

《解説》

天然ゼオライト研究の最近の動向

— 国際会議 Zeolite '93 より —

飯 島 東

石油資源開発株式会社技術研究所

1. はじめに

天然ゼオライトの産状・性質・利用に関する第4回国際会議 (Zeolite '93) が、1993年6月20-28日、米国アイダホ州々都Boiseのボイジー河畔に建つレッドライオンホテルに於いて、天然ゼオライト国際委員会(ICNZ)の主催により開催された。ICNZは、上記の第1回国際会議がアリゾナ州 Tucson で開かれた際に、F. A. Mumpton 教授の提唱により設立されたもので、日本からは小泉・飯島が委員に成っている。

Boise 会議には、世界中の29ヶ国から220名の天然ゼオライト研究者や技術者が集まった。此のうち、アジアからは日本・中国・韓国・フィリピン・シンガポールの各国から多数の参加があり、日本からは6名(小泉・湊・後藤・杉岡・中牟田・飯島)であった。

今回の会議では、予期以上に多くの研究者が集まり、多方面にわたる最新の研究発表に接することが出来た。そこで、同会議の模様を簡単に紹介し、さらに会議で発表された研究¹⁾を中心に天然ゼオライト研究の最近の動向を概観してみたい。

2. 会議の構成

会議は、午前シンポジウム、午後それと関連するポスターという構成であった。シンポジウムは招待講演のみの故もあって大体予定通り行われたが、ポスターは欠席が目立った。

次の14シンポジウムが実施された。

1. 天然ゼオライトの鉱物学における進歩
2. 天然ゼオライトの吸着・イオン交換・触媒特性
3. 天然ゼオライトによる核降下物質の処理
4. 天然ゼオライトの建材利用
5. 天然ゼオライトと核廃棄物の封じ込め
6. 天然ゼオライトの生産と市場

7. 天然ゼオライト相似物の合成と安定性

8. 天然ゼオライトの農業と園芸への応用

9. 天然ゼオライトの新しい産状

10. 天然ゼオライトの動物の健康と栄養への利用

11. 天然ゼオライトの水と下水処理分野への利用

12. 天然ゼオライトの同位体研究

13. 天然ゼオライトを使った重金属の除去

14. 石油貯留岩中のゼオライト生成

シンポジウムは2会場に於いて同時進行されたので、聞けない講演があったのは残念であった。私は個人的興味から下線を付したシンポジウムに出席した。

会議期間の中日には、全員参加の日帰り旅行が実施され、Boise 南方72 kmの丘陵地にある Ben-Jel ベントナイト鉱山と Castle Creek ゼオライト鉱床を見学した。後者は、10年前6th IZC (Reno) の会議前見学旅行で訪れた時と、全く変わっていなかった。今年西部開拓史上名高い Oregon Trail 開通150周年に当たるが、旅行で通った道筋はまさに Trail そのものであり、史跡の碑が目についた。午後は Snake 河畔の景勝地に先住民の遺跡を訪ね、夕方小さな葡萄酒醸造所によってアイダホワインのきき酒でリフレッシュしてホテルに帰った。

会議後に実施された、オレゴン北東部のゼオライト鉱床を訪ねる任意参加の見学旅行には、残念ながら参加しなかった。

3. 天然ゼオライトの鉱物学的研究

会議初日の冒頭に、最近の5年間に発見された、次の8種類の天然ゼオライト新鉱物の結晶構造と化学が Alberti²⁾により紹介された。5種類の珪酸塩、tschernichite $\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, bellbergite $(\text{K, Ba, Sr})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2(\text{Ca, Na})_4(\text{Al}_{18}\text{Si}_{18}\text{O}_{72}) \cdot 30\text{H}_2\text{O}$, montesommaite $\text{K}_9(\text{Al}_9\text{Si}_{28}\text{O}_{84}) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, maricopaite $\text{Pb}_7\text{Ca}_2(\text{Al, Si})_{48}\text{O}_{100} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, boggsite $\text{Ca}_8\text{Na}_3(\text{Al}_{19}\text{Si}_{77}\text{O}_{92}) \cdot 70\text{H}_2\text{O}$ の他に、Be 珪酸塩

Tvedalite $(Ca, Mn)_4 [Be_3Si_6O_{17}(OH)_4] \cdot 3H_2O$, および 2 種類の Be 磷酸塩 Pahasapalite $Ca_6Li_{11}K (Be_{24}P_{24}O_{96}) \cdot 38H_2O$, Tiptopite $K_2 (Li, Ca, Na) [Be_6P_6O_{24}(OH)_2] \cdot 1.3H_2O$ が目につく。Garronite 等数種類のゼオライトの結晶構造が改良され、また gismondine, thomsonite, natrolite 等の脱水により引き起こされる構造変形が明らかにされた。

続成作用により堆積岩中に生じた細粒の heulandite-clinoptilolite の結晶化学に関する研究³⁾は、地質学的にも評価される。また、Ward and McKague⁴⁾によると、heulandite と clinoptilolite は wideline proton NMR 法による脱水/復水の観察により簡単に識別される。

構造解析で特に注目されるのは、シンクロトロン X 線回折技術のゼオライトへの応用である。Artioli⁵⁾によると、シンクロトロン源 X 線の特性を活かして、微小 ($\sim 1 \mu m^3$) 単結晶解析並びに粉末回折資料から、精密な構造解析が容易に出来る。また、小刻みに断続的に加熱しながら、real-time で構造変化が追跡できる。まだ合成ゼオライトを使った研究例が多いが、天然ゼオライトへも応用され始めた。

4. 天然ゼオライトの地質学的研究

4.1 天然ゼオライトの新産地

カリブ海に浮かぶハイチ島 (白亜紀/第三紀境界を含む、いん石の衝突によって形成された堆積物中)、南極大陸 (塩性砂漠土中)、蒙古、タンザニア南西部、フランス中部、ギリシャのサモス・サントリニ両島が、1987 年以降に発見された天然ゼオライト新産地として Hay⁶⁾により紹介された。

今回の会議において、北朝鮮北東部の Kilchu-Mjong Chong 地溝に分布する新第三紀凝灰岩中から、clinoptilolite-heulandite, mordenite の産出が報告された⁷⁾。また、エチオピア裂溝の鮮新世イグニブレイト中から mordenite と clinoptilolite が発見された⁸⁾。

4.2 陸成層中のゼオライトの広域分布

北米大陸に広範囲に分布する、比較的薄い陸成層中のゼオライト産状の 2 例は、日本の面積 (約 37 万 km^2) に比べて、そのスケールの大きさに度肝を抜かれる。第 1 の例⁹⁾は、ロッキー山脈北部から大平原にかけて広がる、古第三系 White River 層群である。800 万年間に 100~200 m という遅い堆積速度 (1.3~2.5 cm/kyr) の為に、同層群中の珪質ガラス質火山灰は埋没以前にかなり smectite に風化された。

従って、ゼオライトの含有量は一般に 10% 以下と低く、clinoptilolite のみが 20 地点から発見されたに過ぎない。しかし、その分布面積は少なくとも 50 万 km^2 に及ぶ。White River 層群中のゼオライトの分布は、同層群堆積盆地内の当時の地下水流路と一致する。それ故、此の産状は開放地下水系における続成変質と解釈された。

第 2 の例¹⁰⁾は、Four Corners の 4 州にまたがるコロラド高原および San Juan 盆地に広がる上部ジュラ系 Morrison 層の Brushy Basin 部層である。同部層は主として赤色~緑灰色泥岩から成り、多数の凝灰岩薄層が挟在する。凝灰岩中の珪質ガラス片は、粘土鉱物、ゼオライト、アルカリ長石に変質している。同部層は、南北 500 km、東西 300 km の大きさを持つ一大アルカリ塩水湖堆積物であった事が、特有の同心円状続成鉱物帯から推定される。即ち、外から内に向かって、smectite 帯、clinoptilolite 帯、analcime + K-feldspar 帯、albite 帯の順に配列している。他方、smectite/illite 混合層鉱物は、外では smectite に、内側では illite に富む。ゼオライトおよびアルカリ長石は、すべて早期続成作用により湖成層堆積時の温度条件下で生成したものと考えられている。しかしながら、albite によりセメントされた砂岩のマイナス孔隙率 (セメントを取り除いた孔隙率) は 35% であり、albite は岩石組織的にみて共存する illite よりも後から生成したものである。また、その illite の K/Ar 年代は 5400~5600 万年前で堆積時の新期ジュラ紀 (約 1 億 4 千万年前) より遙かに若い。これらの事実は、Turner and Fishman¹⁰⁾ の結論と違って、albite は、Morrison 層が若い堆積物によって約 1.8 km の地下まで埋没し、約 75°C より低い温度まで上昇した時に、埋没続成作用により生成したことを示している。その生成条件は、ワイオミング州の Green River 層中に産する自生 albite¹¹⁾ のそれと酷似する。これらアルカリ塩水湖堆積物中の自生 albite が、海成層の埋没続成作用により生成した albite (約 120°C 以上) に比べて、遙かに低温で晶出するのは、Turner and Fishman¹⁰⁾ も指摘したように、 Na^+ に富むアルカリ孔隙水の為である。

4.3 SEM によるゼオライト反応機構の研究

天然において、火山ガラスからゼオライトに変化する化学反応、および或るゼオライトから他のゼオライトまたはアルカリ長石に変化する化学反応は、その環境に存在する水が関与して起こり、多くの場

合溶解-沈殿反応と考えられている。実際に、SEMを使用した岩石組織的研究の例がHay⁶⁾により紹介された。

ネヴァダ州 Yucca Mountain の陸成層に挟まる火砕岩の一種であるイグニブライト中において、clinoptilolite が溶解する一方で mordenite が沈殿晶出している¹²⁾。

海成層中の埋没続成作用により、Na, K-clinoptilolite が不安定となって溶解される一方で、Ca-clinoptilolite + Si-rich heulandite が沈殿晶出する現象が、clinoptilolite 帯と heulandite 帯の境界部において観察された¹³⁾。

韓国においては、中新統凝灰岩の閉鎖地下水系変質により、デーサイト質ガラスが溶解する一方で先ず smectite が、次いで clinoptilolite および K に富むゲル状ガラスが沈殿した。さらに後期の反応により、それら clinoptilolite とゲル状ガラスおよび mordenite が溶解する一方で、カリ長石が沈殿晶出した¹⁴⁾。

4.4 土壌中のゼオライト

土壌学者の Boettinger and Graham¹⁵⁾ は、ゼオライトを土壌系に利用する場合、その環境条件下でのゼオライトの安定性を理解する必要があるとの観点から、土壌中のゼオライトの産状と安定性について概観した。天然ゼオライトが土壌中に存続できる時間に関しての系統的な研究は、残念ながら無い。知られる限り、土壌環境中で生成する確かなゼオライトは analcime のみである。Clinoptilolite は、土壌中から最も普通に報告されているゼオライトであるが、すべて外来起源である。その他、heulandite, stilbite, laumontite 等が土壌中から発見されているが、いずれも外来起源である。

4.5 石油貯留岩中のゼオライト

環太平洋地域の油・ガス田を構成する第三紀層および白亜紀層の砂岩と火山岩中には、ゼオライトが広く分布する。

石油・天然ガスを貯留する砂岩中には、heulandite および特に laumontite がセメント鉱物として所々に産する。多数の坑井試料の分析結果によると¹⁶⁾、最上部約 100m を除いた laumontite 帯内とその下盤側の砂岩は、一般に laumontite セメントにより著しく孔隙率が減少し、貯留岩に適さない。しかし、laumontite は、長石と同様に、ケロジェンの分解により発生する有機酸を含む酸性溶液で溶脱され、その為に局部的に砂岩の二次孔隙率が増加す

る事もある。Los Angeles 盆地や San Juan 盆地では、地下 2.5 km 以上の深部にそのような部分溶脱が認められる¹⁷⁾。

Los Angeles 盆地の 35 油田のうち、laumontite が見出されるのは、Coffman¹⁸⁾ によると 7 油田であり、いずれも境界断層に沿う堆積盆地の周辺部のみ分布する。これら 7 油田のなかで、laumontite が砂岩の孔隙を埋め、長石などを交代するセメントとして認められるのは 2 油田のみであり、他では稀に砂岩中の細脈として産出するに過ぎない。Laumontite は砂岩の 15~23 vol.% を占めるが、そのうち碎屑斜長石粒のアルバイト化による放出された Ca 起源の laumontite は数パーセントである。大部分の laumontite は、深部に潜在する火山岩から熱水により境界断層に沿って運ばれた Ca 起源と解釈されている。此のことは Sr の同位体分析結果とも矛盾しない。また、現在地下 4 km の深度において 170°C の高温に晒されている岩石中の apatite のフィッシュオントラックがまだ燃戻されていない事実は、Santa Fe Springs 油田で観測されている高いヒートフローが極く最近における地温勾配の変化の結果である事を示している。従って、地下 3.0~3.6 km の深さで観察される laumontite の沈殿溶解現象は、最近の続成変化であり、多分現在も起こって居るのであろう。また、炭化水素の包有物が laumontite セメント中に発見されており、laumontite が石油の移動後に沈殿したことを物語っている¹⁸⁾。

我が国の新第三紀油・ガス田に存在する火山岩・火砕岩は、程度の差はあるが、埋没続成作用や熱水変質を受けて、ゼオライト、アルカリ長石、粘土鉱物等の二次鉱物が生成している。一般にこれらの二次鉱物は、岩石中の孔隙を埋めてしまうので、孔隙率および浸透率を減少させ、貯留岩性状を悪化させる負の働きをする。しかし、埋没続成帯のうち、clinoptilolite-mordenite 帯(Ⅱ帯)の火砕岩は十分貯留岩に成り得るし、analcime-heulandite 帯(Ⅲ帯)でもなお成り得る場合がある¹⁹⁾。油田構造への石油天然ガスの移動集積は、埋没続成作用によるゼオライトの生成後に起こることが一般的である。何故なら背斜などの油田構造は、地層の埋没過程より、むしろ埋没後の変形時に形成されるからである。これに対して熱水変質は、石油天然ガスの移動集積の前でも、後でも、また稀に最中でも起こり得る。移動集積前に起こる熱水変質は、火山岩貯留岩の性状を良くすることがある。他方、移動集積後に起こる

熱水変質は貯留岩の性状を悪化させ、また集積していた石油天然ガスを散逸させてしまうであろう。例えば、秋田県南部の由利原油・ガス田では²⁰⁾、堆積盆地形成時に海底に噴出した約 1500 万年前の玄武岩が、深海底熱水変質を受けて生じた prehnite 帯中に、良好な貯留岩が形成されている。また、玄武岩直上に横たわる珪質ガラス質凝灰岩は、海底熱水変質により自形の analcime 集合体になり、良好な貯留岩を形成している。由利原油・ガス田の背斜構造は第三紀末の造構運動により形成された。

福島県常磐沖にはメタンを主成分とする岩城沖ガス田が発達する。その周辺海域を探鉱する目的で、基礎試錐「相馬沖」²¹⁾および「常磐沖」²²⁾が掘削された。これらの坑井が貫いた第三紀層および白亜紀層には、珪質ガラス質凝灰岩が多数挟在する。凝灰岩中の珪質火山ガラス片 (I 帯) は、深度が増すと共に、clinoptilolite-mordenite-low cristobalite (II 帯)、さらに analcime-heulandite-quartz (III a 帯) に変化している¹⁹⁾。この垂直的なゼオライト続成帯の配列は、通常の埋没続成作用により生じたものと同じである。しかし、続成帯の各境界における温度は、I-II 帯の境で 21~34°C、II-III 帯の境で 37~51°C である。これらの値は、通常の埋没続成帯 (前者で 41~50°C、後方で 80~91°C) と比較して、それぞれ約 20°C および約 40°C も低い¹⁹⁾。

常磐沖海域の第三紀・白亜紀堆積物の続成変化に認められる他の特異現象は、III a 帯 (analcime-heulandite 帯) の砂岩および凝灰岩中の長石粒および炭酸塩セメントの烈しい溶脱による、二次孔隙の形成である¹⁹⁾。この溶脱現象は、ケロジェンの熱分解により生じた有機酸が長石および炭酸塩セメントと反応した²³⁾と考えられる。Surdam *et al.*²³⁾によると、この反応は 75~120°C で起こるとされているが、常磐沖海域においては 38~81°C の低温で起こっている¹⁹⁾。また二次孔隙の一部を埋めて、自生の K-feldspar, laumontite, quartz, kaolinite が沈殿晶出している。その結果、多量の Na⁺, CO₃²⁻, HCO₃⁻ が孔隙水中に遊離し、孔隙水の性質はかなりアルカリ性になった筈である。この Na⁺-CO₃²⁻-HCO₃⁻ 型アルカリ性孔隙水は、埋没に伴う地層の圧密により上方へ移動し、珪質ガラス質凝灰岩のゼオライト化の温度を低下させた事が、準地表条件下で起こるアルカリ塩水湖堆積物のゼオライト化現象から推察される¹⁹⁾。

5. ゼオライトの同位体組成の研究

5.1 ゼオライトの酸素・水素同位体組成

珪酸塩の酸素・水素同位体組成は、鉱物の生成温度、流体の起源、或は生成後の履歴等に関する情報を与えてくれる。ゼオライトの場合は、その開放構造および非常に動きやすいチャンネル水のために、生成条件を有意義に指示するような同位体組成は保持されないのではないかという疑いもあって、80 年代以前は殆ど研究されなかった²⁴⁾。しかし、ゼオライトの同位体組成に関する研究は、米国を中心に最近数年間に急速に進歩した。

ゼオライトの酸素・水素同位体組成は、骨格構造を造る酸素の同位体組成 ($\delta^{18}O_f$) とチャンネル水の酸素・水素同位体組成 ($\delta^{18}O_{cw}$ ・ δD) とを分けて考察しなければならない。そこで、先ずチャンネル水を完全に分離するという技術的問題が生じる。骨格構造を造る酸素 (O_f) とチャンネル水の酸素 (O_{cw}) との間に有意義な同位体交換を起こさせないで、チャンネル水を完全に分離する唯一の実行可能な方法は、脱水である²⁵⁾。Karlsson and Clayton²⁵⁾ は、6 種類のゼオライト (analcime, chabazite, clinoptilolite, natrolite, mordenite, laumontite) を分析し、 10^{-5} Torr の高真空下において、長時間の室温排水および 450°C 加熱の二段構えの脱水により、最良の結果を得た。とくに analcime は高真空下、150°C 加熱しても十分には脱水せず、450°C 加熱脱水の場合と比べて、2~5.6‰ も $\delta^{18}O$ 値が低い²⁵⁾。分析方法の詳細は文献²⁵⁾を参照されたい。従って、脱水方法が記述されて居ない、また脱水が不十分と思われる測定値は、誤差の大きい怖れがある。

ゼオライトの $\delta^{18}O_f$ を制約する因子として、1) 鉱物化学、2) 共存する流体の同位体組成、3) 温度の 3 つが挙げられる。珪酸塩では SiO₂ に富む鉱物は乏しい鉱物よりも ¹⁸O が濃集しやすい²⁶⁾。例えば、アルカリ長石の $\delta^{18}O$ は Si/Al 比に制約され、Na/K 比の影響は無視し得る。しかし、ゼオライトの $\delta^{18}O_f$ は、長石に見られた単純な Si/Al 比との関係は認められず、主として流体の酸素同位体組成ならびに温度に制約される²⁵⁾。また、低温で生成した堆積性 analcime の場合は、火山ガラス等の母材の寄与も考慮しなければならない²⁵⁾。

天然ゼオライトのチャンネル中に保持される水の酸素・水素同位体組成は、ゼオライトの種類 (チャンネル口径の大きさ) によって異なる。Chabazite, clinoptilolite, mordenite 等の大口徑チャンネル中

に保持される水の $\delta^{18}\text{O}_{\text{cw}}$ および δD は、分析室の大気中水蒸気のそれらと一致する²⁶⁾。大口径のチャンネル水は、それ程容易に周りの水と交換するので、その同位体組成は地質学的意義を何も持たない²⁶⁾。他方、analcime のような小口径のチャンネル水の $\delta^{18}\text{O}_{\text{cw}}$ および δD は、採取地点における天水のそれらと一致する^{25, 26)}。Surtsey 島に於いて活動中の熱水系から採取された analcime のチャンネル水は熱水温度に対応した同位体組成を指示したが、過去の冷却した熱水系からのゼオライトのチャンネル水は、一般に高温系に於ける同位体分別平衡を保持して居ない²⁵⁾。現在埋没続成作用が進行中の坑井から採取された analcime のチャンネル水については、分析資料が無いのでわからない。

Analcime の酸素・水素同位体組成は、種々の地質学的産状を示す多数の試料について分析されており、最も良く分かっている。Analcime の $\delta^{18}\text{O}_f$ は、単一鉱物として異常に広い範囲 4.3~26.6% を示し、推定される生成温度と概略的に対応するので、地質温度計として利用できる²⁵⁾。Analcime-H₂O 間の酸素同位体分別は、実験誤差内で calcite-H₂O 間の分別曲線と一致する²⁷⁾。

アルカリ火山岩中の斑晶 analcime の成因については、一次火成源説と二次成因説の間で久しく論争されてきた²⁶⁾。マグマ温度 (1300 K) における analcime の $\delta^{18}\text{O}_f$ 値は、analcime-H₂O 間の酸素同位体分別曲線から、7.5% と推定されるが、これに比べて、メキシコの Colima minette 岩のガラス石基中にある analcime の $\delta^{18}\text{O}_f$ 値は 8.7% と有意に大きい²⁶⁾。この事実から、Colima minette 岩の analcime は、火成源 leucite がマグマ冷却過程の熱水変質により仮晶的に変化したものであると解釈された²⁶⁾。ただし、此の analcime のチャンネル水は、Colima における天水に等しい同位体組成を示した²⁶⁾。

ニュージーランド南島の Hokonui 丘陵は、Coombs によって研究された埋没変成ゼオライト相の古典的産地である。Stallard and Boles²⁸⁾ によると、laumontite は堆積盆地の隆起に関係した断層やフラクチャーに随伴して産出し、その酸素同位体組成は天水が laumontite 生成に関与したことを示す。それ故、laumontite は、埋没変成作用によってではなく、堆積盆地の隆起時に生成したと解釈される^{28, 29)}。

5.2 ゼオライトの K/Ar 年代

K に富むゼオライトは一般に K/Ar 年代測定に不適當と考えられている。その理由は、ゼオライトの

高い陽イオン交換能および開放構造が、K⁺ と水分子の結晶構造からの出入りを容易にしており、K/Ar は必ずしもゼオライトの生成年代を表示しないからである³⁰⁾。

ネヴァダ州南西部に置かれた Yucca Mountain は米国エネルギー省により合衆国初の高レベル放射性廃棄物の地層処分候補地として評価され、Los Alamos 国立研究所等により詳細な調査研究が進められている。同地域は、中期中新世のカルデラ形成に伴って噴出した、厚さ 1.5 km 以上の珪質火砕流凝灰岩に覆われている。凝灰岩中には 7 種類のゼオライトが同定されているが、凝灰岩のマトリックスとして大量に産するのは clinoptilolite と mordenite であり、いずれも珪質火山ガラスの開放地下水系統成変質により生じたと解釈されている³¹⁾。Clinoptilolite を主成分とする凝灰岩が、放射性廃棄物の封じ込めに最適の地層とされている。その理由の一つは、clinoptilolite が ¹³⁶Cs⁺ 等の放射性元素を選択的に吸着するからであり、放射性単イオンや錯イオンとゼオライトとのイオン交換について組織的な研究が為されている³²⁾。

K に富む clinoptilolite は、ゼオライトの続成変質の年代を決定できる唯一の二次鉱物である³⁰⁾。凝灰岩の噴出年代は、火成源アルカリ長石の ⁴⁰Ar/³⁹Ar 法により、1290~1500 万年前と認定された。之に対して clinoptilolite の年代は、200~1200 万年前と広範囲を示し、しかも地下深くなる程古い傾向にある。また、同一凝灰岩試料から分離した clinoptilolite は、粒径によって年代が異なり、粗粒 (3~20 μm) の方が細粒 (1~3 μm) より若い。地下深部の、古い clinoptilolite の年代は、illite/smectite の年代 (900~1200 万年前) と一致する。Clinoptilolite から拡散により逸散する Ar 量は、真空中の加熱実験でも極めて少ない。また、clinoptilolite の一部が溶解して mordenite に変化しているのが試錐芯で認められた¹²⁾。従って、地下浅部にある、地下水末飽和帯の、若い clinoptilolite からの Ar の逸散は、拡散によるのではなく、clinoptilolite の部分溶解によるものと推定される³⁰⁾。

6. 天然ゼオライトの利用

最初に紹介したシンポジウムの題目を一覧しても理解出来るように、天然ゼオライトの利用は極めて多岐にわたり、更に新しい利用法が追究されている。私は利用関係のシンポジウムに殆ど出席して居ない

ので、利用を概観することは出来ないが、印象に残った事を簡単に記して参考に供したい。

1986年、旧ソ連のチェルノブイリ原発の爆発事故により広範囲に飛び散った“死の灰”の恐怖が、世界中とくに東欧圏を震撼させた大事件はなお記憶に新しい。会議2日目に開催された“死の灰”処理と天然ゼオライトに関するシンポジウムは、人々の関心の高さを反映して超満員の盛況であった。ブルガリヤに於いては⁸⁸⁾、clinoptilolite含有量の高い凝灰岩粉末を10%飼料に加えて乳牛に与え、牛乳に含まれる¹³⁴Csおよび¹³⁷Cs量を30%減らすことに成功した。しかも、これらの放射性物質は排せつ物として急速に乳牛の体内から除去された。また、実験鼠に¹³⁷Csで汚染されたミルクを一定量飲ませた後に、clinoptiloliteを3.5wt%混ぜた飼料を与え続けたところ、排せつ物中の¹³⁷Cs量が増加し、14週後には殆ど全量の放射性物質が体内から取り除かれた。この実験結果に基づいて、99.7%純度のclinoptiloliteの粉末(-40 μ m)と他の吸着物質とを混ぜ合わせた薬品が製造された。子供向けには、チョコレート、ビスケット、ペストリー等に2~30wt% clinoptilolite粉末を混入して食べさせ、効果を上げた。会場で10% clinoptilolite入りビスケットが希望者に配られたが、試食したアメリカの友人に感想を求めたところ、やはりclinoptilolite粉末が口中に残るような気がして旨くはないとのこと、それでも食べなければならない程深刻な事態であったのかと思う。

我が国は天然ゼオライトの利用に関して先進国であり、世界に先駆けて実施した事も多い。豚の飼料にclinoptiloliteを混ぜて与えると効果がある事を発見したのも、その一例であると聞いたことがある。米国のさる大鉱山会社がそれにヒントを得て効率の良い鶏用飼料を開発したが、10年程前に訪ねてきたその会社の技術支配人から、何故あるゼオライトが効いて他は毒になるのか、生理学的な基礎研究を徹底的に追及して製品化したと聞かされた。今回の会議においても、そのような利用に関する基礎的研究が発表された⁸⁴⁾。また、農業園芸への天然ゼオライトの利用に関する基礎的研究も多数発表された。NASA-Johnsonスペースセンターでは、将来の月面基地に於ける生活に備えて、野菜栽培用人工土壌にゼオライトを利用する研究⁸⁵⁾、そのゼオライトは月面に豊富にある玄武岩質ガラスと人の排せつ物とを低温で反応させて合成する研究⁸⁶⁾が進められてい

る。

ゼオライト岩は建築用石材として多くの国で昔から利用されている。ナポリ地域では、phillipsiteとchabaziteから成るNeapolitan Yellow Tuffがローマ時代から大量に使われてきた⁸⁷⁾。本邦ではclinoptiloliteとmordeniteを含む大谷石が有名である。この大谷石を素材として、比較的簡単な熱処理により軽量発泡煉瓦を製造する研究⁸⁸⁾は、発想が面白く注目された。

7. おわりに

前回のBudapest会議以来、5年振りに天然ゼオライト会議に参加して、多くの友人知己と情報交換する事が出来た。旧知の同年配に逢うことは懐かしいが、初体験のポスター発表で若い人と接したのは楽しかった。我が国に於ける天然ゼオライトの、とくに地質鉱物学的研究の現状を見ると、若手研究者の少ないことが寂しい。日本は天然ゼオライトの宝庫である。視点を変え、新しい技術を使って研究すれば、宝の山に入って解決できる興味深い事が沢山あると思う。

文 献

- 1) Zeolite '93. 4th International Conference on the Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolites. Program and Abstracts. Red Lion Hotel-Riverside, Boise, Idaho, June 20-28, 1993.
- 2) Alberti, A. (1993) Crystal Structure and chemistry of newly discovered zeolites: A review. 文献1), 28-30.
- 3) Nakamuta, Y. (1993) Crystal chemistry of diagenetic heulandite-group zeolites from Tertiary sedimentary rocks. 文献1), 146-148.
- 4) Ward, R. L. and McKague, H. L. (1993) Multi-nuclear nuclear magnetic resonance investigation of the dehydration/rehydration of two zeolite isomorphs: clinoptilolite and heulandite. 文献1), 213-214.
- 5) Artioli, G. Synchrotron X-ray diffraction techniques: Application to zeolite materials. 文献1), 38-40.
- 6) Hay, R. L. (1993) New developments in the geology of natural zeolites. 文献1), 120-123.
- 7) Filizova, L. D., Petrov, O. E. and Han, B. Z. (1993) Heulandite-clinoptilolite-group minerals from the northeastern part of the Korean Peninsula. 文献1), 91-93.
- 8) Roland, G., Balussone, G., Franco, E., Ciambelli, O. and Sannino, D. (1993) Mordenite and clinoptilolite from ignimbrite deposits of the Ethiopian Rift. 文献1), 174-175.
- 9) Lander, R. H. and Hay, R. L. (1993) Hydro-

- geologic control on zeolitic diagenesis of the White River sequence. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, **105**, 361–376.
- 10) Turner, C. E. and Fishman, N. S. (1991) Jurassic Lake T'oo'dichi: A large alkaline, saline lake, Morrison Formation, eastern Colorado Plateau. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, **103**, 538–558.
 - 11) Iijima, A. (1975) Effect of pore water to clinoptilolite-analcime-albite reaction series. *J. Fac. Sci. Univ. Tokyo, Sec. II*, **19**, 133–147.
 - 12) Sheppard, R. A., Gude, A. J., 3rd. and Fitzpatrick, J. J. (1988) *U.S. Geol. Surv. Bull.*, **1777**, 1–20.
 - 13) Ogihara, S. and Iijima, A. (1989) Clinoptilolite to heulandite transformation in burial diagenesis. In: *Zeolites: facts, figures, future*. Jacobs, P. A. and van Santen, R. A. (eds.), Elsevier, Amsterdam, 491–500.
 - 14) Noh, J. H. and Boles, J. R. (1989) Diagenetic alteration of perlite in the Guryongpo area, Republic of Korea. *Clays & Clay Minerals*, **37**, 47–58.
 - 15) Boettinger, J. L. and Graham, R. C. (1993) Zeolite occurrence and stability in soils: An updated review. 文献1), 49–51.
 - 16) McCulloh, T. H., Cashman, S. M. and Stewart, R. J. (1978) Diagenetic baselines for interpretive reconstructions of maximum burial depths and paleotemperatures in clastic sedimentary rocks. In: *Symposium in Geochemistry; low temperature metamorphism of kerogen and clay minerals*. Ottz, D. F. (ed.), Pacific Section, S. E., P. M., Los Angeles, 18–46.
 - 17) Crossey L. J., Frost, B. R. and Surdam, R. C. (1984) Secondary porosity in laumontite-bearing sandstones. In: *Clastic diagenesis*. McDonald, D. A. and Surdam, R. C. (eds.), *A.A.P.G. Mem.*, **37**, 225–237.
 - 18) Coffman, R. L. (1993) Late-stage laumontite cementation and dissolution in the Los Angeles Basin, California. 文献1), 69–70.
 - 19) Iijima, A. (1993) Zeolites in petroleum and natural gas reservoirs of Japan. 文献1), 124–125.
 - 20) Yagi, M. and Browne, P. L. (1992) Characteristics of alteration and its effects on oil reservoirs related to Miocene volcanism (“Green Tuff”) in the Yurihara field, northern Honshu, Japan. *Abstract 29th Intern. Geol. Congr., Kyoto, Japan*, **2**, 103.
 - 21) 基礎試錐「相馬沖」調査報告書, 平成2年度国内石油・天然ガス基礎調査, 石油公団, 1–115.
 - 22) 基礎試錐「常磐沖」調査報告書, 平成3年度国内石油・天然ガス基礎調査, 石油公団, 1–125.
 - 23) Surdam, R. C., Crossey, L. J., Hagen, E. S. and Heasler, H. P. (1989) Organic-inorganic interactions and sandstone diagenesis. *A.A.P.G. Bull.*, **73**, 1–23.
 - 24) Savin, S. M. and Feng, X. (1993) Oxygen isotope studies of naturally occurring zeolites: A review. 文献1), 178–180.
 - 25) Karlsson, H. R. and Clayton, R. N. (1990) Oxygen and hydrogen isotope geochemistry of zeolites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 1369–1386.
 - 26) Karlsson, H. R. and Clayton, R. N. (1991) Analcime phenocrysts in igneous rocks: Primary or secondary? *Amer. Mineral.*, **76**, 189–199.
 - 27) Karlsson, H. R. and Clayton, R. N. (1990) Oxygen isotope fractionation between analcime and water: An experimental study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 1359–1368.
 - 28) Stallard, M. L. and Boles, J. R. (1989) Oxygen isotope measurements of albite-quartz-zeolite mineral assemblages, Hokonui Hills, Southland, New Zealand. *Clays & Clay Minerals*, **37**, 409–418.
 - 29) Boles, J. R. (1993) Zeolite cements in hydrocarbon reservoirs. 文献1), 51–53.
 - 30) Woldegabriel, G. (1993) K/Ar dating of clinoptilolites: Methods and preliminary results. 文献1), 216–218.
 - 31) Carlos, B. A., Chipera, S. J. and Bish, D. L. (1993) Distribution of fracture-lining zeolites at Yucca Mountain, Nevada. 文献1), 60–61.
 - 32) Vaniman, D. T. and Bish, D. L. (1993) The importance of zeolites in the potential high-level radioactive waste repository at Yucca mountain, Nevada. 文献1), 209–211.
 - 33) Filizova, L. (1993) The use of zeolites to counteract Chernobyl fallout. 文献1), 88–90.
 - 34) Pond, W. G. (1993) Zeolites in animal health and nutrition: Application of their cation exchange and adsorption properties. 文献1), 167–170.
 - 35) Allen, E. R. and Ming, D. W. (1993) Zeolites in agronomic and horticultural applications: A review. 文献1), 31–33.
 - 36) Golden, D. C. and Ming, D. W. (1993) Zeolite and phyllosilicate formation from glass dissolution. 文献1), 99–101.
 - 37) Aiello, R. (1993) Zeolitic tuffs as building materials in Italy: A review. 文献1), 27–28.
 - 38) Koizumi, M. and Goto, Y. (1993) Preparation of porous building materials from a mixture of Ohyaishi zeolite and apatite. 文献1), 137–138.