

## 《解 説》

## NaK-Ca置換系におけるHeulanditeの合成

神戸大学教育学部地学研究室 中島和 一

## 1. はじめに

HeulanditeはCa端成分理想式を $\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ とし、単斜晶系(空間群  $2/m$ )に属するゼオライトで、加熱による収縮相を持つ。その高シリカ、高アルカリ型に当たるのがclinoptiloliteで、加熱による収縮相を持たない。このclinoptiloliteを含むheulandite groupは最重要な天然ゼオライトの一つで、これらについてはすでにいくつかの総説もある<sup>1~3)</sup>。しかし、heulanditeとclinoptiloliteの結晶化学については、イオン置換とこれに関連する熱的性質の複雑さのために古くから種々な提唱がなされており<sup>4~8)</sup>、両者が連続固溶をするかどうかも定かではない。

一方、それらの合成研究については、Koizumi and Roy<sup>9)</sup>によるCa heulanditeの合成以来種々な研究があるが<sup>10~16)</sup>、一般に合成困難で<sup>17)</sup>、合成される場合でも再現性に乏しいなどの理由によって遅れていた。筆者らは、閉鎖系における長期間の実験で安定に得られる合成ゼオライトの諸性質を主な手がかりとして、天然ゼオライトの相関係について研究してきており、analcime-wairakiteの相関係を研究する過程でanalcimeなどと共にheulanditeが安定に得られることを見いだした<sup>18)</sup>。そしてheulandite groupが直接関与する系では、まず斜長石型の $\text{R}^+\text{Si}-\text{R}^{++}\text{Al}$ 置換系(図1の点線)に近いclinoptilolite-epistilbite系においてheulanditeを安定相として合成した<sup>19)</sup>。引き続いてheulandite groupの陽イオン置換系の典型としてNaK-Ca置換系を取り上げ、Si/Al比が3.5, 4.5などの陽イオン置換系でCaKNa~Ca heulanditeを安定に合成している<sup>20)</sup>。

本稿では、上記のKNa-Ca置換系で得られたものを主にして、合成heulanditeの生成条件や性質、とく

に化学組成と熱的性質についてこれまでに判明した結果を紹介する。同時に、それら合成heulanditeと天然産heulanditeの化学組成、熱的性質などの比較から、heulandite groupの相関係について若干の考察を行う。なお、この様な合成鉱物と天然産鉱物の諸性質の比較による鉱物の結晶化学についての研究は、①その化学分析が一般に困難であること、②それが一度生成した後に二次的な陽イオン置換を広範囲に受けた可能性があること<sup>21)</sup>などの理由によって、天然ゼオライトにおいて特に重要と考えられる。

## 2. 合成方法

ここでいうNaK-Ca置換系はSi/Al比が3の $\text{Na}_{4.5}\text{K}_{4.5}\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72} \cdot \text{Aq}-\text{Ca}_{4.5}\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72} \cdot \text{Aq}$ 系(以下KE垂系)、Si/Al比が3.5でheulanditeの理想化学組成をCa端成分とする $\text{Na}_4\text{K}_4\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72} \cdot \text{Aq}-\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72} \cdot \text{Aq}$ 系(以下KH垂系)、Si/Al=4の $\text{Na}_{8.6}\text{K}_{8.6}\text{Al}_{7.2}\text{Si}_{28.8}\text{O}_{72} \cdot \text{Aq}-\text{Ca}_{3.6}\text{Al}_{7.2}\text{Si}_{28.8}\text{O}_{72} \cdot \text{Aq}$ 系(以下KG垂系)、及び、Si/Al=4.5の $\text{Na}_{8.5}\text{K}_{3.5}\text{Al}_{6.5}\text{Si}_{29.5}\text{O}_{72} \cdot \text{Aq}-\text{Ca}_{3.5}\text{Al}_{6.5}\text{Si}_{29.5}\text{O}_{72} \cdot \text{Aq}$ 系(以下KF垂系)から成る(図1参照)。それらの出発物質

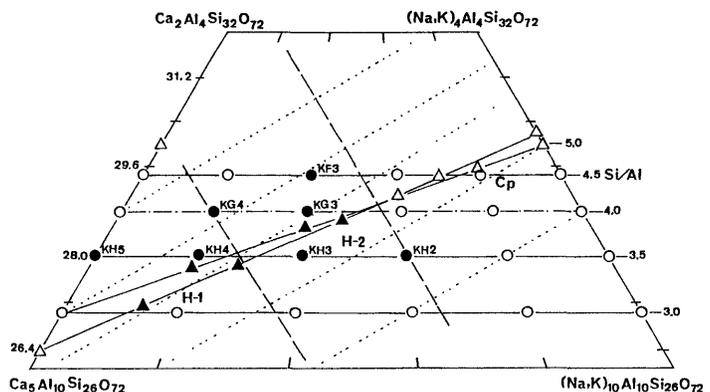


図1 出発物質と合成 heulandite のモルプロット

NaK-Ca置換系の出発物質は丸；その置換系の合成 heulandite は黒丸、clinoptilolite-epistilbite 系の合成 heulandite は黒三角；破線はAliettiによる、一点鎖線はBolesによる境界線；点線は $\text{R}^+\text{Si}-\text{R}^{++}\text{Al}$ 置換系を示す。

表1 KG垂系の出発物質

	Na	K	Ca	Al	Si	O
KG-0	3.60	3.60	—	7.2	28.8	72
KG-1	2.88	2.88	0.72	7.2	28.8	72
KG-2	2.16	2.16	1.44	7.2	28.8	72
KG-3	1.44	1.44	2.16	7.2	28.8	72
KG-4	0.72	0.72	2.88	7.2	28.8	72
KG-5	—	—	3.60	7.2	28.8	72

は、シリカゾル (Snowtex O) と、硝酸アルミニウム、硝酸カルシウム、水酸化カリウム及び水酸化ナトリウムの水溶液をそれぞれ所定量混合して得た共沈ゲルを、蒸発乾固して作成した無定形固相であって、各垂系について端成分の間を5等分した6組成の出発物質を調整した。そのうちKG垂系の出発物質の化学組成(水分子を含まない)を表1に示した。また、図1にはKNa-Ca置換系の出発物質(丸印)とともに、clinoptilolite-epistilbite系(CE垂系とCW垂系から成る)<sup>19)</sup>など、関連ある合成系の出発物質(三角印)の化学組成が示されている。

上記固相出発物質を十分な量の純水と共に銀または金カプセル中に密封した後、大口径のテストチューブ型ボンベに入れて(閉鎖系での)水熱合成を行った。その一般的実験条件は、水蒸気圧: 1,000気圧、反応温度: 230~470℃、反応日数: 3~50日であった。ちなみに、1,000気圧の圧力は埋没変成の条件に対応し、この圧力でheulandite領域の上限の温度が最も高いという実験結果が得られている<sup>22)</sup>。これらの合成による生成物の同定は、粉末X線回折計とSEM観察によって行った。

### 3. 合成heulanditeの生成条件

NaK-Ca置換系を通じて安定な合成相として得られる鉱物は、heulanditeのほか、epistilbite, mordenite, analcime, wairakite (以上がゼオライト), sanidine, 斜長石及び石英がある。これら各鉱物の生成条件を求めるに当たっては、まず各々の実験結果から各出発組成ごとの反応温度-時間図を作成し(図2参照)、これらの図によって反応時間による相変化を検討した。その後安定な相関係を示すものとして、各垂系ごとに反応時間が50日の場

合の反応温度-出発組成図(図3参照)を得た。

上記のうちKH3組成( $\text{Na}_{1.6}\text{K}_{1.6}\text{Ca}_{2.4}\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72} \cdot \text{Aq}$ )における水蒸気圧: 1,000気圧下での反応時間による相変化図を示したのが図2である。図によれば、heulanditeは最低温の部分の比較的長期間の合成で単一相として得られ、温度の上昇に伴い、heulandite + mordenite + analcime, mordenite + analcime + wairakite + 斜長石, mordenite + wairakite + 斜長石, wairakite + 斜長石 + sanidineなどの相集合に変化する。この場合、破線(1)によって示されるheulandite → mordenite + analcime反応と、破線(2)によって示されるheulandite → wairakite + 斜長石反応の反応時間への依存性は、破線(3)によって示されるanalcime → 斜長石反応や破線(4)のmordenite → 斜長石 + sanidine反応のそれと同程度である。

図3は、KH垂系(左)とKF垂系(右)の水蒸気圧: 1,000気圧、反応時間: 50日における反応温度-出発組成図であり、図の一点鎖線はheulanditeの出現領域の上限を示す。両垂系の相関係には類似した部分が少なくないが、KH垂系においては①heulanditeが全ての出発物質から得られ、KH 2~5即ち $\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{K}) = 0.4 \sim 1$ の広い組成範囲の出発物質から単一相として得られる。②heulanditeの生成条件は陽イオン置換にかかわらず295℃以下であり、その領域の比較的高温部ではmordeniteとanalcime, sanidineとanalcimeなどと共存するが、275℃以下では単一相として出現する場合が多い。また、③NaKに富む組成の出発物質からは最低温の部分

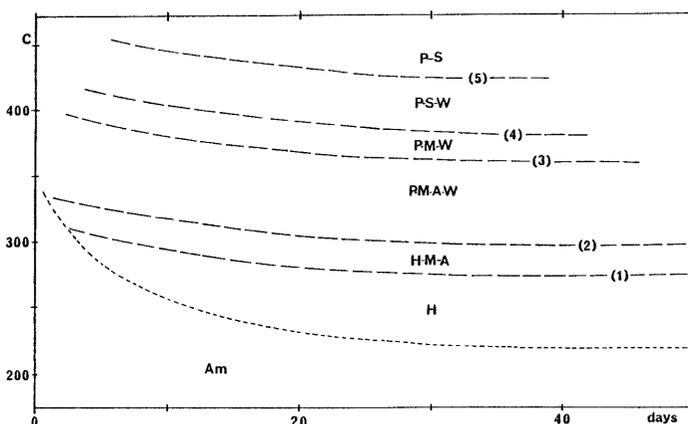


図2  $\text{Na}_{1.6}\text{K}_{1.6}\text{Ca}_{2.4}\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72} \cdot \text{Aq}$ 組成における反応時間による相変化図

Am: 無定形固相, H: heulandite, M: mordenite, A: analcime, W: wairakite, P: 斜長石, S: sanidine

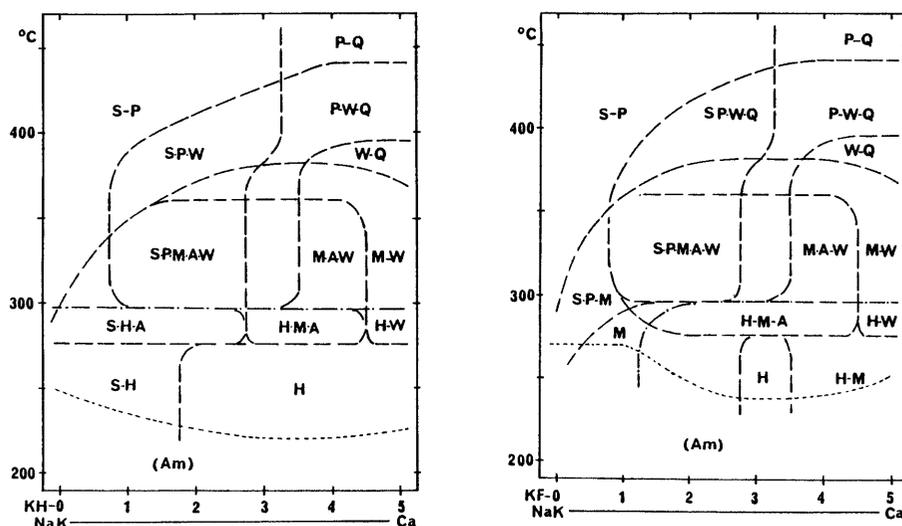


図3 KH 亜系(左)とKF 亜系(右)の反応時間-出発組成図

水蒸気圧: 1,000 気圧, 反応時間: 50 日;  
符号は図2と同じ, Q: 石英

含めて広い温度範囲で sanidine が得られる。

一方, KF 亜系においては, ① heulandite の得られる出発組成範囲が限定され, 単一相としては  $Ca/(Ca + NaK) = 0.6$  の KF 3 組成でしか合成されない。しかし, ② heulandite の生成温度は KH 亜系の場合と同様に 295°C 以下であり, 単一相として得られるのは 275°C 以下であって, その生成温度が出発物質の Si/Al 比によっても殆ど変化しないことが判る。また, ③ この KF 亜系においては Si 量に富むことを反映して全ての出発物質から mordenite が得られ, 石英の出現する組成範囲が広い。

上記のような結果に基づいて, NaK-Ca 置換系の出発組成と共に, heulandite が単一相として得られる出発組成を図 1 に黒丸で区別して示した。これに clinoptilolite-epistilbite 系で heulandite が単一相として得られる出発組成(図 1 の黒三角)を合わせ考えると, 推定される合成 heulandite の化学組成は  $Si/Al = 3.1 \sim 4.5$ ,  $Ca/(Ca + NaK) = 0.4 \sim 1.0$  の範囲内にあり, 天然産 heulandite の化学組成と矛盾しない。なお,  $Si/Al = 3$  の KE 亜系においては, 何れの出発組成からも heulandite は単一相として合成されない。

#### 4. 合成 heulandite の性質

##### 4.1 形態と X 線の性質

合成 heulandite の諸性質については必ずしも十分

な成果が得られていないが, 一般に長径  $5 \sim 10 \mu m$  の (010) 面の発達した板状結晶をなし, 厚く集積していることが多く, 長板状ないし柱状の結晶もみられる<sup>15, 19, 20</sup>。その形態と化学組成との関連について述べると, Ca に富む合成 heulandite が板状である(図 4-A)のに対して, NaK に富むものは長板状ないし柱状の結晶(図 4-B)をなす傾向があり, また, Si 量に富むものの方が厚い(b が大の)板状結晶をなす傾向がある<sup>17</sup>。

上述した heulandite の形態的变化は, その  $R^{++}$  イオンと単位格子の ac 面積との間に正の相関があるなど, 天然産の heulandite-clinoptilolite について統計的にいえる格子常数の変化<sup>8)</sup>に対応しているが, 合成 heulandite group の X 線の性質についてはまだまとまった成果が得られていない。ただし, 合成 heulandite の回折線強度に関して, 天然産 clinoptilolite の場合のように, 131 や 400 回折線の相対強度が強くと, 020 回折線の強度が比較的弱いことが多いといえ<sup>11, 19</sup>, これは両者が小型結晶の集合をなすことが多いことによって説明される。

##### 4.2 熱的性質とそれによる分類

このうち DTA 曲線は, clinoptilolite-epistilbite 系で合成された CaKNa~Ca heulandite について求められている<sup>19</sup>。その 2 つの吸熱ピークともに比較的高い温度値を与えるが, 全体として天然産 heulandite の DTA 曲線に似たパターンを示し, Si

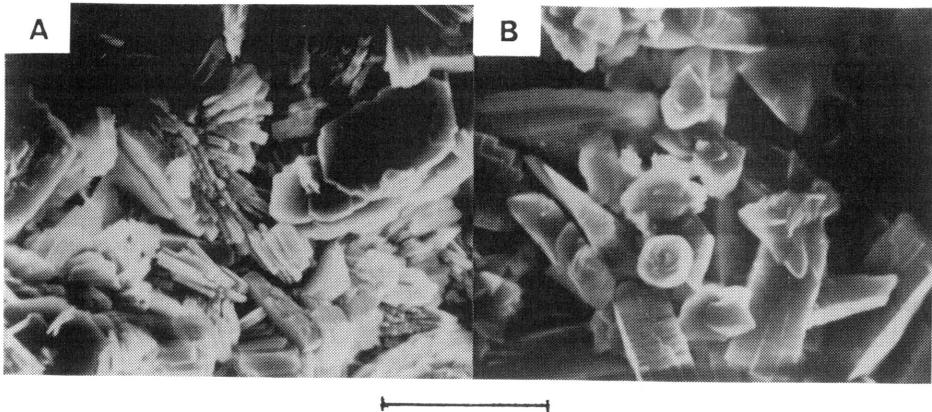


図4 合成 heulandite の SEM 像

A : KH4 組成 (260°C, 33 日) の (010) 板状結晶集合 ;  
 B : KH1 組成の出発物質から得られた (280°C, 23 日)  
 柱状の heulandite で, sanidine の小型集合体と共存し  
 ている ; スケールは 10  $\mu$ m

と NaK 量の増加にともない両ピークともに起伏が小さくなる。

合成 heulandite の加熱による構造変化を調べるに当たっては, Alietti<sup>6)</sup>などに準じて, 試料を 210~450°C の範囲で 20°C 間隔に設定した各温度で 1~1.5 時間, 550°C において 2~3 時間加熱した。図 5 は, このような実験で得られた KNa-Ca 置換系の合成 heulandite の加熱変化で, 加熱前の heulandite (A 相) の 020 反射強度を 100 としたときの, A 相とその加熱収縮相である I 相および B 相の 020 反射の相対強度変化が示されている。図では, 下から上に行くほど試料の NaK 量および Si 量が増加するように配列してある (図 1 参照)。

図 5 の結果から, 合成 heulandite の熱的安定性はその NaK 量または Si 量の増加とともに増大するといえる。これらの加熱変化を Alietti<sup>6)</sup> による heulandite group の分類に照らすと, KH5 と KH4 の組成の合成 heulandite は heulandite type 1 に, KH2, KH3 および KG3 の組成の合成 heulandite は heulandite type 2 となり, それらの組成的な位置 (図 1) ととも合致する。しかし, KH3 組成の合成 heulandite は KG4 組成のものとともに, 化学組成の上で Alietti の heulandite type 2 の領域に入るが, 250°C 加熱でわずかながら I 相を生じるなど heulandite type 1 に近い熱的性質を示す。

図 6 は clinoptilolite-epistilbite 系のもを含めて, これまでに合成された heulandite の化学組成と熱的性質の関係を示したものであり, 図の黒丸は

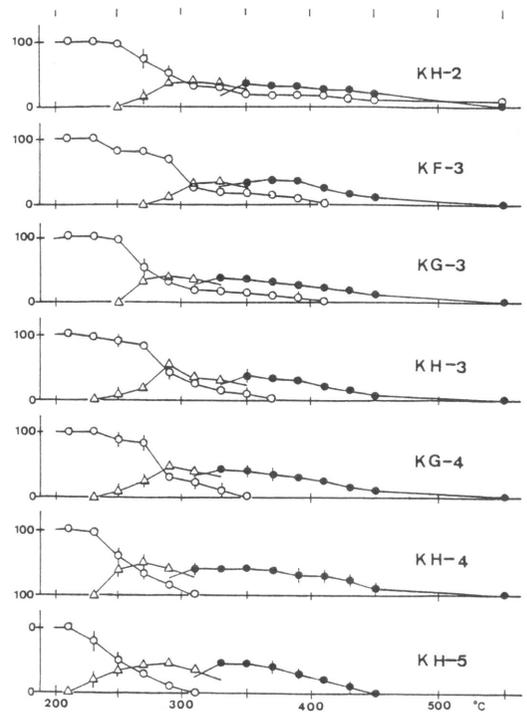


図 5 合成 heulandite の加熱温度と 020 反射の相対強度との関係

白丸 : A 相, 白三角 : I 相, 黒丸 : B 相

heulandite type 1, 黒三角は type 2, 黒四角はその中間で heulandite type 1 に近い熱的性質を持つ合成 heulandite を示す。また白丸はその組成の合成実験ではこれまで heulandite group が得られてい

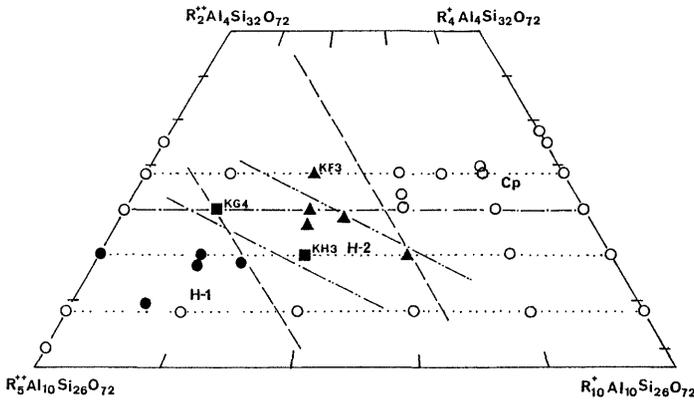


図6 合成 heulandite の化学組成と熱的性質の関係

黒丸：heulandite type 1, 黒三角：heulandite type 2, 黒四角は type 1 に近似した熱的性質を示す合成 heulandite; 二点鎖線は天然産 heulandite について新たに求めた組成境界線

ないことを表す。一方、天然産 heulandite group の化学組成と熱的性質についてもいくつかの新しいデータが報告されており<sup>21, 23~25</sup>、それらによる各 heulandite group の組成範囲は Alietti<sup>6)</sup> によるもの(図1および図6の破線で示される)とかなり異なる。そのうち西戸<sup>3)</sup>のあげた、分析値の Balance error が±10%以内である heulandite group のみのデータを基礎にして、それらの組成境界線を求めるとほぼ図6の二点鎖線のようになる。これと上述した合成 heulandite の熱的性質を比較すると、KF3 組成の合成 heulandite が天然産 heulandite (type 2) の範囲を外れていくらか高シリカの側にあることになる。しかし、このことを除けば矛盾なく、特に heulandite type 1 に近似した熱的性質を示す KH3 組成の合成 heulandite (前述) は、KG4 組成のものと同様に、heulandite type 2 と type 1 の組成境界線付近にあることになる。

図6の結果を主にして heulandite group の相関係について考慮すると、第一に clinoptilolite を含めた heulandite group の組成境界線(図6の二点鎖線)は、Alietti<sup>6)</sup>のあげた組成境界線(図6の破線、図1から判るようにほぼ  $R^{++}Si - R^{++}Al$  置換に相当する)と Boles<sup>7)</sup>のあげた境界線(一点鎖線)の中間的な勾配を持つことになる。このことは、中牟田<sup>26)</sup>が天然産 clinoptilolite-heulandite に見られる主要な組成変化は  $2Si - R^{++}2Al$  置換であると述べていることに対応している。

第二に、合成 heulandite の化学組成範囲は前述の

ように天然産 heulandite の化学組成と殆ど一致している。これに対して clinoptilolite は、NaK-Ca 置換系の場合を含めて閉鎖系の合成実験では全く合成されていない<sup>17)</sup>。そして、野外での産状や化学組成<sup>21)</sup>を考慮しても、clinoptilolite は開放系の環境下でのみ生じるようであって、heulandite とは連続固溶をしない可能性が高いといえる。

第三に、合成 heulandite の熱的性質は前述のように天然産 heulandite のそれと同様であって、それらの熱的安定性は Si 量または NaK 量の増加 (Al 量または Ca 量の減少) と共に漸移的に増大する。このことに関連して、Alietti<sup>6)</sup>による heulandite type 1, type 2 という分類は、本来熱的性質の違いに基づく多形変化として考えられたものであるが、その熱的性質が化学組成にしたがって漸移的に変化するとすれば、そのような分類そのものが問題となる。この意味では Boles<sup>7)</sup>の定義 (Si/Al=4 以下のものを heulandite とする) とは異なるものの、シリカに富む heulandite あるいは Ca に富む heulandite というようにその化学組成を冠して呼ぶのが妥当といえる。

## 5. おわりに

以上は heulandite group の結晶化学に関連して、NaK-Ca 置換系で得られたものを主にして、合成 heulandite の生成条件や熱的性質についてこれまでに判明している結果を紹介したものである。しかし、heulandite group の陽イオン置換という意味では、NaK が 1:1 の置換系のみでは不十分で、少なくとも Na 量が K 量より多い系での合成実験が必要といえる。更に今後 heulandite group の結晶化学をより明確なものにするには、合成 heulandite (group) と天然産 heulandite (group) の諸性質についてのより詳細な比較研究が必要であると考えられる。

## 参考文献

- 1) 吉村尚久・中島和一・高島 勲：地球科学, **32**, 151-165 (1978).
- 2) 西戸裕嗣：ゼオライト, **2**, 1-8 (1985).
- 3) Gottardi, G. and Galli, E.: Natural Zeolites, Springer-Verlag, 256-284 (1985).

- 4) Mason, B. and Sand, L. B.: *Amer. Mineral.*, **45**, 341–350 (1960).
- 5) Mumpton, F. A.: *Amer. Mineral.*, **45**, 351–369 (1960).
- 6) Alietti, A.: *Amer. Mineral.*, **57**, 1448–1462 (1972).
- 7) Boles, J. R.: *Amer. Mineral.*, **57**, 1463–1493 (1972).
- 8) Hawkins, D. B.: *Contr. Mineral. Petrology*, **45**, 27–36 (1974).
- 9) Koizumi, M. and Roy, R.: *Jour. Geology*, **68**, 41–53 (1960).
- 10) Ames, L. L. Jr.: *Amer. Mineral.*, **48**, 1374–1381 (1963).
- 11) 中島和一：鉱物学雑誌, **7**, 23–32 (1964).
- 12) Hawkins, D. B.: *Material Research Bull.*, **2**, 1021–1028 (1967).
- 13) Goto, Y.: *Amer. Mineral.*, **62**, 330–332 (1977).
- 14) Hawkins, D. B., Sheppard, R. A. and Gude, 3rd. A. G.: *Natural Zeolites*, Pergamon, 337–343 (1978).
- 15) Wirsching, U.: *Clays and Clay Min.*, **29**, 171–257 (1981).
- 16) Chi, C. H. and Sand, L. B.: *Nature*, **304**, 255–257 (1983).
- 17) 中島和一・上田 智：粘土科学, **30**, 57–75 (1990).
- 18) 中島和一：粘土科学, **26**, 104–111 (1986).
- 19) 中島和一・松末ルミ：鉱物学雑誌, **19**, 127–137 (1989).
- 20) 中島和一・松末ルミ：粘土科学, **30**, 31–38 (1990).
- 21) Broxton, D. E., Bish, D. L. and Warren, R. G.: *Clays and Clay Min.*, **35**, 89–110 (1987).
- 22) 中島和一・小泉光恵：地質学雑誌, **71**, 383 (1965).
- 23) Alietti, A., Brigatti, M. F. and Poppi, L.: *N. Jb. Mineral Mh.*, **11**, 493–501 (1977).
- 24) Nishido, H. and Otsuka, R.: *Mineral. Jour.*, **11**, 1–14 (1982).
- 25) 中牟田義博：粘土科学, **30**, 1–10 (1990).