

含水珪酸塩鉱物の熱分析 ——とくに繊維状粘土鉱物と繊維状ゼオライト

大塚良平, 山崎淳司

(平成4年9月24日受理)

Thermal Analysis of Hydrous Silicate Minerals — With Particular Reference to Fibrous Clay Minerals and Fibrous Zeolites

Ryohei Otsuka and Atsushi Yamazaki

(Received September 24, 1992)

Thermoanalytical studies of dehydration of fibrous clay minerals (sepiolite and palygorskite) and fibrous zeolites are briefly reviewed mainly based on the works in our laboratory.

Fibrous clay minerals;

It is well established that sepiolite and palygorskite contain three types of water (zeolitic and coordination water and hydroxyl) in the structure. As already confirmed by many workers, these waters eliminate in discrete four steps in sepiolite, including the two-step dehydration of coordination water. Further, there is a good agreement between the theoretical water losses calculated from the structure formula (the Brauner and Preisinger model) and the observed ones from TG curves. However, palygorskite dehydrates in three steps due to a superposition of the temperature regions where the waters are lost. This is presumably because palygorskite has dioctahedral nature. In addition, the mechanism of the two-step dehydration of the coordination water in sepiolite are studied by TG under controlled water vapour pressures and kinetic analysis of TG data.

Fibrous zeolites;

Dehydration behaviour and thermal stability of (1) natrolite and its K-exchanged forms and (2) tetranatrolite-gonnardite- Ca-gonnardite series are examined by TG-DTA and high temperature X-ray powder diffraction.

In the former case, the dehydration temperature is decreased from 330°C for natrolite to 150°C for the K-exchanged form, and the destruction temperature is increased from about 800°C for the former to about 1000°C for the latter, by K-exchange for Na.

In the latter case, by the cation-exchange of natural gonnardite with Na and Ca, a series of Na \rightleftharpoons Ca exchanged forms was obtained. Ca-gonnardite, corresponding to the Ca-end member in the series, dehydrates in two steps like scolecite. The destruction temperature is about 240 °C and lower by 70 °C than those of tetranatrolite and gonnardite.

Finally, diverse dehydration behaviours of natural thomsonite are examined in relation to crystallo-chemical properties by TG-DTA, X-ray powder diffraction, EDS and ²⁹Si MAS NMR. As a result, it has been confirmed that thomsonite with nearly ideal chemical composition (Si/Al ratio, about 1.0, Na/Ca ratio, about 0.5) dehydrates in three steps below 450°C, and the weight loss due to dehydration at each step is approximately equal.

1. はじめに

現在、天然産の鉱物として約3000種が知られている。この中、約1/3は珪酸塩鉱物であり、地殻のほぼ95%を占めている。これらの中で、構造中に水を含む含水珪酸塩鉱物には粘土鉱物を主とする層状珪酸塩やテクト珪酸塩の1つであるゼオライトがある。これらの鉱物には沸石水あるいはゼオライト水(Zeolitic Water)、層間水(Interlayer water)、配位水(Coordination water)およびOH基(Hydroxyl)など、いろいろな状態の水が含まれているので、存在する水の結晶化学的性質、脱水および復水とこれに伴う構造変化などといった問題に関しては実に多くの研究がなされてきた。これらの含水珪酸塩鉱物はまたさまざまな特性を示すので従来から化学工業、石油、地熱開発、土木、建築、農業などの諸分野で活発に利用されている。また、これらは地球表層に広範囲に分布し、物質の移動や再分配に大きい影響を与えていることから地球表層の環境物質として地球環境問題に深い関わりをもっている。筆者らの研究室ではこういった点を踏まえ、長年にわたり各種の粘土鉱物、とくにそのうちでも特異な結晶構造と繊維状形態をもつセピオライトやパリゴルスカイトを、また比較的最近では繊維状ゼオライトグループに属する諸鉱物を対象として、その脱水挙動や加熱変化を熱分析を中心として検討してきた。ここではそのうちからいくつかの問題を選んでご紹介したい。

2. セピオライトおよびパリゴルスカイトの脱水挙動

これらの粘土鉱物は我が国では標本程度しか産出しないのであまり知られていないが、後述するようにその特殊な構造に由来して工業材料として望ましい吸着性能、レオロジー特性および触媒性能を持っている。しかもこれらの性能は適当な加熱処理や酸処理を施すことにより、さらに増進できるので工業的に広く利用されている。現在100以上の用途があり、新しい利用の研究・開発も盛んである¹⁾。

セピオライト(Sepiolite)およびパリゴルスカイト(Palygorskite)はいずれもマグネシウム質の含水珪酸塩鉱物である。本来、繊維状を呈するが、一般に非常に微細な結晶の集合体なので繊維状形態や組織は光学顕微鏡や電子顕微鏡で観察されるのが普通である。この結果によると繊維の大きさは変化に富んでおり、長さ10nm~3~4μm、巾

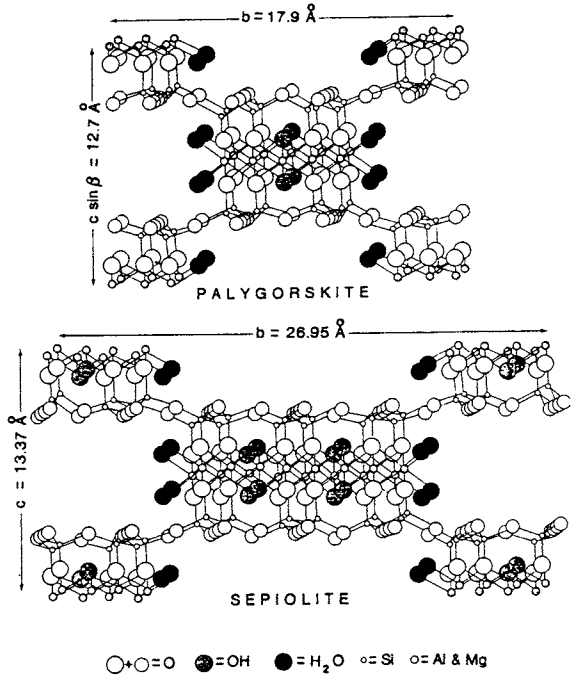


Fig.1 Schematic structure of palygorskite and sepiolite, after Jones and Galan⁴⁾.

10~30nm、厚さ5~10nmの範囲にある。平均的なサイズとしてセピオライト、800×25×4nm²⁾、パリゴルスカイト、1000×15×7.5nm³⁾という報告がある。

粘土鉱物は普通、層状構造を示し、フィロ珪酸塩に分類されるがセピオライトやパリゴルスカイトはこれと異なる構造を持っている。Fig.1⁴⁾は繊維軸(a軸に平行)に垂直な断面上に投影したそれぞれの結晶構造を示すもので中央部にあるタルク(Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂)に似た2:1型層のリボン(繊維軸に平行に長く延びているので)が構造単位となっていてそのSiO₄四面体が6個(セピオライト)あるいは4個(パリゴルスカイト)のつながりを周期として頂点方向を逆転するため8面体シートは連続せず一定のサイズ(セピオライト、0.37×1.06nm⁴⁾;パリゴルスカイト、0.37×0.64nm⁴⁾)を持ったチャンネル(channel)が形成される。さらにこれらのチャンネル中には8面体シートの両端に位置するMgイオンに配位する配位水(結合水)とゼオライト水が存在する。これらの結晶構造に基づいて構造式(1/2単位胞)は次のようになる。



早稲田大学理工学部資源工学科：〒169 東京都新宿区大久保3-4-1

Department of Mineral Resources Engineering, School of Science and Engineering, Waseda University
3-4-1 Ohkubo, Shinjuku-ku, Tokyo 169

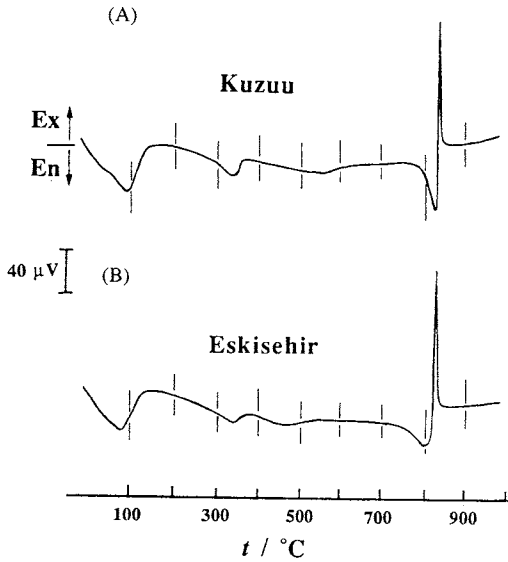


Fig.2 DTA curves of two sepiolites.

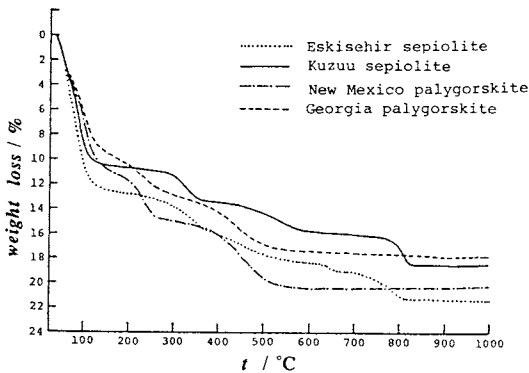
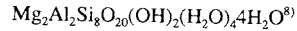


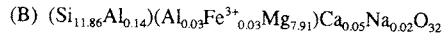
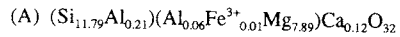
Fig.3 TG curves of two sepiolites and two palygorskites.

ただしパリゴルスカイトの場合、実際は8面体シートのMgは主にAl、さらにFe³⁺、Fe²⁺などによって置換されていて陽イオンの合計数は3.76~4.64、平均4.00なので⁷⁾、最近は次のように記載するようになっている。



したがってこの場合、8面体シート中に陽イオンのvacant siteが存在することになる。ここで(H₂O)は配位水、H₂Oはチャンネル中に存在するゼオライト水を示す。結局、セピオライトおよびパリゴルスカイトは8面体シートの(OH)を含めると構造内に3種類(吸着水を考慮にいれると4種類)の水が存在することになる。

この鉱物の脱水挙動とそれに伴う構造変化については以前から多くの研究がある⁹⁾。Fig.2に2種のセピオライトのDTA曲線を示す。試料は(A)栃木県葛生産、(B)トルコ、Eskisehir産でそれぞれの構造式(脱水相、1/2単位胞、O=32)は



この図で200°C以下に大きい吸熱ピーク、200~400°Cに顕著な、また400~650°Cに中広い吸熱ピークがさらに850°C附近の鋭い発熱ピークの直前に鋭いあるいは明瞭な吸熱ピークが認められる。試料(A)と(B)では結晶度に大きい差があり(B)の方が結晶度が劣るがDTA曲線では両者間に顕著な差は認められない。これら4つの吸熱ピークはいずれも減量を伴うものでFig.3に同時測定によって得た、これら2試料のTG曲線を示す。Fig.2、Fig.3の結果は理学電機(株)TAS100マイクロTG-DTAユニットにより空气中 試料量10.0mg、昇温速度10°C/minで得られた。セピオライトの4段階の脱水は前述の構造中に含まれる各種の水の脱離によるものであることはすでに認められているが、各段階の脱水の温度範囲および脱水量については今までに報告されたデータの中でかなりの変動が認められる。Table 1は前述の葛生産試料の脱水に関する結果で3研究グループ

Table 1 Theoretical and observed water losses from the Kuzuu sepiolite.

Type of water	From structure %	(1) ¹⁰⁾		From TG curve (2) ¹¹⁾		(3) ¹²⁾		
		%	temp. range	%	temp. range	%	temp. range	
Zeolitic	11.1	8.3	< 250 °C	11.1	RT - 200 °C	11.2	RT - 260 °C	
Coordination	5.5	5.9	3.5	250 - 450	5.80	6.1	3.9	260 - 450
			2.4	450 - 610			2.90	380 - 680
Hydroxyl	2.7		3.0	610 - 850			2.3	> 650
Total	19.3		17.2		20.28		19.6	

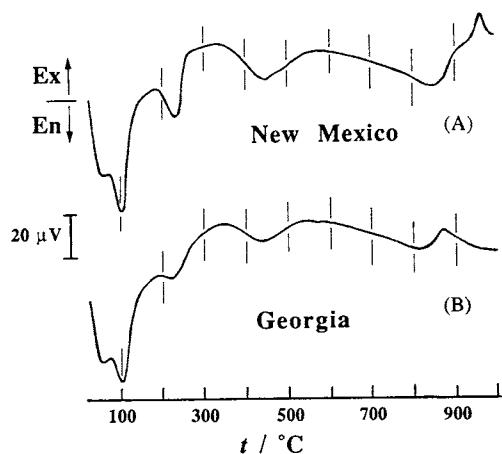


Fig.4 DTA curves of two palygorskites.

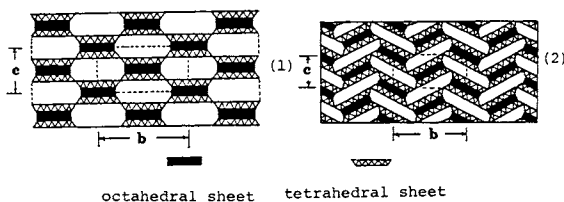


Fig.5 Channel structures of sepiolite5).

- (1) structure before folding.
- (2) structure after folding due to dehydration.

Table 2 Theoretical and observed water losses from two palygorskites.

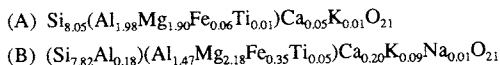
Type of water	Form structure %	Form TG curve		temp. range
		(1) %	(2) %	
Zeolitic	8.6	10.50	9.50	< 150 °C
Coordination	8.6	4.20	3.00	150 - 270
Hydroxyl	2.1	5.60	5.00	270 - 620
Total	19.3	20.30	17.50	

- (1) New Mexico palygorskite
- (2) Georgia palygorskite

によるものである^{10),11),12)}。同一試料を用いても測定条件によってかなりの変動が認められることが分かる。しかし、いずれのデータにしても構造式から計算した理論値とTGデータからの観測値との一致はほぼ良好と言えよう。ここで最も特徴的なのは配位水が2段階にわたって脱水するこ

とで、この点は後に再び触れる。

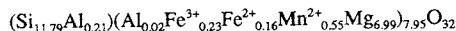
Fig.4にはパリゴルスカイトのDTA曲線の2例を示してある。試料はアメリカ合衆国(A) New Mexico産 (B) Georgia産アタパルジャイトで、それぞれの構造式(脱水相, 1/2単位胞, O=21)は



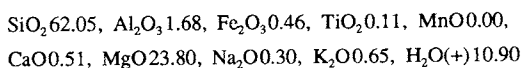
この図で150°C以下に2段の大きい吸熱ピーク、150~270°Cおよび270~550°Cに顕著な吸熱ピークが認められる。これら3つの吸熱ピークはいずれも減量を伴うもので、Fig.3にDTAと同時測定によって得られた2試料のTG曲線を示してある。測定条件はセピオライトの場合と同様である。この3段階の減量はパリゴルスカイト中に含まれるゼオライト水、配位水、OHの離脱によるものであることはセピオライトの結果と対比しても当然考えられる。しかしTG曲線から求めた各温度領域における脱水量と計算によって求めたそれぞれの水の量(理論値)との間には著しい不一致が認められる(Table 2)。この点は以前から多くの研究者によって指摘されており^{9),13)}、パリゴルスカイトの脱水挙動における大きな問題点であった。Misfudら⁸⁾はこの点を詳細に検討し、配位水の脱水はゼオライト水、OHの離脱と重複して広い温度領域にわたって進行するものと考察している。

セピオライトの脱水挙動とのこの大きい差は8面体陽イオンMg²⁺のAl³⁺, Fe³⁺, Fe²⁺, Ti⁴⁺などの置換によりパリゴルスカイトが2八面体型構造を示し8面体シート中にvacant siteが存在することに起因している。

すでに述べたようにセピオライトの配位水(1/2単位胞に対して4H₂O)は2段階にわたってほぼ2分子づつ脱水するが第1段階の脱水(250~400°C)で前述の2:1層タルク様リボンが互に反対方向に回轉し、結晶格子が折れ曲がる(folding)^{11),14)}。この様子をFig.5¹⁵⁾に模式的に示してある。続いて引きつづき残りの水分子がfoldした構造内のチャンネルを通して外部に放出される(400~650°C)。筆者らはこの2段階の脱水についてTG測定を中心としてさらに検討した¹⁶⁾。用いた試料は前述の(A)栃木県葛生産および(B)トルコ, Eskisehir産の他、(C)新潟県赤谷鉾山産および(D)スペイン, Vallecas産の4試料である。(C)の構造式(脱水相, 1/2単位胞, O=32)は



また(D)は純度>95%で不純物としてMgスメクタイトの存在が報告されているので化学分析値を示す¹⁾。



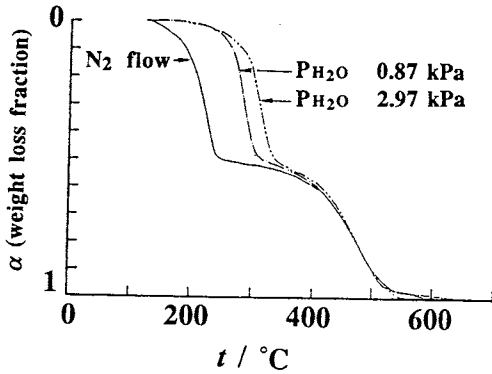


Fig. 6 TG curves of the Kuzuu sepiolite in atmospheres of various water vapour pressures.

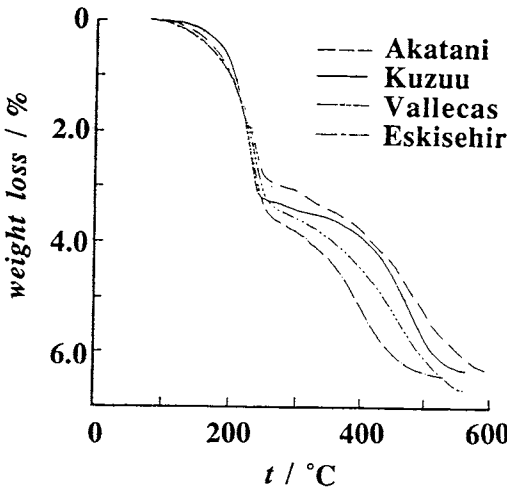


Fig. 7 TG curves of four sepiolites of different crystallinity.

合計 100.46,

X線粉末パターンから判断して、各試料の結晶度は赤谷→葛生→Vallecas→Eskisehirの順に低下している。これらの試料の中、(1)まず葛生およびEskisehir産試料を対象として水蒸気分圧をコントロールした雰囲気中でTG測定を行った。用いた装置は島津製作所製TGA-30Mとこれに同社が開発した水蒸気発生装置を組み合わせたものである。実験は次のようにして行った。まず試料を、あらかじめ実験で確かめた一定温度(80~150℃)で加熱し、ゼオライト水を完全に除去した。試料重量が一定になった時点で昇温を開始しTG曲線を記録した。試料量12.0~12.8mg, 昇温速度1℃/min, 雰囲気, N₂ガスフロー(50ml/min), N₂ガス+0.87kPaP_{H₂O}, N₂ガス+2.97kPaP_{H₂O}

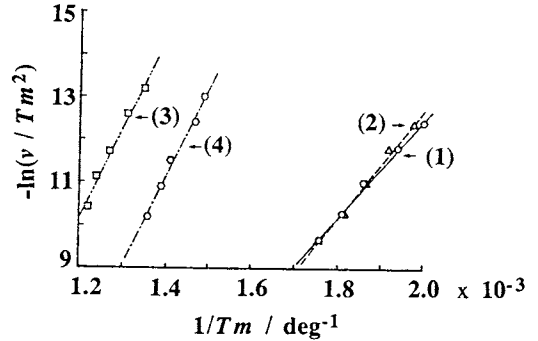


Fig. 8 $\ln(v/T_m)$ versus $(1/T_m)$ plots of the first and second dehydration steps of the Kuzuu and Eskisehir sepiolites.

- (1) Bound water (1st), Kuzuu
- (2) Bound water (1st), Eskisehir
- (3) Bound water (2nd), Kuzuu
- (4) Bound water (2nd), Eskisehir

(2)次に前記4試料について(1)と同様にゼオライト水を除去した後、TG曲線を記録した。試料量10.0mg, 昇温速度1℃/min, 雰囲気N₂ガスフロー(50ml/min)。Fig.6は実験(1)で得られた結果である。図から分かるように第1段階の脱水は雰囲気の水蒸気圧の影響を著しく受けTG曲線はその水蒸気圧の増加とともに高温側にシフトし、N₂フローとP_{H₂O} = 2.97 kPaの場合とではシフト幅は100℃にも達する。これに反し、第2段階の脱水は水蒸気圧の影響をほとんど受けない。Fig.7は実験(2)に対応する結果で4種の試料のTG曲線を示す。この結果はFig.6と異なり、第2段階の脱水挙動が試料により大きく変わることを示している。結晶度が最も良く、繊維の長い赤谷産試料は脱水を完了するのに最も長時間を要し、最も結晶度が低く、繊維の短いEskisehir産試料は最も短時間で脱水が完了する。この第2段階の脱水はすでに述べたように雰囲気の水蒸気分圧の影響を受けないことを合せ考えると、第1段階の脱水で構造がfoldして、つぶれたチャンネル中を残りの水が拡散して行く過程と推察される。

次に各段階の脱水反応の活性化エネルギーをFatemiらの方法¹⁷⁾を用い、葛生およびEskisehir産試料を対象として求めた。N₂ガスフロー中で種々の昇温速度(1, 2, 5, 10, 20℃/min)のもとでTG曲線を記録した。両試料の第1および第2段階における最大脱水速度を示す温度(T_m)(TG曲線の微分より求めた)を各昇温速度(v, °C/min)に求めた。これらのデータを用いて

$\ln(v/T_m^2) - 1/T_m$ プロット(Fig.8)を行い、得られた直線から求めた活性化エネルギー(E, kJ·mol⁻¹)をTable 3に示してある。これからわかるように第1段階の脱水に関しては両

Talbe 3 Activation energy (E) of the first and second dehydration steps of coordination water for the Kuzuu and Eskischir sepiolites.

Sample	Activation energy E ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	
	First dehydration step	Second dehydration step
Kuzuu	94	176
Eskischir	106	170

試料に対するプロットはほとんど同一直線上に乗り、活性化エネルギーもほぼ等しい値をとる。第2段階の脱水については T_m では両試料間に約80℃の温度差が認められるものの両試料のプロットはほぼ平行で、この場合もほぼ等しい値をとる (Table 3)。以上の結果から第2段階の脱水も両試料とも同様な過程をとるものと考えられ、 T_m の温度差は単にその中を水分子が拡散して行くつづれたチャンネルの長さの差によるものと推定している。結局、セピオライトの配位水の2段階脱水の機構について次のように述べる事ができるだろう。

- (1)配位水は8面体シートのリボンの端にあるMgイオンから分離し始め、開いたチャンネルを通して結晶の外に出て行く。脱水は結晶全体にわたって均一に進行し、脱水速度はリボンの端から水分子が離脱する速度によって決まる。
- (2)結晶の構造は脱水の進行に伴い次第に不安定になる。
- (3)配位水の約50%が失われると(第1段階の脱水)、構造はより安定なfoldingした構造に変わり、残りの配位水はこの構造の折れ曲がったチャンネル中に捕捉される。(4)つづいて、この配位水は温度の上昇とともにチャンネル内を通過して外部に拡散して行く。この拡散速度が脱水速度を決める。

3. 繊維状ゼオライトの脱水挙動

ゼオライトは含水アルミノ珪酸塩鉱物であり、基本構造である SiO_4 および AlO_4 四面体がSBU (Secondary Building Unit) と呼ばれるさまざまな結合様式によって3次元網目構造(骨格構造)をつくりあげている。したがって鉱物学的にはテクト珪酸塩に分類され、現在、天然産ゼオライトとして48種が記載されている。この骨格構造中にはチャンネルまたはケージ(cage)と呼ばれる微空間があり、その中に結晶格子の $\text{Si} \leftrightarrow \text{Al}$ 置換による電荷のアンバランスを補償するためNa, K, Caなどの交換性陽イオンとこれに配位したゼオライト水が存在する。このためにゼオライトは、骨格構造における結合様式、(Si,Al)配列の秩序・無秩序、交換性陽イオン組成により、さまざまな脱水挙動や熱安定

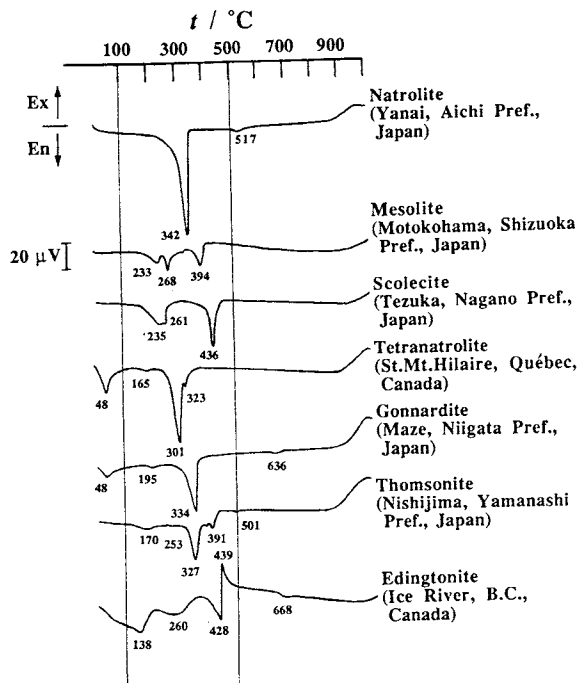


Fig.9 DTA curves of fibrous zeolites.

性の違いを示すことが特徴である。なかでも繊維状ゼオライトグループに属する8鉱物種 (Table 4)¹⁸⁾はそれぞれ特徴的な熱的性質を示すことが知られている。これらのうち、パラナトロライトはテトラナトロライトの水和物であることが分かっているので、7種とするのが正確であると考えられる。Fig.9にこれらのDTA曲線を示してある¹⁹⁾。これらの測定には理学電機(株)製サーモフレックス PTC-6マイクロTG-DTAユニットを用い、試料量15.0mg、昇温速度10℃/min、空気中で行った。

これらの鉱物種は、そのアルミノ珪酸塩の骨格構造における結合様式により、ナトロライト型、トムソナイト型、エディングトナイト型の3種類に分類され、さらに(Si,Al)配列の秩序・無秩序、交換性陽イオンの(Na,Ca)交換により、以下の3つの固溶体系列が考えられている。ナトロライト系(ナトロライト-メソライト-スコレサイト); ゴンナルダイト系(テトラナトロライト-ゴンナルダイト); トムソナイト系。ここで、エディングナイトは天然産ゼオライトのうち唯一のBa端成分型であり他種の陽イオンとはほとんど交換しない。これら天然産ゼオライトの化学組成範囲は限定されていて、一連の(Na, Ca)交換系および他種陽イオン交換型を得るためには、試料に交換処理を施す必要がある。筆者らはこれら繊維状ゼオライトおよびそれらの陽イオン交換型について脱水挙動や加熱変化について

検討してきた。ここではそのうち、(1)ナトロライトとそのK交換型、(2)テトラナトロライト-ゴナルダイト(3)トムソナイトの脱水挙動についてご紹介したい。

3.1 ナトロライトおよびそのK交換型の脱水挙動²⁰⁾

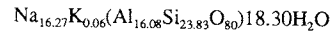
ナトロライトは理想組成式が $\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (Table 4)で表されるナトロライト型骨格構造をもつゼオライトである。ナトロライトの(Na, Ca)交換型としてメンライト、スコレサイトが知られているが、いずれも交換性

Table 4 Classification of fibrous zeolites.

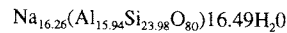
Name	Schematic formula	Symmetry
Natrolite	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	Fdd2
Mesolite	$\text{Na}_{16}\text{Ca}_{16}(\text{Al}_{48}\text{Si}_{72}\text{O}_{240}) \cdot 64\text{H}_2\text{O}$	Fdd2
Scolecite	$\text{Ca}_8(\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	F1d1 or Cc
Tetranatrolite	$\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{40}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	I42d
Paranatrolite	$\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{40}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	pseudo-orthorhombic
Gonnardite	$\text{Na}_5\text{Ca}_2(\text{Al}_9\text{Si}_{11}\text{O}_{40}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	I42d
Thomsonite	$\text{Na}_4\text{Ca}_8(\text{Al}_{20}\text{Si}_{20}\text{O}_{80}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	Pcnn
Edingtonite	$\text{Ba}_2(\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{20}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	P4 ₂ 1m or P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁

陽イオン組成領域が狭く、ナトロライトとしては、ほとんどNa端成分のもののみが天然で得られる。したがってK交換型ナトロライトは天然では産出せず、その鉱物学的諸性質は知られていない。この観点から筆者らはK交換型試料を作成して検討を行った。この研究には2種類の天然産試料(新潟県青梅町橋立産および愛知県新城市八名井産)を用いた。交換処理は試料(<200メッシュに粉砕)200mgに対して100mlの1NKCl溶液(1NKOH溶液でpH8~9に調整)を加えて、容積300mlのテフロン加工を施したフラスコに入れて行った。処理後は、処理物を湯湯で洗浄した後、60℃で乾燥し、飽和Mg(NO₃)₂溶液で相対温度を約55%に保ってあるデシケータ中に3日以上保存した。出発物質およびK交換型の化学分析はエネルギー分散型EPMAを用いて決定した。ただし橋立産試料の場合はK, Na, CaおよびMgの定量は原子吸光分析によった。さらに含水量はTGによる1000℃までの減量から求めた。交換処理により橋立産試料の場合、K交換率 24.59 ~ 91.94% (処理温度25℃, 処理期間1~62日)、八名井産試料の場合はK交換率98.6% (60℃, 60日)の処理物が得られた。K交換率は $[\text{K}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{CaO}+\text{MgO})] \times 100\%$ (各酸化物はモル数)で示してある。橋立産試料および八名井産試料とそのK交換型(交換率98.6%)についてO=80として計算した構造式を以下に示す。

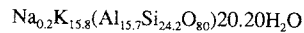
(1) 橋立産ナトロライト



(2) 八名井産ナトロライト



(3)(2)のK交換型



3.1.1 DTA曲線

Fig.10は橋立産試料とそのK交換型のDTA曲線である。測定装置は理学電機(株)製サーモフレックスマイクロTG-DTAユニットを用い、測定は空气中、試料量15.0mg、昇温速度10℃/min、5mgの焼成アルミナで試料を覆った条件下で行った。Fig.10で各曲線の右側にある横棒グラフの黒い部分とその下に示した数字でそれぞれの試料の交換を示してある。図で曲線 A は出発物質である橋立産試料のDTA曲線で、330℃に1段の急激な脱水にともなう大きな吸熱ピークと550℃にα→βメタナトロライトの固相轉移による非常に小さい吸熱ピークが認められる。交換率の増大とともに330℃の吸熱ピークはその面積を減ずるとともにやや低温側にシフトし交換率85%で完全に消失する。それとともに150℃の新しい吸熱ピークが25%で現れ、交換率の増大とともにやや低温側にずれるとともにピーク面積が次第に大きくなる。以上の結果から330℃付近の吸熱ピークはナトロライトの構造中のNaイオンに配位した水

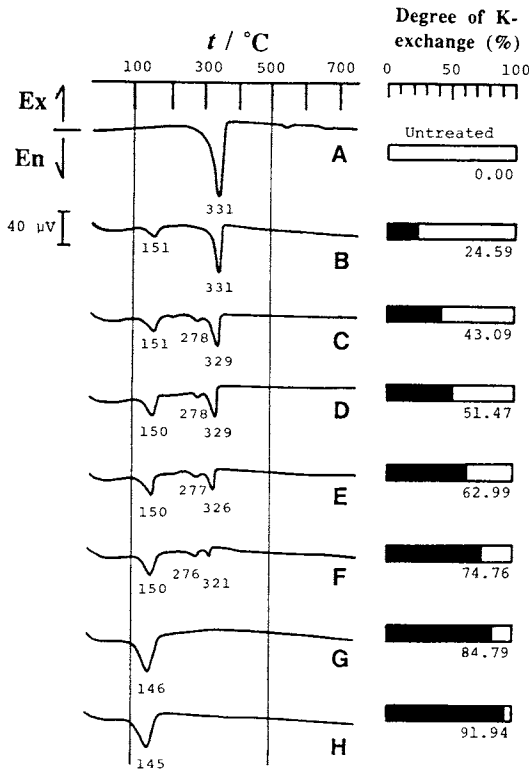


Fig.10 DTA curves of natrolite and K-exchanged forms in various degrees(24.59-91.94%). natrolite, Hashidate, Oomi-cho, Niigata Pref.

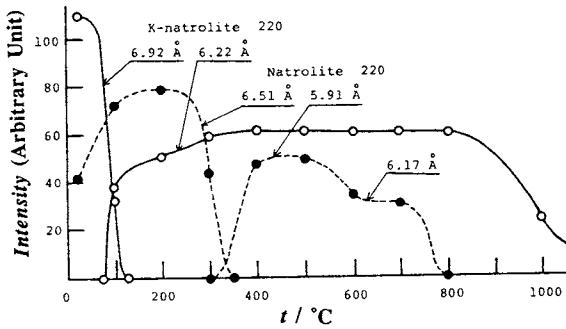


Fig.11 Intensities of 220 reflections of both natrolite and the K-exchanged form (91.94%) as a function of temperature.

分子の脱離によるものであり、一方、150℃付近の吸熱ピークはK交換型のKイオンに配位した水分子の分離によるものであることがわかる。

K交換型の脱水温度のこの著しい低下は、Naイオンがイオン半径のより大きいKイオンで置換されたためと、格子の膨張のために陽イオンと水分子の結合力が低下したためと推定される。さらにFig.10から、DTAパターンが交換率の増大とともに連続的に変化して行くことが分かるが、これから各ピークが何によって生ずるのかを判断するのがより確実にかつ容易になる。

3.1.2 熱安定性

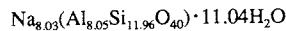
ナトロライトはNa-K交換により熱安定性が增大する。Fig.11は高温X線粉末回折の結果で、橋立産試料およびその交換型(交換率91.94%)の最強回折線220の温度の増加にともなう強度の変化を示したものである。ナトロライトの220回折線(d=6.51Å)は温度の上昇とともに強度を増し、200℃で最大に達した後、急激に弱くなり、350℃付近で消滅する。これと同時に脱水相(α-メタナトロライト)の新しい回折線(d=5.91Å)が300℃付近から現われ、強度を増しつつ約500℃で最大に達した後、次第に低角度側にシフトし600℃で6.17Åを示し800℃で消滅する。一方K交換型では220回折線(d=6.92Å)は80℃付近から急激に強度を減了、120℃付近で消滅する。これと同時に新しい回折線(d=6.22Å)が現われ、約400℃で最大強度に達した後、800℃付近から次第に強度が減少するが1000℃までまだ認められる。このことはK交換型の脱水相の構造が1000℃以上でも保たれることを示している。したがってNa-K交換によりナトロライトの非晶質化温度すなわち熱安定性が200℃以上も増大したことになる。

3.2 テトラナトロライト→ゴンナルダイトの脱水挙動²¹⁾

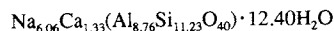
ゴンナルダイトは理想組成式が $Na_5Ca_2(Al_9Si_{11}O_{40}) \cdot 12H_2O$ (Table 4)で表されるゼオライトで、骨格構造の(Si,Al)₄O₄の

結合様式はナトロライト型であるがSiおよびAl原子の配置が無秩序である。また、ゴンナルダイトはNa-Ca交換による固溶体系列をなすことが知られており、そのNa端成分はテトラナトロライトであるが、Ca端成分は現在では天然における産出が認められていない。そこで筆者らは天然産ゴンナルダイトをNa-Ca交換処理することにより各端成分までの一連の組成をもつ試料を作成して、脱水挙動を検討した。この研究には天然産ゴンナルダイト3試料およびテトラナトロライト1試料を用いたが、各試料の産地と化学分析値より求めた構造式(O=40)を次に示す。化学分析は3.1と同じ方法で行った。

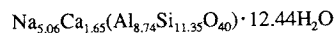
(1) Mt.St.Hilaire, Québec, Canada産テトラナトロライト



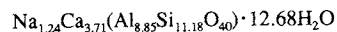
(2) 新潟県間瀬産ゴンナルダイト



(3) 佐賀県梅崎産ゴンナルダイト



(4) Island Magee, County Antrim, Northern Ireland産
ゴンナルダイト



これらの試料のうち、間瀬産試料を以下に記す方法により陽イオン交換処理を施した。試料150mg(200メッシュ以下に粉碎、篩別)を容量10mlのテフロン容器内装のMorey型ポンペに入れ、さらに反応溶液として1~4mol・dm⁻³のNaClまたはCaCl₂水溶液(それぞれ等濃度の水酸化物水溶液でpH=8~9に調整)8ml加えた後、ポンペを密閉して、電気炉内で130~200℃で1~62日間保持した。処理した試料はすべて孔径0.45μmのミリポアフィルターを用いて濾別し、さらに濾液中に塩素イオンが検出されなくなるまで温湯洗浄を行った後、60℃で乾燥させた。

3.2.1 DTA曲線

Fig.12はテトラナトロライト、ゴンナルダイトおよびその(Na,Ca)交換型からなる一連の試料のDTA曲線である。測定装置および測定条件は3.1.1と同じである。ここで500℃以下の吸熱ピークはすべて脱水によるものである。ゴンナルダイト(間瀬産)では48, 195, 334℃に、テトラナトロライトでは48, 165, 301℃にそれぞれ3本の吸熱ピークが認められる。これらの中間組成領域では、Na比の増大にともない、ゴンナルダイトの高温側の2本の吸熱ピークはそれぞれ低温側へシフトして、テトラナトロライトのピーク温度に近づく。またCa交換にともない約50℃の吸熱ピークは消失し、ゴンナルダイトの195℃の吸熱ピークは高温側へシフトしながらピーク面積を増大させていく。ここで約50℃の吸熱反応はパラナトロライト→テトラナトロライトの相変化またはゴンナルダイトの部分脱水相への変化によるものと推察される。また、ゴンナルダイトの約

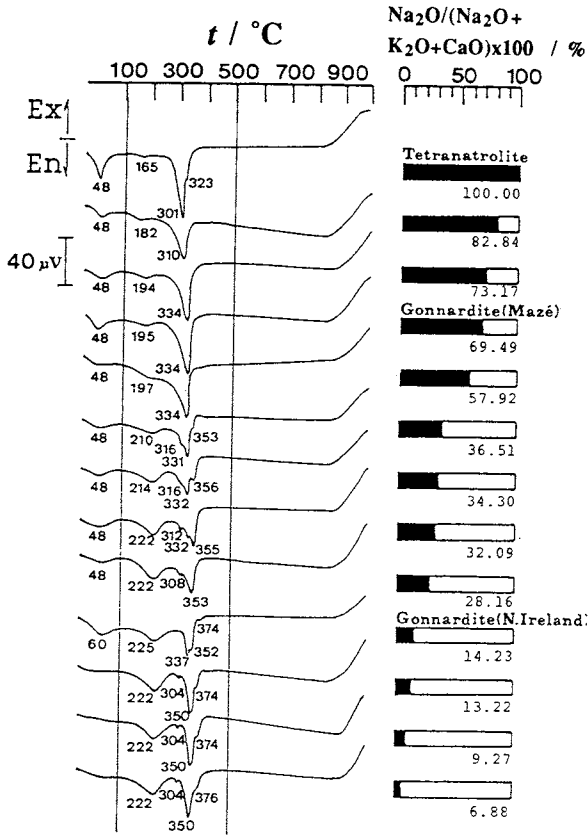


Fig.12 DTA curves of tetranatrolite-gonnardite- Ca-gonnardite series.

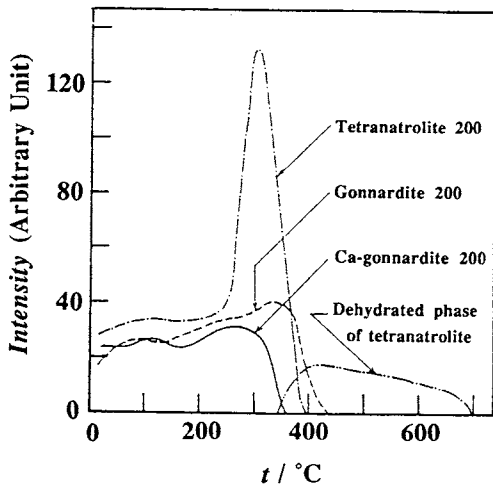


Fig.13 Intensities of 220 reflections of tetranatrolite, gonnardite and Ca-gonnardite as a function of temperature.

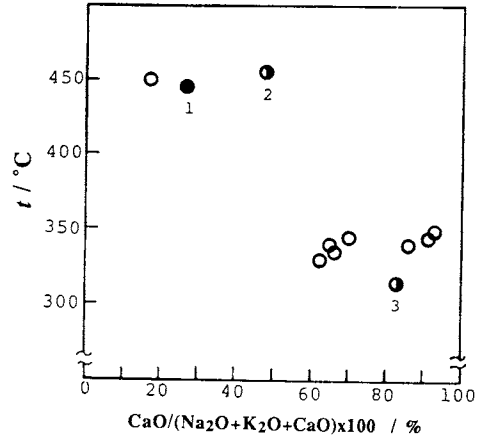


Fig.14 Destruction temperatures of gonnardite and (Na,Ca)-exchanged forms of gonnardite(Maze), as a function of CaO mole ratio.

Filled circles indicate natural gonnardite 1,2,3.

1: gonnardite, Maze, Niigata Pref., Japan

2: gonnardite, Umesaki, Saga Pref., Japan

3: gonnardite, Island Magee, N.Ireland

Open circles indicate (Na,Ca)-exchanged forms of Maze gonnardite

330℃の吸熱ピークはNa比が減少するにしたがって消失していき、同時に約350℃の吸熱ピークが出現して次第にその面積が増加していく。Na比にして35%以下の組成領域では、さらに約310、370℃に小さな吸熱ピークが認められる。Ca型ゴナナルダイトは222、350℃と本質的に2段階の脱水反応を示し、またこれらの脱水量の比が1:2であり、これはナトロナイト系のCa端成分であるスコレサイトの場合(Fig.9)と同様である。ただし、いずれのピーク温度もスコレサイトの235、436℃(Fig.9)と比較して低い。ここでCaに富む天然産試料(North Ireland,Na比14.23)とNa比の近い交換処理物が同様のDTA曲線を示すことから、両者の水分子は骨格構造の孔路中で同様の配置をとっているものと推定される。

3.2.2 熱安定性

Fig.13にテトラナトロナイト、ゴナナルダイトおよびCa型ゴナナルダイトの200回折ピークの加熱による強度変化を、またFig.14にCaO比に対する熱安定性(非晶質化温度)の変化を示す。ここで、テトラナトロナイトのみ脱水後、脱水相が生成し、約700℃で非晶質化する。他の2種の試料はいずれも最も高温における脱水にとまない非晶質化する。これら3種の試料の非晶質化温度は、ナトロナイト系でNa比がこれらにそれぞれ対応するナトロナイト、メン

ライト、スコレサイトの非晶質化温度、約800, 400, 450℃に比較してかなり低い¹⁹⁾。さらにFig.14から、CaO比50~60%でゴンナルダイトの非晶質化温度が急激に変化することが分かる。またFig.13においてテトラナトロライトでは加熱により回折強度が2段階に増加するが、低温側(100℃付近)の増加は部分脱水によるパラナトロライト→テトラナトロライトの相変化によるものである。また高温側(250~300℃)の著しい強度の増加は、X線回折パターンのシミュレーションを行った結果から、孔路中の水分子の脱離によるものと推定している。

この研究でゴンナルダイト系に属する一連の試料を得、その熱的性質を検討することができた。とくにこの系のCa端成分であるCaゴンナルダイトの脱水が2段にわたって進行することが分かった。

3.3 トムソナイトの結晶化学的性質と脱水挙動

トムソナイトはその理想化学組成式は $Na_4Ca_8(Al_{20}Si_{20}O_{80}) \cdot 24H_2O$ で、Si/Al比が1.0, M/D比(M:monovalent cation, D:divalent cation)が0.5とされている¹⁸⁾。しかし天然にお

いては、化学組成がSi/Al比で1.0~1.3, Na/Ca比が0.4~2.0の範囲で広く分布しており、理想化学組成に近いものは少ない(Fig.15)²²⁾。したがって、従来報告されているトムソナイトの熱的性質、特に脱水挙動も変化に富む。この点に着目して筆者らはトムソナイトの結晶化学的性質が脱水挙動に与える影響について検討を行った。

本研究に用いたトムソナイトは(1) West Paterson, New Jersey, USA, (2) Flinders, Victoria, Australia, (3) 佐賀県東松浦郡鎮西町石原, (4) 新潟県西蒲原郡間瀬, (5) 山梨県南巨摩郡西島, 各地産の5試料である。これらのうち, (3)を除く他の4試料は長さ1~5mmの無色ないし白色柱状結晶である。(3)はFeを含有し、茶褐色の被覆をもつ直径0.7mm程度の球状の放射状集合結晶を示す。また(3)には異種鉱物として少量のアナルサイム(Analcime)が認められる。

天然産5試料の化学組成および格子定数をTable 5に示してある。化学分析は3.1と同じ方法で、粉末X線回折は理学電機(株)製ガイガーフレックスRAD-IRを用い、グラフアイト モノクロメーターにより単色化されたCuK α 線(40kV, 20mA)で測定した。

表に示した5試料の中で、(4)間瀬産と(5)西島産の2試料はSi/Al比およびM/D比が高く、他の3試料はほぼ理想化学組成に近い。これらの値を三角ダイアグラム(Fig.15)にプロットすると、いずれの試料もトムソナイトの組成領域の広い範囲にまたがっていることが分かる。格子定数については化学組成による差異は認められない。Fig.16に、

Table 5 Chemical compositions and unit cell parameters of natural thomsonites.

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
SiO ₂	38.92	39.47	39.34	42.59	43.06
Al ₂ O ₃	30.44	30.67	30.03	29.79	29.74
Fe ₂ O ₃	0.00	0.00	1.96	0.00	0.00
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	14.41	13.04	12.68	8.06	8.69
Na ₂ O	4.35	4.28	3.54	8.70	8.07
K ₂ O	0.00	0.00	0.28	0.06	0.09
H ₂ O	11.89	12.54	12.17	10.81	10.36
Total	100.01	100.00	100.00	100.01	100.01
Structure formula based on 80 oxygens					
Si	20.58	20.87	20.89	21.99	22.10
Al	18.97	19.11	18.80	18.13	17.98
Fe	0.00	0.00	0.87	0.00	0.00
Mg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ca	8.16	7.39	7.21	4.46	4.79
Na	4.46	4.39	3.65	8.71	8.03
K	0.00	0.00	0.19	0.04	0.06
H ₂ O	20.97	22.12	21.56	18.61	17.73
E%	-8.35	+0.09	+7.67	+2.61	+1.94
Si/Al	1.08	1.09	1.11	1.21	1.23
M/D	0.55	0.59	0.53	1.96	1.69
Unit cell parameters					
a/Å	13.065(5)	13.066(7)	13.072(7)	13.062(5)	13.068(6)
b/Å	13.081(8)	13.09(1)	13.090(7)	13.086(8)	13.09(1)
c/Å	13.201(7)	13.21(1)	13.20(2)	13.202(8)	13.205(9)

Note:

$$E\%(\text{balance error}) = \frac{(Al+Fe)-(Na+K+2Ca)}{(Na+K+2Ca)} \times 100$$

$$M/D = \frac{\text{number of monovalent exchangeable cation}}{\text{number of divalent exchangeable cation}}$$

- (1) West Paterson, New Jersey, U.S.A.
- (2) Flinders, Victoria, Australia.
- (3) Ishihara, Saga Pref., Japan.
- (4) Maze, Nishi-kanbara, Niigata Pref., Japan.
- (5) Nishijima, Minami-koma, Yamanashi Pref., Japan.

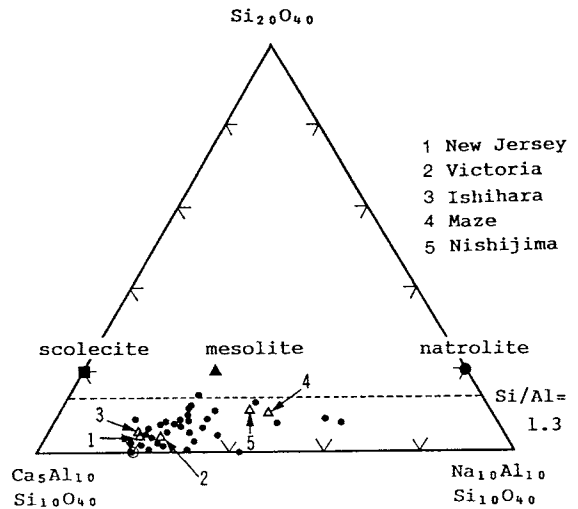


Fig.15 Triangular plots representing the chemical composition of five thomsonites together with the data reported by Wise and Tschernich²²⁾. Open circle shows the ideal composition of thomsonite.

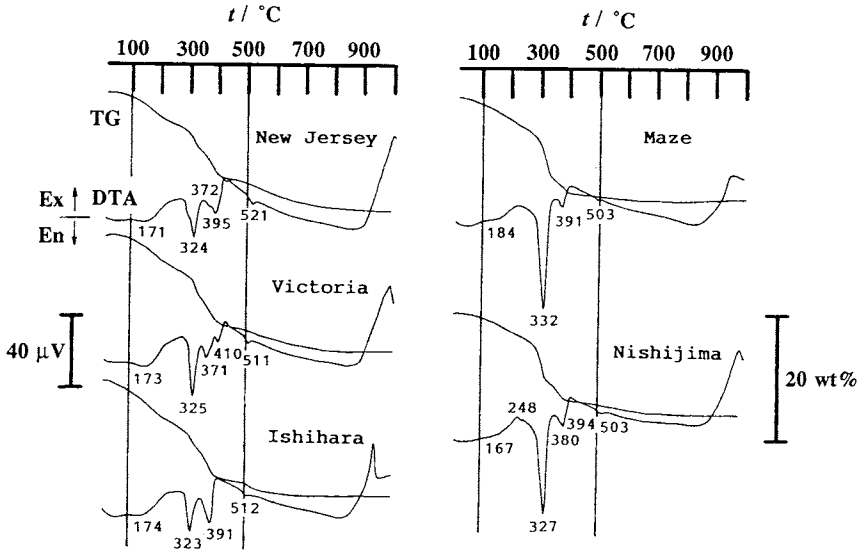


Fig.16 TG-DTA curves of five thomsonites.

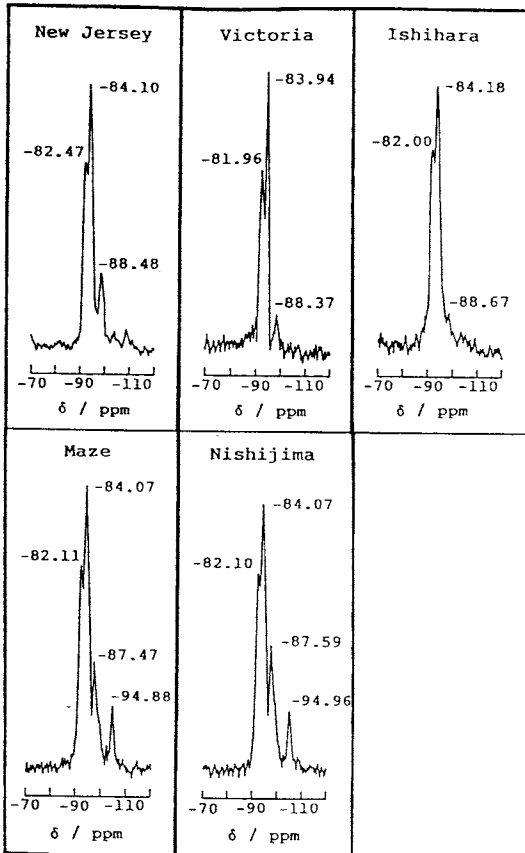


Fig.17 ²⁹Si MAS NMR spectra of five thomsonites.

これらの試料のDTA曲線を示す。測定装置および測定条件は3.1.1と同じである。それぞれのDTA曲線における500℃以下のすべての吸熱ピークは脱水によるものであるが、化学組成(Si/Al比, M/D比)により、これらの挙動が異なることが分かる。とくにSi/Al比の高い間瀬および西島産試料については、他の低Si/Al比の試料に比較して330℃付近の吸熱ピークの面積が大きい。トムソナイトの構造中には4種の水分子のサイトがあり、450℃以下で3段の脱水反応を起こすと考えられている²³⁾。これは、まず孔路内の2種のサイトに存在する水分子の1部が1段目に脱離し、8員環内の2種のサイトに位置する水分子が、それぞれ2段目と3段目で脱水すると考えると3段階の脱水量は等しくなるはずである。理想組成に比較的近い石原産試料で、450℃以下の3段階の脱水量が各段階ではほぼ等しく、上記の考え方を支持している。

さらにFig.17に5試料の²⁹Si MAS NMRスペクトルを示してある。結晶構造モデルから考えると、SiはQ4であり、²⁹Si NMRスペクトルにおいてSi(4Al)の共鳴吸収線1本だけが認められるとされている²³⁾。しかし化学組成に理想組成に近いNew Jersey, Victoria, 石原各地産3試料のスペクトルでは、すべてのSi(4Al)ピークの先端が約-84ppmと-82ppmの2つに分離しており、結晶学的に異なるSiサイトの存在を示している²³⁾。また、すべての試料にSi(3Al)(約-88ppm)が認められるが、これは骨格構造中に(Si,Al)配列の部分的無秩序が存在するものと考えられる。これに対してSiに富む間瀬および西島産試料の²⁹Si NMRスペクトルではSi(3Al)のピークに加えてSi(2Al)(約-95ppm)の

ピークが認められる。これはトムソナイト結晶中にナトロライト型構造のドメインが存在すること、あるいは試料中にナトロライトが共存していることを示唆している。ナトロライトの ^{29}Si NMR スペクトルにおける共鳴吸収線は $-84.7\text{ppm}(\text{Si}(3\text{Al}))$ と $-95.4\text{ppm}(\text{Si}(2\text{Al}))$ であると報告されている²⁴⁾。したがって間瀬および西島産試料のDTA曲線に認められる約330°Cの大きい吸熱ピークはナトロライト型構造をもつ部分からの脱水も加わっているためと考えられる。

おわりに

以上、セピオライト、バリゴルスカイトおよび数種の繊維状ゼオライトの脱水挙動や加熱変化を、主として熱分析を用いて検討した実例をごく簡単にご紹介した。

ここで測定の対象としたゼオライト水、配位水、さらにここではとりあげなかったが、ある種の粘土鉱物(スメクタイトやパーミキュライト)に含まれる層間水は比較的低温で脱離する水である。これらの水は配位する陽イオン(大部分が交換性)の種類や量によって、その脱水挙動が変化するが、これはすでに述べたとおりDTA曲線によくよく反映される。ただ、この挙動は狭い温度領域に複数の小さい吸熱ピークとして現われることが多く、それぞれのピークが何に起因するのかを推定するのはなかなか困難である。とくにゼオライトの場合、これらの脱水の前後においてX線粉末パターンに変化が認められないのが普通である。こういった場合、すでに述べたように一連の陽イオン交換体を作成し、交換イオンの組成比の変化とDTAピークのパターンの変化を対応させることによってピークの同定が可能になる。勿論、ピークの正確な解釈のためには構造解析により陽イオンと水分子の位置が明らかにされている必要があることは言うまでもない。以上は1つの例としてゼオライトの脱水挙動を検討する場合のDTAの有用性について述べたものである。

もともとTGやDTAなどの熱分析的手法は粘土の脱水や炭酸塩鉱物(カルサイト、ドロマイト)の熱分解などを調べるため用いられたのが最初で、ほぼ1世紀にわたる歴史がある。しかし、これらの手法が鉱物の脱水や熱分解の研究において占める重要性は少しも変わっていない。

なお、ここでとりあげた諸鉱物はいずれも構造中にミクロポア(micropore)を持ついわゆるミクロポーラスクリスタル(microporous crystal)である。いま、この科学とも言うべき分野が形成されつつあり、活発な研究が続けられている。これらのもつばら新しい結晶の合成とその物性研究に重点が注がれているが、過去の例が示すように新物質の探索や合成にあたって、生成条件や生成環境の明らかな天然産鉱物のデータも有用な指針となろう。筆者らの研究結果

がこの分野における基礎的データとなることができれば幸である。

文 献

- 1) E. Galan, "Proc. Int'l Clay Conf. 1985, Denver", (L. G. Schultz, H. van Olphen and F. A. Mumpton, eds.), The Clay Minerals., Indiana (1987), p.400.
- 2) J. L. Martin Vivaldi and R. H. S. Robertson, "Electron Optical Investigation of Clays", (J. A. Gard, ed.), Mineral. Soc. London (1971), p.255.
- 3) T. E. Bates, "Selected Electron Micrographs of Clays", Mineral Industries Experimental Station, State Univ. Pennsylvania (1985), p.45.
- 4) B. F. Jones and E. Galan, "Hydrous Phyllosilicates, Reviews in Mineralogy, Vol.19", (S. W. Bailey, ed.), Mineral. Soc. of America, Michigan (1988), Chap. 16.
- 5) A. Priesinger, *Clays Clay Miner.* **6**, 61 (1959).
- 6) W. F. Bradley, *Am. Mineral.* **25**, 405 (1940).
- 7) A. C. Newman and G. Brown, "Chemistry of Clays and Clay Minerals", (A. C. Newman, ed.), Mineral. Soc. London, (1987), p.1.
- 8) A. Misfud, M. Rautureau and V. Fornes, *Clay Miner.* **13**, 367 (1987).
- 9) J. L. Martin Vivaldi and P. Fenoll, "Differential Thermal Analysis", Vol.I, (R. C. Mackenzie, ed.), Academic Press, London (1970), p.553.
- 10) H. Hayashi, R. Otsuka and N. Imai, *Am. Miner.* **53**, 1613 (1969).
- 11) H. Nagata, S. Shimoda and T. Sudo, *Clays Clay Miner.* **22**, 285 (1974).
- 12) 西村陽一, 堀 洋子, 高橋 浩, 粘土科学 **12**, 102 (1972).
- 13) S. Bhattacharjee and S. Lokanatha, *Trans. Indian Ceram. Soc.* **43**, 149 (1984).
- 14) C. Serna, J. L. Ahlrichs and J. M. Serratos, *Clays Clay Miner.* **23**, 452 (1975).
- 15) J. M. Serratos, "Proc. Int'l Clay Conf. 1978, Oxford (M. M. Mortland and V. C. Farmer, eds.), Elsevier, Amsterdam (1978), p.99.
- 16) T. Kiyohiro and R. Otsuka, *Thermochim. Acta* **147**, 127 (1989).
- 17) N. S. Fatemi, R. Whitehead, D. Price and D. Dollimore, *Thermochim. Acta* **78**, 432 (1984).
- 18) G. Gottardi and E. Galli, "Natural Zeolites", Springer-Verlag, Berlin (1985), p.35.

含水珪酸塩鉱物の熱分析
—とくに繊維状粘土鉱物と繊維状ゼオライト

- 19) 山崎淳司, 松本寛人, 大塚良平, 粘土科学 **28**, 143 (1988).
- 20) A. Yamazaki and R. Otsuka, *Themochim. Acta* **109**, 237 (1986).
- 21) 山崎淳司, 大塚良平, 日本化学会誌 1989, 3, 405 (1989).
- 22) W. S. Wise and R. W. Tschernich, *Can. Miner.* **16**, 487 (1987).
- 23) J. J. Pluth, J. V. Smith and A. Kirk, *Zeolites* **5**, 74 (1985).
- 24) E. Lippmaa, A. Samoson and M. Magi, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 1730 (1986).

状ゼオライトの脱水挙動について, 主として筆者らの研究室で熱分析により得られた結果に基づいて紹介している。

繊維状粘土鉱物;

このグループに属するセピオライトやバリゴルスカイトの脱水挙動, とくに両鉱物における挙動の差異について記述している。さらにセピオライトの配位水の2段階脱水の機構を種々の手法で得られた結果に基づいて考察している。

繊維状ゼオライト;

このグループに属するナトロライトとそのK-置換体およびテトラナトロライト-ゴンナルダイト-Ca-ゴンナルダイトの脱水挙動と熱安定性について述べ, さらに天然産トムソナイトに認められる異なった脱水挙動の原因を種々の手法を用いて検討している。

要 旨

含水珪酸塩鉱物の中, とくに繊維状粘土鉱物および繊維