、ケイ素が層間物質由来であるかどうかは一義的には決定できないことを示している。

次に、クエン酸ナトリウム処理時間の変化に伴うアルミニウムの溶解量及び１４Å中間種鉱物の層間隔の変化の様子を、４点の試料の粘土画分について、それぞれ図４ａ及び図４ｂに示した。ここで、I_{14}／（I_{10}＋I_{14}）というＸ線回折強度比はK^+飽和・風乾試料について計算し、この比が小さくなることは、１４Å中間種鉱物の層間が収縮したこと、すなわち層間物質が除去されたことを意味する。アルミニウムの溶解と層間の収縮はよく対応していて、共に８時間ないしは１６時間の処理で溶解と収縮は完全となった。　また、無処理試料の｛I_{14}／（I_{10}＋I_{14}）｝$_K$ 比が大きいものほどアルミニウムの溶解量が多く、この処理で溶解するアルミニウムが大部分１４Å中間種鉱物の層間物質由来であることを再び示唆した。　処理時間を１６時間に延長すると、１４Å中間種鉱物含量の低い試料（No.４とNo.１０）の場合、層間は完全に収縮しているにも関わらず Ａｌ の溶解量は増加していて、層間物質以外のものからのアルミニウム溶解が示唆された。　溶解成分の Ｓｉ／Ａｌ モル比は試料間で異なるが、処

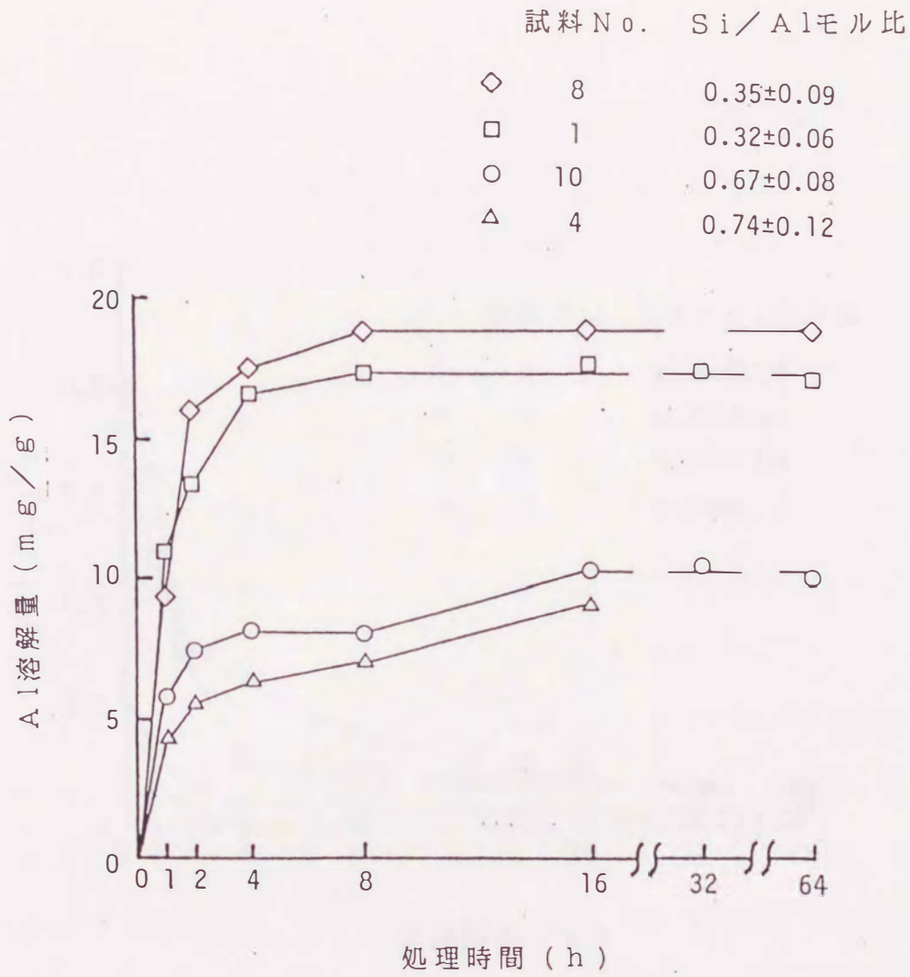


図4a.　クエン酸ナトリウム処理時間の変化に伴う Al 溶解量の変化。

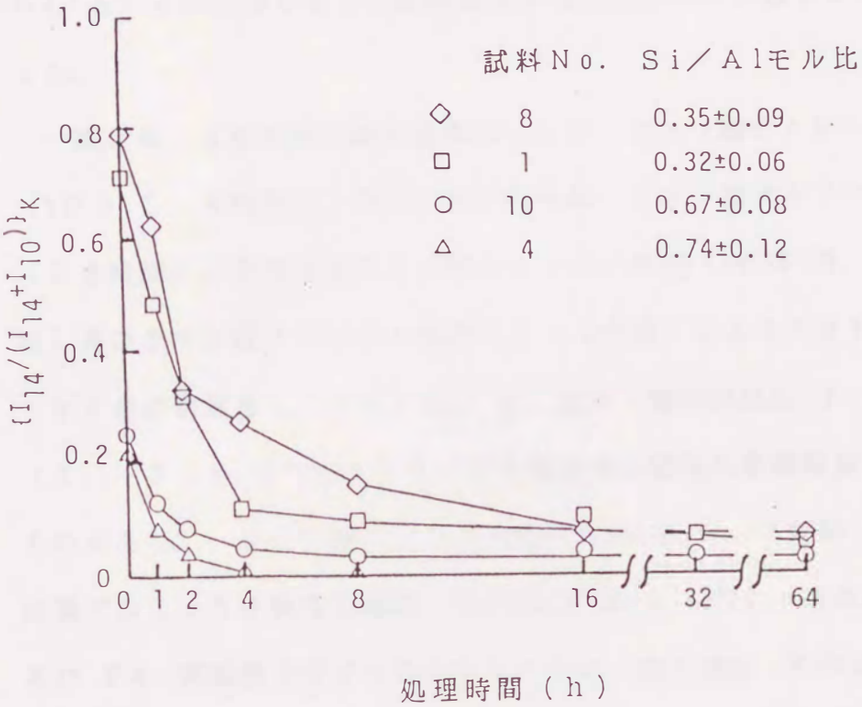


図4b. クエン酸ナトリウム処理時間の変化に伴う中間種鉱物の層間隔の変化

理時間による変化は認められなかった。　これらの結果は、クエン酸ナトリウム可溶のアルミニウムとケイ素の起源が同一であること、及びそれらが大部分１４Å中間種鉱物の層間物質由来であることを示唆する。　また、図３a、図３b の結果と合わせて、これらの試料中の１４Å中間種鉱物の層間物質はアルミニウムとケイ素を含み、そのＳｉ／Ａｌ モル比は１４Å中間種鉱物生成の進行と共に減少すると推定した。

表２は、４点の粘土画分試料について、シュウ酸ナトリウム処理（pH３.５、４時間）、及びこれに引き続くクエン酸ナトリウム処理（２４時間）、さらにはシュウ酸ナトリウム処理（pH３.０、２４時間）及びクエン酸ナトリウム処理（１～４時間）によるアルミニウムとケイ素の溶解量と、そのときの K^+ 飽和・風乾試料の I_{14}／（$I_{10}+I_{14}$）比でみた１４Å中間種鉱物の層間の収縮程度を示したものである。　シュウ酸ナトリウム処理（pH３.５、４時間）は、非晶質アルミノケイ酸塩の溶解（HigashiとIkeda,1974）、また、Ａｌ－及び Ｆｅ－腐植複合体からのアルミニウム、鉄の抽出（McKeagueら，1971）に用いられる。

４時間のシュウ酸ナトリウム処理によって、表２に示すようにアルミニウムが溶解したが、ケイ素の溶解はわずかで、Ｓｉ／Ａｌ モル比は０.１以下であった。　また、このとき、層間の収縮はほとんど認められなかった。　引き続いて行なった２４時間のクエン酸ナトリウム処理では、アルミニウムとケイ素が共に溶解し、Ｓｉ／Ａｌモル比は０.５４～１.１となり、層間はほぼ完全に収縮した。　また、シュウ

表２．ＳｉとＡｌの溶解量（ｍｇ／ｇ）、Ｓｉ／Ａｌモル比及びＸ線回折強度比、$I_K = \{I_{14}/(I_{14}+I_{10})\}_K$ で見積った層間の変化

	試料			
	4	10	7	8
無処理物				
中間種割合	0.48	0.62	0.90	0.98
I_K	0.25	0.32	0.85	0.80
ＯＸ（４時間）処理物				
Ｓｉ	0.15	0.34	0.62	0.45
Ａｌ	3.3	5.2	6.6	5.4
Ｓｉ／Ａｌモル比	0.04	0.06	0.09	0.08
I_K	0.24	0.33	0.80	0.80
ＯＸ（４時間）処理後のＣＩＴ（２４時間）処理物				
Ｓｉ	5.7	5.4	6.4	8.0
Ａｌ	4.9	5.2	8.3	14.3
Ｓｉ／Ａｌモル比	1.1	0.98	0.74	0.54
I_K	0	0.04	nd	0.08
ＯＸ（２４時間）処理物				
Ｓｉ	1.9	1.6	2.3	1.7
Ａｌ	6.3	8.2	9.5	8.7
Ｓｉ／Ａｌモル比	0.29	0.19	0.23	0.19
I_K	0.17	0.23	0.80	0.80
ＣＩＴ処理物				
処理時間（ｈ）	2	4	−	1
Ｓｉ	5.1	6.4	nd	4.2
Ａｌ	5.5	8.2	nd	9.4
Ｓｉ／Ａｌモル比	0.89	0.75	nd	0.43
I_K	0.04	0.05	nd	0.64

酸ナトリウム－クエン酸ナトリウム逐次処理でのアルミニウムとケイ素の溶解量の合計は、２４時間のクエン酸ナトリウム単独処理でのそれらの溶解量（図４a）とほぼ等しかった。　２４時間のシュウ酸ナトリウム処理（pH３.０）及び１～４時間のクエン酸ナトリウム処理では、４時間のシュウ酸ナトリウム処理（pH３.５）よりも、アルミニウムとケイ素の溶解量及び Si／Al モル比が共に増大し、それらの増加割合は、１～４時間のクエン酸ナトリウム処理が２４時間のシュウ酸ナトリウム処理（pH３.０）よりも大きかった（表２）。　また、これらの処理では、溶解物のSi／Al 比が大きくなった処理ほど１４Å中間種鉱物の層間が収縮していた。　これらの結果は、ケイ素の溶解が１４Å中間種鉱物の層間の収縮に対して重要な意味を持っていること、さらに溶解したケイ素がアルミニウムと共にバーミキュライトの層間の収縮を妨げていたことを示唆する。

２－３－３　荷電特性

シュウ酸ナトリウム処理（pH３.５、４時間）可溶のアルミニウム及びクエン酸ナトリウム処理（２４時間）可溶のケイ素及びアルミニウムの起源を明らかにするために、１５点の試料から、中間種割合の低い試料No.４と高い試料No.８を選び、それらの下層土の無処理粘土、シュウ酸ナトリウム処理（０.１５M、pH３.５、室温、暗所、４時間）粘土及びクエン酸ナトリウム処理（１／３M、pH７.３、１００℃、２４時間）粘土の陽イオン交換容量（CEC）を測定し、

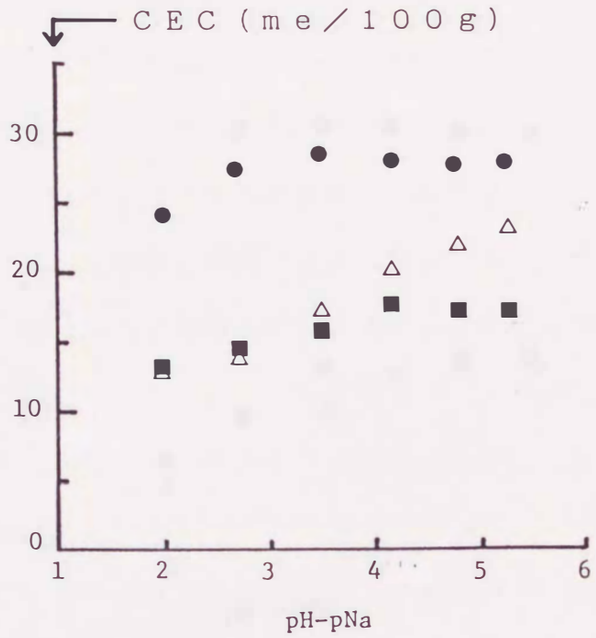


図５a．無処理粘土及び各溶解処理粘土の pH－pNa とＣＥＣとの関係（試料No.４）。 △：無処理粘土、■：シュウ酸ナトリウム処理粘土、●：クエン酸ナトリウム処理粘土

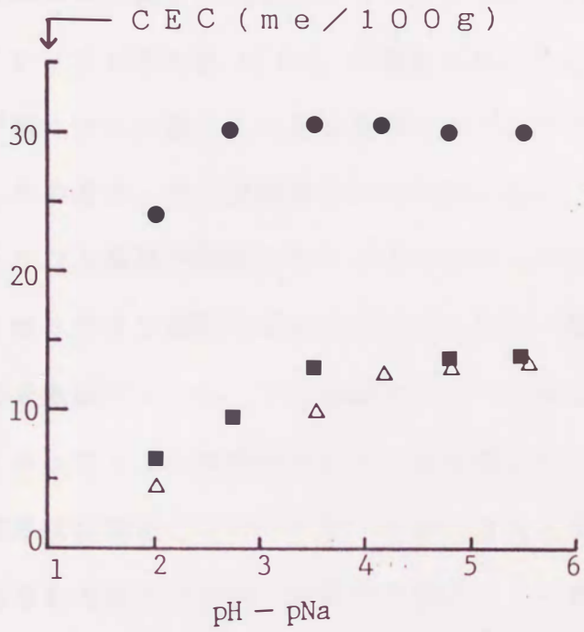


図５b．無処理粘土及び各溶解処理粘土の pH－pNa とＣＥＣとの関係（試料No.８）。　△：無処理粘土、■：シュウ酸ナトリウム処理粘土、●：クエン酸ナトリウム処理粘土

これを平衡溶液の pH－pNa の関数として図５a 及び図５b に示した。ここで、pNa は平衡溶液のナトリウム濃度の逆数の常用対数である。平衡溶液中の陽イオンとして水素イオンと一価陽イオン（M^+）のみが存在する場合、ＣＥＣ はpH－pNa によって一義的に決定されることが示されている（Wada,1983）。

両試料に共通する特徴は、すべての pH－pNa 値において、クエン酸ナトリウム処理後 ＣＥＣ が増加していることで、また、中間種割合が高くクエン酸ナトリウム処理でのアルミニウム溶解量が多い試料Ｎo.８の方で、その増加割合が大きかった。 このことは、クエン酸ナトリウム処理で溶解したケイ素とアルミニウムを含む層間物質が、バーミキュライト層間の収縮を妨げると共に、層間におけるイオン交換反応をも妨げていたことを意味する。 しかし、この層間物質が、バーミキュライトの層間部位に均一に分布していたのか、層間の縁辺部に環礁状に局在していたのか、あるいはバーミキュライト層の外側に形成されていたのかは、判断できない。 一方、無処理粘土とシュウ酸ナトリウム処理粘土とを比較すると、試料Ｎo.８では、両者のＣＥＣ に大きな差は認められなかった。 しかし、試料Ｎo.４の場合、無処理粘土でみられた、pH－pNa＝４以上での変異荷電性がシュウ酸ナトリウム処理試料では消失していて、結果として、この範囲では無処理粘土の方がシュウ酸ナトリウム処理粘土よりもＣＥＣが大きかった。 シュウ酸ナトリウム処理（pH３.５、４時間）で溶解した成分の Ｓi／Ａl モル比が０.１以下で、この処理によっては層間が収縮しなかったこと（表２）と合わせて考えると、シュウ酸ナトリウム可溶

のアルミニウムは層間物質の一部ではなく、１４Å中間種鉱物とは独立して存在する、シュウ酸ナトリウム可溶のアルミニウムを含む物質あるいは１４Å中間種鉱物とは独立して存在していたヒドロキシアルミニウムに由来するものと推測される。　シュウ酸ナトリウム処理（pH３.５、４時間）可溶成分には、その処理液の色から判断して鉄も含まれていたと考えられることから（測定せず）、このシュウ酸ナトリウム可溶のアルミニウムを含む物質は変異荷電性を有し、アルミニウム、鉄及びケイ素のうち１つないし３つを含むもので、この物質がシュウ酸ナトリウム処理によって溶解除去されたことにより、図５aでみられたような無処理粘土の変異荷電性が失われたと推定される。また、図５a 及び図５bでクエン酸ナトリウム処理粘土の変異荷電性も失われていることから、クエン酸ナトリウム処理は層間物質と共にこの物質も同時に溶解除去すると推定される。

２－３－４　赤外吸収スペクトル測定

図６a 及び図６b に、中間種割合の低い試料No.１０と高い試料No.８の無処理粘土の赤外吸収スペクトルと、示差法によって得た両試料粘土のシュウ酸ナトリウム処理（pH３.５、４時間）及びクエン酸ナトリウム処理（２４時間）可溶成分の赤外吸収スペクトルを示した。　石英はこれらの処理によっては溶解しないので、示差法によって得た両処理可溶成分のスペクトルに８００cm^{-1} と７８０cm^{-1} の石英由来の反射がないことは、不溶成分に関して試料側と対照側のバラ

試料No.10

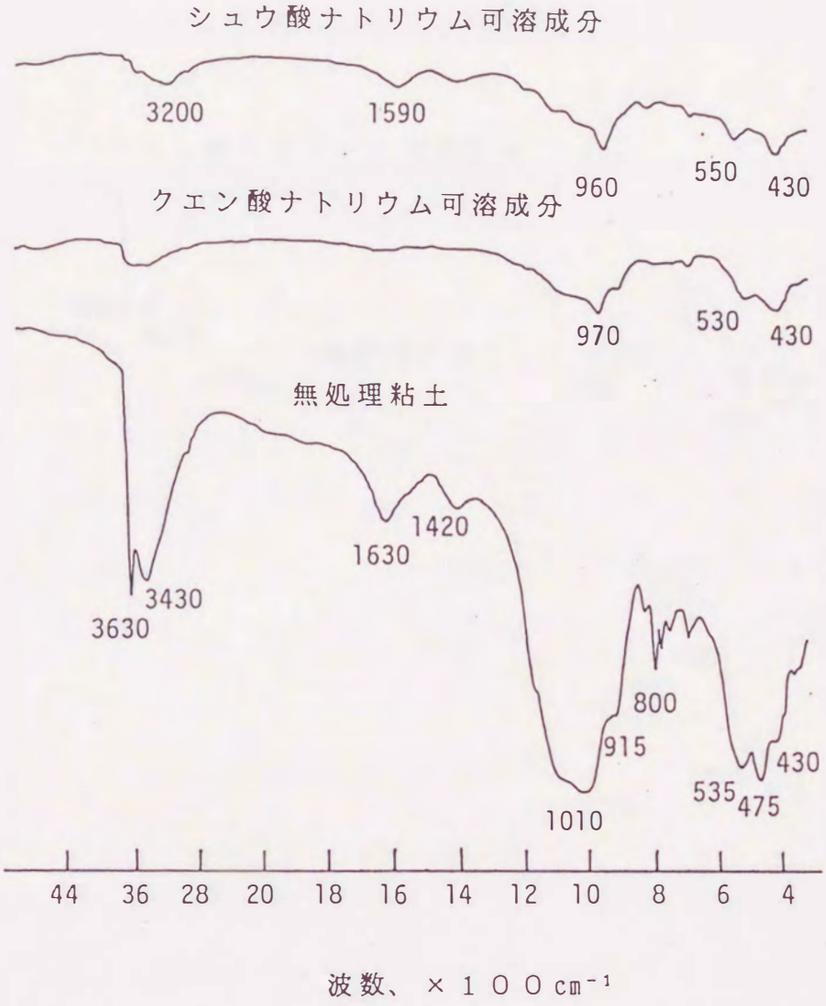


図6a. 無処理粘土のIRスペクトル及び示差法による各溶解処理可溶成分のIRスペクトル（試料No.10）。

試料No.8

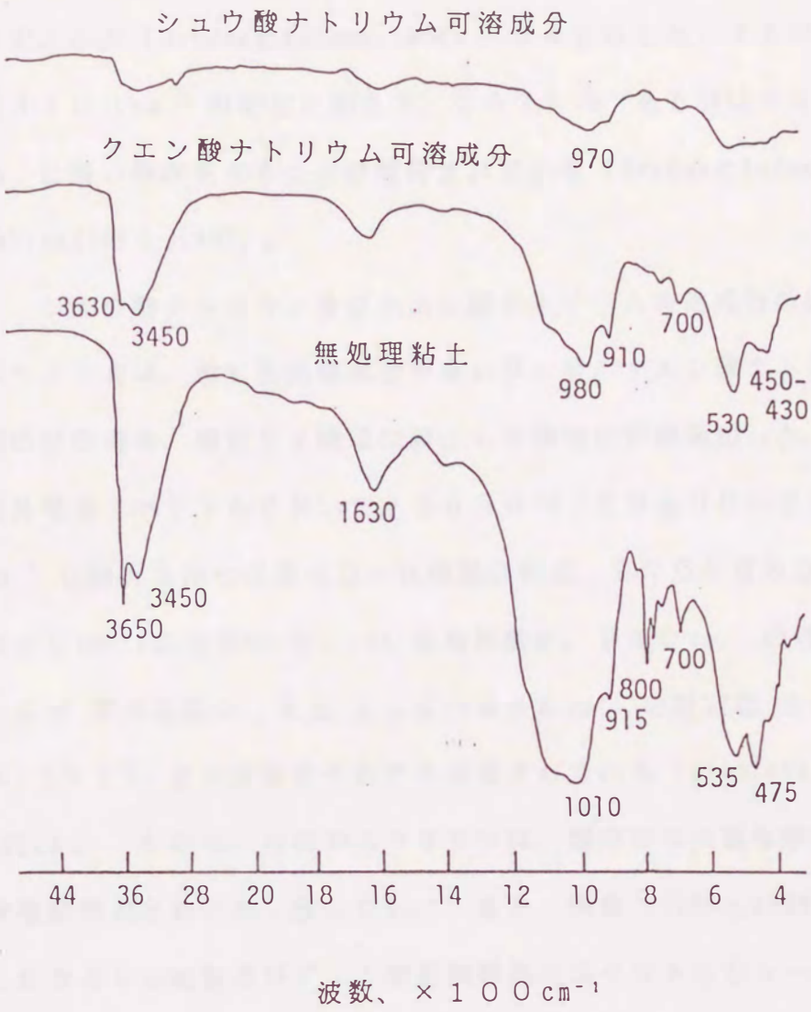


図6b. 無処理粘土のIRスペクトル及び示差法による各溶解処理可溶成分のIRスペクトル（試料No.8）。

ンスが良いこと、即ち、両処理操作中での不溶成分の機械的損失がわずかであったことを示す。 なお、天然の１４Å中間種鉱物の層間物質は、４０００cm^{-1}～８００cm^{-1} の領域に３７００cm^{-1} の吸収だけを示すことが（BrydonとKodama,1966）、また合成した１４Å中間種鉱物は３７００cm^{-1} の吸収に加えて、３５７０cm^{-1}あるいは３４８０cm^{-1}に弱い吸収を示すことが報告されている（BrydonとKodama,1966; Weismillerら,1967）。

シュウ酸ナトリウム及びクエン酸ナトリウム可溶成分の赤外吸収スペクトルは、特に中間種割合の高いNo.8のクエン酸ナトリウム可溶成分の場合、層状ケイ酸塩に類似した物質の溶解を示した。 この赤外吸収スペクトルにおいて、３６３０cm^{-1}と３４００～３４５０cm^{-1} に極大を持つ吸収はO－H伸縮振動に、９７０～９８０cm^{-1} と４３０cm^{-1} の吸収は Si－O 変角振動に、９１０cm^{-1} の吸収はAl－OH 変角振動に、また ５３０～５５０cm^{-1} の吸収は Si－O－Al（VI） 変角振動にそれぞれ帰属されている（StubicanとRoy, 1961）。 しかし、全体のスペクトルは、既知の２八面体型層状ケイ酸塩鉱物のどれとも一致しない。 また、和田（1986a,1986b）が報告したカオリン鉱物及び２：１型鉱物類似のスペクトルとも一致しない。今回得られた溶解成分の赤外吸収スペクトルの一つの特徴は、２八面体型層状ケイ酸塩粘土鉱物にみられる４７５cm^{-1} の吸収がないことである。 無処理粘土の赤外吸収スペクトルでみられるように、２：１型層状ケイ酸塩粘土鉱物の４７５cm^{-1} の吸収は５３５cm^{-1} の吸収よりも強く、４７５cm^{-1} の吸収は Si－O－Si 結合に帰属されている

（StubicanとRoy,1961）。　したがってこの吸収がないことから、層間物質中のケイ素四面体は、層状ケイ酸塩粘土鉱物でみられるようなＳｉ－Ｏ－Ｓｉ結合を持たず、単量体の形で存在していることが示唆される。

２－３－５　１４Å中間種鉱物の構造モデル

以上述べた結果から、対馬 Inceptisols 中の１４Å中間種鉱物の構造モデルの提案を試みた。　まず、中間種割合とクエン酸ナトリウム可溶アルミニウムとの相関関係から（図３a）、層間物質の主体がアルミニウムであることがわかるが、このときケイ素も共に溶解していた。　クエン酸ナトリウム処理の時間を変えてアルミニウム、ケイ素の溶解と層間の収縮を調べた結果、アルミニウムとケイ素は同一起源であること、従って、ケイ素も層間物質由来であることが示唆された（図４a 及び４b）。　さらに、pH３.０、２４時間のシュウ酸ナトリウム処理と短時間のクエン酸ナトリウム処理によるアルミニウム及びケイ素の溶解と層間の収縮を調べた結果（表２）、層間が収縮するためには、アルミニウムと同等にケイ素の溶解も必要なことがわかった。層間物質の赤外吸収スペクトルを示差法によって測定したところ、層状ケイ酸塩鉱物様であるが、Ｓｉ－Ｏ－Ｓｉ結合由来の吸収が弱いスペクトルが得られた（図６a 及び６b）。　これらの観測結果から、図７に示した構造モデルを作業仮説として考えた。　このモデルは、層間の収縮に対してアルミニウムと同等にケイ素の溶解が不可欠であるこ

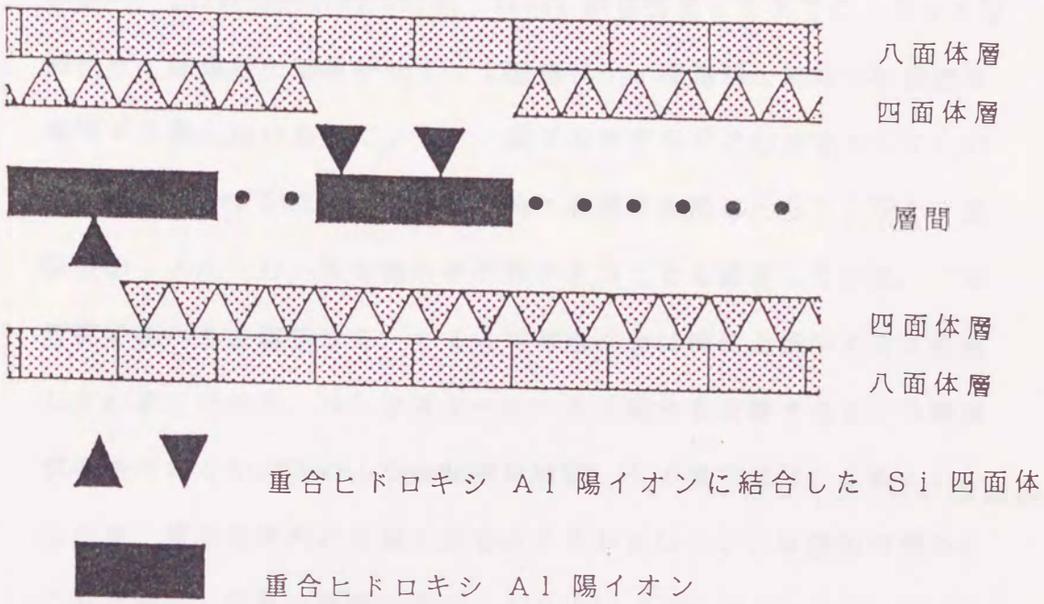


図７．１４Å中間種鉱物の構造モデル

と、及び層間物質の赤外吸収スペクトルにおいて５３５cm^{-1} の Ｓｉ－Ｏ－Ａｌ（ＶＩ）吸収帯は存在するが、４７５cm^{-1} の Ｓｉ－Ｏ－Ｓｉ 吸収帯が存在しないことをよく説明する。　２：１型層から ケイ素四面体が反転して、隣接するヒドロキシアルミニウム層へ結合するという考えは、新しいものではない。Jackson（1963）、Rich（1968）が述べ、KarathanasisとHajek（1983）が模式化したように、２：１型層状ケイ酸塩粘土鉱物から１：１型層状ケイ酸塩粘土鉱物への変換を説明する際に用いられている。　図７のモデルはその前提として、バーミキュライトが１４Å中間種鉱物へ変換する際に、２：１型ケイ酸塩層の　Ａｌ－Ｏ－Ｓｉ結合が切断されることを仮定している。　本研究で調べた土壌を含め、１４Å中間種鉱物は酸性土壌中でよく生成していることから、H^+ がＡｌ－Ｏ－Ｓｉ結合を攻撃するという機構が推測されるが、このような結合の切断、ケイ素四面体の反転ということが、構造化学的に可能であるかどうかということは議論の残るところであり、今後の課題である。

図７のモデルは、和田（1986a,1986b）が提案した“バーミキュライト－カオリン中間種鉱物”や“２：１－２：１中間種鉱物”とも異なるものである。　今回調べた１４Å中間種鉱物の層間物質の構造が、和田の提案した構造の“層間物質”と異なることは、それらの赤外吸収スペクトルに類似性がないことや、和田が調べた１４Å中間種鉱物では“層間物質”の Ｓｉ／Ａｌ モル比が１.０あるいは２.０と一定であるのに対して、本土壌中の１４Å中間種鉱物の場合には、中間種割合が大きい試料ほど Ｓｉ／Ａｌ モル比が小さくなることから明らかで

ある。

一方、通常の土壌溶液中では、アルミニウムよりもむしろケイ素の濃度の方が高いこと、及びアルミニウム、特に重合したヒドロキシアルミニウムイオンはオルソケイ酸と脱水縮合して、水溶性のヒドロキシアルミノケイ酸陽イオンを生じること（WadaとWada,1980）が知られている。　層間物質が主にアルミニウムとケイ素から成ることと合わせて考えると、アルミニウムとケイ素が化合物、即ちヒドロキシアルミノケイ酸陽イオンとして層間部位に吸着・固定された可能性も考えられる。　実際に、井上ら（1986）と逸見ら（1987）は、モンモリロナイトとヒドロキシアルミノケイ酸陽イオンを反応させることによって両者の複合体を合成している。　しかしながら、それらの複合体の底面間隔は天然の１４Å中間種鉱物の１４.０～１４.２Åよりも明らかに大きい（１５.８～１９.６Å）。　図７でもわかるように、２：１型層状ケイ酸塩鉱物の層間にヒドロキシアルミニウムよりも大きい化合物が入ると、底面間隔は１４.２Åよりも大きくなるのである。このことと、１４Å中間種鉱物の層間物質の赤外吸収スペクトル(図６a、６b)とヒドロキシアルミノケイ酸陽イオンの赤外吸収スペクトル（WadaとWada,1980）に類似点がみられないことから、今回調べた１４Å中間種鉱物の層間物質がヒドロキシアルミノケイ酸陽イオンであるとは考え難い。

２－４　要約

これまで１４Å中間種鉱物の構造は、バーミキュライトあるいはスメクタイトの層間部位にヒドロキシアルミニウムが部分的に形成しているもので、バーミキュライトあるいはスメクタイトとクロライトとの中間の構造を持っているとされてきた。　しかしながら、本研究で１４Å中間種鉱物の層間物質除去のためにクエン酸ナトリウム処理を施した際に、アルミニウムに加えてケイ素も溶解した。　さらに、溶解したアルミニウムとケイ素は同一起源であること、また、ケイ素の溶解が１４Å中間種鉱物の層間の収縮には不可欠であることが推定された。　これらの現象はこれまで提案されていた１４Å中間種鉱物の構造モデルでは説明することができなかった。　そこで１４Å中間種鉱物に対して、２：１型ケイ酸塩層のケイ素四面体が一部反転して、層間ヒドロキシアルミニウム層に結合した構造を作業仮説として提案した。　このモデルは、層間物質にはＳｉ－Ｏ－Ｓｉ結合が少ないという、示差法で得た層間物質の赤外吸収スペクトルからの推定と矛盾せず、また、天然に産する１４Å中間種鉱物の層間隔が約１４Åと一定であることをよく説明することができた。

第３章　１４Å中間種鉱物の化学組成

３－１　序論

第２章で１４Å中間種鉱物の層間物質の構造を調べた際に、クエン酸ナトリウム処理を行うことにより層間物質を溶解除去したが、このときH_2O_2処理、ＤＣＢ処理、シュウ酸ナトリウム処理等の前処理を行わずに、２μｍ以下の画分に対して直接クエン酸ナトリウム処理を適用した。　また、２μｍ以下の画分を採取する場合にも、H_2O_2処理やｐＨ調節等の、いわゆる分散処理は行っていない。　その理由は、これらの前処理や分散処理によって層間物質が一部溶解する可能性を考慮したからである。　クエン酸ナトリウム処理で溶解した成分についてはケイ素とアルミニウムのみを分析したが、処理液の色から判断すると鉄も相当量溶解したと思われた。層間物質の構成成分として鉄も含まれる可能性が指摘され（DixonとJackson,1962）、また、鉄を不純物として含む易溶解性のアルミニウム化合物がクエン酸ナトリウム処理によって溶解するという報告もみられる（Frink,1965; De KimpeとLaverdiere,1980）。

層間物質の構造や組成をより厳密に知るためには、クエン酸ナトリウム処理を行う前に層間物質が上記のような前処理や分散処理によって一部失われることも望ましくないが、それと同時にクエン酸ナトリウム処理によって層間物質以外の成分が溶解することも、結果の解釈を困難にするであろう。

以上のような理由から、本章では、１４Å中間種鉱物の層間物質の組成と構造をより厳密に調べることを目的として、層間物質溶解のためのクエン酸ナトリウム処理の前に、各種の前処理を行うことによって、できるだけ層間物質以外の易溶解性成分を除去することを試みた。　そのとき、層間物質がこれらの前処理によって破壊されていないかどうかをＸ線回折によって観察した。　また、層間物質だけではなく２：１型ケイ酸塩層の化学組成も求めるために、クエン酸ナトリウム処理前後の試料について化学分析を行った。

３－２　試料と実験方法

長崎県・対馬・島山島・御嶽地区から採取した１５点の下層土・細土のうち、第２章で見積った中間種割合の大小に応じて６点（No.1、No.3、No.5、No.8、No.１１及びNo.１５）を選び、実験に用いた。　風乾細土約６０ｇを１ＭＮａＣｌで３回洗浄し、次いで水で上澄液が濁るまで洗浄した。　音波処理後 pH を１０に調節して５時間振とうし、遠心分離法によって０.２μｍ以下の画分（以下、細粘土画分）を採取した。

◎溶解処理：　ＤＣＢ処理は、細粘土２ｇにクエン酸ナトリウム混液（０.３Ｍクエン酸ナトリウム：１Ｍ炭酸水素ナトリウム＝８：１）を１５０ｍｌ加え、温度を７５～８０℃に保ちながら１ｇの亜二チオン酸ナトリウムを５分おきに３回加え、合計１５分間加熱することにより行った。　ＤＣＢ処理試料は、１００ｍｌの０.２ＭＮａＣｌ懸濁液

とした。　シュウ酸ナトリウム処理は、この懸濁液７０ｍｌを採り、遠心分離で上澄液を除いた後、シュウ酸－シュウ酸ナトリウム溶液（０.１５Ｍ、ｐＨ３.５）を５００ｍｌ加え、室温・暗所で４時間振とうすることにより行った。　シュウ酸ナトリウム処理試料も１００ｍｌの０.２ＭＮａＣｌ懸濁液とした。　この懸濁液５０ｍｌにクエン酸－クエン酸ナトリウム溶液（１／３Ｍ、ｐＨ７.３）を４５０ｍｌ加え、１００℃で２４時間加熱することによりクエン酸ナトリウム処理とし、５０ｍｌの０.２ＭＮａＣｌ懸濁液とした。　以上の操作によって得られたＤＣＢ処理試料（ＤＣＢ試料）、　ＤＣＢ－シュウ酸ナトリウム処理試料（ｏｘａ試料）及びＤＣＢ－シュウ酸ナトリウム－クエン酸ナトリウム処理試料（ｃｉｔ試料）の３つの試料それぞれの半量を採り、過酸化水素水を適宜加えながら色が明るくなるまで煮沸した。　水洗後、５０ｍｌの０.２ＭＮａＣｌ懸濁液としたが、この過酸化水素水処理試料を、以下ＤＣＢ－Ｈ試料、ｏｘａ－Ｈ試料及びｃｉｔ－Ｈ試料と略記する。

◎Ｘ線回折：　各試料をK^+あるいはMg^{2+}飽和のために１ＭＫＣｌあるいは０.５ＭＭｇCl_2で洗浄し、さらに水洗後ガラススライド上で風乾してK^+あるいはMg^{2+}飽和・風乾試料とした。　Mg^{2+}飽和・風乾試料は、さらにグリセロール処理を、K^+飽和・風乾試料は、３００及び５５０℃での加熱処理及びヒドラジン処理を行った。　以上の試料について、ＲＡＤⅡ－Ａ型（理学電機株式会社）Ｘ線回折装置を用い、Ｃｕ－Ｋα線を湾曲型単結晶グラファイトモノクロメーターで単色化してＸ線回折を行った。

◎化学分析：　試料をＣａ飽和後、乾物換算で２５ｍｇの風乾試料を１００ｍｌ容ポリプロピレン製メスフラスコに採り、王水を１ｍｌ加えて懸濁させた。　フッ化水素酸（４８％）を１０ｍｌ加え、蓋をして４時間放置し、試料が完全に溶解したことを確認したのち、素早くホウ酸飽和溶液５０ｍｌを加え、室温に冷却後、１００ｍｌ定容とした。　この溶液中の各元素の定量は、原子吸光々度法により行なった。

◎熱分析：　Ｃａ型風乾試料１０ｍｇをアルミニウム製ホルダー（開放形）に詰め、昇温速度２０℃／分で示差走査熱量分析（ＤＳＣ）－熱重量分析（ＴＧ）を行なった。　また、別に１℃／分でもＴＧ分析を行った。　装置は、理学電機製・標準形示差走査熱量天秤（ＣＮ８０８９Ａ１）を用いた。

◎赤外吸収スペクトル：　ＫＢｒ錠剤法により、日立２９５型（ダブルビーム式）で測定した。　溶解処理可溶成分を示差法で測定する場合には、処理前の試料を試料側に、処理後の試料を対照側に置いて測定した(WadaとGreenland,1970)。

３－３　実験結果と考察

３－３－１　層間物質除去操作の前処理

各種溶解処理操作後にＸ線回折を行ない、６点の試料すべてについて$I_K = \{I_{14}/(I_{10}+I_{14})\}$というＸ線回折強度比を、６種類の処理試料のＫ飽和・風乾物について計算した。　溶解処理によって

I_K が小さくなることは、層間物質が除去されて層間が収縮したことを示す。　I_K の値を、溶解処理による重量変化及び溶解成分の値と共に表１に示した。　また図１a、図１b に、６点の試料のうち中間種割合が小さい試料（Ｎｏ.５）と大きい試料（Ｎｏ.８）のＸ線回折図を示した。シュウ酸ナトリウム処理に伴うケイ素、アルミニウム、鉄及びマグネシウムの溶解量はいずれの試料及び元素でも、引き続いて行ったクエン酸ナトリウム処理の１／１０以下であり、Ｓｉ／Ａｌモル比は０.５より小さかった。　また、このとき重量減は５％以下で、I_Kの値でみた層間の収縮も試料Ｎｏ.１を除いては認められなかった。クエン酸ナトリウム処理の場合には、溶解成分、重量減共にシュウ酸ナトリウム処理よりも大きく、層間は明らかに収縮した。　また、クエン酸ナトリウム処理溶解成分のＳｉ／Ａｌモル比は０.８３～１.２６で、中間種割合が大きい試料ほどこの比が小さかった。

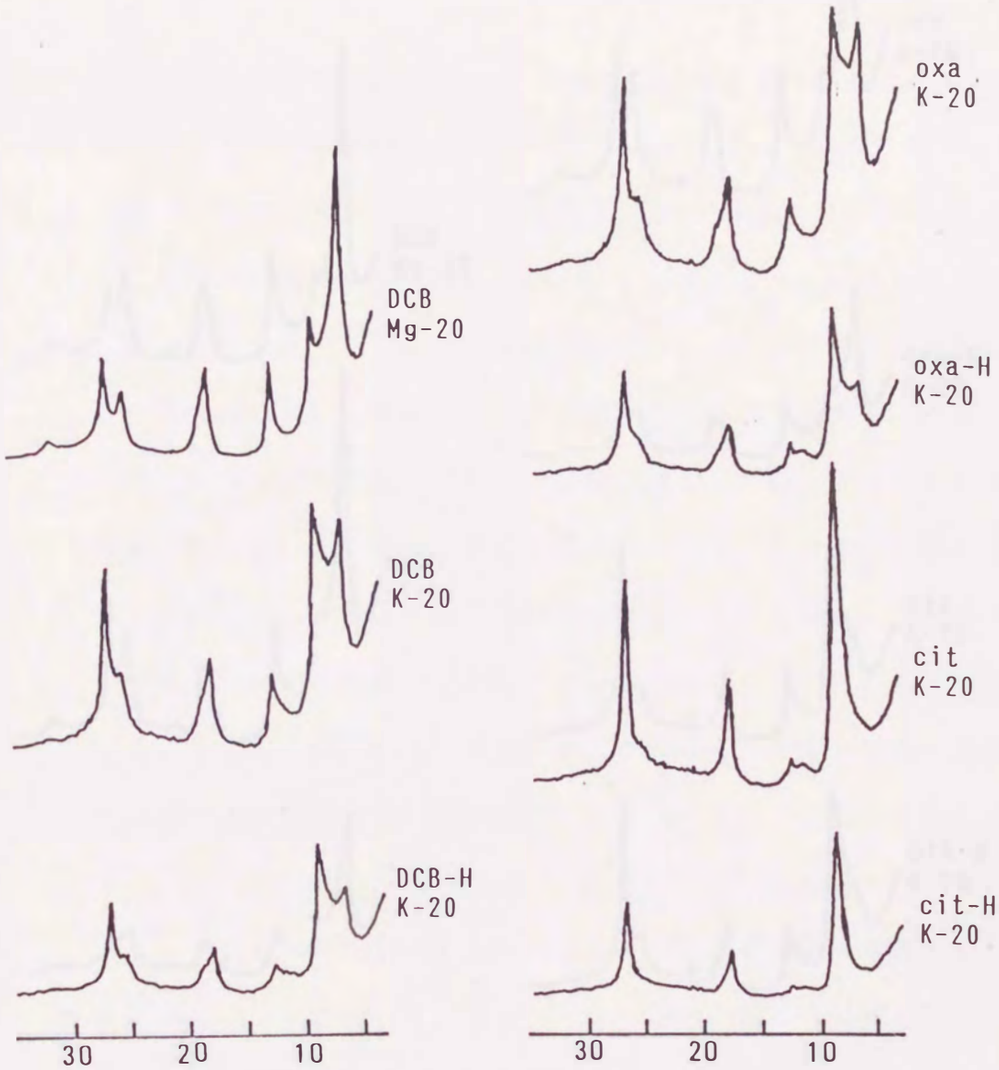
これらの結果は第２章での結果とほぼ対応する。　しかし、シュウ酸ナトリウム処理で溶解したケイ素の量は第２章の場合よりもやや多いが、逆にアルミニウムは少なく、結果としてＳｉ／Ａｌモル比は今回のほうが大きかった。　また、クエン酸ナトリウム処理では、今回のほうがケイ素、アルミニウムの溶解量及びそのＳｉ／Ａｌモル比共に大きかった（第２章、表２参照）。　これらの違いは、粒径の違い（第２章では２μｍ以下、本章では０.２μｍ以下）及び前処理（ＤＣＢ処理）の有無に起因すると推定される。

ＤＣＢ処理後、シュウ酸ナトリウム処理後のいずれでも、過酸化水素水処理ではI_K 値の減少すなわち層間の収縮が認められた。しか

表１.各種溶解処理試料の層間収縮程度と重量及び各処理溶解成分

試料	I$_K$	重量*	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	Si/Al
			----mg/g-DCB乾物----				モル比
No.1							
DCB	0.42	1000	-	-	-	-	-
DCB-H	0.35	974	1.1	0.3	-	-	3.3
oxa	0.37	992	2.0	3.9	1.4	0.4	0.44
oxa-H	0.30	965	1.3	0.2	-	-	7.1
cit	0.05	849	47.6	41.2	17.2	6.9	0.98
cit-H	0.02	849	1.4	0.7	-	-	1.9
No.3							
DCB	0.36	1000	-	-	-	-	-
DCB-H	0.40	984	0.8	0.2	-	-	3.1
oxa	0.42	995	1.3	3.0	1.2	0.3	0.37
oxa-H	0.36	975	0.9	0.1	-	-	6.0
cit	0.06	882	39.9	35.9	14.6	5.6	0.94
cit-H	0.04	861	1.2	0.2	-	-	5.0
No.5							
DCB	0.43	1000	-	-	-	-	-
DCB-H	0.36	966	1.3	0.4	-	-	3.1
oxa	0.44	976	2.4	4.9	2.0	0.6	0.41
oxa-H	0.29	944	2.2	0.4	-	-	5.3
cit	0.08	800	55.5	39.7	22.8	10.0	1.18
cit-H	0.04	784	1.9	0.8	-	-	1.9
No.8							
DCB	0.77	1000	-	-	-	-	-
DCB-H	0.75	964	0.8	0.2	-	-	4.0
oxa	0.80	970	1.5	5.2	1.0	0.3	0.24
oxa-H	0.72	938	1.6	0.2	-	-	6.3
cit	0.19	780	62.9	64.3	12.0	6.9	0.83
cit-H	0.12	775	2.0	0.5	-	-	3.7
No.11							
DCB	0.46	1000	-	-	-	-	-
DCB-H	0.41	908	1.8	0.5	-	-	3.3
oxa	0.51	969	2.1	5.1	2.2	0.6	0.35
oxa-H	0.37	913	2.4	0.4	-	-	5.0
cit	0.08	811	59.2	39.9	20.6	9.4	1.26
cit-H	0.03	774	1.9	0.7	-	-	2.5
No.15							
DCB	0.70	1000	-	-	-	-	-
DCB-H	0.70	924	1.1	0.1	-	-	7.5
oxa	0.73	959	1.9	5.0	1.2	0.4	0.32
oxa-H	0.66	919	1.7	0.2	-	-	6.6
cit	0.15	761	67.7	65.1	18.2	9.0	0.88
cit-H	0.06	741	1.8	0.6	-	-	2.4

＊ＤＣＢ試料１０００ｍｇに対して各溶解処理を行った場合の溶解残査の重量、ｍｇ。



°２θ(ＣｕＫα)

図１ａ.試料Ｎｏ.５のＸ線回折図

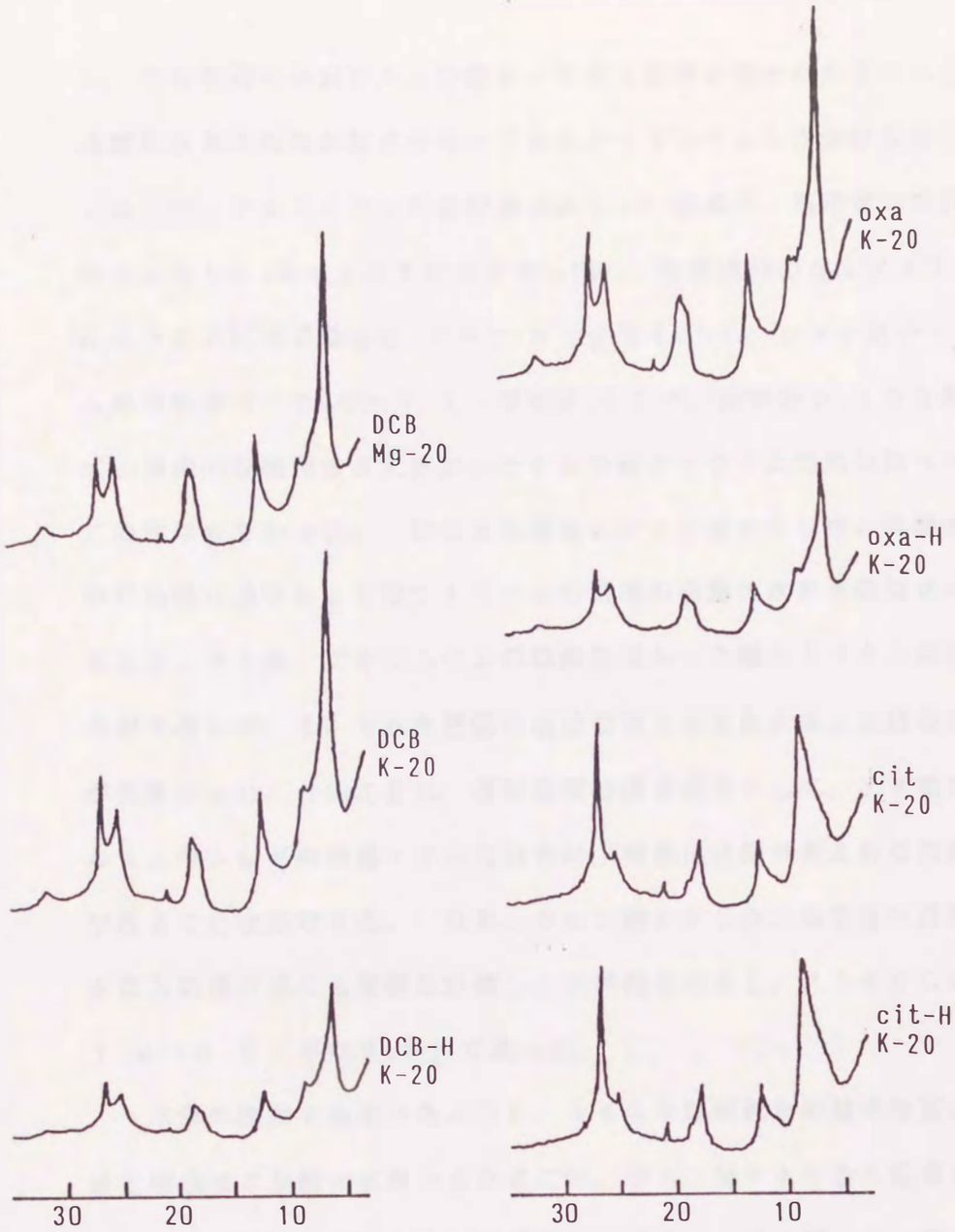


図１ｂ.試料Ｎｏ.８のＸ線回折図

し、その収縮の程度はシュウ酸ナトリウム処理の場合が大きかった。過酸化水素水処理溶解成分はケイ素とアルミニウムしか分析を行っていないが、アルミニウムの溶解量はAl_2O_3換算で、処理前の試料乾物１ｇ当り０.５ｍｇ以下と小さかった。　溶解成分のＳｉ／Ａｌモル比はＤＣＢ処理の場合３.１～７.５（平均４.１）、シュウ酸ナトリウム処理の場合　５.０～７.１（平均６.１）で、試料Ｎｏ.１５を除けば、層間の収縮程度が大きかったシュウ酸ナトリウム処理のほうが、この比は大きかった。　ＤＣＢ処理後のシュウ酸ナトリウム処理とＤＣＢ処理及びシュウ酸ナトリウム処理後の過酸化水素水処理を比較すると、ケイ素、アルミニウムの溶解量はシュウ酸ナトリウム処理の方が大きいが、I_Kでみた層間の収縮程度は過酸化水素水処理のほうが大きかった。このことは、層間物質の構成成分として、ケイ素やアルミニウムなどの無機イオンのほかに、有機化合物も含まれる可能性があることを示唆する。　なお、クエン酸ナトリウム処理後の過酸化水素水処理の場合も層間は収縮し、溶解成分のＳｉ／Ａｌモル比は１.９～５.０（平均２.９）であった。

本章の序論でも述べたように、１４Å中間種鉱物の層間物質の組成と構造をより厳密に調べるためには、クエン酸ナトリウム処理を適用する時点での試料は、１）層間物質が破壊されずに残っていて、２）易溶解性物質ができるだけ除去されていなければならない。　上述の実験結果から判断すると、この条件を満たすと考えられるのは、ＤＣＢ－シュウ酸ナトリウム処理試料（ｏｘａ試料）であろう。　しかしながら、ここで、過酸化水素水処理で溶解する有機化合物を層間

物質とみなすか、あるいは易溶解性物質とみなすかという問題がある。有機化合物が溶解することによって１４Å中間種鉱物の層間が収縮することから考えると、この有機化合物も層間物質の一部とみなすべきであるが、本章の目的は粘土鉱物の一種である１４Å中間種鉱物の組成と構造を調べることであるので、対象は一応無機成分のみに限定した。　以上の理由により、１４Å中間種鉱物の層間物質除去前の試料としては、ＤＣＢ－シュウ酸ナトリウム－過酸化水素水処理試料（ｏｘａ－Ｈ試料）を用いることにする。　しかし、層間物質の構成成分として有機化合物が含まれる可能性のあることは留意しておくべきである。

ｏｘａ－Ｈ試料を層間物質除去前の試料とすれば、これに対応する層間物質除去後の試料はｃｉｔ－Ｈ試料である。　クエン酸ナトリウム処理後の過酸化水素水処理によって層間はさらに収縮しているが、このとき溶解したケイ素、アルミニウムの量は、ＤＣＢ処理後及びシュウ酸ナトリウム処理後の場合とほぼ同程度である。　このことは、シュウ酸ナトリウム処理及びクエン酸ナトリウム処理によっては溶解しない、おそらくは有機化合物と結合した層間のケイ素とアルミニウムが、過酸化水素水処理によって溶解したという可能性を示している。

３－３－２　熱分析と赤外吸収スペクトル

６点の試料のｏｘａ－Ｈ試料及びｃｉｔ－Ｈ試料について、ＤＳＣ－ＴＧ分析を行ない、試料No.８について、その結果を図２に

示した。　そのほかの試料のＤＳＣ－ＴＧ曲線も、定性的にはほぼ同様であった。　ＤＳＣ曲線の大きな特徴は、ｏｘａ－Ｈ試料に比べて、ｃｉｔ－Ｈ試料で１６０℃付近の吸熱ピークがより大きいことである。また、ｃｉｔ－Ｈ試料では、２６０℃付近にショルダーも認められた。これらはＣａ型バーミキュライトに特徴的なピークで、層間の水に帰属されており（Douglas,1989）、クエン酸ナトリウム処理によって１４Å中間種鉱物の層間物質が除去されたことを示している。　一方、ｏｘａ－Ｈ試料でみられた、４２０℃付近のショルダーがｃｉｔ－Ｈ試料では消失している。　このショルダーは微弱であるが、ｏｘａ－Ｈ試料では、６点の試料すべてについて認められた。　４２０℃付近の吸熱ピークは過去にも報告されていて（RichとObenshain,1955; GlennとNash,1964）、１４Å中間種鉱物の層間物質のＯＨ脱離反応に帰属されている。　ここで、クエン酸ナトリウム処理前後での重量減の変化をみる目的で２０℃／分の連続昇温でＴＧ分析を行い、２００℃から７００℃まで、５０℃ごとにｏｘａ－Ｈ試料とｃｉｔ－Ｈ試料それぞれの加熱にともなう減量を求め、温度に対してプロットして図３に示した。　図３は、ｏｘａ－Ｈ試料中の１４Å中間種鉱物の層間物質に由来すると推定される、約５５０℃以下で失われるＯＨあるいはH_2Oが、クエン酸ナトリウム処理によって除去されていることを示している。　八面体層のＯＨ脱離反応に起因すると思われる５５０℃以上での重量減は、逆にクエン酸ナトリウム処理によって増加しているが、これは、クエン酸ナトリウム処理によって相対的に２：１型ケイ酸塩層が濃縮されたためである。　全領域での重量減はクエン酸ナ

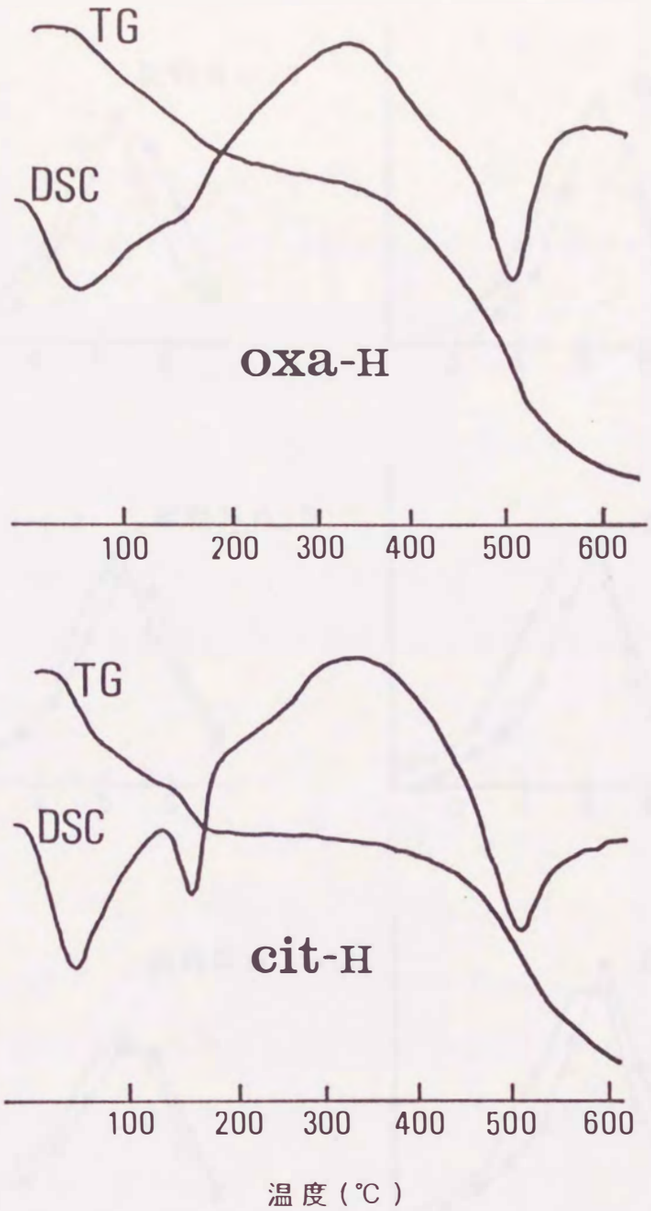


図２.試料Ｎｏ.８のＴＧ－ＤＳＣ曲線

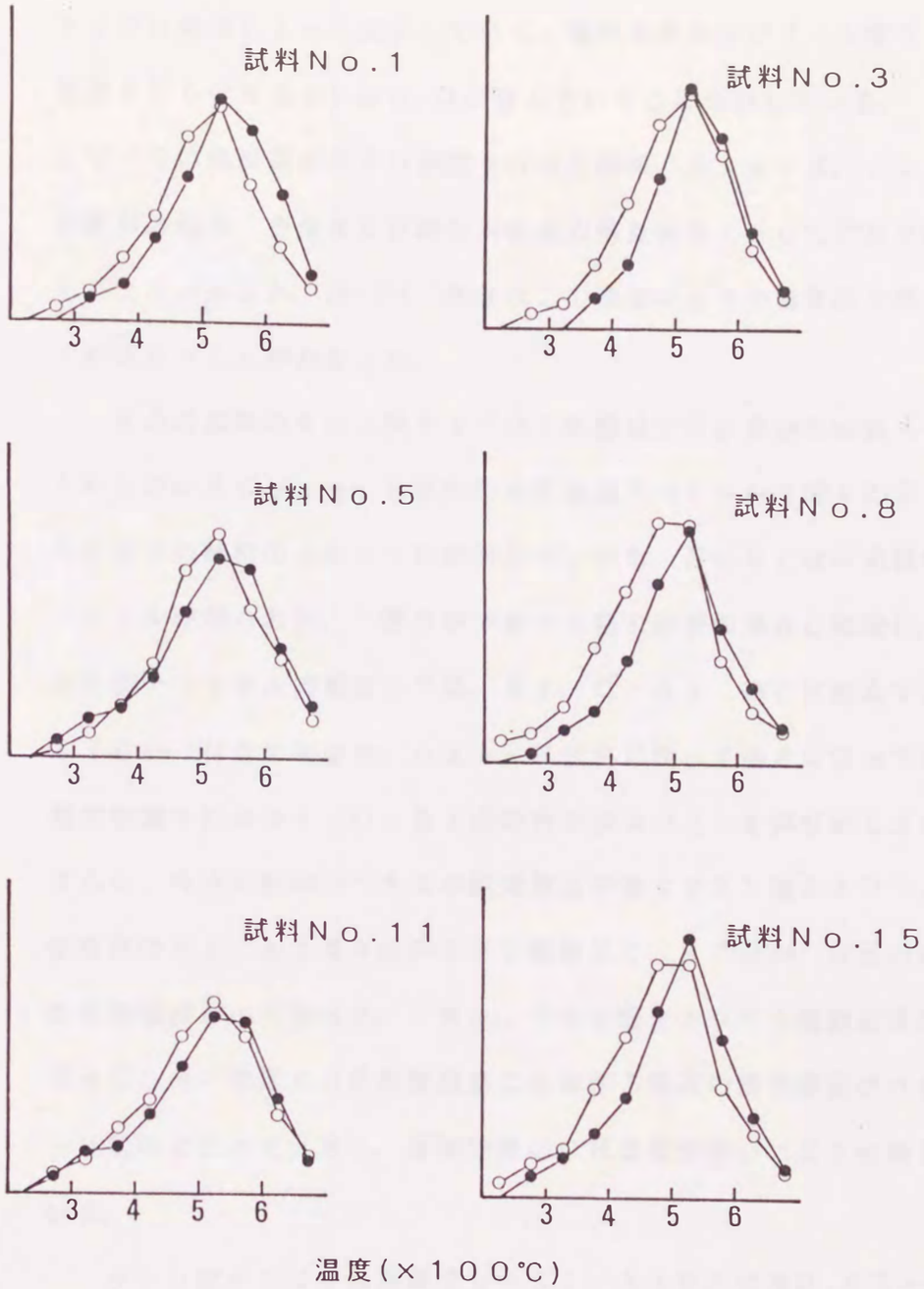


図3.TG曲線から求めた重量減の温度変化

○:oxa－H試料

●:cit－H試料

縦軸は重量減(任意目盛)

トリウム処理によって減少していて、層間物質部分が２：１型ケイ酸塩層よりもＯＨあるいはH_2Oに富んでいることを示している。　また、１℃／分の昇温速度でＴＧ測定を行った結果、ｏｘａ－Ｈ、ｃｉｔ－Ｈ試料の場合、自由水及び結合水由来の重量減は１６０℃付近で終了することが示され、$H_2O(+)$含量はこの温度以上での重量減を割り当てれば良いことがわかった。

６点の試料のクエン酸ナトリウム溶解成分の示差赤外吸収スペクトルとＮｏ.８のｏｘａ－Ｈ試料の赤外吸収スペクトルを図４に示した。そのほかの試料のｏｘａ－Ｈ試料についても、Ｎｏ.８とほぼ同様のスペクトルが得られた。　第２章で調べた粘土画分の場合と同様に、クエン酸ナトリウム溶解成分では、Ｓｉ－Ｏ－Ｓｉ　結合に由来する４７０cm^{-1}付近の吸収が、ｏｘａ－Ｈ試料に比べて小さくなっていて、層間物質中にはＳｉ－Ｏ－Ｓｉの結合が少ないことを再び示している。さらに、６点の試料のうちで中間種割合が高くクエン酸ナトリウム溶解成分のＳｉ／Ａｌモル比が小さい試料ほど、４７０cm^{-1}付近の吸収の相対強度が小さかった。　また、クエン酸ナトリウム溶解成分の、３４００cm^{-1}付近のＯＨ伸縮振動に由来する吸収の相対強度がｏｘａ－Ｈ試料に比べて大きく、層間物質のＯＨ含量が多いことを示唆している。

クエン酸ナトリウム溶解成分のＳｉ／Ａｌモル比は０.８３～１.２６と１に近いが（表１）、このＳｉ／Ａｌモル比の値と、層間物質中にＳｉ－Ｏ－Ｓｉ結合が少ないということは、第２章で作業仮説として提案した構造モデル（図７）では説明できない。　層間のヒド

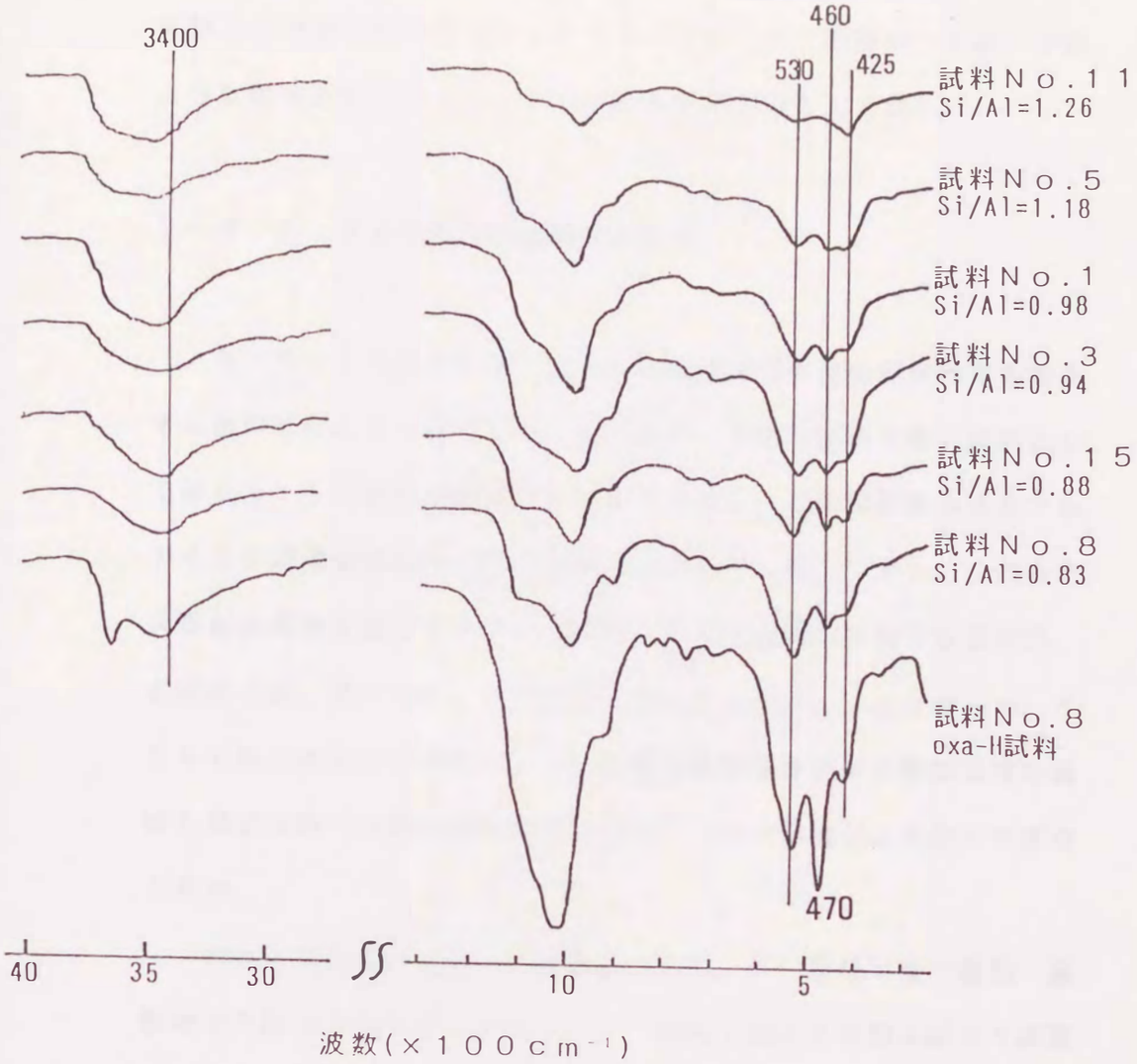


図4.クエン酸ナトリウム処理溶解成分の赤外吸収スペクトル

ロキシアルミニウム層に、上下のケイ素四面体層からケイ素四面体が反転して両側に結合したようなモデルを考えると説明がつくが、そのような構造が妥当であるかどうかは今後の課題として残る。

３－３－３　１４Å中間種鉱物の構造式

３－３－１で述べたように、１４Å中間種鉱物の層間物質を除去する前の試料としてはｏｘａ－Ｈ試料が、層間物質除去後の試料としてはｃｉｔ－Ｈ試料が適当であると考えたが、この両試料の場合でも、１４Å中間種鉱物以外の粘土鉱物が共存している。しかし、これらの共存粘土鉱物を除去することは現時点では技術的に困難であるので、本研究では、特にそのような操作は行っていない。　したがって、これらの粘土鉱物の存在が１４Å中間種鉱物本体及びその層間物質の組成と構造を調べる際の阻害要因となることは、考慮に入れなければならない。

６点の試料のｏｘａ－Ｈ試料について、K^+ 及びMg^{2+}飽和・風乾物のＸ線回折図を図５に示した。　細粘土画分にも粘土画分と同様に１４Å中間種鉱物（Ｉｎｔ）のほかに雲母（Ｍａ）、バーミキュライト（Ｖｔ）、及びカオリナイト（Ｋｔ）が共存していた。　図５に示したK^+ 及びMg^{2+}飽和・風乾試料のほかに、K^+ 飽和後ヒドラジン処理を行った試料のＸ線回折図よりこれらの粘土鉱物の相対含量を見積り、表２に示した。　各粘土鉱物の相対含量は、以下の式によって求めた。

図5.oxa－H試料のX線回折図

表２.粘土鉱物の相対含量及び中間種割合

試料	Kt	Ma	Vt	Int	ratio*
No.1					
oxa-H	0.04	0.45	0.22	0.29	0.57
cit-H	0.04	0.56	-	-	-
No.3					
oxa-H	0.06	0.41	0.19	0.34	0.64
cit-H	0.05	0.52	-	-	-
No.5					
oxa-H	0.07	0.30	0.36	0.27	0.43
cit-H	0.04	0.45	-	-	-
No.8					
oxa-H	0.10	0.18	0.07	0.65	0.90
cit-H	0.12	0.17	-	-	-
No.11					
oxa-H	0.02	0.32	0.30	0.36	0.55
cit-H	0.02	0.38	-	-	-
No.15					
oxa-H	0.08	0.21	0.11	0.61	0.85
cit-H	0.08	0.25	-	-	-

＊中間種割合; Int／(Vt＋Int)

$Kt：\{I_7/(I_7+I_{10}+I_{14})\}_K-\{I_7/(I_7+I_{10}+I_{14})\}_{K/hyd}$

$Ma：\{I_{10}/(I_{10}+I_{14})\}_{Mg}(1-Kt)$

$Vt：[\{I_{14}/(I_{10}+I_{14})\}_{Mg}-\{I_{14}/(I_{10}+I_{14})\}_K](1-Kt)$

$Int：\{I_{14}/(I_{10}+I_{14})\}_K(1-Kt)$

ここで、I_7、I_{10}、I_{14} は7、１０、１４Åでの X 線回折反射強度を、$_{Mg,K}$は Mg^{2+}、K^+ 飽和・風乾処理を、$_{hyd}$はヒドラジン処理を示す。　カオリナイト含量はヒドラジン処理後カオリナイトの７Å反射が１０Åへ移行することに、雲母含量はMg^{2+}飽和・風乾での１０Å反射が雲母のみに由来することに、バーミキュライトと１４Å中間種鉱物の含量は、１４Å反射がMg^{2+}飽和・風乾ではバーミキュライト及び１４Å中間種鉱物に、K^+ 飽和・風乾では１４Å中間種鉱物のみに由来することに、それぞれ基づいている。　また、上の式からわかるように、この４つの粘土鉱物の相対含量の合計は１となる。　そのほかにも、クロライト、１４Å中間種鉱物／クロライト規則混合層鉱物、雲母／１４Å中間種鉱物規則混合層鉱物などの存在がＸ線回折図から示されたが、これらの含量は微量であった。　表２からわかるように試料Ｎｏ.８及び１５は１４Å中間種鉱物含量が６０％以上で、１４Å中間種鉱物の２：１型本体及び層間物質の組成と構造を調べるのに最も適している。

ｏｘａ－Ｈ試料とｃｉｔ－Ｈ試料の化学分析の結果を表３に示す。表３における各元素のうち、ケイ素、アルミニウム、鉄及びマグネシウムは層状ケイ酸塩粘土鉱物由来、カリウムは雲母由来、カルシウム及びナトリウムは交換性陽イオン由来であると推定される。　これら

表３.化学分析の結果

試料	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Na	$H_2O(+)$
	---------- mmol/g-乾物 ----------							
No.1								
oxa-H	8.24	6.08	0.48	0.41	0.68	0.13	0.16	4.23
cit-H	8.27	6.01	0.32	0.34	0.87	0.17	0.16	4.50
No.3								
oxa-H	8.03	6.02	0.48	0.43	0.69	0.12	0.14	4.49
cit-H	8.16	5.93	0.35	0.35	0.82	0.17	0.15	3.99
No.5								
oxa-H	8.09	5.68	0.58	0.48	0.66	0.21	0.12	4.47
cit-H	8.15	5.70	0.36	0.38	0.86	0.21	0.14	4.14
No.8								
oxa-H	8.13	5.86	0.46	0.42	0.39	0.11	0.13	5.17
cit-H	8.72	5.44	0.39	0.39	0.48	0.26	0.14	4.49
No.11								
oxa-H	8.04	5.83	0.53	0.46	0.72	0.21	0.11	4.25
cit-H	8.32	5.86	0.32	0.37	0.89	0.23	0.12	4.35
No.15								
oxa-H	7.77	6.02	0.50	0.44	0.46	0.13	0.14	4.91
cit-H	8.28	5.85	0.37	0.37	0.65	0.28	0.13	4.75

の細粘土画分の無処理物をカルシウムで飽和したのち化学分析を行なった予備実験で、これらの試料の無処理物にはナトリウムが含まれていないことを確認しているので、表３のナトリウムはＤＣＢ処理後の四塩化炭素－アセトン洗浄（イオウの除去）の際に２：１型鉱物の層間に固定されたものと推定した。　また、カリウムはすべてが雲母由来ではなく、１４Å中間種鉱物の層間に固定されていた可能性も考えられる（Harrisら,1988）。　また、ＴＧ分析において、１６０℃で３０分間保持した後、２０℃／分で９００℃まで加熱し、この間の重量減を$H_2O(+)$とした。

６点の試料の雲母、バーミキュライト及び１４Å中間種鉱物の含量は異なっているが（表２）、表３において、ケイ素、アルミニウム、鉄及びマグネシウムの含量は、６点の試料間で大きな差はみられない。これは、雲母、バーミキュライト及び１４Å中間種鉱物の３者において、２：１型ケイ酸塩層（四面体層と八面体層）の化学組成にさほど違いがないことを示している。　そこで、この３つの粘土鉱物で２：１型ケイ酸塩層が共通であると仮定し、さらに共存するカオリナイトの組成式を理想構造式と仮定して、１４Å中間種鉱物の構造式を求めた。　試料は１４Å中間種鉱物含量が高い試料Ｎｏ.８とＮｏ.１５で、その手順は以下のようである。　また、計算過程を表４に示した。　なお、厳密には正しい方法ではないが、以下の計算過程では各粘土鉱物種の含量を、試料中には表２に示した４つの粘土鉱物しか含まれないとして、表２中の相対含量を絶対含量に換算することによって求めた。

表４．１４Å中間種鉱物組成式の算出過程

段階	試料番号	Si	Al	Fe	Mg	K	E	$H_2O(+)$	備考
		--------- mmol ---------					meq	mmol	
①	8	8.72	5.44	0.39	0.39	0.48	0.67	4.49	mmol/g-cit-H
		7.79	4.51	0.39	0.39	0.48	0.67	3.56	Kt 差引後
	15	8.28	5.85	0.37	0.37	0.65	0.68	4.75	mmol/g-cit-H
		7.66	5.23	0.37	0.37	0.65	0.68	4.13	Kt 差引後
②	8	1.12	1.65	0.16	0.12	0.00	-0.24	1.77	層間物質mmol/g-cit-H
	15	1.36	1.62	0.26	0.17	-0.08	-0.20	1.34	層間物質mmol/g-cit-H
③	8	8.91	4.51	0.39	0.39	0.48	0.67	3.56	Si追加、ΣM=52.25meq
	15	9.02	5.23	0.37	0.37	0.65	0.68	4.13	Si追加、ΣM=54.93meq
④	8	7.50	3.80	0.33	0.33	0.40	0.56	3.00	ΣM=44meq
	15	7.23	4.19	0.29	0.29	0.52	0.55	3.31	ΣM=44meq
⑤	8	$(Si_{7.50}Al_{0.50})(Al_{3.30}Fe_{0.33}Mg_{0.33})$							2:1 型ケイ酸塩層
	15	$(Si_{7.23}Al_{0.77})(Al_{3.42}Fe_{0.29}Mg_{0.29})$							2:1 型ケイ酸塩層
⑥	8	$K^+_{0.96}(Si_{7.50}Al_{0.50})$							Ma構造式
		(E^+)			$(Al_{3.30}Fe_{0.33}Mg_{0.33})O_{20}(OH)_4$				(Vt)
	15	$K^+_{1.07}(Si_{7.23}Al_{0.77})$							Ma構造式
		(E^+)			$(Al_{3.42}Fe_{0.29}Mg_{0.29})O_{20}(OH)_4$				(Vt)
⑦	8	7.50	3.80	0.33	0.33	0.29	0.67	3.39	Int 2:1型ケイ酸塩層
	15	7.23	4.19	0.29	0.29	0.42	0.64	3.99	Int 2:1型ケイ酸塩層
⑧	8	1.31	1.92	0.19	0.15	0.00	-0.28	2.06	層間物質
	15	1.68	1.98	0.31	0.21	-0.09	-0.24	1.64	層間物質
⑨	8	7.50	5.72	0.52	0.47	0.29	0.39	5.45	Int
	15	7.23	6.17	0.60	0.50	0.33	0.40	5.63	Int

①：ｃｉｔ－Ｈ試料の化学分析値(表３)から、カオリナイト含量(表２)を考慮に入れ、カオリナイトの理想構造式、$Si_2Al_2O_5(OH)_4$（式量２５８）を仮定してＳｉ、Ａｌ、$H_2O(+)$を差し引いた。得られた組成式は、層間物質が除去された状態の１４Å中間種鉱物に、雲母及びバーミキュライトを加えたものの合計の化学組成を示す。ここで、Ｅはカルシウムとナトリウムの合計当量を示し、以下交換性陽イオンと呼ぶ。

②：(ｏｘａ－Ｈ試料)＝(ｃｉｔ－Ｈ試料＋層間物質)とみなし、各試料の重量(表１)と各試料１ｇ当りの化学分析値(表３)を用いて、各元素について、(ｏｘａ－Ｈの化学分析値・ｏｘａ－Ｈの重量／ｃｉｔ－Ｈの重量)－(ｃｉｔ－Ｈの化学分析値）からｃｉｔ－Ｈ試料１ｇ当りの層間物質の組成を求めた。　ここで注意すべきことは、層間物質の組成をｏｘａ－Ｈ試料とｃｉｔ－Ｈ試料との差から求めたため、表中の層間物質の交換性陽イオンと$H_2O(+)$の値は層間物質中の含量を意味するものではないということである。　なぜなら、(ｏｘａ－Ｈ試料)＝(ｃｉｔ－Ｈ試料＋層間物質)という関係は２：１型ケイ酸塩層の構成元素であるケイ素、アルミニウム、鉄及びマグネシウム、さらには主に雲母に固定されているカリウムに対しては成り立つが、交換性陽イオンと$H_2O(+)$に対しては成り立たないからである。　表中の　$H_2O(+)$の値はｏｘａ－Ｈ試料とｃｉｔ－Ｈ試料との間の$H_2O(+)$含量の差を意味し、この値が正であることは、ｃｉｔ－Ｈ試料よりも　ｏｘａ－Ｈ試料の方が$H_2O(+)$含量が高いことを示す。　これは、層間物質が２：１型ケイ酸塩層よりも$H_2O(+)$含量に富んでいるため

（３－３－２参照）、クエン酸ナトリウム処理で層間物質を除去することによって$H_2O(+)$含量が低下したことを示しているが、層間物質が除去されると２：１型本体の四面体層に新たにＯＨ基が生じるので、このことによる逆の効果も含んでいるはずである。　ここで、第２章で作業仮説として考えた１４Å中間種鉱物の構造モデルの部分拡大図を図６に示すが、このモデルに基づけば、層間物質が除去されるとそれまで層間物質と結合していた２：１型ケイ酸塩層の四面体層にはシラノール基が生じる。　したがって、①のｃｉｔ－Ｈ試料の$H_2O(+)$含量にはこのシラノール基由来のＯＨも含まれるので、ＯＨ基に富む層間物質が除去されることによる$H_2O(+)$含量の減少量は、表中の②の値よりも大きいはずである。　このため$H_2O(+)$含量は①の２：１型ケイ酸塩層で過大評価され②の層間物質部分で過小評価されているが、両者で相殺されるため、表２にはそのままの値を示した。　交換性陽イオンの量は、ｏｘａ－Ｈ試料とｃｉｔ－Ｈ試料の交換性陽イオン含量の差をｃｉｔ－Ｈ試料１ｇ当りで示したもので、この値が負の値であることは、ｏｘａ－Ｈ試料よりもｃｉｔ－Ｈ試料の方が交換性陽イオン含量が多いことを意味する。　これは、層間物質によって閉塞されていた陽イオン交換部位の量を示すことになるが、図６で層間物質が除去されることによって生じたシラノール基が、一部解離して陽イオンを保持しているとすれば、①で示した交換性陽イオン含量は過大評価されていることになる。　のちの過程④で交換性陽イオン含量の正確な値が必要となるが、ここでは簡単のためにシラノール基の解離は考慮せず、交換性陽イオン含量は①で示したそのままの値を用

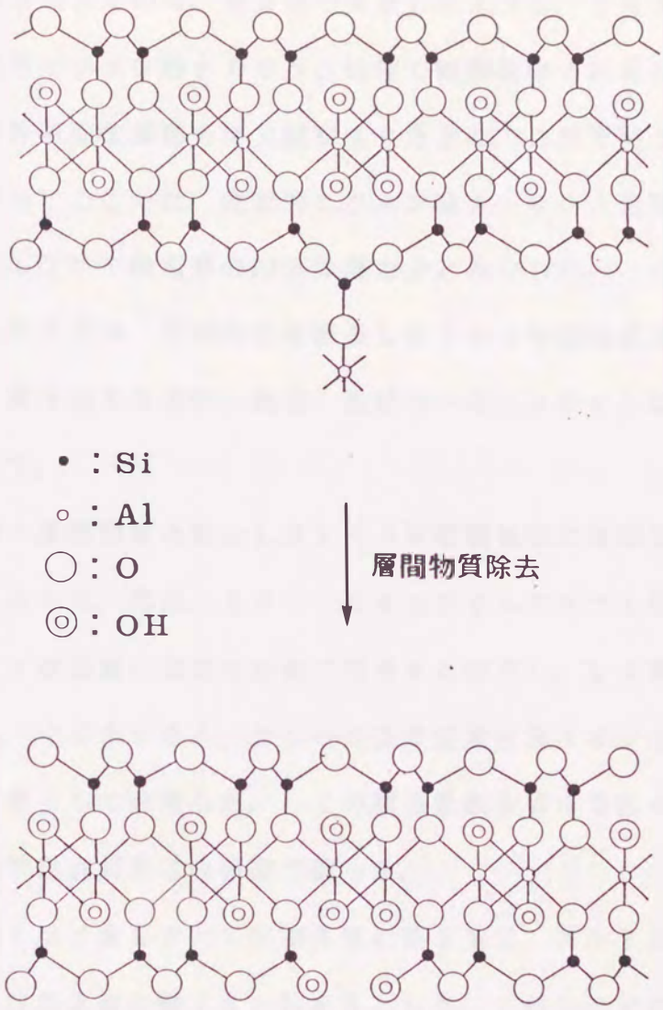


図６．１４Å中間種鉱物構造モデルの部分拡大図

いた。

③：②で求めた層間物質中のケイ素の量を①に加えた。　ここでケイ素を加えたのは、第２章で仮定したように、１４Å中間種鉱物の層間物質がクエン酸ナトリウム処理で溶解除去されると２：１型ケイ酸塩層の四面体層部分に欠陥が生じたとし、これを補うためである。したがってここでは、便宜的にクエン酸ナトリウム処理可溶のケイ素は２：１型ケイ酸塩層の四面体層由来とみなした。　このようにして求めた組成式は、層間物質を除去した１４Å中間種鉱物に層間物質中のケイ素を加えたもの、雲母、及びバーミキュライトの合計の化学組成を示す。

④：層間物質を除去した１４Å中間種鉱物に層間物質中のケイ素を加えたもの、雲母、及びバーミキュライトの３つの粘土鉱物で２：１型ケイ酸塩層の構造式が同じであると仮定し、ケイ素、アルミニウム、鉄、マグネシウム、カリウム及び交換性陽イオンの総当量数を、鉄を３価として計算した。　この総当量数を４４で割って係数を求め、③の化学組成式をこの係数で割った。

⑤：ケイ素をすべて四面体層に割り当て、アルミニウムの一部を加えて四面体層の陽イオン数を８とした。　残りのアルミニウム及び鉄、マグネシウムのすべてを八面体層に割り当て、１４Å中間種鉱物、雲母、及びバーミキュライトに共通する２：１型ケイ酸塩層の構造式とした。

⑥：雲母及びバーミキュライトのＯ及びＯＨ含量をそれぞれ２０及び４とし、これを⑤に加えた。　さらに層間陽イオン含量を④のカ

リウムと交換性陽イオンの合計量とし、雲母にカリウムを、交換性陽イオンをバーミキュライトに割り当てて雲母及びバーミキュライトの構造式とした。

⑦：表２から（雲母含量＋バーミキュライト含量）／（雲母含量＋バーミキュライト含量＋１４Å中間種鉱物含量)を求め、⑥の構造式中の２H_2O（４ＯＨ）に掛けて雲母及びバーミキュライト中のH_2O(+)含量を算出した。　これを④のH_2O(+)含量から差し引き、表２から求めた（１４Å中間種鉱物含量）／（雲母含量＋バーミキュライト含量＋１４Å中間種鉱物含量）の値で割って１４Å中間種鉱物のH_2O(+)含量を求めた。　同様に表２から求めた（バーミキュライト含量）／（雲母含量＋バーミキュライト含量＋１４Å中間種鉱物含量）と⑥のＥ含量からバーミキュライト中のＥ含量を、表２から求めた（雲母含量）／（雲母含量＋バーミキュライト含量＋１４Å中間種鉱物含量）と⑥のＫ含量から雲母中のＫ含量を求め、④のＥ及びＫ含量からそれぞれ差し引き、表２から求めた（１４Å中間種鉱物含量）／（雲母含量＋バーミキュライト含量＋１４Å中間種鉱物含量）の値で割って１４Å中間種鉱物のＥ及びＫ含量を求めた。　得られたH_2O(+)、Ｅ及びＫの値を④のケイ素、アルミニウム、鉄、及びマグネシウムに加えて層間物質を除去した状態の１４Å中間種鉱物の組成式とした。
ただし②で述べたように、H_2O(+)含量は過大評価されている。

⑧：②で求めた層間物質｛ケイ素、アルミニウム、鉄、マグネシウム、カリウム、交換性陽イオン及びH_2O(+)｝を④で求めた係数で割って、さらに表２から求めた（１４Å中間種鉱物含量）／（雲母含

量＋バーミキュライト含量＋１４Å中間種鉱物含量）の値で割って層間物質とした。　ただし、ケイ素はすでに⑦の２：１型ケイ酸塩層に含まれ、また②で述べたように　$H_2O(+)$含量は過小評価されている。

⑨：⑧からケイ素を除いたものに⑦を加えて１４Å中間種鉱物の化学組成式とした。　$H_2O(+)$含量は⑦で過大評価され⑧で過小評価されているが、両者を加えることによって相殺される。　もし②で述べたように、層間物質が除去されることによって生じたシラノール基が一部解離して陽イオンを保持しているとすれば⑦の交換性陽イオン含量は過大評価されていることになるが、⑧の層間物質での値（層間物質によって閉塞されていた陽イオン交換部位の量）も負で過大評価されているので、両者を加えることによってこれも相殺される。

以上の計算過程を示した表４中の、⑤に示した構造式から、雲母、バーミキュライト及び１４Å中間種鉱物の２：１型ケイ酸塩層は２八面体型で、四面体層のケイ素の一部をアルミニウムが置換し、八面体層のアルミニウムの一部を鉄とマグネシウムが置換した構造であることがわかった。　１４Å中間種鉱物中で層間物質が層間部位に占める割合は、２：１型ケイ酸塩層の八面体陽イオンの合計量と層間物質中のアルミニウム含量との比較から、試料Ｎｏ.８とＮｏ.１５でそれぞれ約４８％及び約５０％と計算される。

⑦で求めた、層間物質が除去された状態の１４Å中間種鉱物の２：１型ケイ酸塩層の$H_2O(+)$含量はバーミキュライト理想構造式の２よりも多いが、これは図６に示したように、四面体層のケイ素が反転して層間物質と結合すると、八面体層にアルミノール基が生じるた

めであり、また、②で述べたように、層間物質を除去した後に四面体層に生じるシラノール基による効果も一部含まれると考える。　そのため、⑧に示した層間物質中の$H_2O(+)$含量は、クエン酸ナトリウム処理で除去される前の状態では、この分だけ多いはずである。　このシラノール基はさらに陽イオンを吸着保持している可能性もあるので、同形置換由来の負荷電に吸着した交換性陽イオンの量は⑦に示した量よりも少ないと推定されるが、この量を見積ることはできない。

層間物質によって物理的あるいは静電気的に閉塞されていた陽イオン交換部位が全陽イオン交換部位に占める割合は、⑦のＫ＋Ｅと⑨のＫ＋Ｅとの比較から、試料Ｎｏ.８及び１５に対して、それぞれ約３０％及び約３２％と計算される。　この値はアルミニウム含量をもとにして求めた、層間物質が層間部位に占める割合の４８％及び５０％という値よりも小さい。　これは、層間物質が完全に陽イオン交換部位を閉塞していないか、あるいは層間物質によって層間部位に固定されていた陽イオン（たとえばカリウムイオン；Harrisら、1988）が存在することを示唆している。　⑨のカリウムイオン（Ｋ）をすべて層間物質によって閉塞されていたものと考えると、⑦のＫ＋Ｅと⑨のＥとの比較から、層間物質によって閉塞されている陽イオン交換部位の割合は、試料Ｎｏ.８と１５でそれぞれ約６０％及び約６２％となる。

３－４　要約

１４Å中間種鉱物の層間物質はクエン酸ナトリウムによって溶解

除去することができるが、層間物質及び２：１型ケイ酸塩層の化学組成と構造をより厳密に調べるためには、層間物質以外のクエン酸ナトリウム可溶成分を前処理によって除去する必要があると考えた。　そこで、ＤＣＢ－シュウ酸ナトリウム－過酸化水素水逐次処理試料を層間物質除去前の状態、ＤＣＢ－シュウ酸ナトリウム－クエン酸ナトリウム－過酸化水素水逐次処理試料を層間物質除去後の状態として、両試料間で化学分析値の比較を行うことによって、１４Å中間種鉱物の化学組成を求めた。

その結果、この１４Å中間種鉱物の２：１型ケイ酸塩層は２八面体型で、四面体層のケイ素の一部をアルミニウムが、また八面体層のアルミニウムの一部を鉄とマグネシウムが置換した構造であることがわかった。　層間物質はアルミニウムとケイ素を主成分とし、鉄とマグネシウムを少量含むが、このうちのケイ素は層間物質と２：１型ケイ酸塩層で共有されていると推定した。　また、熱分析と赤外吸収スペクトル測定から、層間物質は２：１型ケイ酸塩層よりもＯＨあるいはH_2Oに富んでいることが示された。　２：１型ケイ酸塩層も標準的な２：１型層状ケイ酸塩鉱物よりもＯＨあるいはH_2O に富むが、このことは、２：１型ケイ酸塩層の四面体層のケイ素が反転して層間物質に結合することによって、八面体層に新たにＯＨ基が生じると考えることによって説明した。