

# 大気圧下における火山ガラスからの10A-ハロイサイトの合成

著者	日高 寛, 富田 克利
雑誌名	鹿児島大学理学部紀要. 地学・生物学
巻	25
ページ	45-51
別言語のタイトル	Synthesis of 10A-Halloysite from Volcanic Glass at Atmospheric Pressure
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10232/00006948">http://hdl.handle.net/10232/00006948</a>

## 大気圧下における火山ガラスからの10 Å-ハロイサイトの合成

日高 寛<sup>1)</sup>・富田克利<sup>1)</sup>

(1992年9月8日受理)

Synthesis of 10 Å-Halloysite from Volcanic Glass at Atmospheric Pressure

Hiroshi HIDAKA<sup>1)</sup> and Katsutoshi TOMITA<sup>1)</sup>

### Abstract

A pyroclastic flow deposit was put in a teflon flask with pure water and pH of the solution was adjusted to 7 by adding NaOH. Reaction was carried out keeping the temperature of the solution at 70°C under atmospheric pressure. 10 Å-halloysite was formed from the pyroclastic flow deposit after 3 days' reaction and the amount of 10 Å-halloysite increased in proportion to the increase of reaction time. In this experiment, gibbsite, unidentified fibrous material and a small amount of opaline silica were formed besides the 10 Å-halloysite. The 10 Å-halloysite was formed on the surface of the volcanic glass as a reaction product of the volcanic glass and the solution.

**Key Words:** Synthesis under atmospheric pressure, 10 Å-halloysite, volcanic glass

### I. 緒 言

ハロイサイトは風化、変質作用の産物として、野外における観察で一般的に認められる鉱物であり、その形態や鉱物学的特性については多くの研究がある。鹿児島県内に広く分布する火砕流堆積物の風化生成物としては富田・大西 (1976)、加川他 (1989) らによって報告されている。一方、室内における合成実験では、Parham (1969) によるカリ長石のソックスレー抽出器中での溶脱法、La Iglesia and Martin Vivaldi (1975) による均一沈澱法、La Iglesia and Van Oosterwyck-Gastuche (1978) によるトポタクティク反応法などで生成が報告されているが、その例は多くない。

本研究では、火山ガラスを主成分とする火砕流堆積物を出発物質とした、大気圧下での合成実験においてハロイサイトの生成が認められたので報告する。この実験結果は、天然における火砕流堆積物からの10 Å-ハロイサイト生成の機構を解明するのに役立つものと考えられる。

<sup>1)</sup> 鹿児島大学理学部地学教室 Institute of Earth Sciences, Faculty of Science, Kagoshima University, 1-25-35 Korimoto, Kagoshima 890, Japan.

## II. 実 験

### 1. 出発物質

実験に用いた火砕流堆積物は、南九州を広く覆っている入戸火砕流堆積物であり、鹿児島県枕崎市東鹿籠に分布する非溶結部の比較的新鮮な部分から採取したものである。入戸火砕流堆積物は、2万2千年前に始良カルデラから噴出した灰白色から淡黄褐色を呈する含角礫溶結凝灰岩であり、非溶結部における層準や場所による組成の変化は比較的少ないとされている。斑晶鉱物としては主に斜長石、石英、普通輝石、紫蘇輝石、不透明鉱物を含み、希に角閃石、黒雲母が認められ、風化作用によってハロイサイト、スメクタイト、カオリナイトと若干の沸石類などが生成している。採取された試料を超音波洗浄によって水洗・分離後、風乾し、篩い分けして105~250 $\mu\text{m}$ に粒径を揃えたものを出発物質として合成実験に用いた。出発物質のX線回折図形には、23°付近に頂点を持つブロードなピーク以外には少量の斜長石の存在が認められるのみである (Fig. 1)。走査電子顕微鏡下においては、火山ガラスの表面に少量の微細な粉末が付着しているが、風化によるガラス成分の溶脱の痕跡はほとんど見られず、表面は滑らかである (Fig. 2-A)。また、比較のために用意された10 Å-ハロイサイトは、鹿児島市伊敷町肥田に分布する入戸火砕流堆積物中に認められたものである。この試料のX線回折図形を Fig. 1 に示す。

### 2. 実験方法

合成実験の条件は、出発物質4.0gと、純水 (pH=5.5~5.6) を水酸化ナトリウム水溶液によって pH=7.0に調整した溶媒40mlをテフロン製反応容器に入れ、リービッヒ冷却管を用いて濃度を一定に保ち、時々攪拌しながら、約70°Cで加熱した。一定時間反応させた後、純水により洗浄し、風乾したものを走査電子顕微鏡観察に用い、風乾したものを粉碎してX線回折をおこなった。X線回折装置は、リガク製のDC-8 (Cu 対陰極) を用い、30KV, 15mA, スキャンスピード毎分1度の測定条件で行った。走査型電子顕微鏡は、日本電子製、JSM-25S IIを用いた。

## III. 結 果

入戸火砕流堆積物中の火山ガラスの風化の過程を詳細に観察するために一連の合成実験を行った。その中でハロイサイトの生成が認められた実験の条件および結果を Table. 1 に示した。また、反応時間を変化させて得られた反応生成物および出発物質のX線回折パターンを Fig. 1 に示す。反応生成物の回折パターンは、時間の変化にともなって、約10.16 Åと4.92 Åのピークが成長する。3日間の反応において10 Å付近にブロードなピーク (Hで示す) が確認でき、この試料にはギブサイト (Gで示す) も生成している。10.16 Åのピークは10日間の反応によって得られた試料の回折パターンからはっきりと確認できるようになり、時間変化にともなって4.48 Åの回折線と共に成長する。30日間の反応生成物のX線回折曲線に認められる10.16 Åのピークは、200°C, 1時間の加熱処理によって7.37 Åに、エチレングリコール処理によって10.65 Åに移動した。4.92 Å, 10.16 Åのピークはそれぞれギブサイトとハロイサイトに一致する。

火山ガラスの風化、反応生成物の成長過程を電子顕微鏡下で観察すると、3日間の反応生成物の火山ガラス表面には直径数 $\mu\text{m}$ ~10数 $\mu\text{m}$ のエッチピットがみられ (Fig. 2-B), 端の部分には多くの亀裂を持った層が形成されている (Fig. 3-B1, B2)。このガラス表面の亀裂を持つ層は、一國 (1989) の二次生成物層もしくは藤本 (1991) の表面層に相当するものであり、本研究にお

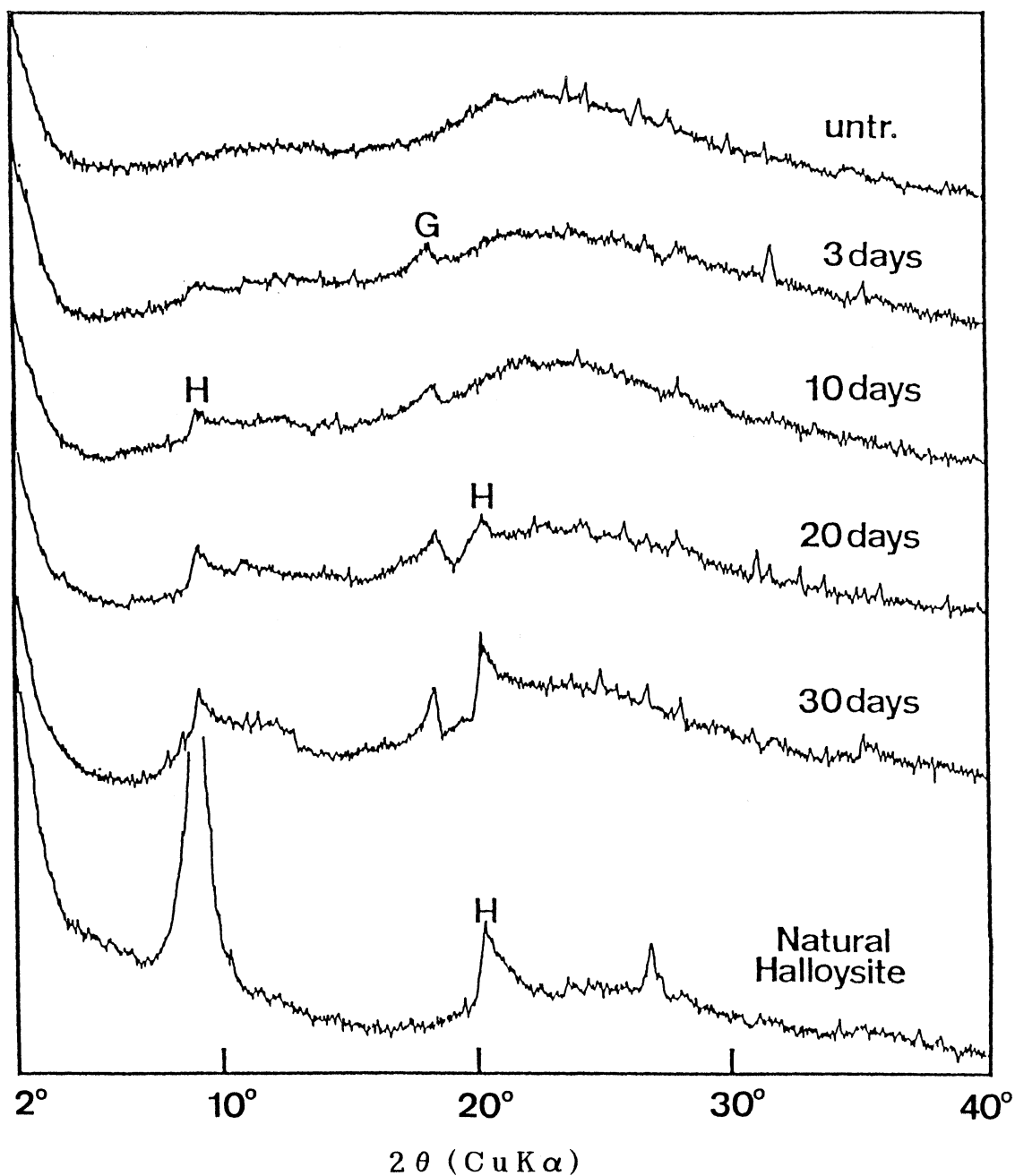


Fig. 1. X-ray powder diffraction patterns of the starting sample, synthesized samples and a natural 10 Å-halloysite.  
 untr.: starting sample, 3days: synthesized sample after 3days' reaction.

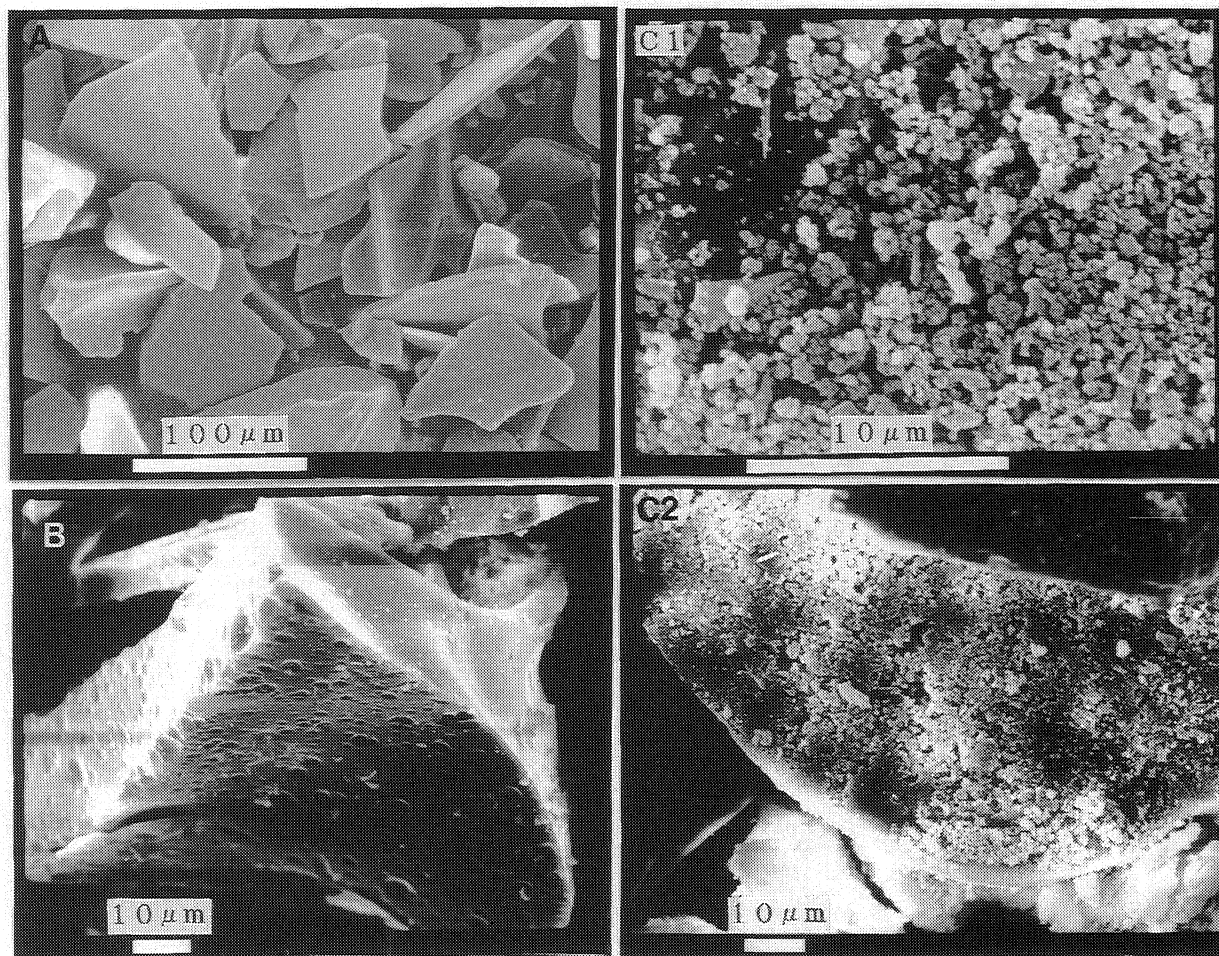


Fig. 2. Scanning electron micrographs of the starting sample, synthesized 10 Å-halloysite and a natural 10 Å-halloysite.  
 A: starting sample, C1: synthesized 10 Å-halloysite,  
 C2: natural 10 Å-halloysite.

Table 1. Reaction products of a pyroclastic deposit and the solution

Reaction time (days)	Products	Final pH
3	H, G, OP, P	6.6
10	H, G, P	6.7
20	H, G, P	7.1
30	H, G, P	7.4

G=Gibbsite, OP=Opaline silica,  
 P=Primitive clay precursor, H=10 Å-halloysite.

いては粘土鉱物の前駆物質の役割も果たしているものと思われる（以下で詳しく述べる）が、ここでは二次生成物層という言葉を用いることにする。一方、フレーク状、髭状の形態を示す物質（Fig. 3-C）が観察される。これは実験開始後2日目くらいから生成し、強い疎水性を示し液面に浮いてくる。この物質のX線回折図形は4.92 Å付近に現れ、ギブサイトのピークと一致するが、半価幅が広いので結晶度はあまり良くないものと思われる。また、少量ではあるがオパーリンシリカの生成も認められた。反応時間が10日をこえると、火山ガラス表面の二次生成物から微細な球状の物質（Fig. 3-A1, A2）が、二次生成物層の表面からは径0.1~1 μmの繊維状の形態を示す物質（Fig. 3-B1, B2）が成長しているのが観察される。球状の物質は、X線回折分析の結果ハロイサイトであることが確認されたが、繊維状の物質は、今回の研究では同定出来なかった。その後の時間の経過にともなってハロイサイトの量は増えるが、ギブサイトの量は若干増える程度であり、それらの粒径、形態に変化はみられなかった。また、火山ガラス表面に形成されるエッチピットは、反応時間の経過にともなって増加するが、粒子や面ごとによりかなり差が認められる。

#### IV. まとめ

入戸火砕流堆積物に含まれる火山ガラスの風化過程を詳細に観察するために一連の実験を行った。その結果、出発物質と中性の水酸化ナトリウム水溶液を大気圧下、約70°Cで加熱する合成実験において10 Å-ハロイサイト、ギブサイト、繊維状鉱物（同定は行われていない）および若干のオパーリンシリカの生成が認められた。ハロイサイトは、反応時間10日くらいからガラス表面に形成された二次生成物層から、細粒な球状粒子として結晶化してくる。珪酸塩鉱物の水溶液中への溶解に関しては、多くの研究があり（Brantley *et al.*, 1986など）、溶解速度は主に比表面積、飽和溶解度、構造的な欠陥の密度などに影響を受けると言われている。本研究において認められた溶解速度の差は、火山ガラスの構造の違い、つまりガラスの構造が開閉しているか開いているかということや、ガラス表面に近い部分の溶脱しやすい陽イオンの密度などに起因しているものと推察される。

これまで風化作用の結果として生成する粘土鉱物、特にハロイサイトの結晶化に関しては、鉱物からの溶脱成分を含む液相からアロフェン、イモゴライトなどを経て生成するものとして議論が行われてきた。しかし、今回の合成実験の条件下においては、10 Å-ハロイサイトは、一部には液相から生成したと思われるもの（Fig. 3-A3）が認められたが、ほとんどは、明らかにガラス表面の二次生成物層から結晶化している。White (1983) はガラス質岩石の粉末を pH1.0~6.0 (25°C) の水溶液中で溶解し、表面の二次生成物層中の Na, K, Al, Si の分布を HF 溶質法によって研究し、二次生成物は主として Al, Si からなる層であることを明らかにした。また、木村他 (1982) などの火山ガラスの水和に関する研究によると、下に示すような H<sub>2</sub>O 分子による SiO<sub>4</sub> 四面体構造の切断



が行われており、従って二次生成物層中の SiO<sub>4</sub> の四面体構造は、もともと長距離の秩序性を持たないガラス構造よりも、更に孤立化が進んだ状態であると推察される。一方、Tazaki *et al.* (1989) は、高分解能電子顕微鏡の観察においてガラス中に分域構造 (domain structure) を確認し、それに起因したガラス構造のトポクティックな変化による二次鉱物生成の可能性を示唆している。今回の合成実験においてハロイサイトは、火山ガラスの二次生成物層中の孤立した SiO<sub>4</sub> 四面体構造や Si-O-Al をもとにしたトポクティックな変化によって生成したというこ



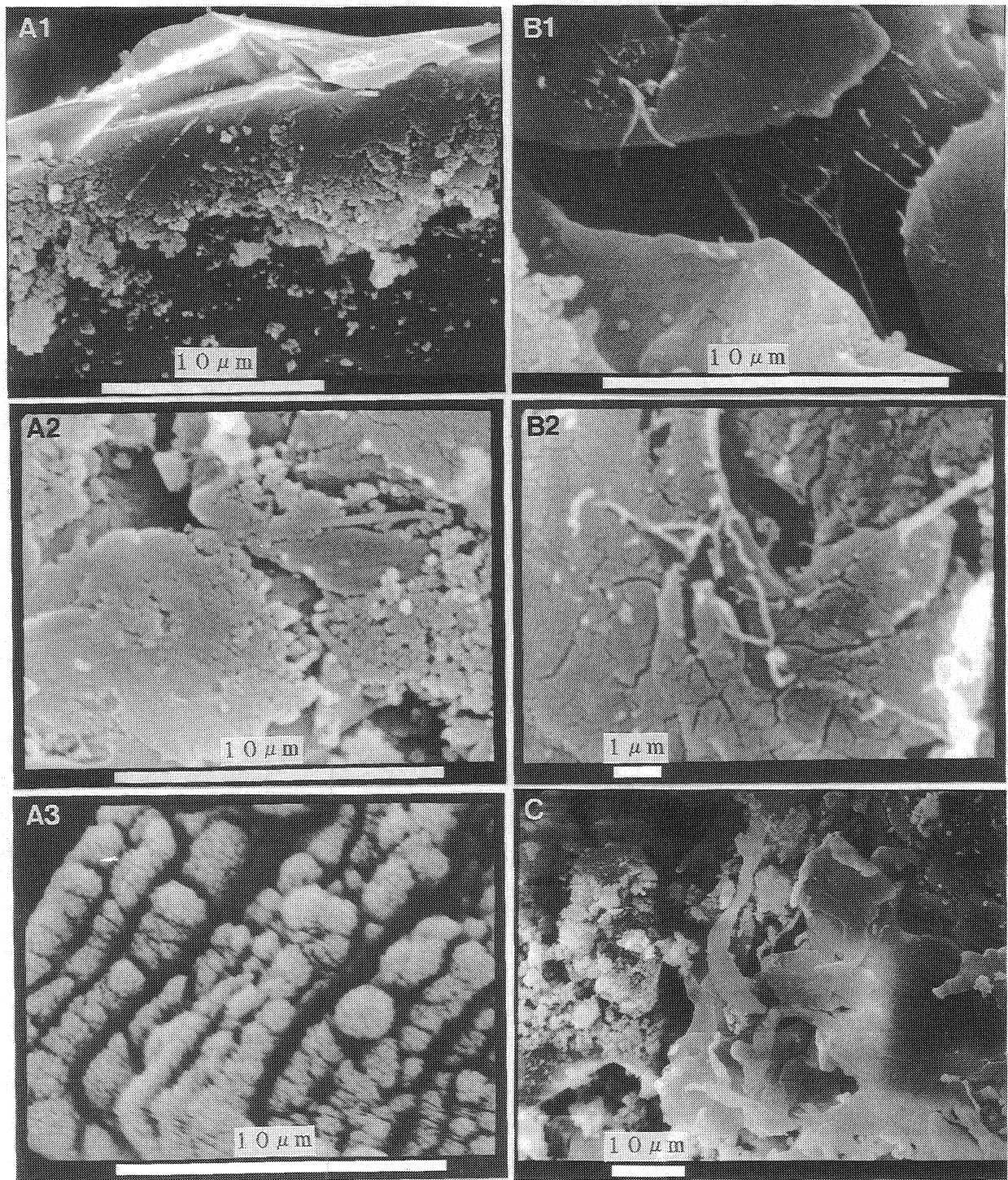


Fig. 3. Scanning electron micrographs of some reaction products.  
A1: small spherical materials observed on the surface of the volcanic glass. A2: small spherical materials,  
A3: 10 Å-halloysite produced from solution, B1: fibrous material, B2: fibrous material, C: flaky material.

とが考えられる。また、合成によって得られたハロイサイトと、入戸火砕流堆積物の自然の風化作用によって生成しているハロイサイト (Fig. 2-C1, C2) を電子顕微鏡下で比較してみると、粒径、形態とも非常に類似しており、自然界においても、二次生成物からハロイサイトが結晶化している可能性がある。

今後は、本研究において同定が行われなかった繊維状の鉱物の同定も含めて、二次生成物層からのハロイサイトの結晶化のメカニズムを解明するために、高分解能電子顕微鏡観察や電子分光法 (ESCA) などを用いた詳細な研究を行うとともに、自然の風化作用によって生成している10Å-ハロイサイトとの比較を行っていく必要がある。

## V. 謝 辞

本研究を進めるにあたって鹿児島大学の大庭昇名誉教授、山本温彦助教授および河野元治助手には有益なご助言を頂いた。また、試料採取にあたり元京都セラミックス株式会社の故斉藤新一氏には大変お世話になった。これらの方々に深く感謝の意を表するとともに、斉藤新一氏のご冥福をお祈りする。

## 文 献

- Brantley, S.L., Crane, S.R., Crerar, D.A., Hellmann, R., and Stallard, R. 1986. Dissolution at dislocation etch pits in quartz. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 2349-2361.
- 藤本光一郎, 1991. 珪酸塩鉱物の水溶液への溶解の速度と機構—鉱物—水溶液界面の性質とその役割—. 鉱山地質, **41**, 163-172.
- 一國雅巳, 1989. ケイ酸塩の風化とその生成物. 日本化学会 (編): 土の科学, 6-18. 学会出版センター, 東京.
- 加川博敏・富田克利・大庭 昇・山本温彦, 1989. 鹿児島県山川町鰻池周辺の地質と変質鉱物. 鹿児島大学理学紀要 (地学・生物学), No. **22**, 137-164.
- 木村邦夫・立山 博・陣内和彦・恒松絹江, 1982. 火山ガラスの風化による変化と加熱発泡性について. 粘土科学, **22**, 1-10.
- La Iglesia, A. and Martin Vivaldi, J.L. 1975. Synthesis of Kaolinite by homogeneous precipitation at room temperature. *Clay Miner.*, **10**, 399-405.
- . and Van Oosterwyck-Gastuche, M.C. 1978. Kaolinite synthesis I. Crystallization conditions at low temperature and calculation of thermodynamic equilibria. Application to laboratory and field observations. *Clays Clays Miner.*, **26**, 397-408.
- Parham, W.E. 1969. Formation of halloysite from feldspar: Low temperature, artificial weathering versus natural weathering. *Clays Clay Miner.*, **17**, 13-22.
- Tazaki, K. Fyfe, W.S. and Van Der Gaast, S.J. 1989. Growth of clay minerals in natural and synthetic glasses. *Clays Clay Miner.*, **37**, 348-354.
- 富田克利・大西一臣, 1976. シラス中の粘土鉱物. 粘土科学, **16**, 56-62.
- White, A.L. 1983. Surface chemistry and dissolution kinetics of glassy rocks at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**, 805-815.