



コンドライト母天体におけるネフェリン形成：水熱・加熱実験による検証

市村，隼

(Degree)

博士（理学）

(Date of Degree)

2017-09-08

(Date of Publication)

2018-09-01

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

乙第3336号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D2003336>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



博士論文

コンドライト母天体におけるネフェリン形成： 水熱・加熱実験による検証

平成 29 年 7 月

神戸大学大学院理学研究科

市村 隼

博士論文

コンドライト母天体におけるネフェリン形成： 水熱・加熱実験による検証

平成 29 年 7 月

神戸大学大学院理学研究科

市村 隼

目次

1. はじめに	1
1.1. 炭素質コンドライトとは	1
1.2. 炭素質コンドライト中のネフェリン(Nepheline)	2
1.3. 過去の研究	4
1.4. 研究の目的	6
2. 実験	13
2.1. 出発物質	13
2.1.1. 水熱変成実験の出発物質	13
2.1.2. 加熱実験の出発物質	14
2.2. 水熱変成実験	15
2.3. 加熱実験	16
2.4. 物質同定手法	10
3. 結果	30
3.1. 水熱変成実験 (W/R = 46.7)	30
3.1.1. Gehlenite	30
3.1.2. Gehlenite/SiO ₂ = 10/3	31
3.1.3. Gehlenite/SiO ₂ = 10/6	32
3.1.4. Gehlenite/SiO ₂ = 10/10	33
3.1.5. Melilite (Geh ₅₀ Åke ₅₀)	34
3.1.6. Plagioclase (An ₄₈)	35
3.2. W/R 比の影響 (Gehlenite/SiO ₂ = 10/6)	52
3.2.1. W/R = 4.67	52
3.2.2. W/R = 467	52
3.3. W/R 比の影響 (plagioclase)	53
3.3.1. W/R = 4.67	53
3.4. Na-ゼオライトの加熱実験	54
3.4.1. Fabriesite	55
3.4.2. Hydroxycancrinite	56
3.4.3. Analcime	57
4. 議論	76
4.1. Na-ゼオライトからネフェリンの形成プロセス	76
4.1.1. Fabriesite	76
4.1.2. Hydroxycancrinite	78
4.1.3. Analcime	79
4.1.4. 隕石母天体の熱変成によるネフェリン形成の可能性	79

4.2.	水熱条件下における変成反応.....	80
4.2.1.	Gehlenite/SiO ₂ の水熱変成実験における Si/Al 比と溶液 pH の影響.....	81
4.2.2.	Plagioclase の水熱変成実験における溶液 pH の影響.....	82
4.2.3.	gehlenite/SiO ₂ = 10/6 の水熱変成実験における W/R 比の影響.....	83
4.3.	隕石母天体における Na-ゼオライトの形成環境について.....	83
4.3.1.	水熱変成過程の圧力、温度、時間スケール.....	84
4.3.2.	Na に富むアルカリ溶液の起源.....	84
4.4.	隕石中のネフェリンの形成過程の推定.....	86
4.4.1.	加熱による二段階の変質過程.....	86
4.4.2.	隕石中のネフェリンの産状.....	86
4.4.3.	含水コンドライトにネフェリン/Na-ゼオライトが存在しない理由.....	87
5.	結論.....	92
	謝辞.....	94
	引用文献.....	96
	付録.....	108
A1.	本論で記載した Na-ゼオライトの鉱物学的特徴.....	108

1. はじめに

1.1. 炭素質コンドライトとは

始原的隕石（コンドライト）は、45.6 億年前の太陽系形成期にできた微惑星の破片である。コンドライトは天体形成に伴う大規模な化学的分化や溶融などを受けておらず、太陽系初期の情報をその中に保持していると考えられている。コンドライトはコンドリュールと呼ばれる球状組織を含むことが共通の特徴であるが、全岩化学組成、酸素同位体組成によって炭素質コンドライト、普通コンドライト、エンスタタイトコンドライトの 3 つに分類されている。中でも炭素質コンドライトは化学組成的に太陽に近く最も未分化であり、太陽系初期の微小天体の形成履歴を知る上で重要である。コンドライトは主にコンドリュール、難揮発性包有物（Ca–Al-rich inclusions: 以下 CAI）、マトリックスと呼ばれる構成物から成り立っている。コンドリュールは、にケイ酸塩鉱物、金属鉄からなる直径 0.1–10 mm 程度の球状組織である。太陽系形成初期に瞬間的な加熱イベントによって溶融し、急速な冷却によって形成したと考えられている。CAI は Ca、Al に富む鉱物からなっており、組織の形状は不定である。そして、マトリックスはこれらの構成物の間を埋めている微粒子の鉱物の集まりである。

炭素質コンドライトは、全岩化学組成、酸素同位体組成、構成物の割合などから 8 個のグループ（CI, CM, CV, CO, CR, CK, CH, CB）に細分されており、他のコンドライトに比べてマトリックスの体積が大きいこと、難揮発性包有物（Ca–Al-rich inclusions: 以下 CAI）を含むことなどが共通の特徴である。また、炭素質コンドライトは最も未分化な初期太陽系物質であるものの、実際はその隕石の母天体上（あるいは内部）で熱や水による変成作用をある程度受けていることが多い。このような変成の特徴は、その程度に応じて岩石学的タイプと呼ばれる数値で分類されている（Van Schmus and Wood, 1967）。すなわち、水質変成を受けたものは変成程度が高いものからタイプ 1、2 に、同様に熱変成の痕跡が認められるものはその程度の高い順に 6、5、4、3 と分類される（Fig. 1）。岩石学的タイプは上述のグループ分類と強く関連している。たとえば CM グループには水質変成の痕跡が顕著なものが多く、CK グループの多くは熱変成の影響が大きい。また、CO や CV グループはもっとも水や熱の影響が少ない岩石学的タイプ 3 に

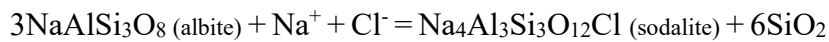
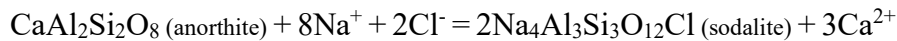
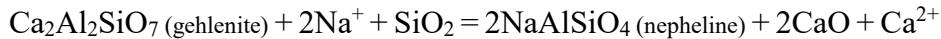
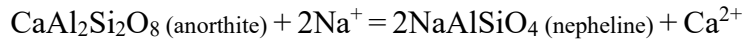
分類されるものが多い。タイプ 3 は、さらに熱変成の程度によって 3.0 から 3.9 の 10 段階でサブタイプに分類されている (Fig. 1)。サブタイプは Sears et al. (1980)により、まず普通コンドライトに対して提唱されたが、その後 CO コンドライト (Scott and Jones, 1990; Sears et al., 1991; Chizmadia et al., 2002) など他のコンドライトにも適用されている。

1.2. 炭素質コンドライト中のネフェリン (Nepheline)

Nepheline は、CV3・CO コンドライト中の CAI (Fig. 2a)、コンドリュール (Fig. 2b)、アメーバ状オリビン包有物 (amoeboid olivine inclusions : 以下 AOI)、暗黒包有物 (dark inclusions : 以下 DI)、およびマトリックス中に微量の sodalite ($\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$)とともに普遍的に存在している (例えば Marvin et al., 1970; Kurat, 1975; Methot et al., 1975; Grossman and Steele, 1976; Wark and Lovering, 1977; Kurat and Kracher, 1980; Ikeda, 1982; MacPherson and Grossman, 1984; Hashimoto and Grossman, 1987; Scott et al., 1988; Kurat et al., 1989; Tomeoka et al., 1992; Kojima et al., 1995; Ikeda and Kimura, 1995; Kimura and Ikeda, 1995, 1997, 1998; Jones, 1997; Rubin, 1998; Russell et al., 1998; Krot et al., 1997, 1998a, b; Weisberg and Prinz, 1998; Komatsu et al., 2001; Imai and Yurimoto, 2003; Itoh et al., 2004; Tomeoka and Itoh, 2004; Fagan et al., 2007; Wasserburg et al., 2011; Wick and Jones, 2012)。近年の電子顕微鏡と放射光 X 線回折を用いた研究 (Matsumoto et al., 2014) によって、細粒の nepheline がニンチェン隕石 (CV-like, ungrouped) 中のマトリックスに広くにわたって存在していることが明らかとなった (Fig. 2c)。普通コンドライト中の CAI やエンスタタイトコンドライト中の CAI においても、nepheline が存在している (例えば Kurat, 1967; Fuchs, 1968; Bischoff and Keil, 1984; Bridges et al., 1997; Russell et al., 2000; Fagan et al., 2000)。

かつて、nepheline は隕石母天体が作られる前に低温 (<1100 K) の初期太陽系ガスの凝縮により形成されたと考えられていた (例えば Grossman et al., 1975; Wark and Lovering, 1977; Allen et al., 1978)。しかし、鉍物が原始星雲ガスから平衡凝縮する温度と順序を熱力学的計算で求めた平衡凝縮モデル (例えば Grossman and Larimer, 1974) によれば、CAI を構成する鉍物 (melilite, perovskite, spinel など) は約 1500 K 以上で原始星雲ガスから凝縮して生成し、

コンドリュールを構成する鉱物 (diopside, forsterite, anorthite など) は約 1000–1500 K で凝縮すると考えられている。一方、nepheline の凝縮温度は 900 K であり、CAI やコンドリュール構成鉱物の凝縮温度と比較して低い (Fig. 3)。そのため、nepheline は CAI やコンドリュール鉱物のような直接凝縮物ではないと考えられるようになった。その後、鉱物記載的研究によって、これらの準長石族鉱物は、CAI 中の melilite ($\text{Ca}_2(\text{Al, Mg})(\text{Si, Al})_2\text{O}_7$) やコンドリュール・メソスタシス中の plagioclase ($(\text{Na, Ca})(\text{Si, Al})_4\text{O}_8$) を置き換えるように存在しているため、Na イオンが供給される二次的な変質 (Na-metasomatism) によって生成したということがわかってきた (例えば MacPherson and Grossman, 1984; Wark, 1986; Hashimoto and Grossman, 1987; McGuire and Hashimoto, 1989; Tomeoka et al., 1992; Ikeda and Kimura, 1995; Kimura and Ikeda, 1995, 1997, 1998; Jones, 1997; Lin and Kimura, 1998)。多くの研究者はこの交代変成作用は初期太陽系のガスとの反応による現象であると推測した。上記の研究を踏まえると、以下のような化学反応が起きたと考えられる。



$3\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 \text{ (gehlenite)} + 8\text{Na}^+ + 2\text{Cl}^- + 3\text{SiO}_2 = 2\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl} \text{ (sodalite)} + 3\text{CaO} + 3\text{Ca}^{2+}$
ただし、これら化学式は反応の始点と終点を示しただけであり、中間生成物があるかどうかについては十分理解されていない。

このような Na-metasomatism は、かつては原始星雲において melilite や plagioclase と Na に富むガスとが直接反応することによって生じたとする考え方が一般的であった (例えば MacPherson and Grossman, 1984; Hashimoto and Grossman, 1987; Kimura and Ikeda, 1995)。しかし、このモデルでは Na に富むガスの起源や、生成過程、特に低温での気相-固相反応から速度論的に nepheline が形成するかといった疑問を明らかにすることはできない。一方、近年では、nepheline は CAI やコンドリュールが集積した後の母天体で生成したというモデルが提案されている (Kojima et al., 1996; Russell et al., 1998; Krot et al., 1998a; Tomeoka and Itoh, 2004)。このモデルを裏付ける証拠として、Tomeoka

and Itoh (2004)は岩石学的サブタイプ 3.0 から 3.7 までの CO3 コンドライトについて、SEM-EDS, EPMA-WDS を用いて組成分析・組織観察を行った。彼らは岩石学的サブタイプの増加に伴いコンドリュール・メソスタシス中の nepheline の存在度が高くなることを示し、nepheline の形成には隕石母天体の熱水変成作用が関係していることを明らかにした。

Na 元素は炭素質コンドライトに含まれる元素としては 11 番目に多い(0.3-0.5 mol%; Wasson and Kallemeyn, 1988) (Table 1)。Mg, Si, Fe といった主要元素より揮発性が高く、水溶性が高い(水の活動によって非常に動きやすい)といった特徴を持つ。これらの特徴から、Na は炭素質コンドライトの母天体プロセス(例えば 水質変成の規模・溶液種、熱変成の温度条件)を解読する上で非常に重要なトレーサーとなる元素である。

これまでの多くの隕石学的研究は、水質変成の痕跡として含水ケイ酸塩鉱物の存在に注目してきた。たとえば CM、CI コンドライトには、含水ケイ酸塩鉱物と serpentine $((\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4)$ や saponite $((\text{Na}, \text{Fe})_{0.3}(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ などが一般的に見られ、それらの母天体における水質変成条件を解明するための重要な鍵となっている(例えば Tomeoka and Buseck 1988; Hanowski and Brearley 2001)。一方、CO・CV 隕石中に見られる nepheline は水質変成の痕跡である可能性が高いものの、これらのグループには含水ケイ酸塩鉱物は一般的に含まれていないため、水質変成を受けていない隕石とグループと認識されてきた。当然、CO、CV 母天体での水質変成環境に注目した研究例は少なく、いまだに不明なことが多い。これまであまり注目されて来なかった nepheline 形成に焦点を当て、その水質変成条件を明らかにすることは、惑星形成初期の水質変成メカニズムに対する新たな解釈へつながることが期待される。

1.3. 過去の研究

この節では、水熱条件下における nepheline 生成に関連する過去の実験的な研究を概説する。

隕石母天体環境を想定して準長石族鉱物の生成反応を再現した唯一の先行研究として、Nomura and Miyamoto (1998)が挙げられる。ここでは、彼らの実験結果の要点を述べる。彼らは炭素質コンドライト母天体上における水熱変成によ

り CAI 中の始原始的な物質の変成過程に着目し、CAI に含まれている初生鉱物 (melilite, spinel, diopside) を用いて様々な溶液と反応させる水熱変成実験を行った。さらに melilite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) に関しては、二酸化ケイ素 (SiO_2) や酸化アルミニウム (Al_2O_3) を混合した水熱変成実験も行っている。鉱物のみを用いた実験において、melilite から hydrogrossular, calcite および amorphous Al-Si が生成し、一方、spinel, diopside は変成しなかったと報告している。その結果から、CAI において melilite が最も変成の影響を受けやすい鉱物だと述べている。

数種類の系で行った水熱変成実験のうち、ここでは gehlenite もしくは gehlenite/ SiO_2 の混合物を出発物質として用いて、200 °C、24 時間、溶液/岩石比 14 mL/0.3 g (= 46.7 mL/g) の条件下で 1N-NaOH と反応させた実験を詳しく紹介する。出発物質は (1) gehlenite のみ (2) 重量比 10:1 で混ぜ合わせた gehlenite- SiO_2 (以下からは gehlenite/ SiO_2 = 10/1 と表記する), (3) gehlenite/ SiO_2 = 10/2, (4) gehlenite/ SiO_2 = 10/4 (5) gehlenite/ SiO_2 = 10/8 (それぞれ論文中の runs 101, 148, 149, 159, 151 である)。彼らは、出発物質 (3) と (4) を用いた実験では Na-ゼオライトの一種である fabriesite (原著論文では nepheline hydrate と表記; Table 2) が生成され、また、出発物質 (5) を用いた実験では、別の Na-ゼオライトである analcime (Table 2) が生成したと報告している。本研究における水熱変成実験の温度・期間・W/R 比などの条件は Nomura and Miyamoto (1998) を参考にしている。

このほかにも彼らは、fabriesite, analcime を用いて 400, 500, 600, 700, 800 °C、24 時間の等温加熱実験も行っている。回収試料の X 線回折 (X-ray diffraction : 以下 XRD) 測定に基づき、fabriesite, analcime の nepheline 転移温度はそれぞれ 700 °C、700–800 °C であると報告している。さらにこの 2 つの Na-ゼオライト鉱物に対して熱重量示差熱分析 (thermogravimetric differential thermal analysis : 以下 TG-DTA) も行った。水熱変成実験および加熱実験の結果から、隕石母天体では、水質変成により melilite などの初生鉱物が含水鉱物へ変成し、その後の脱水・加熱作用により nepheline などの 2 次鉱物が形成されるというプロセスがあることを予想した (Fig. 4)。

ただし、Nomura and Miyamoto (1998) では、nepheline の形成に着目した研究ではないので fabriesite, analcime, nepheline の結晶学的なデータ記載 (XRD など) は示されておらず、plagioclase を出発物質とした水熱変成実験も行われていない。

さらに、fabriesite, analcime の加熱実験においても、TG-DTA による反応速度論的な解釈は十分に示されていない。

Nomura and Miyamoto (1998)以外の関連研究もいくつか行われている。fabriesite を含む Na-Al-Si 系水和物の水熱実験は、高機能材料開発の目的としたゼオライト科学の分野注目されてきた（例えば Kubo et al., 1967a,b; Querol et al., 1997a,b; Healey et al., 2000; Murayama et al., 2002; Höfs and Buhl, 2005; Maldonado et al., 2012; Wang et al., 2014）。例えば Kubo et al. (1967a)では、150–300 °C の水熱条件下で $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ゲルと Na 溶液との反応で fabriesite が容易に生成する事を示した。さらに、高温その場 X 線回折や熱分析から、300–400 °C にかけて脱水し、~800 °C において nepheline に転移することが報告されている（Kubo et al., 1967b）。これらの研究は、当然のことながらゼオライト物質としての物性の解明に重きが置かれており、惑星現象としての nepheline 生成には触れられていない。

1.4. 研究の目的

Nepheline 形成の考えられる過程として、Nomura and Miyamoto (1998)で提唱された、Na-ゼオライトの加熱による nepheline への転移に本研究では焦点を当てた。よって本研究では、まず隕石母天体中の nepheline の典型的な前駆物質である gehlenite (melilite 固溶体の Al 端成分) と plagioclase (組成は Table 3) を水熱変成実験の出発物質として用いた。これらの出発物質を、異なる pH 条件下で反応させた。またさらに一部の出発物質については、W/R 比条件を変えた実験も行った。それに続いて本研究では、水熱変成実験で生成した Na-ゼオライトに対して等温加熱実験と熱重量・示差熱分析も行った。加熱による Na-ゼオライトから nepheline への転移に対して速度論的解析するために TG-DTA 測定を行った。本研究の目的は、実際の隕石母天体における水熱環境下で Na-ゼオライトが生成するかどうか、母天体上の熱変成によりそれらのゼオライトから nepheline への転移が実際に起きるかどうかを検証することである。

Table 1
CO、CVコンドライトに含まれる元素の
割合 (Wasson and Kallemeyn, 1998)

Elements	CO		CV	
	mol%	wt. %	mol%	wt. %
O	54.54	36.84	52.02	37.06
Mg	14.07	14.44	13.42	14.52
Si	13.35	15.83	12.50	15.63
Fe	10.47	24.70	9.47	23.54
H	1.64	0.07	6.25	0.28
S	1.57	1.99	1.65	2.20
Al	1.23	1.42	1.46	1.75
Ca	0.93	1.57	1.07	1.90
C	0.88	0.45	1.05	0.56
Ni	0.56	1.39	0.51	1.34
Na	0.42	0.41	0.32	0.33
Others	0.34	0.89	0.28	0.89

Table 2
本研究の実験に関連する鉱物

Mineral	Ideal formula	Abbr.
Åkermanite	$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	Åke
Analcime	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	A
Boehmite	$\text{AlO}(\text{OH})$	Boe
Carnegieite	NaAlSiO_4	Cn
Gehlenite	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	Geh
Hibschite	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{O}_4\text{H}_4)_x [0.2 < x < 1.5]$	Hib
Hydroxycancrinite	$\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Hc
Hydroxysodalite ¹⁾	$\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Hs
Nepheline	NaAlSiO_4	Np
Fabriesite	$\text{Na}_3\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Fb
Plagioclase	$(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Si}, \text{Al})\text{AlSi}_2\text{O}_8$	Pl
Tobermorite	$\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Tb
Wairakite	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Wai

¹⁾ Although the name “hydroxysodalite” is not approved by International Mineralogical Association, we use it in this paper.

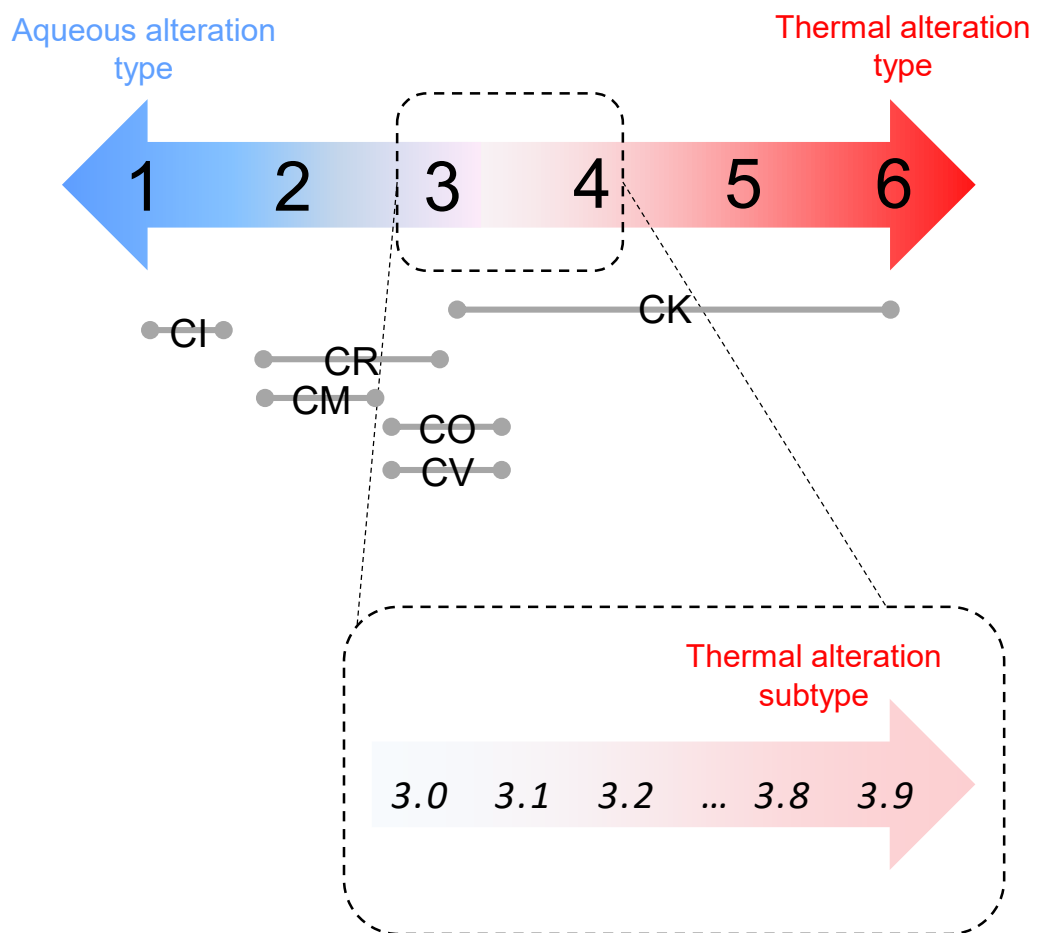
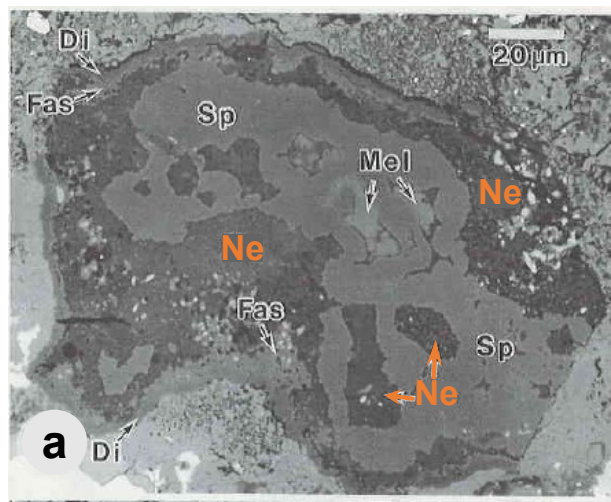
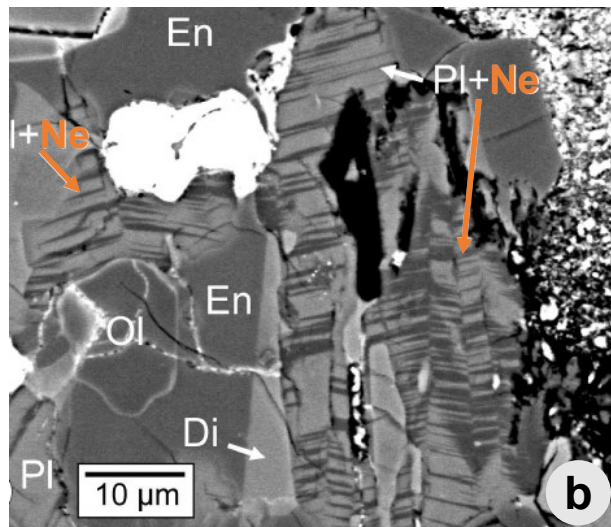


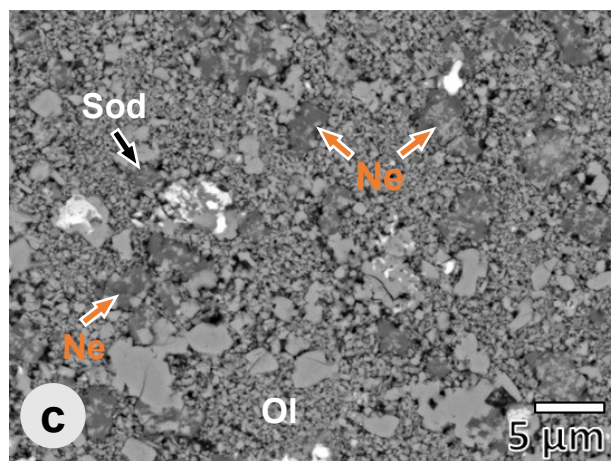
Fig. 1
コンドライトの岩石学的タイプ



Yamato-791717 (CO) CAI
Tomeoka et al. (1992)



Kainsaz (CO3) Chondrule
Tomeoka and Itoh (2004)



Ningqiang (CV-Like) Matrix
Matsumoto et al. (2014)

Fig. 2
炭素質コンドライト中に含まれているnepheline (Ne)
(a) Yamato-791717 (CO) CAI (Tomeoka et al., 1992)
(b) Kainsaz (CO3) コンドリュール (Tomeoka and Itoh, 2004)
(c) Ningqiang (CV-Like) マトリックス (Matsumoto et al., 2014)

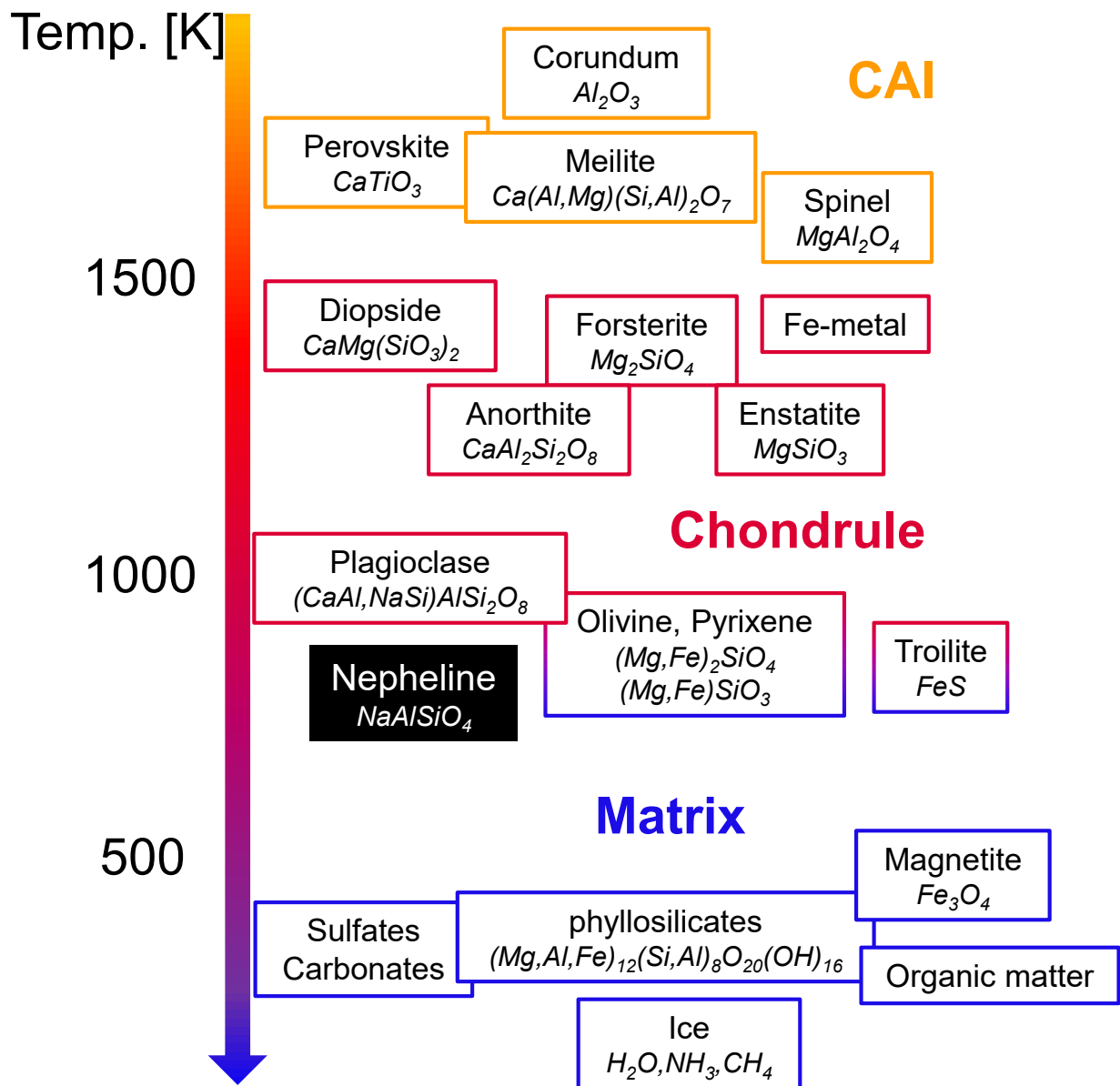


Fig. 3
熱力学に基づいた、隕石構成鉱物の太陽初期星雲ガスからの平衡凝縮温度

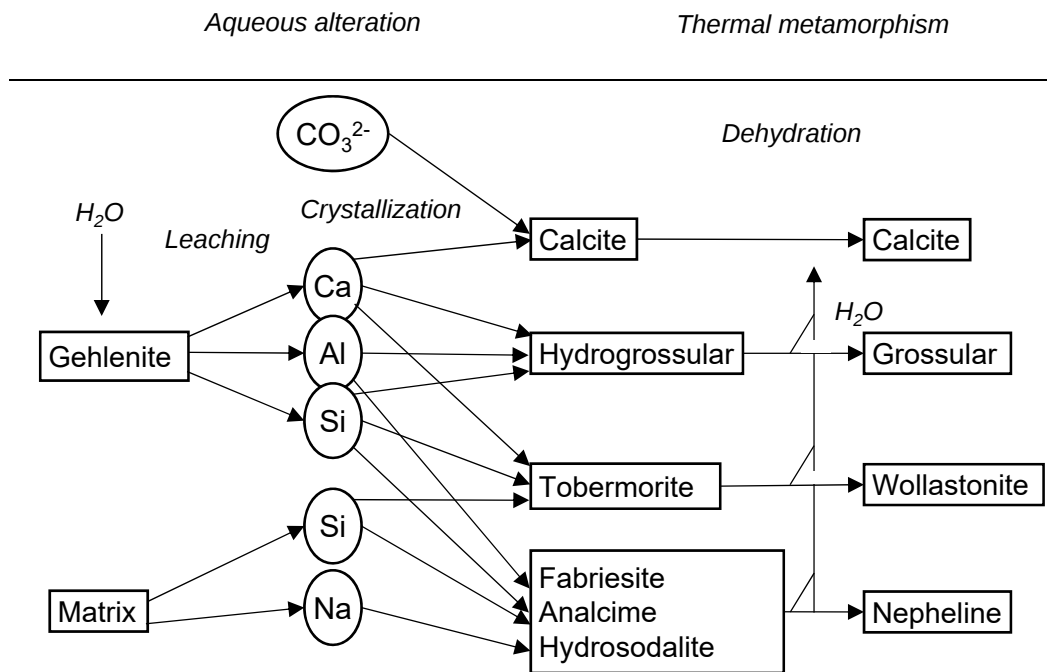


Fig. 4
Nomura and Miyamoto (1998)で示された母天体上におけるgehleniteの変成過程

2. 実験

2.1. 出発物質

2.1.1. 水熱変成実験の出発物質

本研究では、母天体中の水熱変成作用により生成される nepheline の前駆物質である melilite および plagioclase を水熱実験の出発物質に使用した。

CAI の代表的な構成鉱物である melilite は、 $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}, \text{Si})_3\text{O}_7$ の化学組成をもち、主な端成分として gehlenite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) と åkermanite ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) が知られている。本研究では、端成分の gehlenite (Geh₁₀₀, $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) と、gehlenite と åkermanite の中間組成である melilite (Geh₅₀Åke₅₀ : $\text{Ca}_2\text{AlMg}_{0.5}\text{Si}_{1.5}\text{O}_7$) を合成し、出発物質として用いた。以下にこれらの melilite の合成方法を記す。酸化物試薬 (CaCO_3 , Al_2O_3 , MgO , SiO_2) をそれぞれの定量比で秤量し、メノウ乳鉢で十分に混ぜた。得られた混合粉末はマッフル電気炉を用いて 750 °C、3 時間保持して脱 CO_2 ガスを行った後、ハンドプレス機によりペレット状にして Pt るつぽに入れ、1350 °C を 12 時間保持した条件で合成した（例えば Nomura and Miyamoto, 1998）。合成時に使用したマッフル電気炉は、自ら耐火断熱素材の選定と組み上げを行い、SiC ヒーター・温度サイリスタ位相制御装置・温度調節計・熱電対などを配線接続して、組み上げたものである (Fig. 5)。回収した合成試料 (Fig. 6a, 7a) は粉末 X 線回折分析において、gehlenite, melilite の回折パターンが得られたことを確認した (Fig. 6b, 7b)。さらに、走査型電子顕微鏡およびエネルギー分散型 X 線分光器 (scanning electron microscope-energy dispersive X-ray spectrometry : 以下 SEM-EDS) による観察・分析においても、他の鉱物が存在しないことを確認した (Fig. 6c, 7c; Table 3)。

Plagioclase はコンドリュール・メソスタシスを構成する主要鉱物であり、nepheline の前駆物質の一つであると考えられている。本研究では、中華人民共和国国内モンゴル自治区二連浩特市で産出した plagioclase を出発物質として用いた (Fig. 8a)。この plagioclase は端成分である anorthite と albite の中間的な化学組成 ($\text{An}_{48}\text{Ab}_{49}\text{Or}_3$, 以下 : An_{48}) を有しており、光学ならびに電子顕微鏡観察にお

いて組成や構造的非常に均質であることを確認した (Fig. 8b; Table 3)。XRD で確認したところ、plagioclase 以外の回折ピークは見られない (Fig. 8c)。

これらの鉱物はメノウ乳鉢で十分に砕き粒径は $<100\ \mu\text{m}$ に調整した。また gehlenite を出発物質とした実験に関しては、下記に述べる先行研究 (Nomura and Miyamoto, 1998) を参考にし、様々な量の SiO_2 (quartz) を加えて水熱実験を行った。その比は、重量比で 10:3, 10:6, 10:10 である。以降、それぞれ (1) gehlenite, (2) gehlenite/ $\text{SiO}_2 = 10/3$, (3) gehlenite/ $\text{SiO}_2 = 10/6$, (4) gehlenite/ $\text{SiO}_2 = 10/10$ と記す。

2.1.2. 加熱実験の出発物質

Fabriesite については、Höfs and Buhl, (2005) に記されている方法を参考にして合成を行った。まずは、kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) (Fluka 60609) : 1 g と 2N-NaOH : 20 mL を容量 25 mL の PTFE (polytetrafluoroethylene, $(\text{C}_2\text{F}_4)_n$) 容器に入れた。その後、温度 $200\ ^\circ\text{C}$ 、120 時間保持し水熱合成した。回収する際は、上澄み液を取り除き、容器から合成した試料を取り出す。その後、試料を 25 mL の純水で洗浄し、 $110\ ^\circ\text{C}$ で一日かけて乾燥させた (Fig. 9a)。

Analcime については、Wite cray (Wako : Pyrophyllite と Quartz の混合物) : 1 g と 2N-NaOH : 20 mL を容量 25 mL の PTFE 容器に入れた。その後、温度 $200\ ^\circ\text{C}$ 、120 時間保持し水熱合成した。回収する際は、上澄み液を取り除き、容器から合成した試料を取り出す。その後、試料を 25 mL の純水で洗浄し、 $110\ ^\circ\text{C}$ で一日かけて乾燥させた (Fig. 10a)。

Hydroxycancrinite の合成方法は Fechtelkord et al. (2003) を参考にした。反応溶液としてイオン交換水 : 5 mL、顆粒状 NaOH : 1.5 g、1,3-butanediol ($\text{C}_4\text{H}_8(\text{OH})_2$) : 5 mL を調合した。この反応溶液 10 mL と Amorphous silica (高純度化学) : 1.5 g、Aluminium sec-butoxide ($\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{AlO}_3$) : 1.25 g を容量 25 mL の PTFE 容器に入れた。その後、温度 $200\ ^\circ\text{C}$ 、120 時間保持し水熱合成した。回収試料は、アセトンで有機物を取り除き、容器から取り出す。その後、回収した試料を 250 mL のイオン交換水で洗浄し、 $80\ ^\circ\text{C}$ で一晩かけて乾燥させた (Fig. 11a)。

これら 3 種類の Na-ゼオライトは高压反応分解容器 (Fig. 12) を用いて水熱合成している。また、合成した試料は XRD において単相であることを確認し

ている (Fig. 9b, 10b, 11b)。加熱実験で使用する前に、最終的に合成試料は乳鉢で粉砕した。

2.2. 水熱変成実験

水熱変成実験には、モレー型のオートクレーブである密閉型加圧反応容器 (PTFE 製内筒容器+ステンレス製外筒容器) (三愛科学社製 HU-25) を使用した (Fig. 12)。PTFE 製容器は 25 mL あるいは 3 mL を用いた。

試料と反応させる溶液として、1N (mol/L)-NaOH (pH 14), 0.1N-NaOH + NaCl aq (pH 13), NaCl aq (pH 7) および 1N-HCl + NaCl aq (pH 0) の 4 種類の溶液を準備した。いずれの溶液も、pH の違いによる影響を確かめるために Na^+ 濃度を 1 mol/L に揃えている。また、調整した溶液は pH メーター (HORIBA LAQUA act D-71) によって pH を計測した。pH 14 溶液の条件に関しては、強アルカリ性溶液と PTFE が反応することにより容器から炭素成分が発生することから、これ防ぐために内容器として Pt りんぼを使用した。溶液と試料の混合比 (W/R) は、多くの実験では $46.7 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ ($1.68 \text{ mL}/0.036 \text{ g}$) に調整した。この数値は先行研究である Nomura and Miyamoto (1998) において行われた melilite の水熱変成実験条件を参考にしている。一部の条件についてはこれに加えて 4.67 ($1.68 \text{ mL}/0.36 \text{ g}$) , 467 ($16.8 \text{ mL}/0.036 \text{ g}$) の比率での実験も行った。

水熱変成実験の際には試料と溶液を容器内に封入し、温調器付き熱風循環式オーブン (Toyama, MO-931) (Fig. 13) に入れて、温度 200°C , 168 時間の条件で行った。 200°C における実験時の装置内部圧力は、 $\sim 15 \text{ bar}$ に達していると考えられる。この圧力は、Keenan et al. (1969) による水の飽和水蒸気圧表から求めたものである。実験後、オーブンから取り出した装置は、一旦室温まで冷却し、PTFE 容器内に残っている溶液の上澄み液をスポイトで取り除いた。その後、 60°C に保たれた定温乾燥器の中に PTFE 容器ごと入れて乾燥させ、12 時間後に試料を回収した。

試料と反応させる溶液として、以下の 4 種類の溶液を準備した (Table 4)。(1) 1N-HCl (pH 0.1), (2) H_2O (pH 6.5), (3) 0.1N-NaOH (pH 12.8), (4) 1N-NaOH (pH 13.9)。これ以降は、溶液 (1) – (4) の pH をそれぞれ、0, 7, 13, 14 とする。いずれの溶液も、pH の違いによる影響を確かめるために、NaCl を溶液に溶かし Na^+

濃度を 1 mol/L に揃えている。また、調整した溶液は pH メーター (HORIBA LAQUA act D-71) によって pH を計測した。当初、pH 14 溶液を用いた実験を行うと、強アルカリ性溶液と PTFE が反応することにより容器から炭素成分が発生し、実験生成物中に炭素を含む thermonatrite ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) が混在していた。これを防ぐために、pH 14 溶液の条件では内容器として Pt りんぼを使用した (Fig. 12)。溶液と試料の混合比 (W/R) は、多くの実験では $46.7 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ ($1.68 \text{ mL}/0.036 \text{ g}$) に調整した。この数値は先行研究である Nomura and Miyamoto (1998) において行われた melilite の水熱変成実験条件を参考にした。一部の条件についてはこれに加えて 4.67 ($1.68 \text{ mL}/0.36 \text{ g}$) , 467 ($16.8 \text{ mL}/0.036 \text{ g}$) の比率での実験も行った

2.3. 加熱実験

熱重量示差熱分析 (TG-DTA) にはリガク社製の Thermo plus EVO II システムを用いて測定・解析を行った。~10 mg の試料を Pt 製のパンに詰めて測定した。熱標準物質には、高温域 (>1500 °C) まで物性が変化しない corundum 粉末を使用し、測定試料と同様にパンに詰めた。装置は除振台上に設置し、デジタルマスフローコントローラ (KOFLOC 社製) を用い流速 200 mL/min の Ar ガスをパージし雰囲気を制御した (Fig. 14)。1–14 °C/min の昇温速度条件にした非等温加熱実験を行った。測定後、得られた DTA 曲線に現れる測定環境由来のバックグラウンドを除去するため、B-spline 曲線関数を用いて補正した。等温加熱実験は、温度サイリスタ位相制御装置を組み込んだ 1.5 kW の電気炉 (AsOne 社製, HPM-1N) を使用し、大気中の中で行った

2.4. 物質同定手法

水熱変成実験により生成した鉱物の結晶相は、Rigaku 社製 全自動型水平型多目的 X 線回折装置 (SmartLab) を用いて粉末 X 線回折実験 (powder X-ray diffraction, XRD) を行った。回収試料を乳鉢で粉砕および粉末化したのち、Si 無反射板 (もしくは、quartz 無反射板) に載せて平坦に充填したものを装置に設置して測定を行った。ステップスキャン 0.01°、スキャンスピードは 0.01°/秒、管球

は Cu 対陰極で管電圧 40 kV、管電流 30 mA の条件で使用した。得られた 2 θ -intensity の回折パターンのデータ解析に用いたソフトウェアは PDIndexer (Seto et al., 2010) である。また、本研究の水熱変成実験の回収試料の XRD 測定においては、測定試料量を一定にすることができなかった。これは、鉱物ごとに溶解の特徴が異なっており、水熱変成実験後に残存していた試料量は実験ごとに違っていたためである。一方、加熱実験ではこのような問題は起きず、回収試料を一定の量で測定することができた。

生成した鉱物の微細組織の観察や化学分析のために、SEM (JEOL 社製 JSM-6480LAII) を用いた。回収試料はエポキシ樹脂に埋め込んで直径 1 μ m のダイヤモンド研磨剤を用いて鏡面研磨し、そののちに導通をとるために炭素蒸着を行った。観察には主に後方散乱電子像 (Backscattered electron image, BEI) の組成像モードを用いた。定量化学分析には、EDS を用い、加速電圧 15 kV および照射電流 0.4 nA の条件下で測定した。得られた組成データは ZAF 法により補正を行った。EDS 分析において使用した化学組成標準物質は jadeite (Na), corundum (Al), quartz (Si), wollastonite (Ca), periclase (Mg), potassium titanium phosphate (K), rutile (Ti), hematite (Fe) である。

Table 3
水熱変成実験の出発物質として使用した鉱物の組成 (wt.%)

No. of analyses	Gehlenite		Melilite (Geh ₅₀)		Plagioclase (An ₄₈)	
	11	(S.D.)	21	(S.D.)	14	(S.D.)
SiO ₂	22.7	0.32	33.9	0.67	55.6	0.58
TiO ₂	n.a.	-	n.a.	-	0.10	0.09
Al ₂ O ₃	37.3	0.26	18.9	1.26	27.3	0.31
Fe ₂ O ₃	n.a.	-	n.a.	-	0.45	0.15
MgO	n.a.	-	n.a.	-	0.09	0.05
CaO	40.0	0.33	40.2	0.60	10.0	0.27
Na ₂ O	n.a.	-	n.a.	-	5.72	0.15
K ₂ O	n.a.	-	n.a.	-	0.50	0.10
Total	100.0	0.55	100.38		99.76	0.60

All analyses were performed by EDS.

S.D. = standard deviation.

Table 4
水熱変成実験に用いたNa反応溶液の
pH (初期値)

Solution	Initial pH
1N(mol/L)-HCl + NaCl aq	0.10
NaCl aq	6.53
0.1N-NaOH + NaCl aq	12.87
1N-NaOH	13.92

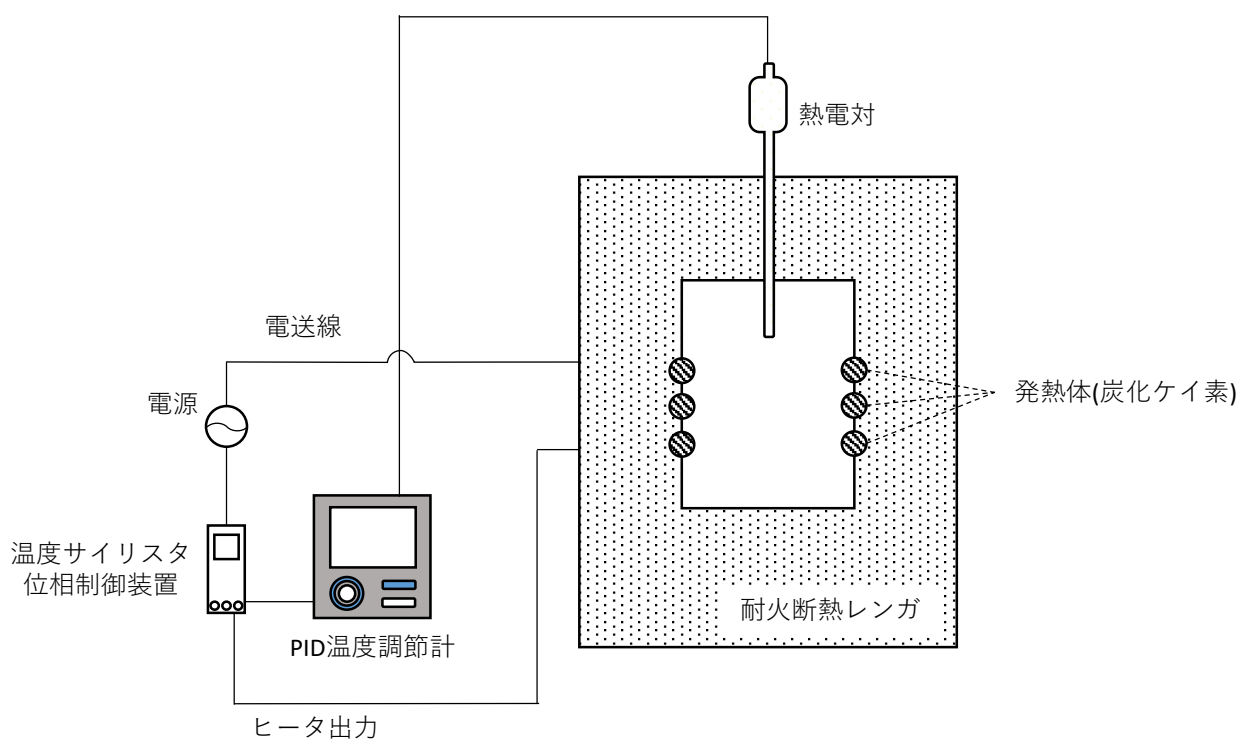
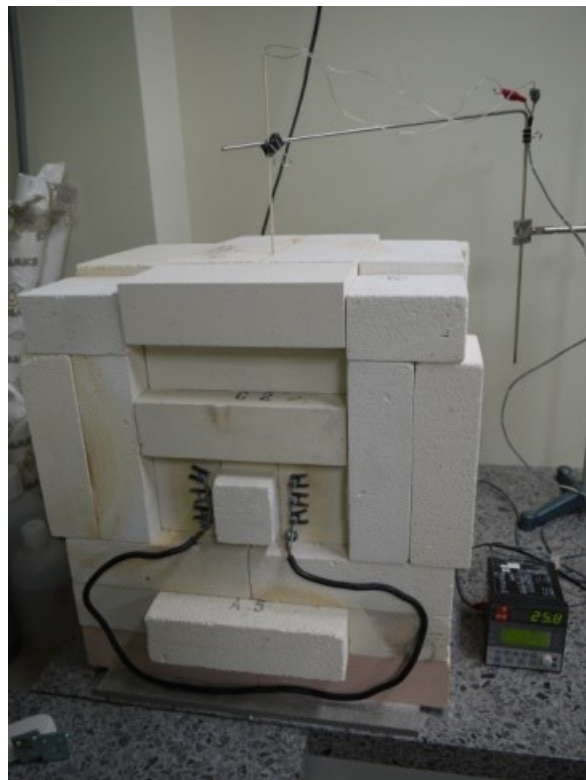


Fig. 5
水熱変成実験出発物質の合成に用いた自作のマッフル電気炉

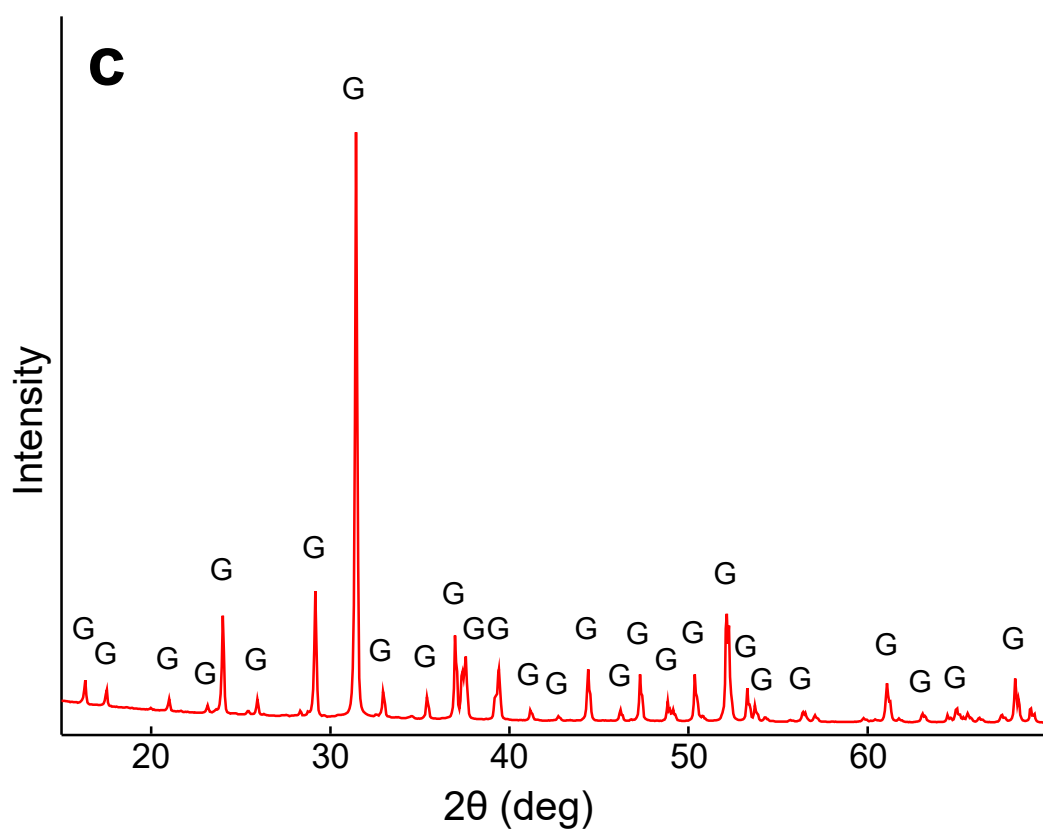
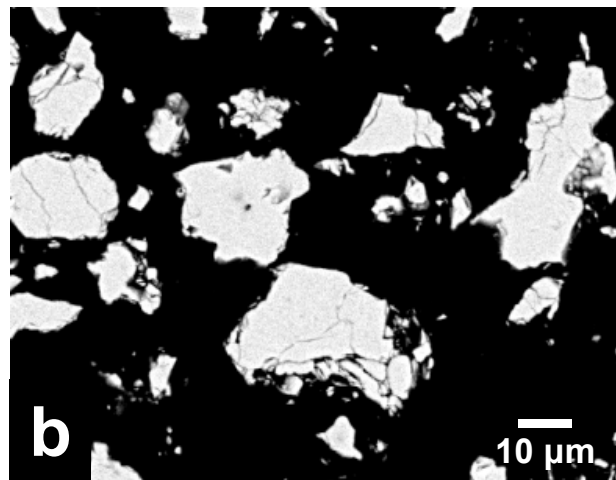


Fig. 6
 出発物質として合成したgehlenite (G; Geh_{100})
 a) 合成後の回収試料
 b) SEM-EDS 後方散乱電子像
 c) 粉末X線回折パターン

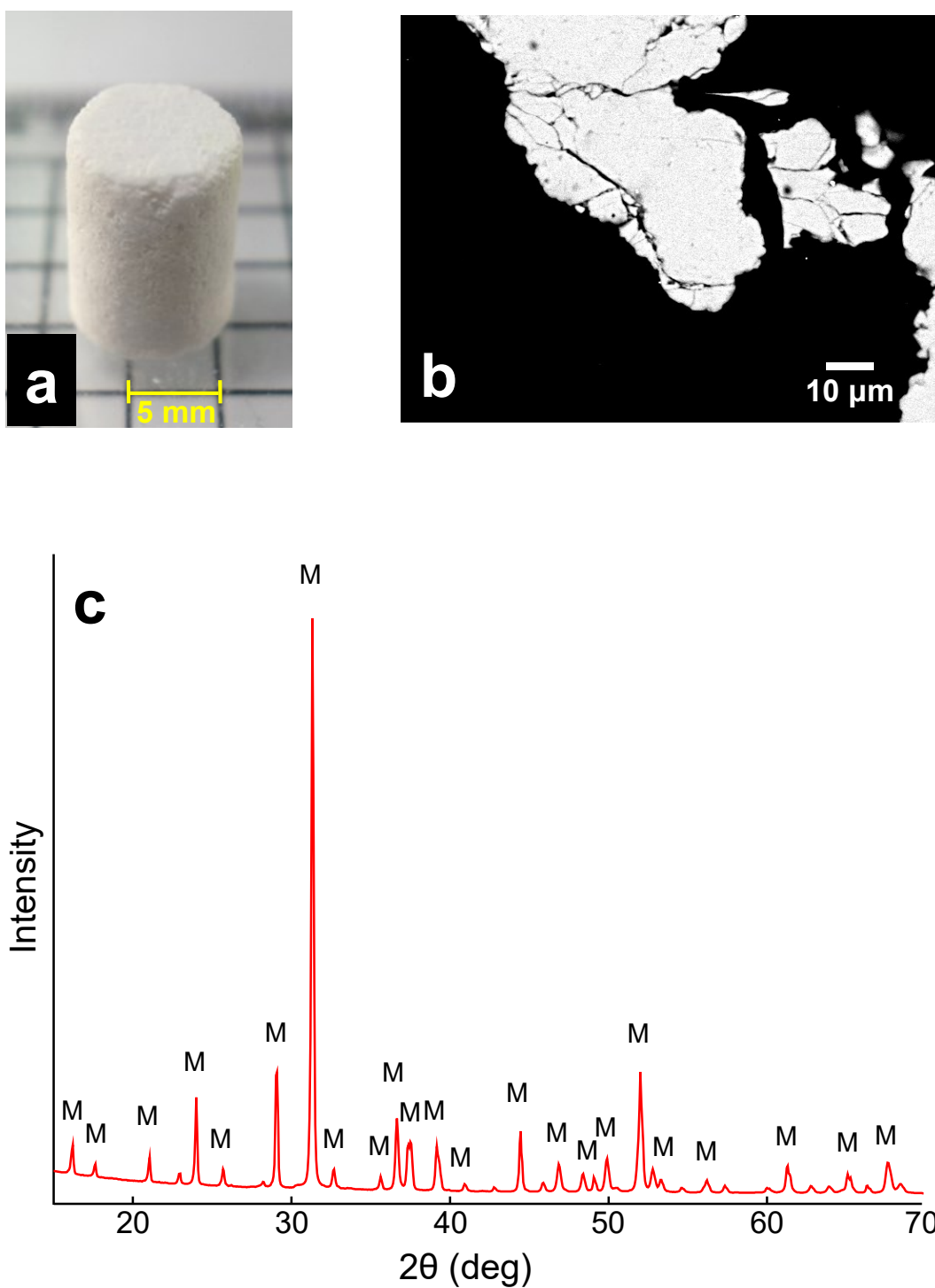


Fig. 7
 出発物質として合成したmelilite (M; $\text{Geh}_{50}\text{Åke}_{50}$)
 a) 合成後の回収試料
 b) SEM-EDS 後方散乱電子像
 c) 粉末X線回折パターン

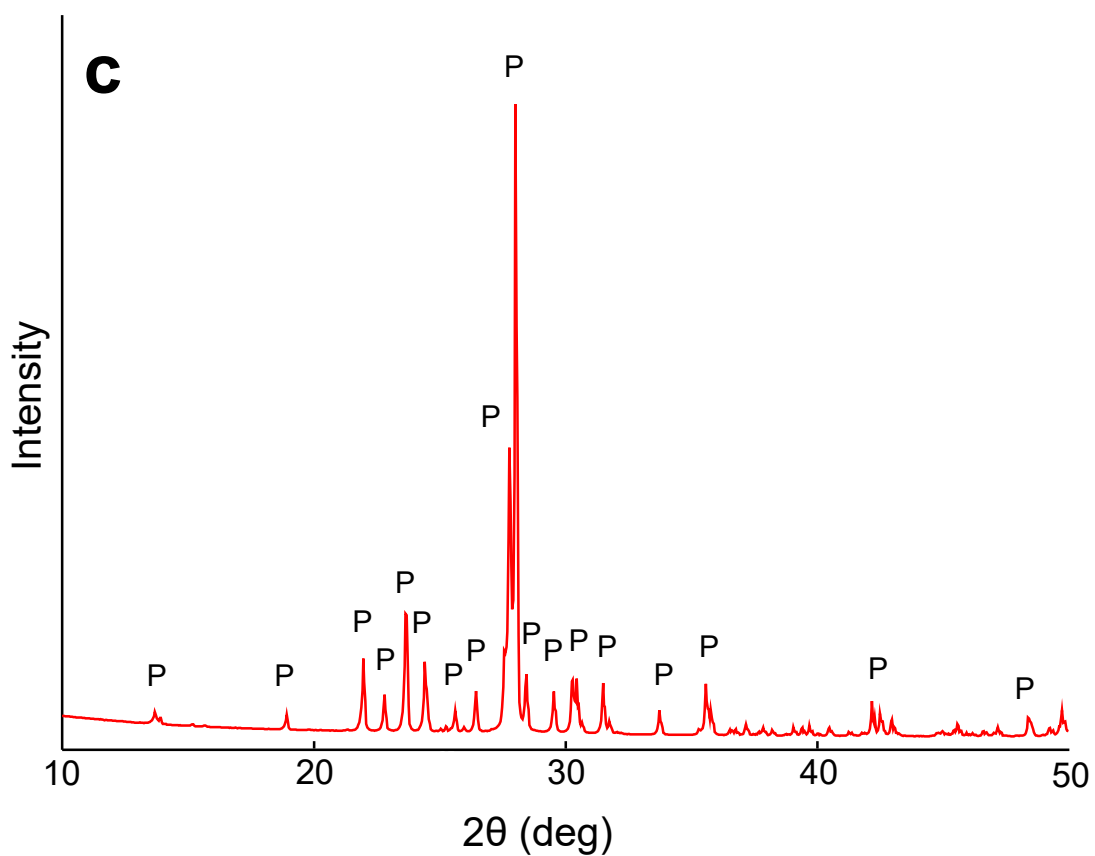
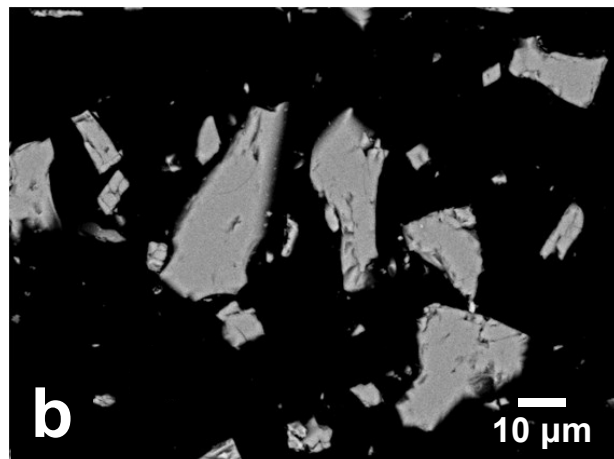
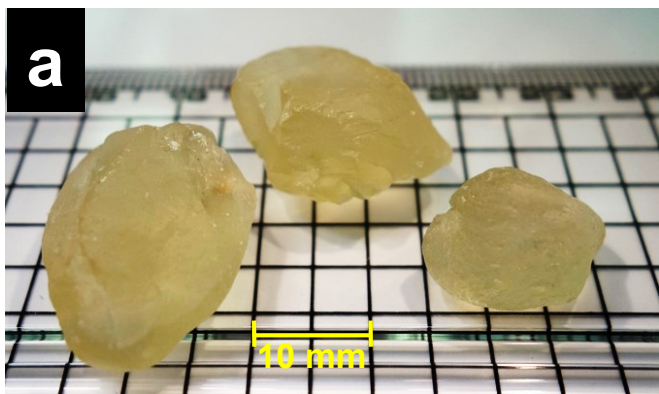


Fig. 8
 出発物質として合成したplagioclase (P; $\text{An}_{48}\text{Ab}_{52}$)
 a) 合成後の回収試料
 b) SEM-EDS 後方散乱電子像
 c) 粉末X線回折パターン

a

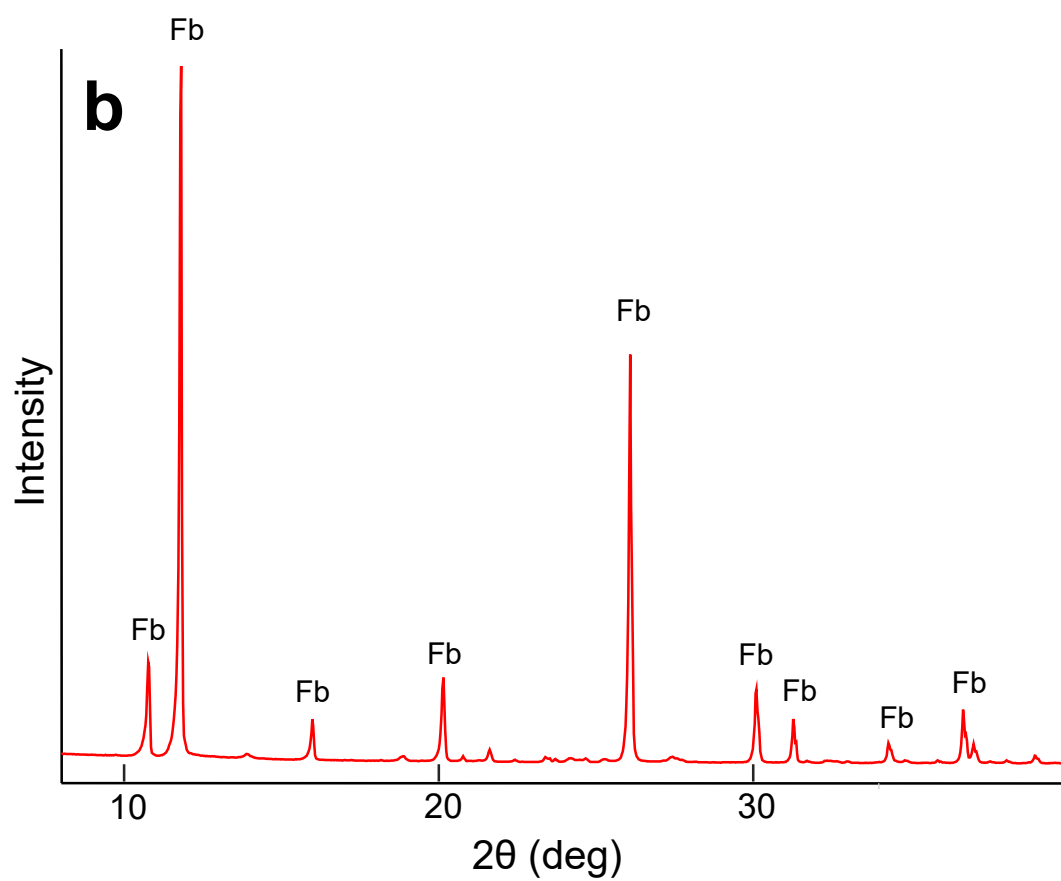
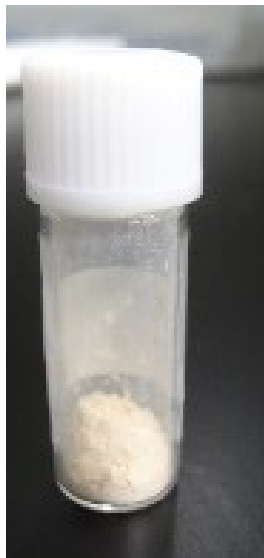


Fig. 9
出発物質として合成したfabriesite (Fb)
a) 合成後の回収試料
b) 粉末X線回折パターン

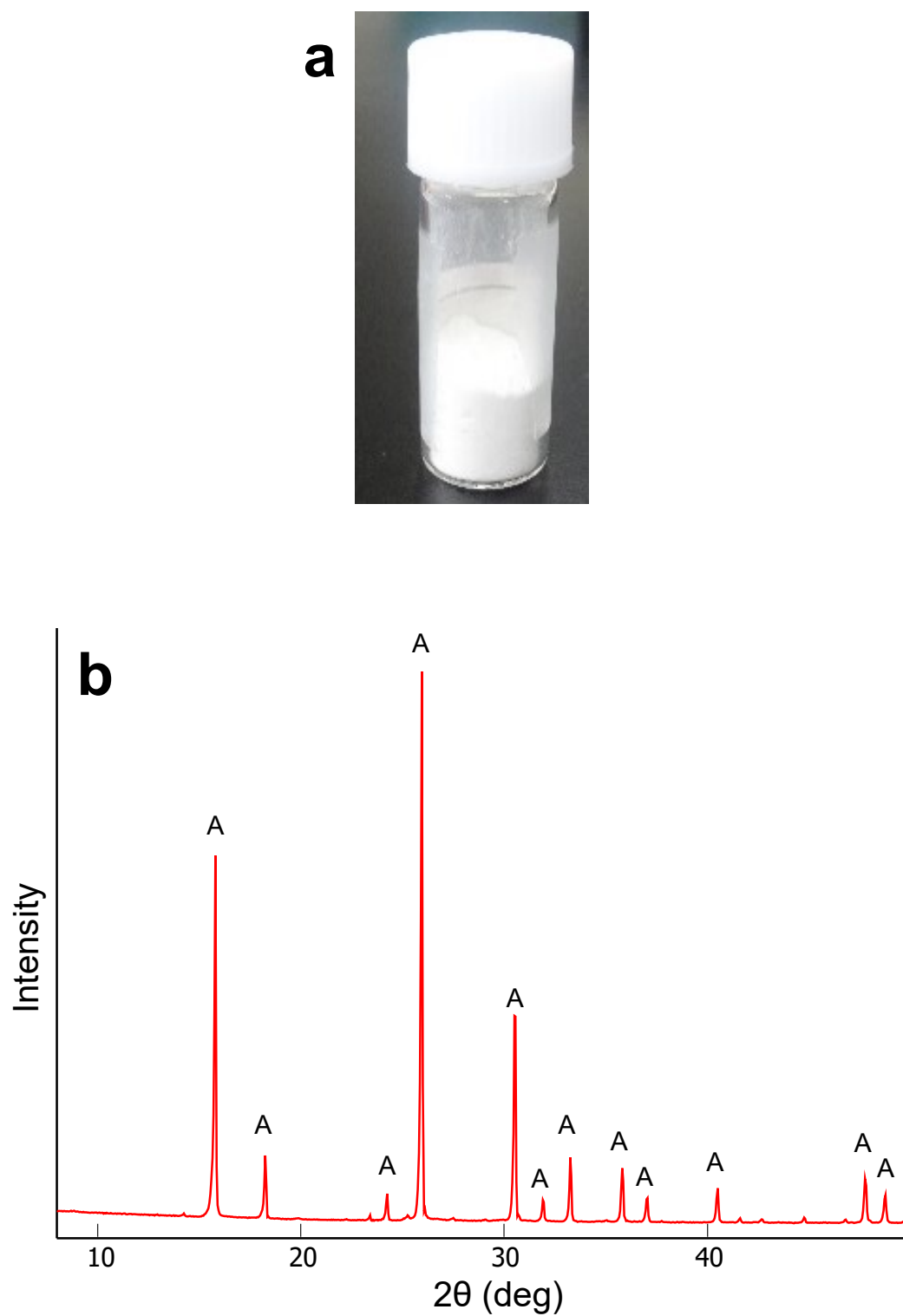


Fig. 10
出発物質として合成したanaltime(A)
a) 合成後の回収試料
b) 粉末X線回折パターン

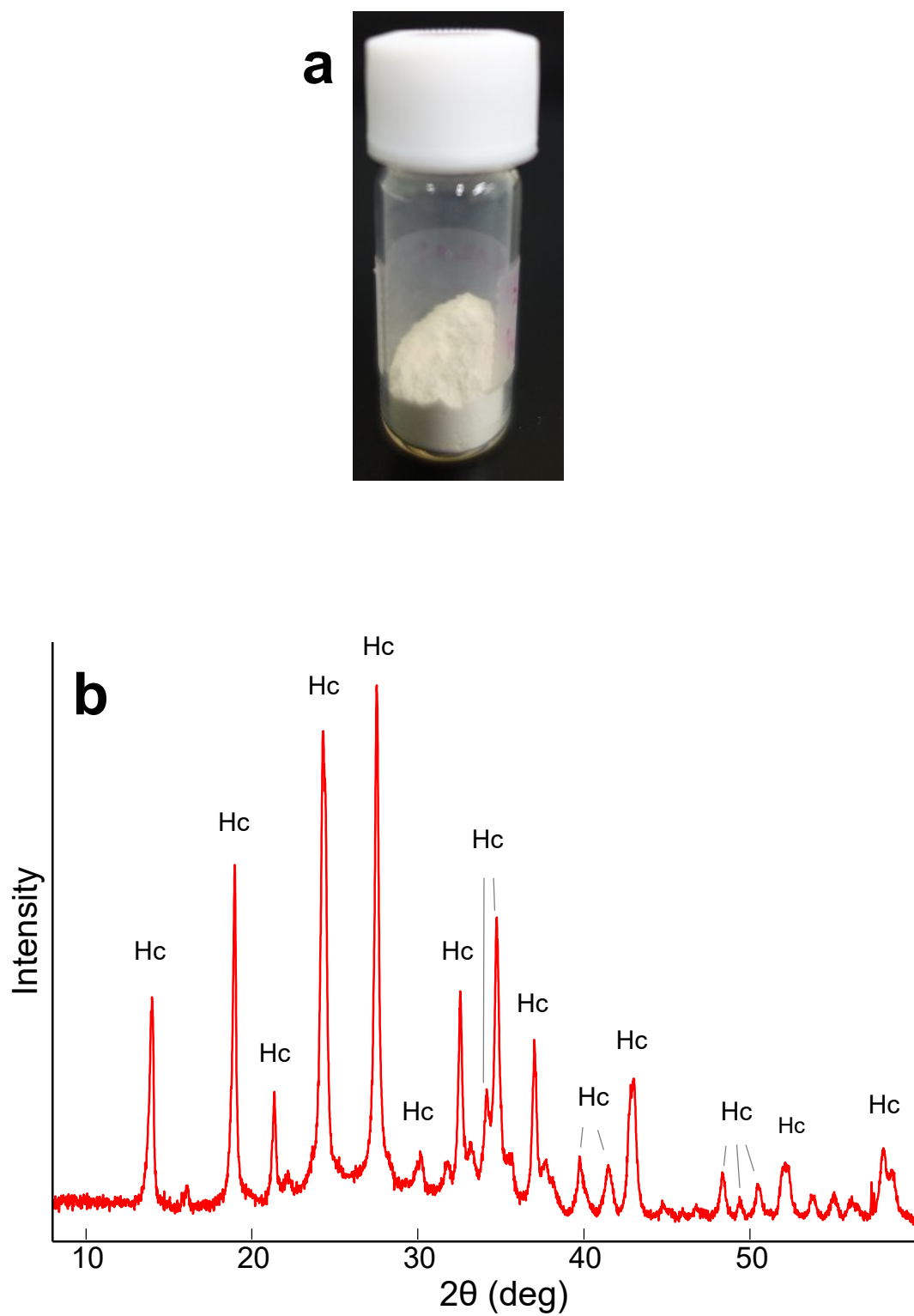


Fig. 11
出発物質として合成したhydroxycancrinite (Hc)
a) 合成後の回収試料
b) 粉末X線回折パターン

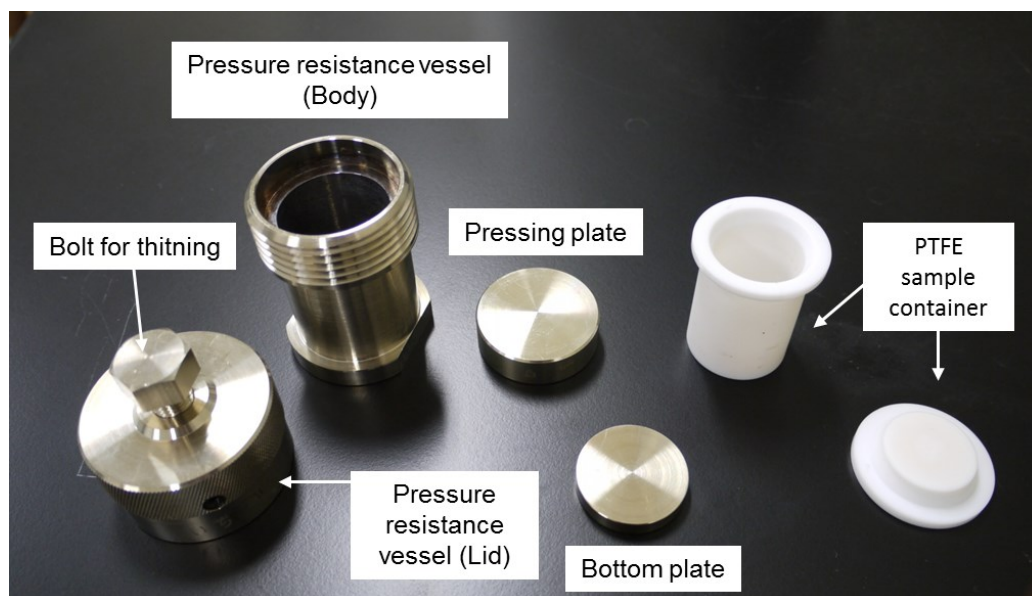
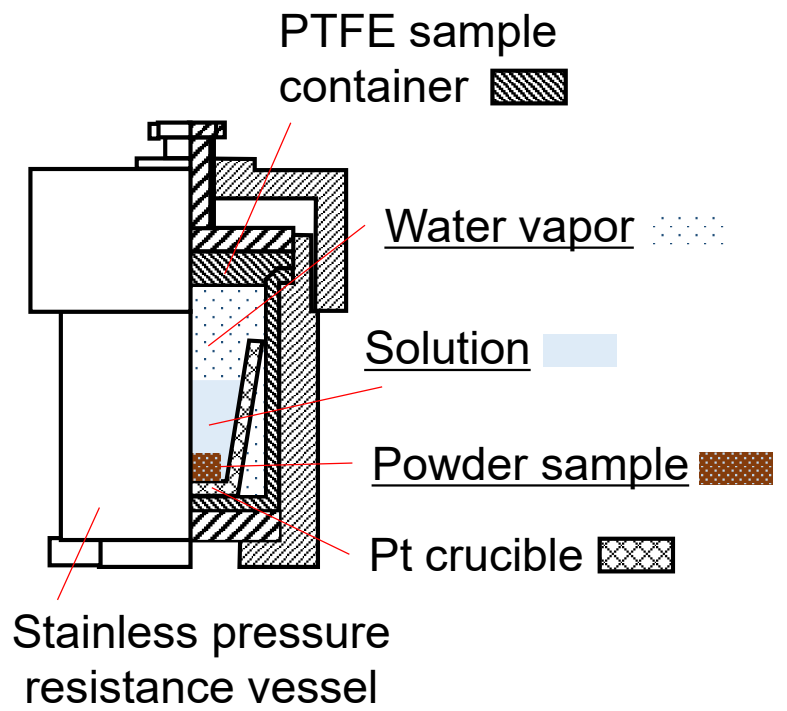
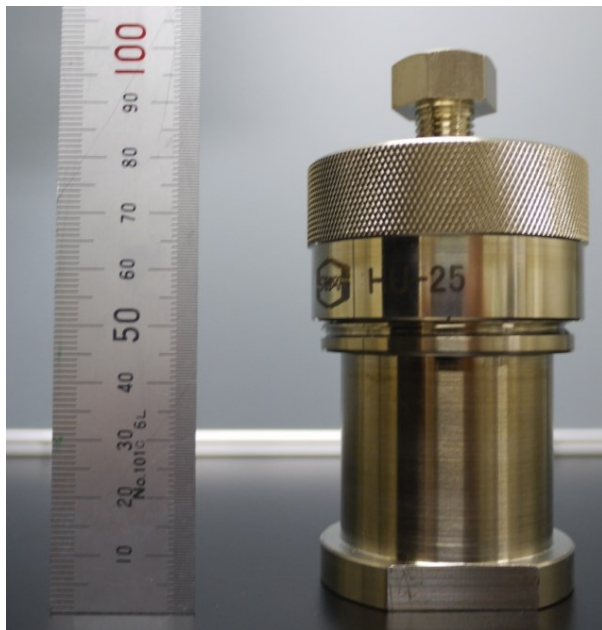


Fig. 12
水熱変成実験に用いたモレー型オートクレーブ

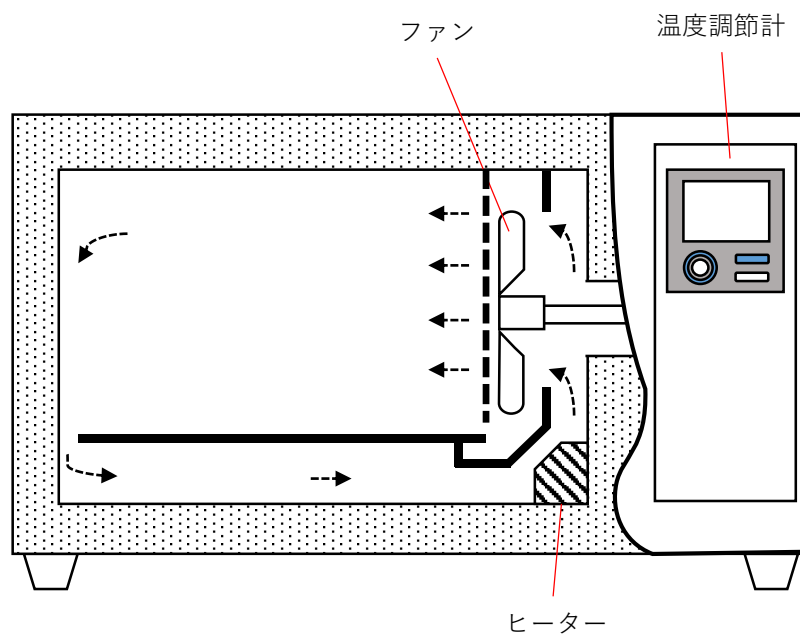


Fig. 13
水熱変成実験に用いた温調器付き熱風循環式オーブン

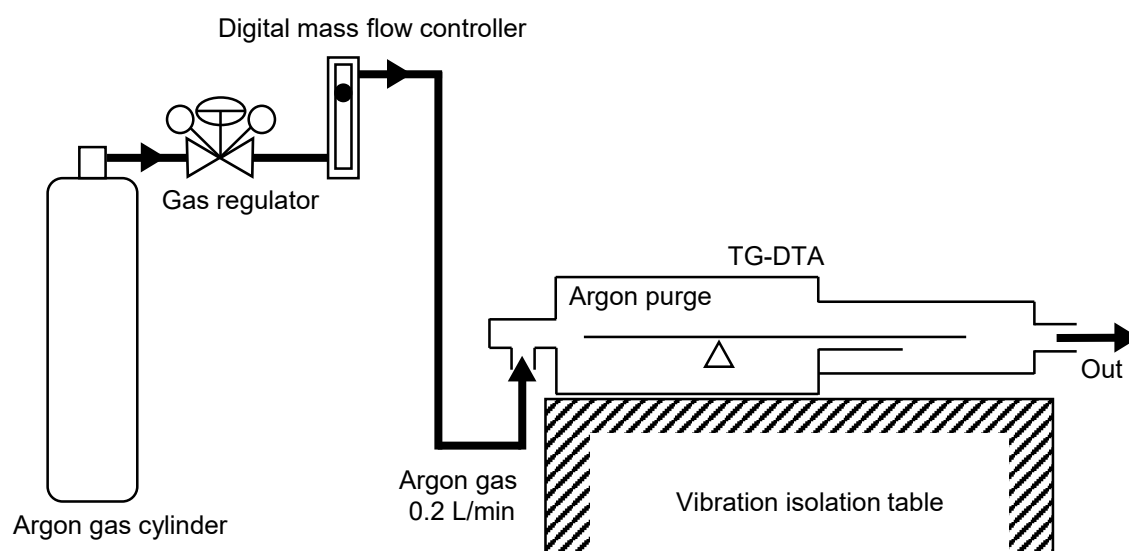
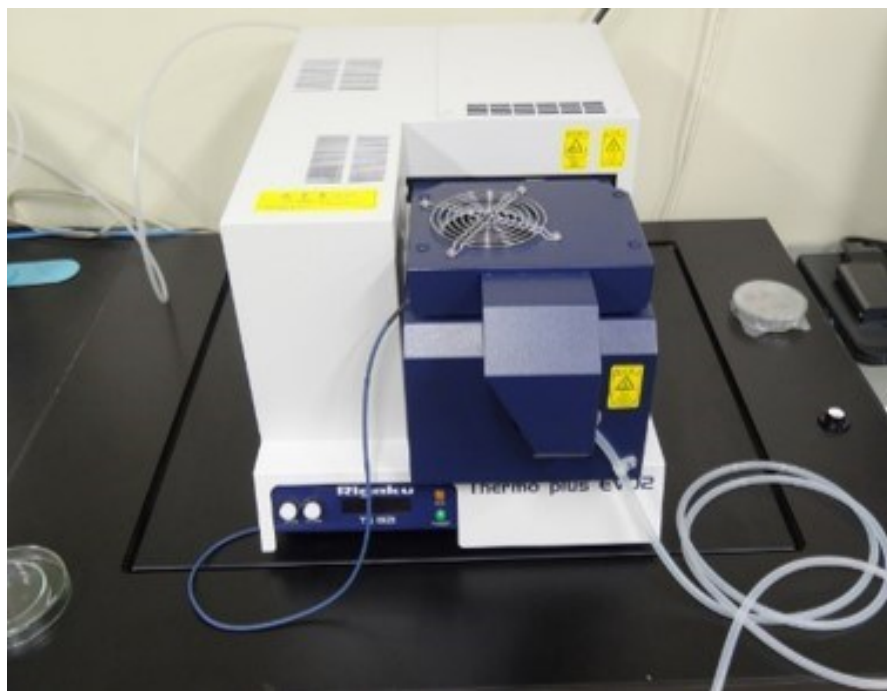


Fig. 14
非等温加熱実験に用いたTG-DTA

3. 結果

3.1. 水熱変成実験 (W/R = 46.7)

ここでは、(1) gehlenite, (2) gehlenite/SiO₂ = 10/3, (3) gehlenite/SiO₂ = 10/6, (4) gehlenite/SiO₂ = 10/10, (5) melilite (Geh₅₀Åke₅₀) (6) plagioclase を出発物質として用いて、pH 0, 7, 13, 14 溶液と W/R = 46.7 条件下で行った水熱変成実験の結果を述べる。全実験条件と生成物および残留物は Table 5 にてまとめている。

3.1.1. Gehlenite

pH 0 (Run 1)

実験後の反応容器中に固相が存在していなかった。Gehlenite は強酸性の溶液に全て溶解したと考えられる。

pH 7 (Run 2)

回収試料について XRD 実験を行ったところ、hydro-grossular の一種である hibschite (一般式 Ca₃Al₂(SiO₄)_{3-x}(O₄H₄)_x) , boehmite (AlO(OH)) , gehlenite 由来の回折ピークを確認した (Fig. 15a)。回折ピークの強度は、hibschite が最も高く、boehmite, gehlenite のピークは僅かであった。SEM 観察したところ、hibschite の典型的な粒径は 3–10 μm 程度であった (Fig. 16a)。また、hibschite 中の(O₄H₄)のモル量は、格子定数から求められることが報告されている (O'Neill, 1993)。この方法で求めた(O₄H₄)のモル量から見積もった組成は Ca₃Al₂(SiO₄)_{1.5}(O₄H₄)_{1.5} であり (Fig. 17)、EDX で測定した値と概ね一致する。Boehmite は hibschite と接して存在しており、不定形で典型的な粒径は 3–8 μm 程度であった。

pH 13 (Run 3)

反応溶液の pH が高い (pH 13) 条件では、XRD 実験の結果、hibschite, gehlenite の回折ピークを確認した (Fig. 15b)。Hibschite, gehlenite の回折ピークの強度は同程度であった。SEM 観察したところ、hibschite は不定形で粒径は 3–8 μm であ

った (Fig. 16b)。また、hibschite の 格子定数から求めた組成は $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{1.6}(\text{O}_4\text{H}_4)_{1.4}$ であり (Fig. 17)、これは EDS 分析の結果と整合的であった。

pH 14 (Run 4)

pH 7, 13 の実験と同様に、回収試料の XRD 測定から hibsichte のピークを確認した (Fig. 15c)。SEM-EDX 分析によると Hibsichte の粒径は 2–7 μm であった (Fig. 16c)。また、格子定数から求めた組成は $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{1.5}(\text{O}_4\text{H}_4)_{1.5}$ であり、EDS 分析の結果と整合的であった (Fig. 17)。XRD 実験および SEM 観察においても gehlenite の存在は確認されなかったことから、全ての gehlenite が hibsichte に変成したか、あるいは溶液中に溶けたと考えられる。

3.1.2. Gehlenite/SiO₂ = 10/3

pH 0 (Run 5)

XRD において quartz のピークのみが検出された。SEM 観察においても同様に SiO₂ 以外の物質は確認されなかった。この条件下において gehlenite は溶液に全て溶解したと考えられる。

pH 7 (Run 6)

回収試料の XRD から、Na-ゼオライトである analcime ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) –wairakite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) solid solution (以下 analcime または略して Anl と呼ぶ) のピークが確認された (Fig. 18a)。Gehlenite (211), SiO₂ の大きなピークが残っていることから、変成反応は部分的にしか進んでいないと思われる。これらのピーク強度は Analcime のピーク強度より大きい。SEM-EDS 観察から、analcime の粒径は 5–10 μm であった。ほとんどの analcime は gehlenite と接して存在しており、多くは内部に gehlenite 粒子を含む (Fig. 19a)。BSE 像の見積りから、半分程度の gehlenite が analcime に変成したと考えられる。

pH 13 (Run 7)

回収試料の XRD から、analcime の大きなピークが確認された。また、わずか

に Na-ゼオライトである hydroxycancrinite (一般式 $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) のピークが見出された (Fig. 18)。Gehlenite (211) の有意なピークはあるが、 SiO_2 のピークが消失していることから、 SiO_2 は消費された (変成反応が大きく進んだ) と思われる。Analcime の粒径は $20\text{--}30\text{ }\mu\text{m}$ である (Fig. 19b)。比較的粒径が大きい analcime は粒子の内部に粒状の gehlenite を含んでいることが多い。BSE 像の見積りから、半分程度の gehlenite が analcime に変成したと思われる。hydroxycancrinite は自形をしており、 $\sim 5 \times \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ の角柱状であった。

pH 14 (Run 8)

Analcime に加えて、新たに Na-ゼオライトである fabriesite (一般式 $\text{Na}_3\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、そして hydroxycancrinite, Ca-silicate hydrate である tobermorite $\text{ZCa}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ のピークが現れた (Fig. 18c)。Gehlenite (211) の有意なピークは残っているが、 SiO_2 のピークはほとんど消失している。BSE 観察では、analcime が粒径 $4\text{--}10\text{ }\mu\text{m}$ として存在する。fabriesite と hydroxycancrinite の化学組成は類似しているため、BSE 観察により両者を明瞭に区別することはできない (Fig. 19c)。Fabriesite, hydroxycancrinite は等粒状で典型的な粒径は $4\text{--}10\text{ }\mu\text{m}$ である。

3.1.3. Gehlenite/ SiO_2 = 10/6

pH 0 (Run 9)

XRD において quartz のピークのみが検出された。SEM 観察においても同様に SiO_2 以外の物質は確認されなかった。この条件下において gehlenite は溶液に全て溶解したと考えられる。

pH 7 (Run 10)

回収試料の XRD から、analcime のピークが確認された (Fig. 20a)。Analcime のピーク強度は、Run 6 より Run 10 の試料の方が大きい。Gehlenite, SiO_2 の大きなピークが残っていることから、変成反応は部分的にしか進んでいないと思われる。SEM-EDS 観察から、analcime の粒径は $10\text{--}15\text{ }\mu\text{m}$ であった。ほとんどの analcime は gehlenite と接して存在しており、多くは内部に gehlenite 粒子を含む

(Fig. 21a)。BSE 像の見積りから、半分程度の gehlenite が analcime に変成したと考えられる。

pH 13 (Run 11)

回収試料の XRD から、analcime の大きなピークが確認された (Fig. 20b)。Analcime のピーク強度は、Run 7 より Run 11 の方が大きい。Gehlenite の有意なピークはあるが、SiO₂ のピークが消失していることから、SiO₂ は消費された (変成反応が大きく進んだ) と思われる。Analcime の典型的な粒径は 3–7 μm である (Fig. 21b)。BSE 像の見積りから、半分程度の gehlenite が analcime に変成したと思われる。

pH 14 (Run 12)

回収試料の XRD 測定にて analcime, fabriesite, hydroxycancrinite, tobermorite のピークを確認した (Fig. 20c)。いずれの鉱物のピークも、Run 8 より Run 12 の方が大きい。特に Run 12 の fabriesite のピークは、gehlenite を用いた全実験中最も大きい。Gehlenite の有意なピークは残っているが、SiO₂ のピークはほとんど消失している。BSE 観察では、analcime が粒径 4–10 μm として存在する。fabriesite と hydroxycancrinite の化学組成は類似しているため、BSE 観察により両者を明瞭に区別することはできない (Fig. 22)。Fabriesite, hydroxycancrinite は等粒状で典型的な粒径は 4–10 μm で analcime と同程度である (Fig. 21c)。よって、fabriesite, hydroxycancrinite は微粒子 (<1 μm) の集合体であると思われる。また、tobermorite は長さ < 5 μm の針状であった (Fig. 21d)。

3.1.4. Gehlenite/SiO₂ = 10/10

pH 0 (Run 13)

XRD において SiO₂ のピークのみが検出された。SEM 観察においても同様に SiO₂ 以外の物質は確認されなかった。この条件下において gehlenite は溶液に全て溶解したと考えられる。

pH 7 (Run 14)

XRD 測定および SEM 観察から、出発物質である gehlenite と SiO_2 がほぼ未反応のまま残っており、新たな変成生成物は確認されなかった (Fig. 23a)。この結果は、同 pH で行った gehlenite/ $\text{SiO}_2 = 10/3, 10/6$ を出発物質とした Run 6, 10 では analcime が形成されていたことと異なっている。

pH 13 (Run 15)

回収試料の XRD から analcime の大きなピークを確認した。同 pH で Gehlenite/ $\text{SiO}_2 = 10/6$ を出発物質として行った実験 (Run 11, 12) と比較すると、analcime のピークは非常に大きい。SEM-EDS 観察から、analcime は等粒状で、典型的な粒形は 20–60 μm である。analcime 粒子内は均質で analcime 端成分に近い組成を示した。BSE 像からも、大部分の gehlenite が analcime に変成したと見積もられる。多くの analcime にはその内部に gehlenite および SiO_2 が含まれている (Fig. 24a)。

pH 14 (Run 16)

この条件においても、回収試料の XRD から analcime の大きなピークを確認した (Fig. 23b)。同 pH で Gehlenite/ $\text{SiO}_2 = 10/6$ を出発物質として行った実験 (Run 11 and 12) と比較すると、analcime のピークは非常に大きい。特に、Run 16 (pH 14) の analcime の回折ピークは gehlenite を用いた全実験中で最も大きい。この条件の回収試料からは、tobermorite の小さなピークも確認された。SEM-EDS 観察から、analcime は等粒状で、典型的な粒形は 50–150 μm である。BSE 像からも、大部分の gehlenite が analcime に変成したと見積もられる。多くの analcime にはその内部に gehlenite および SiO_2 が含まれている (Fig. 24b)。

3.1.5. Melilite ($\text{Geh}_{50}\text{Åke}_{50}$)

pH 0 (Run 17)

実験後の反応容器中に固相が存在していなかった。したがって gehlenite の時と同様に melilite は強酸性の溶液に全て溶解したと考えられる。

pH 7, 13, 14 (Run 18, 19, 20)

中性-アルカリ性の溶液条件の回収試料の XRD 測定では、どれも出発物質である melilite がほぼ未反応のまま残っており、新たな変成生成物は確認されなかった (Fig. 25)。

3.1.6. Plagioclase (An₄₈)

pH 0, 7 (Run 21, 22)

回収試料の XRD では plagioclase のピークのみが確認され、SEM-EDS 観察においても未反応の plagioclase の以外の物質は確認されなかった (Fig. 26a,b)。ただし、斜長石の一部は溶液中に溶解していると思われる。この結果は、同 pH で行った gehlenite を出発物質とした実験 (Run 5, 6, 9, 10, 13) とは大きく異なっている。

pH 13 (Run 23)

Plagioclase のピークが非常に小さくなり、代わりに analcime の大きなピークが出現したことから、pH 0, 7 の条件時に比べ溶解・変成反応が進んだと思われる (Fig. 26c)。SEM-EDS 観察から、analcime は粒径 20–200 μm である。未反応の plagioclase が analcime の粒子内に存在している (Fig. 27a)。BSE 像による見積もりから、大部分の plagioclase が analcime に変成したと思われる。残存 plagioclase から、CO, CV 隕石コンドリュールの plagioclase によく見られる nepheline のラメラ状交代変成組織 (例えば Kimura and Ikeda, 1997; Tomeoka and Itoh, 2004; Wick and Jones, 2012) に似たものは観察されなかった。

pH 14 (Run 24)

Analcime に加えて、fabriesite および tobermorite の有意なピークが出現した (Fig. 26d)。SEM-EDS 観察から、 $\sim 30 \mu\text{m}$ の粒径を有し、柱状あるいは球状の Na-Al ケイ酸塩が多くみられた。それら粒子が analcime と fabriesite を混合したような組成を有している (Fig. 28) ことから、微小な analcime と fabriesite の集合体であると思われる (Fig. 27b)。この回収試料中の残存 plagioclase から、変成生成物のラメラ状組織は観察されなかった。

Table 5

水熱変成実験の実験条件、変成生成物、残留物質。全実験は200 °C, 168時間の条件で行われている。太文字で表されている実験生成物はNa-ゼオライト鉱物である。

Run No.	Starting material	Water/Rock ratio (mL g ⁻¹)	Initial pH	Run products	Residual materials
1	Gehlenite	46.7	0	[Dissolved]	-
2	Gehlenite	46.7	7	Hib, Boe	Geh
3	Gehlenite	46.7	13	Hib	Geh
4	Gehlenite	46.7	14	Hib	Geh
5	Gehlenite/SiO ₂ (10/3)	46.7	0	[Dissolved]	SiO ₂
6	Gehlenite/SiO ₂ (10/3)	46.7	7	A	Geh, SiO ₂
7	Gehlenite/SiO ₂ (10/3)	46.7	13	A, Hc	Geh
8	Gehlenite/SiO ₂ (10/3)	46.7	14	Fb, A, Hc, Tb	Geh
9	Gehlenite/SiO ₂ (10/6)	46.7	0	[Dissolved]	SiO ₂
10	Gehlenite/SiO ₂ (10/6)	46.7	7	A	Geh, SiO ₂
11	Gehlenite/SiO ₂ (10/6)	46.7	13	A	Geh
12	Gehlenite/SiO ₂ (10/6)	46.7	14	Fb, A, Hc, Tb	Geh
13	Gehlenite/SiO ₂ (10/10)	46.7	0	[Dissolved]	-
14	Gehlenite/SiO ₂ (10/10)	46.7	7	[No products]	Geh, SiO ₂
15	Gehlenite/SiO ₂ (10/10)	46.7	13	A	Geh
16	Gehlenite/SiO ₂ (10/10)	46.7	14	A, Tb	Geh
17	Melilite (Geh ₅₀ Åke ₅₀)	46.7	0	[Dissolved]	-
18	Melilite (Geh ₅₀ Åke ₅₀)	46.7	7	[No products]	Mel
19	Melilite (Geh ₅₀ Åke ₅₀)	46.7	13	[No products]	Mel
20	Melilite (Geh ₅₀ Åke ₅₀)	46.7	14	[No products]	Mel
21	Plagioclase (An ₄₈)	46.7	0	[No products]	Pl
22	Plagioclase (An ₄₈)	46.7	7	[No products]	Pl
23	Plagioclase (An ₄₈)	46.7	13	A	Pl
24	Plagioclase (An ₄₈)	46.7	14	Fb, A, Tb	Pl

Table 6

水熱変成実験の実験条件、変成生成物、残留物質。全実験は200 °C, 168時間の条件で行われている。太文字で表されている実験生成物はNa-ゼオライト鉱物である。

Run No.	Starting material	Water/Rock ratio (mL g ⁻¹)	Initial pH	Run products	Residual materials
25	Gehlenite/SiO ₂ (10/6)	4.67	7	A	Geh, SiO ₂
26	Gehlenite/SiO ₂ (10/6)	4.67	13	A	Geh, SiO ₂
27	Gehlenite/SiO ₂ (10/6)	4.67	14	A, Hc	Geh
28	Gehlenite/SiO ₂ (10/6)	467	7	A	Geh, SiO ₂
29	Gehlenite/SiO ₂ (10/6)	467	13	A	Geh
30	Gehlenite/SiO ₂ (10/6)	467	14	[Dissolved]	-
31	Plagioclase (An ₄₈)	4.67	7	[No products]	Pl
32	Plagioclase (An ₄₈)	4.67	13	A	Pl
33	Plagioclase (An ₄₈)	4.67	14	Fb, A, Tb	Pl

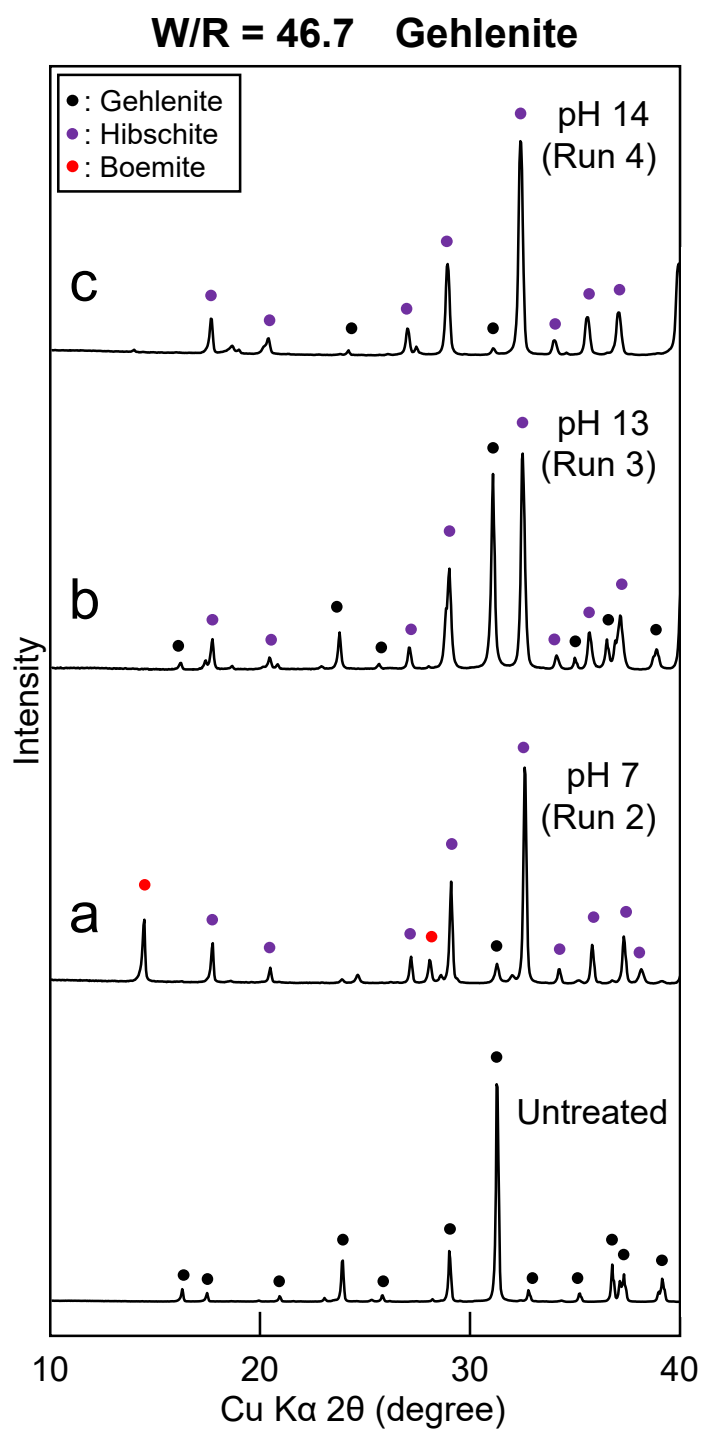
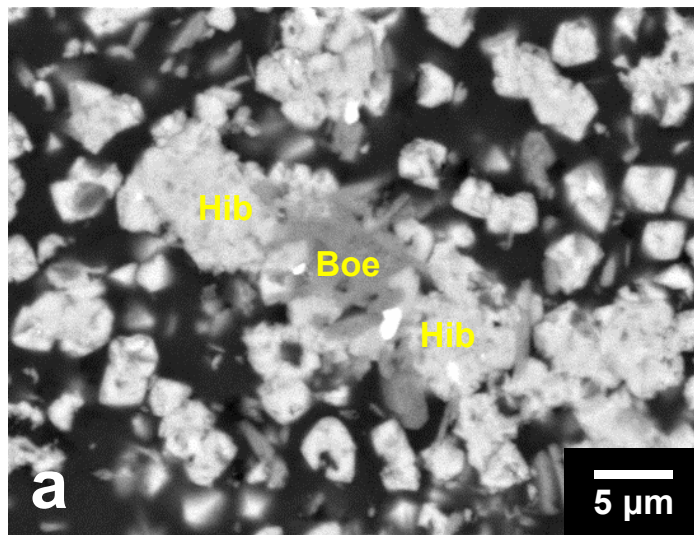


Fig. 15

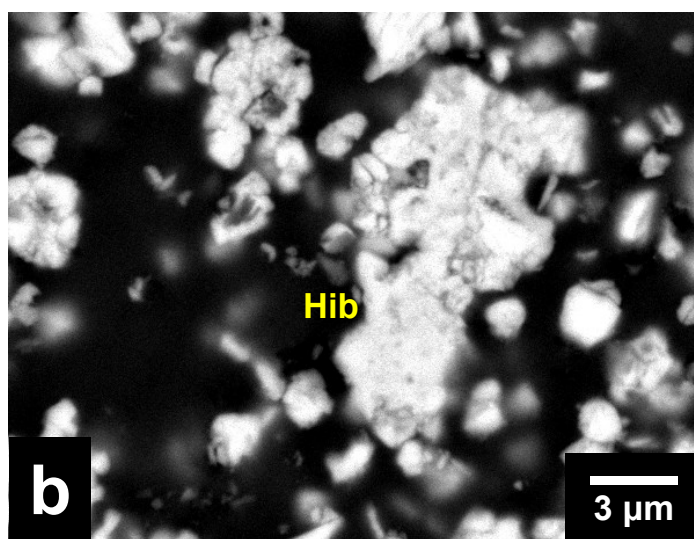
Gehleniteのみを出発物質とした水熱変成実験における出発物質と実験回収試料のXRDパターン。

実験条件はW/R = 46.7, (a) pH 7, (b) pH 13, (c) pH 14。

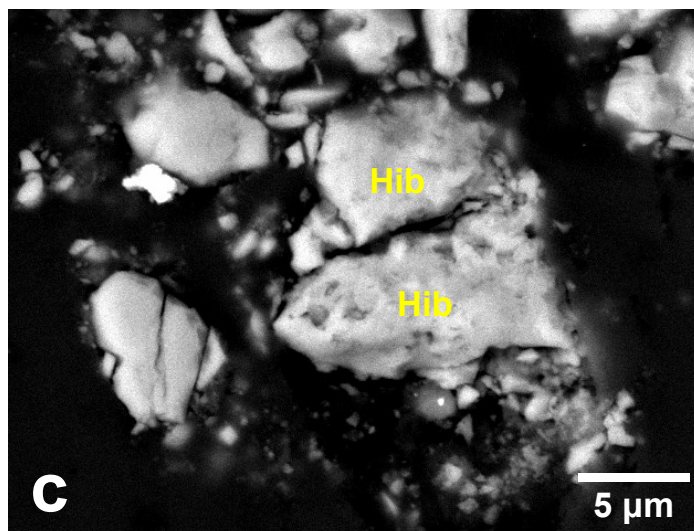
それぞれの回折パターンはgehleniteの(211)の強度で規格化している。



Geh, pH 7, W/R=46.7



Geh, pH 13, W/R=46.7



Geh, pH 14, W/R=46.7

Fig. 16
Gehleniteのみを出発物質とした水熱変成実験における回収試料のBSE組成像。
実験条件はW/R = 46.7, (a) pH 7, (b) pH 13, (c) pH 14。

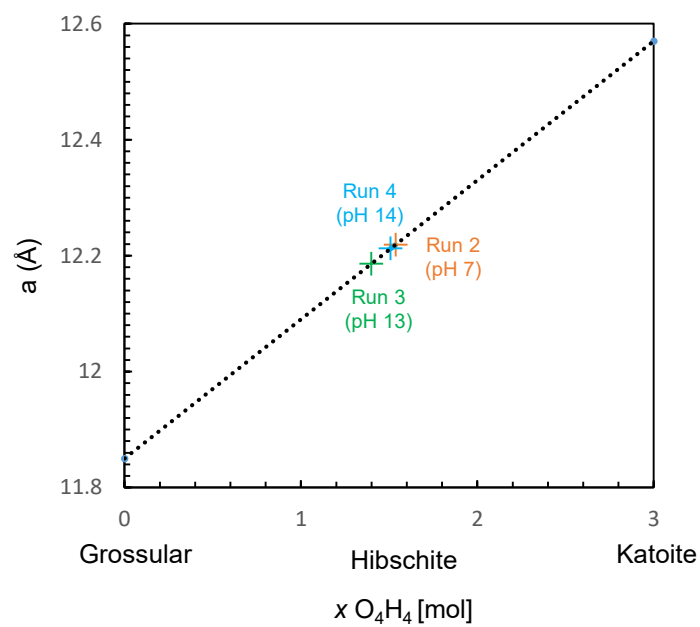


Fig. 17
 Gehleniteのみを用いた水熱変成実験の回収試料中のhibschiteの格子定数と格子定数と(O_4H_4)の関係。破線はO'Neill (1993)によって報告されている関数である。

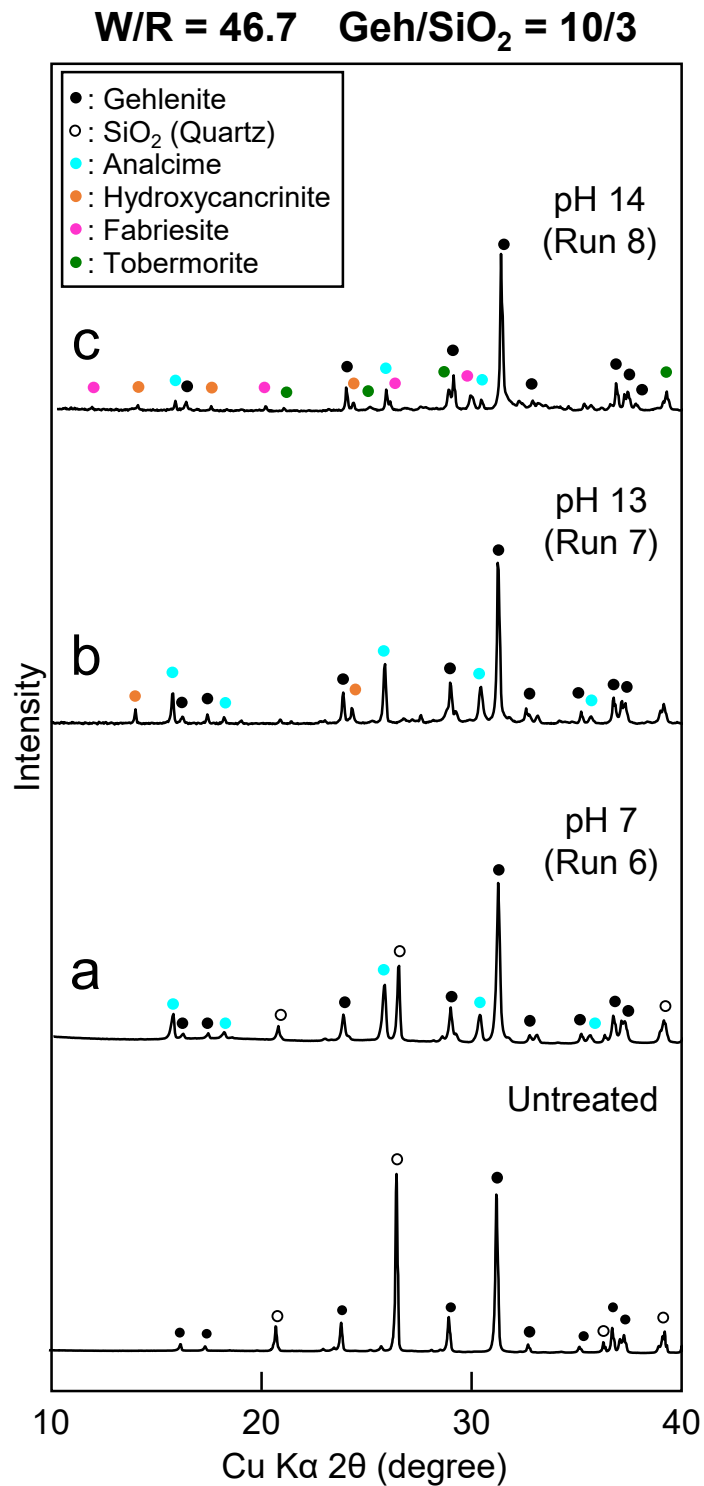
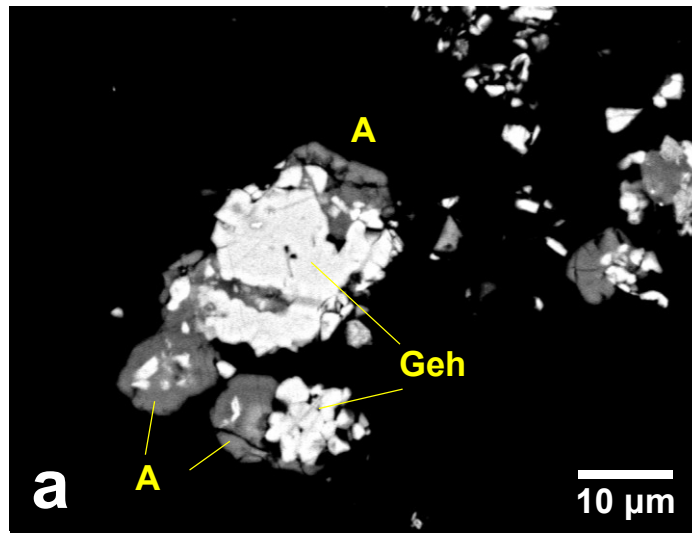


Fig. 18

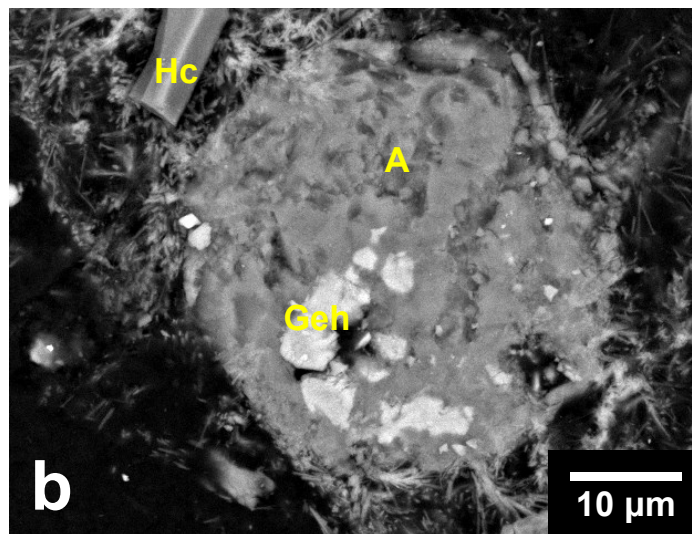
gehlenite/SiO₂ = 10/3を出発物質とした水熱変成実験の、出発物質と実験回収試料のXRDパターン。

実験条件はW/R = 46.7, (a) pH 7, (b) pH 13, (c) pH 14。

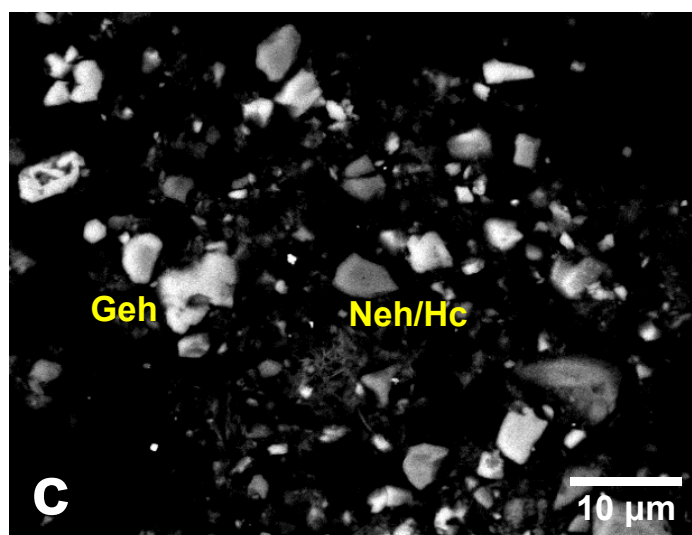
それぞれの回折パターンはgehleniteの(211)の強度で規格化している。



Geh/SiO₂=10/3, pH 7, W/R=46.7



Geh/SiO₂=10/3, pH 13, W/R=46.7



Geh/SiO₂=10/3, pH 14, W/R=46.7

Fig. 19

Gehlenite/SiO₂ = 10/3を出発物質とした水熱変成実験における回収試料のBSE組成像。
実験条件はW/R = 46.7、(a) pH 7、(b) pH 13、(c) pH 14

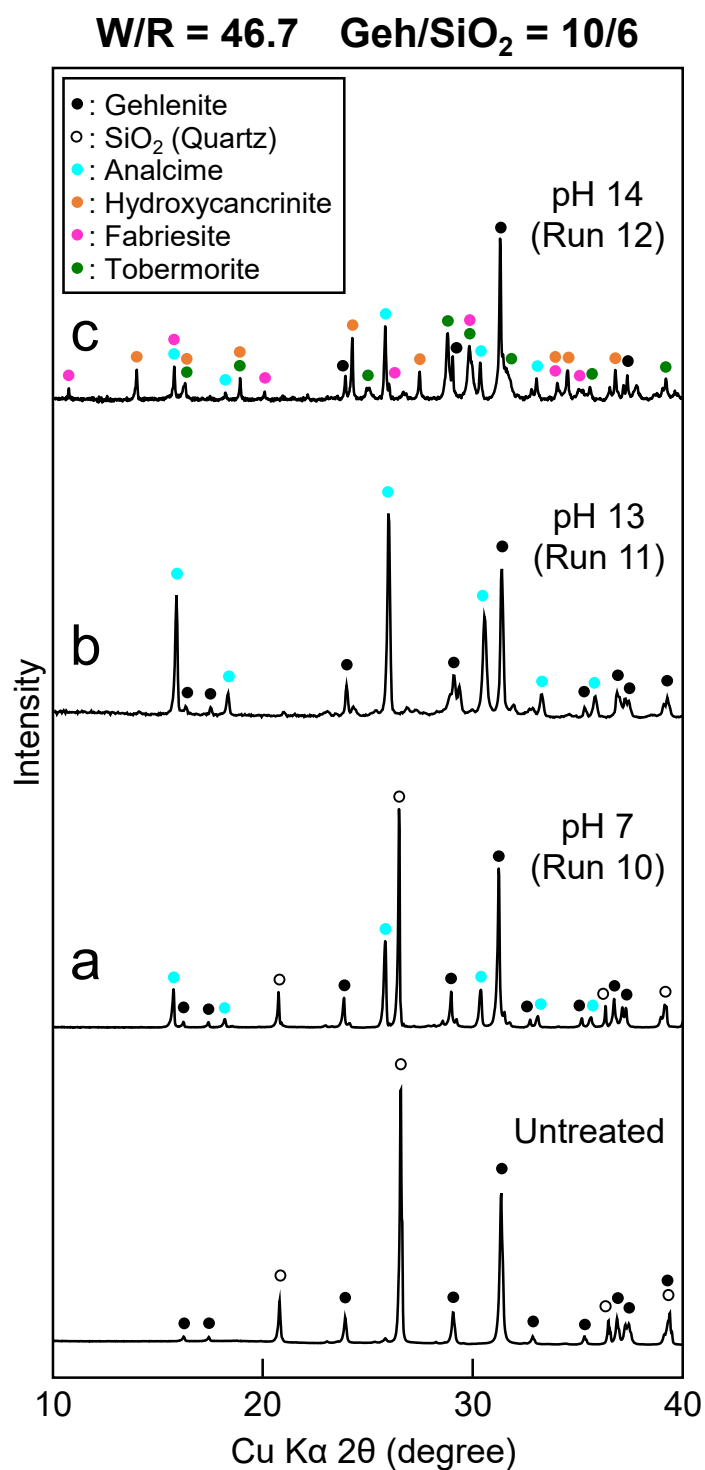
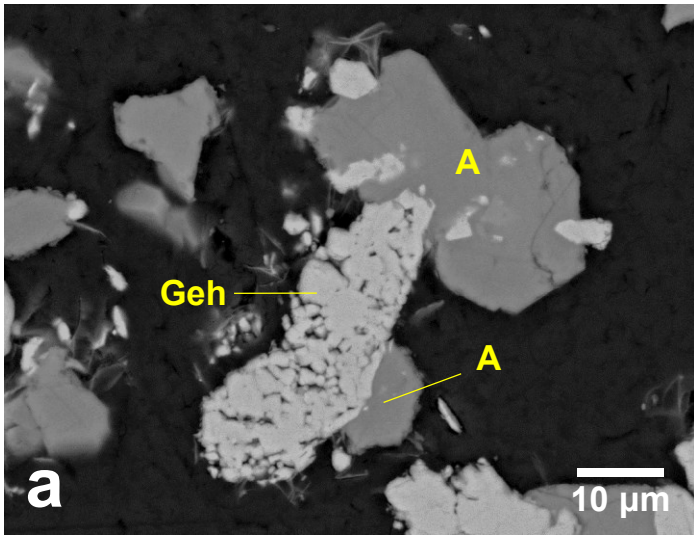


Fig. 20

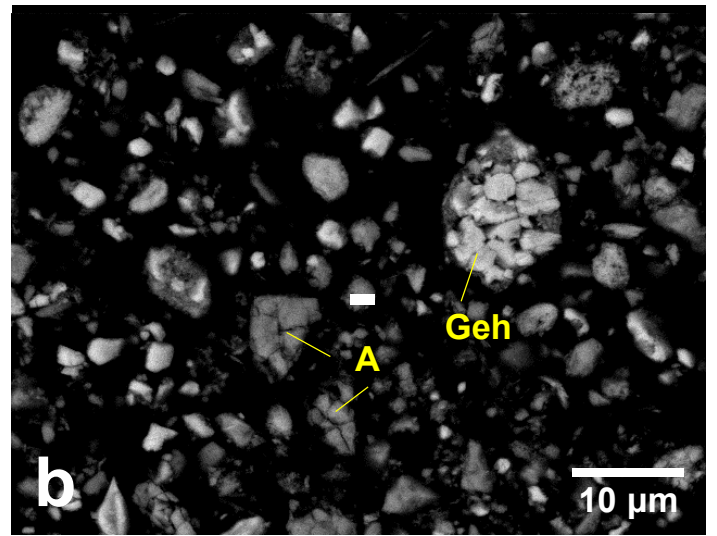
gehlenite/SiO₂ = 10/6を出発物質とした水熱変成実験における出発物質と実験回収試料のXRDパターン。

実験条件はW/R = 46.7, (a) pH 7, (b) pH 13, (c) pH 14。

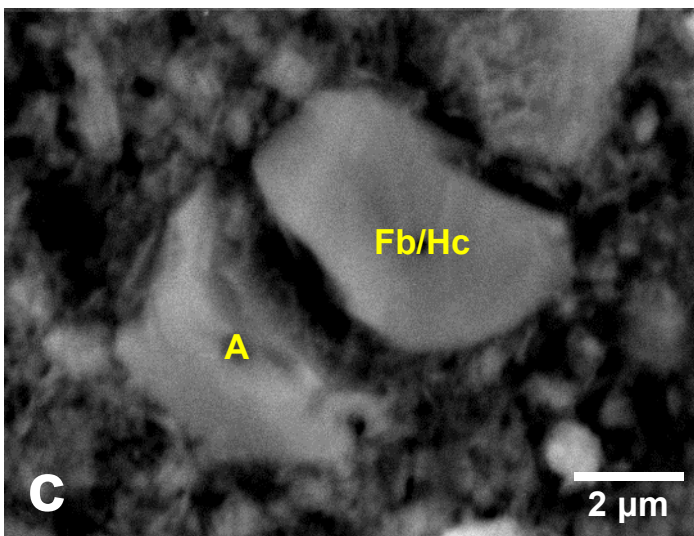
それぞれの回折パターンはgehleniteの(211)の強度で規格化している。



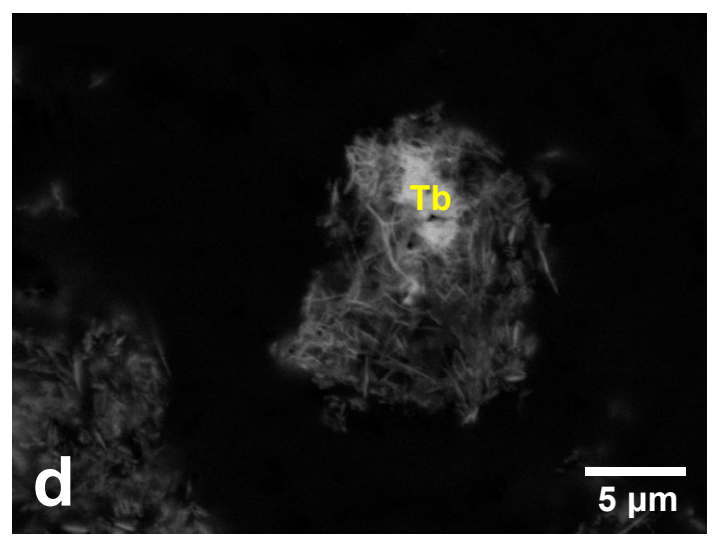
Geh/SiO₂=10/6, pH 7, W/R=46.7



Geh/SiO₂=10/6, pH 13, W/R=46.7



Geh/SiO₂=10/6, pH 14, W/R=46.7



Geh/SiO₂=10/6, pH 14, W/R=46.7

Fig. 21
 Gehlenite/SiO₂ = 10/6を出発物質とした水熱変成実験のける実験回収試料のBSE組成像。
 実験条件はW/R = 46.7, (a) pH 7, (b) pH 13, (c, d) pH 14

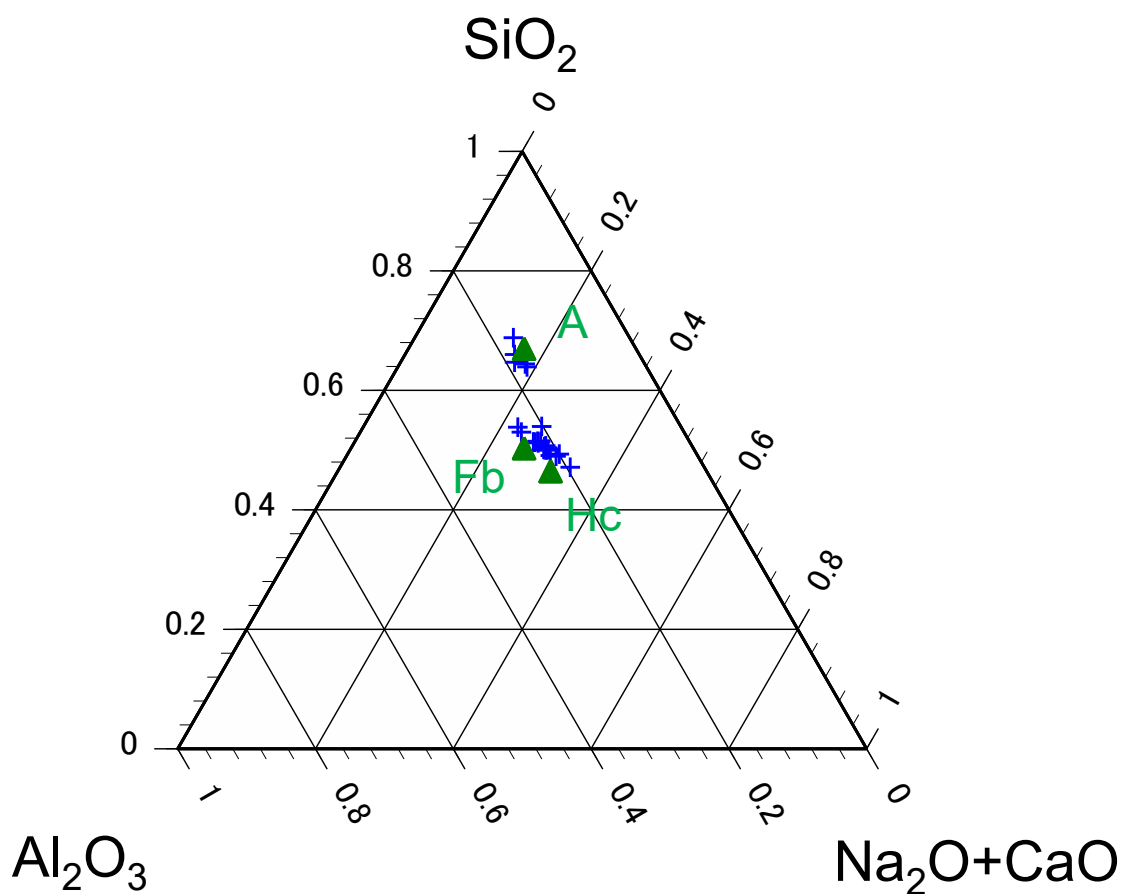


Fig. 22

Gehlenite/ $\text{SiO}_2 = 10/6$ を出発物質とした水熱変成実験における、生成されたNa-ゼオライトの $(\text{SiO}_2)-(\text{Al}_2\text{O}_3)-(\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO})$ mol比の三角形グラフ。組成分析はEDSによって行った。実験条件は $W/R = 46.7$, pH 14。青十字は測定点。緑三角印はfabriesite, analcime, hydroxycancriniteの理想的な化学式における $(\text{SiO}_2)-(\text{Al}_2\text{O}_3)-(\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO})$ mol比である。

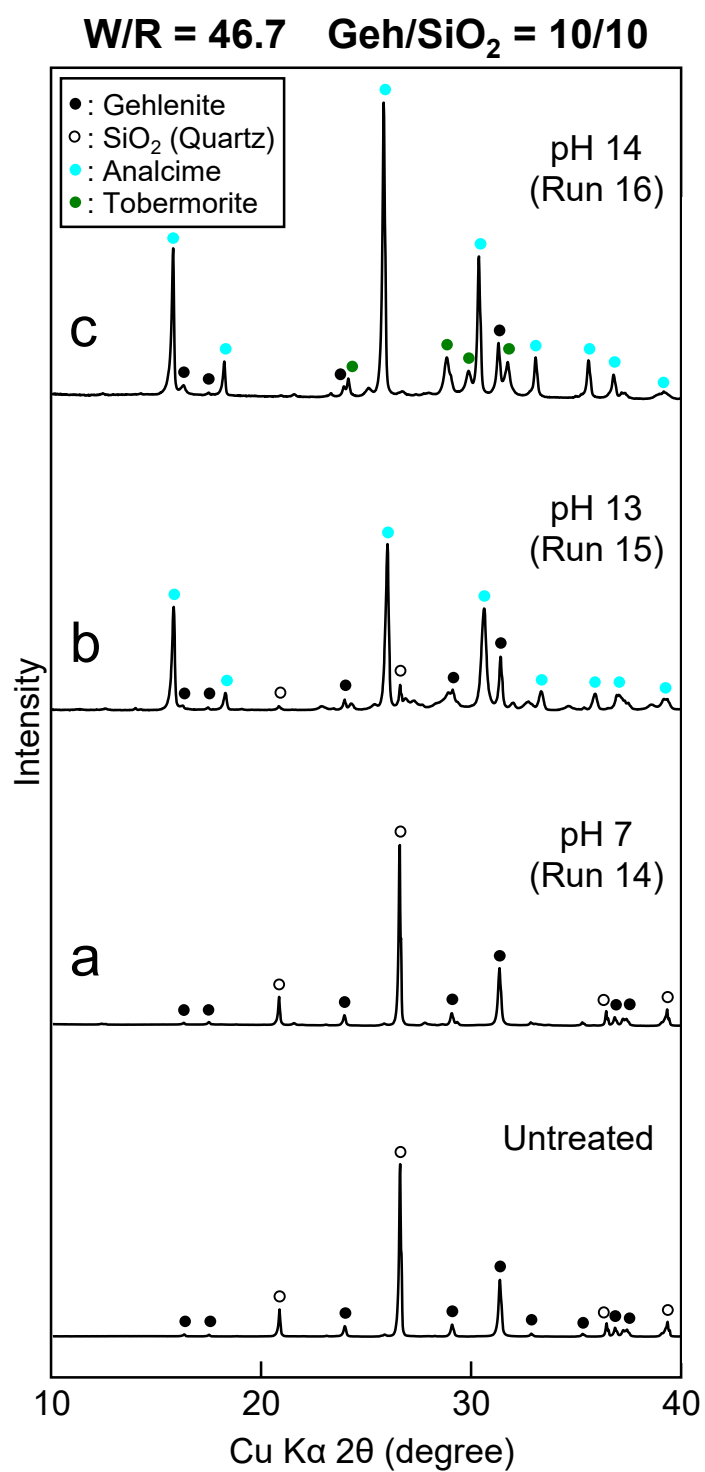
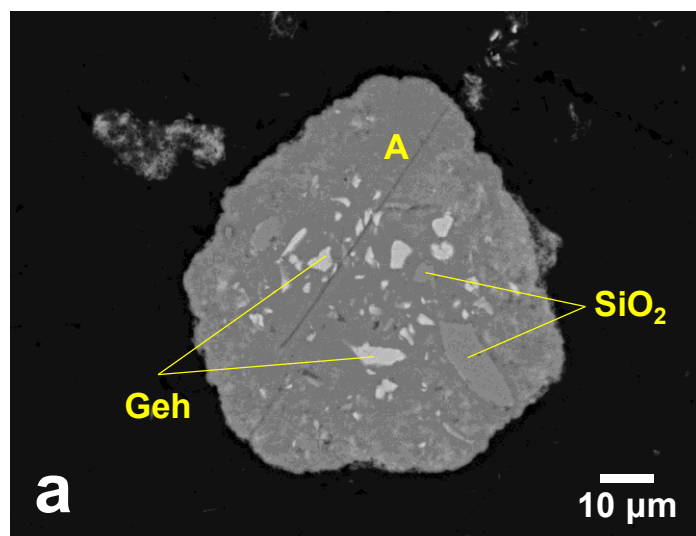


Fig. 23

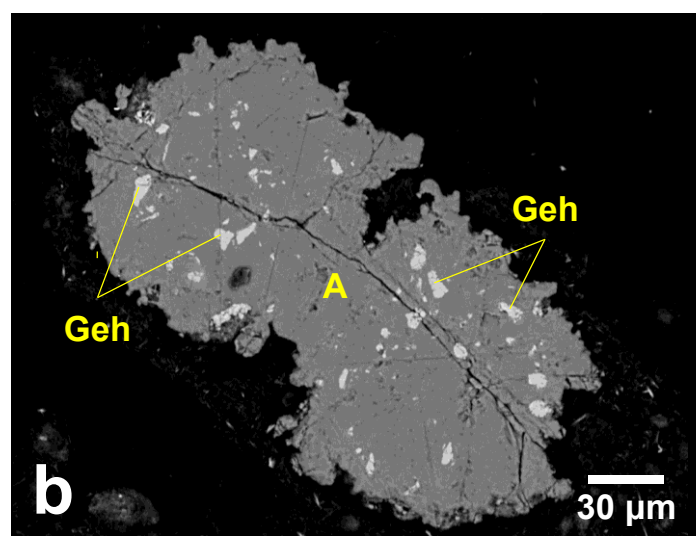
Gehlenite/SiO₂ = 10/10を出発物質とした水熱変成実験における出発物質と実験回収試料のXRDパターン。

実験条件はW/R = 46.7, (a) pH 7, (b) pH 13, (c) pH 14。

それぞれの回折パターンはgehleniteの(211)の強度で規格化している。



Geh/SiO₂=10/10, pH 13, W/R=46.7



Geh/SiO₂=10/10, pH 14, W/R=46.7

Fig. 24

Gehlenite/SiO₂ = 10/10を出発物質とした水熱変成実験における実験回収試料のBSE組成像。
実験条件はW/R = 46.7, (a) pH 13, (b) pH 14

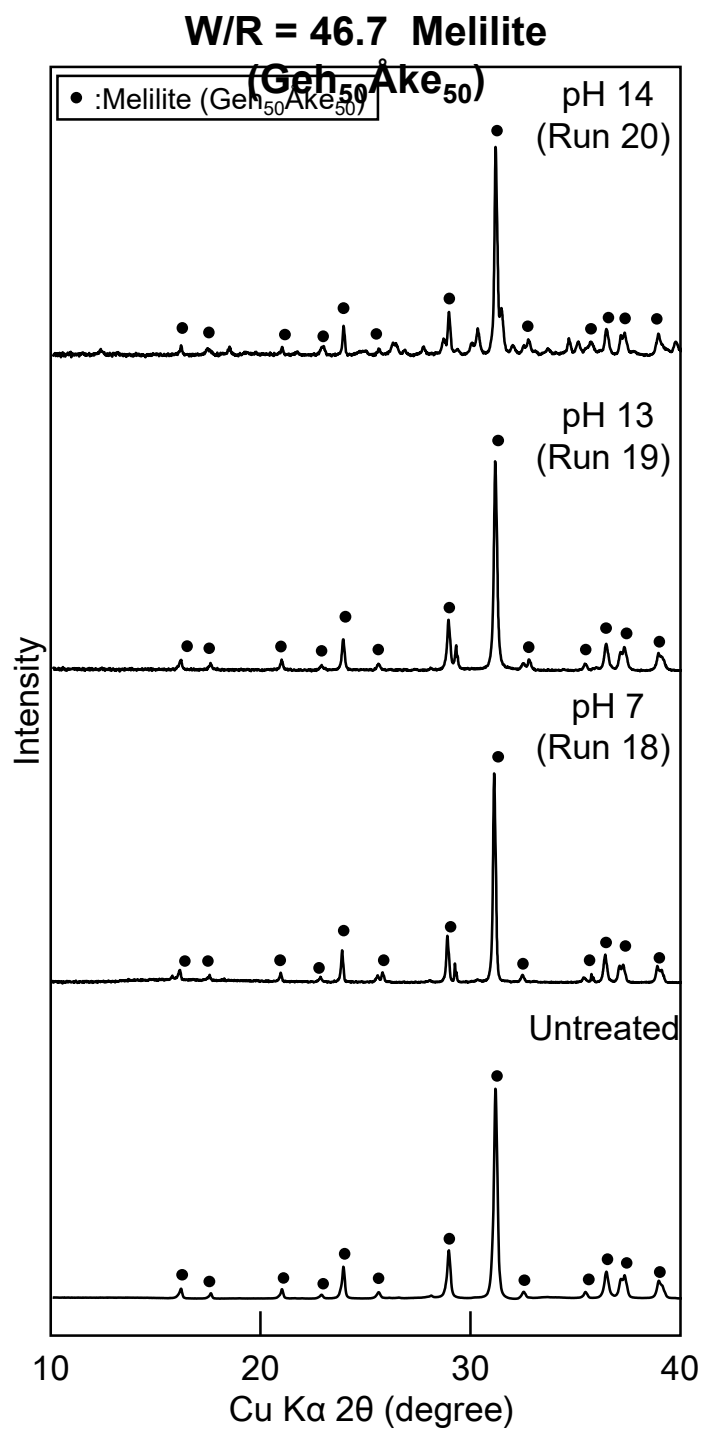


Fig. 25

Melilite (Geh₅₀Åke₅₀) を出発物質とした水熱変成実験における出発物質と実験回収試料のXRDパターン。

実験条件はW/R = 46.7, (a) pH 7, (b) pH 13, (c) pH 14。

それぞれの回折パターンはmeliliteの(211)の強度で規格化している。

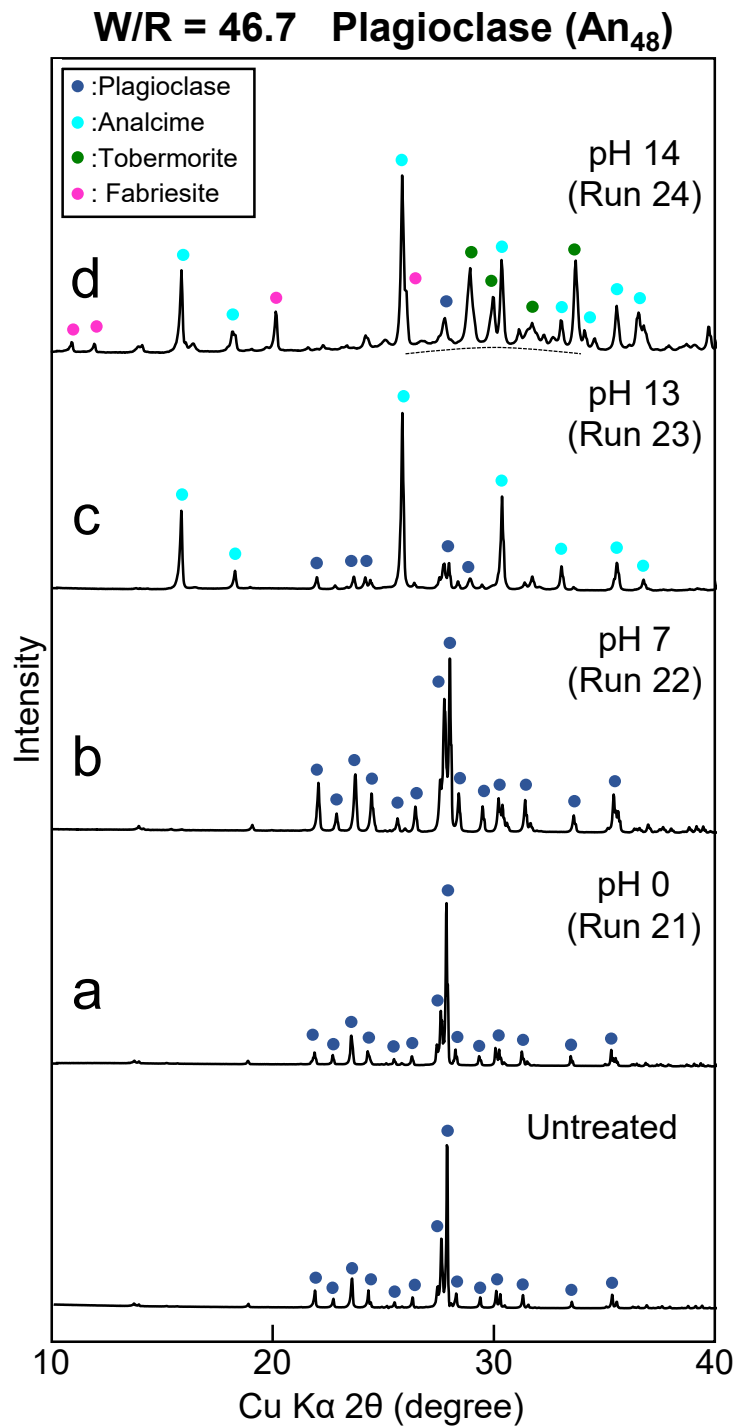
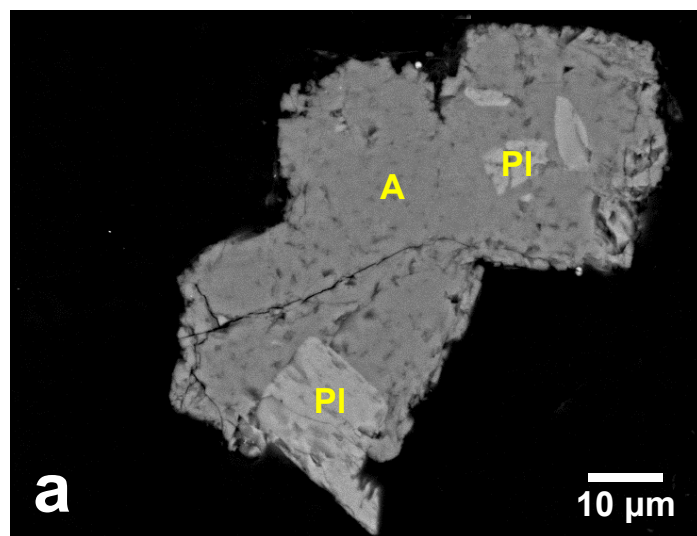


Fig. 26

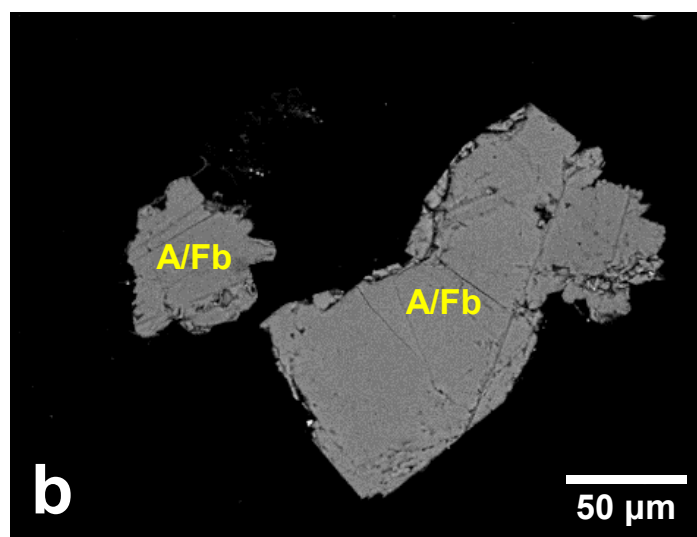
Plagioclase (An₄₈)を出発物質とした水熱変成実験における出発物質と実験回収試料のXRDパターン。

実験条件はW/R = 46.7, (a) pH 0, (b) pH 7, (c) pH 13, (d) pH 14。

それぞれの回折パターンは、各試料中の最強強度で規格化している。



Pl, pH 13, W/R=46.7



Pl, pH 14, W/R=46.7

Fig. 27

Plagioclase (An_{48})を出発物質とした水熱変成実験における実験回収試料のBSE組成像。

実験条件はW/R = 46.7, (a) pH 13, (b) pH 14

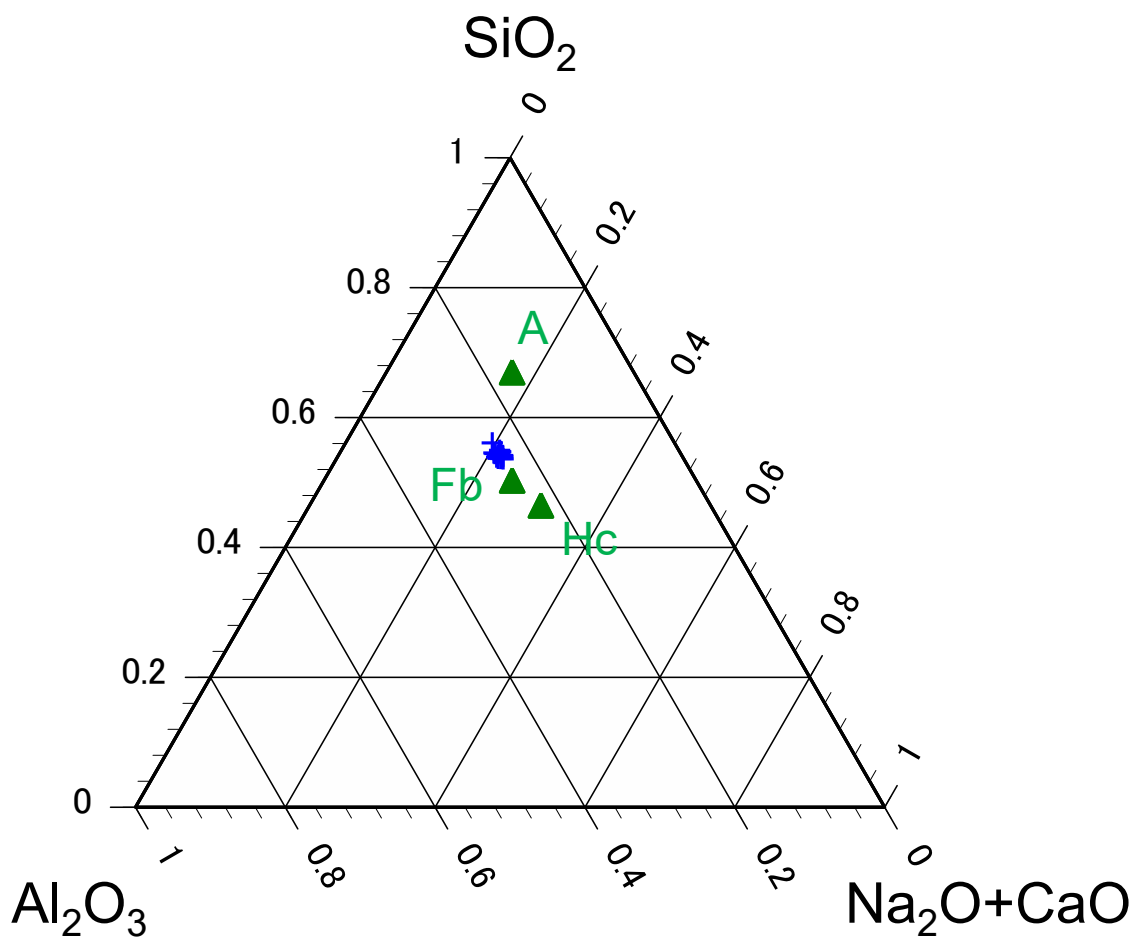


Fig. 28

Plagioclase (An_{48})を出発物質とした水熱変成実験における、生成されたNa-ゼオライトの $(\text{SiO}_2)-(\text{Al}_2\text{O}_3)-(\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO})$ mol比の三角形グラフ。組成分析はEDSによって行った。実験条件は $W/R = 46.7$, $\text{pH } 14$ 。青十字は測定点。緑三角印はfabriesite, analcime, hydroxycancriniteの理想的な化学式における $(\text{SiO}_2)-(\text{Al}_2\text{O}_3)-(\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO})$ mol比である。

3.2. W/R 比の影響 (Gehlenite/SiO₂ = 10/6)

ここでは、gehlenite/SiO₂ = 10/6 を出発物質として用いて、pH 7, 13, 14 溶液と W/R = 4.67, 467 条件下で行った水熱変成実験の結果を述べる。全実験条件と生成物および残留物は Table 6 にてまとめている。

3.2.1. W/R = 4.67

pH 7, 13 (Run 25, 26)

両試料の XRD には analcime の有意なピークが出現した (Fig. 29a, b)。Gehlenite と SiO₂ の大きなピークが残っていることから、変成反応は部分的にしか進んでいないと思われる。W/R=46.7 のとき (Run 10, 11) と比べると、Run 11 の試料で SiO₂ のピークが全く見られないこと以外は、gehlenite に対する analcime のピークの高さはほとんど変わらない。SEM-EDS 観察から analcime の粒径は 5-15 μm であることがわかった。多くの analcime は gehlenite と接して存在しているか、あるいは内部に gehlenite 粒子を含んでいる (Fig. 30a, b)。

pH 14 (Run 27)

Analcime の大きなピークに加えて、hydroxycancrinite, tobermorite の小さいが有意なピークが現れた (Fig. 29c)。W/R=46.7 の Run 12 (Fig. 1d) に比べ、analcime のピークは非常に大きい、fabriesite のピークは見られなかった。SEM-EDS 観察すると analcime の粒径は 5-15 μm である (Fig. 30c)。hydroxycancrinite は柱状をしており、長さは 20-60 μm である (Fig. 30d)。

3.2.2. W/R = 467

pH 7 (Run 28)

Analcime の大きなピークが確認された (Fig. 31a)。SiO₂ の有意なピークが残っていることから、未だ SiO₂ は完全に消費されていないことがわかる。W/R=46.7, 4.67 の実験 (Run 10, 24) に比べ、gehlenite の (211) ピークを基準とした analcime の相対的ピークは大きく、SiO₂ のピークは小さい。SEM 観察から analcime の粒

径は 5–15 μm である。多くの analcime は gehlenite と接して存在しているか、あるいは内部に gehlenite 粒子を含んでいる (Fig. 32b)。

pH 13 (Run 29)

XRD 分析から analcime, (tobermorite) のピークが確認された (Fig. 31b)。SiO₂ のピークは消失していることから、SiO₂ は完全に溶解したと思われる。これは W/R=46.7 の Run 11 と同じであるが、Run 11 に比べ analcime のピーク強度は小さいことは注目に値する。Analcime の粒径は 4–15 μm である (Fig. 32b)。

pH 14 (Run 30)

出発物質がすべて溶液中に溶解したため、変成生成物は確認できない。これは、同 pH で W/R=4.67, 46.7 で行った結果 (Na-ゼオライトが形成) と大きく異なる。

3.3. W/R 比の影響 (plagioclase)

ここでは、plagioclase を出発物質として用いて、pH 7, 13, 14 溶液と W/R = 4.67 の条件下で行った水熱変成実験の結果を述べる。全実験条件と生成物および残留物は Table 6 にてまとめている。

3.3.1. W/R = 4.67

pH 7 (Run 31)

XRD 分析から plagioclase のみの存在が確認された (Fig. 33a)。SEM 観察および EDX 分析からも、plagioclase のみの存在が認められ、変成生成物は存在しなかった。

pH 13 (Run 32)

XRD では plagioclase と analcime の存在が確認され (Fig. 33b)、SEM 観察から球形の analcime が平均~2 μm の粒径を有して分布している (Fig. 34a)。

pH 14 (Run 33)

XRD では analcime, tobermorite, fabriesite および plagioclase が確認された (Fig. 33c)。fabriesite と analcime は BSE 観察および EDS 分析により両者を明瞭に区別することはできなかった (Fig. 33b, 35)。そのため、Fig. 34b で見られるような 10–30 μm の鉱物は、微小な analcime と fabriesite の集合体であると思われる。

3.4. Na-ゼオライトの加熱実験

本研究の水熱変成実験では、analcime, fabriesite, hydroxycancrinite の 3 種類の Na-ゼオライトが生成された。加熱実験を用いた過去の研究では、これらの Na-ゼオライトは nepheline へ転移することが報告されている。Kubo et al. (1967b)では、昇温速度 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の非等温加熱実験を行い、 $\sim 800^{\circ}\text{C}$ で Na-ゼオライトから nepheline への転移が起きることが報告されている。Nayak and Kutty (1998)は、6 時間保持の等温加熱実験や、昇温速度 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の非等温加熱実験を行い、 $\sim 950^{\circ}\text{C}$ にて carnegieite (nepheline の多型)を通して、fabriesite から nepheline への転移が起きることを発見した。Nomura and Miyamoto (1998)は、24 時間保持の等温加熱実験を行い、fabriesite, analcime がそれぞれ 700°C , $700\text{--}800^{\circ}\text{C}$ で nepheline への転移すると報告している。Hydroxycancrinite については、Fechtelkord et al. (2003)が昇温速度 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の非等温加熱実験を行い、 $660\text{--}730^{\circ}\text{C}$ において “nepheline-like phase”に分解されると記述している。

以上の Na-ゼオライトから nepheline への転移に関する過去の研究においては、転移の反応速度や正確な温度に関して十分な議論がされていない。これらの問題を明確にし、nepheline 転移が隕石母天体上で起こりうるかどうかを確かめるために、3 種類の Na-ゼオライト (analcime, fabriesite, hydroxycancrinite) に対して TG-DTA を用いた非等温加熱実験や等温加熱実験を行った。これらの加熱実験は、CO, CV コンドライトが経験したと思われる熱変成を想定している。今回の水熱変成実験回収試料に含まれる analcime, fabriesite, hydroxycancrinite は他の鉱物と微粒子の集合体を形成していたり、生成量が微量であったりするため、Na-ゼオライト単相として取り出すことは困難であった。よって加熱実験には、純粋な試料を別途合成し用いた。合成方法について

は、2 章に記載した。また、非等温加熱実験および等温加熱実験の全実験条件はそれぞれ Table 7 および Table 8 にまとめている。

3.4.1. Fabriesite

DTA 測定は、昇温速度を 1, 3, 4, 5, 7, 10, 14 °C/min の 7 つの条件に設定し、25 °C から 1000 °C までの温度範囲の条件下にして行った。ここでは、昇温速度 5 °C/min で行った実験結果を述べる。DTA 曲線において、692, 828 °C ではっきりとした発熱ピークが見られた (Fig. 36)。この温度域において、TG 曲線には変化がほとんど見られなかった。また、550 °C で試料を取り出し、XRD 測定を行ったところ、fabriesite の回折パターンを確認した。750 °C においても同様に試料を取り出し XRD 測定したところ、fabriesite のピークは消え、その代わりに carnegieite (NaAlSiO_4) の回折パターンが現れた (Fig. 37)。1000 °C まで加熱し DTA 測定終了後の回収試料を XRD 測定したところ、nepheline 由来の回折ピークのみが確認された (Fig. 37)。これらの結果から、DTA 曲線で見られた 692, 828 °C の発熱ピークは、それぞれ fabriesite から carnegieite への、carnegieite から nepheline への相転移反応を表している。

他の 6 つの昇温速度条件 (1, 3, 4, 7, 10, 14 °C/min) で行った DTA 測定においても、5 °C/min の条件時と同じような結果が得られた。さらに、昇温速度条件が遅くなるにつれ、2 つの相転移反応 (fabriesite→carnegieite、carnegieite→nepheline) による発熱ピーク温度がともに低下することが判明した (Fig. 36)。実験で行う期間よりもはるかに長い加熱期間における fabriesite から nepheline への相転移温度を見積もる場合に、この傾向は極めて重要であると考えられる。よって、これらの昇温速度条件と発熱ピーク温度のデータを用いて、反応速度論的解析を行った。解析の詳細は 4.1.1 にて後述する。

さらに、600, 650, 700 °C、24 時間の条件で、電気炉を用いた等温加熱実験を行った。700 °C、24 時間の条件は Nomura and Miyamoto (1998) においても行われていた実験であり、彼らは nepheline の生成を報告している。回収試料を XRD 測定したところ、600 °C では carnegieite 由来のピークを確認した。650 °C では carnegieite 由来のピークに加えて nepheline 由来の回折ピークも確認した。700 °C では nepheline のピークのみが確認された (Fig. 38)。以上の結果

から、fabriesite から nepheline への転移は 600 °C から 650 °C の間で起こることが分かった。

3.4.2. Hydroxycancrinite

DTA 測定は、昇温速度を 1.25, 2.5, 5, 10 °C/min に設定し、25 °C から 1000 °C までの温度範囲の条件下で行った。ここでは、昇温速度 5 °C/min で行った実験結果を述べる。DTA 曲線において、749 °C ではっきりとした発熱ピークが見られた (Fig. 39)。この温度付近において、TG 曲線には変化がほとんど見られなかった。700 °C で試料を取り出し、XRD 測定を行ったところ、hydroxycancrinite の回折パターンのみを確認した。760 °C においても同様に試料を取り出し XRD 測定したところ、hydroxycancrinite のピークは消え、その代わりに nepheline と hydroxysodalite ($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) の回折パターンが現れた (Fig. 40)。Hydroxysodalite は sodalite と同様の (Si, Al) O_4 四面体からなるフレームワーク構造を持っており、構造中の空孔 (sodalite における Cl 元素位置) に (OH), H_2O 分子が存在している鉱物である。これらの結果から、DTA 曲線で見られた 749 °C の発熱ピークは、hydroxycancrinite から nepheline と hydroxysodalite への相転移反応を表している。他の昇温速度条件 (1.25, 2.5, 10, °C/min) で行った DTA 測定においても、5 °C/min の条件時と同じような結果が得られた (Fig. 39)。Fabriesite の実験結果と同様に、昇温速度条件が遅くなるにつれ、相転移反応 (fabriesite→carnegieite, carnegieite→nepheline) による発熱ピーク温度が低下することが判明した (Fig. 8a)。これらの測定データは、4.1.2 にて記述する速度論的解析に利用する。1000 °C まで加熱し DTA 測定終了後の回収試料を XRD 測定したところ、nepheline 由来の回折ピークのみが確認された (Fig. 40)。このことから、hydroxysodalite から nepheline への転移は 749 °C から 1000 °C の間で起こることが分かった。

さらに、550, 600, 700, 800 °C、24 時間の条件で、電気炉を用いた等温加熱実験を行った。回収試料を XRD 測定したいところ、550 °C では hydroxycancrinite 由来のピークのみを確認した。600, 700, 800 °C では、nepheline と hydroxysodalite 由来の回折ピークを確認した (Fig. 41)。ただし、高温になるほど、nepheline の回折強度は hydroxysodalite に比べ強くなる傾向に

ある。以上の結果から、hydroxycancrinite から nepheline/hydroxysodalite への転移は 550 °C から 600 °C の間で起こることが分かった。

3.4.3. Analcime

DTA 測定は、昇温速度を 1, 2, 3, 4 °C/min に設定し、25 °C から 1000 °C までの温度範囲の条件下で行った。上記の 2 種類の Na-ゼオライトに対して、結果はとても複雑であった。1000 °C まで加熱し DTA 測定終了後の回収試料を XRD 測定したところ、nepheline 由来の回折ピークが確認されたのは昇温速度 1 °C/min のときだけである。これよりも速い昇温速度条件 (2, 3, 4 °C/min) では、測定終了後の回収試料を XRD 測定したところ、nepheline の回折ピークは認められず、非晶質物質由来のブロードなピークを確認した。上記のことから、ここでは昇温速度 1 °C/min の条件で行った DTA 測定について述べる。温度が上昇しても、DTA 曲線には目立った変化が見られず、他の Na-ゼオライト鉱物とは異なり明瞭な発熱ピークは確認されなかった (Fig. 42)。800 °C で試料を取り出し、XRD 実験を行ったところ、nepheline 由来の回折ピークはなく、analcime の回折ピークもわずかに残っていた 1000 °C まで加熱し、DTA 測定終了後の回収試料を XRD 測定したところ、非晶質物質由来のブロードなピークと nepheline 由来の回折ピークがわずかに確認された (Fig. 43)。以上の結果から、analcime から nepheline への転移は >800 °C で起こることが分かった。

750, 800 °C、24 時間の条件で、電気炉を用いた等温加熱実験を行った。回収試料を XRD 測定したいところ、750 °C では analcime の一部が非晶質化しており、新たな回折ピークは見られてなかった。由来のピークのみを確認した。ところが、800 °C では analcime のピークはさらに小さくなっており、代わりに nepheline 由来の小さなピークを確認した (Fig. 44)。以上の結果から、analcime から nepheline への転移は 750 °C から 800 °C の間で起こることが分かった。非等温加熱実験と等温加熱実験の 800 °C における回折ピークを見比べる (Fig. 43, 44) と、等温加熱実験の時の方が nepheline の回折ピーク強度が強いことから、転移温度は 800 °C よりも低いと推定される。

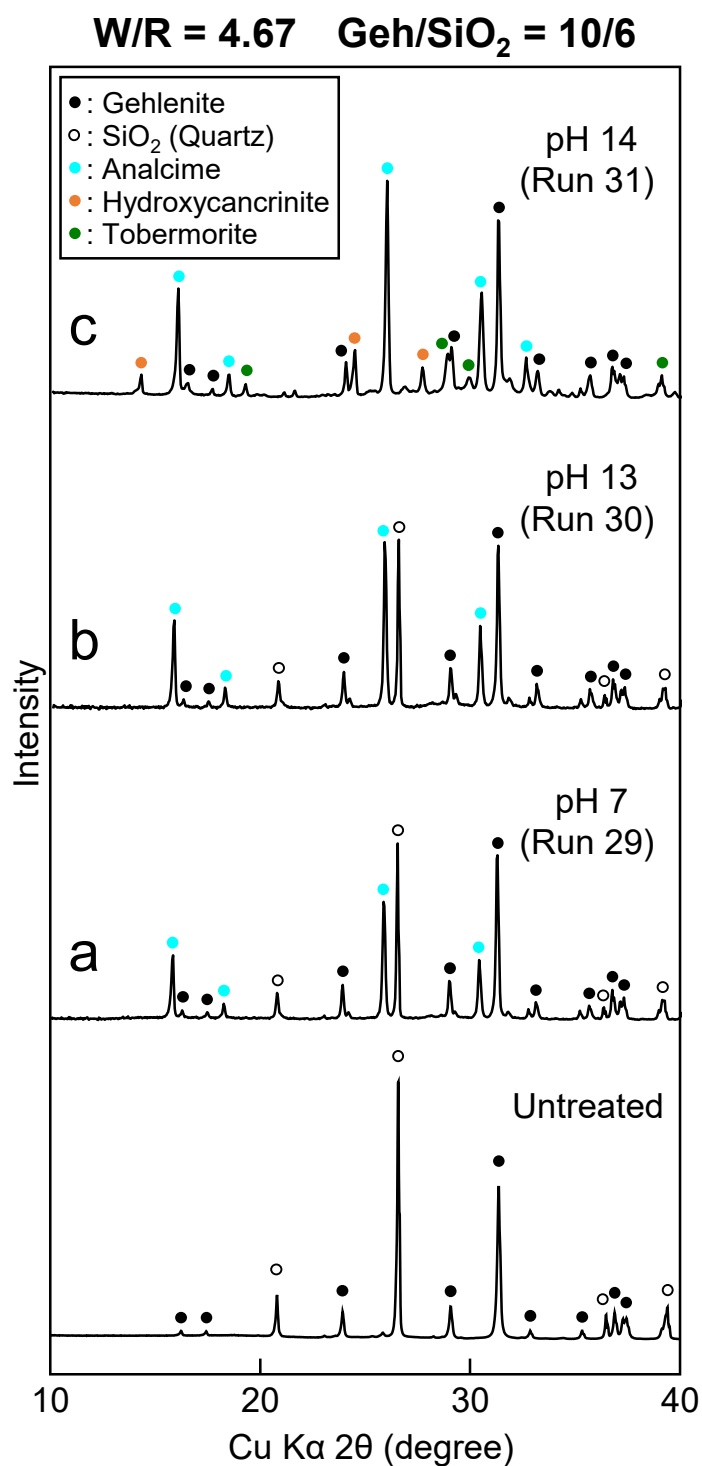
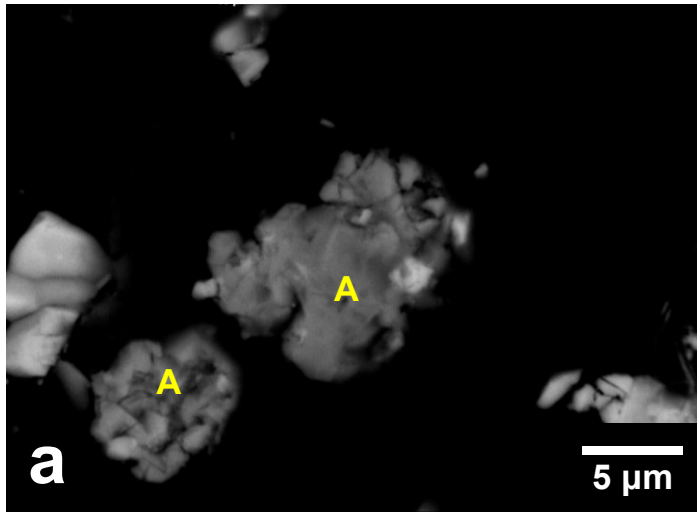


Fig. 29

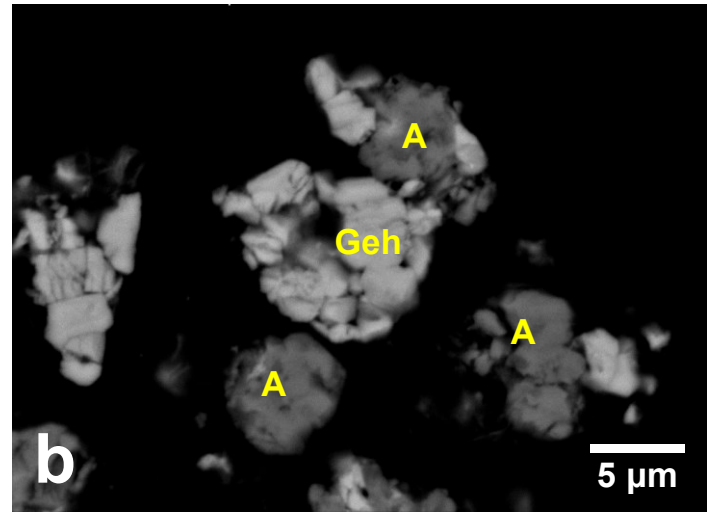
Gehlenite/SiO₂ = 10/6を出発物質とした水熱変成実験における出発物質と実験回収試料のXRDパターン。

実験条件はW/R = 4.67, (a) pH 7, (b) pH 13, (c) pH 14。

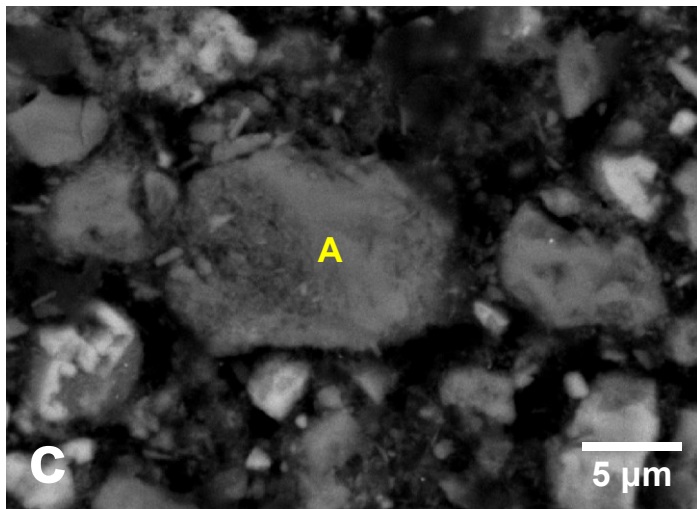
それぞれの回折パターンはgehleniteの(211)の強度で規格化している。



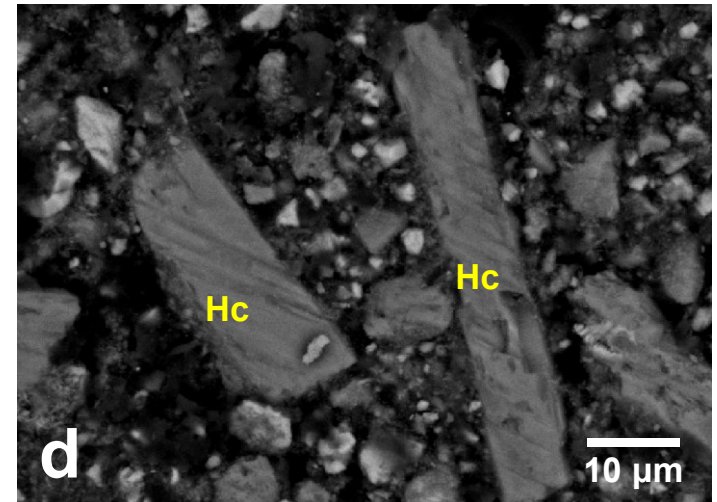
Geh/SiO₂=10/6, pH 7, W/R=4.67



Geh/SiO₂=10/6, pH 13, W/R=4.67



Geh/SiO₂=10/6, pH 14, W/R=4.67



Geh/SiO₂=10/6, pH 14, W/R=4.67

Fig. 30

Gehlenite/SiO₂ = 10/6を出発物質とした水熱変成実験のける実験回収試料のBSE組成像。
実験条件はW/R = 4.67, (a) pH 7, (b) pH 13, (c, d) pH 14

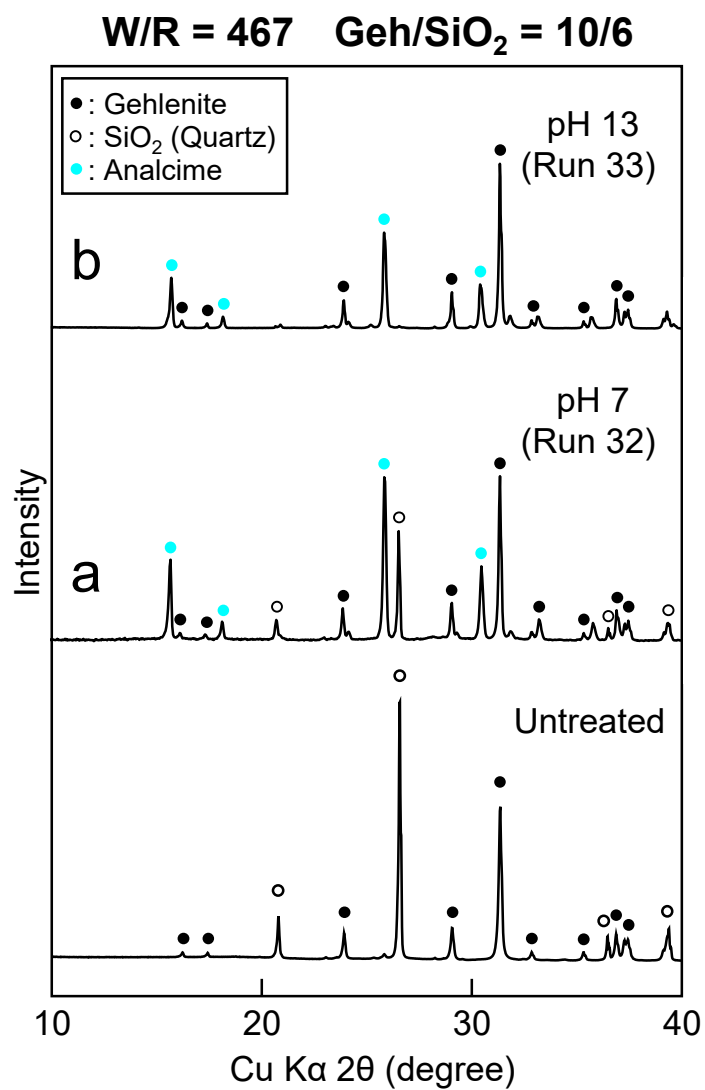
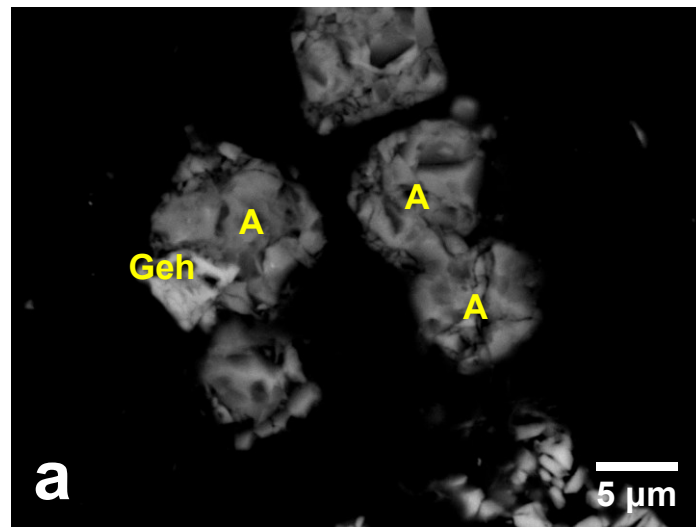


Fig. 31

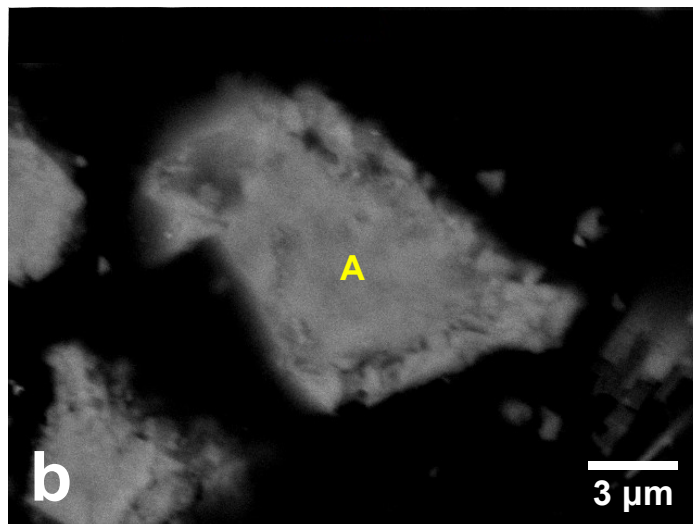
Gehlenite/SiO₂ = 10/6を出発物質とした水熱変成実験における出発物質と実験回収試料のXRDパターン。

実験条件はW/R = 467, (a) pH 7, (b) pH 13。

それぞれの回折パターンはgehleniteの(211)の強度で規格化している。



G/S=10/6, pH 7, W/R=467



G/S=10/6, pH 13, W/R=467

Fig. 30

Gehlenite/SiO₂ = 10/6を出発物質とした水熱変成実験のける実験回収試料のBSE組成像。
実験条件はW/R = 467, (a) pH 7, (b) pH 13

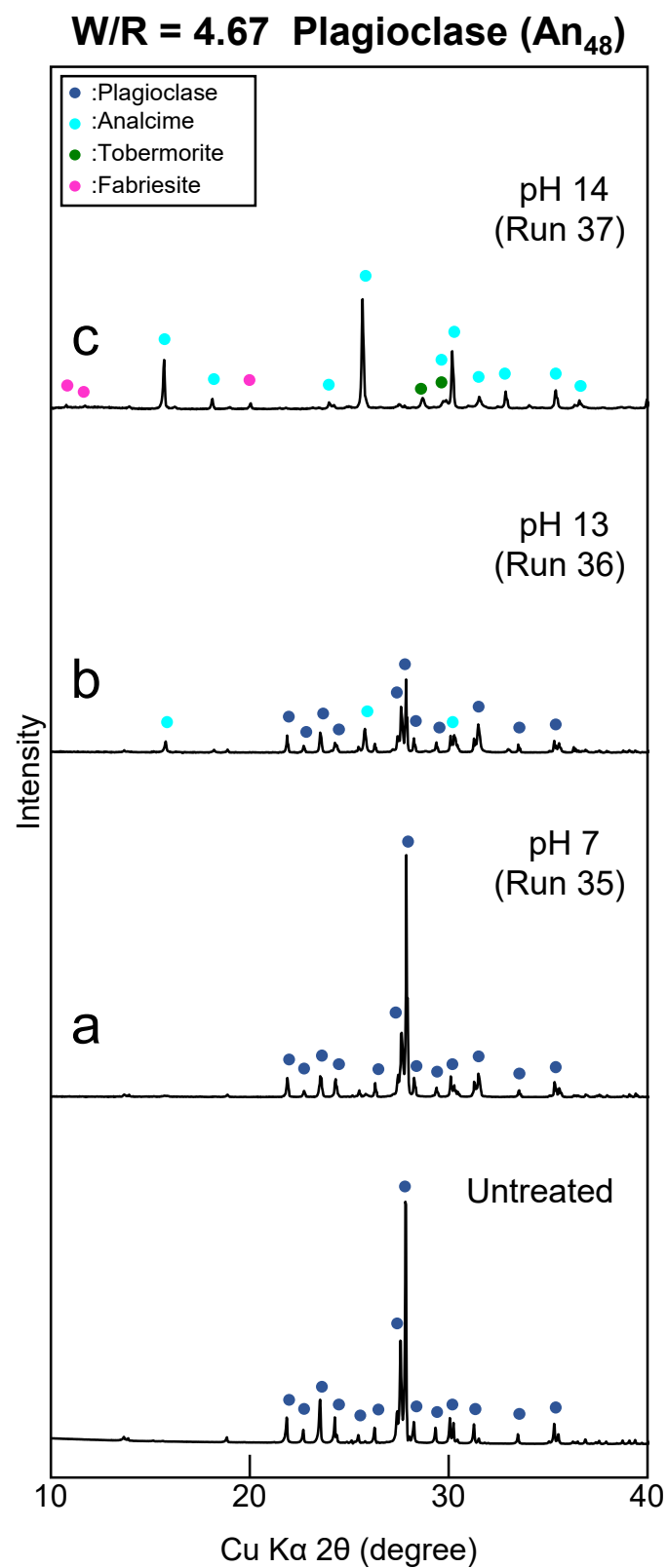
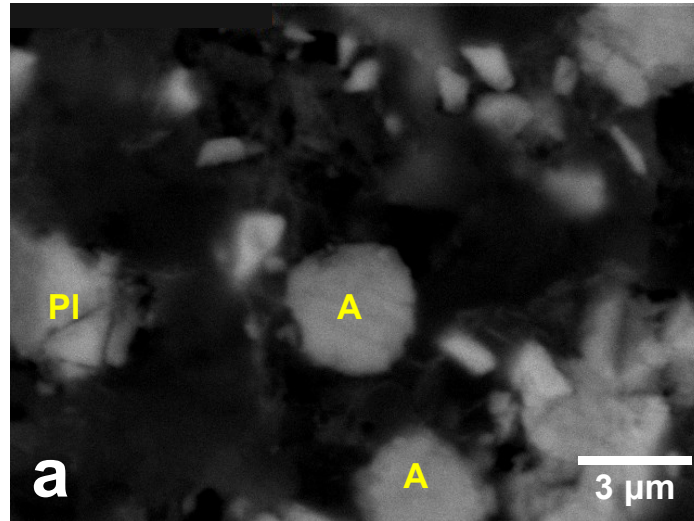
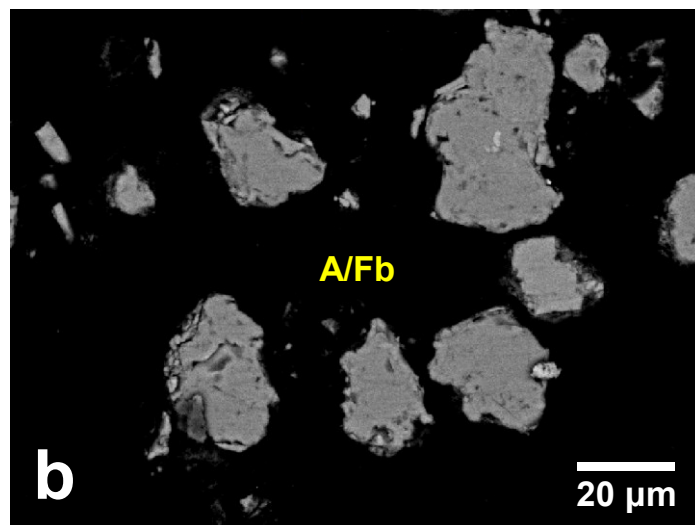


Fig. 33
Plagioclase (An₄₈)を出発物質とした水熱変成実験における出発物質と実験回収試料のXRDパターン。
実験条件はW/R = 4.67, (a) pH 7, (b) pH 13, (c) pH 14。



Pl, pH 13, W/R=4.67



Pl, pH 14, W/R=4.67

Fig. 34
Plagioclase (An_{48})を出発物質とした水熱変成実験における実験回収試料のBSE組成像。
実験条件はW/R = 46.7, (a) pH 13, (b) pH 14

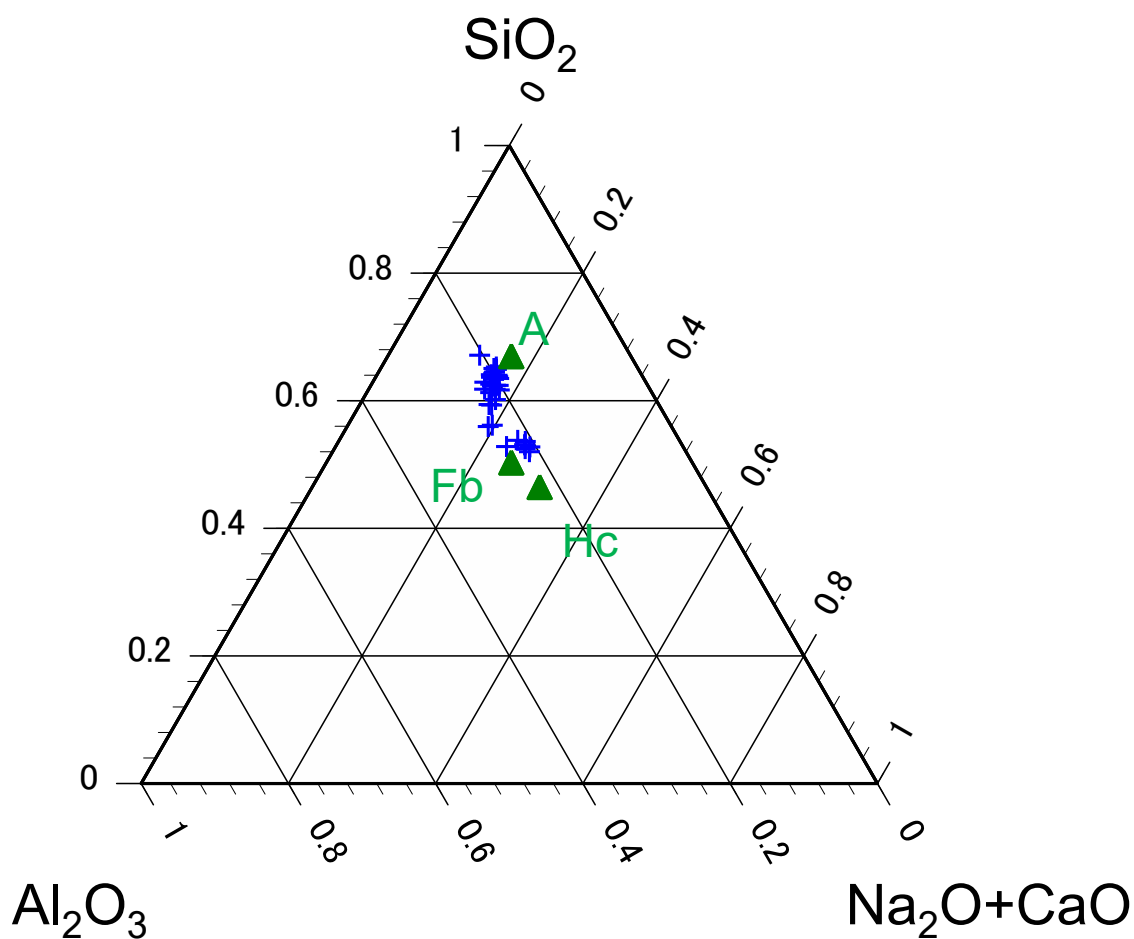


Fig. 35

Plagioclase (An_{48})を出発物質とした水熱変成実験における、生成されたNa-ゼオライトの $(\text{SiO}_2)-(\text{Al}_2\text{O}_3)-(\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO})$ mol比。組成分析はEDSによって行った。実験条件は $\text{W/R} = 4.67$, pH 14。青十字は測定点。緑三角印はfabriesite, analcime, hydroxycancriniteの理想的な化学式における $(\text{SiO}_2)-(\text{Al}_2\text{O}_3)-(\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO})$ mol比である。

Table 7

非等温加熱実験の実験条件、回収試料中の鉱物相。太文字は出発物質とは異なる鉱物相を表している。

Starting material	Heating rate (°C/min)	Temperture (°C)	Crystal phase in recovery sample
Fabriesite	1	1000	Np
Fabriesite	3	1000	Np
Fabriesite	4	1000	Np
Fabriesite	5	550	Fb
Fabriesite	5	750	Cn
Fabriesite	5	1000	Np
Fabriesite	7	1000	Np
Fabriesite	10	1000	Np
Fabriesite	14	1000	Np
Hydroxycancrinite	1.25	1000	Np
Hydroxycancrinite	2.5	1000	Np
Hydroxycancrinite	5	700	Hc
Hydroxycancrinite	5	760	Hs, Np
Hydroxycancrinite	5	1000	Np
Hydroxycancrinite	10	1000	Np
Analcime	1	800	A
Analcime	1	1000	Np
Analcime	2	1000	-[No crystalline material]
Analcime	3	1000	-[No crystalline material]
Analcime	4	1000	-[No crystalline material]

Table 8

等温加熱実験の実験条件、回収試料中の鉱物相。太文字は出発物質とは異なる鉱物相を表している。

Starting material	Temperture (°C)	Time (Hours)	Crystal phase in recovery sample
Fabriesite	600	24	Cn
Fabriesite	650	24	Cn, Np
Fabriesite	700	24	Np
Hydroxycancrinite	550	24	Hc
Hydroxycancrinite	600	24	Hs, Np
Hydroxycancrinite	700	24	Hs, Np
Hydroxycancrinite	800	24	Hs, Np
Analcime	750	24	A
Analcime	800	24	A, Np

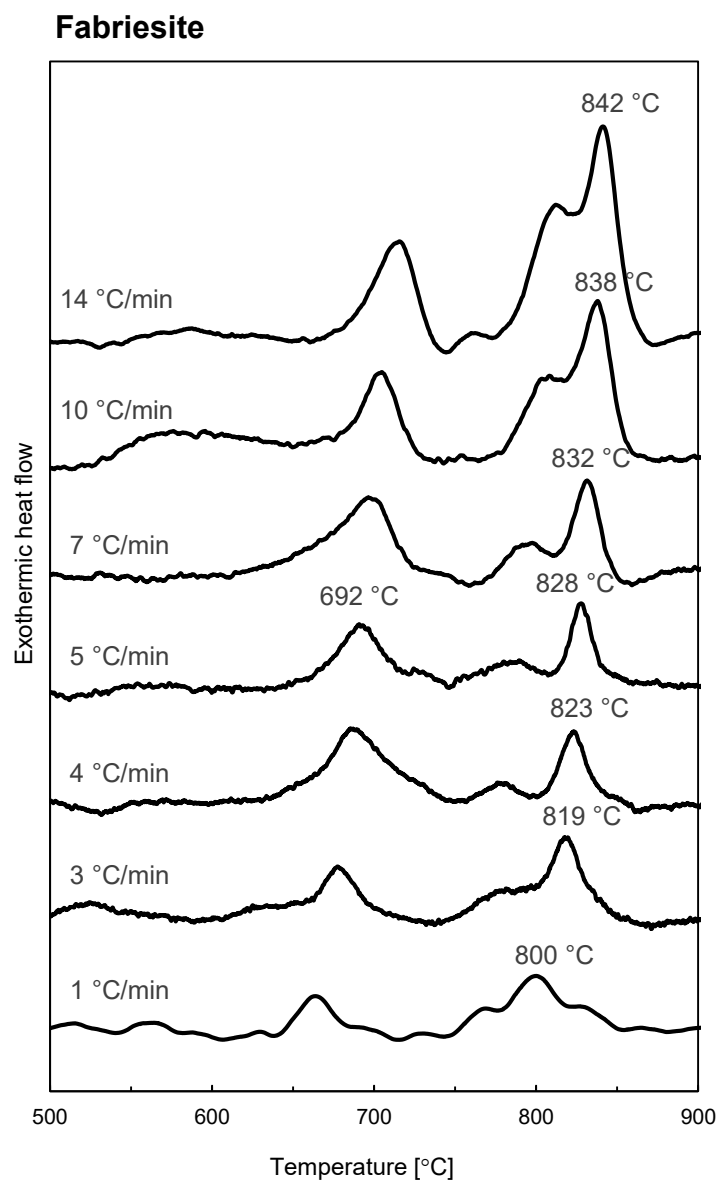


Fig. 36

昇温速度を変えて行ったfabriesiteのDTA。昇温速度が5 °C /minの実験では、発熱ピークが692 °Cと828 °Cに認められ、それぞれfabriesiteからcarnegieiteへの転移とcarnegieiteからnephelineへの転移に対応している。

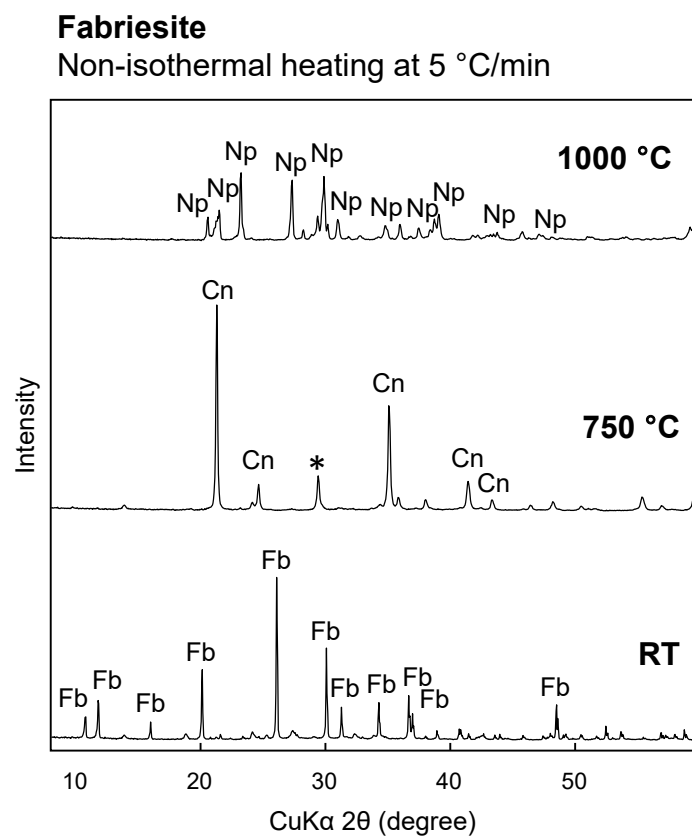


Fig. 37

室温のfabriesiteと、750 °Cと加熱実験後(1000 °Cまで)のfabriesiteのXRDパターン。実験に用いた試料の量は全て等しい。

*で示す $2\theta=29.4^\circ$ のピークはcarnegieiteを含むNa-Al-Si-O系の相では説明できない。

Cn = carnegieite, Fb = fabriesite, Np = nepheline

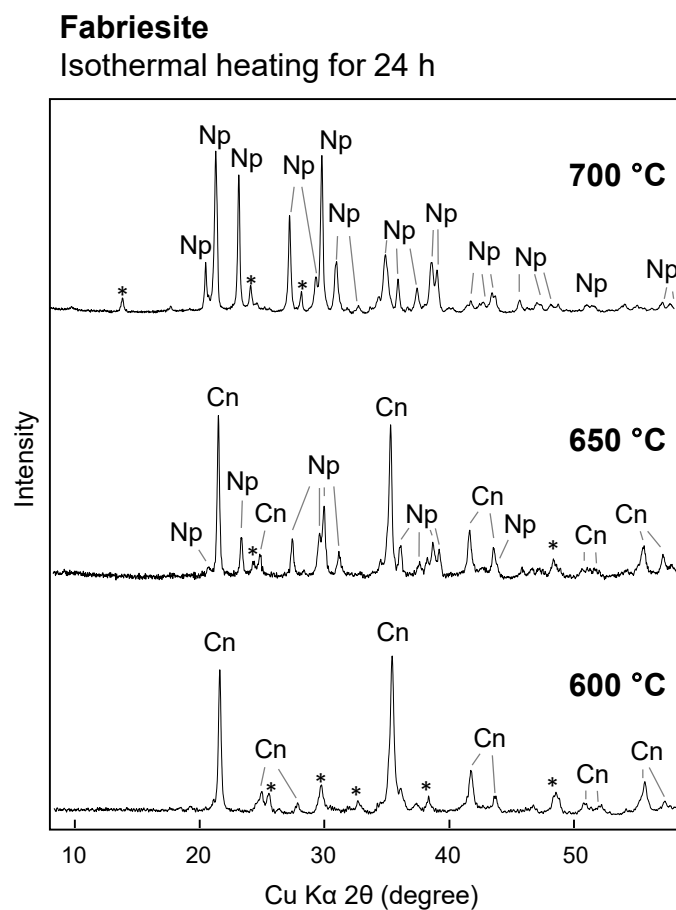


Fig. 38

Fabriesiteを600 °C, 650 °C, 700 °Cで24時間保持した等温加熱実験後のXRDパターン。実験に用いた試料の量は全て等しい。

*で示す $2\theta=29.4^\circ$ のピークはcarnegieiteを含むNa-Al-Si-O系の相では説明できない。

Cn = carnegieite, Fb = fabriesite, Np = nepheline

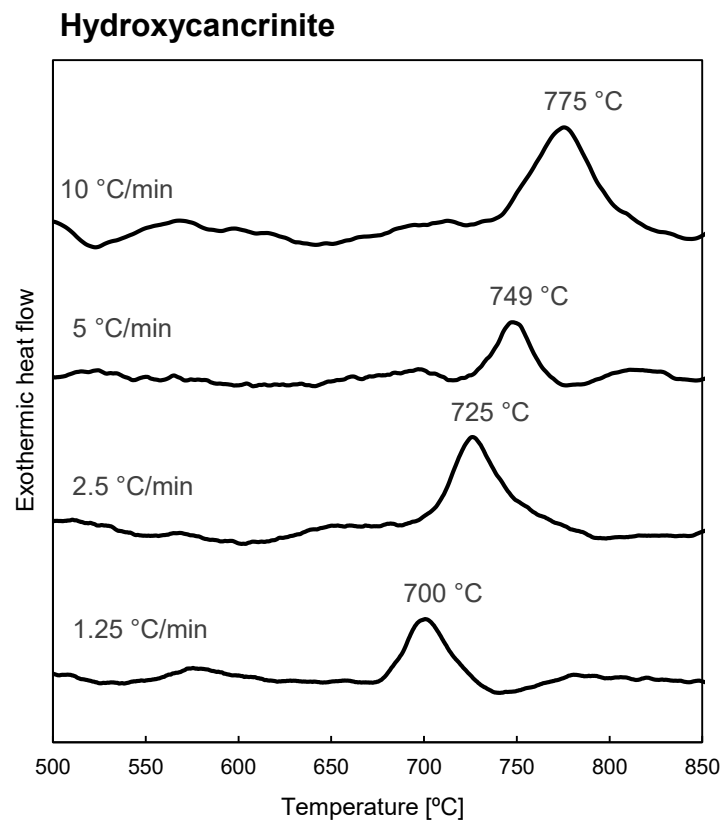


Fig. 39

昇温速度を変えて行ったhydroxycancriniteのDTA。昇温速度が5 °C/minの実験では、hydroxycancriniteからnepheline/hydroxysodaliteへの転移に対応する発熱ピークが749 °Cに認められた。この実験では、700 °Cと760 °Cで試料を取り出し、XRD測定を行った。

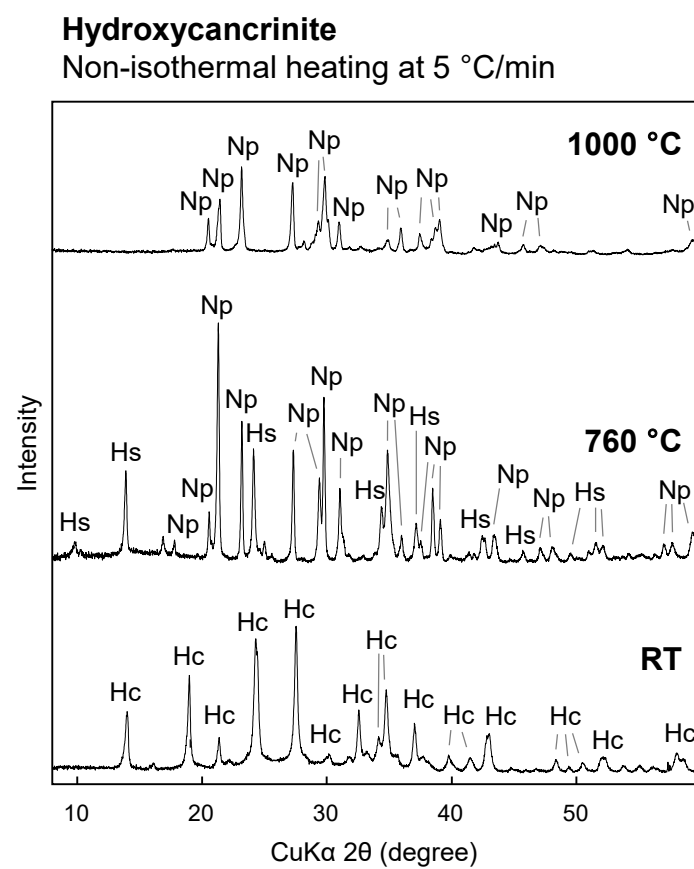


Fig. 40

室温のhydroxycancriniteと750 °Cと加熱実験後(1000 °Cまで) のhydroxycancriniteのXRDパターン。実験に用いた試料の量は全て等しい。

Hc = hydroxycancrinite, Hs = hydroxysodalite, Np = nepheline

Hydroxycancrinite
Isothermal heating for 24 h

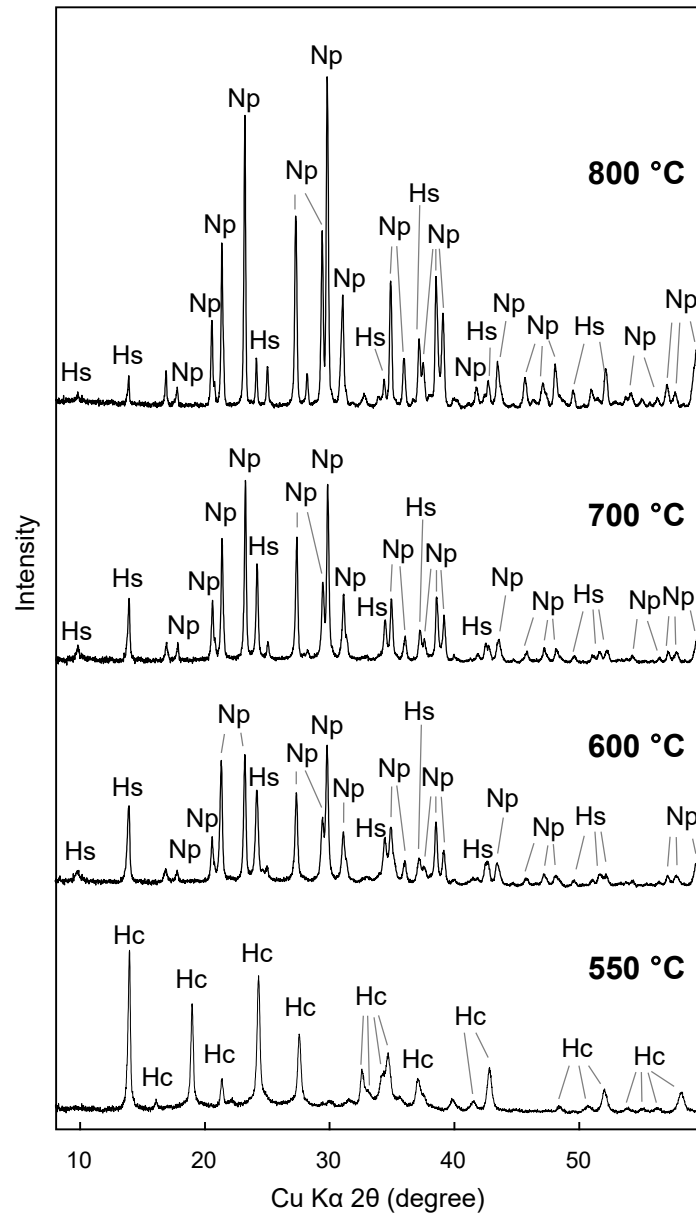


Fig. 41
hydroxycancriniteを550 °C, 600 °C, 650 °C, 700 °C, 800 °Cで24時間保持した等温加熱実験後のXRDパターン。

実験に用いた試料の量は全て等しい。

Hc = hydroxycancrinite, Hs = hydroxysodalite, Np = nepheline

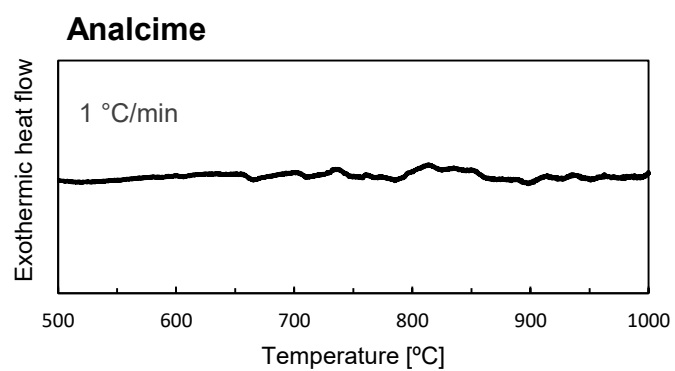


Fig. 42
昇温速度が1 °C /minで行ったanalcimeのDTA。発熱ピークは見られなかった。
この実験では、800 °Cで試料を取り出し、XRD測定を行った。

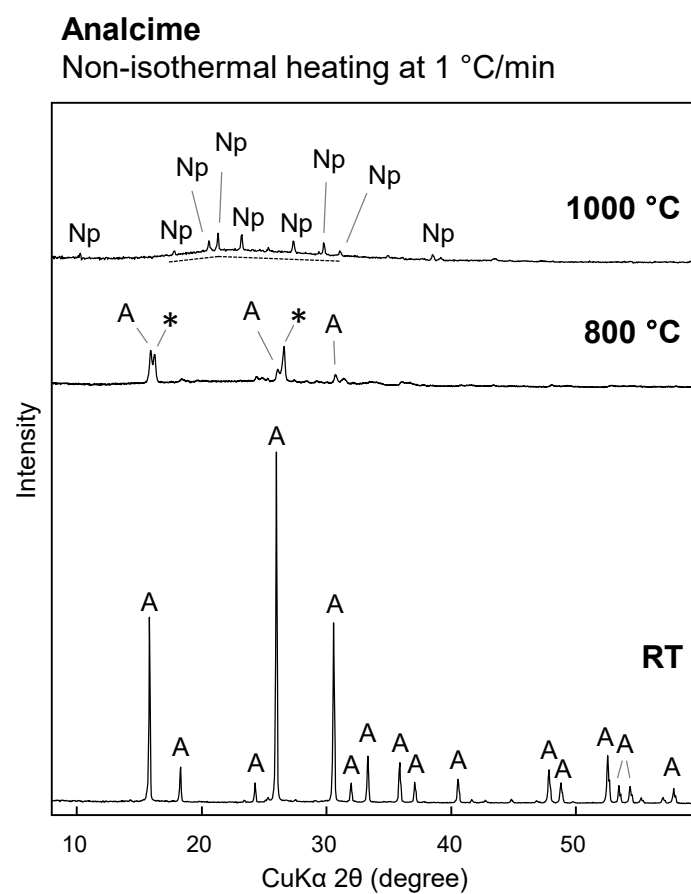


Fig. 43

室温のanalcimeと、800 °Cと加熱実験後(1000 °Cまで)のanalcimeのXRDパターン。
1000 °Cまで加熱した実験でのXRDパターンでは非晶質物質の形成によって破線で示した部分のバックグラウンドが上昇している。800 °Cのパターンで、*で示すピークは脱水したanalcimeによるものである(Likhacheva et al., 2012)。実験に用いた試料の量は全て等しい。
A = analcime, Np = nepheline

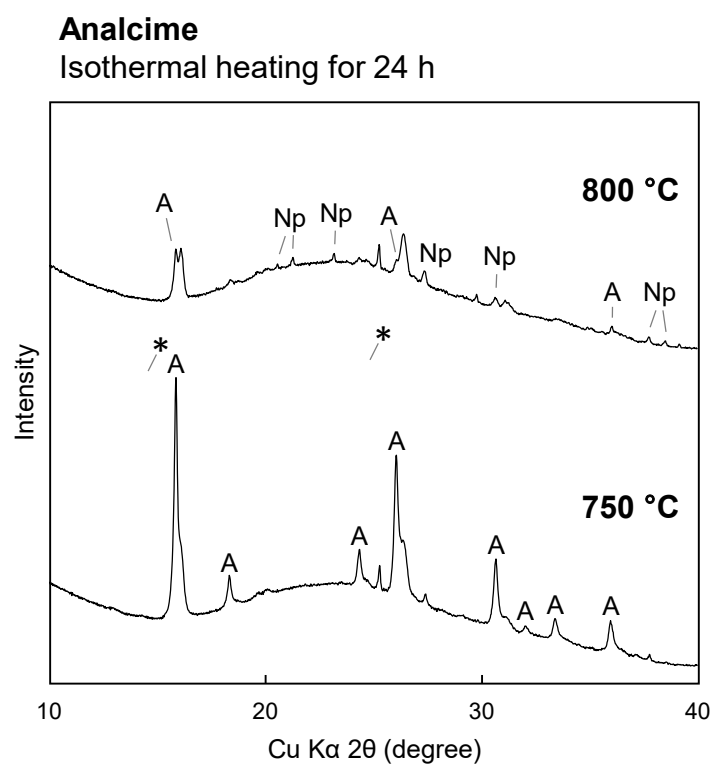


Fig. 44

Analcimeを750 °C, 800 °Cで24時間保持した等温加熱実験後のXRDパターン。
どちらのパターンも非晶質物質の形成によって、バックグラウンドがかなり上昇している。
800 °Cのパターンで、*で示すピークは脱水したanalcimeによるものである (Likhacheva et al., 2012)。実験に用いた試料の量は全て等しい。

A = analcime, Np = nepheline

4. 議論

4.1. Na-ゼオライトからネフェリンの形成プロセス

本研究の水熱変成実験では、 $\text{gehlenite/SiO}_2 = 10/3, 10/6$ と pH 14 溶液との反応により *analcime*, *hydroxycancrinite*, *fabriesite* が生成されることが判明した。また、斜長石を用いた実験においては、*analcime*, *fabriesite* が生成された。本研究の目的は、コンドライト母天体内で *nepheline* が本当に生成するのかを明らかにすることである。そのため、まず *nepheline* を含むようなコンドライト母天体が受けたとされる温度条件で上記 3 種類の Na ゼオライト鉱物が、実際に *nepheline* へと変化するのかどうかを述べる。

4.1.1. Fabriesite

Fabriesite から *nepheline* への転移を 600–650 °C、24 h の等温加熱実験により確認した (Fig. 38)。現在考えられている CV3 および CO3 コンドライトが受けた熱変成の上限温度は、それぞれ ~600 °C、~700 °C である (例えば Huss et al., 2006; Brearley and Krot, 2012; 4.1.4.を参照)。この上限温度よりも低い温度による加熱で *nepheline* への転移が起こるかどうかを調べるために、以下で速度論的解析を行った。

昇温速度条件 5 °C/min で行った DTA 曲線は、692 °C で *fabriesite* から *carnegieite* (*nepheline* の多型) への転移が起き、その後 828 °C にて *carnegieite* から *nepheline* への転移が生じたことを表している (Fig. 36)。上記の 2 つの転移現象に対応する 2 つの発熱ピーク温度は、昇温速度の低下に伴って下降している (Fig. 36)。この傾向がより低い昇温速度においても継続すると仮定し、非常に低い昇温速度条件における転移温度を推定することを試みた。以下では、*carnegieite* から *nepheline* への転移に伴う発熱ピークに焦点を当てた。

反応速度が最大となる温度と昇温速度との関係性に基づく速度論的解析で、幅広い分野の論文で用いられている Kissinger 法を用いた解析を行った

(Kissinger, 1957)。以下にその概略を示す。相転移反応が Arrhenius 型の反応であると想定した場合、固相反応は一般的に以下のように表式される。

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}f(\alpha) \quad (1)$$

ここで、 α は変化率である（時間 t における反応した試料の割合）、 A は前指数因子、 E_a は活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度である。 $f(\alpha)$ は速度論モデル関数とよばれるもので、ここでは 1 次反応を仮定し、 $f(\alpha) = 1 - \alpha$ （よって $df(\alpha)/d\alpha = -1$ ）とする。試料が一定の昇温速度 β で熱せられる非等温条件下において、時間 t についての式 (1) の微分方程式は

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = \frac{d\alpha}{dt} \left[-Ae^{-E_a/RT} + \frac{\beta E_a}{RT^2} \right] \quad (2)$$

反応率が最大（すなわち極大点となるピーク）では、 $d^2\alpha/dt^2$ が 0 となり、式 (2) は対数を用いて表すと以下のように書き換えられる。

$$\ln \left[\frac{\beta}{T_p^2} \right] = \ln \left[-\frac{AR}{E_a} \right] - \frac{E_a}{RT_p} \quad (3)$$

ここで、下付き文字 p は、ピーク最大値を意味する。右辺の対数項は一定であるため、 $1/T_p$ に対する $\ln[\beta/T_p^2]$ のプロットは傾き $-E_a/R$ 、切片 $\ln[-AR/E_a]$ の直線となる。

本研究において、carnegieite から nepheline への転移は上記の式に従って起きると仮定する。どの測定においても、 T_p は DTA 曲線の発熱ピーク温度である (Fig. 36)。Fig. 45 のピンク色の丸印は、測定して得られた転移温度とそのときの昇温速度条件を式 (3) に代入し、横軸 $1/T_p$ 、縦軸 $\ln[\beta/T_p^2]$ のグラフにプロットしたものである。このプロットは十分な直線性を示しているので、転移反応が 1 次反応であり昇温速度 β の値によらず $df(\alpha_p)/d\alpha$ が一定であるという仮定は妥当である。言い換えると、この転移反応は Kissinger 法によって解析するための必須条件を満たしている。

上記の分析から得られた速度論的パラメータを使用して、隕石の母天体の熱変成作用で考えられる温度条件における反応時間の見積もりを試みた。以下では計算を簡単にするために、母天体での温度環境が一定の等温状態であることを前提としている。隕石母天体における熱変成作用は数百万年程度という長い期間であったと推定されている（例えば Huss et al., 2006）ことを考慮すると、上記期間内ではほぼ一定の温度に保たれたとする仮定は適当であると思われる。等温条件下において、反応率 x となるために必要な時間 t_x を、式 (1) を解いて温度 T の関数で表すと以下の式を得る。

$$t_x = -\ln(1-x)e^{E_a/RT}/A \quad (4)$$

Fig. 46 ピンク色の曲線は上記の方程式から求めたものであり、carnegieite から nepheline への転移反応が 50%進行したときの温度と時間の関係性を表している。グラフ中の曲線によると転移反応が 50%進行するために必要な時間は、500 °C では $\sim 10^{6-7}$ 年、550 °C では $\sim 10^{4-5}$ 年、600 °C では $\sim 10^2$ 年、650 °C では ~ 1 年、700 °C では 1 年未満である。Nepheline への転移反応が 650 °C, 700 °C での解析結果は、本研究における 650 °C, 700 °C で 24 時間保持した等温加熱実験の結果 (Fig. 38) から妥当であるといえる。速度論的解析から導いた反応時間の方が、実際の実験の反応時間よりも長い。

上記で導出した各温度に対する転移時間は、昇温速度の低下に伴う転移温度の低下が非常に遅い昇温速度条件においてもその傾向がつづくことを前提に基づいたものである。実際、温度が少し変われば、転移にかかる時間は大きく変化する。しながら、隕石母天体の熱変成期間と同じ時間条件で等温加熱実験することはほぼ不可能である。よって非等温加熱実験による転移の見積もりがもっとも妥当な手法である。

4.1.2. Hydroxycancrinite

本研究における 24 時間の等温加熱実験の結果から、hydroxycancrinite から nepheline/hydroxysodalite への転移温度は 550–600 °C の間であることが明らかとなった (Fig. 41)。一方、異なる昇温速度で行った非等温加熱実験では、各 DTA 曲線を見ると hydroxycancrinite から nepheline/hydroxysodalite への転移に相当する発熱ピーク温度は、昇温速度の減少と共に低下することが示された

(Fig. 39)。carnegieite から nepheline への相転移に対して行った速度論的解析をこの転移反応に対しても同様に適用し、解析を行った。各非等温加熱実験相転移温度と昇温速度条件を縦軸 $\ln[\beta/T_p^2]$ 横軸 $1/T_p$ のグラフにプロットすると (Fig. 45 : オレンジ色の丸印) 一直線状に並ぶ。同様の解析を行った carnegieite から nepheline への相転移温度と比べ、より低温でこの相転移が起きている (Fig. 46)。等温加熱想定した解析では、430 °C 以上の場合、hydroxycancrinite から nepheline/hydroxysodalite への転移反応率が 50%に達する時間は 1 年未満である。

4.1.3. Analcime

前述の2つのNa-ゼオライト鉱物と比べ、*analcime*のDTA曲線は異なる挙動を示した。DTA曲線には目立った変化が見られなかった。*Analcime*の熱分析を行った過去の研究においても、加熱する際に見られる性質は非常に複雑であることが記されている（例えば Cruciani and Gualtieri, 1999; Wang and Neuhoﬀ, 2008）。そのため、本研究では、*analcime*について *fabriesite* や *hydroxycancrinite* に対して行った速度論的解析を用いることができなかった。しかしながら、1 °C/min の昇温速度条件下で行った *analcime* を用いた非等温加熱実験では 25–800 °C の間で *nepheline* への転移は起こらず (Fig. 42)、等温加熱実験においては 800 °C 24 時間の条件で *nepheline* への転移が見られた (Fig. 44)。上記2つNa-ゼオライト鉱物の速度論的解析結果と等温加熱実験結果から類推するに、*analcime* についての結果は、実際の熱変成のように長期間の加熱を *analcime* が受けた場合は 800 °C よりかなり低い温度で *nepheline* に転移することを示唆している。

また、Kim and Burley (1971, 1980)による NaAlSiO_4 (*nepheline*)– $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (*albite*)– H_2O 系の水熱変成実験では *analcime* から *nepheline* への転移が有意に低い温度で起きるという結果から、母天体上の実際の水蒸気圧が本研究の水熱変成実験条件よりも高い場合は *nepheline* への転移がより低温で起きる可能性がある。Kim and Burley (1971, 1980)中の P–T 相図では *Fabriesite* + *Analcime* = *Nepheline* + H_2O 反応の境界が 0.8 kb/390 °C と 9.4 kb/475 °C の間まで伸びている。これらの結果は、隕石母天体のサイズが十分に大きい場合には、母天体内部で液体や気体の圧力が局所的に高くなると *analcime* から *nepheline* への転移が起こる可能性があることを示唆している。

4.1.4. 隕石母天体の熱変成によるネフェリン形成の可能性

過去の鉱物学的・地球化学的な研究から、コンドライトが受けた熱変成の最高温度は CV3 で 250–600 °C、Allende 隕石で 550–600 °C（例えば Huss et al., 2006）、CO3 コンドライトでは 200–700 °C（例えば Brearley and Krot, 2012,

and references therein) であるといわれている。Nepheline を含む CO3 コンドライトでは、nepheline の量が増えるにつれ、その宿主隕石のサブタイプも上昇する傾向がある（例えば Kojima et al., 1995; Russell et al., 1998; Tomeoka and Itoh, 2004）ので、nepheline を含む CO3 コンドライトの熱変成温度はおそらく CO3 の中でも高温である。普通コンドライトの放射性年代測定から、微惑星が形成されたのちに熱変成程度 3.0–4 の加熱作用が 2–6 Myr 続いたと推定されている（例えば Huss et al., 2006）。Jones and Rubie (1991)では olivine 中の Fe–Mg 相互拡散から、母天体が 0.1–10 °C/Myr で冷却された場合、CO3 コンドライトが経験した温度は 500 °C ぐらいであると見積もった。Cody et al. (2008)では、難溶性有機物質の C-XANES 分光測定から Allende CV3, Kainsaz CO3.2, Isna CO3.8（サブタイプは Huss et al., 2006 から引用）はそれぞれ 554 ± 25 °C, 453 ± 29 °C, 700 ± 37 °C, の加熱を 10 Myr 受けていると報告している。

上記の熱変成温度の見積もりと本研究の速度論的解析から導いた温度は近いことから、CV・CO 母天体の温度条件下で *fabriesite*, *hydroxycancrinite* に関してもまた CO・CV コンドライト母天体中の *nepheline* の前駆物質であると可能性が高い。

4.2. 水熱条件下における変成反応

本研究の水熱実験では以下の 2 つのことが分かった。(1) *gehlenite* を出発物質として用いた実験では SiO₂ の量、溶液の pH、W/R 比の違いによって変成生成物の種類や生成量が異なった。(2) *plagioclase* を用いた実験では、溶液の pH、W/R 比の違いによって変成生成物の種類や生成量が異なった (Table 5, 6)。pH と *gehlenite*/SiO₂ 比の違いによる変成生成物のバリエーションは、Fig. 47a で表されている。pH と W/R 比の違いによる変成生成物のバリエーションは、Fig. 47b にて表している。このセクションでは、*fabriesite*, *hydroxycancrinite*, *analcime* の生成が、3 つのパラメータ (*gehlenite*/SiO₂ 比、溶液 pH、W/R 比) のそれぞれにどのように依存しているかを調べた。全ての実験は 1 週間という実験期間で行った。これは、実際の隕石母天体上で起こった変成期間にくらべると極めて短い。そしてほとんどの実験で、量はさまざまであるが出発物質が

変化せず残った。このように、各反応系における反応の大部分は完了もしくは平衡には達していない。

4.2.1. Gehlenite/SiO₂ の水熱変成実験における Si/Al 比と溶液 pH の影響

出発物質中の Si/Al 比に依存

過去の様々な水熱変成実験によって、出発物質の Si/Al 比はゼオライト生成を制御する重要な要因であることが示されている（例えば Wirsching, 1981; Barth-Wirsching and Höller, 1989; Querol et al., 1997b; Tsujiguchi et al., 2013 など）。一般的に水熱変成によって生成するゼオライトの Si/Al 比は、出発物質中の Si/Al 比と同じか小さい傾向があることが知られている（Wirsching, 1981）。出発物質中の Si/Al 比は溶液中の Si/Al 比に影響を与え、ゼオライト生成環境を制御すると考えられる。

Gehlenite/SiO₂ 混合物を pH 14 の溶液で行った実験では（Runs 8, 12, 16）、gehlenite/SiO₂ の比率が 10/3 あるいは 10/6（Run 8, 12）の時に fabriesite と hydroxycancrinite と analcime が生成したが、gehlenite/SiO₂=10/10 の時（Run 16）には fabriesite と hydroxycancrinite は生成せず、analcime のみが生成した（Table 5）。Gehlenite (Ca₂Al₂SiO₇)の化学組成は比較的低い Si/Al 比（= 0.5）である。そのため、fabriesite（Si/Al 比 = 1）, hydroxycancrinite（Si/Al 比 = 1）, analcime（Si/Al 比 = 2）を生成するためには、ある程度の SiO₂ の添加が必要であったと考えられる。ただし、gehlenite/SiO₂ = 10/10 の比率は、fabriesite と hydroxycancrinite を生成するには高すぎた可能性がある。これらの結果は、上述の先行研究の結果と整合的である。

溶液 pH に依存

過去の地質学的あるいは実験的研究によれば、ゼオライト生成におけるもっとも重要な要因の一つとして、(Na⁺+K⁺+Ca²⁺)/H⁺の高い活動度比が挙げられている。すなわち、ゼオライトは基本的にアルカリ環境下で生成しやすいと考えられている（例えば Hay and Sheppard, 2001）。さらにゼオライトの生成速度は pH が 9 以上の強アルカリ性条件下で非常に速くなる。これは強アルカリ性条件下における Si イオンと Al イオンの溶解度の増大に関係していると考えられる。

(Taylor and Surdam, 1981)。Mariner and Surdam (1970)は pH 9–11.5 の範囲で、pH の増加とともに溶液中の Si/Al 比が減少することを実験的に示し、強アルカリ溶液下では高 Si/Al 比のゼオライトより低 Si/Al 比のゼオライトの方が生成しやすいと結論した。また、Barth-Wirsching and Höller (1989)や Vigil de la Villa et al. (2001)の実験的な研究も、同様の傾向を見出している。今回の gehlenite/SiO₂ = 10/6 を出発物質に用いた実験では、pH 7, 13 の溶液と反応させた場合は analcime (Si/Al = 2)のみが生成したが、pH 14 溶液と反応させた場合は analcime に加えて fabriesite と hydroxycancrinite も同時に生成した。この結果は、Mariner and Surdam (1970)の結果と整合的である。

4.2.2. Plagioclase の水熱変成実験における溶液 pH の影響

plagioclase (An₄₈)を出発物質に用いた実験では、中性–酸性条件 (pH 0, pH 7) では反応生成物は得られなかったが、pH 13 溶液下では大量の analcime が生成し、さらに pH 14 では analcime に加えて fabriesite も生成した (Table 5; Fig. 26)。これらの結果は、plagioclase からゼオライトが生成する反応速度は (Gehlenite–SiO₂ 系と同様に) 強アルカリ環境下で速いことを示している。ただし、Gehlenite–SiO₂ 系の場合、生成鉱物の違いは Si, Al の溶解度あるいは溶液中の Si/Al 比にも関係していたと考えられる。

アルカリ溶液下では、plagioclase の溶解度は pH の増加とともに高くなることが広く知られている (例えば Blum and Stillings, 1995)。Hellmann (1995)は 100–300 °C の範囲で albite の溶解実験を行い、Na 成分は pH にかかわらず容易に albite から溶脱するが、特に 200 °C あるいは 300 °C での溶解の初期段階において Al は Si に比べて高 pH 条件 (pH 12–13) で溶脱しやすいことを見出した。今回の plagioclase を用いた水熱変成実験では、pH 13 の条件では analcime (Si/Al = 2)のみが生成したが、pH 14 では analcime だけでなく fabriesite (Si/Al = 1)も生成することを確認した。加水分解がゼオライト形成に重要な影響を与えることを考慮すると、本研究の結果は Hellmann (1995)によって報告されたアルカリ溶液下での plagioclase の溶解現象によって矛盾なく説明可能である。

4.2.3. gehlenite/SiO₂ = 10/6 の水熱変成実験における W/R 比の影響

本研究で行ったような閉鎖系の水熱変成実験の場合、低い W/R 比では系内の大部分の水が水和反応に寄与することになり、その結果、残った水溶液中の溶解物質濃度は上昇すると考えられる（例えば McCollom and Bach, 2009）。すなわち、W/R 比の違いは溶液の性質の変化を引き起こし、さらに二次物質の生成反応に大きな影響を与える要素である。

今回の研究において、W/R 比の違いに起因する反応生成物の変化は、pH 14 の溶液を用いた実験で最も顕著に観察された（Table 5, 6; Fig. 20c, 29c, 31c）。そのめ、ここでは pH 14 の溶液を用いた実験に焦点を絞り議論する。最も低い W/R 比（4.67）の実験（Run 27; Fig. 29c）では、gehlenite/SiO₂ の溶解によって溶液中の Si と Al の濃度が急速に増加し、かつ高い Si/Al 比であったことから、大量の analcime が生成したと考えられる中程度の W/R 比（46.7）の実験（Run 12, Fig. 20c）では、比較的多量の水が存在することから溶液中の Si 濃度は W/R = 4.67 の場合と同じ程度には上昇せず、その結果、水溶液は比較的低い Si/Al 比である fabriesite や hydroxycancrinite を生成しやすい性質になった可能性が高い。ただし、この二つの W/R 条件におけるゼオライト鉱物の生成割合の違いを定量的に説明することは本研究の範疇を超えており、ここでは議論しない。一方、最も高い W/R 比（467）で行った実験（Run 30, Fig. 31c）では、出発物質は完全に溶解した。溶解したイオン濃度は過飽和に達さなかったため、二次生成物は固化（結晶化）しなかったと考えられる。

これらの結果は、以下の重要な結論を導くものである。すなわち、（1）W/R 比、は水熱変成反応によって生成するゼオライト鉱物の種類に重要な影響をおよぼす。（2）Na-ゼオライトの生成は、ある一定の値より大きな W/R 比の条件では起こらない。結論（2）は、隕石中の Na-metasomatism 反応は比較的小量の水の存在下で起こるということを示唆している。この点については、4.4.3 節でさらに詳しく議論する。

4.3. 隕石母天体における Na-ゼオライトの形成環境について

4.3.1. 水熱変成過程の圧力、温度、時間スケール

このセクションでは、本研究の水熱変成実験の条件が実際の CV・CO コンドライト母天体で実現するかどうかについて検討する。炭素質コンドライトの熱進化モデルの多くは、直径~100 km の母体を前提としている（例えば Grimm and McSween, 1989; Cohen and Coker, 2000）。このような小さな天体では、水-流体-岩石相互作用による流体や気体の圧力は地盤の圧力よりも大きく、その上限は岩石の引張強度によって決まる。この仮定から、100 bar は母天体内の圧力として一般的である（例えば Grimm and McSween, 1989）。この圧力下における鉱物組み合わせの熱力学的な研究から、Krot et al. (1998a)、Zolotov et al. (2006) は CV コンドライトの水質変成の上限温度をそれぞれ 310 °C、50 °C と導いた。この見積もりが妥当であると仮定すると、本研究の水熱変成実験条件の圧力と温度（~15 bar, 200 °C）は CV・CO コンドライト母天体で起きた水質変成反応の条件範囲に収まる。

CV コンドライトの水質変成のタイムスケールについて、様々なコンドライト構成物と二次変成生成物に対してヨウ素-キセノン年代測定を用いた多くの研究が行われてきた（例えば Krot et al. (2006); Brearley and Krot (2012) 中の引用文献など）。例えば、dark inclusions の変成期間は~14 Myr であると報告されているが、これは CV コンドライトでは変成がこの期間続いているということを示している（Krot et al., 2006）。しかし、本研究の水熱変成実験においてわずか 1 週間で gehlenite, plagioclase の変成が進み、有意な量の Na-ゼオライトが生成されることが実証された。この実験結果は、Na-ゼオライトが生成される水熱反応は母天体進化の過程では一瞬の出来事であったと思われる。

4.3.2. Na に富むアルカリ溶液の起源

本研究の水熱変成実験において、Na-ゼオライトは高 pH および高濃度の Na 溶液との反応によって形成された。このセクションでは、実験で用いたような溶液が、実際の隕石母天体では存在しうるのかどうかを検討する。

コンドライト構成物の中で、Na の供給源として最も考えられるのはコンドリュール・メソスタシスである。始原的なコンドリュール・メソスタシスは主

に Na, Ca, Al に富む plagioclase 及び長石ガラスを含んでいる。過去の plagioclase の溶解実験では、溶解の初期段階に Na および Ca が優先的に溶けだし、溶液中の H^+ と交換され pH の上昇につながるということが分かっている（例えば Blum and Stillings, 1995）。母天体における水質変成の初期では、水流体がコンドリュールへ浸み込むため Na 元素がメソスタシスから溶け出し、Na が豊富な溶液が作られると推測される。CV・CO コンドライトの水質変成はとても低い W/R 比条件で起こったゆえに、溶液の pH や Na 濃度は急激に上昇したと考えられる。

コンドライト母天体の水質変成に関する研究においても、Na 溶液の存在について述べられている。Riciputi et al. (1994)では、CM、CI コンドライトに含まれる微量・少量元素のイオンマイクロプローブ分析の結果、CM、CI コンドライト中の溶液は、地球上の塩水程度の高い Na 濃度であると推測されている。Rubin et al. (2002)は halite (NaCl) を含む 2 つの普通コンドライトに対して鉱物学的な研究を行った。その結果、halite は母天体の水質変成でコンドリュール・メソスタシスから優先的に溶出したアルカリ成分および Al 成分を含む溶液から形成されたものである可能性がある。Grossman et al. (2000)は、いくつかのタイプが異なる普通コンドライトの多くで、コンドリュール外縁部でアルカリ成分・Al 成分が優先的に溶脱した様子を見つけた。この様子は、Na 成分に富む溶液による水質変成が過去に起きていた結果といえる。

このような局所的な水質変成とは別に、いくつか熱力学的なモデルを用いた研究は、より大量の水による広範囲にわたる変成作用に対して行われてきた。Zolensky et al. (1989)は CI コンドライト中の溶液は変成が進むにつれ pH 7 から変化していき最終的には pH 9–10 にまで達し、CM コンドライトでは pH 7 から pH 12 以上まで変化していく報告している。Rosenberg et al. (2001)、Guo and Eiler (2007)はそれぞれ別に CM コンドライトの変成モデルを計算し、母天体中の流体は強アルカリ性 (pH 12–13) であるという同じような結果を導いた。より最近の CI コンドライトの変成をモデル計算した研究 (Zolotov, 2012) では、アルカリ性の流体は常に低い W/R 比 (≤ 10 in mass) であり、高濃度の Na^+ は高い pH 条件と関連しており、変成が進行すると pH が上昇するという結果が報告された。Enstatite を pH 0–14 の溶液と水熱反応させた実験では、強アルカリ性 (pH 13, 14) 条件下において CI コンドライト中に見られる層状ケイ酸塩

鉱物である *serpentine*、*saponite* が生成された (Ohnishi and Tomeoka, 2007)。

宇宙探査機カッシーニからの観測データを基にした化学や熱力学的な研究から、土星の惑星であるエンケラドゥスの地下海は pH ~11–12 の Na–Cl–CO₃ 水溶液から成り立っていると推測されている (Glein et al., 2015)。このエンケラドゥスの内海の溶液条件は、内海とコンドライト組成に近い核との相互作用によってもたらされたものであると考えられている。

まとめると、過去の多くの分析・実験的な研究や熱力学的なモデルを用いた研究において、炭素質コンドライトが受けた水質変成作用の溶液は、Na に富みアルカリ性だったかもしれないと示唆している。

4.4. 隕石中のネフェリンの形成過程の推定

4.4.1. 加熱による二段階の変質過程

上記の議論から、CV・CO や他のコンドライトの母天体上における熱水環境下で、*fabriesite*, *hydroxycancrinite*, *analcime* が形成されたと考えらる。しかしながら、これらゼオライト鉱物はいままで隕石中で一度も発見されていない。これは、4.1 章で述べているような非常に長い期間の熱変成によりゼオライト鉱物から完全に *nepheline* へと転移することが原因であると思われる。以上の結果から、*nepheline* を含むようなコンドライトは以下に述べる 2 段階の変成過程を経験していると考えられる。(1) 低温 (おそらく <300 °C) における、Na に富む強アルカリ性の少量溶液の存在下における水熱変成による *gehlenite*、*plagioclase*、メソスタシスガラスから上記 Na ゼオライトの生成、(2) 漸進的な加熱により水溶液が失われた後の、高温 (300–700 °C) における非常に長時間の加熱による、それら Na ゼオライトの *nepheline* への相転移。

4.4.2. 隕石中のネフェリンの産状

1 章で述べたように、*nepheline* は CV・CO、その他のコンドライト中の CAI、コンドリュール、AOI、DI、マトリックス中に存在していることが知ら

れている。さて、隕石母天体の成長過程において、どのような現象が起きた場合に、nepheline のこのような分布の仕方になるのかという疑問が沸いて来る。

4.3.2.章にてすでに述べたように隕石母天体上において水質変成が始まったとき、コンドリュール・メソスタシスとの反応により溶液はおそらく Na に富むアルカリ性になった。その後、溶液はコンドリュールの外へ出ていき、そして別のコンドリュールや CAI までマトリックスを通り移動していく。その後に、熱変成による加熱により nepheline の前駆物質である Na-ゼオライトが生成される。

次に、細粒の nepheline がどのようにして炭素質コンドライトのマトリックスや DI 中に広く分布（例えば Scott et al., 1988; Krot et al., 1998a; Wang and Hsu, 2009; Matsumoto et al., 2014; Johnson et al., 1980; Kojima and Tomeoka, 1996; Krot et al., 1997, 1998a, 2000; Itoh and Tomeoka, 2003; Wang and Hsu, 2009）していったのかについて考察する。この疑問点に関連する研究として、Matsumoto et al. (2014)があげられる。彼らはニンチェン隕石のマトリックス中に含まれる細かい nepheline 粒子の起源はコンドリュールや CAI で形成された nepheline であり、その後、コンドリュールや CAI がばらばらになりマトリックス中へ散乱しマトリックス粒子と混合する過程があることを示唆した。しかしながら、彼らは、粉碎・散乱・混合といった現象は隕石母天体の最終的な岩相が構成される以前に起きたことである可能性が高いと主張している。

Tomeoka and Ohnishi (2015)の研究では、最終的な岩相になる前のプロセスについて 1 つのモデルが提唱されている。モコイア CV3 コンドライトの岩石学的な観察に基づき、流動状態での運搬・混合・堆積作用に続き母天体の異なる場所での破碎により個々のリム付きのコンドリュールや CAI およびマトリックス粒子が形成することで隕石の岩相が構成されると彼らは考えている。もし彼らのモデルがニンチェン隕石にも当てはまるのならば、nepheline が最終的な岩相が構成される前に生成されるのは流動化現象に起因している可能性がある。同様の説明は、他のコンドライトのマトリックスと DI 中に分散し存在している細粒の nepheline に対してもすることができる。

4.4.3. 含水コンドライトにネフェリン/Na-ゼオライトが存在しない理由

Absence of nepheline/Na zeolites in CI and CM chondrites

もし、nepheline の前駆物質が熱水環境下で生成された Na-ゼオライトであった場合、なぜ、水質変成作用を強く受けた CI・CM コンドライトにおいて Na-ゼオライトがほとんど見当たらないのかという疑問が浮かび上がる。CI・CM コンドライトで nepheline が見つからないという事実は、nepheline の形成が水質変成とは無関係であるという結論の根拠としてしばしば用いられる。この疑問に関して、今回の研究は一つの可能性を示唆する。すなわち、4.2.3 章で述べている通り、本研究の水熱変成実験において gehlenite/SiO₂ = 10/6 と pH 14 溶液を異なる W/R 比で反応させた結果、様々な Na-ゼオライトが生成するためには低い W/R 比である必要があったということが分かった。この結果から、CI・CM コンドライトにおいて nepheline が見当たらない理由は高 W/R 比による水質変成であったからと推測される。

Why is nepheline abundant in the CV_{oxA} subgroup but not in the CV_{oxB} subgroup?

CV コンドライトは酸化的なアエンデ-ライク (CV_{oxA}) と酸化的なバリ-ライク (CV_{oxB})、そして還元的タイプ (CV_{red}) の 3 つのサブグループに分けられている。この 3 つのサブグループにおける nepheline の存在度は、CV_{oxA} では豊富で、CV_{oxB} では稀であり、CV_{red} に関しては見つかっていない。CV_{oxB} では興味深いことに、CV_{oxA} においては nepheline の前駆物だった鉱物（コンドリュール中の plagioclase、CAI 中の melilite）が交代変成され層状ケイ酸塩の一種である Na-phlogopite (Na(Mg, Fe)₃Si₃AlO₁₀(OH)₂) が存在している（例えば Cohen et al., 1983; Keller and Buseck, 1990; Tomeoka and Buseck, 1990; Kimura and Ikeda, 1998; Krot et al., 1998b; Tomeoka and Ohnishi, 2010, 2011）。このような変成生物の違いが、どうして生じるかは未だに判明していない。CV_{oxA} は CV_{oxB} に比べ低 W/R 比の水質変成を受けいるので、本研究では、水質変成の溶液量の差異によって変成生成物の違いが生じたと推定した。したがって、CV_{oxA} では Na-ゼオライトが生成され、CV_{oxB} では Na-phlogopite が生成したと考えられる。さらに CV_{oxA} では、その後に熱変成過程があり、Na-ゼオライトが nepheline へと転移した。

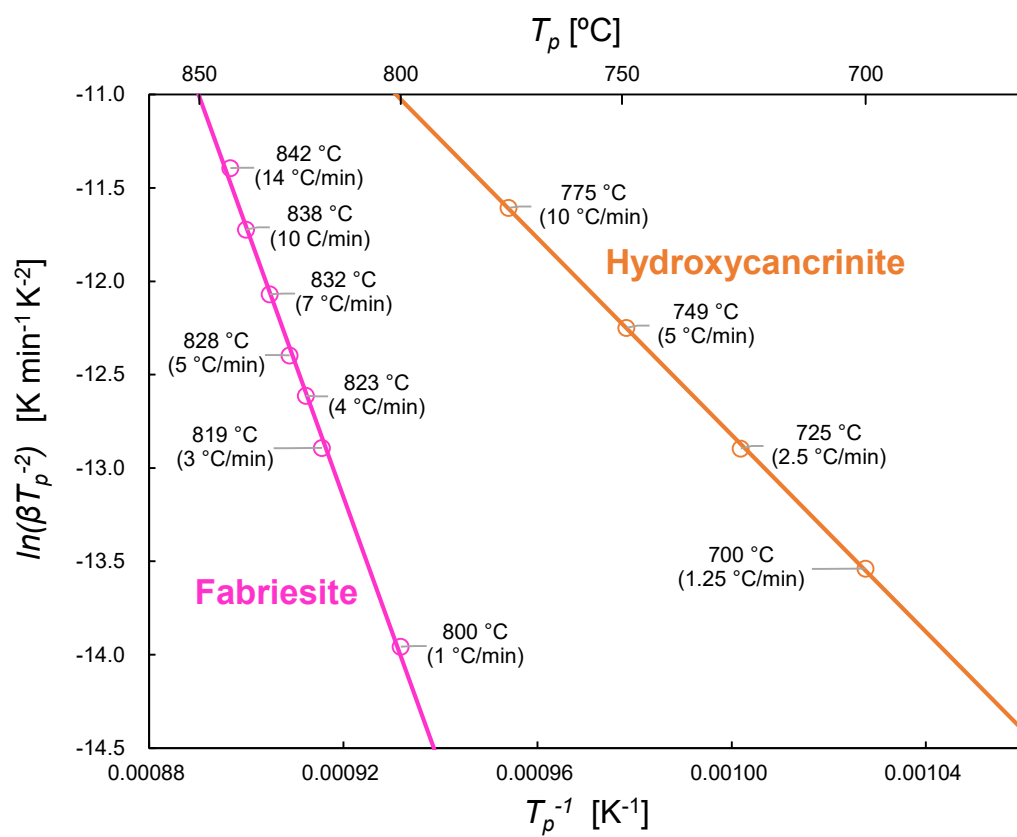


Fig. 45

Carnegieiteからnephelineへの転移(ピンク)とhydroxycancriniteからnepheline/hydroxysodaliteへの転移(オレンジ)についてのKissingerプロット。縦軸に $\ln(\beta T_p^{-2})$ 、横軸に $1/T_p$ をとっている。

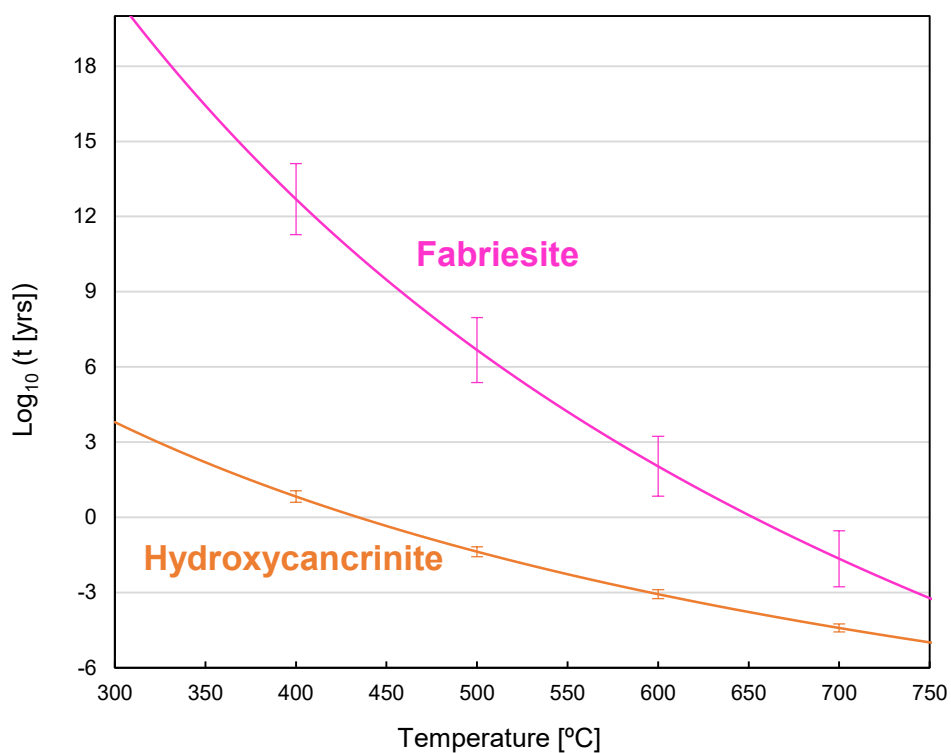


Fig. 46

Carnegieiteからnepheline, hydroxycancriniteからnepheline/hydroxysodaliteへの転移について、(4)式から得られる等温条件で50 % 転移が進むまでの温度と時間の関係。

式中の A と Ea の値はDTA測定の結果から求めた。

反応時間についての誤差は、 A と Ea の誤差伝播から求めており、400 ° C, 500 ° C, 600 ° C, 700 ° C, で示している。

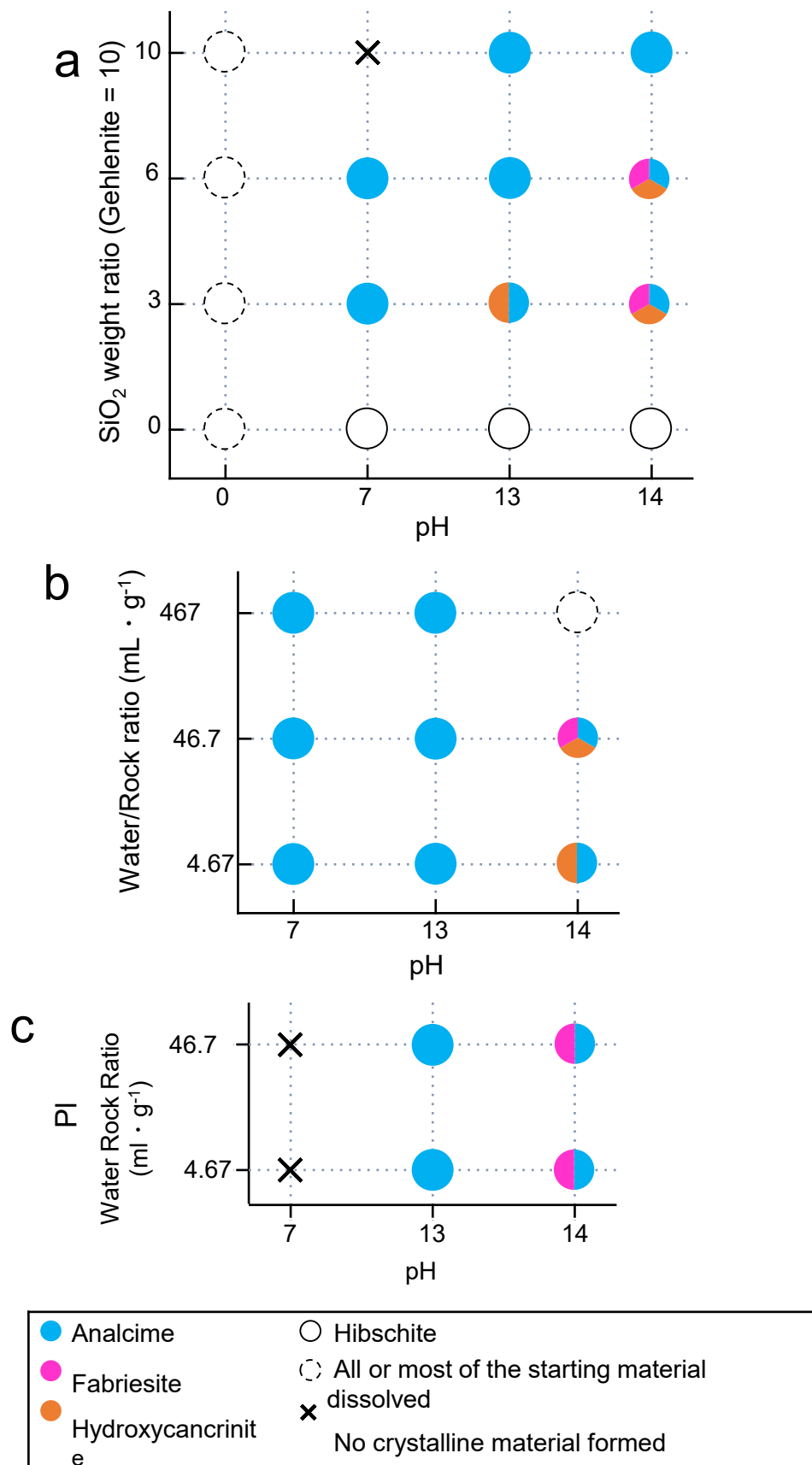


Fig. 47

(a) pHとgehlenite/SiO₂比を変化させて行った実験の変成生成物。

(b) gehlenite/SiO₂ = 10/6を出発物質として、pHとW/Rを変化させて行った実験の変成生成物。

(c) plagioclaseを出発物質として、pHとW/Rを変化させて行った実験の変成生成物。

5. 結論

本研究の水熱変成実験において、*analcime* が生成された条件は *gehlenite*/ SiO_2 = 10/3 あるいは 10/6 を用いて中性-アルカリ性溶液と反応させたときと、*gehlenite*/ SiO_2 = 10/10 あるいは *plagioclase* を用いてアルカリ性溶液と反応させたときである。pH 14 の条件下では、*gehlenite*/ SiO_2 = 10/6 を用いた実験で有意な量の *fabriesite* と *hydroxycancrinite* が生成された。*Plagioclase* を用いた実験からも、*analcime* と共にではあるが *fabriesite* が生成された。生成した Na-ゼオライトの総量は、pH 条件が高くなるほど増加する傾向にある。

Fabriesite および *hydroxycancrinite* の示差熱分析では、*nepheline* への転移を示す明瞭な発熱ピークが見られた。異なる昇温速度条件下での示差熱分析によって測定した転移温度の変化を Kissinger 法を用いた速度論的解析を行ったところ、550–600 °C において *fabriesite* から *nepheline* への転移が 50%進行するために必要な時間は 10^2 – 10^4 年であり、~430 °C において *hydroxycancrinite* から *nepheline*/*hydroxysodalite* への転移が 50%進行するために必要な時間は~1 年である。これらの解析結果と、過去に推定されている CV3・CO3 コンドライトの熱変成温度・期間を比較し、本研究では *fabriesite* と *hydroxycancrinite* はコンドライト母天体上の熱変成で *nepheline* へ容易に転移すると結論づけた。*Analcime* については DTA で特徴的なピークが表れなかったので、速度論的な解析は行わなかった。ただし、1 °C/min の昇温速度条件で行った非等温加熱実験の結果と等温加熱実験の結果から、*analcime* は少なくとも 750–800 °C の温度域では 24 時間程度で *nepheline* へと転移することが分かった。より長時間の加熱を行えば *analcime* の転移温度も低下すると予想され、*analcime* も *nepheline* の前駆物質のひとつであると考えている。

これまでの結果を踏まえると、隕石中の *nepheline* は以下の述べる過程により形成されると思われる。まず、隕石母天体が低温（おそらく <300 °C）の状態 で起きた水質変成の初期に難揮発性包有物中の *melilite*, *plagioclase* やコンドリュール中の *plagioclase* とメソスタシスガラスが Na に富むアルカリ性の少量の溶液と反応し、Na-ゼオライトが生成される。つぎに、母天体の加熱が進み水溶液が失われると、温度が上昇し高温（300–700 °C）における長期間の熱変成へとなる。その後、Na-ゼオライトから *nepheline* の転移へと至る。

gehlenite/SiO₂ = 10/6 と pH 14 溶液を用いて異なる W/R 比条件下で行った水熱変成実験では、ある一定値よりも高い W/R 比であると Na-ゼオライトは生成しなかった。この結果は、水質変成程度が高い CI・CM コンドライトにおいて Na-ゼオライトが存在しない理由は、これらの隕石では高い W/R 比の水質変成が起きていたからであるといえる。また、CV_{oxB} では nepheline が存在しないことに対して、CV_{oxA} では大量に存在するということは、CV_{oxB} では Na-ゼオライトが生成されなかったためであると言える。なぜなら、CV_{oxB} の水質変成は CV_{oxA} に比べ W/R 比が高いからである。

本研究の実験結果は、隕石母天体の進化過程の初期段階において、熱変成が進行する途中、Na に富むアルカリ性で少量の溶液が存在する環境下でおきた CV・CO の交代変成作用のモデルを支持している。

謝辞

本研究の遂行ならびに本論文執筆にあたり、多くの方より貴重なご指導、ご助言を賜りました。特に、学生時代の指導教官である神戸大学大学院理学研究科惑星科学専攻岩石学・鉱物学講座の留岡和重教授には、公私にわたり、多大なるご指導、ご助言を賜りました。改めて、深く感謝いたします。また、同じ講座の瀬戸雄介講師には実験の仕方、分析装置の使い方、解析手法など、本研究を進めるにあって必要な技術・知識のほとんどをご指導賜り、心より深く感謝いたします。東北大学学際科学フロンティア研究所新領域創成研究部の鹿山雅裕助教には日常生活から研究まで、貴重なご助言、ご指導賜り、深く感謝いたします。

滋賀大学教育学部学校教育教員養成課程理科教育講座の大井修吾特任講師には熱重量示差熱分析装置に関しての指導、ご助言を賜り、深く感謝いたします。

野口遼博士には水熱変成実験で使用したモレー型オートクレーブに関してのご指導、ご助言を賜り、深く感謝いたします。

本研究における X 線回折実験は神戸大学大学院理学研究科の共同利用 X 線回折装置を使用させていただきました。神戸大学大学院理学研究科化学専攻の内野隆司教授はじめ当研究室の皆様には、X 線回折装置に関してマシントimeを優遇して頂きました。心より感謝いたします。

さらに日本学術振興会の科学研究費助成事業による支援（No. 26610174 to YS および No. 26400515 to KT）で、本研究の実験で使用した装置などを購入しました。心より感謝いたします。

また、神戸大学大学院理学研究科惑星科学専攻岩石・鉱物学講座に所属する学生の皆様には、日々の研究生活において、貴重なご意見、ご協力を頂き、深く感謝いたします。特に同研究室の同期である松本恵さんは、長年、切磋琢磨した仲間であります。心より感謝します。また同研究室の後輩である鈴木康太さんならびに庄田直起さんの 2 名には、本研究の加熱実験における分析・解析を手伝っていただいたので、心より感謝します。勤務先である株式会社ニッカト一の皆様には、論文執筆にあたりご理解を賜り、感謝いたします。最後に、

これまで常に暖かく見守ってくれ、支えてくれた両親および妻に心から深く感謝し、お礼申し上げます。

本論文は、これらの方々ならびにここに名前を列記しきれなかった、多くの方々のご指導とご協力、激励によって完成し得たものです。ここに深く感謝の意を表します。

引用文献

- Masahiro Aoki M. and Minato H. (1980) Lattice constants of wairakite as a function of chemical composition. *Am. Mineral.* **65**, 1212–1216
- Allen J. M., Grossman L., Davis A. M. and Hutcheon I. D. (1978) Mineralogy, textures and mode of formation of a hibonite-bearing Allende inclusion. *Proc. Lunar Planet. Sci. Conf. 9th.* pp. 1209–1233.
- Barrer R. M. and White E. A. D. (1952) The hydrothermal chemistry of silicates. Part II. Synthetic crystalline sodium aluminosilicates. *J. Chem. Soc.* 1561–1571.
- Barth-Wirsching U. and Höller H. (1989) Experimental studies on zeolite formation conditions. *Eur. J. Mineral.* **1**, 489–506.
- Bischoff A. and Keil K. (1984) Al-rich objects in ordinary chondrites: Related origin of carbonaceous and ordinary chondrites and their constituents. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 693–709.
- Blum A. E. and Stillings L. L. (1995) Feldspar dissolution kinetics. *Rev. Mineral. Geochem.* **31**, 291–351.
- Brearley A. J. and Krot A. N. (2012) Metasomatism in the early solar system: The record from chondritic meteorites. In *Metasomatism and the chemical transformation of rock—Lecture notes in Earth system sciences* (Eds. D.E. Harlov and H. Austrheim) Springer, Berlin, pp. 659–789.
- Bridges J. C., Alexander C. M. O'D., Hutchison R., Franchi I. A. and Pillinger C. T. (1997) Sodium-, chlorine-rich mesostases in Chainpur (LL3) and Parnallee (LL3) chondrules. *Meteorit. Planet. Sci.* **32**, 555–565.
- Chizmadia L. J., Rubin A. E., and Wasson J. T. (2002) Mineralogy and petrology of amoeboid olivine inclusions in CO3 chondrites: Relationship to parent-body aqueous alteration. *Meteorit. Planet. Sci.* **37**, 1781–1796.
- Cody G., Alexander C. M. O'D., Yabuta H., Kilcoyne A., Araki T., Ade H., Dera P., Fogel M., Militzer B. and Mysen B. (2008) Organic thermometry for chondritic parent bodies. *Earth. Planet. Sci. Lett.* **272**, 446–455.

- Cohen B. A. and Coker R. F. (2000) Modeling of liquid water on CM meteorite parent bodies and implications for amino acid racemization. *Icarus* **145**, 369–381.
- Cohen R. E., Kornacki A. S. and Wood J. A. (1983) Mineralogy and petrology of chondrules and inclusions in the Mokoia CV3 chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **7**, 1739–1757.
- Cruciani G. and Gualtieri A. (1999) Dehydration dynamics of analcime by in situ synchrotron powder diffraction. *Am. Mineral.* **84**, 112–119.
- Deer W.A., Howie R.A. and Zussman J. (1985) *An Introduction to the Rock Forming Minerals*. Longman.
- Edgar A. D. (1964) Note on lattice parameters of nepheline hydrate I. *Am. Mineral.* **49**, 1139–1141.
- Fagan T. J., Krot A. N. and Keil K. (2000) Calcium-aluminum-rich inclusions in enstatite chondrites (I): Mineralogy and textures. *Meteorit. Planet. Sci.* **35**, 771–781.
- Fagan T. J., Guan Y. and MacPherson G. J. (2007) Al–Mg isotopic evidence for episodic alteration of Ca–Al-rich inclusions from Allende. *Meteorit. Planet. Sci.* **42**, 1221–1240.
- Fechtelkord M., Posnatzki B. and Josef-Christian B. (2003) Characterization of basic cancrinite synthesized in a butanediol-water system. *Eur. J. Mineral.* **15**, 589–598.
- Ferraris C., Parodi G. C., Pont S., Rondeau B. and Lorand J.-P. (2014) Trinepheline and fabriesite: two new mineral species from the jadeite deposit of Tawmaw (Myanmar). *Eur. J. Mineral.* **26**, 589–598.
- Fuchs L. H. (1968) X-ray crystallographic evidence for the meteoritic occurrence of nepheline. *Earth Planet. Sci. Lett.* **5**, 187–190.
- Glein C. R., Baross J. A. and Waite J. H. (2015) The pH of Enceladus' ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* **162**, 202–219.
- Grimm R. E. and McSween H. Y. (1989) Water and the thermal evolution of carbonaceous chondrite parent bodies. *Icarus* **82**, 244–280.
- Grossman J. N., Alexander C. M. O'D., Wang J. and Brearley A. J. (2000) Bleached

- chondrules: Evidence for widespread aqueous processes on the parent asteroids of ordinary chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* **35**, 467–486.
- Grossman L. and Steele I. M. (1976) Amoeboid olivine aggregates in the Allende meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **40**, 149–155.
- Grossman L., Fruland R. M. and McKay D. S. (1975) Scanning electron microscopy of a pink inclusion from the Allende meteorite. *Geophys. Res. Lett.* **2**, 37–40.
- Guo W. and Eiler J. M. (2007) Temperatures of aqueous alteration and evidence for methane generation on the parent bodies of the CM chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 5565–5575.
- Hanowski N. P. and Brearley A. J. (2001) Aqueous alteration of chondrules in the CM carbonaceous chondrite, Allan Hills 81002: Implications for parent body alteration. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 495–518.
- Hansen S. and Fälth L. (1982) X-ray study of the nepheline hydrate I structure. *Zeolites* **2**, 162–166.
- Hashimoto A. and Grossman L. (1987) Alteration of Al-rich inclusions inside amoeboid olivine aggregates in the Allende meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 1685–1704.
- Hassan I. and Grundy H. D. (1991) The crystal structure of basic cancrinite, ideally $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *Can. Mineral.* **29**, 377–383.
- Hay R. L. and Sheppard, R. A. (2001) Occurrence of zeolites in sedimentary rocks: an overview. In *Natural Zeolites: Occurrence, properties, applications* (eds. D. L. Bish and D. W. Ming) Reviews in Mineralogy & Geochemistry. Mineralogical Society of America – Geochemical Society, pp. 217–234
- Healey A.M., Johnson G.M. and Weller M. T. (2000) The synthesis and characterisation of JBW-type zeolites.: Part A: Sodium/potassium aluminosilicate, $\text{Na}_2\text{K}(\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. *Micropor. Mesopor. Mater.* **37**, 153–163.
- Hellmann R. (1995) The albite-water system: Part II. The time-evolution of the stoichiometry of dissolution as a function of pH at 100, 200, and 300 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 1669–1697.

- Hohenberg C. M., Pravdivtseva O. V. and Meshik A. P. (2004) Trapped Xe and I–Xe ages in aqueously altered CV3 meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 4745–4763.
- Huss G. R., Rubin A. E. and Grossman J. N. (2006) Thermal metamorphism in chondrites. In *Meteorites and the early solar system II* (eds. D. S. Lauretta and H. Y. McSween). The University of Arizona Press, Tucson, pp. 567–586.
- Höfs T. and Buhl J.-C. (2005) Synthesis, hydrothermal stability and thermal reaction behavior of nepheline hydrate I (NH I). *React. Kinet. Catal. Lett.* **84**, 375–382.
- Ikeda Y. and Kimura M. (1995) Anhydrous alteration of Allende chondrules in the solar nebula I: Description and alteration of chondrules with known oxygen-isotopic compositions. *Proc. NIPR Symp. Antarct. Meteorit.* **8**, 97–122.
- Imai H. and Yurimoto H. (2003) Oxygen isotopic distribution in an amoeboid olivine aggregate from the Allende CV chondrite: Primary and secondary processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 765–772.
- Itoh D. and Tomeoka K. (1998) Na-bearing Ca–Al-rich inclusions in four CO3 chondrites, Kainsaz, Ornans, Lancé, and Warrenton. *Antarct. Meteorit.* **23**, 42–44 (abst.).
- Itoh D. and Tomeoka K. (2003) Dark inclusions in CO3 chondrites: New indicators of parent-body processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 153–169.
- Itoh S., Kojima H. and Yurimoto H. (2004) Petrography and oxygen isotopic compositions in refractory inclusions from CO chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 183–194.
- Johnson C. A., Prinz M., Weisberg M. K., Clayton R. N. and Mayeda T. K. (1990) Dark inclusions in Allende, Leoville, and Vigarano: Evidence for nebular oxidation of CV3 constituents. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 819–830.
- Jones R. H. (1997) Alteration of plagioclase-rich chondrules in CO3 chondrites: Evidence for late-stage sodium and iron metasomatism in a nebular environment. In *Workshop on Parent-body and Nebular Modification of Chondritic Materials* (eds. M. Zolensky et al.); LPI Technical Report 97-02, Part I. 30–31.

- Jones R. H. and Rubie D. C. (1991) Thermal histories of CO₃ chondrites: application of olivine diffusion modelling to parent body metamorphism. *Earth Planet. Sci. Lett.* **106**, 73–86.
- Keenan J. H., Keys F. G., Hill P. G. and Moore J. G. (1969) Steam Table (S. I. UNITS)
- Keller L. P. and Buseck P. R. (1990) Aqueous alteration in the Kaba CV3 carbonaceous chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 2113–2120.
- Khomyakov A. P., Nadezhina T. N., Rastsvetaeva R. K. and Pobedinskaya E.A. (1992) Hydroxycancrinite, Na₈(Al₆Si₆O₂₄)(OH)₂·2H₂O, a new mineral. *Zap. Vses. Mineral Obshch.* **121**, 100–105.
- Kim K. T. and Burley B. J. (1971) Phase equilibria in the system NaAlSi₃O₈–NaAlSiO₄–H₂O with special emphasis on the stability of analcite. *Can. J. Earth Sci.* **8**, 311–337.
- Kim K. T. and Burley B. J. (1980) A further study of analcime solid solutions in the system NaAlSi₃O₈–NaAlSiO₄–H₂O, with particular note of an analcime phase transformation. *Mineral. Mag.* **43**, 1035–1045.
- Kimura M. and Ikeda Y. (1995) Anhydrous alteration of Allende chondrules in the solar nebula II: Alkali-Ca exchange reactions and formation of nepheline, sodalite and Ca-rich phases in chondrules. *Proc. NIPR Symp. Antarct. Meteorit.* **8**, 123–138.
- Kimura M. and Ikeda Y. (1997) Comparative study of anhydrous alteration of chondrules in reduced and oxidized CV chondrites. *Antarct. Meteorit. Res.* **10**, 191–202.
- Kimura M. and Ikeda Y. (1998) Hydrous and anhydrous alterations of chondrules in Kaba and Mokoia CV chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* **33**, 1139–1146.
- Kissinger H. E. (1957) Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Anal. Chem.* **29**, 1702–1706.
- Kojima T. and Tomeoka K. (1996) Indicators of aqueous alteration and thermal metamorphism on the CV parent body: Microtextures of a dark inclusion from Allende. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 2651–2666.
- Kojima T., Yada S. and Tomeoka K. (1995) Ca–Al-rich inclusions in three Antarctic

- CO3 chondrites, Yamato-81020 Yamato-82050 and Yamato-790992: Record of low-temperature alteration. *Proc. NIPR Symp. Antarct. Meteorit. Res.* **8**, 79–76.
- Komatsu M., Krot A. N., Petaev M. I., Ulyanov A. A., Keil K. and Miyamoto M. (2001) Mineralogy and petrography of amoeboid olivine aggregates from the reduced CV3 chondrites Efremovka, Leoville and Vigarano: Products of nebular condensation, accretion and annealing. *Meteorit. Planet. Sci.* **36**, 629–641.
- Krivenko P. and Kovalchuk G. Y. (2007) Directed synthesis of alkaline aluminosilicate minerals in a geocement matrix. *J. Mater. Sci.* **42**, 2944–2952.
- Krot A. N., Scott E. R. D. and Zolensky M. E. (1997) Origin of fayalitic olivine rims and lath-shaped matrix olivine in the CV3 chondrite Allende and its dark inclusions. *Meteorit. Planet. Sci.* **32**, 31–49.
- Krot A. N., Petaev M. I., Zolensky M. E., Keil K., Scott E. R. D. and Nakamura K. (1998a) Secondary calcium–iron-rich minerals in the Bali-like and Allende-like oxidized CV3 chondrites and Allende dark inclusions. *Meteorit. Planet. Sci.* **33**, 623–645.
- Krot A. N., Petaev M. I., Scott E. R. D., Choi B. G., Zolensky M. E. and Keil K. (1998b) Progressive alteration in CV3 chondrites: More evidence for asteroidal alteration. *Meteorit. Planet. Sci.* **33**, 1065–1085.
- Krot A. N., Brearley A. J., Ulyanov A. A., Biryukov V. V., Swindle T. D., Keil K., Mittlefehldt D. W., Scott E. R. D., Clayton R. N. and Mayeda T. K. (1999) Mineralogy, petrography, bulk chemical, iodine-xenon, and oxygen-isotopic compositions of dark inclusions in the reduced CV3 chondrite Efremovka. *Meteorit. Planet. Sci.* **34**, 67–89.
- Krot A. N., Petaev M. I., Meibom A. and Keil K. (2000) In situ growth of Ca-rich rims around Allende dark inclusions. *Geochem. Int.* **38**, S351–S368.
- Krot A. N., Petaev M. I., Russell S. S., Itoh S., Fagan T. J., Yurimoto H., Chizmadia L., Weisberg M. K., Komatsu M., Ulyanov A. A. and Keil K. (2004) Amoeboid olivine aggregates and related objects in carbonaceous chondrites: records of nebular and asteroid processes. *Chem. Erde* **64**, 185–239.
- Krot A. N., Hutcheon I. D., Brearley A. J., Pravdivtseva O. V., Petaev M. I. and

- Hohenberg C. M. (2006) Timescales and settings for alteration of chondritic meteorites. In *Meteorites and the early solar system II* (eds. D. S. Lauretta and H. Y. McSween). The University of Arizona Press, Tucson, pp. 525–553.
- Krot A. N., Yurimoto H., Hutcheon I. D., Libourel G., Chaussidon M., Tissandier L., Petaev M. I., MacPherson G. J., Paque-Heather J. and Wark D. (2007) Type C Ca, Al-rich inclusions from Allende: Evidence for multistage formation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 4342–4364.
- Kubo Y., Yamaguchi G. and Kasahara K. (1967a) Hydrated sodium aluminosilicates relating to nepheline=carnegieite minerals: Relations among the crystal lattice and thermal transformations. *Ceram. Soc. Jpn.* **75**, 183–192.
- Kubo Y., Yamaguchi G. and Kasahara K. (1967b) Hydrated sodium aluminosilicates relating to nepheline=carnegieite minerals: Relations among the crystal lattices and thermal transformations. *J. Ceram. Assoc. Japan* **75**, 183–192 (in Japanese).
- Kurat G. (1967) Einige Chondren aus dem Meteoriten von Mezö-Madaras. *Geochim. Cosmochim. Acta* **31**, 1843–1857.
- Kurat G. (1975) Der kohlige chondrit Lancé: Eine petrologische Analyse der komplexen Genese eines Chondriten. *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* **22**, 38–78.
- Kurat G. and Kracher A. (1980) Basalts in the Lancé carbonaceous chondrite. *Z. Nat. Forsch.* **35a**, 180–190.
- Kurat G., Palme H., Brandstätter F. and Huth J. (1989) Allende xenolith AF: undisturbed record of condensation and aggregation of matter in the solar nebula. *Z. Nat. Forsch.* **44a**, 988–1004.
- Likhacheva A. Y., Rashchenko S. V. and Seryotkin Yu. V. (2012) The deformation mechanism of a pressure-induced phase transition in dehydrated analcime. *Mineral. Mag.* **76**, 29–142.
- MacPherson G. J. and Grossman L. (1984) “Fluffy” Type A Ca-, Al-rich inclusions in the Allende meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 29–46.
- Maldonado M., Oleksiak M. D., Chinta S. and Rimer J. D. (2012) Controlling crystal polymorphism in organic-free synthesis of Na-zeolites. *J. Am. Chem. Soc.* **135**,

2641–2652.

- Mariner R. H. and Surdam R. C. (1970) Alkalinity and formation of zeolites in saline alkaline lakes. *Science* **170**, 977–980.
- Marvin U. B., Wood J. A. and Dickey Jr. J. S. (1970) Ca–Al rich phases in the Allende meteorite. *Earth Planet. Sci. Lett.* **7**, 346–350.
- Matsumoto M., Tomeoka K., Seto Y., Miyake A. and Sugita M. (2014) Nepheline and sodalite in the matrix of the Ningqiang carbonaceous chondrite: Implications for formation through parent-body processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **126**, 441–454.
- McCollom T. M. and Bach W. (2009) Thermodynamic constraints on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 856–875.
- McGuire A. V. and Hashimoto A. (1989) Origin of zoned fine-grained inclusions in the Allende meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 1123–1133.
- Methot R. L., Noonan A. F., Jarosewich E., De Gasparis A. A. and Al-Far D. M. (1975) Mineralogy, petrology and chemistry of the Isna (C3) meteorite. *Meteoritics* **10**, 121–131.
- Murayama N., Yamamoto H. and Shibata J. (2002) Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction. *Int. J. Miner. Process.* **64**, 1–17.
- Nayak M. and Kutty T. R. N. (1998) Luminescence of Fe³⁺ doped NaAlSiO₄ prepared by gel to crystallite conversion. *Mater. Chem. Phys.* **57**, 138–146.
- Nomura K. and Miyamoto M. (1998) Hydrothermal experiments on alteration of Ca–Al-rich inclusions (CAIs) in carbonaceous chondrites: Implication for aqueous alteration in parent asteroids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 3575–3588.
- Ohnishi I. and Tomeoka K. (2007) Hydrothermal alteration experiments of enstatite: Implications for aqueous alteration of carbonaceous chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* **42**, 49–61.
- O'Neill B., Bass J.D. and Rossman G.R. (1993) Elastic properties of hydrogrossular

- garnet and implications for water in the upper mantle. *J. Geophys. Res.*, **98**, 20031–20037.
- Pravdivtseva O. V., Krot A. N., Hohenberg C. M., Meshik A. P., Weisberg M. K. and Keil K. (2003) The I–Xe record of alteration in the Allende CV chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 5011–5026.
- Querol X., Alastuey A., López-Soler A., Plana F., Andrés J. M., Juan R., Ferrer P. and Ruiz C. R. (1997a) A fast method for recycling fly ash: Microwave-assisted zeolite synthesis. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 2527–2533.
- Querol X., Plana F., Alastuey A., and López-Soler A. (1997b) Synthesis of Na-zeolites from fly ash. *Fuel* **76**, 793–799.
- Riciputi L. R., McSween H. Y., Johnson C. A. and Prinz M. (1994) Minor and trace element concentrations in carbonates of carbonaceous chondrites, and implications for the compositions of coexisting fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 1343–1351.
- Rosenberg N. D., Browning L. and Bourcier W. L. (2001) Modeling aqueous alteration of CM carbonaceous chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* **36**, 239–244.
- Rubin A. E. (1998) Correlated petrologic and geochemical characteristics of CO₃ chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* **33**, 385–391.
- Rubin A. E., Zolensky M. E. and Bodnar R. J. (2002) The halite-bearing Zag and Monahans (1998) meteorite breccias: Shock metamorphism, thermal metamorphism and aqueous alteration on the H-chondrite parent body. *Meteorit. Planet. Sci.* **37**, 125–141.
- Russell S. S., Huss G. R., Fahey A. J., Greenwood R. C., Hutchison R. and Wasserburg G. J. (1998) An isotopic and petrologic study of calcium–aluminum-rich inclusions from CO₃ meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 689–714.
- Russell S. S., MacPherson G. J., Leshin L. A. and McKeegan K. D. (2000) ¹⁶O enrichments in aluminum-rich chondrules from ordinary chondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **184**, 57–74.
- Saha P. (1961) The system NaAlSiO₄ (nepheline)–NaAlSi₃O₈ (albite)–H₂O. *Am.*

Mineral. **46**, 859–884.

- Scott E. R. D., Barber D. J., Alexander C. M. O'D., Hutchinson R. and Peck J. A. (1988) Primitive material surviving in chondrites: matrix. In *Meteorites and the early solar system* (eds. J. F. Kerridge and M. S. Matthews). Univ. Arizona Press, Tucson, pp. 718–745.
- Scott E. R. D. and Jones R. H. (1990) Disentangling nebular and asteroidal features of CO₃ carbonaceous chondrite meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 2485–2502.
- Sears D. W., Grossman J. N., Melcher C. L., Ross L. M. and Mills A. A. (1980) Measuring metamorphic history of unequilibrated ordinary chondrites. *Nature*. **287**, 791–795.
- Sears D. W., Batchelor J. D., Jie L. and Keck B. D. (1991) Metamorphism of CO and CO-like chondrites and comparisons with type 3 ordinary chondrites. *Proc. NIPR Symp. Antarct. Meteorit.* **4**, 319–343.
- Seto Y., Nishio-Hamane D., Nagai T. and Sata N. (2010) Development of a Software Suite on X-ray Diffraction Experiments. *Rev. High Press. Sci. Technol.* **20**, 269–276.
- Swindle T. D. (1998) Implications of iodine-xenon studies for the timing and location of secondary alteration. *Meteorit. Planet. Sci.* **33**, 1147–1155.
- Taylor M. W. and Surdam R. C. (1981) Zeolite reactions in the tuffaceous sediments at Teels Marsh, Nevada. *Clays. Clay Miner.* **29**, 341–352.
- Tomeoka K. and Buseck P. R. (1988) Matrix mineralogy of the Orgueil CI carbonaceous chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 1627–1640.
- Tomeoka K. and Buseck P. R. (1990) Phyllosilicates in the Mokoia CV carbonaceous chondrite: Evidence for aqueous alteration in an oxidizing environment. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 1745–1754.
- Tomeoka K. and Itoh D. (2004) Sodium-metasomatism in chondrules in CO₃ chondrites: Relationship to parent body thermal metamorphism. *Meteorit. Planet. Sci.* **39**, 1359–1373.

- Tomeoka K., Nomura K. and Takeda H. (1992) Na-bearing Ca–Al-rich inclusions in the Yamato-791717 CO carbonaceous chondrite. *Meteoritics* **27**, 136–143.
- Tomeoka K. and Ohnishi I. (2010) Indicators of parent-body processes: Hydrated chondrules and fine-grained rims in the Mokoia CV3 carbonaceous chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 4438–4453.
- Tomeoka K. and Ohnishi I. (2011) A hydrated clast in the Mokoia CV3 carbonaceous chondrite: Evidence for intensive aqueous alteration in the CV parent body. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 6064–6079.
- Tomeoka K. and Ohnishi I. (2015) Redistribution of chondrules in a carbonaceous chondrite parent body: A model. *Geochim. Cosmochim. Acta* **164**, 543–555.
- Tsujiguchi M., Kobashi T., Kanbara J., Utsumi Y., Kkimori N. and Nakahira A. (2013) Synthesis of zeolite from glass. *J. Soc. Mater. Sci. Japan* **62**, 357–361.(in Japanese)
- Van Schmus W. R. and Wood J. A. (1967) A chemical-petrologic classification for the chondritic meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **31**, 747–765.
- Vigil de la Villa R., Cuevas J., Ramirez S. and Leguey S. (2001) Zeolite formation during the alkaline reaction of bentonite. *Eur. J. Mineral.* **13**, 635–644.
- Wang J. and Neuhoﬀ P. S. (2008) Thermodynamics of dehydration in analcime: Absorption calorimetry and equilibrium observations. *Am. Mineral.* **93**, 1449–1459.
- Wang Y. and Hsu W. (2009) Petrology and mineralogy of the Ningqiang carbonaceous chondrite. *Meteorit. Planet. Sci.* **44**, 763–780.
- Wang, J.-Q., Huang, Y.-X., Pan, Y. Mi, J.-X. (2014). Hydrothermal synthesis of high purity zeolite A from natural kaolin without calcination. *Micropor. Mesopor. Mater.* **199**, 50–56.
- Wark D. A. (1986) Evidence for successive episodes of condensation at high temperature in a part of the solar nebula. *Earth Planet. Sci. Lett.* **77**, 129–148.
- Wark D. A. and Lovering J. F. (1977) Marker events in the early evolution of the solar system: Evidence from rims on Ca–Al-rich inclusions in carbonaceous chondrites. *Proc. Lunar Planet. Sci. Conf. 8th.* pp. 95–112.

- Wasserburg G. J., Hutcheon I. D., Aléon J., Ramon E. C., Krot A. N., Nagashima K. and Brearley A. J. (2011) Extremely Na- and Cl-rich chondrule from the CV3 carbonaceous chondrite Allende. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 4752–4770.
- Weisberg M. K. and Prinz M. (1998) Fayalitic olivine in CV3 chondrite matrix and dark inclusions: A nebular origin. *Meteorit. Planet. Sci.* **33**, 1087–1099.
- Wick M. J. and Jones R. H. (2012) Formation conditions of plagioclase-bearing type I chondrules in CO chondrites: A study of natural samples and experimental analogs. *Geochim. Cosmochim. Acta* **98**, 140–159.
- Wirsching U. (1981) Experiments on the hydrothermal formation of calcium zeolites. *Clays. Clay Miner.* **29**, 171–183.
- Zolensky M. E., Bourcier W. L. and Gooding J. L. (1989) Aqueous alteration on the hydrous asteroids: Results of EQ3/6 computer simulations. *Icarus* **78**, 411–425.
- Zolotov M. Y. (2012) Aqueous fluid composition in CI chondritic materials: Chemical equilibrium assessments in closed systems. *Icarus* **220**, 713–729.
- Zolotov M. Y., Mironenko M. V. and Shock E. L. (2006) Thermodynamic constraints on fayalite formation on parent bodies of chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* **41**, 1775–1796.

付録

A1. 本論で記載した Na ゼオライトの鉱物学的特徴

Fabriesite

Fabriesite は最近、地球上で見つかり、新しく認証された鉱物である (Ferraris et al., 2014)。天然で発見される前までは、人工合成鉱物の“nepheline hydrate” (例えば Barrer and White, 1952; Hansen and Fälth, 1982) として知られていた。Fabriesite ($\text{NaAlSiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) の化学組成は nepheline (NaAlSiO_4) と似ているが、結晶構造的には似ていない。この物質は Barrer and White (1952) によって初めて合成された。さらに、六方晶系の unit-cell を有する“nepheline hydrate”は、それより過去の研究において“nepheline hydrate I”として同定されていたものである (Barrer and White, 1952; Saha, 1961; Edgar, 1964; Kubo et al., 1967b; Hansen and Fälth, 1982)。(Si, Al) O_4 四面体によって、a–b 面上では 4-, 6-, 8-員環の、a–c 面では 6-員環のフレームワーク構造を形成している (Edgar, 1964; Kubo et al., 1967b; Hansen and Fälth, 1982) (Fig. A1a, b)。水は電荷的に中性な H_2O 分子の形で、c 軸上にある 8-員環構造によって作られる大きな孔に捕獲されており、容易に脱水および復水する性質を持つ (Höfs and Buhl, 2005)。

Analcime

Analcime ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) は、アルカリ火成岩の初生鉱物として一般的に存在しているゼオライトである。その多くは、初生の leucite (KAlSi_2O_6) か nepheline を交代して存在している (Deer et al. 2013)。地球外における存在はいまだに報告されていない。Analcime と wairakite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) の間には、2つの Na^+ に対して 1つの Ca^{2+} と 1つの空孔が置き換わることによって、固溶体が存在する (Aoki and Minato, 1980)。analcime–wairakite 固溶体は正方晶系もしくは仮正方晶系であり、そのフレームワーク構造は leucite と同じである。a, b, c 軸の三対角 ((111) の法線) 方向から見ると、(Si, Al) O_4 四面体による 6-員環フレームワーク中の大きな空洞を H_2O 分子が占拠している (Fig. A2)。

Hydroxycancrinite

Hydroxycancrinite ($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) は cancrinite グループ

$(\text{Na,Ca},\square)_8(\text{Al}_6\text{Si}_6)\text{O}_{24}(\text{OH,CO}_3,\text{SO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の端成分である。また、hydroxycancrinite は‘basic cancrinite’ (Khomyakov et al., 1992) と呼ばれていた人工合成鉱物と同一のものである。Cancrinite はいくつかのアルカリ火成岩中の初生鉱物であり、nepheline の変成生成物でもある (Deer et al., 2013)。天然で純粋な hydroxycancrinite が存在することは比較的珍しく (Khomyakov et al., 1992)、隕石中においては未だに見つかっていない。(hydroxy) cancrinite の構造は、 SiO_4 四面体 AlO_4 四面体 が交互に積層している。12-員環によって作られた幅が広い空洞には OH 分子が存在している (Fig. A3)。また、6-員環によって構成された空洞には H_2O が存在している。

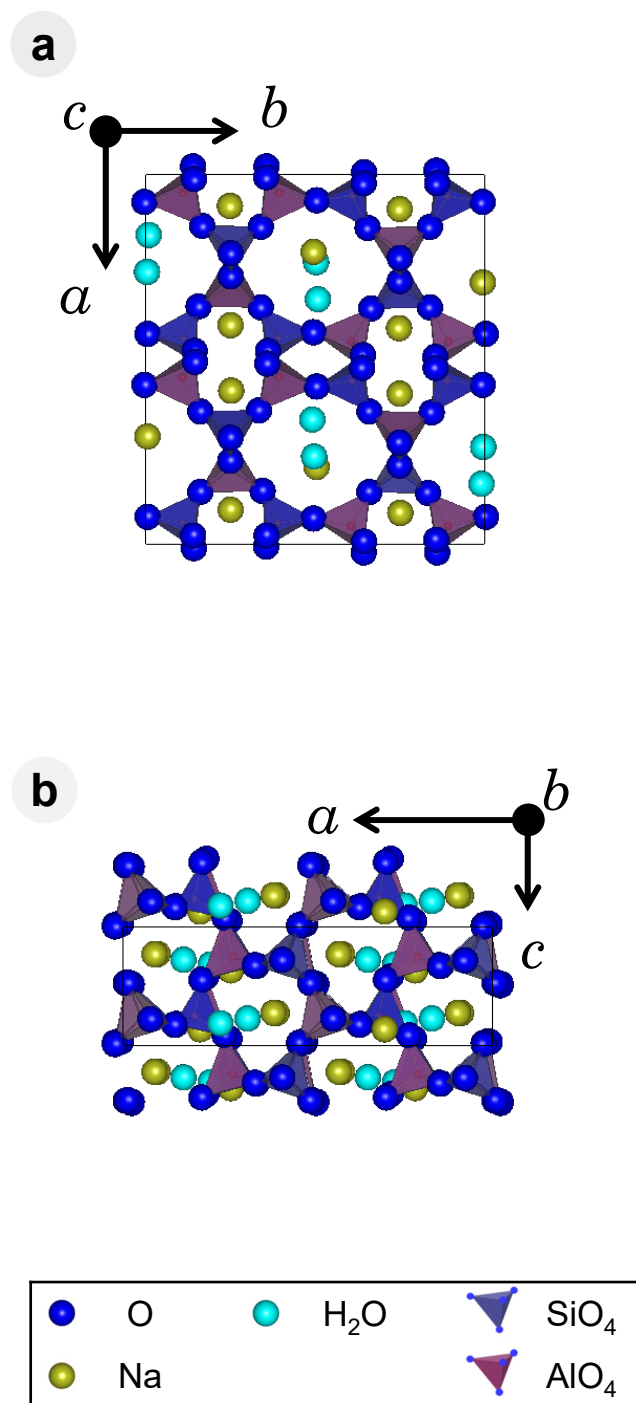


Fig. A1
 Fabriesiteの結晶構造 (Hansen and Fälvh, 1982)

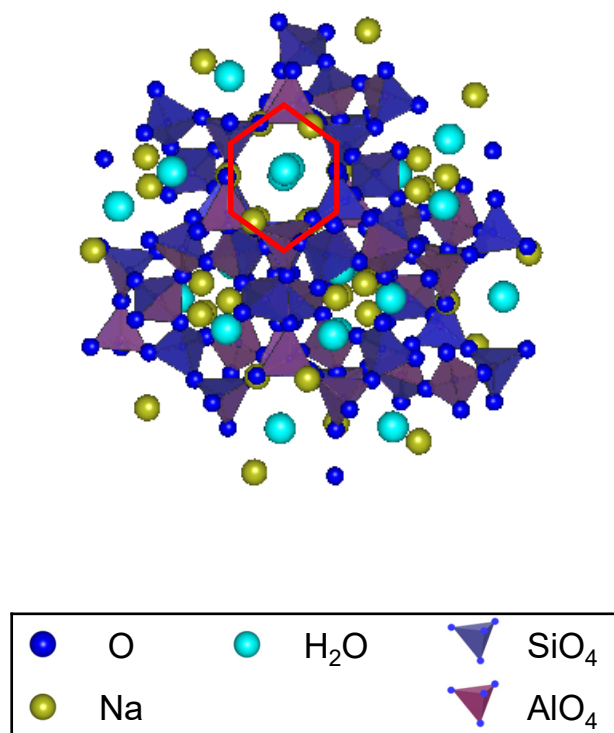


Fig. A2

Analcime((111)の法線上から見た)結晶構造(Cruciani and Gualtieri 1999)
赤線は(Si, Al)O₄四面体による6員環フレームワーク構造を表している。

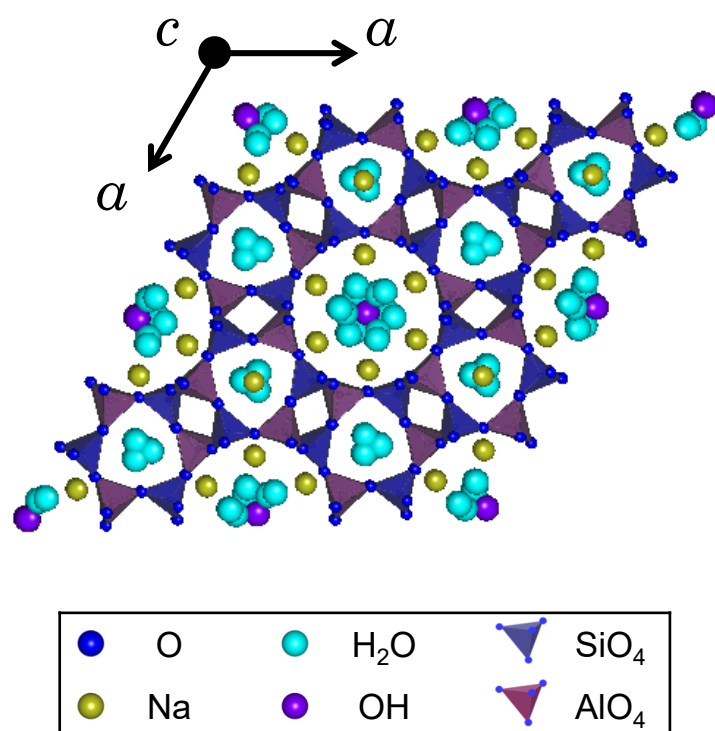


Fig. A3
Analcimeの結晶構造 (Fechtelkord and Posnatzki, 2003)