

《解説》

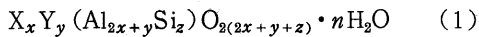
天然ゼオライトの化学組成変化

須藤 俊男

Taylor (1930)¹⁾, Hey and Bannister (1932)²⁾, Winchell (1925)³⁾, Wyart (1933)⁴⁾ の開拓的研究以来、ゼオライトの化学組成変化は、主として二つの型の同形イオン置換によって説明できることが知られている。ゼオライトの化学成分を構成する一価陽イオン(m)をNaで代表させ、二価陽イオン(d)をCaで代表させて示すと、(I) $\text{NaSi} \rightleftharpoons \text{CaAl}$, (II) $\text{Ca} \rightleftharpoons \text{Na}_2$ であって、(I)は斜長石に知られているので、斜長石型置換とも呼ばれている。この報告の趣意は化学組成変化をこれらの置換によって処理する方法と、処理した結果についての見解である。

1. 一般化学式

ゼオライトの一般化学式は、



X: 二価陽イオン群(d), Ca, Mg, Sr, Ba

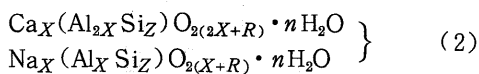
x: \sum_d (dの含量)

Y: 一価陽イオン群(m), Na, K

y: \sum_m (mの含量)

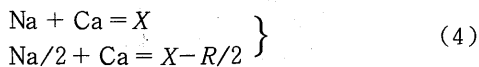
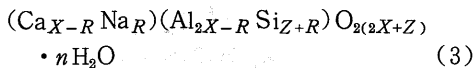
で示される。この中に生じている同形イオン置換については、いずれか一方の端成分に基づいて次のように解読することができる。以下NaまたはCaは、それぞれ一価陽イオンと二価陽イオンの代表の意味である。

Ca端成分とNa端成分はそれぞれ



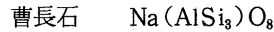
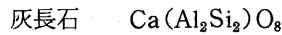
で示される。

Ca端成分に(I)の置換がRだけ生ずると、

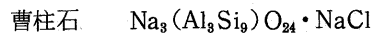
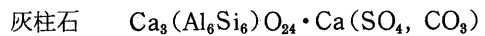


となる。ここでNa + Caは一価、二価陽イオンの総計、Na/2 + Caは一価陽イオンの含量の半分と二価陽イオンの総計という意味である。このときNa

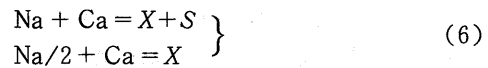
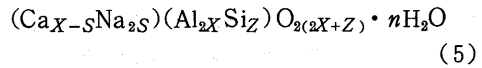
の量だけAlは減少し、Siは増大する。Ca端成分が定められればXが決まるので、Na + Caは置換度に関係なく変化しない。これに反し、Na/2 + Caは置換の進行に伴って減少し、Xとの差より置換度Rを求めることができる。(I)の型式の置換はゼオライト以外にもみられ、



はよく知られている。また、次の例がある。

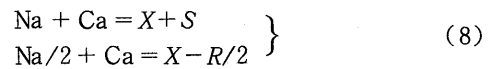
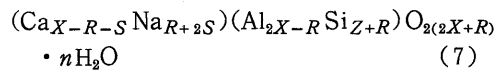


Ca端成分に(II)の型式の置換が生ずると、

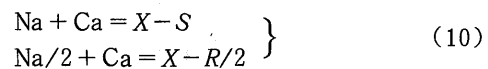
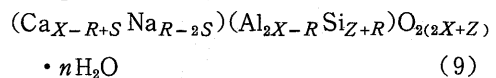


となり、AlとSiの量は変わらない。Na + CaはXより増加し、この増加量Sが置換度になる。

(I)と(II)の型式の置換が共に生ずると、(3)式は、Ca \rightarrow Na₂の置換の場合には、



また、Na₂ \rightarrow Caの置換の場合には、



となる。このときはNa/2 + CaよりRが求められ、Na + CaがXより大きい小さいかによって置換の方向が示され、Xとの差によりSが求められる。

(7)と(9)の式で、X - R - SまたはX - R + Sをxとし、R + 2SまたはR - 2Sをyとし、Z + Rをzで表わせれば(1)式になる。

Na端成分から出発して式を立てても上記と同じ方針を導くことができる。

2. 図式表示

ゼオライトの化学成分変化を見取るために、従来いろいろな図式表示が用いられているが、この変化を(I)と(II)の置換型式の組み合わせによって説明しようと試みるときは、以下に示す図式が有効である。各図式から原理的に見取ることのできる一般性は下記の通りである。

2.1 $\sum_m / (\sum_m + \sum_d) - Al / (Al + Si)$ の関係図 (A-K図と仮称) (図1, 2)

\sum_m と \sum_d はそれぞれ一価、二価陽イオンの合量である。 \sum_m とAlの代わりに \sum_d とSiを分子にとっても同じ趣意の図になる。便宜上、一価陽イオンmをNaで、二価陽イオンdをCaで代表させ、(I)の置換系列におけるNa端成分を A_n^I で、またCa端成分を A_c^I で示すと、この系列上の変化は、 $A_n^I - A_c^I$ の傾斜線の上に、たとえば $a^I, b^I, c^I \dots$ のような点で示される。各点に(II)の置換が生じると、化学成分は各点を通り縦軸に平行な直線に変化し、この変化は、(II)の置換によるCaのみの成分と、Naのみの成分の点で限られる範囲にみられる。たとえば a^I の点については、Naのみの成分点(a_n^{II})とCaのみの成分点(a_c^{II})で限られる範囲であり、 b^I, c^I, \dots の各点についても同様である。ここでは端成分として、(I)の置換系列に属する成分(A_n^I と A_c^I)を採

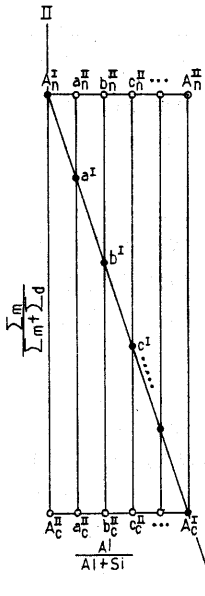


図1 $\sum_m / (\sum_m + \sum_d)$ と $Al / (Al + Si)$ の関係図 (A-K図と仮称)
記号の意味は本文参照

用している。 $a_n^{II}, b_n^{II} \dots$ また $a_c^{II}, b_c^{II} \dots$ の各点にもまた、型式上、端成分としての資格があるかどうか微妙である。もし $A_n^I - A_c^I$ 系列が完全に連続系列であるならば、上記各点は端成分としての資格を失う。もし不連続系列であって、その範囲がたとえば $A_n^I - a^I$ の範囲に限られるとして、これに(II)の置換が複合して生じている場合には、たとえば a_c^{II} の点

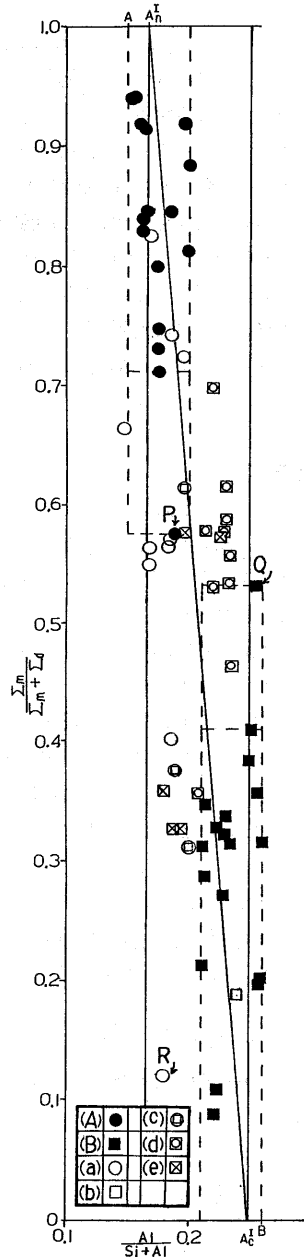


図2 clinoptilolite と heulandite の A-K図
記号の意味は本文参照

を、この複合置換系の一つの端成分として取り扱うことができるであろう。一般的に、 A_n^I と A_c^I を結ぶ線Iと、縦軸IIによる座標系を採用することによって、複合置換の結果を読み取ることができるはずである。しかしこの軸は斜交軸となり、またデータ点のばらつきが避けられないために、實際上、適当な A_n^I 、 A_c^I の点を見出すこと、また置換度を直接読み取ることも、この図では不便である。実例の表示の結果を3.3節で述べる。

2.2 $\sum_d - \sum_m - Al$ と $(\sum_m + \sum_d) - (\sum_m/2 + \sum_d) - Al$ との関係図 (m-d-A図と仮称) (図3)

(I)と(II)の置換による変化方向にそれぞれ座標軸IとIIをとる。(4)式によればI軸上の各点ごとに、特定の $b: \sum_m/2 + \sum_d$ の値が帰属し、また(6)式によれば、II軸上の各点ごとに、特定の $a: \sum_m + \sum_d$ の値が帰属する。データ点の分布範囲をみて、 $a=b$ の関係を示す区画の中から、どれが原点として適当な区画であるかを見定める。すでに述べたように、ここでは原点として、二価陽イオンについての端成分(Caで代表させてCa端成分)をとっている。したがって、 $a=b=X$ より、Ca端成分が見定められ、自動的にNa端成分がきまるわけである。しかしデータ点の分布が著しく分散している場合は、原点の選定がむずかしい。できるだけ一律に方針を立てようとするれば、次のような考えを念頭に置くことが必要である。

ゼオライト(天然ゼオライト)の結晶が結晶核として発生し、成長完成し、その後、天水、地下水、時に温泉の影響(出来上がったゼオライトが分解しない

程度)を受けながら現在に至るといふ、考え得る全過程を通じて、およそながら次のような順序が見立てられるだろうとの考えである。まずシリカーアルミナ骨格の構造と組成(主として四配位のAlとSiの比)と、一価、二価陽イオン組成とが相呼応して定着する。これら相互の対応が引き起される過程で、なお主従の順序関係があるか否かは不明であるが、陽イオン組成が、ゲル状骨格の規則的構造化、ひいては時に構造型を規制するに役立つことが知られている(火山ガラスの結晶化)。この過程で(I)の型式の置換が組成に組み込まれる。どのような組成と構造に定着するかは、物理的・化学的条件によってきまる。生成後、条件の変化に遭遇すれば、結晶表面よりゲル化に再度見舞われ、Si、Alの溶脱または付加が生じ、骨格の組成と構造にまで及ぶ変化が生ずることも考えられる。これらの過程における最終生成物の中で、基本的な構造に変化がみられないものについては、(I)の置換系列に乗るものとして取り扱うことができる。引き続いて、シリカーアルミナ骨格の組成に大幅な影響を与えないような(II)の型式の置換が生ずる。これによって(I)の系列に乗っている各種ごとに組成変化の幅が広がる。このような考えによる処理を実例で3.3節で述べる。

2.3 $(\sum_m + \sum_d) - (\sum_m/2 + \sum_d)$ の関係図 (R-S図と仮称) (図4)

$\sum_m + \sum_d$ と $\sum_m/2 + \sum_d$ の間には、一価陽イオンの合計を半分にして加えるか否かの違いしかない。またこの図の上に示されたデータ点の分布には比例関係がみられることも当然である。しかしCa端成分が分かると、(10)式により、この図の上で、(I)

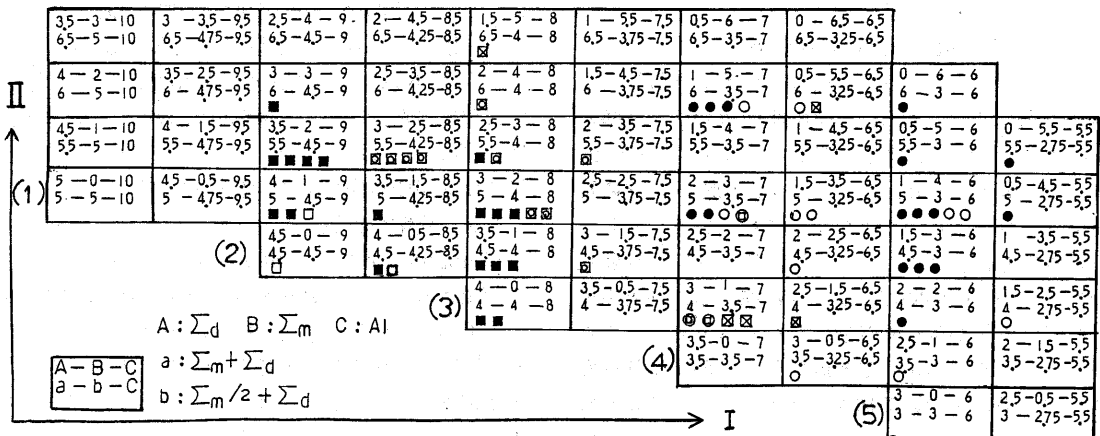


図3 $\sum_d - \sum_m - Al$ と $(\sum_m + \sum_d) - (\sum_m/2 + \sum_d) - Al$ との関係図 (m-d-A図と仮称) clinoptilolite と heulandite を示す。記号は図2に同じ。

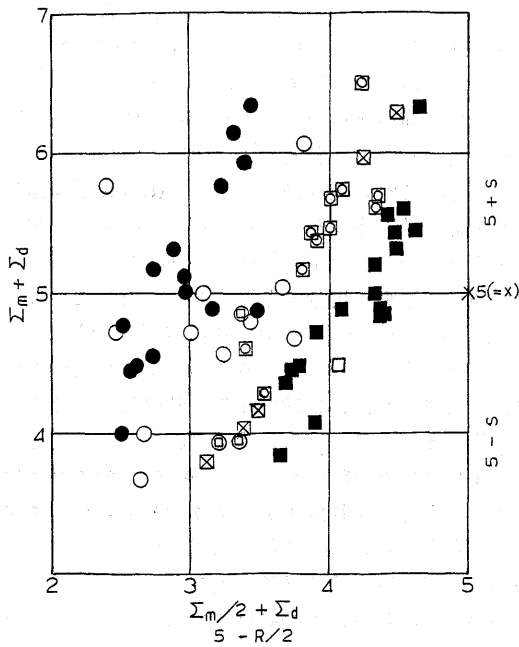


図4 $(\Sigma_m + \Sigma_d)$ と $(\Sigma_m/2 + \Sigma_d)$ との関係図 ($R-S$ 図と仮称)

clinoptilolite と heulandite を示す。記号は図2と同じ。図2のR点に対応する点は、この図の範囲を著しく越えるので省略してある。

と(II)の型式の置換度(それぞれRとS)を読むことができる。実例を3.3節に述べる。

上記の諸図を併用することにより、組成変化を(Ⅰ)と(Ⅱ)の置換型式に基づいて解析することができる。clinoptilolite と heulandite を例にとって以下に述べる。

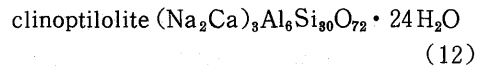
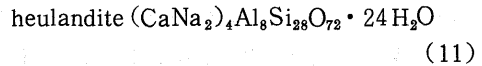
3. heulandite と clinoptilolite

これら両ゼオライトの構造はきわめて近似している。いずれにおいても、単位胞組成は O_{72} を基準として示され、化学式数 $Z=4$ である。従来、heulandite は clinoptilolite に比べて、二価陽イオンに富み、シリカに乏しいことが指摘されているが、これら以外にも、各ゼオライトに無視できない組成変化があり、両者の中間種とか、互に他方の類種と指摘されている例が少なくない。これら各ゼオライトならびに両者を結ぶような組成変化を、前項に述べたイオン置換に基づいて検討すると次に述べるような結果が得られる。

3.1 従来示されている一般化学式

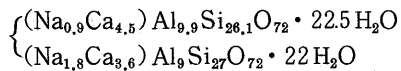
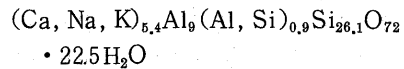
O_{72} として示すと、水分子数については一律でな

いが、近年、

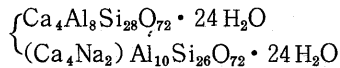


の式に落ち着いている。一価陽イオンはNaで、また二価陽イオンはCaで代表させてある。(Ca, Na₂)は元来、酸化物の形で列記した式をそのまま簡素化した場合の表示に過ぎないものと考えられる。しかし研究史をみると、これら両ゼオライトのいずれにおいても、化学組成の変化幅が無視できないことが知られていて、これに対応して組成幅を持つ化学式が一部で提示されている。以下、化学式はすべて O_{72} に基づいて比較する。

heulandite については、たとえば、



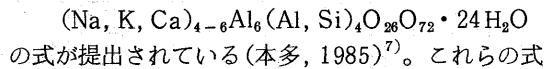
Winchell (1925)³⁾



Bragg (1937)⁶⁾

のような式が示されている。これらの式のいずれにも、(11)式に比べて、Alは8よりも大きく、一価、二価陽イオン含量は4よりも大きい変化幅が示されている。この中でWinchellの式の構成は、ゼオライト全般の化学組成変化が、(Ⅰ)の置換型式で説明できる、という考えに基づいている。

clinoptilolite の研究史は heulandite より短かいが、その中でMumpton (1960)⁶⁾ は $\text{SiO}_2: 8.5\sim 10.5$ の変化幅を示し (O_{72} で換算すると $\text{Al}_{6.9\sim 5.8}$)、また



の式が提出されている(本多, 1985)⁷⁾。これらの式はいずれも(12)式に比べて、Alは6よりも大きく、陽イオン組成も増大する変化を示している。

3.2 化学分析値

clinoptilolite または heulandite のいずれかとして記載されている多数の報文中より、clinoptilolite について16例^{8, 9, 14)}、heulandite について18例^{8, 9, 14, 15)}の化学分析値を参照した。これらを選び出すにあたっては、(a)天然ゼオライトであって、人為的なイオン交換処理は行なわれていない、(b)純粋な試料とみなされる、(c)単結晶構造解析が行なわれている、(d)加熱変化が700℃以上までの温

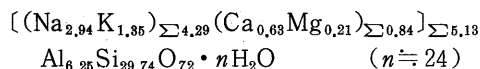
度範囲にわたって十分検討されている, などの諸点を考慮した。すべてを O_{72} を基準とし, 換算して比較すると, 変化幅は,

	clinoptilolite	heulandite
Na	1.76-5.07	0.04-1.56
K	0.60-1.88	0.20-1.23
Σ_m	2.81-5.83	0.36-3.36
Ca	0.19-1.90	1.51-3.56
Mg	0.00-0.56	0.04-1.36
Σ_d	0.31-2.07	2.96-3.92*
Al	5.49-7.18	7.44-9.36
Si	28.94-30.50	26.48-28.20
$\frac{\Sigma_m}{\Sigma_m + \Sigma_d}$	0.58-0.94	0.09-0.53
$\frac{Al}{Al + Si}$	0.15-0.20	0.21-0.26

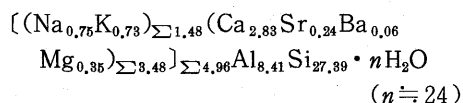
* Sr, Ba を含む。

平均化学式は(試料数による平均値)

clinoptilolite



heulandite



これらの式より, heulandite における Sr, Ba の存在, また clinoptilolite では Al が 6 より多く, heulandite では 8 より多い変化幅を無視することはできない。

3.3 図式表示

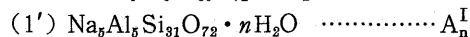
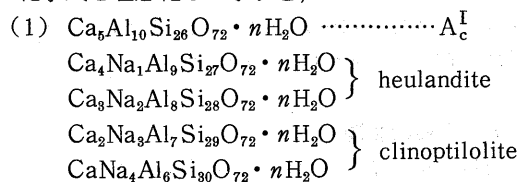
前項で参照した化学成分を A-K 図(図 2), m-d-A 図(図 3), R-S 図(図 4) 上に示した。clinoptilolite を ●印で, heulandite を ■印で示してある。まずこれらの印のデータ点を通じて 図 2~4 をみていただきたい。

図 2 において, データ点の分布は, ほぼ図 1 の一般図より予想された通りである。各ゼオライトの組成変化範囲を破線で囲むと, これら区画の区分は明瞭である。特に各区画の端部にあるデータ点(P, Q)を除くと, これら区画の区分は一層明らかになる。図 1 の一般図上で考えられた基本軸 (A_n^I と A_c^I を結ぶ I の軸) は, 図 2 上で AB の線になるようにみえる。しかし, A, B 各点そのものの示す組成は単純でなく, したがって端成分としては適切でなく, このことと, データ点のばらつきを併せ考えると,

AB 線の意味が正しいかどうか不安である。なおこの図より, clinoptilolite と heulandite の Al はほぼそれぞれ 6~7, 8~9 の間にあることが分かる。

図 3 上におけるデータ点については, 一般論で述べた通り, 各区画内の組成と全く一致する意味ではなく, 最も近いデータ点を各区画ごとに集めて示したものに過ぎない。clinoptilolite と heulandite を通じて Al の変化範囲が 6~9 であることを考慮し, 一般論で述べた考えに立つと, (1), (2), (3), (4) などの各区画から出発する (I) 型式の置換系列(横軸 I に平行)の中で, (1) の区画から出発する系列が, これら両ゼオライトの化学組成変化を統一視する上で適当であろう。いうまでもなく, これは化学組成変化を型式的に統一表現する場合のことであって, 両ゼオライトが共に(1)の区画内に示されてある組成から生成される, というような成因的な意味は全くない。

(1)-(1') で示される (I) 型式置換系列の上で ((1') の区画は図では省略してある), 両ゼオライトの化学式を理想化して示すと,



データ点は上記の両ゼオライトの式をすべて包含している。したがって heulandite では Al_8 に限定できず, 古く Winchell (1925), Bragg (1937), Dana (1932) によって示された諸式もまた無視できない。また clinoptilolite では Al_6 に限定できず, Mumpton (1960), 本多 (1985) の式に一般性がみられる。(1) と (1') の区画内に示された組成をそれぞれ A_c^I , A_n^I として 図 2 に示す。これによって, 図 2 を 図 1 の一般図に対応させてみるができる。(II) 型式の置換が複合して生ずることによる組成変化は, 図の II 軸に沿ってみられる化学式の変化に示される。

図 4 より置換度 R と S を見積ることができる。ここでは $Ca_5Al_{10}Si_{26}O_{72} \cdot nH_2O$ を基準としたので $X=5$ である。横軸上の読みより R が求められる。縦軸上の読みでは, 5 の点を基準とし, 5 よりの増加分 S より, (II) の置換型式による $Ca \rightarrow Na_2$ の置換度が求められ, 減少分 S より $Na_2 \rightarrow Ca$ の置換度が求められる。

3.4 類種, 中間種その他

多数の文献の中より次のような内容の報告にみられる化学分析値を参照した。(a) clinoptiloliteとしての報告であるが, 加熱変化について詳細に検討されていないか, または不明^{16~18)}, (b) heulanditeとしての報告であるが, (a)と同様の内容のもの¹⁹⁾, (c) clinoptiloliteとしての報告であるが, 化学組成または熱的性質の上で, 標準を越える変化が指摘され, これと関係して, 時に, heulanditeの類種とか, heulanditeとの間の中間種という意味の記載語で表現されている例^{9, 20~22)}, (d) heulanditeとしての報告であるが, (c)と同様の内容の例⁹⁾(ただしAlietti (1972)の heulandite type 1 (標準), または標準から逸脱した type 2であることが認められるが, 多くの鉱物学的性質を精査された結果より, clinoptiloliteとの間の中間性が指摘されている例²³⁾は, 便宜上, ここに含めた), (e) heulandite type 2 (Aliettiのデータのみを含む)。

上記各例の組成をそれぞれ異なった記号で図2, 3, 4上に示す。これらのデータ点は, (a)(b)を除けば, 概して clinoptilolite, heulanditeの各区画外に分布することが図2, 4に示されている。

4. 今後の問題

天然ゼオライトについて近年みられる一つの研究動向は, 各種類について設定された枠を越え, 異なった種類の間を橋渡しするように広がっている化学組成変化の問題にみることが出来る。しかしこのような変化によって時に記載でも混乱が生じている。本報告は, (I)と(II)の二つの型の置換系列に基づいて, 複雑な組成変化を整理表示する方法を示し, 例として clinoptilolite-heulanditeに適用した結果である。これによれば, これら両ゼオライトは, 基本的には, (I)の置換系列に乗せることができ, 端成分としては, $\text{Ca}_5\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72} \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_5\text{Al}_5\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ が想定できる。さらに各ゼオライトについて許容される組成変化のみならず, 許容範囲を越える変化をも含めずべてが, (I), (II)の両置換系を示す座標系の網の上に乗せることができる。この方法は他のゼオライトについても広く適用できる。詳細はここでは省略するが, 筆者の計算によれば, 大要次のようである。Mordeniteは主として(I)の系列に乗せることができ, (II)の系列に乗る部分は目立たない。Laumontite, chabazite-herscheliniteはいずれも(I)と(II)の複合置換系の網の上に

記載されるが, 前者ではCaの多い組成範囲に限られ, 後者では, なおデータ点が不足している。Analcite-wairakiteでは他と多少趣を異にし, (I)の系列に乗る部分は, 各ゼオライト固有の組成範囲に限られ, (II)系列で整理できる部分もきわめて限られている。

ここで主として今後の問題になると思われる重要な事柄を指摘しておく必要がある。それは上に述べたような置換系列に基づく化学組成変化の処理は, あくまで一つの方法であって, 必ずしも事実の解釈に通ずるものではない, という疑問である。いうまでもなく, 置換系列に立つ観点には, 試料の均質性が前提になる。異種鉱物間の中間性が, 累帯構造を持つ微粒子集合体によって説明されている例があり (Shepard, 1961)²⁴⁾, また analcite-wairakiteのEPMAによるライン分析の結果, 10~100 μm の範囲内でも, 特記すべき組成変化が認められるという情報を伝えている報告もある²⁵⁾。今後特に類種とか中間種と呼ばれる例については, 微粒子の均質-不均質についての分析検討が重要であろう。

5. あとがき

この報告の骨子の部分は, かなり古く, 「四配位Alの鉱物学的問題」と意図した筆者の記録の一部である。(a)アルミニウムの両性と, それに関連する四面体配位体(酸素に対する)の生成, (b)ケイ酸ゲルの生成と結晶化とそれらに伴う四面体Alの固溶度と限界, (c)ケイ酸と, 四面体, 八面体Alの相互比率などに関する問題である。これらをコロイド化学, 酸-アルカリ論よりみて, ケイ酸塩鉱物生成時の, 主として化学的状態を考えてみたいという興味からである。未だ全体をまとめる機をみないが, 化学式についての本報告も, 上のような興味につながっている。どのような化学的生成状態が意味されるかについては別途報告したい。

産業医学研究所の神山宣彦博士より, 栃木県大谷産 clinoptiloliteの新しい詳細なデータを提供していただいた。この試料のデータは別報される予定であるが, ここに厚くお礼申し上げる。

文 献

- 1) W. H. Taylor (1930): *Z. Krist.*, **74**, 1.
- 2) M. H. Hey and F. M. Bannister (1932): *Miner. Mag.*, **23**, 51, 243.
- 3) A. N. Winchell (1925): *Amer. Miner.*, **10**, 88, 112, 145, 166.

- 4) J. Wyart (1933): *Bull. soc. franc. miner.*, **56**, 81.
- 5) W. L. Bragg (1937): *Atomic Structure of Minerals*, Cornell University Press, New York.
- 6) F. A. Mumpton (1960): *Amer. Miner.*, **45**, 351.
- 7) 本多朔郎 (1985): *粘土の事典*, p.164, 朝倉書店.
- 8) A. Alietti (1972): *Amer. Miner.*, **57**, 1448.
- 9) J. R. Boles (1972): *Amer. Miner.*, **57**, 1452.
- 10) W. S. Wise, N. J. Nokleberg and M. Kokinos (1969): *Amer. Miner.*, **54**, 887.
- 11) K. Koyama and Y. Takéuchi (1977): *Z. Krist.*, **145**, 216.
- 12) T. Sudo, T. Nishiyama, K. Chin, and H. Hayashi (1963): *J. Geol. Soc. Japan*, **69**, 1.
- 13) B. Mason and L. B. Sand (1960): *Amer. Miner.*, **45**, 341.
- 14) H. Minato and M. Utada (1971): U.S.-Japan Seminar "On the origin and mineralogy of sedimentary zeolites in the circum-Pacific region".
- 15) A. B. Merkle and M. Slaughter (1968): *Amer. Miner.*, **53**, 1120.
- 16) R. A. Sheppard and A. J. Gude, 3rd (1982): U.S. Geol. Surv. Open-File Rept. **82-969**, 16.
- 17) H. Minato and M. Aoki (1978): *Sci. Pap. Coll. Gen. Edu. Univ. of Tokyo*, **28**, 205, **29**, 63.
- 18) H. Minato, M. Aoki, A. Inoue and M. Utada (1980): *Sci. Pap. Coll. Gen. Edu. Univ. of Tokyo*, **30**, 67.
- 19) T. Wada's Minerals of Japan.
- 20) 湊 秀雄, 高野幸雄 (1964): *粘土科学* **4**, 12.
- 21) M. Utada and H. Minato (1969): *Miner. J.*, **6**, 57.
- 22) H. Minato and M. Utada (1970): *Amer. Chem. Soc., 2nd Int. Conf. Mol. Sieve Zeol., Worcester, Mass*, 533.
- 23) H. Nishido and R. Otsuka (1982): *Miner. J.*, **11**, 1.
- 24) A. O. Shepard (1961): U.S. Geol. Surv. Prof. Pap. **424-C**, C320.
- 25) 吉村尚久, 中島和一, 高島 勲 (1978): *地球科学*, **32**, 151.