

《 解 説 》

IMAによる天然産ゼオライトの命名規約
ならびに最近の新種ゼオライトについて

西戸裕嗣

岡山理科大学 自然科学研究所

IMAから天然ゼオライトの新たな定義が提示され、6つの規定からなる命名規約が公表された。従来の定義との相違点は、1) アルミノケイ酸塩以外の化合物（ペリロケイ酸塩、ジンコケイ酸塩およびペリロリン酸塩）もゼオライトの対象とした、2) ゼオライト水を必須要件から外した、3) 四面体の酸素を(OH)やFで置換した部分的に不連続なフレームワーク構造を認めたことである。これは合成ゼオライトとの対応を迫られたことによる。新たな定義により、13種の固溶体系列を含む82種のゼオライトが認知され、3種が要再検討、4種が削除された。最近、ZSM-5の天然産カウンターパートにあたるmutinaiteや巨大cageを持つ新しいタイプのゼオライトの発見が相次いでいる。ここでは、IMAの新たな命名規約を解説するとともに最近の新種ゼオライトについての情報などを紹介する。

1. はじめに

IMA (the International Mineralogical Association) から天然ゼオライトの新しい定義が提示され、併せて詳細な命名規約が公表された¹⁾。これにより、82種のゼオライトが認知され、従来40数種と考えられていたゼオライト鉱物の数は一挙に倍増し、鉱物界で最も大きなグループをつくることになった。

以前よりIMAは、各グループの定義や組成範囲を明確に示すとともに命名規約を定め、グループを構成する鉱物種の整理、統合を図ってきた。その一環として今回対象になったのがゼオライト鉱物である。しかし、整理、統合されて鉱物種の数が増えるはずであったが、ゼオライトグループに限っては逆に増えているのである。理由は、ゼオライト鉱物の定義が大きく書き改められ、アルミノケイ酸塩以外の化合物もゼオライトの範疇に含め、部分的に不連続なフレームワーク構造も認めたことなどによる。

これは、合成ゼオライトの存在を無視できなくなってきたことが背景にある。特に、ZSM-5の天然産カウンターパートにあたるmutinaiteが発見されるなど²⁾、ここ数年をみても合成ゼオライトに対応する天然産ゼオライトが6種も報告されている³⁻⁷⁾。この中には、アルミノケイ酸塩でない鉱物も含まれる³⁾。したがって、従来からのゼオライト鉱物の定義を大幅に改変するに至り、それに伴って命名規約は大変

複雑なものとなった。用例や補足説明を合わせると30数ページにおよぶ大部なもので、これに全て目を通し理解するには相当の時間と努力を必要とする。

ここでは、命名規約の概要を解説し、その留意点、問題点を指摘する。また、ペンタシルタイプの新たなゼオライトや巨大cage(50面体)を有する特異な種の発見が相次いでいることから⁸⁾、これら新種のゼオライトを紹介するとともに各種ゼオライトの最近のトピックスについても述べる。

2. ゼオライトの定義

初めてゼオライト鉱物の定義を明確に示したのはHeyである⁹⁾。その後、多くの研究者により提示されてきた定義は、基本的にいずれもHeyのものを踏襲したに他ならない。一般にゼオライト鉱物は以下のように定義されてきた。

「ゼオライトは、孔路・空孔を有するフレームワーク構造をもち、アルカリあるいはアルカリ土類イオンを主成分とするアルミノケイ酸塩よりなり、ゼオライト水の可逆的な吸脱着や構造変化を伴わない陽イオン交換などの特性を示す。」

一方、今回IMAから提示されたゼオライト鉱物の新しい定義は次の通りである。

「ゼオライト鉱物は、陽イオンに4つの酸素が配位する四面体が連結したフレームワーク構造で特徴づ

けられる結晶物質である。この構造は、孔路や空孔から構成される外に開かれた細孔を有する。孔路や空孔は通常水分子や交換性陽イオンによって占められている。孔路は、ゲストイオン(分子)種を通せる十分な大きさの径をもつ。水和相において、脱水はほとんどの場合400℃以下で起こり、復水もおおかた可逆的である。四面体の頂点酸素の一つを(OH, F)基で占有することにより、フレームワークの連結が不連続になることもある。」

明らかに合成ゼオライトを意識したものであり、従来の定義と比べ内容は次の3点について大きく改められた。

1) アルミノケイ酸塩以外の化合物(ペリロケイ酸塩、ジンコケイ酸塩およびペリロリン酸塩)もゼオライトの対象に含めた、2) ゼオライト水を必須要件から外した、3) 四面体の頂点酸素の一部を(OH, F)基で置き換えた部分的に不連続なフレームワークも認めた。

このため、命名規約は6つの規定(Rule)から構成された複雑なものとなり、さらに各鉱物の用例、例外、適用除外などの具体例も併せて示された。

3. 命名規約

6項目からなる規定の概要を以下に示し、解説する。

1. 「(a) フレームワークのトポロジーおよび化学組成を異にすれば、独立したゼオライト種として認める。(b) 2種以上の交換性陽イオンにより固溶体を形成しトポロジカルに同じフレームワークを有するものを系列種とする。」

(a)は、鉱物種を定義する基本的な概念で、従来から記載されてきた多くのゼオライト鉱物がこの規定に適合する。

(例) mordenite, yugawaralite, laumontite

(b)により、固溶領域の広がった13のゼオライト鉱物が系列種として認定された。系列を構成するゼオライト種は、交換性陽イオンのうちもっとも含有量の高いイオン種に基づいて決定され、記載方法は規定5に示されている。

(例) chabazite series, heulandite series

2. 「フレームワークのトポロジーを同じくするが空間群やSi-Alの秩序・無秩序の程度を異にするゼオライトは、化学組成など他の要件を考慮し独立

種としての判定を行う。」

この場合、事例によって個々に判断される。analcimeは、同じ組成であっても異なる空間群をもつ幾つかのドメイン相が見出され、変種(亜種)の多かったゼオライト種である。今回これらはanalcimeに統一された。論議のあったgismondineとgarroniteについては、前者はCaに富みSi-Alは完全に秩序的であるのに対し、後者は無秩序でNaを相当量含有することから、これら両者は別種として認められた。

3. 「フレームワークを構成するSiとAlの量比を基にゼオライト種を区別しない。」

しかし、唯一の例外として、heulanditeとclinoptiloliteは、 $Si/Al = 4.0$ ($T_{Si} = 0.8$)を境界として低シリカ側(< 4.0)をheulandite、高シリカ側(≥ 4.0)をclinoptiloliteと区分し定義した。従来は、交換性陽イオンの量比や加熱構造変化(Mumptonテスト)¹⁰⁾による両鉱物の判別も行われてきたが、Si/Al比のみを指標とすることに決まった。

4. 「脱復水の可逆、不可逆にかかわらず、ゼオライト水の不足(脱水層、部分脱水層)および過剰(加水層)は、ゼオライト種の認定条件にしない。」これは暗に、含水量の違いにより結晶構造を異にすることがあっても、ゼオライト水を種の判定基準に用いないことを意味する。したがって、laumontiteの部分脱水層として150年以上にわたり称されてきたleonharditeは、ゼオライト種から削除されることになった。また、研究者が各々命名してきた加熱脱水層の名称も再考の必要があるかもしれない。

5. 「固溶体系列をなすゼオライト種は、卓越する交換性陽イオンの種類を鉱物名の後にハイフンで続けて明示する。」

今回決定された13の系列ゼオライトについては、それらを構成するゼオライト種と併せ表1に示した。これは希土類鉱物について適用されているLevinsonスタイルの表記法に基づいている¹¹⁾。ただし、イオン種を表すカッコはゼオライト鉱物では省かれる。例外として、Baに富むphillipsite(本来phillipsite-Ba)をharmotome、Csに富みanalcime構造をとるゼオライト(analcime-Cs)をpolluciteとして、これら2種は独立種とした。一

表1 系列ゼオライトとそれを構成するゼオライト種

Series	Species name	Series	Species name
brewsterite	brewsterite-Sr brewsterite-Ba	gmelinite	gmelinite-Na gmelinite-Ca gmelinite-K
chabazite	chabazite-Ca chabazite-Na chabazite-K	heulandite	heulandite-Ca heulandite-Na heulandite-K heulandite-Sr
clinoptilolite	clinoptilolite-K clinoptilolite-Na clinoptilolite-Ca	levyne	levyne-Ca levyne-Na
dachiardite	dachiardite-Ca dachiardite-Na	paulingite	paulingite-K paulingite-Ca
erionite	erionite-Na erionite-K erionite-Ca	phillipsite	phillipsite-Na phillipsite-Ca phillipsite-K
faujasite	faujasite-Na faujasite-Ca faujasite-Mg	stilbite	stilbite-Ca stilbite-Na
ferrierite	ferrierite-Mg ferrierite-K ferrierite-Na		

方, herschelite は chabazite-Na と記すことになり, 独立したゼオライト種から除外された。

6. 「同一ゼオライト種において, 空間群または構造秩序の程度が異なるものは, 空間群の記号をカッコに入れて鉱物名の後に, また秩序の度合いは鉱物名の前に示す。」

例えば, Ca を含有し Sr に卓越する部分的に Si-Al 無秩序を示す空間群 $P2_1$ の brewsterite は, 以下のように記述する。

calcian partially disordered brewsterite-Sr ($P2_1$)
 鉱物の特徴を示す修飾語としては, なるべくラテン語起源のものを使用すること (例えば sodian より natrian の方がよい), また多形関係を明示するときは Gard 法により結晶系をイタリックの頭文字を用い鉱物名の後にハイフンで続け表記することが推奨される^{12,13)}。K を含む単斜晶系の analcime は, kalian analcime-*IM* と記す。

4. ゼオライト鉱物の分類と新種ゼオライトの情報

新たに認定されたゼオライト 85 種 (要再検討 3 種を含む) を T 原子のイオン種ならびにフレームワークの結合様式に基づき分類し表 2 にまとめた。IZA 構造記号, 四面体席の Si 占有率 (T_{Si}), 主要交換性陽イオン種も併せて示した。以下に, 最近記載された新種ゼオライトならびに各種ゼオライトの新しい情報を各グループごとに紹介する。

(Natrolite グループゼオライト)

tetranatrolite, paranatrolite は要再検討種となった。

tetranatrolite は, Si-Al 無秩序な natrolite 構造をとり, Na-Ca イオン置換により gonnardite と固溶体系列をなすと考えられてきた¹⁴⁾。しかし, Rossらは, gonnardite を natrolite 構造と thomsonie 構造のドメイン複合体とみなし, natrolite-tetranatrolite および natrolite-gonnardite-thomsonite の異なる固溶体系列の存在を示唆した¹⁵⁾。我々の研究では, tetranatrolite は gonnardite と連続固溶体系列をなし構造的にも不連続は認められなかった¹⁶⁾。したがって, gonnardite は系列種をなし, tetranatrolite は gonnardite-Na としてこの系列に入れるのが妥当であろう。paranatrolite は, gonnardite 系列種の加水相に相当する。

kalborsite は, ゼオライト水を含まず孔路内に Cl および $B(OH)_4$ を収容している。構造解析は行われていないが, edingtonite の無水相に近い構造が推定されている^{17,18)}。

(Analcime グループゼオライト)

準長石 (feldspathoid) の主要構成鉱物である leucite グループの全ての鉱物がゼオライト鉱物として認定された。そのうち, leucite と ammonioleucite は水を含まず, また pollucite も Na 置換率が低いものは無水物に近い。このように水を含めないものがゼオライトとして認められたのは, ammonioleucite が leucite の NH_3^+ イオン交換体であり analcime の後退変質作用により生成したと考えられること¹⁹⁾, また leucite と analcime は基本的なフレームワーク構造を同じくすることによる。ammonioleucite は, yugawaralite に次ぐ本邦産 2 番目のゼオライト種で, 最近構造解析結果も報告された²⁰⁾。平均 5% の TI が検出され, TI を主成分とする唯一のケイ酸塩鉱物との報告もなされたが, この TI は試料純化の際に分離用重液から汚染しイオン交換された可能性が高い。このような例は, perliolite にも知られており²¹⁾, 試料処理には特に注意が必要である。

laumontite の部分脱水相である leonhardite は, 規定 4 によりゼオライト種から除外された。laumontite の特異な脱復水挙動ならびにそれに伴う相変化の詳細は本誌に解説がある²²⁾。

(Gismondine グループゼオライト)

paulingite は, 鉱物の中で最も大きな単位胞をもつ ($V = 43218 \text{ \AA}^3$)。最近, 構造解析により交換性陽イオンや水分子の位置, 配位関係の詳細が明らかとなった^{23,24)}。

表2 新しい命名規約に基づく天然ゼオライトの分類

Species	Str. Code	Tsl	Extra-frame. cation
----- Natrolite Group Zeolites -----			
natrolite	NAT	0.59 - 0.62	Na
*tetranatrolite	NAT	0.50 - 0.59	Na, Ca
*paranatrolite	NAT	~ 0.6	Na, Ca
mesolite	NAT	0.59 - 0.62	Ca, Na
scolecite	NAT	0.60 - 0.62	Ca
gonnardite	NAT	0.52 - 0.62	Na, Ca
thomsonite	THO	0.50 - 0.56	Ca, Na
edingtonite	EDI	0.59 - 0.61	Ba
kalborsite	(EDI ?)	~ 0.6	K, B
----- Analcime Group Zeolites -----			
analcime	ANA	0.59 - 0.73	Na
wairakite	ANA	0.65 - 0.69	Ca
leucite	ANA	0.66 - 0.69	K
ammonioleucite	ANA	0.70	NH ₄ , K
pollucite	ANA	0.67 - 0.74	Ca, Na
laumontite	LAU	0.64 - 0.70	Ca
yugawaralite	YUG	0.74 - 0.76	Ca
----- Gismondine Group Zeolites -----			
gismondine	GIS	0.51 - 0.54	Ca
amicite	GIS	~ 0.5	K, Na
garronite	GIS	0.60 - 0.65	Ca, Na
gobbsite	GIS	0.62 - 0.68	Na
# phillipsite -Ca, -Na, -K	PHI	0.56 - 0.77	Ca, Na, K, Ba
harmotome	PHI	0.68 - 0.71	Ba
# paulingite -K, -Ca	PAU	0.73 - 0.77	K, Ca, Na, Ba
merinoite	MER	0.66 - 0.71	K, Ca
mazzite	MAZ	0.72	Mg, K, Ca
montesommaite	MON	0.70	K
----- Chabazite Group Zeolites -----			
# chabazite -Ca, -Na, -K	CHA	0.58 - 0.81	Ca, Na, K
wilhendersonite	CHA	~ 0.5	Ca, K
# gmelinite -Na, -Ca, -K	GME	0.65 - 0.72	Na, Ca, K
# levyne -Ca, -Na	LEV	0.62 - 0.70	Ca, Na
# erionite -Na, -K, -Ca	ERI	0.68 - 0.79	Na, K, Ca
offretite	OFF	0.69 - 0.74	Ca, K, Mg
# faujasite -Na, -Ca, -Mg	FAU	0.68 - 0.74	Na, Ca, Mg
perialite	LTL	0.65 - 0.67	K, Na
bellbergite	EAB	~ 0.5	Ca, Sr, K
tschörtnerite	—	~ 0.5	Ca, Cu, Sr, K
----- Mordenite Group Zeolites -----			
mordenite	MOR	0.80 - 0.86	Na, Ca, K
# dachiardite -Na, -Ca	DAC	0.78 - 0.86	Na, Ca
epistilbite	EPI	0.72 - 0.77	Ca
# ferrierite -Mg, -K, -Na	FER	0.80 - 0.88	Mg, K, Na
bikitaite	BIK	0.67	Li
maricopaite	(-MOR ?)	0.76	Pb, Ca
boggsite	BOG	0.81	Ca, Na
gotthardtite	NES	0.86	Ca, Na, Mg
mutinaite	MFI	0.88	Ca, Na
terranovite	TER	0.85	Na, Ca
tschemichite	BEA	0.73 - 0.80	Ca
----- Heulandite Group Zeolites -----			
# heulandite -Ca, -Na, -K, -Sr	HEU	0.71-0.80	Ca, Na, K, Sr
# clinoptilolite -Ca, -Na, -K	HEU	0.80 - 0.84	Ca, Na, K
# stilbite -Ca, -Na	STI	0.71 - 0.78	Ca, Na
stellerite	STI	0.75 - 0.78	Ca
barreite	STI	0.77 - 0.78	Na
# brewsterite -Sr, -Ba	BRE	0.73 - 0.74	Sr, Ba
goosecreekite	GOO	0.75	Ca
parthéite	-PAR	~ 0.5	Ca
----- Aluminosilicate Zeolite with Unknown Structure -----			
cowlesite	n.d.	0.60 - 0.62	Ca
----- Beryllosilicate Group Zeolites -----			
roggianite	-ROG	0.58	Ca
hsianghualite	ANA	~ 0.5	Ca, Li
lovdanite	LOV	0.75	Na, Ca
chiavennite	-CHI	0.63 - 0.66	Mn, Ca
*tvedalite	(-CHI ?)	0.67	Ca, Mn
----- Zincosilicate Group Zeolite -----			
gaultite	VSV	0.78	Na
----- Beryllophosphate Group Zeolites -----			
pahasapaite	RHO	Be:P = 1:1	Ca, Li, K
weinebeneite	WEI	Be:P = 3:2	Ca, K

zeolite species within compositional series, * zeolite species of doubtful status

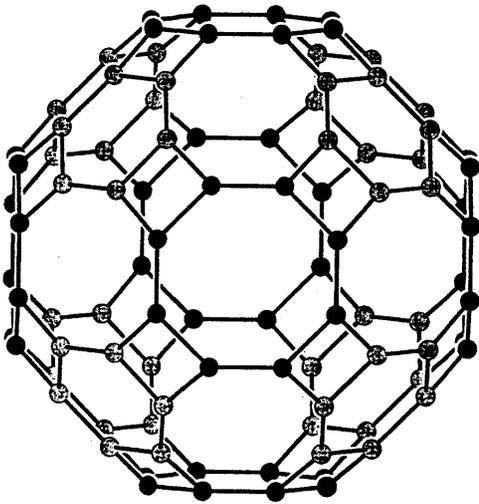


図1 Tschörtneriteの50面体巨大cage (tschörtnerite cage)⁸⁾

merlinoiteとmazziteは、各々Linde Wとzeolite Omegaの天然産カウンターパートにあたる^{25,26)}。merlinoiteは、その形態、化学組成およびX線回折パターンともphillipsiteによく似ていることから同定に当たっては注意が必要である。mazziteは、4員環の連結によるgmelinite cageをもち、gismondineグループの中ではMgに富んでいる。脱水相の構造解析もなされた²⁷⁾。

montesommaiteは、K端成分に近いものが1例報告されているのみで、5員環と8員環からなるシートを基本構造にとることが分かった²⁸⁾。

(Chabaziteグループゼオライト)

zeolite LとTMA-E (AB)の天然産カウンターパートであるperliariteとbellbergiteが見出された^{2,29)}。bellbergiteは、比較的Srに富む。6員環からなるシートを構造単位としているが、それらの積層不整が認められた。

tschörtneriteは、最近発見された特異なゼオライトである⁸⁾。4²⁴6⁸8⁸1²の50面体よりなる巨大cage (tschörtnerite cage)を有し(図1)、フレームワーク密度はゼオライトの中で最低を示す。その単位胞は、paulingiteに次いで大きい。Cuを含有する唯一のゼオライト種であり、大きなイオンクラスター[Cu₁₂(OH)₂₄]Ca₈O₂₄(H₂O)₈をα-cageに包蔵する。銅鉱物やbellbergiteと共生し、アルカリ玄武岩のゼノリス中に産する。

(Mordeniteグループゼオライト)

maricopaiteの基本構造はmordeniteに類似するが、フレームワークの17%に当たる四面体は、頂点酸素の一つを(OH)基により置換され隣接する四面体との連結が途切れている³⁰⁾。Pbを含む唯一のゼオライト種で、孔路の交差部にPb₄(O,OH)₄クラスターを包有する。比重はアルミノケイ酸塩ゼオライトのなかで最大(2.9)を示す。Pbを含むcalcite-fluorite二次変質帯から見出された³¹⁾。

最近、新たなペンタシルタイプの天然ゼオライトが相次いで発見された。これらのうち、gottardite、mutinaiteおよびtschernichiteは、各々zeolite NU-87、ZSM-5およびzeolite Betaの天然産カウンターパートに該当する^{4,5,7)}。ZSM-5に相当するmutinaiteの単結晶が得られ、その構造が解析されたことは特筆に値する。従来、Alを含むZSM-5の解析結果は満足すべきものでなかった。mutinaiteは、天然ゼオライトの中で最もSiに富むゼオライト種である。一方、今までの報告にある合成物のZSM-5と比較するとmutinaiteのAl含有量は最も高い。空間群はPnma、T-O結号距離から推定されたSi-Alのオーダリングは無秩序であった。

terranovaiteは、ペンタシル鎖と10員環からなる孔路により特徴づけられる³²⁾、今までにないペンタシルタイプのゼオライト種である。近年、南極大陸Mt. Adamsonからmutinaiteをはじめ3種の新鉱物を含む稀産のペンタシルタイプのゼオライトが多くまとまって産したことは特記される。

(Heulanditeグループゼオライト)

heulanditeとclinoptiloliteの命名に関する論議に決着が付いた。Bolesが提唱したSi/Al = 4.0を境界とする案³³⁾が採用された。加熱構造安定性などの特徴は、必要ならば別途種名の前に書き加えるなどの方法を採用することになる。

stelleriteおよびbarreriteは、stilbiteの亜種ではなく独立種として認められた。

partheiteは、Al四面体を構成する酸素の一つを(OH)基が置換しており隣接する四面体との結合が途切れている³⁴⁾。heulanditeグループの中でSi/Al比が際だって低い。

(Beryllsilicateグループゼオライト)

roggianiteはAlを含有し、フレームワークは(OH)基により部分的に途切れている³⁵⁾。

表3 削除されたゼオライト種

deleted species	renamed species
herschelite	chabazite-Na
leonhardtite	H ₂ O-poor laumontite
svetlozarite	dachiardite-Ca
wellsite	barian phillipsite-Ca or calcian harmotome

hsianghualite および lovdarite は三次元フレームワーク構造をもつ。前者は、F を有しゼオライト水を含まず密な構造なため、比重はゼオライトの中で最大(2.97)³⁶⁾。後者は、フレームワーク構造をとるケイ酸塩鉱物として初めて3員環の存在が認められた³⁷⁾。

chiavennite は、Mn を主成分とする唯一のゼオライト種である。特異な9員環(3.9×4.3 Å)からなる孔路を有する³⁸⁾。tvedalite は、chiavennite に伴って産し、組成が不均一で構造も chiavennite と類似性があることから³⁹⁾、現時点において要再検討種とされた。

(Zincosilicate グループゼオライト)

ジンコケイ酸塩鉱物としては、gaultite 1種のみ認められた。3員環が2つ連結した spiro-5 を構造単位にもち、lovdarite の構造との類似性が指摘されている。zeolite VPI-7 の天然産カウンターパートに相当する³¹⁾。

(Beryllophosphate グループゼオライト)

ケイ酸塩でないゼオライトとしてベリロリン酸塩鉱物が2種認められた。いずれも三次元フレームワーク構造をとる。

pahasapaite は、zeolite Rho の天然産カウンターパートにあたる⁴⁰⁾。

weinebeneite は、3員環を有し lovdarite の構造と類似性が認められた⁴¹⁾。

(その他のゼオライト)

cowlesite は、微細結晶のため構造が決定されていない。分類上の位置も不明で、今後の研究が待たれる。

今回、4種の鉱物が新しい表記法により分属が決まり、それらの種名は削除された(表3)。また、以前から種の判定に疑問のあった2種のゼオライト関連鉱物(kehoeite および viséite) は、いずれも混合物の可能性が高いこともありゼオライト鉱物の対象から除外された^{42,43)}。

5. 留意点および問題点

命名規約が公表されたため、今後ゼオライト鉱物の表記には十分気を付けなければならない。特に、地質学関係では analcime と wairakite の区別、heulandite、clinoptilolite、stilbite および mordenite などの系列種の識別には厳密さが要求される。組成が不明の場合は、系列名を記すしかないが、heulandite と clinoptilolite に関しては Si/Al 比のみにより定義されるため少なくとも SiO₂ と Al₂O₃ の定量を行わない限り両者の判別は不可能である。

アルミノケイ酸塩以外の化合物もゼオライト鉱物の対象としたため、今後それらの判定は難しいものとなるであろう。最近、Medrano らはバナジウムリン酸塩の新鉱物 phosphovanadylite を見出し、新しいタイプのゼオライトであると名乗りを上げている⁴⁴⁾。リン酸塩は広範囲に複化合物をつくることから、バナジン酸塩やホウ酸塩の領域にまたがる複雑な固溶領域を考慮する必要に迫られる。

今回、水分子をもたないゼオライトが4種認められた。そのうち2種は準長石に属していた leucite グループの鉱物である。これにより、以前は analcime など含む大きなグループをつくったが、leucite グループ全てがゼオライト鉱物に組み入れられた。さらに、部分的に不連続なフレームワーク構造を認めれば、準長石のうち cancrinite および davyne グループの幾つかの鉱物は、ゼオライト鉱物として認定されてもおかしくない。cancrisilite、hydrocancrinite および pitighanoite はその有力候補である。

合成ゼオライトの認定基準は、フレームワーク密度(FD: framework density)に基づいている⁴⁵⁾。FD は、1000 Å³あたりのフレームワークを構成する四面体席の陽イオン数により定義される。ゼオライトにみられるポーラスなフレームワークでは、FD の値は20.5~12.5の範囲を示す。今回、天然ゼオライトとして認められた種の中には、FD が22.6(hsianghualite)あるいは20.9(chiavennite)と高いものがある。hsianghualite は、無水で密なパッキングの構造をとり比重(2.965)も高い。したがって、FD から判断すればゼオライトの範疇に入らないが、analcime 型のフレームワークをもつことからゼオライト種として認定された。このため、新たな命名規約の説明の中に、天然ゼオライトの定義にはFDを判断基準として採用しないと述べている。

表4 ゼオライトの系統分類

classification	example
kingdom (界)	mineral
class (類)	silicate
subclass (亜類)	tectosilicate
group (族)	zeolite
series (系列)	chabazite
species (種)	chabazite -Na

subspecies (亜種)	herschelite
variety (変種)	

ゼオライト鉱物を系統的に分類した例を表4に示す。今回の定義でゼオライトグループは、類を越して種の再編が行われており、このような例は未だない。特に、リン酸塩をSiフリーのゼオライトあるいはリン酸塩ゼオライトとして認定している点など、飛躍のしすぎと思う向きも多い。しかし、合成ゼオライトの隆盛と最近になり合成ゼオライトの天然産カウンターパートが次々と見出されてきた経緯から、已むを得ず天然ゼオライトの定義を大きく改変せざるを得なくなったのであろう。表5に、先に合成され、後になってその天然産カウンターパートが発見されたゼオライト種を示す。鉱物研究者の多くは、合成ゼオライトを準安定相の産物ととらえ、天然ゼオライトは地質時代(100万年単位)を経て安定であり合成物とは別物との認識にたっていた。とりわけ、ZSM-5のような自然界ではとても考えられない合成条件を必要とするゼオライトが天然に産するとは夢にも思わなかったに違いない。逆にみれば、まだまだ天然にはどんなゼオライトが出現してくるか分からないといった楽しみもある。巨大cageをもつtschörtneriteなどがそのよい例であろう。こればかりは、実験室や机上ではどうにもならず、ハンマーを持ってフィールド探査に出る外ない。

6. おわりに

ゼオライトの定義をさかのぼって調べてみると1930年代のHeyの一連の論文にたどりつく。天然ゼオライトの記載とそのキャラクターゼーションを扱っており、今読んでみても精緻を極めた観察と周到

表5 合成ゼオライトと天然ゼオライトの対比

Natural	Synthetic
bellbergite (Rüdinger <i>et al.</i> , 1993)	TMA-E (AB)
gaultite (Ercit & Velthuisen, 1994)	VPI-7
gottardite (Galli <i>et al.</i> , 1996)	NU-87
mazzite (Galli <i>et al.</i> , 1974)	Omega
mutinaite (Galli <i>et al.</i> , 1997)	ZSM-5
pahasapaite (Rouse <i>et al.</i> , 1987)	Rho
periarite (Menshikov, 1984)	L
tschernichite (Boggs <i>et al.</i> , 1993)	Beta

かつ克明な各種測定には驚かされる。また、その後のゼオライト研究において明らかとなる多くのことを洞察している。Barrerはこれらの論文に触発されゼオライトを研究対象にしたと云うのもうなずける。この偉大な研究者Heyはもっと評価されるべきであると実感した。

IMAのゼオライト命名規約委員会の会長であるニュージーランド・オタゴ大学Coombs名誉教授から多くの情報とアドバイスを頂いた。この命名規約の作成ならびにその適用に関し、参加した委員の思惑が絡み、幾つかの事柄については投票による採決によらなければならなかった。彼なくしては、命名規約をまとめ上げるという難事業は遂行できなかったであろう。ここに敬意を表する。

文 献

- 1) D. S. Coombs (Chairman) and eighteen members, *Mineral. Mag.*, **62**, 533 (1998).
- 2) B. Rüdinger, E. Tillmanns, and G. Hentschel, *Mineral. Petrol.*, **48**, 147 (1993).
- 3) T. S. Ercit and J. Van Velthuisen, *Can. Mineral.*, **32**, 855 (1994).
- 4) E. Galli, S. Quartieri, G. Vezzalini, and A. Alberti, *Euro. J. Mineral.*, **8**, 687 (1996).
- 5) E. Galli, G. Vezzalini, S. Quartieri, A. Alberti, and M. Franzini, *Zeolites*, **19**, 318 (1997).
- 6) E. Galli, E. Passaglia, D. Pongiluppi, and R. Rinaldi, *Contrib. Mineral. Petrol.*, **45**, 99 (1974).
- 7) R. C. Boggs, D. G. Howard, J. V. Smith, and G. L. Klein, *Amer. Mineral.*, **78**, 822 (1993).
- 8) H. Effenberger, G. Giester, W. Krause, and H. J. Bernhardt, *Amer. Mineral.*, **83**, 607 (1998).
- 9) M. H. Hey, *Mineral. Mag.*, **22**, 422 (1930).

- 10) F. A. Mumpton, *Amer. Mineral.*, **45**, 351 (1960).
- 11) A. A. Levinson, *Amer. Mineral.*, **51**, 152 (1966).
- 12) E. H. Nickel and J. A. Mandarino, *Can. Mineral.*, **25**, 353 (1987).
- 13) E. H. Nickel and J. D. Grice, *Can. Mineral.*, **36**, 913 (1998).
- 14) F. Mazzi, A. Larsen, G. Gottardi, and E. Galli, *Neus. Jb. Mineral. Mh.*, **8**, 219 (1986).
- 15) M. Ross, M. Flohr, and D. Ross, *Amer. Mineral.*, **77**, 685 (1992).
- 16) 西戸裕嗣, 山崎淳司, 中田真一, 第10回ゼオライト研究発表会講演予稿集, A13 (1994).
- 17) A. P. Khomyakov, S. M. Sandomirskaya, and Y. A. Malinovskii, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **252**, 1465 (1980).
- 18) Y. A. Malinovskii and N. V. Belov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **252**, 611 (1980).
- 19) H. Hori, K. Nagashima, M. Yamada, R. Miyawaki, and T. Marubashi, *Amer. Mineral.*, **71**, 1022 (1986).
- 20) M. Yamada, R. Miyawaki, I. Nakai, F. Izumi, and K. Nagashima, *Mineral. J.*, **20**, 105 (1998).
- 21) G. Artioli and Å. Kvick, *Euro J. Mineral.*, **2**, 749 (1990).
- 22) 山崎淳司, 西戸裕嗣, *ゼオライト*, **14**, 153 (1997).
- 23) A. Bieniok, W. H. Baur, and Z. Kristal., *Supplement Issue 11*, 112 (1996).
- 24) C. L. Lengauer, G. Giester, and E. Tillmanns, *Mineral. Mag.*, **61**, 591 (1997).
- 25) E. Galli, G. Gottardi, and D. Pongiluppi, *Neues Jb. Mineral. Montsh 1979*, **1** (1979).
- 26) E. Galli, E. Passaglia, D. Pongiluppi, and R. Rinaldi, *Contrib. Mineral. Petrol.*, **45**, 99 (1974).
- 27) A. Alberti and G. Vezzalini, *Bull. Mineral.*, **104**, 5 (1981).
- 28) R. C. Rouse, P. J. Dunn, J. D. Grice, J. L. Schlenker, and J. B. Higgins, *Amer. Mineral.*, **75**, 1415 (1990).
- 29) Y. P. Men'shikov, *Zap. Vses. Mineral. Obshchest.*, **113**, 607 (1984).
- 30) R. C. Rouse and D. R. Peacor, *Amer. Mineral.*, **79**, 175 (1994).
- 31) D. R. Peacor, P. J. Dunn, W. B. Simmons, F. J. Wicks, and M. Raudsepp, *Can. Mineral.*, **26**, 309 (1988).
- 32) E. Galli, S. Quartieri, G. Vezzalini, A. Alberti, and M. Franzini, *Amer. Mineral.*, **82**, 423 (1997).
- 33) J. R. Boles, *Amer. Mineral.*, **57**, 1463 (1972).
- 34) N. Engel and K. Yvon, *Zeit. Kristal.*, **169**, 165 (1984).
- 35) G. Giuseppetti, F. Mazzi, C. Tadini, and E. Galli, *Neues Jb. Mineral., Montsh 1991*, 307 (1991).
- 36) R. K. Rastsvetaeva, O. Y. Rekhlova, V. I. Andrianov, and Y. A. Malinovskii, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **316**, 624 (1991).
- 37) S. Merlino, *Euro. J. Mineral.*, **2**, 809 (1990).
- 38) V. Tazzoli, M. C. Domeneghetti, F. Mazzi, and E. Cannillo, *Euro. J. Mineral.*, **7**, 1339 (1995).
- 39) A. O. Larsen, A. Åsheim, G. Raade, and J. Taftø, *Amer. Mineral.*, **77**, 438 (1992).
- 40) R. C. Rouse, D. R. Peacor, and S. Merlino, *Amer. Mineral.*, **74**, 1195 (1989).
- 41) F. Walter, *Euro. J. Mineral.*, **4**, 1275 (1992).
- 42) J. S. White and R. C. Erd, *Mineral. Mag.*, **56**, 256, (1992).
- 43) Y. Kim and R. J. Kirkpatrick, *Mineral. Mag.*, **60**, 957 (1996).
- 44) M. D. Medrano, H. T. Evans Jr., H. R. Wenk, and D. Z. Piper, *Amer. Mineral.*, **83**, 889 (1998).
- 45) W. M. Meier, D. H. Olson, and C. Baerlocher, *Zeolites*, **17**, 1 (1996).

Nomenclature of Natural Zeolites Proposed by IMA
and Some Information on New Zeolite Species

Hirotsugu Nishido

Research Institute of Natural Sciences, Okayama University of Science

New definition of a zeolite mineral and its nomenclature have been proposed by IMA. The change in definition is the following three adoption, (1) adoption of beryllosilicates, zincosilicates and beryllphosphates for zeolite mineral, (2) water-free zeolite, and (3) tetrahedral framework interrupted by (OH, F) groups. According to the nomenclature, 82 species are accepted for zeolite mineral including 13 compositional series, although three are of doubtful status and four are discredited. New definition and nomenclature are reviewed, and some information on newly described species are given here.

Key words : Natural zeolite, Definition, Nomenclature, New zeolite species