

自然に学ぶ人工粘土用カオリナイトの合成

芝崎 靖雄¹⁾・渡村 信治¹⁾・宮脇 律郎¹⁾

1. はじめに

名古屋工業技術研究所ではニューセラミックス用人工粘土の合成をめざしたカオリナイトの水熱合成の研究を1977年頃に開始した。研究初期段階では、高純度カオリナイトをめざしてゾル・ゲル物質を出発原料とした反応を試み、球状カオリナイトを発見するなど、鉱物学的には興味のあるものも合成したが、工業的な用途に耐えられるようなカオリナイトは得られなかった。出発原料の探索、出発物質が合成カオリナイトの結晶構造に与えるトポタキシャルな効果(後述)、 SiO_4 四面体の縮合状態と溶解したときのその状態の変化、などが議論の対象となった。さらには、高純度でかつ可塑性に富んだカオリナイトの合成となると、網渡り的な合成技術の開拓になった。

特に、神様(自然)は風化溶脱と熱水作用の2つの方法で不規則(原子配列の乱れ)型と規則型のカオリナイトを創製している。セラミックス屋の求める可塑性粘土に含まれるカオリナイトは前者の不規則型で、長い年月を経た風化溶脱作用で出来たものと考えられている。しかし我々は時間的、量的な観点から、水熱法で神に代わって不規則型カオリナイトを創製しなければならない。現時点での合成カオリナイトの性質は、風化溶脱作用で出来た天然カオリナイトの特性領域に完全には到っていないが、可塑性粘土として利用するには十分なものになっており、大量合成、試験販売が可能なレベルにまで到達している。

ここでは、合成の必要性和カオリナイトの結晶構造について記した後、自然が創製するカオリナイトと水熱合成法によるカオリナイトの生成メカニズムについて記す。

2. カオリナイト合成研究の必要性

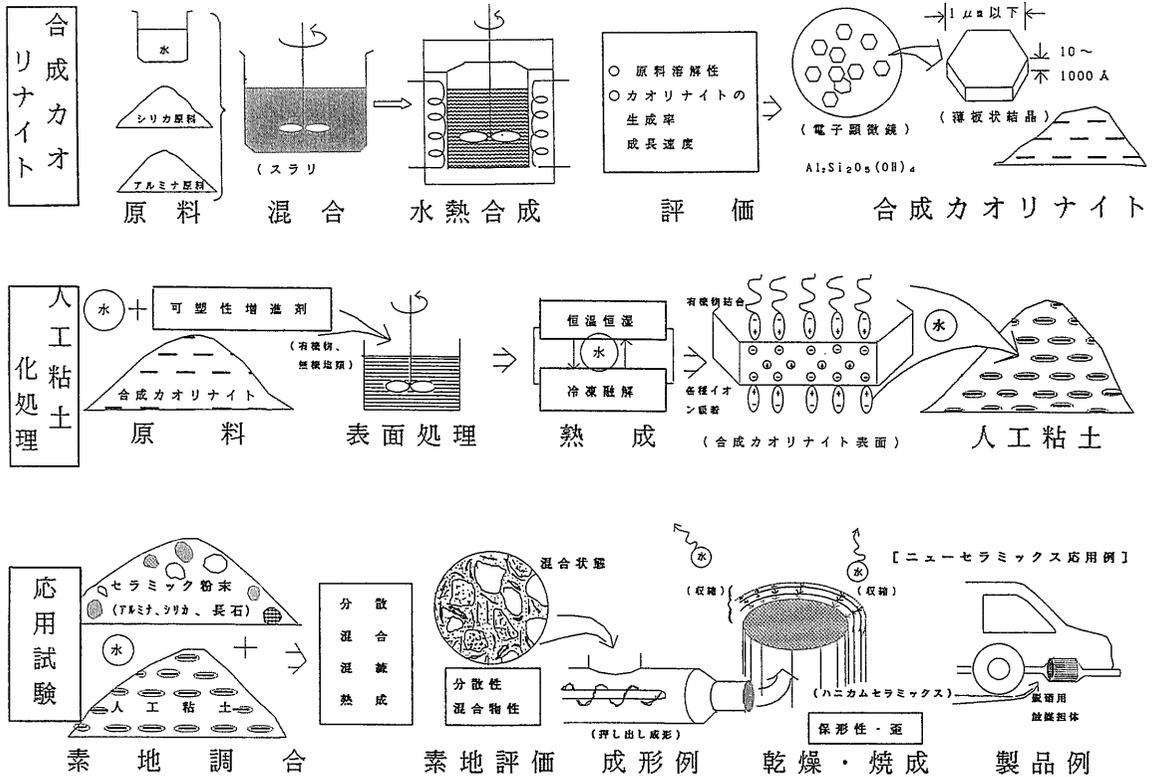
東海北陸地区では、カオリナイト質粘土を主原料として利用しているセラミック産業が発達している。例えば、瀬戸、常滑、多治見、笠原、土岐、瑞浪、四日市、伊賀、九谷などの中小企業、ならびに名古屋、小牧、刈谷、豊田、安城、金沢各地区の大手セラミックおよびエレクトロセラミック企業を含め、対全国比で、セラミック関連事業所数が約80%、セラミックスの生産高が約90%、耐火粘土の生産高が約80%に、それぞれ達するほどセラミック関連産業が圧倒的に集中している。また、日本陶磁器連盟や、(財)ファインセラミックスセンター(JFCC)が名古屋に本拠を置くことから、東海北陸地区におけるセラミック産業の重要性が裏づけられている。

このセラミック業界にとっては、第一に、良質な原料を安定して確保する事が大きな命題である。急激に需要が増大しているニューセラミック分野のハニカムセラミックス、アルミナセラミックス、碍子、セラミック基板、高級白磁器などに可塑剤兼主原料として使用される高品質の天然カオリナイト質粘土資源の枯渇化が急激に進行し、代表的産地である瀬戸地域内での原料配給制度の導入や地域以外への供給ストップ策がとられ、将来におけるセラミック業界の基盤をゆるがし始めている。これらを解決し、セラミック業界の健全な発展を図るためには、重要な原料であるカオリナイト質粘土の安定供給を図ることが必須であり、高品質なカオリナイト質人工粘土の経済的合成技術を確立することによりこの命題を解決できると考えられる。

このため、通商産業省工業技術院計画課(および地域技術課)の重要地域技術研究開発制度に基づい

1) 名古屋工業技術研究所 セラミックス応用部：
〒462 名古屋市中区平手町 1-1

キーワード：人工粘土，カオリナイト，水熱合成



第1図 ニューセラミックス用人工粘土の合成技術の研究開発概念

て、名古屋工業技術試験所(現在、名称変更により名古屋工業技術研究所)を中心に人工粘土合成技術研究組合(理事長 山本登、構成員:東ソー, 東洋電化工業, 日本ガイシ, ニッコー, 日研化成の計5社)と地方公設機関(愛知県, 石川県, 岐阜県, 滋賀県, 富山県, 三重県, 福井県, 名古屋市)が共同で約4億円をかけて“ニューセラミックス用人工粘土の合成技術研究開発”(昭和63年~平成4年度)を行った。

本研究の概略は第1図で示すように、カオリナイトの大量合成を行なうための基礎的技術、及び合成したカオリナイトの表面を化学的に修飾する粘土化処理技術を開発することである(芝崎, 1988)。この技術は、可塑性に優れた粘土中に多く存在する結晶構造の乱れた(不規則型)カオリナイトを合成する方法を見いだすことにつきる。そこで、このカオリナイトの結晶構造の多様さと自然界におけるカオリナイトの生成機構について概略してみる。

3. カオリナイト

3.1 構造と化学組成

カオリナイト($Al_2Si_2O_5(OH)_4$)の基本的構造は、 SiO_4 四面体シートと $Al(OH)_6$ 八面体シートが交互に積層し、1:1型の層を形成したものである。また、この層の積み重ね方によって、カオリナイト、ディッカイト、ナクライトの多形が存在する。さらに、この層間に H_2O (水)分子が入ったのがハロサイトであり、この層間の H_2O 分子が周囲の湿度や温度により出入する特徴を持つ。

このようなカオリナイトの基本的構造からも、その多様性は十分に類推されるが、現実のカオリナイト粉末を評価するには、X線粉末回折法だけでは不十分であり、電子顕微鏡観察や熱分析などを併用することが必要とされる。十分な大きさを有するカオリナイトの単結晶が入手できないこともあって、この層内のプロトンの位置決めは最近まで完了していなかった(宮脇, 1988)。

一方、カオリナイトの結晶度合いを数値で比較し

たいとの要望は強く、多くの提案がなされているが、今日良く用いられているものに、ヒンクレー指数がある(Hinckley, 1963). 板状のカオリナイトについては第1表に示すように、成因とヒンクレー指数の間にはかなりの相関性が見られる. たとえば、高温高压の熱水成因のカオリナイトのヒンクレー指数は高く、風化成因のものは逆に小さい. しかし、球状カオリナイト(Tomura et al., 1983)や管状、球状(タマネギ状)ハロイサイトのそれはいずれも測定不能なほど小さく、成因を推定する尺度にはなりえない. また、結晶学的にもヒンクレー指数は結晶度を示す尺度ではないとの指摘もある(Plançon et al., 1988).

カオリナイトと蛇紋石(Mg₃Si₂O₅(OH)₄)は基本的な結晶構造は同じであり、両者の陽イオンを置換(2Al³⁺ ⇌ 3Mg²⁺, 3Fe²⁺ など)すれば、両者間に固溶関係が生じていても不思議はない. 特に、鉄はアルミニウムのイオン半径に近いことからカオリナイトへの鉄イオンの固溶の可能性は高い(渡村ら, 1982). 球状ハロイサイトでは、さらにその可能性が高いことが指摘されている(田崎, 1980). 最近では、鉄イオンを多量に含んだカオリナイトを合成したとの報告もある(Petit and Decarreau, 1990). また、Si⁴⁺は微量のGe⁴⁺やTi⁴⁺との置換も可能であることから、現実のカオリナイトにおいては理想組成からのズレは十分に考えられる.

3.2 成因

合成に役立つような自然界におけるカオリナイトの成因は大きく区分して次の4つのタイプに分けられる. 詳細は岩生(1967a; b), 増井(1967), 松井(1967), 内山(1967), 藤井(1967)による野外観察研究の成果を含む総説, 加藤(1987)や長沢(1987)

第1表 カオリナイトのヒンクレー指数と成因及びその時期

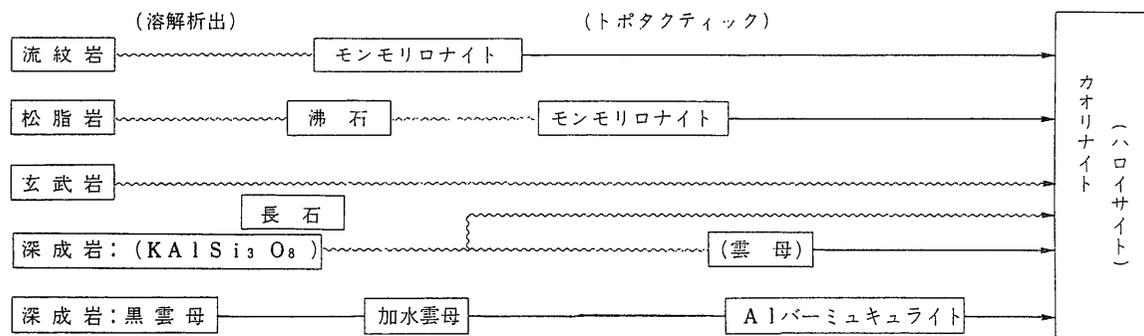
試料	ヒンクレー指数	成因及びその時期
加仙蛙目粘土	0.31	鮮新世の堆積粘土
丸仙蛙目粘土	0.32	同上
本山木節粘土	0.38	同上
合成カオリナイト	0.55~0.65	熱水条件 (250°C, 1週間)
オーストラリア	0.65	ペグマタイト長石の風化残留型
ジョージア(米国)	0.71	古第三紀~白亜紀の堆積型
関白カオリン(特級)	1.44	熱水鉱床
三信カオリン	1.47	熱水鉱床

の各々の総説を参照されたい.

①風化溶脱作用とトポクティック反応

含アルミニウム造岩鉱物などが風化溶脱や弱い熱水の溶脱作用を受けてカオリナイトに変質する経路は多く報告されている(第2表: 芝崎ら, 1989)が、この場合、溶脱を受ける含アルミニウム造岩鉱物が二次元構造の層状ケイ酸塩か、あるいはそれ以外の鎖状または三次元構造を有したケイ酸塩かによって変質過程が異なる. 二次元構造の含水層状ケイ酸塩(雲母など)が自身のSiO₂成分やアルカリ金属・アルカリ土類成分の溶脱によりカオリナイトに変質する場合は、原構造中の層配列をある程度継承しつつ変質(トポクティック反応)すると考えられている. 一方、三次元構造を有するカリ長石が風化溶脱作用を受けてカオリナイトに変質する反応でも、カリ長石結晶の形状をそのまま維持しながらカオリナイトに変質している場合もある. カリ長石がいったん雲母鉱物に変わり、カオリナイトへと変質する場合もある. 瀬戸地方では雲母類が風化した仮像のカオリ

第2表 風化溶脱作用に伴うカオリナイトの生成経路



ナイトをしばしば見ることができる。

いずれにしても、層状ケイ酸塩以外の含アルミニウムケイ酸塩がカオリナイトに変質する場合は、微視的にはいったん溶解してカオリナイトが再構成されるとの解釈が多いようである。このトポタクティク反応はカオリナイトの合成にとって重要な概念の一つである。また、このような過程で生成したカオリナイトは不規則型のものになりやすい。

②風化溶脱物質の会合析出反応

含アルミニウムケイ酸鉱物の風化溶脱作用によって著しく多量の SiO_2 ゲルや $\text{Al}(\text{OH})_3$ ゾルなどが生成し、その両者の会合にともない、ハロイサイト ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) やカオリナイトが生成していることが多く観察されている。特に、日本に多い火山灰質の地層では、浸透した雨水により非晶質のアルミノケイ酸塩が溶脱作用を受け、これにより遊離したシリカ、アルミニウムが濃集する部位でハロイサイトやカオリナイトが生成する。この火山灰層の変質反応は通常考えられるよりも非常に速いと推定され、1000年のオーダーとも言われている。このような経路で生成したハロイサイトやカオリナイトには非晶質アルミノケイ酸塩が共存することが多いために直接セラミックス用としては使用が困難である。しかし、比較的古い新第三紀鮮新世のものになると結晶化が進行し、白色度の高いハロイサイト質の粘土層として産する。例えば、東濃地区の陶土層中には神明カオリンや白絵土と呼ばれる火山灰起源のハロイサイト質の薄層が広く分布し、これらはセラミックス用化粧土として珍重されている。

③続成作用とカオリナイトへの変質

風化溶脱作用によって生成した遊離のシリカとアルミニウムの共沈澱物、ハロイサイト、結晶性の悪い(不規則型)カオリナイトなどは堆積後の時間経過とともに、与えられた温度(T)、圧力(P)条件の中で徐々に変質(脱水など)する。その際の H_2O の移動に伴って物質移動が生じ、弱い変質作用が起こる。また、腐植物質の多い地層においては、腐植酸アルミニウムが SiO_2 成分とともに移動して既存のカオリナイト上へ沈積し、その結晶成長を促進させるとの見解もある(藤井, 大森, 1968)。さらに P-T 条件が厳しくなると変質作用は一層進み、イオン類を含めた物質の再移動が大きくなるとともに、カオリナイトの結晶化が進行すると考えられる。こ

の様に続成作用を強く受けたカオリナイトは結晶性(規則型)は良くなり、可塑性の悪いものとなり、硬質カオリンと呼ばれるものになる。

④熱水作用とカオリナイト

高温高圧の H_2O 、すなわち熱水が岩石中の割れ目を通過しながら周辺部に拡散していき、セリサイト、ディッカイト、カオリナイト、モンモリロナイト、明バン石などが多く生成した熱水変質帯を形成する。この場合、P-T 条件が高いとカオリナイトの多型であるディッカイトがしばしば生成する。高温(約 200°C 以上)で形成した熱水鉱床に伴うカオリナイトは多くの場合結晶性が良いものとなり、硬質カオリンと呼ばれ、セラミックス用可塑性粘土には適さない。

逆に、 Fe_2O_3 、 TiO_2 成分の少ない火山灰などが低温、低圧の熱水作用を受けると、ハロイサイトやカオリナイト質の高純度カオリンと呼ばれるものが生成する。しかし、これらは、分散性や可塑性に難点が多く、セラミックス用可塑性粘土としては利用される場合は少ない。

4. カオリナイトの水熱合成

カオリナイトの水熱合成条件として、温度(T)は約 350°C 以下、水蒸気圧($P_{\text{H}_2\text{O}}$)は100気圧もあれば十分である。今までに行なわれた方法を第3表にまとめて示す(芝崎・渡村, 1987)。出発原料は、化学組成により、モル比: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{S}/\text{A})$ が $\text{S}/\text{A} \approx 2$ のものと $\text{S}/\text{A} \gg 2$ のものとに大別される。カオリナイトの合成においては $\text{S}/\text{A} \gg 2$ の原料を用いる場合、組成調整をして ≈ 2 に近づける方策がとられる。また、積極的にアルカリ、アルカリ土類、 SiO_2 成分の溶脱を促進させるために各種の酸類を添加する。さらに、 S/A が ∞ (無限大)に近く、活性 SiO_2 成分を多く含むシリカ源には、アルミニウム塩を添加する。この様に調整された出発原料を水熱処理してカオリナイトを得る。反応日数は $150 \sim 180^\circ\text{C}$ の反応温度を境目として生成速度は著しく異なる場合が多い。また、反応速度を早めるために酸を添加することもある。出発原料に強酸塩を用いた合成では、反応の進行と共に反応系の pH は低くなり、最終的には強酸性領域での合成法となる。

第3表 出発原料を中心にした水熱合成法

反応方法及び出発原料	反応温度 反応時間
1. アルミノケイ酸塩の風化溶脱促進法 ゼオライト、セリサイト 斜長石、正カリ長石) + HCl	$\frac{140-350^{\circ}\text{C}}{1-158\text{日}}$
2. 層状ケイ酸アルミニウム塩等に Al ₂ O ₃ 成分添加法 パーミキュライト、フッ素金雲母 アタパルジャイト、ゼオライト) + AlCl ₃ 雑粘土、混合層粘土、火山灰 灰長石) + Al ₂ (SO ₄) ₃ Al-モンモリロナイトの層間化合物 + H ₂ O	$\frac{175-300^{\circ}\text{C}}{1-30\text{日}}$
3. 非晶質アルミノケイ酸塩の結晶化促進法 アロフェン) + (H ₂ O イモゴライト) + (HCl	$\frac{200-350^{\circ}\text{C}}{0.2-25\text{日}}$
4. 人工共沈澱物、ゾル・ゲル混合物の反応法 γ-Al ₂ O ₃) + (非晶質 SiO ₂ Al(OH) ₃) + (含水 SiO ₂	$\frac{200^{\circ}\text{C以下}}{1-180\text{日}}$
5. 各種シリカと強酸アルミニウム塩の反応法 シリカゲル、珪華、石英) + (AlCl ₃ ケイソウ土) + (Al(NO ₃) ₃	$\frac{170-350^{\circ}\text{C}}{1-7\text{日}}$

* 反応温度によって著しく反応時間は変動する。

4.1 カオリナイトの大量合成

カオリナイトを大量に(1kg/回)合成して、その練土の可塑性などを評価しようとする研究はほとんどないようである。資源枯渇対策を踏まえて著者らが行った基礎研究から積み上げた成果を中性領域と酸性領域での合成法に分けて以下に記す。

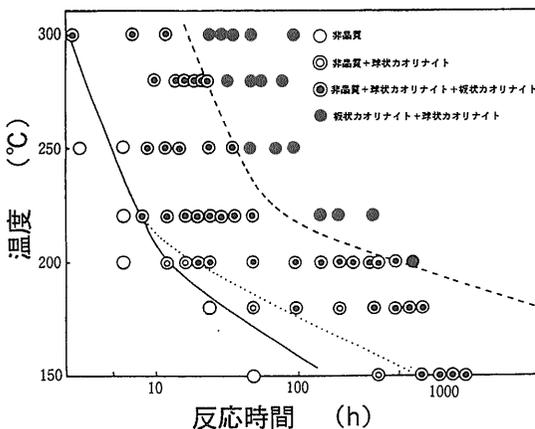
4.1.1 中性領域での合成

火山灰質で Al₂O₃ 成分が多く、無定形であるアロフェン(鹿沼土)を出発原料としたカオリナイトの水熱合成法がある。古くは小泉(1960; 1967)によって成し遂げられたが、著者らは大量合成法を新たに

実行し、後述のように球状カオリナイト及び板状カオリナイトも合成できることを見いだしている(芝崎ら, 1983; 渡村ら, 1985)。本合成法においては、コロイダルシリカとアルミナをカオリナイト組成比(Al/Si 原子比=1)に混合し、スプレイドライヤーなどで乾燥した後600°Cで仮焼し、分散剤として含まれていた酢酸を分解除去した粉末を出発原料として用いている。著者らは、原料/水の比、反応温度、反応時間の影響を調査し、以下のような結果を得た(Tomura et al., 1985)。

実験 I 形態と析出温度・時間の関係を検討項目とする実験で晶出した鉱物は、球状カオリナイトと板状カオリナイトの2種類であり、前者は150~300°Cの温度において初期に析出し、時間と共に板状カオリナイトへ変化する。ただし、150~180°Cの低温領域の方が球状カオリナイトの析出している時間が長く、62日間の処理でも5割以上が球状カオリナイトである。この形態変化の過程は模式的に第2図のように示すことが出来る。

150~220°Cの処理温度では、球状カオリナイトの粒径は時間と共に増大するが、250~300°Cでは1~2日で最大となり、それ以後、球状粒子が分解したような状態となり粒径は減少する。このような粒径の減少と板状カオリナイトへの変化は球状カオリナイトが準安定相であることを示していると考えら



第2図 反応時間と温度の生成物の形態への影響(実験 I)

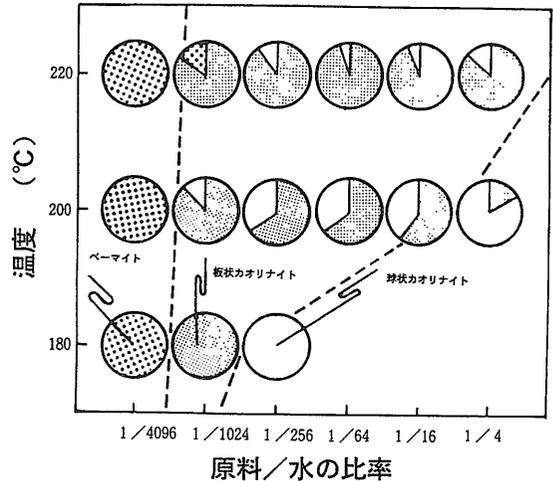
れる。

実験Ⅱ 原料/水の比と析出鉱物の関係は、低濃度(原料/水=1/4096~1/1024)の水熱合成実験の場合にはペーマイトが析出し、中~高濃度(1/1024~1/4)にかけてカオリナイトに変化している(第3図)。また高濃度になるにつれてカオリナイトの形態が板状から球状になる傾向がみられる。これは球状カオリナイトが高過飽和度下で析出するものであることを示唆している。溶液の過飽和度は原料の溶解速度および溶液からの鉱物の析出速度に影響される。原料の溶解速度は比表面積が一定の場合、原料/水の比に比例することが知られている。そこで、原料/水の比の大きい試料では原料の溶解速度が早く、もし合成温度が相対的に低ければ鉱物の析出速度は遅いと考えられる。この場合、溶液の過飽和度は高くなり、球状カオリナイトが準安定相として析出しやすいであろう。一方、原料/水の比が小さく合成温度が高ければ溶液の過飽和度は低くなり、ペーマイトが析出するものと考えられる。板状カオリナイトの析出するような過飽和度は両者の中間であろう。

4.1.2 酸性領域でのカオリナイト合成

日本では、白亜紀以降現在に至るまで、火成作用にともない、酸性熱水の作用によってカオリナイト、セリサイト、パイロフィライトなどの粘土鉱物が多量に生成し、多数の熱水性粘土鉱床が形成されている(Fujii et al., 1976, など)。この事実を利用すれば、無定形の火山灰をはじめ、アロフェン(非晶質アルミノケイ酸塩)、スメクタイト、イライト、カオリナイト/スメクタイト混合層粘土鉱物、石英などを主成分鉱物とする火山灰質物質や土壌などに酸性の熱水を作用させることによりカオリナイトの合成は可能なはずである。しかし、日本産の火山灰や土壌粘土中には、カオリナイトの合成に十分な Al_2O_3 成分が含まれていない場合が多いため、著者らは $AlCl_3$ などをカオリナイト組成になるように添加して水熱合成を試みている。

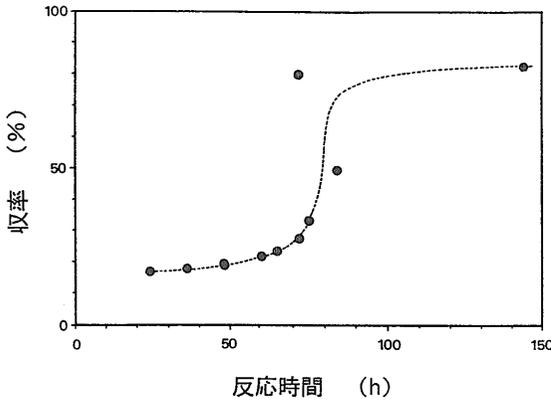
また、これらの出発原料には、一般に鉄分が多く含まれる(例えば、 Fe_2O_3 量として、栃木県産のアロフェン系の鹿沼土は3.17 wt%, 愛知県常滑市産のスメクタイト系の権助粘土は8.31 wt%, 茨城県常澄村産カオリン/スメクタイト系の常澄粘土は7.14 wt%など)。このため、セラミックス原料として使用するカオリナイト質粘土とするためには脱鉄



第3図 原料/水の比率および反応温度の生成物の形態への影響(実験Ⅱ)。破線はペーマイト、板状カオリナイト、球状カオリナイトの生成領域の境界を示す。

操作が必要となる。上述の火山灰や土壌などを $AlCl_3$ などと共に $230^\circ C$ 以下で水熱処理すると、鉄はpHの低い溶液中に溶出し、同時に純度・結晶度共に良好なカオリナイトが生成する。この生成物は鉄含有溶液と単純に濾別することができるため、各粘土中の鉄分を、 Fe_2O_3 量で、鹿沼土で0.16 wt%, 権助粘土では0.85 wt%, 常澄粘土の場合でも1.42 wt%に、それぞれ低下できるという脱鉄法とカオリナイト合成法を見いだした(渡村ら, 1986)。ただし、本方法では生成したカオリナイトの結晶度と Fe_2O_3 の含有量との間に負の相関があること、および可塑性にも同様な関係が成立することが明らかとなっている。

SiO_2/Al_2O_3 が ∞ (無限大)に近い組成の珪華、石英などと $AlCl_3$ とによるカオリナイト合成反応については、小坂・加藤(1984)が、少量ではあるが合成に成功している。一方、著者らは、シリカ源としてケイソウ土を用い、これに $AlCl_3$ などのアルミニウム塩を添加して、カオリナイトを合成している(芝崎ら, 1986)。この熱水脱鉄法に伴うカオリナイト化の反応はカオリナイトの結晶性を非常に良好にするために、粉末の比表面積を小さくする。また、酸性条件下で生成されるために、水洗工程でアルカリ、アルカリ土類金属イオンが除去されるという問題も生じている。これらの粉体から作成した練土の可塑性は前述したように良好ではない。



第4図 カオリナイトの収率と反応時間の関係

4.1.3 合成カオリナイトの可塑性の問題

中性領域でのカオリナイトの水熱合成において、カオリナイトの生成率は反応時間の増大と共に増加する(第4図, 宮脇ら, 1990)。しかしながら、反応時間を延長しても収率は100%には到達しない。これは生成物中にゲル物質が残存するためである。このためこれらの練土の可塑性指標の保水率(芝崎ら, 1984a)の値は見かけ上、良いように思えるが、現実の作業性(現場の声)には問題が多い。

そこで、カオリナイト表面をアルカリ、アルカリ土類イオンで修飾して、可塑性を増進させる研究も進めたが、満足できるものではない(水田ら,

1988)。

また、酸性領域での合成カオリナイトの結晶度は中性領域の合成のものに比較して非常に良好なものとなる。反応後の溶液は pH ≤ 2 程度になることが多く、カオリナイト表面のアルカリなどは除去されている。このため、本方法から得たカオリナイトの練土は、天然粘土の可塑性に比較して劣ることが著者らの研究で明らかとなっている(芝崎ら, 1988)。

4.2 可塑性カオリナイトの水熱合成の問題点

可塑性のあるカオリナイトを人工的に合成するためには、風化溶脱型のカオリナイトの生成法を採用する必要があるが、時間(年)がかかり過ぎる。このため、反応速度の早い水熱合成法を採用せざるを得ないが(第1図)、この結晶度を制御する技術を開拓することが本研究の大きな鍵である。

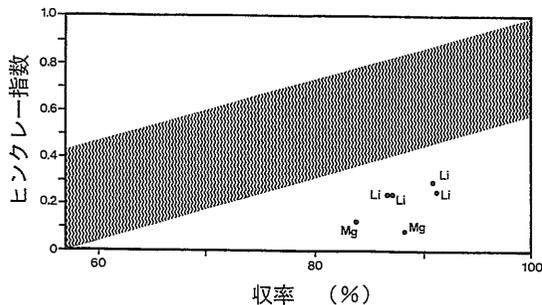
著者らはこの技術的矛盾を打開する一つの例として、風化溶脱型のカオリナイトの生成環境と同じようにするために、各種イオン類の共存のもとでカオリナイトの水熱合成を試み、共存イオン種の生成に及ぼす効果を調べた(Miyawaki et al., 1991)。その結果をまとめると、第4表のようになる。

このように系統的に各種イオンを添加した系で検討した結果、リチウム、マグネシウムを添加した場合、生成するカオリナイトに特異的な特徴が見られることが判った。即ち、カオリナイトの生成率が高

第4表 カオリナイトの生成に対する添加イオンの影響

	Cl ⁻				NO ₃ ⁻				CH ₃ COO ⁻				SO ₄ ²⁻				CO ₃ ²⁻				OH ⁻			
	0.001	0.01	0.1	1.0	0.001	0.01	0.1	1.0	0.001	0.01	0.1	1.0	0.001	0.01	0.1	1.0	0.001	0.01	0.1	1.0	0.001	0.01	0.1	1.0
Li ⁺	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	■	●	●	○△	○◇	●	●	●		●	●	●	◎
Na ⁺	●	●	●	△	●	●	●	△	●	●	○	■	●	●	△○	△☆	●	●	○	■	●	●	○	◎
K ⁺	●	●	●	○△	●	●	○△	△	●	●	○	△	●	●	△	△◇	●	●	○	■	●	●	○	■
Mg ²⁺	●	●	△●	△○	●	●	○△	▲	●	●	○	○△☆	●	●	○△	○△								
Ca ²⁺	●	●	△○	△	●	●	○△	△	●	●	■	■	●	○△	◆△	◆○								
Al ³⁺	●	△○	▲	▲◎	●	○△	△	▲																
Fe ³⁺	●	△	▲▽	▽	●	○△	○△	▽△																

- : カオリナイト
- ▲△: ペーマイト楕低結晶性物質
- ▽▽: ヘマタイト
- ◆◇: ミョウバン石, あるいはH₂O⁺置換体
- ★☆: モンモリロナイト
- : アモルファス
- ◎: その他
- 白抜き印は少量を表す



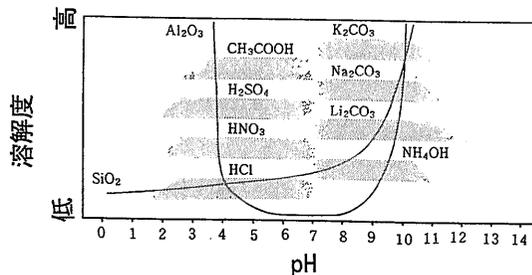
第5図 カオリナイトの収率とヒンクレイ指数(H.I.)の関係。一般には収率とヒンクレイ指数の間には正の相関が見られるが、リチウム、マグネシウムを添加した反応系で得られるカオリナイトは、この範囲から逸脱している。

い場合、得られるカオリナイトのヒンクレイ指数も大きい、上述のイオンを添加した場合には、カオリナイトの生成率の割にはヒンクレイ指数が低いのである(第5図)。一般に、カオリナイトの収率を向上させるような反応条件(例えば長い反応時間)では、カオリナイトの結晶性も高くなるため、可塑性に優れ、微粒で構造の乱れたものは得られない。逆に、低結晶性カオリナイトの生成条件では、収率が低いという問題がある。リチウムやマグネシウムを添加した系で、低結晶性カオリナイトが比較的高収率で得られることは、可塑性カオリナイトの合成方法にイオン添加が有用であるという1つの指針になるものと期待される。

一方、このような特異性は、結晶化学の観点からも注目される。リチウムやマグネシウムのイオン半径はアルミニウムのそれに近いことや、八面体席を占有する事例もあることから、これらのイオンがカオリナイトの八面体席のアルミニウムを同型置換したり、空孔席に導入され、その結果、構造に乱れが生じたものと考えられる(宮脇, 1994)。Ishihara and Terashima (1977)は、東海地域の花崗岩の化学分析により、瀬戸周辺の猿投花崗岩中にリチウムが多いことを指摘し、芝崎ら(1984b)は、風化溶脱に伴いLi-Mn-Co系濃集が起こりリシオフォライトが生成すると指摘している。このような自然界での現象と今回の合成実験における結果の関連には興味深いものがある。

4.3 pHの影響

カオリナイトの成分であるシリカとアルミナの溶解度のpH依存性は第6図のように表される。もし



第6図 シリカとアルミナの溶解度のpHへの依存性(実線)と各種酸、アルカリ溶液で合成した場合のカオリナイトの生成領域。

カオリナイトの生成機構が単純な溶解・析出によるものであれば、カオリナイトが生成するpH領域はシリカ及びアルミナ成分が溶解する領域のみに限られるはずである。しかし、各種の酸やアルカリ溶液を用いてカオリナイトの生成する領域を調べたところ(宮脇ら, 1989)、カオリナイトの生成する範囲は、比較的広範囲に及ぶことが判明した。シリカの溶解度のpHへの依存性は大きい、酸性領域でもカオリナイトが生成する事実から、シリカの飽和濃度が低くてもカオリナイトの生成には障害とはならない場合があることが示された。特に、出発原料によってはpH=1以下の酸性領域でも結晶性が高いカオリナイトが高収率で得られる例(Satokawa et al., 1993)もあることは特筆に値する。自然界における酸性熱水(通常は硫酸酸性系と考えられるが、海水中のNaCl濃度を考えれば塩酸酸性系も考慮に入れる必要もある)による第三紀の西南日本のカオリナイト-セリサイト-パイロフィライト鉱床及びカオリナイト鉱床から産するカオリナイトの結晶性の高さを考えると、合成実験で得られた結果が示唆するものは大きいと思われる。

ケイ酸の重縮合度にはアルカリ金属、アルカリ土類が深く関与していることは良く知られている。シリカ-アルカリ系物質ではケイ酸の重縮合結合を切断する「はさみ」の役割をアルカリが担っており、シリカとアルカリの原子比が構造に大きく関与している。カオリナイトの生成に関しても、このようなアルカリの存在が、出発原料からカオリナイトへと変化する過程におけるケイ酸の重縮合反応に関与していることは十分予測される。しかしながら、カオリナイトの合成実験では、このようなアルカリ含有量によるケイ酸重縮合の制御機構だけでは説明でき

ない現象も観察された。例えば、前述の非晶質原料からカオリナイトを合成する際に各種イオンを系統的に添加した実験(Miyawaki et al., 1991)では、反応系が弱塩基性になると、カオリナイトの生成は抑えられてスメクタイトが生成してくる。この段階での生成物のケイ酸重縮合度は、カオリナイトもスメクタイトも層状ケイ酸塩であるので相違はない。さらに反応系が塩基性に傾くと、生成物は非晶質のみとなり、この非晶質のケイ酸重縮合度はカオリナイトよりもむしろ高くなる(アルカリ濃度は高いにもかかわらず「はさみ」の効果が少なくなる)。一方で、アルミニウムの配位数は6から4へと減少し、カオリナイトの生成を阻害している事実が明らかとなった。このように、カオリナイトの合成における反応系では、pHは非常に影響の大きい要素であることは間違いないが、種々の要素が複雑に絡み合うため、生成機構の解釈が単純に達成できないものと考えられる。

4.4 反応過程の解明

合成技術の観点から、カオリナイトがどのようにして生成するのかが極めて重要な問題である。また、地球化学的課題からも興味深い問題である。しかしながら、出発物質が非晶質であったり、生成物の結晶性がきわめて低い場合には、X線回折の手法を用いて「相」変化を追跡することはかなりの困難を要してきた。近年、固体高分解能核磁気共鳴(NMR)分光法の発達により、非晶質、低結晶性物質の解析の道が開かれつつある。そこで、X線回折法に加え、NMRの手法を赤外吸収、熱分析、電子顕微鏡による観察と組み合わせることにより、原料からカオリナイトへと変化するカオリナイトの生成過程を追跡した。

中性領域での合成で原料として使用したシリカ・アルミナ非晶質混合物は比較的短時間に低温で効率よくカオリナイトを合成できる点で、カオリナイトの合成に適合した物質の一つといえる。本水熱合成系では、まず球状カオリナイトが現れ、その後板状カオリナイトへと変わる(Tomura et al., 1985)が、球状カオリナイトが析出するまでの過程はまだ明らかにはされていない。

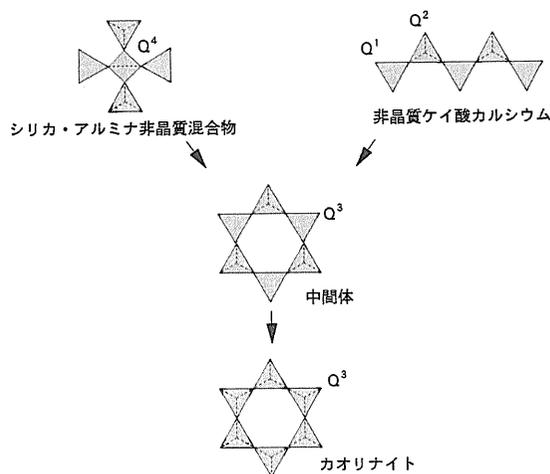
また、ケイソウ土から調整した非晶質ケイ酸カルシウムからは、微粒で低結晶度のカオリナイトが水熱合成できる(芝崎ら, 1990)。このカオリナイト

は結晶性が低いこと、練土にした場合の可塑性に優れるなど、前述のシリカ・アルミナ非晶質混合物から合成したものと種々の性質が異なり、その生成過程の比較は結晶成長、結晶度制御の点からも興味ある問題である。

そこで、1~144時間で水熱反応を打ち切り反応途中段階の物質を得ることにより、2種類の原料からの水熱反応のカオリナイト化の過程を調べた(Miyawaki et al., 1992; 1993)。

出発原料であるシリカ・アルミナ非晶質混合物でSiO₄四面体は、その4頂点を隣接SiO₄四面体と共有している(第7図)。また、アルミニウムは酸素により6ないし4配位されている状態にある。水熱反応の進行とともに、4配位のアルミニウムはその配位数を6へと変え、これと同時にシリカの重縮合度も変化する。X線回折や電子顕微鏡観察により球状カオリナイトの生成が認められる前に、NMRスペクトルには明らかな変化が現れ、SiO₄四面体の3頂点のみが隣接四面体と共有される状態(第7図)をとる、カオリナイトに類似した状態の非晶質中間体が生成する。さらに水熱反応が進行すると、球状カオリナイトが生成し、最終段階で、カオリナイトの形状は球状から板状へ移化し、板状カオリナイトが生成してくる。

一方、もう1つの原料である非晶質ケイ酸カルシウムではシリカの重縮合度は低く、SiO₄四面体はわずか1ないし2頂点を隣接四面体と共有して



第7図 水熱合成におけるカオリナイトの生成過程の概念

いる(第7図, Q^1, Q^2)に過ぎない. 前述のシリカ・アルミナ非晶質混合物が, 目的物質であるカオリナイトに比べ, シリカ重縮合度は高いのに対し, 本非晶質ケイ酸カルシウムのシリカ重縮合度はカオリナイトに比べて低く, 両出発原料の構造は明らかに異なる. しかしながら本原料と塩化アルミニウムの水熱反応においても, カオリナイトが生成する前に非晶質中間体が生成した. さらに, この中間体は, シリカ・アルミナ非晶質混合物からカオリナイトを合成した場合の非晶質中間体に類似した構造を持つことも判明した. このように出発原料の構造が異なるにもかかわらず, カオリナイトが生成する直前に同様な構造を有する中間体が形成されることは特筆に値する. 非晶質ケイ酸カルシウムから中間体への変化は, シリカ・アルミナ非晶質混合物の場合に比べて速やかで, このような特徴は非晶質ケイ酸カルシウムのシリカの重縮合度が低いためと思われ, また最終生成相であるカオリナイトの結晶性が低いことにも関与していると考えられる. また, シリカ・アルミナ非晶質混合物から合成した場合との相違は, 球状カオリナイトが生成しない点にも現れ, これは, 相当量のカルシウムや塩化物イオンが本反応系に存在するためと考えられる.

カオリナイトの水熱合成において, 温度, 圧力, 固液比, pH, 反応系の化学組成, 原料の構造, 等々数多くの因子がカオリナイトの生成に影響する. 複雑に関連するこれらの因子は, カオリナイトの生成を単純に理解することを困難にしているが, 蓄積されたこれまでの研究成果から, 水熱条件下でのカオリナイト生成には, 水和, 溶解, 析出, 結晶化, 結晶成長などの過程があり, 原料が直接カオリナイトに変化するのではなく, 中間体を形成して後, カオリナイトが生成する場合が確実に存在することが判明した. このように, 中間体が存在する事実や, カオリナイトの生成が原料の構造に大きく依存することは, カオリナイトの生成過程において, SiO_4 四面体の単体が水熱反応時の最小単位となるのではなく, 月村(1992)が示しているような, ある程度に重縮合したシリカクラスターとして, カオリナイト化反応に関わる可能性を示唆している.

5. 人工粘土用カオリナイト

5.1 新規なカオリナイト

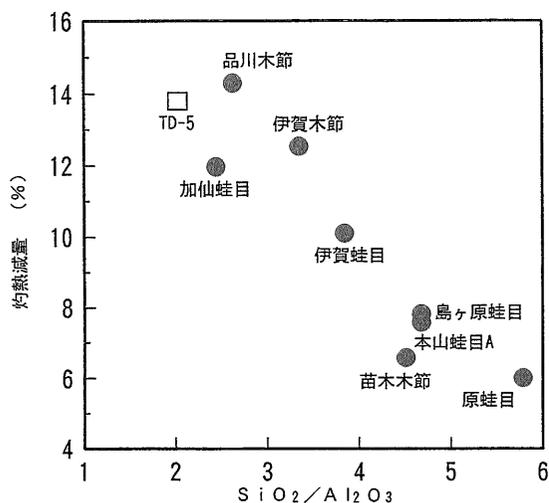
人工粘土合成技術研究組合と名工試(当時)が合成したカオリナイト(TD-5)のヒンクレイ指数は第1表に示すように, 天然粘土中のものより少し高めではあるが0.7以下である. また化学組成に注目しても, カオリナイトの理想値に比較して SiO_2 成分がわずかに多く, 少量の $Fe_2O_3, TiO_2, MgO, Na_2O$ 成分が含まれるという, かなり純度の高いものである(第5表). これらの MgO, Na_2O などの成分の由来は, 出発原料(ケイソウ土)中に含まれるもの, および, 微細な合成カオリナイトの分散・凝集操作に伴い天然粘土の水簸分級法(粘土原鉱に水ガラスを添加して粘土粉末を解膠・分級し, 粗粒子の長石, 石英などを分離した後, 凝集剤としてニガリを添加し, 濃厚スラリーを得, これをフィルタープレスケーキとして得る方法)に準じた精製工程から入るものである. 現在では Fe_2O_3, TiO_2 成分をほとんど含まないものも合成可能となっている.

第8図には, 各試料の灼熱減量と, SiO_2 と Al_2O_3 成分のモル比(カオリナイト理論値: $SiO_2/Al_2O_3=2$)の関係を示した. この図は水簸分級により SiO_2 (石英)を除去する精製の度合いが横軸に, 縦軸の灼熱

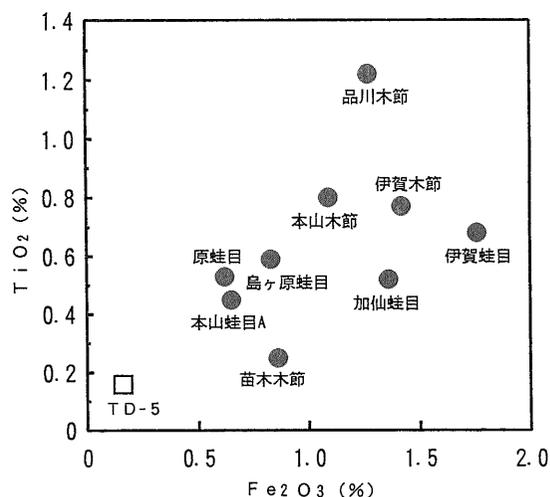
第5表 合成カオリナイトと天然粘土の分析値の比較

名称 分析項目	本山 木節粘土 (原土)	本山 B 蛭目粘土 (原土)	本山 蛭目粘土 (水簸)	カオリナイト	
				試作品	理論値
SiO_2	48.62	77.69	49.65	47.42	46.54
TiO_2	0.69	0.64	0.60	0.12	
Al_2O_3	33.58	13.59	34.43	37.42	39.50
Fe_2O_3	1.02	0.71	1.04	0.19	
MnO	0.02	0.03	-	-	
MgO	0.22	0.13	0.25	0.14	
CaO	0.24	0.10	0.17	0.19	
Na_2O	-	-	-	0.10	
K_2O	0.72	1.38	1.19	0.03	
Ig. loss	14.89	5.72	12.66	13.48	13.96

(蛍光X線法(ビード)によりwt%表示)



第8図 天然粘土と合成カオリナイト(TD-5)粉末のSiO₂/Al₂O₃ モル比と灼熱減量の関係



第9図 天然粘土と合成カオリナイト(TD-5)粉末のFe₂O₃とTiO₂成分の含有量の関係

減量は有機物とカオリナイトの含有量の和を比例的に示している。この図より、天然粘土粉末に比較すればTD-5は、ほぼ理論値に近いことが分かる。天然粘土粉末中には腐植、石英などが入っているためカオリナイト組成の理論値からはずれる。第9図には、高級磁器や電磁気用セラミックス原料としては最も嫌われるFe₂O₃とTiO₂成分の含有量を示している。TD-5は天然品に比較して明らかに良好である(芝崎・加守, 1992)。

5.2 合成カオリナイト(TD-5)粒子の特徴

TD-5と蛙目粘土粉末の電子顕微鏡像を写真1に示す。どちらも、ビーム照射と真空による脱水分解に伴って発生した水蒸気泡の跡がカオリナイトの各板状粒子内に認められる。全体的にはTD-5の方が少し厚板状であり、その外形がシャープである。また、BET法による比表面積(S)から、天然品に比較してTD-5は微細粒子から構成されていることが分かる(第10図)。これらに多量の分散剤を投入して粒度分布を測定すると第11図が得られる。この結果より、TD-5は粒径が0.2 μm付近にそろった微細粒子から構成されていることが分かる。それに対し、天然品は幅広い粒度分布を示している(芝崎・加守, 1992)。

5.3 人工粘土(TD-5)の分級

TD-5の粒子径は平均0.2 μm以下であり、粒径の揃った定形カオリナイトである。これを天然の水簸粘土と同様に分級し、各分割した試料中のFe₂O₃,

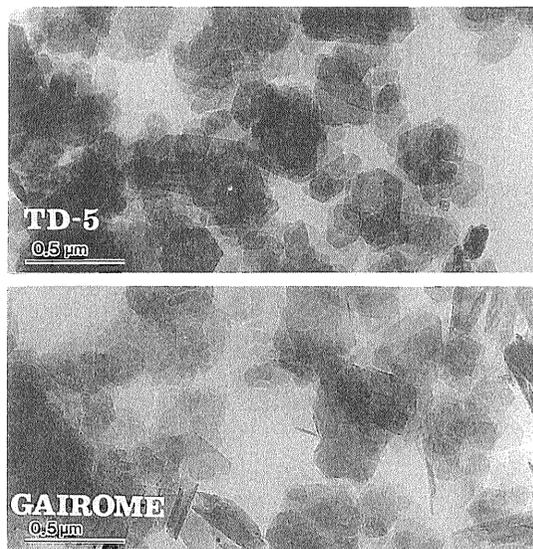
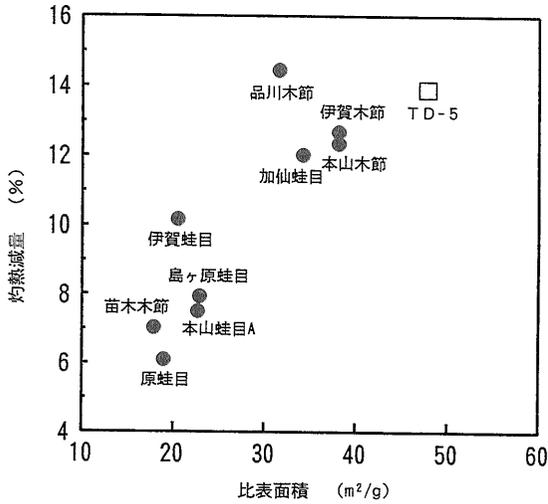
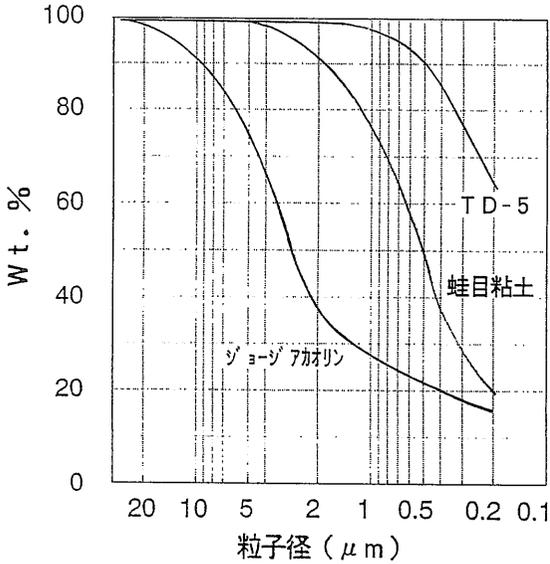


写真1 天然粘土と合成カオリナイト(TD-5)の電子顕微鏡写真

TiO₂成分の含有量について第12図に示す。天然水簸粘土中の分割試料ごとに両成分とも大きく変動しているが、TD-5には認められない。これはTD-5中のカオリナイトの粒子径に広い分布がないことを示すと同時に、天然品のように粒子径によるFe₂O₃, TiO₂成分の含有量の差が少ないことを示している(芝崎・加守, 1992)。



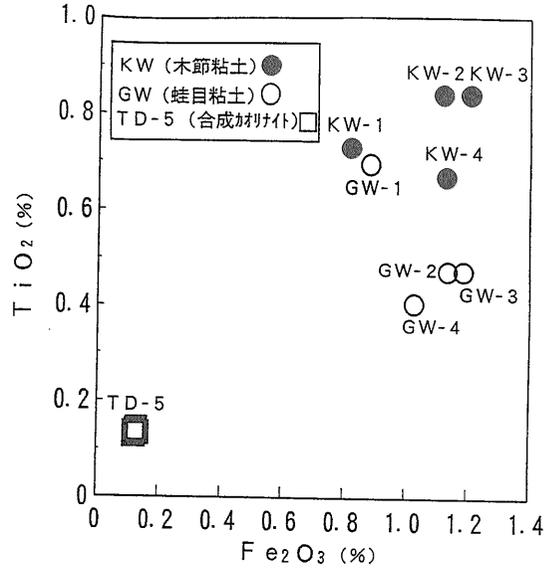
第10図 天然粘土と合成カオリナイト(TD-5)粉末の比表面積(S)と灼熱減量の関係



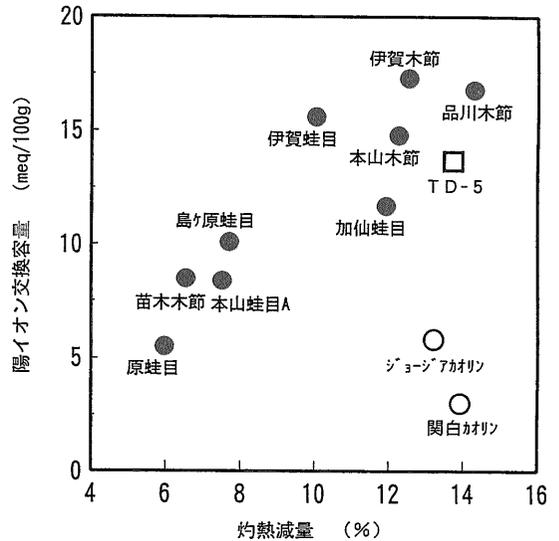
第11図 天然粘土と合成カオリナイト(TD-5)粉末の粒度分布

6. カオリナイト質粘土と人工粘土(TD-5)

腐植とカオリナイトの含有量を相対的に示す灼熱減量と陽イオン交換容量(CEC)の関係を第13図に示す。これより、日本の可塑性粘土は、水簸精製の良否を別にすれば同じ系統に入っているように見える。これに対して、熱水成の関白カオリンや、続成作用を日本のものより長く受けたジョージアカオリンはこの傾向からはずれるのが特徴的である。



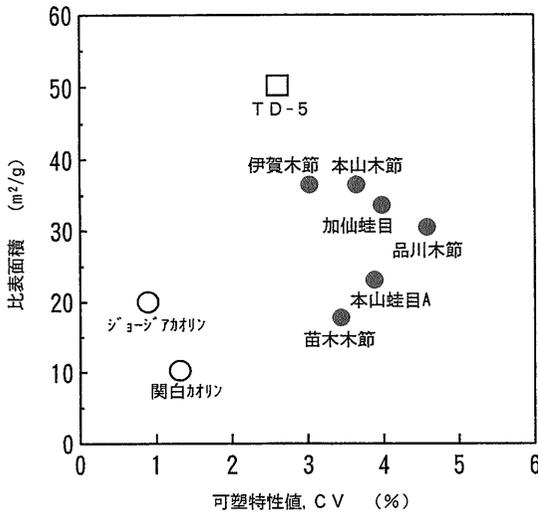
第12図 水簸粘土と合成カオリナイト(TD-5)の分級による分割試料のFe₂O₃とTiO₂成分の含有量の変動



第13図 天然粘土と合成カオリナイト(TD-5)粉末の陽イオン交換容量(CEC)と灼熱減量の関係

TD-5には腐植が共存しないことやカオリナイトの含有量が90%近いことが、天然粘土試料に比較して特異な存在となっている(芝崎・加守, 1992)。

可塑性の表示法の一つとして、可塑特性値(Characteristic Value of Plasticity: CV)がある(芝崎, 1984c)。カオリナイト質粘土においてはCVの大きいものほど可塑性が良好となることを判断基準に据えれば、TD-5に水を加えた人工粘土練土の



第14図 天然粘土と合成カオリナイト(TD-5)粉末の比表面積(S)と可塑性値(CV)の関係

CVは瀬戸産のカオリナイト質粘土のそれに若干及ばない(第14図)。しかし、TD-5に腐植などの保水剤を添加し、熟成すると同様なものが得られている(芝崎・竹内, 1992; 丸山・芝崎, 1992)。

7. おわりに

可塑性粘土用カオリナイトの水熱合成に関する研究ではかなりの成果があったものと自負するところであるが、例えば、カオリナイトの生成プロセスにおけるケイ酸の反応機構や、カオリナイトの表面状態と可塑性発現機構の関連など、これから解明されるべき課題も少なくない。しかし、上記研究により明らかになったことは、トポタキシャルな反応のみではカオリナイト化のプロセスは説明できないこと、そして、ミクロな、ショートレンジの原子配列(短周期構造)をも考慮に入れた熱力学的要素を組み込んだカオリナイト生成機構の本質の解釈が必要であるということである。天然の風化溶脱においても、無定形物質が溶解析出する過程においてクラスター反応が基本となっているかどうかは興味ある問題であり、これからの1つの研究課題となるのではなからうか。今回、ここに報告する合成実験の結果が、何らかの形で、自然界におけるカオリナイトの成因の研究の役に立ち、自然に学びながらカオリナイトの大量合成に取り組んだ著者らとして自然現象を対象とした研究分野に恩返しができるれば、幸い

である。また、地質学関連の研究が発展し自然現象の解明が進めば、合成においても再び学ぶべき事例が多くなり、自然に学ぶ合成研究もさらに進展するものと期待している。

引用文献

藤井紀之(1967):原料粘土及び鉱床。粘土ハンドブック(技報堂), 176-192.
 藤井紀之・大森貞子(1968):岐阜県多治見・土岐地方の耐火粘土鉱床の研究-第2報大洞木節と神明カオリンの産状および2, 3の鉱物学的性質について。地調月報, 19, 81-102.
 Fujii, N., Igarashi, T. and Togashi, Y. (1976): Distribution map of kaolin, pyrophyllite and sericite clay deposits of Japan. 1:2,000,000 Map Series No.17-1, Geological Survey of Japan.
 Hinckley, D. N. (1963): Variability in "crystallinity" values among the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and South Carolina. Clays Clay Miner., 11, 229-235.
 Ishihara, S. and Terashima, S. (1977): Chemical variation of the Cretaceous granitoids across southwestern Japan—Shirakawa-Toki-Okazaki transection—. J. Geo. Soc. Jpn., 83, 1-18.
 岩生周一(1967):熱水作用によって生成された粘土。粘土ハンドブック(技報堂), 140-146.
 岩生周一(1967):堆積作用が加わって生成された粘土。粘土ハンドブック(技報堂), 165-175.
 加藤芳朗(1987):土壌とその中の粘土鉱物。粘土ハンドブック第2版(技報堂), 167-178.
 小泉光恵(1960):米国における鉱物とくに粘土鉱物の熱水合成の現況。粘土科学の進歩(2)(技報堂), 328-338.
 小泉光恵(1967):水熱反応による合成と変質。粘土ハンドブック(技報堂), 265-267.
 丸山真一・芝崎靖雄(1992):成形への糖アルコール製剤の利用例。ニューセラミックス, 5, 1-4.
 増井淳一(1967):風化作用によって生成された粘土及び土壌。粘土ハンドブック(技報堂), 146-152.
 松井 健(1967):日本土壌とその粘土鉱物。粘土ハンドブック(技報堂), 152-158.
 水田博之・芝崎靖雄・渡村信治・加藤裕三(1988):表面改質した人工カオリナイトの可塑性。粉体及び粉末冶金, 35, 603-605.
 宮脇律郎(1988):カオリナイト, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ の結晶構造。化学と工業, 41, 753-754.
 宮脇律郎・渡村信治・芝崎靖雄・鮫島宗一郎(1989):非晶質アルミナ・シリカ混合物原料を用いたカオリナイト水熱合成の適正 pH 領域の検討。名古屋工業技術試験所報告, 38, 330-335.
 宮脇律郎・太田一徳・田中一彦・大飼恵一・渡村信治・鮫島宗一郎・刀根如人・里川重夫・芝崎靖雄(1990):非晶質原料を用いたカオリナイト水熱合成における pH 低下因子についての検討。名古屋工業技術試験所報告, 39, 490-497.
 Miyawaki, R., Tomura, S., Samejima, S., Okazaki, M., Mizuta, H., Maruyama, S., and Shibasaki, Y. (1991): Effects of solution chemistry on the hydrothermal synthesis of kaolinite. Clays Clay Miner., 39, 498-508.

- Miyawaki, R., Tomura, S., Inukai, K., Shibasaki, Y., Okazaki, M., Samejima, S. and Satokawa, S. (1992): Formation process of kaolinite from the amorphous mixture of silica and alumina. *Clay Sci.*, **8**, 273-284.
- Miyawaki, R., Tomura, S., Inukai, K., Okazaki, M., Toriyama, K., Shibasaki, Y. and Kamori, M. (1993): Formation process of kaolinite from amorphous calcium silicate and aluminum chloride. *Clay Sci.*, **9**, 21-22.
- 宮脇律郎(1994): シンポジウム特集: 粘土鉱物学の新展開-カオリナイトの水熱合成. *粘土科学*, **33**, 202-214.
- 長沢敬之助(1987): 粘土鉱物の成因と安定関係, いん石中の粘土, 変成岩中の粘土鉱物, 熱水性粘土とそこの中の粘土鉱物. *粘土ハンドブック第2版*(技報堂), 151-167.
- 小坂丈予・加藤 拓(1984): 軟珪石を原料とした数種の粘土鉱物の水熱合成の研究. 旭硝子工業技術奨励会研究報告, **45**, 23-38.
- Petit, S. and Decarreau, A. (1990): Hydrothermal (200°C) synthesis and crystal chemistry of iron-rich kaolinites. *Clay Miner.*, **25**, 181-196.
- Plançon, A., Giese, R. F., and Snyder, R. (1988): The Hinckley index for kaolinite. *Clay Miner.*, **23**, 249-260.
- Satokawa, S., Osaki, Y., Miyawaki, R., Tomura, S., and Shibasaki, Y. (1993): Effects of acidity on the hydrothermal synthesis of kaolinite from gibbsite and silica-gel. *Abst. 10th Int'l. Clay Conf.*, Adelaide, Australia, P-150.
- 芝崎靖雄・水田博之・前田武久・渡村信治(1983): 鹿沼土からのカオリナイトの合成. 第27回粘土科学討論会講演要旨集, 40.
- 芝崎靖雄・前田武久・渡村信治(1984a): 陶磁器用粘土の分類と評価—特に含水系を中心にして—. *窯業協会誌*, **92**, 77-82.
- 芝崎靖雄・金岡繁夫・堀尾正和・渡村信治・延谷宏治・金丸文一(1984b): 瀬戸産“呉須”(磁器染付用顔料). *窯業協会誌*, **92**, 195-200.
- 芝崎靖雄(1984c): 練土(粘土)の可塑性の測定とその解析. *粘土科学*, **24**, 47-55.
- 芝崎靖雄・水田博之・渡村信治・野口泰彦(1986): 珪藻土のカオリナイト化. 第30回粘土科学討論会講演要旨集, 58.
- 芝崎靖雄・渡村信治(1987): カオリナイトの水熱合成. *粘土ハンドブック第2版*(技報堂), 199-201.
- 芝崎靖雄(1988): ニューセラミックス用人工粘土の合成技術. *JETI*, **36**, 113-117.
- 芝崎靖雄・渡村信治・水田博之・宮脇律郎・前田雅喜・唐橋健治(1988): 合成カオリナイトと天然粘土の特性. 第32回粘土科学討論会講演要旨集, 69.
- 芝崎靖雄・渡村信治・宮脇律郎(1989): カオリナイトの合成の基礎研究. *ニューセラミックス*, **2**, 51-57.
- 芝崎靖雄・宮脇律郎・渡村信治・前田雅喜・水田博之・山下芳孝(1990): 低結晶度のカオリナイトの製造方法. 公開特許公報(A), 平2-296714, 85-92.
- 芝崎靖雄・加守雅信(1992): 天然粘土と人工粘土. *セラミックス*, **27**, 740-746.
- 芝崎靖雄・竹内辰郎(1992): バイオポリマー「ビオポリ-P」を用いたセラミックス成形例(バイオで作るセラミック成形体). *ニューセラミックス*, **5**, 55-66.
- 田崎和江(1980): カオリン鉱物の形態と化学組成に関する分析電顕による検討. *粘土科学*, **20**, 83-90.
- 渡村信治・北村雅夫・芝崎靖雄・前田武久(1982): 珪目粘土中の鉄の存在状態—分析電子顕微鏡による検討—. *窯業協会誌*, **90**, 362-366.
- Tomura, S., Shibasaki, Y., Mizuta, H. and Kitamura, M. (1983): Spherical kaolinite: Synthesis and mineralogical properties. *Clays Clay Miner.*, **31**, 413-421.
- 渡村信治・水田博之・伊藤秋男・芝崎靖雄・川本智嗣(1985): モンモロナイト系粘土のカオリナイト化処理. 第29回粘土科学討論会講演要旨集, 68.
- Tomura, S., Shibasaki, Y., Mizuta, H. and Kitamura, M. (1985): Growth conditions and genesis of spherical and platy kaolinite. *Clay Clay Miner.*, **33**, 200-206.
- 渡村信治・水田博之・前田武久・芝崎靖雄・野口泰彦・大沢 正(1986): スメクタイト系粘土のカオリナイト化処理. 第30回粘土科学討論会講演要旨集, 22.
- 月村勝宏(1992): 低温熱水実験の重要性. *鉱物学雑誌*, **21**, 265-267.
- 内山修男(1967): 土壌における粘土鉱物の生成. *粘土ハンドブック*(技報堂), 158-164.

SHIBASAKI Yasuo, TOMURA Shinji and MIYAWAKI Ritsuro (1994): Synthesis of kaolinite for artificial clay by reference to nature.

〈受付: 1994年4月6日〉