

《解説》

天然高シリカゼオライト

— dachiardite group および heulandite group
の鉱物学的性質 —

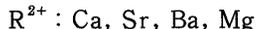
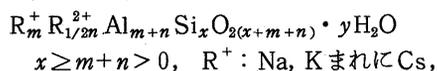
岡山理科大学蒜山研究所

西戸裕嗣

1. はじめに

鉱物は現在約 3000 種が知られている。その中で、ゼオライトは 41 種を数え、また変種 (variety) も含めると約 50 種にのぼり、角閃石類とならび最も大きなグループをつくっている。

これらゼオライトは、アルミノケイ酸塩の 1 種で、 TO_4 四面体 (T は Si または Al) の頂点がすべて共有される 3 次元網状骨格構造をつくっている。一般式として次の様に表わされる。



したがって、Loewenstein 則から¹⁾ゼオライトの Si/Al 比の最小は 1 で、gismondine がこれに該当する。Si/Al 比の最大のものは 6 で、svetlozarite とある種の dachiardite に認められる。最大値に近いものに clinoptilolite の 5.3 があり、mordenite がこれに次ぐ。合成ゼオライトでは ZSM-5 のように Si/Al 比が 100 を越すものも知られているが²⁾、天然ゼオライトに限ればたかだか 5~6 といったところである。

svetlozarite を含む dachiardite group ゼオライトは、広義には mordenite group の一員をなしているが、mordenite に比べその産出は非常に少ない。近年、変種があいついで報告され、またゼオライトとしては特異なドメイン構造をもつことが明らかにされたので、この group に属する鉱物は多くの研究者により最近とくに注目されるようになってきた。

一方、heulandite group ゼオライトは、ゼオライトの中で最も広範に産するものの 1 つであり、工業利用の面からの要請もあり、多くの鉱物学的研究がなされてきた。heulandite とその多形である clinoptilolite とは、固溶体関係、加熱構造変化、結晶構造、地質学的安定生成条件などについて多岐に

わたる論争が続けられており、今なお未解決の問題が多く残されている。

したがって本稿では、高シリカゼオライトのうち dachiardite group (dachiardite, sodium dachiardite, svetlozarite) および heulandite group (heulandite, clinoptilolite) について、それらの鉱物学的諸性質ならびに鉱物学的研究の経緯を紹介し、さらに現在の問題点についても言及したい。

2. Dachiardite group

2.1 Elba 産 dachiardite

dachiardite は、1905 年 G. D'Achiardi によりイタリア Elba 島から発見された³⁾。1975 年イタリア Alpe di Siusi から新たな産出が報告されるまで⁴⁾、産地はただ 1 箇所というきわめて希産のゼオライトである。その間、鹿児島県王野山鉱山の石英脈から産することは知られていたが、詳細な報告はなされなかった。Elba 産 dachiardite はゼオライトとしては珍しく、granodiorite ベグマタイトの最末期生成物として晶出したもので、tourmaline, pollucite, "hydrocastorite", heulandite, mordenite を随伴する。図 1 に示すように、その双晶 sector の集

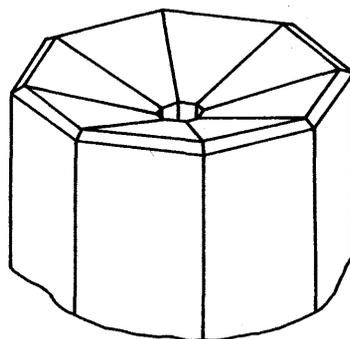


図 1 Elba 産 dachiardite, 双晶による八角柱状の擬晶⁵⁾

合体は、八角柱状の擬晶を形づくることから“zeolite mimetica” (mimetite: 擬晶)とも呼ばれていた。原記載は、形態、産状、化学組成についての報告であった。その後、Berman⁵⁾は、双晶の構造、光学的性質の記載を行い、さらに化学組成を再検討して、dachiarditeがゼオライトの独立種であることを追認した。

1960年代に入り、イタリアの研究者が中心となりdachiarditeの詳細な鉱物学的性質を明らかにした⁶⁻⁸⁾。その化学組成は、 $(Ca_{1.6}Na_{1.1}K_{0.7}Mg_{0.1})Al_{5.2}Si_{18.8}O_{48} \cdot 13H_2O$, $z=1$ で示される高シリカゼオライトである。単斜晶系に属し空間群C2/m, 格子定数は $a=18.73 \text{ \AA}$, $b=7.54 \text{ \AA}$, $c=10.30 \text{ \AA}$, $\beta=107.9^\circ$ である。

結晶構造は、基本的にmordeniteの5-1 SBUが連結した鎖状構造単位からなっている^{9,10)}。c軸方向に8員環よりなる孔路(3.6×4.8 Å)とb軸方向に10員環からなる比較的大きな孔路(3.7×6.7 Å)が形成されている。図2にdachiarditeとmordeniteの模式構造を比較して示す。dachiarditeの単斜単位格子を双晶として2つ連結すると、ほぼmordeniteの単位格子と等しくなるのが分かる。このように両鉱物の構造の類似性から、dachiarditeの0k0シリーズとmordeniteの00lシリーズのX線回折強度の相対比は、かなりよい一致をみる。

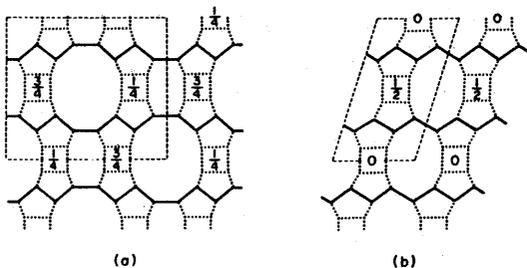


図2 mordenite (a)とdachiardite (b)の模式骨格構造¹⁰⁾

(a)と(b)は、それぞれ[001]と[010]方向からの投影

最近、EPMAによる分析で、Elba産試料からCs (Cs_2O 0.96 wt.%)が検出された¹¹⁾。また、結晶構造の精密化が行われ、陽イオン、水分子の位置が推定された¹²⁾。Caは8員環と10員環の交叉部の大きな空隙中に水分子5個を配位し、KまたはCsは8員環孔路の中に2個の水分子を配位して存在すると考えられている。

2.2 Sodium dachiardite

第2のdachiarditeは、イタリアAlpe di Siusiから報告された⁴⁾。アルカリ成分に富む玄武岩の晶洞中にmordeniteを伴い、針状結晶の放射状集合体をなして産する。Elba産の原記載に見られるようなbeaker-likeの擬晶は認められない。この鉱物の組成式は $(Na_{2.6}K_{0.7}Ca_{0.5})Al_{4.8}Si_{19.6}O_{48} \cdot 13.4H_2O$ で表わされ、Si/Al比は4.5でElba産の3.6に比べ高い値をとる。交換性陽イオンはアルカリイオン、特にNaに富む。X線粉末回折データは、相対強度に差はあるものの回折値、格子定数ともElba産のものに近い値を示す。しかし、b軸回転の振動写真は、奇数層線上の回折斑点がすべてdiffuseし、構造不整の存在を示唆する。これらの事実から、AlbertiはAlpe di Siusi産の鉱物はElba産dachiarditeと異なると結論し、後にdachiarditeの独立した変種としてsodium dachiarditeの名が付けられた¹³⁾。これにあいついで、新潟県津川の変質した流紋岩中から¹⁴⁾、また東京都小笠原父島洲崎の安山岩質枕状熔岩から新たなsodium dachiarditeの産出が報告された¹⁵⁾。いずれもAlpe di Siusiのものと同様の鉱物学的性質を有する。

Nishido & Otsukaは¹⁶⁾、小笠原父島初寝浦からElbaタイプとsodiumタイプの間型のdachiarditeを見出し、また王野山鉱山産鉱物の性質がElbaタイプのものに近いことを明らかにした。さらに、dachiardite groupの鉱物学的諸性質をまとめ、固溶体関係、物理的性質と化学組成変化の相関関係および熱的性質についても論じた。Si/Al比と格子定数 β の間には正の相関があり、 $R^{2+}/(R^{+}+R^{2+})$ 比と光学的性質(屈折率, $2V_x$, $c \wedge z$)の間にもかなりよい正の相関が見られる。王野山鉱山産のElbaタイプのものと小笠原父島初寝浦産の間中型タイプの両者に構造不整が認められ、X線回折データはともにsodium dachiarditeの値にほぼ一致する。したがって、Elbaタイプとsodiumタイプのdachiarditeは連続固溶体をなすと考えられる。

Wise & Tschernichは¹⁷⁾、米国北西海岸(Washington, Oregon)3箇所からdachiarditeを見出した。これらの鉱物の産状、共生鉱物、形態はsodium dachiarditeに似るが、結晶学的方位また光学的方位は全く異なる。c軸方向に伸長し卓越した(010)面を持つ長板状結晶をなし、光学的方位は $OP \perp 010$, $z \parallel b$, $c \wedge z = 2^\circ$ である。ちなみに従来報告のあるものは、いずれも伸長はb軸方向にあたり、 $OP \parallel 010$,

$x//b$, $c/z=8^\circ\sim 58^\circ$ である。X線回折値、格子定数は、Alpe di Siusiの結果とほぼ等しい。4試料のEPMA分析結果によると、Si/Al比は6前後の非常に大きい値をとる。交換性陽イオンは、Ca型からNa型のものまであり、Altoonaの試料には $2\text{Na} \rightleftharpoons \text{Ca}$ の顕著なchemical zoningが認められている。組成式を代表して、Altoonaのものにつき $(\text{Ca}_{1.0}\text{Na}_{0.6}\text{K}_{0.3})\text{Al}_{3.4}\text{Si}_{20.6}\text{O}_{48}\cdot 14.2\text{H}_2\text{O}$ と記載しているが、その分析値のBalance Error¹⁸⁾は+16.2%と大きく、構造中で電荷のバランスがとれていない。単結晶による結晶構造の検討はなされておらず、構造不整の有無は不明である。

これら鉱物は、結晶化学的に再検討する必要がある。

2.3 Svetlozarite

svetlozariteは、1976年MaleyevによりブルガリアRhodopesから報告された、きわめてシリカ成分に富むゼオライトである^{19,20)}。1974年IMAにより新鉱物として承認されている。

この鉱物は、安山岩質角礫岩を膠結するchalcedony中に放射球状の集合体としてclinoptilolite, ferrierite, mordeniteを伴って産する。組成式は $(\text{Ca}_{0.7}\text{K}_{0.7}\text{Na}_{0.3}\text{Mg}_{0.1})\text{Al}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{28}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $z=4$ で表わされ、Si/Al比は6を示し、ゼオライトの中で最もシリカに富む。斜方晶系に属し、格子定数は $a=19.48\text{Å}$, $b=20.96\text{Å}$, $c=7.55\text{Å}$ で、 c の値はmordenite groupに特徴的な5-1 SBU鎖状構造単位の周期に等しく、したがってsvetlozariteはmordenite型の構造をとるであろうと推定された。結晶系ならびに格子定数は、X線粉末回折データに基づいている。Maleyevは、svetlozariteのX線回折データがdachiardite groupのゼオライトに似ているものの、比較的強い強度の $d_{120}=9.24\text{Å}$ 回折線($I/I_0=25$)はdachiardite単位格子では指数付け出来ないこと、またdachiardite groupのゼオライトに比べはるかにシリカ成分に富んでいることなどから、svetlozariteはdachiardite groupに属さず独立したゼオライト種であるとした。現在までに、他に産出した報告はない。

最近、Gellensらは²¹⁾、svetlozariteをX線回折法および透過型電子顕微鏡観察(TEM)により、その結晶構造を検討

した。X線粉末回折データは、dachiardite groupの値とよく一致し、Maleyevにより記録された 9.24Å の回折線は認められなかった。この回折線は、dachiarditeの構造不整から導くことができず、また検索の結果から不純物の混入によるものとも考えられないとした。

b 軸回転の0層線ワイゼンベルグ写真では、回折斑点が分離し c^* 方向へのstreakが認められ、 a^*c^* 平面で見かけ上 mm の対称を有することから、dachiardite格子の(001)を双晶面とする多片双晶の存在が示された。この双晶は、不規則な周期でかつ高密度に繰り返されていると推定されている。TEMにより、(100)で積層不整が生じていることが明らかにされた。不整周期は2~5単位格子と、きわめて頻繁に出現し、双晶とあいまってゼオライトには特異なマイクロドメイン構造を形成していると推定された。図3にsvetlozarite結晶構造の双晶と積層不整の関係を示す。

ところが、最近Rinaldiは²²⁾、Alpe di Siusi産dachiarditeに、svetlozariteから見出されたと同様の双晶および構造不整を認めた。また、カナダMontreal島から、交換性陽イオンのほとんどがアルカリイオンで占められ、かつSi/Al比5.7と非常に高シリカなsodium dachiarditeが知られるに至った²³⁾。

したがって、svetlozariteはシリカ成分に富むdachiarditeと見なすことができ、独立した鉱物種

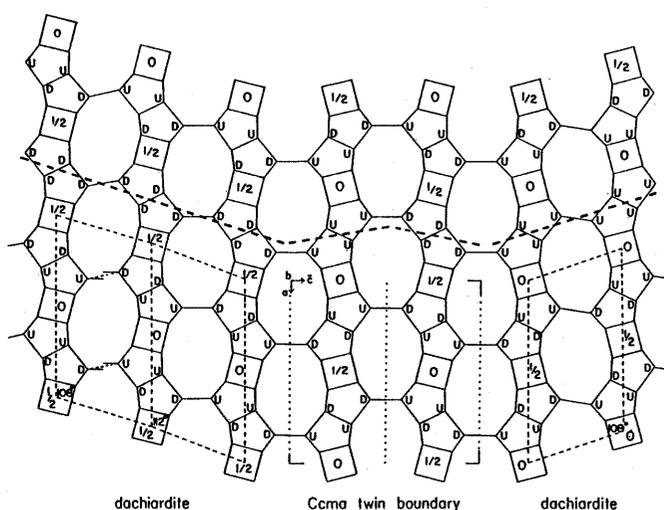


図3 svetlozariteの模式骨格構造²¹⁾

細い破線はdachiardite格子、太い破線は積層不整、点線は双晶の境界を示す。

として妥当でないと考えられる。しかし、Gellensらが研究に用いた試料は、原記載の svetlozarite と全く同一の試料であるとの保証はない。Maleyev は、svetlozarite と dachiardite との最も大きな相異として 9.24 Å 回折線の有無を強調していることから、Maleyev が用いたと同じ試料を再度詳細に検討する必要がある。

dachiardite group ゼオライトの化学組成をまとめて $\text{Si}-\text{R}^{2+}-\text{R}^+$ ダイアグラムにプロットし、図4に示す。Si/Al 比は 3.5~6.0, $\text{R}^{2+}/(\text{R}^++\text{R}^{2+})$ 比は 0.0~0.6 と広範囲におよぶ連続固溶体系が成り立つと推察される。ゼオライトの中では、phillipsite group および次に紹介する heulandite group とならび、広い固溶領域をもっている。イオン置換は、 $\text{SiNa} \rightleftharpoons \text{AlCa}$ および $2\text{Na} \rightleftharpoons \text{Ca}$ が複雑に複合した様式をとるらしい。よって sodium dachiardite の名称も適当でなく、この系は一括して dachiardite として取り扱うべきである。

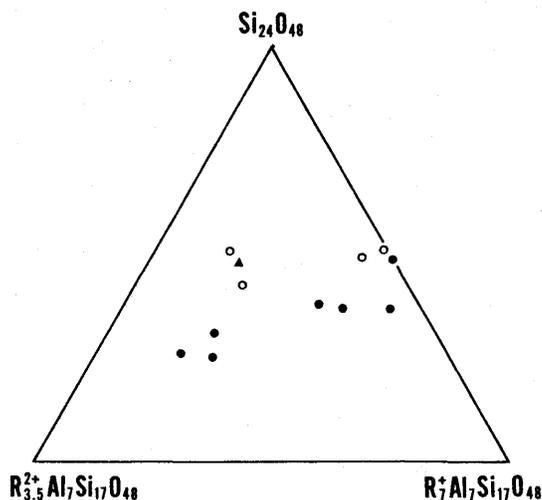


図4 dachiardite group の $\text{Si}-\text{R}^{2+}-\text{R}^+$ ダイアグラムプロット

●: dachiardite (○は 17) による),
▲: svetlozarite

dachiardite group の中で、Elba 産のものにのみ構造不整が見出されていない。この鉱物は、ペグマタイトに関係した熱水溶液起源の Cs を相当量含むことが明らかになっている¹¹⁾。Cs を含有することが、構造不整の有無は別として、他の産地のものと異なる唯一のものである。Cs イオンが、はたして dachiardite group の構造不整を規制するものであるかは、今後検討されなければならない大きな研

究課題であろう。

dachiardite と構造的に関係の深い epistilbite にも構造不整の存在が知られており²⁴⁾、またゼオライト構造の理論的研究からも dachiardite group ゼオライトに構造不整を生じる可能性が示されている²⁵⁾。この分野の研究には TEM による解析が必要であり、その技術的手法の確立も望まれる。

3. Heulandite group

heulandite は、1822 年 Brooke²⁶⁾ により新鉱物として見出されたシリカ成分に富む Ca 型ゼオライトで、一時期 stilbite と混同されていたことがある。ゼオライトの中でも、その産状が多岐にわたる筆頭であろう。すなわち、玄武岩、安山岩などの空隙中やゼオライト岩の構成鉱物そして、さらにペグマタイトの最末期生成物および流紋岩中の団塊や脈として産出し、またスカルン中、浅熱水性鉱脈中、ある種の砂岩や片麻岩中などに産し、数 cm におよぶ大きな結晶をなすことがある。単斜晶系に属し、空間群 $C2/m$ 、理想組成式は $\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, $z=1$ と表わされる。

一方 clinoptilolite は、Si/Al 比が大きく、その名が示すように、始め ptilolite (mordenite) の変種と考えられていたこともあった。ゼオライト岩の主要構成鉱物として産することが多い。形態的には heulandite に酷似し、まれに数 mm 程度の結晶も認められるが、普通は顕微鏡のサイズである。Schaller は²⁷⁾、この鉱物の化学組成は mordenite に近い値を示すが、光学的性質などによりこれを識別できることから、独立種として clinoptilolite と命名した。Hey & Bannister は²⁸⁾、clinoptilolite の X 線回折データは heulandite とよく一致することから、clinoptilolite は単にシリカ成分に富む heulandite にすぎないとし、ここに heulandite と clinoptilolite の関係についての論争が始まった。

3.1 Heulandite と clinoptilolite の関係

まず、1960 年 Mumpton²⁹⁾ と Mason & Sand³⁰⁾ により clinoptilolite の再検討がなされた。

Mumpton は、両鉱物の Si/Al 比に大きな差があり、加熱による構造の変化によっても区別できるので、clinoptilolite を独立種として再定義した。450 °C で半日、試料を加熱することにより、heulandite はその X 線回折パターンが非晶質状態を示し、clinoptilolite は構造に変化が見られないとした。この方法は、Mumpton テストとして現在も行われている。

Mason & Sandは、Mumptonが提唱した加熱処理による両者の区別は有効であるが、clinoptiloliteは交換性陽イオンとして $(Na + K) > Ca$ のものと定義した。

その後、化学組成や熱的挙動において両者の中間的性質を示す鉱物(anomalous heulandite)が多く報告されるようになり、さらに研究者により両鉱物の同定基準が異なることがあったりして、両者の関係についての論議は一層混乱した。

ここで、加熱処理によるheulandite groupゼオライトの構造変化をまとめると次の通りである。heulanditeの室温での安定構造はA相と呼ばれる。加熱時の d_{020} の値に基づいて高温相を判定する。heulanditeは、200~350℃の温度範囲においてB相へ転移するが、clinoptiloliteはその構造に変化が見られずA相の状態をとりつづける。中間型の鉱物においては、中間漸移型の高温相(I相)の出現が認められる。高温相の判別の基準となる d_{020} の値は研究者により若干異なるが、次の範囲にまとめられる^{29, 31~33})。A相： $d_{020}=9.05\sim 8.95\text{ \AA}$ 、B相： $d_{020}=8.40\sim 8.25\text{ \AA}$ 、I相： $d_{020}=8.90\sim 8.65\text{ \AA}$ 。具体例を図5に示す³⁴)。

Aliettiは³²)、厳密に加熱処理条件を定め、加熱構造変化の結果をもとに、この系の鉱物を3つのサ

ブグループheulandite type 1, type 2およびclinoptiloliteに分類した。これらサブグループを決定するための加熱による構造変化の様式は次のようである。

heulandite type 1 : 400℃加熱でB相を示し、550℃以下の加熱により構造破壊する。

heulandite type 2 : 400℃加熱でA, I, B相が見られ、構造破壊には550℃以上の加熱を必要とする。

clinoptilolite : 加熱によるB, I相への転移は認められない。

Bolesも独自に加熱構造変化を詳細に調べ、やはり3つのサブグループに分けた³⁵)。処理条件はAliettiと異なる点もあるが、実質的にAliettiの結果と同じと見なせる。Bolesの提唱した3つのサブグループGroup 1, 2, 3は、それぞれAliettiのheulandite type 1, type 2, clinoptiloliteに対応する。

化学組成に関して、Aliettiは、加熱構造変化の結果をもとに酸素数を18としたとき、clinoptiloliteはSi数7.3以上で2価の交換性陽イオンの全体に占める割合が0.4以下、heulandite type 1はSi数7.1以下で2価陽イオンの割合が0.7以上の範囲に、そしてheulandite type 2は上記2つの中間の領域に入るとした。

一方Bolesは、熱的安定性の見地からではなく、化学組成のみに基づき、骨格構造をつくるSi, Alの量比によって両鉱物を定義した。Si/Al比4.0を境界として、clinoptiloliteは4.0以上、heulanditeは4.0以下、さらに境界付近を細区分し4.0~4.5の範囲はSi-poor clinoptilolite, 3.5~4.0はSi-rich heulanditeと明示した。また、Bolesは量的に優越する交換性陽イオンを接尾辞として連記することを提案している。

Hawkinsは³⁶)、78におよぶ多数の分析値を統計学的手法により検討し、この系が5つのサブグループGroup A, B, C, D, Eに分けられると結論している。Group A, B, Cはheulandite, Group D, Eはclinoptiloliteの範疇に入

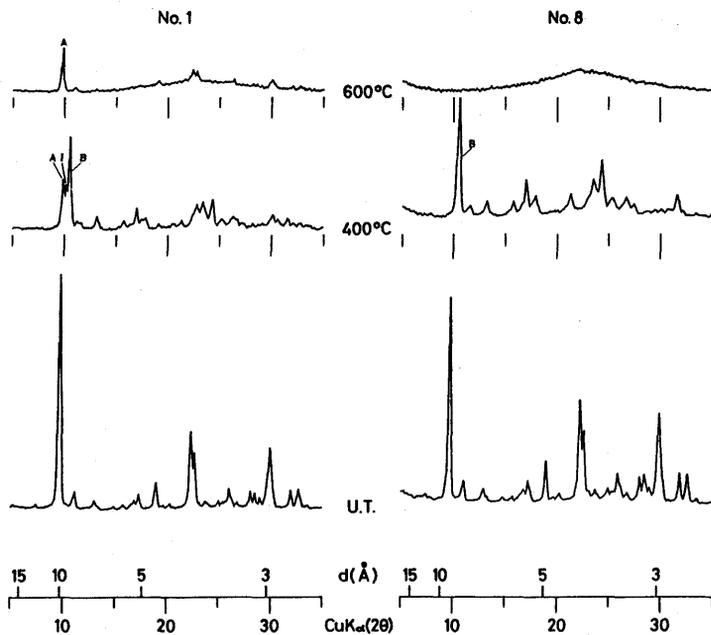


図5 heulanditeの加熱構造変化³⁴)

A, B, Iは高温相を示す。No. 1はheulandite type 2, No. 8はheulandite type 1に該当する。

る。Group AとEは、それぞれ端成分に近い heulandite と clinoptilolite にあたり、Group B, C, Dは中間型に属する。要因分析から、CaO含有量を用いた判別式を導き、これにより容易にグループ分けが可能であるとした。

これらの研究の結果、clinoptilolite と heulandite の組成に関し、両者間に不連続領域のないことが明らかとなり、後で示すように両鉱物は基本的に同構造をとることから、連続固溶体系をなすことが明確になった。

今までに報告されている分析値のうち、Balance Error が±10%以内に入り、なおかつAliettiおよびBolesの加熱処理法に準ずる方法により高温相の検討がなされているものを、 R^{2+} -Na-KおよびSi- R^{2+} - R^+ ダイアグラムにプロットし、図6, 7に示す。AliettiおよびBolesの提示した組成境界線ならびにHawkinsが導いたサブグループの推定代表値も併せて示している。

図6から、clinoptilolite は $R^{2+}/(R^++R^{2+})$ 比0.3以下の領域にのみ位置することが分かる。交換性陽イオンの量比だけを用いて、この系の鉱物を定義することはできそうにない。

図7から、Si/Al比は2.7~5.3の広い範囲をとることが分かる。AliettiおよびBolesの提示した境界は、ほぼ妥当なものといえる。しかし、Aliettiの示した中間型type 2の領域はかなり広く、またtype 1およびclinoptiloliteの一部もプロットされてしまう。Bolesの定義は、Si/Al比のみによっており、簡明である。Hawkinsの推定代値をみても、Group AからEに向いSi/Al比が一定割合で増加しているのが分かる。したがって、Si/Al比の値に基づくBolesの定義を推奨したい。さらに加熱構造変化の様式によるサブグループ名も併記すれば、この系の鉱物の性質を最もよく表わすことができると考えられる。例えば、silica-rich heulandite-K(Group 2)。鉱物種は、化学組成と結晶構造によって一義的に定義されるものである。この系の鉱物の場合、その工業利用からの要請、特に耐熱性、耐食性といった観点からも、鉱物種を特徴づける1つの指標として加熱構造変化を加えることは意義があると思われる。

化学組成変化と物理的性質との相関関係は、Si/Al比と光学的性質(光学性、屈折率)との間について認められる程度である³⁵⁾。後述するように、ゼオライトの光学的性質の測定ならびに測定値の評価に

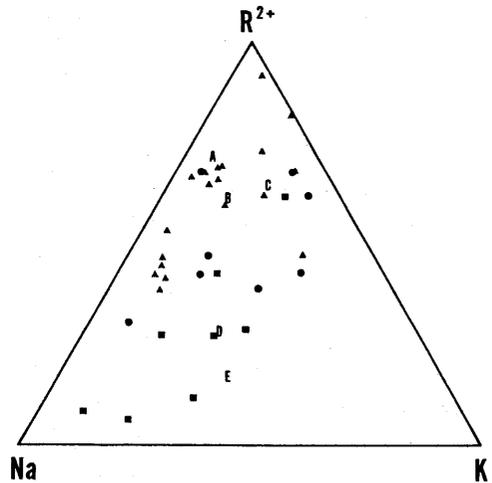


図6 heulandite groupの R^{2+} -Na-Kダイアグラムプロット

- ▲: heulandite type 1 (Group 1),
- : heulandite type 2 (Group 2),
- : clinoptilolite (Group 3),
- A~E: Group A~E³⁵⁾

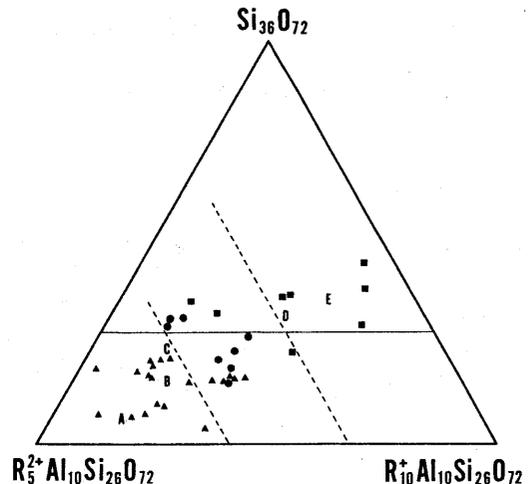


図7 heulandite groupのSi- R^{2+} - R^+ ダイアグラムプロット

実線はBolesによる、破線はAliettiによる境界。

は多くの問題がある。

化学組成変化と格子定数との相関関係については、いくつかの報告があるが、それらの結果はよい一致を見ない^{33, 35)}。

この系の鉱物は、多様な加熱構造変化を示すことから、熱分析による解析が有効な手段と考えられる。しかし、系統立った研究例は少なく³⁶⁾、今後の検討に待たれる。

3.2 結晶構造

heulanditeの結晶構造は、Merkel & Slaughter³⁷⁾、Alberti³⁸⁾らにより決定された。

6・5・4員環から構成される ac 面に平行な層状構造単位が連結し、 c 軸方向に10員環(7.05×4.25 Å)、8員環(4.60×3.95 Å)、さらに a 軸方向および a 軸と50°をなす方向に8員環(5.40×3.90 Å、5.20×3.90 Å)よりなる孔路ができています。交換性陽イオンの多くは、これら孔路の交叉部近傍の孔路中に水分子を配位し位置する。

ac 面内に孔路が多く存在することから、 b 軸方向への結合は弱く、図8に示されるように $b=0.0$ 、0.5で8員環が切れ、(010)に完全な劈開を示す。空間群は、 Cm として構造の精密化がなされたが、その後の研究で $C2/m$ がより妥当であろうと考えられている。

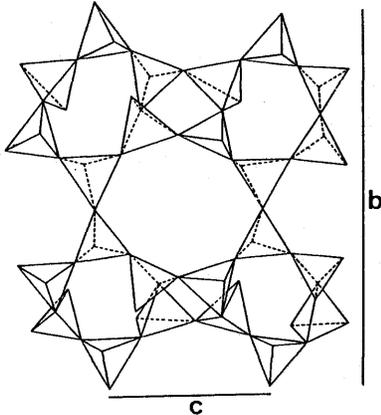


図8 heulanditeの骨格構造³⁷⁾

heulanditeの高温相(B相)の結晶構造は、Albertiにより決定された³⁹⁾。B相は空間群 $C2/m$ 、格子定数は $a=16.95$ Å、 $b=16.42$ Å、 $c=7.28$ Å、 $\beta=117.8^\circ$ である。A相からB相への転移は、A相の層状構造単位を構成する5・4員環からなるT-O鎖が部分的に回転を起こし、 c 軸方向の10員環と8員環からなる孔路がそれぞれ $[102]$ 方向と b 軸方向へ引き伸ばされるように歪むことによると考えられている(図9)。

clinoptiloliteの結晶構造解析は、Alberti⁴⁰⁾とKoyama & Takéuchi⁴¹⁾により行われた。T-O骨格構造は、heulanditeに全く一致する。Kイオンはclinoptilolite構造に特異な占有位置があり、Kイオンの存在が加熱構造変化を規制する一因になっていると推察された。しかし、Albertiは、このKイオンを c 軸方向の8員環孔路中央のC(1)サイトに、

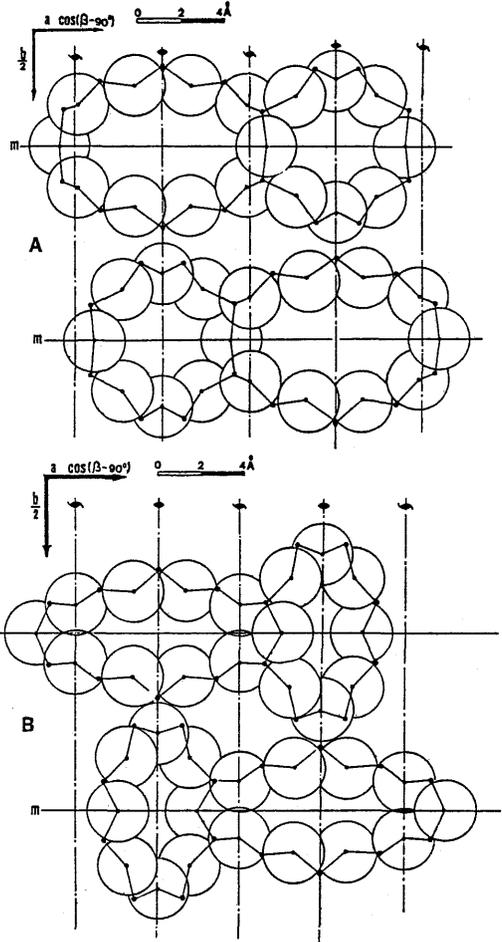


図9 heulandite A相、B相の c 軸方向の孔路模式図³⁹⁾

一方Koyama & Takéuchiは a 軸方向の8員環孔路中央のM(3)サイトと異なる位置を推定している。

最近、高温X線回折装置を用い、K型heulanditeならびにclinoptiloliteの高温下での結晶構造解析が行われ、Kイオンの存在が、heulanditeの常温型構造が高温下でも歪まない要因になっていると示唆された^{42, 43)}。

4. おわりに

ここで紹介したdachiardite groupのように非常に産出量の少ない試料や、clinoptiloliteのように結晶が微細で、かつその産状からいって不純物を取り除くことが難しい試料は、EPMAによる化学分析が広く行われ、多くの分析データが発表されるようになった。EDXの使用により定量性はよくなったものの、まだ多くの問題があり、その分析値

は慎重に評価されなければならない⁴⁴⁾。特にゼオライト分析に則した標準試料の選定、測定法、補正法の確立が待たれる。また現在、分光分析機器の進歩により、ケイ酸塩のセミマイクロの湿式分析が十分可能になってきた。原子吸光分析、ICP 発光分析による主成分、副成分の定量に加え、カールフッシャー法による μg オーダーの H_2O の分析を組み合わす方法である。試料に chemical zoning がなければ、現段階では、セミマイクロ湿式分析法が EPMA より定量性に優れていると考えられ、この分析システムの完成も期待される。

ゼオライトは、その特徴として zeolitic water をもつことから、試料処理にあたっては十分な注意を要する。例えば、光学的性質を測定するための薄片を作製する際、作製中試料に加えられる熱のために（これは主に樹脂の加熱と摩擦熱による）、ゼオライトの光学的性質が大きく変ってしまうことがある。この点は筆者も実際に経験している。加熱による光学的性質の変化は、heulandite について Slawson の詳細な研究がある⁴⁵⁾。ゼオライトの光学的性質は、化学組成や結晶構造をよく反映することから、最近とみに注目されている⁴⁶⁾。精度よいデータを得るためにも、ゼオライト試料を“生物”として扱うぐらいの細心が必要である。このことは、試料の保存、粉碎、加熱処理などについても同様である。

本稿をまとめるにあたり、早稲田大学大塚良平教授、山崎淳司氏には多くの助言を戴き、ここに感謝します。

参考文献

- 1) W. Loewenstein, *Amer. Mineral.*, **39**, 92–96 (1954)
- 2) 上田 智, 鉱物学雑誌, **16**, 455–466 (1984)
- 3) G. D'Achiardi, *Proc. Soc. Tosc. (Pisa)*, **14** (1905)
- 4) A. Alberti, *Contr. Mineral. Petrol.*, **49**, 63–66 (1975)
- 5) H. Berman, *Amer. Mineral.*, **10**, 421–428 (1925)
- 6) S. Bonatti & G. Gottardi, *Period. Mineral.*, **29**, 103–108 (1960)
- 7) G. Gottardi, *Period. Mineral.*, **29**, 183–191 (1960)
- 8) E. Galli, *Period. Mineral.*, **34**, 129–135 (1965)
- 9) G. Gottardi & W. M. Meier, *Zeit. Kristal.*, **119**, 53–64 (1963)
- 10) W. M. Meier, *Natural Zeolites* (Pergamon), 99–103 (1978)
- 11) M. Bonardi, *Mineral. Magaz.*, **43**, 548–549 (1979)
- 12) G. Vezzalini, *Zeit. Kristal.*, **166**, 63–71 (1984)
- 13) M. Fleischer, G. Y. Chao & A. Pabst, *Amer. Mineral.*, **64**, 244
- 14) T. Yoshimura & S. Wakabayashi, *Sci. Rept.* Niigata Univ., E-4, 49–65 (1977)
- 15) H. Nishido & R. Otsuka, *Bull. Sci. Eng. Res. Lab. Waseda Univ.*, **87**, 29–37 (1979)
- 16) H. Nishido & R. Otsuka, *Mineral. Journ.*, **10**, 371–384 (1981)
- 17) W. S. Wise & R. W. Tschernich, *Natural Zeolites* (Pergamon), 105–111 (1978)
- 18) E. Passaglia, *Amer. Mineral.*, **55**, 1278–1301 (1970)
- 19) M. N. Maleyev, *Zap. Vses. Mineral. Obshch.*, **105**, 449–453 (1976)
- 20) M. N. Maleyev, *Int. Geol. Rev.*, **19**, 993–996 (1977)
- 21) L. R. Gellens, G. D. Price & J. V. Smith, *Mineral. Magaz.*, **45**, 157–61 (1982)
- 22) R. Rinaldi, *Rend. SIMP*, **38**, 494 (1982)
- 23) M. Bonardi, A. C. Roberts, A. P. Sabina & G. Y. Chao, *Canad. Mineral.*, **19**, 285–289 (1981)
- 24) M. Slaughter & W. T. Kane, *Zeit. Kristal.*, **130**, 68–87 (1969)
- 25) J. V. Smith & J. M. Bennett, *Amer. Mineral.*, **69**, 104–111 (1984)
- 26) Brooke, *Edinburgh Phil. Journ.*, 6–112 (1822)
- 27) W. T. Schaller, *Amer. Mineral.*, **17**, 128–134 (1932)
- 28) M. H. Hey & M. A. Bannister, *Mineral. Magaz.*, **23**, 556–559 (1934)
- 29) F. A. Mumpton, *Amer. Mineral.*, **45**, 351–369 (1960)
- 30) B. Mason & L. B. Sand, *Amer. Mineral.*, **45**, 341–350 (1960)
- 31) I. A. Breger, J. C. Chandler & P. Zubovic, *Amer. Mineral.*, **55**, 825–840 (1970)
- 32) A. Alietti, *Amer. Mineral.*, **57**, 1437–1451 (1972)
- 33) J. R. Boles, *Amer. Mineral.*, **57**, 1463–1493 (1972)
- 34) H. Nishido & R. Otsuka, *Mineral. Journ.*, **11**, 1–14 (1982)
- 35) D. B. Hawkins, *Contr. Mineral. Petrol.*, **45**, 27–36 (1974)
- 36) 西戸裕嗣・大塚良平, 鉱物学会講演要旨集 16 (1979)
- 37) A. B. Merkle & M. Slaughter, *Amer. Mineral.*, **53**, 1120–1138 (1968)
- 38) A. Alberti, *Tschermaks Min. Petr. Mitt.*, **18**, 129–146 (1972)
- 39) A. Alberti, *Tschermaks Min. Petr. Mitt.*, **19**, 173–184 (1973)
- 40) A. Alberti, *Tschermaks Min. Petr. Mitt.*, **22**, 25–37 (1975)
- 41) K. Koyama & Y. Takéuchi, *Zeit. Kristal.*, **145**, 216–239 (1977)
- 42) E. Galli & G. Gottardi, *Acta Cryst.*, **B39**, 189–197 (1983)
- 43) Y. Kudoh & Y. Takéuchi, *Mineral. Journ.*, **11**, 392–406 (1983)
- 44) R. Rinaldi, *Proc. 6th Intr. Zeolite Confer.* (Butterworths), 570–583 (1984)
- 45) C. B. Slawson, *Amer. Mineral.*, **10**, 305–331 (1925)
- 46) 秋月瑞彦, 鉱物学雑誌, **16**, 345–351 (1983)