

マッフル炉を用いた強熱減量法による 粘土鉱物の定量

富田武満*・田辺和康**・山本克巳***

本論文では、粘土鉱物中の結晶構造水(OH)に着目して、「マッフル炉を用いた強熱減量法による粘土鉱物の定量法」について検討した。この方法は、110°Cの加熱により土粒子および土粒子間に保持されるH₂Oを脱水除去した後、530°Cと800°Cの加熱により2層構造と3層構造中に存在する構造OHの脱水減量値を求めて、粘土鉱物の層型とその含有量を簡易的に定量する方法を提案するものである。

Keywords : clay mineral, soil classification, heat, temperature effect, test procedure

1. まえがき

土の物理量と工学的性質との相関性については、多くのデータが蓄積されている。その物理量は、粘土鉱物の種類とその含有量によって大きく影響されることは周知のことであるが¹⁾、粘土鉱物と工学的性質との相関性に関する研究は、未だ数少ないものといわざるを得ない。その理由としては、粘土鉱物の同定と定量法は一般にX線回折、熱分析、赤外線吸収スペクトル、透過型電子顕微鏡、陽イオン交換容量などが用いられており、これらの分析技術とその結果に対する解析が難しく、ある程度の経験を必要とすることなどが考えられる。しかしながら、土の形成過程の解明、環境工学的問題、特殊土、軟弱地盤の安定処理に関する研究には、粘土鉱物の含有量や化学成分の把握が重要となりつつある。そこで、本研究では、粘土鉱物中の結晶構造(構造OH)に着目し、マッフル炉を用いて各加熱温度に対する脱水量変化(質量減量)から粘土鉱物の層型とその含有量の推定を行った。この方法によると、特別な技術や高価な装置を必要とせず、しかも比較的簡単な測定法として使用可能であることが認められたので報告する。

2. 従来の研究

従来までの研究では、次の様な方法により粘土鉱物の定量が行われている。鉱物学的な研究では、X線回折法を取り扱った渡辺ら²⁾の研究がある。これは回折ピークから面積(積分強度)を求める方法により、カオリン鉱物の定量について検討をしている。また、陽イオン交換容量法(CEC法)については、Alexiades and Jackson³⁾

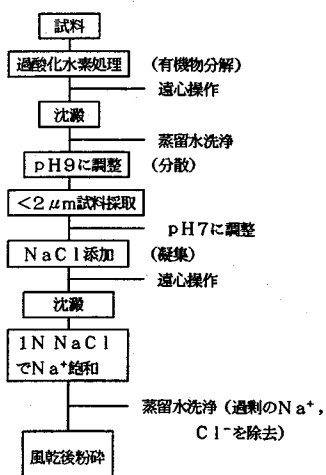
とCoffman and Fanning⁴⁾によるCEC法と、安西ら⁵⁾がカルシウム交換容量(CaEC)およびカリウム交換容量(KEC)を測定し、パーミキュライトおよびモンモリロナイトの含有量を求めている。熱分析法では、Watanabeら⁶⁾が示差熱(DTA)熱重量(TG)同時測定装置によりカオリン鉱物の含有量を求めている。この研究では、DTAカーブ上での吸熱ピーク特性の相対領域とTGカーブ上での質量減量の間に関連のあることが確かめられている。Karathanasis and Hajekら⁷⁾は、X線回折で膨張層シリケートが見い出された場合、熱重量分析と示差走査熱分析により定量を行っている。北川⁸⁾はアロフェンおよび非晶質無機成分の迅速定量法として200°C加熱減量法について検討を行っている。土質工学的研究においては、松尾ら⁹⁾は強熱減量法(110°Cのもとでの炉乾燥土を800~820°Cのチクリューガスバーナ内で強熱)が地すべり(モンモリロナイト系粘土)予知のための有効なパラメーターとなり得ることを表わしている。同様に春山ら¹⁰⁾は強熱減量(110°Cのもとでの炉乾燥土を900~950°Cの電気炉内で強熱)より風化の程度と化学的諸性質の測定値がよい対応を示していることを明らかにした。著者はX線回折分析により、地すべり発生素因となるモンモリロナイト鉱物の定量を行った結果¹¹⁾、地盤の安定度の手がかり及びすべり面推定的手段に有効であることが認められた。

以上の研究のうち、熱分析を除く他の試験法は粘土鉱物中の結晶鉱物から判定されるために、熟練した技術が要求される。一方、示差熱分析は加熱したときに起こる粘土の吸熱反応および発熱反応の形状やピーク温度から判定される。また、加熱過程における鉱物中の層間水・吸着水(H₂O)や構造水(OH)の放出に伴う質量変化を測定する熱重量測定も併用されている。このように、熱的性質から粘土鉱物の推定が比較的容易に得られている。

*正会員 工博 福山大学教授 工学部土木工学科
(〒729-02 広島県福山市東村町三蔵 985)

**正会員 福山大学助手 工学部土木工学科

***農博 農林水産省 中国農業試験場(現在、草地試験場)



図一 試料作製の手順

3. 供試土および実験方法

(1) 試料と粘土試料の作製

本研究に用いた試料は、陸成粘土（長野，鳥取，尾道）と海成粘土（笠岡，福山，呉）を対象にした。単一粘土鉱物の特性の把握が重要なために、標準試料として1:1型（2層型）のカオリン鉱物の一種であるカオリナイト（ジョージアカオリン，Ktと略記する）と2:1型（3層型）粘土鉱物のモンモリロナイト（クニピアF，Mtと略記する）を選び、一次鉱物は石英砂（ $<75\mu\text{m}$ ，Qtと略記する）を用いた。

試料作製については、渡辺ら¹²⁾の方法に従った。2 μm 以下の粘土フラクションは、アルカリ条件下で分散後、沈降法により採取した。この粘土フラクションをNaイオンで飽和させた後、過剰の塩を蒸留水で洗浄して風乾試料を作製した。その詳細を図一に示した。

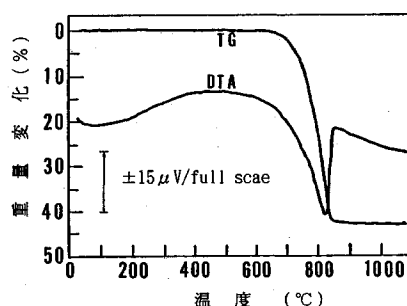
(2) X線回折法

X線回折は理学電機（株）製、モノクロメータを装備したガイガーフレックスRAD-II C型を用いた。実験条件は、線源Cu-K α 線（40 kV，20 mA），スリット系DS=1°，SS=1°，RS=0.3 mm，スキャンングスピード2°/minである。

定方位試料の作製は北川¹³⁾らの方法によった。マグネシウム飽和粘土は常温およびグリセロール処理を行い、カリウム飽和粘土においては常温および300°C，600°Cでそれぞれ約3時間の加熱処理した試料を分析に用いた。

(3) 熱分析法

示差熱分析（DTA）と熱重量測定（TG）が同時に実施できるセイコー電子工業（株）のTG/DTA 320型を使用した。測定は窒素の雰囲気中（200 ml/min）で、昇温速度；10°C/min，基準物質； α -アルミナ粉末，試料

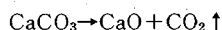


図二 方解石のDTA-TG曲線

質量；15 mg を白金の試料セルに充てんして行った。また、DTAのピーク面積の求め方についてはシンプソン法により算出した（DTAは試料と基準物質の温度差を出力したものである。この温度差は、熱電対の起電力差（ μV ）が出力されている。温度差の積分，すなわちピーク面積はこれを時間積分して（ $\mu\text{V}\cdot\text{sec}$ ），単位質量当たりに換算することにより求めている（ $\mu\text{V}\cdot\text{sec}/\text{mg}$ ））。

試料の分析に先立ち、装置の適応性について検討を行った。検討試料には十分結晶化の進んだタイプの方解石（ CaCO_3 ）を使用した。図二はそのDTA-TG曲線を示したものである。Mackenzie¹⁴⁾によれば方解石のDTA曲線は890～980°Cの温度範囲で特徴的な吸熱ピークを示すが、ここで用いたマイクロDTA装置では687～851°Cの温度範囲であり、そのピークは824°Cに現れている。この吸熱ピークの温度差の違いは、Mackenzieの用いた装置が試料質量の多い（100mg以上）マクロDTAによる結果であり、本装置は試料質量が10～20 mgのマイクロDTAであることが大きな要因と考えられる。TG曲線からは、6.33 mgの質量変化を示し42.2%（ $6.33/15\times 100$ ）の減量が測定された。

方解石の熱分解による吸熱反応は次式



で表わされ、式から計算される減量の理論値は44%で実験値とよく一致している。また、図二からわかるように、吸熱ピークと質量変化が良い相関で変動を示している。よって、この装置と測定条件によって分析を実施した。

(4) 提案する粘土鉱物の定量法

本報で提案する定量法を図三に示した。手順は、有機物除去試料（ $<2\mu\text{m}$ ）約1 gを恒量化した5 ml磁性ルツボに入れる。これらの試料は、坂本¹⁵⁾の方法に従い相対湿度55%のデシケータ（ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 飽和溶液により調整）中に4日間以上放置する。これは、シリカゲル中に保存した試料では層間水の一部が脱水している可能性があることと、実験時の条件（晴，雨，季節等）の影響を受けやすいために行った。次に初期質量を測定したのちマッフル炉I型（KOYO製，温度制御精度 $\pm 2^\circ\text{C}$ ）

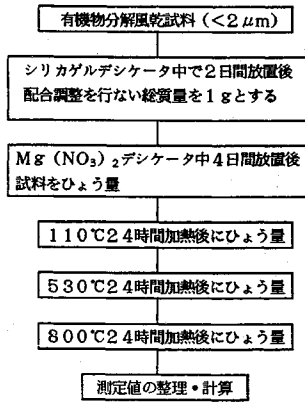


図-3 強熱減量試験の手順

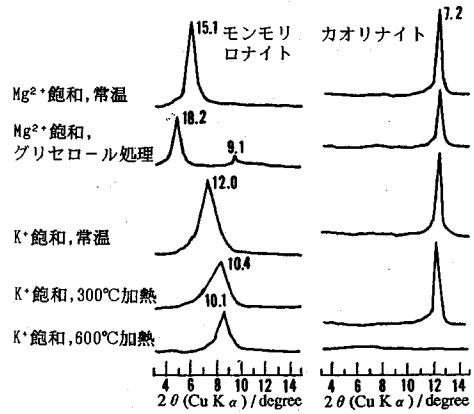


図-4 標準試料の X 線回折図 (図中の数字は Å を示す)

内で 110°C, 24 時間炉乾燥後, 取り出してデシケータ(シリカゲル)内で室温まで冷却する。そして試料質量を測定し脱水量を求める。引き続き 530°C と 800°C の加熱条件で同一の方法によって脱水量を求めた。同様に処理した標準試料の加熱減量より作成した検量線に基づき, 供試試料中の粘土鉱物を 2 層型鉱物と 3 層型鉱物に分別定量した。すなわち, 2 層型鉱物は 110°C~530°C の脱水量 (W_{530}) に基づき, カオリナイトを標準物質として定量した。また, 3 層型鉱物は 530°C~800°C の脱水量 (W_{800}) に基づき, モンモリロナイトを標準物質として定量した。なお測定個数は 3 個を 1 組とし, これを平均して脱水量を求めている。

脱水量 W は次式から求める。

$$W_{110} = \frac{m_a(\text{NO}_3)_2 - m_b(110^\circ\text{C})}{m_b(110^\circ\text{C}) - m_c} \times 100 (\%)$$

$$W_{530} = \frac{m_a(110^\circ\text{C}) - m_b(530^\circ\text{C})}{m_b(530^\circ\text{C}) - m_c} \times 100 (\%)$$

$$W_{800} = \frac{m_a(530^\circ\text{C}) - m_b(800^\circ\text{C})}{m_b(800^\circ\text{C}) - m_c} \times 100 (\%)$$

ここに m_a : ルツボと炉乾燥前の質量 (g)

m_b : ルツボと炉乾燥後の質量 (g)

m_c : ルツボの質量 (g)

ここで述べた, 加熱温度, 加熱時間, 試料質量などの条件については後述のごとく決められた。

4. 実験結果および考察

(1) 標準試料の粘土鉱物の同定

標準試料の粘土鉱物の判定を X 線回折と示差熱・熱重量分析により検討を行った。図-4 には定方位試料による X 線回折結果を示す。モンモリロナイト試料の Mg^{2+} 飽和粘土では, 15.1 Å に回折ピークを示しグリセロール処理によって 18.24 Å (001) に移動している。そして, K^+ 飽和粘土では 12.0 Å に, また, 300°C と 600°C 加熱ではそれぞれ 10.4 Å, 10.1 Å へ移動してい

ることから, 純粋なモンモリロナイトが主成分であると同定した。カオリナイト試料の Mg^{2+} 飽和粘土では, 7.2 Å にシャープな回折ピークを示し, グリセロール処理を施してもピークには影響がみられない。 K^+ 飽和粘土では, 300°C の加熱による回折ピークの変動は示さないが, 600°C 加熱では回折ピークは消滅し構造破壊が起こっていることから, 純粋なカオリナイトと判定された。

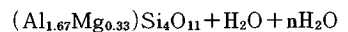
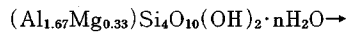
次に示差熱・熱重量分析により得られた結果を図-5 に示した。DTA 曲線についてみると, モンモリロナイト試料は 111°C と 615~800°C 付近の温度範囲のもとで吸熱ピークを示し, カオリナイト試料では吸熱ピークと発熱ピークが 546°C と 997°C に現れている。これらの吸熱ピークに対応して吸着水 (H_2O) の脱水と構造 OH の脱離によって TG 曲線は質量変化を示している。石英砂試料については 573°C に鋭い吸熱ピークを示しているが, これは $\alpha \rightarrow \beta$ 転移に伴うピークであり TG 曲線による変化は認められない。

(2) 人工混合物試料を用いた熱分析法による検討

強熱減量試験により求める定量値を確認するために, 従来から用いられている示差熱・熱重量分析を行うことにした。その時の試験条件は粘土鉱物の定量法で採用した条件による。

ここで, 粘土鉱物の結晶構造式¹⁶⁾より構造 OH の含有量を求めると,

<モンモリロナイト>



$$\text{構造水含有量} = (\text{H}_2\text{O} + n\text{H}_2\text{O}) / [(\text{Al}_{1.67}\text{Mg}_{0.33})\text{Si}_4\text{O}_{10}$$

$$(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}] \times 100$$

$$= (18 + 18n) / (359.5 + 18n) \times 100$$

110°C の温度により $n\text{H}_2\text{O}$ が脱水されるので 800°C 付近の温度の場合は $n=0$ となり

$$\text{構造水含有量} = 18 / 359.5 \times 100$$

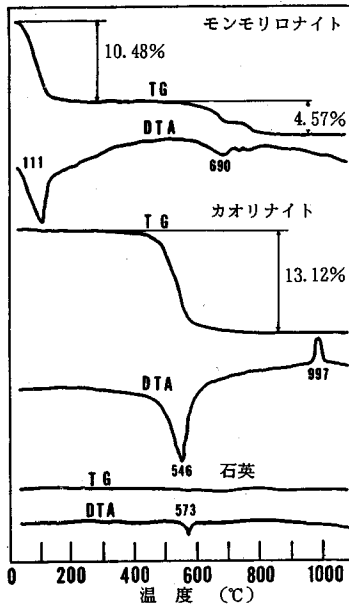


図-5 標準試料のDTA-TG曲線

表-1 標準試料の熱分析結果

試料名	示差熱-熱量分析			強熱減量試験		
	反応温度 (°C)	質量変化 (%)	ピーク面積 (μV·s/mg)	脱水量 W ₁₀₀ (%)	脱水量 W ₃₅₀ (%)	脱水量 W ₆₀₀ (%)
Mt:Qt 10:0	0-145	10.48	272	9.47	1.74	5.22
	615-805	4.57	64			
8:2	0-145	7.97	210	7.68	1.73	4.08
	601-822	3.68	54			
6:4	0-130	5.77	149	5.72	1.22	3.06
	601-802	2.42	42			
4:8	0-123	4.33	104	3.80	0.96	1.95
	613-797	1.84	28			
2:8	0-106	2.00	42	2.08	0.48	1.09
	655-792	0.82	8			
0:10	-	-	-	0.07	0.06	0.02
Kt:Qt 10:0	470-593	13.12	331	0.53	14.33	0.87
	458-588	10.41	282			
8:2	458-588	10.41	282	0.35	11.27	0.81
	453-581	8.32	237			
6:4	453-581	8.32	237	0.29	9.25	0.88
	475-591	5.89	144			
4:8	475-591	5.89	144	0.12	5.37	0.47
	2:8	448-573	2.79			
Mt:Kt 8:2	0-145	7.46	195	7.92	3.83	4.36
	480-573	3.32	81			
6:4	0-138	6.03	153	5.97	6.42	3.58
	458-593	5.48	137			
4:8	657-805	2.19	26	4.26	8.76	2.89
	0-135	4.50	109			
2:8	458-596	7.98	217	2.44	11.52	1.82
	637-797	1.71	14			
方解石 (CaCO ₃)	0-126	2.82	59	0.07	45.03	-
	473-586	9.85	238			
	652-808	1.12	8			
	687-851	42.20	638			

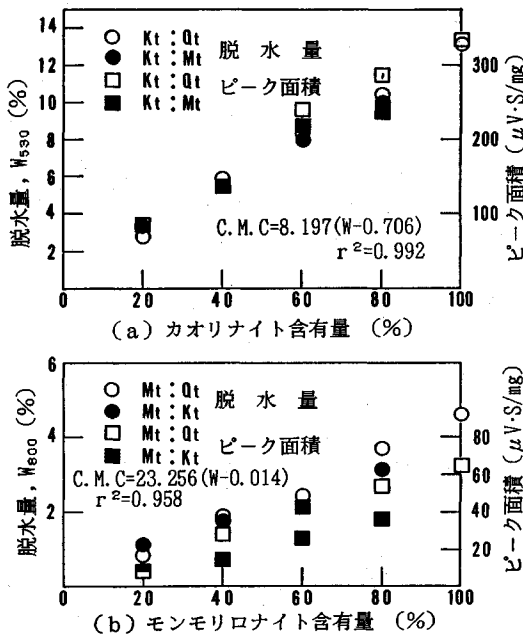
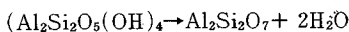


図-6 粘土鉱物含有量に対する脱水量と吸熱ピーク面積の関係 (図中の式, C.M.Cは粘土鉱物含有量を W は脱水量を示す)

=5.01 (%) → 実験値 4.57 (%)

<カオリナイト>



$$\text{構造水含有量} = 2H_2O / Al_2Si_2O_5(OH)_4 \times 100$$

$$= 36 / 258.2 \times 100$$

$$= 13.94 (\%) \rightarrow \text{実験値 } 13.12 (\%)$$

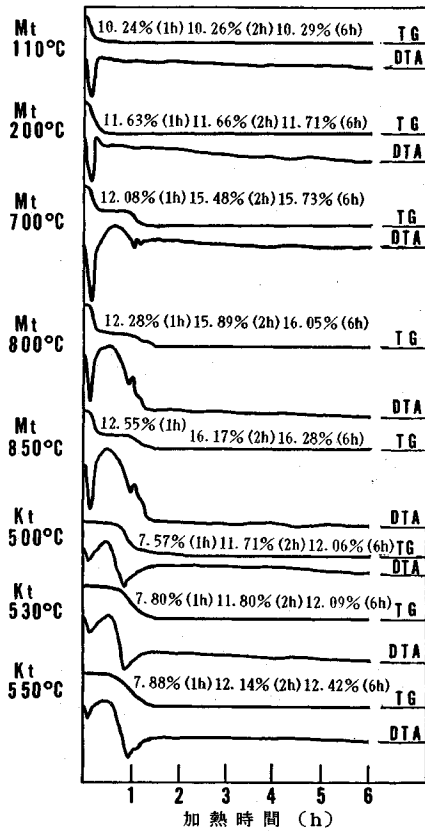
なお、H₂Oは熱を加えた時に脱離される構造水(OH)を示す。また、構造水含有量とは構造OHがH₂Oへ変化した時の量を粘土鉱物の原子量で除したものである。

構造式より求めた構造水の含有量は、図-5より得られた実験値とほぼ等しく、X線回折結果と同様に比較的純粋な粘土鉱物であることを裏づけている。そして、2層構造型のカオリナイトと3層構造型のモンモリロナイトの構造OHの脱水は、加熱温度によって異なり、構造OHの含有量にも違いのあることが説明される。

次に人工混合物試料の結果を表-1に整理して示す。図-6(a)と(b)は、各配合割合に対するDTA/TG曲線の吸熱ピーク面積と脱水減量の関係をプロットしたものである。図-6(a)は2層型鉱物の450°C~600°Cの反応温度による結果であり、吸熱ピーク面積と質量減量の間にきわめて良い相関が認められた。図-6(b)の600°C~800°Cの3層型鉱物による反応温度では、吸熱ピーク面積と質量減量の間に多少のばらつきがみられる。このことは、図-5のモンモリロナイト試料とカオリナイト試料のDTAカーブ上での吸熱ピークとTGカーブ上での質量減量を比較してみると明らかである。

2層構造のカオリナイト試料ではシャープな吸熱ピークと脱水作用による質量減量を明瞭に示しているが、3層構造のモンモリロナイト試料では、きわめて弱い広がり気味の吸熱ピークと低い質量減量を示していることが測定誤差に影響を与えているとも考えられる。

また、粘土鉱物の配合割合量に対する質量減量と吸熱ピーク面積の関係を比較した場合、従来まではピーク面積により定量が行われていたが、図-6(b)の結果より質量減量値のほうが粘土鉱物割合に対してかなり密接



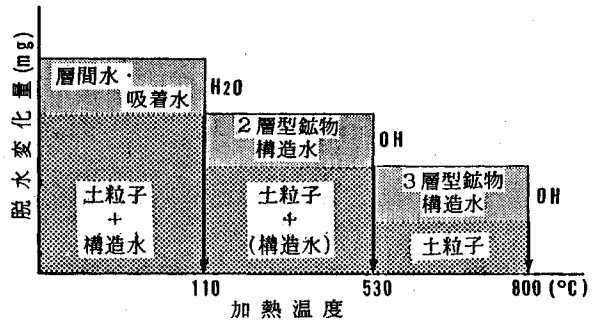
図一七 標準試料の加熱温度と加熱時間の関係

に関連していることが判明した。

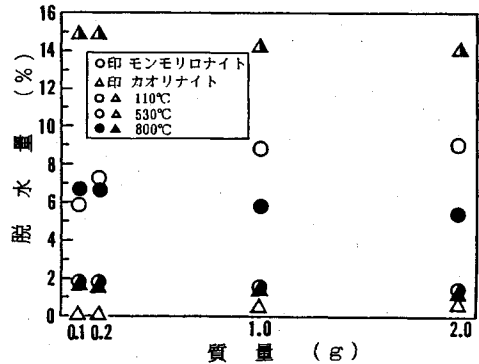
(3) 人工混合物試料を用いたマッフル炉による検討

a) 加熱温度

加熱温度の検討には、試料質量を測定する度にマッフル炉からの出し入れ不可避であり誤差が生じ易い、従って、加熱温度の設定および維持が容易で、また連続加熱と質量測定が精密に実施できる熱重量測定法(TG)を用いて、加熱温度を検討した。その結果を図一七に示す。3層構造のモンモリロナイト試料については、110°Cと200°Cの加熱温度によって層間水の脱水を調べた結果、試料の加熱温度による質量変化は約1.5%の差が現われているが、110°C加熱でかなりの脱水が起こっていることが認められた。また、構造中の結晶水の脱水を700, 800, 850°Cで検討した場合、800°Cと850°C加熱によるDTA曲線はよく似た形状を示している。モンモリロナイトの脱水は800°C加熱で十分に生じることが判明し、800°Cを採用することにした。次に、2層構造のカオリナイトの示差熱分析(DTA)結果は、構造OHの脱水による吸熱ピークの開始温度が470°C、終点温度が593°C、吸熱ピーク温度が546°Cであった(図一五、表一1)、従って、546°C前後の温度、500, 530, および550°Cの3点を選定し検討を行った。カオリナイトの6



図一八 粘土鉱物の脱水モデル



図一九 脱水量と試料質量の関係

時間後の脱水量は500°Cで12.06%, 530°Cで12.09%, 550°Cで12.42%であり、もしもこの減量率で推移すると仮定すれば、24時間後の予測値はいずれも13.4~13.7% (理論値は13.9%)になる。このように、3者の減量曲線には大差が認められなかった。しかし、他の検討すべき要因として、カオリナイトの脱水と重複する可能製が予測される鉱物の共存にも配慮する必要がある。例えば、3層型鉱物の一種である雲母の層間カリウムの一部が水で置換されているイライトでは、500°C~600°Cで脱水される可能性がある。そこで、カオリナイトの脱水量におよぼす影響を小さくするために、550°Cより低い温度の530°Cを採用することとした。

結果をとりまとめると、

- ① 110°C……………粒子および粒子間に保持されるH₂Oの脱水
- ② 530°C……………2層構造中に存在するOHの脱水
- ③ 800°C……………3層構造中に存在するOHの脱水

このような傾向が得られたので、強熱減量試験への加熱温度条件として上記の3つの温度を適用する。

強熱減量試験から得られる脱水モデルを示すと、図一八のような形態でH₂OとOHが放出されるものと仮定して、層鉱物を定量する方法について検討を行った。

b) 試料質量

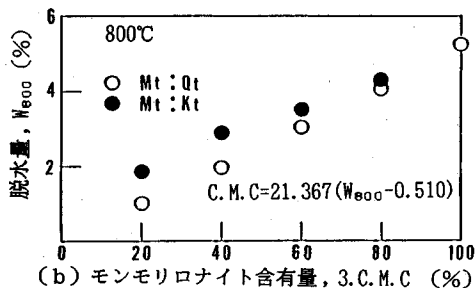
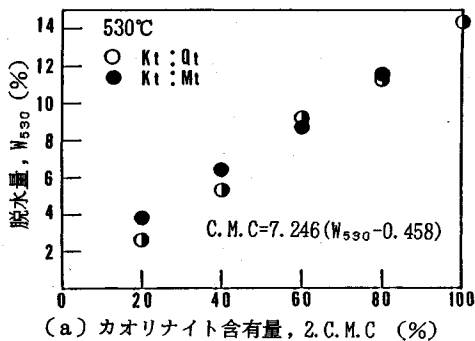
図一九は、試料質量が脱水量に及ぼす影響を調べる

表—2 加熱時間に対する脱水量の関係

試料名	加熱温度 (°C)	2時間加熱脱水量 (%)	6時間加熱脱水量 (%)	12時間加熱脱水量 (%)	24時間加熱脱水量 (%)
モンモリロナイト	110°C	10.18	10.41	10.42	10.46
	630°C	12.17	12.32	12.54	12.71
	800°C	18.29	18.32	18.35	18.38
カオリナイト	110°C	0.44	0.44	0.48	0.49
	630°C	14.62	15.01	15.09	15.25
	800°C	16.29	16.32	16.41	16.48

表—3 実験式より得られた標準試料の定量値

Mt:Qt	3層型鉱物の含有量 (%)	Kt:Qt	2層型鉱物の含有量 (%)	Mt:Kt	3層型鉱物の含有量 (%)	2層型鉱物の含有量 (%)
10:-	100.6	10:-	100.5	10:-	100.6	9.3
8:2	76.3	8:2	78.3	8:2	82.3	24.4
6:4	54.5	6:4	63.7	6:4	65.6	43.2
4:6	30.8	4:6	35.6	4:6	50.9	60.2
2:8	11.1	2:8	15.6	2:8	29.0	80.2
-:10	-	-:10	-	-:10	6.7	100.6



図—10 脱水量と粘土鉱物含有量の関係

ために、各加熱時の24時間後の脱水量変化について検討を行った。その結果、試料質量が増すと110°C加熱による層間水の脱水は高くなり、530°Cと800°C加熱による構造OHの脱水は逆に低くなる傾向を示している。そこで、図—5の示差熱・熱重量分析より得られた質量変化と比較検討すると約1.0g程度が近似した値となっている。また、試料質量が少なければ誤差は大きくなりがちであることも考慮して、試料質量を1.0gとした。

c) 加熱時間

表—2には加熱時間が脱水量に及ぼす影響について検討を行った。その結果、モンモリロナイト試料もカオリナイト試料も加熱温度によって多少は異なっているが、短時間で脱水がおこり6~12時間程度でほぼ定常値を示している。含水比試験方法 (JIS-A 1203) では加熱時間について明確に規定はされていないが、試験に都合のよい24時間後の脱水量を求めることを基準とした。

d) 適用性の検討

前節までに述べた、加熱温度、試料質量、加熱時間に基づき粘土鉱物の定量法としての妥当性を検討した。図—10の(a)と(b)は標準試料を各割合で調整した試料の脱水量と鉱物含有量の関係を示したものである。こ

の図からわかるように、粘土鉱物とその配合比によって脱水量に多少のばらつきはあるものの、両者の対応はかなり良い結果が認められた。この関係を回帰式で整理すると、次式が得られた。

2層型鉱物 (530°C, Kt:Qt, Kt:Mt)

2. C. M. C=7.246 (W₅₃₀-0.458)

相関係数 r²=0.987

3層型鉱物 (800°C, Mt:Qt, Mt:Kt)

3. C. M. C=21.367 (W₈₀₀-0.510)

相関係数 r²=0.936

C. M. C: 粘土鉱物含有量 (%)

W₅₃₀, W₈₀₀: 脱水量 (OH)(%)

これらの実験式より、標準試料の各粘土鉱物の定量値を求めると表—3のようになる。モンモリロナイトとカオリナイトの混合鉱物試料では、100パーセントを超えるものの比較的近似した値が得られた。

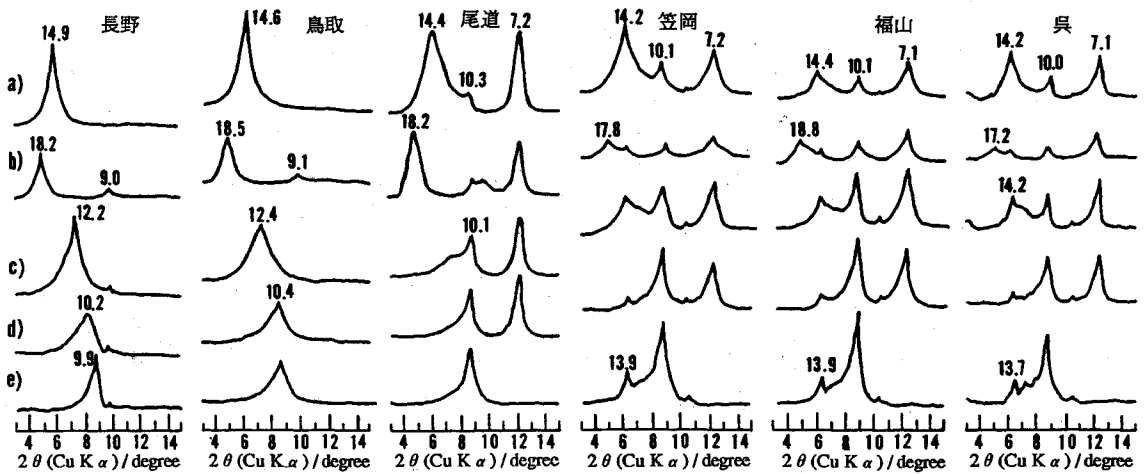
(4) ローカル試料を用いたマッフル炉による検討

a) ローカル試料中の粘土鉱物の定量

強熱減量法による分析に先立ち、ローカル試料の粘土鉱物の判定をX線回折と示差熱・熱重量分析により検討した。

各種処理を施した定方位のX線回折を図—11に示した。陸成粘土の長野、鳥取、尾道試料においては、Mg²⁺飽和处理で14.5Å~15.0Åに回折ピークを持ち、グリセロール処理によって層格子が膨潤をきたし18Å付近に移動を示す。そしてK⁺飽和处理により12Åに移動し、加熱処理で層格子がさらに10Åに縮小した結果、モンモリロナイト(3層型鉱物)の存在を示す。また、尾道試料については、7.2Åにシャープな回折ピークを示し、600°C加熱により回折ピークは消滅していることから、カオリン鉱物の存在も認められる。

海成粘土の笠岡、福山、呉試料は、各試料ともMg²⁺飽和处理で14Å, 10Å, 7Å付近に回折ピークをもち、グリセロール処理によって14Å→17.0Å~18.8Åに移動を示していることより、モンモリロナイト鉱物の存在を示す。そして、10Åと7Åの回折ピークは多少シフトしているものの変化は示していない。K⁺飽和处理試料は、300°Cの加熱より14Å付近のピークがブロードな状態となっているが10Åと7Åには明確な回折ピークが残存している。600°Cの加熱処理により7Åの回折ピークは消滅することから、カオリン鉱物を示している。13.9Å付近に見られるピークはクロライトを含むもの



(図中の数字はÅを示す)
 a.) Mg²⁺飽和, 常温, b.) Mg²⁺飽和, グリセロール処理, c.) K⁺飽和, 常温, d.) K⁺飽和, 300°C加熱, e.) K⁺飽和, 600°C加熱,

図-11 ローカル試料のX線回折図

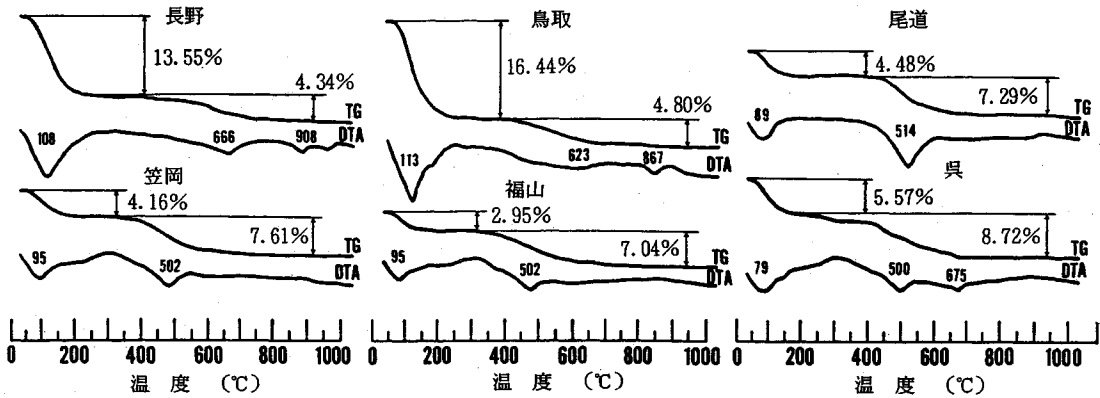


図-12 ローカル試料のDTA-TG曲線

と考えられる。そして10 Å付近のピークは、各種処理に対する変化を示さないことより雲母の存在が推定される。

ローカル試料のDTA-TG曲線を図-12に示す。長野と鳥取試料は、100°C付近にゆるく結合した層間水の脱水による大きな吸熱ピークがみられ脱水減量も著しい。そして600~900°CにはOHの形で珪酸塩層の一部を構成している水の脱水による吸熱ピークを示している。また、尾道、笠岡、福山と呉の両試料については、80°C~95°Cと500°C付近に吸熱ピークを示している。図-5に示す標準試料の曲線形態と比較すると、長野と鳥取試料はモンモリロナイト試料に類似していることから3層型鉱物よりなり、尾道、笠岡、福山、呉の試料はカオリナイト試料に近い形態を示し、2層型鉱物が卓越しているものと考えられる。

b) ローカル試料への適用

表-4は熱分析結果を取りまとめたものである。また、

表-4 ローカル試料の熱分析結果

試料名	示差熱・熱量分析			強熱減量試験		
	反応温度 (°C)	質量変化 (%)	ピーク面積 (uv-s/mg)	脱水量 H ₂ O (%)	脱水量 H ₂ SO ₄ (%)	脱水量 H ₂ O (%)
長野	0-232	13.55	415	13.44	1.14	3.88
	232-571	1.62	-			
	571-999	2.72	79			
鳥取	0-229	16.44	310	16.56	2.09	3.72
	229-491	1.65	-			
	491-990	3.15	45			
尾道	0-158	4.48	108	3.08	6.48	1.58
	158-578	6.12	187			
	578-980	1.17	-			
笠岡	0-187	4.16	95	4.21	7.35	2.17
	187-548	5.77	66			
	548-999	1.84	-			
福山	0-144	2.65	68	3.56	6.66	2.07
	144-543	5.22	44			
	543-999	1.82	-			
呉	0-153	5.57	107	3.38	7.91	2.28
	153-559	6.08	54			
	559-999	2.64	-			

表-5 実験式より得られたローカル試料の定量値

試料名	示差熱・熱量分析		強熱減量試験	
	2層型鉱物の含有率 (%)	3層型鉱物の含有率 (%)	2層型鉱物の含有率 (%)	3層型鉱物の含有率 (%)
長野	7.5	62.9	4.9	71.6
鳥取	7.7	72.9	11.8	68.6
尾道	4.4	26.9	43.8	22.4
笠岡	41.5	42.5	49.9	35.5
福山	37.0	42.0	44.9	33.3
呉	44.1	61.0	54.0	37.4

表一5には、示差熱・熱重量分析と強熱減量試験より得られた実験式(図一6(a), (b)と図一10(a), (b)の図中の式より)に表一4の結果を導入して、各層型鉱物の定量値を求めた。両者を比較すると、2層型鉱物含有料も3層型鉱物の含有量も多少のばらつきはみられる。これは、機器分析の測定条件と加熱温度範囲の影響によるものと考えられる。

本研究で用いた試料は、地すべり地帯の粘土と海成粘土を対象にしたものであって、いずれも取り扱いにくい軟弱粘土について検討を行った。X線回折と示差熱・熱重量分析により粘土鉱物を同定した結果、モンモリロナイトとカオリン鉱物が主成分であり、本実験式の適用が可能となり、各層型鉱物の定量値が得られたものと考えられる。従って、モンモリロナイトやカオリナイトを主要粘土とする各種試料については、この方法が有効であると認められる。また、土壤中にひんぱんに見いだされる。カオリナイト、メタハロイサイトおよびハロイサイトはカオリン鉱物と総称されている。カオリン鉱物の500°C~600°Cの脱水温度はハロイサイト、メタハロイサイト、結晶性の悪いカオリナイト、結晶性の良いカオリナイトの順に高くなる傾向にあるが、その温度差は大きくなく熱的性質が類似している。本法は結晶性の良いカオリナイトを用いた結果の適用性が認められており、カオリナイトだけでなく、カオリン鉱物一般にも適用が可能であると推察される。

しかしながら、一般の土質にこの強熱減量法を適用する場合には、さらに検討が必要である。塩基性岩由来の土壤に多く含有される2層型鉱物の一種である蛇紋石鉱物の熱的性質は600°C~700°Cに構造OHの脱水による吸熱ピークを示し、 $W_{300^\circ\text{C}}$ として定量されるため、本法は使用できない。さらに、ギブサイトやゲータイト等の和酸化水化物、イライト、パーミキュライト、クロライト等の混在の影響およびモンモリロナイトやカオリン鉱物が混合層鉱物として存在する場合への適用性については今後に残された課題である。

5. ま と め

本研究は強熱減量試験による粘土鉱物の層構造の推定と定量への適用に関して検討をしたものである。まず対象土の粘土鉱物の同定をX線回折により明らかとし、この得られた結果を基にして、示差熱・熱重量分析と強熱減量試験により考察した。ここで得られた主な結果を要約すると以下のようである。

(1) 熱分析により粘土鉱物中の脱離反応の適応性について検討を行った結果、方解石の熱分解による脱離量(44%)と実験値より得られる質量減量値(42.2%)とはよい対応を示す。また標準試料(モンモリロナイトおよびカオリナイト)についても同様に、結晶構造式より

得られる構造OHとの対応性が認められた。

(2) マッフル炉を使用した強熱減量法による粘土鉱物の簡易定量法について検討し、2層型鉱物が530°C、3層型鉱物が800°C加熱処理により分別定量が可能であることを示した。

(3) 強熱減量法と示差熱・熱重量分析より求めた質量減量が、粘土鉱物の含有量と構造OHの脱水量との間により対応性のあることが認められた。

(4) モンモリロナイトやカオリン鉱物を主要成分とするローカル試料について、強熱減量法による層構造別の定量とX線回折による判別試験を行った結果は両者間に関連性が認められた。

本研究では粘土地盤を対象に強熱減量法により粘土鉱物の推定を行った結果、従来の方法よりも簡易的に粘土鉱物の特性を調べることができる。粘土鉱物の中でも3層型鉱物のモンモリロナイトは、地すべりの誘発の原因となり、また、コンシステンシー特性や膨潤特性、サクシオン等についても著しい影響を与えていることが知られているが、これらの適用に関しても検討できるものと思われる。今後は、工学的活用性の観点からの検討が必要である。そこで、粘土鉱物と密接な関係にあるコンシステンシー特性とサクシオンとの関連性について検討を行っている。

最後に本研究を遂行するにあたり、福山大学工学部助教 西原 晃先生から頂いたご援助に対して謝意を表します。なお、実験の実施とデータ整理については福山大学大学院 吉原信行氏(現在 基礎地盤コンサルタンツ(株))によるところが多く感謝するしだいです。

参 考 文 献

- 1) 岩田進午・前田 隆：粘土鉱物の土粒子の物理化学的性質、土と基礎、Vol. 33, No. 4, pp. 80~87, 1985.
- 2) 渡辺 裕・飯村康二・北川靖夫・須合純之：土壤中の粘土鉱物の定量に関する研究、農林省農業技術研究所土壤化学第二研究室試験研究成績書, pp. 10~22, 1969.
- 3) Alexeades, C.A. and Jackson, M.L. : Quantitative Determination of Vermiculite in Soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 29, pp. 522~527, 1965.
- 4) Coffman, C.B. and Fanning, D.S. : Vermiculite Determination on Whole Soils by Cation Exchange Capacity Methods. Clays Clay Miner., 22, pp. 271~283, 1974.
- 5) 安西徹郎・山本克己：千葉県第三紀層土壤中にみられる2:1~2:1型中間種鉱物について、日本土壤肥料学雑誌, 第56巻, pp. 85~91, 1985.
- 6) Watanabe, Y. and Sugo, S. : An Application of Simultaneous Differential Thermal Analysis and Thermogravimetry to Quantitative Estimation of Kaolin Minerals and Gibbsite in Soils : I, 須藤俊男教授退官記念論文集, 粘土鉱物学論文集, pp. 210~214, 1975.
- 7) Karathanasis, A.D. and Hajek, B.F. : Revised Methods for Rapid Quantitative Determination of Minerals in Soil

- Clays. Soil Sci. Soc. Am. J., 46, pp.419~425, 1982.
- 8) 北川靖夫：土壤中のアロフェンおよび非晶質無機成分の迅速定量法, 日本土壤肥料学雑誌, 第 48 卷, pp. 124~129, 1977.
- 9) 松尾新一郎・嘉門雅史・富田武満：地すべりの物理化学的方法による予知とその対策, 土と基礎, Vol. 28, No. 2, pp. 45~52, 1980.
- 10) 春山元寿・宮内信文：新期火山灰及びしらすから成る地盤の物理化学的性質, 土質工学会論文報告集, Vol. 20, No. 1, pp. 103~111, 1980.
- 11) 富田武満：地すべりの物理化学的調査と対策に関する研究京都大学学位論文, pp. 23~39, 1981.
- 12) 渡辺 裕：土壤成分のサンプリング, 講談社, pp. 34~56, 1976.
- 13) 北川靖夫・山本克己・渡辺 裕：土壌中に存在する混合層鉱物の 2 例, 土壌中の混合層鉱物同定法に関する一考察, 日本土壤肥料化学雑誌, 第 46 卷, pp. 521~528, 1975.
- 14) Mackenzie, R.C. : *Differential Thermal Analysis* (R.C. Mackenzie, ed.), Academic Press, London, pp.497~537, 1970.
- 15) 坂本尚史：スメクタイトの熱分析, 特に 100°C 付近の吸熱ピークについて, 鉱物学雑誌, 第 17 卷, pp. 147~153, 1986.
- 16) 須藤俊男・下田 右・四本晴夫・会田嵯武郎：粘土鉱物の電子顕微鏡写真図譜, 講談社, pp. 5~6, 1980.
- (1990. 11. 16 受付)

DETERMINATION OF CLAY MINERALS BY IGNITION LOSS METHODS WITH A MUFFLE FURNACE

Takemitsu TOMITA, Kazuyasu TANABE and Katsumi YAMAMOTO

In this paper, a new technique of estimating the layer structure and contents of clay minerals are proposed by paying attention to the relationship between the moisture characteristics of the clay minerals and heating temperature.

The moisture contents of the standard specimens made by mixing Monmorillonite, Kaolinite and Quartz in various proportions were measured based on the weight loss with heating.

The results are summarized as follows : 1) The applicability of ignition loss test was recognized based on the results of differential thermal analysis test. 2) The dehydration of constitution water occurred at 530°C in two layer clay mineral and at 800°C in three layer clay mineral.