

解 説

## 高純度層状粘土鉱物の水熱合成

山田裕久\*\*\*・横山信吾\*\*\*・八田珠郎\*\*\*\*・中村真佐樹\*\*\*\*\*・鈴木正哉\*\*\*\*\*・武田良彦\*\*\*\*\*

\*物質・材料研究機構名誉研究員

〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1

\*\*総合科学研究機構総合科学研究センター

〒300-0811 茨城県土浦市上高津1601

\*\*\*電力中央研究所サステナブルシステム研究本部

〒270-1194 千葉県我孫子市我孫子1646

\*\*\*\*千葉科学大学危機管理学部

〒288-0025 千葉県銚子市潮見町15番地

\*\*\*\*\*物質・材料研究機構技術開発・共用部門

〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1

\*\*\*\*\*産業技術総合研究所地圏資源環境研究部門

〒305-8567 茨城県つくば市東1-1-1 中央事業所7群

\*\*\*\*\*物質・材料研究機構エネルギー・環境材料研究センター

〒305-0003 茨城県つくば市桜3-13

## Hydrothermal Synthesis of High-Purity Layered Clay Minerals

Hirohisa YAMADA\*\*\*, Shingo YOKOYAMA\*\*\*, Tamao HATTA\*\*\*\*, Masaki NAKAMURA\*\*\*\*\*,  
Masaya SUZUKI\*\*\*\*\* and Yoshihiko TAKEDA\*\*\*\*\*

\*Researcher Emeritus, National Institute for Materials Science

1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan

\*\*Comprehensive Science Research Center, Comprehensive Research Organization for Science and Society (CROSS)

1601 Kamitakatsu, Tsuchiura, Ibaraki 300-0811, Japan

\*\*\*Sustainable System Research Laboratory, Central Research Institute of Electric Power Industry

1646 Abiko, Abiko, Chiba 270-1194, Japan

\*\*\*\*Faculty of Risk and Crisis Management, Chiba Institute of Science

15-8 Shiomi-cho, Choshi, Chiba 288-0025, Japan

\*\*\*\*\*Research Network and Facility Services Division, National Institute for Materials Science

1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan

\*\*\*\*\*Research Institute for Geo-Resources and Environment, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

AIST Tsukuba Central 7, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8567, Japan

\*\*\*\*\*Research Center for Energy and Environmental Materials, National Institute for Materials Science

3-13 Sakura, Tsukuba, Ibaraki 305-0003, Japan

### Abstract

The hydrothermal method can be used to synthesize high purity layered clay minerals. Experiential techniques for the hydrothermal synthesis of layered clay minerals are described. The method of cleaning, annealing and welding Au capsule in the hydrothermal experiment is also presented. Two types of starting materials: quenched glass and dried gel, were prepared through chemical selection, pretreatment, mixing, and thermal treatment. The starting materials have different chemical compositions of smectite with different layer charge and interlayer cations, and those in smectite-mica pseudobinary system. The synthesized minerals were tabulated with starting material composition, synthesis temperature, and reaction time. The procedure and product list would be useful for clay mineralogy and materials science, especially for materials informatics.

**Key Words:** hydrothermal synthesis, layered clay minerals, experimental procedure

2024年（令和6年）8月5日受付，2024年（令和6年）10月7日受理

doi: 10.11362/jcssjnendokagaku.63.3\_55

## 1. はじめに

モンモリロナイトをはじめとするスメクタイト等の粘土鉱物は、天然においては化学的に純粋なものが得難く、微粒 ( $2\mu\text{m}$ 以下) で、低結晶質である。その結晶構造・物性等の基本的なデータは曖昧であり、本質的な性質が解明されておらず、材料科学としての取り扱いが困難と考えられてきた。このような背景のもと、「物理的・化学的に高純度のモンモリロナイトを創出する研究は天然を理解する科学としても、新素材開発の側面からしても正統的な一つのアプローチである」<sup>1)</sup>との考えから、無機材質研究所 (現:物質・材料研究機構) のグループ研究として、「モンモリロナイトに関する研究」<sup>1)</sup> (1985年4月~1990年3月, 研究代表者:中澤弘基), 「スメクタイトに関する研究」<sup>2)</sup> (1990年4月~1995年3月, 研究代表者:中澤弘基), および「珪酸塩マクロモレキュル」<sup>3)</sup> (1995年4月~2000年3月, 研究代表者:中澤弘基) が行われた。

この一連の研究は、従来粘土鉱物学で行われてきた天然試料の解析とは異なる材料科学・地球科学の立場からの「実験粘土鉱物学」的アプローチである。特に、材料科学の観点から、ナノシートとしての応用も含めて膨潤性に富むNa系スメクタイトに注目して、化学的に高純度なガラスを出発物質とした合成実験が行われた。その詳細は、上記の無機材質研究所における3つのグループ研究の報告書を参照いただきたい。

本解説では、先の粘土鉱物全般の合成に関する解説<sup>4)</sup>、および上記報告書<sup>1-3)</sup>にも記載されていない水熱合成に際しての出発物質の調製および合成手順に関するノウハウを記述した。さらに、無機材質研究所における3つのグループ研究以降に行われた一連の水熱条件下での層状粘土鉱物の合成結果も報告する。合成対象は、天然のスメクタイトをはじめとする層状粘土鉱物の組成や生成過程を考慮し、層間陽イオンとしてNaイオンの他に、Kイオン、Caイオンを含む層状粘土鉱物も対象とした。この結果は、粘土鉱物学のみならず、材料科学への貢献、特に材料開発に必要なデータベースとして利用されることを期待する。

## 2. 水熱合成実験手法

高純度層状粘土鉱物の水熱合成に関して、出発物質 (高純度急冷ガラス、および無水ゲル) の調製方法、出発物質の水熱合成用カプセルへの封入方法、水熱合成処理方法、および合成物のキャラクターゼーションについて述べる。なお、以下の詳細な手順は、著者らが主として実施した水熱合成実験手法を例示するものである。

### 2.1 出発物質の調製方法(1): 高純度急冷ガラスの作製方法

高純度急冷ガラスの作製法の基本的な手順を Fig. 1に

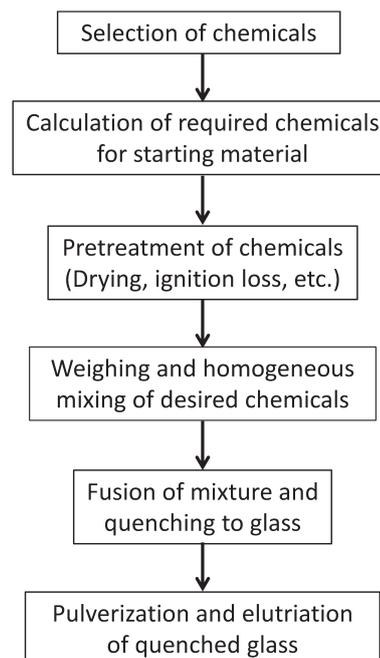


Fig. 1 Preparation of high-purity quenched glass

示すとともに、その詳細を記述する。

#### 2.1.1 使用する試薬の選定

大量合成時には、コストと試薬純度の兼ね合いが必要となるが、著者らは、その純度を優先した。まず用いた  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Na}_2\text{O-CaO-K}_2\text{O}$  系の試薬の取り扱いについて記述する。

1)  $\text{SiO}_2$ : 4N (Nine) クラスの高純度アモルファスシリカを用いる。吸湿性に注意して使用する必要がある。白金ルツボに試薬を入れ、超高温電気炉中で  $1000^\circ\text{C}$  以上・30分程度の高温熱処理の後、電気炉より取り出した白金ルツボを直ちに、デシケーター (シリカゲル) 内に移し、放冷して使用する。もしくは、灼熱減量を前もって測定し、吸湿量を考慮して秤量して使用する。灼熱減量の手順は、まずマッフル炉等で白金ルツボを  $1000^\circ\text{C}$  で恒量に達するまで強熱し、放冷後、その質量を精密に量る。恒量した白金ルツボに試薬を約  $1\text{g}$  入れ、その質量を精密に量る。  $10^\circ\text{C}/\text{分}$  の昇温速度で、  $1000^\circ\text{C}$  まで温度を上げ、放冷後、その質量を精密に量る。この時、放冷はデシケーター (シリカゲル) 内で行う。加熱前後の質量差をもって灼熱減量とする。

2)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 4N クラスの高純度アルミナを用いる。  $\text{SiO}_2$  と同様に吸湿性に注意して用いる。

3)  $\text{MgO}$ : 4N クラスの高純度マグネシアを用いる。  $\text{SiO}_2$  と同様に吸湿性に注意して用いる。

4)  $\text{Na}_2\text{O}$ : 3N クラスの高純度炭酸ナトリウムを用いる。吸湿性を考慮し、  $110^\circ\text{C}$  のオープン内で一晚乾燥して用いる。可能であれば、  $110^\circ\text{C}$  のオープン内に保管しておくのが望ましい。

5)  $\text{CaO}$ : 4N クラスの高純度炭酸カルシウムを用いる。炭酸ナトリウムと同様の手順で用いる。

6)  $\text{K}_2\text{O}$ : 3N クラスの高純度炭酸カリウムを用いる。

炭酸ナトリウムと同様の手順で用いる。

### 2.1.2 高純度急冷ガラスの作製

でき上がりのガラス量を決め、酸化物として成分質量を計算し、使用する試薬量を決定する。SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、およびMgOに関しては、先の記載のように高温熱処理後の秤量もしくは灼熱減量を考慮した量を補正し秤量を行う。炭酸塩のNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、およびK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>は、高温での分解反応があるため、先の記載のように110°Cで乾燥後、秤量する。

秤量した試薬を自動乳鉢を用いて十分に攪拌し均一に混合する。比較的少量の場合には、エタノールを乳鉢に加えて湿式で混合することを薦める。この場合には、均一混合後に、110°C程度で十分に乾燥させる必要がある。

白金ルツボに均一混合した試薬を移し、超高温電気炉を用いて熔融温度以上まで温度を上げた後、急冷してガラスを得る。まず10°C/分の昇温速度で800°Cまで温度を上げて、炭酸塩の分解反応を進めるために、30分保持する。その後、先と同じ昇温速度で目的とする温度まで上げて30分保持した後、白金ルツボを完全に水の中に沈め、急冷ガラスを得る。この時、水を入れた容器と白金ルツボとの反応を避けるために、容器底にキムタオル等を沈めておくとよい。例えば、理想Na-モンモリロナイト組成の場合、箱型超高温電気炉を用いて出発物質を1650°Cで熔融し、防熱対策を十分に行ったうえで、白金 tong で白金ルツボを取り出し、水中に落として急冷ガラスを得た (Fig. 2)。なお、急冷ガラスは本来透明であり、白濁した部位が認められる場合には、冷却速度が遅く、微結晶が生じている可能性がある。その場合には、再度熔融をやり直す必要がある。また、この方法とは別に、縦型電気炉を使用する場合には、炉中に白金ルツボを白金線でするし、その白金線を切断することで、電気炉下に設置した水を入れた容器に落下させて急冷ガラスを得ることもできる。

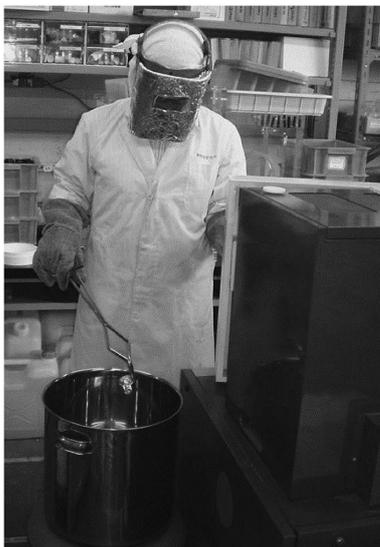


Fig. 2 Procedure for getting a quenched glass

白金ルツボから取り出し回収した急冷ガラスを粉碎する。粉碎に際しては、超純水を溶媒として自動乳鉢もしくは手動で粉碎する。粉碎したガラスは、その反応性を高めるために10 $\mu$ m以下に水簸して出発物質とする。例えば、10gの急冷ガラスを粉碎・水簸する場合には、50mLのガラス遠沈管を使用して操作を繰り返すことで、必要量の出発物質を水簸ガラスとして回収する。

なお、急冷ガラスの作製方法は他にもあり、例えば、フローティングゾーン法 (FZ法、浮遊帯域熔融法)<sup>5)</sup> による単結晶合成に使用している赤外線集中加熱炉を用いて、ルツボを使用せずに急冷ガラスを得ることもできる。FZ法とは、原料となる多結晶棒の一部を溶かし、その熔融部を移動させることにより、単結晶を作製する方法である。多くの場合には、垂直に立てた多結晶棒とその下の種結晶となる単結晶との間に熔融部を作り、その熔融部を維持しながら全体を下方に移動させ単結晶を得る。この方法を用いる場合には、下部の種結晶を設置せず、下に置いた水を入れた容器に熔融部を順次落とすことにより急冷ガラスを得ることができる。

## 2.2 出発物質の調製方法(2): ゼル-ゲル法による無水ゲルの作製方法

非晶質物質である無水ゲルのゼル-ゲル法による作製方法について記述する (Fig. 3)。以下は、地球科学における高温・高圧実験の出発物質の調製法として広く知られている Hamilton and Henderson (1968)<sup>6)</sup> (以下、HH法と記す) を参考にした方法である。

### 2.2.1 使用する試薬の選定

高純度急冷ガラスの調製と同様に、大量合成時には、コストと試薬純度の兼ね合いが必要となるが、著者らは、その純度を優先した。用いたSiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Na<sub>2</sub>O-CaO-K<sub>2</sub>O系の試薬と、その取り扱いに関して記述する。

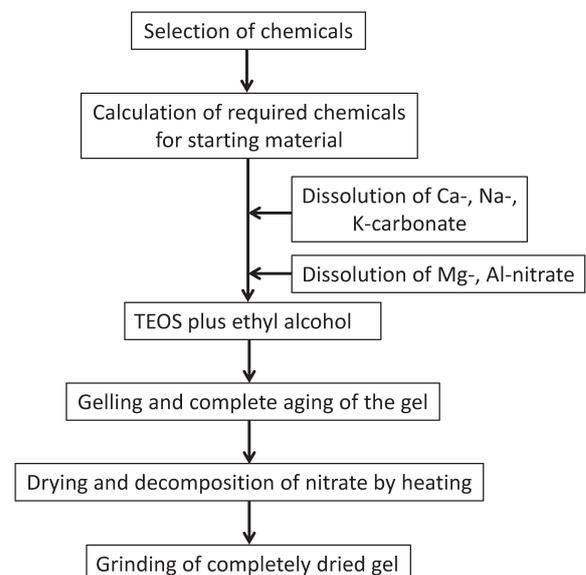


Fig. 3 Preparation of chemically homogeneous dried gel

1)  $\text{SiO}_2$ : 3Nクラスのテトラエトキシシラン (オルトケイ酸テトラエチル (TEOS)) を用いる。TEOSを用いる際には、吸湿、部分重合、加水分解の恐れがある点に注意を要する。使用前に力価を求めておく。力価の測定手順は、飯山ほか (1994)<sup>7)</sup> に従う。恒量に達した白金ルツボに試薬を約1g入れ、ホットプレート上で乾燥し、ブンゼンバーナーで300–400°Cで徐々に加熱した後、さらに1000°C程度で恒量に達するまで強熱する。この操作により、TEOS中の $\text{SiO}_2$ 質量を求める。

TEOSはその特性のため、秤量に際してはパラフィルムで密封したボトルを用いることが勧められている。例えば、5g程度の無水ゲルを作製する場合には、まず高さ2cm・直径1cm程度の秤量用ボトルとパラフィルムを秤量する。次に、ボトルにビュレットでTEOSを2mL程度入れ、パラフィルムで密封し秤量する。最後に、TEOSを入れた使い捨てシリンジ (できる限り長めの針を使用) でパラフィルムを貫通して、所定のTEOS量となるように微調整を行う。ただし、慣れてくるとパラフィルムを使用せずとも質量変化なく手早く秤量できる。

2)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : HH法では、金属アルミニウムを硝酸に溶解する手順が推奨されているが、取り扱いの点から3Nクラスの $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を用いる方が容易である。試薬ボトル中の結晶が、乾燥状態であることを確認する。ただし、加熱乾燥させると結晶は、容易に潮解性・吸湿性を示す点に注意を要する。

3)  $\text{MgO}$ : HH法では、金属マグネシウムを用いることが推奨されているが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ と同様に取り扱いの点から2N5クラスの $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を用いる方が容易である。ただし、潮解性があるため、デシケーター内に保存しておく必要がある。

4)  $\text{Na}_2\text{O}$ : 3Nクラスの炭酸ナトリウムを用いる。吸湿性があるため、110°Cのオーブンで保管して使用する。もしくは、使用前に110°Cオーブンで一晩乾燥して使用する。

5)  $\text{CaO}$ : 4Nクラスの炭酸カルシウムを用いる。炭酸ナトリウムと同様の手順で乾燥後に使用する。

6)  $\text{K}_2\text{O}$ : 3Nクラスの炭酸カリウムを用いる。炭酸ナトリウムと同様の手順で乾燥後に使用する。

## 2.2.2 無水ゲルの合成

でき上がり無水ゲルの量を決め、酸化物としての各成分質量を計算し、使用する試薬の必要量を決定する。

1)  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  (炭酸塩を用いるもの): 乾燥させた試薬から必要量を時計皿に秤量し、テフロンビーカーに少量の超純水を用いて流し落とす。1:1硝酸水溶液をマイクロピペット等を用いて注意深く滴下し、溶解する。この時、ビーカーには時計皿できちりと蓋をし、時計皿の内側についた滴は少量の超純水でビーカー内に洗い落とす。ただし、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ は吸湿性が明らかで、秤量中に0.2質量%程度の吸湿が認められる。

2)  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (硝酸塩を用いるもの): 時計皿に秤量

した試薬をテフロンビーカーに超純水で洗い落として攪拌し、完全に溶解させる。

3) 上記1), 2) で硝酸塩水溶液としたものを、一つのテフロンビーカーに混合し、透明溶液となるまで攪拌する。ここでは、マイクロピペット等を用いて、できる限り少量の1:1硝酸水溶液を滴下してもよい。また、硝酸塩水溶液2) に1) で用いる炭酸塩を直接加えてもよい。この硝酸塩水溶液の調製プロセスには、数時間を要するため、一晩攪拌しながら調製してもよい。また、できる限り余分の硝酸を飛ばすことが望ましく、ホットプレートもしくは湯浴で乾固しないように注意しながら温めるとよい。

4) 秤量したTEOSをテフロンビーカーに移す。この時、エタノールで洗い流し、最終的な容量比がTEOS:エタノールで1:1程度になるようにする。これに、硝酸塩水溶液3) を少量の超純水で洗い落としながら加え、その後十分に攪拌して透明溶液とする。

5) ドラフト内で、攪拌しながら1:1アンモニア水 (市販アンモニア水を2倍に薄める) を少しずつ加え完全にゲル化させる。その後、ビーカーにラップをかけ、一晩保持しゲルの熟成を行う。

6) ドラフト内に置いたホットプレートでゲルを乾燥させる。可能であれば、その後、110°Cのオーブン内でさらに乾燥させる。ケーキ状になった乾燥ゲルを取り出し、乳鉢で粉碎する。この時、アセトンもしくはエタノール中で粉碎してもよい。

7) ゲル粉末を白金蒸発皿、箱型アルミナ焼成容器、大型磁性ルツボ等に入れ、ドラフト内で加熱し、脱 $\text{NO}_x$ 反応等を進め無水ゲルを得る。加熱には、排気装置付き電気炉、ドラフト内に設置した開放型電気炉での加熱が好ましいが、バーナーで注意深く加熱することも可能である。150°Cから徐々に温度を上げ、400°C前後は特にゆっくりと加熱する。加熱時には、くすんだ赤色の煙が立ち上がる。その後700°C程度で一晩置き、完全に硝酸塩を分解させる。

8) でき上がった無水ゲルは、粉末X線回折 (XRD) 分析でピークを認めず、偏光顕微鏡下においても結晶相が認められないことを確認する。

なお、より多成分系での調製に関しては、Hamilton and Henderson (1968)<sup>6)</sup> や飯山ほか<sup>7)</sup> を参考にさせていただきたい。

## 2.3 水熱合成方法

### 2.3.1 水熱合成用カプセル

出発物質と超純水を入れるカプセルの材質としては、金、銀、銀パラジウム ( $\text{Ag}_{70}\text{Pd}_{30}$ ) が多く用いられる。ここでは、溶接が容易で、パイプ加工においてピンホールがほとんどない金を用いる方法を記述する。パイプ加工法には、引き抜き加工、溶接加工があるが、著者らは引き抜き加工による外径7mm、長さ200mm、肉厚0.17mmの金パイプを使用した。

以下では、水熱合成用金カプセルの前処理および試料の封入手順をFig. 4に示すとともに、その詳細を記述する。

2.3.2 金パイプの前処理

金パイプから必要な長さ(多くの場合には、40mmを用いた)を切断する際には、外径6.5mm、長さ100mmの焼き入れ棒(表面は、窒化ホウ素、ダイヤモンド等のバイトで仕上げたもの)をパイプ内に入れ、カッター刃を当てながらパイプを回転させて切断する。

引き抜き加工時に、金パイプの内壁に引き抜き棒のコンタミネーションがあるため、1:1塩酸水溶液中で沸騰温度以下にて数時間〜一晚程度、酸処理洗浄を行う。この作業はドラフト内で行う。酸処理後の塩酸水溶液は、鉄等のコンタミネーション等により無色から淡黄色への変化が認められる。酸処理後の金パイプは、蒸留水で十分に洗浄後、アルミナルツボに入れ、マッフル炉を用いて熱処理によるアニーリングを行う。熱処理は、10°C/分程度で昇温し、900°Cで10分間程度保持した後、炉内で室温程度まで降温する。アニーリング後の金パイプは、鮮やかな金光沢が確認できる(Fig. 5(a))。

2.3.3 試料の金パイプへの封入

溶接方法としては、混合ガス溶接とアーク溶接がある。混合ガス溶接では、酸素・水素、もしくは酸素・プロパンガスの混合ガスで、細い火口(ほくち)を使って溶接する。アーク溶接は、混合ガス溶接より少し熟練を

要するが、含水量の少ない試料、微小なカプセルの溶接に優れている。以下では、アーク溶接機(Fig. 6(a))を用いた試料封入方法について記述する。

一方の電極に、バイス(Fig. 6(b))に挟んだ金パイプを、他方の電極に炭素棒(発光分析用炭素棒など)を接続する。炭素棒の先端を鉛筆削りや紙やすり等で細く鋭くすると、細いアークが生じる。流れる電流量を調整することにより、発生する温度を制御できる。溶接する際の金パイプの固定は、径8-9mm程度の穴を開けた肉厚2-3mmの銅板もしくは真鍮板を穴を中心にして切断し、それらの板をバイスの挟み口の上面にねじ止めしておくとして作業が行いやすい。

試料の封入は、以下の手順で行う。

1) 金パイプの一端3mm程度を、ミニチュアリードペンチ(例えばHOZAN P-34)で押しつぶした後、ミニチュアニッパー(例えばHOZAN N-31)で切断しアーク溶接する(Fig. 5(b))。切断は、低い山型にしておくと溶接しやすい。溶接後、実体顕微鏡下で、溶接部にピンホールが無いことを確認する。もしくは、溶接後の金パイプにアセトンを少量入れた後、溶接面にティッシュペーパーを当てて漏れないことを確認する。この場合には、アセトンを取り除くために金パイプを丁寧に洗浄し乾燥する必要がある。

2) 一端を溶接した金パイプを秤量した後、所定量の超純水をマイクロシリンジで金パイプの底に入れ、再度秤量する。この時、10-20mL程度のプラスチック管を金パイプの保持用として用いると秤量が容易である。

3) あらかじめ秤量した出発物質を2)の金パイプに加える。径10mmのガラスパイプを加工した微小ロートを用いて、金パイプの上端部を汚さずに出発物質を加える。ここで、金パイプ上端内側に出発物質が付着した場合には、溶接部に出発物質に由来する熔融ガラスが含まれる恐れがあるため、上端内部は超純水を少し含ませたキムワイプでふき取る。その後、金パイプ・超純水と出発物質の総量を秤量する。

4) 金パイプ上部をミニチュアリードペンチで押しつぶし、ミニチュアニッパーで山型に切断し、再秤量する。

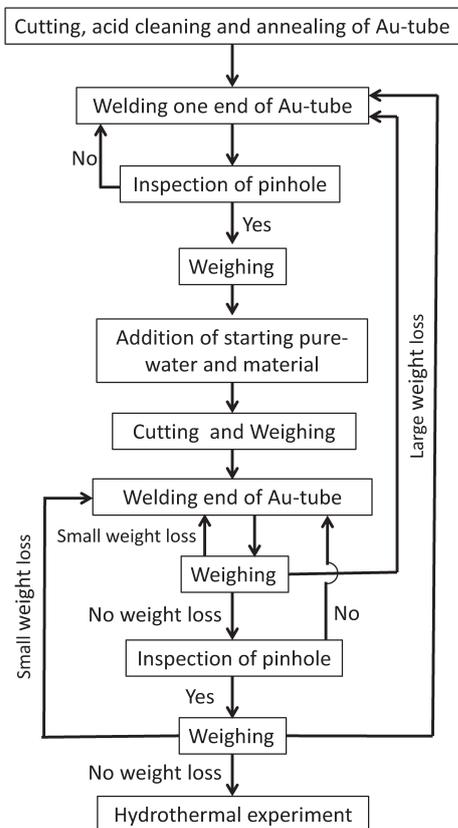


Fig. 4 Preparation of Au-tube containing starting material for hydrothermal synthesis

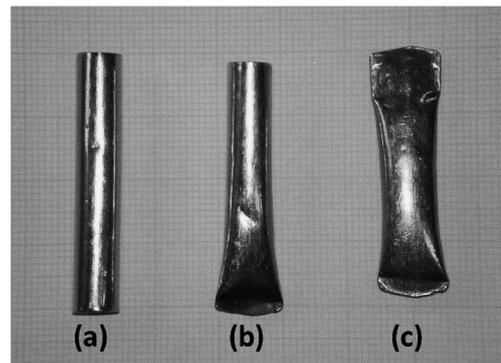


Fig. 5 Au-tubes for hydrothermal synthesis (a) After cleaning, (b) welding one-end, and (c) welding both ends after containing starting material

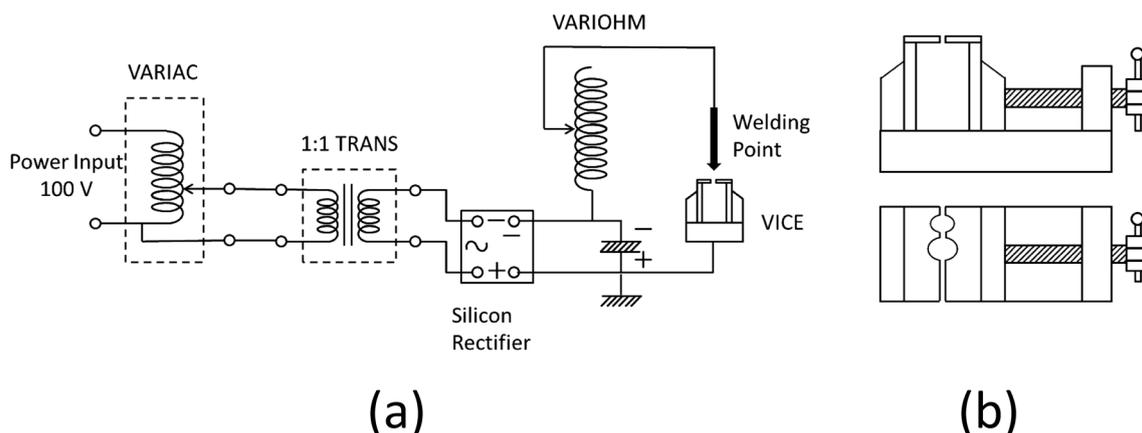


Fig. 6 (a) Circuit diagram of arc welding and (b) schematic figure of vice

5) 溶接時の昇温影響を小さくするため、金パイプの下部（出発物質と超純水が存在する箇所）を水を十分に含ませたキムワイプ等で包み、上端部をバイスで挟み、アーク溶接を行う（Fig. 5(c)）。この時、1) の溶接時に比べ、電流量を少し増やす必要がある。すなわち、金パイプに含まれる出発物質と超純水の量に応じて溶接に要する電流量を調節する必要がある。

6) 溶接後に秤量を行い、その前後で質量変化がないことを確認する。質量変化が大きい場合、すなわち溶接時に金パイプ中の超純水が蒸発した場合には、1) から作り直す。質量変化がない場合には、実体顕微鏡下で溶接部にピンホールがないことを確認し、さらに110°C程度に温めたビーカー中のシリコンオイルに溶接後の金パイプを沈め、ピンホールが無いことを再確認する。ここで、ピンホールがある場合には、微小バブルが生じる。バブルを確認したら直ちにシリコンオイルから金パイプを取り出し、アセトン内で冷却した後、洗浄する。洗浄・乾燥後に再秤量を行い、質量変化がないことを確認した後で、4) 以降の手順を繰り返し、再溶接を行う。「質量変化がない」との判断としては、出発物質200mgを超純水200mgとともに溶接封入した場合に、溶接前後の質量変化が2mg以下をその基準とした。封入したサンプルを区別するためには、金パイプの表面にピンセットの先端、もしくはニードル（培養有柄針など）の先端で、記号・番号等を付けておくとよい。

### 2.3.4 水熱合成処理

ここでは、急冷型水熱合成装置<sup>8)</sup>を用いた方法について記述する。本装置を用いた水熱合成処理では、反応容器の内部の温度分布をできるだけ均一にできれば、複数のサンプル（40mmの長さの金パイプで5本程度、30mmの長さの金パイプで8本程度）を同時に処理することも可能である。

1) 常温・常圧の条件から、合成温度を上昇させながら、水熱合成装置のハンドポンプで圧力を調整し、1時間程度をかけて所定の温度・圧力条件に設定する。所定の条件に安定させるためには、さらに1-2時間を要する。

2) 所定の反応時間経過後にエアブロー等を使用して急冷し、除圧後にサンプルを取り出す。

3) 回収した金パイプの質量を秤量し、水熱合成処理前後において「質量変化がない」ことを確認する。

4) 金パイプをミニチュアニッパーで開封し、試料を凍結乾燥、もしくは60°C程度で乾燥する。金パイプの開封に際しては、110°C程度ホットプレート上に金パイプを置き、膨らみを確認した直後に水中で冷却すると、サンプルの回収と金パイプの再利用が容易となる。

### 3. 水熱合成方法と合成物のキャラクタリゼーション

本解説では、出発物質と超純水の固液比1:1の条件、すなわち出発物質200mgに対して超純水200mgとともに金パイプに溶接封入したものを水熱合成処理した結果について示す。出発物質の調製や、水熱合成処理は、上述した方法に準じて行った。

回収した合成物は、XRD法によって解析した。XRD法による測定は、不定方位（Compression-free for avoiding preferred orientation: CF）試料およびエチレングリコール飽和处理（EG処理）試料に対して行った。乾燥した合成物は、メノウ乳鉢で軽く粉碎し、粉末状にほぐした。不定方位試料は石英無反射試料板に合成物を押し付けずに載せて作製した。EG処理試料は、合成物をスライドガラス上に蒸留水で広げて定方位試料とした後、エチレングリコールと直接接しないように密封容器中に置き、60°Cの恒温器中で一晩保持してEG処理試料とした。

合成物の鉱物同定は、上記2種の方法で得たXRDパターンを用いて行った（Table 1）。EG処理試料の底面間隔が1.7nmに膨潤したならば、その合成物はスメクタイトと判定した。底面間隔が1.3-1.5nmに膨潤したならば、その合成物はパーミキュライトと判定した。底面間隔が1.0nmと非膨潤である場合、その合成物はマイカと判定した。不定方位試料の060反射の $d$ 値より、合成物が2八面体型（di型、 $d=0.149$ nm）か、3八面体型（tri型、 $d=0.153$ nm）かを決定した。

Table 1 Criteria for XRD identification of phases

	d(001)/nm	d(001)/nm	d(060)/nm
	CF*	EG**	CF*
Diocahedral smectite (di-Sm)	1.2-1.5	1.7	0.149
Triocahedral smectite (tri-Sm)	1.2-1.5	1.7	0.153
Diocahedral mica (di-Mica)	1.0	1.0	0.149
Triocahedral mica (tri-Mica)	1.0	1.0	0.153
Diocahedral rectorite (di-Rect)	2.2-2.5	2.7	0.149
Triocahedral rectorite (tri-Rect)	2.2-2.5	2.7	0.153
Diocahedral vermiculite (di-Verm)	1.2-1.5	1.3-1.5	0.149
Triocahedral vermiculite (tri-Verm)	1.2-1.5	1.3-1.5	0.153

\*CF: Compression-free sample for avoiding preferred orientation

\*\*EG: Ethylene glycolated sample

合成物の形態観察は、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて行った。メノウ乳鉢で粉碎した合成物を蒸留水中で分散させ、得られた懸濁液をマイクログリッドに滴下し風乾した後、TEMで観察した。

#### 4. 水熱合成結果

前述の水熱合成処理法による合成物の解析結果を以下に報告する。用いた出発物質の化学組成に基づく層状粘土鉱物名 (無水での組成に対応) 毎にまとめた。合成物は先に記述したXRD法 (Table 1) により同定し、同定された鉱物の略称はTable 2の通りとした。なお、一部の合成物に関しては、その特徴的なTEM像も併せて示す。

##### 4.1 Ca/Na系モンモリロナイト



##### 4.1.1 Ca-モンモリロナイト

出発物質：急冷ガラス

出発物質組成：Ca<sub>0.3</sub>(Mg<sub>0.6</sub>Al<sub>3.4</sub>)Si<sub>8</sub>O<sub>22</sub>

合成結果は、Table 3に示した。2八面体型スメクタイト (di-Sm) が初期相として250°Cおよび300°Cでの短時間処理条件で未反応の非晶質物質とともに現れた。合成温度および保持時間の増加に伴い、di-Smは、di-Sm+3八面体型スメクタイト (tri-Sm) 土シリカ鉱物 (石英 (Qz) および/またはクリストパライト (Crist)), di-Sm+tri-Sm+モルデナイト (Mord) 土シリカ鉱物へと相変化した。スメクタイトの結晶性は、底面反射のFWHMより判断する限り、合成温度および保持時間の増加に伴う高結晶化が認められた。共存するdi-Smとtri-Smの量比は、060強度比から3:2であった。400°Cでは、保持時間20日においてレクトライト (Rect) を主成分とし、Sm+モルデナイト土シリカ鉱物の組合せへと相変化した。ここでは、di型相とtri型相の共存が認められた。その強度比は2:1へと変化するが、di-Smか、tri-Smかの判別、およびdi-Rectか、tri-Rectかの判別は本XRD測定データだけでは不可能であるため、

Table 2 List of mineral symbols

Sm	Smectite which is not identified to be dioctahedral or trioctahedral
di-Sm	Diocahedral smectite
tri-Sm	Triocahedral smectite
tri-Verm	Triocahedral vermiculite
Mica	Mica which is not identified to be dioctahedral or trioctahedral
di-Mica	Diocahedral mica
tri-Mica	Triocahedral mica
Rect	Rectorite which is not identified to be dioctahedral or trioctahedral
di-Rect	Diocahedral rectorite
tri-Rect	Triocahedral rectorite
ML(32)	Mixed layered phase which has a long space 3.2 nm after EG treatment
ML(30)	Mixed layered phase which has a long space 3.0 nm after EG treatment
di-ML(30)	Diocahedral mixed layered phase which has a long space 3.0nm after EG treatment
ML	Randomly interstratified phase
di-ML	Diocahedral randomly interstratified phase
Qz	Quartz
Crist	Cristobalite
Mord	Mordenite
Feld	Feldspar
Kaol	Kaolinite
Pyro	Pyrophyllite
Anl	Analcime
Amor	Amorphous phase

以下ではSmおよびRectとする。さらなる保持時間の増加に伴い、石英の存在量が増加した。

450°Cでは、石英を主とするSm+Rectの組合せから、保持時間の増加に伴い、EG処理後に3.2nmの底面間隔を持つ規則型混合層 (ML(32)) が、Rect+長石 (Feld) 土シリカ鉱物と共存した。ここでもdi型相とtri型相の共存が認められ、その強度比は、2:1であった。500°Cでは、石英を主とするSm+Rectの組合せから、保持時間の増加に伴い、ML(32) がRect土長石土シリカ鉱物と

共存した。20日間の処理後には、EG処理後に1.6nmの底面間隔を持つ不規則型混合相 (ML) が長石±シリカ鉱物と共存した。

#### 4.1.2 Ca/Na-モンモリロナイト

出発物質：急冷ガラス

出発物質組成： $(Ca_{0.15}, Na_{0.3})(Mg_{0.6}Al_{3.4})Si_8O_{22}$

合成結果は、Table 4に示した。初期相としての di-Sm を250°Cで認めた。合成温度および保持時間の増加に伴い、di-Sm+tri-Sm+シリカ鉱物から、di-Sm+tri-Sm+シリカ鉱物±モルデナイトへと相変化した。共存する di-Sm+tri-Sm の060強度比は、300°Cでは1:2、350°Cでは1:1であった。スメクタイトの結晶性は、底面反射のFWHMより判断する限り、合成温度および保持時間の増加に伴う高結晶化が認められた。

400°Cでは、保持時間の増加に伴い di-Sm+tri-Sm+シリカ鉱物から、石英を主とする Sm+Rect+シリカ鉱物の組合せへと相変化した。共存する di型相と tri型相の強度比は、保持時間の増加に伴い3:2から1:1へと変化した。ただし、Ca-モンモリロナイトの結果で記述した通り本測定データだけでは共存する Sm および Rect に対して di型もしくは tri型の判別は不可能であるため、以下でも Sm および Rect と記述する。450°Cでは、20日間の処理後、ML(32)が、Sm+Rect±シリカ鉱物と共存した。ここで共存する di型相と tri型相の強度比は、1:1であった。500°Cでは、450°Cでの反応結果と同様に石英を主とする Sm+Rect+シリカ鉱物の組合せか

ら、保持時間の増加に伴い ML(32)+Sm+Rect+長石±シリカ鉱物へと変化した。ここでも共存する di型相と tri型相の強度比は、1:1であった。

#### 4.2 アルミナに富むスメクタイト

出発物質：急冷ガラス

出発物質組成： $Na_{0.6}Al_{3.8}Si_8O_{22}$

出発物質の組成は、ステープンサイト-モンモリロナイト擬2成分系のアルミナ側の端成分に相当する。合成結果は、Table 5に示した。この出発物質の組成では合成反応が進みにくく、250°C、300°Cおよび350°Cでは、初期低温相の di-Sm が非晶質物質と共存した。合成温度・保持時間の増加に伴い、di-Sm+シリカ鉱物が出現し、さらに di-Rect が現れた。400°Cでは、55日間以上の条件で、di-Rect+シリカ鉱物の組み合わせが得られ、その TEM 像を Fig. 7に示した。保持時間の増加に伴い、シリカ鉱物としての石英の量が増加するが、クリストバライトの量は減少した。500°Cでは、2八面体型マイカ (di-Mica)+シリカ鉱物+パイロフィライト (Pyro) の組み合わせが現れた。

#### 4.3 K/Na系モンモリロナイト

$(K_{(1-x)}, Na_x)_{0.66}(Mg_{0.66}Al_{3.34})Si_8O_{22}$  ( $x=0, 0.5$ )

##### 4.3.1 K-モンモリロナイト

出発物質：急冷ガラス

出発物質組成： $K_{0.66}(Mg_{0.66}Al_{3.34})Si_8O_{22}$

Table 3 Hydrothermal run products from  $Ca_{0.3}$ -montmorillonite composition glass

Temp. (°C)	Time (d)	Product
250	60	di-Sm, Amor
	160	di-Sm, Amor
300	10	di-Sm, Amor
	20	di-Sm, Amor
	40	di-Sm, tri-Sm, Amor
	70	di-Sm, tri-Sm, Amor
350	10	di-Sm, tri-Sm, Amor
	20	di-Sm, tri-Sm, Amor
	40	di-Sm, tri-Sm, Mord, Qz
	70	di-Sm, tri-Sm, Mord, Qz
400	10	di-Sm, tri-Sm, Qz
	20	Rect, Sm, Mord, Qz
	41	Rect, Sm, Mord, Qz
450	10	Sm, Rect, Qz, Crist
	20	Rect, ML(32), Qz, Crist
	30	Rect, ML(32), Qz, Crist, Feld
500	1	Sm, Rect, Qz, Crist, Feld
	5	Rect, ML(32), Qz, Crist, Feld
	10	Rect, ML(32), Qz, Crist
	20	ML, Qz, Crist, Feld

Table 4 Hydrothermal run products from Ca/Na-montmorillonite composition glass

Temp. (°C)	Time (d)	Product
250	60	di-Sm, Amor
	160	di-Sm, Amor
300	10	di-Sm, tri-Sm, Amor
	20	di-Sm, tri-Sm, Amor
	40	di-Sm, tri-Sm, Amor
	70	di-Sm, tri-Sm, Amor
350	10	di-Sm, tri-Sm, Amor
	20	di-Sm, tri-Sm, Amor
	40	di-Sm, tri-Sm, Mord, Qz
	70	di-Sm, tri-Sm, Mord, Qz
400	10	di-Sm, tri-Sm, Qz, Crist
	20	di-Sm, tri-Sm, Qz, Crist
	41	Sm, Rect, Qz, Crist
450	10	Sm, Rect, Qz, Crist
	20	Sm, Rect, ML(32), Qz, Crist
	30	Sm, Rect, ML(32), Qz, Crist
500	1	Sm, Rect, Qz, Crist
	5	Sm, Rect, ML(32), Qz, Crist
	10	Sm, Rect, ML(32), Qz, Crist, Feld
	20	Sm, Rect, ML(32), Qz, Crist, Feld

Table 5 Hydrothermal run products from  $\text{Na}_{0.6}\text{Al}_{3.8}\text{Si}_8\text{O}_{22}$  glass

Temp. (°C)	Time (d)	Product
250	19	Amor
	50	Amor
	151	di-Sm, Amor
300	7	di-Sm, Amor, Kaol
	21	di-Sm, Amor
	50	di-Sm, Qz
	105	di-Sm, Qz
350	7	di-Sm, Amor
	21	di-Sm, Amor
	51	di-Sm
	105	di-Sm, Qz, di-Rect
400	7	di-Sm, Qz
	31	di-Sm, Qz, Crist
	55	di-Rect, Qz, Crist
	91	di-Rect, Qz
450	7	di-Rect, Qz, Crist
	21	di-Rect, Qz, Crist
	66	di-Rect, Qz
500	1	di-Sm, di-Rect, Qz, Crist, Amor
	11	Qz, di-Mica, Crist, Pyro
	29	Qz, di-Mica, Pyro

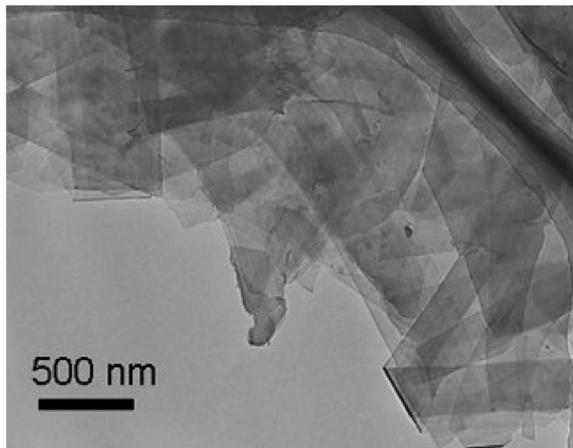


Fig. 7 TEM image of run product of 400°C, 91 days from  $\text{Na}_{0.6}\text{Al}_{3.8}\text{Si}_8\text{O}_{22}$  composition glass

合成結果は、Table 6に示した。di-Smが初期低温相として、300°Cでの処理で未反応の非晶質物質とともに現れた。350°Cでは、di-Smが単独相として現れた。400°Cの処理では、保持時間の増加に伴い、di-Smと共存するシリカ鉱物とdi-Rectの生成量が増加し、60日間の処理ではdi-Smが消失しdi-Rect+シリカ鉱物を得た。450°Cでは、保持時間の増加とともに、di-Rect+シリカ鉱物の組み合わせに加えて、微量のtri-Rectを得た。500°Cでは、di-Smおよびdi-Rectに代わって、di-Micaを石英とともに得た。

Table 6 Hydrothermal run products from  $\text{K}_{0.66}$ -montmorillonite composition glass

Temp. (°C)	Time (d)	Product
300	3	di-Sm, Amor
	20	di-Sm, Amor
350	4	di-Sm
	20	di-Sm
400	15	di-Sm, di-Rect, Qz
	25	di-Rect, di-Sm, Crist
	60	di-Rect, Crist, Qz
450	10	di-Rect, Qz, Crist
	20	di-Rect, tri-Rect, Qz, Crist
	40	di-Rect, tri-Rect, Qz, Crist
500	10	di-Mica, Qz
	20	di-Mica, Qz
	40	di-Mica, Qz

Table 7 Hydrothermal run products from  $\text{K}_{0.33}/\text{Na}_{0.33}$ -montmorillonite composition glass

Temp. (°C)	Time (d)	Product
300	3	di-Sm, Amor
	20	di-Sm
350	4	di-Sm
	20	di-Sm, Qz
400	15	di-Sm, Qz, Crist
	25	di-Sm, Qz, Crist
	60	di-Rect, di-Sm, Qz, Crist
450	10	di-Rect, Qz
	20	di-Rect, tri-Rect, Qz, Crist
	40	di-Rect, tri-Rect, Qz, Crist
500	10	di-Mica, Qz
	20	di-Mica, Qz
	40	di-Mica, Qz

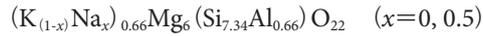
#### 4.3.2 K/Na-モンモリロナイト

出発物質：急冷ガラス

出発物質組成： $(\text{K}_{0.33}\text{Na}_{0.33})(\text{Mg}_{0.66}\text{Al}_{3.34})\text{Si}_8\text{O}_{22}$

合成結果は、Table 7に示した。ここでは、 $\text{K}_{0.66}$ -モンモリロナイトと同様な合成温度・保持時間に依存した相変化を認めた。初期相としてdi-Smが現れた。400°Cで60日間の処理では、di-Sm+シリカ鉱物の組み合わせに加えて、di-Rectを得た。450°Cの処理では、10日間でdi-Rect+シリカ鉱物の組み合わせを得た。保持時間の増加に伴い、di-Rect+シリカ鉱物の組み合わせに加えてtri-Rectを得た。得られたtri-Rectはリボン状の特徴的な形状を示した (Fig. 8)。共存するdi-Rectとtri-Rectの強度比は5:1であった。500°Cでは、SmおよびRectは出現せず、di-Mica+石英の組み合わせを得た。

#### 4.4 K/Na系サポナイト



##### 4.4.1 K<sub>0.66</sub>-サポナイト

出発物質：急冷ガラス

出発物質組成：K<sub>0.66</sub>Mg<sub>6</sub>(Si<sub>7.34</sub>Al<sub>0.66</sub>)O<sub>22</sub>

合成結果は、Table 8 に示した。tri-Sm が初期低温相として現れ、400°C の合成温度条件まではこれが主成分として得られた。450°C 以上の条件では、tri-Sm + tri-Rect の組み合わせに相変化した。

##### 4.4.2 K<sub>0.33</sub>/Na<sub>0.33</sub>-サポナイト

出発物質：急冷ガラス

出発物質組成：(K<sub>0.33</sub>Na<sub>0.33</sub>)Mg<sub>6</sub>(Si<sub>7.34</sub>Al<sub>0.66</sub>)O<sub>22</sub>

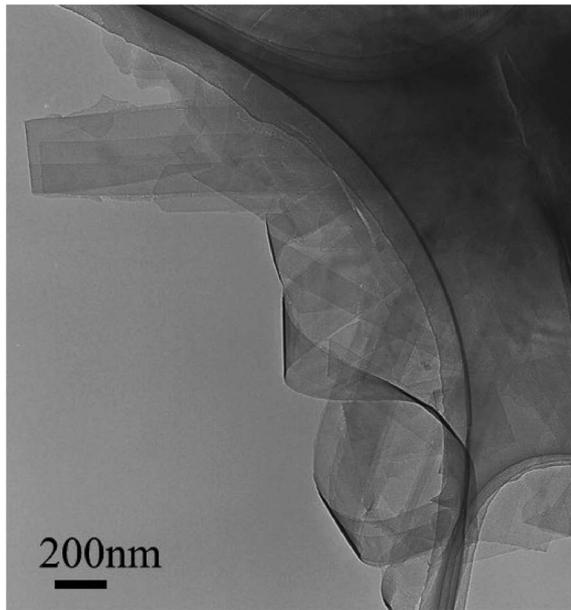


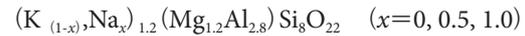
Fig. 8 TEM image of run product of 450°C, 40 days from K/Na-montmorillonite composition glass

Table 8 Hydrothermal run products from K<sub>0.66</sub>-saponite composition glass

Temp. (°C)	Time (d)	Product
300	3	tri-Sm
	20	tri-Sm
350	4	tri-Sm
	20	tri-Sm
	107	tri-Sm
400	15	tri-Sm, Crist
	25	tri-Sm
	60	tri-Sm
450	10	tri-Sm, tri-Rect
	20	tri-Sm, tri-Rect
	40	tri-Sm, tri-Rect
500	10	tri-Sm, tri-Rect
	20	tri-Sm, tri-Rect
	40	tri-Sm, tri-Rect

合成結果は、Table 9 に示した。ここでは、K<sub>0.66</sub>-サポナイトと同様な合成温度・保持時間に依存した相変化を認めた。初期低温相として tri-Sm を 400°C、25 日間以下の条件で得た。400°C、60 日間以上の処理条件では、tri-Sm + tri-Rect の組み合わせが得られ、それらは短冊状の形状であった (Fig. 9)。

#### 4.5 理想層電荷の2倍の層電荷を有する K/Na系モンモリロナイト



##### 4.5.1 K<sub>1.2</sub>-モンモリロナイト

出発物質：急冷ガラス

出発物質組成：K<sub>1.2</sub>(Mg<sub>1.2</sub>Al<sub>2.8</sub>)Si<sub>8</sub>O<sub>22</sub>

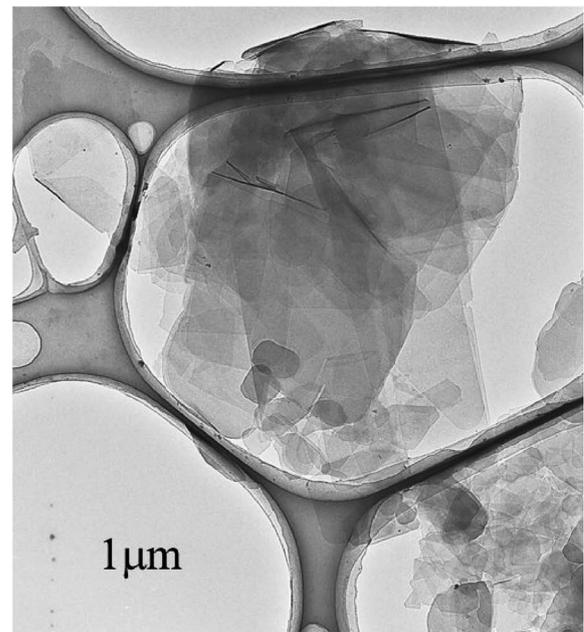


Fig. 9 TEM image of run product of 450°C, 40 days from K/Na-saponite composition glass

Table 9 Hydrothermal run products from K<sub>0.33</sub>/Na<sub>0.33</sub>-saponite composition glass

Temp. (°C)	Time (d)	Product
300	3	tri-Sm
	20	tri-Sm
350	4	tri-Sm
	20	tri-Sm
400	15	tri-Sm
	25	tri-Sm
	60	tri-Sm, tri-Rect
450	10	tri-Sm, tri-Rect
	20	tri-Sm, tri-Rect
	40	tri-Sm, tri-Rect
500	10	tri-Sm, tri-Rect
	20	tri-Sm, tri-Rect
	40	tri-Sm, tri-Rect

合成結果は、Table 10に示した。出発物質は、理想層電荷の2倍の層電荷を有するK型モンモリロナイト組成に相当する。初期低温相として、di-Smとtri-Smの共存を認めた。060ピークの強度比は、300°Cでの処理、および350°Cで10日間の処理では1:1、350°Cで20日間および40日間の処理では3:4であった。350°Cで70日間、および400°Cでの処理では、Sm+Mica±シリカ鉱物の組み合わせに相変化した。先に述べたように、di型もしくはtri型の判別は本XRD測定からだけでは不可能であるため、それらの区別はせずそれぞれSmおよびMicaと記述する。450°C処理ではSmは消失し、di型とtri型が共存するMicaとシリカ鉱物の組み合わせに変化した。di型とtri型の強度比は、3:4であった。

4.5.2 K<sub>0.6</sub>/Na<sub>0.6</sub>-モンモリロナイト

出発物質：急冷ガラス

出発物質組成：(K<sub>0.6</sub>Na<sub>0.6</sub>)(Mg<sub>1.2</sub>Al<sub>2.8</sub>)Si<sub>8</sub>O<sub>22</sub>

合成結果は、Table 11に示した。出発物質は、理想層電荷の2倍の層電荷を有するK/Na-モンモリロナイト組

Table 10 Hydrothermal run products from high-charged K<sub>1.2</sub>-montmorillonite composition glass

Temp. (°C)	Time (d)	Product
300	20	di-Sm, tri-Sm
	40	di-Sm, tri-Sm
	70	di-Sm, tri-Sm
350	10	di-Sm, tri-Sm
	20	di-Sm, tri-Sm
	40	di-Sm, tri-Sm
	70	Sm, Mica, Crist
400	10	Sm, Mica
	20	Sm, Mica
	41	Sm, Mica, Qz, Crist
450	10	di-Mica, tri-Mica, Qz, Crist
	20	di-Mica, tri-Mica, Qz, Crist

Table 11 Hydrothermal run products from high-charged K<sub>0.6</sub>/Na<sub>0.6</sub>-montmorillonite composition glass

Temp. (°C)	Time (d)	Product
300	20	di-Sm, tri-Sm
	40	di-Sm, tri-Sm
	70	di-Sm, tri-Sm
350	10	di-Sm, tri-Sm
	20	Sm, Rect
	40	Sm, Rect, Qz
	70	Sm, Rect, Qz
400	10	Sm, Rect, Qz
	20	Sm, Mica, Qz, Crist
	41	Sm, Mica, Qz, Crist
450	10	Sm, Mica, Qz, Crist
	20	Sm, Mica, Qz, Crist

成に相当する。初期低温相として、di-Smとtri-Smの共存が認められ、それらの060ピークの強度比は、1:1であった。350°Cで20日間以上の処理条件では、Sm+Rect±シリカ鉱物の組み合わせに変化した。この条件でもdi型もしくはtri型の区別はせず、それぞれSmおよびRectと記述するが、その060強度比は1:1であった。400°Cで20日間以上の処理条件では、Rectに代わりMicaが現れた。この条件でもdi型とtri型の共存（その強度比は、1:1）を認めた。

4.5.3 Na<sub>1.2</sub>-モンモリロナイト

出発物質：急冷ガラス

出発物質組成：Na<sub>1.2</sub>(Mg<sub>1.2</sub>Al<sub>2.8</sub>)Si<sub>8</sub>O<sub>22</sub>

合成結果は、Table 12に示した。出発物質は、理想層電荷の2倍の層電荷を有するNa-モンモリロナイト組成に相当する。初期相として、di-Smが300°Cの条件で認められた。350°Cでは、di-Sm+tri-Smの組み合わせに変化した。400°Cで25日間の処理ではdi-Sm+tri-Sm+シリカ鉱物の組み合わせに、さらに400°Cで60日間の処理では、Sm+Rect+シリカ鉱物の組み合わせに変化した。450°C以上の条件では、Sm+Rect+Mica+シリカ鉱物の組み合わせへと相変化した。

4.6 高層電荷を有するK/Na系サポナイト

(K<sub>(1-x)</sub>Na<sub>x</sub>)<sub>y</sub>Mg<sub>6</sub>(Si<sub>8-y</sub>Al<sub>y</sub>)O<sub>22</sub> (x=0, 0.5; y=1.2, 1.66)

4.6.1 K<sub>1.2</sub>-サポナイト

出発物質：急冷ガラス

出発物質組成：K<sub>1.2</sub>Mg<sub>6</sub>(Si<sub>6.8</sub>Al<sub>1.2</sub>)O<sub>22</sub>

合成結果は、Table 13に示した。出発物質は、理想層電荷の2倍の層電荷を有するK-サポナイト組成に相当する。合成結果は、EG処理試料に対する解析のみによる。450°C以下の合成条件においては、Smのみを認めた。EG処理後のSmの底面間隔は、その高層電荷のため1.68 nmと理想層電荷スメクタイトの底面間隔より少し狭かった。

Table 12 Hydrothermal run products from high-charged Na<sub>1.2</sub>-montmorillonite composition glass

Temp. (°C)	Time (d)	Product
300	80	di-Sm
	150	di-Sm
350	51	di-Sm, tri-Sm
	107	di-Sm, tri-Sm
400	25	di-Sm, tri-Sm, Qz, Crist
	60	Sm, Rect, Qz, Crist
450	20	Sm, Rect, Mica, Qz, Crist
	40	Sm, Rect, Mica, Qz, Crist
500	10	Sm, Rect, Mica, Qz, Crist
	20	Sm, Rect, Mica, Qz, Crist
	40	Sm, Rect, Mica, Qz, Crist

#### 4.6.2 $K_{0.6}/Na_{0.6}$ -サポナイト

出発物質：急冷ガラス

出発物質組成： $(K_{0.6}Na_{0.6})Mg_6(Si_{6.8}Al_{1.2})O_{22}$

合成結果は、Table 14に示した。出発物質は、理想層電荷の2倍の層電荷を有するK/Na-サポナイト組成に相当する。合成結果は、EG処理試料に対する解析のみによる。初期低温相としてSmを認めた。300°C以上の条件では、Smに加えて、XRDパターンにおいて3nm付

Table 13 Hydrothermal run products from high-charged  $K_{1.2}$ -saponite composition glass

Temp. (°C)	Time (d)	Product*
250	60	Sm
	160	Sm
300	10	Sm
	20	Sm
	40	Sm
	70	Sm
350	10	Sm
	20	Sm
	40	Sm
	70	Sm
400	10	Sm
	20	Sm
	41	Sm
450	10	Sm
	20	Sm

\*Products were analysed by XRD only for ethylene glycolated samples.

Table 14 Hydrothermal run products from high-charged  $K_{0.6}/Na_{0.6}$ -saponite composition glass

Temp. (°C)	Time (d)	Product*
250	60	Sm
	160	Sm, Qz
300	10	Sm, ML(30)
	20	Sm, ML(30)
	40	Sm, ML(30)
	70	Sm, ML(30), Qz
350	10	Sm, ML(30)
	20	Sm, ML(30), Qz
	40	Sm, ML(30), Qz
	70	Sm, ML(30), Qz
400	10	Sm, ML(30), Qz
	20	Sm, ML(30), Qz
	41	Sm, ML(30), Qz
450	10	Sm, ML(30), Qz
	20	Sm, ML(30), Qz

\*Products were analysed by XRD only for ethylene glycolated samples.

近に肩状ピークを示す混合層鉱物 (ML(30)) との組み合わせを認めた。EG処理後のSmの底面間隔は、その高層電荷のため1.68nmと理想層電荷スメクタイトの底面間隔より少し狭かった。

#### 4.6.3 $K_{1.66}$ -サポナイト

出発物質：急冷ガラス

出発物質組成： $K_{1.66}Mg_6(Si_{6.34}Al_{1.66})O_{22}$

合成結果は、Table 15に示した。出発物質は、理想層電荷の2.5倍の層電荷を有するK型サポナイト組成に相当する。合成結果は、EG処理試料に対する解析のみによる。初期低温相として、tri-Smが現れた。250°C以上の合成条件では、tri-Mica+石英の組み合わせのみを得た。

#### 4.7 層電荷を制御した3八面体型層状粘土鉱物 (サポナイト-フロゴパイト系)

$Na_xMg_6(Si_{8-x}Al_x)O_{22}$  ( $x=0.4, 0.6, 0.9, 1.2, 1.6, 1.8, 2.0$ )

##### 4.7.1 $Na_{0.4}$ -3八面体型層状粘土鉱物

出発物質：急冷ガラス

Table 15 Hydrothermal run products from high-charged  $K_{1.66}$ -saponite composition glass

Temp. (°C)	Time (d)	Product*
200	20	tri-Sm
	50	tri-Sm
250	20	tri-Mica, Qz
300	20	tri-Mica, Qz
350	20	tri-Mica, Qz
400	7	tri-Mica, Qz
450	7	tri-Mica, Qz
	20	tri-Mica, Qz
500	20	tri-Mica, Qz
550	20	tri-Mica, Qz
600	7	tri-Mica, Qz

\*Products were analysed by XRD only for ethylene glycolated samples.

Table 16 Hydrothermal run products from  $Na_{0.4}Mg_6(Si_{7.6}Al_{0.4})O_{22}$  composition glass

Temp. (°C)	Time (d)	Product
350	7	tri-Sm
400	7	tri-Sm
450	7	tri-Sm, tri-Rect
500	7	tri-Rect
550	7	tri-Mica
600	7	tri-Mica
700	0.8	tri-Mica

出発物質組成： $\text{Na}_{0.4}\text{Mg}_6(\text{Si}_{7.6}\text{Al}_{0.4})\text{O}_{22}$

合成結果は、Table 16に示した。tri-Smが初期低温相として現れ、400°Cの合成温度条件までは単独相として得られた。450°Cでは、tri-Sm+tri-Rectの組み合わせに、500°Cでは、tri-Rectに相変化した。550°C以上では、tri-Micaが認められた。

4.7.2  $\text{Na}_{0.6}$ -3八面体型層状粘土鉱物

出発物質：急冷ガラス

出発物質組成： $\text{Na}_{0.6}\text{Mg}_6(\text{Si}_{7.4}\text{Al}_{0.6})\text{O}_{22}$

合成結果は、Table 17に示した。出発物質は、理想層電荷を有するNa-サポナイト組成に相当する。tri-Smが初期低温相として現れ、450°Cの合成温度条件までは単独相として得られた。500°C以上では、tri-Sm+tri-Rectの組み合わせに相変化した。700°Cで20時間という短時間での合成条件では、準安定相とみなせるtri-Smが認められた。

4.7.3  $\text{Na}_{0.9}$ -3八面体型層状粘土鉱物

出発物質：急冷ガラス

出発物質組成： $\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_6(\text{Si}_{7.1}\text{Al}_{0.9})\text{O}_{22}$

合成結果は、Table 18に示した。本合成温度条件(350-700°C)では、tri-Smと極微量のtri-Micaの組み合わせのみが認められた。

4.7.4  $\text{Na}_{1.2}$ -3八面体型層状粘土鉱物

出発物質：急冷ガラス

Table 17 Hydrothermal run products from  $\text{Na}_{0.6}\text{Mg}_6(\text{Si}_{7.4}\text{Al}_{0.6})\text{O}_{22}$  composition glass: ideal Na-saponite composition

Temp. (°C)	Time (d)	Product
350	7	tri-Sm
400	7	tri-Sm
450	7	tri-Sm
500	7	tri-Sm, tri-Rect
550	7	tri-Sm, tri-Rect
600	7	tri-Sm, tri-Rect
700	0.8	tri-Sm

Table 18 Hydrothermal run products from  $\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_6(\text{Si}_{7.1}\text{Al}_{0.9})\text{O}_{22}$  composition glass

Temp. (°C)	Time (d)	Product
350	7	tri-Sm, tri-Mica
400	7	tri-Sm, tri-Mica
450	7	tri-Sm, tri-Mica
500	7	tri-Sm, tri-Mica
550	7	tri-Sm, tri-Mica
600	7	tri-Sm, tri-Mica
700	0.8	tri-Sm, tri-Mica

出発物質組成： $\text{Na}_{1.2}\text{Mg}_6(\text{Si}_{6.8}\text{Al}_{1.2})\text{O}_{22}$

合成結果は、Table 19に示した。出発物質は、理想層電荷の2倍の層電荷を有するNa-サポナイト組成に相当する。tri-Smが初期低温相として現れ、350°Cの合成温度条件までは単独相として得られた。400-500°Cの温度条件では、保持時間の増加に伴い、tri-Sm単独相からtri-Sm+長石の組み合わせに相変化した。550°C以上の温度条件では、tri-Sm+長石の組み合わせが認められた。

4.7.5  $\text{Na}_{1.6}$ -3八面体型層状粘土鉱物

出発物質：急冷ガラス

出発物質組成： $\text{Na}_{1.6}\text{Mg}_6(\text{Si}_{6.4}\text{Al}_{1.6})\text{O}_{22}$

Table 19 Hydrothermal run products from  $\text{Na}_{1.2}\text{Mg}_6(\text{Si}_{6.8}\text{Al}_{1.2})\text{O}_{22}$  composition glass

Temp. (°C)	Time (d)	Product
250	60	tri-Sm
300	3	tri-Sm
	80	tri-Sm
	150	tri-Sm
350	4	tri-Sm
	7	tri-Sm
	51	tri-Sm
	107	tri-Sm
400	4	tri-Sm
	25	tri-Sm, Feld
	60	tri-Sm, Feld
450	5	tri-Sm
	20	tri-Sm
	40	tri-Sm, Feld
500	5	tri-Sm
	7	tri-Sm
	10	tri-Sm, Feld
	20	tri-Sm, Feld
	40	tri-Sm, Feld
550	7	tri-Sm, Feld
600	7	tri-Sm, Feld
700	0.8	tri-Sm, Feld

Table 20 Hydrothermal run products from  $\text{Na}_{1.6}\text{Mg}_6(\text{Si}_{6.4}\text{Al}_{1.6})\text{O}_{22}$  composition glass

Temp. (°C)	Time (d)	Product
400	7	tri-Verm
450	7	tri-Verm
500	7	tri-Verm
550	7	tri-Verm, Feld
	20	tri-Verm
600	7	tri-Verm, Feld
700	0.8	tri-Verm, Feld

合成結果は、Table 20 に示した。いずれの条件においても3八面体型パーミキュライト (tri-Verm) を主成分として得た。400°Cの温度条件では、EG処理後の底面間隔が、1.5 nmのtri-Vermを、450°Cの温度条件では、EG処理後の底面間隔が、1.3 nmのtri-Vermを層状粘土鉱物として得た。550°C以上の温度条件では、tri-Verm+長石の組み合わせが認められた。

#### 4.7.6 Na<sub>1.8</sub>-3八面体型層状粘土鉱物

出発物質：急冷ガラス

出発物質組成：Na<sub>1.8</sub>Mg<sub>6</sub>(Si<sub>6.2</sub>Al<sub>1.8</sub>)O<sub>22</sub>

合成結果は、Table 21 に示した。いずれの条件においてもtri-Vermを主成分として得た。400°C以下の温度条件では、EG処理後の底面間隔が、1.5 nmのtri-Vermを層状粘土鉱物として得た。500–550°Cの温度条件では、1.4 nm程度のブロードな底面反射を示すtri-Vermを得た。600°C以上の温度条件では、EG処理後の底面間隔が、1.3 nmのtri-Vermを得た。700°Cで21時間保持した試料には、準安定相と考えられる、微量のtri-Smの共存が認められた。

#### 4.7.7 Na<sub>2.0</sub>-3八面体型層状粘土鉱物

出発物質：急冷ガラス

出発物質組成：Na<sub>2.0</sub>Mg<sub>6</sub>(Si<sub>6.0</sub>Al<sub>2.0</sub>)O<sub>22</sub>

合成結果は、Table 22 に示した。出発物質組成 (Na-フログパイト) から期待されるtri-Micaは認められず、

Table 21 Hydrothermal run products from Na<sub>1.8</sub>Mg<sub>6</sub>(Si<sub>6.2</sub>Al<sub>1.8</sub>)O<sub>22</sub> composition glass

Temp. (°C)	Time (d)	Product
350	7	tri-Verm
400	4	tri-Verm
450	7	tri-Verm
500	7	tri-Verm
550	7	tri-Verm
600	7	tri-Verm
700	0.8	tri-Verm, tri-Sm

Table 22 Hydrothermal run products from Na<sub>2.0</sub>Mg<sub>6</sub>(Si<sub>6.0</sub>Al<sub>2.0</sub>)O<sub>22</sub> composition glass: ideal Na-phlogopite composition

Temp. (°C)	Time (d)	Product
300	20	tri-Verm
350	7	tri-Verm
400	4	tri-Verm
450	7	tri-Verm
500	7	tri-Verm
550	7	tri-Verm, Feld
600	7	tri-Verm, Feld
700	0.8	tri-Verm, Qz, Feld

tri-Vermを層状粘土鉱物として得た。550°C以上の温度条件では、長石の共存が認められた。700°Cでは、さらに石英の共存が認められた。

### 4.8 高層電荷を有するNa系2八面体型スメクタイト

#### 4.8.1 Na<sub>1.0</sub>-2八面体型スメクタイト

出発物質：無水ゲル

出発物質組成：Na<sub>1.0</sub>(Mg<sub>0.67</sub>Al<sub>3.33</sub>)(Si<sub>7.67</sub>Al<sub>0.33</sub>)O<sub>22</sub>

合成結果は、Table 23 に示した。出発物質は、四面体シートおよび八面体シートに同形置換を同時に含む、理想層電荷の1.5倍の層電荷を有する2八面体型スメクタイト組成に相当する。初期低温相として、di-Sm±方沸石 (Anl) の組み合わせが現れた。合成温度・保持時間の増加に伴い、di-Sm+シリカ鉱物+長石の組み合わせに相変化した。400°Cで40日間以上処理した条件では、di-Sm+シリカ鉱物+長石の組み合わせに2八面体型のML(30) (di-ML(30)) が共存した。450°Cで8日間処理した条件では、di-Sm+シリカ鉱物が認められ、保持時間21日間以上の条件では、石英の存在量が増加し、di-Smおよびdi-ML(30) との共存が認められ、70

Table 23 Hydrothermal run products from high-charged Na<sub>1.0</sub>-dioctahedral smectite composition gel

Temp. (°C)	Time (d)	Product
250	31	di-Sm
	70	di-Sm
	120	di-Sm, Anl
300	8	di-Sm
	20	di-Sm
	50	di-Sm, Anl
	100	di-Sm, Anl
350	8	di-Sm
	20	di-Sm
	50	di-Sm, Crist, Feld
	100	di-Sm, Crist, Feld
400	8	di-Sm
	20	di-Sm, Qz, Crist, Feld
	40	di-ML(30), di-Sm, Qz, Crist, Feld
	80	di-ML(30), Qz, Crist, Feld
450	8	di-Sm, Qz
	21	di-Sm, di-ML(30), Qz
	40	di-Sm, di-ML(30), Qz
	70	di-ML, Qz
500	8	di-Sm, di-ML, di-Mica, Qz, Crist
	21	di-ML(30), di-Mica, Qz
	50	di-ML(30), di-Mica, Qz
550	8	di-Sm, di-ML(30), di-Mica, Qz
	20	di-ML(30), di-Sm, di-Mica, Qz
600	8	di-Sm, di-Mica, Qz, Crist, Feld
	20	di-Sm, di-Mica, Qz, Crist, Feld

日間の条件では di-ML+石英の共存を確認した。500°C の条件では di-Mica の共存が認められ、di-Sm+di-ML (30)+di-Mica+シリカ鉱物の組み合わせから、保持時間の増加に伴い di-ML (30)+di-Mica+石英の組み合わせに変化した。550°C では、di-Sm+di-ML (30)+di-Mica+石英が現れ、600°C では、di-Sm+di-Mica+石英の組み合わせに長石とクリストパライトの共存を認めた。

4.8.2 Na<sub>1.33</sub>-2八面体型スメクタイト

出発物質：無水ゲル

出発物質組成：Na<sub>1.33</sub>(Mg<sub>0.67</sub>Al<sub>3.33</sub>)(Si<sub>7.33</sub>Al<sub>0.67</sub>)O<sub>22</sub>

合成結果は、Table 24 に示した。出発物質は、四面体シートおよび八面体シートに同形置換を同時に含む、理想層電荷の2倍の層電荷を有する2八面体型スメクタイト組成に相当する。Na<sub>1.0</sub>-2八面体型スメクタイト組

Table 24 Hydrothermal run products from high-charged Na<sub>1.33</sub>-dioctahedral smectite composition gel

Temp. (°C)	Time (d)	Product
250	31	di-Sm, Anl
	70	di-Sm, Anl
	120	di-Sm, Anl
300	8	di-Sm
	20	di-Sm, Anl
	50	di-Sm, Anl
	100	di-Sm, Anl
350	8	di-Sm, Crist
	20	di-Sm, Crist, Kaol, Feld
	50	di-Sm, Crist, Feld
	100	di-Sm, Crist, Kaol, Feld
400	8	di-Sm, Crist, Feld
	20	di-Sm, Crist, Feld
	40	di-ML(30), Qz, Crist, Feld
	80	di-ML(30), Qz, Crist, di-Mica, Kaol, Feld
450	8	di-Sm, di-ML(30), Qz, Crist, di-Mica, Feld
	21	di-Sm, di-ML(30), Qz, Crist, di-Mica, Feld
	40	di-ML, di-Mica, Qz, Crist, Feld
	70	di-ML, di-Mica, Qz, Crist, Feld
500	8	di-Sm, di-ML, di-Mica, Qz, Crist, Feld
	21	di-Sm, di-ML, di-Mica, Qz, Crist, Feld
	50	di-ML, di-Mica, Qz, Crist, Feld
550	8	di-Sm, di-Mica, Qz, Crist, Feld
	20	di-ML, di-Mica, Qz, Crist, Feld
600	8	di-Sm, di-ML, di-Mica, Qz, Crist, Feld
	20	di-Sm, di-ML, di-Mica, Qz, Crist, Feld

成の相変化と同様の傾向を認めた。初期低温相として、di-Sm+方沸石の組み合わせを認めた。合成温度の増加に伴い di-Sm+シリカ鉱物+長石土カオリナイト (Kaol) の組み合わせに変化した。400°C で40日間以上の保持時間では、di-ML (30) さらには di-Mica が出現した。450°C 以上では、石英の存在量が増加し保持時間の増加に伴い di-ML+di-Mica+長石+シリカ鉱物と共存した。

4.9 層電荷を制御した2八面体型層状粘土鉱物 (バイデライト-パラゴナイト系)

Na<sub>x</sub>Al<sub>4</sub>(Si<sub>8-x</sub>Al<sub>x</sub>)O<sub>22</sub> (x=0.67, 1.0, 1.33, 1.67, 2.0)

4.9.1 Na<sub>0.67</sub>-2八面体型層状粘土鉱物

出発物質：無水ゲル

出発物質組成：Na<sub>0.67</sub>Al<sub>4</sub>(Si<sub>7.33</sub>Al<sub>0.67</sub>)O<sub>22</sub>

合成結果は、Table 25 に示した。出発物質は、Na-バイデライト組成に対応する。250°C では、低結晶性の di-Sm が、カオリナイトと共存した。300°C および 350°C では、di-Sm 単独相を得た。400°C では、保持時間の増加に伴い di-Sm と石英の共存が認められた。保持時間80日では、di-Rect の共存も認めた。450°C では、

Table 25 Hydrothermal run products from Na<sub>0.67</sub>Al<sub>4</sub>(Si<sub>7.33</sub>Al<sub>0.67</sub>)O<sub>22</sub> composition gel: ideal Na-beidellite composition

Temp. (°C)	Time (d)	Product
250	31	di-Sm, Kaol
	70	di-Sm, Kaol
	120	di-Sm, Kaol
300	7	di-Sm
	20	di-Sm
	50	di-Sm
	100	di-Sm
350	7	di-Sm
	20	di-Sm
	50	di-Sm
	100	di-Sm
400	7	di-Sm
	20	di-Sm, Qz
	40	di-Sm, Qz
	80	di-Rect, di-Sm, Qz
450	7	di-Rect, di-Sm, Qz
	21	di-Rect, di-Sm, Qz
	40	di-Rect, di-Sm, Qz
	70	di-Rect, di-Sm, Qz
500	5	di-ML, Feld
	21	di-ML, Feld
	50	di-ML, Feld
550	7	di-ML, Qz, Feld
	20	di-ML, Qz, Feld
600	5	di-ML, Qz, Feld
	20	Qz, Feld

di-Sm+di-Rect+石英の組み合わせを得た。500°C以上では、di-ML+長石+石英の組み合わせを得た。600°C、20日間では長石+石英の組み合わせを得た。

#### 4.9.2 Na<sub>1.0</sub>-2八面体型層状粘土鉱物

出発物質：無水ゲル

出発物質組成：Na<sub>1.0</sub>Al<sub>4</sub>(Si<sub>7</sub>Al<sub>1.0</sub>)O<sub>22</sub>

合成結果は、Table 26に示した。出発物質は、モル比にしてNa-バイデライト：パラゴナイト=3:1に対応する。250°Cおよび300°Cでは、di-Smを初期相として認めた。保持時間の増加に伴い、石英が共存した。350°Cでは、保持時間の増加に伴いdi-Smからdi-Sm+石英、さらにdi-Sm+di-Rect+石英の組み合わせに変化した。400°Cおよび450°Cでは、di-Sm+di-Rect+石英の組み合わせが認められた。500°Cでは、di-Mica+石英+長石の組み合わせを得た。550°C以上では、di-Mica+石英+長石の組み合わせにdi-MLの共存を認めた。

#### 4.9.3 Na<sub>1.33</sub>-2八面体型層状粘土鉱物

出発物質：無水ゲル

出発物質組成：Na<sub>1.33</sub>Al<sub>4</sub>(Si<sub>6.67</sub>Al<sub>1.33</sub>)O<sub>22</sub>

合成結果は、Table 27に示した。出発物質は、モル

比にしてNa-バイデライト：パラゴナイト=1:1に対応する。250°Cでは、di-Sm+方沸石を得た。300°Cでは、di-Smを初期相として認め、50日間以上ではdi-Rect+方沸石に相変化した。350°Cで20日間以上の条件では、di-Rect+クリストバライトを得た。400°Cでは、di-ML+シリカ鉱物+長石の組み合わせを得た。450°C以上では、400°Cの組み合わせにdi-Micaの共存が認められ、600°C、20日間の条件でdi-MLが消失した。

#### 4.9.4 Na<sub>1.67</sub>-2八面体型層状粘土鉱物

出発物質：無水ゲル

出発物質組成：Na<sub>1.67</sub>Al<sub>4</sub>(Si<sub>6.33</sub>Al<sub>1.67</sub>)O<sub>22</sub>

合成結果は、Table 28に示した。出発物質は、モル比にしてNa-バイデライト：パラゴナイト=1:3に対応する。300°C以下の温度条件で保持時間が短い場合には、底面反射の半価幅が2°近い低結晶性のdi-Micaが方沸石と、350°Cでは、di-Micaが長石と共存した。保持時間の増加に伴い、di-Micaの底面反射の半価幅は1°近くとなった。400°C以上の条件では、di-Micaの底面反射の半価幅は0.5から0.2°程度まで減少し、高結晶性のdi-Micaが長石+石英と共存した。

Table 26 Hydrothermal run products from Na<sub>1.0</sub>Al<sub>4</sub>(Si<sub>7</sub>Al<sub>1.0</sub>)O<sub>22</sub> composition gel

Temp. (°C)	Time (d)	Product
250	31	di-Sm
	70	di-Sm
	120	di-Sm, Qz
300	7	di-Sm
	20	di-Sm
	50	di-Sm
	100	di-Sm, Qz
350	7	di-Sm
	20	di-Sm, Qz
	50	di-Sm, di-Rect, Qz
	100	di-Sm, di-Rect, Qz
400	7	di-Sm, di-Rect, Qz
	20	di-Sm, di-Rect, Qz
	40	di-Sm, di-Rect, Qz
	80	di-Sm, di-Rect, Qz
450	7	di-Sm, di-Rect, Qz
	21	di-Sm, di-Rect, Qz
	40	di-Sm, di-Rect, Qz
	70	di-Sm, di-Rect, Qz
500	5	di-Mica, Qz, Feld
	21	di-Mica, Qz, Feld
	50	di-Mica, Qz, Feld
550	7	di-ML, di-Mica, Qz, Feld
	20	di-ML, di-Mica, Qz, Feld
600	5	di-ML, di-Mica, Qz, Feld
	20	di-ML, di-Mica, Qz, Feld

Table 27 Hydrothermal run products from Na<sub>1.33</sub>Al<sub>4</sub>(Si<sub>6.67</sub>Al<sub>1.33</sub>)O<sub>22</sub> composition gel

Temp. (°C)	Time (d)	Product
250	31	di-Sm, Anl
	70	di-Sm, Anl
	120	di-Sm, Anl
300	7	di-Sm
	20	di-Sm, Anl
	50	di-Rect, Anl
	100	di-Rect, Anl
350	7	di-Sm
	20	di-Rect, Crist
	50	di-Rect, Crist
	100	di-Rect, Crist
400	7	di-ML, Crist, Qz
	20	di-ML, Crist, Qz, Feld
	40	di-ML, Qz, Feld
	80	di-ML, Qz, Feld
450	7	di-Mica, di-ML, Qz, Crist, Feld
	21	di-Mica, di-ML, Qz, Feld
	40	di-Mica, di-ML, Qz, Feld
	70	di-Mica, di-ML, Qz, Feld
500	5	di-Mica, di-ML, Qz, Crist, Feld
	21	di-Mica, di-ML, Qz, Feld
	50	di-Mica, di-ML, Qz, Feld
550	7	di-Mica, di-ML, Crist, Feld
	20	di-Mica, di-ML, Qz, Feld
600	5	di-Mica, di-ML, Qz, Feld
	20	di-Mica, Qz, Feld

Table 28 Hydrothermal run products from  $\text{Na}_{1.67}\text{Al}_4(\text{Si}_{6.33}\text{Al}_{1.67})\text{O}_{22}$  composition gel

Temp. (°C)	Time (d)	Product
250	31	poorly crystallized di-Mica, Anl
	70	poorly crystallized di-Mica, Anl
	120	di-Mica, Anl
300	7	poorly crystallized di-Mica, Anl
	20	poorly crystallized di-Mica, Anl
	50	di-Mica, Anl
	100	di-Mica, Anl
350	7	poorly crystallized di-Mica, Anl, Feld
	20	poorly crystallized di-Mica, Feld
	50	di-Mica, Feld
	100	di-Mica, Feld
400	7	di-Mica, Feld
	20	di-Mica, Feld
	40	di-Mica, Feld
	80	di-Mica, Feld
450	7	di-Mica, Feld
	21	di-Mica, Feld, Qz
	40	di-Mica, Feld, Qz
	70	di-Mica, Feld, Qz
500	5	di-Mica, Feld, Qz
	21	di-Mica, Feld, Qz
	50	di-Mica, Feld, Qz
550	7	di-Mica, Feld, Qz
	20	di-Mica, Feld, Qz
600	5	di-Mica, Feld, Qz
	20	di-Mica, Feld, Qz

Table 29 Hydrothermal run products from  $\text{Na}_{2.0}\text{Al}_4(\text{Si}_{6.0}\text{Al}_{2.0})\text{O}_{22}$  composition gel: ideal paragonite composition

Temp. (°C)	Time (d)	Product
250	31	poorly crystallized di-Mica, Anl
	70	poorly crystallized di-Mica, Anl
	120	poorly crystallized di-Mica, Anl
300	7	di-Mica, Anl
	20	di-Mica, Anl
	50	di-Mica, Anl
	100	di-Mica, Anl
350	7	di-Mica, Anl
	20	di-Mica, Anl
	50	di-Mica, Anl
	100	di-Mica, Anl
400	7	di-Mica, Anl
	20	di-Mica, Anl
	40	di-Mica, Anl
	80	di-Mica, Anl
450	7	di-Mica, Anl
	21	di-Mica, Anl
	40	di-Mica, Anl
	70	di-Mica, Anl
500	5	di-Mica
	21	di-Mica, Anl
	50	di-Mica, Anl
550	7	di-Mica, Feld
	20	di-Mica, Feld
600	5	di-Mica, Feld, Anl
	20	Feld

#### 4.9.5 $\text{Na}_{2.0}$ -2八面体型層状粘土鉱物

出発物質：無水ゲル

出発物質組成： $\text{Na}_{2.0}\text{Al}_4(\text{Si}_{6.0}\text{Al}_{2.0})\text{O}_{22}$

合成結果は、Table 29に示した。出発物質は、パラゴナイト組成に対応する。250°Cでは、底面反射の半価幅が1.2–1.5°と広い低結晶性のdi-Micaが方沸石と共存した。300°C以上の条件では、di-Micaの底面反射の半価幅は温度条件の増加に伴い狭くなり、400°C以上の条件では、その半価幅は0.2°以下まで減少し、高結晶性のdi-Micaと方沸石の組み合わせになった。高結晶性のdi-MicaのXRDパターンは、合成パラゴナイト ( $2M_1$ ) と一致した。550°C以上の条件では、di-Mica+長石±方沸石の組合せに変化した。600°C、20日間では長石のみを得た。

#### 謝 辞

層状粘土鉱物の合成について、富田克利 鹿児島大学名誉教授より多くのご教示をいただきました。本解説の執筆のきっかけを故中澤弘基 元物質・材料研究機構名誉フェローにいただきました。この場を借りて感謝申し

上げます。また多くの貴重なコメントをいただいた2名の査読者の方に厚く御礼申し上げます。

#### 引用文献

- 1) 無機材質研究所研究報告書第62号(1990) モンモリロナイトに関する研究 科学技術庁無機材質研究所 110頁.
- 2) 無機材質研究所研究報告書第82号(1995) スメクタイトに関する研究 科学技術庁無機材質研究所 61頁.
- 3) 無機材質研究所研究報告書第109号(2000) 珪酸塩マクロモレキュル 科学技術庁無機材質研究所 65頁.
- 4) 山田裕久(2001) 粘土科学, 41, 87–96.
- 5) Kimura, S., Kitamura, K. and Shindo, I. (1983) *J Cryst Growth*, 65, 543–548.
- 6) Hamilton, D. and Henderson, M. (1968) *Mineral Mag*, 36, 832–838.
- 7) 飯山敏道・河村雄行・中嶋悟(1994) 実験地球化学 pp.47–50. 東京大学出版会 東京.
- 8) Yamada, H., Fujita, T. and Nakazawa, H. (1988) *J Ceram Soc Jpn*, 96, 1041–1044.