

火山ガラスからの沸石の合成-その2-

著者	知識 正和, 富田 克利, 河野 元治
雑誌名	鹿児島大学理学部紀要. 地学・生物学
巻	29
ページ	35-50
別言語のタイトル	Synthesis of Zeolites from Volcanic Glass-Part 2-
URL	http://hdl.handle.net/10232/00009996

火山ガラスからの沸石の合成 — その 2 —

知識正和¹⁾・富田克利²⁾・河野元治³⁾

(1996年9月9日受理)

Synthesis of Zeolites from Volcanic Glass —Part 2—

Masakazu CHISHIKI¹⁾, Katsutoshi TOMITA²⁾ and Motoharu KAWANO³⁾

Abstract

“Shirasu” is the term used for the non-welded type of pyroclastic flow deposits that are widely distributed in South Kyushu. Experimental alteration of the “Shirasu” was performed in alkaline solutions and reaction analysis was carried out with the temperature of the solution maintained at 100°C under atmospheric pressure. Reaction results of the Shirasu, NaOH and KOH solutions were examined with the experimental time from 21 hours to 61 days. The products were identified by X-ray powder diffraction, thermogravimetric-differential thermal analysis, infrared absorption analysis and scanning electron microscopic observation. Na-chabazite was formed in early stage and later altered to analcime with increasing reaction time. Na-P zeolite and mixed-layer minerals also occurred during this reaction. Mineralogical characteristics of produced zeolites and mixed-layer minerals were investigated.

Key words: Volcanic glass, Zeolite, Mixed layer mineral

¹⁾ 鹿児島県立鹿児島聾学校 〒890 鹿児島市草牟田2丁目53-54
Kagoshima School for the Deaf, 2-53-54 Somuta, Kagoshima 890, Japan

²⁾ 鹿児島大学理学部地学教室 〒890 鹿児島市郡元1丁目21-35
Institute of Earth Sciences, Faculty of Science, Kagoshima University, 1-21-35 Korimoto, Kagoshima 890, Japan

³⁾ 鹿児島大学農学部生物環境学教室 〒890 鹿児島市郡元1丁目21-24
Department of Environmental Sciences and Technology, Faculty of Agriculture, Kagoshima University, 1-21-24 Korimoto, Kagoshima 890, Japan

I. はじめに

“シラス”は、主に南九州に広く分布する、白色の珪長質火砕流堆積物の非溶結部に対する一般名称である。地質学的にさまざまな年代の火砕流堆積物に分類されているが、広範囲に分布し、大量に存在するのは、約22,000年前に、現在の錦江湾（鹿児島湾）内を噴出源として発生した、入戸（Ito）火砕流堆積物である。

入戸火砕流堆積物は、組成の80wt%以上が火山ガラスである（Oba *et al.*, 1980）。その風化生成物としては、10 Å halloysite, 7 Å halloysite, smectite, chlorite などの粘土鉱物が報告されている（富田・大西, 1976; 知識ら, 1992）。

入戸火砕流堆積物を出発物質とした鉱物合成実験は、多数行われている。その反応生成物の大部分は、沸石類であるが、smectite, あるいは、日高・富田（1992）では、10 Å halloysite の合成の報告がある。また、知識ら（1992）は、シラス中に erionite の産出を報告した。

筆者らは、シラスを出発物質として生成する諸鉱物を明らかにするために、アルカリ水溶液中でシラスを煮沸する合成実験を行った。その生成物質について、X線粉末回折分析、示差熱分析、示差熱重量分析、赤外分光分析および走査電子顕微鏡観察を行い、物性等を明らかにし、その生成の様式について考察を加えた。前号においては、主な試薬として、NaOH, KCl を用いたが、今回は、NaOH および KOH を用いた合成実験について報告する。

II. 試料および実験

1. 出発物質

南九州の広範囲に分布する“シラス”は、火砕流堆積物の非溶結部に対する用語である。合成実験に用いたシラスは、鹿児島市護国神社の入戸火砕流堆積物の崖から採取したものである。このシラスの化学分析値を Table 1 に示す。

シラスは、メノウの乳鉢で指頭に感じなくなる程度まで磨碎し、これを合成実験の出発物質として用いた。

2. 合成実験

テフロン製三角フラスコに既定量の薬品を入れ、蒸留水を加えて100ccにする。このフラスコの口にリービヒ冷却管を接続し、ホットプレート上に設置し、加熱する。溶液が沸騰したら、既定量の磨碎したシラスをフラスコに加える。既定の反応時間が経過したあと、加熱を止め、フラスコに蒸留水を注ぎ冷却する。フラスコの内容を濾過し、さらに残存試薬を除去するために、蒸留水で濾紙上を数回洗浄した。濾液に関する分析は行わなかった。

濾紙上の固体は、風乾させて回収した。これをシラスを出発物質とした合成生成物とした。実施した合成実験における、シラスの量、試薬の種類および量、反応時間を試料番号とともに、Tables 2 および 3 に示す。

3. 分析

合成生成物の同定および諸性質の解明のために、X線粉末回折分析（XRD）、示差熱分析（DTA）、赤外分光分析（IR）、および走査電子顕微鏡観察（SEM）を行った。

Table 1. Chemical composition of the starting material "Shirasu."

SiO ₂	71.40 wt%
TiO ₂	0.25
Al ₂ O ₃	13.65
Fe ₂ O ₃	0.76
FeO	1.55
MnO	0.04
MgO	0.48
CaO	1.88
Na ₂ O	3.36
K ₂ O	2.70
H ₂ O+	3.40
H ₂ O-	0.62
P ₂ O ₅	0.05
Total	100.14

Data from Tomita *et al.* (1969)

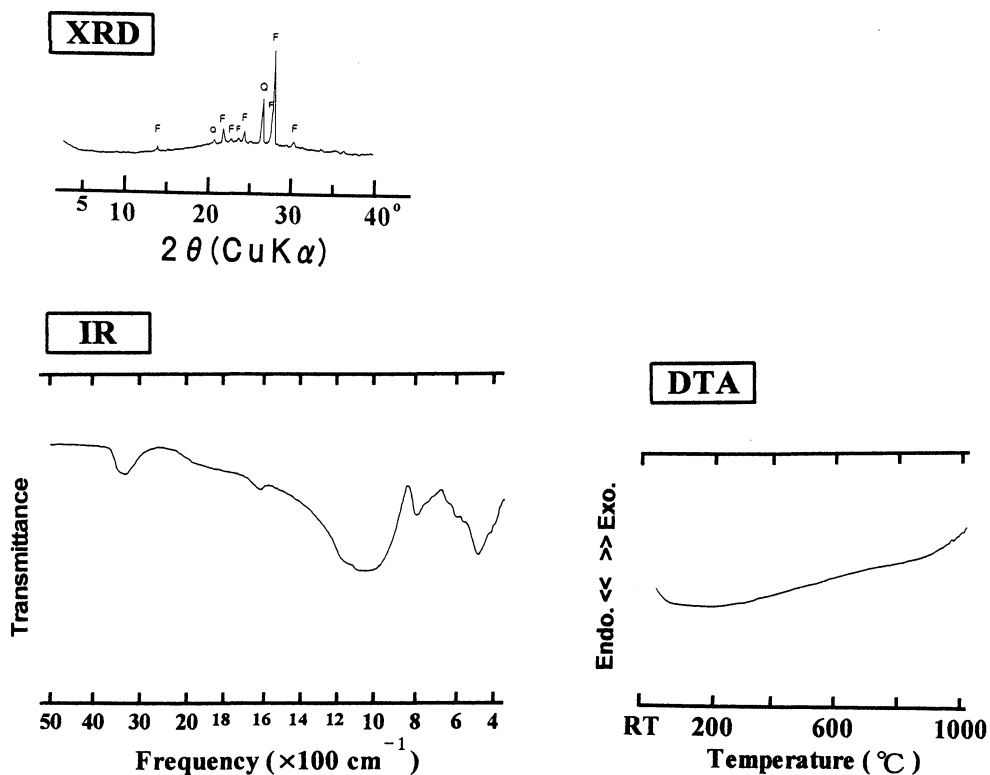


Fig. 1 X-ray diffraction pattern, infrared absorption spectrum and differential thermal analysis curve of Shirasu.
F : feldspars, Q : quartz.

(1) X線粉末回折分析 (XRD)

少量の合成生成物を蒸留水中に懸濁させ、これをガラス板上に風乾させたものを XRD 用試料とした。X線回折装置は、Rigaku 製 Geigerflex を、使用条件；30KV-15mA, Ni-filtered CuK α 線, divergence および scattering slits 1/2°, scan speed 1°/min, time constant 4 で用いた。

(2) 示差熱重量分析 (TG-DTA)

合成生成物 10~30mg を秤量し TG-DTA 用試料とした。示差熱重量分析装置は、Rigaku 製 PTC-10A に TG controller を接続したもので、使用条件；昇温速度10°C/min, 測定温度範囲は室温から1000°C, 直流増幅50 μ V で用いた。

(3) 赤外分光分析 (IR)

合成生成物は、KBr 錠剤法により分析した。赤外分光分析装置は、JASCO 製 A-302 を用い、5040から330 cm^{-1} の範囲を測定した。

(4) 走査電子顕微鏡観察 (SEM)

SEM 用試料は、合成生成物から適当量を取り出して、Pd-Au 蒸着させたものを用いた。走査電子顕微鏡は、JEOL 製 JSM-25S II を、加速電圧15あるいは25KV で用いた。

Ⅲ. 結果および考察

出発物質であるシラスの XRD パターン, DTA 曲線, IR 吸収スペクトルを, Fig. 1 に示す。XRD パターンから, シラスを構成する鉱物は, feldspar, quartz であるが, 大部分は火山ガラスである。

シラスを出発物質とした合成実験の生成物の同定結果を Tables 2 および 3 に示す。Table 2 は, 試薬として NaOH あるいは KOH のいずれかを用いた合成実験であり, Table 3 は, NaOH および KOH の割合を変えて行ったものである。

Table 2 に示した一連の合成実験について述べる。

E31 は, シラスを純水中で 5 日間反応させてみたものであるが, 反応生成物としての鉱物は認められなかった。また, E32 と E51 は, シラス/KOH 質量比を 1 にして, 溶液の濃度を変えて行った合成実験である。E51 は E32 よりも反応時間が長い, 合成生成物は認められなかった。これは, 溶液の濃度が, E51 よりも E32 の方が濃度が高く, 反応速度が速いためと考えられる。

E50, E35, および E37 は, シラス 0.2g に対し KOH を約 0.4g を加えた合成実験を, 反応時間の順に比較したものである。これらの XRD パターンを Fig. 2 に示し, IR 吸収スペクトルおよび TG-DTA 曲線を Fig. 3 に示す。

E37 の XRD パターン (Fig. 2-3) では, 6~8° 2 θ 付近に, 小さく緩やかなピークが認められ, TG 曲線 (Fig. 3) においても, 200°C 前後に質量減が認められるため, E37 においては, mixed layer mineral の生成の可能性が高い。

Fig. 4 に E35 の SEM 写真を示す。火山ガラス表面の溶脱の様子 (Fig. 4-C, D) や鉱物の生成の状態 (Fig. 4-A, B, D) が見られる。Fig. 4-B では, Na-chabazite の結晶が密集して生成していた。

E33 および E38 は, シラス 0.20g, 反応時間 11 日に対し, KOH の濃度がそれぞれ 0.50g, 0.71g であるが, 濃度が高い E38 で Na-chabazite の生成が認められた。また, 反応時間の長

Table 2. Experimental conditions and synthetic products.

Run No.	Shirasu (g)	NaOH (g)	KOH (g)	Time	Product
E31	0.30	—	—	5d 0h	-
E32	0.50	—	0.50	12d 0h	S
E51	0.20	—	0.20	20d12h	-
E52	0.20	—	0.31	21d 0h	-
E50	0.20	—	0.39	16d12h	-
E35	0.20	—	0.40	26d12h	S
E37	0.20	—	0.42	28d 0h	S
E33	0.20	—	0.50	11d 0h	-
E39	0.20	—	0.51	55d12h	S,(A)
E38	0.20	—	0.71	11d 0h	S
E36	0.20	—	0.71	13d 0h	S
E34	0.20	—	0.70	22d 0h	S
E24	1.00	0.19	—	4d 0h	-
E22	1.00	0.19	—	7d18h	S,X,(A)
E25	1.00	0.20	—	14d12h	S,X,A
E30	0.50	1.51	—	10d12h	A,(P)
E26	0.50	1.03	—	5d19h	A,P,X
E27	0.50	1.03	—	16d 0h	A
E62	0.20	0.73	—	2d20h	-

A: analcime, P: Na-P zeolite, S: Na-chabazite, X: mixed layer mineral.

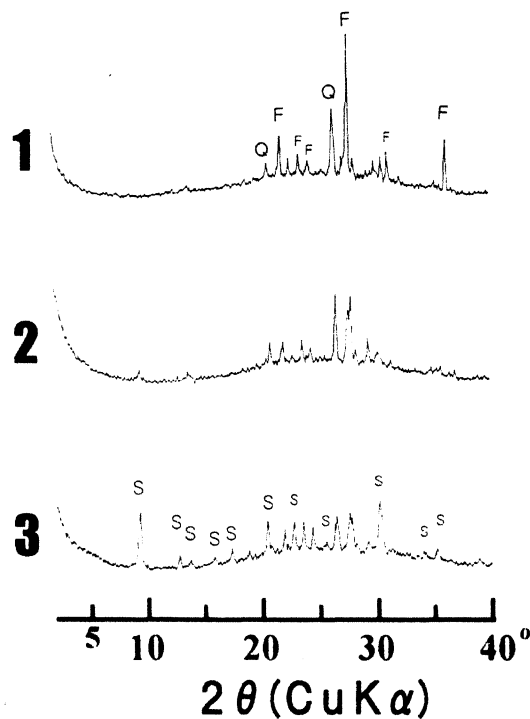


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of the specimens, E50 (1), E35 (2) and E37 (3).

F: feldspar, Q: quartz, S: Na-chabazite.

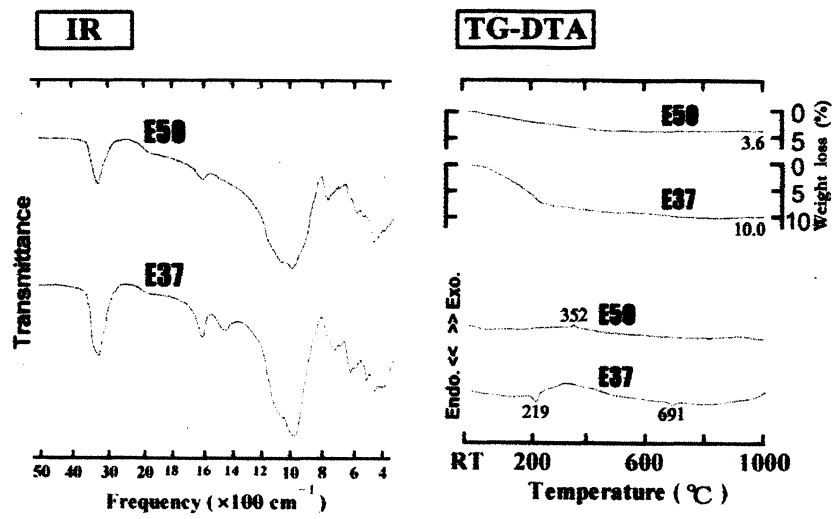


Fig. 3 Infrared absorption spectra and thermogravimetric-differential thermal analysis curves of the specimens E50 and E37.

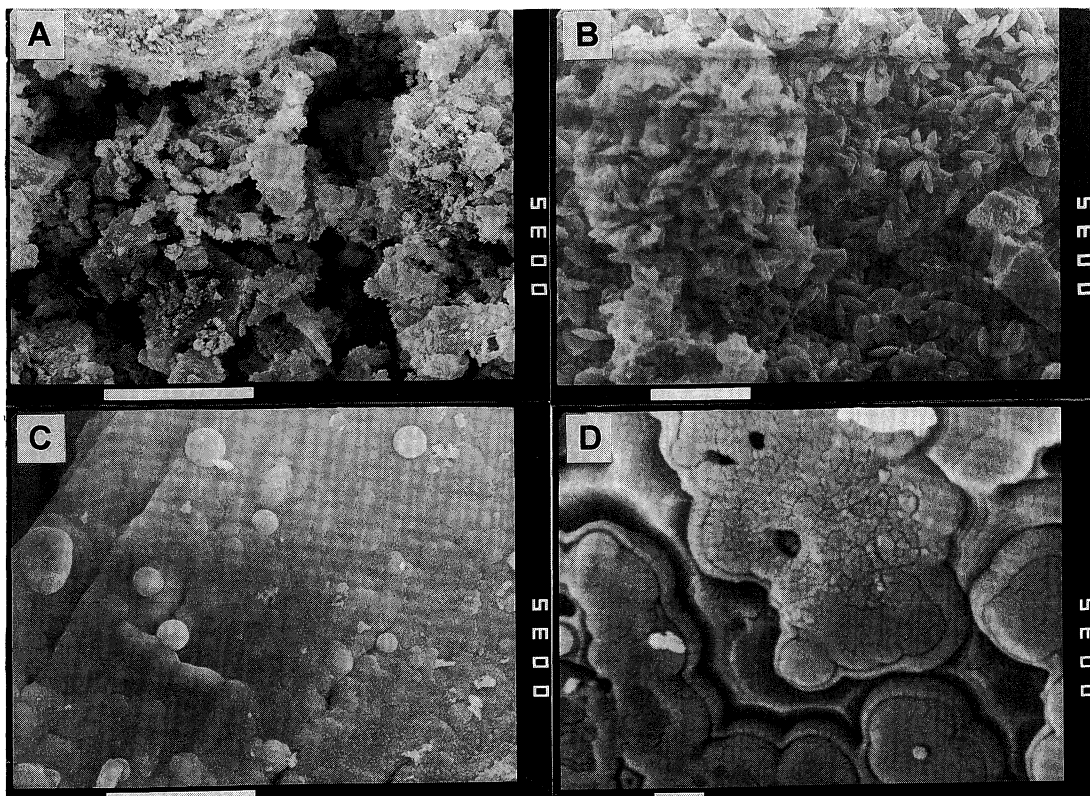


Fig. 4 Scanning electron micrographs of the specimen E35.
The scale bars are 1 μm for D, and 10 μm for A, B and C.

い E39 では, Na-chabazite の生成とともに, analcime の生成も認められた (Table 2).

E38, E36 および E34 は, シラス 0.20g に対し, KOH を約 0.7g を加えた合成実験を, 反応時間の順に比較したものである (XRD: Fig. 5, IR · TG-DTA: Fig. 6). Na-chabazite を生

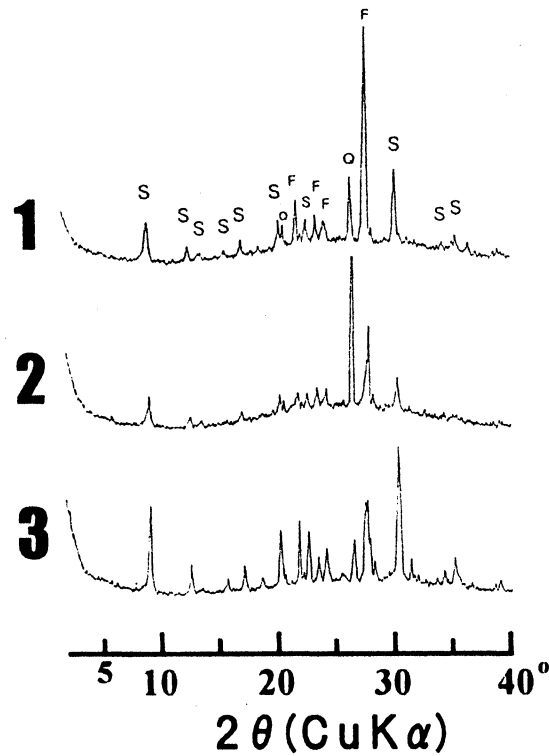


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of the specimens, E38, E36 and E34.
F : feldspar, Q : quartz, S : Na-chabazite.

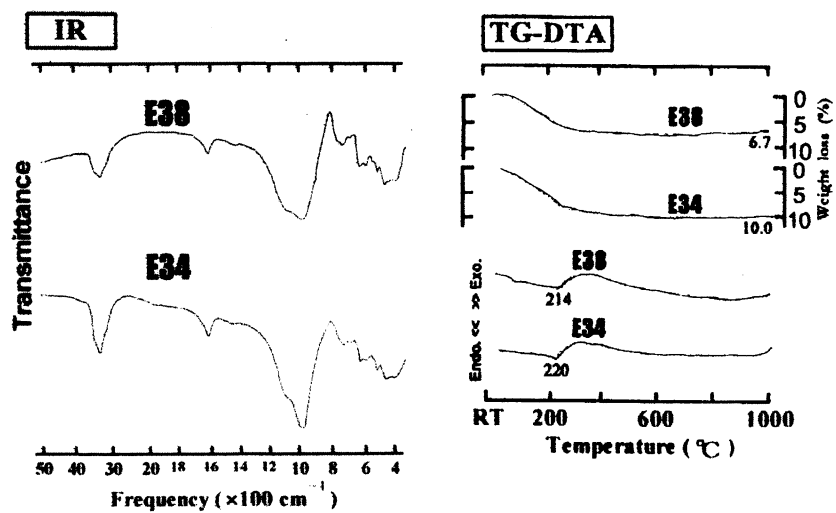


Fig. 6 Infrared absorption spectra and thermogravimetric-differential thermal analysis curves of the specimens E38 and E34.

成している試料の TG 曲線では、200℃付近で顕著な重量減が認められ、DTA 曲線では、220℃付近に吸熱ピークが認められる。E34 の SEM 写真 (Fig. 7) では、Na-chabazite の数 μm の結晶が密集して認められた。

E24, E22, および E25 は、合成に用いたシラスの質量および NaOH の濃度を一定にし、反応時間を変化させた実験である。これらの XRD パターンを Fig. 8 に示し、IR 吸収スペクトルおよび TG-DTA 曲線を Fig. 9 に示す。反応が進むに従い、Na-chabazite および mixed-layer mineral が生成し、徐々に analcime が生成してきていると考えられる (Table 2)。

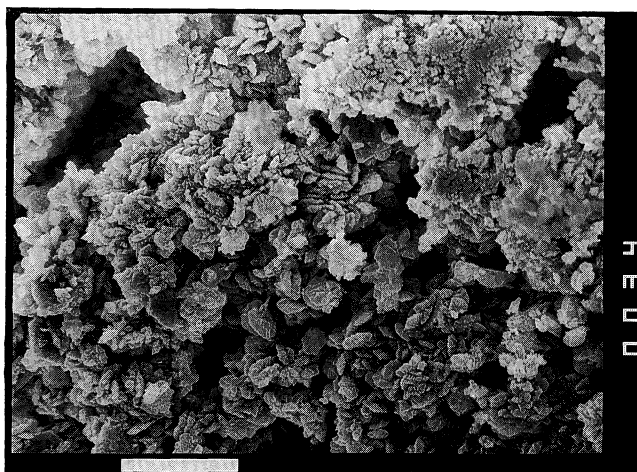


Fig. 7 Scanning electron micrograph of the specimen E35.
The scale bar is 10 μm .

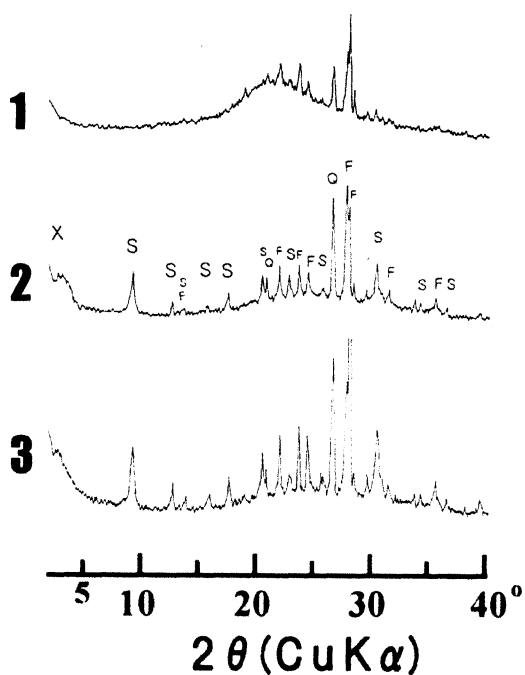


Fig. 8 X-ray diffraction patterns of the specimens E24 (1), E22 (2) and E25 (3).
F : feldspar, Q : quartz, S : Na-chabazite, X : mixed-layer mineral.

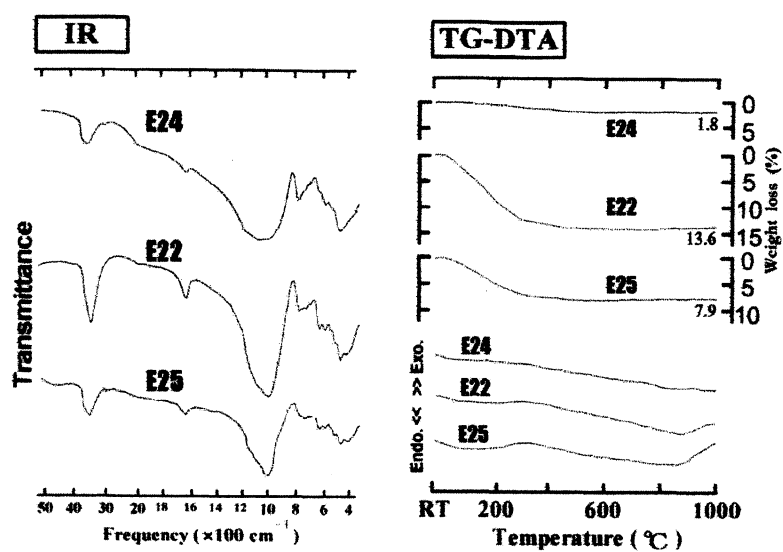


Fig. 9 Infrared absorption spectra and thermogravimetric-differential thermal analysis curves of the specimens E24, E22 and E25.

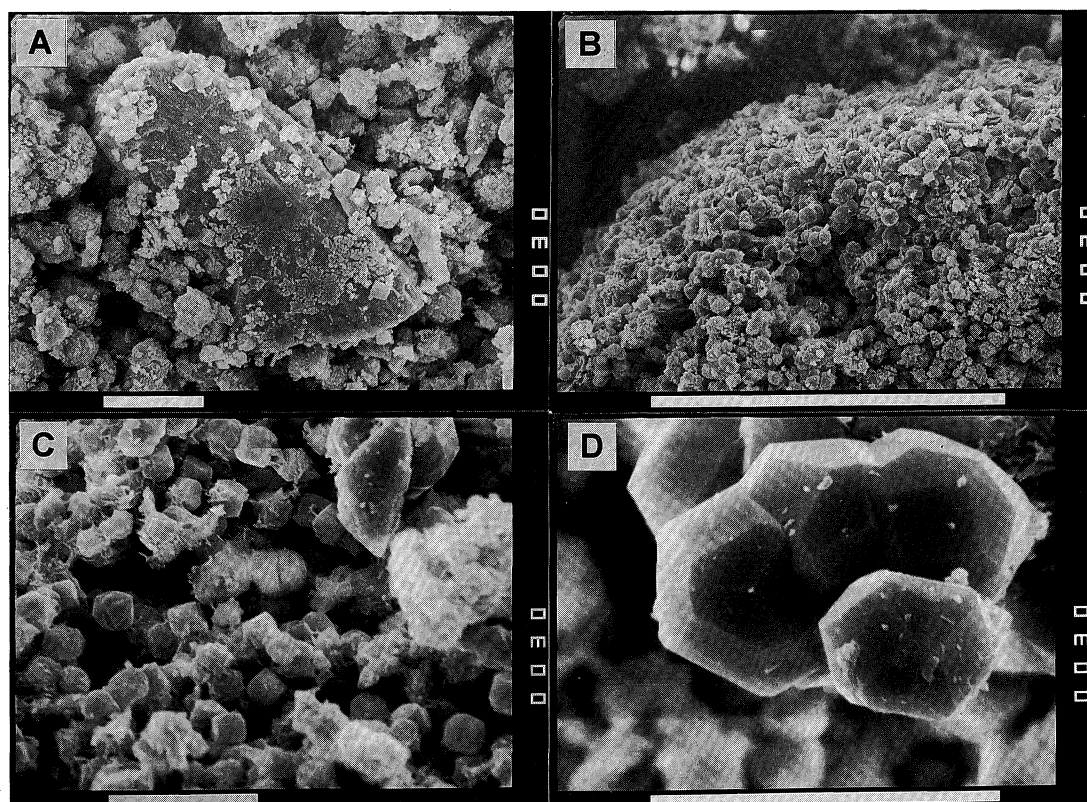


Fig. 10 Scanning electron micrographs of the specimen E30.
The scale bars are $10 \mu\text{m}$ for A, C and D, and $100 \mu\text{m}$ for B.

E30では、analcimeの結晶が多量に認められた (Fig. 10)。この試料は、NaOHを1.51g用いて行った合成実験であった。

Analcime の生成は、E26 と E27 の比較においても認められる。これらの試料の IR 吸収スペクトルおよび TG-DTA 曲線を Fig. 11 に示す。E26 では、反応時間が 5 日 19 時間で、analcime, Na-P zeolite, および mixed layer mineral を生成している。一方、反応時間 16 日の E27 における生成物質は、analcime のみである。反応の初期には Na-P zeolite あるいは mixed-layer mineral 等を生成するが、反応が進行するに伴い、これらの鉱物は analcime へ変化していると推測される。

次に、Table 3 に示した一連の合成実験について述べる。これらの合成実験では、シラスの重量を 0.20g に固定し、NaOH, KOH, および反応時間を変化させた。Table には、概ね上から下にアルカリ性が強くなるように記載した。また、溶液の濃度が近似のグループ毎に罫線で区切り、反応時間の順に記載した。

E49 は、濃度が低く、シラスの量が少ないためか、13 日間では、鉱物の生成は認められなかった。

E47, E45, E40, E46 および E43 では、NaOH を多く用いたものでは analcime が比較的早くに生成しているが、KOH の量が多い物では、24 日間煮沸を続けても顕著な analcime の生成は認められず、Na-chabazite が成長しているのみであった。このうち、シラス, NaOH および KOH を、それぞれ 0.2g 混合して 28 日間合成を行った E40 の SEM 写真を Fig. 12 に示す。

E54, E42, および E44 においては、E54 で、Na-chabazite の生成と微量の analcime の生成が見られた (Table 3)。E44 は 67 日間反応させたものであるが、火山ガラス表面の溶脱により粒状の鉱物の生成が認められた (Fig. 13)。

E59, E61, および E63 においては、E63 に Na-chabazite の生成とともに、mixed-layer mineral の生成も見られた (Fig. 14)。

E60, E58, E56, E55 および E57 は、近似の濃度の溶液中で 0.20g のシラスを反応させたものであるが、XRD パターンを Fig. 15 に示し、これらの IR 吸収スペクトルおよび TG-DTA 曲線を Fig. 16 に示す。反応初期に Na-chabazite が生成し、その後、mixed-layer mineral の生成が認められる (Fig. 15)。これらの試料の DTA 曲線において、反応時間が長いもので、169~200°C 付近に吸熱ピークが認められた (Fig. 16)。

E55 および E57 には長周期のピークが認められるが、これらに対して様々な処理を施して

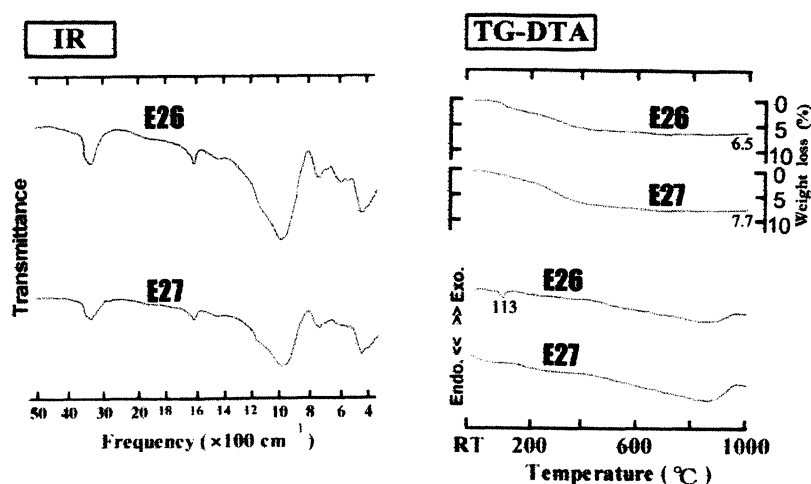


Fig. 11 Infrared absorption spectra and thermogravimetric-differential thermal analysis curves of the specimens E26 and E27.

Table 3. Experimental conditions and synthetic products.

Run No.	Shirasu (g)	NaOH (g)	KOH (g)	Time	Product
E49	0.20	0.095	0.213	13d 0h	-
E41	0.20	0.220	0.110	35d 0h	S,A
E47	0.20	0.090	0.320	24d 0h	S
E45	0.20	0.190	0.190	18d 12h	S,(A)
E40	0.20	0.200	0.200	28d 0h	S,A
E46	0.20	0.180	0.200	36d 0h	S,A
E43	0.20	0.280	0.098	22d 0h	S,A
E48	0.20	0.185	0.305	24d 0h	S,A
E53	0.20	0.295	0.195	28d 0h	S,A
E54	0.20	0.287	0.310	20d 12h	S,(A)
E42	0.20	0.370	0.220	27d 0h	S,A
E44	0.20	0.380	0.200	67d 0h	S,A
E59	0.20	0.408	0.420	0d 21h	-
E61	0.20	0.360	0.384	1d 20h	-
E63	0.20	0.395	0.417	7d 18h	S,(X)
E60	0.20	0.745	0.675	0d 22h	-
E58	0.20	0.732	0.718	1d 21h	S
E56	0.20	0.660	0.710	1d 22h	-
E55	0.20	0.690	0.670	2d 21h	X
E57	0.20	0.738	0.709	9d 0h	S,X

A: analcime, S: Na-chabazite, X: mixed layer mineral.

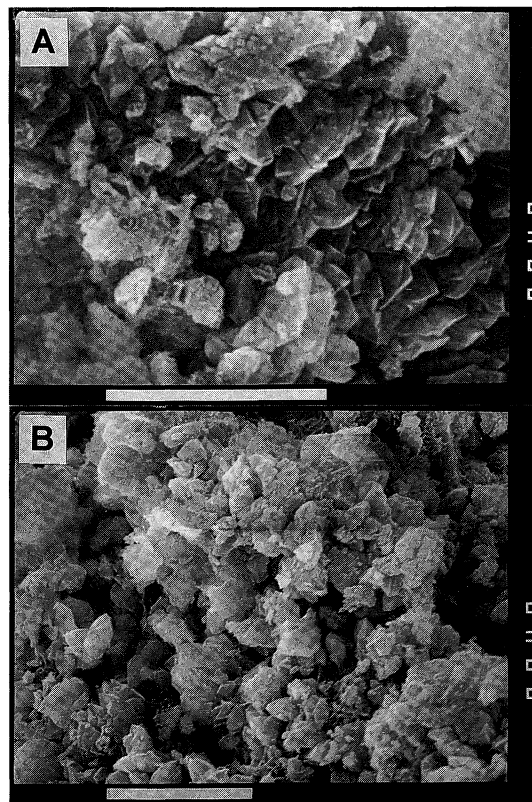


Fig. 12 Scanning electron micrographs of the specimen E40.
The scale bars are 10 μ m.

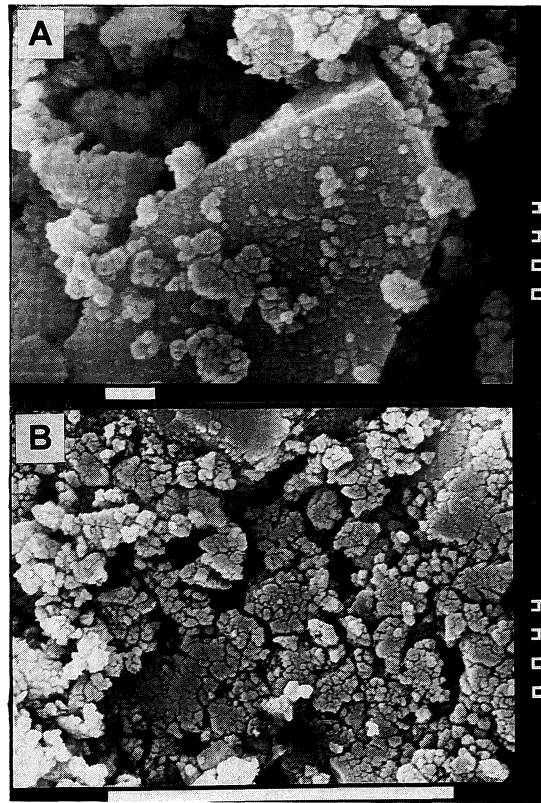


Fig. 13 Scanning electron micrographs of the specimen E44.
The scale bars are $1\mu\text{m}$ for A, and $10\mu\text{m}$ for B.

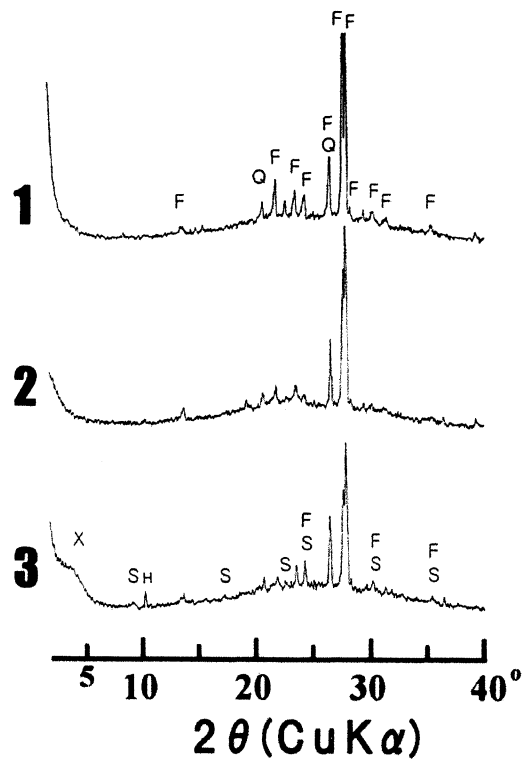


Fig. 14 X-ray diffraction patterns of the specimens E59, E61 and E63.
F : feldspar, H : amphibole, Q : quartz, S : Na-chabazite, X : mixed layer mineral.

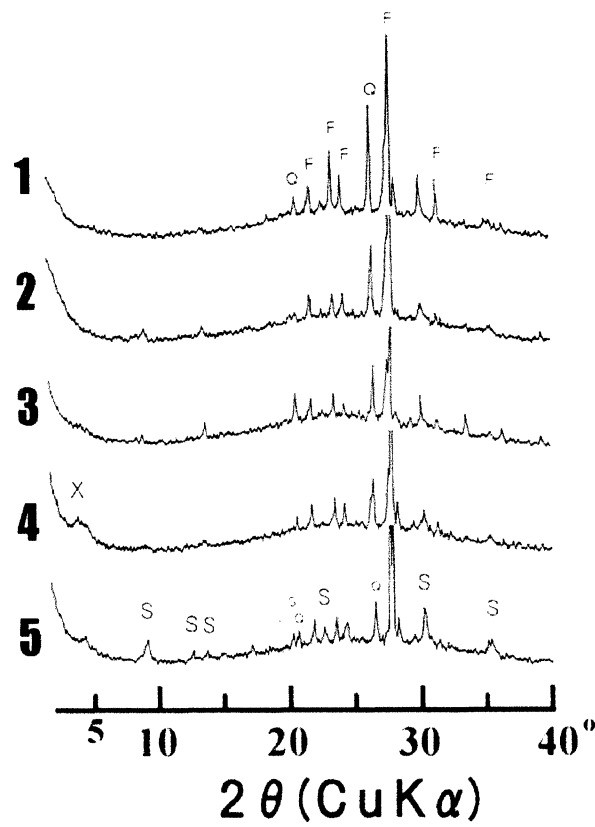


Fig. 15 X-ray diffraction patterns of the specimens E60, E58, E56, E55 and E57.
 F : feldspar, Q : quartz, S : Na-chabazite, X : mixed layer mineral.

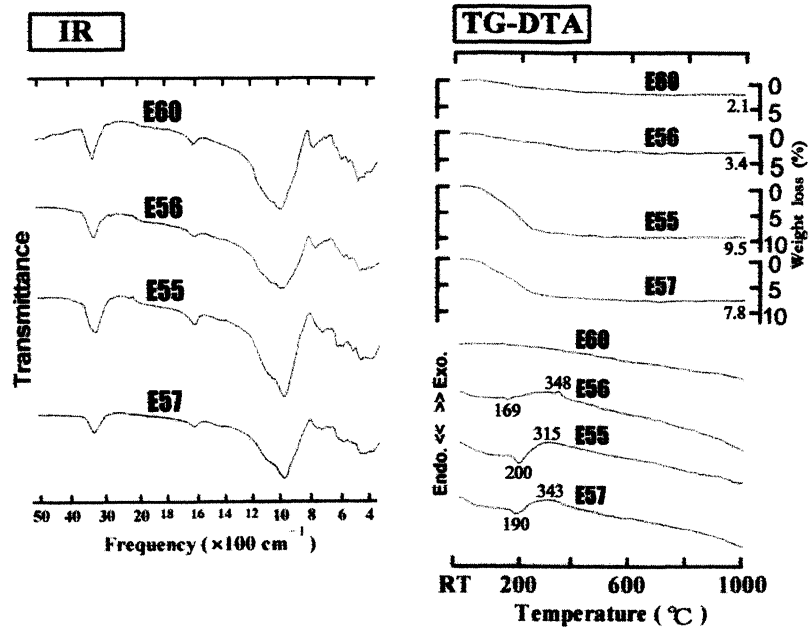


Fig. 16 Infrared absorption spectra and thermogravimetric-differential thermal analysis curves of the specimens E60, E56, E55 and E57.

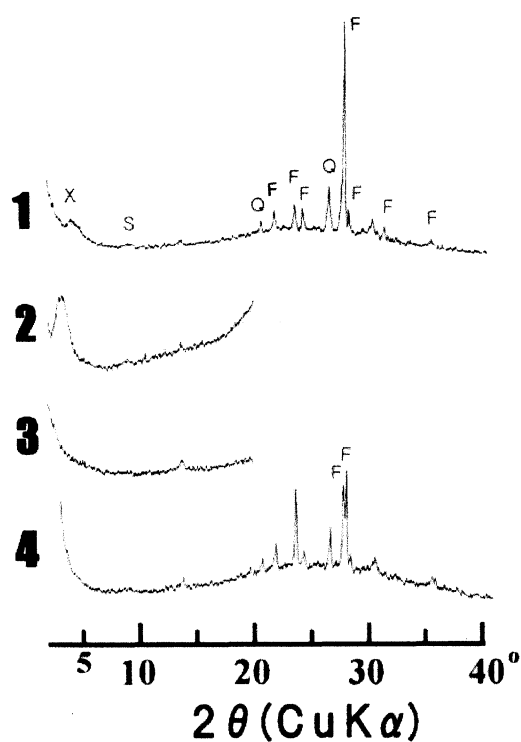


Fig. 17 X-ray diffraction patterns of the specimen E55 after various treatments. 1:untreated, 2:treated with ethylene glycol, 3:heated at 100°C for 3 hours, 4:heated at 300°C for an hour. F : feldspar, Q : quartz, S : Na-chabazite, X : mixed layer mineral.

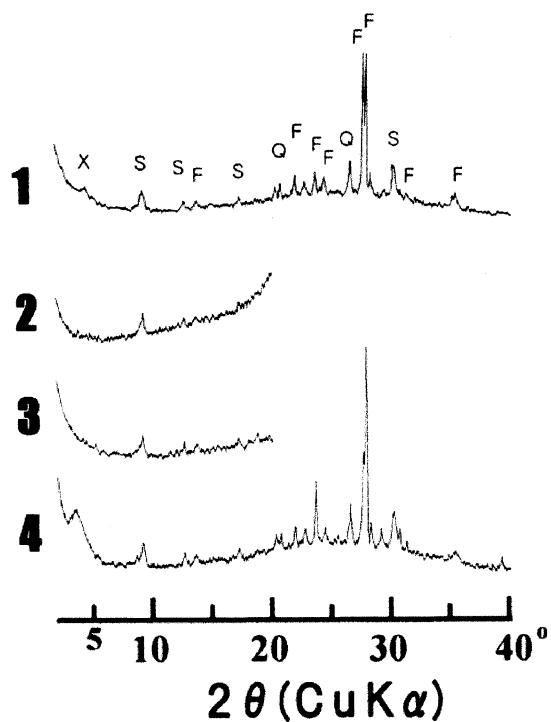


Fig. 18 X-ray diffraction patterns of the specimen E57 after various treatments. 1:untreated, 2:treated with ethylene glycol, 3:heated at 100°C for 3 hours, 4:heated at 300°C for an hour. F : feldspar, Q : quartz, S : Na-chabazite, X : mixed layer mineral.

Table 4. X-ray powder diffraction data and unit cell parameters for Na-chabazites.

	Na-chabazite	E23	E44
<i>hkl</i>	<i>d</i> (Å)	<i>d</i> (Å)	<i>d</i> (Å)
101	9.50	9.5	9.5
110	7.03	6.9	7.0
012	6.46	6.5	6.5
021	5.610	5.60	5.62
003	5.090	5.06	5.10
211	4.370	4.35	4.36
122,300	3.910	3.90	3.91
220,104	3.480	3.47	3.48
401	2.950	2.94	2.96
410	2.620	2.61	2.62
125,232	2.530	2.53	2.53
<i>a</i> (Å)	13.90±0.02	13.86±0.02	13.89±0.02
<i>c</i> (Å)	15.25±0.03	15.22±0.03	15.30±0.03

Table 5. X-ray powder diffraction data and unit cell parameters for Na-P zeolites.

	Na-P zeolite	E26
<i>hkl</i>	<i>d</i> (Å)	<i>d</i> (Å)
110	7.08	7.14
200	5.01	5.05
211	4.10	4.08
310	3.16	3.19
321	2.68	2.69
400	2.51	2.53
<i>a</i> (Å)	10.02±0.01	10.08±0.02

得られた XRD パターンを, Figs. 17 および 18 に示す. E55 では, 未処理の状態では 20 \AA のピークが, ethylene glycol 処理により 27 \AA にシフトし, 加熱処理では不明瞭になる. E57 では, 未処理の状態では 19 \AA のピークが, ethylene glycol 処理により 22 \AA にシフトし, 100°C の加熱で不明瞭になるが, 300°C の加熱で 23 \AA に再び出現する. これらの試料の TG-DTA 曲線では, 200°C 付近で, 脱水に伴う吸熱ピークと, これに伴う重量減が認められ, XRD パターンで鉱物の生成が認められない E60 および E56 は, 緩やかな重量減が見られた (Fig. 16).

今回の合成実験により生成した代表的な zeolite について, プログラム LCLSQ (Burnham, 1991) により格子定数を計算した. 今回分析を行ったのは, E44 (Na-chabazite), および E26 (Na-P zeolite) である. 格子定数に関する計算結果を, Tables 4 (Na-chabazite) および 5 (Na-P zeolite) に示す.

IV. おわりに

今回の研究では, 試薬として, NaOH および KOH を用いた合成実験について報告した. シラスを用いたアルカリ溶液中での合成実験における生成物に関して, analcime の生成にいたるまでの反応の経路と, これらの鉱物の物性について, 幾分解明できた. また, 本研究および前号において報告した mixed-layer mineral と思われる鉱物の物性等について, ethylene glycol 処理および加熱処理に対する変化を明らかにした. しかし, この mixed-layer mineral と考えられる鉱物に関しては, 多く不明の点が残った.

謝 辞

本研究を進めるにあたって, 大庭 昇 鹿児島大学名誉教授, ならびに, 山本温彦 助教授をはじめとする鹿児島大学理学部地学教室, 同大学教養部地学教室の諸先生方には, 有益な御助言を頂いた. また, 興亜火災海上保険(株)の田中朋一氏には, シラス中の zeolite に関するデータを提供して頂いた. 心より感謝いたします.

文 献

- Burnham, C. W. 1991, LCLSQ: Lattice parameter refinement using correction termed for systematic errors. *Amer. Miner.*, **76**, 663-664.
- 知識正和・富田克利・田中朋一・河野元治. 1992, 鹿児島県樋脇町市比野地域の入戸火砕流堆積物中の変質鉱物. 鹿児島大・理・紀要 (地学・生物学), **no. 25**, 31-43.
- 日高 寛・富田克利. 1992, 大気圧下における火山ガラスからの 10 \AA -ハロイサイトの合成. 鹿児島大・理・紀要 (地学・生物学), **no. 25**, 45-51.
- Oba, N., Yamamoto, M., Tomita, K., and Inoue, K. 1980, Physicochemical features of the "Shirasu" and stability of the filled Shirasu and the weathered Shirasu. *Rep. Fac. Sci. Kagoshima Univ. (Earth Sci. & Biol.)*, **no. 13**, 1-9.
- Tomita, K., Yamashita, H. and Oba, N. 1969, Artificial crystallization of volcanic glass to sodium and potassium form of chabazite at room temperature. *Jour. Japan. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, **60**, 25-34.
- 富田克利・大西一臣. 1976, シラス中の粘土鉱物 "特にシラス崖くずれ予知の見地から." 粘土科学, **16**, 56-62.