研究報文

輝沸石と斜ブチロル沸石の化学処理と加熱変化について

Chemical composition and thermal behavior of
heulandite and clinoptilolite

湊 秀 雄 (Hideo Minato)*

歌 田 実 (Minoru Utada)*

Abstract: Clinoptilolite has been thought a zeolite which resembles to heulandite in crystal structure and is more alkalic in chemical composition. Clinoptilolite and heulandite are usually distinguished in their thermal behavior. By our present investigation, calcium rich clinoptilolite is proved to exist and its maximum value of $\text{Ca (+Mg)}/\text{Na+K}$ attains to approximately 1/2. Consequently clinoptilolite is classified into three types; i.e. K-rich type, Na-rich type and Ca-rich type, by chemical composition. Following ion exchanges are supposed to take place.

Destruction of crystal structure of each type by heating treatment is also investigated. The Ca-rich type is destructed by heating at 400°C, and the Na-rich types at 600°C, for 4 hours, respectively without transforming into "heulandite B". The difference of destructive temperature is possibly caused by different ion ratio of Al/Si in their frameworks. Usually Ca-rich type is easily destructed, for it is also Si-poor as a result of the ion exchange $\text{CaAl} \rightarrow (\text{Na, K}) \text{Si}$.

1. 序 言

“斜ブチロル沸石”は続成作用初期のステージに火山ガラスの交代又はガラス粒間の沈澱物として、極めて普遍的に生成するため注目を集めている鉱物である。そして、これは鉱物学的に輝沸石と近縁であるとされており、化学式はともに、 $(\text{Ca, Na}_2) [\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と表わされてきた。

“斜ブチロル沸石”の名称は、1932年 Schaller が Hoodoo (北西ワイオミング) の風化玄武岩中の鉱物に対し、新鉱物として提唱したものである。これは、すでに 1890年 L. V. Pirson によりモルデン沸石として記載されていたものである。その後 Hey と Banister (1934) は X 線的研究の結果、“斜ブチロル沸石”は結晶構造上輝沸石に最も類似して

* 東京大学教養学部地学教室

(昭和 43 年 8 月 17 日受理)

いることを明らかにした。更に, Coombs (1954), Ames, Sand, と Goldich (1958), Mason と Sand (1961) や Mumpton (1961) などの研究によつて化学成分, 光学的性質などの両者の関係が徐々に明らかになつてきた。これらとその後の多数の研究の結果をまとめると次のようになる。

i) 産状: 斜ブチロル沸石は堆積岩中の火山ガラスの交代又は空隙に沈澱し, いわゆる, 続成作用により生成する。確実に後マグマ作用 (post-magmatic) や熱水作用 (hydrothermal) によって生成したものはまだ認められていない。一方, 輝沸石は堆積岩中にも生成するが, 玄武岩質や安山岩質の岩石の晶洞や熱水脈に多く産する。

ii) 光学的性質: 斜ブチロル沸石は産状からみて結晶が大きく発達することが稀で, ほとんどは隠微晶質のため光学的性質に関する記載はきわめて乏しい。この屈折率の平均は 1.484 より低いものに対し, 輝沸石のそれは 1.488 より高い。

iii) 化学成分: 両沸石の分析値を比較すると, 斜ブチロル沸石はより高アルカリ (Mason と Sand, 1961), かつ, 高シリカ型 (Hey と Banister, 1934) であることが特徴的である。この結果から次のような置換関係が考えられている。

しかし, 実際に天然でそれぞれの置換がどこまで行われるかは殆んどわかっていない。この点のあいまいさのために, 両者が全く別種のものであるか, 連続固溶体の両端成分であるか, あるいは同一鉱物種の単なる陽イオン交換体であるかが明らかでない。

iv) 結晶構造: 両者は結晶構造上類似性が強い。無処理試料における X 線粉末回折結果に決定的な差はなく, Mumpton (1961) により主張された輝沸石の (0k0) が強く出る傾向は試料調整の際, より定方位になり易いためと考えられる。しかし, 熱処理の結果には本質的に重要な差異があらわれる。即ち, 輝沸石は 250°~300°C の加熱により, “輝沸石 B” に転移することが知られて居り, 示差熱分析では吸熱反応として, X 線粉末回折では (020) の d-spacing の収縮をはじめとして回折線の変化があらわれる。“斜ブチロル沸石” は B 型への転移は認められず, 示差熱分析で 150°~400°C にわずかな吸熱ピークが出る程度である。また, 両者は加熱による結晶破壊温度に差があり, 輝沸石は 500°C 加熱で X 線粉末回折線がほとんど消滅するのに対し, “斜ブチロル沸石” はより高温加熱 (カルシウム型とナトリウム, カリ型では温度が異なる) で消滅する。筆者らは加熱により B 型に転移しないものを斜ブチロル沸石, 転移するものを輝沸石として区別し, 両者の化学成分と熱的性質の関係を明らかにするため次のような実験を行なった。

I. 輝沸石, 斜ブチロル沸石 (カルシウム型, カリ型, ナトリウム型, 中間型) の加熱変化。

II. Ca 型斜ブチロル沸石の化学処理 (i. NaCl 溶液処理, ii. CaCl₂ 溶液処理) と加熱変化。

III. Na 型輝沸石の化学処理 (i. CaCl₂ 溶液処理, ii. NaCl 溶液処理) と加熱変化。

2. 輝沸石及び斜ブチロル沸石の加熱変化

この実験に用いた輝沸石及び斜ブチロル沸石は次のとおりである。

- A. 輝沸石：東京都父島産（桜井欽一氏恵与）玄武岩晶洞の美晶
 - B. カルシウム型斜ブチロル沸石：島根県石見太田市静間産。石英安山岩質凝灰岩の火山ガラスを交代
 - C. 中間型斜ブチロル沸石：同上
 - D. カリ型斜ブチロル沸石：山形県米沢市板谷産 酸性凝灰岩の火山ガラス 交代
 - E. ナトリウム型斜ブチロル沸石：秋田県山本郡ニツ井産，同上，及び空隙の沈澱物
- これらの化学組成は，Ca (+Mg)，Na, K のイオン比によって第1図に示した。
各試料の粉末を透明石英ガラス製サンプルホルダーに水に湿して張りつける*。このよ

第1図. 輝沸石及び斜ブチロル沸石の Na, K, Ca (+Mg) のイオン比。
C₁ 静間産カルシウム型斜ブチロル沸石，C₂ 静間産中間型斜ブチロル沸石，C₃ 父島産輝沸石，C₄ 板谷産ナトリウム斜ブチロル沸石，C₅ ニツ井産ナトリウム型斜ブチロル沸石，K₁ 郡山産カルシウム型斜ブチロル沸石（非処理），K₂ 同（NaCl 処理物），K₃ 同（CaCl₂ 処理物），M₁ 久万産輝沸石（非処理），M₂ 同（NaCl 処理物），M₃ 同（CaCl₂ 処理物）。

* 同一試料を用いて実験を行ない，各加熱温度におけるホルダーへの充填の相違による影響のないX線回折像を得るためである。

うに調製した試料を同時に電気炉中に保持し、目的温度において加熱する。加熱した試料はデシケーター中にて放冷した後 X 線計数記録装置により記録する。

このような方法により実験を行なった結果を第 2, 3 図に示す。これから明らかなように、輝沸石に特徴的な性質は 300°C において 4~6 時間の加熱により B 型への転移が認められ X 線回折像が $9.0\sim 8.9\text{\AA}$ より $8.8\sim 8.7\text{\AA}$ に著しく変化する現象が明瞭である (第 2 図)。一方この転移は“斜ブチロル沸石”においては明らかなでないで、この性質を利用して両種の相違を判定することが可能である。この問題の詳細に関しては別報により報告する計画である。“輝沸石”に関し第二の特徴的な性質は、X 線粉末回折図 (第 2 図) に示したように $400\sim 450^{\circ}\text{C}$ 程度の低温加熱によつて結晶構造がほとんど破壊されることである。ただしこの性質は輝沸石にのみ認められるものではなく、前述の区別により B 型に転移しないため“斜ブチロル沸石”とされる種の一部にも見られる性質である。すなわち島根県石見太田市静間産試料 (C_1) および鹿児島県郡山産試料 (K_1)、(湊・歌田, 1968) などにおいては 450°C 加熱ですでにその構造破壊が認められる。これに対し典型的“斜ブチロル沸石”である、 C_6 , C_4 試料では B 型転移をしないことはもちろん、 600°C 以上まではほとんど構造破壊が認められない。すなわち“斜ブチロル沸石”の中でカリウム+ナトリウム及びシリカの含有量の高い種は構造破壊の温度が高く、 $600\sim 700^{\circ}\text{C}$ であるが、カルシウム+マグネシウムの高くシリカの低い種ではその温度が $400\sim 500^{\circ}\text{C}$ と、明らかな差違が認められる。この相違はそれぞれのもつアルカリとアルカリ土類の含有量の相違というよりも結晶骨組 (framework) 中のシリカとアルミナの比の相違にもとづいていと推定される。

3. 郡山産斜ブチロル沸石の化学処理と熱的性質

鹿児島県郡山産斜ブチロル沸石はモルデン沸石を混在するアルカリ土類金属に富む種であることが明らかである (湊・歌田, 1968)。すでに述べたとおりそのアルカリ土類金属の一部は交換性陽イオンであり、比較的容易にイオン交換を行なう可能性があると推定される。そのため次に述べるような二段の化学処理を行なつた。

i) 原試料 (K_1) $\rightarrow$ NaCl 溶液処理 $\rightarrow$ ナトリウム型斜ブチロル沸石 (K_2)

処 理 条 件

処 理 試 料	約 2g.
NaCl 溶 液	5% 水溶液, 100cc
処 理 温 度	室温 ($10\sim 15^{\circ}\text{C}$)
処 理 時 間	24 時間
処 理 圧 力	1 気 圧

処理後濾紙にて吸引濾過, 水洗 5 回

ii) ナトリウム型斜ブチロル沸石 (K_2) $\rightarrow$ CaCl_2 溶液処理 $\rightarrow$ カルシウム型斜ブチロル沸石 (K_3)

処 理 条 件

処 理 試 料	約 1g
CaCl_2 溶 液	5% 水溶液, 50cc, 沈澱発生防止のため HCl
	(1:1) 1 滴添加

第2図 郡山産斜ブチロル沸石のX線回折図。

a (左上), 斜ブチロル沸石のX線回折図 (室温)

K-1 非処理試料, K-2 NaCl 処理物, K-3 CaCl_2 処理物

b (右上), 郡山産斜ブチロル沸石のX線回折図 (300°C 加熱, 4 時間)

c (右下), 郡山産斜ブチロル沸石のX線回折図 (400°C, 4 時間)

以下 i) の場合と同様

なお処理に使用した試料は濾過の便を考え 65~100 メッシュの粒度のものをを用いた。

原試料および二種の処理物の化学分析の結果を第1表に示す。その結果より、少なくとも次の二種の置換が行なわれていることが明瞭である。

1. $(\text{Ca}, \text{Mg}) \rightleftharpoons 2 (\text{Na}, \text{K})$

2. $(\text{Ca}, \text{Mg}) \text{Al} \rightleftharpoons (\text{Na}, \text{K}) \text{Si}$

2 の置換の一端を示すために各試料の Si/Al の値を同表に附記した。

次いで三種の試料を前項に述べたように透明石英ガラス板製のサンプルホルダーに付着させ 100°C おきに各温度に 5 時間の加熱を行なってその構造破壊の状態を検討した。その結果は X 線粉末法の自記記録チャート (Cu $K\alpha$ 線使用, 2θ 5~40°) を用いて図示し

第 1 表 鹿児島県郡山産斜プロチロル沸石 および 化学処理物の化学分析表

	原 試 料		NaCl 液処理物		CaCl ₂ 液処理物	
	Wt. %	Mol. prop.	Wt. %	Mol. prop.	Wt. %	Mol. prop.
SiO ₂	63.30	1.054	63.18	1.052	63.65	1.059
TiO ₂	0.05	0.002	0.04	0.002	0.02	0.001
Al ₂ O ₃	14.26	0.146	12.92	0.120	14.45	0.142
Fe ₂ O ₃	0.74	0.005	0.69	0.004	0.97	0.006
MnO	tr.		non.		non.	
MgO	1.05	0.026	0.33	0.008	0.20	0.005
CaO	3.25	0.058	0.83	0.014	2.63	0.047
K ₂ O	2.70	0.029	2.05	0.022	1.69	0.018
Na ₂ O	0.85	0.014	3.98	0.064	1.20	0.019
H ₂ O (+)	7.80	0.433	7.75	0.430	8.97	0.598
H ₂ O (-)	6.30	0.350	8.02	0.445	6.18	0.343
Total	100.30		99.79		99.96	
Si/Al		3.6		3.9		3.6

(1967 年 湊分析)

註：CaCl₂ 液処理物とは原試料の NaCl 液処理物を CaCl₂ 液にて再処理した試料である。

た (第2図)。それによると原試料と、105°C、200°C および 300°C 加熱試料においては相違が認められないことが明らかである。しかるに 400°C 加熱試料においてはカルシウム型である原試料と CaCl₂ 液処理を行なったカルシウム型試料においては結晶状態の破壊が明瞭であることが認められ、NaCl 液処理物である Na 型試料においてはその破壊の程度は微弱である。その傾向は 500°C 加熱試料においても認められ、600°C 加熱試料についても同様である。さらに 700°C 加熱試料において初めて三試料ともに斜プロチロル沸石の結晶状態の破壊がほぼ完了する。この加熱温度において、まだ残存する回折線が認められるがこれは混在するモルデン沸石のものである。モルデン沸石においてはこの加熱温度では結晶状態の完全な破壊にまで到達しない (須藤俊男他, 1963)。以上の結果は化学処理によってナトリウム型、カルシウム型とした試料においても、その加熱による結晶状態の破壊は天然産のカルシウム型、アルカリ型試料の性質と全く同一の傾向を示すものであることが明らかとなった。ただしナトリウム型の場合には化学処理物の方がその破壊温度が幾分低い傾向を示している。

4. 久万産輝沸石の化学処理と熱的性質

比較的アルカリの多い輝沸石について郡山産斜プロチロル沸石の場合と同じ化学処理を行なった。この輝沸石は愛媛県上浮穴郡久万町横野川附近の石英安山岩岩脈の晶洞中に産す

第 2 表 久万産輝沸石および化学処理物の化学分析表

	原 試 料		NaCl 液処理物		CaCl ₂ 液処理物	
	Wt. %	Mol. prop.	Wt. %	Mol. prop.	Wt. %	Mol. prop.
SiO ₂	56.16	0.935	56.06	0.933	57.01	0.949
TiO ₂	0.01	0.000	tr.		tr.	
Al ₂ O ₃	15.64	0.153	16.07	0.158	15.79	0.155
Fe ₂ O ₃	0.40	0.003	0.60	0.004	0.52	0.003
MnO	tr.		non.		non.	
MgO	1.00	0.025	0.58	0.014	0.21	0.005
CaO	7.05	0.126	6.51	0.116	7.65	0.136
K ₂ O	1.70	0.018	1.11	0.012	0.88	0.009
Na ₂ O	1.09	0.018	2.76	0.045	0.52	0.008
H ₂ O (+)	11.52	0.639	11.11	0.617	11.15	0.619
H ₂ O (-)	6.20	0.344	5.04	0.280	6.46	0.359
Total	100.77		99.84		100.19	
Si/Al		3.1		3.0		3.1

(1968 年浸漬分析)

註：CaCl₂ 液処理物とな原料試の NaCl 液処理物を CaCl₂ 液にして再処理した試料である。

る美晶であり、産地の詳しい報告は石橋 (1968)* によってなされている**。

その結果は第 2 表に示した。これによると NaCl 処理により Ca は Na と交換し、CaCl₂ 処理により再び Ca に交換されたことが明らかである。しかし Si/Al 比はほとんど変化なく、CaAl→NaSi 型の交換は行なわなかったと考えられる。この点は前項で示した郡山産斜プロチロル沸石と比べ本質的な差異であろう。

未処理の試料 (M₁)、NaCl 処理物 (M₂)、CaCl₂ 処理物 (M₃) の加熱変化の結果を第 3 図に示した。300°C 加熱 (5 時間) ではいずれも輝沸石 B 型のパターンを示し、400°C ではほとんど構造は破壊される。しかし、三者の間に本質的な差異は認められない。

5. 結 論

以上の結果をまとめると、

(I) 二段の化学処理により斜プロチロル沸石は $\text{Ca} \rightleftharpoons 2\text{Na}$ と $\text{CaAl} \rightleftharpoons \text{NaSi}$ の二種類の置換をするのに対し、輝沸石は前者のみの置換を行なうようである。この問題は更に条件をかえて実験を行なっているので、結果は別報で報告する。

(II) 両者の熱的性質には明らかに差異がある。すなわち、第 1 図に示したように Ca

* 1968 年 6 月 日本鉱物学会にて発表。

** 輝沸石結晶に二種があり、空隙に面し美麗結晶が群生する場合と空隙を結晶が充している場合とがある。実験には後者を用いた。

第3図 久方産輝沸石のX線回折図.

- a (左上), 輝沸石 (非処理) の加熱変化を示すX線回折図
 b (右上), 輝沸石 (NaCl 処理物) の加熱変化を示すX線回折図
 c (左下), 輝沸石 (CaCl₂ 処理物) の加熱変化を示すX線回折図

型斜ブチロル沸石と Na 処理の結果生じたナトリウム輝沸石は、アルカリ土類、アルカリ金属の比率の点よりみて化学成分上極めて近い位置にあるにもかかわらず、後者にのみ“輝沸石B相”が生じる。これは化学成分上の差異に基づくものではなく、構造的なそれに基づくことを暗示している。

(III) カルシウム型斜ブチロル沸石と輝沸石は構造破壊の温度が低く、400°C 附近でほとんど完全に破壊される。これに対し、天然産および NaCl 処理によって生じたナトリウム斜ブチロル沸石は破壊温度が高い。これは陽イオンの違いに伴う Si/Al の差によるものと考えられる。

筆者らは、カルシウム型斜ブチロル沸石とナトリウム型輝沸石の境界附近で同様な実験を行ないつつあり今後両鉱物が別種であるか否かを明らかにして報告する予定である。また、両沸石がこのような化学処理により容易に陽イオンを交換する事実は天然で生成する場合、水溶液の性質を反映して生成する可能性を示すことであり、興味深い問題である。

謝辞：この研究をすすめるにあたって東京大学教養学部片山信夫教授をはじめ地学教室のスタッフから沢山の有益な御批判と御教示をいただいた。又試料をあつめるに際して国立科学博物館桜井欽一博士、愛媛大学宮久三千年教授、ジークライト化学鉱業 K.K., 蔵内金属 K.K., サンゼオライト K.K. にお世話になった。深く感謝する。又、研究費の一部に文部省科学研究費を使用した。

引用文献

- Ames, L. L., Jr., Sand, L. B. and Goldich, S. S. (1958), A contribution on the Hector, California bentonite deposit, *Econ. Geol.*, **53**, 22~37.
- Coombs, D. S. (1954), The nature and alteration of some Triassic sediments from Southland, New Zealand, *Trans. Roy. Soc., New Zealand*, **82**, 65~109.
- Hey, M. H. and Bannister, F. A. (1934), Studies on the zeolites. Part VIII. "Clinoptilolite," a silica-rich variety of heulandite, *Min. Mag.*, **23**, 556~559.
- Mason, B. and Sand, L. B. (1960), Clinoptilolite from Patagonia the relationship between clinoptilolite and heulandite, *Am. Min.*, **45**, 341~350.
- 湊 秀雄・歌田 実 (1968), 鹿児島県郡山町の新第三紀凝灰岩類 (郡山層) 中の沸石の産状, *粘土科学*, **7**, 25~32.
- Mumpton, F. A. (1960), Clinoptilolite redefined, *Am. Min.*, **45**, 351~369.
- Pirsson, L. V. (1890), On mordenite, *Am. Jour. Sci.*, **40**, 232~237.
- Schaller, W. T. (1932), The mordenite group, clinoptilolite, a new species, *Am. Min.*, **17**, 128~134.
- 後藤 俊男・林 久人・西山 勉・陳 賢臣 (1963), フッ石の鉱物学的諸問題, *粘土科学*, **2**, 126~141.