陽イオン交換モンモリロナイトの加熱生成物

佐藤 満雄*・北尾 浩一*・阿部 和代*

On the heating products of cation exchanged montmorillonite

Mitsuo SATO, Koichi KITAO and Kazuyo ABE

Abstract

Montmorillonite has been classified into Cheto-type and Wyoming-type, on the basis of their heating products. In order to test the validity of this criterion, montmorillonite samples were exchanged with various cations such as Na, K, Ca, and Mg ions, and their heating products were examined. It is easily confirmed that (1) Mg and Ca ions added are very effective for the formation of high quartz phase, (2) Na and Mg ions are effective for the formation of cristobalite phase, and (3) K ion is effective for the formation of spinel phase. Changes in X-ray powder pattern with heating temperatures suggest that high quartz phases formed are a kind of solid solutions, $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ or $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. All the results obtained show that the heating products do not depend on the characteristics of constituting layer sheets, but those of exchangeable interlayer cations. A factor analysis was also applied to estimate quantitatively the individual effect of cations including alkali metal, alkali earth metal and transition metal ions for the formation of various phases.

1. 緒 言

2 八面体型スメクタイトのうち狭義の意味でのモンモリロナイトには高温加熱生成物として高温石英相（以後 β 石英相とする）とスピネル相を生成する 2 種のタイプが存在することが Bradley & Grim¹⁾ により最初に指摘された。両タイプの構造化学的差異として彼らは四面体サイトの Si, Al 置換量の大小にその根拠を求めた。その後, Grim & Kulbicki²⁾ は多数のモンモリロナイト試料について同様の加熱実験と共に化学分析, 陽イオン交換容量, 示差熱分析, 赤外スペクトルデータを検討し, 2 種類のタイプへの分類の妥当性を確認したが, 加熱生成物の特徴として β 石英相とクリストバライトームライト相とするのが適当である

と結論した。また, これらの代表的試料の産地に因んで, β 石英相を生じる試料を Cheto 型, クリストバライトームライト相を生じる試料を Wyoming 型と名付けることを提案した。この 2 種のタイプの構造化学的差異は四面体サイトよりはむしろ八面体サイトでの陽イオンの置換量すなわち八面体サイトでの Mg 置換量の大きいものが Cheto 型であり, 小さいものが Wyoming 型であるというのが彼等の主張である。構造内の四面体サイト, 八面体サイトでのイオンの置換量と熱的性質との関係は, その後, Takeshi & Uno³⁾, 宇野・武司⁴⁾, Uno, Kohyama, Sato and Takeshi ら⁵⁾ によっても検討されたが, 十分な結論には達していない。

ところが, これら四面体, 八面体サイトでの置換量とは別に, 層間交換性イオン種の違いがモンモリロナ

平成元年 10 月 1 日受付, 平成元年 12 月 13 日受理

*群馬大学工学部応用化学科

Department of Chemistry, Gunma University, Tenjin cho 1-5-1, Kiryu, Gunma 376.

イトの熱的性質に少なからぬ影響を与えていることが Mieling, Schieltz & King⁴⁾, Grim & Kulbicki ら²⁾により報告されていることも見逃すことはできない。特に, Grim & Kulbicki²⁾は, 例え β 石英相を生じる試料でも, Na^+ または K^+ イオンで層間を交換した試料ではもはや β 石英相の生成を見ないことを報告しておきながら, 何故その差異を八面体サイトの置換量に求めたのかについて十分な説明をしていない³⁾。いずれにせよこれらの論文はその様な現象が認められると言う程度の記述であり, 交換性陽イオンの種類と加熱生成物の関係について十分考察を加えているとは言い難い。本研究は Cheto 型試料を用いてこの点を明らかにすることを目的とした。

2. 実験

2.1 試料

山形県左沢産モンモリロナイト (クニミネ工業) の化学分析値とそれより導かれた組成式を Table 1 に示す。不純物として α 石英を含む 900°C 加熱生成物として β 石英相を生ずるので Cheto 型と判断されるが (Fig. 1), 八面体サイトにおける Mg 含有量の点からは Wyoming 型とも判断される試料である。

Table 1. Chemical composition of the montmorillonite and its chemical formula (宇野・武司¹⁰⁾)

SiO_2	54.58
TiO_2	0.02
Al_2O_3	22.76
Fe_2O_3	0.84
FeO	0.51
MnO	0.01
MgO	2.26
CaO	0.37
Na_2O	2.06
K_2O	0.05
$\text{H}_2\text{O}(+)$	5.80
$\text{H}_2\text{O}(-)$	10.74
Total	100.00

2.2 実験計画

加熱実験における要因と水準を Table 2 に示した。

2.3 実験方法

乳鉢で十分摩砕した試料 10 g を各陽イオンを含む 1 N 酢酸塩溶液 500 cc 中で数回バッチ処理を繰り返し, 十分に水洗し, 乾燥した後加熱処理した。混合イ

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of heating products for untreated montmorillonite

Table 2. Factors and levels

Factors	Levels
Exchangeable cation	Na, K, Ca, Mg, K+Na, K+Mg, K+Ca, Na+Mg, Na+Ca, Mg+Ca
Heating temperature (°C)	800, 900, 950, 1,000

オン溶液は 1:1 の等濃度混合液を用い, 加熱は電気炉で, 所定温度で 30 分処理した. 処理試料粉末 X 線は回折計により生成物の同定を行なった.

3. 結 果

Fig. 2 に K^+ , Fig. 3 に Na^+ , Fig. 4 に Mg^{2+} , Fig. 5 に Ca^{2+} 処理による加熱生成物の X 線粉末パターン変化を示した. K^+ 交換試料では β 石英相も, クリストバ

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of heating products for K^+ ion exchanged montmorillonite

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of heating products for Na^+ ion exchanged montmorillonite

ライト相の生成も認められない。Na⁺交換試料では900, 950°Cで β 石英相の生成, 1,000°Cでクリストバライト相の生成と β 石英相の消失が認められる。Mg²⁺, Ca²⁺交換試料ではいずれも900°C以上で β 石英相の生成が顕著であり, クリストバライト相の生成も少量

であるが認められる。一方, 原試料に混入していた α 石英は加熱処理によりほとんど影響を受けていないことがこれらの粉末回折のパターンより明らかである。加熱生成相としてはこの他にそれほど顕著ではないがスピネル相の生成をK⁺, Na⁺交換試料で確認することが出来る。1,000°C加熱パターン中に確認された結晶

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of heating products for Mg⁺ ion exchanged montmorillonite

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of heating products for Ca⁺ ion exchanged montmorillonite

Table 3. Exchangeable cations of montmorillonite and heating products at 1,000°C

cations	Q	C	S
K	—	—	++
Na	—	++	+
Mg	+++	++	—
Ca	+++	+	—
K+Na	—	—	+
K+Mg	+++	—	+
K+Ca	+	—	—
Na+Mg	+	+++	+
Na+Ca	++	++	—
Mg+Ca	+++	++	—

+ detected
— not detected

Q: β -quartz phase, C: cristobalite phase,
S: spinel phase

相と交換イオン種の間係を Table 3 に示す、これより次の事が明かである。

- (1) Mg^{2+} , Ca^{2+} は β 石英相の生成にきわめて効果的である。
- (2) Na^+ , Mg^{2+} はクリストバライト相の生成に効果的である。
- (3) K^+ はスピネル相の生成に効果的であるがクリストバライト相の生成を逆に抑制する。
- (4) Ca^{2+} はスピネル相の生成を抑制する。

次に加熱温度、交換イオン種の違がそれぞれの結晶生成相に及ぼす効果を見るため原試料中に混入している α 石英の 101 回折線強度 (I_α) と、生成相の最大強度 (I) との比 I/I_α を求め Fig. 6, 7, 8, 9 に示した。Fig. 6, 7 より β 石英相の生成量が最大となるのは 950°C であり、1,000°C ではむしろ減少の傾向が認められる。Fig. 6, 7 と Fig. 8, 9 の縦軸スケール (強度比) を比較すれば判るように、クリストバライト相やスピネル相の生成量は β 石英相に比べてはるかに少量で

Fig. 6 Variation of production amount of high quartz phase with heating temperature. The ordinate axis shows X-ray intensity ratio of high quartz phase to low quartz involved, while the abscissa the heating temperature.

Fig. 7 Variation of production amount of high quartz phase with heating temperature. The expression of the ordinate and abscissa axes in the same as Fig. 6. In contrast to Fig. 6, cases are shown in which the samples are treated with mixed cations.

Fig. 8 Variation of production amount of cristobalite phase with heating temperature. The ordinate axis shows X-ray intensity ratio of cristobalite phase to low quartz involved.

ありまた、生成量が最大となるのは、1,000°C かそれ以上であることが明かである。

4. 考 察

緒言で述べたように、四面体サイトまたは八面体サイトの陽イオンの種類と置換量の違いが加熱生成物の違いを生じる主な原因であるとする説が一般的であるが本実験に関する限り、層間交換イオン種の種類が加熱生成物の種類に非常に大きな影響を与えていることは疑いのない事実と言えよう。特に、 β 石英相の生成に関して注目すべき点として次の事があげられる。(1) たとえ Cheto 型試料でも既存の層間イオンを K^+ , Na^+ 等で交換するとき、もはや β 石英相を生成することはない。(2) 上の試料を Mg^{2+} または Ca^{2+} で再処理することにより再び β 石英相の生成が認められる。(3) Wyoming 型とされている群馬県横川産モンモリロナイト試料でも Mg^{2+} 交換処理により、明らかに β

Fig. 9 Variation of production amount of spinel phase with heating temperature. The ordinate axis shows X-ray intensity ratio of spinel phase to low quartz involved.

石英相が出現する。(4) β 石英相生成量の最高温度は 950°C であり、1,000°C ではむしろ減少の傾向を示す。(1)(2)(3) はあきらかに β 石英相の生成に関与するものは層間イオン種の Mg^{2+} , Ca^{2+} であることを示し、(4) はこの生成物が 1,000°C 以上で不安定なものであることを示している。純粋な SiO_2 が 1,000°C で分解することは、ある種の鉱化剤が存在する場合を除いてほとんど期待できない。事実、本試料中に混入している α 石英は本実験を通してほとんど変化を受けていないことは X 線粉末パターンより容易に確認できる。したがって、生成 β 石英相は混入している α 石英より転じたものではなく、 β 石英構造をもつ化合物が新たに生成したものと理解したほうがよいであろう。 β 石英構造をもつ固溶体として現在まで知られている系としては

(1) $MgO-Al_2O_3-SiO_2$	Schreyer & Schairer ⁽⁸⁾
(2) $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$	Roy ⁽⁶⁾
(3) $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$	Petzolt ⁽⁵⁾

(4) $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Schairer & Yagi⁷⁾

などがある。この中で $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系での固溶体 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2$ は $x = 2-10$ の広範囲にわたり β 石英構造をとることが報告されている。また、これら生成固溶体は準安定相であり、結晶析出温度のままで長時間保持するか、より高温に加熱するとき容易に分解変換することが報告されている¹²⁾。以上のことから本実験では β 石英相の生成機構として次の反応式が考えられる。

モンモリロナイト基本層 $(\text{Al, Fe, Mg})_2(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2n\text{H}_2\text{O}$ を M, 層間中の交換性イオンを W^+ , 添加陽イオン Mg^{2+} , Ca^{2+} を Z^{2+} で示すと、イオン交換により

加熱により

上の化学式中で Mg 系は既に Schreyer & Schairer⁸⁾ によって確認報告されているが、Ca 系についての報告はない。今後の検討が必要である。

クリストバライト、スピネル相については β 石英相ほどの十分のデータがないためその生成については詳しい議論ができないが、Table 2 を見る限りでは両相の間に排反関係、すなわち、クリストバライト相とスピネル相は同時に生成することはなさそうである。またこれら両相が純粋な SiO_2 および MgAl_2O_4 であるかどうかの問題は今後に残されている。

5. 要因解析

上に述べた効果をより明瞭にするために要因解析システム FACTAN¹³⁾ による要因解析を行なった。この解析には上の添加イオンの他に新たに遷移金属イオンの結果も加えた。遷移金属イオン添加試料の加熱処理は 2.3 の項で述べた方法と全く同一である。解析のためのデータとしてはこれら生成物の X 線粉末パターン中、比較的共通に出現する 22 点の 2θ 値とその強度を測定し規格化した。システム FACTAN は観測データ—データ変換—主成分変換—因子分析—要因分析を一貫して実行するものであり、プログラムとしては (a) EIGEN, (b) ROTATION, (c) ANOVA から構成され

Fig. 10 Factor analysis of various cations for the formation of high quartz phase (a), cristobalite phase (b), and spinel phase (c). The ordinate axis shows the estimated main effect of them, while the abscissa the cations added

ている。本実験は二元配置であるが繰り返し実験を行なわなかったため要因の主効果のみで交互作用についての情報は得られなかった。 β 石英、スピネル、クリストバライトの生成に及ぼす添加陽イオンの主効果を Fig. 10 に示す。縦軸は平均因子得点を示しこの値の大きいものほど効果が大きであるとみなせる。厳密には分散分析を行なってその効果を評価するものであるが紙面の都合上その結果は省略する。この結果より Li^+ ,

Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺ イオンがβ石英型構造生成に, Na⁺ イオンがクリストバライト型, Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ イオンがスピネル型構造生成に寄与しているとなしてよい。

文 献

- 1) Bradley, W.F. and Grim, R.E.: Am. Mineral., **36**, 182 (1951).
- 2) Grim, R.E. and Kullbicki, G.: Bull. Soc. Franc. Ceram., **36**, 21 (1957).
- 3) Grim, R.E. and Kulbicki, G.: Am. Mineral., **46**, 1329 (1961).
- 4) Mielentz, R.C., Schietz, N.C. and King, M.E.: Clays Clay Miner., 3rd Conf., 146 (1955).
- 5) Petzolt, J.: Glastech. Ber., **40**, 385 (1967).
- 6) Roy R.: Z. Kristallogr., **111**, 185 (1959).
- 7) Schairer, J.F. and Yagi K.: Am. J. Sci., Bowen vol., 471 (1952).
- 8) Schreyer W. and Schairer J.F.: Z. Kristallogr., **116**, 60 (1961).
- 9) Takeshi, H. and Uno Y.: Mineral Soc. Japan, special vol. 1, 98 (1971).
- 10) 宇野泰章, 武司秀夫: 鉱物学雑誌 **14** 特別号, 90 (1979).
- 11) Uno Y., Kohyama N., Sato M. and Takeshi H.: Proc. Int. Clay Conf., Denver, 66 (1985).
- 12) Schultz, H., Muchow, G.M., W. Hoffman and Bayer G.: Z. Kristallogr., 133, 91 (1971).
- 13) Sato, M and Shinozaki A: Proc. 7th Int. CODATA Conf., KYOTO, 548 (1981).