パイロフィライト・パラゴナイト組成 間での混合層鉱物の合成

Syntheses of interstratified minerals in the compositional join pyrophyllite-paragonite

三 上 進 (Susumu Mikami)*

逸 見 吉 之 助 (Kitinosuke Henmi)*

1. 序 言

混合層粘土鉱物の合成実験について、天然の鉱物を出発物質としたものとしては雲母を用いた例が多く、Ueda and Sudo¹⁰⁾, Tomita and Sudo⁷⁾, Hoda and Hood¹⁾などの報告があり、緑泥石を出発物質としたものには Ross and Kodama⁶⁾がある。また、不規則混合層鉱物から規則混合層鉱物を合成した例として松田・逸見⁴⁾の報告がある。これらの場合はいずれももとの構造が基本となって、それが大きな変化を受けることなく混合層鉱物に変化したものと解されている。松田・逸見⁵⁾はカオリンを出発物質として各種の混合層鉱物を合成しているが、この場合はカオリンの構造が一度破壊された後に、新しい結晶相として混合層鉱物が生成されている。

一方、試薬混合物を出発物質とした混合層鉱物の合成も行われており、Koizumi and Roy³⁾, Velde¹¹⁾などは dioctahedral の混合層鉱物を、また Iiyama and Roy²⁾, Triboulet^{8) 9)}などは trioctahedral の混合層鉱物を合成している。

筆者らはパイロフィライトとパラゴナイトとの中間組成の混合酸化物を出発物質として、混合層鉱物の合成を試みた結果、2種の混合層鉱物の合成に成功し、またその生成条件を定めることができた。この研究は Koizumi and Roy³⁾の実験の延長に相当し、Velde¹¹⁾の研究に対しては、彼のカリウムに相当する物質をナトリウムに変えた実験となる。

* 岡山大学理学部地学教室

研究に際しては岡山大学理学部松田敏彦氏の御助力を受けることが多かった。報告に際して感謝する。

2. 出発物質および実験法

出発物質としては混合酸化物を用いた。市販のシリカゲルと活性アルミナの混合物に、水酸化ナトリウム水溶液を加えて乾固させ、目的の組成の混合酸化物を得た。

第1表 出発物質の化学組成

出 発 物 質	SiO ₂ (wt%)	Al ₂ O ₃ (wt%)	Na ₂ O (wt%)
Pa 0*	70.21	29.79	0.00
Pa 10	68.02	31.08	0.90
Pa 17	66.58	31.93	1.49
Pa 33**	63.02	34.03	2.95
Pa 42	61.20	35.10	3.70
Pa 50	59.53	36.08	4.39
Pa 58	57.89	37.05	5.06
Pa 67	56.12	38.09	5.79
Pa 75	54.44	39.08	6.48
Pa 83	52.77	40.06	7.17
Pa 90	51.46	40.84	7.70
Pa 100***	49.50	41.99	8.51
Pa 117	46.22	43.93	9.85
Pa 133	43.13	45.75	11.12
Pa 167****	37.01	49.35	13.64

* (Al₂)[Si₄]O₁₁: 脱水パイロフィライト組成

** {Na_{0.33}} (Al₂)[Si_{3.67}Al_{0.33}]O₁₁: 脱水バイデライト組成

*** {Na} (Al₂)[Si₃Al]O₁₁: 脱水パラゴナイト組成

**** {Na_{1.67}} (Al₂)[Si_{2.33}Al_{1.67}]O₁₁

酸化物の組成は第1表に示すとおりであり、パイロフィライトとパラゴナイトの間組成およびそれよりさらにナトリウム、アルミニウムに富む方への延長組成である。パイロフィライト組成を Py で表し、パラゴナイト組成を Pa で表し、中間組成を分子比により Py x Pa y とし、簡単のために Py x を省略して Pa y (例えば Pa 33)をもって組成の記号とした。

混合酸化物約 50 mg を純水約 20 mg とともに銀管(径 3 mm)に封入し、テストチューブ型水熱反応装置を用いて反応させ、反応後水によって急冷した。生成物はX線回折装置によって同定した。

圧力は水圧 1 kb に一定し、温度は 350°C から 500°C まで、反応時間は 10 日後後、特別な場合には 30 日間までの実験を行った。

3. 実験結果

実験結果を第2表および第1図に示した。第1図は主成分についての分類に基づいており、正確な共生関係は第2表にゆずってある。なお、第2表においては結晶相が顕著に認められる場合にそれと共生する非結晶はとくに記載しなかった。

結果は実験時間に左右されることが多い。とくに Pa 50 付近は結晶化の進展が遅く、非結晶のままの結果が出ることが多かった。結晶化を促進する方法を講じるべきであろうが、現在まだほとんど行っていない。ただ1つの試みとして、Pa 50, 400°C で約3%の合成モンモリロン石の結晶核を混入した実験を行った。同一時間で結晶核を加えないものは非結晶であるのに対し、加えたものでは著しいモンモリロン石の生長が認められた。しかしこのような方法は今後にゆずり、今回の報告は特別な工夫をこらさない実験の結果にとめた。

実験時間は普通10日間前後として、必要に応じて20日間あるいは30日間に延長した。第1図は $33 < Pa < 100$ の組成範囲については20日間前後、それ以外については10日間前後を基準にして画いた。

合成された混合層鉱物は雲母・モンモリロン石の不規則混合層と規則混合層とであ

- △ パイロフィライト, □ モンモリロン石, ○ 規則混合層鉱物,
- ① 規則混合層鉱物+その他(石英,モンモリロン石など),
- ⊖ 規則混合層鉱物+曹長石, ● 不規則混合層鉱物+規則混合層鉱物
- ⊙ 不規則混合層鉱物, ⊕ 不規則混合層鉱物+規則混合層鉱物+曹長石,
- ⊗ 不規則混合層鉱物+曹長石, ⊕ パラゴナイト, ▽ 方沸石,
- ⊕ パラゴナイト+曹長石, ▽ パラゴナイト+方沸石。

第1図 合成結果 (圧力 $P_{H_2O} = 1 \text{ kb}$)。

第2表 合 成 結 果

出発物質	実験番号	温 度 (°C)	時 間 (日)	合 成 物	
				主 成 分	副 成 分
Pa 0	67 E	350	5	PY	—
Pa 0	77 A	400	5	PY	—
Pa 0	68 B	450	7.5	PY	—
Pa 0	80	480	7	AM	—
Pa 10	86	350	27	MT, AM	—
Pa 10	773 AC	400	13	MT, AM	—
Pa 10	73	450	7	AM	MT
Pa 10	842	450	15	MT, AN	QZ, (PY?)
Pa 10	82	500	3	QZ	(CR?)
Pa 17	42	300	15	MT, AM	—
Pa 17	67 E	350	5	MT, AM	—
Pa 17	86	350	27	MT	(AN?)
Pa 17	32	375	7	MT, AM	—
Pa 17	34	400	1	AM	—
Pa 17	40	400	5	MT, AM	—
Pa 17	33	400	7	MT, AM	—
Pa 17	702 AC	400	20	MT, AM	—
Pa 17	46	420	10	MT, AM	—
Pa 17	45	443	7.5	MT, AM	—
Pa 17	683 B	450	7.5	MT, AM	—
Pa 17	84	450	15	QZ, (MLd?)	—
Pa 17	49	470	4.5	MT	CR
Pa 17	82	500	3	QZ, CR, (MT?)	—
Pa 33	42	300	15	AM	—
Pa 33	67 E	350	5	AM	—
Pa 33	673 C	350	7	AM	—
Pa 33	86	350	27	MT	AN, QZ
Pa 33	43	380	8	MT, AM	—
Pa 33	50	380	16	MT, AM	—
Pa 33	40	400	5	MT, AM	—
Pa 33	38	400	11	MT	—
Pa 33	46	420	10	MT	—
Pa 33	45	443	7.5	MT	—
Pa 33	49	470	4.5	QZ, CR	MT
Pa 33	712	500	3	QZ	AB
Pa 42	86	350	27	MT	QZ
Pa 42	85	400	17.5	MT	AB
Pa 42	81	430	20	MLo, QZ	MT
Pa 42	84	450	15	MLo, QZ	MT
Pa 42	80	480	7	MLo, QZ	MT
Pa 50	67 B	350	7	AM	CR, AN
Pa 50	86	350	27	MLo, MT	QZ
Pa 50	52	358	7	AM	CR
Pa 50	54	370	12	CR	MT
Pa 50	77 B	400	0.5	AM	AN

第2表 (つづき)

出発物質	実験番号	温 度 (°C)	時 間 (日)	合 成 物	
				主 成 分	副 成 分
Pa 50	65	400	6	AM	(AN?)
Pa 50	77 C	400	7.5	AM	(AN?)
Pa 50	77 C*	400	7.5	MT	AN, AB
Pa 50	81 *	430	20	MLo, QZ	MT
Pa 50	88	450	2	AM	—
Pa 50	87	450	4	MT	AN, AB, QZ
Pa 50	66	450	5	MT, AN	AB, (CR?)
Pa 50	76	450	20	MLo, QZ	—
Pa 50	74	480	5	QZ, MLo, AB, MT	—
Pa 50	71	500	3	QZ, AB	—
Pa 58	86	350	27	MLo	—
Pa 58	85	400	17.5	MLo	(MT?)
Pa 58	81	430	20	MLo	QZ, MT
Pa 58	73	450	7	MLo, MT	QZ, AB
Pa 67	672 C	350	7	AM	AN
Pa 67	672 CE	350	21	MT	—
Pa 67	86	350	27	MLo	—
Pa 67	56	353	15	MT	AB
Pa 67	52	358	7	AM	(AN?)
Pa 67	63	360	14	MT	—
Pa 67	54	370	12	MT	AB
Pa 67	50	380	16	MLo	MT
Pa 67	64	400	5	MT	(AN?)
Pa 67	77 A*	400	5	MT	AB
Pa 67	582	400	7	MT	AB
Pa 67	70 A	400	10	MT	AN, (AB?)
Pa 67	70 AB	400	13	MLo	(AB?)
Pa 67	70 AC	400	20	MLo	—
Pa 67	81*	430	20	MLo	(MT?)
Pa 67	45	443	7.5	MLo	—
Pa 67	68 A	450	2	AB, AN	QZ, MT
Pa 67	88	450	2	AB, AN, MT	QZ
Pa 67	89 A	450	3	MT	AB, AN, QZ
Pa 67	87	450	4	MLo	AB, QZ, MT
Pa 67	68 AB	450	9.5	MLo	—
Pa 67	68 AC	450	16.5	MLo	—
Pa 67	68 AD	450	22.5	MLo	—
Pa 67	49	470	4.5	MLo	—
Pa 67	622	480	4	MLo, AB	QZ, MT
Pa 67	712	500	3	AB, QZ	(MLo?)
Pa 75	86	350	27	MLd, MLo	—
Pa 75	72	400	13	MLd, MLo	—
Pa 75	852	400	17.5	MLd, MLo	—
Pa 75	81	430	20	MLo	(AB?)
Pa 75	732	450	7	MLo	(AB?)

第2表 (つづき)

出発物質	実験番号	温 度 (°C)	時 間 (日)	合 成 物	
				主 成 分	副 成 分
Pa 75	742	480	5	MLo, AB	—
Pa 83	672 AB	350	14	MLd	—
Pa 83	67 AC	350	21	MLd	—
Pa 83	67 AD	350	30	MLd	—
Pa 83	63	360	14	MLd	—
Pa 83	64	400	5	MLd	(AB?)
Pa 83	61	420	8	MLd	—
Pa 83	662	450	5	MLd	(AB?)
Pa 83	682 CD	450	13	MLd	—
Pa 83	76	450	20	MLd	—
Pa 83	62	480	4	MLo	AB
Pa 83	74	480	5	MLo, AB	—
Pa 83	71	500	3	AB	QZ
Pa 90	86	350	27	MLd	—
Pa 90	72	400	13	MLd	—
Pa 90	81	430	20	MLd	—
Pa 90	80	480	7	MLd, AB	—
Pa 90	83	500	3	AB, MLd, MLo	QZ
Pa 100	63	360	14	PA	AN
Pa 100	64	400	5	PA	AN
Pa 100	583	400	7	PA	—
Pa 100	612	420	8	PA	—
Pa 100	68 D	450	6	PA	—
Pa 100	83	500	3	AB, PA	—
Pa 117	673 D	350	9	PA, AN	—
Pa 117	65	400	6	AN, PA	—
Pa 117	66	450	5	AN, PA	—
Pa 133	63	360	14	AN	PA
Pa 133	64	400	5	AN	PA
Pa 133	66	450	5	AN	PA
Pa 133	62	480	4	AN	PA
Pa 167	672 D	350	9	AN	(AB?)
Pa 167	703 AC	400	20	AN	(NH?)
Pa 167	61	420	8	AN	(NH?)
Pa 167	682 D	450	6	AN	(NH?)
Pa 167	622	480	4	AN	(NH?)

PY: パイロフィライト, AM: 非結晶, MT: モンモリロン石, AN: 方沸石, QZ: 石英, CR: クリソバル石, AB: 曹長石, MLo: 雲母・モンモリロン石規則混合層鉱物, MLd: 雲母・モンモリロン石不規則混合層鉱物, PA: パラゴナイト, NH: ネフェリン水和物 I ($\text{NaAlSiO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$), *: 出発物質に合成結晶核約3%を加えて行った実験, (?): 同定の不確実な合成物。

第2図 合成層状珪酸塩のX線像。

- (1) パイロフィライト, (2) モンモリロン石(+非結晶), (3) 雲母・モンモリロン石規則混合層鉱物, (4) 雲母・モンモリロン石不規則混合層鉱物, (5) パラゴナイト+方沸石。

り緑泥石・モンモリロン石混合層, パイロフィライト・モンモリロン石混合層鉱物は得られなかった。ほかの層状珪酸塩鉱物はモンモリロン石と両端成分であるパイロフィライトおよびパラゴナイトである。

合成された層状珪酸塩鉱物のX線像を第2図に示した。

なお, 500°C 前後以上および 350°C 未満の温度条件, $0 \leq Pa \leq 33$ の組成範囲における実験はまだ不充分であり, さらに研究を継続した上で別に報告したい。

4. 考 察

雲母・モンモリロン石規則混合層鉱物が単一相として得られた出発物質は Pa 67 である。このことは同鉱物が, パイロフィライト (Pa 33) とパラゴナイト (Pa 100) との 1 対 1 の混合層であることに対応している。同鉱物は Pa 67 からはずれた両側の組成からも合成されるが, そのときはほかの生成物が混在する。

第3図には Pa 67 を出発物質とし, 温度と実験時間を変化させて行った実験の結果を示した。これに

よれば, 350°C では 7 日間程度の実験で方沸石と推定される弱いピークが認められるのみで大部分は非結晶, 15 日ないし 20 日間程度ではモンモリロン石, 27 日間では規則混合層鉱物が生成したのがわかる。また, 400°C では 10 日間までがモンモリロン石, 13 日間以上で規則混合層鉱物が生成し, 450°C では 2 日間でおもに曹長石と方沸石, 3 日間でモンモリロン石, 4 日間以上で規則混合層鉱物が生成した。

規則混合層鉱物生成に際しては, 出発物質のゲルから最初の方沸石, 曹長石などの

第3図 出発物質 Pa 67 についての合成時間と合成相の関係。

* : 方沸石+曹長石+モンモリロン石,
 □ : モンモリロン石, ○ : 規則混合層鉱物,
 ⊖ : 規則混合層鉱物+曹長石, × : 非結晶。

テクト珪酸塩が形成され、次にモンモリロン石が生じ、このモンモリロン石がさらに規則混合層鉱物へ比較的短時間に移化するという経路をたどることが明らかになった。

同様の関係は Pa 50 などを出発物質とする場合も認められ、短時間では非結晶とごく少量の方沸石、長時間では規則混合層鉱物、それらの中間的な時間ではモンモリロン石が現れている。

雲母・モンモリロン石不規則混合層鉱物は Pa 75 から Pa 90 までを出発物質として合成され、Pa 75 および Pa 83 では高温で規則混合層、低温で不規則混合層鉱物が得られた。ただし、Pa 75 で低温において合成される不規則混合層鉱物には、わずかながら長周期反射が認められる。

規則、不規則混合層鉱物の境界の位置は、第1図に示すように組成に依存しており、Pa 67 に近い側では低温、Pa 分が多くなると高温になっている。Pa 83 について境界線直下の温度で時間を延長して行った実験 (450°C; 5 日, 13 日, 20 日間) においては、不規則混合層鉱物のみ生成して不規則から規則への移行はみられなかった。

Pa 67 およびそれより Pa 分に乏しい出発物質からは不規則混合層鉱物は得られなかった。これはその組成範囲で境界線が 350°C 以下になるためであろう。

合成された不規則混合層鉱物の底面間隔は、第4図に示されるように **Pa** 分が多いほど小さい。これはモンモリロン石層と雲母（パラゴナイト）層の混合比が出発物質の組成に依存するためと考えられ、**trioctahedral** 混合層鉱物についての **Iiyama and Roy**²⁾ の結果に対応している。

今回の実験で得られた混合層鉱物は、前述のように雲母・モンモリロン石の不規則混合層と規則混合層とであり、**trioctahedral** 混合層鉱物の合成実験で得られているタルク・モンモリロン石混合層鉱物²⁾ に対応するパイロフィライト・モンモリロン石混合層鉱物は、現在まだ合成されていない。

また、パイロフィライト自体も端成分のみから生成するだけで、カリウムを含む系での実験¹¹⁾ に比較して生成範囲が著しく狭くなっている。しかし、パイロフィライト成分からパイデライト成分にかけての実験はまだ不充分的点が多く、今回の結果だけからは決定的なことは言えない。

第4図 合成相の底面間隔と出発物質の組成との関係。**Pa** 100 以下は不規則混合層，**Pa** 100 以上はパラゴナイト。

5. 結 語

パイロフィライトとパラゴナイトの中間成分およびそのナトリウムの多い方への延長に相当する混合酸化物について、水圧 1 kb での実験を行った。実験温度は 350°~500°C であるが、そのうち 350°~450°C での結論的結果を得た。350°C 未満および 500°C 前後以上の温度については今後の研究にゆずった。

(1) 両端成分を **Py** および **Pa** で表し分子比をとったとき、**Py** 100 **Pa** 0 ではパイロフィライト，**Py** 67 **Pa** 33 ではモンモリロン石，**Py** 33 **Pa** 67 では雲母・モンモリロン石規則混合層鉱物，**Py** 0 **Pa** 100 ではパラゴナイトが、各単一相として合成された。

(2) **Pa** 0 と **Pa** 33 との間ではモンモリロン石が非結晶と混在して合成され、混合層鉱物は得られなかった。

(3) **Pa** 33 と **Pa** 67 との間では規則混合層鉱物がモンモリロン石、石英と共生して合成された。この場合、まずモンモリロン石が生成され、実験時間の延長によってモンモリロン石の著しい減少とともに規則混合層鉱物の生成がみられる。

(4) **Pa** 67 と **Pa** 100 との間では、**Pa** 67 に近い部分および高温において規則混合層鉱物が生じ、**Pa** 100 に近い部分および低温において雲母・モンモリロン石不規則混合

層鈹物が生成した。不規則混合層鈹物は Pa 100 に近づくにしたがってモンモリロン石成分が少なくなっている。規則混合層と不規則混合層鈹物の境界は傾斜し、境界付近の条件では両者が混在する。

(5) Pa 100 よりもさらにナトリウムに富む領域ではパラゴナイトが方沸石と共生し、パラゴナイト生成の比率は Pa 100 から離れるにしたがって減少する。

文 献

- 1) Hoda, S. N. and Hood, W. C. (1972) *Clays Clay Miner.*, **20**, 343.
- 2) Iiyama, J. T. and Roy, R. (1963) *Clays Clay Miner.*, **10**, 4.
- 3) Koizumi, M. and Roy (1959) *Amer. Miner.*, **44**, 788.
- 4) 松田敏彦・逸見吉之助 (1973) 粘土科学, **13**, 87.
- 5) 松田敏彦・逸見吉之助 (1974) 鈹物雑, **11**, 特別号第 1 号, 152.
- 6) Ross, G. J. and Kodama, H. (1976) *Clays Clay Miner.*, **24**, 183.
- 7) Tomita, K. and Sudo, T. (1968) *Rept. Fac. Sci., Kagoshima Univ.*, **1**, 89.
- 8) Triboulet, C. (1975) *Bull. Soc. fr. Minér. Cristal.*, **98**, 136.
- 9) Triboulet, C. (1976) *Bull. Soc. fr. Minér. Cristal.*, **99**, 50.
- 10) Ueda, S. and Sudo, T. (1966) *Nature*, **211**, 1393.
- 11) Velde, B. (1969) *Bull. Soc. fr. Minér. Cristal.*, **92**, 360.

(昭和 51 年 12 月 6 日 受理)