論文・Paper

ハロイサイト鉱物の層間水の脱水機構

岡 田 清・小 坂 文 子

(東京工業大学 工学部 無機材料工学科)

室温において相対湿度条件を変化させた際のハロイサイト鉱物の層間水の脱水機構について重量変化の測定と粉末X線回折法を用いて検討した。相対湿度を 60~10% まで変えた雰囲気中での層間水の脱水反応がほぼ平衡状態に達するには 3~5 日程度の時間を必要とする。脱水の際の構造変化について非干渉モデルと干渉モデルの両方を検討した。その結果、(00 l) の高次の回折線の出現位置から非干渉モデルは脱水モデルとして不適当であると結論された。これに対して、干渉モデルについて強度比較法により検討した結果、ハロイサイト 10 Å の層と脱水相のハロイサイト 7 Å の層とは脱水により 2 相分離の関係になっていることが判明した。この結果を少し理想化して考えると、脱水反応は一つの結晶子の外側から内部へと層に垂直な方向に優先的に脱水が進行するというモデルが考えられた。このモデルから予想される反応速度式はゼロ次反応であるが、実際には結晶子が多数集合して形成される 数千 Å 程度の大きさの球状粒子内部からの拡散等の影響を強く受けているため、見掛け上ゼロ次反応に従わない結果をもたらしたものと考えられた。

(1982 年 12 月 6 日受付)

Dehydration Mechanism of Interlayer Water of Halloysite

Kiyoshi OKADA and Joyo OSSAKA

(Department of Inorganic Materials, Tokyo Institute of Technology)
(12-1, Ookayama 2-chome, Meguro-ku, Tokyo 152)

Dehydration mechanism of interlayer water of halloysite (10 Å) under various relative humidity conditions at room temperature was investigated by weight loss and powder X-ray diffraction analysis. It was found that the dehydration reactions under relative humidities of 60~10% need 3~5 days for attaining an equilibrium state. Both the incoherent and coherent models for dehydration were examined using the correlation method. The incoherent model was concluded to be inadequate because the spacings of (00 l) reflections were not rational. The coherent model in which the layers of halloysite (10 Å) and halloysite (7 Å) segregated each other, was concluded to be most plausible. The idealized model in which dehydration progressed preferably perpendicular to the layers of each crystallite is proposed. The reaction was expected to obey zero order law from this model. It was considered, however, that the zero order law was not obeyed because of the diffusion from the inner part of the spheroidal particles, which were formed by gathering many crystallites and were several thousands angstroms in diameter. [Received December 6, 1982]

Key-words : Halloysite, Dehydration mechanism of interlayer water, Interstratified structure, Order of dehydration reaction

1. 緒 言

ハロイサイトはカオリン鉱物に属する鉱物であるが、層間水を有する点で他のカオリン鉱物と異なっている。この層間水は一般的には比較的脱水しやすく、大気中で

さえ徐々にではあるが脱水して底面間隔がハロイサイト 10 Å 相の 10 Å からハロイサイト 7 Å 相の 7 Å へと非可逆的に変化することもあるのに対して、この逆の反応は特殊な薬品処理¹⁾を行わないかぎりほとんど進行しな

いことが知られている。従来、ハロイサイトが比較的容易に層間水を失うこの現象については多くの報告^{2)~4)}があり、Nagasawa ら⁴⁾は層間水の安定性とハロイサイトの生成年代との関係について検討し、一般的には生成年代が古く、結晶性の良い試料のほうが層間水が不安定であることを報告している。このほか、水熱条件下での脱水挙動についても Churchman ら⁵⁾と Minato ら⁶⁾の報告があり、それによると 120°C 以上の高温下ではハロイサイト 10 Å の層間水は不安定で脱水相のハロイサイト 7 Å に変化することが報告されている。

一方、層間水の脱水に伴う構造変化、反応機構等に関する報告は少ない。Brindley ら²⁾はこの脱水様式について検討し、ハロイサイト 10 Å は $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の化学式で表すと n が 3.5~4 に、一方ハロイサイト 7 Å は n が 2.33~2.67 の状態にそれぞれ対応しており、この中間の状態は両者の混合した状態で X 線的には非干渉の状態であると考えた。これに対して Churchman ら⁵⁾はこの脱水過程における 2θ が 9~12° 付近の回折線の変化を 10.1 Å と 7.2 Å の底面間隔の 2 相が X 線的に干渉状態にあり混合層構造を形成していると考え、MacEwan ら⁹⁾の式を用いてこれを解析し、2 相が “partial segregation” の関係にあると報告している。これら二つの脱水モデルは 2 相が相分離の状態脱水すると考えている点では類似しているが、ハロイサイト 10 Å とハロイサイト 7 Å とが X 線的に干渉状態であるか否かについては異なっている。

そこで、本研究ではハロイサイトの脱水の際両相が X 線的に干渉状態にあるか否かについて (001)* の回折線だけでなく高次の回折線の挙動についても検討し、干渉モデルの強度の計算には Kakinoki ら¹²⁾の式を用いて (00 ξ) の X 線プロファイルを算出し、強度比較法により層間水の脱水様式について詳細に検討したので、その結果について報告する。

2. 実験方法

実験に用いた試料は長野県伊那産のハロイサイトで、約 8 万年前に降下、堆積した御岳火山起源の軽石¹³⁾が地表付近の風化作用を受け生成したと考えられるものである。試料は現地の露頭で表層部分を十分はく離し、新鮮な部分より採取した。試料は採取後も乾燥させないように十分留意し、そのまま沈降法を用いて水簾し、2 μm 以下の粘土部分を分離した。得られた 2 μm 以下の試料を粉末 X 線回折、DTA、電子顕微鏡観察、化学分析等により検討した結果、含まれている粘土鉱物はほとんどハロイサイト 10 Å 相のみで、このほかにはわずかにアロ

フェンが混入していることが示唆されただけであった。

相対湿度は各種濃度の硫酸水溶液を用いて 20°C で 60%, 50%, 40%, 30%, 20% 及び 10% の状態になるよう設定した。試料はこれらの各相対湿度条件に設定したデシケータ中に保持し、所定時間ごとにそれらの重量変化量を測定した。

粉末 X 線回折には理学電機社製の X 線回折装置を用い、X 線源としては試料中にわずかに含まれている酸化鉄による蛍光 X 線の影響等を除去するため グラファイト・モノクロメーターで単色化した Cu K α 線を使用した。測定は 2θ が 5° から 30° の範囲を 0.5°/min の走査速度で行った。この測定では低角度域で X 線ビームが試料部をはずれないようにするために、0.5°-0.6 mm-0.5° のスリット系を用い、更に被照射面積の広い試料ホルダーとを組み合わせ用いた。この測定条件により 2θ が 6° までの低角度域まで定量的な測定が可能であった。

3. 結果と考察

3.1 測定結果

相対湿度が 60~10% の雰囲気中に試料を保持したときの重量減少量の時間依存性を図 1 に示した。図 1 より反応はほぼ 3~5 日程度でほとんど完了することが判明した。そこで約 1 か月間それぞれの条件下に保持した試料について粉末 X 線回折を行った。その結果を図 2 に示したが、相対湿度が 60% から 10% へと低下するのに対して、 2θ が 9° 付近のハロイサイト 10 Å の (001) 回折線の強度は減少し、一方 2θ が 12° 付近のハロイサイト 7 Å の (001) に相当する回折線の強度は逆に増加する傾向を示す。また 2θ が 25° から 27° 付近でもハロイサイト 10 Å の (003) に対応する 26.7° 付近の回折線強度の減少とハロイサイト 7 Å の (002) に対応する 24.6° 付近のそれが増加するのが観察された。なお、 2θ が 20° 付近の非対称な回折線は (02-) に対応する hk バンドであり、これは層間水の脱水による影響

Fig. 1. Weight loss curves of halloysite under various relative humidity conditions.

* ハロイサイトが 2 層構造を有することは既に Honjo ら¹⁰⁾、Chukhrov ら¹¹⁾及び神山ら¹³⁾により十分確立されているが、ここでは従来の慣例に従って 10 Å の面間隔の回折線を (001) と指数付けして用いることにする。

Fig. 2. The X-ray powder diffraction patterns of halloysite under various relative humidity conditions.

をほとんど受けない。しかし 2θ が 63° 付近に出現する (06-) の回折線の回折角度を詳細に検討すると、相対湿度が低くなるに従いわずかずつつではあるが回折線が低角側に移動するのが認められた。

3.2 非干渉モデル

Brindley ら²⁾ はハロイサイトの層間水の脱水の際にハロイサイト $10\text{ \AA}$ と脱水相のハロイサイト $7\text{ \AA}$ とがX線的には非干渉な関係にあり、図2に示したような 2θ が $9\sim 12^\circ$ 付近の回折線は二つにピーク分離が可能であり、ハロイサイト $10\text{ \AA}$ の (001) の面間隔は $9.5\sim 10.1\text{ \AA}$ の値を、一方ハロイサイト $7\text{ \AA}$ のそれは $7.5\sim 7.9\text{ \AA}$ の範囲の値をとると報告している。そこで本研究でも図2の 2θ が $9\sim 12^\circ$ 付近の回折線についてガウ

Fig. 3. The positions of the (00 l) reflections of halloysite. (A) : Observed range, (B) : Calculated range of halloysite $10\text{ \AA}$ based on $d_{001}=10.1\sim 9.5\text{ \AA}$, and (C) : That of halloysite $7\text{ \AA}$ based on $d_{001}=9.5\sim 7.5\text{ \AA}$ (a slant lined range) and $d_{001}=7.9\sim 7.5\text{ \AA}$ (doubly slant lined range).

ス関数及びローレンツ関数を用いて最小二乗法により二つのピークに分離した。その結果、ハロイサイト $10\text{ \AA}$ の (001) の面間隔の値は $9.5\sim 10.1\text{ \AA}$ に、一方ハロイサイト $7\text{ \AA}$ のそれでは $7.5\sim 9.5\text{ \AA}$ の値が得られた。これらの値に対応する高次の回折線、つまりハロイサイト $10\text{ \AA}$ の (003) とハロイサイト $7\text{ \AA}$ の (002) の出現位置を (001) 回折線をピーク分離した結果を用いて算出すると、それらは図3に示した範囲に相当する。つまり、観測された角度範囲は 2θ が $24.6\sim 26.7^\circ$ の値であったのに対して、 $9.5\sim 10.1\text{ \AA}$ の面間隔に対応する (003) の回折角は $26.5\sim 28.2^\circ$ に、一方 $7.5\sim 9.5\text{ \AA}$ の面間隔に対してその (002) の回折角は $18.7\sim 23.7^\circ$ に対応し、いずれも観測データの出現範囲と異なる。また、Brindley ら²⁾の結果を用いても同様に観測データと異なる。これらの結果より、この非干渉モデルはハロイサイトの層間水の脱水モデルとしては適当ではないと結論された。

3.3 干渉モデル

次に Churchman ら⁹⁾の提唱した干渉モデルについて検討することにしたが、(00 l) のX線プロファイルの計算には彼らの用いている MacEwan ら¹⁰⁾の式よりも一般性のある Kakinoki ら¹²⁾の式を用いた。それによると、1次元不整を示す結晶によるX線強度は一般的には次式で表される。

$$I_{(00l)} = N \text{spur } VF + \sum_{m=1}^{N-1} (N-m) \text{spur } VFQ^m + \text{conj.} \quad (1)$$

ここで N は層の枚数であり、また V は層構造因子、 F は存在確率、 Q は $Q = \phi \cdot P$ で ϕ は位相、 P はつながりの確率を表す行列にそれぞれ対応する。本研究の場合にはハロイサイト $10\text{ \AA}$ とハロイサイト $7\text{ \AA}$ との混合層構造を考えているので、それらの構造因子を算出するための z 座標のパラメーターとしては Hendricks¹⁴⁾の値を用いた。また層の枚数は粉末X線回折図形の (00 l) の回折線の広がりから $10\sim 20$ 枚程度と考えられたが、このように層の枚数が少ない場合には低角度域の計算図形が不安定になるので、この図形を安定化させるために佐藤¹⁵⁾の報告のように層の枚数に統計的分布を与える方法で計算を行った。計算には今回新しく作製した計算プログラムを使用し、東京工業大学計算機センターの M-200 H 大型電子計算機を利用して、層の枚数、ハロイサイト $10\text{ \AA}$ の存在確率 (W_H)、ハロイサイト $10\text{ \AA}$ 同士のつながりの確率 (P_{HH}) をそれぞれ変数として適宜変化させ (2) 式に示した R 値が最小となる条件を求めた。

$$R = \sum_{n=1}^k |I_{\text{obs}}(n) - I_{\text{cal}}(n)| / \sum_{n=1}^k I_{\text{obs}}(n) \quad (2)$$

ここで $I_{\text{obs}}(n)$ と $I_{\text{cal}}(n)$ は 2θ が $5\sim 30^\circ$ の範囲を

0.2° 間隔に区分したそれぞれの 2θ 値に対応するX線強度の観測値と計算値である。図4にはそれぞれの観測及び計算プロファイルを示したが、得られた R 値はいずれもほぼ0.2程度であり、観測プロファイルと良い一致が得られた。相対湿度 60~10% のそれぞれのプロフ

Fig. 4. The observed and calculated intensities of (00ξ) of halloysite.

Fig. 5. The relation between the existence probability of halloysite 10 Å (W_H) and relative humidity (R.H.).

Fig. 6. The relation between the continuing probability of halloysite 10 Å (P_{HH}) and that of halloysite 7 Å (P_{MM}) under various relative humidity conditions.

ファイルについて求められた層の枚数はいずれも 10~16 枚前後の値であった。また W_H と相対湿度との関係については図5に示した。これよりハロイサイト 10 Å の存在確率は相対湿度の低下とともに減少し、相対湿度が約 30% 弱の条件で脱水相が全体の半数を占める関係にあることが分る。次に Sato¹⁶⁾ の図を用いて P_{HH} と P_{MM} (ハロイサイト 7 Å 同士のつながりの確率) の関係を示したのが図6である。この図では $P_{HH}=0$, $P_{MM}=1$ と $P_{HH}=1$, $P_{MM}=0$ とを結ぶ破線で示した直線上がH層とM層とがランダムな関係にあることを意味しており、この場合 $W_H=P_{HH}$, $W_M=P_{MM}$ の関係が成立する。この破線より左下の領域は両層が order-disorder の関係で、 $P_{HH}=P_{MM}=0$ の点は order な状態で HMHMH... という積層関係に対応する。これに対して、それより右上の領域は両層が segregate な関係で、 $P_{HH}=P_{MM}=1$ の点は逆に $P_{HM}=P_{MH}=0$ であり完全に2相が segregate した状態 HH...HHMM...MM を意味している。なお、これらの両領域では(3)式が成立するので、 W_H と P_{HH} が決まると P_{MM} は一義的に決定される。

$$P_{MM} = (W_H P_{HH} + W_M - W_H) / W_M \quad (3)$$

本研究で求められたそれぞれの P_{HH} , P_{MM} の値は明らかに segregation の領域を占めており、また相対湿度が低下するのに伴って P_{HH} の確率が減少し、 P_{MM} が増加する関係にあることが判明した。

3.4 考 察

ハロイサイトの層間水の脱水の際にもとの相と脱水相とがX線的に干渉した状態を保ったまま反応するのかそれとも非干渉な関係に変化するのかについて検討した結果、両相が干渉状態を保ったまま脱水することが判明した。そこで図6に示したような P_{HH} と P_{MM} のパラメ

Fig. 7. Schematically depicted dehydration models.

ーター変化が持つ意味をもう少し具体的に考察することにする。

まず単純化した種々の脱水モデルを考え、それらの模式化した図を図7に示した。ここで図中の一つのブロックを結晶子と考えると、モデル(A)はその結晶子により脱水の状態が異なり、一つの結晶子で脱水反応が始まるとその中ではすみやかに脱水反応が終了してしまうが、そのほかの結晶子ではそのままの状態で残存しているものも存在するというように不均一な脱水反応を想定したモデルである。(B)はこれに対して層に垂直な方向に結晶子の外側から内部へとしかも一方向から優先的に脱水反応が進行することを考慮したモデルであり、また(C)は(B)を更に一般化したモデルで脱水反応が結晶子の両側から内部へと同時に進行すると考えたモデルである。また(D)は結晶子の側面から内部へと脱水が進行すると考えたモデルであり、一方(E)は一つの層間で一部が脱水すると考えたモデルである。これらの五つのモデルのうち、(A)はハロイサイト $10\text{ \AA}$ とハロイサイト $7\text{ \AA}$ とがX線的に非干渉な状態であることを意味しており、一方(E)のモデルはハロイト $10\text{ \AA}$ とハロイサイト $7\text{ \AA}$ の両相の中間的な状態の存在を考慮しているもので、いずれも前述した観測結果と調和的なモデルではない。また(D)のモデルは W_H の値にかかわらず $P_{HH}=P_{MM}=1$ に対応するので、図6に示した観測 P_{HH} , P_{MM} のパラメーター変化とは明らかに異なる。そこで残った二つのモデルについて更に詳細に検討するため、層の枚数を $N=10\sim 16$ とし、 W_H を変化させた場合の P_{HH} , P_{MM} の値を算出し、図8に示した。図中の白丸印が観測データより求められた値であり、一方斜線付けした領域がそれぞれ(B)と(C)のモデルより算出される P_{HH} と P_{MM} の存在範囲を示したものである。ただし、これらの領域は層の枚数が増えると全体に右上方向へ、一方層の枚数が少なくなると逆に左下方向へとシフトするので、それぞれ(B)と(C)の傾

Fig. 8. The ranges of P_{HH} and P_{MM} calculated with models (B) and (C). Open circles represented the observed values.

域の左側の境界線が $N=10$ に、一方右側のそれが $N=16$ に対応している。この結果より、相対湿度の高い条件下では明らかに(B)で示したモデルの方が(C)より実情に近いモデルであると考えられるが、相対湿度が低い場合には(B)だけでなく(C)のような状態も存在すると考えられた。つまり、ハロイサイトの層間水の脱水は結晶子の外側から内部へと層に垂直な方向に未反応の層と脱水層とがX線的に干渉した状態で混合層構造を形成しながら進行するというモデルが最も妥当であると考えられた。

このようなモデルから考えられる反応速度はすべての粒子が同じ厚さの一つの結晶子より構成されているような理想的な場合を考えると、これは都築・長沢¹⁷⁾によればゼロ次反応式で表されることになる。そこで定性的ではあるが重量減少曲線(図1)より反応速度を算出した。なお、層間水が完全に脱水した状態(反応率 $\alpha=1$)は一応この試料を 300°C , 24時間加熱時の減少量を基準とした。このようにして算出した α と時間との関係をAvrami-Erofeevの関係式¹⁸⁾の形で表したのが図9である。この図中の直線の傾きは $0.2\sim 0.3$ の範囲の値を示し、構造モデルより想定されるゼロ次反応式の場合の傾き 1.24 より明らかに小さい。この理由としては次のように考えられる。今回取り扱った伊那産ハロイサイトは電子顕微鏡観察ではほとんどは大きさがほぼ数千 $\text{\AA}$ 程度の直径の球状の形態を呈している。これに対して先程から考えていた結晶子はただか層の厚みが $100\sim 160\text{ \AA}$ 程度の大きさであり、実際にはこれらの結晶子が多数集合して数千 $\text{\AA}$ の大きさの2次粒子とも考えられる粒子を形成している。したがってこれらの内部からの脱水の際の拡散等が反応速度式に大きく影響を与えていると考えられる。特に今回検討した脱水条件はゆるやかなものであったため、この脱水反応本来の反応次数が求められなかったものと判断された。

Fig. 9. Plots of $-\ln[\ln(1-\alpha)]$ vs. $\ln t$ of halloysite under various relative humidity conditions.

4. 総 括

長野県伊那産のハロイサイトについて室温で相対湿度を 60~10% まで変化させた際の層間水の脱水機構について重量変化の測定と粉末X線回折法を用いて検討した。

まず脱水の際にハロイサイト 10 Å と脱水相のハロイサイト 7 Å とがX線的に干渉した関係を保っているか否かについて検討したところ、(00 l) の高次の回折線の挙動より、両者は干渉した状態を保っていると考えられる結果であった。次に Kakinoki ら¹²⁾の式を用いてハロイサイト 10 Å とハロイサイト 7 Å の混合層構造を解析した結果、ほぼ相対湿度が 30% 弱の条件でハロイサイト 10 Å とハロイサイト 7 Å の存在確率が等しくなること、つながりの確率は常に $P_{HH} > P_{HM}$, $P_{MM} > P_{MH}$ の関係を保っており、segregation の状態で脱水反応が進行していることなどが判明した。

以上の結果から単純化した種々の脱水モデルについて検討し、脱水は一つの結晶子の外側から内部へと層に垂直な方向に優先的に進行すると考えたモデルが最も観測結果と調和的であると結論した。

層間水の脱水反応度式についても検討したが、得られた反応式は前述した脱水モデルより予想されると式と異なることが判明した。この理由としては、多数の結晶子が集まって形成されている球状粒子内部からの拡散等が大きく影響していると考えられた。

謝 辞 本研究で使用した試料の採取に際して 御協力頂い

た服部鉱業(株)伊那鉱業所の南出時二氏に感謝致します。また本研究の費用の一部には文部省科学研究補助金(昭和56年度奨励研究(A)56750547)を使用した。

文 献

- 1) 野呂春文, 長沢敬之助, 三鉱学会要旨集(1981) p. 164.
- 2) G.W. Brindley and J. Goodyear, *Mineral. Mag.* **28**, 407-22 (1948).
- 3) J.L. Harrison and S.S. Greenberg, *Clay Clay Mineral.*, **25**, 374-77(1962).
- 4) K. Nagasawa and S. Miyazaki, *Proc. Intern. Clay Conf.* 1975, 257-65 (1976).
- 5) G.J. Churchman and R.M. Carr, *Am. Mineral.*, **57**, 914-23 (1972).
- 6) H. Minato and M. Aoki, *Proc. Intern. Clay Conf.* 1978, 619-27 (1979).
- 7) G.J. Churchman, L.P. Aldridge and R.M. Carr, *Clay Clay Mineral.*, **20**, 241-46 (1972).
- 8) D.M.C. MacEwan, A.A. Ruiz and G. Brown, "The X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals", *Mineral. Soc., London* (1961) p. 393-445.
- 9) G. Honjo, N. Kitamura and K. Mihama, *Clay Mineral., Bull.*, **2**, 133-41 (1954).
- 10) F.V. Chukhrov and B.B. Zvyagin, *Proc. Intern. Clay Conf.* 1966, 1, 11-25 (1966).
- 11) 神山宣彦, 福島球琳男, 深見 章, 鉱物, **13** (特), 17-26 (1977).
- 12) J. Kakinoki and Y. Komura, *Acta Cryst.*, **19**, 137-47 (1965).
- 13) 渡辺晃二, 第四紀研究, **11**, 295-304 (1972).
- 14) S.B. Hendricks, *Am. Mineral.*, **23**, 295-301 (1938).
- 15) 佐藤満雄, 粘土科学, **13**, 39-47 (1973).
- 16) M. Sato, *Nature*, **208**, 70-71 (1965).
- 17) 都築芳郎, 長沢敬之助, "粘土科学の進歩(4)", 技報堂(1963) p. 15-22.

実験・技術・調査報告・Report

溶融ガラスの電気伝導度測定

若 林 肇・寺 井 良 平

(大阪工業技術試験所)

誤差の原因となるセル中の不均等電場の形成やセル定数測定に際しての問題点などを避けるために、溶融ガラスの電導度測定に適した新しい測定法を開発した。そのセルは、アルミナ又はマグネシア磁製管に、被測定溶液を満たしたものに、白金の平行平板電極を付けることによって構成されている。上部電極には、温度上昇につれて膨張する溶液を逃がすために、白金網を用いている。

このセルを用いてアルカシシリケート及びアルカリ石灰シリケートの幾つかの溶液の電導度を測定した。この測定による結果と文献値を比較して、その精度と再現性においてかなり優れていることが分った。このセルは充分小さくすることができるので、温度上昇に直ちに追従できる。したがって、この装置は転移温度から液相温度以上の広範囲にわたって、短時間で連続的に電導度測定ができるという機能性に特徴がある。

(1982 年 12 月 2 日受付)