

## シュウ酸を含む溶液中における sodalite から cancrinite への相転移機構 Transformation mechanism of the sodalite-to-cancrinite phase transformation in oxalate-bearing solution

越後 拓也<sup>1\*</sup>, 山田 裕久<sup>1</sup>, 田村 堅志<sup>1</sup>, 鈴木 達<sup>2</sup>  
ECHIGO, Takuya<sup>1\*</sup>, Hirohisa Yamada<sup>1</sup>, Tamura Kenji<sup>1</sup>, Tohru Suzuki<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 物質・材料研究機構 ジオ機能材料グループ, <sup>2</sup> 物質・材料研究機構 セラミック材料グループ

<sup>1</sup>Functional Geomaterials Group, National Institute for Materials Science, <sup>2</sup>Advanced Ceramics Group, National Institute for Materials Science

Cancrinite [Na<sub>6</sub>Ca<sub>2</sub>(AlSiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] は 3 次元フレームワーク構造を持つ準長石族の一種で、ケージ内に陽イオンとして Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、陰イオンとして CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>、OH<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> を含むものが天然環境に産出する (Gaines et al., 1996, Chukanov et al., 2010)。最近、ロシアのコラ半島において、シュウ酸イオンを含有した cancrinite 族鉱物 kyanoxalite [Na<sub>7</sub>(AlSiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>0.5-1.0</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>] がアルカリ深成岩体中から報告された (Chukanov et al., 2010)。同地域に産出する kyanoxalite は、sodalite [Na<sub>4</sub>(AlSiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl] を交代した産状を持つことから、シュウ酸を含む熱水の作用があったと考えられるが、その生成機構については不明な点が多い。そこで本研究では、kyanoxalite の生成場を模した環境でシュウ酸を含有した cancrinite を合成し、kyanoxalite の生成機構を考察することを目的とする。

Cancrinite の合成方法は古くから研究されており、カオリンあるいはコロイダルシリカを出発物質として用いる方法が一般的である (Buhl, 1991; Linares et al., 2011)。本研究では、天然環境における kyanoxalite の産状を考慮し、sodalite を出発物質として用いた合成実験を行った。合成 sodalite 微結晶 (0.1 μm) および単結晶 (0.5 mm) を 0.3 M シュウ酸ナトリウム溶液で 473K、5 日間加熱したものに対し、粉末 X 線回折分析、粉末赤外線吸収分光分析 (ATR-FTIR)、熱分析 (TG-DTA)、SEM 観察を行った。

粉末 X 線回折分析の結果、水熱処理後の sodalite 微結晶の結晶構造は、cancrinite 構造へと変化していることが明らかになった。また、ATR-FTIR 分析からは、1313cm<sup>-1</sup> にカルボン酸イオンの逆対称伸縮振動が観察され、シュウ酸を含有していることが示唆された。熱分析の結果、シュウ酸塩鉱物の分解過程において普遍的に見られる発熱反応 C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

CO<sup>-</sup> + CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> が観測されたことから、シュウ酸イオンが cancrinite のケージ内に包摂されていることが示唆された。一方、sodalite 単結晶の変質実験では、結晶表面に溶脱が生じていたが、cancrinite 構造への変化は起きていなかった。以上の結果から、sodalite から kyanoxalite への変化はトボタキシャル反応ではなく、2Na<sub>8</sub>(AlSiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> + C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> Na<sub>8</sub>(AlSiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub> で表される分解・再結晶反応によるものと考えられる。

キーワード: カンクリナイト, ソーダライト, シュウ酸

Keywords: Cancrinite, Sodalite, Oxalate