

《解 説》

Laumontiteの鉱物化学
—特に脱復水挙動について—

山崎 淳司*, 西戸 裕嗣**

* 早稲田大学理工学部資源工学科

** 岡山理科大学自然科学研究所

LaumontiteはCaに富む天然産ゼオライトの一種で、大気中に放置するとゼオライト水の一部を放出してleonhardite相へ変化する。その相変化は可逆的に起こり、温度や湿度などの雰囲気が大きく影響される。室温でのこのような相変化は、他のゼオライトには見られない特異な性質である。ここでは、相対湿度制御下での脱復水挙動、ならびに加熱構造変化を熱分析、高温X線回折法などにより解析した結果を紹介する。併せて、新たに調製されたlaumontiteのアルカリイオン交換体(“Primary leonhardite”)の熱的性質、鉱物学的特徴などについても言及した。

1. はじめに

Laumontite(ローモンタイト、濁沸石)は、天然に玄武岩、安山岩の昌洞や岩脈中、または低変成の堆積岩中などに広範囲に産出するゼオライト族の一鉱物種である¹⁾。Laumontiteの理想化学組成は $\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ と表わされ、Si/Al比は1.93から2.2の範囲をとる。天然界において交換性陽イオンのCaは、Na, K, Srなどの他のイオンとはほとんど置換せず、Ca端成分に近い組成を示すことが多い²⁾。また、水浸されたLaumontiteは無色透明の柱状結晶の状態を維持するが、これを室温で大気中に放置するとゼオライト水の一部(組成式当たり2水分子)が脱離して部分脱水相(leonhardite)へ変化する。このとき結晶が劈開面で割れて、白濁していくことから「環沸石」の和名がつけられている。ただし、このleonhardite相は、laumontiteと基本的骨格構造に大きな違いがないことから鉱物学的には同一種として扱われており、水浸すると再びlaumontiteに戻ることから、この変化は可逆とされている。また、この脱復水を繰り返すことにより、ある程度まで壊裂が進行し、結晶サイズは低下していくものの非晶質化することはない。鉱物標本として形態を保存するためには、例えば水浸させておくか又はデンプン糊の水溶液に結晶試料を入れて加熱、徐冷する処理が行われている。また、laumontiteの加熱脱水による結晶構造変化については、中性子線回折や放射光回折を用い解析され、詳細な報告が

なされている^{3~6)}。

しかし、Fersman(1909)⁷⁾が記載し、Pipping(1966)⁸⁾がその鉱物学的性質を再検討して“Primary leonhardite”と命名した、(Na+K)/Ca比が1以上にアルカリイオン置換の進んだlaumontiteは、室温でこのような脱水挙動を示さない。この“primary leonhardite”試料はPippingが報告した後に失われてしまい、その後アルカリイオンに富むこの系の鉱物は、Kに富むものがスコットランドから見出されたものの純粋な試料を得られず、詳細な研究はなされていない⁹⁾。一方、laumontiteの合成は広域変成帯のゼオライト相(zeolite facies)を決定するために多くの試みがなされてきたが、他のゼオライトに多くの試みがなされてきたが、他のゼオライトを出発試料とするか、自身を種結晶として行われており、溶液からの単一相の合成には成功していない^{9~11)}。陽イオン置換については、FedorovとBelitsky(1975)¹²⁾がほぼ端成分までのNa, K置換を行ったのが唯一の例である。しかし、Kが約20%まではleonhardite単相を生成するが、K/(K+Ca)が約0.2~0.6の組成領域では2相混合となると報告しており、Kに大きい選択性を認めている(図1)。筆者らは、新たな方法でlaumontiteのアルカリイオン置換を行い一連の組成の置換試料を得て、これらの脱復水挙動を検討してきた。本稿では、laumontiteの鉱物化学的性質を総括して示すとともに、特異な脱復水に伴う相変化について紹介する。

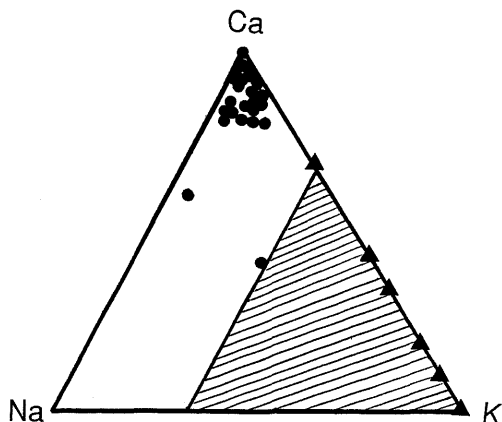


図1 天然産 laumontite とその (Na, K) 置換型の化学組成(陽イオン比)¹⁷⁾

- : 天然産 laumontite (leonhardite)
- ▲: 報告された K 置換型の組成 (Fedorov and Belitsky (1975)¹⁸⁾)
- 斜線部: (Na, K) 型と Ca 型の混合相領域

2. Laumontite の脱復水挙動

2.1 室温での相対湿度による脱復水¹⁴⁾

Laumontite を、温度 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ で、1~100% の相対湿度 (精度 $\pm 2\%$, 以下 RH と省略) に制御したデシケータ内に 12~24 時間保持することにより得られた平衡含水量の変化 (図 2) をみると、大きく 3 段階に分れることがわかる。即ち、相対湿度 100% 近くでは構造式当たり約 18 水分子を有する相が出現し、これが天然において岩脈中で水に飽和した状態を示していると考えられる。100% RH から相対湿度を下げっていくと水分子数は 17 まで徐々に減少するが、約 70 から 60% RH のところで水分子数は 17 と 14 の間でヒステリシスをもって変化する。これは laumontite 相と leonhardite 相の間の変化によるものである。さらに、10~0% RH にかけて水分子数は 14 から 12 へ連続的に変化する。すなわち、一般的に laumontite といわれているのはこのうちの 14~16 水分子相であるが、これはあくまで常温大気中での状態であり、実際に天然の岩石中では 18 水分子以上の過水和の状態が存在していることになる。

また、試料周りの雰囲気気を温度 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ で、相対湿度を 0, 50 および 100% RH (精度 $< \pm 2\%$ RH) に制御して得られた X 線回折プロファイルに明らかな違いが見られる (図 3)。これら 3 段階の変化は、含水量によらず基本的骨格構造の結合は保たれているものの、骨格外イオンと水分子の配置が大きく結

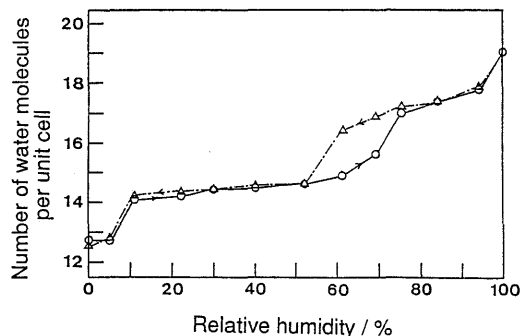


図2 Laumontite の相対湿度と単位胞当たりの水分子数の関係 (25°C)

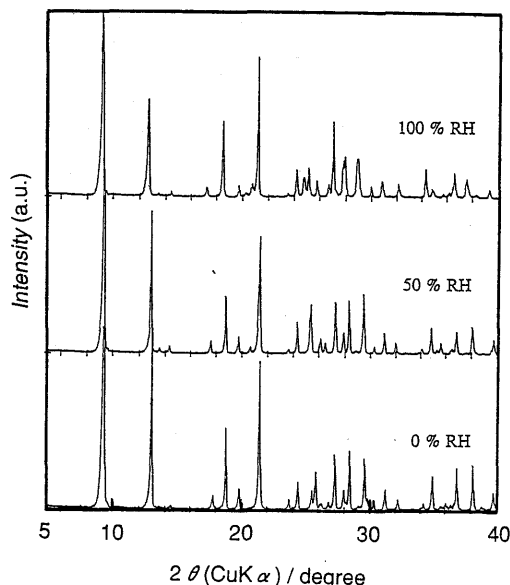


図3 Laumontite の相対湿度 0, 50 および 100% RH での X 線回折パターン (25°C)

晶学的性質に影響することを示している。これらの相については、Artioli ら (1989)⁸⁾ や Ståhl ら (1996)⁹⁾ が構造解析を行い、12 水分子相では水分子は全て Ca イオンに配位しているが、14 以上の水分子相では Ca イオンに直接配位していない水分子サイトが段階的に増加することを報告している。

2.2 昇降温による脱復水挙動

室温以上での laumontite の熱的挙動については、従来より数多くの研究がなされている^{15, 16)}。一般に laumontite (正確には leonhardite 相) は室温から 700°C までの加熱により 3 段階で脱水する (図 4)。このうち、1 段目の脱水は室温~約 150°C 、2 段目

は約 150~300℃, 3 段目は約 300~500℃で起こり, 2 段目までの脱水で全含水量の半分に相当する減量がある。高温 X 線回折測定で得られた各温度での回折プロファイルを見ると, この脱水が起こる約 300℃までは骨格構造にほとんど変化がなく, それ以上の温度に加熱すると 3 段目の脱水にもない高温相へ変化することがわかる(図 5)。また, 熱重量測定(TG)で, 昇降温を 5℃/min 以下の速度で繰り返したときの重量変化を見ると, 2 段目まで

の脱水は室温まで降温することによって容易に室温相へ戻ることが出来るのに対して, 3 段目の脱水に伴い高温相への変化が始まると降温したのみでは容易に復水せず, 高温相構造が維持されることがわかる(図 6)。この高温相は大気中に放置したままでは室温相に戻らないが, 170℃以上の温度で水熱処理

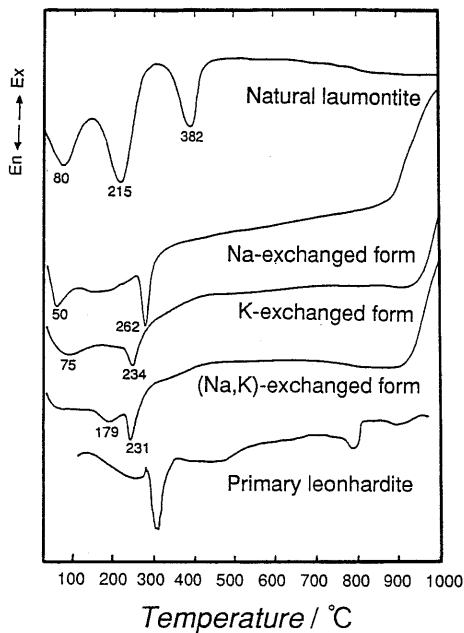


図 4 Laumontite とその Na, K および (Na, K) 置換型の DTA 曲線

“Primary leonhardtite”: Pipping (1966)⁸⁾ による

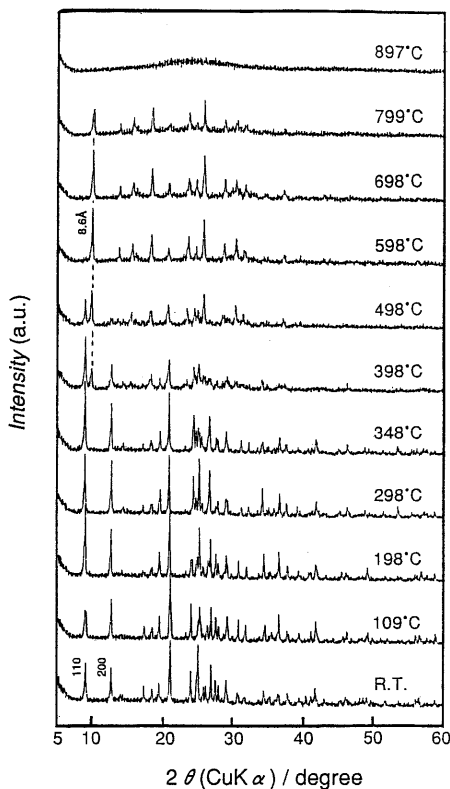


図 5 Laumontite の高温 X 線回折パターン

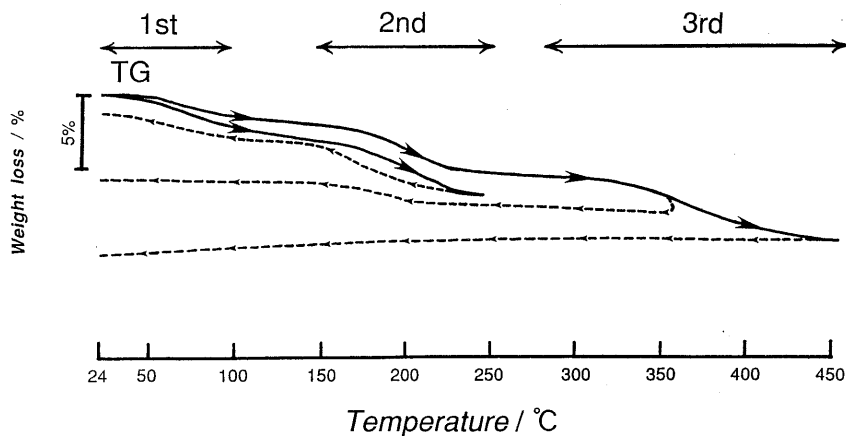


図 6 Laumontite の TG 曲線

昇降温速度: 5℃/min 実線: 昇温過程 破線: 降温過程

を施すことにより室温相へ戻ることが報告されている。一方, Pipping(1966)⁸⁾によれば, laumontite のアルカリ交換が進んだものでは, 脱水温度が高温側にずれる傾向があり, これはKイオンがCa型にある水分子サイトを占めることによると推定している。さらにPippingは, (Na + K)/Ca比が1以上の“primary leonhardite”では, laumontiteの1段目の脱水が認められず, 2段階の脱水による吸熱反応を示すTG-DTAの結果を報告している(図4)。

3. アルカリイオン置換型の脱復水挙動

3.1 アルカリイオン置換処理

Laumontiteは, 通常Ca端成分に近い組成で産出し, 天然産ゼオライトの中でもアルカリイオン置換されにくい鉱物である。実験室で, laumontiteに高濃度の含アルカリ溶液を用い, 200°Cで水熱処理を行っても, 置換率は酸化物モル比として30%程度までしか進まず, それ以上の温度での処理条件下においては, Na処理では analcime, K処理では merlinoite型相に容易に変質することが知られている。FedorovとBelitsky(1975)¹⁸⁾は, laumontiteをアルカリのNO₃またはCNS熔融塩により177~340°Cの温度で処理した後, 熱水洗浄と純水による水熱処理を行って, 復水させることにより, ほぼNa端成分の試料を調製している。

著者らは, laumontiteをまず600°Cで1時間加熱処理して高温相としたものを出発物質としてアルカリイオン置換処理することにより, 容易に置換率(Na + K)/Ca > 1の試料が得られることを見出した。これは, ²⁷Al-MASNMRスペクトルに示されるように, laumontiteは高温相に変化する際, 骨格構造を歪ませて見かけ上Alの5配位が出現するなど不安定だが基本的な結合様式を維持した状態になると推測され, この状態から水熱条件下で室温相に戻る際にイオン置換が比較的容易に起こると考えている(図7)。実際に laumontiteの高温相を(Na, K)Cl水溶液を用いて水熱処理することにより得られた置換試料では, 交換性陽イオンのモル比にしてNa 72%, K 60%, (Na, K) 68%程度の置換率に達するものが得られた(図8)。これらの試料はいずれも“primary leonhardite”の組成条件に合うものである。このことは天然においても, laumontiteが適当な条件下では primary leonharditeに変化することを示唆している。例えば, スカルンなど高温で生成した熱水脈中に産する laumontiteから

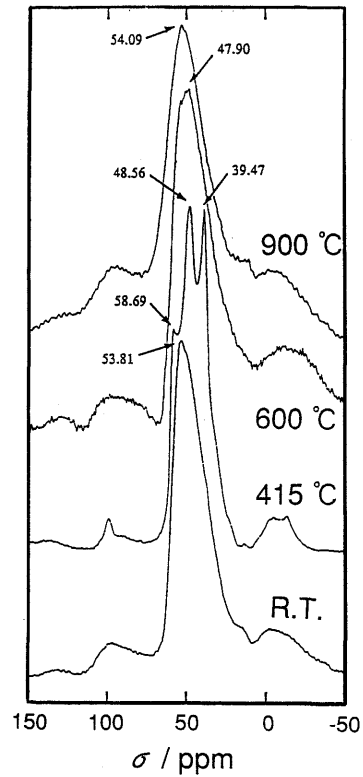


図7 Laumontiteの加熱処理による²⁷Al-MASNMRスペクトルの変化

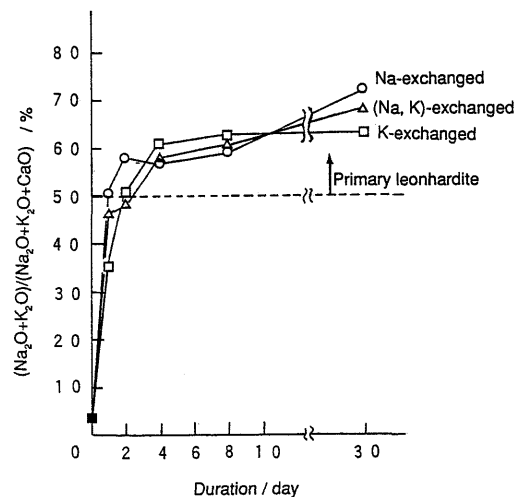


図8 Laumontiteの高温相を出発物質とする水熱処理における処理日数と交換性陽イオン組成の関係(Na, Kの塩化物水溶液, 200°C)

アルカリイオン置換体が見い出される可能性がある。

3.2 脱復水挙動

これらアルカリイオン置換試料の DTA 曲線と、Pipping(1966)⁸⁾が報告した primary leonhardite の DTA 曲線を比較すると類似したパターンを示すことがわかる(図4)。ここで、Pippingの報告にある 800℃の吸熱反応は、Pipping 自身で述べているように共生する炭酸塩の分解によるものであろう。しかし今回得られた (Na, K) 置換試料にはいずれも 100℃以下に脱水減量ともなう吸熱反応が認められており、室温付近で脱復水する水分子を有することがわかる。これは天然の“primary leonhardite”とは異なる。しかしここで、例えば K 置換試料について温度 25±1℃で、相対湿度を制御して得られた X 線回折プロファイルを見ると、共生する laumontite 相の影響などがあるものの、0~100% RH の全

相対湿度領域で laumontite に比べて構造変化が小さいことがわかる(図9)。これは、DTA 曲線の 100℃以下で脱離する水分子は吸着水と同様の性質を持つと考えられ、laumontite の場合と異なり、室温ではその脱吸着が骨格構造にほとんど影響を与えない。すなわち、(Na, K) イオン置換は室温相の骨格構造を安定化させて、laumontite (濁沸石) の室温での leonhardite 化という特徴的な性質を失わせていると考えられる。したがって、“primary leonhardite”は、その組成ならびに脱復水に伴う構造変化から laumontite (leonhardite) と区別され得るものである。

4. まとめ

以上の様に、Pipping⁸⁾以降に幻の鉱物とされてきた“primary leonhardite”は、laumontite のアルカリイオン置換により再現され、その特異な性質が明らかになってきた。これはとりもなおさず laumontite 自体の性質の新しい側面がわかってきたことになる。laumontite の交換性陽イオン組成と脱復水挙動や熱的性質との関係は、鉱物学的、地質学的な興味からだけでなく、例えば低温(室温付近)で用いる吸脱着材としての利用と制御や、岩盤劣化・破壊の防御などにも展開できるかも知れない。

“Primary leonhardite”は、今回の実験室的な条件下、まして 200℃以下の水熱条件下であっても生成するのであるから、決して特殊な鉱物とは言えなくなった。

謝 辞

相対湿度制御 X 線回折装置を使用させていただいた上越教育大学の渡辺 隆教授に感謝の意を述べる。またこれらの成果の多くは、早稲田大学資源工学科白木崇裕、青山威夫両氏との共同研究によって得られたものである。

参考文献

- 1) D. S. Coombs, A. J. Ellis, W. S. Fyfe, A. M. Taylor, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **17**, 53 (1959)
- 2) G. Gottardi, E. Galli, *Natural Zeolites*, Springer, Berlin, 409 (1985)
- 3) G. Artioli, J. V. Smith, Å. Kvik, *Zeolites*, **9**, 377 (1989)
- 4) G. Artioli, K. Ståhl, *Zeolites*, **13**, 249 (1993)
- 5) K. Ståhl, G. Artioli, *Eur. J. Mineral.*, **5**, 851 (1993)
- 6) K. Ståhl, G. Artioli, J. C. Hanson, *Phys. Chem. Minerals*, **23**, 328 (1996)
- 7) A. E. Fersman, *Trav. du Musée, Géol. Pierre le*

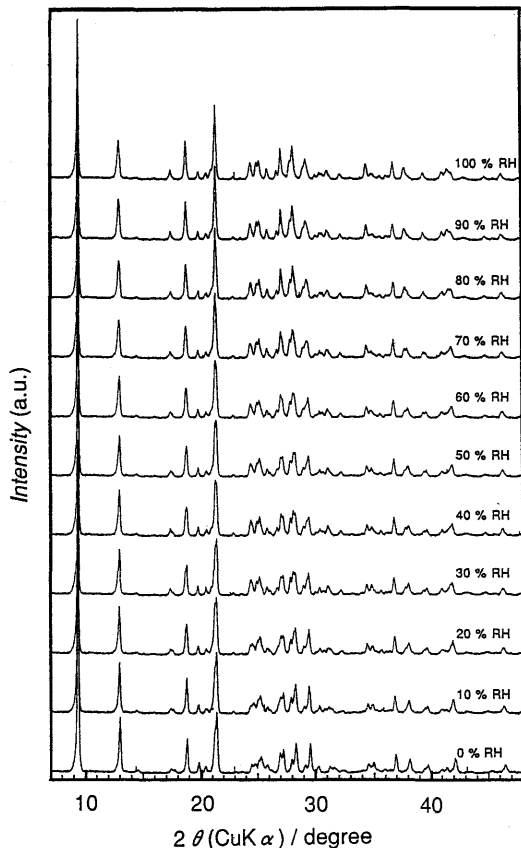


図9 K置換型 laumontite の相対湿度 0~100% RH での X 線回折パターンの変化 (25℃)

- Grand pres l'Acad. Imp. des Sci. de St. Pétersbourg, 2, 103 (1909) (abst. in *Z. Kristallogr.*, 50, 75)
- 8) F. Pipping, *Mineral. Society, India IMA*, 1, 159 (1966)
- 9) G. Cressey, *Mineral. Mag.*, 51, 231 (1987)
- 10) M. Koizumi, R. Roy, *J. Geology*, 68, 41 (1960)
- 11) T. H. McCulloh, V. A. Frizzell, R. J. Stewart, I. Barnes, *Clays and Clay Mineral.*, 29, 353 (1981)
- 12) J. G. Liou, S. Maruyama, M. Cho, *Low Temperature Metamorphism*, ed. by M. Frey, Blackie, New York, 59 (1987)
- 13) I. I. Fedorov, I. A. Belitsky, In *Experimental Investigation of Minerals*, Inst. Geol. Geophys., Siberian Branch Acad. Sci. USSR, 89 (1975)
- 14) A. Yamazaki, T. Shiraki, H. Nishido, R. Otsuka, *Clay Sci.*, 8, 79 (1991)
- 15) L. P. van Reewijk, *The Thermal Dehydration of Natural Zeolites*, Mededelingen Landbouwhogeschool, Wageningen, 59 (1974)
- 16) A. B. Thompson, *Amer. J. Sci.*, 269, 267 (1970)
- 17) I. Kiseleva, A. Navrotsky, I. Belitsky, B. A. Fursenko, *Amer. Mineral.*, 81, 658 (1996)

Mineral Chemistry of Laumontite
– Its Dehydration and Rehydration Behavior –

Atsushi YAMAZAKI* and Hirotsugu NISHIDO**

*Department of Mineral Resources Engineering, School of Science and Engineering, Waseda University

**Research Institute of Natural Sciences, Okayama University of Science

Laumontite, a Ca-rich zeolite mineral, partially dehydrates to leonhardite under ordinarily atmospheric conditions. This dehydration is normally reversible at room temperature, and hence, leonhardite reverts to laumontite if submerged in water. Such a phenomenon, unique to laumontite, can not be observed on other natural zeolites. A laumontite-leonhardite transformation is significantly affected by the surrounding conditions such as temperature and/or humidity. This article treats the dehydration and rehydration behavior of laumontite, as well as the structural change upon heating, using thermal analysis and high temperature X-ray diffractometry under relative humidity-controlled conditions, etc. Furthermore, the thermal behavior and mineralogical properties of the alkali-rich laumontite, "primary leonhardite", newly prepared here, are described.

Key words: Laumontite, Primary leonhardite, De-hydration and re-hydration