

粘土鉱物学の基礎 (1) : 粘土鉱物の生成

- 1) 地球システムの中での粘土鉱物の位置づけ
地球粘土鉱物圏と粘土鉱物の機能
粘土鉱物の関連する学問分野
- 2) 粘土鉱物の生成
地球表層環境での粘土鉱物の生成
岩石の種類と特徴
鉱物の溶解反応
粘土鉱物の析出反応
- 3) 粘土鉱物生成の熱力学
飽和指数
活動度
熱力学データ
地球化学コード

粘土鉱物とは？

地球表層の主要構成鉱物

存在量：全地球表層の約16%

構成元素

陽イオン： Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} ,
 Na^+ , K^+

陰イオン： O^{2-} , OH^- , F^-

大きさ：数nm ~ 数 μm 比表面積大

構造：低結晶質 ~ 非晶質

粘土鉱物の生成

岩石の化学的変質....岩石-水相互作用

例)アノーサイトからのカオリナイトの生成

アノーサイトの水への溶解反応



カオリナイトの析出反応



地殻を構成する元素の存在量

元素名	存在量 (%)
酸素 (O)	46.6
珪素 (Si)	27.7
アルミニウム (Al)	8.1
鉄 (Fe)	5.0
カルシウム (Ca)	3.6
ナトリウム (Na)	2.8
カリウム (K)	2.6
マグネシウム (Mg)	2.1
その他	1.4

地殻を構成する鉱物の存在量

鉱物名	存在量 (%)
斜長石	39.9
カリ長石	12.9
石英	23.1
黒雲母	8.7
白雲母	5.0
緑泥石	2.2
角閃石	2.1
輝石	1.4
カンラン石	0.2
酸化物鉱物	1.6
その他	3.0

粘土鉱物の機能と環境へのインパクト

粘土鉱物の有する機能

地球環境の保全

土壤生態系での水分や養分の保持

地質環境中での汚染物質の吸着および拡散抑制

水環境の浄化および pH 緩衝

災害の誘発

崖崩れや地滑りの誘発

火山活動の誘発

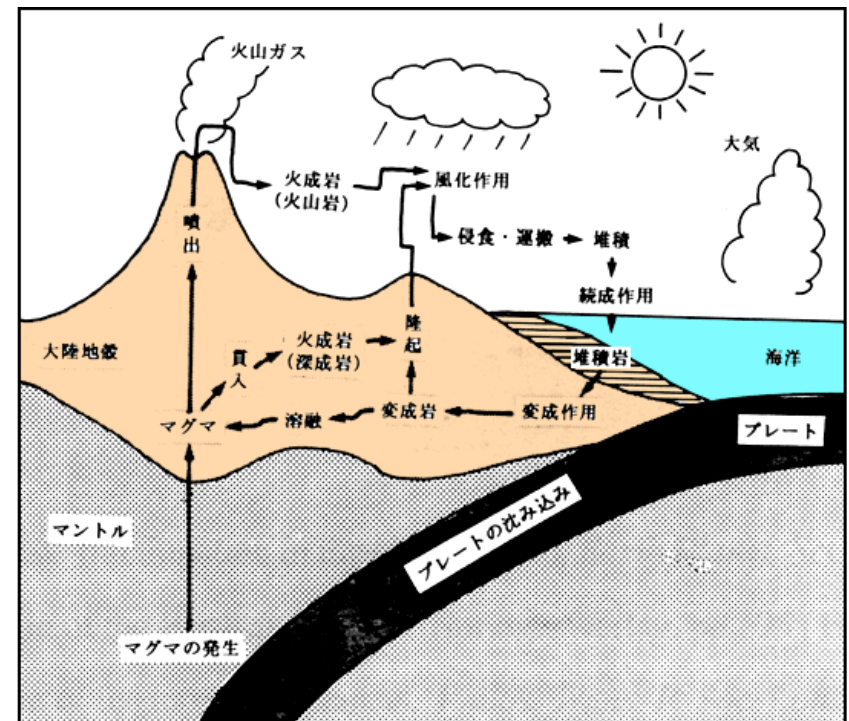
生命誕生の起源

粘土鉱物の生成に伴う反応

大気二酸化炭素の消費

生態系への養分供給

水環境のpH緩衝



地殻表層物質の循環

粘土鉱物の関連する分野

- ・ 建造物の地盤強度
- ・ 崖崩れ・地滑り
- ・ 廃棄物処分場
- ・ 放射性廃棄物地層処分

建設・土木

資源工学

- ・ 粘土鉱物資源
- ・ 金属鉱床資源探査
- ・ 石油探査
- ・ 地熱開発
- ・ 温泉開発

農学

- ・ 土壌養分
- ・ 土壌や水質の保全
- ・ 生態系の維持

粘土鉱物

化学工学

- ・ 吸着剤
- ・ 触媒
- ・ 石油精製
- ・ 工場廃水の処理

地球科学

- ・ 地球環境の保全
- ・ 崖崩れ・地滑り
- ・ 元素循環
- ・ 地球史解明
- ・ 生命の起源

材料工学

- ・ 陶磁器・セラミックス
- ・ 製紙の充填・コーティング剤
- ・ プラスチックの充填剤
- ・ 粘土-有機複合材料

粘土鉱物の生成

粘土鉱物の生成 = 岩石の化学的変質作用（岩石 - 水相互作用）

1) 風化作用（地表付近）

常温の水と岩石との反応

例) 土壌、岩石表面の風化皮膜

2) 熱水作用（地下深部から地表）

高温の水（熱水）と岩石との反応

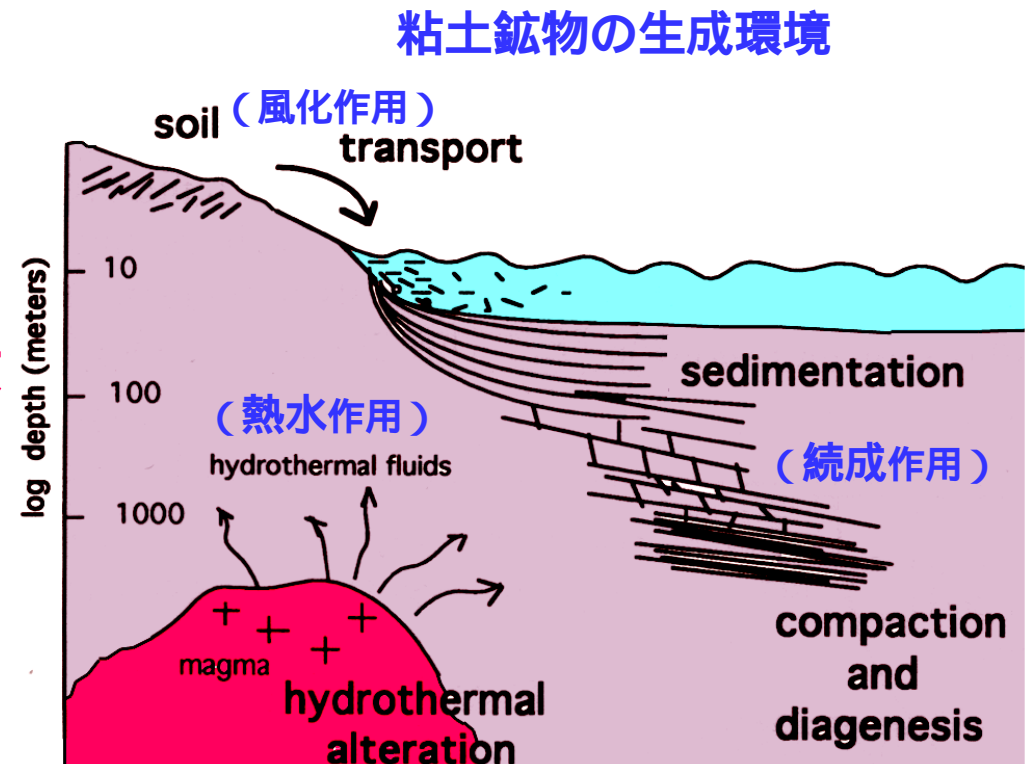
例) 地熱地帯、温泉地帯、熱水鉱床

3) 続成作用（地下深部）

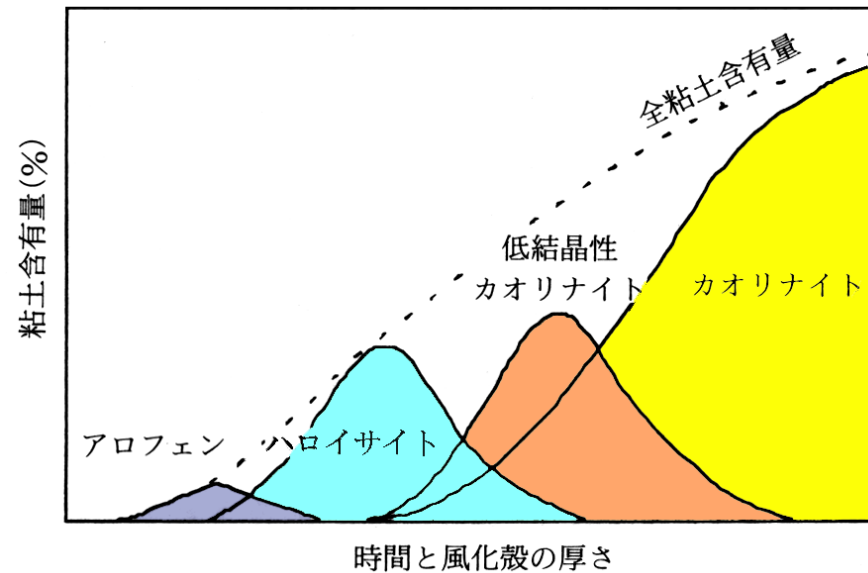
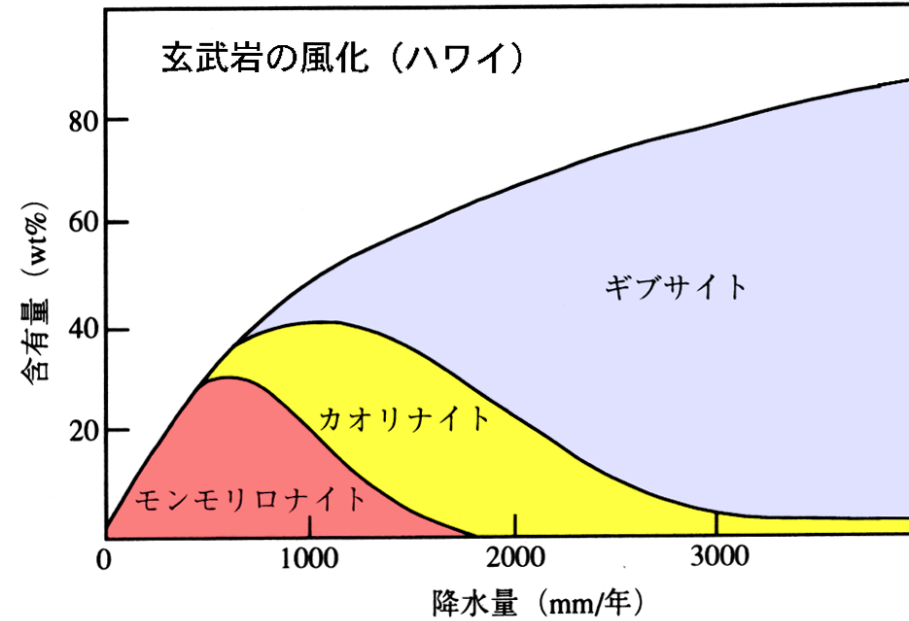
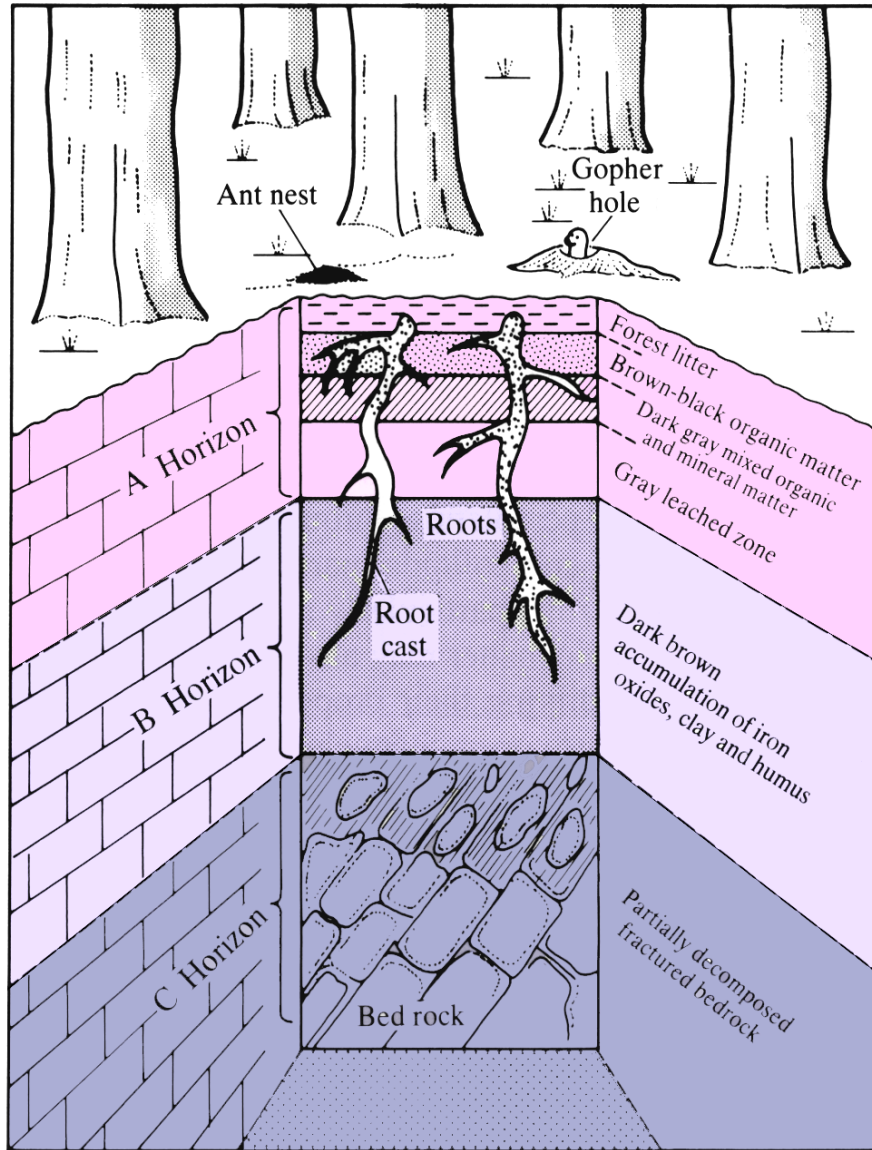
地下深部への埋没過程での温度・

圧力上昇による水と岩石との反応

例) グリーンタフ

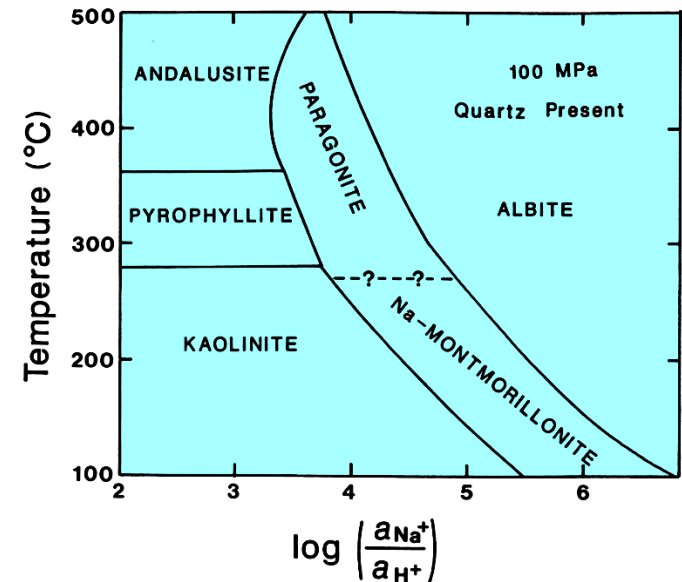
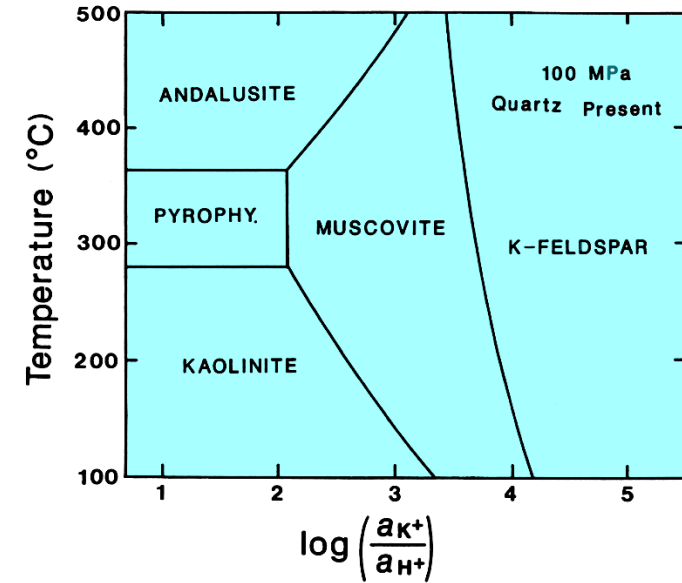
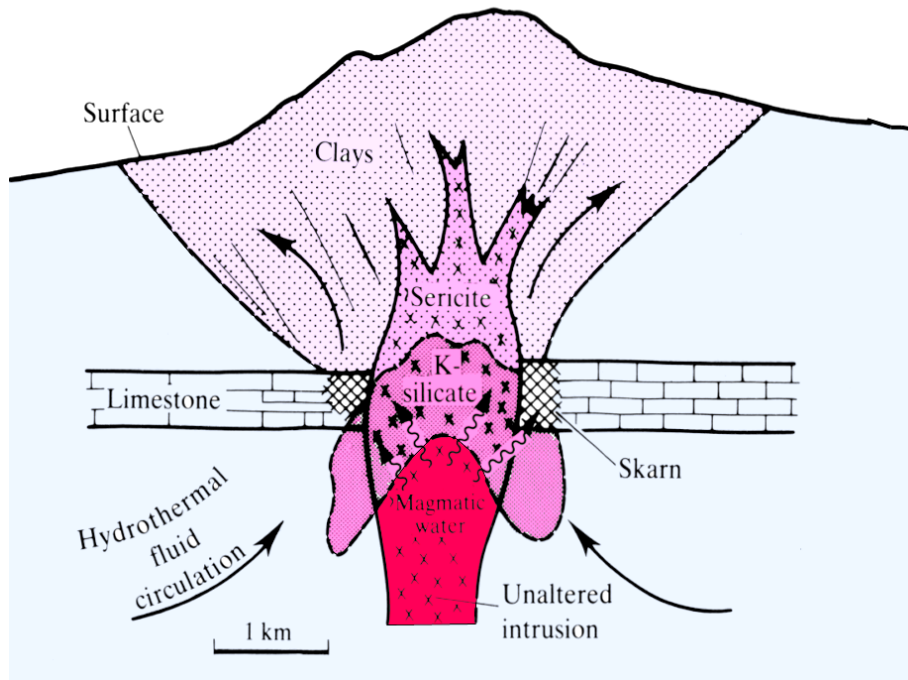


風化作用（常温での岩石-水相互作用）

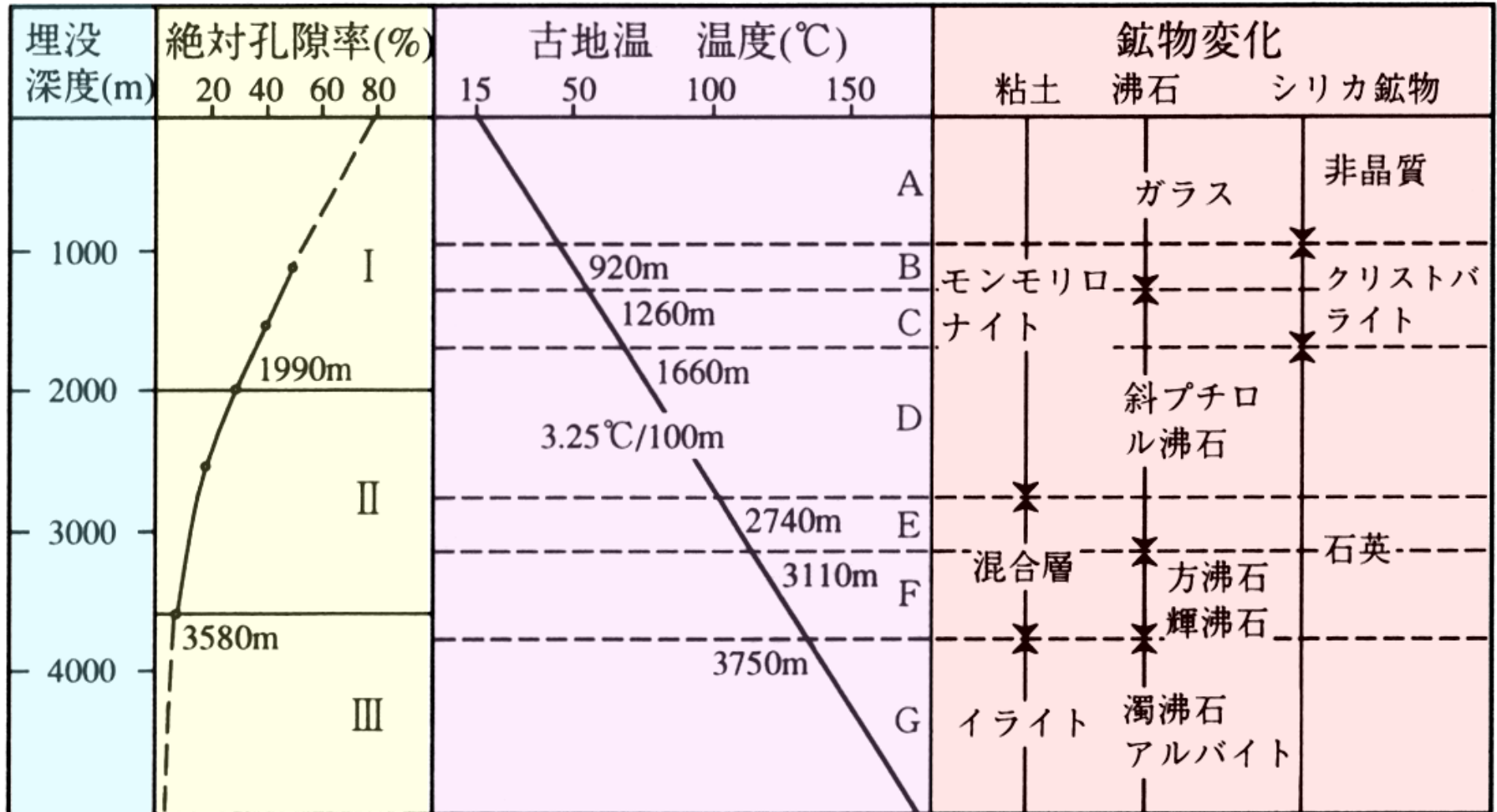


熱水変質作用（高温での岩石-水相互作用）

Schematic diagram showing the general distribution of hydrothermal silicates



続成作用（地下埋没環境での岩石-水相互作用）



岩石の分類と鉱物組成

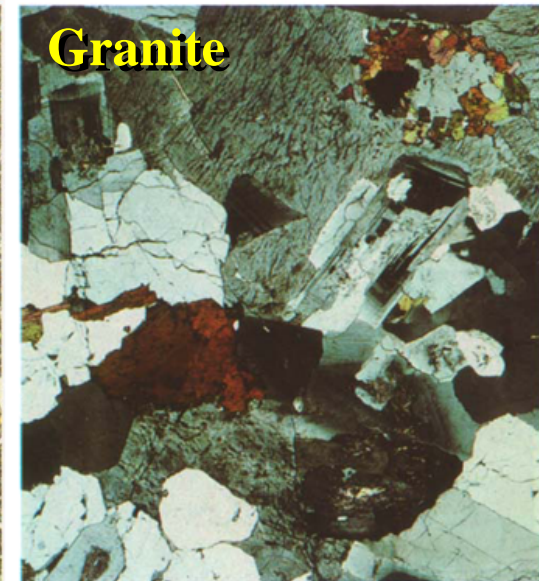
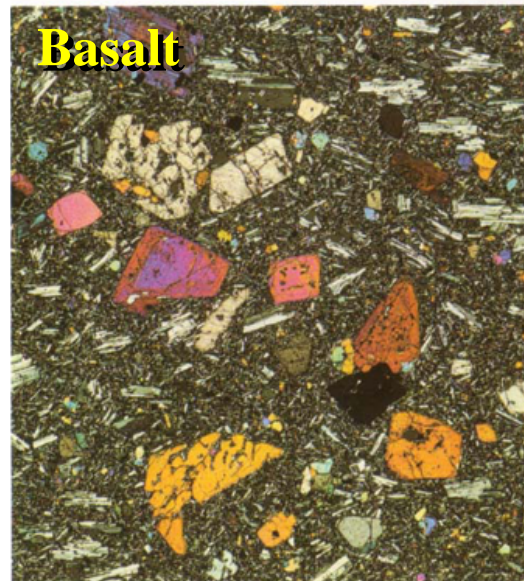
Classification of rocks

- 1) Igneous rock
- 2) Sedimentary rock
- 3) Pyroclastic rock
- 4) Altered rock
- 5) Metamorphic rock



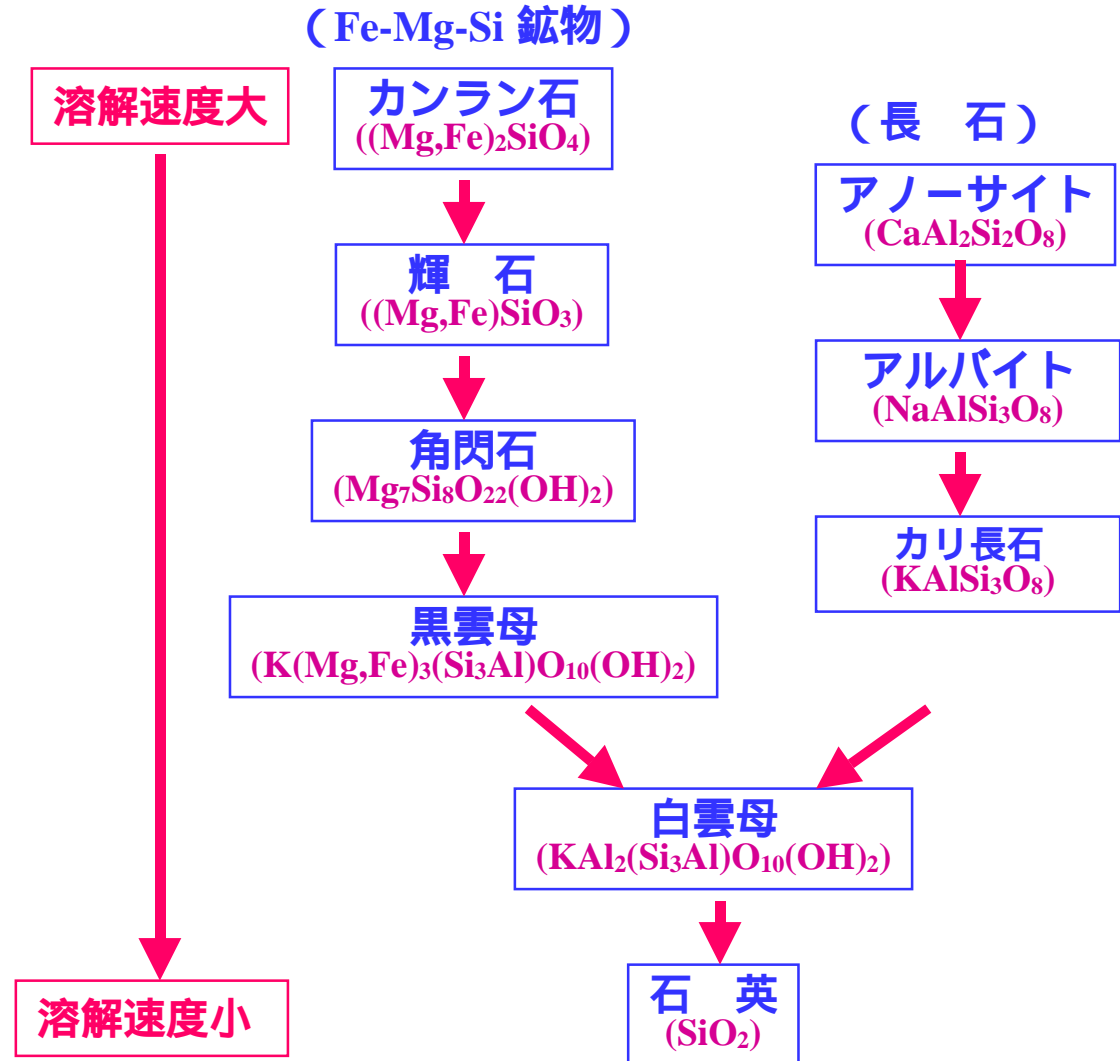
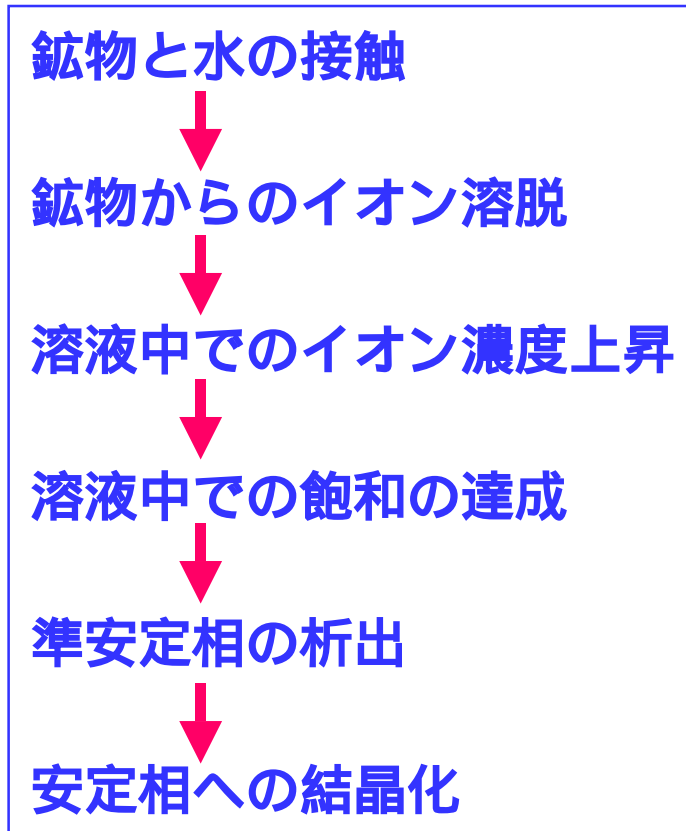
Classification of Igneous rock

SiO ₂ content	45 - 52 %	52 - 66 %	> 66 %
Volcanic rock	Basalt	Andesite	Rhyolite
Hypabyssal rock	Diabase	Porphyrite	Granite porphyry
Plutonic rock	Gabbro	Diorite	Granite
<p>Olivine ----- Pyroxene ----- Plagioclase ----- Amphibole ----- Biotite ----- Quartz ----- K-feldspar -----</p>			



岩石の化学的変質

岩石の化学的変質とは？



主な造岩鉱物の溶解反応

Dissolution of forsterite (olivine)



Dissolution of fayalite (olivine)



Dissolution of enstatite (pyroxene)



Dissolution of ferrosilite (pyroxene)



Dissolution of anorthite



Dissolution of albite



Dissolution of K-feldspar



Dissolution of quartz

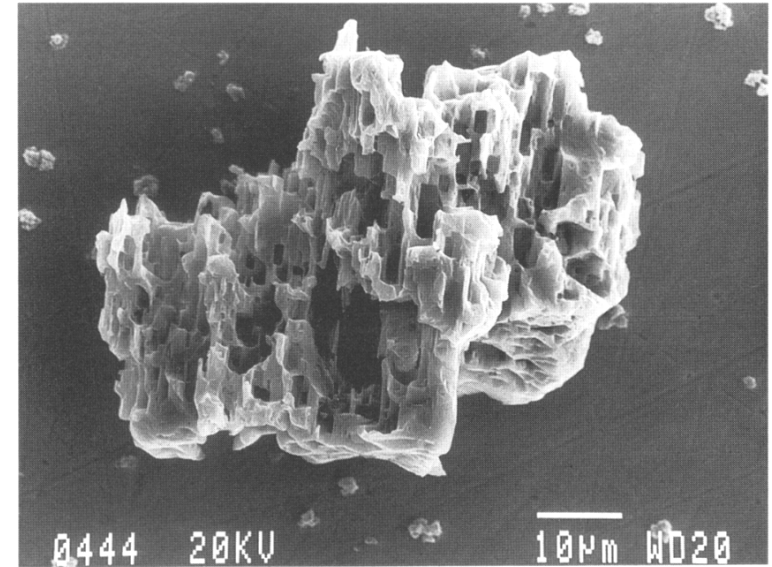
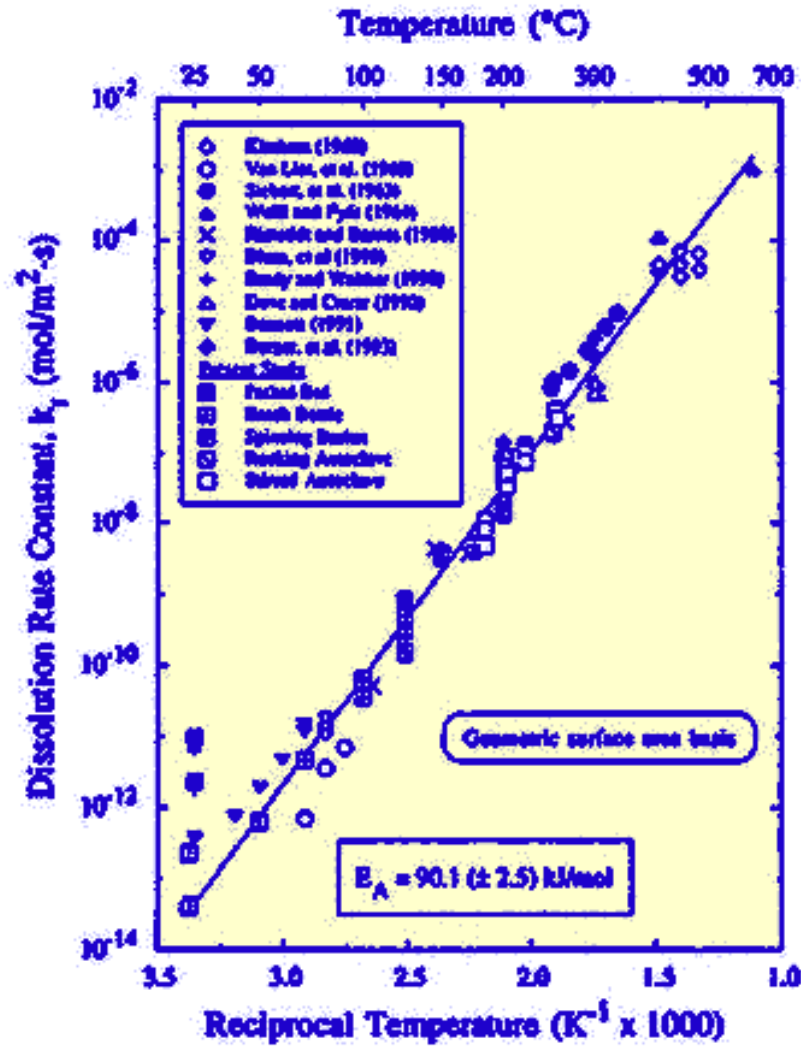
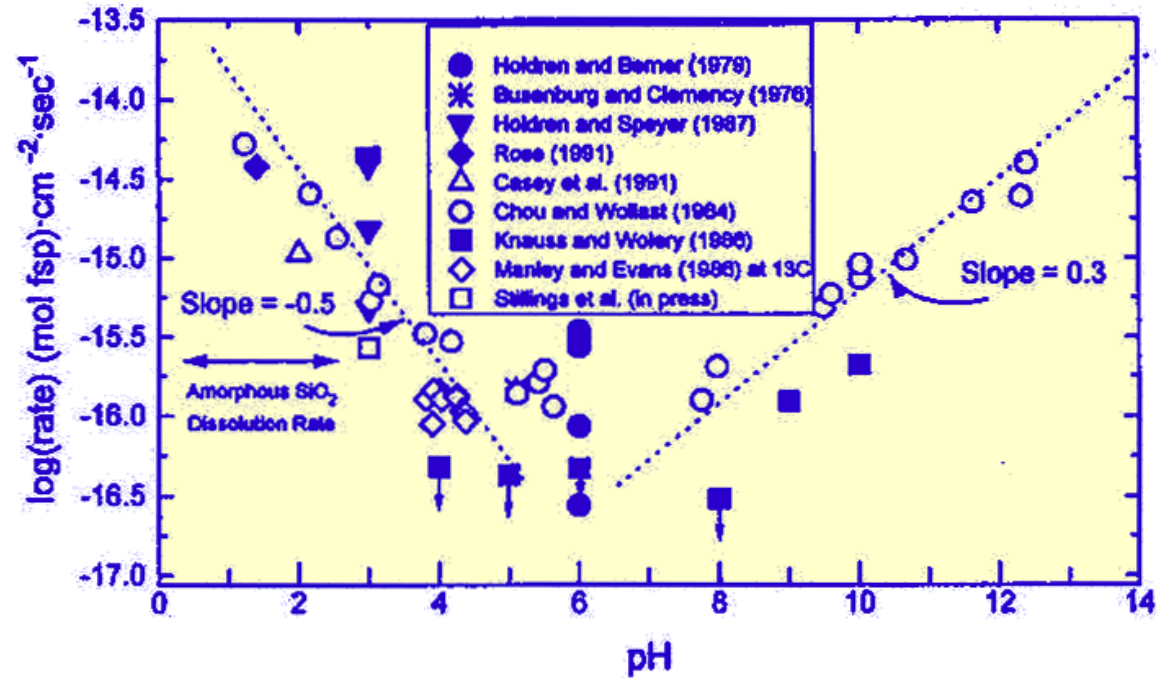


Fig. 3.6 Scanning electron micrograph showing square-shaped etch pits developed on dislocations in a feldspar from a southwestern England granite. Note that in places the pits are coalescing, causing complete dissolution of the feldspar. Scale bar = 10 μm . Photograph courtesy of ECC International, St Austell, UK.

鉱物の溶解 (1) : 外部因子の影響

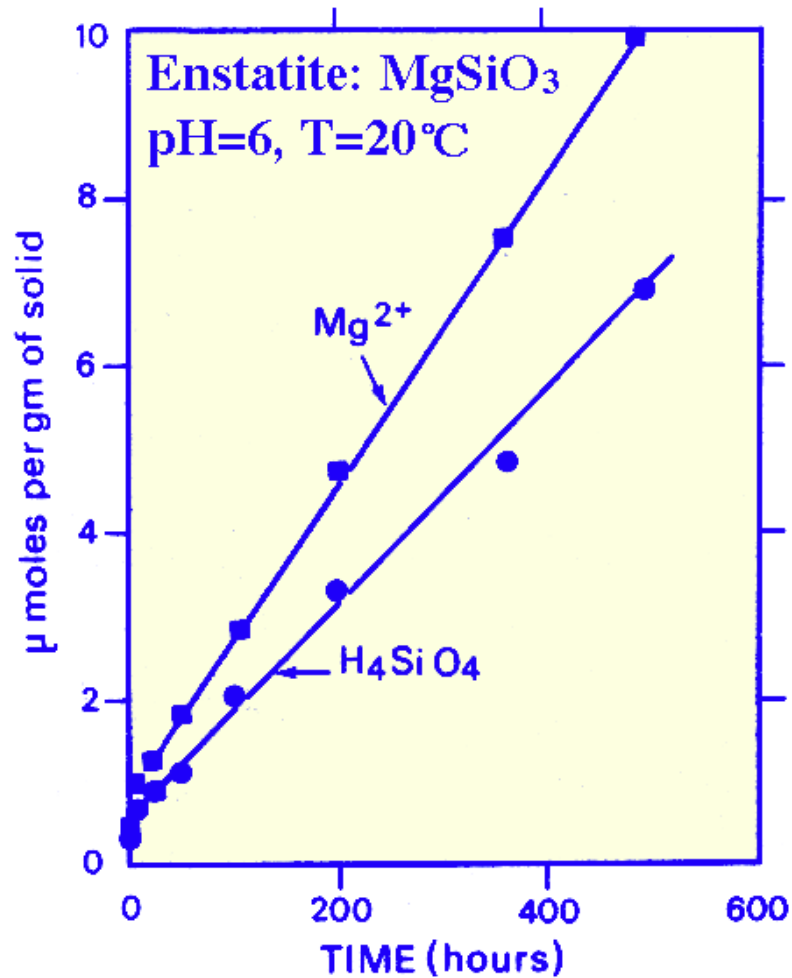


異なる温度条件下での石英の溶解速度

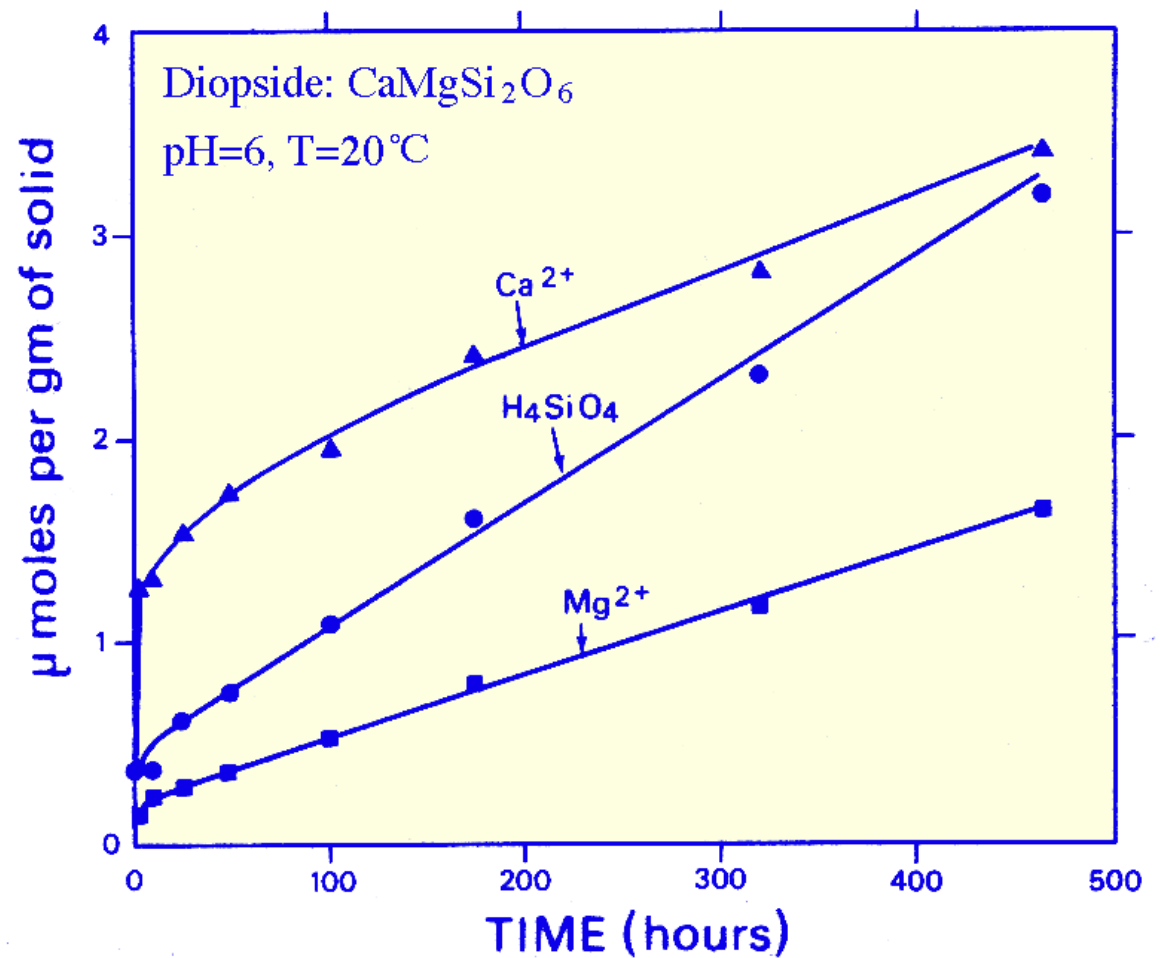


異なるpH条件でのアルバイトの溶解速度の比較
(Rimstidt and Barnes, 1980)

鉱物の溶解 (2) : 内部因子の影響

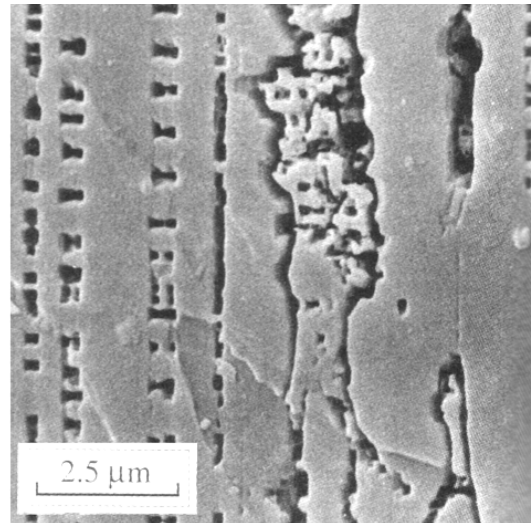
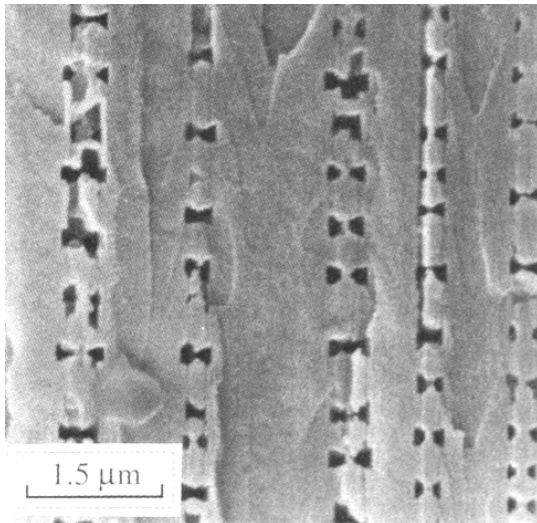


エンスタタイトの非化学量論的溶解
(Schott et al., 1981)

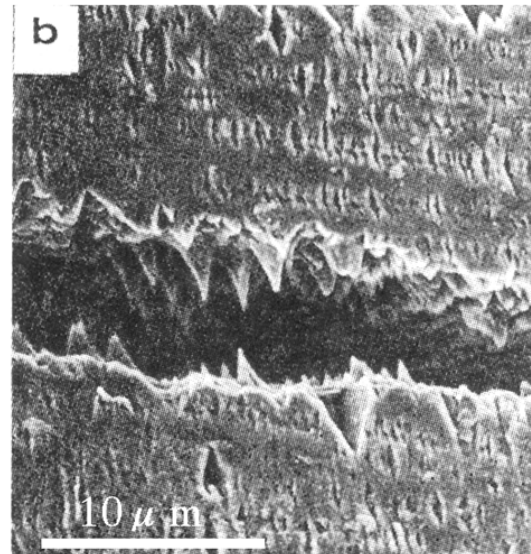
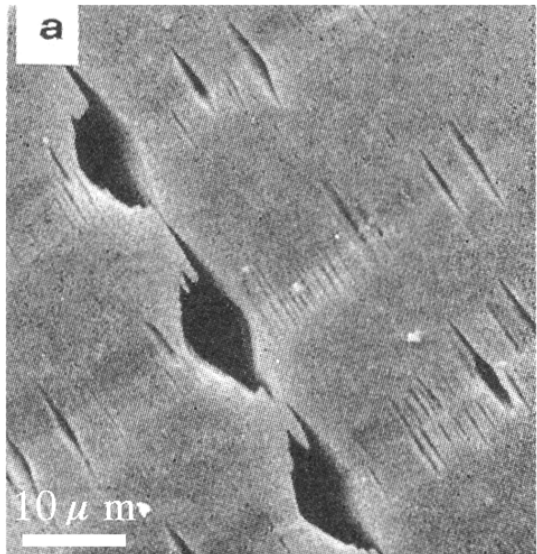


ディオプサイドの非化学量論的溶解
(Schott et al., 1981)

鉱物の溶解 (3) : 表面形態と表面組成



溶解後の斜長石の表面



溶解後の輝石の表面

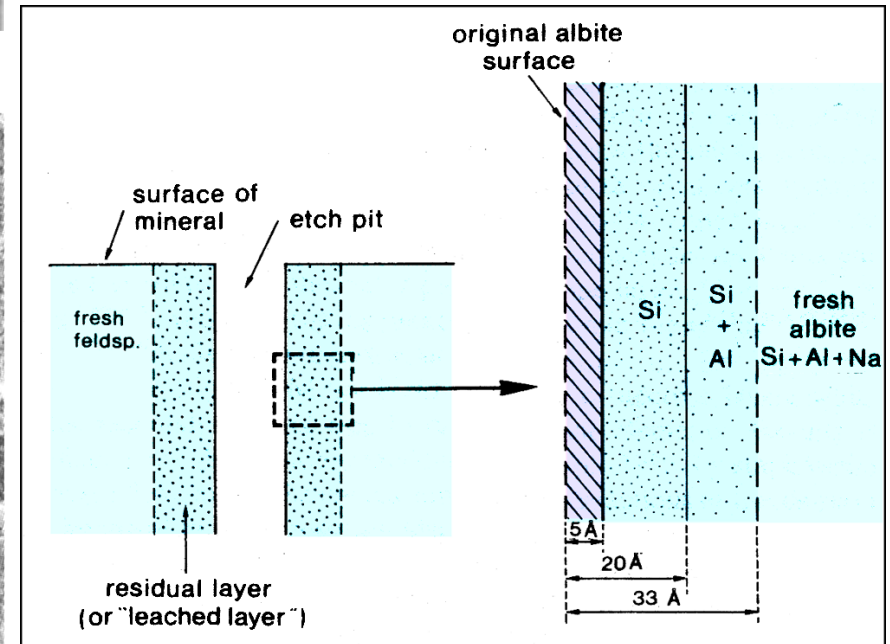
溶解後の表面形態と組成

エッチピット

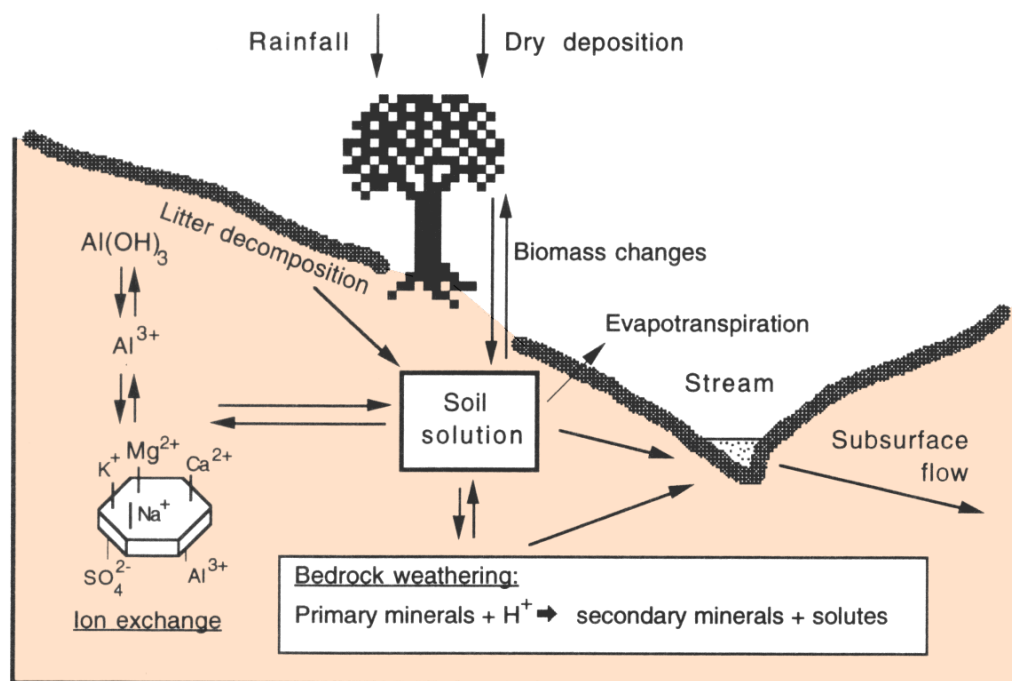
(構造の不均一性)

溶脱層の形成

(非化学量論的溶解)



鉱物の溶解 (4) : 天然の溶解速度との比較



天然の風化環境での溶質フラックスのモデル

Table 2. Weathering rates ($\text{moles m}^{-2} \text{s}^{-1}$) of minerals in the regolith of the Coweeta catchments compared to laboratory dissolution rates from the literature (after Velbel, 1985).

Mineral	Field rate	Laboratory rate ¹	Laboratory rate ²
Oligoclase	8.9×10^{-13}	3×10^{-12} to 2×10^{-11}	1.8×10^{-12}
Garnet	3.8×10^{-12}	1×10^{-11}	
Biotite	1.2×10^{-13}	2×10^{-10}	1×10^{-12}

¹ Literature rates reported by Velbel (1985).

² More recent rates: oligoclase from Mast and Drever, 1987; biotite from Acker and Bricker (1992).

天然の溶解速度 **実験による溶解速度 (10 ~ 100倍以上)**

反応に参与する表面積 : 天然の風化条件 < 実験室条件

溶液の飽和状態 : 天然の風化条件 > 実験室条件

溶液からの鉱物の析出反応

Dissolution of anorthite



Reaction of Ca ions



Reaction of Al ions



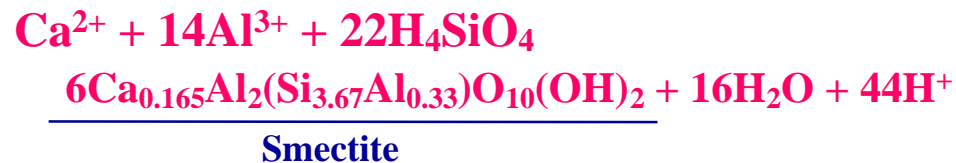
Reaction of H₄SiO₄ ions



Reaction of Al and H₄SiO₄ ions



Reaction of Ca, Al, and H₄SiO₄ ions



Dissolution of fayalite (olivine)



Dissolution of ferrosilite (pyroxene)



Oxidation of Fe²⁺



Precipitation of Fe³⁺

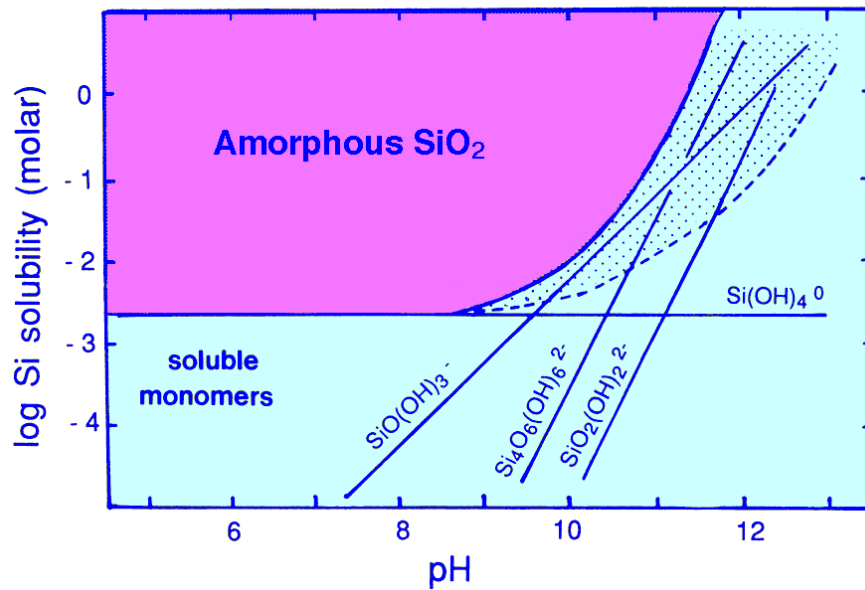


Crystalization of Fe₂O₃



鋁物の析出 (1) : Si, Al単成分系

Solubility of Si

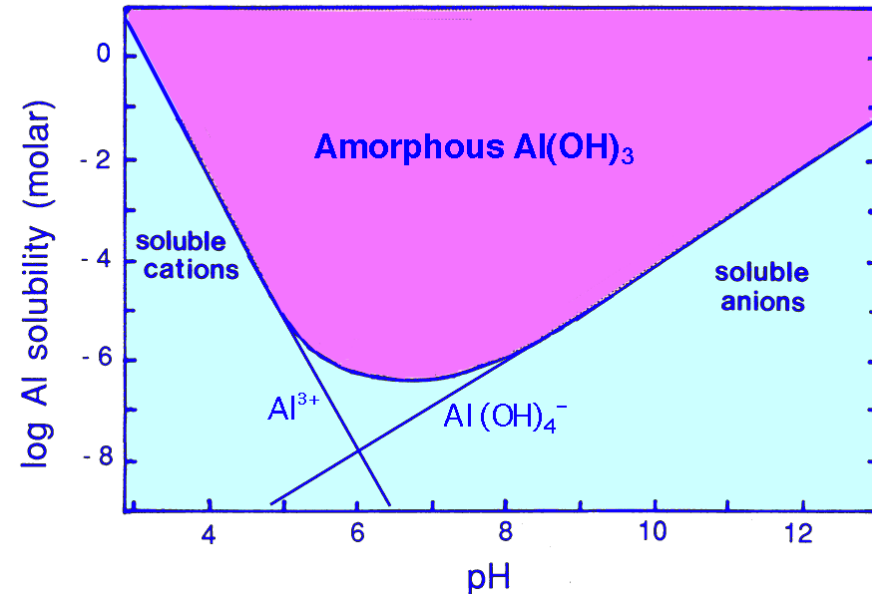


$$K = \frac{[\text{H}_4\text{SiO}_4]}{[\text{SiO}_2][\text{H}_2\text{O}]^2}$$

$$= [\text{H}_4\text{SiO}_4]$$

$$\log [\text{H}_4\text{SiO}_4] = \log K$$

Solubility of Al



$$K = \frac{[\text{Al}^{3+}][\text{H}_2\text{O}]^3}{[\text{Al(OH)}_3][\text{H}^+]^3}$$

$$= \frac{[\text{Al}^{3+}]}{[\text{H}^+]^3}$$

$$\log [\text{Al}^{3+}] = \log K - 3\text{pH}$$

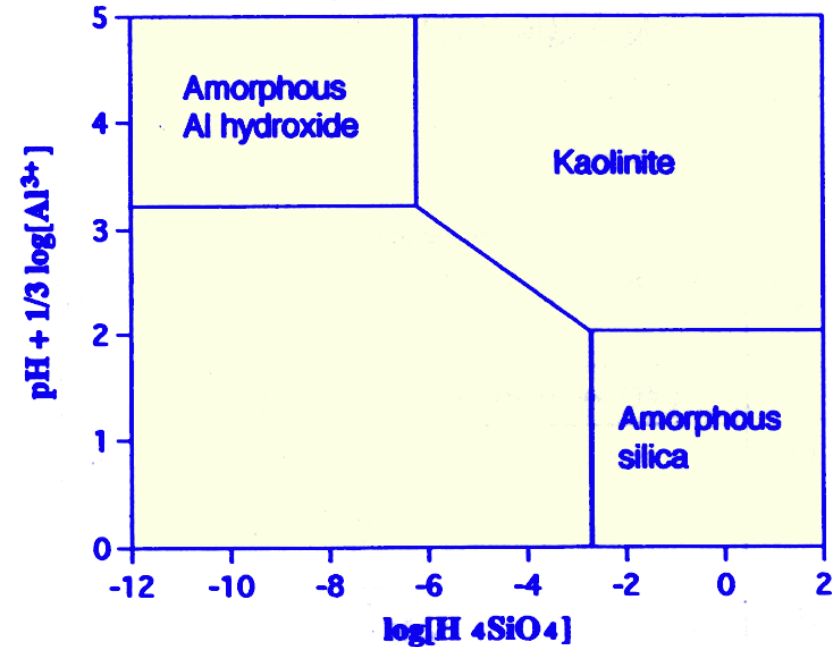
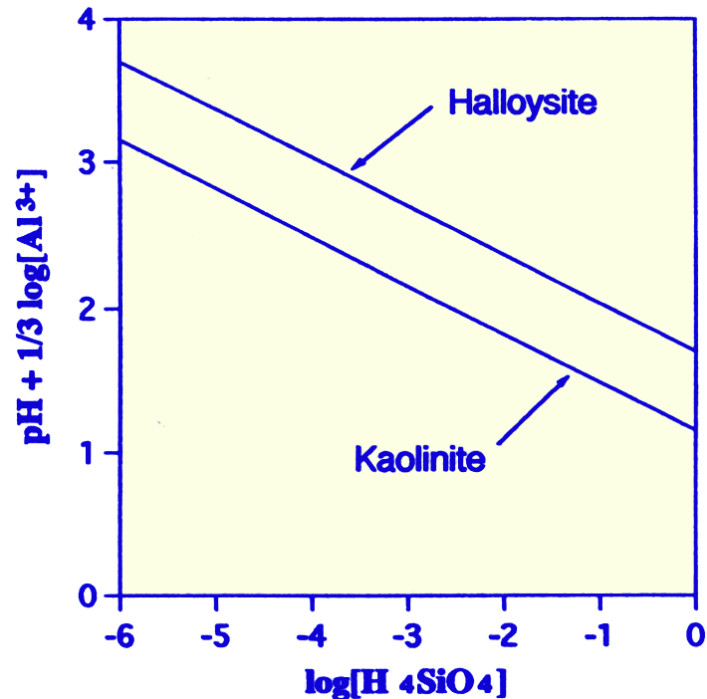


$$K = \frac{[\text{Al(OH)}_4^-][\text{H}^+]}{[\text{Al(OH)}_3][\text{H}_2\text{O}]}$$

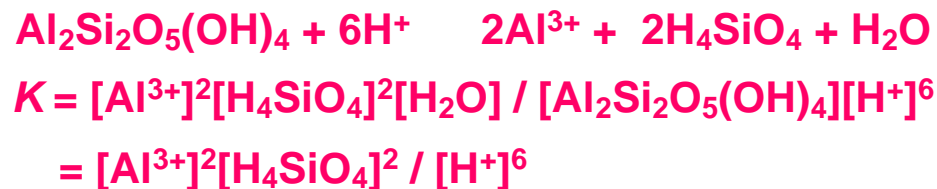
$$= [\text{Al(OH)}_4^-][\text{H}^+]$$

$$\log[\text{Al(OH)}_4^-] = \log K + \text{pH}$$

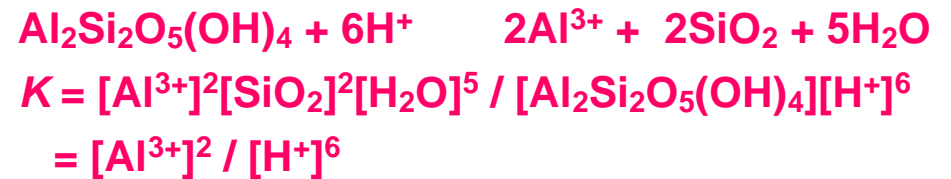
鋁物の析出 (2) : Si-Al 2成分系



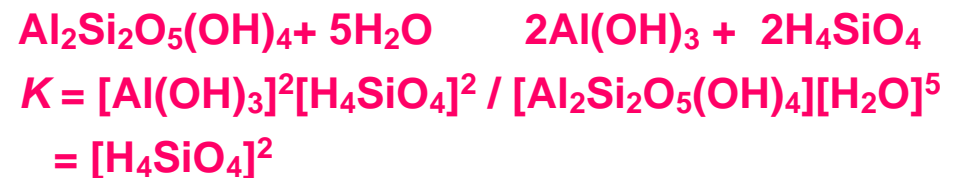
カオリナイトとハロイサイトの溶解



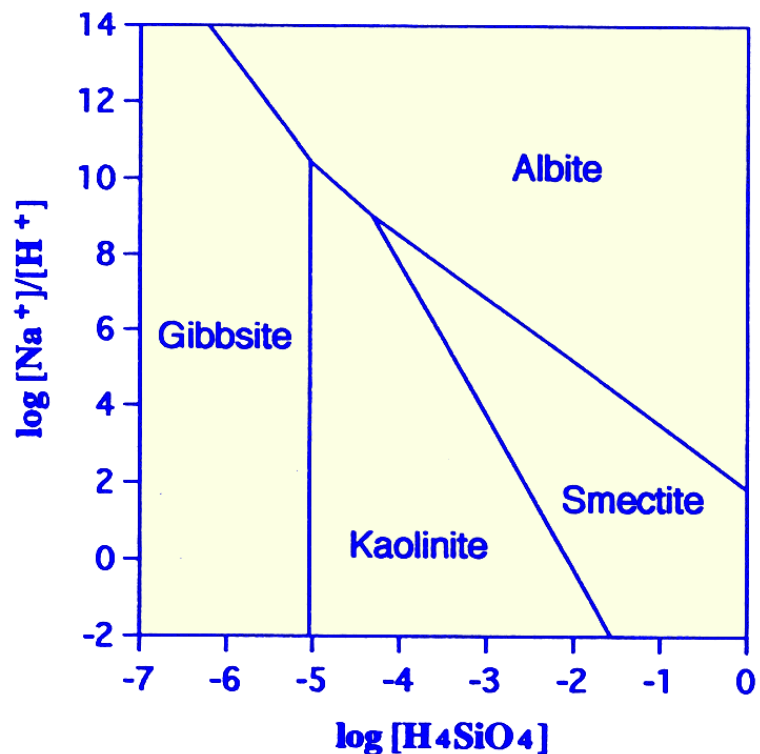
カオリナイト アモルファスシリカ



カオリナイト アモルファスAl水酸化物



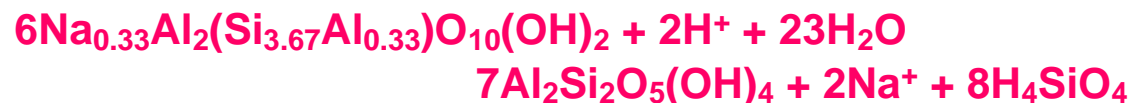
鉱物の析出 (3) : Si-Al-Na 3成分系



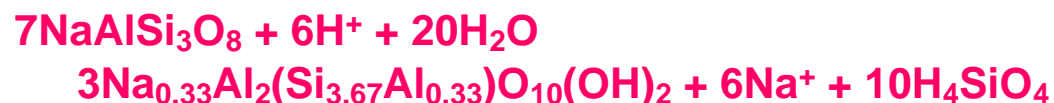
1) カオリナイト ギブサイト



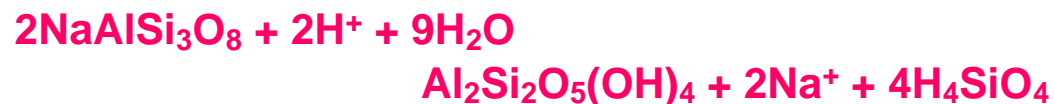
2) スメクタイト カオリナイト



3) アルバイト スメクタイト



4) アルバイト カオリナイト



5) アルバイト ギブサイト



化学反応の進行方向は飽和状態が決定する

Solubility product



$$K = [C]^c[D]^d / [A]^a[B]^b \dots\dots \text{Equilibrium states}$$

$$IAP = [C]^c[D]^d / [A]^a[B]^b \dots\dots \text{Actual states}$$

Saturation index

$$SI = \log(IAP/K)$$

IAP: Ion activity product, *K*: Solubility product

SI = 0 Saturation (*IAP* = *K*) \rightarrow **Equilibrium**

SI > 0 Supersaturation (*IAP* > *K*) \rightarrow **Precipitation**

SI < 0 Undersaturation (*IAP* < *K*) \rightarrow **Dissolution**

Free energy change

$$G^0 = G_f^0 (\text{products}) - G_f^0 (\text{reactants})$$

$$= -RT \ln K$$

$$= -1.364 \log K$$

化学反応はイオンの「活動度」が支配する

活動度 = $\gamma \cdot \text{モル濃度}$: 活動度係数

活動度はイオン強度、温度、電荷で変化する。

$$-\log \gamma = Az^2 (I^{1/2}/(1+BaI^{1/2})) \dots\dots \text{Debye-Hückel equation } (I < 0.1)$$

$$-\log \gamma = Az^2 (I^{1/2}/(1+I^{1/2})-0.2I) \dots\dots \text{Davies equation } (I < 0.5)$$

A : 温度・溶媒因子(25 : 0.5085)、B: 温度・溶媒因子(25 : 0.3281×10^{-8})、
 a : イオンサイズパラメータ、z : 電荷、I : イオン強度

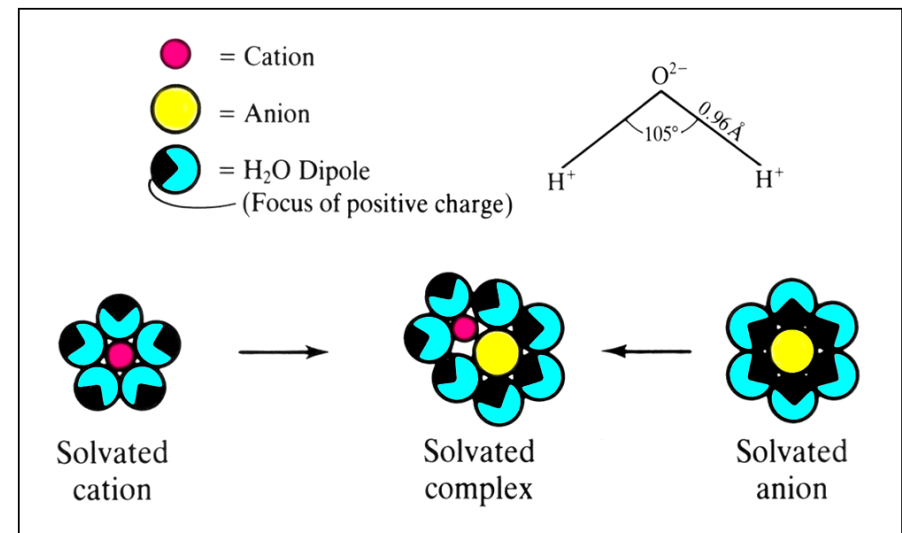
$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$$

m_i : モル濃度、 z_i : 電荷

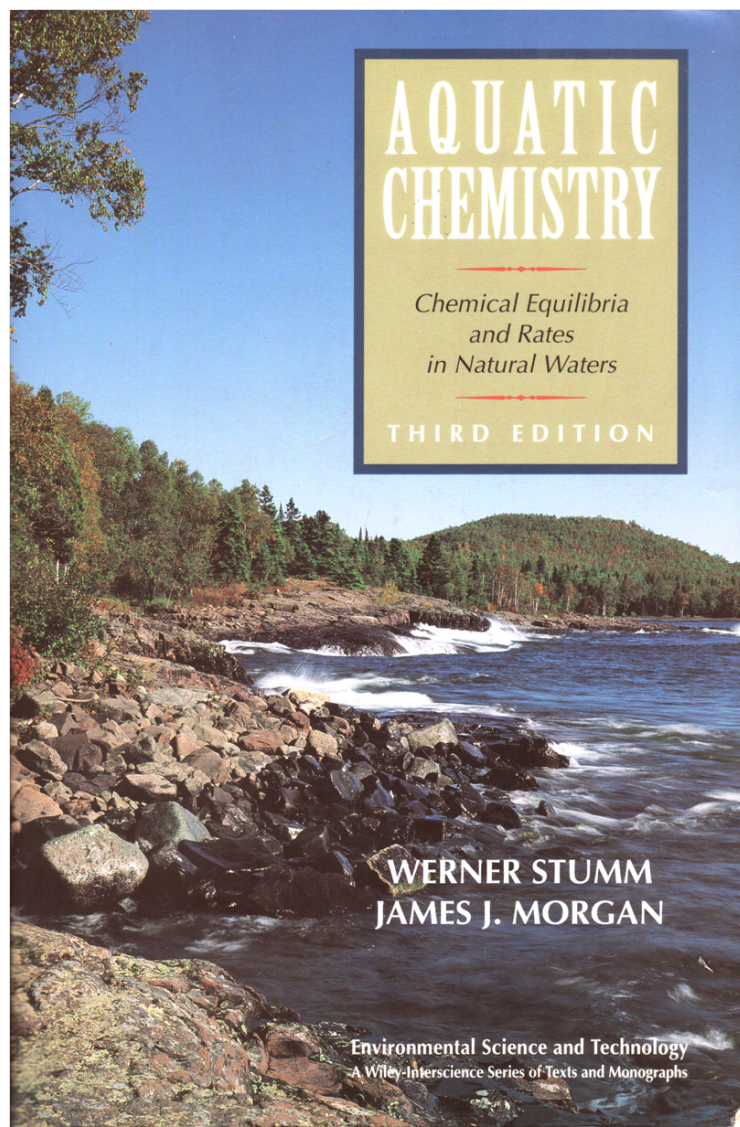
Example 0.1 M NaCl

$$I = \frac{1}{2} (m_{Na} z_{Na}^2 + m_{Cl} z_{Cl}^2)$$

$$= 0.1$$



熱力学データ



APPENDIX 3: THERMODYNAMIC PROPERTIES

Table 3A. \bar{G}_f^0 , \bar{H}_f^0 , and \bar{S}^0 Values for Common Chemical Species in Aquatic Systems:^a Valid at 25°C, 1 atm Pressure, and Standard States^b

Species	Formation from the Elements		Entropy	Reference ^c
	\bar{G}_f^0 (kJ mol ⁻¹)	\bar{H}_f^0 (kJ mol ⁻¹)	\bar{S}^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	
Ag (Silver)				
Ag (Metal)	0	0	42.6	NBS
Ag ⁺ (aq)	77.12	105.6	73.4	NBS
AgBr	-96.9	-100.6	107	NBS
AgCl	-109.8	-127.1	96	NBS
AgI	-66.2	-61.84	115	NBS
Ag ₂ S(α)	-40.7	-29.4	14	NBS
AgOH(aq)	-92			NBS
Ag(OH) ₂ ⁻ (aq)	-260.2			NBS
AgCl(aq)	-72.8	-72.8	154	NBS
AgCl ₂ ⁻ (aq)	-215.5	-245.2	231	NBS
Al (Aluminum)				
Al	0	0	28.3	R
Al ³⁺ (aq)	-489.4	-531.0	-308	R
AlOH ²⁺ (aq)	-698			S
Al(OH) ₂ ⁺ (aq)	-911			S
Al(OH) ₃ (aq)	-1115			S
Al(OH) ₄ ⁻ (aq)	-1325			S
Al(OH) ₃ (amorph)	-1139			R
Al ₂ O ₃ (Corundum)	-1582	-1676	50.9	R
AlOOH (Boehmite)	-922	-1000	17.8	R
Al(OH) ₃ (Gibbsite)	-1155	-1293	68.4	R
Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ (Kaolinite)	-3799	-4120	203	R
KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂ (Muscovite)	-1341			R
Mg ₅ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₈ (Chlorite)	-1962			R
CaAl ₂ Si ₂ O ₈ (Anorthite)	-4017.3	-4243.0	199	R
NaAlSi ₃ O ₈ (Albite)	-3711.7	-3935.1		R
As (Arsenic)				
As (α-Metal)	0	0	35.1	NBS
H ₃ AsO ₄ (aq)	-766.0	-898.7	206	NBS
H ₂ AsO ₄ ⁻ (aq)	-748.5	-904.5	117	NBS
HAsO ₄ ²⁻ (aq)	-707.1	-898.7	3.8	NBS
AsO ₄ ³⁻ (aq)	-636.0	-870.3	-145	NBS
H ₂ AsO ₃ ⁻ (aq)	-587.4			NBS

地球化学コードは「活動度」計算の必須アイテム



Water Resources Applications Software

<http://water.usgs.gov/software/>

PHREEQC version 2 is a computer program written in the C programming language that is designed to perform a wide variety of low-temperature aqueous geochemical calculations. PHREEQC is based on an ion-association aqueous model and has capabilities for (1) speciation and saturation-index calculations; (2) batch-reaction and one-dimensional (1D) transport calculations involving reversible reactions, which include aqueous, mineral, gas, solid-solution, surface-complexation, and ion-exchange equilibria, and irreversible reactions, which include specified mole transfers of reactants, kinetically controlled reactions, mixing of solutions, and temperature changes; and (3) inverse modeling, which finds sets of mineral and gas mole transfers that account for differences in composition between waters, within specified compositional uncertainty limits.

Manual of PHREEQC

U.S. DEPARTMENT OF THE INTERIOR
U.S. GEOLOGICAL SURVEY

USER'S GUIDE TO PHREEQC (VERSION 2)—
A COMPUTER PROGRAM FOR SPECIATION,
BATCH-REACTION, ONE-DIMENSIONAL TRANSPORT,
AND INVERSE GEOCHEMICAL CALCULATIONS

By David L. Parkhurst and C.A.J. Appelo¹

Water-Resources Investigations Report 99-4259

¹Hydrochemical Consultant
Valeriusstraat 11
1071 MB Amsterdam, NL
appt@xs4all.nl
<http://www.xs4all.nl/~appt/index.html>

Denver, Colorado
1999

