

粘土鉱物の合成

Q. 質問内容

はじめまして、上山と申します。

タルク合成を目的として、サポナイト合成を応用してアルミニウムを含まない条件で水熱合成を行ったところ、層間水を持つアルミニウムを含まない粘土鉱物が得られました。

層間水はXRD, TG, IR から、組成はガラスビード法によるXRF測定からアルミニウムを含まないことを確認しております。

分散性も高く、粒子径も小さいことからタルクではなく合成サポナイトであるスメクトン-SA と似たような分析結果が得られました。

粘土鉱物の分類上はタルクであるのにもかかわらずその性質はサポナイト様であるこの合成物に関して、タルクの前駆体粘土ではないかと推察しているのですが、このような粘土鉱物は今まで報告されていますでしょうか。

自分の調べた限りそのような粘土に関する文献を見つけることができず、お力添えをお願いしたいです。

よろしくお願いいたします。

A. 回答

ご質問の内容から推測するに、タルクの出発組成 (Mg/Si モル比 = 0.75) で水熱合成を行い、タルクに類似した化学組成を持ちながら、極めて微細で結晶性の低い物質が生成したものと推測いたします。

近年セメント工学や地球化学の分野では、このような物質はマグネシウム・シリケート・ハイドレート(M-S-H)と呼ばれ、その特性が詳細に検討されています。実験的には MgO (または水酸化マグネシウム) とシリカフェームなどの非晶質シリカを混合し、100 度以下で熟成させることによって生成します(Bernard *et al.*, 2017; Nied *et al.*, 2016)。MSH は熱力学的に準安定なゲル相であり、200°C以上の水熱条件では、組成に応じて結晶質のタルクや蛇紋石へ変質・結晶化することが知られています(Nied *et al.*, 2016)。

もし比較的低温で合成を行っていたのであれば、生成物はM-S-Hである可能性が高いと考えられます。確認方法としては、粉末X線回折(XRD)が一般的です。M-S-Hは19.7, 26.7, 35.0, 59.9° (2θ, Cu-Kα) 付近に非常に幅広なバンドを示すのみで、特に層状構造を示す底面反射(001)が著しく微弱であることが特徴です。ただし、タルクなど結晶性粘土鉱物とMSHが混合している場合、両者の回折ピークが重なるため、XRDのみでは厳密な区別は困難です。この問題を解決するため、我々のグループでは、放射光を用いたMg K-edge XANES法により、Mgの局所的な配位環境の違いからM-S-Hと粘土鉱物を区別する手法を提案しています(Inoue *et al.*, 2023)。

Inoue, K. *et al.* Systematic comparison of Mg K-edge XANES spectra of magnesium-bearing clay minerals and magnesium silicate hydrates: A promising tool for identifying magnesium silicate hydrate in natural samples. *Appl. Clay Sci.* **245**, 107152 (2023).

Nied, D., Enemark-Rasmussen, K., L'Hopital, E., Skibsted, J. & Lothenbach, B. Properties of magnesium silicate hydrates (M-S-H). *Cem. Concr. Res.* **79**, 323–

332 (2016).

福士圭介(金沢大学)

Q. 質問内容

粘土鉱物の合成に関してのご質問なのですが、私は実験のため将来的にイモゴライトの合成を行いたいと考えております。そこで、100℃で水熱合成をしたという場合、これは水温が100℃となるということなのでしょうか。

例えば、乾燥炉を100℃に設定してその中に前駆体の入った容器を入れて水熱合成を試みる場合、水温は100℃にならないような気がします。

また、マントルヒーターなどを用いてフラスコの中で水熱合成を行う場合、蒸発してしまう水分については適宜追加するのでしょうか。

初歩的な質問で恐縮ですが、ご教授いただければ幸いです。

A. 回答

最近のイモゴライトの合成法(粘土科学第46巻第4号194-199, 2007)によれば、「4Lの前駆体懸濁液を500 mlのテフロン製ボトルに8等分し、恒温槽にて100℃で加熱を行った。」とあります。ここではおっしゃる通り懸濁液が100℃になっているかどうかではなく、恒温槽の設定温度を100℃にしたという意味です。テフロン製ボトルは蓋をした密閉容器ですので、水分は蒸発せず、容器内の圧力がやや上昇した状態にあると考えられます。

ご存じかもしれませんが、マントルヒーターでの合成は過去に行われていたようです(粘土科学第40巻第1号1-14, 2000)。水分の蒸発に関する記述は見当たりませんが、還流冷却器で蒸発を防ぐのが一般的であると考えられます。

佐久間博(NIMS)

Q. 質問内容

はじめまして。小尾野と申します。現在イモゴライトを合成しています。「無機溶液からのアロフェン・イモゴライトの合成」(粘土科学第40巻第1号1-14(2000))「イモゴライトの生成条件について」(2000年地球惑星科学関連学会)を参照しながら実験を行っていますがチューブ状の物質ができません。(100℃反応前の前駆体と同じ形状) Si/Al比や塩濃度など考慮しながら実験を行っているのですができておりません。詳細が必要であればまたメール差し上げます。イモゴライトを合成する際ポイントとなるところについてご助言お願いします。

A. 回答

イモゴライトの合成法に関するご質問ですが、参考になるかと思われる点をいくつかお伝え申し上げます。まず第一に、前駆体生成過程においては、塩化アルミニウム水溶液にオルトケイ酸ナトリウム水溶液を加えます。逆に加えてしまいますと、うまく合成できないことがあります。また水酸化ナトリウム水溶液の添加は、なるべくゆっくりと(1Nの溶液で1ml/分)、さらに時間的余裕があれば濃度も薄くした方がよりよいと思われます。そして、このとき溶液のpHが7を超えないようにしてください。一旦pHが7を超えてしまいますと、その後の加熱過程前のpH調整段階でいくら酸を加えてもうまくいかないことが多いです。次に、脱塩過程においては、前駆体生成過程での懸濁液中には、NaイオンやClイオンが多く含まれています。特に陰イオンによる影響が大きいので、遠心

分離などにより脱塩処理を行うことは重要なポイントになってくると思われます。またこの脱塩をいかにして行うかが高濃度合成における一番重要な鍵になっていると思われます。これは未だ解決されていない問題でもあります。最後に、加熱処理前における溶液の調整については、脱塩後の前駆体を純水に分散させた後、酸を加えます。ここで大切なのは、酸を加えた後のエージング時間ですが、2 時間を目安にするとうまく合成ができます。前駆体を純水に分散させた状態では、溶液は白く濁っていますが、スターラーなどで攪拌を継続しておこなっていると、次第に懸濁液は透明になってきます。先ほど 2 時間を目安にと申しましたが、溶液がやや白く濁っている程度ならば大丈夫です。イモゴライトをうまく生成したときには、加熱後透明な溶液になります。またイモゴライトの生成をすぐチェックするには、50ml ぐらいの溶液に対して、アンモニア水を数滴加えてかき混ぜ、ゲル化するかどうかで判断できます。

以上の点に留意されましても、うまくイモゴライトができなかった場合には、お手数ですがご連絡ください。再度検討させていただきたいと思います。

鈴木正哉(産業技術総合研究所)

Q. 質問内容

はじめて投稿する片山というものです。私の研究でハイドロタルサイトを用いてみたいのですが、その合成方法に関する情報をなかなか手にすることができないでいます。詳しい合成方法を教えていただけないでしょうか。よろしくお願い致します。

A. 回答

ハイドロタルサイト類の合成は、主に共沈法で行われています。だいたい、どの文献でも合成法は記述されているかと思いますが、簡単に説明しますと、2 価および 3 価金属の適当な塩(塩化物や硝酸塩)の水溶液をアルカリ性水溶液に滴下することで、直ちにハイドロタルサイト(正しくはハイドロタルサイト様化合物)が沈殿してきます。沈殿させるための pH は金属によって異なります。例えば、Mg-Al 系であれば pH10 前後、Zn-Al 系であれば pH6 前後です。pH は水酸化ナトリウム水溶液などを適宜滴下することで一定に調整します。この沈殿物を水洗して乾燥すれば合成は完了です。層間陰イオンは反応溶液に含まれる陰イオンが取り込まれます。電荷密度の高いイオン、濃度の高いイオンほど、優先して取り込まれます。また、2 価および 3 価金属の生成物中のモル比は、反応溶液中の仕込み比とほぼ同じです。ハイドロタルサイト単相の生成物が得られる範囲は、概ね M(II):M(III)が 4:1 から 2:1 の範囲です。最近、尿素の加水分解を用いた均一沈殿法での合成も報告されています。(M. Ogawa, H. Kaiho, Langmuir, 18, 4240 (2002)など)

日比野俊行(産業技術総合研究所)

Q. 質問内容

(粘土科学 第40巻 第1号 1-14(2000))を参考に無機溶液からアロフェンを合成しようとしているものです。合成後、どの程度溶液中のアロフェンは安定な状態で存在し続けることはできるのですか?もし、重合が起きて形状が変わってしまうとすると、どのような処理(pH 調製など?)をすればアロフェンが溶液中で安定に存在することができるのでしょうか?また、合成したアロフェンを天然アロフェンと比較したいのですが、天然アロフェンはどのような流通で手にはいるのでしょうか?よろしくお願い致します。

A. 回答

合成アロフェンはきわめて長期間に渡り、純水中で安定に存在し続けます。もちろん微量の溶解

は生じますが、中性付近の水であれば数年以上はほとんど変化がありません。私も5年ほど前にアロフェンの大量合成を行い、蒸留水で洗浄した後、そのまま蒸留水中に保存しています。この合成アロフェンは5年以上経過するにもかかわらず、当初の分散状態を維持したまま全く変化が認められません。もちろん X 線的にもアロフェン構造を保っています。天然アロフェンは主に火山ガラスの風化作用で生成されますので、風化火山灰の代表的な構成成分として存在していることが多いようです。関東地域であれば、群馬県赤城山から約3万年前に噴出した鹿沼軽石層はアロフェンを大量に含むことで良く知られています。この鹿沼軽石は園芸用の土として採掘されていて、一般の園芸店でも「鹿沼土」の名称で販売されています。天然のサンプルはご自身で採取されるのが最も望ましいと思いますが、困難な場合には園芸店で「鹿沼土」を購入されてもよろしいかと思えます。なお、天然のサンプルではアロフェンの純度が問題になりますので、風化軽石からアロフェンの分離を行う際には、微細火山ガラスの混入に細心の注意を払う必要があります。また、一般に天然アロフェンは数%程度の鉄を含有していますので、合成アロフェンと比較する場合には、比較する内容によって鉄の存在が大きな問題になる場合もあります。

河野元治(鹿児島大学)