

Na₂Al₂Si₁₀O₂₄—CaAl₂Si₁₀O₂₄—H₂O 系におけるモルデナイトと 関連鉱物の安定関係

中 島 和 一*

I 緒 言

今日、モルデナイトは続成作用、埋没変成作用、地熱作用などによる生成物として広く知られ、広義の低度変成作用の重要な指標鉱物として注目されている (COOMBS *et al.*, 1959; 吉村, 1961; 飯島・歌田, 1965; 中島・田中, 1967; SEKI *et al.*, 1972など). このモルデナイトが, (Na₂, K₂, Ca) Al₂Si₁₀O₂₄・7H₂O という理想化学式で示される, 広範囲の固溶体をなすことは良く知られているところである. そして, その SiO₂/Al₂O₃ モル比については, 理想組成からのずれが小さく, 一般に 9~10 の範囲内に入るとみて差支えないようである (HAY, 1966など)**. しかし, そのアルカリと Ca の量については, これまで K 量の乏しさ——一般に K₂O/(Na₂O+K₂O+CaO) < 0.4——とともに, Ca 量の乏しさが強調されてきた (COOMBS *et al.*, 1959; DEER *et al.*, 1963) にも拘らず, 天然モルデナイトの分析値は CaO/(Na₂O+CaO) = 0.5~0.7 程度のものがむしろ多いことを示している (SAND, 1968 など). そしてこれらのことは, モルデナイトの陽イオン交換性や合成実験結果からも支持される.

モルデナイトの合成は, BARRER 一派による Na モルデナイトの合成 (BARRER, 1948; BARRER and WHITE, 1952) など) 以来盛んに行なわれ, AMES and SAND (1958) は Ca モルデナイトを初めて合成するとともに, それが Na 型よりも高温まで安定であることを示した. そして, 標題の系に類似した Na から Ca までに至る系についても, これまでに COOMBS 他による斜長石—石英—H₂O 系と, 中島 (1964) による (Na₂, Ca)O・Al₂O₃・7SiO₂—H₂O 系の合成実験結果が発表されている. この他, ELLIS (1960) は New Zealand, Wairakei の掘穿井中の pH=5.7, 230°C の条件下において天然ガラスからモルデナイトを合成しており, DOMINE and QUOBEX (1968) はゲルからの Na モルデナイトの結晶化について検討し, pH=13 以下の弱アルカリ性環境下で結晶化が進むと述べている.

また, SAND *et al.* (1971) は Li モルデナイトの合成にも成功している. しかし, 現在においてもモルデナイトの固溶関係は明確でなく, また, その生成 P-T 条件については系統的な研究が殆んどないといえる.

本報告は, モルデナイト固溶体に関して最重要と考えられる Na₂Al₂Si₁₀O₂₄—CaAl₂Si₁₀O₂₄—H₂O 系において, モルデナイトとその関連鉱物の合成を行ない, モルデナイトを含む高シリカ系の鉱物集合の安定条件を明らかにしようとした研究の結果である. しかし, Na のみを含む系の低温部をはじめとして, まだ不十分な点が少なく, これらの点については別な機会に詳しい報告をしたいと考えている.

この報告を行なうに当り, 実験上の種々な便宜と討論をいただいた, 大阪大学産業科学研究所小泉研究室の上田智博士と大阪大学教養部久米研究室の田窪宏博士, ならびに, 実験途上で種々な援助をしていただいた, 神戸市立御影工業高等学校の木村一成氏に深く感謝する.

II 実験方法

この実験における出発物質には主に共沈ゲルを使用し, その原料にはシリカゾル (Snowtex O), 硝酸アルミニウム, 硝酸カルシウムおよび苛性ソーダを用いた. そして, 水分子を除く実験系全体の組成を代表させるため, その間を 5 等分した 6 種のゲル M₀, M₁, M₂, M₃, M₄, および M₅—それぞれ CaO/(Na₂O+CaO) モル比が 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 および 1—を調整し, さらに, Na₂O : CaO = 1 : 1 のゲル M_m を追加作成した. これらの合成ゲルはいずれも X 線的に無定形である.

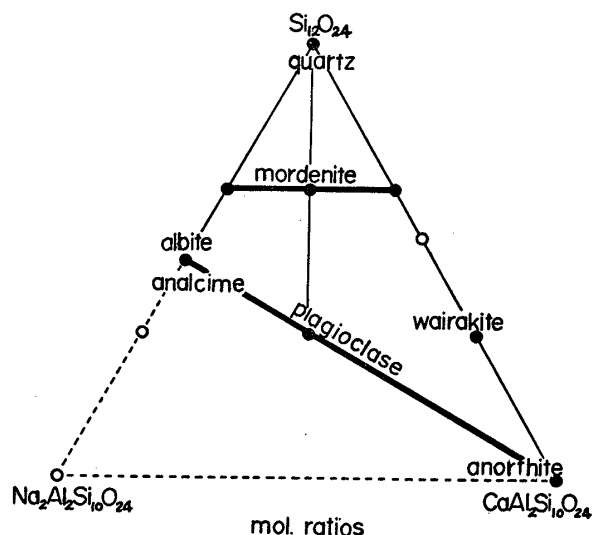
上記のゲルを一般に純水とともに小型の銀 (または金) カプセル中に密封し, テストチューブ型ボンベ式水熱合成装置を用いて実験を行なった. その全般的な実験条件は 500~3,000 bar (P_{H₂O}), 200~500°C で, 時間は温度によって適当に指定したが, 全体として 4~102 日, 300°C においては平均 3 週間かけた. 同時に, 出来るだけ真の安定条件に近づくため, 合成もしくは天然鉱物の seeding を試み, さらに流体相に 0.1N の苛性ソーダ溶液などを用いて pH の影響をも検討した.

合成生成物は X 線回折計と偏光顕微鏡により調べら

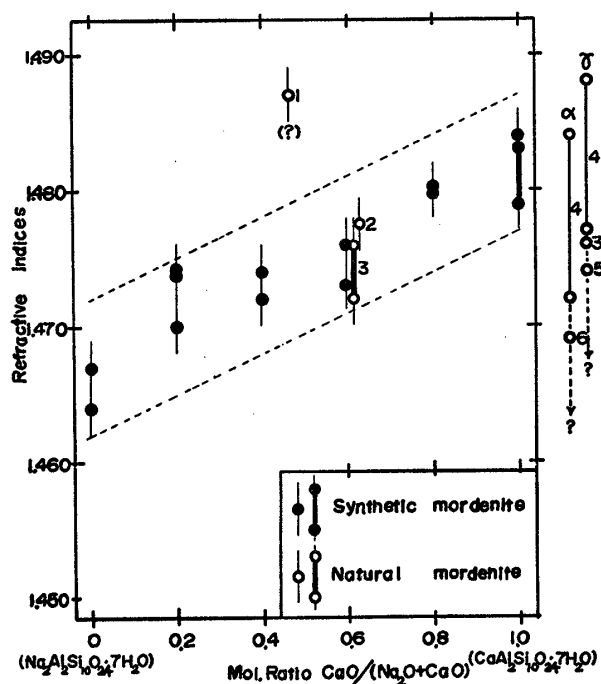
* 神戸大学教育学部地学教室

** 最近, WHITTMORE (1972) が Si/Al 原子比が 6~10 の Na モルデナイトを合成しているが, これは天然物と直接比較の対象にならない特殊なものである.

れ、その結果、モルデナイト、方沸石、ワイラカイト、斜長石、石英およびクリストバライトが同定された。これらは何れも天然において重要な鉱物であり、その単純化された化学組成が第1図に示されている。



第1図 合成相の化学組成（水分子を除く）



第2図 モルデナイトの屈折率

- 1: Idaho モルデナイト (ROSS and SHANNON, 1924)
- 2: Croatia モルデナイト (HERITSCH, 1940)
- 3: Bryansk モルデナイト (BUSHINSKY, 1950)
- 4: 天然モルデナイト一般 (DEER *et al.*, 1963)
- 5: 間瀬モルデナイト (SHIMAZU and KAWAKAMI, 1967)
- 6: 最上モルデナイト (UTADA, 1965).

* 屈折率—組成図中にその屈折率を落した天然モルデナイト3例のK量は何れも微量である。

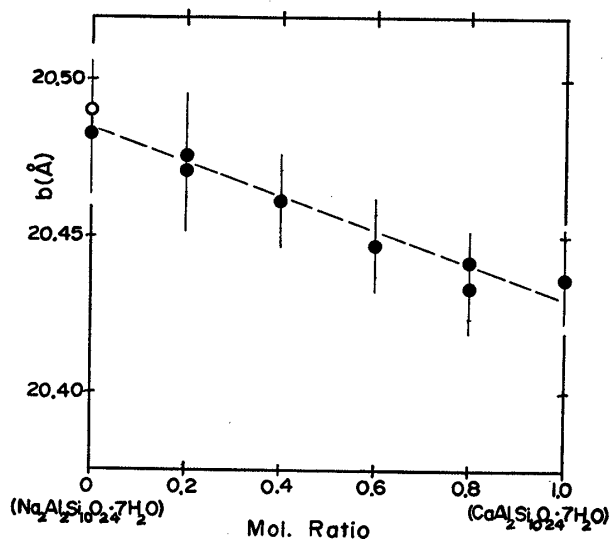
III 合 成 相

1. モルデナイト

モルデナイトは、各圧力の低温部において、すべての組成のゲルから、単一相として、もしくはシリカ鉱物とともに合成された。より高温の実験においても、単独にあるいは方沸石、ワイラカイト、斜長石などと伴って合成されることがあるが、その多くは準安定相であると考えられる。合成に際してのモルデナイトの seeding の影響はあまり明瞭でない。

合成されたモルデナイトは普通 10μ 以下の粒状もしくは針状の結晶で、針状ないし柱状のものは天然におけると同様な放射状集合をなす傾向がある。その屈折率の測定は微細なため困難であったが、平均的屈折率を主にして、測定された屈折率の値を天然モルデナイトのそれとともに第2図* にあげた。第2図の結果からモルデナイトの屈折率は、そのCa量の増加に伴ない、 1.467 ± 0.005 から 1.482 ± 0.005 まで殆んど直線的に増大するということができる。

今回得られた合成モルデナイト2例の粉末X線回折データをこれまでに基準とされてきた Scotland, Mull 島産のモルデナイトのそれとともに、第1表に示した。ただし、表にあげたモルデナイトの面指数（とくに*印）は、MEIER (1961) のNaモルデナイトについての構造解析結果から、重複した反射面の相対強度を計算することによって、筆者 (NAKAJIMA, 1973) が新しく求めたものである。表からも判るように、合成モルデナイトにお



第3図 Na~Ca モルデナイト固溶体における化学組成と格子常数bの関係

黒丸：合成モルデナイト；白丸：MEIER がイオン交換によって得た Na モルデナイト

第1表 モルデナイトの粉末X線回折データ

hkl	1		2		3			4		
	d _{obs}	I _{obs}	d _{calc}	I _{calc}	d _{obs}	I _{obs}	d _{calc}	d _{obs}	I _{obs}	d _{calc}
110	13.7	5	13.61		13.59	1	13.57	13.63	1	13.56
200	9.10	9	9.054		9.092	3	9.076	9.054	3	9.050
111	6.61	9	6.580		6.582	2	6.575	6.575	3	6.574
130	6.38	4	6.402		6.384	1	6.384	6.375	1	6.377
021	6.10	5	6.063		...	...	6.058	6.054	1	6.056
310*	5.79	5	5.797	6	5.813	2	5.802	5.790	2	5.788
221	5.03	1	5.039		...	...	5.039	...	...	5.033
131	4.871	2	4.870		...	...	4.866	...	...	4.863
330	4.525	8	4.527		4.523	4	4.526	4.516	4	4.518
420	4.143	3	4.145		...	...	4.148	4.139	1	4.138
150	3.999	9	3.997	100	3.992	8	3.992	3.988	6	3.988
241	3.846	6	3.835		3.834	2	3.833	3.829	3	3.829
002	3.763	2	3.761		...	...	3.758	3.761	1	3.758
421*	3.624	1	3.630	4	...	...	3.632	...	...	3.635
510	3.563	1	3.571		...	...	3.574	...	...	3.565
202	3.483	10	3.473	96	3.473	10	3.472	3.470	10	3.471
350*	3.393	9	3.392	56	3.391	7	3.390	3.386	6	3.385
222	3.308	1	3.290		...	...	3.288	...	...	3.286
511*	}	3.222	3.226	56	}	3.219	3.228	3.222	7	3.221
530			3.203	22			3.206	3.196	4	3.196
441	3.103	2	3.094		...	...	3.094	...	...	3.089
261*	2.946	2	2.941	9	...	...	2.938	2.934	1	2.935
402	}	2.896	2.894	19	}	2.891	2.894	}	2.892	2.891
332*			2.892	17			2.891			2.889
152	2.743	1	2.739		...	...	2.736	...	...	2.735
171*	2.700	3	2.698	6	2.696	1	2.694	2.692	1	2.692
370	2.639	1	2.634		...	...	2.632	...	...	2.629
080*	2.560	4	2.561	10	2.558	1	2.558	2.555	1	2.555
352*	2.522	5	2.519	24	2.514	2	2.517	2.514	2	2.515
280*	2.465	2	2.465	11	...	...	2.462	2.457	1	2.459
523*	2.437	2	2.438	3	...	...	2.438	...	...	2.435
223*	2.343	2	2.350	1	...	...	2.350	...	...	2.350
731*	2.299	1	2.305	1	...	...	2.307	...	...	2.302
570*	2.275	1	2.278	1	...	...	2.277	...	...	2.273
480*	2.228	2	2.230	3	...	...	2.228	2.225	1	2.225
661*	}	2.162	2.167	3	}	...	2.167	}	2.158	2.163
372*			2.158	2			2.156			2.154
821*	2.123	1	2.123	1	...	...	2.125	...	...	2.120
0.10.0*	2.047	4	2.049	3	2.046	1	2.046	2.044	2	2.044
443*	2.019	4	2.016	4	...	...	2.016	2.015	1	2.014
841*	1.998	4	1.998	5	...	...	1.999	1.994	1	1.995
680*	1.953	4	1.954	1	1.951	2	1.953	1.948	1	1.950
911*	1.936	1	1.937	1	...	...	1.939	...	...	1.934
623*	1.917	2	1.896	1	...	...	1.896	...	...	1.894
004*	1.883	4	1.880	10	1.878	2	1.879	1.887	2	1.879

1 : Mull モルデナイト (HARRIS and BRINDLEY, 1954) ; 2 : MEIER によって研究された Na モルデナイト ; 3 : 合成 CaNa モルデナイト (CN02-M₂) ; 4 : 合成 NaCa モルデナイト (CN39-M₄)

いては、その結晶化の不良の故に、(200) をはじめとする低角の反射線の相対強度が、天然モルデナイトのそれよりもかなり弱いことが多い。しかし、両者のX線回折像は基本的には同じである。上述の面指数を用いて合成モルデナイト固溶体の格子常数を求めた結果、格子常数 a ($18.13 \pm 0.05 \text{ \AA}$) と c ($7.52 \pm 0.03 \text{ \AA}$) はほぼ一定であった。これに対して格子常数 b は、第3図に示したように、 $\text{CaO}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO})$ モル比の増加に伴ない、 $2.49 \pm 0.03 \text{ \AA}$ から $2.43 \pm 0.02 \text{ \AA}$ まで殆んど直線的に縮小す

る。このような格子常数の変化に伴ない、 h と l に比し k が大きい値をとる反射線—例えば (0.10.0) や (350)—の位置も、 Ca 量の増加に従って高角に移動する。

2. 方沸石およびワイラカイト

方沸石は、比較的高圧 (2~3kb)、比較的低温 (270 °C 内外) の条件下において、純粋な Na 組成のゲルから石英とともに安定に得られ、 $\text{CaO}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO}) = 0.2$ のゲル (M₁) からモルデナイトとともに合成される場合もある。この方沸石 (+石英) の生成に及ぼす方沸石+

石英あるいは曹長石+石英の seeding の影響は明瞭でないが、0.1N 苛性ソーダ溶液の使用による方沸石+石英集合の結晶化の促進は明瞭であって、その領域の下限の温度は純水の場合に比し 20°C 程度低温側に移動する。得られた方沸石は粒状ないし半自形を呈する等方結晶で、その (639) 反射ピークの位置 (SAHA, 1951; 1961) から求めた化学組成は $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が 5.4~6.0 であった*。

ワイラカイトは、中～高压、中温 (380°C 内外) の条件下において、純粋 Ca 組成のゲルから石英とともに安定に得られ、 $\text{CaO}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO})$ モル比が 0.8 のゲルからモルデナイトとともに合成される場合もある。その生成は、ワイラカイト+石英または灰長石+石英の seeding により促進される。このワイラカイトは、鏡下において、粒状ないし半自形を呈し、弱い複屈折性を示す。その 42θ (004-400) (SEKI, 1968; LIU, 1970) の検討結果、秩序ワイラカイトと無秩序ワイラカイトの両方が認められ、多くはその中間的なものであるといえる。

3. 斜 長 石

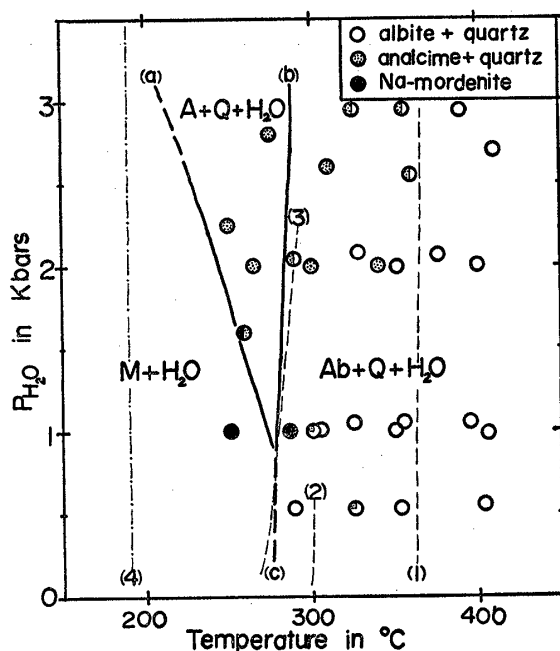
斜長石は、各圧力の高温部において、すべての組成のゲルから石英とともに合成され、上記の沸石類からの斜長石 (+石英) への反応は、斜長石+石英の seeding により促進された。このものは鏡下において小型柱状の結晶として見られる場合が多い。その X 線回折像 (SMITH, 1956; SMITH and GAY, 1958) の検討から、何れも高温型かそれに近いもので、殆んどのものが出発物質の $\text{CaO}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO})$ モル比を保持しているとみなされる。

4. シ リ カ 鉱 物

石英とクリストバライトはすべての組成のゲルから得られ、一般に粒状を呈する。このうち石英は、中～高温部を主にして広い温度範囲で安定に合成され、一方、クリストバライトは、主に低温部においてモルデナイトとともに得られた。

IV $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}-\text{H}_2\text{O}$ 系

この系については前述のように低温部を主として実験データが不足しているが、これまでに得られた代表的な実験結果と、それから推定された反応曲線 a, b および c** を第 4 図に示した。なお、第 4 図を含む以下の図における実験結果は流体相に純水を用いた場合を主とし、その表示に当っては、なるべく長期の合成実験結果を示すようにし、また、seeding の影響の認められる場合に



第 4 図 $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}-\text{H}_2\text{O}$ 系

はその結果をあげた。

ここで問題にする系は、本来ヒスイ輝石 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$)、石英 (SiO_2) および H_2O を端成分とする 3 成分系の一部をなすと考えられる。今回の実験条件下では、第 4 図のように、Na モルデナイト (+石英) + H_2O 、方沸石+石英+ H_2O 、および曹長石+石英+ H_2O の 3 組合わせが安定に存在し、温度の上昇に伴ない、それらの間に次のような 3 反応が起こるとみなされる。

- Na モルデナイト $\rightarrow$ 方沸石 + 4 石英 + $4\text{H}_2\text{O}$
- 方沸石 + 4 石英 $\rightarrow$ 曹長石 + 4 石英 + $3\text{H}_2\text{O}$
- Na モルデナイト $\rightarrow$ 曹長石 + 4 石英 + $7\text{H}_2\text{O}$

以上の反応のうち a の反応境界が負の勾配を持つとみなされることは注目されるべきで、その理由として、モルデナイトが他相より大きい体積を持つ (ΔV が負となる) ことがあげられる。そして、第 4 図に示した反応関係を認めるとすると、この系の 1 kb, 280°C 付近に不変点 (5 重点) があることとなる。

上記の結果を、これまでに行なわれたいくつかの合成実験結果と比較すると、まず Na モルデナイトの領域に関して、COOMBS らのガラスや酸化物混合を用いた実験と、BARRER and WHITE; AMES and SAND; AMES (1963); SENDEROV (1963, 1968) などのゲルを用いた実験の結果があり、このうち、ガラスやゲルを出発物質と

* この値は天然方沸石の化学組成についてのこれまでのデータと一致している。

** 反応曲線を推定するに当っては、 $(\text{Na}_2, \text{Ca}) \text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}-\text{H}_2\text{O}$ 系の各圧力における TX 図も参考にした。

して合成したモルデナイトの領域は BARRER らによるものを除き、今回の実験結果と大きな相違はない。これに対して、酸化物混合（とくにそのシリカ相に石英）を出発物質に用いた実験においては、モルデナイトが合成されにくく、その領域の上限は今回の実験で推定された位置から 100°C 以上も低温の処にある場合がある。このような点に関して、ゲルのような活性な出発物質の使用と、アルカリ度および pH の低い環境によってもたらされる高いシリカ活動度が、モルデナイトのような高シリカ物質の生成領域を広げることがすでに知られており (COOMBS *et al.*, 1959; SENDEROV, 1963 など)、今回の結果も全体としてこのことを支持している。

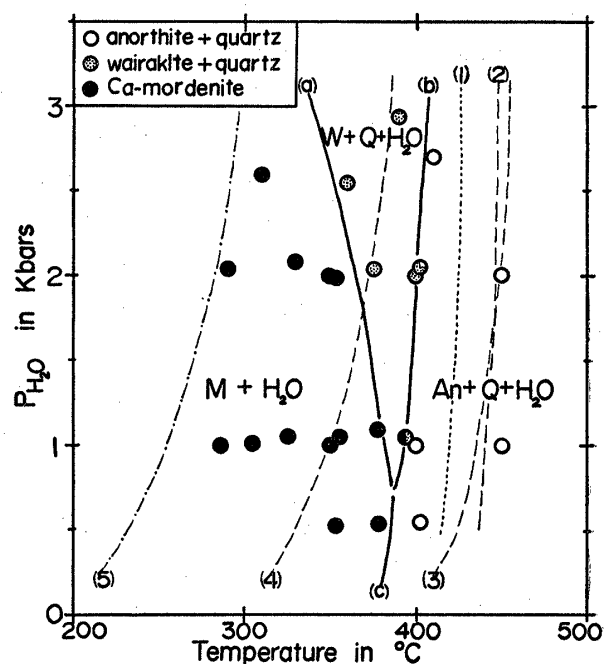
次に、関連する方沸石（＋石英）領域の上限についてみると、これまでに SAHA (1961) が出発物質にガラスを用いて得た方沸石→曹長石＋H₂O の反応線（第 4 図の曲線 1）、FYFE (FYFE *et al.*, 1958) が酸化物混合を用いて得た方沸石＋石英→曹長石＋石英＋H₂O の反応線（図の曲線 2）、COOMBS らが酸化物混合を用いて得た方沸石＋石英→曹長石＋石英＋H₂O の反応線（図の曲線 3）などが発表されている。そして、今回ゲルを用いて得た曲線 b と COOMBS らの曲線 3 が、出発物質に違いがあるにも拘らず、殆んど一致しているのが注目される。なお、CAMPBELL and FYFE (1965) や THOMPSON (1971) は、方沸石（理想組成）＋石英→曹長石＋H₂O という反応を想定し、熱力学データと reaction-rate 法による実験とから、その反応境界（第 4 図の曲線 4）が 190°C 付近にあり、負の勾配を持っていると述べている。

V CaAl₂Si₁₀O₂₄—H₂O 系

この系について今回行なった代表的な実験結果と、それから得られた反応曲線 a, b および c を第 5 図に示した。この系は、灰長石 (CaO · Al₂O₃ · 2SiO₂)—石英 (SiO₂)—H₂O 系の一部をなすものである。そして、今回の実験条件下では、Ca モルデナイト（＋石英）＋H₂O、ワイラカイト＋石英＋H₂O、および灰長石＋石英＋H₂O の組合せが安定で、それらの間に温度の上昇に伴ない次のような反応が起こるといえる。

- a. Ca モルデナイト→ワイラカイト＋6 石英＋5H₂O
- b. ワイラカイト＋6 石英→灰長石＋10 石英＋2H₂O
- c. Ca モルデナイト→灰長石＋10 石英＋7H₂O

この場合においても、反応線 a の勾配が負であることは特筆すべきである。そして、第 5 図に従うと、この系の



第 5 図 CaAl₂Si₁₀O₂₄—H₂O 系

0.5+kb, 385°C 付近に 5 重点があることになる。

上記の結果に関連する幾つかの合成実験結果と比べると、FYFE (COOMBS *et al.*, 1959) は、出発物質にローソン石無定形シリカを用いた実験から、Ca モルデナイト領域の＋上限として第 5 図の曲線 1 を得ている。この他、COOMBS らのガラスや酸化物混合を用いた実験、AMES and SAND および BARRER and DENNY (1961) のゲルを用いた実験などによっても、Ca モルデナイトの領域が部分的に示されており、BARRER らによるものを除けば、これらの実験による Ca モルデナイトの領域は、今回の実験によるそれとほぼ一致している。そして、この Ca を含む系においても、出発物質に酸化物混合を用いた実験では、モルデナイト領域の上限がより低温側にある傾向が認められる。

次いで、ワイラカイト（＋石英）→灰長石＋石英＋H₂O の反応境界に関して述べると、FYFE (FYFE *et al.*, 1958; COOMBS *et al.*, 1959) は、モルデナイトから変化し、準安定であると考えられるワイラカイト（＋石英？）の上限として第 5 図の曲線 2 を与えている。また、LIU (1970; 1971) は、出発物質に酸化物混合または鉱物混合を使用した実験から、無秩序ワイラカイトの上限として図の曲線 3 を、秩序ワイラカイトの上限として図の曲線 4 を得ている*。そして、今回ゲルを用いた実験から得られたワイラカイト＋石英→灰長石＋石英＋H₂O

* 第 4 図の曲線 5 は、LIU (1971) によって与えられた濁沸石領域の上限の線を参考までに示したものである。

の反線曲線bは, Liou によって与えられた2つのワイラカイト→灰長石+石英+ H_2O 反応線のほぼ中間的位置にある. このことは, 今回の実験で合成されたワイラカイトの多くが秩序—無秩序の中間的なものであることに対応しており, ワイラカイトの上限が系の組成や出発物質の違いに殆んどよらないことを示していると考えられる.

VI $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}$ — $\text{CaAl}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}$ — H_2O 系

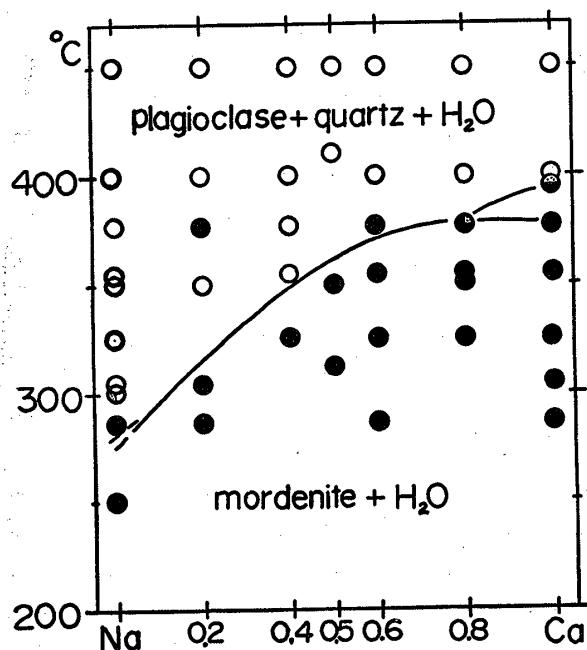
各圧力断面における温度—組成関係を述べることににより, この系全体の実験結果について以下に報告する. まず **0.5 kb** においては, 全組成を通じて, 低温側にモルデナイト(+石英)+ H_2O , 高温側に斜長石+石英+ H_2O という2つの組み合わせのみが安定にみられ, その領域の境界線は, 純粋な Na 組成から純粋な Ca 組成にかけてほぼ直線的に高温側に移動するが, NaCa 中間組成において多少高温側に張出す. 次に **1 kb** における TX 関係について述べると, 第6図に示したように, モルデナイト+ H_2O と斜長石+石英+ H_2O の境界線が, NaCa 中間組成において 0.5 kb におけるよりも高温側に凸となり, 同時に, 純粋 Ca 組成を中心に新しくワイラカイト+石英+ H_2O の領域が現われる. **2 kb** と **3 kb** においては, 純粋 Na 組成中心に方沸石+石英+ H_2O の領域も現われる. そして, 高压になる程, モルデナイト+ H_2O 領域の上限の線の曲率が大となり, 同時に, 方沸石あるいはワイラカイト+石英+ H_2O の領域が広くなる. 以上の各圧

力条件を通じて, モルデナイトの得られる最高温度は $\text{CaO}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO})$ モル比が0.7の付近にあり, その値は 380°C 内外である.

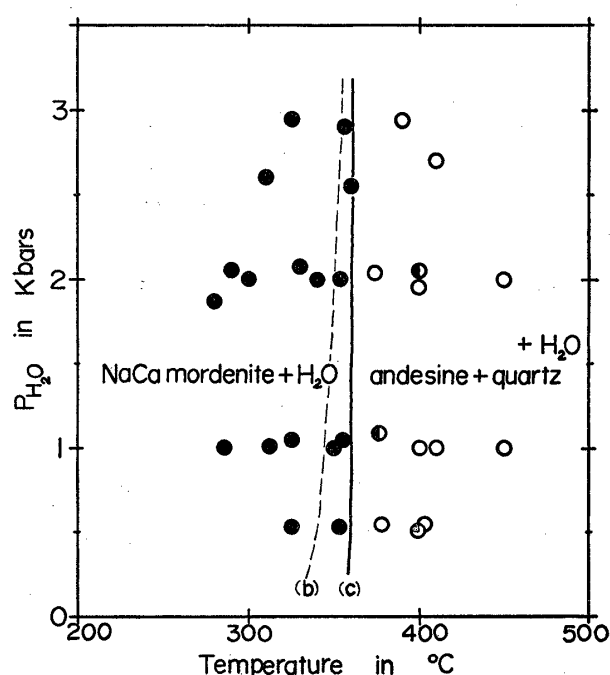
上記の結果を, COOMBS *et al.* (1959) が斜長石—石英— H_2O 系 (その $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ モル比は10以下の場合が多い) について得た結果と, 中島 (1964) の $(\text{Na}_2, \text{Ca})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2$ — H_2O 系についての実験結果に比較すると, 今回の実験において方沸石もしくはワイラカイトが現われる範囲が限られている点を除けば, 全体として類似の傾向を示している. そして, この方沸石—ワイラカイトの見られる領域の大小は, 主に実験系の組成の差に帰されるようである.

上に関連して, ここで問題にしている $(\text{Na}_2, \text{Ca})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2$ — H_2O 系は, 本来, 曹長石 (またはヒスイ輝石), 灰長石, 石英および H_2O を端成分とする4成分系の一部をなすものであって, モルデナイト (Caに富む)+斜長石 (Naに富む)+石英+ H_2O , ワイラカイト+斜長石 (Naに富む)+石英+ H_2O などの4相領域が安定に存在することが期待される. しかし, 今回の実験結果からは, はっきりした4相共存の領域が認められなかった. そして, この点については今後詳細な検討をする必要があると考えているが, その原因の一つは, モルデナイトが NaCa 中間組成を中心にした広い固溶体をつくり, 今回の実験がそのモルデナイト組成そのものについて行なわれたことにあると考えられる.

最後に, $\text{Na}_2\text{O}:\text{CaO}$ モル比が 1:1 である中間組成

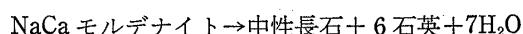


第6図 $(1-n)\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2$ — H_2O 系の 1 kb における断面



第7図 $\text{NaCa}_{1/2}\text{Si}_{10}\text{O}_{24}$ — H_2O 系

の系について得られた結果を第7図に示した。ただし、図の実験結果には、中間組成のゲル (Mm) そのものについての直接的な実験結果とともに、その両側のゲル (M₂ と M₃) の実験結果から内挿により求めたものも含まれている。第7図の結果から明らかなように、この系においては NaCa モルデナイト (+石英) + H₂O と、中性長石 + 石英 + H₂O の組合わせしか認められず、その間の反応：



の境界線として曲線 c が得られた*。また、第7図の曲線 b は、筆者による NaCa_{1/2}O · Al₂O₃ · 4SiO₂—H₂O 系と NaCa_{1/2}O · Al₂O₃ · 7SiO₂—H₂O 系の合成実験 (中島, 1963; 1964) から得られた、NaCa 方沸石 (+石英) → 中性長石 (+石英) + H₂O の反応境界線で、今回の実験結果と矛盾しない。

Ⅶ 考 察

1. 実験結果の安定性について

今回の実験についての問題点の一つは、種々の努力を行なったにも拘らず、逆反応を確認できなかったことにある。従って、できるだけ長期の実験や seeding により、平衡状態に相当近づけることができたとは言えるが、真の安定関係を得ているとは断言できない。そして、天然データ (STEINER, 1955; BROWN and ELLIS, 1970) などに比較した場合、その間に種々な仮定を設けうとしても、今回の実験結果はやや高い温度値を与えているようである。

さらに、安定境界に及ぼす出発物質の問題があり、これまでの安定関係の研究においてはゲルを避ける傾向があった。しかし、方沸石やワイラカイトの関与する領域の上限に関する限り、今回ゲルを出発物質に用いて得られた実験結果は、ガラスや酸化物混合による結果と良く一致しており、共沈ゲルを用いても特別な支障はないといえる。これに対して、モルデナイトの領域に関しては、前述のように、ガラスやゲルのような活性物質による結果と、酸化物混合 (とくにそのシリカ相に石英) を用いた結果とで相当な違いがある。しかし、天然のモルデナイトや方沸石の殆んどは火山ガラスからこそ生じているのであって、この意味ではガラスやゲルからのモルデナイトなどの合成の方が天然に近いといえる。確かにゲルやガラスはモルデナイト領域の上限をより高温に設定させる。しかし、これは主にそれがもつ高いシリカ活

動度によるのであって、単純に安定境界からのずれが大きいとはいえない。

2. 地質学的適用

この研究により、モルデナイトが純粋な Na 組成から純粋な Ca 組成までに至る連続固溶体をなすことが確認され、さらに①Ca (または Na) モルデナイト → ワイラカイト (または方沸石) + 石英 + H₂O の反応曲線が負の勾配を持つこと、②上の反応線は、0.5 kb (または 1 kb) において、ワイラカイト (または方沸石) + 石英 → 灰長石 (または曹長石) + 石英 + H₂O の反応線と交わり (5 重点を作り) 得ること、③NaCa 中間組成のモルデナイトは相対的に広い生成温度領域をもち、CaO/(Na₂O + CaO) = 0.7 付近で最高の約 380℃ まで安定であること、④この NaCa モルデナイトを主にして、モルデナイト → 斜長石 + 石英 + H₂O の反応が起こり得ること、などが明らかになった。

以上の実験結果を一般の沸石帯の研究に適用した場合、これまでの天然モルデナイトの領域 (例えば UTADA, 1965) は、実際以上に浅部に限定されていたように思われる。このことに関連して、筆者ら (中島・田中, 1967; 中島, 1968) は、和泉山脈中部の和泉層群において、モルデナイト帯が方沸石帯の下限またはそれ以下の深さにまで及んでいることを指摘するとともに、下位にあるモルデナイトには NaCa 中間組成—CaO/(Na₂O + CaO) = 0.7—のものがみられること、モルデナイトの生じている岩石は何れも細粒、緻密なものであること、などを報告した。また SEKI *et al.* (1972) も、東丹沢山地の第三系の沸石帯を主にした研究から、モルデナイトが低度変成作用における安定な鉱物であることを論じるとともに、その生成範囲が濁沸石亜相をも含む沸石相全域に及ぶこと、モルデナイトは濁沸石に比してシリカに富み、Na に富む (NaCa 質の) 環境下で生じたことなどを述べており、これらの天然データは上述の実験結果と良く対応している。このような点から考えて、天然モルデナイトについても、今後その化学組成との関連において生成条件がより明確にされることが期待される。

さらに、モデルナイト岩が、方沸石岩や濁沸石岩に比しより細粒、緻密なガラス質凝灰岩であることは、和泉山脈や東丹沢山地の例をはじめとして、殆んどの場所の沸石帯でいえるようである。このことの説明として、筆者らは先に $\text{PH}_2\text{O} < \text{Ptotal}$ の違いをあげ、また、SEKI らは海水保持の差異を論じた。しかし、その主要な原因は、前述の議論から考えて、モルデナイトを含む凝灰岩の高いシリカ活動度にあると推定される。この意味では、一般の化学分析により得られる岩石のシリカ量の他

* この反応境界線 c の高温延長を明らかにするため、ピストンシリンダーによる 7 kb と 13 kb の合成実験をも試みたが、モルデナイトを得るには至らなかった。

に、そのシリカがガラスとしてどれだけあり、鉱物としてどれだけ存在するかというようなことが、今後詳しく検討されなければならないといえよう。

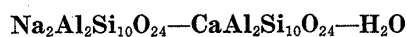
文 献

- AMES, L. L. (1963), Synthesis of a clinoptilolite-like zeolite. *Am. Min.*, vol. 48, p. 1372-1381.
- and L. B. SAND (1958), Hydrothermal synthesis of wairakite and calcium mordenite. *Am. Min.* vol. 43, p. 476-480.
- BARRER, R. M. (1948), Syntheses and reaction of mordenite. *Jour. Chem. Soc. London*, p. 2158-2163.
- and P. J. DENNY (1961), Hydrothermal chemistry of the silicates, Part X, A partial study of the field $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. *Jour. Chem. Soc. London*, p. 983-1000.
- and E. A. D. WHITE (1952), Hydrothermal chemistry of the silicates, Part II, Synthetic crystalline sodium aluminosilicates. *Jour. Chem. Soc. London*, p. 1561-1571.
- BROWN, P. R. J. and A. J. ELLIS (1970), The Ohaki-Broadland hydrothermal area, New Zealand: Mineralogy and related geochemistry. *Am. Jour. Sci.*, vol. 269, p. 97-131.
- CAMPBELL, A. S., and W. S. FYFE (1965), Analcime-albite equilibria. *Am. Jour. Sci.*, vol. 263, p. 807-816.
- COOMBS, D. S., A. J. ELLIS, W. S. FYFE and A. M. TAYLOR (1959), The zeolite facies, with comments on the interpretation of hydrothermal syntheses. *Geoch. Cosmoch. Acta*, vol. 17, p. 53-107.
- DEER, W. A., R. A. HOWIE and J. ZUSSMANN (1963), *Rock-forming minerals*, vol. 4, Framework silicates. Longmans.
- DOMINE, D. and J. QUOBEX (1968), Synthesis of mordenite. *Molecular sieves*, p. 78-84. Soc. Chem. Industry.
- ELLIS, A. J. (1960), Mordenite synthesis in a natural hydrothermal solutions. *Geoch. Cosmoch. Acta*, vol. 19, p. 145-146.
- FYFE, W. S., F. J. TURNER and J. VERHOOGEN (1958), *Metamorphic reactions and metamorphic facies*. Geol. Soc. Am. Mem. 73.
- HARRIS, P. G. and G. W. BRINDLEY (1954), Mordenite as an alteration product of a pitchstone glass. *Am. Min.*, vol. 39, p. 819-829.
- HAY, R. A. (1966), *Zeolites and zeolitic reactions in sedimentary rocks*. GSA Special paper 85.
- 飯島東・歌田実 (1965), 堆積岩中の沸石類, とくにその堆積環境と帯状分布. 地質雑, vol. 71, p. 56-65.
- LIU, J. G. (1970), Synthesis and stability relations of wairakite, $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Contr. Min. Pert.*, vol. 27, p. 259-282.
- (1971), P-T stabilities of laumontite, wairakite, lawsonite, and related minerals in the system $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. *Jour. petr.*, vol. 12, p. 379-411.
- MEIER, W. M. (1961), The crystal structure of mordenite (ptilolite). *Zeit. Krist.*, vol. 115, p. 439-450.
- 中島和一 (1964), 高シリカフッ石の合成とその意義. 鉱物雑, vol. 7, p. 23-32.
- (1968), 地角斜堆積物の続成・変質, とくに沸石質変質について. 地質学論集, no. 1, p. 47-52.
- NAKAJIMA, W. (1973), Indexing of X-ray powder data for mordenite. *Bull. Fac. Educ. Kobe Univ.*, vol. 48, p. 85-90.
- 中島和一・田中啓策 (1967), 和泉山脈中部の和泉層群における含沸石凝灰岩, とくに含モルデン沸石凝灰岩および濁沸石凝灰岩. 地質雑, vol. 73, p. 237-245.
- SAHA, P. (1959), Geochemical and X-ray investigations of natural and synthetic analcites. *Am. Min.*, vol. 44, p. 300-313.
- (1961), The system NaAlSiO_4 (nepheline)- NaAlSiO_8 (albite)- H_2O . *Am. Min.*, vol. 46, p. 859-884.
- SAND, L. B. (1968), Synthesis of large-pore and small-pore mordenites. *Molecular sieves*, p. 71-77. Soc. Chem. Industry.
- SAND, M. L., W. S. COBLENTZ and L. B. SAND (1971), Synthesis of lithium and lithium, sodium mordenites. *Molecular sieve zeolite-I*, p. 127-134. Am. Chem. Soc.
- SEKI, Y. (1968), Synthesized wairakites: their difference from natural wairakites. *Jour. Geol. Soc. Jap.*, vol. 74, p. 457-458.
- , Y. OKI, S. ODAKA and K. OZAWA (1972), Stability of mordenite in zeolite facies metamorphism of the Oyama-Isehara district, east Tanzawa Mountains, Central Japan. *Jour. Geol. Soc. Jap.*, vol. 78, p. 145-160.
- SENDEROV, E. E. (1963), Crystallization of mordenite under hydrothermal conditions. *Geochemistry*, p. 848-859.
- SHIMAZU, M. and T. KAWAKAMI (1967), Distribution of zeolite and other minerals in the Maze basalts, Niigata Pref., Japan. *Sci. Rep. Niigata Univ.*, E, no. 1, p. 17-32.
- SMITH, J. V. (1956), The powder pattern and lattice parameters of plagioclase feldspars I. The soda-rich plagioclases. *Min. Mag.*, vol. 31, p. 47-68.
- and P. GAY (1958), The powder patterns and lattice parameters of plagioclase feldspars

- II. *Min. Mag.*, vol. 31, p. 744-762.
- STEINER, A. (1955), Hydrothermal rock alteration at Wairakei, New Zealand. *Econ. Geol.*, vol. 48, p. 1-13.
- THOMPSON, A. B. (1971), Analcite-albite equilibria at low temperatures. *Am. Jour. Sci.*, vol. 271, p. 79-92.
- UTADA, M. (1965), Zonal distribution of authigenic

- zeolites in the Tertiary pyroclastic rocks in Mogami district, Yamagata Pref., *Sci. Papers Coll. Gen. Educ. Univ. Tokyo*, no. 15, p. 173-216.
- WHITTEMORE, O. J. (1972), Synthesis of silicious mordenites. *Am. Min.*, vol. 57, p. 1146-1151.
- 吉村尚久 (1961), 北海道渡島福島地域の中新世火山碎屑岩中の沸石. *地質雑*, vol. 67, p. 578-583.

Stability relations of mordenite and related minerals in the system



Waitsu NAKAJIMA

(Abstract)

The system Na₂Al₂Si₁₀O₂₄—CaAl₂Si₁₀O₂₄—H₂O has been investigated, using gels as the starting material, in the temperature range 200~500°C, at 500~3,000 bar P_{H₂O}. Mordenite, analcime, wairakite, plagioclase, quartz and cristobalite were synthesized. The mordenite exhibits a continuous solid solution whose composition ranges from Na₂Al₂Si₁₀O₂₄•7H₂O to CaAl₂Si₁₀O₂₄•7H₂O, and SiO₂/Al₂O₃ ratios of the analcime are from 5.4 to 6.0.

The following dehydration reactions were found:

- (a) Na-(or Ca-) mordenite → analcime (or wairakite) + quartz + H₂O
- (b) analcime (or wairakite) + quartz → albite (or anorthite) + quartz + H₂O
- (c) mordenite s.s. → plagioclase + quartz + H₂O.

The boundary curve for the reaction (a) has characteristically negative slope, probably owing to the ano-

malous large volume of mordenite, and the curves intersect with the reaction curve (b) at about 280°C, 1kbar in the pure Na system and at about 385°C, 0.5+ kb in the pure Ca system. Temperatures of stability limits of intermediate NaCa mordenites were relatively high, and the maximum temperature of mordenite stability, was about 380°C at the composition of CaO/(Na₂O+CaO) ≐ 0.7. The NaCa-mordenites changed immediately into plagioclase+quartz+H₂O assemblages within the all pressure region investigated.

Above results were applied to natural high-silica assemblages, and the stability relations of mordenite and related minerals were discussed in connections with the wide compositional range of mordenite and the high silica-activity in mordenite rock.