

|         |   |
|---------|---|
| 氏名(本籍)  | かわの 河野 元治 (熊本県)   |
| 学位の種類   | 博士(理学)  |
| 学位記番号   | 博乙第949号   |
| 学位授与年月日 | 平成6年2月28日   |
| 学位授与の要件 | 学位規則第5条第2項該当  |
| 審査研究科   | 地球科学研究科   |
| 学位論文題目  | Studies on the Rehydration Mechanisms of Expandable Clay Minerals<br>(膨張性粘土鉱物の復水機構に関する研究) |
| 主査      | 筑波大学教授 理学博士 下田 右  |
| 副査      | 筑波大学教授 理学博士 末野 重穂   |
| 副査      | 筑波大学教授 理学博士 梶原 良道   |
| 副査      | 筑波大学助教授 理学博士 宮野 敬   |

## 論 文 の 要 旨

粘土鉱物は、その珪酸塩間の性質から、層間への水分子の吸着、また、加熱による脱水により、特異な膨張性、収縮性を示すことは、古くから知られていた。しかし、その膨張と収縮のメカニズムの解明は、現在まで行われていなかった。氏は、この問題を、粘土鉱物の珪酸塩層の性質に視点を置き、「珪酸塩層内の原子分布」と「珪酸塩層間の水分子と陽イオンとの関係」、さらに、その粘土鉱物をとりまく外界の水(溶液)との一連の関係の上で、とらえ、研究を行った。

実際の研究では、膨張性、収縮性を示す粘土鉱物で、珪酸塩層内で原子分布の異なる、スメクタイト、パーミキュライト、レクトライトを用いて、

- 1) 加水による膨張と加熱による収縮性の検討を行った。
- 2) 加熱により収縮した構造が、もとの構造にもどることができるのかの限界を、
  - A) 加熱温度と加熱時間の面から、
  - B) 加水(～一般的には、加湿度～)の面の2点から、検討した。
- 3) 人為的に、珪酸塩層間を、Na, K, Ca, Mg等で処理した試料についても2)の検討をした。
- 4) 脱水(脱OH)後の結晶構造が、もとの構造へもどり得るか、を検討した。

これらの実験から氏は、層間水の脱水、復水の現象については、層間陽イオンのイオン半径が大きくなると層間水の形成能力が低下すると考えられていたスメクタイトでは、相対湿度50%に制御した条件下では復水能力は、 $K^+$ を層間に有するものが、最も大きいことを見いだした。さらに、スメクタイト中のモンモリナイト-バイデライト系列では、バイデライトの方が、より復水能力を持つことを示した。そして、加熱後の交換性陽イオンの位置は、Si-O四面体シートの六員環中に移動してい

ることを、X線構造解析から示した。しかし、バーミキュライトでは、復水能力は、層間陽イオンが $Mg^{2+}$ の場合に最も大きいことを示し、両者の違いは、積層が前者（スメクタイト）では、よりランダム状態で、後者（バーミキュライト）ではよりオーダ状態である、と考えた。

また、レクトライト（スメクタイトとバーミキュライトの両者の鉱物の性質を合わせ持つ）の層間水と層内OHの検討から、OHが完全に脱水した（IRではOHは検出できない状態）後のレクトライトの層間水の加熱による脱水と復水による結晶構造の変化を検討し、ほぼ前二者（スメクタイトとバーミキュライト）の持つ性質を実験的に見出した。

そして、結晶構造（珪酸塩層＝固相）のhydrationとre-hydrationは、珪酸塩層間の性質（イオンの種類）に強く支配されていることを、実験的に示し、鉱物の変化について鉱物の変化を固相（珪酸塩層）⇄層間水⇄鉱物ととりまく水溶液の3点に置き、層間水の性質が主な働きをしていることを示したものである。

## 審 査 の 要 旨

鉱物の変化（変質）の研究では、現在までは、主に化学平衡論的に議論されていた。一方、固相と液相の調和性（調和論）についても、色々の立場で考えられていた。しかし、この調和論的な考えは、科学的なデータを伴わない思考的なものが多かった。

氏の研究は、この点を越え、

- 1) 従来の考えを、氏の専門分野（粘土鉱物学）の立場で、実験的にデータ化して明示した。
- 2) 氏の示したデータは、世界的に高く評価され、Universal Journalsでの発表が多い。
- 3) 粘土鉱物学では、現在、物（鉱物）の変化について2つの考え、確率論と変質論があるが、この論議に重要なデータを投げかけたもので、さらに、次への発展が期待できる研究である。よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。