



Title	粉体の結晶構造と氷晶分離能
Author(s)	堀口, 薫; HORIGUCHI, Kaoru
Citation	低温科学. 物理篇, 28, 345-358
Issue Date	1971-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/18164
Type	departmental bulletin paper
File Information	28_p345-358.pdf



粉体の結晶構造と氷晶分離能*

堀 口 薫
(低温科学研究所)
(昭和45年8月受理)

I. 緒 言

水を含んでいる土を凍結させると、氷が土より分離して析出する。この氷が土の表面に生じたとき霜柱とよび、土中に生じたときレンズ氷と呼んでいる。これらは氷晶分離の一形態で、氷の生成機構は基本的には同じである。凍結によって地面が隆起する凍上現象はこの氷晶分離にもとづく。

氷晶分離と土粒子の大きさとの関係については、従来から多く研究されて居り^{1)~4)}、凍上性の土の粒径については実用的な規準もある。一方、氷晶分離を土粒子の大きさだけで説明するのは不十分であるとして、土粒子の表面に生ずる電気二重層⁵⁾、土粒子の表面エネルギー⁶⁾などで説明することも行なわれている。しかし、これらはいずれも氷晶分離の機構を十分に説明していない。氷晶分離と粒子の結晶構造との関係については Lambe⁷⁾ のハロイサイト ($4\text{H}_2\text{O}$) とハロイサイト ($2\text{H}_2\text{O}$) の比較があるにすぎない。

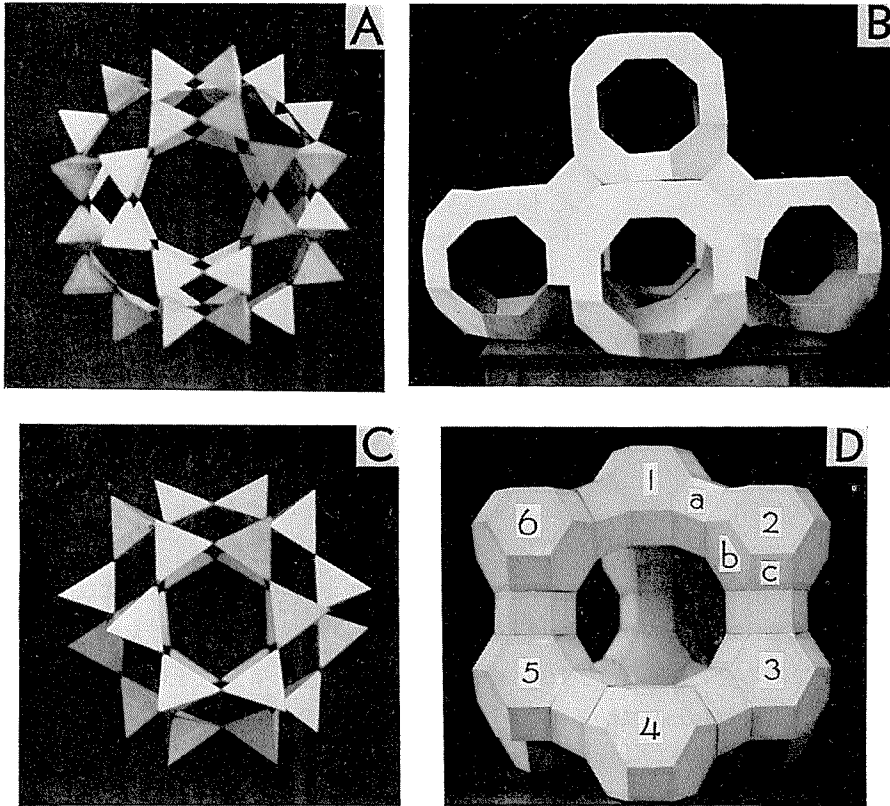
著者は、結晶構造の知られている粉体について凍上の実験を行ない、氷晶分離能と結晶構造の関係調べた。試料としては結晶水を含まない物質、3次元的につながった結晶水(沸石水)を含む物質(ゼオライト)、2次元的な結晶水(層間水)を持つ物質(粘土鉱物)を用いた。更にゼオライトの交換性イオンを色々変えて、それらの影響を調べた。その結果、結晶構造によって氷晶分離能が非常に違うことがわかった。

II. 試 料

1) 結晶水を含まない試料 結晶水を含まない粉体として、直径が、それぞれ、約8, 48, 100 μ のカーボランダムと66~84 μ のガラス球との4種類を用いた。各試料は予め蒸留水で洗浄された。

2) 3次元的な沸石水を持つ試料(合成ゼオライト) この条件を満たすものとして Linde の A 型と X 型を選んだ。A 型も X 型もともに試料の粒子の大きさは0.5~5 μ である。これらの結晶構造^{8),9)}の模型を第1図に示す。A, B は A 型, C, D は X 型に相当する。A と C を構成する一つ一つの正四面体は $(\text{SiO}_4)^{2-}$ で、各頂点に O 原子、内部中心に Si 原子が位置する。A のような正四面体群が六つ B のように結合して A 型の結晶構造を造る。八角形の通路が正八員(酸素)環で、その直径は約4.2 \AA である。この通路には水分子が入り得る。通路の次には直

* 北海道大学低温科学研究所業績 第1096号



第1図 ゼオライトの結晶構造
A, B: A型, C, D: X型

径約 11.4 \AA の空洞が存在する。A 型の特徴は、このような水の通りうる穴（空洞と通路）があることである。A 型を構成する Si 原子のうち半数が Al 原子で置換されている。このために第1図 A の空洞内には、1 価の陽イオンならば 12 個が存在する。

A 型には製品として 3A, 4A, 5A がある。空洞内陽イオン 12 個のうち 9 個が K イオンで残り 3 個が Na イオンであるのが 3A で、それを K-A の記号で表わす。又 12 個すべてが Na イオンであるのが 4A で、それを Na-A の記号で表わす。これらのイオンのうち 8 個は第1図 A の空洞に面する 8 つの正六員環の近くに位置し、残り 4 個は正八員環の近くにある¹⁰⁾。又、Na と Ca イオンを、それぞれ、4 個ずつ含んでいるのが 5A で、これを Ca-A の記号で表わす。Ca-A の 8 個のイオンは正六員環の近くに位置している¹¹⁾。正六員環の直径は約 2.2 \AA で、水分子は通り得ない。

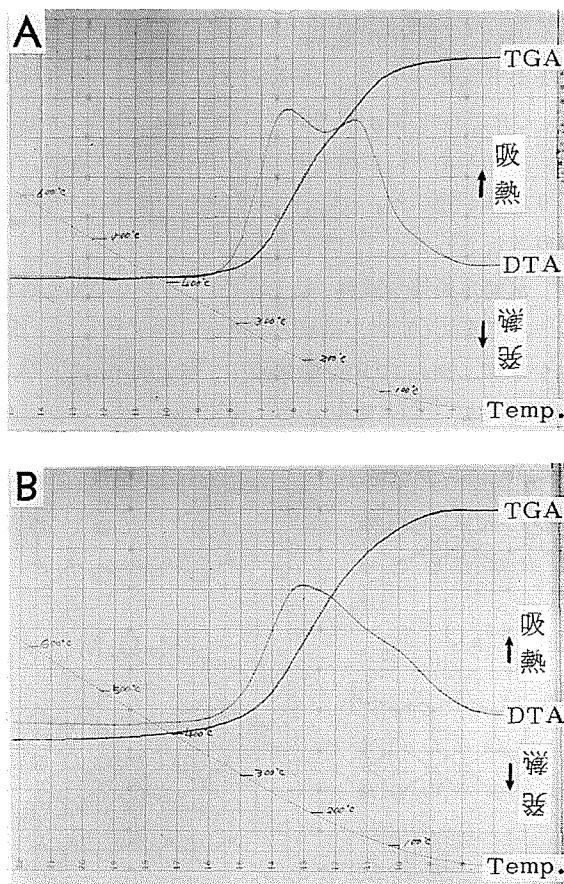
X 型では、第1図 C にみられるような正四面体群のうち正六員環部分を D のように結合して結晶構造を造っている。D の 1, 2, 3, 4, 5, 6 が C の正四面体群である。D の a は正六員環同士の結合部分である。b と c は結合にあずからない部分で、b は正六員環、c は正四員環である。X 型でも Si 原子のうち約半数が Al 原子に置換されている。このために第1図 D の a, b, c の部分には陽イオンが存在する。このイオンがすべて Na イオンであるのが X 型の製

品 13X で、これを Na-X の記号で表わす。D の構造模型から正十二員環の通路 (直径約 8~9 Å) と空洞 (直径約 12~13 Å) が結晶全体を貫いていることが解る。X 型では A 型に比べて通路や空洞が大きいことが特徴である。

A 型や X 型に含まれているイオンは交換性である¹²⁾。Na-A の Na イオンを Mg 及び Ni イオンに交換して、それぞれ、Mg-A と Ni-A を作った。又、Na-X の Na イオンを Ca, Mg 及び Ni イオンに交換して、それぞれ、Ca-X, Mg-X, Ni-X を作った。これらのイオン交換には、各イオンの塩化物の溶液を用い、カラム法を採用した。

交換性イオンのうちどれだけが交換されたかを調べるため、示差熱分析と熱天秤の実験を行なった。第 2 図 A は Mg-A の示差熱分析 (DTA) と熱天秤 (TGA) の測定結果である。試料の量は 244 mg である。DTA 曲線からはほぼ 140°C とほぼ 230°C の 2 カ所に吸熱ピークが存在することが解る。又 TGA 曲線からはほぼ 180°C を境として脱水速度に違いがあることが解る。一方、180°C までに沸石水の約半分が脱水することが解る。以上のことから Mg-A では Na-A の Na イオンの約 2/3 が Mg イオンに交換されたことがわかる。又、Ni-A の DTA 曲線を第 3 図に示すが、Mg-A とよく似ている。Ni-A の TGA 曲線は Mg-A と同じ傾向を示した。したがって Ni-A も Mg-A と同じように、第 1 図 A の空洞内に Na と Ni イオンが、それぞれ、4 個ずつ含まれていると推定される。

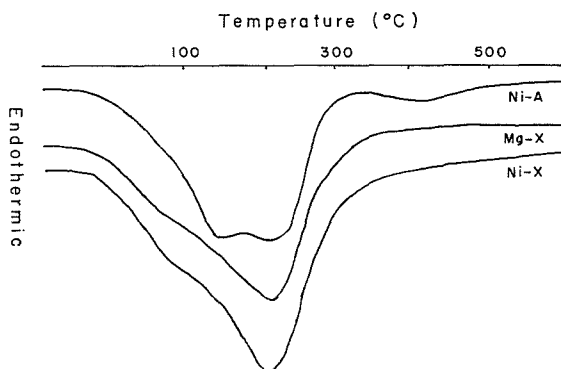
第 2 図 B は Ca-X の測定結果である。試料は 231 mg である。DTA 曲線



第 2 図 ゼオライトの示差熱分析と熱天秤の測定結果

A: Mg-A, B: Ca-X

測定条件: 昇温速度 5°C/min, 記録紙速度 150 mm/h, 標準試料 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 大気中

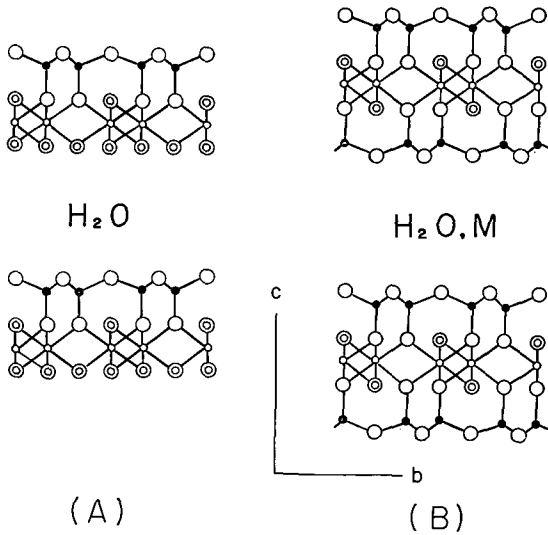


第 3 図 ゼオライトの示差熱分析曲線

上で高温側に大きいのと低温側に小さいのと2つの吸熱ピークがみられる。しかし、TGA 曲線が昇温と共に一様に下降するから、大きいピークだけを考慮すればよい。したがって Na イオンのほとんど全部が Ca イオンに交換されたと考えられる。又、Mg-X と Ni-X の DTA 曲線を第3図に示すが、Ca-X によく似ている。TGA 曲線はいずれも Ca-X と同じ傾向を示した。したがって Mg-X や Ni-X でも Na イオンが全部目的のイオンに交換されたと考えられる。

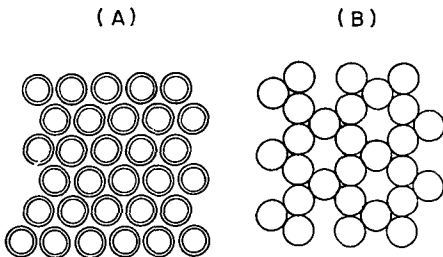
以上のように試料として K-A, Na-A, Ca-A, Mg-A, Ni-A, Na-X, Ca-X, Mg-X, Ni-X の9種類を用いた。各試料は蒸留水で洗浄された後、1 cm 当たり約 1 V の電場の下で数日間電気透析された。

3) 層間水を持つ試料(粘土鉱物) 多くの粘土鉱物は二層構造か三層構造のいずれかである¹³⁾。第4図(A)に二層構造の加水ハロイサイト、(B)に三層構造のモンモリロナイトの結晶構造を示す。図の○印が酸素原子、●印が Si 原子、○印が Al 原子、◎印が (OH)、M はアルカリ又はアルカリ土類イオンを示す。二層構造の表面の原子配列には2種類あり、これを第5図の(A)と(B)に示す。表面(A)では(OH)が密に配列しているが、表面(B)では酸素原子が六角網をなして配列している。これに対し三層構造の表面は(B)のみである。パイロフェイライトを除けば、三層構造の物質では、同形置換によって生ずる電荷を中和するために、その表面にアルカリイオンやアルカリ土類イオンが吸着している。



第4図 粘土鉱物の結晶構造

- (A): 加水ハロイサイト
- (B): モンモリロナイト
- : 酸素原子, ●: Si 原子
- : Al 原子, ◎: (OH)
- M: アルカリ又はアルカリ土類イオン

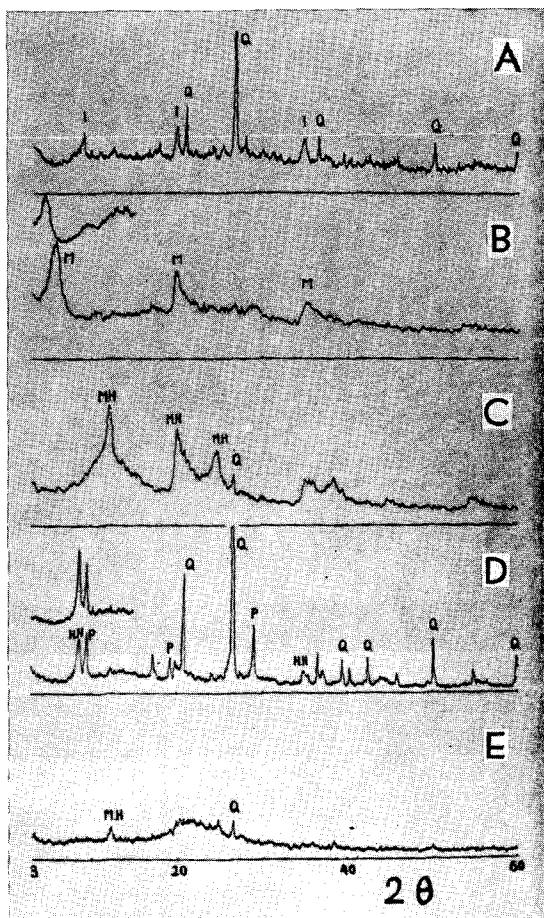


第5図 粘土鉱物の表面構造

表面(A)では(OH)が密に配列しているが、表面(B)では酸素原子が六角網をなして配列している。これに対し三層構造の表面は(B)のみである。パイロフェイライトを除けば、三層構造の物質では、同形置換によって生ずる電荷を中和するために、その表面にアルカリイオンやアルカリ土類イオンが吸着している。

試料として三層構造のイライト、モンモリロナイト、二層構造のメタハロイサイト、加水ハロイサイト及び非晶質のアロフェンの5種類を用いた。用いた試料の結晶構造の特徴を X 線ディフラクトメーター(理学電機 K.K.)で調べた。その結果を第6図に示す。各曲線のうち回折角 2θ が 3° から 60° までの回折パターンは、風乾状態の試料についてであり、 3° から 15° までののは、実験を始めるときに水を含ませた試料についてである。水を含んだ試料のときには試料板の表面に薄いポリエチレンを当てて水分の蒸発を防いだ。曲線 A はイライトの試料で I がその回折線である。この試料には石英

(Q) が含まれていた。 2θ が 8.8° (10.04 \AA) の回折線はイライトの底面回折 d_{001} であり、層間に K イオンが入っていることを示す。この回折線は水を含んでも変化しなかった。**B** はモンモリロナイト (M) である。風乾状態の d_{001} は 15.49 \AA ($2\theta = 5.7^\circ$) で、層間にイオンも水も入っていないパイロファイライトの $d_{001} = 9.28 \text{ \AA}$ に比べれば、約 6.2 \AA 大きい。このことから層間に水分子 2 層が存在することがわかる。水を含んだ状態では d_{001} は 20.8 \AA ($2\theta = 4.3^\circ$) で、風乾試料に比べて約 5.3 \AA の増加をした。したがって層間には更に水分子 2 層が入って、全部で 4 層の水分子が存在したことになる。**C** はメタハロイサイト (M.H) である。 d_{001} は 7.37 \AA ($2\theta = 12.0^\circ$) で、水を加えても変化しなかった。この試料にはわずかの石英が含まれている。**D** は加水ハロイサイト (H.H) である。加水ハロイサイトの d_{001} は 10.27 \AA ($2\theta = 8.6^\circ$) で、メタハロイサイトより約 2.9 \AA 大きい。これは水分子の大きさに相当する。したがって加水ハロイサイトでは層間に 1 層の水が存在する。水を加えても d_{001} には変化がみられなかったが、回折ピークは強くなった。これは、風乾状態で一部の層間水が脱水したため、層の積み重なり方に不整が生じ、水を加えたためその不整がなくなって結晶性がよくなったためと思われる。この試料にはパイロファイライト (P) と石英が含まれていた。**E** はアロフェンである。 2θ が 2° から 26° にわたる幅広い回折バンドがアロフェンの特徴である。

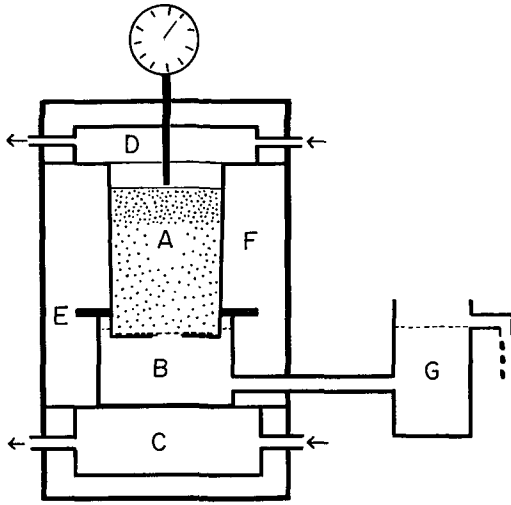


第 6 図 粘土鉱物の X 線ディフラクトメーター曲線
A: イライト, **B**: モンモリロナイト, **C**: メタハロイサイト, **D**: 加水ハロイサイト, **E**: アロフェン
 測定条件: 対陰極 Cu, フィルター Ni, 時定数 2 sec, 記録紙速度 2 cm/min, 走査速度 $2^\circ/\text{min}$, ダイバージェンススリット 1° , レシービングスリット 0.15 mm , ガイガー計数管

III. 実験装置と実験方法

試料を水飽和の状態にして開式の凍上実験をおこなった。

実験装置を第 7 図に示す。**A** は試料をつめるガラス製の容器である。深さ 10 cm で、下ほど細い円錐台の形をしている。直径は、上面が 7.5 cm, 下面が 6.5 cm で、底には直径 2 cm の穴が開いている。その下の **B** は水槽で、管で水留め **G** に通ずる。**B** の下の **C** には $12.5 \pm 0.5^\circ \text{C}$



第7図 実験装置

A: 試料 (上部) とガラス球 (下部) を入れる容器,
B, G: 水槽, C, D: 恒温箱, E: 容器 A のとめ
枠, F: 断熱材

の水が循環する。又 A の上方の D には -30°C の冷媒が循環する。E は容器 A をはめる枠である。A, B, C, D, E すべてが断熱材 F で囲まれている。水留め G で A の下の部分 0.5 cm が B 内の水面に浸るように調節する。

試料は次の手順で A の中に詰められた。まず、装置から A を取り出し、A の底に口紙を当てる。底から 6 cm 余りガラス球 (粒径 $66\sim 84\mu$) を詰めて、50 回タッピングし、ちょうど 6 cm になるようにする。G に蒸留水を入れて、B に水を送る。ガラス球を入れた A を装置の中に入ると、水が毛管作用でガラス球のなかを上昇するので、更に G に蒸留水を補給する。水がガラス球の上にも達したら、その上に口紙を

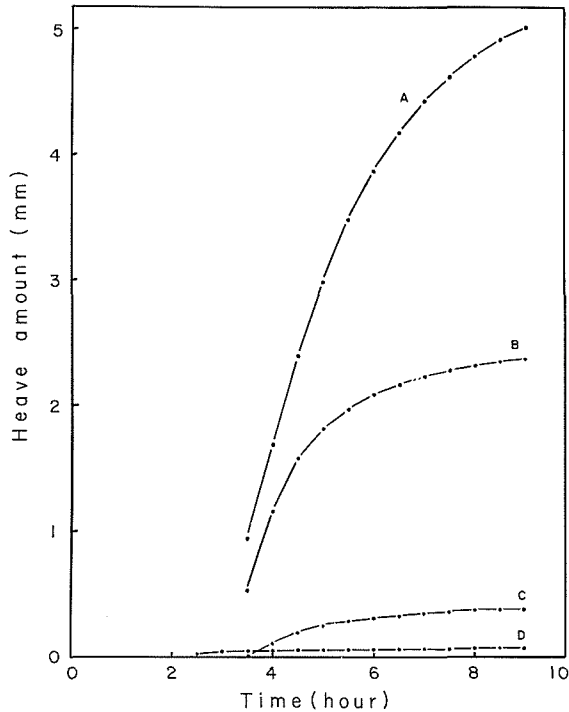
当てる。更にその上から少量の水を入れて、口紙とガラス球上面との間に空気がないようにする。この口紙の上に風乾した試料を 2.5 cm 余り入れる。水が試料内を毛管上昇して表面に達したら、試料の上 2~3 mm の高さまで水を入れ、装置全体を軽くたたいて試料内の空気を追い出す。このようなことをしながら試料が 2.5 cm の厚さになるように調節する。ガラス球と試料内を毛管作用で水が上昇する速度は、凍上によって水分が凍結面へ移動する速度より百倍近くも大きいから、試料は実験の間じゅう常に水飽和の状態になっている。

C に $12.5\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ の水を流し、容器 A も B もその温度になるまで放置する。試料からの水分の昇華を防ぐため、上面に薄いポリエチレン膜を密着させる。次に、D の部分をその上にかぶせる。この D に -30°C の冷媒を流して実験が開始される。試料上面の凍上量はダイヤルゲージ又は水平望遠鏡で測定された。実験中は常に G に蒸留水を補給し、B 内の水位がたえず一定になるようにする。

IV. 実験結果

1) 結晶水を含まない場合 各試料についての凍上量の曲線を第 8 図に示す。曲線 A, B, C は、それぞれ、8, 48, 100μ のカーボランダムであり、D は $66\sim 84\mu$ のガラス球である。実験は 9 時間にわたって行なわれたが、このときまでに凍上量はほぼ飽和に達した。A, B, C, D の順に凍上量が大きい。実験終了後、試料の凍った部分をとり出し、その断面写真をとった。そのうち 8μ のカーボランダムと 100μ のカーボランダムについての写真を第 9 図に示す。A は 8μ のカーボランダムである。凍った層の厚さは 19 mm で、そのうち凍上量は第 8 図の曲線 A にあるように、5 mm である。表面に厚さ約 2 mm の霜柱層が形成されている。霜柱層より下の凍結層の中にはななめの氷の層がみられる。この氷の層は下の方にゆくにつれて薄く、

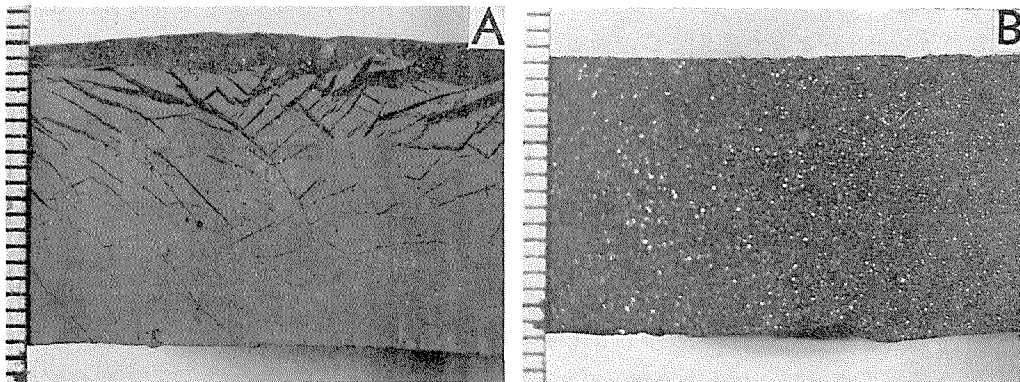
数も少なくなっている。このように霜柱層と凍結層との間に不連続性があるのに、凍上量は、第8図のAのように、連続的に増加している。第9図Bは100 μ のカーボランダムである。凍った層の厚さは17mmで、そのうち凍上量は、第8図の曲線Cにあるように、約0.3mmにすぎない。このときは霜柱層も氷の層も肉眼では観察されなかった。これは通例コンクリート状凍結といわれている凍結様式であり、ほとんど凍上しなかったガラス球の場合もこれと同じ凍結様式であった。ガラス球の凍った層の厚さは21mmであった。第8図の曲線Bの48 μ のカーボランダムのときは、凍った層の厚さは18mmで、表面に約1mmの霜柱層がありこれより下の凍結層はコンクリート状凍結であった。



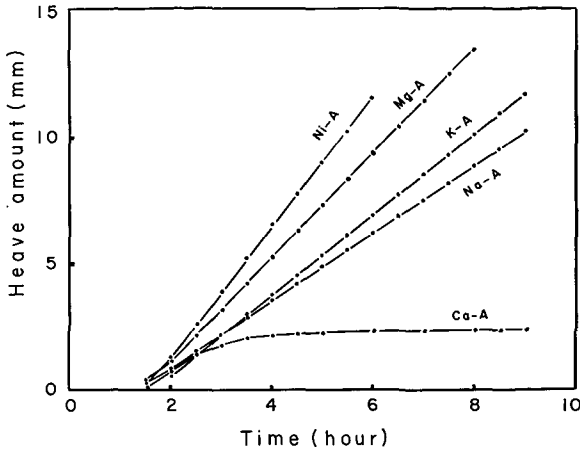
第8図 結晶水を含まない試料の凍上量の曲線
A, B, Cは、それぞれ、8, 48, 100 μ のカーボランダム、Dは66~84 μ のガラス球

2) ゼオライトの場合 いろいろな

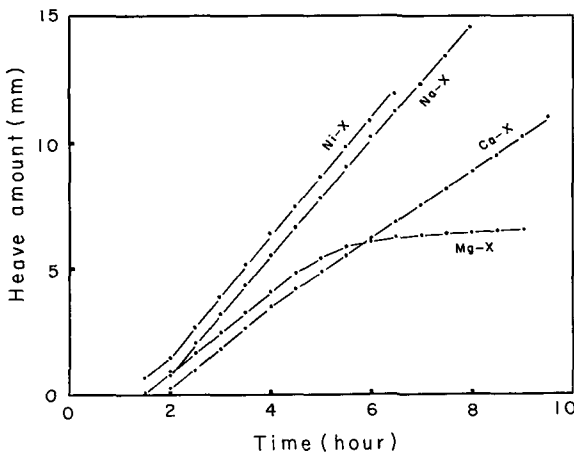
種類のイオンを含むA型の凍上量の曲線を第10図に示す。各試料の三次元骨組構造は同じであるが、交換性イオンが異なるために、氷晶分離能に大きな違いが現われたことは注目すべきである。Ca-Aを除けば、他の試料では一定の速度で凍上している。凍上量はNi-A, Mg-A, K-A, Na-A, Ca-Aの順に大きい。X型の凍上量の曲線を第11図に示す。この場合もA型と同じように交換性イオンの種類によって氷晶分離能に大きな違いがある。凍上量はNi-X,



第9図 カーボランダムの凍った部分の断面写真。
左端のスケールの一こまが1mm
A: 8 μ , B: 100 μ



第10図 A型の凍上量の曲線



第11図 X型の凍上量の曲線

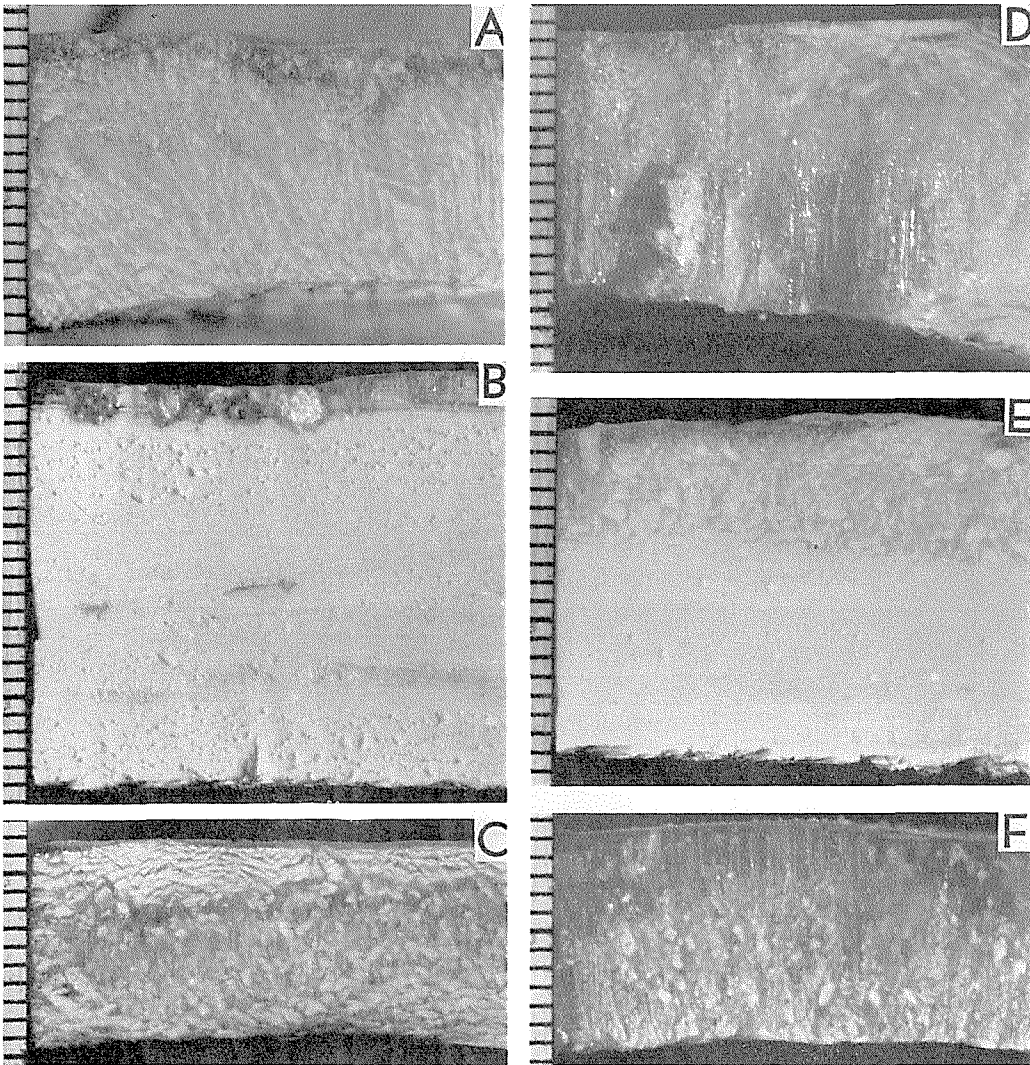
Na-X, Ca-X, Mg-X の順に大きい。A型ではCa-Aが最も凍上が少なかったのに、X型ではMg-Xが最も凍上が少ない。A型もX型も各試料について数回実験を行なったが、交換性イオンと氷晶分離能との関係はいつでも同じであった。

実験終了後の試料の凍った部分の断面写真を第12図に示す。写真A, B, C, D, E, Fは、それぞれK-A, Ca-A, Ni-A, Na-X, Mg-X, Ni-Xである。凍った層の厚さは、それぞれ、16, 24, 11, 17, 17, 12 mmで、そのうち凍上量は、それぞれ、11.5, 2.5, 11, 14.5, 6.5, 12 mmである。第10, 11図の凍上量の曲線とこの断面写真を比較してみると、一定の速度で凍上した試料では凍った部分のほとんどが氷の中に試料が点在する形をとる。すなわち、K-Aの写真A, Ni-Aの写真C, Na-Xの写真D, Ni-Xの写真Fである。ところが一方、Ca-AやMg-Xのように途中で凍上飽和に達した場合には、表層に霜柱があってその下にはコンクリート状凍結が観察される。こ

のことは、後半コンクリート状凍結が起っている間は凍上が起らないということで、前述の100 μ のカーボランダム第8図Cの曲線、第9図Bの写真と一致する。

3) 粘土鉱物の場合 この試料にはIIは3)で述べたように層間水を持つものと持たないものがあるが、まとめて第13図に凍上量の曲線を示す。曲線A, B, C, Dは、それぞれ、イライト、モンモリロナイト、メタハロイサイト、加水ハロイサイトである。各試料はほぼ一定の速度で凍上している。図から二層構造の物質(曲線C, D)は三層構造の物質(曲線A, B)よりも凍上速度が大きいことがわかる。

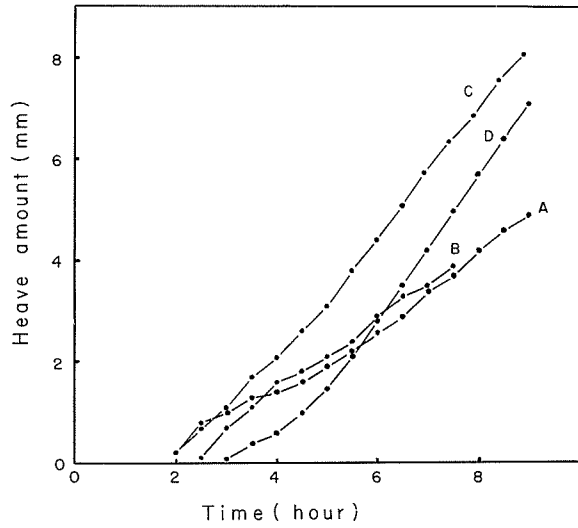
用いた試料の凍った部分の断面写真を第14図に示す。写真A, B, D, E, Fは、それぞれ、イライト、モンモリロナイト、メタハロイサイト、加水ハロイサイト、アロフェンである。Cは実験装置第7図のDを流れる冷媒の温度を -26°C にしたときのモンモリロナイトである。Aのイライトでは凍った部分の厚さは17 mmであった。表面に1 mmの霜柱層があり、その下の凍土はレンズ氷が顕著にみられる。霜降状凍結である。Bのモンモリロナイトでは全体で



第12図 ゼオライトの凍った部分の断面写真，左端のスケールの一こまが1mm
 A: K-A, B: Ca-A, C: Ni-A, D: Na-X, E: Mg-X, F: Ni-X

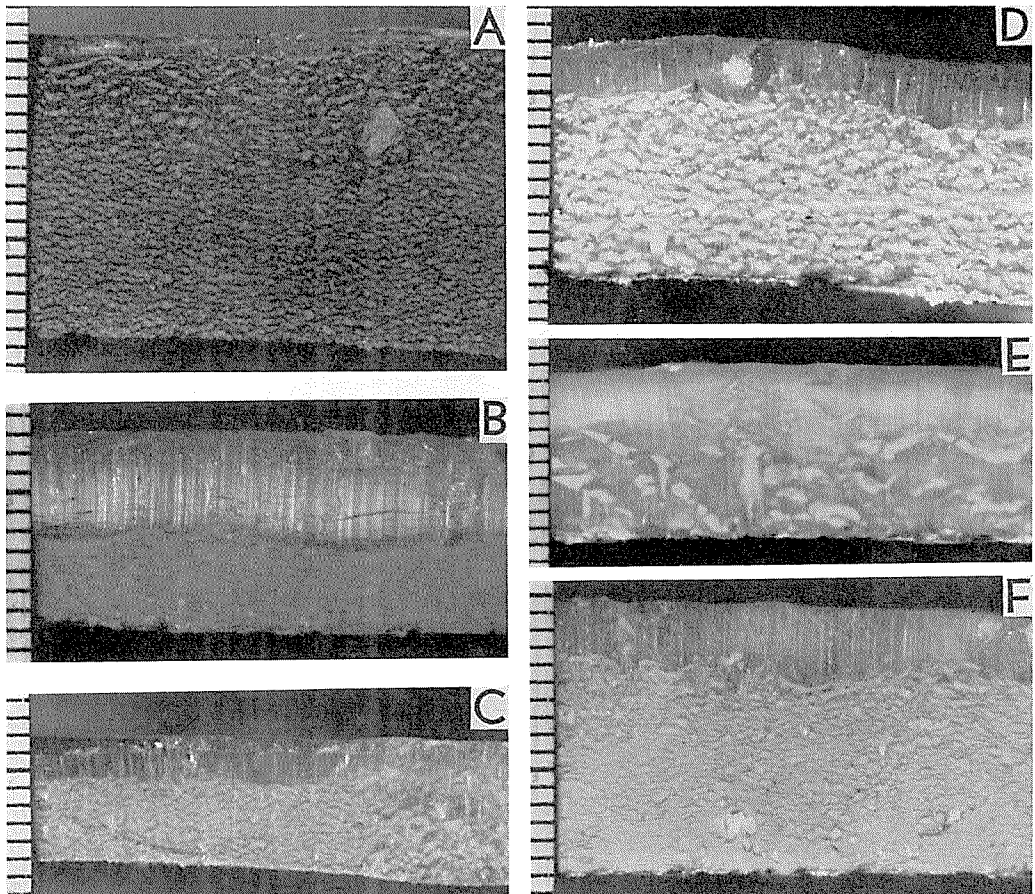
9 mm 凍り，表面に約5 mm の霜柱が生長し，これより下の凍土層にあるレンズ氷はイライトのそれより小さかった。**D** のメタハロイサイトは凍った部分の厚さが14 mm で，表面に約3 mm の霜柱が生長していた。凍土層のレンズ氷はイライトのそれよりも大きい。**E** の加水ハロイサイトは凍結面までほとんど氷で，その中に試料が点在していた。**F** のアロフェンでは凍った厚さが16 mm で，そのうち約4 mm が霜柱層であった。モンモリロナイトについて，冷媒の温度を変えた**B**と**C**を比較すると，冷媒の温度の低い**B**の方が大きな霜柱が生長した。

以上の実験結果と各試料の特徴をまとめて第1表に示す。比表面積はB.E.T.の式に従って N_2 ガスで測定した。凍上量は実験開始後8時間目の値を用いた。Ni-A, Ni-X, モンモリロナイトでは，8時間前に実験を終わっているが，凍上量の曲線から8時間目の値を推定した。



第13図 粘土鉱物の凍上量の曲線

A: イライト, B: モンモリロナイト, C: メタハロイサイト, D: 加水ハロイサイト



第14図 粘土鉱物の凍った部分の断面写真。左端のスケールの一こまが1 mm
 A: イライト, B: モンモリロナイト (-30°C), C: モンモリロナイト (-26°C)
 D: メタハロイサイト, E: 加水ハロイサイト, F: アロフェン

第1表 試料の特徴と実験開始後8時間後の凍上量及び凍上速度との関係

結晶水	物 質		粒 径 (μ)	比表面積 (m^2/g)	凍上量 (mm)	凍上速度 (μ/sec)
無	カーボランダム		8	2.4	4.8	
	"		48		2.3	
	"		100		0.4	
	ガラス球		66~84		0.1	
有	ゼオライト (沸石水)	Linde A型	K-A	0.5~5	10.0	0.47
			Na-A	"	8.8	0.42
			Ca-A	"	2.3	
			Mg-A	"	13.4	0.62
			Ni-A	"	15.0	0.63
	有	Linde X型	Na-X	0.5~5	14.6	0.63
			Ca-X	"	8.9	0.44
			Mg-X	"	6.4	
			Ni-X	"	15.3	0.64
	粘土鉱物 (層間水)	三層構造	イライト(層間水なし)	58.7	4.2	0.18
モンモリロナイト(層間水あり)			99.5	4.3	0.21	
二層構造		メタハロイサイト*	27.2	6.8	0.36	
		加水ハロイサイト(層間水あり)	8.4	5.7	0.39	
アロフェン(非晶)		19.9	5.0	0.25		

* 部分的に層間水が存在するが、つながっていない

数回実験を行なったものは、その平均値を示した。

V. 考 察

1) 結晶水を含まない場合 カーボランダムの凍上量を比較すると、粒子が細かい程、氷晶分離を起こしやすいことがわかる。一方、100 μ のカーボランダムとガラス球を比べると、カーボランダムはガラス球よりも粒子が大きいにも拘わらず、凍上量は大きい。同じ物質であれば、粒子が小さい程氷晶分離を起こしやすいということは、従来から一般の土に用いられている凍上性の判定の基準と一致するが、物質が異なれば粒子の大きさのみで、画一的に物質の氷晶分離能を決めることはできない。このことは第1表の物質の違いによる凍上量の違いをみると歴然としている。

2) ゼオライトの場合 IIの2)で述べたように、Linde A型やX型は結晶内に大きな空洞があり、この空洞の内壁に交換性イオンが配位し、このイオンの種類によって沸石水の脱水温

度が異なる。つまり、水和エネルギー^{14),15)}の大きいイオンに配位している沸石水は、水和エネルギーの小さいイオンに配位している沸石水よりも強く結合している。Brady 等¹⁶⁾によれば、KOH の濃厚水溶液の X 線回折の結果は自由水のそれと一致している。このことから K イオンは水和イオンの分子集団を作らないと考えられる。Parravano 等¹⁷⁾によれば、Na-X の沸石水の自己拡散係数は、20°C で $1.00 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ である。20°C の自由水は $1.85 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ であるから、Na-X には自由水に近い状態の水が存在すると考えられる。凍上、つまり氷晶分離は、凍結面へ水が移動して氷として析出することによって起るが、K-A や Na-X の沸石水のように、自由水に近い結晶水は氷晶分離の促進に役立つと考えてよいであろう。

A 型の各試料は、いずれも三次元骨組構造と粒子の大きさが同じであるが、氷晶分離能には大きな相違がみられた。このことから交換性イオンをも含めた結晶構造が氷晶分離能に重要な役割を果すことは確かである。そこで、交換性イオンの水和エネルギーの大きさと凍上量とを比べてみる。水和エネルギーは K, Na, Ca イオンの順に大きくなるが、凍上はその逆である。つまり、K-A, Na-A, Ca-A の順に氷晶分離を起こし難い。しかし、Ca イオンよりも水和エネルギーの大きい Mg や Ni イオンを含む試料では、逆に氷晶分離を起こしやすい。このように凍上量と交換性イオンの水和エネルギーとの間には相関関係がある。K-A の氷晶分離能が大きいのは、空洞の K イオンに水和している水分子が、氷晶分離の際に移動するからであろう。そして、K-A, Na-A, Ca-A の順に凍上が減少するのは、この順にイオンの水和エネルギーが大きいから、これらのイオンに水和している水分子はこの順に動き難くなるためである。

Ca-A の凍上量は非常に少ない。Ca-A の氷晶分離能が小さいのは、Ca イオンに水和している最近接の水分子が動き難く、水は粒子の内部を通ることができず、外側を移動するためである。そこで Ca-A の表面に注目すると、最近接の水和水が不動だとしても、表面には水分子の直径よりも大きな凹部（又は穴）が存在する。この表面の凹凸のために水の移動が困難となり、氷晶分離を起こし難いのであろう。

しかし、Mg-A や Ni-A では、この順に水和エネルギーが大きくなるのに、凍上の方は増大する。K-A, Na-A, Ca-A の場合とは逆の関係になる。Mg イオンや Ni イオンは Ca イオンよりも水和エネルギーが大きいため、周囲の水分子を強くひきつける。そのため、Ca-A にみられるような凹部は、Mg-A や Ni-A では、強くひきつけられた二次水和水でみだされる。その結果、表面には凹凸がなく、滑らかになる。この滑らかな表面を水分子が動くので、氷晶分離が容易になるのであろう。

第 11 図の凍上量の曲線からわかるように、X 型でも A 型と同じような相関関係がみられる。但し、X 型で凍上が最も少ないのは、Ca イオンよりも水和エネルギーの大きい Mg イオンを含む、Mg-X の試料である。これは X 型の空洞や通路が A 型に比べて大きいことにもとづく。このように凍上量が、特定の交換性イオンのときに、最も少なくなることは注目すべきことである。

3) 粘土鉱物の場合 二層構造の物質が三層構造の物質よりも氷晶分離を起こしやすい。これは二層構造の物質は表面に中和陽イオンを吸着していないことと原子が密に並んだ表面を

持っているため、水分子が表面を動き易いからであろう。一方、同じ三層構造同士（第14図のAとB）、又同じ二層構造同士（第14図のDとE）では、層間水を持つものから大きな霜柱が生長している。モンモリロナイトはIIの3)で述べたように、水を含んだときには4分子層の層間水を持っている。このうち2分子層は風乾すると脱水する水である。風乾によって脱水するような弱く配位している層間水は、Anderson等¹⁹⁾によれば、凍結によって脱出し、融解によって再び侵入する。一方、強く配位している層間水は、層間にある陽イオンの種類によって、脱水温度を異にする²⁰⁾。加水ハロイサイトの層間水は須藤²¹⁾によればほぼ50°Cで脱水する、Molloy等²²⁾によれば100°C以下で脱水を始める。いずれにしても弱く配位していることは確かである。氷晶分離にはこのような弱く配位した層間水が重要な役割を果しているものと思われる。

モンモリロナイトについて冷却条件を変えた第14図のBとCを比較すると、Bの方が霜柱が大きい。このことから冷却速度が氷晶分離に影響を及ぼすことがわかる。これについては次報で報告する予定である。

火山灰が風化を受けると凍上するようになる²³⁾。これは風化が進むにつれてアロフェンからハロイサイト²⁴⁾へと氷晶分離を起こしやすい結晶構造に変わっていくからであろう。

霜柱のよく立つことで知られている関東ロームにはハロイサイトやアロフェンが多く含まれている²⁵⁾。

アロフェンは北海道大学理学部孫野長治教授から提供していただいた。示差熱分析と熱天秤の測定は真空理工K.K. 吉田直行氏の御厚意による。この論文を書くにあたり、木下誠一教授、鈴木義男助教授に有益な助言をいただいた。

以上の方々に深く感謝いたします。

文 献

- 1) Beskow, F. D. G. 1935 Soil freezing and frost heaving with special application to roads and railroad. *Sewd. Geol. Soc. Ser. C*, **375**, 26th Year Book No. 3; (Translation by J. O. Osterberg 1947 Tech. Inst. Northwestern Univ., Evanston, Ill. 145 pp.)
- 2) Jackson, K. A. and Chalmers, B. 1956 Study of ice formation in soils. *Tech. Rept.*, **65**, Arctic Construction and Frost Effects Laboratory, U.S. Army Corps of Engineering, 29 pp.
- 3) Penner, E. 1958 The nature of frost action. *Nat. Res. Council Canada, Tech. paper* **53**, 10 pp.
- 4) Uhlmann, D. R. and Jackson, K. 1966 Frost heave in soils: The influence of particles on solidification. *In Physics of Snow and Ice, Part 2* (H. Ôura ed.), Inst. Low Temp. sci., Sapporo. 1361-1373.
- 5) Cass, L. A. and Miller, R. D. 1959 Role of the electric double layer in the mechanism of frost heaving. *CRREL Res. Rept.*, **49**, 1-15.
- 6) тютюнов, И. А. и Нерсесова, З. А. 1963 природа миграции воды в грунтах при промерзании и основы физико-химических приемов Борьбы с пучением. Издательство Академии НАУК СССР, МОСКВА, 156 pp.
- 7) Lambe, T. W. 1959 Mineral and chemical studies. Arctic Construction and Frost Effects Laboratory, U.S. Army, Corps of Engineers. *Tech. Rept.*, **53**, 19 pp.

- 8) Reed, T. B. and Breck, D. W. 1956 Crystalline zeolite. II. Crystal structure of synthetic zeolite, type A. *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 5972-5977.
- 9) Barrer, R. M., Bultitude, F. W. and Sutherland, J. W. 1957 Structure of faujasite and Properties of its inclusion complexes with hydrocarbons. *Trans. Faraday Soc.* **53**, 1111-1123.
- 10) Howell, P. A. 1960 A refinement of the cation Positions in synthetic zeolite type A. *Acta Cryst.* **13**, 737-741.
- 11) Seff, K. and Shoemaker, D. P. 1967 The structures of zeolite sorption complexes. I. The structures of dehydrated zeolite 5A and its iodine sorption complex. *Acta Cryst.* **22**, 162-170.
- 12) Barrer, R. M. 1958 Crystalline ion-exchangers. *In* Proceeding Chem. Soc., 99-112.
- 13) Brown, G. 1961 The x-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals. Mineralogical Society, London, 544 pp.
- 14) Bernal, J. D. and Fowler, R. H. 1933 A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions. *J. Chem. Phys.*, **1**, 515-548.
- 15) 押田勇雄 1956 岩波講座現代化学 I.F. 液体と溶液. 岩波書店, 東京, 79 pp.
- 16) Brady, G. W. and Krause, J. T. 1957 Structure in ionic solutions. I. *J. Chem. Phys.*, **27**, 304-308.
- 17) Parravano, C., Baldeschwieler, J. D. and Boudart, M. 1967 Diffusion of water in zeolites. *Science*, **155**, 1535-1536.
- 18) Simpson, J. H. and Carr, H. Y. 1958 Diffusion and nuclear spin relaxation in water. *Phys. Rev.* **111**, 1201-1202.
- 19) Anderson, D. M. and Hoekstra, P. 1965 Migration and crystallization of interlamellar water during freezing and thawing of wyoming bentonite. *CRREL Res. Rept.*, **192**, 1-17.
- 20) Mackenzie, R. C. 1957 The Differential Thermal Investigation of Clays. Mineralogical Society, London, 456 pp.
- 21) 須藤俊男 1958 粘土鉱物. 岩波書店, 東京, 273 pp.
- 22) Molloy, M. W. and Kerr, P. F. 1961 Diffractometer patterns of A. P. I. reference clay minerals. *Am. Min.* **46**, 583-605.
- 23) 大浦浩文 1964 帯広で催された談話会. 雪氷, **26**, 167.
- 24) Aomine, S. 1969 Soil clay minerals, including allophane and imogolite. The clays of Japan (Editorial Subcommittee for "The Clays of Japan" Organizing Committee 1969, *In* International Clay Conference, *ed.*), Geological Survey of Japan, 167-182.
- 25) 関東ローム研究グループ 1965 関東ローム, その起原と性状. 築地書店, 東京, 378 pp.

Summary

Frost susceptibility of powders was examined under the same external conditions (Fig. 7). The samples used in this experiment were carborandum (8, 48, 100 μ), glass beads (66~84 μ), clay minerals which contained interlamellar water and zeolite Linde A, and X (0.5~5 μ) which contained zeolitic water, Zeolites whose exchangeable cations were exchanged by other cations were also examined.

The following results were obtained; (1) Frost susceptibility of the powders depend upon the particle size. (2) The surface structure and the water of crystallization played an important role in ice segregation. (3) The heave amount of the Linde A and X depended primarily upon the exchangeable cation (Figs. 10 and 11). A correlation between the heave amount and hydration energy of the exchangeable cation was proposed.