カオリン鉱物の合成

富田 克利*

Syntheses of Kaolin Minerals

Katsutoshi TOMITA*

Abstract

This paper presents a review on the syntheses of kaolin minerals, especially on low temperature syntheses. Concerning the syntheses of kaolin minerals, many hydrothermal (from 200° to 400°C) and semihydrothermal (from 120° to 175°C) methods have been reported. Kaolin minerals are synthesized at room temperature. It is difficult to explain the rate process by the Arrhenius equation only, and it can be explained by considering that kaolin minerals formations obey the law of crystal growth. They occur only in slightly supersaturated solution in which the nucleation process is possible. Halloysite was synthesized only from such a solution.

1. はじめに

カオリン鉱物のうち、カオリナイトは水熱条件下で容易に合成され、これまでに多くの報告があるが、ハロイサイトに関しては比較的最近まで合成に関する報告がなかった。ハロイサイトは、天然ではカオリナイトより低温、低圧下で生成しており、そのような条件下での合成実験には大変長い時間を要するので、合成が成功しなかったと考えられてきた。しかし、最近では結晶成長理論を考慮することにより室温での合成実験が成功しているので、ここでは低温でのカオリン鉱物の合成について主に述べてみたい。

2. カオリン鉱物の合成

Al-Si ゲルを出発物質とした水熱条件下でのカオリン鉱物の合成に先鞭をつけたのは Noll^{34,35,36)}や Ewell & Insley¹³⁾で、Ewell ら¹³⁾の実験では、400 °C、200気圧の条件でペーマイト、カオリナイト、ディッカイトが合成された。Noll^{34,35,36)}は200~500 °C、8~40気圧の条件で、Schwarz & Brenner の方法⁴¹⁾で作った Al-Si ゲルからペーマイト、カオリナイト、パイロフィライトを合成した。その後 Roy ら^{39,40)}も Ewell & Insley¹³⁾の方法で作った Al-Si ゲルを出発物質にして600 °C、350気圧下でカオリナイトを合成し、この実験では同時にパイロフィライト、Al-モンモリロナイトも合成している。De Kimpe^{3,4)}は Leonard ら³¹⁾の方法で作った Al-Si ゲルから pH を調整することによって175 °Cでカオリナイトを合成している。その他 Rodrique ら³⁸⁾は Leonard ら³¹⁾の方法で作った Al-Si ゲルから175~250 °C、8.8~39.2気圧の条件下でペーマイト、カオリナイトを、De Vijnck^{9,11)}はやはり Leonard ら³¹⁾の方法で作った Al-Si ゲルから400 °C、500気圧でカオリナイト、パイロフィライト、ペーマイト、クリストバライトを、Eberl & Hower¹²⁾は Al-Si ゲルから250~343 °C、2000気圧でカオリナイト、パ

1985年10月25日受理

* 鹿児島大学理学部地学教室

Institute of Earth Sciences, Faculty of Science, Kagoshima University. Korimoto 1-21-35, Kagoshima 890.

イロフィライトを合成している。これらの実験では、出発物質に用いる Al-Si ゲルがどのような方法で作られたかによってカオリナイトの生成温度に違いがみられ、用いられた試料容器の材質の違いによってもカオリナイトの生成温度および圧力に違いがみられた。Noll^{34,35,36)}は温度上昇によって反応速度が変化するだけでなく、結晶化のタイプも変化することを示し、低温では 2 : 1 型より 1 : 1 型の層構造が生成するとした。そしてゲルからのカオリナイトの合成可能温度は約 250~400 °C とし、それ以上ではパイロフィライトが生成するとした。カオリナイトの反応生成速度も温度上昇に伴って Arrhenius の式を満足するように増すとした。このことについては多くの人の実験でも同様の結果が得た。しかし、150~250 °C の温度範囲でもカオリナイトが合成され、その解釈については満足なものが得られなかったが、Roy & Osborn⁴⁰⁾は溶液は高い温度では pH は同じ意味をもたず、水の密度、誘電率、そしてイオンの水和の状態も変化し、Arrhenius 式のみからカオリナイトの反応生成速度が温度上昇に伴って上昇することを説明するのには問題があるとした。また、Roy³⁹⁾は反応速度も出発物質の違いにより変化するとした。Noll^{34,35,36)}や De Vijnck^{9,10,11)}や Eberl & Hower¹²⁾は反応速度は種々の陽イオンの存在でも違うことを指摘し、Tugarinov ら⁴⁶⁾や Lagache²³⁾や Tchoubar & Oberlin⁴³⁾は CO₂ の存在によっても変化することを指摘した。カオリナイトが上記の温度範囲でのみ生成すると考えると、天然でもっと低温で生成されたと考えられるカオリナイトの成因が説明できないことになるが、それは低温では非常に反応速度が遅いため実験室で低温で合成するのは不可能なためと一時は考えられていた。しかし、Siffert⁴²⁾は海水中には珪酸がもっとなくてはならないのに意外に少ないことに目をつけた。その理由として酸化物や水酸化物がその表面にフリーなシリカを吸着させることもあるが、Krauskopf²²⁾や Harder¹⁸⁾達は塩基性酸化物はシリカと反応して直接粘土鉱物をつくり、いったん生成した粘土鉱物中の珪酸は意外に海水中に溶け出す量が少ないために海水中には珪酸が少ないと結論した (Fig. 1 および Table 1 参照)。この考えを基にして Siffert⁴²⁾は地表温度の条件で珪酸と Al 塩または Mg 塩の溶液中でカオリナイトをはじめいくつかの粘土鉱物の合成に成功した。彼は粘土鉱物が生成する条件として、1. 珪酸は monomolecular form であること。2. 溶液には塩基性塩類をつくるような陽イオンが含まれていること。3. pH は Al や Mg の水酸化物が沈澱するのに必要な値より少し低いこと、とした。また、カオリナイトが生成するには、四面体層と八面体層が形成され、それがうまく結合することが必要だが、彼は monomolecular form の珪酸を使うことにより、陽イオンが存在すると四面体層を形成することをみいだした。一方、八面体層が形成されるのも問題があり、Caillère ら²⁾は Mg²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Fe²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺を含んだ八面体層の合成には成功したが、Al の入った八面体層の合成は不成功に終わった。Siffert⁴²⁾が低温ではじめてカオリナイトの合成に成功したのは、加水した Al イオンのまわりの水和した殻が八面体層の形成を妨げていることに気づき、陰イオン複合体を出発物質にして、Ca 塩が存在するような状態で複合体を沈澱させ、塩基性アルミニウム塩を得たからである。このようにして得た塩基性アルミニウム塩と monomolecular form の珪酸とから合成した。しかし、天然では塩基性アルミニウム塩は不自然であるという問題が残った。この問題を解決したのが、Fripiat & Gastuche¹⁴⁾, Fripiat ら¹⁵⁾や De Kimpe ら^{6,7)}で、彼らの研究で Al イオンは pH が 4.5 位まで下がるまでは 4 配位を示し、4.5 以下では 6 配位をとること (Fig. 2 参照)、また、粘土鉱物が生成するためにはシリカゲル中の Si-O の結合距離が重要でそれも pH によって変化することがわかった (Fig. 3 参照)。De Kimpe ら⁷⁾は、Glasstone ら¹⁷⁾や Laidler²⁴⁾の絶対反応速度論の理論を最初に導入し、出発物質の影響について論じた。それは、最終生成物が生ずるためには出発物質の構造の再配列が必要で、出発物質と最終生成物の間には Fig. 4 に示したように、活性錯合体と呼ばれる中間相ができ、最終生成物が生成するためにはこの中間相のエネルギー障壁を越える必要があるとした。このような反応の速度定数を与える式は

Fig. 1 Solubility of clay minerals (expressed as SiO_2) in water against time. A, kaolinite ; B, hydrogen kaolinite ; C, montmorillonite ; D, hydrogen montmorillonite (after Siffert⁴²⁾).

Fig. 2 Concentration of Al^{VI} against pH of the aluminosilicate gel. ○, fresh gel ; □, gel aged in sea water for one month ; ◆, for two months ; △, for three months (after Fripiat and Gastuche¹⁴⁾).

Table 1 Solubility of clay minerals (mg SiO_2 per liter).
(after Siffert⁴²⁾)

Time (days)	Montmorillonite	H-montmorillonite	Kaolinite	H-kaolinite	Muscovite	Phlogopite
1	7	20.50	0	0	0	0
8	8.25	33.75	1.75	0	2.75	0.75
13					4.25	1.00
15	7.25	42.50	1.60	0.35		
20	6.60	44.50	0.40	0.35		
22	7.62	51.00	4.00	1.75		
30					7.10	2.00
43					8.10	2.35
206					10.50	2.00

Fig. 3 Si₁-O₁ spacing against pH (after Fripiat and Gastuche¹⁴). ▽, fresh gel ; ⊙, gel dialyzed for 8 days ; Δ, gel aged for two months.

Fig. 4 Example illustrating changes in reaction rates explained by the theory of absolute rate processes. possible ($G' - G^\circ < 0$) does not occur at ordinary temperature on account of the large energy barrier $G^\ddagger$. In the second case, the starting material has a free energy G' . The reaction is thus theoretically possible too, but will occur in this case at ordinary temperature because the energy barrier $G^\ddagger$ has disappeared. (after La Iglesia and Van Oosterwyck-Gastuche³⁰).

$$k_1 = \alpha \frac{kT}{h} e^{(-\Delta G^\ddagger / RT)}$$

で与えられるが、ここで $\Delta G^\ddagger$ は活性錯合体の生成の自由エネルギー、 T は絶対温度、 α は透過係数、 k , h , R は定数であるので、 k_1 は $\Delta G^\ddagger$ と絶対温度にのみ影響される。反応速度を大きくするためには、温度を上げるかこの活性錯合体の生成の自由エネルギー $\Delta G^\ddagger$ を小さくする必要があり、それまでは温度を上げることによってカオリナイトの合成に成功してきたが、その後適当な出発物質を選択することによって $\Delta G^\ddagger$ を小さくし、低温で合成が可能になった。出発物質としてカオリナイトが生成するのに有利な構造を有するギブサイト^{1,7,8,16}やバイエライト⁷, Si-O-Al^{IV}の構造を有する処理された沸石⁵, 層間に Al-OH を有するモンモリロナイト³⁷などを使うことによって 120–175°C で多くの人達によってカオリナイトが合成された。この場合、出発物質中の Al はある程度の量は 6 配位の形で存在していることが必要であるとした。その後、Harder¹⁸や Kittrick²¹をはじめとして多くの人達によって Al と Si を含む種々の希薄な溶液から得た均質な沈澱物から室温でカオリナイトの合成がなされた^{19,25,26,27,28,29,30,32,33}。この場合溶液の濃度は、核形成がなされカオリナイトが生成する条件として、わずかに過飽和の状態である必要があるとしている。このように溶液からの結晶成長という方法を用いることによって、合成が難しいとされていたハロイサイトも La Iglesia & Martin Vivaldi²⁶や La Iglesia & Van Oosterwyck-Gastuche³⁰によって室温で合成された。以上述べてきた合成実験結果が

ら、カオリナイトは20°C位から400°C位までの間で生成されると考えられ、天然でもこの位の温度範囲で生成すると考えられる。

3. あ と が き

天然に産するカオリナイトの生成環境の違いは、カオリナイトの結晶形態および結晶表面にみられる結晶成長模様の違いなどとして現われると思われるので、今後、高温で合成したものや室温で合成したものの結晶形態やデコレーション法による結晶表面観察などによって、天然に産するカオリナイトの結晶形態や結晶成長模様と比較し、生成条件等も推定できると思われる。最近 Tomura ら^{44,45)}は球状のカオリナイトを水熱条件下で合成したが、球状カオリナイトは高濃度(原料/水=1/4)、低温度(150~200 °C)でよく生成し、板状カオリナイトは中間の濃度(原料/水=1/256~1/16)、高温度(270°C)で良く生成するとしている。セリサイトの結晶については、Kitagawa ら²⁰⁾は産状の違いが growth spiral の違いにあらわれるとしている。

文 献

- 1) Brindley, G. W. and De Kimpe, C. : Nature **190**, 254 (1961).
- 2) Caillère, S. and Hénin, S. : *Genèse et synthèse des Argiles*, Paris, CNRS, (1961).
- 3) De Kimpe, C. : Clay Miner. **7**, 203 (1967).
- 4) De Kimpe, C. : Clays Clay Miner. **17**, 37 (1969).
- 5) De Kimpe, C. and Fripiat, J. J. : Amer. Miner. **53**, 216 (1968).
- 6) De Kimpe, C., Gastuche, M. C. and Brindley, G. W. : Amer. Miner. **46**, 1370 (1961).
- 7) De Kimpe, C., Gastuche, M. C. and Brindley, G. W. : Amer. Miner. **49**, 1 (1964).
- 8) Dennfeld, F., Siffert, B. and Wey, R. : Bull. Groupe Fr. Argiles **12**, 179 (1970).
- 9) De Vijnck, Y. : Silic. Ind. **38**, (10), 193 (1973).
- 10) De Vijnck, Y. : Silic. Ind. **40**, (2), 67 (1975).
- 11) De Vijnck, Y. : Silic. Ind. **41**, (10), 259 (1976).
- 12) Eberl, D. and Hower, J. : Clays Clay Miner. **23**, 301 (1975).
- 13) Ewell, R. H. and Insley, H. V. : Jour. Res. Nat. Bur. Stand. **15**, 173 (1935).
- 14) Fripiat, J. J. and Gastuche, M. C. : 1963 Intern. Clay Conf. Stockholm, 53, Pergamon Press (1963).
- 15) Fripiat, J. J., Lénard, A. and Uytterhoeven, J. B. : Jour. Phys. Chem. **69**, 3274 (1965).
- 16) Gastuche, M. C. and De Kimpe, C. : C.N.R.S. **105**, Paris, 66 (1962).
- 17) Glasstone, S. K., Laidler, J. and Eyring, M. : *The Theory of Rate Processes*, McGraw Hill (1941).
- 18) Harder, H. : Geochim. Cosmochim. Acta **29**, 429 (1965).
- 19) Hem, J. D. and Lind, J. C. : Science **184**, 1171 (1974).
- 20) Kitagawa, R., Takeno, S. and Sunagawa, I. : Miner. Jour. **11**, 282 (1983).
- 21) Kittrick, J. A. : Clays Clay Miner. **18**, 261 (1970).
- 22) Krauskopf, K. B. : Geochim. Cosmochim. Acta **10**, 1 (1956).
- 23) Lagache, M. : Bull. Groupe Fr. Argiles **17**, 71 (1966).
- 24) Laidler, K. J. : *Chemical Kinetics*, McGraw-Hill (1950).
- 25) La Iglesia, A. and Martin Vivaldi, J. L. : Proc. 1972 Int. Clay Conf. Madrid, 173 (1972).
- 26) La Iglesia, A. and Martin Vivaldi, J. L. : Clay Miner. **10**, 401 (1975).
- 27) La Iglesia, A., Martin Vivaldi, J. L. and Lopez Agayo : Clays Clay Miner. **24**, 36 (1976).
- 28) La Iglesia, A. and Serna, J. : Estud. Geol. Madrid **30**, 281 (1974).
- 29) La Iglesia, A., Martin Caballero, J. L. and Martin Vivaldi, J. L. : C. R. Acad. Sci. Paris **279**, 1143 (1974).

- 30) La Iglesia, A. and Van Oosterwyck-Gastuche, M. C. : Clays Clay Miner. **26**, 397 (1978).
- 31) Leonard, A., Suzuki, S., Fripiat, J. J. and De Kimpe, C. : Jour. Phys. Chem. **68**, 2608 (1964).
- 32) Linares, J. and Huertas, F. : Science **171**, 896 (1971).
- 33) Lind, J. C. and Hem, J. D. : U.S. Geol. Surv. Water Supply Pap. **1827-G**, 83 (1975).
- 34) Noll, W. : Neues Jahrb. Miner. Geol. Palaeontol. Abh. Abt. A. **70**, 67 (1935).
- 35) Noll, W. : Miner. Petrog. Mitt. **48**, 210 (1936).
- 36) Noll, W. : Kolloid Zeit. **107**, 181 (1944).
- 37) Poncelet, G. M. and Brindley, G. W. : Amer. Miner. **52**, 1161 (1967).
- 38) Rodrique, L., Poncelet, F. and Herbillon, S. : Proc. Intern. Clay Conf. Madrid, 187 (1972).
- 39) Roy, R. : C.N.R.S. **105**, Paris, 83 (1962).
- 40) Roy, R. and Osborn, E. F. : Amer. Miner. **39**, 853 (1954).
- 41) Schwarz, R. and Brenner, A. : Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**, 1433 (1923).
- 42) Siffert, B. : Mém. Serv. Carte. Géol. Alsace Lorraine **21**, 86 (1962).
- 43) Tchoubar, C. and Oberlin, A. : Bull. Groupe Fr. Argiles **18**, 51 (1966).
- 44) Tomura, S., Shibasaki, Y., Mizuta, H. and Kitamura, M. : Clays Clay Miner. **31**, 413 (1983).
- 45) Tomura, S., Shibasaki, Y., Mizuta, H. and Kitamura, M. : Clays Clay Miner. **33**, 200 (1985).
- 46) Tugarinov, A. I. and Naumov, V. B. : Geochem. Intern. 161 (1973).