

シリカ物質の結晶化および相転移に及ぼす陽イオンの影響

著者	加川 博敏, 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	24
ページ	1-22
別言語のタイトル	Effect of Cations on Crystallization and Phase Transition of Silica Materials
URL	http://hdl.handle.net/10232/00000476

シリカ物質の結晶化および相転移に及ぼす陽イオンの影響

加川博敏*・富田克利**・河野元治***

(1991年7月3日受理)

Effect of Cations on Crystallization and Phase Transition of Silica Materials

Hirotohi KAGAWA*, Katsutoshi TOMITA** and Motoharu KAWANO***

ABSTRACT

Various kinds of silica materials were heated at 800°C under the existence of various cations. When amorphous silica materials such as silica gel and opal-A were heated under the existence of alkaline metal ions such as lithium, sodium and potassium, a cristobalite was formed after heating a short period of time, and it was transformed into quartz after prolonged heating.

When sample of opal-CT was used as a starting material, products after heating were almost the same as those in the case of amorphous silica, but took a long time to transform into quartz. Lithium was the most effective cation among these cations to promote crystallization of cristobalite and quartz, and sodium was next.

High quartz type phase was formed from a mixture of an obsidian and LiCl after heating for thirty minutes, and this phase did not change under the condition of room temperature.

On the other hand, when alkaline-earth metal ions were used instead of alkaline metal ions, crystallization effect of cristobalite and quartz was extremely reduced, and formation of cristobalite and/or quartz was not observed under the existence of alkaline-earth metals except $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

The ways of transformation under the existence of various cations are different from each other. Tridymite phase was formed from cristobalite phase under the existence of NaCl and KCl, especially in the case of NaCl, formation of tridymite was enhanced. On the other hand, when Na_2CO_3 or $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was added, growth of tridymite phase was very suppressed.

I. 緒 言

天然ではいわゆるオパール中に、実際の安定領域よりも遥かに低い温度条件でクリストバライトやトリディマイトが生成され存在しており、その成因についての考察も幾つか行なわれている (Jones and Segnit 1971, 1972)。又、水熱合成実験によって、シリカゲルの様な非晶質シリカが

* 横浜市役所 Yokohama City Office, Yokohama, Kanagawa Prefecture 244, Japan.

** 鹿児島大学理学部地学教室 Institute of Earth Sciences, Faculty of Science, Kagoshima University, 1-21-35 Korimoto, Kagoshima-shi, Kagoshima 890, Japan.

*** 鹿児島大学農学部生物環境学教室 Department of Environmental Sciences and Technology, Faculty of Agriculture, Kagoshima University, 1-21-24 Korimoto, Kagoshima-shi, Kagoshima 890, Japan.

クリストバライトやキータイト（シリカーK）を経由して、石英にまで転移する事が確認されている（Carr and Fyfe 1958, Mizutani 1966）。

今回、種々のアルカリ金属イオン及びアルカリ土類金属イオンを添加して800℃ 1気圧でシリカ物質の加熱実験を行なったところ、アルカリ金属イオンを添加した場合に水熱実験の場合とよく似た結果が得られ、結晶化と相転移の促進が認められた。今回の実験結果は、天然における非晶質シリカからのシリカ鉱物の生成及び相転移に不純物の影響が大きいことを暗示しており、天然におけるシリカ鉱物生成及び転移機構を解明するのに役立つと思われる。

II. 実 験

1. 出発物質

出発物質には、天然のサンプルとしてオパール A, オパール CT 各2種, 黒曜岩, 人工物としてシリカゲル, SiO₂ 試薬（非晶質の物と石英より成る物の2種）を選択した。出発物質の X線回折パターンを図1に示した。

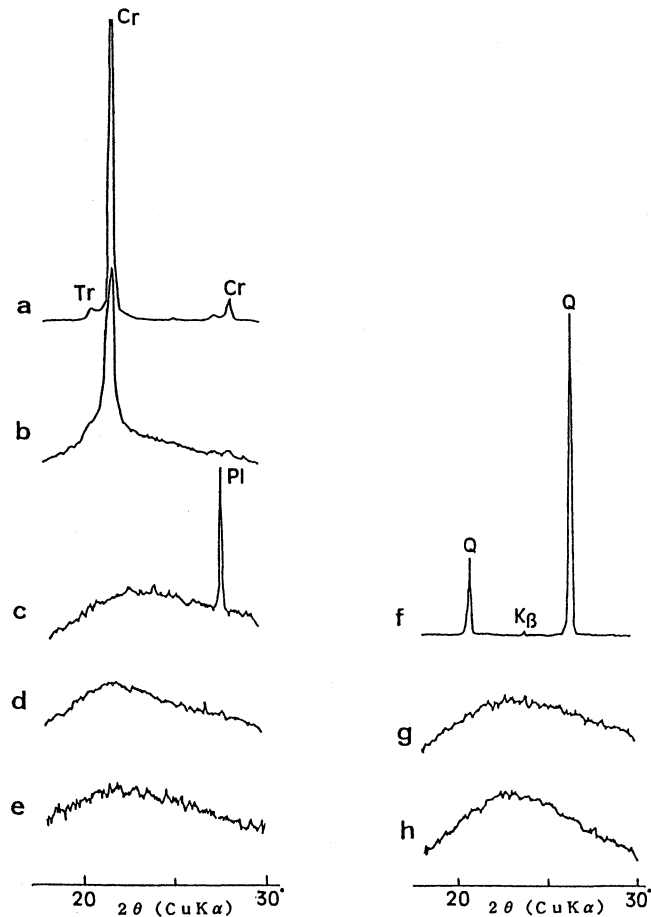


図1 出発物質の X線回折パターン
 a. 11 b. 402 c. 黒曜岩 d. 41 e. 伏目
 f. SiO₂ 試薬（石英） g. シリカゲル h. スライドガラス塩酸処理
 (Cr: クリソバライト, Tr: トリディマイト, Q: 石英, Pl: 斜長石
 Kβ: CuKβ線による回折)

オパール A は鹿児島県揖宿郡山川町伏目海岸に温泉沈澱物として産する物（以下、単に伏目と記す）と、同町の熱水変質帯に産する安山岩を起源とする物（以下、41と記す）の2種である。両者共に4.10 Å付近に頂点を持つブロードなピークを示し、非晶質である事を示している。但し、前者には僅かに塩化ナトリウムと思われるピークを伴うことがあるが、このサンプルを水簸した上澄みを蒸発させた残留物の X 線回折パターンも塩化ナトリウムのそれと合致する。

オパール CT も同じく山川町の熱水変質帯より産し、安山岩を起源とする物を2種（以下、11および402と記す）用いた。両者ともにトリディマイトを僅かに伴うクリストバライトの X 線回折パターンを示す。11の方は比較的シャープなピークを示すが、402の方はやや幅広く、基底の部分に非晶質を思わせる幅広い裾を持っている。

黒曜岩は鹿児島市三船に産する物で、黒色ガラス状の光沢を示し、その X 線回折パターンは非晶質である事を示すブロードなピークと、斜長石のピークより成る。

人工物は市販のスライドガラス（日本地科学社製の岩石鉱物薄片用）を粉碎し塩酸処理をした物、シリカゲル（乾燥剤）と SiO₂ の試薬2種の計4つであり、試薬の内的一方は非晶質で、他方は純粋な石英より成る。

2. 実験方法

サンプル10gに対して、添加剤を通常の場合は1g、量比の影響を調べるための実験では、0.5g・1g・2g・5g・10gを加え、瑪瑙乳鉢で粉碎・混合した後、磁製坩堝に入れ、800°Cで所定時間加熱した後、室温で徐冷し、X線回折によって生成相の同定を行なった。

X線回折には鹿児島大学理学部、又は農学部の理学電機製 X線回折装置を用いた。測定は前者は CuK α 線、15kV/30mA、後者は CuK α 線、30kV/100mAで行なった。条件は両者共通で、ダイバージェンス・スリット1/2°、スキャッターリング・スリット1/2°、レシービング・スリット0.3mmで、走査速度は1°/min、チャート送り速度は1cm/minである。

Ⅲ. 結 果

1. 伏目オパール A を用いた実験

伏目のオパール A を出発物質とした一連の実験結果を表1に示す。

イ. 未処理サンプルの場合

2時間加熱後の X 線回折パターンには、クリストバライト（僅かにトリディマイトを伴う）が認められた（図2）。4時間後には、僅かながら石英の生成が認められる。その後次第に石英が成長し、それと共にクリストバライト相が減少していき、18時間後には石英が最も優勢となり、60時間後には殆どクリストバライト相は認められなくなった。

ロ. 塩酸処理又は水洗処理をした物を無添加で加熱した場合

上記の実験で認められた結晶成長は塩化ナトリウムが何かしら関与している可能性が考えられるので、遠心分離器を用いて水洗した物と、12規定塩酸で3時間処理した物について同様の加熱実験を行なった。その結果、両者共に24時間までの加熱では結晶成長は認められず、非晶質のままであった。

ハ. 塩化ナトリウムを添加した場合

上記の結果より、塩化ナトリウムが結晶成長に影響を与えている事が分かったが、結晶成長に影響を与えるためにはそれが構造的に含まれている必要があるのか、単に混合してやる

表1 伏目を出発物質とした場合の実験結果

出発物質	加熱時間	生成物			
		Cr	Tr	Q	others
伏目	2 h	++	-	-	
	4 h	++	-	-	
	6 h	++	-	+	
	12 h	++	-	+	
	18 h	+	(-)	++	
	24 h	+	(-)	++	
	30 h	+	(-)	++	
	54 h	-	(-)	++	
	60 h	-	(-)	++	
伏目水洗	24 h				
伏目 HCl	24 h				
伏目水洗 +NaCl	2 h	++	-	-	
	4 h	++	-	-	
	6 h	++	+	-	
	12 h	++	+	+	
	18 h	+	+	++	
	24 h	+	+	++	
伏目 HCl +NaCl	2 h	++	-		
	4 h	++	+		
	6 h	++	+		
	12 h	+	++	-	
	18 h	+	++	+	
	24 h	-	++	+	
	30 h	-	++	+	
36 h	-	+	++		
伏目水洗 +Na ₂ CO ₃	2 h	++	-		
	4 h	++	-		
	6 h	++	-		
	12 h	++	-	-	
	18 h	++	-	-	
	24 h	++	-	+	
	30 h	++	(-)	+	
	36 h	++	+	+	
48 h	+	-	++		
伏目 HCl +Na ₂ CO ₃	2 h	++	(-)		
	4 h	++	-		
	6 h	++	-		
	12 h	++	-		
	18 h	++	?	+	
	24 h	++		++	
	30 h	+	-	++	
	36 h	-	?	++	
	42 h	-		++	
	48 h	-		++	
伏目水洗 +KCl	2 h	++	+		
	4 h	++	+		
	6 h	++	+		
	12 h	++	+	+	
	18 h	+	+	++	
	24 h	+	-?	++	
伏目 HCl +KCl	2 h	++	-		
	4 h	++	-		
	6 h	++	-		
	12 h	++	-		
	18 h	++	+		
	24 h	++	+	-	
	30 h	++	+	+	
	36 h	++	+	+	
	48 h	++	+	+	
	60 h	++	+	++	
伏目水洗 +LiCl	0.5 h	-		++	+
	1 h			++	+
	1.5 h			++	+
	2 h			++	+
	2 h			++	+
伏目 HCl +LiCl	0.5 h	+		++	+
	1 h			++	+
	1.5 h			++	+
	2 h	-?		++	+
伏目 HCl +MgCl ₂	48 h	-			
	48 h	-	-?		
伏目水洗 +SrCl ₂ (6H ₂ O)	12 h	+	-		
	18 h	+	-		
	24 h	+	-		
	36 h	+	?	++	
	48 h	+	?	++	
伏目 HCl +SrCl ₂ (6H ₂ O)	12 h	+			
	18 h	+		++	-
	24 h	+	-	++	-
	36 h	+	-	++	-
	48 h	+		++	-
伏目 HCl +BaCl ₂	2 h				-
	48 h				+
伏目 HCl +SrCl ₂	12 h	(-)			-
	18 h	(-)			
	24 h	(-)			

Cr: クリストバライト, Tr: トリディマイト, Q: 石英

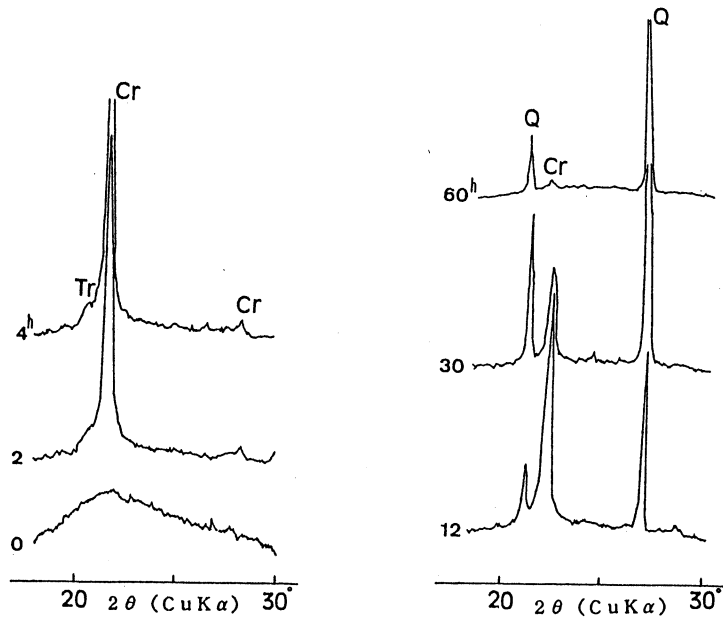


図2 伏目の加熱生成物の X 線回折パターン
(Cr: クリソバライト, Tr: トリディマイト, Q: 石英)

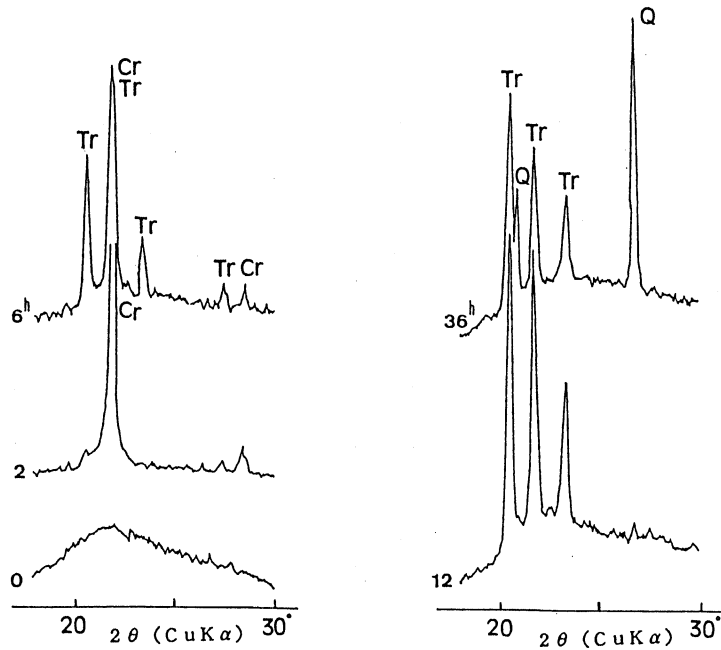


図3 塩酸処理をした伏目に塩化ナトリウムを添加した場合の加熱生成物の X 線回折パターン
(Cr: クリソバライト, Tr: トリディマイト, Q: 石英)

だけでよいのかを調べるために水洗及び塩酸処理した物に塩化ナトリウムを加えて同様な加熱実験を行なった。塩酸処理をした方の X 線回折パターンを図3に示した。

共に2時間の加熱で未処理の伏目産のサンプルと同様に僅かにトリディマイトを伴うクリソバライトが生成された。

しかし、その後トリディマイトの成長が認められ、水洗処理をした物では12時間後、塩酸処理をした物については18時間後にトリディマイト相の存在比がクリストバライト相を上回ってしまい、特に塩酸処理をした方では12時間の加熱でクリストバライト相は殆ど消滅してしまった。又、石英の生成は前者で4時間後、後方で12時間後に始まり、それぞれ24時間、36時間で最も優勢な生成相となった(図4)。

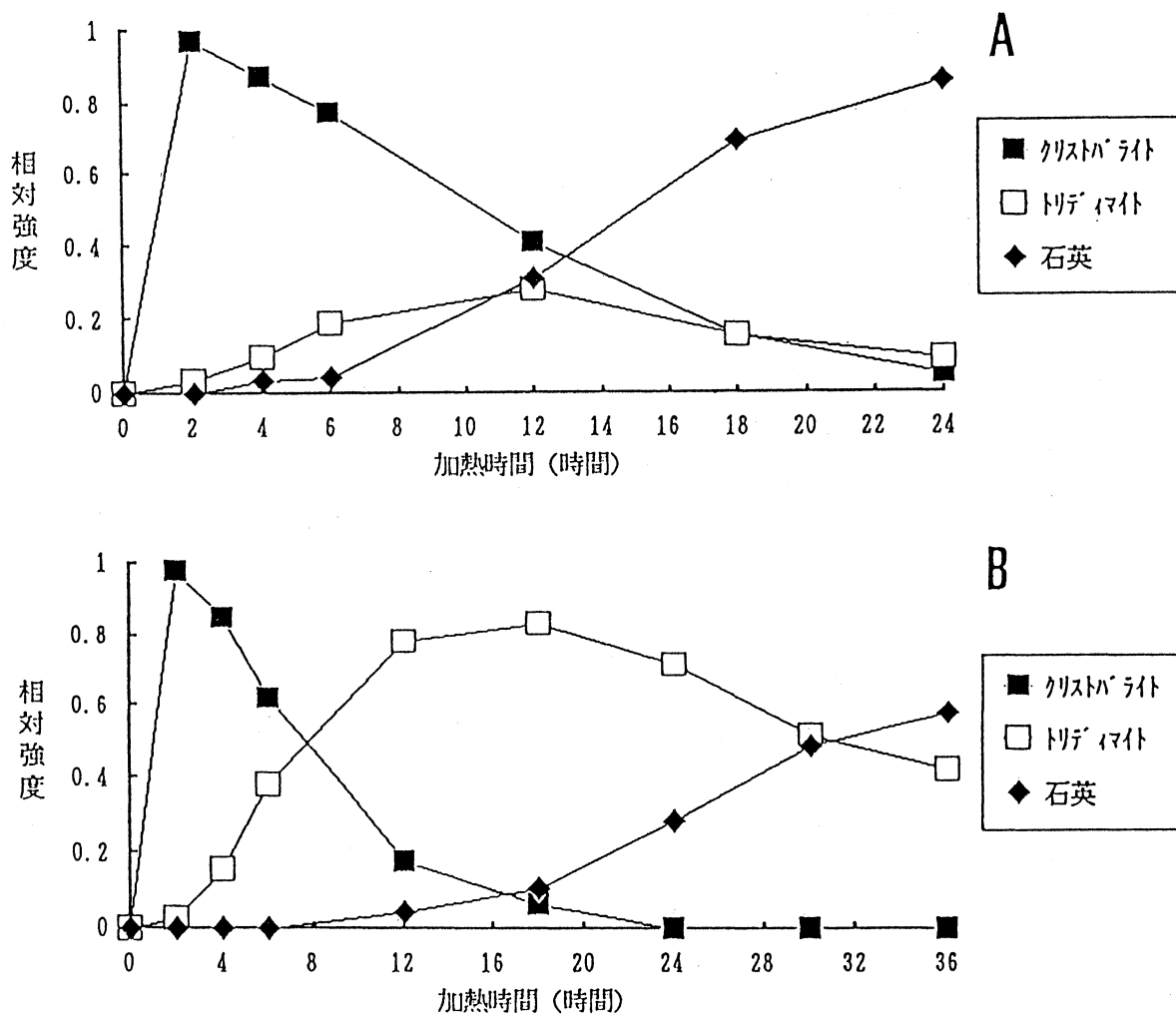


図4 伏目に水洗処理をしたもの (A) 及び塩酸処理をしたもの (B) に塩化ナトリウムを添加した場合の加熱生成物であるクリストバライトの4.05 Å, トリディマイトの4.33 Å 及び石英の3.34 Å ピークの相対強度

二. 炭酸ナトリウムを添加した場合

次に同じナトリウムイオンを含む物質である炭酸ナトリウムを用いて、同様の実験を行った。その結果は図5に示されている様に、結晶成長は遅くなり、水洗処理をした物で12時間後、塩酸処理した物では18時間後に石英の生成が確認された。石英のピークが生成相中最強になるのは、水洗処理で48時間後、塩酸処理で30時間後であった。

又、トリディマイトは初期から極く僅かに伴ってはいたが、殆ど全く成長を見せなかった。

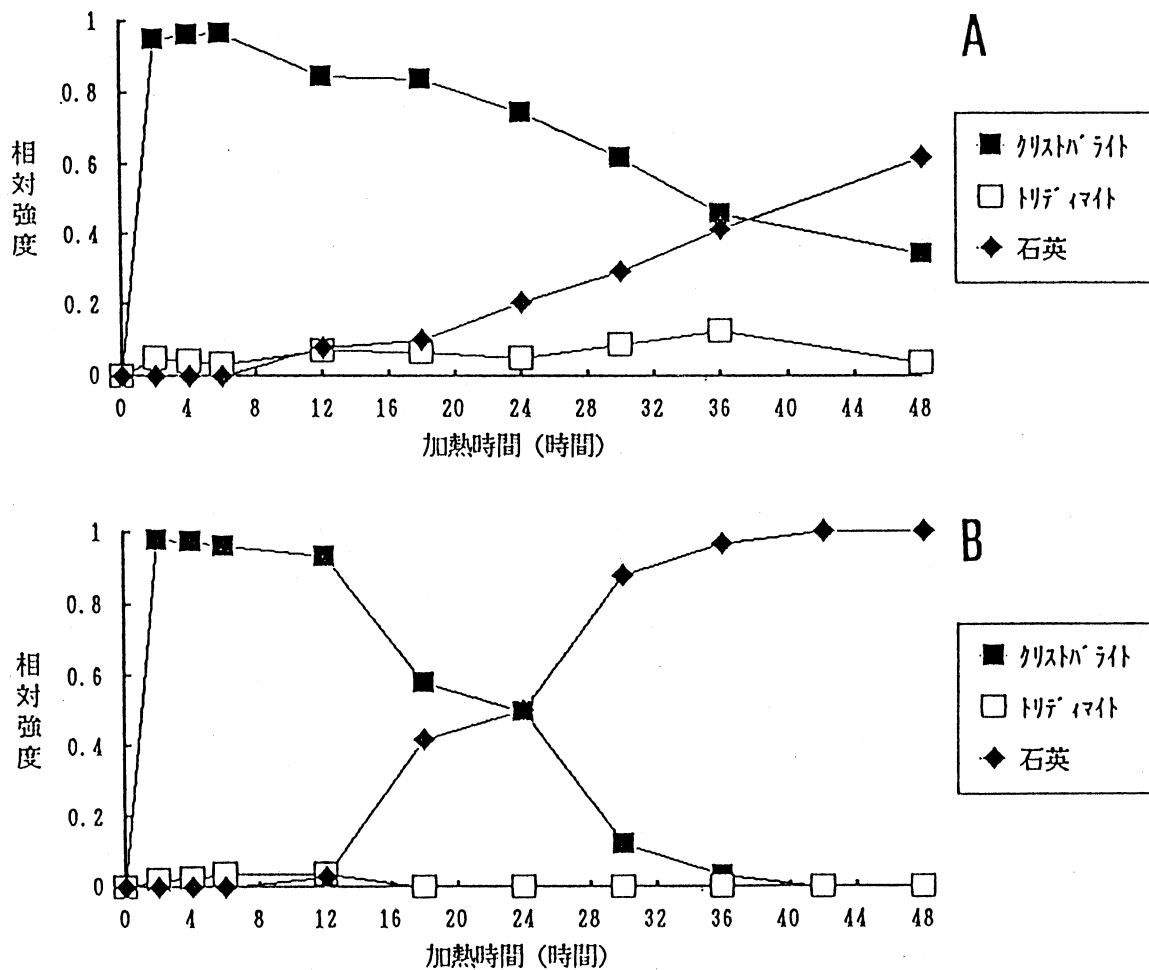


図5 伏目に水洗処理をしたもの (A) 及び塩酸処理をしたもの (B) に炭酸ナトリウムを添加した場合の加熱生成物であるクリストバライトの4.05 Å, トリディマイトの4.33 Å及び石英の3.34 Åピークの相対強度

ホ. 塩化カリウムを添加した場合

水洗処理をした試料での実験では、2時間後にはこれまでの場合と同様にトリディマイトを僅かに伴うクリストバライトが生成された。石英の成長は12時間後には既に確認でき、18時間後には最強相になった。又、トリディマイトの成長も少しだが確認された。

それに対して、塩酸処理を行なった物では、2時間後に生成されたクリストバライト相は60時間後でも最優勢で、石英は24時間後に生成が確認でき、60時間後によりやくクリストバライトと同程度の回折強度を示すようになった (図6)。

ヘ. 塩化リチウムを添加した場合

塩化リチウムを添加した場合は、これまでの実験に比べ特に転移が促進され、水洗処理をした物、塩酸処理をした物とも、30分後には既に石英が生成物中最優勢相となっており、1時間後にはクリストバライト相は認められなくなっていた (図7)。又、坂本他 (1986, 1988) で塩化リチウム・フラックスを用いて石英の合成を行なった報告でも記されているのと同様に、ここでも Li₂O と SiO₂ の化合物であるリチウム珪酸塩 (Li₂Si₂O₅, Li₂SiO₃) の副生が認められた。

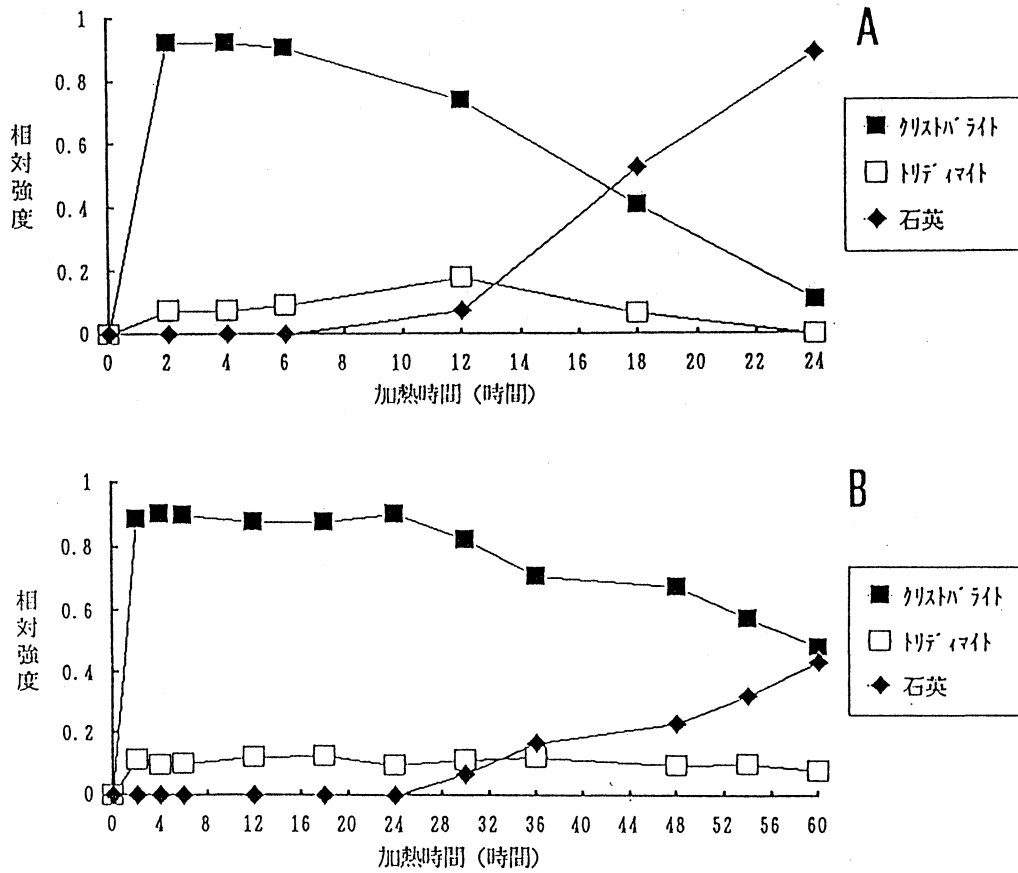


図6 伏目に水洗処理をしたもの (A) 及び塩酸処理をしたもの (B) に塩化カリウムを添加した場合の加熱生成物であるクリストバライトの4.05 Å, トリディマイトの4.33 Å及び石英の3.34 Åピークの相対強度

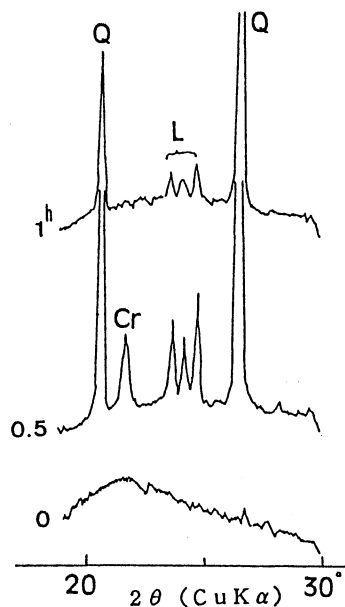


図7 塩酸処理をした伏目に塩化リチウムを添加した場合の加熱生成物の X 線回折パターン (Cr: クリストバライト, Q: 石英, L: リチウム珪酸塩)

ト. アルカリ土類金属の塩化物を添加した場合

塩化マグネシウム、塩化カルシウム及び塩化バリウムの様なアルカリ土類金属を含む塩化物を添加した場合、転移の促進はアルカリ金属を添加した場合に比べて著しく低かった。

塩化マグネシウム、塩化カルシウムの場合は48時間後に極く僅かのクリストバライト相の生成がようやく開始されただけである。

又、塩化バリウムを添加した場合は48時間後でもシリカは非晶質のままであり、バリウム珪酸（或いはその含水塩）と思われる物質が生成されるだけである。

塩化ストロンチウムを添加した場合は、他のアルカリ土類金属と大きく異なっており、12時間後にはクリストバライトが生成され始め、18時間後には石英が最優勢となっていた。又、極く微量ではあるがストロンチウム珪酸塩と思われる物質が副生していた。

但し、ここで用いられた塩化ストロンチウム6水和物 ($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) の、融点が115°Cで無水和物の融点873°Cと比較して極端に低い。そこで、250°Cで3時間加熱して塩化ストロンチウムの無水和物をつくり、それを用いて同様の実験を行なってみたところ、他のアルカリ土類金属と同様に殆ど結晶成長が認められなかった。

2. 人工非晶質物質を用いた実験

上記と同様の加熱実験を人工の非晶質シリカ物質についても行なってみた。但し、実験は塩化ナトリウムと塩化リチウム添加の場合についてのみ行なった。その結果をまとめたのが表2である。出発物質としてスライドガラスを粉碎後塩酸で処理してアルカリを溶脱させた物、シリカゲル（乾燥剤）、非晶質の二酸化珪素試薬が用いられた。

イ. スライドガラスを塩酸処理したもの

1回塩酸処理を行なった物について加熱実験を行なった結果、2時間でクリストバライト（少量のトリディマイトを伴う）が生成され、24時間後まで余り顕著な変化を示さなかった（図8）。

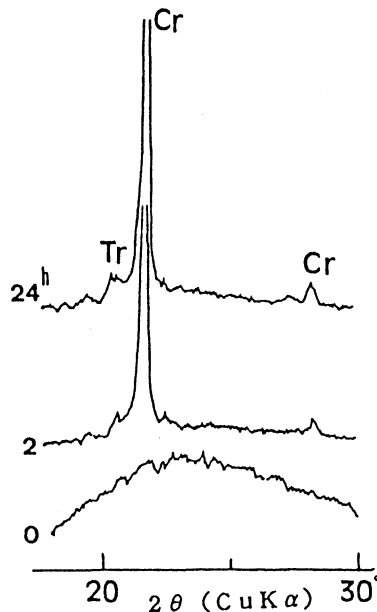


図8 塩酸処理をした粉碎スライドガラスの加熱生成物の X 線回折パターン (Cr: クリソバライト, Tr: トリディマイト)

表2 人工非晶質物質を出発物質とした場合の実験結果

出発物質	加熱時間	生成物				
		Cr	Tr	Q	Silica-K	others
スライドガラス	2 h					
	4 h					
	12 h					
スライドガラス HCl①	2 h	++	-			
	4 h	++	-			
	6 h	++	-			
	12 h	++	-			
	18 h	++	+			
	24 h	++	+			
スライドガラス HCl②	24 h					
スライドガラス HCl①/水洗	2 h					
	4 h	(-)				
	6 h	(-)				
	12 h	+				
	18 h	+				
	24 h	++	-			
スライドガラス HCl② +NaCl	2 h	++	-			
	4 h	++	-			
	6 h	++	-			
	12 h	++	-			
	18 h	++	-			
	24 h	++	+			
スライドガラス HCl①/水洗 +NaCl	2 h	++	-			
	4 h	++	-			
	6 h	++	-			
	12 h	++	-			
	18 h	++	-			
	24 h	++	-			
スライドガラス HCl② +LiCl	0.5 h	-	-	++		+
	1 h	-	-	++		+
	1.5 h	-	-	++		+
	2 h	-	-	++		+
シリカゲル	24 h					
シリカゲル +NaCl	2 h	++	-			
	4 h	++	-	-		
	6 h	++	-	-		
	12 h	++	+	+		
	18 h	+	+	++		
	24 h	+	+	++		
シリカゲル +LiCl	0.5 h	+		++		+
	1 h	-		++		+
	1.5 h			++		-
	2 h			++		-
非晶質シリカ	24 h					
非晶質シリカ +NaCl	2 h	++	-			
	4 h	++	-			
	6 h	++	-			
	12 h	++	+	-		
	18 h	++	+	+		
	24 h	++	+	+		
非晶質シリカ +LiCl	0.5 h	-		++	+	+
	2 h	-		++	-	+

Cr: クリストバライト, Tr: トリディマイト, Q: 石英, silica-K: キータイト

このサンプルの X 線回折パターンには、時に極く微量の塩化ナトリウムと思われるピークが認められ、処理が不十分であるために若干のアルカリ分が残留している可能性が考えられたので、伏目の場合と同様に更に水洗処理及び塩酸処理を行なった後に加熱実験を行なった。

水洗処理を行なった物は4時間後には僅かながらクリストバライトが生成し始め、24時間後までにはかなり成長したが、石英の成長は認められなかった。

塩酸処理を行なった物については24時間後も非晶質のままであった。

塩酸処理した物については更に塩化ナトリウム及び塩化リチウムを添加して加熱実験を行なった結果、前者は1回の塩酸処理後と同じ様に僅かにトリディマイトを伴うクリストバライトのみが生成され、石英の生成は認められなかった。

しかし、塩化リチウムを添加した場合については、30分後に既に石英が最優勢となっており、クリストバライト、トリディマイトは極く僅かに存在するに過ぎない。又、この場合もリチウム珪酸塩の副生が確認された。

又、スライドガラスを全く処理せずにそのまま加熱したところ、2時間後には融けて水飴状になってしまい、12時間後でもなんら結晶の成長は認められなかった。

ロ. シリカゲル及び非晶質二酸化珪素

シリカゲルの場合、そのままの加熱では24時間後も非晶質のままであったが、塩化ナトリウムを添加すると2時間後にはクリストバライト（僅かにトリディマイトを伴う）が生成され、4時間後には石英の生成も開始され、18時間後には最も優勢な相となった。

塩化リチウムを添加した場合、他の場合と同様に30分後には石英が最優勢となっており、又、リチウム珪酸塩の副生も認められた。一方、試薬の非晶質二酸化珪素を用いて塩化ナトリウムを添加した場合、シリカゲルよりも遥かに石英の成長が遅く、24時間加熱した後も尚、クリストバライトが主要な相であった（図9）。

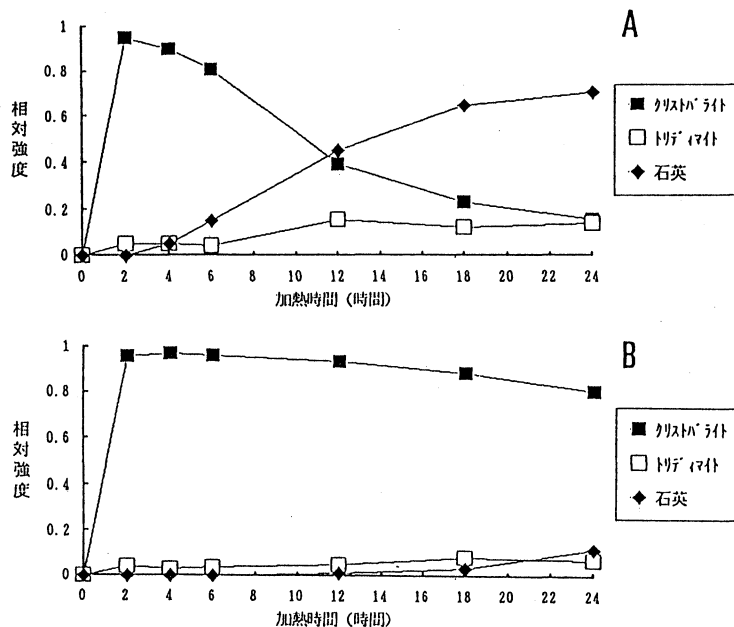


図9 シリカゲル (A) 及び非晶質二酸化珪素試薬 (B) に塩化ナトリウムを添加した場合の加熱生成物でありクリストバライトの4.05 Å, トリディマイトの4.33 Å及び石英の3.34 Åピークの相対強度

塩化リチウムを添加した場合は、石英への転移が早く起こり過ぎて速度の大小の相違は認め難いが、生成相に多少の相違が認められた。それは、石英、クリストバライトに伴ってキータイト（シリカーK）が30分間の加熱で生成された事である（図10）。但し、これはあまり安定な相ではないらしく、2時間加熱した後にはかなりの減少が認められ、その後はX線回折パターン中に認める事はできなかった。

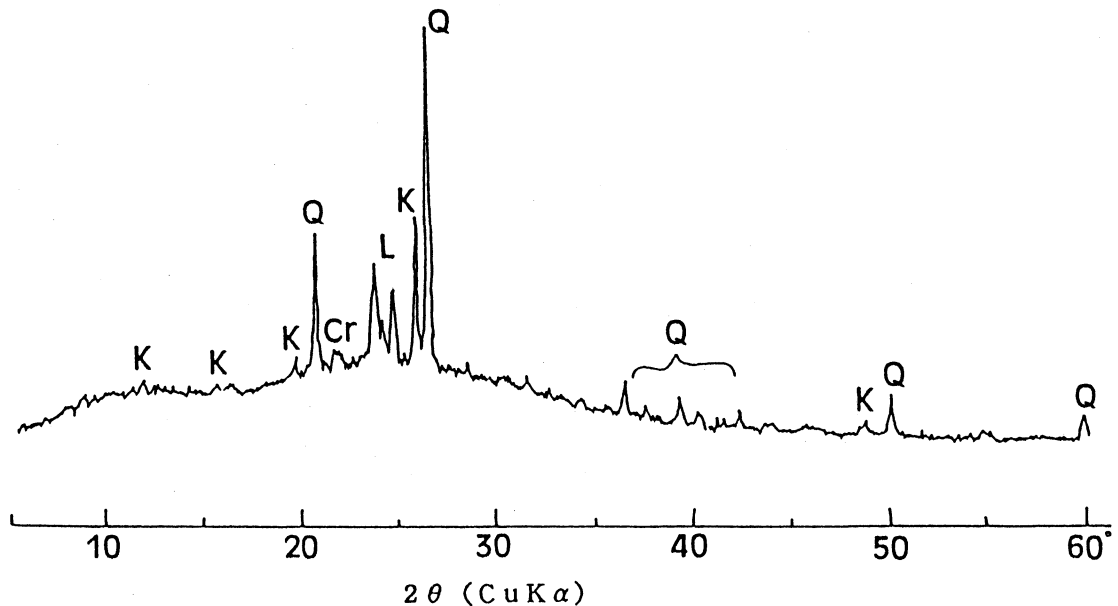


図10 非晶質二酸化珪素試薬に塩化リチウムを添加して30分加熱した後のX線回折パターン (Q: 石英, Cr: クリストバライト, K: キータイト)

3. その他の天然物質

伏目のオパール A 以外の天然の SiO_2 を主成分とする鉱物及び岩石についても同様の加熱実験を行なった。使用したサンプルは41 (オパール A), 11と402 (オパール CT), 及び黒曜岩である。その一連の実験の結果をまとめたのが表3である。

イ. オパール A (41)

何も添加せずに加熱実験を行なったところ、48時間まで非晶質のままであった。

また、塩化ナトリウムを加えると、2時間後に僅かにクリストバライトを生成するが、6時間経過しても他の場合のように顕著な成長を示さず、4時間後にはカーネギアイトの副生が認められた（図11）。カーネギアイトは $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ の組成を持つクリストバライトの詰め込み派生体である（Kingery 他・小松他訳（1980））。

塩化リチウムを添加した場合であるが、石英の結晶の成長は認められるが、それにもましてリチウム珪酸塩やリチウム・アルミニウム珪酸塩の生成が顕著である。

カーネギアイトやリチウム・アルミニウム珪酸塩を副生する事から、このサンプルには不純物としてかなりのアルミニウムを含んでいると考えられる。アルミニウムの含有量が高くなると、シリカの結晶成長が阻害されるという報告（今中他, 1989）もこの事実を裏付けている。

表3 その他の天然物質を出発物質とした場合の実験結果

出発物質	加熱時間	生成物					
		Cr	Tr	Q	Silica-K	H-Q	others
41	48 h						
41 +NaCl	2 h	-					
	4 h	-					-
	6 h	-					-
41 +LiCl	0.5 h			+			++
	1 h			+			++
	2 h			+			++
11	0 h	++	-				
	24 h	++	-				
11 +NaCl	2 h	++	-				
	6 h	++	-				
	12 h	++	-				
	18 h	++	+	-			
	24 h	++	+	+			
	30 h	++	+	+			
	36 h	++	+	+			
11 +LiCl	0.5 h	++		-			-
	1 h	++		+			-
	2 h	++		++			-
	4 h	+		++			-
	6 h	+		++			-
	12 h	-		++			-
	18 h	(-)		++			-
	24 h	(-)		++			-
402	0 h	++	-				
	24 h	++	-				
402 +NaCl	2 h	++	-				
	6 h	++	-				
	24 h	++	-				
	36 h	++	-				
402 +LiCl	0.5 h	+	-	++			+
	1 h	+	-	++			-
	1.5 h	+	-	++			-
	2 h	+	-	++			-
	4 h	+	(-)	++			-
	6 h	-		++			-
	12 h	-		++			+
	24 h			++			+
黒曜岩	24 h						
黒曜岩/HCl	24 h						
黒曜岩 +NaCl	2 h						
	12 h						
	18 h	-					
	24 h	-					
黒曜岩/HCl +NaCl	24 h						
黒曜岩 +LiCl	0.5 h					++	++
	1 h					++	++
	1.5 h					++	++
	2 h					++	++
黒曜岩/HCl +LiCl	0.5 h				+	++	++
	1 h					++	++
	1.5 h					++	++
	2 h					++	++

Cr: クリストバライト, Tr: トリディマイト, Q: 石英
 Silica-K: キータイト, H-Q: 高温型石英様の相

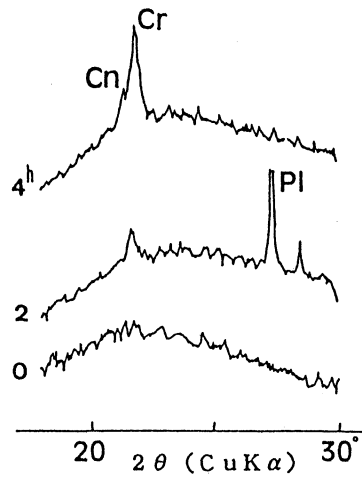


図11 41に塩化ナトリウムを添加した場合の X 線回折パターン
(Cr: クリソバライト, Cn: カーネギアイト, Pl: 斜長石)

ロ. オパール CT

出発物質として用いたサンプルは11及び402で、共に鹿児島県揖宿郡山川町の熱水変質帯から採取された物であり、安山岩を起源とする。

何も添加せずに行なった加熱実験では、両者共に24時間までは何も変化を示さなかった。

塩化ナトリウムを加えた場合、サンプル11の方は18時間経過した時点で石英の生成が認められ、次第に成長していった (図12)。

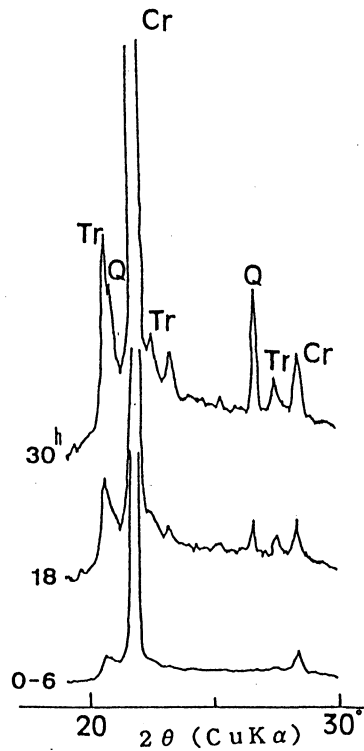


図12 11に塩化ナトリウムを添加した場合の加熱生成物の X 線回折パターン
(Cr: クリソバライト, Tr: トリディマイト, Q: 石英)

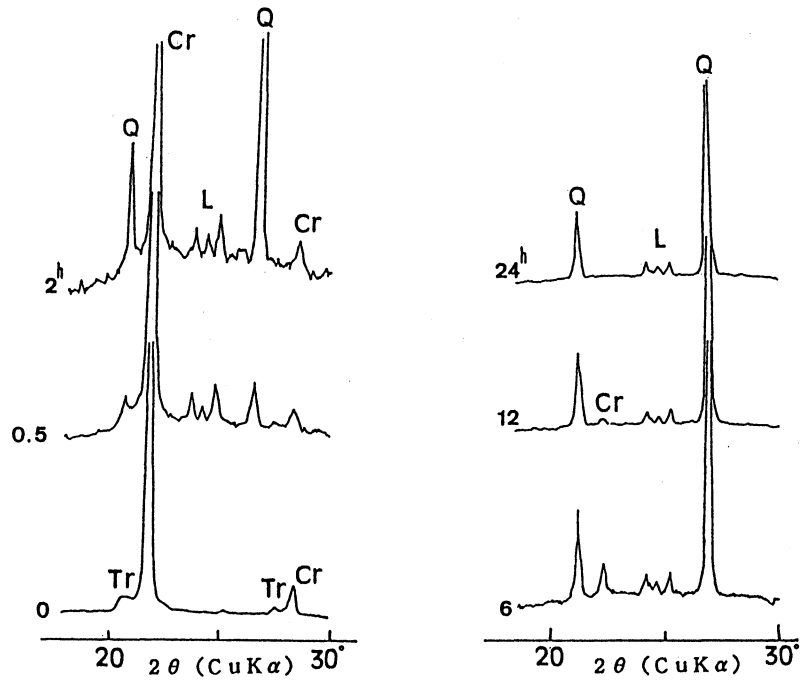


図13 11に塩化リチウムを添加した場合の加熱生成物のX線回折パターン (Cr: クリストバライト, Tr: トリディマイト, Q: 石英, L: リチウム珪酸塩)

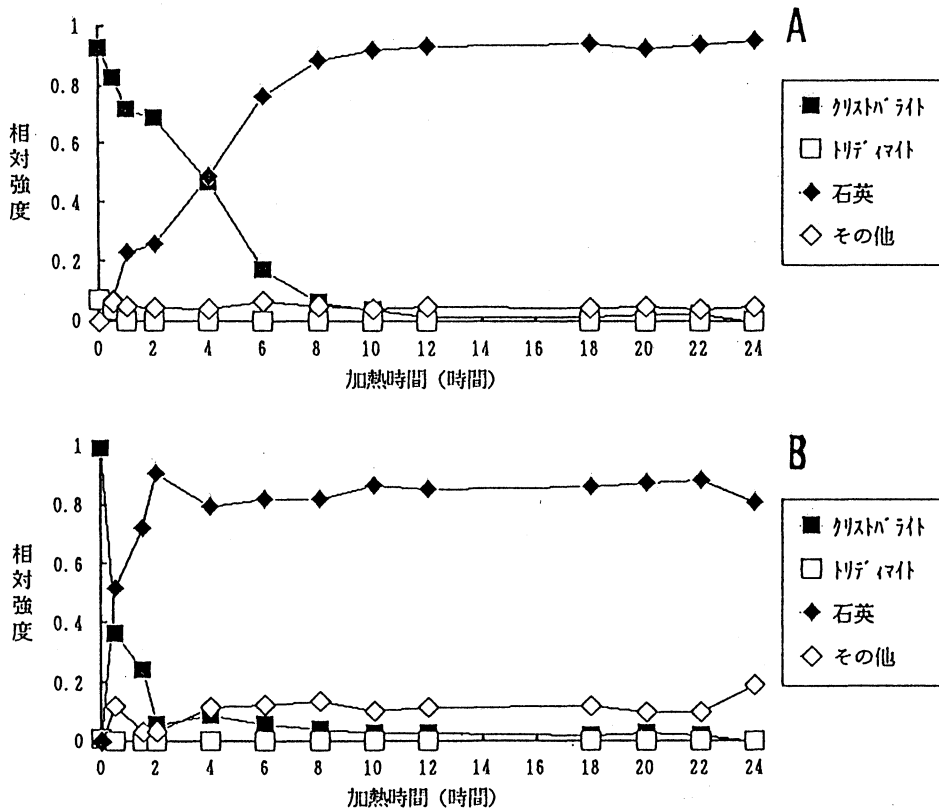


図14 11 (A) 及び402 (B) に塩化リチウムを添加した場合の加熱生成物であるクリストバライトの4.05 Å, トリディマイトの4.33 Å及び石英の3.34 Åピークの相対強度

しかし、もう一方の402では何も添加しなかった時と同様殆ど変化が認められなかった。塩化リチウムを添加した場合の実験では、図13及び14に見られるように、両者共に30分後には石英が生成している。

クリストバライト相の消滅には11で18~24時間、402の方でも約24時間かかるが、塩化ナトリウムを添加したときに石英の生成が認められた11の方が寧ろ石英の成長が遅い点が注目される。又、この場合にもリチウム珪酸塩の副生が確認された。

ハ. 黒曜岩（鹿児島市三船産）

黒曜岩を用いた実験では、単に粉碎しただけの物と、その後塩酸処理（12規定，3時間）を施した物について共に無添加，塩化ナトリウム添加，塩化リチウム添加の場合について加熱実験を行なった。

無添加の場合は、両者共に24時間までの加熱では変化は認められなかった。

塩化ナトリウムを添加した場合についても、殆ど結晶の成長は認められなかった。

塩化リチウムを添加した場合，塩酸処理をした方もしなかった方も30分の加熱で高温型石英に良く似た X 線回折パターンを示す物質とリチウム・アルミニウム珪酸塩がほぼ同程度に生成していた（図15）。又，塩酸処理をした方では30分加熱した後の X 線回折パターンにはキータイトが認められた。キータイトは前述した様にあまり安定な相ではないと考えられ、今回も800℃で1時間加熱した後の X 線回折パターンではもはや検出されなかった。

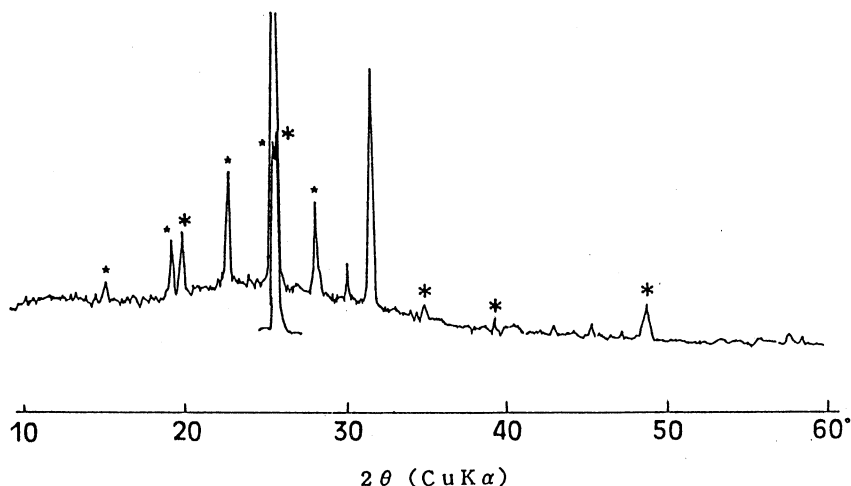


図15 黒曜岩に塩化リチウムを添加して30分加熱した場合の生成物
（*：高温型石英様の相，★：リチウム・アルミニウム珪酸塩）

4. 石英

これまでの実験では黒曜岩の場合を除いて、最終的な生成物は石英であった。そこで、石英が加熱実験によって変化するか否かを調べるために、石英より成る二酸化珪素試薬を出発物質に無添加，塩化ナトリウム添加，塩化リチウム添加の場合について加熱実験を行なった。

その結果，何も添加しなかった場合と塩化ナトリウム添加の場合は48時間まで全く変化が認められなかった。

塩化リチウムを添加した場合も，石英以外にシリカ相は生成されなかったが，僅かながらリチウム珪酸塩の生成が確認された。

表4 添加物との混合比を変えた場合の実験

出発物質	加熱時間	生成物				
		Cr	Tr	Q	Silica-K	others
伏目 HCl +LiCl (1:1)	5 min	+		++	-	-
	10 min	+		++		-
	20 min	+		++		+
	30 min	+		++		+
	40 min	+		++		+
	50 min	+		++		+
	60 min	+		++		+
	90 min	+		+		++
	100 min	+		+		++
	120 min	-		+		++
伏目 HCl +LiCl (2:1)	5 min	+		++	-	-
	10 min	+		++	-	-
	20 min	+		++		+
	30 min	+		++		+
	40 min	+		++		+
	50 min	+		++		+
	60 min	+		++		+
	90 min	+		++		+
	100 min	-		++		+
	120 min	-		++		+
伏目 HCl +LiCl (5:1)	5 min	+		++	+	-
	10 min	+		++	-	-
	20 min	+		++		-
	30 min	+		++		+
	40 min	+		++		+
	50 min	-		++		+
	60 min	-		++		+
	90 min	-		++		+
	100 min	-		++		+
	120 min	-		++		+
伏目 HCl +LiCl (10:1)	5 min	+	+	++	+	-
	10 min	+		++		-
	20 min	+		++		-
	30 min	-		++		-
	40 min	-		++		-
	50 min	-		++		-
	60 min	-		++		-
	90 min			++		-
	100 min			++		+
	120 min			++		+
伏目 HCl +LiCl (20:1)	3 min	-?		-	-	
	4 min	-?		-	-	
	5 min	(-)		-	-	(-)
	10 min	-		++	+	-
	15 min	+		++	-	-
	20 min	-		++		-
	30 min	-		++		-
	60 min			++		+

Cr: クリストバライト, Tr: トリディマイト, Q: 石英, Silica-K: キータイト

5. 添加物の混合比が結晶成長に与える影響について

これまでの実験では、全て出発物質10に対して添加物1の割合で実験を行ってきたが、その量比が結晶成長にどのような影響を与えているのかを調べるために、塩酸処理を施した伏目のオパール A サンプルに塩化リチウムを加えた場合について、その量比を1:1, 2:1, 5:1, 10:1, 20:1に変化させて同様の加熱実験を行なった。その結果は表4に示されている。

何れの場合も1分の加熱では非晶質のままであったが、1:1~10:1の混合比では、5分後には石英が既に最強相に成っており、クリストバライト、キータイトがそれに伴う。又、リチウム珪酸塩の副生も確認された。キータイトはこの場合も10~15分の加熱で既に消滅していた。また、1:1~10:1の範囲では混合比が上がるほどリチウム珪酸塩の副生が増加してしまい、寧ろクリストバライトから石英への転移は鈍る傾向にあった。特に、混合比1:1では60分以上の加熱ではリチウム珪酸塩が石英よりも強い回折強度を示す。

混合比が20:1まで下がると、初期の結晶成長は非常に鈍くなり、5分加熱した時点ではクリストバライト、石英ともに極く弱いX線回折ピークしか示さなかった。しかし、10分加熱後のX線回折パターンでは石英が非常にシャープなピークを示す様になっており、その後のクリストバライト相の消滅は混合比が高い場合よりも短時間で成し遂げられてしまった。

IV. 考 察

800℃ 1気圧下における加熱実験によって以下の事が確かめられた。

1. 鉍化剤を用いた場合、水熱合成と同様に時間と共に非晶質シリカ→クリストバライト→(トリディマイト→)石英という変化が認められた。
2. 一価の陽イオンは、 SiO_2 の結晶化及び相転移に対して鉍化剤として作用する。

ある自由エネルギーの高い相から低い相への転移の途中には、活性錯合体という中間相が生成される自由エネルギーが高いエネルギー障壁として存在し、それを小さくするには温度を上昇させる手段もあるが(富田, 1986), それ以外の方法に鉍化剤と呼ばれる物質を添加する事によってエネルギー障壁を小さくして、安定相を析出させる機構を与えるという手段も考えられる(Kingery 他1980)。

今回の実験の様な相転移を模式的に示したのが図16である。実験で確かめられた転移の経路

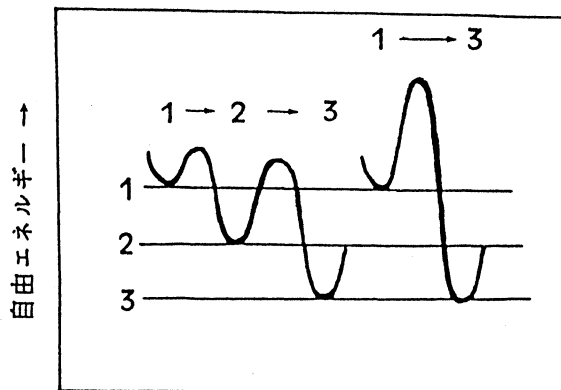


図16 ある系の3つの異なった状態間のエネルギー障壁 (Kingery 他著, 小松他訳 (1980) より転載)

より、3つの相(状態)は自由エネルギーの高い方から低い方へ、非晶質→クリストバライト(+トリディマイト)→石英であると考えられる。又、この場合の転移速度は、 $1 \rightarrow 2 > \rightarrow 3 > 1 \rightarrow 3$ というようになり、中間的な相の生成によって最低エネルギー状態への転移は特に遅くなる(Kingery他1980)。

鉍化剤としての効果は、今回使用した LiCl, NaCl, Na₂CO₃, KCl については、LiCl > NaCl > Na₂CO₃ ≥ KCl の順である。今回の実験で用いた内で、最も強い効果のある塩化リチウムは大抵の非晶質シリカ物質を短時間で(30分以内)、容易に石英に変化させる事ができた。最初から中間的な相と考えられるクリストバライトが存在するオパール CT については、非晶質の SiO₂ を出発物質とした場合に比べて、やや転移に時間を要するが、約24時間で最終的にはほぼ石英にまで変化させる事ができた。しかし、石英については48時間加熱した後も全く変化は示さず、この温度条件下における最も安定な物質(自由エネルギーレベルが最も低い)である事を裏付けている。

黒曜岩を出発物質として、塩化リチウムを添加して加熱した実験の場合には、高温型石英様の相が生成されたが、類似の物質はこれまでに、モンモリロナイト或いは酸化マグネシウムを添加したカオリナイトを加熱した際の生成相として認められており、ガラスセラミックスの内、Li₂O-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系の包含結晶としても知られ、結晶化ガラスとして広く用いられている。

又、リチウムイオンは SiO₂ との直接反応も活発であり、リチウム珪酸塩(Li₂Si₂O₅, Li₂SiO₃)及び、出発物質によってはリチウム・アルミニウム珪酸塩(LiAlSi₃O₈)の生成も認められる。

時としてキータイト(シリカーK)の生成も認められたが、これは従来高压下の水熱合成実験でのみ確認されていた相である(岩井, 1957; Carr and Fyfe, 1958)。但し、このキータイトは、今回の実験が行なわれた様な条件下ではあまり安定では無いらしく、2時間以上加熱した後の X 線回折パターンでは殆ど認められなくなっていた。

3. 二価の陽イオンは鉍化剤としての効果が小さく、塩化マグネシウムや塩化カルシウムを添加した場合、48時間後に僅かにクリストバライト相の生成が認められたに過ぎず、又、塩化ストロンチウムや塩化バリウムの場合には、非晶質シリカから結晶を成長させる事ができず、ストロンチウムやバリウムの珪酸塩と思われる物質が僅かに生成されたのみであった。

塩化ストロンチウム 6 水和物(SrCl₂·6H₂O)を添加した場合は例外的に鉍化剤的作用を示したが、それは融点が115℃と低く且つ、それが無水となる温度である200℃よりも低いために、一部は加熱初期に脱水よりも先に熔融を起こし流動相を生じ、それが鉍化剤として作用したためと考えられる。

4. 非処理のガラスの加熱実験において結晶が生成されず熔融(軟化)してしまったが、この事より網目修正(修飾)酸化物(主として Na₂O)として構造中に含まれているアルカリ分よりも、構造に組み込まれずに塩化物等のより自由な状態で存在しているアルカリの方が、結晶化には有効に作用すると考えられる。

又、ガラスを塩酸処理する事によって熔融を示さなくなった要因は、塩酸処理によりアルカリが構造中から溶脱させられた事によって、切断されていた Si と O の再結合が起こり融点が上昇したためと考えられる。

5. 塩酸処理或いは水洗処理をした伏目のオパール A に塩化ナトリウム、塩化カリウム、炭酸ナトリウム、塩化ストロンチウム 6 水和物を添加した場合について比較してみると、反応速度の大小以外に、途中経路に大きな相違が認められる。

塩化ナトリウムを添加した場合にはトリディマイトの成長が著しく、クリストバライト相よ

りも優勢になってしまった。塩化カリウムを添加した場合にもトリディマイトの成長は塩化ナトリウムの場合よりも鈍いが、多少は確認できる。しかし、その他の2つの物質を添加した場合についてはトリディマイトの生成・成長は著しく抑制されてしまった。

この事実は、恐らく初期に生成されたクリストバライト相に対する媒晶効果の大小或いは有無によって説明できると考えられる。媒晶剤は結晶の特定の面に吸着される事によってその面の成長を阻止する様に作用し、晶出する物質と結晶系が同じで結晶格子間距離が比較的類似な物質で見られるのが普通である(中井, 1987)。

クリストバライトは約200~270℃で、可逆的に低温型→高温型転移を起こし、今回実験の行なわれた800℃では、高温型へ転移しており、理論上は等軸晶系のはずである。しかし岩井(1958)によると、実験は1500℃以上にならないと理想的なクリストバライトである規則的な3層構造を示さず、トリディマイト的な2層構造も含んでいる。ここでのクリストバライトも岩井が延べている様なトリディマイト状の積層様式も含まれるクリストバライトであると考えられる。今回実験で用いたオパール CT や非晶質シリカから生成されたクリストバライト的な相の X線回折パターン中に認められるトリディマイトのピークは初期には極く弱いので、トリディマイト的な要素は極く僅かで、高温状態では等軸晶系にかなり近いと考えられる。

それ故、同じ等軸晶系である塩化ナトリウム及び塩化カリウムには媒晶効果が期待できるが、異なった晶系に属する炭酸ナトリウム、塩化ストロンチウム6水和物には媒晶効果は期待できないことになる。

高温型クリストバライトの Si-O の距離は分からないが、低温型クリストバライトは、高温型クリストバライトの対称性が多少歪んだ形であり、結晶構造は比較的類似している(岩井, 1958) ので、仮に低温型の値である約1.6 Åを採用して、塩化カリウムの K-Cl 間の距離及び塩化ナトリウムの Na-Cl 間の距離と比較してみると、前者の3.146 Åよりも、後者の2.36 Åにより近く、塩化ナトリウムの方が媒晶効果が強いと考えられる。媒晶効果がトリディマイト的積層を持つクリストバライトに対して、トリディマイトの結晶面だけが成長するように作用すると考えれば、塩化ナトリウム添加時に非常にトリディマイトが良く成長する事について説明できるかもしれない。

又、塩化ナトリウム、塩化カリウム両者共に融点が800℃に近いために(それぞれ801℃, 770℃である)、実験時間の増加と共に分解が進行し、次第に媒晶効果は薄れ、最終的にはほぼ完全に分解されてしまい、鉱化剤としてのみ作用する様になり、800℃の温度条件下では最も安定な石英へと転移していったと考えられる。

一方、塩化リチウムについては、Li-Cl 間の距離は2.57 Åと塩化ナトリウムのそれに近く、こういった点からは媒晶剤としての効果が期待されるのだが、塩化リチウムの融点は他と比べてかなり低いために(605℃)、分解が早期に進行してしまい、鉱化剤としての作用が優先され、石英への転移が促進されたと考えられる。

6. 鉱化剤としての効果と温度の関係について調べるために、650℃、600℃及び550℃の条件下で塩酸処理を施した伏目のオパール A に塩化リチウムを添加して加熱実験を行なってみたところ、650℃では2時間、600℃では12時間で石英のピークが生成相中最強に成るという様に、転移速度は大幅に鈍くなる。また、この場合クリストバライトの成長もあまり明瞭では無い。更に、550℃まで加熱温度を下げて実験を行なうと、24時間までは全く結晶の成長が認められず、48時間後でもあまり結晶は成長を示していなかった。その後、78時間まで加熱実験を行なったが、石英の生成は全く認めることができなかった。この様に、一価の陽イオンの鉱化剤作用に

については、その物質の融点も大きな要素となる事が分かった。

又、今回残された問題点は以下の通りである。

(1) 二価の陽イオンの塩化物の内、塩化マグネシウムと塩化カルシウムの融点はそれぞれ714°Cと772°Cという具合に、塩化ナトリウムより低く、塩化カリウムとはほぼ同程度であるのに、それらを添加して加熱した実験では、非晶質シリカからの結晶成長は殆ど観察できなかった。この一価と二価の陽イオンの差は何に起因するのであろうか？

(2) 伏目のオパール A について水洗処理をしたものと、塩酸処理をしたものにそれぞれ、NaCl, Na₂CO₃, KCl, SrCl₂ · 6H₂O を添加した場合について比較してみた。

その結果は表 5 に見られる様に、石英の生成開始は水洗処理をしたものの方が早いのだが、その後、石英が生成相中最強に到達するまでにかかる時間は、加える物質によってどちらがどの程度早いかはまちまちである。これは何に起因するのであろうか？

表 5 石英の生成・成長に関する水洗処理と塩酸処理の差

添加物	処理	塩酸処理
	水洗処理 石英生成開始時間	最優勢相到達時間
NaCl	4 h / 18 h	12 h / 36 h
Na ₂ CO ₃	12 h / 48 h	18 h / 24 h
KCl	12 h / 18 h	24 h / 60 h
SrCl ₂ · 6H ₂ O	24~36 h / 48 h	12~18 h / 18 h

V. 謝 辞

本研究を進めるに当たって、鹿児島大学理学部地学教室の大庭昇教授、山本温彦助教授には御助言を頂いた。又、鹿児島大学理学部地学教室の院生・学部生諸氏、特に岩石及び鉱物学講座の大学院生の日高寛氏には、折りに触れ御討論頂き、論文作成時期には様々な御助力を頂いた。末筆ながらここに感謝の意を表します。

VI. 文 献

- Carr, R.M. and Fyfe, W.S. (1958) Some observations on the crystallization of amorphous silica, *Amer. Min.*, 43, 908~916
- 今中佳彦・山崎一寿・青木重憲・亀原伸男・丹羽紘一 (1989) ホウケイ酸ガラスの結晶化に及ぼすアルミナの添加効果, *日本セラミックス協会学術論文誌*, 97, [3], 309~313
- 岩井津一 (1957) 最近の珪酸鉱物に関する知識(1), *窯業協会誌*, 65, [744], 16~20
- (1958) —————(2), *窯業協会誌*, 66, [1], 46~51
- Jones, J.B. and Segnit, E.R. (1971) The Nature of Opal-I. Nomenclature and Constituent Phases, *Jour. Geol. Soc. Australia*, 18, 1, 57~682
- Jones, J.B. and Segnit, E.R. (1972) Genesis of Cristobalite and Tridymite at low Temperatures, *Jour. Geol. Soc. Australia*, 18, 4, 419~422
- Kingery, W.D., Bowen, H.K. and Uhlman, D.R. 著, 小松和藏・佐多敏之・守吉祐介・北澤宏一・植松敬三訳 (1980) *セラミックス材料学入門 (基礎編)*, 内田老鶴圃, pp.563
- Mizutani, S. (1966) Transformation of silica under hydrothermal conditions, *The Jour. Earth Sci. Nagoya Univ.*, 14, 1, 56~88
- 中井資 (1987) *晶析工学*, 培風館, 86~89
- 坂本千秋・藤井知・杉江他曾宏・桜井一浩 (1988) アルカリハライド系フラックスによる α -石英の結晶成長及

- び珪酸リチウムの副生, セラミックス協会学術論文誌, 96, [7], 768~772
- ・———・———・塩津信一郎 (1986) アルカリハドフラックスによるシリカゲルから α -石英の結晶成長, 窯業協会誌, 94, [10], 1062~1067
- Sato, M. (1964) X-ray study of tridymite (1) on tridymite M and tridymite S, Miner. Jour., 4, 2&3, 115~130
- 佐藤満雄・北尾浩一・阿部和代 (1990) 陽イオン交換モンモリロナイトの加熱生成物, 鉱物学雑誌, 第19巻, 特別号, 23~30
- 富田克利 (1986) カオリン鉱物の合成, 鉱物学雑誌, 第17巻, 特別号, 181~186
- 宇野泰章・神山宣彦・佐藤満雄・武司秀夫 (1986) モンモリロナイトの加熱に伴う高温生成相, 鉱物学雑誌, 第17巻, 特別号, 155~161
- 若松盈・竹内信行・堀家大士・石田新伍・金岡繁人 (1988) カオリナイト-マグネシア混合物の焼成における石英類似化合物の生成, 日本セラミックス協会学術論文誌, 96, [1], 9~12