天然および合成蛇紋石の加熱変化特に 発熱現象について

清 浦 雷 作・伊 藤 善 高

(東京工業大学)

Study on Thermal Transformation in the Synthetic and Natural Serpentines, especialy Exothermic Reaction of Serpentine

By Raisaku KIYOURA and Yoshitaka ITO

前 書 き

天然および水熱合成による蛇紋石 ($3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) の加熱に伴う変化については既に研究があり、著者らも報告¹⁾²⁾を提出した。H. Haraldsen³⁾ は X 線的研究を行い蛇紋石は $500 \sim 700^\circ\text{C}$ で構造水の放出と共に原構造を失い、徐々にフォスフェライト (苦土橄欖石, Mg_2SiO_4) に変化し、 1000°C 以上ではクリノエンスタタイト (輝石族) (MgSiO_3) の X 線図が認められると報じた。S. Cailliere⁴⁾ は 650°C で脱水後蛇紋石の構造を失い、非晶質に移行し、さらに 750°C で発熱現象を伴いフォスフェライトとエンスタタイトになると推論した。然し、いずれの報文でも 800°C 附近の発熱を伴う変化については充分明かでなく、カオリナイト族礦物の約 1000°C における発熱現象と比較対照する時極めて興味を覚えるだけでなく、蛇紋石の加熱変化を明かにすることは、蛇紋石を原料とする耐火物の製造に有益な資料を与えるものと信じ本研究に着手した。

I. 試 料

試料には天然蛇紋石以外に水熱合成によつて得た鉄を含まない純蛇紋石を用いた。天然蛇紋石は朝鮮九峰石純鉾山の母岩として得られたもので比重 2.46 を示し、化学分析値は次の通りである (清浦研究室、加藤竹蔵、清水尚による分析値)。

合成蛇紋石⁵⁾ は $\text{MgO} : \text{SiO}_2 = 3 : 2$ のモル比の純酸化物の混合物を $410 \sim 430^\circ\text{C}$, $240 \sim 260$ 気圧で 120 時間水熱反応させて得たもので、また上記の混合物を $130 \sim 140^\circ\text{C}$, $2.5 \sim 3.5$ 気圧、および $160 \sim 170^\circ\text{C}$, $6 \sim 8$ 気圧で夫々 40 時間水熱反応せしめ、僅かの蛇紋石の生成を確認した H-1 と H-2 の両水熱処理物⁶⁾ も比較のため用いた。又 MgO と SiO_2 との固体反応を研究して考察の資料としたが、用いた MgO と SiO_2

Ig. Loss	MgO	SiO ₂	FeO	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	NiO	CaO	Total
13.28	40.69	39.52	4.42	0.67	0.55	0.26	tr.	99.39%
(理論値 $\cdots \text{H}_2\text{O}$ 13.00%, MgO 43.65%, SiO_2 43.35%)								

は滑石と蛇紋石の水熱合成研究⁷⁾ に用いたと同一の純酸化物である。

II. 天然および合成蛇紋石の加熱変化

(a) 熱天秤、示差熱分析の測定結果 天然蛇紋石および合成蛇紋石等の測定結果を Fig. 1, 2 に掲げた。

Fig. 1 Differential thermal analysis curves of serpentines and brucite

蛇紋石は約 100°C で吸着水の一部放出、約 $500 \sim 700^\circ\text{C}$ で構造水の放出に伴う吸熱と減量、さらに天然物では $760 \sim 810^\circ\text{C}$ 、合成物では $790 \sim 850^\circ\text{C}$ に急激な発熱反応を認める。特に示差熱分析曲線では、構造水の放出完了と発熱

Fig. 2 Dehydration curves of serpentines

Table 1 X-ray data

Heated temperature of synthetic serpentine & d, I.

100°C		700°C		780°C		810°C		880°C		1000°C, 3 hrs		Mg ₂ SiO ₄ ⁵⁾		MgSiO ₃ ⁵⁾	
d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I
7.60	VS	7.60	VS	—	—	—	—	—	—	3.56	m	3.89	0.40	—	—
4.30	W	4.32	m	4.32	W	4.32	WW	—	—	3.17	m	—	—	3.16	1.00
3.64	m	—	—	—	—	—	—	—	—	2.77	m	2.77	0.40	—	—
2.65	} BS	2.58	BS	—	—	—	—	—	—	2.56	m	—	—	2.55	0.27
2.47		—	—	—	—	—	—	—	—	2.48	BS	2.45	0.40	—	—
—	—	2.25*	WW	—	—	—	—	—	—	2.26	m	2.26	0.40	—	—
1.73	WW	—	—	—	—	—	—	—	—	2.15	W	2.15	0.11	—	—
—	—	1.70*	W	—	—	—	—	—	—	1.74	S	1.74	1.00	—	—
1.55	S	1.55	S	1.55	WW	—	—	—	—	1.67	W	1.67	0.10	—	—
1.295	WW	—	—	—	—	—	—	—	—	1.64	m	—	—	1.64	0.13
										1.49	BS	1.49	0.32	1.49	0.40
										1.39	W	1.395	0.20		
										1.35	W	1.35	0.28		

* Due to line of Mg₂SiO₄

性の廻折線 (020) (060) の2本のみ残留して非質晶が主体となり、810°C ではただ (020) に相当する極めて微弱な1本を残留してほとんど非晶状態を、又880°C では完全な非晶状態を呈した。さらに1000°C で3時間加熱すると明瞭な結晶状態を呈し、廻折線はすべて苦土橄欖石および輝石群に属する MgSiO₃ に

(蛇紋石)

(非晶質)

(構造水の放出)

蛇紋石の構造水の放出に伴い微構造は非晶質が主体となるが、新たに苦土橄欖石の構造が微弱に現れ、なお蛇紋石の構造を一部残留する。この反応生成物は

反応開始の両温度間の境界が天然物では不明瞭であるが、合成物では極めて明瞭である。さらに注目すべき点は天然蛇紋石中の MgO は 500°C 以下の加熱では 2N 塩酸にほとんど溶出しませんが、構造水の放出後、すなわち発熱反応直前の状態では MgO の大部分が容易に溶出し、極めて活性状態を呈することである。

(b) X 線廻折線の測定結果 特に加熱による熱変化の比較的明瞭な合成蛇紋石について、加熱に伴う結晶格子の変化を粉末 X 線写真から検討した。試料の加熱条件とその測定結果を Table 1 にかかげた。なお、合成蛇紋石は微晶集合体であるため、加熱物についての光学的測定はできなかった。

蛇紋石の構造水の放出直後の 700°C では結晶格子が崩解し始めるが、不完全ながらも網状構造を残留する。一方、これに垂直方向の週期性を示す廻折線は消失し、別に苦土橄欖石 (Mg₂SiO₄) の廻折線に相当する新たな線が2本現れた。この廻折線は微弱なので数回反覆撮影を試みたが全く同一結果を得た。しかし、この2本の廻折線は 800°C 前後の発熱反応の過程では再び消滅した。780°C では微弱な蛇紋石の網状構造

相当し、廻折線の強さから判定すれば両者はほぼ同モル数生成したもののように思われる。

(c) 実験結果の考察 上記の諸実験結果と著者らが既に報告した蛇紋石等についての研究結果²⁾ から考察すると、蛇紋石は加熱に従い次のような反応過程をとると考える。

非晶質を主体とするために化学的に極めて反応性に富む状態を現出する。

760~810°C で上式の反応が顕著な発熱現象を伴って進行し、発熱の直後には (I) で生成した苦土橄欖

石の構造が全く消滅し、反応生成物はある期間中は非晶状態を現出する。

さらに高温になると、これらの結晶が発育し、上式のように苦土橄欖石 Mg_2SiO_4 と輝石群に属する $MgSiO_3$ の結晶が生成する。

上記の (II) の反応に伴う発熱現象が極めて短時間に完了するのは、反応物質 (MgO , SiO_2) が非晶状態であるために極めて活性であること、および反応物質が分子的混合状態にあることに原因する。すなわち、反応が短時間に完了し、生成物の結晶核が直ちに生成する場合にこのような顕著な発熱現象を伴うものと考ええる。また、発熱現象は生成した輝石族鉱物が高温水蒸気の存在で他の結晶に変化する場合等にも可能であるとし、天然の斜方頑火輝石を試料とし、これを水蒸気の存在下に 900~940°C で8時間加熱し、変化の有無を X 線と鏡検によつて検討したが、結晶格子はそのまま残留し、ただ幾分か対称性が減ずる程度であつたので、これが直接に発熱現象の原因でないことを確認した。

III. MgO と SiO_2 の固体反応に現れる発熱現象

(a) 実験の条件とその結果 MgO と珪酸ゲルを Table 2 記載の条件で瑪瑙乳鉢中で充分混和し、表記温度で乾燥した後加熱に伴う変化を示差熱分析により、又一部の試料については熱天秤と X 線試験を実施し、 $MgO-SiO_2$ 系の水和混合物の固体反応を検討した。示差熱分析の測定結果を Fig. 3 に、同実験の No. 1 の試料の熱天秤による加熱重量変化を Fig. 2 に、また天然水滑石 (Brucite, $MgO \cdot H_2O$) の結果を Fig. 1 に参考として掲げた。

Fig. 3 Differential thermal analysis curves of pure $MgO-SiO_2$ systems.

Table 2 Reaction between pure MgO and SiO_2

(Reacting conditions and results)

Exp. No.	Mixing conditions			Results of the reactions	
	MgO : SiO_2 Mol. ratio	Addition of water	Drying temp. °C	$MgO \cdot H_2O$ %	Exothermic reactions of 800°C
1	3 : 4	Added	320	5	Sharpe, Maximum temp. rise 80°C
2	1 : 1	Added	340	8	Wide range
3	3 : 2	Added	280	21	Big, temp. rise 30°C
4	3 : 1	Added	290	40	Medium, temp. rise 20°C
5	2 : 1	Added	300	25	Weak
6	No. 5	(Dry)	—	0	None
7	No. 6 + SiO_2	None	330	0	Very wide range
8	1 : 1	None	310	17	Very wide range

(b) 実験結果の考察 常温で微粒 MgO と珪酸ゲルに水を加えて混合し反応せしめた場合に過剰の MgO は含水物 ($MgO \cdot H_2O$) となつて存在し、この量は珪酸の混合比が大となるに従い減少する事実を確認した。すなわち、珪酸添加量の大なる実験 1 ではなくて遊離の $MgO \cdot H_2O$ がほとんど消失している。このことを W. Jander 氏⁹⁾ は高温の場合に認めている。しかもこの実験 1 の試料は H-1, H-2 の両水熱処理物と同様に $550^\circ C$ 附近に僅かながら吸熱および減量を示し、また X 線図にも蛇紋石の強線に相当する線を認めたが、このことは上記反応条件下ですでに非晶〜微晶の含水苦土珪酸塩が生成することを示す。 MgO と SiO_2 との固体反応でも $800^\circ C$ 前後に顕著な発熱反応が天然および合成蛇紋石におけると全く同様に現れるが (Fig. 1, 3) MgO と SiO_2 の混合比と水分添加の有無によつて発熱の状態が異なり、実験 4, 3 および 1 では次第に発熱量が増大し、実験 1 で最高を示し、反応曲線の上昇も最も急速である。なお、この発熱反応は非可逆で、また始発温度は MgO と珪酸ゲルの混合物に比較し水熱合成蛇紋石がやや低温側にあり、 FeO 等を含む天然蛇紋石では $800^\circ C$ 以下と順次低下している。又 MgO と SiO_2 の混合比 2:1 のものを加熱し (実験 5) 苦土橄欖石の生成を X 線的に確認し、且つこれに発熱現象の無いことを確認した (実験 6) 後に、さらに珪酸ゲルを $MgO : SiO_2 = 1:1$ となるように添加し加熱した場合 (実験 7)、および $MgO : SiO_2 = 1:1$ の混合比の場合 (実験 2, 8) では共に発熱の温度範囲が拡がり $1100^\circ C$ 附近におよび、水分の存在の多少と混合比が本反応に重大な影響を与えることを知る。実験 1 の試料を実験 1 と同様に加熱し $700, 770$ および $800^\circ C$ において各試料を採取した場合、おのおの極めて微弱ではあるが X 線図に蛇紋石の強線に相当する廻折線を 2 本だけ認め、さらに温度を上昇し発熱反応終了後 870 および $950^\circ C$ に加熱した場合、両者共主として $MgSiO_3$ の廻折線を認めた。

上記の実験諸事実から MgO と SiO_2 の水和混合物の固体反応において $800^\circ C$ 附近に認められる顕著な発熱反応は結晶の転移等に起因する現象ではなく、

$[Mg_2SiO_4(\text{非晶質}) + SiO_2(\text{非晶質}) \rightarrow 2 MgSiO_3]$ 、或いは $[3 Mg_2SiO_4(\text{非晶質}) + SiO_2(\text{非晶質}) \rightarrow 2 Mg_2SiO_4 + 2 MgSiO_3]$ に起因することが推論され、蛇紋石の $800^\circ C$ 前後に現れる発熱現象と極めて類似し、蛇紋石の加熱変化について行つた著者らの推論を肯定する結果を示した。

総 括

(1) 蛇紋石を加熱した場合 $500 \sim 700^\circ C$ における構造水の放出後に結晶格子は網状構造を残留するが、これに垂直方向の週期性を消失し、同時に新に Mg_2SiO_4 の構造を微弱に認める。 $800^\circ C$ に接近するに従い網状構造も微弱となり、遂に非晶質となり、化学的に活性状態を呈する。

(2) 蛇紋石を加熱した場合 $800^\circ C$ 附近に現われる発熱現象は活性状態にある MgO と SiO_2 の分子的混合物が反応し Mg_2SiO_4 と $MgSiO_3$ の結晶核を短時間に生成する際の現象であると推論した。

(3) (2)の反応生成物は非晶質であるが $1000^\circ C$ 、3 時間の加熱で結晶は発育し Mg_2SiO_4 と $MgSiO_3$ の X 線廻折線を明瞭に現出する。

(4) MgO と SiO_2 の混合水和物の固体反応によつても蛇紋石と全く同様に $800^\circ C$ 附近で急激に発熱現象を伴いながら Mg_2SiO_4 と $MgSiO_3$ が生成することを確認した。

本研究に当り本学地学教室山田久夫助教授および岩井津一講師から多くの助言と援助を受けたことを深謝する。本研究費は文部省科学研究費、服部奉公会の援助を受けたことを記し謝意を表する。

文 献

- 1) 清浦, 伊藤, 奥田, 窯協, **56** 120 (1948)
- 2) 清浦, 伊藤, 升水, 窯協, **60** 264 (1952)
- 3) H. Haraldsen, *Zbl. Mineral Geol.*, A, **1928** 297
- 4) S. Cailliere, *Bull. Soc. France Mineral*, **59** 163 (1936)
- 5) 久保輝一郎, X 線廻折による化学分析法, 186 (1947)
- 6) W. Jander, J. Wuhler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **226** 225 (1936)

(4/1/53 受附)

—原稿はキレイに書いて下さい—

これは校正係と印刷屋の工員からの心からなるお願いです。

孫 引 の 記

週刊朝日 10 月 4 日号 小島亮一氏のフランス通信に、パリ留学中の先生の話として「学者の社会的使

命は、難解なことをやさしく、明瞭にいゝ表わすことである。むづかしいことを、むづかしくいつて通るなら、何も世の中に学者を養つておく必要はない」と学生に教えていた」として、学者には学者の「明瞭さ」大衆には大衆としての「明瞭さ」があるといっている。

復古調の時勢であつても遠慮は無用、マツカーサー憲法はまだ生きている。私たちはもつとお互いに明瞭にやりたいものである。